



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0039931
(43) 공개일자 2008년05월07일

(51) Int. Cl.

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

(21) 출원번호 10-2008-7004437

(22) 출원일자 2008년02월25일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년02월25일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/316573

국제출원일자 2006년08월24일

(87) 국제공개번호 WO 2007/026593

국제공개일자 2007년03월08일

(30) 우선권주장

JP-P-2005-00249037 2005년08월30일 일본(JP)

(71) 출원인

코니카 미놀타 옵토 인코포레이티드

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

(72) 발명자

다사까, 고지

일본 1928505 도쿄 하치오지시 이시카와마치 2970
코니카 미놀타옵토 인코포레이티드 내

(74) 대리인

이석재, 장수길

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 액정 표시 장치

(57) 요약

본 발명의 액정 표시 장치는 휘도 향상 필름, 편광판 (A), 액정셀, 편광판 (B)가 이 순서대로 적층되어 이루어지는 액정 표시 장치에 있어서, 편광판 (A)의 휘도 향상 필름층의 편광판 보호 필름이 셀룰로오스에스테르이고, 하기 수학식 I로 표시되는 면내 리타레이션 Ro(550)가 0 내지 5 nm의 범위이며, 하기 수학식 II로 표시되는 두께 방향의 리타레이션 Rt(550)가 -15 내지 15 nm의 범위인 것을 특징으로 한다.

<수학식 I>

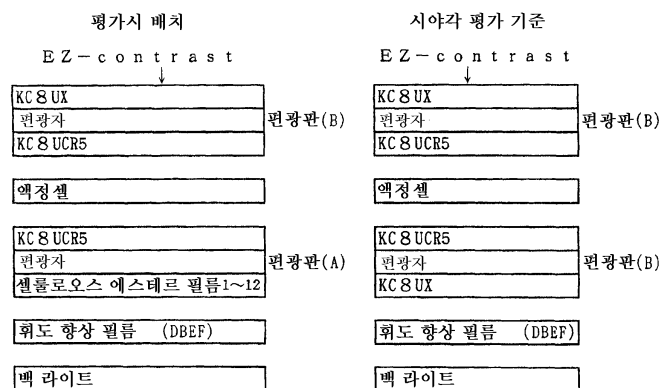
$$Ro(550)=(Nx-Ny) \times d$$

<수학식 II>

$$Rt(550)=\{(Nx+Ny)/2-Nz\} \times d$$

[식 중, Nx, Ny는 필름 면내에서의 굴절률의 최대, 최소값을, Nz는 두께 방향의 굴절률을, d는 필름의 막 두께 (nm)를 나타내고, Ro(550) 및 Rt(550)는 각각 파장 550 nm에서의 리타레이션을 나타냄]

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

휘도 향상 필름, 편광판 (A), 액정셀, 편광판 (B)가 이 순서대로 적층되어 이루어지는 액정 표시 장치에 있어서, 편광판 (A)의 휘도 향상 필름층의 편광판 보호 필름이 셀룰로오스에스테르이고, 하기 수학적 I로 표시되는 면내 리타레이션 $R_o(550)$ 가 0 내지 5 nm의 범위이며, 하기 수학적 II로 표시되는 두께 방향의 리타레이션 $R_t(550)$ 가 -15 내지 15 nm의 범위인 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

<수학적 I>

$$R_o(550) = (N_x - N_y) \times d$$

<수학적 II>

$$R_t(550) = \{(N_x + N_y) / 2 - N_z\} \times d$$

[식 중, N_x , N_y 는 필름 면내에서의 굴절률의 최대, 최소값을, N_z 는 두께 방향의 굴절률을, d 는 필름의 막 두께 (nm)를 나타내고, $R_o(550)$ 및 $R_t(550)$ 는 각각 파장 550 nm에서의 리타레이션을 나타냄]

청구항 2

제1항에 있어서, $R_o(400)$, $R_o(700)$ 를 각각 파장 400, 700 nm에서 측정했을 때의 면내 리타레이션, $R_t(400)$, $R_t(700)$ 를 각각 파장 400, 700 nm에서 측정했을 때의 두께 방향의 리타레이션으로 했을 때, 휘도 향상 필름층의 셀룰로오스에스테르 필름이 $R_o(400)$, $R_o(700)$ 가 각각 0 내지 5 nm의 범위이고, $R_t(400)$, $R_t(700)$ 가 각각 -15 내지 15 nm의 범위인 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

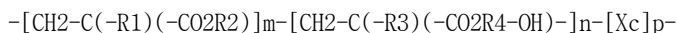
청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 휘도 향상 필름층의 셀룰로오스에스테르 필름이, 셀룰로오스에스테르와, 분자 내에 방향환과 친수성기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체 X_a 와 분자 내에 방향환을 갖지 않고 친수성기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체 X_b 를 공중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 2000 이상 30000 이하의 중합체 X 와, 방향환을 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체 Y_a 를 중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 500 이상 3000 이하의 중합체 Y 를 함유하고, 중합체 X 의 중량 평균 분자량이 중합체 Y 의 중량 평균 분자량보다 큰 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

청구항 4

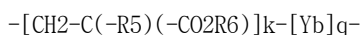
제3항에 있어서, 상기 중합체 X 가 하기 화학식 1-1로 표시되고, 상기 중합체 Y 가 하기 화학식 2-1로 표시되는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

<화학식 1-1>



(식 중, R_1 , R_3 은 H 또는 CH_3 을 나타내고, R_2 는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 시클로알킬기를 나타내며, R_4 는 $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 또는 $-\text{C}_3\text{H}_6-$ 을 나타내고, Xc 는 X_a , X_b 에 중합 가능한 단량체 단위를 나타내며, m , n 및 p 는 몰 조성비를 나타내되, 단 $m \neq 0$, $n \neq 0$, $m+n+p=100$ 임)

<화학식 2-1>



(식 중, R_5 는 H 또는 CH_3 을 나타내고, R_6 은 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타내며, Yb 는 Y_a 와 공중합 가능한 단량체 단위를 나타내고, k 및 q 는 몰 조성비를 나타내되, 단 $k \neq 0$, $k+q=100$ 임)

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 편광판 (A)의 휘도 향상 필름층의 셀룰로오스에스테르 필름이, 휘도 향상 필름에 면하는 측에 막 두께 1 내지 20 μ 의 하드 코팅층을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 셀룰로오스에스테르 필름의 막 두께가 20 내지 60 μm 인 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 액정 표시 장치에 관한 것이고, 보다 상세하게는 경사 방향에서의 휘도의 손실을 저감시켜 휘도를 상승시킨 액정 표시 장치에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 현재, 액정 표시 장치는 추가적인 저소비 전력화, 휘도 향상화, 시야각 확대화의 요망이 있다. 투과형 액정 표시 장치의 고휘도화는 백 라이트의 광량을 높임으로써 달성할 수 있지만, 동시에 소비 전력의 증가, 열의 발생, 액정 표시 장치의 대형화라는 문제를 야기한다. 고휘도화를 달성하는 다른 방법으로서 휘도 향상 필름을 백 라이트와 편광판 사이에 설치하는 것이 유효한 수단이고, 현재 널리 사용되고 있다. 휘도 향상 필름은 백 라이트층으로부터 온 빛 중 편광판을 투과하는 편광을 선택적으로 투과시켜 흡수되는 빛을 저감시킴으로써 휘도 향상을 달성하고 있다. 또한 편광판에 흡수되는 편광은 선택적으로 반사시켜 재이용함으로써, 편광판에 의해 흡수되는 빛을 저감시킴으로써 휘도 향상을 달성하고 있다.
- <3> 현재 액정 표시 장치에 주로 사용되고 있는 편광판은 편광자인 폴리비닐알코올 필름을 2장의 트리아세틸셀룰로오스 필름(이하 TAC 필름)을 이용하여 접합한 구조로 되어 있다. TAC 필름은 높은 투명성, 작은 리타레이션, 편광자와의 접촉성의 용이함 등을 특징으로 한다. 그러나 TAC 필름은 특히 두께 방향에서 리타레이션을 가지고 있다. 휘도 향상 필름을 사용한 경우, 경사 방향의 직선 편광은 TAC 필름의 두께 방향의 리타레이션에 의해 타원 편광으로 변환된다. 이에 따라, 편광자에서의 빛의 흡수에 의해 경사 방향에서의 휘도의 저하를 야기하고 있었다. 하기 특허 문헌 1에서는, 마찬가지로의 구성으로 편광판 보호 필름의 위상차를 작게 함으로써 컬러 시프트의 문제를 해결하고 있다. 그러나 이 기술은 비셀룰로오스계의 열가소성 수지를 이용하고 있고, 편광자와의 접촉성이 불충분하고 열의 영향에 의해 편광자와의 접촉이 박리되기 쉽다는 결점을 갖고 있었다.
- <4> 또한, 백 라이트층의 편광판 보호 필름은 고온에 노출되기 때문에 위상차의 변동이나 얼룩을 야기하기 쉽고, 휘도의 균일성에 변화가 발생하기 쉽다는 문제가 있었다.
- <5> 특허 문헌 1: 일본 특허 공개 제2004-271846호 공보

발명의 상세한 설명

- <6> 본 발명의 목적은, 액정 표시 장치에서의 경사 방향에서의 빛 이용 효율의 저하를 방지하고, 특히 경사 방향에서의 휘도를 상승시켜 시야각을 확대한 액정 표시 장치를 제공하는 것에 있다.
- <7> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 양태 중 하나는, 휘도 향상 필름, 편광판 (A), 액정셀, 편광판 (B)가 이 순서대로 적층되어 이루어지는 액정 표시 장치에 있어서, 편광판 (A)의 휘도 향상 필름층의 편광판 보호 필름이 셀룰로오스에스테르이고, 하기 수식식 I로 표시되는 면내 리타레이션 $R_o(550)$ 가 0 내지 5 nm의 범위이고, 하기 수식식 II로 표시되는 두께 방향의 리타레이션 $R_t(550)$ 가 -15 내지 15 nm의 범위인 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치에 있다.

실시예

- <240> 이하에 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- <241> (평가 방법)
- <242> 이하에 본 발명에 대한 평가 방법에 대해서 통합하여 기재한다.
- <243> (분자량 측정)
- <244> 중량 평균 분자량의 측정은 고속 액체 크로마토그래피를 이용하여 측정하였다.

- <245> 측정 조건은 이하와 같다.
- <246> 용매: 메틸렌클로라이드
- <247> 칼럼: 쇼텍스 K806, K805, K803G(쇼와 덴코(주)제)를 3개 접속하여 사용함)
- <248> 칼럼 온도: 25 ℃
- <249> 시료 농도: 0.1 질량%
- <250> 검출기: RI Model 504(GL 사이언스사제)
- <251> 펌프: L6000(히타치 세이사쿠쇼(주)제)
- <252> 유량: 1.0 ml/분
- <253> 교정 곡선: 표준 폴리스티렌 STK standard 폴리스티렌(도소(주)제) Mw=1000000 내지 500까지의 13 샘플에 의한 교정 곡선을 사용하였다. 13 샘플은 거의 등간격으로 이용한다.
- <254> (리타레이션 측정 R_o , R_t)
- <255> 자동 굴절률계(오지 게이소꾸 기키(주)제, KOBRA-21ADH)를 이용하여 필름상 시료를 23 ℃, 55 % RH의 환경하에서, 400, 550, 700 nm의 파장에서 3차원 굴절률 측정을 행하고, 굴절률 n_x , n_y , n_z 를 구하였다. 수학적 I에 따라서 면내 방향의 리타레이션 R_o 를, 수학적 II에 따라서 두께 방향의 리타레이션 R_t 를 산출하였다.
- <256> <수학적 I>
- <257> $R_o(*) = (n_x - n_y) \times d$
- <258> <수학적 II>
- <259> $R_{th}(*) = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$
- <260> (식 중, 시료에서의 면내의 지상측 방향의 굴절률을 n_x , 면내에서 지상측에 직교하는 방향의 굴절률을 n_y , 필름의 두께 방향의 굴절률을 n_z , d 는 필름의 두께(nm), *는 측정 파장을 각각 나타낸다. 예를 들면, $R_o(400)$ 은 400 nm에서 측정했을 때를 나타냄)
- <261> <실시예 1>
- <262> (중합체 X의 합성)
- <263> 교반기, 2개의 적하 깔때기, 가스 도입관 및 온도계가 장착된 유리 플라스크에 하기 표 1에 기재된 종류 및 비율의 단량체 Xa, Xb 혼합액 40 g, 연쇄 이동제인 머캅토프로피온산 2 g 및 톨루엔 30 g을 넣고, 90 ℃로 승온하였다. 그 후, 한쪽의 적하 깔때기로부터, 표 1에 기재된 종류 및 비율의 단량체 Xa, Xb 혼합액 60 g을 3 시간에 걸쳐 적하함과 동시에, 다른 한쪽의 깔때기로부터 톨루엔 14 g에 용해시킨 아조비스이소부티로니트릴 0.4 g을 3 시간에 걸쳐 적하하였다. 그 후 추가로, 톨루엔 56 g에 용해시킨 아조비스이소부티로니트릴 0.6 g을 2 시간에 걸쳐 적하한 후, 추가로 2 시간 동안 반응을 계속시켜 중합체 X를 얻었다. 상기 중합체 X의 중량 평균 분자량은 상기 측정법에 의해 측정하였다.
- <264> (중합체 Y의 합성)
- <265> 일본 특허 공개 제2000-128911호 공보에 기재된 중합 방법에 의해 괴상 중합을 행하였다. 즉, 교반기, 질소 가스 도입관, 온도계, 투입구 및 환류 냉각관을 구비한 플라스크에 단량체로서 하기 메틸아크릴레이트를 투입하고, 질소 가스를 도입하여 플라스크 내를 질소 가스로 치환한 하기 티오글리세롤을 교반하에 첨가하였다.
- <266> 티오글리세롤 첨가 후, 4 시간 동안 중합을 행하고, 내용물을 실온으로 복귀하고, 그것에 벤조퀴논 5 질량% 테트라히드로푸란 용액을 20 질량부 첨가하여 중합을 정지시켰다. 내용물을 증발기에 옮기고, 80 ℃에서 감압하에 테트라히드로푸란, 잔존 단량체 및 잔존 티오글리세롤을 제거하고, 중합체 Y를 얻었다. 상기 중합체 Y의 중량 평균 분자량은 상기 측정법에 의해 측정하였다.
- <267> 메틸아크릴레이트 100 질량부
- <268> 티오글리세롤 5 질량부

- <269> (셀룰로오스에스테르 필름 1 내지 6의 제조)
- <270> (도프액의 제조)
- <271> 셀룰로오스에스테르(린터면으로부터 합성된 셀룰로오스트리아세테이트, Mn=148000, Mw=310000, Mw/Mn=2.1, 아세틸기 치환도 2.92) 100 질량부
- <272> 중합체 X 표 1 기재부
- <273> 중합체 Y 표 1 기재부
- <274> 메틸렌클로라이드 430 질량부
- <275> 에탄올 40 질량부
- <276> 티누빈 109(시바 스페셜티 케미컬즈(주)제) 1.5 질량부
- <277> 티누빈 171(시바 스페셜티 케미컬즈(주)제) 0.7 질량부
- <278> 에어로실 R972V(닛본 에어로실(주)제) 0.1 질량부
- <279> 표 1에 기재된 중합체 X, 중합체 Y 첨가 비율로 상기 도프액을 제조하고 이어서 니혼세이센(주)제 파인메트 NF로 여과하고, 벨트 유연 장치를 이용하여 온도 22 ℃, 2 m 폭으로 스테인레스 밴드 지지체에 균일하게 유연하였다. 스테인레스 밴드 지지체에서, 잔류 용제량이 100 %가 될 때까지 용매를 증발시키고, 박리 장력 162 N/m로 스테인레스 밴드 지지체 상으로부터 박리하였다. 박리한 셀룰로오스에스테르의 웹을 35 ℃에서 용매를 증발시키고, 1.6 m 폭으로 슬릿하고, 그 후, 텐터로 폭 방향으로 1.1배로 연신하면서 140 ℃의 건조 온도에서 건조시켰다. 이 때 텐터로 연신을 시작했을 때의 잔류 용제량은 10 %였다. 텐터에서의 연신 후 130 ℃에서 완화를 행한 후, 120 ℃, 130 ℃의 건조존을 다수개의 롤로 반송시키면서 건조를 종료시키고, 1.5 m 폭으로 슬릿하고, 필름 양끝에 폭 10 mm 높이 5 μm의 날링 가공을 실시하고, 초기 장력 220 N/m, 종 장력 110 N/m로 내경 6인치 코어에 권취하고, 표 1에 기재된 셀룰로오스에스테르 필름 1 내지 6을 얻었다. 스테인레스 밴드 지지체의 회전 속도와 텐터의 운전 속도로부터 산출되는 MD 방향의 연신 배율은 1.1배였다. 표 1에 기재된 셀룰로오스에스테르 필름의 잔류 용제량은 각각 0.1 %이고, 막 두께는 80 μm, 권수는 4000 m였다. 또한, 막 두께를 40 μm로 변경하고, 셀룰로오스에스테르 필름 1 내지 6과 동일하게 하여 표 1에 기재된 셀룰로오스에스테르 필름 7 내지 12를 얻었다. 표 1에 기재된 셀룰로오스에스테르 필름의 리타레이션값을 하기 표 2에 나타낸다.

표 1

MA : 메틸아크릴레이트
MMA : 메틸메타크릴레이트
HEMA : 2 - 히드록시에틸메타크릴레이트

셀룰로오스 에스테르 필름 번호	중합체 X				중합체 Y		필름 중합유량 (질량부)		셀룰로오스 에스테르 필름 두께 (μ m)	
	X a		X b		중량 평균 분자량	중량 평균 분자량	중합체 X	중합체 Y		
종류	비율 (질량부)	종류	비율 (질량부)	중량 평균 분자량					중류	중합체 X
1	MMA	80	HEMA	20	8500	MA	1000	12	5	80
2	MMA	90	HEMA	10	4000	MA	1000	12	5	80
3	MMA	80	HEMA	20	8500	MA	1000	13	7	80
4	MA	90	HEMA	10	4000	MA	1000	10	3	80
5	MA	90	HEMA	10	4000	MA	1000	18	10	80
6	MA	90	HEMA	10	4000	MA	1000	5	2	80
7	MMA	80	HEMA	20	8500	MA	1000	12	5	40
8	MMA	90	HEMA	10	4000	MA	1000	12	5	40
9	MMA	80	HEMA	20	8500	MA	1000	13	7	40
10	MA	90	HEMA	10	4000	MA	1000	9	2	40
11	MA	90	HEMA	10	4000	MA	1000	20	5	40
12	MA	90	HEMA	10	4000	MA	1000	2	2	40

표 2

셀룰로오스 에스테르 필름 번호	R O (400) (nm)	R O (550) (nm)	R O (700) (nm)	R t (400) (nm)	R t (550) (nm)	R t (700) (nm)
1	1	1	2	-1	-1	-1
2	0	2	2	0.5	0.5	0.5
3	0.5	1	1	-15	-15	-15
4	0.8	1	0.6	15	15	15
5	0	0	0	-18	-20	-21
6	1.2	1	0.9	18	20	22
7	0.5	0.5	1	-0.5	-0.5	-0.5
8	0	1	1	0.3	0.3	0.3
9	0.3	0.5	0.5	-14	-15	-15
10	0.4	0.5	0.3	15	15	15
11	0	0	0	-18	-19	-20
12	0.6	0.5	0.4	19	20	20

<편광판 (A)의 제조>

두께 120 μm 의 폴리비닐알코올 필름을 요오드 1 kg, 붕산 4 kg을 포함하는 수용액 100 kg에 침지하고 50 $^{\circ}C$ 에서 6배로 연신하여 편광자를 제조하였다. 이 편광자의 한쪽면에는 하기의 조건으로 알칼리 비누화 처리를 행한 표 1에 기재된 셀룰로오스에스테르 필름 1 내지 12를 완전 비누화형 폴리비닐알코올 5 % 수용액을 점착제로 이용하여 각각 접합시켰다. 또한, 편광자의 다른 한쪽면에는 코니카 미놀타 옵토(주)제 KC8UCR-5를 이용하여 마찬가지로 접합하여 편광판 (A) 1 내지 12를 제조하였다.

- <284> <알칼리 비누화 처리>
- <285> 비누화 공정 2N-NaOH 50 ℃ 90 초
- <286> 수세 공정 물 30 ℃ 45 초
- <287> 중화 공정 10 질량% HCl 30 ℃ 45 초
- <288> 수세 공정 물 30 ℃ 45 초
- <289> 상기 조건으로 필름 시료를 비누화, 수세, 중화, 수세의 순으로 행하고, 이어서 80 ℃에서 건조를 행하였다.
- <290> <편광판 (B)의 제조>
- <291> 편광판 제조시에 보호 필름으로서 코니카 미놀타 옵토(주)제 KC8UCR-5 및 KC8UX2M을 편광자의 양면에 이용한 것 이외에는 동일하게 하여 편광판 (B)를 제조하였다.
- <292> <휘도 향상 필름>
- <293> 3M사제 DBEF(이방성 다중 박막)를 이용하였다.
- <294> <액정 셀>
- <295> 후지쓰제 15형 액정 디스플레이 VL-150SD의 미리 접합되어 있던 양면의 편광판을 박리하여 평가에 이용하였다.
- <296> <액정 표시 장치의 제조>
- <297> 백 라이트측으로부터 휘도 향상 필름, 편광판 (A) 1 내지 12, 액정 셀, 편광판 (B)를 이 순서대로 적층하고 액정 표시 장치 1 내지 12를 제조하여 평가를 행하였다. 또한, 편광판 (A)의 휘도 향상 필름측에는 셀룰로오스에스테르 필름 1 내지 12가 면하도록 배치를 행하고, 편광판은 흡수축이 미리 액정셀에 대해서 있었던 방향과 일치하도록 배치하였다.
- <298> 또한, 편광판 (B)는 액정셀에 KC8UCR-5가 면하도록, 또한 편광판의 흡수축이 미리 액정셀에 대해서 있었던 방향과 일치하도록 배치하였다.
- <299> (평가)
- <300> <시야각 측정>
- <301> 시야각 특성의 평가에는 ELDIM사제 EZ-contrast를 이용하여 흑색 표시 및 백색 표시시의 투과광량을 측정하였다. 시야각의 평가는 콘트라스트=(백색 표시시의 투과광량: cd/cm^2)/(흑색 표시시의 투과광량: cd/cm^2)를 산출하여 평가를 행하였다. 액정 표시 장치의 평면 내이고, 통상 사용되는 배치에서의 상측 방향을 0°로 했을 때에 경사 45° 방향에서 콘트라스트 20의 값을 나타내는 각도가 얼마만큼 확대되었을지에 대해서 평가를 행하고, 결과를 표 2에 나타내었다. 또한, 평가시에는 열의 영향을 동일하게 유지하기 위해, 23 ℃, 55 %로 조정된 항온항습실 내에서 행하였다. 또한, 기 준으로는 편광판 (A) 대신에 편광판 (B)를 액정셀의 양면에 이용한 액정 표시 장치의 시야각 평가의 데이터를 이용하였다(도 1 참조).
- <302> 투과광량의 측정의 상세에 대해서 설명한다. 상기 측정기(EZ-contrast)의 센서를 액정 표시 장치의 평면 내의 특정점의 법선 상에 놓고, 센서를 동일한 점으로 향하면서, 일정한 거리를 유지하면서 점차 기울이고, 0° 내지 90°의 기울기 각도 범위에서 투과광량을 측정하였다. 단, 센서가 법선 상에 있을 때의 기울기를 0°로 한다. 이 측정을 액정 표시 장치의 평면 내에서 0°(상측 방향) 내지 360°의 전체 방향에 대해서 행하였다. 동일한 측정을 흑색 표시 및 백색 표시시에 대하여 각각 행하였다. 이들 결과로부터 각 방향, 각 각도에서의 상기 콘트라스트를 계산하였다. 도 2 내지 4에서, Y의 방향은 액정 표시 장치의 평면 내의 0°의 방향을 나타내고, X의 방향은 90°(수평 방향)의 방향을 나타낸다. 또한, 도면 중 특정점과 원점과의 거리는, 그 점의 방향으로 상기 측정기의 센서를 기울였을 때의 센서의 기울기를 나타낸다(법선 상의 기울기: 0°). 도 2 내지 4에서 곡선은 각각의 방향에서의 콘트라스트가 20이 되는 센서의 기울기를 나타낸다.
- <303> 하기 표 3으로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 액정 표시 장치는 경사 방향의 콘트라스트가 상승하고 있는 것을 알 수 있다. 또한, 도 4로부터 명백한 바와 같이, 비교품에 대하여 본 발명의 액정 표시 장치에서의 시야각은, 특히 45도 방향에서의 시야각이 확대되어 있는 것을 알 수 있다.

표 3

편광판 (A) 번호	휘도 향상 필름측 셀룰로오스 에스테르 필름 번호	액정측 셀룰로오스 에스테르 필름	콘트라스트 확대 값	비 고
1	1	KC8UCR5	11°	본 발명
2	2	KC8UCR5	11°	본 발명
3	3	KC8UCR5	9°	본 발명
4	4	KC8UCR5	10°	본 발명
5	5	KC8UCR5	2°	비교예
6	6	KC8UCR5	3°	비교예
7	7	KC8UCR5	12°	본 발명
8	8	KC8UCR5	13°	본 발명
9	9	KC8UCR5	10°	본 발명
10	10	KC8UCR5	10°	본 발명
11	11	KC8UCR5	2°	비교예
12	12	KC8UCR5	1°	비교예

<304>

<305>

<실시예 2>

<306>

표 1에 기재된 셀룰로오스에스테르 필름 2에 이하의 절차로 하드 코팅층을 도포하였다.

<307>

<하드 코팅액의 조성>

<308>

아크릴 단량체: KAYARAD DPHA(디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 닛본 가야꾸제)
220 질량부

<309>

이르가큐어 184(시바 스페셜티 케미컬즈(주)제) 20 질량부

<310>

프로필렌글리콜모노메틸에테르 110 질량부

<311>

아세트산에틸 110 질량부

<312>

상기한 하드 코팅층용 도포액을 공경 0.4 μm 의 폴리프로필렌제 필터로 여과하여 하드 코팅층 도포액을 제조하고, 이것을 표 1에 기재된 셀룰로오스에스테르 2 상에 마이크로 그라비아 코팅을 이용하여 도포하고, 90 °C에서 건조 후, 자외선 램프를 이용하여 조사부의 조도를 100 mW/cm², 조사량을 0.1 J/cm²로 하여 도포층을 경화시키고, 드라이막 두께 5 μm 의 하드 코팅층을 형성하여 하드 코팅 필름 1을 제조하였다.

<313>

상기한 하드 코팅층 도포 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 액정 표시 장치를 제조하고 평가를 행하였다. 여기서 하드 코팅층측은 백 라이트에 면하도록 배치하였다.

<314>

실시예 1과 동일하게 시야각 측정에 의한 평가를 행한 바, 표 3과 마찬가지로 시야각이 11° 기준에 대하여 확대되어 있어 효과가 인정되었다. 또한, 시야각의 평가 조건을 40도, 55 %로 변경하고 실시예 1의 편광판 2 및 실시예 2의 상기 제조의 편광판의 비교를 행한 바, 실시예 1의 시야각은 8° 인 효과에 대하여, 실시예 2의 하드 코팅층을 설치한 시료에 대해서는 11° 와 같이 온도 변동에 대하여 안정적이고 양호한 결과가 얻어졌다.

<315>

<실시예 3>

<316>

실시예 1에 기재된 편광판 2 및 8을 사용한 액정 표시 장치를 사용하고, 경사 45도 방향의 백색 표시시의 휘도를 상대 비교하였다.

<317>

(평가)

<318>

휘도의 배향 특성에 대해서는, 코니카 미놀타사제 분광 방사 휘도계 CS-1000A를 이용하였다. 상기 분광 방사 휘도계의 센서를 액정 표시 장치의 평면 내의 특정점의 법선 상에 놓고, 센서를 동일한 점으로 향하면서, 일정한 거리를 유지하면서 45° 의 방향으로 점차 기울이고, 0° 내지 90° 의 범위에서 휘도를 측정하였다. 단, 센서가 법선 상에 있을 때의 기울기를 0° 로 하였다. 이 때 정면(0°)에서의 휘도의 반값의 휘도가 얻어지는 각도의 평가를 행하였다.

<319>

그 결과, 본 발명 80 μ 필름의 시료 2에 대하여, 본 발명의 40 μ 필름의 휘도 반값 각도가 8° 넓어졌다. 이에 대한 명확한 원리에 대해서는 분명하지 않지만, 필름 내부의 미소한 산란이 80 μ 필름에 대하여 40 μ 필름이 작기 때문에 광로 길이가 긴 경사 방향에서의 휘도가 상승한 것이라고 생각하고 있다.

산업상 이용 가능성

- <320> 본 발명에 의해, 액정 표시 장치에서의 경사 방향에서의 빛 이용 효율의 저하를 방지하고, 특히 경사 방향에서의 휘도를 상승시켜 시야각을 확대한 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- <8> [도 1] 실시예에서 이용한 본 발명의 액정 표시 장치와 기준의 액정 표시 장치의 구성이다.
- <9> [도 2] 실시예에서 이용한 비교예의 시야각의 도면이다.
- <10> [도 3] 실시예에서 이용한 본 발명의 시야각의 도면이다.
- <11> [도 4] 실시예에서 이용한 본 발명 및 비교예의 시야각의 비교를 행한 도면이다.
- <12> <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>
- <13> 본 발명의 상기 과제는 이하의 구성에 의해 달성된다.
- <14> (1) 휘도 향상 필름, 편광판 (A), 액정셀, 편광판 (B)가 이 순서대로 적층되어 이루어지는 액정 표시 장치에 있어서, 편광판 (A)의 휘도 향상 필름층의 편광판 보호 필름이 셀룰로오스에스테르이고, 하기 수학식 I로 표시되는 면내 리타레이션 $Ro(550)$ 가 0 내지 5 nm의 범위이고, 하기 수학식 II로 표시되는 두께 방향의 리타레이션 $Rt(550)$ 가 -15 내지 15 nm의 범위인 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

수학식 I

- <15> $Ro(550) = (N_x - N_y) \times d$

수학식 II

- <16> $Rt(550) = \{(N_x + N_y) / 2 - N_z\} \times d$
- <17> [식 중, N_x , N_y 는 필름 면내에서의 굴절률의 최대, 최소값을, N_z 는 두께 방향의 굴절률을, d 는 필름의 막 두께 (nm)를 나타내고, $Ro(550)$ 및 $Rt(550)$ 는 각각 파장 550 nm에서의 리타레이션을 나타냄]
- <18> (2) 상기 (1)에 있어서, $Ro(400)$, $Ro(700)$ 를 각각 파장 400, 700 nm에서 측정했을 때의 면내 리타레이션, $Rt(400)$, $Rt(700)$ 를 각각 파장 400, 700 nm에서 측정했을 때의 두께 방향의 리타레이션으로 했을 때, 휘도 향상 필름층의 셀룰로오스에스테르 필름이 $Ro(400)$, $Ro(700)$ 가 각각 0 내지 5 nm의 범위이고, $Rt(400)$, $Rt(700)$ 가 각각 -15 내지 15 nm의 범위인 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.
- <19> (3) 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 휘도 향상 필름층의 셀룰로오스에스테르 필름이, 셀룰로오스에스테르와, 분자 내에 방향환과 친수성기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체 X_a 와 분자 내에 방향환을 갖지 않고 친수성기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체 X_b 를 공중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 2000 이상 30000 이하의 중합체 X 와, 방향환을 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체 Y_a 를 중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 500 이상 3000 이하의 중합체 Y 를 함유하고, 중합체 X 의 중량 평균 분자량이 중합체 Y 의 중량 평균 분자량보다 큰 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.
- <20> (4) 상기 (3)에 있어서, 상기 중합체 X 가 하기 화학식 1-1로 표시되고, 상기 중합체 Y 가 하기 화학식 2-1로 표시되는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.
- <21> <화학식 1-1>
- <22> $-[CH_2-C(-R_1)(-CO_2R_2)]_m-[CH_2-C(-R_3)(-CO_2R_4-OH)]_n-[X_c]_p-$
- <23> (식 중, R_1 , R_3 은 H 또는 CH_3 을 나타낸다. R_2 는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 시클로알킬기를 나타낸다. R_4 는 $-CH_2-$, $-C_2H_4-$ 또는 $-C_3H_6-$ 을 나타낸다. X_c 는 X_a , X_b 에 중합 가능한 단량체 단위를 나타낸다. m , n 및 p 는 몰 조성비를 나타낸다. 단 $m \neq 0$, $n \neq 0$, $m+n+p=100$ 임)
- <24> <화학식 2-1>
- <25> $-[CH_2-C(-R_5)(-CO_2R_6)]_k-[Y_b]_q-$

- <26> (식 중, R5는 H 또는 CH3을 나타낸다. R6은 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. Yb는 Ya와 공중합 가능한 단량체 단위를 나타낸다. k 및 q는 몰 조성비를 나타낸다. 단 $k \neq 0$, $k+q=100$ 임)
- <27> (5) 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 있어서, 상기 편광판 (A)의 휘도 향상 필름층의 셀룰로오스에스테르 필름이, 휘도 향상 필름에 면하는 측에 막 두께 1 내지 20 μ 의 하드 코팅층을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.
- <28> (6) 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, 셀룰로오스에스테르 필름의 막 두께가 20 내지 60 μm 인 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.
- <29> 본 발명에 의해, 액정 표시 장치에서의 경사 방향에서의 빛 이용 효율의 저하를 방지하고, 특히 경사 방향에서의 휘도를 상승시켜 시야각을 확대한 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.
- <30> 즉, 본 발명에서는 백 라이트층의 셀룰로오스에스테르 필름의 리타데이션을 매우 작게 함으로써 경사 방향에서도 편광판에 의한 빛의 흡수 손실을 저감시킴으로써 휘도 향상을 달성할 수 있었다. 또한, 본 발명에서는 백 라이트층의 셀룰로오스에스테르 필름 상에 하드 코팅층을 설치함으로써 휘도의 균일성을 해결할 수 있었다.
- <31> 이하 본 발명을 실시하기 위한 최선의 형태에 대해서 상세히 설명하지만, 본 발명이 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- <32> 본 발명의 액정 표시 장치는 휘도 향상 필름, 편광판 (A), 액정셀, 편광판 (B)가 이 순서대로 적층되어 이루어지는 액정 표시 장치에 있어서, 편광판 (A)의 휘도 향상 필름층의 보호 필름이 셀룰로오스에스테르이고, 하기 수학적 I로 표시되는 면내 리타데이션 $R_o(550)$ 가 0 내지 5 nm의 범위이며, 하기 수학적 II로 표시되는 두께 방향의 리타데이션 $R_t(550)$ 가 -15 내지 15 nm의 범위인 것을 특징으로 한다.
- <33> <수학적 I>
- <34> $R_o(550)=(N_x-N_y) \times d$
- <35> <수학적 II>
- <36> $R_t(550)=\{(N_x+N_y)/2-N_z\} \times d$
- <37> [식 중, N_x , N_y 는 필름 면내에서의 굴절률의 최대, 최소값을, N_z 는 두께 방향의 굴절률을, d 는 필름의 막 두께 (nm)를 나타내고, $R_o(550)$ 및 $R_t(550)$ 는 각각 파장 550 nm에서의 리타데이션을 나타냄]
- <38> 상술한 바와 같이, 휘도 향상 필름을 사용한 경우, 경사 방향의 직선 편광은 TAC 필름의 두께 방향의 리타데이션에 의해 타원 편광으로 변환되고, 이에 따라 편광자에서의 빛의 흡수에 의해 경사 방향에서의 휘도의 저하를 야기하고 있었다. 본 발명에서는, 백 라이트층의 셀룰로오스에스테르 필름의 리타데이션을 매우 작게 함으로써 경사 방향에서도 편광자에 의한 빛의 흡수 손실이 발생하지 않고, 휘도 향상을 달성할 수 있는 것을 발견한 것이다.
- <39> 상기 셀룰로오스에스테르 필름은, 바람직하게는 셀룰로오스에스테르와, 분자 내에 방향환과 친수성기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체 Xa와 분자 내에 방향환을 갖지 않고 친수성기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체 Xb를 공중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 2000 이상 30000 이하의 중합체 X와, 방향환을 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체 Ya를 중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 500 이상 3000 이하의 중합체 Y를 함유하고, 중합체 X의 중량 평균 분자량이 중합체 Y의 중량 평균 분자량보다 큰 것을 특징으로 하는 중합체를 사용함으로써 얻을 수 있다.
- <40> 또한, 백 라이트층의 편광판 보호 필름은 고온에 노출되기 때문에 위상차의 변동이나 얼룩을 야기하기 쉽고, 휘도의 균일성에 변화가 발생하기 쉽다는 문제가 있었다. 본 발명에서는, 상기 (5)에 의해 백 라이트층의 셀룰로오스에스테르 필름 상에 하드 코팅층을 설치함으로써 이 문제를 해결할 수 있었던 것이다.
- <41> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- <42> <중합체 X, 중합체 Y>
- <43> 휘도 향상 필름층의 셀룰로오스에스테르 필름에 이용되는 중합체 X, 중합체 Y에 대해서 설명한다.
- <44> 일반적으로 단량체 중, 특히 주쇄에 방향환을 갖는 물질은 셀룰로오스에스테르의 복굴절성과 마찬가지로 양의 복굴절성을 갖는 것이 알려져 있고, 셀룰로오스에스테르 필름의 리타데이션값 R_t 를 없애지 않기 위해서, 음의

복굴절성을 갖는 재료를 필름 중에 첨가하는 것이 바람직하다.

<45> 본 발명의 중합체 X는, 분자 내에 방향환과 친수성기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체 Xa와 분자 내에 방향환을 갖지 않고 친수성기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체 Xb를 공중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 2000 이상 30000 이하의 중합체이고, 하기 화학식 1로 표시되는 중합체인 것이 바람직하다.

화학식 1

<46> $-(Xa)_m-(Xb)_n-(Xc)_p-$

<47> 더욱 바람직하게는, 하기 화학식 1-1로 표시되는 중합체이다.

<48> <화학식 1-1>

<49> $-[CH_2-C(-R_1)(-CO_2R_2)]_m-[CH_2-C(-R_3)(-CO_2R_4-OH)-]_n-[Xc]_p-$

<50> (식 중, R1, R3은 H 또는 CH3을 나타낸다. R2는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 시클로알킬기를 나타낸다. R4는 -CH2-, -C2H4- 또는 -C3H6-을 나타낸다. Xc는 Xa, Xb에 중합 가능한 단량체 단위를 나타낸다. m, n 및 p는 몰 조성비를 나타낸다. 단 $m \neq 0$, $n \neq 0$, $m+n+p=100$ 임)

<51> 본 발명의 중합체 X를 구성하는 단량체 단위로서의 단량체를 하기에 예를 들지만 이것으로 한정되지 않는다.

<52> 분자 내에 방향환과 친수성기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체 Xa는, 예를 들면 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필(i-, n-), 아크릴산부틸(n-, i-, s-, t-), 아크릴산펜틸(n-, i-, s-), 아크릴산헥실(n-, i-), 아크릴산헵틸(n-, i-), 아크릴산옥틸(n-, i-), 아크릴산노닐(n-, i-), 아크릴산미리스틸(n-, i-), 아크릴산(2-에틸헥실), 아크릴산(ϵ -카프로락톤), 아크릴산(2-에톡시에틸) 등, 또는 상기 아크릴산에스테르를 메타크릴산에스테르로 변경한 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필(i-, n-)인 것이 바람직하다.

<53> 분자 내에 방향환을 갖지 않고 친수성기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체 Xb는, 수산기를 갖는 단량체 단위로서 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르가 바람직하고, 예를 들면 아크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-히드록시프로필), 아크릴산(3-히드록시프로필), 아크릴산(4-히드록시부틸), 아크릴산(2-히드록시부틸), 또는 이들 아크릴산을 메타크릴산으로 변경한 것을 예를 들 수 있고, 바람직하게는 아크릴산(2-히드록시에틸) 및 메타크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-히드록시프로필), 아크릴산(3-히드록시프로필)이다.

<54> 본 발명에서는 상기 소수성 단량체 Xa와 친수성 단량체 Xb를 이용하여 공중합에 의해 중합체 X를 합성한다.

<55> 소수성 단량체 Xa와 친수성 단량체 Xb의 합성시의 사용 비율은 99:1 내지 65:35의 범위가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 95:5 내지 75:25의 범위이다. 소수성 단량체 Xa의 비율이 많으면 셀룰로오스에스테르와의 상용성이 양호화하지만 필름 두께 방향의 리타데이션값 Rt가 커진다. 친수성 단량체 Xb의 비율이 많으면 상기 상용성이 나빠지지만, 리타데이션값 Rt를 감소시키는 효과가 높다. 또한, 친수성 단량체 Xb의 비율이 상기 범위이면 셀룰로오스에스테르 필름의 헤이즈가 낮아져 바람직하다.

<56> Xc로는, Xa, Xb 이외의 것이며 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체이면 특별히 제한은 없지만, 방향환을 갖지 않는 것이 바람직하다. Xc의 p는 0 내지 10이다. Xc는 복수개의 단량체 단위일 수도 있다.

<57> 중합체 X의 수산기가는 30 내지 150[mgKOH/g]인 것이 바람직하다.

<58> (수산기가의 측정 방법)

<59> 이 측정은 JIS K 0070(1992)에 준한다. 이 수산기가는 시료 1 g을 아세틸화시켰을 때, 수산기와 결합한 아세트산을 중화하는 데 필요로 되는 수산화칼륨의 mg 수로 정의된다. 구체적으로는 시료 Xg(약 1 g)을 플라스크에 정칭하고, 이것에 아세틸화 시약(아세트산 무수물 20 ml에 피리딘을 첨가하여 400 ml로 한 것) 20 ml를 정확하게 첨가한다. 플라스크의 입구에 공기 냉각관을 장착하고, 95 내지 100 °C의 글리세린욕으로 가열한다. 1 시간 30 분 후, 냉각하고, 공기 냉각관으로부터 정제수 1 ml를 첨가하고, 아세트산 무수물을 아세트산으로 분해한다. 이어서 전위차 적정 장치를 이용하여 0.5 mol/l 수산화칼륨에탄올 용액으로 적정을 행하고, 얻어진 적정 곡선의 변곡점을 종점으로 한다. 추가로 공시험으로서, 시료를 넣지 않고 적정하여 적정 곡선의 변곡점을 구한다. 수산기가는 하기 수학적식에 의해서 산출한다.

<60> 수산기가= $\{(B-C) \times f \times 28.05/X\} + D$

- <61> (식 중, B는 공시험에 이용한 0.5 mol/l의 수산화칼륨에탄올 용액의 양(ml), C는 적정에 이용한 0.5 mol/l의 수산화칼륨에탄올 용액의 양(ml), f는 0.5 mol/l 수산화칼륨에탄올 용액의 팩터, D는 산가, 28.05는 수산화칼륨의 1 mol 양 56.11의 1/2를 나타냄)
- <62> 중합체 X의 분자량은 중량 평균 분자량이 2000 이상 30000 이하이고, 더욱 바람직하게는 3000 이상 25000 이하이다.
- <63> 분자량이 큼으로써, 편광판의 고온 고습하에서의 치수 변화가 적다는 등의 이점이 있어 바람직하다. 중량 평균 분자량이 30000 이하이면 셀룰로오스에스테르와의 상용성이 양호하고, 고온 고습하에서의 블리딩아웃이 저감되며, 헤이즈가 낮은 필름을 제작할 수 있다.
- <64> 본 발명의 중합체 X의 중량 평균 분자량은, 공지된 분자량 조절 방법으로 조정할 수 있다. 이러한 분자량 조절 방법으로는, 예를 들면 사염화탄소, 라우릴머캅탄, 티오글리콜산옥틸 등의 연쇄 이동제를 첨가하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 중합 온도는 통상 실온으로부터 130 °C, 바람직하게는 50 °C 내지 100 °C에서 행해지지만, 이 온도 또는 중합 반응 시간을 조정함으로써 가능하다.
- <65> 중량 평균 분자량의 측정 방법은 하기 방법에 의한 것일 수 있다.
- <66> (분자량 측정 방법)
- <67> 중량 평균 분자량의 측정은 겔 투과 크로마토그래피를 이용하여 측정한다.
- <68> 측정 조건은 이하와 같다.
- <69> 용매: 메틸렌클로라이드
- <70> 칼럼: 쇼텍스(Shodex) K806, K805, K803G(쇼와 덴코(주)제)를 3개 접속하여 사용함)
- <71> 칼럼 온도: 25 °C
- <72> 시료 농도: 0.1 질량%
- <73> 검출기: RI Model 504(GL 사이언스사제)
- <74> 펌프: L6000(히타치 세이사꾸쇼(주)제)
- <75> 유량: 1.0 ml/분
- <76> 교정 곡선: 표준 폴리스티렌 STK standard 폴리스티렌(도소(주)제) Mw=1000000 내지 500까지의 13 샘플에 의한 교정 곡선을 사용하였다. 13 샘플은 거의 등간격으로 이용한다.
- <77> 또한, 본 발명의 중합체 Y는 방향환을 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체 Ya를 중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 500 이상 3000 이하의 중합체이고, 하기 화학식 2로 표시되는 중합체인 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량 500 미만의 중합체는 잔존 단량체가 많아져 제조가 곤란하고, 500 이상 3000 이하의 중합체는 함유시킴으로써 리타데이션 Rt가 저하되기 쉬워 본 발명의 효과를 얻는 데에 바람직하다.

화학식 2

- <78> $-(Y_a)_k-(Y_b)_q-$
- <79> 더욱 바람직하게는, 하기 화학식 2-1로 표시되는 중합체이다.
- <80> <화학식 2-1>
- <81> $-[CH_2-C(R_5)(-CO_2R_6)]_k-[Y_b]_q-$
- <82> (식 중, R5는 H 또는 CH3을 나타낸다. R6은 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. Yb는 Ya와 공중합 가능한 단량체 단위를 나타낸다. k 및 q는 몰 조성비를 나타낸다. 단 $k \neq 0$, $k+q=100$ 임)
- <83> Yb는, Ya와 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체이면 특별히 제한은 없다. Yb는 복수개일 수도 있다. q는 바람직하게는 0 내지 30이다.
- <84> 방향환을 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하여 얻어지는 중합체 Y를 구성하는 에틸렌성 불포화 단량체 Ya는 아크릴산에스테르로서, 예를 들면 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필(i-, n-), 아크릴산부틸(n-

, i-, s-, t-), 아크릴산헵틸(n-, i-, s-), 아크릴산헥실(n-, i-), 아크릴산헵틸(n-, i-), 아크릴산옥틸(n-, i-), 아크릴산노닐(n-, i-), 아크릴산미리스틸(n-, i-), 아크릴산시클로헥실, 아크릴산(2-에틸헥실), 아크릴산(ϵ -카프로락톤), 아크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-히드록시프로필), 아크릴산(3-히드록시프로필), 아크릴산(4-히드록시부틸), 아크릴산(2-히드록시부틸), 아크릴산(2-메톡시에틸), 아크릴산(2-에톡시에틸), 메타크릴산에스테르로서, 상기 아크릴산에스테르를 메타크릴산에스테르로 변경한 것; 불포화산으로서, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 무수물, 크로톤산, 이타콘산 등을 들 수 있다.

<85> Yb는, Ya와 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체이면 특별히 제한은 없지만, 비닐에스테르로서, 예를 들면 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 발레산비닐, 피발산비닐, 카프로산비닐, 카프르산비닐, 라우르산비닐, 미리스틴산비닐, 팔미트산비닐, 스테아르산비닐, 시클로헥산카르복실산비닐, 옥틸산비닐, 메타크릴산비닐, 크로톤산비닐, 소르브산비닐, 신남산비닐 등이 바람직하다. Yb는 복수개일 수도 있다.

<86> 아크릴계 중합체는 상기 단량체의 단독 중합체 또는 공중합체이지만, 아크릴산메틸에스테르 단량체 단위를 30 질량% 이상 갖고 있는 것이 바람직하고, 메타크릴산메틸에스테르 단량체 단위를 40 질량% 이상 갖는 것이 바람직하다. 특히 아크릴산메틸 또는 메타크릴산메틸의 단독 중합체가 바람직하다.

<87> 중합체 X, Y를 합성하기 위해서는, 분자량을 너무 크게하지 않는 방법으로 가능한 한 분자량을 일치시킬 수 있는 방법을 이용하는 것이 바람직하다. 이러한 중합 방법으로는, 쿠멘퍼옥시드나 t-부틸히드로퍼옥시드와 같은 과산화물 중합 개시제를 사용하는 방법, 중합 개시제를 통상의 중합보다 다량으로 사용하는 방법, 중합 개시제 이외에 머캡토 화합물이나 사염화탄소 등의 연쇄 이동제를 사용하는 방법, 중합 개시제 이외에 벤조퀴논이나 디니트로벤젠과 같은 중합 정지제를 사용하는 방법, 추가로 일본 특허 공개 제2000-128911호 또는 동2000-344823호 공보에 있는 하나의 티올기와 2급의 수산기를 갖는 화합물, 또는 상기 화합물과 유기 금속 화합물을 병용한 중합 촉매를 이용하여 피상 중합하는 방법 등을 들 수 있고, 모두 본 발명에서 바람직하게 이용되지만, 특히 상기 공보에 기재된 방법이 바람직하다.

<88> 상술한 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하여 얻어지는 중합체, 아크릴계 중합체는 모두 셀룰로오스에스테르와의 상용성이 우수하고, 증발이나 휘발도 없어 생산성이 우수하며, 편광판용 보호 필름으로서의 보류성이 좋고, 투습도가 작으며, 치수 안정성이 우수하다.

<89> 중합체 X와 중합체 Y의 셀룰로오스에스테르 필름 중에서의 함유량은, 하기 수학적 i, 수학적 ii를 만족하는 범위인 것이 바람직하다. 중합체 X의 함유량을 Xg(질량%), 중합체 Y의 함유량을 Yg(질량%)으로 하면 하기와 같다.

수학적 i

<90> $5 \leq Xg + Yg \leq 35$ (질량%)

수학적 ii

<91> $0.05 \leq Yg / (Xg + Yg) \leq 0.4$

<92> 수학적 i의 바람직한 범위는 10 내지 25 질량%이다.

<93> 중합체 X와 중합체 Y는 총량으로서 5 질량% 이상이 아니면, 리타레이션값 Rt의 감소가 불충분하다. 또한, 총량으로서 35 질량% 이하이면, 편광자 PVA와의 접착성이 양호하다.

<94> 중합체 X를 많게 하면 편광자 열화는 현저히 개선되지만, 리타레이션값 Rt가 증가하는 경향이 되기 때문에, 상기 수학적 ii를 만족하는 범위가 본 발명의 효과를 얻는 데에 바람직하다.

<95> 중합체 X와 중합체 Y는 후술하는 도프액을 구성하는 소재로서 직접 첨가, 용해시키거나, 셀룰로오스에스테르를 용해시키는 유기 용매에 미리 용해시킨 후 도프액에 첨가할 수 있다.

<96> (셀룰로오스에스테르)

<97> 본 발명에 이용되는 셀룰로오스에스테르는, 셀룰로오스의 저급 지방산 에스테르인 것이 바람직하다. 셀룰로오스의 저급 지방산 에스테르에서의 저급 지방산이란, 탄소 원자수가 6 이하인 지방산을 의미하고, 예를 들면 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스프로피오네이트, 셀룰로오스부티레이트 등이나, 일본 특허 공개(평)10-45804호, 동8-231761호, 미국 특허 제2,319,052호 등에 기재되어 있는 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트, 셀룰로오스아세테이트부티레이트 등의 혼합 지방산 에스테르를 이용할 수 있다. 상기 기재 중에서도, 특

히 바람직하게 이용되는 셀룰로오스의 저급 지방산 에스테르는, 셀룰로오스트리아세테이트, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트이다. 이들 셀룰로오스에스테르는 단독 또는 혼합하여 이용할 수 있다.

<98> 셀룰로오스트리아세테이트의 경우에는, 평균 아세트화도(결합 아세트산량) 54.0 내지 62.5 %가 바람직하게 이용되고, 더욱 바람직한 것은 평균 아세트화도가 58.0 내지 62.5 %인 셀룰로오스트리아세테이트이다.

<99> 셀룰로오스트리아세테이트 이외에 바람직한 셀룰로오스에스테르는 탄소 원자수 2 내지 4의 아실기를 치환기로서 갖고, 아세틸기의 치환도를 X로 하고, 프로피오닐기의 치환도를 Y로 했을 때, 하기 수식 1 및 2를 동시에 충족시키는 셀룰로오스에스테르이다.

수식 1

<100> $2.8 \leq X+Y \leq 3.0$

수식 2

<101> $1.0 \leq X \leq 2.95$

<102> (단, X는 아세틸기의 치환도, Y는 프로피오닐기의 치환도임)

<103> 그 중에서도 $1.0 \leq X \leq 2.95$, $0.1 \leq Y \leq 2.0$ 의 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트가 바람직하다. 아실기로 치환되지 않은 부분은, 통상 수산기로서 존재하는 것이다. 이들은 공지된 방법으로 합성할 수 있다.

<104> 셀룰로오스에스테르는 면화 린터, 목재 펄프, 케나프 등을 원료로 하여 합성된 셀룰로오스에스테르를 단독 또는 혼합하여 이용할 수 있다. 특히, 면화 린터(이하, 단순히 린터라고도 함)로부터 합성된 셀룰로오스에스테르를 단독 또는 혼합하여 이용하는 것이 바람직하다.

<105> 셀룰로오스에스테르의 분자량이 크면 열에 의한 탄성률의 변화율이 작아지지만, 분자량을 지나치게 높이면 셀룰로오스에스테르의 용해액의 점도가 지나치게 높아져 생산성이 저하된다. 셀룰로오스에스테르의 분자량은 수 평균 분자량(Mn)으로 60000 내지 200000인 것이 바람직하고, 80000 내지 170000인 것이 더욱 바람직하다.

<106> 분자량 분포 Mw/Mn은 1.0 내지 5.0의 범위인 것이 바람직하고, 1.0 내지 3.0의 범위인 것이 보다 바람직하다.

<107> (가소제)

<108> 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름을 제작하는 데 사용되는 도프 중에는 종래부터 사용되고 있는 저분자의 가소제, 저분자의 자외선 흡수제나 저분자의 산화 방지제를 함유시킬 수도 있고, 필요에 따라서 약간의 양의 저분자의 가소제나 저분자의 자외선 흡수제를 석출하지 않을 정도로 보조적으로 첨가하여도 관계없지만, 첨가하는 가소제로는 리타레이션 Rt가 상승하지 않는 재료, 예를 들면 방향환을 갖지 않는 재료가 바람직하다.

<109> 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름은 이하의 가소제를 이용할 수 있다.

<110> 인산에스테르계의 가소제: 구체적으로는 트리아세틸포스페이트, 트리부틸포스페이트 등의 인산알킬에스테르, 트리시클로헥실포스페이트, 시클로헥실포스페이트 등의 인산시클로알킬에스테르, 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 크레실페닐포스페이트, 옥틸디페닐포스페이트, 디페닐비페닐포스페이트, 트리옥틸포스페이트, 트리부틸포스페이트, 트리나프틸포스페이트, 트리크실틸포스페이트, 트리스오르토-비페닐포스페이트 등의 인산아릴에스테르를 들 수 있다. 이들 치환기는 동일하거나 상이할 수 있고, 추가로 치환될 수도 있다. 또한 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기의 믹스일 수도 있고, 치환기끼리 공유 결합으로 결합할 수도 있다.

<111> 또한 에틸렌비스(디메틸포스페이트), 부틸렌비스(디에틸포스페이트) 등의 알킬렌비스(디아킬포스페이트), 에틸렌비스(디페닐포스페이트), 프로필렌비스(디나프틸포스페이트) 등의 알킬렌비스(디아릴포스페이트), 페닐렌비스(디부틸포스페이트), 비페닐렌비스(디옥틸포스페이트) 등의 아릴렌비스(디아킬포스페이트), 페닐렌비스(디페닐포스페이트), 나프틸렌비스(디톨루일포스페이트) 등의 아릴렌비스(디아릴포스페이트) 등의 인산에스테르를 들 수 있다. 이들 치환기는 동일하거나 상이할 수 있고, 추가로 치환될 수도 있다. 또한 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기의 믹스일 수도 있고, 치환기끼리 공유 결합으로 결합할 수도 있다.

<112> 추가로 인산에스테르의 부분 구조가 중합체의 일부, 또는 규칙적으로 펜던트될 수도 있고, 산화 방지제, 산포착제, 자외선 흡수제 등의 첨가제의 분자 구조의 일부에 도입될 수도 있다. 상기 화합물 중에서는, 인산아릴에스테르, 아릴렌비스(디아릴포스페이트)가 바람직하고, 구체적으로는 트리페닐포스페이트, 페닐렌비스(디페닐포스

페이트)가 바람직하다.

- <113> 에틸렌글리콜에스테르계의 가소제: 구체적으로는 에틸렌글리콜디아세테이트, 에틸렌글리콜디부틸레이트 등의 에틸렌글리콜알킬에스테르계의 가소제, 에틸렌글리콜디시클로프로필카르복실레이트, 에틸렌글리콜디시클로헥실카르복실레이트 등의 에틸렌글리콜시클로알킬에스테르계의 가소제, 에틸렌글리콜디벤조에이트, 에틸렌글리콜디4-메틸벤조에이트 등의 에틸렌글리콜아릴에스테르계의 가소제를 들 수 있다. 이들 알킬레이트기, 시클로알킬레이트기, 아릴레이트기는 동일하거나 상이할 수 있고, 추가로 치환될 수도 있다. 또한 알킬레이트기, 시클로알킬레이트기, 아릴레이트기의 믹스일 수도 있고, 이들 치환기끼리 공유 결합으로 결합할 수도 있다. 또한 에틸렌글리콜부도 치환될 수도 있고, 에틸렌글리콜에스테르의 부분 구조가 중합체의 일부, 또는 규칙적으로 펜던트되어 있을 수도 있으며, 산화 방지제, 산포착제, 자외선 흡수제 등의 첨가제의 분자 구조의 일부에 도입되어 있을 수도 있다.
- <114> 글리세린에스테르계의 가소제: 구체적으로는 트리아세틴, 트리부틸린, 글리세린디아세테이트카프릴레이트, 글리세린올레이트프로피오네이트 등의 글리세린알킬에스테르, 글리세린트리시클로프로필카르복실레이트, 글리세린트리시클로헥실카르복실레이트 등의 글리세린시클로알킬에스테르, 글리세린트리벤조에이트, 글리세린4-메틸벤조에이트 등의 글리세린아릴에스테르, 디글리세린테트라아세틸레이트, 디글리세린테트라프로피오네이트, 디글리세린아세테이트트리카프릴레이트, 디글리세린테트라라우레이트 등의 디글리세린알킬에스테르, 디글리세린테트라시클로부틸카르복실레이트, 디글리세린테트라시클로펜틸카르복실레이트 등의 디글리세린시클로알킬에스테르, 디글리세린테트라벤조에이트, 디글리세린3-메틸벤조에이트 등의 디글리세린아릴에스테르 등을 들 수 있다. 이들 알킬레이트기, 시클로알킬카르복실레이트기, 아릴레이트기는 동일하거나 상이할 수 있고, 추가로 치환될 수도 있다. 또한 알킬레이트기, 시클로알킬카르복실레이트기, 아릴레이트기의 믹스일 수도 있고, 이들 치환기끼리 공유 결합으로 결합할 수도 있다. 또한 글리세린, 디글리세린부도 치환될 수도 있고, 글리세린에스테르, 디글리세린에스테르의 부분 구조가 중합체의 일부, 또는 규칙적으로 펜던트될 수도 있고, 산화 방지제, 산포착제, 자외선 흡수제 등의 첨가제의 분자 구조의 일부에 도입될 수도 있다.
- <115> 다가 알코올에스테르계의 가소제: 구체적으로는 일본 특허 공개 제2003-12823호 공보의 단락 30 내지 33에 기재된 다가 알코올에스테르계 가소제를 들 수 있다.
- <116> 이들 알킬레이트기, 시클로알킬카르복실레이트기, 아릴레이트기는 동일하거나 상이할 수 있고, 추가로 치환될 수도 있다. 또한 알킬레이트기, 시클로알킬카르복실레이트기, 아릴레이트기의 믹스일 수도 있고, 이들 치환기끼리 공유 결합으로 결합할 수도 있다. 또한 다가 알코올부도 치환되어 있을 수도 있고, 다가 알코올의 부분 구조가 중합체의 일부, 또는 규칙적으로 펜던트되어 있을 수도 있고, 산화 방지제, 산포착제, 자외선 흡수제 등의 첨가제의 분자 구조의 일부에 도입되어 있을 수도 있다.
- <117> 디카르복실산에스테르계의 가소제: 구체적으로는 디도데실말로네이트(C1), 디옥틸아디페이트(C4), 디부틸세바케이트(C8) 등의 알킬디카르복실산알킬에스테르계의 가소제, 디시클로펜틸숙시네이트, 디시클로헥실아디페이트 등의 알킬디카르복실산시클로알킬에스테르계의 가소제, 디페닐숙시네이트, 디4-메틸페닐글루타레이트 등의 알킬디카르복실산아릴에스테르계의 가소제, 디헥실-1,4-시클로헥산디카르복실레이트, 디데실비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실레이트 등의 시클로알킬디카르복실산알킬에스테르계의 가소제, 디시클로헥실-1,2-시클로부탄디카르복실레이트, 디시클로프로필-1,2-시클로헥실디카르복실레이트 등의 시클로알킬디카르복실산시클로알킬에스테르계의 가소제, 디페닐-1,1-시클로프로필디카르복실레이트, 디2-나프틸-1,4-시클로헥산디카르복실레이트 등의 시클로알킬디카르복실산아릴에스테르계의 가소제, 디에틸프탈레이트, 디메틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트, 디2-에틸헥실프탈레이트 등의 아릴디카르복실산알킬에스테르계의 가소제, 디시클로프로필프탈레이트, 디시클로헥실프탈레이트 등의 아릴디카르복실산시클로알킬에스테르계의 가소제, 디페닐프탈레이트, 디4-메틸페닐프탈레이트 등의 아릴디카르복실산아릴에스테르계의 가소제를 들 수 있다. 이들 알콕시기, 시클로알콕시기는 동일하거나 상이할 수 있고, 1 치환일 수도 있으며, 이들 치환기는 추가로 치환될 수도 있다. 알킬기, 시클로알킬기는 믹스일 수도 있고, 이들 치환기끼리 공유 결합으로 결합할 수도 있다. 또한 프탈산의 방향환도 치환될 수도 있고, 다이머, 트리머, 테트라머 등의 다량체일 수도 있다. 또한 프탈산에스테르의 부분 구조가 중합체의 일부, 또는 규칙적으로 중합체에 펜던트되어 있을 수도 있고, 산화 방지제, 산포착제, 자외선 흡수제 등의 첨가제의 분자 구조의 일부에 도입되어 있을 수도 있다.
- <118> 다가 카르복실산에스테르계의 가소제: 구체적으로는, 트리도데실트리카르바레이트, 트리부틸-meso-부탄-1,2,3,4-테트라카르복실레이트 등의 알킬 다가 카르복실산알킬에스테르계의 가소제, 트리시클로헥실트리카르바레이트, 트리시클로프로필-2-히드록시-1,2,3-프로판트리카르복실레이트 등의 알킬 다가 카르복실산시클로알킬에

스테르계의 가소제, 트리페닐-2-히드록시-1,2,3-프로판트리카르복실레이트, 테트라3-메틸페닐테트라히드로푸란-2,3,4,5-테트라카르복실레이트 등의 알킬 다가 카르복실산아릴에스테르계의 가소제, 테트라핵실-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실레이트, 테트라부틸-1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실레이트 등의 시클로알킬 다가 카르복실산알킬에스테르계의 가소제, 테트라시클로프로필-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실레이트, 트리시클로헥실-1,3,5-시클로헥실트리카르복실레이트 등의 시클로알킬 다가 카르복실산시클로알킬에스테르계의 가소제, 트리페닐-1,3,5-시클로헥실트리카르복실레이트, 헥사4-메틸페닐-1,2,3,4,5,6-시클로헥실헥사카르복실레이트 등의 시클로알킬 다가 카르복실산아릴에스테르계의 가소제, 트리도데실벤젠-1,2,4-트리카르복실레이트, 테트라옥틸벤젠-1,2,4,5-테트라카르복실레이트 등의 아릴 다가 카르복실산알킬에스테르계의 가소제, 트리시클로펜틸벤젠-1,3,5-트리카르복실레이트, 테트라시클로헥실벤젠-1,2,3,5-테트라카르복실레이트 등의 아릴 다가 카르복실산 시클로알킬에스테르계의 가소제, 트리페닐벤젠-1,3,5-테트라카르복실레이트, 헥사4-메틸페닐벤젠-1,2,3,4,5,6-헥사카르복실레이트 등의 아릴 다가 카르복실산아릴에스테르계의 가소제를 들 수 있다. 이들 알콕시기, 시클로알콕시기는 동일하거나 상이할 수 있고, 1 치환일 수도 있으며, 이들 치환기는 추가로 치환될 수도 있다. 알킬기, 시클로알킬기는 믹스일 수도 있고, 이들 치환기끼리 공유 결합으로 결합할 수도 있다. 또한 프탈산의 방향환도 치환될 수도 있고, 다이머, 트리머, 테트리머 등의 다량체일 수도 있다. 또한 프탈산에스테르의 부분 구조가 중합체의 일부, 또는 규칙적으로 중합체에 펜던트되어 있을 수도 있고, 산화 방지제, 산포착제, 자외선 흡수제 등의 첨가제의 분자 구조의 일부에 도입되어 있을 수도 있다.

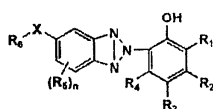
<119> (자외선 흡수제)

<120> 액정 화상 표시 장치에 이용하는 편광판 보호 필름이나 다른 필름에는 자외선 흡수제가 함유되어 있고, 자외선 흡수제는 옥외에서 사용할 때에 액정이나 편광막의 열화 방지의 역할을 한다. 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름에서도 자외선 흡수제는 바람직하게 이용된다. 자외선 흡수제는 파장 370 nm 이하의 자외선을 흡수하는 성능이 우수하고, 파장 400 nm 이상의 가시광의 흡수가 가급적 적고, 투과율이 50 % 이상인 것이 바람직하다. 특히, 파장 370 nm에서의 투과율이 10 % 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5 % 이하이다. 본 발명에서 사용할 수 있는 자외선 흡수제로는, 예를 들면 옥시벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 살리실산에스테르계 화합물, 벤조페논계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물, 트리아진계 화합물, 니켈 착염계 화합물 등을 들 수 있지만, 착색이 적은 벤조트리아졸계 화합물이 바람직하다. 빛에 대한 안정성을 갖는 벤조트리아졸계 자외선 흡수제나 벤조페논계 자외선 흡수제가 바람직하고, 불필요한 착색이 보다 적은 벤조트리아졸계 자외선 흡수제가 특히 바람직하다. 예를 들면 시바 스페셜티 케미컬즈(주)제 티누빈(TINUVIN) 109(UV-1이라 함), 티누빈 171, 티누빈 326, 티누빈 327, 티누빈 328 등을 바람직하게 이용할 수 있지만, 저분자의 자외선 흡수제는 사용량에 따라서는 가소제와 마찬가지로 제막 중에 웹에 석출되거나, 휘발하는 경우가 있기 때문에, 그 첨가량은 1 내지 10 질량%이다.

<121> 본 발명에서는, 상기 저분자의 자외선 흡수제로부터 석출 등이 발생하기 어려운 고분자 자외선 흡수제를 본 발명에 따른 중합체와 함께 셀룰로오스에스테르 필름에 함유시키는 것이 보다 바람직하고, 치수 안정성, 보류성, 투습성 등을 손상시키지 않고, 필름 중에서 상분리하지 않는 안정적인 상태로 자외선을 충분히 차단할 수 있다. 본 발명에 유용한 고분자 자외선 흡수제로는, 일본 특허 공개 (평)6-148430호 공보에 기재되어 있는 고분자 자외선 흡수제나, 자외선 흡수제 단량체를 포함하는 중합체는 제한없이 사용할 수 있다.

<122> 특히, 본 발명에서는 하기 화학식 3으로 표시되는 자외선 흡수성 단량체로부터 합성되는 자외선 흡수성 공중합체(고분자 자외선 흡수제, 또는 중합체 UV제라고도 함)를 함유하는 것이 바람직하다.

화학식 3



<123>

<124> [식 중, n은 0 내지 3의 정수를 나타내고, R₁ 내지 R₅는 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 치환기를 나타내며, X는 -COO-, -CONR₇-, -OCO-, -NR₇CO-를 나타내고, R₆, R₇은 수소 원자, 알킬기, 또는 아릴기를 나타낸다. 단, R₆으로 표시되는 기는 중합성기를 부분 구조로서 가짐]

<125> 상기 화학식 3에서 n은 0 내지 3의 정수를 나타내고, n이 2 이상일 때, 복수개의 R₅끼리는 동일하거나 상이할

수 있고, 서로 연결하여 5 내지 7원의 환을 형성할 수도 있다.

<126> R_1 내지 R_5 는 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), 헤테로환옥시기(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), 술파모일아미노기(예를 들면, 디메틸술파모일아미노기 등), 술폰닐기(예를 들면, 메탄술폰닐기, 부탄술폰닐기, 페닐술폰닐기 등), 술파모일기(예를 들면, 에틸술파모일기, 디메틸술파모일기 등), 술폰닐아미노기(예를 들면, 메탄술폰닐아미노기, 벤젠술폰닐아미노기 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.

<127> 화학식 3에서, R_1 내지 R_6 로 표시되는 각 기가 추가로 치환 가능한 기인 경우, 추가로 치환기를 가질 수도 있고, 인접하는 R_1 내지 R_4 가 서로 연결하여 5 내지 7원의 환을 형성할 수도 있다.

<128> R_6 은 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 알키닐기를 나타내는데, 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 가질 수도 있고, 할로젠 원자로는, 예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 치환기로는, 예를 들면 아실기(예를 들면, 아세틸기, 프로파노일기, 부틸로일기 등), 알콕시기(예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기 등), 아미노기, 알킬아미노기(예를 들면, 메틸아미노기, 에틸아미노기, 디에틸아미노기 등), 아실아미노기(예를 들면, 아세틸아미노기, 프로피오닐아미노기 등), 히드록실기, 시아노기, 카르바모일기(예를 들면, 메틸카르바모일기, 에틸카르바모일기, 디메틸카르바모일기 등), 아실옥시기(예를 들면, 아세톡시기, 피발로일옥시기 등), 알콕시카르보닐기(예를 들면, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등)를 들 수 있다.

<129> 시클로알킬기로는, 예를 들면 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등의 포화 환식 탄화수소를 들 수 있고, 이들은 비치환이거나 치환될 수도 있다.

<130> 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.

<131> 알키닐기로는, 예를 들면 에티닐기, 부타디일기, 프로파르길기, 1-메틸-2-프로피닐기, 2-부티닐기, 1,1-디메틸-2-프로피닐기 등을 들 수 있지만, 바람직하게는 에티닐기, 프로파르길기이다.

<132> 화학식 3에서, X는 $-COO-$, $-CONR_7-$, $-OCO-$ 또는 $-NR_7CO-$ 를 나타낸다.

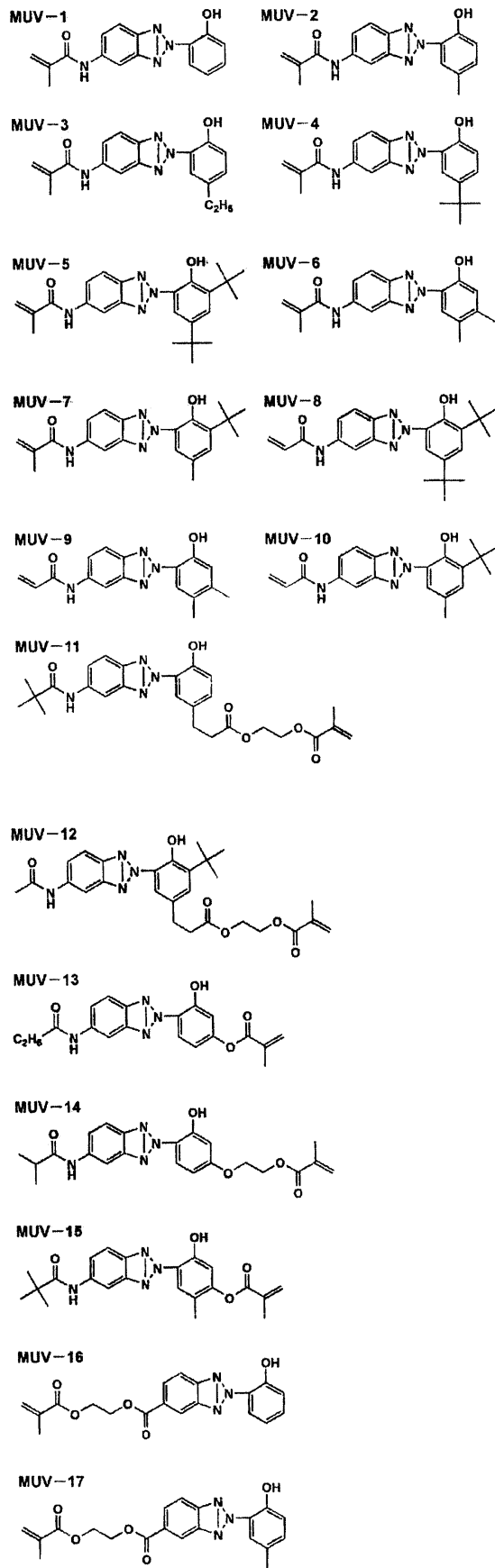
<133> R_7 은 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기를 나타내는데, 알킬기로는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 아밀기, 이소아밀기, 헥실기 등을 들 수 있다. 이러한 알킬기는 추가로 할로젠 원자, 치환기를 가질 수도 있고, 할로젠 원자로는, 예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 치환기로는, 예를 들면 아실기(예를 들면, 아세틸기, 프로파노일기, 부틸로일기 등), 알콕시기(예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기 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 등), 알콕시카르보닐기(예를 들면, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등)를 들 수 있다.

- <134> 시클로알킬기로는, 예를 들면 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등의 포화 환식 탄화수소를 들 수 있고, 이들은 비치환이거나 치환될 수도 있다.
- <135> 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, 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 알킬렌기(예를 들면, 메틸렌, 1,2-에틸렌, 1,3-프로필렌, 1,4-부틸렌, 시클로헥산-1,4-디일 등), 알케닐렌기(예를 들면, 에텐-1,2-디일, 부타디엔-1,4-디일 등), 알킬닐렌기(예를 들면, 에탄-1,2-디일, 부탄-1,3-디인-1,4-디일 등), 헤테로 원자 연결기(산소, 황, 질소, 규소, 인 원자 등)를 들 수 있지만, 바람직하게는 알킬렌기 및 헤테로 원자로 연결하는 기이다. 이들 연결기는 추가로 조합하여 복합기를 형성할 수도 있다. 자외선 흡수성 단량체로부터 유도되는 중합체의 중량 평균 분자량이 2000 이상 30000 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5000 이상 20000 이하이다.
- <136> 본 발명에 이용되는 자외선 흡수성 공중합 중합체의 중량 평균 분자량은, 공지된 분자량 조절 방법으로 조정할 수 있다. 이러한 분자량 조절 방법으로는, 예를 들면 사염화탄소, 라우릴머캅탄, 티오글리콜산옥틸 등의 연쇄 이동제를 첨가하는 방법 등을 들 수 있다. 중합 온도는 통상 실온으로부터 130 ℃, 바람직하게는 50 ℃ 내지 100 ℃에서 행해진다.
- <137> 본 발명에 이용되는 자외선 흡수성 공중합 중합체는, 자외선 흡수성 단량체만의 단중합체이거나, 다른 중합성 단량체와의 공중합체일 수도 있는데, 공중합 가능한 다른 중합성 단량체로는, 예를 들면 스티렌 유도체(예를 들면, 스티렌, α-메틸스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 비닐나프탈렌 등), 아크릴산에스테르 유도체(예를 들면, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산부틸, 아크릴산 i-부틸, 아크릴산 t-부틸, 아크릴산옥틸, 아크릴산시클로헥실 등), 메타크릴산에스테르 유도체(예를 들면, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산부틸, 메타크릴산 i-부틸, 메타크릴산 t-부틸, 메타크릴산옥틸, 메타크릴산시클로헥실 등), 알킬비닐에테르(예를 들면, 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 부틸비닐에테르 등), 알킬비닐에스테르(예를 들면, 포름산비닐, 아세트산비닐, 부티르산비닐, 카프로산비닐, 스테아르산비닐 등), 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 염화비닐, 염화비닐리텐, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등의 불포화 화합물을 들 수 있다. 바람직하게는 아크릴산메틸, 메타크릴산메틸, 아세트산비닐이다.
- <138> 자외선 흡수성 단량체로부터 유도되는 중합체 중 자외선 흡수성 단량체 이외의 공중합 성분이 친수성의 에틸렌성 불포화 단량체를 1종 이상 함유하는 것도 바람직하다.
- <139> 친수성의 에틸렌성 불포화 단량체로는, 친수성으로 분자 중에 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 메타크릴산에스테르(예를 들면, 메타크릴산2-히드록시에틸, 메타크릴산2-히드록시프로필, 메타크릴산테트라히드로푸르푸릴, 아크릴산2-히드록시에틸, 아크릴산2-히드록시프로필, 2,3-디히드록시-2-메틸프로필메타크릴레이트, 아크릴산테트라히드로푸르푸릴, 아크릴산2-에톡시에틸, 아크릴산디에틸렌글리콜에톡시레이트, 아크릴산3-메톡시부틸 등), 아크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드 등의 (N-치환)(메트)아크릴아미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐옥사졸리돈 등을 들 수 있다.
- <140> 친수성의 에틸렌성 불포화 단량체로는, 수산기 또는 카르복실기를 분자 내에 갖는 (메트)아크릴레이트가 바람직하고, 메타크릴산2-히드록시에틸, 메타크릴산2-히드록시프로필, 아크릴산2-히드록시에틸, 아크릴산2-히드록시프로필이 특히 바람직하다.
- <141> 이들 중합성 단량체는 1종, 또는 2종 이상 병용하여 자외선 흡수성 단량체와 공중합시킬 수 있다.
- <142> 본 발명에 이용되는 자외선 흡수성 공중합 중합체의 중합 방법은 특별히 관계 없지만, 종래 공지된 방법을 넓게 채용할 수 있고, 예를 들면 라디칼 중합, 음이온 중합, 양이온 중합 등을 들 수 있다. 라디칼 중합법의 개시제

로는, 예를 들면 아조 화합물, 과산화물 등을 들 수 있으며, 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 아조비스이소부틸산디에스테르 유도체, 과산화벤조일, 과산화수소 등을 들 수 있다. 중합 용매는 특별히 관계 없지만, 예를 들면 톨루엔, 클로로벤젠 등의 방향족 탄화수소계 용매, 디클로로에탄, 클로로포름 등의 할로겐화탄화수소계 용매, 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르계 용매, 디메틸포름아미드 등의 아미드계 용매, 메탄올 등의 알코올계 용매, 아세트산메틸, 아세트산에틸 등의 에스테르계 용매, 아세톤, 시클로헥사논, 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용매, 물 용매 등을 들 수 있다. 용매의 선택에 의해, 균일계에서 중합하는 용액 중합, 생성된 중합체가 침전하는 침전 중합, 마이셀 상태로 중합하는 유화 중합, 현탁 상태로 중합하는 현탁 중합을 행할 수도 있다. 단, 유화 중합에 의해서 얻어지는 자외선 흡수성 라텍스는 광학 필름 용도로서 부적합하다.

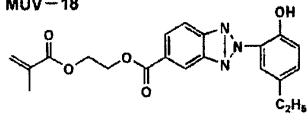
- <143> 상기 자외선 흡수성 단량체, 이것과 공중합 가능한 중합성 단량체 및 친수성의 에틸렌성 불포화 단량체의 사용 비율은, 얻어지는 자외선 흡수성 공중합 중합체와 다른 투명 중합체와의 상용성, 광학 필름의 투명성이나 기계적 강도에 대한 영향을 고려하여 적절하게 선택된다.
- <144> 자외선 흡수성 단량체로부터 유도되는 중합체 중 자외선 흡수성 단량체의 함유량이 1 내지 70 질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 내지 60 질량%이다. 자외선 흡수성 중합체에서의 자외선 단량체의 함유량이 1 질량% 미만인 경우, 원하는 자외선 흡수 성능을 충족하고자 한 경우에는 다량의 자외선 흡수성 중합체를 사용해야 하며, 헤이즈의 상승 또는 석출 등에 의해 투명성이 저하되고, 필름 강도를 저하시키는 요인이 된다. 한편, 자외선 흡수성 중합체에서의 자외선 단량체의 함유량이 70 질량% 미만이면, 셀룰로오스에스테르와의 상용성이 양호해지고, 투명한 광학 필름을 얻기 쉽기 때문에 바람직하다. 또한, 용매에 대한 용해도가 높아지고, 필름 제조시의 작업성, 생산성의 관점에서 바람직하다.
- <145> 친수성 에틸렌성 불포화 단량체는 상기 자외선 흡수성 공중합체 중에 0.1 내지 50 질량% 포함되는 것이 바람직하다. 0.1 질량% 이하이면 친수성 에틸렌성 불포화 단량체에 의한 상용성의 개량 효과가 나타나지 않고, 50 질량%보다 많으면 공중합체의 단리 정제가 곤란해진다. 친수성 에틸렌성 불포화 단량체의 더욱 바람직한 함량은 0.5 내지 20 질량%이다. 자외선 흡수성 단량체 자신에게 친수성기가 치환되어 있는 경우, 친수성의 자외선 흡수성 단량체와 친수성 에틸렌성 불포화 단량체의 합계의 함량이 상기 범위 내인 것이 바람직하다.
- <146> 자외선 흡수성 단량체 및 친수성 단량체의 바람직한 함유량을 만족시키기 위해, 양자에 추가로 분자 중에 친수성기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체를 공중합시키는 것이 바람직하다.
- <147> 자외선 흡수성 단량체 및 (비)친수성 에틸렌성 불포화 단량체는 각각 2종 이상 혼합하여 공중합시킬 수도 있다.
- <148> 이하, 본 발명에 바람직하게 이용되는 자외선 흡수성 단량체의 대표예를 예시하지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.



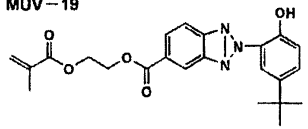
<149>

<150>

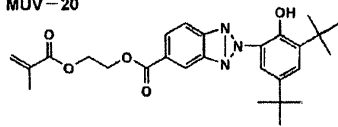
MUV-18



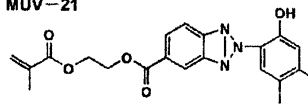
MUV-19



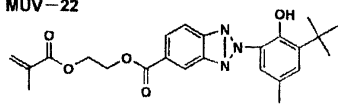
MUV-20



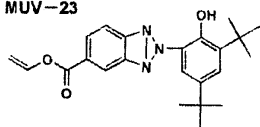
MUV-21



MUV-22

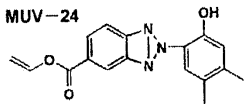


MUV-23

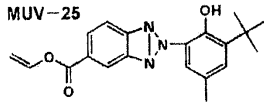


<151>

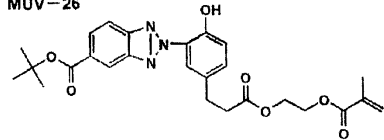
MUV-24



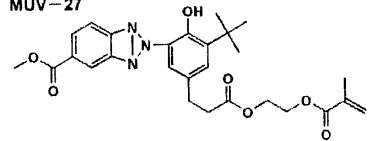
MUV-25



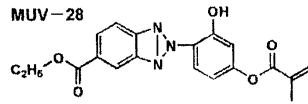
MUV-26



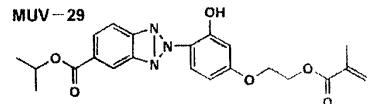
MUV-27



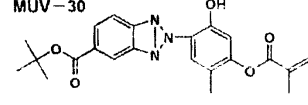
MUV-28



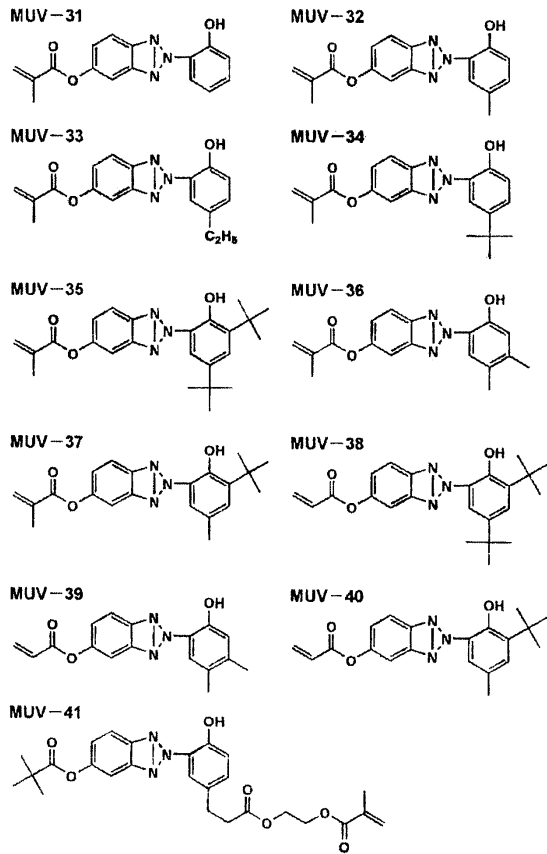
MUV-29



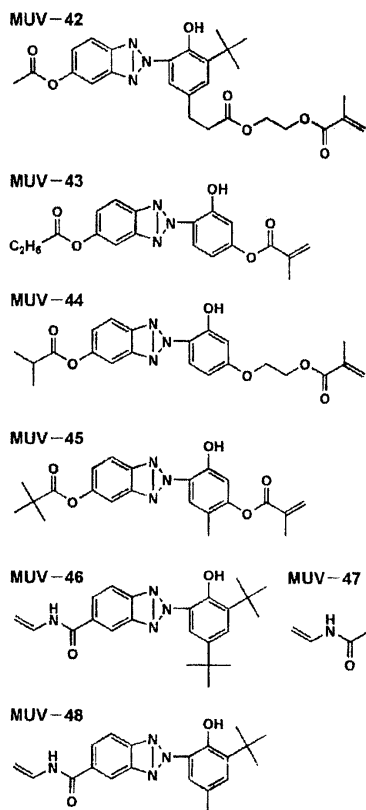
MUV-30



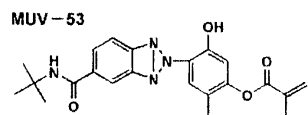
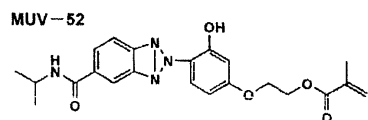
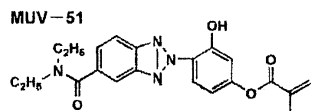
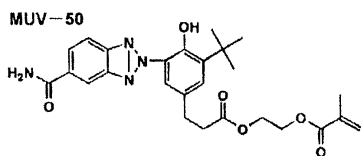
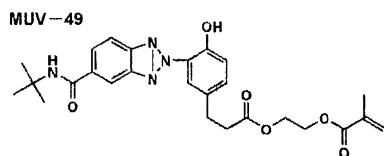
<152>



<153>



<154>



<155>

<156>

본 발명에 이용되는 자외선 흡수제, 자외선 흡수성 단량체 및 그 중간체는 공지된 문헌을 참조하여 합성할 수 있다. 예를 들면, 미국 특허 제3,072,585호, 동3,159,646호, 동3,399,173호, 동3,761,272호, 동4,028,331호, 동5,683,861호, 유럽 특허 제86,300,416호, 일본 특허 공개 (소)63-227575호, 동63-185969호, 문헌 [Polymer Bulletin. V. 20(2), 169-176] 및 문헌 [Chemical Abstracts V. 109, No.191389] 등을 참조하여 합성할 수 있다.

<157>

본 발명에 이용되는 자외선 흡수제 및 자외선 흡수성 중합체는 다른 투명 중합체에 혼합할 때에, 필요에 따라서 저분자 화합물 또는 고분자 화합물, 무기 화합물 등을 함께 이용할 수도 있다. 예를 들면, 본 발명에 이용되는 자외선 흡수제와 다른 저분자 자외선 흡수제를 동시에 다른 투명 중합체에 혼합하거나, 본 발명에 이용되는 자외선 흡수성 중합체와 다른 저분자 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.

<158>

본 발명에 이용되는 자외선 흡수제 및 자외선 흡수성 중합체의 셀룰로오스에스테르 필름에의 첨가 방법은, 셀룰로오스에스테르 필름 중에 함유시킬 수도 있고, 셀룰로오스에스테르 필름 상에 도포할 수도 있다. 셀룰로오스에스테르 필름 중에 함유시키는 경우, 직접 첨가하거나 인라인 첨가하거나 어느 것이어도 상관 없다. 인라인 첨가는, 미리 유기 용매(예를 들면, 메탄올, 에탄올, 메틸렌클로라이드 등)에 용해시킨 후, 인라인 믹서 등으로 도포 조성 중에 첨가하는 방법이다.

<159>

본 발명에 이용되는 자외선 흡수제 및 자외선 흡수성 중합체의 사용량은, 화합물의 종류, 사용 조건 등에 의해 의해 균일한 것은 아니지만, 자외선 흡수제인 경우에는 셀룰로오스에스테르 필름 1 m²당 0.2 내지 3.0 g이 바람직하고, 0.4 내지 2.0이 더욱 바람직하며, 0.5 내지 1.5가 특히 바람직하다. 또한, 자외선 흡수 중합체인 경우에는, 셀룰로오스에스테르 필름 1 m²당 0.6 내지 9.0 g이 바람직하고, 1.2 내지 6.0이 더욱 바람직하며, 1.5 내지 3.0이 특히 바람직하다.

<160>

또한, 액정 열화 방지의 관점에서 파장 380 nm 이하의 자외선 흡수 성능이 우수하고, 또한 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.

<161>

본 발명에 이용할 수 있는 시판품으로서의 자외선 흡수제 단량체로서, UVM-1의 1-(2-벤조트리아졸)-2-히드록시-5-(2-비닐옥시카르보닐에틸)벤젠, 오오쓰카 가가꾸사제 반응형 자외선 흡수제 RUVA-93의 1-(2-벤조트리아졸)-2-히드록시-5-(2-메타크릴로일옥시에틸)벤젠 또는 이의 유사 화합물이 있다. 이들을 단독 또는 공중합한 중합체 또는 공중합체도 바람직하게 이용되지만, 이들로 한정되지 않는다. 예를 들면, 시판품의 고분자 자외선 흡수제

로서, 오오쓰카 가가꾸(주)제 PUVA-30M도 바람직하게 이용된다. 자외선 흡수제는 2종 이상 이용할 수도 있다. 자외선 흡수제의 도프에의 첨가 방법은 알코올이나 메틸렌클로라이드, 디옥솔란, 아세트산메틸 등의 유기 용매에 자외선 흡수제를 용해시킨 후 첨가하거나, 직접 도프 조성 중에 첨가할 수도 있다.

<162> 또한, 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름은 산화 방지제를 함유할 수도 있다. 예를 들면 일본 특허 공개 (평)5-197073호 공보에 기재되어 있는 바와 같은 과산화물 분해제, 라디칼 연쇄 금지제, 금속 불활성제 또는 산 포착제를 함유할 수도 있다. 이들 화합물의 첨가량은 셀룰로오스에스테르에 대하여 질량 비율로 1 ppm 내지 1.0 %가 바람직하고, 10 내지 1000 ppm이 더욱 바람직하다.

<163> 또한 본 발명에서 셀룰로오스에스테르 필름 중에 미립자의 매트제를 함유하는 것이 바람직하고, 미립자의 매트제로는 예를 들면 이산화규소, 이산화티탄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 탄산칼슘, 카올린, 탈크, 소성 규산칼슘, 수화규산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘, 인산칼슘 등의 무기 미립자나 가교 고분자 미립자를 함유시키는 것이 바람직하다. 그 중에서도 이산화규소가 필름의 헤이즈를 작게 할 수 있기 때문에 바람직하다. 미립자의 2차 입자의 평균 입경은 0.01 내지 1.0 μm 의 범위이고, 그 함유량은 셀룰로오스에스테르에 대하여 0.005 내지 0.3 질량%가 바람직하다. 이산화규소와 같은 미립자는 유기물에 의해 표면 처리되어 있는 경우가 많은데, 이러한 것은 필름의 헤이즈를 저하시킬 수 있기 때문에 바람직하다. 표면 처리에서 바람직한 유기물로는 할로실란류, 알콕시실란류(특히 메틸기를 갖는 알콕시실란류), 실라잔, 실록산 등을 들 수 있다. 미립자의 평균 입경이 큰 것이 매트 효과는 크고, 반대로 평균 입경이 작은 것은 투명성이 우수하기 때문에, 바람직한 미립자의 일차 입자의 평균 입경은 5 내지 50 nm이고, 보다 바람직하게는 7 내지 16 nm이다. 이들 미립자는, 셀룰로오스에스테르 필름 중에서는 통상 응집체로서 존재하고 셀룰로오스에스테르 필름 표면에 0.01 내지 1.0 μm 의 요철을 생성시키는 것이 바람직하다. 이산화규소의 미립자로는 에어로실(주)제 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 매트제는 2종 이상 병용할 수도 있다. 2종 이상 병용하는 경우, 임의의 비율로 혼합하여 사용할 수 있다. 이 경우, 평균 입경이나 재질이 다른 매트제, 예를 들면 에어로실 200V와 R972V를 질량비로 0.1:99.9 내지 99.9:0.1의 범위에서 사용할 수 있다.

<164> 이어서, 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름의 제조 방법에 대해서 서술한다.

<165> 본 발명에서의 셀룰로오스에스테르 도프의 제조 방법에 대해서 서술한다. 셀룰로오스에스테르에 대한 양용매를 주로 하는 유기 용매에, 용해 가마 중에서 플레이크상의 셀룰로오스에스테르를 교반하면서 용해시켜 도프를 형성한다. 용해에는 상압에서 행하는 방법, 주용매의 비점 이하에서 행하는 방법, 주용매의 비점 이상에서 가압하여 행하는 방법, 일본 특허 공개 (평)9-95544호, 동9-95557호 또는 동9-95538호 공보의 기재와 같은 냉각 용해법으로 행하는 방법, 일본 특허 공개 (평)11-21379호 공보의 기재와 같은 고압에서 행하는 방법 등 여러 가지 용해 방법이 있다. 용해 후 도프를 여과제로 여과하고, 탈포하여 펌프로 후속 공정에 보낸다. 도프 중 셀룰로오스에스테르의 농도는 10 내지 35 질량% 정도이다. 더욱 바람직하게는 15 내지 25 질량%이다. 본 발명에 유용한 중합체를 셀룰로오스에스테르 도프 중에 함유시키기 위해서는, 미리 유기 용매에 상기 중합체를 용해시킨 후 첨가, 셀룰로오스에스테르 도프에 직접 첨가 등, 첨가 방법에 대해서는 제한없이 행할 수 있다. 이 경우, 중합체가 도프 중에서 백탁하거나, 상분리하지 않도록 첨가한다. 첨가량에 대해서는 상기와 같다.

<166> 셀룰로오스에스테르에 대한 양용매로서의 유기 용매로는, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산아밀, 포름산에틸, 아세톤, 시클로헥사논, 아세토아세트산메틸, 테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥솔란, 1,4-디옥산, 2,2,2-트리플루오로에탄올, 2,2,3,3-헥사플루오로-1-프로판올, 1,3-디플루오로-2-프로판올, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-메틸-2-프로판올, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올, 2,2,3,3,3-펜타플루오로-1-프로판올, 니트로에탄, 2-피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘, 염화메틸렌, 브로모프로판 등을 들 수 있고, 아세트산메틸, 아세톤, 염화메틸렌이 바람직하게 이용된다. 또한, 이들 유기 용매에 메탄올, 에탄올, 부탄올 등의 저급 알코올을 병용하면, 셀룰로오스에스테르의 유기 용매에의 용해성이 향상되거나 도프 점도를 감소시킬 수 있기 때문에 바람직하다. 본 발명에 따른 도프에 사용하는 유기 용매는 셀룰로오스에스테르의 양용매와 빈용매를 혼합하여 사용하는 것이 생산 효율의 관점에서 바람직하고, 양용매와 빈용매의 혼합 비율의 바람직한 범위는 양용매가 70 내지 98 질량%이고, 빈용매가 2 내지 30 질량%이다. 본 발명에 이용되는 양용매, 빈용매란, 사용하는 셀룰로오스에스테르를 단독으로 용해시키는 것을 양용매, 단독으로는 용해시키지 않는 것을 빈용매라 정의하고 있다. 본 발명에 따른 도프에 사용하는 빈용매로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 메탄올, 에탄올, n-부탄올, 시클로헥산, 시클로헥사논 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 본 발명에 관한 중합체에 대해서도 유기 용매의 선정은 셀룰로오스에스테르의 양용매를 이용하는 것이 바람직하다. 상기한 바와 같이, 저분자 가소제를 사용하는 경우에는, 통상의 첨가 방법으로 행할 수 있고, 도프 중에 직접

첨가할 수도, 미리 유기 용매에 용해시킨 후 도프 중에 주입할 수도 있다.

<167> 본 발명에서 상기한 바와 같은 여러 가지 첨가제를 셀룰로오스에스테르 도프에 첨가할 때, 셀룰로오스에스테르 도프와 각종 첨가제를 소량의 셀룰로오스에스테르를 용해시킨 용액으로 하여 인라인 첨가하여 혼합을 행할 수 있어 바람직하다. 예를 들면, 스테틱 믹서 SWJ(도레이 정지형 관내 혼합기 Hi-Mixer)(도레이 엔지니어링제)와 같은 인라인 믹서를 사용하는 것이 바람직하다. 인라인 믹서를 이용하는 경우, 셀룰로오스에스테르를 고압하에서 농축 용해한 도프에 적용하는 것이 바람직하고, 가압 용기의 종류는 특별히 관계 없지만, 소정의 압력에 견딜 수 있고, 가압하에서 가열, 교반이 가능하면 된다.

<168> 본 발명에서 셀룰로오스에스테르 도프는 여과함으로써 이물, 특히 액정 화상 표시 장치에서 화상으로 잘못 인식하는 이물은 제거해야 한다. 편광판용 보호 필름의 품질은, 이 여과에 의해서 결정된다고 할 수 있다. 여과에 사용하는 여과재는 절대 여과 정밀도가 작은 것이 바람직하지만, 절대 여과 정밀도가 지나치게 작으면 여과재의 클로킹이 발생하기 쉽고, 여과재의 교환을 빈번히 행해야 하며, 생산성을 저하시킨다는 문제점이 있다. 이 때문에, 본 발명의 셀룰로오스에스테르 도프의 여과재는 절대 여과 정밀도 0.008 mm 이하의 것이 바람직하고, 0.001 내지 0.008 mm의 범위가 보다 바람직하며, 0.003 내지 0.006 mm의 범위의 여과재가 더욱 바람직하다. 여과재의 재질에는 특별히 제한은 없고, 통상의 여과재를 사용할 수 있지만, 폴리프로필렌, 테플론(등록상표) 등의 플라스틱 섬유제의 여과재나 스테인레스 섬유 등의 금속제의 여과재가 섬유의 탈락 등이 없어 바람직하다. 본 발명의 셀룰로오스에스테르 도프의 여과는 통상의 방법으로 행할 수 있지만, 용매의 상압에서의 비점 이상이면서 용매가 비등하지 않는 범위의 온도에서 가압하에 가열하면서 여과하는 방법이, 여과 전후의 압력차(이하, 여과압이라고도 함)의 상승이 작아 바람직하다. 바람직한 온도 범위는 45 내지 120 ℃이고, 45 내지 70 ℃가 보다 바람직하며, 45 내지 55 ℃의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 여과압은 작은 것이 바람직하다. 여과압은 1.6×10^6 Pa 이하인 것이 바람직하고, 1.2×10^6 Pa 이하인 것이 보다 바람직하며, 1.0×10^6 Pa 이하인 것이 더욱 바람직하다. 원료의 셀룰로오스에 아실기의 미치환 또는 저치환도의 셀룰로오스에스테르가 포함되어 있으면 이물 고장(이하 휘점이라고도 함)이 발생하는 경우가 있다. 휘점은 직교 상태(크로스니콜)의 2매의 편광판 사이에 셀룰로오스에스테르 필름을 놓고, 빛을 한 쪽에서 조사하고, 그 반대측에서 광학 현미경(50배)으로 관찰하면, 정상적인 셀룰로오스에스테르 필름이면 빛이 차단되어 검고 아무것도 보이지 않지만, 이물이 있으면 그 곳에서 빛이 누설되어 스폿상으로 빛나보이는 현상이다. 휘점의 직경이 클수록 액정 화상 표시 장치로 한 경우 실해가 커서, 50 μ m 이하인 것이 바람직하며, 10 μ m 이하가 보다 바람직하고, 8 μ m 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 휘점의 직경이란, 휘점을 진원에 근사하여 측정하는 직경을 의미한다. 휘점은 상기한 직경이 400개/ cm^2 이하이면 실용상 문제 없지만, 300개/ cm^2 이하가 바람직하고, 200개/ cm^2 이하가 보다 바람직하다. 이러한 휘점의 발생수 및 크기를 감소시키기 위해서, 미세한 이물을 충분히 여과할 필요가 있다. 또한, 일본 특허 공개 제2000-137115호 공보에 기재한 바와 같이, 한번 제작한 셀룰로오스에스테르 필름의 분쇄품을 도프에 있는 비율로 재첨가하여 셀룰로오스에스테르 및 그 첨가제의 원료로 하는 방법은 휘점을 저감시킬 수 있기 때문에 바람직하게 이용할 수 있다.

<169> 이어서, 셀룰로오스에스테르 도프를 금속 지지체 상에 유연하는 공정, 금속 지지체 상에서의 건조 공정 및 웹을 금속 지지체로부터 박리하는 박리 공정에 대해서 서술한다. 금속 지지체는 무한히 이행하는 무단의 금속 벨트 또는 회전하는 금속 드럼이고, 그 표면은 경면으로 되어 있다. 유연 공정은 상기한 바와 같은 도프를 가압형 정량 기어 펌프를 통과시켜 가압 다이에 송액하고, 유연 위치에서 금속 지지체 상에 가압 다이로부터 도프를 유연하는 공정이다. 그 밖의 유연하는 방법은 유연된 도프막을 블레이드로 막 두께를 조절하는 닥터블레이드법, 또는 역 회전하는 롤로 조절하는 리버스 롤코터에 의한 방법 등이 있지만, 구금 부분의 슬릿 형상을 조정할 수 있고, 막 두께를 균일하게 하기 쉬운 가압 다이가 바람직하다. 가압 다이에는, 코트 행거 다이나 T 다이 등이 있지만, 모두 바람직하게 이용된다. 제막 속도를 높이기 위해서 가압 다이를 금속 지지체 상에 2기 이상 설치하고, 도프량을 분할하여 중층할 수도 있다. 막 두께의 조절에서는, 원하는 두께가 되도록 도프 농도, 펌프의 송액량, 다이의 구금의 슬릿 간극, 다이의 압출 압력, 금속 지지체의 속도 등을 조절하는 것이 좋다.

<170> 금속 지지체 상에서의 건조 공정은 웹(금속 지지체 상에 유연한 이후의 도프막을 웹이라 함)을 지지체 상에서 가열하여 용매를 증발시키는 공정이다. 용매를 증발시키기 위해서는, 웹측 및 지지체 이면측에서 가열풍을 불게 하는 방법, 지지체의 이면에서 가열 액체에 의해 전열시키는 방법, 복사열에 의해 포리로부터 전열하는 방법 등이 있다. 또한 이들을 조합하는 방법도 바람직하다. 또한, 웹의 막 두께가 얇으면 건조가 빠르다. 금속 지지체의 온도는 전체가 동일하여도 위치에 따라서 상이할 수도 있다.

<171> 본 발명에 알맞은 금속 지지체 상에서의 건조 방법은, 예를 들면 금속 지지체 온도를 0 내지 40 ℃, 바람직하게

는 5 내지 30 ℃로 하여 유연하는 것이 바람직하다. 웹에 맞히는 건조품은 30 내지 45 ℃ 정도가 바람직하지만, 이것으로 한정되지 않는다.

<172> 박리 공정은 금속 지지체 상에서 유기 용매를 증발시켜서, 금속 지지체가 일주하기 전에 웹을 박리하는 공정이고, 그 후 웹은 건조 공정에 보내진다. 금속 지지체로부터 웹을 박리하는 위치를 박리점이라 하고, 박리를 돕는 물을 박리 물이라 한다. 웹의 두께에 따라서도 다르지만, 박리점에서의 웹의 잔류 용매량(하기 화학식)이 지나치게 많으면 박리하기 어렵고, 반대로 지지체 상에서 충분히 건조시킨 후 박리하면, 도중에 웹의 일부가 박리되는 경우가 있다. 통상, 잔류 용매량 20 내지 180 질량%에서 웹의 박리가 행해진다. 본 발명에서 바람직한 박리 잔류 용매량은 20 내지 40 질량% 또는 60 내지 150 질량%이고, 특히 바람직하게는 80 내지 140 질량%이다. 제막 속도를 높이는 방법(잔류 용매량이 될 수 있는 한 많은 가운데 박리하기 때문에 제막 속도를 높일 수 있음)으로서, 잔류 용매량이 많아도 박리할 수 있는 겔유연법(겔캐스팅)이 있다. 그 방법으로는, 도프 중에 셀룰로오스에스테르에 대한 빈용매를 첨가하고, 도프 유연 후 겔화하는 방법, 지지체의 온도를 낮춰 겔화하는 방법 등이 있다. 또한, 도프 중에 금속염을 첨가하는 방법도 있다. 지지체 상에서 겔화시켜 막을 강하게 함으로써, 박리를 빠르게 하여 제막 속도를 높일 수 있다. 잔류 용매량이 보다 많은 시점에서 박리하는 경우, 웹이 지나치게 유연하면 박리시 평면성을 손상시키거나, 박리 장력에 의한 당김이나 세로줄이 발생하기 쉬워, 경제 속도와 품질과의 균형으로 잔류 용매량이 결정된다.

<173> 본 발명에서 이용하는 잔류 용매량은 하기의 식으로 나타낼 수 있다.

<174> 잔류 용매량(질량%)= $\{(M-N)/N\} \times 100$

<175> 여기서 M은 웹의 임의 시점에서의 질량, N은 M을 110 ℃에서 3 시간 동안 건조시켰을 때의 질량이다.

<176> 또한, 셀룰로오스에스테르 필름의 건조 공정에서는, 지지체로부터 박리한 필름을 추가로 건조시켜 잔류 용매량을 2.0 질량% 이하로 하는 것이 바람직하다, 보다 바람직하게는 1.0 질량%, 더욱 바람직하게는 0.5 질량% 이하이다.

<177> 웹 건조 공정에서는 물을 지그재그상으로 배치한 물 건조 장치, 웹의 양끝을 클립으로 파지하면서, 폭 유지 또는 약간 폭 방향으로 연신하는 텐터 건조 장치로 웹을 반송하면서 건조하는 방식이 채용된다. 본 발명에서는, 텐터 건조 장치 지지체로부터 박리한 후 임의의 과정에서, 또한 임의의 잔류 용매량이 많은 곳에서 폭유지 또는 연신함으로써 광학 성능의 습도 안정성을 양호하게 하기 때문에 특히 바람직하다. 웹을 건조시키는 수단은 특별히 제한 없고, 일반적으로 열풍, 적외선, 가열 물, 마이크로파 등으로 행한다. 간편하다는 점에서 열풍으로 행하는 것이 바람직하다. 건조 온도는 40 내지 180 ℃의 범위에서 단계적으로 높이는 것이 바람직하고, 50 내지 160 ℃의 범위에서 행하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 리타레이션값 Rt, Ro를 저하시키는 효과가 있기 때문에, 140 내지 180 ℃에서의 열 처리를 행하는 공정을 갖는 것이 바람직하다.

<178> 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름은 평면성 확보를 위해, MD(필름 반송 방향) 및 TD(반송 방향에 수직 방향) 모두 1 % 이상 연신하는 것이 바람직하다. 면내에 위상차를 갖지 않는 필름을 제조하는 경우에는 MD 연신율과 TD 연신율은 가까운 것이 바람직하지만, MD와 TD 방향의 연신율이 상이하여도 관계없다. 단, MD 연신율과 TD 연신율의 총합은 작은 쪽이 리타레이션값 Rt는 낮아지기 때문에, 적절하게 조정한다. 또한, Rt의 감소 효과의 관점에서 어느 것의 연신시에도 고온하에서 행하는 것이 바람직하다.

<179> 또한, 연신 조작은 다단층으로 분할하여 실시할 수도 있고, 유연 방향, 폭 방향으로 2축 연신을 실시하는 것이 바람직하다. 또한, 2축 연신을 행하는 경우에도 동시 2축 연신을 행할 수도 있고, 단계적으로 실시할 수도 있다. 이 경우, 단계적이라, 예를 들면 연신 방향이 다른 연신을 차례로 행하는 것도 가능하고, 동일한 방향의 연신을 다단층으로 분할하고, 상이한 방향의 연신을 그 중 임의의 단계에 추가하는 것도 가능하다.

<180> 셀룰로오스에스테르 필름의 막 두께는 얇은 쪽이 완성된 편광판이 얇아지고, 액정 디스플레이의 박막화가 용이해지기 때문에 바람직하지만, 지나치게 얇으면, 투습도나 파열 강도 등이 열화한다. 이들을 양립시키는 셀룰로오스에스테르 필름의 막 두께는 10 내지 100 μm 가 바람직하고, 10 내지 80 μm 가 보다 바람직하며, 10 내지 60 μm 가 더욱 바람직하고, 20 내지 45 μm 가 특히 바람직하다.

<181> 셀룰로오스에스테르 필름의 폭은 1.4 m 이상, 바람직하게는 1.4 m 내지 4 m의 범위가 생산성의 관점에서 크기가 큰 액정 표시 장치에 바람직하다.

<182> 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름은 여러 가지 액정 표시 장치에 이용되는 편광판에 적합하고, 휘도 향상 필름층의 셀룰로오스에스테르 필름이, 하기 수학적 I로 표시되는 면내 리타레이션 Ro(550)가 0 내지 5 nm의 범위

이며, 하기 수학적 II로 표시되는 두께 방향의 리타레이션 Rt(550)가 -15 내지 15 nm의 범위인 것을 특징으로 한다.

<183> <수학적 I>

<184> $Ro(550) = (N_x - N_y) \times d$

<185> <수학적 II>

<186> $Rt(550) = \{(N_x + N_y) / 2 - N_z\} \times d$

<187> [식 중, N_x , N_y 는 필름 면내에서의 굴절률의 최대, 최소값을, N_z 는 두께 방향의 굴절률을, d 는 필름의 막 두께 (nm)를 나타내고, $Ro(550)$ 및 $Rt(550)$ 는 각각 파장 550 nm에서의 리타레이션을 나타냄]

<188> 또한, $Ro(400)$, $Ro(700)$ 를 각각 파장 400, 700 nm에서 측정했을 때의 면내 리타레이션, $Rt(400)$, $Rt(700)$ 을 각각 파장 400, 700 nm에서 측정했을 때의 두께 방향의 리타레이션으로 했을 때, 휘도 향상 필름층의 셀룰로오스 에스테르 필름이, $Ro(400)$, $Ro(700)$ 가 각각 0 내지 5 nm의 범위이고, $Rt(400)$, $Rt(700)$ 가 각각 -15 내지 15 nm의 범위인 것이 바람직하다.

<189> 또한, 리타레이션값 $Ro(400)$, $Ro(550)$, $Ro(700)$, $Rt(400)$, $Rt(550)$, $Rt(700)$ 는 자동 복굴절률계를 이용하여 파장을 변경하여 측정할 수 있다. 예를 들면, KOBRA-21ADH(오지 게이소꾸 기키(주))를 이용하여, 23 °C, 55 % RH의 환경하에서 구할 수 있다.

<190> 백 라이트에 가까운 층의 편광판 보호 필름은 고온에 노출되기 때문에 위상차의 변동이나 얼룩을 야기하기 쉽고, 휘도의 균일성에 변화가 발생하기 쉽다는 문제가 있었는데, 상기문제를 개선하기 위해서, 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름에는 하기 활성선 경화 수지를 함유하는 하드 코팅층을 설치하는 것이 바람직하다.

<191> (활성선 경화 수지층)

<192> 하드 코팅층으로서 이용되는 활성선 경화 수지층에 대해서 서술한다.

<193> 활성선 경화 수지층이란 자외선이나 전자선과 같은 활성선 조사에 의해 가교 반응 등을 거쳐 경화하는 수지를 주된 성분으로 하는 층을 말한다. 활성선 경화 수지로는, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 단량체를 포함하는 성분이 바람직하게 이용되고, 자외선이나 전자선과 같은 활성선을 조사함으로써 경화시켜 하드 코팅층이 형성된다. 활성선 경화 수지로는 자외선 경화성 수지나 전자선 경화성 수지 등을 대표적인 것으로서 들 수 있지만, 자외선 조사에 의해서 경화하는 수지가 바람직하다.

<194> 자외선 경화성 수지로는, 예를 들면 자외선 경화형 우레탄아크릴레이트계 수지, 자외선 경화형 폴리에스테르아크릴레이트계 수지, 자외선 경화형 에폭시아크릴레이트계 수지, 자외선 경화형 폴리올아크릴레이트계 수지, 또는 자외선 경화형 에폭시 수지 등이 바람직하게 이용된다.

<195> 자외선 경화형 아크릴우레탄계 수지는 일반적으로 폴리에스테르폴리올에 이소시아네이트 단량체 또는 예비 중합체를 반응시켜 얻어진 생성물에 추가로 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트(이하 아크릴레이트는 메타크릴레이트를 포함하는 것으로 하여 아크릴레이트만을 표시함), 2-히드록시프로필아크릴레이트 등의 수산기를 갖는 아크릴레이트계의 단량체를 반응시킴으로써 용이하게 얻을 수 있다. 예를 들면, 일본 특허 공개 (소)59-151110호에 기재된 것을 이용할 수 있다.

<196> 예를 들면, 유니덱 17-806(다이닛본 잉크(주)제) 100부와 콜로네이트 L(일본 폴리우레탄(주)제) 1부와의 혼합물이 바람직하게 이용된다.

<197> 자외선 경화형 폴리에스테르아크릴레이트계 수지로는, 일반적으로 폴리에스테르폴리올에 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시아크릴레이트계의 단량체를 반응시키면 용이하게 형성되는 것을 들 수 있고, 일본 특허 공개 (소)59-151112호에 기재된 것을 이용할 수 있다.

<198> 자외선 경화형 에폭시아크릴레이트계 수지의 구체예로는, 에폭시아크릴레이트를 올리고머로 하고, 이것에 반응성 희석제, 광 반응 개시제를 첨가하여 반응시켜 생성되는 것을 들 수 있고, 일본 특허 공개 (평)1-105738호에 기재된 것을 이용할 수 있다.

<199> 자외선 경화형 폴리올아크릴레이트계 수지의 구체예로는, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨

헥사아크릴레이트, 알킬 변성 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트 등을 들 수 있다.

- <200> 이들 자외선 경화성 수지의 광 반응 개시제로는, 구체적으로는 벤조인 및 그 유도체, 아세토페논, 벤조페논, 히드록시벤조페논, 미틸러케톤, α -아밀옥시메스테르, 티오크산톤 등 및 이들의 유도체를 들 수 있다. 광 증감제와 함께 사용할 수도 있다. 상기 광 반응 개시제도 광 증감제로서 사용할 수 있다. 또한, 에폭시아크릴레이트계의 광 반응 개시제의 사용시, n-부틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-부틸포스핀 등의 증감제를 이용할 수 있다. 자외선 경화 수지 조성물에 이용되는 광 반응 개시제 또는 광 증감제는 상기 조성물 100 질량부에 대하여 0.1 내지 15 질량부이고, 바람직하게는 1 내지 10 질량부이다.
- <201> 수지 단량체로는, 예를 들면 불포화 이중 결합이 하나인 단량체로서, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 아세트산비닐, 스티렌 등의 일반적인 단량체를 들 수 있다. 또한 불포화 이중 결합을 2 이상 갖는 단량체로서, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 프로필렌글리콜디아크릴레이트, 디비닐벤젠, 1,4-시클로헥산디아크릴레이트, 1,4-시클로헥실디메틸디아크릴레이트, 상술한 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴에스테르 등을 들 수 있다.
- <202> 본 발명에서 사용할 수 있는 자외선 경화 수지의 시판품으로는, 아데카 옵토머 KR·BY 시리즈: KR-400, KR-410, KR-550, KR-566, KR-567, BY-320B(아사히 덴카(주)제); 코에이하드 A-101-KK, A-101-WS, C-302, C-401-N, C-501, M-101, M-102, T-102, D-102, NS-101, FT-102Q8, MAG-1-P20, AG-106, M-101-C(코에이 가가꾸(주)제); 세이카빔 PHC2210(S), PHC X-9(K-3), PHC2213, DP-10, DP-20, DP-30, P1000, P1100, P1200, P1300, P1400, P1500, P1600, SCR900(다이니치 세이카 고교(주)제); KRM7033, KRM7039, KRM7130, KRM7131, UVECRYL29201, UVECRYL29202(다이셀·UCB(주)제); RC-5015, RC-5016, RC-5020, RC-5031, RC-5100, RC-5102, RC-5120, RC-5122, RC-5152, RC-5171, RC-5180, RC-5181(다이넛본 잉크 가가꾸 고교(주)제); 오렉스 No.340 클리어(중국 도료(주)제); 산레드 H-601, RC-750, RC-700, RC-600, RC-500, RC-611, RC-612(산요 가세이 고교(주)제); SP-1509, SP-1507(쇼와 고분시(주)제); RCC-15C(그레이스·재팬(주)제), 아로닉스 M-6100, M-8030, M-8060(도아고세이(주)제) 등을 적절하게 선택하여 이용할 수 있다.
- <203> 또한, 구체적 화합물예로는 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 알킬 변성 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- <204> 이들 활성선 경화 수지층은 그라비아 코터, 딥 코터, 리버스 코터, 와이어 바 코터, 다이 코터, 잉크젯법 등 공지된 방법으로 도설할 수 있다.
- <205> 자외선 경화성 수지를 광 경화 반응에 의해 경화시키고, 경화 피막층을 형성하기 위한 광원으로는, 자외선을 발생하는 광원이면 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들면, 저압 수은등, 중압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 카본아크등, 메탈할라이드 램프, 크세논 램프 등을 이용할 수 있다. 조사 조건은 각각의 램프에 따라 다르지만, 활성선의 조사량은 바람직하게는 5 내지 150 mJ/cm²이고, 특히 바람직하게는 20 내지 100 mJ/cm²이다.
- <206> 또한, 활성선을 조사할 때는, 필름의 반송 방향으로 장력을 부여하면서 행하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 폭 방향으로도 장력을 부여하면서 행하는 것이다. 부여하는 장력은 30 내지 300 N/m가 바람직하다. 장력을 부여하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 백 롤 상에서 반송 방향으로 장력을 부여할 수도 있고, 텐터로 폭 방향, 또는 2축 방향으로 장력을 부여할 수도 있다. 이에 따라 더욱 평면성이 우수한 필름을 얻을 수 있다.
- <207> 자외선 경화 수지층 조성물 도포액의 유기 용매로는, 예를 들면 탄화수소류(톨루엔, 크실렌), 알코올류(메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 시클로헥산올), 케톤류(아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤), 에스테르류(아세트산메틸, 아세트산에틸, 락트산메틸), 글리콜에테르류, 그 밖의 유기 용매 중으로부터 적절하게 선택하거나, 이들을 혼합하여 이용할 수 있다. 프로필렌글리콜모노알킬에테르(알킬기의 탄소 원자수로서 1 내지 4) 또는 프로필렌글리콜모노알킬에테르아세트산에스테르(알킬기의 탄소 원자수로서 1 내지 4) 등을 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 5 내지 80 질량% 이상 함유하는 상기 유기 용매를 이용하는 것이 바람직하다.
- <208> 또한, 자외선 경화 수지층 조성물 도포액에는, 특히 실리콘 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 폴리에테르 변성 실리콘 오일 등이 바람직하게 첨가된다. 폴리에테르 변성 실리콘 오일의 수 평균 분자량은, 예를 들면 1,000 내지 100,000, 바람직하게는 2,000 내지 50,000이 적당하고, 수 평균 분자량이 1,000 미만이면 도막의 건조성이 저하되며, 반대로 수 평균 분자량이 100,000을 초과하면 도막 표면에 블리딩아웃하기 어려워지는 경향이 있다.
- <209> 실리콘 화합물의 시판품으로는, DKQ8-779(다우 코닝사제 상품명), SF3771, SF8410, SF8411, SF8419, SF8421,

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

- <210> 이들 성분은 기재나 하층에의 도포성을 높인다. 적층체 최표면층에 첨가한 경우에는, 도막의 발수, 발유성, 방오성을 높일 뿐만 아니라, 표면의 내찰상성에도 효과를 발휘한다. 이들 성분은 도포액 중 고형분 성분에 대하여 0.01 내지 3 질량%의 범위에서 첨가하는 것이 바람직하다.
- <211> 자외선 경화성 수지 조성물 도포액의 도포 방법으로는, 상술한 것을 이용할 수 있다. 도포량은 웨트막 두께로서 0.1 내지 30 μm 가 적당하고, 바람직하게는 0.5 내지 15 μm 이다. 또한, 드라이막 두께로는 0.1 내지 20 μm , 바람직하게는 1 내지 10 μm 이다.
- <212> 자외선 경화성 수지 조성물은 도포 건조 중 또는 후에 자외선을 조사하는 것이 좋고, 상기 5 내지 150 mJ/cm^2 라는 활성선의 조사량을 얻기 위한 조사 시간으로는, 0.1 초 내지 5 분 정도가 좋고, 자외선 경화성 수지의 경화 효율 또는 작업 효율의 관점에서 0.1 내지 10 초가 보다 바람직하다.
- <213> 또한, 이들 활성선 조사부의 조도는 50 내지 150 mW/m^2 인 것이 바람직하다.
- <214> 이와 같이 해서 얻은 경화 수지층에 블록킹을 방지하기 위해서, 또한 대찰상성 등을 높이기 위해서, 또는 광 확산성을 갖게 하기 위해서, 또한 굴절률을 조정하기 위해서 무기 화합물 또는 유기 화합물의 미립자를 첨가할 수도 있다.
- <215> 하드 코팅층에 사용되는 무기 미립자로는 산화규소, 산화티탄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 산화마그네슘, 탄산칼슘, 탈크, 클레이, 소성 카올린, 소성 규산칼슘, 수화규산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘 및 인산칼슘을 들 수 있다. 특히, 산화규소, 산화티탄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 산화마그네슘 등이 바람직하게 이용된다.
- <216> 또한 유기 미립자로는 폴리메타아크릴산메틸아크릴레이트 수지 분말, 아크릴스티렌계 수지 분말, 폴리메틸메타크릴레이트 수지 분말, 실리콘계 수지 분말, 폴리스티렌계 수지 분말, 폴리카르보네이트 수지 분말, 벤조구아나민계 수지 분말, 멜라민계 수지 분말, 폴리올레핀계 수지 분말, 폴리에스테르계 수지 분말, 폴리아미드계 수지 분말, 폴리아미드계 수지 분말, 또는 폴리불화에틸렌계 수지 분말 등을 자외선 경화성 수지 조성물에 첨가할 수 있다. 특히 바람직하게는, 가교 폴리스티렌 입자(예를 들면, 소켄 가가꾸제 SX-130H, SX-200H, SX-350H), 폴리메틸메타크릴레이트계 입자(예를 들면, 소켄 가가꾸제 MX150, MX300)를 들 수 있다.
- <217> 이들 미립자 분말의 평균 입경으로는 0.005 내지 5 μm 가 바람직하고 0.01 내지 1 μm 인 것이 특히 바람직하다. 자외선 경화 수지 조성물과 미립자 분말과의 비율은 수지 조성물 100 질량부에 대하여 0.1 내지 30 질량부가 되도록 배합하는 것이 바람직하다.
- <218> 자외선 경화 수지층은 JIS B 0601로 규정되는 중심선 평균 조도(R_a)가 1 내지 50 nm인 클리어하드 코팅층이거나, R_a 가 0.1 내지 1 μm 정도인 광 확산층인 것이 바람직하다. 중심선 평균 조도(R_a)는 광 간섭식의 표면 조도 측정기로 측정하는 것이 바람직하고, 예를 들면 WYKO사제 RST/PLUS를 이용하여 측정할 수 있다. 자외선 경화 수지층의 연필 고도는 H 내지 8H, 바람직하게는 2H 내지 4H인 것이 바람직하다. 연필 스크래치 시험의 정도(연필 정도)는, 제조한 하드 코팅 필름 시료를 온도 25 $^{\circ}\text{C}$, 상대습도 60 %의 조건으로 2 시간 동안 조습한 후, JIS-S-6006이 규정하는 시험용 연필을 이용하여, JIS-K-5400이 규정하는 연필 정도 평가 방법에 따라서, 1 kg의 가중으로 각 정도의 연필로 스크래치를 10회 반복하고, 상처가 전혀 확인되지 않은 스크래치의 개수를 나타낸 것이다.
- <219> (휘도 향상 필름)
- <220> 휘도 향상 필름으로는, 광원(백 라이트)으로부터의 출사광을 투과 편광과 반사 편광 또는 산란 편광으로 분리하는 기능을 갖는 편광 변환 소자가 이용된다. 이러한 휘도 향상 필름은 반사 편광 또는 산란 편광의 백 라이트

로부터의 재귀광을 이용하여 직선 편광의 출사 효율을 향상시킬 수 있다.

- <221> 휘도 향상 필름으로는, 예를 들면 이방성 반사 편광자를 들 수 있다. 이방성 반사 편광자로는, 한쪽의 진동 방향의 직선 편광을 투과하고, 다른쪽의 진동 방향의 직선 편광을 반사하는 이방성 다중 박막을 들 수 있다. 이방성 다중 박막으로는, 예를 들면 3M제의 DBEF를 들 수 있다(예를 들면, 일본 특허 공개 (평)4-268505호 공보 등 참조). 또한 이방성 반사 편광자로는 콜레스테릭 액정층과 $\lambda/4$ 판의 복합체를 들 수 있다. 이러한 복합체로는, 니토 덴코제의 PCF를 들 수 있다(일본 특허 공개 (평)11-231130호 공보 등 참조). 또한 이방성 반사 편광자로는 반사 그리드 편광자를 들 수 있다. 반사 그리드 편광자로는, 금속에 미세 가공을 실시하여 가시광 영역에서도 반사 편광을 내는 금속 격자 반사 편광자(미국 특허 제6288840호 명세서 등 참조), 금속의 미립자를 고분자 매트릭스 중에 넣어 연신한 것(일본 특허 공개 (평)8-184701호 공보 등 참조)을 들 수 있다.
- <222> 또한 휘도 향상 필름으로는 이방성 산란 편광자를 들 수 있다. 이방성 산란 편광자로는, 3M제의 DRPF를 들 수 있다(미국 특허 제5825543호 명세서 참조).
- <223> 또한 휘도 향상 필름으로는, 원패스로 편광 변환할 수 있는 편광 소자를 들 수 있다. 예를 들면, 스멕틱 C*를 이용한 것 등을 들 수 있다(일본 특허 공개 제2001-201635호 공보 등 참조). 또한 휘도 향상 필름으로는 이방성 회절 격자를 사용할 수 있다.
- <224> 편광판과 휘도 향상 필름을 접합시키는 접착제로는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면 아크릴계 중합체, 실리콘계 중합체, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리비닐에테르, 아세트산비닐/염화비닐 공중합체, 변성 폴리올레핀, 에폭시계, 불소계, 천연 고무, 합성 고무 등의 고무계 등의 중합체를 베이스 중합체로 하는 것을 적당히 선택하여 사용할 수 있다. 특히, 광학적 투명성이 우수하고, 적절한 습윤성과 응집성과 접착성의 점착 특성을 나타내고, 내후성이나 내열성 등이 우수한 것을 바람직하게 이용할 수 있다.
- <225> 상기 접착제에는 베이스 중합체에 따른 가교제를 함유시킬 수 있다. 또한 접착제는, 예를 들면 천연물이나 합성물의 수지류, 특히 점착성 부여 수지나, 유리 섬유, 유리 비드, 금속 분말, 그 밖의 무기 분말 등을 포함하는 충전제나 안료, 착색제, 산화 방지제 등의 첨가제를 함유할 수도 있다. 또한 미립자를 함유하여 광 확산성을 나타내는 접착제층 동일 수도 있다.
- <226> 접착제는 통상 베이스 중합체 또는 그의 조성물을 용제에 용해 또는 분산시킨 고형분 농도가 10 내지 50 질량% 정도인 접착제 용액으로서 이용된다. 용제로는 톨루엔이나 아세트산에틸 등의 유기 용제나 물 등의 접착제의 종류에 따른 것을 적당히 선택하여 사용할 수 있다.
- <227> (편광판)
- <228> 본 발명의 편광판, 그것을 이용한 본 발명의 액정 표시 장치에 대해서 설명한다.
- <229> 본 발명의 편광판 (A)는 일반적인 방법으로 제조할 수 있다. 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름은 적어도 한쪽면을 알칼리 검화 처리하고, 처리한 필름을 요오드 용액 중에 침지 연신하여 제조한 편광자의 양면에 각각 완전 검화형 폴리비닐알코올 수용액을 이용하여 접합시키는 것이 바람직하다.
- <230> 편광판의 주된 구성 요소인 편광자란, 일정 방향의 편파면의 빛만을 통과시키는 소자이고, 현재 알려져 있는 대표적인 편광자는 폴리비닐알코올계 편광 필름으로, 이것은 폴리비닐알코올계 필름에 요오드를 염색시킨 것과 2색성 염료를 염색시킨 것이 있다. 편광자는 폴리비닐알코올 수용액을 제막하고, 이것을 1축 연신시켜 염색하거나, 염색한 후 1축 연신한 후, 바람직하게는 불소 화합물로 내구성 처리를 행한 것이 이용되고 있다. 편광자의 막 두께는 5 내지 40 μm , 바람직하게는 5 내지 30 μm 이고, 특히 바람직하게는 5 내지 25 μm 이다. 상기 편광자의 면 상에 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름을 접합시켜 편광판을 형성한다. 바람직하게는 완전 검화 폴리비닐알코올 등을 주성분으로 하는 수계의 접착제에 의해서 접합시킨다. 또한, 비누화 적성이 낮은 셀룰로오스에스테르 필름 이외의 수지 필름의 경우에는 적당한 점착층을 통해 편광판에 접착 가공할 수 있다.
- <231> 편광자는 1축 방향(통상은 길이 방향)으로 연신되어 있기 때문에, 편광판을 고온고습의 환경하에 두면 연신 방향(통상은 길이 방향)은 축소되고, 연신과 수직인 방향(통상은 폭 방향)으로는 신장한다. 편광판 보호용 필름의 막 두께가 얇아질수록 편광판의 신축률은 커지고, 특히 편광자의 연신 방향의 수축률이 크다. 통상, 편광자의 연신 방향은 편광판 보호용 필름의 유연 방향(MD 방향)과 일치시키기 때문에, 편광판 보호용 필름을 박막화하는 경우에는, 특히 유연 방향의 신축률을 억제하는 것이 중요하다. 본 발명에서 이용되는 셀룰로오스에스테르 필름은 치수 안정적으로 우수하기 때문에, 이러한 편광판 보호 필름으로서 바람직하게 사용된다.
- <232> 편광판은 추가로 상기 편광판의 한쪽면에 프로텍트 필름을, 반대면에 세퍼레이트 필름을 접합하여 구성할 수 있

다. 프로텍트 필름 및 세퍼레이트 필름은 편광판 출하시, 제품 검사시 등에서 편광판을 보호할 목적으로 이용된다. 이 경우, 프로텍트 필름은 편광판의 표면을 보호할 목적으로 접합되고, 편광판을 액정판에 접합하는 면의 반대면측에 이용된다. 또한, 세퍼레이트 필름은 액정판에 접합하는 접착층을 커버할 목적으로 이용되고, 편광판을 액정셀에 접합하는 면측에 이용된다.

<233> 본 발명의 액정 표시 장치는 휘도 향상 필름, 편광판 (A), 액정셀, 편광판 (B)가 이 순서대로 적층되어 이루어지는 액정 표시 장치이고, 상기 편광판 (A)의 휘도 향상 필름측에 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름이 배치되는 것이 특징이다.

<234> 각각의 편광판의 다른 한쪽면에 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름을 이용할 수도, 별도의 편광판 보호 필름을 이용할 수도 있다. 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름에 대하여 다른 한쪽면에 이용되는 편광판 보호 필름은 시판되고 있는 셀룰로오스에스테르 필름을 이용할 수 있다. 예를 들면 시판되고 있는 셀룰로오스에스테르 필름으로서, KC8UX2M, KC4UX, KC5UX, KC4UY, KC8UY, KC12UR, KC8UCR-3, KC8UCR-4, KC8UCR-5, KC4FR-1(이상, 코니카 미놀타 옵토(주)제), 후지테크 TD80UF, 후지테크 T80UZ, 후지테크 T40UZ 등이 바람직하게 이용된다. 특히 KC4FR-1이 바람직하게 이용된다.

<235> 또한, 다른 한쪽면에 이용되는 편광판 (B)에는, 특히 시인측의 편광판 보호 필름에는 8 내지 20 μm 두께의 하드 코팅층 또는 안티-글레이층을 갖는 것이 바람직하다. 예를 들면, 일본 특허 공개 제2003-114333호 공보, 일본 특허 공개 제2004-203009호 공보, 2004-354699호 공보, 2004-354828호 공보 등 기재된 하드 코팅층 또는 안티-글레이층을 갖는 편광판 보호 필름이 바람직하게 이용된다. 또한, 클리어하드 코팅층 또는 엔티-글레이층 위에 적어도 저굴절률층을 포함하는 상술한 반사 방지층을 갖는 것이 바람직하고, 상기 저굴절률층은 이산화규소 등의 중공미립자를 함유하는 것이 특히 바람직하다.

<236> (액정 표시 장치)

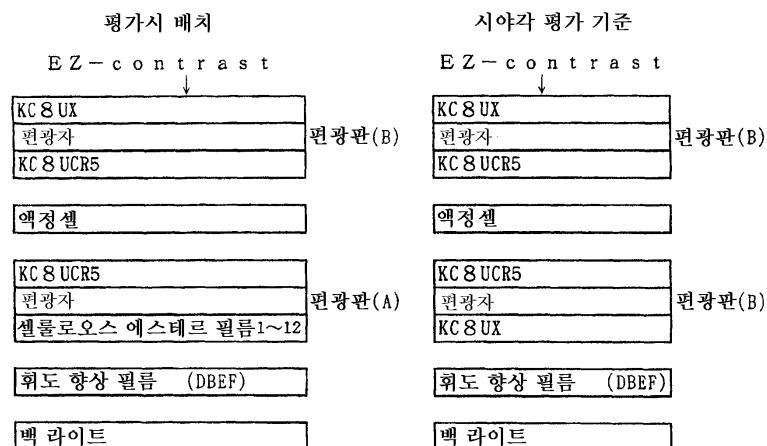
<237> 본 발명의 편광판을 표시 장치에 조립함으로써, 여러 가지 시인성이 우수한 본 발명의 액정 표시 장치를 제조할 수 있다. 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름은 투과형, 반투과형 LCD 또는 TN형, STN형, OCB형, HAN형, VA형 (MVA형, PVA형), IPS형, FFS형 등의 각종 구동 방식의 LCD로 바람직하게 이용되지만, 특히 VA형(MVA형, PVA형), IPS형, FFS형 등의 액정 표시 장치로 바람직하게 이용된다.

<238> 본 발명의 편광판은 대화면의 액정셀의 백 라이트측에 사용한 경우에 우수한 휘도 향상성을 발휘한다.

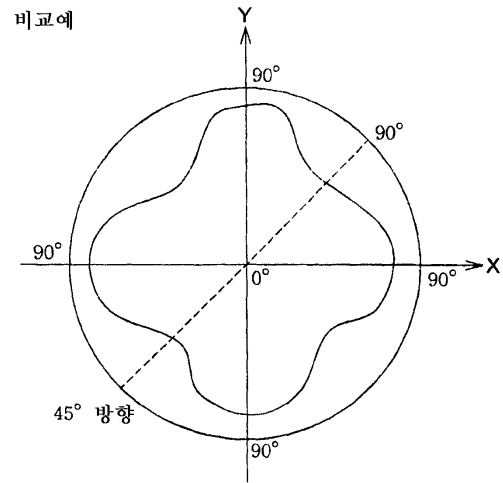
<239> 또한, 액정 표시 장치의 시야각을 확대할 목적으로 편광판 (A) 및 편광판 (B) 각각의 편광자 사이에 위상차 필름을 이용하는 것도 본 발명과의 조합으로 바람직하다. 위상차 필름의 위상차값은 액정셀의 특성에 따라서 적당한 것을 선택할 수 있다. 또한, 편광판 (A) 및 편광판 (B)의 보호 필름 중 액정셀에 면하는 측의 한쪽 또는 양쪽에 위상차를 가진 기능성 필름을 바람직하게 이용할 수 있다.

도면

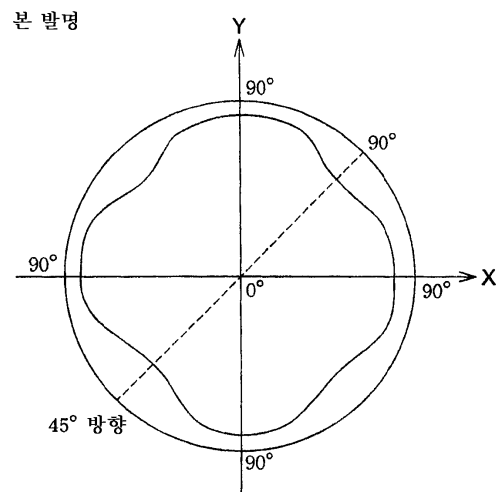
도면1



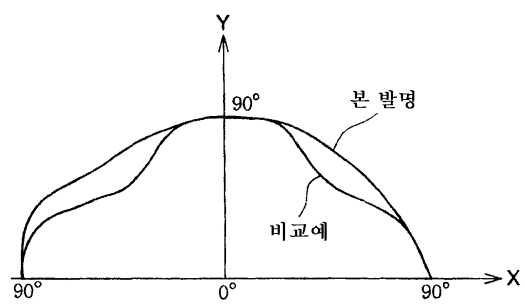
도면2



도면3



도면4



专利名称(译)	液晶显示器		
公开(公告)号	KR1020080039931A	公开(公告)日	2008-05-07
申请号	KR1020087004437	申请日	2006-08-24
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	TASAKA KOJI 다사까고지		
发明人	다사까,고지		
IPC分类号	G02F1/1335 G02B5/30 G02F1/13363		
CPC分类号	G02F1/133528 G02F1/133634 G02F2001/133507 G02F2202/40		
代理人(译)	Jangsugil Yiseokjae		
优先权	2005249037 2005-08-30 JP		
其他公开文献	KR101281878B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

在本发明的液晶显示装置中，在包括亮度增强膜，偏振片（A），液晶盒和偏振片（B）依次层叠的液晶显示装置中，偏振片的亮度增强膜侧的偏振片保护膜其中，由下式（I）表示的面内延迟 $R_o(550)$ 在0至5nm的范围内，并且由下式（II）表示的厚度方向上的延迟 $R_t(550)$ 在-15至15nm的范围内。<<><< EMI ID = $R_o(550) = (N_x - N_y) \times$
< EMI ID = 其中 N_x 和 N_y 是膜平面中折射率的最大值和最小值， N_z 是厚度方向上的折射率， d 是膜的膜厚度， $R_t(550) = \{ (N_x + N_y) / 2 - N_z \}$ 厚度（nm）， $R_o(550)$ 和 $R_t(550)$ 分别表示波长550nm处的延迟（）

