

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.
G02F 1/1335 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0103127
(43) 공개일자 2006년09월28일

(21) 출원번호 10-2006-0025904
(22) 출원일자 2006년03월22일

(30) 우선권주장 JP-P-2005-00088152 2005년03월25일 일본(JP)
JP-P-2006-00026238 2006년02월02일 일본(JP)

(71) 출원인 코니카 미놀타 옵토 인코포레이티드
일본 도쿄 하치오지시 이시카와마치 2970 (우편번호: 192-8505)

(72) 발명자 무라카미, 다카시
일본 192-8505 도쿄 하치오지시 이시카와마치 2970 코니카 미놀타옵
토 인코포레이티드 내

(74) 대리인 주성민
위혜숙

심사청구 : 없음

(54) 광학 보상 필름, 광학 보상 필름의 제조 방법, 편광판 및 액정 표시 장치

요약

본 발명의 목적은 헤이즈가 낮고, 리타레이션의 균일성이 우수한 광학 보상 필름, 이 광학 보상 필름의 제조 방법, 및 LED 등의 직하형 백 라이트에 의한 발열이나 환경 변동에 의한 시인성의 변화가 현저히 감소되고, 색 재현성이 우수한 편광판, 액정 표시 장치를 제공하는 것이다.

본 발명의 광학 보상 필름의 제조 방법은 잔류 황산량이 0.1 내지 50 ppm의 범위인 셀룰로오스 수지를 함유하는 조성물을 용융 유연 제막함으로써 셀룰로오스 수지 필름을 제조하고, 상기 셀룰로오스 수지 필름 상에 중합체층을 도설하여 연신하는 것을 특징으로 한다.

색인어

광학 보상 필름, 편광판, 액정 표시 장치

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 광학 보상 필름, 광학 보상 필름의 제조 방법, 편광판 및 액정 표시 장치에 관한 것이고, 보다 상세하게는 헤이즈가 낮으며, 리타레이션의 균일성이 우수한 광학 보상 필름, 이 광학 보상 필름의 제조 방법, 및 LED 등의 직하형 백 라이트에 의한 발열이나 환경 변동에 의한 시인성의 변화가 현저히 감소되고, 색 재현성이 우수한 편광판, 액정 표시 장치에 관한 것이다.

최근, 개인용 컴퓨터, 워드 프로세서, 시계나 전자 계산기 등에 사용되는 액정 디스플레이, 플라즈마 디스플레이, 유기 EL은 가혹한 환경하에서 사용되는 경우가 많아지고 있다. 따라서, 이것에 사용하는 액정 디스플레이의 편광판 보호 필름, 광학 보상 필름, 플라즈마 디스플레이 패널용 전면 필터, 유기 EL 패널용 전면 필터 등의 광학 필름에 대해서도, 당연히 가혹한 환경하에서도 특성이 변화하지 않도록, 예를 들면 장시간의 사용으로 물성적인 열화가 없거나 균일성이 우수한 등의 내구성이 요구되고 있다.

보호 필름으로는 광학적 이방성이 작고, 투명성이 우수하며, 편광막과의 접착성 이외에, 치수 안정성이나 편광막의 열화를 방지하기 위한 자외선 흡수 기능, 수분의 배리어 기능 등이 우수한 것이 중요하다.

광학 보상 필름의 재료로는, 예를 들면 노르보르넨, 폴리카르보네이트, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 비정질 폴리올레핀 등이 있다. 이들 고분자 광학 보상 필름은, 편광판과 조합하여 사용하기 때문에, 접합하여 사용하는 것이 일반적이어서, 적층 필름 매수가 많고, 고비용인 결점이 있다. 또한, 제조 공정이 복잡하게 될 뿐만 아니라, 접합시에 기포나 이물질이 들어가거나 주름이 발생하여, 불량품이 발생하는 문제도 있다.

이에 대하여, 셀룰로오스 수지를 주재료로 하는 광학 보상 필름은 편광판의 보호 필름 대신에 편광막과 접합할 수 있고, 이에 따라 액정 표시 장치의 제조 공정이 단축되어 생산성이 우수해진다는 것이 알려져 있다(예를 들면, 종래 기술의 특허 문헌 1 내지 5 참조).

예를 들면 상기 특허 문헌 6에서는, 지지체로서 용액 유연 제막된 TAC 필름을 사용하고, 지지체 상에 중합체층을 도설하여 고온에서 지지체마다 연신함으로써 원하는 위상차를 부여하고, 편광막과 접합하는 기술이 개시되어 있지만, 종래, 편광판 보호 필름으로서 사용되어 온 용액 유연 제막에 의한 TAC 필름에서는, 제막 공정과는 별도로 중합체층을 도설한 후 고온에서 연신하면, 연신 열폭에 의한 리타레이션의 불균일성이 발생하기 쉽다는 문제가 있었다. 또한, 고온에서 처리되기 때문에, 헤이즈가 높아지기 쉽다는 문제도 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 헤이즈가 낮고, 리타레이션의 균일성이 우수한 광학 보상 필름, 이 광학 보상 필름의 제조 방법, 및 LED 등의 직하형 백 라이트에 의한 발열이나 환경 변동에 의한 시인성의 변화가 현저히 감소되고, 색 재현성이 우수한 편광판, 액정 표시 장치를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 상기 과제는 이하의 구성에 의해 달성된다.

1. 잔류 황산량이 0.1 내지 50 ppm의 범위인 셀룰로오스 수지를 함유하는 조성물을 용융 유연 제막함으로써 셀룰로오스 수지 필름을 제조하고, 상기 셀룰로오스 수지 필름 상에 중합체층을 도설하여 연신하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름의 제조 방법.
2. 상기 1에 있어서, 상기 중합체층이 폴리에테르케톤, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리아미드이미드 및 폴리에스테르이미드로부터 선택되는 1종 이상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름의 제조 방법.
3. 상기 1 또는 2에 있어서, 상기 셀룰로오스 수지 필름에 포함되는 셀룰로오스 수지가 총 아실기 치환도 2.5 내지 2.9, 수평균 분자량(Mn) 60000 내지 200000인 혼합 지방산 에스테르인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름의 제조 방법.
4. 상기 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, 상기 잔류 황산량이 0.1 내지 45 ppm의 범위인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름의 제조 방법.

5. 상기 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, 상기 조성물이 자외선 흡수제를 포함하고, 이 자외선 흡수제의 중량 평균 분자량이 490 내지 50000의 범위인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름의 제조 방법.
6. 상기 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 상기 조성물이 가소제를 포함하고, 상기 가소제의 1종 이상이 다가 알코올에스테르계 가소제, 폴리에스테르계 가소제, 시트르산 에스테르계 가소제 및 프탈산 에스테르계 가소제로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름의 제조 방법.
7. 상기 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, 상기 조성물이 힌더드(hindered) 아민계 또는 힌더드 페놀계 화합물을 0.01 내지 5 중량% 함유하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름의 제조 방법.
8. 상기 1 내지 7 중 어느 하나에 있어서, 상기 연신할 때의 연신 온도 B가 하기 수식식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름의 제조 방법.

$$\text{용융 온도 A} - 100\text{ }^{\circ}\text{C} \leq \text{연신 온도 B} \leq \text{용융 온도 A} - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$$

단, 용융 온도 A는 셀룰로오스 수지 필름의 용융 유연시의 온도를 나타낸다.

9. 상기 1 내지 8 중 어느 하나에 기재된 광학 보상 필름의 제조 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
10. 적어도 한쪽면에 상기 9에 기재된 광학 보상 필름을 갖는 것을 특징으로 하는 편광판.
11. 상기 10에 기재된 편광판을 적어도 한쪽면에 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.
12. 상기 11에 있어서, 직하형 백 라이트를 사용하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

<발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

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

본 발명은 원하는 위상차를 용이하게 얻을 수 있고, 헤이즈가 낮으며, 리타레이션의 균일성이 우수한 광학 보상 필름을 얻는 것을 목적으로 하고 있다.

본 발명자는 상기 과제에 대하여 예의 검토를 거듭한 결과, 상기 과제는 잔류 황산량이 0.1 내지 50 ppm의 범위인 셀룰로오스 수지를 함유하는 조성물을 용융 유연법에 의해서 제막함으로써 제조하는 셀룰로오스 수지 필름을 지지체로서 사용하고, 그 위에 최적의 중합체층을 도설하여 지지체마다 고온에서 연신하고, 상기 지지체와 중합체층의 적층 구조에 의해서 원하는 위상차를 용이하게 얻는 것을 가능하게 한 광학 보상 필름의 제조 방법에 의해서 달성할 수 있다는 것을 발견하였다.

또한, 이 광학 보상 필름을 사용함으로써, LED 등의 직하형 백 라이트에 의한 발열이나 환경 변동에 의한 시인성의 변화가 현저히 감소되고, 색 재현성이 우수한 표시 장치를 제공할 수 있다는 것도 발견한 것이다.

종래, 용액 유연법으로 제조된 셀룰로오스 수지 필름은 평면성이나 막 두께균일성이 우수하기 때문에 바람직하게 사용되어 왔다. 이에 대하여 용융 유연 제막에 의해서 형성된 셀룰로오스 수지 필름은 평면성을 얻는 것이 곤란하였다. 그러나, 본 발명자의 검토에 따르면, 상기 특허 문헌 6에 기재되어 있는 바와 같이 용액 유연 제막에 의해서 얻어진 셀룰로오스 수지 필름을 중합체층의 지지체로서 사용하면, 셀룰로오스 수지 필름은 통상 셀룰로오스 수지나 첨가제 및 용매의 혼합물을 45 내지 120 °C의 온도에서 가열 용해하고, 이어서 5 내지 40 °C의 비교적 저온에서 유연하여 셀룰로오스 수지 분자의 배향을 형성하기 위해서, 얻어진 필름에 추가로 중합체층을 도설한 후 고온에서 연신하면, 지지체로 인한 연신 얼룩이나 헤이즈의 상승이 발생하기 쉽다는 문제가 있다는 것을 알 수 있었다. 한편, 본 발명의 광학 보상 필름은 후술하는 바와 같이 셀룰로오스 수지나 첨가제를 200 내지 250 °C의 고온에서 용융·유연하여 셀룰로오스 수지 분자의 배향을 형성하고, 이어서 중합체층을 도설하여 지지체마다 연신하는 경우, 용융 유연 시의 온도보다 낮은 온도에서 연신하기 때문에, 셀룰로오스 수지 분자의 배향 상태로 인한 것으로 추측되는 연신 얼룩이나 헤이즈의 상승이 발생하지 않는다는 놀라운 효과를 발견한 것이다.

특히 본 발명의 광학 보상 필름은, 용융 유연 제막된 셀룰로오스 수지 필름 상에 중합체층을 도설하고, 지지체마다 연신할 때의 연신 온도 B가 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름의 제조 방법에 의해서 제조되는 것이 바람직하다는 것으로 밝혀졌다.

<수학적 1>

용융 온도 A-100 °C ≤ 연신 온도 B ≤ 용융 온도 A-40 °C

단, 용융 온도 A는 셀룰로오스 수지 필름의 용융 유연시의 온도를 나타낸다.

본 발명에서의 용융 유연이란, 실질적으로 용매를 사용하지 않고 셀룰로오스 수지를 유동성을 나타내는 온도까지 가열 용융하고, 그 후 유동성의 셀룰로오스 수지를 포함하는 용융물을 유연하는 것을 용융 유연으로서 정의한다. 가열 용융하는 성형법은, 더욱 상세하게는 용융 압출 성형법, 프레스 성형법, 인플레이션법, 사출 성형법, 블로우 성형법, 연신 성형법 등으로 분류할 수 있다. 이들 중에서, 기계적 강도 및 표면 정밀도 등이 우수한 광학 보상 필름을 얻기 위해서는 용융 압출법이 우수하다. 여기서 필름 구성 재료를 가열하여, 그 유동성을 발현시킨 후, 드럼 또는 엔드레스 벨트 상에서 압출 제막하는 것이 용융 유연 제막법으로서 본 발명의 용융 필름의 제조 방법에 포함된다.

이하, 본 발명을 각 요소마다 상세히 설명한다.

(중합체층)

본 발명에 따른 중합체층은 도포에 의해서 설치하는 것이 바람직하다. 중합체층의 형성 공정은, 지지체로서의 셀룰로오스 수지 필름 조성물이 용융 유연되어 필름으로서 형성된 이후이면 특별히 제한은 없고, 예를 들면 필름 제막 공정 중에 연속하여 행할 수도 있다. 또한 필름 제막 후, 일단 권취된 셀룰로오스 수지 필름을 차례로 풀어내어, 마이크로 그라비아 코팅기나 압출 코팅기 등에 의해 중합체층을 도포·건조하고, 이어서 텐터(tenter)를 사용한 연신 공정에 의해 지지체마다 연신·건조 처리를 행하는 방법일 수도 있다. 생산상의 자유도, 품질 보증상의 관점에서 필름 용융 제막 공정 및 중합체층의 형성 공정/연신 공정을 별도로 행하는 방법이 바람직하다.

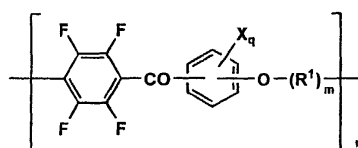
또한, 별도의 방법으로서 중합체층을 별도의 지지체 상에 도포 형성하고, 접착제 등을 개재시켜 본 발명에 따른 용융 유연된 셀룰로오스 수지 필름에 전사하는 방법을 취할 수도 있다.

본 발명에 따른 중합체층의 두께는 1 내지 20 μm인 것이 바람직하고, 1 μm 미만이면 원하는 위상차 특성을 부여하는 것이 곤란하며, 20 μm를 초과하면 막이 지나치게 두꺼워져, 균열이나 굴절 등 취급성이 떨어진다. 박형화 또는 목적하는 위상차 특성을 부여하는 점으로부터 바람직한 중합체층의 두께는 15 μm 이하, 더욱 바람직하게는 12 μm 이하, 특히 2 내지 10 μm인 것이 바람직하다.

중합체층에 사용되는 중합체로는, 광투과율이 75 % 이상, 특히 85 % 이상인 투광성이 우수한 층을 형성할 수 있는 내열성이 양호한 고체 중합체가 바람직하다. 본 발명에서는, 도공층 형성성, 연신에 의한 위상차 부여 등의 점으로부터 폴리에테르케톤, 특히 폴리아릴에테르케톤, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리아미드이미드 또는 폴리에스테르이미드의 1종 또는 2종 이상의 혼합물 등이 바람직하게 사용된다.

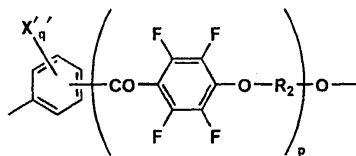
상기한 폴리에테르케톤, 특히 폴리아릴에테르케톤의 구체예로는, 예를 들면 하기의 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 갖는 것 등을 들 수 있다(일본 특허 공개 제2001-49110호 공보).

화학식 1



상기 화학식 1에서, X는 할로젠, 알킬기 또는 알콕시기이고, 벤젠환에의 X의 결합수 q, 즉 p-테트라플루오로벤조일렌기와 옥시알킬렌기가 결합하지 않는 나머지 위치에서의 수소 원자의 치환수 q의 값은 0 내지 4의 정수이다. 또한 R¹은 하기의 화학식 2로 표시되는 화합물(기)이고, m은 0 또는 1이다. 또한 n은 중합도를 나타내고, 2 내지 5000이 바람직하며, 특히 5 내지 500이 바람직하다.

화학식 2



또한, 상기 화학식 1에서의 X로서의 할로젠으로는, 예를 들면 불소 원자나 브롬 원자, 염소 원자나 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다. 또한 알킬기로는, 예를 들면 메틸기나 에틸기, 프로필기나 이소프로필기, 부틸기와 같은 탄소수가 1 내지 6, 그 중에서도 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 등을 들 수 있고, 그 중에서도 메틸기나 에틸기, 이들의 트리플루오로메틸기와 같은 할로젠화알킬기가 바람직하다.

또한 알콕시기로는, 예를 들면 메톡시기나 에톡시기, 프로폭시기나 이소프로폭시기, 부톡시기와 같은 탄소수가 1 내지 6, 그 중에서도 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄의 알콕시기 등을 들 수 있고, 그 중에서도 메톡시기나 에톡시기, 이들의 트리플루오로메톡시기와 같은 할로젠화알콕시기이 바람직하다. 상기에서 특히 바람직한 X는 불소 원자이다.

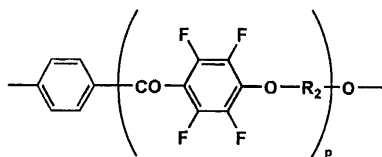
한편, 상기 화학식 2로 표시되는 기에서, X'는 할로젠, 알킬기 또는 알콕시기이고, 벤젠환에의 X'의 결합수 q'의 값은 0 내지 4의 정수이다. X'로서의 할로젠, 알킬기 또는 알콕시기로는 상기한 X와 동일한 것을 예시할 수 있다.

바람직한 X'는 불소 원자, 메틸기나 에틸기, 이들의 트리플루오로메틸기와 같은 할로젠화알킬기, 메톡시기나 에톡시기, 이들의 트리플루오로메톡시기와 같은 할로젠화알콕시기이고, 그 중에서도 불소 원자가 바람직하다.

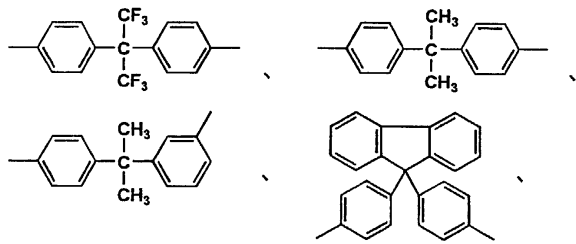
또한, 상기 화학식 1에서 X와 X'는 동일하거나 상이할 수도 있다. 또한 화학식 1, 2에서 q 또는 q'가 2 이상인 것에 기초하여 분자 중에 2개 이상 존재하는 X 또는 X'는 각각 독립적으로 동일하거나 상이할 수도 있다.

특히 바람직한 R¹은 하기의 화학식 3으로 표시되는 기이다.

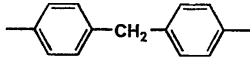
화학식 3



상기 화학식 2, 3에서 R²는 2가의 방향족기이고, P는 0 또는 1이다. 이러한 2가의 방향족기로는, 예를 들면 (o, m 또는 p-)페닐렌기, 나프탈렌기, 비페닐기, 안트라센기, (o, m 또는 p-)테르페닐기, 페난트렌기, 디벤조푸란기, 비페닐에테르기, 비페닐술폰기, 하기의 화학식

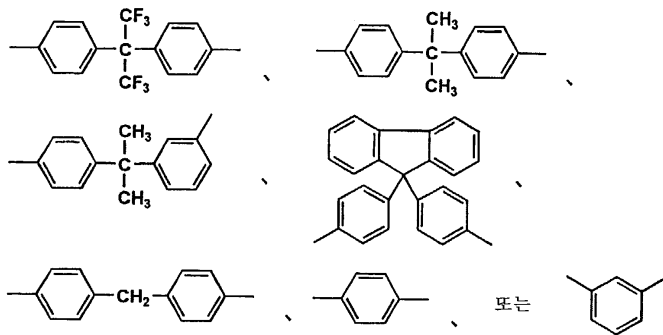


또는



으로 표시되는 2가의 방향족기 등을 들 수 있다. 또 해당 2가의 방향족기는, 방향환에 직접 결합하는 수소가 상기한 할로젠, 알킬기 또는 알콕시기로 치환될 수도 있다.

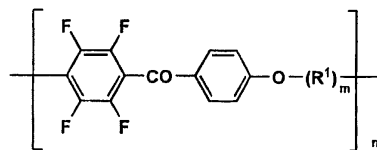
상기에서 바람직한 2가의 방향족기 (R^2)는 하기의 화학식으로 표시되는 것이다.



상기한 화학식 1로 표시되는 폴리아릴에테르케톤은, 동일한 반복 단위를 포함할 수도 있고, 2종 또는 3종 이상의 상이한 반복 단위를 갖는 것일 수도 있다. 후자의 경우, 각 반복 단위는 블록상으로 존재하고 있을 수도 있고, 랜덤하게 존재하고 있을 수도 있다.

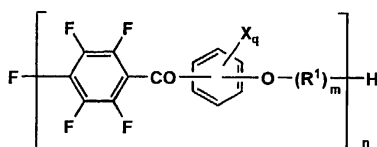
상기를 근거로 하여 화학식 1로 표시되는 폴리아릴에테르케톤 중 바람직한 것은 하기의 화학식 4로 표시되는 것이다.

화학식 4

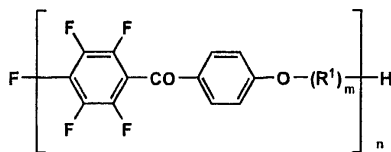


또한 분자 말단의 기를 포함시킨 경우의 바람직한 폴리아릴에테르케톤은, 화학식 1에 대응하여 하기의 화학식 5로 표시되는 것이고, 화학식 4에 대응하는 것은 하기의 화학식 6으로 표시되는 것이다. 이들은 분자 내의 p-테트라플루오로벤조일렌기 측에 불소 원자를 결합시키고, 옥시알킬렌기 측에 수소 원자를 결합시킨 것이다.

화학식 5

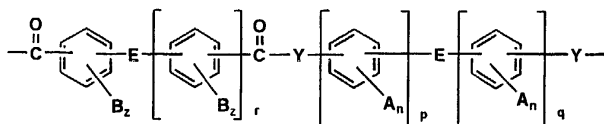


화학식 6



한편, 상기한 폴리아미드 또는 폴리에스테르의 구체예로는, 예를 들면 하기의 화학식 7로 표시되는 반복 단위를 갖는 것 등을 들 수 있다.

화학식 7



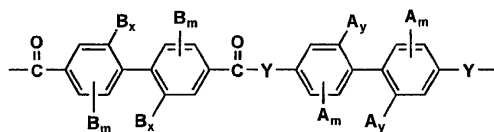
상기 화학식 7에서, B는 할로젠, 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 그의 할로젠화물, 이들의 1종 또는 2종 이상으로 치환된 페닐기 또는 비치환된 페닐기이다. z는 0 내지 3의 정수이다.

E는 공유 결합, 탄소수 2의 알케닐기 또는 그의 할로젠화물, CH₂기, C(CX₃)₂기, CO기, O 원자, S 원자, SO₂기, Si(R)₂기 또는 NR기이다. 상기 C(CX₃)₂기에서의 X는 수소 원자 또는 할로젠이고, Si(R)₂기 및 NR기에서의 R은 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 그의 할로젠화물이다. 또한 E는 카르보닐기 또는 Y기에 대하여 메타 위치 또는 파라 위치에 있다. 또한 할로젠은 불소 원자, 염소 원자, 요오드 원자 또는 브롬 원자이다(이하, 화학식 7에서 동일함).

또한 Y는, O 원자 또는 NH기이다. A는, 수소 원자, 할로젠, 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 그의 할로젠화물, 니트로기, 시아노기, 탄소수 1 내지 3의 티오알킬기, 탄소수 1 내지 3의 알콕시기 또는 그의 할로젠화물, 아릴기 또는 그의 할로젠화물, 탄소수 1 내지 9의 알킬에스테르기, 탄소수 1 내지 12의 아릴에스테르기 또는 그의 치환 유도체, 또는 탄소수 1 내지 12의 아릴아미드기 또는 그의 치환 유도체이다.

또한 n은 0 내지 4의 정수, p는 0 내지 3의 정수, q는 1 내지 3의 정수, r은 0 내지 3의 정수이다. 바람직한 폴리아미드 또는 폴리에스테르는 상기 r과 q가 1이고, 비페닐환의 1개 이상이 2위치 및 2'위치에 치환되어 이루어지는 하기의 화학식 8로 표시되는 반복 단위를 갖는 것이다.

화학식 8



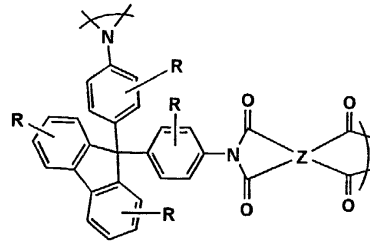
상기 화학식 8에서 m은 0 내지 3의 정수, 바람직하게는 1 또는 2이고, x 및 y는 0 또는 1이며, 모두 0인 경우는 없다. 또한 다른 기호는 상기 화학식 7의 경우와 동일한 의미이지만, E는 카르보닐기 또는 Y기에 대하여 파라 배향의 공유 결합이다.

상기 화학식 7, 8에서, B, E, Y 또는 A가 분자 중에 복수개 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수도 있다. z, n, m, x, y도 마찬가지로 동일하거나 상이할 수도 있다. 또한 그 경우, B, E, Y, A, z, n, m, x, y는 각각 독립적으로 판단된다.

상기 화학식 7로 표시되는 폴리아미드 또는 폴리에스테르는 동일한 반복 단위를 포함하고 있을 수도 있고, 2종 또는 3종 이상의 상이한 반복 단위를 갖는 것일 수도 있다. 후자의 경우, 각 반복 단위는 블록상으로 존재할 수도 있고, 랜덤하게 존재할 수도 있다.

한편, 상기한 폴리아미드의 구체예로는, 예를 들면 9,9-비스(아미노아릴)플루오렌과 방향족 테트라카르복실산 이무수물의 축합 중합 생성물을 포함하고, 하기의 화학식 9로 표시되는 반복 단위를 1 단위 이상 갖는 것 등을 들 수 있다.

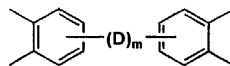
화학식 9



상기 화학식 9에서, R은 수소 원자, 할로젠, 페닐기, 1 내지 4개의 할로젠 또는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기로 치환된 페닐기 또는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이다. 4개의 R은 각각 독립적으로 결정될 수 있고, 0 내지 4개의 범위에서 치환될 수 있다. 치환기로는 상기한 것이 바람직하지만, 부분적으로 다른 치환기를 포함할 수도 있다. 또한 할로젠은 불소 원자, 염소 원자, 요오드 원자 또는 브롬 원자이다(이하, 화학식 9에서 동일함).

Z는 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 3치환 방향족기이다. 바람직한 Z는, 피로멜리트기, 또는 나프틸렌기나 플루오레닐렌기, 벤조플루오레닐렌기나 안트라세닐렌기와 같은 다환식 방향족기 또는 그의 치환 유도체 또는 하기의 화학식 10으로 표시되는 기이다. 또한 상기 다환식 방향족기의 치환 유도체에서의 치환기로는, 할로젠, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 그 불소화물 등을 들 수 있다.

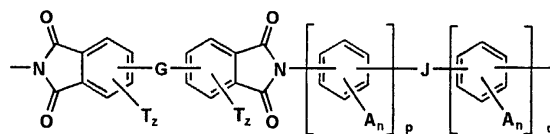
화학식 10



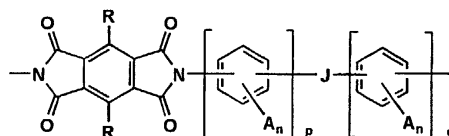
상기 화학식 10에서, D는 공유 결합, $C(R^2)_2$ 기, CO기, O 원자, S 원자, SO_2 기, $Si(C_2H_5)_2$ 기, $N(R_3)_2$ 기 또는 이들의 조합이고, m은 1 내지 10의 정수이다. 또한 상기 R^2 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 $C(R^4)_3$ 기이다. 또한 R^3 은 독립적으로 수소 원자, 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 약 6 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴기이다. R^4 는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자 또는 염소 원자이다.

또한 상기 이외의 폴리이미드로서 하기의 화학식 11, 12로 표시되는 단위를 갖는 것 등도 들 수 있다. 또한, 화학식 13으로 표시되는 단위를 갖는 폴리이미드가 바람직하다.

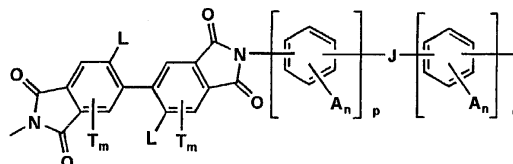
화학식 11



화학식 12



화학식 13



상기 화학식 11, 12, 13에서, T 및 L은 할로젠, 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 그의 할로젠화물, 이들의 1종 또는 2종 이상으로 치환된 페닐기, 또는 비치환된 페닐기이다. 상기 할로젠은 불소 원자, 염소 원자, 요오드 원자 또는 브롬 원자이다 (이하, 화학식 11, 12, 13에서 동일함). z는 0 내지 3의 정수이다.

또한 G 및 J는, 공유 결합 또는 결합수(結合手), CH₂기, C(CX₃)₂기, CO기, O 원자, S 원자, SO₂기, Si(C₂H₅)₂기 또는 N(CH₃)기이다. 상기 C(CX₃)₂기에서의 X는 수소 원자 또는 할로젠이다(이하, 화학식 11, 12, 13에서 동일함).

A는 수소 원자, 할로젠, 알킬기 또는 그의 할로젠화물, 니트로기, 시아노기, 티오알킬기, 알콕시기 또는 그의 할로젠화물, 아릴기 또는 그의 할로젠화물, 또는 알킬에스테르기 또는 그의 치환 유도체이다.

R은 수소 원자, 할로젠, 페닐기 또는 그의 할로젠화물 등의 치환 페닐기, 또는 알킬기 또는 그의 할로젠화물 등의 치환 알킬기이다. n은 0 내지 4의 정수, p는 0 내지 3의 정수, q는 1 내지 3의 정수이다.

또한, 상기 화학식 11, 12, 13에서 T, A, R 또는 L이 각각 독립적으로 분자 중에 복수개 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수도 있다. z, n, m도 마찬가지로 동일하거나 상이할 수도 있다. 또한 이러한 경우, T, A, R, L, z, n, m은 각각 독립적으로 판단된다.

상기한 화학식 9, 11, 12, 13으로 표시되는 폴리이미드는 동일한 반복 단위를 포함하고 있을 수도 있고, 2종 또는 3종 이상의 상이한 반복 단위를 갖는 것일 수도 있다. 상기 상이한 반복 단위는, 상기 이외의 산 이무수물 및(또는) 디아민의 1종 또는 2종 이상을 공중합시켜 형성한 것일 수도 있다. 디아민으로는 특히 방향족 디아민이 바람직하다. 후자가 상이한 반복 단위를 갖는 경우, 각 반복 단위는 블록상으로 존재하고 있을 수도 있고, 랜덤하게 존재하고 있을 수도 있다.

상기 상이한 반복 단위를 형성하기 위한 산 이무수물로는, 예를 들면 피로멜리트산 이무수물, 3,6-디페닐피로멜리트산 이무수물, 3,6-비스(트리플루오로메틸)피로멜리트산 이무수물, 3,6-디브로모피로멜리트산 이무수물, 3,6-디클로로피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 2,3,3',4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐카르복실산 이무수물, 비스(2,3-디카르보페닐)메탄 이무수물을 들 수 있다.

또한 비스(2,5,6-트리플루오로-3,4-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)-1,1,1,3,3-헥사플루오로프로판 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 이무수물(4,4'-옥시디프탈산 무수물), 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰 이무수물(3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 무수물), 4,4'-[4,4'-이소프로필리텐-디(p-페닐렌옥시)] 비스(프탈산 무수물)도 상기 산 이무수물의 예로서 들 수 있다.

또한 N,N-(3,4-디카르복시페닐)-N-메틸아민 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)디에틸실란 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌-테트라카르복실산 이무수물이나 1,2,5,6-나프탈렌-테트라카르복실산 이무수물, 2,6-디클로로-나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실산 이무수물과 같은 나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 티오펜-2,3,4,5-테트라카르복실산 이무수물이나 피라진-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 피리딘-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물과 같은 복소환식 방향족 테트라카르복실산 이무수물 등도 상기 산 이무수물의 예로서 들 수 있다.

바람직하게 사용할 수 있는 산 이무수물은 2,2'-디브로모-4,4',5,5'-비페닐테트라카르복실산 이무수물이나 2,2'-디클로로-4,4',5,5'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,2'-트리할로 치환 이무수물과 같은 2,2'-치환 이무수물 등이고, 특히 2,2-비스(트리플루오로메틸)-4,4',5,5'-비페닐테트라카르복실산 이무수물이 바람직하다.

한편, 상기한 다른 반복 단위를 형성하기 위한 디아민으로는, 예를 들면 (o, m 또는 p-)페닐렌디아민, 2,4-디아미노톨루엔, 1,4-디아미노-2-메톡시벤젠, 1,4-디아미노-2-페닐벤젠, 1,3-디아미노-4-클로로벤젠과 같은 벤젠디아민, 4,4'-디아미노비페닐, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠을 들 수 있다.

또한 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐, 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 4,4'-디아미노디페닐티오에테르, 4,4'-디아미

노디페닐술폰, 2,2'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노벤조페논, 1,8-디아미노나프탈렌이나 1,5-디아미노나프탈렌과 같은 나프탈렌디아민, 2,6-디아미노피리딘이나 2,4-디아미노피리딘, 2,4-디아미노-S-트리아진과 같은 복소환식 방향족 디아민 등도 상기한 디아민의 예로서 들 수 있다.

바람직하게 사용할 수 있는 폴리이미드는, 예를 들면 2,2'-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물이나 4,4'-비스(3,4-디카르복시페닐)-2,2-디페닐프로판 이무수물, 나프탈렌테트라카르복실산 이무수물이나 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰 이무수물 등의 방향족계 산 이무수물을 사용하여 제조된, 내열성과 용매 가용성의 폴리이미드이다.

또한 디아민으로서, 예를 들면 4,4'-(9-플루오레닐리덴)-디아닐린이나 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디클로로-4,4'-디아미노디페닐메탄이나 2,2'-디클로로-4,4'-디아미노비페닐, 2,2',5,5'-테트라클로로벤지딘이나 2,2-비스(4-아미노페녹시페닐)프로판, 2,2-비스(4-아미노페녹시페닐)헥사플루오로프로판이나 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠이나 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠 등의 방향족계 디아민을 사용하여 제조된, 내열성과 용매 가용성의 폴리이미드도 바람직하게 사용할 수 있다.

한편, 상기한 폴리이미드이미드 또는 폴리에스테르이미드로는 특별히 한정되지 않고, 적당한 것을 1종 또는 2종 이상 사용할 수 있다. 그 중에서도, 일본 특허 공개 (소)61-162512호 공보에 기재된 폴리이미드이미드나, 일본 특허 공개 (소) 64-38472호 공보에 기재된 폴리에스테르이미드 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

중합체층 형성용 고체 중합체의 분자량은 특별히 한정되지 않지만 용제에 가용인 것이 바람직하다. 도공막의 두께 정밀도나 표면 정밀도 내지 표면 평활성, 막 강도, 필름화한 경우의 신축이나 왜곡 등에 의한 균열 발생의 방지성, 용제에 대한 용해성(겔화 방지) 등의 점으로부터 중량 평균 분자량에 기초하여 1만 내지 100만, 바람직하게는 2만 내지 50만, 특히 5만 내지 20만이 바람직하다. 또한 중량 평균 분자량은 폴리에틸렌옥시드를 표준 시료로 하고, 디메틸포름아미드 용매를 사용하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정한다.

중합체층의 형성에는 상기한 폴리아릴에테르케톤이나 폴리이미드, 폴리에스테르나 폴리이미드 등의 고체 중합체를 단독으로 사용할 수도 있고, 동일한 종류의 물질을 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다. 또한, 예를 들면 폴리아릴에테르케톤과 폴리이미드의 혼합물과 같이, 다른 관능기를 갖는 2종 이상의 중합체의 혼합물로서 사용할 수도 있다.

또한 중합체층을 형성하는 상기 고체 중합체의 배향성이 현저히 저하하지 않는 범위에서, 상기 이외의 적당한 중합체의 1종 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다. 이와 관련하여 그 병용 중합체의 예로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, ABS 수지 및 AS 수지, 폴리아세테이트, 폴리카르보네이트, 폴리이미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리페닐렌술폰, 폴리케톤, 폴리이미드, 폴리시클로헥산디메탄올테레프탈레이트, 폴리아릴레이트, 액정 중합체(광 중합성 액정 단량체를 포함함) 등의 열 가소성 수지를 들 수 있다.

또한 에폭시 수지, 페놀 수지, 노볼락 수지와 같은 열 경화성 수지 등도 상기 병용 중합체의 예로서 들 수 있다. 병용 중합체의 사용량은 배향성이 현저히 저하하지 않는 범위이면 특별히 제한되지 않지만, 통상 50 중량% 이하, 바람직하게는 40 중량% 이하, 특히 바람직하게는 30 중량% 이하이다.

중합체층을 형성하는 고체 중합체의 액상화에는, 고체 중합체가 열 가소성 중합체이면 가열하여 용융시키는 방식이나, 고체 중합체를 용매에 용해시켜 용액으로 수득하는 방법 등의 적당한 방식을 채용할 수 있다. 따라서 해당 중합체층의 고체화는, 전자의 용융액에서는 그 중합체층을 냉각시킴으로써, 또한 후자의 용액에서는 그 중합체층으로부터 용매를 제거하여 건조시킴으로써 행할 수 있다. 중합체층을 형성할 때에는, 안정제나 가소제나 금속류 등을 포함하는 여러 가지 첨가제를 필요에 따라서 배합할 수 있다.

상기 중합체층을 도설한 후의 건조는 자연 건조(풍건) 방식이나 가열 건조 방식, 일반적으로 열풍, 적외선, 가열 롤, 마이크로파 등으로 행할 수 있다. 간편하다는 점에서 열풍으로 행하는 것이 바람직하다. 건조 온도는, 후속 공정인 텐터 등에 의한 연신 처리 온도를 감안하여, 40 내지 180 °C의 범위에서 영역 건조 방법으로 3 내지 5 단계의 온도로 나눠서 서서히 높여가는 것이 바람직하고, 80 내지 170 °C의 범위에서 행하는 것이 중합체층의 내상성이나 치수 안정성 등의 물성을 양호하게 하기 때문에 보다 바람직하다.

상기 용매로는, 예를 들면 클로로포름이나 디클로로메탄, 사염화탄소나 디클로로에탄, 테트라클로로에탄이나 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌이나 클로로벤젠, 오르토디클로로벤젠과 같은 할로겐화 탄화수소류, 페놀이나 파라클로로페

놀과 같은 페놀류, 벤젠이나 톨루엔, 크실렌이나 메톡시벤젠, 1,2-디메톡시벤젠과 같은 방향족 탄화수소류, 아세톤이나 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤이나 시클로헥사논, 시클로펜타논이나 2-피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈과 같은 케톤류, 아세트산에틸이나 아세트산부틸과 같은 에스테르류를 들 수 있다.

또한, t-부틸알코올이나 글리세린, 에틸렌글리콜이나 트리에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르나 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 프로필렌글리콜이나 디프로필렌글리콜, 2-메틸-2,4-펜탄디올과 같은 알코올류, 디메틸포름아미드나 디메틸아세트아미드와 같은 아미드류, 아세토니트릴이나 부티로니트릴과 같은 니트릴류, 디에틸에테르나 디부틸에테르, 테트라히드로푸란과 같은 에테르류, 그 밖에 염화메틸렌이나 이황화탄소, 에틸셀로솔브나 부틸셀로솔브 등도 상기 용매의 예로서 들 수 있다.

용매는 단독으로 또는 2종 이상을 적당한 조합으로 혼합하여 사용할 수 있다. 용액은 도공 점도 등의 관점으로부터 용매 100 중량부에 대하여 고체 중합체를 2 내지 100 중량부, 바람직하게는 5 내지 50 중량부, 특히 10 내지 40 중량부 용해시킨 것이 바람직하다.

액상화 중합체의 셀룰로오스 수지 필름 상에의 전개에는, 예를 들면 스핀 코팅법이나 롤 코팅법, 플로우 코팅법이나 인쇄법, 디프 코팅법이나 유연 막 형성법, 바 코팅법이나 그라비아 인쇄법 등의 캐스팅법, 압출법 등의 적당한 필름 형성 방식을 채용할 수 있다. 그 중에서도, 두께 불균일이나 배향 왜곡 불균일 등의 적은 필름의 양산성 등의 관점으로부터, 캐스팅법 등의 용액 제막법을 바람직하게 적용할 수 있다.

중합체층은, 상기한 바와 같이 용매에 용해시켜 액상화한 중합체 용액을 지지체 상에 도포하여 건조시키고, 지지체마다 후술하는 연신 처리를 행한다. 연신 처리는 텐터 방식에 의한 연신이 바람직하다. 이 방식에 의하면, 중합체층을 기재에 지지시킨 상태에서 처리할 수 있어 제조 효율이나 처리 정밀도 등이 우수하고, 연속 제조도 가능하다.

(셀룰로오스 수지)

본 발명에 따른 중합체층의 지지체는, 잔류 황산량이 0.1 내지 50 ppm의 범위인 셀룰로오스 수지를 함유하는 조성물을 용융 유연 제막함으로써 제조되는 셀룰로오스 수지 필름인 것이 특징이다.

본 발명의 셀룰로오스 수지 필름은 용융 유연법에 의해 제조되고, 용융 유연법은 필름 제조시의 유기 용매 사용량을 대폭 줄일 수 있기 때문에, 종래의 유기 용매를 다량으로 사용하는 용액 유연법에 비해 환경 적성이 대폭 향상된 필름이 얻어진다.

본 발명에서의 용융 유연이란, 실질적으로 용매를 사용하지 않고 셀룰로오스 수지를 유동성을 나타내는 온도까지 가열 용융하고 이것을 사용하여 제막하는 방법이고, 예를 들면 유동성의 셀룰로오스 수지를 다이스로부터 압출하여 제막하는 방법이다.

셀룰로오스 수지로는 셀룰로오스 에스테르, 셀룰로오스 에테르나 이들과 다른 수지의 블렌드한 것 또는 공중합 등에 의해서 변성된 것도 포함된다. 그 중에서도 셀룰로오스 에스테르인 것이 바람직하다. 이하, 본 발명에 사용되는 셀룰로오스 에스테르에 대해서 설명한다.

광학 필름을 구성하는 셀룰로오스 에스테르로는, 용융 제막 가능한 셀룰로오스 에스테르이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 방향족 카르복실산 에스테르 등도 사용되지만, 광학 특성 등이 얻어지는 필름의 특성을 감안하면, 셀룰로오스의 저급 지방산 에스테르를 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명에서의 셀룰로오스의 저급 지방산 에스테르에서의 저급 지방산이란, 탄소 원자수가 5 이하인 지방산을 의미하고, 예를 들면 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 프로피오네이트, 셀룰로오스 부틸레이트, 셀룰로오스 피발레이트 등이 셀룰로오스의 저급 지방산 에스테르로서 바람직한 것으로 들 수 있다. 역학 특성과 용융 제막성 모두를 양립시키기 위해서, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 부틸레이트, 셀룰로오스 프로피오네이트 부틸레이트나 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 등과 같이 혼합 지방산 에스테르를 사용하는 것이 바람직하다.

따라서, 가장 바람직한 셀룰로오스의 저급 지방산 에스테르는 탄소 원자수 2 내지 5의 아실기를 치환기로서 갖고, 아세트산에 의한 치환도, 즉 아세틸기 치환도를 X로 하고, 탄소수 3 내지 5의 유기산에 의한 치환도, 즉 특히 탄소수 3 내지 5의 지방족 유기산으로부터 유도되는 아실기, 예를 들면 프로피오닐기 또는 부티릴기 등의 아실기에 의한 치환도를 Y로 했을 때, 하기 수식식 2, 3을 만족하는 셀룰로오스 에스테르가 바람직하다.

$$2.5 \leq X + Y \leq 2.9$$

$$0.1 \leq Y \leq 2.0$$

그 중에서도, 특히 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트가 바람직하게 사용되고, 그 중에서도 $1.5 \leq X \leq 2.5$ 이고, $0.5 \leq Y \leq 2.0$ 인 셀룰로오스 에스테르를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 아실기로 치환되어 있지 않은 부분은 통상 수산기로서 존재하고 있다. 이들은 공지된 방법으로 합성할 수 있다.

셀룰로오스 에스테르의 글루코스 단위의 2위치, 3위치, 6위치의 아실기의 아실기 치환도의 합계가 2.0 내지 2.9의 범위이고, 6위치의 아실기의 평균 치환도가 0.5 내지 0.9인 셀룰로오스 에스테르가 바람직하게 사용된다.

본 발명에서 사용되는 셀룰로오스 에스테르는 중량 평균 분자량 Mw/수 평균 분자량 Mn 비가 1.0 내지 5.5인 것이 바람직하게 사용되고, 보다 바람직하게는 1.4 내지 5.0이며, 더욱 바람직하게는 2.0 내지 3.0이다. 수 평균 분자량(Mn) 60000 내지 200000인 것이 바람직하며, 중량 평균 분자량 Mw는 10만 내지 50만, 그 중에서도 20만 내지 40만인 것이 바람직하게 사용된다.

셀룰로오스 에스테르의 평균 분자량 및 분자량 분포는, 고속 액체 크로마토그래피를 사용하여 공지된 방법으로 측정할 수 있다. 이것을 사용하여 수 평균 분자량, 중량 평균 분자량을 산출한다.

측정 조건은 이하와 같다.

용매: 메틸렌클로라이드

칼럼: 쇼텍스(Shodex) K806, K805, K803(쇼와 덴코(주)제 3개를 접속하여 사용함)

칼럼 온도: 25 °C

시료 농도: 0.1 중량%

검출기: RI Model 504(GL 사이언스사제)

펌프: L6000(히다찌 세이사쿠쇼(주)제)

유량: 1.0 ml/분

교정 곡선: 표준 폴리스티렌 STK standard 폴리스티렌(도소(주)제) Mw=1000000 내지 500까지의 13 샘플에 의한 교정 곡선을 사용하였다. 13개의 샘플은 거의 동등한 간격으로 하는 것이 바람직하다.

본 발명에서 사용되는 셀룰로오스 에스테르의 원료 셀룰로오스는, 목재 펄프일 수도 면화 린터일 수도 있고, 목재 펄프는 침엽수일 수도 활엽수일 수도 있지만, 침엽수가 보다 바람직하다. 제막할 때의 박리성의 관점에서는 면화 린터(linter)가 바람직하게 사용된다. 이들로부터 만들어진 셀룰로오스 에스테르는 적절하게 혼합하거나, 단독으로 사용할 수 있다.

예를 들면, 면화 린터 유래 셀룰로오스 에스테르:목재 펄프(침엽수) 유래 셀룰로오스 에스테르:목재 펄프(활엽수) 유래 셀룰로오스 에스테르의 비율을 100:0:0, 90:10:0, 85:15:0, 50:50:0, 20:80:0, 10:90:0, 0:100:0, 0:0:100, 80:10:10, 85:0:15, 40:30:30으로 사용할 수 있다.

셀룰로오스 에스테르는, 예를 들면 원료 셀룰로오스의 수산기를 아세트산 무수물, 프로피온산 무수물 및(또는) 부티르산 무수물을 사용하여 통상법에 의해 아세틸기, 프로피오닐기 및(또는) 부틸기를 상기한 범위 내로 치환함으로써 얻어진다. 이러한 셀룰로오스 에스테르의 합성 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 일본 특허 공개(평)10-45804호 또는 일본 특허 공표 평6-501040호에 기재된 방법을 참고로 하여 합성할 수 있다. 또는 일본 특허 공개 제2005-281645호에 기재된 셀룰로오스 에스테르를 사용할 수 있다.

아세틸기, 프로피오닐기, 부틸기 등의 아실기의 치환도는 ASTM-D817-96에 준하여 측정할 수 있다.

또한, 공업적으로 셀룰로오스 에스테르는 황산을 촉매로 하여 합성되지만, 이 황산이 완전히는 제거되지는 않고, 잔류하는 황산이 용융 제막시에 각종 분해 반응을 야기하며, 얻어지는 셀룰로오스 에스테르 필름의 품질에 영향을 주기 때문에, 본 발명에 사용되는 셀룰로오스 에스테르 중 잔류 황산 함유량은, 황 원소 환산으로 0.1 내지 50 ppm의 범위이다. 이들은 염의 형태로 함유된 것으로 생각된다. 또한 잔류 황산 함유량이 45 ppm 이하이면, 열 용융시 다이 립부의 부착물이 감소하기 때문에 바람직하다. 또한, 열 연신 시 또는 열 연신 후 슬리팅 시에 파단하기 어려워지기 때문에 바람직하다. 잔류 황산 함유량은 적은 것이 바람직하지만, 0.1 ppm 미만이 되면, 셀룰로오스 에스테르의 세정 공정에 대한 부담이 지나치게 커지기 때문에 바람직하지 않을 뿐만 아니라, 반대로 파단하기 쉬워지는 경우가 있어 바람직하지 않다. 이것은 세정 회수가 증가하면 에스테르에 영향을 주는 것으로 예상되지만, 그 이유는 잘 알려져 있지 않다. 또한 0.1 내지 30 ppm의 범위가 바람직하다. 잔류 황산 함유량은 하기 측정법에 의해 측정할 수 있다.

(잔류 황산 함유량 측정법)

<전처리>

시료 500 mg(M)을 폴리프로필렌제 용기에 칭량하고, 초정제수를 10 ml 첨가한다. 이것을 초음파 세정기로 30 분간 분산시킨 후, 수계 크로마토디스크(0.45 μ m)로 여과한다. 이것을 시료로 한다.

(SO₄의 정량)

<장치> 이온 크로마토그래프 DIONEX제 DX-120

<칼럼> IonPac AG14 (4 mm)+ IonPac AS14 (4 mm)

<혼신 차단 장치> ASRS-ULTRAI (4 mm)

<용리액> 3.5 mM-Na₂CO₃ 1.0 mM-NaHCO₃

<SRS 전류> 50 mA

<유속> 1.0 ml/분

<주입량> 25 μ l

<환산 방법> 함량(ppm)=측정값(mg/l)/1000×10/M(mg)×1000000

합성한 셀룰로오스 에스테르의 세정을 용액 유연법에 사용되는 경우보다 더욱 충분히 행함으로써, 잔류 황산 함유량을 상기한 범위로 할 수 있고, 용융 유연법에 의해서 필름을 제조할 때에, 립부에의 부착이 경감되고, 평면성이 우수한 필름이 얻어지며, 치수 변화, 기계 강도, 투명성, 내투습성, 후술하는 Rt값, Ro값이 양호한 필름을 얻을 수 있다.

또한, 본 발명에서 사용되는 셀룰로오스 에스테르는 필름으로 제조했을 때의 휘점 이물질이 적은 것이 바람직하다. 휘점 이물질이란, 2장의 편광판을 직교로 배치하고(크로스니콜), 그 사이에 셀룰로오스 에스테르 필름을 배치하여 한쪽면으로부터 광원의 빛을 조사하고, 다른 한쪽면으로부터 셀룰로오스 에스테르 필름을 관찰했을 때에, 광원의 빛이 누설되어 보이게 하는 것이다. 이 때 평가에 사용하는 편광판은 휘점 이물질이 없는 보호 필름으로 구성된 것이 바람직하고, 편광자의 보호에 유리판을 사용한 것이 바람직하게 사용된다. 휘점 이물질은 셀룰로오스 에스테르에 포함되는 미아세트화 또는 저아세트화도의 셀룰로오스가 그 원인 중 하나로 생각되고, 휘점 이물질이 적은 셀룰로오스 에스테르를 사용하는 과정, 용융한 셀룰로오스 에스테르를 여과하는 과정 또는 셀룰로오스 에스테르의 합성 후기의 과정이나 침전물을 얻는 과정 중 적어도 어느 하나에서, 한번 용액 상태로 동일하게 여과 공정을 경유하여 휘점 이물질을 제거할 수도 있다.

필름 막 두께가 얇아질수록 단위 면적당 휘점 이물질수는 적어지고, 필름에 포함되는 셀룰로오스 에스테르의 함유량이 적어질수록 휘점 이물질은 적어지는 경향이 있으며, 휘점 이물질은 휘점의 직경 0.01 mm 이상이 200 개/cm² 이하인 것이 바람직하고, 100 개/cm² 이하인 것이 보다 바람직하고, 50 개/cm² 이하인 것이 더욱 바람직하고, 30 개/cm² 이하인 것이 더욱더 바람직하며, 10 개/cm² 이하인 것이 특히 바람직하지만, 전혀 없는 것이 가장 바람직하다. 또한, 0.005 내지 0.01 mm 이하

의 휘점에 대해서도 200 개/cm² 이하인 것이 바람직하고, 100 개/cm² 이하인 것이 보다 바람직하며, 50 개/cm² 이하인 것이 더욱 바람직하고, 30 개/cm² 이하인 것이 더욱더 바람직하며, 10 개/cm² 이하인 것이 특히 바람직하지만, 전혀 없는 것이 가장 바람직하다.

휘점 이물질은 용융 여과에 의해서 제거하는 경우, 셀룰로오스 에스테르를 단독으로 용융시킨 것을 여과하는 것보다도 가소제, 열화 방지제, 산화 방지제 등을 첨가 혼합한 조성물을 여과하는 것이 휘점 이물질의 제거 효율이 높아 바람직하다. 물론, 셀룰로오스 에스테르를 합성할 때 용매에 용해시켜 여과에 의해 감소시킬 수도 있다. 자외선 흡수제, 그 밖의 첨가물을 적절하게 혼합한 것도 여과할 수 있다. 여과는 셀룰로오스 에스테르를 포함하는 용융물의 점도가 10000 P 이하로 여과 되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5000 P 이하인 것이 바람직하며, 1000 P 이하인 것이 더욱 바람직하고, 500 P 이하인 것이 특히 바람직하다. 여과 재료로는, 유리 섬유, 셀룰로오스 섬유, 여과지, 4불화에틸렌에스테르 등의 불소에스테르 등의 종래 공지된 것이 바람직하게 사용되지만, 특히 세라믹, 금속 등이 바람직하게 사용된다. 절대 여과 정밀도로는 50 μ m 이하인 것이 바람직하게 사용되고, 30 μ m 이하인 것이 보다 바람직하며, 10 μ m 이하인 것이 더욱 바람직하고, 5 μ m 이하인 것이 특히 바람직하게 사용된다. 이들은 적절하게 조합하여 사용할 수도 있다. 여과 재료는 표면 형태 또는 깊이 형태로 사용할 수 있지만, 깊이 형태가 비교적 블로킹하기 어려워 바람직하게 사용된다.

별도의 실시 양태에서는, 원료의 셀룰로오스 에스테르는 1회 이상 용매에 용해시킨 후, 용매를 건조시킨 셀룰로오스 에스테르를 사용할 수도 있다. 그 때에는 가소제, 자외선 흡수제, 열화 방지제, 산화 방지제 및 매트제 중 적어도 1개 이상과 동시에 용매에 용해시킨 후, 건조시킨 셀룰로오스 에스테르를 사용한다. 용매로는, 메틸렌클로라이드, 아세트산메틸, 디옥솔란 등의 용액 유연법에 사용되는 양용매를 사용할 수 있고, 동시에 메탄올, 에탄올, 부탄올 등의 비용매를 사용할 수도 있다. 용해의 과정에서 -20 $^{\circ}$ C 이하로 냉각하거나, 80 $^{\circ}$ C 이상으로 가열할 수도 있다. 이러한 셀룰로오스 에스테르를 사용하면, 용융 상태로 했을 때의 각 첨가물을 균일하게 하기 쉽고, 광학 특성을 균일하게 할 수 있는 경우가 있다.

(자외선 흡수제)

본 발명에 따른 자외선 흡수제는, 중량 평균 분자량이 490 내지 50000의 범위 내의 자외선 흡수제인 것이 바람직하고, 자외선 흡수 골격으로서 적어도 벤조트리아졸 골격을 2개 이상 갖는 화합물인 것이 바람직하며, 이 자외선 흡수제가 중량 평균 분자량 490 내지 2000의 화합물과 중량 평균 분자량 2000 내지 50000의 자외선 흡수제를 함유하는 것이 바람직하다.

이하, 본 발명에 따른 자외선 흡수제에 대해서 상세히 설명한다.

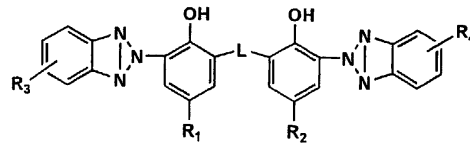
자외선 흡수제로는, 편광자나 표시 장치의 자외선에 대한 열화 방지의 관점에서, 파장 370 nm 이하의 자외선 흡수능이 우수하며, 액정 표시성의 관점에서, 파장 400 nm 이상의 가시광 흡수가 적은 것이 바람직하다. 예를 들면, 옥시벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 살리실산 에스테르계 화합물, 벤조페논계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물, 트리아진계 화합물, 니켈 착염계 화합물 등을 들 수 있지만, 벤조페논계 화합물이나 착색이 적은 벤조트리아졸계 화합물이 바람직하다. 또한, 일본 특허 공개 (평)10-182621호 공보, 일본 특허 공개 (평)8-337574호 공보에 기재된 자외선 흡수제, 일본 특허 공개 (평)6-148430호 공보에 기재된 고분자 자외선 흡수제를 사용할 수도 있다.

이들 자외선 흡수제 중에서도, 중량 평균 분자량이 490 내지 50000의 범위 내의 자외선 흡수제인 것이 본 발명의 효과를 나타내는 데에서 바람직하다. 분자량이 커지면 셀룰로오스 에스테르와의 상용성이 열화하기 때문에, 통상은 분자량이 490 이하인 자외선 흡수제가 사용되지만, 중량 평균 분자량이 490 미만인 경우에는, 필름 표면의 삼출이 발생하는 경향이 있음과 동시에, 시간에 따라 착색하는 경향이 있는 것으로 인정되었다. 중량 평균 분자량이 50000을 초과하는 경우에는, 필름 에스테르와의 상용성이 현저히 악화되는 경향이 있다.

또한, 본 발명에 따른 자외선 흡수제가 중량 평균 분자량 490 내지 2000 미만의 자외선 흡수제 (A)와, 중량 평균 분자량 2000 내지 50000의 자외선 흡수제 (B)를 함유하는 것도 바람직한 양태이다. 분자량이 다른 자외선 흡수제를 병용하는 것은, 본 발명의 효과를 높임과 동시에, 상기 삼출성이나 상용성을 만족하는 데 있어서 바람직한 방법이다. 자외선 흡수제 (A), (B)의 혼합 비율은 1:99 내지 99:1의 범위에서 적절하게 선택되는 것이 바람직하다.

중량 평균 분자량이 본 발명의 범위 내에 있고, 자외선 흡수 골격으로서 적어도 벤조트리아졸 골격을 2개 이상 갖는 화합물인 자외선 흡수제의 예로는, 하기 화학식 14로 표시되는 것과 같은 비스벤조트리아졸릴페놀인 것이 바람직하다.

화학식 14



식 중, R_1 , R_2 는 각각 수소 원자, 치환, 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, R_3 , R_4 는 각각 수소 원자, 할로겐 원자, L은 탄소수 1 내지 4의 알킬렌을 나타낸다.

알킬기의 치환 원자, 치환기로는, 할로겐 원자, 예를 들면 클로로 원자, 브롬 원자, 불소 원자 등, 히드록실기, 페닐기(이 페닐기에는, 알킬기 또는 할로겐 원자 등을 치환하고 있을 수도 있음) 등을 들 수 있다.

화학식 14로 표시되는 것과 같은 비스벤조트리아졸릴페놀 화합물의 구체예로는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다. 단, 이것으로 한정되는 것은 아니다.

- 1) RUVA-100/110(오즈까 가가꾸제)
- 2) RUVA-206(오즈까 가가꾸제)
- 3) 티누빈(Tinuvin)-360(시바 스페셜티 케미컬즈사제)
- 4) 아데카스텝 LA-31(아사히 덴카제)
- 5) 아데카스텝 LA-31RG(아사히 덴카제)

또한, 본 발명에 따른 자외선 흡수제의 1종 이상이 380 nm에서의 물 흡광 계수가 4000 이상인 자외선 흡수성 단량체와 에틸렌성 불포화 단량체와의 공중합체이며, 상기 에틸렌성 불포화 단량체 성분으로서, 1종 이상의 친수성기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체 성분을 갖는 것이 바람직하다.

즉 본 발명은 380 nm에서의 물 흡광 계수가 4000 이상인 자외선 흡수성 단량체와 에틸렌성 불포화 단량체와의 공중합체이며, 이 공중합체의 중량 평균 분자량이 490 내지 50000인 자외선 흡수성 공중합 중합체를 함유시키면 상기한 과제를 개선할 수 있는 광학 보상 필름이 얻어지는 것이다.

380 nm에서의 물 흡광 계수가 4000 이상인 경우, 자외선 흡수 성능이 양호한 것을 나타내고, 자외광을 차단할 수 있는 데 충분한 효과가 얻어지므로, 광학 보상 필름 자신이 황색으로 착색되는 등의 문제는 개선되고, 광학 보상 필름 자신의 투명성은 향상된다.

본 발명에서의 자외선 흡수성 공중합 중합체에 사용하는 자외선 흡수성 단량체로는, 380 nm에서의 물 흡광 계수가 4000 이상, 바람직하게는 8000 이상, 더욱 바람직하게는 10000 이상인 것을 사용한다. 380 nm에서의 물 흡광 계수가 4000 미만인 경우, 원하는 UV 흡수 성능을 얻기 위해서 다량의 첨가가 필요하고, 헤이즈의 상승 또는 자외선 흡수제의 석출 등에 의해 투명성이 현저하게 저하하며, 필름 강도가 저하하는 경향이 있다.

또한 상기 자외선 흡수성 공중합 중합체에 사용하는 자외선 흡수성 단량체로는, 380 nm에서의 물 흡광 계수에 대한 400 nm에서의 물 흡광 계수의 비가 20 이상인 것이 바람직하다.

즉 보다 가시 영역에 가까운 400 nm 부근의 빛의 흡수를 억제하고, 원하는 UV 흡수 성능을 얻기 위해서는, 가능한 한 자외광을 흡수할 수 있는 성능을 갖는 자외선 흡수성 단량체를 함유하는 것이 본 발명에서는 바람직하다.

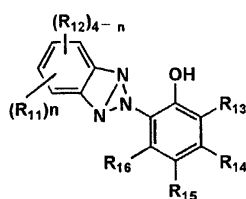
a. 자외선 흡수성 단량체

자외선 흡수성 단량체(자외선 흡수제)는 380 nm에서의 물 흡광 계수가 4000 이상이고, 특히 380 nm에서의 물 흡광 계수에 대한 400 nm에서의 물 흡광 계수의 비가 20 이상인 것이 바람직하다.

자외선 흡수성 단량체로는, 예를 들면 살리실산계 자외선 흡수제(페닐살리시레이트, p-tert-부틸살리시레이트 등) 또는 벤조페논계 자외선 흡수제(2,4-디히드록시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시벤조페논 등), 벤조트리아졸계 자외선 흡수제(2-(2'-히드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-아밀-페닐)벤조트리아졸 등), 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수제(2'-에틸헥실-2-시아노-3,3-디페닐아크릴레이트, 에틸-2-시아노-3-(3',4'-메틸렌디옥시페닐)-아크릴레이트 등), 트리아진계 자외선 흡수제(2-(2'-히드록시-4'-헥실옥시페닐)-4,6-디페닐트리아진 등) 또는 일본 특허 공개 (소)58-185677호, 동 59-149350호에 기재된 화합물 등이 알려져 있다.

본 발명에서의 자외선 흡수성 단량체로는, 상기한 바와 같은 공지된 여러 가지 유형의 자외선 흡수제 중으로부터 적절하게 기본 골격을 선택하고, 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 치환기를 도입하며, 중합 가능한 화합물로 한 후에 380 nm에서의 몰 흡광 계수가 4000 이상인 것을 선택하여 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 자외선 흡수성 단량체로는 보존 안정성의 점에서, 벤조트리아졸계 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 자외선 흡수성 단량체는 하기 화학식 15로 표시된다.

화학식 15



화학식 15에서, R_{11} 내지 R_{16} 으로 표시되는 각 치환기는 특별히 언급하지 않는 한 추가 치환기를 가질 수도 있다.

화학식 15에서, R_{11} 내지 R_{16} 으로 표시되는 기 중 어느 1개는 상기 구조의 기로 표시되는 중합성기를 부분 구조로서 갖는다.

식 중, L은 2개의 연결기 또는 단순한 결합수를 나타내고, R_1 은 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다. R_1 로는 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기가 바람직하다. 상기 중합성기를 포함하는 기는 R_{11} 내지 R_{16} 으로 표시되는 기 중 어느 것일 수도 있지만, R_{11} 또는 R_{13} , R_{14} , R_{15} 가 바람직하고, 특히 R_{14} 가 바람직하다.

화학식 15에서, R_{11} 은 할로젠 원자, 산소 원자, 질소 원자 또는 황 원자를 개재시켜 벤젠환 상에 치환하는 기를 나타낸다. 할로젠 원자로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등을 들 수 있지만, 염소 원자가 바람직하다.

산소 원자를 개재시켜 벤젠환 상에 치환하는 기로는, 히드록실기, 알콕시기(예를 들면 메톡시기, 에톡시기, t-부톡시기, 2-에톡시에톡시기 등), 아릴옥시기(예를 들면 페녹시기, 2,4-디-t-아밀페녹시기, 4-(4-히드록시페닐술폰일)페녹시기 등), 복소환 옥시기(예를 들면 4-피리딜옥시기, 2-헥사히드로피라닐옥시기 등), 카르보닐옥시기(예를 들면 아세틸옥시기, 트리플루오로아세틸옥시기, 피발로일옥시기 등의 알킬카르보닐옥시기, 벤조일옥시기, 펜타플루오로벤조일옥시기 등의 아릴옥시기 등), 우레탄기(예를 들면 N,N-디메틸우레탄기 등의 알킬우레탄기, N-페닐우레탄기, N-(p-시아노페닐)우레탄기 등의 아릴우레탄기), 술폰일옥시기(예를 들면 메탄술폰일옥시기, 트리플루오로메탄술폰일옥시기, n-도데칸술폰일옥시기 등의 알킬술폰일옥시기, 벤젠술폰일옥시기, p-톨루엔술폰일옥시기 등의 아릴술폰일옥시기) 등을 들 수 있지만, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기가 바람직하고, 특히 탄소수 2 내지 4의 알콕시기가 바람직하다.

질소 원자를 개재시켜 벤젠환 상에 치환하는 기로는, 니트로기, 아미노기(예를 들면 디메틸아미노기, 시클로헥실아미노기, n-도데실아미노기 등의 알킬아미노기, 아닐리노기, p-t-옥틸아닐리노기 등의 아릴아미노기 등), 술폰일아미노기(예를 들면 메탄술폰일아미노기, 헵타플루오로프로판술폰일아미노기, 헥사데실술폰일아미노기 등의 알킬술폰일아미노기, p-톨루엔술폰일아미노기, 펜타플루오로벤젠술폰일아미노기 등의 아릴술폰일아미노기), 술포모일아미노기(예를 들면 N,N-디메틸 술포모일아미노기 등의 알킬술포모일아미노기, N-페닐술포모일아미노기 등의 아릴술포모일아미노기), 아실아미노기(예를 들면 아세틸아미노기, 미리스토일아미노기 등의 알킬카르보닐아미노기, 벤조일아미노기 등 아릴카르보닐아미노기), 우레이도기(예를 들면 N,N-디메틸아미노우레이도기 등의 알킬우레이도기, N-페닐우레이도기, N-(p-시아노페닐)우레이도기 등의 아릴우레이도기) 등을 들 수 있지만, 아실아미노기가 바람직하다.

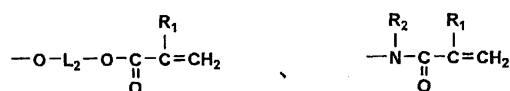
황 원자를 개재시켜 벤젠환 상에 치환하는 기로는, 알킬티오기(예를 들면 메틸티오기, t-옥틸티오기 등), 아릴티오기(예를 들면 페닐티오기 등), 복소환 티오기(예를 들면 1-페닐테트라졸-5-티오기, 5-메틸-1,3,4-옥사디아졸-2-티오기 등), 술피닐기(예를 들면 메탄술피닐기, 트리플루오로메탄술피닐기 등의 알킬술피닐기 및 p-톨루엔술피닐기 등의 아릴술피닐기), 술폰닐기(예를 들면 메탄술폰닐기, 트리플루오로메탄술폰닐기 등의 알킬술폰닐기 및 p-톨루엔술폰닐기 등의 아릴술폰닐기), 술파모일기(예를 들면 디메틸술파모일기, 4-(2,4-디-t-아밀페녹시)부틸아미노술폰닐기 등의 알킬술파모일기, 페닐술파모일기 등의 아릴술파모일기)를 들 수 있지만, 술피닐기가 바람직하고, 특히 탄소수 4 내지 12의 알킬술피닐기가 바람직하다.

화학식 15에서, n은 1 내지 4까지의 정수를 나타내지만, 1 또는 2가 바람직하다. n이 2 이상인 경우, R₁₁로 표시되는 복수개의 기는 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다. R₁₁로 표시되는 치환기의 치환 위치는 특별히 제한은 없지만, 4위치 또는 5위치가 바람직하다.

화학식 15에서, R₁₂는 수소 원자 또는 지방족기(예를 들면 알킬기, 알케닐기, 알키닐기 등), 방향족기(예를 들면 페닐기, p-클로로페닐기 등), 헤테로환기(예를 들면 2-테트라히드로푸릴기, 2-티오펜기, 4-이미다졸릴기, 인돌린-1-일기 및 2-피리딜기 등)을 나타낸다. R₁₂로는 수소 원자 및 알킬기가 바람직하다.

화학식 15에서, R₁₃은 수소 원자, 지방족기, 방향족기, 헤테로환기를 나타내지만, R₁₃으로는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기가 바람직하고, 특히 i-프로필기, t-부틸기, t-아밀기와 같은 분지 알킬기가 내구성인 우수하기 때문에 바람직하다.

화학식 15에서, R₁₄는 산소 원자 또는 질소 원자를 개재시켜 벤젠환 상에 치환하는 기를 나타내고, 구체적으로는 R₁₁로 나타낸 산소 원자 또는 질소 원자를 개재시켜 벤젠환 상에 치환하는 기와 마찬가지로 기를 들 수 있다. R₁₄로는 아실아미노기 또는 알콕시기가 바람직하다. R₁₄에 상기 중합성기가 부분 구조로서 포함되는 경우, R₁₄로는



가 바람직하다.

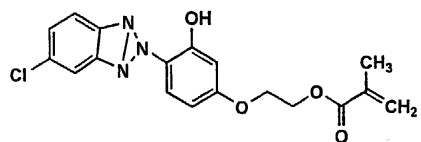
식 중, L₂는 탄소수 1 내지 12의 알킬렌기, 바람직하게는 3 내지 6의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬렌기를 나타낸다. R₁은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R₂는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 바람직하게는 2 내지 6의 알킬기를 나타낸다.

화학식 15에서, R₁₅는 수소 원자, 지방족기, 방향족기, 헤테로환기를 나타내지만, R₁₅로는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기가 바람직하고, 특히 i-프로필기, t-부틸기, t-아밀기와 같은 분지 알킬기가 바람직하다.

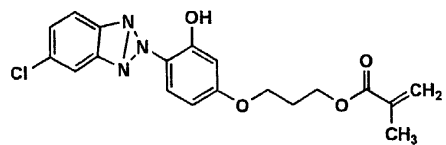
화학식 15에서, R₁₆은 수소 원자, 지방족기, 방향족기, 헤테로환기를 나타내지만, R₁₆으로는 수소 원자가 바람직하다.

이하에 본 발명에서 사용되는 바람직한 자외선 흡수성 단량체를 예시하지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.

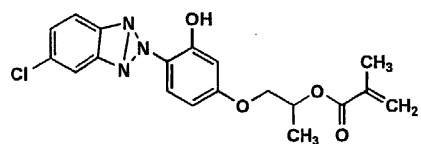
UVM-1



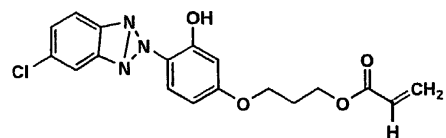
UVM-2



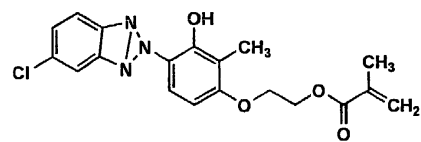
UVM-3



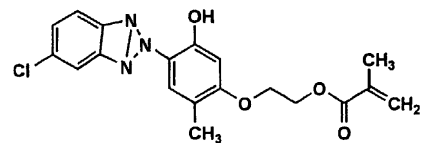
UVM-4



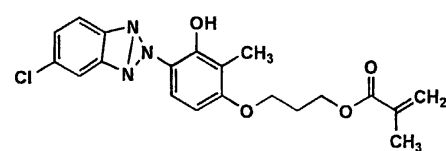
UVM-5



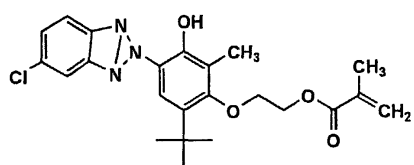
UVM-6



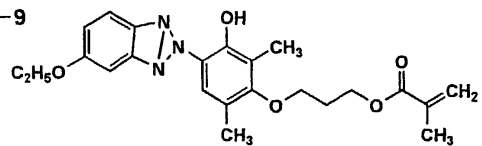
UVM-7



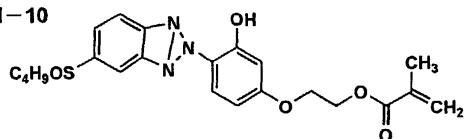
UVM-8



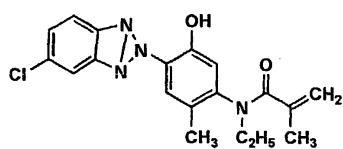
UVM-9



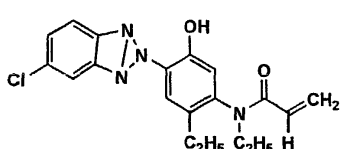
UVM-10



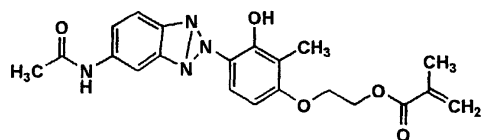
UVM-11



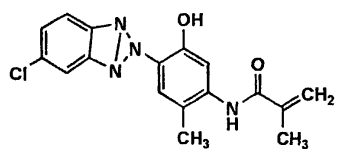
UVM-12

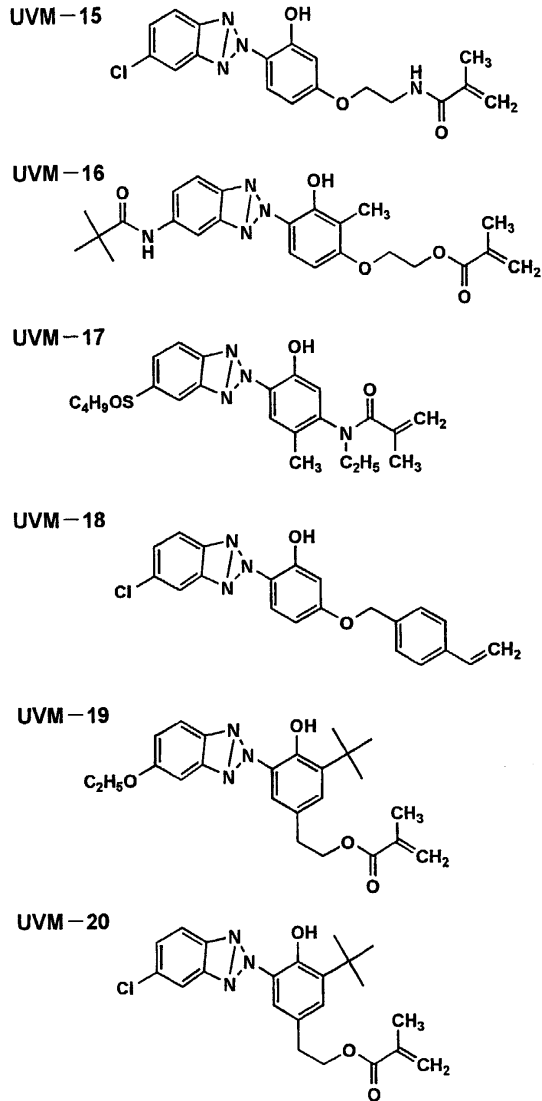


UVM-13



UVM-14





b. 중합체의 설명

본 발명에 사용하는 자외선 흡수성 공중합 중합체는 상기 자외선 흡수성 단량체와 에틸렌성 불포화 단량체와의 공중합체이며, 이 공중합체의 중량 평균 분자량이 490 내지 50000의 범위 내인 것을 특징으로 한다.

공중합체로 하면, 헤이즈가 감소되고, 투명도가 우수한 광학 보상 필름을 얻을 수 있다. 본 발명에서, 중량 평균 분자량은 490 내지 50000의 범위 내이지만, 바람직하게는 2000 내지 20000, 더욱 바람직하게는 7000 내지 15000이다. 중량 평균 분자량이 490 미만인 경우, 필름 표면에서의 삼출이 발생하는 경향이 있음과 동시에, 시간의 경과에 따라 착색하는 경향이 인정되었다. 또한 50000보다 큰 경우, 에스테르와의 상용성이 나빠지는 경향이 있다.

상기 자외선 흡수성 단량체와 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체로는, 예를 들면 메타크릴산 및 그의 에스테르 유도체(메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산부틸, 메타크릴산 i-부틸, 메타크릴산 t-부틸, 메타크릴산옥틸, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산 2-히드록시에틸, 메타크릴산 2-히드록시프로필, 메타크릴산테트라히드로푸르푸릴, 메타크릴산벤질, 메타크릴산디메틸아미노에틸, 메타크릴산디에틸아미노에틸 등), 또는 아크릴산 및 그의 에스테르 유도체(아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산부틸, 아크릴산 i-부틸, 아크릴산 t-부틸, 아크릴산옥틸, 아크릴산시클로헥실, 아크릴산 2-히드록시에틸, 아크릴산 2-히드록시프로필, 아크릴산테트라히드로푸르푸릴, 아크릴산 2-에톡시에틸, 아크릴산디에틸렌글리콜에톡실레이트, 아크릴산 3-메톡시부틸, 아크릴산벤질, 아크릴산디메틸아미노에틸, 아크릴산디에틸아미노에틸 등), 알킬비닐에테르(메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 부틸비닐에테르 등), 알킬비닐 에스테르(포름산비닐, 아세트산비닐, 부티르산비닐, 카프로산비닐, 스테아르산비닐 등), 아크릴로니트릴, 염화비닐, 스티렌 등을 들 수 있다.

이들 에틸렌성 불포화 단량체 중, 히드록실기 또는 에테르 결합을 갖는 아크릴산 에스테르, 또는 메타크릴산 에스테르(예를 들면, 메타크릴산 2-히드록시에틸, 메타크릴산 2-히드록시프로필, 메타크릴산테트라히드로프루필, 아크릴산 2-히드록시에틸, 아크릴산 2-히드록시프로필, 아크릴산테트라히드로프루필, 아크릴산 2-에톡시에틸, 아크릴산디에틸렌글리콜에톡시레이트, 아크릴산 3-메톡시부틸)이 바람직하다. 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 자외선 흡수성 단량체와 공중합시킬 수 있다.

상기 자외선 흡수성 단량체와 공중합 가능한 상기 에틸렌성 불포화 단량체의 사용 비율은 얻어지는 자외선 흡수성 공중합 중합체와 투명 에스테르와의 상용성, 광학 보상 필름의 투명성이나 기계적 강도에 대한 영향을 고려하여 선택된다. 바람직하게는 상기 공중합체 중에 자외선 흡수성 단량체가 20 내지 70 중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 60 중량% 함유되도록 양자를 배합할 수 있다. 자외선 흡수성 단량체의 함유량이 20 중량% 미만인 경우, 원하는 자외선 흡수 성능을 얻기 위해서 다량을 첨가할 필요가 있고, 헤이즈의 상승 또는 석출 등에 의해 투명성이 저하하고, 필름 강도가 저하하는 경향이 된다. 자외선 흡수성 단량체의 함유량이 70 중량%보다 큰 경우, 투명 에스테르와의 상용성이 나빠지는 경향이 있고, 필름을 형성하는 경우의 작업성이 떨어진다.

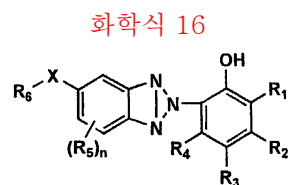
c. 중합법의 설명

본 발명에서의 자외선 흡수성 공중합 중합체를 중합하는 방법은 특별히 관계없지만, 종래 공지된 방법을 널리 채용할 수 있고, 예를 들면 라디칼 중합, 음이온 중합, 양이온 중합 등을 들 수 있다. 라디칼 중합법의 개시제로는, 예를 들면 아조 화합물, 과산화물 등을 들 수 있으며, 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 아조비스이소부틸산디에스테르 유도체, 과산화벤조일 등을 들 수 있다. 중합 용매는 특별히 관계없지만, 예를 들면 톨루엔, 클로로벤젠 등의 방향족 탄화수소계 용매, 디클로로에탄, 클로로포름 등의 할로젠화탄화수소계 용매, 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르계 용매, 디메틸포름아미드 등의 아미드계 용매, 메탄올 등의 알코올계 용매, 아세트산메틸, 아세트산에틸 등의 에스테르계 용매, 아세톤, 시클로헥산, 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용매, 수용매 등을 들 수 있다. 용매의 선택에 의해, 균일계에서 중합하는 용액 중합, 생성된 중합체가 침전하는 침전 중합, 마이셀 상태에서 중합하는 유화 중합을 행할 수도 있다.

상기 자외선 흡수성 공중합 중합체의 중량 평균 분자량은 공지된 분자량 조절 방법으로 조절할 수 있다. 이러한 분자량 조절 방법으로는, 예를 들면 사염화탄소, 라우릴메르캅탄, 티오글리콜산옥틸 등의 연쇄 이동제를 첨가하는 방법 등을 들 수 있다. 중합 온도는 통상 실온으로부터 130 °C, 바람직하게는 50 내지 100 °C에서 행해진다.

상기 자외선 흡수성 공중합 중합체는, 광학 보상 필름을 형성하는 투명 에스테르에 대하여 0.01 내지 40 중량%의 비율로 혼합하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%의 비율로 혼합하는 것이다. 이 때, 광학 보상 필름을 형성했을 때의 헤이즈가 0.5 이하이면 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 헤이즈가 0.2 이하이다. 더욱 바람직하게는, 광학 보상 필름을 형성했을 때의 헤이즈가 0.2 이하이고 380 nm에서의 투과율이 10 % 이하인 것이다.

또한, 자외선 흡수제의 1종 이상이 하기 화학식 16으로 표시되는 자외선 흡수 단량체로부터 유도되는 중합체를 함유하는 것도 바람직하다.



식 중, n 은 0 내지 3의 정수를 나타내고, R_1 내지 R_5 는 수소 원자, 할로젠 원자 또는 치환기를 나타내며, X 는 $-\text{COO}-$, $-\text{CONR}_7-$, $-\text{OCO}-$ 또는 $-\text{NR}_7\text{CO}-$ 을 나타내고, R_6 은 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기 또는 아릴기를 나타내며, R_7 은 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. 단, R_6 으로 표시되는 기는 중합성기를 부분 구조로서 갖는다.

상기 화학식 16에서, n 이 2 이상일 때, 복수개의 R_5 끼리는 동일하거나 상이할 수도 있으며, 서로 연결하여 5 내지 7원의 환을 형성하고 있을 수도 있다.

R₁ 내지 R₅는 각각 수소 원자, 할로젠 원자 또는 치환기를 나타낸다. 할로젠 원자로는, 예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 바람직하게는 불소 원자, 염소 원자이다. 또한, 치환기로는, 예를 들면 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 히드록시에틸기, 메톡시메틸기, 트리플루오로메틸기, t-부틸기 등), 알케닐기(예를 들면, 비닐기, 알릴기, 3-부텐-1-일기 등), 아릴기(예를 들면, 페닐기, 나프틸기, p-톨릴기, p-클로로페닐기 등), 헤테로환기(예를 들면, 피리딜기, 벤즈이미다졸릴기, 벤즈티아졸릴기, 벤즈옥사졸릴기 등), 알콕시기(예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기 등), 아릴옥시기(예를 들면, 페녹시기 등), 헤테로환 옥시기(예를 들면, 1-페닐테트라졸-5-옥시기, 2-테트라히드로피라닐옥시기 등), 아실옥시기(예를 들면, 아세톡시기, 피발로일옥시기, 벤조일옥시기 등), 아실기(예를 들면, 아세틸기, 프로파노일기, 부틸로일기 등), 알콕시카르보닐기(예를 들면, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등), 아릴옥시카르보닐기(예를 들면, 페녹시카르보닐기 등), 카르바모일기(예를 들면, 메틸카르바모일기, 에틸카르바모일기, 디메틸카르바모일기 등), 아미노기, 알킬아미노기(예를 들면, 메틸아미노기, 에틸아미노기, 디에틸아미노기 등), 아닐리노기(예를 들면, 아닐리노기, N-메틸아닐리노기 등), 아실아미노기(예를 들면, 아세틸아미노기, 프로피오닐아미노기 등), 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 술폰아미드기(예를 들면, 메탄술폰아미드기, 벤젠술폰아미드기 등), 술폰아미노기(예를 들면, 디메틸술폰아미노기 등), 술폰닐기(예를 들면, 메탄술폰닐기, 부탄술폰닐기, 페닐술폰닐기 등), 술폰아미노기(예를 들면, 에틸술폰아미노기, 디메틸술폰아미노기 등), 술폰아미노기(예를 들면, 메탄술폰아미노기, 벤젠술폰아미노기 등), 우레이도기(예를 들면, 3-메틸우레이도기, 3,3-디메틸우레이도기, 1,3-디메틸우레이도기 등), 이미드기(예를 들면, 프탈이미드기 등), 실릴기(예를 들면, 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기 등), 알킬티오기(예를 들면, 메틸티오기, 에틸티오기, n-부틸티오기 등), 아릴티오기(예를 들면, 페닐티오기 등) 등을 들 수 있지만, 바람직하게는 알킬기, 아릴기이다.

화학식 16에서, R₁ 내지 R₅로 표시되는 각 기가 추가로 치환 가능한 기인 경우, 더욱 치환기를 갖고 있을 수도 있으며, 인접하는 R₁ 내지 R₄가 서로 연결되어 5 내지 7원의 환을 형성하고 있을 수도 있다.

R₆은 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기 또는 헤테로환을 나타내지만, 알킬기로는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 아밀기, 이소아밀기, 헥실기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 알킬기는 추가로 할로젠 원자, 치환기를 갖고 있을 수도 있고, 할로젠 원자로는, 예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있으며, 치환기로는, 예를 들면 아릴기(예를 들면, 페닐기, 나프틸기, p-톨릴기, p-클로로페닐기 등), 아실기(예를 들면, 아세틸기, 프로파노일기, 부틸로일기 등), 알콕시기(예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기 등), 아릴옥시기(예를 들면, 페녹시기 등), 아미노기, 알킬아미노기(예를 들면, 메틸아미노기, 에틸아미노기, 디에틸아미노기 등), 아닐리노기(예를 들면, 아닐리노기, N-메틸아닐리노기 등), 아실아미노기(예를 들면, 아세틸아미노기, 프로피오닐아미노기 등), 히드록실기, 시아노기, 카르바모일기(예를 들면, 메틸카르바모일기, 에틸카르바모일기, 디메틸카르바모일기 등), 아실옥시기(예를 들면, 아세톡시기, 피발로일옥시기, 벤조일옥시기 등), 알콕시카르보닐기(예를 들면, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등), 아릴옥시카르보닐기(예를 들면, 페녹시카르보닐기 등)을 들 수 있다.

시클로알킬기로는, 예를 들면 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등의 포화 환식 탄화수소를 들 수 있고, 이들은 비치환 또는 치환될 수 있다.

알케닐기로는, 예를 들면 비닐기, 알릴기, 1-메틸-2-프로페닐기, 3-부테닐기, 2-부테닐기, 3-메틸-2-부테닐기, 올레일기 등을 들 수 있지만, 바람직하게는 비닐기, 1-메틸-2-프로페닐기이다.

알키닐기로는, 예를 들면 에티닐기, 부타디닐기, 페닐에티닐기, 프로파르길기, 1-메틸-2-프로피닐기, 2-부티닐기, 1,1-디메틸-2-프로피닐기 등을 들 수 있지만, 바람직하게는 에티닐기, 프로파르길기이다.

아릴기로는, 예를 들면 페닐기, 나프틸기, 엔트라닐기 등을 들 수 있지만, 상기 아릴기는 추가로 할로젠 원자, 치환기를 갖고 있을 수도 있고, 할로젠 원자로는, 예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있으며, 치환기로는, 예를 들면 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 히드록시에틸기, 메톡시메틸기, 트리플루오로메틸기, t-부틸기 등), 아실기(예를 들면, 아세틸기, 프로파노일기, 부틸로일기 등), 알콕시기(예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기 등), 아릴옥시기(예를 들면, 페녹시기 등), 아미노기, 알킬아미노기(예를 들면, 메틸아미노기, 에틸아미노기, 디에틸아미노기 등), 아닐리노기(예를 들면, 아닐리노기, N-메틸아닐리노기 등), 아실아미노기(예를 들면, 아세틸아미노기, 프로피오닐아미노기 등), 히드록실기, 시아노기, 카르바모일기(예를 들면, 메틸카르바모일기, 에틸카르바모일기, 디메틸카르바모일기 등), 아실옥시기(예를 들면, 아세톡시기, 피발로일옥시기, 벤조일옥시기 등), 알콕시카르보닐기(예를 들면, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등), 아릴옥시카르보닐기(예를 들면, 페녹시카르보닐기 등)을 들 수 있다.

기, 디메틸카르바모일기 등), 아실옥시기(예를 들면, 아세톡시기, 피발로일옥시기, 벤조일옥시기 등), 알콕시카르보닐기(예를 들면, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등), 아릴옥시카르보닐기(예를 들면, 페녹시카르보닐기 등)을 들 수 있다.

헤테로환기로는, 예를 들면 피리딘기, 벤즈이미다졸릴기, 벤즈티아졸릴기, 벤즈옥사졸릴기 등을 들 수 있다. R_6 으로서 바람직한 것은 알킬기이다.

화학식 16에서, X는 $-COO-$, $-CONR_7-$, $-OCO-$ 또는 $-NR_7CO-$ 을 나타낸다.

R_7 은 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타내지만, 알킬기로는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 아밀기, 이소아밀기, 헥실기 등을 들 수 있다. 이러한 알킬기는, 추가로 할로젠 원자, 치환기를 갖고 있을 수도 있고, 할로젠 원자로는, 예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있으며, 치환기로는, 예를 들면 아릴기(예를 들면, 페닐기, 나프틸기, p-톨릴기, p-클로로페닐기 등), 아실기(예를 들면, 아세틸기, 프로파노일기, 부틸로일기 등), 알콕시기(예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기 등), 아릴옥시기(예를 들면, 페녹시기 등), 아미노기, 알킬아미노기(예를 들면, 메틸아미노기, 에틸아미노기, 디에틸아미노기 등), 아닐리노기(예를 들면, 아닐리노기, N-메틸아닐리노기 등), 아실아미노기(예를 들면, 아세틸아미노기, 프로피오닐아미노기 등), 히드록실기, 시아노기, 카르바모일기(예를 들면, 메틸카르바모일기, 에틸카르바모일기, 디메틸카르바모일기 등), 아실옥시기(예를 들면, 아세톡시기, 피발로일옥시기, 벤조일옥시기 등), 알콕시카르보닐기(예를 들면, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등), 아릴옥시카르보닐기(예를 들면, 페녹시카르보닐기 등)을 들 수 있다.

시클로알킬기로는, 예를 들면 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등의 포화 환식 탄화수소를 들 수 있고, 이들은 비치환 또는 치환될 수 있다.

아릴기로는, 예를 들면 페닐기, 나프틸기, 엔트라닐기 등을 들 수 있지만, 이러한 아릴기는 추가로 할로젠 원자, 치환기를 갖고 있을 수도 있고, 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있으며, 치환기로는, 예를 들면 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 히드록시메틸기, 메톡시메틸기, 트리플루오로메틸기, t-부틸기 등), 아실기(예를 들면, 아세틸기, 프로파노일기, 부틸로일기 등), 알콕시기(예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기 등), 아릴옥시기(예를 들면, 페녹시기 등), 아미노기, 알킬아미노기(예를 들면, 메틸아미노기, 에틸아미노기, 디에틸아미노기 등), 아닐리노기(예를 들면, 아닐리노기, N-메틸아닐리노기 등), 아실아미노기(예를 들면, 아세틸아미노기, 프로피오닐아미노기 등), 히드록실기, 시아노기, 카르바모일기(예를 들면, 메틸카르바모일기, 에틸카르바모일기, 디메틸카르바모일기 등), 아실옥시기(예를 들면, 아세톡시기, 피발로일옥시기, 벤조일옥시기 등), 알콕시카르보닐기(예를 들면, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등), 아릴옥시카르보닐기(예를 들면, 페녹시카르보닐기 등)을 들 수 있다.

헤테로환기로는, 예를 들면 피리딘기, 벤즈이미다졸릴기, 벤즈티아졸릴기, 벤즈옥사졸릴기 등을 들 수 있다. R_7 로서 바람직하게는 수소 원자이다.

본 발명에서 말하는 중합성기란, 불포화 에틸렌계 중합성기 또는 이관능계 중축합성기를 의미하지만, 바람직하게는 불포화 에틸렌계 중합성기이다. 불포화 에틸렌계 중합성기의 구체예로는, 비닐기, 알릴기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 스티릴기, 아크릴아미드기, 메타크릴아미드기, 시안화비닐기, 2-시아노아크릴옥시기, 1,2-에폭시기, 비닐벤질기, 비닐에테르기 등을 들 수 있지만, 바람직하게는 비닐기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 아크릴아미드기, 메타크릴아미드기이다. 또한, 중합성기를 부분 구조로서 갖는다는 것은, 상기 중합성기가 직접 또는 2가 이상의 연결기에 의해서 결합하고 있는 것을 의미하고, 2가 이상의 연결기란, 예를 들면 알킬렌(예를 들면, 메틸렌, 1,2-에틸렌, 1,3-프로필렌, 1,4-부틸렌, 시클로헥산-1,4-디일 등), 알케닐렌(예를 들면, 에텐-1,2-디일, 부타디엔-1,4-디일 등), 알킬닐렌(예를 들면, 에틸렌, 1,2-디일, 부탄-1,3-디일-1,4-디일 등), 하나 이상의 방향족기를 포함하는 화합물로부터 유도되는 연결기(예를 들면, 치환 또는 비치환된 벤젠, 축합 다환 탄화수소, 방향족 복소환, 방향족 탄화수소환 집합, 방향족 복소환 집합 등), 헤테로원자 연결기(산소, 황, 질소, 규소, 인 원자 등)를 들 수 있지만, 바람직하게는 알킬렌 및 헤테로원자 연결기이다. 이들 연결기는 추가로 조합하여 복합기를 형성할 수도 있다. 자외선 흡수성 단량체로부터 유도되는 중합체의 중량 평균 분자량이 2000 이상 내지 30000 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5000 이상 내지 20000 이하이다.

본 발명에 사용되는 자외선 흡수성 중합체의 중량 평균 분자량은 공지된 분자량 조절 방법으로 조정할 수 있다. 이러한 분자량 조절 방법으로는, 예를 들면 사염화탄소, 라우릴메르캅탄, 티오글리콜산옥틸 등의 연쇄 이동제를 첨가하는 방법 등을 들 수 있다. 중합 온도는 통상 실온 내지 130 °C, 바람직하게는 50 °C 내지 100 °C에서 행해진다.

본 발명에 사용되는 자외선 흡수성 중합체는 자외선 흡수성 단량체와 다른 중합성 단량체와의 공중합체인 것이 바람직하고, 공중합 가능한 다른 중합성 단량체로는, 예를 들면 스티렌 유도체(예를 들면, 스티렌, α -메틸스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 비닐나프탈렌 등), 아크릴산 에스테르 유도체(예를 들면, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산부틸, 아크릴산 i-부틸, 아크릴산 t-부틸, 아크릴산옥틸, 아크릴산시클로헥실, 아크릴산벤질 등), 메타크릴산 에스테르 유도체(예를 들면, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산부틸, 메타크릴산 i-부틸, 메타크릴산 t-부틸, 메타크릴산옥틸, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산벤질 등), 알킬비닐에테르(예를 들면, 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 부틸비닐에테르 등), 알킬비닐에스테르(예를 들면, 포름산비닐, 아세트산비닐, 부티르산비닐, 카프로산비닐, 스테아르산비닐 등), 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 염화비닐, 염화비닐리덴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등의 불포화 화합물을 들 수 있다. 아크릴산메틸, 메타크릴산메틸, 아세트산비닐이 바람직하다.

자외선 흡수성 단량체로부터 유도되는 중합체 중 자외선 흡수성 단량체 이외의 공중합 성분이 친수성의 에틸렌성 불포화 단량체를 1종 이상 함유하는 것도 바람직하다.

친수성의 에틸렌성 불포화 단량체로는, 친수성이고 분자 내에서 중합 가능한 불포화 이중 결합을 갖는 것이면 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 아크릴산 또는 메타크릴산 등의 불포화 카르복실산, 또는 히드록실기 또는 에테르 결합을 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르(예를 들면, 메타크릴산 2-히드록시에틸, 메타크릴산 2-히드록시프로필, 메타크릴산테트라히드로푸르푸릴, 아크릴산 2-히드록시에틸, 아크릴산 2-히드록시프로필, 2,3-디히드록시-2-메틸프로필메타크릴레이트, 아크릴산테트라히드로푸르푸릴, 아크릴산 2-에톡시에틸, 아크릴산디에틸렌글리콜에톡실레이트, 아크릴산 3-메톡시부틸 등), 아크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드 등의 (N-치환)(메트)아크릴아미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐옥사졸리돈 등을 들 수 있다.

친수성의 에틸렌성 불포화 단량체로는, 수산기 또는 카르복실기를 분자 내에 갖는 (메트)아크릴레이트가 바람직하고, 메타크릴산 2-히드록시에틸, 메타크릴산 2-히드록시프로필, 아크릴산 2-히드록시에틸, 아크릴산 2-히드록시프로필이 특히 바람직하다.

이들 중합성 단량체는 1종 또는 2종 이상 병용하여 자외선 흡수성 단량체와 공중합시킬 수 있다.

본 발명에 사용되는 자외선 흡수성 공중합 중합체의 중합 방법은, 특별히 상관은 없지만, 종래 공지된 방법, 예를 들면 라디칼 중합, 음이온 중합, 양이온 중합 등을 넓게 채용할 수 있다. 라디칼 중합법의 개시제로는, 예를 들면 아조 화합물, 과산화물 등을 들 수 있으며, 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 아조비스이소부틸산 디에스테르 유도체, 과산화벤조일, 과산화수소 등을 들 수 있다. 중합 용매는 특별히 관계없지만, 예를 들면 톨루엔, 클로로벤젠 등의 방향족 탄화수소계 용매, 디클로로에탄, 클로로포름 등의 할로젠화 탄화수소계 용매, 테트라히드로퓨란, 디옥산 등의 에테르계 용매, 디메틸포름아미드 등의 아미드계 용매, 메탄올 등의 알코올계 용매, 아세트산메틸, 아세트산에틸 등의 에스테르계 용매, 아세톤, 시클로헥사논, 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용매, 수용매 등을 들 수 있다. 용매의 선택에 의해, 균일계에서 중합하는 용액 중합, 생성된 중합체가 침전하는 침전 중합, 마이셀 상태에서 중합하는 유화 중합, 현탁 상태에서 중합하는 현탁 중합을 행할 수도 있다.

상기 자외선 흡수성 단량체, 이것과 공중합 가능한 중합성 단량체 및 친수성의 에틸렌성 불포화 단량체의 사용 비율은, 얻어지는 자외선 흡수성 공중합 중합체와 다른 투명 중합체와의 상용성, 광학 보상 필름의 투명성이나 기계적 강도에 대한 영향을 고려하여 적절하게 선택된다.

자외선 흡수성 단량체로부터 유도되는 중합체 중 자외선 흡수성 단량체의 함유 비율은 전체의 1 내지 70 중량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 내지 60 중량%이다. 자외선 흡수성 중합체에서의 자외선 단량체의 함유 비율이 1 중량% 미만인 경우, 원하는 자외선 흡수 성능을 충족시키기 위해 다량의 자외선 흡수성 중합체를 사용하여야 하며, 헤이즈의 상승 또는 석출 등에 의해 투명성이 저하되고, 필름 강도를 저하시키는 요인이 된다. 한편, 자외선 흡수성 중합체에서의 자외선 단량체의 함유 비율이 70 중량%를 초과한 경우, 다른 중합체와의 상용성이 저하되기 때문에, 투명한 광학 보상 필름을 얻는 것이 곤란하게 되는 경우도 있다.

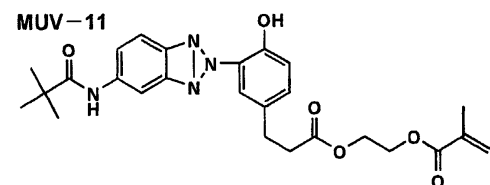
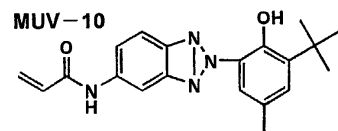
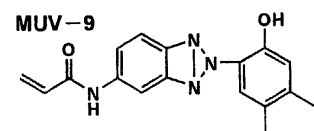
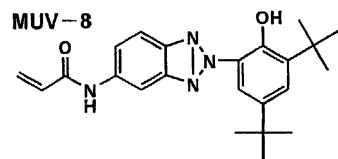
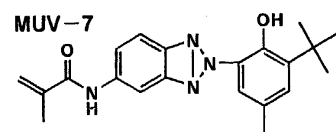
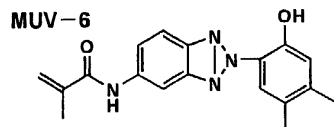
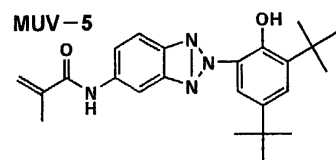
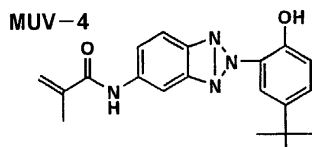
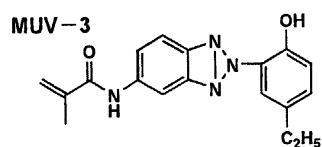
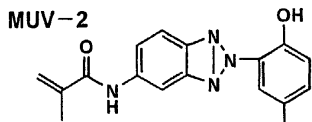
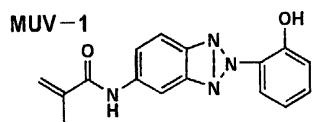
친수성 에틸렌성 불포화 단량체는, 상기 자외선 흡수성 공중합체 중에 0.1 내지 50 중량% 포함되는 것이 바람직하다. 0.1 중량% 이하에서는, 친수성 에틸렌성 불포화 단량체에 의한 상용성의 개량 효과가 나타나지 않고, 50 중량%보다 많으면

공중합체의 단리 정제가 곤란해진다. 친수성 에틸렌성 불포화 단량체의 더욱 바람직한 함량은 0.5 내지 20 중량%이다. 자외선 흡수성 단량체 자신에 친수성기가 치환되어 있는 경우, 친수성의 자외선 흡수성 단량체와 친수성 에틸렌성 불포화 단량체의 총 함량이 상기 범위 내인 것이 바람직하다.

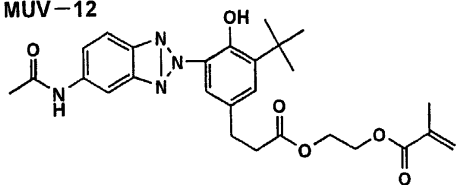
자외선 흡수성 단량체 및 친수성 단량체의 바람직한 함유량을 만족시키기 위해, 양자에 첨가하고, 추가로 분자 중에 친수성기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체를 공중합시키는 것이 바람직하다.

자외선 흡수성 단량체 및 (비)친수성 에틸렌성 불포화 단량체는 각각 2종 이상 혼합하여 공중합시킬 수도 있다.

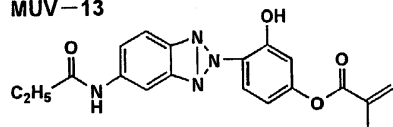
이하, 본 발명에 바람직하게 사용되는 자외선 흡수성 단량체의 대표예를 예시하지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.



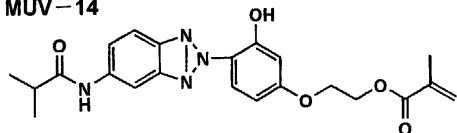
MUV-12



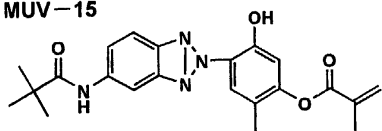
MUV-13



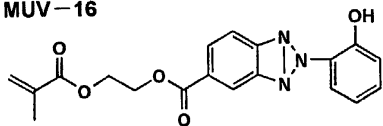
MUV-14



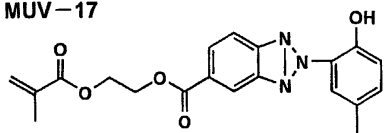
MUV-15



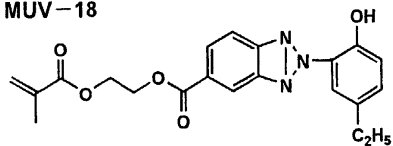
MUV-16



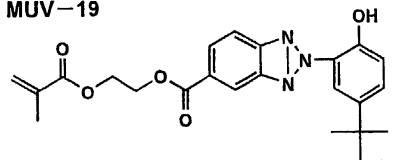
MUV-17



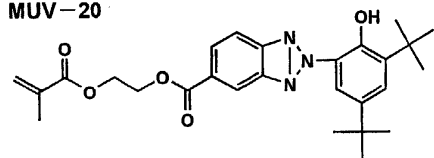
MUV-18



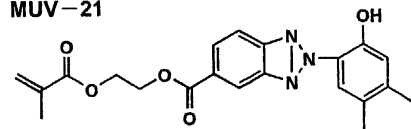
MUV-19



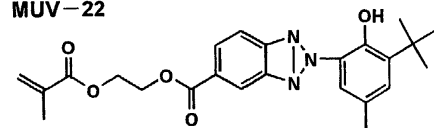
MUV-20



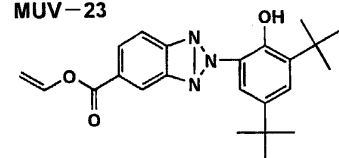
MUV-21

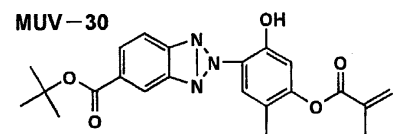
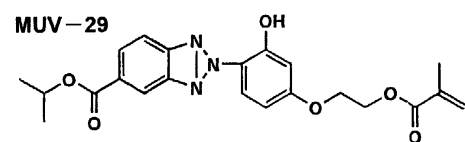
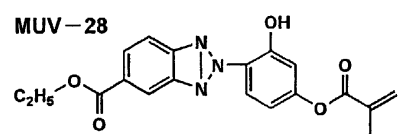
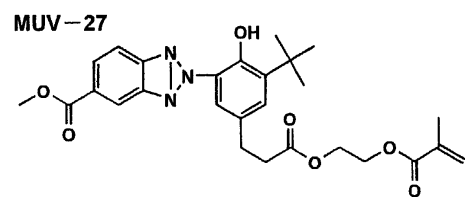
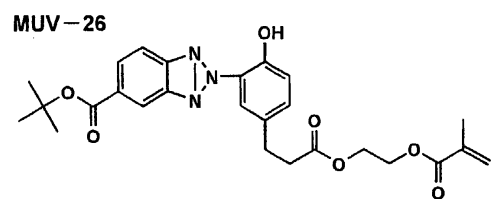
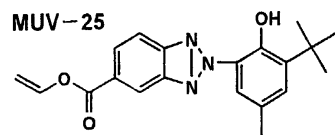
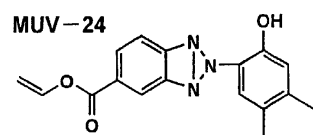


MUV-22

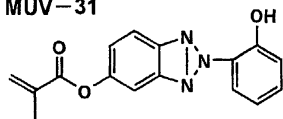


MUV-23

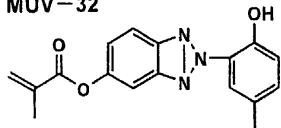




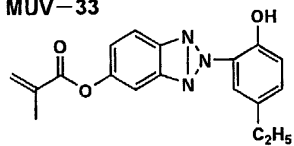
MUV-31



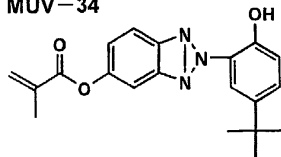
MUV-32



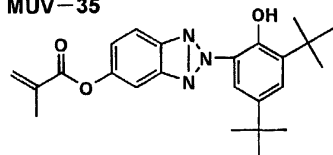
MUV-33



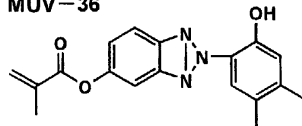
MUV-34



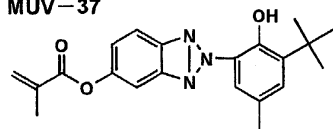
MUV-35



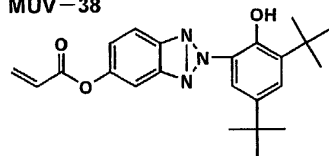
MUV-36



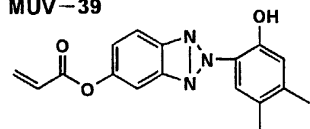
MUV-37



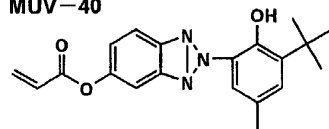
MUV-38



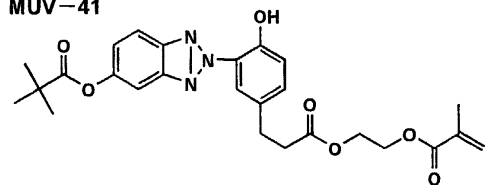
MUV-39



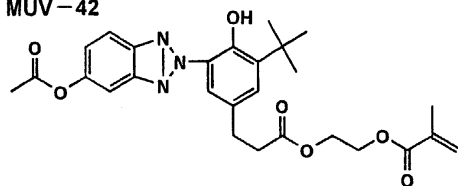
MUV-40



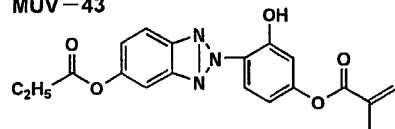
MUV-41



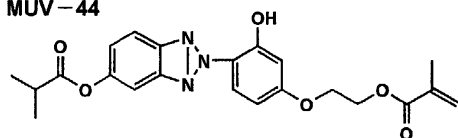
MUV-42



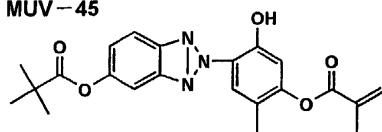
MUV-43



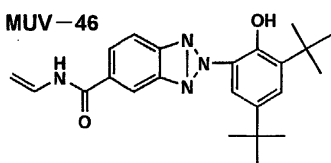
MUV-44



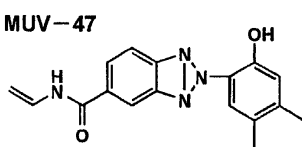
MUV-45



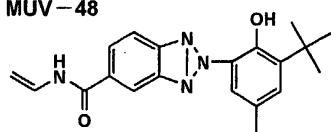
MUV-46



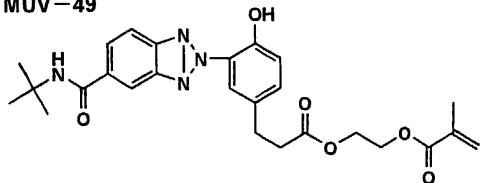
MUV-47



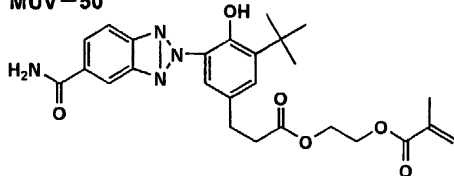
MUV-48



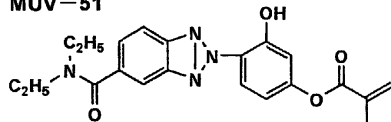
MUV-49



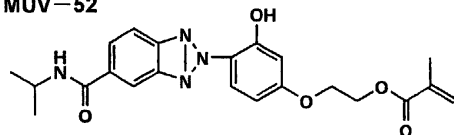
MUV-50



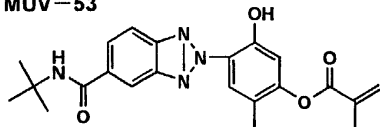
MUV-51



MUV-52



MUV-53



본 발명에 사용되는 자외선 흡수제, 자외선 흡수성 단량체 및 그 중간체는 공지된 문헌을 참조하여 합성할 수 있다. 예를 들면, 미국 특허 제3,072,585호, 동 3,159,646호, 동 3,399,173호, 동 3,761,272호, 동 4,028,331호, 동 5,683,861호, 유럽 특허 제86,300,416호, 일본 특허 공개 (소)63-227575호, 동 63-185969호, 문헌 [Polymer Bulletin. V. 20 (2), 169-176] 및 [Chemical Abstracts V. 109, No. 191389] 등을 참조하여 합성할 수 있다.

본 발명에 사용되는 자외선 흡수제 및 자외선 흡수성 중합체는, 다른 투명 중합체에 혼합할 때에, 필요에 따라 저분자 화합물 또는 고분자 화합물, 무기 화합물 등을 함께 사용할 수도 있다. 예를 들면, 본 발명에 사용되는 자외선 흡수성 중합체와 다른 비교적 저분자 자외선 흡수제를 동시에 다른 투명 중합체에 혼합하거나, 본 발명에 사용되는 자외선 흡수성 중합체와 다른 비교적 저분자의 자외선 흡수제를 동시에 다른 투명 중합체에 혼합하는 것도 바람직한 양태 중 하나이다. 마찬가지로, 산화 방지제, 가소제, 난연제 등의 첨가제를 동시에 혼합하는 것도 바람직한 양태 중 하나이다.

본 발명에 사용되는 자외선 흡수제 및 자외선 흡수성 중합체의 첨가 방법은, 특별히 한정되지 않지만 에스테르와 혼련하거나, 에스테르와 함께 한번 용매에 용해시킨 것을 건조 고형화하여 사용할 수도 있다.

본 발명에 사용되는 자외선 흡수제 및 자외선 흡수성 중합체의 사용량은, 화합물의 종류, 사용 조건 등에 따라 다르지만, 자외선 흡수제인 경우에는 광학 보상 필름 1 m² 당 0.1 내지 5.0 g이 바람직하고, 0.1 내지 3.0 g이 보다 바람직하며, 0.4 내지 2.0이 더욱 바람직하고, 0.5 내지 1.5가 특히 바람직하다. 또한, 자외선 흡수 중합체인 경우에는, 광학 보상 필름 1 m² 당 0.1 내지 10 g이 바람직하고, 0.6 내지 9.0 g이 보다 바람직하며, 1.2 내지 6.0 g이 더욱 바람직하고, 1.5 내지 3.0 g이 특히 바람직하다.

또한 상술한 바와 같이, 액정 열화 방지의 관점에서 파장 380 nm 이하의 자외선 흡수 성능이 우수하며, 양호한 액정 표시성의 관점에서 400 nm 이상의 가시광 흡수가 적은 것이 바람직하다. 본 발명에서는, 특히 파장 380 nm에서의 투과율이 8 % 이하인 것이 바람직하고, 4 % 이하가 더욱 바람직하며, 1 % 이하인 것이 특히 바람직하다.

본 발명에 사용할 수 있는 시판품으로서의 자외선 흡수제 단량체로서, UVM-1의 1-(2-벤조트리아졸)-2-히드록시-5-(2-비닐옥시카르보닐에틸)벤젠, 오프카 가가꾸사제의 반응형 자외선 흡수제 RUVA-93의 1-(2-벤조트리아졸)-2-히드록시-5-(2-메타크릴로일옥시에틸)벤젠 또는 이의 유사 화합물이 있다. 이들을 단독으로 또는 공중합할 중합체 또는 공중합체로도 바람직하게 사용되지만, 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 시판품의 고분자 자외선 흡수제로서, 오프카 가가꾸(주)제의 PUVA-30M도 바람직하게 사용된다. 자외선 흡수제는 2종 이상 사용할 수도 있다.

(가소제)

본 발명의 광학 보상 필름에 가소제로서 알려져 있는 화합물을 첨가하는 것은, 기계적 성질 향상, 유연성 부여, 내흡수성 부여, 수분 투과율의 감소 등의 필름의 개질의 관점에서 바람직하다. 또한 본 발명에서 행하는 용융 유연법에서 가소제를 첨가하는 목적으로는, 가소제의 첨가에 의해 사용하는 단독 셀룰로오스 에스테르의 유리 전이 온도보다 필름 구성 재료의 용융 온도를 저하시키는 것, 또는 동일한 가열 온도에서 단독 셀룰로오스 에스테르보다 가소제를 포함하는 필름 구성 재료의 점도를 저하시킬 수 있는 것이 포함된다.

여기서, 본 발명에서 필름 구성 재료의 용융 온도란, 상기 재료가 가열되어 유동성이 발현된 상태에서, 얻어진 용융물을 압출하여 제막할 때의 용융물의 온도를 의미한다.

셀룰로오스 에스테르 단독으로는, 유리 전이 온도보다 낮은 온도에서 필름화하기 위한 유동성은 발현되지 않는다. 그러나 셀룰로오스 에스테르는, 유리 전이 온도 이상일 때, 열량의 흡수에 의해 탄성을 또는 점도가 저하하고, 유동성이 발현된다. 필름 구성 재료를 용융시키기 위해서는, 첨가하는 가소제가 셀룰로오스 에스테르의 유리 전이 온도보다도 낮은 용점 또는 유리 전이 온도를 갖는 것이 상기 목적을 만족시키기 위해 바람직하다.

본 발명에 따른 가소제로는 특별히 한정되지 않지만, 필름에 헤이즈를 발생시키거나 필름으로부터 블리드 아웃 또는 휘발하지 않도록 셀룰로오스 유도체나 다른 첨가제와의 수소 결합 등에 의해 상호 작용 가능한 관능기를 갖는 것이 바람직하다.

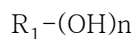
이러한 관능기로는, 수산기, 에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 카르복실산 잔기, 아미노기, 이미노기, 아미드기, 이미드기, 시아노기, 니트로기, 술폰닐기, 술폰산 잔기, 포스포닐기, 포스포산 잔기 등을 들 수 있지만, 바람직하게는 카르보닐기, 에스테르기, 포스포닐기이다.

이러한 가소제의 예로서, 인산 에스테르계 가소제, 프탈산 에스테르계 가소제, 트리멜리트산 에스테르계 가소제, 피로멜리트산계 가소제, 다가 알코올에스테르계 가소제, 글리콜레이트계 가소제, 시트르산 에스테르계 가소제, 지방산 에스테르계 가소제, 카르복실산 에스테르계 가소제, 폴리에스테르계 가소제 등을 바람직하게 사용할 수 있지만, 특히 바람직하게는 다가 알코올에스테르계 가소제, 폴리에스테르계 가소제, 시트르산 에스테르계 가소제, 프탈산 에스테르계 가소제 등의 비 인산 에스테르계 가소제이다. 이들을 분자량 490 내지 50000의 자외선 흡수제와 병용하는 것이 상용성의 점에서도 바람직하다.

다가 알코올에스테르는 2가 이상의 지방족 다가 알코올과 모노카르복실산의 에스테르로 이루어지고, 분자 내에 방향환 또는 시클로알킬환을 갖는 것이 바람직하다.

본 발명에 사용되는 다가 알코올은 다음 화학식 17로 표시된다.

화학식 17



단, R_1 은 n 가의 유기기, n 은 2 이상의 양의 정수를 나타낸다.

바람직한 다가 알코올의 예로는, 예를 들면 이하와 같은 것을 들 수 있지만, 본 발명이 이것으로 한정되는 것은 아니다. 아도니톨, 아라비톨, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 디부틸렌글리콜, 1,2,4-부탄

트리올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 헥산트리올, 갈락티톨, 만니톨, 3-메틸펜탄-1,3,5-트리올, 피나콜, 소르비톨, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 크실리톨 등을 들 수 있다. 특히, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 소르비톨, 트리메틸올프로판, 크실리톨이 바람직하다.

그 중에서도 탄소수 5 이상의 다가 알코올을 사용한 다가 알코올에스테르가 바람직하다. 특히 바람직하게는 탄소수 5 내지 20이다.

본 발명의 다가 알코올에스테르에 사용되는 모노카르복실산으로는, 특별히 제한은 없고, 공지된 지방족 모노카르복실산, 지환족 모노카르복실산, 방향족 모노카르복실산 등을 사용할 수 있다. 지환족 모노카르복실산, 방향족 모노카르복실산을 사용하면 투습성, 보류성을 향상시킨다는 점에서 바람직하다.

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

지방족 모노카르복실산으로는, 탄소수 1 내지 32의 직쇄 또는 측쇄를 갖는 지방산을 바람직하게 사용할 수 있다. 탄소수는 1 내지 20인 것이 더욱 바람직하고, 1 내지 10인 것이 특히 바람직하다. 아세트산을 함유시키면 셀룰로오스 유도체와의 상용성이 증가하기 때문에 바람직하고, 아세트산과 다른 모노카르복실산을 혼합하여 사용하는 것도 바람직하다.

바람직한 지방족 모노카르복실산으로는, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 에난트산, 카프릴산, 페랄곤산, 카프르산, 2-에틸-헥산카르복실산, 운데실산, 라우르산, 트리데실산, 미리스트산, 펜타데실산, 팔미트산, 헵타데실산, 스테아르산, 노나데칸산, 아라킨산, 베헨산, 리그노세린산, 세로트산, 헵타코산산, 몬탄산, 멜리스산, 락셀산 등의 포화 지방산, 운데실렌산, 올레산, 소르브산, 레놀레산, 레놀렌산, 아라퀴돈산 등의 불포화 지방산 등을 들 수 있다.

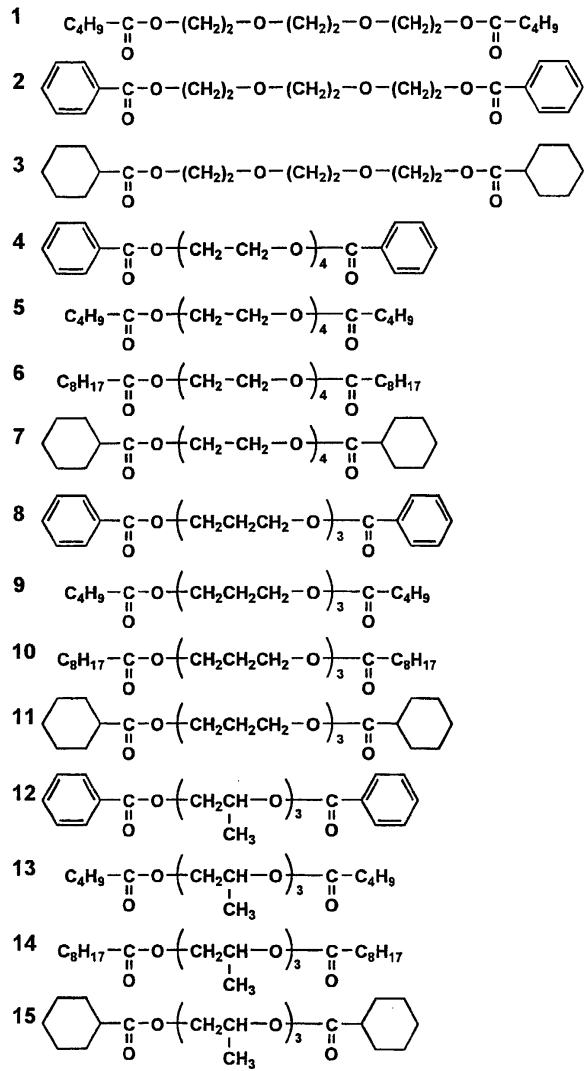
바람직한 지환족 모노카르복실산의 예로는, 시클로펜탄카르복실산, 시클로헥산카르복실산, 시클로옥탄카르복실산 또는 이들의 유도체를 들 수 있다.

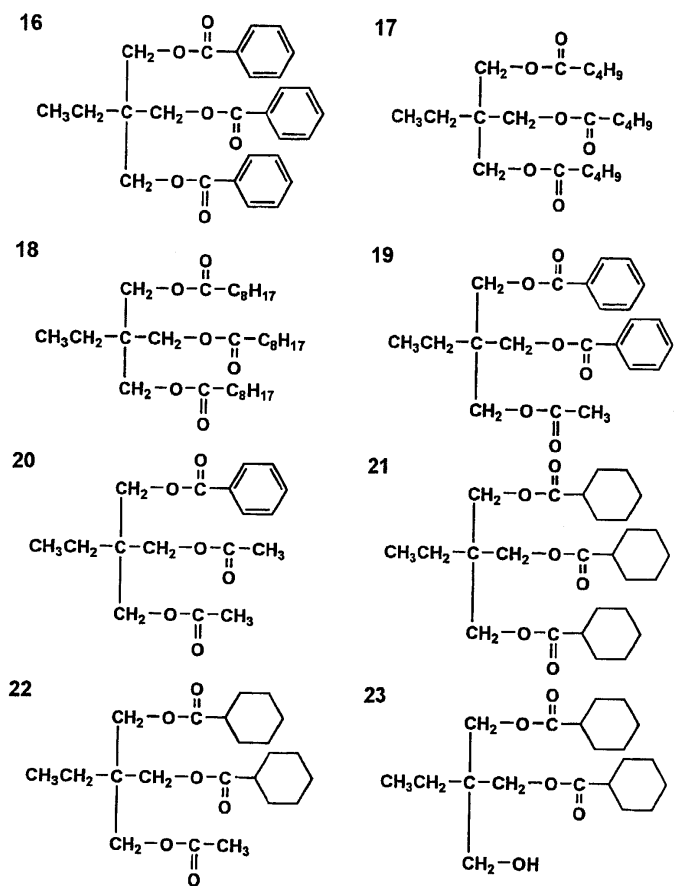
바람직한 방향족 모노카르복실산의 예로는, 벤조산, 톨루일산 등의 벤조산의 벤젠환에 알킬기 등의 치환기를 도입한 것, 비페닐카르복실산, 나프탈렌카르복실산, 테트라린카르복실산 등의 벤젠환을 2개 이상 갖는 방향족 모노카르복실산 또는 이들의 유도체를 들 수 있지만, 특히 벤조산이 바람직하다.

다가 알코올에스테르의 분자량은 특별히 제한은 없지만, 300 내지 3000인 것이 바람직하고, 350 내지 1500인 것이 더욱 바람직하다. 분자량이 큰 것이 휘발하기 어려워지기 때문에 바람직하고, 투습성, 셀룰로오스 유도체와의 상용성의 점에서 작은 것이 바람직하다.

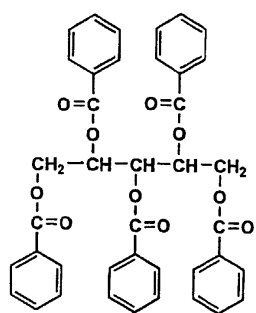
다가 알코올에스테르에 사용되는 카르복실산은 1종류일 수도, 2종 이상의 혼합일 수도 있다. 또한, 다가 알코올 중 OH기는 모두 에스테르화할 수도 있고, 일부를 OH기 그대로 남길 수도 있다.

이하에, 다가 알코올에스테르의 구체적 화합물을 나타낸다.

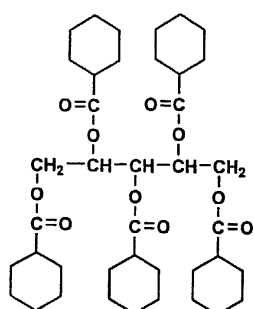




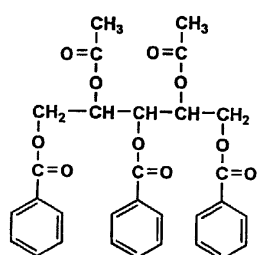
24



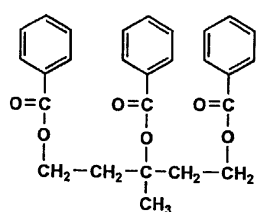
25



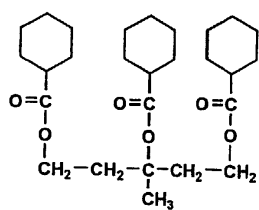
26



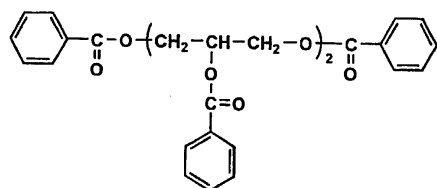
27

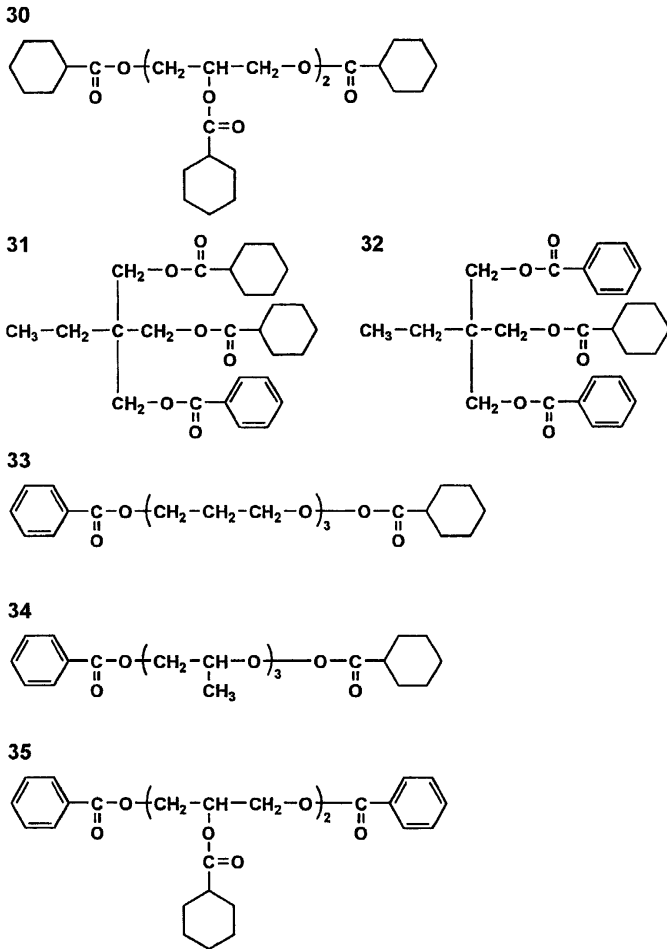


28



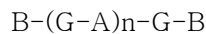
29





또한, 분자 내에 방향환 또는 시클로알킬환을 갖는 폴리에스테르계 가소제를 바람직하게 사용할 수 있다. 바람직한 폴리에스테르계 가소제로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 하기 화학식 18로 표시되는 가소제가 바람직하다.

화학식 18



식 중, B는 벤젠모노카르복실산 잔기, G는 탄소수 2 내지 12인 알킬렌글리콜 잔기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴글리콜 잔기 또는 탄소수가 4 내지 12의 옥시알킬렌글리콜 잔기, A는 탄소수 4 내지 12의 알킬렌디카르복실산 잔기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴디카르복실산 잔기를 나타내고, n은 0 이상의 정수를 나타낸다.

화학식 18 중, B로 표시되는 벤젠모노카르복실산 잔기와 G로 표시되는 알킬렌글리콜 잔기 또는 옥시알킬렌글리콜 잔기 또는 아릴글리콜 잔기, A로 표시되는 알킬렌디카르복실산 잔기 또는 아릴디카르복실산 잔기로 구성되는 것이고, 통상의 폴리에스테르계 가소제와 마찬가지로의 반응에 의해 얻어진다.

본 발명에서 사용되는 폴리에스테르계 가소제의 벤젠모노카르복실산 성분으로는, 예를 들면 벤조산, 파라-tert-부틸벤조산, 오르토톨루일산, 메타톨루일산, 파라톨루일산, 디메틸벤조산, 에틸벤조산, 노르말프로필벤조산, 아미노벤조산, 아세톡시벤조산 등이 있고, 이들은 각각 1종 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.

본 발명의 폴리에스테르계 가소제의 탄소수 2 내지 12의 알킬렌글리콜 성분으로는, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올(네오펜틸글리콜), 2,2-디에틸-1,3-프로판디올(3,3-디메틸올펜탄), 2-n-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올(3,3-디메틸올헥탄), 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,12-옥타데칸디올 등이 있고, 이들 글리콜은 1종 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용된다.

또한, 본 발명의 방향족 말단 에스테르의 탄소수 4 내지 12의 옥시알킬렌글리콜 성분으로는, 예를 들면 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜 등이 있고, 이들 글리콜은 1종 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.

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

본 발명에서 사용되는 폴리에스테르계 가소제는 수 평균 분자량이 250 내지 10000, 바람직하게는 300 내지 5000, 보다 바람직하게는 300 내지 2000의 범위가 바람직하다. 또한, 그 산가는 0.5 mg KOH/g 이하, 수산기가는 25 mg KOH/g 이하, 보다 바람직하게는 산가 0.3 mg KOH/g 이하, 수산기가는 15 mg KOH/g 이하인 것이 바람직하다.

이하, 본 발명에 사용되는 방향족 말단 폴리에스테르계 가소제의 합성예를 도시한다.

<샘플 No. 1 (방향족 말단 폴리에스테르 샘플)>

반응 용기에 아디프산 365부(2.5 몰), 1,2-프로필렌글리콜 418부(5.5 몰), 벤조산 610부(5 몰) 및 촉매로서 테트라이소프로필타타네이트 0.30부를 일괄적으로 넣고 질소 기류 중에서 교반하에, 환류 응축기를 장착하여 과잉의 1가 알코올을 환류시키면서, 산가가 2 이하가 될 때까지 130 내지 250 °C에서 가열을 계속하여 생성되는 물을 연속적으로 제거하였다. 이어서 200 내지 230 °C에서 1.33×10^4 내지 최종적으로 4×10^2 Pa 이하의 감압하에, 유출분을 제거하고, 이 후 여과하여 다음 성상을 갖는 방향족 말단 폴리에스테르를 얻었다.

점도(25 °C, mPa·s) ; 815

산가 ; 0.4

<샘플 No. 2 (방향족 말단 폴리에스테르 샘플)>

반응 용기에 아디프산 365부(2.5 몰), 벤조산 610부(5 몰), 디에틸렌글리콜 583부(5.5 몰) 및 촉매로서 테트라이소프로필타타네이트 0.45부를 사용하는 것 이외에는 샘플 No. 1과 완전히 동일하게 하여 다음 성상을 갖는 방향족 말단 폴리에스테르를 얻었다.

점도(25 °C, mPa·s) ; 90

산가 ; 0.05

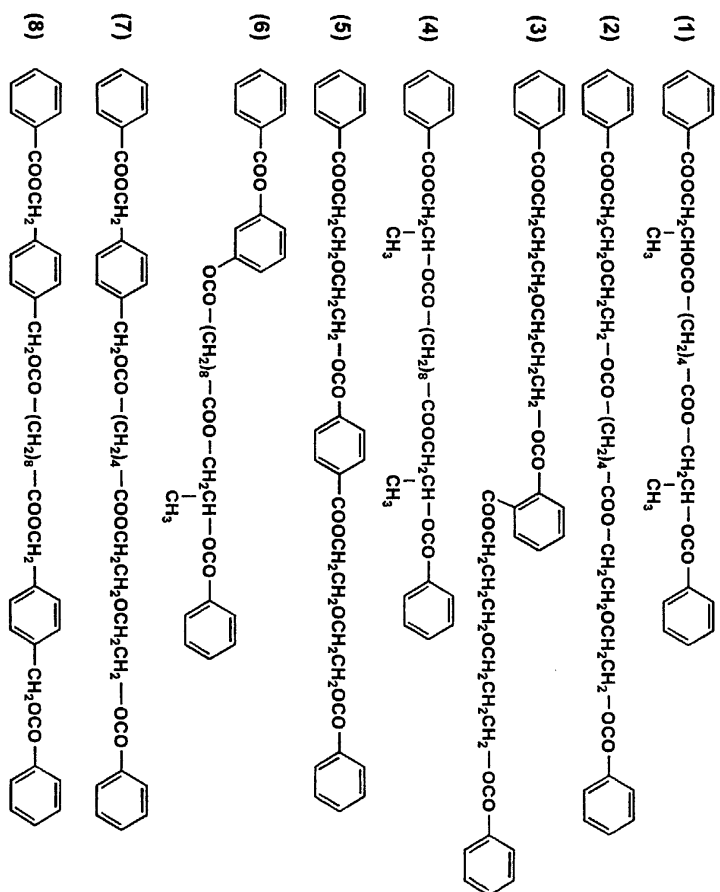
<샘플 No. 3 (방향족 말단 폴리에스테르 샘플)>

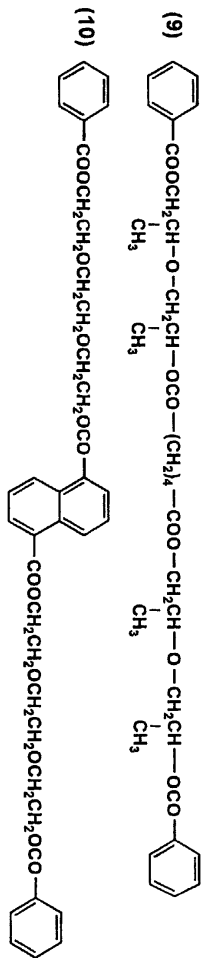
반응 용기에 프탈산 410부(2.5 몰), 벤조산 610부(5 몰), 디프로필렌글리콜 737부(5.5 몰) 및 촉매로서 테트라이소프로필타타네이트 0.40부를 사용하는 것 이외에는 샘플 No. 1과 완전히 동일하게 하여 다음 성상을 갖는 방향족 말단 폴리에스테르를 얻었다.

점도(25 °C, mPa·s) ; 43400

산가 ; 0.2

이하에, 방향족 말단 폴리에스테르계 가소제가 구체적 화합물을 나타내지만, 본 발명이 이것으로 한정되는 것은 아니다.





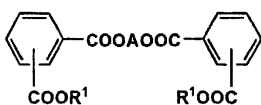
본 발명에 사용되는 폴리에스테르계 가소제의 함유량은 셀룰로오스 에스테르 필름 중에 1 내지 20 중량% 함유하는 것이 바람직하고, 특히 3 내지 11 중량% 함유하는 것이 바람직하다.

본 발명의 광학 보상 필름은 상기 가소제 이외의 가소제를 함유하는 것도 바람직하다.

2종 이상의 가소제를 함유시킴으로써, 가소제의 용출을 적게 할 수 있다. 그 이유는 명백하지 않지만, 1종류당 첨가량을 줄일 수 있는 것과, 2종의 가소제 간의 상호작용 및 셀룰로오스 에스테르와의 상호 작용에 의해서 용출이 억제되는 것으로 생각된다.

프탈산 에스테르계 가소제로는, 디에틸프탈레이트, 디메톡시에틸프탈레이트, 디메틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트, 디-2-에틸헥실프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 디시클로헥실프탈레이트, 디시클로헥실테레프탈레이트 또는 그의 유도체 등을 들 수 있지만, 특히 일본 특허 공개 (평)11-349537호 중에 기재된 하기 화학식 1'로 표시되는 프탈산 에스테르계 이량체가 바람직하게 사용되고, 구체적으로는 상기 문헌의 단락 번호 23, 26에 기재된 하기 화합물-1, 화합물-2가 바람직하게 사용된다.

화학식-1'

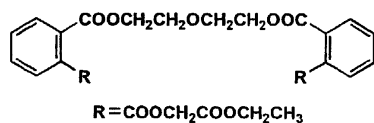


A : $-(CH_2)_n-$ 또는 $-(CH_2CH_2O)_n-$

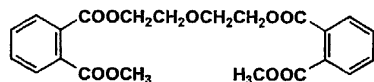
n : 1~10의 정수

R¹ :알콕시 카르보닐로 치환될 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 알킬기

화합물 -1



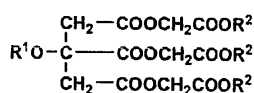
화합물 -2



프탈산 에스테르계 이량체 화합물은, 상기 화학식 1'로 표시되는 구조식을 갖는 화합물이고, 2개의 프탈산을 2가 알코올과 혼합 가열하여 탈수 에스테르화 반응시켜 수득할 수 있다. 프탈산 에스테르계 이량체, 말단 수산기 함유 비스페놀계 화합물의 평균 분자량은 250 내지 3000 정도가 바람직하고, 특히 바람직하게는 300 내지 1000이다. 250 이하에서는, 열 안정성이나 가소제의 휘발성 및 이행성에 문제가 발생하고, 3000 이내인 것이 가소제로서의 상용성, 가소화 능력이 우수하며, 지방산 셀룰로오스 에스테르계 수지 조성물의 가공성, 투명성이나 기계적 성질의 점에서 바람직하다.

시트르산 에스테르계 가소제로는, 특별히 한정되지 않으며 시트르산아세틸트리메틸, 시트르산아세틸트리에틸, 시트르산아세틸트리부틸 등을 들 수 있지만, 하기 화학식 19로 표시되는 시트르산 에스테르 화합물이 바람직하다.

화학식 19



식 중, R^1 은 수소 원자 또는 지방족 아실기이고, R^2 는 알킬기이다.

화학식 19에서, R^1 의 지방족 아실기로는 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 탄소수 1 내지 12이고, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 5이다. 구체적으로는 포르밀, 아세틸, 프로피오닐, 부틸, 발레릴, 팔미토일, 올레일 등을 예시할 수 있다. 또한 R^2 의 알킬기로는 특별히 제한은 없으며, 직쇄상, 분지를 갖는 것 중 어느 것일 수도 있으며, 바람직하게는 탄소수 1 내지 24의 알킬기이고, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이다. 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기를 들 수 있다. 특히 아세트산셀룰로오스 에스테르계의 가소제로서 바람직한 것으로는 R^1 이 수소 원자이고, R^2 가 메틸기 또는 에틸기인 것, 및 R^1 이 아세틸기이고, R^2 가 메틸기 또는 에틸기인 것이다.

< R^1 이 수소 원자인 시트르산 에스테르 화합물의 제조 방법>

본 발명에 사용되는 시트르산 에스테르 화합물 중, R^1 이 수소 원자인 것은 공지된 방법을 응용하여 제조할 수 있다. 공지된 방법으로는, 예를 들면 영국 특허 공보 제931,781호에 기재된 프탈산하프에스테르와 α-할로젠화아세트산알킬에스테르로부터 프타릴글리콜산 에스테르를 제조하는 방법을 들 수 있다. 구체적으로는, 시트르산삼나트륨, 시트르산삼칼륨 또는 시트르산(이하, 이들을 시트르산 원료라 함), 바람직하게는 시트르산삼나트륨의 1 몰에 대하여, R^2 에 대응하는 알킬에스테르인 α-모노할로젠화아세트산알킬, 예를 들면 모노클로로아세트산메틸, 모노클로로아세트산에틸 등을 화학양론 이상의 양, 바람직하게는 1 내지 10 몰, 더욱 바람직하게는 2 내지 5 몰을 반응시킨다. 반응계에 수분이 존재하면 목적 화합물의 수율이 저하하기 때문에, 원료는 가능한 한 무수화물을 사용한다. 반응에는 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리 n-프로필아민, 트리이소프로필아민, 트리 n-부틸아민, 디메틸시클로헥실아민 등의 쇄상 또는 환상 지방족 제3 아민을 촉매로서 사용할 수 있고, 그 중에서도 트리에틸아민이 바람직하다. 촉매의 사용량은 시트르산 원료 1 몰에 대하여 0.01 내지 1.0 몰, 바람직하게는 0.2 내지 0.5 몰의 범위이다. 반응 온도는 60 내지 150 °C에서 1 내지 24 시간 동안 반응시킨다. 반응 용매는 특별히 필요하지 않지만, 톨루엔, 벤젠, 크실렌, 메틸에틸케톤 등을 사용할 수 있다. 반응 후에는, 예를 들면 물을 첨가하여 부생물이나 촉매를 제거하고, 유층을 수세한 후, 증류에 의해 미반응된 원료 화합물과 분리하여 목적물을 분리할 수 있다.

<R¹이 지방족 아실기인 시트르산 에스테르 화합물의 제조 방법>

R¹이 지방족 아실기이고, R²가 알킬기인 본 발명의 시트르산 에스테르 화합물은 상기 R¹이 수소 원자인 시트르산 에스테르 화합물을 사용하여 제조할 수 있다. 즉 상기 시트르산 에스테르 화합물 1 몰에 대하여 R¹의 지방족 아실기에 해당하는 할로젠화아실, 예를 들면 염화포름일, 염화아세틸 등을 1 내지 10 몰 반응시킨다. 촉매로는, 염기성의 피리딘 등을 상기 시트르산 에스테르 화합물 1 몰에 대하여 0.1 내지 2 몰을 사용할 수 있다. 반응은 무용매일 수 있고, 온도 80 내지 100 °C에서 1 내지 5 시간 동안 행한다. 반응 후, 반응 혼합물에 물 및 물에 용해되지 않은 유기 용매, 예를 들면 톨루엔을 첨가하여 목적물을 유기 용매에 용해시키고, 수층과 유기 용매층을 분리하고, 유기 용매층을 수세한 후, 증류 등의 통상법에 의해 목적물을 분리할 수 있다.

본 발명에서 사용되는 시트르산 에스테르 화합물은 중량 평균 분자량 490 내지 50000의 자외선 흡수제와의 조합에서, 본 발명의 효과를 얻는 데에서 바람직하다.

또한 시트르산 에스테르 화합물의 필름 중의 함유량은 1 내지 30 중량%가 바람직하고, 특히 2 내지 20 중량%가 바람직하다.

글리콜레이트계 가소제는 특별히 한정되지 않지만, 분자 내에 방향환 또는 시클로알킬환을 갖는 글리콜레이트계 가소제를 바람직하게 사용할 수 있다. 바람직한 글리콜레이트계 가소제로는, 예를 들면 부틸프타틸부틸글리콜레이트, 에틸프타틸에틸글리콜레이트, 메틸프타틸에틸글리콜레이트 등을 사용할 수 있다.

인산 에스테르계 가소제는, 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 크레실디페닐포스페이트, 옥틸디페닐포스페이트, 디페닐비페닐포스페이트, 트리옥틸포스페이트, 트리부틸포스페이트 등을 들 수 있지만, 본 발명에서는 인산 에스테르계 가소제의 함유 비율이 전체 가소제 함유량의 40 중량% 이하인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 인산 에스테르계 가소제의 함유량이 1 중량% 미만이다. 더욱 바람직한 것은 첨가하지 않은 것이다.

에틸렌글리콜에스테르계의 가소제: 구체적으로는, 에틸렌글리콜 디아세테이트, 에틸렌글리콜 디부틸레이트 등의 에틸렌글리콜알킬에스테르계의 가소제, 에틸렌글리콜 디시클로프로필카르복시레이트, 에틸렌글리콜디시클로헥실카르복시레이트 등의 에틸렌글리콜 시클로알킬에스테르계의 가소제, 에틸렌글리콜 디벤조에이트, 에틸렌글리콜 디4-메틸벤조에이트 등의 에틸렌글리콜아릴에스테르계의 가소제를 들 수 있다. 이들 알킬레이트기, 시클로알킬레이트기, 아릴레이트기는 동일하거나 상이할 수도 있고, 추가로 치환될 수도 있다. 또한 알킬레이트기, 시클로알킬레이트기, 아릴레이트기의 혼합일 수도 있으며, 이들 치환기는 서로 공유 결합으로 결합하고 있을 수도 있다. 또한 에틸렌글리콜 부분도 치환될 수도 있고, 에틸렌글리콜에스테르의 부분 구조가 중합체의 일부가 되거나, 또는 규칙적으로 켤뎛트되어 있을 수도 있으며, 산화 방지제, 산 소거(掃去)제, 자외선 흡수제 등의 첨가제의 분자 구조의 일부에 도입될 수도 있다.

글리세린에스테르계의 가소제: 구체적으로는, 트리아세틴, 트리부틸린, 글리세린디아세테이트카프릴레이트, 글리세린올레이트프로피오네이트 등의 글리세린알킬에스테르, 글리세린트리시클로프로필카르복시레이트, 글리세린트리시클로헥실카르복시레이트 등의 글리세린시클로알킬에스테르, 글리세린트리벤조에이트, 글리세린 4-메틸벤조에이트 등의 글리세린아릴에스테르, 디글리세린테트라아세틸레이트, 디글리세린테트라프로피오네이트, 디글리세린아세테이트트리카프릴레이트, 디글리세린테트라라우레이트 등의 디글리세린알킬에스테르, 디글리세린테트라시클로부틸카르복시레이트, 디글리세린테트라시클로펜틸카르복시레이트 등의 디글리세린 시클로알킬에스테르, 디글리세린테트라벤조에이트, 디글리세린 3-메틸벤조에이트 등의 디글리세린아릴에스테르 등을 들 수 있다. 이들 알킬레이트기, 시클로알킬카르복시레이트기, 아릴레이트기는 동일하거나 상이할 수도 있고, 추가로 치환될 수도 있다. 또한 알킬레이트기, 시클로알킬카르복시레이트기, 아릴레이트기의 혼합일 수도 있고, 추가로 이들 치환기는 서로 공유 결합으로 결합하고 있을 수도 있다. 또한 글리세린, 디글리세린부도 치환되어 있을 수도 있고, 글리세린에스테르, 디글리세린에스테르의 부분 구조가 중합체의 일부가 되거나, 또는 규칙적으로 켤뎛트되어 있을 수도 있으며, 산화 방지제, 산소거제, 자외선 흡수제 등의 첨가제의 분자 구조의 일부에 도입될 수도 있다.

디카르복실산 에스테르계의 가소제: 구체적으로는, 디도데실말로네이트(C1), 디옥틸아디페이트(C4), 디부틸세바케이트(C8) 등의 알킬디카르복실산알킬에스테르계의 가소제, 디시클로펜틸숙시네이트, 디시클로헥사디페이트 등의 알킬디카르복실산 시클로알킬에스테르계의 가소제, 디페닐숙시네이트, 디4-메틸페닐글루타레이트 등의 알킬디카르복실산아릴에스테르계의 가소제, 디헥실-1,4-시클로헥산디카르복시레이트, 디데실비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복시레이트 등의 시클로알킬디카르복실산알킬에스테르계의 가소제, 디시클로헥실-1,2-시클로부탄디카르복시레이트, 디시클로프로필

-1,2-시클로헥실디카르복시레이트 등의 시클로알킬디카르복실산 시클로알킬에스테르계의 가소제, 디페닐-1,1-시클로프로필디카르복시레이트, 디2-나프틸-1,4-시클로헥산디카르복시레이트 등의 시클로알킬디카르복실산아릴에스테르계의 가소제, 디에틸프탈레이트, 디메틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트, 디-2-에틸헥실프탈레이트 등의 아릴디카르복실산알킬에스테르계의 가소제, 디시클로프로필프탈레이트, 디시클로헥실프탈레이트 등의 아릴디카르복실산 시클로알킬에스테르계의 가소제, 디페닐프탈레이트, 디4-메틸페닐프탈레이트 등의 아릴디카르복실산아릴에스테르계의 가소제를 들 수 있다. 이들 알콕시기, 시클로알콕시기는 동일하거나 상이할 수도 있고, 또한 1 치환일 수도 있고, 이들 치환기는 추가로 치환될 수도 있다. 알킬기, 시클로알킬기는 혼합일 수도 있고, 또한 이들 치환기는 서로 공유 결합으로 결합하고 있을 수도 있다. 또한 프탈산의 방향환도 치환되어 있을 수 있고, 이량체, 삼량체, 사량체 등의 다량체일 수도 있다. 또한 프탈산 에스테르의 부분 구조가 중합체의 일부가 되거나, 또는 규칙적으로 중합체에 펜던트되어 있을 수도 있고, 산화 방지제, 산소거제, 자외선 흡수제 등의 첨가제의 분자 구조의 일부에 도입될 수도 있다.

다가 카르복실산 에스테르계의 가소제: 구체적으로는, 트리도데실트리카르바레이트, 트리부틸-meso-부탄-1,2,3,4-테트라카르복시레이트 등의 알킬 다가 카르복실산알킬에스테르계의 가소제, 트리시클로헥실트리카르바레이트, 트리시클로프로필-2-히드록시-1,2,3-프로판트리카르복시레이트 등의 알킬 다가 카르복실산시클로알킬에스테르계의 가소제, 트리페닐 2-히드록시-1,2,3-프로판트리카르복시레이트, 테트라 3-메틸페닐테트라히드رو푸란-2,3,4,5-테트라카르복시레이트 등의 알킬 다가 카르복실산아릴에스테르계의 가소제, 테트라헥실-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복시레이트, 테트라부틸-1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복시레이트 등의 시클로알킬 다가 카르복실산알킬에스테르계의 가소제, 테트라시클로프로필-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복시레이트, 트리시클로헥실-1,3,5-시클로헥실트리카르복시레이트 등의 시클로알킬 다가 카르복실산 시클로알킬에스테르계의 가소제, 트리페닐-1,3,5-시클로헥실트리카르복시레이트, 헥사4-메틸페닐-1,2,3,4,5,6-시클로헥실헥사카르복시레이트 등의 시클로알킬 다가 카르복실산아릴에스테르계의 가소제, 트리도데실벤젠-1,2,4-트리카르복시레이트, 테트라옥틸벤젠-1,2,4,5-테트라카르복시레이트 등의 아릴 다가 카르복실산알킬에스테르계의 가소제, 트리시클로펜틸벤젠-1,3,5-트리카르복시레이트, 테트라시클로헥실벤젠-1,2,3,5-테트라카르복시레이트 등의 아릴 다가 카르복실산 시클로알킬에스테르계의 가소제, 트리페닐벤젠-1,3,5-테트라카르복시레이트, 헥사4-메틸페닐벤젠-1,2,3,4,5,6-헥사카르복시레이트 등의 아릴 다가 카르복실산아릴에스테르계의 가소제를 들 수 있다. 이들 알콕시기, 시클로알콕시기는 동일하거나 상이할 수도 있으며, 1 치환일 수도 있고, 이들 치환기는 추가로 치환될 수도 있다. 알킬기, 시클로알킬기는 혼합될 수도 있으며, 이들 치환기는 서로 공유 결합으로 결합하고 있을 수도 있다. 또한 프탈산의 방향환도 치환되어 있을 수도 있고, 이량체, 삼량체, 사량체 등의 다량체일 수도 있다. 또한 프탈산 에스테르의 부분 구조가 중합체의 일부가 되거나, 또는 규칙적으로 중합체에 펜던트되어 있을 수도 있고, 산화 방지제, 산소거제, 자외선 흡수제 등의 첨가제의 분자 구조의 일부에 도입될 수도 있다.

중합체 가소제: 구체적으로는, 지방족 탄화수소계 중합체, 지환식 탄화수소계 중합체, 폴리아크릴산에틸, 폴리메타크릴산메틸 등의 아크릴계 중합체, 폴리비닐이소부틸에테르, 폴리 N-비닐피롤리돈 등의 비닐계 중합체, 폴리스티렌, 폴리 4-히드록시스티렌 등의 스티렌계 중합체, 폴리부틸렌옥시네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르, 폴리에틸렌옥시드, 폴리프로필렌옥시드 등의 폴리에테르, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리우레아 등을 들 수 있다. 수 평균 분자량은 1000 내지 500000 정도가 바람직하고, 특히 바람직하게는 5000 내지 200000이다. 1000 이하이면 휘발성에 문제가 발생하고, 500000을 초과하면 가소화 능력이 저하되며, 셀룰로오스 에스테르 조성물의 기계적 성질에 악영향을 미친다. 이들 중합체 가소제는 1종의 반복 단위를 포함하는 단독 중합체일 수도, 복수개의 반복 구조체를 갖는 공중합체일 수도 있다. 또한, 상기 중합체를 2종 이상 병용하여 사용할 수도 있고, 다른 가소제, 산화 방지제, 산소거제, 자외선 흡수제, 윤활제 및 매트제 등을 함유시킬 수도 있다.

이들 가소제는 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 필름 중 가소제의 총 함유량은, 셀룰로오스 에스테르에 대하여 1 중량% 미만이면 필름의 투습도를 감소시키는 효과가 적기 때문에 바람직하지 않고, 30 중량%를 넘으면 상용성이나 블리드 아웃이라는 문제가 발생하기 쉬우며, 필름의 물성이 열화하기 때문에 1 내지 30 중량%가 바람직하다. 5 내지 25 중량%가 더욱 바람직하고, 특히 바람직하게는 8 내지 20 중량%이다.

(셀룰로오스 에스테르와 첨가제와의 혼합)

본 발명은 가열 용융하기 전에 셀룰로오스 에스테르와 가소제, 자외선 흡수제 등의 첨가제를 혼합하는 것이 바람직하다.

첨가제를 혼합시키는 방법으로는, 셀룰로오스 에스테르와 첨가제를 미분말화하여 혼합하는 방법, 셀룰로오스 에스테르를 용매에 용해시킨 후, 이것에 첨가제를 용해 또는 미분산시켜, 용매를 제거하는 방법을 들 수 있다. 용매를 제거하는 방법은 공지된 방법을 적용할 수 있고, 예를 들면 액중 건조법, 기중 건조법, 용매 공침법, 동결 건조법, 용액 유연법 등을 들 수 있으며, 용매 제거 후 셀룰로오스 에스테르 및 첨가제의 혼합물은 분체, 과립, 펠릿, 필름 등의 형상으로 조정할 수 있다.

첨가제의 혼합은, 상술한 바와 같이 셀룰로오스 에스테르 고체를 용해시켜 행하지만, 셀룰로오스 에스테르의 합성 공정에서 석출 고화와 동시에 행할 수도 있다.

액중 건조법은, 예를 들면 셀룰로오스 에스테르 및 첨가제를 용해시킨 용액에 라우릴황산나트륨 등의 활성제 수용액을 첨가하여, 유화 분산한다. 이어서, 상압 또는 감압 증류하여 용매를 제거하고, 첨가제와 혼합된 셀룰로오스 에스테르의 분산물을 얻을 수 있다. 또한, 활성제 제거를 위해, 원심 분리나 경사 분리를 행하는 것이 바람직하다. 유화법으로는, 각종 방법을 사용할 수 있고, 초음파, 고속 회전 전단, 고압에 의한 유화 분산 장치를 사용하는 것이 바람직하다.

초음파에 의한 유화 분산에서는, 소위 회분식과 연속식 2종이 사용 가능하다. 회분식은, 비교적 소량의 샘플 제조에 적합하고, 연속식은 대량의 샘플 제조에 적합하다. 연속식에서는, 예를 들면 UH-600SR(가부시끼가이샤 SMT제)과 같은 장치를 사용하는 것이 가능하다. 이러한 연속식의 경우, 초음파의 조사 시간은 분산실 용적/유속×순환 회수로 구할 수 있다. 초음파 조사 장치가 복수개 있는 경우는, 각각의 조사 시간의 합계로서 구해진다. 초음파의 조사 시간은 실제 10000 초 이하이다. 또한, 10000 초 이상 필요하면, 공정의 부하가 크고, 실제로는 유화제의 재선택 등에 의해 유화 분산 시간을 짧게 할 필요가 있다. 그 때문에 10000 초 이상은 필요하지 않다. 더욱 바람직하게는 10 초 이상, 2000 초 이내이다.

고속 회전 전단에 의한 유화 분산 장치로는, 디스퍼 믹서, 호모 믹서, 울트라 믹서 등을 사용할 수 있고, 이들 형식은 유화 분산시 액체 점도에 따라 구별지어 사용할 수 있다.

고압에 의한 유화 분산에서는, LAB2000(SMT사 제조) 등을 사용할 수 있지만, 그 유화·분산 능력은 시료에 가해지는 압력에 의존한다. 압력은 10^4 kPa 내지 5×10^5 kPa의 범위가 바람직하다.

활성제로는, 양이온 계면활성제, 음이온 계면활성제, 양쪽성 계면활성제, 고분자 분산제 등을 사용할 수 있고, 용매나 목적으로 하는 유화물의 입경에 따라서 결정할 수 있다.

기중 건조법은, 예를 들면 GS310(야마토 가가꾸사 제조)과 같은 분무 건조기를 이용하여, 셀룰로오스 에스테르 및 첨가제를 용해시킨 용액을 분무하고 건조하는 것이다.

용매 공침법은, 셀룰로오스 에스테르 및 첨가제를 용해시킨 용액을 셀룰로오스 에스테르 및 첨가제에 대한 빈용매에 첨가하여, 석출시키는 것이다. 빈용매는 셀룰로오스 에스테르를 용해시키는 상기 용매와 임의로 혼합할 수 있다. 빈용매는 혼합 용매일 수도 있다. 또한, 셀룰로오스 에스테르 및 첨가제의 용액 중에 빈용매를 첨가할 수도 있다.

석출된 셀룰로오스 에스테르 및 첨가제의 혼합물은 여과, 건조하여 분리할 수 있다.

셀룰로오스 에스테르와 첨가제의 혼합물에서, 혼합물 중 첨가제의 입경은 1 μ m 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 500 nm 이하이며, 특히 바람직하게는 200 nm 이하이다. 첨가제의 입경이 작을수록 용융 성형물의 기계 특성, 광학 특성의 분포가 균일하게 되어 바람직하다.

상기 셀룰로오스 에스테르와 첨가제의 혼합물 및 가열 용융시에 첨가하는 첨가제는 가열 용융 전 또는 가열 용융시에 건조되는 것이 바람직하다. 여기서 건조란, 용융 재료 중 어느 하나가 흡습된 수분에 첨가되고, 셀룰로오스 에스테르와 첨가제의 혼합물의 조정시에 사용한 물 또는 용매, 첨가제의 합성시에 혼입되어 있는 용매 중 어느 하나의 제거를 가리킨다.

이 제거 방법은 공지된 건조 방법을 적용할 수 있고, 가열법, 감압법, 가열 감압법 등의 방법으로 행할 수 있으며, 공기 중 또는 불활성 가스로서 질소를 선택한 분위기하에서 행할 수도 있다. 이들 공지된 건조 방법을 행할 때, 재료가 분해되지 않는 온도 영역에서 행하는 것이 필름의 품질상 바람직하다.

예를 들면, 상기 건조 공정에서 제거한 후의 잔존하는 수분 또는 용매는 각각 필름 구성 재료의 전체 중량에 대하여 5 중량% 이하, 바람직하게는 1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.01 중량% 이하로 하는 것이다. 이 때의 건조 온도는 100 $^{\circ}$ C 이상 또한 건조하는 재료의 Tg 이하인 것이 바람직하다. 재료끼리의 용착을 회피하는 관점을 포함시키면, 건조 온도는 보다 바람직하게는 100 $^{\circ}$ C 이상 (Tg-5) $^{\circ}$ C 이하, 더욱 바람직하게는 110 $^{\circ}$ C 이상 (Tg-20) $^{\circ}$ C 이하이다. 바람직한 건조 시간은 0.5 내지 24 시간, 보다 바람직하게는 1 내지 18 시간, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 12 시간이다. 이들 범위보다 낮으면 건조도가 낮거나, 건조 시간이 지나치게 걸리는 경우가 있다. 또한 건조하는 재료에 Tg가 존재할 때에는, Tg보다도 높은 건조 온도로 가열하면, 재료가 용착하여 취급이 곤란해지는 경우가 있다.

건조 공정은 2 단계 이상으로 분리할 수도 있고, 예를 들면 예비 건조 공정에 의한 재료의 보관과, 용융 제막하기 직전 내지 1 주간전 사이에 행하는 직전 건조 공정을 포함시켜서 용융 제막할 수도 있다.

(첨가제)

첨가제로는, 상기 가소제, 자외선 흡수제 이외에 산화 방지제, 산포착제, 광 안정제, 과산화물 분해제, 라디칼 포착제, 금속 불활성화제, 매트제 등의 금속 화합물, 리타데이션 조정제, 염료, 안료 등을 들 수 있다. 또한, 상기 기능을 갖는 것이면, 이것으로 분류되지 않는 첨가제도 사용된다.

필름 구성 재료의 산화 방지, 분해로 발생된 산의 포착, 빛 또는 열에 의한 라디칼종 기인의 분해 반응을 억제 또는 금지하는 등, 해명되지 않은 분해 반응을 포함해서, 착색이나 분자량 저하로 대표되는 변질이나 재료의 분해에 의한 휘발 성분의 생성을 억제하기 위해서, 추가로 투습성, 윤활성이라는 기능을 부여하기 위해서 첨가제를 사용한다.

한편, 필름 구성 재료를 가열 용융하면 분해 반응이 현저해지고, 이 분해 반응에 의해 착색이나 분자량 저하에 유래한 상기 구성 재료의 강도 열화를 수반하는 경우가 있다. 또한 필름 구성 재료의 분해 반응에 의해서, 바람직하지 않은 휘발 성분도 동시에 발생하는 경우도 있다.

필름 구성 재료를 가열 용융할 때, 상술한 첨가제를 함유하고 있는 것이 바람직하고, 재료의 열화나 분해에 기초하는 강도의 열화를 억제하거나 또는 재료 고유의 강도를 유지할 수 있는 관점에서 우수하다.

또한, 상술한 첨가제는 가열 용융시에 착색을 억제하고, 높은 투과율이나 낮은 헤이즈값을 유지하는 데 유효하다. 이는 공지된 기술로서는 불활성 가스로서 질소나 아르곤의 사용, 감압 내지 진공에 의한 탈기 조작, 및 밀폐 환경하에 의한 조작을 들 수 있고, 이들 3개 중 1개 이상의 방법을 상기 첨가제를 존재시키는 방법과 병용할 수 있다. 필름 구성 재료가 공기 중의 산소와 접촉하는 확률을 감소시킴으로써, 상기 재료의 열화를 억제할 수 있고, 본 발명의 목적을 위해서는 바람직하다.

본 발명의 광학 보상 필름은 편광판 보호 필름으로서 활용하는 것이 바람직하고, 본 발명의 편광판 및 편광판을 구성하는 편광자에 대하여 시간 경과에 따른 보존성을 향상시키는 관점으로부터도, 필름 구성 재료 중에 상술한 첨가제가 존재하는 것이 바람직하다.

본 발명의 편광판을 사용한 액정 표시 장치에서, 본 발명의 광학 보상 필름에 상술한 첨가제가 존재하기 때문에, 상기한 변질이나 열화를 억제하는 관점에서 광학 보상 필름의 시간에 따른 보존성이 향상될 수 있음과 동시에, 액정 표시 장치의 표시 품질 향상에 있어서도, 광학 보상 필름이 부여된 광학적인 보상 설계가 장기간에 걸쳐 기능 발현할 수 있다는 점에서 우수하다.

이하, 첨가제에 대해서 더욱 상술한다.

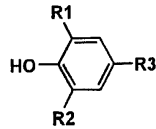
(산화 방지제)

본 발명에 사용되는 산화 방지제에 대해서 설명한다.

산화 방지제로는, 페놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 황계 산화 방지제, 내열가공 안정제, 산소 스캐빈저 등을 들 수 있으며, 이들 중에서도 페놀계 산화 방지제, 특히 알킬 치환 페놀계 산화 방지제가 바람직하다. 이들 산화 방지제를 배합함으로써, 투명성, 내열성 등을 저하시키지 않고, 성형시 열이나 산화 열화 등에 의한 성형체의 착색이나 강도 저하를 방지할 수 있다. 이들 산화 방지제는 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있고, 그 배합량은 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위에서 적절하게 선택되지만, 본 발명에 따른 중합체 100 중량부에 대하여 바람직하게는 0.001 내지 5 중량부, 보다 바람직하게는 0.01 내지 1 중량부이다.

산화 방지제로는 힌더드 페놀 산화 방지제 화합물이 바람직하고, 예를 들면 미국 특허 제4,839,405호 명세서의 제12 내지 14란에 기재되어 있는 것 등의 2,6-디알킬페놀 유도체 화합물이 포함된다. 이러한 화합물에는 이하의 화학식 20이 포함된다.

화학식 20



상기 식 중, R1, R2 및 R3은, 추가로 치환되거나 치환되지 않은 알킬 치환기를 나타낸다. 힌더드 페놀 화합물의 구체예에는, n-옥타데실3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트, n-옥타데실3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)-아세테이트, n-옥타데실3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트, n-헥실3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐벤조에이트, n-도데실3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐벤조에이트, 네오-도데실3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 도데실β(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 에틸α-(4-히드록시-3,5-디-t-부틸페닐)이소부틸레이트, 옥타데실α-(4-히드록시-3,5-디-t-부틸페닐)이소부틸레이트, 옥타데실α-(4-히드록시-3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 2-(n-옥틸티오)에틸3,5-디-t-부틸-4-히드록시-벤조에이트, 2-(n-옥틸티오)에틸3,5-디-t-부틸-4-히드록시-페닐아세테이트, 2-(n-옥타데실티오)에틸3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐아세테이트, 2-(n-옥타데실티오)에틸3,5-디-t-부틸-4-히드록시-벤조에이트, 2-(2-히드록시에틸티오)에틸3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트, 디에틸글리콜비스-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시-페닐)프로피오네이트, 2-(n-옥타데실티오)에틸3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 스테아르아미드N,N-비스-[에틸렌3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], n-부틸이미노 N,N-비스-[에틸렌3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 2-(2-스테아로일옥시에틸티오)에틸3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트, 2-(2-스테아로일옥시에틸티오)에틸7-(3-메틸-5-t-부틸-4-히드록시페닐)헵타노에이트, 1,2-프로필렌글리콜비스-[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 에틸렌글리콜비스-[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 네오펜틸글리콜비스-[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 에틸렌글리콜비스-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐아세테이트), 글리세린-1-n-옥타데카노에이트-2,3-비스-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐아세테이트), 펜타에리트리톨-테트라키스-[3-(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트], 1,1,1-트리메틸올에탄-트리스-[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 소르비톨헥사-[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 2-히드록시에틸7-(3-메틸-5-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 2-스테아로일옥시에틸7-(3-메틸-5-t-부틸-4-히드록시페닐)헵타노에이트, 1,6-n-헥산디올-비스[(3',5'-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 펜타에리트리톨-테트라키스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시히드로신나메이트)가 포함된다. 상기 유형의 힌더드 페놀계 산화 방지제 화합물은, 예를 들면 시바 스페셜티 케미컬즈사에서, "이르가녹스 1076" 및 "이르가녹스 1010"이라는 상품명으로 시판되고 있다.

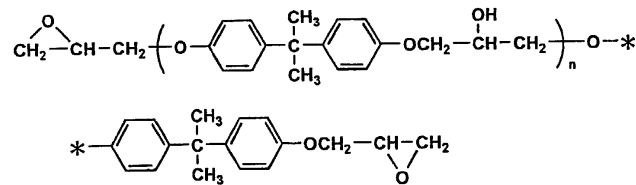
그 밖의 산화 방지제로는, 구체적으로는 트리스노닐페닐포스파이트, 트리페닐포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트 등의 인계 산화 방지제, 디라우릴-3,3'-티오디프로피오네이트, 디미리스틸-3,3'-티오디프로피오네이트, 디스테아릴-3,3'-티오디프로피오네이트, 펜타에리트리톨테트라키스(3-라우릴티오프로피오네이트) 등의 황계 산화 방지제, 2-tert-부틸-6-(3-tert-부틸-2-히드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페닐아크릴레이트, 2-[1-(2-히드록시-3,5-디-tert-펜틸페닐)에틸]-4,6-디-tert-펜틸페닐아크릴레이트 등의 내열 가공 안정제, 일본 특허 공고 (평)8-27508에 기재된 3,4-디히드로-2H-1-벤조피란계 화합물, 3,3'-스피로디크로만계 화합물, 1,1-스피로인단계 화합물, 모르폴린, 티오모르폴린, 티오모르폴린옥시드, 티오모르폴린디옥시드, 피페라진 골격을 부분 구조에 갖는 화합물, 일본 특허 공개 (평)3-174150에 기재된 디알콕시벤젠계 화합물 등의 산소 스캐빈저 등을 들 수 있다. 이들 산화 방지제의 부분 구조가 중합체의 일부가 되거나, 또는 규칙적으로 중합체에 랜덤트되어 있을 수도 있고, 가소제, 산소거제, 자외선 흡수제 등의 첨가제의 분자 구조의 일부에 도입될 수도 있다.

(산포착제)

산포착제로는, 미국 특허 제4,137,201호 명세서에 기재되어 있는 산포착제로서의 에폭시 화합물을 포함하여 이루어지는 것이 바람직하다. 이러한 산포착제로서의 에폭시 화합물은 해당 기술 분야에서 이미 알려져 있고, 여러 가지 폴리글리콜의 디글리시딜에테르, 특히 폴리글리콜 1 몰 당 약 8 내지 40 몰의 에틸렌옥시드 등의 축합에 의해서 유도되는 폴리글리콜, 글리세롤의 디글리시딜에테르 등, 금속에폭시 화합물(예를 들면, 염화비닐 중합체 조성물에서, 및 염화비닐 중합체 조성물과 함께 종래부터 이용되고 있는 화합물), 에폭시화 에테르 축합 생성물, 비스페놀 A의 디글리시딜에테르(즉, 4,4'-디히드록시디페닐디메틸에탄), 에폭시화 불포화 지방산 에스테르(특히, 2 내지 22가 탄소 원자의 지방산의 4 내지 2개 정도의 탄소 원자의 알킬의 에스테르(예를 들면, 부틸에폭시스테아레이트) 등) 및 여러 가지 에폭시화 장쇄 지방산 트리글리세리드 등(예를 들면, 에폭시화 대두유 등의 조성물에 의해서 대표되고, 예시될 수 있는 에폭시화 식물유 및 다른 불포화 천연유(이들은 때로는 에폭시화 천연 글리세리드 또는 불포화 지방산이라 불리고, 이들 지방산은 일반적으로 12 내지 22개의 탄

소 원자를 함유하고 있음))가 포함된다. 특히 바람직한 것은, 시판되고 있는 에폭시기 함유 에폭시드에스테르 화합물 EPON815c(miller-stephenson chemical company, inc. 제조) 및 화학식 21의 다른 에폭시화 에테르 올리고머 축합 생성물이다.

화학식 21

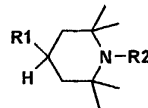


상기 식 중, n은 0 내지 12이다. 추가로 사용할 수 있는 산포착제로는, 일본 특허 공개 (평)5-194788호 공보의 단락 87 내지 105에 기재되어 있는 것이 포함된다.

(광 안정제)

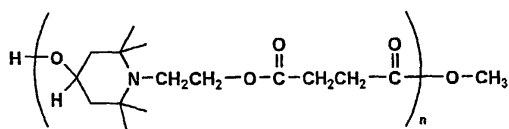
광 안정제로는, 힌더드 아민 광 안정제(HALS) 화합물을 들 수 있고, 이것은 이미 알려진 화합물이며, 예를 들면 미국 특허 제4,619,956호 명세서의 제5 내지 11란 및 미국 특허 제4,839,405호 명세서의 제3 내지 5란에 기재되어 있는 바와 같이, 2,2,6,6-테트라알킬피페리딘 화합물 또는 이들의 산부가염 또는 이들과 금속 화합물의 착체가 포함된다. 이러한 화합물에는 이하의 화학식 22가 포함된다.

화학식 22

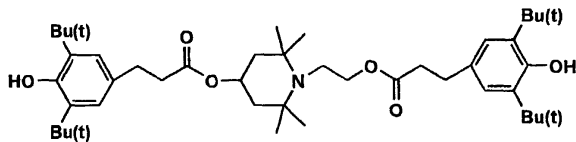


상기 식 중, R1 및 R2는 H 또는 치환기이다. 힌더드 아민 광 안정제 화합물의 구체예에는, 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1-알릴-4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1-벤질-4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1-(4-t-부틸-2-부테닐)-4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1-에틸-4-살리실로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-메타크릴로일옥시-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, 1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일-β(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트, 1-벤질-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘말레이네이트(maleinate), (디-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-아디페이트, (디-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-세바케이트, (디-1,2,3,6-테트라메틸-2,6-디에틸-피페리딘-4-일)-세바케이트, (디-1-알릴-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)-프탈레이트, 1-아세틸-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일-아세테이트, 트리멜리트산-트리-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)에스테르, 1-아크릴로일-4-벤질옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 디부틸-말론산-디-(1,2,2,6,6-펜타메틸-피페리딘-4-일)-에스테르, 디벤질-말론산-디-(1,2,3,6-테트라메틸-2,6-디에틸-피페리딘-4-일)-에스테르, 디메틸-비스-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-옥시)-실란, 트리스-(1-프로필-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-포스페이트, 트리스-(1-프로필-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-포스페이트, N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-헥사메틸렌-1,6-디아민, N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-헥사메틸렌-1,6-디아세트아미드, 1-아세틸-4-(N-시클로헥실아세트아미드)-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘, 4-벤질아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-N,N'-디부틸-아디파미드, N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-N,N'-디시클로헥실-(2-히드록시프로필렌), N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-p-크실릴렌-디아민, 4-(비스-2-히드록시에틸)-아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, 4-메타크릴아미드-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, α-시아노-β-메틸-β-[N-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)]-아미노-아크릴산메틸에스테르이다. 바람직한 힌더드 아민광 안정제의 예에는, 이하의 HALS-1 및 HALS-2가 포함된다.

HALS-1



HALS-2



이들 힌더드 아민계 내광 안정제는 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있으며, 이들 힌더드 아민계 내광 안정제와 가소제, 산소거제, 자외선 흡수제 등의 첨가제와 병용할 수도, 첨가제의 분자 구조의 일부에 도입될 수도 있다. 그 배합량은, 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위에서 적절하게 선택되지만, 필름 중에 바람직하게는 0.01 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 0.01 내지 5 중량%, 특히 바람직하게는 0.05 내지 1 중량%이다.

(리타데이션 조정제)

본 발명의 광학 보상 필름은 액정 표시 품질의 향상을 위해 필름 중에 리타데이션 조정제를 첨가하거나, 배향막을 형성하여 액정층을 설치하고, 광학 보상 필름과 액정층 유래의 리타데이션을 복합화함으로써 광학 보상능을 부여할 수 있다. 특히 리타데이션 조정제는 과도한 연신을 행하지 않고도 원하는 위상차를 부여할 수 있다는 점에서, 필름의 착색이나 헤이즈의 감소의 효과를 기대할 수 있다.

리타데이션을 조절하기 위해서 첨가하는 화합물은, 유럽 특허 911,656 A2호 명세서에 기재되어 있는 바와 같은 2개 이상의 방향족환을 갖는 방향족 화합물을 리타데이션 조정제로서 사용할 수도 있다. 예를 들면, 하기 막대 형상 화합물을 들 수 있다. 또한 2종류 이상의 방향족 화합물을 병용할 수도 있다. 상기 방향족 화합물의 방향족환에는, 방향족 탄화수소환에 추가로, 방향족성 헤테로환을 포함한다. 방향족성 헤테로환이 특히 바람직하고, 방향족성 헤테로환은 일반적으로 불포화 헤테로환이다. 그 중에서도 1,3,5-트리아진환이 특히 바람직하다.

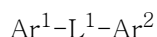
<막대 형상 화합물>

본 발명의 광학 보상 필름은 용액의 자외선 흡수 스펙트럼의 최대 흡수 파장(λ_{max})이 250 nm보다 단파장인 막대 형상 화합물을 함유시키는 것이 바람직하다.

리타데이션 상승제의 기능의 관점에서는, 막대 형상 화합물은 하나 이상의 방향족환을 갖는 것이 바람직하고, 2개 이상의 방향족환을 갖는 것이 더욱 바람직하다. 막대 형상 화합물은 직선적인 분자 구조를 갖는 것이 바람직하다. 직선적인 분자 구조란, 열역학적으로 가장 안정적인 구조에서 막대 형상 화합물의 분자 구조가 직선적인 것을 의미한다. 열역학적으로 가장 안정적인 구조는 결정 구조 해석 또는 분자 궤도 계산에 의해서 구할 수 있다. 예를 들면, 분자 궤도 계산 소프트웨어(예를 들면, WinMOPAC 2000, 후지쯔(주)제)를 사용하여 분자 궤도 계산을 행하고, 화합물의 생성열이 가장 작아지는 분자의 구조를 구할 수 있다. 분자 구조가 직선적이라는 것은 상기한 바와 같이 계산하여 구해지는 열역학적으로 가장 안정적인 구조에서, 분자 구조의 각도가 140도 이상인 것을 의미한다. 막대 형상 화합물은 액정성을 나타내는 것이 바람직하다. 막대 형상 화합물은 가열에 의해 액정성을 나타내는(서모트로픽 액정성을 가짐) 것이 더욱 바람직하다. 액정상은 네마틱상 또는 스멕틱상이 바람직하다.

막대 형상 화합물로는, 하기 화학식 23으로 표시되는 트랜스-1,4-시클로헥산디카르복실산 에스테르 화합물이 바람직하다.

화학식 23



화학식 23에서, Ar¹ 및 Ar²는 각각 독립적으로 방향족기이다. 본 명세서에서, 방향족기는 아릴기(방향족성 탄화수소기), 치환 아릴기, 방향족성 헤테로환기 및 치환 방향족성 헤테로환기를 포함한다. 아릴기 및 치환 아릴기가 방향족성 헤테로환기 및 치환 방향족성 헤테로환기보다도 바람직하다. 방향족성 헤테로환기의 헤테로환은 일반적으로는 불포화이다. 방향족성 헤테로환은 5원환, 6원환 또는 7원환인 것이 바람직하고, 5원환 또는 6원환인 것이 더욱 바람직하다. 방향족성 헤테로환은 일반적으로 최다 이중 결합을 갖는다. 헤테로원자로는 질소 원자, 산소 원자 또는 황 원자가 바람직하고, 질소 원자 또는 황 원자가 더욱 바람직하다. 방향족성 헤테로환의 예에는, 푸란환, 티오펜환, 피롤환, 옥사졸환, 이소옥사졸환, 티아졸환, 이소티아졸환, 이미다졸환, 피라졸환, 푸라잔환, 트리아졸환, 피란환, 피리딘환, 피리다진환, 피리미딘환, 피라진환 및 1,3,5-트리아진환이 포함된다. 방향족기의 방향족환으로는, 벤젠환, 푸란환, 티오펜환, 피롤환, 옥사졸환, 티아졸환, 이미다졸환, 트리아졸환, 피리딘환, 피리미딘환 및 피라진환이 바람직하고, 벤젠환이 특히 바람직하다.

치환 아릴기 및 치환 방향족성 헤테로환기의 치환기의 예에는, 할로젠 원자(F, Cl, Br, I), 히드록실, 카르복실, 시아노, 아미노, 알킬아미노기(예를 들면, 메틸아미노, 에틸아미노, 부틸아미노, 디메틸아미노), 니트로, 술포, 카르바모일, 알킬카르바모일기(예를 들면, N-메틸카르바모일, N-에틸카르바모일, N,N-디메틸카르바모일), 술포아모일, 알킬술포아모일기(예를 들면, N-메틸술포아모일, N-에틸술포아모일, N,N-디메틸술포아모일), 우레이도, 알킬우레이도기(예를 들면, N-메틸우레이도, N,N-디메틸우레이도, N,N,N'-트리메틸우레이도), 알킬기(예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥틸, 옥틸, 이소프로필, s-부틸, t-아밀, 시클로헥실, 시클로펜틸), 알케닐기(예를 들면, 비닐, 알릴, 헥세닐), 알키닐기(예를 들면, 에티닐, 부티닐), 아실기(예를 들면, 포르밀, 아세틸, 부티릴, 헥사노일, 라우릴), 아실옥시기(예를 들면, 아세톡시, 부티록시, 헥사노일옥시, 라우릴옥시), 알콕시기(예를 들면, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜틸옥시, 헥틸옥시, 옥틸옥시), 아릴옥시기(예를 들면, 페녹시), 알콕시카르보닐기(예를 들면, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 프로폭시카르보닐, 부톡시카르보닐, 펜틸옥시카르보닐, 헥틸옥시카르보닐), 아릴옥시카르보닐기(예를 들면, 페녹시카르보닐), 알콕시카르보닐아미노기(예를 들면, 부톡시카르보닐아미노, 헥실옥시카르보닐아미노), 알킬티오기(예를 들면, 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오, 부틸티오, 펜틸티오, 헥틸티오, 옥틸티오), 아릴티오기(예를 들면, 페닐티오), 알킬술포닐기(예를 들면, 메틸술포닐, 에틸술포닐, 프로필술포닐, 부틸술포닐, 펜틸술포닐, 헥틸술포닐, 옥틸술포닐), 아미드기(예를 들면, 아세트아미드, 부틸아미드, 헥사아미드, 라우릴아미드) 및 비방향족성 복소환기(예를 들면, 모르포린, 피라지닐)가 포함된다.

치환 아릴기 및 치환 방향족성 헤테로환기의 치환기로는, 할로젠 원자, 시아노, 카르복실, 히드록실, 아미노, 알킬 치환 아미노기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 알콕시카르보닐기, 알콕시기, 알킬티오기 및 알킬기가 바람직하다. 알킬아미노기, 알콕시카르보닐기, 알콕시기 및 알킬티오기의 알킬 부분과 알킬기는 추가로 치환기를 가질 수도 있다. 알킬 부분 및 알킬기의 치환기의 예에는, 할로젠 원자, 히드록실, 카르복실, 시아노, 아미노, 알킬아미노기, 니트로, 술포, 카르바모일, 알킬카르바모일기, 술포아모일, 알킬술포아모일기, 우레이도, 알킬우레이도기, 알케닐기, 알키닐기, 아실기, 아실옥시기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 알콕시카르보닐아미노기, 알킬티오기, 아릴티오기, 알킬술포닐기, 아미드기 및 비방향족성 복소환기가 포함된다. 알킬 부분 및 알킬기의 치환기로는, 할로젠 원자, 히드록실, 아미노, 알킬아미노기, 아실기, 아실옥시기, 아실아미노기, 알콕시카르보닐기 및 알콕시기가 바람직하다.

화학식 23에서, L¹은 알킬렌, 알케닐렌기, 알키닐렌기, 2가의 포화 헤테로환기, -O-, -CO- 및 이들이 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2가의 연결기이다. 알킬렌은 환상 구조를 가질 수도 있다. 환상 알킬렌으로는, 시클로헥실렌이 바람직하고, 1,4-시클로헥실렌이 특히 바람직하다.쇄상 알킬렌으로는, 직쇄상 알킬렌이 분지를 갖는 알킬렌보다도 바람직하다. 알킬렌의 탄소 원자수는 1 내지 20인 것이 바람직하고, 1 내지 15인 것이 보다 바람직하며, 1 내지 10인 것이 더욱 바람직하고, 1 내지 8인 것이 특히 바람직하며, 1 내지 6인 것이 가장 바람직하다.

알케닐렌기 및 알키닐렌기는 환상 구조보다도쇄상 구조를 갖는 것이 바람직하고, 분지를 갖는쇄상 구조보다도 직쇄상 구조를 갖는 것이 더욱 바람직하다. 알케닐렌기 및 알키닐렌기의 탄소 원자수는 2 내지 10인 것이 바람직하고, 2 내지 8인 것이 보다 바람직하며, 2 내지 6인 것이 더욱 바람직하고, 2 내지 4인 것이 특히 바람직하며, 2(비닐렌 또는 에티닐렌)인 것이 가장 바람직하다. 2가의 포화 헤테로환기는 3원 내지 9원의 헤테로환을 갖는 것이 바람직하다. 헤테로환의 헤테로원자는 산소 원자, 질소 원자, 붕소 원자, 황 원자, 규소 원자, 인 원자 또는 게르마늄 원자가 바람직하다. 포화 헤테로환의 예에는, 피페리딘환, 피페라진환, 모르폴린환, 피롤리딘환, 이미다졸리딘환, 테트라히드로푸란환, 테트라히드로피란환, 1,3-디옥산환, 1,4-디옥산환, 테트라히드로티오펜환, 1,3-티아졸리딘환, 1,3-옥사졸리딘환, 1,3-디옥솔란환, 1,3-디티오란환 및 1,3,2-디옥사볼로란이 포함된다. 특히 바람직한 2가의 포화 헤테로환기는, 피페라진-1,4-다이렌, 1,3-디옥산-2,5-다이렌 및 1,3,2-디옥사볼로란-2,5-다이렌이다.

조합을 포함하는 2가의 연결기의 예를 하기에 나타낸다.

L-1: -O-CO-알킬렌-CO-O-

L-2: -CO-O-알킬렌-O-CO-

L-3: -O-CO-알케닐렌기-CO-O-

L-4: -CO-O-알케닐렌기-O-CO-

L-5: -O-CO-알키닐렌기-CO-O-

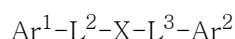
L-6: -CO-O-알키닐렌기-O-CO-

L-7: -O-CO-2가의 포화 헤테로환기-CO-O-

L-8: -CO-O-2가의 포화 헤테로환기-O-CO-

화학식 23의 분자 구조에서, L^1 을 개재시키고, Ar^1 과 Ar^2 가 형성하는 각도는 140도 이상인 것이 바람직하다. 막대 형상 화합물로는, 하기 화학식 24로 표시되는 화합물이 더욱 바람직하다.

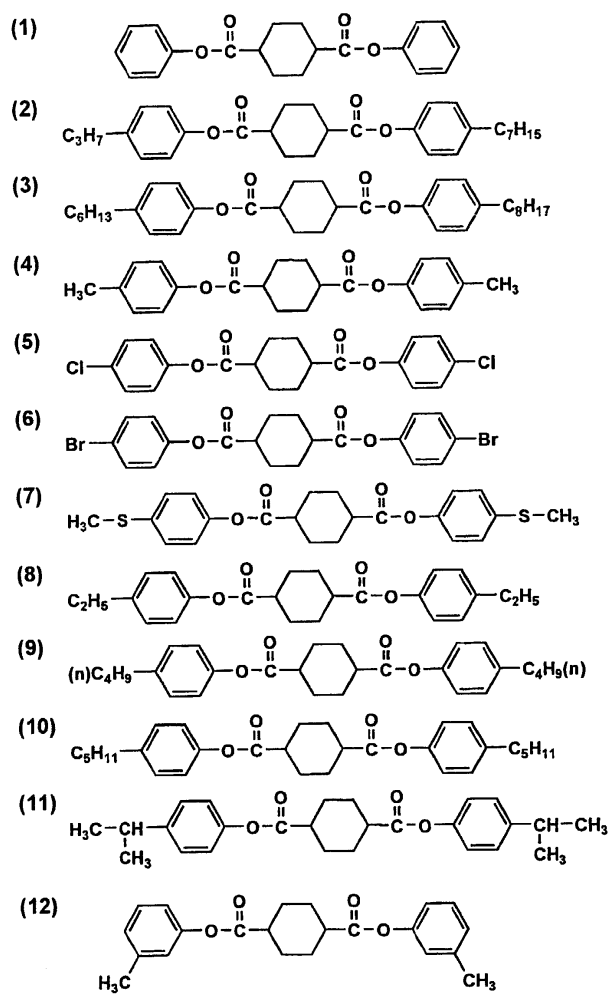
화학식 24

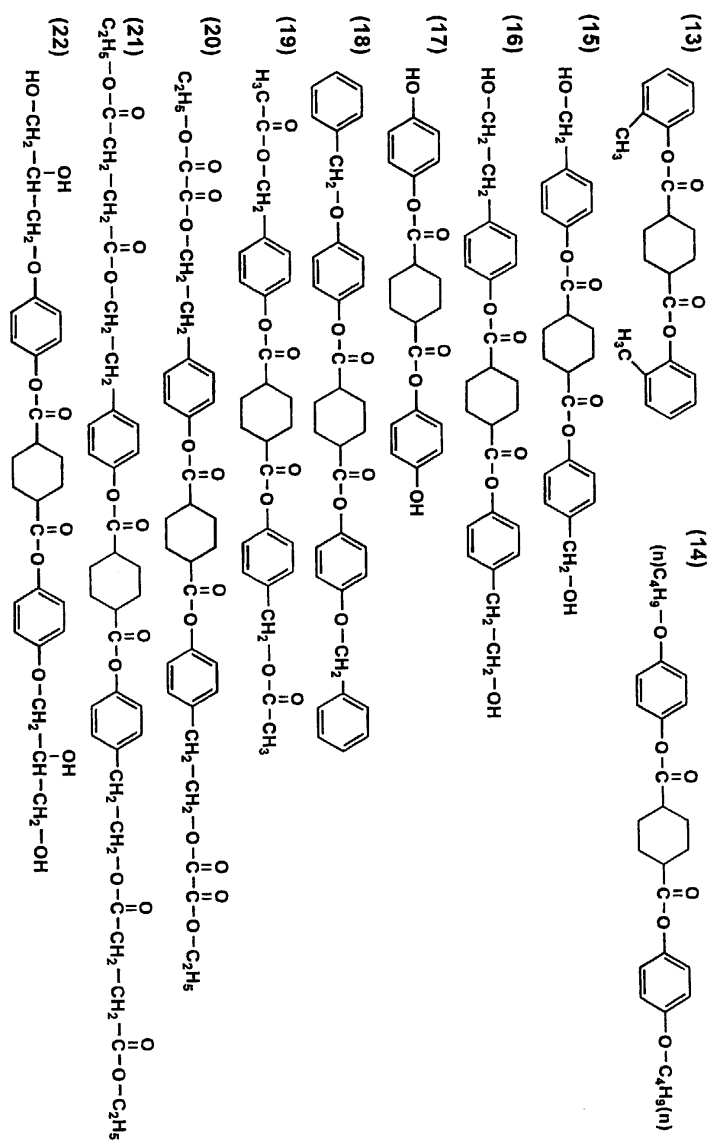


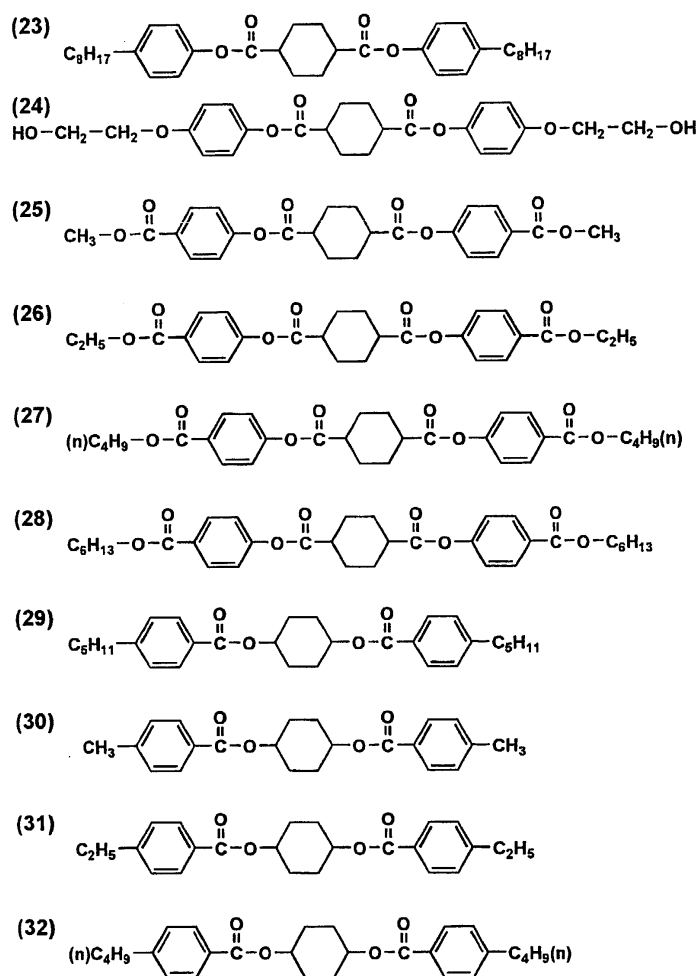
화학식 24에서, Ar^1 및 Ar^2 는 각각 독립적으로 방향족기이다. 방향족기의 정의 및 예는 화학식 23의 Ar^1 및 Ar^2 와 마찬가지이다.

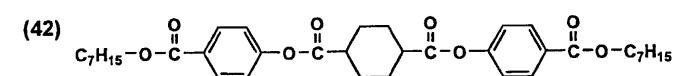
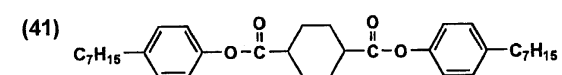
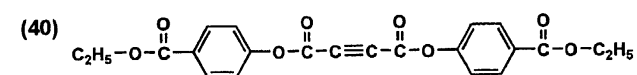
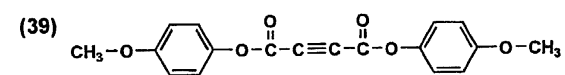
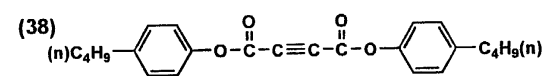
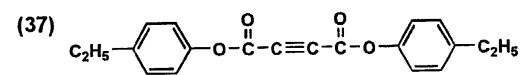
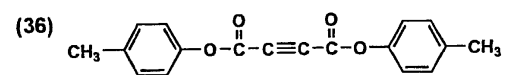
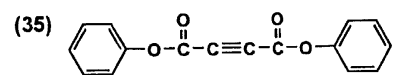
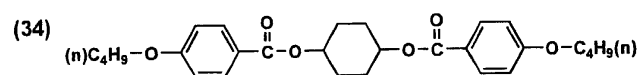
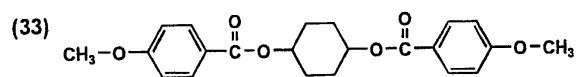
화학식 24에서, L^2 및 L^3 은 각각 독립적으로 알킬렌, -O-, -CO- 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2가의 연결기이다. 알킬렌은 환상 구조보다도 채상 구조를 갖는 것이 바람직하고, 분지를 갖는 채상 구조보다도 직채상 구조를 갖는 것이 더욱 바람직하다. 알킬렌의 탄소 원자수는 1 내지 10인 것이 바람직하고, 1 내지 8인 것이 보다 바람직하며, 1 내지 6인 것이 더욱 바람직하고, 1 내지 4인 것이 특히 바람직하며, 1 또는 2(메틸렌 또는 에틸렌)인 것이 가장 바람직하다. L^2 및 L^3 은 -O-CO- 또는 -CO-O-인 것이 특히 바람직하다.

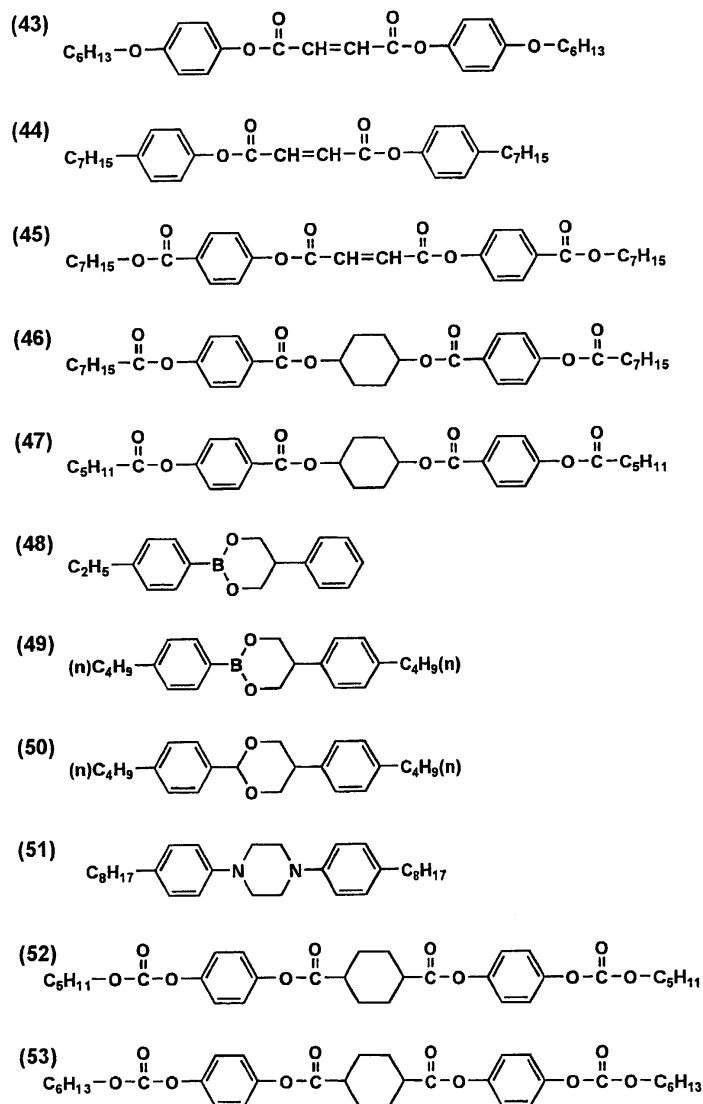
화학식 24에서, X는 1,4-시클로헥실렌, 비닐렌 또는 에티닐렌이다. 이하에, 화학식 23으로 표시되는 화합물의 구체예를 나타낸다.



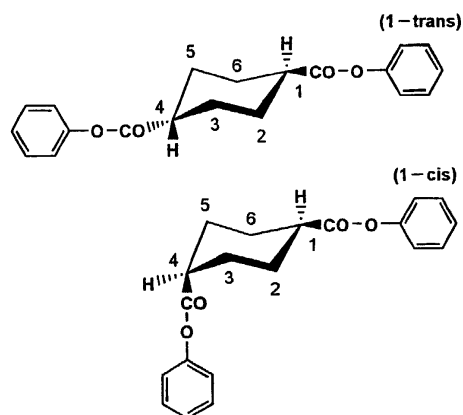








구체예 (1) 내지 (34), (41), (42), (46), (47), (52), (53)은 시클로hexan환의 1위치와 4위치의 2개의 비대칭 탄소 원자를 갖는다. 단, 구체예 (1), (4) 내지 (34), (41), (42), (46), (47), (52), (53)은 대칭인 메소형의 분자 구조를 갖기 때문에 광학 이성체(광학 활성)는 없고, 기하 이성체(트랜스형과 시스형)만 존재한다. 구체예 (1)의 트랜스형(1-trans)과 시스형(1-cis)을 이하에 나타낸다.



상술한 바와 같이, 막대 형상 화합물은 직선적인 분자 구조를 갖는 것이 바람직하다. 그 때문에, 트랜스형이 시스형보다도 바람직하다. 구체예 (2) 및 (3)은 기하 이성체에 추가로 광학 이성체(총 4종의 이성체)를 갖는다. 기하 이성체에 대해서는,

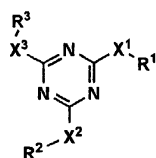
마찬가지로 트랜스형이 시스형보다도 바람직하다. 광학 이성체에 대해서는, 특별히 우열은 없고, D, L 또는 라세미체 중 어느 하나일 수도 있다. 구체예 (43) 내지 (45)에서는, 중심의 비닐렌 결합에 트랜스형과 시스형이 있다. 상기와 마찬가지로, 트랜스형이 시스형보다도 바람직하다.

용액의 자외선 흡수 스펙트럼에서 최대 흡수 파장(λ_{max})이 250 nm보다 단파장인 막대 형상 화합물을 2종류 이상 병용할 수도 있다. 막대 형상 화합물은 문헌에 기재된 방법을 참조하여 합성할 수 있다. 문헌으로는, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 53권, 229페이지(1979년), 동 89권, 93페이지(1982년), 동 145권, 111페이지(1987년), 동 170권, 43페이지(1989년), J. Am. Chem. Soc., 113권, 1349페이지(1991년), 동 118권, 5346페이지(1996년), 동 92권, 1582페이지(1970년), J. Org. Chem., 40권, 420페이지(1975년), Tetrahedron, 48권 16호, 3437페이지(1992년)를 들 수 있다.

또한, 본 발명의 원반상 화합물로서, 1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물은 그 중에서도, 하기 화학식 25로 표시되는 화합물이 바람직하다.

화학식 25



화학식 25에서, X¹은 단일 결합, -NR₄⁻, -O- 또는 -S-이고; X²는 단일 결합, -NR₅⁻, -O- 또는 -S-이며; X³은 단일 결합, -NR₆⁻, -O- 또는 -S-이고; R¹, R² 및 R³은 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 복소환기이며; 그리고, R₄, R₅ 및 R₆은 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 복소환기이다. 화학식 25로 표시되는 화합물은 멜라민 화합물인 것이 특히 바람직하다.

멜라민 화합물로는, 화학식 25에서, X¹, X² 및 X³이 각각 -NR₄⁻, -NR₅⁻ 및 -NR₆⁻이거나, X¹, X² 및 X³이 단일 결합이며, R¹, R² 및 R³이 질소 원자에 유리 원자가를 갖는 복소환기이다. -X¹-R¹, -X²-R² 및 -X³-R³은 동일한 치환기인 것이 바람직하다. R¹, R² 및 R³은 아릴기인 것이 특히 바람직하다. R₄, R₅ 및 R₆은 수소 원자인 것이 특히 바람직하다.

상기 알킬기는, 환상 알킬기보다도 채상 알킬기인 것이 바람직하다. 분지를 갖는 채상 알킬기보다도 직쇄상 알킬기가 바람직하다.

알킬기의 탄소 원자수는 1 내지 30인 것이 바람직하고, 1 내지 20인 것이 보다 바람직하며, 1 내지 10인 것이 더욱 바람직하고, 1 내지 8인 것이 특히 바람직하며, 1 내지 6인 것이 가장 바람직하다. 알킬기는 치환기를 가질 수도 있다.

치환기의 구체예로는, 예를 들면 할로젠 원자, 알콕시기(예를 들면 메톡시, 에톡시, 에폭시에틸옥시 등의 각 기) 및 아실옥시기(예를 들면, 아크릴로일옥시, 메타크릴로일옥시) 등을 들 수 있다. 상기 알케닐기는, 환상 알케닐기보다도 채상 알케닐기인 것이 바람직하다. 분지를 갖는 채상 알케닐기보다도, 직쇄상 알케닐기가 바람직하다. 알케닐기의 탄소 원자수는 2 내지 30인 것이 바람직하고, 2 내지 20인 것이 보다 바람직하며, 2 내지 10인 것이 더욱 바람직하고, 2 내지 8인 것이 특히 바람직하며, 2 내지 6인 것이 가장 바람직하다. 알케닐기는 치환기를 가질 수도 있다.

치환기의 구체예로는, 할로젠 원자, 알콕시기(예를 들면, 메톡시, 에톡시, 에폭시에틸옥시 등의 각 기) 또는 아실옥시기(예를 들면, 아크릴로일옥시, 메타크릴로일옥시 등의 각 기)를 들 수 있다.

상기 아릴기는 페닐기 또는 나프틸기인 것이 바람직하고, 페닐기인 것이 특히 바람직하다. 아릴기는 치환기를 가질 수도 있다.

치환기의 구체예로는, 예를 들면 할로젠 원자, 히드록실, 시아노, 니트로, 카르복실, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 아릴옥시기, 아실옥시기, 알콕시카르보닐기, 알케닐옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 술파모일, 알킬

치환 술폰아미드기, 알케닐 치환 술폰아미드기, 아릴 치환 술폰아미드기, 카르바모일, 알킬 치환 카르바모일기, 알케닐 치환 카르바모일기, 아릴 치환 카르바모일기, 아미드기, 알킬티오기, 알케닐티오기, 아릴티오기 및 아실기가 포함된다. 상기 알킬기는 상술한 알킬기와 동일한 의미이다.

알콕시기, 아실옥시기, 알콕시카르보닐기, 알킬 치환 술폰아미드기, 술폰아미드기, 알킬 치환 카르바모일기, 아미드기, 알킬티오기와 아실기의 알킬 부분도 상술한 알킬기와 동일한 의미이다.

상기 알케닐기는 상술한 알케닐기와 동일한 의미이다.

알케닐옥시기, 아실옥시기, 알케닐옥시카르보닐기, 알케닐 치환 술폰아미드기, 술폰아미드기, 알케닐 치환 카르바모일기, 아미드기, 알케닐티오기 및 아실기의 알케닐 부분도 상술한 알케닐기와 동일한 의미이다.

상기 아릴기의 구체예로는, 예를 들면 페닐, α -나프틸, β -나프틸, 4-메톡시페닐, 3,4-디메톡시페닐, 4-옥틸옥시페닐 또는 4-도데실옥시페닐 등의 각 기를 들 수 있다.

아릴옥시기, 아실옥시기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴 치환 술폰아미드기, 술폰아미드기, 아릴 치환 카르바모일기, 아미드기, 아릴티오기 및 아실기의 부분의 예는, 상기 아릴기와 동일한 의미이다.

X^1 , X^2 또는 X^3 이 -NR-, -O- 또는 -S-인 경우의 복소환기는 방향족성을 갖는 것이 바람직하다.

방향족성을 갖는 복소환기 중 복소환으로는, 일반적으로 불포화 복소환이고, 바람직하게는 최다 이중 결합을 갖는 복소환이다. 복소환은 5원환, 6원환 또는 7원환인 것이 바람직하고, 5원환 또는 6원환인 것이 더욱 바람직하며, 6원환인 것이 가장 바람직하다.

복소환 중 헤테로원자는 N, S 또는 O 등의 각 원자인 것이 바람직하고, N 원자인 것이 특히 바람직하다.

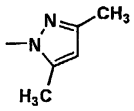
방향족성을 갖는 복소환으로는, 피리딘환(복소환기로는, 예를 들면 2-피리딜 또는 4-피리딜 등의 각 기)이 특히 바람직하다. 복소환기는 치환기를 가질 수도 있다. 복소환기의 치환기의 예는, 상기 아릴 부분의 치환기의 예와 마찬가지로이다.

X^1 , X^2 또는 X^3 이 단일 결합인 경우의 복소환기는 질소 원자에 유리 원자가를 갖는 복소환기인 것이 바람직하다. 질소 원자에 유리 원자가를 갖는 복소환기는 5원환, 6원환 또는 7원환인 것이 바람직하고, 5원환 또는 6원환인 것이 더욱 바람직하며, 5원환인 것이 가장 바람직하다. 복소환기는 복수개의 질소 원자를 가질 수도 있다.

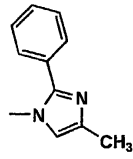
또한, 복소환기 중 헤테로원자는 질소 원자 이외의 헤테로원자(예를 들면, O 원자, S 원자)를 가질 수도 있다. 복소환기는 치환기를 가질 수도 있다. 복소환기의 치환기의 구체예는 상기 아릴 부분의 치환기의 구체예와 동일한 의미이다.

이하에, 질소 원자에 유리 원자가를 갖는 복소환기의 구체예를 나타낸다.

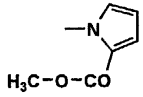
(Hc-1)



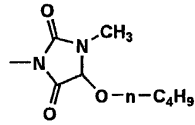
(Hc-2)



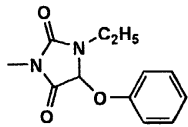
(Hc-3)



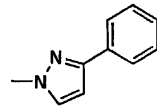
(Hc-4)



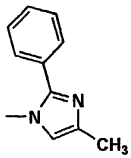
(Hc-5)



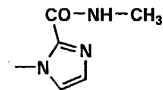
(Hc-6)



(Hc-7)



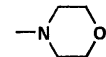
(Hc-8)



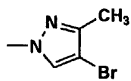
(Hc-9)



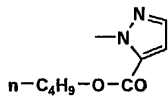
(Hc-10)



(Hc-11)



(Hc-12)

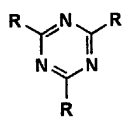


1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물의 분자량은 300 내지 2000인 것이 바람직하다. 상기 화합물의 비점은 260 ℃ 이상인 것이 바람직하다. 비점은 시판되고 있는 측정 장치(예를 들면, TG/DTA100, 세이코 텐시 고교(주)제)를 이용하여 측정할 수 있다.

이하에 1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물의 구체예를 나타낸다.

또한, 이하에 나타내는 복수개의 R은 동일한 기를 나타낸다.

(1)~(12)



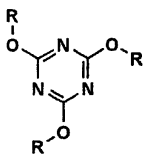
(1) 부틸

- (2) 2-메톡시-2-에톡시에틸
- (3) 5-운데세닐
- (4) 페닐
- (5) 4-에톡시카르보닐페닐
- (6) 4-부톡시페닐
- (7) p-비페닐릴
- (8) 4-피리딜
- (9) 2-나프틸
- (10) 2-메틸페닐
- (11) 3,4-디메톡시페닐
- (12) 2-푸릴

(13)



(14)~(79)



- (14) 페닐
- (15) 3-에톡시카르보닐페닐
- (16) 3-부톡시페닐
- (17) m-비페닐릴
- (18) 3-페닐티오페닐
- (19) 3-클로로페닐
- (20) 3-벤조일페닐
- (21) 3-아세톡시페닐

- (22) 3-벤조일옥시페닐
- (23) 3-페녹시카르보닐페닐
- (24) 3-메톡시페닐
- (25) 3-아닐리노페닐
- (26) 3-이소부티릴아미노페닐
- (27) 3-페녹시카르보닐아미노페닐
- (28) 3-(3-에틸우레이도)페닐
- (29) 3-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- (30) 3-메틸페닐
- (31) 3-페녹시페닐
- (32) 3-히드록시페닐
- (33) 4-에톡시카르보닐페닐
- (34) 4-부톡시페닐
- (35) p-비페닐릴
- (36) 4-페닐티오페닐
- (37) 4-클로로페닐
- (38) 4-벤조일페닐
- (39) 4-아세톡시페닐
- (40) 4-벤조일옥시페닐
- (41) 4-페녹시카르보닐페닐
- (42) 4-메톡시페닐
- (43) 4-아닐리노페닐
- (44) 4-이소부티릴아미노페닐
- (45) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- (46) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- (47) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- (48) 4-메틸페닐

- (49) 4-페녹시페닐
- (50) 4-히드록시페닐
- (51) 3,4-디에톡시카르보닐페닐
- (52) 3,4-디부톡시페닐
- (53) 3,4-디페닐페닐
- (54) 3,4-디페닐티오페닐
- (55) 3,4-디클로로페닐
- (56) 3,4-디벤조일페닐
- (57) 3,4-디아세톡시페닐
- (58) 3,4-디벤조일옥시페닐
- (59) 3,4-디페녹시카르보닐페닐
- (60) 3,4-디메톡시페닐
- (61) 3,4-디아닐리노페닐
- (62) 3,4-디메틸페닐
- (63) 3,4-디페녹시페닐
- (64) 3,4-디히드록시페닐
- (65) 2-나프틸
- (66) 3,4,5-트리에톡시카르보닐페닐
- (67) 3,4,5-트리부톡시페닐
- (68) 3,4,5-트리페닐페닐
- (69) 3,4,5-트리페닐티오페닐
- (70) 3,4,5-트리클로로페닐
- (71) 3,4,5-트리벤조일페닐
- (72) 3,4,5-트리아세톡시페닐
- (73) 3,4,5-트리벤조일옥시페닐
- (74) 3,4,5-트리페녹시카르보닐페닐
- (75) 3,4,5-트리메톡시페닐

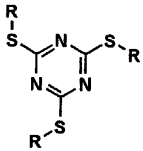
(76) 3,4,5-트리아닐리노페닐

(77) 3,4,5-트리메틸페닐

(78) 3,4,5-트리페녹시페닐

(79) 3,4,5-트리히드록시페닐

(80)~(145)



(80) 페닐

(81) 3-에톡시카르보닐페닐

(82) 3-부톡시페닐

(83) m-비페닐릴

(84) 3-페닐티오페닐

(85) 3-클로로페닐

(86) 3-벤조일페닐

(87) 3-아세톡시페닐

(88) 3-벤조일옥시페닐

(89) 3-페녹시카르보닐페닐

(90) 3-메톡시페닐

(91) 3-아닐리노페닐

(92) 3-이소부틸릴아미노페닐

(93) 3-페녹시카르보닐아미노페닐

(94) 3-(3-에틸우레이도)페닐

(95) 3-(3,3-디에틸우레이도)페닐

(96) 3-메틸페닐

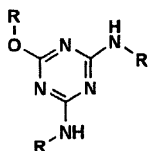
(97) 3-페녹시페닐

(98) 3-히드록시페닐

- (99) 4-에톡시카르보닐페닐
- (100) 4-부톡시페닐
- (101) p-비페닐릴
- (102) 4-페닐티오페닐
- (103) 4-클로로페닐
- (104) 4-벤조일페닐
- (105) 4-아세톡시페닐
- (106) 4-벤조일옥시페닐
- (107) 4-페녹시카르보닐페닐
- (108) 4-메톡시페닐
- (109) 4-아닐리노페닐
- (110) 4-이소부티릴아미노페닐
- (111) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- (112) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- (113) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- (114) 4-메틸페닐
- (115) 4-페녹시페닐
- (116) 4-히드록시페닐
- (117) 3,4-디에톡시카르보닐페닐
- (118) 3,4-디부톡시페닐
- (119) 3,4-디페닐페닐
- (120) 3,4-디페닐티오페닐
- (121) 3,4-디클로로페닐
- (122) 3,4-디벤조일페닐
- (123) 3,4-디아세톡시페닐
- (124) 3,4-디벤조일옥시페닐
- (125) 3,4-디페녹시카르보닐페닐

- (126) 3,4-디메톡시페닐
- (127) 3,4-디아닐리노페닐
- (128) 3,4-디메틸페닐
- (129) 3,4-디페녹시페닐
- (130) 3,4-디히드록시페닐
- (131) 2-나프틸
- (132) 3,4,5-트리에톡시카르보닐페닐
- (133) 3,4,5-트리부톡시페닐
- (134) 3,4,5-트리페닐페닐
- (135) 3,4,5-트리페닐티오페닐
- (136) 3,4,5-트리클로로페닐
- (137) 3,4,5-트리벤조일페닐
- (138) 3,4,5-트리아세톡시페닐
- (139) 3,4,5-트리벤조일옥시페닐
- (140) 3,4,5-트리페녹시카르보닐페닐
- (141) 3,4,5-트리메톡시페닐
- (142) 3,4,5-트리아닐리노페닐
- (143) 3,4,5-트리메틸페닐
- (144) 3,4,5-트리페녹시페닐
- (145) 3,4,5-트리히드록시페닐

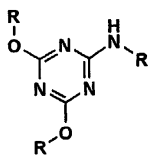
(146)~(164)



- (146) 페닐
- (147) 4-에톡시카르보닐페닐
- (148) 4-부톡시페닐

- (149) p-비페닐릴
- (150) 4-페닐티오페닐
- (151) 4-클로로페닐
- (152) 4-벤조일페닐
- (153) 4-아세톡시페닐
- (154) 4-벤조일옥시페닐
- (155) 4-페녹시카르보닐페닐
- (156) 4-메톡시페닐
- (157) 4-아닐리노페닐
- (158) 4-이소부틸아미노페닐
- (159) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- (160) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- (161) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- (162) 4-메틸페닐
- (163) 4-페녹시페닐
- (164) 4-히드록시페닐

(165)~(183)



- (165) 페닐
- (166) 4-에톡시카르보닐페닐
- (167) 4-부톡시페닐
- (168) p-비페닐릴
- (169) 4-페닐티오페닐
- (170) 4-클로로페닐
- (171) 4-벤조일페닐

(172) 4-아세톡시페닐

(173) 4-벤조일옥시페닐

(174) 4-페녹시카르보닐페닐

(175) 4-메톡시페닐

(176) 4-아닐리노페닐

(177) 4-이소부티릴아미노페닐

(178) 4-페녹시카르보닐아미노페닐

(179) 4-(3-에틸우레이도)페닐

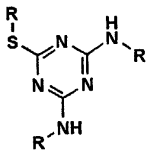
(180) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐

(181) 4-메틸페닐

(182) 4-페녹시페닐

(183) 4-히드록시페닐

(184)~(202)



(184) 페닐

(185) 4-에톡시카르보닐페닐

(186) 4-부톡시페닐

(187) p-비페닐릴

(188) 4-페닐티오페닐

(189) 4-클로로페닐

(190) 4-벤조일페닐

(191) 4-아세톡시페닐

(192) 4-벤조일옥시페닐

(193) 4-페녹시카르보닐페닐

(194) 4-메톡시페닐

(195) 4-아닐리노페닐

(196) 4-이소부티릴아미노페닐

(197) 4-페녹시카르보닐아미노페닐

(198) 4-(3-에틸우레이도)페닐

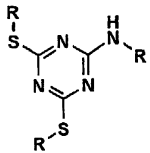
(199) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐

(200) 4-메틸페닐

(201) 4-페녹시페닐

(202) 4-히드록시페닐

(203)~(221)



(203) 페닐

(204) 4-에톡시카르보닐페닐

(205) 4-부톡시페닐

(206) p-비페닐릴

(207) 4-페닐티오페닐

(208) 4-클로로페닐

(209) 4-벤조일페닐

(210) 4-아세톡시페닐

(211) 4-벤조일옥시페닐

(212) 4-페녹시카르보닐페닐

(213) 4-메톡시페닐

(214) 4-아닐리노페닐

(215) 4-이소부티릴아미노페닐

(216) 4-페녹시카르보닐아미노페닐

(217) 4-(3-에틸우레이도)페닐

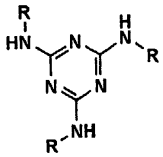
(218) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐

(219) 4-메틸페닐

(220) 4-페녹시페닐

(221) 4-히드록시페닐

(222)~(419)



(222) 페닐

(223) 4-부틸페닐

(224) 4-(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐

(225) 4-(5-노네닐)페닐

(226) p-비페닐릴

(227) 4-에톡시카르보닐페닐

(228) 4-부톡시페닐

(229) 4-메틸페닐

(230) 4-클로로페닐

(231) 4-페닐티오페닐

(232) 4-벤조일페닐

(233) 4-아세톡시페닐

(234) 4-벤조일옥시페닐

(235) 4-페녹시카르보닐페닐

(236) 4-메톡시페닐

(237) 4-아닐리노페닐

(238) 4-이소부틸릴아미노페닐

(239) 4-페녹시카르보닐아미노페닐

(240) 4-(3-에틸우레이도)페닐

- (241) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- (242) 4-페녹시페닐
- (243) 4-히드록시페닐
- (244) 3-부틸페닐
- (245) 3-(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- (246) 3-(5-노네닐)페닐
- (247) m-비페닐릴
- (248) 3-에톡시카르보닐페닐
- (249) 3-부톡시페닐
- (250) 3-메틸페닐
- (251) 3-클로로페닐
- (252) 3-페닐티오페닐
- (253) 3-벤조일페닐
- (254) 3-아세톡시페닐
- (255) 3-벤조일옥시페닐
- (256) 3-페녹시카르보닐페닐
- (257) 3-메톡시페닐
- (258) 3-아닐리노페닐
- (259) 3-이소부티릴아미노페닐
- (260) 3-페녹시카르보닐아미노페닐
- (261) 3-(3-에틸우레이도)페닐
- (262) 3-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- (263) 3-페녹시페닐
- (264) 3-히드록시페닐
- (265) 2-부틸페닐
- (266) 2-(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- (267) 2-(5-노네닐)페닐

- (268) o-비페닐릴
- (269) 2-에톡시카르보닐페닐
- (270) 2-부톡시페닐
- (271) 2-메틸페닐
- (272) 2-클로로페닐
- (273) 2-페닐티오페닐
- (274) 2-벤조일페닐
- (275) 2-아세톡시페닐
- (276) 2-벤조일옥시페닐
- (277) 2-페녹시카르보닐페닐
- (278) 2-메톡시페닐
- (279) 2-아닐리노페닐
- (280) 2-이소부티릴아미노페닐
- (281) 2-페녹시카르보닐아미노페닐
- (282) 2-(3-에틸우레이도)페닐
- (283) 2-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- (284) 2-페녹시페닐
- (285) 2-히드록시페닐
- (286) 3,4-디부틸페닐
- (287) 3,4-디(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- (288) 3,4-디페닐페닐
- (289) 3,4-디에톡시카르보닐페닐
- (290) 3,4-디도데실옥시페닐
- (291) 3,4-디메틸페닐
- (292) 3,4-디클로로페닐
- (293) 3,4-디벤조일페닐
- (294) 3,4-디아세톡시페닐

- (295) 3,4-디메톡시페닐
- (296) 3,4-디-N-메틸아미노페닐
- (297) 3,4-디이소부티릴아미노페닐
- (298) 3,4-디페녹시페닐
- (299) 3,4-디히드록시페닐
- (300) 3,5-디부틸페닐
- (301) 3,5-디(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- (302) 3,5-디페닐페닐
- (303) 3,5-디에톡시카르보닐페닐
- (304) 3,5-디도데실옥시페닐
- (305) 3,5-디메틸페닐
- (306) 3,5-디클로로페닐
- (307) 3,5-디벤조일페닐
- (308) 3,5-디아세톡시페닐
- (309) 3,5-디메톡시페닐
- (310) 3,5-디-N-메틸아미노페닐
- (311) 3,5-디이소부티릴아미노페닐
- (312) 3,5-디페녹시페닐
- (313) 3,5-디히드록시페닐
- (314) 2,4-디부틸페닐
- (315) 2,4-디(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- (316) 2,4-디페닐페닐
- (317) 2,4-디에톡시카르보닐페닐
- (318) 2,4-디도데실옥시페닐
- (319) 2,4-디메틸페닐
- (320) 2,4-디클로로페닐
- (321) 2,4-디벤조일페닐

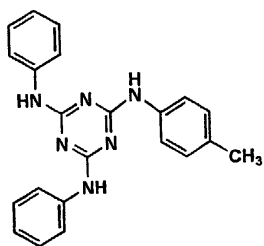
- (322) 2,4-디아세톡시페닐
- (323) 2,4-디메톡시페닐
- (324) 2,4-디-N-메틸아미노페닐
- (325) 2,4-디이소부티릴아미노페닐
- (326) 2,4-디페녹시페닐
- (327) 2,4-디히드록시페닐
- (328) 2,3-디부틸페닐
- (329) 2,3-디(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- (330) 2,3-디페닐페닐
- (331) 2,3-디에톡시카르보닐페닐
- (332) 2,3-디도데실옥시페닐
- (333) 2,3-디메틸페닐
- (334) 2,3-디클로로페닐
- (335) 2,3-디벤조일페닐
- (336) 2,3-디아세톡시페닐
- (337) 2,3-디메톡시페닐
- (338) 2,3-디-N-메틸아미노페닐
- (339) 2,3-디이소부티릴아미노페닐
- (340) 2,3-디페녹시페닐
- (341) 2,3-디히드록시페닐
- (342) 2,6-디부틸페닐
- (343) 2,6-디(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- (344) 2,6-디페닐페닐
- (345) 2,6-디에톡시카르보닐페닐
- (346) 2,6-디도데실옥시페닐
- (347) 2,6-디메틸페닐
- (348) 2,6-디클로로페닐

- (349) 2,6-디벤조일페닐
- (350) 2,6-디아세톡시페닐
- (351) 2,6-디메톡시페닐
- (352) 2,6-디-N-메틸아미노페닐
- (353) 2,6-디이소부틸아미노페닐
- (354) 2,6-디페녹시페닐
- (355) 2,6-디히드록시페닐
- (356) 3,4,5-트리부틸페닐
- (357) 3,4,5-트리(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- (358) 3,4,5-트리페닐페닐
- (359) 3,4,5-트리에톡시카르보닐페닐
- (360) 3,4,5-트리도데실옥시페닐
- (361) 3,4,5-트리메틸페닐
- (362) 3,4,5-트리클로로페닐
- (363) 3,4,5-트리벤조일페닐
- (364) 3,4,5-트리아세톡시페닐
- (365) 3,4,5-트리메톡시페닐
- (366) 3,4,5-트리-N-메틸아미노페닐
- (367) 3,4,5-트리아이소부틸아미노페닐
- (368) 3,4,5-트리페녹시페닐
- (369) 3,4,5-트리히드록시페닐
- (370) 2,4,6-트리부틸페닐
- (371) 2,4,6-트리(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- (372) 2,4,6-트리페닐페닐
- (373) 2,4,6-트리에톡시카르보닐페닐
- (374) 2,4,6-트리도데실옥시페닐
- (375) 2,4,6-트리메틸페닐

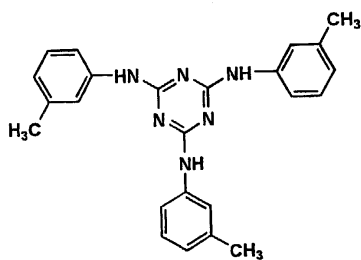
- (376) 2,4,6-트리클로로페닐
- (377) 2,4,6-트리벤조일페닐
- (378) 2,4,6-트리아세톡시페닐
- (379) 2,4,6-트리메톡시페닐
- (380) 2,4,6-트리-N-메틸아미노페닐
- (381) 2,4,6-트리아소부티릴아미노페닐
- (382) 2,4,6-트리페녹시페닐
- (383) 2,4,6-트리히드록시페닐
- (384) 펜타플루오로페닐
- (385) 펜타클로로페닐
- (386) 펜타메톡시페닐
- (387) 6-N-메틸술파모일-8-메톡시-2-나프틸
- (388) 5-N-메틸술파모일-2-나프틸
- (389) 6-N-페닐술파모일-2-나프틸
- (390) 5-에톡시-7-N-메틸술파모일-2-나프틸
- (391) 3-메톡시-2-나프틸
- (392) 1-에톡시-2-나프틸
- (393) 6-N-페닐술파모일-8-메톡시-2-나프틸
- (394) 5-메톡시-7-N-페닐술파모일-2-나프틸
- (395) 1-(4-메틸페닐)-2-나프틸
- (396) 6,8-디-N-메틸술파모일-2-나프틸
- (397) 6-N-2-아세톡시에틸술파모일-8-메톡시-2-나프틸
- (398) 5-아세톡시-7-N-페닐술파모일-2-나프틸
- (399) 3-벤조일옥시-2-나프틸
- (400) 5-아세틸아미노-1-나프틸
- (401) 2-메톡시-1-나프틸
- (402) 4-페녹시-1-나프틸

- (403) 5-N-메틸술파모일-1-나프틸
- (404) 3-N-메틸카르바모일-4-히드록시-1-나프틸
- (405) 5-메톡시-6-N-에틸술파모일-1-나프틸
- (406) 7-테트라데실옥시-1-나프틸
- (407) 4-(4-메틸페녹시)-1-나프틸
- (408) 6-N-메틸술파모일-1-나프틸
- (409) 3-N,N-디메틸카르바모일-4-메톡시-1-나프틸
- (410) 5-메톡시-6-N-벤질술파모일-1-나프틸
- (411) 3,6-디-N-페닐술파모일-1-나프틸
- (412) 메틸
- (413) 에틸
- (414) 부틸
- (415) 옥틸
- (416) 도데실
- (417) 2-부톡시-2-에톡시에틸
- (418) 벤질
- (419) 4-메톡시벤질

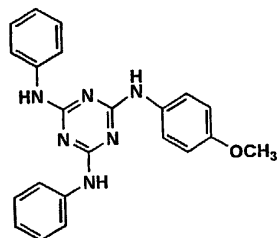
(420)



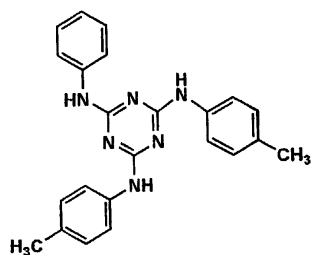
(420')



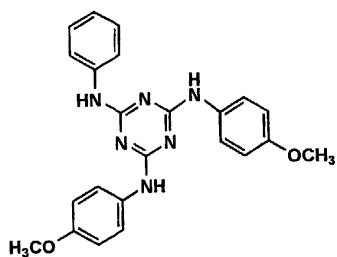
(421)



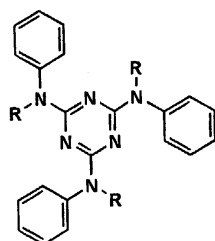
(422)



(423)



(424)~(426)

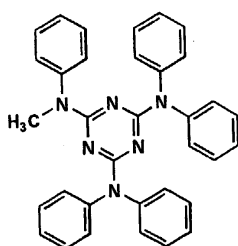


(424) 메틸

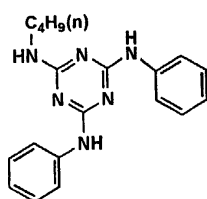
(425) 페닐

(426) 부틸

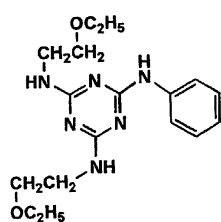
(427)



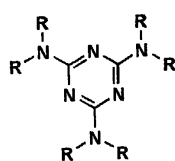
(428)



(429)



(430)~(437)



(430) 메틸

(431) 에틸

(432) 부틸

(433) 옥틸

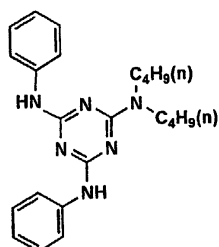
(434) 도데실

(435) 2-부톡시2-에톡시에틸

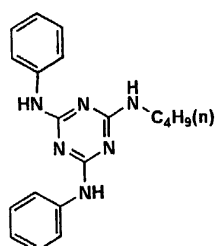
(436) 벤질

(437) 4-메톡시벤질

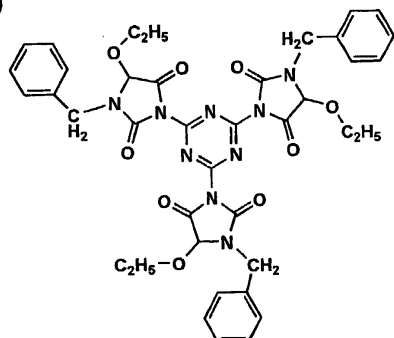
(438)



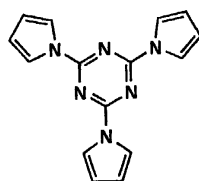
(439)

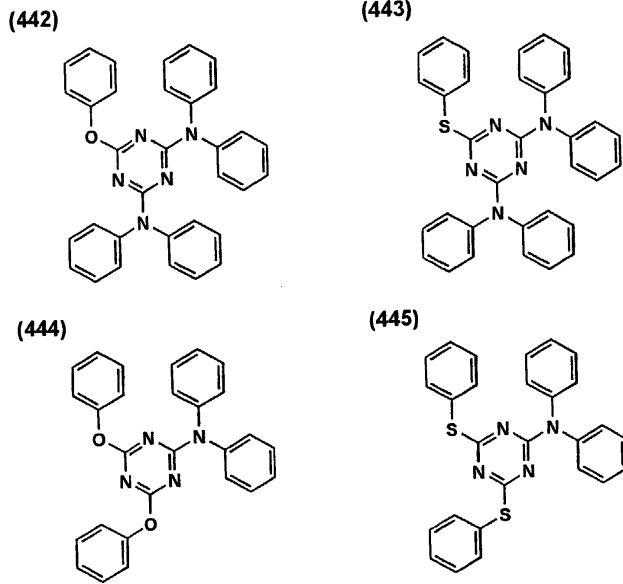


(440)

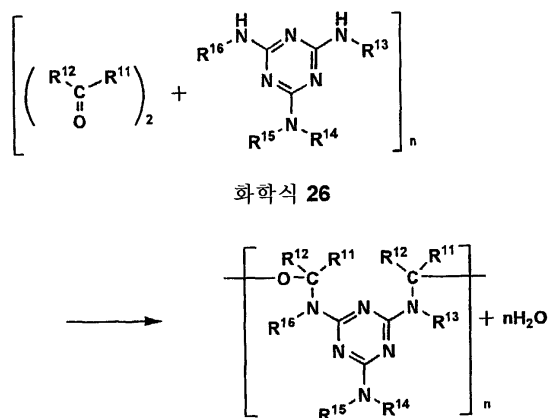


(441)





본 발명에서는, 1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물로서 멜라민 중합체를 사용할 수도 있다. 멜라민 중합체는 하기 화학식 26으로 나타내는 멜라민 화합물과 카르보닐 화합물의 중합 반응에 의해 합성하는 것이 바람직하다.



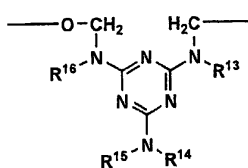
상기 합성 반응 구성에서 R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 은 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 복소환기이다.

상기 알킬기, 알케닐기, 아릴기 및 복소환기 및 이들 치환기는 상기 화학식 25에서 설명한 각 기, 이들의 치환기와 동일한 의미이다.

멜라민 화합물과 카르보닐 화합물과의 중합 반응은, 통상의 멜라민에스테르(예를 들면, 멜라민포름알데히드에스테르 등)의 합성 방법과 동일한 의미이다. 또한, 시판되고 있는 멜라민 중합체(멜라민에스테르)를 사용할 수도 있다.

멜라민 중합체의 분자량은 2000 내지 40만인 것이 바람직하다. 멜라민 중합체의 반복 단위의 구체예를 이하에 나타낸다.

(MP-1)~(MP-50)



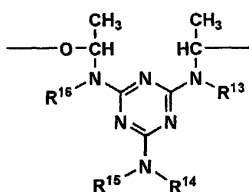
MP-1 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂OH
 MP-2 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂OCH₃
 MP-3 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-4 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-5 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂NHCOCH=CH₂
 MP-6 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂NHCO (CH₂)₇CH=CH (CH₂)₇

CH₃

MP-7 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂OCH₃
 MP-8 : R¹³, R¹⁴, R¹⁶ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂OCH₃
 MP-9 : R¹³, R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵, R¹⁶ : CH₂OCH₃
 MP-10 : R¹³, R¹⁶ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OCH₃
 MP-11 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂OCH₃
 MP-12 : R¹³, R¹⁴, R¹⁶ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂OH
 MP-13 : R¹³, R¹⁶ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH
 MP-14 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-15 : R¹³, R¹⁴, R¹⁶ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-16 : R¹³, R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-17 : R¹³, R¹⁶ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-18 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-19 : R¹³, R¹⁴, R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉ ; R¹⁵ : CH₂OH
 MP-20 : R¹³, R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉ ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH
 MP-21 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-22 : R¹³, R¹⁴, R¹⁶ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-23 : R¹³, R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉

$MP-24 : R^{13}, R^{16} : CH_2OH ; R^{14}, R^{15} : CH_2O-n-C_4H_9$
 $MP-25 : R^{13} : CH_2OH ; R^{14}, R^{15}, R^{16} : CH_2O-n-C_4H_9$
 $MP-26 : R^{13}, R^{14}, R^{16} : CH_2O-n-C_4H_9 ; R^{15} : CH_2OH$
 $MP-27 : R^{13}, R^{16} : CH_2O-n-C_4H_9 ; R^{14}, R^{15} : CH_2OH$
 $MP-28 : R^{13}, R^{14} : CH_2OH ; R^{15} : CH_2OCH_3 ; R^{16} : CH_2O-n-C_4$
 H_9
 $MP-29 : R^{13}, R^{14} : CH_2OH ; R^{15} : CH_2O-n-C_4H_9 ; R^{16} : CH_2OC$
 H_3
 $MP-30 : R^{13}, R^{16} : CH_2OH ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2O-n-C_4$
 H_9
 $MP-31 : R^{13} : CH_2OH ; R^{14}, R^{15} : CH_2OCH_3 ; R^{16} : CH_2O-n-C_4$
 H_9
 $MP-32 : R^{13} : CH_2OH ; R^{14}, R^{16} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2O-n-C_4$
 H_9
 $MP-33 : R^{13} : CH_2OH ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15}, R^{16} : CH_2O-n-C_4$
 H_9
 $MP-34 : R^{13} : CH_2OH ; R^{14}, R^{15} : CH_2O-n-C_4H_9 ; R^{16} : CH_2OC$
 H_3
 $MP-35 : R^{13}, R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2OH ; R^{16} : CH_2O-n-C_4$
 H_9
 $MP-36 : R^{13}, R^{16} : CH_2OCH_3 ; R^{14} : CH_2OH ; R^{15} : CH_2O-n-C_4$
 H_9
 $MP-37 : R^{13} : CH_2OCH_3 ; R^{14}, R^{15} : CH_2OH ; R^{16} : CH_2O-n-C_4$
 H_9
 $MP-38 : R^{13}, R^{16} : CH_2O-n-C_4H_9 ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2OH$
 $MP-39 : R^{13} : CH_2OH ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2O-n-C_4H_9 ; R^{16} :$
 $CH_2NHCOCH=CH_2$
 $MP-40 : R^{13} : CH_2OH ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2NHCOCH=CH_2 ;$
 $R^{16} : CH_2O-n-C_4H_9$
 $MP-41 : R^{13} : CH_2OH ; R^{14} : CH_2O-n-C_4H_9 ; R^{15} : CH_2NHCOCH$
 $H=CH_2 ; R^{16} : CH_2OCH_3$
 $MP-42 : R^{13} : CH_2OCH_3 ; R^{14} : CH_2OH ; R^{15} : CH_2O-n-C_4H_9 ; R^{16} :$
 $CH_2NHCOCH=CH_2$
 $MP-43 : R^{13} : CH_2OCH_3 ; R^{14} : CH_2OH ; R^{15} : CH_2NHCOCH=CH_2 ;$
 $R^{16} : CH_2O-n-C_4H_9$
 $MP-44 : R^{13} : CH_2O-n-C_4H_9 ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2OH ; R^{16} :$
 $CH_2NHCOCH=CH_2$
 $MP-45 : R^{13} : CH_2OH ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2NHCO (CH_2)_7CH$
 $=CH (CH_2)_7CH_3 ; R^{16} : CH_2NHCOCH=CH_2$
 $MP-46 : R^{13} : CH_2OH ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2NHCOCH=CH_2 ;$
 $R^{16} : CH_2NHCO (CH_2)_7CH=CH (CH_2)_7CH_3$
 $MP-47 : R^{13} : CH_2OH ; R^{14} : CH_2NHCO (CH_2)_7CH=CH (CH_2)_7CH$
 $_3 ; R^{15} : CH_2NHCOCH=CH_2 ; R^{16} : CH_2OCH_3$
 $MP-48 : R^{13} : CH_2OCH_3 ; R^{14} : CH_2OH ; R^{15} : CH_2NHCO (CH_2)_7CH$
 $=CH (CH_2)_7CH_3 ; R^{16} : CH_2NHCOCH=CH_2$
 $MP-49 : R^{13} : CH_2OCH_3 ; R^{14} : CH_2OH ; R^{15} : CH_2NHCOCH=CH_2 ;$
 $R^{16} : CH_2NHCO (CH_2)_7CH=CH (CH_2)_7CH_3$
 $MP-50 : R^{13} : CH_2NHCO (CH_2)_7CH=CH (CH_2)_7CH_3 ; R^{14} : CH_2O$
 $CH_3 ; R^{15} : CH_2OH ; R^{16} : CH_2NHCOCH=CH_2$

(MP-51)~(MP-100)



MP-51 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂OH
 MP-52 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂OCH₃
 MP-53 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-54 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-55 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂NHCOCH=CH₂
 MP-56 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂NHCO (CH₂)₇CH=CH (CH₂)₇CH

3

MP-57 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂OCH₃
 MP-58 : R¹³, R¹⁴, R¹⁶ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂OCH₃

MP-59 : R¹³, R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵, R¹⁶ : CH₂OCH₃
 MP-60 : R¹³, R¹⁶ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OCH₃
 MP-61 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂OCH₃
 MP-62 : R¹³, R¹⁴, R¹⁶ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂OH
 MP-63 : R¹³, R¹⁶ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH
 MP-64 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-65 : R¹³, R¹⁴, R¹⁶ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-66 : R¹³, R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-67 : R¹³, R¹⁶ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-68 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-69 : R¹³, R¹⁴, R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉ ; R¹⁵ : CH₂OH
 MP-70 : R¹³, R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉ ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH
 MP-71 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-72 : R¹³, R¹⁴, R¹⁶ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-73 : R¹³, R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-74 : R¹³, R¹⁶ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-75 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-76 : R¹³, R¹⁴, R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁵ : CH₂OH
 MP-77 : R¹³, R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH
 MP-78 : R¹³, R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂OCH₃ ; R¹⁶ : CH₂O-n-C₄

H₉

MP-79 : R¹³, R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁶ : CH₂OC

H₃

MP-80 : R¹³, R¹⁶ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂O-n-C₄

H₉

MP-81 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OCH₃ ; R¹⁶ : CH₂O-n-C₄

H₉

MP-82 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁶ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂O-n-C₄

H₉

MP-83 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-n-C₄

H₉

MP-84 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁶ : CH₂OC

H₃

MP-85 : R¹³, R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂O-n-C₄

H₉

MP-86 : R¹³, R¹⁶ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂O-n-C₄

H₉

MP-87 : R¹³ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂O-n-C₄

H₉

MP-88 : R¹³, R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂OH

MP-89 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁶ : CH₂NHCOCH=CH₂

MP-90 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH=CH₂ ; R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉

MP-91 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH=CH₂ ; R¹⁶ : CH₂OCH₃

MP-92 : R¹³ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁶ : CH₂NHCOCH=CH₂

MP-93 : R¹³ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH=CH₂ ; R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉

MP-94 : R¹³ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂NHCOCH=CH₂

MP-95 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃ ; R¹⁶ : CH₂NHCOCH=CH₂

MP-96 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH=CH₂ ; R¹⁶ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃

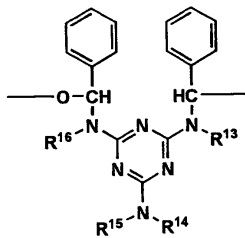
MP-97 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃ ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH=CH₂ ; R¹⁶ : CH₂OCH₃

MP-98 : R¹³ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃ ; R¹⁶ : CH₂NHCOCH=CH₂

MP-99 : R¹³ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH=CH₂ ; R¹⁶ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃

MP-100 : R¹³ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃ ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂NHCOCH=CH₂

(MP-101)~(MP-150)



MP-101 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂OH
 MP-102 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂OCH₃
 MP-103 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-104 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-105 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂NHCOCH=CH₂
 MP-106 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂NHCO (CH₂)₇CH=CH (CH₂)₇

CH₃

MP-107 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂OCH₃
 MP-108 : R¹³, R¹⁴, R¹⁶ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂OCH₃
 MP-109 : R¹³, R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵, R¹⁶ : CH₂OCH₃
 MP-110 : R¹³, R¹⁶ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OCH₃
 MP-111 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂OCH₃
 MP-112 : R¹³, R¹⁴, R¹⁶ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂OH
 MP-113 : R¹³, R¹⁶ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH
 MP-114 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-115 : R¹³, R¹⁴, R¹⁶ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-116 : R¹³, R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-117 : R¹³, R¹⁶ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-118 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-119 : R¹³, R¹⁴, R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉ ; R¹⁵ : CH₂OH
 MP-120 : R¹³, R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉ ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH

MP-121 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-122 : R¹³, R¹⁴, R¹⁶ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-123 : R¹³, R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-124 : R¹³, R¹⁶ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-125 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-126 : R¹³, R¹⁴, R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁵ : CH₂OH
 MP-127 : R¹³, R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH
 MP-128 : R¹³, R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂OCH₃ ; R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-129 : R¹³, R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁶ : CH₂O

CH₃

MP-130 : R¹³, R¹⁶ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-131 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OCH₃ ; R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-132 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁶ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-133 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-134 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁶ : CH₂O

CH₃

MP-135 : R¹³, R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-136 : R¹³, R¹⁶ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-137 : R¹³ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-138 : R¹³, R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂OH
 MP-139 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁶ : CH₂NHCOCH=CH₂

MP-140 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH=CH₂ ; R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉

MP-141 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH=CH₂ ; R¹⁶ : CH₂OCH₃

MP-142 : R¹³ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁶ : CH₂NHCOCH=CH₂

MP-143 : R¹³ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH=CH₂ ; R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉

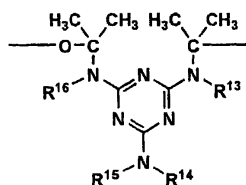
MP-144 : R¹³ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂NHCOCH=CH₂

MP-145 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂NHCO (CH₂)₇CH=CH (CH₂)₇CH₃ ; R¹⁶ : CH₂NHCOCH=CH₂

MP-146 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH=CH₂ ; R¹⁶ : CH₂NHCO (CH₂)₇CH=CH (CH₂)₇CH₃

MP-147 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂NHCO (CH₂)₇CH=CH (CH₂)₇CH₃ ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH=CH₂ ; R¹⁶ : CH₂OCH₃
 MP-148 : R¹³ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂NHCO (CH₂)₇CH=CH (CH₂)₇CH₃ ; R¹⁶ : CH₂NHCOCH=CH₂
 MP-149 : R¹³ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH=CH₂ ; R¹⁶ : CH₂NHCO (CH₂)₇CH=CH (CH₂)₇CH₃
 MP-150 : R¹³ : CH₂NHCO (CH₂)₇CH=CH (CH₂)₇CH₃ ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂NHCOCH=CH₂

(MP-151)~(MP-200)



MP-151 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂OH
 MP-152 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂OCH₃
 MP-153 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-154 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-155 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂NHCOCH=CH₂
 MP-156 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂NHCO (CH₂)₇CH=CH (CH₂)₇CH₃
 MP-157 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂OCH₃
 MP-158 : R¹³, R¹⁴, R¹⁶ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂OCH₃
 MP-159 : R¹³, R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵, R¹⁶ : CH₂OCH₃
 MP-160 : R¹³, R¹⁶ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OCH₃
 MP-161 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂OCH₃
 MP-162 : R¹³, R¹⁴, R¹⁶ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂OH
 MP-163 : R¹³, R¹⁶ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH

MP-164 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-165 : R¹³, R¹⁴, R¹⁶ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-166 : R¹³, R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-167 : R¹³, R¹⁶ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-168 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-169 : R¹³, R¹⁴, R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉ ; R¹⁵ : CH₂OH
 MP-170 : R¹³, R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉ ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH
 MP-171 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-172 : R¹³, R¹⁴, R¹⁶ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-173 : R¹³, R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-174 : R¹³, R¹⁶ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-175 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-176 : R¹³, R¹⁴, R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁵ : CH₂OH
 MP-177 : R¹³, R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH
 MP-178 : R¹³, R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂OCH₃ ; R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-179 : R¹³, R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁶ : CH₂O

CH₃

MP-180 : R¹³, R¹⁶ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-181 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OCH₃ ; R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-182 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁶ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-183 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-184 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁶ : CH₂O

CH₃

MP-185 : R¹³, R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-186 : R¹³, R¹⁶ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-187 : R¹³ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-188 : R¹³, R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂OH
 MP-189 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁶ :

CH₂NHCOCH=CH₂

MP-190 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH=CH₂ ;
 R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉

MP-191 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁵ : CH₂NHCO

CH=CH₂ ; R¹⁶ : CH₂OCH₃

MP-192 : R¹³ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁶ :

CH₂NHCOCH=CH₂

MP-193 : R¹³ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH=CH₂ ;

R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉

MP-194 : R¹³ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ :

CH₂NHCOCH=CH₂

MP-195 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂NHCO (CH₂

) γ CH=CH (CH₂) γ CH₃ ; R¹⁶ : CH₂NHCOCH=CH₂

MP-196 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH=CH₂ ;

R¹⁶ : CH₂NHCO (CH₂) γ CH=CH (CH₂) γ CH₃

MP-197 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂NHCO (CH₂) γ CH=CH (CH₂

) γ CH₃ ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH=CH₂ ; R¹⁶ : CH₂OCH₃

MP-198 : R¹³ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂NHCO (CH₂

) γ CH=CH (CH₂) γ CH₃ ; R¹⁶ : CH₂NHCOCH=CH₂

MP-199 : R¹³ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH=CH₂ ;

R¹⁶ : CH₂NHCO (CH₂) γ CH=CH (CH₂) γ CH₃

MP-200 : R¹³ : CH₂NHCO (CH₂) γ CH=CH (CH₂) γ CH₃ ; R¹⁴ : CH₂

OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂NHCOCH=CH₂

본 발명에서는, 상기 반복 단위를 2종류 이상 조합한 공중합체를 사용할 수도 있다. 2종류 이상의 단독 중합체 또는 공중합체를 병용할 수도 있다.

또한, 2종류 이상의 1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물을 병용할 수도 있다. 2종류 이상의 원반상 화합물(예를 들면, 1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물과 포르피린 골격을 갖는 화합물)을 병용할 수도 있다.

상기 막대 형상 화합물이나 원반상 화합물 등의 첨가제는 광학 보상 필름에 대하여 0.2 내지 30 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 20 중량% 함유하는 것이 바람직하다.

(매트제)

본 발명의 광학 보상 필름은 윤활성을 부여하거나, 물성을 개선하기 위해 매트제 등의 미립자를 첨가할 수 있다. 미립자로는, 무기 화합물의 미립자 또는 유기 화합물의 미립자를 들 수 있고, 그 형상으로는 구상, 평판상, 막대 형상, 침상, 층상, 부정형상 등이 사용된다.

미립자로는, 예를 들면 이산화규소, 이산화티탄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 탄산칼슘, 카올린, 탈크, 소성 규산칼슘, 수화 규산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘, 인산칼슘 등의 금속 산화물, 수산화물, 규산염, 인산염, 탄산염 등의 무기 미립자나 가교 고분자 미립자를 들 수 있다. 그 중에서도, 이산화규소가 필름의 헤이즈를 낮출 수 있기 때문에 바람직하다. 이산화규소와 같은 미립자는 유기물에 의해 표면 처리되어 있는 경우가 많고, 이러한 것은 필름의 헤이즈를 저하시킬 수 있기 때문에 바람직하다.

표면 처리에서 바람직한 유기물로는 할로실란류, 알콕시실란류, 실라잔, 실록산 등을 들 수 있다. 미립자의 평균 입경이 큰 것이 윤활성 효과는 크고, 반대로 평균 입경이 작은 것은 투명성이 우수하다. 또한, 미립자의 평균 입경은 0.005 내지 1.0 μm 의 범위이다. 이들의 일차 입자일 수도 응집에 의해서 수득한 이차 입자일 수도 있다. 바람직한 미립자의 일차 입자의 평균 입경은 5 내지 50 nm가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 7 내지 14 nm이다. 이들 미립자는 필름 표면에 0.01 내지 1.0 μm 의 요철을 생성시킬 수 있다. 미립자의 셀룰로오스 에스테르 중의 함유량은 셀룰로오스 에스테르에 대하여 0.005 내지 10 중량%, 특히 0.05 내지 5 중량%가 바람직하다.

이산화규소의 미립자로는, 닛본 에어로실(주)제의 에어로실(AEROSIL) 200, 200V, 300, R972, R972V, R974, R202, R812, OX50, TT600 등을 들 수 있고, 바람직하게는 에어로실 200V, R972, R972V, R974, R202, R812이다. 이들 미립자는 2종 이상 병용할 수도 있다. 2종 이상 병용하는 경우, 임의의 비율로 혼합하여 사용할 수 있다. 이 경우, 평균 입경이나 재질이 다른 미립자, 예를 들면 에어로실 200V와 R972V를 중량비로 0.1:99.9 내지 99.9:0.1의 범위에서 사용할 수 있다.

상기 매트제로서 사용되는 필름 중 미립자의 존재는, 별도의 목적으로 필름의 강도 향상을 위해 사용할 수도 있다.

이들 미립자는 에스테르와 혼련하여 첨가할 수 있고, 추가로 가소제, 힌더드 아민 화합물, 힌더드 페놀 화합물, 자외선 흡수제, 산포착제 등과 함께 혼련할 수도 있다. 또는 미리 메탄올, 에탄올 등의 용매 중에 분산시킨 미립자를 셀룰로오스 에스테르에 분무하고, 혼합 후 건조시킨 것을 사용할 수도 있으며, 용매 중에 분산시킨 미립자를 주로 메틸렌클로라이드 또는 아세트산메틸을 용매로 하는 셀룰로오스 에스테르 용액에 첨가 혼합한 것을 건조시켜 고형화한 것을 용융 유연의 원재료로서 사용할 수도 있다. 이 미립자를 포함하는 셀룰로오스 에스테르 용액에는 추가로 가소제, 힌더드 아민 화합물, 힌더드 페놀 화합물, 자외선 흡수제, 산포착제 등의 일부 또는 전부를 함유시키는 것이 보다 바람직하다.

미립자를 포함하는 표면층을 갖는 필름은 필름을 공압출법 또는 축차 압출 법에 의해 제막함으로써, 적어도 한쪽면에 평균 입경이 1.0 μm 이하인 미립자를 포함하는 표면층으로 구성할 수 있다. 표면층에 미립자를 함유하는 경우, 필름 내부를 구성하는 층에도 상기한 미립자를 함유시킬 수도 있다.

(제막)

본 발명의 광학 보상 필름의 지지체인 셀룰로오스 에스테르 필름은 용융 유연에 의해서 형성된다. 용액 유연법에서 사용되는 용매(예를 들면 염화메틸렌 등)를 사용하지 않고, 가열 용융하는 용융 유연에 의한 성형법은, 더욱 상세하게는 용융 압출 성형법, 프레스 성형법, 인플레이션법, 사출 성형법, 블로우 성형법, 연신 성형법 등으로 분류할 수 있다. 이들 중에서, 기계적 강도 및 표면 정밀도 등이 우수한 편광판 보호 필름을 얻기 위해서는 용융 압출법이 우수하다. 얻어지는 셀룰로오스 에스테르 필름의 물성을 감안하면, 용융 온도는 120 내지 280 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위인 것이 바람직하고, 200 $^{\circ}\text{C}$ 내지 250 $^{\circ}\text{C}$ 인 것이 보다 바람직하다.

즉, 분체 또는 펠릿상으로 성형된 원료의 셀룰로오스 에스테르를 열풍 건조 또는 진공 건조한 후, 필름 구성 재료와 함께 가열하여 용융하고, 그 유동성을 발현시킨 후, 용융 압출, T 다이로부터 시트상으로 압출하여, 예를 들면 정전 인가법 등에 의해 냉각 드럼 또는 엔드레스 벨트 등에 밀착시키고, 냉각 고화시켜 미연신 시트를 얻는다. 냉각 드럼의 온도는 90 내지 150 °C로 유지되어 있는 것이 바람직하다.

냉각 드럼으로부터 박리되어 얻어진 필름은 1개 또는 복수개의 롤 및(또는) 적외선 히터 등의 가열 장치를 개재시켜, 재차 가열하여 길이 방향으로 한층 또는 다단 세로 연신한 후 냉각하는 것이 바람직하다. 이 때, 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름의 유리 전이 온도를 Tg로 하면 (Tg-30) 내지 (Tg+100) °C, 보다 바람직하게는 (Tg-20) 내지 (Tg+80) °C의 범위 내에서 가열하여 반송 방향(길이 방향; MD) 또는 폭 방향(TD)으로 연신하는 것이 바람직하다. (Tg-20) 내지 (Tg+20) °C의 온도 범위 내에서 가로 연신하고 이어서 열 고정하는 것이 바람직하다. 또한 연신 공정 후, 완화 처리를 행하는 것도 바람직하다.

셀룰로오스 에스테르 필름의 Tg는 필름을 구성하는 재료 종류 및 구성하는 재료의 비율에 따라서 제어할 수 있다. 본 발명의 용도에서 필름의 Tg는 120 °C 이상이 바람직하고, 135 °C 이상이 더욱 바람직하다. 이것은 액정 표시 장치에 본 발명의 광학 보상 필름을 사용한 경우, 상기 필름의 Tg가 상기 보다도 낮으면, 사용 환경의 온도나 백 라이트의 열에 의한 영향에 의해서, 필름 내부에 고정된 분자의 배향 상태에 영향을 주고, 리타레이션값 및 필름으로서의 치수 안정성이나 형상에 큰 변화를 줄 가능성이 높아진다. 반대로 상기 필름의 Tg가 지나치게 높으면, 필름 구성 재료의 분해 온도에 근접하기 때문에 제조하기 어려워지고, 필름화할 때에 사용하는 재료 자신의 분해에 의해서 휘발 성분의 존재나 착색을 나타내는 경우가 있다. 따라서 200 °C 이하, 보다 바람직하게는 170 °C 이하가 바람직하다. 이 때, 필름의 Tg는 JIS K7121에 기재된 방법 등에 의해서 구할 수 있다.

가로 연신(폭 방향: TD)하는 경우, 2개 이상으로 분할된 연신 영역에서 온도차를 1 내지 50 °C의 범위로 차례로 승온하면서 가로 연신하면 폭 방향의 물성의 분포를 감소시킬 수 있어 바람직하다. 추가로 가로 연신한 후, 필름을 그 최종 가로 연신 온도 이하에서 Tg-40 °C 이상의 범위에 0.01 내지 15 분간 유지하면 폭 방향의 물성의 분포를 더욱 감소시킬 수 있어 바람직하다.

셀룰로오스 에스테르의 바람직한 연신 배율은 길이 방향·폭 방향 모두 1.01 내지 2배로 연신된 것이다. 보다 바람직하게는 1.01 내지 1.5배, 더욱 바람직하게는 1.01 내지 1.3배로 연신된 것이다. 이에 따라, 광학적 등방성이 우수한 셀룰로오스 에스테르를 바람직하게 수득함과 동시에, 평면성이 양호한 셀룰로오스 에스테르 필름을 수득할 수 있다. 제막 공정의 이들 폭 유지 또는 가로 방향의 연신은 텐터에 의해서 행하는 것이 바람직하고, 편텐터일 수도 클립 텐터일 수도 있다.

본 발명에서는 상술한 중합체, 가소제, 자외선 흡수제, 미립자 등의 첨가물 농도가 다른 셀룰로오스 에스테르를 포함하는 조성물을 공압출하여, 적층 구조의 셀룰로오스 에스테르 필름을 제조할 수도 있다. 예를 들면, 스킨층/코어층/스킨층이라는 구성의 셀룰로오스 에스테르를 수득할 수 있다. 예를 들면, 미립자는 스킨층에 많거나, 스킨층에만 넣을 수 있다. 중합체, 가소제, 자외선 흡수제는 스킨층보다도 코어층에 많이 넣을 수 있고, 코어층에만 넣을 수도 있다. 또한, 코어층과 스킨층에서 중합체, 가소제, 자외선 흡수제의 종류를 변경할 수도 있고, 예를 들면 스킨층에 저휘발성의 중합체, 가소제 및(또는) 자외선 흡수제를 포함시키고, 코어층에 가소성이 우수한 가소제, 또는 자외선 흡수성이 우수한 자외선 흡수제를 첨가할 수도 있다. 스킨층과 코어층의 Tg가 상이할 수도 있고, 스킨층의 Tg보다 코어층의 Tg가 낮은 것이 바람직하다. 또한, 용융 유연시 셀룰로오스 에스테르를 포함하는 용융물의 점도도 스킨층과 코어층으로 상이할 수도 있고, 스킨층의 점도 > 코어층의 점도일 수도, 코어층의 점도 ≥ 스킨층의 점도일 수도 있다.

공압출법에 의해 막 두께 방향의 가소제 등의 첨가제 농도에 분포를 갖게 하고, 표면의 함유량을 적게 할 수도 있지만, 단층 압출에 의해서 막 두께 방향의 첨가제 분포가 적은 균일한 필름을 얻을 수도 있어 바람직하게 사용할 수 있다.

본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름을 광학 보상 필름으로서, 편광판용 보호 필름으로 한 경우, 이 보호 필름의 두께는 10 내지 500 μm가 바람직하다. 또한, 10 내지 100 μm가 보다 바람직하고, 20 내지 80 μm가 더욱 바람직하며, 특히 바람직하게는 30 내지 70 μm이다.

또한 용액 유연법에서는 필름의 두께가 증가하면 건조 부하가 현저히 증가되지만, 본 발명에서는 건조 공정이 불필요하기 때문에, 막 두께가 두꺼운 필름을 생산성이 양호하게 제조할 수 있다. 그 때문에, 필요한 위상차의 부여나 투습성의 감소 등의 목적에 따라서 필름의 두께를 늘리는 것이 지금까지보다 더 쉬워진다는 이점이 있다. 또한, 막 두께가 얇은 필름은 이러한 두꺼운 필름을 연신함으로써 높은 생산성으로 생산할 수도 있다.

또한, 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의 막 두께 변동은 $\pm 3\%$, 보다 바람직하게는 $\pm 1\%$, 더욱 바람직하게는 $\pm 0.1\%$ 의 범위로 하는 것이 바람직하다.

본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름의 폭은 1 내지 4 m가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.4 내지 4 m이다. 특히 바람직하게는 1.4 내지 2 m이다. 4 m를 초과하면 반송이 곤란해진다.

권취 길이로는 500 내지 5000 m가 바람직하고, 1000 내지 5000 m가 보다 바람직하다. 폭 양쪽 단부에는 막 두께의 0 내지 25 %의 높이의 널링을 설치하여 권취하는 것도 바람직하다.

(연신 조작)

본 발명의 광학 보상 필름에 바람직한 연신 조작에 대해서 설명한다.

본 발명의 광학 보상 필름은 용융 유연된 셀룰로오스 에스테르 필름 상에 상기 중합체 층을 설치한 후, 하기 연신 조작에 의해 중합체층과 셀룰로오스 에스테르 필름을 동시에 연신하여 위상차의 제어를 행한다. 또한, 중합체층을 도설하기 전에 용융 유연된 셀룰로오스 에스테르 필름 단독으로 위상차를 부여하도록 연신될 수도 있다.

연신은 광학 보상 필름의 한 방향에 1.0 내지 2.0배로 연신하고, 다른 한쪽은 0.7 내지 1.5배 정도로 연신하는 것이 바람직하다.

예를 들면 필름의 길이 방향 및 그것과 필름 면내에서 직교하는 방향, 즉 폭 방향에 대하여 차례로 또는 동시에 연신할 수 있지만, 이 때 적어도 한 방향에 대한 연신 배율이 지나치게 작으면 충분한 위상차가 얻어지지 않고, 지나치게 크면 연신이 곤란해져 파단이 발생하는 경우가 있다.

광학 보상 필름으로서, 면내 방향 또는 두께 방향의 리타데이션을 제어하기 위해, 제막 방향으로 자유단 1축 연신, 또는 폭 방향으로 연신하여 유연 방향으로 수축시키는 언밸런스 2축 연신을 행할 수도 있다. 수축시키는 방향의 배율은 0.7 내지 1.0배가 바람직하다.

응력에 대하여, 양의 복굴절을 얻는 셀룰로오스 에스테르를 사용하는 경우, 폭 방향으로 연신함으로써, 광학 보상 필름의 지상축을 폭 방향으로 부여할 수 있다. 이 경우, 본 발명에서 표시 품질의 향상을 위해서는 광학 보상 필름의 지상축이 폭 방향에 있는 것이 바람직하고, (폭 방향의 연신 배율)>(유연 방향의 연신 배율)을 만족하는 것이 바람직하다.

중합체층을 도포한 용융 유연된 셀룰로오스 에스테르 필름은 연신에 앞서서 50 내지 180 °C 이하, 보다 바람직하게는 60 내지 160 °C 이하, 더욱 바람직하게는 70 내지 150 °C 이하에서, 5 초 이상 3 분 이하, 보다 바람직하게는 10 초 이상 2 분 이하, 더욱 바람직하게는 15 초 이상 90 초 이하 열 처리(전열 처리)하는 것이 바람직하다. 이 열 처리는 텐터로 필름을 파지하기 직전부터 파지한 후 연신이 시작되기 직전까지의 사이에 실시하는 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는 텐터로 필름을 파지한 후 연신이 시작되기 직전까지의 사이에 실시하는 것이 바람직하다.

연신은 5 내지 300 %/분, 보다 바람직하게는 10 내지 200 %/분, 더욱 바람직하게는 15 내지 150 %/분으로 실시하는 것이 바람직하다. 연신에는 텐터를 사용하여 필름 양끝을 파지하여 행하는 것이 바람직하다.

연신 각도로는 2°내지 10°가 바람직하고, 3°내지 7°가 더욱 바람직하며, 3° 내지 5°가 가장 바람직하다. 연신 속도는 일정하게 행할 수도 있고, 변화시킬 수도 있다.

연신시의 온도는 연신 온도 B를 하기 수학적 식 1로 표시되는 바와 같이 제어하는 것이 바람직하다.

<수학적 식 1>

용융 온도 A-100 °C ≤ 연신 온도 B ≤ 용융 온도 A-40 °C

단, 용융 온도 A는 셀룰로오스 에스테르 필름의 용융 유연시의 온도를 나타낸다.

연신 온도 B가 용융 온도 A-100 °C 미만의 온도이면, 위상차의 제어나 재현성이 떨어지고, 연신 얼룩이 발생하기 쉬우며, 헤이즈가 상승한다. 한편, 연신 온도 B가 용융 온도 A-40 °C를 초과하는 온도이면, 필요한 위상차를 얻기 위해서는 연신 배율을 높일 필요가 있어 위상차의 제어가 곤란해지거나 착색 등이 증가하기 쉬워진다.

더욱 바람직한 연신 온도 B는, 용융 온도 A-90 °C ≤ 연신 온도 B ≤ 용융 온도 A-50 °C의 관계를 만족하는 것이다.

텐터 공정 내의 분위기 온도는 분포가 적은 것이 바람직하고, 폭 방향에서 ± 5 °C 이내가 바람직하며, ± 2 °C 이내가 보다 바람직하고, ± 1 °C 이내가 더욱 바람직하며, ± 0.5 °C 이내가 가장 바람직하다. 텐터 공정 내에서는, 열 전달 계수 20 J/m² 시간 내지 130×10³ J/m² 시간으로 열 처리를 행하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 40 J/m² 시간 내지 130×10³ J/m² 시간의 범위이고, 가장 바람직하게는 42 J/m² 시간 내지 84×10³ J/m² 시간의 범위이다.

텐터 내 등의 제막 공정에서의 필름 반송 장력은 온도에 따라서도 다르지만, 120 N/m 내지 200 N/m가 바람직하고, 140 N/m 내지 200 N/m가 더욱 바람직하다. 140 N/m 내지 160 N/m가 가장 바람직하다.

제막 공정 내에서의 의도하지 않는 필름의 신장을 방지할 목적으로, 텐터의 전면 또는 후면에 텐션 컷트롤을 설치하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 광학 보상 필름은 연신 후, 열 처리하여 잔존하는 왜곡을 완화하는 것이 바람직하다. 열 처리는 110 내지 150 °C, 바람직하게는 100 내지 180 °C에서 행하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 130 내지 160 °C에서 행하는 것이다. 이 때, 열 전달 계수 20 J/m² 시간 내지 130×10³ J/m² 시간으로 열 처리를 행하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 40 J/m² 시간 내지 130×10³ J/m² 시간의 범위이고, 가장 바람직하게는 42 J/m² 시간 내지 84×10³ J/m² 시간의 범위이다. 이에 따라, 잔존하는 왜곡이 저감되고, 90 °C 등의 고온 조건 또는 80 °C, 90 % RH 등의 고온 고습 조건에서의 치수 안정성이 개선된다.

연신된 필름은 연신 후 실온까지 냉각된다. 연신된 필름은 텐터로 폭 유지된 상태에서 냉각하기 시작하는 것이 바람직하고, 그 사이에 텐터에 의해서 과지하고 있는 폭을 연신 후의 필름 폭에 대하여 1 내지 10 %, 보다 바람직하게는 2 내지 9 %, 더욱 바람직하게는 2 % 이상 8 % 이하 단축하고, 이완시키는 것이 바람직하다. 냉각 속도는 10 내지 300 °C/분으로 실시하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 내지 250 °C/분, 더욱 바람직하게는 50 내지 200 °C/분이다. 텐터로 과지한 상태에서 실온까지 냉각할 수도 있지만, 도중에 과지를 중지하고, 롤 반송으로 전환하는 것이 바람직하며, 이 후 롤상으로 권취된다.

이상과 같이 하여 제조된 본 발명의 광학 보상 필름은 이하의 특성을 갖고 있다.

(광학 특성)

본 발명의 광학 보상 필름은 셀룰로오스 에스테르 필름에 중합체층이 적층된 상태에서, 상기 수학식 1에 의해 정의되는 리터데이션값 Ro가 20 내지 300 nm이고, 리터데이션 Rt가 -600 내지 600 nm의 범위에 있는 것이 바람직하다. 또한, 보다 바람직한 범위는 Ro값이 20 내지 120 nm, Rt값이 -400 내지 400 nm의 범위이고, 특히 바람직한 범위는 Ro값이 40 내지 100 nm 및 Rt값이 -300 내지 300 nm의 범위이다.

본 발명의 광학 보상 필름은 VA 모드의 액정셀을 갖는 VA형 액정 표시 장치의 광학 보상 필름으로서 특히 유리하게 사용된다. VA형 액정 표시 장치에 사용하는 광학 보상 필름은 Ro값을 20 내지 150 nm로 하고, Rt값을 70 내지 400 nm로 하는 것이 바람직하다. Ro값은 30 내지 100 nm인 것이 더욱 바람직하다. VA형 액정 표시 장치에 2장의 광학 보상 필름을 사용하는 경우, 필름의 Rt값은 70 내지 250 nm인 것이 바람직하다. VA형 액정 표시 장치에 1장의 광학 보상 필름을 사용하는 경우, 필름의 Rt값은 150 내지 400 nm인 것이 바람직하다.

리터데이션값을 상기 범위로 함으로써, 특히 편광판용 위상차 필름으로서의 광학 성능을 충분히 만족할 수 있다.

이하, 본 발명의 광학 보상 필름의 다른 물성에 대해서 설명한다. 이하의 물성은 용융 유연된 셀룰로오스 에스테르 필름 상에 중합체층을 도설, 고정화한 광학 보상 필름으로서의 바람직한 물성값이다.

(투습도)

본 발명의 광학 보상 필름의 투습도는 25 °C, 90 % RH 환경하에서 1 내지 250 g/m²·24 시간인 것이 바람직하고, 10 내지 200 g/m²·24 시간인 것이 더욱 바람직하며, 20 내지 180 g/m²·24 시간인 것이 가장 바람직하다. 투습도는 JIS Z0208에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.

(평형 함수율)

광학 보상 필름은 온도 25 °C, 상대 습도 60 %에서의 평형 함수율이 0.1 내지 3 %인 것이 바람직하고, 0.3 내지 2 %인 것이 더욱 바람직하며, 0.5 내지 1.5 %인 것이 특히 바람직하다.

평형 함수율은, 칼-피셔법에 따른 측정기(칼 피셔 수분 측정 장치 CA-05, 미쯔비시 가가꾸(주)제, 수분 기화 장치: VA-05, 내부액: 아쿠아 미크론 CX μ , 외부액: 아쿠아 미크론 AX, 질소 기류량: 200 ml/분, 가열 온도: 150 °C)를 이용하여 용이하게 측정할 수 있다. 구체적으로는, 25 °C, 상대 습도 60 %에서 24 시간 이상 습도를 조절한 시료를 0.6 내지 1.0 g 칭량하고, 측정기로 측정하여, 얻어진 수분량으로부터 평형 함수율을 구할 수 있다.

본 발명의 광학 보상 필름의 함수량은 폴리비닐알코올(편광자)과의 접착성을 손상시키지 않기 때문에, 30 °C, 85 % RH하에서 0.3 내지 15 g/m²인 것이 바람직하고, 0.5 내지 10 g/m²인 것이 보다 바람직하다. 15 g/m²보다 크면 온도 변화나 습도 변화에 의한 리타데이션의 변동이 커지는 경향이 있다.

(편광판)

이어서 본 발명의 편광판에 대해서 서술한다.

편광판은 일반적인 방법으로 제조할 수 있다. 본 발명의 광학 보상 필름의 이면측을 알칼리 비누화 처리하고, 처리한 광학 보상 필름을 요오드 용액 중에 침지 연신하여 제조한 편광막의 적어도 한쪽면에, 완전 비누화형 폴리비닐알코올 수용액을 사용하여 접합시키는 것이 바람직하다. 다른 한쪽면에 본 발명의 광학 보상 필름을 사용할 수도, 본 발명에 따른 용융 유연한 셀룰로오스 에스테르 필름을 사용할 수도, 노르보르넨계 중합체나 폴리카르보네이트, 폴리에테르술폰이나 폴리술폰, 폴리올레핀이나 아크릴계 중합체, 폴리아크릴레이트, 폴리스티렌이나 폴리비닐알코올, 폴리염화비닐이나 폴리염화비닐리덴, 아세테이트계 중합체 등의 중합체 필름을 사용할 수도, 또 다른 편광판 보호 필름을 사용할 수도 있다. 본 발명의 광학 보상 필름에 대하여, 다른 한쪽면에 사용되는 편광판 보호 필름은 시판되고 있는 셀룰로오스 에스테르 필름을 사용할 수 있다. 예를 들면, 시판되고 있는 셀룰로오스 에스테르 필름으로서, KC8UX2M, KC4UX, KC5UX, KC4UY, KC8UY, KC12UR(이상, 코니카 미놀타 옵토(주)제) 등이 바람직하게 사용되고, 평면성이 우수하며, 안정적인 시야각 확대 효과를 갖는 편광판을 얻을 수 있다.

편광판의 주된 구성 요소인 편광막이란, 일정한 방향의 편파면의 빛만을 통과시키는 소자이고, 현재 알려져 있는 대표적인 편광막은 폴리비닐알코올계 편광 필름으로, 이것은 폴리비닐알코올계 필름 또는 에틸렌을 중합시킨 변성 폴리비닐알코올 필름에 요오드를 염색시킨 것과 2색성 염료를 염색시킨 것이 있다. 편광막은 폴리비닐알코올 수용액을 제막하고, 이것을 1축 연신시켜 염색하거나, 염색한 후 1축 연신하고 나서, 바람직하게는 붕소 화합물로 내구성 처리를 행한 것이 사용되고 있다. 편광막은 5 내지 30 μ m, 특히 바람직하게는 10 내지 25 μ m의 것이 사용된다. 상기 편광막의 면상에, 본 발명의 광학 보상 필름의 한쪽면을 접합시켜 편광판을 형성한다. 바람직하게는 완전 비누화 폴리비닐알코올 등을 주성분으로 하는 수계의 접착제에 의해서 접합시킨다.

편광막은 1축 방향(통상은 길이 방향)으로 연신되어 있기 때문에, 편광판을 고온 고습의 환경하에 두면 연신 방향(통상은 길이 방향)은 축소되고, 연신과 수직 방향(통상은 폭 방향)으로는 신장하기 쉽다. 편광판 보호용 필름의 막 두께가 얇을수록 편광판의 신축율은 커지고, 특히 편광막의 연신 방향의 수축량이 크다. 통상, 편광막의 연신 방향은 편광판 보호용 필름의 유연 방향(MD 방향)과 접합시키기 때문에, 편광판 보호용 필름을 박막화하는 경우에는, 특히 유연 방향의 신축률을 억제하는 것이 중요하다. 본 발명의 광학 보상 필름은 60 °C, 90 % RH의 조건에서의 내구성 시험에 의해서도 굴곡 형상의 얼룩이 증가하는 경우는 없고, 이것을 사용한 편광판은 양호한 시인성을 제공할 수 있다.

(표시 장치)

본 발명의 편광판을 액정 표시 장치에 조립함으로써 여러 가지 시인성이 우수한 본 발명의 액정 표시 장치를 제조할 수 있다. 본 발명의 광학 보상 필름은 반사형, 투과형, 반투과형 LCD 또는 TN형, STN형, OCB형, HAN형, VA형(PVA형, MVA형), IPS형 등의 각종 구동 방식의 LCD로 바람직하게 사용된다. 특히 화면이 30형 이상인 대화면의 액정 표시 장치에서는, 색 얼룩이나 굴곡 얼룩이 적고, 장시간의 감상에도 눈이 피로해지지 않는다는 효과가 있었다. 액정셀의 양측에 본 발명의 광학 보상 필름을 사용할 수도 있다.

예를 들면, 바람직한 액정 표시 장치의 구성은 이하와 같지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.

(시인측) 편광판 보호 필름/편광자/본 발명의 광학 보상 필름/액정셀/편광판 보호 필름/편광자/편광판 보호 필름(백 라이트측)

(시인측) 편광판 보호 필름/편광자/편광판 보호 필름/액정셀/본 발명의 광학 보상 필름/편광자/편광판 보호 필름/(백 라이트측)

편광판 보호 필름으로는 용융 유연시킨 셀룰로오스 에스테르 필름, 폴리에스테르 필름, 폴리카르보네이트, 시클로올레핀 수지 필름 등이 사용된다.

본 발명에서는 중합체층을 도설하고 지지체마다 연신 처리한 광학 보상 필름을 사용함으로써, 충분한 리타레이션의 발현을 기대할 수 있기 때문에, 중합체층을 도설한 광학 보상 필름의 사용은 1장일 수도 있고, 본 발명의 목적인 리타레이션의 안정성의 면에서는 보상 필름이 바람직하다.

상기 시인측의 편광판 보호 필름에는 대전 방지층, 투명 도전층, 하드 코팅층, 방현성 하드 코팅층, 반사 방지층, 방오층, 윤활 용이성층, 접착 용이층, 방현층, 가스 배리어층 등 공지된 기능성층을 상기 필름 상에 도설할 수도 있다.

본 발명의 액정 표시 장치에 사용되는 백 라이트는 사이드 라이트형일 수도 직하형일 수도, 이들을 조합한 것일 수도 있지만, 직하형 백 라이트인 것이 바람직하다. 특히 바람직한 직하형 백 라이트는, 적색(R) LED, 녹색(G) LED 및 청색(B) LED를 갖는 컬러 액정 표시 장치용 LED 백 라이트이며, 예를 들면 상기 적색(R) LED의 피크 파장이 610 nm 이상이고, 상기 녹색(G) LED의 피크 파장이 530 ± 10 nm의 범위 내이며, 상기 청색(B) LED의 피크 파장이 480 nm 이하인 것이 바람직하게 사용된다. 피크 파장이 상기 범위 내의 녹색(G) LED의 종류로는, 예를 들면 DG1112H(스탠리 덴끼(주)제), UG1112H(스탠리 덴끼(주)제), E1L51-3G(도요타 고세이(주)제), E1L49-3G(도요타 고세이(주)제), NSPG500S(니찌아 가가꾸 고교(주)제) 등을 들 수 있다. 적색(R) LED로서 사용되는 LED의 종류로는, 예를 들면 FR1112H(스탠리 덴끼(주)제), FR5366X(스탠리 덴끼(주)제), NSTM515AS(니찌아 가가꾸 고교(주)제), GL3ZR2D1COS(샤프(주)제), GM1JJ35200AE(샤프(주)제) 등을 들 수 있다. 청색(B) LED로서 사용되는 LED의 종류로는, DB1112H(스탠리 덴끼(주)제), DB5306X(스탠리 덴끼(주)제), E1L51-3B(도요타 고세이(주)제), E1L4E-SB1A(도요타 고세이(주)제), NSPB630S(니찌아 가가꾸 고교(주)제), NSPB310A(니찌아 가가꾸 고교(주)제) 등을 들 수 있다.

상술한 3색의 LED를 조합하여 백 라이트로 할 수 있다. 또는 백색 LED를 사용할 수도 있다.

그 밖에, 직하형 백 라이트(또는 직하 방식)로는, 일본 특허 공개 제2001-281656호에 기재된 직하형 백 라이트나, 일본 특허 공개 제2001-305535호에 기재된 LED 등의 점상 광원을 사용한 직하형 백 라이트, 일본 특허 공개 제2002-311412호에 기재된 직하 방식의 백 라이트 등을 들 수 있지만, 특별히 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

본 발명에 의해, LED 백 라이트에 의한 발열이나 환경 변동에 의한 시인성의 변화가 현저히 감소되고, 색 재현성이 우수한 액정 표시 장치를 제조할 수 있다.

<실시예>

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

우선 측정 방법 및 실시예에 사용하는 소재에 대해서 기재한다.

(리타레이션 Ro, Rt)

23 ℃, 55 % RH의 환경하에서 24 시간 동안 방치한 필름을 사용하고, 동일한 환경하에서 파장이 590 nm일 때 필름의 리타데이션을 자동 복굴절계 KOBRA-21ADH(오지 게이소꾸 기끼(주)제)로 구하였다. 아베 굴절률계로 측정한 필름 구성 재료의 평균 굴절률과 막 두께 d를 입력하고, 면내 리타데이션(Ro) 및 두께 방향의 리타데이션(Rt)의 값을 얻었다.

<수학식 i>

$$R_o = (n_x - n_y) \times d$$

<수학식 ii>

$$R_t = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$$

식 중, n_x 는 필름 면내의 지상축 방향의 굴절률이고, n_y 는 필름 면내의 진상축 방향의 굴절률이며, n_z 는 필름의 두께 방향의 굴절률이고, d는 필름의 두께(nm)를 나타낸다.

(리타데이션 Ro, Rt 변동)

얻어진 필름 시료의 폭 방향으로 1 cm 간격으로 리타데이션을 측정하고, 얻어진 리타데이션의 변동 계수(CV)로 나타낸 것이다. 측정에는 자동 복굴절계 KOBURA-21ADH(오지 게이소꾸기(주)제)를 사용하여, 23 ℃, 55 % RH의 환경하에서, 파장이 590 nm일 때, 시료의 폭 방향에 1 cm 간격으로 3차원 복굴절률 측정을 행하였다. 얻어진 면내 및 두께 방향의 리타데이션을 각각 (n-1)법에 의한 표준 편차를 구하였다. 리타데이션 분포는 이하에서 나타내어지는 변동 계수(CV)를 구하여, 지표로 하였다. 실제 측정에서는, n으로는 130 내지 140으로 설정하였다.

변동 계수(CV)=표준 편차/리타데이션 평균값

◎: 변동(CV)이 1.5 % 미만

○: 변동(CV)이 1.5 % 이상 5 % 미만

△: 변동(CV)이 5 % 이상 10 % 미만

×: 변동(CV)이 10 % 이상

(헤이즈)

상기 제조한 위상차 필름에 대해서, 필름 시료 1장을 JIS K-6714에 따라서, 헤이즈 미터(1001DP형, 닛본 덴쇼꾸 고교(주)제)를 사용하여 측정하고, 이하와 같이 헤이즈를 순위를 부여하여 평가한다.

◎: 헤이즈 0.4 % 미만

○: 헤이즈 0.4 % 이상 0.6 % 미만

△: 헤이즈 0.6 % 이상 0.8 % 미만

×: 헤이즈 0.8 % 이상

(소재)

<셀룰로오스 에스테르: 90 중량부>

셀룰로오스 에스테르 1: 아세틸기의 치환도가 2.9, 수 평균 분자량 75000, 잔류 황산 함유량(황 원소로서)이 16 ppm인 셀룰로오스 트리아세테이트

셀룰로오스 에스테르 2: 아세틸기의 치환도가 1.9, 프로피오닐기의 치환도가 0.75, 수 평균 분자량 60000, 잔류 황산 함유량(황 원소로서)이 50 ppm인 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트

셀룰로오스 에스테르 3: 아세틸기의 치환도가 2.0, 프로피오닐기의 치환도가 0.8, 수 평균 분자량 100000, 잔류 황산 함유량(황 원소로서)이 25 ppm인 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트

셀룰로오스 에스테르 4: 아세틸기의 치환도가 1.9, 프로피오닐기의 치환도가 1.0, 수 평균 분자량 95000, 잔류 황산 함유량(황 원소로서)이 45 ppm인 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트

셀룰로오스 에스테르 5: 아세틸기의 치환도가 1.9, 부틸기의 치환도가 0.6, 수 평균 분자량 120000, 잔류 황산 함유량(황 원소로서)이 12 ppm인 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트

셀룰로오스 에스테르 6: 아세틸기의 치환도가 1.90, 프로피오닐기의 치환도가 0.75, 수 평균 분자량 80000, 잔류 황산 함유량(황 원소로서)이 75 ppm인 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트

셀룰로오스 에스테르 7: 아세틸기의 치환도가 2.0, 프로피오닐기의 치환도가 0.75, 수 평균 분자량 100000, 잔류 황산 함유량(황 원소로서)이 0.1 ppm인 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(셀룰로오스 3을 0.01 N 수산화나트륨 수용액으로 세정한 후에 수세하여 잔류 황산을 제거하여 제조)

(잔류 황산 함유량 측정법)

상기 잔류 황산 함유량은 이하의 방법에 의해 측정하였다.

<전처리>

시료 500 mg(M)을 폴리프로필렌제의 용기에 칭량하고, 초정제수를 10 ml 첨가한다.

이것을 초음파 세정기로 30 분간 분산시킨 후, 수계 크로마토디스크(0.45 μ m)로 여과한다. 이것을 시료로 한다.

(SO₄의 정량)

<장치> 이온크로마토그래프 DIONEX제 DX-120

<칼럼> IonPac AG14 (4 mm)+ IonPac AS14 (4 mm)

<혼신 차단 장치> ASRS-ULTRAII (4 mm)

<용리액> 3.5 mM-Na₂CO₃ 1.0 mM-NaHCO₃

<SRS 전류> 50 mA

<유속> 1.0 ml/분

<주입량> 25 μ l

<환산 방법> 함량(ppm)=측정값(mg/l)/1000×10/M (mg)×1000000

<가소제>

가소제 1: 트리페닐포스페이트 10 중량부

가소제 2: 트리메틸올프로판트리벤조에이트 10 중량부

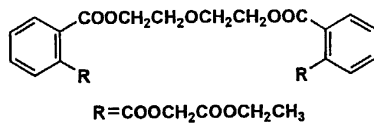
가소제 3: 폴리에스테르계 가소제 샘플 No.3(방향족 말단 에스테르 샘플)

10 중량부

가소제 4: 시트르산 에스테르계 가소제 일본 특허 공개 제2002-62430호에 기재된 화합물 PL-11 10 중량부

가소제 5: 프탈산 에스테르계 가소제인 하기 화합물-1 10 중량부

화합물 -1



<자외선 흡수제>

UV-1: 티누빈 109(시바 스페셜티 케미컬즈(주)제, 중량 평균 분자량: 486, 380 nm에서의 몰 흡광 계수=6780) 2 중량부

UV-2: 하기 합성에 의한 고분자 UV제 P-1 2 중량부

UV-3: 하기 합성에 의한 고분자 UV제 P-2 2 중량부

(고분자 UV제 P-1 합성에)

2(2'-히드록시-5'-t-부틸-페닐)-5-카르복실산-(2-메타크릴로일옥시)에틸에스테르-2H-벤조트리아졸(예시 화합물 MUV-19)을 하기에 기재된 방법에 따라서 합성하였다.

20.0 g의 3-니트로-4-아미노-벤조산을 160 ml의 물에 용해시키고, 진한 염산 43 ml를 첨가하였다. 20 ml의 물에 용해시킨 8.0 g의 아질산나트륨을 0 ℃에서 첨가한 후, 0 ℃에서 그대로 2 시간 동안 교반하였다. 이 용액에 17.3 g의 4-t-부틸페놀을 물 50 ml과 에탄올 100 ml에 용해시킨 용액 중에, 탄산칼륨으로 액성을 알칼리성으로 유지하면서 0 ℃에서 적하하였다. 이 용액을 0 ℃로 유지하면서 1 시간, 추가로 실온에서 1 시간 동안 교반하였다. 반응액을 염산으로 산성으로 만들고, 생성된 침전물을 여과한 후, 잘 수세하였다.

여과한 침전을 500 ml의 1 몰/l의 NaOH 수용액에 용해시키고, 35 g의 아연 분말을 첨가한 후, 40 % NaOH 수용액 110 g을 적하하였다. 적하 후, 약 2 시간 동안 교반하고, 여과, 수세하고, 여과액을 염산으로 중화하여 중성으로 하였다. 석출된 침전물을 여과, 수세, 건조 후, 아세트산에틸과 아세톤의 혼합 용매로 재결정을 행함으로써, 2(2'-히드록시-5'-t-부틸-페닐)-5-카르복실산-2H-벤조트리아졸이 얻어졌다.

이어서, 10.0 g의 2(2'-히드록시-5'-t-부틸-페닐)-5-카르복실산-2H-벤조트리아졸과 0.1 g의 히드로퀴논, 4.6 g의 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 0.5 g의 p-톨루엔술폰산을 톨루엔 100 ml 중에 첨가하고, 에스테르관을 구비한 반응 용기로 10 시간 동안 가열 환류를 행한다. 반응 용액을 물 중에 붓고, 석출된 결정을 여과, 수세, 건조하고, 아세트산에틸로 재결정을 행함으로써, 예시 화합물 MUV-19인 2(2'-히드록시-5'-t-부틸-페닐)-5-카르복실산-(2-메타크릴로일옥시)에틸에스테르-2H-벤조트리아졸이 얻어졌다.

이어서, 2(2'-히드록시-5'-t-부틸-페닐)-5-카르복실산-(2-메타크릴로일옥시)에틸에스테르-2H-벤조트리아졸과 메타크릴산메틸과의 공중합체(고분자 UV제 P-1)를 하기에 기재된 방법에 따라서 합성하였다.

테트라히드로푸란 80 ml에 상기 합성에 3에서 합성한 4.0 g의 2(2'-히드록시-5'-t-부틸-페닐)-5-카르복실산-(2-메타크릴로일옥시)에틸에스테르-2H-벤조트리아졸과 6.0 g의 메타크릴산메틸을 첨가하고, 이어서 아조이소부티로니트릴 1.14 g을 첨가하였다. 질소 분위기하에서 9 시간 동안 가열 환류하였다. 테트라히드로푸란을 감압 증류 제거한 후, 20 ml의 테트라히드로푸란에 재용해하고, 매우 과잉한 메탄올 중에 적하하였다. 석출된 침전물을 여과 취출하고, 40 ℃에서 진

공 건조하여 9.1 g의 회백색 분말상 중합체인 고분자 UV제 P-1을 얻었다. 이 공중합체는 표준 폴리스티렌을 기준으로 하는 GPC 분석에 의해, 중량 평균 분자량은 9000인 것으로 확인하였다. 또한, 380 nm에서의 단량체 성분의 몰 흡광 계수는 7320이었다.

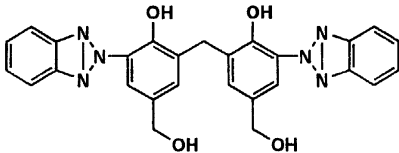
NMR 스펙트럼 및 UV 스펙트럼으로부터, 상기 공중합체가 2(2'-히드록시-5'-t-부틸-페닐)-5-카르복실산-(2-메타크릴로일옥시)에틸에스테르-2H-벤조트리아졸과 메타크릴산메틸의 공중합체인 것을 확인하였다. 상기 중합체의 조성은 대개 2(2'-히드록시-5'-t-부틸-페닐)-5-카르복실산-(2-메타크릴로일옥시)에틸에스테르-2H-벤조트리아졸:메타크릴산메틸=40:60이었다.

(고분자 UV제 P-2 합성에)

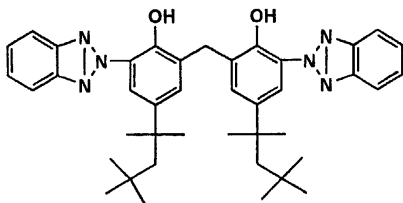
상기 고분자 UV제 P-1 합성 과정 중, 6.0 g의 메타크릴산메틸 대신에 5.0 g의 메타크릴산메틸과 1.0 g의 메타크릴산히드록시에틸을 사용한 것 이외에는 동일하게 하여 고분자 UV제 P-2를 합성하였다. 중량 평균 분자량은 9000이었다. 또한, 380 nm에서의 단량체 성분의 몰 흡광 계수는 7320이었다.

상기 중합체의 조성은 대개 2(2'-히드록시-5'-t-부틸-페닐)-5-카르복실산-(2-메타크릴로일옥시)에틸에스테르-2H-벤조트리아졸:메타크릴산메틸:메타크릴산히드록시에틸=40:50:10이었다.

UV-4: RUVA-100(오즈까 가가꾸(주)제, 중량 평균 분자량은 494.5, 380 nm에서의 몰 흡광 계수는 4340) 1 중량부



UV-5: LA-31(아사히 덴카 고교(주)제, 중량 평균 분자량은 658.9, 380 nm에서의 몰 흡광 계수는 8250) 1.6 중량부



UV-6: PUVA-30M(오즈까 가가꾸(주)제, 중량 평균 분자량은 9000, 380 nm에서의 단량체 성분의 몰 흡광 계수는 600, 3-(2H-1,2,3-벤조트리아졸-2-일)-4-히드록시페네틸=메타크릴레이트와 메틸=메타크릴레이트 공중합물 조성 비율=30:70)

2 중량부

단, 자외선 흡수제를 2종 병용하는 경우에는 총 첨가량을 2 중량부로 하고, 병용 비율을 1:1이 되도록 하였다. (표 중에서, 2/3으로 나타낸 것은 UV-2, UV-3을 2종 병용하고 있는 것을 나타낸다. 2/4, 2/5, 3/4, 3/5, 3/6 등도 마찬가지임)

<첨가제>

첨가제 1 : 이르가녹스 1010 (시바 스페셜티 케미컬즈(주)제, 산화 방지제) 0.2 중량부

첨가제 2 : 에폭시화 타르 오일(산포착제) 0.2 중량부

첨가제 3: HALS-1(힌더드 아민 광 안정제) 0.2 중량부

<실시예 1>

(용액 유연 제막법에 의한 지지체의 제조: 셀룰로오스 에스테르 필름 1)

<미립자 분산액>

미립자(에어로실 R972V (닛본 에어로실 제조)) 11 중량부

에탄올 89 중량부

이상을 디졸버로 50 분간 교반 혼합한 후, 맨튼고린으로 분산을 행하였다.

<미립자 첨가액>

메틸렌클로라이드를 넣은 용해 탱크에 셀룰로오스 에스테르 1을 첨가하고, 가열하여 완전히 용해시킨 후, 이것을 아즈미로시(주)제의 아즈미로시 No. 244를 사용하여 여과하였다. 여과 후의 셀룰로오스 에스테르 용액을 충분히 교반하면서, 여기에 미립자 분산액을 천천히 첨가하였다. 추가로, 아트라이트로 분산을 행하였다. 이것을 닛본 세이센(주)제의 파인 메트 NF로 여과하고, 미립자 첨가액을 제조하였다.

메틸렌클로라이드 99 중량부

셀룰로오스 에스테르 1 4 중량부

미립자 분산액 11 중량부

하기 조성의 주도팽액을 제조하였다. 우선 가압 밀폐 용해 탱크에 메틸렌클로라이드와 에탄올을 첨가하였다. 용제가 첨가된 가압 밀폐 용해 탱크에 셀룰로오스 에스테르 1을 교반하면서 투입하였다. 이것을 가열하고, 교반하면서 완전히 용해시키고, 추가로 가소제 및 자외선 흡수제를 첨가, 용해시켰다. 이것을 아즈미로시(주)제의 아즈미로시 No. 244를 사용하여 여과하고, 주도팽액을 제조하였다.

주도팽액 100 중량부와 미립자 첨가액 2 중량부를 첨가하여, 인라인 믹서(도레이 정지형 관내 혼합기 Hi-Mixer, SWJ)로 충분히 혼합하고, 이어서 벨트 유연 장치를 사용하고, 폭 1.8 m의 스테인레스 밴드 지지체에 균일하게 유연하였다. 스테인레스 밴드 지지체 상에 잔류 용매량이 110 %가 될 때까지 용매를 증발시키고, 스테인레스 밴드 지지체로부터 박리하였다. 박리할 때에 장력을 가해 세로(MD) 연신 배율이 1.1배가 되도록 연신하고, 이어서 텐터로 웹 양쪽 단부를 파지하고, 150 °C에서 폭(TD) 방향의 연신 배율이 1.1배가 되도록 연신하였다. 연신후, 그 폭을 유지한 상태에서 몇 초간 유지하고, 폭 방향의 장력을 완화시킨 후 폭 유지를 해지하고, 추가로 130 °C로 설정된 건조 영역에서 30 분간 반송시켜 건조를 행하여 필름 단부를 슬릿하고, 폭 1.4 m, 또한 단부에 폭 1 cm, 높이 8 μ m의 널링을 갖는 막 두께 80 μ m의 셀룰로오스 에스테르 필름 1을 제조하여 권취하였다.

<주도팽액의 조성>

메틸렌클로라이드 300 중량부

에탄올 55.5 중량부

셀룰로오스 에스테르 1 100 중량부

가소제 1 10 중량부

UV-1 2 중량부

이어서, 상기 셀룰로오스 에스테르 필름 1 상에 마이크로 그라비아 코팅기에 의해 하기 중합체층을 도포·건조한 후, 텐터로 지지체마다 하기 표 1에 기재된 폭 방향의 연신 배율 및 연신 온도로 연신하고, 광학 보상 필름 1을 제조하였다. 이 필름의 리타레이션값은, Ro는 60 nm, Rt는 250 nm이다.

(용융 유연 제막법에 의한 지지체의 제조: 셀룰로오스 에스테르 필름 2 내지 22)

상기한 셀룰로오스 에스테르 2를 120 °C에서 1 시간 동안 건조 공기 중에서 열 처리하고, 건조 공기 중에서 실온까지 방냉하였다. 건조한 셀룰로오스 에스테르 90 중량부에 대하여, 표 1의 구성으로 셀룰로오스 에스테르 이외의 가소제, 첨가제를 상기 중량부 첨가하고, 헨셀 믹서로 혼합한 후, 압출기를 사용하여 가열하고 펠릿을 제조하여 방냉하였다.

얻어진 펠릿은 공기를 유통시킨 열풍 건조기를 사용하여 105 °C에서 2 시간 동안 건조시켜 수분을 제거하였다. 이어서, 상기 펠릿을 사용하고, 립 폭 1.5 m의 코트 행거 타입의 T 다이를 갖는 단축 압출기(미쓰비시 주고교 가부시끼가이샤 제조: 스크류 직경 90 mm, T 다이 립부 재질은 탄화 텅스텐)를 사용하여 용융 압출 성형하여 셀룰로오스 에스테르 필름을 제조하였다. 압출 성형은 클래스 10000 이하의 청정실 내에서, 용융 온도 230 °C, T 다이 온도 240 °C의 성형 조건으로 행하였다. 얻어진 필름은 길이 방향에 1.1배로 연신하고, 이어서 텐터 장치를 사용하여 폭 방향에 1.배로 연신하여 막 두께 80 μ m, 폭 1.4 m의 셀룰로오스 에스테르 필름을 얻었다. 필름 양쪽 단부에는 폭 1 cm, 평균 높이 8 μ m의 널링 가공을 실시하여 권취 셀룰로오스 에스테르 필름 2를 제조하였다. 또한 표 1에 기재되어 있는 바와 같이, 셀룰로오스 에스테르, 첨가제, 용융 온도를 변경한 것 이외에는, 동일하게 하여 셀룰로오스 에스테르 필름 3 내지 22를 제조하였다.

이어서, 제조한 셀룰로오스 에스테르 필름 2를 사용하여 마이크로 그라비아 코팅기에 의해 하기 중합체층을 도포·건조한 후, 텐터로 지지체마다 표 1에 기재한 폭 방향의 연신 배율 및 연신 온도로 연신하고, 광학 보상 필름 2를 제조하였다. 이 필름의 리타레이션값은, Ro는 60 nm, Rt은 250 nm였다.

<중합체층>

2,2'-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물과, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐로부터 합성된 중량 평균 분자량 5.9만의 폴리이미드의 15 중량% 시클로헥사논 용액을, 표 1에 기재된 용액 유연 또는 용융 유연 셀룰로오스 에스테르 필름 상에 마이크로 그라비아 코팅기로 도포하고, 이어서 표 1에 기재된 연신 온도, 연신 배율이 되도록 셀룰로오스 에스테르 필름마다 연신/건조하여 막 두께 6 μ m의 중합체층을 형성하였다.

또한, 광학 보상 필름 2의 제조와 마찬가지로 하여 표 1에 기재된 구성으로 셀룰로오스 에스테르 필름, 연신 온도를 각각 변경하고, 중합체층을 도설한 광학 보상 필름 3 내지 22를 얻었다.

[표 1]

광학 보상 필름 번호	제막법	※ 1	※ 2	가소제 번호	자외선 흡수제 번호	첨가제 번호	용융 온도	폭 방향 연신 배율	연신 온도	비고
1	용액유연	1	1	1	UV-1	—	—	1.2 배	150°C	비교예
2	용융유연	2	2	1	UV-1	—	230°C	1.2 배	150°C	본 발명
3	용융유연	3	2	1	UV-1	1	230°C	1.2 배	150°C	본 발명
4	용융유연	4	3	1	UV-1	1	230°C	1.2 배	150°C	본 발명
5	용융유연	5	3	2	UV-2	1	230°C	1.2 배	150°C	본 발명
6	용융유연	6	3	3	UV-2	1	230°C	1.2 배	150°C	본 발명
7	용융유연	7	3	4	UV-2	1	230°C	1.2 배	150°C	본 발명
8	용융유연	8	3	5	UV-2	1	230°C	1.2 배	150°C	본 발명
9	용융유연	9	3	2	UV-2	1	230°C	1.2 배	125°C	본 발명
10	용융유연	10	3	2	UV-2	1	230°C	1.2 배	130°C	본 발명
11	용융유연	11	3	2	UV-2	1	200°C	1.2 배	165°C	본 발명
12	용융유연	12	3	2	UV-2	1	200°C	1.2 배	160°C	본 발명
13	용융유연	13	3	2	UV-2/3	1, 2, 3	230°C	1.2 배	150°C	본 발명
14	용융유연	14	3	2	UV-2/4	1, 2, 3	230°C	1.2 배	150°C	본 발명
15	용융유연	15	3	2	UV-2/5	1, 2, 3	230°C	1.2 배	150°C	본 발명
16	용융유연	16	3	2	UV-3/4	1, 2, 3	230°C	1.2 배	150°C	본 발명
17	용융유연	17	3	2	UV-3/5	1, 2, 3	230°C	1.2 배	150°C	본 발명
18	용융유연	18	3	2	UV-3/6	1, 2, 3	230°C	1.2 배	150°C	본 발명
19	용융유연	19	4	2	UV-3/5	1, 2, 3	230°C	1.2 배	150°C	본 발명
20	용융유연	20	5	2	UV-3/5	1, 2, 3	230°C	1.2 배	150°C	본 발명
21	용융유연	21	6	2	UV-3/5	1, 2, 3	230°C	1.2 배	150°C	비교예
22	용융유연	22	7	2	UV-3/5	1, 2, 3	230°C	1.2 배	150°C	본 발명

※ 1 : 셀룰로오스에스테르 필름 번호

※ 2 : 셀룰로오스에스테르 번호

(평가)

얻어진 광학 보상 필름을 사용하여 리타레이션 변동, 헤이즈를 각각 측정하고, 그 평가 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

광학 보상 필름 번호	헤이즈	리타레이션의 변동	액정 표시 장치의 시인성	비고
1	×	×	×	비교예
2	△	○	○	본 발명
3	△	○	○	본 발명
4	△	○	○	본 발명
5	○	○	○	본 발명
6	○	○	○	본 발명
7	○	○	○	본 발명
8	○	○	○	본 발명
9	△	△	△	본 발명
10	○	○	○	본 발명
11	△	△	△	본 발명
12	○	○	○	본 발명
13	○	○	○	본 발명
14	◎	◎	◎	본 발명
15	◎	◎	◎	본 발명
16	◎	◎	◎	본 발명
17	◎	◎	◎	본 발명
18	○	○	○	본 발명
19	◎	◎	◎	본 발명
20	◎	◎	◎	본 발명
21	×	△	×	비교예
22	○	○	○	본 발명

본 발명의 광학 보상 필름 2 내지 20, 22는 용융 제막된 셀룰로오스 에스테르 필름 상에 중합체층을 도설하고, 지지체마다 연신함으로써, 메틸렌클로라이드 용매를 사용하여 용액 유연법으로 형성된 셀룰로오스 에스테르 필름을 사용한 광학 보상 필름 1에 비해 리타레이션값의 발현, 리타레이션 변동, 헤이즈가 종합적으로 우수하다는 것을 알 수 있다.

또한, 인산 에스테르계 가소제로서 트리페닐포스페이트를 사용한 본 발명의 광학 보상 필름 2 내지 4는 본 발명의 효과가 약간 저하되어 있는 것, 연신 온도가 본 발명의 바람직한 범위의 하한, 상한을 초과한 수준인 광학 보상 필름 9, 11은 본 발명의 효과가 약간 저하하고 있는 것을 알 수 있다.

또한, 본 발명에 바람직한 셀룰로오스 에스테르 및 자외선 흡수제를 병용한 광학 보상 필름 14 내지 17, 19, 20, 22는 어느 특성도 우수하다는 것을 알 수 있다.

<실시예 2>

실시예 1에서 제조한 셀룰로오스 에스테르 필름 14 위에 하기 하드 코팅층 및 반사 방지층을 형성하고, 반사 방지층이 부착된 하드 코팅 필름을 제조하였다.

<<하드 코팅층 및 백 코팅층을 갖는 셀룰로오스 에스테르 필름의 제조>>

상기 제조한 셀룰로오스 에스테르 필름 14 상에, 하기의 하드 코팅층용 도포액 1을 공극 직경 0.4 μm 의 폴리프로필렌제 필터로 여과하여 하드 코팅층 도포액 1을 제조하고, 이것을 마이크로 그라비아 코팅기를 사용하여 도포하고, 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조한 후, 자외선 램프를 사용하여 조사부의 조도가 100 mW/cm^2 이고, 조사량을 0.1 J/cm^2 로 하여 도포층을 경화시키고, 건식 막 두께 7 μm 의 하드 코팅층 1을 형성하여 하드 코팅 필름을 제조하였다.

<하드 코팅층 도포액 1>

하기 재료를 교반, 혼합하여 하드 코팅층 도포액 1이라 하였다.

아크릴 단량체; KAYARAD DPHA(디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 닛본 가야꾸제) 220 중량부

이르가큐어 184(시바 스페셜티 케미컬즈(주)제) 20 중량부

프로필렌글리콜 모노메틸에테르 110 중량부

아세트산에틸 110 중량부

또한, 하기 백 코팅층 조성물을 웨트 막 두께 10 μm 가 되도록 압출 코팅기로 도포하고, 85 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조하여 권취하고, 백 코팅층을 설치하였다.

<백 코팅층 조성물>

아세톤 54 중량부

메틸에틸케톤 24 중량부

메탄올 22 중량부

디아세틸셀룰로오스 0.6 중량부

초미립자 실리카 2 % 아세톤 분산액(닛본 에어로실(주)제 에어로실 200 V) 0.2 중량부

<<반사 방지 필름의 제조>>

상기 제조한 하드 코팅 필름 1 상에, 하기와 같이 고굴절률층, 이어서 저굴절률층의 순서로 반사 방지층을 도설하고, 반사 방지층이 부착된 하드 코팅 필름을 제조하였다.

(반사 방지층의 제조:고굴절률층)

하드 코팅 필름 상에, 하기 고굴절률층 도포 조성물 1을 압출 코팅기로 도포하고, 80 ℃에서 1 분간 건조시키고, 이어서 자외선을 0.1 J/cm² 조사하여 경화시킨 후, 100 ℃에서 1 분간 열 경화시키고, 두께가 78 nm가 되도록 고굴절률층 1을 설치하였다.

이 고굴절률층의 굴절률은 1.62였다.

<고굴절률층 도포 조성물 1>

금속 산화물 미립자의 이소프로필알코올 용액(고형분 20 %, ITO 입자, 입경 5 nm) 55 중량부

금속 화합물: Ti(OBu)₄(테트라-n-부톡시티탄) 1.3 중량부

전리 방사선 경화형 에스테르: 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트

3.2 중량부

광 중합 개시제: 이르가큐어 184(시바 스페셜티 케미컬즈(주)제)

0.8 중량부

직쇄 디메틸 실리콘-EO 블록 공중합체(FZ-2207, 닛본 유니카(주)제)의 10 % 프로필렌글리콜 모노메틸에테르액 1.5 중량부

프로필렌글리콜 모노메틸에테르 120 중량부

이소프로필알코올 240 중량부

메틸에틸케톤 40 중량부

(반사 방지층의 제조: 저굴절률층)

상기 고굴절률층 상에, 하기의 저굴절률층 도포 조성물 1을 압출 코팅기로 도포하고, 100 ℃에서 1 분간 건조시킨 후, 자외선을 0.1 J/cm² 조사하여 경화시킨 후, 120 ℃에서 5 분간 열 경화시켜 두께 95 nm가 되도록 저굴절률층을 설치하였다. 반사 방지층이 부착된 하드 코팅 필름 1을 제조하였다. 또한, 이 저굴절률층의 굴절률은 1.37이었다.

(저굴절률층 도포 조성물 1의 제조)

(테트라에톡시실란 가수분해물 A의 제조)

테트라에톡시실란 289 g과 에탄올 553 g을 혼화하고, 이것에 0.15 % 아세트산 수용액 157 g을 첨가하고, 25 ℃의 수조 중에서 30 시간 동안 교반함으로써 가수분해물 A를 제조하였다.

테트라에톡시실란 가수분해물 A 110 중량부

중공 실리카계 미립자(하기 P-2) 30 중량부

KBM503(실란 커플링제, 신에쓰 가가꾸(주)제) 4 중량부

직쇄 디메틸 실리콘-EO 블록 공중합체(FZ-2207, 닛본 유니카(주)제)의 10 % 프로필렌글리콜 모노메틸에테르액 3 중량부

프로필렌글리콜 모노메틸에테르 400 중량부

이소프로필알코올 400 중량부

<중공 실리카계 미립자 P-2의 제조>

평균 입경 5 nm, SiO_2 농도 20 중량%의 실리카졸 100 g과 순수한 물 1900 g의 혼합물을 80 °C로 가온하였다. 이 반응 모액의 pH는 10.5이고, 동일한 모액에 SiO_2 로서 0.98 중량%의 규산나트륨 수용액 9000 g과 Al_2O_3 로서 1.02 중량%의 알루미늄산나트륨 수용액 9000 g을 동시에 첨가하였다. 그 사이, 반응액의 온도를 80 °C에서 유지하였다. 반응액의 pH는 첨가 직후 12.5로 상승하고, 그 후 거의 변화하지 않았다. 첨가 종료 후, 반응액을 실온까지 냉각하고, 한외 여과막으로 세정하여 고형분 농도 20 중량%의 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 핵 입자 분산액을 제조하였다. (공정(a))

이 핵 입자 분산액 500 g에 순수 1700 g을 첨가하여 98 °C로 가온하고, 이 온도를 유지하면서, 규산나트륨 수용액을 양이온 교환 에스테르로 탈알칼리하여 얻어진 규산액(SiO_2 농도 3.5 중량%) 3000 g을 첨가하여 제1 실리카 피복층을 형성한 핵 입자의 분산액을 얻었다. (공정(b))

이어서, 한외 여과막으로 세정하여 고형분 농도 13 중량%가 된 제1 실리카 피복층을 형성한 핵 입자 분산액 500 g에 순수한 물 1125 g을 첨가하고, 추가로 진한 염산(35.5 %)을 적하하여 pH 1.0으로 하고, 탈알루미늄 처리를 행하였다. 이어서, pH 3의 염산 수용액 10 l와 순수한 물 5 l를 첨가하면서 한외 여과막으로 용해한 알루미늄염을 분리하고, 제1 실리카 피복층을 형성한 핵 입자의 구성 성분의 일부를 제거한 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 다공질 입자의 분산액을 제조하였다 (공정(c)). 상기 다공질 입자 분산액 1500 g과, 순수한 물 500 g, 에탄올 1,750 g 및 28 % 암모니아수 626 g과의 혼합액을 35 °C로 가온한 후, 에틸실리케이트(SiO_2 28 중량%) 104 g을 첨가하고, 제1 실리카 피복층을 형성한 다공질 입자의 표면을 에틸실리케이트의 가수분해 중축합물로 피복하여 제2 실리카 피복층을 형성하였다. 이어서, 한외 여과막을 사용하여 용매를 에탄올로 치환한 고형분 농도 20 중량%의 중공 실리카계 미립자 (P-2)의 분산액을 제조하였다.

이 중공 실리카계 미립자의 제1 실리카 피복층의 두께는 3 nm, 평균 입경은 47 nm, MOx/SiO_2 (몰비)는 0.0017, 굴절률은 1.28이었다. 여기서, 평균 입경은 동적 광 산란법에 의해 측정하였다.

(반사율)

분광 광도계(U-4000, 히타치 세이사꾸쇼 제조)를 이용하여, 380 내지 780 nm의 파장 영역에서, 입사각 5°에서의 분광 반사율을 측정하였다. 반사 방지 성능은 넓은 파장 영역에서 반사율이 작을수록 양호하기 때문에, 측정 결과로부터 450 내지 650 nm에서의 최저 반사율을 구하였다. 측정은 관찰측의 이면을 조면화 처리한 후, 흑색의 분무를 사용하여 광 흡수 처리를 행하고, 필름 이면에서의 빛의 반사를 방지하여, 반사율의 측정을 행하였다.

그 결과, 반사 방지층이 부착된 하드 코팅 필름 1의 반사율은 0.4 %였다.

<<편광판의 제조>>

<시인측 편광판의 제조>

이어서, 두께가 75 μm 인 폴리비닐알코올 필름을 1축 연신(온도 110 °C, 연신 배율 5배)하였다. 이것을 요오드 0.075 g, 요오드화칼륨 5 g, 물 100 g을 포함하는 수용액에 60 초간 침지하고, 이어서 요오드화칼륨 6 g, 붕산 7.5 g, 물 100 g을 포함하는 68 °C의 수용액에 침지하였다. 이것을 수세, 건조하여 편광막을 얻었다.

이어서, 하기 공정 1 내지 5에 따라서 편광막과 상기 반사 방지층이 부착된 하드 코팅 필름 1, 상기 제조한 셀룰로오스 에스테르 필름 14를 접합시켜 편광판을 제조하였다.

공정 1: 60 ℃의 2 몰/ℓ의 수산화나트륨 용액에 90 초간 침지하고, 이어서 수세하고 건조하여, 편광자와 접합하는 측을 비누화한 용융 셀룰로오스 에스테르 필름 14, 반사 방지층이 부착된 하드 코팅 필름 1을 얻었다.

공정 2: 상기 편광막을 고형분 2 중량%의 폴리비닐알코올 접착제층 중에 1 내지 2 초간 침지하였다.

공정 3: 공정 2에서 편광막에 부착한 과잉의 접착제를 가볍게 닦아서 제거하고, 이것을 공정 1에서 처리한 셀룰로오스 에스테르 필름 14, 반사 방지층이 부착된 하드 코팅 필름 1의 위에 올려 적층하였다.

공정 4: 공정 3에서 적층한 셀룰로오스 에스테르 필름 14와 편광막과 반사 방지층이 부착된 하드 코팅 필름 1을 압력 20 내지 30 N/cm², 반송 스피드는 약 2 m/분으로 접합하였다.

공정 5: 80 ℃의 건조기 중에 공정 4에서 제조한 편광막과 셀룰로오스 에스테르 필름 14, 반사 방지층이 부착된 하드 코팅 필름 1을 접합시킨 시료를 2 분간 건조하여 시인측 편광판을 제조하였다.

<백 라이트측 편광판의 제조>

상기 제조한 편광막, 실시예 1에서 제조한 광학 보상 필름 1 내지 22, 이면측에 상기 제조한 셀룰로오스 에스테르 필름 14를 사용하고, 상기 공정 1 내지 5에 따라서 백 라이트측 편광판 1 내지 22를 제조하였다. 또한, 편광막에 대하여 광학 보상 필름은 중합체층이 외측이 되도록 접합하였다.

<<액정 표시 장치의 제조>>

액정 패널을 이하와 같이 하여 제조하고, 액정 표시 장치로서의 특성을 평가하였다.

시판되고 있는 VA형 액정 표시 장치(30 V형, 직하형 백 라이트)의 액정셀의 백 라이트측 편광판 및 시인측 편광판을 박리하고, 미리 접합되어 있던 편광판의 편광축과 합치도록, 백 라이트측 편광판 1 내지 22의 광학 보상 필름측을 액정셀에, 및 시인측 편광판의 반사 방지층측이 외측이 되도록 점착층을 개재시켜 액정셀에 접착하고, 액정 표시 장치 1 내지 22를 제조하였다.

(평가)

<시인성>

제조한 액정 표시 장치를 60 ℃, 90 % RH 환경하에서, 직하형 백 라이트를 점등하여 1000 시간의 내구성 시험을 행한 후, 추가로 실온에서 백 라이트를 점등하여 5 시간 후, 화면을 흑색 표시하고 육안으로 관찰하여 이하의 순위를 부여하였다.

◎: 흑색이 또렷하게 보이고, 선명하며, 색 얼룩은 인정되지 않음

○: 흑색이 또렷하게 보이고, 선명하지만, 약간 색 얼룩이 인정됨

△: 흑색의 또렷함이 약간 없고, 선명함이 약간 낮으며, 색 얼룩이 인정됨

×: 흑색의 또렷함이 없고, 선명함이 낮으며, 색 얼룩이 염려됨

이상의 평가 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2로부터 본 발명의 액정 표시 장치 2 내지 20, 22는 비교예에 대하여 고온 고습하에서 직하형 백 라이트를 장시간 점등시킨 후에도, 시인성이 우수하다는 것이 명백하다.

특히, 본 발명에 바람직한 셀룰로오스 에스테르 및 자외선 흡수제를 병용한 광학 보상 필름 14 내지 17, 19, 20, 22는 시인성이 뛰어나고 양호하다.

발명의 효과

본 발명에 의해, 헤이즈가 낮고, 리타데이션의 균일성이 우수한 광학 보상 필름, 이 광학 보상 필름의 제조 방법, 및 LED 등의 직하형 백 라이트에 의한 발열이나 환경 변동에 의한 시인성의 변화가 현저히 감소되고, 색 재현성이 우수한 편광판, 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

잔류 황산량이 0.1 내지 50 ppm의 범위인 셀룰로오스 수지를 함유하는 조성물을 용융 유연 제막함으로써 셀룰로오스 수지 필름을 제조하고, 상기 셀룰로오스 수지 필름 상에 중합체층을 도설하여 연신하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름의 제조 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 중합체층이 폴리에테르케톤, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리아미드이미드 및 폴리에스테르이미드로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름의 제조 방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 셀룰로오스 수지 필름에 포함되는 셀룰로오스 수지가 총 아실기 치환도 2.5 내지 2.9, 수 평균 분자량(Mn) 60000 내지 200000인 혼합 지방산 에스테르인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름의 제조 방법.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 잔류 황산량이 0.1 내지 45 ppm의 범위인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름의 제조 방법.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물이 자외선 흡수제를 포함하고, 이 자외선 흡수제의 중량 평균 분자량이 490 내지 50000의 범위인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름의 제조 방법.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물이 가소제를 포함하고, 상기 가소제의 1종 이상이 다가 알코올에스테르계 가소제, 폴리에스테르계 가소제, 시트르산 에스테르계 가소제 및 프탈산 에스테르계 가소제로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름의 제조 방법.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물이 힌더드(hindered) 아민계 또는 힌더드 페놀계 화합물을 0.01 내지 5 중량% 함유하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름의 제조 방법.

청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 연신할 때의 연신 온도 B가 하기 수학적 식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름의 제조 방법.

<수학적 식 1>

$$\text{용융 온도 A} - 100\text{ }^{\circ}\text{C} \leq \text{연신 온도 B} \leq \text{용융 온도 A} - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$$

단, 용융 온도 A는 셀룰로오스 수지 필름의 용융 유연시의 온도를 나타낸다.

청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 광학 보상 필름의 제조 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

청구항 10.

적어도 한쪽면에 제9항에 기재된 광학 보상 필름을 갖는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 11.

제10항에 기재된 편광판을 적어도 한쪽면에 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

청구항 12.

제11항에 있어서, 직하형 백 라이트를 사용하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

专利名称(译)	光学补偿膜，光学补偿膜的制造方法，偏振片和液晶显示器		
公开(公告)号	KR1020060103127A	公开(公告)日	2006-09-28
申请号	KR1020060025904	申请日	2006-03-22
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达的先进的层公司		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达的先进的层公司		
[标]发明人	MURAKAMI TAKASHI		
发明人	MURAKAMI, TAKASHI		
IPC分类号	G02F1/1335		
CPC分类号	C09K19/3068 G02B5/3033 G02B5/3083 Y10T428/1036 Y10T428/105		
代理人(译)	CHU，晟敏		
优先权	2005088152 2005-03-25 JP 2006026238 2006-02-02 JP		
其他公开文献	KR101189947B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的一个目的是提供一种具有低雾度和优异的延迟均匀性的光学补偿薄膜，一种制造光学补偿薄膜的方法，以及由于直接产生的热量产生的可见度的降低。并且偏振片和液晶显示装置具有优异的颜色再现性。本发明的光学补偿薄膜的制造方法包括以下步骤：通过熔融-柔性成膜制备含有纤维素树脂的组合物的纤维素树脂薄膜，所述纤维素树脂具有0.1-50ppm的残留硫酸，并在所述纤维素树脂薄膜上形成聚合物层而且，其特征在于。指数方面 光学补偿膜，偏光板，液晶显示器

