



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월12일
 (11) 등록번호 10-1285829
 (24) 등록일자 2013년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 5/30 (2006.01) *B29D 7/01* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0088861
 (22) 출원일자 2011년09월02일
 심사청구일자 2011년09월02일
 (65) 공개번호 10-2012-0025425
 (43) 공개일자 2012년03월15일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2010-197413 2010년09월03일 일본(JP)
 JP-P-2011-064786 2011년03월23일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP10288709 A*
 (뒷면에 계속)
 전체 청구항 수 : 총 28 항

(73) 특허권자
 닛토덴코 가부시카가이샤
 일본국 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2
 (72) 발명자
 고토 슈사쿠
 일본 오사카 이바라키-시 시모호즈미 1-1-2 닛토
 덴코 가부시카가이샤내
 기타가와 타케하루
 일본 오사카 이바라키-시 시모호즈미 1-1-2 닛토
 덴코 가부시카가이샤내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 신관호

심사관 : 정수환

(54) 발명의 명칭 **편광막 및 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체 및 그 제조 방법**

(57) 요약

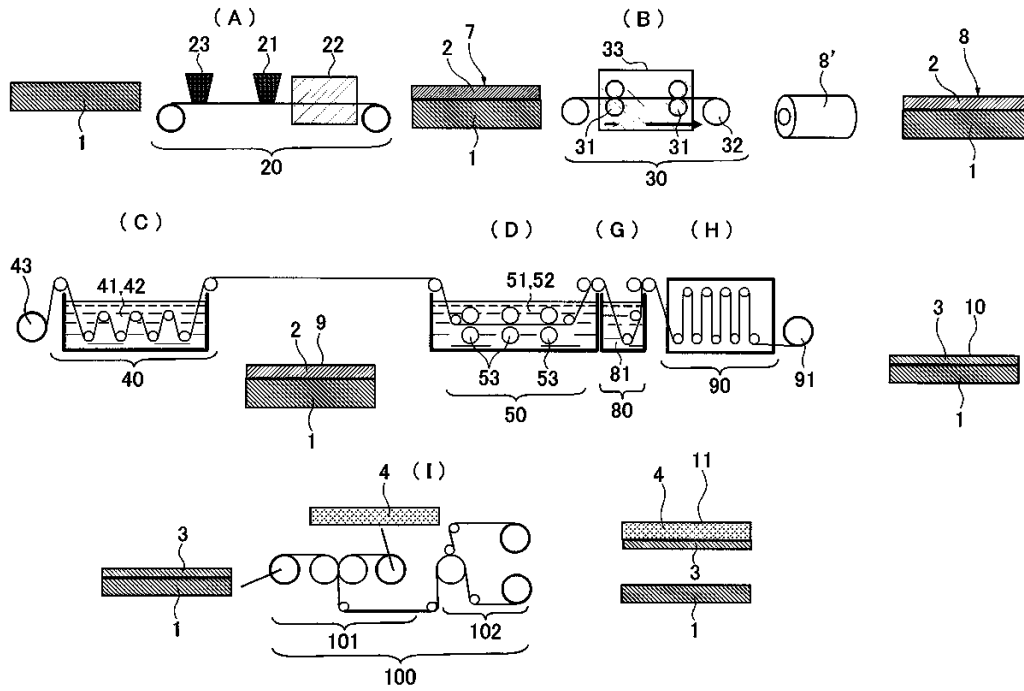
편광막 및 상기 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체를 제공한다. 연속 웹의 결정성 에스테르계 열가소성 수지로 이루어지는 기재와, 상기 기재에 제막된 이색성 물질을 배향시킨 폴리비닐 알코올계 수지로 이루어지는 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체이며, 상기 편광막은, 아모르퍼스(amorphous) 상태에 있는 결정성 에스테르계 열가소성 수지로 이루어지는 기재에 제막된 상기 폴리비닐 알코올계 수지층을 포함하는 적층체가 상기 기재의 상기 아모르퍼스를 유지하는 온도에서의 공중 건조 연신과 봉산 수증 연신으로 이루어진 2단 연신 공정에서 연신되는 것에 의해, 10 μ m 이하의 두께로 된 것이고, 한편,

단체 투과율을 T, 편광도를 P로 했을 때,

$$P > -(10^{0.929T - 42.4} - 1) \times 100 \text{ (단, } T < 42.3) \text{ 및 } P \geq 99.9 \text{ (단, } T \geq 42.3)$$

의 조건을 만족하는 광학 특성을 가지도록 된 것인 것을 특징으로 하는 광학 필름 적층체이다.

대표도



(72) 발명자

미야타케 미노루

일본 오사카 이바라키-시 시모호즈미 1-1-2 닛토덴
코 가부시키가이샤내

모리 토모히로

일본 오사카 이바라키-시 시모호즈미 1-1-2 닛토덴
코 가부시키가이샤내

가미조 타카시

일본 오사카 이바라키-시 시모호즈미 1-1-2 닛토덴
코 가부시키가이샤내

(56) 선행기술조사문헌

JP2003043257 A*

JP2007226035 A*

KR1020090091743 A*

JP2010091815 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

특허청구의 범위

청구항 1

이색성 물질을 배향시킨 폴리비닐 알코올계 수지로 이루어지는 연속 웹의 편광막에 있어서,

아모르퍼스(amorphous) 상태에 있는 결정성 에스테르계 열가소성 수지로 이루어지는 기재에 제막된 상기 폴리비닐 알코올계 수지층을 포함하는 적층체가 상기 기재의 상기 아모르퍼스 상태를 유지하는 온도에서의 공중 보조 연신과 봉산 수중 연신으로 이루어진 2단 연신 공정에서 연신되는 것에 의해, 10 μ m 이하의 두께로 된 것이고, 또한,

단체 투과율을 T, 편광도를 P로 했을 때,

$$P > -(10^{0.929T - 42.4} - 1) \times 100 \text{ (단, } T < 42.3), \text{ 및}$$

$$P \geq 99.9 \text{ (단, } 42.3 \leq T \leq 45.0)$$

의 조건을 만족하는 광학 특성을 가지도록 된 것을 특징으로 하는 편광막.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1항에 기재된 상기 편광막의 연속 웹의 한 쪽의 면에 접착제를 통하여 광학 기능 필름을 첩합하고, 다른 쪽의 면에 접착제층을 형성하고, 상기 접착제층을 통하여 세퍼레이터를 박리 자재로 적층하도록 한 것을 특징으로 하는 광학 기능 필름 적층체.

청구항 4

삭제

청구항 5

청구항 1항에 기재된 상기 편광막의 연속 웹의 한쪽의 면에 접착제를 통하여 제 1광학 기능 필름을 첩합하고, 다른 쪽의 면에 접착제를 통하여 제 2광학 기능 필름을 첩합하여 생성된 적층체의 표면에, 접착제층을 통하여 세퍼레이터를 박리 자재로 적층하도록 한 것을 특징으로 하는 광학 기능 필름 적층체.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 제 1광학 기능 필름이 TAC(트리아세틸 셀룰로오스계) 필름이고, 제 2광학 기능 필름이 $n_x > n_z > n_y$ 의 3차원 굴절률의 2축성 위상차이 필름인 것을 특징으로 하는 광학 기능 필름 적층체.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 제 1광학 기능 필름이 아크릴계 수지 필름이고, 제 2광학 기능 필름이 $\lambda / 4$ 위상차이 필름이고, 상기 편광막의 흡수축과 상기 $\lambda / 4$ 위상차이 필름의 지상축(遲相軸)과의 첩합 각도를 $45 \pm 1^\circ$ 로 한 것을 특징으로 하는 광학 기능 필름 적층체.

청구항 8

연속 웹의 결정성 에스테르계 열가소성 수지로 이루어지는 기재와,

상기 기재에 제막된 이색성 물질을 배향시킨 폴리비닐 알코올계 수지로 이루어지는 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체에 있어서,

상기 편광막은, 아모르퍼스(amorphous) 상태에 있는 결정성 에스테르계 열가소성 수지로 이루어지는 기재에 제막된 폴리비닐 알코올계 수지층을 포함하는 적층체가 상기 기재의 상기 아모르퍼스 상태를 유지하는 온도에서의 공중 보조 연신과 봉산 수중 연신으로 이루어진 2단 연신 공정에서 연신되는 것에 의해, 10 μ m 이하의 두께로 된 것이고, 또한,

단체 투과율을 T, 편광도를 P로 했을 때,

$$P > -(10^{0.929T - 42.4} - 1) \times 100 \text{ (단, } T < 42.3), \text{ 및}$$

$$P \geq 99.9 \text{ (단, } 42.3 \leq T \leq 45.0)$$

의 조건을 만족하는 광학 특성을 가지도록 된 것을 특징으로 하는 광학 필름 적층체.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

청구항 8항에 기재된 상기 광학 필름 적층체에 포함되는 상기 편광막의 상기 기재에 제막되어 있지 않은 면에, 점착제층을 통하여 세퍼레이터를 박리 자재로 적층하도록 한 것을 특징으로 하는 광학 필름 적층체.

청구항 13

청구항 8항 또는 12항 중 어느 한 항에 기재된 상기 광학 필름 적층체에 포함되는 상기 편광막의 상기 기재에 제막되어 있지 않은 면에 점착제를 통하여 광학 기능 필름을 접합하고, 상기 광학 기능 필름 위에 점착제층을 형성하고, 상기 점착제층을 통하여 세퍼레이터를 박리 자재로 적층하도록 한 것을 특징으로 하는 광학 필름 적층체.

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 광학 기능 필름이 $n_x > n_y > n_z$ 의 3차원 굴절률의 2축성 위상차이 필름인 것을 특징으로 하는 광학 필름 적층체.

청구항 15

연속 웹의 결정성 에스테르계 열가소성 수지로 이루어지는 기재와,

상기 기재에 제막된 이색성 물질을 배향시킨 폴리비닐 알코올계 수지로 이루어지는 두께가 10 μ m 이하의,

단체 투과율을 T, 편광도를 P로 했을 때,

$$P > -(10^{0.929T - 42.4} - 1) \times 100 \text{ (단, } T < 42.3), \text{ 및}$$

$$P \geq 99.9 \text{ (단, } 42.3 \leq T \leq 45.0)$$

의 조건을 만족하는 광학 특성을 가지는 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체를 제조하기 위한, 배향된 폴리비닐 알코올계 수지로 이루어지는 연신 중간 생성물을 포함하는 연신 적층체에 있어서,

상기 결정성 에스테르계 열가소성 수지로 이루어지는 기재는, 아모르퍼스(amorphous) 상태가 유지되는 온도 범위에서 공중 보조 연신된 결정성 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 이용하고,

상기 폴리비닐 알코올계 수지는, 결정화도가 28% 이상에서 35% 이하, 및, 배향 함수가 0.15 이상에서 0.35 이

하로 설정된 것을 이용하는 것을 특징으로 하는 연신 적층체.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

연속 웹의 결정성 에스테르계 열가소성 수지로 이루어지는 기재에 이색성 물질을 배향시킨 폴리비닐 알코올계 수지로 이루어지는 편광막이 제막된 광학 필름 적층체를 제조하는 방법에 있어서,

아모르퍼스(amorphous) 상태에 있는 결정성 에스테르계 열가소성 수지로 이루어지는 기재와 상기 기재에 제막된 폴리비닐 알코올계 수지층을 포함하는 적층체에 대한 상기 기재의 상기 아모르퍼스 상태를 유지하는 온도에서의 공중 보조 연신에 의해, 배향시킨 폴리비닐 알코올계 수지층으로 이루어지는 연신 중간 생성물을 포함하는 연신 적층체를 생성하는 공정과,

상기 연신 적층체에 대한 이색성 물질의 흡착에 의해, 이색성 물질을 배향시킨 폴리비닐 알코올계 수지층으로 이루어지는 착색 중간 생성물을 포함하는 착색 적층체를 생성하는 공정과,

상기 착색 적층체에 대한 봉산 수중 연신에 의해, 이색성 물질을 배향시킨 폴리비닐 알코올계 수지로 이루어지는 두께가 10 μ m 이하의 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체를 생성하는 공정을 포함하며,

상기 편광막은,

단체 투과율을 T, 편광도를 P로 했을 때,

$$P > -(10^{0.929T - 42.4} - 1) \times 100 \text{ (단, } T < 42.3), \text{ 및}$$

$$P \geq 99.9 \text{ (단, } 42.3 \leq T \leq 45.0)$$

의 조건을 만족하는 광학 특성을 가지도록 된 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

제 18항에 있어서,

상기 공중 보조 연신의 연신 배율이 3.5배 이하인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 24

제 18항에 있어서,

상기 공중 보조 연신은, 폴리비닐 알코올계 수지의 유리 전이 온도 이상의 온도에 의한 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 25

제 18항에 있어서,

상기 공중 보조 연신의 연신 온도가 80℃~120℃의 범위인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 26

제 18항에 있어서,

상기 착색 적층체는, 상기 연신 적층체를 이색성 물질의 염색액으로 침지함으로써 생성되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 27

제 26항에 있어서,

상기 염색액은, 물을 용매로서, 요오드 농도 0.12~0.30 중량%의 범위로 한 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 28

제 18항에 있어서,

상기 연신 적층체를 이색성 물질의 염색액에 침지하기 전에, 상기 연신 적층체에 포함되는 상기 연신 중간 생성물에 대해서 불용화를 실시하는, 제 1불용화 공정을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 29

제 28항에 있어서,

상기 제 1불용화 공정은, 액체의 온도가 40℃를 넘지않는 봉산 수용액에 상기 연신 적층체를 침지하는 공정인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 30

삭제

청구항 31

제 18항에 있어서,

상기 편광막은, 봉산 수용액중에 있어서 상기 착색 적층체를 연신함으로써, 두께가 10 μ m 이하가 되도록 생성되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 32

제 18항에 있어서,

상기 봉산 수용액 중에 있어서 상기 착색 적층체를 연신하기 전에, 상기 착색 적층체에 대해서 불용화 처리를 가하는, 제 2불용화 공정을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

제 18항에 있어서,

상기 공중 보조 연신과 상기 봉산 수중 연신으로 이루어진 상기 착색 적층체의 총 연신 배율이 5.0배 이상이 되

도록 한 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 36

제 18항에 있어서,

상기 봉산 수증 연신을 위한 봉산 수용액의 액체의 온도가 60℃ 이상인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 37

제 18항에 있어서,

상기 공중 보조 연신을 자유 단일축에서 행했을 때에, 상기 착색 적층체의 총 연신 배율이 5.0배 이상이고 7.5 배 이하인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 38

제 18항에 있어서,

상기 공중 보조 연신을 고정 단일축에서 행했을 때에, 상기 착색 적층체의 총 연신 배율이 5.0배 이상이며 8.5 배 이하인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 39

제 18항에 있어서,

이색성 물질을 배향시킨 폴리비닐 알코올계 수지로 이루어지는 두께가 10 μ m 이하의 편광막을 포함하는 상기 광학 필름 적층체를, 액체의 온도 40℃를 넘지 않는 온도의 요오드화물 염을 포함하는 세정액에서, 세정하는 공정을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 40

삭제

청구항 41

제 18항에 있어서,

상기 광학 필름 적층체에 포함되는 상기 기재에 제막된 상기 편광막의 다른 면으로 점착제를 통하여 세퍼레이터 필름을 적층하는 공정을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 42

제 18항에 있어서,

상기 광학 필름 적층체에 포함되는 상기 기재에 제막된 상기 편광막의 다른 면으로 점착제를 통하여 광학 기능 필름을 적층하는 공정을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 43

제 42항에 있어서,

상기 광학 기능 필름의 다른 면으로 점착제를 통하여 세퍼레이터 필름을 적층하는 공정을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 44

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 편광막 및 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게

는, 본 발명은, 결정성(結晶性) 에스테르계 열가소성 수지기에 제막된 이색성(二色性) 물질을 배향시킨 폴리비닐 알코올계 수지로 이루어지는, 두께가 10 μ m 이하의 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체, 및, 상기 광학 필름 적층체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 폴리비닐 알코올계 수지(이하, 「PVA계 수지」라 한다)층에 염색 처리 및 연신(延伸) 처리에 의해 이색성(二色性) 물질을 흡착하고 배향한 편광막 이른바 편광자(이하, 「편광막」이라 한다)의 제조 방법은, 잘 알려져 있다.
- [0003] 그렇지만, PVA계 수지로 이루어지는 두께가 10 μ m 이하의 편광막을, 통상의 단층체(單層體)에 의해 제조할 수 없다. 그것은, 이용되는 단층체의 두께가 30 μ m 이하로 되기 때문이다. 후술하는 바와 같이, PVA계 수지는 친수성(親水性)이다. 두께가 30 μ m 이하의 PVA계 수지로 이루어지는 단층체는, 통상, 염색 공정 및 / 또는 연신 공정에 있어서, 용해 및 / 또는 파단(破斷) 등의 영향을 받지 않고 처리할 수 없다. 즉, 균일한 두께와 안정된 광학 특성을 가진다, 예를 들면 두께가 10 μ m 이하의 편광막을 제조한다고 하는 기술적 과제는, 미해결인 채이다.
- [0004] 그래서, 도 24의 개념도에 나타내는 바와 같이, 열가소성 수지기재를 이용하는 편광막의 제조 방법이 제안되었다. 열가소성 수지기재를 이용한 편광막의 제조 방법은, PVA계 수지의 단층체에 의한 편광막의 제조 방법에 비해, 보다 한층 더 박막화를 가능하게 하고, 그것에 의해 편광막을 보다 균일한 얇은 형태로 제조할 수 있도록 한 점에서, 주목된다. 그럼에도 불구하고, 예를 들면 두께가 10 μ m 이하의 편광막은, 실용화되지 않았다. 제안된 구체적인 예는 후술된다.
- [0005] 액정 셀의 표리(表裏)에 첩합되는 액정표시장치에 이용되는 편광막은, 단층체에 의한 편광막의 제조 방법에 의하면, 특개 2005-266325호 공보(특허 문헌 1)에 나타나는 바와 같이, 60~80 μ m 두께의 PVA계 수지 단층체를, 예를 들면, 주속(周速)이 다른 복수 세트의 롤을 가지는 반송 장치에 걸쳐, 염색액으로의 침지에 의해 PVA계 수지로 이루어지는 단층체에 이색성 물질을 흡착시켜, 60 $^{\circ}$ C 전후의 수용액 중에 있어서 연신함으로써 제조된다. 이것이 단층체에 의해 제조된 편광막이다. 두께는 20~30 μ m이다. 현재로서는, 이 방법에 의해 제조된 편광막은, 단체 투과율 42% 이상에서 편광도 99.95% 이상의 광학 특성을 가지는 편광막으로서, 대형 TV용으로 실용화되어 있다.
- [0006] 그런데, PVA계 수지가 친수성이기 때문에, 편광막은 온도나 습도의 변화에 민감하고 주위의 환경 변화에 의해 신축하기 쉽고 또한 그 때문에 크랙이 발생하기 쉽다. 따라서, 신축을 억제하고, 온도나 습도의 영향을 줄이기 위해서, 통상, TV용의 편광 필름에는, 편광막의 양면에 보호 필름으로서 40~80 μ m의 TAC(트리아세틸 셀룰로오스계) 필름이 첩합된 적층체가 이용된다.
- [0007] 그런데도, 단층체에 의한 편광막을 이용하는 경우, 편광막의 박막화에 한계가 있으므로 신축을 완전하게 억제하는 것은 곤란하고, 이러한 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체가, 그 외의 광학 필름이나 액정 셀 등의 부재에 접착층이나 점착층을 통하여 첩합된 경우에, 각 부재에 편광막의 신축에 기인하는 응력이 발생한다. 이 응력은, 액정표시장치에 표시 얼룩짐을 발생시키는 원인이 된다. 이 표시 얼룩짐은 편광막의 수축 응력에 의한 상기 부재로의 광탄성의 발생이나 상기 부재의 변형에 근거하기 때문에, 이 표시 얼룩짐의 발생을 저감시키기 위해서는, 사용되는 부재가 예를 들면 저광탄성 및 / 또는 저복굴절의 재료로 제한되게 된다. 또한, 편광막의 수축 응력은 액정 셀로부터의 광학 필름 적층체의 박리 등을 일으키기 때문에, 고접착력의 점착제가 요구된다. 그렇지만, 이러한 고접착력의 점착제의 경우, 리워크(rework)성 등에 문제가 있다. 이것이 단층체에 의한 편광막의 기술적 과제이다.
- [0008] 그 때문에, 박막화하기 어려운 단층체에 의한 편광막의 제조에 대신하는 편광막의 제조가 요구되었다. 그렇지만, 예를 들면 두께가 50 μ m 이하의 PVA계 수지층을, 주속이 다른 복수 세트의 롤을 가지는 반송 장치에 걸쳐, 60 $^{\circ}$ C 전후의 수용액에 있어서 연신하고, 10 μ m 이하의 균일한 두께의 편광막을 제조하려고 하면, 친수성 고분자 조성물로 이루어지는 PVA계 수지층은, 연신에 의한 박막화에 따라 용해하든가 또는 연신 장력에 계속 버티지 못하고 파단하게 된다.
- [0009] 그래서, 새로운 편광막의 제조 방법으로서 제안되었던 것이, 특허 문헌 2~5에 나타난 제조 방법이다. 이 제조 방법에 있어서는, 편광막은, 두께가 있는 열가소성 수지기에 PVA계 수지층을 제막하고, 제막된 PVA계 수지층을 열가소성 수지기와 일체로 연신함으로써 생성된다. 구체적으로는, 참고예 1 또는 2, 혹은 3에 상당하는 것이다. 즉, 참고예 1 또는 2에 상당하는 것은, 열가소성 수지기와 PVA계 수지층으로 이루어진 적층체

를, 예를 들면 오븐에 배치된 연신 장치를 이용하여, 통상, 60℃에서 110℃의 온도에서 공중(空中) 연신한다.
 다음에, 연신에 의해 배향된 PVA계 수지층에 염색에 의해 이색성 물질을 흡착시킨다. 참고예 3에 상당하는 것은, 열가소성 수지 기재와 PVA계 수지층으로 이루어진 적층체에 포함되는 PVA계 수지층에 염색에 의해 이색성 물질을 흡착시킨다. 다음에, 이색성 물질을 흡착시킨 PVA계 수지층을 포함하는 적층체를, 통상, 60℃에서 110℃의 온도에서 공중 연신한다. 이상이 특허 문헌 2~5에 나타난 이색성 물질을 배향시킨 편광막을 제조하는 방법이다. 이것들은, 열가소성 수지 기재를 이용한 편광막의 제조 방법으로서, 지금까지 제안되어 온 제조 방법이다. 도 25는, 본 발명자들이 실증 시험에 의해, 특허 문헌 2~5에 나타난 것이 어떠한 광학 특성을 가지는지를 검증한 결과이다.

- [0010] 이러한 제조 방법에 의한 편광막은, 대형 표시 소자의 박막화, 표시 얼룩집의 해소, 산업 폐기물량의 저감 등의 관점에서 장래성이 기대된다. 그렇지만, 지금까지, 이러한 제조 방법에 의한 편광막은, 실용화되지 않았다. 그것은, 참고예 1부터 3의 편광막의 광학 특성을 나타내는 도 25에 나타나는 바와 같이, 편광 성능에 의해 표현되는 광학 특성이 저위(低位)인 채 추이(推移)하고, 광학 특성이 높은 편광막을 실현한다고 하는 기술적 과제가 여전히 미해결이었기 때문이라고 생각된다.
- [0011] [선행 기술 문헌]
- [0012] [특허 문헌]
- [0013] [특허 문헌 1] 특개 2005-266325호 공보
- [0014] [특허 문헌 2] 특허 4279944호 공보
- [0015] [특허 문헌 3] 특개 2001-343521호 공보
- [0016] [특허 문헌 4] 특공 헤이 8-12296호 공보
- [0017] [특허 문헌 5] 미국 특허 4,659,523호 명세서
- [0018] [비특허 문헌 1] H. W. Siesler, Adv. Polym. Sci., 65, 1 (1984)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0019] 열가소성 수지 기재를 이용하여 편광막을 안정적으로 제조하는 것은, 특허 문헌 2~5에서 보았다. 그런데, 액정 TV용의 디스플레이로서 요구되는 콘트라스트비 1000 : 1 이상, 최대 휘도 500cd/m² 이상의 광학 특성을 만족시키는, 예를 들면 10μm 이하의 균일한 두께를 가지는 편광막은, 지금까지 실현되지 않았다.
- [0020] 이 기술적 과제는, 이하에 나타내는 바와 같이 단순한 일인 만큼 해결을 위한 허들(장애)은 크다. 지금까지 제안되었던 제조 방법은, 모두, 공중 고온 환경에 있어서, 열가소성 수지 기재와 그 위에 형성된 PVA계 수지층을 포함하는 적층체를 연신하는 것이었다. 공중 연신을 고온 환경에서 행하는 것은, 일의적으로는, 열가소성 수지 기재 및 그 위에 형성된 PVA계 수지는, 각각의 유리 전이 온도 Tg를 밀도는 온도에서는 연신할 수 없기 때문이다. 덧붙여서, PVA계 수지의 Tg는 75~80℃이다. 에스테르계 열가소성 수지의 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)의 Tg는 80℃이다.
- [0021] 따라서, 열가소성 수지 기재와 PVA계 수지층을 포함하는 적층체는, 그러한 온도를 웃도는 고온에서 연신되게 된다. 당연한 일이지만, 연신에 의해 PVA계 수지의 배향성이 높아진다. PVA계 수지로 이루어지는 편광막의 편광 성능은, 요오드와 같은 이색성 물질이 흡착된 PVA계 수지의 배향성에 좌우된다. PVA계 수지의 배향성이 높을수록, PVA계 수지로 이루어지는 편광막의 편광 성능이 높아진다.
- [0022] 그렇지만, 올레핀계인지 에스테르계인지를 불문하고, 결정성 수지는, 일반적으로, 가열 온도의 높음이나 연신 배향에 의해 고분자가 배열하고, 결정화가 진행된다. 결정화에 의해 수지의 물성(물리적 성질)이 여러 가지로 변화한다. 그 전형은, 결정화에 의해 사실상 연신 불가능이 되는 것이다. 예를 들면, 결정성 PET의 경우, 아모르퍼스(amorphous) PET이여도 120℃ 주변에서 결정화 속도가 급상승하고 130℃에서 연신 불가능이 된다. 열가소성 수지의 일반적 재료 특성의 설명은 후술된다.
- [0023] 본 발명은, 결정성 에스테르계 열가소성 수지 기재에 제막된 이색성 물질을 배향시킨 폴리비닐 알코올계 수지로 이루어지는 두께가 10μm 이하의 광학 특성이 높은 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체, 및, 그 제조 방법을 제

공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0024] 본 발명자들은, 편광막의 박막화와 편광막의 광학 특성을 개선하기 위하여 열심히 검토하여왔다. 그 결과, 이색성 물질을 배향시킨 폴리비닐 알코올계 수지로 이루어지는 두께가 10 μ m 이하의 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체 및 그 제조 방법을 발명하기에 이르렀다. 편광막의 박막화는, 결정성 에스테르계 열가소성 수지 기재와 상기 결정성 에스테르계 열가소성 수지 기재 위에 형성된 PVA계 수지층을 일체로 연신함으로써, 달성된다.
- [0025] 본 발명자들의 연구 및 분석에 의하면, 열가소성 수지 기재로서 결정성 PET를 이용하고, 결정성 PET기재 위에 형성된 PVA계 수지층을 포함하는 적층체를, 연신 배율이 5배 이상으로 자유 단일축(自由端一軸)으로 연신한 사례를 발견할 수 없다. 본 발명자들은 이것에 도전하여 본 발명을 실현하기에 이르렀다.
- [0026] 도 18의 이미지도를 참조한다. 도 18은, 실험에 근거하여, 결정성 PET와 PVA계 수지의 각각의 연신 온도와 연신 가능 배율과의 상대 관계를 나타낸 이미지도이다. 도 18의 실선은, 연신 온도의 변화에 따라 결정성 PET의 연신 가능 배율이 변화하는 상태를 나타낸다. 결정성 PET는, 유리 전이 온도 Tg가 80℃이고, 이 이하의 온도에서 연신할 수 없다. 도 19의 이미지도를 참조한다. 이것은, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)의 유리 전이 온도 Tg와 용점 Tm 사이에서, 온도 변화에 따라 결정성 PET의 결정화 속도가 변화하는 상태를 나타낸다. 도 19에서는, 80℃에서 120℃ 전후의 아모르퍼스 상태에 있는 결정성 PET는, 120℃ 전후에서 급속히 결정화하는 것이 이해된다. 또한 도 18에서 밝혀지듯이, 결정성 PET의 경우, 자유 단일축의 공중 연신에 의한 연신 가능 배율은 5.5배가 상한이 된다. 게다가 적용되어 얻는 연신 온도는, 결정성 PET가 아모르퍼스 상태로 있는 80℃에서 120℃의 온도 범위로 한정된다.
- [0027] 참고예 1~3은, 자유 단일축의 공중 연신에 의한 실험예이다. 이것들은 모두, 200 μ m 두께의 결정성 PET기재에 7 μ m 두께의 PVA층을 제막한 적층체를 공중 연신에 의해 생성된, 3.3 μ m 두께의 편광막이다. 각각의 연신 온도에는 차이가 있고, 참고예 1은 110℃, 참고예 2는 100℃, 참고예 3은 90℃의 경우이다. 주목해야 할 점은 연신 가능 배율이다. 참고예 1의 연신 배율의 한계는 4.0배이고, 참고예 2 및 3은 4.5배이다. 최종적으로는 적층체 자체가 파단함으로써, 이것들을 넘는 연신 처리가 불가능했다. 그렇지만, 이 결과에는, 결정성 PET기재에 제막된 PVA계 수지층 자체의 연신 가능 배율이 영향을 주고 있을 가능성을 부정할 수 없다.
- [0028] 거기서 도 18의 파선(破線)을 참조한다. 이것은, PVA계 수지의 연신 가능 배율을 나타낸다. PVA계 수지의 유리 전이 온도 Tg는 75~80℃이고, 이 이하의 온도에서 PVA계 수지로 이루어지는 단층체를 연신할 수 없다. 도 18에서 밝혀지듯이, 자유 단일축의 공중 연신에 의하면, PVA계 수지로 이루어지는 단층체의 연신 가능 배율은 5.0배를 한도로 한다. 이것에 의해, 본 발명자들은, 이하의 것을 명확하게 할 수 있었다. 그것은, 결정성 PET 및 PVA계 수지의 각각의 연신 온도 및 연신 가능 배율의 관계에서, 결정성 PET기재에 제막된 PVA계 수지층을 포함하는 적층체의 자유 단일축의 공중 연신에 의한 연신 가능 배율은, 90~110℃의 연신 온도 범위에 있어서 4.0~5.0배를 한도라고 하는 것이다.
- [0029] 참고예 1~3은, 모두 4.0~4.5배의 연신 처리에 의해 PVA계 수지의 분자를 배향시킨 박막화된 PVA계 수지층에 요오드를 흡착시킨 착색 적층체를 생성했다. 구체적으로는, 최종적으로 생성되는 편광막을 구성하는 PVA계 수지층의 단체 투과율이 40~44%가 되도록, 연신 적층체를 액체의 온도 30℃의 요오드 및 요오드화 칼륨을 포함하는 염색액에 임의의 시간, 침지함으로써, 연신 적층체에 포함되는 PVA계 수지층에 요오드를 흡착시켰다. 또한 박막화된 PVA계 수지층으로의 요오드 흡착량을 조정함으로써 단체 투과율과 편광도를 다르게 하는 여러 가지의 편광막을 생성했다. 도 25는, 참고예 1~3의 광학 특성을 나타낸 것이다. 결정성 PET기재에 제막된 PVA계 수지층은, 공중 연신에 의해, 어느 정도 PVA계 수지의 분자가 배향된다. 그 한편, 공중 연신은, PVA계 수지의 분자의 결정화를 촉진하고, 비정(非晶) 부분의 배향을 저해하고 있는 것이라고 추정된다.
- [0030] 그래서 본 발명자들은, 본 발명에 앞서, 비교예에 나타내는 편광막 및 그 제조 방법을 개발했다. 이것은, 유리 전이 온도 Tg 이하의 연신 온도이어서도 PET기재에 제막된 PVA계 수지층을 포함하는 적층체를 연신할 수 있는 물의 가소제 기능에 주목한 놀랄만한 지견에 근거한 것이다. 이 방법에 의하면, PET기재에 제막된 PVA계 수지층을 포함하는 적층체는, 연신 배율이 5.0배까지 연신할 수 있는 것이 확인되었다. 연신 배율의 한계가 5.0배인 것은, PET기재에 의한 제한이라 추정된다. 이것은, 본 출원인의 출원과 관련되는 PCT / JP2010 / 001460에 있어서 개시한 실시예 1에 상당하는 것이다.
- [0031] 도 20을 참조한다. 이것은, 본 발명자들이 이러한 연구 결과를 기초로 창의한 본 발명의 공중 연신 시의 연신 배율과 총 연신 배율과의 관계를 단적으로 나타낸 것이다. 가로축은 자유 단일축에 의한 연신 온도 110℃

의 공중 연신 시의 연신 배율이다. 세로축의 총 연신 배율은, 이하에 기술하는 자유 단일축에 의한 공중 연신을 포함하는 2단계의 연신 처리에 의해, 공중 연신 전의 길이인 시작 길이를 1로서, 최종적으로 시작 길이가 몇배 연신되었는지를 나타내는 종합 연신 배율이다. 예를 들면, 연신 온도 110℃의 공중 연신에 의한 연신 배율이 2배이며, 다음의 연신 배율이 3배이면, 종합 연신 배율은 6배(2×3=6)가 된다. 공중 연신에 계속되는 제 2단계의 연신 방법은, 연신 온도 65℃의 봉산 수용액 중에 있어서의 자유 단일축의 연신이다.

[0032] 봉산 수용액에 침지시키면서 연신하는 처리는, 「봉산 수중 연신」이라고 정의한다. 또한, 종합 연신 배율은, 공중 연신 시의 연신 배율과 봉산 수중 연신 시의 연신 배율과의 곱에 의해 나타내는 값이고, 이하, 종합 연신 배율을 「총 연신 배율」이라고 한다.

[0033] 본 발명자들은, 이 2개의 연신 방법을 조합함으로써, 도 20에 나타내는 이하와 같은 지건을 얻을 수 있었다.

[0034] 도 20의 실선은, 결정성 PET의 연신 가능 배율을 나타내고 있다. 결정성 PET의 총 연신 배율은, 공중 연신되지 않고(즉 공중 연신이 1배일 때) 직접 봉산 수중 연신되었을 때는, 5.0배가 한도이다. 더 이상으로 연신하려고 하면, 결정성 PET는 파단한다. 그렇지만, 이 시점은 결정성 PET의 최소 연신 배율을 나타내고 있다. 결정성 PET의 총 연신 배율은, 사전의 공중 연신 시의 연신 배율이 커질수록, 커진다. 그리고, 연신 가능 배율은 10배를 넘는다.

[0035] 이것에 대해서, 도 20의 파선은, PVA의 연신 가능 배율을 나타내고 있다. 공중 연신되지 않고(즉 공중 연신이 1배일 때) 직접 봉산 수중 연신되었을 때는, PVA계 수지의 연신 배율은 최대 배율을 나타내는 7배이다. 그렇지만, PVA계 수지의 총 연신 배율은, 공중 연신 시의 연신 배율이 커질수록, 작아진다. 도 20에서 밝혀지듯이, 사전의 공중 연신 시의 연신 배율이 3배일 때에는, PVA계 수지의 총 연신 배율이 6배를 밑돈다. PVA계 수지의 총 연신 배율을 6배로 하려고 하면, PVA계 수지는 파단한다. 결정성 PET기체에 제막된 PVA계 수지층을 포함하는 적층체를 연신할 수 없게 되는 원인은, 사전의 공중 연신 배율의 크기에 의해, 결정성 PET기체에서 PVA계 수지층으로 바뀐다.

[0036] 여기서, 도 21의 이미지도를 참조한다. 도 21은, 결정성 PET와 PVA계 수지에 관한 공중 연신 시의 연신 온도와 공중 연신 및 봉산 수중 연신으로 이루어지는 총 연신 가능 배율과의 관계를 실험에 근거하여 나타낸 이미지도이다. 가로축은, 공중에 있어서 미리 2배로 연신했을 때의 온도를 나타낸다. 세로축은, 미리 2배로 연신된 결정성 PET와 상기 결정성 PET상에 제막된 PVA계 수지층으로 이루어지는 적층체를 연신 온도 65℃의 봉산 수용액 중에 있어서, 더욱 연신한 것에 의한 총 연신 가능 배율을 나타낸다.

[0037] 도 18의 이미지도의 결정성 PET의 연신 가능 배율과의 차이에 주목한다. 공중 연신 단독에 의한 결정성 PET의 연신 가능 배율의 피크(peak)는, 100℃에서 5.5배이고, 120℃에서도 3.5배 정도 연신할 수 있다. 이것에 대해서, 공중 고온 환경에서 미리 2배로 연신된 결정성 PET는, 봉산 수중 연신과의 조합에 의해, 100~110℃에 있어서 피크로 된다. 그 때의 총 연신 가능 배율은 8.5배이다. 이것은, 봉산 수중 연신의 연신 가능 배율이 4.0배(즉 2×4=8) 이상이 되는 것을 나타내고 있다. 또한 120℃에서는, 미리 2배까지 연신된 결정성 PET는, 결정화가 진행하고, 연신 온도 65℃의 봉산 수용액중에 있어서는, 최조(最早), 연신 불가능한 것을 나타내고 있다.

[0038] 본 발명은, 후술되는 바와 같이, 공중 연신 및 봉산 수중 연신으로 이루어지는 2개의 연신 방법의 조합에 의해 창의할 수 있다. 2개의 연신 방법의 조합은, 단순한 조합이 아니다. 본 발명자들은, 장기간에 걸쳐 열심히 연구를 거듭한 결과, 이 조합에 의해, 이하에 기술하는 2개의 기술적 과제를 동시에 해결하는 놀랄만한 지건을 얻어, 본 발명에 이르렀던 것이다.

[0039] 지금까지 해결 불가능이라고 생각되어 온 2개의 기술적 과제가 존재한다. 제 1의 기술적 과제는, PVA계 수지의 배향성의 향상에 관련되는 연신 배율 및 연신 온도가, PVA계 수지가 제막되는 열가소성 수지기체에 의해 크게 제약을 받는 것이다. 제 2의 기술적 과제는, 연신 배율 및 연신 온도의 제약을 해제할 수 있어도, PVA계 수지나 PET 등의 결정성 수지의 결정화와 연신 가능성과는 대립하는 물성(물리적 성질)이기 때문에, PVA계 수지의 연신이 PVA계 수지의 결정화에 의해 제한되는 것이다.

[0040] 제 1의 과제는 이하와 같다. 열가소성 수지기체를 이용하여 편광막을 제조하는 때의 제약은, 도 18에서 본 것처럼, 연신 온도가 PVA계 수지의 유리 전이 온도 Tg(75~80℃) 이상이고, 연신 가능 배율은 4.5~5.0배가 한도라고 하는 PVA계 수지의 특성에 기인한다. 열가소성 수지기체로서 결정성 PET를 이용하면, 연신 온도가 80~120℃로 한정된다. 적층체의 공중 연신에 의해, 그 적층체에 포함되는 결정성 PET 위에 제막된 PVA계 수지층을 박막화한 편광막은, 이러한 제약을 피하기 어려운 것이라고 생각되었다.

- [0041] 그 때문에, 본 발명자들은, 물의 가소제 기능의 발견에 근거하여 공중 연신에 대신할 수 있는 봉산 수중 연신 방법을 제시했다. 그렇지만, 연신 온도가 60~85℃의 봉산 수중 연신에 의해서도 연신 가능 배율이 5.0이라고 하는 결정성 PET기재에 기인하는 제약을 피할 수 없었다. 이것에 의해 PVA계 수지의 분자의 배향성 향상이 제한되며, 박막화된 편광막의 광학 특성도 한정되는 결과가 되었다. 이것이 제 1의 기술적 과제이다.
- [0042] 제 1의 기술적 과제의 해결 수단은, 도 22에 나타내는 이미지도에 의해 설명할 수 있다. 도 22는, 2개의 관련도로 이루어진다. 하나는, 열가소성 수지소재로서 이용되는 결정성 PET의 배향성을 나타내는 도면이다. 다른 하나는, 결정성 PET의 결정화도를 나타내는 도면이다. 모두 가로축은, 공중 연신과 봉산 수중 연신과의 총 연신 가능 배율을 나타낸다. 도 22의 파선은, 봉산 수중 연신만에 의한 연신 가능 배율을 나타낸다. 결정성 PET의 배향성은, 연신 배율 4.0배 전후에서 최대가 된다. 결정화도는, 연신 배율이 4~5배인 곳에서 급상승한다.
- [0043] 그 때문에, 봉산 수중 연신이어도 연신 배율 5.0배가 한도였다. 여기서 배향성이 상한이 되고, 연신 장력이 급상승한다. 이것에 대해서, 도 22의 실선은, 연신 온도 110℃에서 연신 배율이 2배로 되도록 미리 자유 단일축의 공중 연신을 행하고, 다음에 연신 온도 65℃의 봉산 수중 연신을 행한 결과를 나타낸다. 결정성 PET의 결정화도는, 봉산 수중 연신 단독의 경우와 다르게 급상승하지 않았다. 그 결과, 총 연신 가능 배율은 7배까지 높일 수 있었다. 여기서 배향성이 상한이 되고, 연신 장력이 급상승한다. 이것은, 도 21에서 밝혀지듯이, 제 1단계의 연신 방법으로서 자유 단일축의 공중 연신을 채용한 결과이다. 이것에 대해서, 후술되는 고정 단일축(固定端一軸)의 공중 연신을 채용하면, 총 연신 가능 배율을 8.5배로 할 수 있다.
- [0044] 제 1의 기술적 과제를 해결함으로써, 결정성 PET기재에 기인하는 연신 배율에 대해서 제약을 철거하고, 총 연신의 고배율화에 의해 PVA의 배향성을 높일 수 있게 되었다. 그것에 의해 편광막의 광학 특성은, 현격히 개선되게 되었다. 그런데 광학 특성의 개선은, 이것으로 그치는 것은 아니었다. 이것은, 제 2의 기술적 과제를 해결함으로써, 달성되었다.
- [0045] 제 2의 기술적 과제는 이하와 같다. PVA계 수지나 PET 등의 결정성 수지의 특징 중 하나는, 일반적으로 가열이나 연신 배향에 의해 고분자가 배열하여 결정화가 진행되는 성질을 가지는 것이다. PVA계 수지의 연신은, 결정성 수지인 PVA계 수지의 결정화에 의해 제한된다. 결정화와 연신 가능성과는 대립하는 물성(물리적 성질)이고, PVA계 수지의 결정화의 진전은 PVA계 수지의 배향성을 저해한다는 것이 일반적이었다. 이것이 제 2의 기술적 과제이다. 이 기술적 과제를 해결하는 수단은, 도 23에 의해 설명할 수 있다. 도 23은, 2개의 실험 결과에 근거하여 산출된 PVA계 수지의 결정화도와 PVA계 수지의 배향 함수와의 관계를 실선과 파선으로 나타낸 것이다.
- [0046] 도 23의 실선은, 이하의 시료의 PVA계 수지의 결정화도와 PVA계 수지의 배향 함수와의 관계를 나타낸 것이다. 시료는, 우선, 동일한 조건에서 생성된 결정성 PET기재에 제막된 PVA계 수지층을 포함하는 적층체를 5개의 시료로서 준비했다. 준비한 5개의 PVA계 수지층을 포함하는 적층체를, 연신 온도의 각각이 80℃, 95℃, 105℃, 110℃, 및 115℃에서, 연신 배율의 각각이 동일한 1.8배의 공중 연신에 의해, PVA계 수지층을 포함하는 연신 적층체를 생성했다. 생성된 각각의 연신 적층체에 포함되는 PVA계 수지층의 결정화도와 PVA의 배향 함수를 측정 및 해석했다. 측정 방법 및 해석 방법의 상세한 것은 후술된다.
- [0047] 도 23의 파선은, 실선의 경우와 동일하게, 이하의 시료의 PVA계 수지의 결정화도와 PVA계 수지의 배향 함수와의 관계를 나타낸 것이다. 시료는, 우선, 동일한 조건에서 생성된 결정성 PET기재에 제막된 PVA계 수지층을 포함하는 적층체를 5개의 시료로서 준비했다. 준비한 5개의 PVA계 수지층을 포함하는 적층체를, 연신 배율의 각각이 1.5배, 1.8배, 2.0배, 2.2배, 및 2.5배에서, 연신 온도의 각각이 동일한 110℃의 공중 연신에 의해, PVA계 수지층을 포함하는 연신 적층체를 생성했다. 생성된 각각의 연신 적층체에 포함되는 PVA계 수지층의 결정화도와 PVA의 배향 함수를 후술의 방법에 의해 측정 및 해석했다.
- [0048] 도 23의 실선에 의해, 공중 연신 시의 연신 온도를 높게 설정한 연신 적층체에 포함되는 PVA계 수지층만큼, PVA계 수지의 배향성이 향상하는 것을 확인했다. 또한 도 23의 파선에 의해, 공중 연신 시의 연신 배율을 고배율로 설정한 연신 적층체에 포함되는 PVA계 수지층만큼, PVA계 수지의 배향성이 향상하는 것도 확인했다. 제 2단계의 봉산 수중 연신 전에, PVA계 수지의 배향성을 향상시켜 두는 것, 즉 PVA계 수지의 결정화도를 높여두는 것은, 결과적으로 봉산 수중 연신 후의 PVA계 수지의 배향성도 높아진다. 또한 PVA계 수지의 배향성이 높아지는 것에서, 결과적으로 폴리 요오드 이온의 배향성도 높아지는 것을 후술되는 실시예의 T-P그래프로에서도 확인할 수 있다.

- [0049] 제 1단계의 공중 연신 시의 연신 온도를 높게 설정하여 들지 또는 연신 배율을 보다 고배율로 설정하여 두는 것에 의해, 제 2단계의 봉산 수중 연신에 의해 생성된 PVA계 수지층의 PVA계 수지의 분자의 배향성은, 보다 높일 수 있다고 하는 예기치 못한 기대 이상의 결과를 얻었다.
- [0050] 제 1의 기술적 과제의 해결 수단은, 결정성 PET기체에 제막된 PVA계 수지층을 포함하는 적층체를 미리 제 1단계의 공중 연신에 의해 예비적 또는 보조적으로 연신하여 두는 것에 의해, 제 2단계의 봉산 수중 연신에 의해 결정성 PET기체의 연신 배율에 제한되지 않고, PVA계 수지층을 고배율에 연신하는 것이 가능해진다. 그것에 의해 PVA의 배향성은, 충분히 향상하는 것을 확인했다.
- [0051] 또한 제 2의 기술적 과제의 해결 수단은, 미리 제 1단계의 공중 연신 시의 연신 온도를 예비적 또는 보조적에 의해 높은 온도로 설정하여 들지 또는 연신 배율을 예비적 또는 보조적에 의해 고배율로 설정하여 두는 것에 의해, 제 2단계의 봉산 수중 연신에 의해 생성된 PVA계 수지층의 PVA 분자의 배향성을 보다 높인다고 하는 예기치 못한 결과를 가져왔다. 어느 쪽의 경우도, 제 1단계의 공중 연신이 제 2단계의 봉산 수중 연신에 대한 예비적 또는 보조적인 공중 연신 수단으로서 지정할 수 있다.
- [0052] 이하, 제 1단계의 「공중 연신」은, 이미 정의한 제 2단계의 「봉산 수중 연신」에 대한 「공중 보조 연신」이라고 정의한다.
- [0053] 「공중 보조 연신」을 행하는 것에 의한, 특히 제 2의 기술적 과제의 해결 메카니즘에 대해서, 이하와 같이 추정할 수 있다. 공중 보조 연신을 고온으로 하든가 또는 고배율로 하는 만큼, 도 23에서 확인한 바와 같이, 공중 보조 연신 후의 PVA계 수지의 배향성이 향상한다. 이것은, 고온 또는 고배율인 만큼 PVA계 수지의 결정화가 진행되면서 연신되기 때문에, 부분적으로 가교점(架橋点)이 형성되면서 연신되는 것이 요인이라고 추정된다. 결과적으로 PVA계 수지의 배향성이 향상하게 된다. 봉산 수중 연신 전에 미리 공중 보조 연신에 의해 PVA계 수지의 배향성을 향상시키는 것에서, 봉산 수용액에 침지했을 때에, 봉산이 PVA계 수지와 가교(架橋)하기 쉬워지고, 봉산이 결정점으로 되면서 연신되는 것이라고 추정된다. 결과적으로 봉산 수중 연신 후도 PVA계 수지의 배향성이 높아진다.
- [0054] 본 발명의 실시형태는, 이하대로이다. 본 발명의 제 1의 형태는, 이색성 물질을 배향시킨 PVA계 수지로 이루어지는 연속 웹의 편광막에 있어서, 아모르퍼스 상태에 있는 결정성 에스테르계 열가소성 수지로 이루어지는 기재에 제막된 상기 PVA계 수지층을 포함하는 적층체가 상기 기재의 상기 아모르퍼스 상태를 유지하는 온도에서의 공중 보조 연신과 봉산 수중 연신으로 이루어진 2단 연신 공정에서 연신되는 것에 의해, 10 μ m 이하의 두께로 된 것이고, 한편, 단체 투과율을 T, 편광도를 P로 했을 때,
- [0055]
$$P > -(10^{0.929T - 42.4} - 1) \times 100 \text{ (단, } T < 42.3\text{), 및}$$
- [0056]
$$P \geq 99.9 \text{ (단, } T \geq 42.3\text{)}$$
- [0057] 의 조건을 만족하는 광학 특성을 가지도록 된 것에 관한, 이색성 물질은, 요오드 또는 요오드와 유기 염료의 혼합물의 어느 쪽이라도 좋다.
- [0058] 단체 투과율을 T, 편광도를 P로 했을 때의 광학 특성치가 이 부등식에 의해 나타내는 범위에 있는 편광막은, 일의적으로는, 대형 표시 소자를 이용한 액정 TV용의 디스플레이로서 요구되는 성능을 가진다. 구체적으로는 콘트라스트비 1000 : 1 이상 또한 최대 휘도 500cd/m² 이상이다. 이하, 이것을 「요구 성능」이라고 한다. 다른 용도로서는, 후술되는 바와 같이, 유기 EL 디스플레이 패널의 시인 측에 첩합되는 광학 기능 필름 적층체에 이용된다.
- [0059] 액정 셀에 이용되는 경우, 백 라이트측과 시인측의 어느 쪽이라도 한 쪽의 편광막의 편광 성능이 적어도 이 범위에 있는 편광막이 아니면 안된다. 또한 백 라이트측과 시인측의 어느 쪽이라도 한 쪽의 편광막으로서 편광도 P가 99.9% 이하의 편광막을 이용했을 경우, 다른 쪽의 편광막으로서, 편광 성능이 얼마나 뛰어난 편광막을 이용하여도, 요구 성능을 달성할 수 없다.
- [0060] 제 1실시 형태에 있어서, 상기 편광막의 연속 웹의 한 쪽의 면에 접착제를 통하여 광학 기능 필름을 첩합하고, 다른 쪽의 면에는 점착제층을 형성하고, 상기 점착제층을 통하여 상기 편광막에 세퍼레이터를 박리 자재로 적층하도록 한 광학 기능 필름 적층체를 생성할 수 있다. 이 경우, 광학 기능 필름은 TAC(트리아세틸 셀룰로오스계) 필름으로 할 수 있다.
- [0061] 제 1실시 형태에 있어서, 상기 편광막의 연속 웹의 한 쪽의 면에 접착제를 통하여 제 1광학 기능 필름을 첩합하

고, 다른 쪽의 면에 점착제를 통하여 제 2광학 기능 필름을 접합하여 생성된 적층체에, 점착제층을 통하여 세퍼레이터를 박리 자재로 적층하도록 한 광학 기능 필름 적층체를 또한, 생성할 수 있다. 이 경우, 제 1광학 기능 필름을 TAC(트리아세틸 셀룰로오스계) 필름으로 하고, 제 2광학 기능 필름을 $n_x > n_z > n_y$ 의 3차원 굴절률의 2축성 위상차이 필름으로 할 수 있다.

[0062] 또한 제 1광학 기능 필름을 아크릴계 수지 필름으로 하고, 제 2광학 기능 필름을 $\lambda / 4$ 위상차이 필름이며, 상기 편광막의 흡수축과 $\lambda / 4$ 위상차이 필름의 지상축(遲相軸)과의 접합 각도를 $45 \pm 1^\circ$ 로 할 수도 있다.

[0063] 본 발명의 제 2의 형태는, 연속 웹의 결정성 에스테르계 열가소성 수지로 이루어지는 기재와 상기 기재에 제막된 이색성 물질을 배향시킨 PVA계 수지로 이루어지는 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체에 있어서, 상기 편광막은, 아모르퍼스(amorphous) 상태에 있는 결정성 에스테르계 열가소성 수지로 이루어지는 기재에 제막된 PVA계 수지층을 포함하는 적층체가 상기 기재의 아모르퍼스 상태를 유지하는 온도에서의 공중 보조 연신과 봉산 수중 연신으로 이루어진 2단 연신 공정에서 연신되는 것에 의해, $10\mu\text{m}$ 이하의 두께로 된 것이고, 한편,

[0064] 단체 투과율을 T, 편광도를 P로 했을 때,

[0065] $P > -(10^{0.929T - 42.4} - 1) \times 100$ (단, $T < 42.3$), 및

[0066] $P \geq 99.9$ (단, $T \geq 42.3$)

[0067] 의 조건을 만족하는 광학 특성을 가지도록 된 것인 것을 특징으로 하는 광학 필름 적층체에 관한 것이다.

[0068] 제 2실시 형태에 있어서, 상기 기재의 두께는, 제막되는 PVA계 수지층의 두께의 6배 이상인 것이 바람직하고, 7배 이상인 것이 보다 바람직하다. PVA계 수지층에 대한 상기 기재의 두께가 6배 이상이면, 제조 공정의 반송시에 필름 강도가 약하게 과단하는 것 같은 반송성, 액정 디스플레이의 백라이트층과 시인층의 어느 쪽이라도 한 쪽의 편광막으로서 이용될 때의 편광막의 결(Cur1)성이나 전사성 등의 불편은 생기지 않는다.

[0069] 도 1을 참조한다. 도 1은, 상기 기재의 두께와 PVA계 수지층의 도공 두께(편광막 두께)와의 사이에 문제(不具合)가 생기지 여부를 확인한 것이다. 도 1에 나타난 바와 같이, 5배 정도의 두께에서는, 반송성에 문제가 생기는 것이 우려된다. 또한 한편으로, 두께가 $10\mu\text{m}$ 이상의 편광막은, 크랙 내구성에 문제가 생기는 것이 우려된다.

[0070] 제 2실시 형태에 있어서, 편광막의 두께는, 바람직하게는 $10\mu\text{m}$ 이하이다. 도 2를 참조한다. 두께가 3~ $10\mu\text{m}$ 의 편광막이면, 편광막의 편광 성능을 나타내는 도 2의 T-P그래프에 의해 나타나는 바와 같이, $3\mu\text{m}$, $8\mu\text{m}$, $10\mu\text{m}$ 의 각각의 편광 성능에 유의차(有意差)는 없고, 상기 부등식을 만족하는 광학 특성을 가지는 것을 확인할 수 있다. 도 2는, 적어도, 두께가 $10\mu\text{m}$ 를 넘지않는 편광막은, 크랙 내구성의 문제를 우려하지않고, 요구 성능을 만족하는 광학 특성을 얻는 것을 나타내는 것이다.

[0071] 제 2실시 형태에 있어서, 상기 기재는, 편광막의 일면을 보호하는 광학 기능 필름으로 할 수 있도록, 투명 수지인 것이 바람직하다. 또한 이색성 물질은, 요오드 또는 요오드와 유기 염료의 혼합물의 어느 쪽이라도 좋다.

[0072] 이미 정의된 「공중 보조 연신」 및 「봉산 수중 연신」에 대해서, 「공중 보조 연신」은, 한정되는 것은 아니지만, 구체적으로는, 오븐 등의 가열 장치를 이용하여, 제 1단계의 「공중에 있어서 고온에서 연신하는 처리」를 말한다. 또한, 「봉산 수중 연신」은, 한정되는 것은 아니지만, 구체적으로는, 제 2단계의 「봉산 수용액에 침지시키면서 연신하는 처리」를 말한다.

[0073] 제 2실시 형태에 있어서, 상기 광학 필름 적층체에 포함되는 편광막의 상기 기재에 제막되어 있지 않은 면에, 점착제층을 통하여 세퍼레이터를 박리 자재로 적층하도록 한 광학 필름 적층체를 생성할 수 있다. 이 경우, 상기 기재가 편광막의 보호 필름이 되므로, 수지기재는 투명하지 않으면 안 된다.

[0074] 제 2실시 형태에 있어서, 광학 필름 적층체에 포함되는 편광막의 상기 기재에 제막되어 있지 않은 면에 점착제를 통하여 광학 기능 필름을 접합하고, 상기 광학 기능 필름 위에 점착제층을 형성하고, 상기 점착제층을 통하여 세퍼레이터를 박리 자재로 적층하도록 한 광학 필름 적층체를 생성할 수 있다. 이 경우, 광학 기능 필름을 $n_x > n_y > n_z$ 의 3차원 굴절률의 2축성 위상차이 필름으로 할 수 있다.

[0075] 본 발명의 제 3의 형태는, 연속 웹의 결정성 에스테르계 열가소성 수지로 이루어지는 기재와 상기 기재에 제막된 이색성 물질을 배향시킨 PVA계 수지로 이루어지는 두께가 $10\mu\text{m}$ 이하의, 단체 투과율을 T, 편광도를 P로 했을 때,

- [0076] $P > -(10^{0.929T - 42.4} - 1) \times 100$ (단, $T < 42.3$), 및
- [0077] $P \geq 99.9$ (단, $T \geq 42.3$)
- [0078] 의 조건을 만족하는 광학 특성을 가지는 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체를 제조하기 위한, 배향된 PVA계 수지로 이루어지는 연신 중간 생성물을 포함하는 연신 적층체에 있어서, 상기 기재는, 아모르퍼스 상태가 유지되는 온도 범위에서 공중 보조 연신된 결정성 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 이용하고, 상기 PVA 수지는, 결정화도가 28% 이상에서 35%이하, 및, 배향 함수가 0.15 이상에서 0.35 이하로 설정된 것을 이용하는 것을 특징으로 하는 연신 적층체이다. 여기서, 상기 기재는, 두께가, 제 2 실시형태와 동일하게, PVA계 수지층의 두께의 6배 이상인 것이 바람직하고, 7배 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한 이것은, 편광막의 일면을 보호하는 광학 기능 필름으로 할 수 있는 투명 수지인 것이 바람직하다.
- [0079] 본 발명의 제 4의 형태는, 연속 웹의 결정성 에스테르계 열가소성 수지로 이루어지는 기재에 이색성 물질을 배향시킨 PVA계 수지로 이루어지는 편광막이 제막된 광학 필름 적층체를 제조하는 방법에 있어서, 아모르퍼스 상태에 있는 결정성 에스테르계 열가소성 수지로 이루어지는 기재와 상기 기재에 제막된 PVA계 수지층을 포함하는 적층체에 대한 상기 기재의 상기 아모르퍼스 상태를 유지하는 온도에서의 공중 보조 연신에 의해, 배향시킨 PVA계 수지층으로 이루어지는 연신 중간 생성물을 포함하는 연신 적층체를 생성하는 공정과, 상기 연신 적층체에 대한 이색성 물질의 흡착에 의해, 이색성 물질을 배향시킨 PVA계 수지층으로 이루어지는 착색 중간 생성물을 포함하는 착색 적층체를 생성하는 공정과, 상기 착색 적층체에 대한 봉산 수증 연신에 의해, 이색성 물질을 배향시킨 PVA계 수지로 이루어지는 두께가 $10\mu\text{m}$ 이하의 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체를 생성하는 공정을 포함하는 광학 필름 적층체를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0080] 제 4 실시 형태에 있어서, 광학 필름 적층체에 포함되는 편광막은,
- [0081] 단체 투과율을 T, 편광도를 P로 했을 때,
- [0082] $P > -(10^{0.929T - 42.4} - 1) \times 100$ (단, $T < 42.3$) 및 $P \geq 99.9$ (단, $T \geq 42.3$)
- [0083] 의 조건을 만족하는 광학 특성을 가지는 것을 특징으로 하는 방법을 포함할 수 있다.
- [0084] 제 4 실시 형태에 있어서, 상기 기재에 PVA계 수지를 도포하고 건조함으로써, PVA계 수지층을 상기 기재에 제막하는 공정을 더욱 포함할 수 있다.
- [0085] 제 4 실시 형태에 있어서, 공중 보조 연신의 연신 배율을 3.5배 이하, 연신 온도를 PVA계 수지의 유리 전이 온도 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또한 공중 보조 연신의 연신 온도를 $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0086] 제 4 실시 형태에 있어서는, 공중 보조 연신에 의해 생성된 배향된 PVA계 수지층을 포함하는 연신 적층체를, 이것으로 한정되는 것은 아니지만, 이색성 물질의 요오드의 염색액에 침지함으로써, 요오드를 배향시킨 PVA계 수지층을 포함하는 착색 적층체를 생성할 수 있다. 또한 요오드의 염색액은, 물을 용매로서, 요오드 농도 0.12~0.30 중량%의 범위로 하는 것이 바람직하다.
- [0087] 제 4 실시 형태에 있어서, 공중 보조 연신에 의해 생성되는 연신 적층체는, 염색액에 침지하기 전에, 미리 불용화하게 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 연신 적층체를 액체의 온도 40°C 를 넘지않는 봉산 수용액에 30초간 침지함으로써, 연신 적층체에 포함되는 PVA 분자가 배향된 PVA계 수지층을 불용화시키는 공정에 의한다. 본 공정의 봉산 수용액은, 물 100 중량부에 대해서 봉산을 3 중량부 포함한다.
- [0088] 연신 적층체에 대한 불용화 공정으로 요구되는 기술적 과제는, 적어도 염색 공정에 있어서, 연신 적층체에 포함되는 PVA계 수지층을 용해시키지 않도록 하는 것이다. 이것을 제 1불용화라 하면, 이색성 물질을 배향시킨 PVA계 수지층을 포함하는 착색 적층체에 대해서, 봉산 수증 연신 전에 착색 적층체를 불용화하는 공정을 제 2불용화라고 지정할 수 있다. 구체적으로는, 제 1불용화와 동일하게, 착색 적층체를 액체의 온도 40°C 를 넘지않는 봉산 수용액에 30초간 침지함으로써, 착색 적층체에 포함되는 PVA 분자가 배향된 PVA계 수지층을 불용화시키는 공정에 의한다. 본 공정의 봉산 수용액은, 물 100 중량부에 대해서 봉산을 3 중량부 포함한다. 제 1 및 제 2의 불용화는, 모두 제 4 실시 형태에 있어서는, 최종적으로 제조되는 광학 필름 적층체에 포함되는 편광막의 광학 특성에도 영향을 준다.
- [0089] 제 4 실시 형태에 있어서, 공중 보조 연신과 봉산 수증 연신으로 이루어진 착색 적층체의 총 연신 배율은 5.0배

이상이고, 봉산 수용액의 액체의 온도는 60℃ 이상인 것이 바람직하다. 또한 공중 보조 연신을 자유 단일축에서 행했을 때에, 최종적으로 상기 기재에 제막된 PVA계 수지층의 총 연신 배율은, 5배 이상 7.5배 이하인 것이 바람직하고, 공중 보조 연신을 고정 단일축에서 행했을 때에는, 최종적으로 상기 기재에 제막된 PVA계 수지층의 총 연신 배율은, 5배 이상 8.5배 이하인 것이 바람직하다.

[0090] 제 4실시 형태에 있어서는, 이색성 물질을 배향시킨 PVA계 수지로 이루어지는 두께가 10 μ m 이하의 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체를, 액체의 온도 40℃를 넘지 않는 요오드화물 염을 포함하는 세정액에서 세정하는 공정을 더욱 포함할 수 있다. 한층 더 또한, 세정된 광학 필름 적층체를 50℃ 이상 100℃ 이하의 온도에서 건조하는 공정을 더욱 포함하도록 하여도 좋다.

[0091] 제 4실시 형태에 있어서, 건조된 광학 필름 적층체에 포함되는 상기 기재에 제막된 편광막의 다른 면으로 점착제층을 통하여 세퍼레이터 필름을 적층하는 공정을 더욱 포함할 수 있다. 혹은, 건조된 광학 필름 적층체에 포함되는 상기 기재에 제막된 편광막의 다른 면으로 점착제를 통하여 광학 기능 필름을 적층하는 공정을 더욱 포함할 수 있다. 또한 적층된 광학 기능 필름의 다른 면에는, 점착제를 통하여 세퍼레이터 필름을 적층하는 공정을 더욱 포함할 수 있다. 이 경우에, 광학 기능 필름은, $n_x > n_y > n_z$ 의 3차원 굴절률의 2축성 위상차 이 필름으로 할 수 있다.

발명의 효과

[0092] 본 발명은, 종래의 편광막에 비해 박막화된 광학 특성이 높은 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체의 제조 방법을 제공하여 광학 특성이 높은 고기능의 편광막을 실현할 수 있다. 또한, 본 발명에 의한 편광막은, 대형 표시 소자의 박막화, 표시 얼룩집의 해소, 산업 폐기물량의 저감 등의 관점에서 장래성이 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [0093] 도 1은 PVA층 두께(또는 편광막 두께)에 대한 수지기재의 적정 두께를 나타내는 도면이다.
- 도 2는 3 μ m, 8 μ m, 10 μ m의 편광막의 편광 성능의 비교도이다.
- 도 3은 단체 투과율과 편광도와와의 T-P그래프의 이미지도이다
- 도 4는 편광막의 요구 성능의 범위를 나타내는 도면이다.
- 도 5는 이색비(二色比)에 근거하는 편광막 1~7의 편광 성능의 이론값을 나타내는 도면이다.
- 도 6는 염색욕(染色浴)의 요오드 농도의 차이에 의한 PVA계 수지층의 용해 비교표이다.
- 도 7은 염색욕의 요오드 농도의 차이에 의한 PVA계 수지층에 의해 생성된 편광막의 편광 성능의 비교도이다.
- 도 8은 실시예 1~4의(불용화 처리의 유무에 의한) 편광막의 편광 성능의 비교도이다.
- 도 9는 광학 필름 적층체의 불용화 처리를 포함하지않는 제조 공정의 개략도이다.
- 도 10은 광학 필름 적층체의 불용화 처리를 포함하는 제조 공정의 개략도이다.
- 도 11은 편광막의 첩합 / 전사 공정에 의한 광학 필름 적층체의 패턴도이다.
- 도 12는 편광막의 첩합 / 전사 공정에 의한 광학 기능 필름 적층체의 패턴도이다.
- 도 13은 실시예 4~5의 (결정성 PET기재 위에 생성된 PVA층 두께의 차이에 의한) 편광막의 편광 성능의 비교도이다.
- 도 14는 실시예 4, 6~7의(공중 보조 연신 시의 연신 배율의 차이에 의한) 편광막의 편광 성능의 비교도이다.
- 도 15는 실시예 4, 8~9의(공중 보조 연신의 연신 온도의 차이에 의한) 편광막의 편광 성능의 비교도이다.
- 도 16은 실시예 4, 10~12의(총 연신 배율의 차이에 의한) 편광막의 편광 성능의 비교도이다.
- 도 17은 실시예 13~15의 (고정단 공중 보조 연신의 총 연신 배율의 차이에 의한) 편광막의 편광 성능의 비교도이다.
- 도 18은 결정성 PET와 PVA계 수지의 각각의 공중 연신 시의 연신 온도와 연신 가능 배율과의 상대 관계를 나타내는 이미지도이다.

도 19는 결정성 PET의 유리 전이 온도 Tg와 용점 온도 Tm와의 사이에 있어서의 온도 변화에 따르는 결정화 속도의 변화를 나타내는 이미지도이다.

도 20은 결정성 PET와 PVA계 수지의 각각의 공중 보조 연신과 봉산 수중 연신과의 조합에 근거하여 공중 보조 연신 시의 연신 배율과 총 연신 가능 배율과의 상대 관계를 나타내는 이미지도이다.

도 21은 결정성 PET와 PVA계 수지에 관한, 미리 연신 배율 2배의 공중 보조 연신을 실시할 때의 공중 보조 연신 시의 연신 온도와 총 연신 가능 배율과의 상대 관계를 나타내는 이미지도이다.

도 22는 총 연신 가능 배율에 대한 열가소성 수지기재로서 이용되는 결정성 PET의 배향성과 결정화도를 나타내는 이미지도이다.

도 23은 PVA계 수지의 결정화도와 PVA계 수지의 배향 함수와의 상대 관계를 나타내는 도면이다.

도 24는 열가소성 수지기재를 이용하여 제조된 편광막의 제조 공정의 개략도이다.

도 25는 참고예 1~3과의 편광막의 편광 성능을 나타내는 도면이다.

도 26은 실시예 1~15에 대해서, 제조되는 편광막, 또는 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체의 제조 조건의 일람도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0094] 본 발명의 배경 기술로서, 본 발명에 이용되는 열가소성 수지기재의 재료 특성과 편광막의 편광 성능에 의해 나타내는 광학 특성에 대해서, 기술적 정리를 해둔다.

[0095] 여기에서는, 본 발명에 이용되는 열가소성 수지의 일반적 재료 특성을 설명한다. 열가소성 수지는, 고분자가 규칙적으로 배열하는 결정 상태에 있는 것과, 고분자가 규칙적인 배열을 가지지 않는, 혹은, 매우 일부 밖에 가지지 않는 무정형 또는 비정(非晶) 상태에 있는 것으로 크게 나눌 수 있다. 전자를 결정 상태라고 하고, 후자를 무정형 또는 비정 상태라고 한다. 이것에 대응하여, 결정 상태를 만드는 성질의 열가소성 수지는 결정성 수지라 부르며, 그러한 성질을 갖지않는 열가소성 수지는 비정성 수지라 부른다. 한편, 결정성 수지인지 비정성 수지인지를 불문하고, 결정 상태가 아닌 수지 또는 결정 상태에 이르지 않는 수지를 아모르퍼스 또는 비정질(非晶質)의 수지라고 한다. 여기에서는, 아모르퍼스 또는 비정질의 수지는, 결정 상태를 만들지 않는 성질의 비정성 수지와 구별하여 이용된다.

[0096] 결정성 수지로서는, 예를 들면 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP)을 포함하는 올레핀계 수지나, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT)를 포함하는 에스테르계 수지가 있다. 결정성 수지의 특징 중 하나는, 일반적으로 가열이나 연신 배향에 의해 고분자가 배열하여 결정화가 진행되는 성질을 가지는 것이다. 수지의 물성(물리적 성질)은, 결정화의 정도에 따라 여러 가지로 변화한다. 한편, 예를 들면, 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)와 같은 결정성 수지라도, 가열 처리나 연신 배향에 의해 일어나는 고분자의 배열을 저해함으로써, 결정화의 억제가 가능하다. 결정화가 억제된 이러한 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 비정성 폴리프로필렌, 비정성 폴리에틸렌 테레프탈레이트라고 하고, 이것들을 각각 총칭하여 비정성 올레핀계 수지, 비정성 에스테르계 수지라고 한다. 예를 들면 폴리프로필렌(PP)의 경우, 입체 규칙성이 없는 아타틱(atactic) 구조로 함으로써, 결정화를 억제한 비정성 폴리프로필렌(PP)을 작성할 수 있다. 또한 예를 들면 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)의 경우, 중합 모노머(monomer)로서, 이소프탈산, 1,4-시클로헥산디메탄올과 같은 변성기를 공중합하는 것, 즉, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)의 결정화를 저해하는 분자를 공중합시키는 것에 의해, 결정화를 억제한 비정성 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 작성할 수 있다. 또한 다가(多價) 카르본산(디카르복실산)과 다가 알코올(디올)과의 중축합체(重縮合體)인 에스테르계 수지 중, 본 발명에서 이용되는 결정성 에스테르계 수지로서, 예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리트리메틸렌테레프탈레이트(PTT), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리부틸렌나프탈레이트(PBN) 등을 들 수 있다. 이러한 결정성 에스테르계 수지는 필름 위에 제막할 경우에 결정화하기 쉬운 성질이 있지만, 아모르퍼스 상태를 유지하는 온도에서 공중 보조 연신하려면, 급속히 결정화하지 않고, 연신성이 있으므로, 열가소성 수지기재로서 사용할 수 있다. 제막 시에 결정화하여 있다면 필름의 연신성은 당연히 저하한다. 필름의 연신성을 확보하기 위해서는, 제막 시의 결정화를 억제하고, 그것에 의해, 아모르퍼스(비정질) 상태에서 제막된 것을 이용하는 것이 바람직하다. 본 발명에서 이용하는 결정성 에스테르계 수지는, 필름의 가공성·연신성을 높이기 위해서 가소제나 엘라스토머를 배합하여도 좋다. 가소제로서는, 예를 들면 프탈산 에스테르류 및 그 중축합체, 아디프산 등의 지방산 에스테르 및 그 중축합체, 폴리에스테르계 가소

제, 에폭시계 가소제, 스티렌계 폴리머, 아크릴계 폴리머, 테르페닐 화합물 및 그 치환 유도체 등을 들 수 있다. 또한, 엘라스토머로서는, 스티렌계, 올레핀계, 아크릴계, 염화비닐계, 우레탄계, 에스테르계, 나일론계 등을 들 수 있다.

[0097] 다음에, 대형 표시 소자에 이용할 수 있는 편광막의 광학 특성을 설명한다. 편광막의 광학 특성이란, 단적으로는, 편광도 P와 단체 투과율 T에서 나타내는 편광 성능이다. 일반적으로, 편광막의 편광도 P와 단체 투과율 T와는 트레이드·오프(trade off)의 관계이다. 이 두 개의 광학 특성치를 복수 플롯(plot)하여 나타낸 그래프가 T-P그래프이다. T-P그래프에 있어서, 플롯한 라인이 단체 투과율이 높은 우방향 또한 편광도가 높은 상방향에 있는 만큼, 편광막의 편광 성능이 우수하게 된다.

[0098] 도 3의 모식도를 참조한다. 이상적 광학 특성은, T = 50%에서, P = 100%의 경우이다. T 값이 낮으면 P 값을 올리기 쉽고, T 값이 높을수록 P 값을 올리기 어렵다. 따라서, 열가소성 수지기체를 이용하여 제조된 두께가 10 μ m 이하의 편광막의 경우, 도 3의 플롯한 라인에 의해 확장된 범위에 위치하는 단체 투과율 T 및 편광도 P는, 현재 또는 장래, 대형 표시 소자 등의 편광막 성능으로서 요구되는 광학 특성이다.

[0099] 단체 투과율 T의 이상치는, T = 50%이지만, 빛이 편광막을 투과하려면, 편광막과 공기와의 계면에서 일부의 빛이 반사하는 현상이 일어난다. 이 반사 현상을 고려하면, 반사의 부분은 단체 투과율 T가 감소하므로, 현실적으로 달성 가능한 T값의 최대치는 45~46% 정도이다.

[0100] 한편, 편광도 P는, 편광막의 콘트라스트비(CR)로 변환할 수 있다. 예를 들면 99.95%의 편광도 P는, 편광막의 콘트라스트비의 2000 : 1에 상당한다. 이 편광막을 액정 TV용 셀의 양측으로 이용했을 때의 디스플레이의 콘트라스트비는, 1050 : 1이다. 여기서 디스플레이의 콘트라스트비가 편광막의 콘트라스트비를 밀도는 것은, 셀 내부에 있어서 편광 해소가 발생하고 있기 때문이다.

[0101] 편광 해소는, 백 라이트측의 편광막을 투과하여 온 빛이 셀 내부를 투과할 때에, 칼라 필터 중의 안료, 액정 분자층, TFT(박막 트랜지스터)에 의해 빛이 산란 및/또는 반사하고, 일부의 빛의 편광 상태가 변화함으로써 생긴다. 편광막 및 디스플레이의 콘트라스트비가 모두 큰 만큼, 액정 TV는 콘트라스트가 뛰어나며, 보기 쉽다.

[0102] 그런데, 편광막의 콘트라스트비는, 평행 투과율 Tp를 직교 투과율 Tc에서 제거한 값으로서 정의된다. 이것에 대해서 디스플레이의 콘트라스트비는, 최대 휘도를 최소 휘도에서 제거한 값으로서 정의할 수 있다. 최소 휘도는 흑색 표시 시의 휘도이다. 일반적인 시청 환경을 상정한 액정 TV의 경우, 0.5cd/m² 이하의 최소 휘도가 요구 기준이 된다. 이것을 넘는 값에서는 색재현성이 저하한다. 또한 최대 휘도는 흰색 표시 시의 휘도이다. 일반적인 시청 환경을 상정한 액정 TV의 경우, 디스플레이는, 최대 휘도가 450~550cd/m²의 범위의 것이 이용된다. 이것을 밀돌면, 표시가 어두워지기 때문에 액정 TV의 시인성이 저하한다.

[0103] 대형 표시 소자를 이용한 액정 TV용의 디스플레이로서 요구되는 성능은, 콘트라스트비가 1000 : 1 이상 또한 최대 휘도가 500cd/m² 이상이다. 이것을 요구 성능이라고 한다. 도 4의 라인 1(T < 42.3%) 및 라인 2(T \geq 42.3%)는, 요구 성능을 달성하기 위해서 필요하게 되는 편광막의 편광 성능의 한계치를 나타내고 있다. 이것은, 도 5의 백 라이트측과 시인측과의 편광막의 조합에 근거하는, 다음과 같은 시뮬레이션에 의해 요구된 라인이다.

[0104] 액정 TV용의 디스플레이의 콘트라스트비와 최대 휘도는, 광원(백 라이트 유닛)의 광량, 백 라이트측과 시인측과의 2개의 편광막의 투과율, 셀의 투과율, 백 라이트측과 시인측과의 2개의 편광막의 편광도, 셀의 편광 해소율에 근거하여 산출된다. 일반적인 액정 TV의 광원의 광량(10,000cd/m²), 셀의 투과율(13%), 및 편광 해소율(0.085%)의 기초 수치를 이용하고, 여러 가지의 편광 성능의 편광막을 조합, 각각의 조합마다 액정 TV용의 디스플레이의 콘트라스트비와 최대 휘도를 산출함으로써, 요구 성능을 만족하는 도 4의 라인 1 및 라인 2를 도출할 수 있다. 산출에 이용한 식은 이하와 같다.

[0105] 식(1)은, 디스플레이의 콘트라스트비를 구하는 식이다. 식(2)는, 디스플레이의 최대 휘도를 구하는 식이다. 식(3)은 편광막의 이색비를 구하는 식이다.

[0106] 식(1) : $CRD = L_{max} / L_{min}$

[0107] 식(2) : $L_{max} = (LB \times T_p - (LB / 2 \times k_{1B} \times DP / 100) / 2 \times (k_{1F} - k_{2F})) \times T_{cell} / 100$

[0108] 식(3) : $DR = A_{k2} / A_{k1} = \log(k2) / \log(k1) = \log(T_s / 100 \times (1 - P / 100) / TPVA) / \log(T_s)$

$$/ 100 \times (1 + P / 100) / T_{PVA}$$

- [0109] 여기서,
- [0110] $L_{min} = (LB \times T_c + (LB / 2 \times k_{1B} \times DP / 100) / 2 \times (k_{1F} - k_{2F})) \times T_{cell} / 100$
- [0111] $T_p = (k_{1B} \times k_{1F} + k_{2B} \times k_{2F}) / 2 \times T_{PVA}$
- [0112] $T_c = (k_{1B} \times k_{2F} + k_{2B} \times k_{1F}) / 2 \times T_{PVA}$
- [0113] $k_1 = T_s / 100 \times (1 + P / 100) / T_{PVA}$
- [0114] $k_2 = T_s / 100 \times (1 - P / 100) / T_{PVA}$
- [0115] CRD : 디스플레이의 콘트라스트비
- [0116] L_{max} : 디스플레이의 최대 휘도
- [0117] L_{min} : 디스플레이의 최소 휘도
- [0118] DR : 편광막의 이색비
- [0119] T_s : 편광막의 단체 투과율
- [0120] P : 편광막의 편광도
- [0121] k_1 : 제 1주투과율
- [0122] k_2 : 제 2주투과율
- [0123] k_{1F} : 시인측 편광막의 k_1
- [0124] k_{2F} : 시인측 편광막의 k_2
- [0125] k_{1B} : 백 라이트측 편광막의 k_1
- [0126] k_{2B} : 백 라이트측 편광막의 k_2
- [0127] A_{k_1} : 편광막의 투과축방향의 흡광도
- [0128] A_{k_2} : 편광막의 흡수축방향의 흡광도
- [0129] LB : 광원의 광량 ($10000\text{cd} / \text{m}^2$)
- [0130] T_c : 편광막의 직교 투과율 (시인측 편광판과 백 라이트측 편광판의 조합)
- [0131] T_p : 편광막의 평행 투과율 (시인측 편광판과 백 라이트측 편광판의 조합)
- [0132] T_{cell} : 셀의 투과율 (13%)
- [0133] DP : 셀의 편광 해소율 (0.085%)
- [0134] T_{PVA} : 요오드가 흡착하지 않는 PVA 필름의 투과율 (0.92).
- [0135] 도 4의 라인 1($T < 42.3\%$)은, 도 5의 편광막(3)의 편광 성능에 의해 도출된다. 도 5의 편광막(3) 가운데, 편광 성능이 좌표(T, P) = (42.1%, 99.95%)에서 나타내는 플롯D(흰색점)의 편광막D를 액정 TV용의 디스플레이의 백 라이트측과 시인측의 양측으로 이용했을 경우, 요구 성능을 달성할 수 있다.
- [0136] 그런데, 동일한 편광막(3)이어도, 단체 투과율의 낮은(보다 어두운) 편광 성능이 다른 3개의 편광막A(40.6%, 99.998%), B(41.1%, 99.994%), 또는 C(41.6%, 99.98%)를 백 라이트측과 시인측의 양측으로 이용했을 경우, 모두, 요구 성능을 달성할 수 없다. 백 라이트측과 시인측의 어느 쪽이라도 한 쪽의 편광막으로서 편광막A, B, 또는 C를 이용했을 경우, 요구 성능을 달성하기 위해서는, 한 쪽의 편광막으로서 편광막(4)에 속하는 편광막E, 편광막(5)에 속하는 편광막F, 또는 편광막(7)에 속하는 G와 같은 편광막(3)에 비해, 단체 투과율이 높고, 적어도 편광도가 99.9%이상의 편광 성능이 뛰어난 편광막을 이용하지 않으면 안 된다.

- [0137] 편광막 1~7의 편광 성능은, 식(3)에 근거하여 산출된다. 식(3)을 이용하는 것에서 편광막의 편광 성능의 지표가 되는 이색비(DR)로부터 단체 투과율과 편광도를 산출할 수 있다. 이색비란, 편광막의 흡수축 방향의 흡광도를 투과축 방향의 흡광도에서 삭제한 값이다. 이 수치가 높을수록 편광 성능이 뛰어난 것을 나타내고 있다. 예를 들면, 편광막(3)은 이색비가 약 94로 되는 편광 성능을 가지는 편광막으로서 산출된다.
- [0138] 또한 백 라이트층과 시인층의 어느 쪽이라도 한 쪽의 편광막으로서 편광막(3)에 비해 편광 성능이 뒤떨어지는, 예를 들면, 편광막(1)에 속하는 편광막H(41.0%, 99.95%) 또는 편광막(2)에 속하는 편광막J(42.0%, 99.9%)를 이용했을 경우, 식(1)(2)에서 밝혀지듯이, 요구 성능을 달성하기 위해서는, 한 쪽의 편광막으로서 편광막(6)에 속하는 편광막I(43.2%, 99.95%) 또는 편광막(7)에 속하는 편광막K(42.0%, 99.998%)와 같은 편광막(3)에 비해, 편광 성능이 보다 뛰어난 편광막을 이용하지 않으면 안된다.
- [0139] 액정 TV용의 디스플레이의 요구 성능을 달성하기 위해서는, 백 라이트층과 시인층의 어느 쪽이라도 한 쪽의 편광막의 편광 성능이 적어도 편광막(3)보다 우수하지 않으면 안 된다. 도 4의 라인 1($T < 42.3\%$)은, 그 한치를 나타낸다. 한편, 도 4의 라인 2($T \geq 42.3\%$)는, 편광도 P의 하한치를 나타낸다. 백 라이트층과 시인층의 어느 쪽이라도 한 쪽의 편광막으로서 편광도 P가 99.9% 이하의 편광막을 이용했을 경우에는, 한 쪽의 편광막으로서 편광 성능이 얼마나 뛰어난 편광막을 이용하여도, 요구 성능을 달성할 수 없다.
- [0140] 결론적으로는, 대형 표시 소자를 이용한 액정 TV용의 디스플레이로서 요구되는 편광 성능을 달성하려고 하는 경우, 백 라이트층과 시인층의 어느 쪽이라도 한 쪽의 편광막의 편광 성능이 적어도 라인 1($T < 42.3\%$) 및 라인 2($T \geq 42.3\%$)에서 나타내는 범위에 있는 편광막, 보다 구체적으로는, 편광막(3) 보다 뛰어난 편광 성능을 가지고, 편광도가 99.9% 이상의 편광막인 것이 최저 조건이 된다.
- [0141] 여기서 또한 PVA계 수지로 이루어지는 편광막을 열가소성 수지 기재를 이용하여 제조하는 방법에 있어서, 본 발명의 제 3 실시 형태에 있어서의 제 1 및 제 2의 불용화 방법이 중요한 기술적 과제 의 하나로 지정되는 것에 대해서, 이하에 기술한다.
- [0142] 연신 중간 생성물(또는 연신 적층체)에 포함되는 PVA계 수지층을 염색액에 용해시키지 않고, 요오드를 PVA계 수지층에 흡착시키는 것은 결코 용이한 것은 아니다. 편광막의 제조에 있어서, 박막화된 PVA계 수지층에 요오드를 흡착시키는 것은 중요한 기술적 과제이다. 통상, 염색 공정에 이용되는 염색액의 요오드 농도는, 0.12~0.25 중량%의 범위에 있는 요오드 농도가 다른 복수의 염색액을 이용하고, 침지 시간을 일정하게 함으로써 PVA계 수지층으로의 요오드 흡착량을 조정했었다. 이러한 통상의 염색 처리는, 편광막을 제조하는 경우에는, PVA계 수지층이 용해되기 때문에 염색 불가능이 된다. 여기에서는, 농도란, 전모(全容) 액체량에 대한 배합 비율을 말한다. 또한, 요오드 농도란, 전모 액체량에 대한 요오드의 배합 비율을 말하고, 예를 들면 요오드화 칼륨 등의 요오드화 물로서 더해진 요오드의 양은 포함하지 않는다. 본 명세서의 이하에 있어서도, 농도 및 요오드 농도라고 하는 용어는 동일한 의미로 이용한다.
- [0143] 이 기술적 과제는, 도 6에 나타낸 실험 결과에서 밝혀지듯이, 이색성 물질의 요오드 농도를 0.3 중량% 또는 그 이상의 요오드 농도로 함으로써 해결할 수 있었다. 구체적으로는, PVA계 수지층으로 이루어지는 연신 중간 생성물을 포함하는 연신 적층체를 요오드 농도가 다른 염색액을 이용하고, 그 침지 시간을 조정함으로써, 착색 중간 생성물을 포함하는 착색 적층체를 생성하고, 봉산 수증 연신에 의해 여러 가지의 편광 성능을 가지는 각각의 편광막을 생성할 수 있다.
- [0144] 도 7을 참조한다. 도 7은, 요오드 농도를 0.2 중량%, 0.35 중량%, 0.5 중량%로서 제작한 편광막의 편광 성능에 유의차가 없는 것을 확인한 것이다. 덧붙여서, 착색 중간 생성물을 포함하는 착색 적층체의 생성에 있어서, 안정되고, 균일성이 뛰어난 착색을 실현하기 위해서는, 요오드 농도를 진하게 하여 얼마 안되는 침지 시간에서 염색하는 것보다는, 묽게 하여 안정된 얼마 안되는 침지 시간을 확보할 수 있도록 하는 것이 바람직하다.
- [0145] 도 8을 참조한다. 본 발명의 제 3 실시 형태에 있어서의 제 1 및 제 2의 불용화(이하, 「제 1 및 제 2의 불용화」라고 한다)는, 모두 최종적으로 제조되는 편광막의 광학 특성에도 영향을 준다. 도 8은, 박막화된 PVA계 수지층에 대한 제 1 및 제 2의 불용화의 작용의 분석 결과라고 볼 수 있다. 도 8은, 대형 표시 소자를 이용한 액정 TV용의 디스플레이로서 요구되는 요구 성능을 채우는 4개의 실시예 1~4에 근거하여 제조된 각각의 편광막의 광학 특성을 플롯(plot)한 것이다.
- [0146] 실시예 1은, 제 1 및 제 2의 불용화 공정을 거치지 않고 제조된 편광막의 광학 특성이다. 이것에 대해서, 실시예 2는, 제 1의 불용화 공정을 거치지 않는, 즉 제 2의 불용화 처리만이 실시된 편광막, 실시예 3은, 제 2의

불용화 공정을 거치지 않는, 즉 제 1의 불용화 처리만이 실시된 편광막, 실시예 4는, 제 1 및 제 2의 불용화 처리가 실시된 편광막의 각각의 광학 특성이다.

[0147] 본 발명의 실시형태에 있어서, 제 1 및 제 2의 불용화 공정을 거치지 않고 요구 성능을 만족하는 편광막을 제조할 수 있다. 그렇지만, 도 8에서 밝혀지듯이, 실시예 1의 불용화 처리가 실시되지 않은 편광막의 광학 특성은, 실시예 2~4의 어느 쪽의 편광막의 광학 특성보다 낮다.

[0148] 각각의 광학 특성치를 비교하면, 실시예 1 < 실시예 3 < 실시예 2 < 실시예 4의 순서로 광학 특성이 높아진다. 실시예 1 및 실시예 2에 있어서는, 모두 염색액의 요오드 농도를 0.3 중량% 및 요오드화 칼륨 농도 2.1 중량%로 설정한 염색액을 이용했다. 이것에 대해서, 실시예 3 및 실시예 4에 있어서는, 요오드 농도를 0.12~0.25 중량% 및 요오드화 칼륨 농도 0.84~1.75 중량%의 범위 내에서 변화시킨 복수의 염색액을 이용했다.

[0149] 실시예 1 및 실시예 3의 그룹과 실시예 2 및 실시예 4의 그룹과의 결정적인 차이는, 전자의 착색 중간 생성물에는 불용화 처리가 실시되지 않고 있지만, 후자의 착색 중간 생성물에는 불용화 처리가 실시되고 있다는 것이다. 실시예 4는, 봉산 처리 전의 착색 중간 생성물뿐만 아니라 염색 처리 전의 연신 중간 생성물에 대해서도 불용화 처리가 실시되고 있다. 제 1 및 제 2의 불용화 처리에 의해, 편광막의 광학 특성을 한층 향상시킬 수 있었다.

[0150] 편광막의 광학 특성을 향상시키는 메카니즘은, 도 7에서 밝혀지듯이, 염색액의 요오드 농도에 의한 것은 아니다. 제 1 및 제 2의 불용화 처리에 의한 효과이다. 이 지견은, 본 발명의 제조 방법에 있어서의 제 3의 기술적 과제와 그 해결 수단으로서 지정할 수 있다.

[0151] 본 발명의 실시 형태에 있어서, 제 1의 불용화는, 연신 중간 생성물(또는 연신 적층체)에 포함되는 박막화된 PVA계 수지층을 용해시키지 않도록 하는 처리이다. 이것에 대해서, 가교 공정에 포함되는 제 2의 불용화는, 후속 공정의 액체의 온도 75℃의 봉산 수중 연신에 있어서 착색 중간 생성물(또는 착색 적층체)에 포함되는 PVA계 수지층에 착색된 요오드를 용출시키지 않도록 하는 착색 안정화와, 박막화된 PVA계 수지층을 용해시키지 않는 불용화를 포함하는 처리이다.

[0152] 그런데, 제 2불용화 공정을 생략하면, 액체의 온도 75℃의 봉산 수중 연신에 있어서 PVA계 수지층에 흡착시킨 요오드의 용출이 진행되고, 그것에 의해 PVA계 수지층의 용해도 진행된다. 이것을 회피하려고 하면, 액체의 온도 65℃를 밀도는 봉산 수용액에 착색 중간 생성물(또는 착색 적층체)을 침지하면서 연신할 필요가 있다.

[0153] 결과적으로 물의 가소제 기능이 충분히 발휘되지 않기 때문에, 착색 중간 생성물(또는 착색 적층체)에 포함되는 PVA계 수지층의 연화(軟化)는 충분히 얻을 수 없다. 그 때문에, 봉산 수중 연신에 의해 착색 중간 생성물(또는 착색 적층체)이 파단하게 된다. 당연한 일이지만, PVA계 수지층의 소정의 총 연신 배율을 얻을 수 없게 된다.

[0154] [제조 공정의 개요]

[0155] 도 9를 참조한다. 도 9는, 불용화 처리 공정을 가지지 않는, 편광막(3)을 포함하는 광학 필름 적층체(10)의 제조 공정의 개요도이다. 여기에서는, 실시예 1에 근거하는 편광막(3)을 포함하는 광학 필름 적층체(10)의 제조 방법에 대해서 설명한다.

[0156] 결정성 에스테르계 열가소성 수지 기재로서, 결정성 폴리에틸렌 테레프탈레이트(이하, 「결정성 PET」라고 한다)의 연속 웹의 기재를 제작했다. 유리 전이 온도가 80℃의 연속 웹의 결정성 PET기재(1)와, 유리 전이 온도가 80℃의 PVA층(2)을 포함하는 적층체(7)를 이하와 같이 제작했다.

[0157] [적층체 제작 공정(A)]

[0158] 우선, 200 μ m 두께의 결정성 PET기재(1)와, 중합도(重合度) 1000 이상, 감화도 99% 이상의 PVA 분말을 물에 용해한 4~5 중량% 농도의 PVA 수용액을 준비했다. 다음에, 도공 수단(21)으로 건조 수단(22) 및 표면 개질 처리 장치(23)를 갖춘 적층체 제작 장치(20)에 있어서, 200 μ m 두께의 결정성 PET기재(1)에 PVA 수용액을 도포하고, 50~60℃의 온도에서 건조하고, 결정성 PET기재(1)에 7 μ m 두께의 PVA층(2)을 제막했다. 이하, 이것을 「결정성 PET기재에 7 μ m 두께의 PVA층이 제막된 적층체(7)」, 「7 μ m 두께의 PVA층을 포함하는 적층체(7)」, 또는 단순히 「적층체(7)」라고 한다.

[0159] PVA층을 포함하는 적층체(7)는, 공중 보조 연신 및 봉산 수중 연신의 2단 연신 공정을 포함하는 이하의 공정을 거쳐, 최종적으로 3 μ m 두께의 편광막(3)으로서 제조된다.

- [0160] [공중 보조 연신 공정(B)]
- [0161] 제 1단계의 공중 보조 연신 공정(B)에 의해, 7 μ m 두께의 PVA층(2)을 포함하는 적층체(7)를 결정성 PET기재(1)와 일체로 연신하고, 5 μ m 두께의 PVA층(2)을 포함하는 「연신 적층체(8)」를 생성했다. 구체적으로는, 오븐(33) 내에 연신 수단(31)이 배치된 공중 보조 연신 처리 장치(30)에 있어서, 7 μ m 두께의 PVA층(2)을 포함하는 적층체(7)를 110℃의 연신 온도 환경으로 설정된 오븐(33)의 연신 수단(31)에 걸쳐, 연신 배율이 1.8배가 되도록 자유 단일축으로 연신하고, 연신 적층체(8)를 생성했다. 이 단계에서 오븐(30)에 병설(併設)시킨 권취 장치(32)에 의해 연신 적층체(8)의 롤(8')을 제조할 수 있다.
- [0162] 여기서, 자유단 연신과 고정단 연신에 대해 설명한다. 긴 필름을 반송 방향으로 연신하면, 연신할 방향에 대해서 수직 방향 즉 폭 방향으로 필름이 수축한다. 자유단 연신은, 이 수축을 억제하지 않고 연신하는 방법을 말한다. 또한 세로 일축연신이란, 세로 방향으로만 연신하는 연신 방법이다. 자유 단일축 연신은, 일반적으로 연신 방향에 대해서 수직 방향으로 일어나는 수축을 억제하면서 연신하는 고정 단일축 연신과 대비되는 것이다. 이 자유 단일축의 연신 처리에 의해, 적층체(7)에 포함되는 7 μ m 두께의 PVA층(2)은, PVA 분자가 배향된 5 μ m 두께의 PVA층(2)으로 변화했다.
- [0163] [염색 공정(C)]
- [0164] 다음에, 염색 공정(C)에 의해, PVA 분자가 배향된 5 μ m 두께의 PVA층(2)에 이색성 물질의 요오드를 흡착시킨 착색 적층체(9)를 생성했다. 구체적으로는, 염색액(41)의 염색욕(染色浴)(42)를 갖춘 염색 장치(40)에 있어서, 염색 장치(40)에 병설된 조출 장치(43)로부터 조출되는 연신 적층체(8)를 액체의 온도 30℃의 요오드 및 요오드화 칼륨을 포함하는 염색액(41)에, 최종적으로 생성되는 편광막(3)을 구성하는 PVA층의 단체 투과율이 40~44%가 되도록 임의의 시간, 침지함으로써, 연신 적층체(8)의 배향된 PVA층(2')에 요오드를 흡착시킨 착색 적층체(9)를 생성했다.
- [0165] 본 공정에 있어서, 염색액(41)은, 연신 적층체(8)에 포함되는 PVA층(2)을 용해시키지 않도록 하기 위해, 물을 용매로서, 요오드 농도를 0.30 중량%로 했다. 또한, 염색액(41)은, 요오드를 물에 용해시키기 위한 요오드화 칼륨 농도를 2.1 중량%로 했다. 요오드와 요오드화 칼륨의 농도의 비는 1대 7이다. 보다 상세하게는, 요오드 농도 0.30 중량%, 요오드화 칼륨 농도 2.1 중량%의 염색액(41)에 연신 적층체(8)를 60초간 침지함으로써, PVA 분자가 배향된 5 μ m 두께의 PVA층(2')에 요오드를 흡착시킨 착색 적층체(9)를 생성했다. 실시예 1에 있어서는, 요오드 농도 0.30 중량%, 요오드화 칼륨 농도 2.1 중량%의 염색액(41)으로의 연신 적층체(8)의 침지 시간을 바꾸는 것에 의해, 최종적으로 생성되는 편광막(3)의 단체 투과율을 40~44%가 되도록 요오드 흡착량을 조정하고, 단체 투과율과 편광도를 다르게하는 여러 가지의 착색 적층체(9)를 생성했다.
- [0166] [봉산 수중 연신 공정(D)]
- [0167] 제 2단계의 봉산 수중 연신 공정에 의해, 요오드를 배향시킨 PVA층(2)을 포함하는 착색 적층체(9)를 더욱 연신하고, 3 μ m 두께의 편광막(3)을 구성하는 요오드를 배향시킨 PVA층을 포함하는 광학 필름 적층체(10)를 생성했다. 구체적으로는, 봉산 수용액(51)의 봉산욕(52)로 연신 수단(53)을 갖춘 봉산 수중 연신 처리 장치(50)에 있어서, 염색 장치(40)로부터 연속적으로 조출된 착색 적층체(9)를 봉산과 요오드화 칼륨을 포함하는 액체의 온도 65℃의 연신 온도 환경으로 설정된 봉산 수용액(51)에 침지하고, 다음에 봉산 수중 처리 장치(50)에 배치된 연신 수단(53)에 걸쳐, 연신 배율이 3.3배가 되도록 자유 단일축으로 연신함으로써, 광학 필름 적층체(10)를 생성했다.
- [0168] 보다 상세하게는, 봉산 수용액(51)은, 물 100 중량부에 대해서 봉산을 4 중량부 포함하고, 물 100 중량부에 대해서 요오드화 칼륨을 5 중량부 포함하는 것으로서 생성했다. 본 공정에 있어서는, 요오드 흡착량을 조정하는 착색 적층체(9)를 우선 5~10초간 봉산 수용액(51)에 침지했다. 그 다음에, 그 착색 적층체(9)를 그대로 봉산 수중 처리 장치(50)의 연신 수단(53)인 주축이 다른 복수의 조의 롤 사이로 통과하고, 30~90초 걸쳐 연신 배율이 3.3배가 되도록 자유 단일축으로 연신했다. 이 연신 처리에 의해, 착색 적층체(9)에 포함되는 PVA층은, 흡착된 요오드가 폴리 요오드 이온 착체(錯體)로서 한 방향에 고차(高次)로 배향한 3 μ m 두께의 PVA층으로 변화했다. 이 PVA층이 광학 필름 적층체(10)의 편광막(3)을 구성한다.
- [0169] 이상과 같이 실시예 1에 있어서는, 결정성 PET기재(1)에 7 μ m 두께의 PVA층(2)이 제막된 적층체(7)를 연신 온도 110℃에서 공중 보조 연신하여 연신 적층체(8)를 생성하고, 다음에, 연신 적층체(8)를 염색하여 착색 적층체(9)를 생성하고, 또한 착색 적층체(9)를 연신 온도 65도에서 봉산 수중 연신하여, 총 연신 배율이 5.94배가 되도록 결정성 PET기재와 일체로 연신된 3 μ m 두께의 PVA층을 포함하는 광학 필름 적층체(10)를 생성했다. 이러

한 2단 연신에 의해 결정성 PET기재(1)에 제막된 PVA층(2)의 PVA 분자가 고차로 배향되며, 염색에 의해 흡착된 요오드가 폴리 요오드 이온 착체로서 한 방향에 고차로 배향된 편광막(3)을 구성하는 3 μ m 두께의 PVA층을 포함하는 광학 필름 적층체(10)를 생성할 수 있었다. 바람직하게는, 이것에 계속되는 세정, 건조, 전사 공정에 의해, 생성된 광학 필름 적층체(10)는 완성한다. 세정 공정(G), 건조 공정(H), 또한 전사 공정(I)에 대한 자세한 것은, 불용화 처리 공정을 조합한 실시예 4에 근거하는 제조 공정과 아울러 설명한다.

[0170] [다른 제조 공정의 개요]

[0171] 도 10을 참조한다. 도 10은, 불용화 처리 공정을 가지는, 편광막(3)을 포함하는 광학 필름 적층체(10)의 제조 공정의 개요도이다. 여기에서는, 실시예 4에 근거하는 편광막(3)을 포함하는 광학 필름 적층체(10)의 제조 방법에 대해 설명한다. 도 10에서 밝혀지듯이, 실시예 4에 근거하는 제조 방법은, 염색 공정 전의 제 1불용화 공정과 봉산 수중 연신 공정 전의 제2 불용화를 포함하는 가교 공정이 실시예 1에 근거하여 제조 공정에 조합된 제조 공정을 상정하면 좋다. 본 공정에 조합된, 적층체의 작성 공정(A), 공중 보조 연신 공정(B), 염색 공정(C), 및 봉산 수중 연신 공정(D)은, 실시예 1에 근거하는 제조 공정과 같다. 이 부분의 설명은 간략화하고, 오로지, 염색 공정 전의 제 1불용화 공정과 봉산 수중 연신 공정 전의 제 2불용화를 포함하는 가교 공정에 임해서, 설명한다.

[0172] [제 1불용화 공정(E)]

[0173] 제 1불용화 공정은, 염색 공정(C) 전의 불용화 공정(E)이다. 실시예 1의 제조 공정과 동일하게, 적층체의 작성 공정(A)에 있어서, 결정성 PET기재(1)에 7 μ m 두께의 PVA층(2)이 제막된 적층체(7)를 생성하고, 다음에, 공중 보조 연신 공정(B)에 있어서, 7 μ m 두께의 PVA층(2)을 포함하는 적층체(7)를 공중 보조 연신하고, 5 μ m 두께의 PVA층(2)을 포함하는 연신 적층체(8)를 생성했다. 다음에, 제 1불용화 공정(E)에 있어서, 연신 적층체(8)에 불용화 처리를 가하고, 불용화된 연신 적층체(8)를 생성했다. 당연한 일이지만, 불용화된 연신 적층체(8)는 불용화된 PVA층(2)을 포함한다. 이하, 이것을 「불용화된 연신 적층체(8'')」라고 한다.

[0174] 구체적으로는, 봉산 불용화 수용액(61)을 갖춘 불용화 처리 장치(60)에 있어서, 연신 적층체(8)를 액체의 온도 30℃의 봉산 수용액(61)에 30초간 침지한다. 본 공정의 봉산 수용액(61)은, 물 100 중량부에 대해서 봉산을 3 중량부 포함한다. 본 공정은, 적어도 직후의 염색 공정(C)에 있어서, 연신 적층체(8)에 포함되는 5 μ m 두께의 PVA층을 용해시키지 않기 위한 불용화 처리를 가하는 것을 목적으로 한다.

[0175] 연신 적층체(8)는 불용화 처리되는 것에 의해, 염색 공정(C)에 있어서, 실시예 1의 경우와 다른 0.12~0.25 중량%의 범위에서 요오드 농도를 변화시킨 여러 가지의 염색액을 준비하고, 이러한 염색액을 이용하여, 불용화된 연신 적층체(8'')의 염색액으로의 침지 시간을 일정하게 하고, 최종적으로 생성되는 편광막의 단체 투과율을 40~44%가 되도록 요오드 흡착량을 조정하고, 단체 투과율과 편광도를 다르게하는 여러 가지의 착색 적층체(9)를 생성했다. 요오드 농도가 0.12~0.25 중량%의 염색액에 침지하여도, 불용화된 연신 적층체(8'')에 포함되는 PVA층이 용해하지는 않았다.

[0176] [제 2불용화를 포함하는 가교 공정(F)]

[0177] 제 2불용화를 포함하는 가교 공정(F)은, 이하의 목적으로부터 제 2불용화 공정을 포함하는 것이라 말할 수 있다. 가교 공정은, 제 1에, 후속 공정의 봉산 수중 연신 공정(D)에 있어서, 착색 적층체(9)에 포함되는 PVA층을 용해시키지 않도록 한 불용화와, 제 2에, PVA층에 착색된 요오드를 용출시키지 않는 착색 안정화와, 제 3에, PVA층의 분자 사이를 가교함으로써 결절점을 생성하는 결절점의 생성을 목적으로 하는 것이다. 제 2불용화는, 이 중의 제 1과 제 2의 목적을 실현하는 것이다.

[0178] 가교 공정(F)은, 봉산 수중 연신 공정(D) 전의 공정이다. 염색 공정(C)에 있어서 생성된 착색 적층체(9)를 가교함으로써, 가교된 착색 적층체(9')를 생성했다. 가교된 착색 적층체(9')는 가교된 PVA층(2)을 포함한다. 구체적으로는, 봉산과 요오드 칼륨으로 이루어진 수용액(이하, 「봉산 가교 수용액」이라고 한다.) (71)을 갖춘 가교 처리 장치(70)에 있어서, 착색 적층체(9)를 40℃의 봉산 가교 수용액(71)에 60초간 침지하고, 요오드를 흡착시킨 PVA층의 PVA 분자 사이를 가교함으로써, 가교된 착색 적층체(9')를 생성했다. 본 공정의 봉산 가교 수용액은, 물 100 중량부에 대해서 봉산을 3 중량부 포함하고, 물 100 중량부에 대해서 요오드화 칼륨을 3 중량부 포함한다.

[0179] 봉산 수중 연신 공정(D)에 있어서, 가교된 착색 적층체(9')를 75℃의 봉산 수용액에 침지하고, 연신 배율이 3.3 배가 되도록 자유 단일축으로 연신함으로써, 광학 필름 적층체(10)를 생성했다. 이 연신 처리에 의해, 착색 적층체(9')에 포함되는 요오드를 흡착시킨 PVA층(2)은, 흡착된 요오드가 폴리 요오드 이온 착체로서 한 방향에

고차로 배향한 3 μ m 두께의 PVA층(2)으로 변화했다. 이 PVA층이 광학 필름 적층체(10)의 편광막(3)을 구성한다.

[0180] 실시예 4는, 우선, 결정성 PET기재(1)에 7 μ m 두께의 PVA층(2)이 제막된 적층체(7)를 생성하고, 다음에, 적층체(7)를 연신 온도 110 $^{\circ}$ C의 공중 보조 연신에 의해 연신 배율이 1.8배가 되도록 자유 단일축으로 연신하고, 연신 적층체(8)를 생성했다. 생성된 연신 적층체(8)를 액체의 온도 30 $^{\circ}$ C의 봉산 수용액에 30초간 침지함으로써 연신 적층체에 포함되는 PVA층을 불용화했다. 이것이 불용화된 연신 적층체(8'')이다.

[0181] 불용화된 연신 적층체(8'')를 액체의 온도 30 $^{\circ}$ C의 요오드 및 요오드화 칼륨을 포함하는 염색액에 침지하고, 불용화된 PVA층에 요오드를 흡착시킨 착색 적층체(9)를 생성했다. 요오드를 흡착시킨 PVA층을 포함하는 착색 적층체(9)를 40 $^{\circ}$ C의 봉산 수용액에 60초간 침지하고, 요오드를 흡착시킨 PVA층의 PVA 분자 사이를 가교했다. 이것이 가교된 착색 적층체(9')이다. 가교된 착색 적층체(9')를 봉산과 요오드화 칼륨을 포함하는 액체의 온도 75 $^{\circ}$ C의 봉산 가교 수용액에 5~10초간 침지하고, 그 다음에, 봉산 수중 연신에 의해 연신 배율이 3.3배가 되도록 자유 단일축으로 연신함으로써, 광학 필름 적층체(10)를 생성했다.

[0182] 이와 같은, 실시예 4는, 공중 보조 연신 및 봉산 수중 연신으로 이루어지는 2단 연신과, 염색욕으로의 침지에 앞서는 불용화 및 봉산 수중 연신에 앞서는 가교로 이루어지는 사전 처리에 의해, 결정성 PET기재(1)에 제막된 PVA층(2)의 PVA 분자가 고차로 배향되며, 염색에 의해 PVA 분자에 확실히 흡착된 요오드가 폴리 요오드 이온 착체로서 한 방향에 고차로 배향된 편광막을 구성하는 3 μ m 두께의 PVA층을 포함하는 광학 필름 적층체(10)를 안정적으로 생성할 수 있었다.

[0183] [세정 공정(G)]

[0184] 실시예 1 또는 4의 착색 적층체 9 또는 가교된 착색 적층체(9')는, 봉산 수중 연신 공정(D)에 있어서 연신 처리되며, 봉산 수용액(51)으로부터 취출(取出)된다. 취출된 편광막(3)을 포함하는 광학 필름 적층체(10)는, 바람직하게는, 그대로, 세정 공정(G)으로 보내진다. 세정 공정(G)은, 편광막(3)의 표면에 부착한 불필요한 잔존물을 씻어 버리는 것을 목적으로 한다. 세정 공정(G)을 생략하고, 취출된 편광막(3)을 포함하는 광학 필름 적층체(10)를 직접 건조 공정(H)으로 보낼 수도 있다. 그렇지만, 이 세정 처리가 불충분하면, 광학 필름 적층체(10)의 건조 후에 편광막(3)으로부터 봉산이 석출하게 된다. 구체적으로는, 광학 필름 적층체(10)를 세정 장치(80)로 보내고, 편광막(3)의 PVA가 용해하지 않게 액체의 온도 30 $^{\circ}$ C의 요오드화 칼륨을 포함하는 세정액(81)에 1~10초간 침지한다. 세정액(81) 중의 요오드화 칼륨 농도는, 0.5~10 중량%정도이다.

[0185] [건조 공정(H)]

[0186] 세정된 광학 필름 적층체(10)는, 건조 공정(H)으로 보내지며, 여기서 건조된다. 그 다음에, 건조된 광학 필름 적층체(10)는, 건조 장치(90)에 병설된 권취 장치(91)에 의해, 연속 웹의 광학 필름 적층체(10)로서 권취되며, 편광막(3)을 포함하는 광학 필름 적층체(10)의 롤이 생성된다. 건조 공정(H)으로서, 임의의 적절한 방법, 예를 들면, 자연 건조, 송풍 건조, 가열 건조를 채용할 수 있다. 실시예 1 및 실시예 4는 어느 쪽에 있어서도, 오븐의 건조 장치(90)에 있어서, 60 $^{\circ}$ C의 온풍에서, 240초간, 건조를 실시했다.

[0187] [첩합 / 전사 공정(I)]

[0188] 결정성 PET기재에 제막된 3 μ m 두께의 편광막(3)을 포함하는 광학 필름 적층체(10)는, 광학 필름 적층체(10)의 롤에 마무리하며, 그것을 첩합 / 전사 공정(I)에 있어서, 이하와 같은 첩합 처리와 전사 처리를 동시에 실시할 수 있다. 제조되는 편광막(3)의 두께는, 연신에 의한 박막화에 의해 불과 2~5 μ m 정도에 지나지 않는다. 편광막(3)을 단층체로서 취급하는 것은 어렵다. 따라서, 편광막(3)은, 결정성 PET기재에 제막함으로써 광학 필름 적층체(10)로서 취급하는지, 또는, 다른 광학 기능 필름(4)에 접착제를 통하여 첩합 / 전사함으로써 광학 기능 필름 적층체(11)로서 취급하게 된다.

[0189] 도 9 또는 도 10에 나타내는 첩합 / 전사 공정(I)에 있어서는, 연속 웹의 광학 필름 적층체(10)에 포함되는 편광막(3)으로 광학 기능 필름(4)을 접착제를 통하여 첩합하면서 권취하고, 그 권취 공정에 있어서, 편광막(3)을 광학 기능 필름(4)에 전사하면서 결정성 PET기재를 박리함으로써, 광학 기능 필름 적층체(11)가 생성된다. 구체적으로는, 첩합 / 전사 장치(100)에 포함되는 조출 / 첩합 장치(101)에 의해 광학 필름 적층체(10)가 조출되고, 조출된 광학 필름 적층체(10)가 권취 / 전사 장치(102)에 의해 편광막(3)이 광학 기능 필름으로 전사되면서, 광학 필름 적층체(10)로부터 박리되어, 광학 기능 필름 적층체(11)가 생성된다.

[0190] 건조 공정(H)에 있어서 권취 장치(91)에 의해 생성된 광학 필름 적층체(10) 혹은 첩합 / 전사 공정(I)에 의해 생

성되는 광학 기능 필름 적층체(11)에는 여러가지 바리에이션(variation)이 있다.

- [0191] 도 11 및 도 12를 참조한다. 이것은, 여러가지 광학 필름 적층체(10) 혹은 광학 기능 필름 적층체(11)의 바리에이션을 전형적 패턴 1부터 4로서 나타낸 도면이다. 패턴 1 및 패턴 2를 나타낸 도 11(1)(2)은, 도 9 또는 도 10에 나타낸 광학 필름 적층체(10)와는 다른 바리에이션을 나타내는 광학 필름 적층체(12) 및 광학 필름 적층체(13)의 개략 단면도이다.
- [0192] 광학 필름 적층체(12)는, 광학 필름 적층체(10)의 편광막(3) 위에 점착제층(16)을 통하여 세퍼레이터(17)를 적층한 것이다. 이것은, 결정성 PET기재(1)를 보호 필름으로 하면, 도 11(1)의 구체적인 예 1에 나타낸 바와 같이, 예를 들면 IPS형 액정 TV용 디스플레이 패널(200)의 백 라이트측과 시인측에 이용되는 광학 필름 적층체로서 이용할 수 있다. 이 경우, IPS 액정 셀(202)의 양측으로 광학 필름 적층체가 점착제층(16)을 통하여 접합된다. 이 구성에 있어서는, 일반적으로 시인측의 결정성 PET기재(1)의 표면에는 표면 처리층(201)이 제막된다.
- [0193] 광학 필름 적층체(13)는, 광학 필름 적층체(10)의 편광막(3) 위에 점착제층(18)을 통하여 광학 기능 필름(4)을 적층하고, 광학 기능 필름(4) 위에 점착제층(16)을 통하여 세퍼레이터(17)를 적층한 것이다. 광학 필름 적층체(13)는, 광학 기능 필름(4)을 3차원 굴절률이 $n_x > n_y > n_z$ 의 2축성 위상차이 필름(301)으로 하면, 도 11(2)의 구체적인 예 2에 나타낸 바와 같이, 예를 들면 VA형 액정 TV용 디스플레이 패널(300)의 백 라이트측과 시인측에 이용되는 광학 기능 필름 적층체로서 이용할 수 있다. 이 경우, VA액정 셀(302)의 양측으로 광학 필름 적층체가 점착제층(16)을 통하여 접합된다. 이 구성에 있어서는, 일반적으로 시인측의 결정성 PET기재(1)의 표면에는 표면 처리층(201)이 제막된다. 광학 필름 적층체(12 및 13)는 모두, 결정성 PET기재(1)를 편광막(3)으로부터 박리하지 않고, 그대로, 예를 들면 편광막(3)의 보호 필름으로서 기능하도록 이용한 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0194] 패턴 3 및 패턴 4는, 도 9 또는 도 10에 나타낸 광학 기능 필름 적층체(11)와는 다른 바리에이션을 나타내는 광학 기능 필름 적층체(14) 및 광학 기능 필름 적층체(15)의 개략 단면도이다. 광학 기능 필름 적층체(14)는, 점착제(18)를 통하여 광학 기능 필름(4)에 전사된 편광막(3)의 결정성 PET기재(1)가 박리된 반대 면에 점착제층(16)을 통하여 세퍼레이터(17)를 적층한 것이다. 광학 기능 필름 적층체(14)는, 광학 기능 필름(4)을 TAC 필름(401)의 보호 필름으로 하면, 도 12(1)의 구체적인 예 3에 나타낸 바와 같이, 예를 들면 IPS형 액정 TV용 디스플레이 패널(400)의 백 라이트측과 시인 측에 이용되는 광학 기능 필름 적층체로서 이용할 수 있다. 이 경우, IPS 액정 셀(402)의 양측으로 광학 필름 적층체가 점착제층(16)을 통하여 접합된다. 이 구성에 있어서는, 일반적으로 시인측의 TAC 필름(401)의 표면에는 표면 처리층(201)이 제막된다.
- [0195] 광학 기능 필름 적층체(15)는, 제 1점착제(18)를 통하여 광학 기능 필름(4)에 전사된 편광막(3)의 결정성 PET기재(1)가 박리된 반대 면에 제 2점착제(18)를 통하여 제 2 광학 기능 필름(5)을 적층함으로써 적층체를 생성하고, 생성된 적층체 위에 점착제(16)를 통하여 세퍼레이터(17)를 적층한 것이다. 광학 기능 필름 적층체(15)는, 광학 기능 필름(4)을 TAC 필름(401)으로 하고, 제 2광학 기능 필름(5)을 3차원 굴절률이 $n_x > n_z > n_y$ 의 2축성 위상차이 필름(501)으로 하면, 도 12(2)의 구체적인 예 4에 나타낸 바와 같이, 예를 들면 IPS형 액정 TV용 디스플레이 패널(500)의 백 라이트측의 광학 기능 필름 적층체로서 이용할 수 있다. 이 경우, IPS 액정 셀(502)의 백 라이트 측에 광학 필름 적층체가 점착제층(16)을 통하여 접합된다. 광학 기능 필름 적층체(14 및 15)는 모두, 편광막(3)을 광학 기능 필름(4)에 전사하는 것과 동시에 결정성 PET기재(1)를 박리한 적층체를 이용한 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0196] 광학 기능 필름 적층체(15)는 또한, 제 2 광학 기능 필름을 $\lambda / 4$ 위상차이 필름(602)으로 하면, 표시장치의 표면 반사나 표시장치 내의 부재 계면에서 일어나는 반사를 방지하는 반사 방지용 필름(원편광판)으로서도 이용할 수 있다. 구체적으로는, 광학 기능 필름(4)을 아크릴계 수지 필름(601), 제 2광학 기능 필름(5)을 $\lambda / 4$ 위상차이 필름(602)로 하고, 편광막(3)의 흡수축과 $\lambda / 4$ 위상차이 필름(602)의 지상축의 접합 각도를 $45 \pm 1^\circ$ 로 하면, 도 12(2)의 구체적인 예 5에 나타낸 바와 같이, 예를 들면, 유기 EL 디스플레이(600)의 반사 방지용 필름으로서 이용할 수 있다. 이 경우, 유기 EL 패널(603)의 시인 측에 광학 기능 필름 적층체가 점착제층(16)을 통하여 접합된다. 이 구성에 있어서는, 일반적으로 시인측의 아크릴계 수지 필름(601)의 표면에는 표면 처리층(201)이 제막된다. 광학 기능 필름 적층체(14 및 15)는 모두, 편광막(3)을 광학 기능 필름(4)에 전사하는 것과 동시에 결정성 PET기재(1)를 박리한 적층체를 이용한 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0197] 이러한 광학 기능 필름 적층체(11, 14, 15), 및 광학 필름 적층체(13)를 구성하는 각층의 광학 기능 필름(4)은, 이것 들로 한정되는 것은 아니다. 광학 기능 필름(4)으로서는, TAC 필름 또는 아크릴계 수지로 이루어지는

편광막 보호 필름, 2축성 위상차이 필름(예를 들면, 3차원 굴절률이 $n_x > n_y > n_z$, $n_x > n_z > n_y$ 등) 또는 1축성 위상차이 필름(예를 들면, 3차원 굴절률이 $n_x = n_y > n_z$, $n_x = n_z > n_y$ 등) 등의 위상차이 필름, 휘도 향상 필름, 확산 필름 등을 들 수 있다. 또한 이용되는 점착제(16) 또는 점착제(18)는, 임의의 적절한 점착제 또는 점착제를 이용할 수 있다. 대표적으로는, 점착제층은 아크릴계 점착제이며, 점착제층은 비닐 알코올계 점착제이다.

- [0198] [여러가지 제조 조건에 의한 편광막의 광학 특성]
- [0199] (1) 불용화 공정에 의한 편광막의 광학 특성의 향상 (실시에 1~4)
- [0200] 이미 도 8을 이용하여 설명했다. 실시예 1~4에 근거하여 제조된 각각의 편광막은, 모두 본 발명의 기술적 과제를 극복하고, 이러한 광학 특성이, 본 발명의 목적인 대형 표시 소자를 이용한 액정 TV용의 디스플레이로서 요구되는 요구 성능을 채우는 것은, 도 8을 이용한 설명에 의해 이미 확인했다. 또한, 도 8에서 밝혀지듯이, 실시예 1의 불용화 처리가 실시되지 않은 편광막의 광학 특성은, 제 1불용화 처리 및 / 또는 제 2불용화 처리가 실시된 실시예 2~4의 편광막의 광학 특성의 어느 쪽보다 낮다.
- [0201] 각각의 광학 특성을 비교하면, (실시예 1) < (제 1불용화 처리만이 실시된 실시예 3) < (제 2불용화 처리만이 실시된 실시예 2) < (제 1 및 제 2불용화 처리가 실시된 실시예 4)의 순서로 광학 특성이 높아진다. 편광막 (3)을 포함하는 광학 필름 적층체(10)의 제조 공정에 제 1 및 / 또는 제 2불용화 공정을 가지는 제조 방법에 의해 제조된 편광막, 또는 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체는, 그러한 광학 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0202] (2) PVA계 수지층의 두께에 의한 편광막의 광학 특성으로의 영향 (실시예 4, 5)
- [0203] 실시예 4에 있어서는 7 μ m 두께의 PVA층을 연신하여 최종적으로 광학 필름 적층체에 포함되는 PVA층이 3 μ m 두께가 된 것에 대해, 실시예 5에 있어서는 12 μ m 두께의 PVA층을 연신하여 최종적으로 광학 필름 적층체에 포함되는 PVA층이 5 μ m 두께가 되었다. 이것은, 이 점을 제외하고 실시예 4로 동일한 조건에서 제조된 편광막이다.
- [0204] 도 13을 참조한다. 실시예 4 및 5에 근거하는 제조 방법에 의한 편광막의 광학 특성의 각각에는 유의차가 없다. 이것은, PVA계 수지층의 두께에 의한 영향이 없는 것을 나타내는 것이라고 생각된다.
- [0205] (4) 공중 보조 연신 시의 연신 배율에 의한 편광막의 광학 특성의 향상 (실시예 4, 6, 7)
- [0206] 실시예 4에 있어서는 제 1단계의 공중 보조 연신 및 제 2단계의 봉산 수중 연신의 각각의 연신 배율이 1.8배 및 3.3배인데 대해서, 실시예 6에 있어서는, 각각의 연신 배율이 1.5배 및 4.0배이고, 실시예 7에 있어서는, 2.5배 및 2.4배이다. 이것은, 이 점을 제외하고, 예를 들면 연신 온도 110 $^{\circ}$ C에서 액체의 온도 75 $^{\circ}$ C의 봉산 수용액을 포함하는 실시예 4와 동일한 조건에서 제조된 편광막이다. 실시예 6 및 7의 총 연신 배율은 6.0배가 되고, 실시예 4의 총 연신 배율 5.94배에 필적하는 것이었다.
- [0207] 도 14를 참조한다. 실시예 6 및 7의 편광막은 모두, 실시예 4의 경우와 동일하게, 본 발명의 기술적 과제를 극복하고, 본 발명의 목적인 요구 성능을 채우는 광학 특성을 가진다. 각각의 광학 특성을 비교하면, 실시예 6 < 실시예 4 < 실시예 7의 순서로 광학 특성이 높아진다. 이것은, 제 1단계의 공중 보조 연신 시의 연신 배율이 1.5배에서 2.5배의 범위 내에서 설정되었을 경우에, 제 2단계의 봉산 수중 연신에 의한 최종적인 총 연신 배율이 동일한 정도로 설정되었다고 해도, 제 1단계의 공중 보조 연신이 고연신 배율로 설정된 편광막만큼, 광학 특성이 높아지는 것을 나타내고 있다.
- [0208] 편광막(3)을 포함하는 광학 필름 적층체(10)의 제조 공정에 있어서, 제 1단계의 공중 보조 연신을 고연신 배율로 설정함으로써, 제조되는 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체는, 그러한 광학 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0209] (5) 공중 보조 연신 시의 연신 온도에 의한 편광막의 광학 특성의 향상(실시예 4, 8, 9)
- [0210] 실시예 4에 있어서는 공중 보조 연신 시의 연신 온도를 110 $^{\circ}$ C로 설정한 것에 대해, 실시예 8 및 9에 있어서는, 각각의 공중 보조 연신 시의 연신 온도를 95 $^{\circ}$ C, 105 $^{\circ}$ C로 설정했다. 모두 PVA의 유리 전이 온도 Tg 80 $^{\circ}$ C보다 높은 온도이다. 이것은, 이 점을 제외하고, 예를 들면 공중 보조 연신 시의 연신 배율 1.8배, 봉산 수중 연신 배율 3.3배를 포함하는 실시예 4와 동일한 조건에서 제조된 편광막이다. 실시예 4의 공중 보조 연신 시의 연신 온도는 110 $^{\circ}$ C이다. 실시예 4를 포함하여, 이러한 실시예는, 95 $^{\circ}$ C 또는 105 $^{\circ}$ C의 연신 온도의 차이를 제외하면 제조 조건은 모두 같다.
- [0211] 도 15를 참조한다. 실시예 8 및 9의 편광막은 모두, 본 발명의 기술적 과제를 극복하고, 본 발명의 목적인

요구 성능을 채우는 광학 특성을 가진다. 각각의 광학 특성을 비교하면, 실시예 8 < 실시예 9 < 실시예 4의 순서로 광학 특성이 높아진다. 이것은, 제 1단계의 공중 보조 연신 시의 연신 온도를 유리 전이 온도 80℃보다 높고, 95℃에서 110℃로 차례차례 높아지도록 온도 환경을 설정했을 경우에는, 제 2단계의 봉산 수중 연신에 의한 최종적인 총 연신 배율이 동일하게 설정되었다고 해도, 제 1단계의 공중 보조 연신 시의 연신 온도가 보다 높게 설정된 편광막만큼, 광학 특성이 높아지는 것을 나타내고 있다.

[0212] 편광막(3)을 포함하는 광학 필름 적층체(10)의 제조 공정에 있어서, 제 1단계의 공중 보조 연신의 연신 온도를 보다 높게 설정함으로써, 제조되는 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체는, 그러한 광학 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0213] (6) 총 연신 배율에 의한 편광막의 광학 특성의 향상 (실시예 4, 10~12)

[0214] 실시예 4에 있어서는 제 1단계의 공중 보조 연신 시의 연신 배율이 1.8배 및 제 2단계의 봉산 수중 연신 배율이 3.3배인데 대해서, 실시예 10~12는, 각각의 봉산 수중 연신 배율만을 2.8배, 3.1배, 3.6배로 했다.

[0215] 이것은, 실시예 10~12의 총 연신 배율이 5.04배(약 5배), 5.58배(약 5.5배), 6.48배(약 6.5배)가 되도록 설정한 것을 나타낸다. 실시예 4의 총 연신 배율은 5.94배(약 6배)이다. 실시예 4를 포함하여, 이러한 실시예는, 5배, 5.5배, 6.0배, 6.5배의 총 연신 배율의 차이를 제외하면, 제조 조건은 모두 같다.

[0216] 도 16을 참조한다. 실시예 4, 10~12의 편광막은 모두, 본 발명의 기술적 과제를 극복하고, 본 발명의 목적인 요구 성능을 만족하는 광학 특성을 가진다. 각각의 광학 특성을 비교하면, 실시예 10 < 실시예 11 < 실시예 4 < 실시예 12의 순서로 광학 특성이 높아진다. 이것은, 모두 공중 보조 연신 시의 연신 배율을 1.8배로 설정하고, 총 연신 배율을 5배, 5.5배, 6.0배, 6.5배로 차례차례 높아지도록 봉산 수중 연신 배율만을 2.8배~3.6배로 설정했을 경우에는, 최종적인 총 연신 배율이 보다 높게 설정된 편광막만큼, 광학 특성이 높아지는 것을 나타내고 있다.

[0217] 편광막(3)을 포함하는 광학 필름 적층체(10)의 제조 공정에 있어서, 공중 보조 연신 및 봉산 수중 연신으로 이루어지는 총 연신 배율을 보다 높게 설정함으로써, 제조되는 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체는, 그러한 광학 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0218] (7) 고정 단일축의 공중 보조 연신에 의한 총 연신 배율에 근거하는 편광막의 광학 특성의 향상 (실시예 13~15)

[0219] 실시예 13~15는, 이하의 차이점을 제외하고, 실시예 4와 동일한 조건에서 제조된 광학 필름 적층체이다. 차이점은, 공중 보조 연신의 연신 방법에 있다. 실시예 4에 있어서는 자유 단일축에 의한 공중 보조 연신 방법이 이용되고 있는데 대해서, 실시예 13~15는, 모두 고정 단일축에 의한 공중 보조 연신 방법을 채용하고 있다.

[0220] 이러한 실시예는, 모두 공중 보조 연신 시의 연신 배율을 1.8배로 설정하고, 각각의 봉산 수중 연신 배율만을 3.3배, 3.9배, 4.4배로 했다. 따라서, 각각의 총 연신 배율은, 실시예 13의 경우에는 5.94배(약 6배), 실시예 14의 경우에는 7.02배(약 7배), 또한 실시예 15의 경우에는 7.92배(약 8배)가 된다. 실시예 13~15는, 이 점을 제외하면 제조 조건은 모두 같다.

[0221] 도 17을 참조한다. 실시예 13~15의 편광막은 모두, 본 발명의 기술적 과제를 극복하고, 본 발명의 목적인 요구 성능을 만족하는 광학 특성을 가진다. 각각의 광학 특성을 비교하면, 실시예 13 < 실시예 14 < 실시예 15의 순서로 광학 특성이 높아진다. 이것은, 모두 공중 보조 연신 시의 연신 배율을 1.8배로 설정하고, 총 연신 배율을 6배, 7배, 8배로 차례차례 높아지도록 봉산 수중 연신 배율만을 3.3배, 3.9배, 4.4배로 설정했을 경우에는, 최종적인 총 연신 배율이 보다 높게 설정된 편광막만큼, 광학 특성이 높아지는 것을 나타내고 있다.

[0222] 편광막(3)을 포함하는 광학 필름 적층체(10)의 제조 공정에 있어서, 고정 단일축의 공중 보조 연신 및 봉산 수중 연신으로 이루어지는 총 연신 배율을 보다 높게 설정함으로써, 제조되는 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체는, 그러한 광학 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 제 1단계의 공중 보조 연신에 고정 단일축 연신 방법을 이용하는 경우는, 제 1단계의 공중 보조 연신에 자유 단일축 연신 방법을 이용하는 경우에 비해, 최종적인 총 연신 배율을 보다 높게할 수 있는 것도 확인했다.

[0223] [실시예]

[0224] 실시예 1~15에 대해서, 제조되는 편광막, 또는 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체의 제조 조건의 일람을 도

26에 정리했다.

[0225] [실시예 1]

[0226] 결정성 에스테르계 열가소성 수지 기재로서, 아모르퍼스·폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름(A-PET)(미츠비수지 사 제품 노박리어, 유리 전이 온도 80℃)(이하, 「결정성 PET」라고 한다.)의 연속 웹의 기재를 이용하여, 결정성 PET기재와 폴리비닐 알코올(이하 「PVA」라고 한다.)층으로 이루어지는 적층체를 이하와 같이 제작했다. 덧붙여서 PVA의 유리 전이 온도는 80℃이다.

[0227] 200 μ m 두께의 결정성 PET기재와, 중합도 1000 이상, 감화도 99% 이상의 PVA 분말을 물에 용해한 4~5 중량% 농도의 PVA 수용액을 준비했다. 다음에, 200 μ m 두께의 결정성 PET기재에 PVA 수용액을 도포하고, 50~60℃의 온도에서 건조하고, 결정성 PET기재에 7 μ m 두께의 PVA층을 제막했다. 이하, 이것을 「결정성 PET기재에 7 μ m 두께의 PVA층이 제막된 적층체」 또는 「7 μ m 두께의 PVA층을 포함하는 적층체」 또는 단순히 「적층체」라고 한다.

[0228] 7 μ m 두께의 PVA층을 포함하는 적층체를, 공중 보조 연신 및 봉산 수중 연신의 2단 연신 공정을 포함하는 이하의 공정을 거쳐, 3 μ m 두께의 편광막을 제조했다. 제 1단계의 공중 보조 연신 공정에 의해, 7 μ m 두께의 PVA층을 포함하는 적층체를 결정성 PET기재와 일체로 연신하고, 5 μ m 두께의 PVA층을 포함하는 연신 적층체를 생성했다. 이하, 이것을 「연신 적층체」라고 한다. 구체적으로는, 연신 적층체는, 7 μ m 두께의 PVA층을 포함하는 적층체를 110℃의 연신 온도 환경으로 설정된 오븐에 배치된 연신 장치에 걸쳐, 연신 배율이 1.8배가 되도록 자유 단일축으로 연신한 것이다. 이 연신 처리에 의해, 연신 적층체에 포함되는 PVA층은, PVA 분자가 배향된 5 μ m 두께의 PVA층으로 변화했다.

[0229] 다음에, 염색 공정에 의해, PVA 분자가 배향된 5 μ m 두께의 PVA층에 요오드를 흡착시킨 착색 적층체를 생성했다. 이하, 이것을 「착색 적층체」라고 한다. 구체적으로는, 착색 적층체는, 연신 적층체를 액체의 온도 30℃의 요오드 및 요오드화 칼륨을 포함하는 염색액에, 최종적으로 생성되는 편광막을 구성하는 PVA층의 단체 투과율이 40~44%가 되도록 임의의 시간, 침지함으로써, 연신 적층체에 포함되는 PVA층에 요오드를 흡착시킨 것이다. 본 공정에 있어서, 염색액은, 물을 용매로서, 요오드 농도를 0.12~0.30 중량%의 범위 내로 하고, 요오드화 칼륨 농도를 0.7~2.1 중량%의 범위 내로 했다. 요오드와 요오드화 칼륨의 농도의 비는 1대 7이다.

[0230] 덧붙여서, 요오드를 물에 용해하려면 요오드화 칼륨을 필요로 한다. 보다 상세하게는, 요오드 농도 0.30 중량%, 요오드화 칼륨 농도 2.1 중량%의 염색액에 연신 적층체를 60초간 침지함으로써, PVA 분자가 배향된 5 μ m 두께의 PVA층에 요오드를 흡착시킨 착색 적층체를 생성했다. 실시예 1에 있어서는, 요오드 농도 0.30 중량%에서 요오드화 칼륨 농도 2.1 중량%의 염색액으로의 연신 적층체의 침지 시간을 바꾸는 것에 의해, 최종적으로 생성되는 편광막의 단체 투과율을 40~44%가 되도록 요오드 흡착량을 조정하고, 단체 투과율과 편광도를 다르게 하는 여러 가지의 착색 적층체를 생성했다.

[0231] 또한, 제 2단계의 봉산 수중 연신 공정에 의해, 착색 적층체를 결정성 PET기재와 일체로 더욱 연신하고, 3 μ m 두께의 편광막을 구성하는 PVA층을 포함하는 광학 필름 적층체를 생성했다. 이하, 이것을 「광학 필름 적층체」라고 한다. 구체적으로는, 광학 필름 적층체는, 착색 적층체를 봉산과 요오드화 칼륨을 포함하는 액체의 온도 범위 60~85℃의 봉산 수용액으로 설정된 처리 장치에 배치된 연신 장치에 걸쳐, 연신 배율이 3.3배가 되도록 자유 단일축으로 연신한 것이다. 보다 상세하게는, 봉산 수용액의 액체의 온도는 65℃이다. 그것은 또한, 봉산 함유량을 물 100 중량부에 대해서 4 중량부로 하고, 요오드화 칼륨 함유량을 물 100 중량부에 대해서 5 중량부로 했다.

[0232] 본 공정에 있어서는, 요오드 흡착량을 조정한 착색 적층체를 우선 5~10초간 봉산 수용액에 침지했다. 그 다음에, 그 착색 적층체를 그대로 처리 장치에 배치된 연신 장치인 주축이 다른 복수의 조의 롤 사이에 통해, 30~90초 걸쳐 연신 배율이 3.3배가 되도록 자유 단일축으로 연신했다. 이 연신 처리에 의해, 착색 적층체에 포함되는 PVA층은, 흡착된 요오드가 폴리 요오드 이온 착체로서 한 방향에 고차로 배향한 3 μ m 두께의 PVA층으로 변화했다. 이 PVA층이 광학 필름 적층체의 편광막을 구성한다.

[0233] 이상과 같이 실시예 1은, 우선, 결정성 PET기재에 7 μ m 두께의 PVA층이 제막된 적층체를 연신 온도 110℃의 공중 보조 연신에 의해 연신 적층체를 생성하고, 다음에, 연신 적층체를 염색에 의해 착색 적층체를 생성하고, 또한 착색 적층체를 연신 온도 65도의 봉산 수중 연신에 의해 총 연신 배율이 5.94배가 되도록 결정성 PET기재와 일체로 연신된 3 μ m 두께의 PVA층을 포함하는 광학 필름 적층체를 생성했다. 이러한 2단 연신에 의해 결정성 PET기재에 제막된 PVA층의 PVA 분자가 고차로 배향되며, 염색에 의해 흡착된 요오드가 폴리 요오드 이온 착체로

서 한 방향에 고차로 배향된 편광막을 구성하는 3 μ m 두께의 PVA층을 포함하는 광학 필름 적층체를 생성할 수 있었다.

[0234] 광학 필름 적층체의 제조에 필수인 공정은 아니지만, 세정 공정에 의해, 광학 필름 적층체를 봉산 수용액으로부터 취출되고, 결정성 PET기체에 제막된 3 μ m 두께의 PVA층의 표면에 부착한 봉산을 요오드화 칼륨 수용액에서 세정했다. 그 다음에, 세정된 광학 필름 적층체를 60 $^{\circ}$ C의 온풍에 의한 건조 공정에 의해 건조했다. 또한 세정 공정은, 봉산 석출 등의 외관 불량을 해소하기 위한 공정이다.

[0235] 동일한 광학 필름 적층체의 제조에 필수인 공정이라고 하는 것은 아니지만, 첩합 및 / 또는 전사 공정에 의해, 결정성 PET기체에 제막된 3 μ m 두께의 PVA층의 표면에 접착제를 도포하면서, 80 μ m 두께의 트리아세틸 셀룰로오스 필름을 첩합한 후, 결정성 PET기체를 박리하고, 3 μ m 두께의 PVA층을 80 μ m 두께의 트리아세틸 셀룰로오스 필름으로 전사했다.

[0236] [실시예 2]

[0237] 실시예 2는, 실시예 1의 경우와 동일하게, 우선, 결정성 PET기체에 7 μ m 두께의 PVA층이 제막된 적층체를 생성하고, 다음에, 7 μ m 두께의 PVA층을 포함하는 적층체를 공중 보조 연신에 의해 배율이 1.8배가 되도록 연신한 연신 적층체를 생성하고, 그 다음에, 연신 적층체를, 액체의 온도 30 $^{\circ}$ C의 요오드 및 요오드화 칼륨을 포함하는 염색액에 침지함으로써, 요오드를 흡착시킨 PVA층을 포함하는 착색 적층체를 생성했다.

[0238] 실시예 2는, 실시예 1과는 다른 이하의 가교 공정을 포함한다. 그것은, 착색 적층체를 40 $^{\circ}$ C의 봉산 수용액에 60초간 침지함으로써, 요오드를 흡착시킨 PVA층의 PVA 분자 사이에 가교 처리를 가하는 공정이다. 본 공정의 봉산 수용액은, 봉산 함유량을 물 100 중량부에 대해서 3 중량부로 하고, 요오드화 칼륨 함유량을 물 100 중량부에 대해서 3 중량부로 했다.

[0239] 실시예 2의 가교 공정은, 적어도 3개의 기술적 작용을 요구한 것이다. 제 1은, 후속 공정의 봉산 수중 연신에 있어서 착색 적층체에 포함되는 박막화된 PVA층을 용해시키지 않게 한 불용화 작용이다. 제 2는, PVA층에 착색된 요오드를 용출시키지 않도록 한 착색 안정화 작용이다. 제 3은, PVA층의 분자 사이를 가교함으로써 결절점을 생성하도록 한 결절점 생성 작용이다.

[0240] 실시예 2는, 다음에, 가교된 착색 적층체를, 실시예 1의 연신 온도 65 $^{\circ}$ C 보다 높은 75 $^{\circ}$ C의 봉산 수중 연신욕에 침지함으로써, 실시예 1의 경우와 동일하게, 연신 배율이 3.3배가 되도록 연신하고, 광학 필름 적층체를 생성했다. 또한 실시예 2의 세정 공정, 건조 공정, 첩합 및 / 또는 전사 공정은, 모두 실시예 1의 경우와 같다.

[0241] 또한, 봉산 수중 연신 공정에 앞서는 가교 공정에 요구되는 기술적 작용을 보다 명확하게 하기 위해서, 실시예 1의 가교되어 있지 않은 착색 적층체를 연신 온도 70~75 $^{\circ}$ C의 봉산 수중 연신욕에 침지했을 경우, 착색 적층체에 포함되는 PVA층은, 봉산 수중 연신욕에 있어서 용해하고, 연신할 수 없었다.

[0242] [실시예 3]

[0243] 실시예 3은, 실시예 1의 경우와 동일하게, 우선, 결정성 PET기체에 7 μ m 두께의 PVA층이 제막된 적층체를 생성하고, 다음에, 7 μ m 두께의 PVA층을 포함하는 적층체를 공중 보조 연신에 의해 배율이 1.8배가 되도록 연신한 연신 적층체를 생성했다.

[0244] 실시예 3은, 실시예 1과는 다른 이하의 불용화 공정을 포함한다. 그것은, 연신 적층체를 액체의 온도 30 $^{\circ}$ C의 봉산 수용액에 30초간 침지함으로써, 연신 적층체에 포함되는 PVA 분자가 배향된 PVA층을 불용화하는 공정이다. 본 공정의 봉산 수용액은, 봉산 함유량을 물 100 중량부에 대해서 3 중량부로 했다. 실시예 3의 불용화 공정에 요구되는 기술적 작용은, 적어도 후속 공정의 염색 공정에 있어서, 연신 적층체에 포함되는 PVA층을 용해시키지 않게 한 불용화이다.

[0245] 실시예 3은, 다음에, 불용화된 연신 적층체를, 실시예 1의 경우와 동일하게, 액체의 온도 30 $^{\circ}$ C의 요오드 및 요오드화 칼륨을 포함하는 염색액에 침지함으로써, 요오드를 흡착시킨 PVA층을 포함하는 착색 적층체를 생성했다. 그 다음에, 생성된 착색 적층체를 실시예 1로 동일한 연신 온도에서 있는 65 $^{\circ}$ C의 봉산 수중 연신욕에 침지함으로써, 실시예 1의 경우와 동일하게, 연신 배율이 3.3배가 되도록 연신하고, 광학 필름 적층체를 생성했다. 또한 실시예 3의 세정 공정, 건조 공정, 첩합 및 / 또는 전사 공정은, 모두 실시예 1의 경우와 같다.

[0246] 또한, 염색 공정에 앞서는 불용화 공정에 요구되는 기술적 작용을 보다 명확하게 하기 위해서, 우선, 실시예 1의 불용화되어 있지 않은 연신 적층체를 염색에 의해 착색 적층체를 생성하고, 생성된 착색 적층체를 연신 온도

70~75℃의 봉산 수증 연신욕에 침지했을 경우, 착색 적층체에 포함되는 PVA층은, 실시예 2에 나타낸 바와 같이, 봉산 수증 연신욕에 있어서 용해하고, 연신할 수 없었다.

[0247] 다음에, 물을 용매로서, 염색액의 요오드 농도를 0.12~0.25 중량%로 하고, 다른 조건을 그대로의 염색액에, 실시예 1의 불용화되어 있지 않은 연신 적층체를 침지했을 경우, 연신 적층체에 포함되는 PVA층은, 염색액에 있어서 용해하고, 염색 불가능이었다. 그런데, 실시예 3의 불용화된 연신 적층체를 이용했을 경우에는, 염색액의 요오드 농도를 0.12~0.25 중량%이여도, PVA층은 용해하지 않고, PVA층으로의 염색은 가능했다.

[0248] 염색액의 요오드 농도가 0.12~0.25 중량%이여도 PVA층으로의 염색이 가능한 실시예 3에 있어서는, 연신 적층체의 염색액으로의 침지 시간을 일정하게 하고, 염색액의 요오드 농도 및 요오드화 칼륨 농도를 실시예 1에 나타낸 일정 범위 내에서 변화시키는 것에 의해, 최종적으로 생성되는 편광막의 단체 투과율을 40~44%가 되도록 요오드 흡착량을 조정하고, 단체 투과율과 편광도를 다르게하는 착색 적층체를 여러 가지 생성했다.

[0249] [실시예 4]

[0250] 실시예 4는, 실시예 1의 제조 공정에 실시예 3의 불용화 공정과 실시예 2의 가교 공정을 더한 제조 공정에 의해 생성한 광학 필름 적층체이다. 우선, 결정성 PET기체에 7 μ m 두께의 PVA층이 제막된 적층체를 생성하고, 다음에, 7 μ m 두께의 PVA층을 포함하는 적층체를 공중 보조 연신에 의해 연신 배율이 1.8배가 되도록 자유 단일축으로 연신한 연신 적층체를 생성했다.

[0251] 실시예 4는, 실시예 3의 경우와 동일하게, 생성된 연신 적층체를 액체의 온도 30℃의 봉산 수용액에 30초간 침지하는 불용화 공정에 의해, 연신 적층체에 포함되는 PVA 분자가 배향된 PVA층을 불용화했다. 실시예 4는 또한, 불용화된 PVA층을 포함하는 연신 적층체를, 실시예 3의 경우와 동일하게, 액체의 온도 30℃의 요오드 및 요오드화 칼륨을 포함하는 염색액에 침지함으로써 요오드를 흡착시킨 PVA층을 포함하는 착색 적층체를 생성했다.

[0252] 실시예 4는, 실시예 2의 경우와 동일하게, 생성된 착색 적층체를 40℃의 봉산 수용액에 60초간 침지하는 가교 공정에 의해, 요오드를 흡착시킨 PVA층의 PVA 분자 사이를 가교했다. 실시예 4는 또한, 가교된 착색 적층체를, 실시예 1의 연신 온도 65℃보다 높은 75℃의 봉산 수증 연신욕에 침지함으로써, 실시예 2의 경우와 동일하게, 연신 배율이 3.3배가 되도록 연신하고, 광학 필름 적층체를 생성했다. 또한 실시예 4의 세정 공정, 건조 공정, 첩합 및 / 또는 전사 공정은, 모두 실시예 1에서 3의 경우와 같다.

[0253] 실시예 4는 또한, 실시예 3의 경우와 동일하게, 염색액의 요오드 농도를 0.12~0.25 중량%이여도, PVA층은 용해하지는 않는다. 실시예 4에 있어서는, 연신 적층체의 염색액으로의 침지 시간을 일정하게 하고, 염색액의 요오드 농도 및 요오드화 칼륨 농도를 실시예 1에 나타낸 일정 범위 내에서 변화시키는 것에 의해, 최종적으로 생성되는 편광막의 단체 투과율을 40~44%가 되도록 요오드 흡착량을 조정하고, 단체 투과율과 편광도를 다르게하는 착색 적층체를 여러 가지 생성했다.

[0254] 이상과 같이 실시예 4는, 우선, 결정성 PET기체에 7 μ m 두께의 PVA층이 제막된 적층체를 생성하고, 다음에, 7 μ m 두께의 PVA층을 포함하는 적층체를 공중 보조 연신에 의해 연신 배율이 1.8배가 되도록 자유 단일축으로 연신한 연신 적층체를 생성했다. 생성된 연신 적층체를 액체의 온도 30℃의 봉산 수용액에 30초간 침지함으로써 연신 적층체에 포함되는 PVA층을 불용화했다. 불용화된 PVA층을 포함하는 연신 적층체를 액체의 온도 30℃의 요오드 및 요오드화 칼륨을 포함하는 염색액에 침지함으로써 불용화된 PVA층에 요오드를 흡착시킨 착색 적층체를 생성했다. 요오드를 흡착시킨 PVA층을 포함하는 착색 적층체를 40℃의 봉산 수용액에 60초간 침지함으로써, 요오드를 흡착시킨 PVA층의 PVA 분자 사이를 가교했다. 가교된 PVA층을 포함하는 착색 적층체를 봉산과 요오드화 칼륨을 포함하는 액체의 온도 75℃의 봉산 수용액에 5~10초간 침지하고, 그 다음에, 봉산 수증 연신에 의해 배율이 3.3배가 되도록 자유 단일축으로 연신한 광학 필름 적층체를 생성했다.

[0255] 실시예 4는, 이와 같은 공중 보조 연신 및 봉산 수증 연신으로 이루어지는 2단 연신과 염색액으로의 침지에 앞서는 불용화 및 봉산 수증 연신에 앞서는 가교로 이루어지는 사전 처리에 의해, 결정성 PET기체에 제막된 PVA층의 PVA 분자가 고차로 배향되며, 염색에 의해 PVA 분자에 확실히 흡착된 요오드가 폴리 요오드 이온 착체로서 한 방향에 고차로 배향된 편광막을 구성하는 3 μ m 두께의 PVA층을 포함하는 광학 필름 적층체를 안정적으로 생성할 수 있었다.

[0256] [실시예 5]

[0257] 실시예 5는, 이하의 차이점을 제외하고, 실시예 4와 동일한 조건에서 제조된 광학 필름 적층체이다. 차이점은 결정성 PET기체에 제막된 PVA층의 두께에 있다. 실시예 4는, 7 μ m 두께의 PVA층에서 최종적으로 광학 필름

적층체에 포함되는 PVA층이 3 μ m 두께였다. 이것에 대해서, 실시예 5는, 12 μ m 두께의 PVA층에서 최종적으로 광학 필름 적층체에 포함되는 PVA층이 5 μ m 두께였다.

[0258] [실시예 6]

[0259] 실시예 6은, 이하의 차이점을 제외하고, 실시예 4와 동일한 조건에서 제조된 광학 필름 적층체이다. 차이점은 총 연신 배율이 6배 또는 6배에 가까운 값이 되도록 공중 보조 연신 및 봉산 수중 연신의 각각의 연신 배율을 변화시킨 것에 있다. 실시예 4는, 공중 보조 연신 및 봉산 수중 연신의 각각의 연신 배율을 1.8배 및 3.3배로 했다. 이것에 대해서, 실시예 6은, 각각의 연신 배율을 1.5배 및 4.0배로 했다.

[0260] [실시예 7]

[0261] 실시예 7은, 이하의 차이점을 제외하고, 실시예 4와 동일한 조건에서 제조된 광학 필름 적층체이다. 차이점은, 총 연신 배율이 6배가 되도록 공중 보조 연신 및 봉산 수중 연신의 각각의 연신 배율을 변화시킨 것에 있다. 실시예 7은, 각각의 연신 배율이 2.5배 및 2.4배로 했다.

[0262] [실시예 8]

[0263] 실시예 8은, 이하의 차이점을 제외하고, 실시예 4와 동일한 조건에서 제조된 광학 필름 적층체이다. 차이점은, 공중 보조 연신의 연신 온도를 110 $^{\circ}$ C로 설정한 것에 대해서, 실시예 8의 경우, 공중 보조 연신의 연신 온도를 95 $^{\circ}$ C로 한 것에 있다.

[0264] [실시예 9]

[0265] 실시예 9는, 이하의 차이점을 제외하고, 실시예 4와 동일한 조건에서 제조된 광학 필름 적층체이다. 차이점은, 실시예 4의 경우, 공중 보조 연신의 연신 온도를 110 $^{\circ}$ C로 설정한 것에 대해서, 실시예 9의 경우, 공중 보조 연신의 연신 온도를 105 $^{\circ}$ C로 한 것에 있다.

[0266] [실시예 10]

[0267] 실시예 10은, 이하의 차이점을 제외하고, 실시예 4와 동일한 조건에서 제조된 광학 필름 적층체이다. 차이점은, 실시예 4의 경우, 공중 보조 연신 시의 연신 배율 1.8배에서 봉산 수중 연신 배율 3.3배로 설정한 것에 대해서, 실시예 10의 경우, 봉산 수중 연신 배율만을 2.8배로 변화시킨 것에 있다. 그것에 의해, 총 연신 배율은, 실시예 4의 경우의 약 6배(정확하게는 5.94배)인 것에 대해서, 실시예 10의 경우에는, 약 5배(정확하게는, 5.04배)로 되었다.

[0268] [실시예 11]

[0269] 실시예 11은, 이하의 차이점을 제외하고, 실시예 4와 동일한 조건에서 제조된 광학 필름 적층체이다. 차이점은, 실시예 4의 경우, 공중 보조 연신 시의 연신 배율 1.8배에서 봉산 수중 연신 배율 3.3배로 설정한 것에 대해서, 실시예 11의 경우, 봉산 수중 연신 배율만을 3.1배로 변화시킨 것에 있다. 그것에 의해, 총 연신 배율은, 실시예 4의 경우의 약 6배(정확하게는 5.94배)인 것에 대해, 실시예 11의 경우에는, 약 5.5배(정확하게는, 5.58배)로 되었다.

[0270] [실시예 12]

[0271] 실시예 12는, 이하의 차이점을 제외하고, 실시예 4와 동일한 조건에서 제조된 광학 필름 적층체이다. 차이점은, 실시예 4의 경우, 공중 보조 연신 시의 연신 배율 1.8배에서 봉산 수중 연신 배율 3.3배로 설정한 것에 대해서, 실시예 12의 경우, 봉산 수중 연신 배율만을 3.6배로 변화시킨 것에 있다. 그것에 의해, 총 연신 배율은, 실시예 4의 경우의 약 6배(정확하게는 5.94배)인 것에 대해, 실시예 12의 경우에는, 약 6.5배(정확하게는, 6.48배)로 되었다.

[0272] [실시예 13]

[0273] 실시예 13은, 이하의 차이점을 제외하고, 실시예 4와 동일한 조건에서 제조된 광학 필름 적층체이다. 차이점은, 공중 보조 연신의 연신 방법에 있다. 실시예 4는, 공중 보조 연신에 의해 연신 배율 1.8배가 되도록 자유 단일축으로 연신했다. 이것에 대해서, 실시예 13은, 공중 보조 연신에 의해 연신 배율 1.8배가 되도록 고정 단일축으로 연신했다.

[0274] [실시예 14]

- [0275] 실시예 14는, 이하의 차이점을 제외하고, 실시예 13와 동일한 조건에서 제조된 광학 필름 적층체이다. 차이점은, 실시예 13의 경우, 공중 보조 연신 시의 연신 배율 1.8배에서 봉산 수중 연신 배율 3.3배로 설정한 것에 대해서, 실시예 14의 경우, 봉산 수중 연신 배율만을 3.9배로 변화시킨 것에 있다. 그것에 의해, 총 연신 배율은, 실시예 13의 경우의 약 6배(정확하게는 5.94배)인 것에 대해서, 실시예 14의 경우에는, 약 7배(정확하게는 7.02배)로 되었다.
- [0276] [실시예 15]
- [0277] 실시예 15는, 이하의 차이점을 제외하고, 실시예 13와 동일한 조건에서 제조된 광학 필름 적층체이다. 차이점은, 실시예 13의 경우, 공중 보조 연신 시의 연신 배율 1.8배에서 봉산 수중 연신 배율 3.3배로 설정한 것에 대해서, 실시예 15의 경우, 봉산 수중 연신 배율만을 4.4배로 변화시킨 것에 있다. 그것에 의해, 총 연신 배율은, 실시예 13의 경우의 약 6배(정확하게는 5.94배)인 것에 대해, 실시예 14의 경우에는, 약 8배(정확하게는 7.92배)로 되었다.
- [0278] [비교예]
- [0279] 비교예는, 200 μ m 두께의 PET기재에 PVA 수용액을 도포하고, 건조시켜 PET기재에 7 μ m 두께의 PVA층을 제막한 적층체를 생성했다. 다음에, 적층체를, 액체의 온도 30℃의 요오드 및 요오드화 칼륨을 포함하는 염색액에 침지함으로써, 요오드를 흡착시킨 PVA층을 포함하는 착색 적층체를 생성했다. 구체적으로는, 착색 적층체는, 적층체를 액체의 온도 30℃의 0.3 중량% 농도의 요오드 및 2.1 중량% 농도의 요오드화 칼륨을 포함하는 염색액에, 최종적으로 생성되는 편광막을 구성하는 PVA층의 단체 투과율이 40~44%가 되도록 임의의 시간, 침지함으로써, 적층체에 포함되는 PVA층에 요오드를 흡착시킨 것이다. 다음에, 연신 온도를 60℃로 설정한 봉산 수용액에 있어서의 봉산 수중 연신에 의해, 요오드를 흡착시킨 PVA층을 포함하는 착색 적층체를 연신 배율이 5.0배가 되도록 자유 단일축으로 연신한다. 이것에 의해, PET 수지기와 일체로 연신된 3 μ m 두께의 PVA층을 포함하는 광학 필름 적층체를 여러 가지 생성했다.
- [0280] [참고예 1]
- [0281] 참고예 1은, 수지기재로서, 아모르퍼스·폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름(이하, 「결정성 PET」라고 한다)의 연속 웹의 기재를 이용하고, 200 μ m 두께의 결정성 PET기재에 PVA 수용액을 도포하고, 건조시켜 결정성 PET기재에 7 μ m 두께의 PVA층을 제막한 적층체를 생성했다. 결정성 PET의 유리 전이 온도는 80℃이다. 다음에, 생성된 적층체를 110℃로 설정한 공중 연신에 의해 연신 배율이 4.0배가 되도록 자유 단일축으로 연신한 연신 적층체를 생성했다. 이 연신 처리에 의해, 연신 적층체에 포함되는 PVA층은, PVA 분자가 배향된 3.3 μ m 두께의 PVA층으로 변화했다. 참고예 1의 경우, 연신 온도 110℃로 설정한 공중 연신에 있어서, 적층체를 4.0배 이상으로 연신할 수 없었다.
- [0282] 덧붙여 「110℃로 설정한 공중 연신」은, 단독 연신이며, 2단 연신을 위한 공중 보조 연신은 아닌 것에 주의한다. 이하, 참고예 2, 3의 경우도 마찬가지이다.
- [0283] 연신 적층체는, 다음의 염색 공정에 의해, PVA 분자가 배향된 3.3 μ m 두께의 PVA층에 요오드를 흡착시킨 착색 적층체로 생성되었다. 구체적으로는, 착색 적층체는, 연신 적층체를 액체의 온도 30℃의 요오드 및 요오드화 칼륨을 포함하는 염색액에, 최종적으로 생성되는 편광막을 구성하는 PVA층의 단체 투과율이 40~44%가 되도록 임의의 시간, 침지함으로써, 연신 적층체에 포함되는 PVA층에 요오드를 흡착시킨 것이다. 이와 같은, PVA 분자가 배향된 PVA층으로의 요오드 흡착량을 조정하고, 단체 투과율과 편광도를 다르게하는 착색 적층체를 여러 가지 생성했다.
- [0284] 다음에, 생성된 착색 적층체를 가교 처리한다. 구체적으로는, 액체의 온도가 40℃에서, 물 100 중량부에 대해서 봉산 3 중량부이고, 물 100 중량부에 대해서 요오드화 칼륨 3 중량부인 봉산 수용액에 60초간, 침지함으로써 착색 적층체에 가교 처리를 가했다. 참고예 1은, 가교 처리가 실시된 착색 적층체가 실시예 4의 광학 필름 적층체에 상당한다. 따라서, 세정 공정, 건조 공정, 첩합 및/또는 전사 공정은, 모두 실시예 4의 경우와 같다.
- [0285] [참고예 2]
- [0286] 참고예 2는, 수지기재로서, 참고예 1의 경우와 동일하게, 결정성 PET기재를 이용하고, 200 μ m 두께의 결정성 PET기재에 7 μ m 두께의 PVA층을 제막한 적층체를 생성했다. 다음에, 생성된 적층체를 100℃로 설정한 공중 연신에 의해 연신 배율이 4.5배가 되도록 자유 단일축으로 연신한 연신 적층체를 생성했다. 이 연신 처리에

의해, 연신 적층체에 포함되는 PVA층은, PVA 분자가 배향된 3.3 μ m 두께의 PVA층으로 변화했다. 참고예 2의 경우, 연신 온도 100 $^{\circ}$ C로 설정한 공중 연신에 있어서, 적층체를 4.5배 이상으로 연신할 수 없었다.

[0287] 다음에, 연신 적층체로부터 착색 적층체를 생성했다. 착색 적층체는, 연신 적층체를 액체의 온도 30 $^{\circ}$ C의 요오드 및 요오드화 칼륨을 포함하는 염색액에, 최종적으로 생성되는 편광막을 구성하는 PVA층의 단체 투과율이 40~44%가 되도록 임의의 시간, 침지함으로써, 연신 적층체에 포함되는 PVA층에 요오드를 흡착시킨 것이다. 참고예 2는, 참고예 1의 경우와 동일하게, PVA 분자가 배향된 PVA층으로의 요오드 흡착량을 조정하고, 단체 투과율과 편광도를 다르게하는 착색 적층체를 여러 가지 생성했다.

[0288] 다음에, 생성된 착색 적층체를 가교 처리한다. 구체적으로는, 액체의 온도가 40 $^{\circ}$ C에서, 물 100 중량부에 대해서 붕산 3 중량부이고, 물 100 중량부에 대해서 요오드화 칼륨 3 중량부인 붕산 수용액에 60초간, 침지함으로써 착색 적층체에 가교 처리를 가했다. 참고예 2는, 가교 처리가 실시된 착색 적층체가 실시예 4의 광학 필름 적층체에 상당한다. 따라서, 세정 공정, 건조 공정, 첩합 및/또는 전사 공정은, 모두 실시예 4의 경우와 같다.

[0289] [참고예 3]

[0290] 참고예 3은, 수지 기재로서, 참고예 1 또는 2의 경우와 동일하게, 결정성 PET기재를 이용하고, 200 μ m 두께의 결정성 PET기재에 7 μ m 두께의 PVA층을 제막한 적층체를 생성했다. 다음에, 생성된 적층체를 액체의 온도 30 $^{\circ}$ C의 요오드 및 요오드화 칼륨을 포함하는 염색액에, 최종적으로 생성되는 편광막을 구성하는 PVA층의 단체 투과율이 40~44%가 되도록 임의의 시간, 침지함으로써, 적층체에 포함되는 PVA층에 요오드를 흡착시킨 착색 적층체를 여러 가지 생성했다.

[0291] 그 다음에, 생성된 착색 적층체를 90 $^{\circ}$ C로 설정한 공중 연신에 의해, 연신 배율이 4.5배가 되도록 자유 단일축으로 연신하고, 착색 적층체로부터 편광막에 상당하는 요오드를 흡착시킨 PVA층을 포함하는 연신 적층체를 생성했다. 이 연신 처리에 의해, 착색 적층체로부터 생성된 연신 적층체에 포함되는 요오드를 흡착시킨 PVA층은, PVA 분자가 배향된 3.3 μ m 두께의 PVA층으로 변화했다. 참고예 3의 경우, 연신 온도 90 $^{\circ}$ C로 설정한 공중 연신에 있어서, 적층체를 4.5배 이상으로 연신할 수 없었다.

[0292] [측정 방법]

[0293] [두께의 측정]

[0294] 결정성 PET기재 및 PVA층의 두께는, 디지털 마이크로미터(안리츠(Anritsu)사 제품 KC-351C)를 이용하여 측정했다.

[0295] [투과율 및 편광도의 측정]

[0296] 편광막의 단체 투과율 T, 평행 투과율 Tp, 직교 투과율 Tc는, 자외 가시 분광 광도계(니혼분코(日本分光)사 제품 V7100)를 이용하여 측정했다. 이러한 T, Tp, Tc는, JIS Z8701의 2도 시야(C광원)에 의해 측정하여 시감도 보정을 행한 Y값이다.

[0297] 편광도 P를 상기의 투과율을 이용하고, 다음 식에 의해 구했다.

$$[0298] \text{편광도 } P(\%) = \{(T_p - T_c) / (T_p + T_c)\}^{1/2} \times 100$$

[0299] (PVA의 배향 함수의 평가방법)

[0300] 측정 장치는, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)(Perkin Elmer사 제품, 상품명: 「SPECTRUM2000」)를 이용했다. 편광을 측정 빛으로서, 전반사 감쇠 분광(ATR: attenuated total reflection) 측정에 의해, 비닐 알코올 수지층 표면의 평가를 실시했다. 배향 함수의 산출은 이하의 순서로 행했다. 측정 편광을 연신 방향에 대해서 0 $^{\circ}$ 와 90 $^{\circ}$ 로 한 상태에서 측정을 실시. 얻어진 스펙트럼의 2941 cm^{-1} 의 흡수 강도를 이용하여, 이하에 적은 (식 4)(비특허 문헌 1)에 따라 산출했다. 또한, 아래와 같이 강도 I는 3330 cm^{-1} 을 참조 피크로서, 2941 cm^{-1} / 3330 cm^{-1} 의 값을 이용했다. 또한, f=1일 때 완전 배향, f=0일 때 랜덤이 된다. 또한, 2941 cm^{-1} 의 피크는, PVA의 주사슬(-CH₂-)의 진동 기인(起因)의 흡수라고 하고 있다.

$$[0301] (\text{식 } 4) f = (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) / 2$$

[0302] $= [(R - 1)(R_0 + 2)] / [(R + 2)(R_0 - 1)]$

[0303] $= (1 - D) / [c(2D + 1)]$

[0304] $= -2 \times (1 - D) / (2D + 1)$

[0305] 단,

[0306] $c = (3\cos 2\beta - 1) / 2$

[0307] $\beta = 90\text{deg}$

[0308] Θ : 연신 방향에 대한 분자 사슬(鎖)의 각도

[0309] β : 분자 사슬 축에 대한 천이 쌍극자 모멘트의 각도

[0310] $R_0 = 2\cot^2 \beta$

[0311] $I \perp / R = D = (I \perp) / (I //)$

[0312] (PVA가 배향하는 만큼 D의 값이 커진다.)

[0313] $I \perp$: 편광을 연신 방향과 수직 방향으로 입사하여 측정했을 때의 흡수 강도

[0314] $I //$: 편광을 연신 방향과 평행 방향으로 입사하여 측정했을 때의 흡수 강도

[0315] (PVA의 결정화도의 평가 방법)

[0316] 측정 장치는, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)(Perkin Elmer사 제품, 상품명: 「SPECTRUM2000」)를 이용했다. 편광을 측정 빛으로서, 전반사 감쇠 분광(ATR: attenuated total reflection) 측정에 의해, 비닐 알코올 수지층 표면의 평가를 실시했다. 결정화도의 산출은 이하의 순서로 행했다. 측정 편광을 연신 방향에 대해서 0° 와 90° 로 한 상태에서 측정을 실시. 얻을 수 있던 스펙트럼의 1141cm^{-1} 및 1440cm^{-1} 의 강도를 이용하여, 하기의 식에 따라 산출했다. 사전에, 1141cm^{-1} 의 강도의 크기가 결정 부분의 양과 상관성이 있는 것을 확인하고, 1440cm^{-1} 을 참조 피크로서 하기의 식에 의한 결정화 지수를 산출한다(식 6). 또한, 결정화도가 기존의 PVA 샘플을 이용하여, 사전에 결정화 지수와 결정화도의 검량선(檢量線)을 작성하고, 검량선을 이용하여 결정화 지수로부터 결정화도를 산출한다.

[0317] (식 5) 결정화도 = $63.8 \times (\text{결정화 지수}) - 44.8$

[0318] (식 6) 결정화 지수 = $((I(1141\text{cm}^{-1})_{0^\circ} + 2 \times I(1141\text{cm}^{-1})_{90^\circ}) / 3) / ((I(1440\text{cm}^{-1})_{0^\circ} + 2 \times I(1440\text{cm}^{-1})_{90^\circ}) / 3)$

[0319] 단,

[0320] $I(1141\text{cm}^{-1})_{0^\circ}$: 편광을 연신 방향과 평행 방향으로 입사하여 측정했을 때의 1141cm^{-1} 의 강도

[0321] $I(1141\text{cm}^{-1})_{90^\circ}$: 편광을 연신 방향과 수직 방향으로 입사하여 측정했을 때의 1141cm^{-1} 의 강도

[0322] $I(1440\text{cm}^{-1})_{0^\circ}$: 편광을 연신 방향과 평행 방향으로 입사하여 측정했을 때의 1440cm^{-1} 의 강도

[0323] $I(1440\text{cm}^{-1})_{90^\circ}$: 편광을 연신 방향과 수직 방향으로 입사하여 측정했을 때의 1440cm^{-1} 의 강도

부호의 설명

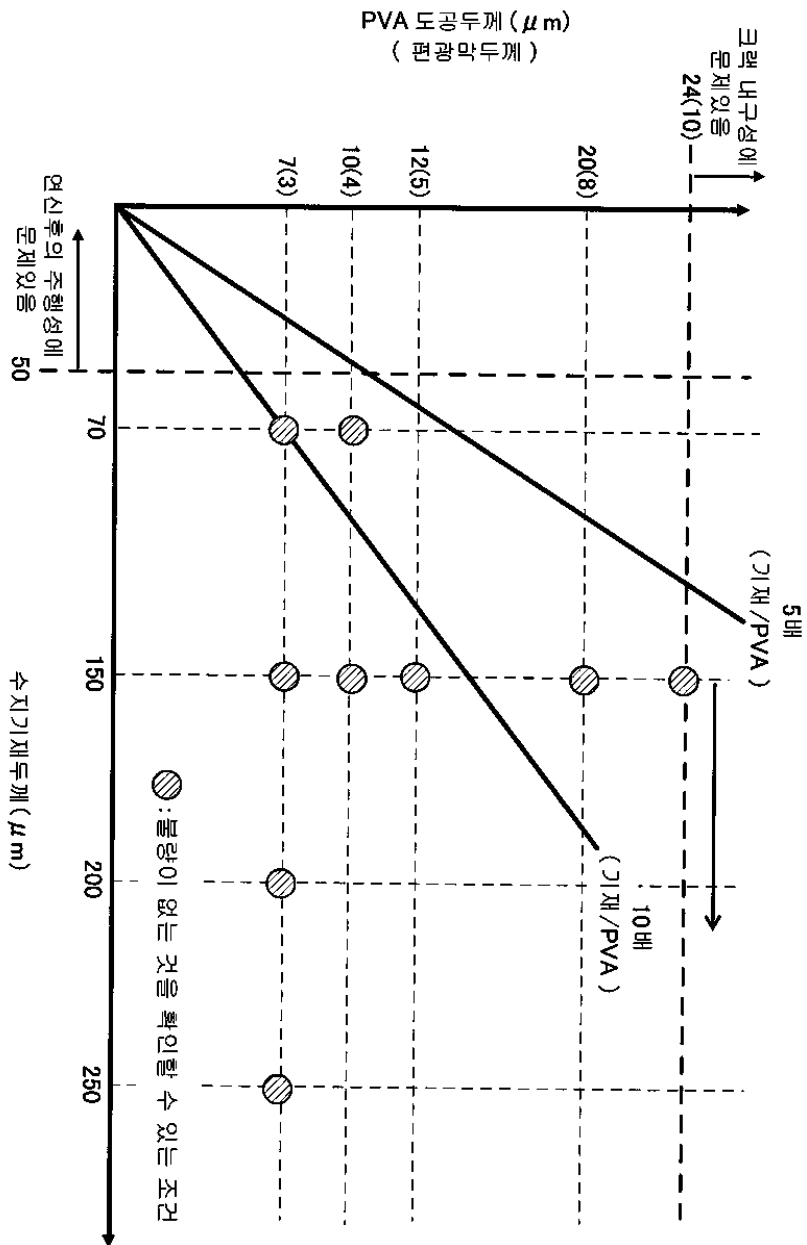
- [0324] 1. 결정성 PET기재
 2. PVA계 수지층
 3. 편광막
 4. 광학 기능 필름

7. PVA계 수지층을 포함하는 적층체
8. 연신 적층체
- 8'. 연신 적층체의 물
- 8''. 불용화된 연신 적층체
9. 착색 적층체
- 9'. 가교된 착색 적층체
10. 광학 필름 적층체
11. 광학 기능 필름 적층체
12. 광학 필름 적층체(패턴 1)
13. 광학 필름 적층체(패턴 2)
14. 광학 기능 필름 적층체(패턴 3)
15. 광학 기능 필름 적층체(패턴 4)
16. 점착제
17. 세퍼레이터
18. 접착제
20. 적층체 제작 장치
21. 도공 수단
22. 건조 수단
23. 표면 개질 처리 장치
30. 공중 보조 연신 처리 장치
31. 연신 수단
32. 권취 장치
33. 오븐
40. 염색 장치
41. 염색액
42. 염색욕
43. 조출 장치
50. 봉산 수용액에 있어서의 봉산 수중 연신 처리 장치
51. 봉산 수용액
52. 봉산욕
53. 연신 수단
60. 불용화 처리 장치
61. 봉산 불용화 수용액
70. 가교 처리 장치
71. 봉산 가교 수용액
80. 세정 장치

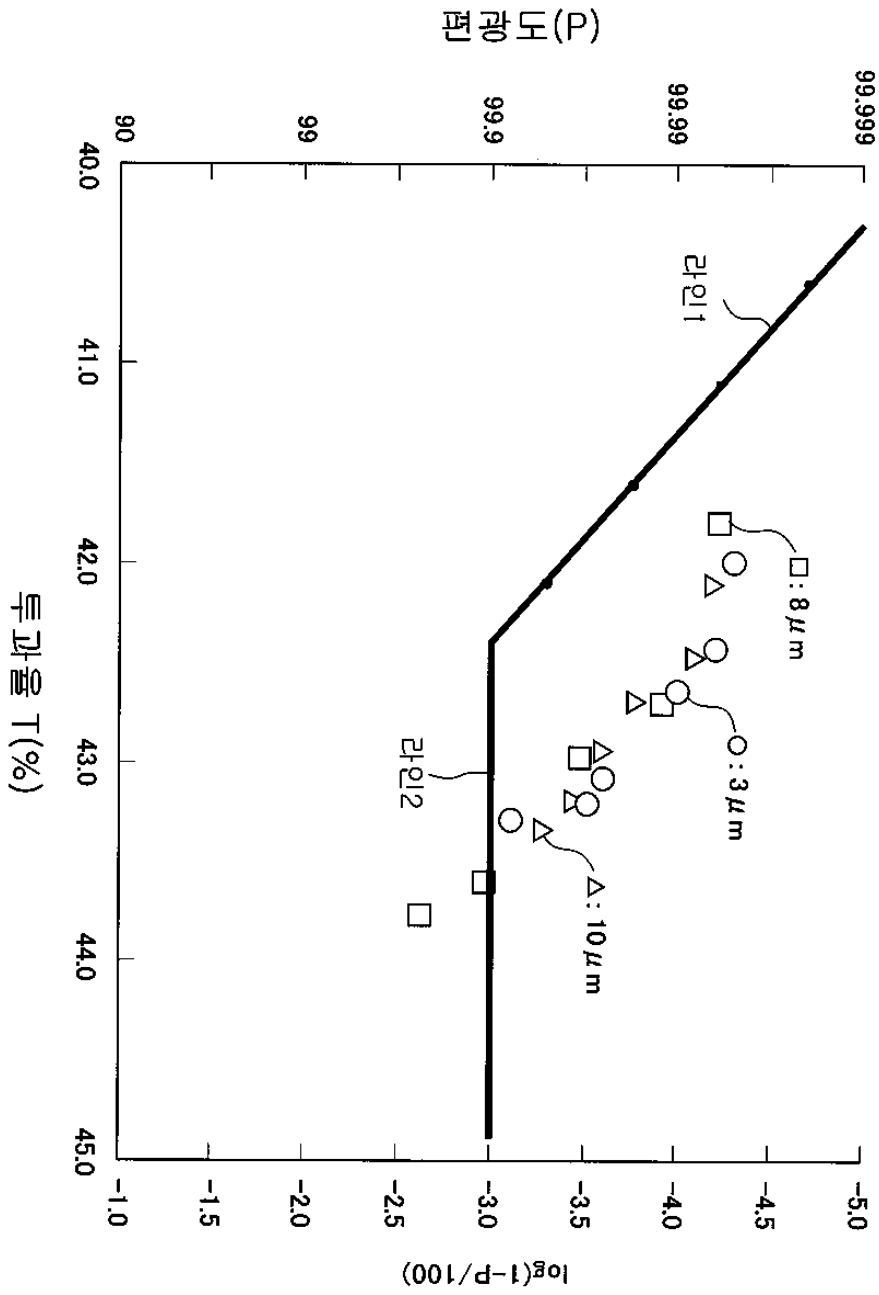
- 81. 세정액
- 90. 건조 장치
- 91. 권취 장치
- 100. 첩합 / 전사 장치
- 101. 조출 / 첩합 장치
- 102. 권취 / 전사 장치
- 200. IPS형 액정 TV용 디스플레이 패널
- 201. 표면 처리층
- 202. IPS 액정 셀
- 300. VA형 액정 TV용 디스플레이 패널
- 301. 2축성 위상차이 필름 ($n_x > n_y > n_z$)
- 302. VA액정 셀
- 400. IPS형 액정 TV용 디스플레이 패널
- 401. TAC(트리아세틸 셀룰로오스계) 필름
- 402. IPS 액정 셀
- 500. IPS형 액정 TV용 디스플레이 패널
- 501. 2축성 위상차이 필름 ($n_x > n_z > n_y$)
- 502. IPS 액정 셀
- 600. 유기 EL 디스플레이 패널
- 601. 아크릴계 수지 필름
- 602. $\lambda / 4$ 위상차이 필름
- 603. 유기 EL 패널
- (A) 적층체 제작 공정
- (B) 공중 보조 연신 공정
- (C) 염색 공정
- (D) 봉산 수용액에 있어서의 봉산 수중 연신 공정
- (E) 제 1불용화 공정
- (F) 제 2불용화를 포함하는 가교 공정
- (G) 세정 공정
- (H) 건조 공정
- (I) 첩합·전사 공정

도면

도면1

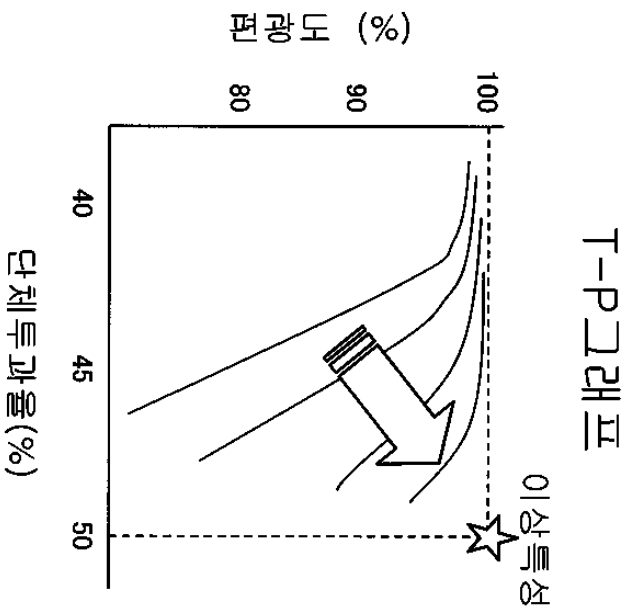


편광막의 편광성은



도면2

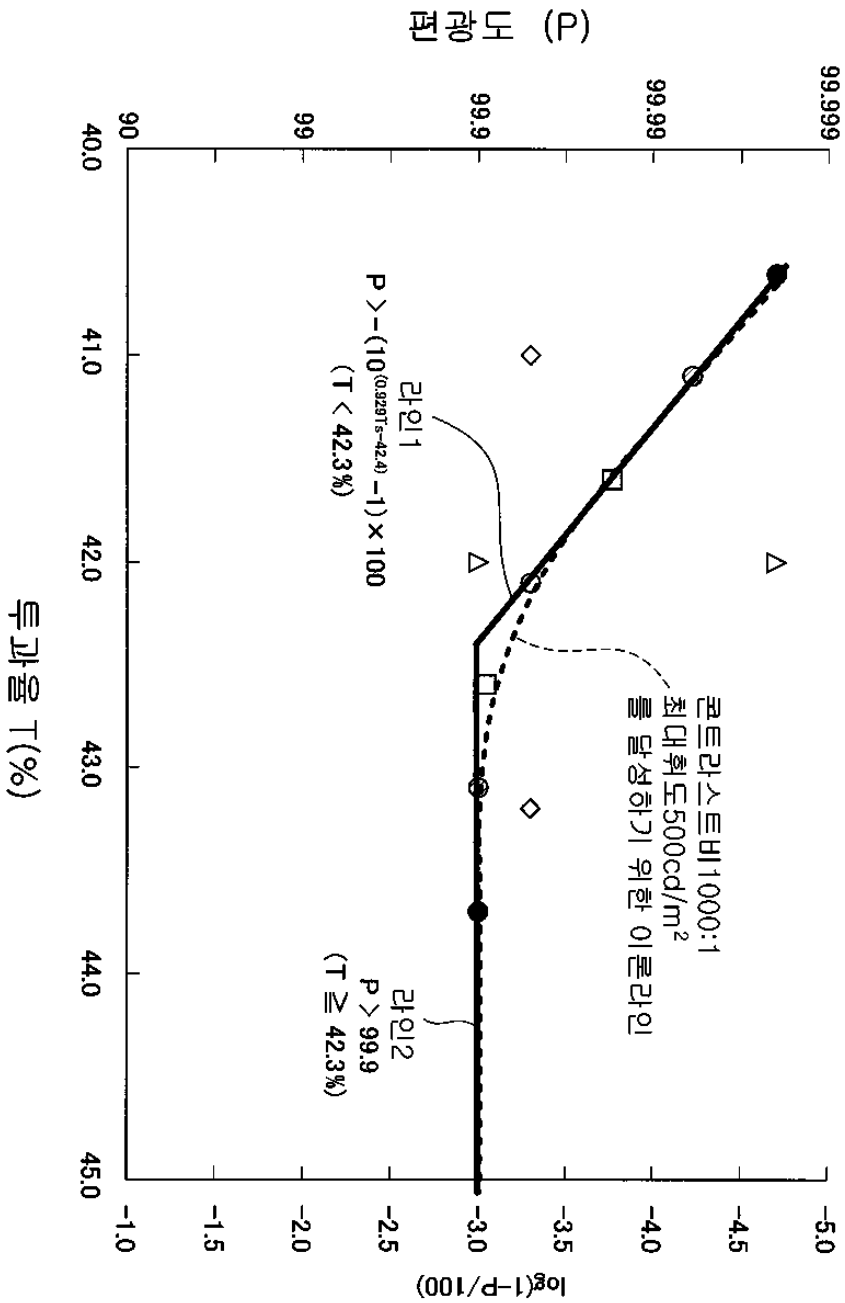
도면3



T-P 그래프

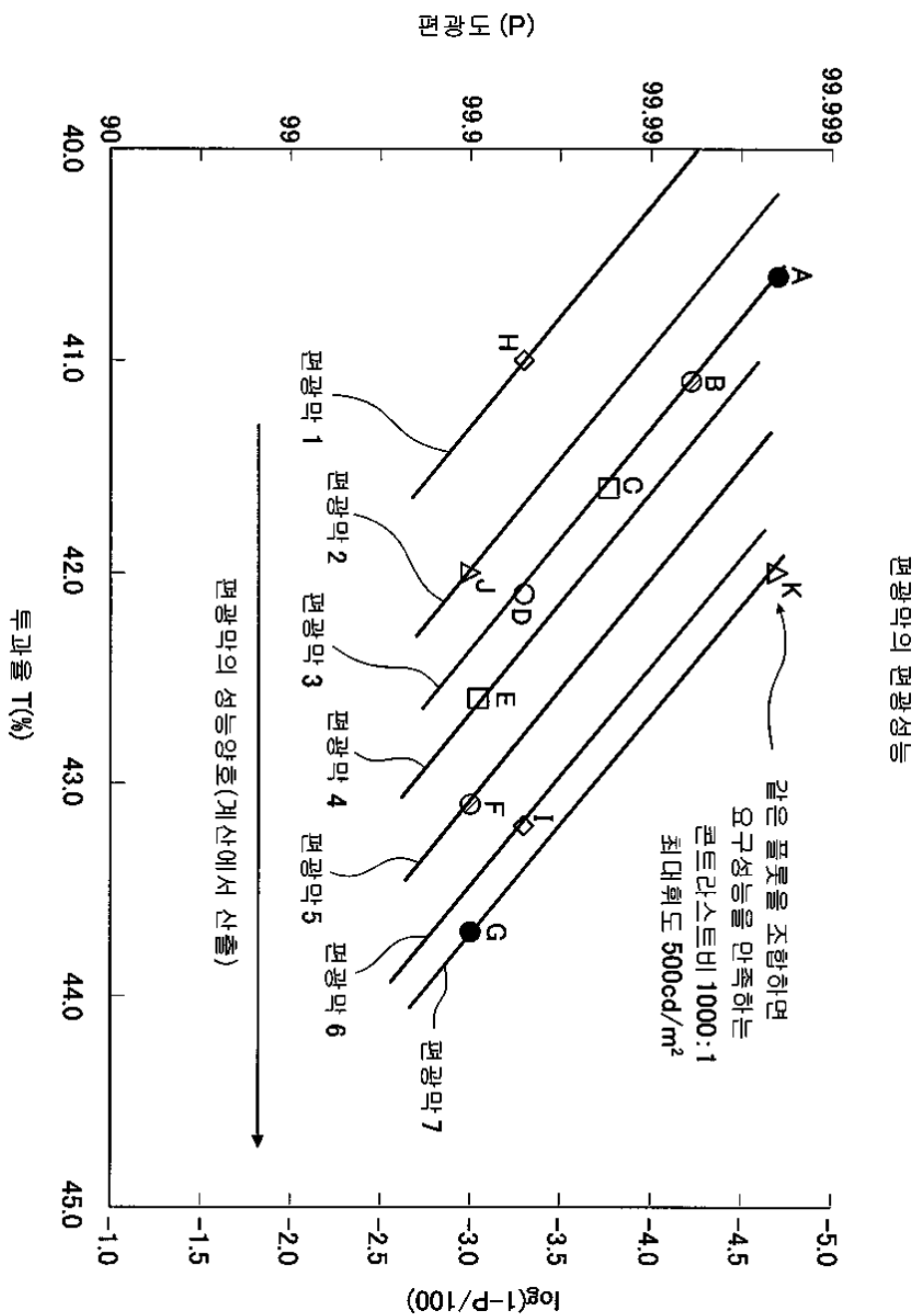
편광필름의 성능을 나타내는 그래프,
 편광필름의 단체투과율과 편광도를
 그래프에 플롯하면, 그 특성을 곡선으로
 나타낼 수 있다.
 이 곡선이 그래프의 오른쪽 위에 있을 수록
 고성능이다.

편광막의 편광성은



도면4

도면5



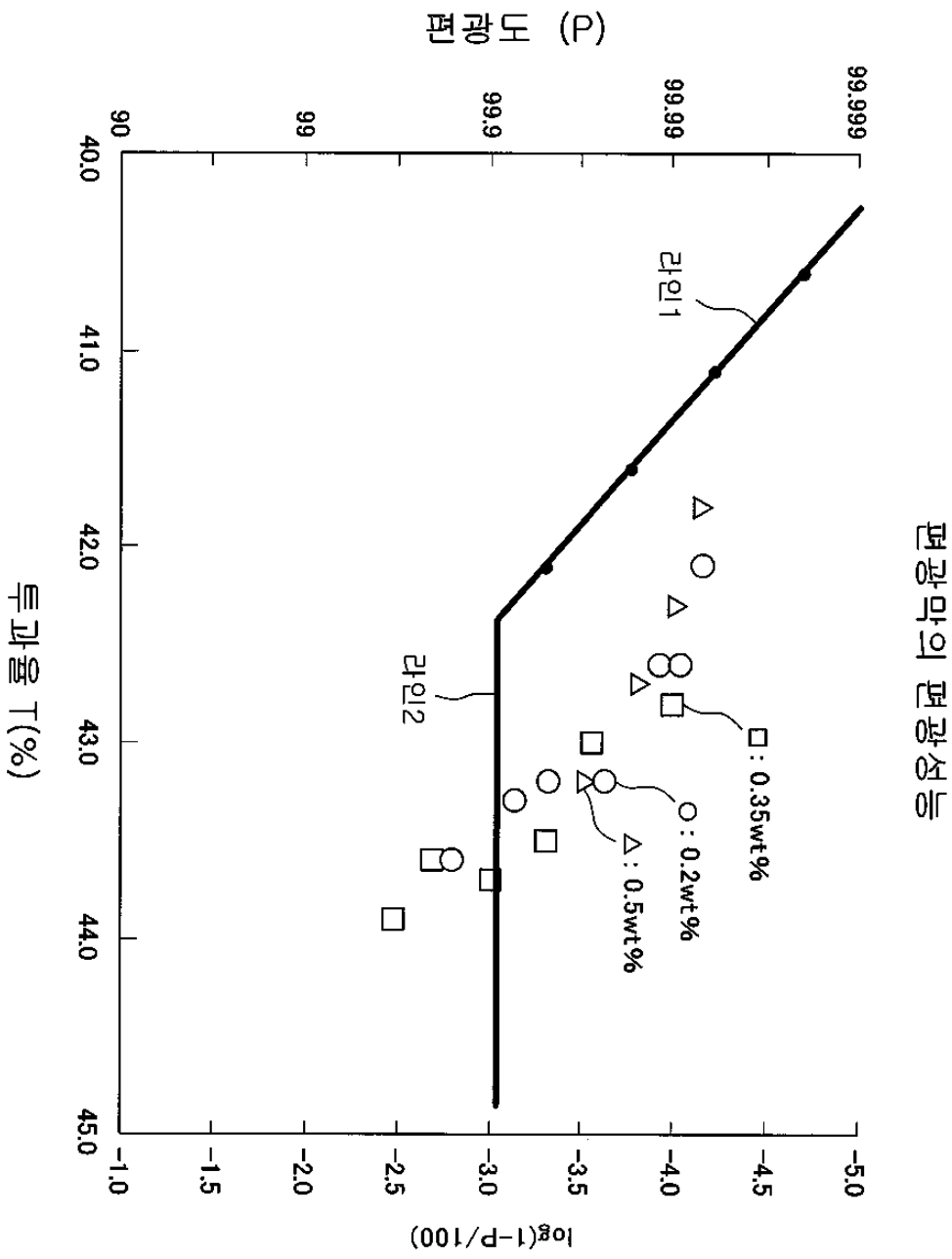
도면6

조건	염색욕의 요오드농도 (중량%)				
	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30~
평가결과	X 염색욕에서 PVA가 용해	X 염색욕에서 PVA가 용해	X 염색욕에서 PVA가 용해	X 염색욕에서 PVA가 용해	O PVA 용해 없음

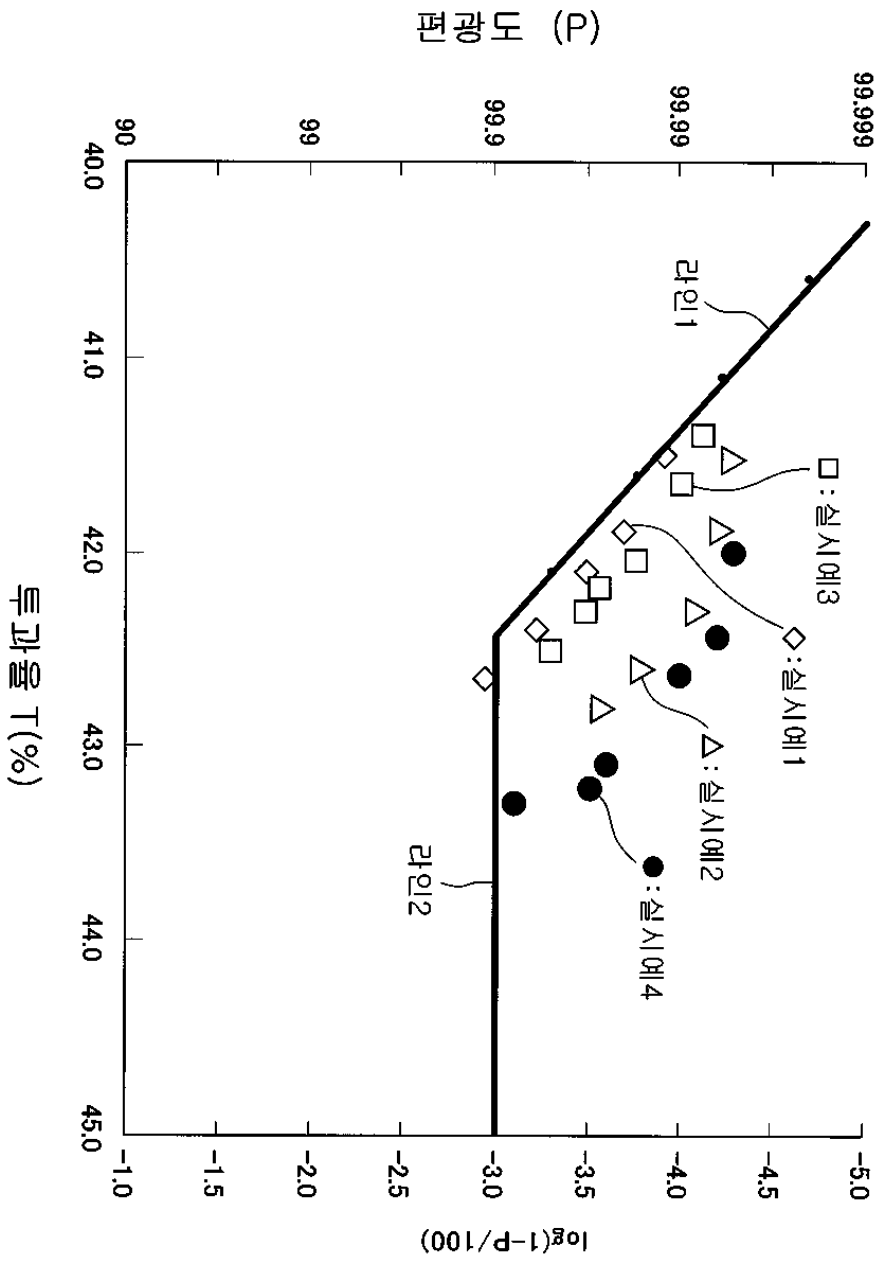
< 실험내용 >

- ※ 수지기체
 - ※ PVA계 수지종의 두께
 - ※ 공중고온 연신조건
 - ※ 제 1 불용화 공정
 - ※ 염색공정
 - ※ 제 2 불용화를 포함한 가교공정 : 있음
 - ※ 봉산 수중 연신 조건
- : 이소프탈산 공중합PET
: 7 μ m
: 130°C 1.8배
: 없음
: 액체온도 30°C 요오드농도 0.1wt%~1.0wt%
: 75°C 3.3배

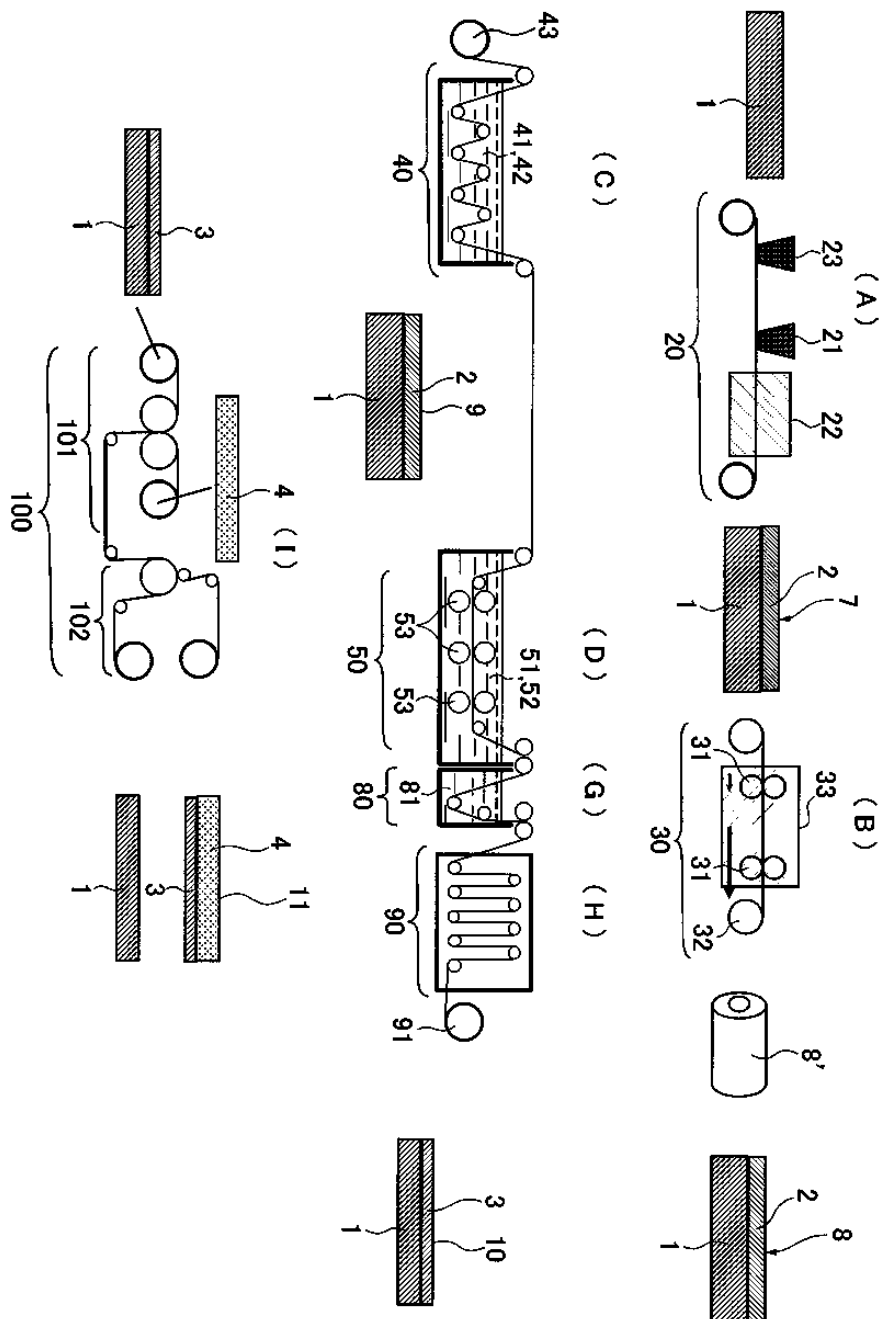
도면7



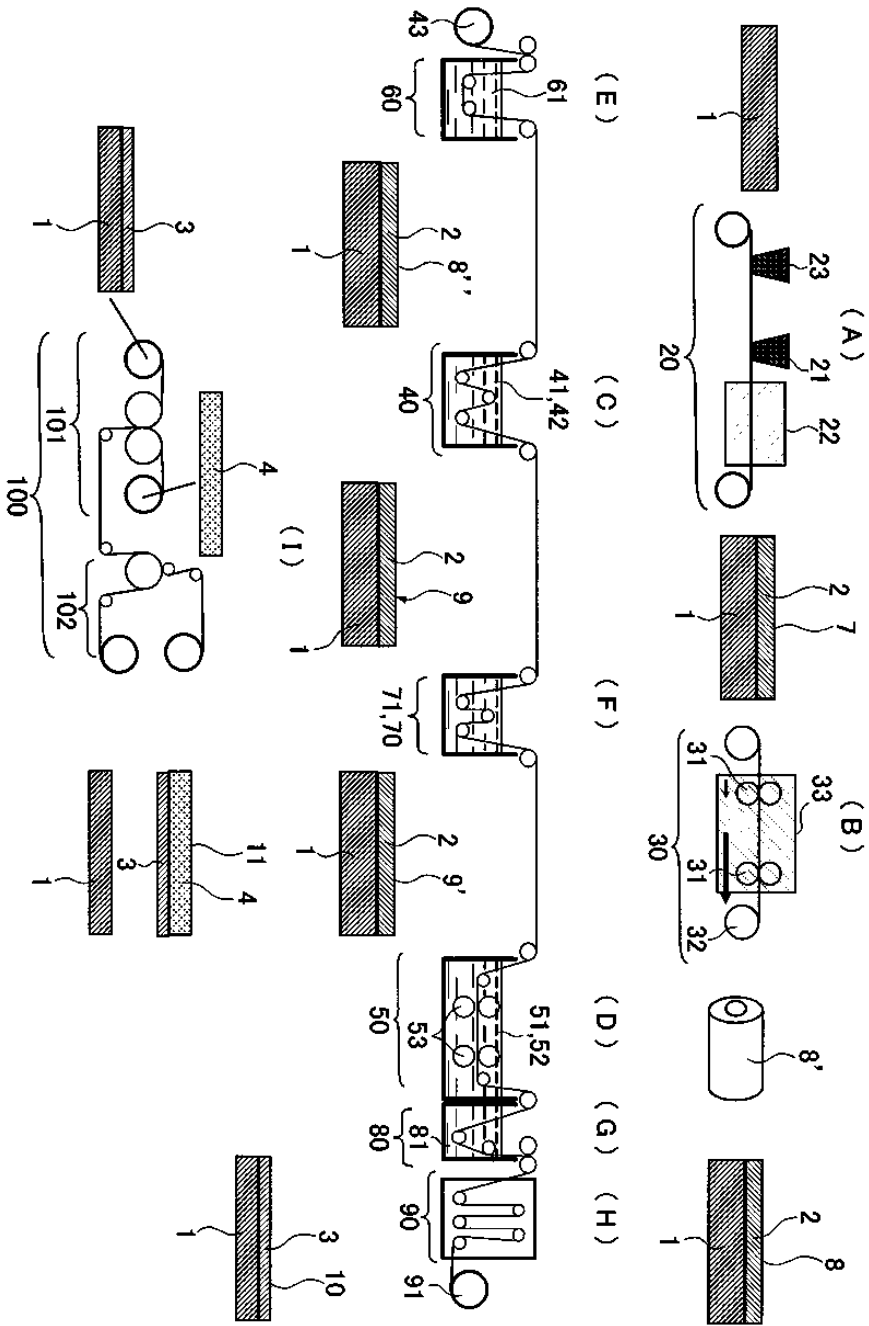
편광각의 편광성은



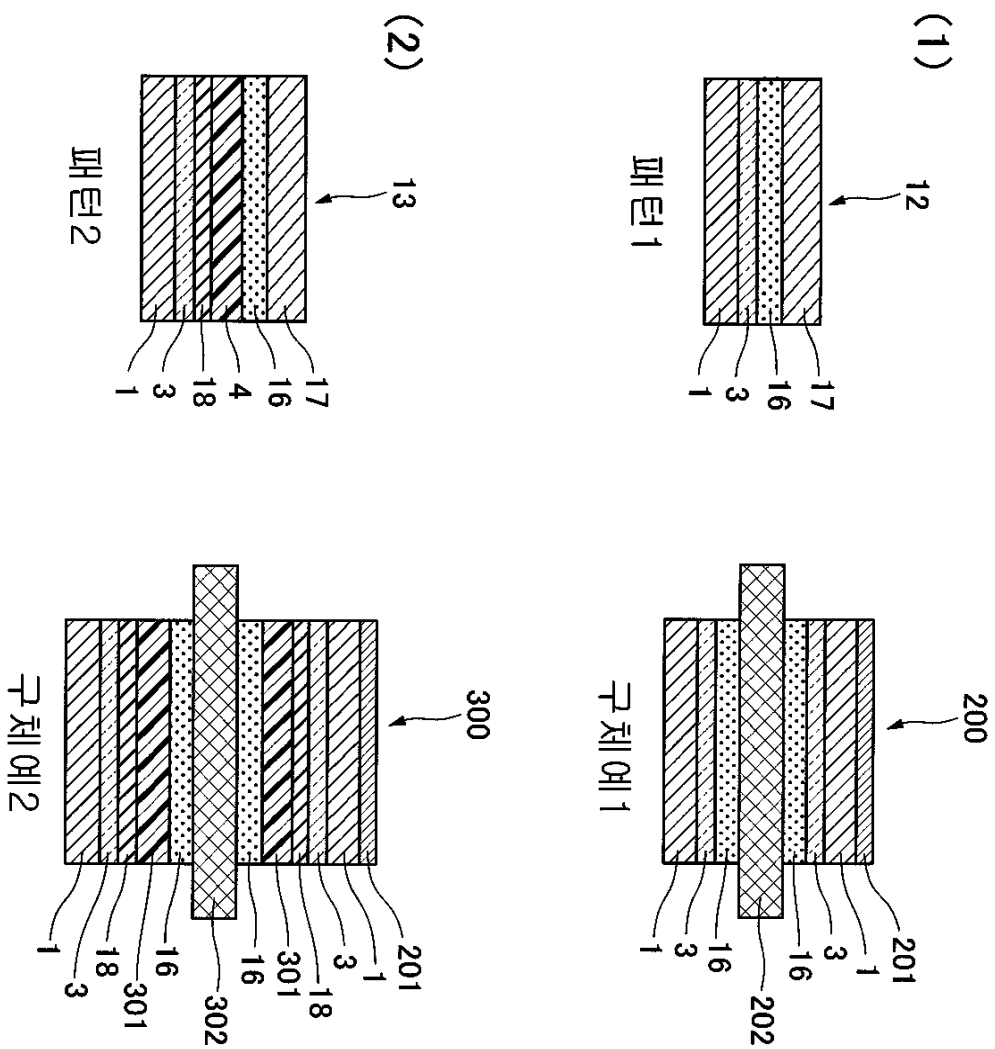
도면9



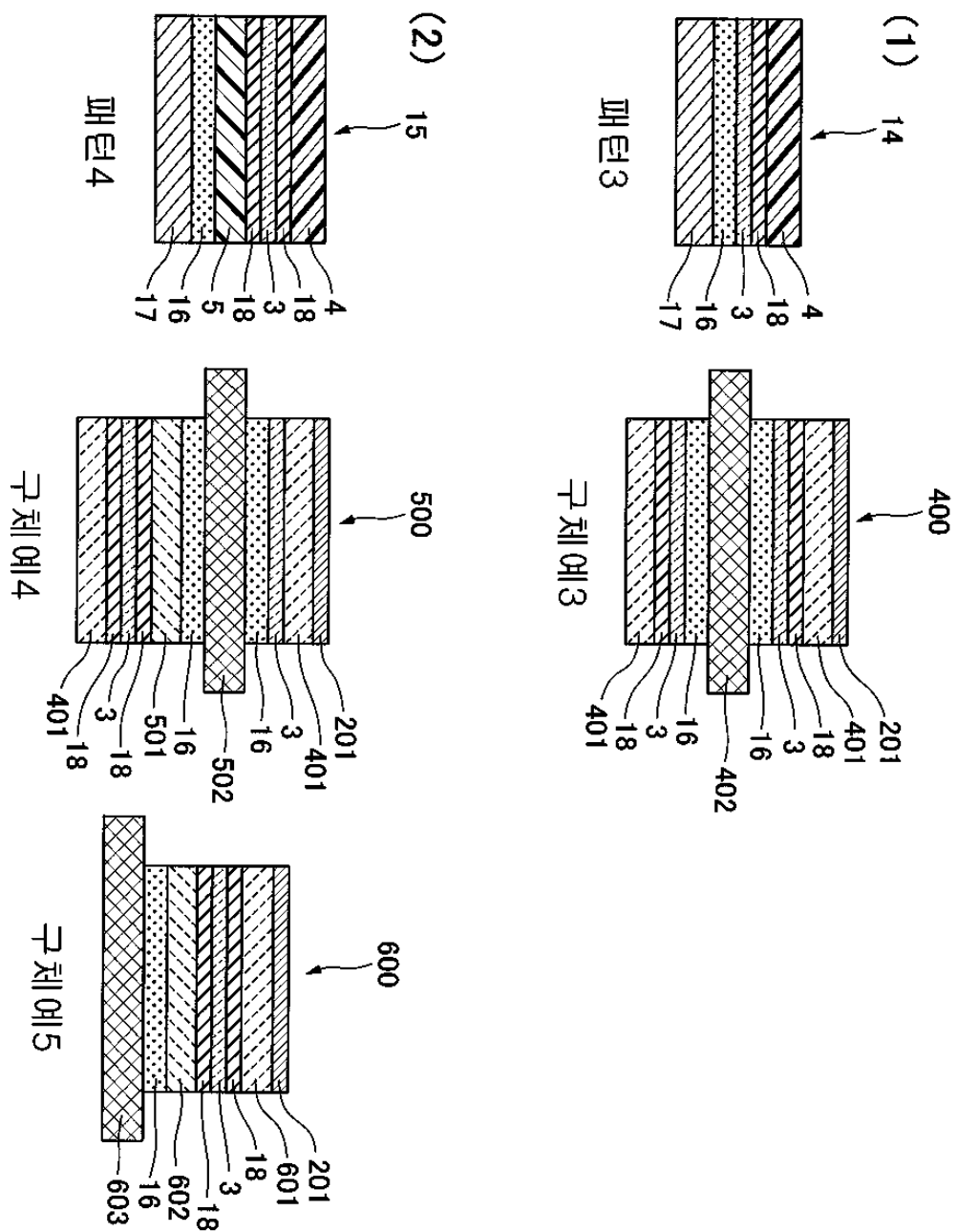
도면10



도면11

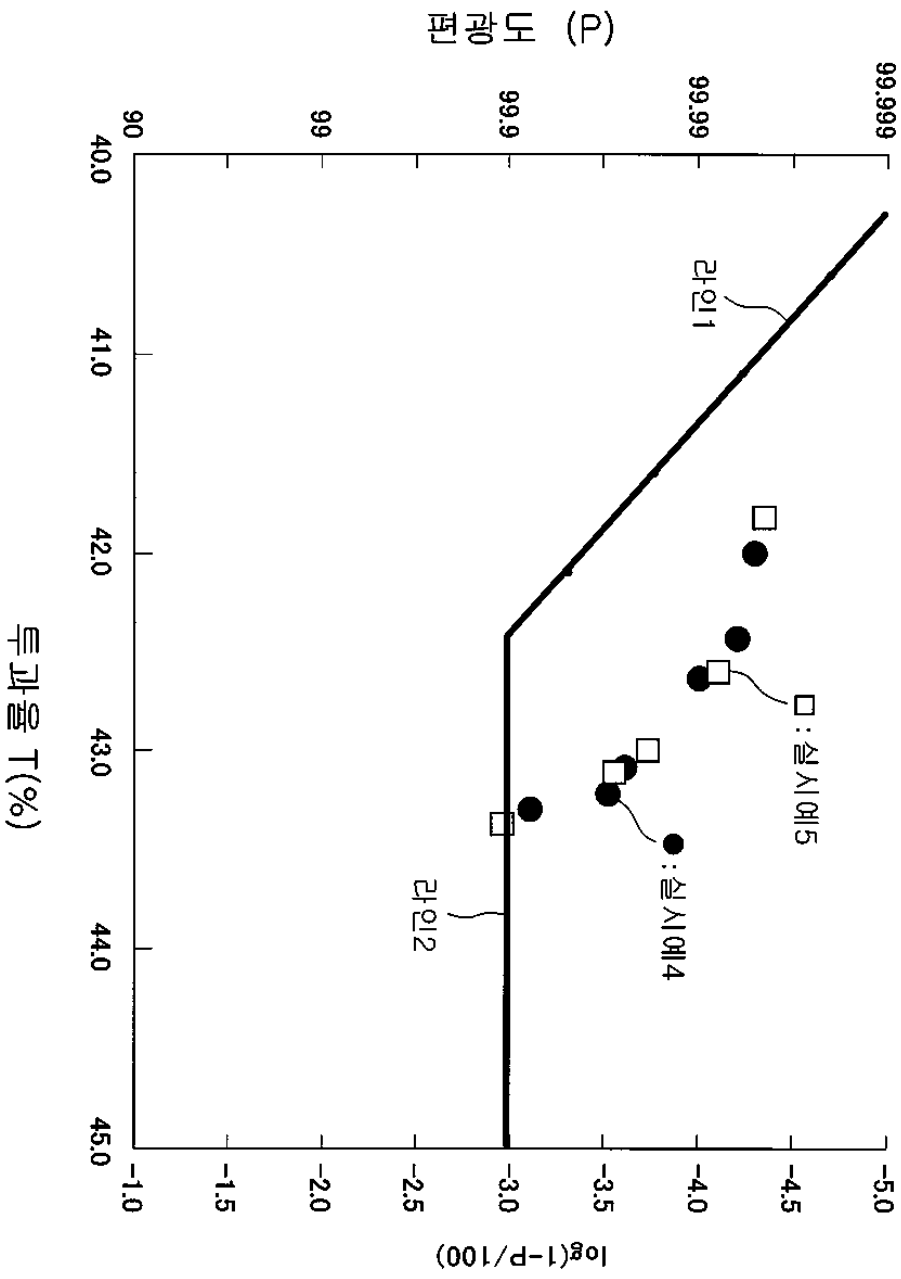


도면12

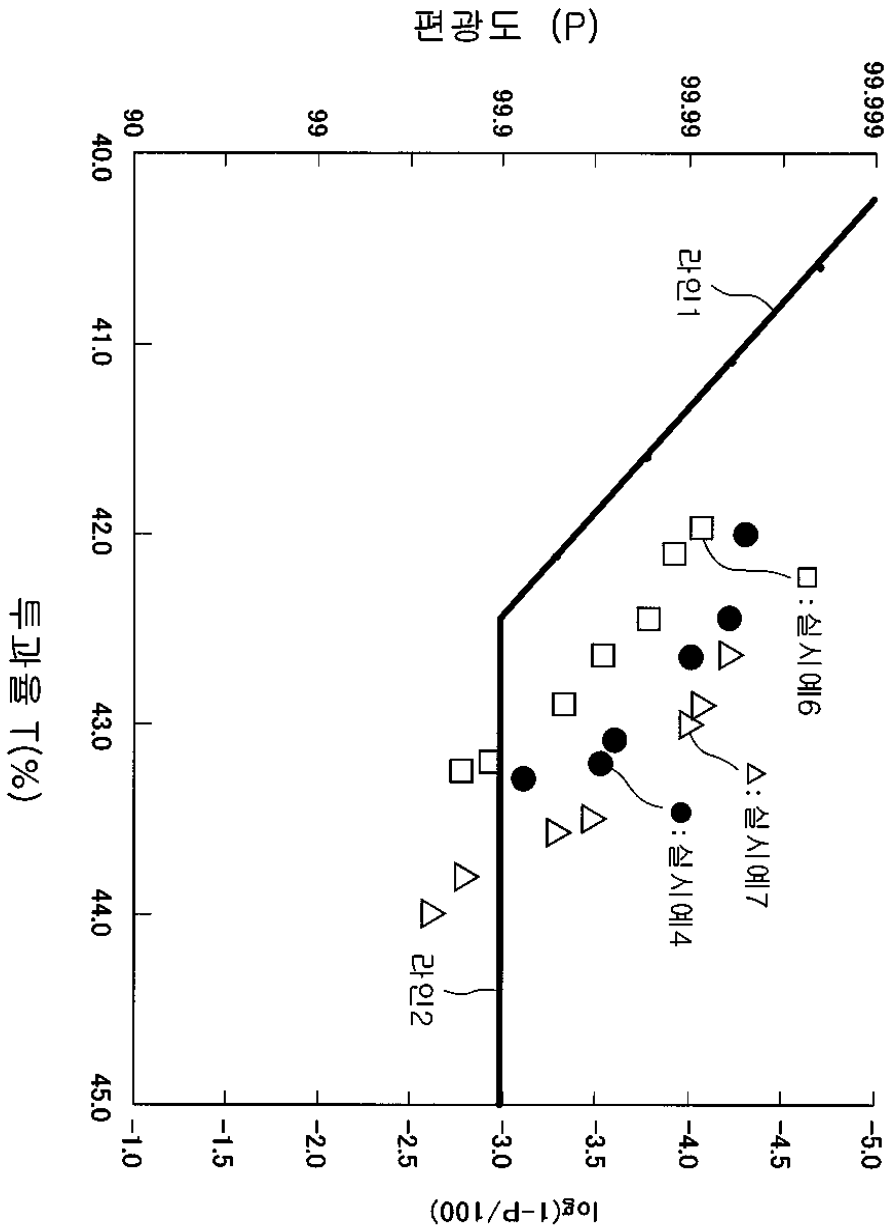


도면13

편광막의 편광성능

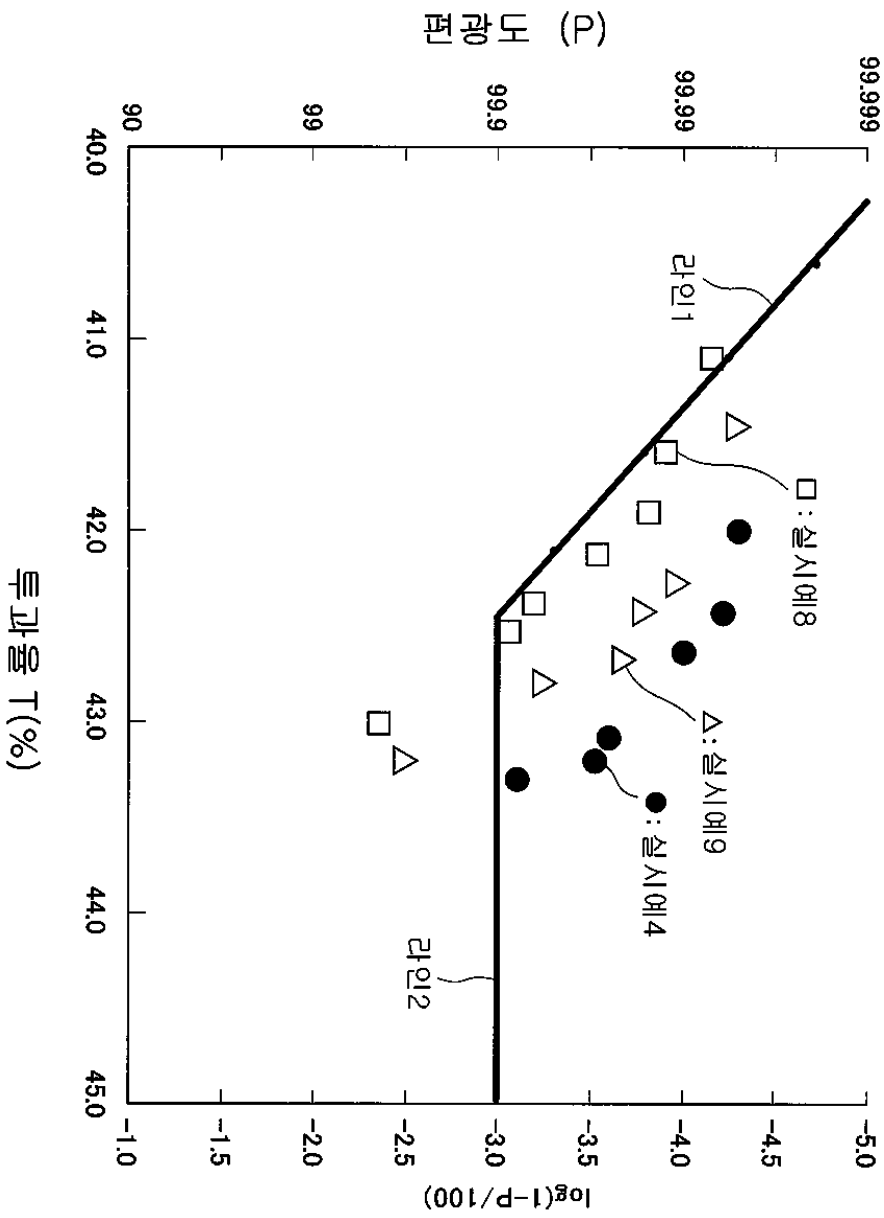


편광막의 편광성능

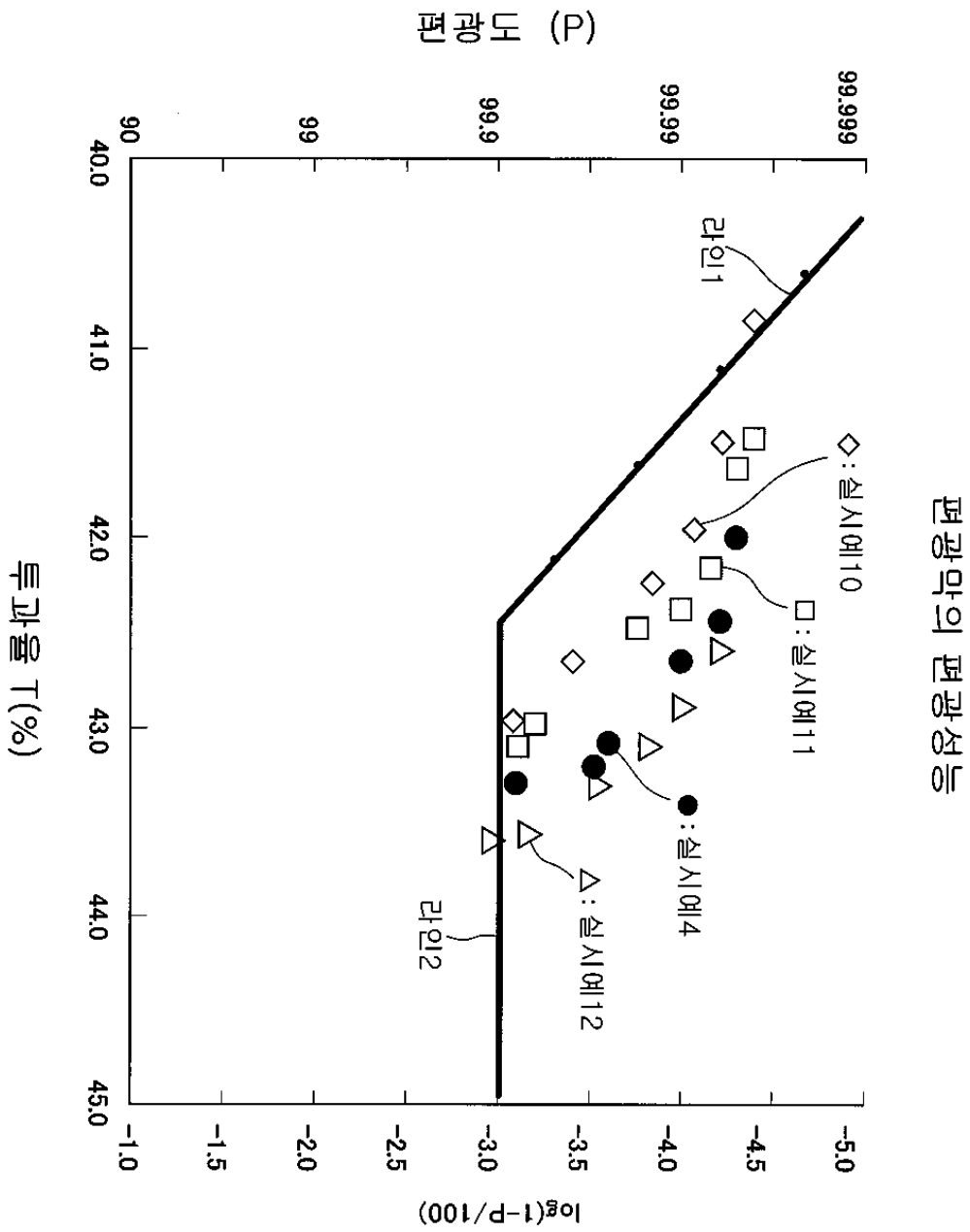


도면15

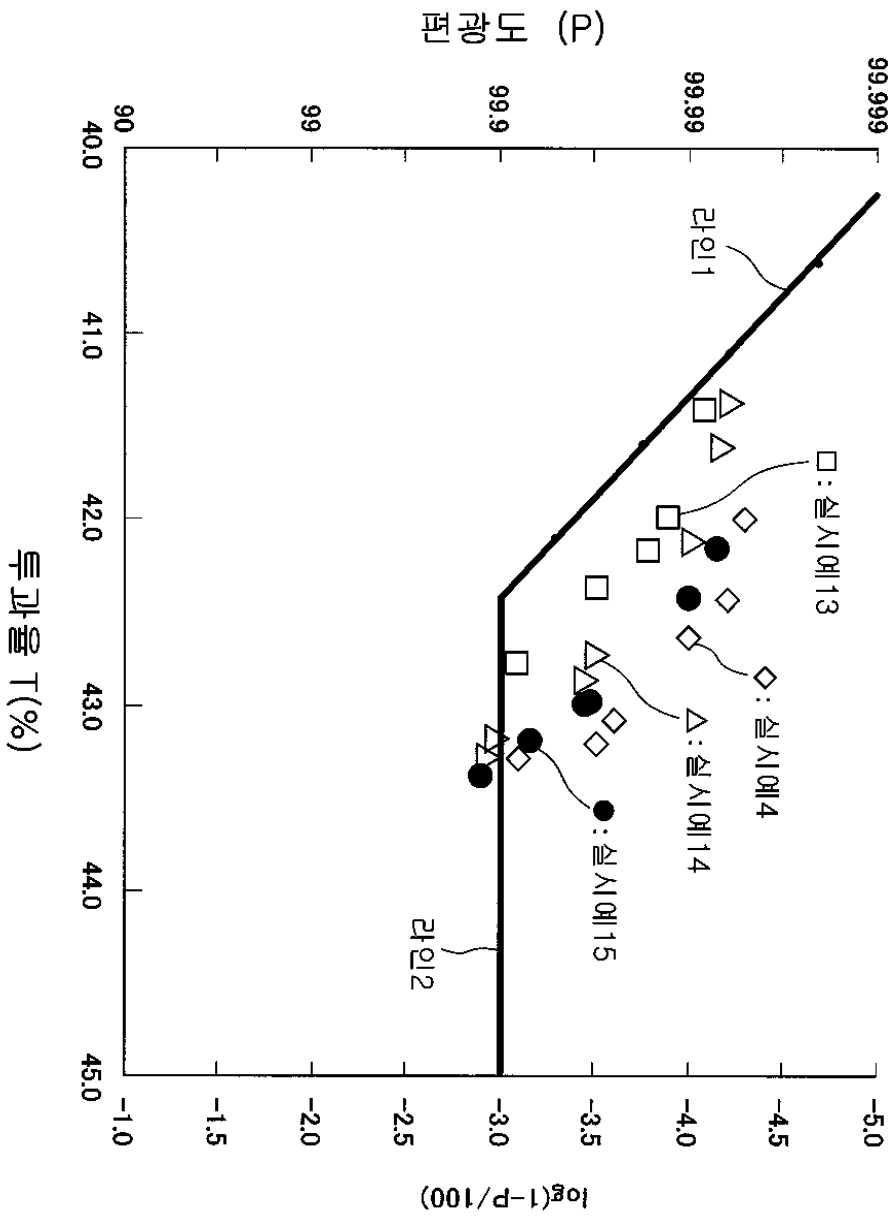
편광막의 편광성은



도면16

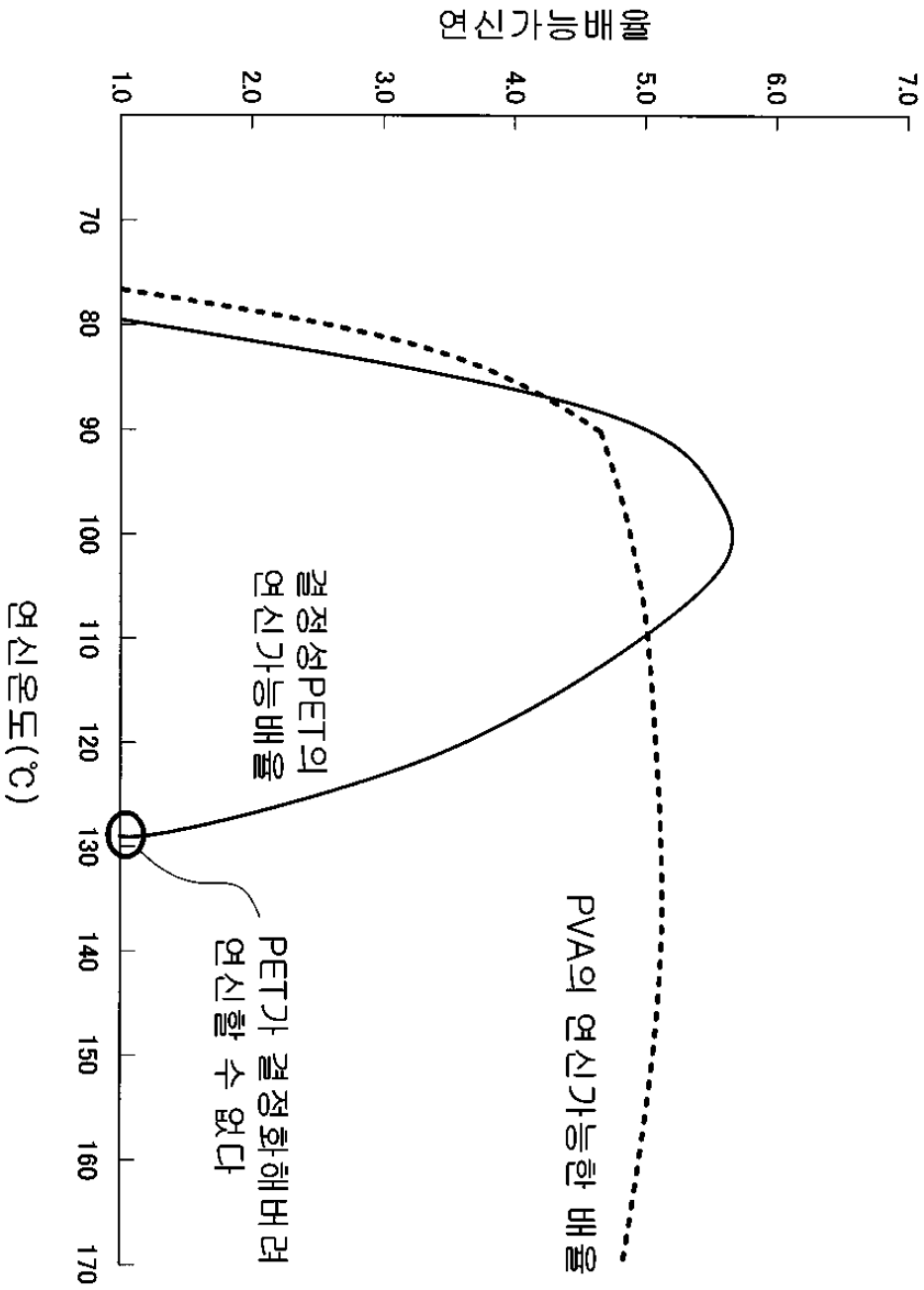


도면17

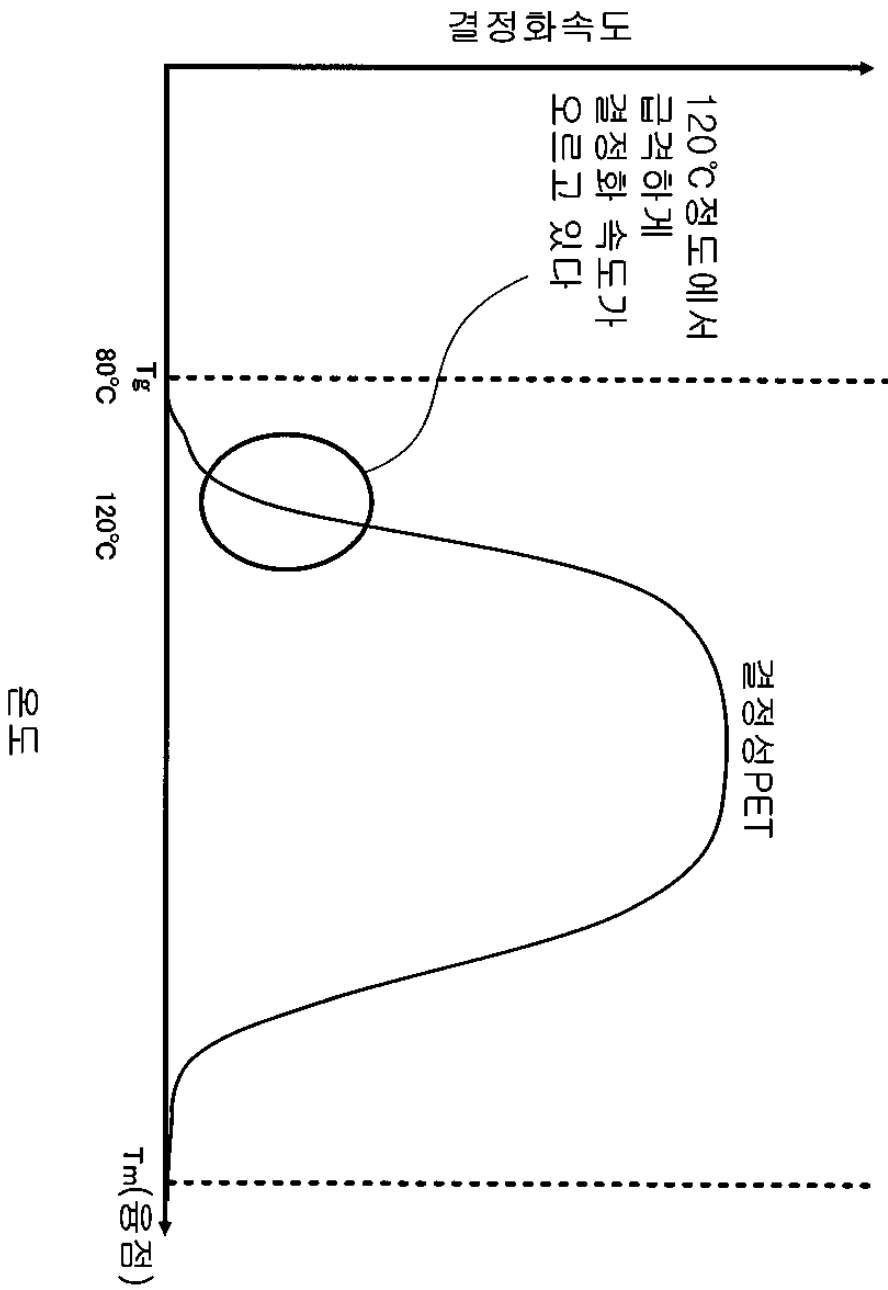


편광도의 편광성능

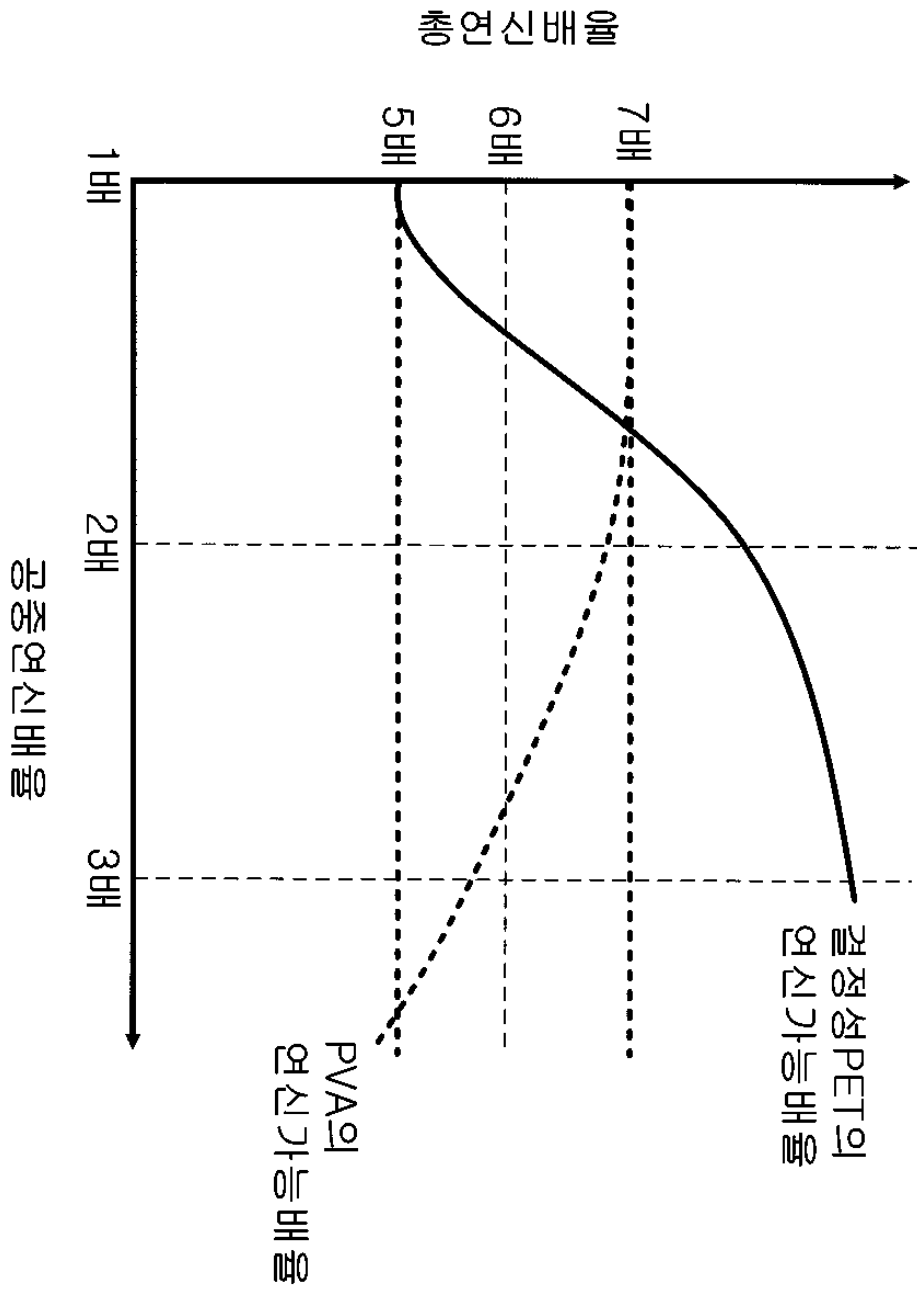
도면18



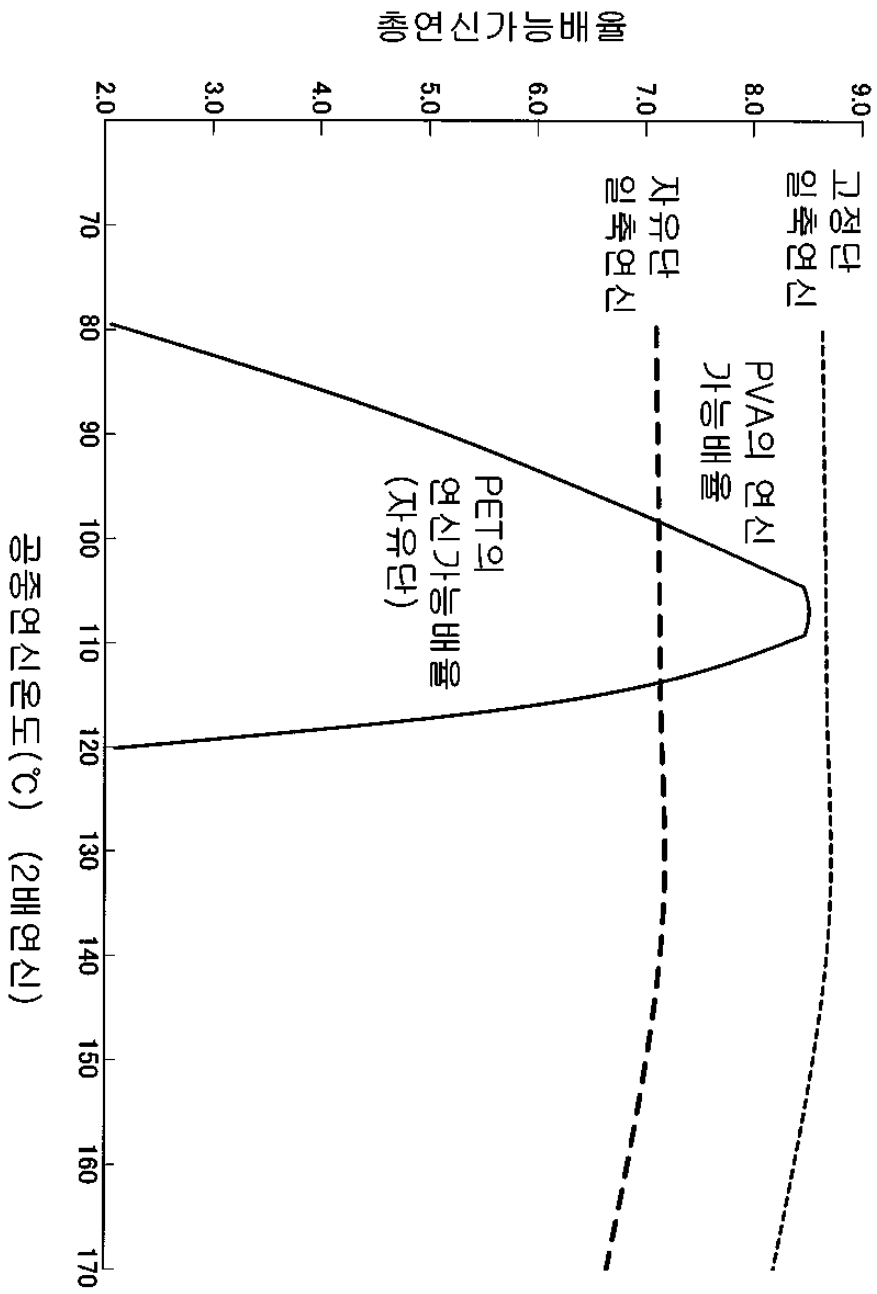
도면19



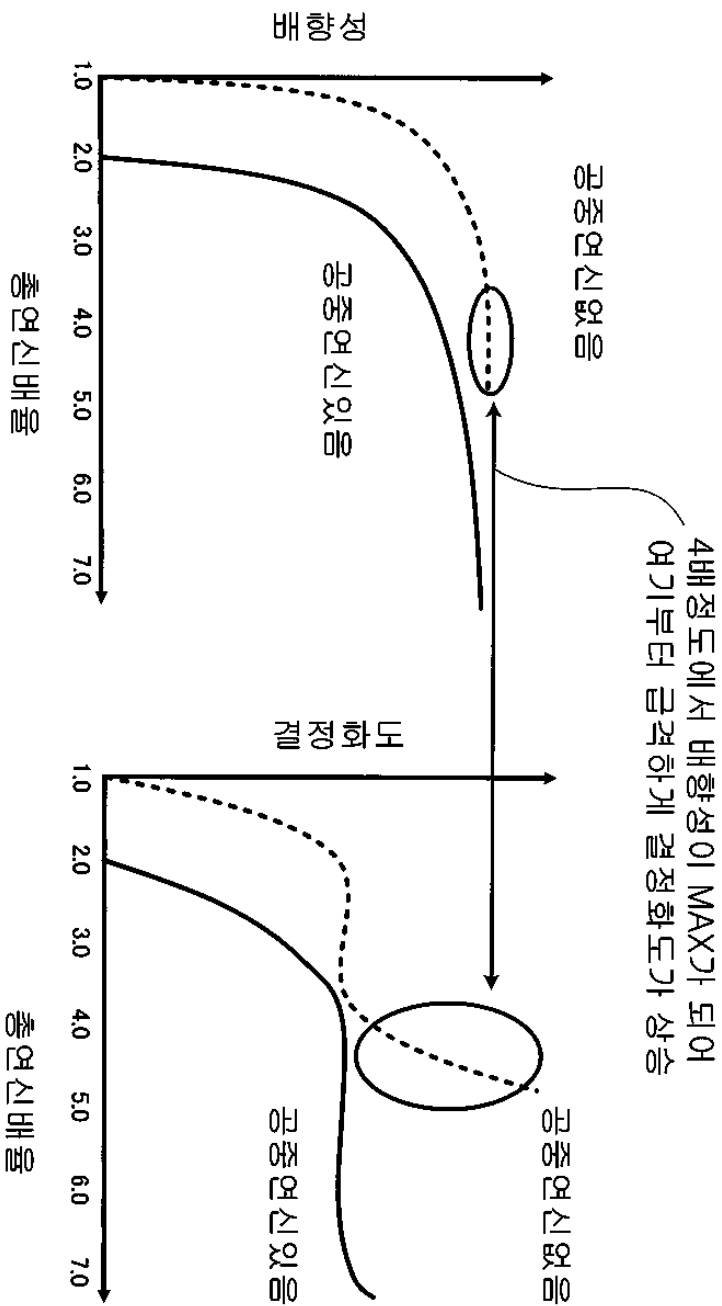
도면20



도면21

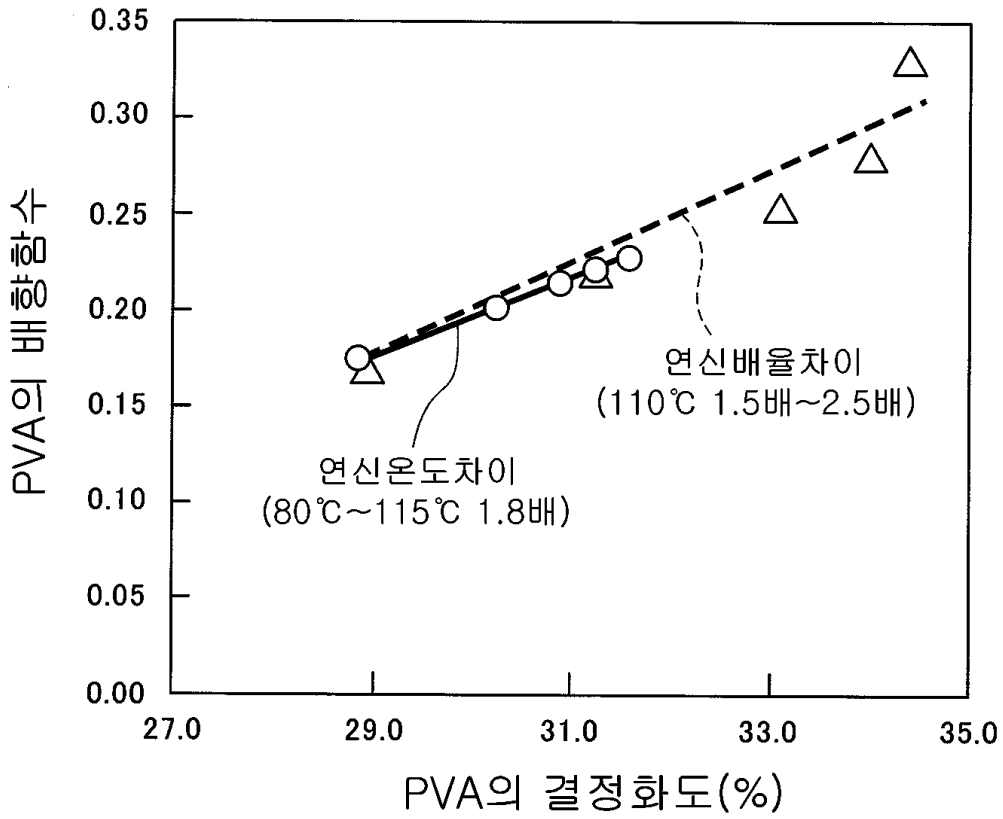


도면22

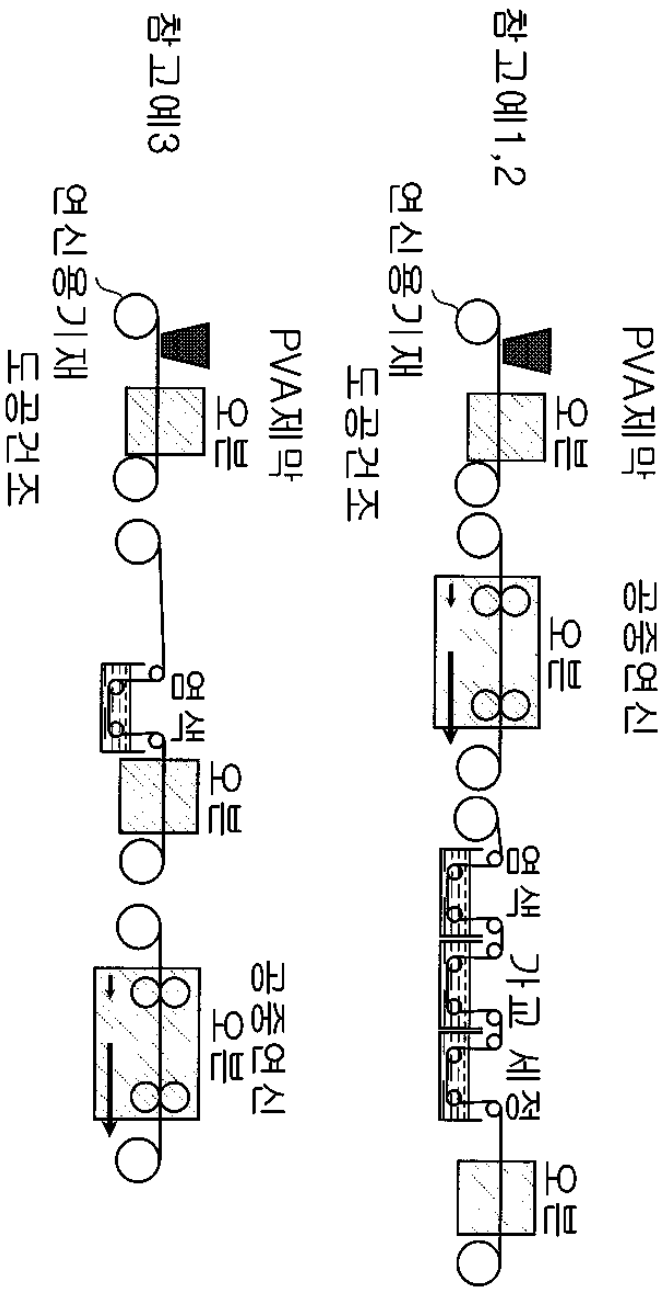


도면23

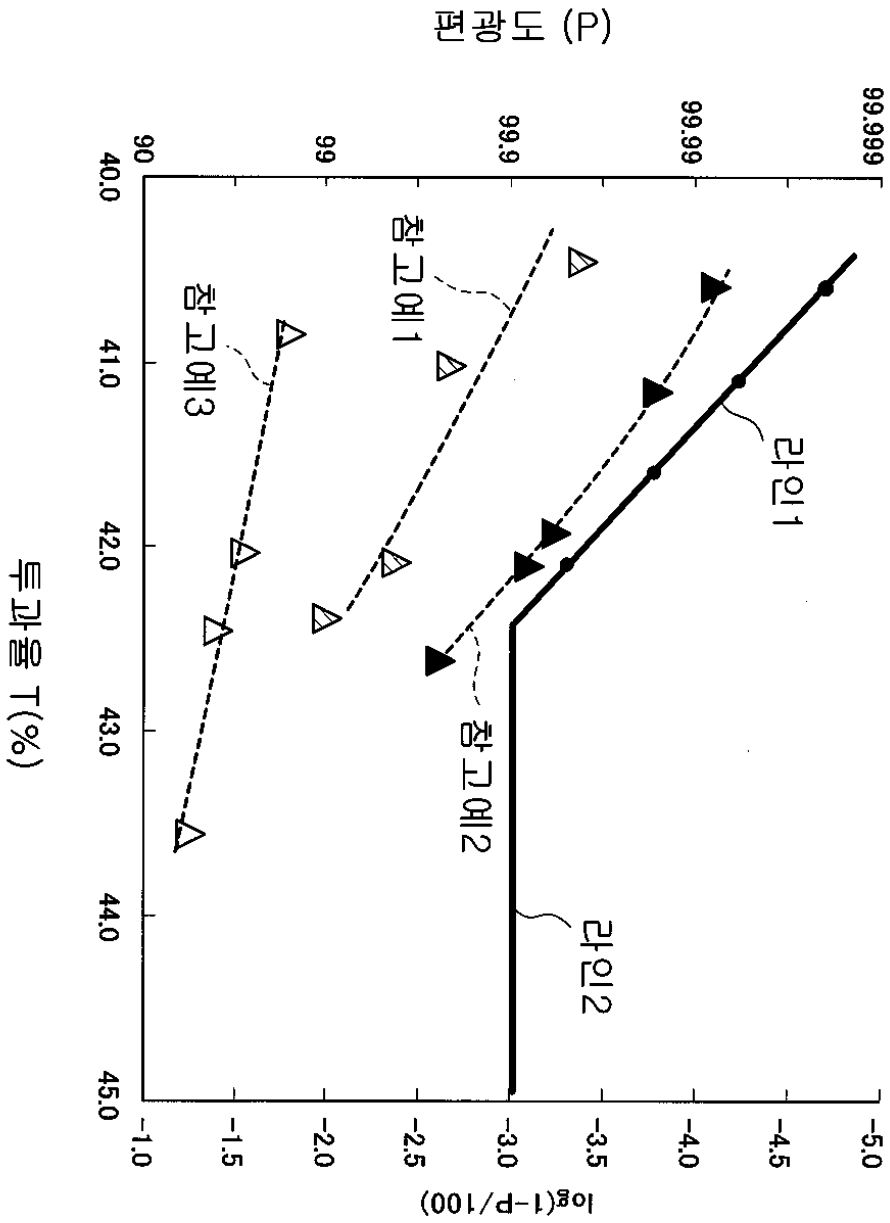
PVA의 결정화도와 배향성



도면24



편광각의 편광성의



도면26

실시 예 번호	목적	PVA A 두께 (μm)	공중연신				PVA 두께 (μm)	제 1 불용화 공정	염색공정 요오드농도 (wt%)	제 2 불용화 공정	불산수중연신			평균 연신 자 두께 (μm)
			온도 ($^{\circ}\text{C}$)	배율 (배)	방법	복진 율 (%)					온도 ($^{\circ}\text{C}$)	배율 (배)	총연신 배율 (배)	
1	불용화	A-PET 7	115	1.8	자유단	65	5	없음	0.3	없음	65	3.3	5.9	3
2	불용화 공중연신	A-PET 7	115	1.8	자유단	65	5	있음	0.3	있음	75	3.3	5.9	3
3		A-PET 7	115	1.8	자유단	65	5	있음	0.12~0.25	없음	65	3.3	5.9	3
4	기준	A-PET 7	115	1.8	자유단	65	5	있음	0.12~0.25	있음	75	3.3	5.9	3
5	두께차이	A-PET 12	115	1.8	자유단	65	9	있음	0.12~0.25	있음	75	3.3	5.9	5
6	공중고온 연신배율 차이	A-PET 7	115	1.5	자유단	75	6	있음	0.12~0.25	있음	75	4.0	6.0	3
7		A-PET 7	115	2.5	자유단	55	4	있음	0.12~0.25	있음	75	2.4	6.0	3
8	공중고온 연신배율 차이	A-PET 7	95	1.8	자유단	75	5	있음	0.12~0.25	있음	75	3.3	5.9	3
9	차이	A-PET 7	105	1.8	자유단	70	5	있음	0.12~0.25	있음	75	3.3	5.9	3
10	총연신배 율차이	A-PET 7	115	1.8	자유단	65	5	있음	0.12~0.25	있음	75	2.8	5.0	3
11		A-PET 7	115	1.8	자유단	65	5	있음	0.12~0.25	있음	75	3.1	5.5	3
12		A-PET 7	115	1.8	자유단	65	5	있음	0.12~0.25	있음	75	3.5	6.4	3
13	고정단 공중고온 총연신배 율차이	A-PET 7	115	1.8	고정단	100	4	있음	0.12~0.25	있음	75	3.3	5.9	2
14	공중고온 총연신배 율차이	A-PET 7	115	1.8	고정단	100	4	있음	0.12~0.25	있음	75	3.9	7.0	2
15		A-PET 7	115	1.8	고정단	100	4	있음	0.12~0.25	있음	75	4.4	7.9	2