



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0063234  
(43) 공개일자 2009년06월17일

(51) Int. Cl.

G02F 1/1335 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7006718

(22) 출원일자 2009년04월01일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2009년04월01일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/068529

국제출원일자 2007년09월25일

(87) 국제공개번호 WO 2008/044463

국제공개일자 2008년04월17일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-273788 2006년10월05일 일본(JP)

JP-P-2007-039148 2007년02월20일 일본(JP)

(71) 출원인

코니카 미놀타 옵토 인코포레이티드

일본 도쿄 하치오지시 이시카와마치 2970 (우편번호: 192-8505)

(72) 발명자

오카 시게끼

일본 1928505 도쿄도 하치오지시 이시카와마치 2970번지 코니카 미놀타 옵토 인코포레이티드 내

다찌바나 노리끼

일본 1920045 도쿄도 하치오지시 오와다마찌 2-7-5

(74) 대리인

장수길, 성재동

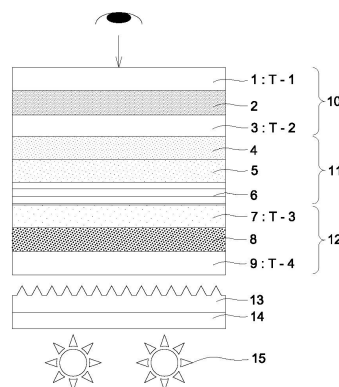
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 횡전계 스위칭 모드형 액정 표시 장치

(57) 요약

본 발명의 목적은 IPS형 액정 표시 장치에 있어서, 컬러 시프트, 코너 불균일, 정면 콘트라스트를 동시에 만족시키는 기술을 제공하는 것이다. 본 발명은 액정 셀(11)과, 상기 액정 셀의 시인측에 설치된 제1 편광판(10) 및 상기 액정 셀의 백라이트 광원측에 설치된 제2 편광판(12)을 갖는 IPS형 액정 표시 장치이며, 상기 제2 편광판(12)은 편광자(8)와, 상기 편광자의 상기 액정 셀측에 설치된 제1 편광판 보호 필름(T-3)과, 백라이트 광원측에 설치된 제2 편광판 보호 필름(T-4)를 갖는다. 상기 제2 편광판 보호 필름(T-4)는 막 두께가  $20\mu\text{m}$  이상,  $50\mu\text{m}$  이하인 셀룰로오스에스테르 필름이고, 상기 제2 편광판 보호 필름의  $R_o$ ,  $R_t$ 가  $0\text{nm} \leq R_o \leq 2\text{nm}$ , 또한  $-5\text{nm} \leq R_t \leq 5\text{nm}$ 를 만족시킨다. 또한, 상기 제2 편광판 보호 필름(T-4)은 온도 변동  $\Delta R_t(t)$ 가  $0\text{nm} \leq \Delta R_t(t) \leq 7\text{nm}$ 를 만족시키고, 온도 변동  $\Delta R_t(h)$ 가  $0\text{nm} \leq \Delta R_t(h) \leq 20\text{nm}$ 를 만족시키는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

액정 셀과, 상기 액정 셀의 시인측에 설치된 제1 편광판 및 상기 액정 셀의 백라이트 광원측에 설치된 제2 편광판을 갖는 횡전계 스위칭 모드형 액정 표시 장치에 있어서,

상기 제2 편광판은 편광자, 상기 편광자의 상기 액정 셀측에 설치된 제1 편광판 보호 필름 및 백라이트 광원측에 설치된 제2 편광판 보호 필름을 갖고,

상기 제2 편광판 보호 필름은 막 두께가 20 $\mu$ m 이상, 50 $\mu$ m 이하인 셀룰로오스에스테르 필름이고,

상기 제2 편광판 보호 필름의 하기의 식(i)로 나타내는 Ro가, 0nm  $\leq$  Ro  $\leq$  2nm를 만족시키고, 또한 하기의 식(ii)로 나타내는 Rt가, -5nm  $\leq$  Rt  $\leq$  5nm를 만족시키고, 상기 제2 편광판 보호 필름은 하기에서 규정하는 온도 변동  $\Delta Rt(t)$ 가 0nm  $\leq$   $\Delta Rt(t)$   $\leq$  7nm를 만족시키고, 하기에서 규정하는 습도 변동  $\Delta Rt(h)$ 가 0nm  $\leq$   $\Delta Rt(h)$   $\leq$  20nm를 만족시키는 것을 특징으로 하는, 횡전계 스위칭 모드형 액정 표시 장치.

식(i):  $Ro = (n_x - n_y) \times d$

식(ii):  $Rt = \{(n_x + n_y)/2 - n_z\} \times d$

[여기서,  $n_x$ 는 셀룰로오스에스테르 필름의 면내의 지상축 방향에 있어서의 굴절률,  $n_y$ 는 면내에서 지상축에 직교하는 방향의 굴절률을,  $n_z$ 는 필름의 두께 방향의 굴절률을, d는 필름의 두께(nm)를 각각 나타냄.]

온도 변동  $\Delta Rt(t)$ : 23 $^{\circ}$ C 상대 습도 55% 환경 하와, 35 $^{\circ}$ C 상대 습도 27% 환경 하에 24시간 정치한 상태에서 측정된 Rt값의 차

습도 변동  $\Delta Rt(h)$ : 23 $^{\circ}$ C 상대 습도 20% 환경 하와, 23 $^{\circ}$ C 상대 습도 80% 환경 하에 24시간 정치한 상태에서 측정된 Rt값의 차

## 명세서

### 기술분야

- <1> 본 발명은 온도, 습도 변화에 의한 화면 표시 불균일이 작은, 횡전계 스위칭 모드형(IPS형) 액정 표시 장치에 관한 것이다.

### 배경기술

- <2> 횡전계 스위칭 모드형 액정 표시 장치는 액정 표시 장치의 액정 모드로서, 시야각에 의한 휘도 변화의 적음, 중간조에서의 응답 속도 저조의 적음 등의 우수한 효과로부터, 소위 IPS[평면 정렬 스위칭(In Plane Switching)]형 액정 표시 장치로서 시장에 제공되어 있다. IPS형 액정 표시 장치로서는, IPS 모드 이외에, FFS(프린지 필드 스위칭) 모드, FLC(강유전성 액정) 모드를 들 수 있다.
- <3> 그리고, 이 IPS형 액정 표시 장치에서는, 액정 셀과 편광자 사이에 배치되는 위상차 필름이나 편광판 보호 필름은 시야각, 컬러 시프트 등의 개량을 목적으로 하여, TN(트위스티드 네마틱)형 액정, VA(버티컬 얼라이먼트, 수직 배향)형 액정과 크게 상이한 특징이 있는 구성으로 되어 있다.
- <4> 예를 들어, 특허 문헌 1에서는 두께 방향 리타레이션(Rt)(이하, 단순히 Rt라고 함)이 -30nm, 면내 리타레이션(Ro)(이하, 단순히 Ro라고 함)이 130nm인 위상차 필름을 액정 셀의 시인측에 사용하고, 실질적으로 Ro, Rt를 0으로 하는 편광판 보호 필름을 액정 셀의 백라이트측에 사용함으로써, 컬러 시프트, 코너 불균일을 개선하는 것이 제안되어 있다.
- <5> 특허 문헌 1의 방법에서는, 실질적으로 Ro, Rt를 0으로 하는 것에 추가하여, 필름의 기계 방향 및 그것에 수직인 방향의 물리 특성, 그 중에서도 인장 탄성률, 저장 탄성률, 광탄성 계수, 치수 안정성을 3방향에 대해 등가로 함으로써, 특히 환경의 온도, 습도에 대한 영향을 받는 코너 불균일에 대해 효과적인 것이 주장되어 있다.
- <6> 그러나, 이들 기술에서는, 정면 콘트라스트 등의 성능에 대해서는 개선 효과가 크지 않고, 컬러 시프트, 코너 불균일에 대해서도, 충분하지 않았다. 그로 인해, 액정 셀의 시인측에는 위상차 필름을 사용하고 있지 않은 IPS 액정 표시 장치가 시장에는 많이 제공되어 있다.

- <7> 컬러 시프트에 대해서는, 비특허 문헌 1에 기재되어 있는 바와 같이 위상차 필름을 사용하지 않고, 실질적으로 Ro, Rt를 0으로 하는 셀룰로오스에스테르 필름을, 액정 셀을 사이에 두는 양 편광자와 액정 셀 사이에 있는 양 편광판 보호 필름에 사용함으로써 양호화시키는 방법이 알려져 있다.
- <8> 그러나, 컬러 시프트, 코너 불균일, 정면 콘트라스트를 동시에 만족시키고 싶다고 하는 요망에 대해서는, 아직 충분한 개선이라고는 할 수 없었다.
- <9> 또한, IPS, 개량형의 FFS(프린지 필드 스위칭) 방식에서는, VA(수직 배향), TN(트위스티드 네마틱) 방식에서는 보이지 않는 특유의 거칠기감이라고 불리는 화소의 블랙 매트릭스나 미세한 투명 전극 형상에 유래하는 입상감이 보이는 것이 문제로 되어 있었다.
- <10> 특허 문헌 1: 일본 특허 출원 공개 제2006-18245호 공보
- <11> 비특허 문헌 1: Hajime Nakayama et al.(FUJI PHOTO FILM Co., Ltd)IDW/AD'05 p1317-1320
- <12> 비특허 문헌 2: KONICA TECHNICAL REPORT vol.14 p77-78(2001)

### 발명의 상세한 설명

- <13> 본 발명의 과제는 횡전계 스위칭 모드형 액정 표시 장치에 있어서, 컬러 시프트, 코너 불균일, 정면 콘트라스트를 동시에 만족시키는 기술을 제공하는 데 있다.
- <14> 본 발명의 상기 과제는 이하의 구성에 의해 달성된다.
- <15> (1) 액정 셀과, 상기 액정 셀의 시인측에 설치된 제1 편광판 및 상기 액정 셀의 백라이트 광원측에 설치된 제2 편광판을 갖는 횡전계 스위칭 모드형 액정 표시 장치에 있어서,
- <16> 상기 제2 편광판은 편광자, 상기 편광자의 상기 액정 셀측에 설치된 제1 편광판 보호 필름 및 백라이트 광원측에 설치된 제2 편광판 보호 필름을 갖고,
- <17> 상기 제2 편광판 보호 필름은 막 두께가 20 $\mu$ m 이상, 50 $\mu$ m 이하인 셀룰로오스에스테르 필름이고,
- <18> 상기 제2 편광판 보호 필름의 하기의 식(i)로 나타내는 Ro가, 0nm  $\leq$  Ro  $\leq$  2nm를 만족시키고, 또한 하기의 식(ii)로 나타내는 Rt가, -5nm  $\leq$  Rt  $\leq$  5nm를 만족시키고, 상기 제2 편광판 보호 필름은 하기에서 규정하는 온도 변동  $\Delta$ Rt(t)가 0nm  $\leq$   $\Delta$ Rt(t)  $\leq$  7nm를 만족시키고, 하기에서 규정하는 습도 변동  $\Delta$ Rt(h)가 0nm  $\leq$   $\Delta$ Rt(h)  $\leq$  20nm를 만족시키는 것을 특징으로 하는 횡전계 스위칭 모드형 액정 표시 장치.
- <19> 식(i): Ro = (nx - ny)  $\times$  d
- <20> 식(ii): Rt = {(nx + ny)/2 - nz}  $\times$  d
- <21> [여기서, nx는 셀룰로오스에스테르 필름의 면내의 지상축 방향에 있어서의 굴절률, ny는 면내에서 지상축에 직교하는 방향의 굴절률을, nz는 필름의 두께 방향의 굴절률을, d는 필름의 두께(nm)를 각각 나타낸다.]
- <22> 온도 변동  $\Delta$ Rt(t): 23 $^{\circ}$ C 상대 습도 55% 환경 하와, 35 $^{\circ}$ C 상대 습도 27% 환경 하에 24시간 정치한 상태에서 측정한 Rt값의 차
- <23> 습도 변동  $\Delta$ Rt(h): 23 $^{\circ}$ C 상대 습도 20% 환경 하와, 23 $^{\circ}$ C 상대 습도 80% 환경 하에 24시간 정치한 상태에서 측정한 Rt값의 차
- <24> 본 발명자는, 상기 과제의 해결을 위해서는, 백라이트측의 편광판 보호 필름의 Ro, Rt가 모두 실질적으로 0에 가까운 영역에서는, Rt의 온도, 습도에 의한 변화가 어느 일정값 이하이면, 반드시 Ro의 변화에는 따르지 않는 것을 발견하였다.
- <25> 특히, 코너 불균일에 관해서는, 편광판 보호 필름으로서 물리적으로 온도, 습도에 의해 변화되지 않는 것이 필요한 것이 아니라, Rt의 변화의 비율이 작은 것만으로 과제의 해결이 도모되는 것을 발견한 것이다.
- <26> 따라서, 상기한 과제로서 들었던 특성을 개선하는 경우에는,  $\Delta$ Ro의 의존도보다도  $\Delta$ Rt의 의존도가 크기 때문에, 막 면 방향, 막 두께 방향의 기계적 물성은 반드시 등가인 것을 필요로 하지 않는다.

### 실시예

- <44> 이하, 본 발명을 실시하기 위한 최선의 형태에 대해 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아

니다.

- <45> 본 발명의 횡전계 스위칭 모드형 액정 표시 장치(이하, 단순히 본 발명의 액정 표시 장치라고도 함)에 있어서, 액정 셀의 백라이트 광원측에 위치하는 편광판의 액정 셀측에 설치된 편광판 보호 필름은,  $R_o$ 가  $0 \leq R_o \leq 2nm$ ,  $R_t$ 가  $-5 \leq R_t \leq 5nm$  및 막 두께가 20 내지  $50\mu m$ 이다.
- <46> 이 위치에 있어서의 편광판 보호 필름은 필름으로서 균일한 것인 것이 바람직하고, 예를 들어 복수의 필름을 중합하고, 도포층을 설치하여 동일한  $R_o$ ,  $R_t$ 를 갖고 있었다고 해도, 1매의 필름인 경우가 성능 개선 효과는 크다.
- <47> 《 $R_t$ ,  $R_o$ 》
- <48> 본 발명에 있어서,  $R_t$ ,  $R_o$ 는  $23^\circ C$  55%RH 하에서 파장 590nm에서의 식(i), 식(ii)로 나타낸다.
- <49> 식(i)  $R_o = (n_x - n_y) \times d$
- <50> 식(ii)  $R_t = \{(n_x + n_y)/2 - n_z\} \times d$
- <51> [여기서,  $n_x$ 는 셀룰로오스에스테르 필름의 면내의 지상축 방향에 있어서의 굴절률,  $n_y$ 는 면내에서 지상축에 직교하는 방향의 굴절률을,  $n_z$ 는 필름의 두께 방향의 굴절률을,  $d$ 는 필름의 두께(nm)를 각각 나타낸다.]
- <52> 또한, 필름의 복굴절, 리타레이션값은, 예를 들어 자동 복굴절률 측정 장치[오오지 계측 기기(주)제의 상품명 KOBRA-21ADH]를 사용하여 측정할 수 있으나, 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- <53> 《 $R_o$ ,  $R_t$ 의 달성 수단》
- <54> 본 발명에서 사용되는 편광판 보호 필름에 있어서, 전술한  $R_o$ ,  $R_t$ 를 얻기 위해서는, 음의 배향 복굴절성을 갖는 화합물의 종류, 양을 적절하게 선택하여 셀룰로오스에스테르 필름에 함유함으로써, 원하는대로 조정이 가능해진다.
- <55> 《셀룰로오스에스테르》
- <56> 본 발명에서 사용되는 편광판 보호 필름을 형성하는 재료로서는, 셀룰로오스에스테르가 사용되고, 예를 들어 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 디아세틸셀룰로오스(DAC), 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트(CAP), 셀룰로오스아세테이트부틸레이트(CAB), 셀룰로오스아세테이트프탈레이트, 셀룰로오스아세테이트트리멜리테이트, 질산셀룰로오스 등의 셀룰로오스에스테르류를 들 수 있다.
- <57> 셀룰로오스에스테르의 원료의 셀룰로오스로서는, 특별히 한정은 없으나, 목화 린터, 목재 펄프, 케나프 등을 들 수 있다. 또한, 이들로부터 얻어진 셀룰로오스에스테르는 각각을 단독 혹은 임의의 비율로 혼합 사용할 수 있으나, 목화 린터를 50질량% 이상 사용하는 것이 바람직하다.
- <58> 셀룰로오스에스테르 필름 중의 셀룰로오스에스테르의 분자량이 크면 탄성률이 커지지만, 분자량을 지나치게 올리면 셀룰로오스에스테르의 용해액의 점도가 지나치게 높아지므로 생산성이 저하된다. 따라서, 셀룰로오스에스테르의 분자량은 수평균 분자량( $M_n$ )으로 30000 내지 200000의 것이 바람직하고, 50000 내지 200000의 것이 더욱 바람직하다.
- <59> 본 발명에 있어서, 셀룰로오스에스테르는  $M_w/M_n$ 비가 1 내지 5인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1 내지 3이고, 특히 바람직하게는 1.4 내지 2.3이다.
- <60> 셀룰로오스에스테르의 평균 분자량 및 분자량 분포는 고속 액체 크로마토그래피를 사용하여 측정할 수 있으므로, 이것을 사용하여 수평균 분자량( $M_n$ ), 질량 평균 분자량( $M_w$ )을 산출하여, 그 비를 계산할 수 있다.
- <61> 측정 조건은 이하와 같다.
- <62> 용매: 메틸렌클로라이드
- <63> 칼럼: Shodex K806, K805, K803G[쇼와 덴코(주)제를 3개 접속하여 사용한다.]
- <64> 칼럼 온도:  $25^\circ C$
- <65> 시료 농도: 0.1질량%
- <66> 검출기: RI 모델 504(GL 사이언스사제)
- <67> 펌프: L6000[히타치 제작소(주)제]

- <68> 유량: 1.0ml/min
- <69> 교정 곡선: 표준 폴리스티렌 STK 스탠다드 폴리스티렌[토소(주)제]  $M_w = 1,000,000$  내지 500까지의 13샘플에 의한 교정 곡선을 사용한다. 13샘플은 대략 등간격으로 사용하는 것이 바람직하다.
- <70> 특히 바람직한 셀룰로오스에스테르는 탄소 원자수 2 내지 4의 아실기를 치환기로서 갖고, 아세틸기의 치환도를  $X_{ac}$ 로 하고, 프로피오닐기 또는 부티릴기의 치환도를  $Y_{pb}$ 로 했을 때, 하기 식(I) 및 (II)를 동시에 만족시키는 셀룰로오스에스테르이다.
- <71> 식(I)  $2.2 \leq (X_{ac} + Y_{pb}) \leq 2.95$
- <72> 식(II)  $0 < X_{ac} \leq 2.95$
- <73> 이들 아실기의 치환도는 ASTM-D817-96에 규정한 방법에 준하여 측정할 수 있다. 아실기로 치환되어 있지 않은 부분은 통상 수산기로서 존재하고 있다. 이들 셀룰로오스에스테르는 공지의 방법으로 합성할 수 있다.
- <74> 《음의 배향 복굴절성을 갖는 화합물》
- <75> 본 발명에 있어서, 음의 배향 복굴절성을 갖는 화합물이라 함은, 편광판 보호 필름 중에서, 필름의 연신 방향에 대해 음의 복굴절성을 나타내는 재료를 의미하고, 아크릴 폴리머, 폴리에스테르, 푸라노스 구조 혹은 피라노스 구조를 갖는 화합물, 술폰 화합물 등을 들 수 있다.
- <76> 음의 배향 복굴절성을 갖고 있는지 여부는, 그 화합물을 첨가한 계로 하고 있지 않은 계에서의 필름의 연신에 의한 복굴절 발현성을, 복굴절계로 측정, 비교함으로써 알 수 있다.
- <77> [아크릴계 폴리머, 폴리에스테르, 푸라노스 구조 혹은 피라노스 구조를 갖는 화합물
- <78> 이하, 본 발명에 적용할 수 있는 아크릴계 폴리머, 폴리에스테르 및 푸라노스 구조 혹은 피라노스 구조를 갖는 화합물에 대해 설명한다.
- <79> (아크릴계 폴리머)
- <80> 본 발명에서 사용되는 셀룰로오스에스테르 필름은 연신 방향에 대해 음의 배향 복굴절성을 나타내는 중량 평균 분자량이 500 이상 30000 이하인 아크릴계 폴리머(아크릴 폴리머 또는 메타크릴 폴리머)를 함유하는 것이 바람직하다.
- <81> 상기 아크릴계 폴리머의 중량 평균 분자량이 500 이상, 30000 이하인 것으로, 상기 아크릴계 폴리머의 조성을 제어함으로써, 셀룰로오스에스테르와 상기 폴리머의 상용성을 양호하게 할 수 있다.
- <82> 특히, 아크릴계 폴리머로서는, 바람직하게는 중량 평균 분자량이 500 이상, 10000 이하의 것이면, 상기에 추가하여, 제막 후의 셀룰로오스에스테르 필름의 투명성이 우수하고, 투습도도 매우 낮아, 편광판용 보호 필름으로서 우수한 성능을 나타낸다.
- <83> 상기 폴리머는 중량 평균 분자량이 500 이상, 30000 이하이므로, 올리고머로부터 저분자량 폴리머 사이에 있다고 생각되는 것이다. 이와 같은 폴리머를 합성하기 위해서는, 통상의 중합에서는 분자량의 컨트롤이 어려워, 분자량을 그다지 크게 하지 않는 방법으로 가능한 만큼 분자량을 고르게 할 수 있는 방법을 사용하는 것이 바람직하다.
- <84> 이와 같은 중합 방법으로서, 크멘퍼옥시드나 t-부틸히드로퍼옥시드와 같은 과산화물 중합 개시제를 사용하는 방법, 중합 개시제를 통상의 중합보다 다량으로 사용하는 방법, 중합 개시제 외에 메르캅토 화합물이나 사염화 탄소 등의 연쇄 이동제를 사용하는 방법, 중합 개시제 외에 벤조퀴논이나 디니트로벤젠과 같은 중합 정지제를 사용하는 방법, 또한 일본 특허 출원 공개 제2000-128911호 또는 일본 특허 출원 공개 제2000-344823호 공보에 있는 것과 같은 하나의 티올기와 2급의 수산기를 갖는 화합물, 혹은 상기 화합물과 유기 금속 화합물을 병용한 중합 촉매를 사용하여 피상 중합하는 방법 등을 들 수 있고, 모두 본 발명에 있어서 바람직하게 사용되나, 특히 상기 공보에 기재된 방법이 바람직하다.
- <85> 본 발명에 유용한 폴리머를 구성하는 모노머 단위로서의 모노머를 하기에 들지만, 이것으로 한정되지 않는다.
- <86> 에틸렌성 불포화 모노머를 중합하여 얻어지는 폴리머를 구성하는 에틸렌성 불포화 모노머 단위로서는:
- <87> 비닐에스테르로서, 예를 들어 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐, 부티르산 비닐, 발레르산 비닐, 피발산 비닐, 카프론산 비닐, 카프르산 비닐, 라우르산 비닐, 미리스트산 비닐, 팔미트산 비닐, 스테아르산 비닐, 시클로헥산

카르복실산 비닐, 옥틸산 비닐, 메타크릴산 비닐, 크로톤산 비닐, 소르빈산 비닐, 벤조산 비닐, 계피산 비닐 등,

- <88> 아크릴산에스테르로서, 예를 들어 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필( $i-$ ,  $n-$ ), 아크릴산부틸( $n-$ ,  $i-$ ,  $s-$ ,  $t-$ ), 아크릴산펜틸( $n-$ ,  $i-$ ,  $s-$ ), 아크릴산헥실( $n-$ ,  $i-$ ), 아크릴산헵틸( $n-$ ,  $i-$ ), 아크릴산옥틸( $n-$ ,  $i-$ ), 아크릴산노닐( $n-$ ,  $i-$ ), 아크릴산미리스틸( $n-$ ,  $i-$ ), 아크릴산시클로헥실, 아크릴산(2-에틸헥실), 아크릴산벤질, 아크릴산페네틸, 아크릴산( $\epsilon$ -카프로락톤), 아크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-히드록시프로필), 아크릴산(3-히드록시프로필), 아크릴산(4-히드록시부틸), 아크릴산(2-히드록시부틸), 아크릴산-p-히드록시메틸페닐, 아크릴산-p-(2-히드록시에틸)페닐 등,
- <89> 메타크릴산에스테르로서, 상기 아크릴산에스테르를 메타크릴산에스테르로 바꾼 것,
- <90> 불포화산으로서, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레산, 크로톤산, 이타콘산 등을 들 수 있다. 상기 모노머로 구성되는 폴리머는 코폴리머라도, 호모 폴리머라도 좋고, 비닐에스테르의 호모 폴리머, 비닐에스테르의 코폴리머, 비닐에스테르와 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르의 코폴리머가 바람직하다.
- <91> 본 발명에 있어서, 아크릴계 폴리머라 함은, 아크릴산 또는 메타크릴산알킬에스테르의 호모 폴리머 또는 코폴리머를 가리킨다.
- <92> 방향환 및 시클로헥실기를 갖지 않은 아크릴산에스테르 모노머로서는, 예를 들어 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필( $i-$ ,  $n-$ ), 아크릴산부틸( $n-$ ,  $i-$ ,  $s-$ ,  $t-$ ), 아크릴산펜틸( $n-$ ,  $i-$ ,  $s-$ ), 아크릴산헥실( $n-$ ,  $i-$ ), 아크릴산헵틸( $n-$ ,  $i-$ ), 아크릴산옥틸( $n-$ ,  $i-$ ), 아크릴산노닐( $n-$ ,  $i-$ ), 아크릴산미리스틸( $n-$ ,  $i-$ ), 아크릴산(2-에틸헥실), 아크릴산( $\epsilon$ -카프로락톤), 아크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-히드록시프로필), 아크릴산(3-히드록시프로필), 아크릴산(4-히드록시부틸), 아크릴산(2-히드록시부틸), 아크릴산(2-메톡시에틸), 아크릴산(2-에톡시에틸) 등 또는 상기 아크릴산에스테르를 메타크릴산에스테르로 바꾼 것을 들 수 있다.
- <93> 아크릴 폴리머는 상기 모노머의 호모 폴리머 또는 코폴리머이지만, 아크릴산메틸에스테르 모노머 단위를 30질량% 이상 갖고 있는 것이 바람직하고, 또한 메타크릴산메틸에스테르 모노머 단위를 40질량% 이상 갖는 것이 바람직하다. 특히, 아크릴산메틸 또는 메타크릴산메틸의 호모 폴리머가 바람직하다.
- <94> 방향환을 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르 모노머로서는, 예를 들어 아크릴산페닐, 메타크릴산페닐, 아크릴산(2 또는 4-클로로페닐), 메타크릴산(2 또는 4-클로로페닐), 아크릴산(2 또는 3 또는 4-에톡시카르보닐페닐), 메타크릴산(2 또는 3 또는 4-에톡시카르보닐페닐), 아크릴산(o 또는 m 또는 p-톨릴), 메타크릴산(o 또는 m 또는 p-톨릴), 아크릴산벤질, 메타크릴산벤질, 아크릴산페네틸, 메타크릴산페네틸, 아크릴산(2-나프틸) 등을 들 수 있으나, 아크릴산벤질, 메타크릴산벤질, 아크릴산페네틸, 메타크릴산페네틸을 바람직하게 사용할 수 있다.
- <95> 방향환을 측쇄에 갖는 아크릴 폴리머 중에서, 방향환을 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르 모노머 단위를 20 내지 40질량% 갖고, 또한 아크릴산 또는 메타크릴산메틸에스테르 모노머 단위를 50 내지 80질량% 갖는 것이 바람직하다. 상기 폴리머 중, 수산기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르 모노머 단위를 2 내지 20질량% 갖는 것이 바람직하다.
- <96> 시클로헥실기를 갖는 아크릴산에스테르 모노머로서는, 예를 들어 아크릴산시클로헥실, 메타크릴산시클로헥실, 아크릴산(4-메틸시클로헥실), 메타크릴산(4-메틸시클로헥실), 아크릴산(4-에틸시클로헥실), 메타크릴산(4-에틸시클로헥실) 등을 들 수 있으나, 아크릴산시클로헥실 및 메타크릴산시클로헥실을 바람직하게 사용할 수 있다.
- <97> 시클로헥실기를 측쇄에 갖는 아크릴 폴리머 중, 시클로헥실기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르 모노머 단위를 20 내지 40질량% 갖고, 또한 아크릴산 또는 메타크릴산메틸에스테르 모노머 단위를 50 내지 80질량% 갖는 것이 바람직하다. 또한, 상기 폴리머 중, 수산기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르 모노머 단위를 2 내지 20질량% 갖는 것이 바람직하다.
- <98> 상술한 에틸렌성 불포화 모노머를 중합하여 얻어지는 폴리머, 아크릴 폴리머, 방향환을 측쇄에 갖는 아크릴 폴리머 및 시클로헥실기를 측쇄에 갖는 아크릴 폴리머는, 모두 셀룰로오스 수지와 상용성이 우수하다.
- <99> 이들 수산기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르 모노머의 경우에는 호모 폴리머가 아니라, 코폴리머의 구성 단위이다. 이 경우, 바람직하게는 수산기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르 모노머 단위가, 아크릴 폴리머 중 2 내지 20질량% 함유하는 것이 바람직하다.

- <100> 본 발명에 있어서, 측쇄에 수산기를 갖는 폴리머도 바람직하게 사용할 수 있다. 수산기를 갖는 모노머 단위로 서는, 상기한 모노머와 마찬가지로이지만, 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르가 바람직하고, 예를 들어 아크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-히드록시프로필), 아크릴산(3-히드록시프로필), 아크릴산(4-히드록시부틸), 아크릴산(2-히드록시부틸), 아크릴산-p-히드록시메틸페닐, 아크릴산-p-(2-히드록시에틸)페닐 또는 이들 아크릴산을 메타크릴산으로 치환한 것을 들 수 있고, 바람직하게는 아크릴산-2-히드록시에틸 및 메타크릴산-2-히드록시에틸이다. 폴리머 중에 수산기를 갖는 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르 모노머 단위는 폴리머 중 2 내지 20질량% 함유하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 내지 10질량%이다.
- <101> 상기와 같은 폴리머가 상기한 수산기를 갖는 모노머 단위를 2 내지 20질량% 함유한 것은, 물론 셀룰로오스에스테르와의 상용성, 보류성, 치수 안정성이 우수하고, 투습도가 작을 뿐만 아니라, 편광판 보호 필름으로서의 편광자와의 접착성이 특히 우수해, 편광판의 내구성이 향상되는 효과를 갖고 있다.
- <102> 아크릴 폴리머의 주쇄 중 적어도 한쪽의 말단에 수산기를 갖도록 하는 방법은, 특히 주쇄의 말단에 수산기를 갖도록 하는 방법이면 한정되지 않지만, 아조비스(2-히드록시에틸부틸레이트)와 같은 수산기를 갖는 라디칼 중합개시제를 사용하는 방법, 2-메르캅토에탄올과 같은 수산기를 갖는 연쇄 이동제를 사용하는 방법, 수산기를 갖는 중합 정지제를 사용하는 방법, 리빙 이온 중합에 의해 수산기를 말단에 갖도록 하는 방법, 일본 특허 출원 공개 제2000-128911호 공보 또는 제2000-344823호 공보에 있는 바와 같은 하나의 티올기와 2급의 수산기를 갖는 화합물, 혹은 상기 화합물과 유기 금속 화합물을 병용한 중합 촉매를 사용하여 피상 중합하는 방법 등에 의해 얻을 수 있고, 특히 상기 공보에 기재된 방법이 바람직하다.
- <103> 상기한 말단에 수산기를 갖는 폴리머 및/또는 측쇄에 수산기를 갖는 폴리머는, 본 발명에 있어서, 폴리머의 상용성, 투명성을 현저하게 향상시키는 효과를 갖는다.
- <104> 또한, 연신 방향에 대해 음의 배향 복굴절성을 나타내는 에틸렌성 불포화 모노머로서, 스티렌류를 사용한 폴리머인 것이, 음의 굴절성을 발현시키기 위해 바람직하다. 스티렌류로서는, 예를 들어 스티렌, 메틸스티렌, 디메틸스티렌, 트리메틸스티렌, 에틸스티렌, 이소프로필스티렌, 클로로메틸스티렌, 메톡시스티렌, 아세톡시스티렌, 클로로스티렌, 디클로로스티렌, 브로모스티렌, 비닐벤조산메틸에스테르 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- <105> 상기 불포화 에틸렌성 모노머로서 든 예시 모노머와 공중합해도 좋고, 또한 복굴절성을 제어할 목적으로, 2종 이상의 상기 폴리머를 사용하여 셀룰로오스에스테르에 상용시켜 사용해도 좋다.
- <106> 또한, 본 발명에서 사용되는 셀룰로오스에스테르 필름은 분자 내에 친수성기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 모노머 Xa와, 분자 내에 친수성기를 갖는 에틸렌성 불포화 모노머 Xb를 공중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 5000 이상 30000 이하의 폴리머 X와, 보다 바람직하게는 에틸렌성 불포화 모노머 Ya를 중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 500 이상 3000 이하의 폴리머 Y를 함유하는 것이 바람직하다.
- <107> <폴리머 X, 폴리머 Y>
- <108> 폴리머 X는 분자 내에 친수성기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 모노머 Xa와, 분자 내에 친수성기를 갖는 에틸렌성 불포화 모노머 Xb를 공중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 5000 이상 30000 이하의 폴리머이다. 바람직하게는, Xa는 분자 내에 친수성기를 갖지 않는 아크릴 또는 메타크릴 모노머, Xb는 분자 내에 친수성기를 갖는 아크릴 또는 메타크릴 모노머이다.
- <109> 폴리머 X는 하기 일반식(1)로 나타낸다.
- <110> 일반식(1)
- <111>  $-(Xa)_m-(Xb)_n-(Xc)_p-$
- <112> 더욱 바람직하게는, 하기 일반식(1-1)로 나타내는 폴리머이다.
- <113> 일반식(1-1)
- <114>  $-[CH_2-C(-R_1)(-CO_2R_2)]_m-[CH_2-C(-R_3)(-CO_2R_4-OH)]_n-[Xc]_p-$
- <115> (식 중, R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub>는 각각 수소 원자 또는 CH<sub>3</sub>를 나타낸다. R<sub>2</sub>는 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub>은 각각 -CH<sub>2</sub>-, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- 또는 -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-을 나타낸다. Xc는 Xa, Xb에 중합 가능한 모노머

단위를 나타낸다.  $m$ ,  $n$  및  $p$ 는 각각 몰 조성비를 나타낸다. 단  $m \neq 0$ ,  $n \neq 0$ ,  $k \neq 0$ ,  $m + n + p = 100$ 이다.)

- <116> 폴리머 X를 구성하는 모노머 단위로서의 모노머를 하기에 들지만, 이것으로 한정되지 않는다.
- <117> X에 있어서, 친수성기라 함은, 수산기, 에틸렌옥시드 연쇄를 갖는 기를 말한다.
- <118> 분자 내에 친수성기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 모노머 Xa는, 예를 들어 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필( $i-$ ,  $n-$ ), 아크릴산부틸( $n-$ ,  $i-$ ,  $s-$ ,  $t-$ ), 아크릴산펜틸( $n-$ ,  $i-$ ,  $s-$ ), 아크릴산헥실( $n-$ ,  $i-$ ), 아크릴산헵틸( $n-$ ,  $i-$ ), 아크릴산옥틸( $n-$ ,  $i-$ ), 아크릴산노닐( $n-$ ,  $i-$ ), 아크릴산미리스틸( $n-$ ,  $i-$ ), 아크릴산(2-에틸헥실), 아크릴산( $\epsilon$ -카프로락톤), 아크릴산(2-에톡시에틸) 등 또는 상기 아크릴산에스테르를 메타크릴산에스테르로 바꾼 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필( $i-$ ,  $n-$ )인 것이 바람직하다.
- <119> 분자 내에 친수성기를 갖는 에틸렌성 불포화 모노머 Xb는 수산기를 갖는 모노머 단위로서, 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르가 바람직하고, 예를 들어 아크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-히드록시프로필), 아크릴산(3-히드록시프로필), 아크릴산(4-히드록시부틸), 아크릴산(2-히드록시부틸) 또는 이들 아크릴산을 메타크릴산으로 치환한 것을 들 수 있고, 바람직하게는 아크릴산(2-히드록시에틸) 및 메타크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-히드록시프로필), 아크릴산(3-히드록시프로필)이다.
- <120> Xc로서는, Xa, Xb 이외의 것이고, 또한 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 모노머이면, 특별히 제한은 없다.
- <121> Xa 및 Xb의 몰 조성비  $m : n$ 은 99 : 1 내지 65 : 35의 범위가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 95 : 5 내지 75 : 25의 범위이다. Xc의  $p$ 는 0 내지 10이다. Xc는 복수의 모노머 단위라도 좋다.
- <122> Xa의 몰 조성비가 많으면 셀룰로오스에스테르와의 상용성이 양호화되지만, 필름 두께 방향의 리타레이션값( $R_t$ )이 커진다. Xb의 몰 조성비가 많으면 상기 상용성이 나빠지지만,  $R_t$ 를 저감시키는 효과가 높다. 또한, Xb의 몰 조성비가 상기 범위를 초과하면 제막 시에 헤이즈가 생기는 경향이 있어, 이들의 최적화를 도모하여 Xa, Xb의 몰 조성비를 정하는 것이 바람직하다.
- <123> 폴리머 X의 분자량은 중량 평균 분자량이 5000 이상, 30000 이하이고, 더욱 바람직하게는 8000 이상, 25000 이하이다.
- <124> 중량 평균 분자량을 5000 이상으로 함으로써, 셀룰로오스에스테르 필름의 고온 고습 하에 있어서의 치수 변화가 적고, 편광판 보호 필름으로서 컬러 적은 등의 이점이 얻어져 바람직하다. 중량 평균 분자량을 30000 이하로 한 경우에는, 셀룰로오스에스테르와의 상용성이 보다 향상되고, 고온 하에 있어서의 블리드 아웃, 또는 제막 직후에서의 헤이즈의 발생이 억제된다.
- <125> 폴리머 X의 중량 평균 분자량은 공지의 분자량 조절 방법으로 조정할 수 있다. 그와 같은 분자량 조절 방법으로서, 예를 들어 사염화탄소, 라우릴메르캅탄, 티오글리콜산옥틸 등의 연쇄 이동제를 첨가하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 중합 온도는, 통상 실온으로부터 130℃, 바람직하게는 50℃로부터 100℃에서 행해진다. 이 온도 또는 중합 반응 시간을 조정함으로써, 분자량을 조절하는 것이 가능하다.
- <126> 중량 평균 분자량의 측정 방법은 하기 방법에 따를 수 있다.
- <127> <중량 평균 분자량 측정 방법>
- <128> 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 겔투과 크로마토그래피를 사용하여 측정한다.
- <129> 측정 조건은 이하와 같다.
- <130> 용매: 메틸렌클로라이드
- <131> 칼럼: Shodex K806, K805, K803G[쇼와 덴코(주)제를 3개 접속하여 사용한다]
- <132> 칼럼 온도: 25℃
- <133> 시료 농도: 0.1질량%
- <134> 검출기: RI 모델 504(GL 사이언스사제)
- <135> 펌프: L6000[히타치 제작소(주)제]
- <136> 유량: 1.0ml/min

- <137> 교정 곡선: 표준 폴리스티렌 STK 스탠다드 폴리스티렌[토소(주)제]  $M_w = 1000000$  내지 500까지의 13샘플에 의한 교정 곡선을 사용한다. 13샘플은 대략 등간격으로 사용한다.
- <138> 폴리머 Y는 에틸렌성 불포화 모노머 Ya를 중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 500 이상 3000 이하의 폴리머이다.
- <139> 중량 평균 분자량 500 이상에서는 폴리머의 잔존 모노머가 감소되어 바람직하다. 또한, 3000 이하로 하는 것은 리타데이션값(Rt) 저하 성능을 유지하므로 바람직하다.
- <140> Ya는, 바람직하게는 아크릴 또는 메타크릴 모노머이다.
- <141> 폴리머 Y는 하기 일반식(2)로 나타낸다.
- <142> 일반식(2)
- <143>  $-(Ya)_k-(Yb)_q-$
- <144> 더욱 바람직하게는, 하기 일반식(2-1)로 나타내는 폴리머이다.
- <145> 일반식(2-1)
- <146>  $-[CH_2-C(-R_5)(-CO_2R_6)]_k-[Yb]_q-$
- <147> (식 중,  $R_5$ 는 수소 원자 또는  $CH_3$ 를 나타낸다.  $R_6$ 은 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. Yb는 Ya와 공중합 가능한 모노머 단위를 나타낸다. k, q는 각각 몰 조성비를 나타낸다. 단  $k \neq 0$ ,  $k + q = 100$ 이다.)
- <148> Yb는 Ya와 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 모노머이면 특별히 제한은 없다. Yb는 복수라도 좋다.  $k + q = 100$ , q는 바람직하게는 0 내지 30이다.
- <149> 에틸렌성 불포화 모노머를 중합하여 얻어지는 폴리머 Y를 구성하는 에틸렌성 불포화 모노머 Ya는,
- <150> 아크릴산에스테르로서, 예를 들어 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필(i-, n-), 아크릴산부틸(n-, i-, s-, t-), 아크릴산펜틸(n-, i-, s-), 아크릴산헥실(n-, i-), 아크릴산헵틸(n-, i-), 아크릴산옥틸(n-, i-), 아크릴산노닐(n-, i-), 아크릴산미리스틸(n-, i-), 아크릴산시클로헥실, 아크릴산(2-에틸헥실), 아크릴산( $\epsilon$ -카프로락톤), 아크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-히드록시프로필), 아크릴산(3-히드록시프로필), 아크릴산(4-히드록시부틸), 아크릴산(2-히드록시부틸),
- <151> 메타크릴산에스테르로서, 상기 아크릴산에스테르를 메타크릴산에스테르로 바꾼 한 것,
- <152> 불포화산으로서, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레산, 크로톤산, 이타콘산 등을 들 수 있다.
- <153> Yb는, Ya와 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 모노머이면 특별히 제한은 없으나, 비닐에스테르로서, 예를 들어 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐, 부티르산 비닐, 발레르산 비닐, 피발산 비닐, 카프론산 비닐, 카프르산 비닐, 라우르산 비닐, 미리스틴산 비닐, 팔미트산 비닐, 스테아르산 비닐, 시클로헥산카복실산 비닐, 옥틸산 비닐, 메타크릴산 비닐, 크로톤산 비닐, 소르빈산 비닐, 게피산비닐 등이 바람직하다. Yb는 복수라도 좋다.
- <154> 폴리머 X, Y를 합성하기 위해서는, 통상의 중합에서는 분자량의 컨트롤이 어려워, 분자량을 그다지 크게 하지 않는 방법으로, 가능한 한 분자량을 고르게 할 수 있는 방법을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 중합 방법으로서, 쿠멘퍼옥시드나 t-부틸히드로퍼옥시드와 같은 과산화물 중합 개시제를 사용하는 방법, 중합 개시제를 통상의 중합보다 다량으로 사용하는 방법, 중합 개시제 외에 메르캅토 화합물이나 사염화탄소 등의 연쇄 이동제를 사용하는 방법, 중합 개시제 외에 벤조퀴논이나 디니트로벤젠과 같은 중합 정지제를 사용하는 방법, 또한 일본 특허 출원 공개 제2000-128911호 또는 일본 특허 출원 공개 제2000-344823호 공보에 있는 바와 같은 하나의 티올기와 2급의 수산기를 갖는 화합물, 혹은 상기 화합물과 유기 금속 화합물을 병용한 중합 촉매를 사용하여 피상 중합하는 방법 등을 들 수 있고, 모두 본 발명에 있어서 바람직하게 사용되지만, 특히 분자 중에 티올기와 2급 수산기를 갖는 화합물을 연쇄 이동제로서 사용하는 중합 방법이 바람직하다.
- <155> 이 경우, 폴리머 X 및 폴리머 Y의 말단에는 중합 촉매 및 연쇄 이동제에 기인하는 수산기, 티오에테르를 갖게 된다. 이 말단 잔기에 의해, 폴리머 X, Y와 셀룰로오스에스테르의 상용성을 조정할 수 있다.
- <156> 폴리머 X 및 Y의 수산기값은 30 내지 150[mgKOH/g]인 것이 바람직하다.

- <157> <수산기값의 측정 방법>
- <158> 이 측정은 JIS K 0070(1992)에 준한다. 이 수산기값은 시료 1g을 아세틸화시켰을 때, 수산기와 결합한 아세트산을 중화하는 데 필요로 하는 수산화칼륨의 mg수로 정의된다. 구체적으로는, 시료 Xg(약 1g)를 플라스크에 칭량하여, 이것에 아세틸화 시약(무수아세트산 20ml에 피리딘을 추가하여 400ml로 한 것) 20ml를 정확하게 추가한다. 플라스크의 입구에 공기 냉각관을 장착하여, 95 내지 100℃의 글리세린욕에서 가열한다.
- <159> 1시간 30분 후, 냉각하여 공기 냉각관으로부터 정제수 1ml를 추가하여, 무수아세트산을 아세트산에 분해한다. 다음에 전위차 적정 장치를 사용하여 0.5mol/L 수산화칼륨에탄올 용액으로 적정을 행하여, 얻어진 적정 곡선의 변곡점을 종점으로 한다. 또한 공시험으로서, 시료를 넣지 않고 적정하여 적정 곡선의 변곡점을 구한다.
- <160> 수산기값은 다음의 식에 의해 산출한다.
- <161> 수산기값 =  $\{(B - C) \times f \times 28.05/X\} + D$
- <162> [식 중, B는 공시험에 사용한 0.5mol/L의 수산화칼륨에탄올 용액의 양(ml), C는 적정에 사용한 0.5mol/L의 수산화칼륨에탄올 용액의 양(ml), f는 0.5mol/L 수산화칼륨에탄올 용액의 팩터, D는 산가, 또한 28.05는 수산화칼륨의 1mol당 56.11의 1/2을 나타낸다.]
- <163> 상술한 폴리머 X와 폴리머 Y는 모두 셀룰로오스에스테르와의 상용성이 우수하고, 증발이나 휘발도 없어 생산성이 우수하고, 편광판용 보호 필름으로서의 보류성이 좋고, 투습도가 작고, 치수 안정성이 우수하다.
- <164> 폴리머 X와 폴리머 Y의 셀룰로오스에스테르 필름 중에서의 함유량은 하기식(III), 식(IV)를 만족시키는 범위인 것이 바람직하다. 폴리머 X의 함유량을 Xg[질량% = 폴리머 X의 질량/셀룰로오스에스테르의 질량  $\times$  100], 폴리머 Y의 함유량을 Yg(질량%)로 하면,
- <165> 식(III)
- <166>  $5 \leq Xg + Yg \leq 35$ (질량%)
- <167> 식(IV)
- <168>  $0.05 \leq Yg/(Xg + Yg) \leq 0.4$
- <169> 식(III)의 바람직한 범위는 10 내지 25질량%이다.
- <170> 폴리머 X와 폴리머 Y는 총량으로서 5질량% 이상이면, 리타테이션값(Rt)의 저감에 충분한 작용을 한다. 또한, 총량으로서 35질량% 이하이면, 편광자(PVA)와의 접착성이 양호하다.
- <171> 폴리머 X와 폴리머 Y는 후술하는 도프액을 구성하는 소재로서 직접 첨가, 용해하거나, 혹은 셀룰로오스에스테르를 용해하는 유기 용매에 미리 용해한 후 도프액에 첨가할 수 있다.
- <172> (폴리에스테르)
- <173> 본 발명에서 사용되는 셀룰로오스에스테르 필름은 하기 폴리에스테르를 함유하는 것도 바람직하다.
- <174> <일반식(3) 또는 (4)로 나타내는 폴리에스테르>
- <175> 셀룰로오스에스테르 필름은 하기 일반식 (3) 또는 (4)로 나타내는 폴리에스테르를 함유하는 것이 바람직하다.
- <176> 일반식(3)
- <177>  $B1-(G-A)_nG-B1$
- <178> (식 중, B1은 모노카르복실산을 나타내고, G는 2가의 알코올을 나타내고, A는 2염기산을 나타낸다. m은 반복수를 나타낸다.)
- <179> 일반식(4)
- <180>  $B2-(A-G)_nA-B2$
- <181> (식 중, B2는 모노알코올을 나타내고, G는 2가의 알코올을 나타내고, A는 2염기산을 나타낸다. n은 반복수를 나타낸다.)
- <182> 일반식 (3), (4)에 있어서, B1은 모노카르복실산 성분을 나타내고, B2는 모노알코올 성분을 나타내고, G는 2가

의 알코올 성분을 나타내고, A는 2염기산 성분을 나타내고, 이들에 의해 합성된 것을 나타낸다. m, n은 반복수를 나타낸다.

- <183> B1로 나타내는 모노카르복실산으로서, 특별히 제한은 없고 공지의 지방족 모노카르복실산, 지환족 모노카르복실산 등을 사용할 수 있다.
- <184> 바람직한 모노카르복실산의 예로서는 이하와 같은 것을 들 수 있으나, 본 발명은 이것으로 한정되는 것이 아니다.
- <185> 지방족 모노카르복실산으로서, 탄소수 1 내지 32의 직쇄 또는 측쇄를 가진 지방산을 바람직하게 사용할 수 있어, 탄소수 1 내지 20인 것이 더욱 바람직하고, 탄소수 1 내지 12인 것이 특히 바람직하다. 아세트산을 함유시키면 셀룰로오스에스테르와의 상용성이 증가하므로 바람직하고, 아세트산과 다른 모노카르복실산을 혼합하여 사용하는 것도 바람직하다.
- <186> 바람직한 지방족 모노카르복실산으로서, 예를 들어 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프론산, 에난토산, 카프릴산, 페라르곤산, 카프르산, 2-에틸헥산카르복실산, 운데실산, 라우르산, 트리데실산, 미리스트산, 펜타디실산, 팔미트산, 헵타데실산, 스테아르산, 노나데칸산, 아라킨산, 베헨산, 리그노세린산, 세로틴산, 헵타코산산, 몬탄산, 메리신산, 락셀산 등의 포화 지방산, 운데실렌산, 올레산, 소르빈산, 리놀산, 리놀렌산, 아라키돈산 등의 불포화 지방산 등을 들 수 있다.
- <187> B2로 나타내는 모노알코올 성분으로서, 특별히 제한은 없고, 공지의 알코올류를 사용할 수 있다. 예를 들어, 탄소수 1 내지 32의 직쇄 또는 측쇄를 가진 지방족 포화 알코올 또는 지방족 불포화 알코올을 바람직하게 사용할 수 있다. 탄소수 1 내지 20인 것이 더욱 바람직하고, 탄소수 1 내지 12인 것이 특히 바람직하다.
- <188> G로 나타내는 2가의 알코올 성분으로서, 이하와 같은 것을 들 수 있으나, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,2-부틸렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,5-헵틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜 등을 들 수 있으나, 이들 중 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,2-부틸렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 1,6-헥산디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜이 바람직하고, 또한 1,3-프로필렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 1,6-헥산디올, 디에틸렌글리콜이 바람직하게 사용된다.
- <189> A로 나타내는 2염기산(디카르복실산) 성분으로서, 지방족 2염기산, 지환식 2염기산이 바람직하고, 예를 들어 지방족 2염기산으로서, 말론산, 호박산, 글루타르산, 아디프산, 피메린산, 수베린산, 아제라인산, 세바신산, 운데칸디카르복실산, 도데칸디카르복실산 등, 특히 지방족 디카르복실산으로서 탄소 원자수 4 내지 12인 것, 이들로부터 선택되는 하나 이상의 것을 사용한다. 즉, 2종 이상의 2염기산을 조합하여 사용해도 좋다.
- <190> m, n은 각각 반복수를 나타내고, 1 이상, 170 이하가 바람직하다.
- <191> <일반식(5) 또는 (6)으로 나타내는 폴리에스테르>
- <192> 셀룰로오스에스테르 필름은 하기 일반식(5) 또는 (6)으로 나타내는 폴리에스테르를 함유하는 것이 바람직하다.
- <193> 일반식(5)
- <194>  $B11 - (G1 - A1 - )_{m1}G1 - B11$
- <195> (식 중, B11은 탄소수 1 내지 12의 모노카르복실산을 나타내고, G1은 탄소수 2 내지 12의 2가의 알코올을 나타내고, A1은 탄소수 2 내지 12의 2염기산을 나타낸다. m1은 반복수를 나타낸다.)
- <196> 일반식(6)
- <197>  $B21 - (A1 - G1 - )_{n1}A1 - B21$
- <198> (식 중, B21은 탄소수 1 내지 12의 모노알코올을 나타내고, G1은 탄소수 2 내지 12의 2가의 알코올을 나타내고, A1은 탄소수 2 내지 12의 2염기산을 나타낸다. n1은 반복수를 나타낸다.)
- <199> 일반식(5), (6)에 있어서, B11은 탄소수 1 내지 12의 모노카르복실산 성분을 나타내고, B21은 탄소수 1 내지 12의 모노알코올 성분을 나타내고, G1은 탄소수 2 내지 12의 2가의 알코올 성분을 나타내고, A1은 탄소수 2 내지 12의 2염기산 성분을 나타내고, 이들에 의해 합성되는 것을 나타낸다. m1, n1은 반복수를 나타낸다.

- <200> B11은 전술한 일반식(3)의 B1 중에서, 탄소수 1 내지 12의 모노카르복실산을 나타내고, B21은 전술한 일반식(4)의 B2 중에서, 탄소수 1 내지 12의 모노알코올을 나타낸다.
- <201> G1, A1은 전술한 일반식(3) 또는 (4)에 있어서의 G, A 중에서 탄소수 2 내지 12의 알코올 성분 또는 2염기산 성분이다.
- <202> 폴리에스테르의 중량 평균 분자량은 20000 이하가 바람직하고, 10000 이하인 것이 더욱 바람직하다. 특히 중량 평균 분자량이 500 내지 10000인 폴리에스테르는 셀룰로오스에스테르와의 상용성이 양호하고, 바람직하게 사용된다.
- <203> 폴리에스테르의 중축합은 통상법에 의해 행해진다. 예를 들어, 상기 2염기산과 글리콜의 직접 반응, 상기한 2염기산 또는 이들의 알킬에스테르류, 예를 들어 2염기산의 메틸에스테르와 글리콜류의 폴리에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의해 열용융 축합법이나, 혹은 이들 산의 산클로라이드와 글리콜의 탈할로젠화수소 반응 중 어느 하나의 방법에 의해 용이하게 합성할 수 있으나, 중량 평균 분자량이 그다지 크지 않은 폴리에스테르는 직접 반응에 의한 것이 바람직하다.
- <204> 저분자량측에 분포가 높은 폴리에스테르는 셀룰로오스에스테르와의 상용성이 매우 좋고, 필름 형성 후, 투습도도 작고, 또한 투명성이 풍부한 셀룰로오스에스테르 필름을 얻을 수 있다. 분자량의 조절 방법은, 특별히 제한 없이 종래의 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 중합 조건에도 의하지만, 1가의 산 또는 1가의 알코올로 분자말단을 봉쇄하는 방법이나, 이들 1가의 산 또는 알코올의 첨가량에 의해 컨트롤할 수 있다.
- <205> 이 경우, 1가의 산이 폴리머의 안정성으로부터 바람직하다. 예를 들어, 아세트산, 프로피온산, 부티르산 등을 들 수 있으나, 중축합 반응 중에는 계 밖으로 증류 제거하지 않고, 정지하여 반응계 외에 이와 같은 1가의 산을 계 밖으로 제거할 때에 증류 제거하기 쉬운 것이 선택되지만, 이들을 혼합 사용해도 좋다. 또한, 직접 반응의 경우에는, 반응 중에 증류 제거되는 물의 양에 의해 반응을 정지하는 타이밍을 예측함으로써도 중량 평균 분자량을 조절할 수 있다. 그 밖에, 주입하는 글리콜 또는 2염기산의 물 수를 치우치게 함으로써도 가능하고, 반응온도를 컨트롤해도 조절할 수 있다.
- <206> 본 발명에 관한 폴리에스테르는 셀룰로오스에스테르에 대해 1 내지 40질량% 함유하는 것이 바람직하고, 상기 일반식(5) 또는 (6)으로 나타내는 폴리에스테르는 2 내지 30질량% 함유하는 것이 바람직하다. 특히 5 내지 15질량% 함유하는 것이 바람직하다.
- <207> (푸라노스 구조 혹은 피라노스 구조를 갖는 화합물)
- <208> 본 발명에서 사용되는 셀룰로오스에스테르 필름은 푸라노스 구조 혹은 피라노스 구조를 1개 이상 갖고, 상기 푸라노스 구조 혹은 피라노스 구조가 1 내지 12개 결합한 화합물 중의 OH기의 모두 혹은 일부를 에스테르화한 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- <209> 바람직한 「푸라노스 구조 혹은 피라노스 구조를 1개 이상 갖고, 상기 푸라노스 구조 혹은 피라노스 구조가 1 내지 12개 결합한 화합물」의 예로서는, 예를 들어 이하와 같은 것을 들 수 있으나, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.
- <210> 글루코오스, 갈락토오스, 만노스, 후르크토스, 키시로스, 아라비노스, 락토스, 수크로오스, 셀로비오스, 셀로트리오스, 마루토티리오스, 라피노스 등을 들 수 있으나, 특히 푸라노스 구조와 피라노스 구조를 모두 갖는 것이 바람직하다. 예로서는 수크로오스를 들 수 있다.
- <211> 「푸라노스 구조 혹은 피라노스 구조를 1개 이상 갖고, 상기 푸라노스 구조 혹은 피라노스 구조가 1 내지 12개 결합한 화합물 중의 OH기의 모두 혹은 일부를 에스테르화한 화합물」에 사용되는 모노카르복실산으로서, 특별히 제한은 없고, 공지의 지방족 모노카르복실산, 지환족 모노카르복실산, 방향족 모노카르복실산 등을 사용할 수 있다. 사용되는 카르복실산은 1종류라도 좋고, 2종 이상의 혼합이라도 좋다.
- <212> 바람직한 지방족 모노카르복실산으로서, 예를 들어 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 발레르산, 카프론산, 에낙트산, 카프릴산, 페라르곤산, 카프르산, 2-에틸헥산카르복실산, 운데실산, 라우르산, 트리데실산, 미리스트산, 펜타데실산, 팔미트산, 헵타데실산, 스테아르산, 노나데칸산, 아라킨산, 베헨산, 리그노세린산, 세로탄산, 헵타코산산, 몬탄산, 메리신산, 락셀산 등의 포화 지방산, 운데실렌산, 올레산, 소르빈산, 리놀산, 리놀렌산, 아라키돈산, 옥텐산 등의 불포화 지방산 등을 들 수 있다.
- <213> 바람직한 지환족 모노카르복실산의 예로서는, 시클로펜탄카르복실산, 시클로헥산카르복실산, 시클로옥탄카르복

실산 또는 그들의 유도체를 들 수 있다.

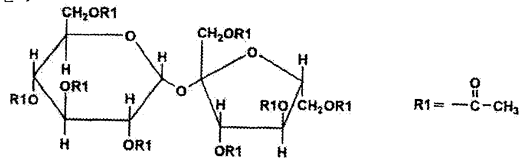
<214> 바람직한 방향족 모노카르복실산의 예로서는, 벤조산, 톨루엔산 등의 벤조산의 벤젠환에 알킬기, 알콕시기를 도입한 것, 계피산, 벤질산, 비페닐카르복실산, 나프탈린카르복실산, 테트라린카르복실산 등의 벤젠환을 2개 이상 갖는 방향족 모노카르복실산 또는 그들의 유도체를 들 수 있으나, 특히 벤조산이 바람직하다.

<215> 이들 화합물의 제조 방법의 상세는, 예를 들어 일본 특허 출원 공개 소62-42996호 공보, 일본 특허 출원 공개 평10-237084호 공보 등에 기재되어 있다.

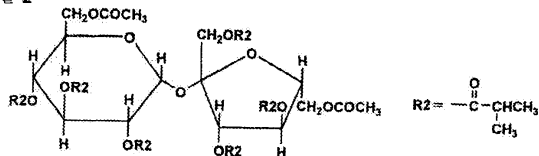
<216> 이하에, 구체예를 들지만, 본 발명은 이것으로 한정되는 것이 아니다.

## 화학식 1

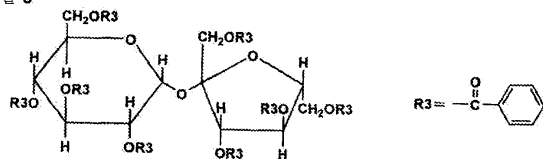
화합물 1



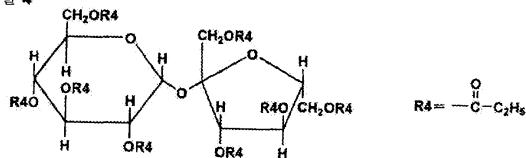
화합물 2



화합물 3



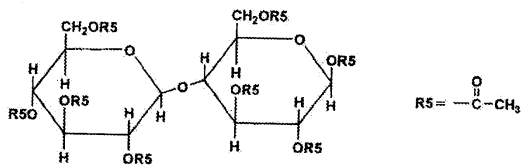
화합물 4



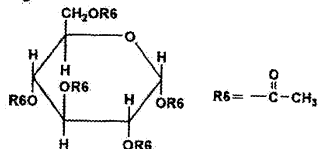
<217>

## 화학식 2

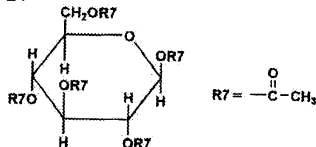
화합물 5



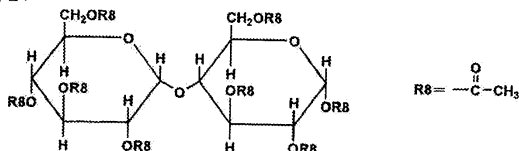
화합물 6



화합물 7



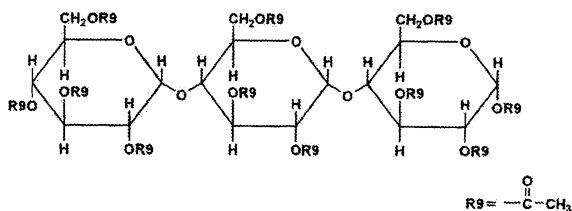
화합물 8



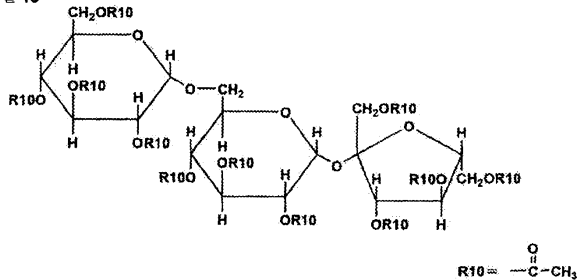
<218>

## 화학식 3

화합물 9



화합물 10



<219>

<220>

[술폰 화합물]

<221>

본 발명에 적용 가능한 술폰 화합물로서는, 하기 일반식(7), (8)로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

<222>

하기 일반식(7)에 있어서,  $R^1$ 은 알킬기 또는 아릴기를 나타내고,  $R^2$  및  $R^3$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. 또한,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 의 탄소 원자수의 총합이 10 이상인 것이 특히 바람직하다.

<223>

또한, 하기 일반식(8) 중,  $R^4$  및  $R^5$ 는 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. 또한,  $R^4$  및  $R^5$ 의 탄소 원자수의 총합은 10 이상이고, 각각 알킬기 및 아릴기는 치환기를 갖고 있어도 좋다. 치환기로서는 불소 원자, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 술폰기 및 술폰아미드기가 바람직하고, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 술폰기 및 술폰

아미드기가 특히 바람직하다.

#### 화학식 4

일반식(7)



일반식(8)



<224>

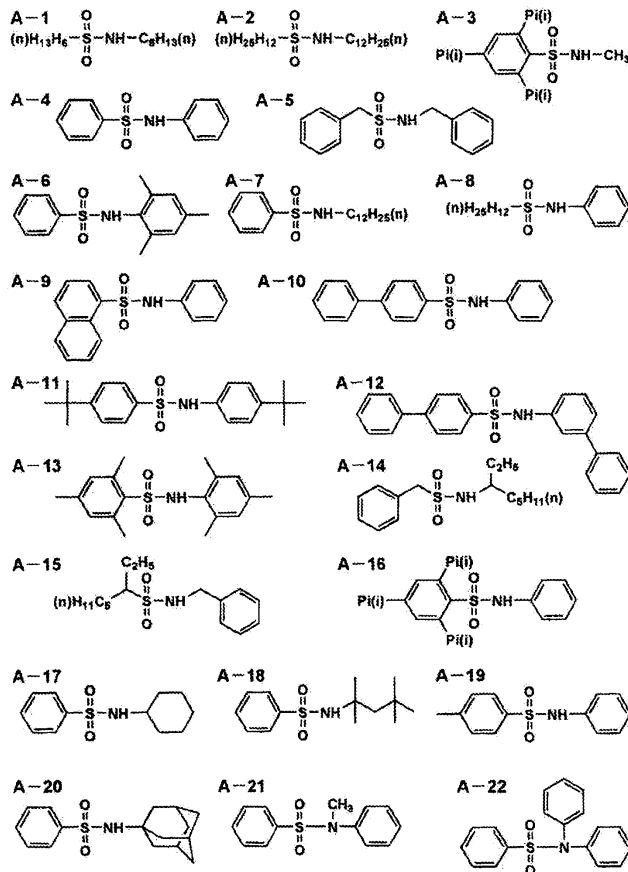
<225>

또한, 알킬기는 직쇄라도, 분기라도, 환상이라도 좋고, 탄소 원자수 1 내지 25의 것이 바람직하고, 6 내지 25의 것이 보다 바람직하고, 6 내지 20의 것(예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, t-부틸, 아밀, 이소아밀, t-아밀, 헥실, 시클로헥실, 헵틸, 옥틸, 비시클로옥틸, 노닐, 아다만틸, 데실, t-옥틸, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 디데실 등의 각 기)이 특히 바람직하다. 아릴기로서는 탄소 원자수가 6 내지 30인 것이 바람직하고, 6 내지 24인 것(예를 들어, 페닐, 비페닐, 테르페닐, 나프틸, 비나프틸, 트리페닐페닐 등의 각 기)이 특히 바람직하다.

<226>

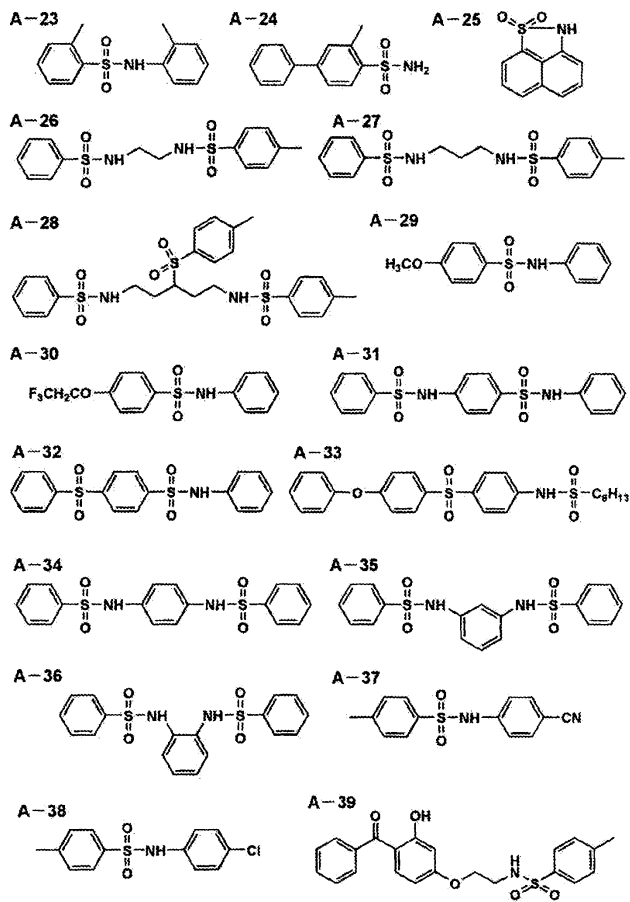
일반식(7) 또는 일반식(8)로 나타내는 화합물의 바람직한 예를 하기에 나타내지만, 본 발명은 이들의 구체예로 한정되는 것은 아니다.

#### 화학식 5



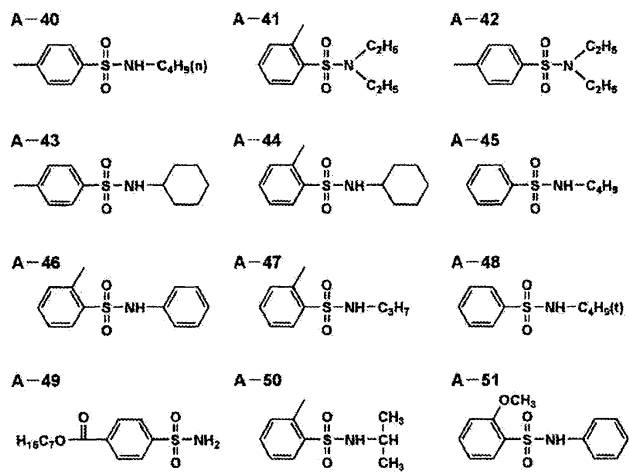
<227>

# 화학식 6



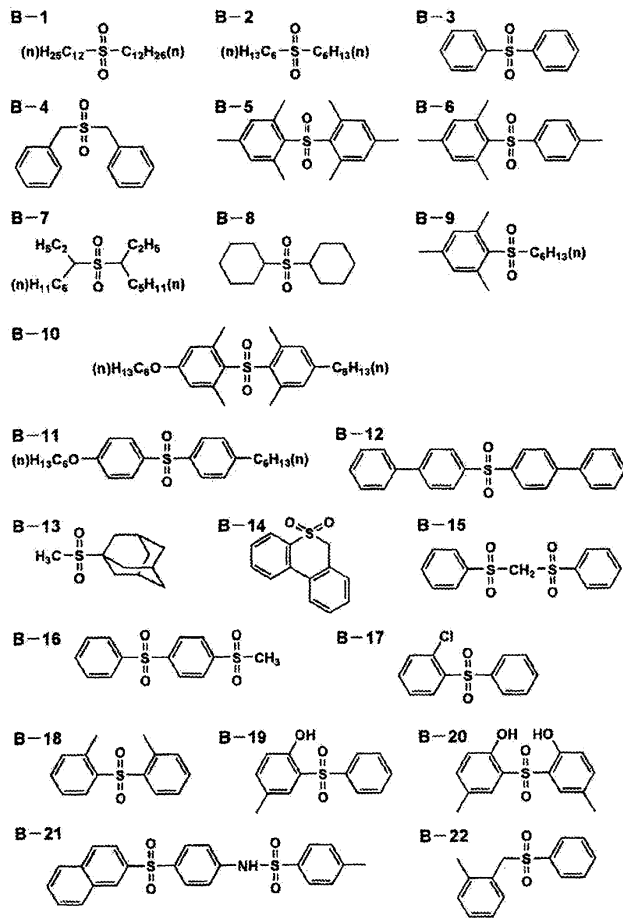
<228>

# 화학식 7



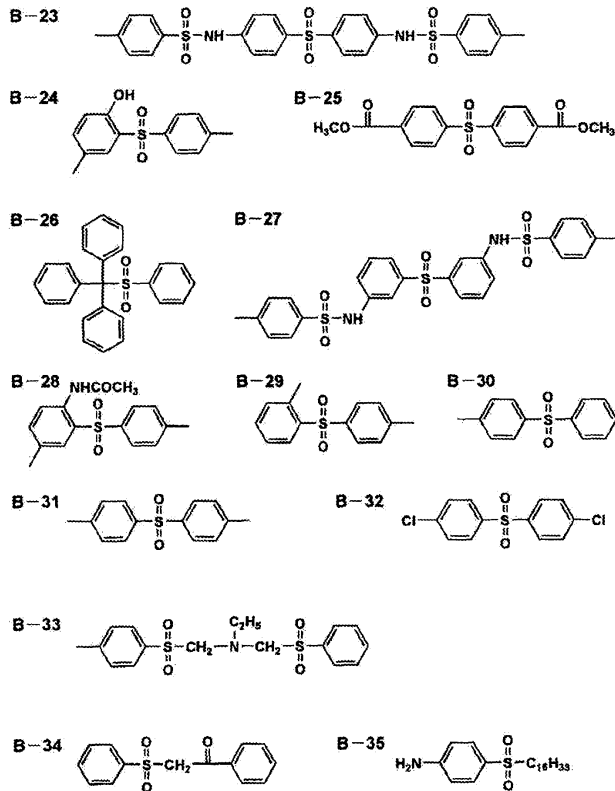
<229>

화학식 8



<230>

화학식 9



<231>

<232>

<233>

<234>

<235>

<236>

<237>

<238>

《 $\Delta Rt(t)$ ,  $\Delta Rt(h)$ 의 조정 방법》

본 발명에서 사용되는 편광판 보호 필름의  $\Delta Rt(t)$  및  $\Delta Rt(h)$ 를 조정하는 방법으로서, 우선 편광판 보호 필름으로서 막 두께가  $50\mu m$  이하인 셀룰로오스에스테르 필름을 사용하는 것이 필요하다.

즉, 본 발명에서는 액정 셀의 백라이트측에 설치되는 편광판에 있어서, 편광자의 액정 셀측에 설치되는 편광판 보호 필름의  $Ro$ ,  $Rt$ 의 값이, 상기 식(i) 및 식(ii)로 규정하는 조건을 만족시키는 동시에, 막 두께를 20 내지  $50\mu m$ 로 하는 것이 필수이고, 바람직하게는 25 내지  $40\mu m$ 이다.  $50\mu m$ 를 초과하는 두께가 되면,  $\Delta Rt(t)$  및  $\Delta Rt(h)$ 의 값을, 본 발명에서 규정하는 범위로 조정하는 것이 곤란해진다. 또한, 막 두께가  $20\mu m$ 보다도 얇은 경우에는, 편광판 보호 필름으로서의 치수 안정성이 문제가 되어, 코너 불균일에 대해 악영향을 미치는 경우가 있다.

편광판 보호 필름의  $\Delta Rt(t)$  및  $\Delta Rt(h)$ 의 값을 본 발명에서 규정하는 범위로 조정하기 위해서는, 상기한 막 두께를 갖는 셀룰로오스에스테르 필름을 사용하는 것만으로는 충분하지 않아, 첨가제 및 제조 조건을 적절하게 조정할 필요가 있다.

조정 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 하기와 같은 방법을 단독 혹은 조합함으로써, 편광판 보호 필름의  $\Delta Rt(t)$  및  $\Delta Rt(h)$ 의 값을 조정할 수 있다.

셀룰로오스에스테르 필름에 있어서,  $Ro$ 나  $Rt$ 의 값을 조정할 때에는, 전술한 음의 배향 복굴절성을 갖는 화합물 등 리타레이션 조정제의 종류나 양을 적절하게 선택하는 것에 추가하여, 필름의 연신 배율을 조정하는 방법을 사용할 수 있다. 편광판 보호 필름의  $\Delta Rt(t)$  및  $\Delta Rt(h)$ 의 값을 조정할 때에는, 편광판 보호 필름 제조 시의 TD 방향(유연 제막 방향과 수직인 방향, 폭 방향이라고도 함)의 연신 배율이 0 내지 15% 정도가 되도록, 리타레이션 조정제의 종류나 양을 조정하는 것이 바람직하다.

또한, 편광판 보호 필름의  $\Delta Rt(t)$  및  $\Delta Rt(h)$ 의 값을 조정할 때에는, 셀룰로오스에스테르 필름 제조 시에 있어서, 유연용 금속 지지체로부터 웹을 박리할 때의 잔류 용매량을 낮게 하는 것이 바람직하고, 구체적으로는 150 질량% 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한, 셀룰로오스에스테르 필름이 양호한 평면성을 나타내기 위해서는, 금속 지지체로부터 웹을 박리할 때의 잔류 용매량은 10 내지 150질량%인 것이 더욱 바람직하고, 20 내지 40질

량% 또는 60 내지 130질량%가 특히 바람직하고, 20 내지 30질량% 또는 70 내지 120질량%로 하는 것이 가장 바람직하다.

<239> 본 발명에 있어서는, 잔류 용매량은 하기식으로 정의된다.

<240> 잔류 용매량(질량%) =  $\{(M - N)/N\} \times 100$

<241> 또한, M은 웹 또는 필름을 제조 중 또는 제조 후의 임의의 시점에서 채취한 시료의 질량이고, N은 M을 115℃에서 1시간 가열한 후의 질량이다.

<242> 편광판 보호 필름의  $\Delta Rt(t)$  및  $\Delta Rt(h)$ 의 값을 조정하는 다른 방법으로서, 셀룰로오스에스테르 필름 제조시에 있어서, 유연용 금속 지지체로부터 웹을 박리할 때의 박리 장력을 낮게 하는 방법을 사용할 수 있으며, 박리장력을 150N/m 이하로 하는 것이 바람직하다.

<243> 본 발명에 관한 편광판 보호 필름은 백라이트층의 액정 셀 기판에, 횡전계를 발생하기 위한 전극이 있는 경우에 보다 효과적이다.

<244> 본 발명의 액정 표시 장치에 있어서, 액정 셀의 백라이트 광원층에 설치된 편광판의 편광자의 액정 셀층에 설치된 편광판 보호 필름의  $\Delta Rt(t)$ 는  $0nm \leq \Delta Rt(t) \leq 7nm$ 이고,  $\Delta Rt(h)$ 가  $0nm \leq \Delta Rt(h) \leq 20nm$ 이다. 바람직하게는,  $0nm \leq \Delta Rt(t) \leq 5nm$ 이고,  $\Delta Rt(h)$ 가  $0nm \leq \Delta Rt(h) \leq 15nm$ 이다.

<245> 본 발명에 있어서는,  $\Delta Ro$ 의 의존도보다도  $\Delta Rt$ 의 의존도가 크기 때문에, 막 면 방향, 막 두께 방향의 기계적 물성은 반드시 등가인 것을 필요로 하지 않는다. 그리고, 소위 MD 방향(유연 제막 방향)의 탄성률은 TD 방향(유연 제막 방향에 수직인 방향, 폭 방향이라고도 함)의 탄성률보다도 큰 것이 바람직하다. MD/TD의 탄성률비는 1.05 내지 1.25의 범위인 것이 바람직하다.

<246> 또한, 인장 탄성률은, 도요 볼드윈계 만능 인장 시험기 STM T50BP 등을 사용하여, 23℃ 55%RH 분위기 중, 인장 속도 10%/분으로 0.5% 연신에 있어서의 응력을 측정하여 구할 수 있다.

<247> 본 발명의 액정 표시 장치에 있어서, 액정 셀의 시인층에 설치되는 편광판의 편광자의 액정 셀층에 배치되는 편광판 보호 필름은,  $Ro$ 가 0 내지 5nm,  $Rt$ 가 30 내지 80nm인 것이 바람직하다. 그리고, 막 두께는 30 내지 90 $\mu m$ 인 것이 바람직하다.

<248> 상기한 편광판 보호 필름으로서, 공지의 편광판 보호 필름을 사용할 수 있다. 새롭게 위상차층의 도포 설치, 위상차 필름을 조합할 필요는 없다. 일반적으로 사용되고 있는 막 두께가 30 내지 90 $\mu m$ 인 편광판 보호 필름을 그대로 사용하면 된다.

<249> 본 발명의 액정 표시 장치에 있어서, 액정 셀의 백라이트 광원층에 설치된 편광판의 편광자의 액정 셀층에 설치된 편광판 보호 필름은 광탄성률(C)[590nm(m<sup>2</sup>/N)]이  $1.0 \times 10^{-12}$  내지  $2.0 \times 10^{-11}$ 인 것이 바람직하다.

<250> 본 발명의 액정 표시 장치에 있어서, 액정 셀의 시인층에 설치되는 편광판에 있어서의 편광자의 액정 셀층의 편광판 보호 필름과, 액정 셀의 백라이트 광원층에 설치된 편광판의 편광자의 액정 셀층에 설치된 편광판 보호 필름의 합계의  $Ro$ 는 0 내지 10nm인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0 내지 5nm이다. 또한, 합계의  $Rt$ 는 30 내지 85nm인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 30 내지 60nm이다. 시인층의 편광판 보호 필름의 막 두께는 20 내지 50 $\mu m$ 인 것이 바람직하고, 백라이트층의 편광판 보호 필름의 막 두께는 30 내지 90 $\mu m$ 인 것이 바람직하다. 그리고, 상기한 양 편광판 보호 필름의 막 두께의 합계는, 바람직하게는 50 내지 120 $\mu m$ , 더욱 바람직하게는 50 내지 100 $\mu m$ 이다.

<251> 《그 밖의 첨가제》

<252> 본 발명의 액정 표시 장치에 있어서, 액정 셀의 백라이트 광원층에 설치된 편광판의 편광자의 액정 셀층에 설치된 편광판 보호 필름에 사용되는 편광판 보호 필름에는 상기 음의 배향 복굴절성을 갖는 화합물 이외에도, 통상의 편광판 보호 필름에 첨가할 수 있는 첨가제를 적절하게 함유시킬 수 있다.

<253> 이들의 첨가제로서는, 가소제, 자외선 흡수제, 미립자 등을 들 수 있다.

<254> 본 발명에 사용할 수 있는 가소제로서는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 다가 카르복실산에스테르계 가소제, 글리콜레이트계 가소제, 프탈산에스테르계 가소제, 지방산에스테르계 가소제 및 다가 알코올에스테르계 가소제, 폴리에스테르계 가소제, 아크릴계 가소제 등으로부터 선택된다. 그 중, 가소제를 2종 이상 사용하는

경우에는, 적어도 1종은 다가 알코올에스테르계 가소제인 것이 바람직하다.

- <255> 다가 알코올에스테르계 가소제는 2가 이상의 지방족 다가 알코올과 모노카르복실산의 에스테르로 이루어지는 가소제이고, 분자 내에 방향환 또는 시클로알킬환을 갖는 것이 바람직하다. 바람직하게는 2 내지 20가의 지방족 다가 알코올 에스테르이다.
- <256> 본 발명에 사용할 수 있는 자외선 흡수제는 400nm 이하의 자외선을 흡수함으로써, 내구성을 향상시키는 것을 목적으로 하고 있고, 특히 파장 370nm에서의 투과율이 10% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5% 이하, 더욱 바람직하게는 2% 이하이다.
- <257> 본 발명에 사용되는 자외선 흡수제는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 옥시벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 살리실산에스테르계 화합물, 벤조페논계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물, 트리아진계 화합물, 니켈 착염계 화합물, 무기분체 등을 들 수 있다. 고분자형의 자외선 흡수제로 해도 좋다.
- <258> 본 발명에 사용되는 미립자로서는, 무기 화합물의 예로서, 이산화규소, 이산화티탄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 탄산칼슘, 탄산칼슘, 탈크, 클레이, 소성 카울린, 소성 규산칼슘, 수화 규산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘 및 인산칼슘을 들 수 있다. 미립자는 규소를 포함하는 것이, 탁도가 낮아지는 점에서 바람직하고, 특히 이산화규소가 바람직하다.
- <259> 미립자의 1차 입자의 평균 입경은 5 내지 50nm가 바람직하고, 더욱 바람직한 것은 7 내지 20nm이다. 이들은 주로 입경 0.05 내지 0.3 $\mu$ m의 2차 응집체로서 함유되는 것이 바람직하다. 셀룰로오스에스테르 필름 중의 미립자 함유량은 0.05 내지 1질량%인 것이 바람직하고, 특히 0.1 내지 0.5질량%가 바람직하다. 공유연법에 의한 다층 구성의 셀룰로오스에스테르 필름의 경우에는 표면에 이 첨가량의 미립자를 함유하는 것이 바람직하다.
- <260> 이산화규소의 미립자는, 예를 들어 아에로질 R972, R972V, R974, R812, 200, 200V, 300, R202, OX50, TT600[이상, 일본 아에로질(주)제]의 상품명으로 시판되고 있어, 사용할 수 있다.
- <261> 산화지르코늄의 미립자는, 예를 들어 아에로질 R976 및 R811[이상, 일본 아에로질(주)제]의 상품명으로 시판되고 있어, 사용할 수 있다.
- <262> 폴리머의 예로서, 실리콘 수지, 불소 수지 및 아크릴 수지를 들 수 있다. 실리콘 수지가 바람직하고, 특히 3차원의 망상 구조를 갖는 것이 바람직하고, 예를 들어 토스펠 103, 토스펠 105, 토스펠 108, 토스펠 120, 토스펠 145, 토스펠 3120 및 토스펠 240[이상, 도시바 실리콘(주)제]의 상품명으로 시판되고 있어, 사용할 수 있다.
- <263> 이들 중에서도, 아에로질 200V 및 아에로질 R972V가, 셀룰로오스에스테르 필름의 탁도를 낮게 유지하면서, 마찰계수를 내리는 효과가 크기 때문에 특히 바람직하게 사용된다.
- <264> 《편광판 보호 필름의 제조 방법》
- <265> 다음에, 본 발명의 전극층 및 비전극층의 편광판 보호 필름을 구성하는 셀룰로오스에스테르 필름의 제조 방법에 대해 설명한다.
- <266> 본 발명에 사용되는 셀룰로오스에스테르 필름은 용액 유연법 혹은 용융 유연으로 제조된 셀룰로오스에스테르 필름이 바람직하다.
- <267> 본 발명에서 사용되는 셀룰로오스에스테르 필름의 제조는 셀룰로오스에스테르 및 음의 배향 복굴절성을 갖는 화합물 및 첨가제를 용제에 용해시켜 도프를 조제하는 공정, 도프를 무한으로 이행하는 무단의 금속 지지체 상에 유연하는 공정, 유연한 도프를 웹으로서 건조하는 공정, 금속 지지체로부터 박리하는 공정, 필요에 따라서 연신 또는 폭 유지하는 공정, 또한 건조하는 공정, 마무리한 필름을 권취하는 공정에 의해 행해진다.
- <268> 처음에, 도프를 조제하는 공정에 대해 서술한다. 도프 중의 셀룰로오스에스테르의 농도는, 높은 쪽이 금속 지지체에 유연한 후의 건조 부하를 저감시킬 수 있어 바람직하지만, 셀룰로오스에스테르의 농도가 지나치게 높으면 여과 시의 부하가 증가하여, 여과 정밀도가 나빠진다. 이들을 양립하는 농도로서는, 10 내지 35질량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 15 내지 25질량%이다.
- <269> 도프에서 사용되는 용제는 단독으로 사용해도, 2종 이상을 병용해도 좋지만, 셀룰로오스에스테르의 양용제와 빈용제를 혼합하여 사용하는 것이 생산 효율의 점에서 바람직하고, 양용제가 많은 쪽이 셀룰로오스에스테르의 용해성의 점에서 바람직하다.
- <270> 양용제와 빈용제의 혼합 비율의 바람직한 범위는 양용제가 70 내지 98질량%이고, 빈용제가 2 내지 30질량%이

다. 양용제, 빈용제라 함은, 사용하는 셀룰로오스에스테르를 단독으로 용해하는 것을 양용제, 단독으로 팽윤하거나 또는 용해하지 않는 것을 빈용제라고 정의하고 있다.

- <271>     그로 인해, 셀룰로오스에스테르의 평균 아세트화도(아세틸기 치환도)에 따라서는, 양용제, 빈용제가 변하고, 예를 들어 아세톤을 용제로서 사용할 때에는 셀룰로오스에스테르의 아세트산에스테르(아세틸기 치환도 2.4), 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트에서는 양용제가 되고, 셀룰로오스의 아세트산에스테르(아세틸기 치환도 2.8)에서는 빈용제가 된다.
- <272>     본 발명에 사용되는 양용제는 특별히 한정되지 않지만, 메틸렌클로라이드 등의 유기 할로겐 화합물이나 디옥소란류, 아세톤, 아세트산메틸, 아세트아세트산메틸 등을 들 수 있다. 특히 바람직하게는 메틸렌클로라이드 또는 아세트산메틸을 들 수 있다.
- <273>     또한, 본 발명에 사용되는 빈용제는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 메탄올, 에탄올, n-부탄올, 시클로헥산, 시클로헥산은 등이 바람직하게 사용된다. 또한, 도프 중에는 물이 0.01 내지 2질량% 함유되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 셀룰로오스에스테르의 용해에 사용되는 용매는 필름 제막 공정에서 건조에 의해 필름으로부터 제거된 용매를 회수하고, 이것을 재이용하여 사용된다.
- <274>     상기한 도프를 조제할 때의 셀룰로오스에스테르의 용해 방법으로서, 일반적인 방법을 사용할 수 있다. 가열과 가압을 조합하면 상압에 있어서의 비점 이상으로 가열할 수 있다. 용제의 상압에서의 비점 이상이고 또한 가압 하에서 용제가 비등하지 않는 범위의 온도로 가열하면서 교반 용해하면, 겔이나 마마코라고 불리는 괴상 미용해물의 발생을 방지하므로 바람직하다. 또한, 셀룰로오스에스테르를 빈용제와 혼합하여 습윤 혹은 팽윤시킨 후, 양용제를 더 첨가하여 용해하는 방법도 바람직하게 사용된다.
- <275>     가압은 질소 가스 등의 불활성 기체를 압입하는 방법이나, 가열에 의해 용제의 증기압을 상승시키는 방법에 의해 행해도 된다. 가열은 외부로부터 행하는 것이 바람직하고, 예를 들어 재킷 타입의 것은 온도 제어가 용이하여 바람직하다.
- <276>     용제를 첨가한 가열 온도는, 높은 쪽이 셀룰로오스에스테르의 용해성의 관점에서 바람직하지만, 가열 온도가 지나치게 높으면 필요해지는 압력이 커져 생산성이 나빠진다. 바람직한 가열 온도는 45 내지 120℃이고, 60 내지 110℃가 보다 바람직하고, 70℃ 내지 105℃가 더욱 바람직하다. 또한, 압력은 설정 온도에서 용제가 비등하지 않도록 조정된다.
- <277>     혹은, 냉각 용해법도 바람직하게 사용되고, 이에 의해 아세트산메틸 등의 용매에 셀룰로오스에스테르를 용해시킬 수 있다.
- <278>     다음에, 이 셀룰로오스에스테르 용액을 여과지 등의 적당한 여과재를 사용하여 여과한다. 여과재로서는, 불용물 등을 제거하기 위해 절대 여과 정밀도가 작은 쪽이 바람직하지만, 절대 여과 정밀도가 지나치게 작으면 여과재의 막힘이 발생하기 쉽다고 하는 문제가 있다. 이로 인해, 절대 여과 정밀도 0.008mm 이하의 여과재가 바람직하고, 0.001 내지 0.008mm의 여과재가 보다 바람직하고, 0.003 내지 0.006mm의 여과재가 더욱 바람직하다.
- <279>     여과재의 재질은 특별히 제한은 없고, 통상의 여과재를 사용할 수 있으나, 폴리프로필렌, 테프론(등록 상표) 등의 플라스틱제의 여과재나, 스테인레스스틸 등의 금속제의 여과재가 섬유의 탈락 등이 없어 바람직하다. 여과에 의해, 원료의 셀룰로오스에스테르에 포함되어 있던 불순물, 특히 휘점 이물질을 제거, 저감시키는 것이 바람직하다.
- <280>     휘점 이물질이라 함은, 2매의 편광판을 크로스니콜 상태로 하여 배치하고, 그 사이에 롤 형상 셀룰로오스에스테르를 두고, 한쪽 편광판의 측으로부터 광을 당게 하고, 다른 쪽 편광판의 측으로부터 관찰했을 때에 반대측으로부터의 광이 누설되어 보이는 점(이물질)이고, 직경이 0.01mm 이상인 휘점수가 200개/cm<sup>2</sup> 이하인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 100개/cm<sup>2</sup> 이하이고, 또한 바람직하게는 50개/m<sup>2</sup> 이하이고, 더욱 바람직하게는 0 내지 10개/cm<sup>2</sup> 이하이다. 또한, 0.01mm 이하의 휘점도 적은 쪽이 바람직하다.
- <281>     도프의 여과는 통상의 방법으로 행할 수 있으나, 용제의 상압에서의 비점 이상이고, 또한 가압 하에서 용제가 비등하지 않는 범위의 온도로 가열하면서 여과하는 방법이 여과 전후의 여과압의 차(차압이라고 함)의 상승이 작아, 바람직하다. 바람직한 온도는 45 내지 120℃이고, 45 내지 70℃가 보다 바람직하고, 45 내지 55℃인 것이 더욱 바람직하다.
- <282>     여과압은 작은 쪽이 바람직하다. 여과압은 1.6MPa 이하인 것이 바람직하고, 1.2MPa 이하인 것이 보다

바람직하고, 1.0MPa 이하인 것이 더욱 바람직하다.

<283> 여기서, 도프의 유연에 대해 설명한다.

<284> 유연(캐스트) 공정에 있어서의 금속 지지체는 표면을 경면 처리한 것이 바람직하고, 금속 지지체로서는, 스테인레스스틸 벨트 혹은 주물로 표면을 도금 처리한 드럼이 바람직하게 사용된다. 캐스트의 폭은 1 내지 4m로 할 수 있다. 유연 공정의 금속 지지체의 표면 온도는  $-50^{\circ}\text{C}$ 로부터 용체의 비점 미만의 온도이고, 온도가 높은 쪽이 웹의 건조 속도를 빠르게 할 수 있으므로 바람직하나, 지나치게 높으면, 웹이 발포되는 경우, 평면성이 열화되는 경우가 있다. 바람직한 지지체 온도는 0 내지  $40^{\circ}\text{C}$ 이고, 5 내지  $30^{\circ}\text{C}$ 가 더욱 바람직하다.

<285> 금속 지지체의 온도를 제어하는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 온풍 또는 냉풍을 세차게 내뿜는 방법이나, 온수를 금속 지지체의 이측에 접촉시키는 방법이 있다. 온수를 사용하는 쪽이, 열의 전달이 효율적으로 행해지므로, 금속 지지체의 온도가 일정해질 때까지의 시간이 짧아 바람직하다. 온풍을 사용하는 경우에는 원하는 온도보다도 높은 온도의 바람을 사용하는 경우가 있다.

<286> 또한, 롤 형상 셀룰로오스에스테르의 건조 공정에 있어서는, 웹을 금속 지지체로부터 박리한 후, 더 건조하여 잔류 용매량을 1질량% 이하로 하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.1질량% 이하이고, 특히 바람직하게는 0 내지 0.01질량% 이하이다.

<287> 필름 건조 공정에서는 일반적으로 롤 건조 방식(상하에 배치한 다수의 롤에 웹을 교대로 통과 건조시키는 방식)이나 텐타 방식으로 웹을 반송시키면서 건조시키는 방식이 채용된다.

<288> 본 발명에서 사용되는 셀룰로오스에스테르 필름을 제작할 때에 연신하는 경우에는, 금속 지지체로부터 박리한 직후, 웹의 잔류 용제량이 많은 곳에서 반송 방향(= 긴 방향)으로 연신하고, 또한 웹의 양단부를 클립 등으로 과지하는 텐타 방식으로 폭 방향으로 연신을 행하는 것이 특히 바람직하다.

<289> (IPS형 액정 셀과의 관계)

<290> IPS형 액정 표시 장치에 있어서의 액정 패널의 액정층은 초기 상태에서 기판면과 평행한 호모 지니어스 배향이고, 또한 기판과 평행한 평면에서 액정층의 다이렉터는 전압 무인가 시에 전극 배선 방향과 평행하거나 또는 어느 정도 각도를 갖고, 전압 인가 시에 액정층의 다이렉터의 방향이 전압의 인가에 수반하여 전극 배선 방향과 수직인 방향으로 이행하여, 액정층의 다이렉터 방향이 전압 무인가 시의 다이렉터 방향에 비해  $45^{\circ}$  전극 배선 방향으로 경사졌을 때, 당해 전압 인가 시의 액정층은 마치 1/2 파장판과 같이 편광의 방위각을  $90^{\circ}$  회전시켜, 출사측 편광판의 투과축과 편광의 방위각이 일치하여 백색 표시로 된다.

<291> 일반적으로, 액정층의 두께는 일정하지만, 회전계 구동이므로, 액정층의 두께에 약간 요철을 형성하는 쪽이 스위칭에 대한 응답 속도를 올릴 수 있다고 생각되지만, 본 발명에 있어서는, 액정층의 두께가 일정하지 않은 경우라도, 그 효과를 최대한 살릴 수 있는 것이다.

<292> 본 발명의 액정 표시 장치는 액정층의 두께의 변화에 의한 영향이 적지만 본 발명의 효과를 크게 발휘할 수 있는 액정층의 두께로서, 2 내지  $6\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3 내지  $5.5\mu\text{m}$ 이다.

<293> 본 발명의 액정 표시 장치는 대형의 액정 텔레비전에 사용된다. 화면 사이즈로서는, 17형 이상으로 사용할 수 있고, 바람직하게는 26형 이상 100형 정도까지 사용할 수 있다.

<294> 또한, IPS형 액정 표시 장치로서는, 소위 IPS 모드 이외에, FFS(프린지 필드 스위칭) 모드, FLC(강유전성 액정) 모드도 포함된다.

<295> (실시예)

<296> 이하에 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.

<297> 《처방 1: 편광판 보호 필름 시료 1 내지 12의 제조》

<298> [편광판 보호 필름 시료 1의 제조]

<299> (도프 조성물 A 처방)

<300> · 셀룰로오스트리아세이트(아세트화도 61.0%) 85 질량부

<301> · 2-(2'-히드록시-3',5'-디-t-부틸페닐)벤조트리아졸 1.5 질량부

- <302>     · 리타데이션 조정제(음의 배향 복굴절성을 갖는 화합물)
- <303>     (1) 메틸메타크릴레이트-2-히드록시에틸아크릴레이트 공중합체   8 질량부
- <304>     [80/20(질량비)]   Mw ; 8000
- <305>     (2) 메틸아크릴레이트 중합체(\*) Mw ; 1000   5 질량부
- <306>     · 메틸렌클로라이드   475 질량부
- <307>     · 에탄올   50 질량부
- <308>     (\*) 일본 특허 출원 공개 제2000-128911호 공보의 제3 실시예에 기재된 중합 방법으로 메틸아크릴레이트 모노머를 중합하여, Mw 1000, Mn 700의 폴리머를 얻었다. 이 반응물의 수산기(OHV ; mg/g KOH)는 50이었다.
- <309>     (매트제 용액 조성)
- <310>     · 평균 입경 16nm의 실리카 입자 분산액   11.0 질량부
- <311>     · 메틸렌클로라이드(제1 용매)   76.1 질량부
- <312>     · 에탄올(제2 용매)   3.5 질량부
- <313>     · 아세틸프로피오닐셀룰로오스(아세틸 치환도 2.06, 프로피오닐 치환도 0.79)   1.9 질량부
- <314>     <매트제 용액의 조제>
- <315>     상기 평균 입경 16nm의 실리카 입자[AEROSIL R972, 일본 아에로질(주)제]를 20 질량부, 메탄올 80 질량부를 30분간 잘 교반 혼합하여 실리카 입자 분산액을 조제하였다. 이 실리카 입자 분산액 11 질량부에 상기한 각 조성물을 첨가하여 분산기에 투입하고, 또한 30분 이상 교반하여 각 성분을 용해하여, 매트제 용액을 조제하였다.
- <316>     (편광판 보호 필름의 제조)
- <317>     상기 처방의 도프 조성물 A를 밀봉 용기에 투입하고, 70℃까지 가열하고 교반하면서, 셀룰로오스트리아세테이트(TAC)를 완전히 용해하여 도프를 얻었다. 용해에 필요로 한 시간은 4시간이었다. 도프 조성물 A를 여과한 후, 매트제 용액 6.5 질량부를 혼합하고, 그 혼합액을, 벨트 유연 장치를 사용하여 도프 온도 35℃에서 22℃의 스테인리스 밴드 지지체 상에 균일하게 유연하였다. 스테인리스 밴드 지지체의 온도는 20℃였다.
- <318>     그 후, 박리 가능한 범위까지 건조시킨 후, 스테인리스 밴드 지지체 상으로부터 도프를 박리하였다. 이때의 도프의 잔류 용매량은 25질량%였다. 도프 유연으로부터 박리까지 필요로 한 시간은 3분이었다. 스테인리스 밴드 지지체로부터 10kg/m의 장력으로 박리시켜, 140℃ 하에서 텐타로 폭 방향으로 2% 연신시킨 후, 다수의 롤로 반송시키면서 120℃, 135℃의 건조 존에서 건조를 종료시켜, 필름 양단부에 폭 10mm, 높이 5μm의 너링 가공을 실시하여, 막 두께 40μm의 셀룰로오스트리아세테이트 필름으로 이루어지는 편광판 보호 필름 시료 1을 제조하였다.
- <319>     상기 제조한 편광판 보호 필름 시료 1의 필름 폭은 1500mm, 권취 길이는 500m로 하였다. 헤이즈[(주)무라카미 색채 기술 연구소제 헤이즈 미터 HM150에 의해 측정]는 3%이고, 단일 부재 투과율[(주)히타치 제작소제 적분구가 부착된 분광 광도계 U-4100에 의해 측정]은 97%였다. MD 방향의 인장 탄성률은 4.6GPa, TD 방향은 3.9GPa였다. 권취 장력은 초기 장력 10kg/m, 최종 권취 장력 8kg/m로 하였다.
- <320>     [편광판 보호 필름 시료 2 내지 12의 제조]
- <321>     또한, 상기 편광판 보호 필름 시료 1의 제조에 있어서, 표 1에 기재한 바와 같이, 각 편광판 보호 필름 시료의 막 두께, 연신 배율, 박리 시의 잔류 용매량, 박리 시의 박리 장력을 변경한 것 이외는 마찬가지로 하여, 편광판 보호 필름 시료 2 내지 12를 제조하였다.
- <322>     《처방 2: 편광판 보호 필름 시료 13 내지 22의 제조》
- <323>     [편광판 보호 필름 시료 13의 제조]
- <324>     (도프 조성물 B 처방)
- <325>     · 리타데이션 조정제(음의 배향 복굴절성을 갖는 화합물)

- <326> (1) p-톨루엔술폰아미드(예시 화합물 A-4) 44.3 질량부
- <327> · 2-히드록시-4-옥타녹시벤조페논 7.9 질량부
- <328> · 메틸렌클로라이드(제1 용매) 58.8 질량부
- <329> · 메탄올(제2 용매) 8.4 질량부
- <330> · 트리아세틸셀룰로오스(아세트화도 61.0%) 2.2 질량부
- <331> (편광판 보호 필름의 제조)
- <332> 상기 도프 조성물 B를 95.6 질량부와, 매트제 용액(전출) 1.8 질량부를, 각각 여과한 후에 혼합하여, 상기 편광판 보호 필름 1과 마찬가지로 하여 막 두께 40 $\mu$ m(MD 방향 탄성률 4.4GPa, TD 방향 탄성률 3.6GPa)의 편광판 보호 필름 시료 13을 제조하였다.
- <333> [편광판 보호 필름 시료 14 내지 22의 제조]
- <334> 상기 편광판 보호 필름 시료 13의 제조에 있어서, 표 1에 기재한 바와 같이 각 편광판 보호 필름 시료의 막 두께, 연신 배율, 박리 시의 잔류 용매량, 박리 시의 박리 장력을 변경한 것 이외는 마찬가지로 하여, 편광판 보호 필름 시료 14 내지 22를 제조하였다.
- <335> 《처방 3: 편광판 보호 필름 시료 23의 제조》
- <336> 상기 편광판 보호 필름 시료 1의 제조에 있어서, 도프 조성물 A의 조성으로서, 메틸메타크릴레이트-2-히드록시 에틸아크릴레이트 공중합체 및 메틸아크릴레이트 중합체 대신에, 옥타아세틸수크로오스를 13 질량부 사용한 것 이외는 마찬가지로 하여, 편광판 보호 필름 시료 23을 제조하였다.
- <337> 《그 밖의 편광판 보호 필름 시료》
- <338> 그 밖의 비전극층의 편광판 보호 필름으로서, 시판의 코니카 미놀타 옵트(주)제의 코니카 미놀타택 KC4UY(40 $\mu$ m의 TAC 필름, 이하 4UY로 줄임) 및 KC8UY(80 $\mu$ m의 TAC 필름, 이하 8UY로 줄임), 후지 포토 필름(주)제의 후지택 UZ-TAC 40 $\mu$ m(이하, 4UZ로 줄임) 및 UZ-TAC 80 $\mu$ m(이하, 8UZ로 줄임)를 사용하였다.
- <339> 또한, 각 편광판 보호 필름 시료의 리타레이션값을 표 1에 나타내지만, 리타레이션값은 각각 제품간의 로트 편차가 있어, 실시예 사용한 로트마다의 측정값을 기재하였다.
- <340> 《막 두께· 두께의 측정 방법》
- <341> 두께가 10 $\mu$ m 미만인 경우, 박막용 분광 광도계 오즈카 전자(주)제의 「순간 멀티 측광 시스템 MCPD-2000」을 사용하여 측정하였다. 두께가 10 $\mu$ m 이상인 경우, 알리츠제 디지털 마이크로미터 「KC-351C형」을 사용하여 측정하였다.

표 1

| 편광판 | 막두께<br>( $\mu\text{m}$ ) | R값<br>(%) | 조성제<br>(질량부) | 연신 배율<br>(축 방향) | 잔류 용매량<br>(질량%) | 박리 강도<br>(N/m) | 리터레이션 (nm) |      |               |               |
|-----|--------------------------|-----------|--------------|-----------------|-----------------|----------------|------------|------|---------------|---------------|
| 번호  | 필름 시료                    | 종류        | (질량부)        | (축 방향)          | (질량%)           | (N/m)          | R0         | Rt   | $\Delta R(t)$ | $\Delta R(t)$ |
| 1   | 40                       | * 1       | 13           | 2               | 25              | 100            | 0.2        | 1.0  | 5.0           | 10            |
| 2   | 50                       | * 1       | 13           | 2               | 25              | 100            | 0.4        | 0.5  | 6.5           | 15            |
| 3   | 30                       | * 1       | 13           | 2               | 25              | 100            | 0.3        | 1.3  | 4.0           | 9             |
| 4   | 20                       | * 1       | 13           | 2               | 25              | 100            | 0.2        | 1.5  | 3.0           | 6             |
| 5   | 60                       | * 1       | 13           | 2               | 25              | 100            | 0.4        | 0    | 8.0           | 19            |
| 6   | 80                       | * 1       | 13           | 2               | 25              | 100            | 0.5        | -2.0 | 11.0          | 23            |
| 7   | 40                       | * 1       | 13           | 15              | 25              | 100            | 0.4        | 1.0  | 6.0           | 10            |
| 8   | 40                       | * 1       | 13           | 20              | 25              | 100            | 0.7        | 1.2  | 7.0           | 10            |
| 9   | 40                       | * 1       | 13           | 2               | 130             | 100            | 0.3        | 0    | 5.0           | 9             |
| 10  | 40                       | * 1       | 13           | 2               | 160             | 100            | 0.7        | 2.5  | 6.0           | 11            |
| 11  | 40                       | * 1       | 13           | 2               | 25              | 130            | 0.7        | 2.5  | 6.0           | 11            |
| 12  | 40                       | * 1       | 13           | 2               | 25              | 180            | 1.5        | 2.5  | 9.0           | 13            |
| 13  | 40                       | * 1       | 13           | 2               | 25              | 100            | 1.5        | 2.5  | 5.0           | 12            |
| 14  | 50                       | A-4       | 44.3         | 2               | 25              | 100            | 1.7        | 3.0  | 7.0           | 18            |
| 15  | 30                       | A-4       | 44.3         | 2               | 25              | 100            | 1.2        | 2.0  | 4.5           | 10            |
| 16  | 80                       | A-4       | 44.3         | 2               | 25              | 100            | 2.0        | 5.0  | 8.0           | 24            |
| 17  | 40                       | A-4       | 44.3         | 15              | 25              | 100            | 2.0        | 5.0  | 6.5           | 17            |
| 18  | 40                       | A-4       | 44.3         | 20              | 25              | 100            | 3.0        | 6.0  | 8.0           | 19            |
| 19  | 40                       | A-4       | 44.3         | 2               | 130             | 100            | 0.9        | 2.0  | 7.0           | 13            |
| 20  | 40                       | A-4       | 44.3         | 2               | 160             | 100            | 2.5        | 0    | 9.0           | 15            |
| 21  | 40                       | A-4       | 44.3         | 2               | 25              | 130            | 1.0        | 2.5  | 6.0           | 12            |
| 22  | 40                       | A-4       | 44.3         | 2               | 25              | 180            | 2.5        | 3.0  | 11.0          | 12            |
| 23  | 40                       | * 2       | 13           | 2               | 25              | 100            | 0.3        | 1.0  | 6.0           | 13            |
| 4UY | 40                       | —         | —            | —               | —               | —              | 0.5        | 39.0 | 7.5           | 15            |
| 8UY | 40                       | —         | —            | —               | —               | —              | 1.0        | 75.0 | 16.0          | 33            |
| 4U2 | 40                       | —         | —            | —               | —               | —              | 2.2        | 40.0 | 7.0           | 15            |
| 8U2 | 80                       | —         | —            | —               | —               | —              | 2.5        | 60.0 | 12.0          | 30            |

\* 1 : 메틸메타크릴레이트-2-히드록시에틸아크릴레이트 공중합체 8질량부와 메틸아크릴레이트 중합체 5질량부의 합산함  
\* 2 : 옥타세틸수크로오스

### <342> 《편광판의 제작》

<343> 이상의 편광판 보호 필름을 사용하여, 편광판 1 내지 31을 제작하였다.

### <345> (편광자의 제작)

<346> 두께 80 $\mu\text{m}$ , 폭 3100mm의 폴리비닐알코올 필름[(주) 크라레제, 평균 중합도 2400, 비누화도 99.9몰%, 길이 800m]을, 30℃의 순수 중에 60초간 침지하여 팽윤시키는 동시에, 길이 방향(유동 방향)으로 연신 배율 2.5배까지 1축 연신하였다. 계속해서, 30℃의 요오드/요오드화칼륨(질량비 = 1/10)의 농도 0.05%의 수용액에 60초간 침지하는 동시에, 종 연신 배율이 2.8배가 되도록 연신한 후, 40℃의 붕산 농도 3질량%, 요오드화칼륨 농도 2질량%의 수용액 중에서 종 연신 배율이 3배가 될 때까지 연신하였다.

<347> 또한 60℃의 붕산 농도가 4질량%, 요오드화칼륨 농도가 3질량%의 수용액 중에서 종 연신 배율이 6배가 될 때까지 연신하였다. 그 후, 25℃의 요오드화칼륨 농도 5질량%의 수용액 중에 30초간 무연신으로 침지하였다. 계속해서, 장력을 유지한 상태에서 40℃에서 1분간 건조를 더 행하여, 두께 20 $\mu\text{m}$ , 폭 1550mm의 편광자를 얻었다. 이 편광자는 연속적으로 제조하였다.

### <348> (편광판 1 내지 31의 제작)

<349> 상기 편광자 및 각 편광판 보호 필름 시료를 긴 방향으로 주행시키면서, 폴리비닐알코올계 접착제에 의해 편광자의 셀 측면에 접합되고, 셀측과는 반대면에 코니카 미놀타택 KC4UY를 롤 두 롤로 연속해서 접합하여, 도 1에 기재된 편광판 보호 필름 T1 내지 T4로서, 각 편광판 보호 필름 시료를 표 2에 나타낸 조합으로 편광판 1 내지 31을 제작하였다.

### <350> 《편광판의 평가》

<351> 이렇게 하여 얻어진 각 편광판에 대해, 하기의 방법으로 경사 방향의 컬러 시프트, 콘트라스트를 평가하여, 얻어진 각 결과를 표 2에 나타낸다. 또한, 일부 크기가 부족한 것은 시트 형상으로 하여 편광판을 제작하였다.

- <352> [액정 표시 장치의 콘트라스트비의 측정]
- <353> 이하의 방법, 액정 셀, 측정 장치를 사용하여 23℃의 암실에서 측정하였다.
- <354> IPS 모드의 액정 셀을 포함하는 액정 표시 장치[마쯔시타 전기 산업(주)제 파나소닉 액정 텔레비전 VIERA TH-26LX60]로부터 액정 패널을 취출하고, 액정 셀의 상하에 배치되어 있던 편광판을 제거하고, 상기 액정 셀의 유리면(표리)을 세정하였다. 계속해서, 각 편광판을, 편광자의 지상축이 액정 셀의 긴 변과 평행( $0 \pm 0.2^\circ$ )이 되도록 액정 셀의 양면에 아크릴 점착제(두께 20 $\mu$ m)를 사용하여 점착하였다.
- <355> 이 액정 표시 장치에 백 화상 및 흑 화상을 표시시켜, ELDIM사제 제품명 「EZ Contrast 160D」에 의해, 표시 화면의 방위각  $45^\circ$  방향, 극각  $60^\circ$  방향에 있어서의 XYZ 표시계의 Y값을 측정하였다. 그리고, 백 화상에 있어서의 Y값(YW)과, 흑 화상에 있어서의 Y값(YB)으로부터 경사 방향의 콘트라스트비 「YW/YB」를 산출하였다. 또한, 방위각  $45^\circ$  라 함은, 패널의 긴 변을  $0^\circ$  로 했을 때에 반시계 방향으로  $45^\circ$  회전시킨 방위를 나타내고, 극각  $60^\circ$  라 함은, 표시 화면의 정면 방향을  $0^\circ$  로 했을 때에 각도  $60^\circ$  로 경사진 방향을 나타낸다.
- <356> 또한, 액정 셀로서는, 마쯔시타 전기 산업(주)제 파나소닉 액정 텔레비전 VIERA TH-26LX60에 탑재되어 있는 것을 사용하였다.
- <357> [액정 표시 장치의 컬러 시프트량의 측정]
- <358> 상기 콘트라스트비의 측정에서 사용한 각 액정 표시 장치에 흑 화상을 표시하고, ELDIM사제 제품명 「EZ Contrast 160D」를 사용하여, 극각  $60^\circ$  방향에 있어서의 전체 방위( $360^\circ$ )의 색상, x값 및 y값을 측정하였다.
- <359> 또한, 극각  $60^\circ$  방위각  $45^\circ$  에 있어서의 EZ Contrast로 계산된 x값, y값에 있어서, 전체 방위의 x, y값의 최대값과 최소값의 차( $\Delta xy$ )를 식:  $\{[x(\text{최대}) - x(\text{최소})]^2 + [y(\text{최대}) - y(\text{최소})]^2\}^{1/2}$ 로부터 산출하였다.
- <360> 또한, 방위각  $45^\circ$  라 함은, 패널의 긴 변을  $0^\circ$  로 했을 때에 반시계 방향으로  $45^\circ$  회전시킨 방위를 나타낸다. 또한, 극각  $60^\circ$  라 함은, 패널에 대해 연직 방향을  $0^\circ$  로 했을 때에  $60^\circ$  경사로부터 본 방위를 나타낸다.
- <361> [코너 불균일 내성의 평가]
- <362> 상기 콘트라스트비의 측정에서 사용한 각 액정 표시 장치를  $60^\circ\text{C}$ , 90%RH로 1500 시간 고온, 고습 처리하고,  $25^\circ\text{C}$ , 60%RH로 20시간 조습한 후, 백라이트를 점등시켜 흑색 표시에서의 광 누설을 관찰하고, 하기의 기준에 따라서 코너 불균일 내성의 평가를 행하였다.
- <363> ◎: 주변의 광 누설은 전혀 확인되지 않는다
- <364> ○: 주변의 광 누설은 거의 없다
- <365> △: 주변의 광 누설이 확인된다
- <366> ×: 주변의 광 누설이 현저하다
- <367> [화상 균일성(내거칠기감)의 평가]
- <368> 상기 콘트라스트비의 측정에서 사용한 각 액정 표시 장치에, 백, 흑, 적, 녹, 청, 컬러 바의 각 화상을 표시하여, 화소에 대한 거칠기감이 존재하는지 여부를 목시 관찰하여, 하기의 기준에 따라서 화상 균일성(내거칠기감)의 평가를 행하였다. 또한, 본 평가에서는 입상성의 재현성이 양호하므로, 마쯔시타 전기 산업(주)제 파나소닉 액정 텔레비전 VIERA TH-26LX60 대신에, 화상 균일성(내거칠기감)의 평가가 용이한 히타치 제작소제 액정 텔레비전 W32L-H9000을 사용하여 제작한 각 액정 표시 장치에 의해 평가하였다.
- <369> ○: 거칠기감이 없다
- <370> ×: 거칠기감이 있다고 느낀다
- <371> 본 발명에 관한 편광판을 사용하여 제작한 액정 표시 장치에서는, 거칠기감은 모두 느껴지지 않고, 화소의 입상감이 느껴지지 않아, 부드러운 영상 인상이 있었다.

표 2

| 편광판<br>번호 | 편광판 보호 필름 시료 번호 |     |     |     | 컬러<br>시프트 | 콘트라스트비 | 코너<br>불균일 내성 | 화상<br>균일성 | 비고   |
|-----------|-----------------|-----|-----|-----|-----------|--------|--------------|-----------|------|
|           | T-1             | T-2 | T-3 | T-4 |           |        |              |           |      |
| 1         | 4UY             | 4UY | 1   | 4UY | 0.10      | 68     | ◎            | ○         | 본 발명 |
| 2         | 4UY             | 4UY | 2   | 4UY | 0.13      | 50     | ○            | ○         | 본 발명 |
| 3         | 4UY             | 4UY | 3   | 4UY | 0.10      | 65     | ◎            | ○         | 본 발명 |
| 4         | 4UY             | 4UY | 4   | 4UY | 0.10      | 68     | ◎            | ○         | 본 발명 |
| 5         | 4UY             | 4UY | 5   | 4UY | 0.17      | 30     | ×            | ○         | 비교예  |
| 6         | 4UY             | 4UY | 6   | 4UY | 0.10      | 65     | ×            | ○         | 비교예  |
| 7         | 4UY             | 4UY | 7   | 4UY | 0.13      | 60     | ○            | ○         | 본 발명 |
| 8         | 4UY             | 4UY | 8   | 4UY | 0.22      | 41     | ×            | ○         | 비교예  |
| 9         | 4UY             | 4UY | 9   | 4UY | 0.10      | 65     | ◎            | ○         | 본 발명 |
| 10        | 4UY             | 4UY | 10  | 4UY | —         | —      | —            | —         | 비교예  |
| 11        | 4UY             | 4UY | 11  | 4UY | 0.10      | 55     | ◎            | ○         | 본 발명 |
| 12        | 4UY             | 4UY | 12  | 4UY | 0.13      | 61     | ×            | ○         | 비교예  |
| 13        | 4UY             | 4UY | 13  | 4UY | 0.10      | 55     | ○            | ○         | 본 발명 |
| 14        | 4UY             | 4UY | 14  | 4UY | 0.12      | 40     | △            | ○         | 본 발명 |
| 15        | 4UY             | 4UY | 15  | 4UY | 0.11      | 57     | ○            | ○         | 본 발명 |
| 16        | 4UY             | 4UY | 16  | 4UY | 0.31      | 44     | ×            | ○         | 비교예  |
| 17        | 4UY             | 4UY | 17  | 4UY | 0.13      | 55     | △            | ○         | 본 발명 |
| 18        | 4UY             | 4UY | 18  | 4UY | 0.22      | 41     | ×            | ○         | 비교예  |
| 19        | 4UY             | 4UY | 19  | 4UY | 0.13      | 56     | △            | ○         | 본 발명 |
| 20        | 4UY             | 4UY | 20  | 4UY | 0.31      | 29     | ×            | ○         | 비교예  |
| 21        | 4UY             | 4UY | 21  | 4UY | 0.11      | 60     | ○            | ○         | 본 발명 |
| 22        | 4UY             | 4UY | 22  | 4UY | 0.21      | 27     | ×            | ○         | 비교예  |
| 23        | 4UY             | 4UY | 23  | 4UY | 0.15      | 70     | ○            | ○         | 본 발명 |
| 24        | 4UY             | 1   | 1   | 4UY | 0.10      | 60     | ◎            | ○         | 본 발명 |
| 25        | 4UY             | 13  | 13  | 4UY | 0.10      | 50     | ○            | ○         | 본 발명 |
| 26        | 8UY             | 8UY | 1   | 4UY | 0.15      | 72     | ○            | ○         | 본 발명 |
| 27        | 8UY             | 8UY | 1   | 4UZ | 0.13      | 60     | △            | ○         | 본 발명 |
| 28        | 8UY             | 1   | 6   | 8UY | 0.25      | 30     | ×            | ×         | 비교예  |
| 29        | 8UY             | 16  | 16  | 4UZ | 0.10      | 50     | ×            | ×         | 비교예  |
| 30        | 8UY             | 16  | 1   | 4UY | 0.10      | 65     | ○            | ○         | 본 발명 |
| 31        | 8UY             | 1   | 4UY | 4UY | 0.25      | 50     | ○            | ○         | 본 발명 |

표 2에 나타난 바와 같이, 비교예에 의한 위상차판의 능숙한 사용에서는 달성되지 않았던 컬러 시프트, 콘트라스트비, 정면 콘트라스트 및 거칠기감의 개선이, 본 발명에 따르면, 위상차판을 사용하지 않고, 우수한 효과를 얻을 수 있었다.

## 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 바람직한 실시 형태에 의한 액정 표시 장치의 개략도.

[부호의 설명]

1: 편광판 보호 필름 T-1

2: 편광자

3: 비전극측 편광판 보호 필름 T-2

4: 비전극측 셀 유리 기판

5: IPS형 액정 셀층

6: 전극측 셀 유리 기판(기판 상에 전극이 형성되어 있음)

7: 전극측 편광판 보호 필름 T-3

8: 편광자

9: 편광판 보호 필름 T-4

10: 비전극측 편광판

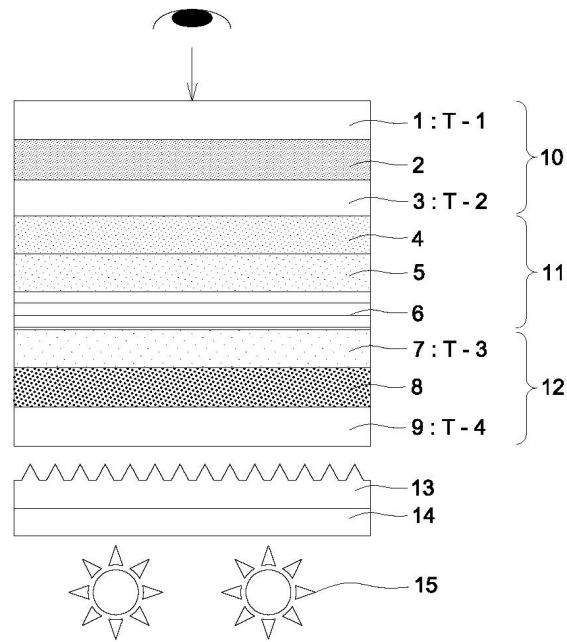
11: IPS형 액정 셀

12: 전극측 편광판

- <41> 13: 프리즘 시트
- <42> 14: 도광판
- <43> 15: 백라이트

도면

도면1



|               |                                                      |         |            |
|---------------|------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)       | 横向电场切换模式液晶显示器                                        |         |            |
| 公开(公告)号       | <a href="#">KR1020090063234A</a>                     | 公开(公告)日 | 2009-06-17 |
| 申请号           | KR1020097006718                                      | 申请日     | 2007-09-25 |
| 申请(专利权)人(译)   | 柯尼卡美能达的先进的层公司                                        |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译) | 柯尼卡美能达的先进的层公司                                        |         |            |
| [标]发明人        | OKA SHIGEKI<br>오까시게끼<br>TACHIBANA NORIKI<br>다찌바나노리끼  |         |            |
| 发明人           | 오까시게끼<br>다찌바나노리끼                                     |         |            |
| IPC分类号        | G02F1/1335 G02B5/30                                  |         |            |
| CPC分类号        | G02F2202/40 G02F1/133528 G02F1/134363 G02F2201/50    |         |            |
| 代理人(译)        | CHANG, SOO KIL                                       |         |            |
| 优先权           | 2006273788 2006-10-05 JP<br>2007039148 2007-02-20 JP |         |            |
| 其他公开文献        | KR101337705B1                                        |         |            |
| 外部链接          | <a href="#">Espacenet</a>                            |         |            |

# 摘要(译)

本发明的目的是提供一种在IPS型液晶显示装置中同时满足色偏，角落不规则和正面对比度的技术。一种IPS型液晶显示装置，具有液晶单元（11），设置在液晶单元的观察者侧的第一偏振板（10），以及设置在液晶单元的背光源侧的第二偏振板（12），第二偏振片

