



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0039932
 (43) 공개일자 2008년05월07일

(51) Int. Cl.

G02F 1/1335 (2006.01) G02F 1/13363 (2006.01)

G02B 5/30 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7004438

(22) 출원일자 2008년02월25일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년02월25일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/315797

국제출원일자 2006년08월10일

(87) 국제공개번호 WO 2007/026524

국제공개일자 2007년03월08일

(30) 우선권주장

JP-P-2005-00249042 2005년08월30일 일본(JP)

(71) 출원인

코니카 미놀타 옵토 인코포레이티드

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

(72) 발명자

다케베, 다까시

일본 1928505 도쿄 하치오지시 이시카와마치 2970

코니카 미놀타옵토 인코포레이티드 내

오까, 시게끼

일본 1928505 도쿄 하치오지시 이시카와마치 2970

코니카 미놀타옵토 인코포레이티드 내

시미즈, 구니오

일본 1928505 도쿄 하치오지시 이시카와마치 2970

코니카 미놀타옵토 인코포레이티드 내

(74) 대리인

이석재, 장수길

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 편광판, 및 그것을 이용한 액정 표시 장치

(57) 요 약

본 발명은 장시간 내구 처리나 고온고습이라는 가혹한 내구 처리를 행하여도 편광판의 치수 안정성이 우수하고, 코너 열룩(광 누설)이 없으며, 습도 변동시 리타데이션 안정성이 높은 셀룰로오스에스테르 필름, 그것을 이용한 시야각 안정성이 높은 편광판 및 IPS, FFS 등의 IPS형 액정 표시 장치를 제공한다. 본 발명의 편광판은 2매의 투명 지지체 A, B에 의해 편광자를 협지하여 이루어지는 편광판에 있어서, (i) 상기 투명 지지체 A는 비인산에스테르계 가소제를 함유하고, 실질적으로 인산에스테르계 가소제를 포함하지 않는 연신 셀룰로오스에스테르 필름이고, (ii) 상기 투명 지지체 B는 리타데이션값 Ro가 0 내지 10 nm, 리타데이션값 Rt가 -30 내지 20 nm의 범위인 연신 셀룰로오스에스테르 필름인 것을 특징으로 한다.

특허청구의 범위

청구항 1

2매의 투명 지지체 A, B에 의해 편광자를 협지하여 이루어지는 편광판에 있어서, (i) 상기 투명 지지체 A는 비인산에스테르계 가소제를 함유하고, 실질적으로 인산에스테르계 가소제를 포함하지 않는 연신 셀룰로오스에스테르 필름 (a)이며, (ii) 상기 투명 지지체 B는 하기 수학식 I에 의해 정의되는 리타데이션값 Ro 가 0 내지 10 nm, 하기 수학식 II에 의해 정의되는 리타데이션값 Rt 가 -30 내지 20 nm의 범위인 연신 셀룰로오스에스테르 필름 (b)인 것을 특징으로 하는 편광판.

<수학식 I>

$$Ro = (nx - ny) \times d$$

<수학식 II>

$$Rt = \{(nx + ny) / 2 - nz\} \times d$$

(식 중, nx 는 필름 면내의 지상축 방향의 굴절률이고, ny 는 필름 면내의 진상축 방향의 굴절률이며, nz 는 필름 두께 방향의 굴절률이고, d 는 필름의 두께(nm)임)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 투명 지지체 B가 상기 수학식 I에 의해 정의되는 리타데이션값 Ro 가 0 내지 5 nm이고, 상기 수학식 II에 의해 정의되는 리타데이션값 Rt 가 -10 내지 10 nm의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 투명 지지체 B가 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하여 얻어진 중량 평균 분자량이 500 이상 30000 이하인 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 투명 지지체 B가 중량 평균 분자량이 500 이상 30000 이하인 아크릴계 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 아크릴계 중합체가 아크릴산메틸에스테르 단량체 단위를 30 질량% 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 아크릴계 중합체가 수산기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르 단량체 단위를 2 내지 20 질량% 함유하는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 아크릴계 중합체가 주쇄의 적어도 한쪽의 말단에 수산기를 갖는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 8

제4항에 있어서, 상기 아크릴계 중합체가, 분자 내에 방향환과 친수성기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체와 분자 내에 방향환을 갖지 않고 친수성기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체를 공중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 5000 이상 30000 이하의 중합체 X, 및 방향환을 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 500 이상 3000 이하의 중합체 Y의 2종을 포함하는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 투명 지지체 A에 포함되는 비인산에스테르계 가소제가 다가 카르복실산에스테르계 가소제, 글리콜레이트계 가소제, 프탈산에스테르계 가소제, 지방산 에스테르계 가소제, 다가 알코올에스테르계 가소제, 폴리에스테르계 가소제 및 중합체계 가소제로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 투명 지지체 A에 포함되는 가소제의 1종 이상이 다가 알코올에스테르계 가소제인 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 투명 지지체 B가 다가 알코올에스테르계 가소제, 폴리에스테르계 가소제, 아크릴 중합체계 가소제로부터 선택되는 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 투명 지지체 A, B의 막 두께가 10 내지 70 μm 인 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 편광판을 이용한 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

청구항 14

제13항에 있어서, 횡전계 스위칭 모드형 액정 표시 장치인 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

명세서

기술 분야

<1> 본 발명은 편광판, 및 그것을 이용한 액정 표시 장치에 관한 것이고, 특히 횡전계 스위칭모드형 액정 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 액정 표시 장치의 고성능·고품위화에 따라, 편광판에 이용되는 편광판 보호 필름으로서 여러 가지 요구가 이루어지고 있다.

<3> 현재 일반적으로 이용되고 있는 액정 표시 장치의 편광판 보호 필름으로는, 셀룰로오스에스테르를 재료로 한 필름이 이용되고 있다. 셀룰로오스에스테르 필름은 일반적으로 평면성의 확보 등의 관점에서 용액 유연 제막법이 취해지고 있고, 필름 면내의 굴절률에 대하여 두께 방향의 굴절률이 낮아지는 경향이 있다.

<4> 하기 특히 문헌 1에 에틸렌성 중합체를 첨가함으로써 광학적 이방성이 저감된 셀룰로오스에스테르 필름에 대해서 기재되어 있지만, 특히 Rt를 저감시킨 필름으로는 장시간 내구 후에 편광자가 열화하기 쉽다는 것을 알 수 있었다.

<5> 또한, 편광판은 액정 디스플레이의 표시 성능(시야각, 색, 계조)에 강하게 영향을 주기 때문에, 특히 장시간 사용시나 고온고습 내구 후의 치수 안정성이나, 리타데이션의 안정성이 우수할 것, 특히 편광자의 흡수축 방향의 치수 안정성이나 편광자 열화가 우수할 것이 요구된다.

<6> 장시간 내구 처리 후나 고온고습 내구 후의 편광판의 치수 변화가 크면, 편광판과 점착제 또는 점착층을 통해 접착되어 있는 액정셀 사이에 응력이 발생하고, 흑색 표시시에 색이 하얗게 빠지는, 소위 코너 얼룩이라 불리는 현상이 발생한다.

<7> 특히, 횡전계 스위칭모드형(이후, IPS형이라 함) 액정 표시 장치에서, 상기 광학적 이방성이 저감된 셀룰로오스에스테르 필름을 갖는 편광판을 사용하면, 장시간 사용하거나 화면의 휘도를 조정하면, 백 라이트로부터의 대량의 발열에 의해 상기 코너 얼룩이라 불리는 현상이나 콘트라스트 저하, 컬러 시프트 등의 시인성의 변화가 있는 것을 알 수 있어 조급한 개선이 요구되고 있었다.

<8> 특히 문헌 1: 일본 특허 공개 제2003-12859호 공보

발명의 상세한 설명

- <9> 본 발명은 상기 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적은 장시간 내구 처리나 고온고습이라는 가혹한 내구 처리를 행하여도 편광판의 치수 안정성이 우수하고, 코너 얼룩(광 누설)이 없으며, 습도 변동시 리타데이션 안정성이 높은 셀룰로오스에스테르 필름, 그것을 이용한 시야각 안정성이 높은 편광판 및 IPS, FFS 등의 IPS형 액정 표시 장치를 제공하는 것에 있다.
- <10> 본 발명의 상기 과제는 이하의 구성에 의해 달성된다.
- <11> (1) 2매의 투명 지지체 A, B에 의해 편광자를 협지하여 이루어지는 편광판에 있어서, (i) 상기 투명 지지체 A는 비인산에스테르계 가소제를 함유하고, 실질적으로 인산에스테르계 가소제를 포함하지 않는 연신 셀룰로오스에스테르 필름 (a)이며, (ii) 상기 투명 지지체 B는 하기 수학식 I에 의해 정의되는 리타데이션값 Ro 가 0 내지 10 nm, 하기 수학식 II에 의해 정의되는 리타데이션값 Rt 가 -30 내지 20 nm의 범위인 연신 셀룰로오스에스테르 필름 (b)인 것을 특징으로 하는 편광판.
- 수학식 I**
- <12> $Ro = (nx - ny) \times d$
- 수학식 II**
- <13> $Rt = \{(nx + ny) / 2 - nz\} \times d$
- <14> (식 중, nx 는 필름 면내의 지상축 방향의 굴절률이고, ny 는 필름 면내의 진상축 방향의 굴절률이며, nz 는 필름 두께 방향의 굴절률이고, d 는 필름의 두께(nm)임)
- <15> (2) 상기 (1)에 있어서, 상기 투명 지지체 B가 상기 수학식 I에 의해 정의되는 리타데이션값 Ro 가 0 내지 5 nm이고, 상기 수학식 II에 의해 정의되는 리타데이션값 Rt 가 -10 내지 10 nm의 범위인 것을 특징으로 하는 편광판.
- <16> (3) 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 투명 지지체 B가 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하여 얻어진 중량 평균 분자량이 500 이상 30000 이하인 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 편광판.
- <17> (4) 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 투명 지지체 B가 중량 평균 분자량이 500 이상 30000 이하인 아크릴계 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 편광판.
- <18> (5) 상기 (4)에 있어서, 상기 아크릴계 중합체가 아크릴산메틸에스테르 단량체 단위를 30 질량% 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 편광판.
- <19> (6) 상기 (4)에 있어서, 상기 아크릴계 중합체가 수산기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르 단량체 단위를 2 내지 20 질량% 함유하는 것을 특징으로 하는 편광판.
- <20> (7) 상기 (4)에 있어서, 상기 아크릴계 중합체가 주쇄의 적어도 한쪽의 말단에 수산기를 갖는 것을 특징으로 하는 편광판.
- <21> (8) 상기 (4)에 있어서, 상기 아크릴계 중합체가, 분자 내에 방향환과 친수성기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체와 분자 내에 방향환을 갖지 않고 친수성기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체를 공중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 5000 이상 30000 이하의 중합체 X, 및 방향환을 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 500 이상 3000 이하의 중합체 Y의 2종을 포함하는 것을 특징으로 하는 편광판.
- <22> (9) 상기 (1)에 있어서, 상기 투명 지지체 A에 포함되는 비인산에스테르계 가소제가 다가 카르복실산에스테르계 가소제, 글리콜레이트계 가소제, 프탈산에스테르계 가소제, 지방산 에스테르계 가소제, 다가 알코올에스테르계 가소제, 폴리에스테르계 가소제 및 중합체계 가소제로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 편광판.
- <23> (10) 상기 (1)에 있어서, 상기 투명 지지체 A에 포함되는 가소제의 1종 이상이 다가 알코올에스테르계 가소제인 것을 특징으로 하는 편광판.
- <24> (11) 상기 (1)에 있어서, 상기 투명 지지체 B가 다가 알코올에스테르계 가소제, 폴리에스테르계 가소제, 아크릴 중합체계 가소제로부터 선택되는 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 편광판.

<25> (12) 상기 (1)에 있어서, 상기 투명 지지체 A, B의 막 두께가 10 내지 70 μm 인 것을 특징으로 하는 편광판.

<26> (13) 상기 (1) 내지 (12) 중 어느 하나에 기재된 편광판을 이용한 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

<27> (14) 상기 (13)에 있어서, 횡전계 스위칭모드형 액정 표시 장치인 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

<28> <발명의 효과>

<29> 본 발명에 의해, 장시간 내구 처리나 고온고습이라는 가혹한 내구 처리를 행하여도, 편광판의 치수 안정성이 우수하고, 코너 얼룩(광 누설)이 없으며, 습도 변동시의 리타데이션 안정성이 높은 셀룰로오스에스테르 필름, 그것을 이용한 시야각 안정성이 높은 편광판 및 IPS, FFS 등의 IPS형 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.

<30> <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

<31> 이하, 본 발명을 실시하기 위한 최선의 형태에 대해서 상세히 설명한다.

<32> 이하 본 발명을 실시하기 위한 최선의 형태에 대해서 상세히 설명하지만, 본 발명이 이것으로 한정되는 것은 아니다.

<33> 본 발명의 편광판은, 2매의 투명 지지체 A, B에 의해 편광자를 협지하여 이루어지는 편광판에 있어서, (i) 상기 투명 지지체 A는 비인산에스테르계 가소제를 함유하고, 실질적으로 인산에스테르계 가소제를 포함하지 않는 연신 셀룰로오스에스테르 필름 (a)이며, (ii) 상기 투명 지지체 B는 하기 수학식 I에 의해 정의되는 리타데이션값 Ro가 0 내지 10 nm, 하기 수학식 II에 의해 정의되는 리타데이션값 Rt가 -30 내지 20 mn의 범위인 연신 셀룰로오스에스테르 필름 (b)인 것을 특징으로 한다.

<34> (이하, 본 발명의 투명 지지체 A, B, 연신 셀룰로오스에스테르 필름 (a), 연신 셀룰로오스에스테르 필름 (b)를 단순히 셀룰로오스에스테르 필름이라 하는 경우도 있음)

<35> <수학식 I>

$$\text{Ro} = (nx - ny) \times d$$

<37> <수학식 II>

$$\text{Rt} = \{(nx + ny) / 2 - nz\} \times d$$

<39> (식 중, nx는 필름 면내의 지상축 방향의 굴절률이고, ny는 필름 면내의 진상축 방향의 굴절률이며, nz는 필름 두께 방향의 굴절률이고, d는 필름의 두께(nm)임)

<40> 본 발명자들은 상기 과제를 감안하여 예의 검토한 결과, 편광자를 협지하는 편광판 보호 필름의 한쪽이 비인산에스테르계 가소제를 함유하고, 실질적으로 인산에스테르계 가소제를 포함하지 않는 연신 셀룰로오스에스테르 필름이며, 다른 한쪽이 광학적 이방성의 저감된 연신 셀룰로오스에스테르 필름일 때에, 치수 안정성이 우수하고, 코너 얼룩(광 누설)이 없으며, 습도 변동시 리타데이션 안정성이 높은 편광판이 얻어지는 것을 발견한 것이다.

<41> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

<42> (투명 지지체 A)

<43> 본 발명에서의 투명 지지체 A의 기재는 셀룰로오스에스테르 필름이고, Mw/Mn의 값은 1.4 내지 3.0인 셀룰로오스에스테르 필름을 함유하는 것이 바람직하다. 셀룰로오스에스테르의 합성 과정에서 1.4 미만으로 하는 것은 곤란하고, 젤 여과 등에 의해서 분획함으로써 분자량이 균일한 셀룰로오스에스테르를 얻을 수 있지만, 비용이 현저히 들기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 3.0을 초과하면 평면성의 유지 효과가 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 보다 바람직하게는 1.7 내지 2.2이다.

<44> 또한, 셀룰로오스에스테르의 수 평균 분자량(Mn)이 80000 내지 200000인 것이 바람직하다.

<45> 본 발명의 효과는, 셀룰로오스에스테르의 분자량이 크고, 분자량의 분포가 적으면, 첨가되어 있는 가소제나 자외선 흡수제가 용출하기 어려워져 발현하는 것이라 추측된다. 이 효과는 2축 연신에 의해서 셀룰로오스에스테르 분자가 가로 방향으로 배향함으로써 더욱 현저해지는 것으로 추측하고 있다. 셀룰로오스에스테르의 총아실기 치환도가 2.6 내지 3.0의 범위, 특히 2.7 내지 2.9의 범위에 있는 것도, 적절한 비율로 미치환의 수산기가 셀룰로오스 주체에 남아 있는 것도 수소 결합 등에 의해서 가소제나 자외선 흡수제의 용출을 방지하는 데 기여

하고 있는 것으로 생각된다. 사용하는 가소제는 특별히 한정되지 않지만, 그 때에 종래 일반적으로 사용되고 있는 인산에스테르계의 가소제는 실질적으로 함유하지 않는 것이 필요하다. 실질적으로 함유하지 않는다는 것은, 셀룰로오스에스테르 필름 중 고형분 총량에 대하여 인산에스테르계의 가소제의 함유량이 1 질량% 미만인 것을 의미하고, 바람직하게는 0.1 질량% 미만이며, 0 질량%(검출한계 이하)인 것이 바람직하다.

<46> 즉, 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름은 비인산에스테르계의 가소제를 함유하고, 상기 가소제는 시트로산에스테르계 가소제, 글리콜레이트계 가소제, 프탈산에스테르계 가소제, 지방산 에스테르계 가소제 및 다가 알코올에스테르계 가소제, 폴리에스테르계 가소제, 아크릴계 가소제로부터 선택되는 것이 바람직하다. 인산에스테르계 가소제를 함유하면, 그것 자신이 용출하기 쉬울 뿐만 아니라, 다른 가소제도 용출하기 쉬워져서, 셀룰로오스에스테르로부터 가소제가 많이 빠짐으로써 편평판 보호 필름으로서의 특성이 열화하기 쉽다.

<47> 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

<48> 본 발명에 이용되는 셀룰로오스에스테르의 분자량은 수 평균 분자량(M_n)으로 80000 내지 200000인 것이 바람직하게 이용된다. 100000 내지 200000이 더욱 바람직하고, 150000 내지 200000이 특히 바람직하다.

<49> 본 발명에 이용되는 셀룰로오스에스테르는 중량 평균 분자량(M_w)과 수 평균 분자량(M_n)의 비, M_w/M_n 이 상기한 바와 같이 1.4 내지 3.0이지만, 바람직하게는 1.7 내지 2.2의 범위이다.

<50> 셀룰로오스에스테르의 평균 분자량 및 분자량 분포는 고속 액체 크로마토그래피를 이용하여 공지된 방법으로 측정할 수 있다. 이것을 이용하여 수 평균 분자량, 중량 평균 분자량을 산출하고, 그 비(M_w/M_n)를 계산할 수 있다.

<51> 측정 조건은 이하와 같다.

<52> 용매: 메틸렌클로라이드

<53> 칼럼: 쇼덱스(Shodex) K806, K805, K803G(쇼와 덴코(주)제를 3개 접속하여 사용함)

<54> 칼럼 온도: 25 °C

<55> 시료 농도: 0.1 질량%

<56> 검출기: RI Model 504(GL 사이언스사제)

<57> 펌프: L6000(히타치 세이사꾸쇼(주)제)

<58> 유량: 1.0 mL/분

<59> 교정 곡선: 표준 폴리스티렌 STK standard 폴리스티렌(도소(주)제) $M_w=1000000$ 내지 500까지의 13 샘플에 의한 교정 곡선을 사용하였다. 13 샘플은 거의 등간격으로 이용하는 것이 바람직하다.

<60> 본 발명에 이용되는 셀룰로오스에스테르는 탄소수 2 내지 22 정도의 카르복실산에스테르이고, 특히 셀룰로오스의 저급 지방산 에스테르인 것이 바람직하다. 셀룰로오스의 저급 지방산 에스테르에서의 저급 지방산이란 탄소원자수가 6 이하인 지방산을 의미하고, 예를 들면 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스프로피오네이트, 셀룰로오스부티레이트, 셀룰로오스아세테이트프탈레이트 등이나, 일본 특히 공개 (평)10-45804호, 동8-231761호, 미국 특히 제2,319,052호 등에 기재되어 있는 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트, 셀룰로오스아세테이트부티레이트 등의 혼합 지방산 에스테르를 이용할 수 있다. 또는, 일본 특히 공개 제2002-179701호, 일본 특히 공개 제2002-265639호, 일본 특히 공개 제2002-265638호에 기재된 방향족 카르복실산과 셀룰로오스와의 에스테르, 셀룰로오스아실레이트도 바람직하게 이용된다. 상기 기재 중에서도, 특히 바람직하게 이용되는 셀룰로오스의 저급 지방산 에스테르는 셀룰로오스트리아세테이트, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트, 셀룰로오스아세테이트부티레이트이다. 이들 셀룰로오스에스테르는 혼합하여 이용할 수도 있다.

<61> 투명 지지체 A에 이용되는 셀룰로오스에스테르는 총아실기 치환도 2.6 내지 3.0의 것이 이용된다. 후술하는 투명 지지체 B에 이용되는 셀룰로오스에스테르는 총아실기 치환도 2.8 내지 3.0의 것이 바람직하게 이용되지만, 이 점 이외에는 투명 지지체 A에서 이용되는 셀룰로오스에스테르와 마찬가지의 특성의 것이 이용된다.

<62> 셀룰로오스트리아세테이트 이외에 바람직한 셀룰로오스에스테르는 탄소 원자수 2 내지 4의 아실기를 치환기로서 갖고, 아세틸기의 치환도를 X로 하고 프로피오닐기 또는 부티릴기의 치환도를 Y로 했을 때, 하기 수학식 a 및 b를 동시에 충족시키는 셀룰로오스에스테르이다.

수학식 a<63> $2.6 \leq X+Y \leq 3.0$ **수학식 b**<64> $0 \leq X \leq 2.95$

<65> 그 중에서도 $1.5 \leq X \leq 2.95$, $0.1 \leq Y \leq 1.5$ 의 셀룰로오스아세테이트프로파이드(총아실기 치환도=X+Y) 또는 셀룰로오스아세테이트부티레이트가 바람직하다. 아실기로 치환되어 있지 않은 부분은 통상 수산기로서 존재하고 있다. 이들은 공지된 방법으로 합성할 수 있다.

<66> 이들 아실기 치환도는 ASTM-D817-96에 규정된 방법에 준하여 측정할 수 있다.

<67> 셀룰로오스에스테르는 면화 린터, 목재 펄프, 케나프 등을 원료로 하여 합성된 셀룰로오스에스테르를 단독 또는 혼합하여 이용할 수 있다. 특히 면화 린터(이하, 간단히 린터라고도 함), 목재 펄프로부터 합성된 셀룰로오스에스테르를 단독 또는 혼합하여 이용하는 것이 바람직하다.

<68> 또한, 이들로부터 얻어진 셀룰로오스에스테르는 각각 임의의 비율로 혼합 사용할 수 있다. 이들 셀룰로오스에스테르는 셀룰로오스 원료를, 아실화제가 산 무수물(아세트산 무수물, 프로피온산 무수물, 부티르산 무수물)인 경우에는 아세트산과 같은 유기산이나 메틸렌클로라이드 등의 유기 용매를 이용하고, 황산과 같은 양성자성 촉매를 이용하여 통상법에 의해 반응시켜 얻을 수 있다.

<69> 아세틸셀룰로오스의 경우, 아세트화율을 높이고자 하면, 아세트화 반응의 시간을 연장할 필요가 있다. 단, 반응 시간을 너무 길게 잡으면 분해가 동시에 진행되고, 중합체의 절단이나 아세틸기의 분해 등이 일어나 바람직하지 않은 결과를 가져온다. 따라서, 아세트화도를 높이고, 분해를 어느 정도 억제하기 위해서는, 반응 시간은 특정 범위로 설정하는 것이 필요하다. 반응 시간으로 규정하는 것은 반응 조건이 다양하고, 반응 장치나 설비 그 밖의 조건으로 크게 변하기 때문에 부적절하다. 중합체의 분해가 진행됨에 따라서 분자량 분포가 넓어지기 때문에, 셀룰로오스에스테르의 경우에도 분해의 정도는 통상 이용되는 중량 평균 분자량(M_w)/수 평균 분자량(M_n)의 값으로 규정할 수 있다. 즉 셀룰로오스트리아세테이트의 아세트화의 과정에서, 지나치게 길어 분해가 지나치게 진행되는 것이 아니면서 아세트화에는 충분한 시간 동안 아세트화 반응을 행하게 하기 위한 반응 정도의 하나의 지표로서 중량 평균 분자량(M_w)/수 평균 분자량(M_n)의 값을 이용할 수 있다.

<70> 셀룰로오스에스테르의 제조법의 일례를 이하에 나타내면, 셀룰로오스 원료로서 면화 린터 100 질량부를 해체하고, 40 질량부의 아세트산을 첨가하고, 36 °C에서 20 분간 전처리 활성화를 하였다. 그 후, 황산 8 질량부, 아세트산 무수물 260 질량부, 아세트산 350 질량부를 첨가하고, 36 °C에서 120 분간 에스테르화를 행하였다. 24 % 아세트산마그네슘 수용액 11 질량부로 중화한 후, 63 °C에서 35 분간 비누화 숙성하여 아세틸셀룰로오스를 얻었다. 이것을 10배의 아세트산 수용액(아세트산:물=1:1(질량비))을 이용하여 실온에서 160 분간 교반한 후, 여과, 건조시켜서 아세틸 치환도 2.75의 정제 아세틸셀룰로오스를 얻었다. 이 아세틸셀룰로오스는 M_n 이 92,000, M_w 가 156,000, M_w/M_n 은 1.7이었다. 마찬가지로 셀룰로오스에스테르의 에스테르화 조건(온도, 시간, 교반), 가수분해 조건을 조정함으로써 치환도, M_w/M_n 비가 다른 셀룰로오스에스테르를 합성할 수 있다.

<71> 또한, 합성된 셀룰로오스에스테르는 정제하여 저분자량 성분을 제거하거나, 미아세트화의 성분을 여과로 제거하는 것도 바람직하게 행해진다.

<72> 또한, 혼합산 셀룰로오스에스테르의 경우에는, 일본 특허 공개 (평)10-45804호 공보에 기재된 방법에 의해서 얻을 수 있다. 아실기의 치환도의 측정 방법은 ASTM-D817-96의 규정에 준하여 측정할 수 있다.

<73> 또한, 셀룰로오스에스테르는 셀룰로오스에스테르 중 미량 금속 성분에 의해서도 영향을 받는다. 이들은 제조 공정에서 사용되는 물과 관계된다고 생각되는데, 불용성의 핵이 될 수 있는 성분은 적은 것이 바람직하고, 철, 칼슘, 마그네슘 등의 금속 이온은 유기의 산성기를 포함하고 있을 가능성이 있는 중합체 분해물 등과 염 형성함으로써 불용물을 형성하는 경우가 있어 적은 것이 바람직하다. 철(Fe) 성분에 대해서는 1 ppm 이하인 것이 바람직하다. 칼슘(Ca) 성분에 대해서는, 지하수나 하천의 물 등에 많이 포함되고, 이것이 많으면 경수가 되고, 음료수에서도 부적당하지만, 카르복실산이나 슬픈산 등의 산성 성분과, 또한 많은 배위자와 배위 화합물, 즉 치체를 형성하기 쉬워, 대부분의 불용인 칼슘에서 유래하는 스컴(불용성의 앙금, 턱물)을 형성한다.

<74> 칼슘(Ca) 성분은 60 ppm 이하, 바람직하게는 0 내지 30 ppm이다. 마그네슘(Mg) 성분에 대해서는, 역시 지나치

게 많으면 불용분이 발생하기 때문에, 0 내지 70 ppm인 것이 바람직하고, 특히 0 내지 20 ppm인 것이 바람직하다. 철(Fe)분의 함량, 칼슘(Ca)분 함량, 마그네슘(Mg)분 함량 등의 금속 성분은 절건한 셀룰로오스에스테르를 마이크로다이제스트 습식 분해 장치(황산 분해), 알칼리 용융으로 전처리를 행한 후, ICP-AES(유도 결합 플라즈마 발광 분광 분석 장치)를 이용하여 분석을 행함으로써 구할 수 있다.

<75> <가소제>

<76> 본 발명에 관한 투명 지지체 A에 이용되는 셀룰로오스에스테르 필름은 트리페닐포스페이트 등의 인산에스테르계 가소제를 실질적으로 함유하지 않는다. "실질적으로 함유하지 않는다"란 인산에스테르계 가소제의 함유량이 1 질량% 미만, 바람직하게는 0.1 질량%이고, 특히 바람직한 것은 첨가하지 않은 것이다.

<77> 가소제는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 다가 카르복실산에스테르계 가소제, 글리콜레이트계 가소제, 프탈산에스테르계 가소제, 지방산 에스테르계 가소제 및 다가 알코올에스테르계 가소제, 폴리에스테르계 가소제, 아크릴계 가소제 등으로부터 선택된다. 그 중, 가소제를 2종 이상 이용하는 경우에는 1종 이상은 다가 알코올에스테르계 가소제인 것이 바람직하다.

<78> 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 알코올에스테르이다.

<79> 본 발명에 이용되는 다가 알코올은 다음 화학식 1로 표시된다.

화학식 1

<80> $R_1-(OH)_n$

<81> 단, R_1 은 n가의 유기기, n은 2 이상의 양의 정수, OH기는 알코올성 및/또는 폐놀성 수산기를 나타낸다.

<82> 바람직한 다가 알코올의 예로는, 예를 들면 이하와 같은 것을 들 수 있지만, 본 발명이 이것으로 한정되는 것은 아니다. 아도니톨, 아라비톨, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 디부틸렌글리콜, 1,2,4-부탄트리올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 헥산트리올, 갈락티톨, 만니톨, 3-메틸펜탄-1,3,5-트리올, 피나콜, 소르비톨, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 크실리톨 등을 들 수 있다. 특히, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 소르비톨, 트리메틸올프로판, 크실리톨이 바람직하다.

<83> 본 발명에 이용되는 다가 알코올에스테르에 이용되는 모노카르복실산으로는 특별히 제한은 없고, 공지된 지방족 모노카르복실산, 지환족 모노카르복실산, 방향족 모노카르복실산 등을 이용할 수 있다. 지환족 모노카르복실산, 방향족 모노카르복실산을 이용하면 투습성, 보류성을 향상시킨다는 점에서 바람직하다.

<84> 바람직한 모노카르복실산의 예로는 이하와 같은 것을 들 수 있지만, 본 발명이 이것으로 한정되는 것은 아니다.

<85> 지방족 모노카르복실산으로는 탄소수 1 내지 32의 직쇄 또는 측쇄를 갖는 지방산을 바람직하게 이용할 수 있다. 탄소수는 1 내지 20인 것이 더욱 바람직하고, 1 내지 10인 것이 특히 바람직하다. 아세트산을 함유시키면 셀룰로오스에스테르와의 상용성이 증가하기 때문에 바람직하고, 아세트산과 다른 모노카르복실산을 혼합하여 이용하는 것도 바람직하다.

<86> 바람직한 지방족 모노카르복실산으로는 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 에난트산, 카프릴산, 펠라르곤산, 카프르산, 2-에틸-헥산산, 운데실산, 라우르산, 트리데실산, 미리스트산, 펜타데실산, 팔미트산, 헵타데실산, 스테아르산, 노나데칸산, 아라키드산, 베헨산, 리그노세르산, 세로틴산, 헵타코산, 몬탄산, 멜리스산, 락셀산 등의 포화 지방산, 운데실렌산, 올레산, 소르브산, 리놀레산, 리놀렌산, 아라퀴돈산 등의 불포화 지방산 등을 들 수 있다.

<87> 바람직한 지환족 모노카르복실산의 예로는 시클로펜탄카르복실산, 시클로헥산카르복실산, 시클로옥탄카르복실산, 또는 이들의 유도체를 들 수 있다.

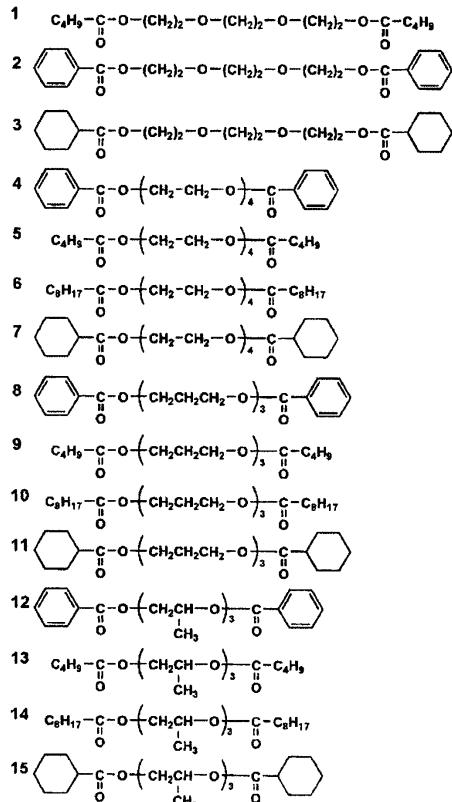
<88> 바람직한 방향족 모노카르복실산의 예로는 벤조산, 틀루일산 등의 벤조산의 벤젠환에 알킬기를 도입한 것, 비페닐카르복실산, 나프탈렌카르복실산, 테트랄린카르복실산 등의 벤젠환을 2개 이상 갖는 방향족 모노카르복실산,

또는 이들의 유도체를 들 수 있다. 특히 벤조산이 바람직하다.

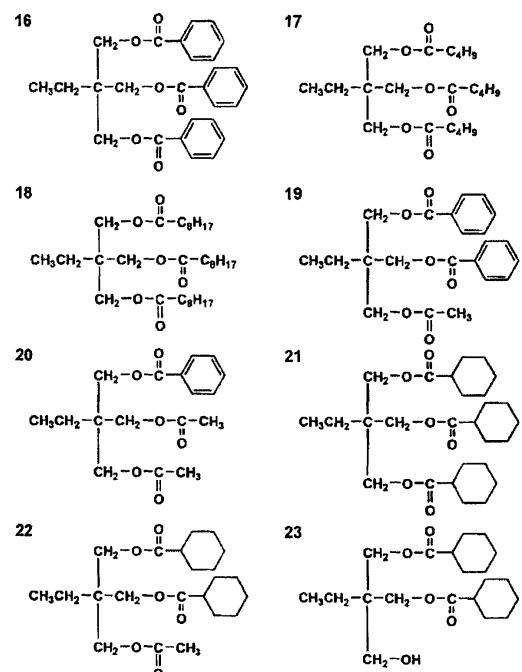
<89> 다가 알코올에스테르의 분자량은 특별히 제한은 없지만, 300 내지 1500인 것이 바람직하고, 350 내지 750인 것이 더욱 바람직하다. 분자량이 큰 것이 휘발하기 어려워지기 때문에 바람직하고, 투습성, 셀룰로오스에스테르와의 상용성의 관점에서는 작은 것이 바람직하다.

<90> 다가 알코올에스테르에 이용되는 카르복실산은 1종일 수도 있고, 2종 이상의 혼합일 수도 있다. 또한, 다가 알코올 중 OH기는 모두 에스테르화할 수도 있고, 일부를 OH기 그대로 남길 수도 있다.

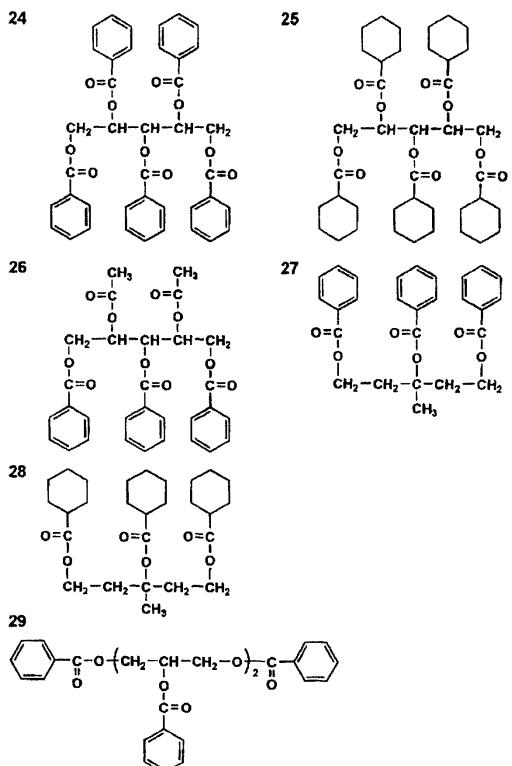
<91> 이하에 다가 알코올에스테르의 구체적 화합물을 예시한다.



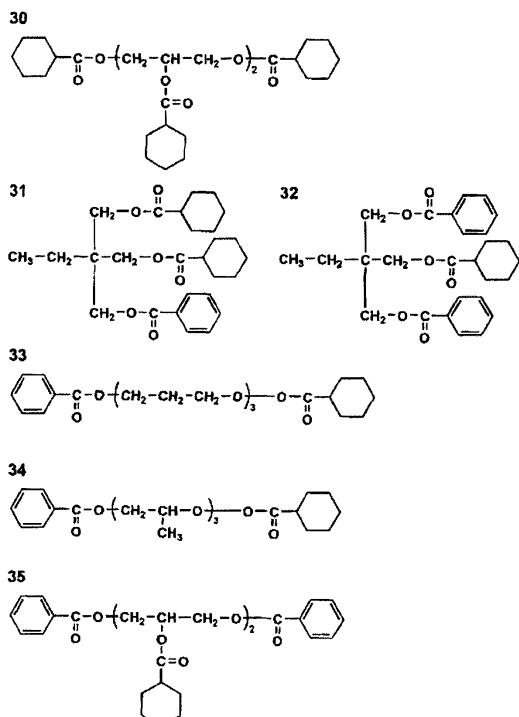
<92>



<93>



<94>



<95>

<96> 글리콜레이트계 가소제는 특별히 한정되지 않지만, 알킬프탈릴알킬글리콜레이트류를 바람직하게 이용할 수 있다. 알킬프탈릴알킬글리콜레이트류로는, 예를 들면 메틸프탈릴메틸글리콜레이트, 에틸프탈릴에틸글리콜레이트, 프로필프탈릴프로필글리콜레이트, 부틸프탈릴부틸글리콜레이트, 옥틸프탈릴옥틸글리콜레이트, 메틸프탈릴에틸글리콜레이트, 에틸프탈릴메틸글리콜레이트, 에틸프탈릴프로필글리콜레이트, 메틸프탈릴부틸글리콜레이트, 에틸프탈릴부틸글리콜레이트, 부틸프탈릴메틸글리콜레이트, 부틸프탈릴에틸글리콜레이트, 프로필프탈릴부틸글리콜레이트, 부틸프탈릴프로필글리콜레이트, 메틸프탈릴옥틸글리콜레이트, 에틸프탈릴옥틸글리콜레이트, 옥틸프탈릴메틸글리콜레이트, 옥틸프탈릴에틸글리콜레이트 등을 들 수 있다.

- <97> 프탈산에스테르계 가소제로는 디에틸프탈레이트, 디메톡시에틸프탈레이트, 디메틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트, 디-2-에틸헥실프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 디시클로헥실프탈레이트, 디시클로헥실태레프탈레이트 등을 들 수 있다.
- <98> 시트르산에스테르계 가소제로는 시트르산아세틸트리메틸, 시트르산아세틸트리에틸, 시트르산아세틸트리부틸 등을 들 수 있다.
- <99> 지방산 에스테르계 가소제로서, 올레산부틸, 리시놀산메틸아세틸, 세박산디부틸 등을 들 수 있다.
- <100> 인산에스테르계 가소제로는 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 크레실디페닐포스페이트, 옥틸디페닐포스페이트, 디페닐비페닐포스페이트, 트리옥틸포스페이트, 트리부틸포스페이트 등을 들 수 있지만, 이들 인산에스테르계 가소제는 본 발명을 구성하는 투명 지지체 A의 셀룰로오스에스테르 필름 중에는 실질적으로 함유되지 않는 것이다. 상술한 바와 같이, 실질적으로 함유되지 않는다는 것은 함유량이 1 질량% 미만이고, 바람직하게는 0.1 질량% 미만이며, 전혀 함유되지 않는 것이 특히 바람직하다.
- <101> 투명 지지체 B는 인산에스테르계 가소제를 함유할 수도 있지만, 바람직하게는 인산에스테르계 가소제의 함유량은 1 질량% 미만이고, 더욱 바람직하게는 0.1 질량% 미만이며, 전혀 함유하지 않는 것이 특히 바람직하다.
- <102> 상술한 바와 같이, 인산에스테르계 가소제가 포함되면 활성선 경화 수지층을 형성할 때에 기재가 변형되기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다.
- <103> 다가 카르복실산에스테르 화합물은 2가 이상, 바람직하게는 2가 내지 20가의 다가 카르복실산과 알코올의 에스테르로 이루어진다. 또한, 지방족 다가 카르복실산은 2 내지 20가인 것이 바람직하고, 방향족 다가 카르복실산, 지환식 다가 카르복실산의 경우에는 3가 내지 20가인 것이 바람직하다.
- <104> 다가 카르복실산은 다음 화학식 2로 표시된다.

화학식 2

- <105> $R_2(COOH)_m(OH)_n$
- <106> (단, R_2 는 ($m+n$)가의 유기기, m 은 2 이상의 양의 정수, n 은 0 이상의 정수, COOH기는 카르복실기, OH기는 알코올성 또는 폐놀성 수산기를 나타냄)
- <107> 바람직한 다가 카르복실산의 예로는, 예를 들면 이하와 같은 것을 들 수 있지만, 본 발명이 이것으로 한정되는 것은 아니다. 트리멜리트산, 트리메스산, 피로멜리트산과 같은 3가 이상의 방향족 다가 카르복실산 또는 그의 유도체, 숙신산, 아디프산, 아젤라산, 세박산, 옥살산, 푸마르산, 말레산, 테트라하이드로프탈산과 같은 지방족 다가 카르복실산, 타르타르산, 타르트론산, 말산, 시트르산과 같은 옥시 다가 카르복실산 등을 바람직하게 이용할 수 있다. 특히 옥시 다가 카르복실산을 이용하는 것이 보류성 향상 등의 관점에서 바람직하다.
- <108> 본 발명에 이용되는 다가 카르복실산에스테르 화합물에 이용되는 알코올로는 특별히 제한은 없이 공지된 알코올, 폐놀류를 이용할 수 있다. 예를 들면 탄소수 1 내지 32의 적색 또는 측색을 가진 지방족 포화 알코올 또는 지방족 불포화 알코올을 바람직하게 이용할 수 있다. 탄소수 1 내지 20인 것이 더욱 바람직하고, 탄소수 1 내지 10인 것이 특히 바람직하다. 또한, 시클로펜тан올, 시클로헥산올 등의 지환식 알코올 또는 그의 유도체, 벤질알코올, 신나밀알코올 등의 방향족 알코올 또는 그의 유도체 등도 바람직하게 이용할 수 있다.
- <109> 다가 카르복실산으로서 옥시 다가 카르복실산을 이용하는 경우에는, 옥시 다가 카르복실산의 알코올성 또는 폐놀성의 수산기를 모노카르복실산을 이용하여 에스테르화할 수도 있다. 바람직한 모노카르복실산의 예로는 이하와 같은 것을 들 수 있지만, 본 발명이 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- <110> 지방족 모노카르복실산으로는 탄소수 1 내지 32의 적색 또는 측색을 가진 지방산을 바람직하게 이용할 수 있다. 탄소수 1 내지 20인 것이 더욱 바람직하고, 탄소수 1 내지 10인 것이 특히 바람직하다.
- <111> 바람직한 지방족 모노카르복실산으로는 아세트산, 프로파온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 에난트산, 카프릴산, 펠라르곤산, 카프르산, 2-에틸-헥산카르복실산, 운데실산, 라우르산, 트리데실산, 미리스트산, 펜타데실산, 팔미트산, 헵타데실산, 스테아르산, 노나데칸산, 아라키드산, 베헨산, 리그노세르산, 세로틴산, 헵타코산산, 몬탄산, 멜리스산, 락셀산 등의 포화 지방산, 운데실렌산, 올레산, 소르브산, 리놀레산, 리놀렌산, 아라퀴돈산 등의 불포화 지방산 등을 들 수 있다.

- <112> 바람직한 지향족 모노카르복실산의 예로는 시클로펜탄카르복실산, 시클로헥산카르복실산, 시클로옥탄카르복실산, 또는 이들의 유도체를 들 수 있다.
- <113> 바람직한 방향족 모노카르복실산의 예로는 벤조산, 툴루일산 등의 벤조산의 벤젠환에 알킬기를 도입한 것, 비페닐카르복실산, 나프탈렌카르복실산, 테트랄린카르복실산 등의 벤젠환을 2개 이상 갖는 방향족 모노카르복실산, 또는 이들의 유도체를 들 수 있다. 특히 아세트산, 프로피온산, 벤조산인 것이 바람직하다.
- <114> 다가 카르복실산에스테르 화합물의 분자량은 특별히 제한은 없지만, 분자량 300 내지 1000의 범위인 것이 바람직하고, 350 내지 750의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 보류성 향상의 관점에서는 큰 것이 바람직하고, 투습성, 셀룰로오스에스테르와의 상용성의 관점에서는 작은 것이 바람직하다.
- <115> 본 발명에 이용되는 다가 카르복실산에스테르에 이용되는 알코올류는 1종일 수도 있고, 2종 이상의 혼합일 수도 있다.
- <116> 본 발명에 이용되는 다가 카르복실산에스테르 화합물의 산가는 1 mgKOH/g 이하인 것이 바람직하고, 0.2 mgKOH/g 이하인 것이 더욱 바람직하다. 산가를 상기 범위로 함으로써, 리타데이션의 환경 변동도 억제되기 때문에 바람직하다.
- <117> (산가, 수산기기)
- <118> 산가란, 시료 1 g 중에 포함되는 산(시료 중에 존재하는 카르복실기)을 중화하기 위해서 필요한 수산화칼륨의 mg 수를 말한다. 수산기기란, 시료 1 g을 아세틸화시켰을 때, 수산기와 결합한 아세트산을 중화하는 데 필요로 되는 수산화칼륨의 mg 수로 정의된다. 산가 및 수산기가는 JIS K0070에 준거하여 측정한 것이다.
- <119> 특히 바람직한 다가 카르복실산에스테르 화합물의 예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 이것으로 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 트리에틸시트레이트, 트리부틸시트레이트, 아세틸트리에틸시트레이트(ATEC), 아세틸트리부틸시트레이트(ATBC), 벤조일트리부틸시트레이트, 아세틸트리페닐시트레이트, 아세틸트리벤질시트레이트, 타르타르산디부틸, 타르타르산디아세틸디부틸, 트리멜리트산트리부틸, 피로멜리트산트리부틸 등을 들 수 있다.
- <120> 폴리에스테르계 가소제는 특별히 한정되지 않지만, 분자 내에 방향환 또는 시클로알킬환을 갖는 폴리에스테르계 가소제를 바람직하게 이용할 수 있다. 바람직한 폴리에스테르계 가소제는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 하기 화학식 3으로 나타낼 수 있는 방향족 말단 에스테르계 가소제가 바람직하다.

화학식 3

- <121> $B-(G-A)_n-G-B$
- <122> (식 중, B는 벤젠모노카르복실산 잔기, G는 탄소수 2 내지 12의 알킬렌글리콜 잔기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴글리콜 잔기 또는 탄소수가 4 내지 12인 옥시알킬렌글리콜 잔기, A는 탄소수 4 내지 12의 알킬렌디카르복실산 잔기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴디카르복실산 잔기를 나타내고, n은 1 이상의 정수를 나타냄)
- <123> 화학식 3 중, B로 표시되는 벤젠모노카르복실산 잔기와 G로 표시되는 알킬렌글리콜 잔기 또는 옥시알킬렌글리콜 잔기 또는 아릴글리콜 잔기, A로 표시되는 알킬렌디카르복실산 잔기 또는 아릴디카르복실산 잔기로 구성되는 것이고, 통상의 폴리에스테르계 가소제와 마찬가지의 반응에 의해 얻어진다.
- <124> 본 발명에 이용되는 폴리에스테르계 가소제의 벤젠모노카르복실산 성분으로는, 예를 들면 벤조산, 파라터셔리부틸벤조산, 오르토톨루일산, 메타톨루일산, 파라톨루일산, 디메틸벤조산, 에틸벤조산, 노르말프로필벤조산, 아미노벤조산, 아세톡시벤조산 등이 있고, 이들은 각각 1종 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.
- <125> 본 발명에 이용되는 폴리에스테르계 가소제의 탄소수 2 내지 12의 알킬렌글리콜 성분으로는 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,2-프로판디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올(네오펜틸글리콜), 2,2-디에틸-1,3-프로판디올(3,3-디메틸올펜탄), 2-n-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올(3,3-디메틸올헵탄), 3-메틸-1,5-펜탄디올-1,6-헥산디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,12-옥타데칸디올 등이 있고, 이들 글리콜은 1종 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용된다. 특히 탄소수 2 내지 12의 알킬렌글리콜이 셀룰로오스에스테르와의 상용성이 우수하기 때문에 특히 바람직하다.
- <126> 또한, 본 발명에 이용되는 방향족 말단 에스테르의 탄소수 4 내지 12의 옥시알킬렌글리콜 성분으로는, 예를 들면 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜 등이 있고,

이들 글리콜은 1종 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.

<127> 본 발명에 이용되는 방향족 말단 에스테르의 탄소수 4 내지 12의 알킬렌디카르복실산 성분으로는, 예를 들면 숙신산, 말레산, 푸마르산, 글루타르산, 아디프산, 아젤라산, 세박산, 도데칸디카르복실산 등이 있고, 이들은 각각 1종 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용된다. 탄소수 6 내지 12의 아릴렌디카르복실산 성분으로는 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 1,5-나프탈렌디카르복실산, 1,4-나프탈렌디카르복실산 등이 있다.

<128> 본 발명에 이용되는 폴리에스테르계 가소제는 수 평균 분자량이 바람직하게는 300 내지 1500, 보다 바람직하게는 400 내지 1000의 범위가 바람직하다. 또한, 그 산가는 0.5 mgKOH/g 이하, 수산기가는 25 mgKOH/g 이하, 보다 바람직하게는 산가 0.3 mgKOH/g 이하, 수산기가는 15 mgKOH/g 이하인 것이 바람직하다.

<129> 이하, 본 발명에 이용되는 방향족 말단 에스테르계 가소제의 합성예를 나타낸다.

<샘플 No.1(방향족 말단 에스테르 샘플)>

<131> 반응 용기에 프탈산 410부, 벤조산 610부, 디프로필렌글리콜 737부, 및 촉매로서 테트라이소프로필티타네이트 0.40부를 일괄해서 넣고 질소 기류 중에서 교반하에, 환류 응축기를 장착하여 과잉의 1가 알코올을 환류시키면서, 산가가 2 이하가 될 때까지 130 내지 250 °C에서 가열을 계속하여 생성되는 물을 연속적으로 제거하였다. 이어서 200 내지 230 °C에서 1.33×10^4 pa 내지 최종적으로 4×10^2 pa 이하의 감압하에 유출분을 제거한 후, 여과하여 다음 성상을 갖는 방향족 말단 에스테르계 가소제를 얻었다.

<132> 점도(25 °C, mPa · s): 43400

<133> 산가: 0.2

<샘플 No.2(방향족 말단 에스테르 샘플)>

<135> 반응 용기에 프탈산 410부, 벤조산 610부, 에틸렌글리콜 341부, 및 촉매로서 테트라이소프로필티타네이트 0.35부를 이용하는 것 이외에는 샘플 No.1과 완전히 동일하게 하여 다음 성상을 갖는 방향족 말단 에스테르를 얻었다.

<136> 점도(25 °C, mPa · s): 31000

<137> 산가: 0.1

<샘플 No.3(방향족 말단 에스테르 샘플)>

<139> 반응 용기에 프탈산 410부, 벤조산 610부, 1,2-프로판디올 418부, 및 촉매로서 테트라이소프로필티타네이트 0.35부를 이용하는 것 이외에는 샘플 No.1과 완전히 동일하게 하여 다음 성상을 갖는 방향족 말단 에스테르를 얻었다.

<140> 점도(25 °C, mPa · s): 38000

<141> 산가: 0.05

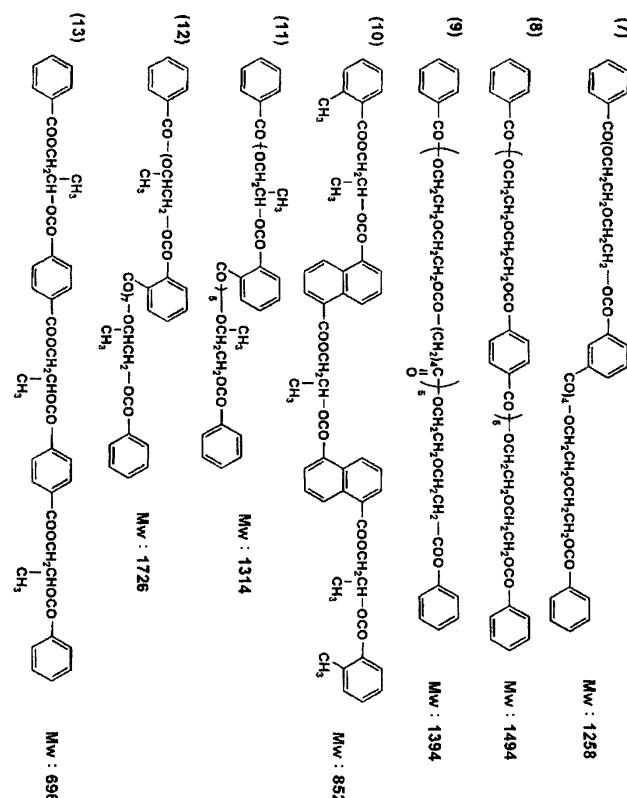
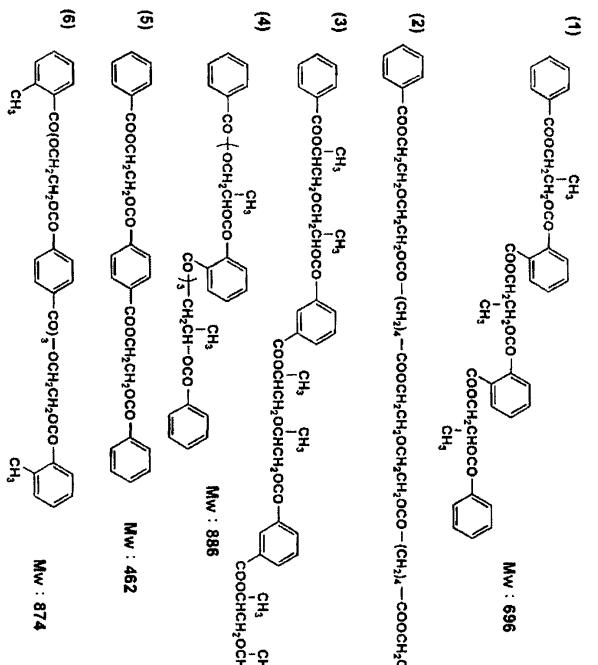
<샘플 No.4(방향족 말단 에스테르 샘플)>

<143> 반응 용기에 프탈산 410부, 벤조산 610부, 1,3-프로판디올 418부, 및 촉매로서 테트라이소프로필티타네이트 0.35부를 이용하는 것 이외에는 샘플 No.1과 완전히 동일하게 하여 다음 성상을 갖는 방향족 말단 에스테르를 얻었다.

<144> 점도(25 °C, mPa · s): 37000

<145> 산가: 0.05

<146> 이하에 본 발명에 이용되는 방향족 말단 에스테르계 가소제의 구체적 화합물을 나타내지만, 본 발명은 이것으로 한정되지 않는다.



<147>

<148>

보 발명의 셀룰로오스에스테르 필름은 하기 중합체계 가소제를 함유하는 것도 바람직하다.

<150> [폴리에스테르]

<151> (화학식 4 또는 5로 표시되는 폴리에스테르)

<152> 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름은 하기 화학식 4 또는 5로 표시되는 폴리에스테르를 함유하는 것이 바람직하다.

화학식 4

<153> $B_1-(G-A-)_mG-B_1$

화학식 5

<154> $B_2-(A-G-)_nA-B_2$

<155> 화학식 4, 5에서 B_1 은 모노카르복실산 성분을 나타내고, B_2 는 모노알코올 성분을 나타내고, A는 2염기산 성분을 나타내고, 이들에 의해서 합성된 것을 나타낸다. B_1 , B_2 , G, A는 모두 방향환을 포함하지 않는 것이 특징이다. m , n 은 반복수를 나타낸다.

<156> 또한, 화학식 4, 5에서 좌우의 B_1 , B_2 는 동일하거나 상이할 수 있다.

<157> B_1 로 표시되는 모노카르복실산으로는, 특별히 제한은 없고 공지된 지방족 모노카르복실산, 지환족 모노카르복실산 등을 사용할 수 있다.

<158> 바람직한 모노카르복실산의 예로는 이하와 같은 것을 들 수 있지만, 본 발명이 이것으로 한정되는 것은 아니다.

<159> 지방족 모노카르복실산으로는 탄소수 1 내지 32의 직쇄 또는 측쇄를 가진 지방산을 바람직하게 사용할 수 있다. 탄소수 1 내지 20인 것이 더욱 바람직하고, 탄소수 1 내지 12인 것이 특히 바람직하다. 아세트산을 함유시키면 셀룰로오스에스테르와의 상용성이 증가하기 때문에 바람직하고, 아세트산과 다른 모노카르복실산을 혼합하여 이용하는 것도 바람직하다.

<160> 바람직한 지방족 모노카르복실산으로는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 에난트산, 카프릴산, 펠라르곤산, 카프르산, 2-에틸-헥산카르복실산, 운데실산, 라우르산, 트리데실산, 미리스트산, 웬타데실산, 팔미트산, 헵타데실산, 스테아르산, 노나데칸산, 아라키드산, 베헨산, 리그노세르산, 세로틴산, 헵타코산산, 몬탄산, 멜리스산, 락셀산 등의 포화 지방산, 운데실렌산, 올레산, 소르브산, 리놀레산, 리놀렌산, 아라퀴돈산 등의 불포화 지방산 등을 들 수 있다.

<161> B_2 로 표시되는 모노알코올 성분으로는, 특별히 제한은 없고 공지된 알코올류를 사용할 수 있다. 예를 들면 탄소수 1 내지 32의 직쇄 또는 측쇄를 가진 지방족 포화 알코올 또는 지방족 불포화 알코올을 바람직하게 사용할 수 있다. 탄소수 1 내지 20인 것이 보다 바람직하고, 탄소수 1 내지 12인 것이 특히 바람직하다.

<162> G로 표시되는 2가의 알코올 성분으로는 이하와 같은 것을 들 수 있지만, 본 발명이 이것으로 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 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-펜틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜 등을 들 수 있지만, 이들 중에서 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 이용된다.

<163> A로 표시되는 2염기산(디카르복실산) 성분으로는 지방족 2염기산, 지환식 2염기산이 바람직하고, 예를 들면 지방족 2염기산으로는 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피발산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 운데칸디카르복실산, 도데칸디카르복실산 등, 특히 지방족 디카르복실산으로는 탄소 원자수 4 내지 12의, 이들로부터 선택되는 하나 이상의 것을 사용한다. 즉, 2종 이상의 2염기산을 조합하여 사용할 수 있다.

<164> m , n 은 반복수를 나타내고, 1 이상 170 이하가 바람직하다.

<165> (화학식 6 또는 7로 표시되는 폴리에스테르)

<166> 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름은 하기 화학식 6 또는 7로 표시되는 폴리에스테르를 함유하는 것이 바람직하다.

화학식 6

<167> $B_1-(G-A-)_m G-B_1$

화학식 7

<168> $B_2-(A-G-)_n A-B_2$

<169> 화학식 6, 7에서, B_1 은 탄소수 1 내지 12의 모노카르복실산 성분을 나타내고, B_2 는 탄소수 1 내지 12의 모노알코올 성분을 나타내며, G 는 탄소수 2 내지 12의 2가의 알코올 성분을 나타내고, A 는 탄소수 2 내지 12의 2염기산 성분을 나타내며, 이들에 의해서 합성된 것을 나타낸다. B_1 , B_2 , G , A 는 모두 방향환을 포함하지 않는다. m , n 은 반복수를 나타낸다.

<170> 또한, 화학식 6, 7에서 좌우의 B_1 , B_2 는 동일하거나 상이할 수 있다.

<171> B_1 , B_2 는 상술한 화학식 4 또는 5에서의 B_1 , B_2 와 동의이다.

<172> G , A 는 상술한 화학식 4 또는 5에서의 G , A 중에서 탄소수 2 내지 12의 알코올 성분 또는 2염기산 성분이다.

<173> 폴리에스테르의 중량 평균 분자량은 20000 이하가 바람직하고, 10000 이하인 것이 보다 바람직하다. 특히 중량 평균 분자량이 500 내지 10000인 폴리에스테르는 셀룰로오스 에스테르와의 상용성이 양호하여 바람직하게 이용된다.

<174> 폴리에스테르의 중축합은 통상법에 의해서 행해진다. 예를 들면, 상기 2염기산과 글리콜의 직접 반응, 상기한 2염기산 또는 이들의 알킬에스테르류, 예를 들면 2염기산의 메틸에스테르와 글리콜류와의 폴리에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의해 열용융 축합법이나, 이들 산의 산클로라이드와 글리콜파의 탈할로겐화수소 반응 중 임의의 방법에 의해 용이하게 합성할 수 있지만, 중량 평균 분자량이 그다지 크지 않은 폴리에스테르는 직접 반응에 의한 것이 바람직하다. 저분자량측에 분포가 높게 있는 폴리에스테르는 셀룰로오스에스테르와의 상용성이 매우 좋고, 필름 형성 후, 투습도도 작으며, 투명성이 풍부한 셀룰로오스에스테르 필름을 얻을 수 있다. 분자량의 조절 방법은 특별히 제한없이 종래의 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면, 중합 조건에 의해서도 다르지만, 1가의 산 또는 1가의 알코올로 분자 말단을 봉쇄하는 방법에 의해, 이들 1가의 것의 첨가하는 양에 의해 컨트롤할 수 있다. 이 경우, 1가의 산이 중합체의 안정성으로부터 바람직하다. 예를 들면, 아세트산, 프로피온산, 부티르산 등을 들 수 있지만, 중축합 반응 중에는 계외로 중류 제거하지 않고 정지하고, 반응계외로 이러한 1가의 산을 계외로 제거할 때에 중류 제거하기 쉬운 것이 선택되지만, 이들을 혼합 사용할 수도 있다. 또한, 직접 반응의 경우에는, 반응 중에 중류 제거되는 물의 양에 의해 반응을 정지하는 시점을 가늠함으로써도 중량 평균 분자량을 조절할 수 있다. 그 밖에, 주입하는 글리콜 또는 2염기산의 몰수를 치우치게 함으로써도 가능하고, 반응 온도를 컨트롤함으로써도 조절할 수 있다.

<175> 본 발명에 이용되는 폴리에스테르는 셀룰로오스에스테르에 대하여 1 내지 40 질량% 함유하는 것이 바람직하고, 화학식 6 또는 7로 표시되는 폴리에스테르는 2 내지 30 질량% 함유하는 것이 바람직하다. 특히 5 내지 15 질량% 함유하는 것이 바람직하다.

<176> 폴리에스테르가 첨가된 필름을 이용함으로써, 고온고습에 의한 열화가 적은 편광판이 얻어진다. 또한, 이 편광판을 이용함으로써, 고콘트라스트, 광 시야각이 장기간 유지되고, 표면의 평면성이 우수한 횡전계 구동식 표시 장치가 얻어진다.

<177> (아크릴계 중합체)

<178> 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름은 아크릴계 중합체를 함유하는 것이 바람직하다.

<179> 아크릴계 중합체를 첨가한 필름을 이용함으로써, 고온고습에 의한 편광자 열화가 대폭 개선된 편광판이 얻어진다. 또한, 이 편광판을 이용함으로써, 고콘트라스트가 더욱 장기간 유지되고, 열악한 환경하에서도 편광판 치수 변화가 현저하게 좋기 때문에 코너 열룩이 발생하지 않는다.

<180> 본 발명에서 아크릴계 중합체란, 분자 내에 방향환을 갖지 않는 아크릴산 또는 메타크릴산알킬에스테르 등의 단

량체로부터 합성되는 단독 중합체 또는 공중합체를 가리킨다.

<181> 방향환을 갖지 않는 아크릴산에스테르 단량체로는, 예를 들면 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(ε -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 변경한 것을 들 수 있다.

<182> 또한, 상기 아크릴계 중합체가 공중합체인 경우에는, X(친수기를 갖는 단량체 성분) 및 Y(친수기를 갖지 않는 단량체 성분)로 이루어지고, X:Y(몰비)가 1:1 내지 1:99가 바람직하며, 이 범위 내외에서는 필름을 편광판으로 했을 때에, 편광자의 열화가 적어 바람직하다. 또한 함유량은 셀룰로오스에스테르에 대하여 1 내지 20 질량%인 것이 바람직하다.

<183> 아크릴계 중합체의 중량 평균 분자량이 500 내지 30000이면, 셀룰로오스에스테르와의 상용성이 양호하고, 제막 중에 증발도 휘발도 발생하기 어렵다. 특히, 아크릴계 중합체를 측쇄에 갖는 아크릴계 중합체에 대해서, 바람직하게는 500 내지 10000의 것이면, 상기에 추가로, 제막 후의 셀룰로오스에스테르 필름의 투명성이 우수하고, 투습도도 매우 낮으며, 편광판용 보호 필름으로서 우수한 성능을 나타낸다.

<184> 상기 아크릴 중합체는 일본 특허 공개 제2003-12859에 기재되어 있는 방법을 참고로 하여 합성할 수 있다.

<185> (중량 평균 분자량 측정 방법)

<186> 중량 평균 분자량 M_w 는 젤 투과 크로마토그래피를 이용하여 측정하였다.

<187> 측정 조건은 이하와 같다.

<188> 용매: 메틸렌클로라이드

<189> 칼럼: 쇼텍스 K806, K805, K803G(쇼와 덴코(주)제를 3개 접속하여 사용함)

<190> 칼럼 온도: 25 °C

<191> 시료 농도: 0.1 질량%

<192> 검출기: RI Model 504(GL 사이언스사제)

<193> 펌프: L6000(히타치 세이사꾸쇼(주)제)

<194> 유량: 1.0 mL/분

<195> 교정 곡선: 표준 폴리스티렌 STK standard 폴리스티렌(도소(주)제) $M_w=1000000$ 내지 500까지의 13 샘플에 의한 교정 곡선을 사용하였다. 13 샘플은 거의 등간격으로 이용한다.

<196> 셀룰로오스에스테르 필름 중 가소제의 총함유량은 고형분 총량에 대하여 3 내지 40이 바람직하고, 5 내지 20 질량%가 보다 바람직하다. 또한, 2종의 가소제를 이용하는 경우의 함유량은 각각 적어도 1 질량% 이상이고, 바람직하게는 각각 2 질량% 이상 함유하는 것이다.

<197> <자외선 흡수제>

<198> 본 발명에 관한 투명 지지체 A의 셀룰로오스에스테르 필름은 자외선 흡수제를 함유하는 것이 바람직하다. 자외선 흡수제는 400 nm 이하의 자외선을 흡수함으로써 내구성을 향상시키는 것을 목적으로 하고 있고, 특히 파장 370 nm에서의 투과율이 10 % 이하인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 5 % 이하, 더욱 바람직하게는 2 % 이하이다.

<199> 본 발명에 이용되는 자외선 흡수제는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 옥시벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 살리실산에스테르계 화합물, 벤조페논계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물, 트리아진계 화합물, 니켈 쟈염계 화합물, 무기 분체 등을 들 수 있다.

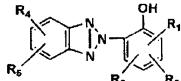
<200> 예를 들면, 5-클로로-2-(3,5-디-sec-부틸-2-히드록실플페닐)-2H-벤조트리아졸, (2-2H-벤조트리아졸-2-일)-6-(직쇄 및 측쇄 도데실)-4-메틸페놀, 2-히드록시-4-벤질옥시벤조페논, 2,4-벤질옥시벤조페논 등이 있고, 또한 티누빈 109, 티누빈 171, 티누빈 234, 티누빈 326, 티누빈 327, 티누빈 328 등의 티누빈류가 있고, 이들은 모두 시바

스페셜티 케미컬즈사제 시판품이며 바람직하게 사용할 수 있다.

<201> 본 발명에서 바람직하게 이용되는 자외선 흡수제는 벤조트리아졸계 자외선 흡수제, 벤조페논계 자외선 흡수제, 트리아진계 자외선 흡수제이고, 특히 바람직하게는 벤조트리아졸계 자외선 흡수제, 벤조페논계 자외선 흡수제이다.

<202> 예를 들면, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제로는 하기 화학식 A로 표시되는 화합물을 이용할 수 있다.

화학식 A



<203> 식 중, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자, 할로겐 원자, 니트로기, 히드록실기, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 알콕실기, 아실옥시기, 아릴옥시기, 알킬티오기, 아릴티오기, 모노 또는 디알킬아미노기, 아실아미노기 또는 5 내지 6원의 복소환기를 나타내며, R₄와 R₅는 폐환하여 5 내지 6원의 탄소환을 형성할 수도 있다.

<204> 또한, 상기 기재의 이들 기는 임의의 치환기를 가질 수도 있다.

<205> 이하에 본 발명에 이용되는 벤조트리아졸계 자외선 흡수제의 구체예를 들지만, 본 발명이 이들로 한정되지 않는다.

<206> UV-1: 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸

<207> UV-2: 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)벤조트리아졸

<208> UV-3: 2-(2'-히드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)벤조트리아졸

<209> UV-4: 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸

<210> UV-5: 2-(2'-히드록시-3'-(3",4",5",6"-테트라하드로프탈이미드메틸)-5'-메틸페닐)벤조트리아졸

<211> UV-6: 2,2-메틸렌비스(4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-(2H-벤조트리아졸-2-일)페놀)

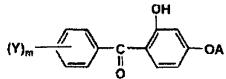
<212> UV-7: 2-(2'-히드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸

<213> UV-8: 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-6-(직쇄 및 측쇄 도데실)-4-메틸페놀(티누빈 171)

<214> UV-9: 옥틸-3-[3-tert-부틸-4-히드록시-5-(클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)페닐]프로피오네이트와 2-에틸헥실-3-[3-tert-부틸-4-히드록시-5-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)페닐]프로피오네이트의 혼합물(티누빈 109)

<215> 추가로, 벤조페논계 자외선 흡수제로는 하기 화학식 B로 표시되는 화합물이 바람직하게 이용된다.

화학식 B



<216>

<217> 식 중, Y는 수소 원자, 할로겐 원자 또는 알킬기, 알케닐기, 알콕실기 및 폐닐기를 나타내고, 이들 알킬기, 알케닐기 및 폐닐기는 치환기를 가질 수도 있다. A는 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 폐닐기, 시클로알킬기, 알킬카르보닐기, 알킬су포닐기 또는 -CO(NH)_{n-1}-D기를 나타내고, D는 알킬기, 알케닐기 또는 치환기를 가질 수도 있는 폐닐기를 나타낸다. m 및 n은 1 또는 2를 나타낸다.

<218> 상기에서 알킬기로는, 예를 들면 탄소수 24까지의 직쇄 또는 분지의 지방족기를 나타내고, 알콕실기로는 예를 들면 탄소수 18까지의 알콕실기를 나타내며, 알케닐기로는 예를 들면, 탄소수 16까지의 알케닐기로 알릴기, 2-

부테닐기 등을 나타낸다. 또한, 알킬기, 알케닐기, 페닐기에의 치환기로는 할로겐 원자, 예를 들면 염소 원자, 브롬 원자, 불소 원자 등, 히드록실기, 페닐기(이 페닐기에는 알킬기 또는 할로겐 원자 등을 치환할 수도 있음) 등을 들 수 있다.

<220> 이하에 화학식 B로 표시되는 벤조페논계 자외선 흡수제의 구체예를 나타내지만, 본 발명이 이들로 한정되지 않는다.

<221> UV-10: 2,4-디히드록시벤조페논

<222> UV-11: 2,2'-디히드록시-4-메톡시벤조페논

<223> UV-12: 2-히드록시-4-메톡시-5-술포벤조페논

<224> UV-13: 비스(2-메톡시-4-히드록시-5-벤조일페닐메탄)

<225> 그 밖에, 1,3,5-트리아진환을 갖는 원반상 화합물도 자외선 흡수제로서 바람직하게 이용된다.

<226> 본 발명에 따른 셀룰로오스에스테르 필름은 자외선 흡수제를 2종 이상을 함유하는 것이 바람직하다.

<227> 또한, 자외선 흡수제로는 고분자 자외선 흡수제도 바람직하게 이용할 수 있고, 특히 일본 특허 공개 (평)6-148430호에 기재된 중합체 타입의 자외선 흡수제가 바람직하게 이용된다.

<228> 자외선 흡수제의 첨가 방법은 메탄올, 에탄올, 부탄올 등의 알코올이나 메틸렌클로라이드, 아세트산메틸, 아세톤, 디옥솔란 등의 유기 용매 또는 이들 혼합 용매에 자외선 흡수제를 용해시킨 후 도프에 첨가하거나, 직접 도프 조성 중에 첨가할 수도 있다. 무기 분체와 같이 유기 용제에 용해되지 않는 것은 유기 용제와 셀룰로오스에스테르 중에 디졸버나 샌드밀을 사용하여 분산한 후 도프에 첨가한다.

<229> 자외선 흡수제의 사용량은 자외선 흡수제의 종류, 사용 조건 등에 의해 균일하지 않지만, 셀룰로오스에스테르 필름의 건조 막 두께가 30 내지 200 μm 인 경우에는, 셀룰로오스에스테르 필름에 대하여 0.5 내지 4.0 질량%가 바람직하고, 0.6 내지 2.0 질량%가 더욱 바람직하다.

<230> <미립자>

<231> 본 발명에 관한 셀룰로오스에스테르 필름은 미립자를 함유하는 것이 바람직하다.

<232> 본 발명에 이용되는 미립자로는, 무기 화합물의 예로서 이산화규소, 이산화티탄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 탄산칼슘, 탄산칼슘, 탈크, 클레이, 소성 카올린, 소성 규산칼슘, 수화규산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘 및 인산칼슘을 들 수 있다. 미립자는 규소를 포함하는 것이 탁도가 낮아진다는 점에서 바람직하고, 특히 이산화규소가 바람직하다.

<233> 미립자의 일차 입자의 평균 입경은 5 내지 50 nm가 바람직하고, 더욱 바람직한 것은 7 내지 20 nm이다. 이들은 주로 입경 0.05 내지 0.3 μm 의 2차 응집체로서 함유되는 것이 바람직하다. 셀룰로오스에스테르 필름 중 이들 미립자의 함유량은 0.05 내지 1 질량%인 것이 바람직하고, 특히 0.1 내지 0.5 질량%가 바람직하다. 공유연법에 의한 다층 구성의 셀룰로오스에스테르 필름의 경우에는 표면에 이 첨가량의 미립자를 함유하는 것이 바람직하다.

<234> 이산화규소의 미립자는, 예를 들면 에어로실 R972, R972V, R974, R812, 200, 200V, 300, R202, OX50, TT600(이상 낫본 에어로실(주)제)의 상품명으로 시판되고 있고, 사용할 수 있다.

<235> 산화지르코늄의 미립자는, 예를 들면 에어로실 R976 및 R811(이상 낫본 에어로실(주)제)의 상품명으로 시판되고 있고, 사용할 수 있다.

<236> 중합체의 예로서, 실리콘 수지, 불소 수지 및 아크릴 수지를 들 수 있다. 실리콘 수지가 바람직하고, 특히 삼차원의 망상 구조를 갖는 것이 바람직하며, 예를 들면 토스필 103, 동 105, 동 108, 동 120, 동 145, 동 3120 및 동 240(이상 도시바 실리콘(주)제)의 상품명으로 시판되고 있고, 사용할 수 있다.

<237> 이들 중에서도 에어로실 200V, 에어로실 R972V가 셀룰로오스에스테르 필름의 탁도를 낮게 유지시키면서, 마찰계수를 낮추는 효과가 크기 때문에 특히 바람직하게 이용된다. 본 발명에서 이용되는 셀룰로오스에스테르 필름에서는 반사 방지층의 이면측의 동마찰 계수가 0.2 내지 1.0인 것이 바람직하다.

<238> <염료>

- <239> 본 발명의 투명 지지체 A인 셀룰로오스에스테르 필름에는 색조정을 위해 염료를 첨가할 수도 있다. 예를 들면, 필름의 황색미를 억제하기 위해서 청색 염료를 첨가할 수도 있다. 바람직한 염료로는 안트라퀴논계 염료를 들 수 있다.
- <240> 안트라퀴논계 염료는, 안트라퀴논의 1위치로부터 8위치까지의 임의의 위치에 임의의 치환기를 가질 수 있다. 바람직한 치환기로는 아닐리노기, 히드록실기, 아미노기, 니트로기, 또는 수소 원자를 들 수 있다. 특히 일본 특허 공개 제2001-154017호에 기재된 청색 염료, 특히 안트라퀴논계 염료를 함유하는 것이 바람직하다.
- <241> 각종 첨가제는 제막 전의 셀룰로오스에스테르 함유 용액인 도프에 배치 첨가할 수도 있고, 첨가제 용해액을 별도 준비하여 인라인 첨가할 수도 있다. 특히 미립자는 여과제에의 부하를 줄이기 위해서, 일부 또는 전량을 인라인 첨가하는 것이 바람직하다.
- <242> 첨가제 용해액을 인라인 첨가하는 경우에는, 도프와의 혼합성을 양호하게 하기 위해서, 소량의 셀룰로오스에스테르를 용해시키는 것이 바람직하다. 바람직한 셀룰로오스에스테르의 양은, 용제 100 질량부에 대하여 1 내지 10 질량부이고, 보다 바람직하게는 3 내지 5 질량부이다.
- <243> 본 발명에서 인라인 첨가, 혼합을 행하기 위해서는, 예를 들면 스테틱 믹서(도레이 엔지니어링제), SWJ(도레이 정지형 관내 혼합기 Hi-Mixer) 등의 인라인 믹서 등이 바람직하게 이용된다.
- <244> <셀룰로오스에스테르 필름의 제조 방법>
- <245> 이어서, 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름의 제조 방법에 대해서 설명한다. 여기서는 본 발명의 투명 지지체 A 및 B에 공통된 제조 방법을 설명한다.
- <246> 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름의 제조는, 셀룰로오스에스테르 및 첨가제를 용제에 용해시켜 도프를 제조하는 공정, 도프를 무한히 이행하는 무단의 금속 지지체 상에 유연하는 공정, 유연한 도프를 웨브으로서 건조하는 공정, 금속 지지체로부터 박리하는 공정, 연신 또는 폭 유지하는 공정, 추가로 건조하는 공정, 마무리된 필름을 권취하는 공정에 의해 행해진다.
- <247> 도프를 제조하는 공정에 대해서 서술한다. 도프 중 셀룰로오스에스테르의 농도는 진한 쪽이 금속 지지체에 유연한 후의 건조 부하를 저감시킬 수 있어 바람직하지만, 셀룰로오스에스테르의 농도가 지나치게 진하면 여과시의 부하가 증가하여 여과 정밀도가 나빠진다. 이들을 양립시키는 농도로는 10 내지 35 질량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 15 내지 25 질량%이다.
- <248> 본 발명의 도프에서 이용되는 용제는 단독으로 이용하거나 2종 이상을 병용할 수도 있지만, 셀룰로오스에스테르의 양용제와 빈용제를 혼합하여 사용하는 것이 생산 효율의 관점에서 바람직하고, 양용제가 많은 쪽이 셀룰로오스에스테르의 용해성의 관점에서 바람직하다. 양용제와 빈용제의 혼합 비율의 바람직한 범위는 양용제가 70 내지 98 질량%이고, 빈용제가 2 내지 30 질량%이다. 양용제, 빈용제란, 사용하는 셀룰로오스에스테르를 단독으로 용해시키는 것을 양용제, 단독으로 팽윤시키거나 용해시키지 않는 것을 빈용제라 정의하고 있다. 이 때문에, 셀룰로오스에스테르의 평균 아세트화도(아세틸기 치환도)에 따라서는 양용제, 빈용제가 변하고, 예를 들면 아세톤을 용제로서 이용할 때에는, 셀룰로오스에스테르의 아세트산에스테르(아세틸기 치환도 2.4), 셀룰로오스아세테이트프로파오네이트에서는 양용제가 되고, 셀룰로오스의 아세트산에스테르(아세틸기 치환도 2.8)에서는 빈용제가 된다.
- <249> 본 발명에 이용되는 양용제는 특별히 한정되지 않지만, 메틸렌클로라이드 등의 유기 할로겐 화합물이나 디옥솔란류, 아세톤, 아세트산메틸, 아세토아세트산메틸 등을 들 수 있다. 특히 바람직하게는 메틸렌클로라이드 또는 아세트산메틸을 들 수 있다.
- <250> 또한, 본 발명에 이용되는 빈용제는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 메탄올, 에탄올, n-부탄올, 시클로헥산, 시클로헥사는 등이 바람직하게 이용된다. 또한, 도프 중에는 물이 0.01 내지 2 질량% 함유되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 셀룰로오스에스테르의 용해에 이용되는 용매는, 필름 제막 공정에서 건조에 의해 필름으로부터 제거된 용매를 회수하고, 이것을 재이용하여 이용된다.
- <251> 상기 기재된 도프를 제조할 때의 셀룰로오스에스테르의 용해 방법으로는, 일반적인 방법을 이용할 수 있다. 가열과 가압을 조합하면 상압에서 비점 이상으로 가열할 수 있다. 용제의 상압에서의 비점 이상이면서 가압하면서 용제가 비등하지 않는 범위의 온도로 가열하면서 교반 용해하면, 젤이나 괴상 미용해물의 발생을 방지하기 때문에 바람직하다. 또한, 셀룰로오스에스테르를 빈용제와 혼합하여 습윤 또는 팽윤시킨 후, 추가로 양용제를

첨가하여 용해시키는 방법도 바람직하게 이용된다.

<252> 가압은 질소 가스 등의 불활성 기체를 압입하는 방법이나, 가열에 의해서 용제의 증기압을 상승시키는 방법에 의해서 행할 수도 있다. 가열은 외부에서 행하는 것이 바람직하고, 예를 들면 샤크 타입은 온도 컨트롤이 용이하여 바람직하다.

<253> 용제 첨가시의 가열 온도는, 높은 쪽이 셀룰로오스에스테르의 용해성의 관점에서 바람직하지만, 가열 온도가 지나치게 높으면 필요해지는 압력이 커져 생산성이 나빠진다. 바람직한 가열 온도는 45 내지 120 °C이고, 60 내지 110 °C가 보다 바람직하며, 70 °C 내지 105 °C가 더욱 바람직하다. 또한, 압력은 설정 온도에서 용제가 비등하지 않도록 조정된다.

<254> 또는 냉각 용해법도 바람직하게 이용되고, 이것에 의해서 아세트산메틸 등의 용매에 셀룰로오스에스테르를 용해시킬 수 있다.

<255> 이어서, 이 셀룰로오스에스테르 용액을 여과지 등의 적당한 여과재를 이용하여 여과한다. 여과재로는 불용물을 제거하기 위해서 절대 여과 정밀도가 작은 것이 바람직하지만, 절대 여과 정밀도가 지나치게 작으면 여과재의 클로깅이 발생하기 쉽다는 문제가 있다. 이 때문에 절대 여과 정밀도 0.008 mm 이하의 여과재가 바람직하고, 0.001 내지 0.008 mm의 여과재가 보다 바람직하며, 0.003 내지 0.006 mm의 여과재가 더욱 바람직하다.

<256> 여과재의 재질은 특별히 제한은 없고, 통상의 여과재를 사용할 수 있지만, 폴리프로필렌, 테플론(등록상표) 등의 플라스틱제의 여과재나, 스테인레스강 등의 금속제의 여과재가 섬유의 탈락 등이 없어 바람직하다. 여과에 의해, 원료의 셀룰로오스에스테르에 포함되어 있던 불순물, 특히 휘점 이물을 제거, 저감시키는 것이 바람직하다.

<257> 휘점 이물이란, 2매의 편광판을 크로스니콜 상태로 하여 배치하고, 그 사이에 셀룰로오스에스테르 필름을 놓고, 한쪽의 편광판의 측에서 빛을 조사하고, 다른쪽의 편광판의 측에서 관찰했을 때에 반대측에서의 빛이 누설되어 보이는 점(이물)이고, 직경이 0.01 mm 이상인 휘점수가 200개/cm² 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 100개/cm² 이하이고, 보다 바람직하게는 50개/m² 이하이며, 더욱 바람직하게는 0 내지 10개/cm² 이하이다. 또한, 0.01 mm 이하의 휘점도 적은 것이 바람직하다.

<258> 도프의 여과는 통상의 방법으로 행할 수 있지만, 용제의 상압에서의 비점 이상이면서 가압하에서 용제가 비등하지 않는 범위의 온도로 가열하면서 여과하는 방법이 여과 전후의 여과압의 차(압력차라 함)의 상승이 작아 바람직하다. 바람직한 온도는 45 내지 120 °C이고, 45 내지 70 °C가 보다 바람직하며, 45 내지 55 °C인 것이 더욱 바람직하다.

<259> 여과압은 작은 것이 바람직하다. 여과압은 1.6 MPa 이하인 것이 바람직하고, 1.2 MPa 이하인 것이 보다 바람직하며, 1.0 MPa 이하인 것이 더욱 바람직하다.

<260> 여기서, 도프의 유연에 대해서 설명한다.

<261> 유연(캐스팅) 공정에서의 금속 지지체는 표면을 경면 마무리한 것이 바람직하고, 금속 지지체로는 스테인레스강 벨트 또는 주물로 표면을 도금 마무리한 드럼이 바람직하게 이용된다. 캐스팅의 폭은 1 내지 4 m로 할 수 있다. 유연 공정의 금속 지지체의 표면 온도는 -50 °C 내지 용제의 비점 미만의 온도이고, 온도가 높은 쪽이 웹의 건조 속도를 빠르게 할 수 있기 때문에 바람직하지만, 지나치게 높으면 웹이 발포하거나, 평면성이 열화하는 경우가 있다. 바람직한 지지체 온도는 0 내지 40 °C이고, 5 내지 30 °C가 더욱 바람직하다. 또는, 냉각함으로써 웹을 결화시켜 잔류 용매를 많이 포함한 상태로 드럼으로부터 박리하는 것도 바람직한 방법이다. 금속 지지체의 온도를 제어하는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 온풍 또는 냉풍을 불게 하는 방법이나, 온수를 금속 지지체의 이면측에 접촉시키는 방법이 있다. 온수를 이용하는 쪽이 열의 전달이 효율적으로 행해지기 때문에, 금속 지지체의 온도가 일정하게 되기까지의 시간이 짧아 바람직하다. 온풍을 이용하는 경우에는 목적으로 하는 온도보다 높은 온도의 바람을 사용하는 경우가 있다.

<262> 셀룰로오스에스테르 필름이 양호한 평면성을 나타내기 위해서는, 금속 지지체로부터 웹을 박리할 때의 잔류 용매량은 10 내지 150 질량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20 내지 40 질량% 또는 60 내지 130 질량%이며, 특히 바람직하게는 20 내지 30 질량% 또는 70 내지 120 질량%이다.

<263> 본 발명에서는 잔류 용매량은 하기 수학식으로 정의된다.

<264> 잔류 용매량(질량%) = { (M-N) / N } × 100

- <265> 또한, M은 웹 또는 필름을 제조 중 또는 제조 후의 임의의 시점에서 채취한 시료의 질량이고, N은 M을 115 °C에서 1 시간 가열한 후의 질량이다.
- <266> 또한, 셀룰로오스에스테르 필름의 건조 공정에서는, 웹을 금속 지지체로부터 박리하고, 추가로 건조하고, 잔류 용매량을 1 질량% 이하로 하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.1 질량% 이하이며, 특히 바람직하게는 0 내지 0.01 질량% 이하이다.
- <267> 필름 건조 공정에서는 일반적으로 롤 건조 방식(상하로 배치한 다수개의 롤에 웹을 교대로 통과시켜 건조시키는 방식)이나 텐터 방식으로 웹을 반송시키면서 건조하는 방식이 채용된다.
- <268> 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름을 제조하기 위해서는, 금속 지지체로부터 박리한 직후의 웹의 잔류 용제량이 많은 곳에서 반송 방향(세로 방향)으로 연신하고, 추가로 웹의 양끝을 클립 등으로 고정하는 텐터 방식으로 폭 방향(가로 방향)으로 연신을 행하는 것이 특히 바람직하다. 세로 방향, 가로 방향 모두 바람직한 연신 배율은 1.05 내지 1.3배이고, 1.05 내지 1.15배가 더욱 바람직하다. 세로 방향 및 가로 방향 연신에 의해 면적이 1.12배 내지 1.44배로 되어 있는 것이 바람직하고, 1.15배 내지 1.32배로 되어 있는 것이 바람직하다. 이는 세로 방향의 연신 배율×가로 방향의 연신 배율로 구할 수 있다. 세로 방향과 가로 방향의 연신 배율중 어느 하나가 1.05배 미만이면 활성선 경화 수지층을 형성할 때의 자외선 조사에 의한 평면성의 열화가 커서 바람직하지 않다. 또한, 연신 배율이 1.3배를 초과하여도 평면성이 열화하고, 헤이즈도 증가하기 때문에 바람직하지 않다.
- <269> 박리 직후에 세로 방향으로 연신하기 위해서, 박리 장력을 210 N/m 이상으로 박리하는 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 220 내지 300 N/m이다.
- <270> 웹을 건조시키는 수단은 특별히 제한없고, 일반적으로 열풍, 적외선, 가열 롤, 마이크로파 등으로 행할 수 있지만, 간편하다는 점에서 열풍으로 행하는 것이 바람직하다.
- <271> 웹의 건조 공정에서의 건조 온도는 40 내지 200 °C에서 단계적으로 높여 가는 것이 바람직하고, 50 내지 140 °C의 범위에서 행하는 것이 치수 안정성을 양호하게 하기 때문에 더욱 바람직하다.
- <272> 셀룰로오스에스테르 필름의 막 두께는 특별히 한정되지 않지만 10 내지 200 μm가 이용된다. 특히 막 두께는 10 내지 70 μm인 것이 특히 바람직하다. 더욱 바람직하게는 20 내지 60 μm이다. 가장 바람직하게는 35 내지 60 μm이다.
- <273> 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름은 폭 1 내지 4 m의 것이 이용된다. 특히 폭 1.4 내지 4 m의 것이 바람직하게 이용되고, 특히 바람직하게는 1.4 내지 2 m이다. 4 m를 초과하면 반송이 곤란해진다.
- <274> <물성>
- <275> 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름의 투습도는 40 °C, 90 % RH에서 10 내지 1200 g/m² · 24 시간이 바람직하고, 또한 20 내지 1000 g/m² · 24 시간이 바람직하며, 20 내지 850 g/m² · 24 시간이 특히 바람직하다. 투습도는 JIS Z 0208에 기재된 방법에 따라서 측정할 수 있다.
- <276> 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름은 파단 신장도는 10 내지 80 %인 것이 바람직하고, 20 내지 50 %인 것이 더욱 바람직하다.
- <277> 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름의 가시광 투과율은 90 % 이상인 것이 바람직하고, 93 % 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- <278> 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름의 헤이즈는 1 % 미만인 것이 바람직하고, 0 내지 0.1 %인 것이 특히 바람직하다.
- <279> 본 발명의 투명 지지체 A의 면내 리타데이션값 Ro는 0 내지 70 nm 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0 내지 30 nm 이하이고, 더욱 바람직하게는 0 내지 10 nm 이하이다. 막 두께 방향의 리타데이션값 Rt는 400 nm 이하인 것이 바람직하고, -50 내지 200 nm인 것이 바람직하며, -5 내지 100 nm인 것이 더욱 바람직하다.
- <280> 리타데이션값 Ro, Rt는 상기 수학식 I, II에 의해서 구할 수 있다.
- <281> 또한, 리타데이션값 Ro, Rt는 자동 복굴절률계를 이용하여 측정할 수 있다. 예를 들면, KOBRA-21ADH(오지 케이 소주 기기(주))를 이용하여, 23 °C, 55 % RH의 환경하에서 파장 590 nm에서 구할 수 있다.

- <282> 또한, 지상축은 필름의 폭 방향 $\pm 1^{\circ}$ 또는 길이 방향 $\pm 1^{\circ}$ 에 있는 것이 바람직하다.
- <283> 얻어진 셀룰로오스에스테르 필름 (a)에는, 후술하는 활성선 경화 수지층 및 반사 방지층으로서 이용할 수도 있다.
- <284> 이어서 본 발명에 관한 투명 지지체 B에 대해서 설명한다.
- <285> 본 발명에 관한 투명 지지체 B는, 상기 수학식 I에 의해 정의되는 리타데이션값 Ro가 0 내지 10 nm, 상기 수학식 II에 의해 정의되는 리타데이션값 Rt가 -30 내지 20 nm의 범위인 연신 셀룰로오스에스테르 필름 (b)인 것을 특징으로 한다.
- <286> 또한 상기 수학식 I에 의해 정의되는 리타데이션값 Ro가 0 내지 5 nm이고, 상기 수학식 II에 의해 정의되는 리타데이션값 Rt가 -10 내지 10 nm의 범위인 것이 본 발명의 효과를 얻는 데에 바람직하다.
- <287> <중합체>
- <288> 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름 (b)는, 상기 리타데이션값 Ro, Rt를 동시에 만족하기 위해서, 연신 방향에 대하여 음의 복굴절을 나타내는 중합체를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 중합체로서 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하여 얻어진 중량 평균 분자량이 500 이상 30000 이하인 중합체를 함유하는 것이 바람직하다.
- <289> 또한, 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름 (b)는, 연신 방향에 대하여 음의 복굴절을 나타내는 중량 평균 분자량이 500 이상 30000 이하인 아크릴계 중합체를 함유하는 것도 바람직하고, 상기 아크릴계 중합체는 방향환을 측쇄에 갖는 아크릴계 중합체 또는 시클로헥실기를 측쇄에 갖는 아크릴계 중합체인 것이 바람직하다.
- <290> 상기 중합체의 중량 평균 분자량이 500 이상 30000 이하인 것으로 상기 중합체의 조성을 제어함으로써, 셀룰로오스에스테르와 상기 중합체와의 상용성을 양호하게 할 수 있다. 특히, 아크릴계 중합체, 방향환을 측쇄에 갖는 아크릴계 중합체 또는 시클로헥실기를 측쇄에 갖는 아크릴계 중합체에 대해서, 바람직하게는 중량 평균 분자량이 500 내지 10000이면, 상기에 추가로, 제막 후의 셀룰로오스에스테르 필름의 투명성이 우수하고, 투습도도 매우 낮으며, 편광판용 보호 필름으로서 우수한 성능을 나타낸다.
- <291> 상기 중합체는 중량 평균 분자량이 500 이상 30000 이하이기 때문에, 올리고머로부터 저분자량 중합체 사이에 있다고 생각되는 것이다. 이러한 중합체를 합성하기에는, 통상의 중합으로는 분자량의 컨트롤이 어렵고, 분자량을 너무 크게하지 않는 방법으로 될 수 있는 한 분자량을 균일하게 할 수 있는 방법을 이용하는 것이 바람직하다. 이러한 중합 방법으로는, 쿠멘페옥시드나 t-부틸히드로페옥시드와 같은 과산화물 중합 개시제를 사용하는 방법, 중합 개시제를 통상의 중합보다 다량으로 사용하는 방법, 중합 개시제 이외에 머캅토 화합물이나 사염화탄소 등의 연쇄 이동제를 사용하는 방법, 중합 개시제 이외에 벤조퀴논이나 디니트로벤젠과 같은 중합 정지제를 사용하는 방법, 추가로 일본 특허 공개 제2000-128911호 또는 동2000-344823호 공보에 있는 하나의 티올기와 2급의 수산기를 갖는 화합물, 또는 상기 화합물과 유기 금속 화합물을 병용한 중합 촉매를 이용하여 괴상 중합하는 방법 등을 들 수 있고, 모두 본 발명에서 바람직하게 이용되지만, 특히 상기 공보에 기재된 방법이 바람직하다.
- <292> 본 발명에 유용한 중합체를 구성하는 단량체 단위로서의 단량체를 하기에 예를 들지만 이것으로 한정되지 않는다.
- <293> 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하여 얻어지는 중합체를 구성하는 에틸렌성 불포화 단량체 단위로는, 비닐에스테르로서, 예를 들면 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 발레르산비닐, 피발산비닐, 카프로산비닐, 카프로산비닐, 라우르산비닐, 미리스트산비닐, 팔미트산비닐, 스테아르산비닐, 시클로헥산카르복실산비닐, 옥틸산비닐, 메타크릴산비닐, 크로톤산비닐, 소르브산비닐, 벤조산비닐, 신남산비닐 등; 아크릴산에스테르로서, 예를 들면 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(ε -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; 메타크릴산에스테르로서, 상기 아크릴산에스테르를 메타크릴산에스테르로 변경한 것; 불포화산으로서, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 무수물, 크로톤산, 이타콘산 등을 들 수 있다. 상기 단량체로 구성되는 중합체는 공중합체나 단독 중합체일 수 있고, 비닐에스테르의 단독 중합체, 비닐에스테르의 공중합체, 비닐에스테

르와 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르와의 공중합체가 바람직하다.

<294> 본 발명에서 아크릴계 중합체라는 것(단순히 아크릴계 중합체라 함)은 방향환 또는 시클로헥실기를 갖는 단량체 단위를 갖지 않는 아크릴산 또는 메타크릴산알킬에스테르의 단독 중합체 또는 공중합체를 가리킨다. 방향환을 측쇄에 갖는 아크릴계 중합체라는 것은 반드시 방향환을 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르 단량체 단위를 함유하는 아크릴계 중합체이다. 또한, 시클로헥실기를 측쇄에 갖는 아크릴계 중합체라는 것은 시클로헥실기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르 단량체 단위를 함유하는 아크릴계 중합체이다.

<295> 방향환 및 시클로헥실기를 갖지 않는 아크릴산에스테르 단량체로는, 예를 들면 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(ε -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 변경한 것을 들 수 있다.

<296> 아크릴계 중합체는 상기 단량체의 단독 중합체 또는 공중합체이지만, 아크릴산메틸에스테르 단량체 단위를 30 질량% 이상 갖고 있는 것이 바람직하고, 또한 메타크릴산메틸에스테르 단량체 단위를 40 질량% 이상 갖는 것이 바람직하다. 특히 아크릴산메틸 또는 메타크릴산메틸의 단독 중합체가 바람직하다.

<297> 방향환을 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르 단량체로는, 예를 들면 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 있지만, 아크릴산벤질, 메타크릴산벤질, 아크릴산페네틸, 메타크릴산페네틸을 바람직하게 이용할 수 있다.

<298> 방향환을 측쇄에 갖는 아크릴계 중합체 중, 방향환을 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르 단량체 단위를 20 내지 40 질량% 갖고, 또한 아크릴산 또는 메타크릴산메틸에스테르 단량체 단위를 50 내지 80 질량% 갖는 것이 바람직하다. 상기 중합체 중, 수산기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르 단량체 단위를 2 내지 20 질량% 갖는 것이 바람직하다.

<299> 시클로헥실기를 갖는 아크릴산에스테르 단량체로는, 예를 들면 아크릴산시클로헥실, 메타크릴산시클로헥실, 아크릴산(4-메틸시클로헥실), 메타크릴산(4-메틸시클로헥실), 아크릴산(4-에틸시클로헥실), 메타크릴산(4-에틸시클로헥실) 등을 들 수 있지만, 아크릴산시클로헥실 및 메타크릴산시클로헥실을 바람직하게 이용할 수 있다.

<300> 시클로헥실기를 측쇄에 갖는 아크릴계 중합체 중, 시클로헥실기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르 단량체 단위를 20 내지 40 질량% 갖고, 또한 50 내지 80 질량% 갖는 것이 바람직하다. 또한, 상기 중합체 중, 수산기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르 단량체 단위를 2 내지 20 질량% 갖는 것이 바람직하다.

<301> 상술한 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하여 얻어지는 중합체, 아크릴계 중합체, 방향환을 측쇄에 갖는 아크릴계 중합체 및 시클로헥실기를 측쇄에 갖는 아크릴계 중합체는 모두 셀룰로오스 수지와의 상용성이 우수하다.

<302> 이들 수산기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르 단량체의 경우에는 단독 중합체가 아닌, 공중합체의 구성 단위이다. 이 경우, 바람직하게는 수산기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르 단량체 단위를 아크릴계 중합체 중 2 내지 20 질량% 함유하는 것이 바람직하다.

<303> 본 발명에서 측쇄에 수산기를 갖는 중합체도 바람직하게 이용할 수 있다. 수산기를 갖는 단량체 단위로는, 상기한 단량체와 마찬가지이지만, 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르가 바람직하고, 예를 들면 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 대체한 것을 들 수 있고, 바람직하게는 아크릴산-2-히드록시에틸 및 메타크릴산-2-히드록시에틸이다. 중합체 중에 수산기를 갖는 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르 단량체 단위는 중합체 중 2 내지 20 질량% 함유하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 내지 10 질량%이다.

<304> 상기한 바와 같은 중합체가 상기한 수산기를 갖는 단량체 단위를 2 내지 20 질량% 함유한 것은, 물론 셀룰로오스 수지와의 상용성, 보류성, 치수 안정성이 우수하고, 투습도가 작을 뿐만 아니라, 편광판용 보호 필름으로서의 편광자와의 접착성이 특히 우수하고, 편광판의 내구성이 향상되는 효과를 갖고 있다.

<305> 아크릴 중합체의 주쇄 중 적어도 한쪽의 말단에 수산기를 갖도록 하는 방법은, 특히 주쇄의 말단에 수산기를 갖도록 하는 방법이면 한정하지 않지만, 아조비스(2-히드록시에틸부티레이트)와 같은 수산기를 갖는 라디칼 중합 개시제를 사용하는 방법, 2-머캅토에탄올과 같은 수산기를 갖는 연쇄 이동제를 사용하는 방법, 수산기를 갖는 중합 정지제를 사용하는 방법, 리빙 이온 중합에 의해 수산기를 말단에 갖도록 하는 방법, 일본 특허 공개 제 2000-128911호 또는 2000-344823호 공보에 있는 하나의 티울기와 2급의 수산기를 갖는 화합물, 또는 상기 화합물과 유기 금속 화합물을 병용한 중합 촉매를 이용하여 괴상 중합하는 방법 등에 의해 얻을 수 있고, 특히 상기 공보에 기재된 방법이 바람직하다. 이 공보 기재에 관련하는 방법으로 만들어진 중합체는 소켄 가가꾸사제 액트풀로우·시리즈로서 시판되고 있고, 바람직하게 이용할 수 있다. 상기한 말단에 수산기를 갖는 중합체 및/또는 측쇄에 수산기를 갖는 중합체는 본 발명에서 중합체의 상용성, 투명성을 현저히 향상시키는 효과를 갖는다.

<306> 또한, 연신 방향에 대하여 음의 복굴절성을 나타내는 에틸렌성 불포화 단량체로서 스티렌류를 이용한 중합체인 것이 음의 굴절성을 발현시키기 위해서 바람직하다. 스티렌류로는, 예를 들면 스티렌, 메틸스티렌, 디메틸스티렌, 트리메틸스티렌, 에틸스티렌, 이소프로필스티렌, 클로로메틸스티렌, 메톡시스티렌, 아세톡시스티렌, 클로로스티렌, 디클로로스티렌, 브로모스티렌, 비닐벤조산메틸에스테르 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 상기 불포화 에틸렌성 단량체로서 예를 든 예시 단량체와 공중합할 수도 있고, 복굴절을 제어할 목적으로, 2종 이상의 상기 중합체를 이용하여 셀룰로오스 수지에 상용시켜 사용할 수도 있다.

<307> 본 발명의 Ro 및 Rt를 조정하는 방법으로는, 여러 가지 방법이 알려져 있고 어느 하나를 채용할 수도 있지만, 투명성의 관점에서, 문자 내에 방향환과 친수성기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체 Xa와 문자 내에 방향환을 갖지 않고 친수성기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체 Xb를 공중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 5000 이상 30000 이하의 중합체 X, 그리고 보다 바람직하게는 방향환을 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체 Ya를 중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 500 이상 3000 이하의 중합체 Y를 함유한 셀룰로오스에스테르 필름인 것이 바람직하다.

<308> 일반적으로 단량체 중, 특히 주쇄에 방향환을 갖는 물질은 셀룰로오스에스테르의 복굴절성과 마찬가지로 양의 복굴절성을 갖는 것이 알려져 있어, 셀룰로오스에스테르 필름의 리타데이션값 Rt를 제거하지 않기 위해서, 음의 복굴절성을 갖는 재료를 필름 중에 첨가하는 것이 바람직하다.

<309> 본 발명의 중합체 X는 문자 내에 방향환과 친수성기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체 Xa와 문자 내에 방향환을 갖지 않고 친수성기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체 Xb를 공중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 5000 이상 30000 이하의 중합체이다.

<310> 바람직하게는 Xa는 문자 내에 방향환과 친수성기를 갖지 않는 아크릴 또는 메타크릴 단량체, Xb는 문자 내에 방향환을 갖지 않고 친수성기를 갖는 아크릴 또는 메타크릴 단량체이다.

<311> 본 발명의 중합체 X는 하기 화학식 8로 표시된다.

화학식 8

<312> $-(Xa)m-(Xb)n-(Xc)p-$

<313> 더욱 바람직하게는 하기 화학식 8-1로 표시되는 중합체이다.

<314> <화학식 8-1>

<315> $-[CH_2-C(-R_1)(-CO_2R_2)]m-[CH_2-C(-R_3)(-CO_2R_4-OH)-]n-[Xc]p-$

<316> (식 중, R₁, R₃은 각각 H 또는 CH₃을 나타낸다. R₂는 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. R₄는 -CH₂- 또는 -C₂H₄- 또는 -C₃H₆-을 나타낸다. Xc는 Xa, Xb에 중합 가능한 단량체 단위를 나타낸다. m, n 및 p는 몰 조성비를 나타낸다. 단 m≠0, n≠0, m+n+p=100임)

<317> 본 발명에 이용되는 중합체 X를 구성하는 단량체 단위로서의 단량체를 하기에 예를 들지만 이것으로 한정되지 않는다.

<318> X에서 친수성기란, 수산기, 에틸렌옥시드 연쇄를 갖는 기를 말한다.

<319> 문자 내에 방향환과 친수성기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체 Xa는, 예를 들면 아크릴산메틸, 아크릴산에

틸, 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(ε -카프로락톤), 아크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-에톡시에틸) 등, 또는 상기 아크릴산에스테르를 메타크릴산에스테르로 변경한 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필(i-, n-)인 것이 바람직하다.

<320> 분자 내에 방향환을 갖지 않고 친수성기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체 Xb는, 수산기를 갖는 단량체 단위로서 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르가 바람직하고, 예를 들면 아크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-히드록시프로필), 아크릴산(3-히드록시프로필), 아크릴산(4-히드록시부틸), 아크릴산(2-히드록시부틸), 또는 이들 아크릴산을 메타크릴산로 대체한 것을 들 수 있고, 바람직하게는 아크릴산(2-히드록시에틸) 및 메타크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-히드록시프로필), 아크릴산(3-히드록시프로필)이다.

<321> 본 발명에서는, 상기 Xc로는 Xa, Xb 이외의 것이며 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체이면 특별히 제한은 없지만, 방향환을 갖지 않은 것이 바람직하다.

<322> Xa, Xb 및 Xc의 몰 조성비 m:n은 99:1 내지 65:35의 범위가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 95:5 내지 75:25의 범위이다. Xc의 p는 0 내지 10이다. Xc는 복수개의 단량체 단위일 수도 있다.

<323> Xa의 몰 조성비가 많으면 셀룰로오스에스테르와의 상용성이 양호화하지만 필름 두께 방향의 리타데이션값 Rth가 커진다. Xb의 몰 조성비가 많으면 상기 상용성이 나빠지지만, Rth를 감소시키는 효과가 높다. 또한, Xb의 몰 조성비가 상기 범위를 초과하면 제막시에 헤이즈가 나오는 경향이 있고, 이들의 최적화를 도모하여 Xa, Xb의 몰 조성비를 결정하는 것이 바람직하다.

<324> 중합체 X의 분자량은 중량 평균 분자량이 5000 이상 30000 이하이고, 더욱 바람직하게는 8000 이상 25000 이하이다.

<325> 중량 평균 분자량을 5000 이상으로 함으로써, 셀룰로오스에스테르 필름의 고온고습하에서의 치수 변화가 적고, 편광판 보호 필름으로서 컬링이 적다는 등의 이점이 얻어져 바람직하다. 중량 평균 분자량을 30000 이내로 한 경우에는, 셀룰로오스에스테르와의 상용성이 보다 향상되고, 고온고습하에서의 블리딩아웃, 제막 직후에서의 헤이즈의 발생이 억제된다.

<326> 본 발명에 이용되는 중합체 X의 중량 평균 분자량은 공지된 분자량 조절 방법으로 조정할 수 있다. 이러한 분자량 조절 방법으로는, 예를 들면 사염화탄소, 라우릴머캅탄, 티오글리콜산옥틸 등의 연쇄 이동제를 첨가하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 중합 온도는 통상 실온으로부터 130 °C, 바람직하게는 50 °C 내지 100 °C에서 행해지지만, 이 온도 또는 중합 반응 시간을 조정함으로써 가능하다.

<327> 본 발명에 이용되는 중합체 Y는 방향환을 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체 Ya를 중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 500 이상 3000 이하의 중합체이고, 하기 화학식 9로 표시되는 중합체인 것이 바람직하다.

<328> 중량 평균 분자량 500 이상이면 중합체의 잔존 단량체가 감소하여 바람직하다. 또한, 3000 이하로 하는 것은, 리타데이션값 Rt 저하 성능을 유지하기 위해 바람직하다. Ya는 바람직하게는 방향환을 갖지 않는 아크릴 또는 메타크릴 단량체이다.

<329> 본 발명의 중합체 Y는 하기 화학식 9로 표시된다.

화학식 9

<330> -(Ya)k-(Yb)q-

<331> 더욱 바람직하게는, 하기 화학식 9-1로 표시되는 중합체이다.

<332> <화학식 9-1>

<333> -[CH₂-C(-R₅)(-CO₂R₆)]k-[Yb]q-

<334> (식 중, R₅는 H 또는 CH₃을 나타낸다. R₆은 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. Yb는 Ya와 공중합 가능한 단량체 단위를 나타낸다. k 및 q는 몰 조성비를 나타낸다. 단 k≠0, k+q=100임)

<335> Yb는 Ya와 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체이면 특별히 제한은 없다. Yb는 복수개일 수도 있다.

$k+q=100$, q는 바람직하게는 0 내지 30이다.

<336> 방향환을 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하여 얻어지는 중합체 Y를 구성하는 에틸렌성 불포화 단량체 Ya는 아크릴산에스테르로서, 예를 들면 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(ε -카프로락톤), 아크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-히드록시프로필), 아크릴산(3-히드록시프로필), 아크릴산(4-히드록시부틸), 아크릴산(2-히드록시부틸), 메타크릴산에스테르로서, 상기 아크릴산에스테르를 메타크릴산에스테르로 변경한 것; 불포화산으로서, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 무수물, 크로톤산, 이타콘산 등을 들 수 있다.

<337> Yb는 Ya와 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체이면 특별히 제한은 없지만, 비닐에스테르로서, 예를 들면 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 발레르산비닐, 피발산비닐, 카프로산비닐, 카프르산비닐, 라우르산비닐, 미리스트산비닐, 팔미트산비닐, 스테아르산비닐, 시클로헥산카르복실산비닐, 옥틸산비닐, 메타크릴산비닐, 크로톤산비닐, 소르브산비닐, 신남산비닐 등이 바람직하다. Yb는 복수개일 수도 있다.

<338> 중합체 X, Y를 합성하기 위해서는, 통상의 중합에서는 문자량의 컨트롤이 어렵고, 문자량을 너무 크게 하지 않는 방법으로 가능한 한 문자량을 균일하게 할 수 있는 방법을 이용하는 것이 바람직하다. 이러한 중합 방법으로는, 쿠멘페옥시드나 t-부틸히드로페옥시드와 같은 과산화물 중합 개시제를 사용하는 방법, 중합 개시제를 통상의 중합보다 다량으로 사용하는 방법, 중합 개시제 이외에 머캅토 화합물이나 사염화탄소 등의 연쇄 이동체를 사용하는 방법, 중합 개시제 이외에 벤조퀴논이나 디니트로벤젠과 같은 중합 정지제를 사용하는 방법, 추가로 일본 특허 공개 제2000-128911호 또는 동2000-344823호 공보에 있는 하나의 티올기와 2급의 수산기를 갖는 화합물, 또는 상기 화합물과 유기 금속 화합물을 병용한 중합 촉매를 이용하여 괴상 중합하는 방법 등을 들 수 있고, 모두 본 발명에서 바람직하게 이용되지만, 특히 문자 중에 티올기와 2급의 수산기를 갖는 화합물을 연쇄 이동체로서 사용하는 중합 방법이 바람직하다. 이 경우, 중합체 X 및 중합체 Y의 말단에는 중합 촉매 및 연쇄 이동체에 기인하는 수산기, 티오에테르를 갖게 된다. 이 말단 잔기에 의해, 중합체 X, Y와 셀룰로오스에스테르와의 상용성을 조정할 수 있다.

<339> 중합체 X 및 Y의 수산기가는 30 내지 150 [mgKOH/g]인 것이 바람직하다.

<340> (수산기기의 측정 방법)

<341> 이 측정은 JIS K 0070(1992)에 준한다. 이 수산기기는 시료 1 g을 아세틸화시켰을 때, 수산기와 결합한 아세트산을 중화하는 데 필요로 되는 수산화칼륨의 mg 수로 정의된다. 구체적으로는 시료 Xg(약 1 g)을 플라스크에 정청하고, 이것에 아세틸화 시약(아세트산 무수물 20 mL에 피리딘을 첨가하여 400 mL로 한 것) 20 mL를 정확하게 첨가한다. 플라스크의 입구에 공기 냉각관을 장착하고, 95 내지 100 °C의 글리세린욕으로 가열한다. 1 시간 30 분 후, 냉각하고, 공기 냉각관으로부터 정제수 1 mL를 첨가하고, 아세트산 무수물을 아세트산으로 분해한다. 이어서 전위차 적정 장치를 이용하여 0.5 mol/l 수산화칼륨에탄올 용액으로 적정을 행하고, 얻어진 적정 곡선의 변곡점을 종점으로 한다. 추가로 공시험으로서, 시료를 넣지 않고 적정하여 적정 곡선의 변곡점을 구한다. 수산기기는 하기 수학식에 의해서 산출한다.

<342> 수산기기={ $(B-C) \times f \times 28.05/X$ }+D

<343> (식 중, B는 공시험에 이용한 0.5 mol/l의 수산화칼륨에탄올 용액의 양(mL), C는 적정에 이용한 0.5 mol/l의 수산화칼륨에탄올 용액의 양(mL), f는 0.5 mol/l 수산화칼륨에탄올 용액의 팩터, D는 산가, 28.05는 수산화칼륨의 1 mol 양 56.11의 1/2를 나타냄)

<344> 상술한 X 중합체, 중합체 Y는 모두 셀룰로오스에스테르와의 상용성이 우수하고, 증발이나 휘발도 없어 생산성이 우수하며, 편광판용 보호 필름으로서의 보류성이 양호하고, 투습도가 작으며, 치수 안정성이 우수하다.

<345> 중합체 X와 중합체 Y의 셀룰로오스에스테르 필름 중에서의 함유량은, 하기 수학식 i, 수학식 ii를 만족하는 범위인 것이 바람직하다. 중합체 X의 함유량을 Xg(질량% = 중합체 X의 질량/셀룰로오스에스테르의 질량 × 100), 중합체 Y의 함유량을 Yg(질량%)으로 하면 하기와 같다.

수학식 i

<346> $5 \leq Xg + Yg \leq 35$ (질량%)

수학식 ii

<347> $0.05 \leq Yg / (Xg + Yg) \leq 0.4$

<348> 수학식 i의 바람직한 범위는 10 내지 25 질량%이다.

<349> 중합체 X와 중합체 Y는 총량으로서 5 질량% 이상이면, 리타데이션값 Rth의 저감에 충분한 작용을 한다. 또한, 총량으로서 35 질량% 이하이면, 편광자 PVA와의 접착성이 양호하다.

<350> 중합체 X와 중합체 Y는 후술하는 도프액을 구성하는 소재로서 직접 첨가, 용해시키거나, 셀룰로오스에스테르를 용해시키는 유기 용매에 미리 용해시킨 후 도프액에 첨가할 수 있다.

<351> 본 발명의 투명 지지체 A 및 B인 셀룰로오스에스테르 필름은 높은 투습성, 치수 안정성 등으로부터 액정 표시용 부재에 이용되는 것이 바람직하다. 액정 표시용 부재란 액정 표시 장치에 사용되는 부재로, 예를 들면 편광판, 편광판용 보호 필름, 위상차판, 반사판, 시야각 향상 필름, 광학 보상 필름, 방현 필름, 무반사 필름, 대전 방지 필름, 반사 방지 필름, 광 확산 필름 등을 들 수 있다. 상기 기재 중에서도, 편광판, 편광판용 보호 필름, 반사 방지 필름에 이용하는 것이 바람직하다. 특히, 편광판 보호 필름으로서 액정 표시 장치의 최표면에 이용되는 경우에는 필름 표면에 반사 방지층을 설치하는 것이 바람직하다.

<352> (활성선 경화 수지층)

<353> 본 발명은 상기 셀룰로오스에스테르 필름 상에 활성선 경화 수지층이 도설되는 것이 바람직하다. 특히 투명 지지체 A에 활성선 경화 수지층이 설치되는 것이 바람직하다.

<354> 상기 활성선 경화 수지층은 하드 코팅층인 것이 바람직하고, JIS-S-6006이 규정하는 시험용 연필을 이용하여, JIS-K-5400이 규정하는 연필 경도 평가를 행하고, 연필 경도 H 내지 8H인 것이 바람직하며, 2H 내지 4H인 것이 특히 바람직하다.

<355> 이하, 하드 코팅층으로서 이용되는 활성선 경화 수지층의 제조 방법에 대해서 서술한다.

<356> 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름에 이용되는 하드 코팅층으로서 활성선 경화 수지층이 바람직하게 이용된다.

<357> 활성선 경화 수지층이란 자외선이나 전자선과 같은 활성선 조사에 의해 가교 반응 등을 거쳐 경화하는 수지를 주된 성분으로 하는 층을 말한다. 활성선 경화 수지로는 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 단량체를 포함하는 성분이 바람직하게 이용되고, 자외선이나 전자선과 같은 활성선을 조사함으로써 경화시켜 하드 코팅층이 형성된다. 활성선 경화 수지로는 자외선 경화성 수지나 전자선 경화성 수지 등을 대표적인 것으로서 들 수 있지만, 자외선 조사에 의해서 경화하는 수지가 바람직하다.

<358> 자외선 경화성 수지로는, 예를 들면 자외선 경화형 우레탄아크릴레이트계 수지, 자외선 경화형 폴리에스테르아크릴레이트계 수지, 자외선 경화형 에폭시아크릴레이트계 수지, 자외선 경화형 폴리올아크릴레이트계 수지, 또는 자외선 경화형 에폭시 수지 등이 바람직하게 이용된다.

<359> 자외선 경화형 아크릴우레тан계 수지는, 일반적으로 폴리에스테르폴리올에 이소시아네이트 단량체 또는 예비 중합체를 반응시켜 얻어진 생성물에 추가로 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트(이하 아크릴레이트는 메타크릴레이트를 포함하는 것으로 하여 아크릴레이트만을 표시함), 2-히드록시프로필아크릴레이트 등의 수산기를 갖는 아크릴레이트계의 단량체를 반응시킴으로써 용이하게 얻을 수 있다. 예를 들면, 일본 특허 공개 (소)59-151110호에 기재된 것을 이용할 수 있다.

<360> 예를 들면, 유니티 17-806(다이닛본 잉크(주)제) 100부와 콜로네이트 L(닛본 폴리 우레탄(주)제) 1부와의 혼합물 등이 바람직하게 이용된다.

<361> 자외선 경화형 폴리에스테르아크릴레이트계 수지로는, 일반적으로 폴리에스테르폴리올에 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시아크릴레이트계의 단량체를 반응시키면 용이하게 형성되는 것을 들 수 있고, 일본 특허 공개 (소)59-151112호에 기재된 것을 이용할 수 있다.

<362> 자외선 경화형 에폭시아크릴레이트계 수지의 구체예로는, 에폭시아크릴레이트를 올리고머로 하고, 이것에 반응성 희석제, 광 반응 개시제를 첨가하여 반응시켜 생성하는 것을 들 수 있으며, 일본 특허 공개 (평)1-105738호에 기재된 것을 이용할 수 있다.

- <363> 자외선 경화형 폴리올아크릴레이트계 수지의 구체예로는, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 알킬 변성 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- <364> 이들 자외선 경화성 수지의 광 반응 개시제로는, 구체적으로는 벤조인 및 그의 유도체, 아세토페논, 벤조페논, 히드록시벤조페논, 미힐러 케톤, α -아밀옥심에스테르, 티오크산톤 등 및 이들의 유도체를 들 수 있다. 광 증감제와 함께 사용할 수도 있다. 상기 광 반응 개시제도 광 증감제로서 사용할 수 있다. 또한, 에폭시아크릴레이트계의 광 반응 개시제의 사용시, n-부틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-부틸포스핀 등의 증감제를 이용할 수 있다. 자외선 경화 수지 조성물에 이용되는 광 반응 개시제 또는 광 증감제는 상기 조성물 100 질량부에 대하여 0.1 내지 15 질량부이고, 바람직하게는 1 내지 10 질량부이다.
- <365> 수지 단량체로는, 예를 들면 불포화 이중 결합이 하나인 단량체로서, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 아세트산비닐, 스티렌 등의 일반적인 단량체를 들 수 있다. 또한 불포화 이중 결합을 2개 이상 갖는 단량체로서, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 프로필렌글리콜디아크릴레이트, 디비닐벤젠, 1,4-시클로헥산디아크릴레이트, 1,4-시클로헥실디메틸디아크릴레이트, 상술한 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴에스테르 등을 들 수 있다.
- <366> 본 발명에서 사용할 수 있는 자외선 경화 수지의 시판품으로는, 아데카 옵토머 KR·BY 시리즈: KR-400, KR-410, KR-550, KR-566, KR-567, BY-320B(아사히 텐카(주)제); 고에이 하드 A-101-KK, A-101-WS, C-302, C-401-N, C-501, M-101, M-102, T-102, D-102, NS-101, FT-102Q8, MAG-1-P20, AG-106, M-101-C(고에이 가가꾸(주)제); 세이카빔 PHC2210(S), PHC X-9(K-3), PHC2213, DP-10, DP-20, DP-30, P1000, P1100, P1200, P1300, P1400, P1500, P1600, SCR900(다이니찌 세이까 고교(주)제); KRM7033, KRM7039, KRM7130, KRM7131, UVECRYL29201, UVECRYL29202(다이셀·UCB(주)제); RC-5015, RC-5016, RC-5020, RC-5031, RC-5100, RC-5102, RC-5120, RC-5122, RC-5152, RC-5171, RC-5180, RC-5181(다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주)제); 오렉스 No.340 클리어(중국 도료(주)제); 산래드 H-601, RC-750, RC-700, RC-600, RC-500, RC-611, RC-612(산요 가세이 고교(주)제); SP-1509, SP-1507(쇼와 고분시(주)제); RCC-15C(그레이스·재팬(주)제), 아로닉스 M-6100, M-8030, M-8060(도아고세이(주)제) 등을 적절하게 선택하여 이용할 수 있다.
- <367> 또한, 구체적 화합물예로는 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 알킬 변성 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- <368> 이들 활성선 경화 수지층은 그라비아 코터, 딥 코터, 리버스 코터, 와이어 바 코터, 다이 코터, 잉크젯법 등 공지된 방법으로 도설할 수 있다.
- <369> 자외선 경화성 수지를 광 경화 반응에 의해 경화시켜 경화 피막층을 형성하기 위한 광원으로는, 자외선을 발생하는 광원이면 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들면, 저압 수은등, 중압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 카본아크등, 메탈할라이드 램프, 크세논 램프 등을 이용할 수 있다. 조사 조건은 각각의 램프에 따라서 다르지만, 활성선의 조사량은 바람직하게는 5 내지 150 mJ/cm^2 이고, 특히 바람직하게는 20 내지 100 mJ/cm^2 이다.
- <370> 또한, 활성선을 조사할 때에는, 필름의 반송 방향으로 장력을 부여하면서 행하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 폭 방향으로도 장력을 부여하면서 행하는 것이다. 부여하는 장력은 30 내지 300 N/m가 바람직하다. 장력을 부여하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 백 롤 상에서 반송 방향으로 장력을 부여할 수도 있고, 텐터로 폭 방향, 또는 2축 방향으로 장력을 부여할 수도 있다. 이에 의해서 더욱 평면성이 우수한 필름을 얻을 수 있다.
- <371> 자외선 경화 수지층 조성물 도포액의 유기 용매로는, 예를 들면 탄화수소류(톨루엔, 크릴렌), 알코올류(메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 시클로헥산올), 케톤류(아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤), 에스테르류(아세트산메틸, 아세트산에틸, 락트산메틸), 글리콜에테르류, 그 밖의 유기 용매 중으로부터 적절하게 선택하고, 또는 이들을 혼합하여 이용할 수 있다. 프로필렌글리콜모노알킬에테르(알킬기의 탄소 원자수로서 1 내지 4) 또는 프로필렌글리콜모노알킬에테르아세트산에스테르(알킬기의 탄소 원자수로서 1 내지 4) 등을 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 5 내지 80 질량% 이상 함유하는 상기 유기 용매를 이용하는 것이 바람직하다.
- <372> 또한, 자외선 경화 수지층 조성물 도포액에는, 특히 실리콘 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 폴리에테르 변성 실리콘 오일 등이 바람직하게 첨가된다. 폴리에테르 변성 실리콘 오일의 수 평균 분자량은, 예를 들면 1000 내지 100000, 바람직하게는 2000 내지 50000이 적당하고, 수 평균 분자량이 1000 미만이면 도막

의 진조성이 저하되며, 반대로 수 평균 분자량이 100000을 초과하면 도막 표면에 블리드아웃하기 어려워지는 경향이 있다.

<373> 실리콘 화합물의 시판품으로는, DKQ8-779(다우 코닝사제 상품명), SF3771, SF8410, SF8411, SF8419, SF8421, SF8428, SH200, SH510, SH1107, SH3749, SH3771, BX16-034, SH3746, SH3749, SH8400, SH3771M, SH3772M, SH3773M, SH3775M, BY-16-837, BY-16-839, BY-16-869, BY-16-870, BY-16-004, BY-16-891, BY-16-872, BY-16-874, BY22-008M, BY22-012M, FS-1265(이상, 도레이·다우코닝 실리콘사제 상품명), KF-101, KF-100T, KF351, KF352, KF353, KF354, KF355, KF615, KF618, KF945, KF6004, 실리콘 X-22-945, X22-160AS(이상, 신에쓰 가가꾸고교사제 상품명), XF3940, XF3949(이상, 도시바 실리콘사제 상품명), 디스파론 LS-009(구스모또 가세이사제), 그라놀 410(교에이샤 유시 가가꾸 고교(주)제), TSF4440, TSF4441, TSF4445, TSF4446, TSF4452, TSF4460(GE 도시바 실리콘제), BYK-306, BYK-330, BYK-307, BYK-341, BYK-344, BYK-361(빅케미 재팬사제), 낫본 유니카(주) 제 L 시리즈(예를 들면 L7001, L-7006, L-7604, L-9000), Y 시리즈, FZ 시리즈(FZ-2203, FZ-2206, FZ-2207) 등을 들 수 있으며, 바람직하게 이용된다.

<374> 이들 성분은 기재나 하층에의 도포성을 높인다. 적층체 최표면층에 첨가한 경우에는, 도막의 발수, 발유성, 방오성을 높일 뿐만 아니라, 표면의 내찰상성에도 효과를 발휘한다. 이들 성분은 도포액 중 고형분 성분에 대하여 0.01 내지 3 질량%의 범위에서 첨가하는 것이 바람직하다.

<375> 자외선 경화성 수지 조성물 도포액의 도포 방법으로는 상술한 것을 이용할 수 있다. 도포량은 웨트막 두께로서 0.1 내지 30 μm 가 적당하고, 바람직하게는 0.5 내지 15 μm 이다. 또한, 드라이막 두께로는 0.1 내지 20 μm , 바람직하게는 1 내지 10 μm 이다.

<376> 자외선 경화성 수지 조성물은 도포 건조 중 또는 후에 자외선을 조사하는 것이 좋고, 상기 5 내지 150 mJ/cm^2 라는 활성선의 조사량을 얻기 위한 조사 시간으로는 0.1 초 내지 5 분 정도가 바람직하며, 자외선 경화성 수지의 경화 효율 또는 작업 효율의 관점에서 0.1 내지 10 초가 보다 바람직하다.

<377> 또한, 이들 활성선 조사부의 조도는 50 내지 150 mW/m^2 인 것이 바람직하다.

<378> 이와 같이 하여 얻은 경화 수지층에 블록킹을 방지하기 위해서, 또한 대찰상성 등을 높이기 위해서, 또는 방현성이나 광 확산성을 갖게 하기 위해서, 또한 굴절률을 조정하기 위해서 무기 화합물 또는 유기 화합물의 미립자를 첨가할 수도 있다.

<379> 하드 코팅층에 사용되는 무기 미립자로는, 산화규소, 산화티탄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 산화마그네슘, 탄산칼슘, 탄산칼슘, 탈크, 클레이, 소성 카올린, 소성 규산칼슘, 수화규산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘 및 인산칼슘을 들 수 있다. 특히, 산화규소, 산화티탄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 산화마그네슘 등이 바람직하게 이용된다.

<380> 또한 유기 미립자로는, 폴리메타아크릴산메틸아크릴레이트 수지 분말, 아크릴스티렌계 수지 분말, 폴리메틸메타크릴레이트 수지 분말, 실리콘계 수지 분말, 폴리스티렌계 수지 분말, 폴리카르보네이트 수지 분말, 벤조구아나민계 수지 분말, 멜라민계 수지 분말, 폴리올레핀계 수지 분말, 폴리에스테르계 수지 분말, 폴리아미드계 수지 분말, 폴리이미드계 수지 분말, 또는 폴리불화에틸렌계 수지 분말 등을 들 수 있다. 특히 바람직하게는 가교 폴리스티렌 입자(예를 들면, 소켄 가가꾸제 SX-130H, SX-200H, SX-350H), 폴리메틸메타크릴레이트계 입자(예를 들면, 소켄 가가꾸제 MX150, MX300)를 들 수 있다.

<381> 이들 미립자 분말의 평균 입경으로는 0.005 내지 5 μm 가 바람직하고, 0.01 내지 1 μm 인 것이 특히 바람직하다. 자외선 경화 수지 조성물과 미립자 분말과의 비율은 수지 조성물 100 질량부에 대하여 0.1 내지 30 질량부가 되도록 배합하는 것이 바람직하다.

<382> 자외선 경화 수지층은 JIS B 0601로 규정되는 중심선 평균 조도(Ra)가 1 내지 50 nm 인 클리어 하드 코팅층이거나, Ra가 0.1 내지 1 μm 정도의 방현층인 것이 바람직하다. 중심선 평균 조도(Ra)는 광 간접식의 표면 조도 측정기로 측정하는 것이 바람직하고, 예를 들면 WYKO사제 RST/PLUS를 이용하여 측정할 수 있다.

<383> 또한, 미리 요철이 설치된 엠보싱 롤을 이용하여 표면에 요철을 갖는 자외선 경화 수지층을 형성하거나, 잉크젯 법이나 인쇄법에 의해서 표면에 요철을 형성함으로써 방현성을 부여한 자외선 경화 수지층도 바람직하게 이용된다.

<384> <백 코팅층>

- <385> 본 발명에 이용되는 하드 코팅 필름의 하드 코팅층을 설치한 측과 반대측의 면에는 백 코팅층을 설치하는 것이 바람직하다. 백 코팅층은 도포나 CVD 등에 의해서, 하드 코팅층이나 그 밖의 층을 설치함으로써 발생하는 컬링을 교정하기 위해서 설치된다. 즉, 백 코팅층을 설치한 면을 내측으로 하여 둥글게 하려는 성질을 갖게 함으로써, 컬링의 정도를 균형 잡을 수 있다. 또한, 백 코팅층은 바람직하게는 블록킹 방지층을 겸하여 도설되고, 그 경우 백 코팅층 도포 조성물에는 블록킹 방지 기능을 갖게 하기 위해서 미립자가 첨가되는 것이 바람직하다.
- <386> 백 코팅층에 첨가되는 미립자로는 무기 화합물의 예로서, 이산화규소, 이산화티탄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 탄산칼슘, 탄산칼슘, 탈크, 클레이, 소성 카올린, 소성 규산칼슘, 산화주석, 산화인듐, 산화아연, ITO, 수화규산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘 및 인산칼슘을 들 수 있다. 미립자는 규소를 포함하는 것이 헤이즈가 낮아진다는 점에서 바람직하고, 특히 이산화규소가 바람직하다.
- <387> 이들 미립자는, 예를 들면 에어로실 R972, R972V, R974, R812, 200, 200V, 300, R202, 0X50, TT600(이상 낫본 에어로실(주)제)의 상품명으로 시판되고 있고, 사용할 수 있다. 산화지르코늄의 미립자는, 예를 들면 에어로실 R976 및 R811(이상 낫본 에어로실(주)제)의 상품명으로 시판되고 있고, 사용할 수 있다. 중합체 미립자의 예로서, 실리콘 수지, 불소 수지 및 아크릴 수지를 들 수 있다. 실리콘 수지가 바람직하고, 특히 삼차원의 망상 구조를 갖는 것이 바람직하며, 예를 들면 토스웰 103, 동 105, 동 108, 동 120, 동 145, 동 3120 및 동 240(이상 도시바 실리콘(주)제)의 상품명으로 시판되고 있고, 사용할 수 있다.
- <388> 이들 중에서도 에어로실 200V, 에어로실 R972V가 헤이즈를 낮게 유지하면서, 블록킹 방지 효과가 크기 때문에 특히 바람직하게 이용된다. 본 발명에서 이용되는 하드 코팅 필름은 하드 코팅층의 이면층의 동마찰 계수가 0.9 이하, 특히 0.1 내지 0.9인 것이 바람직하다.
- <389> 백 코팅층에 포함되는 미립자는 결합제에 대하여 0.1 내지 50 질량%, 바람직하게는 0.1 내지 10 질량%인 것이 바람직하다. 백 코팅층을 설치한 경우의 헤이즈의 증가는 1 % 이하인 것이 바람직하고, 0.5 % 이하인 것이 보다 바람직하며, 특히 0.0 내지 0.1 %인 것이 바람직하다.
- <390> 백 코팅층은, 구체적으로는 셀룰로오스에스테르 필름을 용해시키는 용매 또는 팽윤시키는 용매를 포함하는 조성물을 도포함으로써 행해진다. 이용하는 용매로는, 용해시키는 용매 및/또는 팽윤시키는 용매의 혼합물 이외에 추가로 용해시키지 않는 용매를 포함하는 경우도 있고, 이를 투명 수지 필름의 컬링 정도나 수지의 종류에 의해서 적절한 비율로 혼합한 조성물 및 도포량을 이용하여 행한다.
- <391> 컬링 방지 기능을 강화하고자 하는 경우에는, 이용하는 용매 조성을 용해시키는 용매 및/또는 팽윤시키는 용매의 혼합 비율을 크게 하고, 용해시키지 않는 용매의 비율을 작게 하는 것이 효과적이다. 이 혼합 비율은 바람직하게는 (용해시키는 용매 및/또는 팽윤시키는 용매):(용해시키지 않는 용매)=10:0 내지 1:9로 이용된다. 이러한 혼합 조성물에 포함되는 투명 수지 필름을 용해 또는 팽윤시키는 용매로는, 예를 들면 디옥산, 아세톤, 메틸에틸케톤, N,N-디메틸포름아미드, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 트리클로로에틸렌, 메틸렌클로라이드, 에틸렌클로라이드, 테트라클로로에탄, 트리클로로에탄, 클로로포름 등이 있다. 용해시키지 않는 용매로는, 예를 들면 메탄올, 에탄올, n-프로필알코올, i-프로필알코올, n-부탄올 또는 탄화수소류(톨루엔, 크실렌, 시클로헥산올) 등이 있다.
- <392> 이들 도포 조성물을 그라비아 코터, 딥 코터, 리버스 코터, 와이어 바 코터, 다이 코터 등을 이용하여 투명 수지 필름의 표면에 웨트막 두께 1 내지 100 μm 로 도포하는 것이 바람직하지만, 특히 5 내지 30 μm 인 것이 바람직하다. 백 코팅층의 결합제로서 이용되는 수지로는, 예를 들면 염화비닐-아세트산비닐 공중합체, 염화비닐 수지, 아세트산비닐 수지, 아세트산비닐과 비닐알코올의 공중합체, 부분 가수분해한 염화비닐-아세트산비닐 공중합체, 염화비닐-염화비닐리텐 공중합체, 염화비닐-아크릴로니트릴 공중합체, 에틸렌-비닐알코올 공중합체, 염소화 폴리염화비닐, 에틸렌-염화비닐 공중합체, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 등의 비닐계 중합체 또는 공중합체, 니트로셀룰로오스, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트(바람직하게는 아세틸기 치환도 1.8 내지 2.3, 프로피오닐기 치환도 0.1 내지 1.0), 디아세틸셀룰로오스, 셀룰로오스아세테이트부티레이트 수지 등의 셀룰로오스 유도체, 말레산 및/또는 아크릴산의 공중합체, 아크릴산에스테르 공중합체, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체, 염소화 폴리에틸렌, 아크릴로니트릴-염소화 폴리에틸렌-스티렌 공중합체, 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체, 아크릴 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리비닐부티랄 수지, 폴리에스테르폴리우레탄 수지, 폴리에테르 폴리우레탄 수지, 폴리카르보네이트폴리우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리에테르 수지, 폴리아미드 수지, 아미노 수지, 스티렌-부타디엔 수지, 부타디엔-아크릴로니트릴 수지 등의 고무계 수지, 실리콘계 수지, 불소계 수지 등을 들 수 있지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 아크릴 수지로는, 아크리팩트 MD, VH, MF, V(미츠비시레이온(주)제), 하이펄 M-4003, M-4005, M-4006, M-4202, M-5000, M-5001, M-4501(네가미 고교

가부시끼가이샤제), 다이아날 BR-50, BR-52, BR-53, BR-60, BR-64, BR-73, BR-75, BR-77, BR-79, BR-80, BR-82, BR-83, BR-85, BR-87, BR-88, BR-90, BR-93, BR-95, BR-100, BR-101, BR-102, BR-105, BR-106, BR-107, BR-108, BR-112, BR-113, BR-115, BR-116, BR-117, BR-118 등(미츠비시레이온(주)제)의 아크릴 및 메타크릴계 단량체를 원료로 하여 제조한 각종 단독 중합체 및 공중합체 등이 시판되고 있고, 그 중에서 바람직한 것을 적절하게 선택할 수도 있다.

<393> 특히 바람직하게는 디아세틸셀룰로오스, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트와 같은 셀룰로오스계 수지층이다.

<394> 백 코팅층을 도설하는 순서는 셀룰로오스에스테르 필름의 백 코팅층과는 반대측의 층(클리어 하드 코팅층 또는 그 밖의 예를 들면 대전 방지층 등의 층)을 도설하기 전이나 후여도 관계없지만, 백 코팅층이 블록킹 방지층을 겸하는 경우에는 먼저 도설하는 것이 바람직하다. 또는 하드 코팅층의 도설의 전후로 2회 이상으로 나눠 백 코팅층을 도포할 수도 있다.

<395> (반사 방지층)

<396> 본 발명에 이용되는 광 간섭에 의한 반사 방지층에 대해서 설명한다.

<397> (반사 방지층의 구성)

<398> 본 발명에 이용되는 반사 방지층은 저굴절률층만의 단층 구성이거나, 다층의 굴절률층이거나 어느 것으로도 구성할 수 있다. 투명한 필름 지지체 상에 하드 코팅층(클리어 하드 코팅층 또는 방현층)을 가져 그 표면 상에서 광학 간섭에 의해서 반사율이 감소하도록 굴절률, 막 두께, 층의 수, 층 순서 등을 고려하여 적층할 수 있다. 반사 방지층은 지지체보다 굴절률이 높은 고굴절률층과, 지지체보다 굴절률이 낮은 저굴절률층을 조합하여 구성하거나, 특히 바람직하게는 3층 이상의 굴절률층으로 구성되는 반사 방지층이고, 지지체측으로부터 굴절률이 다른 3층이 중굴절률층(지지체 또는 하드 코팅층보다 굴절률이 높고, 고굴절률층보다 굴절률이 낮은 층)/고굴절률층/저굴절률층의 순으로 적층되어 있는 것이 바람직하다. 하드 코팅층이 고굴절률층을 겸할 수도 있다.

<399> 본 발명에 이용되는 반사 방지 필름의 바람직한 층 구성의 예를 하기에 나타낸다. 여기서 /는 적층 배치되어 있는 것을 나타내고 있다.

<400> 백 코팅층/지지체/하드 코팅층/저굴절률층

<401> 백 코팅층/지지체/하드 코팅층/고굴절률층/저굴절률층

<402> 백 코팅층/지지체/하드 코팅층/중굴절률층/고굴절률층/저굴절률층

<403> 백 코팅층/지지체/대전 방지층/하드 코팅층/중굴절률층/고굴절률층/저굴절률층

<404> 대전 방지층/지지체/하드 코팅층/중굴절률층/고굴절률층/저굴절률층

<405> 백 코팅층/지지체/하드 코팅층/고굴절률층/저굴절률층/고굴절률층/저굴절률층

<406> 더러움이나 지문의 제거가 용이해지도록 최표면의 저굴절률층 위에, 추가로 방오층을 설치할 수도 있다. 방오 층으로는 불소 함유 유기 화합물이 바람직하게 이용된다.

<407> <저굴절률층>

<408> 본 발명에 이용되는 저굴절률층으로는 이하의 중공 실리카계 미립자가 바람직하게 이용된다.

<409> (중공 실리카계 미립자)

<410> 중공 미립자는, (I) 다공질 입자와 상기 다공질 입자 표면에 설치된 피복층을 포함하는 복합 입자, 또는 (II) 내부에 공동을 갖고, 내용물이 용매, 기체 또는 다공질 물질로 충전된 공동 입자이다. 또한, 저굴절률층에는 (I) 복합 입자 또는 (II) 공동 입자 중 어느 하나가 포함되어 있을 수 있고, 둘 다 포함되어 있을 수도 있다.

<411> 또한, 공동 입자는 내부에 공동을 갖는 입자이고, 공동은 입자벽으로 둘러싸여 있다. 공동 내에는, 제조시에 사용한 용매, 기체 또는 다공질 물질 등의 내용물이 충전되어 있다. 이러한 중공 구상 미립자의 평균 입경이 5 내지 300 nm, 바람직하게는 10 내지 200 nm의 범위에 있는 것이 바람직하다. 사용되는 중공 구상 미립자는, 형성되는 투명 피막의 두께에 따라서 적절하게 선택되고, 형성되는 저굴절률층 등의 투명 피막의 막 두께의 2/3 내지 1/10의 범위에 있는 것이 바람직하다. 이를 중공 구상 미립자는 저굴절률층의 형성을 위해, 적당한 매체

에 분산된 상태로 사용하는 것이 바람직하다. 분산매로는 물, 알코올(예를 들면, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올) 및 케톤(예를 들면, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤), 케톤알코올(예를 들면 디아세톤알코올)이 바람직하다.

<412> 복합 입자의 피복층의 두께 또는 공동 입자의 입자벽의 두께는 1 내지 20 nm, 바람직하게는 2 내지 15 nm의 범위에 있는 것이 바람직하다. 복합 입자의 경우, 피복층의 두께가 1 nm 미만인 경우에는, 입자를 완전히 피복할 수 없는 경우가 있고, 후술하는 도포액 성분인 중합도가 낮은 규산 단량체, 올리고머 등이 용이하게 복합 입자의 내부에 진입하여 내부의 다공성이 감소하고, 저굴절률의 효과가 충분히 얻어지지 않는 경우가 있다. 또한, 피복층의 두께가 20 nm를 초과하면 상기 규산 단량체, 올리고머가 내부에 진입하는 것은 아니지만, 복합 입자의 다공성(세공 용적)이 저하되고 저굴절률의 효과가 충분히 얻어지지 않게 되는 경우가 있다. 또한 공동 입자의 경우, 입자벽의 두께가 1 nm 미만인 경우에는, 입자 형상을 유지할 수 없는 경우가 있고, 또한 두께가 20 nm를 초과하여도 저굴절률의 효과가 충분히 나타나지 않는 경우가 있다.

<413> 복합 입자의 피복층 또는 공동 입자의 입자벽은 실리카를 주성분으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 실리카 이외의 성분이 포함되어 있을 수도 있고, 구체적으로는 Al_2O_3 , B_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CeO_2 , P_2O_5 , Sb_2O_3 , MoO_3 , ZnO_2 , WO_3 등을 들 수 있다. 복합 입자를 구성하는 다공질 입자로는, 실리카를 포함하는 것, 실리카와 실리카 이외의 무기 화합물을 포함하는 것, CaF_2 , NaF , NaAlF_6 , MgF 등을 포함하는 것을 들 수 있다. 이 중 특히 실리카와 실리카 이외의 무기 화합물과의 복합 산화물을 포함하는 다공질 입자가 바람직하다. 실리카 이외의 무기 화합물로는 Al_2O_3 , B_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CeO_2 , P_2O_5 , Sb_2O_3 , MoO_3 , ZnO_2 , WO_3 등과의 1종 또는 2종 이상을 예로 들 수 있다. 이러한 다공질 입자로는 실리카를 SiO_2 로 나타내고, 실리카 이외의 무기 화합물을 산화물 환산(MO_x)으로 나타냈을 때의 몰비 MO_x/SiO_2 가 0.0001 내지 1.0, 바람직하게는 0.001 내지 0.3의 범위에 있는 것이 바람직하다. 다공질 입자의 몰비 MO_x/SiO_2 가 0.0001 미만인 것은 얻는 것이 곤란하고, 얻어졌다고 해도 세공 용적이 작고, 굴절률이 낮은 입자가 얻어지지 않는다. 또한, 다공질 입자의 몰비 MO_x/SiO_2 가 1.0을 초과하면 실리카의 비율이 적어지기 때문에, 세공 용적이 커지고, 추가로 굴절률이 낮은 것을 얻는 것이 어려운 경우가 있다.

<414> 이러한 다공질 입자의 세공 용적은 0.1 내지 1.5 mL/g , 바람직하게는 0.2 내지 1.5 mL/g 의 범위인 것이 바람직하다. 세공 용적이 0.1 mL/g 미만이면 충분히 굴절률이 저하된 입자가 얻어지지 않고, 1.5 mL/g 을 초과하면 미립자의 강도가 저하되고, 얻어지는 페막의 강도가 저하하는 경우가 있다. 또한, 이러한 다공질 입자의 세공 용적은 수은 압입법에 의해서 구할 수 있다. 또한, 공동 입자의 내용물로는, 입자 제조시에 사용한 용매, 기체, 다공질 물질 등을 들 수 있다. 용매 중에는 공동 입자 제조시에 사용되는 입자 전구체의 미반응물, 사용한 촉매 등이 포함되어 있을 수도 있다. 또한 다공질 물질로는, 상기 다공질 입자로 예시한 화합물을 포함하는 것을 들 수 있다. 이를 내용물은 단일한 성분을 포함하는 것일 수도 있지만, 복수개 성분의 혼합물일 수도 있다.

<415> 이러한 중공 구상 미립자의 제조 방법으로는, 예를 들면 일본 특허 공개(平)7-133105호 공보의 단락 번호 [0010] 내지 [0033]에 개시된 복합 산화물 콜로이드 입자의 제조 방법이 바람직하게 채용된다.

<416> 이와 같이 하여 얻어진 중공 미립자의 굴절률은 내부가 공동이기 때문에 굴절률이 낮고, 그것을 이용한 본 발명에 이용되는 저굴절률층의 굴절률은 1.30 내지 1.50인 것이 바람직하며, 1.35 내지 1.44인 것이 더욱 바람직하다.

<417> 외피층을 갖고, 내부가 다공질 또는 공동인 중공 실리카계 미립자의 저굴절률층 도포액 중 함량(질량)은 10 내지 80 질량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20 내지 60 질량%이다.

<418> (테트라알콕시실란 화합물 또는 그의 가수분해물)

<419> 본 발명에 이용되는 저굴절률층에는 졸겔 소재로서 테트라알콕시실란 화합물 또는 그의 가수분해물이 함유되는 것이 바람직하다.

<420> 본 발명에 이용되는 저굴절률층용의 소재로서, 상기 무기 규소 산화물 이외에 유기기를 갖는 규소 산화물을 이용하는 것도 바람직하다. 이들은 일반적으로 졸겔 소재라 불리지만, 금속 알코올레이트, 오르가노알콕시 금속 화합물 및 그의 가수분해물을 이용할 수 있다. 특히, 알콕시실란, 오르가노알콕시실란 및 그의 가수분해물이 바람직하다. 이들의 예로는, 테트라알콕시실란(테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란 등), 알킬트리알콕시실란(메틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란 등), 아릴트리알콕시실란(페닐트리메톡시실란 등), 디알킬디알콕시실

란, 디아릴디알콕시실란 등을 들 수 있다.

<421> 본 발명에 이용되는 저굴절률층은 상기 규소 산화물과 하기 실란 커플링제를 포함하는 것이 바람직하다.

<422> 구체적인 실란 커플링제의 예로는 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리메톡시에톡시실란, 메틸트리아세톡시실란, 메틸트리부톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐트리메톡시에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 페닐트리아세톡시실란 등을 들 수 있다.

<423> 또한, 규소에 대하여 2 치환의 알킬기를 갖는 실란 커플링제의 예로서, 디메틸디메톡시실란, 페닐메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 페닐메틸디에톡시실란 등을 들 수 있다.

<424> 실란 커플링제의 구체예로는, 신에츠 가가꾸 고교 가부시끼가이샤제 KBM-303, KBM-403, KBM-402, KBM-403, KBM-1403, KBM-502, KBM-503, KBE-502, KBE-503, KBM-603, KBE-603, KBM-903, KBE-903, KBE-9103, KBM-802, KBM-803 등을 들 수 있다.

<425> 이들 실란 커플링제는 미리 필요량의 물로 가수분해되어 있는 것이 바람직하다. 실란 커플링제가 가수분해되어 있으면, 상술한 규소 산화물 입자 및 유기기를 갖는 규소 산화물의 표면이 반응하기 쉽고, 보다 강고한 막이 형성된다. 또한, 가수분해된 실란 커플링제를 미리 도포액 중에 첨가할 수도 있다.

<426> 또한, 저굴절률층은 5 내지 50 질량%의 양의 중합체를 포함할 수도 있다. 중합체는 미립자를 접착하고, 공극을 포함하는 저굴절률층의 구조를 유지하는 기능을 갖는다. 중합체의 사용량은 공극을 충전하지 않고 저굴절률층의 강도를 유지할 수 있도록 조정한다. 중합체의 양은 저굴절률층의 전량의 10 내지 30 질량%인 것이 바람직하다. 중합체로 미립자를 접착하기 위해서는, (1) 미립자의 표면 처리제에 중합체를 결합시키거나, (2) 미립자를 코어로 하고, 그 주위에 중합체셀을 형성하거나, (3) 미립자간의 결합제로서 중합체를 사용하는 것이 바람직하다.

<427> 결합제 중합체는 포화 탄화수소 또는 폴리에테르를 주쇄로서 갖는 중합체인 것이 바람직하고, 포화 탄화수소를 주쇄로서 갖는 중합체인 것이 더욱 바람직하다. 결합제 중합체는 가교하고 있는 것이 바람직하다. 포화 탄화수소를 주쇄로서 갖는 중합체는 에틸렌성 불포화 단량체의 중합 반응에 의해 얻는 것이 바람직하다. 가교하고 있는 결합제 중합체를 얻기 위해서는, 2 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 단량체를 이용하는 것이 바람직하다. 2 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 단량체의 예로는, 다가 알코올과 (메트)아크릴산과의 에스테르(예를 들면, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,4-디시클로헥산디아크릴레이트, 웬타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 웬타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리(메트)아크릴레이트, 디웬타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디웬타에리트리톨웬타(메트)아크릴레이트, 웬타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 1,2,3-시클로헥산테트라메타크릴레이트, 폴리우레탄폴리아크릴레이트, 폴리에스테르폴리아크릴레이트), 비닐벤젠 및 그의 유도체(예를 들면, 1,4-디비닐벤젠, 4-비닐벤조산-2-아크릴로일에틸에스테르, 1,4-디비닐시클로헥사논), 비닐솔폰(예를 들면, 디비닐솔폰), 아크릴아미드(예를 들면, 메틸렌비스아크릴아미드) 및 메타크릴아미드를 들 수 있다.

<428> 또한, 본 발명에 이용되는 저굴절률층이 열 또는 전리 방사선에 의해 가교하는 불소 함유 수지(이하, "가교 전의 불소 함유 수지"라고도 함)의 가교를 포함하는 저굴절률층일 수도 있다.

<429> 가교 전의 불소 함유 수지로는 불소 함유 비닐 단량체와 가교성기 부여를 위한 단량체로부터 형성되는 불소 함유 공중합체를 바람직하게 들 수 있다. 상기 불소 함유 비닐 단량체 단위의 구체예로는, 예를 들면 플루오로올레핀류(예를 들면, 플루오로에틸렌, 비닐리텐플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔 등), (메트)아크릴산의 부분 또는 완전 불소화 알킬에스테르 유도체류(예를 들면, 비스코트 6FM(오사카 유키 가가꾸제)이나 M-2020(다이킨제) 등), 완전 또는 부분 불소화 비닐에테르류 등을 들 수 있다. 가교성기 부여를 위한 단량체로는, 글리시딜메타크릴레이트나, 비닐트리메톡시실란, γ-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 비닐글리시딜에테르 등과 같이 분자 내에 미리 가교성 관능기를 갖는 비닐 단량체 이외에, 카르복실기나 히드록실기, 아미노기, 솔폰산기 등을 갖는 비닐 단량체(예를 들면, (메트)아크릴산, 메틸올(메트)아크릴레이트, 히드록시알킬(메트)아크릴레이트, 알릴아크릴레이트, 히드록시알킬비닐에테르, 히드록시알킬알릴에테르 등)를 들 수 있다. 후자는 공중합 후, 중합체 중 관능기와 반응하는 기와 다른 1개 이상의 반응성기를 갖는 화합물을 첨가함으로써, 가교 구조를 도입할 수 있는 것이 일본 특허 공개 (평)10-25388호, 동10-147739호에 기재되어 있다. 가교성기의 예로는, 아크릴로일, 메타크릴로일, 이소시아네이트, 에폭시, 아질리딘, 옥사졸린, 알데히드, 카르보닐, 히드라진, 카르복실, 메틸올 및 활성 메틸렌기 등

을 들 수 있다. 불소 함유 공중합체가 가열에 의해 반응하는 가교기, 또는 에틸렌성 불포화기와 열라디칼 발생제 또는 에폭시기와 열산 발생제 등의 조합에 의해, 가열에 의해 가교하는 경우, 열 경화형이고, 에틸렌성 불포화기와 광 라디칼 발생제 또는 에폭시기와 광산 발생제 등의 조합에 의해, 빛(바람직하게는 자외선, 전자빔 등)의 조사에 의해 가교하는 경우, 전리 방사선 경화형이다.

<430> 가교 전의 불소 함유 공중합체를 형성하기 위해서 이용되는 상기 각 단량체의 사용 비율은, 불소 함유 비닐 단량체가 바람직하게는 20 내지 70 몰%, 보다 바람직하게는 40 내지 70 몰%, 가교성기 부여를 위한 단량체가 바람직하게는 1 내지 20 몰%, 보다 바람직하게는 5 내지 20 몰%, 병용되는 그 밖의 단량체의 바람직하게는 10 내지 70 몰%, 보다 바람직하게는 10 내지 50 몰%의 비율이다.

<431> 본 발명에 이용되는 저굴절률층은 딥 코팅법, 에어나이프 코팅법, 커튼 코팅법, 롤러 코팅법, 와이어 바 코팅법, 그라비아 코팅법이나 익스톨루션 코팅법(미국 특허 제2681294호)에 의해, 도포에 의해 형성할 수 있다. 또한, 2 이상의 층을 동시에 도포할 수도 있다. 동시에 도포의 방법에 대해서는, 미국 특허 제2,761,791호, 동 2,941,898호, 동3,508,947호, 동3,526,528호 및 문헌 [하라사키 유지 저, 코팅 공학, 253페이지, 아사쿠라 서점(1973)]에 기재가 있다.

<432> 본 발명에 이용되는 저굴절률층의 막 두께는 50 내지 200 nm인 것이 바람직하고, 60 내지 150 nm인 것이 보다 바람직하다.

<고굴절률층 및 중굴절률층>

<434> 본 발명에서는 반사율의 저감을 위해 투명 지지체와 저굴절률층 사이에, 고굴절률층을 설치하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 투명 지지체와 고굴절률층 사이에 중굴절률층을 설치하는 것은 반사율의 저감을 위해 더욱 바람직하다. 고굴절률층의 굴절률은 1.55 내지 2.30인 것이 바람직하고, 1.57 내지 2.20인 것이 더욱 바람직하다. 중굴절률층의 굴절률은 투명 지지체의 굴절률과 고굴절률층의 굴절률과의 중간의 값이 되도록 조정한다. 중굴절률층의 굴절률은 1.55 내지 1.80인 것이 바람직하다. 고굴절률층 및 중굴절률층의 두께는 5 nm 내지 1 μm인 것이 바람직하고, 10 nm 내지 0.2 μm인 것이 더욱 바람직하며, 30 nm 내지 0.1 μm인 것이 가장 바람직하다. 고굴절률층 및 중굴절률층의 헤이즈는 5 % 이하인 것이 바람직하고, 3 % 이하인 것이 더욱 바람직하며, 1 % 이하인 것이 가장 바람직하다. 고굴절률층 및 중굴절률층의 강도는 1 kg 하중의 연필 경도로 H 이상인 것이 바람직하고, 2H 이상인 것이 더욱 바람직하며, 3H 이상인 것이 가장 바람직하다.

<435> 본 발명에 이용되는 가운데, 고굴절률층은 하기 화학식 10으로 표시되는 유기 티탄 화합물의 단량체, 올리고머 또는 이들의 가수분해물을 함유하는 도포액을 도포하여 건조시켜 형성시킨 굴절률 1.55 내지 2.5의 층인 것이 바람직하다.

화학식 10



<437> 식 중, R₁로는 탄소수 1 내지 8의 지방족 탄화수소기가 좋지만, 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 지방족 탄화수 소기이다. 또한, 유기 티탄 화합물의 단량체, 올리고머 또는 이들의 가수분해물은 알콕시드기가 가수분해를 받아 -Ti-O-Ti-와 같이 반응하여 가교 구조를 만들고, 경화한 층을 형성한다.

<438> 본 발명에 이용되는 유기 티탄 화합물의 단량체, 올리고머로는 Ti(OCH₃)₄, Ti(OC₂H₅)₄, Ti(O-n-C₃H₇)₄, Ti(O-i-C₃H₇)₄, Ti(O-n-C₄H₉)₄, Ti(O-n-C₃H₇)₄의 2 내지 10량체, Ti(O-i-C₃H₇)₄의 2 내지 10량체, Ti(O-n-C₄H₉)₄의 2 내지 10량체 등을 바람직한 예로서 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 이용할 수 있다. 그 중에서도 Ti(O-n-C₃H₇)₄, Ti(O-i-C₃H₇)₄, Ti(O-n-C₄H₉)₄, Ti(O-i-C₃H₇)₄의 2 내지 10량체, Ti(O-n-C₄H₉)₄의 2 내지 10량체가 특히 바람직하다.

<439> 본 발명에 이용되는 유기 티탄 화합물의 단량체, 올리고머 또는 이들의 가수분해물은 도포액에 포함되는 고형분 중 50.0 질량% 내지 98.0 질량%를 차지하고 있는 것이 바람직하다. 고형분 비율은 50 질량% 내지 90 질량%가 보다 바람직하고, 55 질량% 내지 90 질량%가 더욱 바람직하다. 그 밖에, 도포 조성물에는 유기 티탄 화합물의 중합체(미리 유기 티탄 화합물의 가수분해를 행하여 가교한 것) 또는 산화티탄 미립자를 첨가하는 것도 바람직하다.

<440> 본 발명에 이용되는 고굴절률층 및 중굴절률층은 미립자로서 금속 산화물 입자를 포함하고, 추가로 결합제 중합

체를 포함하는 것이 바람직하다.

<441> 상기 도포액 제조법으로 가수분해/중합한 유기 티탄 화합물과 금속 산화물 입자를 조합하면, 금속 산화물 입자와 가수분해/중합한 유기 티탄 화합물이 견고하게 접착하고, 입자가 가진 경도와 균일막의 유연성을 겸비한 강한 도막을 얻을 수 있다.

<442> 고굴절률층 및 중굴절률층에 이용하는 금속 산화물 입자는 굴절률이 1.80 내지 2.80인 것이 바람직하고, 1.90 내지 2.80인 것이 더욱 바람직하다. 금속 산화물 입자의 1차 입자의 중량 평균 직경은 1 내지 150 nm인 것이 바람직하고, 1 내지 100 nm인 것이 더욱 바람직하며, 1 내지 80 nm인 것이 가장 바람직하다. 층 중에서의 금속 산화물 입자의 중량 평균 직경은 1 내지 200 nm인 것이 바람직하고, 5 내지 150 nm인 것이 보다 바람직하며, 10 내지 100 nm인 것이 더욱 바람직하고, 10 내지 80 nm인 것이 가장 바람직하다. 금속 산화물 입자의 평균 입경은 20 내지 30 nm 이상이면 광 산란법에 의해, 20 내지 30 nm 이하이면 전자 현미경 사진에 의해 측정된다. 금속 산화물 입자의 비표면적은 BET법으로 측정된 값으로서, 10 내지 400 m²/g인 것이 바람직하고, 20 내지 200 m²/g인 것이 더욱 바람직하며, 30 내지 150m²/g인 것이 가장 바람직하다.

<443> 금속 산화물 입자의 예로는, Ti, Zr, Sn, Sb, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd, As, Cr, Hg, Zn, Al, Mg, Si, P 및 S로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 갖는 금속 산화물이고, 구체적으로는 이산화티탄(예, 루틸, 루틸/아나타스의 혼정, 아나타스, 비정질 구조), 산화주석, 산화인듐, 산화아연, 및 산화지르코늄을 들 수 있다. 그 중에서도, 산화티탄, 산화주석 및 산화인듐이 특히 바람직하다. 금속 산화물 입자는 이를 금속의 산화물을 주성분으로 하고, 추가로 다른 원소를 포함할 수도 있다. 주성분이란, 입자를 구성하는 성분 중에서 가장 함유량(질량%)이 많은 성분을 의미한다. 다른 원소의 예로는 Ti, Zr, Sn, Sb, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd, As, Cr, Hg, Zn, Al, Mg, Si, P 및 S 등을 들 수 있다.

<444> 금속 산화물 입자는 표면 처리되어 있는 것이 바람직하다. 표면 처리는 무기 화합물 또는 유기 화합물을 이용하여 실시할 수 있다. 표면 처리에 이용하는 무기 화합물의 예로는 알루미나, 실리카, 산화지르코늄 및 산화철을 들 수 있다. 그 중에서도 알루미나 및 실리카가 바람직하다. 표면 처리에 이용하는 유기 화합물의 예로는, 폴리올, 알칸올아민, 스테아르산, 실란 커플링제 및 티타네이트 커플링제를 들 수 있다. 그 중에서도, 실란 커플링제가 가장 바람직하다.

<445> 고굴절률층 및 중굴절률층 중 금속 산화물 입자의 비율은 5 내지 65 부피%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 내지 60 부피%이며, 더욱 바람직하게는 20 내지 55 부피%이다.

<446> 상기 금속 산화물 입자는 매체에 분산한 분산체의 상태로, 고굴절률층 및 중굴절률층을 형성하기 위한 도포액에 제공된다. 금속 산화물 입자의 분산 매체로는 비점이 60 내지 170 °C인 액체를 이용하는 것이 바람직하다. 분산 용매의 구체예로는 물, 알코올(예, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 벤질알코올), 케톤(예, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논), 에스테르(예, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 포름산메틸, 포름산에틸, 포름산프로필, 포름산부틸), 지방족 탄화수소(예, 헥산, 시클로헥산), 할로겐화탄화수소(예, 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 사염화탄소), 방향족 탄화수소(예, 벤젠, 톨루엔, 크실렌), 아미드(예, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, n-메틸피롤리돈), 에테르(예, 디에틸에테르, 디옥산, 테트라히드로푸란), 에테르알코올(예, 1-메톡시-2-프로판올)을 들 수 있다. 그 중에서도, 톨루엔, 크실렌, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 및 부탄올이 특히 바람직하다.

<447> 또한 금속 산화물 입자는, 분산기를 이용하여 매체 중에 분산할 수 있다. 분산기의 예로는, 샌드그라인더밀(예, 핀 부착 비드밀), 고속 임펠러밀, 페블밀, 롤러밀, 아트라이터 및 콜로이드밀을 들 수 있다. 샌드그라인더밀 및 고속 임펠러밀이 특히 바람직하다. 또한, 예비 분산 처리를 실시할 수도 있다. 예비 분산 처리에 이용하는 분산기의 예로는, 볼밀, 3축 롤밀, 혼련기 및 익스트루더를 들 수 있다.

<448> 본 발명에 이용되는 고굴절률층 및 중굴절률층은 가교 구조를 갖는 중합체(이하, 가교 중합체라고도 함)를 결합제 중합체로서 이용하는 것이 바람직하다. 가교 중합체의 예로서, 폴리올레핀 등의 포화 탄화수소쇄를 갖는 중합체, 폴리에테르, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아민, 폴리아미드 및 멜라민 수지 등의 가교물을 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리올레핀, 폴리에테르 및 폴리우레탄의 가교물이 바람직하고, 폴리올레핀 및 폴리에테르의 가교물이 더욱 바람직하며, 폴리올레핀의 가교물이 가장 바람직하다.

<449> 본 발명에 이용되는 단량체로는 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 단량체가 가장 바람직하지만, 그 예로는 다가 알코올과 (메트)아크릴산과의 에스테르(예, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,4-디시클로헥산디아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트

리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 1,2,3-시클로헥산테트라메타크릴레이트, 폴리우레탄폴리아크릴레이트, 폴리에스테르폴리아크릴레이트), 비닐벤젠 및 그의 유도체(예, 1,4-디비닐벤젠, 4-비닐벤조산-2-아크릴로일에틸에스테르, 1,4-디비닐시클로헥사논), 비닐술폰(예, 디비닐술폰), 아크릴아미드(예, 메틸렌비스아크릴아미드) 및 메타크릴아미드 등을 들 수 있다. 음이온성기를 갖는 단량체, 및 아미노기 또는 4급 암모늄기를 갖는 단량체는 시판되고 있는 단량체를 이용할 수도 있다. 바람직하게 이용되는 시판되고 있는 음이온성기를 갖는 단량체로는 KAYAMARPM-21, PM-2(닛본 가야꾸(주)제), Antox MS-60, MS-2N, MS-NH4(닛본 유까자이(주)제), 아로닉스 M-5000, M-6000, M-8000 시리즈(도아 고세이 가가꾸 고교(주)제), 비스코트 #2000 시리즈(오사카 유키 가가꾸 고교(주)제), 뉴프론티어 GX-8289(다이이치 고교 세이야꾸(주)제), NK 에스테르 CB-1, A-SA(신나카무라 가가꾸 고교(주)제), AR-100, MR-100, MR-200(다이하찌 가가꾸 고교(주)제) 등을 들 수 있다. 또한, 바람직하게 이용되는 시판되고 있는 아미노기 또는 4급 암모늄기를 갖는 단량체로는 DMAA(오사카 유키 가가꾸 고교(주)제), DMAEA, DMAPAA(고우진(주)제), 블렌더 QA(닛본 유시(주)제), 뉴프론티어 C-1615(다이이치 고교 세이야꾸(주)제) 등을 들 수 있다.

<450> 중합체의 중합 반응은 광 중합 반응 또는 열 중합 반응을 이용할 수 있다. 특히 광 중합 반응이 바람직하다. 중합 반응을 위해, 중합 개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 하드 코팅층의 결합제 중합체를 형성하기 위해서 이용되는 열 중합 개시제 및 광 중합 개시제를 들 수 있다.

<451> 중합 개시제로서 시판되고 있는 중합 개시제를 사용할 수도 있다. 중합 개시제에 추가로 중합 촉진제를 사용할 수도 있다. 중합 개시제와 중합 촉진제의 첨가량은 단량체의 전량의 0.2 내지 10 질량%의 범위인 것이 바람직하다.

<452> 반사 방지층의 각 층 또는 그 도포액에는 상술한 성분(금속 산화물 입자, 중합체, 분산 매체, 중합 개시제, 중합 촉진제) 이외에, 중합 금지제, 레벨링제, 중점제, 착색 방지제, 자외선 흡수제, 실란 커플링제, 대전 방지제나 접착 부여제를 첨가할 수도 있다.

<453> 본 발명에 이용되는 중 내지 고굴절률층 및 저굴절률층의 도설 후, 금속 알콕시드를 포함하는 조성물의 가수분해 또는 경화를 촉진하기 위해서, 활성 에너지선을 조사하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 각 층을 도설할 때마다 활성 에너지선을 조사하는 것이다.

<454> 본 발명에 사용하는 활성 에너지선은 자외선, 전자선, γ선 등이고, 화합물을 활성시키는 에너지원이면 제한없이 사용할 수 있지만, 자외선, 전자선이 바람직하고, 특히 취급이 간편하고 고에너지가 용이하게 얻어진다는 점에서 자외선이 바람직하다. 자외선 반응성 화합물을 광 중합시키는 자외선의 광원으로는, 자외선을 발생하는 광원이면 모두 사용할 수 있다. 예를 들면 저압 수은등, 중압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 카본아크 등, 메탈할라이드 램프, 크세논 램프 등을 이용할 수 있다. 또한, ArF 액시머 레이저, KrF 액시머 레이저, 액시머 램프 또는 싱크로트론 방사광 등도 이용할 수 있다. 조사 조건은 각각의 램프에 따라서 다르지만, 조사광량은 20 mJ/cm² 내지 10,000 mJ/cm²가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 100 mJ/cm² 내지 2,000 mJ/cm²이며, 특히 바람직하게는 400 mJ/cm² 내지 2,000 mJ/cm²이다.

<455> (편광판)

<456> 본 발명의 편광판, 그것을 이용한 본 발명의 액정 표시 장치에 대해서 설명한다.

<457> 본 발명의 편광판은 상기 본 발명에 따른 2매의 투명 지지체 A, B에 의해 편광자를 협지하여 이루어지는 편광판인 것이 특징이다. 본 발명의 액정 표시 장치는 적어도 한쪽의 액정셀면에 본 발명의 편광판이 적층된다.

<458> <편광자>

<459> 편광판의 주된 구성 요소인 편광자란, 일정 방향의 편파면의 빛만을 통과시키는 소자이고, 현재 알려져 있는 대표적인 편광막은 폴리비닐알코올계 편광 필름으로, 이는 폴리비닐알코올계 필름에 요오드를 염색시킨 것과 2색 성 염료를 염색시킨 것이 있다.

<460> 본 발명에서는, 특히 에틸렌 단위의 함유량 1 내지 4 몰%, 중합도 2000 내지 4000, 겸화도 99.0 내지 99.99 몰%의 에틸렌 변성 폴리비닐알코올로부터 제막되고, 열수 절단 온도가 66 내지 73 °C인 에틸렌 변성 폴리비닐알코올 필름도 바람직하게 이용된다. 또한, 필름의 TD 방향으로 5 cm 떨어진 2점간의 열수 절단 온도의 차가 1 °C 이하인 것이 색얼룩을 감소시키는 데에 보다 바람직하고, 또한 필름의 TD 방향으로 1 cm 떨어진 2점간의 열수 절단 온도의 차가 0.5 °C 이하인 것이 색얼룩을 감소시키는 데에 보다 바람직하다. 또한 필름의 두께가 10

내지 50 μm인 것이 색얼룩을 감소시키는 데에 특히 바람직하다.

<461> 본 발명에 이용되는 에틸렌 변성 폴리비닐알코올(에틸렌 변성 PVA)로는, 에틸렌과 비닐에스테르계 단량체를 공중합하여 얻어진 에틸렌-비닐에스테르계 중합체를 검화하고, 비닐에스테르 단위를 비닐알코올 단위로 한 것을 사용할 수 있다. 이 비닐에스테르계 단량체로는, 예를 들면 포름산비닐, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 발레르산비닐, 라우르산비닐, 스테아르산비닐, 벤조산비닐, 피발산비닐, 베사트산비닐 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 아세트산비닐을 이용하는 것이 바람직하다.

<462> 에틸렌 변성 PVA에서의 에틸렌 단위의 함유량(에틸렌의 공중합량)은 1 내지 4 몰%이고, 바람직하게는 1.5 내지 3 몰%이며, 보다 바람직하게는 2 내지 3 몰%이다. 에틸렌 단위의 함유량이 1 몲% 미만인 경우에는, 얻어지는 편광 필름에서의 편광 성능 및 내구 성능의 향상 효과나 색얼룩의 감소 효과가 작아져 바람직하지 않다. 한편, 에틸렌 단위의 함유량이 4 몲%를 초과하면, 에틸렌 변성 PVA의 물과의 친화성이 낮아지고, 필름막면의 균일성이 저하되어, 편광 필름의 색얼룩의 원인이 되기 쉽기 때문에 부적당하다.

<463> 또한, 에틸렌과 비닐에스테르계 단량체를 공중합시킬 때는, 필요에 따라서 공중합 가능한 단량체를 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위 내(바람직하게는 15 몲% 이하, 보다 바람직하게는 5 몲% 이하의 비율)로 공중합시킬 수도 있다.

<464> 이러한 비닐에스테르계 단량체와 공중합 가능한 단량체로는, 예를 들면 프로필렌, 1-부텐, 이소부텐 등의 탄소 수 3 내지 30의 올레핀류; 아크릴산 및 그의 염; 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산 n-프로필, 아크릴산 i-프로필, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산 i-부틸, 아크릴산 t-부틸, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산도데실, 아크릴산 옥타데실 등의 아크릴산에스테르류; 메타크릴산 및 그의 염; 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산 n-프로필, 메타크릴산 i-프로필, 메타크릴산 n-부틸, 메타크릴산 i-부틸, 메타크릴산 t-부틸, 메타크릴산 2-에틸헥실, 메타크릴산도데실, 메타크릴산옥타데실 등의 메타크릴산에스테르류; 아크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N-에틸아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드, 아크릴아미드프로판술폰산 및 그의 염, 아크릴아미드프로필디메틸아민 및 그의 염, N-메틸올아크릴아미드 및 그의 유도체 등의 아크릴아미드 유도체; 메타크릴아미드, N-메틸메타크릴아미드, N-에틸메타크릴아미드, 메타크릴아미드프로판술폰산 및 그의 염, 메타크릴아미드프로필디메틸아민 및 그의 염, N-메틸올메타크릴아미드 및 그의 유도체 등의 메타크릴아미드 유도체; N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드, N-비닐파롤리돈 등의 N-비닐아미드류; 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, n-프로필비닐에테르, i-프로필비닐에테르, n-부틸비닐에테르, i-부틸비닐에테르, t-부틸비닐에테르, 도데실비닐에테르, 스테아릴비닐에테르 등의 비닐에테르류; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 니트릴류; 염화비닐, 염화비닐리덴, 불화비닐, 불화비닐리덴 등의 할로겐화비닐류; 아세트산알릴, 염화알릴 등의 알릴 화합물; 말레산 및 그의 염 또는 그의 에스테르; 이타콘산 및 그의 염 또는 그의 에스테르; 비닐트리메톡시실란 등의 비닐실릴 화합물; 아세트산이소프로페닐, N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드, N-비닐파롤리돈 등의 N-비닐아미드류를 들 수 있다.

<465> 편광자를 구성하는 에틸렌 변성 PVA의 중합도는, 편광 필름의 PVA의 중합도는 편광 성능과 내구성의 관점에서 2000 내지 4000이고, 2200 내지 3500이 바람직하며, 2500 내지 3000이 특히 바람직하다. 에틸렌 변성 PVA의 중합도가 2000보다 작은 경우에는, 편광 필름의 편광 성능이나 내구 성능이 저하되어 바람직하지 않다. 또한, 중합도가 4000 이하이면 편광자의 색얼룩이 발생하기 어려워 바람직하다.

<466> 에틸렌 변성 PVA의 중합도는 GPC 측정으로부터 구한 중량 평균 중합도이다. 이 중량 평균 중합도는 단분산 PMMA를 표준품으로 하고 이동상으로 20 mmol/l의 트리플루오로아세트산소다를 첨가한 헥사플루오로이소프로판올(HFIP)을 이용하고, 40 °C에서 GPC 측정을 행하여 구한 값이다.

<467> 편광자를 구성하는 에틸렌 변성 PVA의 검화도는, 편광 필름의 편광 성능 및 내구성의 관점에서 99.0 내지 99.99 몰%이고, 99.9 내지 99.99 몰%가 보다 바람직하며, 99.95 내지 99.99 몰%가 특히 바람직하다.

<468> 에틸렌 변성 PVA 필름을 제조하는 방법으로서, 물을 포함하는 에틸렌 변성 PVA를 사용한 용융 압출 방식에 의한 제막법 이외에, 예를 들면 에틸렌 변성 PVA를 용제에 용해시킨 에틸렌 변성 PVA 용액을 사용하여, 유연 제막법, 습식 제막법(빈용매 중에의 토출), 겔제막법(에틸렌 변성 PVA 수용액을 일단 냉각 겔화한 후, 용매를 추출 제거하고, 에틸렌 변성 PVA 필름을 얻는 방법), 및 이들의 조합에 의한 방법 등을 채용할 수 있다. 이들 중에서도 유연 제막법 및 용융 압출 제막법이 양호한 에틸렌 변성 PVA 필름을 얻는다는 관점에서 바람직하다. 얻어진 에틸렌 변성 PVA 필름은 필요에 따라서 건조 및 열 처리가 실시된다.

<469> 에틸렌 변성 PVA 필름을 제조할 때에 사용되는 에틸렌 변성 PVA를 용해시키는 용제로는, 예를 들면 디메틸су 폭

시드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 에틸렌글리콜, 글리세린, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 트리메틸올프로판, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 글리세린, 물 등을 들 수 있고, 이들 중에서 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 디메틸су록시드, 물, 또는 글리세린과 물의 혼합 용매가 바람직하게 사용된다.

<470> 에틸렌 변성 PVA 필름을 제조할 때에 사용되는 에틸렌 변성 PVA 용액 또는 물을 포함하는 에틸렌 변성 PVA에서의 에틸렌 변성 PVA의 비율은 에틸렌 변성 PVA의 중합도에 따라서 변화하지만, 20 내지 70 질량%가 바람직하고, 25 내지 60 질량%가 보다 바람직하며, 30 내지 55 질량%가 더욱 바람직하고, 35 내지 50 질량%가 가장 바람직하다. 에틸렌 변성 PVA의 비율이 70 질량%를 초과하면 에틸렌 변성 PVA 용액 또는 물을 포함하는 에틸렌 변성 PVA의 점도가 지나치게 높아져, 필름의 원액을 제조할 때에 여과나 탈포가 곤란해지고, 이물이나 결점이 없는 필름을 얻는 것이 곤란해진다. 또한, 에틸렌 변성 PVA의 비율이 20 질량%보다 낮으면 에틸렌 변성 PVA 용액 또는 물을 포함하는 에틸렌 변성 PVA의 점도가 지나치게 낮아져 목적으로 하는 두께를 갖는 PVA 필름을 제조하는 것이 곤란해진다. 또한, 이 에틸렌 변성 PVA 용액 또는 물을 포함하는 에틸렌 변성 PVA에는, 필요에 따라서 가소제, 계면활성제, 2색성 염료 등을 함유시킬 수도 있다.

<471> 에틸렌 변성 PVA 필름을 제조할 때에, 가소제로서 다가 알코올을 첨가하는 것이 바람직하다. 다가 알코올로는, 예를 들면 에틸렌글리콜, 글리세린, 프로필렌글리콜, 디글리세린, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 트리메틸올프로판 등을 들 수 있고, 이들 중에서 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 이들 중에서도 연신성 향상 효과로부터 디글리세린이나 에틸렌글리콜이나 글리세린이 바람직하게 사용된다.

<472> 다가 알코올의 첨가량으로는 에틸렌 변성 PVA 100 질량부에 대하여 1 내지 30 질량부가 바람직하고, 3 내지 25 질량부가 보다 바람직하며, 5 내지 20 질량부가 가장 바람직하다. 1 질량부보다 적으면 염색성이나 연신성이 저하되는 경우가 있고, 30 질량부보다 많으면 에틸렌 변성 PVA 필름이 지나치게 유연해져 취급성이 저하되는 경우가 있다.

<473> 에틸렌 변성 PVA 필름을 제조할 때에는, 계면활성제를 첨가하는 것이 바람직하다. 계면활성제의 종류로는 특별히 한정은 없지만, 음이온성 또는 비이온성의 계면활성제가 바람직하다. 음이온성 계면활성제로는, 예를 들면 라우르산칼륨 등의 카르복실산형, 옥틸술레이트 등의 황산에스테르형, 도데실벤젠술포네이트 등의 술폰산형의 음이온성 계면활성제가 바람직하다. 비이온성 계면활성제로는, 예를 들면 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 알킬에테르형, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르 등의 알킬페닐에테르형, 폴리옥시에틸렌라우레이트 등의 알킬에스테르형, 폴리옥시에틸렌라우릴아미노에테르 등의 알킬아민형, 폴리옥시에틸렌라우르산아미드 등의 알킬아미드형, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌에테르 등의 폴리프로필렌글리콜에테르형, 올레산디에탄올아미드 등의 알칸올아미드형, 폴리옥시알킬렌알릴페닐에테르 등의 알릴페닐에테르형 등의 비이온성 계면활성제가 바람직하다. 이들 계면활성제의 1종 또는 2종 이상의 조합으로 사용할 수 있다.

<474> 계면활성제의 첨가량으로는, 에틸렌 변성 PVA 100 질량부에 대하여 0.01 내지 1 질량부가 바람직하고, 0.02 내지 0.5 질량부가 보다 바람직하며, 0.05 내지 0.3 질량부가 가장 바람직하다. 0.01 질량부보다 적으면 제막성이나 박리성 향상의 효과가 나타나기 어렵고, 1 질량부보다 많으면 계면활성제가 에틸렌 변성 PVA 필름의 표면에 용출하여 블록킹의 원인이 되어 취급성이 저하되는 경우가 있다.

<475> 에틸렌 변성 PVA 필름의 열수 절단 온도는 66 내지 73 °C인 것이 바람직하고, 68 내지 73 °C가 보다 바람직하며, 70 °C 내지 73 °C가 더욱 바람직하다. 에틸렌 변성 PVA 필름의 열수 절단 온도가 66 °C보다 낮은 경우에는, 용해시킨 필름을 연신하는 상태가 되어 분자 배향이 발생하기 어렵기 때문에, 편광 필름의 편광 성능이 불충분해진다. 열수 절단 온도가 73 °C보다 높으면 필름이 연신되기 어려워지고, 편광 필름의 편광 성능이 낮아지기 때문에 바람직하지 않다. 에틸렌 변성 PVA 필름에 건조 및 열 처리를 실시할 때에, 그 처리의 온도 및 시간을 변화시킴으로써, 필름의 열수 절단 온도를 조정할 수 있다.

<476> 편광자의 제조에 이용되는 에틸렌 변성 PVA 필름의 두께는 10 내지 80 μm , 더욱 바람직하게는 10 내지 50 μm 인 것이 바람직하고, 20 내지 40 μm 인 것이 보다 바람직하다. 두께가 10 μm 보다 두꺼우면 균일한 연신을 행하기 쉽고, 편광 필름의 색얼룩이 발생하기 어려워진다. 두께가 80 μm 이하, 바람직하게는 50 μm 이하가 되면 에틸렌 변성 PVA 필름을 1축 연신하여 편광 필름을 제조했을 때에 단부의 네크인에 의한 두께 변화가 발생하기 어려워지고, 편광 필름의 색얼룩이 눈에 띄지 않게 된다.

<477> 또한, 에틸렌 변성 PVA 필름으로부터 편광 필름을 제조하기 위해서는, 예를 들면 에틸렌 변성 PVA 필름을 염색, 1축 연신, 고정 처리, 건조 처리를 하고, 추가로 필요에 따라서 열 처리를 행하면 좋고, 염색, 1축 연신, 고정

처리의 조작의 순서에 특별히 제한은 없다. 또한, 1축 연신을 2회 또는 그 이상 행할 수도 있다.

<478> 염색은 1축 연신 전, 1축 연신시, 1축 연신 후 중 언제라도 가능하다. 염색에 이용하는 염료로는 요오드-요오드화칼륨; 다이렉트블랙 17, 19, 154; 다이렉트브라운 44, 106, 195, 210, 223; 다이렉트레드 2, 23, 28, 31, 37, 39, 79, 81, 240, 242, 247; 다이렉트블루 1, 15, 22, 78, 90, 98, 151, 168, 202, 236, 249, 270; 다이렉트바이올렛 9, 12, 51, 98; 다이렉트그린 1, 85; 다이렉트옐로우 8, 12, 44, 86, 87; 다이렉트오렌지 26, 39, 106, 107 등의 2색성 염료 등을 1종 또는 2종 이상의 혼합물로 사용할 수 있다. 통상 염색은 PVA 필름을 상기 염료를 함유하는 용액 중에 침지시킴으로써 행하는 것이 일반적이지만, PVA 필름에 섞어 제막하는 등, 그 처리 조건이나 처리 방법은 특별히 제한되는 것은 아니다.

<479> 1축 연신은 습식 연신법 또는 건열 연신법을 사용할 수 있고, 봉산 수용액 등의 온수 중(상기 염료를 함유하는 용액 중이나 후술하는 고정 처리욕 중일 수도 있음) 또는 흡수 후의 에틸렌 변성 PVA 필름을 이용하여 공기 중에서 행할 수 있다. 연신 온도는 특별히 한정되지 않지만, 에틸렌 변성 PVA 필름을 온수 중에서 연신(습식 연신)하는 경우에는 30 내지 90 °C가 바람직하고, 또한 건열 연신하는 경우에는 50 내지 180 °C가 바람직하다. 또한 1축 연신의 연신 배율(다단의 1축 연신의 경우에는 합계의 연신 배율)은 편광 필름의 편광 성능의 관점에서 4배 이상이 바람직하고, 특히 5배 이상이 가장 바람직하다. 연신 배율의 상한은 특별히 제한은 없지만, 8배 이하이면 균일한 연신이 얻어지기 쉽기 때문에 바람직하다. 연신 후 필름의 두께는 2 내지 20 μm가 바람직하고, 10 내지 20 μm가 보다 바람직하다.

<480> 에틸렌 변성 PVA 필름에의 상기 염료의 흡착을 견고하게 하는 것을 목적으로 고정 처리를 행하는 경우가 많다. 고정 처리에 사용하는 처리욕에는, 통상 봉산 및/또는 봉소 화합물이 첨가된다. 또한, 필요에 따라서 처리욕 중에 요오드 화합물을 첨가할 수도 있다.

<481> 얻어진 편광자의 건조 처리는 30 내지 150 °C에서 행하는 것이 바람직하고, 50 내지 150 °C에서 행하는 것이 보다 바람직하다.

<482> 이상과 같이 하여 얻어진 편광자는, 통상 그 양면 또는 편면에 광학적으로 투명하고, 기계적 강도를 가진 보호막을 접합시켜 편광판으로서 사용된다. 또한, 접합을 위한 접착제로는 PVA계의 접착제나 우레탄계의 접착제 등을 들 수 있지만, 그 중에서도 PVA계의 접착제가 바람직하게 이용된다.

<483> 편광판은 일반적인 방법으로 제조할 수 있다. 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름 (a), (b)의 이면층을 알칼리 검화 처리하고, 처리한 셀룰로오스에스테르 필름을 상기 요오드 용액 중에 침지 연신하여 제조한 편광자에 완전 검화형 폴리비닐알코올 수용액을 이용하여 접합시키는 것이 바람직하다.

<484> 액정 표시 장치의 적어도 한쪽의 액정셀면에 본 발명의 편광판이 적층되지만, 다른 한쪽면에도 본 발명의 편광판을 이용할 수도, 별도의 편광판 보호 필름이 이용된 편광판이 배치될 수도 있다. 본 발명의 편광판에 대하여, 다른 한쪽면에 이용되는 편광판의 편광판 보호 필름은 시판되고 있는 셀룰로오스에스테르 필름을 이용할 수 있다. 예를 들면 시판되고 있는 셀룰로오스에스테르 필름으로서, KC8UX2M, KC4UX, KC5UX, KC4UY, KC8UY, KC12UR, KC8UCR-3, KC8UCR-4, KC8UY-HA, KC8UX-RHA(이상, 코니카 미놀타 옵토(주)제), 후지태크 TD80UF, 후지태크 T80UZ, 후지태크 T40UZ, 반사 방지 필름(후지 필름 CV 클리어뷰 UA, 후지 샤싱 필름 (주)제) 등이 바람직하게 이용된다.

<485> 또한, 다른 한쪽면에 이용되는 편광판 보호 필름은 8 내지 20 μm 두께의 하드 코팅층 또는 안티-글레어층을 갖는 것도 바람직하고, 예를 들면 일본 특허 공개 제2003-114333호 공보, 일본 특허 공개 제2004-203009호 공보, 2004-354699호 공보, 2004-354828호 공보 등에 기재된 하드 코팅층 또는 안티-글레어층을 갖는 편광판 보호 필름이 바람직하게 이용된다.

<486> 또는 추가로 디스코틱 액정, 막대 형상 액정, 콜레스테릭 액정 등의 액정 화합물을 배향시켜 형성한 광학 이방층을 갖고 있는 광학 보상 필름을 겹치는 편광판 보호 필름을 이용하는 것도 바람직하다. 예를 들면, 일본 특허 공개 제2003-98348호에 기재된 방법으로 광학 이방성층을 형성할 수 있다. 본 발명의 편광판과 조합하여 사용함으로써 평면성이 우수하고, 안정적인 시야각 확대 효과를 갖는 액정 표시 장치를 얻을 수 있다. 또는, 셀룰로오스에스테르 필름 이외의 환상 올레핀 수지, 아크릴 수지, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트 등의 필름을 다른 한쪽면의 편광판 보호 필름으로서 이용할 수도 있다. 이 경우에는 비누화 적성이 낮기 때문에, 적당한 접착층을 통해 편광판에 접착 가공하는 것이 바람직하다.

<487> 편광자는 1축 방향(통상은 길이 방향)으로 연신되어 있기 때문에, 편광판을 고온고습의 환경하에 두면 연신 방향(통상은 길이 방향)은 축소되고, 연신과 수직 방향(통상은 폭 방향)으로는 신장한다. 편광판 보호용 필름의

막 두께가 얇아질수록 편광판의 신축률은 커지고, 특히 편광막의 연신 방향의 수축량이 크다. 통상, 편광자의 연신 방향은 편광판 보호용 필름의 유연 방향(MD 방향)과 일치시키기 때문에, 편광판 보호용 필름을 박막화하는 경우에는, 특히 유연 방향의 신축률을 억제하는 것이 중요하다. 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름은 치수 안정적으로 우수하기 때문에, 이러한 편광판 보호 필름으로서 바람직하게 사용된다.

<488> 편광판은 추가로 상기 편광판의 한쪽면에 프로텍트 필름을, 반대면에 세퍼레이트 필름을 접합하여 구성할 수 있다. 프로텍트 필름 및 세퍼레이트 필름은 편광판 출하시, 제품 검사시 등에 편광판을 보호할 목적으로 이용된다. 이 경우, 프로텍트 필름은 편광판의 표면을 보호할 목적으로 접합되고, 편광판을 액정판에 접합하는 면의 반대면측에 이용된다. 또한, 세퍼레이트 필름은 액정판에 접합하는 접착층을 커버할 목적으로 이용되고, 편광판을 액정셀에 접합하는 면측에 이용된다.

<489> (횡전계 스위칭모드형 액정 표시 장치)

<490> 본 발명의 편광판을 시판되고 있는 IPS(In Plane Switching: 횡전계 스위칭) 모드형 액정 표시 장치에 조립함으로써, 시인성이 우수하고, 시야각이 확대된 본 발명의 액정 표시 장치를 제조할 수 있다.

<491> 본 발명의 횡전계 스위칭모드란, 프린지 전계 스위칭(FFS: Fringe-Field Switching) 모드도 본 발명에 포함하고, IPS 모드와 마찬가지로 본 발명의 편광판을 조합할 수 있으며, 동일한 효과를 갖는 본 발명의 액정 표시 장치를 제조할 수 있다.

실시예

<492> 이하에 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 이것으로 한정되는 것은 아니다.

<493> <실시예 1>

<494> (아크릴 중합체의 합성)

<495> (AC1 내지 6의 합성)

<496> 교반기, 2개의 적하 깔때기, 가스 도입관 및 온도계가 장착된 유리 플라스크에 하기 표 1에 기재된 종류 및 비율의 단량체 혼합액 40 g, 연쇄 이동제인 머캅토프로피온산 3.0 g 및 톨루엔 30 g을 넣고, 90 °C로 승온하였다. 그 후, 한쪽의 적하 깔때기로부터, 표 1에 기재된 종류 및 비율의 단량체 혼합액 60 g을 3 시간에 걸쳐 적하함과 동시에 다른 한쪽의 깔때기로부터 톨루엔 14 g에 용해시킨 아조비스이소부티로니트릴 0.6 g을 3 시간에 걸쳐 적하하였다. 그 후 추가로, 톨루엔 56 g에 용해시킨 아조비스이소부티로니트릴 0.6 g을 2 시간에 걸쳐 적하한 후, 추가로 2 시간 동안 반응을 계속시켜 AC1을 얻었다. 이어서, AC1의 합성에서 연쇄 이동제인 머캅토프로피온산의 첨가량을 변경하여 동일한 합성을 행하고, AC2 내지 6을 얻었다.

<497> 상기 AC1 내지 6의 중량 평균 분자량은 하기 측정법에 의해 표 1에 나타내었다.

<498> 표 1에 기재된 MA, MMA, HEMA 및 HEA는 각각 이하의 화합물의 약칭이다.

<499> MA: 메틸아크릴레이트

<500> MMA: 메타크릴산메틸

<501> HEMA: 2-히드록시에틸메타크릴레이트

<502> HEA: β-히드록시에틸아크릴레이트

<503> (분자량 측정)

<504> 중량 평균 분자량의 측정은, 고속 액체 크로마토그래피를 이용하여 측정하였다.

<505> 측정 조건은 이하와 같다.

<506> 용매: 메틸렌클로라이드

<507> 칼럼: 쇼덱스 K806, K805, K803G(쇼와 텐코(주)제를 3개 접속하여 사용함)

<508> 칼럼 온도: 25 °C

<509> 시료 농도: 0.1 질량%

- <510> 검출기: RI Model 504(GL 사이언스사제)
- <511> 펌프: L6000(히타치 세이사꾸쇼(주)제)
- <512> 유량: 1.0 m³/분
- <513> 교정 곡선: 표준 폴리스티렌 STK standard 폴리스티렌(도소(주)제) Mn=1000000 내지 500까지의 13 샘플에 의한 교정 곡선을 사용하였다. 13 샘플은 거의 등간격으로 이용한다.
- <514> (AC7, 8의 합성)
- <515> 일본 특허 공개 제2000-344823호 공보에 기재된 중합 방법에 의해 괴상 중합을 행하였다. 즉, 교반기, 질소 가스 도입관, 온도계, 투입구 및 환류 냉각관을 구비한 플라스크에 하기 메틸메타크릴레이트와 루테노센을 도입하면서 내용물을 70 °C로 가열하였다. 이어서, 충분히 질소 가스 치환한 하기 β-메캅토프로피온산의 절반을 교반하에 플라스크 내에 첨가하였다. β-메캅토프로피온산 첨가 후, 교반 중의 플라스크 내의 내용물을 70 °C로 유지하고 2 시간 동안 중합을 행하였다. 또한, 질소 가스 치환한 β-메캅토프로피온산의 나머지 절반을 추가 첨가 후, 추가로 교반 중의 내용물의 온도를 70 °C로 유지하고 중합을 4 시간 동안 행하였다. 반응물의 온도를 실온으로 복귀하고, 반응물에 5 질량% 벤조퀴논의 테트라히드로푸란 용액을 20 질량부 첨가하여 중합을 정지시켰다. 중합물을 증발기에서 감압하에 80 °C까지 서서히 가열하면서 테트라히드로푸란, 잔존 단량체 및 잔존 티올 화합물을 제거하여 아크릴 중합체 AC7, 8을 얻었다.
- | | |
|--|--|
| <516> 메틸아크릴레이트 또는 메타크릴산메틸 | 100 질량부 |
| <517> 루테노센(금속 촉매) | 0.05 질량부 |
| <518> β-메캅토프로피온산 | 12 질량부 |
| <519> (셀룰로오스에스테르 필름 1의 제조) | |
| <520> (도프 조성물) | |
| <521> 셀룰로오스트리아세테이트(표 중 TAC라 기재)(아세트화도: 61.5 %, Mn: 110000, Mn/Mn=2.0) | 100 질량부 |
| <522> 가소제 1: AC5 | 5 질량부 |
| <523> 가소제 2: ATBC | 5 질량부 |
| <524> 메틸렌클로라이드 | 430 질량부 |
| <525> 에탄올 | 40 질량부 |
| <526> 도프 조성물을 밀봉 용기에 투입하여 70 °C까지 가열하고, 교반하면서 셀룰로오스트리아세테이트(TAC)를 완전히 용해시켜 도프를 얻었다. 용해에 필요한 시간은 4 시간이었다. 도프 조성물을 여과한 후, 벨트 유연 장치를 이용하여, 도프 온도 35 °C에서 22 °C의 스테인레스 밴드 지지체 상에 균일하게 유연하였다. 스테인레스 밴드 지지체의 온도는 20 °C였다. | |
| <527> | 그 후, 박리 가능한 범위까지 건조시킨 후, 스테인레스 밴드 지지체 상으로부터 도프를 박리하였다. 이 때 도프의 잔류 용매량은 80 %였다. 도프 유연으로부터 박리까지 필요한 시간은 3 분이었다. 스테인레스 밴드 지지체로부터 박리한 후, 텐터에서 폭 방향으로 1.03배로 연신하면서 120 °C에서 건조시킨 후, 폭 유지를 해방하여, 다수개의 롤로 반송시키면서 120 °C에서 건조시킨 후, 추가로 135 °C의 건조존에서 건조를 종료시키고, 필름 양끝에 폭 10 mm, 높이 5 μm의 날링 가공을 실시하여, 막 두께 40 μm의 셀룰로오스에스테르 필름 1을 제조하였다. 필름 폭은 1300 mm, 권축 길이는 3000 m로 하였다. 권축 장력은 초기 장력 150 N/1300 mm, 최종 권축 장력 100 N/1300 mm로 하였다. |
| <528> (셀룰로오스에스테르 필름 2 내지 4, 6 내지 9, 11 내지 23, 28 내지 29, 31 내지 34의 제조) | |
| <529> | 셀룰로오스에스테르 필름 1의 제조에서, 가소제 1, 2의 종류와 그 첨가량을 하기 표 1, 표 2, 표 3에 기재한 화합물과 그 첨가량으로 변경하고, 막 두께를 표 2, 표 3 기재와 같이 변경하여 셀룰로오스에스테르 필름 2 내지 4, 6 내지 9, 11 내지 23, 28 내지 29, 31 내지 34를 제조하였다. |
| <530> | (셀룰로오스에스테르 필름 5, 10, 30의 제조) |

<531> 셀룰로오스에스테르 필름 1의 제조에서, 가소제 1, 2의 종류와 그 첨가량을 표 1, 표 2, 표 3에 기재한 화합물과 그 첨가량으로 변경하고, 막 두께를 표 2, 표 3 기재와 같이 변경하고, 추가로 셀룰로오스트리아세테이트(아세트화도 61.5 %) 100 질량부를 셀룰로오스아세테이트프로파오네이트(표 중 CAP라 기재)(아세틸기 치환도: 2.0, 프로파오닐기 치환도: 0.9, Mn: 80000, Mw/Mn=2.5)로 변경하여 셀룰로오스에스테르 필름 5, 10, 30을 제조하였다.

<532> (셀룰로오스에스테르 필름 24 내지 27의 제조)

<533> 셀룰로오스에스테르 필름 1의 제조에서 가소제 1, 2의 종류와 그 첨가량을 표 1, 표 3에 기재된 화합물과 그 첨가량으로 변경하고, 막 두께를 표 3 기재와 같이 변경하고, 추가로

<534> 티누빈 109(시바 스페셜티 케미컬즈(주)제) 1.5 질량부

<535> 티누빈 171(시바 스페셜티 케미컬즈(주)제) 0.7 질량부

<536> 을 첨가하여 셀룰로오스에스테르 필름 24 내지 27을 제조하였다.

표 1

$-(X_a)_n - (X_b)_n - (X_c)_p -$

화합물명	Xa	m	Xb	n	Xc	p	Mw
AC 1	MMA	80	HEA	20	—	0	2000
AC 2	MMA	80	HEA	20	—	0	8000
AC 3	MMA	80	HEA	20	—	0	12000
AC 4	MMA	80	HEMA	20	—	0	8000
AC 5	MMA	90	HEMA	10	—	0	8000
AC 6	MMA	90	HEA	10	—	0	30000

$-(Y_a)_k - (Y_b)_q -$

화합물명	Ya	k	Yb	q	Mw
AC 7	MMA	100	—	0	500
AC 8	MMA	100	—	0	1000

MA : 메타크릴레이트

MMA : 메틸메타크릴레이트

HEMA : 2-히드록시에틸메타크릴레이트

HEA : β-히드록시에틸아크릴레이트

$B_1 - (G - A -)_m G - B_1$

화합물명	B1	G	A	Mw
E 1	CH ₃ COO	C ₂ H ₄ - 0	CO - C ₂ H ₄ - COO	500
E 2	C ₇ H ₁₅ COO	C ₂ H ₄ - 0	CO - C ₂ H ₄ - COO	3000
E 3	CH ₃ COO	C ₂ H ₄ - 0	CO - C ₂ H ₄ - COO	8500
		C ₄ H ₈ - 0	CO - C ₄ H ₈ - COO	
E 4	C ₁₁ H ₂₃ COO	C ₂ H ₄ - 0	CO - C ₂ H ₄ - COO	30000
		C ₁₂ H ₂₄ - 0	CO - C ₁₀ H ₂₀ - COO	

상기 알킬기, 알킬렌기는 노르말 (n)

$B_2 - (A - G -)_n A - B_2$

화합물명	B2	A	G	Mw
E 5	C ₂ H ₅ O	CO - C ₂ H ₄ - COO	C ₂ H ₄ - 0	1000
E 6	C ₂ H ₅ O	CO - COO	C ₄ H ₈ - 0	8000
E 7	C ₂ H ₅ O	CO - COO	C ₂ H ₄ - 0	25000

<537>

표 2

셀룰로오스 에스테르 필름 번호	가소제 1	첨가량 (질량부)	가소제 2	첨가량 (질량부)	셀룰로오스 에스테르	첨가량 (질량부)	막두께 (μm)	R _t (nm)	R _o (nm)
1	AC 5	5	ATBC	5	TAC	100	40	20	5
2	AC 7	15	ATBC	10	TAC	100	40	-5	1
3	AC 5	10	AC 8	5	TAC	100	40	-3	0
4	AC 5	10	E 1	3	TAC	100	40	10	3
5	AC 5	10	AC 8	5	CAP	100	40	2	1
6	TPDO	5	TPT	5	TAC	100	40	5	2
7	TPDO	5	ATBC	10	TAC	100	70	-3	2
8	TPDO	10	AC 5	5	TAC	100	80	-5	3
9	TPDO	10	AC 8	10	TAC	100	60	-15	5
10	TPDO	5	TPT	5	CAP	100	40	5	3
11	AC 1	10	AC 8	5	TAC	100	40	0	1
12	AC 2	5	AC 7	5	TAC	100	40	3	2
13	AC 5	10	AC 8	5	TAC	100	80	-10	3
14	AC 4	15	ATBC	5	TAC	100	25	-2	5
15	AC 6	10	ATBC	15	TAC	100	80	-30	10
16	AC 5	10	TMPB	5	TAC	100	40	25	8
17	E 1	10	TMPB	5	TAC	100	40	20	5

<538>

표 3

셀룰로오스 에스테르 필름 번호	가소제 1	첨가량 (질량부)	가소제 2	첨가량 (질량부)	셀룰로오스 에스테르	첨가량 (질량부)	막두께 (μm)	R _t (nm)	R _o (nm)
18	E 2	15	AC 3	10	TAC	100	35	10	2
19	E 3	10	AC 3	10	TAC	100	40	15	3
20	E 4	5	AC 7	10	TAC	100	35	5	1
21	E 5	15	AC 7	10	TAC	100	80	-5	2
22	E 6	10	AC 8	10	TAC	100	60	-3	2
23	E 7	5	AC 8	10	TAC	100	80	-1	1
24	TMPB	4.5	EPEG	5	TAC	100	40	32	1
25	TMPB	4.5	EPEG	5	TAC	100	80	36	1.2
26	TMPB	4.5	ATBC	5	TAC	100	40	31	0.8
27	TMPB	4.5	ATBC	5	TAC	100	80	34	1.1
28	TPP	10	EPEG	5	TAC	100	80	52	1
29	TPP	5	ATBC	5	TAC	100	40	45	2
30	TPP	5	ATBC	5	CAP	100	40	47	2
31	BDP	3	TPP	10	TAC	100	40	58	5
32	AC 1	3	ATBC	2	TAC	100	40	25	5
33	AC 5	15	ATBC	15	TAC	100	40	-35	8
34	AC 5	15	AC 8	15	TAC	100	40	-25	12

TPT : 트리네틸올프로판트리아세테이트

TPDO : 트리네틸올프로판디아세테이트옥타노이드

ATBC : 아세틸트리부틸시트레이트

TMPB : 트리메틸올프로판트리벤조에이트

EPEG : 에틸프탈릴에틸글리콜레이트

<539>

(편광자 P1의 제조)

<541> 120 μm 의 폴리비닐알코올 필름을 요오드 1 질량부, 봉산 4 질량부를 포함하는 수용액 100 질량부에 침지하고, 50 °C에서 4배로 연신하여 편광자 P1을 제조하였다. 막 두께는 25 μm 였다.

<542>

(편광자 P2의 제조)

<543> 에틸렌 단위의 함유량 2.1 몰%, 검화도 99.92 몰%, 중합도 3000의 에틸렌 변성 폴리비닐알코올 100 질량부에 글리세린 10 질량부, 물 200 질량부를 함침시키고, 이것을 용융 혼련하여 탈포한 후, T 다이로부터 금속 롤에 용융 압출하고, 건조시켜서 막 두께 40 μm 의 에틸렌 변성 폴리비닐알코올 필름을 얻었다.

<544>

얻어진 에틸렌 변성 폴리비닐알코올 필름을 예비 팽윤, 염색, 1축 연신, 고정 처리, 건조, 열 처리의 순서로 연속적으로 처리하여 편광자 1을 제조하였다. 즉, 상기 에틸렌 변성 폴리비닐알코올 필름을 30 °C의 물 중에 60 초간 침지하여 예비 팽윤하고, 봉산 농도 40 g/l, 요오드 농도 0.4 g/l, 요오드화칼륨 60 g/l의 35 °C의 수용액 중에 2 분간 침지하였다. 계속해서, 봉산 농도 4 %의 55 °C의 수용액 중에서 6배로 1축 연신을 행하고,

요오드화칼륨 농도 60 g/ℓ, 붕산 농도 40 g/ℓ, 염화아연 농도 10 g/ℓ의 30 ℃의 수용액 중에 5 분간 침지하여 고정 처리를 행하였다. 이 후, 에틸렌 변성 폴리비닐알코올 필름을 취출하고, 상습하에 40 ℃에서 열풍 건조하고, 추가로 100 ℃에서 5 분간 열 처리를 행하였다.

<545> 얻어진 편광자 P2의 투과율은 43 %, 편광도는 99.9 %였다. 막 두께는 15 μm였다.

<546> (편광판 1 내지 48의 제조)

<547> 상기 셀룰로오스에스테르 필름 1 내지 34를, 40 ℃의 2.5 mol/ℓ 수산화나트륨 수용액으로 60 초간 알칼리 처리하고, 3 분간 수세하여 겹화 처리층을 형성하여 알칼리 처리 필름을 얻었다.

<548> 이어서 상기 제조한 편광자 P1, P2(표 중 PVA라 기재) 및 알칼리 처리를 행한 셀룰로오스에스테르 필름 1 내지 34를, 완전 겹화형 폴리비닐알코올 5 % 수용액을 점착제로 하여 각각 1매째(앞면), 2매째(뒷면)로서 하기 표 4, 표 5에 기재된 구성으로 접합하고, 편광판 1 내지 48을 제조하였다.

<549> [평가]

<550> 얻어진 상기 셀룰로오스에스테르 필름 1 내지 34에 대해서 하기의 평가를 행하였다.

<551> (Ro, Rt의 측정)

<552> 아베 굴절률계(4T)를 이용하여 셀룰로오스에스테르 필름의 평균 굴절률을 측정하였다. 또한, 시판되고 있는 마이크로미터를 이용하여 필름의 두께를 측정하였다.

<553> 자동 복굴절계 KOBRA-21ADH(오지 케이소꾸 기기(주)제)를 이용하여, 23 ℃, 55 % RH의 환경하에 24 시간 동안 방치한 필름에서, 동일한 환경하에 파장이 590 nm일 때의 필름의 리타데이션 측정을 행하였다. 상술한 평균 굴절률과 막 두께를 하기 수학식에 입력하고, 셀룰로오스에스테르 필름 1 내지 34의 면내 리타데이션(Ro) 및 두께 방향의 리타데이션(Rt)의 값을 얻어 표 2, 표 3에 기재하였다.

<554> <수학식 I>

$$Ro = (nx - ny) \times d$$

<556> <수학식 II>

$$Rt = ((nx + ny) / 2 - nz) \times d$$

<558> (식 중, nx, ny, nz는 각각 굴절률 타원체의 주축 x, y, z 방향의 굴절률을 나타내고, 또한 nx, ny는 필름 면내 방향의 굴절률을, nz는 필름의 두께 방향의 굴절률을 나타낸다. 또한, $nx \geq ny$ 이고, d는 필름의 두께(mm)를 나타냄)

<559> 이어서, 얻어진 편광판 1 내지 48에 대해서 하기의 평가를 행하였다.

<560> (편광판 열화)

<561> 상기 제조한 편광판을 80 ℃, 90 % RH에서 120 시간 동안 처리하고, 처리 전과 처리 후의 투과율을 측정하고, 하기 기준으로 4 단계 평가하였다.

<562> 투과율의 차 $\Delta T(\%) = Td(\text{고온, 고습 처리 후의 투과율}) - T0(\text{고온, 고습 처리 전의 투과율})$

<563> ◎: ΔT 가 1 % 미만

<564> ○: ΔT 가 1 % 이상 5 % 미만

<565> △: Δt 가 5 % 이상 10 % 미만

<566> ×: ΔT 가 10 % 이상

<567> (편광판 치수 변화)

<568> 제조한 편광판에 편광자의 흡수축의 방향으로 각각 2개소 표시(+자)하여 80 ℃, 90 % RH에서 120 시간 동안 처리하고, 처리 전과 처리 후의 표시(+자)의 거리를 광학 현미경으로 측정하고, 하기 기준으로 6 단계 평가하였다.

<569> 치수 변화율 (%) = $[(a1 - a2) / a1] \times 100$

<570> a1: 열 처리 전의 거리

<571> a2: 열 처리 후의 거리

<572> A: 치수 변화율이 0.1 % 미만

<573> B: 치수 변화율이 0.1 % 이상 0.5 % 미만

<574> C: 치수 변화율이 0.5 % 이상 1.0 % 미만

<575> D: 치수 변화율이 1.0 % 이상 1.5 % 미만

<576> E: 치수 변화율이 1.5 % 이상 2.0 % 미만

<577> F: 치수 변화율이 2.0 % 이상

<578> (액정 표시 장치의 제조)

<579> 시야각 측정을 행하는 액정 패널을 이하와 같이 하여 제조하고, 액정 표시 장치로서의 특성을 평가하였다.

<580> IPS 모드형 액정 표시 장치인 히타치제 액정 텔레비전 Wooo W17-LC50의 미리 접합되어 있던 표면측(관찰자측)의 편광판만을 박리하고, 상기 제조한 편광판 1 내지 48을 각각 액정셀의 유리면에 접합하였다.

<581> 그 때, 편광판의 접합의 방향은 미리 접합되어 있던 편광판과 동일한 방향으로 흡수축이 향하도록, 또한 편광판 보호 필름의 2매째(뒷면)가 액정셀측이 되도록 행하여, 액정 표시 장치 1 내지 48을 각각 제조하였다.

<582> 이어서, 액정 표시 장치 1 내지 48에 대하여 하기의 평가를 행하였다.

<583> 23 °C, 55 % RH의 환경에서 ELDIM사제 EZ-Contrast 160D를 이용하여 액정 표시 장치의 시야각 측정을 행하였다. 시야각은 콘트라스트(백색 표시와 흑색 표시의 비)가 20 이상인 영역을 유효 시야각으로 하였다. 계속해서 상기 편광판을 60 °C, 90 % RH에서 500 시간 동안 처리하고, 마찬가지로 측정을 행하였다. 또한, 상기 편광판을 60 °C, 90 % RH에서 1000 시간 동안 처리한 것을 마찬가지로 측정하고, 하기 기준으로 4 단계 평가하였다.

<584> ◎: 유효 시야각에 변동이 없음

<585> ○: 유효 시야각이 약간 변동함

<586> △: 유효 시야각이 좁아짐

<587> ×: 유효 시야각이 현저하게 좁아짐

<588> (CM(코너 열룩))

<589> 상기 기재의 시야각 평가와 마찬가지로 편광판 1 내지 48을 접착하여, 액정 표시 장치 1 내지 48을 제조하였다. 이를 액정 표시 장치 1 내지 48을 60 °C에서 300 시간 동안 처리한 후, 23 °C, 55 % RH로 복귀하였다. 그 후, 전원을 넣어 백 라이트를 점등시킨 후 2 시간 후의 흑색 표시의 광 누설을 육안으로 관찰하고, 하기 기준으로 평가하였다.

<590> ◎: 광 누설이 전혀 없음

<591> ○: 약한 광 누설이 1 내지 2개소 있음

<592> △: 강한 광 누설이 1 내지 2개소 있음

<593> ×: 강한 광 누설이 3개소 이상 있음

<594> 이상의 평가의 결과를 표 4, 5에 나타낸다.

표 4

판광판/ 액정표지 장치 번호 (앞면)	판광판 구성		막두께 PVA (㎛)	2매제 PVA (㎛)	1매제 PVA (㎛)	2매제 열화 부화 온도 (500 h)	판광판 치수 코너 열특 (500 h)	CM	시야각 변동 (1000 h)	비 고
	1매제 (앞면)	2매제 (뒷면)								
1	P2	1	40	15	40	◎	B	◎	◎	본 발 광
2	P2	2	40	15	40	◎	B	◎	◎	본 발 광
3	P2	3	40	15	40	◎	B	◎	◎	본 발 광
4	P2	4	40	15	40	◎	B	◎	◎	본 발 광
5	P2	5	40	15	40	◎	B	◎	◎	본 발 광
6	P2	9	40	15	60	◎	B	◎	◎	본 발 광
7	P2	7	40	15	70	◎	B	◎	◎	본 발 광
8	P2	3	40	15	40	◎	B	◎	◎	본 발 광
9	P2	14	40	15	25	◎	B	◎	◎	본 발 광
10	P2	10	40	15	40	◎	B	◎	◎	본 발 광
11	P2	11	35	15	40	◎	B	◎	◎	본 발 광
12	P2	12	40	15	40	◎	B	◎	◎	본 발 광
13	P2	13	40	15	80	◎	B	◎	◎	본 발 광
14	P2	14	40	15	25	◎	B	◎	◎	본 발 광
15	P2	1	35	15	40	◎	B	◎	◎	본 발 광
16	P2	1	40	15	40	◎	B	◎	◎	본 발 광
17	P2	1	40	15	40	◎	B	◎	◎	본 발 광
18	P2	1	40	15	40	◎	B	◎	◎	본 발 광
19	P2	9	60	15	60	◎	B	◎	◎	본 발 광
20	P2	3	40	15	40	◎	B	◎	◎	본 발 광
21	P2	5	40	15	40	◎	B	◎	◎	본 발 광
22	P1	1	40	25	40	◎	C	◎	◎	본 발 광
23	P1	2	40	25	40	◎	C	◎	◎	본 발 광
24	P2	1	80	15	40	◎	A	◎	◎	본 발 광

표 5

편광판/ 액정 표시 장치 번호 (앞면)	편광판 구성		막 두께	편광판		CM	시야각 변동	비 고
	1매 케 PVA (앞면)	2매 케 PVA (뒷면)		1매 케 (μ m)	PVA (μ m)	2매 케 (μ m)	열화 전화	
25	P2	3	80	15	40	◎	A	본 발명
26	P2	1	80	15	40	○	A	본 발명
27	P1	2	80	25	40	◎	B	본 발명
28	P2	1	80	15	40	◎	A	본 발명
29	P2	3	60	15	40	◎	A	본 발명
30	P1	6	80	25	40	○	B	본 발명
31	P2	8	80	15	80	◎	A	본 발명
32	P2	13	80	15	80	◎	A	본 발명
33	P2	13	80	15	80	◎	A	본 발명
34	P1	15	80	25	80	◎	B	본 발명
35	P2	1	40	15	40	×	E	비교제
36	P2	3	40	15	40	×	E	비교제
37	P2	2	40	15	40	×	E	비교제
38	P1	1	40	25	40	×	F	비교제
39	P2	1	80	15	40	×	D	비교제
40	P2	3	80	15	40	×	D	비교제
41	P2	8	80	15	80	×	D	비교제
42	P2	29	40	15	40	△	E	비교제
43	P2	29	40	15	40	△	E	비교제
44	P2	29	40	15	40	△	E	비교제
45	P2	31	40	15	40	×	F	비교제
46	P2	32	40	15	40	○	E	비교제
47	P2	33	40	15	40	△	D	비교제
48	P2	34	40	15	40	△	D	비교제

<596>

<597> 표 4, 표 5로부터, 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름을 이용한 본 발명의 편광판은 편광판 열화, 치수 안정성이 우수함을 알 수 있다. 또한, 본 발명의 편광판을 이용한 액정 표시 장치는 코너 열룩(광 누설)이 우수하고, 시야각 안정성이 높은 IPS 모드형 액정 표시 장치라는 것을 알 수 있다.

<598> <실시예 2>

<599> 실시예 1에서 사용한 IPS 모드형 액정 표시 장치인 히타치제 액정 텔레비전 Wooo W17-LC50 대신에 FFS 모드형 액정 표시 장치인 히타치제 액정 텔레비전 Wooo W32-L7000을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지의 액정 표시 장치를 제조하고, 실시예 1과 마찬가지의 평가를 행한 바, 실시예 1을 재현하여 본 발명에 따른 액정 표시 장치는 우수한 코너 열룩(광 누설), 시야각 안정성을 나타내었다.

专利名称(译)	偏振器和使用它的液晶显示器		
公开(公告)号	KR1020080039932A	公开(公告)日	2008-05-07
申请号	KR1020087004438	申请日	2006-08-10
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	TAKEBE TAKASHI 다께베다까시 OKA SHIGEKI 오카시게끼 SHIMIZU KUNIO 시미즈구니오		
发明人	다께베,다까시 오까,시게끼 시미즈,구니오		
IPC分类号	G02F1/1335 G02F1/13363 G02B5/30 C08J5/18		
CPC分类号	G02B5/3016 Y10T428/1036 Y10T428/1041		
代理人(译)	CHANG, SOO KIL LEE , SEOK JAE		
优先权	2005249042 2005-08-30 JP		
其他公开文献	KR101216785B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供的纤维素酯薄膜在湿度变化时具有高延迟稳定性，即使进行了严格的耐久性处理，也没有角落污迹（漏光），长时间耐久性处理或高温高湿度的尺寸稳定性偏振片优异，使用其的视角稳定性高的偏振片，以及包括IPS，FFS等的面内切换型液晶显示器。本发明的偏振片是2个透明支撑体A，(i)关于偏振片的透明支撑体A，用B夹持偏振光器件，制成连续为纤维素酯膜的纤维素酯膜，实质上不包含含有维生素的磷酸酯增塑剂其中酸酯增塑剂为0至10nm，延迟值Rt(ii)为透明支撑体B的延迟值Ro是-30至20nm的范围。纤维素酯膜，偏振片和液晶显示器。

