



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월25일

(11) 등록번호 10-1423764

(24) 등록일자 2014년07월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G02F 1/1335 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0096117

(22) 출원일자 2007년09월20일

심사청구일자 2012년09월19일

(65) 공개번호 10-2008-0027186

(43) 공개일자 2008년03월26일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-00255835 2006년09월21일 일본(JP)

JP-P-2007-00010722 2007년01월19일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

W02006082818 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

후지필름 가부시킴가이샤

일본 도쿄도 미나토구 니시 아자부 2초메 26방 30고

(72) 발명자

도요오카 겐타로우

일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210반쨌 후지필름가부시킴가이샤 나이

스즈키 마사아키

일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210반쨌 후지필름가부시킴가이샤 나이

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리어나

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김영태

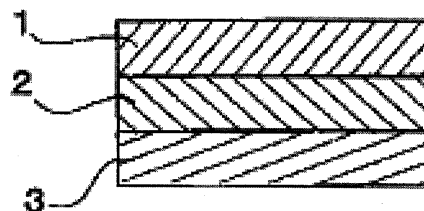
(54) 발명의 명칭 **편광판 및 액정 표시 장치**

(57) 요약

열, 습도에 의한 투과율, 편광도의 변화가 작고, 내구성이 우수한 편광판, 및 현저한 색 변화를 발생시키지 않고, 표시 품질이 높은 액정 표시 장치를 제공한다.

제 1 보호 필름, 편광자, 및 제 2 보호 필름이 이 순서로 적층되어 이루어지는 편광판으로서, 상기 제 1 보호 필름의 60℃, 상대 습도 95% 에서의 투습도가, $300\text{g/m}^2 \cdot \text{일}$ 이하이며, 상기 제 2 보호 필름이, 셀룰로오스 아실레이트 필름인 것을 특징으로 하는 편광판 등이다.

대표도 - 도1a



(72) 발명자

사타 히로아키

일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210반
쥬 후지필름가부시키키가이샤 나이

야마우치 아키코

일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210반
쥬 후지필름가부시키키가이샤 나이

특허청구의 범위

청구항 1

액정 셀, 및 그 양측에 배치된 2 개의 편광판을 갖는 액정 표시 장치로서,
적어도 일방의 편광판이, 제 1 보호 필름, 편광자, 및 제 2 보호 필름을 이 순서로 적층하고,
상기 제 1 보호 필름의 60℃, 상대 습도 95% 에서의 투습도가, $300\text{g/m}^2 \cdot \text{일}$ 이하이고, 상기 제 2 보호 필름이,
셀룰로오스 아실레이트 필름인 편광판이며,
그 편광판의 제 2 보호 필름이, 상기 액정 셀에 대향하는 측에 부착되는 것을 특징으로 하는, 액정 표시 장치.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 제 2 보호 필름의 25℃, 상대 습도 10% 에서의 면내 방향의 리타데이션치 (Re10) 와, 25℃, 상대 습도 80%
에서의 면내 방향의 리타데이션치 (Re80) 의 차의 절대치를, 25℃, 상대 습도 60% 에서의 면내 방향의 리타데이
션치 (Re60) 로 나눈 값 Gr 이 1.26 내지 4.6 인, 액정 표시 장치.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 제 1 보호 필름의 투습도가, $50\text{g/m}^2 \cdot \text{일}$ 이하인, 액정 표시 장치.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 제 2 보호 필름이, 하기 식 (I) 및 (II) 를 만족하는, 액정 표시 장치.

$$2.30 \leq SA+SB < 2.80 \cdots \cdots \text{식 (I)}$$

$$0 \leq SB \leq 1.00 \cdots \cdots \text{식 (II)}$$

상기 식 (I) 및 (II) 중, SA 및 SB 는, 셀룰로오스의 수산기로 치환되고 있는 아실기의 치환도를 표시하고, SA
는 아세틸기의 치환도를 표시하며, SB 는 탄소 원자수 3 ~ 4 의 아실기의 치환도를 표시한다.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 제 2 보호 필름이 연신되어 있고, 하기 식 (III) 에 의해 정의되는 면내 방향의 리타데이션치 (Re) 가, 20
nm ~ 70nm 의 범위에 있고, 하기 식 (IV) 에 의해 정의되는 두께 방향의 리타데이션치 (Rth) 가, 30nm ~ 400
nm 의 범위에 있는, 액정 표시 장치.

$$Re=(n_x-n_y) \times d \cdots \cdots \text{식 (III)}$$

$$Rth=\{(n_x+n_y)/2-n_z\} \times d \cdots \cdots \text{식 (IV)}$$

상기 식 (III) 및 (IV) 중, n_x 는, 필름 면내의 지상축 방향의 굴절률이며, n_y 는, 필름 면내의 진상축 방향의
굴절률이며, n_z 는, 필름의 두께 방향의 굴절률이고, d 는, 필름의 두께이다.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 제 2 보호 필름의 면내 방향의 리타데이션치 (Re), 및 두께 방향의 리타데이션치 (Rth) 가, 하기 식 (V)
및 (VI) 을 만족하는 셀룰로오스 아실레이트 필름인, 액정 표시 장치.

$|Re| \leq 10 \cdots \cdots \cdots \text{식 (V)}$

$|Rth| \leq 25 \cdots \cdots \cdots \text{식 (VI)}$

청구항 7

제 3 항에 있어서,
상기 제 1 보호 필름이, 시클로올레핀계 수지 필름인, 액정 표시 장치.

청구항 8

제 1 항에 있어서,
상기 제 1 보호 필름 상에, 적어도 하드 코트층, 및 반사 방지층 중 적어도 어느 하나가 형성된 편광판을 구비하는, 액정 표시 장치.

청구항 9

제 1 항에 있어서,
상기 액정 셀이, VA 모드, 및 IPS 모드 중 적어도 어느 하나인, 액정 표시 장치.

청구항 10

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

본 발명은, 편광판 및 액정 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 액정 표시 장치는, 소비 전력이 작고, 공간을 절약하는 화상 표시 장치로서 해마다 용도가 확대되고 있다.
- [0003] 종래, 화상의 시야각 의존성이 큰 것이 액정 표시 장치의 큰 결점이었지만, 최근, VA 모드, IPS 모드 등의 고(高) 시야각 액정 모드가 실용화되어 있고, 텔레비전 등의 고 시야각이 요구되는 시장에서도 액정 표시 장치의 수요가 급속히 확대되고 있다.
- [0004] 이것에 수반하여, 액정 표시 장치에 사용되는 편광판에 대해서도 더 우수한 성능이 요구되기 시작하고 있다. 특히, 온도 및 습도에 대한 내구성의 개량은 편광판의 큰 과제이다.
- [0005] 편광판에는, 폴리비닐알코올계 필름이나 부분 포르말화 폴리비닐알코올, 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체계 부분 비누화 필름과 같은 친수성 고분자 필름에 요오드를 흡착시킨 후, 이것을 연신하여 제조되는 것이 일반적이다.
- [0006] 그러나, 이들의 편광판은 장기간의 사용에 있어서, 흑표시에서의 화면 전체의 투과율의 상승, 색미(色味)의 변화, 및 테 가장자리 형상의 광 누설이 발생한다는 문제를 갖는다.
- [0007] 상기 투과율의 상승, 및 테 가장자리 형상의 광 누설의 원인은, 연신된 친수성 고분자의 완화, 및 요오드의 분해이며, 보호 필름을 통한 외계로부터의 수분 투과량이 크게 영향을 끼치는 것이 알려져 있다.
- [0008] 또, 액정 셀측에 사용되는 편광판 보호 필름으로는, 셀룰로오스 아실레이트 필름이 일반적으로 사용되지만, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 습도 변화에 수반한 광학 특성 변화가, 표시 성능을 열화시킨다는 문제가 있었다.
- [0009] 이에 대하여, 일본 공개특허공보 제2005-266222호에는, 열, 습도에 의한 투과율, 편광도의 변화가 작은 편광판을 제공하는 방법이 개시되어 있다.

[0010] 또, 일본 공개특허공보 제2005-309394호에는, 투습도가 낮은 보호 필름을, 편광자와 부착시켜 편광판을 제작하는 방법이 개시되어 있다.

[0011] 그러나, 이들 방법에서는 내구성 개량 효과가 반드시 충분하다고는 할 수 없었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0012] 본 발명은, 종래에 있어서의 상기 문제를 해결하고, 이하의 목적을 달성하는 것을 목적으로 한다. 즉, 본 발명은, 열, 습도에 의한 투과율, 편광도의 변화가 작은 내구성이 우수한 편광판을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0013] 또, 본 발명은, 현저한 색미 변화를 발생시키지 않고, 표시 품질이 높은 액정 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

[0014] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 이하와 같은 지견을 얻었다. 즉, 고온 고습에 있어서의 편광판의 내구성을 향상시켜, 높은 표시 품질을 실현하기 위해서는, 액정 셀에 대향하는 측의 제 2 보호 필름을, 위상차 필름으로서 기능시킬 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름으로 하고, 편광자를 통해 반대 측에 설치되는 제 1 보호 필름의 투습도를 소정치 이하로 함으로써, 높은 표시 품질을 실현할 수 있을 수 있다는 지견이다.

[0015] 본 발명은, 본 발명자들에 의한 상기 지견에 기초하는 것으로서, 상기 과제를 해결하기 위한 수단으로는, 이하와 같다. 즉, 본 발명의 편광판은, 제 1 보호 필름, 편광자, 및 제 2 보호 필름이 이 순서로 적층되어 이루어지는 편광판으로서, 상기 제 1 보호 필름의 60℃ 상대 습도 95% 에서의 투습도가, $300\text{g/m}^2 \cdot \text{일 (day)}$ 이하이며, 상기 제 2 보호 필름이, 셀룰로오스 아실레이트 필름인 것을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명의 액정 표시 장치는, 액정 셀, 및 그 양측에 배치된 2 개의 편광판 로 이루어지는 액정 표시 장치로서, 적어도 일방의 편광판은, 제 1 보호 필름, 편광자, 및 제 2 보호 필름이 이 순서로 적층되어 이루어지는 편광판으로서, 상기 제 1 보호 필름의 60℃ 상대 습도 95% 에서의 투습도가, $300\text{g/m}^2 \cdot \text{일}$ 이하이며, 상기 제 2 보호 필름이, 셀룰로오스 아실레이트 필름이고, 그 편광판의 제 2 보호 필름이, 액정 셀에 대향하는 측에 부착되어 있는 것을 특징으로 한다.

효 과

[0017] 본 발명에 의하면, 열, 습도에 의한 투과율, 편광도의 변화가 작은 내구성이 우수한 편광판을 제공할 수 있다.

[0018] 또한, 현저한 색미 변화를 발생시키지 않고, 표시 품질이 높은 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0019] 이하에, 본 발명에 관련되는 편광판 및 액정 표시 장치에 대해 상세하게 설명한다.

[0020] 또한, 본 실시형태의 설명에 있어서, 「～」를 이용하여 표시되는 수치 범위는, 「～」의 전후에 기재되는 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 범위를 의미한다.

[0021] 또, 본 실시형태의 설명에 있어서, 「45°」, 「평행」 혹은 「직교」란, 엄밀한 각도 $\pm 5^\circ$ 미만의 범위 내인 것을 의미한다. 엄밀한 각도와 오차는, 4° 미만인 것이 바람직하고, 3° 미만인 것이 보다 바람직하다. 또, 각도에 대해, 「+」는 시계 돌려 방향을 의미하고, 「-」는 반시계 돌려 방향을 의미하는 것으로 한다. 또, 「지상축」은, 굴절률이 최대가 되는 방향을 의미한다. 또, 「가시광 영역」이란, 380nm ~ 780nm 를 말한다. 또한, 굴절률의 측정 파장은, 특별한 기술이 없는 한, 가시광역 ($\lambda=550\text{nm}$) 에서의 값이다.

[0022] 또, 본 실시형태의 설명에 있어서 「편광판」이란, 특별한 기술이 없는 한, 길이가 긴 편광판, 및 액정 장치에 조립되는 크기로 재단된 편광판의 양자를 포함하는 의미로 이용하고 있다. 또한, 여기서 말하는 「재단」에

는, 「편칭」 및 「커팅」 등도 포함하는 것으로 한다.

- [0023] 또, 본 실시형태의 설명에서는, 「편광막」과 「편광판」을 구별하여 이용하지만, 「편광판」은 「편광막」의 적어도 편면에 그 편광막을 보호하는 투명 보호막을 갖는 적층체를 의미하는 것으로 한다.
- [0024] 또, 본 실시형태의 설명에 있어서 「분자 대칭축」이란, 분자가 회전 대칭축을 갖는 경우에는 당해 대칭축을 가리키지만, 엄밀한 의미에서, 분자가 회전 대칭성인 것을 요구하는 것은 아니다.
- [0025] 일반적으로, 원반형상 액정성 화합물에 있어서, 분자 대칭축은, 원반면의 중심을 관통하는 원반면에 대해서 수직인 축과 일치하고, 봉 형상 액정성 화합물에 있어서, 분자 대칭축은, 분자의 장축과 일치한다.
- [0026] 또, 본 명세서에 있어서, $Re(\lambda)$, $Rth(\lambda)$ 는, 각각, 파장 λ 에 있어서의 면내의 리타레이션, 및 두께 방향의 리타레이션을 표시한다. $Re(\lambda)$ 는 KOBRA 21ADH, 또는 WR (오우지 계측 기기 (주) 제조) 에 있어서, 파장 λ nm 의 광을 필름 법선 방향으로 입사시켜 측정된다.
- [0027] 측정되는 필름이, 1 축 또는 2 축의 굴절률 타원체로 표시되는 것인 경우에는, 이하의 방법에 의해 $Rth(\lambda)$ 가 산출된다.
- [0028] $Rth(\lambda)$ 는, 상기 $Re(\lambda)$ 를, 면내의 지상축 (KOBRA 21ADH, 또는 WR 에 의해 판단된다) 을 경사축 (회전축) 으로서 (지상축이 없는 경우에는, 필름 면내의 임의의 방향을 회전축으로 한다) 의 필름 법선 방향에 대해서 법선 방향으로부터 편측 50 도까지 10 도 간격으로 각각 그 경사진 방향으로부터 파장 λ nm 의 광을 입사시켜 전부 6 점 측정하고, 그 측정된 리타레이션치와 평균 굴절률의 가정치 (假定値) 및 입력된 막두께치를 기본으로 KOBRA 21ADH 또는 WR 이 산출된다.
- [0029] 상기에 있어서, 법선 방향으로부터 면내의 지상축을 회전축으로 하여, 어느 경사 각도에서 리타레이션의 값이 제로가 되는 방향을 갖는 필름인 경우에는, 그 경사 각도보다 큰 경사 각도에서의 리타레이션치는 그 부호를 음으로 변경한 후, KOBRA 21ADH, 또는 WR 이 산출된다.
- [0030] 또한, 지상축을 경사축 (회전축) 으로서 (지상축이 없는 경우에는, 필름 면내의 임의의 방향을 회전축으로 한다), 임의의 경사진 2 방향으로부터 리타레이션치를 측정하고, 그 값과 평균 굴절률의 가정치, 및 입력된 막 두께치를 기본으로, 이하의 식 (A) 및 식 (B) 으로부터 Rth 를 산출할 수도 있다.

$$Re(\theta) = \left[nx - \frac{ny \times nz}{\sqrt{\{ny \sin(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{nx}))\}^2 + \{nz \cos(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{nx}))\}^2}} \right] \times \frac{d}{\cos(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{nx}))}$$

· · · · · 식 (A)

- [0031]
- [0032] 또한, 상기의 $Re(\theta)$ 는 법선 방향으로부터 각도 θ 경사진 방향에서의 리타레이션치를 나타낸다.
- [0033] 또, 식 (A) 에서의 nx 는, 면내에서의 지상축 방향의 굴절률을 표시하고, ny 는 면내에서 nx 에 직교하는 방향의 굴절률을 표시하며, nz 는 nx 및 ny 에 직교하는 방향의 굴절률을 표시한다.
- [0034] $Rth = ((nx+ny)/2-nz) \times d \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$ 식 (B)
- [0035] 측정되는 필름이, 1 축이나 2 축의 굴절률 타원체로 표현할 수 없는 것, 이른바 광학축 (optic axis) 이 없는 필름인 경우에는, 이하의 방법에 의해, $Rth(\lambda)$ 가 산출된다.
- [0036] $Rth(\lambda)$ 는, 상기 $Re(\lambda)$ 를, 면내의 지상축 (KOBRA 21ADH, 또는 WR 에 의해 판단된다) 을 경사축 (회전축) 으로서 하여, 필름 법선 방향에 대해서 -50 도에서 +50 도까지 10 도 간격으로 각각 그 경사 방향으로부터 파장 λ nm 의 광을 입사시켜 11 점 측정하고, 그 측정된 리타레이션치와 평균 굴절률의 가정치 및 입력된 막두께치를 기본으로 KOBRA 21ADH, 또는 WR 이 산출된다.
- [0037] 또, 상기의 측정에 있어서, 평균 굴절률의 가정치는, 폴리머 핸드북 (JOHN WILEY&SONS, INC), 각종 광학 필름의 카탈로그의 값을 사용할 수 있다. 평균 굴절률의 값이 이미 알려지 않은 것에 대해서는, 아베 굴절계로 측정할 수 있다. 주된 광학 필름의 평균 굴절률의 값을 이하에 예시한다 : 셀룰로오스 아실레이트 (1.48), 시클로올레핀 폴리머 (1.52), 폴리카보네이트 (1.59), 폴리메틸메타크릴레이트 (1.49), 폴리스티렌 (1.59) 이다. 이들 평균 굴절률의 가정치와 막두께를 입력함으로써, KOBRA 21ADH, 또는 WR 는 nx , ny , nz 를 산출한다.

이 산출된 n_x , n_y , n_z 로부터 $N_z=(n_x-n_z)/(n_x-n_y)$ 가 추가로 산출된다.

[0038] (편광판)

[0039] 본 발명의 편광판은, 제 1 보호 필름, 편광자, 및 제 2 보호 필름을, 적어도 이 순서로 적층되어 이루어진다.

[0040] <편광자>

[0041] 상기 편광자는, 폴리비닐알코올 (PVA)과 2 색성 분자로부터 구성하는 것이 바람직하지만, 일본 공개특허공보 평11-248937호에 기재되어 있는 바와 같이, PVA나 폴리염화비닐을 탈수, 및 탈염소함으로써 폴리엔 구조를 생성하고, 이것을 배향시킨 폴리비닐렌계 편광자를 사용해도 된다.

[0042] PVA는, 폴리아세트산 비닐을 비누화한 폴리머 소재이지만, 예를 들어 불포화 카르복실산, 불포화 술폰산, 올레핀류, 비닐에테르류와 같은 아세트산 비닐과 공중합 가능한 성분을 함유해도 된다. 또, 아세트아세틸기, 술폰산기, 카르복실기, 옥시 알킬렌기 등을 함유하는 변성 PVA를 이용해도 된다.

[0043] PVA의 비누화도로는, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수가 있으며, 예를 들어, 용해성 등의 관점에서, 80mol% ~ 100mol%가 바람직하고, 90mol% ~ 100mol%가 보다 바람직하다.

[0044] 또, PVA의 중합도로는, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수가 있으며, 예를 들어, 1,000 ~ 10,000이 바람직하고, 1,500 ~ 5,000이 보다 바람직하다.

[0045] PVA의 신디오택티시티 (Syndiotacticity)로는, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들어, 일본 특허공보 제2978219호에 기재되어 있는 바와 같이, 내구성을 개량하기 위해 55% 이상이 바람직하지만, 일본 특허공보 제3317494호에 기재되어 있는 바와 같이, 45% ~ 52.5%도 바람직하게 이용할 수 있다. PVA는 필름화한 후, 2 색성 분자를 도입하여 편광자를 구성하는 것이 바람직하다.

[0046] PVA 필름의 제조 방법으로는, 일반적으로 PVA계 수지를 물 또는 유기 용매에 용해한 원액을 유연하여 막 형성하는 방법이 바람직하게 사용된다. 원액 중의 폴리비닐알코올계 수지의 농도는, 통상 5 질량% ~ 20 질량%이며, 이 원액을 유연법에 의해 막 제조함으로써, 막두께 10 μ m ~ 200 μ m의 PVA 필름을 제조할 수 있다.

[0047] PVA 필름의 제조는, 일본 특허공보 제3342516호, 일본 공개특허공보 평09-328593호, 일본 공개특허공보 2001-302817호, 및 일본 공개특허공보 2002-144401호에 기재된 제조 방법을 참고로 하여 실시할 수 있다.

[0048] PVA 필름의 결정화도로는, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들어, 일본 특허공보 제3251073호에 기재되어 있는 평균 결정화도 (X_c) 50 질량% ~ 75 질량%의 PVA 필름이나, 면내의 색상 편차를 저감시키기 위해서, 일본 공개특허공보 제2002-236214호에 기재되어 있는 결정화도 38% 이하의 PVA 필름을 이용해도 된다.

[0049] PVA 필름의 복굴절 (Δn)은, 작은 것이 바람직하고, 일본 특허공보 제3342516호에 기재되어 있는 복굴절이 1.0×10^{-3} 이하의 PVA 필름을 바람직하게 이용할 수 있다. 단, 일본 공개특허공보 제2002-228835호에 기재되어 있는 바와 같이, PVA 필름 연신시의 절단을 회피하면서 고편광도를 얻기 위해, PVA 필름의 복굴절을 0.002 이상 0.01 이하로 해도 되고, 일본 공개특허공보 제2002-060505호에 기재되어 있는 바와 같이, $(n_x+n_y)/2-n_z$ 의 값을 0.0003 이상 0.01 이하로 해도 된다.

[0050] PVA 필름의 면내 리타레이션 R_e 는, 0nm 이상 100nm 이하가 바람직하고, 0nm 이상 50nm 이하가 보다 바람직하다.

[0051] 또, PVA 필름의 (막) 두께 방향의 리타레이션 R_{th} 는, 0nm 이상 500nm 이하가 바람직하고, 0nm 이상 300nm 이하가 보다 바람직하다.

[0052] 기타, 본 발명의 편광판으로는, 일본 특허공보 제3021494호에 기재되어 있는 1,2-글리콜 결합량이 1.5 몰% 이하의 PVA 필름, 일본 공개특허공보 제2001-316492호에 기재되어 있는 5 μ m 이상의 광학적 이물질이 100cm² 당 500개 이하인 PVA 필름, 일본 공개특허공보 제2002-030163호에 기재되어 있는 필름의 TD 방향의 열수 절단 온도 편차가 1.5 $^{\circ}$ C 이하인 PVA 필름, 또한 글리세린 등의 3가 ~ 6가의 다가 알코올을 1 ~ 100 질량부 당, 일본 공개특허공보 평06-289225호에 기재되어 있는 가소제를 15 질량% 이상 혼합한 용액으로 막 제조한 PVA 필름이 바람직하게 사용된다.

[0053] PVA 필름의 연신 전의 필름 막두께로는, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들

어, 필름 유지의 안정성, 연신의 균질성 관점에서, $1\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 가 바람직하고, $20\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하다. 또, 일본 공개특허공보 제2002-236212호에 기재되어 있는 바와 같이, 물 중에 있어서 4 배에서 6 배의 연신을 실시했을 때에 발생하는 응력이 10N 이하가 되는 얇은 PVA 필름을 사용해도 된다.

[0054] 2 색성 분자는 I_3^- 나 I_5^- 등의 고차의 요오드 이온, 혹은 2 색성 염료가 바람직하게 사용된다. 그 중에서도, 본 발명에서는 고차의 요오드 이온이 특히 바람직하게 사용된다. 고차의 요오드 이온은, 「편광판의 응용」 나가타 요시편, CMC 출판이나 공업 재료, 제28권, 제7호, p39 ~ p45 에 기재되어 있는 바와 같이 요오드를 요오드화 칼륨 수용액에 용해한 액 및/혹은 붕산 수용액에 PVA 를 침지하고, PVA 에 흡착·배향한 상태로 생성할 수 있다.

[0055] 2 색성 분자로서 2 색성 염료를 이용하는 경우에는, 아조계 색소가 바람직하고, 그 중에서도 비스아조계와 트리스아조계 색소가 보다 바람직하다. 2 색성 염료는 수용성인 것이 바람직하고, 이 때문에 2 색성 분자에 술폰산기, 아미노기, 수산기 등의 친수성 치환기가 도입되어, 유리산, 혹은 알칼리금속염, 암모늄염, 아민류의 염으로서 바람직하게 사용된다.

[0056] 이러한 2 색성 염료의 구체예로는, 예를 들어, C. I. DirectRed 37, CongoRed (C. I. DirectRed 28), C. I. DirectViolet 12, C. I. DirectBlue 90, C. I. DirectBlue 22, C. I. DirectBlue 1, C. I. DirectBlue 151, C. I. DirectGreen 1 등의 벤지딘계, C. I. DirectYellow 44, C. I. DirectRed 23, C. I. DirectRed 79 등의 디페닐우레아계, C. I. DirectYellow 12 등의 스틸벤계, C. I. DirectRed 31 등의 디나프틸아민계, C. I. DirectRed 81, C. I. DirectViolet 9, C. I. DirectBlue 78 등의 J 산계를 들 수 있다.

[0057] 이 외에도, C. I. DirectYellow 8, C. I. DirectYellow 28, C. I. DirectYellow 86, C. I. DirectYellow 87, C. I. DirectYellow 142, C. I. DirectOrange 26, C. I. DirectOrange 39, C. I. DirectOrange 72, C. I. DirectOrange 106, C. I. DirectOrange 107, C. I. DirectRed 2, C. I. DirectRed 39, C. I. DirectRed 83, C. I. DirectRed 89, C. I. DirectRed 240, C. I. DirectRed 242, C. I. DirectRed 247, C. I. DirectViolet 48, C. I. DirectViolet 51, C. I. DirectViolet 98, C. I. DirectBlue 15, C. I. DirectBlue 67, C. I. DirectBlue 71, C. I. DirectBlue 98, C. I. DirectBlue 168, C. I. DirectBlue 202, C. I. DirectBlue 236, C. I. DirectBlue 249, C. I. DirectBlue 270, C. I. DirectGreen 59, C. I. DirectGreen 85, C. I. DirectBrown 44, C. I. DirectBrown 106, C. I. DirectBrown 195, C. I. DirectBrown 210, C. I. DirectBrown 223, C. I. DirectBrown 224, C. I. DirectBlack 1, C. I. DirectBlack 17, C. I. DirectBlack 19, C. I. DirectBlack 54 등이, 추가로 일본 공개특허공보 소62-70802호, 일본 공개특허공보 평1-161202호, 일본 공개특허공보 평1-172906호, 일본 공개특허공보 평1-172907호, 일본 공개특허공보 평1-183602호, 일본 공개특허공보 평1-248105호, 일본 공개특허공보 평1-265205호, 및 일본 공개특허공보 평7-261024호에 기재된 2 색성 염료 등이 바람직하게 사용된다. 각종 색상을 갖는 2 색성 분자를 제조하기 위해, 이들 2 색성 염료는 2 종 이상을 배합해도 상관없다. 2 색성 염료를 이용하는 경우, 일본 공개특허공보 제2002-082222호에 기재되어 있는 바와 같이, 흡착 두께가 $4\mu\text{m}$ 이상이어도 된다.

[0058] 필름 중의 그 2 색성 분자의 함유량은, 너무 적으면 편광도가 낮고, 또, 너무 많아도 단일판 투과율이 저하되므로 통상, 필름의 매트릭스를 구성하는 폴리비닐알코올계 중합체에 대해서, 0.01 질량% 로부터 5 질량% 의 범위로 조정된다.

[0059] 편광자의 바람직한 막두께로는, $5\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ 가 바람직하고, $10\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하다. 또, 일본 공개특허공보 제2002-174727호에 기재되어 있는 바와 같이, 편광자의 두께와 후술하는 보호막의 두께의 비를, $0.01 \leq A$ (편광자 막두께)/ B (보호막 막두께) ≤ 0.8 의 범위로 하는 것도 바람직하다.

[0060] <제 1 보호 필름>

[0061] 상기 제 1 보호 필름은, 60°C , 상대 습도 95% 에서의 투습도가 $300\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{일}$ 이하인 것을 특징으로 하고, $50\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{일}$ 이하인 것이 보다 바람직하며, $10\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{일}$ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0062] 제 1 보호 필름으로는, 상기의 투습도의 조건을 만족하고, 투과율이 80% 이상이면 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들어, 시클로올레핀계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 또는, 셀룰로오스 아실레이트류로 이루어지는 투명 기재 필름의 적어도 편면에 저투습성을 갖는 피복층을 형성한 투명 필름이 바람직하게 사용된다. 이들 중, 투습도 면에서 시클로올레핀계 수지 필름이 특히 바람

직하다.

[0063] <<투습도>>

[0064] 여기서, 투습도의 측정법은, 「고분자의 물성 II」(고분자 실험 강좌 4 교리츠 출판)의 285 페이지 ~ 294 페이지 : 증기 투과량의 측정(질량법, 온도계법, 증기압법, 흡착량법)에 기재된 방법을 적용할 수 있으나, 본 발명에서는 조습 조건을 60℃, 95%RH 로 변경한 것 이외에는 JIS Z-0208 에 따라, 투습도를 산출하였다. 이 때, 항온 항습 장치에 넣은 컵을 적당한 시간 간격으로 꺼내어 칭량하는 조작을 반복하고, 두 번의 연속하는 칭량으로, 각각 단위 시간 당의 질량 증가를 구하여, 그것이 5% 이내에서 일정해질 때까지 평가를 계속하였다.

[0065] 또, 시료의 흡습 등에 의한 영향을 제거하기 위해, 흡습제를 넣지 않은 빈 컵을 측정하여, 투습도의 값을 보정하였다.

[0066] 비닐알코올계 중합체를 함유하는 수지층을 갖는 편광판 보호 필름의 투습도를 측정하는 경우에는, 투명 기재 필름 상에 형성한 그 수지층이 측정 컵에 접하는 방향으로 샘플을 세팅하고, 상기와 동일한 방법으로, 투명 기재 필름 측에서의 투습도를 측정하였다.

[0067] <<피복층>>

[0068] 상기 셀룰로오스 아실레이트 기재 상의 피복층으로는, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들어, 염소 함유 비닐 단량체로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 중합체를 갖는 피복층, 비닐알코올계 중합체로 이루어지는 피복층, 알콕시실란으로 이루어지는 화합물과 수산기 또는 알콕실기와 반응하는 관능기를 갖는 화합물, 실란 커플링제 중 적어도 어느 하나를 함유하고, 주성분으로 하여 이루어지는 피복층, 폴리실라잔을 함유하는 도포 조성물로 형성된 실리카를 주성분으로 하는 피복층, 소수적인 화합물을 함유하는 피복층, 당류와 포르밀기 함유 화합물로 이루어지는 수지 조성물을 적층되어 이루어지는 피복층, 아미노기 함유 고분자 화합물과 아미노기 반응성 관능기 함유 또한 실란올기 함유의 유기 실란 화합물로 이루어지는 수지 조성물을 적층되어 이루어지는 피복층, 및 입자 반경이 0.1 μ m ~ 10 μ m 의 무기충상 화합물을 함유한 피복층이 바람직하게 사용된다. 이들 중에서도, 염소 함유 비닐 단량체로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 중합체를 갖는 피복층, 및 비닐알코올계 중합체로 이루어지는 피복층이 보다 바람직하게 사용된다.

[0069] [염소 함유 비닐 단량체]

[0070] 염소 함유 비닐 단량체로는, 일반적으로는, 염화 비닐, 염화 비닐리덴을 들 수 있다. 염소 함유 중합체는, 이들 염화 비닐 또는 염화 비닐리덴 단량체에, 이들과 공중합 가능한 단량체를 공중합함으로써 얻을 수 있다.

[0071] [염소 함유 비닐 단량체와 공중합 가능한 단량체]

[0072] 염소 함유 비닐 단량체와 공중합 가능한 단량체로는, 올레핀류, 스티렌류, 아크릴산 에스테르류, 메타크릴산 에스테르류, 아크릴아미드류, 메타아크릴아미드류, 이타콘산 디에스테르류, 말레산 에스테르류, 푸말산 디에스테르류, N-알킬말레이미드류, 무수 말레산, 아크릴로니트릴, 비닐에테르류, 비닐에스테르류, 비닐케톤류, 비닐 이질환(異節環) 화합물, 글리시딜에스테르류, 불포화 니트릴류, 불포화 카르복실산류 등에서 선택되는 단량체들을 들 수 있다.

[0073] 올레핀류의 예로는, 디시클로펜타디엔, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 이소프렌, 클로로프렌, 부타디엔, 2,3-디메틸부타젠 등을 들 수 있다.

[0074] 스티렌류로는, 예를 들어, 스티렌, 메틸스티렌, 디메틸스티렌, 트리메틸스티렌, 에틸스티렌, 이소프로필스티렌, 클로르메틸스티렌, 메톡시스티렌, 아세톡시스티렌, 클로르스티렌, 디클로르스티렌, 브롬스티렌, 트리플루오로메틸스티렌, 비닐벤조산 메틸 에스테르 등을 들 수 있다.

[0075] 아크릴산 에스테르류 및 메타크릴산 에스테르의 구체예로는, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 아밀아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, t-옥틸아크릴레이트, 2-메톡시에틸아크릴레이트, 2-부톡시에틸아크릴레이트, 2-페녹시에틸아크릴레이트, 클로르에틸아크릴레이트, 시아노에틸아크릴레이트, 디메틸아미노에틸아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 메톡시벤질아크릴레이트, 푸르푸릴아크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 아밀메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 2-에

틸헥실메타크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 시아노아세톡시에틸메타크릴레이트, 클로르벤질메타크릴레이트, 술포프로필메타크릴레이트, N-에틸-N-페닐아미노에틸메타크릴레이트, 2-메톡시에틸메타크릴레이트, 2-(3-페닐프로필옥시)에틸메타크릴레이트, 디메틸아미노페녹시에틸메타크릴레이트, 푸르푸릴메타크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 크레딜메타크릴레이트, 나프틸메타크릴레이트, 히드록시에틸아크릴레이트, 히드록시에틸메타크릴레이트, 히드록시프로필아크릴레이트, 히드록시프로필메타크릴레이트, 3-클로로-2-히드록시프로필메타크릴레이트, 3-클로로-2-히드록시프로필메타크릴레이트, 2,2-디메틸히드록시프로필아크릴레이트, 5-히드록시펜틸아크릴레이트, 디에틸렌글리콜모노아크릴레이트, 트리메틸올프로판모노아크릴레이트, 펜타에리스리톨모노아크릴레이트, 2,2-디메틸-3-히드록시프로필메타크릴레이트, 5-히드록시프로필메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜모노메타크릴레이트, 트리메틸올프로판모노메타크릴레이트, 펜타에리스리톨모노메타크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0076] 또, 비닐에테르류의 구체예로는, 메틸비닐에테르, 부틸비닐에테르, 헥실비닐에테르, 옥틸비닐에테르, 데실비닐에테르, 에틸헥실비닐에테르, 메톡시에틸비닐에테르, 에톡시에틸비닐에테르, 클로르에틸비닐에테르, 1-메틸-2,2-디메틸프로필비닐에테르, 2-에틸부틸에테르, 디메틸아미노에틸비닐에테르, 디에틸아미노에틸비닐에테르, 부틸아미노에틸비닐에테르, 벤질비닐에테르, 테트라히드로푸르푸릴비닐에테르, 비닐페닐에테르, 비닐톨릴에테르, 비닐클로르페닐에테르, 비닐-2,4-디클로르페닐에테르, 비닐나프틸에테르, 비닐안트라닐에테르 등을 들 수 있다.

[0077] 또, 비닐에스테르류의 구체예로는, 비닐아세테이트, 비닐프로피오네이트, 비닐부틸레이트, 비닐이소부틸레이트, 비닐디메틸프로피오네이트, 비닐에틸부틸레이트, 비닐발레레이트, 비닐카프로에이트, 비닐클로르아세테이트, 비닐디클로르아세테이트, 비닐메톡시아세테이트, 비닐부톡시아세토아세테이트, 비닐페닐아세테이트, 비닐아세토아세테이트, 비닐락테이트, 비닐-β-페닐부틸레이트, 비닐시클로헥실카르복시레이트, 벤조산 비닐, 살리실산 비닐, 클로르벤조산 비닐, 테트라클로르벤조산 비닐, 나프토에산 비닐 등을 들 수 있다.

[0078] 아크릴아미드류로는, 아크릴아미드, 메틸아크릴아미드, 에틸아크릴아미드, 프로필아크릴아미드, 부틸아크릴아미드, t-부틸아크릴아미드, 시클로헥실아크릴아미드, 벤질아크릴아미드, 히드록시메틸아크릴아미드, 메톡시에틸아크릴아미드, 디메틸아미노에틸아크릴아미드, 페닐아크릴아미드, 디메틸아크릴아미드, 디에틸아크릴아미드, β-시아노에틸아크릴아미드, N-(2-아세토아세톡시에틸)아크릴아미드 등을 들 수 있다.

[0079] 메타크릴아미드류로는, 예를 들어, 메타크릴아미드, 메틸메타크릴아미드, 에틸메타크릴아미드, 프로필메타크릴아미드, 부틸메타크릴아미드, t-부틸메타크릴아미드, 시클로헥실메타크릴아미드, 벤질메타크릴아미드, 히드록시메틸메타크릴아미드, 메톡시에틸메타크릴아미드, 디메틸아미노에틸메타크릴아미드, 페닐메타크릴아미드, 디메틸메타크릴아미드, 디에틸메타크릴아미드, β-시아노에틸메타크릴아미드, N-(2-아세토아세톡시에틸)메타크릴아미드 등을 들 수 있다.

[0080] 또 히드록실기를 갖는 아크릴아미드류도 사용할 수 있고, 이들의 예로는, N-히드록시메틸-N-(1,1-디메틸-3-옥소-부틸)아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N-에틸-N-메틸올아크릴아미드, N,N-디메틸올아크릴아미드, N-에탄올아크릴아미드, N-프로판올아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드 등을 들 수 있다.

[0081] 이타콘산 디에스테르류로는, 예를 들어, 이타콘산 디메틸, 이타콘산 디에틸, 이타콘산 디부틸 등을 들 수 있다. 말레산 디에스테르류로는, 예를 들어, 말레산 디에틸, 말레산 디메틸, 말레산 디부틸 등을 들 수 있다. 푸말산 디에스테르류로는, 예를 들어, 푸말산 디에틸, 푸말산 디메틸, 푸말산 디부틸 등을 들 수 있다.

[0082] 비닐케톤류로는, 예를 들어, 메틸비닐케톤, 페닐비닐케톤, 메톡시에틸비닐케톤 등을 들 수 있다. 비닐 이질환 화합물로는, 예를 들어, 비닐피리딘, N-비닐이미다졸, N-비닐옥사졸리돈, N-비닐트리아졸, N-비닐피콜리돈 등을 들 수 있다. 글리시딜에스테르류로는, 예를 들어, 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 불포화 니트릴류로는, 예를 들어, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등을 들 수 있다. N-알킬말레이미드류로는, N-에틸말레이미드, N-부틸말레이미드 등을 들 수 있다.

[0083] 불포화 카르복실산류로는, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 푸말산, 크로톤산 등을 들 수 있고, 또한, 푸말산, 이타콘산, 말레산 등의 무수물 등을 들 수 있다. 또, 이들 공중합 가능한 단량체를 2 종류 이상 사용해도 된다.

[0084] 본 발명에 있어서의 염소 함유 중합체로는, 일본 공개특허공보 소53-58553호, 일본 공개특허공보 소55-43185호, 일본 공개특허공보 소57-139109호, 일본 공개특허공보 소57-139136호, 일본 공개특허공보 소60-235818호, 일본

공개특허공보 소61-108650호, 일본 공개특허공보 소62-256871호, 일본 공개특허공보 소62-280207호, 일본 공개특허공보 소63-256665호 등에 기재가 있다.

- [0085] 염소 함유 중합체에 있어서의, 염소 함유 비닐 단량체의 비율은, 50 질량% ~ 99 질량% 가 바람직하고, 60 질량% ~ 98 질량% 가 보다 바람직하고, 70 질량% ~ 97 질량% 가 더욱 바람직하다. 염소 함유 비닐 단량체의 비율이 50% 이상이면, 투습성이 악화되는 등의 문제가 발생하지 않고, 또 99% 이하이면, 여러 가지 용제로의 용해성이 얻어지므로 바람직하다.
- [0086] 염소 함유 중합체는, 아사히 화성 케미컬즈 (주), 구레하 화학 (주) 으로부터 입수할 수 있다. 아사히 화성 케미컬즈 (주) 로부터 입수할 수 있는 것으로는, 「사란레진 R241C」, 「사란레진 F216」, 「사란레진 R204」, 「사란라텍스 L502」, 「사란라텍스 L529B」, 「사란라텍스 L536B」, 「사란라텍스 L544D」, 「사란라텍스 L549B」, 「사란라텍스 L551B」, 「사란라텍스 L557」, 「사란라텍스 L561A」, 「사란라텍스 L116A」, 「사란라텍스 L411A」, 「사란라텍스 L120」, 「사란라텍스 L123D」, 「사란라텍스 L106C」, 「사란라텍스 L131A」, 「사란라텍스 L111」, 「사란라텍스 L232A」, 및 「사란라텍스 L321B」 를 들 수 있다.
- [0087] 상기 피복층은, 습식 도포되는 경우가 많기 때문에, 특히 도포 조성물에 이용하는 용매는 중요한 요인이 된다. 그 요건으로는, 상기의 용질을 충분히 용해시키는 것, 도포 ~ 건조 과정에서 도포 불균일, 건조 불균일을 발생시키기 어려운 것을 들 수 있다. 또, 투명 기재 필름의 용해성이 너무 높지 않은 것 (평면성 악화, 백화 등의 고장 방지에 필요), 반대로 최저한의 정도까지는 지지체를 용해·팽윤시키는 것 (밀착성에 필요) 등도 바람직한 특성이다.
- [0088] 용제는 1 종이어도 되고, 2 종 이상의 용제를 이용하여 지지체의 용해성, 팽윤성, 소재의 용해성, 건조 특성, 입자의 응집성 등을 조정하는 것이 특히 바람직하다. 투명 지지체의 팽윤성이 낮은 주용매에 대해서, 팽윤성이 높은 소량 용매를 첨가함으로써, 다른 성능, 면 형상을 악화시키지 않고, 투명 지지체 (투명 기재 필름) 와의 밀착성을 향상시킬 수 있다.
- [0089] 도포액은, 케톤계, 알코올계, 에스테르계, 에테르계 등의 유기 용매를 함유 하고 있어도 된다. 바람직한 유기 용매로는, 테트라히드로푸란, 케톤류 (메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등), 아세트산 에틸, 아세트산 부틸이다. 톨루엔 등의 BTX 류도 바람직하게 사용된다.
- [0090] 본 발명에서는, 염소 함유 중합체가 염화 비닐리덴인 경우에는 테트라히드로푸란을 주용제로 이용하는 것이 바람직하다. 또, 염화 비닐리덴의 공중합체를 선택함으로써, 톨루엔, 케톤계 용제 등에 용해할 수 있게 하고, 테트라히드로푸란을 이용하지 않고, 톨루엔, 케톤계 용제 등을 이용하는 것이 보다 바람직하다. 또, 테트라히드로푸란에 용질이 용해되는 범위에서 상기 용매를 첨가하는 것도 바람직하게 사용된다. 또, 염소 함유 중합체가 라텍스 분산물로서 공급되는 경우에는, 주용제로는 물이 바람직하게 사용된다. 라텍스 분산물의 경우에는, 계면 활성제나 증점제 등이 병용되는 것이 바람직하다.
- [0091] 염소 함유 중합체를 함유하는 피복층을 투명 기재 필름 상에 도포하는 경우에, 내 (耐) 블로킹성의 개량을 위해, 실리시아 (후지 실리시아 제조), 미즈카실 (미즈사와 화학 공업 제조), 니프실 (닛폰 실리카 공업 제조) 등의 실리카 분말을, 염소 함유 중합체에 대해서 0.2 부 ~ 1.0 부 첨가하거나, 파라핀 왁스 (닛폰 세이로 제조), 베헤닌산 (닛폰 유지 제조), 스테아르산 (닛폰 유지 제조) 등의 왁스 에멀전을 0.2 부 ~ 5.0 부 첨가하여 이용하는 것도 바람직하다. 또, 일본 공개특허공보 평9-143419호의 단락 [0012] ~ [0016] 기재와 같이 변성 왁스도 바람직하게 사용된다.
- [0092] 염소 함유 중합체는, 열, 광, 자외선에 의해 분해되어 착색되기 때문에, 안정제로서 납, 아연, 바륨 등의 스테아르산이나 은염류, 산화 마그네슘 등이 함께 사용되는 것이 바람직하다. 또, 일본 공개특허공보 2004-359819호의 단락 [0013] ~ [0020] 기재와 같은 산화 방지제를 이용해도 된다.
- [0093] 또한, 염소 함유 중합체를 함유하는 피복층과 투명 기재 필름이나, 타층과의 밀착성을 높게 하기 위해서, 콜로네이트 L (닛폰 폴리우레탄 제조), 타케네이트 A-3 (타케다 약품 공업) 등의 이소시아네이트계 안착제를 염소 함유 중합체에 대해서, 0.1 부 ~ 1.0 부 첨가하는 것도 바람직하게 사용된다.
- [0094] 도포 방법은 특별히 제한되지 않지만, 딥 코트법, 에어 나이프 코트법, 커텐 코트법, 롤러 코트법, 와이어 바 코트법, 그라비아 코트법이나 익스트루전 코트법(다이 코트법) (미국 특허 제2681294호 명세서 참조), 마이크로 그라비아 코트법 등의 공지된 방법이 이용되고, 그 중에서도 마이크로 그라비아 코트법, 다이 코트법이 높은 생산성, 도포막의 균일성의 관점에서 바람직하게 사용된다.

- [0095] 건조는, 도포한 액막 중의 유기 용매 농도가, 건조 후에 5 질량% 이하가 되는 조건이 바람직하고, 2 질량% 이하가 보다 바람직하고, 1 질량% 이하가 더욱 바람직하다. 건조 조건은, 투명 기재 필름의 열적 강도나 반송 속도, 건조 공정의 길이 등의 영향을 받지만, 가능한 한 유기 용매의 함유율이 낮은 편이 막 경도나 접착 방지 면에서 바람직하다. 유기 용매를 함유하지 않는 경우에는, 건조 공정을 생략하여 도포 후 곧바로 자외선 조사할 수도 있다.
- [0096] 피복층의 두께는, $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 가 바람직하고, $2\mu\text{m} \sim 9\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하며, $3\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$ 가 더욱 바람직하다. 두께가 $1\mu\text{m}$ 이하이면 방습성이 뒤떨어지고, 두께가 $10\mu\text{m}$ 이상이면, 무른 막이 되거나, 착색되기 쉬워지는 등 편광판 보호 필름으로서 적합하지 않다.
- [0097] 또, 피복층의 헤이즈는, 5% 이하인 것이 바람직하고, 3% 이하인 것이 보다 바람직하며, 1% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 표면 헤이즈와 내부 헤이즈의 비는, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있지만, 표면 헤이즈는 1% 이하인 것이 바람직하다.
- [0098] [비닐알코올계 중합체로 이루어지는 피복층]
- [0099] 피복층을 구성하는 비닐알코올계 중합체로는, 예를 들어, 폴리비닐알코올 (PVA) 등의 단독 중합체나, 에틸렌-비닐알코올 공중합체 (EVOH) 등을 들 수 있다.
- [0100] 또, 이들 비닐알코올계 중합체는, 그 일부가 카르보닐 변성, 실란올 변성, 에폭시 변성, 아세토아세틸 변성, 아미노 변성 또는 암모늄 변성된 것을 사용해도 되고, 그 일부에 디아세톤아크릴아미드 단위 등을 함유하는 공중합체를 이용해도 된다.
- [0101] 또, 각종 비닐알코올계 중합체를 단독, 또는 2 종 이상 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0102] 비닐알코올계 중합체의 비누화도는, 80 몰% 이상의 범위에서 선택할 수 있지만, 96 몰% 이상이 바람직하고, 99 몰% 이상이 보다 바람직하다. 비닐알코올계 중합체의 중합도는, 투습도, 도포성 면에서, 200 ~ 5,000 이 바람직하고, 300 ~ 5,000 이 보다 바람직하며, 300 ~ 3,000 정도가 더욱 바람직하다.
- [0103] 상기 비닐알코올계 피복층의 투습도를 더욱 저감시키기 위해서는, 무기충상 화합물을 분산시키는 것이 보다 바람직하다.
- [0104] 본 발명에 있어서의 무기충상 화합물이란, 단위 결정층이 적층된 구조를 가지고, 층간에 용매를 배위 또는 흡수함으로써 팽윤 또는 벽개하는 성질을 나타내는 무기 화합물이다.
- [0105] 이러한 무기 화합물로는, 팽윤성의 합수 규산염, 예를 들어, 스펙타이트군 점토 광물 (몬모릴로나이트, 사포나이트, 헥토라이트 등), 팜큐라이트군 점토 광물, 카올리나이트군 점토 광물, 필로 규산염 (마이카 등) 등을 들 수 있다.
- [0106] 또, 합성 무기충상 화합물도 바람직하게 이용되며, 합성 무기충상 화합물로는, 합성 스펙타이트 (헥토라이트, 사포나이트, 스티븐사이트 등), 합성 마이카 등을 들 수 있고, 스펙타이트, 몬모릴로나이트, 마이카가 바람직하며, 몬모릴로나이트, 마이카가 보다 바람직하고, 마이카가 더욱 바람직하다. 이들 중에서도, 투습도 저감, 색미 부여의 억제 관점에서, 합성 마이카가 특히 바람직하다. 또, 이러한 무기충상 화합물은, 이들 무기충상 화합물에 유기화 처리를 행한 것 이어도 된다.
- [0107] 팽윤성 충상 무기 화합물은, 가스배리어성과 기재-가스배리어층간의 밀착성을 양립시키는 면에서, 미립자화 처리되어 있는 것이 바람직하다.
- [0108] 미립자화 처리된 팽윤성 충상 무기 화합물은, 통상, 판 형상 또는 편평 형상이며, 평면 형상은 특별히 제한되지 않고, 무정형상 등이어도 된다.
- [0109] 미립자화 처리된 팽윤성 충상 무기 화합물의 평균 입자경 (평면 형상의 평균 입자경) 은, 예를 들어, $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 가 바람직하고, $0.5\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하고, $0.8\mu\text{m} \sim 6\mu\text{m}$ 가 더욱 바람직하다. 본 범위보다 입경이 작으면 투습도 저감 효과가 충분하지 않고, 입경이 크면 헤이즈 값의 증가, 표면 조도의 증가 등이 바람직하지 않다.
- [0110] 무기 화합물의 농도는, 3 질량% ~ 60 질량% 가 바람직하고, 3 질량% ~ 50 질량% 가 보다 바람직하며, 3 질량% ~ 40 질량% 가 더욱 바람직하다. 무기 화합물의 농도가 3 질량% 보다 작으면, 투습도 저감 효과가 충분하지 않고, 무기 화합물의 농도가 60 질량% 보다 크면, 헤이즈 값의 증가, 무름성의 악화 등이 바람직하지 않다.

- [0111] 본 발명에 있어서는, 수지 조성물의 성분으로서, 비닐알코올계 중합체 및 충상 무기 화합물에 추가로 비닐알코올계 중합체의 가교제를 첨가할 수 있고, 이로써 접착층의 내수성을 향상시킬 수 있다.
- [0112] 상기 가교제로는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들어, 페놀 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지, 폴리아미드, 폴리우레아, 디메틸올 우레아, 디메틸올 멜라민, 다가 에폭시 화합물, 디알데히드 화합물, 다가 이소시아네이트 수지, 아지리딘 화합물, 폴리아미드아민 에피클로르히드린 화합물, 활성화 비닐 화합물, 디카보네이트 화합물, 히드라지노기 함유 화합물 (다가 카르복실산 폴리히드라지드 화합물), 콜로이달 실리카, 지르코늄염, 다가 금속염, 붕산, 인산, 폴리아크릴산, 디카르복실산, 아디프산 무수물, 숙신산 무수물, 테트라이소프로필티타네이트, 디이소프로폭시비스(아세틸아세톤)티타네이트 등의 티탄 화합물 등을 들 수 있고, 이 밖에, 3-글리시드프로필메톡시실란 등의 커플링제, 퍼옥사이드 등의 라디칼 발생제 등의 사용도 가능하다. 또, 가교 반응을 촉진하기 위한 촉매나 그 외의 첨가제를 첨가하는 것도 가능하다.
- [0113] 가교제의 첨가량은, (가교제/(비닐알코올계 중합체+가교제)) 로 0.5 질량% 이상인 것이 바람직하고, 1 질량% 이상이 보다 바람직하며, 2 질량% 이상이 특히 바람직하다. PVA 계 중합체와 가교제의 양자에 대한 가교제의 질량 비율이 0.5 질량% 미만인 경우에는, 가교제를 첨가함으로써 효과가 발현되지 않는다.
- [0114] 또, 비닐알코올계 중합체와 가교제의 양자에 대한 가교제의 질량 비율은 50 질량% 이하인 것이 바람직하고, 40 질량% 이하가 보다 바람직하며, 30 질량% 이하가 더욱 바람직하다. 알데히드계 화합물 등의 가교제 중에는 열에 의해 황색으로 변색되는 것도 있기 때문에, 이러한 가교제에 대해서는 그 첨가량을 작게 하여 변색을 허용 범위 내로 억제하는 것이 필요하다.
- [0115] 비닐알코올계 중합체, 또는, 비닐알코올계 중합체와 무기충상 화합물로 이루어지는 피복층의 형성은, 딥 코트법, 에어 나이프 코트법, 커텐 코트법, 롤러 코트법, 와이어 바 코트법, 그라비아 코트법이나 익스트루전 코트법 (다이 코트법) (미국 특허 제2681294호 명세서 참조), 마이크로 그라비아 코트법 등의 공지된 방법이 이용되고, 그 중에서도 마이크로 그라비아 코트법, 다이 코트법이 높은 생산성, 도포막의 균일성의 관점에서 바람직하게 사용된다. 이 때, 막 제조시에 도공 (塗工) 장치에 대한 액의 점도 특성을 최적으로 하기 위해서, 증점제 등의 점도 조정제를 도공액에 첨가하여, 도포액의 액 점도를 조정하는 방법도 이용할 수 있다.
- [0116] 또, 피복층의 방습성, 내수성을 보다 향상시키기 위해서, 셀룰로오스 아실레이트류 기관 상에 피복층을 도포 후, 수지층을 90℃ 이상, 150℃ 이하에서 몇 분간 열 처리하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 130℃ 이상 150℃ 이하에서 가열하는 것이 좋다. 열 처리 시간은, 생산성과 내수성 면에서, 1 분 이상 20 분 이하가 바람직하고, 5 분 이상 15 분 이하가 보다 바람직하다. 또, 수지층과 셀룰로오스 아실레이트 기관의 밀착성 면에서 셀룰로오스 아실레이트를 미리 비누화 처리해 두는 것이 바람직하다.
- [0117] 피복층의 두께는, 1 μ m ~ 10 μ m 가 바람직하고, 2 μ m ~ 9 μ m 가 보다 바람직하며, 3 μ m ~ 8 μ m 가 더욱 바람직하다.
- [0118] <<폴리에스테르계 수지>>
- [0119] 폴리에스테르계 수지로는, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌나프탈레이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 비용이나 기계적 강도의 관점에서, 폴리에틸렌테레프탈레이트를 이용하는 것이 특히 바람직하다. 그 중에서 특히 바람직한 것은, 방향족계 디카르복실산과 지방족계글리콜을 이용하여 중축합 반응시켜 얻어지는 수지이다.
- [0120] 방향족 디카르복실산으로는 테레프탈산 외에, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산 등이 있고, 또 이들의 저급 알킬에스테르 (무수물, 저급 알킬 에스테르 등의 에스테르 형성 가능한 유도체) 를 사용할 수 있다.
- [0121] 지방족계 글리콜로는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올, 디에틸렌글리콜, p-크실틸렌글리콜 등이 있다.
- [0122] 그 중에서도 테레프탈산과 에틸렌글리콜의 반응에 의해 얻어진 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 주성분으로 하는 것이 바람직하다.
- [0123] 주성분이 폴리에틸렌테레프탈레이트라는 것은, 폴리에틸렌테레프탈레이트의 반복 단위가 80 몰% 이상인 공중합체, 혹은 블렌드되어 있는 경우에는 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 80 질량% 이상 함유하고 있는 것을 말한다.

- [0124] 상기 보호 필름에 사용되는 폴리에스테르에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 추가로 다른 성분이 공중합되어 있어도 되고, 다른 폴리머가 블렌드되어 있어도 된다.
- [0125] 상기 폴리에스테르는, 예를 들어 벤조산, 벤조일 안식향산, 벤질옥시 안식향산, 메톡시폴리알킬렌글리콜 등의 1 관능성 화합물에 의해 말단의 수산기, 및 카르복실기가 적어도 어느 하나를 봉쇄한 것이어도 되고, 혹은, 예를 들어 극히 소량의 글리세린, 펜타에리스리톨과 같은 3 관능, 4 관능 에스테르 형성 화합물에서 실질적으로 선형상의 공중합체가 얻어지는 범위 내에서 변성된 것이어도 된다.
- [0126] 또, 본 발명에 사용되는 폴리에스테르에는, 필름의 내열성을 향상시키는 목적에서, 비스페놀계 화합물, 나프탈렌환 또는 시클로헥산환을 갖는 화합물을 공중합 할 수 있다.
- [0127] 또, 본 발명에 사용되는 폴리에스테르는 유리 전이 온도 (T_g) 가 80°C 이상인 것이 바람직하고, 또한 90°C 이상인 것이 바람직하다. 80°C 미만에서는 얻어진 필름의 고온 고습 하에서의 치수 안정성이 뒤떨어지는 경우가 있다. T_g 는 동적 점탄성 측정의 $\tan \delta$ 의 피크로부터 구하였다.
- [0128] 본 발명에 사용되는 폴리에스테르에는, 산화 방지제가 함유되어 있어도 된다. 특히 폴리에스테르가, 폴리옥시알킬렌기를 갖는 화합물을 함유하는 경우에 효과가 현저해진다. 함유시키는 산화 방지제는 그 종류에 대해 특별히 제한은 없고, 각종 산화 방지제를 사용할 수 있으나, 예를 들어, 힌더드 페놀계 화합물, 포스파이트계 화합물, 티오에테르계 화합물 등의 산화 방지제를 들 수 있다. 그 중에서도 투명성 면에서 힌더드 페놀계 화합물의 산화 방지제가 바람직하다. 산화 방지제의 함유량은, 통상, 폴리에스테르에 대해서 0.01 질량% ~ 2 질량%, 바람직하게는 0.1 질량% ~ 0.5 질량% 이다.
- [0129] 상기 폴리에스테르 필름에는, 필요에 따라 이활성을 부여할 수도 있다. 이활성 부여 수단으로는, 특별히 제한은 없지만, 폴리에스테르에 불활성 무기 입자를 첨가하는 외부 입자 첨가 방법, 폴리에스테르의 합성시에 첨가하는 촉매를 석출시키는 내부 입자 석출 방법, 혹은 계면 활성제 등을 필름 표면에 도포하는 방법 등이 일반적이다.
- [0130] 상기 폴리에스테르 필름에는, 편광자 및 액정의 열화 방지를 위해 필요에 따라 자외선 흡수제를 첨가할 수도 있다.
- [0131] 자외선의 흡수능이 우수하고, 또한 양호한 액정 표시성의 관점에서, 자외선 흡수제로는, 자외선 흡수제를 첨가한 폴리에스테르 필름의, 파장 380nm 의 투과율이 0% ~ 50% 인 것이 바람직하고, 0% ~ 30% 인 것이 보다 바람직하며, 0% ~ 10% 인 것이 더욱 바람직하다. 또, 600nm 의 투과율이 80% ~ 100% 인 것이 바람직하고, 85% ~ 100% 인 것이 보다 바람직하며, 90% ~ 100% 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0132] 폴리에스테르 필름은, 2 축 연신 막 제조된 폴리에스테르 필름인 것이 바람직하다. 상기 폴리에스테르 필름을 얻기 위해서는, 종래 공지된 방법으로 실시할 수 있고, 특별히 제한되지 않지만, 이하의 같은 방법으로 실시할 수 있다. 이 경우, 세로 방향이란 필름의 막 제조 방향 (길이 방향) 을, 가로 방향이란 필름의 막 제조 방향과 직각 방향인 것을 말한다.
- [0133] 먼저, 원료인 폴리에스테르를 펠릿 형상으로 성형하고, 열풍 건조 또는 진공 건조시킨 후, 용융 압출하고, T 다이로부터 시트 형상으로 압출하여, 정전 인가법 등에 의해 냉각 드럼에 밀착시키고, 냉각 고화시켜, 미연신 시트를 얻는다. 이어서, 얻어진 미연신 시트를 복수의 롤군, 및 적외선 히터 등의 가열 장치 중 적어도 어느 하나를 통하여 폴리에스테르의 유리 전이 온도 (T_g) $^{\circ}\text{C}$ 로부터 (T_g+100) $^{\circ}\text{C}$ 의 범위 내로 가열하고, 일단 또는 다단 세로 연신하는 방법이다.
- [0134] 다음으로, 상기과 같이 하여 얻어진 세로 방향으로 연신된 폴리에스테르 필름을, $T_g \sim T_m$ (융점) 의 온도 범위 내에서, 가로 연신하고 이어서 열고정한다.
- [0135] 열고정된 필름은, 통상 T_g 이하까지 냉각시켜, 필름 양단의 클립 파지 부분을 절단하여 권취된다. 이 때, 최종 열고정 온도 이하, T_g 이상의 온도 범위 내에서, 가로 방향, 및 세로 방향 중 적어도 어느 하나로 0.1% ~ 10% 이완 처리하는 것이 바람직하다. 냉각, 이완 처리하는 수단은 특별히 제한은 없고, 종래 공지된 수단으로 실시할 수 있지만, 특히 복수의 온도 영역에서 순차 냉각하면서, 이들 처리를 실시하는 것이, 필름의 치수 안정성 향상 면에서 바람직하다.
- [0136] 이들 열고정 조건, 냉각, 이완 처리 조건의 보다 최적의 조건은, 필름을 구성하는 폴리에스테르에 의해 상이하

므로, 얻어진 연신 필름의 물성을 측정하여, 바람직한 특성을 갖도록 적절하게 조정하여 결정하면 된다.

- [0137] 또, 상기 필름 제조시, 연신 전, 및 연신 후 중 적어도 어느 하나에서 대전 방지층, 이활성층, 접착층, 배리어층 등의 기능성층을 도포 형성해도 된다. 이 때, 코로나 방전 처리, 대기압 플라즈마 처리, 약액 처리 등의 각종 표면 처리를 필요에 따라 실행할 수 있다.
- [0138] 절단된 필름 양단의 클립 파지 부분은, 분쇄 처리된 후, 혹은 필요에 따라 조립 처리나 해중합·재중합 처리한 후, 동일한 품종의 필름용 원료로서 또는 상이한 품종의 필름용 원료로서 재이용해도 된다.
- [0139] 상기 폴리에스테르 필름의 두께는, $5\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 가 바람직하고, $5\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하며, $40\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 가 더욱 바람직하다.
- [0140] [편광자와의 접착]
- [0141] 폴리에스테르계 수지와 편광자의 접착면에는, 필요에 따라, 접착력을 향상시키는 처리가 행해질 수 있다. 이러한 처리의 대표예로는, 드라이 처리, 이접착(易接着) 처리를 들 수 있다.
- [0142] 드라이 처리의 구체예로는, 코로나 처리, 가스 코로나 처리, 플라즈마 처리, 저압 UV 처리 등을 들 수 있다. 이접착 처리의 구체예로는, 이접착 처리 재료의 도공을 들 수 있다.
- [0143] 이접착 처리 재료로는, 셀룰로오스계 수지, 우레탄계 수지, 실란커플링제, 실리콘 프라이머, PVA, 나일론, 스티렌계 수지 등을 들 수 있다. 드라이 처리와 이접착 처리를 병용할 수도 있다. 혹은, 수산화 나트륨 수용액에서 비누화 처리를 실시함으로써, 접착력을 향상시킬 수 있다. 비누화 처리는, 이접착 처리와 병용할 수도 있다.
- [0144] <<폴리카보네이트계 수지>>
- [0145] 본 발명에서 사용되는 폴리카보네이트계 수지란, 탄산과 글리콜 또는 2 가 페놀과의 폴리에스테르이고, 탄산과 2,2'-비스(4-히드록시페닐)-프로판(통칭 비스 페놀-A) 을 구조 단위로 하는 방향족 폴리카보네이트는 물론, 본 발명에서는 이것에 제한되는 것은 아니고, 예를 들어 1,1-비스(4-히드록시페닐)알킬시클로알칸, 1,1-비스(3-치환-4-히드록시페닐)-알킬시클로알칸, 1,1-비스(3,5-치환-4-히드록시페닐)-알킬시클로알칸, 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌류로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 2 가 페놀을 모노머 성분으로 하는 호모 또는 공중합 폴리카보네이트, 상기 2 가 페놀과 비스 페놀 A 를 모노머 성분으로 하는 폴리카보네이트와의 혼합물, 상기 2 가 페놀과 비스 페놀 A 를 모노머 성분으로 하는 공중합 폴리카보네이트를 들 수 있다.
- [0146] 1,1-비스(4-히드록시페닐)-알킬시클로알칸의 구체예로는, 1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로hex산, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3-디메틸-5,5-디메틸시클로hex산, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3-디메틸-5-메틸시클로hex탄 등을 들 수 있다.
- [0147] 1,1-비스(3-치환-4-히드록시페닐)알킬시클로알칸으로는, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 할로젠기로 치환된 1,1-비스(4-히드록시페닐)알킬시클로알칸, 예를 들어, 1,1-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로hex산, 1,1-비스(3-에틸-4-히드록시페닐)-3,3-디메틸-5,5-디메틸시클로hex산, 1,1-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)-3,3-디메틸-4-메틸시클로hex산, 1,1-비스(3-브로모-4-히드록시페닐)-3,3-디메틸-5-메틸시클로hex탄 등을 들 수 있다.
- [0148] 1,1-비스(3,5-치환-4-히드록시페닐)-알킬시클로알칸으로는, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 할로젠기로 치환된 1,1-비스(4-히드록시페닐)알킬시클로알칸, 예를 들어, 1,1-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로hex산, 1,1-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-3,3-디메틸-5-메틸시클로hex산, 1,1-비스(3-에틸-5-메틸-4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로hex산, 1,1-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로hex산, 1,1-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-3,3-디메틸-5-메틸시클로hex탄 등을 들 수 있다.
- [0149] 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌류로는, 예를 들어, 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌, 9,9-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)플루오렌, 9,9-비스(3-에틸-4-히드록시페닐)플루오렌 등을 들 수 있다.
- [0150] 또한, 다른 비스 페놀 성분으로서, 2,2'-비스(4-히드록시페닐)프로판(비스 페놀-A), 4,4'-(α -메틸벤질리덴)비스페놀, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 2,2'-비스(4-히드록시페닐)부탄, 3,3'-비스(4-히드록시페닐)펜탄, 4,4'-비스(4-히드록시페닐)헥탄, 4,4'-비스(4-히드록시페닐)2,5-디메틸헥탄, 비스(4-히드록시페닐)메틸페닐메탄, 비스(4-히드록시페닐)디페닐메탄, 2,2'-비스(4-히드록시페닐)옥탄, 비스(4-히드록시페닐)옥탄,

비스(4-히드록시페닐)-4-플루오로페닐메탄, 2,2'-비스(3-플루오로-4-히드록시페닐)프로판, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메탄, 2,2'-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)페닐에탄, 비스(3-메틸-4-히드록시페닐)디페닐메탄 등을 들 수 있고, 이들은 단독, 또는 2 종류 이상 혼합하여 이용할 수 있다.

- [0151] 상기 폴리카보네이트는, 상기 비스 페놀 성분 외에, 산성분의 코모노머로서 소량의 지방족, 방향족 디카르복실산을 이용한 폴리에스테르 카보네이트를 함유한다.
- [0152] 방향족 디카르복실산으로는, 예를 들어, 테레프탈산, 이소프탈산, p-자일렌글리콜, 비스(4-히드록시페닐)-메탄, 1,1'-비스(4-히드록시페닐)-에탄, 1,1'-비스(4-히드록시페닐)-부탄, 2,2'-비스(4-히드록시페닐)-부탄 등을 들 수 있다. 이 중에서, 테레프탈산, 이소프탈산이 바람직하다.
- [0153] 사용되는 폴리카보네이트의 점도 평균 분자량은, 2,000 ~ 100,000 이 바람직하고, 5,000 ~ 70,000 이 보다 바람직하며, 7,000 ~ 50,000 이 더욱 바람직하다.
- [0154] 농도 0.7g/dL 의 염화 메틸렌 용액으로 하여 20℃ 에서 측정된 비점도로 표시하여 0.07 ~ 2.70 이 바람직하고, 0.15 ~ 1.80 이 보다 바람직하며, 0.20 ~ 1.30 이 더욱 바람직하다. 점도 평균 분자량이 2,000 미만인 것에서는, 얻어지는 필름이 물러지므로 적당하지 않고, 100,000 이상인 것에서는, 필름으로의 가공성이 어려워지므로 바람직하지 않다.
- [0155] 폴리카보네이트계 수지는, 폴리에스테르계 수지와 동일하게, 필요에 따라 자외선 흡수제를 첨가할 수도 있다. 또, 편광자와의 접촉성 강화를 위해서, 드라이 처리, 이접착 처리를 행할 수 있다.
- [0156] 폴리카보네이트계 수지로부터 필름을 제조하는 방법으로는, 예를 들어 용액 캐스트법, 용융 압출법, 캘린더법 등을 들 수 있지만, 두께 균일성이 우수하고, 젤, 부즈, 피쉬아이, 스크래치 등의 광학 결점이 발생하지 않는 방법이 바람직하다.
- [0157] <<시클로올레핀계 수지>>
- [0158] 시클로올레핀계 수지란, 예를 들어, 노르보르넨이나 다환 노르보르넨계 모노머와 같은, 환상 올레핀 (시클로올레핀) 으로 이루어지는 모노머의 유닛을 갖는 열가소성 수지이다.
- [0159] 이 시클로올레핀계 수지는, 시클로올레핀의 개환 중합체나, 2 종 이상의 시클로올레핀을 이용한 개환 공중합체의 수소 첨가물일 수 있는 것 외에, 시클로올레핀과 쇠상 올레핀이나 비닐기를 갖는 방향족 화합물의 부가 공중합체이어도 된다.
- [0160] 노르보르넨계 수지는, 그 반복 단위 중에 노르보르넨 골격을 갖는 것이며, 예를 들어, 일본 공개특허공보 평3-14882호, 일본 공개특허공보 평3-122137호 등에 개시되어 있는 공지된 수지를 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, 이들 종래 공지된 노르보르넨계 수지를 바람직하게 사용할 수 있고, 예를 들어, 노르보르넨계 모노머의 개환 중합체 수소 첨가물, 노르보르넨계 모노머의 부가 중합체, 노르보르넨계 모노머와, 에틸렌, α-올레핀 등의 올레핀계 모노머의 부가 중합체 ; 노르보르넨계 모노머와 시클로펜텐, 시클로옥텐, 5,6-디히드로디시클로펜타디엔 등의 환상 올레핀계 모노머의 부가 중합체, 및 이들 중합체의 변성물 등을 들 수 있다.
- [0161] 상기 노르보르넨계 모노머로는, 예를 들어, 노르보르넨, 5-메틸-2-노르보르넨, 5-에틸-2-노르보르넨, 5-부틸-2-노르보르넨, 5-에틸리텐-2-노르보르넨, 5-메톡시카르보닐-2-노르보르넨, 5,5-디메틸-2-노르보르넨, 5-시아노-2-노르보르넨, 5-메틸-5-메톡시카르보닐-2-노르보르넨, 5-페닐-2-노르보르넨, 5-페닐-5-메틸-2-노르보르넨, 에틸렌-테트라시클로도데센 공중합체, 6-메틸-1,4 : 5,8-디메타노-1,4,4a,5,6,7,8,8a-옥타히드로나프탈렌, 6-에틸-1,4 : 5,8-디메타노-1,4,4a,5,6,7,8,8a-옥타히드로나프탈렌, 6-에틸-1,4 : 5,8-에틸리텐-1,4,4a,5,6,7,8,8a-옥타히드로나프탈렌, 6-클로로-1,4 : 5,8-디메타노-1,4,4a,5,6,7,8,8a-옥타히드로나프탈렌, 6-시아노-1,4 : 5,8-디메타노-1,4,4a,5,6,7,8,8a-옥타히드로나프탈렌, 6-피리딜-1,4 : 5,8-디메타노-1,4,4a,5,6,7,8,8a-옥타히드로나프탈렌, 6-메톡시카르보닐-1,4 : 5,8-디메타노-1,4,4a,5,6,7,8,8a-옥타히드로나프탈렌, 1,4-디메타노-1,4,4a,4b,5,8,8a,9a-옥타히드로플루오렌, 5,8-메타노-1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타히드로-2,3-시클로펜타디에노나프탈렌, 4,9 : 5,8-디메타노-3a,4,4a,5,8,8a,9,9a-옥타히드로-1H-벤조인텐, 4,11 : 5,10 : 6,9-트리메타노-3a,4,4a,5,5a,6,9,9a,10,10a,11,11a-도데카히드로-1H-시클로펜타안트라센 등을 들 수 있다.
- [0162] 상기 노르보르넨계 모노머의 중합 방법은, 공지된 방법이면 되고, 필요에 따라, 다른 공중합 가능한 모노머와 공중합하거나, 수소 첨가에 의해 노르보르넨계 중합체 수소 첨가물로 할 수 있다.

- [0163] 또, 중합체나 중합체 수소 첨가물을, 공지된 방법에 의해, α , β -불포화 카르복실산 및 그 유도체, 스티렌계 탄화수소, 올레핀계 불포화 결합, 및, 가수 분해 가능한 기를 갖는 유기 규소 화합물, 불포화 에폭시 단량체 등을 이용하여 변성시켜도 된다.
- [0164] 상기 중합은, 중합 매체로서, Ir, Os, Ru 의 3 염화물의 함수염, MoC_{15} , WC_{16} , ReCl_5 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al/TiCl}_4$, $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_4\text{Mo/TiCl}_4$, $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_4\text{W/TiCl}_4$, $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Cr/WCl}_6$ 등을 이용하여 실시할 수 있다.
- [0165] 상기 노르보르넨계 수지로는, 예를 들어, 닛폰 제온사 제조, 상품명「ZEONOR」, 「ZEONEX」; JSR 사 제조, 상품명「ARTON」; 히타치 화성 공업사 제조, 상품명「OPTOREZ」; 미츠이 석유 화학사 제조, 상품명「APEL」등이, 시판품으로서 상시되어 있다.
- [0166] 노르보르넨계 수지는, 폴리에스테르계 수지와 동일하게, 필요에 따라 자외선 흡수제를 첨가할 수도 있다. 또, 편광자와의 접촉성 강화를 위해서, 드라이 처리, 이접착 처리를 행할 수 있다.
- [0167] [노르보르넨계 수지 필름의 제조 방법]
- [0168] 노르보르넨계 수지 필름은, 용융 성형법에 의해 성형할 수 있다.
- [0169] 용융 성형법으로는, T 다이를 이용한 방법이나 인플레이션법 등의 용융 압출법, 캘린더법, 열 프레스법, 사출 성형법 등이 있다. 그 중에서도, 두께 불균일이 작고, $50\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 정도의 두께로 가공하기 쉬우며, 또한, 리타레이션의 절대치 및 그 편차를 작게 할 수 있는 T 다이를 이용한 용융 압출법이 바람직하다.
- [0170] 용융 성형법의 조건은 동일한 정도의 Tg 를 갖는 폴리카보네이트 수지에 사용되는 조건과 동일하다. 예를 들어, T 다이를 이용하는 용융 압출법에서는, 수지 온도 $240^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 정도이고, 인수 물의 온도를 $100^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 정도의 비교적 고온으로 하여, 수지를 서랭할 수 있는 조건을 선택하는 것이 바람직하다.
- [0171] 또, 다이 라인 등의 표면의 결함을 작게 하기 위해서는, 다이에는 체류부가 최대한 적어지는 구조가 필요하고, 다이의 내부나 립에 흠집 등이 최대한 없는 것을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0172] 또, 이들 시트는 필요에 따라 표면을 연마함으로써, 더욱 표면 정밀도를 높일 수 있다.
- [0173] <제 2 보호 필름>
- [0174] 제 2 보호 필름으로는, 편광판 가공시의 생산성의 관점에서, 셀룰로오스 아실레이트 필름이 이용되고, 특히, 25°C 상대 습도 10% 에 있어서의 면내 리타레이션 (Re10) 과 25°C 상대 습도 80% 에 있어서의 면내 리타레이션 (Re80) 의 차를 25°C 상대 습도 60% 에 있어서의 면내 리타레이션 (Re60) 으로 나눈 값 Gr 이 0.06 이상인 필름을 보다 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0175] 이하, 셀룰로오스 아실레이트에 대해 상세하게 기재한다.
- [0176] 본 발명에 사용되는 셀룰로오스 아실레이트 원료의 셀룰로오스로는, 면화 린터나 목재 펄프 등이 있지만, 모든 원료 셀룰로오스로부터 얻어지는 셀룰로오스 아실레이트에서도 사용할 수 있고, 혼합하여 사용해도 된다.
- [0177] 또, 본 발명에 있어서는, 셀룰로오스의 수산기로의 치환도가 하기 식 (I) ~ 식 (II) 전부를 만족하는 셀룰로오스 아실레이트가 보다 바람직하게 사용된다.
- [0178] $2.30 \leq \text{SA} + \text{SB} < 2.80 \cdots \cdots \text{식 (I)}$
- [0179] $0 \leq \text{SB} \leq 1.00 \cdots \cdots \text{식 (II)}$
- [0180] 여기서, 식 (I) ~ 식 (II) 중, SA 및 SB 는 셀룰로오스의 수산기로 치환되어 있는 아실기의 치환기를 표시하고, SA 는 아세틸기의 치환도, 또 SB 는 탄소 원자수 3 ~ 4 의 아실기의 치환도이다.
- [0181] 셀룰로오스를 구성하는 β -1,4 결합되어 있는 글루코오스 단위는, 2 위치, 3위치 및 6 위치에 유리된 수산기를 갖는다. 셀룰로오스 아실레이트는, 이들 수산기의 일부 또는 전부를 아실기에 의해 에스테르화한 중합체 (폴리머) 이다. 아실 치환도는, 2 위치, 3 위치 및 6 위치의 각각에 대해, 셀룰로오스가 에스테르화되어 있는 비율 (100% 의 에스테르화는 치환도 1) 을 의미한다.
- [0182] 광학 이방성의 발현성 관점에서 본 발명에서는, 수산기의 SA 와 SB 의 치환도의 총합은, $2.30 \leq \text{SA} + \text{SB} < 2.80$

이 바람직하고, $2.30 \leq SA+SB < 2.60$ 이 보다 바람직하다.

- [0183] 또한, 치환도의 총합이 작을 수록, 복굴절이 발현되기 쉬워져, 투습률도 커진다는 문제가 있었다. 그래서, 본 발명자들은, 제 1 보호 필름의 투습도를 $300\text{g/m}^2 \cdot \text{일}$ 이하로 함으로써, $2.30 \leq SA+SB < 2.80$ 의 셀룰로오스 아실레이트 필름을 이용한 경우에도, 광학 특성의 습도 변화에 의한 리타레이션 변화를 억제할 수 있는 것을 알아 내었다.
- [0184] 본 발명에서 사용되는 셀룰로오스 유도체인 셀룰로오스 아실레이트 합성 방법의 기본적인 원리는, 미기타 외, 목재 화학 180 ~ 190 페이지 (교리츠 출판, 1968년) 에 기재되어 있다. 대표적인 합성 방법은, 카르복실산 무수물-아세트산-황산 촉매에 의한 액상 아세트화법이다. 본 발명에서 사용하는 셀룰로오스 유도체 필름은, 필름을 구성하는 폴리머 성분이 실질적으로 상기의 정의를 갖는 셀룰로오스 유도체로 이루어지는 것이 바람직하다. 『실질적으로』란, 폴리머 성분의 55 질량% 이상 (바람직하게는 70 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 80 질량% 이상) 을 의미한다. 필름 제조의 원료로는, 셀룰로오스 유도체 입자를 사용하는 것이 바람직하다. 사용하는 입자의 90 질량% 이상은, $0.5\text{mm} \sim 5\text{mm}$ 의 입자경을 갖는 것이 바람직하다. 또, 사용하는 입자의 50 질량% 이상이 $1\text{mm} \sim 4\text{mm}$ 의 입자경을 갖는 것이 바람직하다. 셀룰로오스 유도체 입자는, 가능한 한 구형에 가까운 형상을 갖는 것이 바람직하다.
- [0185] 본 발명에서 바람직하게 사용되는 셀룰로오스 유도체의 중합도는, 점도 평균 중합도 200 ~ 700 이 바람직하고, 250 ~ 550 이 보다 바람직하며, 250 ~ 400 이 더욱 바람직하고, 250 ~ 350 이 특히 바람직하다.
- [0186] 평균 중합도는, 우타 등의 극한 점도법 (우타 카즈오, 사이토 히데오, 섬유 학회 잡지, 제 18 각 권 1 호, 105 ~ 120 페이지, 1962년) 에 의해 측정할 수 있다. 또한 일본 공개특허공보 평9-95538호에 상세하게 기재되어 있다.
- [0187] 또, 본 발명에 이용하는 셀룰로오스 아실레이트는 겔 투과 크로마토그래피에 의한 M_w/M_n (M_w 는 질량 평균 분자량, M_n 은 수 평균 분자량) 의 분자량 분포가 좁은 것이 바람직하다. M_w/M_n 의 범위로는, 1.0 ~ 1.7 이 바람직하고, 1.3 ~ 1.65 가 보다 바람직하며, 1.4 ~ 1.6 이 더욱 바람직하다.
- [0188] <<막두께 방향으로 굴절률 최대가 되는 셀룰로오스 아실레이트 필름>>
- [0189] 광학 보상의 관점에서, 제 2 보호 필름으로서, 막두께 방향으로 굴절률 최대가 되는 셀룰로오스 아실레이트 필름을 이용해도 된다.
- [0190] 액정 셀의 구동 모드로는, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택되지만, 예를 들어, IPS 모드, ECB 모드, VA 모드로 바람직하게 이용되고, 그 중에서도 IPS 모드에 바람직하게 사용된다.
- [0191] 셀룰로오스 아실레이트의 구성 단위인 β -글루코오스환 상의 3 개의 수산기에 연결되는 치환기로는, 분극율 이방성이 큰 치환기를 갖는 것이 바람직하다. 셀룰로오스 아실레이트에 분극율 이방성이 큰 치환기를 도입하고, 또한 다른 치환기 및 치환도를 조정함으로써, 막두께 방향으로 굴절률이 최대가 되는 광학 보상 필름이 얻어진다.
- [0192] [치환기의 말단간 거리 및 분극율 이방성]
- [0193] 막두께 방향으로 굴절률 최대가 되는 셀룰로오스 유도체 치환기의 말단간 거리, 및 분극율 이방성은 Gaussian03 (Revision B.03, 미국 가우시안사 소프트웨어)을 이용하여 계산하였다.
- [0194] 말단간 거리는, B3LYP/6-31G* 레벨의 계산으로 구조 최적화한 후, 가장 멀리 떨어진 원자 간의 거리로서 산출하였다.
- [0195] 분극율 이방성은 B3LYP/6-31G* 레벨로 최적화된 구조를 이용하여 3LYP/6-311+G** 레벨로 분극율을 계산하고, 얻어진 분극율 텐서를 대각화한 후, 대각 성분로부터 산출하였다.
- [0196] 치환기의 말단간 거리, 및 분극율 이방성의 계산에 있어서는, 셀룰로오스 유도체의 구성 단위인 β -글루코오스환 상의 수산기에 연결되는 치환기를, 수산기의 산소 원자를 함유하는 부분 구조로 계산하여 구하였다.
- [0197] 막두께 방향으로 굴절률이 최대가 되는 셀룰로오스 유도체의 분극율 이방성은, 하기 수식 (A) 에 의해 정의된다. 또한, 하기 수식 (A) 중에 있어서, a_x , a_y , a_z 는, 분극율 텐서를 대각화 후에 얻어지는 고유

값이며, $a_x \geq a_y \geq a_z$ 이다.

[0198] $\Delta a = a_x - (a_y + a_z)/2 \cdot \dots \cdot$ 수식 (A)

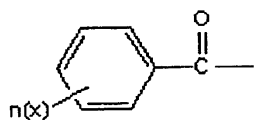
[0199] 그 분극율 이방성은, 필름 연신시의 연신 직교 방향으로의 굴절률 발현성과 관계가 있다. 즉, 상기 분극율 이방성이 작은 경우에는, 연신 방향으로 지상축이 발현되고, 상기 분극율 이방성이 큰 경우에는, 연신 직교 방향으로 지상축이 발현된다.

[0200] 막두께 방향의 리타레이션이 음의 값을 갖는 광학 보상 필름을 얻기 위해서는, 상기 분극율 이방성이 클수록 바람직하고, $2.5 \times 10^{-24} \text{ cm}^{-3}$ 이상인 것이 보다 바람직하며, $3.5 \times 10^{-24} \text{ cm}^{-3}$ 이상인 것이 더욱 바람직하고, $4.5 \times 10^{-24} \text{ cm}^{-3}$ 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0201] 막두께 방향으로 굴절률 최대가 되는 바람직한 셀룰로오스 유도체는, 지방산 아실기와, 치환 혹은 무치환의 방향족 아실기를 갖는 혼합산 에스테르인 것이 바람직하다.

[0202] 여기서, 상기 치환 혹은 무치환의 방향족 아실기로는, 하기 일반식 (A) 로 표시되는 기를 들 수 있다.

화학식 1



일반식 (A)

[0203]

[0204] 먼저, 일반식 (A) 에 대해 설명한다. 일반식 (A) 에 있어서, X 는 치환기이며, 그 치환기의 예로는, 할로젠 원자, 시아노, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 아실기, 카르보아미드기, 술폰아미드기, 우레이드기, 아르알킬기, 니트로, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아르알킬옥시카르보닐기, 카르바모일기, 술파모일기, 아실옥시기, 알케닐기, 알킬닐기, 알킬술폰닐기, 아릴술폰닐기, 알킬옥시술폰닐기, 아릴옥시술폰닐기, 알킬술폰옥시기, 및 아릴옥시술폰닐기, -S-R, -NH-CO-OR, -PH-R, -P(-R)₂, -PH-O-R, -P(-R)(-O-R), -P(-O-R)₂, -PH(=O)-R-P(=O)(-R)₂, -PH(=O)-O-R, -P(-O)(-R)(-O-R), -P(=O)(-O-R)₂, -O-PH(=O)-R, -O-P(=O)(-R)₂-O-PH(=O)-O-R, -O-P(=O)(-R)(-O-R), -O-P(=O)(-O-R)₂, -NH-PH(=O)-R, -NH-P(=O)(-R)(-O-R), -NH-P(=O)(-O-R)₂, -SiH₂-R, -SiH(-R)₂, -Si(-R)₃, -O-SiH₂-R, -O-SiH(-R)₂, 및 O-Si(-R)₃ 을 들 수 있다.

[0205] 상기 R 은, 지방족기, 방향족기 또는 헤테로 환기이다. 치환기의 수는, 1 개 내지 5 개인 것이 바람직하고, 1 개 내지 4 개인 것이 보다 바람직하며, 1 개 내지 3 개인 것이 더욱 바람직하고, 1 개, 또는 2 개인 것이 특히 바람직하다.

[0206] 상기 치환기로는, 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 아실기, 카르보아미드기, 술폰아미드기, 및 우레이드기가 바람직하고, 이들 중에서도, 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 알콕시기, 아실기, 및 카르보아미드기가 보다 바람직하고, 이들 중에서도, 할로젠 원자, 알킬기, 및 알콕시기가 특히 바람직하며, 이들 중에서도, 알킬기가 특히 바람직하다.

[0207] 상기 할로젠 원자에는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 및 요오드 원자가 함유된다.

[0208] 또, 상기 알킬기의 예로는, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, t-부틸, 헥실, 시클로헥실, 옥틸, 및 2-에틸헥실을 들 수 있다.

[0209] 또, 상기 알콕시기는, 환상 구조, 혹은 분기를 갖고 있어도 된다. 알콕시기의 탄소 원자수는, 1 내지 20 인 것이 바람직하고, 1 내지 12 인 것이 보다 바람직하며, 1 내지 6 인 것이 더욱 바람직하고, 1 내지 4 인 것이 특히 바람직하다.

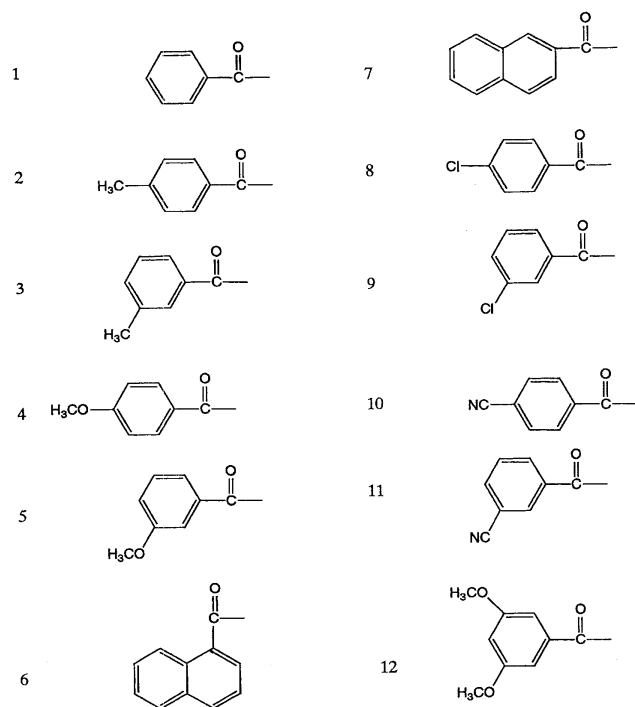
[0210] 상기 알콕시기는, 또한 다른 알콕시기로 치환되어 있어도 된다. 알콕시기의 예로는, 메톡시, 에톡시, 2-메톡시에톡시, 2-메톡시-2-에톡시에톡시, 부틸옥시, 헥실옥시, 및 옥틸옥시를 들 수 있다.

- [0211] 상기 아릴기의 탄소 원자수는, 6 내지 20 인 것이 바람직하고, 6 내지 12 인 것이 보다 바람직하다. 그 아릴기의 예로는, 페닐, 및 나프틸을 들 수 있다.
- [0212] 또, 상기 아릴옥시기의 탄소 원자수는, 6 내지 20 인 것이 바람직하고, 6 내지 12 인 것이 보다 바람직하다. 그 아릴옥시기의 예로는, 페녹시, 및 나프톡시를 들 수 있다.
- [0213] 또, 상기 아실기의 탄소 원자수는, 1 내지 20 인 것이 바람직하고, 1 내지 12 인 것이 보다 바람직하다. 그 아실기의 예로는, 포르밀, 아세틸, 및 벤조일을 들 수 있다.
- [0214] 또, 상기 카르보아미드기의 탄소 원자수는, 1 내지 20 인 것이 바람직하고, 1 내지 12 인 것이 보다 바람직하다. 그 카르보아미드기의 예로는, 아세토아미드, 및 벤즈아미드를 들 수 있다.
- [0215] 또, 상기 술폰아미드기의 탄소 원자수는, 1 내지 20 인 것이 바람직하고, 1 내지 12 인 것이 보다 바람직하다. 그 술폰아미드기의 예로는, 메탄술폰아미드, 벤젠술폰아미드, 및 p-톨루엔 술폰아미드가 함유된다.
- [0216] 또, 상기 우레이드기의 탄소 원자수는, 1 내지 20 인 것이 바람직하고, 1 내지 12 인 것이 보다 바람직하다. 상기 우레이드기의 예로는, (무치환) 우레이드를 들 수 있다.
- [0217] 또, 상기 알킬기는, 환상 구조, 혹은 분기를 갖고 있어도 된다.
- [0218] 상기 알킬기의 탄소 원자수는, 1 내지 20 인 것이 바람직하고, 1 내지 12 인 것이 보다 바람직하며, 1 내지 6 인 것이 더욱 바람직하고, 1 내지 4 인 것이 특히 바람직하다.
- [0219] 또, 상기 아르알킬기의 탄소 원자수는, 7 내지 20 인 것이 바람직하고, 7 내지 12 인 것이 보다 바람직하다. 그 아르알킬기의 예로는, 벤질, 페네틸, 및 나프틸메틸을 들 수 있다.
- [0220] 또, 상기 알콕시카르보닐기의 탄소 원자수는, 1 내지 20 인 것이 바람직하고, 2 내지 12 인 것이 보다 바람직하다. 그 알콕시카르보닐기의 예로는, 메톡시카르보닐을 들 수 있다.
- [0221] 또, 상기 아릴옥시카르보닐기의 탄소 원자수는, 7 내지 20 인 것이 바람직하고, 7 내지 12 인 것이 보다 바람직하다. 그 아릴옥시카르보닐기의 예로는, 페녹시카르보닐을 들 수 있다.
- [0222] 또, 상기 아르알킬옥시카르보닐기의 탄소 원자수는, 8 내지 20 인 것이 바람직하고, 8 내지 12 인 것이 보다 바람직하다. 그 아르알킬옥시카르보닐기의 예로는, 벤질옥시카르보닐을 들 수 있다.
- [0223] 또, 상기 카르바모일기의 탄소 원자수는, 1 내지 20 인 것이 바람직하고, 1 내지 12 인 것이 보다 바람직하다. 그 카르바모일기의 예로는, (무치환) 카르바모일, 및 N-메틸카르바모일을 들 수 있다.
- [0224] 또, 상기 술파모일기의 탄소 원자수는, 20 이하인 것이 바람직하고, 12 이하인 것이 보다 바람직하다. 그 술파모일기의 예로는, (무치환) 술파모일, 및 N-메틸 술파모일을 들 수 있다.
- [0225] 또, 상기 아실옥시기의 탄소 원자수는, 1 내지 20 인 것이 바람직하고, 2 내지 12 인 것이 보다 바람직하다. 그 아실옥시기의 예로는, 아세톡시, 및 벤조일옥시가 함유된다.
- [0226] 상기 알케닐기의 탄소 원자수는, 2 내지 20 인 것이 바람직하고, 2 내지 12 인 것이 보다 바람직하다. 상기 알케닐기의 예로는, 비닐, 알릴, 및 이소프로페닐을 들 수 있다.
- [0227] 또, 상기 알킬닐기의 탄소 원자수는, 2 내지 20 인 것이 바람직하고, 2 내지 12 인 것이 보다 바람직하다. 상기 알킬닐기의 예로는, 티에닐을 들 수 있다.
- [0228] 또, 상기 알킬술포닐기의 탄소 원자수는, 1 내지 20 인 것이 바람직하고, 1 내지 12 인 것이 보다 바람직하다.
- [0229] 또, 상기 아릴술포닐기의 탄소 원자수는, 6 내지 20 인 것이 바람직하고, 6 내지 12 인 것이 보다 바람직하다.
- [0230] 또, 상기 알킬옥시술포닐기의 탄소 원자수는, 1 내지 20 인 것이 바람직하고, 1 내지 12 인 것이 보다 바람직하다.
- [0231] 또, 상기 아릴옥시술포닐기의 탄소 원자수는, 6 내지 20 인 것이 바람직하고, 6 내지 12 인 것이 보다 바람직하다.
- [0232] 다음으로, 셀룰로오스 혼합산 에스테르 중 지방산 에스테르 잔기에 있어서, 지방족 아실기는 탄소 원자수가 2

~ 20 이고 구체적으로는 아세틸, 프로피오닐, 부티릴, 이소부티릴, 발레릴, 피발로일, 헥사노일, 옥타노일, 라우로일, 스테아로일 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 아세틸, 프로피오닐, 및 부티릴이 바람직하고, 이들 중에서도, 아세틸이 보다 바람직하다.

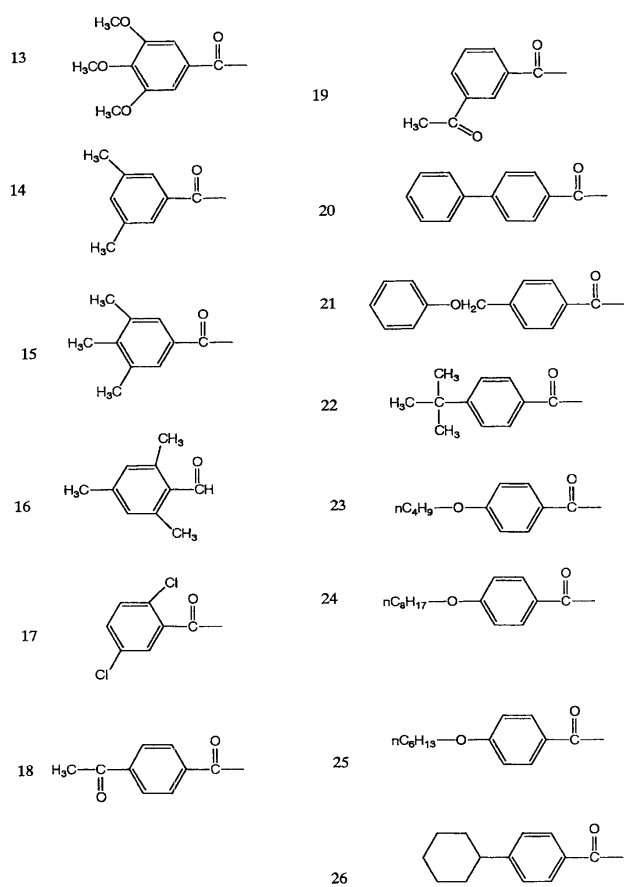
- [0233] 본 발명에 있어서, 상기 지방족 아실기란 또한 치환기를 갖는 것도 포함하는 의미이며, 치환기로는, 예를 들어 상기 일반식 (A) 의 X 로서 예시한 것을 들 수 있다.
- [0234] 또, 상기 일반식 (A) 에 있어서, 방향족 환으로 치환되는 치환기 X 의 수 (n) 는, 0 또는 1 ~ 5 개인 것이 바람직하고, 1 ~ 3 개인 것이 보다 바람직하고, 1 또는 2 개인 것이 더욱 바람직하다.
- [0235] 또한, 방향족 환으로 치환되는 치환기의 수가 2 개 이상일 때, 상기 치환기는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, 서로 연결하여 축합 다환 화합물 (예를 들어 나프탈렌, 인덴, 인단, 페난트렌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 크로멘, 크로만, 프탈라진, 악리신, 인돌, 인돌린 등) 을 형성해도 된다.
- [0236] 다음으로, 셀룰로오스의 수산기로서의 방향족 아실기의 치환은, 일반적으로는, 방향족 카르복실산 클라로이드, 혹은 방향족 카르복실산으로부터 유도되는 대칭산 무수물, 및 혼합산 무수물을 이용하는 방법 등을 들 수 있고, 특히 바람직한 방법으로서, 방향족 카르복실산으로부터 유도된 산 무수물을 이용하는 방법 (Journal of Applied Polymer Science, 제29권, 3981-3990 (1984) 기재) 을 들 수 있다.
- [0237] 상기의 방법에 의한 상기 셀룰로오스 혼합산 에스테르 화합물의 제조 방법으로는, (1) 셀룰로오스 지방산 모노 에스테르, 또는 디에스테르를 일단 제조한 후, 나머지 수산기에 상기 일반식 (A) 로 표시되는 방향족 아실기를 도입하는 방법, (2) 셀룰로오스에 직접적으로, 지방족 카르복실산과 방향족 카르복실산의 혼합산 무수물을 반응시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0238] 상기 (1) 의 방법에 있어서는, 셀룰로오스 지방산 에스테르, 또는 디에스테르의 제조 방법 자체는 주지된 방법이지만, 여기에 추가로 방향족 아실기를 도입하는 후단의 반응은, 그 방향족 아실기의 종류에 따라 상이하나, 반응 온도가 0℃ ~ 100℃ 인 것이 바람직하고, 20℃ ~ 50℃ 인 것이 보다 바람직하다.
- [0239] 또, 반응 시간은, 30 분 이상이 바람직하고, 30 ~ 300 분이 보다 바람직하다.
- [0240] 또, 상기 (2) 에 있어서의 혼합산 무수물을 이용하는 방법도, 반응 조건은 혼합산 무수물의 종류에 의해 바뀌지만, 반응 온도 0℃ ~ 100℃ 인 것이 바람직하고, 20℃ ~ 50℃ 인 것이 보다 바람직하다.
- [0241] 또, 반응 시간은, 30 ~ 300 분이 바람직하고, 60 ~ 200 분인 것이 보다 바람직하다.
- [0242] 상기 (1) ~ (2) 중 어떠한 반응도, 무용매, 또는 용매 중의 어느 하나에서 실시해도 되지만, 용매를 이용하여 실시되는 것이 바람직하다. 그 용매로는, 디클로로메탄, 클로로포름, 디옥산 등을 들 수 있다.
- [0243] 치환도는, 셀룰로오스의 수산기가 100% 치환되었을 때를 3.0 으로 한다. 또한, 치환도는 C^{13} -NMR 에 있어서의 아실기 중의 카르보닐 탄소의 피크 강도로부터 구할 수 있다.
- [0244] 방향족 아실기의 치환도는, 셀룰로오스 지방산 모노 에스테르인 경우, 잔존하는 수산기에 대해서 2.0 이하가 바람직하고, 0.1 ~ 2.0 인 것이 보다 바람직하며, 0.1 ~ 1.0 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0245] 또, 셀룰로오스 지방산 디에스테르 (2 아세트산 셀룰로오스) 의 치환도는, 잔존하는 수산기에 대해서 1.0 이하가 바람직하고, 0.1 ~ 1.0 인 것이 보다 바람직하다. 또한, 셀룰로오스 아실레이트의 총치환도 PA 는 2.4 ~ 3 인 것이 바람직하다.
- [0246] 또, 음의 Rth 를 발현시키기 위해서는, β-글루코오스환의 2 위치, 3 위치에 분극을 이방성이 큰 치환기를 도입하는 것이 바람직하다. 2 위치, 3 위치는, β-글루코오스환으로부터 탄소 원자를 통하여 치환기가 도입되는 6 위치보다 자유도가 낮게 도입된 치환기가 막두께 방향으로 배향되기 쉽고, 연신 처리에 의해 막두께 방향으로 배향되기 쉽기 때문인 것으로 추측하고 있다.
- [0247] 이하에 일반식 (A) 로 표시되는 방향족 아실기의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이것에 제한되는 것은 아니다.
- [0248] 또한, 본 발명에 있어서 일반식 (A) 로 표시되는 방향족 아실기는, 하기 구체예 중의 번호에 있어서, 1, 3, 5, 6, 8, 13, 18, 및 28 이 바람직하고, 이들 중에서도, 1, 3, 6, 13 이 보다 바람직하다.

화학식 2



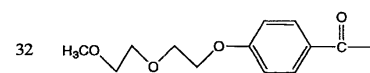
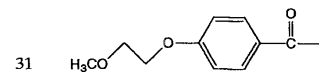
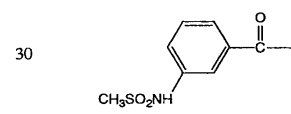
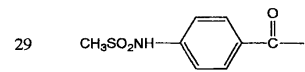
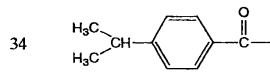
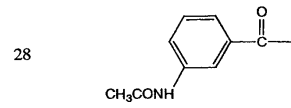
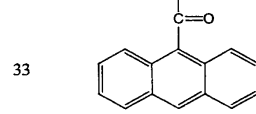
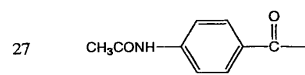
[0249]

화학식 3



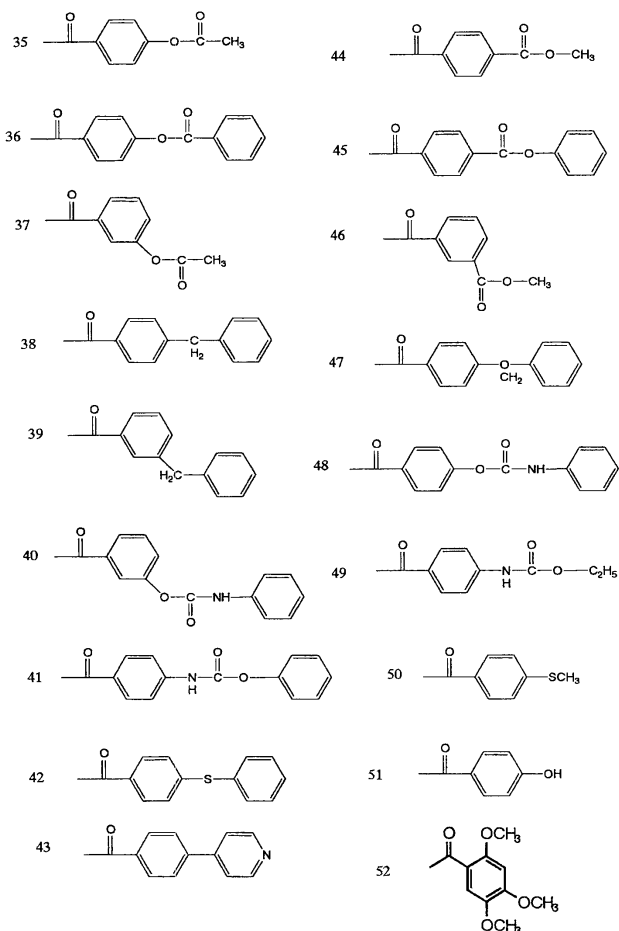
[0250]

화학식 4



[0251]

화학식 5



[0252]

[0253]

막두께 방향으로 굴절률이 최대가 되는 셀룰로오스 아실레이트는, 350 ~ 800의 질량 평균 중합도를 갖는 것이 바람직하고, 370 ~ 600의 질량 평균 중합도를 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0254]

또, 막두께 방향으로 굴절률이 최대가 되는 셀룰로오스 아실레이트는, 70,000 ~ 230,000의 수 평균 분자량을 갖는 것이 바람직하고, 75,000 ~ 230,000의 수 평균 분자량을 갖는 것이 보다 바람직하며, 78,000 ~ 120,000의 수 평균 분자량을 갖는 것이 더욱 바람직하다.

[0255]

아실화제로는, 산 무수물이나 산 염화물을 이용할 수 있다.

[0256]

상기 아실화제가 산 무수물인 경우에는, 반응 용매로서 유기산 (예를 들어, 아세트산) 이나 염화 메틸렌이 사용된다. 상기 촉매로는, 황산과 같은 프로톤성 촉매가 사용된다.

[0257]

상기 아실화제가 산 염화물인 경우에는, 촉매로서 염기성 화합물이 사용된다.

[0258]

공업적으로 가장 일반적인 합성 방법에서는, 셀룰로오스를 아세틸기 및 다른 아실기에 대응하는 유기산 (아세트산, 프로피온산, 부틸산), 또는 그들 산 무수물 (무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 부틸산) 을 함유하는 혼합 유기산 성분으로 에스테르화하여 셀룰로오스 에스테르를 합성하는 방법이 알려져 있다.

[0259]

이 방법에 있어서, 면화 린터나 목재 펄프와 같은 셀룰로오스는, 아세트산과 같은 유기산으로 활성화 처리한 후, 황산 촉매의 존재 하에서, 상기과 같은 유기산 성분의 혼합액을 이용하여 에스테르화하는 경우가 많다.

[0260]

유기산 무수물 성분은, 일반적으로 셀룰로오스 중에 존재하는 수산기의 양에 대해서 과잉량으로 사용한다.

[0261]

이 에스테르화 처리에서는, 에스테르화 반응에 추가하여 셀룰로오스 주쇄 β1→4-글리코시드 결합)의 가수 분해 반응 (해중합 반응)이 진행된다.

[0262]

주쇄의 가수 분해 반응이 진행되면 셀룰로오스 에스테르의 중합도가 저하되어 제조되는 셀룰로오스 에스테르 필

름의 물성이 저하된다.

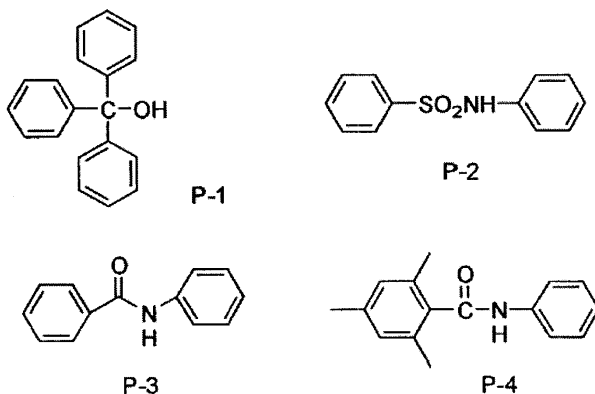
- [0263] 그 때문에, 반응 온도와 같은 반응 조건은, 얻어지는 셀룰로오스 에스테르의 중합도나 분자량을 고려하여 결정하는 것이 바람직하다.
- [0264] 중합도가 높은 (분자량이 큰) 셀룰로오스 에스테르를 얻기 위해서는, 에스테르화 반응 공정에 있어서의 최고 온도를 50℃ 이하로 조절하는 것이 중요하다.
- [0265] 상기 최고 온도는, 35℃ ~ 50℃ 로 조절되는 것이 바람직하고, 37℃ ~ 47℃ 로 조절되는 것이 보다 바람직하다. 반응 온도가 35℃ 이상이면, 에스테르화 반응이 원활하게 진행되므로 바람직하다. 반응 온도가 50℃ 이하이면, 셀룰로오스 에스테르의 중합도가 저하되는 등의 문제가 발생하지 않기 때문에 바람직하다.
- [0266] 에스테르화 반응한 후, 온도 상승을 억제하면서 반응을 정지하면, 또한 중합도의 저하를 억제할 수 있어, 높은 중합도의 셀룰로오스 에스테르를 합성할 수 있다.
- [0267] 즉, 반응 종료 후에 반응 정지제 (예를 들어, 물, 아세트산) 를 첨가하면, 에스테르화 반응에 관여하지 않았던 과잉의 산 무수물은, 가수 분해하여 대응되는 유기산을 부성 (副成) 한다.
- [0268] 이 가수 분해 반응은 격렬한 발열을 수반하여, 반응 장치 내의 온도가 상승한다.
- [0269] 반응 정지제의 첨가 속도가 지나치게 빠르지 않으면, 반응 장치의 냉각 능력을 넘어 급격하게 발열하고, 셀룰로오스 주쇄의 가수 분해 반응이 현저하게 진행되어 얻어지는 셀룰로오스 에스테르의 중합도가 저하되는 등의 문제가 발생하지 않는다.
- [0270] 또, 에스테르화의 반응 중에 촉매의 일부는, 셀룰로오스와 결합하고 있고, 그 대부분은 반응 정지제의 첨가 중에 셀룰로오스로부터 해리된다.
- [0271] 이 때, 반응 정지제의 첨가 속도가 지나치게 빠르지 않으면, 촉매가 해리되기 위해서 충분한 반응 시간이 확보되어 촉매의 일부가 셀룰로오스에 결합된 상태로 남는 등의 문제는 발생하기 어렵다.
- [0272] 강산의 촉매가 일부 결합되어 있는 셀룰로오스 에스테르는 안정성이 매우 나쁘고, 제품 건조시의 열 등으로 용이하게 분해되어 중합도가 저하된다.
- [0273] 이들의 이유에 의해, 에스테르화 반응한 후, 바람직하게는 4 분 이상, 보다 바람직하게는 4 분 ~ 30 분의 시간을 들여 반응 정지제를 첨가하여, 반응을 정지하는 것이 바람직하다. 또한, 반응 정지제의 첨가 시간이 30 분 이하이면, 공업적인 생산성의 저하 등의 문제가 발생하지 않기 때문에 바람직하다.
- [0274] 반응 정지제로는, 일반적으로 산 무수물을 분해하는 물이나 알코올이 이용되고 있다. 단, 본 발명에서는, 각종 유기 용매로의 용해성이 낮은 트리에스테르를 석출시키지 않기 위해, 물과 유기산과의 혼합물이, 반응 정지제로서 바람직하게 사용된다. 이상과 같은 조건에서 에스테르화 반응을 실시하면, 질량 평균 중합도가 500 이상인 고분자량 셀룰로오스 에스테르를 용이하게 합성할 수 있다.
- [0275] <<셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조>>
- [0276] 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름은, 솔벤트 캐스트법에 의해 제조한다. 솔벤트 캐스트법에서는, 셀룰로오스 아실레이트를 유기 용매에 용해한 용액 (도프) 을 이용하여 필름을 제조한다.
- [0277] 다음으로, 셀룰로오스 유도체가 용해되는 유기 용매에 대해 기술한다.
- [0278] 먼저, 셀룰로오스 유도체의 용액을 제작할 때에 바람직하게 사용되는 염소계 유기 용매에 대해 기재한다.
- [0279] 셀룰로오스 유도체가 용해되어 유연, 막 제조할 수 있는 범위에 있어서, 그 목적을 달성할 수 있는 한은 그 염소계 유기 용매는 특별히 제한되지 않는다.
- [0280] 이들 염소계 유기 용매는, 바람직하게는 디클로로메탄, 클로로포름이다. 특히 디클로로메탄이 바람직하다.
- [0281] 또, 염소계 유기 용매 이외의 유기 용매를 혼합하는 것도 특별히 문제없다. 그 경우에는, 디클로로메탄은 적어도 50 질량% 사용하는 것이 바람직하다.
- [0282] 병용되는 비염소계 유기 용매에 대해 이하에 서술한다. 즉, 바람직한 비염소계 유기 용매로는, 탄소 원자수가 3 ~ 12 의 에스테르, 케톤, 에테르, 알코올, 탄화수소 등에서 선택되는 용매가 바람직하다. 에스테르,

케톤, 에테르 및 알코올은, 환상 구조를 갖고 있어도 된다.

- [0283] 또, 염소계 유기 용매와 병용되는 알코올로는, 바람직하게는 직쇄이어도 되고, 분기를 갖고 있어도 되며, 환상이어도 되고, 그 중에서도 포화 지방족 탄화수소인 것이 바람직하다. 알코올의 수산기는, 제 1 급 ~ 제 3 급 중 어느 하나이어도 된다.
- [0284] 알코올의 예에는, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, t-부탄올, 1-펜탄올, 2-메틸-2-부탄올 및 시클로헥사놀이 함유된다.
- [0285] 또한, 알코올로는, 불소계 알코올도 사용된다. 예를 들어, 2-플루오로에탄올, 2,2,2-트리플루오로에탄올, 2,2,3,3-테트라플루오로-1-프로판올 등도 들 수 있다.
- [0286] 또한, 탄화수소는, 직쇄이어도 되고, 분기를 갖고 있어도 되며, 환상이어도 된다. 방향족 탄화수소와 지방족 탄화수소 모두 이용할 수 있다. 지방족 탄화수소는, 포화이어도 되고 불포화이어도 된다. 탄화수소의 예에는, 시클로헥산, 헥산, 벤젠, 톨루엔, 및 자일렌이 포함된다.
- [0287] 다음으로, 비염소계 용매에 대해 기술한다. 본 발명에 있어서는, 셀룰로오스 유도체가 용해되어 유연, 막 제조할 수 있는 범위에 있어서, 그 목적을 달성할 수 있는 한, 비염소계 유기 용매는 특별히 제한되지 않는다.
- [0288] 비염소계 유기 용매는, 탄소 원자수가 3 ~ 12 의 에스테르, 케톤, 에테르에서 선택되는 용매가 바람직하다. 에스테르, 케톤, 및 에테르는, 환상 구조를 갖고 있어도 된다.
- [0289] 또, 에스테르, 케톤 및 에테르의 관능기 (즉, -O-, -CO-, 및 -COO-) 중 어느 하나를 2 개 이상 갖는 화합물도, 주용매로서 이용할 수 있고, 예를 들어, 알코올 성 수산기와 같은 다른 관능기를 갖고 있어도 된다.
- [0290] 2 종류 이상의 관능기를 갖는 주용매인 경우, 그 탄소 원자수는 몇 개의 관능기를 갖는 화합물의 규정 범위 내이면 된다.
- [0291] 탄소 원자수가 3 ~ 12 인 에스테르류의 예에는, 에틸포르메이트, 프로필포르메이트, 펜틸포르메이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트 및 펜틸아세테이트를 들 수 있다.
- [0292] 탄소 원자수가 3 ~ 12 인 케톤류의 예에는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 디에틸케톤, 디이소부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논 및 메틸시클로헥사논을 들 수 있다.
- [0293] 탄소 원자수가 3 ~ 12 인 에테르류의 예에는, 디이소프로필에테르, 디메톡시 메탄, 디메톡시에탄, 1,4-디옥산, 1,3-디옥소란, 테트라히드로푸란, 아니솔 및 페넨톨을 들 수 있다.
- [0294] 2 종류 이상의 관능기를 갖는 유기 용매의 예에는, 2-에톡시에틸아세테이트, 2-메톡시에탄올 및 2-부톡시에탄올을 들 수 있다.
- [0295] 이상의 셀룰로오스 유도체에 사용되는 비염소계 유기 용매에 대해서는, 상기 서술한 여러가지 관점에서 선정되지만, 바람직하게는 이하와 같다. 즉 셀룰로오스 유도체의 바람직한 용매는, 서로 상이한 3 종류 이상의 혼합 용매로서, 제 1 용매가 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 포름산 메틸, 포름산 에틸, 아세톤, 디옥소란, 디옥산에서 선택되는 적어도 일종 혹은 그들의 혼합액이며, 제 2 용매가, 탄소 원자수가 3 ~ 7 의 케톤류 또는 아세토아세트산 에스테르에서 선택되고, 제 3 용매로서 탄소수가 1 ~ 10 의 알코올 또는 탄화수소에서 선택되며, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 8 의 알코올이다. 또한 제 1 용매가, 2 종 이상의 용매 혼합액인 경우는, 제 2 용매가 없어도 된다. 제 1 용매는, 더욱 바람직하게는 아세트산 메틸, 아세톤, 포름산 메틸, 포름산 에틸, 혹은 이들의 혼합물이며, 제 2 용매는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 아세틸아세트산 메틸이 바람직하고, 이들의 혼합액이어도 된다.
- [0296] 셀룰로오스 유도체는, 유기 용매에 10 질량% ~ 30 질량% 용해되어 있지만, 보다 바람직하게는 13 질량% ~ 27 질량% 이며, 특히 바람직하게는 15 질량% ~ 25 질량% 용해되어 있는 셀룰로오스 유도체 용액인 것이 바람직하다. 이들 농도에 셀룰로오스 유도체를 실시하는 방법은, 용해시키는 단계에서 소정의 농도가 되도록 실시해도 되고, 또 미리 저농도 용액 (예를 들어 9 질량% ~ 14 질량%) 으로 하여 제작한 후에 농축 공정에서 소정의 고농도 용액으로 조정해도 된다. 또한, 미리 고농도의 셀룰로오스 유도체 용액으로 한 후에, 여러 가지의 첨가물을 첨가함으로써 소정의 저농도 셀룰로오스 유도체 용액으로 해도 된다.
- [0297] [첨가제]

- [0298] 상기 셀룰로오스 아실레이트 용액에는, 각 조제 공정에 있어서 용도에 따른 여러 가지 첨가제 (예를 들어, 가소제, 자외선 방지제, 열화 방지제, 광학 이방성 컨트롤제, 미립자, 박리제, 적외 흡수제 등) 를 추가할 수 있고, 그들은 고체이어도 되고, 유상물 (油狀物) 이어도 된다. 즉, 그 용점이나 비점에 있어서 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어 20℃ 이하와 20℃ 이상의 자외선 흡수 재료의 혼합이나, 동일하게 가소제의 혼합 등이고, 예를 들어 일본 공개특허공보 제2001-151901호 등에 기재되어 있다. 또한, 적외 흡수 염료로는 예를 들어 일본 공개특허공보 제2001-194522호에 기재되어 있다. 또 그 첨가하는 시기는, 도프 제작 공정에 있어서 어느 것으로 첨가해도 되지만, 도프 조제 공정의 마지막 조제 공정에 첨가제를 첨가하여 조제하는 공정을 추가하여 실시해도 된다. 또한, 각 소재의 첨가량은 기능이 발현되는 한, 특별히 제한되지 않는다. 또, 셀룰로오스 아실레이트 필름이 다층으로 형성되는 경우, 각층의 첨가물의 종류나 첨가량이 상이해도 된다. 예를 들어 일본 공개특허공보 제2001-151902호 등에 기재되어 있지만, 이들은 종래부터 알려져 있는 기술이다.
- [0299] 투습도를 적게 하는 소재로는, 종래부터 제안되어 있는 것을 사용할 수 있다.
- [0300] 일본 공개특허공보 제2002-22956호에는 고분자화 가소제를 셀룰로오스 아실레이트에 첨가하는 방법이 나타나 있다.
- [0301] 또, 일본 공개특허공보 제2002-146044호에는, 로진계 가소제를 사용하는 방법이 나타나 있다.
- [0302] 또, 일본 공개특허공보 제2001-343528호에는, 소수성 가소제와 열화 방지제를 병용하는 방법이 개시되어 있다.
- [0303] 또, 일본 공개특허공보 제2002-14230호에는, 둘 이상의 방향족 환을 포함하는 화합물의 사용이 개시되어 있다.
- [0304] 또, 일본 공개특허공보 평9-90101호에는, 셀룰로오스 아실레이트의 치환기를 소수적인 것으로 바꾸는 방법이 제안되어 있다.
- [0305] 또한 구체적인 소재를 이하에 예시하지만, 본 발명에 사용할 수 있는 투습도 제어제는 이하로 제한되지 않는다.

화학식 6



- [0306]
- [0307] [리타데이션 상승제]
- [0308] 액정 셀에 대하여 설치되는 제 2 보호 필름에는 리타데이션을 높게 하기 위해, 적어도 두 개의 방향족 환을 갖는 방향족 화합물을 리타데이션 상승제로서 사용할 수 있다. 이 리타데이션 상승제로는, 적어도 두 개의 방향족 환을 갖는 방향족 화합물, 예를 들어 트리아진류 (트리페닐-1,3,5-트리아진, 트리-m-톨릴-1,3,5-트리아진 등), trans-1,4-시클로헥산디카르복실산의 디에스테르류 (p-n-헥실페놀의 디에스테르, p-n-아밀페놀의 디에스테르 등) 를 들 수 있다.
- [0309] 그 밖의 구체예로는, 일본 공개특허공보 제2000-111914호, 일본 공개특허공보 제2000-275434호, PCT/JP00/02619호 명세서 등에 기재되어 있다. 2 종류 이상의 방향족 화합물을 병용해도 된다. 방향족 화합물의 방향족 환에는, 방향족 탄화수소 환에 추가하여, 방향족성 헤테로 환을 함유한다.

- [0310] 리타레이션 상승제의 분자량은, 300 ~ 800 인 것이 바람직하다. 셀측 보호 필름으로서 셀룰로오스 아실레이트 필름을 이용하는 경우, 방향족 화합물은, 셀룰로오스 아실레이트 100 질량부에 대해서, 0.01 ~ 20 질량부의 범위에서 사용한다. 방향족 화합물은, 셀룰로오스 아실레이트 100 질량부에 대해서, 0.05 ~ 15 질량부의 범위에서 사용하는 것이 바람직하고, 0.1 ~ 10 질량부의 범위에서 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0311] 액정 셀에 대하여 설치되는 제 2 보호 필름은 종래부터 알려져 있는 첨가제에 의해 리타레이션을 작게 할 수도 있다. 일본 공개특허공보 평11-246704호, 일본 공개특허공보 평11-92574호 및 일본 공개특허공보 제 2000-63560호는 셀룰로오스 아실레이트 필름에 첨가되는 가소제의 종류를 특정함으로써 복굴절 발현성을 저감시키는 제안을 하고 있다.
- [0312] 또한 이들의 상세한 것은, 발명 협회 공개기보 (공개기보 번호 2001-1745, 2001년 3월 15일 발행, 발명 협회) 에서 16 페이지 ~ 22 페이지에 상세하게 기재되어 있는 소재가 바람직하게 사용된다.
- [0313] 상기 공기측 보호 필름에는 자외선 방지제의 첨가가 필요하지만, 셀측 보호 필름에는 반드시 자외선 방지제의 첨가가 필요한 것은 아니다.
- [0314] [도프 조제]
- [0315] 0℃ 이상의 온도 (상온 또는 고온) 에서 처리하는 것으로 이루어지는 일반적인 방법으로, 셀룰로오스 아실레이트 용액을 조제할 수 있다. 용액의 조제는, 통상의 솔벤트 캐스트법에 있어서의 도프의 조제 방법 및 장치를 이용하여 실시할 수 있다. 또한, 일반적인 방법인 경우에는, 유기 용매로서 할로젠화 탄화수소 (특히 메틸렌클로라이드) 를 이용하는 것이 바람직하다. 셀룰로오스 아실레이트의 양은, 얻어지는 용액 중에 10 질량% ~ 40 질량% 함유되도록 조정한다. 셀룰로오스 아실레이트의 양은, 10 질량% ~ 30 질량% 인 것이 더욱 바람직하다. 유기 용매 (주용매) 중에는, 후술하는 임의의 첨가제를 첨가해 두어도 된다.
- [0316] 용액은, 상온 (0℃ ~ 40℃) 에서 셀룰로오스 아실레이트와 유기 용매를 교반함으로써 조제할 수 있다. 고농도의 용액은, 가압 및 가열 조건하에서 교반해도 된다. 구체적으로는, 셀룰로오스 아실레이트와 유기 용매를 가압 용기에 넣어 밀폐하고, 가압하에서 용매의 상온에 있어서의 비점 이상, 또한 용매가 비등하지 않는 범위의 온도로 가열하면서 교반한다.
- [0317] 가열 온도는, 통상은 40℃ 이상이 바람직하고, 60℃ ~ 200℃ 이 보다 바람직하며, 80℃ ~ 110℃ 가 더욱 바람직하다.
- [0318] 각 성분은 미리 조(粗) 혼합하고 나서 용기에 넣어도 된다. 또, 순차 용기에 투입해도 된다.
- [0319] 용기는 교반할 수 있도록 구성되어 있을 필요가 있다. 질소 가스 등의 불활성 기체를 주입하여 용기를 가압할 수 있다. 또, 가열에 의한 용매의 증기압의 상승을 이용해도 된다. 혹은, 용기를 밀폐 후, 각 성분을 압력 하에서 첨가해도 된다.
- [0320] 가열하는 경우, 용기의 외부에서 가열하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 재킷 타입의 가열 장치를 이용할 수 있다. 또, 용기의 외부에 플레이트 히터를 설치하고, 배관하여 액체를 순환시킴으로써 용기 전체를 가열할 수도 있다.
- [0321] 용기 내부에 교반 날개를 설치하여, 이것을 이용하여 교반하는 것이 바람직하다. 교반 날개는, 용기의 벽 부근에 도달하는 길이인 것이 바람직하다. 교반 날개의 말단에는, 용기 벽의 액막을 갱신하기 위해, 스크래치 날개를 설치하는 것이 바람직하다.
- [0322] 용기에는, 압력계, 온도계 등의 계기류를 설치해도 된다. 용기 내에서 각 성분을 용제 중에 용해한다. 조제한 도프는 냉각 후 용기로부터 꺼내거나, 혹은, 꺼낸 후, 열 교환기 등을 이용하여 냉각시킨다.
- [0323] 냉각 용해법에 의해, 용액을 조제할 수도 있다. 냉각 용해법에서는, 통상적인 용해 방법으로는 용해시키기 어려운 유기 용매 중에도 셀룰로오스 아실레이트를 용해할 수 있다. 또한, 통상적인 용해 방법으로 셀룰로오스 아실레이트를 용해할 수 있는 용매라도, 냉각 용해법에 의하면 신속히 균일한 용액을 얻을 수 있다는 효과가 있다. 따라서 비염소계 용매만으로 용해할 때에는 냉각 용해법이 바람직하게 사용된다.
- [0324] 냉각 용해법에서는 최초로, 실온에서 유기 용매 중에 셀룰로오스 아실레이트를 교반하면서 서서히 첨가한다. 셀룰로오스 아실레이트의 양은, 이 혼합물 중에 10 질량% ~ 40 질량% 함유되도록 조정하는 것이 바람직하다. 셀룰로오스 아실레이트의 양은, 10 질량% ~ 30 질량% 인 것이 보다 바람직하다. 또한, 혼합물 중에는

후술하는 임의의 첨가제를 첨가해 두어도 된다.

- [0325] 다음으로, 혼합물을 $-100^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$ ($-80^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$ 가 보다 바람직하고, $-50^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ 가 더욱 바람직하며, $-50^{\circ}\text{C} \sim -30^{\circ}\text{C}$ 가 특히 바람직하다.) 로 냉각시킨다. 냉각은, 예를 들어, 드라이아이스·메탄올 욕(浴) (-75°C) 이나 냉각된 디에틸렌글리콜 용액 ($-30^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$) 중에서 실시할 수 있다. 냉각에 의해 셀룰로오스 아실레이트와 유기 용매의 혼합물은 고화된다.
- [0326] 냉각 속도는, $4^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 이상인 것이 바람직하고, $8^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 이상인 것이 보다 바람직하며, $12^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0327] 냉각 속도는, 빠를수록 바람직하지만, $10,000^{\circ}\text{C}/\text{초}$ 가 이론적인 상한이고, $1,000^{\circ}\text{C}/\text{초}$ 가 기술적인 상한이며, 그리고 $100^{\circ}\text{C}/\text{초}$ 가 실용적인 상한이다. 또한, 냉각 속도는, 냉각을 개시할 때의 온도와 최종적인 냉각 온도의 차를, 냉각을 개시하고 나서 최종적인 냉각 온도에 도달할 때까지의 시간으로 나눈 값이다.
- [0328] 또한, 이것을 $0^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ($0^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 가 보다 바람직하고, $0^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 가 더욱 바람직하고, $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 가 특히 바람직하다.) 로 가온하면, 유기 용매 중에 셀룰로오스 아실레이트가 용해된다. 승온은, 실온 중에 방치하는 것만으로도 되고, 온욕 중에서 가온해도 된다.
- [0329] 가온 속도는, $4^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 이상인 것이 바람직하고, $8^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 이상인 것이 보다 바람직하며, $12^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 가온 속도는, 빠를수록 바람직하지만, $10,000^{\circ}\text{C}/\text{초}$ 가 이론적인 상한이며, $1,000^{\circ}\text{C}/\text{초}$ 가 기술적인 상한이며, 그리고 $100^{\circ}\text{C}/\text{초}$ 가 실용적인 상한이다.
- [0330] 또한, 가온 속도는, 가온을 개시할 때의 온도와 최종적인 가온 온도의 차이를, 가온을 개시하고 나서 최종적인 가온 온도에 이를 때까지의 시간으로 나눈 값이다.
- [0331] 이상과 같이 하여, 균일한 용액이 얻어진다. 또한, 용해가 불충분한 경우에는 냉각, 가온의 조작을 반복해도 된다. 용해가 충분한지의 여부는, 육안에 의해 용액의 외관을 관찰하는 것만으로 판단할 수 있다.
- [0332] 냉각 용해법에 있어서는, 냉각시의 경로에 의한 수분 혼입을 피하기 위해, 밀폐 용기를 이용하는 것이 바람직하다. 또, 냉각 가온 조작에 있어서, 냉각시에 가압하고, 가온시에 감압하면, 용해 시간을 단축할 수 있다. 가압 및 감압을 실시하기 위해서는, 내압성 용기를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0333] 또한, 셀룰로오스 아실레이트 (아세트화도 : 60.9%, 점도 평균 중합도 : 299) 를 냉각 용해법에 의해 메틸아세테이트 중에 용해한 20 질량% 의 용액은, 시차 주사 열량계 (DSC) 에 의한 측정에 의하면, 30°C 근방에 졸 상태와 겔 상태의 의사상 전이점이 존재하고, 이 온도 이하에서는 균일한 겔 상태가 된다. 따라서, 이 용액은 의사상 전이 온도 이상, 바람직하게는 겔상 전이 온도 플러스 10°C 정도의 온도에서 유지할 필요가 있다. 단, 이 의사상 전이 온도는, 셀룰로오스 아실레이트의 아실기치환도, 점도 평균 중합도, 용액 농도나 사용하는 유기 용매에 따라 상이하다.
- [0334] [유연]
- [0335] 조제한 셀룰로오스 아실레이트 용액 (도프) 으로부터, 솔벤트 캐스트법에 의해 셀룰로오스 아실레이트 필름을 제조한다. 도프에는 상기의 리타레이션 상승제를 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0336] 도프는, 드럼 또는 밴드 상에 유연하고, 용매를 증발시켜 필름을 형성한다. 유연 전의 도프는, 고형 분량이 18% ~ 35% 가 되도록 농도를 조정하는 것이 바람직하다. 드럼 또는 밴드의 표면은, 경면 상태로 마무리해 두는 것이 바람직하다. 도프는, 표면 온도가 10°C 이하의 드럼 또는 밴드 상에 유연하는 것이 바람직하다.
- [0337] 본 발명에서는, 도프 (셀룰로오스 아실레이트 용액) 를 밴드 상에 유연하는 경우, 박리 전 건조의 전반에 있어서 10 초간 이상 90 초간 이하, 바람직하게는 15 초간 이상 90 초간 이하의 시간, 실질적으로 무풍으로 건조하는 공정을 실시한다.
- [0338] 또, 드럼 상에 유연하는 경우, 박리 전 건조의 전반에 있어서 1 초간 이상 10 초간 이하, 바람직하게는 2 초간 이상 5 초간 이하의 시간, 실질적으로 무풍으로 건조하는 공정을 실시한다.
- [0339] 본 발명에 있어서, 「박리 전 건조」란, 밴드 혹은 드럼 상에 도프가 도포되고 나서 필름으로서 박리될 때까지의 건조를 가리키는 것으로 한다.
- [0340] 또, 「전반」이란 도프 도포로부터 박리하기까지 필요로 하는 전체 시간의 반보다 전의 공정을 가리키는 것으로

한다.

- [0341] 또한, 「실질적으로 무풍」이란, 밴드 표면 혹은 드럼 표면으로부터 200mm 이내의 거리에 있어서 0.5m/s 이상의 풍속이 검출되지 않는 것이다.
- [0342] 박리 전 건조의 전반은, 밴드 상의 경우 통상 30 ~ 300 초간 정도의 시간이지만, 그 중의 10 초간 이상 90 초간 이하, 바람직하게는 15 초간 이상 90 초간 이하의 시간, 무풍으로 건조한다.
- [0343] 드럼 상의 경우에는 통상 5 ~ 30 초간 정도의 시간이지만, 그 중의 1 초간 이상 10 초간 이하, 바람직하게는 2 초간 이상 5 초간 이하의 시간, 무풍으로 건조한다. 분위기 온도는 0℃ ~ 180℃ 가 바람직하고, 40℃ ~ 150℃ 가 더욱 바람직하다. 무풍에서 건조하는 조작은 박리 전 건조 전반의 임의의 단계에서 실시할 수 있지만, 바람직하게는 유연 직후부터 실시하는 것이 바람직하다. 무풍으로 건조하는 시간이 10 초간 미만이면, 첨가제가 필름 중에 균일하게 분포하기 어렵고, 90 초간을 초과하면, 건조 불충분하여 박리되게 되어 필름의 면 형상이 악화된다.
- [0344] 박리 전 건조에 있어서의 무풍으로 건조하는 이외의 시간은, 불활성 가스를 송풍함으로써 건조를 실시할 수 있다. 이 때의 풍온은 0℃ ~ 180℃ 가 바람직하고, 40℃ ~ 150℃ 가 보다 바람직하다.
- [0345] 솔벤트 캐스트법에 있어서의 건조 방법에 대해서는, 미국 특허 제2336310호, 미국 특허 제2367603호, 미국 특허 제2492078호, 미국 특허 제2492977호, 미국 특허 제2492978호, 미국 특허 제2607704호, 미국 특허 제2739069호, 미국 특허 제2739070호, 영국 특허 제640731호, 영국 특허 제736892호의 각 명세서, 일본 특허공고공보 소45-4554호, 일본 특허공고공보 소49-5614호, 일본 공개특허공보 소60-176834호, 일본 공개특허공보 소60-203430호, 일본 공개특허공보 소62-115035호의 각 공보에 기재가 있다. 밴드 또는 드럼 상에서의 건조는 공기, 질소 등의 불활성 가스를 송풍함으로써 실시할 수 있다.
- [0346] 얻어진 필름을 드럼 또는 밴드로부터 박리하고, 추가로 100 에서 160℃ 까지 축차 온도를 바꾼 고온풍으로 건조시켜 잔류 용제를 증발시킬 수도 있다. 이상의 방법은, 일본 특허공고공보 평5-17844호에 기재가 있다.
- [0347] 이 방법에 의하면, 유연으로부터 박리하기까지의 시간을 단축할 수 있다. 이 방법을 실시하기 위해서는, 유연시의 드럼 또는 밴드의 표면 온도에 있어서 도프가 겔화되는 것이 필요하다.
- [0348] 조제한 셀룰로오스 아실레이트 용액 (도프) 을 이용하여 2 층 이상의 유연을 실시하여 필름화할 수도 있다. 이 경우, 솔벤트 캐스트법에 의해 셀룰로오스 아실레이트 필름을 제작하는 것이 바람직하다.
- [0349] 도프는, 드럼 또는 밴드 상에 유연하고, 용매를 증발시켜 필름을 형성한다. 유연 전의 도프는, 고형 분량이 10% ~ 40% 의 범위가 되도록 농도를 조정하는 것이 바람직하다. 드럼 또는 밴드의 표면은, 경면 상태로 마무리해 두는 것이 바람직하다.
- [0350] 2 층 이상의 복수의 셀룰로오스 아실레이트액을 유연하는 경우, 복수의 셀룰로오스 아실레이트 용액을 유연할 수 있고, 지지체의 진행 방향으로 간격을 두고 설치된 복수의 유연구로부터 셀룰로오스 아실레이트를 함유하는 용액을 각각 유연시켜 적층시키면서 필름을 제작해도 된다. 예를 들어, 일본 공개특허공보 소61-158414호, 일본 공개특허공보 평1-122419호, 및 일본 공개특허공보 평11-198285호의 각 공보에 기재된 방법을 이용할 수 있다.
- [0351] 또, 2 개의 유연구로부터 셀룰로오스 아실레이트 용액을 유연함으로써 필름화할 수도 있다. 예를 들어, 일본 특허공고공보 소60-27562호, 일본 공개특허공보 소61-94724호, 일본 공개특허공보 소61-947245호, 일본 공개특허공보 소61-104813호, 일본 공개특허공보 소61-158413호, 및 일본 공개특허공보 평6-134933호의 각 공보에 기재된 방법을 이용할 수 있다.
- [0352] 또, 일본 공개특허공보 소56-162617호에 기재된 고점도 셀룰로오스 아실레이트 용액의 흐름을 저점도의 셀룰로오스 아실레이트 용액으로 감싸고, 그 고, 저점도의 셀룰로오스 아실레이트 용액을 동시에 압출하는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 유연 방법을 이용할 수도 있다.
- [0353] 또, 2 개의 유연구를 이용하여 제 1 유연구에 의해 지지체에 성형된 필름을 박리하고, 지지체면에 접하고 있던 측에 제 2 유연을 실시함으로써, 필름을 제작할 수도 있다. 예를 들어, 일본 특허공고공보 소44-20235호에 기재된 방법을 들 수 있다.
- [0354] 유연되는 셀룰로오스 아실레이트 용액은, 동일한 용액을 이용해도 되고, 상이한 셀룰로오스 아실레이트 용액을

이용해도 된다. 복수의 셀룰로오스 아실레이트 층에 기능을 갖게 하기 위해서, 그 기능에 따른 셀룰로오스 아실레이트 용액을, 각각의 유연구로부터 압출하면 된다.

- [0355] 또한, 상기 셀룰로오스 아실레이트 용액은, 다른 기능층 (예를 들어, 접착층, 염료층, 대전 방지층, 안티 할레이션층, 자외선 흡수층, 편광층 등) 과 동시에 유연할 수도 있다.
- [0356] 종래의 단층액에서는, 필요한 필름의 두께로 하기 위해서는 고농도에서 고점도의 셀룰로오스 아실레이트 용액을 압출하는 것이 필요하다. 그 경우 셀룰로오스 아실레이트 용액의 안정성이 나빠서 고형물이 발생하고, 부츠 고장이 되거나 평면성이 불량이 되거나 하여 문제가 되는 것이 많았다.
- [0357] 이 문제의 해결 방법으로서, 복수의 셀룰로오스 아실레이트 용액을 유연구로부터 유연함으로써, 고점도의 용액을 동시에 지지체 상에 압출할 수 있고, 평면성도 양화되어 우수한 면 형상의 필름을 제작할 수 있을 뿐만 아니라, 농후한 셀룰로오스 아실레이트 용액을 이용함으로써 건조 부하의 저감화를 달성할 수 있어, 필름의 생산 속도를 높일 수 있다.
- [0358] 셀룰로오스 아실레이트 필름에는, 기계적 물성을 개량하기 위해서, 이하의 가소제를 이용할 수 있다. 가소제로는, 인산 에스테르 또는 카르복실산 에스테르가 사용된다.
- [0359] 인산 에스테르의 예에는, 트리페닐포스페이트 (TPP), 및 트리크레틸포스페이트 (TCP) 가 포함된다.
- [0360] 카르복실산 에스테르로는, 프탈산 에스테르 및 시트르산 에스테르가 대표적이다.
- [0361] 프탈산 에스테르의 예에는, 디메틸 프탈레이트 (DMP), 디에틸 프탈레이트 (DEP), 디부틸 프탈레이트 (DBP), 디옥틸 프탈레이트 (DOP), 디페닐 프탈레이트 (DPP), 및 디에틸헥실 프탈레이트 (DEHP) 가 포함된다.
- [0362] 시트르산 에스테르의 예에는, 0-아세틸시트르산 트리에틸 (OACTE), 및 0-아세틸시트르산 트리부틸 (OACTB) 이 포함된다.
- [0363] 그 외의 카르복실산 에스테르의 예에는, 올레산 부틸, 리시놀산 메틸아세틸, 세바실산 디부틸, 여러 가지 트리메리트산 에스테르가 포함된다. 이들 중에서도, 프탈산 에스테르계 가소제 (DMP, DEP, DBP, DOP, DPP, DEHP) 가 바람직하게 이용되고, DEP 및 DPP 가 특히 바람직하다.
- [0364] 가소제의 첨가량은, 셀룰로오스 아실레이트 양의 0.1 질량% ~ 25 질량% 인 것이 바람직하고, 1 질량% ~ 20 질량% 인 것이 보다 바람직하며, 3 질량% ~ 15 질량% 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0365] 셀룰로오스 아실레이트 필름에는, 열화 방지제 (예, 산화 방지제, 과산화물 분해제, 라디칼 금지제, 금속 불활성화제, 산포획제, 아민) 를 첨가해도 된다. 열화 방지제에 대해서는, 일본 공개특허공보 평3-199201호, 일본 공개특허공보 평5-1907073호, 일본 공개특허공보 평5-194789호, 일본 공개특허공보 평5-271471호, 일본 공개특허공보 평6-107854호의 각 공보에 기재가 있다.
- [0366] 열화 방지제의 첨가량은, 조제하는 용액 (도프) 의 0.01 질량% ~ 1 질량% 인 것이 바람직하고, 0.01 질량% ~ 0.2 질량% 인 것이 보다 바람직하다. 첨가량이 0.01 질량% 미만이면, 열화 방지제의 효과가 거의 확인되지 않는다. 첨가량이 1 질량% 를 초과하면, 필름 표면으로의 열화 방지제의 블리드 아웃 (스며나옴) 이 확인되는 경우가 있다. 특히 바람직한 열화 방지제의 예로는, 부틸화 히드록시톨루엔 (BHT), 트리벤질아민 (TBA) 을 들 수 있다.
- [0367] 이들 유연, 연신을 거쳐 후 건조까지의 공정은, 공기 분위기 하이어도 되고, 질소 가스 등의 불활성 가스 분위기 하이어도 된다.
- [0368] 본 발명에 이용하는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조에 이용하는 권취기는, 일반적으로 사용되고 있는 것이면 되고, 정(定)텐션법, 정토크법, 테이퍼 텐션법, 내부 응력이 일정한 프로그램 텐션 컨트롤법 등의 권취 방법으로 권취할 수 있다.
- [0369] [셀룰로오스 아실레이트 필름의 표면 처리]
- [0370] 셀룰로오스 아실레이트 필름은, 표면 처리를 가하는 것이 바람직하다. 구체적인 방법으로는, 코로나 방전 처리, 글로우 방전 처리, 화염 처리, 산 처리, 알칼리 처리 또는 자외선 조사 처리를 들 수 있다. 또, 일본 공개특허공보 평7-333433호에 기재와 같이, 하도층을 형성하는 것도 바람직하다.
- [0371] 필름의 평면성을 유지하는 관점에서, 이들 처리에 있어서 셀룰로오스 아실레이트 필름의 온도를 Tg (유리 전이

온도) 이하, 구체적으로는 150℃ 이하로 하는 것이 바람직하다.

- [0372] 편광판의 투명 보호막으로서 사용하는 경우, 편광자와의 접촉성의 관점에서, 산 처리 또는 알칼리 처리, 즉 셀룰로오스 아실레이트에 대한 비누화 처리를 실시하는 것이 특히 바람직하다.
- [0373] 표면 에너지는 55mN/m 이상인 것이 바람직하고, 60mN/m 이상 75mN/m 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0374] 이하, 알칼리 비누화 처리를 예로, 구체적으로 설명한다.
- [0375] 셀룰로오스 아실레이트 필름의 알칼리 비누화 처리는, 필름 표면을 알칼리 용액에 침지한 후, 산성 용액으로 중화하고, 수세하여 건조시키는 사이클로 실시되는 것이 바람직하다.
- [0376] 알칼리 용액으로는, 수산화 칼륨 용액, 수산화 나트륨 용액을 들 수 있고, 수산화 이온의 규정 농도는 0.1N ~ 3.0N 의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.5N ~ 2.0N 의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다. 알칼리 용액 온도는, 실온 ~ 90℃ 의 범위에 있는 것이 바람직하고, 40℃ ~ 70℃ 의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0377] 고체의 표면 에너지는, 「젖음의 기초와 응용」(리아라이즈사 1989.12.10 발행)에 기재와 같이 접촉각법, 습윤 열법, 및 흡착법에 의해 구할 수 있다. 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름의 경우, 접촉각법을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0378] 구체적으로는, 표면 에너지가 이미 알려진 2 종의 용액을 셀룰로오스 아실레이트 필름에 적하시켜, 액적의 표면과 필름 표면의 교점에 있어서, 액적에 그은 접선과 필름 표면이 이루는 각에서, 액적을 포함하는 쪽의 각을 접촉각이라고 정의하고, 계산에 의해 필름의 표면 에너지를 산출할 수 있다.
- [0379] 필름 면내 방향의 리타레이션 Re 는 막 제조시에 반송 방향 및/혹은 폭 방향으로 연신하고, 셀룰로오스 아실레이트의 분자쇄 배향을 부여함으로써 조정할 수 있다.
- [0380] 연신은 1 축 연신, 2 축 연신 중 어떠한 것이어도 가능하다. 2 축 연신에는, 동시 2 축 연신법과 축차 2 축 연신법이 있지만, 연속 제조의 관점에서 축차 2 축 연신 방법이 바람직하고, 도프를 유연한 후, 밴드 혹은 드럼으로부터 필름을 박리하여, 폭 방향(길이 방법)으로 연신한 후, 길이 방향(폭 방향)으로 연신된다.
- [0381] 폭 방향으로 연신하는 방법은, 예를 들어, 일본 공개특허공보 소62-115035호, 일본 공개특허공보 평4-152125호, 일본 공개특허공보 평4-284211호, 일본 공개특허공보 평4-298310호, 일본 공개특허공보 평11-48271호 등의 각 공보에 기재되어 있다. 필름의 연신은, 상온 또는 가열 조건 하에서 실시한다.
- [0382] 가열 온도는, 필름의 유리 전이 온도 이하인 것이 바람직하다. 필름은, 건조 중의 처리로 연신할 수 있고, 특히 용매가 잔존하는 경우는 유효하다.
- [0383] 길이 방향의 연신인 경우, 예를 들어, 필름의 반송 롤러의 속도를 조절하여, 필름의 박리 속도보다 필름의 권취 속도 쪽을 빠르게 하면 필름은 연신된다.
- [0384] 폭 방향의 연신인 경우, 필름의 폭을 텐터로 유지하면서 반송하여, 텐터의 폭을 서서히 넓힘으로써 필름을 연신할 수 있다.
- [0385] 필름의 건조 후에, 연신기를 이용하여 연신하는 것(바람직하게는 롱 연신기를 이용하는 1 축 연신)도 할 수 있다.
- [0386] 필름의 연신 배율(원래 길이에 대한 연신에 의한 증가분의 비율)은, 5% ~ 50% 의 범위에 있는 것이 바람직하고, 10% ~ 40% 의 범위에 있는 것이 보다 바람직하며, 15% ~ 35% 의 범위가 더욱 바람직하다. 주로 길이 방향으로 연신하는 경우에는 길이 방향 연신율을 10 에서 40%, 바람직하게는 15 에서 35% 로 하고, 폭 방향의 연신율은 -20 에서 20%, 바람직하게는 -10 에서 10% 로 한다.
- [0387] 또, 셀룰로오스 아실레이트 필름을 고온에서 처리하고, 결정화도를 증대시킴으로써, 투수도를 저하시킬 수 있다. 상기 처리는 저분자 화합물의 휘산(揮散) 및 셀룰로오스 아실레이트 필름 자체의 열분해가 문제되지 않을 정도의 온도 및 시간으로 실시할 필요가 있다. 처리 온도는 100℃ 이상 260℃ 이하가 바람직하고, 140℃ 이상 240℃ 이하가 보다 바람직하다. 처리 시간은 5 분 이상 2 시간 이하가 바람직하고, 10 분 이상 1 시간 이하가 보다 바람직하다.
- [0388] [흡습 팽창 계수]
- [0389] 흡습 팽창 계수는, 일정 온도 하에 있어서 상대 습도를 변화시켰을 때의 시료의 길이의 변화량을 나타낸다.

테 가장자리 형상의 투과율 상승을 방지하기 위해서, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 흡습 팽창 계수는, $30 \times 10^{-5}/\%RH$ 이하로 하는 것이 바람직하고, $15 \times 10^{-5}/\%RH$ 이하로 하는 것이 보다 바람직하며, $10 \times 10^{-5}/\%RH$ 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다. 또, 흡습 팽창 계수는 작은 것이 바람직하지만, 통상적으로는, $1.0 \times 10^{-5}/\%RH$ 이상인 값이다.

[0390] 흡습 팽창 계수의 측정 방법에 대해 이하에 나타낸다. 제작한 폴리머 필름 (위상차판) 으로부터 폭 5mm, 길이 20mm 의 시료를 잘라내어, 다른 한쪽의 단을 고정시켜 25℃, 20%RH(R₀) 의 분위기 하에 매달았다. 타방의 단에 0.5g 의 추를 매달아, 10 분간 방치하여 길이 (L₀) 를 측정하였다. 다음으로, 온도는 25℃ 인 상태에서, 습도를 80%RH(R₁) 로 하고, 길이 (L₁) 를 측정하였다. 흡습 팽창 계수는 하기 식에 의해 산출하였다. 동일 시료에 대해 10 샘플을 측정하여, 평균치를 채용하였다.

[0391] 흡습 팽창 계수 $[\%RH]=\{(L_1-L_0)/L_0\}/(R_1-R_0)$

[0392] 상기 흡습에 의한 치수도 변화를 작게 하기 위해서는, 막 제조시의 잔류 용제량을 낮게 하여 폴리머 필름 중의 자유 체적을 작게 하는 것이 바람직하다. 잔류 용제를 줄이기 위한 일반적 수법은, 고온 또한 장시간으로 건조시키는 것이지만, 너무 장시간이면, 당연히 생산성이 떨어진다. 따라서 셀룰로오스 아실레이트 필름에 대한 잔류 용제의 양은, 0.01 질량% ~ 1 질량% 의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.02 질량% ~ 0.07 질량% 의 범위에 있는 것이 보다 바람직하고, 0.03 질량% ~ 0.05 질량% 의 범위에 있는 것이 더욱 바람직하다. 상기 잔류 용제량을 제어함으로써, 광학 보상능을 갖는 편광판을 저렴하게 높은 생산성으로 제조할 수 있다.

[0393] 잔류 용제량은, 일정량의 시료를 클로로포름에 용해시키고, 가스 크로마토그래피 (GC18A, 시마즈 제작소(주) 제조) 를 이용하여 측정하였다. 용액 유연법에서는, 폴리머 재료를 유기 용매에 용해한 용액 (도프) 을 이용하여 필름을 제조한다.

[0394] 용액 유연법에서의 건조는, 후술하는 바와 같이, 드럼 (또는 밴드) 면에서의 건조와 필름 반송시의 건조로 크게 나뉜다.

[0395] 드럼 (또는 밴드) 면에서의 건조시에는, 사용하고 있는 용제의 비점을 초과하지 않는 온도 (비점을 초과하면 거품이 된다) 로 천천히 건조시키는 것이 바람직하다.

[0396] 또, 필름 반송시의 건조는, 폴리머 재료의 유리 전이점 $\pm 30^\circ C$, 더욱 바람직하게는 $\pm 20^\circ C$ 에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0397] [필름의 리타레이션]

[0398] 필름의 면내 리타레이션치 (Re) 및 두께 방향 리타레이션치 (Rth) 는, 각각, 하기 식 (I) 및 식 (II) 로 정의된다.

[0399] $Re=(n_x-n_y) \times d \cdots \cdots$ 식 (I)

[0400] $Rth=\{(n_x+n_y)/2-n_z\} \times d \cdots \cdots$ 식 (II)

[0401] 식 (I) 및 식 (II) 에 있어서, n_x 는, 필름 면내의 지상축 방향 (굴절률이 최대가 되는 방향) 의 굴절률이다.

[0402] 식 (I) 및 식 (II) 에 있어서, n_y 는, 필름 면내의 진상축 방향 (굴절률이 최소가 되는 방향) 의 굴절률이다.

[0403] 식 (II) 에 있어서, n_z 는, 필름 두께 방향의 굴절률이다.

[0404] 식 (I) 및 식 (II) 에 있어서, d 는, 단위를 nm 으로 하는 필름의 두께이다.

[0405] 상기 제 2 보호 필름으로는, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있고, 예를 들어, Re 가 20 nm ~ 70nm, Rth 가 30nm ~ 400nm 인 보호 필름이나, Re 가 10nm 이하, Rth 가 25nm 이하인 보호 필름 등을 후술하는 바와 같이 이용하는 것이 바람직하다. 또, 최적인 리타레이션치를 내기 위해서, 제 2 보호 필름 상에 위상차 필름을 적층시켜 이용할 수도 있다.

[0406] 또한, 보호 필름의 복굴절률 ($\Delta n:n_x-n_y$) 은, $0.00\mu m \sim 0.002\mu m$ 의 범위에 있는 것이 바람직하다. 또, 지

지체 필름 및 대향 필름의 두께 방향의 복굴절률 $\{(n_x+n_y)/2-n_z\}$ 는, 0.00 ~ 0.04 의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0407] 또, 투명 보호 필름의 두께 (건조 막두께) 는, $120\mu\text{m}$ 이하이며, $20\mu\text{m}$ ~ $110\mu\text{m}$ 가 바람직하고, $40\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하다. 보호막의 지상축과 편광자의 흡수축의 교차각은, 임의의 값이어도 되지만, 평행 혹은 $45\pm 20^\circ$ 의 방위각인 것이 바람직하다.

[0408] [광탄성]

[0409] 상기 보호 필름의 광탄성 계수는, $60\times 10^{-8}\text{cm}^2/\text{N}$ 이하가 바람직하고, $20\times 10^{-8}\text{cm}^2/\text{N}$ 이하가 더욱 바람직하다. 광탄성 계수는 엘립소미터에 의해 구할 수 있다.

[0410] [유리 전이 온도]

[0411] 상기 보호 필름의 유리 전이 온도는, 120°C 이상이 바람직하고, 또한 140°C 이상이 바람직하다. 유리 전이 온도는, 시차 주사형 열량계 (DSC) 를 이용하여 승온 속도 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 에서 측정했을 때에 필름의 유리 전이에 유래하는 베이스 라인이 변화되기 시작하는 온도와 다시 베이스 라인으로 돌아오는 온도의 평균치로서 구한 것이다.

본 발명의 편광판은, 상기 기술한 편광자나 보호 필름 이외에도, 접착제층, 세퍼레이트 필름, 보호 필름을 구성요소로서 갖고 있어도 상관없다.

[0412] <편광판의 제조 공정>

[0413] 다음으로, 본 발명의 편광판의 제조 공정에 대해 설명한다.

[0414] 본 발명에 있어서의 편광판의 제조 공정은, 팽윤 공정, 염색 공정, 경막 (硬膜) 공정, 연신 공정, 건조 공정, 보호막 부착 공정, 부착 후 건조 공정으로 구성되는 것이 바람직하다. 염색 공정, 경막 공정, 연신 공정의 순서를 임의로 바꾸는 것, 또, 몇 개의 공정을 조합하여 동시에 실시해도 상관없다. 또, 일본 특허 제 3331615호에 기재되어 있는 바와 같이, 경막 공정의 후에 수세 (水洗) 하는 것도 바람직하게 실시할 수 있다.

[0415] 본 발명에서는, 팽윤 공정, 염색 공정, 경막 공정, 연신 공정, 건조 공정, 보호막 부착 공정, 부착 후 건조 공정을 기재된 순서로 순차 실시하는 것이 특히 바람직하다. 또, 상기 서술한 공정 중 혹은 후에 온라인 면형상 검사 공정을 형성해도 상관없다.

[0416] 팽윤 공정은, 물만으로 실시하는 것이 바람직하지만, 일본 공개특허공보 평10-153709호에 기재되어 있는 바와 같이, 광학 성능의 안정화, 및 제조 라인에서의 편광판 기재의 주름 발생 회피를 위해서, 편광판 기재를 봉산 수용액에 의해 팽윤 시켜, 편광판 기재의 팽윤도를 관리할 수도 있다.

[0417] 또, 팽윤 공정의 온도, 시간은 임의로 정할 수 있지만, 10°C 이상 60°C 이하, 5 초 이상 2,000초 이하가 바람직하다.

[0418] 염색 공정은, 일본 공개특허공보 제2002-86554호에 기재된 방법을 이용할 수 있다. 또, 염색 방법으로는 침지뿐만 아니라, 요오드 혹은 염료 용액의 도포 혹은 분무 등, 임의의 수단이 가능하다. 또, 일본 공개특허공보 제2001-290025호에 기재되어 있는 바와 같이, 요오드의 농도, 염색 욕 온도, 욕 중의 연신 배율, 및 욕 중의 욕액을 교반시키면서 염색시키는 방법을 이용해도 된다.

[0419] 2 색성 분자로서 고차의 요오드 이온을 이용하는 경우, 고콘트라스트한 편광판을 얻기 위해서는, 염색 공정은 요오드를 요오드화 칼륨 수용액에 용해한 액을 이용하는 것이 바람직하다. 이 경우의 요오드-요오드화 칼륨 수용액의 요오드는 0.05g/L ~ 20g/L , 요오드화 칼륨은 3g/L ~ 200g/L , 요오드와 요오드화 칼륨의 질량비는 1 ~ 2,000 이 바람직한 범위이다. 염색 시간은 10 초 ~ 1,200 초가 바람직하고, 액 온도는 10°C ~ 60°C 가 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 요오드는 0.5g/L ~ 2g/L , 요오드화 칼륨은 30g/L ~ 120g/L , 요오드와 요오드화 칼륨의 질량비는 30 ~ 120 이 좋고, 염색 시간은 30 초 ~ 600 초, 액 온도는 20°C ~ 50°C 가 좋다. 또, 일본 특허 제3145747호에 기재되어 있는 바와 같이, 염색액에 봉산, 봉사 등의 봉소계 화합물을 첨가해도 된다.

[0420] 경막 공정은, 가교제 용액에 침지, 또는 용액을 도포하여 가교제를 포함시키는 것이 바람직하다. 또, 일본 공개특허공보 평11-52130호에 기재되어 있는 바와 같이, 경막 공정을 몇 차례로 나누어 실시할 수도 있다.

[0421] 가교제로는 미국 재발행 특허 제232897호에 기재된 것을 사용할 수 있고, 특허 제3357109호에 기재되어 있는

바와 같이, 치수 안정성을 향상시키기 위해, 가교제로서 다가 알데히드를 사용할 수도 있지만, 봉산류가 특히 바람직하게 사용된다. 경막 공정에 이용하는 가교제로서 봉산을 이용하는 경우에는, 봉산-요오드화 칼륨 수용액에 금속 이온을 첨가해도 된다. 금속 이온으로는 염화 아연이 바람직하지만, 일본 공개특허공보 제2000-35512호에 기재되어 있는 바와 같이, 염화 아연 대신에, 요오드화 아연 등의 할로겐화 아연, 황산 아연, 아세트산 아연 등의 아연염을 이용할 수도 있다. 본 발명에서는, 염화 아연을 첨가한 봉산-요오드화 칼륨 수용액을 제작하고, PVA 필름을 침지시켜 경막을 실시하는 것이 바람직하게 실시된다. 봉산은 1g/L ~ 100g/L, 요오드화 칼륨은 1g/L ~ 120g/L, 염화 아연은 0.01g/L ~ 10g/L, 경막 시간은 10 초 ~ 1,200 초가 바람직하고, 액 온도는 10℃ ~ 60℃ 가 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 봉산은 10g/L ~ 80g/L, 요오드화 칼륨은 5g/L ~ 100g/L, 염화 아연은 0.02g/L ~ 8g/L, 경막 시간은 30 초 ~ 600 초가 좋고, 액 온도는 20℃ ~ 50℃ 가 좋다.

[0422] 연신 공정은, 미국 특허 제2,454,515호 등에 기재되어 있는 바와 같은, 세로 1 축 연신 방식, 혹은 일본 공개특허공보 제2002-86554호에 기재되어 있는 바와 같은 텐터 방식을 바람직하게 이용할 수 있다. 바람직한 연신 배율은 2 배 이상 12 배 이하이며, 더욱 바람직하게는 3 배 이상 10 배 이하이다. 또, 연신 배율과 원반 두께와 편광자 두께의 관계는, 일본 공개특허공보 제2002-040256호에 기재되어 있는 (보호막 부착 후의 편광자 막 두께/원반 막두께)×(전체 연신 배율)>0.17 로 하거나, 최종 욕을 나왔을 때의 편광자의 폭과 보호막 부착시의 편광자 폭의 관계는 일본 공개특허공보 제2002-040247호에 기재되어 있는 $0.80 \leq (\text{보호막 부착시의 편광자 폭} / \text{최종 욕을 나왔을 때의 편광자의 폭}) \leq 0.95$ 로 하는 것도 바람직하게 실시할 수 있다.

[0423] 건조 공정은, 일본 공개특허공보 제2002-86554호에 공지된 방법을 사용할 수 있지만, 바람직한 온도 범위는 30℃ ~ 100℃ 이며, 바람직한 건조 시간은 30초 ~ 60 분이다. 또, 일본 특허 제3148513호에 기재되어 있는 바와 같이, 수증 퇴색 온도를 50℃ 이상으로 하는 열처리를 실시하거나, 일본 공개특허공보 평07-325215호나, 일본 공개특허공보 평07-325218호에 기재되어 있는 바와 같이 온도와 습도 관리한 분위기에서 에이징하는 것도 바람직하게 실시할 수 있다.

[0424] 보호막 부착 공정은, 건조 공정을 거친 상기 서술한 편광자의 양면을 2 매의 보호막으로 부착하는 공정이다. 부착 직전에 접착액을 공급하고, 편광자와 보호막을 겹치도록, 한 쌍의 롤로 부착시키는 방법이 바람직하게 사용된다.

[0425] 또, 일본 공개특허공보 제2001-296426호 및 일본 공개특허공보 제2002-86554호에 기재되어 있는 바와 같이, 편광자의 연신에 기인하는 레코드의 구상 요철을 억제하기 위해, 부착시의 편광자의 수분율을 조정하는 것이 바람직하다.

[0426] 본 발명에서는, 0.1% ~ 30% 의 수분율이 바람직하게 사용된다. 편광자와 보호막의 접착제는 특별히 제한되지 않지만, PVA 계 수지 (아세토아세틸기, 술폰산기, 카르복실기, 옥시알킬렌기 등의 변성 PVA 를 포함한다) 나 붕소 화합물 수용액 등을 들 수 있고, 그 중에서도 PVA 계 수지가 바람직하다. 접착제층 두께는 건조 후에 0.01 μ m ~ 5 μ m 가 바람직하고, 0.05 μ m ~ 3 μ m 가 보다 바람직하다.

[0427] 또, 편광자와 보호막의 접착력을 향상시키기 위해서, 보호막을 표면 처리하여 친수화하고 나서 접착하는 것이 바람직하게 실시된다. 표면 처리의 방법은 특별히 제한은 없지만, 알칼리 용액을 이용하여 비누화하는 방법, 코로나 처리법 등 공지된 방법을 이용할 수 있다.

[0428] 또, 표면 처리 후에 젤라틴 하도층 등의 이접착층을 형성해도 된다. 일본 공개특허공보 제2002-267839호에 기재되어 있는 바와 같이 보호막 표면의 물과의 접촉각은 50° 이하가 바람직하다. 부착 후 건조 조건은, 일본 공개특허공보 제2002-86554호에 기재된 방법에 따르지만, 바람직한 온도 범위는 30℃ ~ 100℃ 이며, 바람직한 건조 시간은 30 초 ~ 60 분이다. 또, 일본 공개특허공보 평07-325220호에 기재되어 있는 바와 같이 온도와 습도 관리를 한 분위기에서 에이징하는 것도 바람직하다.

[0429] 편광자 중의 원소 함유량은, 요오드 0.1g/m² ~ 3.0g/m², 붕소 0.1g/m² ~ 5.0g/m², 칼륨 0.1g/m² ~ 2.0g/m², 아연 0g/m² ~ 2.0g/m² 인 것이 바람직하다.

[0430] 또, 칼륨 함유량은 일본 공개특허공보 제2001-166143호에 기재되어 있는 바와 같이 0.2 질량% 이하이어도 되고, 편광자 중의 아연 함유량을 일본 공개특허공보 제2000-035512호에 기재되어 있는 0.04 질량% ~ 0.5 질량% 로 해도 된다.

- [0431] 또, 일본 특허 제3323255호에 기재되어 있는 바와 같이, 편광판의 치수 안정성을 부여하기 위해서, 염색 공정, 연신 공정 및 경막 공정 중 어느 하나의 공정에 있어서 유기 티탄 화합물, 및 유기 지르코늄 화합물 중 적어도 어느 하나를 첨가 사용하고, 유기 티탄 화합물 및 유기 지르코늄 화합물에서 선택된 적어도 1 종의 화합물을 함유할 수도 있다. 또, 편광판의 색상을 조정하기 위해서 2 색성 염료를 첨가해도 된다.
- [0432] <편광판의 특성>
- [0433] <<투과율 및 편광도>>
- [0434] 상기 편광판의 단일판 투과율은, 42.5% 이상 49.5% 이하가 바람직하고, 42.8%이상 49.0% 이하가 보다 바람직하다.
- [0435] 또, 하기 수식 (1) 로 정의되는 편광도의 범위는, 99.900% 이상 99.999% 이하가 바람직하고, 99.940% 이상 99.995% 이하가 보다 바람직하다.
- [0436] 또, 평행 투과율의 범위는, 36% 이상 42% 이하가 바람직하고, 직교 투과율의 범위는, 0.001% 이상 0.05% 이하가 바람직하다.
- [0437] 또한, 하기 수식 (2) 로 정의되는 2 색성 비의 범위는, 48 이상 1215 이하가 바람직하고, 53 이상 525 이하가 보다 바람직하다.

수학식 1

$$\text{편광도 (\%)} = 100 \times \sqrt{\frac{\text{평행투과율} - \text{직교투과율}}{\text{평행투과율} + \text{직교투과율}}} \dots\dots\dots \text{수식 (1)}$$

$$\text{2색성비 (Rd)} = \frac{\log \left[\frac{\text{단일판 투과율}}{100} \left(1 - \frac{\text{편광도}}{100} \right) \right]}{\log \left[\frac{\text{단일판 투과율}}{100} \left(1 + \frac{\text{편광도}}{100} \right) \right]} \dots\dots\dots \text{수식 (2)}$$

- [0438]
- [0439] 요오드 농도와 단일판 투과율은 일본 공개특허 제2002-258051호에 기재되어 있는 범위이어도 된다.
- [0440] 평행 투과율은, 일본 공개특허 제2001-083328호나, 일본 공개특허 제2002-022950호에 기재되어 있는 바와 같이 파장 의존성이 작아도 된다. 편광판을 크로스 니콜로 배치했을 경우의 광학 특성은, 일본 공개특허 제2001-091736호에 기재되어 있는 범위이어도 되고, 평행 투과율과 직교 투과율의 관계는, 일본 공개특허 제2002-174728호에 기재되어 있는 범위 내이어도 된다.
- [0441] 일본 공개특허 제2002-221618호에 기재되어 있는 바와 같이, 광의 파장이 420nm ~ 700nm 사이에서의 10nm 마다의 평행 투과율의 표준 편차가 3 이하이고, 또한, 광의 파장이 420nm ~ 700nm 사이에서의 10nm 마다의 (평행 투과율/직교 투과율) 의 최소치가 300 이상이어도 된다.
- [0442] 편광판의 파장 440nm 에 있어서의 평행 투과율과 직교 투과율, 평행 투과율, 파장 550nm 에 있어서의 평행 투과율과 직교 투과율, 파장 610nm 에 있어서의 평행 투과율과 직교 투과율이, 일본 공개특허 제2002-258042호나 일본 공개특허 제2002-258043호에 기재된 범위로 하는 것도 바람직하게 실시할 수 있다.
- [0443] <<내구성>>
- [0444] [습열 내구성]
- [0445] 일본 공개특허 제2001-116922호에 기재되어 있는 바와 같이 60℃, 90%RH 의 분위기에 500 시간 방치했을 경우의 그 전후에 있어서의 광투과율 및 편광도의 변화율이 절대치에 기초하여 3% 이하인 것이 바람직하다. 특히, 광투과율의 변화율은 2% 이하, 또, 편광도의 변화율은 절대치에 기초하여 0.5% 이하, 나아가서는 0.2% 이하인 것이 바람직하다. 또, 일본 공개특허 평07-077608호에 기재되어 있는 바와 같이 80℃, 90%RH, 500 시간 방치 후의 편광도가 95% 이상, 단체 투과율이 38% 이상인 것도 바람직하다.
- [0446] (2-2) 드라이 내구성

- [0447] 80℃, 드라이 분위기 하에 500 시간 방치했을 경우의 그 전후에 있어서의 광투과율 및 편광도의 변화율도 절대치에 기초하여 3% 이하인 것이 바람직하다. 특히, 광투과율의 변화율은 2% 이하, 또, 편광도의 변화율은 절대치에 기초하여 0.5% 이하, 나아가서는 0.2% 이하인 것이 바람직하다.
- [0448] [그 외의 내구성]
- [0449] 또한, 일본 공개특허공보 평06-167611호에 기재되어 있는 바와 같이 80℃ 에서 2 시간 방치한 후의 수축율이 0.5% 이하로 하거나, 유리판의 양면에 크로스 니콜로 배치한 편광판 적층체를 69℃ 의 분위기 중에서 750 시간 방치한 후의 x 값 및 y 값이 일본 공개특허공보 평10-068818호에 기재되어 있는 범위 내로 하거나, 80℃, 90%RH 의 분위기 중에서 200 시간 방치 처리 후의 라만 분광법에 의한 105 cm^{-1} , 및 157 cm^{-1} 의 스펙트럼 강도비의 변화를, 일본 공개특허공보 평08-094834호나 일본 공개특허공보 평09-197127호에 기재된 범위로 하는 것도 바람직하게 실시할 수 있다.
- [0450] <<배향도>>
- [0451] PVA 의 배향도는 높을수록 양호한 편광 성능을 얻을 수 있지만, 편광 라만 산란이나 편광 FT-IR 등의 수단에 의해 산출되는 오더 파라미터치로서 0.2 ~ 1.0 이 바람직한 범위이다.
- [0452] 또, 일본 공개특허공보 소59-133509호에 기재되어 있는 바와 같이, 편광자의 전체 비결정 영역의 고분자 세그먼트의 배향 계수와 점령 분자의 배향 계수 (0.75 이상) 의 차가 적어도 0.15 로 하거나, 일본 공개특허공보 평04-204907호에 기재되어 있는 바와 같이 편광자의 비결정 영역의 배향 계수가 0.65 ~ 0.85 로 하거나, I_3^- 나 I_5^- 의 고차 요오드 이온의 배향도를, 오더 파라미터치로서 0.8 ~ 1.0 으로 하는 것도 바람직하게 실시할 수 있다.
- [0453] <<그 밖의 특성>>
- [0454] 일본 공개특허공보 제2002-006133호에 기재되어 있는 바와 같이, 80℃ 에서 30 분 가열했을 때에 있어서의 단위 폭 당의 흡수축 방향의 수축력이 4.0N/cm 이하로 하거나, 일본 공개특허공보 제2002-236213호에 기재되어 있는 바와 같이, 편광판을 70℃ 의 가열 조건 하에 120 시간 두었을 경우에, 편광판의 흡수축 방향의 치수 변화율 및 편광축 방향의 치수 변화율을, 모두 $\pm 0.6\%$ 이내로 하거나, 편광판의 수분율을 일본 공개특허공보 제2002-090546호에 기재되어 있는 바와 같이 3 질량% 이하로 하는 것도 바람직하게 실시할 수 있다. 또한, 일본 공개특허공보 제2000-249832호에 기재되어 있는 바와 같이 연신 축으로 수직인 방향의 표면 조도가 중심선 평균 조도에 기초하여 $0.04\mu\text{m}$ 이하로 하거나, 일본 공개특허공보 평10-268294호에 기재되어 있는 바와 같이 투과축 방향의 굴절률 n_0 를 1.6 보다 크게 하거나, 편광판의 두께와 보호 필름의 두께의 관계를 일본 공개특허공보 평10-111411호에 기재된 범위로 하는 것도 바람직하게 실시할 수 있다.
- [0455] <편광판의 기능화>
- [0456] 상기 편광판은, LCD 시야각 확대 필름, 반사형 LCD 에 적용하기 위한 $\lambda/4$ 판, 디스플레이의 시인성 향상을 위한 반사 방지 필름, 휘도 향상 필름이나, 하드 코트층, 전방 산란층, 안티글레어 (방현) 층 등의 기능층을 갖는 광학 필름과 복합된 기능화 편광판으로서 바람직하게 사용된다.
- [0457] 상기 편광판과 상기 서술한 기능성 광학 필름을 복합시킨 구성예를 도 1 에 나타내었다. 편광판의 편측의 보호막으로서 기능성 광학 필름과 편광자를, 접착제를 통하여 접착해도 되고 (도 1a 참조), 편광자의 양면에 보호막을 형성한 편광판에 접착제를 통하여 기능성 광학 필름을 접착해도 된다 (도 1b 참조). 전자의 경우, 이미 일방의 보호막에는 임의의 투명 보호막을 사용할 수 있다. 기능층이나 보호막 등의 각 층간의 박리 강도는 일본 공개특허공보 제2002-311238호에 기재되어 있는 4.0N/25mm 이상으로 하는 것도 바람직하다. 기능성 광학 필름은, 목적으로 하는 기능에 따라 액정 모듈측에 배치하거나, 액정 모듈과는 반대측, 즉 표시측 혹은 백라이트측에 배치하는 것이 바람직하다.
- [0458] 또한, 도 1a, 및 도 1b 에 있어서, 1, 1a, 및 1b 는 보호막, 2 는 편광자, 3 은 기능성 광학 필름, 4 는 접착층이다.
- [0459] 이하에, 본 발명의 편광판과 복합시켜 사용되는 기능성 광학 필름에 대해 설명한다.
- [0460] <<시야각 확대 필름>>

[0461] 상기 편광판은, TN (Twisted Nematic), IPS (In-Plane Switching), OCB (Optically Compensatory Bend), VA (Vertically Aligned), ECB (Electrically Controlled Birefringence) 와 같은 표시 모드에 제안되고 있는 시야각 확대 필름과 조합하여 사용할 수 있다. 그 중에서도, 본 발명의 편광판은 VA 모드, 및 IPS 모드에 적용했을 때에, 온도와 습도에 의한 색 변화가 작고, 보다 높은 표시 품질을 얻을 수 있다.

[0462] [TN 모드]

[0463] 상기 편광판은, TN 모드의 액정 표시 장치에 이하와 같이 하여 적용함으로써, 광 누설 등의 문제를 발생시키지 않고, 표시 품질이 높은 액정 표시 장치를 제공 할 수 있다. TN 모드용의 시야각 확대 필름으로는, 일본 인쇄 학회지 제 36 권 3호 (1999) p40 ~ p44, 월간 디스플레이 8 월호 (2002) p20 ~ p24, 일본 공개특허공보 평4-229828호, 일본 공개특허공보 평6-75115호, 일본 공개특허공보 평6-214116호, 일본 공개특허공보 평8-50206호등에 기재된 WV 필름 (후지 필름 (주) 제조) 을 바람직하게 조합하여 사용된다. TN 모드용의 시야각 확대 필름의 바람직한 구성은, 투명 지지체 상에 배향층과 광학 이방성층을 이 순서로 갖는 것이다. 시야각 확대 필름은 접착제를 통하여 편광판과 부착되어 이용해도 되지만, SID'00Dig., p551 (2000) 에 기재되어 있는 바와 같이, 상기 편광자 보호막의 일방도 겹하여 사용되는 것이, 얇게 하는 관점에서 특히 바람직하다.

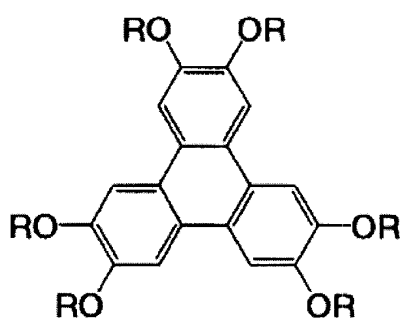
[0464] 배향층은, 유기 화합물 (바람직하게는 폴리머) 의 러빙 처리, 무기 화합물의 사방 (斜方) 증착, 마이크로 그룹을 갖는 층의 형성과 같은 수단으로 형성할 수 있다.

[0465] 또한, 전기장의 부여, 자장의 부여 혹은 광 조사에 의해 배향 기능이 생기는 배향층도 알려져 있지만, 폴리머의 러빙 처리에 의해 형성되는 배향층이 특히 바람직하다. 러빙 처리는 폴리머층의 표면을 종이나 면으로 일정 방향으로 몇 차례 문지름으로써 바람직하게 실시된다. 편광자의 흡수축 방향과 러빙 방향은 실질적으로 평행한 것이 바람직하다. 배향층에 사용하는 폴리머의 종류는, 폴리이미드, 폴리비닐알코올, 일본 공개특허공보 평9-152509호에 기재된 중합성기를 갖는 폴리머 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 배향층의 두께는 0.01 μm ~ 5 μm 인 것이 바람직하고, 0.05 μm ~ 2 μm 인 것이 더욱 바람직하다.

[0466] 광학 이방성층은, 액정성 화합물을 함유하고 있는 것이 바람직하다. 본 발명에 사용되는 액정성 화합물은 디스코틱 화합물 (디스코틱 액정) 을 갖는 것이 특히 바람직하다. 디스코틱 액정 분자는, 하기 일반식 (D-1) 에 나타내는 트리페닐렌 유도체와 같이 원반 형상의 코어부를 가지고, 그것으로부터 방사상으로 측쇄가 신장된 구조를 갖는다.

[0467] 또, 경시 안정성을 부여하기 위해, 열, 광 등으로 반응하는 기를 추가로 도입하는 것도 바람직하게 실시된다. 상기 디스코틱 액정의 바람직한 예는 일본 공개특허공보 평8-50206호에 기재되어 있다.

화학식 7



일반식 (D-1)

[0468]

[0469] 디스코틱 액정 분자는, 배향층 부근에서는 러빙 방향으로 프레틸트 각을 가지고 거의 필름 평면에 평행하게 배향되어 있고, 반대의 공기 면측에서는 디스코틱 액정 분자가 면에 수직으로 가까운 형태로서 기립하여 배향되어 있다. 디스코틱 액정층 전체적으로는, 하이브리드 배향을 취하고 있고, 이 층 구조에 의해 TN 모드의 TFT-LCD 의 시야각 확대를 실현할 수 있다.

[0470] 상기 광학 이방성층은, 일반적으로 디스코틱 화합물 및 다른 화합물 (또한, 예를 들어 중합성 모노머, 광중합 개시제) 을 용제에 용해한 용액을 배향층 상에 도포하고, 건조시켜, 이어서 디스코틱 네마틱상 형성 온도까지

가열한 후, UV 광의 조사 등에 의해 중합시켜, 다시 냉각시킴으로써 얻을 수 있다. 본 발명에 이용하는 디스코틱 액정성 화합물의 디스코틱 네마틱 액정상-고체상 전이 온도로는, 70℃ ~ 300℃ 가 바람직하고, 70℃ ~ 170℃ 가 보다 바람직하다.

[0471] 또, 상기 광학 이방성층에 첨가되는 디스코틱 화합물 이외의 화합물로는, 디스코틱 화합물과 상용성을 가지고, 액정성 디스코틱 화합물에 바람직한 경사각의 변화가 부여되거나, 혹은 배향을 저해하지 않는 한, 어떠한 화합물도 사용할 수 있다. 이들 중에서, 중합성 모노머 (예, 비닐기, 비닐옥시기, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기를 갖는 화합물), 함 (含) 불소 트리아진 화합물 등의 공기 계면층의 배향 제어용 첨가제가, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 히드록시프로필 셀룰로오스 및 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 등의 폴리머를 들 수 있다. 이들 화합물은, 디스코틱 화합물에 대해서 일반적으로 0.1 질량% ~ 50 질량%, 바람직하게는 0.1 질량% ~ 30 질량% 의 첨가량으로 사용된다. 광학 이방성층의 두께는, 0.1 μ m ~ 10 μ m 인 것이 바람직하고, 0.5 μ m ~ 5 μ m 인 것이 더욱 바람직하다. 또, 광학 이방성층의 Re 는 10nm ~ 100nm 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20nm ~ 70nm, 더욱 바람직하게는 30nm ~ 50nm 이다. 이 때, 이용하는 셀룰로오스 아실레이트 기반의 정면 리타레이션치 Re 는, 0nm ~ 50nm 의 범위가 바람직하고, 2nm ~ 30nm 가 보다 바람직하다. 또, 막두께 방향의 리타레이션치 Rth 는, 10nm ~ 200nm 의 범위가 바람직하고, 30nm ~ 150nm 가 보다 바람직하다.

[0472] 시야각 확대 필름의 바람직한 양태는, 투명 기재 필름으로서의 셀룰로오스 아실레이트 필름, 그 위에 형성된 배향층, 및 그 배향층 상에 형성된 디스코틱 액정으로 이루어지는 광학 이방성층으로 구성되고, 또한 광학 이방성층이 UV 광 조사에 의해 가교되어 있다.

[0473] 또, 상기 이외에도 시야각 확대 필름과 본 발명의 편광판을 조합한 경우, 예를 들어, 일본 공개특허공보 평07-198942호에 기재되어 있는 바와 같이 판면에 대해 교차하는 방향으로 광축을 가져 복굴절에 이방성을 나타내는 위상차 판과 적층하거나, 일본 공개특허공보 제2002-258052호에 기재되어 있는 바와 같이 보호막과 광학 이방성층의 치수 변화율을 실질적으로 동등하게 하는 것도 바람직하게 실시할 수 있다.

[0474] 또, 일본 공개특허공보 제2000-258632호에 기재되어 있는 바와 같이 시야각 확대 필름과 부착되는 편광판의 수분율을 2.4% 이하로 하거나, 일본 공개특허공보 제2002-267839호에 기재되어 있는 바와 같이 시야각 확대 필름 표면의 물과의 접촉각을 70° 이하로 하는 것도 바람직하게 실시할 수 있다.

[0475] [OCB 모드]

[0476] 상기 편광판은, 이하와 같이 하여 OCB 모드의 액정 표시 장치에 적응했을 때에도, 광 누설 등의 문제를 발생시키지 않고, 표시 품질이 높은 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.

[0477] OCB 모드는, 액정 분자의 배향 상태로부터, 벤드 모드, 파이 셀 모드로 불리는 경우도 있다. 전계 무인가시와 OFF 전계 인가시, ON 전계 인가시에 액정 배향 상태가 크게 변화된다. 전계 인가시에 액정 셀 내에서의 액정 분자의 배향 상태가 자기 상호 광학 보상의 관계에 있고, 시야각이 넓다. 또 다른 표시 모드에 비해 응답 속도가 빠른 것이 특징이다. 과제는 ON 상태에서 흑표시를 실시하기 위해, 광학 보상층의 배치가 필수인 것이다.

[0478] OCB 모드의 액정 셀용 시야각 확대 필름은, 전계 인가에 의해 액정층 중앙부에서 수직 배향하고, 기관 계면 부근에서 경사 배향된 액정층의 광학 보상을 실시하고, 흑표시의 시야각 특성을 개선하기 위해서 사용된다.

[0479] 상기 편광판을 OCB 모드 액정 셀에 이용하는 경우에는, 미국 특허 제5805253호에 기재된 바와 같은 원반 형상의 액정성 화합물을 하이브리드 배향시킨 시야각 확대 필름과 바람직하게 조합하여 사용된다.

[0480] 이 때, 이용하는 셀룰로오스 아실레이트 기반의 정면 리타레이션치 Re (단위 : nm) 는 10nm ~ 100nm 의 범위가 바람직하고, 20nm ~ 70nm 가 보다 바람직하다. 또, 막두께 방향의 리타레이션치 Rth (단위 : nm) 는, 50nm ~ 300nm 의 범위가 바람직하고, 100nm ~ 250nm 가 보다 바람직하다. 또, 제 2 보호 필름 상에 형성하는 광학 이방성층의 Re 는, 10nm ~ 100nm 가 바람직하고, 20nm ~ 70nm 가 보다 바람직하며, 25nm ~ 40nm 가 더욱 바람직하다.

[0481] [ECB 모드]

[0482] 상기 편광판은, 이하와 같이 하여 ECB 모드의 액정 표시 장치에 적응했을 때에도, 광 누설 등의 문제를 발생시키지 않고, 표시 품질이 높은 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.

- [0483] 반투과형 액정 표시 장치에 사용되는 경우에는, 원편광을 만들어 내는 광학 보상 필름이 자주 사용된다. 이 경우, 광학 보상 필름으로는, 면내의 리타레이션이 광 파장의 $\lambda/4$ 이 되는 이른바 $\lambda/4$ 판이 적합하다. 가시광 영역 모두 이 조건을 만족시키기 위해, 리타레이션이 $\lambda/4$ 이 되는 광학 보상 필름과 $\lambda/2$ 판이 되는 광학 보상 필름의 지상축을 교차시키는 예가 있다 (일본 특허공보 제3236304호 참조).
- [0484] 상기 편광판은, $\lambda/4$ 판과 적층된 원 편광판으로서 사용할 수 있다.
- [0485] 본 발명에 이용하는 $\lambda/4$ 판은, 가시광 파장의 범위에 있어서 거의 완전한 원편광을 얻기 위해, 가시광 파장의 범위에 있어서 대체로 파장의 $1/4$ 의 리타레이션 (Re) 을 갖는 위상차 필름인 것이 바람직하다.
- [0486] 「가시광의 파장의 범위에 있어서 대체로 $1/4$ 의 리타레이션」이란, 파장 400 에서 700nm 에 있어서 장 파장일수록 리타레이션이 크고, 파장 450nm 에서 측정한 리타레이션치 (Re450) 가 80nm ~ 125nm 이며, 또한 파장 590 nm 에서 측정한 리타레이션치 (Re590) 가 120nm ~ 160nm 인 관계를 만족하는 범위를 나타낸다. Re590-Re450 $\geq$ 5nm 인 것이 바람직하고, Re590-Re450 $\geq$ 10nm 인 것이 보다 바람직하다.
- [0487] 본 발명에서 이용하는 $\lambda/4$ 판은, 상기의 조건을 만족하고 있으면 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 일본 공개 특허공보 평5-27118호, 일본 공개특허공보 평10-68816호, 일본 공개특허공보 평10-90521호에 기재된 복수의 폴리머 필름을 적층한 $\lambda/4$ 판, W000/65384호 공보, W000/26705호 공보에 기재된 1 매의 폴리머 필름을 연신한 $\lambda/4$ 판, 일본 공개특허공보 제2000-284126호, 일본 공개특허공보 제2002-31717호에 기재된 폴리머 필름 상에 적어도 1 층 이상의 광학 이방성층을 형성한 $\lambda/4$ 판 등 공지된 $\lambda/4$ 판을 이용할 수 있다. 또, 폴리머 필름의 지상축의 방향이나 광학 이방성층의 배향 방향은 액정 셀에 맞추어 임의의 방향으로 배치할 수 있다.
- [0488] 원 편광판에 있어서, $\lambda/4$ 판의 지상축과 상기 편광자의 투과축은, 임의의 각도로 교차할 수 있지만, $45^\circ \pm 20^\circ$ 의 범위에서 교차되는 것이 바람직하다. 단, $\lambda/4$ 판의 지상축과 상기 편광자의 투과축은 상기 이외의 범위에서 교차되어도 상관없다.
- [0489] $\lambda/4$ 판을 $\lambda/4$ 판 및 $\lambda/2$ 판을 적층하여 구성하는 경우에는, 일본 특허 번호 제3236304호나 일본 공개특허 공보 평10-68816호에 기재되어 있는 바와 같이, $\lambda/4$ 판 및 $\lambda/2$ 판의 면내의 지상축과 편광판의 투과축이 이루는 각도가 실질적으로 75° 및 15° 가 되도록 부착하는 것이 바람직하다.
- [0490] 투과형 액정 표시 장치로서 이용하는 경우, 원반 형상 액정 화합물을 하이브리드 배향시킨 시야각 확대 필름과 조합하여 이용하는 것이 바람직하다. 이 때, 셀룰로오스 기반의 Re 는, 0nm ~ 300nm 가 바람직하고, 0nm ~ 200nm 가 보다 바람직하다. Rth 는, 0nm ~ 200nm 가 바람직하고, 0nm ~ 100nm 가 보다 바람직하다. 광학 이방성층의 Re 는, 10nm ~ 100nm 가 바람직하고, 10nm ~ 50nm 가 보다 바람직하다.
- [0491] [VA 모드]
- [0492] 상기 편광판은, 이하와 같이 하여 VA 모드의 액정 표시 장치에 적응했을 때, 광 누설 등의 문제를 발생시키지 않고, 표시 품질이 높은 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.
- [0493] VA 모드의 액정 셀용 광학 보상 필름은, 전계 무인가 상태에서 액정 분자가 기판면에 대해서 수직 배향된 상태의 흑표시의 시야각 특성을 개선한다.
- [0494] 이러한 광학 보상 필름으로는, 면내의 위상차가 0 에 가깝고, 또한 두께 방향으로 위상차를 갖는 시트가 적합하다 (일본 특허 번호 제2866372호). 액정 분자는, 봉 형상으로 수직 배향하고 있고, 광학적으로 보상하기 위해서는 원반 형상의 화합물이 기판에 평행하게 배열되어 있으면 된다. 동일한 면내 리타레이션치를 갖는 연신 필름을 지상축이 직교가 되도록 적층 배치하거나, 원반 형상의 액정성 화합물을 도포 형성하거나 하는 예가 있다. 또한 편광판의 경사 방향의 직교 투과율 악화를 방지하기 위해서 액정 분자와 같은 봉 형상 화합물로 이루어지는 시트를 적층하는 예도 있다.
- [0495] 그리고, 편광판은, 상기 편광판 보호 필름을 편광자가 적어도 편면측에 적층한 것으로서 구성된다. 이와 같이 하여 얻어진 편광판이, VA (Virtical Alignment) 형 액정 셀의 일면측 또는 양면측에 형성됨으로써 VA 형 액정 표시 장치가 얻어진다.
- [0496] 상기 편광판에 사용되는 제 2 보호 필름은, 그 자체를 광학 이방성 막으로서 사용할 수도 있고, 그 때, 정면 리타레이션치 Re (단위 : nm) 는, 20nm ~ 100nm 의 범위가 바람직하고, 30nm ~ 70nm 가 보다 바람직하다.
- [0497] 또, 두께 방향 리타레이션치 Rth (단위 : nm) 는, 50nm ~ 250nm 인 것이 바람직하고, 80nm ~ 170nm 인 것이

보다 바람직하다.

- [0498] 두께 방향 리타데이션치 (Rth 치) 가 상기의 범위인 광학용 필름을 편광판 보호 필름으로서 이용한 편광판을 사용하여 VA 형 액정 표시 장치에서의 양호한 시각 특성을 얻을 수 있다.
- [0499] 또, 상기의 광학 이방성을 갖는 제 2 보호 필름 외에, 상기 편광판과 액정 셀 사이에, 임의의 위상차 필름을 이용할 수 있다. 특별히 제한되지 않지만, 연신된 노르보르넨계 수지 필름이나 폴리카보네이트계 수지 필름, 또는, 폴리아미드, 폴리에스테르 등의 수지 필름으로 형성된 위상차 필름을 이용할 수 있다.
- [0500] 상기의 조합은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 제 2 보호 필름만으로 광학 이방성을 실현할 때의, 양호한 시각 특성을 얻기 위한 대표적인 조합으로는, 제 2 편광판 보호 필름으로서, 두께가 $40\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 이고, 아실 치환도 $\text{SA}+\text{SB}$ 가 $2.30 \leq \text{SA}+\text{SB} < 2.80$, $0 \leq \text{SB} \leq 1.00$ 의 셀룰로오스 아실레이트 필름을 상기 서술한 방법에 의해 10% ~ 35% 연신하여, 원하는 광학 특성을 가진 셀룰로오스 아실레이트로 이루어지는 위상차판을 갖는 편광판을 제작하고, VA 모드의 액정 셀의 적어도 일방의 측에 점착제를 통하여 부착시키는 방법을 들 수 있다.
- 그 중에서도, 아실 치환도 $\text{SA}+\text{SB}$ 가 $2.30 \leq \text{SA}+\text{SB} < 2.60$, $0.50 < \text{SB} < 0.80$ 의 셀룰로오스 아실레이트 필름을 연신한 제 2 보호 필름을 갖는 편광판을, 셀의 양면에 부착시키는 방법, 아실 치환도 $\text{SA}+\text{SB}$ 가 $2.30 \leq \text{SA}+\text{SB} < 3.00$, $\text{SB} = 0$ 의 셀룰로오스 아실레이트 필름을 연신한 제 2 보호 필름을 갖는 편광판을 셀의 백라이트 측에 이용하여 보상하는 방법 등이 있다.
- [0501] 또, 제 2 보호 필름 이외에 위상차판을 이용하는 방법으로는, VA 모드 액정 셀과 편광판 사이에, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에스테르, 폴리(에테르케톤), 폴리(아미드이미드) 및 폴리(에스테르이미드) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 일종의 폴리머로 이루어지고, 또한 면내의 2 방향의 굴절률을 n_x 및 n_y , 두께 방향의 굴절률을 n_z 로 했을 경우, $n_x > n_y > n_z$ 의 관계를 만족하는 위상차 박막을 형성함으로써 보상하는 방법 등도 알려져 있다.
- [0502] [IPS 모드]
- [0503] 상기 편광판은 이하와 같이 하여 IPS 모드의 액정 표시 장치에 적응했을 때, 광 누설 등의 문제를 발생시키지 않고, 표시 품질이 높은 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.
- [0504] IPS 모드 액정 셀용 시야각 확대 필름은, 전계 무인 상태의 흑표시 시에 있어서, 기판면에 평행 배향된 액정 분자의 광학 보상 및 편광판의 직교 투과율의 시야각 특성 향상에 이용한다.
- [0505] IPS 모드는, 전계 무인가 상태에서 흑표시가 되고, 상하 한 쌍의 편광판 투과축은 직교하고 있다.
- [0506] 그러나, 경사에서 관찰했을 경우는, 투과축의 교차각이 90° 가 아니게 되어 누설 광이 생겨 콘트라스트가 저하된다.
- [0507] 상기 편광판을 IPS 모드 액정 셀에 이용하는 경우는, 누설 광을 저하시키기 위해 일본 공개특허공보 평10-54982 호에 기재되어 있는 바와 같은 면내의 위상차가 0 에 가깝고, 또한 두께 방향으로 위상차를 갖는 시야각 확대 필름과 바람직하게 조합하여 사용된다.
- [0508] 예를 들어, Re 가 $0\text{nm} \sim 100\text{nm}$, Rth 가 $0\text{nm} \sim 200\text{nm}$ 의 범위에 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름을 제 2 보호 필름으로서 갖는 편광판과, Re 가 $50\text{nm} \sim 300\text{nm}$, Rth 가 $0\text{nm} \sim 200\text{nm}$ 의 범위에 있는 위상차판을 조합하여 이용하는 경우나, Re 가 $0\text{nm} \sim 100\text{nm}$, Rth 가 $0\text{nm} \sim 200\text{nm}$ 의 범위에 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름 상에 광학 이방성층을 형성한 제 2 보호 필름을 갖는 편광판을 Re 가 $50\text{nm} \sim 300\text{nm}$, Rth 가 $0 \sim 200\text{nm}$ 의 위상차판과 조합하여 이용하는 경우 등을 들 수 있다.
- [0509] 또, IPS 모드의 액정 표시 장치의 광학적 보상에 사용되는 편광판에는, 하기에 제한되지 않지만, 막두께 방향으로 굴절률이 최대가 되는 위상차 필름도 바람직하게 조합하여 이용할 수 있다.
- [0510] 상기 서술한 바와 같은 수단에 의해, 셀룰로오스 아실레이트 필름에 막두께 방향으로 굴절률이 최대가 되는 특성을 갖게 함으로써 제 2 보호 필름을 갖는 편광판으로서 이용할 수 있다.
- [0511] 이러한 막두께 방향으로 굴절률 최대가 되는 필름의 바람직한 광학 특성은, 조합되는 위상차 필름의 특성에 따라 다르기도 하지만, 이하의 특성인 것이 바람직하게 사용된다. 예를 들어, Re 는 $0\text{nm} \sim 50\text{nm}$ 가 바람직하고, $0\text{nm} \sim 10\text{nm}$ 가 보다 바람직하다. 한편, Rth 는 $-20\text{nm} \sim -300\text{nm}$ 가 바람직하고, $-80\text{nm} \sim -160\text{nm}$ 가 보다 바람직하다.

- [0512] 또, IPS 모드의 액정 표시 장치의 광학적 보상에 사용되는 편광판에는, 하기에 제한되지 않지만, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 광학적 이방성을 저하시키는 첨가제를 가지고, 정면의 리타레이션이 $|Re| \leq 10$, 두께 방향의 리타레이션이 $|Rth| \leq 25$ 인 제 2 보호 필름을 포함하는 편광판이나, 아실 치환도 $SA+SB$ 가 $2.30 \leq SA+SB < 3.00$, $0 \leq SB < 1.00$, 막두께가 $40\mu m \sim 80\mu m$ 의 셀룰로오스 아실레이트 필름으로 이루어지는 제 2 보호 필름을 갖는 편광판, 또는 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름이 연신되고, 광학 이방성을 갖는 제 2 보호 필름을 갖는 편광판 등을 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0513] 또, 이들의 편광판은, 노르보르넨계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 또는 이들의 수지 상에 액정성 화합물을 도포 형성한 위상차 필름 등과 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0514] 구체적인 예로서, 셀의 백라이트측에는, 제 2 보호 필름으로서 Z-TAC (후지 필름 (주) 제조) 을 이용한 편광판을 부착하고, 시인자측에는, 제 2 보호 필름으로서, $2.30 \leq SA+SB < 2.50$, $0.80 < SB < 1.00$, 막두께가 $40\mu m$ 인 셀룰로오스 아실레이트 필름, 혹은, 막두께 방향으로 최대 굴절률을 갖는 셀룰로오스 아실레이트 필름을 갖는 편광판을 이용하고, 또한 그 편광판과 액정 셀의 사이에, 연신된 노르보르넨계 필름, 또는, 폴리카보네이트계 필름을 형성하는 실시 형태를 들 수 있다.
- [0515] 또, 셀의 백라이트측에는, 제 2 보호 필름으로서, $2.30 \leq SA+SB < 2.50$, $0.80 < SB < 1.00$, 막두께가 $40\mu m$ 의 셀룰로오스 아실레이트 필름을 갖는 편광판과 액정 셀 사이에, 두께 $80\mu m \sim 100\mu m$ 의 노르보르넨계 필름을 연신하고, Re 가 $100nm \sim 250nm$, Rth 가 $50nm \sim 150nm$ 를 갖는 위상차판을 형성하고, 시인자측에는, 제 2 보호 필름으로서, $2.30 \leq SA+SB < 2.50$, $0.80 < SB < 1.00$, 막두께가 $40\mu m$ 의 셀룰로오스 아실레이트 필름을 갖는 편광판과 액정 셀 사이에, 두께가 $50\mu m \sim 100\mu m$ 이고 Re 가 $200nm \sim 300nm$, Rth 가 $0nm \sim 50nm$ 의 범위에 있는 연신된 폴리카보네이트계 위상차판을 형성하는 보상 방식 등이 있다.
- [0516] <<반사 방지 필름>>
- [0517] 상기 편광판은, 반사 방지 필름과 조합하여 사용할 수 있다.
- [0518] 반사 방지 필름은, 불소계 폴리머 등의 저굴절률 소재를 단층 부여했을 뿐의 반사율 1.5% 정도의 필름, 혹은 박막의 다층 간섭을 이용한 반사율 1% 이하의 필름의 어떠한 것도 사용할 수 있다.
- [0519] 본 발명에서는, 투명 지지체 상에 저굴절률층, 및 저굴절률층보다 높은 굴절률을 갖는 적어도 한 층의 층 (즉, 고굴절률층, 중굴절률층) 을 적층한 구성이 바람직하게 사용된다.
- [0520] 또, 닛토 기보, 제38권, No.1, 2000년 5월, 26 페이지 ~ 28 페이지나 일본 공개특허공보 제2002-301783호 등에 기재된 반사 방지 필름도 바람직하게 사용할 수 있다. 각 층의 굴절률은 이하의 관계를 만족한다.
- [0521] 고굴절률층의 굴절률>중굴절률층의 굴절률>투명 지지체의 굴절률>저굴절률층의 굴절률 반사 방지 필름에 이용하는 투명 지지체는, 상기 서술한 편광층의 보호막에 사용하는 투명 폴리머 필름을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0522] 저굴절률층의 굴절률은, 1.20 ~ 1.55 가 바람직하고, 1.30 ~ 1.50 이 보다 바람직하다.
- [0523] 저굴절률층은, 내찰상성 (耐擦傷性), 방오성 (防汚性) 을 갖는 최외층으로서 사용하는 것이 바람직하다. 내찰상성 향상을 위해, 실리콘기나, 불소를 함유하는 소재를 이용하고 표면으로의 미끄럼성을 부여하는 것도 바람직하게 실시된다.
- [0524] 함불소 화합물로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 평9-222503호 명세서 단락 번호 [0018] ~ [0026], 일본 공개특허공보 평11-38202호 명세서 단락 번호 [0019] ~ [0030], 일본 공개특허공보 제2001-40284호 명세서 단락 번호 [0027] ~ [0028], 일본 공개특허공보 제2000-284102호 등에 기재된 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0525] 함실리콘 화합물은, 폴리실록산 구조를 갖는 화합물이 바람직하지만, 반응성 실리콘 (예, 사이라프레인 (치소 (주) 제조)) 나 양 말단에 실란올기 함유의 폴리실록산 (일본 공개특허공보 평11-258403호) 등을 사용할 수도 있다. 실란커플링제 등의 유기 금속 화합물과 특정의 불소 함유 탄화수소기 함유의 실란커플링제를 촉매 공존 하에 축합 반응으로 경화시켜도 된다 (일본 공개특허공보 소58-142958호, 일본 공개특허공보 소58-147483호, 일본 공개특허공보 소58-147484호, 일본 공개특허공보 평9-157582호, 일본 공개특허공보 평11-106704호, 일본

공개특허공보 제2000-117902호, 일본 공개특허공보 제2001-48590호, 일본 공개특허공보 제2002-53804호 기재된 화합물 등).

- [0526] 저굴절률층에는, 상기 이외의 첨가제로서 충전제 (예를 들어, 이산화규소 (실리카), 함불소 입자 (불화 마그네슘, 불화 칼슘, 불화 바륨) 등의 1 차 입자 평균 직경이 1nm ~ 150nm 의 저굴절률 무기 화합물, 일본 공개특허공보 평11-3820호의 단락 번호 [0020] ~ [0038] 에 기재된 유기 미립자 등), 실란커플링제, 미끄럼제, 계면 활성제 등을 함유시키는 것도 바람직하게 실시할 수 있다.
- [0527] 저굴절률층은, 기상법 (진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 도금법, 플라즈마 CVD 법 등) 에 의해 형성되어도 되고, 저렴하게 제조할 수 있는 점에서, 도포법으로 형성하는 것이 바람직하다.
- [0528] 도포법으로는, 딥 코트법, 에어 나이프 코트법, 커텐 코트법, 롤러 코트법, 와이어 바 코트법, 그라비아 코트법, 마이크로 그라비아법을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0529] 저굴절률층의 막두께는, 30nm ~ 200nm 인 것이 바람직하고, 50nm ~ 150nm 인 것이 보다 바람직하며, 60nm ~ 120nm 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0530] 중굴절률층 및 고굴절률층은, 평균 입경 100nm 이하의 고굴절률의 무기 화합물 초미립자를 매트릭스용 재료로 분산한 구성으로 하는 것이 바람직하다.
- [0531] 고굴절률의 무기 화합물 미립자로는, 굴절률 1.65 이상의 무기 화합물, 예를 들어, Ti, Zn, Sb, Sn, Zr, Ce, Ta, La, In 등의 산화물, 이들의 금속 원자를 함유하는 복합 산화물 등을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0532] 이러한 초미립자는, 입자 표면을 표면 처리제로 처리하거나 (실란커플링제 등 : 일본 공개특허공보 평11-295503호, 일본 공개특허공보 평11-153703호, 일본 공개특허공보 제2000-9908호, 음이온성 화합물 혹은 유기 금속 커플링제 : 일본 공개특허공보 제2001-310432호 등), 고굴절률 입자를 코어로 한 코어 쉘 구조로 하거나 (일본 공개특허공보 제2001-166104호 등), 특정의 분산제를 병용하는 (예, 일본 공개특허공보 평11-153703호, 미국 특허번호 US6210858B1, 일본 공개특허공보 제2002-2776069호 등) 등의 양태로 사용할 수 있다.
- [0533] 매트릭스용 재료로는, 종래 공지된 열가소성 수지, 경화성 수지 피막 등을 사용할 수 있지만, 일본 공개특허공보 제2000-47004호, 일본 공개특허공보 제2001-315242호, 일본 공개특허공보 제2001-31871호, 일본 공개특허공보 제2001-296401호 등에 기재된 다관능성 재료나, 일본 공개특허공보 제2001-293818호 등에 기재된 금속 알콕시드 조성물로부터 얻어지는 경화성 막을 사용할 수도 있다.
- [0534] 고굴절률층의 굴절률은, 1.70 ~ 2.20 인 것이 바람직하다. 고굴절률층의 두께는, 5nm ~ 10 μ m 인 것이 바람직하고, 10nm ~ 1 μ m 인 것이 보다 바람직하다.
- [0535] 중굴절률층의 굴절률은, 저굴절률층의 굴절률과 고굴절률층의 굴절률 사이의 값이 되도록 조정한다. 중굴절률층의 굴절률은, 1.50 ~ 1.70 인 것이 바람직하다.
- [0536] 반사 방지 필름의 헤이즈는, 5% 이하인 것이 바람직하고, 3% 이하가 보다 바람직하다. 또 막의 강도는, JIS K5400 에 의한 연필 경도 시험으로 H 이상인 것이 바람직하고, 2H 이상인 것이 보다 바람직하며, 3H 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0537] <<휘도 향상 필름>>
- [0538] 상기 편광판은, 휘도 향상 필름과 조합하여 사용할 수 있다. 휘도 향상 필름은, 원편광 혹은 직선 편광의 분리 기능을 갖고, 편광판과 백라이트 사이에 배치되며, 일방의 원편광 혹은 직선 편광을 백라이트측에 후방 반사 혹은 후방 산란한다.
- [0539] 백라이트부로부터의 재반사광은, 부분적으로 편광 상태를 변화시켜, 휘도 향상 필름 및 편광판에 재입사할 때, 부분적으로 투과하기 위해, 이 과정을 반복함으로써 광 이용 비율이 향상되어 정면 휘도가 1.4 배 정도로 향상된다.
- [0540] 휘도 향상 필름으로는, 이방성 반사 방식 및 이방성 산란 방식이 알려져 있고, 모두 본 발명의 편광판과 조합할 수 있다.
- [0541] 이방성 반사 방식으로는, 1 축 연신 필름과 미연신 필름을 다중으로 적층하여, 연신 방향의 굴절률 차를 크게 함으로써 반사를 그리고 투과율의 이방성을 갖는 휘도 향상 필름이 알려져 있고, 유전체 미러의 원리를 이용한 다층막 방식 (W095/17691호, W095/17692호, W095/17699호의 각 명세서 기재) 이나 콜레스테릭 액정 방식 (유럽

특허 606940A2 호 명세서, 일본 공개특허공보 평8-271731호 기재)이 알려져 있다.

- [0542] 유전체 미러의 원리를 이용한 다층 방식의 휘도 향상 필름으로는, DBEF-E, DBEF-D, DBEF-M (모두 3M 사 제조), 콜레스테릭 액정 방식의 휘도 향상 필름으로는 NIPOCS (닛토 전공 (주) 제조) 이 본 발명에서 바람직하게 사용된다. NIPOCS 에 대해서는, 닛토 기보, 제38권, No.1, 2000년 5월, 19 페이지 ~ 21 페이지 등을 참고로 할 수 있다.
- [0543] 또, 본 발명에서는, W097/32223호, W097/32224호, W097/32225호, W097/32226호의 각 명세서 및 일본 공개특허공보 평9-274108호, 일본 공개특허공보 평11-174231호의 각 공보에 기재된 정의 고유 복굴절성 폴리머와 부의 고유 복굴절성 폴리머를 블렌드하여, 1 축 연신한 이방성 산란 방식의 휘도 향상 필름과 조합하여 사용하는 것도 바람직하다.
- [0544] 이방성 산란 방식 휘도 향상 필름으로는, DRPF-H (3M 사 제조) 가 바람직하다. 본 발명의 편광판과 휘도 향상 필름은, 접착제를 통하여 부착된 형태, 혹은 편광판의 보호막 일방을 휘도 향상 필름으로 한 일체형으로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0545] <<다른 기능성 광학 필름>>
- [0546] 상기 편광판에는, 추가로, 하드 코트층, 전방 산란층, 안티글레어 (방현) 층, 가스배리어층, 미끄럼층, 대전 방지층, 하도층이나 보호층 등을 형성한 기능성 광학 필름과 조합하여 사용하는 것도 바람직하다. 또, 이들의 기능층은 서로, 상기 서술한 반사 방지층이나 광학 이방성층 등과 동일층 내에서 복합시켜 사용하는 것도 바람직하다.
- [0547] [하드 코트층]
- [0548] 상기 편광판은, 내찰상성 등의 역학적 강도를 부여하기 위해, 하드 코트층을, 투명 지지체의 표면에 형성한 기능성 광학 필름과 조합하는 것이 바람직하게 실시된다. 하드 코트층을, 상기 서술한 반사 방지 필름에 적용하여 이용하는 경우에는, 특히, 투명 지지체와 고굴절률층 사이에 형성하는 것이 바람직하다.
- [0549] 하드 코트층은, 광, 및 열 중 적어도 어느 하나에 경화성 화합물의 가교 반응, 또는, 중합 반응에 의해 형성되는 것이 바람직하다. 경화성 관능기로는, 광중합성 관능기가 바람직하고, 또, 가수 분해성 관능기 함유의 유기 금속 화합물은 유기 알콕시실릴 화합물이 바람직하다.
- [0550] 하드 코트층의 구체적인 구성 조성물로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 제2002-144913호, 일본 공개특허공보 제2000-9908호, W000/46617호 등에 기재된 것을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0551] 하드 코트층의 막두께는, 0.2 μ m ~ 100 μ m 인 것이 바람직하다.
- [0552] 하드 코트층의 강도는, JIS K5400 에 따른 연필 경도 시험에서, H 이상인 것이 바람직하고, 2H 이상인 것이 보다 바람직하며, 3H 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, JIS K5400 에 따른 테이프 시험으로, 시험 전후의 시험편의 마모량이 적을수록 바람직하다.
- [0553] 하드 코트층을 형성하는 재료는, 에틸렌성 불포화기를 함유하는 화합물, 개환 중합성기를 함유하는 화합물을 이용할 수 있고, 이들 화합물은 단독 혹은 조합하여 이용할 수 있다.
- [0554] 에틸렌성 불포화기를 함유하는 화합물의 바람직한 예로는, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트 등의 폴리올의 폴리아크릴레이트류 ; 비스페놀 A 디글리시딜에테르의 디아크릴레이트, 헥산디올 디글리시딜에테르의 디아크릴레이트 등의 에폭시아크릴레이트류 ; 폴리이소시아네이트와 히드록시 에틸아크릴레이트 등의 수산기 함유 아크릴레이트의 반응에 의해 얻어지는 우레탄 아크릴레이트 등을 바람직한 화합물로서 들 수 있다.
- [0555] 또, 시판 화합물로는, EB-600, EB-40, EB-140, EB-1150, EB-1290K, IRR214, EB-2220, TMPTA, TMPTMA (이상, 다이셀 · 유시비 (주) 제조), UV-6300, UV-1700B (이상, 닛폰 합성 화학 공업 (주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0556] 또, 개환 중합성기를 함유하는 화합물의 바람직한 예로는, 글리시딜에테르류로서 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 트리메틸올 에탄 트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판 트리글리시딜에테르, 글리세롤 트리글리시딜에테르, 트리글리시딜 트리스히드록시에틸 이소시아누레이트, 소르비톨테트라글리시딜에테르, 펜타에리스리톨 테트라글리시딜에테르, 크레졸 노볼락 수지의 폴리글리시딜에테르,

페놀노볼락 수지의 폴리글리시딜에테르 등, 지환식 에폭시류로서 세록사이드 2021P, 세록사이드 2081, 에포리드 GT-301, 에포리드 GT-401, EHPE3150CE (이상, 다이셀 화학 공업 (주) 제조), 페놀노볼락 수지의 폴리시클로헥실 에폭시메틸에테르 등, 옥세탄류로서 OXT-121, OXT-221, OX-SQ, PNOX-1009 (이상, 토아 합성 (주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0557] 그 외에, 글리시딜(메타)아크릴레이트의 중합체, 혹은 글리시딜(메타)아크릴레이트와 공중합 가능한 모노머의 공중합체를 하드 코트층에 사용할 수도 있다.

[0558] 하드 코트층에는, 하드 코트층의 경화 수축의 저감, 기재와의 밀착성의 향상, 본 발명의 하드 코트 처리 물품의 겹을 저감시키기 위한, 규소, 티탄, 지르코늄, 알루미늄 등의 산화물 미립자나 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리(메타)아크릴산 에스테르류, 폴리디메틸실록산 등의 가교 입자, SBR, NBR 등의 가교 고무 미립자 등의 유기 미립자 등의 가교 미립자를 첨가하는 것도 바람직하게 실시된다.

[0559] 이들 가교 미립자의 평균 입경은, 1nm ~ 20,000nm 인 것이 바람직하다. 또, 가교 미립자의 형상은, 구 형상, 봉 형상, 침 형상, 판 형상 등 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 미립자의 첨가량은 경화 후의 하드 코트층의 60 체적% 이하인 것이 바람직하고, 40 체적% 이하가 보다 바람직하다.

[0560] 상기에서 기재한 산화물 미립자를 첨가하는 경우, 일반적으로 바인더 폴리머와의 친화성이 나쁘기 때문에, 규소, 알루미늄, 티타늄 등의 금속을 함유하고, 또한 알콕시드기, 카르복실산기, 술폰산기, 포스포산기 등의 관능기를 갖는 표면 처리제를 이용하여 표면 처리를 실시하는 것도 바람직하게 실시된다.

[0561] 하드 코트층은, 열 또는 활성 에너지선을 이용하여 경화하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 방사선, 감마선, 알파선, 전자선, 자외선 등의 활성 에너지선을 이용하는 것이 보다 바람직하며, 안전성, 생산성을 고려하면 전자선, 자외선을 이용하는 것이 특히 바람직하다. 열로 경화시키는 경우는, 플라스틱 자체의 내열성을 고려하여, 가열 온도는 140℃ 이하가 바람직하고, 100℃ 이하가 보다 바람직하다.

[0562] [전방 산란층]

[0563] 전방 산란층은, 본 발명의 편광판을 액정 표시 장치에 적용했을 때의, 상하 좌우 방향의 시야각 특성 (색상과 휘도 분포) 을 개량하기 위해서 사용된다.

[0564] 본 발명에서는, 굴절률의 상이한 미립자를 바인더 분산한 구성이 바람직하고, 예를 들어, 전방 산란 계수를 특정한 일본 공개특허공보 평11-38208호, 투명 수지와 미립자의 상대 굴절률을 특정 범위로 한 일본 공개특허공보 제2000-199809호, 헤이즈 값을 40% 이상으로 규정한 일본 공개특허공보 제2002-107512호 등의 구성을 사용할 수 있다.

[0565] 또, 본 발명의 편광판을 헤이즈의 시야각 특성을 제어하기 위해, 스미토모 화학의 기술 리포트「광기능성 필름」31 페이지 ~ 39 페이지에 기재된「루미스티」와 조합하여 사용하는 것도 바람직하게 실시할 수 있다.

[0566] [안티글레이층]

[0567] 안티글레이 (방현) 층은, 반사광을 산란시키고 반사를 방지하기 위해서 사용된다.

[0568] 안티글레이 기능은, 액정 표시 장치의 최표면 (표시측) 에 요철을 형성함으로써 얻어진다. 안티글레이 기능을 갖는 광학 필름의 헤이즈는, 3% ~ 30% 인 것이 바람직하고, 5% ~ 20% 인 것이 보다 바람직하며, 7% ~ 20% 인 것이 더욱 바람직하다.

[0569] 필름 표면에 요철을 형성하는 방법은, 예를 들어, 미립자를 첨가하여 막 표면에 요철을 형성하는 방법 (예를 들어, 일본 공개특허공보 제2000-271878호 등), 비교적 큰 입자 (입경 0.05 μ m ~ 2 μ m) 를 소량 (0.1 질량% ~ 50 질량%) 첨가하여 표면 요철막을 형성하는 방법 (예를 들어, 일본 공개특허공보 제2000-281410호, 일본 공개특허공보 제2000-95893호, 일본 공개특허공보 제2001-100004호, 일본 공개특허공보 제2001-281407호 등), 필름 표면에 물리적으로 요철 형상을 전사하는 방법 (예를 들어, 엠보싱 가공 방법으로서, 일본 공개특허공보 소63-278839호, 일본 공개특허공보 평11-183710호, 일본 공개특허공보 제2000-275401호 등 기재) 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0570] 이들 기능층은, 편광자측 및 편광자와 반대면의 어느 편면, 혹은 양면에 형성하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0571] (액정 표시 장치)

- [0572] 다음으로, 본 발명의 편광판이 사용되는 액정 표시 장치에 대해 설명한다.
- [0573] 도 2 는, 본 발명의 편광판이 사용되는 액정 표시 장치의 일례이다.
- [0574] 도 2 에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 액정 표시 장치는, 액정 셀 (15 ~ 19), 및 액정 셀 (15 ~ 19) 을 협지하여 배치된 상측 편광판 (11) 과 하측 편광판 (22) 을 갖는다.
- [0575] 편광판은 편광자 및 한 쌍의 투명 보호 필름에 의해 협지되어 있지만, 도 2 중에서는 일체화된 편광판으로서 나타내고, 상세 구조는 생략한다.
- [0576] 액정 셀은, 상측 기관 (15) 및 하측 기관 (18) 과, 이들에 협지되는 액정 분자 (17) 로 형성되는 액정층으로 이루어진다. 액정 셀은, ON·OFF 표시를 실시하는 액정 분자의 배향 상태의 차이이고, TN (Twisted Nematic), IPS (In-Plane Switching), OCB (Optically Compensatory Bend), VA (Vertically Aligned), ECB (Electrically Controlled Birefringence) 와 같은 표시 모드로 분류되지만, 본 발명의 편광판은 투과 및 반사형에 의하지 않고, 어느 표시 모드에도 사용할 수 있다.
- [0577] 기관 (15 및 18) 의 액정 분자 (17) 에 접촉하는 표면 (이하, 「내면」이라고 하는 경우가 있다) 에는, 배향막 (도시 생략) 이 형성되어 있고, 배향막 상에 행해진 러빙 처리 등에 의해, 전계 무인가 상태 혹은 저인가 상태에 있어서의 액정 분자 (17) 의 배향이 제어되어 있다. 또, 기관 (15 및 18) 의 내면에는, 액정 분자 (17) 로 이루어지는 액정층에 전계를 인가할 수 있는 투명 전극 (도시 생략) 이 형성되어 있다.
- [0578] TN 모드의 러빙 방향은 상하 기관에서 서로 직교하는 방향으로 행하고, 그 힘과 러빙 횟수 등으로 틸트각의 크기를 제어할 수 있다. 배향막은 폴리이미드 막을 도포 후 소성하여 형성한다. 액정층의 비틀림 각 (트위스트 각) 의 크기는, 상하 기관의 러빙 방향의 교차각과 액정 재료에 첨가되는 카이럴제에 의해 정해진다. 여기에서는 트위스트 각이 90° 가 되도록 하기 위해 피치 60 μ m 정도의 카이럴제를 첨가하였다.
- [0579] 또한, 트위스트 각은, 노트북이나 PC 모니터, 텔레비전용의 액정 표시 장치의 경우에는, 90° 근방 (85 에서 95°) 으로, 휴대 전화 등의 반사형 표시 장치로서 사용하는 경우에는 0 에서 70° 로 설정한다. 또 IPS 모드나 ECB 모드에서는, 트위스트 각이 0° 가 된다. IPS 모드에서는 전극이 하측 기관 (18) 에만 배치되고, 기관면에 평행한 전계가 인가된다. 또, OCB 모드에서는, 트위스트 각이 없어, 틸트각이 커져, VA 모드에서는 액정 분자 (17) 가 상하 기관에 수직으로 배향한다.
- [0580] 여기서, 액정층의 두께 d 와 굴절률 이방성 Δn 의 곱 Δnd 의 크기는 백표시 시의 밝기를 변화시킨다. 이 때문에 최대 밝기를 얻기 위해서 표시 모드마다 그 범위를 설정한다.
- [0581] 상측 편광판 (11) 의 흡수축 (12) 과 하측 편광판 (22) 의 흡수축 (23) 의 교차각은 일반적으로 대략 직교로 적층함으로써 고콘트라스트를 얻을 수 있다.
- [0582] 액정 셀의 상측 편광판 (11) 의 흡수축 (12) 과 상측 기관 (15) 의 러빙 방향의 교차각은 액정 표시 모드에 따라 상이하지만, TN, IPS 모드에서는 일반적으로 평행이나 수직으로 설정한다. OCB, ECB 모드에서는 45° 로 설정하는 것이 많다. 단, 표시색의 색조나 시야각의 조정을 위해서 각 표시 모드에서 최적치가 상이하여, 이 범위로 제한되는 것은 아니다.
- [0583] 상기 편광판이 사용되는 액정 표시 장치는, 도 2 의 구성으로 제한되지 않고, 다른 부재를 포함하고 있어도 된다. 예를 들어, 액정 셀과 편광자 사이에 컬러 필터를 배치해도 된다.
- [0584] 또, 액정 셀과 편광판 사이에, 별도로, 전술한 시야각 확대 필름 (13, 20) 을 배치할 수도 있다. 편광판 (11, 22) 과 시야각 확대 필름 (13, 20) 은 점착제로 부착시킨 적층 형태로 배치되어도 되고, 액정 셀측 보호막의 일방을 시야각 확대에 사용한, 이른바 일체형 타원 편광판으로서 배치되어도 된다.
- [0585] 또, 투과형으로서 사용하는 경우에는, 냉음극 혹은 열음극 형광관, 혹은 발광 다이오드, 필드 에미션 소자, 일렉트로 루미네센트 소자를 광원으로 하는 백라이트를 배면에 배치할 수 있다. 또, 본 발명의 편광판이 사용되는 액정 표시 장치는, 반사형이어도 되고, 이러한 경우에는, 편광판은 관찰측에 1 매 배치한 것만이어도 되고, 액정 셀 배면 혹은 액정 셀의 하측 기관의 내면에 반사막을 설치한다. 물론 상기 광원을 이용한 프런트 라이트를 액정 셀 관찰측에 형성해도 된다.
- [0586] 본 발명에 의하면, 열, 습도에 의한 투과율, 편광도의 변화가 작은 내구성이 우수한 편광판을 제공할 수 있다.

- [0587] 또, 본 발명에 의하면, 현저한 색 변화를 발생시키지 않고, 표시 품질이 높은 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.
- [0588] 실시예
- [0589] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 실시형태는 이들로 제한되는 것은 아니다.
- [0590] <시클로올레핀계 수지 필름 A-1 의 제작>
- [0591] ZEONOR1420 (노르보르넨류의 개환 중합체의 수소화물, 일본 제온사 제조, Tg 140℃) 의 펠릿을 이용하였다.
- [0592] 실린더 내경이 50mm, 추진기 L/D 가 28 인 단축 압출 성형기 (닛폰 제강소 제조) 를 이용하여 배럴 온도 260℃ 에서 상기 펠릿을 용융 압출하고, 다이 온도 260℃ 의 코트 행거 다이로부터 폭 650mm 의 시트상 용융 수지를 압출하고, 제 1 냉각 드럼 (직경 200mm, 온도 T1:135℃, 둘레 회전 속도 R1 : 12.50m/초) 에 밀착시켜, 즉시 나이프 코터에 의해 제 1 냉각 드럼을, 이어서 제 2 냉각 드럼 (직경 350mm, 온도 T2 : 125℃, 둘레 회전 속도 R2 : 14.46m/초), 이어서 제 3 냉각 드럼 (직경 350mm, 온도 T3 : 80℃, 둘레 회전 속도 R3 : 14.40m/초) 에 순차 밀착시켜 이송하고, 축차, 냉각 그리고 냉각 드럼면 전사에 의한 표리면을 평활화하여, 폭 550mm (네크인은 좌우 각 50mm) 의 열가소성 수지제 필름이 얻어지고, 조정 드럼을 거친 후, 커터에 의해 양방의 단으로부터 각 30mm 를 가장자리로서 제거하고, 권취 드럼에 의해 롤상으로 권취하여, 롤상의 광학용 필름을 얻었다. 이 때, 제 1 냉각 드럼에서의 시트상 열가소성 수지의 접촉 시간 t1 는 3.1 (초), 제 1 냉각 드럼을 떨어질 때의 수지 온도를 T1 는 132 (℃), $t1 \times (T1 - Tg)$ 는 -12 (단위 : 초 · deg) 이었다. 이와 같이 하여, 두께 80 μ m 의 노르보르넨계 수지 필름을 압출하여, 성형하였다.
- [0593] (폴리에스테르계 수지 필름 A-2 의 제작)
- [0594] 폴리에스테르의 칩 재료를, 헨셀 믹서, 및 패들 드라이어 건조기 내에서 함수율 50ppm 이하로 건조시킨 후, 히터 온도를 280℃ ~ 300℃ 로 설정한 압출기 내에서 용융시켰다.
- [0595] 용융시킨 폴리에스테르 수지를, 다이부에서 정전 인가된 칠러를 상에 토출시켜, 비결정 베이스를 얻었다.
- [0596] 이 비결정 베이스를, 베이스 흐름 방향으로 연신비 3.3 배로 연신 후, 베이스 폭 방향으로 연신비 3.9 배로 연신하고, 두께 100 μ m 의 폴리에스테르계 수지 필름 A-2 를 제작하였다.
- [0597] <폴리카보네이트계 수지 필름 A-3 의 제작>
- [0598] 폴리카보네이트 수지 (점도 평균 분자량 4 만, 비스페놀 A 형) 100부, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-t-부틸페닐)-벤조트리아졸 1.0부, 메틸렌클로라이드 430부, 메탄올 90 부를 밀폐 용기에 투입하고, 가압 하에서 80℃ 로 보온하여 교반하면서 완전하게 용해시켜, 도포 조성물을 얻었다.
- [0599] 다음으로, 이 도포 조성물 A 를 여과하고, 냉각시켜 33℃ 로 유지하고, 스테인리스 밴드 상에 균일하게 유연하여, 33℃ 에서 5 분간 건조시켰다.
- [0600] 다음으로, 스테인리스 밴드 상으로부터 박리 후, 다수의 롤로 반송시키면서 건조를 종료시켜 막두께 100 μ m 의 폴리카보네이트 필름을 얻었다.
- [0601] <염화 비닐리텐계 수지 필름 A-4 의 제작>
- [0602] <<피복층 (1) 의 도포액의 제작>>
- [0603] [피복층 (1) 도포액의 조성]
-
- 염소함유중합체 : R 2 0 4 1 2 g
- { 아사히화학라이프&리빙 (주)제조 「사란 레진 R 2 0 4」 }
- 테트라 히드로푸란 6 3 g
- [0604]
- [0605] <<피복층 (1) 의 도포 형성>>
- [0606] 80 μ m 의 두께의 트리아세틸셀룰로오스 필름 (TAC-TD80U, 후지 필름 (주) 제조) 상에 스로틀 다이를 갖는 코터를

이용하여 피복층 (1) 용 도포액을 건조 후의 두께가 3 μ m 가 되도록 도포하였다. 반송 속도 30 μ m/분의 조건에서 도포하고, 60℃ 에서 100℃ 5분 건조시켜, 권취하였다.

[0607] <비닐알코올계 수지층 피복 필름 A-5, A-6 의 제작>

[0608] <<비닐알코올계 중합체로 이루어지는 피복층 (2) 의 제작>>

[0609] [피복층 (2) 의 도포액의 제작]

· 비닐 알코올계 중합체 HR-3010 ((주) 쿠라레제조) · · · · · 5 질량부

· 수중 고압 분산제 마이카 ME-100 (고형분비 5 질량 %, 코프 케미컬 제조)

· · · · · 10 질량부

· 물 · · · · · 100 질량부

[0610]

[0611] ME-100 은 원하는 농도가 되도록 물과 혼합하고, 그 후, 고압 분산기를 이용하여 30Mpa 에서 3 회 고압 분산 처리하여, 수중으로 분산시켰다. HR-3010 은 95℃ 의 물에서 2 시간 교반함으로써, 용해시켰다. 그 후 양자를 혼합하여 피복층 (2) 의 도포액을 제작하였다.

[0612] <<피복층 (2) 의 도포 형성>>

[0613] 트리아세틸셀룰로오스 (TAC-TD80U, 후지 필름 (주) 제조) 의 피복층을 형성하는 측을 1mol/L 의 알칼리 용액, 50℃ 에서 비누화 처리를 행하였다.

[0614] 그 후, 트리아세틸셀룰로오스 필름의 비누화 처리면 상에 스로틀 다이를 갖는 코터를 이용하여 피복층 (2) 용 도포액을 건조 후의 막두께가 5 μ m 가 되도록 도포하였다. 그 후, 반송 속도 30m/분의 조건에서 도포하고, 130℃, 5 분간 건조시켜, 권취하였다.

[0615] <제 1 보호 필름의 제작>

[0616] <<제 1 보호 필름 B-1 의 제작>>

[0617] -전 처리-

[0618] 상기 시클로올레핀계 수지 필름 A-1 의 양면에, 고주파 발진기 (코로나 제너레이터 HV05-2, Tamtec 사 제조) 를 이용하여 출력 전압 100%, 출력 250W 이고, 직경 1.2mm 의 와이어 전극으로, 전극 길이 240mm, 워크 전극간 1.5 mm 의 조건에서 3 초간 코로나 방전 처리를 실시하여, 표면 장력이 0.072N/m 가 되도록 표면 개질하였다.

[0619] <하도층의 도포 형성>

[0620] 전 처리를 한 시클로올레핀계 수지 필름 A-1 의 양면에, 하기에 나타내는 하도층용 도포액을, 건조 막두께가 90 nm 가 되도록 도포하였다.

[0621] [하도층용 도포액의 조성]

· 스티렌 부타디엔 라텍스 (고형분 43%) · · · · · 300 g

· 2, 4-디클로로-6 히드록시 -s-트리아진 나트륨 염 (8%) · · · · · 49 g

· 증류수 · · · · · 1,600 g

[0622]

[0623] <하드 코트층의 도포 형성>

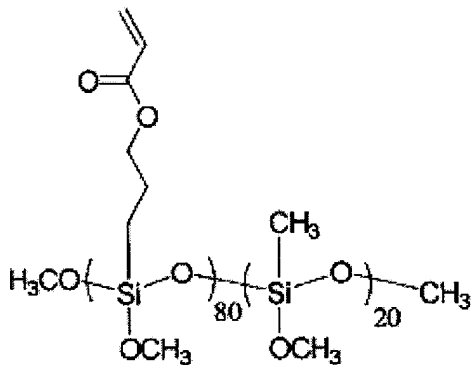
[0624] <<졸 액 (1) 의 조제>>

[0625] 온도계, 질소 도입관, 적하 로트를 구비한 1,000mL 의 반응 용기에, 아크릴록시옥시프로필트리메톡시실란 187g (0.80mol), 메틸트리메톡시실란 27.2g (0.20mol), 메탄올 320g (10mol) 와 KF 0.06g (0.001mol) 를 주입하고, 교반 하 실온에서 물 15.1g (0.86mol) 를 천천히 적하시켰다. 적하 종료 후 실온에서 3 시간 교반한 후, 메탄올 환류 하 2 시간 가열 교반하였다.

[0626] 이 후, 저비분을 감압 증류 제거하고, 다시 여과함으로써 졸 액 (1) 을 120g 얻었다. 이와 같이 하여 얻은 물질을 GPC 측정한 결과, 질량 평균 분자량은 1,500 이며, 올리고머 성분 이상의 성분 중, 분자량이 1,000 ~

20,000 의 성분은 30% 이었다. 또, $^1\text{H-NMR}$ 의 측정 결과로부터, 얻어진 물질의 구조는, 하기 일반식 (1) 로 표시되는 구조였다.

화학식 8



80 : 20은 몰비

일반식 (1)

[0627]

[0628] 또한, ²⁹Si-NMR 측정에 의한 축합률 α 는 0.56 이었다. 이 분석 결과로부터, 본 실란커플링제 졸의 대부분은 직쇄상 구조 부분인 것을 알았다.

[0629] 또, 가스 크로마토그래피 분석으로부터, 원료인 아크릴록시프로필 트리메톡시실란은 5% 이하의 잔존율이었다.

[0630] <<하드 코트층용 도포액의 조제>>

[0631] [하드 코트층용 도포액의 조성]

• PET-30	40.0 g
• DPHA	10.0 g
• 이르가큐어 184	2.0 g
• SX-350 (30%)	2.0 g
• 가교 아크릴-스티렌 입자 (30%)	13.0 g
• FP-13	0.06 g
• 줄액 1	11.0 g
• 톨루엔	38.5 g

[0632]

[0633] 상기 도포액을, 구멍 직경 30 μ m 의 폴리프로필렌제 필터로 여과하여, 하드 코트층용 도포액을 조제하였다.

[0634] 각각 사용한 화합물을 이하에 나타낸다.

[0635] · PET-30 : 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트의 혼합물 (닛폰 화약 (주) 제조)

[0636] · 이르가큐어 184 : 중합 개시제 (치바·스페셜티·케미컬즈 (주) 제조)

[0637] · SX-350 : 평균 입경 $3.5\mu\text{m}$ 가교 폴리스티렌 입자 (굴절률 1.60, 소켄 화학 (주) 제조, 30% 톨루엔 분산액, 폴리트론 분산기에서 10,000rpm 으로 20 분 분산 후 사용)

[0638] · 가교 아크릴-스티렌 입자 : 평균 입경 $3.5\mu\text{m}$ (굴절률 1.55, 소켄 화학 (주) 제조, 30% 톨루엔 분산액, 폴리트론 분산기에서 10,000rpm 으로 20 분 분산 후 사용)

[0639] 제작된 상기 시클로올레핀계 수지 필름 A-1 을 롤 형태로 권취하고, 스톱트 다이를 갖는 코터를 이용하여 하드 코팅층용 도포액을 백업롤 상의 편광판 보호 필름의 피복층을 형성하지 않은 면 상에 직접 압출하여

도포하였다. 반응 속도 30m/분의 조건에서 도포하고, 30℃ 에서 15 초간, 90℃ 에서 20 초간 건조시킨 후, 추가로 질소 퍼지 하에서 160W/cm 의 공랭 (空冷) 메탈 할라이드 램프 (아이그래픽스 (주) 제조) 를 이용하여 조사량 90mJ/cm² 의 자외선을 조사하여 도포층을 경화시키고, 두께 6μm 의 방현성을 갖는 방현층을 형성하여, 권취하고, 시클로올레핀계 수지 필름 A-1 에 하드 코트층을 형성하였다.

[0640] <저굴절률층의 도포 형성>

[0641] <<퍼플루오로올레핀 공중합체 (1) 의 합성>>

[0642] 내용량 100mL 의 스테인리스제 교반기 부착 오토클레이브에 아세트산 에틸 40mL, 히드록시에틸비닐에테르 14.7g, 및 과산화 디라우로일 0.55g 를 주입하고, 계 내를 탈기시켜 질소 가스로 치환하였다.

[0643] 또한, 헥사플루오로프로필렌 (HFP) 25g 을 오토클레이브 중에 도입하여 65℃ 까지 승온시켰다. 오토클레이브 중의 온도가 65℃ 에 도달한 시점의 압력은, 0.53MPa (5.4kg/cm²) 이었다.

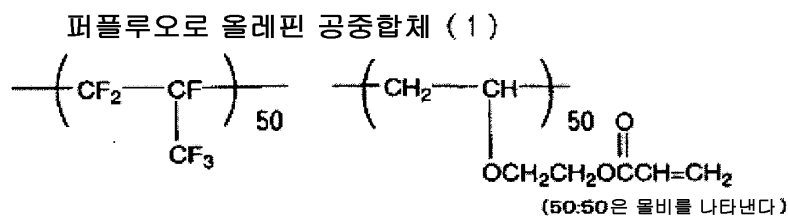
[0644] 그 온도를 유지하고, 8 시간 반응을 계속하여, 압력이 0.31MPa (3.2kg/cm²) 에 도달한 시점에서 가열을 멈추고 방랭 (放冷) 하였다.

[0645] 실온까지 내온이 내려간 시점에서, 미반응의 모노머를 꺼내고, 오토클레이브를 개방하여 반응액을 꺼내었다. 얻어진 반응액을 대과잉의 헥산에 투입하여, 디캔테이션 (decantation) 에 의해 용제를 제거함으로써 침전된 폴리머를 꺼내었다.

[0646] 또한, 이 폴리머를 소량의 아세트산 에틸에 용해시켜 헥산으로부터 2 회 재침전을 실시함으로써 잔존 모노머를 완전하게 제거하였다. 건조 후 폴리머 28g 을 얻었다.

[0647] 다음으로, 그 폴리머의 20g 을 N,N-디메틸아세트아미드 100mL 에 용해, 빙랭 하 아크릴산 클로라이드 11.4g 를 적하시킨 후, 실온에서 10 시간 교반하였다. 반응액에 아세트산 에틸을 첨가하여 수세, 유기층을 추출 후 농축시키고, 얻어진 폴리머를 헥산으로 재침전시킴으로써, 하기 일반식 (2) 에 나타내는 퍼플루오로 올레핀 공중합체 (1) 를 19g 얻었다. 얻어진 폴리머의 굴절률은 1.421 이었다.

화학식 9



일반식 (2)

[0648] <<졸 액 (2) 의 조제>>

[0649] 교반기, 환류 냉각기를 구비한 반응기, 메틸에틸케톤 120부, 아크릴로일옥시 프로필 트리메톡시실란 (KBM-5103, 신에츠 화학 공업 (주) 제조) 100부, 디이소프로폭시알루미늄에틸아세토아세테이트 3부를 첨가하여 혼합한 후, 이온 교환수 30부를 첨가하여, 60℃ 에서 4 시간 반응시킨 후, 실온까지 냉각시켜, 졸 액 (2) 를 얻었다.

[0651] 질량 평균 분자량은 1,600 이며, 올리고머 성분 이상의 성분 중, 분자량이 1,000 ~ 20,000 의 성분은 100% 이었다. 또, 가스 크로마토그래피 분석으로부터, 원료의 아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란은 전혀 잔존하지 않았다.

[0652] <<저굴절률층용 도포액의 조제>>

[0653] 폴리실록산 및 수산기를 함유하는 굴절률 1.44 의 열가교성 함불소 폴리머 (JTA113, 고휘분 농도 6%, JSR (주) 제조) 13g, 콜로이달 실리카 분산액 MEK-ST-L (상품명, 평균 입경 45nm, 고휘분 농도 30%, 닛산 화학 (주) 제조) 1.3g, 상기 졸 액 (2) 를 0.65g, 및 메틸에틸케톤 4.4g, 시클로헥산은 1.2g 를 첨가, 교반한 후, 구멍 직경 1μm 의 폴리프로필렌제 필터로 여과하여, 저굴절률층 도포액 (1) 을 조제하였다. 이 도포액에 의해 형성되는 층의 굴절률은, 1.45 이었다.

- [0654] 상기 하드 코트층이 형성된 시클로올레핀계 수지 필름 A-1 을 롤 형태로 감아내고, 스로틀 다이를 갖는 코터를 이용하여 저굴절률층용 도포액을 백업 롤 상의 편광판 보호 필름의 하드 코트층을 도포되어 있는 면 상에 직접 압출하여 도포하였다.
- [0655] 120℃ 에서 150 초 건조시킨 후, 다시 140℃ 에서 8 분 건조시키고 나서 질소 퍼지에 의해 산소 농도 0.1% 분위기 하에서 240W/cm 의 공랭 메탈 할라이드 램프 (아이그라픽스 (주) 제조) 를 이용하여 조사량 300mJ/cm² 의 자외선을 조사하고, 두께 100nm 의 저굴절률층을 형성하여, 권취하고, 하드 코트층이 형성된 시클로올레핀계 수지 필름 A-1 에, 추가로 저굴절률층을 형성한 제 1 보호 필름 B-1 을 제작하였다.
- [0656] [투습도의 측정]
- [0657] 상기 서술한 바와 같이, 조습 조건을 60℃, 95%RH 로 변경한 것 이외에는 JIS Z-0208 에 따라, 투습도를 산출하였다. 이 때, 항온 항습 장치에 넣은 컵을 적당한 시간 간격으로 꺼내어 칭량하는 조작을 반복하고, 2 번의 연속되는 칭량으로, 각각 단위 시간 당의 질량 증가를 구하여, 그것이 5% 이내에서 일정해질 때까지 평가를 계속하였다.
- [0658] 또, 시료의 흡습 등에 의한 영향을 제외시키기 위해, 흡습제를 넣지 않은 빈 컵을 측정하여, 투습도의 값을 보정하였다.
- [0659] 이와 같이 하여 얻어진 제 1 보호 필름 B-1 의 투습도는, 5g/m² · 일이었다.
- [0660] <제 1 보호 필름 B-2 ~ B-13 의 제작>
- [0661] 제 1 보호 필름 B-1 과 동일하게 하여, 하기 표 1 에 기초하여, 제 1 보호 필름 B-2 ~ B-13 을 제작하였다. 또한, 제 1 보호 필름 B-2 ~ B-13 의 각각에 있어서의 투습도 (g/m² · 일) 도 표 1 에 나타낸다.
- [0662] 또한, 투습도의 측정에 있어서, 비닐알코올계 중합체를 함유하는 수지층을 갖는 편광판 보호 필름의 투습도를 측정하는 경우에는, 투명 기재 필름 상에 형성한 그 수지층이 측정 컵에 접하는 방향으로 샘플을 세팅하고, 상기와 동일한 방법으로, 투명 기재 필름 측에서의 투습도를 측정하였다.

표 1

제 1 보호 필름	필름 층	전처리	하도층	하드코트층	저굴절률층	투습도 (g/m ² · 일)
B-1	A-1(시클로올레핀계 수지 필름)	코로나	있음	있음	있음	5
B-2	A-2(폴리에스테르계 수지 필름)	코로나	있음	있음	있음	49
B-3	A-3(폴리카보네이트계 수지 필름)	코로나	있음	있음	있음	230
B-4	A-4(염화비닐리덴층 피복 필름)	없음	없음	있음	있음	140
B-5	A-5(비닐알코올계 수지층 피복 필름)	없음	없음	있음	있음	219
B-6	TAC-TD80U(후지 사진 필름(주)제조)	없음	없음	있음	있음	900
B-7	A-1(시클로올레핀계 수지 필름)	없음	없음	없음	없음	5
B-8	A-2(폴리에스테르계 수지 필름)	없음	없음	없음	없음	50
B-9	A-3(폴리카보네이트계 수지 필름)	없음	없음	없음	없음	250
B-10	A-4(염화비닐리덴층 피복 필름)	없음	없음	없음	없음	150
B-11	A-5(비닐알코올계 수지층 피복 필름)	없음	없음	없음	없음	224
B-12	TAC-TD80U(후지 사진 필름(주)제조)	없음	없음	없음	없음	1,200
B-13	A-5(비닐알코올계 수지층 피복 필름)	없음	없음	없음	없음	450

[0663]

[0664] <제 2 보호 필름의 제작>

[0665] <<광학 보상 필름 CF-1 의 제작>>

[0666] 하기 표 2 에 나타내는 조성물을 믹싱 탱크에 투입하고, 30℃ 로 가열하면서 교반하여, 각 성분을 용해시켜, 셀룰로오스 아실레이트 용액을 조제하였다.

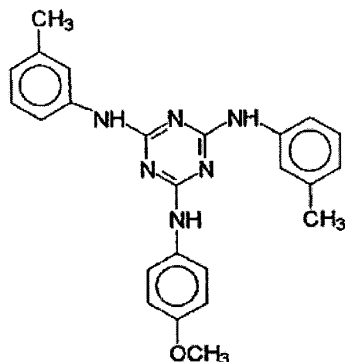
[0667] 셀룰로오스 아실레이트는, 전체 아실 치환도가 2.83, 전체 아세틸 치환도가 2.83, 6 위치 치환도가 0.90 인 것을 이용하였다.

표 2

셀룰로오스 아세테이트 용제 조성	내층(질량부)	외층 (질량부)
셀룰로오스 아실레이트	100	100
트리페닐 포스페이트(가소제)	7.8	7.8
비페닐 디페닐 포스페이트 (가소제)	3.9	3.9
메틸렌 클로라이드 (제 1 용매)	293	314
메탄올 (제 2 용매)	71	76
1 - 부탄올 (제 3 용매)	1.5	1.6
실리카 미립자 (AEROSIL R97 2, 닛폰 아에로질 (주) 제조)	0	0.8
하기 일반식 (3)에 나타내는 리타레이션 상승제	0.5	0

[0668]

화학식 10



일반식 (3)

[0669]

[0670] 얻어진 내층용 도프, 및 외층용 도프를, 3 층 공 (共) 유연 다이를 이용하여 0℃ 로 냉각시킨 드럼 상에 유연하였다.

[0671] 잔류 용제량이 70 질량% 인 필름을 드럼으로부터 박리하여, 양단을 핀 텐터로 고정시켜 반송 (搬送) 방향의 드로우비를 115% 로 하여 반송하면서 80℃ 에서 건조시켜, 잔류 용제량이 10% 가 된 상태에서, 110℃ 에서 건조시켰다.

[0672] 그 후, 155℃ 의 온도로 20 분 건조시키고, 잔류 용제가 0.3 질량% 의 셀룰로오스 아세테이트 필름 (외층 : 3μm, 내층 : 74μm, 외층 : 3μm) 을 제조하였다.

[0673] 제작한 셀룰로오스 아세테이트 필름을 폴리머 기재 C-1 로 하여, 광학 특성을 측정하였다.

[0674] 폴리머 기재 C-1 의 폭은 1,340mm 이며, 두께는 75μm 이었다. 엘립소미터 (M-150, 일본 분광 (주) 제조) 를 이용하여 파장 630nm 에 있어서의 리타레이션치 (Re) 를 측정한 결과, 지상축은 반송 방향과 직교한 방향에 있고, 8nm 이었다. 또, 파장 630nm 에 있어서의 두께 방향의 리타레이션치 (Rth) 를 측정한 결과, 90nm 이었다.

[0675] 또, 파장 630nm 에 있어서의 리타레이션치 (Rth) 를 측정한 결과, 90nm 이었다. 폴리머 기재 C-1 을 2.0N 의 수산화 칼륨 용액 (25℃) 에 2 분간 침지한 후, 황산으로 중화시켜, 순수에서 수세, 건조시켰다.

[0676] 이 폴리머 기재 C-1 의 표면 에너지를 접촉각 법에 의해 구한 결과, 63mN/m이었다.

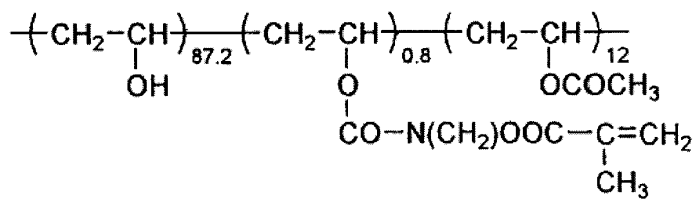
[0677] <광학 이방성층의 형성>

[0678] 상기에서 제작한 폴리머 기재 C-1 상에, 하기 조성의 배향막 도포액을 #16 의 와이어 바 코터로 28mL/m² 의 도포량으로 도포하였다. 60℃ 의 온풍으로 60 초, 다시 90℃ 의 온풍으로 150 초 건조시켰다.

· 하기 일반식 (4)에 나타내는 변성 폴리 비닐 알코올	10 질량부
· 물	371 질량부
· 메탄올	119 질량부
· 글루탈 알데히드 (가교제)	0.5 질량부

[0679]

화학식 11



일반식 (4)

[0680]

[0681] 그 후, 배향막에 러빙 처리를 실시하였다. 러빙 방향은, 폴리머 기재 C-1 의 지상축 (과장 632.8nm 에서 측정) 과 45° 의 방향으로 하였다.

[0682] [액정층의 형성]

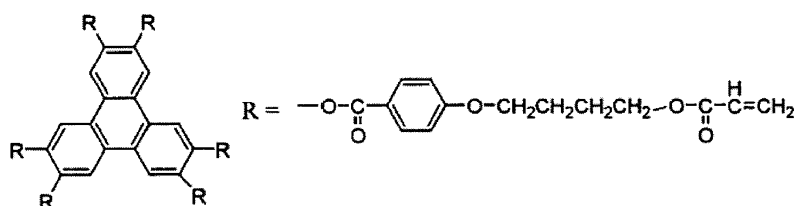
[0683] 하기 일반식 (5) 에 나타내는 디스코틱 액정성 화합물 41.01 질량부, 에틸렌 옥사이드 변성 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (V#360, 오사카 유기 화학 (주) 제조) 4.06 질량부, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (CAB531-1, 이스트만 케미컬사 제조) 0.35 질량부, 광중합 개시제 (이르가큐어 907, 치바가이기가사 제조) 1.35 질량부, 증감제 (카야큐어-DETX, 닛폰 화약 (주) 제조) 0.45 질량부, 및 하기의 함불소 계면 활성제 0.1 질량부를, 102 질량부의 메틸에틸케톤에 용해시켜 도포액으로 하고, 이 도포액을 상기 배향막 상에, #3.6 의 와이어 바로 도포하고, 130℃ 상태에서 2 분간 가열하여, 디스코틱 액정성 화합물을 배향시켰다.

[0684] 다음으로, 100℃ 에서 120W/cm 고압 수은등을 이용하여 1 분간 UV 조사하여, 디스코틱 액정성 화합물을 중합시켰다. 그 후, 실온까지 방랭하였다.

[0685] 이와 같이 하여, 광학 이방성층이 형성된 광학 보상 필름으로서, 제 2 보호 필름 CF-1 을 제작하였다. 또한, 과장 546nm 에서 측정한 광학 이방성층의 면내 리타레이션치 Re 는 38nm 이었다.

[0686] 또, 25℃ 상대 습도 10% 에 있어서의 면내 리타레이션 (Re10) 과 25℃ 상대 습도 80% 에 있어서의 면내 리타레이션 (Re80) 의 차는 12.1nm 이며, 그것을 25℃ 상대 습도 60% 에 있어서의 면내 리타레이션 (Re60) 으로 나눈 값 Gr 은 0.40 이었다.

화학식 12



일반식 (5)

[0687]

[0688] <<셀룰로오스 아실레이트 필름 C-2 ~ C-10 의 제작>>

- [0689] 상기 제 2 보호 필름 CF-1 의 제작에 있어서, 광학 이방성층을 형성하는 것 이외에는, 제 2 보호 필름 CF-1 과 동일하게 하여, 셀룰로오스 아실레이트 필름 C-2 ~ C-10 을 제작하였다.
- [0690] 또한, 셀룰로오스 아실레이트 필름 C-2 ~ C-10 의 제작에 있어서는, 표 3 에 나타내는 특성의 셀룰로오스 아실레이트 CTA-1 ~ CTA-10, 및 표 4 에 나타내는 용제 S-1 ~ S-3 을 이용하여 표 5 에 나타내는 바와 같이, 도프 D-1 ~ D-10 을 조제하였다. 또, 각 도프의 조제는, 용제 S-1, 용제 S-2, 및 용제 S-3 의 각각의 경우로 나누어 하기와 같이 하여 조제하였다.
- [0691] [용제 S-1 의 경우]
- [0692] 교반 날개를 가지고, 외주(外周)를 냉각수가 순환하는 400L 의 스테인리스제 용해 탱크에, 용액 조성 1 의 용매를 혼합하고, 이어서 셀룰로오스 아실레이트 이외의 첨가제를 용해시킨다. 다음으로 셀룰로오스 아실레이트 분체를 교반하면서 서서히 첨가하여, 전체가 300kg 이 되도록 주입하였다. 또한, 용매인 디클로로메탄, 부탄올, 메탄올은, 모두 그 함수율이 0.2 질량% 이하인 것을 이용하였다.
- [0693] 탱크를 밀폐하고, 탱크 외주의 냉각수를 60℃ 로 바꾸어 교반하면서 2 시간 용해시켜 셀룰로오스 아실레이트 용액을 조제하였다. 다음으로 본 용액을 절대 여과 정밀도 0.01mm 의 여과지(토요 여과지(주) 제조, #63)로 여과하고, 다시 절대 여과 정밀도 2.5 μ m 의 여과지(폴사 제조, FH025)로 여과하였다.
- [0694] 다른 믹싱 탱크에 하기 제 2 용액 조성의 액을 조제하고, 상기 제 1 용액 474 질량부와 제 2 용액 25 질량부를 혼합한다.
- [0695] [제 2 용액 조성]
-
- 미립자 (이산화규소 (입경 20 nm)、모스 경도 약 7) 0.5 질량부
 - 메틸렌 클로라이드 87 질량부
 - 메탄올 13 질량부
-
- [0696]
- [0697] [용제 S-2, 및 S-3 의 경우]
- [0698] 교반 날개를 가지고, 외주를 냉각수가 순환하는 400L 의 스테인리스성 용해 탱크에, 표 2 의 조성이 되도록 용매를 투입 혼합하고, 추가로 표 3 에 나타낸 가소제·박리제 및 첨가제를 추가하여 용해시켰다. 교반하면서 셀룰로오스 아실레이트 분체를 서서히 첨가하여, 전체가 200kg 가 되도록 주입하였다.
- [0699] 또한, 용매인 아세트산 메틸, 1-부탄올, 아세톤, 에탄올 및 메탄올은, 모두 그 함수율이 0.2 질량% 이하인 것을 이용하였다.
- [0700] 먼저, 셀룰로오스 트리아실레이트의 분말은, 분산 탱크에 분체가 투입되어 탱크 내를 1,300Pa 로 감압하고, 교반 전단 속도를 처음에는 15m/sec (전단 응력 $5 \times 10^4 \text{ kgf/m/sec}^2$) 의 둘레 회전 속도로 교반하는 디졸바 타입의 편심 교반축, 및 중심축으로 앵커 날개를 가지고, 둘레 회전 속도 1m/sec (전단 응력 $1 \times 10^4 \text{ kgf/m/sec}^2$) 로 교반하는 조건 하에서 30 분간 분산시켰다. 분산의 개시 온도는 25℃ 이며, 냉각수를 유수함으로써 최종 도달 온도를 35℃ 로 하였다.
- [0701] 분산 종료 후, 고속 교반은 정지되고, 앵커 날개의 주속을 0.5m/sec 로 하여 추가로 100 분간 교반하여, 셀룰로오스 트리아실레이트 플레이크를 팽윤시켰다. 팽윤 종료까지는 질소 가스에서 탱크 내를 0.12MPa 가 되도록 가압하였다. 이 때의 탱크 내의 산소 농도는 2vol% 미만이며 방폭 상에서 문제가 없는 상태를 유지하였다.
- [0702] 또, 도프 중의 수분량은 0.2 질량% 이하인 것을 확인하였다. 본 액 470 질량부와 별도 조제제인 하기 제 2 용액 조성액 25 질량부를 혼합하였다.

[0703] [제 2 용액 조성]

- 미립자 (이산화규소 (입경 20 nm)、모스 경도 약 7) 0.5 질량부
- 아세트산 메틸 85 질량부
- 아세톤 7 질량부
- 에탄올 8 질량부

[0704]

[0705] 얻어진 불균일한 겔상 용액을, 축 중심부를 30℃ 로 가온한 스크류 펌프로 송액하고, 그 스크류 외주부부터 냉각시켜 -75℃ 에서 3 분간이 되도록 냉각 부분을 통과시켰다.

[0706] 냉각은, 냉동기로 냉각시킨 -80℃ 의 냉매를 이용하여 실시하였다.

[0707] 그리고, 냉각에 의해 얻어진 용액은 스크류 펌프로 송액 중에 35℃ 로 가온되어 스테인리스제의 용기에 이송하였다.

[0708] 50℃ 에서 2 시간 교반하여 균일 용액으로 한 후, 절대 여과 정밀도 0.01mm 의 여과지 (토요 여과지 (주) 제조, #63) 로 여과하고, 다시 절대 여과 정밀도 2.5μm 의 여과지 (폴사 제조, FH025) 로 여과하였다.

[0709] 얻어진 셀룰로오스 유도체 용액은, 송액 파이프의 가온부 압력부에서 110℃, 1MPa 로 가온하고, 상압 (약 0.1MPa) 으로 방출함으로써 유기 용매를 휘발시켜, 냉각시켜 온도 40℃ 의 고형분 농도 약 24% 의 용액을 얻었다.

표 3

원료선	전체 아실 치환도	아세틸 치환도	프로피오닐 치환도	6위치 치환도
CTA-1	2.87	2.87	0.00	0.90
CTA-2	2.30	2.30	0.00	0.90
CTA-3	2.83	2.83	0.00	0.91
CTA-4	2.84	2.84	0.00	0.92
CAP-5	2.57	1.89	0.68	0.91
CTA-6	2.82	2.82	0.00	0.91
CTA-7	2.38	1.54	0.84	0.88
CTA-8	2.94	2.94	0.00	0.91
CTA-9	2.88	2.88	0.00	0.90
CTA-10	2.87	2.87	0.00	0.91

[0710]

표 4

	디클로로 메탄	아세트산메틸	아세톤	메탄올	에탄올	1-부탄올
용제 S-1	87	—	—	12	—	1
용제 S-2	—	81	7	—	8	4
용제 S-3	—	75	7	5	10	3

[0711]

표 5

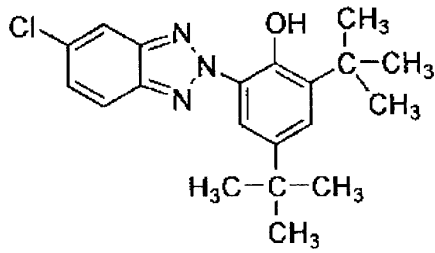
도프명	셀룰로오스 아실레이트		용제		가소제 첨가량 (질량부)	박리제 첨가량 (질량부)	첨가제(1)		첨가제(2)	
	종류	첨가량 (질량부)	종류	첨가량 (질량부)			종류	첨가량 (질량부)	종류	첨가량 (질량부)
D-1	CTA-1	18	S-1	80	2.0	0.1	M-3	0.32	—	—
D-2	CTA-2	18	S-2	80	2.0	0.1	M-3	0.32	—	—
D-3	CTA-3	18	S-1	80	2.0	0.1	M-1	0.1	M-2	0.05
D-4	CTA-4	18	S-1	80	2.6	0.1	M-3	0.1	M-2	0.05
D-5	CAP-5	18	S-3	80	2.4	0.1	M-3	0.32	—	—
D-6	CTA-6	18	S-1	80	2.4	0.1	M-1	0.1	M-2	0.05
D-7	CTA-7	18	S-1	80	2.4	0.1	M-3	0.32	—	—
D-8	CTA-8	18	S-3	80	2.4	0.1	M-4	12	—	—
D-9	CTA-9	18	S-1	80	2.0	0.1	—	—	—	—
D-10	CTA-10	18	S-1	80	2.0	0.1	M-4	5	—	—

[0712]

[0713] 또한, 표 5 중에 나타내는 가소제는, 모두 트리페닐포스페이트 2 질량부와, 비페닐디페닐포스페이트 1 질량부를

혼합하여 사용하였다. 또, 박리제는, 시트르산 에틸에스테르 (에틸기 치환도가 0 에서 3 인 혼합물) 를 사용하였다. 또한, 표 5 중에 나타내는 도프 첨가제 M1 ~ M4 를 하기에 나타낸다.

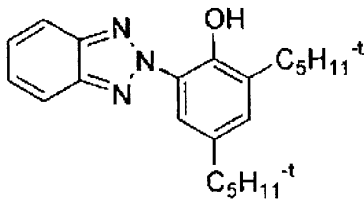
화학식 13



구조식 (M-1)

[0714]

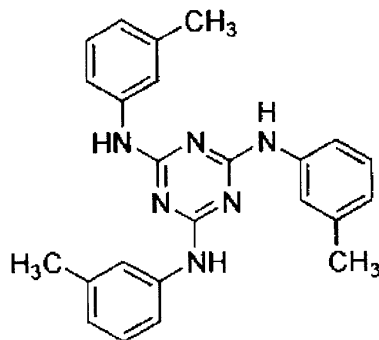
화학식 14



구조식 (M-2)

[0715]

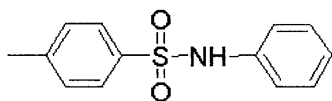
화학식 15



구조식 (M-3)

[0716]

화학식 16



구조식 (M-4)

[0717]

이와 같이 하여 조제한 도프 D-1 ~ D-10 을, 경면 스테인리스 드럼 지지체 상에 유연하였다. 길이 방향으로 약 5% 연신하면서 드럼으로부터 필름을 박리한 후, 텐터부에서 폭 방향으로 연신하면서 건조시켜, 추가로 다수의 물간을 반송하면서 건조시킨 후 권취하였다.

[0718]

이와 같이 하여 얻어진 셀룰로오스 아실레이트 필름 C-1 ~ C-10 의 두께, 두께 방향 리타레이션 (Rth), 및 면 내 리타레이션 (Re) 을 측정하였다. 그 결과와 폭 방향 연신율을 표 6 에 나타낸다. 또한, 표 6 에 나

[0719]

타내는 폭 방향 연신율은, 연신 전의 필름의 폭 치수로부터 연신에 의해 증가한 치수를 연신 전의 필름의 폭 치수에 대한 백분율로 나타낸다.

[0720] <<셀룰로오스 아실레이트 필름 C11 ~ C12 의 제작>>

[0721] [셀룰로오스 아실레이트 CTA-11 의 제작]

[0722] 메케니컬 스테러, 온도계, 냉각관, 적하 로트를 부착한 1L 의 목이 3 개인 플라스크에 다이셀사 제조 셀룰로오스 아세테이트 (아세틸 치환도 2.41) 40g, 피리딘 46.0mL, 염화 메틸렌 300mL 를 계량하여 취하고, 실온에서 교반하였다.

[0723] 여기에, 62.4mL 의 벤조일클로라이드를 천천히 적하시켜, 첨가 후 다시 실온에서 교반하였다.

[0724] 반응 후, 반응 용액을 메탄올 4L 로 격렬하게 교반하면서 투입하자, 백색 고체가 석출되었다.

[0725] 상기 백색 고체를 흡인 여과에 따라 여과 분별하여, 대량의 메탄올에서 3 회 세정하였다.

[0726] 얻어진 백색 고체를 60℃ 에서 밤새 건조시킨 후, 90℃ 에서 진공 건조시킴으로써 목적의 화합물 (셀룰로오스 아실레이트) CTA-11 을 백색 분체로서 얻었다. 그 화합물 CTA-11 의 아실기의 총 치환도는 3.0, 방향족 아실기의 치환도는 0.58 이었다.

[0727] [셀룰로오스 아실레이트 필름 C11 의 조제]

[0728] 상기의 셀룰로오스 아실레이트 CTA-11 을 120℃ 에서 2 시간 건조시킨 후, 하기에 기재된 조성물을 믹싱 탱크에 투입하고, 교반하고 용해시켜, 셀룰로오스 아실레이트 용액을 조제하였다.

[0729] [셀룰로오스 아실레이트 용액의 조성]

• 메틸렌 클로라이드	2 9 1 질량부
• 메탄올	4 4 질량부
• 셀룰로오스 아실레이트 (C T A - 1 1)	1 0 0 질량부
• 이산화규소 미립자	0. 2 5 질량부

[0730]

[0731] 상기 셀룰로오스 아실레이트 용액을 30℃로 가온하고, 폭 800mm 의 유연 기서를 통해, 경면 스테인리스 지지체 상에 유연하였다. 또한, 유연점은 22℃ 로 설정한 물 상에 설정하고, 밴드를 지지하는 타방 물의 온도는 30℃ 로 하였다.

[0732] 또, 유연부 전체의 공간 온도는 70℃ 로 설정하였다. 유연 속도는 3m/분, 도포 폭은 80cm 로 하였다.

[0733] 유연부로부터 50cm 앞에서, 유연하여 회전되어 온 셀룰로오스 아실레이트 필름을 밴드로부터 박리하여, 텐터로 필름 양단을 파지하였다. 필름 폭을 일정하게 유지하면서, 110℃ 의 텐터부를 반송하였다.

[0734] 그 후, 텐터로부터 이탈한, 필름 양단의 클립 흔적 부분을 잘라낸 후, 복수의 패스 롤로 이루어지는 135℃ ~ 145℃ 의 건조부에 필름을 통해 잔류 용매량이 0. 1% 이하가 되도록 건조시켰다.

[0735] 건조 후에 감기 심지에 감아내서, 장치상으로 막두께 80μm 의 셀룰로오스 아실레이트 필름 C11 를 얻었다.

[0736] 얻어진 셀룰로오스 아실레이트 필름 C11 에 대해서, 자동 복굴절률계 (KOBRA-21 ADH, 오우지 계측 기기 (주) 사 제조) 를 이용하여 리타레이션의 광입사각도 의존성을 측정하여, 광학 특성을 산출한 결과, Re=4.5nm, Rth=-141 nm 이었다.

[0737] 또, 셀룰로오스 아실레이트 필름 C11 의 25℃ 상대 습도 10% 에 있어서의 면내 리타레이션 (Re10) 과, 25℃ 상대 습도 80% 에 있어서의 면내 리타레이션 (Re80) 의 차의 절대치를 25℃ 상대 습도 60% 에 있어서의 면내 리타레이션 (Re60) 으로 나눈 값 Gr 은 0.16 이었다.

[0738] 셀룰로오스 아실레이트 필름 C-11 의 폭 방향 연신율, 두께, 면내 리타레이션 (Re), 두께 방향 리타레이션 (Rth), 및 Gr 치를 표 6 에 나타낸다.

[0739] [셀룰로오스 아실레이트 필름 C12 의 제작]

[0740] 완성 두께를 50μm 로 한 것 이외에는 셀룰로오스 아실레이트 필름 C11 의 제작 방법과 동일하게 하여, 장치상의

셀룰로오스 아실레이트 필름 C12 를 얻었다.

[0741] 얻어진 셀룰로오스 아실레이트 필름 C12 에 대해서, 자동 복굴절률계 (KOBRA-21 ADH, 오우지 측정 기기 (주) 사 제조) 를 이용하여 리타레이션의 광입사각도 의존성을 측정하여, 광학 특성을 산출한 결과, $Re=2nm$, $Rth=-90nm$ 이었다.

[0742] 또, 셀룰로오스 아실레이트 필름 C12 의 25℃ 상대 습도 10% 에 있어서의 면내 리타레이션 (Re_{10}) 과, 25℃ 상대 습도 80% 에 있어서의 면내 리타레이션 (Re_{80}) 의 차의 절대치를 25℃ 상대 습도 60% 에 있어서의 면내 리타레이션 (Re_{60}) 으로 나눈 값 Gr 은 0.2 이었다.

[0743] 셀룰로오스 아실레이트 필름 C-12 의 폭 방향 연신율, 두께, 면내 리타레이션 (Re), 두께 방향 리타레이션 (Rth), 및 Gr 치를 표 6 에 나타낸다.

표 6

필름명	사용도프	폭 방향 연신율(%)	필름 두께	$Re(nm)$	$Rth(nm)$	Gr
C-1	D-1	5	80	9.6	80	1.26
C-2	D-2	5	80	12.5	96	1.68
C-3	D-3	18	80	35	180	0.34
C-4	D-4	28	80	2	50	4.60
C-5	D-5	22	80	50	130	0.24
C-6	D-6	16	70	55	200	0.09
C-7	D-7	30	40	45	118	0.16
C-8	D-8	5	70	2	4	0.90
C-9	D-9	5	80	6.8	44	1.59
C-10	D-10	20	80	11	18	0.05
C-11	D-11	0	80	4.5	-141	0.16
C-12	D-12	0	50	2	-90	0.2

[0744]

[0745] 그 후, 제작된 셀룰로오스 아실레이트 필름 C-1 ~ C-12 를, 50℃ 의 6% 수산화 나트륨 수용액에 2 분간 침지한 후에 수세하여 건조시켰다.

[0746] <<광학 보상 필름 CF-2 의 제작>>

[0747] [광학 이방성층의 도포 형성]

[0748] 상기에서 제작한 셀룰로오스 아실레이트 필름 C-2 상에, 광학 보상 필름 CF-1 과 동일하게 하여 광학 이방성층을 형성하고, 광학 보상 필름 CF-2 를 제작하였다. 제작한 광학 보상 필름 CF-2 의 Re 는 28nm, Rth 는 170 nm 이며, 25℃ 상대 습도 10% 에 있어서의 면내 리타레이션 (Re_{10}) 과 25℃ 상대 습도 80% 에 있어서의 면내 리타레이션 (Re_{80}) 의 차의 절대치를 25℃ 상대 습도 60% 에 있어서의 면내 리타레이션 (Re_{60}) 으로 나눈 값 Gr 은 0.70 이었다.

[0749] <<광학 보상 필름 CF-3 의 제작>>

[0750] [광학 이방성층의 도포 형성]

[0751] 상기에서 제작한 셀룰로오스 아실레이트 필름 C-3 상에, 광학 보상 필름 CF-1 과 동일하게 하여 배향막을 도포하고, 필름을 속도 20m/분으로 반송하고, 길이 방향에 대해서 45° 로 러빙 처리되도록 러빙 롤 (300mm 직경) 을 설정하여, 650rpm 으로 회전시켜, 배향막 설치 표면에 러빙 처리하였다.

[0752] 그 후, 러빙 처리한 배향막 상에, 디스코텍 액정 화합물 41.01Kg, 에틸렌옥사이드 변성 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (V#360, 오사카 유기 화학(주) 제조) 4.06Kg, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (CAB531-1, 이스트만 케미컬사 제조) 0.35Kg, 광중합 개시제 (이르가큐어 907, 치바가이기가사 제조) 1.35Kg, 증감제 (카야큐어-DETX, 닛폰 화학 (주) 제조) 0.45Kg, 시트르산 에스테르 (산쿄 화학 제조 AS3) 0.45Kg 를, 102Kg 의 메틸에틸 케톤에 용해한 도포액에, 플루오로 지방족기 함유 공중합체 (메가팩 F780 다이닛폰 잉크 (주) 제조) 를 0.1Kg 첨가하여, #3.2 의 와이어 바를 391 회전으로 필름의 반송 방향과 동일한 방향으로 회전시켜, 20m/분으로 반송되고 있는 C-3 의 배향막면에 연속적으로 도포하였다.

[0753] 실온에서 100℃ 로 연속적으로 가온하는 공정에서, 용매를 건조시켜, 그 후, 130℃ 의 건조 존에서, 디스코텍 액정 화합물층의 막면 풍속이 필름의 반송 방향에 평행하게 2.5m/sec 가 되도록 하고, 약 90 초간 가열하여, 디

스코틱 액정 화합물을 배향시켰다.

- [0754] 다음으로, 80℃ 의 건조 존에 반송시켜, 필름의 표면 온도가 약 100℃ 상태에서, 자외선 조사 장치 (자외선 램프 : 출력 160W/cm, 발광 길이 1.6m) 에 의해, 조도 600mW 의 자외선을 4 초간 조사하고, 가교 반응을 진행시켜, 디스코틱 액정 화합물을 그 배향에 고정시켰다.
- [0755] 그 후, 실온까지 방랭하여, 원통형으로 권취하여 롤상의 형태로 하였다.
- [0756] 이와 같이 하여, 롤상 광학 보상 필름 (CF-3) 을 제작하였다. 제작된 광학 이방성층의 Re 는 30nm, Rth 는 90nm 이며, 25℃ 상대 습도 10% 에 있어서의 면내 리타레이션 (Re10) 과 25℃ 상대 습도 80% 에 있어서의 면내 리타레이션 (Re80) 의 차의 절대치를 25℃ 상대 습도 60% 에 있어서의 면내 리타레이션 (Re60) 으로 나눈 값 Gr 은 0.80 이었다.
- [0757] <<광학 보상 필름 CF-4 의 제작>>
- [0758] [광학 이방성층의 도포 형성]
- [0759] 상기에서 제작한 셀룰로오스 아실레이트 필름 C-4 상에, 광학 보상 필름 CF-1 과 동일하게 하여 배향막을 도포하고, Re 가 30nm, Rth 가 80nm 가 되도록 광학 이방성층을 형성하였다. 이와 같이 하여, 광학 보상 필름 (CF-4) 을 제작하였다. 제작된 광학 보상 필름 CF-4 의 Re 는 28nm, Rth 는 130nm 이며, 25℃ 상대 습도 10% 에 있어서의 면내 리타레이션 (Re10) 과 25℃ 상대 습도 80% 에 있어서의 면내 리타레이션 (Re80) 의 차의 절대치를 25℃ 상대 습도 60% 에 있어서의 면내 리타레이션 (Re60) 으로 나눈 값 Gr 은 0.6 이었다.
- [0760] (실시예 1)
- [0761] (편광판의 제작)
- [0762] <편광자의 제작>
- [0763] 두께 120 μ m 의 폴리비닐알코올 필름을 요오드 1 질량부, 요오드화 칼륨 2 질량부, 붕산 4 질량부를 함유하는 수용액에 침지시키고, 50℃ 에서 4 배로 연신하여, 편광자를 제작하였다.
- [0764] 무수 말레산 변성 스티렌·부타디엔·스티렌 블록 공중합체의 수소 첨가물(멜트 인덱스치는 200℃, 5kg 하중에서 1.0g/10분, 스티렌 블록 함량 30 질량%, 수소 첨가율 80% 이상, 무수 말레산 부가량 2%) 2 질량부를, 자일렌 8 질량부와 메틸 이소부틸케톤 40 질량부의 혼합 용매에 용해시키고, 구멍 직경 1 μ m 의 폴리테트라플루오로에틸렌제의 필터로 여과하여, 프라이머 용액을 얻었다.
- [0765] 그 후, 제 1 보호 필름 B-1 의 하드 코트층을 형성하지 않고, 코로나 처리된 면과 상기 비누화된 WV 필름의 광학 이방성층이 도포되어 있지 않은 면에, 상기 편광자를 상기에서 제작한 프라이머 용액을 접착제로서 제 1 편광판을 편광자와 부착시켜, 완전 비누화형 폴리비닐알코올 5% 수용액을 접착제로서 제 2 보호 필름 CF-1 을 편광자와 부착시킴으로써 상측 편광판을 제작하였다. 동일하게 하여, 제 1 보호 필름 B-7, 편광자, 및 제 2 보호 필름 CF-1 을 이 순서로 부착시켜, 하측 편광판을 제작하였다.
- [0766] <편광판의 내구성 평가>
- [0767] 상기와 같이 하여 얻어진 편광판을, 60℃, 95%RH 의 환경 하 1,000 시간 방치한 후의 편광도를 측정하여, 하기 평가 기준에 기초하여 평가하였다. 결과를 표 6 에 나타낸다. 또한, 편광도는, 상기 서술한 바와 같이, 파장 550nm 에 있어서 상기 수식 (1) 로부터 구하였다.
- [0768] 이와 같이 하여 본 실시예 1 의 편광판의 내구성을 평가한 결과, 편광도는 99.5% 이고, 문제없는 레벨이었다.
- [0769] [평가 기준]
- [0770] ○ : 편광도 99% 이상으로 실용상 문제가 없다.
- [0771] △ : 편광도 98% 이상, 99% 미만으로 실용상 문제가 없다.
- [0772] × : 편광도 98% 미만이며, 실용상 문제가 있다.
- [0773] (액정 표시 장치의 제작)
- [0774] TN 형 액정 셀을 사용한 20 인치의 액정 표시 장치 (LC-20V1, 샤프 (주) 제조) 에 설치되어 있는 한 쌍의 편광

관 (상측 편광관, 및 하측 편광관) 을 박리하여, 그 대신에 본 실시예 1 에서 제작한 편광판을, 제 2 보호 필름 이 액정 셀측이 되도록 접착제를 통하여, 관찰자측 및 백라이트측에 한 장씩 붙였다. 이 때, 관찰자측의 편광관 (상측 편광관) 의 투과축과, 백라이트측의 편광관 (하측 편광관) 의 투과축이 직교하도록 각 편광판을 배치하였다. 이 때, 관찰자측의 편광관 (상측 편광관) 에는, 하드 코트층을 갖는 제 1 보호 필름을 이용한 편광판을 배치하고, 백라이트측의 편광관 (하측 편광관) 에는, 하드 코트층을 갖지 않는 편광판을 배치하였다.

[0775] <액정 표시 장치의 평가>

[0776] 다음으로, 액정 표시 화면의 가로 방향을 기준으로 방위각 45° , 화면 표면의 법선 방향을 기준으로 극각 60° 방위의 흑표시 시의 색미를 측정기 (EZ-Contrast160D, ELDIM 사 제조) 를 이용하여 측정하고, 이것을 초기치로 하였다.

[0777] 다음으로, 이 액정 표시 장치를, 상온 상습 (25°C 60%RH 정도로 습도 제어 없음) 의 방에서 1 주간 방치하고, 다시, 흑표시 시의 색미를 측정하였다.

[0778] 또, 이 액정 표시 장치를 25°C 10%RH 에 1 일간 방치하고, 흑표시 시의 색미 측정을 실시하였다. 또한, 동일한 액정 표시 장치를 25°C 80%RH 에 1 일간 방치하여, 흑표시 시의 색미 측정을 실시하였다.

[0779] 이상 얻어진 색미 측정에 대해, 하기 평가 기준에 기초하여, 색 변화의 평가를 실시하였다.

[0780] [평가 기준]

[0781] ◎ : 흑의 색 변화 (ΔE^*) 가 0.1 미만으로, 실용상 문제 없음

[0782] ○ : 흑의 색 변화 (ΔE^*) 가 0.1 이상, 0.3 미만으로, 실용상 문제 없음

[0783] △ : 흑의 색 변화 (ΔE^*) 가 0.3 이상, 0.5 미만으로, 실용상 문제 있음

[0784] × : 흑의 색 변화 (ΔE^*) 가 0.5 이상으로, 실용상 문제 있음

[0785] 또, 제작한 액정 표시 장치를 관찰한 결과, 정면 방향 및 시야각 방향도 뉴트럴한 흑표시를 실현할 수 있었다.

[0786] (실시예 2 ~ 15, 및 비교예 1 ~ 13 의 편광판 제작)

[0787] 실시예 1 과 동일하게 하여, 상기에서 제작한 제 1 보호 필름 B-2 ~ B-13 과 제 2 보호 필름 CF-1 ~ CF-4, C-5 ~ C-10 을 이용하여 표 7 에 나타내는 조합으로 편광판을 제작하였다. 이 때, B4 ~ B6, B10 ~ B13, 및 제 2 보호 필름은, 1.5mol/L, 55°C 의 NaOH 수용액 중에 2 분간 침지한 후, 중화, 수세하여, 비누화 처리하고, 그 후, 완전 비누화형 폴리비닐알코올 5% 수용액을 접착제로 하여 편광자와 부착시켰다. 또, B2, B3, 및 B7 ~ B9 의 보호 필름은, 코로나 처리 후, 실시예 1 과 동일하게 하여 편광자와 부착시켰다.

[0788] <실시예 2 ~ 5, 비교예 1 ~ 3, 및 비교예 12 의 편광판의 평가>

[0789] <<TN 모드 액정 셀에서의 평가>>

[0790] 이용되는 편광판을, 표 7 과 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 2 ~ 5, 비교예 1 ~ 3, 및 비교예 12 의 편광판을 액정 표시 장치에 실장하고, 실시예 1 과 동일하게 하여 색 변화를 평가하였다. 그들의 평가 결과를 표 7 에 기재하였다.

[0791] <실시예 6, 및 비교예 4 의 편광판의 평가>

[0792] <<OCB 모드 액정 셀의 제작>>

[0793] ITO 전극이 부착된 유리 기판 상에 폴리이미드 막을 배향막으로서 형성하여, 러빙 처리를 실시하였다.

[0794] 러빙 처리는, 2 매의 유리 기판에 있어서 반대 방향이 되도록 실시하였다. 셀 갭 (d) 이 $8\mu\text{m}$ 가 되도록 2 매의 유리 기판을 서로 마주 보게 하였다. 셀 갭에, Δn 가 0.1396 의 액정성 화합물 (ZLI1132, 머크사 제조) 을 주입하여, OCB 모드 액정 셀을 제작하였다.

[0795] OCB 모드 액정 셀에, 상기에서 제작한 편광판을, 액정 셀 사이에 끼우도록 2매, 광학 보상 필름의 광학적 이

방성층과 액정 셀의 유리 기판이 대면하도록 배치하였다.

- [0796] OCB 모드 액정 셀 배향막의 러빙 방향과 광학 보상 필름 배향막의 러빙 방향은, 역 평행이 되도록 배치하였다. 이들 양측에, 편광 소자를 크로스 니콜로 배치하였다. 이 때, 제작한 OCB 형 액정 표시 장치에 실시예 6, 및 비교예 4의 편광판을 이용하여 실시예 1과 동일하게 하여 색 변화를 평가하였다. 그들의 평가 결과를 표 7에 기재하였다.
- [0797] <실시예 7, 및 비교예 5의 편광판의 평가>
- [0798] <<ECB 모드 액정 셀의 제작>>
- [0799] 액정 셀은, 셀 갭 3.5 μ m로 하고, 정의 유전율 이방성을 갖는 네마틱 액정 재료를 기판간에 적하 주입으로 봉입하여, 액정층의 $\Delta n \cdot d$ 를 300nm로 하였다.
- [0800] 액정 재료는 유전 이방성이 정이고, 굴절률 이방성, $\Delta n=0.0854$ (589nm, 20 $^{\circ}$ C), $\Delta \epsilon=+8.5$ 정도의 네마틱 액정 (예를 들어, 머크사 제조의 MLC-9100)을 사용하였다.
- [0801] 또, 상측 기판 및 하측 기판 각각의 배향축 (러빙축)의 교차각은 0 $^{\circ}$ 이며, 후에, 상하 편광판과 부착시킬 때에, 액정 셀의 상하 기판의 러빙 방향 (배향 제어 방향)이, 광학 이방성층의 지지체의 지상축 (유연 방향과 평행 방향)과 45 $^{\circ}$ 로 교차하도록 하였다.
- [0802] 또, 편광막의 흡수축이 각각, 액정 셀의 배향 방향 (러빙 방향)과 개략 45 $^{\circ}$ 교차하고, 또한 상하 편광막의 흡수축의 교차각을 개략 90 $^{\circ}$ 의 직교 니콜로 하였다.
- [0803] 제작된 ECB 형 액정 표시 장치에, 실시예 7, 및 비교예 5의 편광판을 이용했을 때의 색 변화를 평가하였다. 그들의 평가 결과를 표 7에 기재하였다.
- [0804] <실시예 8 ~ 9, 및 비교예 6 ~ 7의 편광판의 평가>
- [0805] VA 형 액정 표시 장치 (LC-26GD3, 샤프 (주) 제조)에 설치되어 있는 편광판 및 위상차막을 벗기고, 대신에 실시예 8 ~ 9, 및 비교예 6 ~ 7의 편광판을 투과축이 제품에 붙여져 있던 편광판과 일치하도록 붙였다. 그 후, 실시예 1과 동일하게 하여, 색 변화를 평가하였다. 평가 결과를 표 7에 기재하였다.
- [0806] <실시예 10, 15 및 비교예 8의 편광판의 평가>
- [0807] <<제 1 위상차 필름의 제작>>
- [0808] 2,2'-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 및 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐로부터 합성된 폴리이미드를, 용매에 시클로헥사논을 이용하여 15 질량%로 조제한 용액을, 50 μ m 두께의 트리아세틸셀룰로오스 필름 상에 도포하였다.
- [0809] 그 후, 100 $^{\circ}$ C에서 10분 건조 처리함으로써, 잔존 용제량이 7%, 두께가 6 μ m의 박막을 얻었다.
- [0810] 그 후, 트리아세틸셀룰로오스 필름에 형성된 박막을, 기재 (트리아세틸셀룰로오스 필름)마다 160 $^{\circ}$ C의 온도로 5% 세로 1축 연신하고, 상기 트리아세틸셀룰로오스 필름으로부터 박리하여 제 1 위상차 필름을 얻었다.
- [0811] 제 1 위상차 필름의 특성은, $\Delta n d=60$ nm, $R_{th}=250$ nm, $d=5.5\mu$ m이며, $\Delta n=(n_x-n_z)=0.045$, $n_x>n_y>n_z$ 의 특성을 갖고 있었다.
- [0812] VA 형 액정 표시 장치 (LC-26GD3, 샤프 (주) 제조)에 형성되어 있는 편광판 및 위상차막을 벗기고, 대신에 실시예 10, 15, 및 비교예 8의 편광판을 투과축이 제품에 붙여져 있던 편광판과 일치하도록 붙여, 액정 표시 장치를 제작하였다.
- [0813] 또한, 백라이트층의 편광판 (하측 편광판)의 액정 셀층 (제 2 보호 필름 층)에는, n_x 방향과 편광판 흡수축이 직교하도록, 접착제를 통하여 상기 제 1 위상차 필름을 부착시켰다. 또, 관찰자측의 편광판 (상측 편광판)은, 상기 제 1 위상차 필름을 통하지 않고, 편광판의 흡수축끼리 직교하도록, 접착제를 통하여 액정 셀에 부착시켰다.
- [0814] 그 후, 실시예 1과 동일하게 하여, 색 변화를 평가하였다. 평가 결과를 표 7에 기재하였다.
- [0815] <실시예 11, 및 비교예 9의 편광판의 평가>

- [0816] <<제 2 위상차 필름의 제작>>
- [0817] 두께 135 μ m 의 노르보르넨계 수지 필름 (JSR 사 제조, 아톤) 을 텐터 연신기에서 175℃ 연신 처리하여, nx>ny>nz 의 굴절률 특성을 가지고, Re 가 40nm, Rth 가 200nm 인 제 2 위상차 필름을 제작하였다.
- [0818] 그 후, IPS 형 액정 표시 장치 (Th-26LX300 마츠시타 전기 산업 (주) 제조) 에 형성되어 있는 편광판, 및 위상차 필름을 벗기고, 대신에 본 발명의 편광판을 편광판의 투과축이 제품에 붙여져 있던 편광판과 일치하도록 붙였다.
- [0819] 또한, 관찰자측의 편광판 (상측 편광판) 의 액정 셀측 (제 2 보호 필름측) 에는, 접착제를 통하여 상기 제 2 위상차 필름을 부착시켰다. 또, 백라이트측의 편광판 (하측 편광판) 은, 상기 제 2 위상차 필름을 통하지 않고, 접착제를 통하여 액정 셀에 부착시켰다.
- [0820] 그 후, 실시예 1 과 동일하게 하여 색 변화를 평가하였다. 평가 결과는 표 7 에 나타내었다.
- [0821] <실시예 12, 및 비교예 10 의 편광판의 평가>
- [0822] <<제 3 위상차 필름의 제작>>
- [0823] 질량 평균 분자량 8 만의 폴리카보네이트의 17% 메틸렌클로라이드 용액을 스테인리스 밴드 상에 유연하고, 잔류 휘발분이 3% 가 된 후, 그 필름을 158℃ 의 온도 조건에서, 15% 세로 1 축 연신함으로써 리타데이션치 (590nm 의 광에서 측정) 가 Re=15nm, Rth=270nm 의 폴리카보네이트계 수지로 이루어지는 제 3 위상차판을 얻었다.
- [0824] <<제 4 위상차 필름의 제작>>
- [0825] 노르보르넨 수지 (상품명 「제오노아 1420R」 ; 일본 제온사 제조) 를 텐터 연신기에서 연신 처리하여, nx>ny>nz 의 굴절률 특성을 가지고, Re 가 213nm, Rth 가 106nm 의 위상차 필름을 제작하였다.
- [0826] 그 후, IPS 형 액정 표시 장치 (Th-26LX300 마츠시타 전기 산업 (주) 제조) 에 형성되어 있는 편광판, 및 위상차 필름을 벗기고, 그 대신에, 표 7 에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 편광판을 편광판의 투과축이 제품에 붙여져 있던 편광판과 일치하도록 붙였다.
- [0827] 또한, 관찰자측의 편광판 (상측 편광판) 의 액정 셀측 (제 2 보호 필름측) 에는, 접착제를 통하여 상기 제 3 위상차 필름을 부착시켰다. 또, 백라이트측의 편광판 (하측 편광판) 에는, 접착제를 통하여 상기 제 4 위상차 필름을 부착시켰다.
- [0828] 상기와 같이 하여 제작한 편광판을, 실시예 11 과 동일하게 하여, IPS 형 액정 표시 장치를 이용하여 색 변화를 평가하였다.
- [0829] <실시예 13, 및 비교예 11 의 편광판의 평가>
- [0830] 실시예 11 에 있어서, 제 1 위상차 필름 대신에, 제 3 위상차 필름을 이용한 것 이외에는, 실시예 11 과 동일하게 하여, 실시예 13 의 액정 표시 장치를 제작하고, 실시예 11 과 동일하게 하여, IPS 형 액정 표시 장치를 이용하여 색 변화를 평가하였다. 결과를 표 7 에 나타낸다.
- [0831] 비교예 9 에 있어서, 제 1 위상차 필름 대신에, 제 3 위상차 필름을 이용한 것 이외에는, 비교예 9 와 동일하게 하여, 비교예 11 의 액정 표시 장치를 제작하고, 비교예 9 와 동일하게 하여, IPS 형 액정 표시 장치를 이용하여 색 변화를 평가하였다. 결과를 표 7 에 나타낸다.
- [0832] <실시예 14 의 편광판의 평가>
- [0833] 실시예 13 에 있어서, 백라이트측의 편광판 (하측 편광판) 에 이용되고 있는 제 1 보호 필름 B-7 대신에, 제 1 보호 필름 B-12 를 이용한 것 이외에는, 실시예 13 과 동일하게 하여, 실시예 14 의 액정 표시 장치를 제작하고, 실시예 13 과 동일하게 하여, IPS 형 액정 표시 장치를 이용하여 색 변화를 평가하였다. 결과를 표 7 에 나타낸다.
- [0834] (비교예 13 의 편광판의 제작)
- [0835] 실시예 1 에 있어서, 관찰자측의 편광판 (상측 편광판), 및 백라이트측의 편광판 (하측 편광판) 각각의 제 1 보호 필름, 및 제 2 보호 필름을 모두, 제 1 보호 필름 B-7 (실시예 1 에서 제작한 시클로올레핀계 수지 필름 A-1) 으로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 비교예 13 의 액정 표시 장치를 제작하였다. 또한,

제 1 보호 필름 B-7 (실시에 1 에서 제작한 시클로올레핀계 수지 필름 A-1) 의 25℃ 상대 습도 10% 에 있어서의 면내 리타레이션 (Re10) 과 25℃ 상대 습도 80% 에 있어서의 면내 리타레이션 (Re80) 의 차의 절대치를 25℃ 상대 습도 60% 에 있어서의 면내 리타레이션 (Re60) 으로 나눈 값 Gr 은 0.04 이었다. 그 비교예 13 에 있어서는, 생산성이 현저하게 저하되었다.

[0836] <실시에 16 ~ 17 의 편광판의 제조 및 평가>

[0837] <<제 5 위상차 필름의 제작>>

[0838] 폴리카보네이트-폴리스티렌 공중합체를 염화 메틸렌에 용해시켜 제작한 도프 용액으로부터 캐스트 필름을 제작하고, 온도 175℃ 에서, 폭을 자유 1 축 연신함으로써, Re=140nm, Rth=70nm 의 위상차 필름을 얻었다.

[0839] 그 후, IPS 형 액정 표시 장치 (Th-26LX300 마츠시타 전기 산업 (주) 제조) 에 형성되어 있는 편광판, 및 위상차 필름을 벗기고, 그 대신에, 표 7 에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 편광판을, 그 편광판의 투과축이 제품에 붙여져 있던 편광판과 일치하도록 붙였다.

[0840] 또한, 관찰자측의 편광판 (상측 편광판) 의 액정 셀측 (제 2 보호 필름측) 에는, 접착제를 통하여 상기 제 5 위상차 필름을 지상축이 관찰자측 편광판 흡수축과 평행하게 되도록 부착시켰다.

[0841] 상기와 같이 하여 제작한 편광판을, 실시에 11 과 동일하게 하여, IPS 형 액정 표시 장치를 이용하여 색 변화를 평가하였다. 결과를 표 7 에 나타낸다.

표 7

	상측 편광판		편광판 내구성	위상차 필름	액정셀	위상차 필름	하측 편광판		색미변화 (25℃ 60% →25℃ 10%)	색미변화 (25℃ 60% →25℃ 10%)
	제 1 보호 필름	제 2 보호 필름					제 1 보호 필름	제 2 보호 필름		
실시에1	B-1	CF-1	◎	없음	TN 모드	없음	B-7	CF-1	○	○
실시에2	B-7	CF-1	◎	없음	TN 모드	없음	B-7	CF-1	○	○
실시에3	B-2	CF-1	○	없음	TN 모드	없음	B-8	CF-1	○	○
실시에4	B-4	CF-1	○	없음	TN 모드	없음	B-10	CF-1	○	○
실시에5	B-1	CF-2	○	없음	TN 모드	없음	B-7	CF-2	◎	◎
실시에6	B-3	CF-3	○	없음	OCB 모드	없음	B-9	CF-3	○	○
실시에7	B-5	CF-4	○	없음	ECB 모드	없음	B-11	CF-4	○	○
실시에8	B-1	C-5	◎	없음	VA 모드	없음	B-7	C-5	◎	◎
실시에9	B-1	C-6	◎	없음	VA 모드	없음	B-7	C-9	◎	○
실시에10	B-1	C-9	◎	없음	VA 모드	제1위상차 필름	B-7	C-9	◎	○
실시에11	B-1	C-7	◎	제2위상차 필름	IPS 모드	없음	B-7	C-8	◎	◎
실시에12	B-1	C-7	◎	제3위상차 필름	IPS 모드	제4위상차 필름	B-7	C-7	◎	◎
실시에13	B-1	C-7	◎	제3위상차 필름	IPS 모드	없음	B-7	C-9	◎	◎
실시에14	B-1	C-7	◎	제3위상차 필름	IPS 모드	없음	B-12	C-9	○	○
실시에15	B-1	C-10	◎	없음	VA 모드	제1위상차 필름	B-7	C-10	○	○
실시에16	B-1	C-11	◎	제5위상차 필름	IPS 모드	없음	B-7	C-8	◎	◎
실시에17	B-1	C-12	◎	제5위상차 필름	IPS 모드	없음	B-7	C-8	◎	◎
비교예1	B-6	CF-1	×	없음	TN 모드	없음	B-12	CF-1	△	×
비교예2	B-12	CF-1	×	없음	TN 모드	없음	B-12	CF-1	△	×
비교예3	B-6	CF-2	×	없음	TN 모드	없음	B-12	CF-2	×	×
비교예4	B-6	CF-3	×	없음	OCB 모드	없음	B-12	CF-3	×	×
비교예5	B-6	CF-4	×	없음	ECB 모드	없음	B-12	CF-4	×	×
비교예6	B-6	C-5	×	없음	VA 모드	없음	B-12	C-5	×	×
비교예7	B-6	C-6	×	없음	VA 모드	없음	B-12	C-9	△	△
비교예8	B-6	C-9	×	없음	VA 모드	제1위상차 필름	B-12	C-9	△	△
비교예9	B-6	C-7	×	제2위상차 필름	IPS 모드	없음	B-12	C-8	×	×
비교예10	B-6	C-7	×	제3위상차 필름	IPS 모드	제4위상차 필름	B-12	C-7	×	×
비교예11	B-6	C-7	×	제3위상차 필름	IPS 모드	없음	B-12	C-9	×	×
비교예12	B-13	CF-1	△	없음	TN 모드	없음	B-13	CF-1	△	×

[0842]

[0843] 표 7 에 나타내는 바와 같이, 실시에 1 ~ 17 의 편광판은, 비교예 1 ~ 12 의 편광판보다 내구성이 우수한 것이 확인되었다.

[0844] 또, 실시에 1 ~ 17 의 액정 표시 장치는, 비교예 1 ~ 12 의 액정 표시 장치에 대해서, 생산성이 우수하고, 색미의 경시 안정성이 높은 것이 확인되었다. 특히, VA 모드, 및 IPS 모드의 액정 셀을 이용한 실시에 8 ~ 17 에서는, 그 효과가 명확하고, 그 중에서도, 제 2 보호 필름의 아실기 치환도가, 본 발명에서 규정한 범위 내

인 실시예 8, 및 실시예 12 에서 현저한 효과가 확인되었다.

[0845] 또한, 편광자의 양측에 투습성이 낮은 필름을 이용한 편광판을 구비한 비교예 13 은 부착 후에 편광자로부터 물이 빠지지 않기 때문에, 그 후의 건조에 필요로 하는 시간이, 실시예 1 ~ 17, 및 비교예 1 ~ 11 에 비해 수배 걸려, 제조상, 실용에 적절하지 않기 때문에, 생산성이 나쁜 결과가 되었다.

[0846] 본 발명의 편광판은, 생산성이 우수하고 모두 표시 불균일이 적어, 색미의 경시 안정성 (고내구성) 을 갖고, 액정 표시 장치에 바람직하게 이용할 수 있다.

[0847] 본 발명의 액정 표시 장치는, 생산성이 우수하고 모두 표시 불균일이 적고, 색미의 경시 안정성을 갖고 있어, 휴대 전화, PC 용 모니터, 텔레비전, 액정 프로젝터 등에 바람직하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0848] 도 1a 는, 본 발명의 편광판의 구성을 나타내는 단면도.

[0849] 도 1b 는, 본 발명의 편광판의 구성을 나타내는 단면도.

[0850] 도 2 는, 본 발명의 액정 표시 장치의 구성을 나타내는 사시도.

[0851] *도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명*

[0852] 1, 1a, 1b : 보호막

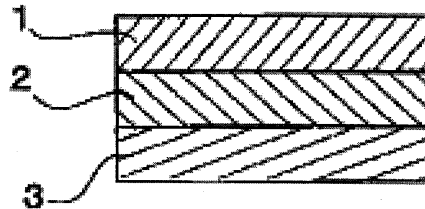
[0853] 2 : 편광자

[0854] 3 : 기능성 광학 필름

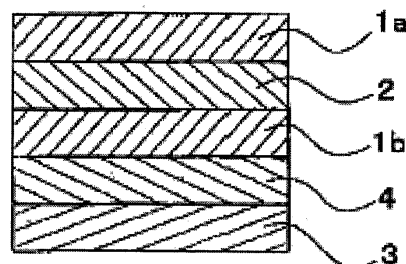
[0855] 4 : 접착층

도면

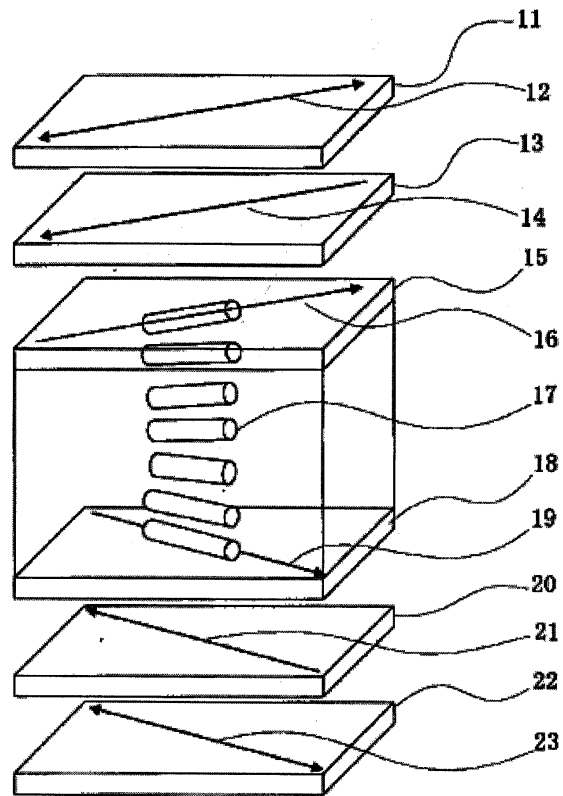
도면1a



도면1b



도면2



专利名称(译)	发明名称偏振片和液晶显示器		
公开(公告)号	KR101423764B1	公开(公告)日	2014-07-25
申请号	KR1020070096117	申请日	2007-09-20
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	TOYOOKA KENTAROU 도요오카겐타로우 SUZUKI MASAACKI 스즈키마사아키 SATA HIROAKI 사타히로아키 YAMAUCHI AKIKO 야마우치아키코		
发明人	도요오카겐타로우 스즈키마사아키 사타히로아키 야마우치아키코		
IPC分类号	G02F1/1335 C08J5/18		
代理人(译)	韩国专利公司		
优先权	2006255835 2006-09-21 JP 2007010722 2007-01-19 JP		
其他公开文献	KR1020080027186A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供偏振片和LCD (液晶显示器) 以通过改善其在高温和高湿度下的耐久性来实现高显示质量。在偏振片中, 第一保护膜 (1a), 偏振器 (2) 和第二保护膜 (1b) 按照第一保护膜, 偏振器和第二保护的顺序层叠。面向LC单元的一侧的第二保护膜是能够用作延迟膜的纤维素酰化物膜。安装在通过偏振器的相对侧的第一保护膜的渗透度低于预定值。

