



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0002902
(43) 공개일자 2016년01월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) B29C 55/08 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01)
G02B 5/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2013.01)
B29C 55/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7032311
(22) 출원일자(국제) 2014년06월17일
심사청구일자 2015년11월11일
(85) 번역문제출일자 2015년11월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/066035
(87) 국제공개번호 WO 2014/203894
국제공개일자 2014년12월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-128097 2013년06월19일 일본(JP)

(71) 출원인
후지필름 가부시기가이샤
일본 도쿄도 미나토구 니시 아자부 2초메 26방 3
0고
(72) 발명자
하시모토 기요카즈
일본국 시즈오카현 후지노미야시 오나카자토 200
후지필름 가부시기가이샤 내
(74) 대리인
문두현, 문기상

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 폴리에스터 필름, 편광판 및 화상 표시 장치

(57) 요약

폴리에스터 수지를 포함하고, 면내 방향의 리타레이션 Re가 3000nm 이상이며, 중간 이완량이 0.5mm 이상 10mm 이하인 폴리에스터 필름은, 액정 표시 장치에 도입했을 때에, 고습도 환경하에서 경시시킨 후의 정면 방향의 무지개 불균일의 발생을 억제할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08J 7/047 (2013.01)

C08L 67/02 (2013.01)

G02B 5/3033 (2013.01)

G02B 5/3083 (2013.01)

G02F 1/133528 (2013.01)

G02F 1/13363 (2013.01)

C08J 2367/02 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리에스터 수지를 포함하고,
면내 방향의 리타레이션 R_e 가 3000nm 이상이며,
중간 이완량이 0.5mm 이상 10mm 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에스터 필름.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
면내 방향의 리타레이션 R_e 가 30000nm 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에스터 필름.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,
면내 방향의 리타레이션 R_e 와 두께 방향 리타레이션 R_{th} 의 비인 R_e/R_{th} 가 0.2 이상 1.2 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에스터 필름.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,
필름면 내에 있어서 15cm 떨어진 2점의 열수축률의 차의 변동 비율이 1% 이상 30% 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에스터 필름.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,
폴리에스터 수지를 용융 압출하여 필름상으로 성형한 후, 이 필름을 연신 및 열처리하여 형성되어 이루어지고,
상기 연신의 전반에서의 필름 온도를 상기 연신의 후반에서의 필름 온도보다 5℃ 이상 50℃ 이하 낮게 하여 연신되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리에스터 필름.

청구항 6

청구항 5에 있어서,
상기 연신 전에 필름에 도포액의 도포를 행하여 폴리머층이 형성되어 이루어지고,
상기 도포액의 필름 단부의 도포량을 필름 중앙부의 도포량보다 1% 이상 30% 이하 많게 하여 형성되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리에스터 필름.

청구항 7

청구항 5 또는 청구항 6에 있어서,
상기 연신을, 필름의 양단을 척으로 파지하고, 필름 반송 방향에 직교하는 방향으로 필름을 확폭함으로써 행하여 상기 폴리에스터 필름이 형성되어 이루어지며,
상기 척의 상기 필름 양단에 대한 필름 파지량에 1mm 이상 10mm 이하의 차를 부여하여, 연신되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리에스터 필름.

청구항 8

청구항 5 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,

상기 연신 및 상기 열처리 후의 폭이 3m 이상 8m 이하가 되도록 제막된 필름을 2개 이상 6개 이하로 슬릿하고, 각 슬릿된 필름을 권취하여 형성되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리에스터 필름.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리에스터 수지가 알루미늄 촉매를 이용하여 중합된 것을 특징으로 하는 폴리에스터 필름.

청구항 10

청구항 5 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열처리에 있어서, 필름 반송 방향으로 1% 이상 10% 이하 완화되어 형성되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리에스터 필름.

청구항 11

청구항 1 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 따른 폴리에스터 필름과,

편광자와,

셀룰로스아실레이트 필름이 적층된 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 셀룰로스아실레이트 필름의 함수율 불균일이 1% 이상 10% 이하인 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 13

청구항 11 또는 청구항 12에 있어서,

상기 셀룰로스아실레이트 필름의 두께가 20 μm 이상 70 μm 이하인 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 14

청구항 11 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셀룰로스아실레이트 필름의 Re 분포가 1nm 이상 10nm인 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 15

청구항 11 내지 청구항 14 중 어느 한 항에 따른 편광판과,

연속적인 발광 스펙트럼을 갖는 백색 광원을 포함하는 것을 특징으로 하는 화상 표시 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 폴리에스터 필름, 편광판 및 화상 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액정 디스플레이(LCD), 플라즈마 디스플레이(PDP), 일렉트로 루미네선스 디스플레이(OELD 또는 IELD), 필드 에미션 디스플레이(FED), 터치 패널, 전자 페이퍼 등의 화상 표시 장치는, 화상 표시 패널의 표시 화면측에 편광판이 배치되어 있다. 예를 들면, 액정 표시 장치는, 소비 전력이 작고, 공간 절약형 화상 표시 장치로서 해마다 그 용도가 확대되고 있다. 종래, 액정 표시 장치는 표시 화상의 시야각 의존성이 큰 것이 큰 결점이었지만, VA 모드, IPS 모드 등의 광시야각 액정 모드가 실용화되고 있어, 이에 따라 텔레비전 등의 고품위의 화상이 요구되는 시장에서도 액정 표시 장치의 수요가 급속히 확대되고 있다.

[0003] 액정 표시 장치에 이용되는 편광판은, 일반적으로 아이오딘이나 염료를 흡착 배향시킨 폴리바이닐알코올 필름

등으로 이루어지는 편광자와, 그 편광자의 표리 양측에 투명한 보호 필름(편광판 보호 필름)을 접합한 구성으로 되어 있다. 편의상, 액정 셀에 접합하는 면(표시측의 반대측)의 보호 필름을 이너측 필름, 대향측(표시측)을 아우터측 필름이라고 부른다. 폴리에스터나 폴리카보네이트 수지 등은, 코스트도 싸고, 기계 강도가 높으며, 저투습성을 갖는 등의 이점을 갖기 때문에, 아우터측 필름으로서의 활용이 기대되고 있다.

[0004]

예를 들면, 무지개 불균일을 개선한 편광판 보호 필름으로서, $Re=3000\sim30000nm$, $Re/Rth\geq 0.2$ 의 배향 폴리에스터 필름을 편광자 보호막에 사용함으로써, 무지개 불균일을 시인할 수 없을 정도로 눈에 띄지 않게 하여, 무지개 불균일을 해소하고 있는 예가 알려져 있다(특허문헌 1 참조). 또한, 이 무지개 불균일은 편광 선글라스를 통하여 보았을 때, 현저하게 시인된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005]

(특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2012-256014호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006]

그런데, 본 발명자가 상기 특허문헌 1에 기재된 발명을 실시하여, 얻어진 폴리에스터 필름을 편광판 보호 필름으로서 이용한 편광판을 제작한 바, 고습도 환경하에서 경시시킨 후에 휨이 발생하는 것을 알 수 있었다. 이것을 액정 표시 장치에 도입한 바, 고습도 환경하에서 경시시킨 후의 정면 방향의 화상에 무지개 불균일(색 불균일)이 증가하여, 개량이 요망되고 있는 것을 알 수 있었다.

[0007]

본 발명이 해결하려는 과제는, 액정 표시 장치에 도입했을 때에, 고습도 환경하에서 경시시킨 후의 정면 방향의 무지개 불균일의 발생을 억제할 수 있는 폴리에스터 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008]

상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명자가 예의검토한 결과, 면내 방향의 리타레이션 Re 가 3000nm 이상으로 높은 폴리에스터 필름을 이용함으로써 시인할 때에는 무지개 불균일을 눈에 띄기 어렵게 할 수 있으며, 또한 중간 이완량이 0.5mm 이상 10mm 이하인 폴리에스터 필름을 이용함으로써, 액정 표시 장치에 도입하여 고습도 환경하에서 경시시킨 후에 있어서도 무지개 불균일의 발생을 억제할 수 있는 것을 발견하여, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견했다.

[0009]

즉, 상기 과제는, 이하의 구성의 본 발명에 의하여 해결된다.

[0010]

[1] 폴리에스터 수지를 포함하고,

[0011]

면내 방향의 리타레이션 Re 가 3000nm 이상이며,

[0012]

중간 이완량이 0.5mm 이상 10mm 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에스터 필름.

[0013]

[2] [1]에 따른 폴리에스터 필름은, 면내 방향의 리타레이션 Re 가 30000nm 이하인 것이 바람직하다.

[0014]

[3] [1] 또는 [2]에 따른 폴리에스터 필름은, 면내 방향의 리타레이션 Re 와 두께 방향 리타레이션 Rth 의 비인 Re/Rth 가 0.2 이상 1.2 이하인 것이 바람직하다.

[0015]

[4] [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 따른 폴리에스터 필름은, 필름면 내에 있어서 15cm 떨어진 2점의 열수축률의 차의 변동 비율이 1% 이상 30% 이하인 것이 바람직하다.

[0016]

[5] [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 따른 폴리에스터 필름은, 폴리에스터 수지를 용융 압출하여 필름상으로 성형한 후, 이 필름을 연신 및 열처리하여 형성되어 이루어지고,

[0017]

연신의 전반에서의 필름 온도를 연신의 후반에서의 필름 온도보다 5℃ 이상 50℃ 이하 낮게 하여 연신되어 이루어지는 것이 바람직하다.

[0018]

[6] [5]에 따른 폴리에스터 필름은, 연신 전에 필름에 도포액의 도포를 행하여 폴리머층이 형성되어

이루어지고,

- [0019] 도포액의 필름 단부의 도포량을 필름 중앙부의 도포량보다 1% 이상 30% 이하 많게 하여 형성되어 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0020] [7] [5] 또는 [6]에 따른 폴리에스터 필름은, 연신을, 필름의 양단을 척으로 파지하여, 필름 반송 방향에 직교하는 방향으로 필름을 확폭(擴幅)함으로써 행하여 폴리에스터 필름이 형성되어 이루어지고,
- [0021] 척의 필름 양단에 대한 필름 파지량에 1mm 이상 10mm 이하의 차를 부여하여, 연신되어 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0022] [8] [5] 내지 [7] 중 어느 하나에 따른 폴리에스터 필름은, 연신 및 열처리 후의 폭이 3m 이상 8m 이하가 되도록 제막된 필름을 2개 이상 6개 이하로 슬릿하여, 각 슬릿된 필름을 권취하여 형성되어 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0023] [9] [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 따른 폴리에스터 필름은, 폴리에스터 수지가 알루미늄 촉매를 이용하여 중합된 것이 바람직하다.
- [0024] [10] [5] 내지 [9] 중 어느 하나에 따른 폴리에스터 필름은, 열처리에 있어서, 필름 반송 방향으로 1% 이상 10% 이하 완화되어 형성되어 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0025] [11] [1] 내지 [10] 중 어느 하나에 따른 폴리에스터 필름과,
- [0026] 편광자와,
- [0027] 셀룰로스아실레이트 필름이 적층된 것을 특징으로 하는 편광판.
- [0028] [12] [11]에 따른 편광판은, 셀룰로스아실레이트 필름의 함수율 불균일이 1% 이상 10% 이하인 것이 바람직하다.
- [0029] [13] [11] 또는 [12]에 따른 편광판은, 셀룰로스아실레이트 필름의 두께가 20 μm 이상 70 μm 이하인 것이 바람직하다.
- [0030] [14] [11] 내지 [13] 중 어느 하나에 따른 편광판은, 셀룰로스아실레이트 필름의 Re 분포가 1nm 이상 10nm인 것이 바람직하다.
- [0031] [15] [11] 내지 [14] 중 어느 하나에 따른 편광판과,
- [0032] 연속적인 발광 스펙트럼을 갖는 백색 광원을 포함하는 것을 특징으로 하는 화상 표시 장치.

발명의 효과

- [0033] 본 발명에 의하면, 액정 표시 장치에 도입했을 때에, 고습도 환경하에서 경시시킨 후의 정면 방향의 무지개 불균일의 발생을 억제할 수 있는 폴리에스터 필름을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 본 발명의 폴리에스터 필름, 편광판 및 화상 표시 장치에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0035] 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 발명의 대표적인 실시형태에 근거하여 이루어지는 경우가 있지만, 본 발명은 그와 같은 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 명세서에 있어서 "~"를 이용하여 나타나는 수치 범위는, "-"의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로 하여 포함하는 범위를 의미한다.
- [0036] [폴리에스터 필름]
- [0037] 본 발명의 폴리에스터 필름은, 폴리에스터 수지를 포함하고, 면내 방향의 리타레이션 Re가 3000nm 이상이며, 중간 이완량이 0.5mm 이상 10mm 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0038] 이와 같은 구성에 의하여, 본 발명의 폴리에스터 필름은, 액정 표시 장치에 도입했을 때에, 고습도 환경하에서 경시시킨 후의 정면 방향의 무지개 불균일의 발생을 억제할 수 있다.
- [0039] <폴리에스터 필름의 특성>
- [0040] -위상차-
- [0041] 본 발명의 폴리에스터 필름은, 면내 방향의 리타레이션 Re는 3000nm 이상이며, 3000~30000nm가 바람직하고, 보

다 바람직하게는 4500~20000nm, 더 바람직하게는 6000~15000nm이다. 폴리에스터 필름의 Re를 3000nm 이상으로 함으로써, 무지개 불균일이 발현되기 어려워지므로, 바람직하다.

[0042] 한편, 폴리에스터 필름의 Re가 30000nm를 넘어도 무지개 불균일 저감 효과는 포화할 뿐이며, 본 발명의 효과는 얻어진다. 폴리에스터 필름의 Re가 30000nm 이하이면, 한쪽의 배향이 너무 강해지지 않고, 또 반대 방향의 배향이 너무 낮아지지 않으며, 역학 강도가 저하되기 어려워져, 폴리에스터 필름에 찰상이 발생하기 어려워지고, 본 발명의 폴리에스터 필름을 편광관에 가공한 후의 재단 시의 파단 발생률을 억제할 수 있으므로, 바람직하다.

[0043] 무지개 불균일은, 큰 복굴절, 구체적으로는 Re가 500nm 이상 3000nm 미만인 폴리머 필름을 보호 필름으로서 갖는 편광관에 백 라이트 광원으로부터 경사 방향으로 입사한 광을 시인할 수 있는 측으로부터 관찰했을 때에 나타나고, 특히 회전 스펙트럼을 포함하는, 예를 들면 내용극판과 같은 광원을 백 라이트로 하는 액정 표시 장치에 있어서 현저하다.

[0044] 여기에서, 연속적인 발광 스펙트럼을 갖는 백색 광원을 백 라이트 광원으로서 사용하는 경우, 본 발명의 폴리에스터 필름의 Re는 상기 범위인 것이, 무지개 불균일이 시인되기 어려워지므로 바람직하다.

[0045] 본 발명의 폴리에스터 필름은, 면내 방향의 리타레이션 Re와 두께 방향 리타레이션 Rth의 비인 Re/Rth는 0.2 이상 1.2 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.3 이상 1.15 이하, 더 바람직하게는 0.4 이상 1.1 이하이다. Re/Rth가 0.2 이상이면, 관찰 각도에 따라(화상 표시 장치를 경사 방향으로부터 보았을 때에) 무지개 불균일이 발생되기 어려워지므로 바람직하다. 또, Re/Rth가 1.2를 넘어도 무지개 불균일의 시야각 의존성 저감의 효과는 포화할 뿐이며, Re/Rth가 1.2 이하이면 역학 특성의 저하가 적어, 찰상이 발생하기 어려우므로, 바람직하다.

[0046] 무지개 불균일은, Re, Rth의 관계를 나타내는 Nz값을 적절한 값으로 하는 것으로도 저감할 수 있으며, 무지개상 불균일의 저감 효과 및 제조 적성으로부터, Nz값은 절댓값이 2.0 이하인 것이 바람직하고, 0.5~2.0인 것이 보다 바람직하며, 0.5~1.5인 것이 더 바람직하다.

[0047] 무지개상 불균일은 입사광에 의하여 발생하기 때문에, 통상은 백색 표시 시에 관찰된다.

[0048] 본 발명의 폴리에스터 필름의 면내 위상차값 Re는, 하기 식 (4)로 나타난다.

[0049]
$$Re = (n_x - n_y) \times y_1 \cdots (4)$$

[0050] 여기에서, n_x 는 폴리에스터 필름의 면내 지상축(遲相軸) 방향의 굴절률이며, n_y 는 폴리에스터 필름의 면내 진상축(進相軸) 방향(면내 지상축 방향과 직교하는 방향)의 굴절률이고, y_1 은 폴리에스터 필름의 두께이다.

[0051] 본 발명의 폴리에스터 필름의 두께 방향의 리타레이션 Rth는 하기 식 (5)로 나타난다.

[0052]
$$Rth = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times y_1 \cdots (5)$$

[0053] 여기에서 n_z 는 폴리에스터 필름의 두께 방향의 굴절률이다.

[0054] 또, 본 발명의 폴리에스터 필름의 Nz값이 2.0 이하인 것이 바람직하다. 또한, 폴리에스터 필름의 Nz값은, 하기 식 (6)으로 나타난다.

[0055]
$$Nz = (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \cdots (6)$$

[0056] 본 명세서 중에 있어서, 파장 λ_{nm} 에서의 Re, Rth 및 Nz는 다음과 같이 하여 측정할 수 있다.

[0057] 2매의 편광판을 이용하여, 폴리에스터 필름의 배향축 방향을 구하고, 배향축 방향이 직교하도록 4cm×2cm의 직사각형을 잘라내, 측정용 샘플로 했다. 이 샘플에 대하여, 직교하는 2축의 굴절률(N_x , N_y), 및 두께 방향의 굴절률(N_z)을 아베 굴절률계(아타고사제, NAR-4T, 측정 파장 589nm)에 의하여 구하고, 상기 2축의 굴절률차의 절댓값($|N_x - N_y|$)을 굴절률의 이방성(ΔN_{xy})으로 했다. 폴리에스터 필름의 두께 $y_1(nm)$ 은 전기 마이크로 미터(파인 리우 오프사제, 밀리 트론 1245D)를 이용하여 측정하고, 단위를 nm로 환산했다. 측정한 N_x , N_y , N_z , y_1 의 값으로부터 Re, Rth, Nz를 각각 산출했다.

[0058] 상기의 Re, Rth는, 필름에 이용되는 폴리에스터 수지의 종류, 상기 폴리에스터 수지와 첨가제의 양, 리타레이션 발현제의 첨가, 필름의 막두께, 필름의 연신 방향과 연신율 등에 의하여 조정할 수 있다.

[0059] 본 발명의 폴리에스터 필름을 상기의 Re, Rth의 범위로 제어하는 방법은 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 후술하는 연신법에 의하여 달성할 수 있다.

- [0060] -중간 이완량-
- [0061] 본 발명의 폴리에스터 필름은, 중간 이완량이 0.5mm 이상 10mm 이하이며, 보다 바람직하게는 1mm 이상 9mm 이하, 더 바람직하게는 2mm 이상 8mm 이하이다.
- [0062] 중간 이완량이 상기 범위에 있음으로써, 본 발명의 폴리에스터 필름을 편광판 보호 필름으로서 액정 표시 장치에 도입하여 사용했을 때에, 고습도 환경하에서 경시시킨 후의 정면 방향에 발생하는 무지개 불균일의 해소에 더하여, 편광판의 휨을 해소할 수 있다. 이것은 이하의 이유에 의한다고 추정된다.
- [0063] 통상, 셀룰로스아실레이트 필름 등의 공지의 편광판 보호 필름과 본 발명의 폴리에스터 필름을 접합하여 편광판을 형성하는데, 셀룰로스아실레이트 필름은 폴리에스터 필름에 비하여 흡수성이 크고, 고습하에서 신장하여, 그 결과 바이메탈과 같이 편광판의 표리에서 필름의 신장차가 발생하게 되어, 편광판의 휨이 발생한다.
- [0064] 폴리에스터 필름에 중간 이완이 존재한다는 것은 즉 폴리에스터 필름이 신장하여 이완되어 있어, 셀룰로스아실레이트 필름의 신장과 상쇄하여, 고습도 환경하에서 경시시킨 후의 편광판의 휨을 억제할 수 있다는 것이다.
- [0065] 저습에서는 셀룰로스아실레이트는 반대로 탈습하여 수축되지만, 하기 이유로부터 휨은 발생되기 어렵다. 편광자(아이오딘으로 염색한 PVA 등)와 편광판 보호 필름(셀룰로스아실레이트, 폴리에스터)을 접합하여 편광판을 제작할 때, 접착제를 사용하여, 이것을 충분히 건조하기 때문에, 편광판은 충분히 탈습되어 있으며, 이 상태로 액정 표시 장치(LCD)에 도입된다. 따라서, 편광판 보호 필름은 이 이상 건조, 수축하지 않아, 문제가 되는 것은 흡습, 신장뿐이다.
- [0066] 폴리에스터 필름의 중간 이완량이 상기 범위임으로써, 셀룰로스아실레이트 필름의 흡습 신장과 상쇄할 수 있어, 본 발명의 폴리에스터 필름을 편광판에 도입했을 때의 고습도 환경하에서 경시시킨 후의 편광판의 휨을 억제할 수 있다. 또한, 편광판의 휨에 의한 내부 응력에 의하여, 편광판 보호 필름으로서 이용한 폴리에스터 필름 중에 리타데이션이 발현되어, 무지개 불균일이 발생하지만, 폴리에스터 필름의 중간 이완량이 상기 범위이면 이와 같은 편광판의 휨에 기인하는, 액정 표시 장치에 도입했을 때에 고습도 환경하에서 경시시킨 후의 정면 방향의 무지개 불균일의 발생도 억제할 수 있다.
- [0067] 본 발명의 폴리에스터 필름의 중간 이완량의 측정은, 필름의 장변(이하, MD라고도 함. MD는 필름 제조 시의 필름 반송 방향을 의미함) 방향 0.5m×필름의 단변(이하, TD라고도 함. TD는 필름 제조 시의 필름 반송 방향에 직교하는 방향을 의미함) 방향 0.5m의 정사각형으로 재단한 필름을, 수평으로 평활한 테이블 위에 두고, 필름이 이완되어, 테이블에서 가장 부상하고 있는 개소의 높이를, 노기스를 이용하여 측정한 것이다. 또한, 본 발명의 폴리에스터 필름의 중간 이완량은 환경 습도에 따라 그다지 변화하지 않기 때문에, 측정 조건으로서는 특별히 제한은 없고, 중간 이완량은 상온에서 측정할 수 있다.
- [0068] -막두께-
- [0069] 본 발명의 폴리에스터 필름의 두께는, 20~200 μ m로 하는 것이 바람직하고, 30~160 μ m로 하는 것이 보다 바람직하며, 40~140 μ m인 것이 특히 바람직하다. 폴리에스터 필름의 두께가 20 μ m 이상이면, 핸들링하기 쉬운 경향이 있다.
- [0070] -열수축 불균일-
- [0071] 본 발명의 폴리에스터 필름은, 필름면 내에 있어서 15cm 떨어진 2점의 열수축률의 차의 변동 비율(열수축 불균일이라고도 함)이 1% 이상 30% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2% 이상 25% 이하, 더 바람직하게는 3% 이상 20% 이하이다.
- [0072] 이것은 액정 표시 장치(이하, LCD라고도 함)의 사이즈(수십cm) 중에서 효율적으로 하기 효과를 발현시키기 위하여, 열수축 불균일이 되는 2점 간의 거리가 LCD 사이즈의 수분의 1이 되는 것이 바람직하고, 이로 인하여 15cm 간격으로 열수축률을 측정한다.
- [0073] 상술과 같이 편광판 제작 시에 폴리에스터 필름과 편광자를 접합하여, 가열 건조하는데, 그 때, 열수축이 발생한다. 그 결과, 폴리에스터 필름의 필름면 내의 열수축률에 불균일성이 존재하면, 필름면 내의 열수축률이 동일한 경우에 비하여, 편광판의 휨을 보다 효율적으로 저감할 수 있다. 이것은 이하의 이유에 의한다고 추정된다. 폴리에스터 필름에 필름면 내의 열수축 불균일이 있으면, 열수축률이 큰 곳이 셀룰로스아실레이트 필름의 신장량을 유효하게 흡수할 수 있다. 그 결과, 동일한 평균 열수축률로 필름면 내의 열수축 불균일이 적은 것보다, 필름면 내의 열수축 불균일이 상기 범위에서 존재하는 쪽이, 편광판의 휨을 경감할 수 있다.

- [0074] 폴리에스터 필름의 열수축 불균일이 상기 하한값 이상인 범위에서는 상기 효과를 얻기 쉬워, 편광판의 휨을 억제할 수 있고, 한편 폴리에스터 필름의 열수축 불균일이 상기 상한값 이하의 범위이면 열수축률이 매우 작은 개소가 발생하기 어려워져, 이것이 셀룰로오스아실레이트 필름의 신장을 흡수하는 것을 저해하지 않아, 편광판의 휨을 억제할 수 있다.
- [0075] 본 발명의 폴리에스터 필름의 필름면 내의 열수축 불균일은 이하와 같이 측정된다.
- [0076] 먼저, 폴리에스터 필름 중의 임의의 점 및, 그곳으로부터 MD 방향, TD 방향으로 15cm 떨어진 점의 3점에 대하여, MD 방향, TD 방향의 열수축률을 측정한다. 열수축률은 하기 순서로 측정한다.
- [0077] i) 각 점에 있어서, TD가 5cm×MD가 15cm, MD가 5cm×TD가 15cm로 샘플을 채단, 전자를 MD 샘플, 후자를 TD 샘플이라고 한다.
- [0078] ii) 25℃, 상대 습도 60%로 3시간 이상 조습한 후, 10cm 간격의 구멍을 뚫어, 핀 게이지를 이용하여 측정한다. 이것을 L1이라고 한다.
- [0079] iii) 측정한 샘플을 무장력화, 공기 중에서 80℃, 상대 습도 90%로 30분 열처리하여, 이것을 25℃, 상대 습도 60%로 3시간 이상 조습한다.
- [0080] iv) 열처리한 후에, 구멍 사이를, 핀 게이지를 이용하여 측정한다. 이것을 L2라고 한다. $100 \times (L1 - L2) / L1$ 을 열수축률(%)이라고 한다.
- [0081] 다음으로, 상기에서 구한 상기 3점의 MD 방향의 열수축률의 최댓값과 최솟값의 차를, 3점의 MD 방향의 열수축률의 평균값으로 나누어, 백분율로 나타낸 것을 MD 방향의 열수축률의 변동 비율이라고 한다. 또, 마찬가지로 상기 3점의 TD 방향의 열수축률의 최댓값과 최솟값의 차를, 3점의 TD 방향의 열수축률의 평균값으로 나누어, 백분율로 나타낸 것으로서 TD 방향의 열수축률의 변동 비율을 구했다. MD 방향의 열수축률의 변동 비율과 TD 방향의 열수축률의 변동 비율 중, 큰 쪽을 "필름면 내에 있어서 15cm 떨어진 2점의 열수축률의 차의 변동 비율"(열수축 불균일)이라고 한다.
- [0082] -평균 열수축률-
- [0083] 본 발명의 폴리에스터 필름의 바람직한 평균 열수축률은 0.01% 이상 2% 이하, 보다 바람직하게는 0.05% 이상 1.5% 이하, 더 바람직하게는 0.1% 이상 1% 이하이다. 이 범위의 상한값 이하이면, 상기 범위의 중간 이완의 효과가 발휘되기 어렵다. 이 범위의 하한값 이상이면 상기 범위의 열수축 불균일을 발현시키기 어렵다.
- [0084] 폴리에스터 필름의 평균 열수축률은, 열수축 불균일의 측정에 있어서 구한 3점의 MD 방향의 열수축률의 평균값과, 3점의 TD 방향의 열수축률의 평균값의 평균으로서 구한다.
- [0085] -두께-
- [0086] 본 발명의 폴리에스터 필름의 두께는 20 μm 이상 200 μm 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 μm 이상 160 μm 이하, 더 바람직하게는 40 μm 이상 140 μm 이하이다. 본 발명의 폴리에스터 필름의 두께가 상기의 하한값 이상이면 상기 범위에서 Re를 발현하기 쉽고, 본 발명의 폴리에스터 필름의 두께가 상기의 상한값 이하이면 휨탄성이 너무 커지지 않아, 편광판의 휨을 작게 하기 쉽다.
- [0087] <폴리에스터 필름의 재료, 제조 방법>
- [0088] 본 발명의 폴리에스터 필름은, 폴리에스터 수지를 포함한다.
- [0089] 본 발명의 폴리에스터 필름은, 폴리에스터 수지를 주성분으로 하는 층의 단층 필름이어도 되고, 폴리에스터 수지를 주성분으로 하는 층을 적어도 1층 갖는 다층 필름이어도 된다. 또, 이들 단층 필름 또는 다층 필름의 양면 또는 편면에 표면 처리가 실시된 것이어도 되고, 이 표면 처리는, 코로나 처리, 비누화 처리, 열처리, 자외선 조사, 전자선 조사 등에 의한 표면 개질이어도 되며, 고분자나 금속 등의 도포나 증착 등에 의한 박막 형성이어도 된다. 필름 전체에 차지하는 폴리에스터 수지의 질량 비율은, 통상 50질량% 이상, 바람직하게는 70질량% 이상, 보다 바람직하게는 90질량% 이상이다.
- [0090] 1. 폴리에스터 필름의 재료
- [0091] (1-1) 폴리에스터 수지
- [0092] 상기 폴리에스터 수지로서는, W02012/157662호 공보의 [0042]의 조성의 것이 바람직하게 이용된다.

- [0093] 폴리에스터로서, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리사이클로헥세인다이메틸렌테레프탈레이트(PTC) 등을 사용할 수 있는데, 코스트, 내열성으로부터 PET, PEN이 보다 바람직하고, 더 바람직하게는 PET이다(PEN은 약간 Re/Rth가 작아지기 쉽다).
- [0094] 폴리에스터는, 폴리에틸렌테레프탈레이트가 가장 바람직하지만, 폴리에틸렌나프탈레이트도 바람직하게 이용할 수 있으며, 예를 들면 일본 공개특허공보 2008-39803호에 기재된 것을 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0095] 폴리에틸렌테레프탈레이트는, 다이카복실산 성분으로서 테레프탈산에 유래하는 구성 단위와, 다이올 성분으로서 에틸렌글라이콜에 유래하는 구성 단위를 갖는 폴리에스터이며, 전체 반복 단위의 80몰% 이상이 에틸렌테레프탈레이트인 것이 좋고, 다른 공중합 성분에 유래하는 구성 단위를 포함하고 있어도 된다. 다른 공중합 성분으로서, 아이소프탈산, p-β-옥시옥시벤조산, 4,4'-다이카복시다이페닐, 4,4'-다이카복시벤조페논, 비스(4-카복시페닐)에테인, 아디프산, 세바스산, 5-나트륨설포아이소프탈산, 1,4-다이카복시사이클로헥세인 등의 다이카복실산 성분이나, 프로필렌글라이콜, 뷰테인다이올, 네오펜틸글라이콜, 다이에틸렌글라이콜, 사이클로헥세인다이올, 비스페놀 A의 에틸렌옥사이드 부가물, 폴리에틸렌글라이콜, 폴리프로필렌글라이콜, 폴리테트라메틸렌글라이콜 등의 다이올 성분을 들 수 있다. 이들 다이카복실산 성분이나 다이올 성분은, 필요에 따라 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또, 상기 카복실산 성분이나 다이올 성분과 함께, p-옥시벤조산 등의 옥시카복실산을 병용하는 것도 가능하다. 다른 공중합 성분으로서, 소량의 아마이드 결합, 유레테인 결합, 에터 결합, 카보네이트 결합 등을 함유하는 다이카복실산 성분 및/또는 다이올 성분이 이용되고 있어도 된다. 폴리에틸렌테레프탈레이트의 제조법으로서, 테레프탈산과 에틸렌글라이콜, 및 필요에 따라서 다른 다이카복실산 및/또는 다른 다이올을 직접 반응시키는 이른바 직접 중합법이나, 테레프탈산의 다이메틸에스터와 에틸렌글라이콜, 및 필요에 따라서 다른 다이카복실산의 다이메틸에스터 및/또는 다른 다이올을 에스터 교환 반응시키는, 이른바 에스터 교환 반응법 등의 임의의 제조법을 적용할 수 있다.
- [0096] (1-2) 폴리에스터 수지의 물성
- [0097] (1-2-1) 고유 점도
- [0098] 폴리에스터 수지의 고유 점도 IV는 0.5 이상 0.9 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.52 이상 0.8 이하, 더 바람직하게는 0.54 이상 0.7 이하이다. 이와 같은 IV로 하려면, 폴리에스터 수지를 합성할 때에, 후술하는 용융 중합에 더하여, 고상 중합을 병용해도 상관없다.
- [0099] (1-2-2) 아세트알데하이드 함량
- [0100] 폴리에스터 수지의 아세트알데하이드 함유량은 50ppm 이하인 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 40ppm 이하, 특히 바람직하게는 30ppm 이하이다. 아세트알데하이드는 아세트알데하이드끼리 축합 반응을 용이하게 일으키며, 부반응물로서 물이 생성되고, 이 물에 의하여, 폴리에스터의 가수 분해가 진행되는 경우가 있다. 아세트알데하이드 함유량의 하한은 현실적으로는 1ppm 정도이다. 아세트알데하이드 함유량을 상기 범위로 하기 위해서는, 수지의 제조 시의 용융 중합, 고상 중합 등 각 공정에서의 산소 농도를 낮게 유지하거나, 수지 보관 시, 건조 시의 산소 농도를 낮게 유지하거나, 필름 제조 시에 압출기, 펠트 배관, 다이 등으로 수지에 가해지는 열이력을 낮추거나, 용융시킬 때의 압출기의 스크루 구성 등으로 국소적으로 강한 전단이 가해지지 않도록 하는 등의 방법을 채용할 수 있다.
- [0101] (1-3) 촉매
- [0102] 폴리에스터 수지의 중합에는, Sb, Ge, Ti, Al계 촉매가 이용되며, 바람직하게는 Sb, Ti, Al계 촉매, 더 바람직하게는 Al계 촉매이다.
- [0103] 즉, 원료 수지로서 이용되는 폴리에스터 수지가 알루미늄 촉매를 이용하여 중합한 것이 바람직하다.
- [0104] Al계 촉매를 이용함으로써, 다른 촉매(예를 들면 Sb, Ti)를 이용한 경우보다, Re가 발현되기 쉬워져, PET의 박육화가 가능하게 된다. 즉 Al계 촉매 쪽이 배향하기 쉬운 것을 의미하고 있다. 이것은 이하의 이유에 의한다고 추측된다.
- [0105] Al계 촉매는 Sb, Ti에 비하여 반응성(중합 활성)이 낮은 만큼, 반응이 마일드하여, 부생성물(다이에틸렌글라이콜 유닛: DEG)이 생성되기 어렵다.
- [0106] 그 결과, PET의 규칙성이 높아져, 배향하기 쉽고 Re를 발현하기 쉽다.

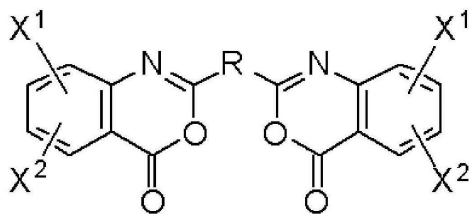
- [0107] (1-3-1) A1계 촉매
- [0108] 상기 A1계 촉매로서는, W02011/040161호 공보의 [0013]~[0148](US2012/0183761호 공보의 [0021]~[0123])에 기재된 것을 원용하여 사용할 수 있으며, 이들 공보에 기재된 내용은 본원 명세서에 원용된다.
- [0109] 상기 A1계 촉매를 이용하여 폴리에스터 수지를 중합하는 방법으로서는 특별히 제한은 없지만, 구체적으로는, W02012/008488호 공보의 [0091]~[0094](US2013/0112271호 공보의 [0144]~[0153])를 원용하여, 이들 공보에 따라 중합할 수 있으며, 이들 공보에 기재된 내용은 본원 명세서에 원용된다.
- [0110] 이와 같은 A1계 촉매는, 예를 들면 일본 공개특허공보 2012-122051호의 [0052]~[0054], [0099]~[0104](W02012/029725호 공보의 [0045]~[0047], [0091]~[0096])를 원용하여, 이들 공보에 따라 조제할 수 있으며, 이들 공보에 기재된 내용은 본원 명세서에 원용된다. A1계 촉매량은, 폴리에스터 수지의 질량에 대한 A1원소의 양으로서 3~80ppm이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~60ppm, 더 바람직하게는 5~40ppm이다.
- [0111] (1-3-2) Sb계 촉매:
- [0112] 상기 Sb계 촉매로서는, 일본 공개특허공보 2012-41519호의 [0050], [0052]~[0054]의 기재된 것을 사용할 수 있다.
- [0113] 상기 Sb계 촉매를 이용하여 폴리에스터 수지를 중합하는 방법으로서는 특별히 제한은 없지만, 구체적으로는, W02012/157662호 공보의 [0086]~[0087]에 따라 중합할 수 있다.
- [0114] (1-4) 첨가제:
- [0115] 본 발명의 폴리에스터 필름에는 공지의 첨가제를 첨가하는 것도 바람직하다. 그 예로서는, 자외선 흡수제, 입자, 활제, 블로킹 방지제, 열안정제, 산화 방지제, 대전 방지제, 내광제, 내충격성 개량제, 윤활제, 염료, 안료 등을 들 수 있다. 단, 폴리에스터 필름은, 일반적으로 투명성이 필요하게 되기 때문에, 첨가제의 첨가량은 최소한으로 해두는 것이 바람직하다.
- [0116] (1-4-1) 자외선(UV) 흡수제:
- [0117] 본 발명의 폴리에스터 필름에는, 액정 디스플레이의 액정 등이 자외선에 의하여 열화되는 것을 방지하기 위하여, 자외선 흡수제를 함유시키는 것도 가능하다. 자외선 흡수제는, 자외선 흡수능을 갖는 화합물로, 폴리에스터 필름의 제조 공정에서 부가되는 열에 견딜 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0118] 자외선 흡수제로서는, 유기계 자외선 흡수제와 무기계 자외선 흡수제가 있지만, 투명성의 관점에서는 유기계 자외선 흡수제가 바람직하다. W02012/157662호 공보의 [0057]에 기재된 것이나, 후술하는 환상 이미노에스터계의 자외선 흡수제를 사용할 수 있다.
- [0119] 환상 이미노에스터계의 자외선 흡수제로서는, 하기에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 2-메틸-3,1-벤조옥사진-4-온, 2-뷰틸-3,1-벤조옥사진-4-온, 2-페닐-3,1-벤조옥사진-4-온, 2-(1- 또는 2-나프틸)-3,1-벤조옥사진-4-온, 2-(4-바이페닐)-3,1-벤조옥사진-4-온, 2-p-나이트로페닐-3,1-벤조옥사진-4-온, 2-m-나이트로페닐-3,1-벤조옥사진-4-온, 2-p-벤조일페닐-3,1-벤조옥사진-4-온, 2-p-메톡시페닐-3,1-벤조옥사진-4-온, 2-o-메톡시페닐-3,1-벤조옥사진-4-온, 2-사이클로헥실-3,1-벤조옥사진-4-온, 2-p-(또는 m-)프탈이미드페닐-3,1-벤조옥사진-4-온, N-페닐-4-(3,1-벤조옥사진-4-온-2-일)프탈이미드, N-벤조일-4-(3,1-벤조옥사진-4-온-2-일)아닐린, N-벤조일-N-메틸-4-(3,1-벤조옥사진-4-온-2-일)아닐린, 2-(p-(N-메틸카보닐)페닐)-3,1-벤조옥사진-4-온, 2,2'-비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 2,2'-에틸렌비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 2,2'-테트라메틸렌비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 2,2'-데카메틸렌비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 2,2'-(1,4-페닐렌)비스[4H-3,1-벤조옥사진-4-온] [또한, 2,2'-p-페닐렌비스(3,1-벤조옥사진-4-온)이라고도 함], 2,2'-m-페닐렌비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 2,2'-(4,4'-다이페닐렌)비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 2,2'-(2,6- 또는 1,5-나프틸렌)비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 2,2'-(2-메틸-p-페닐렌)비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 2,2'-(2-나이트로-p-페닐렌)비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 2,2'-(2-클로로-p-페닐렌)비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 2,2'-(1,4-사이클로헥실렌)비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 1,3,5-트라이(3,1-벤조옥사진-4-온-2-일)벤젠, 1,3,5-트라이(3,1-벤조옥사진-4-온-2-일)나프탈렌, 2,4,6-트라이(3,1-벤조옥사진-4-온-2-일)나프탈렌, 2,8-다이메틸-4H,6H-벤조(1,2-d;5,4-d')비스(1,3)-옥사진-4,6-다이온, 2,7-다이메틸-4H,9H-벤조(1,2-d;4,5-d')비스(1,3)-옥사진-4,9-다이온, 2,8-다이페닐-4H,8H-벤조(1,2-d;5,4-d')비스(1,3)-옥사진-4,6-다이온, 2,7-다이페닐-4H,9H-벤조(1,2-d;4,5-d')비스(1,3)-옥사진-4,6-다이온, 6,6'-비스(2-메틸-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-비스(2-에틸-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-비스(2-페닐-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-메틸렌비스(2-메틸-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-메틸렌비스(2-페닐-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-에틸렌비

스(2-메틸-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-에틸렌비스(2-페닐-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-뷰틸렌비스(2-메틸-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-옥시비스(2-페닐-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-옥시비스(2-메틸-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-설포닐비스(2-페닐-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-설포닐비스(2-메틸-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-카보닐비스(2-페닐-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-카보닐비스(2-메틸-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 7,7'-메틸렌비스(2-페닐-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 7,7'-메틸렌비스(2-메틸-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 7,7'-비스(2-페닐-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 7,7'-에틸렌비스(2-페닐-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 7,7'-옥시비스(2-페닐-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 7,7'-설포닐비스(2-페닐-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 7,7'-카보닐비스(2-페닐-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,7'-비스(2-페닐-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,7'-메틸렌비스(2-페닐-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,7'-메틸렌비스(2-메틸-4H,3,1-벤조옥사진-4-온) 등을 들 수 있다.

상기 화합물 중, 색조를 고려한 경우, 황색을 나타내기 어려운 벤조옥사진온계의 화합물이 적합하게 이용되며, 그 예로서는, 하기의 일반식 (1)로 나타나는 것이 보다 적합하게 이용된다.

[화학식 1]

일반식 (1)



상기 일반식 (1) 중, R은 2가의 방향족 탄화 수소기를 나타내고 X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 수소 또는 이하의 관능기군으로부터 선택되지만, 반드시 이들에 한정되는 것은 아니다.

관능기군: 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 할로젠, 알콕실기, 아릴옥시기, 하이드록실기, 카복실기, 에스터기, 나이트로기.

상기 일반식 (1)로 나타나는 화합물 중에서도, 본 발명에 있어서는, 2,2'-(1,4-페닐렌)비스[4H-3,1-벤조옥사진-4-온]이 특히 바람직하다.

본 발명의 폴리에스터 필름 중에 함유시키는 자외선 흡수제의 양은, 통상 10.0질량% 이하, 바람직하게는 0.3-3.0질량%의 범위로 함유하는 것이다. 10.0질량%를 넘는 양의 자외선 흡수제를 함유시킨 경우는, 표면에 자외선 흡수제가 블리드 아웃하여, 접착성 저하 등, 표면 기능성의 악화를 초래할 우려가 있다.

또, 다층 구조의 본 발명의 폴리에스터 필름의 경우, 적어도 3층 구조의 것이 바람직하고, 자외선 흡수제는, 그 중간층에 배합하는 것이 바람직하다. 중간층에 자외선 흡수제를 배합함으로써, 이 화합물이 필름 표면으로 블리드 아웃해 가는 것을 방지할 수 있으며, 그 결과, 필름의 접착성 등의 특성을 유지할 수 있다.

이들의 배합에는, W02011/162198호 공보의 [0050]~[0051]에 기재된 마스터 배치법을 이용할 수 있다.

(1-4-2) 기타 첨가제

본 발명의 폴리에스터 필름에는, 기타 첨가제를 이용해도 되고, 예를 들면 W02012/157662호 공보의 [0058]에 기재된 것을 원용하여 사용할 수 있으며, 이들 공보에 기재된 내용은 본원 명세서에 원용된다.

2. 폴리에스터 필름의 제조 방법

본 발명의 폴리에스터 필름의 제조 방법으로는 특별히 제한은 없고, 공지의 방법으로 제조할 수 있다. 그 중에서도, 상술한 Re 및 중간 이완량을 발현시킨 폴리에스터 필름을 제조하기 위하여 바람직한 방법을 이하, 설명한다.

(2-1) 용융 혼련:

본 발명의 폴리에스터 필름은, 폴리에스터 수지를 용융 압출하여 필름상으로 성형한 후, 필름을 연신 및 열처리

하여 형성되어 이루어지는 것이 바람직하다.

- [0135] 폴리에스터 수지, 또는 상술한 마스터 배치법으로 제조한 폴리에스터 수지와 첨가제의 마스터 배치를 함수율 200ppm 이하로 건조한 후, 단축 혹은 2축의 압출기에 도입하여 용융시키는 것이 바람직하다. 이 때, 폴리에스터의 분해를 억제하기 위하여, 질소 중 혹은 진공 중에서 용융하는 것도 바람직하다. 상세한 조건은, 일본 특허공보 4962661호의 [0051]~[0052](US2013/0100378호 공보의 [0085]~[0086])를 인용하여, 이들 공보에 따라 실시할 수 있으며, 이들 공보에 기재된 내용은 본원 명세서에 인용된다. 또한, 용융 수지(멜트)의 송출 정밀도를 높이기 위하여 기어 펌프를 사용하는 것도 바람직하다. 또, 이물 제거를 위한 $3\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ 의 여과기를 이용하는 것도 바람직하다.
- [0136] (2-2) 공압출:
- [0137] 용융 혼련한 폴리에스터 수지를 포함하는 멜트를 다이로부터 압출하는 것이 바람직한데, 단층으로 압출해도 되고, 다층으로 압출해도 된다. 다층으로 압출하는 경우는, 예를 들면 상기 자외선 흡수제(UV제)를 포함하는 층과 포함하지 않는 층을 적층해도 되고, 보다 바람직하게는 UV제를 내층으로 한 3층 구성이, 자외선에 의한 편광자의 열화를 억제하고, UV제의 블리드 아웃을 억제하므로 바람직하다.
- [0138] 블리드 아웃된 UV제는 제막 공정의 패스롤에 전사되어, 필름과 물의 마찰 계수를 증가시켜 찰상이 발생하기 쉬우므로 바람직하지 않다.
- [0139] 폴리에스터 필름이 다층으로 압출되어 제조되는 경우, 얻어지는 폴리에스터 필름의 바람직한 내층의 두께(전체 층에 대한 비율)는 50% 이상 95% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 60% 이상 90% 이하, 더 바람직하게는 70% 이상 85% 이하이다. 이와 같은 적층은, 피드 블록 다이나 멀티 매니폴드 다이를 이용함으로써 실시할 수 있다.
- [0140] (2-3) 캐스트:
- [0141] 일본 공개특허공보 2009-269301호의 [0059]에 따라, 다이로부터 압출한 멜트를 캐스팅 드럼 상에 압출하고, 냉각 고화하여 미연신 필름(원반(原反))을 얻는 것이 바람직하다.
- [0142] 이 때, 캐스팅 드럼의 단부의 온도를 낮추거나, 캐스트 드럼 상에 송풍하거나 해도 된다. 후술하는 필름의 척으로부터의 파지 이탈을 방지하기 위하여, 텐터의 척의 파지량의 차를 양단부에 부여하여 연신하는 방법을 연신시에 행하는 경우는, 연신 전의 원반 필름의 중앙부의 단부에 대한 결정화도 증분을 바람직하게는 3% 이상 50% 이하, 보다 바람직하게는 5% 이상 40% 이하, 더 바람직하게는 8% 이상 35% 이하로 하는(중앙부의 결정화도를, 단부의 결정화도보다, 상기 범위의 비율로 높게 하는) 것이 바람직하다. 필름 단부의 결정화도를 낮춤으로써 부드러워지고, 척이 파지하기 쉬워져 슬립을 방지할 수 있기 때문이다.
- [0143] 또한, 상기 필름 중앙부의 단부에 대한 결정화도의 증분은 하기 식에 의하여 구해진다.
- [0144]
$$(\text{중앙부의 단부에 대한 결정화도 증분}) = 100\% \times \{(\text{원반(연신 전) 필름의 중앙부의 밀도}) - (\text{원반 단부의 양단의 밀도의 평균값}) / (\text{원반(연신 전) 필름의 중앙부의 밀도})\}$$
- [0145] 결정화도 분포에서 말하는 "단부"란 "양단"과 "양단으로부터 1cm"의 사이를 가리킨다.
- [0146] 이와 같은 단부의 저결정화는, 이하와 같이 달성된다.
- [0147] 압출기로 수지를 용융한 것(멜트)을 다이로부터 압출하여, 캐스팅 드럼 상에서 냉각 고화함으로써 필름 원반을 형성한다.
- [0148] 멜트가 고화할 때에 결정이 형성, 고화를 천천히 함으로써 결정화가 진행된다. 즉 필름 단부의 결정화를 낮추려면 단부의 냉각을 빠르게 함으로써 달성할 수 있다.
- [0149] 필름 단부의 결정화도를 낮추는 방법은, 특별히 방법에 한정은 없지만, 예를 들면 캐스트 드럼의 온도를 단부만큼 낮춰도 되고, 캐스트 드럼 상에 착지한 직후의 멜트 단부에 냉풍을 송풍해도 된다.
- [0150] 전자의 경우, 중앙부보다 단부를 $0.5\sim 10^{\circ}\text{C}$ 높게 하면 되고, 보다 바람직하게는 $1\sim 9^{\circ}\text{C}$, 더 바람직하게는 $1.5\sim 8^{\circ}\text{C}$ 이다.
- [0151] 후자의 경우, 단부에 공기의 분출 노즐을 마련하여, 캐스트 드럼 상에 접지한 직후의 멜트의 중앙부에 $1\sim 30\text{m}/\text{초}$, 보다 바람직하게는 $2\sim 20\text{m}/\text{초}$, 더 바람직하게는 $3\sim 15\text{m}/\text{초}$ 의 실온의 공기를 분출하여 단부의 결정화도

를 낮춤으로써 달성할 수 있다.

- [0152] 중앙부의 단부에 대한 결정화도 증분이 상기 바람직한 범위의 하한값 이상이면, 단부의 결정화도가 어느 정도 낮아, 부드러워지기 때문에 척의 파지 이탈이 어렵고, 제막 중에 파지부에서 슬립이 발생하기 어려우며, 열수축 불균일이 본 발명의 바람직한 범위를 넘기 어려우므로, 바람직하다. 한편, 상기 바람직한 범위의 상한값 이하이면, 단부의 결정화도가 어느 정도 높아, 너무 부드러워지지 않기 때문에, 척으로부터 필름을 분리할 때, 척으로부터 필름이 너무 벗겨지기 어려워지지 않으며, 이 외란에 의하여 열수축 불균일이 본 발명의 바람직한 범위의 상한값을 상회하기 어려워지므로, 바람직하다.
- [0153] (2-4) 폴리머층(접착 용이층)의 형성:
- [0154] 용융 압출된 폴리에스터 수지를 포함하는 필름에는, 후술하는 연신 전 혹은 후에 폴리머층(바람직하게는 접착 용이층)을 도포에 의하여 형성하는 것이 바람직하다.
- [0155] 보다 바람직하게는 연신 전에 필름에 폴리머층의 형성을 행하는 것이 바람직하고, 가로 연신 전에 필름에 폴리머층의 형성을 실시하는 것이 더 바람직하다. 상기 폴리머층으로서, 후술하는 본 발명의 편광판이 갖고 있어도 되는 기능층을 들 수 있으며, 그 중에서도 상기 폴리머층으로서 접착 용이층을 형성하는 것이 바람직하다. 접착 용이층은 W02012/157662호 공보의 [0062]~[0070]에 기재된 방법으로 도설할 수 있다.
- [0156] 본 발명의 폴리에스터 필름의 제조 방법에서는, 연신 전에 도포를 행하여, 도포액의 필름의 단부의 도포량을 중앙부의 도포량보다 1% 이상 30% 이하, 보다 바람직하게는 2% 이상 25% 이하, 더 바람직하게는 3% 이상 20% 이하 많게(두껍게) 하는 것이, 본 발명의 범위의 중간 이완량을 갖는 폴리에스터 필름을 조제할 수 있는 관점에서, 바람직하다. 즉, 본 발명의 폴리에스터 필름은, 연신 전에 필름에 도포액의 도포를 행하여 폴리머층이 형성되어 이루어지고, 도포액의 필름 단부의 도포량을 필름 중앙부의 도포량보다 1% 이상 30% 이하 많게 하여 형성되어 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0157] 폴리에스터 필름의 중간 이완은, 필름 제조 시에 필름 중앙보다 단부가 신장하기 어려운 상태로 제조된(연신되지 않은) 것에서도 발견된다. 따라서 연신 중에 단부를 신장하기 어렵게 하면, 중간 이완량이 특정의 범위인 본 발명의 폴리에스터 필름을 제조하기 쉽다.
- [0158] 도포액을 도포하여 폴리머층을 마련한 후, 연신함으로써 폴리에스터 필름 기재와 상기 폴리머층과의 사이의 밀착성이 개량되는 것이 알려져 있지만, 이 때, 단부의 도포액을 상술과 같이 두껍게 함으로써, 도포액의 증발 잠열로 단부가 식어 연신되기 어려우며, 중앙부에 비하여 신장하기 어려워(중앙부가 신장하기 쉬워), 중앙부가 이완되기 쉽게(중간 이완이 발생되기 쉽게) 할 수 있다.
- [0159] 여기에서 말하는 "도포량"이란, 도포 직후의 미건조 상태에서의 도포액의 두께를 가리킨다(wet 도포량). 이로써 상기와 같은 증발 잠열에 의한 본 발명의 범위로 중간 이완량을 갖는 폴리에스터 필름이 얻어지는 효과를 나타낸다.
- [0160] 필름 단부의 도포량이 상기 범위의 하한값 이상이면, 상기 효과가 충분히 발현되어, 중간 이완량이 본 발명의 하한값 이상이 되기 쉬우므로, 바람직하다. 한편, 단부 도포량이 상기 범위의 상한값 이하이면, 중간 이완량이 본 발명의 범위의 상한값 이하가 되기 쉬우므로, 바람직하다.
- [0161] 상기 연신 전의 도포에 이용되는 도포액은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 일본 공개특허공보 2012-256014호의 [0033]~[0036](US2013/0100378호의 [0064]~[0067])에 기재된 수지나, W02012/157663호의 [0036]~[0065]에 기재된 폴리에스터 수지, 폴리비닐알코올계 수지, 가교제 및 기타 첨가제를 조합한 것을 사용할 수 있다.
- [0162] 이들 중에서, 물을 주성분으로 하는 것(전체 용제 중의 물의 함량이 50% 이상인 것)이 바람직하다(증발 잠열이 커, 상기 효과를 나타내기 쉽다).
- [0163] 도포액의 바람직한 평균 도포량은 0.1ml/m^2 이상 30ml/m^2 이하, 보다 바람직하게는 0.5ml/m^2 이상 20ml/m^2 이하, 더 바람직하게는 1ml/m^2 이상 15ml/m^2 이하이다. 또한, 여기에서 말하는 평균 도포량이란 필름 단부의 도포량과 필름 중앙부의 도포량의 평균값을 가리킨다.
- [0164] 필름 "단부"란, 필름 전체 폭의 0~20%, 보다 바람직하게는 1~15%, 더 바람직하게는 2~10%만큼, 필름의 끝단으로부터 내측(중앙쪽)의 부분을 가리킨다. 필름 중, 상기 연신 전의 도포에 있어서 도포량을 많게(두껍게) 하는 폭은 1~50mm가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2~40mm, 더 바람직하게는 3~30mm이다. 도포를 두껍게 하는 것은 편

단이어도 되고 양단이어도 상관없지만, 양단을 두껍게 도포하는 편이 보다 바람직하다.

[0165] 상기의 범위가 되도록 도포액의 필름의 단부의 도포량을 중앙부의 도포량보다 많게(도포 두께를 두껍게) 하는 방법에는 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 이하의 방법으로 달성할 수 있다(수법 1, 수법 2 중 어떤 방법이어도 되고, 조합하여 실시해도 된다).

[0166] 수법 1:

[0167] 도포 전에 도포액과의 친화성을 향상시키기 위하여 표면 처리(코로나 처리 등)를 행하는데, 필름 단부의 처리를 약하게 한다. 처리가 약한 개소의 도포액이 뿜겨져, 그 바로 내측의 단부의 도포량이 증가한다.

[0168] 수법 2:

[0169] 바 도포를 행할 때, 바에 감는 와이어의 굵기를 단부만큼 굵게 한다.

[0170] 필름 단부로의 도포액의 도포량과, 필름 중앙부로의 도포액의 도포량은 이하의 방법에 의하여 측정할 수 있다.

[0171] 연신한 후의 필름을 각 단부로부터 전체 폭의 20%, 중앙을 사이에 두고 양쪽으로 전체 폭의 10%씩인 2샘플을 샘플링한다.

[0172] 단부 2샘플의 폭방향으로 20등분한 점에서 도포 두께를 측정하고, 각 샘플 중의 최대 도포 두께를 하기 방법으로 구하여, 단부 2샘플의 각 최대 도포 두께 중 큰 쪽의 값을 "단부의 도포 두께"라고 한다.

[0173] 단부 2샘플을 취한 나머지의 중앙의 샘플의 폭방향으로 20등분한 점의 도포 두께를 하기 방법으로 측정하여, 이 평균값을 "중앙부의 도포 두께"라고 한다.

[0174] 도포 두께는 단면을 TEM 또는 SEM으로 관찰하여 구한다. 여기에서 구하는 두께는, 건조한 후의 두께(dry 막두께)이지만, 건조 막두께와 본 발명에서 규정하는 도포 직후 막두께(wet 막두께)는 비례하기 때문에, dry 막두께로도 대응할 수 있다.

[0175] 단부 도포량의 중앙부 도포량에 대한 증분(%)=100×{(단부의 도포 두께/중앙부의 도포 두께)-1}

[0176] 이 상기 도포액의 필름 단부의 도포량을 필름 중앙부의 도포량보다, 상술한 단부 도포량의 중앙부 도포량에 대한 증분(%)만큼 많게 하여 형성하는 도포법에 있어서도, 상술과 같이 도포 후의 필름에 대한 한쪽의 연신 배율이 다른 한쪽의 배율보다 큰 것이 바람직하고, (큰 쪽의 연신 배율/작은 쪽의 연신 배율)이 1.15 이상 5.5 이하인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 2 이상 5 이하, 더 바람직하게는 3 이상 4.7 이하이다. 이것은 상술과 같이 분자 배향하기 쉽고, 중간 이완을 조장하기 쉬운 것에 의한다.

[0177] (2-5) 연신·열처리:

[0178] 본 발명의 폴리에스터 필름의 제조 방법은, 압출 후의 필름을 연신 및 열처리하는 것이 바람직하다. 본 발명의 폴리에스터 필름은 연신되어 이루어지는 것이, 면내 방향의 리타테이션 Re를 크게 발현시키는 관점에서 바람직하다.

[0179] 특히 상술한 Re, 중간 이완량, Re/Rth의 범위를 충족하는 폴리에스터 필름을 달성하려면, 세로 연신, 가로 연신 중 적어도 한쪽을 행하는 것이 바람직하고, 세로, 가로의 연신 배율 중 한쪽의 연신 배율을 크게 하여 언밸런스하게 연신하는 것이 보다 바람직하다.

[0180] 연신 배율비(큰 쪽의 연신 배율/작은 쪽의 연신 배율)는 1.15 이상 5.5 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 이상 5 이하, 더 바람직하게는 3 이상 4.7 이하이다. 세로, 가로 중 어느 한 연신 배율을 크게 하여 언밸런스를 연신을 실시해도 되지만, 생산성의 관점에서, 큰 쪽의 연신 배율은 가로 연신인 것이 바람직하다(가로 연신으로 광폭화한 필름을 세로 연신하려면, 장대한 연신용 님롤을 필요로 하여, 생산하기 어렵다). 즉, 가로 연신 배율을 높이는 편이, 제막폭을 넓게 하기 쉬우므로 보다 바람직하다.

[0181] 크게 일방향으로 연신되어 있으면, 이 후의 타방향의 연신에 의하여 배향하기 어려워, 상기 "중간 이완"이 발현되기 어렵다. 즉 (큰 쪽의 연신 배율/작은 쪽의 연신 배율)이 상기 범위의 하한값 이상인 것이, 중간 이완이 커지므로 바람직하다.

[0182] (큰 쪽의 연신 배율/작은 쪽의 연신 배율)이 상기 범위를 넘어도 중간 이완 증가 효과는 포화한다. 한편, (큰 쪽의 연신 배율/작은 쪽의 연신 배율)이 상기 범위의 상한값 이하인 것이, 직교 방향의 역학 강도가 저하하기 어려워져, 편광판으로 가공했을 때의 실용 적성이 바람직하다(재단 시에 파단되기 어렵다).

- [0183] 본 발명의 폴리에스터 필름의 제조 방법은, 연신의 전반에서의 필름 온도를 연신의 후반에서의 필름 온도보다 5℃ 이상 50℃ 이하, 보다 바람직하게는 10℃ 이상 45℃ 이하, 더 바람직하게는 15℃ 이상 40℃ 이하 낮게 하여 연신하는 것이 상술한 범위의 중간 이완량을 달성할 수 있는 관점에서 바람직하다. 이것은 이하의 기구에 의한다고 추측된다.
- [0184] 통상, 연신한 후에 결정화를 촉진시키기 위하여 "열고정"이라고 불리는 열처리를 행한다. 이것은 연신 온도를 넘는 온도로 행함으로써 결정화를 촉진하여, 필름의 강도를 높일 수 있다.
- [0185] 열고정에서는 결정화를 위하여 체적 수축한다. 이로 인하여 연신 존 중의 필름이 인장된다. 이 때, 필름 단부는 텐터로 파지되어 있어 고정되고, 중앙부가 보다 인장되어 "신장"이 발생한다.
- [0186] 이와 같은 "신장"은, 열고정 전(즉 연신 존의 출구측)의 온도가 높을수록 변형되고 쉬워 "신장"을 형성하기 쉽다.
- [0187] 연신 온도 출구를 입구측보다 상기의 온도 높게 함(온도 구배를 형성함)으로써, 본 발명에서 규정하는 중간 이완량을 형성할 수 있다. 출구측과 입구측의 연신 온도의 차가 상기 범위의 상한값 이하인 것이, 중간 이완량이 본 발명의 상한값 이하가 되도록 제어할 수 있어 바람직하고, 출구측과 입구측의 연신 온도의 차가 상기 범위의 하한값 이상인 것이, 중간 이완량이 본 발명의 하한값 이상이 되도록 제어할 수 있어, 바람직하다. 또한 출구측 연신 온도, 입구측 연신 온도란, 이하의 방법에 따라 구한 값이다.
- [0188] 출구측 연신 온도, 입구측 연신 온도란, 연신 개시부로부터 연신 종료부까지를 절반으로 나누어, 각 존의 MD 방향의 중앙부에 있어서 측정된 온도를 가리킨다. 즉 연신 개시부로부터 중앙부까지, 중앙부로부터 연신 종료점까지를, 각각 10등분한 개소의 폭방향 중앙부에 있어서 필름 표면의 온도를 측정하고, 각 10점의 평균값을 구하여, 이들의 차를 가리킨다.
- [0189] 이와 같은 온도 구배는 이하와 같이 달성할 수 있다.
- [0190] 연신부에 열풍을 송출하는 슬릿을, 폭방향으로 평행하게 몇 개 마련한다. 이 슬릿으로부터 분출하는 기체의 온도를, 연신부로부터 출구측을 향하여 높임으로써 달성할 수 있다. 또, 연신(부) 출구 부근에 열원(IR 히터, 할로젠 히터 등)을 설치하여, 승온해도 된다.
- [0191] 이와 같은 연신 중의 온도 구배에 의한 방법은, 2축 연신에 있어서 한쪽의 배율이 다른 한쪽의 배율보다 큰 것이 바람직하다.
- [0192] 또, 폴리에스터 필름의 중간 이완량은, 언밸런스한 연신만을 단독으로 행해도 되고, 연신의 전반에서의 필름 온도를 연신의 후반에서의 필름 온도보다 낮추는 제어를 단독으로 행해도 되며, 이들을 조합해도 된다.
- [0193] 연신 공정에 있어서의 연신 온도는 70℃ 이상 170℃ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 80℃ 이상 160℃ 이하, 더 바람직하게는 90℃ 이상 150℃ 이하이다. 여기에서 말하는 연신 온도란 연신 개시부터 종료까지의 평균 온도를 가리킨다.
- [0194] 세로 연신은, 복수 쌍의 닙롤을 이용하여 가열하면서 출구측 닙롤의 주축을 빠르게 함으로써 실시할 수 있다. 세로 연신은, 상기의 접착 용이층을 도포하기 전에 행하는 것이 바람직하다. 또, 세로 연신은, 가로 연신을 행하기 전에 행하는 것이 바람직하다. 가로 연신 배율은, 특별히 바람직한 범위는 없고, 가로 연신 배율과의 밸런스를 상술한 범위로 설정하는 것이 바람직하다.
- [0195] 가로 연신은 텐터를 이용하여 행할 수 있다. 즉 척으로 필름의 양단을 파지하고, 가열하면서 척 사이를 확폭함으로써 달성할 수 있다. 리타레이션 발현을 위하여 세로, 가로 중 한쪽의 연신 배율을 크게 하는 것이 바람직하지만, 가로의 연신 배율을 크게 하는 것이 보다 바람직하다. 가로 연신 배율은, 2~5.5배인 것이 바람직하고, 2.5~5배인 것이 보다 바람직하며, 3~4.5배인 것이 특히 바람직하다.
- [0196] 가로 연신을, 필름의 양단을 척으로 파지하여 확폭함으로써 행하는 제막법에 있어서, 양단의 필름 파지량에 1mm 이상 10mm 이하, 보다 바람직하게는 1.5mm 이상 8mm 이하, 더 바람직하게는 2mm 이상 6mm 이하의 차를 부여하여 연신함으로써, 상술한 바람직한 범위로 폴리에스터 필름의 열수축 불균일을 부여할 수 있다. 이것은 이하의 기구에 의한다고 추측한다.
- [0197] 척 사이의 파지량이 좌우로 상이하면, 연신 중에 파지량이 적은 쪽에서 필름이 미묘하게 슬립한다(위축된다). 즉 미묘하게 진동하면서 연신되어, 이것이 연신의 불균일성을 발현한다. 이것이 상술한 바람직한 범위에서 폴리

에스터 필름의 열수축 불균일을 발현한다.

- [0198] 척 사이의 파지량의 차가 상기 바람직한 범위의 하한값 이상이면, 상기 효과를 얻기 쉬워, 폴리에스터 필름의 열수축 불균일이 본 발명의 하한값 이상이 되고, 파지량의 차가 상기 바람직한 범위의 상한값 이하이면, 폴리에스터 필름의 열수축 불균일이 본 발명의 범위의 상한값 이하가 되므로 바람직하다.
- [0199] 이와 같은 파지량의 차는, 텐터의 척의 위치와, 필름의 반송 위치를 어긋나게 함(오프셋)으로써 달성된다.
- [0200] 단, 오프셋에 의하여, 파지가 적은 쪽의 필름이 연신 중에 분리되기 쉬워져, 클립 상에서 필름이 슬립하기 쉬워진다. 상술과 같이 필름 단부의 저결정화를 행함으로써 단부가 부드러워지고, 척이 파지하기 쉬워져, 슬립을 방지할 수 있으며, 열수축 불균일이 본 발명의 범위로 제어되기 쉬워진다.
- [0201] 가로 연신에서의 연신 온도는 상술과 같이 입구측보다 출구측을 고온으로 하는 것이 바람직하다.
- [0202] 또 가로 연신에서는 척의 파지를 상술과 같이 하는 것이 바람직하다.
- [0203] 연신 후에 열처리하는 것도 바람직하고, 바람직한 온도는 100℃ 이상 250℃ 이하가 바람직하며, 보다 바람직하게는 150℃ 이상 245℃ 이하이다.
- [0204] 이 때, 열처리와 동시에 완화시키는(필름을 수축시키는) 것이 바람직하고, TD, MD 중 적어도 한쪽에 행하는 것이 바람직하다. 후술하는 광폭 제막에서는 연신부 출구에서 실온으로 냉각할 때, 찰상이 발생하기 쉽다. 이것은 필름의 냉각에 따른 수축으로 반송 장력이 증가하기 쉽기 때문이다. 이것을 회피하기 위하여, 연신 후에 세로 방향으로 완화시켜, 미리 수축시키는 것이 바람직하다.
- [0205] 이와 같은 완화는, 예를 들면 텐터에 팬터그래프상의 척을 사용하여, 팬터그래프의 간격을 줄여도 되고, 척을 전자석 상에서 구동시켜, 이 속도를 저하시키는 것으로도 달성할 수 있다.
- [0206] 세로 완화는 120℃ 이상 230℃ 이하, 보다 바람직하게는 130℃ 이상 220℃ 이하, 더 바람직하게는 140℃ 이상 210℃ 이하로 행하는 것이 상기 찰상 억제에 관점에서 바람직하다.
- [0207] 세로 완화에 의하여, 폭방향 연신에 있어서 Re/Rth를 상승시키는 효과도 있다. 이것은 가로 연신 중에 세로 방향을 완화시킴으로써, 가로 배향을 촉진시켜 Re를 크게 하기 쉽기 때문이다.
- [0208] 완화량은, 세로 완화는, 1% 이상 10% 이하의 완화인 것이 폴리에스터 필름에 찰상의 발생을 억제하는 관점에서 바람직하고, 보다 바람직하게는 2% 이상 8% 이하, 더 바람직하게는 3% 이상 7% 이하이다. 이 바람직한 범위의 하한값 이상이면 상기 효과가 나타나기 쉬워, 찰상이 발생하기 어려워진다. 한편, 이 바람직한 범위의 상한값 이하이면 이완이 발생되기 어려워져, 연신기와 접촉하기 어려워지며, 찰상이 발생하기 어려워진다.
- [0209] 가로 완화 온도는 상술한 열처리 온도의 범위가 바람직하고, 열처리와 동일 온도여도 되고 높아도 되며 낮아도 상관없다.
- [0210] 가로 완화량도 세로 완화량과 동일한 범위가 바람직하다. 가로 완화는 확폭된 척의 폭을 줄임으로써 달성할 수 있다.
- [0211] 상기 연신, 열처리에 의하여, 본 발명의 폴리에스터 필름의 Re, Rth, Re/Rth를 달성할 수 있기 쉬워진다. 즉, 이러한 방법으로 연신, 열처리를 행함으로써 무지개 불균일 저감의 효과를 발현하는 본 발명의 폴리에스터 필름을 형성하기 쉽다.
- [0212] 제막 완료 후(상기 연신, 열처리 후)의 폴리에스터 필름의 두께는 20 μm 이상 200 μm 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 μm 이상 160 μm 이하, 더 바람직하게는 40 μm 이상 140 μm 이하이다. 이 범위로 하는 것이 바람직한 이유는, 본 발명의 폴리에스터 필름의 막두께를 이 범위로 하는 것이 바람직한 이유와 동일하다.
- [0213] (2-6) 슬릿, 권취
- [0214] 상기 연신, 열처리 공정이 종료된 후, 필름을 트리밍, 슬릿하여 권취한다.
- [0215] 연신, 열처리 후의 필름폭이 3m 이상 8m 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3.5m 이상 7.5m 이하, 더 바람직하게는 4m 이상 7m 이하이다. 정밀도가 필요한 광학용 필름은 통상 3m 미만으로 제막하지만, 본 발명에서는 상기와 같은 광폭으로 제막하는 것이 바람직하다.
- [0216] 또, 이와 같은 광폭 제막한 필름을 바람직하게는 2개 이상 6개 이하, 보다 바람직하게는 2개 이상 5개 이하, 더 바람직하게는 3개 이상 4개 이하로 슬릿하고 나서, 권취하는 것이 바람직하다.

- [0217] 연신, 열처리 후의 필름폭(제막폭)을 상기 범위로 함으로써, 상술한 열수축률의 차의 변동 비율(열수축 불균일)을 부여하기 쉽다. 이것은 이하의 이유에 의한다고 추정된다.
- [0218] 광폭 제막함으로써, 척 사이가 넓어 진동이 공명하기 쉬워, 상기와 같은 슬립에 의한 진동(위축)이 보다 발생하기 쉽다.
- [0219] 필름폭이 상기 범위의 하한값 이상이면 상기 효과가 발현되기 쉬워, 열수축의 차를 부여하기 쉽고, 본 발명의 열수축 불균일의 하한값 이상이 되므로 바람직하다. 상기 범위의 상한값 이하이면 열수축 불균일이 상기 바람직한 범위의 상한값 이하로 하기 쉬우므로 바람직하다.
- [0220] 또한, 이와 같은 광폭 샘플 필름을 슬릿함으로써, 본 발명의 범위의 중간 이완을 형성시키기 쉽다. 이것은 이하의 이유에 의한다고 추정된다.
- [0221] 연신에 따라 보잉 현상이 발생하고, 필름 중앙에서 좌우로 최대 탄성률의 방향이 반전하면, 이들의 합력 때문에, 필름의 중앙부는 들러지기 어려워져, 중간 이완이 발생되기 어렵다.
- [0222] 이것을 슬릿하면, 최대 탄성률은 좌우로 언밸런스하게 되어, 중간 이완이 발생되지 않도록 필름을 지지할 수 없어, 필름에 중간 이완이 발생하기 쉽다(즉, 상기와 같이 슬릿함으로써 본 발명의 범위의 중간 이완량을 달성하기 쉽다).
- [0223] 슬릿 개수가 상기 바람직한 범위의 하한값 이상이면 상기 효과를 얻기 쉬워, 중간 이완량이 본 발명의 범위의 하한값 이상이 된다. 슬릿 개수가 상기 바람직한 범위의 상한값 이하이면, 보잉에 의한 좌우차가 감소하기 어려워, 중간 이완량을 본 발명의 범위의 하한값 이상으로 할 수 있으므로 바람직하다.
- [0224] 또 슬릿 후, 양단에 두께 처리 가공(넌링 부여)하는 것이 바람직하다.
- [0225] 권취는 직경 70mm 이상 600mm 이하의 권심에 1000m 이상 10000m 이하 감는 것이 바람직하다. 필름의 단면적당 권취 장력은, $3\sim30\text{kgf/cm}^2$ 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 $5\sim25\text{kgf/cm}^2$, 더 바람직하게는 $7\sim20\text{kgf/cm}^2$ 이다. 또, 권취한 필름의 두께는 일본 특허공보 4962661호의 [0049]와 동일하다. 또, 권취하기 전에 마스킹 필름을 첩합하는 것도 바람직하다.
- [0226] [편광판]
- [0227] 본 발명의 편광판은, 본 발명의 폴리에스터 필름과, 편광자와, 셀룰로스아실레이트 필름이 적층한 것을 특징으로 한다.
- [0228] 또, 본 발명의 편광판은, 본 발명의 폴리에스터 필름과, 편광자와, 셀룰로스아실레이트 필름이 이 순서로 적층한 것이 바람직하다.
- [0229] 편광판의 형상은, 액정 표시 장치에 그대로 도입하는 것이 가능한 크기로 절단된 필름편의 양태의 편광판 뿐만 아니라, 연속 생산에 의하여, 장치상으로 제작되어, 롤상으로 감겨진 양태(예를 들면, 롤 길이 2500m 이상이나 3900m 이상의 양태)의 편광판도 포함된다. 대화면 액정 표시 장치용으로 하기 위해서는, 편광판의 폭은 1470mm 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0230] 이하, 편광판의 각 부재에 대하여 설명한다.
- [0231] <셀룰로스아실레이트 필름>
- [0232] (셀룰로스아실레이트 필름의 물성)
- [0233] -두께-
- [0234] 상기 셀룰로스아실레이트 필름의 두께가 $20\mu\text{m}$ 이상 $70\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $25\mu\text{m}$ 이상 $65\mu\text{m}$ 이하, 더 바람직하게는 $30\mu\text{m}$ 이상 $60\mu\text{m}$ 이하이다.
- [0235] 셀룰로스아실레이트 필름과 폴리에스터 필름을 첩합하여 편광판으로 했을 때의 힘을 억제하려면, 셀룰로스아실레이트 필름의 굽힘 탄성을 작게 하는 것이 유효(굽힘 탄성률은 두께의 3승에 비례하고, 박막화는 현저하게 효과를 나타냄)하며, 그 결과, 편광판의 힘을 작게 할 수 있다.
- [0236] 셀룰로스아실레이트 필름의 두께 저하는 다양한 방법이 이용되지만(예를 들면 일본 특허공보 5105033의 [0165]~[0171]($30\mu\text{m}$), 일본 특허공보 5153393의 [0077]~[0101]($60\mu\text{m}$), 일본 특허공보

5133396(US2004/0001175호)(40 μ m)을 원용할 수 있으며, 이들 공보의 내용은 본원 명세서에 원용됨), 폴리에스터 필름과 조합에 있어서 특히 박막화가 유효한 것을 본 발명자는 발견했다. 물성이 상이한 셀룰로스아실레이트 필름, 폴리에스터 필름 적층계에서 휨이 발생하기 쉽고, 거기에 있어서 셀룰로스아실레이트 필름의 박막화가 유효하게 된다.

[0237] 또한, 편광판의 휨을 작게 하기 위해서는 폴리에스터 필름의 박막화도 동일하게 유효하지만, 본 발명의 범위의 Re를 발현하려면 두께에 한계가 있어, 셀룰로스아실레이트 필름을 박막화하는 것이 바람직하다.

[0238] 셀룰로스아실레이트 필름의 두께가 상기 범위의 상한값 이하이면 편광판으로 했을 때의 휨이 증가하기 어려워지므로 바람직하다. 셀룰로스아실레이트 필름의 두께가 상기 범위의 하한값 이상이면 편광자와의 접합 공정에 있어서 반송 장력으로 파단하기 어려워지므로, 바람직하다.

[0239] -셀룰로스아실레이트 필름의 평균 Re-

[0240] 셀룰로스아실레이트 필름의 바람직한 평균 Re는 0nm 이상 50nm 이하, 보다 바람직하게는 0m 이상 40nm 이하, 더 바람직하게는 0nm 이상 20nm 이하이다. 셀룰로스아실레이트 필름의 평균 Re가 이 범위의 상한값 이하이면, 본 발명의 편광판을 액정 표시 장치에 도입했을 때에 무지개 불균일이 보이기 어려워진다.

[0241] -셀룰로스아실레이트 필름의 Re 분포(불균일)-

[0242] 상기 셀룰로스아실레이트 필름의 Re 분포가 1nm 이상 10nm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.5nm 이상 9nm 이하, 더 바람직하게는 2nm 이상 8nm 이하이다.

[0243] 셀룰로스아실레이트 필름 박막화로 Re 분포(불균일)가 커지기 쉬워, 이것을 제어하는 것이 바람직하다.

[0244] 셀룰로스아실레이트 필름의 Re에 상기 분포를 갖게 함으로써, 편광판의 휨을 더 억제할 수 있다. 이것은 이하의 이유에 의한다.

[0245] Re는 필름면 내의 분자 배향의 지표이다. 배향함으로써, 습도 팽창이 억제되어, 휨을 억제할 수 있다.

[0246] 평균 Re가 동일한 경우, "불균일"이 존재하고, 보다 배향한 (고 Re) 개소가 존재하는 편이, 이 개소가 지탱되어, 보다 유효하게 습도 팽창을 억제한다.

[0247] 셀룰로스아실레이트 필름의 Re 분포(불균일)가 상기 범위의 하한값 이상이면 휨이 증가하기 어려워지고, 한편 상기 범위의 상한값 이하이면 편광판으로 했을 때에 무지개 불균일이 증가하기 어려워지므로 바람직하다.

[0248] 셀룰로스아실레이트 필름의 Re 분포는 이하의 방법으로 측정할 수 있다.

[0249] 50cm×50cm로 재단한 샘플을 세로, 가로로 5등분한 점의 교점(25점)에 있어서 샘플링하여, 자동 복굴절계(KOBRA 21ADH 또는 WR: 오지 게이소쿠 기키(주)제)에 있어서, 파장 590nm의 광을 이용하여 측정한다.

[0250] 샘플 필름은 25℃, 상대 습도 60%로 2시간 이상 조습한 후, 이 온습도 중에서 Re 측정한다.

[0251] 25점의 Re 측정값 중, 최대 Re와 최소 Re의 차를 Re 분포로 했다.

[0252] -흡수율 불균일-

[0253] 본 발명의 편광판은, 흡수율 불균일이 1% 이상 10% 이하인 셀룰로스아실레이트 필름을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 셀룰로스아실레이트 필름의 흡수율 불균일은, 보다 바람직하게는 1.5% 이상 9% 이하, 더 바람직하게는 2% 이상 8% 이하이다.

[0254] 편광판을 구성할 때, PVA 등으로 이루어지는 편광자를 본 발명의 폴리에스터 필름과 셀룰로스아실레이트로 접합하는 것이 바람직하다. PVA 편광자는 친수성이며, 수성의 접착제를 이용하여 보호 필름과 접합한다. 이 때, 보호 필름에 양면 모두 폴리에스터를 사용하면, 투수율이 낮기 때문에 수성 접착제의 풀이 건조되지 않아, 생산성이 저하된다.

[0255] 셀룰로스아실레이트는 투수성이 높아, 용이하게 접착제 중의 수분이 건조되어 생산성을 높일 수 있다. 그러나, 셀룰로스아실레이트와 폴리에스터의 열, 습도 팽창 계수의 차로부터, 휨이 발생하기 쉽다.

[0256] 이 휨을 해소하기 위하여 셀룰로스아실레이트 필름 중에 상기 흡수율 불균일을 부여하는 것이 바람직한 것을 발견했다. 이것은 이하의 기구에 의한다고 추측한다.

[0257] 폴리에스터에 대하여 셀룰로스아실레이트의 탄성률이 낮고, 수축, 신장 응력에 의하여 변형(휨)을 받기 쉬워,

셀룰로스아실레이트를 개량하는 것이 효과적이다.

- [0258] 특히 침투 시에, 접촉제의 수분을 셀룰로스아실레이트 필름이 흡수하여 탄성률이 저하하고 힘이 발생하기 쉽다.
- [0259] 동일한 평균 탄성률이면, 탄성률이 높은 개소와 낮은 개소를 형성함으로써, 탄성률이 높은 개소가 수축, 신장 응력에 대하여 지지되어, 변형을 억제하는 효과가 있다.
- [0260] 즉, 흡수율에 상기 분포를 부여함으로써 탄성률 분포를 부여할 수 있다(셀룰로스아실레이트는 흡수율이 높아, 탄성률을 직접 제어하기보다, 흡수율을 제어함으로써, 보다 효율적으로 탄성률을 제어할 수 있다).
- [0261] 흡수율 불균일이 본 발명의 범위 미만에서는 상기 효과를 얻기 어려워 힘이 증대하고, 한편 흡수율 불균일이 본 발명의 범위를 넘으면 흡수율이 높고 탄성률이 낮은 개소의 효과가 표면화되어 힘이 증대하기 쉽다.
- [0262] 흡수율 불균일은, 이하의 방법에 의하여 측정된다.
- [0263] 샘플 필름으로부터 임의로 약 0.1g을 샘플링하여, 25℃ 60%rh 중에 4시간 이상 방치한 후, 정밀 칭량한다(이것을 W(g)라고 한다).
- [0264] 이것을 25℃, 상대 습도 90% 중에 4시간 이상 방치한 후, 칼 피서 수분계를 이용하여, 흡수량을 구한다(이것을 x(g)라고 한다).
- [0265] 하기 식으로부터 흡수율을 구한다.
- [0266] $\text{흡수율}(\%) = 100 \times (x/W)$
- [0267] 임의로 선택한 10점에 대하여 상기 방법으로 흡수율을 측정하여, 하기와 같이 흡수율 불균일을 구한다.
- [0268] $\text{흡수율 불균일}(\%) = 100 \times (\text{최대 흡수율} - \text{최소 흡수율}) / 10\text{점의 평균 흡수율}$
- [0269] (셀룰로스아실레이트)
- [0270] 셀룰로스아실레이트 필름에 이용할 수 있는 셀룰로스아실레이트에 대하여, 상세하게 설명한다.
- [0271] 본 발명에서 말하는 셀룰로스아실레이트는, 셀룰로스의 수산기를 탄소수가 1에서 5인 카복실산으로 에스터화한 것이 바람직하다. 셀룰로스아실레이트의 아실기치환도는 2 이상 3 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2.2 이상 2.98 이하, 더 바람직하게는 2.4 이상 2.96 이하가 더 바람직하다.
- [0272] 셀룰로스아실레이트의 치환도는, 셀룰로스의 구성 단위((β) 1,4-글리코사이드 결합하고 있는 글루코스)에 존재하고 있는, 3개의 수산기가 아실화되어 있는 비율을 의미한다. 치환도(아실화도)는, 셀룰로스의 구성 단위 질량당의 결합 지방산량을 측정하여 산출할 수 있다. 본 발명에 있어서, 셀룰로스체의 치환도는 셀룰로스체를 중수소 치환된 다이메틸설폭사이드 등의 용제에 용해하여 13C-NMR 스펙트럼을 측정하고, 아실기 중의 카보닐 탄소의 피크 강도비로부터 구함으로써 산출할 수 있다. 셀룰로스아실레이트의 잔존 수산기를 셀룰로스아실레이트 자신이 갖는 아실기와는 상이한 다른 아실기로 치환한 후, 13C-NMR 측정에 의하여 구할 수 있다. 측정 방법의 상세에 대해서는, 데즈카 외(Carbohydrate. Res., 273(1995) 83-91)에 기재되어 있다.
- [0273] 셀룰로스아실레이트의 아실기로서는, 아세틸기, 프로피온일기, 뷰틸일기가 바람직하고, 아세틸기, 프로피온일기가 보다 바람직하다.
- [0274] 2종류 이상의 아실기로 이루어지는 혼합 지방산 에스터도 본 발명에 있어서 셀룰로스아실레이트로서 바람직하게 이용할 수 있다. 이 경우도, 아실기로서는 아세틸기와 탄소수가 3~4인 아실기가 바람직하다. 또, 혼합 지방산 에스터를 이용하는 경우, 아세틸기의 치환도는 2.5 미만이 바람직하고, 1.9 미만이 더 바람직하다. 한편, 탄소수가 3~4인 아실기의 치환도는 0.1~1.5인 것이 바람직하고, 0.2~1.2인 것이 보다 바람직하며, 0.5~1.1인 것이 특히 바람직하다. 이들 중에서도, 본 발명에서는 셀룰로스아실레이트프로피오네이트(CAP)를 이용하는 것이, 고온 고습하에서의 탄성률을 높여, 편광판의 결을 보다 억제하는 관점에서 바람직하다.
- [0275] 본 발명에 있어서는, 치환기 및/또는 치환도가 상이한 2종의 셀룰로스아실레이트를 병용, 혼합하여 이용해도 되고, 후술하는 공유연법 등에 의하여, 다른 셀룰로스아실레이트로 이루어지는 복수 층으로 이루어지는 필름을 형성해도 된다.
- [0276] 또한 일본 공개특허공보 2008-20896호의 [0023] ~ [0038]에 기재된 지방산 아실기와 치환 혹은 무치환의 방향족 아실기를 갖는 혼합산 에스터도 본 발명에 바람직하게 이용할 수 있다.

- [0277] 셀룰로스아실레이트는, 250~800의 질량 평균 중합도를 갖는 것이 바람직하고, 300~600의 질량 평균 중합도를 갖는 것이 더 바람직하다.
- [0278] 또 셀룰로스아실레이트는, 70000~230000의 수평균 분자량을 갖는 것이 바람직하고, 75000~230000의 수평균 분자량을 갖는 것이 더 바람직하며, 78000~120000의 수평균 분자량을 갖는 것이 가장 바람직하다.
- [0279] 셀룰로스아실레이트는, 아실화제로서 산무수물이나 산염화물을 이용하여 합성할 수 있다. 상기 아실화제가 산무수물인 경우는, 반응 용매로서 유기산(예를 들면, 아세트산)이나 염화 메틸렌이 사용된다. 또, 촉매로서, 황산과 같은 프로톤성 촉매를 이용할 수 있다. 아실화제가 산염화물인 경우는, 촉매로서 염기성 화합물을 이용할 수 있다. 공업적으로 가장 일반적인 합성 방법에서는, 셀룰로스를 아세틸기 및 다른 아실기에 대응하는 유기산(아세트산, 프로피온산, 뷰티르산) 또는 그들의 산무수물(무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 뷰티르산)을 포함하는 혼합 유기산 성분으로 에스터화하여 셀룰로스에스터를 합성한다.
- [0280] 상기 방법에 있어서는, 면화 린터나 목재 펄프와 같은 셀룰로스는, 아세트산과 같은 유기산으로 활성화 처리한 후, 황산 촉매의 존재하에서, 상기와 같은 유기산 성분의 혼합액을 이용하여 에스터화하는 경우가 많다. 유기산 무수물 성분은, 일반적으로 셀룰로스 중에 존재하는 수산기의 양에 대하여 과잉량으로 사용한다. 이 에스터화 처리에서는, 에스터화 반응에 대하여 셀룰로스 주쇄((β) 1,4-글리코사이드 결합)의 가수 분해 반응(해중합 반응)이 진행된다. 주쇄의 가수 분해 반응이 진행되면 셀룰로스에스터의 중합도가 저하되어, 제조하는 셀룰로스에스터 필름의 물성이 저하된다. 이로 인하여, 반응 온도와 같은 반응 조건은, 얻어지는 셀룰로스에스터의 중합도나 분자량을 고려하여 결정하는 것이 바람직하다.
- [0281] (첨가제)
- [0282] 셀룰로스아실레이트 필름은, 유기산이나 그 외의 편광판 보호 필름에 이용되는 공지의 첨가제를, 본 발명의 취지에 반하지 않는 한에 있어서, 포함하고 있어도 된다. 첨가제의 분자량은 특별히 제한되지 않지만, 후술하는 첨가제를 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0283] 첨가제를 첨가하는 것에 의하여, 습도 치수 변화율의 제어, 필름의 열적 성질, 광학적 성질, 기계적 성질의 개선, 유연성 부여, 내습수성 부여, 수분 투과율 저감 등의 필름 개질의 관점에서, 유용한 효과를 나타낸다.
- [0284] 셀룰로스아실레이트 필름은, 가소제를 포함해도 되고, 인산 에스터, 아인산 에스터, 프탈산 에스터 등을 사용할 수 있으며, 바람직한 사용량은 셀룰로스아실레이트에 대하여 3질량% 이상 40질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5질량% 이상 30질량% 이상, 더 바람직하게는 7질량% 이상 25질량% 이하이다.
- [0285] 또, 광학적인 성질의 제어로서, 자외선이나 적외선의 흡수능의 부여에는, 국제 공개공보 제2011/102492호의 단락 번호 0069에서 0072의 기재를 참고로 할 수 있으며, 필름의 위상차의 조정이나 발현성 제어를 위해서는 이미 알려진 리타레이션 조정제를 이용할 수 있다. 첨가제의 분자량은 특별히 제한되지 않지만, 후술하는 첨가제를 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0286] (셀룰로스아실레이트 필름의 제조 방법)
- [0287] 셀룰로스아실레이트 필름의 제조 방법으로서 특별히 제한은 없고, 공지의 방법을 이용할 수 있다. 상기 셀룰로스아실레이트 필름은 용융 제막, 용액 제막 중 어느 것으로 제막한 것이어도 되고, 보다 바람직하게는 용액 제막이며, 다이클로로메테인, 아세트산 메틸, 아세톤, 메탄올, 뷰탄올 등의 용제에 용해한 후, 건조하여 제막할 수 있다.
- [0288] 셀룰로스아실레이트 필름에 상술한 바람직한 Re 분포를 갖게 하기 위하여, 제막 중에 캐스트 롤(드럼이라고도 함), 밴드(벨트라고도 함) 상의 셀룰로스아실레이트에 온도 불균일을 부여하는 것이 바람직하다. 이것은 캐스트 롤 상의 셀룰로스아실레이트에 탄성률에 차를 부여하여, 부드러운 곳일수록 박리 장력으로 배향하기 쉽게 하여, Re를 크게 할 수 있기 때문이다.
- [0289] 바람직한 온도 분포는 0.5℃ 이상 10℃ 이하, 보다 바람직하게는 1℃ 이상 9℃ 이하, 더 바람직하게는 1.5℃ 이상 8℃ 이하이다. 온도 분포란 수지가 캐스트되고 나서 박리될 때까지의 길이를 5등분하고, 이들 개소를 각각 폭방향으로 5등분한, 합계 25점에서 캐스트 롤, 캐스트 벨트의 온도를 측정하고, 최고 온도와 최저 온도의 차를 25점의 평균 온도로 나누어 백분율로 나타낸 것이다. 이 온도 분포 미만에서는 Re 분포의 바람직한 범위를 하회하고, 이 온도 분포를 넘으면 바람직한 Re 분포를 넘는다.
- [0290] 이와 같은 캐스트 롤, 벨트 상의 온도 분포를 부여하는 방법으로서, 이하와 같은 방법을 예시할 수 있다.

- [0291] (i) 캐스트 롤 중에 온도 조절 유체를 흘려 보내, 그 유로를 어지럽힌다(예를 들면, 방해판을 장착한다). 캐스트 벨트 위 또는 아래에 온도 조절 히터를 장착하여, 그 안에 방해판을 마련하고, 안의 열매(熱媒)의 흐름을 발견한다.
- [0292] (ii) 캐스트 롤 내부, 캐스트 벨트의 상부 혹은 하부로 분할한 히터를 설치하고, 상이한 온도로 온도 조절한다.
- [0293] (iii) 캐스트 롤, 벨트 외면으로부터 온도 조절풍을 쐬거나 히터 가열, 냉각하여, 히터나 분출 노즐을 다분할하고, 이것에 온도차를 부여한다.
- [0294] 셀룰로스아실레이트 필름의 바람직한 평균 Re 는, 캐스트 롤, 캐스트 벨트로부터 박리할 때에 장력을 가함으로써 발현시킬 수 있다.
- [0295] 셀룰로스아실레이트 필름을 제막한 후, 열처리를 행하여, 그 열처리 존 중에 온도 분포를 부여하는 것이 바람직하다. 온도가 높은 개소일수록 셀룰로스아실레이트 중의 결정화가 촉진되고, 탄성률이 높아진다. 함수율은, 셀룰로스아실레이트의 결정성에 지배되어, 결정성이 높을수록 함수율이 저하한다.
- [0296] 바람직한 열처리 조건은 80~180℃이며, 바람직한 온도 분포는 1℃ 이상 20℃ 이하, 보다 바람직하게는 2℃ 이상 16℃ 이하, 더 바람직하게는 3℃ 이상 14℃ 이하이다.
- [0297] 이 온도 분포가 상기 바람직한 범위의 하한값 이상이면 상기 효과를 얻기 쉽고, 함수율 불균일이 상기 바람직한 범위의 하한값 이상이 되기 쉬우므로 바람직하다. 또, 온도 분포가 상기 바람직한 범위의 상한값 이하이면 함수율 불균일이 상기 바람직한 범위의 상한값 이하가 되므로, 바람직하다.
- [0298] 온도 분포는, 예를 들면 열처리 존 중에, 폭방향으로 3~20등분한 히터를 설치하여, 이들에 온도차를 부여함으로써 달성할 수 있다.
- [0299] <편광자>
- [0300] 본 발명의 편광판은, 편광 성능을 갖는 편광자를 갖는다.
- [0301] 상기 편광자로서는, 종래 공지의 방법으로 제조한 것을 이용할 수 있지만, 그 중에서도, 폴리바이닐알코올계 편광자가 바람직하고, 이하의 양태의 박형 편광자가 보다 바람직하다. 박형 편광자로서는, 예를 들면 폴리바이닐알코올 혹은 에틸렌 단위의 함유량 1~4몰%, 중합도 2000~4000, 비누화도 99.0~99.99몰%인 에틸렌 변성 폴리바이닐알코올과 같은 친수성 폴리머로 이루어지는 필름을, 아이오딘과 같은 이색성 염료로 처리하여 연신한 것이나, 염화 바이닐과 같은 플라스틱 필름을 처리하여 배향시킨 것을 이용한다.
- [0302] 또, 기재 상에 폴리바이닐알코올층을 형성한 적층 필름 상태로 연신 및 염색을 실시함으로써 10 μ m 이하의 박형 편광자 필름을 얻는 방법으로서, 일본 특허공보 제5048120호, 일본 특허공보 제5143918호, 일본 특허공보 제5048120호, 일본 특허공보 제4691205호, 일본 특허공보 제4751481호, 일본 특허공보 제4751486호를 들 수 있으며, 이들 편광자에 관한 공지의 기술도 본 발명의 편광판에 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0303] (편광자의 막두께)
- [0304] 편광자의 막두께는, 특별히 한정되지 않지만, 편광도와 휨의 관점에서 5 μ m 이상 30 μ m 이하가 바람직하고, 10 μ m 이상 20 μ m 이하가 보다 바람직하다. 편광자의 막두께가 30 μ m 이하이면 편광자의 수축력이 증가하지 않아, 이것을 첩합한 액정 패널의 휨이 커지지 않기 때문에 바람직하다. 한편, 편광자의 막두께가 5 μ m 이상이면, 편광자를 투과하는 한쪽의 편광의 광을 충분히 흡수할 수 있어, 편광도가 저하하지 않기 때문에 바람직하다.
- [0305] <접착층>
- [0306] 본 발명의 편광판은, 상기 편광자와 폴리에스터 필름이 접착층을 통하여 첩합되고, 상기 편광자와 셀룰로스아실레이트 필름이 접착층을 통하여 첩합되는 것이 바람직하다.
- [0307] 일반적으로는, 폴리에스터 필름의 편광자측에 편광자측 접착 용이층층을 마련하고, 그 위에 편광자를 접착시키기 위한 접착제를 통하여 편광자를 접착시킬 수 있다.
- [0308] 접착제로서는, 종래 공지의 것을 사용할 수 있으며, 예를 들면 폴리바이닐알코올, 폴리바이닐부티랄, 폴리부틸아크릴레이트 등의 아크릴계 화합물, 글리시딜기나 에폭시사이클로헥세인으로 예시되는 지환식 에폭시기를 갖는 에폭시계 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 접착층의 주성분이 수계 접착제인 것(접착층이 수계 접착제를 경화시켜 이루어지는 층인 것)이 바람직하고, 폴리바이닐알코올, 폴리바이닐부티랄인 것이 보다 바람직하며, 폴

리바이닐알코올인 것이 특히 바람직하다.

[0309] <접착 용이층>

[0310] 본 발명의 편광판은, 다른 부재와 접착하기 위한 접착 용이층으로서 점착제층을 갖는 것이 바람직하다. 예를 들면, 편광자와 폴리에스터 필름의 접착성을 개량하기 위하여 폴리에스터 필름의 편광자가 마련된 면에 점착층의 하지로서 편광자측 접착 용이층을 이용할 수도 있다.

[0311] (편광자측 접착 용이층)

[0312] 편광자측 접착 용이층은, 각종 기능층과의 접착성을 향상시키기 위한 층이며, 예를 들면 편광자와 폴리에스터 필름을 접합시키기 위하여 사용하는 각종 점착제와의 접착성을 향상시키기 위하여 사용할 수 있다.

[0313] <그 외의 층>

[0314] 본 발명의 편광판은, 보호 필름, 편광자 이외의 그 외의 층을 갖고 있어도 된다. 상기 그 외의 층으로서, 접착 용이층, 하드 코트층이나, 그 외의 공지의 기능층을 들 수 있다.

[0315] 그 외의 공지의 기능층으로서, 반사 방지층, 휘도 향상층이나, 전방 산란층, 안티글레어(방현)층 등을 들 수 있다. 반사 방지층, 휘도 향상층, 전방 산란층, 안티글레어층, 다른 기능층에 대해서는, 일본 공개특허공보 2007-86748호의 [0257] ~ [0276] 에 기재되며, 이들 기재를 기로 기능화한 편광판을 제작할 수 있다. 또, 그 외의 기능층으로서 광학 이방성층을 형성해도 된다.

[0316] 2매의 편광판 보호 필름 중, 액정 셀에 첩합했을 때에 액정 셀측에 오는 측의 필름을 이너측 필름, 반대측의 필름을 아우터측 필름이라고 부른다. 상기 셀룰로스아실레이트 필름이 이너측 필름이 되고, 상기 폴리에스터 필름이 아우터측 필름이 되는 것이 바람직하다.

[0317] 편광판은, 추가로 이 편광판의 한쪽의 면에 프로텍트 필름을, 반대면에 세퍼레이트 필름을 첩합하여 구성되는 것도 바람직하다.

[0318] 상기 프로텍트 필름 및 상기 세퍼레이트 필름은 편광판 출하 시, 제품 검사 시 등에 있어서 편광판을 보호할 목적으로 이용된다. 이 경우, 프로텍트 필름은, 편광판의 표면을 보호할 목적으로 첩합되어, 편광판을 액정판으로 첩합하는 면의 반대면측에 이용된다. 또, 세퍼레이트 필름은 액정판으로 첩합하는 접착층을 커버할 목적으로 이용되고, 편광판을 액정판에 첩합하는 면측에 이용된다.

[0319] 편광판은, 추가로 점착제층을 가져도 되고, 점착제층을 갖는 경우는, 상기 폴리에스터 필름과, 상기 편광자와, 상기 셀룰로스아실레이트 필름과, 상기 점착제층을 이 순서로 갖는 편광판인 것이 바람직하다. 이와 같은 구성의 편광판은, 액정 표시 장치에 도입하는 경우, 상기 점착제층을 액정 셀에 첩부하는 것이 바람직하다. 상기 점착제층을 액정 셀측에 첩부하는 경우, 셀룰로스아실레이트 필름이 이너측 필름이 되고, 폴리에스터 필름이 아우터측 필름이 된다.

[0320] 폴리에스터 필름을 편광판에 있어서의 편광자의 보호 필름으로서 사용하는 경우, 일반적으로는, 편광자측 접착 용이층측에 편광자를 접착시키기 위한 점착제를 통하여 편광자를 접착시킬 수 있다.

[0321] 점착제로서는, 종래 공지의 것을 사용할 수 있으며, 예를 들면 폴리바이닐알코올, 폴리바이닐부티랄, 폴리부틸 아크릴레이트 등의 아크릴계 화합물, 글리시딜기나 에폭시사이클로헥세인으로 예시되는 지환식 에폭시기를 갖는 에폭시계 화합물 등을 들 수 있다.

[0322] 제작한 점착층의 위에, 예를 들면 1축 연신되고, 아이오딘 등으로 염색된 폴리바이닐알코올을 편광자로서 접착시킬 수 있는 것이 바람직하다. 편광자의 반대측에도 보호 필름이나 위상차 필름 등을 접착시켜 편광판으로 할 수 있다.

[0323] [편광판의 제조 방법]

[0324] W02011/162198호 공보의 [0025]에 기재된 바와 같이 PVA로 이루어지는 편광자와 본 발명의 폴리에스터를 첩합하여 편광판을 조제할 수 있다. 이 때, 상기 접착 용이층을 PVA와 접착시키는 것이 바람직하다. 또한, W02011/162198호 공보의 [0024]에 기재된 바와 같이, 리타메이션을 갖는 보호막과 조합시키는 것도 바람직하다.

[0325] 이하, 본 발명의 편광판의 제조 방법에 대하여 설명한다.

[0326] <비누화 처리>

- [0327] 상기 편광판 보호 필름(폴리에스터 필름, 및 셀룰로스아실레이트 필름)은 알칼리 비누화 처리함으로써 폴리바이닐알코올과 같은 편광자의 재료와의 밀착성을 부여하여, 편광판 보호 필름으로서 이용할 수 있다.
- [0328] 비누화의 방법에 대해서는, 일본 공개특허공보 2007-86748호의 [0211] 과 [0212] 에 기재되는 방법을 이용할 수 있다.
- [0329] 예를 들면 상기 편광판 보호 필름에 대한 알칼리 비누화 처리는, 필름 표면을 알칼리 용액에 침지한 후, 산성 용액으로 중화하고, 수세하여 건조하는 사이클로 행해지는 것이 바람직하다. 상기 알칼리 용액으로서, 수산화 칼륨 용액, 수산화 나트륨 용액을 들 수 있으며, 수산화 이온의 농도는 0.1~5.0mol/L의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.5~4.0mol/L의 범위에 있는 것이 더 바람직하다. 알칼리 용액 온도는, 실온~90℃의 범위에 있는 것이 바람직하고, 40~70℃의 범위에 있는 것이 더 바람직하다.
- [0330] 알칼리 비누화 처리 대신에, 일본 공개특허공보 평6-94915호, 일본 공개특허공보 평6-118232호에 기재되어 있는 바와 같은 이접착 가공을 실시해도 된다.
- [0331] <편광자와 보호 필름의 접합공정>
- [0332] 본 발명의 편광판의 제조 방법은, 편광 성능을 갖는 편광자의 한쪽의 면에 접착층을 통하여 폴리에스터 필름을 접합하는 공정과, 편광자의 다른 한쪽의 면에 접착층을 통하여 필름, 및 셀룰로스아실레이트 필름을 접합하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0333] 동시에 접합을 행해도 되고, 순서대로 접합을 행해도 된다. 그 중에서도, 동시에 행하는 것이 바람직하고, 롤투롤 방식을 이용하여 양쪽 모두를 접합하는 공정을 동시에 행하는 것이 보다 바람직하다.
- [0334] 롤투롤 방식을 이용하여 양쪽 모두를 접합하는 공정을 동시에 행하는 방법으로서, 예를 들면 일본 공개특허공보 2012-203108호에 기재된 장치 및 방법을 이용할 수 있으며, 일본 공개특허공보 2012-203108호에 기재된 내용은 본 발명에 원용된다.
- [0335] 일본 공개특허공보 2012-203108호에 기재된 제조 장치는, 편광자를 연속적으로 반송하면서, 그 한쪽의 면에 폴리에스터 필름을 접합하고, 다른 한쪽의 면에는 셀룰로스아실레이트 필름을 접합하여, 편광판을 제조하고, 권취롤에 권취하도록 구성되어 있다. 전형적으로는 편광자의 양면에 각각 보호 필름이 접합된다.
- [0336] 본 발명의 편광판에 있어서, 편광자에 폴리에스터 필름, 및 셀룰로스아실레이트 필름이 접합되는 공정 전후에 있어서는, 고온, 고습도에서의 환경하가 아닌 한, 폴리에스터 필름, 및 셀룰로스아실레이트 필름의 탄성률은 거의 변화하지 않는다.
- [0337] 편광판의 제조 방법에서는, 편광판 보호 필름을 알칼리 처리하여, 편광자의 양면에, 접착제를 이용하여 접합시키는 방법에 의하여 제작하는 것이 바람직하다.
- [0338] 상기 편광판 보호 필름의 처리면과 편광자를 접합시키는 데 사용되는 접착제로서는, 상기 접착층 및 접착층의 주성분으로서 든 것을 이용할 수 있으며, 예를 들면 폴리바이닐알코올, 폴리바이닐부티랄 등의 폴리바이닐알코올계 접착제나, 부틸아크릴레이트 등의 바이닐계 라텍스 등을 들 수 있다.
- [0339] 본 발명의 편광판은, 롤투롤에서의 제조 적성의 관점에서, 편광자의 흡수축과, 편광판 보호 필름(폴리에스터 필름, 및 셀룰로스아실레이트 필름)의 제조 시의 필름 반송 방향에 직교하는 방향(TD 방향)이, 실질적으로 직교하도록 적층되는 것이 바람직하다. 여기에서, 실질적으로 직교한다는 것은, 편광자의 흡수축과 편광판 보호 필름의 TD 방향이 이루는 각이 85° ~95° 이며, 89° ~91° 인 것이 바람직하다. 직교로부터의 어긋남이 5° 이내(바람직하게는 1° 이내)이면, 편광판 크로스 니콜하에서의 편광 성능이 저하하기 어렵고, 광 누출이 발생하기 어려우므로 바람직하다.
- [0340] 본 발명에 있어서, 접착층을 마련하는 방법은 리버스 그라비아 코트, 다이렉트 그라비아 코트, 롤 코트, 다이 코트, 바 코트, 커텐 코트 등, 종래 공지의 도공 방식을 이용할 수 있다. 도공 방식에 관해서는 "코팅 방식" 마키 쇼텐 하라사키 유지저 1979년 발행에 기재예가 있다.
- [0341] 폴리에스터 필름, 및 셀룰로스아실레이트 필름에는 미리, 비누화 처리, 코로나 처리, 플라즈마 처리 등의 표면 처리를 실시해도 된다.
- [0342] [화상 표시 장치]
- [0343] 본 발명의 화상 표시 장치는, 본 발명의 편광판을 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [0344] 상기 화상 표시 장치로서는, 액정 디스플레이(LCD), 플라즈마 디스플레이(PDP), 일렉트로 루미네선스 디스플레이(OELD 또는 IELD), 필드 에미션 디스플레이(FED), 터치 패널, 전자 페이퍼 등을 들 수 있다. 이러한 화상 표시 장치는, 화상 표시 패널의 표시 화면측에 본 발명의 편광판을 구비하는 것이 바람직하다.
- [0345] <편광판의 화상 표시 장치로의 첩합 방법>
- [0346] 본 발명의 편광판을 액정 표시 장치 등의 화상 표시 장치로 첩합하는 방법으로서, 공지的方法을 이용할 수 있다. 또, 롤 to 패널 제법을 이용할 수도 있어, 생산성, 수율을 향상시키는 데 있어서 바람직하다. 롤 to 패널 제법은 일본 공개특허공보 2011-48381호, 일본 공개특허공보 2009-175653호, 일본 특허공보 4628488호, 일본 특허공보 4729647호, W02012/014602호, W02012/014571호 등에 기재되어 있지만, 이들에 한정되지 않는다.
- [0347] <액정 표시 장치>
- [0348] 본 발명에서는, 광원에 연속적인 발광 스펙트럼을 갖는 광원을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0349] 이것은 W02011/162198호 공보의 [0019]~[0020]에 기재된 바와 같이 무지개 불균일을 해소하기 쉬워지기 때문이다.
- [0350] 본 발명의 화상 표시 장치에 이용되는 광원으로서, W02011/162198호 공보의 [0013]에 기재된 것이 사용된다. 한편, W02011/162198호 공보의 [0014]~[0015]에 기재된 광원은 연속 광원이 아니므로, 바람직하지 않다.
- [0351] 본 발명의 화상 표시 장치가 LCD인 경우, 액정 표시 장치(LCD)는, W02011/162198호 공보의 [0011]~[0012]에 기재된 구성을 사용할 수 있다.
- [0352] 본 발명의 편광판을 이용하는 액정 표시 장치는 연속적인 발광 스펙트럼을 갖는 백색 광원을 이용한 것이 바람직하고, 이로써 불연속(휘선) 광원을 이용한 경우보다 효과적으로 무지개 불균일을 저감할 수 있다. 이것은 일본 특허공보 4888853호 공보의 [0015]~[0027](US2012/0229732호 공보의 [0029]~[0041])에 기재된 이유를 원용하여, 이 이유와 동일한 이유에 의한 것이며, 이들 공보에 기재된 내용은 본원 명세서에 원용된다.
- [0353] 액정 표시 장치는, 본 발명의 편광판과, 액정 표시 소자를 구비하는 것이 바람직하다. 여기에서, 액정 표시 소자는, 상하 기판 간에 액정이 봉입된 액정 셀을 구비하고, 전압 인가에 의하여 액정의 배향 상태를 변화시켜 화상의 표시를 행하는 액정 패널이 대표적이지만, 그 외, 플라즈마 디스플레이 패널, CRT 디스플레이, 유기 EL 디스플레이 등, 공지 각종 디스플레이에 대해서도, 본 발명의 편광판을 적용할 수 있다. 이와 같이, 리타레이션이 높은 폴리메스터 필름을 갖는 본 발명의 편광판을 액정 표시 소자에 적용한 경우에는, 액정 표시 소자의 휨을 방지할 수 있다.
- [0354] 여기에서, 무지개상의 색 불균일은, 리타레이션이 높은 폴리메스터 필름의 리타레이션과 백 라이트 광원의 발광 스펙트럼에 기인한다. 종래, 액정 표시 장치의 백 라이트 광원으로서, 냉음극관이나 열음극관 등의 형광관이 이용된다. 냉음극관이나 열음극관 등의 형광등의 분광 분포는 복수의 피크를 갖는 발광 스펙트럼을 나타내고, 이들 불연속적인 발광 스펙트럼이 합쳐져 백색의 광원이 얻어지고 있다. 리타레이션이 높은 필름을 광이 투과하는 경우, 파장에 따라서 상이한 투과광 강도를 나타낸다. 이로 인하여, 백 라이트 광원이 불연속적인 발광 스펙트럼이면, 특정의 파장만 강하게 투과되게 되어 무지개상의 색 불균일이 발생한다.
- [0355] 본 발명의 화상 표시 장치가 액정 표시 장치인 경우는, 백 라이트 광원과, 2개의 편광판의 사이에 배치된 액정 셀을 구성 부재로서 포함하는 것이 바람직하다. 또, 이들 이외의 다른 구성, 예를 들면 컬러 필터, 렌즈 필름, 확산 시트, 반사 방지 필름 등을 적절히 가져도 상관없다.
- [0356] 백 라이트의 구성으로서, 도광판이나 반사판 등을 구성 부재로 하는 에지 라이트 방식이어도 되고, 직하형 방식이어도 상관없지만, 본 발명에서는, 액정 표시 장치의 백 라이트 광원으로서 백색 발광 다이오드(백색 LED)를 이용하는 것이 무지개 불균일을 개선하는 관점에서 바람직하다. 본 발명에 있어서, 백색 LED란, 형광체 방식, 즉 화합물 반도체를 사용한 청색광, 혹은 자외광을 발하는 발광 다이오드와 형광체를 조합함으로써 백색을 발하는 소자이다. 형광체로서는, 이트륨·알루미늄·가넷계의 황색 형광체나 테르븀·알루미늄·가넷계의 황색 형광체 등이 있다. 그 중에서도, 화합물 반도체를 사용한 청색 발광 다이오드와 이트륨·알루미늄·가넷계 황색 형광체를 조합한 발광소자로 이루어지는 백색 발광 다이오드는, 연속적이고 폭넓은 발광 스펙트럼을 갖고 있음과 함께 발광 효율도 우수하기 때문에, 본 발명의 화상 표시 장치의 백 라이트 광원으로서 적합하다. 또한, 여기에서 발광 스펙트럼이 연속적이라는 것은, 적어도 가시광의 영역에 있어서 광의 강도가 제로가 되는 파장이 존재하지 않는 것을 말한다. 또, 본 발명에 의하여 소비 전력이 작은 백색 LED를 광범위하게 이용 가능하게 되므로,

에너지 절약화의 효과도 나타내는 것이 가능하게 된다.

[0357] 상기 양태에 의하여 무지개상의 색 불균일의 발생이 억제되는 기구로서는 국제 공개공보 W02011/162198호에 기재가 있으며, 이 공보의 내용은 본 발명에 원용된다.

[0358] 본 발명의 화상 표시 장치가 액정 표시 장치인 경우는, 본 발명의 편광판의 배치는 특별히 제한은 없다. 본 발명의 편광판은, 액정 표시 장치에 있어서의 시인측용의 편광판으로서 이용되는 것이 바람직하다.

[0359] 면내 방향의 리타레이션이 높은 폴리에스터 필름의 배치는 특별히 한정되지 않지만, 입사광측(광원측)에 배치되는 편광판과, 액정 셀과, 출사광측(시인측)에 배치되는 편광판을 배치한 액정 표시 장치의 경우, 입사광측에 배치되는 편광판의 입사광측의 편광자 보호 필름, 혹은 출사광측에 배치되는 편광판의 출사광측의 편광자 보호 필름이 면내 방향의 리타레이션이 높은 폴리에스터 필름인 것이 바람직하다. 특히 바람직한 양태는, 출사광측에 배치되는 편광판의 출사광측의 편광자 보호 필름을 면내 방향의 리타레이션이 높은 폴리에스터 필름으로 하는 양태이다. 상기 이외의 위치에 면내 방향의 리타레이션이 높은 폴리에스터 필름을 배치하는 경우는, 액정 셀의 편광 특성을 변화시키게 되는 경우가 있다. 편광 특성이 필요하지 않은 장소에, 면내 방향의 리타레이션이 높은 폴리에스터 필름이 이용되는 것이 바람직하기 때문에, 이와 같은 특정 위치의 편광판의 보호 필름으로서 사용되는 것이 바람직하다.

[0360] 액정 표시 장치의 액정 셀은, 액정층과, 이 액정층의 양측에 마련된 2매의 유리 기판을 갖는 것이 바람직하다. 유리 기판의 두께는 0.5mm 이하인 것이 바람직하고, 0.4mm 이하가 보다 바람직하며, 0.3mm 이하가 특히 바람직하다.

[0361] 액정 표시 장치의 액정 셀은 IPS 모드, VA 모드, FFS 모드인 것이 바람직하다.

[0362] 실시예

[0363] 이하에 실시예와 비교예를 들어 본 발명의 특징을 더 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 처리 순서 등은, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 구체예에 의하여 한정적으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

[0364] [실시예 1~90 및 비교예 1~5]

[0365] (1) 폴리에스터의 중합

[0366] 각 실시예 및 비교예의 폴리에스터 필름의 제막에 이용하는 폴리에스터 수지를 하기로부터 선정하여, 표 1, 표 3 및 표 5에 기재했다.

[0367] (1-1) Sb-PET

[0368] W02011/162198호 공보의 [0060](US2013/0100378)의 [0100], 이들 공보에 기재된 내용은 본원 명세서에 원용됨)에 준하여 Sb 촉매를 이용하여 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지를 중합하고, 이것을 펠렛화(Sb-PET)했다. 얻어진 Sb-PET는, 고유 점도(IV)가 0.62dl/g이었다.

[0369] (1-2) Al-PET

[0370] 일본 공개특허공보 2012-122051호의 [0099]~[0101], [0103]~[0104](W02012/029725의 [0091]~[0093], [0095]~[0096], 이들 공보에 기재된 내용은 본원 명세서에 원용됨)에 준하여 Al촉매를 이용하여 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지를 중합하고, 이것을 펠렛화(Al-PET)했다. 얻어진 Al-PET는, 고유 점도(IV)가 0.55dl/g, 카복시 말단량이 12eq/ton이었다.

[0371] (1-3) Sb-PEN

[0372] W02008/078618호 공보의 [0128](US2010/0045902)의 [0143]에 준하여 Sb 촉매를 이용하여 폴리에틸렌나프탈레이트 수지를 중합하고, 이것을 펠렛화(Sb-PEN)했다. 얻어진 Sb-PEN은, 고유 점도(IV)가 0.62dl/g이었다.

[0373] (2) 마스터 펠렛의 제작

[0374] 상기 Sb-PET, Al-PET, Sb-PEN을 이용하여, W02011/162198 [0062]에 준하여 자외선 흡수제(일본 공개특허공보 2012-256057호의 [0062](US2013/0100378의 [0102], 이들 공보에 기재된 내용은 본원 명세서에 원용됨)에 기재된 것인 2,2'-(1,4-페닐렌)비스(4H-3,1-벤즈옥사진-4-온)을 각 폴리에스터 수지에 대하여 각각 10질량% 첨가한, Sb계 마스터 펠렛(Sb-MP), Al계 PET 마스터 펠렛(Al-MP), PEN계 마스터 펠렛(PEN-MP)을 조제했다.

- [0375] (3) 폴리에스터 필름의 제막
- [0376] (3-1) 압출(캐스트)
- [0377] 자외선 흡수제를 포함하는 상기 마스터 펠렛(Sb-MP, Al-MP, PEN-MP)과, 자외선 흡수제를 포함하지 않는 폴리에스터 펠렛(Sb-PET, Al-PET, Sb-PEN)을 이용하여, W02012/157663호 공보의 [0105]에 준하여 다이로부터 캐스트 드럼에 3층을 공압출하여, 3층 구조의 미연신 필름을 얻었다. 이 때, 다이로부터 캐스트 드럼에 압출할 때에, 양단 10cm씩에 대하여, 표 1, 표 3 및 표 5에 기재된 캐스트 단부 냉각 풍속의 실온의 냉각풍을 분출하여, 표 1, 표 3 및 표 5에 기재된 단부와 중앙의 결정화도 분포를 부여했다.
- [0378] 가로 연신 전의 필름의 단부와 중앙의 결정화도 분포는, 가로 연신 전의 필름에 대하여, 가로 연신 전 필름의 중앙부의 밀도와, 가로 연신 전 필름의 단부의 밀도를 측정하여, 상기의 방법으로 구했다.
- [0379] 이들 각 폴리에스터 필름은, 표층, 내층, 표층의 순서로 적층한 것으로 하여, 내층 두께의 비율을 표 1, 표 3 및 표 5에 나타냈다. 즉, 각 폴리에스터 필름의 표층의 두께는 표리로 동일한 두께로 하고, 각 폴리에스터 필름 전체층 두께에 대한 내층의 두께의 비를 백분율로 나타냈다. 또, 각 폴리에스터 필름 내층의 자외선 흡수제 농도가 1질량%가 되도록, 내층에 이용한 폴리에스터 수지에서는 상기 마스터 펠렛을 자외선 흡수제를 포함하지 않는 펠렛으로 회색했다. 또한, 일부의 수준은 자외선 흡수제를 1질량% 포함하는 단층으로 미연신 필름을 조제했다(내층 두께 100%의 샘플).
- [0380] (3-2) 세로 연신
- [0381] 일부의 수준은, 90℃에 있어서 세로 방향으로 표 1, 표 3 및 표 5에 기재된 배율로 연신했다.
- [0382] (3-3) 도포에 의한 접착 용이층의 형성
- [0383] 상기 미연신 필름, 세로 연신 필름에, W02012/157663호 공보의 [0106]에 준하여, 양면에 접착 용이층을 형성하기 위한 도포액의 도포를 행했다. 이것에 사용한 도포액은, W02012/157663호 공보의 [0104]에 준하여 조제했다.
- [0384] 이 때, 표 1, 표 3 및 표 5에 나타내는 평균 도포량, 단부 도포량의 중앙부 도포량에 대한 증분이 되도록(단부가 중앙보다 두꺼워지도록), 도포 바의 와이어의 직경을 조제했다(중앙보다 양단의 와이어의 직경을 굵게 했다). 이 때의 "평균 도포량(단부 도포량과 중앙부 도포량의 평균값)"과 "단부 도포량의 중앙부 도포량에 대한 증분"을 상기에 따라 측정했다. 또한, 두겹게 도포한 부분은, 양단으로부터 전체 폭의 5%의 개소에 폭 10mm에 걸쳐 실시했다.
- [0385] (3-4) 가로 연신, 열처리, 완화 처리
- [0386] 압출 후, 각 수준에 있어서 세로 연신이나 접착 용이층을 형성하기 위한 도포액의 도포를 행하는 경우는 세로 연신이나 도포를 행한 후의 필름을, 텐터를 이용하여 TD 방향으로 가로 연신했다.
- [0387] 이 때, 좌우의 척의 파지폭에, 표 1, 표 3 및 표 5에 나타내는 바와 같이 차를 부여했다. 또한, 어떠한 수준도 좌우의 파지폭의 평균값은 15mm로 실시했다.
- [0388] 표 1, 표 3 및 표 5에, 연신 온도차(후반-전반)로서 기재한 바와 같이 연신의 전반에서의 필름 온도를, 연신의 후반에서의 필름 온도보다 낮아지도록 연신 존의 온도를 제어했다. 이것은 가로의 연신 존을 반송 방향으로 10등분한 점에 패널 히터를 설치하여, 이 출력의 조정으로 실시했다. 또한, 가로 연신 중의 평균 온도(연신의 전반과 연신의 후반에서의 필름 온도(연신 온도)의 평균)는 125℃로 실시했다.
- [0389] 가로 연신의 연신 배율은 표 1, 표 3 및 표 5에 나타냈다. 또, 아울러 세로 연신과 가로 연신의 연신 배율비(고배율의 방향에 대한 연신 배율/저배율의 방향에 대한 연신 배율)를 구하여, 각각 표 1, 표 3 및 표 5에 기재했다.
- [0390] 가로 연신 후, 연속하여 텐터 내에서 열처리, 완화 처리를 행했다(본 발명에 있어서, 열처리는, 반송 중인 필름의 치수를 변화시키지 않고, 완화 처리는, 열처리에 이어서 세로, 가로 중 적어도 한쪽의 필름의 치수를 줄이는 조작을 가리킨다). 완화 처리는 TD 방향으로 5%, MD 방향으로 표 1, 표 3 및 표 5에 기재한 양만큼 완화시켰다. 세로 완화에는, 팬터그래프 기구의 클립 간의 간격을 줄임으로써 실시했다.
- [0391] 또한, 열처리, 완화 처리 모두 225℃에서 30초 실시했다. 이 열완화 후의 필름의 제막폭을 표 1, 표 3 및 표 5에 나타냈다.

- [0392] 또한, 열완화 후의 두께는, 표 1, 표 3 및 표 5의 폴리에스터 필름의 두께의 평가란에 나타났다.
- [0393] (3-5) 권취
- [0394] 텐터 출구에서 필름을 Tg 이하까지 냉각한 후, 양단을 15cm씩 트리밍한 후, 척으로부터 분리했다.
- [0395] 이것을 표 1에 기재된 개수로 등폭으로 슬릿한 후, 3000m 권취했다.
- [0396] (3-6) 폴리에스터 필름의 평가
- [0397] (3-6-1) Re, Re/Rth:
- [0398] 각 슬릿의 중앙부에 대하여, 일본 공개특허공보 2012-256057호의 [0054]~[0055]에 기재된 방법으로 Re 및 Rth를 측정하여, 각 슬릿의 Re의 평균값과, 각 슬릿의 Re/Rth의 평균값을 표 1, 표 3 및 표 5에 기재했다.
- [0399] (3-6-2) 중간 이완량:
- [0400] 각 슬릿의 중앙부를 샘플링하여, 상기의 방법으로 측정했다. 이와 같이 하여 구한 각 슬릿의 중간 이완량의 평균값을 표 1, 표 3 및 표 5에 나타났다.
- [0401] (3-6-3) 필름면 내에 있어서 15cm 떨어진 2점의 열수축량의 차의 변동 비율(열수축 불균일):
- [0402] 각 슬릿의 중앙부를 샘플링하여, 상기의 방법으로 측정했다. 이와 같이 하여 구한 각 슬릿의 열수축 불균일의 평균값을 "열수축 불균일"로 하여 표 1, 표 3 및 표 5에 나타났다.
- [0403] (3-6-4) 찰상:
- [0404] 각 슬릿의 중앙부를 50cm×50cm 샘플링하여, 점광원(텅스텐 램프)의 반사광으로 육안 관찰하고, 휘점이 되는 개소(찰상)를 세어, 단위면적 단위로 표시했다. 이것을, 각 슬릿마다 구하여, 평균값을 표 1, 표 3 및 표 5에 나타났다.
- [0405] (4) 편광판의 제작
- [0406] (4-1) 편광자의 조제
- [0407] 일본 공개특허공보 2011-59488호의 [0225]에 따라, PVA를 포함하는 편광자를 조제했다.
- [0408] (4-2) 셀룰로스아실레이트 필름의 조제
- [0409] 하기로부터 선택한 셀룰로스아실레이트 필름(표 2, 표 4 및 표 6에 기재)을, 일본 특허공보 4438270호의 [0275](US2007/0178252의 [0393]), 이들 공보에 기재된 내용은 본원 명세서에 원용됨)에 준하여 알칼리 수용액에 침지하여 비누화 처리했다.
- [0410] (4-2-1) 셀룰로스아실레이트 필름-1(TAC)
- [0411] 일본 특허공보 4731143호의 [0199] 내지 [0202](US2008/0158483의 [0412]~[0416]), 이들 공보에 기재된 내용은 본원 명세서에 원용됨)와 동일하게 하여 셀룰로스아실레이트 필름을 조제했다. 이 때, 하기 표 2, 표 4 및 표 6에 기재된 각 수준에서는, 이하의 각 공정을 실시하여 원하는 특성의 셀룰로스아실레이트 필름을 조제했다.
- [0412] 일본 특허공보 4731143호의 [0178](US2008/0158483의 [0386]), 이들 공보에 기재된 내용은 본원 명세서에 원용됨)에 준하여 제막했는데, 135℃의 건조 공정에 있어서, 하기 표 2, 표 4 및 표 6에 기재된 열처리 온도 분포를 부여하여, 하기 표 2, 표 4 및 표 6에 기재된 같은 함수율 불균일을 달성했다(함수율 불균일은 상술한 방법으로 측정).
- [0413] 일본 특허공보 4731143호의 [0178](US2008/0158483의 [0386]), 이들 공보에 기재된 내용은 본원 명세서에 원용됨)에 준하여 제막했는데, 밴드의 가열에 분포를 갖게 하는(밴드 아래에 복수의 히터를 설치, 이 온도를 변경함으로써 달성) 것에 의하여, 셀룰로스아실레이트 필름의 캐스트 중의 (막면) 온도 분포를 하기 표 2, 표 4 및 표 6에 기재된 바와 같이 부여하여, 표 2, 표 4 및 표 6에 기재된 Re 분포를 형성했다.
- [0414] 하기 표 2, 표 4 및 표 6에 기재된 평균 Re는, 박리 장력을 제어함으로써 달성했다(박리 장력을 높임으로써 Re가 상승).
- [0415] (4-2-2) 셀룰로스아실레이트 필름-2(CAP)
- [0416] 일본 특허공보 4438270호의 [0211]~[0218]에 따라 셀룰로스아세테이트프로피오네이트(CAP)를 제막했다. 이 때,

이하를 실시했다.

- [0417] 일본 특허공보 4438270호의 [0214]의 밴드 상의 건조 공정에 있어서 밴드 이면에 접촉시키는 온수 배관에 방해관을 마련함으로써 캐스트 중의 온도 분포를 하기 표 2, 표 4 및 표 6에 기재된 바와 같이 부여하여, 하기 표 2, 표 4 및 표 6에 기재된 Re 분포를 형성했다.
- [0418] 공정 D1의 건조 공정(100℃)에 있어서, 하기 표 2, 표 4 및 표 6에 기재된 열처리 온도 분포를 부여했다. 이로써 하기 표 2, 표 4 및 표 6에 기재된 함수율 불균일을 달성했다(함수율 불균일은 상술한 방법으로 측정).
- [0419] 평균 Re는 상기 (4-2-1)과 동일하게 하여 박리 장력으로 발현시켰다.
- [0420] (4-3) 편광판의 조제
- [0421] 상기 폴리에스터 필름과 비누화 처리한 셀룰로스아실레이트의 사이에, 상기 편광자를 끼워, 편광자/폴리에스터간, 셀룰로스아실레이트/편광자 간에, PVA 수용액(완전 비누화형 PVA5% 수용액)을 도포하고, 이들을 닢롤로 압착하여 접합시킨 후, 70℃에서 10분 건조하여 편광판을 얻었다.
- [0422] (4-4) 편광판의 평가
- [0423] 본 발명의 편광판에서는 과속 조건(고습하)에서의 무지개 불균일도 저감하고, 휨을 저감하며, 표시 불균일도 저감할 수 있는 것을 이하의 방법으로 확인했다.
- [0424] (4-4-1) 휨의 평가
- [0425] 상기 접합, 건조 직후의 편광판을 한 번 50cm의 정사각형으로 재단하여, 평활하고 수평인 받침대 위에 두고, 사방의 높이를 노기스로 측정하여 평균값을 표 2, 표 4 및 표 6에 기재했다. 또한, 셀룰로스아실레이트 필름측, 폴리에스터 필름측 중 어느 쪽의 면을 받침대를 향하여 들지는, 사변의 부상이 큰 쪽을 선택했다.
- [0426] 휨이 큰 편광판을 액정 표시 장치에 도입하면, 편광판이 액정 셀을 압박하여 표시 불균일(광 누출)이 발생했다.
- [0427] (4-4-2) 표시 불균일의 평가
- [0428] 얻어진 편광판 2장을, 폴리에스터 필름을 외측으로 하여 편광자의 흡수축을 직교 배치로 하고, 2매의 유리판 사이에 끼워, 고정한다.
- [0429] 이것을 고습하(25℃, 상대 습도 90%)에서 12시간 이상 방치한 후, 암실에 설치하여, 한쪽으로부터 연속 광원(백색 LED)으로 조사한다.
- [0430] 반대측으로부터, 광이 누출되고 있는 개소를 육안 평가하여, 그 면적을 전체면적에 대하여 백분율로 나타냈다. 그 결과를 하기 표 2, 표 4 및 표 6에 기재했다.
- [0431] 이 표시 불균일의 평가는, 편광판의 미묘한 휨에 의하여 편광판에 변형이 발생했을 때에, 이에 따른 광 누출을 평가하고 있다.
- [0432] (4-4-3) 무지개 불균일의 평가
- [0433] 얻어진 편광판 2장을, 액정 셀에 대하여 폴리에스터 필름을 외측으로 하고, 편광자의 흡수축을 직교 배치로 하여, 연속 광원(백색 LED) 또는 불연속 광원(냉음극관)을 백 라이트로서 갖는 액정 표시 장치에 도입하여, 광의 투과도를 50%가 되도록 조정했다. 얻어진 액정 표시 장치를 각 실시예 및 비교예의 액정 표시 장치로 했다.
- [0434] 이것을 "휨"이 발생하기 쉬운 강제 조건인 고습 조건하(25℃, 상대 습도 90%)에서 12시간 이상 방치한 후, 한쪽으로부터 연속 광원(백색 LED), 불연속 광원(냉음극관)을 이용하여 광을 입사하고, 반대측으로부터 편광 선글라스를 통하여 육안으로 발생한 무지개의 개수를 셀으로써 무지개 불균일을 평가하여, 표 2, 표 4 및 표 6에 나타냈다. 이와 같이 고습하에서의 평가는, 가장 휨이 발생하기 쉬운 강제 조건이다. 한편, 비교를 위하여 상습(常濕)에서의 평가 결과도 표 2, 표 4 및 표 6에 나타냈다.
- [0435] 상습인 25도, 상대 습도 50%에서는, 선행 문헌의 방법으로도 무지개 불균일은 시인되지 않았지만, 상기 강제 조건(고습)으로는, 선행 문헌에서는 무지개 불균일이 발생하고, 한편 본 발명에서는 발생하지 않는다.
- [0436] 또한, 무지개 불균일의 평가는, 편광판의 법선 방향으로부터와 경사 방향(법선으로부터 45°)의 양쪽 모두로부터 관찰했다.
- [0437] (4-4-4) 재단 시의 파단 발생률

[0438]

편광판으로 가공한 후, DIETECs사제 Roll to Roll 편칭기를 이용하여, 25℃, 상대 습도 60℃로, 각 편광판을 A4 사이즈로 100회 편칭했을 때, 편칭하여 제조된 A4 사이즈의 각 편광판에 균열이 발생한 확률을 계측하여, 표 2, 표 4 및 표 6에 나타냈다.

[0439]

[실시에 91 및 비교예 6]

[0440]

비교예 6에서는, 하기 표 5 및 표 6에 기재된 조건으로 변경한 것 이외에는 일본 공개특허공보 2012-256014의 실시예 1에 준하여, 비교예 6의 폴리에스터 필름, 편광판 및 액정 표시 장치를 제조했다.

[0441]

또, 실시예 91에서는, 하기 표 5 및 표 6에 기재된 조건으로 변경한 것 이외에는 비교예 6과 동일하게 하여, 실시예 91의 폴리에스터 필름, 편광판 및 액정 표시 장치를 제조했다.

[0442]

실시에 91 및 비교예 6의 폴리에스터 필름, 편광판 및 액정 표시 장치와, 실시예 91 및 비교예 6에서 제조한 셀룰로소아실레이트 필름에 대하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 평가를 행했다. 그 결과를 하기 표 5 및 표 6에 나타냈다.

[0443]

[표 1]

폴리에스터 필름														
수지	입출 온도 비율 부족	입출 온도 비율 부족	계속 속도 m/s	제스트 속도 m/s	세로 입출 비율	도포 도포 비율	도포 도포 비율	도포 도포 비율	도포 도포 비율	도포 도포 비율	도포 도포 비율	도포 도포 비율	도포 도포 비율	도포 도포 비율
비교예 1	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 2	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 3	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 4	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 5	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 6	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 7	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 8	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 9	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 10	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 11	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 12	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 13	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 14	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 15	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 16	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 17	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 18	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 19	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 20	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 21	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 22	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 23	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 24	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 25	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 26	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 27	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 28	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 29	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 30	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 31	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 32	80	8	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0444]

[0445] [표 2]

	수거	두께 μm	캘리포니아슬라이드 필름				필름 판				원 (광 수송)	필름 판				계단 시 회전 불량률 %
			케스트 중의 온도		필름 온도		인도 필름 온도		합계 수송 온도	25°C 80KHz		25°C 50KHz				
			°C	Re	°C	mm	°C	mm		mm		λ	mm	λ		
			°C	mm	°C	mm	mm	λ		mm		λ				
비교예 1	TAC	40	4	10	5	12	6	20	18	연속	10	12	0	0	0	
실시예 1	TAC	40	4	10	5	12	6	5	4	연속	3	4	0	0	0	
실시예 2	TAC	40	4	10	5	12	6	2	2	연속	1	2	0	0	0	
실시예 3	TAC	40	4	10	5	12	6	0	0	연속	0	0	0	0	0	
실시예 4	TAC	40	4	10	5	12	6	2	2	연속	1	2	0	0	0	
실시예 5	TAC	40	4	10	5	12	6	6	5	연속	3	4	0	0	0	
비교예 2	TAC	40	4	10	5	12	6	22	20	연속	11	14	0	0	0	
실시예 6	GAP	50	8	20	8	7	4	12	10	연속	5	6	0	0	0	
실시예 7	GAP	50	8	20	8	7	4	6	5	연속	2	3	0	0	0	
실시예 8	GAP	50	8	20	8	7	4	2	1	연속	1	1	0	0	0	
실시예 9	GAP	50	8	20	8	7	4	0	0	연속	0	0	0	0	0	
실시예 10	GAP	50	8	20	8	7	4	3	2	연속	1	2	0	0	0	
실시예 11	GAP	50	8	20	8	7	4	5	4	연속	2	3	0	0	0	
실시예 12	GAP	50	8	20	8	7	4	11	10	연속	3	4	0	0	0	
실시예 13	TAC	50	2	5	3	9	5	13	12	연속	3	5	0	0	0	
실시예 14	TAC	50	2	5	3	9	5	7	6	연속	2	3	0	0	0	
실시예 15	TAC	50	2	5	3	9	5	3	2	연속	1	2	0	0	0	
실시예 16	TAC	50	2	5	3	9	5	0	0	연속	0	0	0	0	0	
실시예 17	TAC	50	2	5	3	9	5	2	2	연속	1	2	0	0	0	
실시예 18	TAC	50	2	5	3	9	5	6	5	연속	2	3	0	0	0	
실시예 19	TAC	50	2	5	3	9	5	12	10	연속	5	7	0	0	0	
실시예 20	GAP	30	6	15	7	3	2	12	11	연속	5	6	0	0	0	
실시예 21	GAP	30	6	15	7	3	2	5	4	연속	2	3	0	0	0	
실시예 22	GAP	30	6	15	7	3	2	2	2	연속	1	2	0	0	0	
실시예 23	GAP	30	6	15	7	3	2	0	0	연속	0	0	0	0	0	
실시예 24	GAP	30	6	15	7	3	2	3	2	연속	1	2	0	0	0	
실시예 25	GAP	30	6	15	7	3	2	5	4	연속	2	3	0	0	0	
실시예 26	GAP	30	6	15	7	3	2	11	10	연속	5	6	0	0	0	
실시예 27	TAC	60	1.5	0	2	12	7	11	10	연속	4	5	0	0	0	
실시예 28	TAC	60	1.5	0	2	12	7	5	4	연속	2	3	0	0	0	
실시예 29	TAC	60	1.5	0	2	12	7	2	2	연속	0	0	0	0	0	
실시예 30	TAC	60	1.5	0	2	12	7	0	0	연속	0	0	0	0	0	
실시예 31	TAC	60	1.5	0	2	12	7	3	2	연속	1	2	0	0	0	
실시예 32	TAC	60	1.5	0	2	12	7	7	6	연속	4	5	0	0	0	

[0446]

[0447]

[표 3]

폴리에틸렌 필름																			
수지	입출 내용 두께	캐스트 단부 변각 속도	중상부의 단부에 대한 경화도 음분%	세로 연신 배율	가로 연신					인화 세로 완화량	제작 폭 mm	슬릿 개수	평가						
					평균 도포량 m ² /m ²	단부 도포량의 중앙부 도포량에 대한 음분%	편 파지 폭의 차 mm	연신 온도차 후반-전반 ℃	연신 가온 연신 ℃				연신 배율비 고배율/저배율	Re	충간 이완 mm	연속 불균일 %	두께 μm		
실시예 33 Al-PET	60	10	20	1	8	10	2	40	3.8	3.8	0	8	2	8500	0.79	3	5	0	90
실시예 34 Al-PET	60	10	20	1	8	10	2	40	3.8	3.8	1	8	2	8300	0.82	2	6	5	90
실시예 35 Al-PET	60	10	20	1	8	10	2	40	3.8	3.8	2	8	2	8100	0.85	3	5	2	90
실시예 36 Al-PET	60	10	20	1	8	10	2	40	3.8	3.8	5	8	2	8000	0.92	3	5	0	90
실시예 37 Al-PET	60	10	20	1	8	10	2	40	3.8	3.8	8	8	2	7800	0.98	2	7	3	90
실시예 38 Al-PET	60	10	20	1	8	10	2	40	3.8	3.8	10	8	2	7400	1.05	3	6	6	90
실시예 39 Al-PET	60	10	20	1	8	10	2	40	3.8	3.8	11	8	2	5800	1.12	3	5	12	90
비교예 3 Al-PET	80	5	10	1	3	20	4	25	1.5	1.5	3	7	4	2500	0.86	9	11	0	80
실시예 40 Al-PET	80	5	10	1	3	20	4	25	2	2	3	7	4	3000	0.86	8	12	0	80
실시예 41 Al-PET	80	5	10	1	3	20	4	25	2.5	2.5	3	7	4	4500	0.86	8	12	0	80
실시예 42 Al-PET	80	5	10	1	3	20	4	25	4	4	3	7	4	12000	0.86	8	11	0	80
실시예 43 Al-PET	80	5	10	1	3	20	4	25	5	5	3	7	4	20000	0.86	8	13	0	80
실시예 44 Al-PET	80	5	10	1	3	20	4	25	5.5	5.5	3	7	4	30000	0.86	8	12	2	80
실시예 45 Al-PET	80	5	10	1	3	20	4	25	6	6	3	7	4	40000	0.86	9	11	15	80
실시예 46 Al-PET	75	16	32	3	6	14	5	20	3.5	1.17	5	6	4	5000	0.15	1	14	0	80
실시예 47 Al-PET	75	16	32	3.1	6	14	5	20	3.6	1.16	5	6	4	5000	0.2	2	15	0	80
실시예 48 Al-PET	75	16	32	3.2	6	14	5	20	3.7	1.16	5	6	4	5000	0.3	3	16	0	80
실시예 49 Al-PET	75	16	32	1.1	6	14	5	20	4	3.63	5	6	4	10000	0.8	7	15	0	80
실시예 50 Al-PET	75	16	32	4.5	6	14	5	20	1.5	3.00	5	6	4	8500	1.15	6	14	0	80
실시예 51 Al-PET	75	16	32	4.3	6	14	5	20	1.3	3.30	5	6	4	8500	1.2	7	15	3	80
실시예 52 Al-PET	75	16	32	4.2	6	14	5	20	1.1	3.80	5	6	4	8500	1.3	6	15	14	80
실시예 53 Al-PET	85	10	20	1	4	7	4	15	4.5	4.5	5	4.5	3	12000	0.93	5	13	0	40
실시예 54 Sb-PET	85	10	20	1	4	7	4	15	4.5	4.5	5	4.5	3	5500	0.72	4	12	0	40
실시예 55 Sb-PET	85	10	20	1	4	7	4	15	4.5	4.5	5	4.5	3	15000	0.3	5	12	0	40
실시예 56 Al-PET	75	13	27	1	7	13	6	35	3.8	3.8	5	5	4	10000	0.94	7	17	0	90
실시예 57 Al-PET	75	13	27	1	7	13	6	35	3.8	3.8	5	5	4	10000	0.94	7	17	0	90
실시예 58 Al-PET	75	13	27	1	7	13	6	35	3.8	3.8	5	5	4	10000	0.94	7	17	0	90
실시예 59 Al-PET	75	13	27	1	7	13	6	35	3.8	3.8	5	5	4	10000	0.94	7	17	0	90
실시예 60 Al-PET	75	13	27	1	7	13	6	35	3.8	3.8	5	5	4	10000	0.94	7	17	0	90
실시예 61 Al-PET	75	13	27	1	7	13	6	35	3.8	3.8	5	5	4	10000	0.94	7	17	0	90
실시예 62 Al-PET	75	13	27	1	7	13	6	35	3.8	3.8	5	5	4	10000	0.94	7	17	0	90

[0448]

[0449] [표 4]

		샘플로서이레이드 필름										편광판				제단 시 피단 발광 률 %			
		수지	두께 μm	캐스트 중의 온도 분포			Re 분포			열처리		합	표시 불균일 (양 수율) %	무지개 색 분광			25℃500nm 법선 방향 /50×50cm	25℃500nm 경사 방향 /50×50cm	발광 률 %
				평균 Re nm	Re 분포 nm	온도 분포 ℃	온도 분포 ℃	합 수율 %	합 수율 %	광원	25℃500nm 법선 방향 /50×50cm			25℃500nm 경사 방향 /50×50cm					
샘시예 33	CAP	40	4	7	5	5	3	5	4	연속	4	5	0	0	0	0	0		
샘시예 34	CAP	40	4	7	5	5	3	3	2	연속	2	3	0	0	0	0	0		
샘시예 35	CAP	40	4	7	5	5	3	2	1	연속	1	2	0	0	0	0	0		
샘시예 36	CAP	40	4	7	5	5	3	0	0	연속	0	0	0	0	0	0	0		
샘시예 37	CAP	40	4	7	5	5	3	2	2	연속	1	2	0	0	0	0	0		
샘시예 38	CAP	40	4	7	5	5	3	4	3	연속	2	3	0	0	0	0	0		
샘시예 39	CAP	40	4	7	5	5	3	5	4	연속	4	5	0	0	0	0	0		
비교예 3	TAC	40	4	12	5	11	6	2	2	연속	15	17	11	12	0	0	0		
샘시예 40	TAC	40	4	12	5	11	6	1	1	연속	6	8	4	5	0	0	0		
샘시예 41	TAC	40	4	12	5	11	6	1	1	연속	4	5	2	2	0	0	0		
샘시예 42	TAC	40	4	12	5	11	6	0	0	연속	0	0	0	0	0	0	0		
샘시예 43	TAC	40	4	12	5	11	6	1	1	연속	0	0	0	0	0	0	0		
샘시예 44	TAC	40	4	12	5	11	6	1	1	연속	0	0	0	0	0	0	4		
샘시예 45	TAC	40	4	12	5	11	6	2	2	연속	0	0	0	0	0	0	18		
샘시예 46	CAP	50	6	18	7	8	4	2	2	연속	5	8	2	6	0	0	0		
샘시예 47	CAP	50	6	18	7	8	4	1	1	연속	3	5	1	3	0	0	0		
샘시예 48	CAP	50	6	18	7	8	4	0	0	연속	2	3	0	2	0	0	0		
샘시예 49	CAP	50	6	18	7	8	4	0	0	연속	0	0	0	0	0	0	0		
샘시예 50	CAP	50	6	18	7	8	4	0	0	연속	2	0	1	0	0	0	0		
샘시예 51	CAP	50	6	18	7	8	4	1	1	연속	3	0	1	0	0	0	1		
샘시예 52	CAP	50	6	18	7	8	4	2	2	연속	5	0	2	0	0	0	3		
샘시예 53	TAC	30	3	6	3	9	5	0	0	연속	0	0	0	0	0	0	0		
샘시예 54	TAC	30	3	6	3	9	5	0	0	연속	2	3	1	1	0	0	0		
샘시예 55	TAC	30	3	6	3	9	5	3	2	연속	5	8	2	3	0	0	0		
샘시예 56	TAC	60	3.5	9	4	0	1	12	11	연속	7	9	0	0	0	0	0		
샘시예 57	TAC	60	3.5	9	4	1	1	5	4	연속	3	4	0	0	0	0	0		
샘시예 58	TAC	60	3.5	9	4	2	1.5	2	2	연속	1	2	0	0	0	0	0		
샘시예 59	TAC	60	3.5	9	4	9	5	0	0	연속	0	0	0	0	0	0	0		
샘시예 60	TAC	60	3.5	9	4	16	9	2	2	연속	1	2	0	0	0	0	0		
샘시예 61	TAC	60	3.5	9	4	20	10	5	4	연속	3	5	0	0	0	0	0		
샘시예 62	TAC	60	3.5	9	4	22	11	13	12	연속	6	7	0	0	0	0	0		

[0450]

[0451] [표 5]

폴리에스터 필름																				
수지	입출 용 구경 내측 두께 mm	캐스트 부각 속도 mm/s	중장부의 단부에 대한 관경화도 증분%	세로 연신 배율	도포		최 대 파지 폭의 차 mm	연신 온도차 후반-전반 ℃	가로 연신 연신 고배율/저배율	원화 세로 원화폭 mm	슬릿 폭 mm	개수	Re mm	Re/kt/h	증간 이완 mm	열수축 불균일 %	완상 /50×50cm	두께 μm		
					평균 도포량 ml/m ²	단부 도포량의 증분%														
실시예 63	Al-PET	80	9	18	1	9	3	30	3.7	3.7	6	4	2	8500	0.97	6	10	0	75	
실시예 64	Al-PET	80	9	18	1	9	3	30	3.7	3.7	6	4	2	8500	0.97	6	10	0	75	
실시예 65	Al-PET	95	9	18	1	11	10	3	30	3.1	3.1	6	5	3	7500	0.86	5	9	140	
실시예 66	Al-PET	100	9	18	1	11	10	3	30	3.1	3.1	6	5	3	7400	0.86	5	9	140	
비교예 4	Sb-PET	75	10	20	1	5	1	3	0	4.3	4.3	4	4	3	14000	0.89	0	14	0	65
실시예 67	Sb-PET	75	10	20	1	5	1	3	0	4.3	4.3	4	4	3	14000	0.89	0.5	13	0	65
실시예 68	Sb-PET	75	10	20	1	5	2	3	0	4.3	4.3	4	4	3	14000	0.89	1	14	0	65
실시예 69	Sb-PET	75	10	20	1	5	10	3	0	4.3	4.3	4	4	3	14000	0.89	4	13	0	65
실시예 70	Sb-PET	75	10	20	1	5	25	3	0	4.3	4.3	4	4	3	14000	0.89	9	14	0	65
실시예 71	Sb-PET	75	10	20	1	5	30	3	0	4.3	4.3	4	4	3	14000	0.89	10	15	0	65
비교예 5	Sb-PET	75	10	20	1	5	31	3	0	4.3	4.3	4	4	3	14000	0.89	11	14	0	65
실시예 72	Al-PET	70	15	33	2.2	9	7	5	10	2.5	1.14	6	5	3	3000	0.1	1	17	0	80
실시예 73	Al-PET	70	15	33	2.2	9	7	5	10	2.55	1.16	6	5	3	3500	0.2	2	16	0	80
실시예 74	Al-PET	70	15	33	1.65	9	7	5	10	3.3	2	6	5	3	5500	0.35	3	17	0	80
실시예 75	Al-PET	70	15	33	1.17	9	7	5	10	4.7	4	6	5	3	11000	0.7	4	17	0	80
실시예 76	Al-PET	70	15	33	1.05	9	7	5	10	5.2	5	6	5	3	22000	1.15	5	16	2	80
실시예 77	Al-PET	70	15	33	1	9	7	5	10	5.5	5.5	6	5	3	30000	1.2	5	17	9	80
실시예 78	Al-PET	80	11	22	1.1	12	10	4	25	4.3	3.9	5	6	3	11000	0.92	6	12	0	90
실시예 79	Al-PET	80	11	22	1.1	12	10	4	25	4.3	3.9	5	6	3	11000	0.92	6	12	0	90
실시예 80	Al-PET	80	11	22	1.1	12	10	4	25	4.3	3.9	5	6	3	11000	0.92	6	12	0	90
실시예 81	Al-PET	80	11	22	1.1	12	10	4	25	4.3	3.9	5	6	3	11000	0.92	6	12	0	90
실시예 82	Al-PET	80	11	22	1.1	12	10	4	25	4.3	3.9	5	6	3	11000	0.92	6	12	0	90
실시예 83	Al-PET	80	11	22	1.1	12	10	4	25	4.3	3.9	5	6	3	11000	0.92	6	12	0	90
실시예 84	Al-PET	80	11	22	1.1	12	10	4	25	4.3	3.9	5	6	3	11000	0.92	6	12	0	90
실시예 85	Sb-PET	75	5	12	1.2	6	7	3	35	4.9	4.1	4	7	4	6000	0.83	5	6	0	70
실시예 86	Sb-PET	75	5	12	1.2	6	7	3	35	4.9	4.1	4	7	4	6000	0.83	5	6	0	70
실시예 87	Sb-PET	75	5	12	1.2	6	7	3	35	4.9	4.1	4	7	4	6000	0.83	5	6	0	70
실시예 88	Sb-PET	75	5	12	1.2	6	7	3	35	4.9	4.1	4	7	4	6000	0.83	5	6	0	70
실시예 89	Sb-PET	75	5	12	1.2	6	7	3	35	4.9	4.1	4	7	4	6000	0.83	5	6	0	70
실시예 90	Sb-PET	75	5	12	1.2	6	7	3	35	4.9	4.1	4	7	4	6000	0.83	5	6	0	70
비교예 6	Sb-PET	80	0	0	1	6.4	0	0	0	4	4	0	2.5	1	5177	0.78	0	0	15	50
실시예 91	Sb-PET	80	10	25	1	6.4	12	4	25	4	4	4	5	2	6800	1.05	5	8	0	50

[0452]

[0453]

[표 6]

시험예	셀룰로오스아세테이트 필름										편광판	제단 시 파단 방향 %				
	수지	두께 μm	케스트		Re		열처리		점	표시 불균일 (점 수율) %			투과율 불균일			
			중의 산도 %	온도 °C	평균 Re	온도 °C	합수축 불균일 %	25°C90%rh 법선 방향 경사 방향 /50×50cm					25°C90%rh 법선 방향 경사 방향 /50×50cm	25°C50%rh 법선 방향 경사 방향 /50×50cm		
실시예 63	TAC	50	4.5	13	5	13	7	0	0	연속	0	0	0	0	0	
실시예 64	TAC	50	4.5	13	5	13	7	0	0	불연속	8	10	0	0	0	
실시예 65	TAC	60	4	11	4	10	5	0	0	연속	0	0	0	0	0	
실시예 66	TAC	60	4	11	4	10	5	0	0	연속	0	0	0	0	0	
비교예 4	CAP	50	3.5	7	3	11	7	21	19	연속	11	13	0	0	0	
실시예 67	CAP	50	3.5	7	3	11	7	6	5	연속	4	5	0	0	0	
실시예 68	CAP	50	3.5	7	3	11	7	3	2	연속	2	2	0	0	0	
실시예 69	CAP	50	3.5	7	3	11	7	0	0	연속	0	0	0	0	0	
실시예 70	CAP	50	3.5	7	3	11	7	3	3	연속	2	2	0	0	0	
실시예 71	CAP	50	3.5	7	3	11	7	7	5	연속	4	5	0	0	0	
비교예 5	CAP	50	3.5	7	3	11	7	22	21	연속	12	15	0	0	0	
실시예 72	TAC	40	1.5	4	2	8	5	13	11	연속	6	8	0	6	0	
실시예 73	TAC	40	1.5	4	2	8	5	6	6	연속	3	5	0	3	0	
실시예 74	TAC	40	1.5	4	2	8	5	3	2	연속	1	2	0	1	0	
실시예 75	TAC	40	1.5	4	2	8	5	0	0	연속	0	0	0	0	0	
실시예 76	TAC	40	1.5	4	2	8	5	0	0	연속	0	0	0	0	1	
실시예 77	TAC	40	1.5	4	2	8	5	0	0	연속	0	0	0	0	4	
실시예 78	CAP	40	0	8	0	5	3	11	10	연속	5	6	0	0	0	
실시예 79	CAP	40	0.5	8	1	5	3	5	4	연속	2	3	0	0	0	
실시예 80	CAP	40	1	8	1.5	5	3	2	1	연속	1	2	0	0	0	
실시예 81	CAP	40	4	8	4	5	3	0	0	연속	0	0	0	0	0	
실시예 82	CAP	40	9	8	9	5	3	0	1	연속	1	2	0	0	0	
실시예 83	CAP	40	10	8	10	5	3	0	3	연속	2	3	0	0	0	
실시예 84	CAP	40	11	8	11	5	3	0	3	연속	5	6	0	0	0	
실시예 85	TAC	20	3	7	4	10	6	0	0	연속	0	0	0	0	3	
실시예 86	TAC	25	3	7	4	10	6	0	0	연속	0	0	0	0	1	
실시예 87	TAC	40	3	7	4	10	6	0	0	연속	0	0	0	0	0	
실시예 88	TAC	65	3	7	4	10	6	1	2	연속	1	2	0	0	0	
실시예 89	TAC	70	3	7	4	10	6	4	5	연속	3	4	0	0	0	
실시예 90	TAC	80	3	7	4	10	6	13	12	연속	6	7	0	0	0	
비교예 6	TAC	80	0	7	0	0	0	23	15	연속	12	14	0	0	0	

[0454]

[0455]

상기 표 1~표 6으로부터, 본 발명의 폴리에스터 필름을 편광판 보호 필름으로 하여 액정 표시 장치에 도입하면, 고습도 환경하에서 경시시킨 후의 정면 방향의 무지개 불균일의 발생을 억제할 수 있는 것을 알 수 있었다. 상세를 이하에 기재한다.

[0456]

실시예 1~5, 비교예 1 및 2의 비교에 의하여, 연신 중인 필름의 온도차의 효과에 의하여 발현한 폴리에스터 필름의 중간 이완량이 본 발명의 범위 내인 경우, 폴리에스터 필름을 편광판 보호 필름으로 하여 액정 표시 장치에 도입하면, 고습도 환경하에서 경시시킨 후의 정면 방향의 무지개 불균일의 발생을 억제할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0457]

실시예 6~12는, 척 파지폭의 차의 효과에 의하여 발현한 폴리에스터 필름의 열수축 불균일의 영향을 검토한 것이다.

[0458]

실시예 13~19는, 가로 연신 전의 단부의 결정화도의 차의 효과에 따라 발현한 폴리에스터 필름의 열수축 불균일의 영향을 검토한 것이다.

[0459]

실시예 20~26은, 폴리에스터 필름의 제막폭의 효과의 영향을 검토한 것이다.

[0460]

실시예 27~32는, 제막한 폴리에스터 필름을 폭방향으로 복수 매의 필름으로 나눌 때의 슬릿 개수의 효과의 영향을 검토한 것이다.

[0461]

실시예 33~39는, 폴리에스터 필름을 제막할 때의 세로 완화량의 효과의 영향을 검토한 것이다.

[0462]

실시예 40~45 및 비교예 3은, 폴리에스터 필름의 Re의 효과의 영향을 검토한 것이며, Re가 본 발명의 범위 내인

경우, 폴리에스터 필름을 편광판 보호 필름으로 하여 액정 표시 장치에 도입하면, 고습도 환경하에서 경시시킨 후의 정면 방향의 무지개 불균일의 발생을 억제할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0463] 실시예 46~52는, Re/Rth의 효과를 검토한 것이며, 일본 공개특허공보 2012-256014호에 기재된 Re/Rth의 범위를 만족하는 본 발명의 폴리에스터 필름은, 종래보다 강한 조건(25℃, 상대 습도 90%)에 있어서도 고습도 환경하에서 경시시킨 후의 정면 방향의 무지개 불균일이 보이지 않게 되기 쉬운 것을 알 수 있었다.

[0464] 실시예 53~55는, 폴리에스터중, 축매의 효과의 영향을 검토한 것이다.

[0465] 실시예 56~62는, 셀룰로스아실레이트 필름의 함수율 불균일의 효과의 영향을 검토한 것이다.

[0466] 실시예 63 및 64는, 광원의 효과의 영향을 검토한 것이다.

[0467] 실시예 65 및 65는, 공압출(적층)의 효과의 영향을 검토한 것이다.

[0468] 실시예 67~71, 비교예 4 및 5로부터, 또 하나의 중간 이완 발생 방법인, 단부와 중앙의 도포량의 차의 효과에 의하여 발현한 폴리에스터 필름의 중간 이완량이 본 발명의 범위 내인 경우, 폴리에스터 필름을 편광판 보호 필름으로서 액정 표시 장치에 도입하면, 고습도 환경하에서 경시시킨 후의 정면 방향의 무지개 불균일의 발생을 억제할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0469] 실시예 72~77은, 연신 배율비(고배/저배)의 영향을 검토한 것이다. 일방향으로 높게 연신함으로써 효율적으로 중간 이완이 발생하지만, 너무 크지 않으면 저배율 방향의 역학 강도가 부족하기 어려워, 재단 중에 파단하기 어려워진다.

[0470] 실시예 78~84는, 셀룰로스아실레이트 필름 중의 Re 불균일의 효과의 영향을 검토한 것이다.

[0471] 실시예 85~90은, 셀룰로스아실레이트 필름의 두께의 효과의 영향을 검토한 것이다. 셀룰로스아실레이트 필름의 두께가 어느 정도 얇으면 편광판에서의 휨이 증가하기 어렵고, 한편 셀룰로스아실레이트 필름의 두께가 어느 정도 두꺼우면 역학 강도가 부족하기 어려워, 편광판에서의 재단 시에 파단하기 어려워지므로 바람직하다.

[0472] 실시예 91, 비교예 6은, 본 발명과 일본 공개특허공보 2012-256014호의 실시예 1을 비교한 것이며, 중간 이완량을 본 발명의 범위로 제어한 폴리에스터 필름을 편광판 보호 필름으로 하여 액정 표시 장치에 도입하면, 고습도 환경하에서 경시시킨 후의 정면 방향의 무지개 불균일의 발생을 억제할 수 있는 것을 알 수 있었다. 또한, 일본 공개특허공보 2012-256014호 [0066]에 "건조 후의 도포량이 0.08g/m^2 "라고 기재되어 있지만, "도포 후에 폭방향 4배 연신" 및 특허문헌 1 [0063]의 "고형분 농도=5%"인 점에서, 도포량은 $0.08\text{g/m}^2 \times 4 \times (1/0.05) = 6.4\text{g/m}^2 \approx 6.4\text{ml/m}^2$ 로 환산했다.