(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년08월09일
(11) 등록번호 10-0974978
(24) 등록일자 2010년08월03일

(51) Int. Cl.
C08L 25/04 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08L 33/06 (2006.01) *G02B 5/30* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7008211
(22) 출원일자(국제출원일자) 2006년09월29일
심사청구일자 2008년04월04일
(85) 번역문제출일자 2008년04월04일
(65) 공개번호 10-2008-0053359
(43) 공개일자 2008년06월12일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/319425
(87) 국제공개번호 WO 2007/043356
국제공개일자 2007년04월19일
(30) 우선권주장
JP-P-2005-00294560 2005년10월07일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
JP07035923 A*
JP14040258 A*
WO2002039153 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
아사히 가세이 케미칼즈 가부시키가이샤
일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 칸다 진보쵸 1-105
(72) 발명자
요네자와, 준
일본 1008440 도꾜도 지요다꾸 유라꾸쵸 1-1-2
고바야시, 에이꼬
일본 1008440 도꾜도 지요다꾸 유라꾸쵸 1-1-2
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이석재, 장수길

전체 청구항 수 : 총 43 항 심사관 : 김계숙

(54) 광학 재료용 수지 조성물

(57) 요 약

본 발명은 광탄성 계수가 양이고 고유 복굴절이 음인 수지 (a)와, 광탄성 계수가 음이고 고유 복굴절이 음인 수지 (b)를 포함하는 광학 재료용 수지 조성물에 의해, 높은 복굴절률성을 나타내고, 광탄성 계수의 절대값이 작은 광학 재료를 제공한다.

(72) 발명자
구라미쯔, 마사히또
일본 1008440 도꾜도 지요다꾸 유라꾸쵸 1-1-2
후꾸오까, 유꼬
일본 1008440 도꾜도 지요다꾸 유라꾸쵸 1-1-2
구보, 기미히로
일본 1008440 도꾜도 지요다꾸 유라꾸쵸 1-1-2
시라이, 히로시
일본 1008440 도꾜도 지요다꾸 유라꾸쵸 1-1-2

(30) 우선권주장
JP-P-2005-00338105 2005년11월24일 일본(JP)
JP-P-2006-00202516 2006년07월25일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

광탄성 계수가 양이고 고유 복굴절이 음인 수지 (a)와, 광탄성 계수가 음이고 고유 복굴절이 음인 수지 (b)를 포함하는 수지 조성물을 포함하는 광학 보상 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 수지 (a)가 스티렌계 수지이고, 상기 수지 (b)가 아크릴계 수지인 광학 보상 필름.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 스티렌계 수지가 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체인 광학 보상 필름.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 중의 아크릴로니트릴 함량이 1 내지 40 질량%인 광학 보상 필름.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 스티렌계 수지가 스티렌-메타크릴산 공중합체인 광학 보상 필름.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 스티렌-메타크릴산 공중합체 중의 메타크릴산 함량이 0.1 내지 50 질량%인 광학 보상 필름.

청구항 7

제2항에 있어서, 상기 스티렌계 수지가 스티렌-말레산 무수물 공중합체인 광학 보상 필름.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 스티렌-말레산 무수물 공중합체 중의 말레산 무수물 함량이 0.1 내지 50 질량%인 광학 보상 필름.

청구항 9

제2항에 있어서, 상기 아크릴계 수지가 아크릴산알킬에스테르 또는 메타크릴산알킬에스테르를 단량체 성분으로서 포함하는 중합체인 광학 보상 필름.

청구항 10

제2항에 있어서, 상기 아크릴계 수지가 메타크릴산메틸의 단독 중합체 또는,

메타크릴산메틸과, 메틸메타크릴레이트 이외의 메타크릴산알킬에스테르, 아크릴산알킬에스테르, 방향족 비닐 화합물류, 시안화비닐류, 말레이미드류, 불포화 카르복실산 무수물류 및 불포화산류로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 단량체의 공중합체인 광학 보상 필름.

청구항 11

제2항에 있어서, 상기 아크릴계 수지가 메타크릴산메틸과 아크릴산알킬에스테르류의 공중합체인 광학 보상 필름.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 공중합체 중의 아크릴산알킬에스테르류의 함유량이, 상기 아크릴계수지의 단량체 성분의 합계 100 질량%에 대하여, 0.1 질량% 내지 15 질량% 인 광학 보상 필름.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 아크릴산알킬에스테르류가 아크릴산메틸 또는 아크릴산에틸인 광학 보상 필름.

청구항 14

제2항에 있어서, 상기 아크릴계 수지의 질량 평균 분자량은 5만 내지 20만인 광학 보상 필름.

청구항 15

제2항에 있어서, 상기 아크릴계 수지가 괴상 중합이나 용액 중합에 의해 제조되는 것인 광학 보상 필름.

청구항 16

제2항에 있어서, 상기 아크릴계 수지가 개시제로서 유기 용매에 가용인 과산화물 또는 아조비스 개시제를 사용하여 중합된 것인 광학 보상 필름.

청구항 17

제2항에 있어서, 상기 아크릴계 수지가, 개시제를 상기 아크릴계 수지의 단량체 성분의 합계 100 질량%에 대하여 0.005 내지 5 질량%의 범위로 사용하여 중합된 것인 광학 보상 필름.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수지 (a) 1 내지 99 질량부, 상기 수지 (b) 1 내지 99 질량부를 포함하는 수지 조성물 100 질량부에 대하여, 자외선 흡수제 (c)를 0.1 내지 10 질량부 포함하는 광학 보상 필름.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 자외선 흡수제(c)가 벤조트리아졸계 화합물 또는 벤조트리아진계 화합물인 광학 보상 필름.

청구항 20

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 광탄성 계수의 절대값이 0 내지 4×10^{-12} Pa^{-1}인 광학 보상 필름.

청구항 21

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 광탄성 계수의 절대값이 0 내지 4×10^{-12} Pa^{-1}이고, 380 nm에서의 분광 투과율이 5 % 이하인 광학 보상 필름.

청구항 22

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 압출 성형에 의해 성형된 필름인 광학 보상 필름.

청구항 23

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 캐스트 성형에 의해 성형된 필름인 광학 보상 필름.

청구항 24

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 두께 방향 리타데이션 (Rth)의 값이 -300 내지 -1 nm인 광학 보상 필름.

청구항 25

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 면내 리타데이션 (Re)와 두께 방향 리타데이션 (Rth)의 비 (Re/Rth)의 절대값이 3 이하인 광학 보상 필름.

청구항 26

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, N_z 계수가 -5 내지 0인 광학 보상 필름.

청구항 27

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 두께 방향 리타데이션 (Rth)의 값이 음의 값인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

청구항 28

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 두께가 1 ㎛ 이상 내지 300 ㎛미만인 광학 보상 필름.

청구항 29

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수지 조성물 중의 수지 (a), 수지 (b)의 함유량의 합계가 70 질량% 이상이고, 상기 수지 조성물 중의 수지 (a)와 수지 (b)의 질량비((a)/(b))가 0.1/99.9 내지 99.9/0.1인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

청구항 30

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 기재된 광학 보상 필름를 사용한 편광판 보호 필름.

청구항 31

편광 필름의 한쪽 면에, 제30항에 기재된 보호 필름이며 Re가 10 ㎚ 이상인 보호 필름을 적층하고, 다른쪽 면에, 아크릴계 수지를 포함하며 Re가 10 ㎚ 이하인 보호 필름을 적층한 편광판.

청구항 32

제18항에 있어서, 광탄성 계수의 절대값이 0 내지 4×10^{-12} Pa^{-1}인 광학 보상 필름.

청구항 33

제18항에 있어서, 광탄성 계수의 절대값이 0 내지 4×10^{-12} Pa^{-1}이고, 380 ㎚에서의 분광 투과율이 5 % 이하인 광학 보상 필름.

청구항 34

제18항에 있어서, 압출 성형에 의해 성형된 필름인 광학 보상 필름.

청구항 35

제18항에 있어서, 캐스트 성형에 의해 성형된 필름인 광학 보상 필름.

청구항 36

제18항에 있어서, 두께 방향 리타데이션 (Rth)의 값이 -300 내지 -1 ㎚인 광학 보상 필름.

청구항 37

제18항에 있어서, 면내 리타데이션 (Re)와 두께 방향 리타데이션 (Rth)의 비 (Re/Rth)의 절대값이 3 이하인 광학 보상 필름.

청구항 38

제18항에 있어서, N_z 계수가 -5 내지 0인 광학 보상 필름.

청구항 39

제18항에 있어서, 두께 방향 리타데이션 (Rth)의 값이 음의 값인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

청구항 40

제18항에 있어서, 두께가 1 ㎛ 이상 내지 300 ㎛미만인 광학 보상 필름.

청구항 41

제18항에 있어서, 상기 수지 조성물 중의 수지 (a), 수지 (b)의 함유량의 합계가 70 질량% 이상이고, 상기 수지 조성물 중의 수지 (a)와 수지 (b)의 질량비((a)/(b))가 0.1/99.9 내지 99.9/0.1인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

청구항 42

제18항에 기재된 광학 보상 필름를 사용한 편광판 보호 필름.

청구항 43

편광 필름의 한쪽 면에, 제42항에 기재된 보호 필름이며 Re가 10 nm 이상인 보호 필름을 적층하고, 다른쪽 면에, 아크릴계 수지를 포함하며 Re가 10 nm 이하인 보호 필름을 적층한 편광판.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 광학 소자를 제조하기 위한 재료, 즉 광학 재료로서 사용하는 데 적합한 수지 조성물 및 이 수지 조성물을 포함하는 성형체에 관한 것이다.

[0002] 특히, 복굴절성을 이용한 광학 소자의 제조에 적합한 수지 조성물 및 상기 수지 조성물을 포함하는 성형체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 디스플레이 시장의 확대에 따라, 화상을 보다 선명하게 보고 싶다는 요구가 높아지고 있다. 따라서, 단순한 투명 재료가 아닌 보다 고도의 광학 특성이 부여된 광학 재료가 요구되고 있다.

[0004] 이러한 고도의 광학 특성 중 하나로서 복굴절성이 있다. 일반적으로, 고분자는 분자 주쇄 방향과 그에 수직인 방향에서는 굴절률이 상이하기 때문에 복굴절이 발생한다. 용도에 따라서는, 이 복굴절을 엄밀히 조절하는 것이 요구되고 있다. 예를 들면, 액정의 편광판에 사용되는 보호 필름의 경우, 전광선 투과율이 동일하여도 복굴절이 보다 작은 고분자 재료 성형체가 필요하게 된다. 대표적인 것으로서는, 트리아세틸셀룰로오스를 포함하는 필름이 있다. 한편, 이 복굴절을 이용함으로써, 직선 편광을 원 편광으로 변경하거나(1/4 파장판 등), 액정이 갖는 복굴절을 보상하는(위상차 필름 등의 광학 보상 필름 등) 것이 가능해진다. 이러한 복굴절성 광학 재료로서는 폴리카르보네이트가 알려져 있다.

[0005] 또한, 최근에는 액정 디스플레이가 대형화되고 있으며, 그에 따라 위상차 필름 등의 고분자 광학 소자의 대형화도 필요하다. 그러나, 광학 소자를 대형화하면 외력의 치우침이 발생하기 때문에, 광학 소자가 외력에 의한 복굴절 변화를 발생시키기 쉬운 재료를 포함하는 경우, 복굴절의 분포가 발생하여 콘트라스트가 불균일해진다는 문제점이 있다.

[0006] 외력에 의한 복굴절 변화가 발생하기 쉬운 것은 광탄성 계수에 의해 나타나지만, 상술한 폴리카르보네이트는 광탄성 계수가 크기 때문에, 이들 대신에 광탄성 계수가 작은 복굴절성 광학 재료가 요구되고 있다.

[0007] 스티렌계 수지를 포함하는 위상차 필름으로서, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체를 포함하는 위상차 필름이 알려져 있다(하기 특허 문헌 1). 그러나, 이 필름의 광탄성 계수는 크기 때문에, 위상차 필름으로서 만족할 수 없다.

[0008] 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체와 아크릴계 수지의 블렌드물(하기 비특허 문헌 1), 스티렌-메타크릴산 공중합체와 아크릴계 수지의 블렌드물(하기 특허 문헌 2), 스티렌-말레산 무수물 공중합체와 아크릴계 수지의 블렌드물(하기 비특허 문헌 2) 자체는 알려져 있다. 그러나, 이들 블렌드물은 광학 재료에 사용되는 것이 아니다.

[0009] 스티렌-말레산 무수물 공중합체를 포함하는 광학 재료용 수지 조성물로서, 스티렌-말레산 무수물 공중합체와 폴리카르보네이트로 이루어지는 수지 조성물이 알려져 있다(하기 특허 문헌 3). 그러나, 이 수지 조성물은 광탄성 계수가 양인 수지끼리의 조합이기 때문에, 그의 광탄성 계수의 절대값이 크다.

[0010] 고유 복굴절의 양음에 착안한 것으로서는, 고유 복굴절이 양과 음인 수지로 이루어지는 위상차 필름(하기 특허 문헌 4)도 알려져 있다. 그러나, 특허 문헌 4에 구체적으로 개시되어 있는 것은, 광탄성 계수가 양인 수지끼리의 조합을 포함하는 필름이기 때문에, 광탄성 계수가 크다.

[0011] 또한, 광탄성 계수가 양과 음인 수지로 이루어지는 위상차 필름도 알려져 있다(하기 특허 문헌 5). 그러나, 이 위상차 필름에서는, 위상차 필름으로서 필요한 복굴절성을 구비하기 위해, 광탄성 계수가 양인 수지로서 광탄성 계수가 큰(60×10^{-8} ㎠/N(=60×10^{-12} Pa^{-1}) 이상) 것을 사용한다. 그 때문에, 사용할 수 있는 재료가 한정되어, 다른 광학 특성을 자유롭게 설계할 수 없다는 문제점이 있다.

[0012] 또한, 최근에는 한층 더 액정 화면의 고화질을 구하기 위해, 위상차 필름의 면내의 리타데이션 뿐만 아니라 두께 방향의 리타데이션도 제어하고 싶다는 요구가 있다. 그리고, 최근 주목받고 있는 수평 전계(IPS) 모드 액정 디스플레이용의 위상차 필름의 경우, 두께 방향 리타데이션이 음의 값인 것이 바람직하다. 그러나, 일반적인 광학 필름인 트리아세틸셀룰로오스나 폴리카르보네이트를 포함하는 필름이나, 특허 문헌 5에 개시된 위상차 필름은, 두께 방향의 리타데이션이 양의 값을 갖는다. 그 때문에, 광탄성 계수의 절대값이 작을 뿐만 아니라, 두께 방향의 리타데이션이 음인 광학 필름이 요구되고 있다.

[0013] 특허 문헌 1: 일본 특허 공개 (평)05-257014호 공보

[0014] 특허 문헌 2: 일본 특허 공개 (소)56-98251호 공보

[0015] 특허 문헌 3: 일본 특허 공개 (평)7-233296호 공보

[0016] 특허 문헌 4: 일본 특허 공개 제2002-40258호 공보

[0017] 특허 문헌 5: 일본 특허 공개 제2004-212971호 공보

[0018] 비특허 문헌 1: T. Nishimoto, POLYMER, vol. 30, p. 1279-1285, 1989

[0019] 비특허 문헌 2: D. Chopra, Society of Plastics Engineers. Annual Technical Conference, 59th, vol. 2, p. 2326-2330, 2001

발명의 상세한 설명

[0020] 본 발명은 높은 복굴절성을 나타내고, 외력에 의한 복굴절 변화가 작은, 즉 광탄성 계수의 절대값이 작은 광학 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0021] 또한, 본 발명은, 성형체로 했을 때 그의 두께 방향 리타데이션이 음이 되는 광학 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0022] 본 발명자들은 수지 조성물의 복굴절성에 대하여 예의 검토한 결과, 주성분이 되는 수지의 고유 복굴절의 양음을 통일함으로써, 광탄성 계수가 큰 수지를 사용하지 않아도 수지 조성물에 높은 복굴절성을 제공할 수 있다는 것을 발견하였다.

[0023] 또한, 본 발명자들은 주성분이 되는 수지의 고유 복굴절이 음이면, 수지 조성물을 성형체로 했을 때의 두께 방향 리타데이션을 음으로 하는 것이 가능하다는 것을 발견하였다.

[0024] 이상의 지견에 기초하여, 본 발명자들은 광탄성 계수가 양, 고유 복굴절률이 음인 수지 (a)와, 광탄성 계수가 음, 고유 복굴절이 음인 수지 (b)를 포함하는 수지 조성물은 높은 복굴절성, 작은 광탄성 계수의 절대값을 실현할 수 있고, 성형체로 했을 때 그의 두께 방향 리타데이션이 음이 된다는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0025] 본 발명은 이하와 같다.

[0026] 본 발명은 광탄성 계수가 양이고 고유 복굴절이 음인 수지 (a)와, 광탄성 계수가 음이고 고유 복굴절이 음인 수지 (b)를 포함하는 광학 재료용 수지 조성물을 제공한다.

[0027] <발명의 효과>

[0028] 본 발명의 광학 재료용 수지 조성물을 사용하면, 높은 복굴절성을 나타내고 광탄성 계수의 절대값이 작은 광학 재료를 제공할 수 있다. 또한, 이 광학 재료를 특정한 조건으로 성형·연신함으로써, 성형체의 리타데이션를 원하는 값으로 제어할 수 있다.

[0029] 따라서, 액정 표시 장치 등에 사용한 경우, 외력의 치우침에 의해 발생하는 복굴절의 분포가 작고, 콘트라스트의 균일성이 우수한 광학 보상 필름을 제조할 수 있다.

[0030] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

[0031] 이하, 본 발명에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0032] 본 발명의 광학 재료용 수지 조성물은 광탄성 계수가 양이고 고유 복굴절이 음인 수지 (a)와, 광탄성 계수가 음이고 고유 복굴절이 음인 수지 (b)를 포함한다.

[0033] 본 발명에서의 "광탄성 계수"란, 외력에 의한 복굴절의 변화가 발생하기 쉬운 것을 나타내는 계수로, 하기 수학식 1에 의해 정의된다.

수학식 1

[0034] $C_R[Pa^{-1}]=\Delta n/\sigma_R$

[0035] 여기서, σ_R은 신장 응력 [Pa], Δn은 응력 부가시의 복굴절이고, Δn은 하기 수학식 2에 의해 정의된다.

수학식 2

[0036] $\Delta n=n_1-n_2$

[0037] 여기서, n_1은 신장 방향과 평행한 방향의 굴절률, n_2는 신장 방향과 수직인 방향의 굴절률이다.

[0038] 광탄성 계수의 값이 0에 가까울수록, 외력에 의한 복굴절의 변화가 작다는 것을 나타내고, 각 용도에 따라 설계된 복굴절이 외력에 의해 변화되기 어렵다는 것을 의미한다.

[0039] 또한, 본 발명에서의 "고유 복굴절"이란, 배향에 의존한 복굴절의 크기를 나타내는 값으로, 하기 수학식 3에 의해 정의된다.

수학식 3

[0040] 고유 복굴절=npr-nvt

[0041] 여기서, npr은 1축성의 질서로 배향된 고분자의 배향 방향과 평행한 방향의 굴절률, nvt는 그 배향 방향과 수직인 방향의 굴절률이다.

[0042] 즉, 본 발명에서 고유 복굴절이 음인 수지란, 수지를 구성하는 고분자가 1축성의 질서로 배향되어 형성된 층에 빛이 입사했을 때, 상기 배향 방향의 빛의 굴절률이 상기 배향 방향에 직교하는 방향의 빛의 굴절률보다 작아지는 수지를 말한다.

[0043] 수지 (a)에 대하여 설명한다.

[0044] 본 발명에서의 수지 (a)로서는 그의 광탄성 계수가 양이고 고유 복굴절이 음인 조건을 만족하는 수지이면, 어떠한 수지여도 상관없다.

[0045] 수지 (a)의 대표적인 것으로서는, 예를 들면 스티렌계 수지를 들 수 있다.

[0046] 본 발명에서 스티렌계 수지란, 적어도 스티렌계 단량체를 단량체 성분으로서 포함하는 중합체를 말한다. 여기서, 스티렌계 단량체란, 그의 구조 중에 스티렌 골격을 갖는 단량체를 말한다.

[0047] 스티렌계 단량체의 구체예로서는, 스티렌 이외에 o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 에틸스티렌, p-tert-부틸스티렌 등의 핵 알킬 치환 스티렌, α-메틸스티렌, α-메틸-p-메틸스티렌 등의 α-알킬 치환 스티렌 등의 비닐 방향족 화합물 단량체 등을 들 수 있고, 대표적인 것은 스티렌이다.

[0048] 스티렌계 수지는, 스티렌계 단량체 성분에 다른 단량체 성분을 공중합한 것일 수 있다. 공중합 가능한 단량체로서는 메틸메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 메틸페닐메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트 등의 알킬메타크릴레이트; 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트 등의 알킬아크릴레이트 등의 불포화 카르복실산알킬에스테르 단량체; 메타크릴산, 아크릴

산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 신남산 등의 불포화 카르복실산 단량체; 말레산 무수물, 이타콘산, 에틸말레산, 메틸이타콘산, 클로로말레산 등의 무수물인 불포화 디카르복실산 무수물 단량체; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 불포화 니트릴 단량체; 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔(이소프렌), 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔 등의 공액 디엔 등을 들 수 있고, 이들 2종 이상을 공중합할 수도 있다.

[0049] 이러한 다른 단량체 성분의 공중합 비율은, 스티렌계 단량체 성분에 대하여 50 질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0050] 수지 (a)로서는, 특히 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-메타크릴산 공중합체, 스티렌-말레산 무수물 공중합체가 내열성, 투명성 등의 광학 재료에 요구되는 특성을 갖고 있기 때문에 바람직하다.

[0051] 또한, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-메타크릴산 공중합체, 스티렌-말레산 무수물 공중합체는, 메타크릴산메틸을 단량체 성분으로서 포함하는 중합체와의 상용성이 높기 때문에, 수지 (b)로서 메타크릴산메틸을 단량체 성분으로서 포함하는 중합체를 사용하는 경우 특히 바람직하다.

[0052] 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체의 경우, 공중합체 중의 아크릴로니트릴 함량이 1 내지 40 질량%인 것이 바람직하다. 보다 바람직한 범위는 1 내지 30 질량%이고, 특히 바람직한 범위는 1 내지 25 %이다. 공중합체 중의 아크릴로니트릴의 함량이 1 내지 40 질량%인 경우, 투명성이 우수하기 때문에 바람직하다.

[0053] 스티렌-메타크릴산 공중합체의 경우, 공중합체 중의 메타크릴산 함량이 0.1 내지 50 질량%인 것이 바람직하다. 보다 바람직한 범위는 0.1 내지 40 질량%이고, 더욱 바람직한 범위는 0.1 내지 30 질량%이다. 공중합체 중의 메타크릴산 함량이 0.1 질량% 이상이면 내열성이 우수하고, 50 질량% 이하의 범위이면 투명성이 우수하기 때문에 바람직하다.

[0054] 스티렌-말레산 무수물 공중합체의 경우, 공중합체 중의 말레산 무수물 함량이 0.1 내지 50 질량%인 것이 바람직하다. 보다 바람직한 범위는 0.1 내지 40 질량%이고, 더욱 바람직한 범위는 0.1 질량% 내지 30 질량%이다. 공중합체 중의 말레산 무수물 함량이 0.1 질량% 이상이면 내열성이 우수하고, 50 질량% 이하의 범위이면 투명성이 우수하기 때문에 바람직하다.

[0055] 이들 중에서도 내열성의 관점에서 스티렌-메타크릴산 공중합체, 스티렌-말레산 무수물 공중합체가 특히 바람직하다.

[0056] 수지 (a)로서 조성, 분자량 등이 상이한 복수 종류의 스티렌계 수지를 병용할 수도 있다.

[0057] 스티렌계 수지는 공지된 음이온, 괴상, 현탁, 유화 또는 용액 중합 방법에 의해 얻을 수 있다. 또한, 스티렌계 수지는, 공액 디엔이나 스티렌계 단량체의 벤젠환의 불포화 이중 결합이 수소 첨가될 수도 있다. 수소 첨가율은 핵 자기 공명 장치(NMR)에 의해 측정할 수 있다.

[0058] 수지 (a)의 미연신시의 광탄성 계수는 60×10^{-12} Pa^{-1} 이하인 것이 바람직하고, 30×10^{-12} Pa^{-1} 이하인 것이 보다 바람직하고, 6×10^{-12} Pa^{-1} 이하인 것이 특히 바람직하다. 수지 (a)의 광탄성 계수가 이 범위에 있으면 광탄성 계수가 작고, 원하는 Rth를 갖는 광학 필름이 얻어지기 때문에 바람직하다.

[0059] 수지 (b)에 대하여 설명한다.

[0060] 본 발명에서의 수지 (b)로서는 그의 광탄성 계수가 음이고 고유 복굴절이 음인 조건을 만족하는 수지이면 어떠한 수지여도 상관없다.

[0061] 수지 (b)의 대표적인 것으로서는 아크릴계 수지를 들 수 있다.

[0062] 본 발명에서 아크릴계 수지란, 아크릴산, 메타크릴산 또는 이들 유도체를 단량체 성분으로서 포함하는 중합체를 말한다.

[0063] 이 아크릴계 수지 중에서도, 특히 아크릴산알킬에스테르 또는 메타크릴산알킬에스테르를 단량체 성분으로서 포함하는 중합체는, 스티렌계 수지와의 상용성이 높기 때문에 수지 (a)로서 스티렌계 수지를 사용하는 경우 특히 바람직하다.

[0064] 아크릴산알킬에스테르 또는 메타크릴산알킬에스테르를 단량체 성분으로서 포함하는 아크릴계 수지의 구체예로서는, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산 t-부틸시클로헥실, 메타크릴산메틸 등의 메타크릴산알킬에스테르; 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산부틸, 아크릴산이소프로필, 아크릴산 2-에틸헥실 등의 아크릴산알킬에스테르

로부터 선택되는 1종 이상의 단량체를 중합한 것 등을 들 수 있다.

[0065] 또한, 아크릴산알킬에스테르 또는 메타크릴산알킬에스테르를 단량체 성분으로서 포함하는 아크릴계 수지에는, 메타크릴산알킬에스테르, 아크릴산알킬에스테르 이외의 단량체가 공중합된 것도 포함된다.

[0066] 아크릴산알킬에스테르, 메타크릴산알킬에스테르와 공중합 가능한 메타크릴산알킬에스테르, 아크릴산알킬에스테르 이외의 단량체로서는, 스티렌, 비닐톨루엔, α-메틸스티렌 등의 방향족 비닐 화합물류; 아크릴로니트릴, 메타크릴니트릴 등의 시안화비닐류; N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 등의 말레이미드류; 말레산 무수물 등의 불포화 카르복실산 무수물류; 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 등의 불포화산류 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수도 있다.

[0067] 메타크릴산알킬에스테르, 아크릴산알킬에스테르 이외의 단량체 성분을 공중합하는 경우, 그 공중합 비율은 메타크릴산알킬에스테르, 아크릴산알킬에스테르에 대하여 50 질량% 미만인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 40 질량% 이하이고, 특히 바람직하게는 30 질량% 이하이다. 50 질량% 미만이면 전광선 투과율 등의 광학 특성이 우수하기 때문에 바람직하다.

[0068] 아크릴산알킬에스테르 또는 메타크릴산알킬에스테르를 단량체 성분으로서 포함하는 중합체 중에서도, 메타크릴산메틸의 단독 중합체 또는 메타크릴산메틸과 다른 단량체의 공중합체가 내열성, 투명성 등 광학 재료에 요구되는 특성을 갖고 있기 때문에 바람직하다.

[0069] 메타크릴산메틸과 공중합시키는 단량체로서는, 특히 아크릴산알킬에스테르류가 내열 분해성이 우수하고, 이것을 공중합시켜 얻어지는 메타크릴계 수지의 성형 가공시의 유동성이 높기 때문에 바람직하다. 메타크릴산메틸에 아크릴산알킬에스테르류를 공중합시키는 경우의 아크릴산알킬에스테르류의 사용량은, 내열 분해성의 관점에서 0.1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 내열성의 관점에서 15 질량% 이하인 것이 바람직하다. 0.2 질량% 이상 14 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 1 질량% 이상 12 질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0070] 아크릴산알킬에스테르류 중에서도, 아크릴산메틸 및 아크릴산에틸이 소량 메타크릴산메틸과 공중합시키는 것만으로도 상술한 성형 가공시의 유동성의 개량 효과가 현저히 얻어지기 때문에 바람직하다.

[0071] 아크릴계 수지의 질량 평균 분자량은 5만 내지 20만인 것이 바람직하다. 질량 평균 분자량은 성형품의 강도의 관점에서 5만 이상이 바람직하고, 성형 가공성, 유동성의 관점에서 20만 이하가 바람직하다. 보다 바람직한 범위는 7만 내지 15만이다.

[0072] 또한, 본 발명에는 이소택틱 폴리메타크릴산에스테르와 신디오택틱 폴리메타크릴산에스테르를 동시에 사용할 수도 있다.

[0073] 아크릴계 수지를 제조하는 방법으로서, 예를 들면 캐스트 중합, 괴상 중합, 현탁 중합, 용액 중합, 유화 중합, 음이온 중합 등의 일반적으로 행해지고 있는 중합 방법을 이용할 수 있다. 광학 용도로서는 미소한 이물질의 혼입은 가능한 한 피하는 것이 바람직하고, 이 관점에서 현탁제나 유화제를 사용하지 않는 괴상 중합이나 용액 중합이 바람직하다.

[0074] 용액 중합을 행하는 경우에는, 단량체의 혼합물을 톨루엔, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소의 용매에 용해하여 제조한 용액을 사용할 수 있다. 괴상 중합에 의해 중합시키는 경우에는, 통상적으로 행해지는 바와 같이 가열에 의해 발생하는 유리 라디칼이나 전리성 방사선 조사에 의해 중합을 개시할 수 있다.

[0075] 중합 반응에 사용되는 개시제로서는, 라디칼 중합에서 사용되는 임의의 개시제를 사용할 수 있고, 예를 들면 아조비스이소부틸니트릴 등의 아조 화합물, 벤조일퍼옥시드, 라우로일퍼옥시드, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 등의 유기 과산화물을 사용할 수 있다.

[0076] 특히 90 ℃ 이상의 고온하에 중합을 행하는 경우에는 용액 중합이 일반적이기 때문에, 10 시간 반감기 온도가 80 ℃ 이상이고, 사용하는 유기 용매에 가용인 과산화물, 아조비스 개시제 등이 바람직하다. 구체적으로는, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)3,3,5-트리메틸시클로헥산, 시클로헥산퍼옥시드, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산, 1,1-아조비스(1-시클로헥산카르보니트릴), 2-(카르바모일아조)이소부티로니트릴 등을 들 수 있다.

[0077] 이들 개시제는, 예를 들면 0.005 내지 5 질량%의 범위로 사용하는 것이 바람직하다.

[0078] 중합 반응에 필요에 따라 사용되는 분자량 조절제로서는, 라디칼 중합에서 사용하는 임의의 것을 사용할 수 있고, 예를 들면 부틸머캅탄, 옥틸머캅탄, 도데실머캅탄, 티오글리콜산 2-에틸헥실 등의 머캅탄 화합물을 특히 바람직한 것으로서 들 수 있다.

[0079] 이들 분자량 조절제는, 아크릴계 수지의 중합도가 바람직한 범위 내로 제어되는 농도 범위에서 첨가한다.

[0080] 수지 (b)로서는 메타크릴산메틸 단독 중합체, 메타크릴산메틸-아크릴산메틸 공중합체, 메타크릴산메틸-아크릴산에틸 공중합체가 바람직하고, 성형 가공시의 유동성과 내열성을 균형적으로 겸비하고 있다는 점에서, 특히 메타크릴산메틸-아크릴산메틸 공중합체가 바람직하다.

[0081] 수지 (b)로서 조성, 분자량 등 상이한 복수 종류의 아크릴계 수지를 병용할 수 있다.

[0082] 수지 (b)의 미연신시의 광탄성 계수는 -60×10^{-12} Pa^{-1} 이상인 것이 바람직하고, -30×10^{-12} Pa^{-1} 이상인 것이 보다 바람직하고, -6×10^{-12} Pa^{-1} 이상인 것이 특히 바람직하다. 수지 (b)의 광탄성 계수가 이 범위에 있으면 광탄성 계수가 작고, 원하는 Rth를 갖는 광학 필름이 얻어지기 때문에 바람직하다.

[0083] 이어서, 본 발명의 광학 재료용 수지 조성물에 대하여 설명한다.

[0084] 수지 (a)와 수지 (b)는 상용하는 것이 바람직하다. 상용은 수지 (a), (b)의 조성(공중합 조성을 포함함), 배합비율, 혼련 온도, 혼련 압력, 냉각 온도, 냉각 속도 등을 적절하게 선택함으로써 실현할 수 있다. 상용(miscible)에 대해서는, 문헌 [고성능 중합체 얼로이](고분자 학회 편집, 1991년 마루젠 가부시끼가이샤 발행)에 자세한 기재가 있다. 수지 (a)와 수지 (b)가 상용하면, 수지 (a)와 수지 (b)를 포함하는 수지 조성물을 성형한 성형체의 전광선 투과율을 높이는 것이 가능해진다.

[0085] 이러한 관점에서, 본 발명에서는 수지 (a)로서 스티렌계 수지, 수지 (b)로서 아크릴계 수지를 조합하는 것이 바람직하다. 수지 (a)와 수지 (b)를 이러한 조합으로 함으로써, 사용 중에 상 분리를 일으켜 투명성이 저하되지 않는 안정성이 높은 광학 소자를 제조할 수 있다.

[0086] 본 발명의 광학 재료용 수지 조성물에서는, 수지 (a), 수지 (b)의 함유량이나 질량비를 조정함으로써 그의 광탄성 계수를 제어할 수 있다.

[0087] 본 발명의 광학 재료용 수지 조성물에서의 수지 (a)의 함유량은, 0.1 내지 99.9 질량부인 것이 바람직하고, 0.2 내지 90 질량부인 것이 보다 바람직하고, 20 내지 80 질량부인 것이 특히 바람직하다. 수지 (b)의 함유량은, 0.1 내지 99.9 질량부인 것이 바람직하고, 10 내지 99.8 질량부인 것이 보다 바람직하고, 20 내지 80 질량부인 것이 특히 바람직하다.

[0088] 또한, 수지 (a)와 수지 (b)의 함유량의 합계는, 수지 조성물에 대하여 70 질량% 이상인 것이 바람직하고, 80 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90 질량% 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0089] 또한, 수지 (a)와 수지 (b)의 질량비 ((a)/(b))는 수지 (a), 수지 (b)의 종류에 따라서도 상이하지만, 0.1/99.9 내지 99.9/0.1인 것이 바람직하고, 20/80 내지 80/20인 것이 보다 바람직하고, 40/60 내지 60/40인 것이 특히 바람직하다.

[0090] 본 발명의 광학 재료용 수지 조성물은, 수지 (a) 및 (b)의 합계 100 질량부에 대하여 자외선 흡수제 (c)를 0.1 내지 10 질량부 포함하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 2 질량부이고, 특히 바람직하게는 0.1 내지 1.5 질량부 이하이다.

[0091] 자외선 흡수제 (c)를 이러한 양으로 첨가함으로써, 광탄성 계수 및 분광 투과율을 바람직한 범위로 제어할 수 있다. 단, 자외선 흡수제 (c)를 다량으로 첨가하면 광탄성 계수가 커지기 때문에, 광학 재료로서는 바람직하지 않다.

[0092] 자외선 흡수제 (c)의 함유량은, 핵 자기 공명 장치(NMR)에 의해 양성자 NMR을 측정하여, 피크 신호의 적분값의 비로부터 구하는 방법이나, 또는 양용매를 사용하여 수지로부터 추출한 후, 가스 크로마토그래프(GC)로 측정하는 방법 등에 의해 정량할 수 있다.

[0093] 자외선 흡수제 (c)로서는, 예를 들면 벤조트리아졸계 화합물, 트리아진계 화합물, 벤조에이트계 화합물, 벤조페논계 화합물, 옥시벤조페논계 화합물, 페놀계 화합물, 옥사졸계 화합물, 말론산에스테르계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물, 락톤계 화합물, 살리실산에스테르계 화합물, 벤즈옥사지논계 화합물 등을 들 수 있다. 바람직하게는 벤조트리아졸계 화합물, 벤조트리아진계 화합물이다. 이들을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상 병용하여 사용할 수도 있다.

[0094] 자외선 흡수제 (c)의 20 ℃에서의 증기압(P)은, 1.0×10^{-4} Pa 이하인 것이 성형 가공성이 우수하기 때문에 바람

직하다. 더욱 바람직하게는 증기압(P)이 1.0×10^{-6} Pa 이하이고, 특히 바람직하게는 증기압(P)이 1.0×10^{-8} Pa 이하이다. 여기서, 성형 가공성이 우수하다는 것은, 예를 들면 필름 성형시에 저분자 화합물의 롤로의 부착이 적다는 것 등을 나타낸다. 롤에 저분자 화합물이 부착되면, 성형체 표면에도 부착되어 외관 및 광학 특성을 악화시키기 때문에, 광학용 재료로서 바람직하지 않게 된다.

[0095] 자외선 흡수제 (c)의 융점(Tm)은, 80 ℃ 이상인 것이 성형 가공성이 우수하기 때문에 바람직하다. 보다 바람직하게는 융점(Tm)이 130 ℃ 이상이고, 특히 바람직하게는 융점(Tm)이 160 ℃ 이상이다.

[0096] 또한, 자외선 흡수제 (c)를 23 ℃ 내지 260 ℃까지 20 ℃/분의 속도로 승온시킨 경우의 질량 감소율이 50 % 이하인 경우에는, 성형 가공성이 우수하기 때문에 바람직하다. 보다 바람직한 범위는 질량 감소율이 15 % 이하이고, 특히 바람직한 범위는 질량 감소율이 2 % 이하이다.

[0097] 본 발명의 수지 조성물에는, 수지 (a) 성분 및 (b) 성분 이외의 중합체를 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 함유시킬 수 있다. 수지 (a), 수지 (b) 이외의 중합체로서는 올레핀계 엘라스토머, 스티렌계 엘라스토머, 아크릴계 고무 등의 고무 성분; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리페닐렌술피드 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리페닐렌옥시드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리아세탈 등의 열가소성 수지; 및 페놀 수지, 멜라민 수지, 실리콘 수지, 에폭시 수지 등의 열경화성 수지 등을 들 수 있다.

[0098] 수지 (a), 수지 (b) 이외의 중합체는, 수지 조성물에 대하여 30 질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0099] 또한, 본 발명의 수지 조성물에는, 본 발명의 효과를 현저히 손상시키지 않는 범위 내에서, 목적에 따라 임의의 첨가제를 배합할 수 있다. 이러한 첨가제로서는, 수지나 고무상 중합체의 배합에 일반적으로 사용되는 것이면 특별히 제한은 없다. 예를 들면, 무기 충전제; 산화철 등의 안료; 스테아르산, 베헨산, 스테아르산아연, 스테아르산칼슘, 스테아르산마그네슘, 에틸렌비스스테아로아미드 등의 윤활제; 이형제; 파라핀계 공정 오일, 나프텐계 공정 오일, 방향족계 공정 오일, 파라핀, 유기 폴리실록산, 미네랄 오일 등의 연화제·가소제; 힌더드페놀계 산화 방지제, 인계 열안정제 등의 산화 방지제; 힌더드 아민계 광안정제, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제, 벤조페논계 자외선 흡수제; 난연제; 대전 방지제; 유기 섬유, 유리섬유, 탄소 섬유, 금속 단결정 등의 보강제; 착색제; 기타 첨가제를 들 수 있다.

[0100] 본 발명의 광학 재료용 수지 조성물의 제조 방법은 특별히 제한되지 않으며, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 단축 압출기, 2축 압출기, 벤버리 믹서, 브라벤더, 각종 혼련기 등의 용융 혼련기를 사용하여, 수지 (a) 및 수지 (b),필요에 따라 상기 기타 성분을 첨가하여 용융 혼련하여 수지 조성물을 제조할 수 있다.

[0101] 이어서, 본 발명의 광학 재료용 수지 조성물을 사용하여 얻어지는 광학 소자용 성형체에 대하여 설명한다.

[0102] 성형 방법은 특별히 제한되지 않으며, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 사출 성형, 시트 성형, 블로우 성형, 인젝션 블로우 성형, 인플레이션 성형, 압출 성형, 발포 성형 등의 방법으로 성형하는 것이 가능하고, 압공 성형, 진공 성형 등의 2차 가공 성형법도 이용할 수 있다.

[0103] 본 발명에서는, 광학 소자용 성형체의 형태를 필름이나 시트로 할 수도 있다.

[0104] 여기서, 본 발명에서 필름이란 두께가 300 ㎛ 이하인 것을 말하고, 시트란 두께가 300 ㎛ 이상인 것을 말한다. 또한, 본 발명에서 필름의 두께는 바람직하게는 1 ㎛ 이상, 보다 바람직하게는 5 ㎛ 이상이고, 시트의 두께는 바람직하게는 10 ㎜ 이하, 보다 바람직하게는 5 ㎜ 이하의 두께이다.

[0105] 본 발명의 광학 소자용 성형체의 형태가 필름 또는 시트인 경우에는, 압출 성형, 캐스트 성형 등의 방법에 의해 성형하는 것이 바람직하다. 예를 들면, T 다이, 원형 다이 등이 장착된 압출기 등을 사용하여, 미연신 필름, 시트를 압출 성형할 수 있다. 압출 성형에 의해 성형품을 얻는 경우에는, 사전에 수지 (a), 수지 (b)를 용융 혼련한 재료를 사용할 수도 있고, 압출 성형시에 용융 혼련을 거쳐 성형할 수도 있다. 또한, 수지 (a), 수지 (b)에 공통인 용매, 예를 들면 클로로포름, 이염화메틸렌 등의 용매를 사용하여 수지 (a), 수지 (b)를 용해한 후, 캐스트 건조 고화함으로써 미연신 필름을 캐스트 성형할 수도 있다.

[0106] 또한, 필요에 따라 미연신 필름, 시트를 기계적 유동 방향으로 1축 연신, 기계적 유동 방향에 직행하는 방향으로 1축 연신할 수 있다. 또한, 롤 연신과 텐터 연신의 축차 2축 연신법, 텐터 연신에 의한 동시 2축 연신법, 튜블러 연신에 의한 2축 연신법 등에 의해 연신함으로써 2축 연신 필름, 시트를 제조할 수도 있다.

[0107] 연신은 유리 전이 온도(Tg)를 기준으로서, (Tg-20 ℃) 내지 (Tg+50 ℃)의 범위에서 행하는 것이 바람직하다.

[0108] 또한, 연신 배율은 어느 한 방향으로 0.1 내지 1000 %인 것이 바람직하고, 0.2 내지 600 %인 것이 보다 바람직하고, 0.3 내지 300 %인 것이 특히 바람직하다. 이 범위로 설계함으로써, 복굴절, 내열성, 강도의 관점에서 바람직한 광학 소자용 성형체가 얻어진다.

[0109] 여기서, 연신 배율은, 얻어진 연신 필름 또는 시트를 유리 전이 온도보다 50 ℃ 이상 높은 온도에서 수축시키고, 이하의 수학식 4에 의해 구할 수 있다. 또한, 유리 전이 온도는 DSC법이나 점탄성법에 의해 구할 수 있다.

수학식 4

[0110] 연신 배율(%)=[(수축 전의 길이/수축 후의 길이)-1]×100

[0111] 기계적 유동 방향 및 기계적 유동 방향에 직행하는 방향으로 상이한 연신 배율로 2축 연신을 행함으로써, 높은 강도, 높은 면내 리타데이션값을 갖는 필름이 얻어진다. 이러한 광탄성 계수가 작고, 리타데이션값이 높은 필름은 위상차 필름으로서 바람직하게 사용된다.

[0112] 한편, 기계적 유동 방향 및 기계적 유동 방향에 직행하는 방향으로 거의 동일한 연신 배율로 2축 연신을 행함으로써, 높은 강도, 낮은 면내 리타데이션값의 필름이 얻어진다. 이러한 광탄성 계수가 작고, 리타데이션값이 낮은 필름은, 편광판 보호 필름으로서 바람직하게 사용된다.

[0113] 본 발명의 광학 소자용 성형체는, 예를 들면 리타데이션 등의 성질이 상이한 것끼리를 2매 이상 적층하여 사용할 수도 있고, 본 발명의 광학 소자용 성형체에 본 발명 이외의 고분자 필름을 적층하여 사용할 수도 있다.

[0114] 본 발명의 광학 소자용 성형체는, 광탄성 계수의 절대값이 0 내지 5×10^{-12} Pa^{-1}인 것이 바람직하다. 광탄성 계수의 절대값은 0 내지 4×10^{-12} Pa^{-1}인 것이 보다 바람직하고, 0 내지 3.5×10^{-12} Pa^{-1}인 것이 더욱 바람직하고, 0 내지 3.0×10^{-12} Pa^{-1} 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0115] 광학 소자용 성형체의 광탄성 계수가 이 범위 내에 있으면 외력에 의한 복굴절의 변화가 적기 때문에, 이것을 대형의 액정 표시 장치 등에 사용한 경우 콘트라스트나 화면의 균일성이 우수하다.

[0116] 본 발명의 광학 소자용 성형체에서는, 광학 재료용 수지 조성물의 조성이나 수지 (a)와 수지 (b)의 질량비, 성형체의 두께 및 연신 배율 등을 바람직한 범위 내로 설계함으로써, 면내 리타데이션 (Re)와 두께 방향 리타데이션 (Rth), Nz 계수를 제어할 수 있다.

[0117] 여기서 면내 리타데이션 (Re), 두께 방향 리타데이션 (Rth) 및 Nz는 하기 수학식 5에 의해 정의된다.

수학식 5

[0118] $Re=(n_x-n_y)\times d$

[0119] $Rth=((n_x+n_y)/2)-n_z)\times d$

[0120] $Nz=(n_x-n_z)/|(n_x-n_y)|$

[0121] (식 중, n_x: 성형체 면내에서 굴절률이 최대가 되는 방향을 x로 한 경우의 x 방향의 주굴절률, n_y: 성형체 면내에서 x 방향에 수직인 방향을 y로 한 경우의 y 방향의 주굴절률, n_z: 성형체 두께 방향의 주굴절률, d: 성형체의 두께(nm)임)

[0122] 본 발명에서의 광학 소자용 성형체의 바람직한 Re의 값은 0 내지 400 nm이고, 더욱 바람직하게는 5 내지 350 nm이고, 특히 바람직하게는 20 초과 350 이하이다.

[0123] 본 발명의 광학 소자용 성형체를 1/4 파장판으로서 사용하는 경우, 그 Re의 절대값은 100 nm 이상 180 nm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 120 nm 이상 160 nm 이하, 더욱 바람직하게는 130 nm 이상 150 nm 이하이다.

[0124] 또한, 본 발명의 광학 소자용 성형체를 1/2 파장판으로서 사용하는 경우, 그 Re의 절대값은 240 이상 320 nm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 260 이상 300 nm 이하, 더욱 바람직하게는 270 이상 290 nm 이하이다.

[0125] 본 발명의 광학 소자용 성형체의 Re/Rth의 절대값은 3 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 2, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 1.5이다. Re/Rth의 절대값은, MD, TD 방향의 연신 배율, 필름 두께, 수지 (a), 수지 (b)의 질량비에 따라 조정할 수 있다.

[0126] 또한, 본 발명에서는 광학 소자용 성형체의 Rth를 음의 값으로 설계하는 것이 가능하지만, Rth를 음의 값으로 설계함으로써 액정 디스플레이용의 바람직한 광학 보상 필름이 얻어진다. 특히, 수평 전계(IPS) 모드 액정 디스플레이용으로서 바람직하다. 바람직한 Rth의 값은 -400 nm 내지 -1 nm이고, 더욱 바람직하게는 -350 nm 내지 -5 nm이고, 특히 바람직하게는 -300 nm 내지 -10 nm이다. Rth의 값은, MD, TD 방향의 연신 배율, 필름 두께, 수지 (a), 수지 (b)의 질량비에 따라 조정할 수 있다.

[0127] 본 발명의 광학 소자용 성형체의 Nz 계수는 -5 내지 0인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 -3 내지 0이고, 특히 바람직하게는 -1.5 내지 0이다. 이 범위로 설계함으로써 액정 디스플레이용의 바람직한 광학 보상 필름이 얻어진다. 특히, 수평 전계(IPS) 모드 액정 디스플레이용으로서 바람직하다. Nz 계수는 MD, TD 방향의 연신 배율, 필름 두께, 수지 (a), 수지 (b)의 질량비에 따라 조정할 수 있다.

[0128] 본 발명의 광학 소자용 성형체는 전광선 투과율이 80 % 이상인 것이 바람직하고, 85 % 이상인 것이 보다 바람직하고, 87 % 이상인 것이 더욱 바람직하고, 90 % 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0129] 또한, 이러한 전광선 투과율은, 수지 (a), 수지 (b)의 조성(공중합 조성을 포함함), 배합 비율, 혼련 온도, 혼련 압력, 냉각 온도, 냉각 속도 등을 조정하여 광학 재료용 수지 조성물의 성분을 상용시킴으로써 달성할 수 있다.

[0130] 본 발명의 광학 소자용 성형체는, 380 nm에서의 분광 투과율이 5 % 이하인 것이 바람직하다. 자외 영역인 380 nm의 분광 투과율이 낮을수록 편광자나 액정 소자의 열화를 방지하여 광학 필름으로서 바람직하게 사용할 수 있다. 380 nm에서의 분광 투과율이 3 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 380 nm에서의 분광 투과율이 2.5 % 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0131] 따라서, 본 발명의 광학 소자용 성형체는 380 nm에서의 분광 투과율이 5 % 이하이고, 광탄성 계수의 절대값은 0 내지 4×10^{-12} Pa^{-1}인 것이 바람직하고, 이 경우 광탄성 계수의 절대값은 0 내지 $3.5\times10^{-12}/Pa^{-1}$인 것이 보다 바람직하고, 0 내지 3.0×10^{-12} Pa^{-1}인 것이 특히 바람직하다.

[0132] 본 발명의 광학 소자용 성형체에는, 예를 들면 반사 방지 처리, 투명 도전 처리, 전자파 차폐 처리, 가스 배리어 처리 등의 표면 기능화 처리를 행할 수도 있기 때문에, 표면 기능화 기재로서 유용하게 사용할 수 있다.

[0133] 본 발명의 광학 재료용 수지 조성물의 성형체는, 높은 기계 강도를 갖기 때문에 각종 광학 소자용의 보호 필름으로서 사용할 수도 있다. 특히, 본 발명의 광학 재료용 수지 조성물의 성형체는, 광학적으로 이방성을 갖게 하는 것이 가능하기 때문에, 편광판 보호 필름으로서 바람직하게 사용할 수 있다. 이하에 본 발명의 광학 소자용 성형체를 편광판 보호 필름으로서 사용하는 경우에 대하여 설명한다.

[0134] 본 발명의 편광판 보호 필름을 편광 필름에 적층함으로써 편광판을 제조할 수 있다. 본 발명에서는, 편광 필름의 한쪽 면에 Re가 10 nm 이상인 보호 필름을 적층하고, 다른쪽 면에 Re가 10 nm 이하인 보호 필름을 적층하는 것이 바람직하다.

[0135] 통상적으로 보호 필름은 편광 필름의 보호를 목적으로 하고 있기 때문에, 트리아세틸셀룰로오스계 필름과 같은 광학적으로 등방성을 갖는 필름이 사용된다.

[0136] 이에 비해 본 발명의 바람직한 양태에서는, 한쪽 면에 본 발명의 광학적으로 이방성을 갖는 보호 필름을 적층하고, 다른쪽 면에 광학적으로 등방성을 갖는 보호 필름을 적층한다. 이에 따라, 한쪽 면의 보호 필름이 광학 이방성 필름을 겸하기 때문에, 통상적으로 편광판의 보호 필름 위에 접착되는 폴리카르보네이트 수지나 시클로올레핀계의 수지 등을 포함하는 위상차 필름 등의 광학 이방성 필름을 생략하여, 편광판의 박육화를 도모할 수 있다.

[0137] 또한, 보호 필름 위에 별도의 광학 이방성 필름을 접착하는 공정이 없기 때문에 생산성이 우수하다.

[0138] 또한, 편광 필름의 한쪽 면에 적층하는 보호 필름의 Re는 10 nm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 내지 1000 nm, 더욱 바람직하게는 30 내지 900 nm이다.

[0139] 한쪽 면에 적층하는 Re가 10 nm 이상인 보호 필름은 광학 보상 위상차 필름, 1/4 파장판, 1/2 파장판, 기타 위

상차 필름으로서의 기능을 겸비하게 된다.

[0140] 또한, 편광 필름의 다른쪽 면에 적층하는 광학적으로 등방성을 갖는 보호 필름의 Re는 작은 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 Re는 10 nm 이하, 더욱 바람직하게는 8 nm 이하, 특히 바람직하게는 5 nm 이하이다.

[0141] 본 발명에서는, 다른쪽 면에 적층하는 광학적으로 등방성을 갖는 보호 필름으로서 아크릴계 수지 (d)를 포함하는 필름을 사용하는 것이 바람직하다.

[0142] 아크릴계 수지 (d)의 구체예로서는, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산 t-부틸시클로헥실, 메타크릴산메틸 등의 메타크릴산알킬에스테르, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산부틸, 아크릴산이소프로필, 아크릴산 2-에틸헥실 등의 아크릴산알킬에스테르로부터 선택되는 1종 이상의 단량체를 중합한 것이 바람직하다.

[0143] 이들 중에서도, 메타크릴산메틸의 단독 중합체 또는 다른 단량체와의 공중합체가 특히 바람직하다.

[0144] 메타크릴산메틸과 공중합 가능한 단량체로서는, 다른 메타크릴산알킬에스테르류, 아크릴산알킬에스테르류, 스티렌, 비닐톨루엔, α-메틸스티렌 등의 방향족 비닐 화합물류; 아크릴로니트릴, 메타크릴니트릴 등의 시안화비닐류; N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 등의 말레이미드류; 말레산 무수물 등의 불포화 카르복실산 무수물류; 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 등의 불포화산류 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0145] 이들 메타크릴산메틸과 공중합 가능한 단량체 중에서도, 특히 아크릴산알킬에스테르류는 내열 분해성이 우수하고, 이것을 공중합시켜 얻어지는 메타크릴계 수지의 성형 가공시의 유동성이 높기 때문에 바람직하다.

[0146] 메타크릴산메틸에 아크릴산알킬에스테르류를 공중합시키는 경우의 아크릴산알킬에스테르류의 사용량은, 내열 분해성의 관점에서 0.1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 내열성의 관점에서 15 질량% 이하인 것이 바람직하다. 0.2 내지 14 질량%인 것이 보다 바람직하고, 1 내지 12 질량%인 것이 특히 바람직하다.

[0147] 아크릴산알킬에스테르류로서는, 아크릴산메틸 및 아크릴산에틸이 소량 메타크릴산메틸과 공중합시키는 것만으로도 상술한 성형 가공시의 유동성의 개량 효과가 현저히 얻어지기 때문에 바람직하다.

[0148] 아크릴계 수지 (d)의 질량 평균 분자량은 5만 내지 20만인 것이 바람직하다. 질량 평균 분자량은 성형품의 강도의 관점에서 5만 이상이 바람직하고, 성형 가공성, 유동성의 관점에서 20만 이하가 바람직하다. 보다 바람직한 범위는 7만 내지 15만이다. 또한, 본 발명에서는 이소택틱 폴리메타크릴산에스테르와 신디오택틱 폴리메타크릴산에스테르를 동시에 사용할 수도 있다.

[0149] 아크릴계 수지 (d)를 제조하는 방법으로서, 예를 들면 캐스트 중합, 괴상 중합, 현탁 중합, 용액 중합, 유화 중합, 음이온 중합 등의 일반적으로 행해지고 있는 중합 방법을 이용할 수 있지만, 광학 용도로서는 미소한 이물질의 혼입은 가능한 한 피하는 것이 바람직하기 때문에, 이 관점에서 현탁제나 유화제를 사용하지 않는 괴상 중합이나 용액 중합이 바람직하다. 구체적으로는 일본 특허 공고 (소)63-1964 등에 기재되어 있는 방법 등을 이용할 수 있다.

[0150] 용액 중합을 행하는 경우에는, 단량체의 혼합물을 톨루엔, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소의 용매에 용해하여 조정한 용액을 사용할 수 있다. 괴상 중합에 의해 중합시키는 경우에는, 통상적으로 행해지는 바와 같이 가열에 의해 발생하는 유리 라디칼이나 전리성 방사선 조사에 의해 중합을 개시할 수 있다.

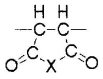
[0151] 중합 반응에 사용되는 개시제로서는, 라디칼 중합에서 사용되는 임의의 개시제를 사용할 수 있고, 예를 들면 아조비스이소부틸니트릴 등의 아조 화합물, 벤조일퍼옥시드, 라우로일퍼옥시드, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 등의 유기 과산화물을 사용할 수 있다.

[0152] 특히 90 ℃ 이상의 고온하에 중합을 행하는 경우에는 용액 중합이 일반적이기 때문에, 10 시간 반감기 온도가 80 ℃ 이상이고, 사용하는 유기 용매에 가용인 과산화물, 아조비스 개시제 등이 바람직하다. 구체적으로는 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)3,3,5-트리메틸시클로헥산, 시클로헥산퍼옥시드, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산, 1,1-아조비스(1-시클로헥산카르보니트릴), 2-(카르바모일아조)이소부티로니트릴 등을 들 수 있다. 이들 개시제는, 예를 들면 0.005 내지 5 질량%의 범위로 사용할 수 있다.

[0153] 중합 반응에 필요에 따라 사용되는 분자량 조절제로서는, 일반적인 라디칼 중합에서 사용하는 임의의 것을 사용할 수 있고, 예를 들면 부틸머캅탄, 옥틸머캅탄, 도데실머캅탄, 티오글리콜산 2-에틸헥실 등의 머캅탄 화합물을 특히 바람직한 것으로서 들 수 있다. 이들 분자량 조절제는, 아크릴계 수지 (d)의 중합도가 바람직한 범위 내로 제어되는 농도 범위에서 첨가된다.

[0154] 본 발명에서 사용하는 아크릴계 수지 (d)로서는, 메타크릴산에스테르 및/또는 아크릴산에스테르와 방향족 비닐 화합물과 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 공중합하여 얻어지는 공중합체가 바람직하다.

화학식 1

[0155] 

[0156] (X는 O 또는 N-R을 나타내고, O는 산소 원자, N은 질소 원자, R은 수소 원자 또는 알킬기임)

[0157] 화학식 1로 표시되는 화합물과 공중합시키는 메타크릴산에스테르 및/또는 아크릴산에스테르로서는, 메타크릴산 메틸이 바람직하다. 방향족 비닐 화합물로서는 α-메틸스티렌, α-메틸-p-메틸스티렌 등의 α-알킬 치환 스티렌 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 스티렌이다.

[0158] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물로서 X=O인 것, 즉 말레산 무수물이 바람직하다. 또한, 내열성, 광탄성 계수의 면에서, 공중합체 중의 메타크릴산메틸 단위는 40 내지 90 질량%, 스티렌 단위는 5 내지 40 질량%, 말레산 단위는 5 내지 20 질량%를 포함하고, 말레산 단위에 대한 스티렌 단위의 비율이 1 내지 3배인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 공중합체 중의 메타크릴산메틸 단위가 40 내지 90 질량%, 말레산 무수물 단위가 5 내지 19 질량%, 스티렌 단위가 10 내지 40 질량%이고, 특히 바람직하게는 공중합체 중의 메타크릴산메틸 단위가 45 내지 88 질량%, 말레산 무수물 단위가 6 내지 15 질량%, 스티렌 단위가 16 내지 40 질량%이다.

[0159] 본 발명에서 사용하는 아크릴계 수지 (d)의 멜트 인덱스(ASTM D1238; I 조건)는, 성형품의 강도의 관점에서 10 g/10분 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 6 g/10분 이하, 더욱 바람직하게는 3 g/10분 이하이다.

[0160] 아크릴계 수지 (d)는, 지방족 폴리에스테르계 수지 (e)를 포함할 수 있다.

[0161] 지방족 폴리에스테르계 수지 (e)로서는, 예를 들면 지방족 히드록시카르복실산을 주된 구성 성분으로 하는 중합체, 지방족 다가 카르복실산과 지방족 다가 알코올을 주된 구성 성분으로 하는 중합체 등을 들 수 있다.

[0162] 지방족 히드록시카르복실산을 주된 구성 성분으로 하는 중합체의 구체예로서는, 폴리글리콜산, 폴리락트산, 폴리 3-히드록시부티르산, 폴리 4-히드록시부티르산, 폴리 4-히드록시발레르산, 폴리 3-히드록시헥산산 및 폴리카프로락톤 등을 들 수 있고, 지방족 다가 카르복실산과 지방족 다가 알코올을 주된 구성 성분으로 하는 중합체의 구체예로서는, 폴리에틸렌아디페이트, 폴리에틸렌숙시네이트, 폴리부틸렌아디페이트 및 폴리부틸렌숙시네이트 등을 들 수 있다. 이들 지방족 폴리에스테르계 수지 (e)는, 단독 내지 2종 이상을 사용할 수 있다.

[0163] 이들 지방족 폴리에스테르계 수지 (e) 중에서도, 히드록시카르복실산을 주된 구성 성분으로 하는 중합체가 바람직하고, 특히 폴리락트산계 수지가 바람직하게 사용된다. 이들 (e) 성분은 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0164] 폴리락트산계 수지로서는, L-락트산 및/또는 D-락트산을 주된 구성 성분으로 하는 중합체를 들 수 있다.

[0165] 폴리락트산계 수지에서 L-락트산 단위와 D-락트산 단위의 구성 몰비는, L-체와 D-체의 합 100 %에 대하여, L체 내지 D체 중 어느 하나가 85 % 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 어느 하나가 90 % 이상이고, 더욱 바람직하게는 어느 하나가 94 % 이상인 중합체이다. 본 발명에서는 L-락트산을 주체로 하는 폴리 L 락트산과 D-락트산을 주체로 하는 폴리 D 락트산을 동시에 사용할 수도 있다.

[0166] 폴리락트산계 수지는, L체 내지 D체 이외의 락트산 유도체 단량체 또는 락티드와 공중합 가능한 다른 성분을 공중합할 수도 있고, 이러한 성분으로서는 디카르복실산, 다가 알코올, 히드록시카르복실산, 락톤 등을 들 수 있다. 폴리락트산계 수지는, 직접 탈수 축합, 락티드의 개환 중합 등 공지된 중합법으로 중합할 수 있다. 또한, 필요에 따라 폴리이소시아네이트 등의 결합제를 사용하여, 고분자량화할 수도 있다.

[0167] 폴리락트산계 수지의 바람직한 질량 평균 분자량 범위는, 기계적 성질의 관점에서 질량 평균 분자량이 30,000 이상인 것이 바람직하고, 가공성의 관점에서 1000,000 이하인 것이 보다 바람직하다. 더욱 바람직하게는 50,000 내지 500,000,가장 바람직하게는 100,000 내지 280,000이다.

[0168] 또한, 폴리락트산계 수지에는, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 락트산 이외의 다른 공중합 성분 0.1 내지 30 질량%를 포함시킬 수 있다. 이러한 다른 공중합 성분 단위로서는, 예를 들면 다가 카르복실산, 다가 알코올, 히드록시카르복실산, 락톤 등을 들 수 있고, 구체적으로는 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 아젤라산, 세박산, 도데칸디온산, 푸마르산, 시클로헥산디카르복실산, 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈

산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 5-나트륨술포이소프탈산, 5-테트라부틸포스포늄술포이소프탈산 등의 다가 카르복실산류; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 헵탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 노난디올, 데칸디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 네오펜틸글리콜, 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 비스페놀 A, 비스페놀에 에틸렌옥시드를 부가 반응시킨 방향족 다가 알코올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜 등의 다가 알코올류; 글리콜산, 3-히드록시부티르산, 4-히드록시부티르산, 4-히드록시발레르산, 6-히드록시카프로산, 히드록시벤조산 등의 히드록시카르복실산류; 글리콜라이드, ε-카프로락톤글리콜라이드, ε-카프로락톤, β-프로피오락톤, δ-부티로락톤, β- 또는 γ-부티로락톤, 피발로락톤, δ-발레로락톤 등의 락톤류 등을 사용할 수 있다. 이들 공중합 성분은, 단독 내지 2종 이상을 사용할 수 있다.

[0169] 지방족 폴리에스테르계 수지 (e)의 제조 방법으로서는, 이미 알려진 중합 방법을 이용할 수 있고, 특히 폴리락트산계 수지에 대해서는 락트산으로부터의 직접 중합법, 락티드를 통한 개환 중합법 등을 이용할 수 있다.

[0170] 본 발명에서, 아크릴계 수지 (d)와 지방족 폴리에스테르계 수지 (e)로 이루어지는 수지 조성물에서의 아크릴계 수지 (d)의 비율(질량부)은, 아크릴계 수지 (d)와 지방족 폴리에스테르계 수지 (e)의 합계량 100 질량부에 대하여, 광탄성 계수, 강도, 내열성, 헤이즈값의 면에서 0.1 내지 99.9 질량부인 것이 바람직하고, 50 내지 99.9 질량부인 것이 보다 바람직하고, 60 내지 95 질량부인 것이 특히 바람직하다. 50 질량부 이상으로 하면, 습열 분위기하에서의 헤이즈값이 낮아지기 때문에 바람직하다. 헤이즈값이 작거나 또는 변화가 작은 경우, 디스플레이 용도 등에 바람직하게 사용하는 것이 가능해진다.

[0171] 지방족 폴리에스테르계 수지 (e)의 비율(질량부)은, 아크릴계 수지 (d)와 지방족 폴리에스테르계 수지 (b)의 합계량 100 질량부에 대하여, 광탄성 계수, 강도, 내열성, 헤이즈값의 면에서 0.1 내지 99.9 질량부인 것이 바람직하고, 0.1 내지 50 질량부인 것이 보다 바람직하고, 5 내지 40 질량부인 것이 특히 바람직하다. 50 질량부 이하이면, 습열 분위기하에서의 헤이즈값이 낮아지기 때문에 바람직하다. 헤이즈값이 작거나 또는 변화가 작은 경우, 본 발명을 디스플레이 용도에 바람직하게 사용하는 것이 가능해진다.

[0172] 본 발명에서 보호 필름의 두께는, 취급성의 관점에서 0.1 ㎛ 이상인 것이 바람직하고, 해당 기술 분야에서 요구되고 있는 박육화의 관점에서 300 ㎛ 이하가 바람직하다. 그리고, 동일한 이유로 0.2 내지 250 ㎛의 범위가 보다 바람직하고, 0.3 내지 200 ㎛의 범위가 특히 바람직하다.

[0173] 편광 필름과 보호 필름의 접합에는, 광학적으로 등방성을 갖는 접착제를 사용하는 것이 바람직하고, 이러한 접착제로서는 폴리비닐알코올계 접착제, 우레탄계 접착제, 에폭시계 접착제, 아크릴계 접착제 등을 들 수 있다. 편광 필름과 보호 필름의 접착성이 악화된 경우에는, 보호 필름에 적절하게 코로나 처리, 프라이머 처리, 코팅 처리 등의 접착 용이 처리를 실시한 후, 편광 필름과 접합하는 것이 바람직하다.

[0174] 편광판의 한쪽 면에 본 발명의 광학 소자용 성형체를 사용한 보호 필름을 사용하고, 다른쪽 면에 아크릴계 수지 (d)를 포함하는 보호 필름을 사용하면, 수지간의 특성차에 의한 휘어짐이나 컬링과 같은 결점이나, 흡습성의 차에 기인하는 응력에 의한 이상이 발생하는 경우가 줄어든다.

[0175] 이러한 편광판에 사용되는 편광 필름은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 1축 연신된 수지 필름에 2 색성 색소를 흡착 배향시킨 편광 필름이 바람직하다.

[0176] 이러한 편광 필름은 공지된 방법을 이용하여 제조할 수 있으며, 예를 들면 일본 특허 공개 제2002-174729호 공보 등에 기재되어 있는 방법에 의해 제조할 수 있다. 구체적으로는 이하와 같다.

[0177] 편광 필름을 구성하는 수지로서는 폴리비닐알코올계 수지가 바람직하고, 폴리아세트산비닐계 수지를 비누화함으로써 얻어진 폴리비닐알코올계 수지가 바람직하다. 여기서 폴리아세트산비닐계 수지로서는, 아세트산비닐의 단독 중합체인 폴리아세트산비닐 이외에, 아세트산비닐 및 이것과 공중합 가능한 다른 단량체의 공중합체 등을 들 수 있다. 아세트산비닐에 공중합되는 다른 단량체로서는, 예를 들면 불포화 카르복실산류, 올레핀류, 비닐에테르류, 불포화 술폰산류 등을 들 수 있다. 또한, 폴리비닐알코올계 수지의 비누화도는 85 내지 100 몰%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 98 내지 100 몰%이다. 이 폴리비닐알코올계 수지는 더욱 변성될 수도 있고, 예를 들면 알데히드류로 변성된 폴리비닐포르말이나 폴리비닐아세탈 등도 사용할 수 있다. 폴리비닐알코올계 수지의 중합도는 1000 내지 10000인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1500 내지 10000이다.

[0178] 편광 필름은, 예를 들면 수지로부터 필름을 제조하여 1축 연신하는 공정, 연신된 폴리비닐알코올계 수지 필름을 2 색성 색소로 염색하여 요오드나 2 색성 염료를 흡착시키는 공정, 2 색성 색소가 흡착된 폴리비닐알코올계 수지 필름을 붕산 수용액으로 처리하는 공정, 붕산 수용액에 의한 처리 후에 수세하는 공정을 거쳐 제조할 수 있

다.

[0179] 1축 연신은, 2 색성 색소에 의한 염색 전에 행할 수도 있고, 2 색성 색소에 의한 염색과 동시에 행할 수도 있고, 2 색성 색소에 의한 염색 후에 행할 수도 있다. 1축 연신을 2 색성 색소에 의한 염색 후에 행하는 경우, 1축 연신은 붕산 처리 전에 행할 수도 있고, 붕산 처리 중에 행할 수도 있다. 또한, 복수의 단계로 1축 연신을 행하는 것도 가능하다.

[0180] 1축 연신하기 위해서는, 주속이 상이한 롤간에서 1축으로 연신할 수도 있고, 열롤을 사용하여 1축으로 연신할 수도 있다. 또한, 대기 중에서 연신을 행하는 건식 연신일 수도 있고, 용제로 팽윤된 상태에서 연신을 행하는 습식 연신일 수도 있다. 연신 배율은 통상적으로 4 내지 8배 정도이다.

[0181] 수지 필름을 2 색성 색소로 염색하기 위해서는, 예를 들면 수지 필름을 2 색성 색소를 함유하는 수용액에 침지할 수 있다. 여기서 2 색성 색소로서는, 예를 들면 요오드나 2 색성 염료를 들 수 있다.

[0182] 2 색성 색소로서 요오드를 사용하는 경우에는, 요오드 및 요오드화칼륨을 함유하는 수용액에 수지 필름을 침지하여 염색하는 방법을 이용할 수 있다. 이 수용액에서의 요오드의 함유량은, 물 100 질량부당 0.01 내지 0.5 질량부 정도인 것이 바람직하고, 요오드화칼륨의 함유량은 물 100 질량부당 0.5 내지 10 질량부 정도인 것이 바람직하다. 이 수용액의 온도는 20 내지 40 ℃ 정도인 것이 바람직하고, 이 수용액으로의 침지 시간은 30 내지 300초 정도인 것이 바람직하다.

[0183] 2 색성 색소로서 2 색성 염료를 사용하는 경우에는, 2 색성 염료를 포함하는 수용액에 폴리비닐알코올계 수지 필름을 침지하여 염색하는 방법을 이용할 수 있다. 이 수용액에서의 2 색성 염료의 함유량은, 물 100 질량부당 1×10^{-3} 내지 1×10^{-2} 질량부 정도인 것이 바람직하다. 이 수용액은, 황산나트륨 등의 무기염을 함유할 수도 있다. 이 수용액의 온도는 20 내지 80 ℃ 정도인 것이 바람직하고, 이 수용액으로의 침지 시간은 30 내지 300초 정도인 것이 바람직하다.

[0184] 2 색성 색소에 의한 염색 후의 붕산 처리는, 염색된 수지 필름을 붕산 수용액에 침지함으로써 행해진다. 붕산 수용액에서의 붕산의 함유량은, 물 100 질량부당 2 내지 15 질량부 정도인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5 내지 12 질량부 정도이다. 2 색성 색소로서 요오드를 사용하는 경우에는, 이 붕산 수용액은 요오드화칼륨을 함유하는 것이 바람직하다. 붕산 수용액에서의 요오드화칼륨의 함유량은, 물 100 질량부당 2 내지 20 질량부 정도인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5 내지 15 질량부이다. 붕산 수용액으로의 침지 시간은 100 내지 1200초 정도인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 150 내지 600초 정도, 더욱 바람직하게는 200 내지 400초 정도이다. 또한, 붕산 수용액의 온도는 50 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 내지 85 ℃이다.

[0185] 붕산 처리 후의 수지 필름은, 수세 처리되는 것이 바람직하다. 수세 처리는, 예를 들면 붕산 처리된 폴리비닐알코올계 수지 필름을 물에 침지함으로써 행해진다. 수세 후에는 적절하게 건조 처리가 실시되어, 편광 필름이 얻어진다. 수세 처리에서의 물의 온도는 5 내지 40 ℃ 정도인 것이 바람직하고, 침지 시간은 2 내지 120초 정도인 것이 바람직하다. 그 후에 행해지는 건조 처리는, 열풍 건조기나 원적외선 히터를 사용하여 행해지는 것이 바람직하다. 건조 온도는 40 내지 100 ℃인 것이 바람직하다. 건조 처리에서의 처리 시간은 120초 내지 600초 정도인 것이 바람직하다.

[0186] 최종적인 필름 두께는, 필름의 취급 용이함, 디스플레이의 박육화 요구의 관점에서 5 내지 200 ㎛가 바람직하고, 10 내지 150 ㎛가 더욱 바람직하고, 15 내지 100 ㎛가 특히 바람직하다.

실 시 예

[0187] 이어서 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0188] 본원 발명 및 실시예에서 이용한 평가법을 설명한다.

[0189] (1) 평가 방법

[0190] (I) 광탄성 계수의 측정, 고유 복굴절 양음의 판단

[0191] (광탄성 계수의 측정)

[0192] 문헌 [Macromolecules 2004, 37, 1062-1066]에 상세히 기재되어 있는 복굴절 측정 장치를 사용한다. 레이저광의 경로에 필름의 인장 장치를 배치하고, 폭 7 ㎜의 수지 조성물의 시험편에 23 ℃에서 신장 응력을 가하면서

그 복굴절을 측정한다. 신장시의 왜곡 속도는 20 %/분(척간: 30 ㎜, 척 이동 속도: 6 ㎜/분)으로 한다.

[0193] 이와 같이 하여 측정한 값에 대하여, 복굴절(Δn)을 y축, 신장 응력(σ_R)을 x축으로서 플롯팅하고, 그 관계로부터 최소 이승 근사에 의해 초기 선형 영역의 직선의 기울기를 구하여, 광탄성 계수(C_R)를 산출한다. 기울기의 절대값이 작을수록 광탄성 계수가 0에 가까운 것을 나타내고, 바람직한 광학 특성인 것을 나타낸다.

[0194] (고유 복굴절 양음의 판단)

[0195] 유리 전이 온도 이상, 유리 전이 온도+50 ℃ 이하의 범위 내에서 신장 응력을 가하면서 연신을 행하고, 급냉 고화하여 23 ℃에서의 npr-nvt를 측정한다. npr-nvt가 음인 경우 고유 복굴절이 음, npr-nvt가 양인 경우 고유 복굴절이 양이라고 판단한다.

[0196] (II) 전광선 투과율의 측정

[0197] ASTM D1003에 준거하여 측정을 행한다.

[0198] (III) 분자량의 측정

[0199] GPC(도소(주) 제조 GPC-8020, 검출 RI, 칼럼 쇼와 덴꼬 제조 Shodex K-805, 801 연결)를 사용하여, 용매는 클로로포름, 측정 온도는 40 ℃에서 시판 표준 폴리스티렌 환산으로 질량 평균 분자량을 구한다.

[0200] (IV) 아크릴로니트릴 함량의 측정

[0201] (스티렌-아크릴로니트릴) 공중합체를 열 가압기를 사용하여 필름으로 성형하고, 닛본 분꼬사 제조 FT-410을 사용하여, 필름의 1603 cm^{-1}, 2245 cm^{-1}에서의 흡광도를 측정한다. 앞서 구해진 (스티렌-아크릴로니트릴) 공중합체 중의 아크릴로니트릴량과 1603 cm^{-1}, 2245 cm^{-1}의 흡광도비의 관계를 이용하여, (스티렌-아크릴로니트릴) 공중합체 중의 아크릴로니트릴 함량을 정량한다.

[0202] (V) 면내 리타데이션 (Re), 두께 방향 리타데이션 (Rth) 및 Nz 계수

[0203] (면내 리타데이션 (Re)의 측정)

[0204] 두께 게이지를 사용하여 필름의 두께 d(nm)를 측정한다. 이 값을 오쯔까 덴시(주)사 제조 복굴절 측정 장치 RETS-100에 입력하여, 측정면이 측정광과 수직이 되도록 시료를 배치하고, 23 ℃에서 회전 검광자법에 의해 면내 리타데이션 (Re)를 측정·산출한다.

[0205] (두께 방향 리타데이션 (Rth), Nz의 측정)

[0206] 메트리콘(Metricon)사 제조 레이저 굴절계 Model 2010을 사용하여, 23 ℃에서 광학 필름의 평균 굴절률 n을 측정한다. 그리고, 평균 굴절률 n과 필름 두께 d(nm)를 오쯔까 덴시(주)사 제조 복굴절 측정 장치 RETS-100에 입력하여, 23 ℃에서 두께 방향 리타데이션 (Rth), Nz 계수를 측정·산출한다.

[0207] (VI) 분광 투과율의 측정

[0208] 히따찌 세이사꾸쇼 제조, U-3310을 사용하여 분광 스펙트럼을 측정하고, 380 nm에서의 투과율을 구한다.

[0209] (VII) 편광판의 휘어짐의 측정

[0210] 편광판을 200 ㎜×200 ㎜의 정사각형으로 재단하고, 수평으로 평탄한 대 위에 필름의 중앙이 대에 접하도록 놓고, 23 ℃, 50 %RH의 분위기하에서 72 시간 동안 정치하여, 재단한 필름의 4 모퉁이가 대로부터 휘어져 올라간 높이를 평균하여 산출한다.

[0211] (VIII) 편광판의 고온 다습시의 내구성의 측정

[0212] 60 ℃, 90 %RH 조건으로 1000 시간 동안 유지한 전후의 편광도를 하기 수학식 6에 따라 구하고, 이 값을 이용하여 편광도 유지율을 산출하여 내구성을 평가한다.

수학식 6

[0213] 편광도(%)={[(H_2-H_1)/(H_2+H_1)]×1/2}×100

[0214] 여기서, H_2는 2매의 편광판의 배향 방향이 동일한 방향이 되도록 중첩시킨 상태에서 분광 광도계를 사용하여 측

정한 값(평행 투과율)이고, H_1은 2매의 편광판의 배향 방향이 서로 직교 방향이 되도록 중첩시킨 상태에서 측정한 값(직교 투과율)이다. 편광도의 측정은, 시마즈 세이사꾸쇼 UV-3150 분광 광도계를 사용한다.

[0215] 편광도 유지율이란, 60 ℃, 90 %RH 조건, 1000 시간 동안 유지 시험을 행한 후의 편광도를 시험 전의 편광도로 나눈 값에 100을 곱한 수치이다. 수치가 클수록 내구성이 우수하다.

[0216] (2) 원료의 준비

[0217] (I) 광탄성 계수가 양, 고유 복굴절이 음인 수지 (a)

[0218] 1) 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 (a-1)

[0219] 교반기 장착 완전 혼합형 반응기에 스티렌 72 질량%, 아크릴로니트릴 13 질량%, 에틸벤젠 15 질량%를 포함하는 단량체 혼합물을 연속적으로 공급하고, 150 ℃에서 체류 시간 2 시간 동안 중합 반응을 행하였다.

[0220] 얻어진 중합 용액을 압출기에 연속적으로 공급하고, 압출기에서 미반응 단량체, 용매를 회수하여 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 (a-1)의 펠릿을 얻었다.

[0221] 얻어진 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 (a-1)은 무색 투명하였고, 중화 적정에 의한 조성 분석의 결과, 스티렌 함량 80 질량%, 아크릴로니트릴 함량 20 질량%였으며, ASTM-D1238에 준거한 220 ℃, 10 kg 하중의 용융 유속 값이 13 g/10분이었다. 또한, 그의 광탄성 계수(미연신)는 5.0×10^{-12} Pa^{-1}이었으며, 고유 복굴절은 음이었다.

[0222] 2) 스티렌-메타크릴산 공중합체 (a-2)

[0223] 장치 전부가 스테인리스강으로 제작되어 있는 것을 사용하여, 연속 용액 중합을 행하였다. 스티렌 75.2 질량%, 메타크릴산 4.8 질량%, 에틸벤젠 20 질량%를 조합액으로 하고, 중합 개시제로서 1,1-tert-부틸퍼옥시-3,3,5-트리메틸시클로헥산을 사용한다. 이 조합액을 1 L/시간의 속도로 연속하여 내용적 2 L의 교반기 장착 완전 혼합 중합기에 공급하고, 136 ℃에서 중합을 행하였다.

[0224] 고형분 49 %를 함유하는 중합액을 연속하여 취출하고, 우선 230 ℃로 예열한 후, 230 ℃에서 보온하여 20 torr로 감압된 탈휘기(脫揮器)에 공급하고, 평균 체류 0.3 시간이 경과한 후, 탈휘기 저부의 기어 펌프로부터 연속하여 배출하였다.

[0225] 얻어진 스티렌-메타크릴산 공중합체 (a-2)는 무색 투명하였고, 중화 적정에 의한 조성 분석의 결과, 스티렌 함량 92 질량%, 메타크릴산 함량 8 질량%였다. ASTM-D1238에 준거하여 측정한 230 ℃, 3.8 kg 하중의 용융 유속 값은 5.2 g/10분이었다. 또한, 그의 광탄성 계수(미연신)는 4.8×10^{-12} Pa^{-1}이었으며, 고유 복굴절은 음이었다.

[0226] 3) 스티렌-말레산 무수물 공중합체 (a-3)

[0227] 장치 전부가 스테인리스강으로 제작되어 있는 것을 사용하여, 연속 용액 중합을 행하였다. 스티렌 91.7 질량부, 말레산 무수물 8.3 질량부의 비율로 합계 100 질량부를 준비하였다(단, 양자는 혼합하지 않음). 메틸알코올 5 질량부, 중합 개시제로서 1,1-tert-부틸퍼옥시-3,3,5-트리메틸시클로헥산 0.03 질량부를 스티렌에 혼합하여, 제1 조합액으로 하였다. 0.95 kg/시간의 속도로 연속하여 내용적 4 L의 재킷 장착 완전 혼합 중합기에 공급하였다.

[0228] 한편, 70 ℃로 가열한 말레산 무수물을 제2 조합액으로서 0.10 kg/시간의 속도로 동일한 중합기에 공급하고, 111 ℃에서 중합을 행한다. 중합 전환율이 54 %가 되었을 때 중합액을 중합기로부터 연속하여 취출하고, 우선 230 ℃로 예열한 후, 230 ℃에서 보온하여 20 torr로 감압된 탈휘기에 공급하고, 평균 체류 0.3 시간이 경과한 후, 탈휘기 저부의 기어 펌프로부터 연속하여 배출하여, 스티렌-말레산 무수물 공중합체 (a-3)을 얻었다.

[0229] 얻어진 스티렌-말레산 무수물 공중합체 (a-3)은 무색 투명하였고, 중화 적정에 의한 조성 분석의 결과, 스티렌 함량 85 질량%, 말레산 무수물 단위 15 질량% 였다. ASTM-D1238에 준거하여 측정한 230 ℃, 2.16 kg 하중의 용융 유속 값은 2.0 g/10분이었다. 또한, 그의 광탄성 계수(미연신)는 4.1×10^{-12} Pa^{-1}이었으며, 고유 복굴절은 음이었다.

[0230] (II) 광탄성 계수가 음, 고유 복굴절이 음인 수지 (b)

[0231] 1) 메타크릴산메틸-아크릴산메틸 공중합체 (b-1)

[0232] 메타크릴산메틸 89.2 질량부, 아크릴산메틸 5.8 질량부 및 크실렌 5 질량부를 포함하는 단량체 혼합물에 1,1-디-t-부틸퍼옥시-3,3,5-트리메틸시클로헥산 0.0294 질량부 및 n-옥틸머캅탄 0.115 질량부를 첨가하고, 균일하게 혼합하였다. 이 용액을 내용적 10 L의 밀폐식 내압 반응기에 연속적으로 공급하고, 교반하에 평균 온도 130 ℃에서 평균 체류 시간 2 시간 동안 중합한 후, 반응기에 접속된 탈기 설비 장착 저장조에 연속적으로 송출하여 휘발분을 제거하였다. 또한, 압출기에 연속적으로 용융 상태로 이송하여, 압출기로부터 메타크릴산메틸-아크릴산메틸 (b-1) 공중합체의 펠릿을 얻었다.

[0233] 얻어진 메타크릴산메틸-아크릴산메틸 공중합체 (b-1)의 아크릴산메틸 함량은 6.0 질량%, 질량 평균 분자량은 145,000, ASTM-D1238에 준거하여 측정한 230 ℃, 3.8 kg 하중의 용융 유속 값은 1.0 g/10분이었다. 또한, 그의 광탄성 계수(미연신)는 -4.2×10^{-12} Pa^{-1}이었으며, 고유 복굴절은 음이었다.

[0234] 2) 메타크릴산메틸-아크릴산메틸 공중합체 (b-2)

[0235] 메타크릴산메틸 93.2 질량부, 아크릴산메틸 2.3 질량부 및 크실렌 3.3 질량부를 포함하는 단량체 혼합물에 1,1-디-t-부틸퍼옥시-3,3,3-트리메틸시클로헥산 0.03 질량부 및 n-옥틸머캅탄 0.12 질량부를 첨가하여 균일하게 혼합한다. 이 용액을 내용적 10 L의 밀폐 내압 반응기에 연속적으로 공급하고, 교반하에 평균 온도 130 ℃에서 평균 체류 시간 2 시간 동안 중합한 후, 반응기에 접속된 저장조에 연속적으로 송출하여, 일정 조건하에 휘발분을 제거하였다. 또한, 압출기에 연속적으로 용융 상태로 이송하여, 메타크릴산메틸-아크릴산메틸 공중합체 (b-2)의 펠릿을 얻었다.

[0236] 얻어진 메타크릴산메틸-아크릴산메틸 공중합체 (b-2)의 아크릴산메틸 함량은 2.0 %, 질량 평균 분자량은 102,000, ASTM-D1238에 준거하여 측정한 230 ℃, 3.8 kg 하중의 용융 유속 값은 2.0 g/10분이었다. 또한, 그의 광탄성 계수(미연신)는 -4.4×10^{-12} Pa^{-1}이었으며, 고유 복굴절은 음이었다.

[0237] (III) 자외선 흡수제 (c)

[0238] 벤조트리아졸계 화합물 (c-1)(아사히 덴까(주)사 제조, 아데카스탑 LA-31(융점(Tm): 195 ℃)을 사용하였다. 리가꾸 덴끼(주)사 제조, ThermoPlus TG8120을 사용하여, 23 ℃로부터 260 ℃까지 20 ℃/분의 속도로 승온시킨 경우의 질량 감소율을 측정한 바, 0.03 %였다.

[0239] (IV) 폴리카르보네이트

[0240] 비교예로서, 폴리카르보네이트(아사히 가세이(주) 제조 WONDERLITE PC-110)를 사용하였다. 이 폴리카르보네이트의 광탄성 계수(미연신)는 70×10^{-12} Pa^{-1}이었으며, 고유 복굴절은 양이었다.

[0241] (V) 아크릴계 수지 (d)

[0242] 1) 메타크릴산메틸/아크릴산메틸 공중합체 (d-1)

[0243] 상술한 메타크릴산메틸/아크릴산메틸 공중합체 (b-1)을 메타크릴산메틸/아크릴산메틸 공중합체 (d-1)로서 사용하였다.

[0244] 2) 내열 아크릴계 수지 (d-2)

[0245] 일본 특허 공고 (소)63-1964호 공보에 기재된 방법으로, 메타크릴산메틸-말레산 무수물-스티렌 공중합체를 얻었다.

[0246] 얻어진 메타크릴산메틸-말레산 무수물-스티렌 공중합체 (d-2)의 조성은, 메타크릴산메틸 74 질량%, 말레산 무수물 10 질량%, 스티렌 16 질량%였으며, 공중합체 용융 유속 값(ASTM-D1238; 230 ℃, 3.8 kg 하중)은 1.6 g/10분이었다.

[0247] (VI) 지방족 폴리에스테르계 수지 (e)

[0248] 폴리락트산 (e-1)(카길 다우사 제조 4032D)을 사용하였다.

[0249] [실시예 1, 3 내지 5 및 비교예 1 내지 4, 9, 12]

[0250] 하기 표 1에 기재된 배합비의 수지 조성물을 사용하여, 테크노벨 제조 T 다이 장착 압출기(KZW15TW-25MG-NH형/폭 150 ㎜ T 다이 장착/립 두께 0.5 ㎜)를 사용하여, 스크류 회전수, 압출기의 실린더 내 수지 온도, T 다이의 온도를 조정하여 압출 성형함으로써 미연신 필름을 얻었다.

[0251] 각 미연신 필름의 조성, 압출 성형 조건, 필름의 두께, 광탄성 계수를 표 1에 나타낸다. 또한, 비교를 위해, 시판된 TAC(트리아세틸셀룰로오스) 필름(LOFO 하이 테크 필름(High Tech Film)사 제조 상품명 TACPHAN, 광탄성 계수는 양, 고유 복굴절은 양)의 광탄성 계수를 비교예 4로서 나타낸다.

[0252] 본 발명의 미연신 필름(실시예 1, 3 내지 5)은 모두 광탄성 계수의 절대값이 작고, 투명성도 높았다. 이에 비해, 종래 위상차 필름에 이용되고 있는 폴리카르보네이트로부터 얻어진 미연신 필름(비교예 3)이나, 편광판의 보호 필름으로서 이용되고 있는 TAC 필름(비교예 4)은, 광탄성 계수의 절대값이 매우 컸다. 또한, 수지 (a), 수지 (b)를 각각 단독으로 사용한 필름(비교예 1, 2, 9, 12)은, 양자를 혼합한 실시예 1, 3 내지 5에 비해 광탄성 계수의 절대값이 컸다.

표 1

	조성 (질량부)						성형 조건		필름 특성		
	수지(a)			수지(b)		폴리카르보네이트	압출기 T 다이 온도(℃)	압출기 실린더 내 수지 온도 (℃)	두께(μm)	전광선 투과율 (%)	광탄성 계수($\times 10^{-12}$ Pa^{-1})
	스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 (a-1)	스티렌-메타크릴산 메틸 공중합체 (a-2)	스티렌-말레산 무수물 공중합체 (a-3)	메타크릴산 메틸-아크릴산 메틸 공중합체 (b-1)							
실시예1	50	-	-	50	-	-	240	235	94	92%이상	0.4
실시예3	-	25	-	75	-	-	240	239	100	92%이상	-2.5
실시예4	-	50	-	50	-	-	240	237	95	92%이상	0.5
실시예5	-	75	-	25	-	-	235	231	90	92%이상	3
비교예1	100	-	-	-	-	-	230	227	108	92%이상	5
비교예2	-	-	-	100	-	-	245	240	88	92%이상	-4.2
비교예3	-	-	-	-	-	100	280	282	81	92%이상	70
비교예4	시판된 TAC (트리아세틸셀룰로오스)								99	92%이상	10
비교예9	-	100	-	-	-	-	230	216	100	92%이상	4.8
비교예12	-	-	100	-	-	-	250	250	107	92%이상	4.1

[0253]

[0254] [실시예 2 및 비교예 5, 6, 7]

[0255] 테크노벨 제조 T 다이 장착 압출기(KZW15TW-25MG-NH형/폭 150 ㎜ T 다이 장착/립 두께 0.5 ㎜)를 사용하여, 스크류 회전수, 압출기의 실린더 내 수지 온도, T 다이의 온도를 조정하여 압출 성형함으로써 미연신 필름을 얻었다. 필름의 유동(압출 방향)을 MD 방향, MD 방향에 수직인 방향을 TD 방향으로 하였다.

[0256] 이어서 얻어진 미연신 필름의 폭이 50 ㎜가 되도록 절단하고, 1축 연신(척간: 50 ㎜, 척 이동 속도: 500 ㎜/분)을 인장 시험기를 사용하여 행하여, 실시예 2, 비교예 5 내지 7의 1축 연신 필름을 얻었다.

[0257] 각 1축 연신 필름의 조성, 압출 성형 조건, 연신 조건, 필름 특성을 하기 표 2에 나타낸다. 또한, 비교를 위해, 시판된 TAC(트리아세틸셀룰로오스) 필름(LOFO 하이 테크 필름사 제조 상품명 TACPHAN, 광탄성 계수는 10 $\times 10^{-12}$ Pa^{-1}, 고유 복굴절은 양)의 광탄성 계수를 비교예 4로서 나타낸다.

[0258] 본 발명의 1축 연신 필름(실시예 2)은 광탄성 계수의 절대값이 작고, 비교예의 1축 연신 필름(비교예 5 내지 6)은 광탄성 계수의 절대값이 컸다.

[0259] 또한, 본 발명의 1축 연신 필름(실시예 2)은 위상차 필름으로서 이용하는 데 충분한 복굴절성을 나타내고, Rth의 값도 음이었다.

표 2

			실시예2	비교예4	비교예5	비교예6	비교예7
조성 (질량부)	수지(a)	스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 (a-1)	50	시판된 TAC (트리아세틸셀룰로오스) 필름	100	-	-
	수지(b)	메타크릴산메틸-아크릴산메틸 공중합체 (b-1)	50		-	100	-
	폴리카르보네이트		-		-	-	100
성형 조건	압출기 실린더 내 수지 온도 (℃)		260		240	270	280
	압출기 T 다이 온도(℃)		260		240	270	280
연신 조건	미연신 필름의 두께 (μm)		101		102	101	99
	연신배율(%)		100		100	100	100
	연신 온도(℃)		128		128	128	165
필름 특성	두께(μm)		70	99	79	70	54
	복굴절성(nx-ny)(×10^{-3})		3.5	0.0	3.9	0.4	20.4
	Re(nm)		243	1.4	312	27.2	1099
	Rth(nm)		-139	45.9	-168	-16.8	552.4
	Nz		-0.07	33.2	-0.04	-0.11	1.01
	광탄성 계수(×10^{-12} Pa^{-1})		0.4	10	5	-4.2	70

[0260]

[0261] [실시예 6 내지 25, 비교예 13 내지 15]

[0262] 하기 표 3에 기재된 조성의 수지 조성물을 사용하고, 플라스틱 고가꾸 겐뀨쇼 제조 T 다이 장착 압출기(BT-30-C-36-L형/폭 400 ㎜ T 다이 장착/립 두께 0.8 ㎜)를 사용하여, 스크류 회전수, 압출기의 실린더 내 수지 온도, T 다이의 온도를 조정하여 압출 성형함으로써 미연신 필름을 얻었다.

[0263] 미연신 필름에 대한 필름의 유동(압출 방향)(MD 방향) 1축 연신은, 이찌긴 고교사 제조 롤식 종연신기를 사용하여 행하였다. 목표로 하는 설정 연신 배율로 하기 위해 2개의 롤(저속측 롤/고속측 롤)의 회전 속도를 변경하여 롤간에서 연속적으로 연신을 행하였다.

[0264] 이어서 얻어진 종1축 연신 필름의 MD 방향에 수직인 방향(TD 방향) 연신은, 이찌긴 고교사 제조 텐터 연신기를 사용하여 연속적으로 행하였다. 목표로 하는 설정 연신 배율로 하기 위해 흐름 속도 2 m/분으로 텐터 척간의 거리를 변경하여 연신을 행하였다.

[0265] 각 필름의 조성, 압출 성형 조건, 연신 조건, 필름 특성을 표 3에 나타낸다.

[0266] 실시예 6 내지 25의 필름은 모두 광탄성 계수의 절대값이 작고, 전광선 투과율이 높았으며, 연신함으로써 높은 복굴절성을 나타내었다(실시예 7 내지 17, 19 내지 25). 한편, 수지 (a), 수지 (b)를 각각 단독으로 사용한 비교예 13 내지 15의 필름은, 양자를 배합한 실시예 6 내지 25의 필름에 비해 광탄성 계수의 절대값이 컸다.

[0267] 또한, 실시예 6 내지 9, 실시예 12 내지 14, 실시예 15 내지 17, 실시예 18, 19의 결과로부터, 필름의 복굴절성(nx-ny), Re, Rth의 값은 연신 조건에 따라 크게 변화한다는 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 본 발명에서는 연신 조건을 조정함으로써, Re, Rth를 제어할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

[0268] 또한, 실시예 20 내지 22와 실시예 23 내지 25의 비교로부터, 자외선 흡수제를 수지 (a) 및 수지 (b)의 합계 100 질량부에 대하여 1 질량부 정도 첨가함으로써, 광탄성 계수에 큰 영향을 주지 않고 자외선을 차폐할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

표 3

		실시예																									비교예		
		6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	13	14	15
조성 (질량부)	수지(a) (a-1)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	수지(a) (a-2)	60	60	60	60	40	60	65	65	65	75	75	75	–	–	–	–	–	–	–	–	100	–	–
	수지(a) (a-3)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	40	40	30	50	70	30	50	70	–	–	100
	수지(b) (b-1)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	수지(b) (b-2)	40	40	40	40	60	40	35	35	35	25	25	25	60	60	70	50	30	70	50	30	–	100	–
	자외선 흡수제 (c-1)	1	1	1	1	1	2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1	1	1	–	–	–
압출 조건	압출기 실린더 내 수지 온도 (℃)	253	253	253	253	254	253	253	253	263	253	253	253	255	255	255	255	255	255	255	255	216	246	250
성형 조건	압출기 T 다이 온도 (℃)	257	257	257	257	257	257	257	257	257	255	255	255	255	255	255	255	255	255	255	255	230	245	250
연신 조건	연신배율(%) (MD방향/TD방향)	미연신	50/0	50/170	200/ 70	200/80	250/250	100/0	0/60	170/100	70/120	70/160	65/150	미연신	60/200	40/160	51/190	62/120	42/160	49/190	64/120	50/50	50/50	50/50
	연신 온도 (℃)	–	122/–	129/120	129/130	128/125	122/125	131/–	–/125	132/130	128/128	128/128	128/128	–	131/131	130/128	133/132	137/135	130/128	132/132	137/135	135/131	122/120	137/135
필름 특성	두께(μm)	100	95	73	92	95	98	60	81	91	64	55	65	80	66	87	72	94	65	87	95	100	80	99
	복굴절성 (nx−ny)(×10⁻³)	0.0	1.5	3.4	1.6	1.5	0.6	4.6	1.8	1.6	0.9	2.1	2.3	0.0	2.0	1.8	3.5	1.9	1.9	3.3	1.8	0.4	0.1	0.3
	Re(nm)	1.2	146	251	147	142	56	275	144	150	60	115.5	150.7	2.9	132	160	253	174	159	289	175	37	5	30
	Rth(nm)	-20	-168	-254	-320	-298	-133	-229	-160	-250	-187.0	-195.5	-213.5	-5.8	-153	-173	-260	-288	-173	-285	-288			
	|Re/Rth|	0.06	0.87	0.99	0.46	0.48	0.42	1.2	0.9	0.6	0.32	0.59	0.71	0.5	0.86	0.92	0.97	0.61	0.91	1.1	0.61			
	Nz	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–2.6	–1.2	–0.92	–	–	–0.58	–0.53	–1.1	–0.58	–0.42	–1.1			
	분광 투과율380nm(%T)	1.7	1.6	2.1	1.6	1.6	<0.1	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	1.6	1.6	1.6	87	92	92
	광탄성 계수 (×10⁻¹² Pa⁻¹)	1.6	1.3	1.3	1.2	<0.1	2.6	1	1	0.9	2.9	2.9	2.9	–1	–1	–1.9	–0.1	2.1	–0.7	1.2	3.3	4.8	–4.2	4.1
	전광선 투과율 (%)	90이상	90이상	90이상	90이상	90이상	90이상	90이상	90이상	90이상	90이상	90이상	90이상	90이상	90이상	90이상	90이상	90이상	90이상	90이상	90이상	90이상	90이상	90이상

[0269]

[0270] [실시예 26 내지 30]

[0271] 하기 표 4에 기재된 조성의 수지 조성물을 사용하고, 플라스틱 고가꾸 겐뀨쇼 제조 T 다이 장착 압출기(BT-30-C-36-L형/폭 400 ㎜ T 다이 장착/립 두께 0.8 ㎜)를 사용하여, 스크류 회전수, 압출기의 실린더 내 수지 온도, T 다이의 온도를 조정하여 압출 성형함으로써 미연신 필름을 얻었다.

[0272] 이어서, 얻어진 미연신 필름을 그 길이가 텐터 투입구의 척간 거리의 1/2이 되도록 절단하고, 필름의 유동(압출 방향)에 수직인 방향(TD 방향) 1축 연신을 이찌긴 고교사 제조 텐터 연신기를 사용하여 행하였다. 목표로 하는 설정 연신 배율로 하기 위해 흐름 속도 2 m/분으로 텐터 척간 거리를 변경하여 연신을 행하였다.

[0273] 각 1축 연신 필름의 조성, 압출 성형 조건, 연신 조건, 필름 특성을 표 4에 나타낸다.

[0274] 실시예 26 내지 30의 1축 연신 필름은 모두 광탄성 계수의 절대값이 작고, Nz값이 0에 가까웠다.

[0275] 또한, 실시예 27 내지 30의 결과로부터, 필름을 구성하는 수지 조성물 중의 수지 (a)의 배합량이 증가함에

따라, 필름의 광탄성 계수의 값도 증가한다는 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 본 발명에서는 수지 (a)와 수지 (b)의 배합량을 조정함으로써, 수지 조성물의 광탄성 계수를 제어할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

표 4

			실시예 26	실시예 27	실시예 28	실시예 29	실시예 30
조성 (질량부)	수지(a)	스티렌-메타크릴산 공중합체 (a-2)	75	—	—	—	—
		스티렌-말레산 무수물 공중합체 (a-3)	—	30	40	50	70
	수지(b)	메타크릴산메틸-아크릴산메틸 공중합체(b-2)	25	70	60	50	30
성형 조건	압출기 실린더 내 수지 온도 (℃)		253	255	255	255	255
	압출기 T 다이 온도 (℃)		255	255	255	255	255
연신 조건	연신배율 (%)		90	80	110	80	80
	연신 온도(℃)		128	130	131	133	137
필름 특성	두께 (μm)		96	105	80	99	108
	Re(nm)		285	142	135	257	259
	Rth(nm)		-148	-72	-69.6	-133	-134
	|Re/Rth|		1.93	1.97	1.90	1.93	1.93
	Nz		-0.02	-0.01	-0.02	-0.02	-0.02
	분광 투과율380nm (%T)		88	88	88	88	88
	광탄성 계수 ($\times 10^{-12}$ Pa^{-1})		-3.0	-1.9	-1	-0.1	2.1

[0276]

[0277] [실시예 31 내지 41, 비교예 16]

[0278] (실시예 31 내지 34, 시험예 1 내지 3의 보호 필름의 제조)

[0279] 하기 표 5에 기재된 조성의 수지 조성물을 사용하여, 실시예 6 내지 25와 동일하게 하여 2축 연신을 행하여, 실시예 31 내지 34, 시험예 1 내지 3의 편광판 보호 필름을 제조하였다. 성형, 연신 조건, 필름 두께, Re를 표 5에 나타낸다.

표 5

	실시예31	실시예32	실시예33	실시예34	시험예1	시험예2	시험예3	TAC-1	COP-1
조성 (질량부)									
수지(a)									
스티렌-메타크릴산 공중합체 (a-2)	60	60	80	-	-	-	-	트리아세틸계 셀룰로오스계 보호 필름	시클로올레핀계 수지 보호 필름
스티렌-말레산 무수물 공중합체 (a-3)	-	-	-	60	-	-	-		
수지(b)									
메타크릴산메틸-아크릴산메틸 공중합체 (b-1)	40	40	20	40	-	-	-		
수지(c)									
메타크릴산메틸-아크릴산메틸 공중합체 (d-1)	-	-	-	-	90	90	-		
메타크릴산메틸-말레산 무수물-스티렌 공중합체 (d-2)	-	-	-	-	-	-	100		
수지(d)									
플러랙트산. (e-1)	-	-	-	-	10	10	-		
성형 조건									
압출기 실린더 내 수지 온도 (℃)	255	255	255	255	235	235	260		
압출기 T 다이 온도 (℃)	255	255	255	255	235	235	255		
연신 조건									
연신배율 (MD방향/TD방향) (%)	70/100	70/170	70/100	70/100	50/50	100/100	100/100		
연신 온도(℃)	130/130	130/130	130/130	130/130	120/120	120/120	140/140		
필름 특성									
두께(㎛)	100	75	100	77	90	44	45	80	80
Re(nm)	140	275	211	280	3	1	4	5	6

[0280]

[0281] (트리아세틸셀룰로오스계 보호 필름 (TAC-1)의 제조)

[0282] 종래 기술의 편광판 보호 필름의 대표예로서 트리아세틸셀룰로오스계 필름을 이하와 같이 하여 제조하였다.

[0283] 트리아세틸셀룰로오스 21 질량부, 트리페닐포스페이트(가소제) 2 질량부 및 비페닐디페닐포스페이트(가소제) 1 질량부를 메틸렌클로라이드 62 질량부, 메탄올 12 질량부 및 n-부탄올 2 질량부에 용해하여 도프를 제조하였다. 도프를 엔드리스의 금속 지지체 위에 유연하고, 필름을 지지체 위에 형성하였다. 필름 중의 유기 용제의 양이 60 질량%가 될 때까지 필름을 지지체 위에서 건조하여, 필름을 지지체로부터 박리하였다.

[0284] 텐터를 사용하여 필름의 가로 방향의 치수를 고정하고, 그 상태에서 필름 중의 유기 용제의 양이 15 질량%가 될 때까지 3분간 필름을 양면으로부터 건조하였다(1차 건조). 필름을 지지체로부터 박리한 후, 필름의 1차 건조가 종료될 때까지의 필름의 세로 방향의 치수의 신장률은 4.5 %였다. 또한, 롤러를 사용하여 필름 중의 유기 용제의 양이 0.5 질량%가 될 때까지 필름을 건조하였다(2차 건조). 얻어진 필름을 권취하고, 마지막으로 표면에 비누화처리를 실시하여 두께가 80 ㎛인 트리아세틸셀룰로오스 필름을 제조하였다. 이 필름의 면내 리타데이션은 5 nm였다.

[0285] (시클로올레핀계 보호 필름 (COP-1)의 제조)

[0286] 종래 기술의 편광판 보호 필름의 대표예로서 비정질성 폴리올레핀계 수지인 시클로올레핀계 수지 필름을 이하와

같이 하여 제조하였다.

[0287] 환상 폴리올레핀으로서 에틸렌과 노르보르넨의 부가 중합을 행하여, 에틸렌-노르보르넨 랜덤 공중합체(에틸렌 함량: 65 mol%, MFR: 31 g/10분, 수 평균 분자량: 68000)를 제조하였다. 여기서 얻은 수지 100 질량부를 시클로헥산 80 질량부, 톨루엔 80 질량부, 크실렌 80 질량부의 혼합 용제에 용해하고, 유연법에 의해 두께 80 ㎛의 필름을 제조하였다. 이 필름의 면내 리타데이션은 6 ㎚였다.

[0288] (편광 필름의 제조)

[0289] 폴리아세트산비닐을 비누화한 후(비누화도 98 몰%) 성형하고, 얻어진 폴리비닐알코올 필름(두께 75 ㎛)을 물 1000 질량부, 요오드 7 질량부, 요오드화칼륨 105 질량부를 포함하는 수용액에 5분간 침지하여, 필름에 요오드를 흡착시켰다. 이어서 이 필름을 40 ℃의 4 질량% 붕산 수용액 중에서 5배로 세로 방향 1축 연신을 행한 후, 긴장 상태에서 건조하여 편광 필름을 얻었다.

[0290] (실시예 35 내지 41, 비교예 16의 편광판의 제조)

[0291] 접착제로서 폴리비닐알코올계 수지의 10 % 수용액을 사용하여, 편광 필름의 양면에 실시예 31 내지 34, 시험예 1 내지 3의 보호 필름을 하기 표 6에 나타낸 조합으로 접합하여 편광판을 얻었다.

[0292] 실시예 35 내지 41, 비교예 16의 편광판의 휘어짐, 편광도 유지율을 표 6에 나타낸다.

[0293] 표 6으로부터, 보호 필름으로서 본 발명의 성형체를 사용한 편광판은 휘어짐이 적고, 고온 다습시의 내구성도 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

표 6

[0294]

	실시예 35	실시예 36	실시예 37	실시예38	실시예 39	실시예40	실시예 41	비교예16
제1 면의 보호 필름	시험예 1	시험예 2	시험예 3	시험예 1	시험예 2	시험예 3	시험예 3	TAC-1
제2 면의 보호 필름	실시예 31	실시예 31	실시예 31	실시예 32	실시예 33	실시예 32	실시예 34	COP-1
편광판의 휘어짐(mm)	1	1	1	1	2	0	0	21
편광도 유지율(%)	100	100	100	100	100	100	100	65

산업상 이용 가능성

[0295] 본 발명의 광학 재료용 수지 조성물은, 디스플레이 전면판, 디스플레이 기반, 터치 패널, 태양 전지에 사용되는

투명 보드 등이나, 기타, 광 통신 시스템, 광 교환 시스템, 광 계측 시스템 등의 분야에서의 도파로, 렌즈, 광 섬유, 광 섬유의 피복 재료, LED의 렌즈, 렌즈 커버 등 다양한 광학 소자를 제조하기 위한 광학 재료에 사용할 수 있다.

[0296] 특히, 본 발명의 광학 재료용 수지 조성물은 높은 복굴절성과 낮은 광탄성 계수가 요구되는 광학 소자, 예를 들면 액정 디스플레이, 플라즈마 디스플레이, 유기 EL 디스플레이, 전계 방출 디스플레이, 리어 프로젝션 텔레비전(rear projection television) 등의 디스플레이에 사용되는 편광판 보호 필름이나, 1/4 파장판, 1/2 파장판 등의 위상차판, 시야각 제어 필름 등의 액정 광학 보상 필름을 제조하기 위한 광학 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0297] 특히, 본 발명의 광학 재료용 수지 조성물은 두께 방향 리타데이션이 음의 값인 것이 요구되는 IPS 모드의 액정 표시 장치용 위상차 필름을 제조하기 위한 광학 재료에 바람직하게 사용할 수 있다.