



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년02월08일
(11) 등록번호 10-2359353
(24) 등록일자 2022년01월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 7/022 (2019.01) B32B 27/28 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01) B32B 7/023 (2019.01)
C09J 7/38 (2018.01)
(52) CPC특허분류
B32B 7/022 (2019.01)
B32B 27/281 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7014962
(22) 출원일자(국제) 2020년09월28일
심사청구일자 2021년05월28일
(85) 번역문제출일자 2021년05월18일
(65) 공개번호 10-2021-0080455
(43) 공개일자 2021년06월30일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/036642
(87) 국제공개번호 WO 2021/084999
국제공개일자 2021년05월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-195592 2019년10월28일 일본(JP)
JP-P-2020-136374 2020년08월12일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
W02019026577 A1
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
수미토모 케미칼 컴퍼니 리미티드
일본국 도쿄도 츄오구 니혼바시 2초메 7반 1고
(72) 발명자
편, 보람
일본 5548558 오사카후 오사카시 코노하나구 카스
가테나카 3초메 1-98 수미토모 케미칼 컴퍼니 리
미티드 내
강, 대산
대한민국 경기도 평택시 포승읍 포승공단로 117번
길 35 (우)17956 동우 화인캠 주식회사 내
(74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 8 항

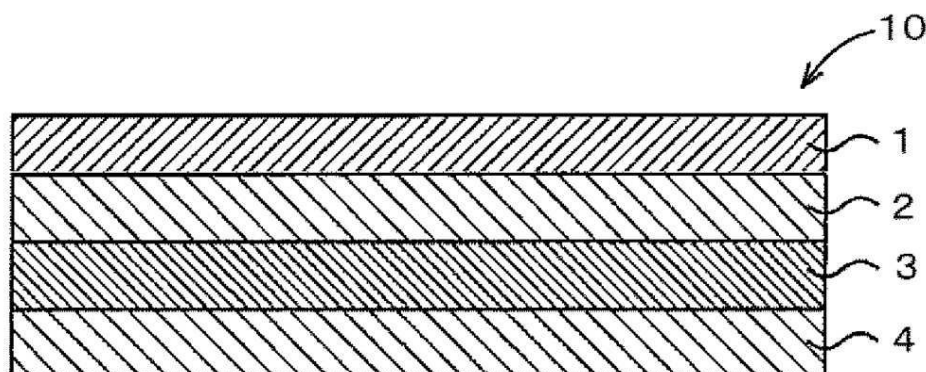
심사관 : 신재경

(54) 발명의 명칭 광학 적층체 및 표시장치

(57) 요약

본 발명의 목적은, 내굴곡성, 내충격성이 우수한 광학 적층체를 제공하는 것이다. 본 발명은, 전면판, 제1점착제층, 내충격층, 및 제2점착제층을 이 순서로 구비하는 광학 적층체로서, 상기 제2점착제층이 1.20 이하의 -20°C 에서의 $\tan \delta$ 를 가지고, $\tan \delta$ 는 역학적 손실 탄젠트를 의미하고, 저장 탄성률을 G' 로 하고 손실 탄성률을 G'' 로 한 경우에 $\tan \delta = G''/G'$ 로 나타내는, 광학 적층체를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B32B 27/36 (2013.01)
B32B 27/365 (2013.01)
B32B 7/023 (2019.01)
B32B 7/12 (2019.01)
C09J 7/38 (2018.01)
B32B 2457/20 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2001109361 A
JP2010260880 A
JP2015030765 A
JP2017160416 A
JP2017008205 A
JP2009155503 A
JP2005049795 A
JP2019131679 A

명세서

청구범위

청구항 1

전면판, 제1점착제층, 내충격층, 및 제2점착제층을 시인측으로부터 이 순서로 구비하는 광학 적층체로서,
상기 제2점착제층은 -20℃, 측정주파수 1.0Hz에서의 $\tan \delta$ 가 1.20 이하이고, 두께가 5 ~ 100 μm 이며, (메타)아크릴계 수지를 주성분으로 하는 점착제 조성물로 구성된 점착제층이고,

상기 내충격층은 -20℃, 측정주파수 0.1 Hz에서의 $\tan \delta$ 가 0.001 ~ 0.020 이고, 두께가 5 ~ 140 μm 이며, 상기 내충격층의 재료가 폴리카보네이트계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리아미드이미드계 수지, 및 폴리에스테르계 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는, 광학 적층체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 내충격층 및 상기 제2점착제층의 두께비 r은, 5.5 이하인, 광학 적층체.

[수 1]

$$r = a / c$$

[식 중, a는 내충격층의 두께이고, c는 제2점착제층 두께이다.]

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 내충격층은 0.1 ~ 10 GPa의 인장 탄성률을 가지는, 광학 적층체.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 내충격층의 재료는 폴리카보네이트계 수지, 폴리이미드계 수지 및 폴리에스테르계 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 광학 적층체.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 제1점착제층, 내충격층, 및 제2점착제층은 120 ~ 190 μm 의 합계 두께를 가지는, 광학 적층체.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

광학 적층체가 130 ~ 220 μm 의 두께를 가지는, 광학 적층체.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

광학 적층체가 온도 25℃, 굴곡 속도 30 rpm 및 굴곡 반경 1.00 mm의 조건 하에서 전면판을 내측으로 하여 180° 굽힘 신장을 행하는 연속 굴곡성 시험에서, 15만회 이상의 내굴곡 횟수를 나타내는, 광학 적층체.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 기재된 광학 적층체, 및 광학 적층체의 내부 방향으로 표시 유닛을 구비하는, 표시장치.

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 광학 적층체 및 표시장치에 관한 것으로, 상세하게는, 표시 패널의 표시면을 커버하는 광학 적층체, 및 상기 광학 적층체를 가지는 표시장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 가요성을 가지는 굴곡성 표시장치가 주목을 끌고 있다. 굴곡성 표시장치는, 곡면 및 굴곡면 등의 평면이 아닌 면 상에도 설치할 수 있다. 또한, 굴곡성 표시장치는, 작게 접거나 두루마리 형상으로 함으로써, 휴대성을 향상시킬 수 있다. 이러한 굴곡성 표시장치에서는, 그 표시면을 커버하는 광학 적층체에도 굴곡성이 요구된다.

[0003] 굴곡성 표시장치에 사용되는 광학 적층체에는, 굴곡성 뿐만 아니라, 내충격성도 요구된다. 또한 이들 이외에 광학 적층체의 박형화, 경량화가 실용상의 이유 뿐만 아니라, 코스트 절감이나 자원 절약으로부터도 요구되고 있다.

[0004] 특허문헌 1에는, 그 한 면에 보호층이 형성된 기재, 제1 투명 점착층, 및 제1 버퍼층을 가지는 광학 적층체가 기재되어 있다(요약). 상기 광학 적층체와 표시 패널을 점착 시트에 의해 접합한 샘플은, 내충격성, 내굴곡성이 양호해진다(단락 [0118], 단락 [0125]).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1:일본 특허공개 2018-55098호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 상기 특허문헌 1의 광학 적층체는, 아직 이러한 특성, 특히 내굴곡성은 충분하다고는 말하기 어렵고, 그러므로, 내굴곡성이 보다 향상한 광학 적층체의 등장이 소망된다.

[0007] 본 발명은 상기의 문제를 해결하는 것이고, 그 목적으로 하는 점은, 내굴곡성, 내충격성이 우수한 광학 적층체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은, 전면판, 제1점착제층, 내충격층, 및 제2점착제층을 시인측으로부터 이 순서로 구비하는 광학 적층체로서, 상기 제2점착제층이 1.20 이하의 -20°C 에서의 $\tan \delta$ 를 가지고, $\tan \delta$ 는 역학적 손실 탄젠트를 의미하고, 저장 탄성률을 G' 로 하고 손실 탄성률을 G'' 로 한 경우에 $\tan \delta = G''/G'$ 로 나타내는, 광학 적층체를 제공한다.

[0009] 어느 한 형태에서, 상기 내충격층 및 상기 제2점착제층은, 5.5 이하의, 식

[0010] [수 1]

$$r = a / c$$

[0011]

[0012] [식 중, a는 내충격층의 두께이고, c는 제2점착제층 두께이다.]

[0013] 으로 나타내는 두께비 r을 가진다.

[0014] 어느 한 형태에서, 상기 내충격층은, 0.001 ~ 0.020의 -20℃에서의 $\tan \delta$ 를 가진다.

[0015] 어느 한 형태에서, 상기 내충격층은, 0.1 ~ 10 GPa의 인장 탄성률을 가진다.

[0016] 어느 한 형태에서, 상기 내충격층의 재료는, 폴리카보네이트계 수지, 폴리이미드계 수지 및 폴리에스테르계 수지로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0017] 어느 한 형태에서, 상기 제1점착제층, 내충격층, 및 제2점착제층은, 120 ~ 190 μ m의 합계 두께를 가진다.

[0018] 어느 한 형태에서, 상기 광학 적층체는, 130 ~ 220 μ m의 두께를 가진다.

[0019] 어느 한 형태에서, 상기 광학 적층체는, 온도 25℃, 굴곡 속도 30 rpm 및 굴곡 반경 1.00 mm의 조건 하에서 전면판을 내측으로 하여 180° 굴힘 신장을 행하는 연속 굴곡성 시험에서, 15만회 이상의 내굴곡 횟수를 나타낸다.

[0020] 또한, 본 발명은, 상기의 어느 광학 적층체, 및 광학 적층체의 내부 방향으로 표시 유닛을 구비하는 표시장치를 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따르면, 우수한 내굴곡성, 내충격성을 가지고, 또한 박형 광학 적층체가 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 광학 적층체의 구조의 일례를 나타내는 단면도이다.

도 2는 본 발명의 표시장치의 구조의 일례를 나타내는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] [광학 적층체]

[0024] 도 1은, 본 발명의 광학 적층체의 구조의 일례를 나타내는 단면도이다. 도 1에 나타내는 광학 적층체(10)는, 전면판(1), 제1점착제층(2), 내충격층(3), 및 제2점착제층(4)을, 시인측으로부터 이 순서로 구비한다. 광학 적층체(10)는, 굴곡 시킬 때, 전면판을 내측으로 하여 행하는 것이 바람직하다.

[0025] 광학 적층체의 면방향의 형상은, 예를 들면 방형 형상이어도 좋고, 바람직하게는 장변과 단변을 가지는 방형 형상이고, 보다 바람직하게는 장방형이다. 광학 적층체의 면방향의 형상이 장방형인 경우, 장변의 길이는, 예를 들면 10 ~ 1400 mm이어도 좋고, 바람직하게는 50 ~ 600 mm이다. 단변의 길이는, 예를 들면 5 ~ 800 mm이고, 바람직하게는 30 ~ 500 mm이고, 보다 바람직하게는 50 ~ 300 mm이다. 광학 적층체를 구성하는 각 층은, 모서리부가 R 가공되거나 단부가 노치 가공되거나 편칭 가공되어 있어도 좋다.

[0026] 광학 적층체의 두께는, 바람직하게는 100 ~ 200 μ m이다. 광학 적층체의 두께를 이 범위로 조절함으로써 내충격성을 유지하면서 내굴곡성을 향상시키기 쉬워진다. 광학 적층체의 두께는, 보다 바람직하게는 100 ~ 180 μ m이고, 더 바람직하게는 120 ~ 150 μ m이다. 어느 한 형태에서, 광학 적층체의 두께는, 바람직하게는 130 ~ 220 μ m, 보다 바람직하게는 150 ~ 210 μ m이다. 광학 적층체의 두께를 상기 범위로 조절함으로써 양호한 내충격성 및 양호한 굴곡성이 얻어진다.

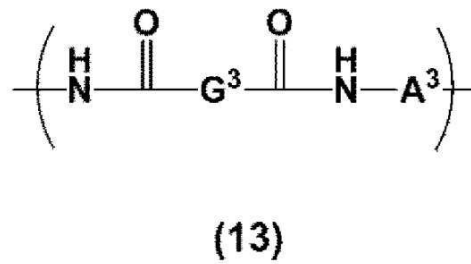
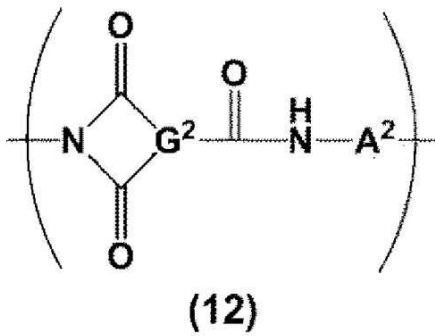
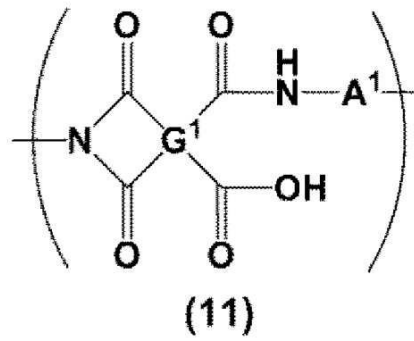
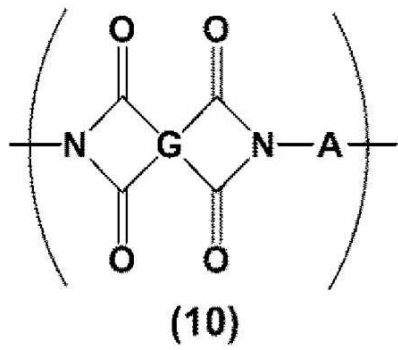
[0027] [전면판]

[0028] 광학 적층체의 전면판(1)은, 도 1을 참조하고, 광학 적층체의 전면에 위치한다. 도 1에서, 윗방향은, 광학 적층체가 시인되는 외부 방향을 나타내고, 아래방향은, 광학 적층체가 표시 유닛 등에 피착되는 내부 방향을 나타

낸다.

- [0029] 전면판(1)은, 광이 투과할 수 있는 판상체인 재료는 한정되지 않지만, 내충격성 및 굴곡성의 관점에서 수지계의 판상체(예를 들면 수지판, 수지 시트, 수지 필름 등)를 이용하는 것이 바람직하다. 전면판은 1층만으로 구성되어 있어도 좋고, 2층 이상으로 구성되어 있어도 좋다.
- [0030] 전면판(1)이 수지계의 판상체인 경우, 재료로는, 예를 들면, 폴리메틸 (메타)아크릴레이트 및 폴리에틸 (메타)아크릴레이트 등의 아크릴계 수지; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐 및 폴리스티렌 등의 폴리올레핀계 수지; 트리아세틸셀룰로오스, 아세틸셀룰로오스부티레이트, 프로피오닐셀룰로오스, 부티릴셀룰로오스 및 아세틸프로피오닐셀룰로오스 등의 셀룰로오스계 수지; 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리비닐 알코올 및 폴리비닐아세탈 등의 폴리비닐계 수지; 폴리설폰 및 폴리에테르설폰 등의 설폰계 수지; 폴리에테르케톤 및 폴리에테르에테르케톤 등의 케톤계 수지; 폴리에테르이미드; 폴리카보네이트계 수지; 폴리에스테르계 수지; 폴리이미드계 수지; 폴리이미드이미드계 수지; 및 폴리아미드계 수지 등을 들 수 있다. 이러한 고분자는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수 있다. 그 중에서도 강도 및 투명성 향상의 관점에서, 폴리카보네이트계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리아미드이미드계 수지, 또는 폴리아미드계 수지를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0031] 폴리카보네이트계 수지란, 카보네이트기를 가지는 반복 구조 단위를 포함하는 중합체이다. 폴리카보네이트계 수지로는, 예를 들면, 비스페놀 A형 폴리카보네이트, 3가 페놀을 중합시킨 분기 폴리카보네이트, 지방족 또는 방향족 디카르복실산 및 지방족 또는 지환족 2가 알코올을 공중합시킨 공중합 폴리카보네이트 등을 들 수 있고, 본 발명에 따른 실시형태에서 이들 중에서 적절히 선택하여 이용할 수 있다.
- [0032] 폴리에스테르계 수지란, 에스테르 결합을 포함하는 반복 구조 단위를 포함하는 중합체이다. 폴리에스테르계 수지로는, 예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리부틸렌 나프탈레이트, 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌 나프탈레이트, 폴리시클로헥산디메틸 테레프탈레이트, 폴리시클로헥산디메틸 나프탈레이트 등을 들 수 있고, 본 발명에 따른 실시형태에서 이들 중에서 적절히 선택하여 이용할 수 있다.
- [0033] 본 명세서에서, 폴리이미드계 수지란, 폴리이미드 및 폴리아미드이미드로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 중합체를 나타낸다. 폴리이미드란, 이미드기를 가지는 반복 구조 단위를 포함하는 중합체를 나타내고, 폴리아미드이미드란, 이미드기를 가지는 반복 구조 단위와 아미드기를 가지는 반복 구조 단위를 포함하는 중합체를 나타낸다. 또한, 폴리아미드계 수지란, 아미드기를 가지는 반복 구조 단위를 포함하는 중합체를 나타낸다.
- [0034] 본 실시형태와 관련되는 폴리이미드계 수지는, 식(10)으로 나타내는 반복 구조 단위를 가진다. 여기서, G는 4가의 유기기를 나타내고, A는 2가의 유기기를 나타낸다. G 및/또는 A는, 다른 2 종류 이상의 식(10)으로 나타내는 반복 구조 단위를 포함하고 있어도 좋다. 또한, 본 실시형태와 관련되는 폴리이미드계 수지는, 얻어지는 투명 수지 필름의 각종 물성을 손상하지 않는 범위에서, 식(11), 식(12), 및 식(13)의 어느 하나로 나타내는 반복 구조 단위의 어느 하나 이상을 포함하고 있어도 좋다.
- [0035] 폴리이미드계 수지의 주된 구조 단위가 식(10)으로 나타내는 반복 구조 단위이면, 투명 수지 필름의 강도 및 투명성의 관점에서 바람직하다. 본 실시형태와 관련되는 폴리이미드계 수지에서, 식(10)으로 나타내는 반복 구조 단위는, 폴리이미드계 수지의 전반복 구조 단위에 대하여, 바람직하게는 40 몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 50 몰% 이상이고, 더 바람직하게는 70 몰% 이상이고, 더욱 더 바람직하게는 90 몰% 이상이고, 특히 더 바람직하게는 98 몰% 이상이다. 식(10)으로 나타내는 반복 구조 단위는 100 몰%이어도 좋다.

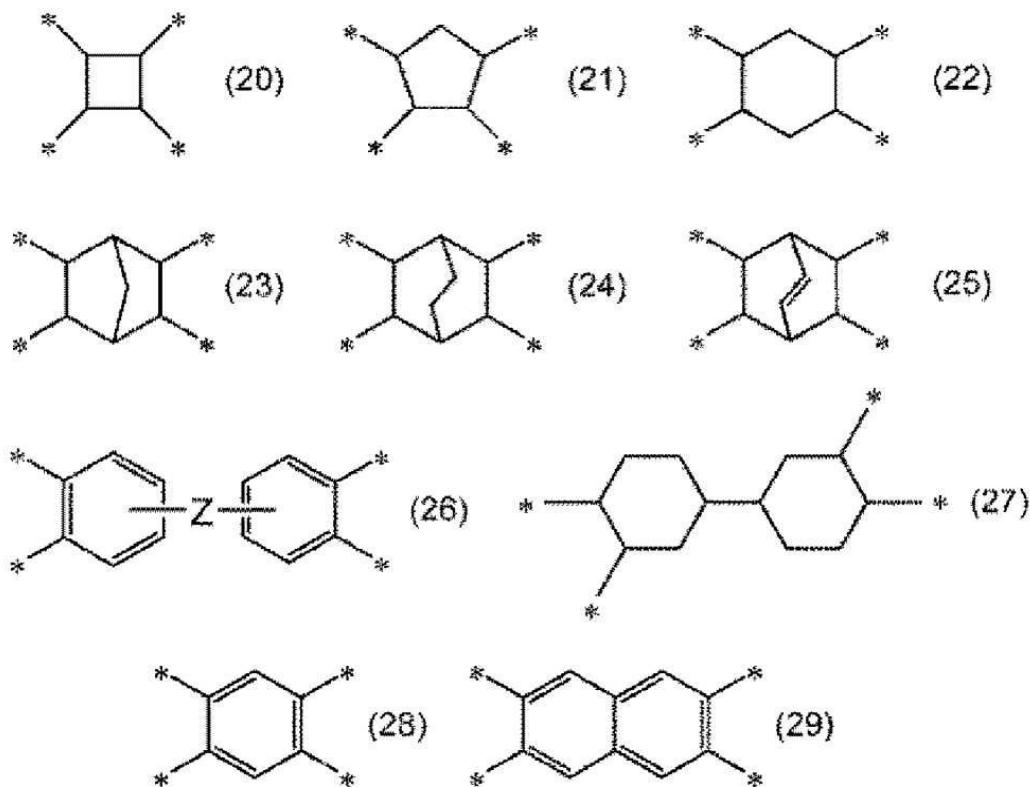
[0036] [화 1]



[0037]

[0038] G 및 G¹는, 서로 독립적으로, 4가의 유기기를 나타내고, 바람직하게는 탄소수 4 ~ 40의 4가의 유기기를 나타낸다. 상기 유기기는, 탄화수소기 또는 불소 치환된 탄화수소기로 치환되어 있어도 좋고, 그 경우, 탄화수소기 및 불소 치환된 탄화수소기의 탄소수는 바람직하게는 1 ~ 8이다. G 및 G¹로는, 식(20), 식(21), 식(22), 식(23), 식(24), 식(25), 식(26), 식(27), 식(28) 또는 식(29)로 나타내는 기 및 4가의 탄소수 6 이하의 채식 탄화수소기를 들 수 있다. 식(20) ~ 식(29) 중의 *는 결합손을 나타내고, Z는, 단결합, -O-, -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -Ar-, -SO₂-, -CO-, -O-Ar-O-, -Ar-O-Ar-, -Ar-CH₂-Ar-, -Ar-C(CH₃)₂-Ar- 또는 -Ar-SO₂-Ar-를 나타낸다. Ar는 불소 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 6 ~ 20의 아릴렌기를 나타내고, 구체예로는 페닐렌기를 들 수 있다. 얻어지는 투명 수지 필름의 황색도를 억제하기 쉬운 점에서, G 및 G¹로는, 바람직하게는 식(20), 식(21), 식(22), 식(23), 식(24), 식(25), 식(26) 또는 식(27)으로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0039] [화 2]



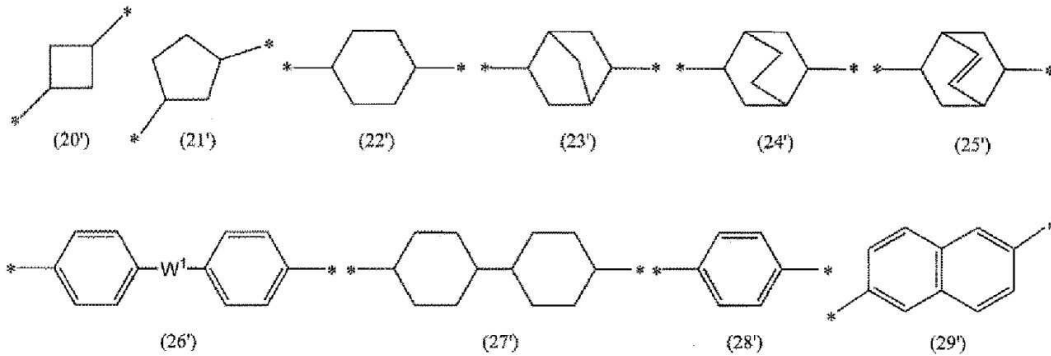
[0040]

[0041] G^2 는 3개의 유기기를 나타내고, 바람직하게는 탄소수 4 ~ 40의 3개의 유기기를 나타낸다. 상기 유기기는, 탄화수소기 또는 불소 치환된 탄화수소기로 치환되어 있어도 좋고, 그 경우, 탄화수소기 및 불소 치환된 탄화수소기의 탄소수는 바람직하게는 1 ~ 8이다. G^2 로는, 식(20), 식(21), 식(22), 식(23), 식(24), 식(25), 식(26), 식(27), 식(28) 또는 식(29)로 나타내는 기의 결합손의 어느 하나가 수소 원자로 치환된 기 및 3개의 탄소수 6 이하의 섀식 탄화수소기를 들 수 있다. 식(20) ~ 식(29) 중의 Z의 예는, G에 관한 기술에서의 Z의 예와 같다.

[0042] G^3 는 2개의 유기기를 나타내고, 바람직하게는 탄소수 4 ~ 40의 2개의 유기기를 나타낸다. 상기 유기기는, 탄화수소기 또는 불소 치환된 탄화수소기로 치환되어 있어도 좋고, 그 경우, 탄화수소기 및 불소 치환된 탄화수소기의 탄소수는 바람직하게는 1 ~ 8이다. G^3 로는, 식(20), 식(21), 식(22), 식(23), 식(24), 식(25), 식(26), 식(27), 식(28) 또는 식(29)로 나타내는 기의 결합손 중, 인접하지 않는 2개가 수소 원자로 치환된 기 및 탄소수 6 이하의 2개의 섀식 탄화수소기를 들 수 있다. 식(20) ~ 식(29) 중의 Z의 예는, G에 관한 기술에서의 Z의 예와 같다.

[0043] G^3 의 유기기로는, 식(20'), 식(21'), 식(22'), 식(23'), 식(24'), 식(25'), 식(26'), 식(27'), 식(28') 및 식(29') :

[0044] [화 3]

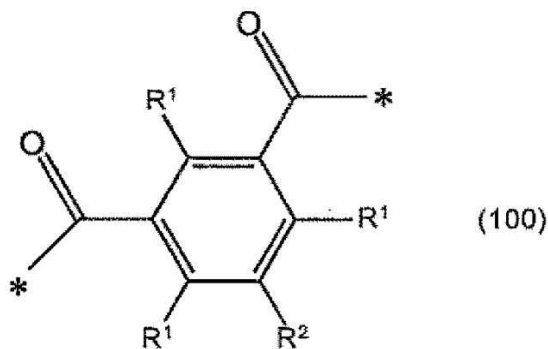


[0045]

[0046] [식(20') ~ 식(29') 중, W^1 는, 식(20) ~ 식(29)에서 정의한 Z와 동일한 의미이고, *는, 식(20) ~ 식(29)에서 정의한 바와 같다] 으로 나타내는 2가의 유기기가 보다 바람직하다.

[0047] 폴리이미드계 수지가, 식(2) 중의 G^3 가 상기의 식(20') ~ 식(29')의 어느 하나로 나타내는 구성 단위를 가지는 경우, 특히 식(2) 중의 Z가 후술하는 식(101')으로 나타내는 구성 단위를 가지는 경우, 폴리이미드계 수지는, 상기 구성 단위외에, 다음의 식(100) :

[0048] [화 4]



[0049]

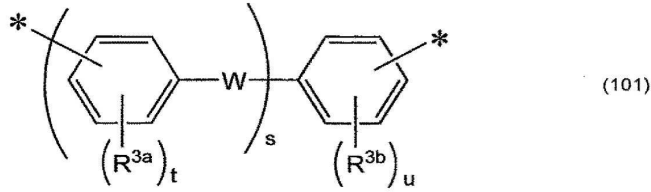
[0050] [식(100) 중, R^1 는, 서로 독립적으로, 탄소수 1 ~ 6의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6의 알콕시기 또는 탄소수 6 ~ 12의 아릴기를 나타내고, R^2 는, R^1 또는 $-C(=O)-*$ 를 나타내고, *는 결합손을 나타낸다]

[0051] 으로 나타내는 카르복실산 유래의 구성 단위를 더 가지고 있어도 좋다. 이 구조 단위를 가지는 폴리이미드계 수지는, 투명 수지 필름을 제조할 때에 사용하는 수지 바니스의 유동성을 높이기 쉽기 때문에 바람직하다.

[0052] R^1 에서, 탄소수 1 ~ 6의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6의 알콕시기 및 탄소수 6 ~ 12의 아릴기로는, 각각, 후술의 식(101)에서 예시된 것을 들 수 있다. 구성 단위(100)로는, 구체적으로는, R^1 및 R^2 가 모두 수소 원자인 구성 단위(디카르복실산 화합물로부터 유래하는 구성 단위), R^1 가 모두 수소 원자이고, R^2 가 $-C(=O)-*$ 를 나타내는 구성 단위(트리카르복실산 화합물로부터 유래하는 구성 단위) 등을 들 수 있다.

[0053] 폴리이미드계 수지는, 식(2) 중의 G^3 로서 복수종의 G^3 를 포함해도 좋고, 복수종의 G^3 는, 서로 동일하거나 달라도 좋다. 특히, 광학 필름의 맨드릴 시험 후의 헤이즈를 저감하기 쉽고, 또한 항복점 변형 및 탄성률을 높이기 쉬운 관점에서, G^3 가 바람직하게는 식(101) :

[0054] [화 5]



[0055]

[0056] [식(101) 중, R^{3a} 및 R^{3b} 는, 서로 독립적으로, 탄소수 1 ~ 6의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6의 알콕시기, 또는 탄소수 6 ~ 12의 아릴기를 나타내고, R^{3a} 및 R^{3b} 에 포함되는 수소 원자는, 서로 독립적으로, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋고,

[0057] W는, 서로 독립적으로, 단결합, -O-, -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -SO₂-, -S-, -CO- 또는 -N(R⁹)-를 나타내고, R⁹는 수소 원자, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1 ~ 12의 1가의 탄화수소기를 나타내고,

[0058] s는 0 ~ 4의 정수이고,

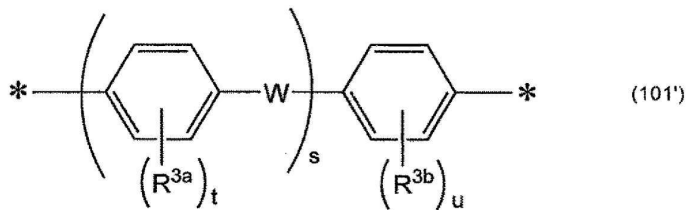
[0059] t는 0 ~ 4의 정수이고,

[0060] u는 0 ~ 4의 정수이고,

[0061] *는 결합손을 나타낸다]

[0062] 으로 나타내고, 보다 바람직하게는 식(101') :

[0063] [화 6]



[0064]

[0065] [식(101') 중, R^{3a} , R^{3b} , s, t, u, W 및 *는, 식(101)에서 정의한 바와 같다]

[0066] 으로 나타내는, 식(2)로 나타내는 구성 단위를 적어도 가지는 것이 바람직하다.

[0067] 식(101) 및 식(101')에서, W는, 서로 독립적으로, 단결합, -O-, -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -SO₂-, -S-, -CO- 또는 -N(R⁹)-를 나타내고, 광학 필름의 내굴곡성의 관점에서, 바람직하게는 -O- 또는 -S-를 나타내고, 보다 바람직하게는 -O-를 나타낸다.

[0068] R^{3a} 및 R^{3b} 는, 서로 독립적으로, 탄소수 1 ~ 6의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6의 알콕시기, 또는 탄소수 6 ~ 12의 아릴기를 나타낸다. 탄소수 1 ~ 6의 알킬기로는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 2-메틸-부틸기, 3-메틸-부틸기, 2-에틸-프로필기, n-헥실기 등을 들 수 있다. 탄소수 1 ~ 6의 알콕시기로는, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, 프로필옥시기, 이소프로필옥시기, 부톡시기, 이소부톡시기, tert-부톡시기, 펜틸옥시기, 헥실옥시기, 시클로헥실옥시기 등을 들 수 있다. 탄소수 6 ~ 12의 아릴기로는, 예를 들면 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기, 비페닐기 등을 들 수 있다. 광학 필름의 맨드릴 시험 후의 헤이즈를 저감하기 쉽고, 또한 항복점 변형 및 탄성률을 높이기 쉬운 관점에서, R^{3a} 및 R^{3b} 는, 서로 독립적으로, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 6의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 6의 알콕시기를 나타내고, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 3의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 3의 알콕시기를 나타낸다. 여기서, R^{3a} 및 R^{3b} 에 포함되는 수소 원자는, 서로 독립적으로, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋다.

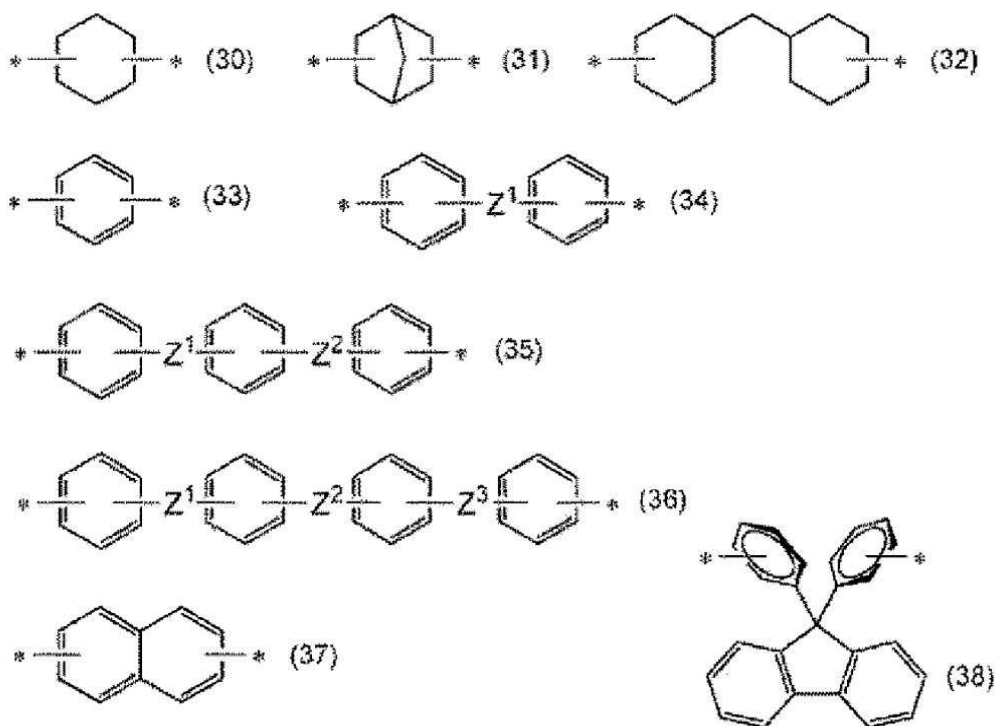
[0069] R^9 는 수소 원자, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1 ~ 12의 1가의 탄화수소기를 나타낸다. 탄소수 1 ~ 12의 1가의 탄화수소기로는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 2-메틸-부틸기, 3-메틸 부틸기, 2-에틸-프로필기, n-헥실, n-헵틸기, n-옥틸기, tert-옥틸기, n-노닐기, n-데실기 등을 들 수 있고, 이들은 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋다. 상기 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.

[0070] 식(101) 및 식(101') 중의 t 및 u는, 서로 독립적으로, 0 ~ 4의 정수이고, 바람직하게는 0 ~ 2의 정수, 보다 바람직하게는 0 또는 1이다.

[0071] 상기 A , A^1 , A^2 및 A^3 는 모두 2가의 유기기를 나타내고, 바람직하게는 탄소수 4 ~ 40의 2가의 유기기를 나타낸다. 상기 유기기는, 탄화수소기 또는 불소 치환된 탄소수 1 ~ 8의 탄화수소기로 치환되어 있어도 좋고, 그 경우, 탄화수소기 및 불소 치환된 탄화수소기의 탄소수는 바람직하게는 1 ~ 8이다. A , A^1 , A^2 및 A^3 로는, 각각 식(30), 식(31), 식(32), 식(33), 식(34), 식(35), 식(36), 식(37) 또는 식(38)으로 나타내는 기, 이들이 메틸기, 플루오로기, 클로로기 또는 트리플루오로메틸기의 1 종류 이상으로 치환된 기, 및 탄소수 6 이하의 쇠식 탄화수소기를 들 수 있다.

[0072] 식(30) ~ 식(38) 중의 *는 결합손을 나타내고, Z^1 , Z^2 및 Z^3 는, 서로 독립적으로, 단결합, -O-, -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -S-, -SO₂-, -CO- 또는 -N(R³)-를 나타낸다. 여기서, R^3 는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1 ~ 12의 탄화수소기를 나타낸다. 여기서, R^3 는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1 ~ 12의 탄화수소기를 나타낸다. Z^1 와 Z^2 , 및 Z^2 와 Z^3 는, 각각, 각 환에 대해서, 바람직하게는 메타 위치 또는 파라 위치에 위치한다.

[0073] [화 7]



[0074]

[0075] 본 발명에서, 투명 수지 필름을 형성하는 수지 조성물은, 폴리아미드계 수지이어도 좋다. 본 실시형태와 관련되는 폴리아미드계 수지는, 식(13)으로 나타내는 반복 구조 단위를 주로 포함하는 중합체이다. 폴리아미드계 수지에서의 G^3 및 A^3 의 바람직한 예 및 구체에는, 폴리아미드계 수지에서의 G^3 및 A^3 의 바람직한 예 및 구체에와 같다.

- [0076] 상기 폴리아미드계 수지는, G^3 및/또는 A^3 가 다른 2 종류 이상의 식(13)으로 나타내는 반복 구조 단위를 포함하고 있어도 좋다.
- [0077] 폴리아미드계 수지는, 예를 들면, 디아민과 테트라카르복실산 화합물(테트라카르복실산 2 무수물 등)의 중축합에 의해 얻을 수 있고, 예를 들면, 일본 특허공개 2006-199945호 공보 또는 일본 특허공개 2008-163107호 공보에 기재되어 있는 방법에 따라서 합성할 수 있다. 폴리아미드의 시판품으로는, MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. 제 「Neoprim」(등록상표), Kawamura Sangyo Co.,Ltd. 제 「KPI-MX300F」(상품명) 등을 들 수 있다.
- [0078] 폴리아미드계 수지의 합성에 이용되는 테트라카르복실산 화합물로는, 방향족 테트라카르복실산 및 그 무수물, 바람직하게는 그 2 무수물 등의 방향족 테트라카르복실산 화합물, 및 지방족 테트라카르복실산 및 그 무수물, 바람직하게는 그 2 무수물 등의 지방족 테트라카르복실산 화합물 등을 들 수 있다. 테트라카르복실산 화합물은, 무수물의 외, 테트라카르복실산 클로라이드 화합물 등의 테트라카르복실산 화합물 유도체이어도 좋고, 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0079] 방향족 테트라카르복실산 2 무수물의 구체예로는, 비축합다환식의 방향족 테트라카르복실산 2 무수물, 단환식의 방향족 테트라카르복실산 2 무수물 및 축합다환식의 방향족 테트라카르복실산 2 무수물을 들 수 있다. 비축합다환식의 방향족 테트라카르복실산 2 무수물로는, 4, 4'-옥시디프탈산 2 무수물, 3, 3', 4, 4'-벤조페논테트라카르복실산 2 무수물, 2, 2', 3, 3'-벤조페논테트라카르복실산 2 무수물, 3, 3', 4, 4'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물, 2, 2', 3, 3'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물, 3, 3', 4, 4'-디페닐설포테트라카르복실산 2 무수물, 2,2-비스(3, 4-디카르복시페닐) 프로판 2 무수물, 2,2-비스(2, 3-디카르복시페닐) 프로판 2 무수물, 2,2-비스(3, 4-디카르복시페녹시페닐) 프로판 2 무수물, 4, 4'-(헥사플루오로이소프로필리덴) 디프탈산 2 무수물(6 FDA라고 기재하는 경우가 있다), 1,2-비스(2, 3-디카르복시페닐) 에탄 2 무수물, 1, 1-비스(2, 3-디카르복시페닐) 에탄 2 무수물, 1,2-비스(3, 4-디카르복시페닐) 에탄 2 무수물, 1, 1-비스(3, 4-디카르복시페닐) 에탄 2 무수물, 비스(3, 4-디카르복시페닐) 메탄 2 무수물, 비스(2, 3-디카르복시페닐) 메탄 2 무수물, 4, 4'-(p-페닐렌디옥시) 디프탈산 2 무수물, 4, 4'-(m-페닐렌디옥시) 디프탈산 2 무수물을 들 수 있다. 또한, 단환식의 방향족 테트라카르복실산 2 무수물로는, 1, 2, 4, 5-벤젠테트라카르복실산 2 무수물이, 축합다환식의 방향족 테트라카르복실산 2 무수물로는, 2, 3, 6, 7-나프탈렌테트라카르복실산 2 무수물을 들 수 있다.
- [0080] 이들 중에서도, 바람직하게는 4, 4'-옥시디프탈산 2 무수물, 3, 3', 4, 4'-벤조페논테트라카르복실산 2 무수물, 2, 2', 3, 3'-벤조페논테트라카르복실산 2 무수물, 3, 3', 4, 4'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물, 2, 2', 3, 3'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물, 3, 3', 4, 4'-디페닐설포테트라카르복실산 2 무수물, 2,2-비스(3, 4-디카르복시페닐) 프로판 2 무수물, 2,2-비스(2, 3-디카르복시페닐) 프로판 2 무수물, 2,2-비스(3, 4-디카르복시페녹시페닐) 프로판 2 무수물, 4, 4'-(헥사플루오로이소프로필리덴) 디프탈산 2 무수물(6 FDA), 1,2-비스(2, 3-디카르복시페닐) 에탄 2 무수물, 1, 1-비스(2, 3-디카르복시페닐) 에탄 2 무수물, 1,2-비스(3, 4-디카르복시페닐) 에탄 2 무수물, 1, 1-비스(3, 4-디카르복시페닐) 에탄 2 무수물, 비스(3, 4-디카르복시페닐) 메탄 2 무수물, 비스(2, 3-디카르복시페닐) 메탄 2 무수물, 4, 4'-(p-페닐렌디옥시) 디프탈산 2 무수물 및 4, 4'-(m-페닐렌디옥시) 디프탈산 2 무수물을 들 수 있고 보다 바람직하게는 4, 4'-옥시디프탈산 2 무수물, 3, 3', 4, 4'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물, 2, 2', 3, 3'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물, 4, 4'-(헥사플루오로이소프로필리덴) 디프탈산 2 무수물(6 FDA), 비스(3, 4-디카르복시페닐) 메탄 2 무수물 및 4, 4'-(p-페닐렌디옥시) 디프탈산 2 무수물을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0081] 지방족 테트라카르복실산 2 무수물로는, 환식 또는 비환식의 지방족 테트라카르복실산 2 무수물을 들 수 있다. 환식 지방족 테트라카르복실산 2 무수물이란, 지환식 탄화수소 구조를 가지는 테트라카르복실산 2 무수물이고, 그 구체예로는, 1, 2, 4, 5-시클로헥산테트라카르복실산 2 무수물, 1, 2, 3, 4-시클로부탄테트라카르복실산 2 무수물, 1, 2, 3, 4-시클로펜탄테트라카르복실산 2 무수물 등의 시클로알칸테트라카르복실산 2 무수물, 비시클로 [2.2.2] 옥트-7-엔 2, 3, 5, 6-테트라카르복실산 2 무수물, 디시클로헥실-3, 3', 4, 4'-테트라카르복실산 2 무수물 및 이러한 위치 이성체를 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 비환식 지방족 테트라카르복실산 2 무수물의 구체예로는, 1, 2, 3, 4-부탄테트라카르복실산 2 무수물, 1, 2, 3, 4-펜탄테트라카르복실산 2 무수물 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 환식 지방족 테트라카르복실산 2 무수물 및 비환식 지방족 테트라카르복실산 2 무수물을 조합하여 이용해도 좋다.
- [0082] 테트라카르복실산 화합물 중에서도, 투명 수지 필름의 인장 탄성률, 내굴곡성, 및 광학 특성을 향상시키기 쉬운

관점에서, 바람직하게는 상기 치환식 테트라카르복실산 2 무수물 또는 비축합다환식의 방향족 테트라카르복실산 2 무수물을 들 수 있다. 보다 바람직한 구체예로는, 3, 3', 4, 4'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물, 2, 2', 3, 3'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물, 2,2-비스(3, 4-디카르복시페닐) 프로판 2 무수물, 4, 4'-(헥사플루오로이소프로필리덴) 디프탈산 2 무수물(6 FDA)을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0083] 본 실시형태와 관련되는 폴리이미드계 수지는, 얻어지는 투명 수지 필름의 각종 물성을 손상하지 않는 범위에서, 상기의 폴리이미드 합성에 이용되는 테트라카르복실산의 무수물 이외에, 테트라카르복실산, 트리카르복실산 화합물, 디카르복실산 화합물, 이들의 무수물 및 이들의 유도체를 더 반응시킨 것이어도 좋다.

[0084] 트리카르복실산 화합물로는, 방향족 트리카르복실산, 지방족 트리카르복실산 및 이들의 유연(類緣)의 산 클로라이드 화합물, 산 무수물 등을 들 수 있고, 이들은 2종 이상을 병용해도 좋다. 그 구체예로는, 1, 2, 4-벤젠트리카르복실산의 무수물, 1, 3, 5-벤젠트리카르복실산의 산 클로라이드 화합물, 2, 3, 6-나프탈렌트리카르복실산-2, 3-무수물, 프탈산 무수물과 안식향산이 단결합, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{SO}_2-$ 또는 페닐렌기로 연결된 화합물을 들 수 있다.

[0085] 디카르복실산 화합물로는, 방향족 디카르복실산, 지방족 디카르복실산 및 이러한 유연의 산 클로라이드 화합물, 산 무수물 등을 들 수 있고, 이들은 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0086] 그 구체예로는, 테레프탈산; 이소프탈산; 나프탈렌디카르복실산; 4, 4'-비페닐디카르복실산; 3, 3'-비페닐디카르복실산; 탄소수 8 이하인 쇠식 탄화수소, 의 디카르복실산 화합물 및 2개의 안식향산 골격이 $-\text{CH}_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{N}(\text{R}^9)-$, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{SO}_2-$ 또는 페닐렌기로 연결된 화합물을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 여기서, R^9 는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1 ~ 12의 탄화수소기를 나타낸다.

[0087] 디카르복실산 화합물로는, 바람직하게는 테레프탈산; 이소프탈산; 4, 4'-비페닐디카르복실산; 3, 3'-비페닐디카르복실산; 및 2개의 안식향산 골격이 $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{O}-$, $-\text{N}(\text{R}^9)-$, $-\text{SO}_2-$ 또는 페닐렌기로 연결된 화합물이고, 보다 바람직하게는, 테레프탈산; 4, 4'-비페닐디카르복실산; 및 2개의 안식향산 골격이 $-\text{O}-$, $-\text{N}(\text{R}^9)-$, $-\text{C}(=\text{O})-$ 또는 $-\text{SO}_2-$ 로 연결된 화합물이다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0088] 테트라카르복실산 화합물, 트리카르복실산 화합물, 및 디카르복실산 화합물의 합계에 대한, 테트라카르복실산 화합물의 비율은, 바람직하게는 40 몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 50 몰% 이상이고, 더 바람직하게는 70 몰% 이상이고, 보다 더 바람직하게는 90 몰% 이상이고, 특히 바람직하게는 98 몰% 이상이다.

[0089] 폴리이미드계 수지의 합성에 이용되는 디아민으로는, 지방족 디아민, 방향족 디아민 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한 본 실시형태에서 「방향족 디아민」이란, 아미노기가 방향환에 직접 결합되어 있는 디아민을 나타내고, 그 구조의 일부에 지방족기 또는 그 외의 치환기를 포함하고 있어도 좋다. 방향환은 단환이어도 축합환이어도 좋고, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환 및 플루오렌환 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들 중에서도, 바람직하게는 벤젠환을 들 수 있다. 또한 「지방족 디아민」이란, 아미노기가 지방족기에 직접 결합하고 있는 디아민을 나타내고, 그 구조의 일부에 방향환이나 그 외의 치환기를 포함하고 있어도 좋다.

[0090] 지방족 디아민의 구체예로는, 헥사메틸렌디아민 등의 비환식 지방족 디아민 및 1, 3-비스(아미노메틸) 시클로헥산, 1, 4-비스(아미노메틸) 시클로헥산, 노르보르난디아민, 4, 4'-디아미노디시클로헥실메탄 등의 환식 지방족 디아민 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0091] 방향족 디아민의 구체예로는, p-페닐렌 디아민, m-페닐렌 디아민, 2, 4-톨루엔 디아민, m-크실릴렌 디아민, p-크실릴렌 디아민, 1, 5-디아미노나프탈렌, 2, 6-디아미노나프탈렌 등의, 방향환을 1개 가지는 방향족 디아민, 4, 4'-디아미노디페닐메탄, 4, 4'-디아미노디페닐프로판, 4, 4'-디아미노디페닐에테르, 3, 4'-디아미노디페닐에테르, 3, 3'-디아미노디페닐에테르, 4, 4'-디아미노디페닐설폰, 3, 4'-디아미노디페닐설폰, 3, 3'-디아미노디페닐설폰, 1, 4-비스(4-아미노페녹시) 벤젠, 1, 3-비스(4-아미노페녹시) 벤젠, 비스 [4-(4-아미노페녹시) 페닐] 설폰, 비스 [4-(3-아미노페녹시) 페닐] 설폰, 2,2-비스 [4-(4-아미노페녹시) 페닐] 프로판, 2,2-비스 [4-(3-아미노페녹시) 페닐] 프로판, 2, 2'-디메틸벤지딘, 2, 2'-비스(트리플루오로메틸)-4, 4'-디아미노디페닐(TFMB라고 기재하는 경우가 있다), 4, 4'-비스(4-아미노페녹시) 비페닐, 9, 9'-비스(4-아미노페닐) 플루오렌, 9, 9'-비스(4-

아미노-3-메틸 페닐) 플루오렌, 9, 9-비스(4-아미노-3-클로로페닐) 플루오렌, 9, 9-비스(4-아미노-3-플루오로페닐) 플루오렌 등의, 방향환을 2개 이상 가지는 방향족 디아민을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0092] 방향족 디아민으로는, 바람직하게는 4, 4'-디아미노디페닐메탄, 4, 4'-디아미노디페닐프로판, 4, 4'-디아미노디페닐에테르, 3, 3'-디아미노디페닐에테르, 4, 4'-디아미노디페닐설폰, 3, 3'-디아미노디페닐설폰, 1, 4-비스(4-아미노페녹시) 벤젠, 비스 [4-(4-아미노페녹시) 페닐] 설폰, 비스 [4-(3-아미노페녹시) 페닐] 설폰, 2,2-비스 [4-(4-아미노페녹시) 페닐] 프로판, 2,2-비스 [4-(3-아미노페녹시) 페닐] 프로판, 2, 2'-디메틸벤지딘, 2, 2'-비스(트리플루오로메틸)-4, 4'-디아미노디페닐(TFMB), 4, 4'-비스(4-아미노페녹시) 비페닐을 들 수 있고 보다 바람직하게는 4, 4'-디아미노디페닐메탄, 4, 4'-디아미노디페닐프로판, 4, 4'-디아미노디페닐에테르, 4, 4'-디아미노디페닐설폰, 1, 4-비스(4-아미노페녹시) 벤젠, 비스 [4-(4-아미노페녹시) 페닐] 설폰, 2,2-비스 [4-(4-아미노페녹시) 페닐] 프로판, 2, 2'-디메틸벤지딘, 2, 2'-비스(트리플루오로메틸)-4, 4'-디아미노디페닐(TFMB), 4, 4'-비스(4-아미노페녹시) 비페닐을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0093] 상기 디아민은, 불소계 치환기를 가질 수도 있다. 불소계 치환기로는, 트리플루오로메틸기 등의 탄소수 1 ~ 5의 퍼플루오로알킬기, 및 플루오로기를 들 수 있다.

[0094] 상기 디아민 중에서도, 고투명성 및 저착색성의 관점에서는, 바람직하게는 비페닐 구조를 가지는 방향족 디아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있고, 그 구체예로는 2, 2'-디메틸벤지딘, 2, 2'-비스(트리플루오로메틸)-4, 4'-디아미노디페닐(TFMB) 및 4, 4'-비스(4-아미노페녹시) 비페닐로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있다. 더 바람직하게는 비페닐 구조 및 불소계 치환기를 가지는 디아민을 들 수 있고, 그 구체예로는 2, 2'-비스(트리플루오로메틸)-4, 4'-디아미노디페닐(TFMB)을 들 수 있다.

[0095] 폴리이미드계 수지는, 디아민과 테트라카르복실산 화합물(산 클로라이드 화합물, 테트라카르복실산 2 무수물 등의 테트라카르복실산 화합물 유도체를 포함한다)의 중축합으로 형성되는, 식(10)으로 나타내는 반복 구조 단위를 포함하는 축합형 고분자이다. 출발 원료로는, 이들 이외에, 트리카르복실산 화합물(산 클로라이드 화합물, 트리카르복실산 무수물 등의 트리카르복실산 화합물 유도체를 포함한다) 및 디카르복실산 화합물(산 클로라이드 화합물 등의 유도체를 포함한다)을 더 이용하기도 한다. 또한, 폴리이미드계 수지는, 디아민과 디카르복실산 화합물(산 클로라이드 화합물 등의 유도체를 포함한다)의 중축합으로 형성되는, 식(13)으로 나타내는 반복 구조 단위를 포함하는 축합형 고분자이다.

[0096] 식(10) 및 식(11)로 나타내는 반복 구조 단위는, 통상, 디아민류 및 테트라카르복실산 화합물로부터 유도된다. 식(12)로 나타내는 반복 구조 단위는, 통상, 디아민 및 트리카르복실산 화합물로부터 유도된다. 식(13)으로 나타내는 반복 구조 단위는, 통상, 디아민 및 디카르복실산 화합물로부터 유도된다. 디아민, 테트라카르복실산 화합물, 트리카르복실산 화합물 및 디카르복실산화합물의 구체예는, 상술한 바와 같다.

[0097] 디아민과 테트라카르복실산 화합물 등의 카르복실산 화합물의 물비는, 디아민 1.00 mol에 대해서, 바람직하게는 테트라카르복실산 0.9 mol 이상 1.1 mol 이하의 범위에서 적절히 조절할 수 있다. 높은 내굴곡성을 발현하기 위해서는 얻어지는 폴리이미드계 수지가 고분자량인 것이 바람직한 점에서, 디아민 1.00 mol에 대해서 테트라카르복실산 0.98 mol 이상 1.02 mol인 것이 보다 바람직하고, 0.99 mol 이상 1.01 mol 이하인 것이 더 바람직하다.

[0098] 또한, 얻어지는 투명 수지 필름의 황색도를 억제하는 관점에서, 얻어지는 고분자 말단에 차지하는 아미노기의 비율이 낮은 것이 바람직하고, 디아민 1.00 mol에 대해서 테트라카르복실산 화합물 등의 카르복실산 화합물은 1.00 mol 이상인 것이 바람직하다.

[0099] 디아민 및 카르복실산 화합물(예를 들어, 테트라카르복실산 화합물)의 분자 중의 불소의 수를 조정하여, 얻어지는 폴리이미드계 수지 중의 불소량을, 폴리이미드계 수지의 질량을 기준으로 1 질량% 이상, 5 질량% 이상, 10 질량% 이상, 20 질량% 이상으로 할 수 있다. 불소의 비율이 높을수록 원료비가 높아지는 경향이 있기 때문에, 불소량의 상한은 40 질량% 이하인 것이 바람직하다. 불소계 치환기는, 디아민 또는 카르복실산 화합물의 어느 하나에 존재해도 좋고, 양쪽 모두에 존재해도 좋다. 불소계 치환기를 포함하는 것으로 특히 YI 값이 저감되는 경우가 있다.

[0100] 본 실시형태와 관련되는 폴리이미드계 수지는, 다른 종류의 복수의 상기의 반복 구조 단위를 포함하는 공중합체이어도 좋다. 폴리이미드계 수지의 표준 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은, 통상 100,000 ~ 800,000이다. 폴리이미드계 수지의 중량 평균 분자량이 크면 성막한 경우의 굴곡성이 향상하는 점에서, 바람직하게는 200,000

이상이고, 보다 바람직하게는 250,000 이상이고, 더 바람직하게는 280,000 이상이다. 또한, 적절한 농도 및 점도의 바니스가 얻어지고 성막성이 향상하는 경향이 있는 점에서, 바람직하게는 750,000 이하이고, 보다 바람직하게는 600,000 이하이고, 더 바람직하게는 500,000 이하이다. 다른 중량 평균 분자량의 폴리이미드계 수지를 2 종류 이상 조합하여 이용해도 좋다. 또한 물성을 손상하지 않는 범위에서, 다른 고분자 재료를 혼합하여도 좋다.

[0101] 폴리이미드계 수지 및 폴리아미드계 수지는, 함불소 치환기를 포함함으로써 필름화한 경우의 인장 탄성률이 향상하는 동시에, YI 값이 저감되는 경향을 나타낸다. 필름의 인장 탄성률이 높으면 상처 및 주름 등의 발생이 억제되는 경향이 있다. 필름의 투명성의 관점에서, 폴리이미드계 수지 및 폴리아미드계 수지는, 함불소 치환기를 가지는 것이 바람직하다. 함불소 치환기의 구체예로는, 플루오로기 및 트리플루오로메틸기를 들 수 있다.

[0102] 폴리이미드계 수지 및 폴리이미드계 수지와 폴리아미드계 수지의 혼합물에서의 불소 원자의 함유량은, 각각, 폴리이미드계 수지의 질량 또는 폴리이미드계 수지의 질량과 폴리아미드계 수지의 질량의 합계를 기준으로서 바람직하게는 1 질량% 이상 40 질량% 이하이고, 더 바람직하게는 5 질량% 이상 40 질량% 이하이다. 불소 원자의 함유량이 상기의 범위이면, 필름화한 경우의 YI 값을 보다 저감시키고, 투명성을 보다 향상시킬 수 있는 경향이 있다.

[0103] 본 발명에서, 투명 수지 필름을 구성하는 수지 조성물에서의 폴리이미드계 수지 및/또는 폴리아미드계 수지의 함유량은, 수지 조성물의 고형분에 대해서, 바람직하게는 40 질량% 이상, 보다 바람직하게는 50 질량% 이상, 더 바람직하게는 60 질량% 이상, 더욱더 바람직하게는 70 질량% 이상이고, 100 질량%이어도 좋다. 폴리이미드계 수지 및/또는 폴리아미드계 수지의 함유량이 상기 하한값 이상이면, 투명 수지 필름의 굴곡성이 양호하다. 또한 고형분이란, 수지 조성물로부터 용매를 제외한 성분의 합계량을 말한다.

[0104] 폴리이미드 수지 및 폴리아미드이미드 수지의 이미드화율은, 바람직하게는 90% 이상, 보다 바람직하게는 93% 이상, 더 바람직하게는 96% 이상이다. 광학 필름 및/또는 광학 적층체의 광학적 균질성을 높이기 쉬운 관점에서, 이미드화율이 상기의 하한 이상인 것이 바람직하다. 또한, 이미드화율의 상한은 100% 이하이다. 이미드화율은, 폴리이미드 수지 또는 폴리아미드이미드 수지 중의 테트라카르복실산 화합물로부터 유래하는 구성 단위의 몰량의 2배의 값에 대한, 폴리이미드 수지 및 폴리아미드이미드 수지 중의 이미드 결합의 몰량의 비율을 나타낸다. 또한 폴리이미드 수지 및 폴리아미드이미드 수지가 트리카르복실산 화합물을 포함하는 경우에는, 폴리이미드 수지 및 폴리아미드이미드 수지 중의 테트라카르복실산 화합물로부터 유래하는 구성 단위의 몰량의 2배의 값과 트리카르복실산 화합물로부터 유래하는 구성 단위의 몰량의 합계에 대한, 폴리이미드 수지 및 폴리아미드이미드 수지 중의 이미드 결합의 몰량의 비율을 나타낸다. 또한, 이미드화율은, IR법, NMR법 등에 의해 구할 수 있고, 예를 들면, NMR법에서는, 실시예에 기재된 방법에 따라 측정할 수 있다.

[0105] 본 발명에서, 투명 수지 필름을 형성하는 수지 조성물은, 상기 폴리이미드계 수지 및/또는 폴리아미드계 수지 이외에, 무기 입자 등의 무기 재료를 더 함유하고 있어도 좋다. 무기 재료로서 실리카 입자, 티탄 입자, 수산화 알루미늄, 지르코니아 입자, 티탄산바륨 입자 등의 무기 입자, 또한, 오르토 규산 테트라에틸 등의 4급 알콕시실란 등의 규소 화합물을 들 수 있다. 바니스의 안정성, 무기 재료의 분산성의 관점에서, 바람직하게는, 실리카 입자, 수산화 알루미늄, 지르코니아 입자, 더 바람직하게는 실리카 입자이다.

[0106] 무기 재료 입자의 평균 1차 입자경은, 바람직하게는 10 ~ 100 nm, 보다 바람직하게는 10 ~ 90 nm, 더 바람직하게는 10 ~ 50 nm, 더욱더 바람직하게는 10 ~ 30 nm이다. 실리카 입자의 평균 1차 입자경이 100 nm 이하이면, 투명성이 향상하는 경향이 있다. 실리카 입자의 평균 1차 입자경이 10 nm 이상이면, 실리카 입자의 응집력이 약해지기 때문에 취급하기 쉬워지는 경향이 있다.

[0107] 본 발명에서 실리카 입자는, 용매 등에 실리카 입자를 분산시킨 실리카졸이어도, 기상법으로 제조한 실리카 미립자 분말을 이용해도 좋지만, 핸들링이 용이한 점에서 액상법으로 제조한 실리카졸인 것이 바람직하다.

[0108] 투명 수지 필름 중의 실리카 입자의 평균 1차 입자경은, 투과형 전자현미경(TEM)에 의한 관찰로 구할 수 있다. 투명 수지 필름을 형성하기 전의 실리카 입자의 입도 분포는, 시판의 레이저 회절식 입도 분포계에 의해 구할 수 있다.

[0109] 본 발명에서, 수지 조성물이 무기 재료를 함유하는 경우, 그 함유량은, 수지 조성물의 고형분에 대해서, 바람직하게는 0.001 질량% 이상 90 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 0.001 질량% 이상 60 질량% 이하이고, 더 바람직하게는 0.001 질량% 이상 40 질량% 이하이다. 수지 조성물에서의 무기 재료의 함유량이 상기의 범위 내이면, 투명 수지 필름의 투명성 및 기계적 강도를 양립시키기 쉬운 경향이 있다. 또한 고형분이란, 수지 조성물로부터

터 용제를 제외한 성분의 함계량을 말한다.

- [0110] 투명 수지 필름을 구성하는 수지 조성물은, 이상 설명한 성분 이외에, 다른 성분을 더 함유하고 있어도 좋다. 다른 성분으로는, 예를 들면, 산화 방지제, 이형제, 광안정제, 블루잉제, 난연제, 윤활제 및 레벨링제를 들 수 있다.
- [0111] 본 발명에서 수지 조성물이 폴리이미드계 수지 등의 수지 성분 및 무기 재료 이외의 다른 성분을 포함하는 경우, 그 외의 성분의 함유량은, 투명 수지 필름의 총질량에 대해서 바람직하게는 0.001% 이상 20 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 0.001% 이상 10 질량% 이하이다.
- [0112] 본 발명에서 투명 수지 필름은, 예를 들면, 상기 테트라카르복실산 화합물, 상기 디아민 및 상기 그 외의 원료로부터 선택해 반응시켜 얻어지는, 폴리이미드계 수지 및/또는 폴리아미드계 수지의 반응액, 필요에 따라서 무기 재료 및 그 외의 성분을 포함하는 수지 조성물에, 용매를 가해 혼합 및 교반함으로써 조제되는 수지 바니스로부터 제조할 수 있다. 상기 수지 조성물에서, 폴리이미드계 수지 등의 반응액으로 바꾸고, 구입한 폴리이미드계 수지 등의 용액, 구입한 고체의 폴리이미드계 수지 등의 용액을 이용해도 좋다.
- [0113] 수지 바니스를 조제하기 위해서 이용할 수 있는 용매로는, 폴리이미드계 수지 등의 수지 성분을 용해 또는 분산시킬 수 있는 것을 적절히 선택할 수 있다. 수지 성분의 용해성, 도포성 및 건조성 등의 관점에서는, 용매의 비점은, 바람직하게는 120 ~ 300℃, 보다 바람직하게는 120 ~ 270℃, 더 바람직하게는 120 ~ 250℃, 특히 바람직하게는 120 ~ 230℃이다. 이러한 용매로는, 구체적으로 예를 들면, N,N-디메틸 포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸 피롤리돈 등의 아미드계 용매; γ -부티로락톤, γ -발레로락톤 등의 락톤계 용매; 시클로헥사논, 시클로펜타논, 메틸 에틸 케톤 등의 케톤계 용매; 아세트산부틸, 아세트산아밀 등의 아세트산에스테르계 용매; 디메틸 설펜, 디메틸설폭시드, 술포란 등의 함황계 용매, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 등의 카보네이트계 용매 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리이미드계 수지 및 폴리아미드계 수지에 대한 용해성이 우수한 점에서, N,N-디메틸아세트아미드(비점: 165℃), γ -부티로락톤(비점: 204℃), N-메틸 피롤리돈(비점: 202℃), 아세트산부틸(비점: 126℃), 시클로펜타논(비점: 131℃) 및 아세트산아밀(비점: 149℃)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 용매가 바람직하다. 용매로서 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.
- [0114] 또한 2종 이상의 용매를 이용하는 경우에는, 이용하는 용매 중에서 가장 비점이 높은 용매의 비점이 상기 범위에 들어오도록 용매의 종류를 선택하는 것이 바람직하다.
- [0115] 용매의 양은, 수지 바니스를 취급할 수 있는 점도가 되도록 선택하면 좋고, 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 수지 바니스 전량에 대해서, 바람직하게는 50 ~ 95 질량%, 보다 바람직하게는 70 ~ 95 질량%, 더 바람직하게는 80 ~ 95 질량%이다.
- [0116] 본 발명의 투명 수지 필름은, 상기 수지 바니스를 지지체 상에 도공하고, 프리 건조함으로써, 얻어진다. 투명 수지 필름은, 지지체 상에 박리할 수 있게 적층된다. 박리할 수 있다고 하는 것은, 필름으로서 형상을 유지할 수 있고, 또한 파단하지 않고 지지체로부터 박리할 수 있는 것을 의미한다. 구체적으로는, 프리 건조로 적절량의 용매가 잔류하도록 건조하는 것을 의미한다. 여기서 잔류 용매량이 너무 많으면, 필름으로서 형상을 유지할 수 없게 되고, 또한, 잔류 용매량이 너무 적으면 지지체와의 밀착성이 너무 높아져 박리시에 파단한다. 적절한 잔류 용매량은, 투명 수지 필름의 수지 조성물, 용매, 지지체의 종류에 의존해 바뀌는 것이고, 적절히 조정할 필요가 있다. 다만, 통상, 투명 수지 필름 중의 용매의 함유량은, 투명 수지 필름의 총질량에 대해서 0.1 질량% 이상이다. 투명 수지 필름 중의 용매 함유량의 상한값은, 필름으로서 형상을 유지할 수 있는 범위이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상, 투명 수지 필름의 총질량에 대해서 50 질량% 이하이다.
- [0117] 수지체의 판상체의 두께는, 바람직하게는 10 ~ 200 μ m이다. 수지체의 판상체의 두께를 이 범위로 조절함으로써 내충격성을 유지하면서 내굴곡성을 향상시키기 쉬워진다.
- [0118] 수지체의 판상체의 두께는, 보다 바람직하게는 20 ~ 100 μ m이고, 더 바람직하게는 30 ~ 80 μ m이다.
- [0119] 상기 투명 수지 필름의 황색도(YI 값)는, 바람직하게는 3.0 이하, 보다 바람직하게는 2.7 이하, 더 바람직하게는 2.5 이하, 특히 바람직하게는 2.0 이하이다. 광학 적층체의 황색도가 상기의 상한 이하이면 투명성을 향상시키기 쉽고, 예를 들면 표시장치의 전면판에 사용한 경우에 시인성을 높이기 쉽다. 황색도는, 통상 -5 이상, 바람직하게는 -2 이상, 보다 바람직하게는 0 이상, 더 바람직하게는 0.3 이상, 더 바람직하게는 0.5 이상, 특히 바람직하게는 0.7 이상이다. 황색도(YI)는, JIS K 7373:2006에 준거하고, 자외 가시근적외 분광 광도계를 이용하여 300 ~ 800 nm의 광에 대한 투과율 측정을 행하고, 3 자극치(X, Y, Z)를 구하고 $YI=100 \times (1.2769X -$

1.0592 Z)/Y의 식에 기초해 산출할 수 있다.

- [0120] 투명 수지 필름의 전광선 투과율은, 바람직하게는 80% 이상, 보다 바람직하게는 85% 이상, 더 바람직하게는 89% 이상, 더욱더 바람직하게는 90% 이상이다. 전광선 투과율이 상기의 하한 이상이면, 전면판을 화상 표시장치에 포함시켰을 때에 시인성을 높이기 쉽다.
- [0121] 전광선 투과율의 상한은, 통상 100% 이하이다. 또한 전광선 투과율은, 예를 들면 JIS K 7361-1 : 1997에 준거하고 헤이즈 컴퓨터를 이용하여 측정할 수 있다.
- [0122] 투명 수지 필름의 헤이즈는, 바람직하게는 3.0% 이하, 보다 바람직하게는 2.0% 이하, 더 바람직하게는 1.0% 이하, 더욱더 바람직하게는 0.5% 이하, 특히 바람직하게는 0.3% 이하이다. 투명 수지 필름의 헤이즈가 상기의 상한 이하이면 투명성이 양호해지고, 예를 들면 화상 표시장치의 전면판에 사용한 경우에, 화상의 시인성을 높이기 쉽다. 또한 헤이즈의 하한은 통상 0.01% 이상이다. 또한 헤이즈는, JIS K 7136 : 2000에 준거하고 헤이즈 컴퓨터를 이용하여 측정할 수 있다.
- [0123] 전면판(1)은, 기재 필름의 적어도 한쪽의 면에 하드 코트층을 설치하여 경도를 보다 향상시킨 필름이어도 좋다. 기재 필름으로는, 상기 수지로부터 생긴 필름을 이용할 수 있다. 하드 코트층은, 기재 필름의 한쪽의 면에 형성되어 있어도 좋고, 양쪽 모두의 면에 형성되어 있어도 좋다. 하드 코트층을 설치하는 것으로, 경도 및 스크래치성을 향상시킨 수지 필름으로 할 수 있다. 하드 코트층은, 예를 들면 자외선 경화형 수지의 경화층이다. 자외선 경화형 수지로는, 예를 들면, 아크릴계 수지, 실리콘계 수지, 폴리에스테르계 수지, 우레탄계 수지, 아미드계 수지, 에폭시계 수지 등을 들 수 있다. 하드 코트층은, 강도를 향상시키기 위해서, 첨가제를 포함하고 있어도 좋다. 첨가제는 한정되지 않고, 무기계 미립자, 유기계 미립자, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- [0124] 광학 적층체가 표시장치에 이용되는 경우, 전면판(1)은, 표시장치에서의 윈도우 필름으로서 기능을 가지고 있어도 좋다. 전면판(1)은, 블루 라이트 컷 기능, 시야각 조정 기능 등을 가지는 것이어도 좋다. 전면판(1)은, 표시장치의 최표면을 구성하는 층일 수 있다.
- [0125] 전면판(1)의 두께는, 바람직하게는 20 ~ 220 μ m이다. 전면판(1)의 두께를 이 범위로 조절함으로써 내충격성을 유지하면서 내굴곡성을 향상시키기 쉬워지는 데다가, 경도를 부여할 수도 있다. 전면판(1)의 두께는, 보다 바람직하게는 35 ~ 110 μ m이고, 더 바람직하게는 40 ~ 90 μ m이다.
- [0126] 전면판의 인장 탄성률은, 바람직하게는 3 GPa 이상이고, 보다 바람직하게는 4 GPa 이상이고, 더 바람직하게는 5 GPa 이상이고, 바람직하게는 10 GPa 이하이고, 보다 바람직하게는 9 GPa 이하이다. 인장 탄성률이 상기의 하한 값 이상이면, 외부로부터 충격을 받았을 경우, 전면판에 패임 등의 결함이 생기기 어려워지는 동시에, 전면판의 강도를 높이기 쉽다. 또한, 인장 탄성률이 상기의 상한값 이하이면, 전면판의 내굴곡성을 향상시키기 쉽다. 인장 탄성률은, MD(Machine Direction, 필름의 성형 방향), 또는 TD(Transverse Direction, MD에 수직 방향)의 적어도 한쪽으로 상기 범위를 만족하면 좋고, 양쪽 모두에서 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다.
- [0127] [점착제층]
- [0128] 점착제층은, 광학 적층체를 구성하는 비점착성층의 사이, 또는 광학 적층체를 구성하는 비점착성층과 표시 유닛 등의 피착물의 사이에 위치한다. 점착제층은, 그 양측에 존재하는 부재끼리 결합하는 층이다. 어느 한 형태에서, 도 1을 참조하고, 광학 적층체(10)는, 제1점착제층(2)와 제2점착제층(4)을 가진다. 제1점착제층(2)은, 전면판(1)과 후술의 내충격층(3)의 사이에 위치하고, 양자를 결합한다. 제2점착제층은, 내충격층(3)의 내부 표면에 위치하고, 상기 내충격층과 피착물을 결합한다. 피착물로는, 예를 들면, 표시 유닛의 편광판, 원편광판, 터치 센서 등을 들 수 있다. 각 점착제층은, 같은 재료로 이루어지는 것이어도, 다른 재료로 이루어지는 것이어도 좋다.
- [0129] 점착제층은, (메타)아크릴계, 고무계, 우레탄계, 에스테르계, 실리콘계, 폴리비닐 에테르계와 같은 수지를 주성분으로 하는 점착제 조성물로 구성할 수 있다. 그 중에서도, 투명성, 내후성, 내열성 등이 우수한 (메타)아크릴계 수지를 베이스 폴리머로 하는 점착제 조성물이 바람직하다. 점착제 조성물은, 활성 에너지선 경화형, 열경화형이어도 좋다.
- [0130] 점착제 조성물에 이용되는 (메타)아크릴계 수지(베이스 폴리머)로는, 예를 들면, (메타)아크릴산 부틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 이소옥틸, (메타)아크릴산 2-에틸헥실과 같은 (메타)아크릴산 에스테르의 1종 또는 2종 이상을 모노머로 하는 중합체 또는 공중합체가 바람직하게 이용된다. 베이스 폴리머에는, 극성 모노머를 공중합시키는 것이 바람직하다. 극성 모노머로는, 예를 들면, (메타)아크릴산, (메타)아크릴산 2-히드록

시 프로필, (메타)아크릴산 히드록시 에틸, (메타)아크릴아미드, N,N-디메틸 아미노에틸 (메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트와 같은, 카르복실기, 수산기, 아미드기, 아미노기, 에폭시기 등을 가지는 모노머를 들 수 있다.

[0131] 점착제 조성물은, 상기 베이스 폴리머만을 포함하는 것이어도 좋지만, 통상은 가교제를 더 함유한다. 가교제로는, 2가 이상의 금속 이온이고, 카르복실기와의 사이에 카르복실산금속염을 형성하는 것; 폴리아민 화합물이고, 카르복실기와의 사이에 아미드 결합을 형성하는 것; 폴리에폭시 화합물이나 폴리올이고, 카르복실기와의 사이에 에스테르 결합을 형성하는 것; 폴리이소시아네이트 화합물이고, 카르복실기와의 사이에 아미드 결합을 형성하는 것을 들 수 있고, 바람직하게는 폴리이소시아네이트 화합물을 들 수 있다.

[0132] 활성 에너지선 경화형 점착제 조성물이란, 자외선이나 전자선과 같은 활성 에너지선의 조사를 받아 경화하는 성질을 가지고 있고, 활성 에너지선 조사 전에 도 점착성을 가지고 있어 필름 등의 피착체에 밀착시킬 수 있고 활성 에너지선의 조사에 의해 경화해 밀착력을 조정할 수 있는 성질을 가지는 점착제 조성물이다. 활성 에너지선 경화형 점착제 조성물은, 자외선 경화형인 것이 바람직하다. 활성 에너지선 경화형 점착제 조성물은, 베이스 폴리머, 가교제 외에, 활성 에너지선 중합성 화합물을 더 함유한다. 또한 필요에 따라서, 광중합개시제나 광증감제 등을 함유시키기도 한다.

[0133] 점착제 조성물은, 광산란성을 부여하기 위한 미립자, 비즈(수지 비즈, 유리 비즈 등), 유리 섬유, 베이스 폴리머 이외의 수지, 점착성 부여제, 충전제(금속분말이나 그 외의 무기 분말 등), 산화 방지제, 자외선 흡수제, 염료, 안료, 착색제, 소포제, 부식 방지제, 광중합개시제 등의 첨가제를 포함하고 있어도 좋다.

[0134] 상기 점착제 조성물의 유기용제 희석액을 기재 상에 도포하고, 건조시킴으로써 형성할 수 있다. 활성 에너지선 경화형 점착제 조성물을 이용한 경우는, 형성된 점착제층에, 활성 에너지선을 조사함으로써 소망한 경화도를 가지는 경화물로 할 수 있다.

[0135] 점착제층은 점탄성을 가지고, 광학 적층체에 가해지는 충격을 완화하는 기능을 가진다. 본 발명의 광학 적층체에서는, 점착제층의 점탄성을 적절히 조절하거나, 또는 적절한 점탄성을 가지는 점착제층을 선택함으로써 내굴곡성을 향상시킨다.

[0136] 여기서, 점탄성을 평가하는 방법으로서 정적점탄성 측정법과 동적점탄성 측정이 있다.

[0137] 정적점탄성 측정법은, 정상적인 변형이나 응력에 대한 응답 시간 및 온도 변화를 측정하는 방법으로서, 구체적으로는, 측정 시료에 일정한 변형을 주어 응력을 측정하는 응력 완화 측정이나 일정한 응력을 주어 변형을 측정하는 크리프&리커버리법이 있다. 또한 동적점탄성 측정은, 측정 시료에 정현파형의 변형을 주고, 대응하는 변형 또는 응력 신호를 측정하는 방법이다. 동적점탄성 측정에서는, 온도 분산 측정에 의해, 유리 전이 온도나 탄성률의 온도 의존성을 분석할 수 있다. 또한 온도 분산·주파수 분산 동시 측정을 행함으로써 유리 전이를 포함하는 각종 완화 현상을 관측할 수도 있어 고분자의 분자 구조나 분자 운동에 관한 지견을 얻을 수 있다.

[0138] 상기 동적점탄 측정에서, 동일 주파수의 응답 신호가 관측되는 범위에서는, 응력과 변형의 비인 탄성률 G^* 는, 하기 식으로 나타낸다.

[0139] [수 2]

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + i G''(\omega)$$

[0140]

[0141] [식 중, G' 는 저장 탄성률, G'' 는 손실 탄성률을 나타낸다. ω 는 측정 주파수를 나타낸다.]

[0142] $G'(\omega)$ 는 주어진 변형에 저장된 에너지의 척도이고, $G''(\omega)$ 는 시료의 점성적인 거동에 의해 위상 차이가 생겨 에너지가 산일(散逸)하는 비율의 기준이 된다. 또한, G'' 라고 G' 의 비,

[0143] [수 3]

$$\tan \delta = G''/G'$$

[0144]

[0145] [식 중, G' 는 저장 탄성률을 나타내고, G'' 는 손실 탄성률을 나타낸다.]

[0146] 는, 역학적 손실 탄젠트 $\tan \delta$ 로 불린다.

[0147] 상기 식에서, $\tan \delta$ 가 1보다 큰 경우에는, 측정 시료는, 점성적 성질이 탄성적 성질보다 크고, 반대로 $\tan \delta$ 가

1보다 작은 경우에는, 탄성적 성질이 점성적 성질보다도 크다.

- [0148] 일반적으로 내굴곡성 시험과 같은 반복의 동적 변형에 의해 계에 가해진 에너지는, 계의 변형 에너지로서 소비되거나 열로서 산일한다. 계의 변형 에너지는 일부에서는 탄성 에너지로서 소비되고, 또한 다른 일부에서는 계의 파괴에 소비된다.
- [0149] 점착제층의 $\tan \delta$, 즉 점성이 큰 경우에는, 통상, 상기와 같이 탄성 에너지등으로서 역학적으로 산일하는 쪽의 에너지가, 점착제층을 구성하는 점착제 조성물의 분자 완화에 의해 점착제층계 중에 저장된다. 이로 인해 점착제층의 온도 상승이 초래되어 그 결과적으로 및/또는 상기 저장된 에너지가 계면박리 에너지로서 계의 파괴에 기여함으로써 점착제층과 피착층의 사이의 박리는 더욱 일어나기 쉬워지는 것으로 생각된다.
- [0150] 상기를 감안하여, 본원 발명자의 예의 검토에 의해, 본 발명의 광학 적층체의 내굴곡성에는, 점착제층의 $\tan \delta$, 및 적층 구조에서의 그 위치가 영향을 주는 것이 분명해졌다. 즉, 광학 적층체를 굴곡시키는 경우에 외측에 위치하는 점착제층의 $\tan \delta$ 가 낮을수록, 내굴곡성을 향상시키는데 유효하다는 것이 찾아내졌다.
- [0151] 본 발명의 광학 적층체의 제2점착제층의 -20°C 에서의 $\tan \delta$ 는, 1.23 미만이다. 제2점착제층의 -20°C 에서의 $\tan \delta$ 가 1.23보다 작은 경우에는, 점착제층은 열열화에 의한 피착물로부터 박리를 억제하기 쉬워진다. 제2점착제층의 -20°C 에서의 $\tan \delta$ 는, 바람직하게는 0.01 ~ 1.20, 보다 바람직하게는 0.06 ~ 0.8이다. 어느 한 형태에서, 광학 적층체의 제2점착제층의 -20°C 에서의 $\tan \delta$ 는, 바람직하게는 0.03 ~ 1.00, 보다 바람직하게는 0.05 ~ 0.80, 더 바람직하게는 0.06 ~ 0.70이다.
- [0152] 제2점착제층의 -20°C 에서의 저장 탄성률은, 바람직하게는 0.01 ~ 25.00 MPa이다. 제2점착제층의 -20°C 에서의 저장 탄성률이 0.01 MPa 이상이면, 광학 적층체의 내충격성이 향상하고, 25.00 MPa 이하이면, 광학 적층체의 내굴곡성이 향상한다. 제2점착제층의 -20°C 에서의 저장 탄성률은, 바람직하게는 0.01 ~ 25.00 MPa, 보다 바람직하게는 0.10 ~ 25.00 MPa이다. 제2점착제층의 25°C 에서의 저장 탄성률은, 0.01 ~ 0.80 MPa의 저장 탄성률을 가진다. 점착제층의 저장 탄성률이 0.01 MPa 이상이면, 광학 적층체의 내충격성이 향상하고, 0.80 MPa를 이하이면 광학 적층체의 굴곡성이 향상한다. 바람직하게는, 0.02 ~ 0.75 MPa이고, 보다 바람직하게는 0.03 ~ 0.70 MPa이다.
- [0153] 또한, 제2점착제층 두께는, 바람직하게는, 5 ~ 100 μm 이다. 제2점착제층 두께가 5 μm 이상이면 광학 적층체의 내충격성이 향상하고, 제2점착제층 두께가 100 μm 이하이면 굴곡성이 향상한다. 제2점착제층 두께는, 보다 바람직하게는 5 ~ 85 μm , 더 바람직하게는 15 ~ 85 μm 이고, 25 ~ 50 μm 이어도 좋다.
- [0154] 제1점착제층의 -20°C 에서의 $\tan \delta$ 는, 바람직하게는, 0.1 ~ 1.2, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 1.0이다. 제1점착제층의 -20°C 에서의 저장 탄성률은, 바람직하게는, 0.01 ~ 25.00 MPa, 보다 바람직하게는 0.10 ~ 25.00 MPa이다.
- [0155] 제1점착제층의 25°C 에서의 저장 탄성률은, 0.01 ~ 0.80 MPa의 저장 탄성률을 가진다. 또한, 제1점착제층 두께는, 바람직하게는, 5.0 ~ 50.0 μm , 보다 바람직하게는 5.0 ~ 25.0 μm 이다.
- [0156] [내충격층]
- [0157] 내충격층(3)은 전면판의 내부 방향으로 위치하고, 표시장치의 전면에 충격이 가해진 경우에, 그 충격을 완화하고, 표시 패널의 배선 및 소자 등의 파손을 방지하는 기능을 가진다. 내충격층(3)은, 바람직하게는 광학 적층체의 내굴곡성을 향상시키는 기능을 가진다.
- [0158] 재료를 굴곡시켰을 경우, 재료에 가해진 변형 에너지가 문턱값에 도달하여, 그 재료에는, 파단, 크랙 또는 주름 등의 손상이 생긴다.
- [0159] 이 때문에, 내충격층은, 변형 에너지에 대한 허용능이 큰 재료가 바람직하고, 예를 들면, 딱딱하고 질긴(즉 터프니스가 크다) 열가소성 수지가 바람직하다. 이러한 수지로는, 예를 들면, 폴리카보네이트계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리아미드이미드계 수지, 폴리에스테르계 수지 등을 들 수 있다. 또한 본 발명은, 표시장치에 사용하는 것을 목적으로 하고 있기 때문에, 투광성이 우수한 (바람직하게는 광학적으로 투명한) 수지를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0160] 내충격층은, 바람직하게는 0.1 ~ 10 GPa의 인장 탄성률을 가진다. 내충격층의 인장 탄성률이 0.1 GPa 이상이면, 광학 적층체의 내충격성이 향상하고, 또한 10 GPa 이하이면 광학 적층체의 굴곡성이 향상한다. 내충격층의 인장 탄성률은, 바람직하게는, 1.0 ~ 8.0 GPa이고, 보다 바람직하게는 3.0 ~ 7.0 GPa이다. 인장 탄성률은, MD(Machine Direction, 필름의 성형 방향), 또는 TD(Transverse Direction, MD에 수직 방향)의 적어도 한

쪽으로 상기 범위를 만족하면 좋고, 양쪽 모두 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다.

- [0161] 내충격층은, 위상차 필름이나 휘도 향상 필름과 같은 광학 기능을 겸비하는 내충격층이어도 좋다. 예를 들면, 상기 열가소성 수지로 이루어지는 필름을 연신(1축 연신 또는 2축 연신 등)하거나 상기 필름 상에 액정층 등을 형성함으로써, 임의의 위상차값이 부여된 위상차 필름으로 할 수 있다.
- [0162] 내충격층의 -20°C 에서의 $\tan \delta$ 는, 0.001 ~ 0.020이다. 내충격층의 -20°C 에서의 $\tan \delta$ 가 0.001 미만이면, 광학 적층체의 내충격성이 저하하기 쉽고, 0.020을 초과하면 광학 적층체의 내굴곡성이 저하하기 쉽다. 내충격층의 -20°C 에서의 $\tan \delta$ 는, 바람직하게는 0.001 ~ 0.020, 보다 바람직하게는 0.005 ~ 0.020이다.
- [0163] 내충격층은 5 ~ $140\mu\text{m}$ 의 두께를 가진다. 내충격층의 두께가 $5\mu\text{m}$ 이상이면 광학 적층체의 내충격성이 향상하고, 또한 $140\mu\text{m}$ 이하이면 광학 적층체의 굴곡성이 향상한다. 내충격층의 두께는, 바람직하게는, 10 ~ $120\mu\text{m}$ 이고, 보다 바람직하게는 40 ~ $100\mu\text{m}$ 이다.
- [0164] [광학 적층체의 제조 방법]
- [0165] 본 발명의 광학 적층체는, 점착제층을 사용하여 전면판과 내충격층을 결합해, 내충격층의 내부측 표면에 점착제층을 형성함으로써, 제조된다.
- [0166] 전면판과 내충격층을 결합하는 방법으로는, 한쪽의 층의 결합하는 표면에 점착제층을 형성한 후에 다른 쪽의 층을 적층하면 좋고, 또는, 양쪽 모두의 층의 결합하는 표면에 각각 점착제층을 형성한 후, 점착제층끼리 배합해도 좋다. 층의 결합하는 표면에 점착제층을 형성하는 방법은, 상술한 바와 같이 점착제 조성물을 사용하여 형성해도 좋고, 또는 독립해 취급할 수 있는 시트상 점착제를 준비하고, 이것을 표면에 첩부하는 것으로 형성해도 좋다.
- [0167] 광학 적층체가, 도 1에 나타낸 바와 같이, 예를 들면, 전면판(1), 제1점착제층(2), 내충격층(3), 및 제2점착제층(4)을, 시인측으로부터 이 순서로 구비하는 것인 경우, 내충격층의 두께 a의 제2점착제층 두께 c에 대한 비 r은 5.5 이하인 것이, 광학 적층체의 내굴곡성의 관점에서 바람직하다. 비 r은, 바람직하게는 5.5 이하이고, 보다 바람직하게는 5.0 이하이고, 더 바람직하게는 1 ~ 4이다.
- [0168] 바람직한 한 형태에서, 제1점착제층, 내충격층, 및 제2점착제층의 합계 두께는 100 ~ $200\mu\text{m}$ 이다. 점착제층과 내충격층의 합계 두께가 $100\mu\text{m}$ 이상이면 광학 적층체의 내충격성이 향상하고, $200\mu\text{m}$ 이하이면 광학 적층체의 내굴곡성이 향상한다. 상기 합계 두께는, 바람직하게는 $100\mu\text{m}$ ~ $190\mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 120 ~ $180\mu\text{m}$ 이고, 120 ~ $190\mu\text{m}$ 이어도 좋다.
- [0169] 광학 적층체는, 우수한 내굴곡성을 가진다. 본 명세서에서 내굴곡성이란, 광학 적층체의 전면판을 내측으로 하여 굴곡시켰을 경우에, 굴곡부에 점착제층의 박리 또는 파단이 발생하지 않는 특성을 말한다. 굴곡시킬 때의 굴곡 반경은, 예를 들면, 5 mm 이하, 바람직하게는 3 mm 이하, 보다 바람직하게는 1 mm 이하이다. 굴곡시킬 때의 굴곡 속도는, 예를 들면, 30 ~ 60 rpm, 바람직하게는 30 rpm 이하이다. 굴곡 속도가 느린 경우에, 내굴곡 횟수가 저하하는 경우가 있지만, 본 발명에서의 광학 적층체는, 굴곡 속도가 느린 경우에도 높은 내굴곡성을 가진다.
- [0170] 광학 적층체는, 내충격층과 제2점착제층의박리가 생길 때까지, 전면판을 내측으로 하여 연속적으로 180° 굽힘 신장을 행하는 연속 굴곡성 시험을 행한 경우에, 통상 10만회 이상, 바람직하게는 15만회 이상, 보다 바람직하게는 20만회 이상의 내굴곡 횟수를 나타낸다. 이 경우, 연속 굴곡 시험의 조건은, 온도 25°C , 굴곡 속도 30 rpm 및 굴곡 반경 1.00 mm이다.
- [0171] [표시장치]
- [0172] 도 2는, 본 발명의 표시장치의 구조의 일례를 나타내는, 단면도이다. 표시장치(20)는, 그 전면(시인측)에 배치된 광학 적층체(10), 및 표시 유닛(5)을 가진다. 표시 유닛은, 시인측 표면을 내측으로 하여 작게 접을 수 있도록 구성된 것이어도 좋고, 권회할 수 있게 구성된 것이어도 좋다. 또한, 표시 유닛은, 터치 패널 방식의 표시장치로서 구성된 것이어도 좋다. 표시 유닛의 구체예로는, 표시 소자의 표시면 상에 터치 센서층 및 편광층을 형성한 적층체를 들 수 있다. 표시 소자의 구체예로는, 액정 표시 소자, 유기 EL 표시 소자, 무기 EL 표시 소자, 플라스마 표시 소자, 전계 방사형 표시 소자를 들 수 있다.
- [0173] 표시장치(20)는, 스마트 폰, 태블릿 등의 모바일기기, 텔레비전, 디지털 포토 프레임, 전자 간판, 측정기나 계기류, 사무용 기기, 의료기기, 전산기기 등으로서 이용할 수 있다.

- [0174] 실시예
- [0175] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 본 실시예 중, 물질을 배합하는 비율의 단위 「부」는, 특별히 언급하지 않는 이상 질량 기준이다.
- [0176] <제조예 1>
- [0177] 폴리아미드이미드 수지의 합성
- [0178] 질소 가스 분위기 하, 세퍼러블 플라스크에 교반 날개를 구비한 반응 용기와 오일배스를 준비하였다. 오일배스에 설치한 반응 용기에, 2, 2'-비스(트리플루오로메틸)-4, 4'-디아미노디페닐(TFMB) 45부와 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 768.55부를 투입하였다. 반응 용기 내의 내용물을 실온에서 교반하면서 TFMB를 DMAc에 용해시켰다. 이어서, 반응 용기 내에 4, 4'-(헥사플루오로이소프로필리덴) 디프탈산 2 무수물(6 FDA) 19.01부를 더 투입하고, 반응 용기 내의 내용물을 실온에서 3시간 교반하였다. 그 후, 4, 4'-옥시비스(벤조일클로라이드)(OBBC) 4.21부, 그 다음에 테레프탈로일클로라이드(TPC) 17.30부를 반응 용기에 투입하고, 반응 용기 내의 내용물을 실온에서 1시간 교반하였다. 이어서, 반응 용기 내에 4-메틸 피리딘 4.63부와 무수 아세트산 13.04부를 더 투입하고, 반응 용기 내의 내용물을 실온에서 30분간 교반하였다. 교반한 후, 오일배스를 이용하여 용기 내 온도를 70℃로 승온하고, 70℃로 유지하고, 3시간 더 교반해, 반응액을 얻었다. 얻어진 반응액을 실온까지 냉각하고, 대량의 메탄올 중에 실 형상으로 투입해, 침전물을 석출시켰다. 석출한 침전물을 꺼내, 메탄올로 6시간 침지 후, 메탄올로 세정하였다. 이어서, 100℃에서 침전물의 감압 건조를 행하여, 폴리아미드이미드 수지 1을 얻었다. 얻어진 폴리아미드이미드 수지 1의 중량 평균 분자량은 400,000, 이미드화율은 99.0%이었다.
- [0179] [중량 평균 분자량]
- [0180] 겔 침투 크로마토그래피(GPC) 측정
- [0181] (1) 사전 처리 방법
- [0182] 시료를 γ-부티로락톤(GBL)에 용해시켜 20 질량% 용액으로 하고, 이 용액을 DMF 용리액에서 100배 희석하였다. 희석액을 구멍 지름 0.45μm 멤브레인 필터에 의해 여과하여, 측정 용액으로 하였다.
- [0183] (2) 측정 조건
- [0184] 컬럼 : TSKgel SuperAWM-H×2+SuperAW2500×1(6.0mm I.D.×150mm×3개)
- [0185] 용리액 : DMF(10 mM의 브롬화 리튬 첨가)
- [0186] 유량 : 0.6mL/분
- [0187] 검출기 : RI 검출기
- [0188] 컬럼 온도 : 40℃
- [0189] 주입량 : 20 μL
- [0190] 분자량 표준 : 표준 폴리스티렌
- [0191] [이미드화율]
- [0192] 이미드화율은, ¹H-NMR 측정에 의해, 이하와 같이 하여 구하였다.
- [0193] (1) 사전 처리 방법
- [0194] 시료를 중수소화 디메틸설폭시드(DMSO-d₆)에 용해시켜 2 질량% 용액으로 한 것을 측정 용액으로 하였다.
- [0195] (2) 측정 조건
- [0196] 측정 장치 : JEOL제400MHz NMR 장치 JNM-ECZ400S/L1표준 물질 : DMSO-d₆(2.5 ppm)
- [0197] 시료 온도 : 실온
- [0198] 적산 횟수 : 256회
- [0199] 완화 시간 : 5초

[0200] (3) 이미드화율 해석 방법

[0201] 폴리아미드이미드 수지 A를 포함하는 측정 용액에 대해 얻어진 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 관측된 벤젠 프로톤 가운데, 이미드화 전후에 변화하지 않는 구조로부터 유래하고, 폴리아미드이미드 수지 중에 잔존하는 아믹산 구조로부터 유래하는 구조에 영향을 받지 않는 벤젠 프로톤 C의 적분치를 IntC로 하였다. 또한, 관측된 벤젠 프로톤 중 이미드화 전후로 변화하지 않는 구조로부터 유래하고, 폴리아미드이미드 수지 A 중에 잔존하는 아믹산 구조로부터 유래하는 구조에 영향을 받는 벤젠 프로톤 D의 적분치를 IntD로 하였다. 이러한 적분치로부터 이하의 식에 기초하여 β 값을 구하였다.

[0202] [수 4]

[0203]
$$\beta = \text{IntD} / \text{IntC}$$

[0204] 이어서, β 를 이미드화율로 환산하는 상관식을 얻기 위해서, 이미드화율이 다른 복수의 폴리아미드이미드 수지에 대해서, 상기와 마찬가지로 하여 β 값을 구하는 동시에, HSQC 스펙트럼을 이용하여 이미드화율을 구하고, 이러한 결과로부터 이하의 상관식을 얻었다.

[0205] [수 5]

[0206]
$$\text{이미드화율} = k \times \beta + 100$$

[0207] [식 중, k는 정수이다.]

[0208] 이어서, 폴리아미드이미드 수지 A에 대해 얻은 β 를, 상기 상관식에 대입해 폴리아미드이미드 수지 A의 이미드화율(%)을 얻었다.

[0209] <제조예 2>

[0210] 전면판용 광학 필름의 제조

[0211] 제조예 1에서 얻어진 폴리아미드이미드 수지(TPC/6FDA/OBBC/TFMB=60/30/10/100)를 γ -부티로락톤(GBL)으로 희석하고, GBL 치환 실리카졸을 가해 충분히 혼합함으로써 수지/실리카 입자 혼합 바니스를 얻었다. 이 때, 수지와 실리카 입자의 농도가 9.7 질량% 되도록 혼합 바니스를 조제하였다. 얻어진 폴리아미드이미드 바니스를 체눈의 크기 $10\mu\text{m}$ 의 필터로 여과한 후, 폴리에스테르 기재(TOYOBO CO., LTD. 제 「A4100」(상품명))의 평활면 상에 자립막의 두께가 $55\mu\text{m}$ 가 되도록 도포하고, 유연성형해, 바니스의 도막을 성형하였다. 이 때, 선속은 0.8m/분이었다. 바니스의 도막을, 80°C 에서 10분 가열하고, 100°C 에서 10분 가열하고, 90°C 에서 10분 가열하였다. 그 후, 200°C 에서 25분, 도막을 가열(포스트베이킹)함으로써, 두께 $50\mu\text{m}$, 전광선 투과율=89.9(%), YI=1.6, Haze=0.2(%)의 폴리아미드이미드 필름을 얻었다.

[0212] <제조예 3>

[0213] 하드 코트용 광경화성 수지 조성물의 조제

[0214] 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. 제 「A-TMPT」(상품명)) 28.4 질량부, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트(Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. 제 「A-TMNT」(상품명)) 28.4 질량부, 광중합개시제로서 1-히드록시 시클로헥실페닐케톤(BASF 사 제 「Irgacure」(등록상표) 184) 1.8 질량부, 레벨링제(BYK-chemie japan k.k 제 「BYK」(등록상표)-307) 0.1 질량부, 및 프로필렌글리콜 1-모노메틸 에테르(TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD. 제) 39 질량부를 교반혼합하여, 광경화성 수지 조성물을 얻었다.

[0215] <제조예 4>

[0216] 전면판의 제조

[0217] 제조예 2에서 제조한 폴리아미드이미드 필름(광학 필름)의 한 면에, 제조예 3에서 조제한 광경화성 수지 조성물을 건조 후의 두께가 $10\mu\text{m}$ 가 되도록 롤·투·롤 방식으로 도공하였다. 그 후, 80°C 의 오븐으로 3분간 건조를 행해, 도막에 대해서 고압 수은등을 이용하여 자외선을 조사하여 광경화성 수지 조성물을 경화시킴으로써, 전면판을 얻었다.

- [0218] 조사한 자외선의 적산 광량은 500 mJ/cm^2 가 되도록 행했다. 전면판에서의 하드 코트층의 두께는 $10\mu\text{m}$ 이었다. 얻어진 전면판(하드 코트층을 포함한다)의 인장 탄성률은 6.5 GPa 이었다.
- [0219] <제조예 5>
- [0220] 폴리아미드(PI) 수지의 합성
- [0221] 세퍼러블 플라스크에 실리카겔관, 교반장치 및 온도계를 설치한 반응기와 오일배스를 준비하였다. 이 플라스크 내에, 4, 4'-(헥사플루오로이소프로필리덴) 디프탈산 무수물(6 FDA) 75.52 g 와, 2, 2'-비스(트리플루오로메틸)-4, 4'-디아미노디페닐(TFMB) 54.44 g 를 투입하였다. 이것을 400 rpm 로 교반하면서 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 519.84 g 를 가하고 플라스크의 내용물이 균일한 용액이 될 때까지 교반을 계속하였다. 계속해서, 오일배스를 이용하여 용기 내 온도가 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 의 범위가 되도록 조정하면서 20시간 교반을 더 계속해 반응시켜 폴리아미산을 생성시켰다. 30 분후, 교반속도를 100 rpm 로 변경하였다. 20시간 교반 후, 반응계 온도를 실온으로 되돌려, DMAc 649.8 g 를 가하고 폴리머 농도가 10 질량%가 되도록 조정하였다. 또한 피리딘 32.27 g , 무수아세트산 41.65 g 를 가하고 실온에서 10시간 교반해 이미드화를 행하였다. 반응 용기로부터 폴리아미드 바니스를 꺼냈다. 얻어진 폴리아미드 바니스를 메탄올 중에 적하하여 재침전을 행해, 얻어진 분체를 가열 건조하여 용매를 제거하고, 고형분으로서 투명 폴리아미드계 수지를 얻었다. 얻어진 폴리아미드계 수지의 GPC 측정을 행했는데, 중량 평균 분자량은 $360,000$ 이었다.
- [0222] <제조예 6>
- [0223] 내충격충용 폴리아미드(PI) 필름의 제조
- [0224] 제조예 5에서 얻어진 폴리아미드 수지(6 FDA/TFMB=100/100)를 GBL/DMAc=10/90 비로 희석해 농도 15.7 질량%의 폴리아미드 바니스를 조제하였다. 얻어진 폴리아미드 바니스를 체눈의 크기 $10\mu\text{m}$ 마이크로미터의 필터로 여과한 후, 폴리에스테르 기재(TOYOBO CO., LTD. 제 「A4100」(상품명))의 평활면 상에 자립막의 두께가 $85\mu\text{m}$ 가 되도록 어플리케이션을 이용하여 도포하고, 50°C 에서 30분간, 그 다음에 140°C 에서 15분간 건조 후, 얻어진 도막을 폴리에스테르 기재로부터 박리하고, 자립막을 얻었다. 자립막을 금 틀에 고정하고, 또한 대기하, 200°C 에서 40분간 건조해, 두께 $80\mu\text{m}$ 의 폴리아미드 필름(광학 필름)을 얻었다.
- [0225] <실시에 1>
- [0226] 광학 적층체의 제조
- [0227] 내충격충으로서 제조예 6에서 얻은 두께 $80\mu\text{m}$, 인장 탄성률 4.0 GPa 의 폴리아미드(PI) 필름을 준비하였다. 상기 PI 필름은, -20°C 에서의 $\tan \delta$ 가 0.014 이었다.
- [0228] 제1점착제층으로서 25°C 에서의 저장 탄성률 0.1 MPa 의 (메타)아크릴계 점착제층을 준비하였다. 이 점착제층은, 두께가 $25\mu\text{m}$ 이고, -20°C 에서의 저장 탄성률이 0.21 MPa 이고, -20°C 에서의 $\tan \delta$ 가 0.64 이었다.
- [0229] 제2점착제층으로서 25°C 에서의 저장 탄성률 0.1 MPa 의 (메타)아크릴계 점착제층을 준비하였다. 이 점착제층은, 두께가 $25\mu\text{m}$ 이고, -20°C 에서의 저장 탄성률이 0.21 MPa 이고, -20°C 에서의 $\tan \delta$ 가 0.64 이었다.
- [0230] 제조예 4에서 얻은 전면판과 상기 내충격충을, 상기 제1점착제층을 개재하여 적층하였다. 내충격충의 제1점착제층이 적층되어 있지 않은 표면 상에 제2점착제층을 적층하고, 광학 적층체를 제작하였다.
- [0231] <실시에 2>
- [0232] 내충격충으로서 폴리아미드 필름 대신에 두께 $80\mu\text{m}$ 의 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름(인장 탄성률 4.6 GPa , -20°C 에서의 $\tan \delta$: 0.007)을 사용한 것 이외는, 실시에 1과 마찬가지로 하여, 광학 적층체를 제작하였다.
- [0233] <실시에 3>
- [0234] 제2점착제층으로서 -20°C 에서의 저장 탄성률이 0.11 MPa 이고, -20°C 에서의 $\tan \delta$ 가 0.63 인 것을 사용한 것 이외는, 실시에 2와 마찬가지로 하여, 광학 적층체를 제작하였다.
- [0235] <실시에 4>
- [0236] 제2점착제층으로서 -20°C 에서의 저장 탄성률이 0.19 MPa 이고, -20°C 에서의 $\tan \delta$ 가 0.06 인 것을 사용한 것 이외는, 실시에 2와 마찬가지로 하여, 광학 적층체를 제작하였다.

- [0237] <실시예 5>
- [0238] 제2점착제층으로서 -20℃에서의 저장 탄성률이 4.03 MPa이고, -20℃에서의 $\tan \delta$ 가 0.80인 것을 사용한 것 이외는, 실시예 2와 마찬가지로 하여, 광학 적층체를 제작하였다.
- [0239] <실시예 6>
- [0240] 제1점착제층으로서 -20℃에서의 저장 탄성률이 28.06 MPa이고, -20℃에서의 $\tan \delta$ 가 1.23인 것을 사용한 것 이외는, 실시예 2와 마찬가지로 하여, 광학 적층체를 제작하였다.
- [0241] <실시예 7>
- [0242] 내충격층으로서 폴리에틸렌 필름 대신에 두께 50 μm , 인장 탄성률 4.6 GPa의 PET 필름을 사용한 것, 및 제2점착제층으로서 -20℃에서의 저장 탄성률이 0.09 MPa이고, -20℃에서의 $\tan \delta$ 가 0.52인 것을 사용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 광학 적층체를 제작하였다.
- [0243] <실시예 8>
- [0244] 내충격층으로서 폴리에틸렌 필름 대신에 두께 100 μm , 인장 탄성률 4.6 GPa의 PET 필름을 사용한 것, 및 제2점착제층으로서 -20℃에서의 저장 탄성률이 0.18 MPa이고, -20℃에서의 $\tan \delta$ 가 0.93인 것을 사용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 광학 적층체를 제작하였다.
- [0245] <비교예 1>
- [0246] 제2점착제층으로서 -20℃에서의 저장 탄성률이 28.06 MPa이고, -20℃에서의 $\tan \delta$ 가 1.23인 것을 사용한 것 이외는, 실시예 2와 마찬가지로 하여, 광학 적층체를 제작하였다.
- [0247] <비교예 2>
- [0248] 내충격층으로서 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 대신에, 열가소성 폴리우레탄(TPU) 필름을 준비하였다. 이 TPU 필름은, 두께가 150 μm 이고, 인장 탄성률이 0.03 GPa이고, -20℃에서의 $\tan \delta$ 가 0.022이었다.
- [0249] 제1점착제층으로서 25℃에서의 저장 탄성률 0.14 MPa의 (메타)아크릴계 점착제층을 준비하였다. 이 점착제층은, 두께가 25 μm 이고, -20℃에서의 저장 탄성률이 28.06 MPa이고, -20℃에서의 $\tan \delta$ 가 1.23이었다.
- [0250] 제2점착제층으로서 25℃에서의 저장 탄성률 0.1 MPa의 (메타)아크릴계 점착제층을 준비하였다. 이 점착제층은, 두께가 25 μm 이고, -20℃에서의 저장 탄성률이 28.06 MPa이고, -20℃에서의 $\tan \delta$ 가 1.23이었다.
- [0251] 제조예 4에서 얻은 전면판과 상기 내충격층을, 상기 제1점착제층을 개재하여 적층하였다. 내충격층의 제1점착제층이 적층되어 있지 않은 표면 상에 제2점착제층을 적층하여, 광학 적층체를 제작하였다.
- [0252] <전면판용 광학 필름의 광학 특성 평가>
- [0253] [필름의 황색도]
- [0254] 광학 필름의 황색도(Yellow Index : YI 값)를, Konica Minolta, Inc. 제 분광 측색계 CM-3700 A를 이용하여 측정하였다. 구체적으로는, 샘플이 없는 상태로 백그라운드 측정을 행한 후, 광학 적층체를 샘플 홀더에 세트하고, 300 ~ 800 nm의 광에 대한 투과율 측정을 행하고, 3 자극치(X, Y, Z)를 구하고, 하기 식에 기초해 YI 값을 산출하였다.
- [0255]
$$YI=100 \times (1.2769X - 1.0592 Z) / Y$$
- [0256] [전광선 투과율]
- [0257] JIS K 7105 : 1981에 준거하고, Suga Test Instruments Co.,Ltd. 제의 전자동 직독 헤이즈 컴퓨터 HGM-2 DP에 의해, 전광선 투과율(Tt)을 측정하였다.
- [0258] [헤이즈(Haze)]
- [0259] JIS K 7136 : 2000에 준거하고, 실시예 및 비교예에서 얻어진 광학 필름을 30 mm×30 mm의 크기로 커팅하고, 헤이즈 컴퓨터(Suga Test Instruments Co.,Ltd. 제, 「HGM-2 DP」)를 이용하여 헤이즈(%)를 측정하였다.
- [0260] <광학 적층체의 성능 평가>

- [0261] [내충격성 시험]
- [0262] 돌정반(UNI SEIKI Co., Ltd. 제, 일급) 상에 두께가 125 μ m의 폴리이미드 기판을 두었다. 이 폴리이미드 기판 상에, 압력 측정 필름(후지 필름(주) 제 「PRESCALE」 그레이드 : HS(상품명))를 설치하였다. 압력 측정 필름 상에, 실시예 1 ~ 5 및 비교예 1 ~ 2에서 제작한 광학 적층체를 설치하였다. 높이 10 cm의 위치로부터 광학 적층체에 추를 낙하시켜, 낙하측에서의 감압지의 변색으로부터 저면 압력을 측정하였다. 저면 압력을 측정에는, 압력 화상 해석 시스템(후지 필름(주) 제 「FPD-8010 J」(상품명))을 이용하였다. 추는, 질량이 5.6 g이고, 구형상이었다. 추가 광학 적층체에 충돌하는 점은, 직경 0.75 mm의 원형이었다. 이 시험을 3회 행했다. 3회의 측정으로 얻어진 저면 압력의 평균치를, 이하의 기준으로 평가하였다.
- [0263] ○:100 MPa 이하
- [0264] ×:100 MPa 초과
- [0265] [내굴곡성 시험]
- [0266] 내굴곡성 시험은 온도 25℃에서 행했다. 실시예 및 비교예에서 얻어진 광학 적층체를 덤벨 커터를 이용하여 10 mm 폭의 크기로 컷팅하였다. 컷팅한 광학 적층체를, 전면판을 내측으로 하여 굽힐 수 있도록 면상태무부하 U자 신축 시험기(YUASA SYSTEM Co., Ltd. 제 「DMLHB-FS」(상품명))의 치구에 세트하고, 대향하는 전면판간의 거리가 2.0 mm가 되도록(굴곡 반경 1 mm), 180° 굽힘 신장 조작을 반복했다. 굴곡 속도는 30 rpm로 하였다. 광학 적층체가 내충격층과 점착제층의 사이에 박리해 백화할 때까지의 굴곡 횟수를 내굴곡 횟수로서 기록하였다. 내굴곡 횟수를, 이하와 같이 평가하였다.
- [0267] ◎:내굴곡 횟수가 20만회 이상
- [0268] ○:내굴곡 횟수가 15만회 이상 20만회 미만
- [0269] △:내굴곡 횟수가 10만회 이상 15만회 미만
- [0270] ×:내굴곡 횟수가 10만회 미만
- [0271] <인장 탄성률>
- [0272] 실시예 및 비교예에서 이용한 내충격층, 및 전면판을, 덤벨 커터를 이용하여 10 mm×100 mm의 단책상(短冊狀)으로 컷팅하여, 샘플을 얻었다. 이 샘플의 인장 탄성률을 Shimadzu Corporation 제 「오토그래프 AG-IS」(상품명)을 이용하여 척간 거리 500 mm, 인장 속도 10 mm/min의 조건에서 S-S 곡선을 측정하고, 그 기울기로부터 내충격층의 인장 탄성률을 산출하였다. 인장 탄성률의 측정은, 온도 23℃, 상대습도 55%의 환경에서 행하였다.
- [0273] <동적점탄성 특성(내충격층의 $\tan \delta$)>
- [0274] 동적점탄성 측정 장치(TA Instrument 사 제 「DMA Q800」(상품명))을 이용하여 다음과 같은 측정 모드에서 측정한 손실 탄성률과 저장 탄성률비의 $\tan \delta$ 곡선보다 -20℃에서의 $\tan \delta$ 를 구하였다.
- [0275] 시료 : 길이 5-15 mm, 폭 5 mm
- [0276] 실험 모드 : DMA Multi-Frequency-Strain
- [0277] 실험 모드 상세 조건 :
- [0278] (1) Clamp : Tension : Film
- [0279] (2) Amplitude : 5 μ m
- [0280] (3) Frequency : 0.1 Hz(전온도 구간에서 변동 없음)
- [0281] (4) Preload Force : 0.01N
- [0282] (5) Force Track : 125N
- [0283] 온도 조건 :
- [0284] (1)-25℃ ~ 30℃

- [0285] (2) 승온 속도 : 5℃ / 분
- [0286] 주요 수집 데이터 :
- [0287] (1) 저장 탄성률(Storage modulus, E')
- [0288] (2) 손실 탄성률(Loss modulus, E'')
- [0289] (3) $\tan \delta$ (E''/E')
- [0290] <동적점탄성 특성(점착제층의 저장 탄성률, $\tan \delta$)>
- [0291] [저장 탄성률]
- [0292] 점탄성 측정 장치(Anton Paar 사 제 「MCR-301」(상품명))을 사용하여 측정하였다. 실시예 및 비교예에서 이용한 것과 같은 점착제층을 폭 20 mm×길이 20 mm로 재단하고, 두께가 150 μ m가 되도록 복수매 적층하였다. 적층된 점착제층을 유리판에 접합 후, 측정 팁과 접촉한 상태로 -20℃에서 100℃의 온도 영역에서 주파수 1.0 Hz, 변형량 1%, 승온 속도 5℃ / 분의 조건 하에서 측정을 행해, -20℃, 및 25℃에서의 저장 탄성률치를 확인하였다.
- [0293] [$\tan \delta$]
- [0294] 온도 -20℃에서의 $\tan \delta$ 는, 점탄성 측정 장치(Anton Paar 사 제 「MCR-301」(상품명))을 사용하여 측정하였다. 실시예 및 비교예에서 이용한 것과 같은 점착제층을 폭 30 mm×길이 30 mm로 재단하고, 두께가 150 μ m가 되도록 복수매 적층하였다. 적층된 점착제층을 유리판에 접합 후, 측정 팁과 접촉한 상태로 -20℃에서 100℃의 온도 영역에서 주파수 1.0 Hz, 변형량 1%, 승온 속도 5℃ / 분의 조건 하에서 측정을 행해, 온도 -20℃에서의 $\tan \delta$ 의 측정치를 확인하였다. 또한 $\tan \delta$ 와 저장 탄성률 G' 및 손실 탄성률 G''는 이하의 관계를 가진다.
- [0295] [수 6]
- $$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$
- [0296]
- [0297] <층의 두께의 측정 방법>
- [0298] [필름의 두께]
- [0299] Mitutoyo Corporation 제 「ID-C112XBS」(상품명)을 이용하고, 10점 이상의 필름의 두께를 측정하고, 그 평균치를 산출하였다.
- [0300] [하드 코트층의 두께]
- [0301] Filmetrics 사 제 「F20 탁상 막 두께 시스템」(상품명)을 이용하고, 하드 코트층의 두께를 측정하였다.
- [0302] 상기 결과를 표 1, 2에 나타낸다.
- [0303] 실시예 6에서는, 제1점착제층에 -20℃에서의 $\tan \delta$ 가 1.23의 점착제 조성물을 이용했지만, 내굴곡성의 저하는 보이지 않았다.

표 1

		실시예				
		1	2	3	4	5
내충격층	수지 종류	PI	PET	PET	PET	PET
	두께(a) / μm	80	80	80	80	80
	인장 탄성률 / GPa	4	4.6	4.6	4.6	4.6
	-20°C에서의 $\tan\delta$	0.014	0.007	0.007	0.007	0.007
제 1 점착제층	두께(b) / μm	25	25	25	25	25
	-20°C에서의 $\tan\delta$	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64
	-20°C에서의 저장 탄성률 / MPa	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21
제 2 점착제층	두께(c) / μm	25	25	25	25	25
	-20°C에서의 $\tan\delta$	0.64	0.64	0.63	0.06	0.80
	-20°C에서의 저장 탄성률 / MPa	0.21	0.21	0.11	0.19	4.03
합계 두께 (a + b + c) / μm		130	130	130	130	130
두께비 r (a/c)		3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
내충격성		0	0	0	0	0
내굴곡성		◎	◎	◎	◎	0

[0304]

표 2

		실시예			비교예	
		6	7	8	1	2
내충격층	수지 종류	PET	PET	PET	PET	PU
	두께(a) / μm	80	50	100	80	150
	인장 탄성률 / GPa	4.6	4.6	4.6	4.6	0.03
	-20°C에서의 $\tan\delta$	0.007	0.007	0.007	0.007	0.022
제 1 점착제층	두께(b) / μm	25	25	25	25	25
	-20°C에서의 $\tan\delta$	1.23	0.64	0.64	0.64	1.23
	-20°C에서의 저장 탄성률 / MPa	28.06	0.21	0.21	0.21	28.06
제 2 점착제층	두께(c) / μm	25	50	25	25	25
	-20°C에서의 $\tan\delta$	0.64	0.52	0.93	1.23	1.23
	-20°C에서의 저장 탄성률 / MPa	0.21	0.09	0.18	28.06	28.06
합계 두께 (a + b + c) / μm		130	125	150	130	200
두께비 r (a/c)		3.2	1	4	3.2	6
내충격성		0	0	0	0	0
내굴곡성		◎	◎	0	△	×

[0305]

부호의 설명

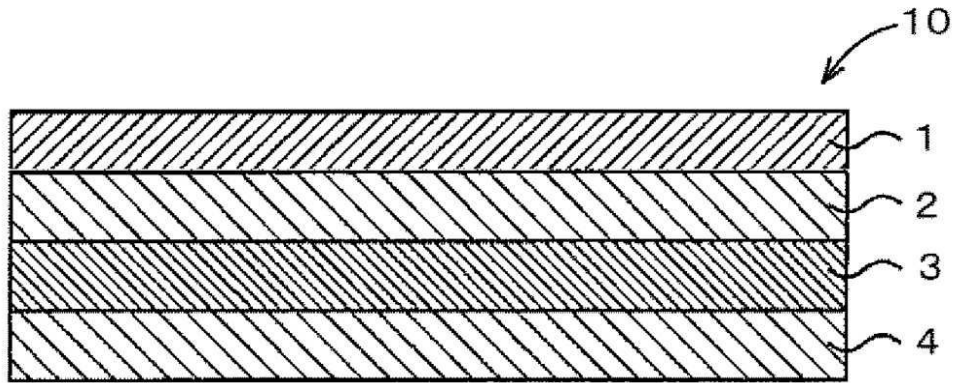
[0306]

- 1: 전면판,
- 2: 제1점착제층,
- 3: 내충격층,
- 4: 제2점착제층,
- 5: 표시 유닛,
- 10: 광학 적층체,

20: 표시장치.

도면

도면1



도면2

