



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2013년10월29일  
(11) 등록번호 10-1322859  
(24) 등록일자 2013년10월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G02B 5/30 (2006.01) B29D 7/01 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2011-0088873  
(22) 출원일자 2011년09월02일  
심사청구일자 2011년09월02일  
(65) 공개번호 10-2012-0025426  
(43) 공개일자 2012년03월15일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2010-197413 2010년09월03일 일본(JP)  
JP-P-2010-269002 2010년12월02일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP10288709 A\*  
JP2001343521 A\*  
JP2003043257 A\*  
JP2003279748 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(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

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 정수환

(54) 발명의 명칭 **편광막, 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체, 및 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체의 제조에 이용하기 위한 연신 적층체**

**(57) 요약**

두께가 10 $\mu$ m 이하의 광학 특성이 높은 편광막을 제공한다.

2색성 물질을 배향시킨 폴리비닐 알코올계 수지로 이루어지는 연속 웹의 편광막이며, 폴리비닐 알코올계 수지층을 포함하는 적층체가 연신됨으로써, 10 $\mu$ m 이하의 두께로 되고 있고, 또한,

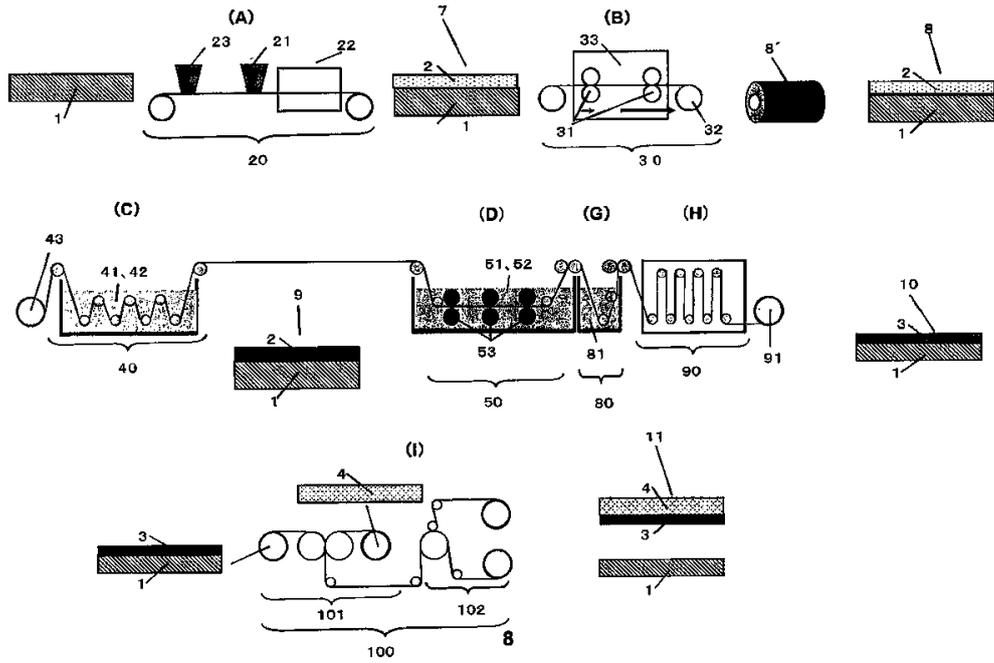
단체 투과율을 T, 편광도를 P로 했을 때,

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

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

의 조건을 만족하는 광학 특성을 가지도록 된 것이다. 이 편광막은, 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재에 제막된 폴리비닐 알코올계 수지층을 포함하는 적층체를 공중 보조 연신과 봉산수중 연신으로 이루어지는 2단 연신 공정에서 연신함으로써 제조할 수 있다.

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

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

2색성 물질을 배향시킨 폴리비닐 알코올계 수지로 이루어지는 연속 웹의 편광막이며,  
폴리비닐 알코올계 수지층이 연신됨으로써, 10 $\mu$ m 이하의 두께로 된 것이고,  
상기 폴리비닐 알코올계 수지의 감화도(saponification degree)가 99% 이상인 것이며, 또한,  
단체 투과율을 T, 편광도를 P로 했을 때,

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

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

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

### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 편광막이, 비정성 에스테르계 열가소성 수지기에 제막된 폴리비닐 알코올계 수지층을 포함하는 적층체가  
공중 보조 연신과 봉산수증 연신으로 이루어지는 2단 연신 공정으로 연신됨으로써 형성된 것임을 특징으로 하는  
편광막.

### 청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 2색성 물질이, 요오드 또는 요오드와 유기 염료의 혼합물인 것을 특징으로 하는 편광막.

### 청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 편광막의 연속 웹의 한쪽의 면에 점착제를 통하여 광학 기능 필름을 접합하고, 다른 쪽의 면에 점착제층을  
형성하고, 상기 점착제층을 통하여 세퍼레이터를 박리 자유자재로 적층한 것을 특징으로 하는 편광막.

### 청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 광학 기능 필름이 TAC(트리아세틸 셀룰로오스계) 필름인 것을 특징으로 하는 편광막.

### 청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 편광막의 연속 웹의 한쪽의 면에 점착제를 통하여 제 1 광학 기능 필름을 접합하고, 다른 쪽의 면에 점착  
제를 통하여 제 2 광학 기능 필름을 접합하여 생성된 적층체의 상면에, 점착제층을 통하여 세퍼레이터를 박리  
자유자재로 적층하도록 한 것을 특징으로 하는 편광막.

### 청구항 7

제 6항에 있어서,

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

### 청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 제 1 광학 기능 필름이 아크릴계 수지 필름이며, 제 2 광학 기능 필름이  $\lambda / 4$  위상차이 필름이며, 상기 편광막의 흡수축과 상기  $\lambda / 4$  위상차이 필름의 지상축과의 접합 각도를  $45 \pm 1^\circ$  로 한 것을 특징으로 하는 편광막.

**청구항 9**

연속 웹의 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재와,

이 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재에 제막된 2색성 물질을 배향시킨 폴리비닐 알코올계 수지로 이루어지는 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체이며,

상기 편광막은, 상기 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재에 제막된 폴리비닐 알코올계 수지층을 포함하는 적층체가 공중 보조 연신과 봉산수중 연신으로 이루어지는 2단 연신 공정에서 연신됨으로써,  $10\mu\text{m}$  이하의 두께로 된 것이고, 또한,

단체 투과율을 T, 편광도를 P로 했을 때,

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

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

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

**청구항 10**

제 9항에 있어서,

상기 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재의 두께는, 제막되는 폴리비닐 알코올계 수지층의 두께의 6배 이상인 것을 특징으로 하는 광학 필름 적층체.

**청구항 11**

제 9항 또는 제 10항에 있어서,

상기 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재는, 이소프탈산을 공중합시킨 공중합 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 시클로헥산 디 메탄올을 공중합시킨 공중합 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 다른 공중합 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 비정성 폴리에틸렌 테레프탈레이트인 것을 특징으로 하는 광학 필름 적층체.

**청구항 12**

제 9항에 있어서,

상기 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재가 투명 수지로 이루어지는 것을 특징으로 하는 광학 필름 적층체.

**청구항 13**

제 9항에 있어서,

상기 2색성 물질이, 요오드 또는 요오드와 유기 염료의 혼합물인 것을 특징으로 하는 광학 필름 적층체.

**청구항 14**

제 9항에 있어서,

상기 광학 필름 적층체에 포함되는 상기 편광막의 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재에 제막되어 있지 않은 면에, 점착제층을 통하여 세퍼레이터를 박리 자유자재로 적층하도록 한 것을 특징으로 하는 광학 필름 적층체.

**청구항 15**

제 9항에 있어서,

상기 광학 필름 적층체에 포함되는 상기 편광막의 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재에 제막되어 있지 않은

면에, 접착제를 통하여 광학 기능 필름을 접합하고, 접합된 상기 광학 기능 필름 상에 점착제층을 형성하고, 상기 점착제층을 통하여 세퍼레이터를 박리 자유자재로 적층하도록 한 것을 특징으로 하는 광학 필름 적층체.

**청구항 16**

제 15항에 있어서,

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

**청구항 17**

연속 웹의 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재와,

이 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재에 제막된 2색성 물질을 배향시킨 폴리비닐 알코올계 수지로 이루어지는 두께가 10 $\mu$ m 이하의,

단체 투과율을 T, 편광도를 P로 했을 때,

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

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

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

상기 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재는, 배향 함수가 0.10 이하로 설정된, 공중 보조 연신된 비정성 폴리 에틸렌 테레프탈레이트를 이용하고,

상기 폴리비닐 알코올계 수지는, 결정화 정도가 27% 이상에서 40% 이하로 설정되고, 또한, 배향 함수가 0.05 이상에서 0.35 이하로 설정된 것을 이용하는 것을 특징으로 하는 연신 적층체.

**청구항 18**

제 17항에 있어서,

상기 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재의 두께는, 제막되는 폴리비닐 알코올계 수지층의 두께의 6배 이상인 것을 특징으로 하는 연신 적층체.

**청구항 19**

제 17항 또는 제 18항에 있어서,

상기 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재는, 배향 함수를 0.10 이하로 설정한, 공중 고온 연신 처리한 이소프탈산을 공중합시킨 공중합 폴리 에틸렌 테레프탈레이트, 시클로헥산 디 메탄올을 공중합시킨 공중합 폴리 에틸렌 테레프탈레이트 또는 다른 공중합 폴리 에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 비정성 폴리 에틸렌 테레프탈레이트인 것을 특징으로 하는 연신 적층체.

**청구항 20**

제 17항에 있어서,

상기 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재가 투명 수지로 이루어지는 것을 특징으로 하는 연신 적층체.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 편광막, 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체, 및 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체의 제조에 이용하기 위한 연신(延伸) 적층체에 관한 것이다. 본 발명의 편광막은, 2색성 물질을 배향시킨 폴리비닐 알코올계 수지로 이루어지는 두께가 10 $\mu$ m 이하의 편광막이다.

**배경 기술**

- [0002] 폴리비닐 알코올계 수지(이하, 「PVA계 수지」라고 한다.)층에 염색 및 연신 처리에 의해 2색성 물질을 흡착하고 배향한 편광막 이른바 편광자(이하, 「편광막」이라고 한다.)의 제조 방법은 잘 알려져 있다. 그렇지만, 두께가 10 $\mu$ m 이하의 편광막은, 단층체에 의한 편광막의 제조에 있어서는, 통상, 염색공정 및 / 또는 연신 공정에 있어서의 용해 및 / 또는 파단(破斷)시키지 않고, 두께를 균일하게 제조할 수 없다. 그 때문에, 열가소성 수지 기재를 이용하여, 수지 기재에 PVA계 수지층을 형성하고 수지 기재와 일체의 염색 및 연신 처리에 의해 편광막을 제조하는 제조 방법이 개발되고 있고, 도 25의 개념도에 나타내는 바와 같이, 이미 공지이다. 그러한 제법에 따르는 편광막도 또 공지인 것은 말할 필요도 없다.
- [0003] 구체적인 예로서 참고 예 1 또는 3을 나타낸다. 참고 예 1의 경우, 열가소성 수지 기재에 PVA계 수지의 수용액을 도포하고, 수분을 건조함으로써, 열가소성 수지 기재에 PVA계 수지층을 형성한 적층체가 생성된다. 생성된 적층체를, 예를 들면 오븐에 배치된 연신 장치를 이용하여, 연신 온도 110℃로 공중 연신한다. 다음에, 연신에 의해 배향된 PVA계 수지층에 염색에 의해 2색성 물질을 흡착시킨다. 혹은, 참고 예 3의 경우, 생성된 적층체에 염색에 의해 2색성 물질을 흡착시킨다. 다음에, 2색성 물질을 흡착시킨 적층체를, 연신 온도 90℃로 공중 연신한다. 이와 같이 제조된 2색성 물질을 배향시킨 PVA계 수지로 이루어지는 편광막은, 예를 들면, 특허 문헌 2~5에 표시되는 바와 같이, 이미 공지이다.
- [0004] 열가소성 수지 기재를 이용한 편광막의 제조 방법은, PVA계 수지의 단층체에 의한 편광막의 제조 방법에 비하여, 편광막을 보다 균일하게 제조할 수 있도록 한 점에서 주목된다. 액정 셀의 표리에 접합(貼合)되는 액정 표시 장치에 이용되는 편광막은, 단층체에 의한 편광막의 제조 방법에 의하면, 특개 2005-266325호 공보(특허 문헌 1)에 나타내는 바와 같이, 50~80 $\mu$ m 두께의 PVA계 수지 단층체를, 예를 들면, 주속(周速)이 다른 복수 세트의 롤을 가지는 반송 장치에 걸쳐, 염색액으로의 침지(沈漬)에 의해 PVA계 수지 단층체에 2색성 물질을 흡착시키고, 60℃ 전후의 수용액 중에 있어서 연신함으로써 제조된다. 이것이 단층체에 의한 편광막이며, 그 두께는 15~35 $\mu$ m이다. 현재로서는, 이 방법에 따라 제조된 편광막은, 단체 투과율 42% 이상으로 편광도 99.95% 이상의 광학 특성을 가지는 것으로서, 대형 TV용으로 실용화되고 있다.
- [0005] 그런데, PVA계 수지가 친수성이기 때문에, 편광막은 온도나 습도의 변화에 민감하고 주위의 환경 변화에 의해 신축하기 쉽고 또 그 때문에 크랙이 발생하기 쉽다. 따라서, 신축을 억제하고, 온도나 습도의 영향을 적게 하기 위하여, 통상, 텔레비전 용의 편광 필름에는, 편광막의 양면에 보호 필름으로서 40~80 $\mu$ m의 TAC(트리아세틸 셀룰로오스계) 필름이 접합된 적층체가 이용된다. 그런데도, 단층체에 의한 편광막을 이용하는 경우, 편광막의 박막화에 한계가 있으므로 신축을 완전히 억제하는 것은 곤란하고, 이러한 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체가, 그 외의 광학 필름이나 액정 셀 등의 부재에 접촉층이나 점착층을 통하여 접합된 경우에, 편광막의 신축에 기인하는 응력이 각 부재에 발생한다. 이 응력은, 액정 표시 장치에 표시 얼룩짐을 발생시키는 원인이 된다. 이 표시 얼룩짐은 편광막의 수축 응력에 의한 상기 부재로의 광탄성의 발생이나 부재의 변형에 의거하기 때문에, 이 표시 얼룩짐의 발생을 줄이기 위해서는, 사용되는 부재가 예를 들면 저 광탄성·저 복굴절 재료에 제한되게 된다. 또, 편광막의 수축 응력은 액정 셀로부터의 광학 필름 적층체의 박리 등을 일으키기 때문에, 고접착력의 점착제가 요구된다. 그렇지만, 이러한 고 접착력의 점착제의 경우, 리워크성 등에 문제가 있었다. 이것이 단층체에 의한 편광막의 기술적 과제이다.
- [0006] 그 때문에, 박막화하기 어려운 단층체에 의한 편광막의 제조에 대신하는 편광막의 제조가 요구되고 있다. 그렇지만, 예를 들면 두께가 50 $\mu$ m 이하의 PVA계 수지층을, 주속이 다른 복수 세트의 롤을 가지는 반송 장치에 걸쳐, 60℃ 전후의 수용액에 있어서 연신하고, 10 $\mu$ m 이하의 균일한 두께의 편광막을 제조하려고 하면, 친수성 고분자 조성물로 이루어지는 PVA계 수지층은, 연신에 의한 박막화에 따라 용해하든지 또는 연신 장력에 견디지 못하여 파단하게 된다. 즉, 단층체에 의한 PVA계 수지층으로부터 안정적으로 편광막을 생산하는 것은 어렵다. 그래서, 새로운 편광막의 제조 방법으로서 개발된 것이, 특허 문헌 2~5에 표시되는 기술이다. 이 기술에 있어서는, 편광막은, 두께가 있는 열가소성 수지 기재에 PVA계 수지층을 제막(製膜)하고, 제막된 PVA계 수지층을 열가소성 수지 기재와 일체로 연신함으로써 생성된다.
- [0007] 이것들은, 열가소성 수지 기재와 PVA계 수지층으로 이루어지는 적층체를, 예를 들면 오븐에 배치된 연신 장치를 이용하여, 통상, 60℃에서 110℃의 온도로 공중 연신한다. 다음에, 연신에 의해 배향된 PVA계 수지층에 염색에 의해 2색성 물질을 흡착시킨다. 혹은, 열가소성 수지 기재와 PVA계 수지층으로 이루어지는 적층체에 포함되는 PVA계 수지층에 염색에 의해 2색성 물질을 흡착시킨다. 다음에, 2색성 물질을 흡착시킨 PVA계 수지층을 포함하는 적층체를, 통상, 60℃에서 110℃의 온도로 공중 연신한다. 이상이 특허 문헌 2~5에 표시된 2색성

물질을 배향시킨 편광막을 제조하는 방법이다.

- [0008] 보다 구체적으로는, 우선, 열가소성 수지 기재에 PVA계 수지를 포함하는 수용액을 도포하고, 수분을 건조시킴으로써, 수습  $\mu\text{m}$  두께의 PVA계 수지층이 형성된다. 다음에, 열가소성 수지 기재와 PVA계 수지층으로 이루어지는 적층체는, 오븐에 배치된 연신 장치를 이용하여 가열하면서 공중 연신된다. 다음에 연신된 적층체를 염색액으로의 침지에 의해 PVA계 수지층에 2색성 물질을 흡착시키고, 수  $\mu\text{m}$  두께의 2색성 물질을 배향시킨 편광막이 생성된다. 이것이 열가소성 수지 기재를 이용한 편광막의 종래의 제조 방법이다.
- [0009] [특허 문헌 1] 특개 2005-266325호 공보
- [0010] [특허 문헌 2] 특허 4279944호 공보
- [0011] [특허 문헌 3] 특개 2001-343521호 공보
- [0012] [특허 문헌 4] 특공 평8-12296호 공보
- [0013] [특허 문헌 5] 미국 특허 4,659,523호 명세서
- [0014] [비특허 문헌 1]H. W. Siesler, Adv. Polym. Sci., 65, 1(1984)

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

- [0015] 열가소성 수지 기재를 이용하여 편광막을 안정적으로 제조하는 것은, 이미 특허 문헌 2~5에서 봐 왔다. 그런데, 주로 액정 TV용의 디스플레이로서 요구되는 콘트라스트 비 1000 : 1 이상, 최대 휘도  $500 \text{ cd/m}^2$  이상의 광학 특성을 만족하는 고기능의 편광막은, 지금까지 실현되지는 않았다.
- [0016] 이 기술적 과제는 이하에 나타내는 바와 같이 단순한 것만으로 해결을 위한 허들은 높다. 지금까지의 제법은, 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 PVA계 수지는, 각각의 유리 전이 온도( $T_g$ )를 밀도는 온도에서는 연신할 수 없기 때문이다. PVA계 수지의  $T_g$ 는  $75\sim 80^\circ\text{C}$ 이다. 에스테르계 열가소성 수지의 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)의  $T_g$ 는  $80^\circ\text{C}$ 이다. 덧붙여서, 이소프탈산을 PET에 공중합(共重合)시킨 비정성(非晶性) PET의  $T_g$ 는  $75^\circ\text{C}$ 이다. 따라서, 열가소성 수지 기재와 PVA계 수지층을 포함하는 적층체는, 그들의 온도를 상회하는 고온으로 연신되게 된다. 당연한 일이면서, 연신에 의해 PVA계 수지의 배향성이 높아진다. PVA계 수지로 이루어지는 편광막의 편광 성능은, 요오드와 같은 2색성 물질이 흡착된 PVA계 수지의 배향성에 좌우된다. PVA계 수지의 배향성이 높을수록, PVA계 수지로 이루어지는 편광막의 편광 성능이 높아진다.
- [0017] 그렇지만, 올레핀계인지 에스테르계인지를 불문하고, 결정성 수지는, 일반적으로, 가열 온도의 높이나 연신 배향에 의해 고분자가 배열하고, 결정화가 진행된다. 결정화에 의해 수지의 물성이 여러 가지로 변화한다. 그 전형은, 결정화에 의해 사실상 연신 불능이 되는 것이다. 결정성 PET의 경우, 아모르퍼스(amorphous) PET 이어도  $120^\circ\text{C}$  주변에서 결정화 속도가 급상승하고  $130^\circ\text{C}$ 에서 연신 불능이 된다. 열가소성 수지의 일반적 재료 특성의 개질이 후술되는 바와 같이, 가열 처리나 연신 배향에 기인하는 고분자의 배열을 저해함으로써 결정화를 억제하는 수단은 주지이다. 이것에 의해 생성되는 비정성 올레핀계 수지나 비정성 에스테르계 수지도 주지인 것은 말할 필요도 없다. 예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)의 결정화를 저해하는 유니트를 공중합시킴으로써, 예를 들면, 결정화를 억제한 비정성 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 작성할 수 있다. 비정성 PET의 경우,  $120^\circ\text{C}$  주변에서 결정화 속도가 급상승하는 것은 아니다. 결정화는 서서히 진행되지만,  $170^\circ\text{C}$ 까지는 안정되어 연신할 수 있다. 그 이상의 고온이 되면, PET의 연화(軟化)에 의해 연신 불능이 된다.
- [0018] 본 발명은, 광학 특성의 높은 편광막, 광학 특성의 높은 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체, 및, 광학 특성의 높은 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체의 제조에 이용하기 위한 연신 적층체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

#### 과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명자들은, 편광막의 박막화와 박막화된 편광막의 광학 특성을 개선하기 위해 예의 검토해 왔다. 그 결과, 2색성 물질을 배향시킨 폴리비닐 알코올계 수지로 이루어지는 두께가  $10\mu\text{m}$  이하의 편광막 및 그 제조 방법

을 발명하기에 이르렀다. 편광막의 박막화는, 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재와, 그 위에 형성된 PVA 계 수지층을, 일체로 연신함으로써 달성된다.

- [0020] 본 발명자들의 연구 및 분석에 의하면, 열가소성 수지 기재로서 비정성 PET를 이용하고, 비정성 PET기재에 형성된 PVA계 수지층을 포함하는 적층체를 연신 온도가 120℃ 이상, 연신 배율이 5배 이상이 되도록 자유단 1축으로 연신한 사례를 발견할 수 없다. 본 발명자들은, 이것에 도전하여 본 발명을 실현하기에 이르렀다.
- [0021] 도 18~도 22의 이미지도는, 모두 실험에 의거하여 나타난 것이다. 우선, 도 18의 이미지도를 참조해주시기 바란다. 도 18은, 결정성 PET와 비정성 PET와 PVA계 수지의 각각의 연신 온도와 연신 가능 배율과의 상대 관계를 실험에 의거하여 나타난 이미지도이다.
- [0022] 도 18의 굵은 선은, 연신 온도의 변화에 따르는 비정성 PET의 연신 가능 배율의 변화를 나타낸다. 비정성 PET는, Tg가 75℃이며, 이것 이하로 연신할 수 없다. 공중 고온의 자유단 1축 연신에 의하면 110℃를 넘는 점에서 7.0배 이상으로까지 연신할 수 있다. 한편, 도 18의 가는 선은, 연신 온도의 변화에 따르는 결정성 PET의 연신 가능 배율의 변화를 나타낸다. 결정성 PET는, Tg가 80℃이며, 이것 이하로 연신할 수 없다.
- [0023] 도 19의 이미지도를 참조해주시기 바란다. 이것은, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)의 Tg와 용점(Tm)간에서의 온도 변화에 따르는 결정성 PET와 비정성 PET의 각각의 결정화 속도의 변화를 나타낸다. 도 19에서는, 80℃에서 110℃ 전후의 아모르퍼스(amorphous) 상태에 있는 결정성 PET는 120℃ 전후에서 급속히 결정화하는 것이 이해된다.
- [0024] 또 도 18로부터 분명한 바와 같이, 결정성 PET의 경우, 공중 고온의 자유단 1축 연신에 의한 연신 가능 배율은 4.5~5.5배가 상한이 된다. 게다가 적용될 수 있는 연신 온도는 지극히 한정적인 90℃에서 110℃의 온도 범위이다.
- [0025] 참고 예 1~3은 공중 고온의 자유단 1축 연신에 의한 사례이다. 이것들은 모두, 200 $\mu$ m 두께의 결정성 PET 기재에 7 $\mu$ m 두께의 PVA 층을 제막한 적층체를 공중 고온 연신에 의해 생성된, 3.3 $\mu$ m 두께의 편광막이다. 각각의 연신 온도에는 차이가 있으며, 참고 예 1은 110℃, 참고 예 2는 100℃, 참고 예 3은 90℃의 경우이다. 주목해야 할 것은 연신 가능 배율이다. 참고 예 1의 연신 배율의 한계는 4.0배이며, 참고 예 2 및 3은 4.5배이다. 최종적으로는 적층체 자체가 파단함으로써, 이것들을 넘는 연신 처리가 불가능했다. 그렇지만, 이 결과에 있어서는, 결정성 PET 기재에 제막된 PVA계 수지층 자체의 연신 가능 배율이 영향을 미치고 있을 가능성을 부정할 수 없다.
- [0026] 그래서 도 18의 파선을 참조해주시기 바란다. 이것은, PVA계 수지에 속하는 PVA의 연신 가능 배율을 나타낸다. PVA계 수지의 Tg는 75~80℃이며, 이것 이하에서 PVA계 수지로 이루어지는 단층체를 연신할 수 없다. 도 18로부터 분명한 바와 같이, 공중 고온의 자유단 1축 연신에 의하면, PVA계 수지로 이루어지는 단층체의 연신 가능 배율은 5.0배를 한도로 한다. 이것에 의해, 본 발명자들은, 이하의 것을 분명히 할 수 있었다. 그것은, 결정성 PET 및 PVA계 수지의 각각의 연신 온도 및 연신 가능 배율의 관계로부터, 결정성 PET 기재에 제막된 PVA계 수지층을 포함하는 적층체의 공중 고온의 자유단 1축 연신에 의한 연신 가능 배율은, 90~110℃의 연신 온도 범위에 있어서 4.0~5.0배를 한도라고 하는 것이다.
- [0027] 다음에, 비정성 PET 기재를 이용한 PVA계 수지층을 포함하는 적층체에 대한 공중 고온의 자유단 1축 연신에 의한 사례를 비교 예 1 및 2에 나타낸다. 비정성 PET 기재에 연신 온도에 의한 한계는 없다. 비교 예 1은, 200 $\mu$ m 두께의 비정성 PET 기재에 제막된 7 $\mu$ m 두께의 PVA계 수지층을 포함하는 적층체를, 연신 온도를 130℃로 설정한 공중 고온의 자유단 1축 연신에 의해 생성된 편광막이다. 이 때의 연신 배율은 4.0배이었다.
- [0028] 비교표를 참조해주시기 바란다. 비교 예 2는, 비교예 1과 마찬가지로, 200 $\mu$ m 두께의 비정성 PET 기재에 제막된 7 $\mu$ m 두께의 PVA계 수지층을, 연신 배율이 4.5배, 5.0배, 6.0배가 되도록 각각을 연신함으로써 생성된 편광막이다. 어느 비교 예에 있어서도, 비교표에 나타난 대로, 비정성 PET 기재에 필름의 면내에서 연신의 불균일이 생길지 파단이 생기고, 한편으로, 연신 배율 4.5배로 PVA계 수지층에 파단이 생기고 있다. 이것에 의해, 연신 온도 130℃의 공중 고온 연신에 의한 PVA계 수지층의 연신 배율의 한계가 4.0배인 것을 확인했다.

표 1

비교표

연신온도 130℃	연신배율	연신필름	
		비정성 PET기재 (이소프탈산 공중합 PET)	PVA계 수지층과 비정성 PET기재 의 적층체
비교예 1	4.0배	○ 파단시키지 않고 균일하게 연신 가능함	○ 파단시키지 않고 균일하게 연신 가능함
비교예 2	4.5배	△ 파단은 하지 않지만 연신의 불균일이 발생함	× PVA계 수지층과 비정성 PET기재가 일체로 파단
	5.0배	△ 파단은 하지 않지만 연신의 불균일이 발생함	미확인
	6.0배	× 파단	미확인

[0029]

[0030] 참고 예 1~3은 모두, 연신 온도에 차이는 있지만, 결정성 PET 기재에 PVA계 수지층을 제막한 적층체를 4.0~4.5 배의 연신 처리에 의해 PVA 분자를 배향시킨 박막화 된 PVA계 수지층에 요오드를 흡착시킨 착색 적층체를 생성했다. 구체적으로는, 최종적으로 생성되는 편광막을 구성하는 PVA계 수지층의 단체 투과율이 40~44%가 되도록, 연신 적층체를 액체온도 30℃의 요오드 및 요오드화 칼륨을 포함하는 염색액에 임의의 시간, 침지함으로써, 연신 적층체에 포함되는 PVA계 수지층에 요오드를 흡착시켰다. 또 박막화된 PVA계 수지층으로의 요오드 흡착량을 조정함으로써 단체 투과율(T)과 편광도(P)를 달리하는 여러 가지의 편광막을 생성했다.

[0031] 도 26의 그래프를 참조해주시 바란다. 도 26은, 참고 예 1~3의 광학 특성을 나타낸 것이다. 결정성 PET 기재에 제막된 PVA계 수지층은, 공중 고온 연신에 의해, 어느 정도 PVA 분자가 배향된다. 그 한편으로, 공중 고온 연신은, PVA 분자의 결정화를 촉진하고, 비정 부분의 배향을 저해하고 있는 것으로 추정된다.

[0032] 그래서 본 발명자들은, 본 발명에 앞서, 비교 예 3에 나타내는 편광막 및 그 제조 방법을 개발했다. 이것은, Tg 이하의 연신 온도이어도 PET 기재에 제막된 PVA계 수지층을 포함하는 적층체를 연신할 수 있다고 하는 물의 가소제 기능에 주목한 놀랄 만한 지견(知見)에 의거한 것이다. 이 방법에 의하면, PET 기재에 제막된 PVA계 수지층을 포함하는 적층체를 연신 배율이 5.0배까지 연신할 수 있는 것을 확인했다. 이것은, 본 출원인의 출원에 관계되는 PCT / JP2010 / 001460에 있어서 개시한 실시 예 1에 상당하는 것이다.

[0033] 본 발명자들은 더욱 연구를 진행시켜, 연신 배율의 한계가 5.0배인 것은, PET 기재가 결정성 PET에 의한 것임을 확인했다. PET 기재에 제막된 PVA계 수지층을 포함하는 적층체는 Tg 이하의 봉산 수용액으로 연신되기 때문에, PET 기재가 결정성인지 비정성인지는 연신 작용에 크게 영향을 주지 않는다는 인식이었지만, 비정성 PET를 이용했을 경우에는, 상기 적층체를 연신 배율이 5.5배까지 연신할 수 있는 것을 확인했다. 이와 같이, 비교 예 3에 나타내는 편광막의 제조 방법에 의하면, 연신 배율의 한계가 5.5배인 것은, 비결정성의 PET 기재에 의한 제한으로 추정된다.

[0034] 비교예 1에 대해서는, 단체 투과율(T)과 편광도(P)를 달리하는 여러 가지의 편광막을 생성하고, 도 26에 참고 예 1~3과 함께, 그러한 광학 특성을 나타냈다.

[0035] 도 20의 그래프를 참조해주시 바란다. 이것은, 본 발명자들이 이러한 연구 결과를 기초에 창의한 본 발명의

공중 고온의 연신 배율과 총합 연신 배율(이하, 「총연신 배율」이라고 한다.)과의 관계를 단적으로 나타낸 것이다. 횡축은 자유단 1축에 의한 연신 온도 130℃의 공중 연신 배율이다. 종축의 총연신 배율은, 이하에 말하는 자유단 1축에 의한 공중 고온 연신을 포함하는 2 단계의 연신 처리에 의해, 공중 고온 연신 전의 길이인 원장을 1로서, 최종적으로 원장이 몇배 연신되었는지를 나타내는 총연신 배율이다. 예를 들면, 연신 온도 130℃의 공중 고온 연신에 의한 연신 배율이 2배이며, 다음의 연신 배율이 3배이면, 총연신 배율은 6배(2×3=6)가 된다. 공중 고온 연신에 계속되는 제 2단의 연신 방법은, 연신 온도 65℃의 봉산 수용액 중에 있어서의 자유단 1축 연신(이하, 봉산 수용액에 침지시키면서 연신하는 처리를 「봉산수중 연신」이라고 한다.)이다. 이 두 개의 연신 방법을 조합시킴으로써, 도 20에 나타내는 이하와 같은 지건을 얻을 수 있었다.

[0036] 도 20의 실선은 비정성 PET의 연신 가능 배율을 나타내고 있다. 비정성 PET의 총연신 배율은, 공중 고온 연신되지 않고 직접 봉산수중 연신된 시점, 즉 공중 고온 연신이 1배 때, 5.5배가 한도이다. 이것 이상의 연신을 행하면, 비정성 PET는 파단한다. 그렇지만, 이 시점은 비정성 PET의 최소 연신 배율을 나타내고 있다. 비정성 PET의 총연신 배율은, 공중 고온 연신 시의 연신 배율이 커지는 만큼 커지고, 연신 가능 배율은 10배를 넘는다.

[0037] 이것에 대하여, 도 20의 파선은 비정성 PET에 제막된 PVA계 수지층의 연신 가능 배율을 나타내고 있다. 공중 고온 연신되지 않고 직접 봉산수중 연신되었을 경우는, PVA계 수지층의 총연신 배율은 최대 배율을 나타내는 7배이다. 그렇지만, 공중 고온 연신 시의 연신 배율이 커지는 만큼 PVA계 수지층의 총연신 배율은 작아지고, 공중 고온 연신 시의 연신 배율이 3배의 시점에서, PVA계 수지층의 총합 연신 배율이 6배를 하회한다. PVA계 수지층의 총합 연신 배율을 6배로 하려고 하면, PVA계 수지층이 파단한다. 도 20으로부터 분명한 바와 같이, 비정성 PET 기재에 제막된 PVA계 수지층을 포함하는 적층체를 연신할 수 없게 되는 원인은, 공중 고온의 연신 배율의 크기에 의해, 비정성 PET 기재에 기인하는 것으로부터 PVA계 수지층에 기인하는 것으로 변화한다. 덧붙여서, PVA의 공중 연신 배율은 4배까지이며, 그것 이상은 연신 불능이 된다. 이 배율이 PVA의 총연신 배율에 상당하는 것으로 추정된다.

[0038] 여기서, 도 21의 이미지도를 참조해주시 바란다. 도 21은, 결정성 PET와 비정성 PET와 PVA계 수지에 관한 공중 고온 연신의 연신 온도와 공중 고온 연신과 봉산수중 연신과의 총연신 가능 배율과의 관계를 실험에 의거하여 나타낸 이미지도이다. 도 18의 이미지도는 결정성 PET와 비정성 PET와 PVA계 수지에 관한 공중 고온 연신의 연신 온도를 횡축으로, 공중 고온 연신의 연신 가능 배율을 종축으로 나타냈다. 이 도 18의 이미지도와 차이는, 횡축이 2배의 공중 고온 연신 때의 연신 온도를 횡축으로, 공중 고온 연신과 봉산수중 연신과의 총연신 가능 배율을 종축으로 나타낸 점이다.

[0039] 본 발명은, 후술되는 바와 같이, 공중 고온 연신과 봉산수중 연신과의 두 개의 연신 방법의 조합에 의해 창의할 수 있었다. 두 개의 연신 방법의 조합은, 단순한 조합이 아니다. 본 발명자들이 장기간에 걸쳐 예의 연구를 거듭한 결과, 이 조합에 의해, 이하에 말하는 2개의 기술적 과제를 동시에 해결하는 놀랄 만한 지건을 얻어 본 발명에 이르렀던 것이다. 지금까지 해결 불능이라고 생각되어 온 2개의 기술적 과제가 존재한다.

[0040] 제 1의 기술적 과제는, PVA계 수지의 배향성의 향상에 관계되는 연신 배율 및 연신 온도가, 그 위에 PVA계 수지를 형성하는 열가소성 수지기재에 의해 크게 제약을 받는 것이다.

[0041] 제 2의 기술적 과제는, 연신 배율 및 연신 온도의 제약을 해제할 수 있어도, PVA계 수지나 열가소성 수지기재로서의 PET 등의 결정성 수지의 결정화와 연신 가능성과는 대립하는 물성이기 때문에, PVA계 수지의 연신이 PVA계 수지의 결정화에 의해 제한되는 것이다.

[0042] 제 1의 과제는 이하와 같다. 열가소성 수지기재를 이용하여 편광막을 제조할 때의 제약은, 도 18에서 본 바와 같이, 연신 온도가 PVA계 수지의 Tg(75~80℃) 이상이며, 연신 배율이 4.5~5.0배이라고 하는 PVA계 수지의 특성에 기인한다. 열가소성 수지기재로서 결정성 PET를 이용하면, 연신 온도가 90~110℃로 더욱 한정된다. 적층체의 공중 고온 연신에 의해, 그 적층체에 포함되는 열가소성 수지기재에 형성된 PVA계 수지층을 박막화한 편광막은, 이러한 제한을 피하기 어려운 것으로 생각되어 왔다.

[0043] 그 때문에, 본 발명자들은, 물의 가소제 기능의 발견에 의거하여 공중 고온 연신에 대신할 수 있는 봉산수중 연신 방법을 제시했다. 그렇지만, 연신 온도가 60~85℃의 봉산수중 연신에 의해도 결정성 PET를 이용하면 연신 배율이 5.0배 또는 비정성 PET를 이용해도 연신 배율의 상한이 5.5배라고 하는 열가소성 수지기재에 기인하는 제약을 피할 수 없었다. 이것에 의해 PVA 분자의 배향성 향상이 제한되고, 박막화 된 편광막의 광학 특성도 한정되는 결과가 되었다. 이것이 제 1의 기술적 과제이다.

- [0044] 제 1의 기술적 과제의 해결 수단은, 도 22에 나타내는 이미지도에 의해 설명할 수 있다. 도 22는 2개의 관련도로 이루어진다. 하나는 열가소성 수지 기재로서 이용되는 PET의 배향성을 나타내는 도이며, 다른 하나는 PET의 결정화 정도(結晶化度)를 나타내는 도이다. 어느 것이나 횡축은, 공중 고온 연신과 봉산수중 연신의 총연신 배율을 나타낸다. 도 22의 파선은, 봉산수중 연신 단독에 의한 총연신 배율을 나타낸다. PET의 결정화 정도는, 결정성인지 비결정성인지에 관계없이, 연신 배율이 4-5배 정도 급상승한다. 그 때문에, 봉산수중 연신이어도 연신 배율 5배 또는 5.5배가 한도였다. 여기서 배향성이 상한이 되고, 연신 장력이 급상승한다. 즉 연신 불능이 된다.
- [0045] 이것에 대하여, 도 22의 실선은, 연신 온도 110℃에서 연신 배율이 2배가 되도록 공중 고온의 자유단 1축 연신을 행하고, 다음에 연신 온도 65℃의 봉산수중 연신을 행한 결과를 나타낸다. 결정성인지 비결정성인지에 관계없이, PET의 결정화 정도는, 봉산수중 연신 단독의 경우와 달리 급상승하지는 않았다. 그 결과, 총연신 가능 배율은 7배까지 높일 수 있었다. 여기서 배향성이 상한이 되고 연신 장력이 급상승한다. 이것은, 도 21로부터 분명한 바와 같이, 제 1단의 연신 방법으로서 공중 고온의 자유단 1축 연신을 채용한 결과이다. 이것에 대하여, 후술되는 고정단 1축 연신에 의한 공중 고온 연신을 채용하면, 총연신 가능 배율을 8.5배로 할 수 있다.
- [0046] 도 22에 있어서, 열가소성 수지 기재로서 이용되는 PET의 배향성과 결정화 정도와의 관계는, 공중 고온 연신에 의한 보조 연신에 의해, 결정성인지 비결정성인지에 관계없이 PET의 결정화를 억제할 수 있는 것을 확인했다. 그렇지만, 도 23을 참조해주시 바란다. 열가소성 수지 기재로서 결정성 PET를 이용하면, 보조 연신 후의 결정성 PET의 배향성은, 90℃에서 0.30 이상, 100℃에서 0.20 이상, 110℃에서도 0.10 이상이다. PET의 배향성이 0.10 이상이 되면, 봉산 수용액 중에 있어서의 제 2단계의 연신에 있어서, 연신 장력이 상승하고, 연신 장치에 걸리는 부하가 크고, 제조 조건으로서는 바람직하지 않다. 도 23은, 열가소성 수지 기재로서는 비결정성 PET를 이용하는 것이 바람직한 것을 나타내고 있고, 더우기, 보다 바람직하게는, 배향 함수가 0.10 이하의 비결정성 PET이며, 더 바람직하게는 0.05 이하의 비결정성 PET인 것을 시사하는 것이다.
- [0047] 도 23은, 1.8배의 공중 고온 연신한 공중 연신 온도와 열가소성 수지 기재로서 이용되는 PET의 배향 함수와의 관계를 나타낸 실험 데이터이다. 도 23으로부터 분명한 바와 같이, 봉산 수용액 중에 있어서 연신 적층체를 고배율로 연신할 수 있는 배향 함수가 0.10 이하의 PET는, 비결정성 PET가 된다. 특히 배향 함수가 0.05 이하가 되면, 봉산 수용액 중에 있어서의 제 2단계의 연신 시에, 연신 장치에 연신 장력이 상승하는 등의 큰 부하를 걸지 않고, 안정하게 고배율로 연신할 수 있다. 이 점은, 도 29의 실시예 1~18과 참고예 1~3과의 배향 함수치로부터도 용이하게 이해할 수 있는 것이다.
- [0048] 제 1의 기술적 과제를 해결함으로써, PET 기재에 기인하는 연신 배율에 대한 제약을 없애고, 총연신의 고배율화에 의해 PVA계 수지의 배향성을 높일 수 있도록 되었다. 그것에 의해 편광막의 광학 특성은, 현격하게 개선되게 되었다. 그런데 광학 특성의 개선은, 이것에 그치는 것은 아니었다. 이것은, 제 2의 기술적 과제를 해결함으로써 달성되었다.
- [0049] 제 2의 기술적 과제는 이하와 같다. PVA계 수지나 열가소성 수지 기재로서의 PET 등의 결정성 수지의 특징의 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 물성이며, PVA계 수지의 결정화의 진전은 PVA계 수지의 배향성을 저해한다고 하는 것이 일반적이었다. 이것이 제 2의 기술적 과제이다. 이 기술적 과제를 해결하는 수단은, 도 24에 의해 설명할 수 있다. 도 24는, 2개의 실험 결과에 의거하여 산출된 PVA계 수지의 결정화 정도와 PVA계 수지의 배향 함수와의 관계를 실선과 파선으로 나타낸 것이다.
- [0050] 도 24의 실선은, 이하의 시료의 PVA계 수지의 결정화 정도와 PVA계 수지의 배향 함수와의 관계를 나타낸 것이다. 시료는, 우선, 같은 조건으로 생성된 비결정성 PET 기재에 제막된 PVA계 수지층을 포함하는 적층체를 6개의 시료로서 준비했다. 준비한 6개의 PVA계 수지층을 포함하는 적층체를, 연신 온도의 각각이 80℃, 95℃, 110℃, 130℃, 150℃, 및 170℃에서, 연신 배율의 각각이 같은 1.8배의 공중 고온 연신에 의해, PVA계 수지층을 포함하는 연신 적층체를 생성했다. 생성된 각각의 연신 적층체에 포함되는 PVA계 수지층의 결정화 정도와 PVA계 수지의 배향 함수를 측정 및 해석했다. 측정 방법 및 해석 방법의 자세한 것은 후술된다.
- [0051] 도 24의 파선은, 실선의 경우와 마찬가지로, 이하의 시료의 PVA계 수지의 결정화 정도와 PVA계 수지의 배향 함수와의 관계를 나타낸 것이다. 시료는, 우선, 같은 조건으로 생성된 비결정성 PET 기재에 제막된 PVA계 수지층을 포함하는 적층체를 6개의 시료로서 준비했다. 준비한 6개의 PVA계 수지층을 포함하는 적층체를, 연신 배

율의 각각이 1.2배, 1.5배, 1.8배, 2.2배, 2.5배, 및 3.0배로, 연신 온도의 각각이 같은 130℃의 공중 고온 연신에 의해, PVA계 수지층을 포함하는 연신 적층체를 생성했다. 생성된 각각의 연신 적층체에 포함되는 PVA계 수지층의 결정화 정도와 PVA계 수지의 배향 함수를 후술의 방법에 의해 측정 및 해석했다.

[0052] 도 24의 실선에 의해, 공중 고온 연신의 연신 온도를 높게 설정한 연신 적층체에 포함되는 PVA계 수지층만큼, PVA계 수지의 배향성이 향상하는 것을 확인했다. 또 도 24의 파선에 의해, 공중 고온 연신의 연신 배율을 고 배율로 설정한 연신 적층체에 포함되는 PVA계 수지층만큼, PVA계 수지의 배향성이 향상하는 것도 확인했다. 제 2단의 봉산수증 연신 전에, PVA계 수지의 배향성을 향상시켜 놓는 것, 즉 PVA계 수지의 결정화 정도를 높여 놓는 것은, 결과적으로 봉산수증 연신 후의 PVA계 수지의 배향성도 높아진다. 더욱이 PVA계 수지의 배향성이 높아짐으로, 결과적으로 폴리 요오드 이온의 배향성도 높아지는 것을 후술되는 실시 예의 T-P 그래프로부터도 확인할 수 있다.

[0053] 제 1단의 공중 고온 연신의 연신 온도를 높게 설정해 놓거나 또는 연신 배율을 보다 고배율로 설정해 놓음으로써, 제 2단의 봉산수증 연신에 의해 생성된 PVA계 수지층의 PVA 분자의 배향성은, 보다 높일 수 있다고 하는 예기치 못한 기대 외의 결과를 얻었다.

[0054] 도 24의 PVA계 수지의 결정화 정도(횡축)에 주목해주시기 바란다. PVA계 수지층을 포함하는 연신 적층체의 염색을 위한 수용액에 침지하는 착색 공정에 있어서, PVA계 수지층의 용해 등의 불편을 일으키게 하는 일 없이 착색 적층체를 생성하기 위해서는, 적어도 PVA계 수지층의 결정화 정도가 27% 이상인 것이 바람직하다. 그것에 의해 PVA계 수지층을 용해시키는 일 없이, PVA계 수지층을 염색할 수 있다. 또 PVA계 수지층의 결정화 정도를 30% 이상으로 설정함으로써, 봉산 수용액 중에 있어서의 연신 온도를 보다 고온으로 할 수 있다. 그것에 의해 착색 적층체의 안정된 연신을 가능하게 하고, 편광막을 안정적으로 제작할 수 있다.

[0055] 한편, PVA계 수지층의 결정화 정도가 37% 이상이 되면, 염색성이 낮고 염색 농도를 진하게 하지 않으면 안 되고, 사용 재료도 증가하며, 염색 시간이 걸려, 생산성이 저하할 우려가 나온다. 또 PVA계 수지층의 결정화 정도가 40% 이상이 되면, 봉산 수용액 중에 있어서의 연신 처리에 있어서 PVA계 수지층이 파단하는 등의 불편이 생길 우려도 나온다. 따라서, PVA계 수지의 결정화 정도는, 27% 이상에서 40% 이하가 되도록 설정되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 30% 이상에서 37% 이하로 설정하는 것이다.

[0056] 다음에, 도 24의 PVA계 수지층의 배향 함수(종축)에 주목해주시기 바란다. 비정성 PET의 수지기재를 이용하여 고기능의 편광막을 제작하기 위해서는, 적어도 PVA계 수지층의 배향 함수가 0.05 이상인 것이 바람직하다. 또, PVA계 수지층의 배향성이 0.15 이상이 되면, PVA계 수지층을 포함하는 착색 적층체에 대한 봉산 수용액 중에 있어서의 연신 배율을 내릴 수 있다. 그것에 의해 광폭의 편광막의 제작이 가능하게 된다.

[0057] 한편, PVA계 수지층의 배향 함수가 0.30 이상이 되면, 염색성이 낮고 염색 농도를 진하게 하지 않으면 안 되고, 사용 재료도 증가하며, 염색 시간이 걸리고, 생산성이 저하할 우려가 나온다. 또 PVA계 수지층의 배향 함수가 0.35 이상이 되면, 봉산 수용액 중에 있어서의 연신 처리에 있어서 PVA계 수지층이 파단하는 등의 불편이 생길 우려가 나온다. 따라서, PVA계 수지층의 배향 함수는, 0.05 이상에서 0.35 이하가 되도록 설정되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 0.15 이상에서 0.30 이하로 설정하는 것이다.

[0058] 제 1의 기술적 과제의 해결 수단은, 비정성 PET 기재에 제막된 PVA계 수지층을 포함하는 적층체를 미리 제 1단의 공중 고온 연신에 의해 예비적 또는 보조적으로 연신해 놓음으로써, 제 2단의 봉산수증 연신에 의해 비정성 PET 기재의 연신 배율에 제한되는 일 없이, PVA계 수지층을 고배율로 연신하는 것이 가능해지고, 그것에 의해 PVA의 배향성이 충분히 향상하는 것을 확인했다.

[0059] 또 제 2의 기술적 과제의 해결 수단은, 미리 제 1단의 공중 고온 연신의 연신 온도를 예비적 또는 보조적에 의해 높은 온도로 설정해 놓든가 또는 연신 배율을 예비적 또는 보조적에 의해 고배율로 설정해 놓음으로써, 제 2단의 봉산수증 연신에 의해 생성된 PVA계 수지층의 PVA 분자의 배향성을 보다 높인다고 하는 예기치 못한 결과를 가져왔다. 어느 경우도, 제 1단의 공중 고온 연신이 제 2단의 봉산수증 연신에 대한 예비적 또는 보조적인 공중 연신 수단으로서 자리 매김을 할 수 있다. 이하, 「제 1단의 공중 고온 연신」을 제 2단의 봉산수증 연신에 대한 「공중 보조 연신」이라고 한다.

[0060] 「공중 보조 연신」을 행하는 것에 의한, 특히 제 2의 기술적 과제의 해결 메카니즘에 대하여, 이하와 같이 추정할 수 있다. 공중 보조 연신을 고온으로 하든지 또는 고배율로 하는 만큼, 도 24에서 확인한 바와 같이, 공중 보조 연신 후의 PVA계 수지의 배향성이 향상한다. 이것은, 고온 또는 고배율인 만큼 PVA계 수지의 결정화가 진행되면서 연신되기 때문에, 부분적으로 가교점이 생기면서 연신되는 것이 요인이라고 추정된다. 결과

적으로 PVA계 수지의 배향성이 향상하고 있게 된다. 미리 봉산수중 연신 전에 공중 보조 연신에 의해 PVA계 수지의 배향성을 향상시켜 놓는 것으로, 봉산 수용액에 침지했을 때에, 봉산이 PVA계 수지와 가교 하기 쉬워지고, 봉산이 결절점(結節點)이 되면서 연신되는 것으로 추정된다. 결과적으로 봉산수중 연신 후도 PVA계 수지의 배향성이 높아진다.

- [0061] 본 발명의 실시형태는, 이하대로이다.
- [0062] 본 발명의 제 1의 형태는, 2색성 물질을 배향시킨 폴리비닐 알코올계 수지로 이루어지는 연속 웹의 편광막이며, 폴리비닐 알코올계 수지층이 연신됨으로써 10 $\mu$ m 이하의 두께로 되어 있고, 또한,
- [0063] 단체 투과율을 T, 편광도를 P로 했을 때,
- [0064]  $P > -(10^{0.929T-42.4} - 1) \times 100$  (단,  $T < 42.3$ ), 및
- [0065]  $P \geq 99.9$  (단,  $T \geq 42.3$ )
- [0066] 의 조건을 만족하는 광학 특성을 가지도록 된 것에 관한 것이다. 2색성 물질은, 요오드 또는 요오드와 유기 염료의 혼합물의 어느 것이라도 좋다. 이 경우, 편광막은, 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재에 제막된 폴리비닐 알코올계 수지층을 포함하는 적층체를 공중 보조 연신과 봉산수중 연신으로 이루어지는 2단 연신 공정으로 연신함으로써 형성된 것임이 바람직하다.
- [0067] 단체 투과율을 T, 편광도를 P로 했을 때의 상기 조건을 만족하는 편광막은, 일의적으로는, 대형 표시 소자를 이용한 액정 TV용의 디스플레이로서 요구되는 성능을 가진다. 구체적으로는 콘트라스트 비 1000 : 1 이상이고 또한 최대 휘도 500 cd / m<sup>2</sup> 이상이다. 이하, 이것을 「요구 성능」이라고 한다. 다른 용도로서는, 후술되는 바와 같이, 유기 EL 디스플레이 패널의 보이는 측에 첩합되는 광학 기능 필름 적층체에 이용된다.
- [0068] 액정 셀에 이용되는 경우, 백라이트측과 시인(視認)측의 어느 것이든 한쪽의 편광막의 편광 성능이 적어도 상기 조건을 만족하는 편광막이 아니면 안된다. 또 백라이트측과 시인측의 어느 것이든 한쪽의 편광막으로서 편광도(P)가 99.9% 이하의 편광막을 이용했을 경우, 다른 쪽의 편광막으로서 편광 성능이 아무리 뛰어난 편광막을 이용해도, 요구 성능을 달성할 수 없다.
- [0069] 제 1 실시형태에 있어서, 상기 편광막의 연속 웹의 한쪽의 면에 접착제를 통하여 광학 기능 필름을 첩합시키고, 다른 쪽의 면에는 접착제층을 형성하고, 상기 접착제층을 통하여 상기 편광막에 세퍼레이터를 박리 자유자재로 적층하도록 한 광학 기능 필름 적층체를 생성할 수 있다. 이 경우, 광학 기능 필름은 TAC(트리아세틸 셀룰로오스계) 필름으로 할 수 있다.
- [0070] 제 1 실시형태에 있어서, 상기 편광막의 연속 웹의 한쪽의 면에 접착제를 통하여 제 1 광학 기능 필름을 첩합시키고, 다른 쪽의 면에 접착제를 통하여 제 2 광학 기능 필름을 첩합시켜 생성된 적층체에, 접착제층을 통하여 세퍼레이터를 박리 자유자재로 적층하도록 한 광학 기능 필름 적층체를 더욱, 생성할 수 있다. 이 경우, 제 1 광학 기능 필름을 TAC(트리아세틸 셀룰로오스계) 필름으로 하고, 제 2 광학 기능 필름을 nx>nz>ny의 3 차원 굴절률의 2축성 위상차이 필름으로 할 수 있다.
- [0071] 또 제 1 광학 기능 필름을 아크릴계 수지 필름으로 하고, 제 2 광학 기능 필름을  $\lambda / 4$  위상차이 필름이며, 상기 편광막의 흡수축과  $\lambda / 4$  위상차이 필름의 지상축과의 첩합 각도를  $45 \pm 1^\circ$  로 할 수도 있다.
- [0072] 본 발명의 제 2의 형태는, 연속 웹의 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재와, 이 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재에 제막된 2색성 물질을 배향시킨 폴리비닐 알코올계 수지로 이루어지는 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체이며, 상기 편광막은, 상기 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재에 제막된 폴리비닐 알코올계 수지층을 포함하는 적층체가 공중 보조 연신과 봉산수중 연신으로 이루어지는 2단 연신 공정에서 연신됨으로써, 10 $\mu$ m 이하의 두께로 된 것이며, 또한,
- [0073] 단체 투과율을 T, 편광도를 P로 했을 때,
- [0074]  $P > -(10^{0.929T-42.4} - 1) \times 100$  (단,  $T < 42.3$ ), 및
- [0075]  $P \geq 99.9$  (단,  $T \geq 42.3$ )
- [0076] 의 조건을 만족하는 광학 특성을 가지도록 된 것임을 특징으로 하는 광학 필름 적층체에 관한 것이다.
- [0077] 제 2 실시형태에 있어서, 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재의 두께는, 제막되는 PVA계 수지층의 두께의 6배

이상인 것이 바람직하고, 7배 이상인 것이 보다 바람직하다. PVA계 수지층에 대한 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재의 두께가 6배 이상이면, 제조 공정의 반송시에 필름 강도가 약하고 파단하는 반송성, 액정 디스플레이의 백라이트층과 시인층의 어느 것이든 한쪽의 편광막으로서 이용될 때의 편광막의 컬성이나 전사성 등의 불편은 생기지 않는다.

[0078] 도 1을 참조해주시기 바란다. 도 1은, 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재의 두께와 PVA계 수지층의 도공 두께(편광막 두께)와의 사이에 불편이 생길지 여부를 확인한 것이다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 5배 정도의 두께에서는, 반송성에 문제가 생기는 것이 염려된다. 또 한편, 두께가 10 $\mu$ m 이상의 편광막은, 크랙 내구성에 문제가 생기는 것이 염려된다.

[0079] 제 2 실시형태에 있어서, 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재는, 수지 기재로서 이소프탈산을 공중합시킨 공중합 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 시클로헥산 디 메탄올을 공중합시킨 공중합 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 다른 공중합 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 비정성 폴리에틸렌 테레프탈레이트인 것이 바람직하고, 또 투명 수지로 할 수 있다.

[0080] 폴리비닐 알코올계 수지에 염색시키는 2색성 물질은 요오드 또는 요오드와 유기 염료의 혼합물인 것이 바람직하다.

[0081] 제 2 실시형태에 있어서, 상기 광학 필름 적층체에 포함되는 편광막의 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재에 제막되어 있지 않은 면에, 점착제층을 통하여 세퍼레이터를 박리 자유자재로 적층하도록 한 광학 필름 적층체를 생성할 수 있다. 이 경우, 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재가 편광막의 보호 필름이 되므로, 수지 기재가 투명하지 않으면 안 된다.

[0082] 제 2 실시형태에 있어서, 상기 광학 필름 적층체에 포함되는 편광막의 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재에 제막되어 있지 않은 면에 점착제를 통하여 광학 기능 필름을 첩합시키고, 이 광학 기능 필름 위에 점착제층을 형성하고, 이 점착제층을 통하여 세퍼레이터를 박리 자유자재로 적층하도록 한 광학 기능 필름 적층체를 생성할 수 있다. 이 경우, 광학 기능 필름을 nx>ny>nz의 3 차원 굴절률의 2축성 위상차이 필름으로 하는 것이 바람직하다.

[0083] 본 발명의 제 3의 형태는, 연속 웹의 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재와 이 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재에 제막된 2색성 물질을 배향시킨 폴리비닐 알코올계 수지로 이루어지는 두께가 10 $\mu$ m 이하의,

[0084] 단체 투과율을 T, 편광도를 P로 했을 때,

[0085] 
$$P > -(10^{0.929T-42.4} - 1) \times 100 \text{ (단, } T < 42.3 \text{)}, \text{ 및}$$

[0086] 
$$P \geq 99.9 \text{ (단, } T \geq 42.3 \text{)}$$

[0087] 의 조건을 만족하는 광학 특성을 가지는 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체를 제조하기 위한, 배향된 폴리비닐 알코올계 수지로 이루어지는 연신 중간 생성물을 포함하는 연신 적층체이며, 상기 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재는, 배향 함수가 0.10 이하로 설정된, 공중 보조 연신된 비정성 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 이용하고, 상기 폴리비닐 알코올계 수지는, 결정화 정도가 27% 이상에서 40% 이하로 설정되고, 또한, 배향 함수가 0.05 이상에서 0.35 이하로 설정된 것을 이용하는 것을 특징으로 하는 연신 적층체에 관한 것이다.

[0088] 제 3 실시형태에 있어서, 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재의 두께는, 제막되는 PVA계 수지층의 두께의 6배 이상인 것이 바람직하고, 7배 이상인 것이 보다 바람직하다. PVA계 수지층에 대한 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재의 두께가 6배 이상이면, 제조 공정의 반송시에 필름 강도가 약하고 파단하는 반송성, 액정 디스플레이의 백라이트층과 시인층의 어느 것이든 한쪽의 편광막으로서 이용될 때의 편광막의 컬성이나 전사성 등의 불편은 생기지 않는다.

[0089] 제 3 실시형태에 있어서, 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재는, 배향 함수를 0.10 이하로 설정한, 공중 고온 연신 처리한 이소프탈산을 공중합시킨 공중합 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 시클로헥산 디 메탄올을 공중합시킨 공중합 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 다른 공중합 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 비정성 폴리에틸렌 테레프탈레이트인 것이 바람직하고, 또 투명 수지로 할 수 있다.

**발명의 효과**

[0090] 본 발명자들은 더욱 연구를 진행시켜, 연신 배율의 한계가 5.0배인 것은, PET 기재가 결정성 PET에 의한 것임을

확인했다. PET 기재에 제막된 PVA계 수지층을 포함하는 적층체는 Tg 이하의 봉산 수용액으로 연신되기 때문에, PET 기재가 결정성인지 비결정성인지는 연신 작용에 크게 영향을 주지 않는다는 인식이었지만, 비결정성 PET를 이용했을 경우에는, 상기 적층체를 연신 배율이 5.5배까지 연신할 수 있는 것을 확인했다. 이와 같이, 비교 예 3에 나타내는 편광막의 제조 방법에 의하면, 연신 배율의 한계가 5.5배인 것은, 비결정성의 PET 기재에 의한 제한으로 추정된다.

**도면의 간단한 설명**

- [0091] 도 1은, PVA층 두께(또는 편광막 두께)에 대한 수지기재의 적정 두께를 나타내는 도면이다.
- 도 2는, 3 $\mu$ m, 8 $\mu$ m, 10 $\mu$ m의 편광막의 편광 성능의 비교도이다.
- 도 3은, 단체 투과율과 편광도와와의 T-P 그래프의 이미지도이다.
- 도 4는, 편광막의 요구 성능의 범위를 나타내는 도면이다.
- 도 5는, 2색비에 근거하는 편광막 1~7의 편광 성능의 이론치를 나타내는 도면이다.
- 도 6은, 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, 실시 예 1~4의 편광막의 편광 성능의 비교도이다.
- 도 9는, 광학 필름 적층체의 불용화 처리를 포함하지 않는 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, 실시 예 4~6의 편광막의 편광 성능(PVA층 두께, 비결정성 PET 기재)의 비교도이다.
- 도 14는, 실시 예 4, 7~9의 편광막의 편광 성능(공중 보조 연신 배율)의 비교도이다.
- 도 15는, 실시 예 4, 10~12의 편광막의 편광 성능(공중 보조 연신 온도)의 비교도이다.
- 도 16은, 실시 예 4, 13~15의 편광막의 편광 성능(총연신 배율)의 비교도이다.
- 도 17은, 실시 예 16~18의 편광막의 편광 성능(고정단 1축 연신)의 비교도이다.
- 도 18은, 결정성 PET와 비결정성 PET와 PVA계 수지의 각각의 연신 온도와 연신 가능 배율과의 상대 관계를 나타내는 이미지도이다.
- 도 19는, 결정성 PET와 비결정성 PET의 Tg와 용점(Tm) 간에서의 온도 변화에 따르는 결정화 속도의 변화를 나타내는 이미지도이다.
- 도 20은, 비결정성 PET와 PVA와의 공중 고온의 연신 배율과 총연신 배율과의 관계를 나타내는 이미지도이다.
- 도 21은, 결정성 PET와 비결정성 PET와 PVA계 수지에 관한 공중 고온의 연신 온도와 총연신 가능 배율과의 상대 관계를 나타내는 이미지도이다.
- 도 22는, 총연신 배율에 대한 열가소성 수지기재로서 이용되는 PET의 배향성과 결정화 정도를 나타내는 이미지도이다.
- 도 23은, 1.8배의 공중 보조 연신한 보조 연신 온도와 보조 연신 처리된 PET의 배향 함수와의 관계를 나타내는 도면이다.
- 도 24는, PVA의 결정화 정도와 PVA의 배향 함수와의 상대 관계를 나타내는 도면이다.
- 도 25는, 열가소성 수지기재를 이용하여 제조된 편광막의 제조 공정의 개략도이다.
- 도 26은, 비교 예 1과 참고 예 1~3과의 편광막의 편광 성능을 나타내는 도면이다.
- 도 27은, 실시 예 1~10에 대해서, 제조되는 편광막, 또는 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체의 제조 조건의

일람표이다.

도 28은, 실시 예 11~18에 대해서, 제조되는 편광막, 또는 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체의 제조 조건의 일람표이다.

도 29는, 실시 예 1~18과 참고 예 1~3과의 배향 함수치의 비교표이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0092] 편광막의 배향 기술로서 본 발명에 이용되는 열가소성 수지기계의 재료 특성과 편광막의 편광 성능에 의해 나타 내지는 광학 특성에 대해서, 기술적 정리를 해 둔다.
- [0093] 여기에서는, 본 발명에 이용되는 열가소성 수지의 일반적 재료 특성을 개설한다.
- [0094] 열가소성 수지는, 고분자가 규칙 바르게 배열하는 결정 상태로 있는 것과, 고분자가 규칙 바른 배열을 가지지 않는, 혹은, 극히 일부밖에 가지지 않는 무정형 또는 비정 상태로 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 수지로 불리고, 그러한 성질을 갖지 않는 열가소성 수지는 비정성 수지로 불린다. 한편, 결정성 수지이든지 비정성 수지이든지를 불문하고, 결정 상태에 있지 않는 수지 또는 결정 상태에 이르지 않는 수지를 아모르퍼스(amorphous) 또는 비정질(非晶質)의 수지라고 한다. 여기에서는, 아모르퍼스(amorphous) 또는 비정질의 수지는, 결정 상태를 만들지 않는 성질의 비정성 수지와 구별하여 이용된다.
- [0095] 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 특징의 하나는, 일반적으로 가열이나 연신 배향에 의해 고분자가 배열하여 결정화가 진행되는 성질을 가지는 것이다. 수지의 물성은, 결정화의 정도로 따라 여러 가지로 변화한다.
- [0096] 한편으로, 예를 들면, 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)와 같은 결정성 수지에서도, 가열 처리나 연신 배향에 의해 일어나는 고분자의 배열을 저해함으로써, 결정화의 억제 가능하다. 결정화가 억제된 이러한 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 비정성 폴리프로필렌, 비정성 폴리에틸렌 테레프탈레이트이라고 하고, 이것들을 각각 총칭하여 비정성 올레핀계 수지, 비정성 에스테르계 수지라고 한다.
- [0097] 예를 들면 폴리프로필렌(PP)의 경우, 입체 규칙성이 없는 아타크틱 구조로 함으로써, 결정화를 억제한 비정성 폴리프로필렌(PP)을 작성할 수 있다. 또 예를 들면 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)의 경우, 중합 모노머로서, 이소프탈산, 1, 4-시클로hex산 디 메탄올과 같은 변성기를 공중합하는 것, 즉, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)의 결정화를 저해하는 분자를 공중합시킴으로써, 결정화를 억제한 비정성 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 작성할 수 있다.
- [0098] 다음에, 대형 표시 소자에 이용할 수 있는 편광막의 광학 특성을 개설한다.
- [0099] 편광막의 광학 특성이란, 단적으로는, 편광도(P)와 단체 투과율(T)로 나타내는 편광 성능이다. 일반적으로, 편광막의 편광도(P)와 단체 투과율(T)과는 트레이드·오프의 관계에 있다. 이 2개의 광학 특성치를 복수 플롯하여 나타낸 그래프가 T-P 그래프이다. T-P 그래프에 있어서, 플롯한 라인이 단체 투과율이 높은 우 방향이고 또한 편광도가 높은 상 방향에 있는 만큼, 편광막의 편광 성능이 뛰어나게 된다.
- [0100] 도 3의 모식도를 참조해주시기 바란다. 이상적 광학 특성은, T=50%이고, P=100%의 경우이다. T치가 낮으면 P치를 올리기 쉽고, T치가 높은 만큼 P치를 올리기 어렵다. 또, 도 4의 플롯한 라인에 의해 화정(畫定)된 범위에 위치하는 단체 투과율(T) 및 편광도(P)는, 구체적으로는, 「요구 성능」으로서, 디스플레이의 콘트라스트 비 1000 : 1 이상이고 또한 최대 휘도 500 cd/m<sup>2</sup> 이상이다. 이것은, 현재 또는 장래, 대형 표시 소자 등의 편광막 성능으로서 요구되는 광학 특성이다. 단체 투과율(T)의 이상치는, T=50%이지만, 빛이 편광막을 투과할 때에는, 편광막과 공기와의 계면에서 일부의 빛이 반사하는 현상이 일어난다. 이 반사 현상을 고려하면, 반사의 분(分)은 단체 투과율(T)이 감소하므로, 현실적으로 달성 가능한 T치의 최대치는 45~46% 정도이다.
- [0101] 한편, 편광도(P)는, 편광막의 콘트라스트 비(CR)로 변환할 수 있다. 예를 들면 99.95%의 편광도(P)는, 편광막의 콘트라스트 비의 2000 : 1에 상당한다. 이 편광막을 액정 TV용 셀의 양측으로 이용했을 때의 디스플레이의 콘트라스트 비는, 1050 : 1이다. 여기서 디스플레이의 콘트라스트 비가 편광막의 콘트라스트 비를 하회하는 것은, 셀 내부에 있어서 편광 해소가 생기고 있기 때문이다. 편광 해소는, 백라이트층의 편광막을 투과하여 온 빛이 셀 내부를 투과할 때에, 칼라 필터 층의 안료, 액정 분자층, TFT(박막 트랜지스터)에 의해 빛이 산

란 및 / 또는 반사하고, 일부의 빛의 편광 상태가 변화함으로써 생긴다. 편광막 및 디스플레이의 콘트라스트 비가 모두 큰 만큼, 액정 TV는 콘트라스트가 뛰어나고 보기 편하다.

[0102] 그런데, 편광막의 콘트라스트 비는, 평행 투과율( $T_p$ )을 직교 투과율( $T_c$ )로 나눈 값으로 하여 정의된다. 이것에 대하여 디스플레이의 콘트라스트 비는, 최대 휘도를 최소 휘도로 나눈 값으로 하여 정의할 수 있다. 최소 휘도로는 흑색 표시시의 휘도이다. 일반적인 시청 환경을 상정한 액정 TV의 경우,  $0.5\text{cd}/\text{m}^2$  이하의 최소 휘도가 요구 기준이 된다. 이것을 넘는 값으로는 색 재현성이 저하한다. 또 최대 휘도로는 백색 표시시의 휘도이다. 일반적인 시청 환경을 상정한 액정 TV의 경우, 디스플레이는, 최대 휘도가  $450\sim 550\text{cd}/\text{m}^2$ 의 범위의 것이 이용된다. 이것을 하회하면, 표시가 어두워지기 때문에 액정 TV의 시인성이 저하한다.

[0103] 대형 표시 소자를 이용한 액정 TV용의 디스플레이로서 요구되는 성능은, 콘트라스트 비가 1000 : 1 이상이고 또한 최대 휘도가  $500\text{cd}/\text{m}^2$  이상이다. 이것을 「요구 성능」이라고 한다. 도 4의 라인 1( $T < 42.3\%$ ) 및 라인 2( $T \geq 42.3\%$ )는, 요구 성능을 달성하기 위하여 필요로 되는 편광막의 편광 성능의 한계치를 나타내고 있다. 이것은, 도 5의 백라이트측과 시인측과의 편광막의 조합에 근거하는, 다음과 같은 시뮬레이션에 의해 요구된 라인이다.

[0104] 액정 TV용의 디스플레이의 콘트라스트 비와 최대 휘도는, 광원(백라이트 유니트)의 광량, 백라이트측과 시인측과의 2개의 편광막의 투과율, 셀의 투과율, 백라이트측과 시인측과의 2개의 편광막의 편광도, 셀의 편광 해소율에 의거하여 산출된다. 일반적인 액정 TV의 광원의 광량( $10,000\text{cd}/\text{m}^2$ ), 셀의 투과율(13%), 및 편광 해소율(0.085%)의 기초 수치를 이용하고, 여러 가지의 편광 성능의 편광막을 조합하여, 각각의 조합마다 액정 TV용의 디스플레이의 콘트라스트 비와 최대 휘도를 산출함으로써, 요구 성능을 만족하는 도 4의 라인 1 및 라인 2를 도출할 수 있다. 즉, 라인 1 및 라인 2에 이르지 않는 편광막은, 디스플레이의 콘트라스트 비가 1000 : 1 이하이고, 최대 휘도가  $500\text{cd}/\text{m}^2$  이하인 것을 나타낸다고 하는 것이다. 산출에 이용한 식은 이하와 같다.

[0105] 식(1)은, 디스플레이의 콘트라스트 비를 구하는 식이다. 식(2)은, 디스플레이의 최대 휘도를 구하는 식이다. 식(3)은 편광막의 2색비를 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) :  $DR = A_{k2} / A_{k1} = \log(k_2) / \log(k_1) = \log(T_s / 100 \times (1 - P / 100) / T_{PVA}) / \log(T_s / 100 \times (1 + P / 100) / T_{PVA})$

[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 콘트라스트 비

[0116]  $L_{max}$  : 디스플레이의 최대 휘도

[0117]  $L_{min}$  : 디스플레이의 최소 휘도

[0118] DR : 편광막의 2색비

[0119]  $T_s$  : 편광막의 단체 투과율

[0120] P : 편광막의 편광도

[0121]  $k_1$  : 제 1 주투과율

- [0122] k2 : 제 2 주투과율
- [0123] k1F : 시인측 편광막의 k1
- [0124] k2F : 시인측 편광막의 k2
- [0125] k1B : 백라이트측 편광막의 k1
- [0126] k2B : 백라이트측 편광막의 k2
- [0127] Ak1 : 편광막의 투과축 방향의 흡광도
- [0128] Ak2 : 편광막의 흡수축 방향의 흡광도
- [0129] LB : 광원의 광량(10000 cd/m<sup>2</sup>)
- [0130] Tc : 편광막의 직교 투과율(시인측 편광판과 백라이트측 편광판의 조합)
- [0131] Tp : 편광막의 평행 투과율(시인측 편광판과 백라이트측 편광판의 조합)
- [0132] Tcell : 셀의 투과율(13%)
- [0133] DP : 셀의 편광 해소율(0.085%)
- [0134] T<sub>PVA</sub> : 요오드가 흡착하고 있지 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%)로 나타내지는 플롯 D(백점)의 편광막 D를 액정 TV용의 디스플레이의 백라이트측과 시인측의 양측으로 이용했을 경우, 요구 성능을 달성할 수 있다.
- [0136] 그런데, 같은 편광막(3)이어도, 단체 투과율이 낮은(보다 어둡다) 편광 성능이 다른 3개의 편광막 A(40.6%, 99.998%), B(41.1%, 99.994%), 또는 C(41.6%, 99.98%)를 백라이트측과 시인측의 양측으로 이용했을 경우, 모두, 요구 성능을 달성할 수 없다. 백라이트측과 시인측의 어느 것이든 한쪽의 편광막으로서 편광막 A, B, 또는 C를 이용했을 경우, 요구 성능을 달성하기 위해서는, 예를 들면, 다른 쪽의 편광막으로서 편광막 4에 속하는 편광막 E, 편광막 5에 속하는 편광막 F, 또는 편광막 7에 속하는 G와 같은 편광막(3)에 비하고, 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 의거하여 산출된다. 식(3)을 이용하는 것으로 편광막의 편광 성능의 지표가 되는 2색비(DR)로부터 단체 투과율(T)과 편광도(P)를 산출할 수 있다. 2색비란 편광막의 흡수축 방향의 흡광도를 투과축 방향의 흡광도로 나눈 값이다. 이 수치가 높을수록 편광 성능이 우수한 것을 나타내고 있다. 예를 들면, 편광막(3)은 2색비가 약 94가 되는 편광 성능을 가지는 편광막으로서 산출된다. 이 값을 하회하는 편광막은 요구 성능에 이르지 않는다고 말하게 된다.
- [0138] 또 백라이트측과 시인측의 어느 것이든 한쪽의 편광막으로서 편광막(3)에 비해 편광 성능이 뒤떨어지는, 예를 들면, 편광막 1에 속하는 편광막 H(41.0%, 99.95%) 또는 편광막 2에 속하는 편광막 J(42.0%, 99.9%)를 이용했을 경우, 식(1)(2)로부터 분명해지는 바와 같이, 요구 성능을 달성하기 위해서는, 예를 들면, 다른 쪽의 편광막으로서 편광막 6에 속하는 편광막 I(43.2%, 99.95%) 또는 편광막 7에 속하는 편광막 K(42.0%, 99.998%)와 같은 편광막(3)에 비하여, 편광 성능이 보다 뛰어난 편광막을 이용하지 않으면 안 된다.
- [0139] 액정 TV용의 디스플레이의 요구 성능을 달성하기 위해서는, 백라이트측과 시인측의 어느 것이든 한쪽의 편광막의 편광 성능이 적어도 편광막(3)보다 우수하지 않으면 안 된다. 도 4의 라인 1(T<42.3%)은, 그 하한치를 나타낸다. 다른 한편, 도 4의 라인 2(T≥42.3%)는, 편광도(P)의 하한치를 나타낸다. 백라이트측과 시인측의 어느 것이든 한쪽의 편광막으로서 편광도(P)가 99.9% 이하의 편광막을 이용했을 경우에는, 한쪽의 편광막으로서 편광 성능이 아무리 뛰어난 편광막을 이용해도, 요구 성능을 달성할 수 없다.
- [0140] 결론으로서는, 대형 표시 소자를 이용한 액정 TV용의 디스플레이로서 요구되는 편광 성능을 달성하려고 하는 경우, 백라이트측과 시인측의 어느 것이든 한쪽의 편광막의 편광 성능이 적어도 라인 1(T<42.3%) 및 라인 2(T≥42.3%)로 나타내지는 범위에 있는 편광막, 보다 구체적으로는, 편광막(3)보다 뛰어난 편광 성능을 가지고, 편광도가 99.9% 이상의 편광막인 것이 최저 조건이 된다.
- [0141] 여기서 더욱이, 열가소성 수지기재를 이용하여, PVA계 수지로 이루어지는 편광막을 제조하는 방법에 있어서, 본

발명의 실시형태에 있어서의 제 1 및 제 2의 불용화 방법이 중요한 기술적 과제의 하나로 자리매김 되는 것에 대하여, 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, 박막화 된 PVA계 수지층에 요오드를 흡착시키는 것은 중요한 기술적 과제이다. 통상, 염색공정에 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 조정하고 있다. 이러한 통상의 염색 처리는, 편광막을 제조하는 경우에는, PVA계 수지층이 용해되기 때문에 염색 불능이 된다. 여기에서는, 농도란, 전 용액량에 대한 배합 비율을 말한다. 또, 요오드 농도란, 전 용액량에 대한 요오드의 배합 비율을 말하고, 예를 들면 요오드화 칼륨 등의 요오드화물로서 가해진 요오드의 양은 포함하지 않는다. 본 명세서의 이하에 있어서도, 농도 및 요오드 농도라고 하는 용어는 같은 의미로 이용한다.

[0143] 이 기술적 과제는, 도 6에 나타낸 실험 결과로부터 분명한 바와 같이, 2색성 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, 봉산수중 연신에 의해 여러 가지의 편광 성능을 가지는 각각의 편광막을 생성할 수 있다.

[0144] 도 7의 그래프를 참조해주시 바란다. 도 7은, 요오드 농도를 0.2 중량%, 0.5 중량%, 1.0 중량%로 하여 제작한 편광막의 편광 성능에 유의차(有意差)는 없는 것을 확인한 것이다. 덧붙여서, 착색 중간 생성물을 포함하는 착색 적층체의 생성에 있어서, 안정되고, 균일성이 뛰어난 착색을 실현하기 위해서는, 요오드 농도를 진하게 하여 약간의 침지 시간으로 염색하는 것보다는, 얇게 해서 안정된 침지 시간을 확보할 수 있도록 하는 것이 바람직하다.

[0145] 도 8의 그래프를 참조해주시 바란다. 본 발명의 실시형태에 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, 박막화 된 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 만족하는 4개의 실시 예 1~4에 의거하여 제조된 각각의 편광막의 광학 특성을 플롯 한 것이다.

[0146] 실시 예 1은, 제 1 및 제 2의 불용화 공정을 거치지 않고 제조된 편광막의 광학 특성이다. 이것에 대하여, 실시 예 2는, 제 1의 불용화 공정을 거치지 않는, 즉 제 2의 불용화 처리만이 실시된 편광막, 실시 예 3은, 제 2의 불용화 공정을 거치지 않는, 즉 제 1의 불용화 처리만이 실시된 편광막, 실시 예 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 8로부터 분명한 바와 같이, 실시 예 1의 불용화 처리가 실시되고 있지 않은 편광막의 광학 특성은, 실시 예 2~4의 어느 편광막의 광학 특성보다도 낮다. 각각의 광학 특성치를 비교하면, 실시 예 1 < 실시 예 3 < 실시 예 2 < 실시 예 4의 순서로 광학 특성이 높아진다. 실시 예 1 및 실시 예 2에 있어서는, 모두 염색액의 요오드 농도를 0.3 중량% 및 요오드화 칼륨 농도 2.1 중량%로 설정한 염색액을 이용했다. 이것에 대하여, 실시 예 3 및 실시 예 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. 실시 예 1 및 실시 예 3의 그룹과 실시 예 2 및 실시 예 4의 그룹과의 결정적인 차이는, 전자의 착색 중간 생성물에는 불용화 처리가 실시되고 있지 않지만, 후자의 착색 중간 생성물에는 불용화 처리가 실시되고 있는 것이다. 실시 예 4는, 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 더 향상시킬 수 있었다.

[0148] 편광막의 광학 특성을 향상시키는 메카니즘은, 도 7로부터 분명한 바와 같이, 염색액의 요오드 농도에 의하는 것이 아니다. 제 1 및 제 2의 불용화 처리에 의한 효과이다. 이 지견은, 본 발명의 제조 방법에 있어서의 제 3의 기술적 과제와 그 해결 수단으로서 자리 매김을 할 수 있다.

[0149] 본 발명의 실시형태에 있어서, 제 1의 불용화는, 연신 중간 생성물(또는 연신 적층체)에 포함되는 박막화된 PVA계 수지층을 용해시키지 않도록 하는 처리이다. 이것에 대하여, 가교 공정에 포함되는 제 2의 불용화는, 후공정의 액체온도 75℃의 봉산수중 연신에 있어서 착색 중간 생성물(또는 착색 적층체)에 포함되는 PVA계 수지층

에 착색된 요오드를 용출(溶出)시키지 않도록 하는 착색 안정화와, 박막화된 PVA계 수지층을 용해시키지 않는 불용화를 포함하는 처리이다.

[0150] 그런데, 제 2 불용화 공정을 생략하면, 액체온도 75℃의 붕산수중 연신에 있어서는, PVA계 수지층에 흡착시킨 요오드의 용출이 진행되고, 그것에 의해 PVA계 수지층의 용해도 진행된다. 요오드의 용출이나 PVA계 수지층의 용해를 회피하려고 하면, 붕산 수용액의 액체온도를 내림으로써 대응할 수 있다. 예를 들면, 액체온도 65℃를 하회하는 붕산 수용액에 착색 중간 생성물(또는 착색 적층체)을 침지하면서 연신할 필요가 있다. 그렇지만, 결과적으로 물의 가소제 기능이 충분히 발휘되지 않기 때문에, 착색 중간 생성물(또는 착색 적층체)에 포함되는 PVA계 수지층의 연화는 충분히 얻어지지 않는다. 즉, 연신 성능이 저하하기 때문에, 붕산수중 연신에 의해 착색 중간 생성물(또는 착색 적층체)이 파단하게 된다. 당연한 일이지만, PVA계 수지층의 소정의 총연신 배율이 얻어지지 않게도 된다.

[0151] [제조 공정의 개요]

[0152] 도 9를 참조해주시기 바란다. 도 9는, 불용화 처리 공정을 가지지 않는, 편광막(3)을 포함하는 광학 필름 적층체(10)의 제조 공정의 개요도이다. 여기에서는, 실시 예 1에 근거하는 편광막(3)을 포함하는 광학 필름 적층체(10)의 제조 방법에 대하여 개설한다.

[0153] 비정성 에스테르계 열가소성 수지 기재로서, 이소프탈산을 6 mol% 공중합시킨 이소프탈산 공중합 폴리에틸렌 테레프탈레이트(이하, 「비정성 PET」라고 한다)의 연속 웹의 기재를 제작했다. 유리 전이온도가 75℃의 연속 웹의 비정성 PET 기재(1)과, 유리 전이온도가 80℃의 PVA층(2)을 포함하는 적층체(7)를 이하와 같이 제작했다.

[0154] [적층체 제작 공정(A)]

[0155] 우선, 200 $\mu$ m 두께의 비정성 PET 기재(1)와, 중합도 1000 이상, 감화도(saponification degree) 99% 이상의 PVA 분말을 물에 용해한 4-5 중량% 농도의 PVA 수용액을 준비했다. 다음에, 도공 수단(21)과 건조 수단(22) 및 표면 개질 처리 장치(23)를 갖춘 적층체 제작 장치(20)에 있어서, 200 $\mu$ m 두께의 비정성 PET 기재(1)에 PVA 수용액을 도포하고, 50~60℃의 온도로 건조하고, 비정성 PET 기재(1)에 7 $\mu$ m 두께의 PVA층(2)을 제막했다. 이하, 이것을 「비정성 PET 기재에 7 $\mu$ m 두께의 PVA층이 제막된 적층체(7)」, 「7 $\mu$ m 두께의 PVA층을 포함하는 적층체(7)」, 또는 간단히 「적층체(7)」이라고 한다.

[0156] PVA층을 포함하는 적층체(7)은, 공중 보조 연신 및 붕산수중 연신의 2단 연신 공정을 포함하는 이하의 공정을 거쳐, 최종적으로 3 $\mu$ m 두께의 편광막(3)으로서 제조된다.

[0157] [공중 보조 연신 공정(B)]

[0158] 제 1단의 공중 보조 연신 공정(B)에 의해, 7 $\mu$ m 두께의 PVA층(2)을 포함하는 적층체(7)를 비정성 PET 기재(1)와 일체로 연신하고, 5 $\mu$ 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 $\mu$ m 두께의 PVA층(2)을 포함하는 적층체(7)를 130℃의 연신 온도 환경으로 설정된 오븐(33)의 연신 수단(31)에 걸쳐, 연신 배율이 1.8배가 되도록 자유단 1축으로 연신하고, 연신 적층체(8)를 생성했다. 이 단계에서 오븐(30)에 병설시킨 권취 장치(32)에 의해 연신 적층체(8)의 롤(8')을 제조할 수 있다.

[0159] 여기서, 자유단 연신과 고정단 연신에 대하여 개설한다. 긴필름을 반송 방향으로 연신하면, 연신할 방향에 대하여 수직 방향 즉 폭방향으로 필름이 수축한다. 자유단 연신은, 이 수축을 억제하지 않고 연신하는 방법을 말한다. 또 종1축 연신이란, 세로 방향으로만 연신하는 연신 방법이다. 자유단 1축 연신은, 일반적으로 연신 방향에 대하여 수직 방향으로 일어나는 수축을 억제하면서 연신하는 고정단 1축 연신과 대비되는 것이다. 이 자유단 1축의 연신 처리에 의해, 적층체(7)에 포함되는 7 $\mu$ m 두께의 PVA층(2)은, PVA 분자가 배향된 5 $\mu$ m 두께의 PVA층(2)으로 변화했다.

[0160] [염색공정도(C)]

[0161] 다음에, 염색공정(C)에 의해, PVA 분자가 배향된 5 $\mu$ m 두께의 PVA층(2)에 2색성 물질의 요오드를 흡착시킨 착색 적층체(9)를 생성했다. 구체적으로는, 염색액(41)의 염색욕(42)을 갖춘 염색 장치(40)에 있어서, 염색 장치(40)에 병설된 롤(8')을 장착한 조출(繰出) 장치(43)로부터 조출되는 연신 적층체(8)를 액체온도 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 착

색 적층체(9)를 생성했다.

[0162] 본 공정에 있어서, 염색액(41)은, 연신 적층체(8)에 포함되는 PVA층(2)을 용해시키지 않도록 하기 위하여, 물을 용매로서, 요오드 농도를 0.30 중량%로 했다. 또, 염색액(41)은, 요오드를 물에 용해시키기 위한 요오드화 칼륨 농도를 2.1 중량%로 했다. 요오드와 요오드화 칼륨의 농도의 비는 1 대 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 $\mu$ m 두께의 PVA층(2)에 요오드를 흡착시킨 착색 적층체(9)를 생성했다. 실시 예 1에 있어서는, 요오드 농도 0.30 중량%, 요오드화 칼륨 농도 2.1 중량%의 염색액(41)으로의 연신 적층체(8)의 침지 시간을 바꿈으로써, 최종적으로 생성되는 편광막(3)의 단체 투과율을 40~44%가 되도록 요오드 흡착량을 조정하고, 단체 투과율과 편광도를 달리하는 여러 가지의 착색 적층체(9)를 생성했다.

[0163] [봉산수중 연신 공정(D)]

[0164] 제 2단의 봉산수중 연신 공정에 의해, 요오드를 배향시킨 PVA층(2)을 포함하는 착색 적층체(9)를 더욱 연신하고, 3 $\mu$ m 두께의 편광막(3)을 구성하는 요오드를 배향시킨 PVA층을 포함하는 광학 필름 적층체(10)를 생성했다. 구체적으로는, 봉산 수용액(51)의 봉산옥(52)과 연신 수단(53)을 갖춘 봉산수중 연신 처리 장치(50)에 있어서, 염색 장치(40)로부터 연속적으로 조출된 착색 적층체(9)를 봉산과 요오드화 칼륨을 포함하는 액체온도 65 $^{\circ}$ C의 연신 온도 환경으로 설정된 봉산 수용액(51)에 침지하고, 다음에 봉산수중 처리 장치(50)에 배치된 연신 수단(53)에 걸쳐, 연신 배율이 3.3배가 되도록 자유단 1축으로 연신함으로써, 광학 필름 적층체(10)를 생성했다.

[0165] 보다 상세하게는, 봉산 수용액(51)은, 물 100 중량부에 대하여 봉산을 4 중량부 포함하고, 물 100 중량부에 대하여 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 봉산수중 처리 장치(50)의 연신 수단(53)인 주축이 다른 복수의 조의 롤 사이에 통과하고, 30~90초 걸쳐 연신 배율이 3.3배가 되도록 자유단 1축으로 연신했다. 이 연신 처리에 의해, 착색 적층체(9)에 포함되는 PVA층은, 흡착된 요오드가 폴리 요오드 이온 착체(錯體)로서 한 방향으로 고차로 배향한 3 $\mu$ m 두께의 PVA층으로 변화했다. 이 PVA층이 광학 필름 적층체(10)의 편광막(3)을 구성한다.

[0166] 이상과 같이 실시 예 1에 있어서는, 비정성 PET 기재(1)에 7 $\mu$ m 두께의 PVA층(2)이 제막된 적층체(7)를 연신 온도 130 $^{\circ}$ C로 공중 보조 연신하여 연신 적층체(8)를 생성하고, 다음에, 연신 적층체(8)를 염색하여 착색 적층체(9)를 생성하고, 더욱 착색 적층체(9)를 연신 온도 65도로 봉산수중 연신하여, 총연신 배율이 5.94배가 되도록 비정성 PET 기재와 일체로 연신된 3 $\mu$ m 두께의 PVA층을 포함하는 광학 필름 적층체(10)를 생성했다. 이러한 2단 연신에 의해 비정성 PET 기재(1)에 제막된 PVA층(2)의 PVA 분자가 고차로 배향되고, 염색에 의해 흡착된 요오드가 폴리 요오드 이온 착체로서 한방향으로 고차로 배향된 편광막(3)을 구성하는 3 $\mu$ m 두께의 PVA층을 포함하는 광학 필름 적층체(10)를 생성할 수 있었다. 바람직하게는, 이것에 계속 되는 세정, 건조, 전사 공정에 의해, 생성된 광학 필름 적층체(10)는 완성한다. 세정 공정(G), 건조 공정(H), 더욱 전사 공정(I)에 대한 자세한 것은, 불용화 처리 공정을 짜 넣은 실시 예 4에 근거하는 제조 공정과 아울러 설명한다.

[0167] [다른 제조 공정의 개요]

[0168] 도 10을 참조해주시 바란다. 도 10은, 불용화 처리 공정을 가지는, 편광막(3)을 포함하는 광학 필름 적층체(10)의 제조 공정의 개요도이다. 여기에서는, 실시 예 4에 근거하는 편광막(3)을 포함하는 광학 필름 적층체(10)의 제조 방법에 대해 개설한다. 도 10으로부터 분명한 바와 같이, 실시 예 4에 근거하는 제조 방법은, 염색공정 전의 제 1 불용화 공정과 봉산수중 연신 공정 전의 제 2 불용화를 포함하는 가교 공정이 실시 예 1에 근거하는 제조 공정에 짜 넣어진 제조 공정을 상정하면 좋다. 본 공정에 짜 넣어진, 적층체의 작성 공정(A), 공중 보조 연신 공정(B), 염색 공정(C), 및 봉산수중 연신 공정(D)은, 봉산수중 연신 공정용의 봉산 수용액의 액체온도의 차이를 제하고, 실시 예 1에 근거하는 제조 공정과 마찬가지로, 이 부분의 설명은 간략화하고, 오로지, 염색공정 전의 제 1 불용화 공정과 봉산수중 연신 공정 전의 제 2 불용화를 포함하는 가교 공정에 대하여, 설명한다.

[0169] [제 1 불용화 공정(E)]

[0170] 제 1 불용화 공정은, 염색공정(C) 전의 불용화 공정(E)이다. 실시 예 1의 제조 공정과 마찬가지로, 적층체의 작성 공정(A)에 있어서, 비정성 PET 기재(1)에 7 $\mu$ m 두께의 PVA층(2)이 제막된 적층체(7)를 생성하고, 다음에, 공중 보조 연신 공정(B)에 있어서, 7 $\mu$ m 두께의 PVA층(2)를 포함하는 적층체(7)를 공중 보조 연신하고, 5 $\mu$ m 두께

의 PVA층(2)을 포함하는 연신 적층체(8)를 생성했다. 다음에, 제 1 불용화 공정(E)에 있어서, 롤(8')을 장착한 조출 장치(43)로부터 조출되는 연신 적층체(8)에 불용화 처리를 행하고, 불용화된 연신 적층체(8')를 생성했다. 당연한 일이며, 불용화된 연신 적층체(8')는 불용화된 PVA층(2)을 포함한다. 이하, 이것을 「불용화된 연신 적층체(8')」라고 한다.

[0171] 구체적으로는, 봉산 불용화 수용액(61)을 갖춘 불용화 처리 장치(60)에 있어서, 연신 적층체(8)를 액체온도 30℃의 봉산 불용화 수용액(61)에 30초간 침지한다. 본 공정의 봉산 불용화 수용액(61)은, 물 100 중량부에 대하여 봉산을 3 중량부 포함한다(이하, 「봉산 불용화 수용액」이라고 한다.). 본 공정은, 적어도 직후의 염색 공정(C)에 있어서, 연신 적층체(8)에 포함되는 5 $\mu$ m 두께의 PVA층을 용해시키지 않기 위한 불용화 처리를 행하는 것을 목적으로 한다.

[0172] 연신 적층체(8)는 불용화 처리됨으로써, 염색 공정(C)에 있어서, 실시 예 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 달리하는 여러 가지의 착색 적층체(9)를 생성했다. 요오드 농도가 0.12~0.25 중량%의 염색액에 침지해도, 불용화된 연신 적층체(8')에 포함되는 PVA층이 용해하는 일은 없었다.

[0173] [제 2 불용화를 포함하는 가교 공정(F)]

[0174] 제 2 불용화를 포함하는 가교 공정(F)은, 이하의 목적으로부터 제 2 불용화 공정을 포함하는 것이라고 하자. 가교 공정은, 제 1로, 후속 공정의 봉산수중 연신 공정(D)에 있어서, 착색 적층체(9)에 포함되는 PVA층을 용해시키지 않도록 한 불용화와, 제 2로, PVA층에 착색된 요오드를 용출시키지 않도록 하는 착색 안정화와, 제 3으로, PVA층의 분자끼리를 가교함으로써 결절점을 생성하는 결절점의 생성을 목적으로 한다. 제 2 불용화는, 이 제 1과 제 2의 목적을 실현하는 것이다.

[0175] 가교 공정(F)은, 봉산수중 연신 공정(D)의 전 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 이루어지는 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 분자끼리를 가교함으로써, 가교된 착색 적층체(9')를 생성했다. 본 공정의 봉산 가교 수용액은, 물 100 중량부에 대하여 봉산을 3 중량부 포함하고, 물 100 중량부에 대하여 요오드화 칼륨을 3 중량부 포함한다.

[0176] 봉산수중 연신 공정(D)에 있어서, 가교된 착색 적층체(9')를 75℃의 봉산 수용액에 침지하고, 연신 배율이 3.3배가 되도록 자유단 1축으로 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 방향으로 고차로 배향한 3 $\mu$ m 두께의 PVA층(2)으로 변화했다. 이 PVA층이 광학 필름 적층체(10)의 편광막(3)을 구성한다.

[0177] 실시 예 4는, 우선, 비정성 PET 기재(1)에 7 $\mu$ m 두께의 PVA층(2)이 제막된 적층체(7)를 생성하고, 다음에, 적층체(7)를 연신 온도 130℃의 공중 보조 연신에 의해 연신 배율이 1.8배가 되도록 자유단 1축으로 연신하고, 연신 적층체(8)를 생성했다. 생성된 연신 적층체(8)를 액체온도 30℃의 봉산 불용화 수용액(61)에 30초간 침지함으로써 연신 적층체에 포함되는 PVA층을 불용화했다. 이것이 불용화된 연신 적층체(8')이다. 불용화된 연신 적층체(8')를 액체온도 30℃의 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℃의 봉산 가교 수용액(71)에 60초간 침지하고, 요오드를 흡착시킨 PVA층의 PVA 분자끼리를 가교했다. 이것이 가교된 착색 적층체(9')이다. 가교된 착색 적층체(9')를 봉산과 요오드화 칼륨을 포함하는 액체온도 75℃의 봉산수중 연신용(51)에 5~10초간 침지하고, 그 다음에, 봉산수중 연신에 의해 연신 배율이 3.3배가 되도록 자유단 1축으로 연신하고, 광학 필름 적층체(10)를 생성했다.

[0178] 이와 같이, 실시 예 4는, 공중 고온 연신 및 봉산수중 연신으로 이루어지는 2단 연신과, 염색액으로의 침지에 앞서는 불용화 및 봉산수중 연신에 앞서는 가교로 이루어지는 전 처리에 의해, 비정성 PET 기재(1)에 제막된 PVA층(2)의 PVA 분자가 고차로 배향되고, 염색에 의해 PVA 분자에 확실히 흡착된 요오드가 폴리 요오드 이온 착체로서 한 방향으로 배향된 편광막을 구성하는 3 $\mu$ m 두께의 PVA층을 포함하는 광학 필름 적층체(10)를 안

정적으로 생성할 수 있었다.

[0179] [세정 공정(G)]

[0180] 실시 예 1 또는 4의 착색 적층체(9) 또는 가교된 착색 적층체(9')는, 봉산수중 연신 공정(D)에 있어서 연신 처리되고, 봉산 수용액(51)으로부터 꺼내진다. 꺼내진 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 불요 잔존물을 씻어 흘리는 것을 목적으로 한다. 세정 공정(G)을 생략하고, 꺼내진 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 석출하게도 된다. 구체적으로는, 광학 필름 적층체(10)를 세정 장치(80)에 보내고, 편광막(3)의 PVA가 용해하지 않도록 액체온도 30℃의 요오드화 칼륨을 포함하는 세정액(81)에 1~10초간 침지한다. 세정액(81) 중의 요오드화 칼륨 농도는, 0.5~10 중량% 정도이다.

[0181] [건조 공정(H)]

[0182] 세정된 광학 필름 적층체(10)는, 건조 공정(H)에 보내지고, 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 권취되고, 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. 실시 예 1 및 실시 예 4는 어느 것에 있어서도, 오븐의 건조 장치(90)에 있어서, 60℃의 온풍으로, 240초간, 건조를 행하였다.

[0183] [첩합 / 전사 공정(I)]

[0184] 비정성 PET 기재에 제막된 3 $\mu$ m 두께의 편광막(3)을 포함하는 광학 필름 적층체(10)는, 광학 필름 적층체(10)의 롤로 완성하고, 그것을 첩합 / 전사 공정(I)에 있어서, 이하와 같은 첩합 처리와 전사 처리를 동시에 행할 수 있다. 제조되는 편광막(3)의 두께는, 연신에 의한 박막화에 의해 10 $\mu$ m 이하, 통상은, 겨우 2~5 $\mu$ m정도에 지나지 않는다. 편광막(3)을 단층체로서 취급하는 것은 어렵다. 따라서, 편광막(3)은, 비정성 PET 기재에 제막함으로써 광학 필름 적층체(10)로서 취급하든지, 또는, 다른 광학 기능 필름(4)에 접착체를 통하여 첩합 / 전사함으로써 광학 기능 필름 적층체(11)로서 취급하게 된다.

[0185] 도 9 또는 10에 나타내는 첩합 / 전사 공정(I)에 있어서는, 연속 웹의 광학 필름 적층체(10)에 포함되는 편광막(3)과 광학 기능 필름(4)을 접착체를 통하여 첩합하면서 권취하고, 그 권취 공정에 있어서, 편광막(3)을 광학 기능 필름(4)에 전사하면서 비정성 PET 기재를 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)으로부터 박리되어, 광학 기능 필름 적층체(11)가 생성된다.

[0186] 건조 공정(H)에 있어서 권취 장치(91)에 의해 생성된 광학 필름 적층체(10) 혹은 첩합 / 전사 공정(I)에 의해 생성되는 광학 기능 필름 적층체(11)에는 여러 가지 베리에이션이 있다.

[0187] 도 11 및 도 12를 참조해주시 바란다. 이것은, 여러 가지 광학 필름 적층체(10) 혹은 광학 기능 필름 적층체(11)의 베리에이션을 전형적 패턴 1에서 4로서 나타낸 도면이다.

[0188] 패턴 1 및 패턴 2를 나타낸 도 11은, 광학 필름 적층체(10)와는 다른 베리에이션을 나타내는 광학 필름 적층체(12) 및 광학 필름 적층체(13)의 개략 단면도이다. 광학 필름 적층체(12)는, 광학 필름 적층체(10)의 편광막(3) 상에 점착제층(16)을 통하여 세퍼레이터(17)를 적층한 것이다. 이것은, 비정성 PET 기재(1)를 보호 필름으로 하면, 도 11의 구체적인 예 1에 나타낸 바와 같이, 예를 들면 IPS형 액정 TV용 디스플레이 패널(200)의 백라이트측과 시인측에 이용되는 광학 필름 적층체로서 이용할 수 있다. 이 경우, IPS 액정 셀(202)의 양측으로 광학 필름 적층체가 점착제층(16)을 통하여 첩합된다. 이 구성에 있어서는, 일반적으로 시인측의 비정성 PET 기재(1)의 표면에는 표면처리층(201)이 제막된다.

[0189] 광학 필름 적층체(13)는, 광학 필름 적층체(10)의 편광막(3) 상에 점착제층(18)을 통하여 광학 기능 필름(4)을 적층하고, 광학 기능 필름(4) 상에 점착제층(16)을 통하여 세퍼레이터(17)를 적층한 것이다. 광학 필름 적층체(13)는, 광학 기능 필름(4)을 3 차원 굴절률이  $n_x > n_y > n_z$ 의 2축성 위상차 필름(301)으로 하면, 도 11의 구체적인 예 2에 나타낸 바와 같이, 예를 들면 VA형 액정 TV용 디스플레이 패널(300)의 백라이트측과 시인측에 이용되는 광학 기능 필름 적층체로서 이용할 수 있다. 이 경우, VA 액정 셀(302)의 양측으로 광학 필름 적층체가 점착제층(16)을 통하여 첩합된다. 이 구성에 있어서는, 일반적으로 시인측의 비정성 PET 기재(1)의 표면

에는 표면처리층(201)이 제막된다. 광학 필름 적층체(12) 및 13은 모두, 비정성 PET 기재(1)를 편광막(3)으로부터 박리하지 않고, 그대로, 예를 들면 편광막(3)의 보호 필름으로서 기능하도록 이용한 것을 특징으로 하는 것이다.

[0190] 패턴 3 및 패턴 4를 나타낸 도 12는, 광학 기능 필름 적층체(11)와는 다른 배리에이션을 나타내는 광학 기능 필름 적층체(14) 및 광학 기능 필름 적층체(15)의 개략 단면도이다. 광학 기능 필름 적층체(14)는, 접착제(18)를 통하여 광학 기능 필름(4)에 전사된 편광막(3)의 비정성 PET 기재(1)가 박리된 반대면에 접착제층(16)을 통하여 세퍼레이터(17)를 적층한 것이다. 광학 기능 필름 적층체(14)는, 광학 기능 필름(4)을 TAC(트리아세틸 셀룰로오스계) 필름(401)의 보호 필름으로 하면, 도 12의 구체적인 예 3에 나타낸 바와 같이, 예를 들면 IPS형 액정 TV용 디스플레이 패널(400)의 백라이트층과 시인층에 이용되는 광학 기능 필름 적층체로서 이용할 수 있다. 이 경우, IPS 액정 셀(402)의 양측으로 광학 필름 적층체가 접착제층(16)을 통하여 접합된다. 이 구성에 있어서는, 일반적으로 시인층의 TAC(트리아세틸 셀룰로오스계) 필름(401)의 표면에는 표면처리층(201)이 제막된다.

[0191] 광학 기능 필름 적층체(15)는, 제 1 접착제(18)를 통하여 광학 기능 필름(4)에 전사된 편광막(3)의 비정성 PET 기재(1)이 박리된 반대면에 제 2 접착제(18)를 통하여 제 2 광학 기능 필름(5)을 적층함으로써 적층체를 생성하고, 생성된 적층체 위에 접착제(16)를 통하여 세퍼레이터(17)를 적층한 것이다. 광학 기능 필름 적층체(15)는, 광학 기능 필름(4)을 TAC(트리아세틸 셀룰로오스계) 필름(401)으로 하고, 제 2 광학 기능 필름(5)을 3 차원 굴절률이  $n_x > n_z > n_y$ 의 2축성 위상차이 필름(501)으로 하면, 도 12의 구체적인 예 4에 나타낸 바와 같이, 예를 들면 IPS형 액정 TV용 디스플레이 패널(500)의 백라이트층의 광학 기능 필름 적층체로서 이용할 수 있다. 이 경우, IPS 액정 셀(502)의 백라이트층에 광학 필름 적층체가 접착제층(16)을 통하여 접합된다.

[0192] 광학 기능 필름 적층체(15)는 더욱이, 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 2 광학 기능 필름(5)을  $\lambda / 4$  위상차이 필름(602)으로 하고, 편광막(3)의 흡수축과  $\lambda / 4$  위상차이 필름(602)의 지상축의 접합 각도를  $45 \pm 1^\circ$ 로 하면, 도 12의 구체적인 예 5에 나타낸 바와 같이, 예를 들면, 유기 EL디스플레이(600)의 반사 방지용 필름으로서 이용할 수 있다. 이 경우, 유기 EL패널(603)의 시인층에 광학 기능 필름 적층체가 접착제층(16)을 통하여 접합된다. 이 구성에 있어서는, 일반적으로 시인층의 아크릴계 수지 필름(601)의 표면에는 표면처리층(201)이 제막된다. 광학 기능 필름 적층체(14) 및 15는 모두, 편광막(3)을 광학 기능 필름(4)에 전사하는 것과 동시에 비정성 PET 기재(1)를 박리한 적층체를 이용한 것을 특징으로 하는 것이다.

[0193] 이러한 광학 기능 필름 적층체(11, 14, 15), 및, 광학 필름 적층체(12, 13)를 구성하는 각층의 광학 기능 필름은, 이것들로 한정되는 것은 아니다. 광학 기능 필름으로서, TAC(트리아세틸 셀룰로오스계) 필름 또는 아크릴계 수지로 이루어지는 편광막 보호 필름, 2축성 위상차이 필름(예를 들면, 3 차원 굴절률이  $n_x > n_y > n_z$ ,  $n_x > n_z > n_y$  등),  $\lambda / 4$  위상차이 필름,  $\lambda / 2$  위상차이 필름, 정 분산성 위상차이 필름, 플랫폼 분산성 위상차이 필름, 역 분산성 위상차이 필름 등의 위상차이 필름, 휘도 향상 필름, 확산 필름 등을 들 수 있다. 또 이것들을 복수매 접합시켜 이용할 수도 있다. 게다가, 이용되는 접착제(16) 또는 접착제(18)는, 임의의 적절한 접착제 또는 접착제를 이용할 수 있다. 대표적으로는, 접착제층은 아크릴계 접착제이며, 접착제층은 비닐 알코올계 접착제이다.

[0194] [여러 가지 제조 조건에 의한 편광막의 광학 특성]

[0195] (1) 불용화 공정에 의한 편광막의 광학 특성의 향상(실시 예 1~4)

[0196] 이미 도 8의 그래프를 이용하여 설명했다. 실시 예 1~4에 의거하여 제조된 각각의 편광막이, 모두 본 발명의 기술적 과제를 극복하고, 이러한 광학 특성이, 본 발명의 목적인 대형 표시 소자를 이용한 액정 TV용의 디스플레이로서 요구되는 요구 성능을 만족하는 것은, 도 8을 이용한 설명에 의해 이미 확인했다. 더욱이, 도 8의 그래프로부터 분명한 바와 같이, 실시 예 1의 불용화 처리가 행해지고 있지 않는 편광막의 광학 특성은, 제 1 불용화 처리 및 / 또는 제 2 불용화 처리가 행해진 실시 예 2~4의 편광막의 광학 특성의 어느 것보다도 낮다. 각각의 광학 특성을 비교하면, (실시 예 1) < (제 1 불용화 처리만이 행해진 실시 예 3) < (제 2 불용화 처리만이 행해진 실시 예 2) < (제 1 및 제 2 불용화 처리가 행해진 실시 예 4)의 순서로 광학 특성이 높아진다. 편광막(3)을 포함하는 광학 필름 적층체(10)의 제조 공정에 제 1 및 / 또는 제 2 불용화 공정을 가지는 제조 방법에 따라 제조된 편광막, 또는 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체는, 그러한 광학 특성을 한층 더 향상시킬 수 있다.

- [0197] (2) PVA계 수지층의 두께에 의한 편광막의 광학 특성으로의 영향(실시 예 5)
- [0198] 실시 예 4에 있어서는 7 $\mu$ m 두께의 PVA층을 연신하여 최종적으로 광학 필름 적층체에 포함되는 PVA층이 3 $\mu$ m 두께가 된 것에 대하여, 실시 예 5에 있어서는 12 $\mu$ m 두께의 PVA층을 연신하여 최종적으로 광학 필름 적층체에 포함되는 PVA층이 5 $\mu$ m 두께가 되었다. 이것은, 이 점을 제외한 실시 예 4와 마찬가지로의 조건으로 제조된 편광막이다.
- [0199] (3) 비정성 PET 기재를 달리한 편광막의 광학 특성으로의 영향(실시 예 6)
- [0200] 실시 예 4에 있어서는 이소프탈산을 PET에 공중합시킨 비정성 PET 기재를 이용한 것에 대하여, 실시 예 6에 있어서는, PET에 대하여 변성기로서 1, 4-시클로헥산 디 메탄올을 공중합시킨 비정성 PET 기재를 이용했다. 이것은, 이 점을 제외한 실시 예 4와 마찬가지로의 조건으로 제조된 편광막이다.
- [0201] 도 13의 그래프를 참조해주기 바란다. 실시 예 4~6에 근거하는 제조 방법에 의한 편광막의 광학 특성의 각각에는 유의차가 없다. 이것은, PVA계 수지층의 두께나 비정성 에스테르계 열가소성 수지의 종류에 의한 영향이 없는 것을 나타내는 것이라고 생각된다.
- [0202] (4) 공중 보조 연신 배율에 의한 편광막의 광학 특성의 향상(실시 예 7~9)
- [0203] 실시 예 4에 있어서는 제 1단의 공중 보조 연신 및 제 2단의 봉산수중 연신의 각각의 연신 배율이 1.8배 및 3.3배인 것에 대하여, 실시 예 7~9에 있어서는, 각각의 연신 배율이 1.2배 및 4.9배와, 1.5배 및 4.0과, 2.5배 및 2.4배로 했다. 이것은, 이 점을 제외하고, 예를 들면 연신 온도 130 $^{\circ}$ C에서 액체온도 75 $^{\circ}$ C의 봉산 수용액을 포함하는 실시 예 4와 마찬가지로의 조건으로 제조된 편광막이다. 실시 예 8, 9의 총연신 배율은 6.0배가 되고, 실시 예 4의 공중 보조 연신 배율 1.8배에 의한 총연신 배율 5.94배에 필적하는 것이었다. 그렇지만, 이것에 대하여 실시 예 7의 총연신 배율은 5.88배가 한계였다. 이것은, 봉산수중 연신에 있어서, 연신 배율을 4.9배 이상으로 할 수 없었던 결과이다. 이것은, 도 20을 이용하여 설명한, 제 1단의 공중 보조 연신 배율과 총연신 배율과의 상관관계에 미치는 비정성 PET의 연신 가능 배율의 영향과 추정된다.
- [0204] 도 14의 그래프를 참조해주기 바란다. 실시 예 7~9의 편광막은 모두, 실시 예 4의 경우와 마찬가지로, 두께가 10 $\mu$  이하의 편광막의 제조에 관한 본 발명의 기술적 과제를 극복하고, 본 발명의 목적인 요구 성능을 만족하는 광학 특성을 가진다. 각각의 광학 특성을 비교하면, 실시 예 7<실시 예 8<실시 예 4<실시 예 9의 순으로 광학 특성이 높아진다. 이것은, 제 1단의 공중 보조 연신의 연신 배율이 1.2배에서 2.5배의 범위 내에서 설정되었을 경우에, 제 2단의 봉산수중 연신에 의한 최종적인 총연신 배율이 같은 정도로 설정되었다고 해도, 제 1단의 공중 보조 연신이 고연신 배율로 설정된 편광막만큼, 광학 특성이 높아지는 것을 나타내고 있다. 편광막(3)을 포함하는 광학 필름 적층체(10)의 제조 공정에 있어서, 제 1의 공중 보조 연신을 고연신 배율로 설정함으로써, 제조되는 편광막, 또는 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체는, 그러한 광학 특성을 한층 더 향상시킬 수 있다.
- [0205] (5) 공중 보조 연신 온도에 의한 편광막의 광학 특성의 향상(실시 예 10~12)
- [0206] 실시 예 4에 있어서는 공중 보조 연신 온도를 130 $^{\circ}$ C로 설정한 것에 대하여, 실시 예 10~12에 있어서는, 각각의 공중 보조 연신 온도를 95 $^{\circ}$ C, 110 $^{\circ}$ C, 150 $^{\circ}$ C로 설정했다. 모두 PVA의 유리 전이온도(Tg)보다 높은 온도이다. 이것은, 이 점을 제외하고, 예를 들면 공중 보조 연신 배율 1.8배, 봉산수중 연신 배율 3.3배를 포함하는 실시 예 4와 마찬가지로의 조건으로 제조된 편광막이다. 실시 예 4의 공중 보조 연신 온도는 130 $^{\circ}$ C이다. 실시 예 4를 포함하여, 이러한 실시 예는, 95, 110, 130, 150 $^{\circ}$ C의 연신 온도의 차이를 제외하면 제조 조건은 모두 같다.
- [0207] 도 15의 그래프를 참조해주기 바란다. 실시 예 4, 10~12의 편광막은 모두, 두께가 10 $\mu$  이하의 편광막의 제조에 관한 본 발명의 기술적 과제를 극복하고, 본 발명의 목적인 요구 성능을 만족하는 광학 특성을 가진다. 각각의 광학 특성을 비교하면, 실시 예 10<실시 예 11<실시 예 4<실시 예 12의 순으로 광학 특성이 높아진다. 이것은, 제 1단의 공중 보조 연신 온도를 유리 전이온도보다 높게, 95 $^{\circ}$ C배에서 150 $^{\circ}$ C로 차례차례 높아지도록 온도 환경을 설정했을 경우에는, 제 2단의 봉산수중 연신에 의한 최종적인 총연신 배율이 같게 설정되었다고 해도, 제 1단의 공중 보조 연신 온도가 보다 높게 설정된 편광막만큼, 광학 특성이 높아지는 것을 나타내고 있다. 편광막(3)을 포함하는 광학 필름 적층체(10)의 제조 공정에 있어서, 제 1의 공중 보조 연신 온도를 보다 높게 설정함으로써, 제조되는 편광막, 또는 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체는, 그러한 광학 특성을 한층 더 향상시킬 수 있다.

- [0208] (6) 총연신 배율에 의한 편광막의 광학 특성의 향상(실시 예 13~15)
- [0209] 실시 예 4에 있어서는 제 1단의 공중 보조 연신 배율이 1.8배 및 제 2단의 봉산수중 연신 배율이 3.3배인 것에 대하여, 실시 예 13~15에 있어서는, 각각의 제 2단의 봉산수중 연신 배율만을 2.1배, 3.1배, 3.6배로 했다. 이것은, 실시 예 13~15의 총연신 배율이 5.04배(약 5배), 5.58배(약 5.5배), 6.48배(약 6.5배)가 되도록 설정한 것을 나타내는 것이다. 실시 예 4의 총연신 배율은 5.94배(약 6배)이다. 실시 예 4를 포함하여, 이러한 실시 예는, 5배, 5.5배, 6.0배, 6.5배의 총연신 배율의 차이를 제외하면 제조 조건은 모두 같다.
- [0210] 도 16의 그래프를 참조해주기 바란다. 실시 예 4, 13~15의 편광막은 모두, 두께가 10 $\mu$  이하의 편광막의 제조에 관한 본 발명의 기술적 과제를 극복하고, 본 발명의 목적인 요구 성능을 만족하는 광학 특성을 가진다. 각각의 광학 특성을 비교하면, 실시 예 13<실시 예 14<실시 예 4<실시 예 15의 순으로 광학 특성이 높아진다. 이것은, 어느 것의 제 1단의 공중 보조 연신 배율을 1.8배로 설정하고, 총연신 배율을 5배, 5.5배, 6.0배, 6.5배로 차례차례 높아지도록 제 2단의 봉산수중 연신 배율만을 설정했을 경우에는, 최종적인 총연신 배율이 보다 높게 설정된 편광막만큼, 광학 특성이 높아지는 것을 나타내고 있다. 편광막(3)을 포함하는 광학 필름 적층체(10)의 제조 공정에 있어서, 제 1단의 공중 보조 연신과 제 2단의 봉산수중 연신의 총연신 배율을 보다 높게 설정함으로써, 제조되는 편광막, 또는 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체는, 그러한 광학 특성을 한층 더 향상시킬 수 있다.
- [0211] (7) 고정단 1축연신의 총연신 배율에 의한 편광막의 광학 특성의 향상(실시 예 16~18)
- [0212] 실시 예 16~18은, 이하의 상위점을 제외하고, 실시 예 4와 마찬가지로의 조건으로 제조된 광학 필름 적층체이다. 상위점은, 공중 보조 연신의 연신 방법에 있다. 실시 예 4에 있어서는 자유단 1에 의한 연신 방법이 이용되고 있는 것에 대하여, 실시 예 16~18에 있어서는, 모두 고정단 1축에 의한 연신 방법을 채용하고 있다. 이러한 실시 예는, 모두 제 1단의 공중 보조 연신 배율을 1.8배로 설정하고, 각각의 제 2단의 봉산수중 연신 배율만을 3.3배, 3.9배, 4.4배로 했다. 이것에 의해, 실시 예 16의 경우, 총연신 배율이 5.94배(약 6배)이며, 실시 예 17의 경우에는, 7.02배(약 7배), 더욱이 실시 예 18의 경우에는, 7.92배(약 8배)가 된다. 실시 예 16~18은, 이 점을 제외하면 제조 조건은 모두 같다.
- [0213] 도 17의 그래프를 참조해주기 바란다. 실시 예 16~18의 편광막은 모두, 본 발명의 기술적 과제를 극복하고, 본 발명의 목적인 요구 성능을 만족하는 광학 특성을 가진다. 각각의 광학 특성을 비교하면, 실시 예 16<실시 예 17<실시 예 18의 순으로 광학 특성이 높아진다. 이것은, 어느 것의 제 1단의 공중 보조 연신 배율을 1.8배로 설정하고, 총연신 배율을 6배, 7배, 8배로 차례차례 높아지도록 제 2단의 봉산수중 연신 배율만을 설정했을 경우에는, 최종적인 총연신 배율이 보다 높게 설정된 편광막만큼, 광학 특성이 높아지는 것을 나타내고 있다. 편광막(3)을 포함하는 광학 필름 적층체(10)의 제조 공정에 있어서, 고정단 1축연신 방법에 의한 제 1단의 공중 보조 연신과 제 2단의 봉산수중 연신과의 총연신 배율을 보다 높게 설정함으로써, 제조되는 편광막, 또는 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체는, 그러한 광학 특성을 한층 더 향상시킬 수 있다. 게다가, 제 1단의 공중 보조 연신에 고정단 1축연신 방법을 이용하는 경우는, 제 1단의 공중 보조 연신에 자유단 1축 연신 방법을 이용하는 경우에 비하고, 최종적인 총연신 배율을 보다 높게 할 수 있는 것도 확인했다.
- [0214] [실시에]
- [0215] 실시 예 1~18에 대해서, 제조되는 편광막 또는 이 편광막을 포함하는 광학 필름 적층체의 제조 조건의 일람을 도 27 및 도 28에 정리했다. 또, 도 29는, 제 1단의 공중 고온 연신된 실시 예 1~18 및 참고 예 1~3의 연신 적층체의 각각이 가지는 PET 수지기재의 배향 함수치이다.

### 실시 예 1

- [0216] 비정성 에스테르계 열가소성 수지기재로서, 이소프탈산을 6 mol% 공중합시킨 이소프탈산 공중합 폴리에틸렌 테레프탈레이트(이하, 「비정성 PET」라고 한다)의 연속 웹의 기재를 제작했다. 비정성 PET의 유리 전이온도는 75℃이다. 연속 웹의 비정성 PET 기재와 폴리비닐 알코올(이하, 「PVA」라고 한다) 층으로 이루어지는 적층체를 이하와 같이 제작했다. 덧붙여서 PVA의 유리 전이온도는 80℃이다.
- [0217] 200 $\mu$ m 두께의 비정성 PET 기재와, 중합도 1000 이상, 감화도 99% 이상의 PVA 분말을 물에 용해한 4~5 중량% 농도의 PVA 수용액을 준비했다. 다음에, 200 $\mu$ m 두께의 비정성 PET 기재에 PVA 수용액을 도포하고, 50~60℃의 온도로 건조하고, 비정성 PET 기재에 7 $\mu$ m 두께의 PVA층을 제막 했다. 이하, 이것을 「비정성 PET 기재에 7 $\mu$ m 두께의 PVA층이 제막된 적층체」 또는 「7 $\mu$ m 두께의 PVA층을 포함하는 적층체」 또는 간단히 「적층체」라고 한

다.

- [0218] 7 $\mu$ m 두께의 PVA층을 포함하는 적층체를, 공중 보조 연신 및 봉산수중 연신의 2단 연신 공정을 포함하는 이하의 공정을 거쳐, 3 $\mu$ m 두께의 편광막을 제조했다. 제 1단의 공중 보조 연신 공정에 의해, 7 $\mu$ m 두께의 PVA층을 포함하는 적층체를 비정성 PET 기재와 일체로 연신하고, 5 $\mu$ m 두께의 PVA층을 포함하는 연신 적층체를 생성했다. 이하, 이것을 「연신 적층체」라고 한다. 구체적으로는, 연신 적층체는, 7 $\mu$ m 두께의 PVA층을 포함하는 적층체를 130℃의 연신 온도 환경으로 설정된 오븐에 배치된 연신 장치에 걸쳐, 연신 배율이 1.8배가 되도록 자유단 1축으로 연신한 것이다. 이 연신 처리에 의해, 연신 적층체에 포함되는 PVA층은, PVA 분자가 배향된 5 $\mu$ m 두께의 PVA층으로 변화했다.
- [0219] 다음에, 염색공정에 의해, PVA 분자가 배향된 5 $\mu$ m 두께의 PVA층에 요오드를 흡착시킨 착색 적층체를 생성했다. 이하, 이것을 「착색 적층체」라고 한다.
- [0220] 구체적으로는, 착색 적층체는, 연신 적층체를 액체온도 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 1 대 7이다.
- [0221] 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 $\mu$ m 두께의 PVA층에 요오드를 흡착시킨 착색 적층체를 생성했다. 실시 예 1에 있어서는, 요오드 농도 0.30 중량%로 요오드화 칼륨 농도 2.1 중량%의 염색액으로의 연신 적층체의 침지 시간을 바꿈으로써, 최종적으로 생성되는 편광막의 단체 투과율을 40~44%가 되도록 요오드 흡착량을 조정하고, 단체 투과율과 편광도를 달리하는 여러 가지의 착색 적층체를 생성했다.
- [0222] 더욱이, 제 2단의 봉산수중 연신 공정에 의해, 착색 적층체를 비정성 PET 기재와 일체로 더 연신하고, 3 $\mu$ 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 액체온도 범위 60~85℃의 봉산 수용액으로 설정된 처리 장치에 배치된 연신 장치에 걸쳐, 연신 배율이 3.3배가 되도록 자유단 1축으로 연신한 것이다. 보다 상세하게는, 봉산 수용액의 액체온도는 65℃이다. 그것은 또, 봉산 함유량을 물 100 중량부에 대하여 4 중량부로 하고, 요오드화 칼륨 함유량을 물 100 중량부에 대하여 5 중량부로 했다.
- [0223] 본 공정에 있어서는, 요오드 흡착량을 조정한 착색 적층체를 우선 5~10초간 봉산 수용액에 침지했다. 그러한 후에, 그 착색 적층체를 그대로 처리 장치에 배치된 연신 장치인 주축이 다른 복수의 조의 물 사이를 통하고, 30~90초 걸쳐 연신 배율이 3.3배가 되도록 자유단 1축으로 연신했다. 이 연신 처리에 의해, 착색 적층체에 포함되는 PVA층은, 흡착된 요오드가 폴리 요오드 이온 착체로서 한 방향으로 고차로 배향한 3 $\mu$ m 두께의 PVA층으로 변화했다. 이 PVA층이 광학 필름 적층체의 편광막을 구성한다.
- [0224] 이상과 같이 실시 예 1은, 우선, 비정성 PET 기재에 7 $\mu$ m 두께의 PVA층이 제막된 적층체를 연신 온도 130℃의 공중 보조 연신에 의해 연신 적층체를 생성하고, 다음에, 연신 적층체를 염색에 의해 착색 적층체를 생성하고, 더욱이 착색 적층체를 연신 온도 65도의 봉산수중 연신에 의해 총연신 배율이 5.94배가 되도록 비정성 PET 기재와 일체로 연신된 3 $\mu$ m 두께의 PVA층을 포함하는 광학 필름 적층체를 생성했다. 이러한 2단 연신에 의해 비정성 PET 기재에 제막된 PVA층의 PVA 분자가 고차로 배향되고, 염색에 의해 흡착된 요오드가 폴리 요오드 이온 착체로서 한 방향으로 고차로 배향된 편광막을 구성하는 3 $\mu$ m 두께의 PVA층을 포함하는 광학 필름 적층체를 생성할 수 있었다.
- [0225] 광학 필름 적층체의 제조에 필수의 공정은 아니지만, 세정 공정에 의해, 광학 필름 적층체를 봉산 수용액으로부터 꺼내고, 비정성 PET 기재에 제막된 3 $\mu$ m 두께의 PVA층의 표면에 부착한 봉산을 요오드화 칼륨 수용액으로 세정했다. 그러한 후에, 세정된 광학 필름 적층체를 60℃의 온풍에 의한 건조 공정에 의해 건조했다. 또한 세정 공정은, 봉산 석출 등의 외관 불량을 해소하기 위한 공정이다.
- [0226] 동일하게 광학 필름 적층체의 제조에 필수의 공정이라고 하는 것은 아니지만, 첩합 및 / 또는 전사 공정에 의해, 비정성 PET 기재에 제막된 3 $\mu$ m 두께의 PVA층의 표면에 첩착체를 도포하면서, 80 $\mu$ m 두께의 TAC(트리아세틸 셀룰로오스계) 필름을 첩합한 후, 비정성 PET 기재를 박리하고, 3 $\mu$ m 두께의 PVA층을 80 $\mu$ m 두께의 TAC(트리아세틸 셀

물로오스계) 필름에 전사 했다.

**실시 예 2**

[0227] 실시 예 2는, 실시 예 1의 경우와 마찬가지로, 우선, 비정성 PET 기재에 7 $\mu$ m 두께의 PVA층이 제막된 적층체를 생성하고, 다음에, 7 $\mu$ m 두께의 PVA층을 포함하는 적층체를 공중 보조 연신에 의해 배율이 1.8배가 되도록 연신한 연신 적층체를 생성하고, 그러한 후에, 연신 적층체를, 액체온도 30℃의 요오드 및 요오드화 칼륨을 포함하는 염색액에 침지함으로써, 요오드를 흡착시킨 PVA층을 포함하는 착색 적층체를 생성했다. 실시 예 2는, 실시 예 1과는 다른 이하의 가교 공정을 포함한다. 그것은, 착색 적층체를 40℃의 봉산 가교 수용액에 60초간 침지함으로써, 요오드를 흡착시킨 PVA층의 PVA 분자끼리로 가교 처리를 행하는 공정이다. 본 공정의 봉산 가교 수용액은, 봉산 함유량을 물 100 중량부에 대하여 3 중량부로 하고, 요오드화 칼륨 함유량을 물 100 중량부에 대하여 3 중량부로 했다.

[0228] 실시 예 2의 가교 공정은, 적어도 3개의 기술적 작용을 요구한 것이다. 제 1은, 후 공정의 봉산수중 연신에 있어서 착색 적층체에 포함되는 박막화된 PVA층을 용해시키지 않도록 한 불용화 작용이다. 제 2는, PVA층에 착색된 요오드를 용출시키지 않도록 한 착색 안정화 작용이다. 제 3은, PVA층의 분자끼리를 가교 함으로써 결절점을 생성하도록 한 결절점 생성 작용이다.

[0229] 실시 예 2는, 다음에, 가교된 착색 적층체를, 실시 예 1의 연신 온도 65℃보다 높은 75℃의 봉산수중 연신욕에 침지함으로써, 실시 예 1의 경우와 마찬가지로, 연신 배율이 3.3배가 되도록 연신하고, 광학 필름 적층체를 생성했다. 또 실시 예 2의 세정 공정, 건조 공정, 첩합 및 / 또는 전사 공정은, 모두 실시 예 1의 경우와 마찬가지로이다.

[0230] 또한, 봉산수중 연신 공정에 앞서는 가교 공정에 요구되는 기술적 작용을 보다 명확하게 하기 위하여, 실시 예 1의 가교되어 있지 않은 착색 적층체를 연신 온도 70~75℃의 봉산수중 연신욕에 침지했을 경우, 착색 적층체에 포함되는 PVA층은, 봉산수중 연신욕에 있어서 용해하고, 연신할 수 없었다.

**실시 예 3**

[0231] 실시 예 3은, 실시 예 1의 경우와 마찬가지로, 우선, 비정성 PET 기재에 7 $\mu$ m 두께의 PVA층이 제막된 적층체를 생성하고, 다음에, 7 $\mu$ m 두께의 PVA층을 포함하는 적층체를 공중 보조 연신에 의해 배율이 1.8배가 되도록 연신한 연신 적층체를 생성했다. 실시 예 3은, 실시 예 1과는 다른 이하의 불용화 공정을 포함한다. 그것은, 연신 적층체를 액체온도 30℃의 봉산 불용화 수용액에 30초간 침지함으로써, 연신 적층체에 포함되는 PVA 분자가 배향된 PVA층을 불용화하는 공정이다. 본 공정의 봉산 불용화 수용액은, 봉산 함유량을 물 100 중량부에 대하여 3 중량부로 했다. 실시 예 3의 불용화 공정에 요구되는 기술적 작용은, 적어도 후 공정의 염색 공정에 있어서, 연신 적층체에 포함되는 PVA층을 용해시키지 않도록 한 불용화이다.

[0232] 실시 예 3은, 다음에, 불용화된 연신 적층체를, 실시 예 1의 경우와 마찬가지로, 액체온도 30℃의 요오드 및 요오드화 칼륨을 포함하는 염색액에 침지함으로써, 요오드를 흡착시킨 PVA층을 포함하는 착색 적층체를 생성했다. 그러한 후에, 생성된 착색 적층체를 실시 예 1과 마찬가지로의 연신 온도인 65℃의 봉산수중 연신욕에 침지함으로써, 실시 예 1의 경우와 마찬가지로, 연신 배율이 3.3배가 되도록 연신하고, 광학 필름 적층체를 생성했다. 또 실시 예 3의 세정 공정, 건조 공정, 첩합 및 / 또는 전사 공정은, 모두 실시 예 1의 경우와 마찬가지로이다.

[0233] 또한, 염색 공정에 앞서는 불용화 공정에 요구되는 기술적 작용을 보다 명확하게 하기 위하여, 우선, 실시 예 1의 불용화되어 있지 않은 연신 적층체를 염색에 의해 착색 적층체를 생성하고, 생성된 착색 적층체를 연신 온도 70~75℃의 봉산수중 연신욕에 침지했을 경우, 착색 적층체에 포함되는 PVA층은, 실시 예 2에 나타낸 바와 같이, 봉산수중 연신욕에 있어서 용해하고, 연신할 수 없었다.

[0234] 다음에, 물을 용매로 하고, 요오드 농도를 0.30 중량%로 한 실시 예 1의 염색액에 대신하여, 요오드 농도를 0.12~0.25 중량%로 하고, 다른 조건을 그대로 한 염색액에, 실시 예 1의 불용화되어 있지 않은 연신 적층체를 침지했을 경우, 연신 적층체에 포함되는 PVA층은, 염색욕에 있어서 용해하고, 염색 불능이었다. 그런데, 실시 예 3의 불용화된 연신 적층체를 이용했을 경우에는, 염색액의 요오드 농도를 0.12~0.25 중량%이어도, PVA층은 용해하지 않고, PVA층으로의 염색은 가능했다.

[0235] 염색액의 요오드 농도를 0.12~0.25 중량%이어도 PVA층으로의 염색이 가능한 실시 예 3에 있어서는, 연신 적층체의 염색액으로의 침지 시간을 일정하게 하고, 염색액의 요오드 농도 및 요오드화 칼륨 농도를 실시 예 1에 나

타낸 일정 범위 내에서 변화시킴으로써, 최종적으로 생성되는 편광막의 단체 투과율을 40~44%가 되도록 요오드 흡착량을 조정하고, 단체 투과율과 편광도를 달리하는 착색 적층체를 여러 가지 생성했다.

**실시 예 4**

[0236] 실시 예 4는, 실시 예 1의 제조 공정에 실시 예 3의 불용화 공정과 실시 예 2의 가교 공정을 더한 제조 공정에 의해 생성한 광학 필름 적층체이다. 우선, 비정성 PET 기재에 7 $\mu$ m 두께의 PVA층이 제막된 적층체를 생성하고, 다음에, 7 $\mu$ m 두께의 PVA층을 포함하는 적층체를 공중 보조 연신에 의해 연신 배율이 1.8배가 되도록 자유단 1축으로 연신한 연신 적층체를 생성했다. 실시 예 4는, 실시 예 3의 경우와 마찬가지로, 생성된 연신 적층체를 액체온도 30 $^{\circ}$ C의 붕산 불용화 수용액에 30초간 침지하는 불용화 공정에 의해, 연신 적층체에 포함되는 PVA 분자가 배향된 PVA층을 불용화했다. 실시 예 4는 더욱이, 불용화된 PVA층을 포함하는 연신 적층체를, 실시 예 3의 경우와 마찬가지로, 액체온도 30 $^{\circ}$ C의 요오드 및 요오드화 칼륨을 포함하는 염색액에 침지함으로써 요오드를 흡착시킨 PVA층을 포함하는 착색 적층체를 생성했다.

[0237] 실시 예 4는, 실시 예 2의 경우와 마찬가지로, 생성된 착색 적층체를 40 $^{\circ}$ C의 붕산 가교 수용액에 60초간 침지하는 가교 공정에 의해, 요오드를 흡착시킨 PVA층의 PVA 분자끼리를 가교했다. 실시 예 4는 더욱이, 가교된 착색 적층체를, 실시 예 1의 연신 온도 65 $^{\circ}$ C보다 높은 75 $^{\circ}$ C의 붕산수중 연신욕에 5~10초간 침지하고, 실시 예 2의 경우와 마찬가지로, 연신 배율이 3.3배가 되도록 자유단 1축으로 연신하고, 광학 필름 적층체를 생성했다. 또 실시 예 4의 세정 공정, 건조 공정, 첩합 및 / 또는 전사 공정은, 모두 실시 예 1에서 3의 경우와 마찬가지로, 마찬가지로, 연신 배율이 3.3배가 되도록 자유단 1축으로 연신하고, 광학 필름 적층체를 생성했다.

[0238] 또 실시 예 4는, 실시 예 3의 경우와 마찬가지로, 염색액의 요오드 농도가 0.12~0.25 중량%이어서도, PVA층은 용해하지 않는다. 실시 예 4에 있어서는, 연신 적층체의 염색액으로의 침지 시간을 일정하게 하고, 염색액의 요오드 농도 및 요오드화 칼륨 농도를 실시 예 1에 나타난 일정 범위 내에서 변화시킴으로써, 최종적으로 생성되는 편광막의 단체 투과율을 40~44%가 되도록 요오드 흡착량을 조정하고, 단체 투과율과 편광도를 달리하는 착색 적층체를 여러 가지 생성했다.

[0239] 이상과 같이 실시 예 4는, 우선, 비정성 PET 기재에 7 $\mu$ m 두께의 PVA층이 제막된 적층체를 생성하고, 다음에, 7 $\mu$ m 두께의 PVA층을 포함하는 적층체를 공중 보조 연신에 의해 연신 배율이 1.8배가 되도록 자유단 1축으로 연신한 연신 적층체를 생성했다. 생성된 연신 적층체를 액체온도 30 $^{\circ}$ C의 붕산 불용화 수용액에 30초간 침지함으로써 연신 적층체에 포함되는 PVA층을 불용화했다. 불용화된 PVA층을 포함하는 연신 적층체를 액체온도 30 $^{\circ}$ C의 요오드 및 요오드화 칼륨을 포함하는 염색액에 침지함으로써 불용화된 PVA층에 요오드를 흡착시킨 착색 적층체를 생성했다. 요오드를 흡착시킨 PVA층을 포함하는 착색 적층체를 40 $^{\circ}$ C의 붕산 가교 수용액에 60초간 침지함으로써, 요오드를 흡착시킨 PVA층의 PVA 분자끼리를 가교했다. 가교된 PVA층을 포함하는 착색 적층체를 붕산과 요오드화 칼륨을 포함하는 액체온도 75 $^{\circ}$ C의 붕산수중 연신욕에 5~10초간 침지하고, 그러한 후에, 붕산수중 연신에 의해 배율이 3.3배가 되도록 자유단 1축으로 연신한 광학 필름 적층체를 생성했다.

[0240] 실시 예 4는, 이와 같이 공중 고온 연신 및 붕산수중 연신으로 이루어지는 2단 연신과 염색욕으로의 침지에 앞서는 불용화 및 붕산수중 연신에 앞서는 가교로 이루어지는 전 처리에 의해, 비정성 PET 기재에 제막된 PVA층의 PVA 분자가 고차로 배향되고, 염색에 의해 PVA 분자에 확실히 흡착된 요오드가 폴리 요오드 이온 착체로서 한 방향으로 고차로 배향된 편광막을 구성하는 3 $\mu$ m 두께의 PVA층을 포함하는 광학 필름 적층체를 안정적으로 생성할 수 있었다.

**실시 예 5**

[0241] 실시 예 5는, 이하의 상위점을 제외하고, 실시 예 4와 마찬가지로의 조건으로 제조된 광학 필름 적층체이다. 상위점은 비정성 PET 기재에 제막된 PVA층의 두께에 있다. 실시 예 4는, 7 $\mu$ m 두께의 PVA층에서 최종적으로 광학 필름 적층체에 포함되는 PVA층이 3 $\mu$ m 두께였다. 이것에 대하여, 실시 예 5는, 12 $\mu$ m 두께의 PVA층에서 최종적으로 광학 필름 적층체에 포함되는 PVA층이 5 $\mu$ m 두께였다.

**실시 예 6**

[0242] 실시 예 6은, 이하의 상위점을 제외하고, 실시 예 4와 마찬가지로의 조건으로 제조된 광학 필름 적층체이다. 상위점은 비정성 PET 기재에 이용한 중합 모노머에 있다. 실시 예 4는, 이소프탈산을 PET에 공중합시킨 비정성 PET 기재를 이용했다. 이것에 대하여, 실시 예 6은, PET에 대하여 변성기로서 1, 4-시클로헥산 디 메탄

율을 공중합시킨 비정성 PET 기재를 이용했다.

**실시 예 7**

[0243] 실시 예 7은, 이하의 상위점을 제외하고, 실시 예 4와 마찬가지로의 조건으로 제조된 광학 필름 적층체이다. 상위점은, 총연신 배율이 6배 또는 6배에 가까운 값이 되도록 공중 보조 연신 및 봉산수중 연신의 각각의 연신 배율을 변화시킨 것에 있다. 실시 예 4는, 공중 보조 연신 및 봉산수중 연신의 각각의 연신 배율이 1.8배 및 3.3배로 했다. 이것에 대하여, 실시 예 7은, 각각의 연신 배율이 1.2배 및 4.9배로 했다. 그런데 실시 예 4의 총연신 배율이 5.94배였다. 이것에 대하여 실시 예 7의 총연신 배율이 5.88배였다. 이것은, 봉산수중 연신에 있어서, 연신 배율이 4.9배 이상으로 연신할 수 없었던 것에 의한다.

**실시 예 8**

[0244] 실시 예 8은, 이하의 상위점을 제외하고, 실시 예 4와 마찬가지로의 조건으로 제조된 광학 필름 적층체이다. 상위점은, 총연신 배율이 6배가 되도록 공중 보조 연신 및 봉산수중 연신의 각각의 연신 배율을 변화시킨 것에 있다. 실시 예 8은, 각각의 연신 배율이 1.5배 및 4.0배로 했다.

**실시 예 9**

[0245] 실시 예 9는, 이하의 상위점을 제외하고, 실시 예 4와 마찬가지로의 조건으로 제조된 광학 필름 적층체이다. 상위점은, 총연신 배율이 6배가 되도록 공중 보조 연신 및 봉산수중 연신의 각각의 연신 배율을 변화시킨 것에 있다. 실시 예 9는, 각각의 연신 배율이 2.5배 및 2.4배로 했다.

**실시 예 10**

[0246] 실시 예 10은, 이하의 상위점을 제외하고, 실시 예 4와 마찬가지로의 조건으로 제조된 광학 필름 적층체이다. 상위점은, 실시 예 4의 경우, 공중 보조 연신의 연신 온도를 130℃로 설정한 것에 대하여, 실시 예 10의 경우, 공중 보조 연신의 연신 온도를 95℃로 한 것에 있다.

**실시 예 11**

[0247] 실시 예 11은, 이하의 상위점을 제외하고, 실시 예 4와 마찬가지로의 조건으로 제조된 광학 필름 적층체이다. 상위점은, 실시 예 4의 경우, 공중 보조 연신의 연신 온도를 130℃로 설정한 것에 대하여, 실시 예 11의 경우, 공중 보조 연신의 연신 온도를 110℃로 한 것에 있다.

**실시 예 12**

[0248] 실시 예 12는, 이하의 상위점을 제외하고, 실시 예 4와 마찬가지로의 조건으로 제조된 광학 필름 적층체이다. 상위점은, 실시 예 4의 경우, 공중 보조 연신의 연신 온도를 130℃로 설정한 것에 대하여, 실시 예 12의 경우, 공중 보조 연신의 연신 온도를 150℃로 한 것에 있다.

**실시 예 13**

[0249] 실시 예 13은, 이하의 상위점을 제외하고, 실시 예 4와 마찬가지로의 조건으로 제조된 광학 필름 적층체이다. 상위점은, 공중 보조 연신의 연신 배율이 1.8배로 봉산수중 연신의 연신 배율을 2.8배로 변화시킨 것에 있다. 실시 예 13의 경우, 그것에 의해, 총연신 배율은, 실시 예 4의 경우의 약 6배(정확하게는 5.94배)인 것에 대하여, 약 5배(정확하게는 5.04배)가 되었다.

**실시 예 14**

[0250] 실시 예 14는, 이하의 상위점을 제외하고, 실시 예 4와 마찬가지로의 조건으로 제조된 광학 필름 적층체이다. 상위점은, 공중 보조 연신의 연신 배율이 1.8배로 봉산수중 연신의 연신 배율을 3.1배로 변화시킨 것에 있다. 실시 예 14의 경우, 그것에 의해, 총연신 배율은, 실시 예 4의 경우의 약 6배(정확하게는 5.94배)인 것에 대하여, 약 5.5배(정확하게는 5.58배)가 되었다.

**실시 예 15**

[0251] 실시 예 15는, 이하의 상위점을 제외하고, 실시 예 4와 마찬가지로의 조건으로 제조된 광학 필름 적층체이다.

상위점은, 공중 보조 연신의 연신 배율이 1.8배로 봉산수중 연신의 연신 배율을 3.6배로 변화시킨 것에 있다.

실시 예 15의 경우, 그것에 의해, 총연신 배율은, 실시 예 4의 경우의 약 6배(정확하게는 5.94배)인 것에 대하여, 약 6.5배(정확하게는 6.48배)가 되었다.

### 실시 예 16

[0252] 실시 예 16은, 이하의 상위점을 제외하고, 실시 예 4와 마찬가지로의 조건으로 제조된 광학 필름 적층체이다. 상위점은, 공중 보조 연신의 연신 방법에 있다.

[0253] 실시 예 4는, 공중 보조 연신에 의해 연신 배율이 1.8배가 되도록 자유단 1축으로 연신했다. 이것에 대하여, 실시 예 16은, 공중 보조 연신에 의해 연신 배율이 1.8배가 되도록 고정단 1축으로 연신했다.

### 실시 예 17

[0254] 실시 예 17은, 이하의 상위점을 제외하고, 실시 예 16과 마찬가지로의 조건으로 제조된 광학 필름 적층체이다. 상위점은, 공중 보조 연신의 연신 배율이 1.8배로 봉산수중 연신의 연신 배율을 3.9배로 변화시킨 것에 있다.

실시 예 17의 경우, 그것에 의해, 총연신 배율은, 실시 예 16의 경우의 약 6배(정확하게는 5.94배)인 것에 대하여, 약 7배(정확하게는 7.02배)가 되었다.

### 실시 예 18

[0255] 실시 예 18은, 이하의 상위점을 제외하고, 실시 예 16과 마찬가지로의 조건으로 제조된 광학 필름 적층체이다. 상위점은, 공중 보조 연신의 연신 배율이 1.8배로 봉산수중 연신의 연신 배율을 4.4배로 변화시킨 것에 있다.

실시 예 18의 경우, 그것에 의해, 총연신 배율은, 실시 예 16의 경우의 약 6배(정확하게는 5.94배)인 것에 대하여, 약 8배(정확하게는 7.92배)가 되었다.

[0256] [비교 예 1]

[0257] 비교 예 1은, 실시 예 4와 마찬가지로의 조건으로, 200 $\mu$ m 두께의 비정성 PET 기재에 PVA 수용액을 도포하고, 건조시켜 비정성 PET 기재에 7 $\mu$ m 두께의 PVA층을 제막한 적층체를 생성했다. 다음에, 연신 온도를 130 $^{\circ}$ C로 설정한 공중 고온 연신에 의해, 7 $\mu$ m 두께의 PVA층을 포함하는 적층체를 연신 배율이 4.0배가 되도록 자유단 1축으로 연신한 연신 적층체를 생성했다. 이 연신 처리에 의해, 연신 적층체에 포함되는 PVA층은, PVA 분자가 배향된 3.5 $\mu$ m 두께의 PVA층으로 변화했다.

[0258] 다음에, 연신 적층체는 염색 처리되고, PVA 분자가 배향된 3.5 $\mu$ m 두께의 PVA층에 요오드를 흡착시킨 착색 적층체가 생성되었다. 구체적으로는, 착색 적층체는, 연신 적층체를 액체온도 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. 이와 같이, PVA 분자가 배향된 PVA층으로의 요오드 흡착량을 조정하고, 단체 투과율과 편광도를 달리하는 착색 적층체를 여러 가지 생성했다.

[0259] 더욱이, 착색 적층체는 가교 처리된다. 구체적으로는, 액체온도가 40 $^{\circ}$ C에서, 물 100 중량부에 대하여 봉산 3 중량부를 포함하고, 물 100 중량부에 대하여 요오드화 칼륨 3 중량부를 포함하는 봉산 가교 수용액에 60초간, 침지함으로써 착색 적층체에 가교 처리를 행하였다. 비교 예 1은, 가교 처리가 행해진 착색 적층체가 실시 예 4의 광학 필름 적층체에 상당한다. 따라서, 세정 공정, 건조 공정, 첩합 및 / 또는 전사 공정은, 모두 실시 예 4의 경우와 마찬가지로이다.

[0260] [비교 예 2]

[0261] 비교 예 2는, 비교 예 1의 연신 적층체를 비교 예 1과 마찬가지로의 조건으로, 연신 배율이 4.5배, 5.0배, 6.0배가 되도록 연신한 연신 적층체를 생성했다. 비교표는, 비교 예 1과 비교 예 2를 포함한, 200 $\mu$ m 두께의 비정성 PET 기재와 이 비정성 PET 기재에 제막된 PVA층에 발생한 현상을 나타낸 것이다. 이것에 의해, 연신 온도 130 $^{\circ}$ C의 공중 고온 연신에 의한 연신 배율이 4.0배를 한도로 하는 것을 확인했다.

[0262] [비교 예 3]

[0263] 비교 예 3은, 비교 예 1의 경우와 마찬가지로의 조건으로, 200 $\mu$ m 두께의 PET 기재에 PVA 수용액을 도포하고, 건조시켜 PET 기재에 7 $\mu$ m 두께의 PVA층을 제막한 적층체를 생성했다. 다음에, 적층체를, 액체온도 30 $^{\circ}$ C의 요오드

및 요오드화 칼륨을 포함하는 염색액에 침지함으로써, 요오드를 흡착시킨 PVA층을 포함하는 착색 적층체를 생성했다. 구체적으로는, 착색 적층체는, 적층체를 액체온도 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, 연신 적층체에 포함되는 PVA층에 요오드를 흡착시킨 것이다. 다음에, 연신 온도를 60℃로 설정한 봉산수중 연신에 의해, 요오드를 흡착시킨 PVA층을 포함하는 착색 적층체를 연신 배율이 5.0배가 되도록 자유단 1축으로 연신하는 것으로, PET 수지 기재와 일체로 연신된 3 $\mu$ m 두께의 PVA층을 포함하는 광학 필름 적층체를 여러 가지 생성했다.

[0264] [참고 예 1]

[0265] 참고 예 1은, 수지 기재로서, 결정성 폴리에틸렌 테레프탈레이트(이하, 「결정성 PET」라고 한다)의 연속 웹의 기재를 이용하고, 200 $\mu$ m 두께의 결정성 PET 기재에 PVA 수용액을 도포하고, 건조시켜 결정성 PET 기재에 7 $\mu$ m 두께의 PVA층을 제막한 적층체를 생성했다. 결정성 PET의 유리 전이온도는 80℃이다. 다음에, 생성된 적층체를 110℃로 설정한 공중 고온 연신에 의해 연신 배율이 4.0배가 되도록 자유단 1축으로 연신한 연신 적층체를 생성했다. 이 연신 처리에 의해, 연신 적층체에 포함되는 PVA층은, PVA 분자가 배향된 3.3 $\mu$ m 두께의 PVA층으로 변화했다. 참고 예 1의 경우, 연신 온도 110℃의 공중 고온 연신에 있어서, 적층체를 4.0배 이상으로 연신할 수 없었다.

[0266] 연신 적층체는, 다음의 염색 공정에 의해, PVA 분자가 배향된 3.3 $\mu$ m 두께의 PVA층에 요오드를 흡착시킨 착색 적층체에 생성되었다. 구체적으로는, 착색 적층체는, 연신 적층체를 액체온도 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 같이, PVA 분자가 배향된 PVA층으로의 요오드 흡착량을 조정하고, 단체 투과율과 편광도를 달리하는 착색 적층체를 여러 가지 생성했다. 다음에, 생성된 착색 적층체를 가교 처리한다. 구체적으로는, 액체온도가 40℃에서, 물 100 중량부에 대하여 봉산 3 중량부를 포함하고, 물 100 중량부에 대하여 요오드화 칼륨 3 중량부를 포함하는 봉산 가교 수용액에 60초간, 침지함으로써 착색 적층체에 가교 처리를 행하였다. 참고 예 1은, 가교 처리가 행해진 착색 적층체가 실시 예 4의 광학 필름 적층체에 상당한다. 따라서, 세정 공정, 건조 공정, 첩합 및 / 또는 전사 공정은, 모두 실시 예 4의 경우와 마찬가지로이다.

[0267] [참고 예 2]

[0268] 참고 예 2는, 수지 기재로서, 참고 예 1의 경우와 마찬가지로, 결정성 PET 기재를 이용하고, 200 $\mu$ m 두께의 결정성 PET 기재에 7 $\mu$ m 두께의 PVA층을 제막한 적층체를 생성했다. 다음에, 생성된 적층체를 100℃의 공중 고온 연신에 의해 연신 배율이 4.5배가 되도록 자유단 1축으로 연신한 연신 적층체를 생성했다. 이 연신 처리에 의해, 연신 적층체에 포함되는 PVA층은, PVA 분자가 배향된 3.3 $\mu$ m 두께의 PVA층으로 변화했다. 참고 예 2의 경우, 연신 온도 100℃의 공중 고온 연신에 있어서, 적층체를 4.5배 이상으로 연신할 수 없었다.

[0269] 다음에, 연신 적층체로부터 착색 적층체를 생성했다. 착색 적층체는, 연신 적층체를 액체온도 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. 참고 예 2는, 참고 예 1의 경우와 마찬가지로, PVA 분자가 배향된 PVA층으로의 요오드 흡착량을 조정하고, 단체 투과율과 편광도를 달리하는 착색 적층체를 여러 가지 생성했다.

[0270] [참고 예 3]

[0271] 참고 예 3은, 수지 기재로서, 참고 예 1 또는 2의 경우와 마찬가지로, 결정성 PET 기재를 이용하고, 200 $\mu$ m 두께의 결정성 PET 기재에 7 $\mu$ m 두께의 PVA층을 제막한 적층체를 생성했다. 다음에, 생성된 적층체를 액체온도 30℃의 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. 그러한 후에, 생성된 착색 적층체를 90℃의 공중 고온 연신에 의해, 연신 배율이 4.5배가 되도록 자유단 1축으로 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 $\mu$ m 두께의 PVA층으로 변화했다. 참고 예 3의 경우, 연신 온도 90℃의 공중 고온 연신에 있어서, 적층체를 4.5배 이상으로 연신할 수 없었다.

[0272] [측정 방법]

- [0273] [두께의 측정]
- [0274] 비정성 PET 기재, 결정성 PET 기재, 및 PVA층의 두께는, 디지털 마이크로미터(안리츠 사제(社製) KC-351 C)를 이용해 측정했다.
- [0275] [투과율 및 편광도의 측정]
- [0276] 편광막의 단채 투과율(T), 평행 투과율(Tp), 직교 투과율(Tc)은, 자외 가시 분광 광도계(일본 분광 사제 V710 0)를 이용해 측정했다. 이러한 T, Tp, Tc는, JIS Z 8701의 2도 시야(C광원)에 의해 측정하여 시(視) 감도 보정을 행한 Y치이다. 편광도(P)를 상기의 투과율을 이용하고, 다음 식에 의해 구했다.
- [0277] 편광도(P)(%) =  $\{(T_p - T_c) / (T_p + T_c)\}^{1/2} \times 100$
- [0278] (PET의 배향 함수의 평가방법)
- [0279] 측정 장치는, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)(Perkin Elmer 사제, 상품명: 「SPECTRUM2000」)을 이용했다. 편광을 측정광으로서, 전반사 감쇠 분광(ATR: attenuated total reflection) 측정에 의해, PET 수지층 표면의 평가를 행하였다. 배향 함수의 산출은 이하의 순서로 행하였다. 측정 편광을 연신 방향에 대하여 0° 와 90° 로 한 상태에서 측정을 실시했다. 얻어진 스펙트럼의 1340 cm<sup>-1</sup>의 흡수 강도를 이용하여, 이하에 적은(식 4)(비 특허 문헌 1)에 따라 산출했다. 또한, f=1일 때 완전 배향, f=0일 때 랜덤이 된다. 또, 1340 cm<sup>-1</sup>의 피크는, PET의 에틸렌글리콜 유닛의 메틸렌 기(基) 기인(起因)의 흡수라고 말해지고 있다.
- [0280] (식 4)  $f = (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) / 2$
- [0281]  $= [(R-1)(R_0+2)] / [(R+2)(R_0-1)]$
- [0282]  $= (1-D) / [c(2D+1)]$
- [0283]  $= -2 \times (1-D) / (2D+1)$
- [0284] 단
- [0285]  $c = (3 \cos^2 \beta - 1) / 2$
- [0286]  $\beta = 90 \text{ deg}$
- [0287]  $\theta$ : 연신 방향에 대한 분자쇄(分子鎖)의 각도
- [0288]  $\beta$ : 분자쇄 축에 대한 친이 쌍극자 모멘트의 각도
- [0289]  $R_0 = 2 \cot^2 \beta$
- [0290]  $1/R = D = (I_{\perp}) / (I_{//})$
- [0291] (PET가 배향하는 만큼 D의 값이 커진다.)
- [0292]  $I_{\perp}$ : 편광을 연신 방향과 수직 방향으로 입사하여 측정했을 때의 흡수강도
- [0293]  $I_{//}$ : 편광을 연신 방향과 평행 방향으로 입사하여 측정했을 때의 흡수강도
- [0294] (PVA의 배향 함수의 평가방법)
- [0295] 측정 장치는, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)(Perkin Elmer 사제, 상품명: 「SPECTRUM2000」)을 이용했다. 편광을 측정광으로서, 전반사 감쇠 분광(ATR: attenuated total reflection) 측정에 의해, PVA 수지층 표면의 평가를 행했다. 배향 함수의 산출은 이하의 순서로 행했다. 측정 편광을 연신 방향에 대하여 0° 와 90° 로 한 상태에서 측정을 실시했다. 얻어진 스펙트럼의 2941 cm<sup>-1</sup>의 흡수강도를 이용하여, 상기(식 4)에 따라 산출했다. 또, 강도 I는, 3330 cm<sup>-1</sup>을 참조 피크로서, 2941 cm<sup>-1</sup> / 3330 cm<sup>-1</sup>의 값을 이용했다. 또한, f=1일 때 완전 배향, f=0일 때 랜덤이 된다. 또, 2941 cm<sup>-1</sup>의 피크는, PVA의 주쇄(主鎖)(-CH<sub>2</sub>-)의 진동 기인의 흡수라고 말해지고 있다.

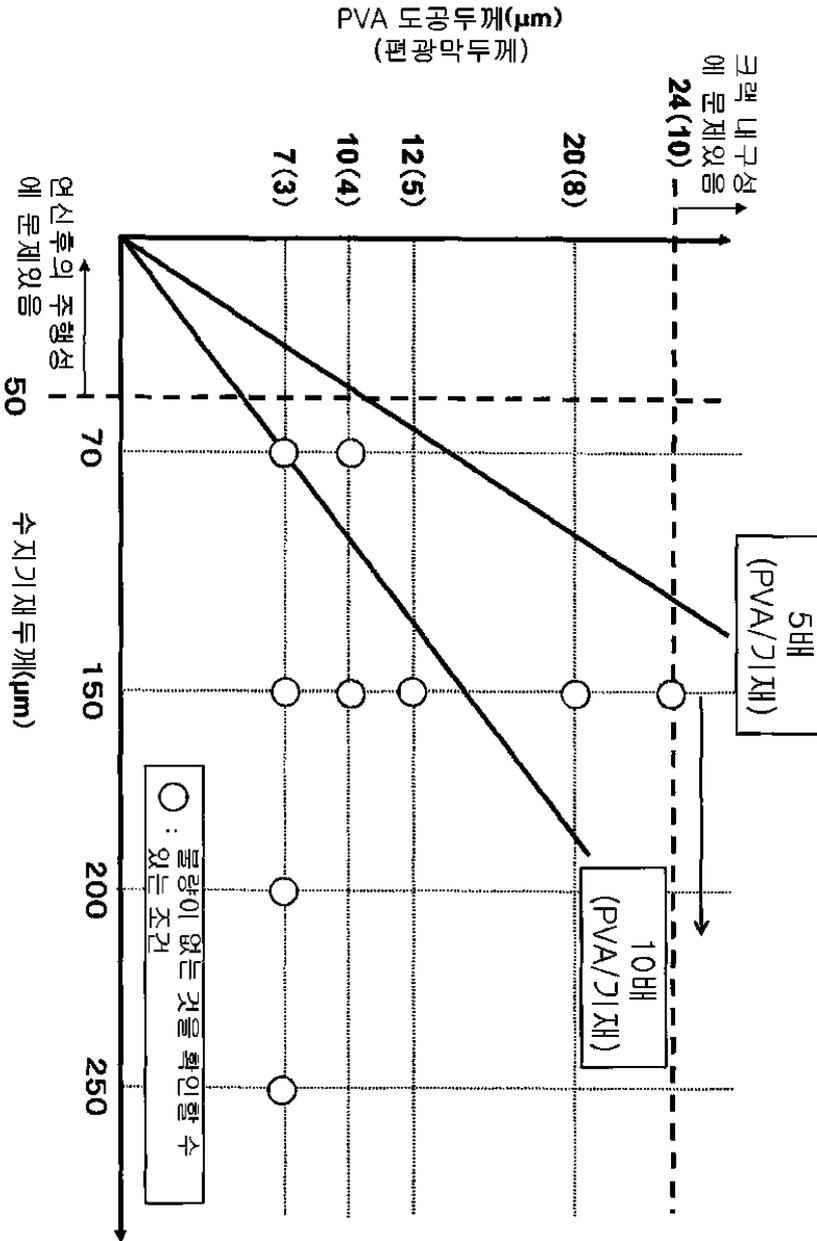
- [0296] (PVA의 결정화 정도의 평가방법)
- [0297] 측정 장치는, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)(Perkin Elmer 사제, 상품명 : 「SPECTRUM2000」)을 이용했다. 편광을 측정광으로서, 전반사 감쇠 분광(ATR : attenuated total reflection) 측정에 의해, PVA 수지층 표면의 평가를 행했다. 결정화 정도의 산출은 이하의 순서로 행했다. 측정 편광을 연신 방향에 대하여 0° 와 90° 로 한 상태에서 측정을 실시했다. 얻어진 스펙트럼의 1141 cm<sup>-1</sup> 및 1440 cm<sup>-1</sup>의 강도를 이용하여, 아래 식에 따라 산출했다. 사전에, 1141 cm<sup>-1</sup>의 강도의 크기가 결정 부분의 양과 상관성이 있는 것을 확인하고 있고, 1440 cm<sup>-1</sup>을 참조 피크로서 하기 식에 의해 결정화 지수를 산출하고 있다. (식 6) 더욱이, 결정화 정도가 기존의 PVA 샘플을 이용하여, 사전에 결정화 지수와 결정화 정도의 검량선(檢量線)을 작성하고, 검량선을 이용하여 결정화 지수로부터 결정화 정도를 산출하고 있다.(식 5)
- [0298] (식 5) 결정화 정도=63.8×결정화 지수)-44.8
- [0299] (식 6) 결정화 지수=((I(1141 cm<sup>-1</sup>) 0° +2×I(1141 cm<sup>-1</sup>) 90° )/ 3)/((I(1440 cm<sup>-1</sup>) 0° +2×I(1440 cm<sup>-1</sup>) 90° )/ 3)
- [0300] 단
- [0301] I(1141 cm<sup>-1</sup>) 0° : 편광을 연신 방향과 평행 방향으로 입사하여 측정했을 때의 1141 cm<sup>-1</sup>의 강도
- [0302] I(1141 cm<sup>-1</sup>) 90° : 편광을 연신 방향과 수직 방향으로 입사하여 측정했을 때의 1141 cm<sup>-1</sup>의 강도
- [0303] I(1440 cm<sup>-1</sup>) 0° : 편광을 연신 방향과 평행 방향으로 입사하여 측정했을 때의 1440 cm<sup>-1</sup>의 강도
- [0304] I(1440 cm<sup>-1</sup>) 90° : 편광을 연신 방향과 수직 방향으로 입사하여 측정했을 때의 1440 cm<sup>-1</sup>의 강도
- [0305] [부호의 설명]
- [0306] 1 비정성 PET 기재
- [0307] 2 PVA계 수지층
- [0308] 3 편광막
- [0309] 4 광학 기능 필름
- [0310] 5 제 2 광학 기능 필름
- [0311] 7 PVA계 수지층을 포함하는 적층체
- [0312] 8 연신 적층체
- [0313] 8 ' 연신 적층체의 물
- [0314] 8 ' ' 불용화된 연신 적층체
- [0315] 9 착색 적층체
- [0316] 9 ' 가교된 착색 적층체
- [0317] 10 광학 필름 적층체
- [0318] 11 광학 기능 필름 적층체
- [0319] 12 광학 필름 적층체(패턴 1)
- [0320] 13 광학 필름 적층체(패턴 2)
- [0321] 14 광학 기능 필름 적층체(패턴 3)
- [0322] 15 광학 기능 필름 적층체(패턴 4)
- [0323] 16 점착제

- [0324] 17 세퍼레이터
- [0325] 18 집착제
- [0326] 20 적층체 제작 장치
- [0327] 21 도공 수단
- [0328] 22 건조 수단
- [0329] 23 표면 개질 처리 장치
- [0330] 30 공중 보조 연신 처리 장치
- [0331] 31 연신 수단
- [0332] 32 권취 장치
- [0333] 33 오븐
- [0334] 40 염색 장치
- [0335] 41 염색액
- [0336] 42 염색욕
- [0337] 43 조출 장치
- [0338] 50 봉산수증 처리 장치
- [0339] 51 봉산 수용액
- [0340] 52 봉산욕
- [0341] 53 연신 수단
- [0342] 60 불용화 처리 장치
- [0343] 61 봉산 불용화 수용액
- [0344] 70 가교 처리 장치
- [0345] 71 봉산 가교 수용액
- [0346] 80 세정 장치
- [0347] 81 세정액
- [0348] 90 건조 장치
- [0349] 91 권취 장치
- [0350] 100 첩합 / 전사 장치
- [0351] 101 조출 / 첩합 장치
- [0352] 102 권취 / 전사 장치
- [0353] 200 IPS형 액정 TV용 디스플레이 패널
- [0354] 201 표면 처리층
- [0355] 202 IPS 액정 셀
- [0356] 300 VA형 액정 TV용 디스플레이 패널
- [0357] 301 2축성 위상차이 필름( $n_x > n_y > n_z$ )
- [0358] 302 VA 액정 셀
- [0359] 400 IPS형 액정 TV용 디스플레이 패널

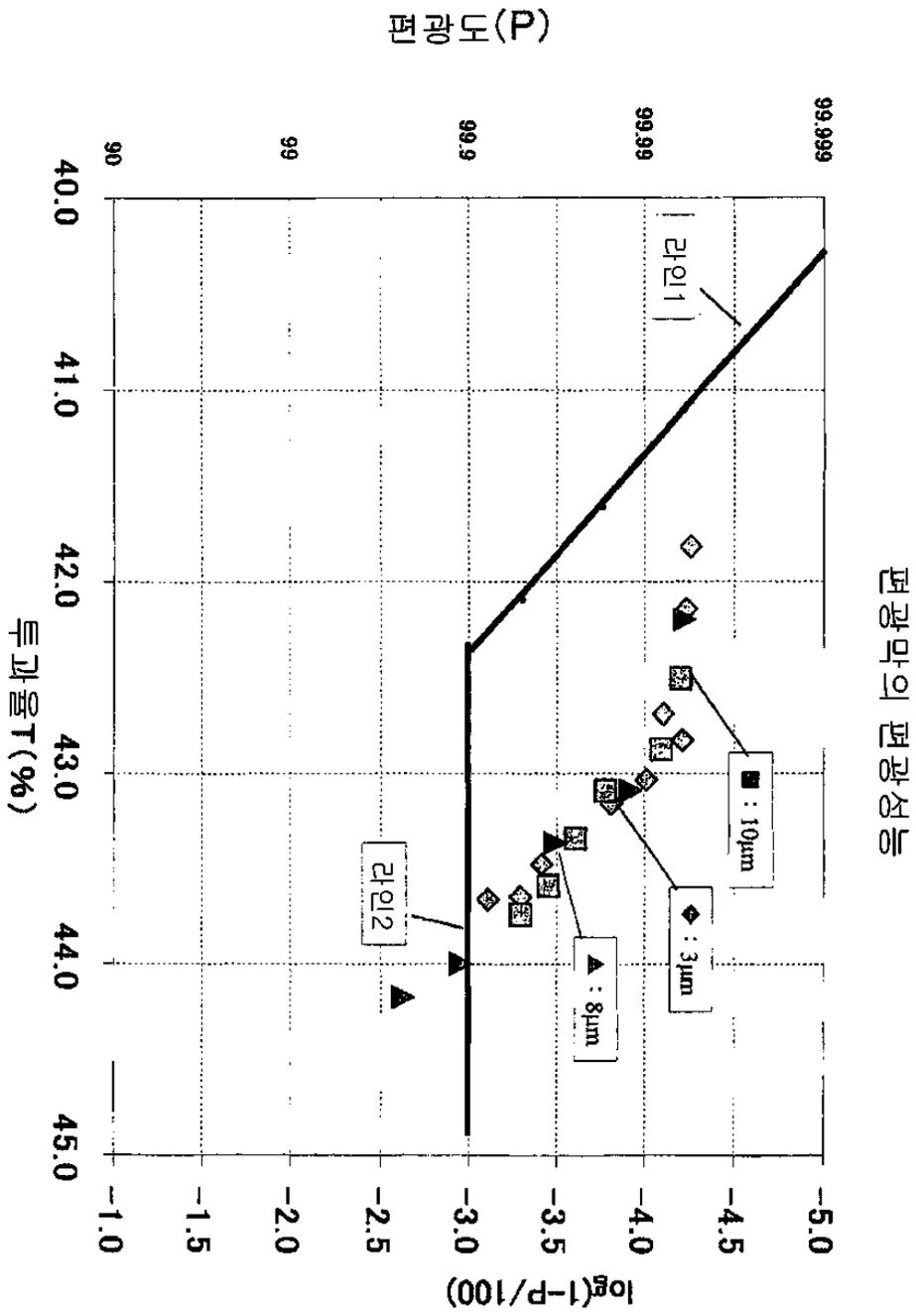
- [0360] 401 TAC(트리아세틸 셀룰로오스계) 필름
- [0361] 402 IPS 액정 셀
- [0362] 500 IPS형 액정 TV용 디스플레이 패널
- [0363] 501 2축성 위상차이 필름( $n_x > n_z > n_y$ )
- [0364] 502 IPS 액정 셀
- [0365] 600 유기 EL 디스플레이 패널
- [0366] 601 아크릴계 수지 필름
- [0367] 602  $\lambda / 4$  위상차이 필름
- [0368] 603 유기 EL 패널
- [0369] (A) 적층체 제작 공정
- [0370] (B) 공중 보조 연신 공정
- [0371] (C) 염색 공정
- [0372] (D) 봉산수중 연신 공정
- [0373] (E) 제 1 불용화 공정
- [0374] (F) 제 2 불용화를 포함하는 가교 공정
- [0375] (G) 세정 공정
- [0376] (H) 건조 공정
- [0377] (I) 첩합 / 전사 공정

도면

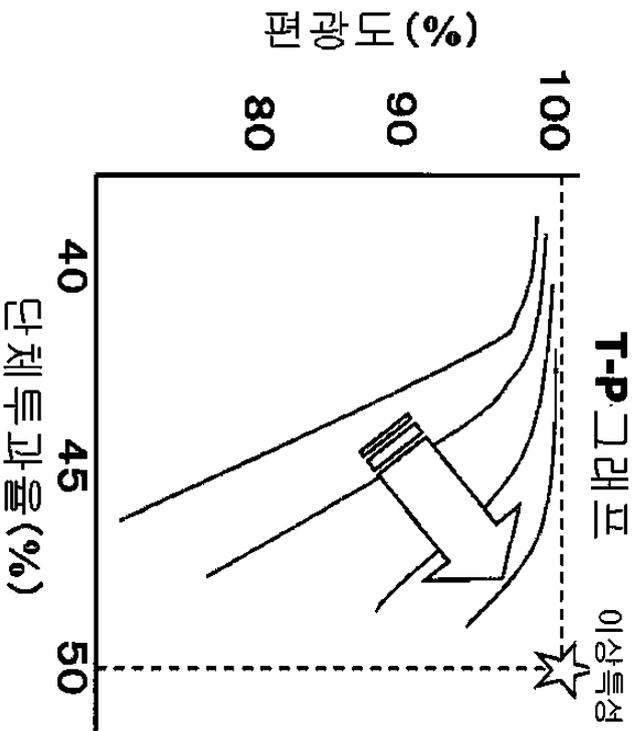
도면1



도면2

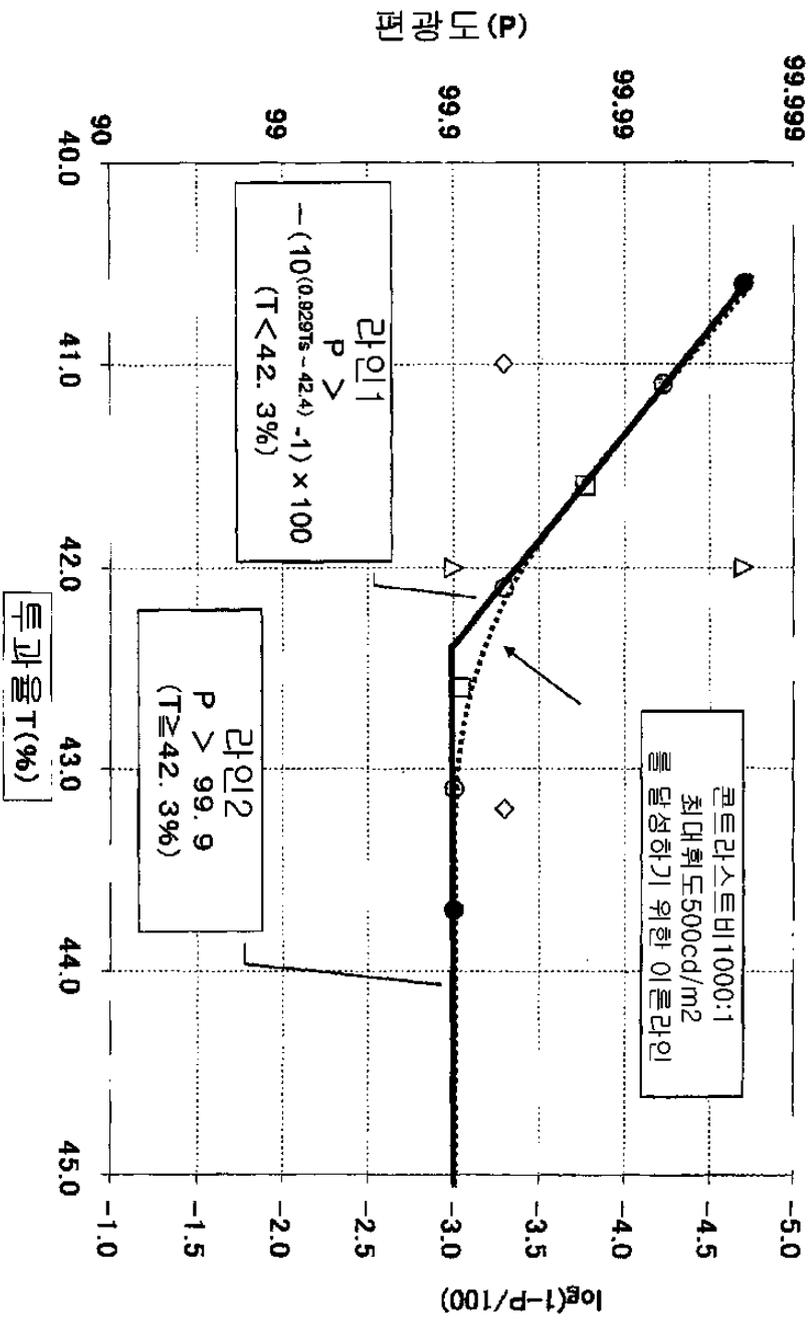


도면3

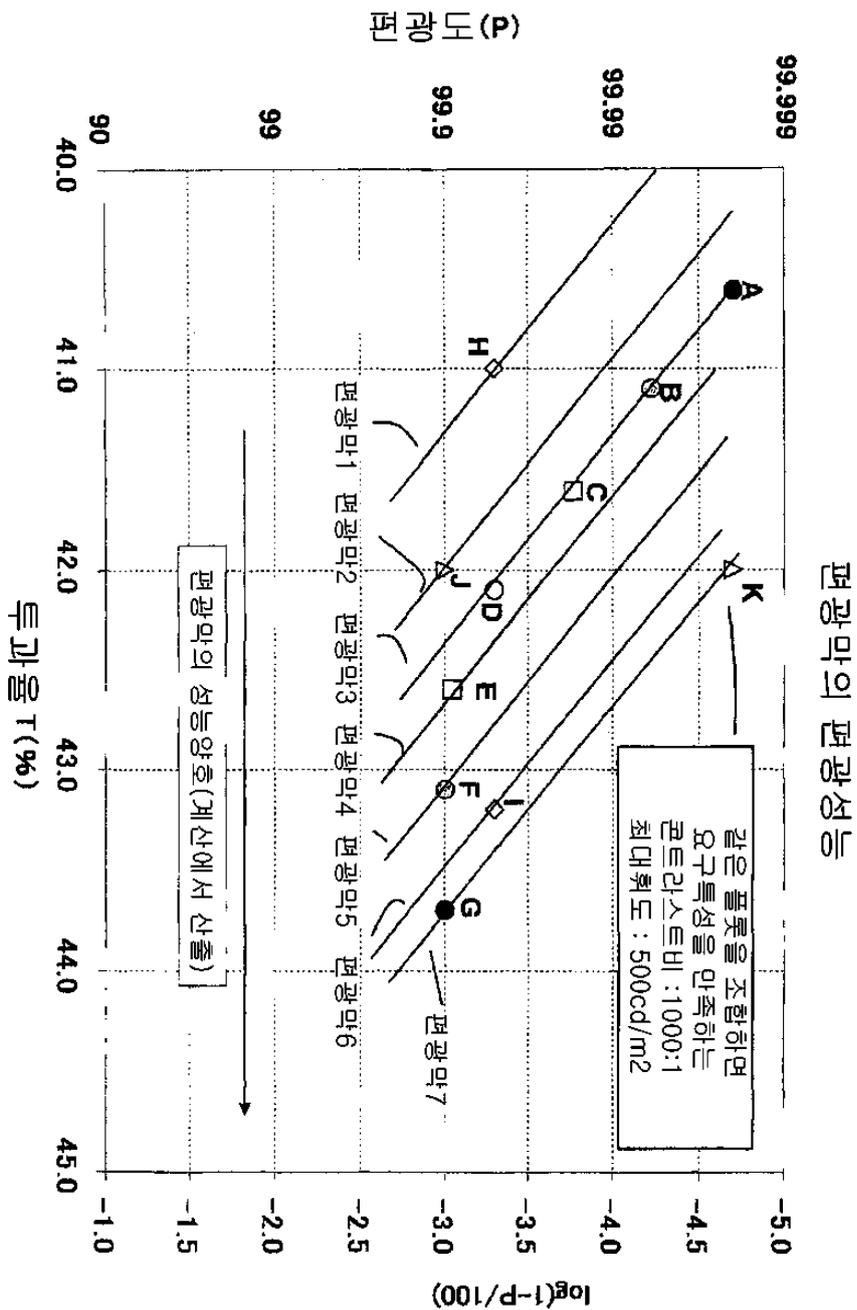


**T-P 그래프**  
 편광필름의 성능을 나타내는 그래프. 편광필름의 단체투과율과 편광도를 그래프에 플롯하면, 그 특성을 곡선으로 나타낼 수 있다.  
 이 곡선이 그래프의 오른쪽 위에 있을 수록 고성능이다.

편광막의 편광성능



도면5



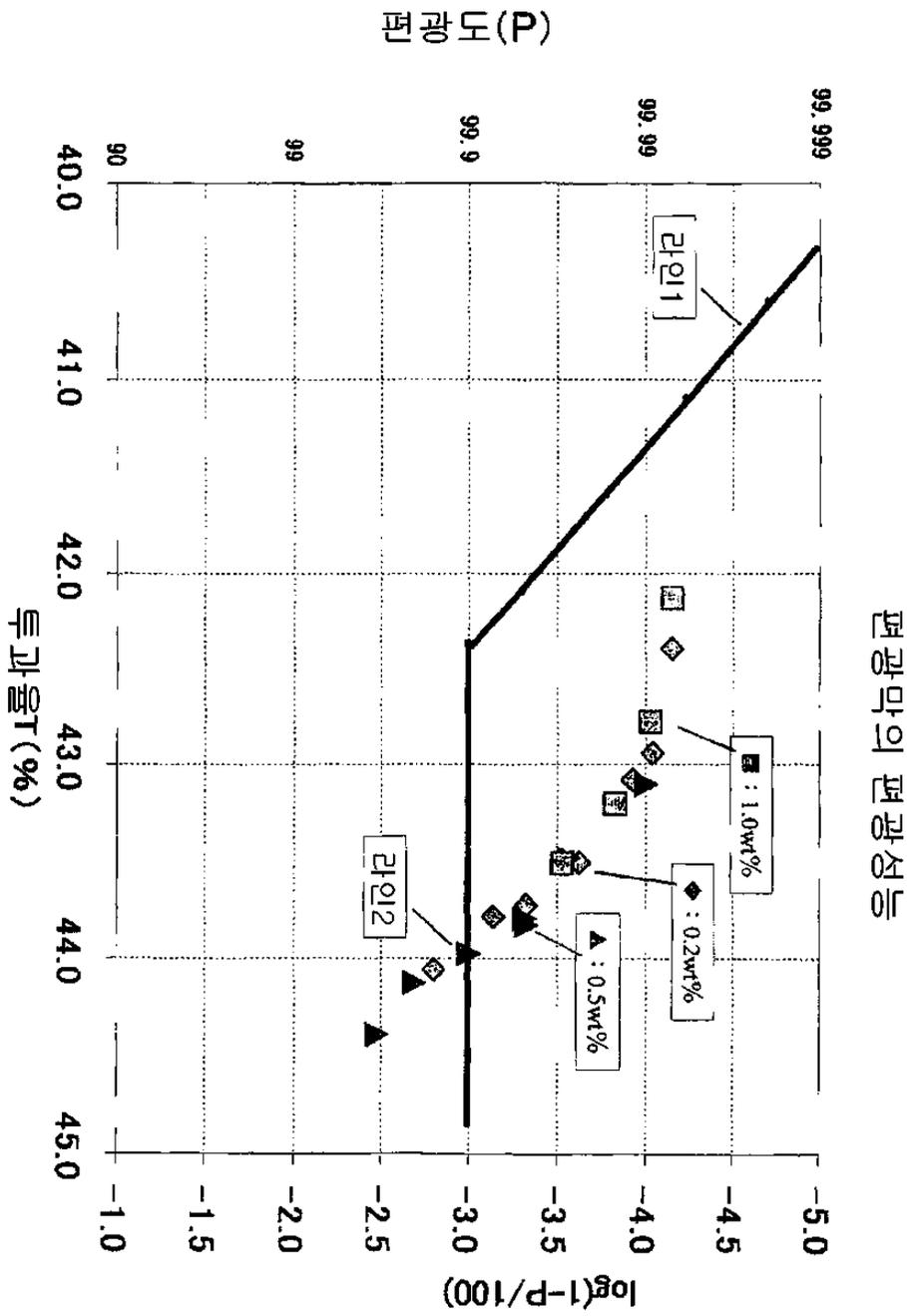
도면6

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

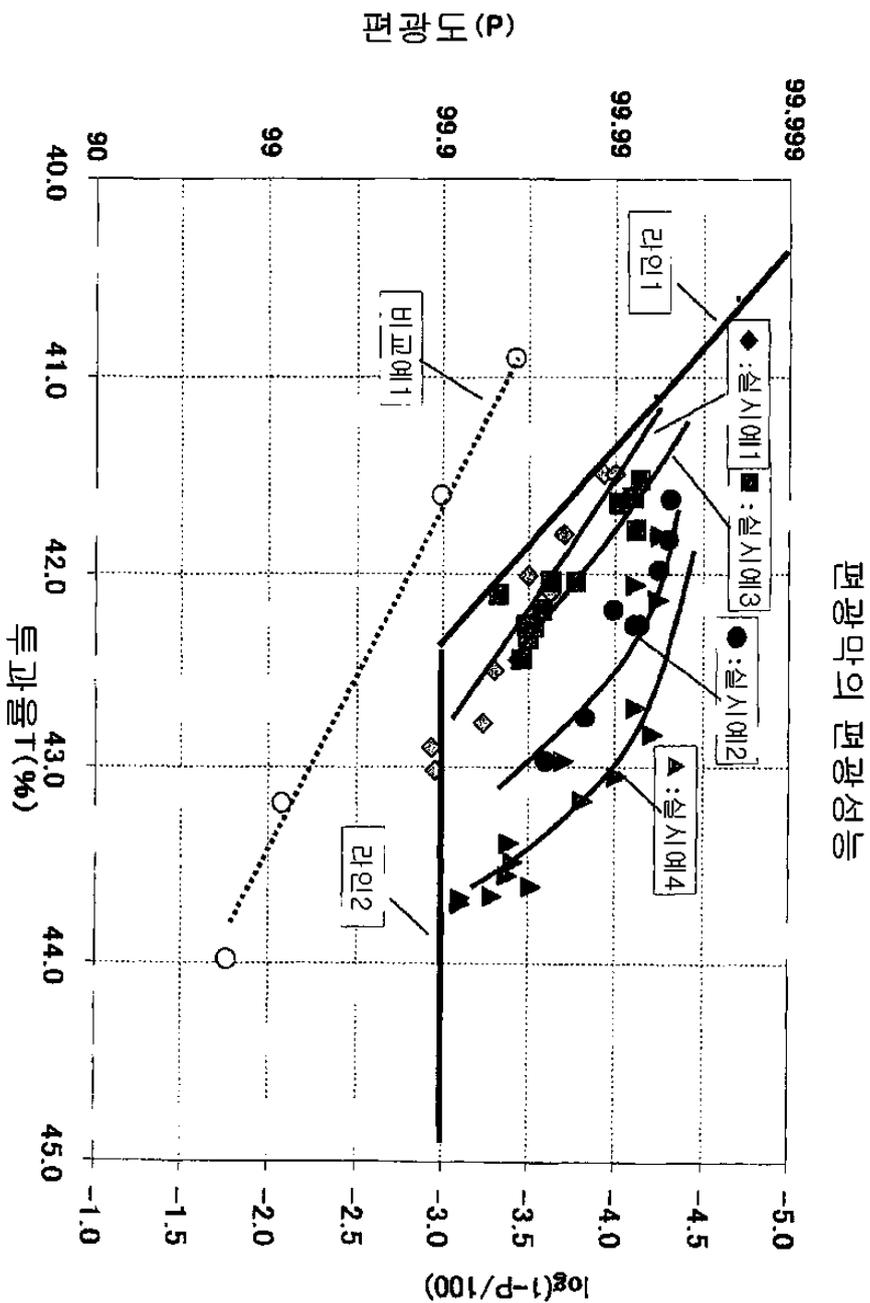
< 실험내용 >

- ※ 수지기제 : 이소프탈산 공중합 PET
- ※ PVA계 수지층의 두께 : 7 $\mu$ m
- ※ 공중고온 연신조건 : 130°C 1.8배
- ※ 제 1 불용화 공정 : 없음
- ※ 염색공정 : 액체온도 30°C 요오드농도 0.1wt%~1.0wt%
- ※ 제 2 불용화를 포함한 가교공정 : 있음
- ※ 봉산 수증 연신 조건 : 75°C 3.3배

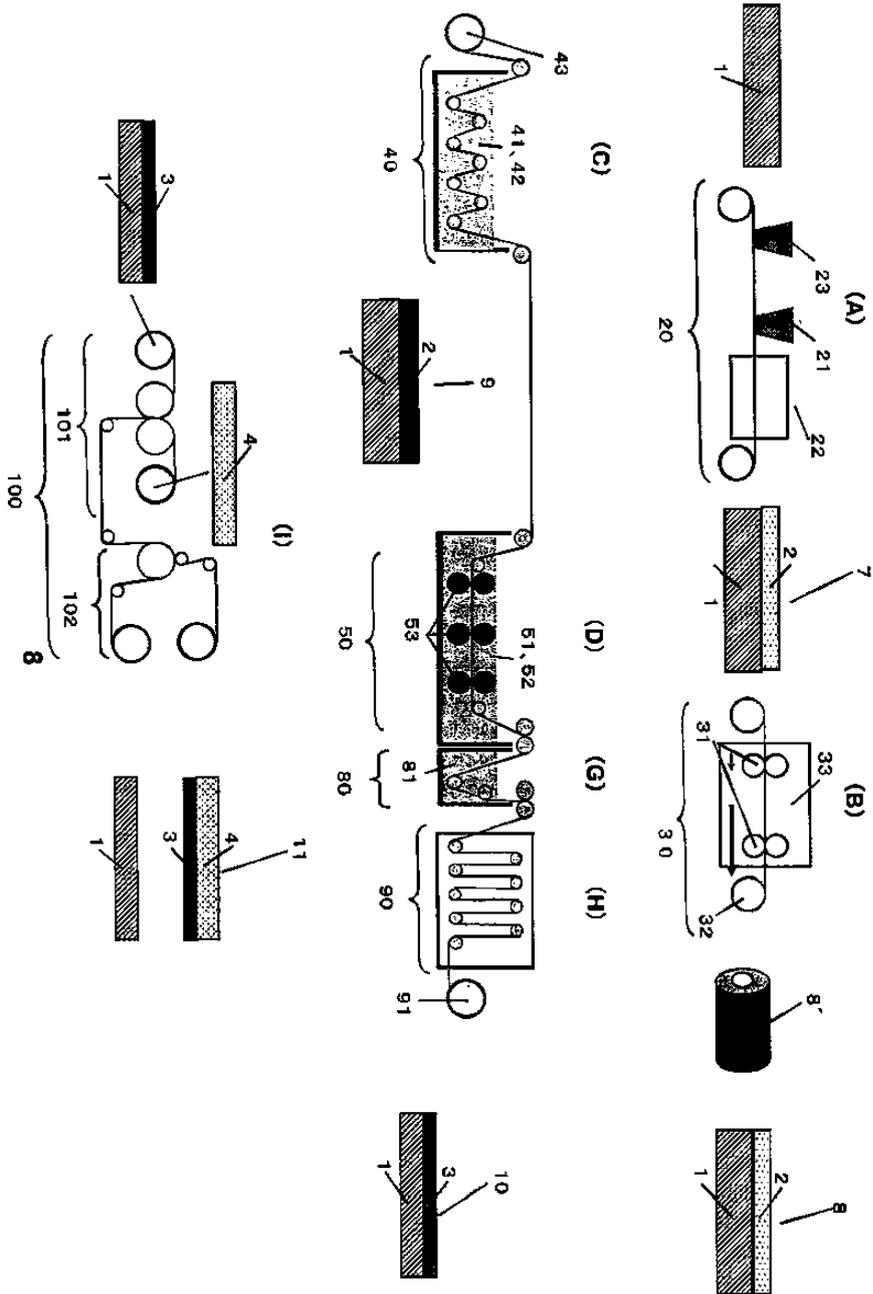
도면7



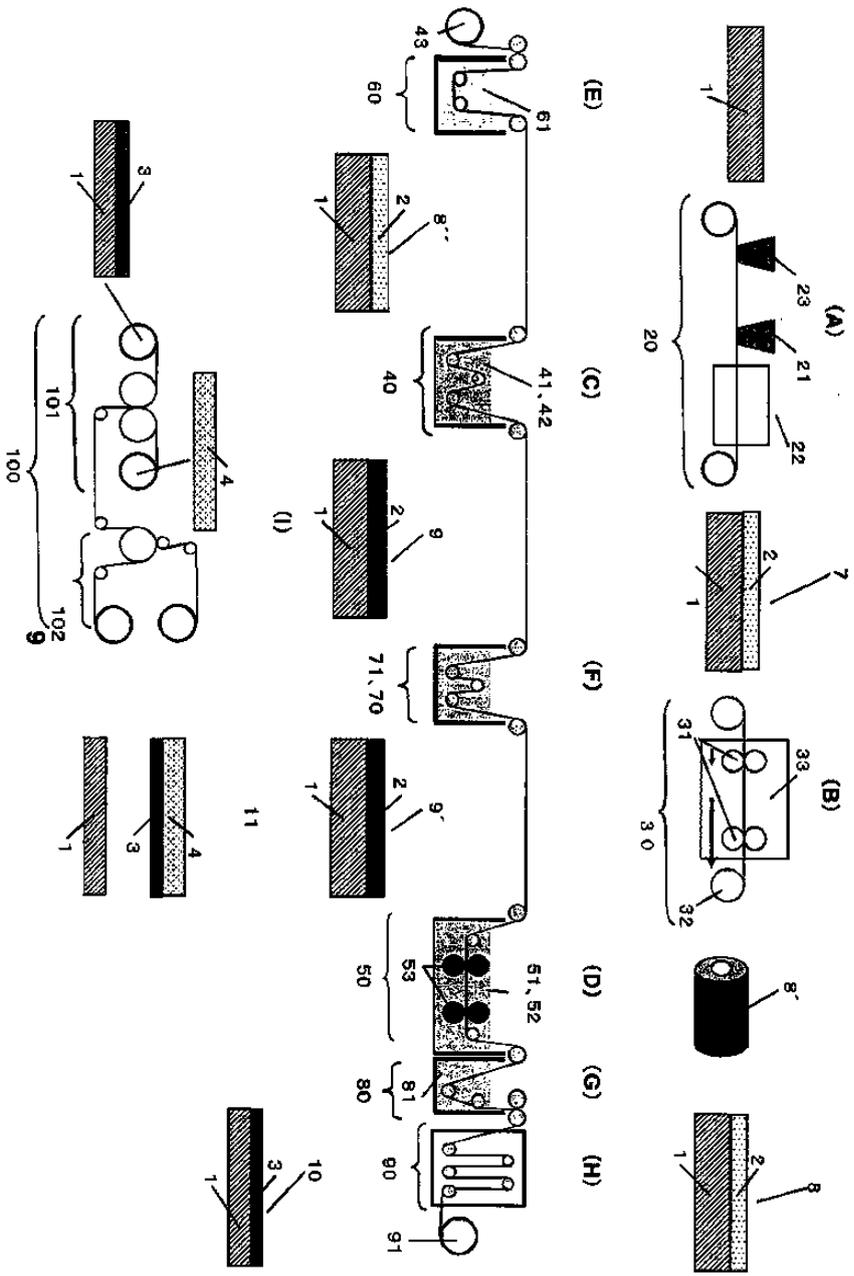
도면8



도면9

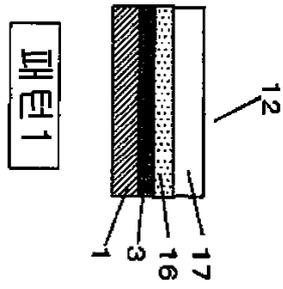


도면10

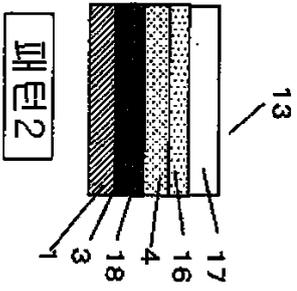


도면11

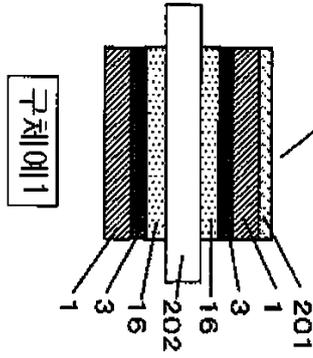
(1)



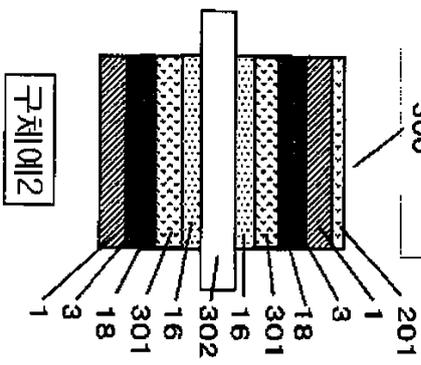
(2)



200

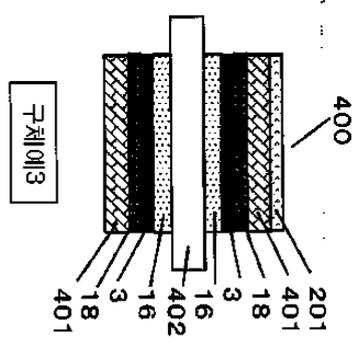
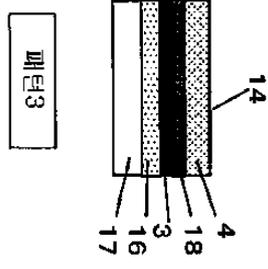


300

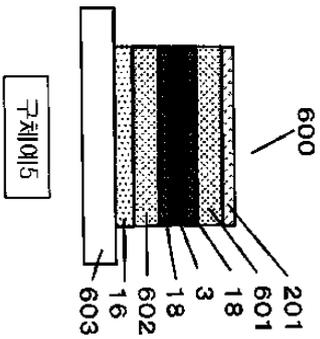
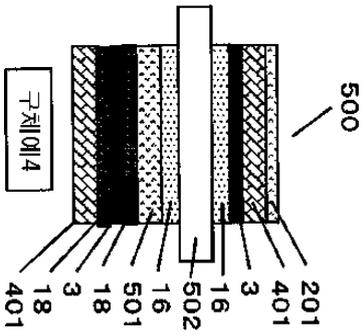
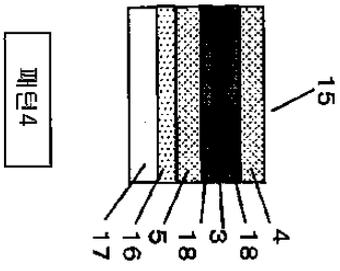


도면12

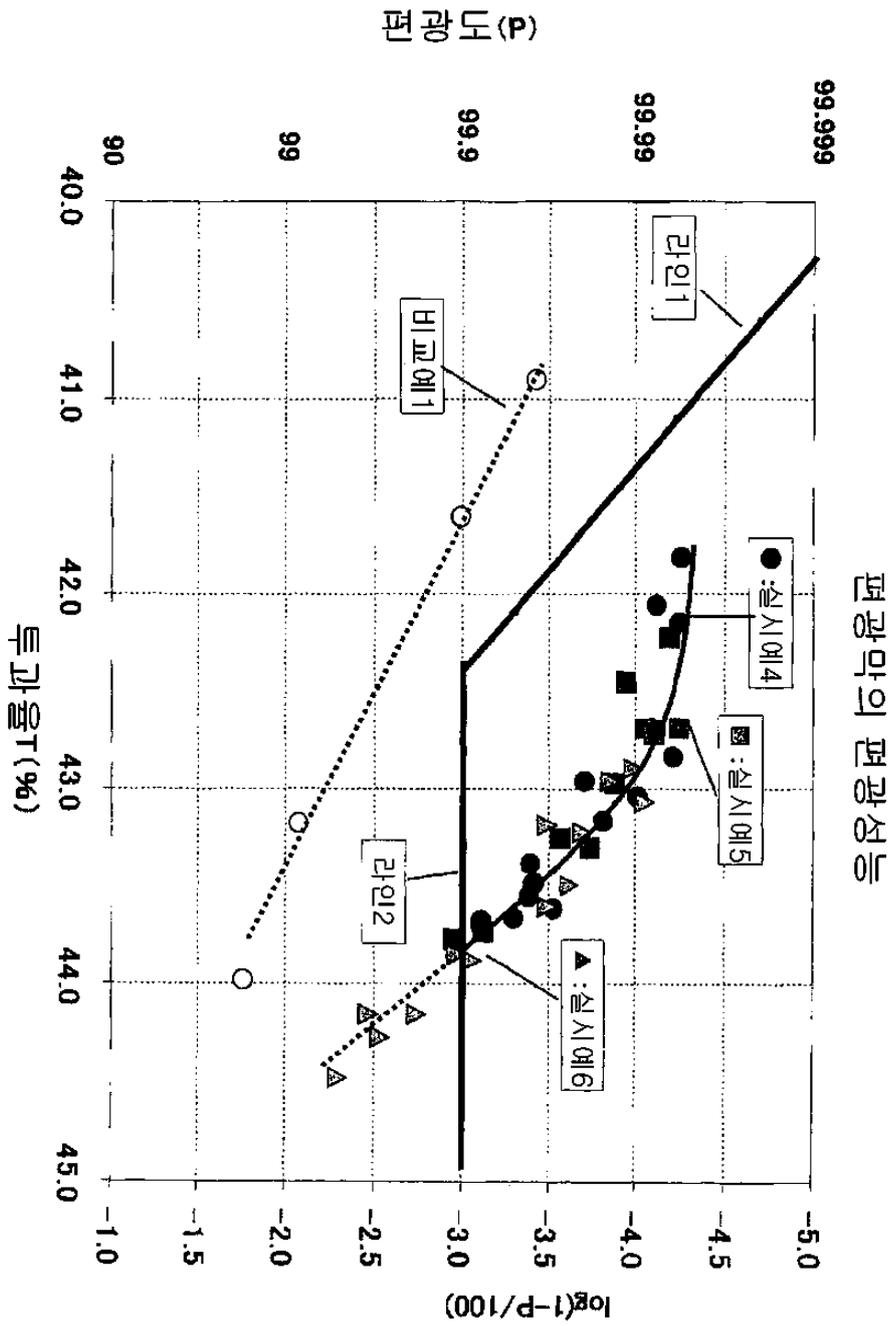
(1)



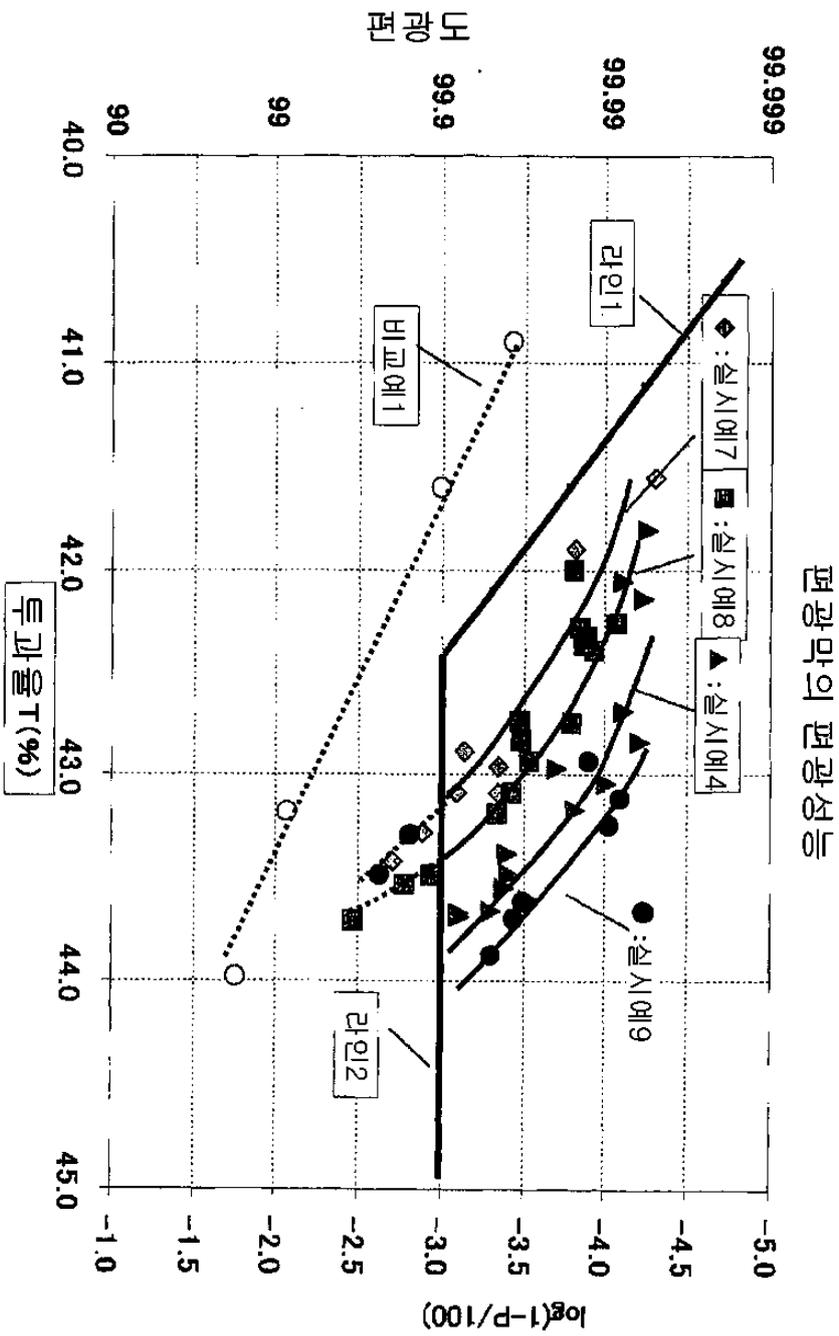
(2)



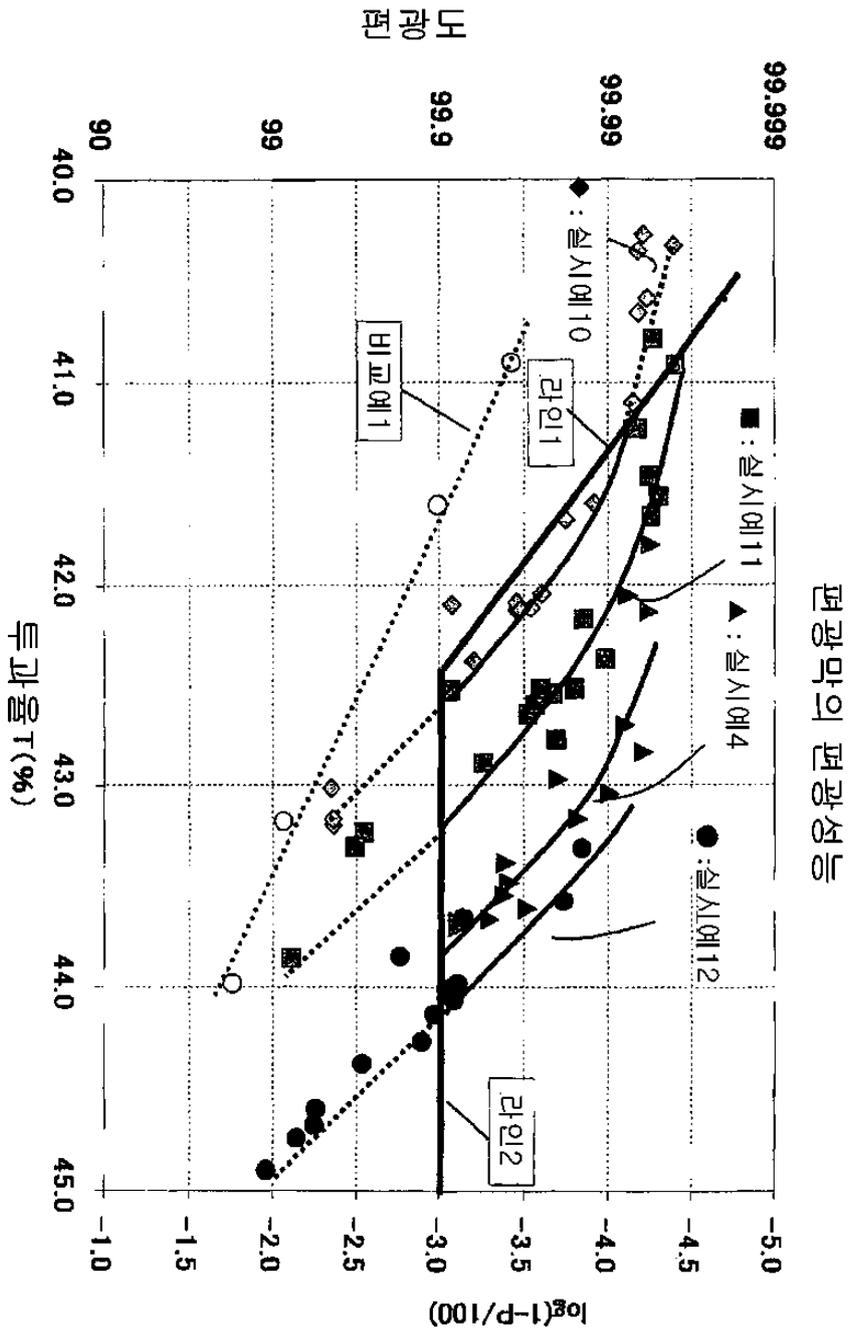
도면13



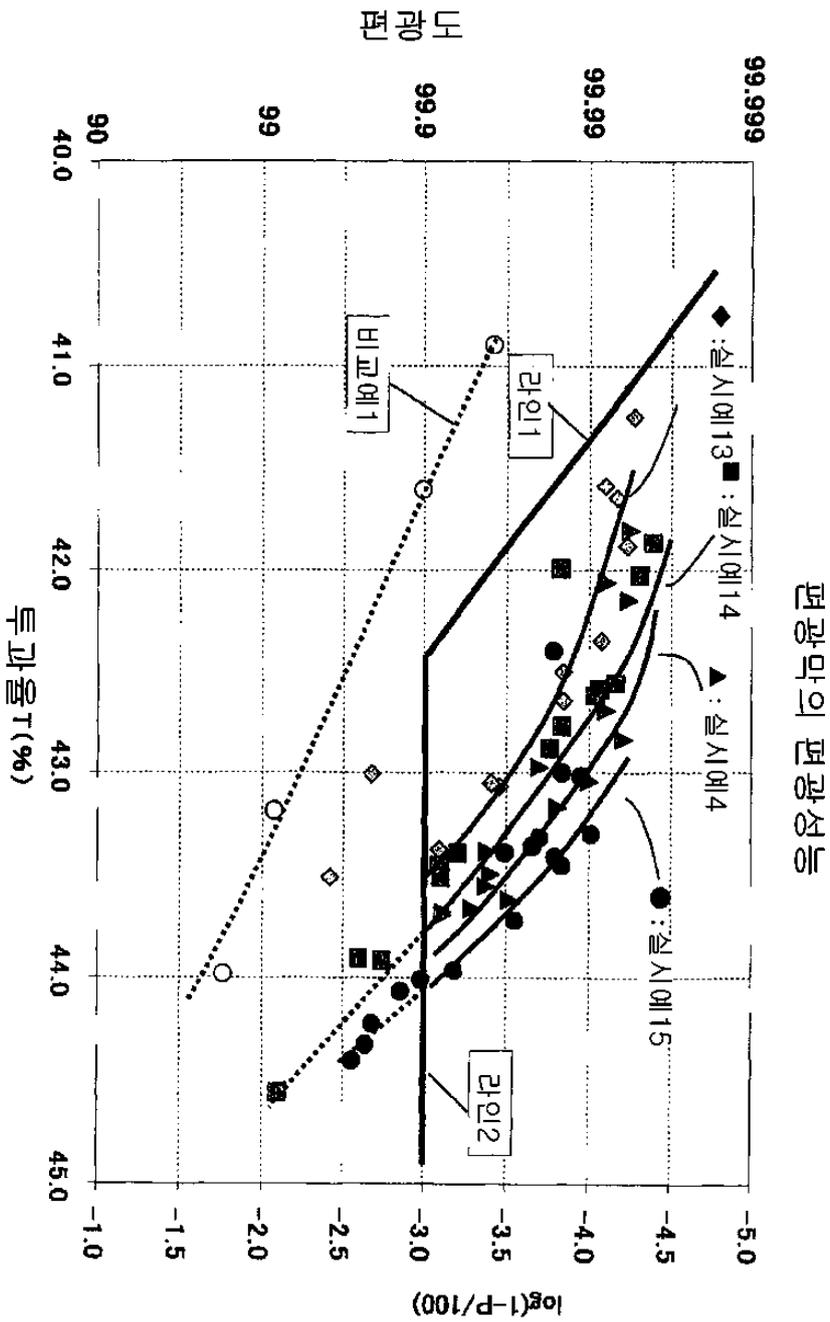
도면14



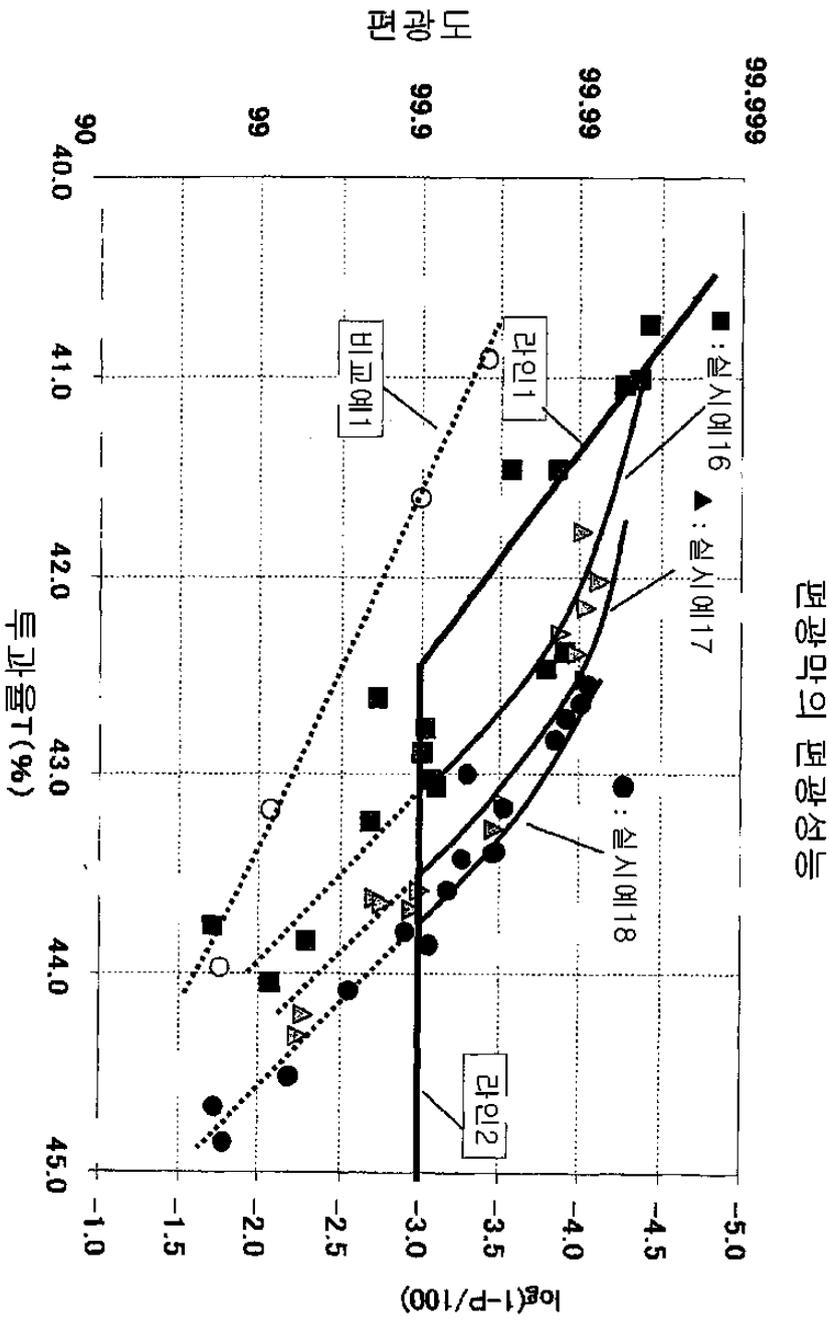
도면15



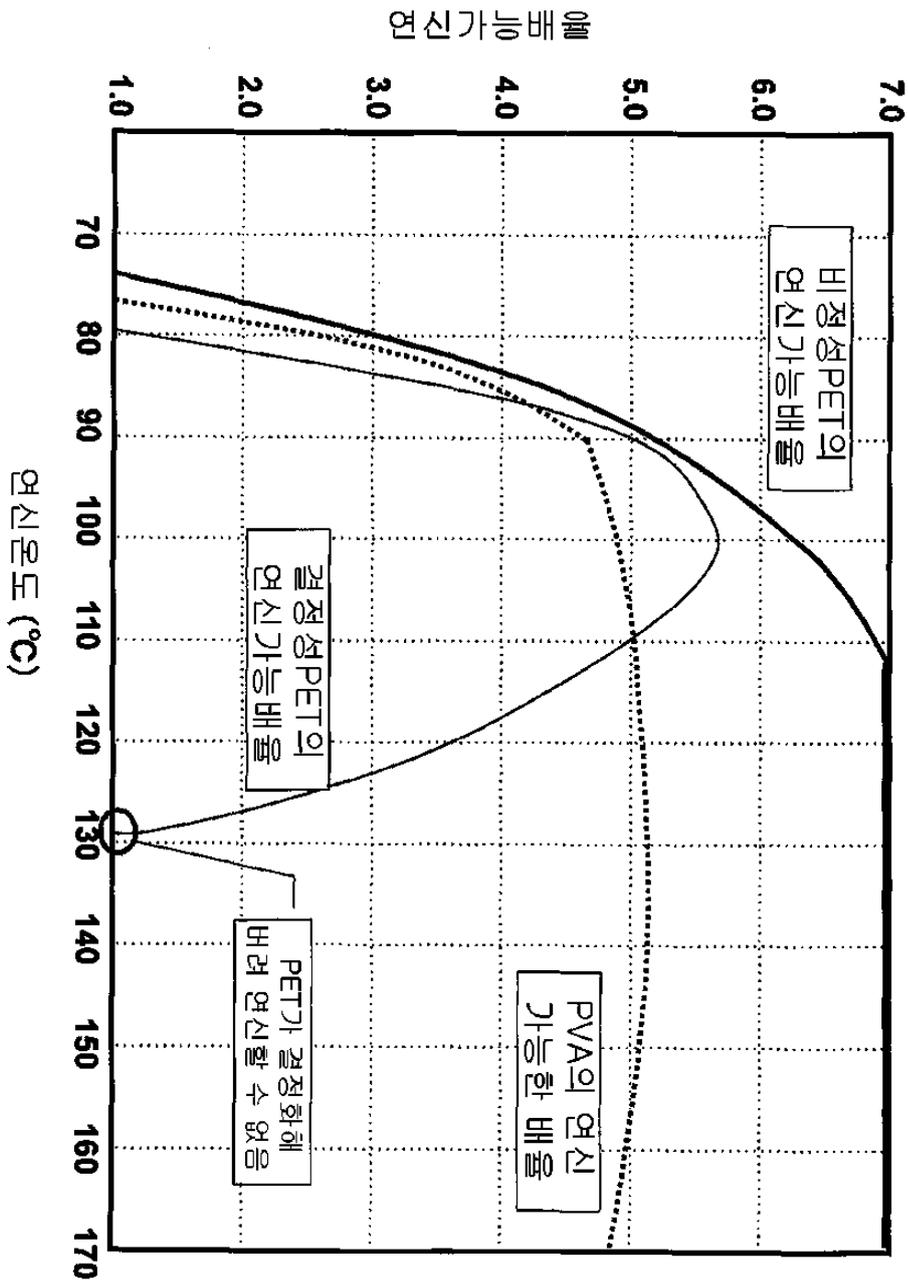
도면16



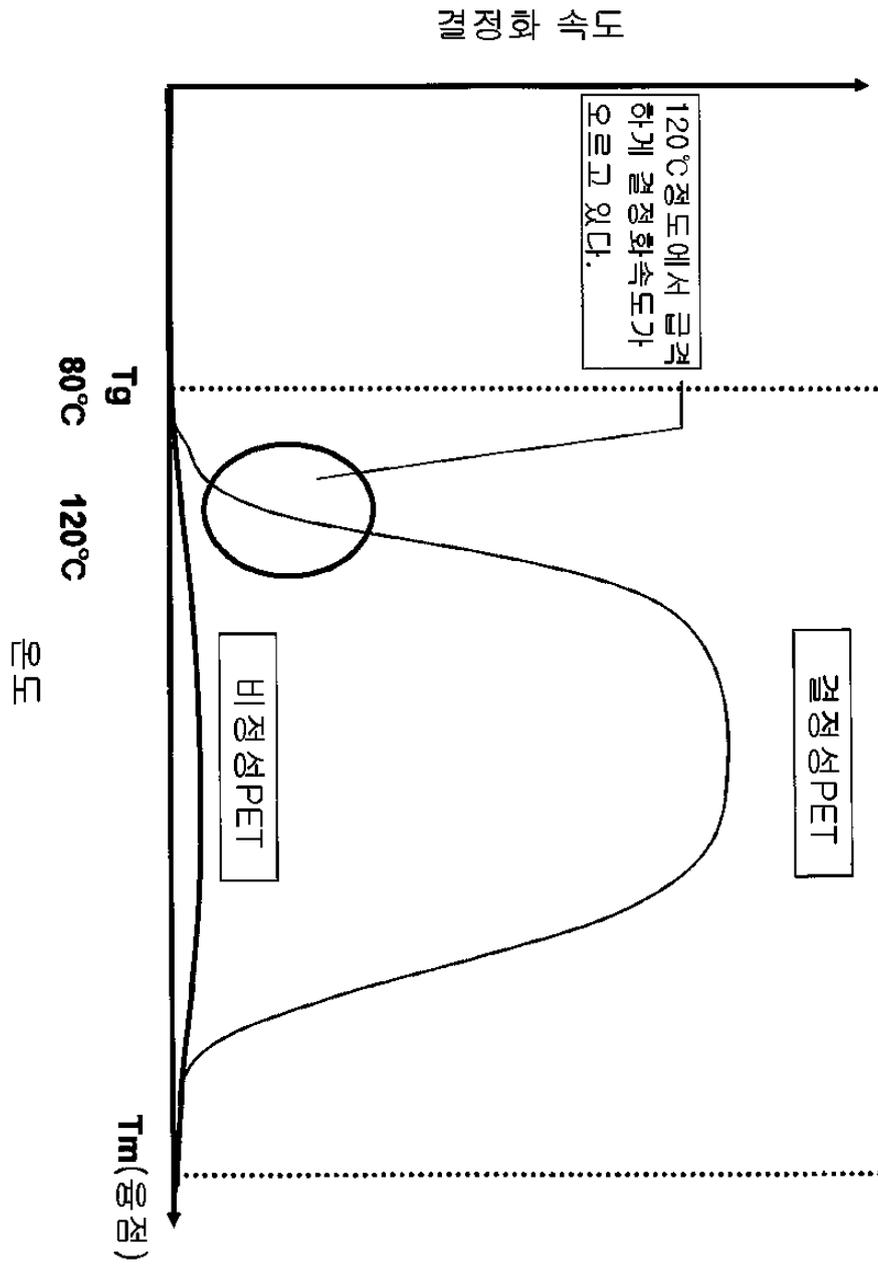
도면17



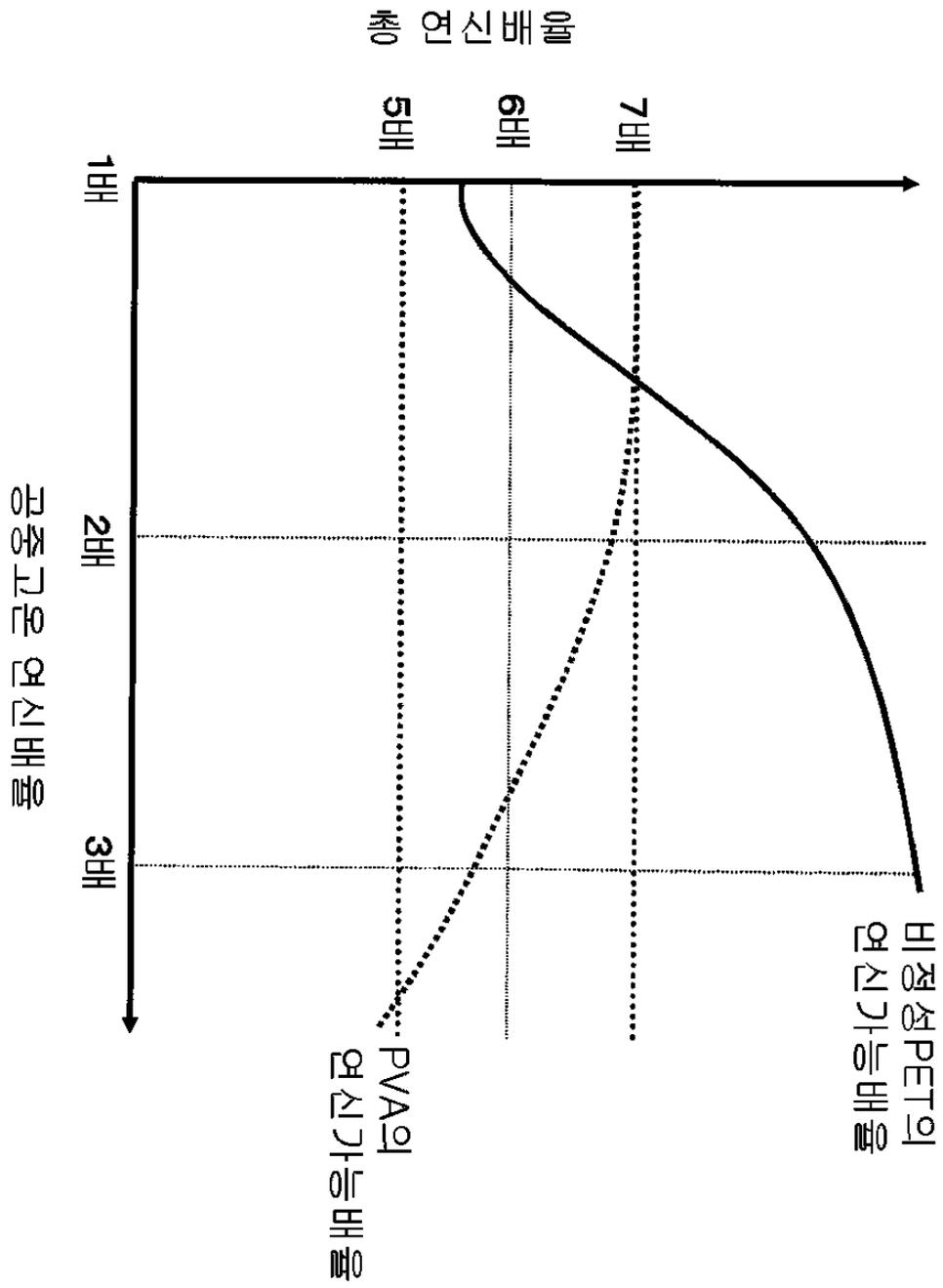
도면18



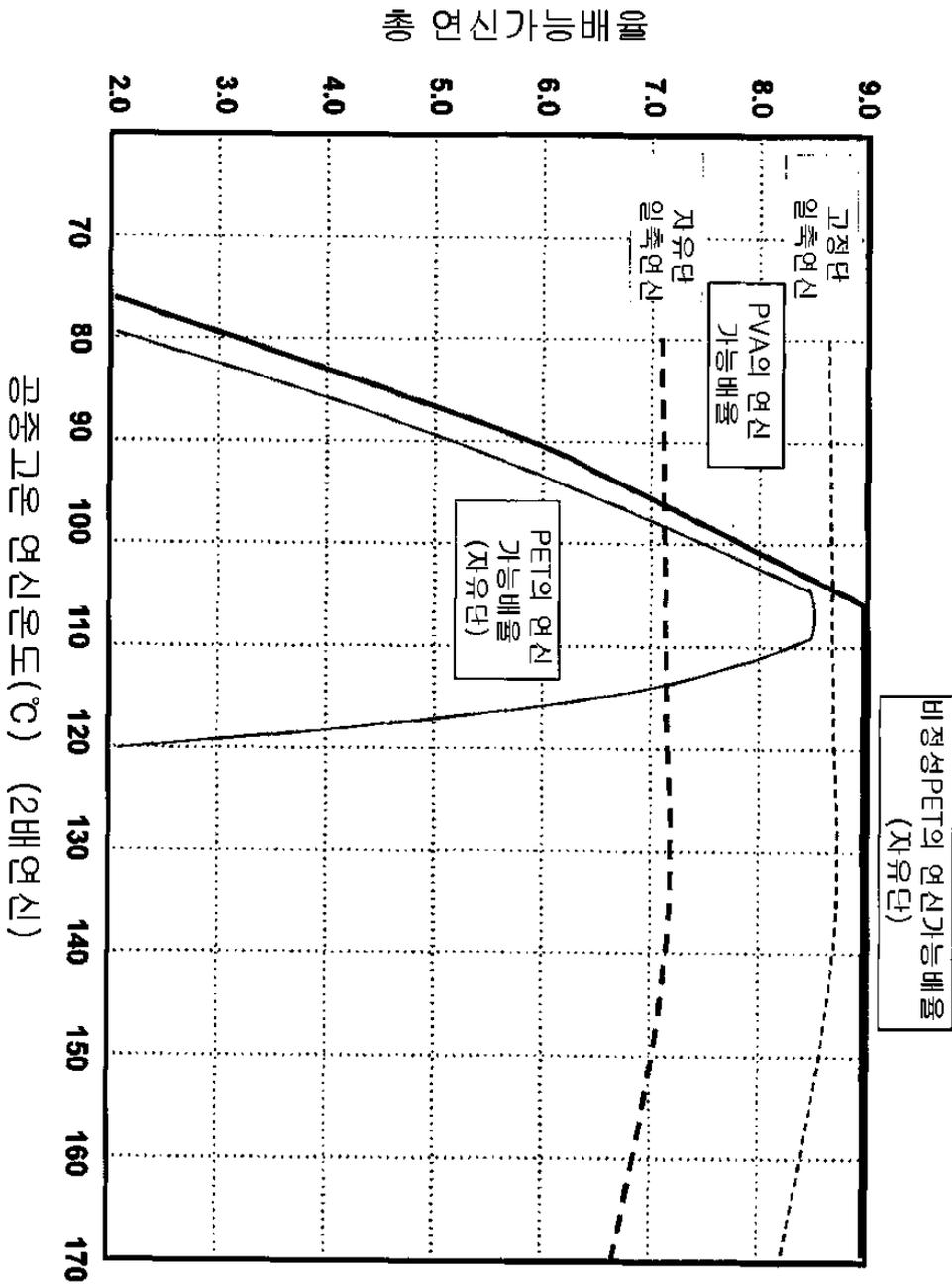
도면19



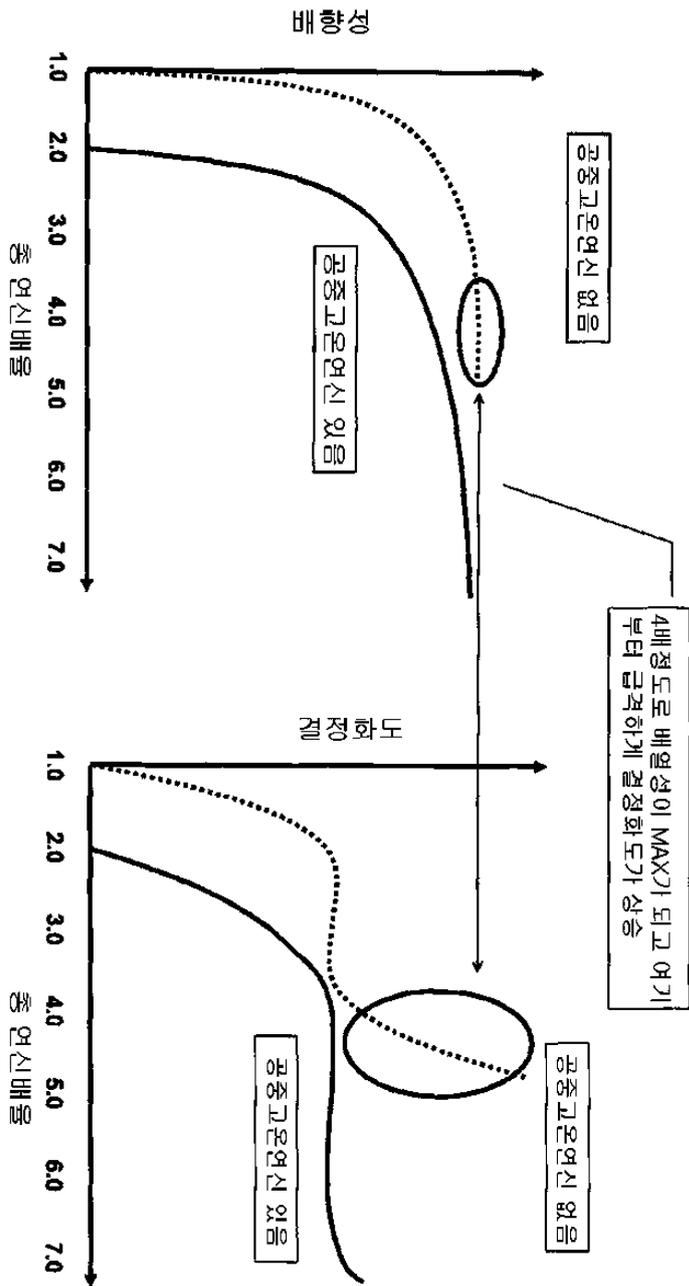
도면20



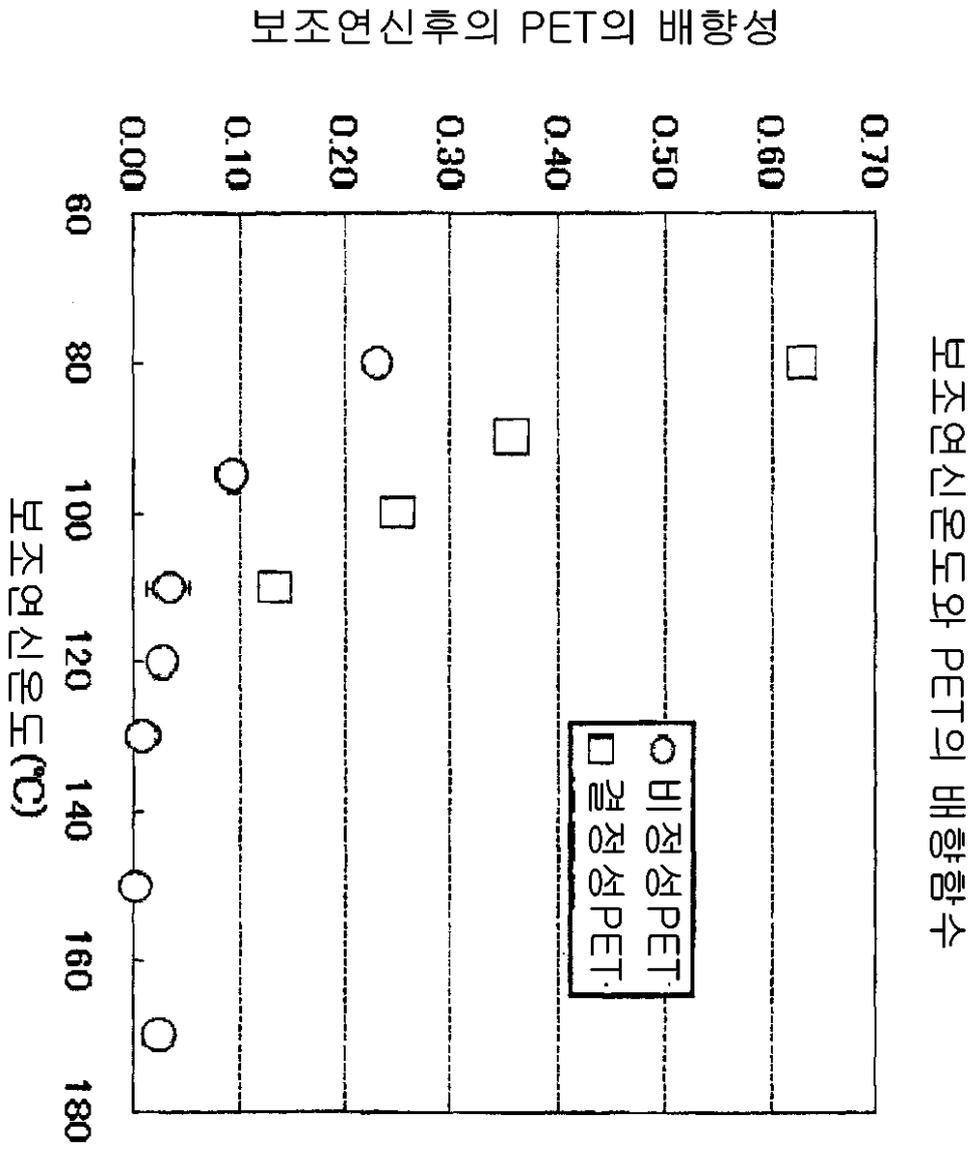
도면21



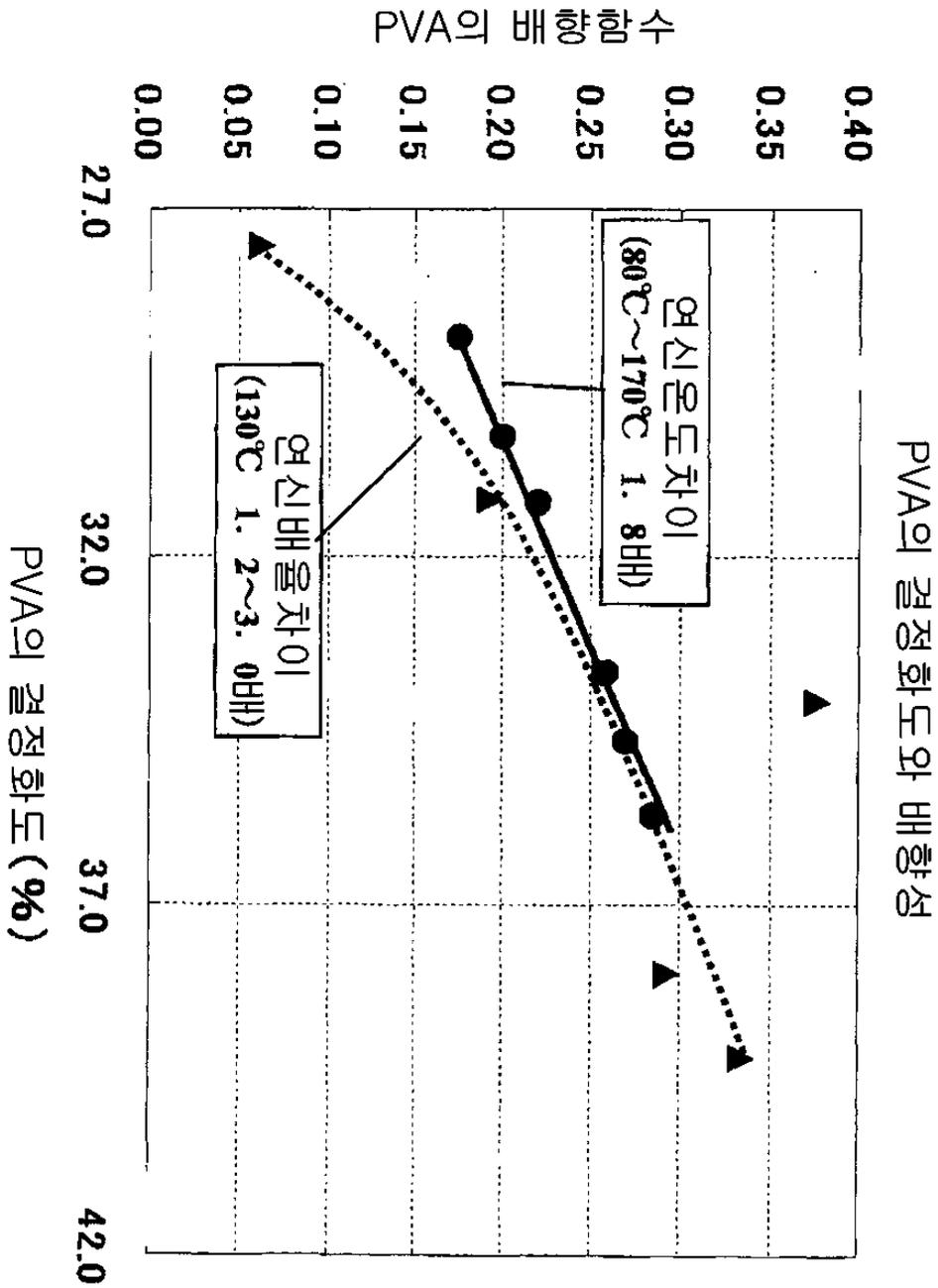
도면22



도면23

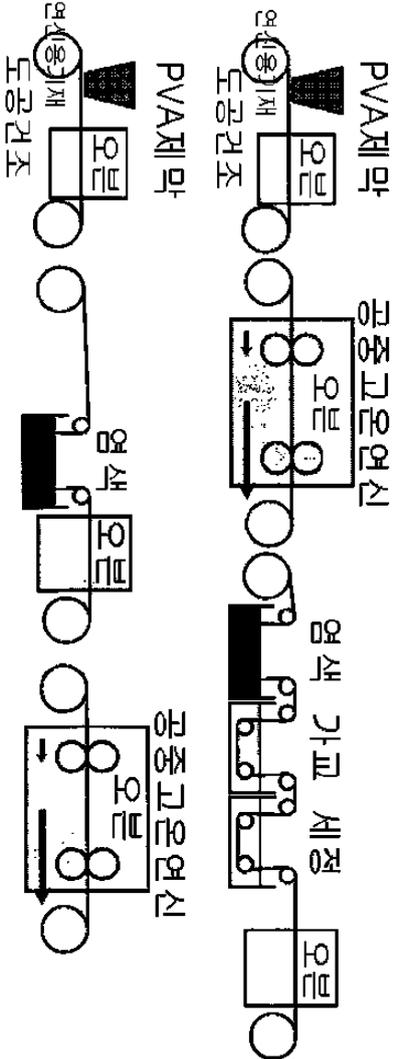


도면24

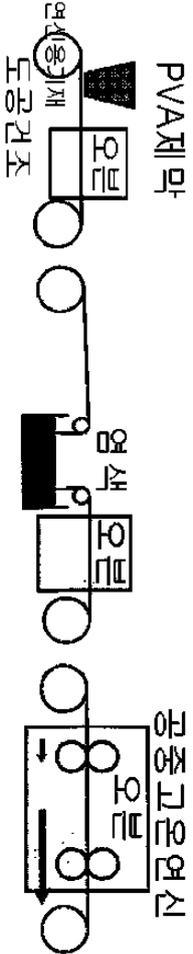


도면25

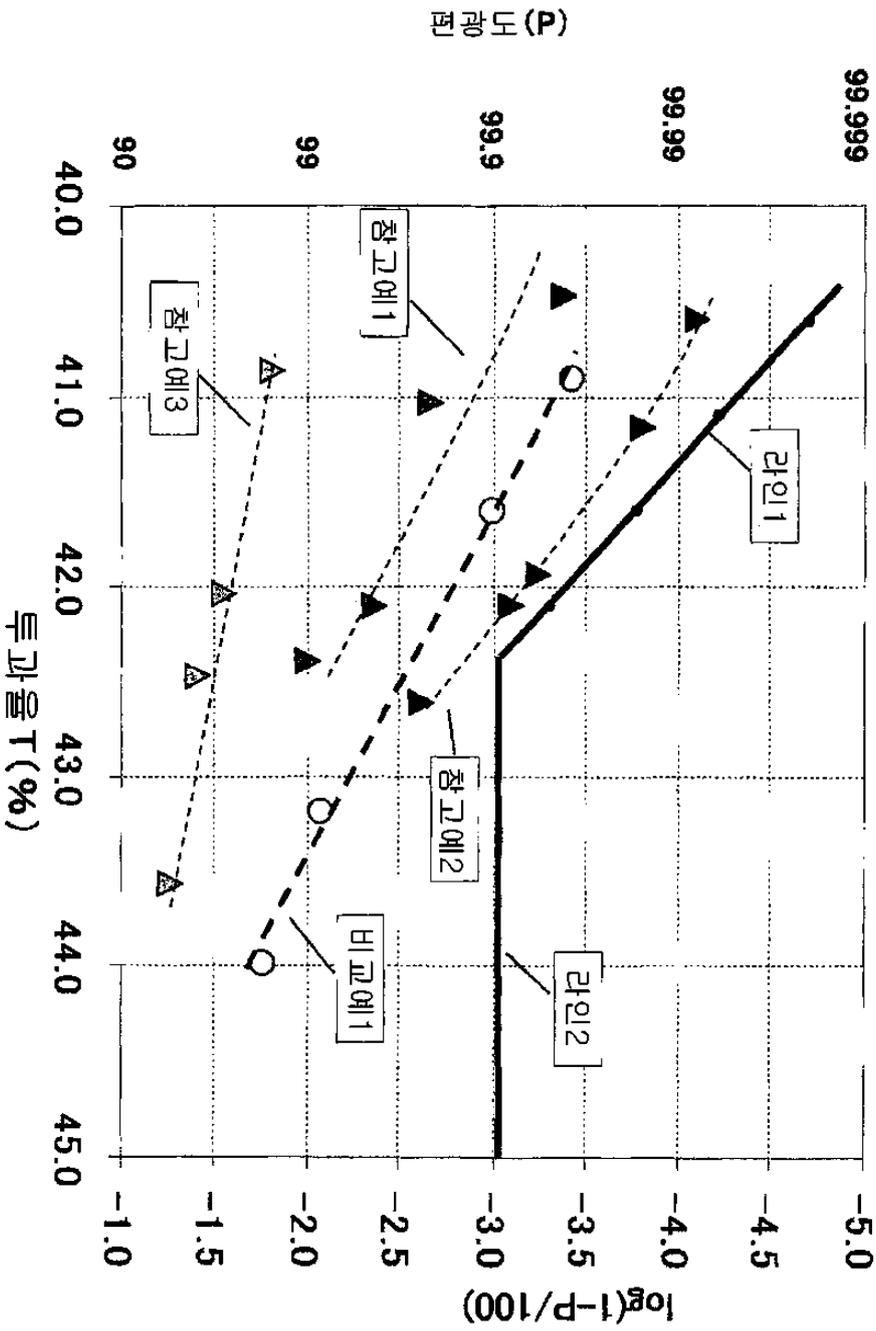
참고예 1,2



참고예 3



편광막의 편광성능



도면27

실시 예 번호	목적	공중합 PET 기재	공중고온연신						제 1 불용화 공정	염색공정 오오드농도 (wt%)	제 2 불용화 공정	공중수중연신		편광 자 두께 ( $\mu$ m)	
			PVA A 두께 ( $\mu$ m)	온도 ( $^{\circ}$ C)	배율 (배)	방법	폭신존 율 (%)	PVA 두께 ( $\mu$ m)				온도 ( $^{\circ}$ C)	배율 (배)		
1	불용화 공정 차이	이소프 탈산	7	130	1.8	자유단	65	5	없음	0.3	없음	65	3.3	5.9 4	3
2		이소프 탈산	7	130	1.8	자유단	65	5	없음	0.3	있음	75	3.3	5.9 4	3
3	기준	이소프 탈산	7	130	1.8	자유단	65	5	있음	0.12~0.	없음	65	3.3	5.9 4	3
4		이소프 탈산	7	130	1.8	자유단	65	5	있음	0.12~0.	있음	75	3.3	5.9 4	3
5	두께 차이	이소프 탈산	12	130	1.8	자유단	65	9	있음	0.12~0.	있음	75	3.3	5.9 4	5
6	기재 차이	CHDM	7	130	1.8	자유단	65	5	있음	0.12~0.	있음	75	3.3	5.9 4	3
7	공중 고온 연신 배율 차이	이소프 탈산	7	130	1.2	자유단	85	6	있음	0.12~0.	있음	75	4.9	5.8 8	3
8		이소프 탈산	7	130	1.5	자유단	75	6	있음	0.12~0.	있음	75	4.0	6.0 3	3
9	공중고온 연신온도 차이	이소프 탈산	7	130	2.5	자유단	55	4	있음	0.12~0.	있음	75	2.4	6.0 3	3
10		이소프 탈산	7	95	1.8	자유단	75	5	있음	0.12~0.	있음	75	3.3	5.9 4	3

도면28

11	차이	이소프 탈산	7	110	1.8	자유단	70	5	있음	0.12~0.25	있음	75	3.3	5.9	4	3
12		이소프 탈산	7	150	1.8	자유단	65	5	있음	0.12~0.25	있음	75	3.3	5.9	4	3
		이소프 탈산	7	130	1.8	자유단	65	5	있음	0.12~0.25	있음	75	2.8	5.0	4	3
13	연신 배울 차이	이소프 탈산	7	130	1.8	자유단	65	5	있음	0.12~0.25	있음	75	3.1	5.5	8	3
14		이소프 탈산	7	130	1.8	자유단	65	5	있음	0.12~0.25	있음	75	3.1	5.5	8	3
15	고정단	이소프 탈산	7	130	1.8	자유단	65	5	있음	0.12~0.25	있음	75	3.6	6.4	8	3
16		이소프 탈산	7	130	1.8	고정단	100	4	있음	0.12~0.25	있음	75	3.3	5.9	4	2
17	연신 배울 차이	이소프 탈산	7	130	1.8	고정단	100	4	있음	0.12~0.25	있음	75	3.9	7.0	2	2
18		이소프 탈산	7	130	1.8	고정단	100	4	있음	0.12~0.25	있음	75	4.4	7.9	2	2

도면29

실시에 번호	공중합 PET 기재	공중고온연신		PET배합함수
		온도 (°C)	배율 (배)	
실시에 1	이소프탈산	130	1.8	0.02
실시에 2	이소프탈산	130	1.8	0.01
실시에 3	이소프탈산	130	1.8	0.01
실시에 4	이소프탈산	130	1.8	0.01
실시에 5	이소프탈산	130	1.8	0.01
실시에 6	CHDM	130	1.8	0.01
실시에 7	이소프탈산	130	1.2	0.01
실시에 8	이소프탈산	130	1.5	0.01
실시에 9	이소프탈산	130	2.5	0.01
실시에 10	이소프탈산	95	1.8	0.10
실시에 11	이소프탈산	110	1.8	0.05
실시에 12	이소프탈산	150	1.8	0.01
실시에 13	이소프탈산	130	1.8	0.01
실시에 14	이소프탈산	130	1.8	0.01
실시에 15	이소프탈산	130	1.8	0.01
실시에 16	이소프탈산	130	1.8	0.01
실시에 17	이소프탈산	130	1.8	0.01
실시에 18	이소프탈산	130	1.8	0.01

참고에 번호	열가소성 수지기재	공중고온연신		PET 배합함수
		온도 (°C)	배율 (배)	
참고에 1	결정성PET	110	4.0	0.51
참고에 2	결정성PET	100	4.5	0.78
참고에 3	결정성PET	90	4.5	0.79