



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년09월06일
(11) 등록번호 10-0980534
(24) 등록일자 2010년08월31일

(51) Int. Cl.
G02F 1/1335 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-0010270
(22) 출원일자 2004년02월17일
심사청구일자 2008년12월16일
(65) 공개번호 10-2004-0074610
(43) 공개일자 2004년08월25일
(30) 우선권주장
JP-P-2003-00041030 2003년02월19일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2000154201 A
JP2002156527 A

(73) 특허권자
코니카 미노루따 호르딩구스 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 지요다쑈 마루노우쨌 1쑈메 6-1
(72) 발명자
다사까, 고지
일본191-8511도쿄도히노시사꾸라마쨌1코니카미노
루따옴토가부시끼가이샤내
야지마, 다카또시
일본191-8511도쿄도히노시사꾸라마쨌1코니카미노
루따옴토가부시끼가이샤내
(뵚면에 계속)
(74) 대리인
위혜숙, 주성민

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 박재학

(54) 광학 보상 필름, 시야각 보상 일체형 편광판 및 액정 표시장치

(57) 요약

본 발명은 액정 표시 장치의 시야각 보상 기능의 내구성을 높이는 광학 보상 필름용 지지체, 광학 보상 필름, 시야각 보상 일체형 편광판 및 액정 표시 장치를 제공한다.

상기 광학 보상 필름용 지지체는 셀룰로오스 필름의 길이 방향 및 폭 방향의 광 탄성 계수C(md), C(td)가 1×10^{-9} 내지 $1 \times 10^{-13} \text{Pa}^{-1}$ 이고 C(md)<C(td)이며, 각 방향의 80℃, 90% RH에서 50시간 처리 전후의 치수 변화율S(md), S(td)가 -1 내지 1%이고 |S(md)|>|S(td)|이며, 하기 수학식 1의 R₀이 20 내지 70nm이고, 하기 수학식 2의 R_t가 70 내지 400nm인 것을 특징으로 한다.

수학식 1

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

수학식 2

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

(72) 발명자

구즈하라, 노리야스

일본191-8511도쿄도히노시사꾸라마찌1코니카미노루
따옴토가부시끼가이샤내

우메다, 히로끼

일본191-8511도쿄도히노시사꾸라마찌1코니카미노루
따옴토가부시끼가이샤내

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 필름의 길이 방향 및 폭 방향 각각의 광 탄성 계수 $C(md)$, $C(td)$ 가 1×10^{-9} 내지 $1 \times 10^{-13} \text{ Pa}^{-1}$ 이고 $C(md) < C(td)$ 이며,
- (b) 하기 수학적 식 1로 정의되는 필름면 내의 지연치(R_0)가 20 내지 70nm이며,
- (c) 하기 수학적 식 2로 정의되는 두께 방향의 지연치(R_t)가 70 내지 400nm이며,
- (d) 80℃, 90% RH 환경 조건에서 50시간 처리한 전후에서의 길이 방향 및 폭 방향 각각의 치수 변화율 $S(md)$, $S(td)$ 가 -1 내지 1%이고 $|S(md)| > |S(td)|$ 인 셀룰로오스 에스테르 필름을 포함하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

[수학적 식 1]

$$R_0 = (n_x - n_y) \times d$$

[수학적 식 2]

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

상기 식 중, n_x 는 필름면 내의 지상축(遲相軸) 방향(폭 방향)의 굴절률이고, n_y 는 필름면 내의 진상축(進相軸) 방향(길이 방향)의 굴절률이며, n_z 는 필름의 두께 방향의 굴절률이고, d 는 필름의 두께이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 1층 이상의 광학 이방성층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

청구항 3

제1항에 있어서, 셀룰로오스 에스테르 필름에 이용되는 셀룰로오스 에스테르가 하기 수학적 식 4 및 수학적 식 5를 동시에 만족시키는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

[수학적 식 4]

$$2.55 \leq X + Y \leq 2.85$$

[수학적 식 5]

$$1.4 \leq X \leq 2.85$$

상기 식 중, X 는 아세틸기의 치환도이고, Y 는 프로피오닐기 및(또는) 부티릴기의 치환도이다.

청구항 4

제1항에 있어서, 셀룰로오스 에스테르 필름의 셀룰로오스 에스테르의 아세트화도가 59.0 내지 61.5%이며, 셀룰로오스 에스테르 100중량부에 대해서 방향족환을 2개 이상 가지는 화합물을 0.1 내지 20중량부 포함하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

청구항 5

제2항에 있어서, 네마틱 하이브리드 배향 구조를 고정시켜 이루어지는 광학 이방성층을 포함하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

청구항 6

제2항에 있어서, 액정성 화합물을 함유하는 광학 이방성층을 포함하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

청구항 7

2매의 보호 필름 및 편광자를 포함하며, 상기 보호 필름 중 1매 이상은 제1항에 기재된 광학 보상 필름이며, 상기 광학 보상 필름에 있어서 셀룰로오스 에스테르 필름의 지상축과 상기 편광자의 투과축이 실질적으로 평행한 것을 특징으로 하는 시야각 보상 일체형 편광판.

청구항 8

제7항 기재의 시야각 보상 일체형 편광판을 포함하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

청구항 9

제6항에 있어서, 원반상 액정성 화합물을 함유하는 광학 이방성층을 포함하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0001] 본 발명은 광학 보상 필름용 지지체, 광학 보상 필름, 시야각 보상 일체형 편광판 및 액정 표시 장치에 관한 것이다.
- [0002] 현재, 셀룰로오스 에스테르 필름(대표적으로는 셀룰로오스 트리아세테이트 필름)은, 그 투명성이나 광학적 결점이 없는 특성으로부터 할로겐화 은사진 감광 재료나 광학 필름에 널리 사용되고 있다. 특히 액정 표시 장치의 편광판용 보호 필름으로서는, 매우 바람직하여 중용되고 있다.
- [0003] 그런데 액정 표시 장치는, 정면에서 관찰한 화상에 비교해서 경사 방향에서 관찰했을 때에 표시 품질이 저하된다. 이것은 액정 표시 장치가 가지는 시야각 특성이 원인이며, 이 문제점을 개량하기 위해서는 적절한 위상차 보정 기능을 가지는 시야각 보상 필름을, 액정 셀과 편광자 사이에 배치하는 방법이 유효한 것이 알려져 있다(예를 들면 일본 특허 공개 2000-154201호, 일본 특허 공개 2002-156527호 참조).
- [0004] 그러나, 이것에 의해 완전히 문제가 해결하지 않는 것을 알게되었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0005] 본 발명자들은 상기 문제의 해결책을 검토하고, 앞서 일본 특허 출원 2002-322323호를 출원했다. 명세서에 기재되어 있는 시야각 보상 일체형 편광판은, 편광판 보호 필름에 적절한 위상차 보정 기능을 부여함으로써, 시야각 보상 필름을 편광판에 붙이는 공정이 생략되어, 생산 공정의 간략화 및 액정 표시 장치의 박형화를 달성할 수 있는 대단히 유효한 기술이다. 그렇지만, 상기 발명에서는 폭(td) 방향으로 필름을 연신했기 때문에, 필름에 잔류 뒤틀림이 남는다. 이 잔류 뒤틀림이 시간 경과에 따라 치수 변화를 일으켜 액정 셀에 접촉되어 있는 편광판의 막 박리 등을 야기하여 실용상 막대한 문제가 되고 있었다.
- [0006] 상기 문제를 해결하기 위해서는, 예를 들면 액정 셀과 편광판을 접합하고 있는 접착제의 접착력을 향상시켜 물리적인 치수 변화를 제압하는 방법을 생각할 수 있다. 그렇지만, 이 수법에서는 물리적인 치수 변화는 억제되지만, 필름은 외관상 연신 또는 수축된 상태가 되어, 필름에 응력이 걸리는 상황을 만들어 내게 된다. 이 응력은 필름의 지연치에 변화를 주고, 나아가서는 시간의 경과에 따라 시야각 특성에 막대한 영향을 끼쳐 시야각 특성의 내구성이라는 관점에서 실용상의 큰 과제가 되고 있었다.
- [0007] 본 발명의 목적은, 뛰어난 시야각 보상 기능을 가지는 광학 보상 필름을 제공하고, 시간의 경과에 따른 시야각 보상 기능의 내구성을 향상시킬 수 있는 광학 보상 필름용 지지체, 광학 보상 필름, 시야각 보상 일체형 편광판 및 액정 표시 장치를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- [0008] 본 발명의 목적은, 하기의 구성 [1] 내지 [9] 를 채택함으로써 달성되었다.

- [0009] [1] 셀룰로오스 에스테르 필름의 길이 방향 및 폭 방향 각각의 광 탄성 계수 $C(md)$, $C(td)$ 가 1×10^{-9} 내지 $1 \times$

10^{-13} Pa^{-1} 이고 $C(\text{md}) < C(\text{td})$ 이며, 하기 수학식 1로 정의되는 상기 셀룰로오스 에스테르 필름면 내의 지연치(R_0)가 20 내지 70nm이며, 하기 수학식 2로 정의되는 상기 셀룰로오스 에스테르 필름의 두께 방향의 지연치(R_t)가 70 내지 400nm이며, 80℃, 90% RH 환경 조건에서 50시간 처리한 전후에서의 필름의 길이 방향 및 폭 방향 각각의 치수 변화율 $S(\text{md})$, $S(\text{td})$ 가 -1 내지 1%이고 $|S(\text{md})| > |S(\text{td})|$ 인 광학 보상 필름.

[0010] [수학식 1]

$$R_0 = (n_x - n_y) \times d$$

[0012] [수학식 2]

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

[0014] 상기 식 중, n_x 는 필름면 내의 지상축(遲相軸) 방향(폭 방향)의 굴절률이고, n_y 는 필름면 내의 진상축(進相軸) 방향(길이 방향)의 굴절률이며, n_z 는 필름의 두께 방향의 굴절률이고, d 는 필름의 두께이다.

[0015] [2] [1]에 있어서, 광학 보상 필름 위에 1층 이상의 광학 이방성층을 더 포함하는 광학 보상 필름.

[0016] [3] [1] 또는 [2]에 있어서, 광학 보상 필름에 이용되는 셀룰로오스 에스테르가 하기 수학식 4 및 수학식 5를 동시에 만족시키는 광학 보상 필름.

수학식 4

$$2.55 \leq X + Y \leq 2.85$$

수학식 5

$$1.4 \leq X \leq 2.85$$

[0019] 상기 식 중, X 는 아세틸기의 치환도이고, Y 는 프로피오닐기 및(또는) 부티릴기의 치환도이다.

[0020] [4] [1] 내지 [3] 중 어느 한 항에 있어서, 셀룰로오스 에스테르 필름의 셀룰로오스 에스테르의 아세트화도가 59.0 내지 61.5%이며, 셀룰로오스 에스테르 100중량부에 대해서 방향족환을 2개 이상 가지는 화합물을 0.1 내지 20중량부 포함하는 광학 보상 필름.

[0021] [5] [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 있어서, 네마틱 하이브리드 배향 구조를 고정시켜 이루어지는 광학 이방성층을 가지는 광학 보상 필름.

[0022] [6] [1] 내지 [5] 중 어느 한 항에 있어서, 원반상 액정성 화합물을 함유하는 광학 이방성층을 가지는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

[0023] [7] 2매의 보호 필름 및 편광자를 포함하며, 상기 보호 필름 중 1매 이상은 [1] 내지 [6] 중 어느 한 항에 기재된 광학 보상 필름이며, 상기 광학 보상 필름에 있어서 광학 보상 필름의 셀룰로오스 에스테르 필름의 지상축과 상기 편광자의 투과축이 실질적으로 평행한 시야각 보상 일체형 편광판.

[0024] [8] [7]에 기재된 시야각 보상 일체형 편광판을 가지는 액정 표시 장치.

[0025] 액정 표시 장치에는 일반적으로 시야각 특성이 존재하고, 액정 셀의 법선 방향으로부터 각도를 가진 위치에서 관찰하면 콘트라스트가 저하하는 문제가 있었다. 이 문제를 해결하기 위해서는, 액정 셀과 편광자 사이에 적당한 지연치를 가진 위상차 필름(광학 보상 필름)을 배치하는 것이 효과적인 것이 알려져 있다. 일반적으로는, 면 내 방향의 지연치(R_0)가 20 내지 70nm이며, 또한 깊이 방향의 지연치(R_t)가 70 내지 400nm인 것이 바람직하다.

[0026] 셀룰로오스 에스테르 필름의 지연치를 제어하기 위해서는, 이용하는 셀룰로오스 에스테르의 치환도 및 치환기의 종류가 중요하다. 본 발명에서는 셀룰로오스 에스테르의 아세틸 치환도(X), 프로피오닐기 및(또는) 부티릴기의 치환도(Y)가 $2.55 \leq X + Y \leq 2.85$, 또한 $1.4 \leq X \leq 2.85$ 인 셀룰로오스 에스테르를 이용하여, 필름을 연신함으로써 광학 보상 편광판(시야각 보상 일체형 편광판)으로서 바람직한 지연치를 얻을 수 있었다.

[0027] 또한, 본 발명에서는 셀룰로오스 에스테르의 아세트화도가 59.0 내지 61.5%이며, 또한 방향족환을 적어도 2개

가지는 화합물을 셀룰로오스 에스테르 필름 100중량부에 대해서 0.1 내지 20중량부 포함하는 셀룰로오스 에스테르 필름을 연신함으로써, 시야각 보상 셀룰로오스 에스테르 필름으로서 적합한 지연치를 얻을 수 있었다.

[0028] 또한, 액정 표시판의 시야각 특성을 개선하기 위해서, 바람직한 위상차를 가진 광학 보상 셀룰로오스 에스테르 필름에 막대상 또는 원반상 액정성 화합물을 함유하는 층을 설치하는 것이 유효하다. 즉, 광학 이방성층으로서, 막대상 액정 분자를 배향시켜 네마틱 하이브리드 구조로 한 것, 또는 원반상 액정 분자의 층을 설치함으로써 시야각 특성을 더욱 개선할 수 있다.

[0029] 액정 표시 장치의 시야각 특성을 개선하기 위해서, 광학 보상 셀룰로오스 에스테르 필름의 지상축과 편광자의 투과축이 실질적으로 평행 또는 직교하고 있는 것이 확보된 경우의 광누출을 억제하는 관점에서 중요하다. 또한, 상기와 같이, 셀룰로오스 에스테르 필름 위에 액정성 화합물을 포함하는 광학 이방성층을 도포 설치함으로써 시야각 특성을 개선할 수 있다. 이 경우, 지지체인 셀룰로오스 에스테르 필름의 지상축과 광학 이방성층의 지상축이 직교하는 것이 대단히 바람직하다.

[0030] 액정 표시 장치를 공업적으로 대량 생산하는 것을 고려하면, 액정성 화합물을 도포 설치해서 액정성 화합물을 배향시키고, 광학 이방성 화합물을 포함하는 광학 이방성층을 형성하기 위해서는 셀룰로오스 에스테르 필름을 롤 상태로 러빙을 행하는 것이 필요하다. 그러나, 폭 방향으로의 러빙은 대단히 곤란해서, 길이 방향(진행 방향)으로 러빙하는 쪽이 훨씬 용이하다. 한편, 셀룰로오스 에스테르 필름의 지상축을 이것과 직교시키기 위해서는, 그 폭 방향으로 연신을 행하는 것이 바람직하다. 편광자를 연신에 의해 만들기 위해서는 그 길이 방향이 좋기 때문에, 편광자의 흡수축은 길이 방향, 투과축은 폭 방향이 되고, 결국, 시야각 보상 셀룰로오스 에스테르 필름의 지상축과 편광자의 투과축이 실질적으로 평행한 것이 바람직하다.

[0031] 또한, 네마틱형 고분자 액정성 화합물을, 길이 방향으로 액정 분자의 프레 틸트 각이 변화되는 하이브리드 배향을 채용하는 구조를 광학 이방성층으로서 도입함으로써, 더욱 시야각이 개선되어 바람직하다.

[0032] 시야각 특성의 경시 변화는, 시간 경과에 따른 지연치의 변화에 기인한다. 본 발명자들은 연구의 결과, 광 탄성 계수의 이방성과 치수 변화의 이방성에 착안하여 본 발명에 이르렀다. 광 탄성 계수는 응력에 대한 지연치 변화의 응답성을 나타내고, 치수 변화는 시간 경과에 따라 필름에 걸리는 응력의 크기에 관한 값이라고 생각된다. 예를 들면 셀룰로오스 에스테르 필름을 폭(td) 방향으로 연실했을 경우, 폭 방향의 시간 경과에 따른 치수 변화의 절대치는 길이(md) 방향에 비교해서 큰 값을 취하고, 또한 폭 방향의 광 탄성 계수가 커진다. 지연치 변화는, 광 탄성 계수가 크고 치수 변화의 절대치가 클수록 커진다고 생각되고, td방향에서는 md방향에 비교해서 이 두 가지의 상승 효과로 크게 변화된다. 그 결과, 시간의 경과에 따라 시야각 변화가 커지고, 결과적으로 내구성이 떨어지는 필름이 된다. 본 발명에서는 연신 후에, 예를 들면 적당한 열을 가하는 등으로써, 연신 방향에 남는 뒤틀림의 완화를 행함으로써, 광 탄성 계수가 큰 방향에서의 치수 변화의 절대치를 작게 함으로써 시야각 보상 기능의 내구성을 향상시켰다.

[0033] 또한, 본 발명에 있어서의 실질적으로 평행이란, 그다지 문제가 안되는 범위에서 평행으로부터 벗어나 있어도 좋다고 하는 의미이며, 대상이 되는 것의 축이 이루는 각도가 거의 $\pm 10^\circ$ 이내이며, 바람직하게는 $\pm 3^\circ$ 이내, 더욱 바람직하게는 $\pm 1^\circ$ 이내이다. 한편, 실질적으로 직교란, 90° 에서 일정한 폭을 가질 수 있다는 의미이며, 그 폭이란 구체적으로는 80 내지 100° 정도이지만, 85° 내지 95° 가 더욱 좋고, 90° 인 것이 가장 바람직하다.

[0034] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0035] [셀룰로오스 에스테르 필름의 막형성]

[0036] 본 발명에 따른 셀룰로오스 에스테르 필름의 막형성 방법에 대해서 설명한다(대표예로서 용액 유연 막형성법을 나타냈다).

[0037] (1)용해공정:

[0038] 용해 가마 안에서, 셀룰로오스 에스테르에 대한 양용매를 주성분으로 하는 유기 용매에 셀룰로오스 에스테르를 교반하면서 용해하여 도핑액을 형성한다. 용해에는, 주용매의 비점 이하의 온도에서 상압으로 행하는, 주용매의 비점 이상으로 가압해서 행하는, 0도 이하로 냉각해서 행하거나 또는 고압으로 행하는 등 여러 가지 용해 방법이 있고, 본 발명에 있어서 모두 바람직하게 행할 수 있는 용해 방법이지만, 주용매의 비점 이상으로 가압한 상태에서 용해시키는 고온 용해 방법을 보다 바람직하게 이용할 수 있다. 용해 후 도핑액을 여과재로 여과하고, 탈포시켜 펌프로 다음 공정으로 보낸다.

- [0039] 도핑액 중에는, 가소제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 매트제, 지연치 상승제 등 여러 가지 기능성을 가지는 첨가제를 첨가할 수 있다. 이들 첨가제는 도핑액의 제조시에 셀룰로오스 에스테르나 용매와 함께 첨가할 수 있고, 도핑액 제조 중이나 제조 후에 첨가할 수 있다. 또한, 알칼리 토류 금속의 염 등의 열 안정제, 대전 방지제, 난연제, 윤활제, 유제 등을 가할 수 있다.
- [0040] (2)유연 공정:
- [0041] 도핑액을 가압형 정량 기어 펌프를 통해서 가압 다이에 전달하고, 유연 위치에 있어서, 표면이 경면인 무한히 이송되는 무단의 금속 벨트 또는 회전하는 금속 드럼(이후, 단순히 금속 지지체라고 한다) 위에 가압 다이로부터 도핑액을 유연한다. 다이에 의한 유연 장치는, 꼭지쇠 부분의 슬릿 형상을 조정할 수 있고, 웹의 막 두께를 균일하게 하기 쉬운 가압 다이가 바람직하다. 가압 다이에는, 코트 행어 다이나 T다이 등이 있고, 모두 바람직하게 이용할 수 있다. 막형성 속도를 높이기 위해서 가압 다이를 금속 지지체 위에 2기 이상 설치하고, 도핑액량을 분할해서 중층할 수 있다.
- [0042] (3)용매증발공정:
- [0043] 웹을 금속 지지체상에서 가열하여 유기 용매를 증발시킨다. 유기 용매를 증발시키기 위해서는, 웹측에서 바람을 내뿜게 하는 방법 및(또는) 금속 지지체의 이면에서 액체에 의해 전달시키는 방법, 복사열에 의해 표리에서 전열하는 방법 등이 있고, 모두 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0044] (4)박리공정:
- [0045] 금속 지지체상에서 유기 용매가 증발한 웹을, 금속 지지체로부터 박리한다. 박리된 웹은 다음의 건조 공정으로 보내진다. 박리하는 시점에서의 웹의 잔류 용매량(후술함)이 지나치게 많으면 박리하기 어렵고, 반대로 금속 지지체상에서 충분히 건조시키고 나서 박리하면, 도중에 웹의 일부가 벗겨지거나 한다.
- [0046] 막형성 속도를 높이는 방법으로서, 잔류 용매가 많더라도 박리할 수 있는 겔 캐스팅이 있고, 도핑액 중에 셀룰로오스 에스테르에 대한 빈용매를 첨가하여, 도핑액 유연 후 겔화하는 방법, 금속 지지체의 온도를 낮춰서 겔화하는 방법 등이 포함된다. 금속 지지체상에서 겔화시키면 막 강도가 크고, 잔류 용매량이 많아도 박리할 수 있다. 그 결과, 박리를 앞당겨 막형성 속도를 높일 수 있다. 잔류 용매량이 보다 많은 시점에서 박리하는 경우, 웹이 지나치게 부드러우면 박리시 평면성을 손상하거나, 박리 장력에 의한 당김이나 세로 줄이 발생하기 쉽고, 경제 속도와 품질의 균형으로 박리 잔류 용매량을 결정할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 10 내지 120중량%로 박리하는 것이 바람직하다.
- [0047] (5)건조 공정:
- [0048] 웹을 지그재그 모양으로 배치한 가이드 롤에 교대로 통과시켜서 반송하는 건조 장치 및(또는) 클립으로 웹의 양단을 클립해서 반송하는 텐터 건조 장치를 이용해서 웹을 건조시킨다. 건조 수단은 웹의 양면에 열풍을 내뿜게 하는 것이 일반적이지만, 바람 대신에 마이크로웨이브를 쏘여서 가열하는 수단도 있다. 너무 급격한 건조는 완성된 필름의 평면성을 손상시키기 쉽다. 전체를 통한 건조 온도는 40 내지 250℃가 바람직하고, 70 내지 180℃가 보다 바람직하다. 사용하는 유기 용매에 따라, 건조 온도, 건조 풍량 및 건조 시간이 다르고, 사용 용매의 종류, 편성에 따라서 건조 조건을 적당히 선택할 수 있다.
- [0049] 금속 지지체면으로부터 박리한 후의 건조 공정에서는, 용매의 증발에 의해 웹은 양방향으로 수축하려고 한다. 고온으로 급격하게 건조시킬수록 수축이 커진다. 이 수축을 가능한 한 억제하면서 건조시키는 것이, 완성된 필름의 평면성을 양호하게 하는 데 있어서 바람직하다. 이 관점에서, 예를 들면, 일본 특허 공개 소62-46625호에 나타내져 있는 바와 같이 건조 전체 공정 또는 일부의 공정에 있어서, 웹을 폭 방향으로 클립하여 웹의 폭의 양단을 유지하면서 건조시키는 방법(텐터 방식)이 바람직하다. 이 때, 웹의 연신 배율, 잔류 용매량, 온도를 제어함으로써 지연치를 제어할 수 있다.
- [0050] 본 발명에서는, 예를 들면 필름 잔류 용매량이 5 내지 30중량%이며, 필름 연신시 온도가 60 내지 140℃이며, 연신 배율 1.0 내지 2.0배로 텐터에 의해 폭 방향으로 연신함으로써, 시야각 보상에 적합한 지연치를 부여할 수 있었다. 또한, 이 때 필름의 폭 방향(td방향)이 nx방향이며, 길이 방향이 ny방향이며, 두께 방향이 nz방향이었다. 또한, 동시에, 광 탄성 계수에 이방성을 주어 $C(md) < C(td)$ 에 특성을 제어할 수 있었다.
- [0051] 이 시점에서 필름은 md방향보다도 td방향에 의해 뒤틀림이 많이 남은 상태이며, $|S(md)| < |S(td)|$ 의 특성을 가진다. 그래서, 또한, 텐터에서의 폭 연신 종료 후, 40 내지 120℃의 분위기하에서 장력 50 내지 200N으로 롤 반송하면서 td방향의 잔류 뒤틀림을 완화시키면서 건조시킴으로써, $|S(md)| > |S(td)|$ 인 광학 보상 필름을 제

작할 수 있었다. 이 때, td방향의 완화가 중요한 조건이며, 예를 들면, 상기의 온도, 장력 조건으로 400개 이상의 롤로 반송을 반복함으로써, 상기의 치수 변화율에 있어서의 특성 조건을 달성할 수 있었다. 그 중에서도 필름은 $C(td) \times |S(td)| < 5.0 \times 10^{-14}$ 을 만족하는 것이 우수한 시야각 기능의 내구성이 얻어지므로 바람직하다. 또한, 마찬가지로 $C(td) \times |S(td)| < C(md) \times |S(md)|$ 를 만족하는 것이 우수한 시야각 기능의 내구성이 얻어지므로 바람직하다. 여기서, $C(td)$ 는 TD방향에서의 광탄성 계수(단위: Pa^{-1})이고, $S(td)$ 는 TD방향에서의 치수 변화율(단위: %)이며, $C(md)$ 는 MD방향에서의 광탄성 계수(단위: Pa^{-1})이고, $S(md)$ 는 MD방향에서의 치수 변화율(단위: %)을 나타낸다.

[0052] (6)권취 공정:

[0053] 건조가 종료된 웹을 필름으로 권취한다. 건조를 종료하는 잔류 용매량은 2중량% 이하, 바람직하게는 0.4중량% 이하로 함으로써 치수 안정성이 양호한 필름을 얻을 수 있다. 권취 방법은, 일반적으로 사용되고 있는 와인더를 이용할 수 있고, 정 토크법, 정 텐션법, 테이퍼 텐션법, 내부 응력 일정의 프로그램 텐션 컨트롤법등의 장력을 컨트롤하는 방법이 있고, 그것들을 구분하여 쓸 수 있다.

[0054] 잔류 용매량은 하기의 식으로 나타낼 수 있다.

[0055] 잔류 용매량(중량%) = $\{(M-N)/N\} \times 100$

[0056] 여기에서, M은 웹의 임의 시점에서의 중량, N은 M인 것을 110℃에서 3시간 건조시켰을 때의 중량이다.

[0057] 셀룰로오스 에스테르 필름의 막 두께는, 사용 목적에 따라 다르지만, 액정 표시 장치의 박형화의 관점에서, 아무리 필름으로서 10 내지 75 μm 가 바람직하고, 10 내지 60 μm 가 보다 바람직하고, 특히 10 내지 40 μm 가 바람직하다. 지나치게 얇으면 예를 들면 편광판용 보호 필름으로서의 필요한 강도를 얻을 수 없는 경우가 있다. 지나치게 두꺼우면 종래의 셀룰로오스 에스테르 필름에 대해서 박막화의 우위성이 없어진다. 막 두께의 조절에는, 소망의 두께가 되도록, 도팽액 농도, 펌프의 송액량, 다이의 폭지쇠의 슬릿 간극, 다이의 압출 압력, 금속 지지체의 속도 등을 컨트롤하는 것이 좋다. 또한, 막 두께를 균일하게 하는 수단으로서, 막 두께 검출 수단을 이용하여, 프로그램된 피드백 정보를 상기 각 장치에 피드백시켜서 조절하는 것이 바람직하다.

[0058] 용액 유연 막형성법을 통한 유연 직후로부터 건조까지의 공정에 있어서, 건조 장치 내의 분위기를, 공기로 할 수도 있지만, 질소 가스나 탄산 가스 등의 불활성 가스 분위기로 할 수 있다.

[0059] [셀룰로오스 에스테르 필름과 그의 조성]

[0060] 본 발명에 사용하는 셀룰로오스 에스테르의 원료 셀룰로오스로서는, 특별히 한정은 없지만, 면화 린터, 목재 펄프, 케나프 등을 들 수 있다. 또한 그것들로부터 얻어진 셀룰로오스 에스테르는 각각 임의의 비율로 혼합 사용할 수 있다.

[0061] 본 발명에 사용하는 셀룰로오스 에스테르의 수평균 분자량은, 기계적 강도가 우수한 필름을 얻기 위해서 60,000 내지 300,000이 바람직하고, 80,000 내지 200,000이 보다 바람직하다.

[0062] 셀룰로오스 에스테르의 수평균 분자량은 이하와 같이, 고성능 액체 크로마토그래피에 의해 하기 조건으로 측정한다.

[0063] 용매: 아세톤

[0064] 컬럼: MPW \times 1(도소사 제조)

[0065] 시료 농도: 0.2중량/용량%

[0066] 유량: 1.0ml/분

[0067] 시료 주입량: 300 μl

[0068] 표준 시료: 폴리메타크릴산 메틸($M_w=188, 200$)

[0069] 온도: 23℃.

[0070] 본 발명에 사용하는 셀룰로오스 에스테르는, 셀룰로오스 원료를 아실화함으로써 얻을 수 있다. 아실화제가 산 무수물(무수아세트산, 무수프로피온산, 무수부티르산)인 경우에는, 아세트산과 같은 유기산이나 메틸렌클로라이드 등의 유기 용매를 이용하여, 촉매로서 황산과 같은 양성자성 촉매를 이용해서 반응시킨다. 아실화제가 산

클로라이드(예를 들면, $\text{CH}_3\text{COC1}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COC1}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{COC1}$)인 경우에는, 촉매로서 아민과 같은 염기성 화합물을 이용해서 반응시킨다. 구체적으로는 일본 특허 공개 평10-45804호 공보에 기재된 방법으로 합성할 수 있다.

[0071] 셀룰로오스 에스테르는 아실기가 셀룰로오스 분자의 수산기에 반응한다. 셀룰로오스 분자는 글루코오스 단위체가 다수 연결된 것을 포함하고 있고, 글루코오스 단위체에 3개의 수산기가 있다. 이 3개의 수산기에 아실기가 유도된 수를 치환도라고 말한다.

[0072] 본 발명에 사용하는 셀룰로오스 에스테르는 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트, 셀룰로오스아세테이트 부티레이트, 또는 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트부티레이트와 같은 아세틸기 외에 프로피오닐기 또는 부티릴기가 결합한 셀룰로오스 에스테르이다. 또한, 부티릴기는 n- 외에 iso-도 포함한다. 프로피오닐기의 치환도가 큰 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트는 내수성이 좋고, 액정 표시 장치용의 필름으로서 유용하다.

[0073] 아실기의 치환도의 측정 방법은 ASTM-D817-96에 준해서 측정할 수 있다.

[0074] 셀룰로오스 에스테르 필름의 지연치 및 광 탄성 계수를 제어하기 위해서는, 이용하는 셀룰로오스 에스테르의 치환도 및 치환기의 종류가 중요한 인자가 된다. 본 발명에서는 셀룰로오스 에스테르의 아세틸 치환도를 X, 프로피오닐기 및(또는) 부티릴기의 치환도를 Y라고 했을 때에, $2.3 \leq X+Y \leq 2.85$ 이며, 또한 $1.4 \leq X \leq 2.85$ 로 함으로써 시야각 보상 편광판(시야각 보상 일체형 편광판)으로서 적합한 지연치를 얻기 쉬워 바람직하다.

[0075] 또한, 본 발명에서는 셀룰로오스 에스테르의 아세트화도가 59.0 내지 61.5%이며, 또한 방향족환을 적어도 2개 가지는 화합물을 셀룰로오스 에스테르 100중량부에 대해서 0.01 내지 20중량부 포함함으로써, 시야각 보상 셀룰로오스 에스테르 필름으로서 적합한 지연치 및 광 탄성 계수를 가지는 필름을 얻을 수 있다.

[0076] [셀룰로오스 에스테르 필름(지지체)의 첨가제]

[0077] 방향족환을 적어도 2개 가지고, 또한 적어도 2개의 방향족환이 평면 구조를 가지는 화합물을 함유하는 셀룰로오스 에스테르 필름을 제작하기 위해서는, 상기 화합물과 셀룰로오스 에스테르를 유기 용매와 함께 도포액 중에 함유시켜 용액 유연 막형성법으로 막형성한다.

[0078] 방향족환을 적어도 2개 가지고, 또한 적어도 2개의 방향족환이 평면 구조를 가지는 화합물은, 2개의 방향족환이 동일 평면에 가까운 구조를 가질 수 있다. 즉 2개의 방향족환이 가지는 π 전자, 방향족성 헤테로환이 가지는 π 전자, 또는 그것들을 연결하는 연결기를 포함하는 방향족환 등이 가지는 π 전자를 적어도 5이상, 최대 10의 π 전자를 가지는 것이 바람직하다.

[0079] 또 이 화합물이 가지는 방향족환의 수는 2 내지 20인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 내지 12, 더욱 바람직하게는 2 내지 8이다. 방향족환은, 방향족 탄화수소환, 방향족성 헤테로환을 포함한다. 방향족 탄화수소환은, 6원환(즉, 벤젠환)인 것이 특히 바람직하다. 방향족성 헤테로환은 일반적으로, 불포화 헤테로환이다. 방향족성 헤테로환은, 5원환, 6원환 또는 7원환인 것이 바람직하고, 5원환 또는 6원환인 것이 더욱 바람직하다. 방향족성 헤테로환은 일반적으로, 최대의 2중 결합을 가진다. 헤테로 원자로서는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자가 바람직하고, 질소 원자가 특히 바람직하다.

[0080] 방향족성 헤테로환의 예에는 푸란환, 티오펜환, 피롤환, 옥사졸환, 이소옥사졸환, 티아졸환, 이소티아졸환, 이미다졸환, 피라졸환, 프라잔환, 트리아졸환, 피란환, 피리딘환, 피리다진환, 피리미딘환, 피라진환 및 1,3,5-트리아진환이 포함된다. 방향족환으로서는, 벤젠환, 푸란환, 티오펜환, 피롤환, 옥사졸환, 티아졸환, 이미다졸환, 트리아졸환, 피리딘환, 피리미딘환, 피라진환 및 1,3,5-트리아진환이 바람직하다.

[0081] 적어도 2개의 방향족환의 결합 관계는, (a)축합환을 형성하는 경우, (b)단결합으로 직결하는 경우, (c)연결기를 통해서 결합하는 경우 및 (d) π 전자를 가지는 연결기를 통해서 결합하는 경우로 분류할 수 있다(방향족환 때문에, 스피로 결합은 형성할 수 없다). 단, (b) 또는 (c)의 경우는, 2개의 방향족환이 평면 구조를 가지는 것이 필요하다.

[0082] (a)의 축합환(2개 이상의 방향족환의 축합환)의 예로서는, 인덴환, 나프탈렌환, 아즈렌환, 플루오렌환, 페난트렌환, 안트라센환, 아세나프틸렌환, 비페닐렌환, 나프타센환, 피렌환, 인돌환, 이소인돌환, 벤조푸란환, 벤조티오펜환, 인돌리딘환, 벤조옥사졸환, 벤조티아졸환, 벤조이미다졸환, 벤조트리아졸환, 푸린환, 인다졸환, 크로멘환, 퀴놀린환, 이소퀴놀린환, 퀴놀리딘환, 퀴나졸린환, 신놀린환, 퀴녹살린환, 프탈라진환, 프테리딘환, 카르바졸환, 아크리딘환, 페난트리딘환, 크산텐환, 페나진환, 페노티아진환, 페녹사티인환, 페녹사진환 및 티안트렌환이 포함된다. 나프탈렌환, 아즈렌환, 인돌환, 벤조옥사졸환, 벤조티아졸환, 벤조이미다졸환, 벤조트리아졸환

및 퀴놀린환이 바람직하다.

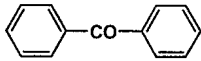
- [0083] (b)의 단결합은, 2개의 방향족환의 탄소 원자간의 결합인 것이 바람직하다. 2 이상의 단결합으로 2개의 방향족환을 결합하고, 2개의 방향족환 사이에 지방족환 또는 비방향족성 복소환을 형성할 수 있다.
- [0084] (c) 또는 (d)의 연결기 또는 π 전자를 가지는 연결기도, 2개의 방향족환의 탄소 원자와 결합하는 것이 바람직하다. 연결기는 알킬렌기, 알케닐렌기, 일키닐렌기, $-CO-$, $-O-$, $-NH-$, $-S-$ 또는 그것들의 조합인 것이 바람직하다. 조합으로 이루어지는 연결기의 예를 이하에 나타낸다. 또한, 이하의 연결기의 예의 좌우의 관계는 반대일 수 있다. 예를 들면, $-CO-O-$, $-CO-NH-$, $-알킬렌-O-$, $-NH-CO-NH-$, $-NH-CO-O-$, $-O-CO-O-$, $-O-알킬렌-O-$, $-CO-알케닐렌-$, $-CO-알케닐렌-NH-$, $-CO-알케닐렌-O-$, $-알킬렌-CO-O-알킬렌-O-CO-알킬렌-$, $-O-알킬렌-CO-O-알킬렌-O-CO-알킬렌-O-$, $-O-CO-알킬렌-CO-O-$, $-NH-CO-알케닐렌$, $-O-CO-알케닐렌-$ 등을 들 수 있는데, 특히 방향족환 또는 방향족 헤테로환에 직접 연결하는 기로서, $-CO-$ 또는 알케닐렌이 바람직하다.
- [0085] 방향족환 및 연결기는 치환기를 가질 수 있다. 단, 치환기는 2개의 방향족환의 입체적 장애를 일으키지 않는 구조, 즉 평면 구조를 하고 있는 것이 필요하다. 입체 장애에서는, 치환기의 종류 및 위치가 문제가 된다. 치환기의 종류로서는, 입체적으로 부피가 큰 치환기(예를 들면, 3급 알킬기)가 입체 장애를 일으키기 쉽고, 또 치환기의 위치로서는, 방향족환의 결합에 인접하는 위치(벤젠환의 경우는 오르토 위치)가 치환된 경우에, 입체 장애가 생기기 쉬우므로 피하는 편이 좋다.
- [0086] 치환기의 예에는 할로겐 원자(F, Cl, Br, I), 히드록실, 카르복실, 시아노, 아미노, 니트로, 술포, 카르바모일, 술포아모일, 우레이드, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 지방족 아실기, 지방족 아실옥시기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 알콕시카르보닐아미노기, 알킬티오기, 알킬술포닐기, 지방족 아미드기, 지방족 술폰아미드기, 지방족 치환 아미노기, 지방족 치환 카르바모일기, 지방족 치환 술포아모일기, 지방족 치환 우레이드기 및 비방향족성 복소환기가 포함된다.
- [0087] 알킬기의 탄소 원자수는 1 내지 8인 것이 바람직하다. 환상 알킬기보다도 채상 알킬기 쪽이 바람직하고, 직쇄상 알킬기가 특히 바람직하다. 알킬기는 또한 치환기(예, 히드록실기, 카르복실기, 알콕시기, 알킬 치환 아미노기)를 가질 수 있다. 알킬기의(치환 알킬기를 포함한다) 예에는 메틸, 에틸, n-부틸, n-헥실, 2-히드록시에틸, 4-카르복시부틸, 2-메톡시에틸 및 2-디에틸아미노에틸이 포함된다. 알케닐기의 탄소 원자수는 2 내지 8인 것이 바람직하다. 환상 알케닐기보다도 채상 알케닐기 쪽이 바람직하고, 직쇄상 알케닐기가 특히 바람직하다. 알케닐기는 또한 치환기를 가질 수 있다. 알케닐기의 예에는 비닐, 알릴 및 1-헥세닐이 포함된다. 알키닐기의 탄소 원자수는 2 내지 8인 것이 바람직하다. 환상 알키닐기보다도 채상 알키닐기 쪽이 바람직하고, 직쇄상 알키닐기가 특히 바람직하다. 알키닐기는 또한 치환기를 가질 수 있다. 알키닐기의 예에는 에티닐, 1-부티닐 및 1-헥시닐이 포함된다.
- [0088] 지방족 아실기의 탄소 원자수는 1 내지 10인 것이 바람직하다. 지방족 아실기의 예에는 아세틸, 프로파노일 및 부타노일이 포함된다. 지방족 아실옥시기의 탄소 원자수는 1 내지 10인 것이 바람직하다. 지방족 아실옥시기의 예에는 아세톡시가 포함된다. 알콕시기의 탄소 원자수는 1 내지 8인 것이 바람직하다. 알콕시기는 또한 치환기(예, 알콕시기)를 가질 수 있다. 알콕시기의(치환 알콕시기를 포함한다) 예에는 메톡시, 에톡시, 부톡시 및 메톡시에톡시가 포함된다. 알콕시카르보닐기의 탄소 원자수는 2 내지 10인 것이 바람직하다. 알콕시카르보닐기의 예에는 메톡시카르보닐 및 에톡시카르보닐이 포함된다. 알콕시카르보닐아미노기의 탄소 원자수는 2 내지 10인 것이 바람직하다. 알콕시카르보닐아미노기의 예에는 메톡시카르보닐아미노 및 에톡시카르보닐아미노가 포함된다.
- [0089] 알킬티오기의 탄소 원자수는 1 내지 12인 것이 바람직하다. 알킬티오기의 예에는 메틸티오, 에틸티오 및 옥틸티오가 포함된다. 알킬술포닐기의 탄소 원자수는 1 내지 8인 것이 바람직하다. 알킬술포닐기의 예에는 메탄술포닐 및 에탄술포닐이 포함된다. 지방족 아미드기의 탄소 원자수는 1 내지 10인 것이 바람직하다. 지방족 아미드기의 예에는 아세트아미드가 포함된다. 지방족 술폰아미드기의 탄소 원자수는 1 내지 8인 것이 바람직하다. 지방족 술폰아미드기의 예에는 메탄술폰아미드, 부탄술폰아미드 및 n-옥탄술폰아미드가 포함된다. 지방족 치환 아미노기의 탄소 원자수는 1 내지 10인 것이 바람직하다. 지방족 치환 아미노기의 예에는 디메틸아미노, 디에틸아미노 및 2-카르복시에틸아미노가 포함된다. 지방족 치환 카르바모일기의 탄소 원자수는 2 내지 10인 것이 바람직하다. 지방족 치환 카르바모일기의 예에는 메틸카르바모일 및 디에틸카르바모일이 포함된다. 지방족 치환 술포아모일기의 탄소 원자수는 1 내지 8인 것이 바람직하다. 지방족 치환 술포아모일기의 예에는 메틸술포아모일 및 디에틸술포아모일이 포함된다. 지방족 치환 우레이드기의 탄소 원자수는 2 내지 10인 것이 바람직하다. 지방족 치환 우레이드기의 예에는 메틸우레이드가 포함된다. 비방향족성 복소환기의 예에는 피페리디

노 및 모르폴리노가 포함된다.

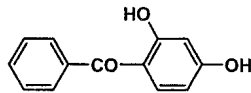
[0090]

이들 화합물의 분자량은 300 내지 800인 것이 바람직하다. 비점은 260℃ 이상인 것이 바람직하다. 비점은 시판의 측정 장치(예를 들면, TG/DTA 100, 세이코 전자공업사 제조)를 이용해서 측정할 수 있다. 이하에 구체예를 나타낸다.

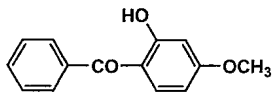
A-1



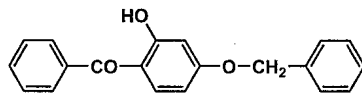
A-2



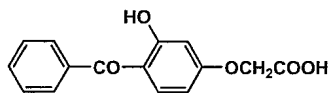
A-3



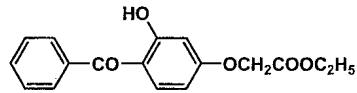
A-4



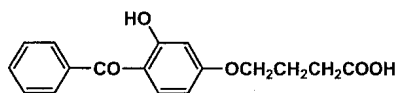
A-5



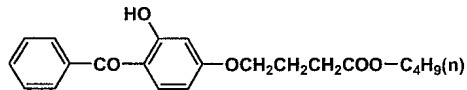
A-6



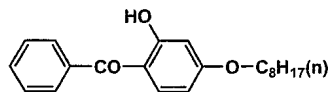
A-7



A-8

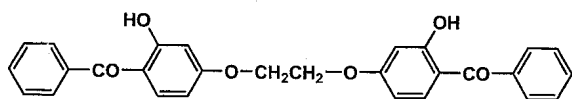


A-9

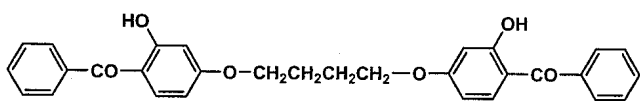


[0091]

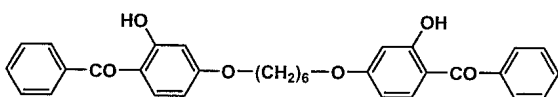
A-10



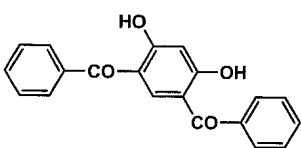
A-11



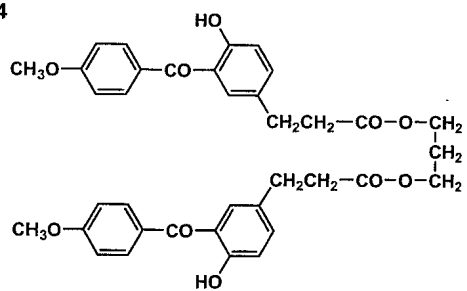
A-12



A-13

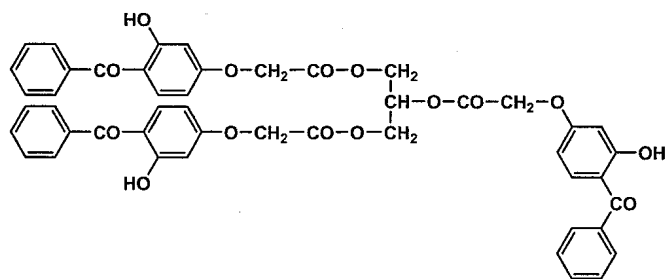


A-14

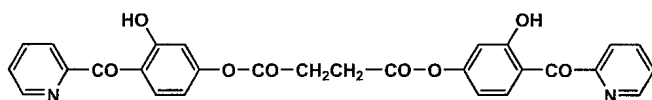


[0092]

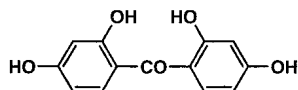
A-15



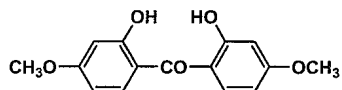
A-16



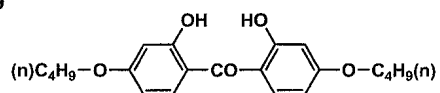
A-17



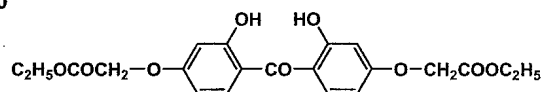
A-18



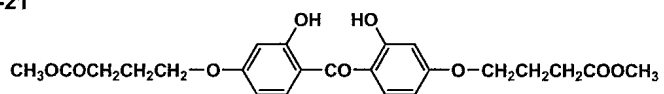
A-19



A-20

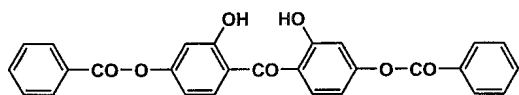


A-21

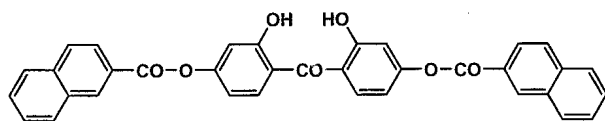


[0093]

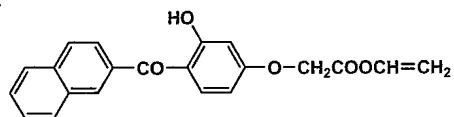
A-22



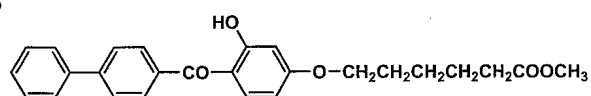
A-23



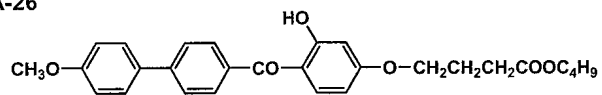
A-24



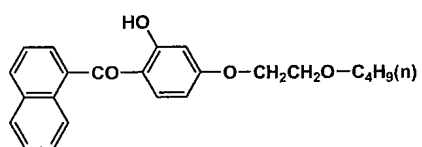
A-25



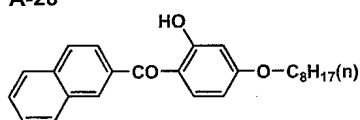
A-26



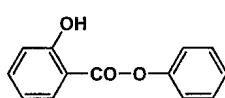
A-27



A-28

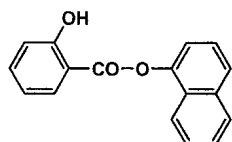


A-29

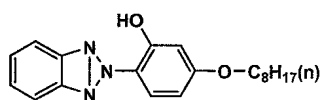


[0094]

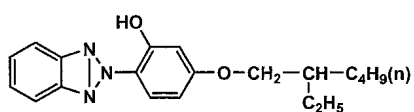
A-30



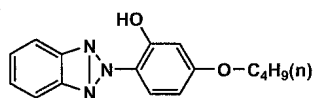
A-31



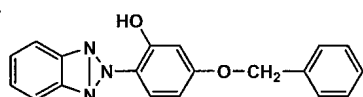
A-32



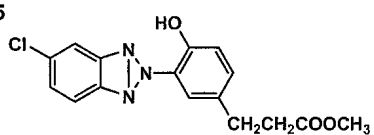
A-33



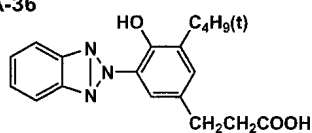
A-34



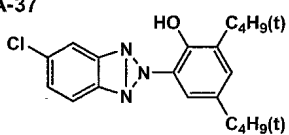
A-35



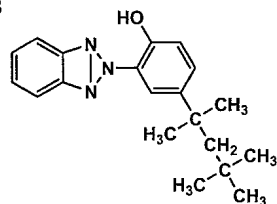
A-36



A-37

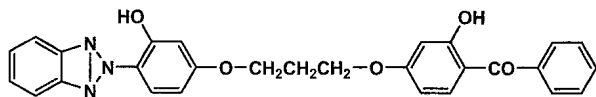


A-38

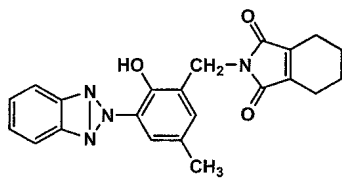


[0095]

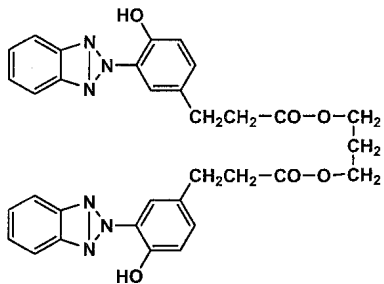
A-39



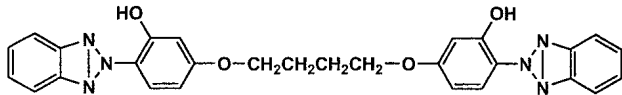
A-40



A-41



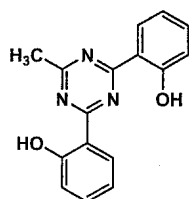
A-42



A-43

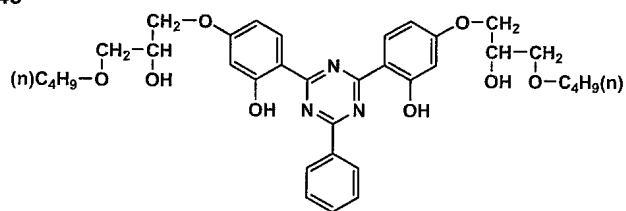


A-44

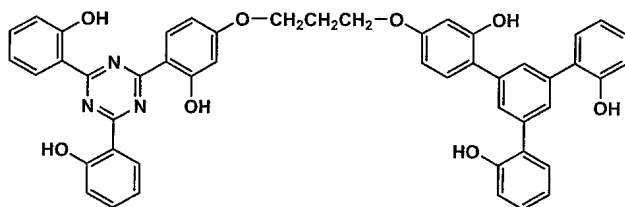


[0096]

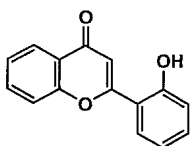
A-45



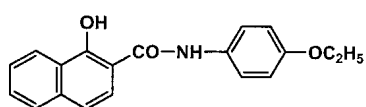
A-46



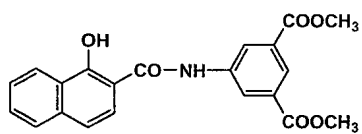
A-47



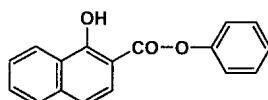
A-48



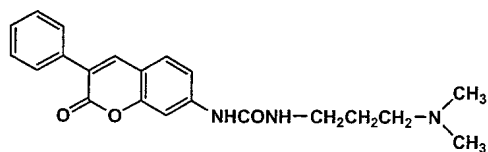
A-49



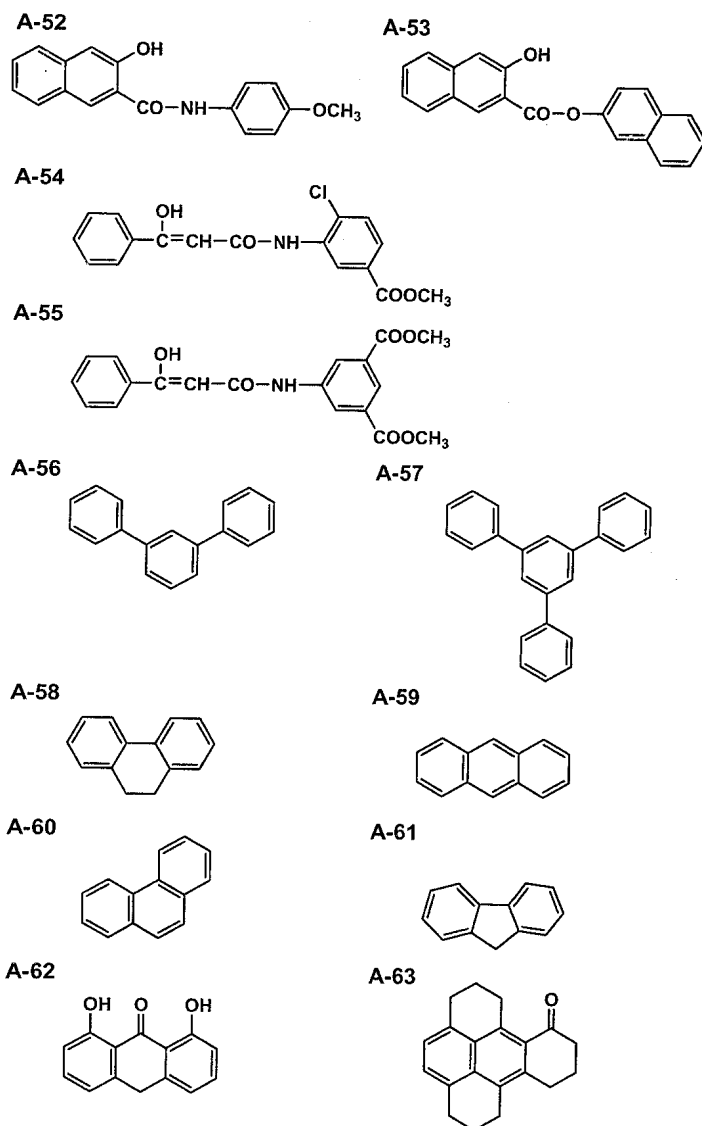
A-50



A-51

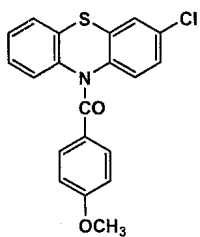


[0097]

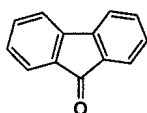


[0098]

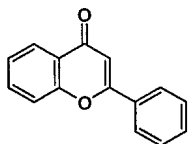
A-64



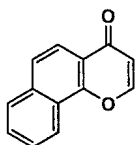
A-65



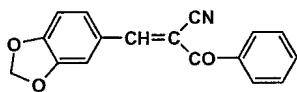
A-66



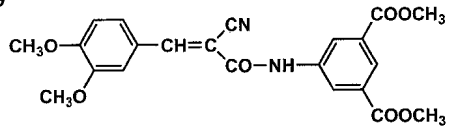
A-67



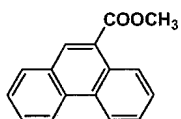
A-68



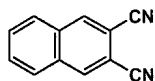
A-69



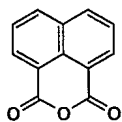
A-70



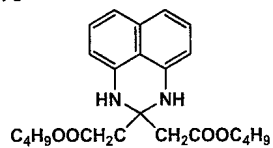
A-71



A-72

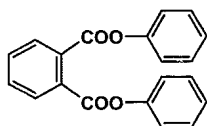


A-73

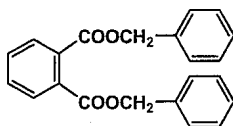


[0099]

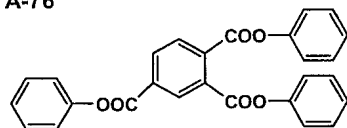
A-74



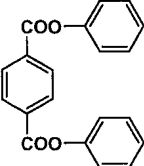
A-75



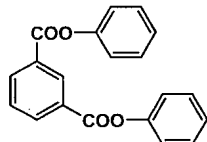
A-76



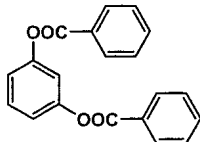
A-77



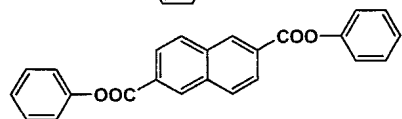
A-78



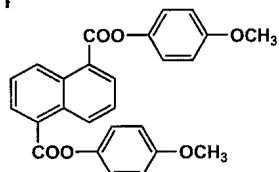
A-79



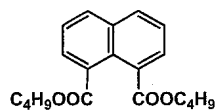
A-80



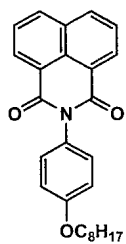
A-81



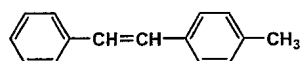
A-82



A-83

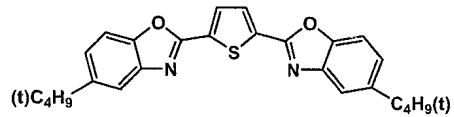


A-84

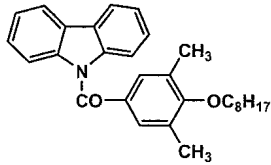


[0100]

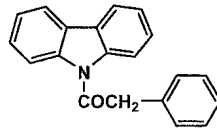
A-85



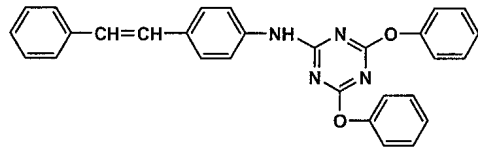
A-86



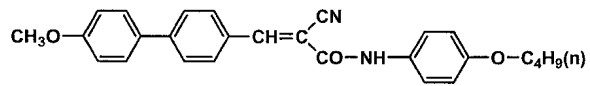
A-87



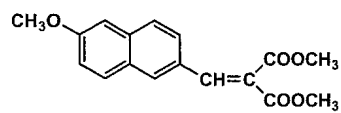
A-88



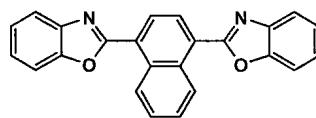
A-89



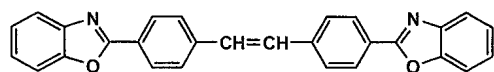
A-90



A-91

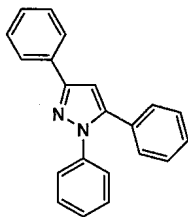


A-92

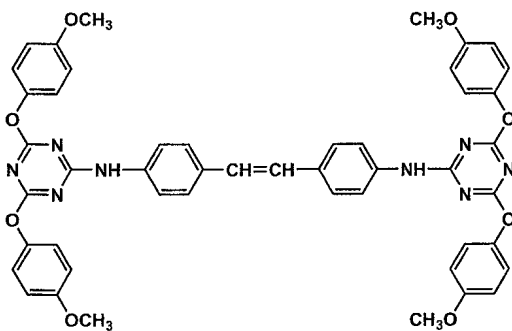


[0101]

A-93



A-94

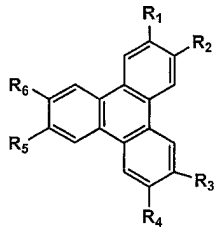


[0102]

[0103]

또한, 본 발명에 따른 방향족환을 적어도 2개 가지고, 또한 적어도 2개의 방향족환이 평면 구조를 가지는 화합물은, 상기 외에 하기 화학식 1로 나타내어지는 트리페닐렌환을 가지는 화합물도 바람직하게 이용할 수 있다.

화학식 1



[0104]

[0105]

상기 식 중, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 니트로, 술포, 지방족기, 방향족기, 복소환기, $-O-R_{11}$, $-S-R_{12}$, $-CO-R_{13}$, $-O-CO-R_{14}$, $-CO-O-R_{15}$, $-O-CO-O-R_{16}$, $-NR_{17}R_{18}$, $-CO-NR_{19}R_{20}$, $-NR_{21}-CO-R_{22}$, $-O-CO-NR_{23}R_{24}$, $-SiR_{25}R_{26}R_{27}$, $-O-SiR_{28}R_{29}R_{30}$, $-S-CO-R_{31}$, $-O-SO_2-R_{32}$, $-SO-R_{33}$, $-NR_{34}-CO-O-R_{35}$, $-SO_2-R_{36}$ 또는 $-NR_{37}-CO-NR_{38}R_{39}$ 이며, R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} , R_{27} , R_{28} , R_{29} , R_{30} , R_{31} , R_{32} , R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} , R_{37} , R_{38} 및 R_{39} 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 지방족기, 방향족기 또는 복소환기이며; 그리고, R_1 과 R_2 , R_3 과 R_4 또는 R_5 와 R_6 은, 서로 결합해서 환을 형성할 수 있다.

[0106]

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 은 $-O-R_{11}$, $-S-R_{12}$, $-O-CO-R_{14}$, $-O-CO-O-R_{16}$, $-NR_{17}R_{18}$, $-NR_{21}-CO-R_{22}$ 또는 $-O-CO-NR_{23}R_{24}$ 인 것이 바람직하고, $-O-R_{11}$, $-S-R_{12}$, $-O-CO-R_{14}$, $-O-CO-O-R_{16}$ 또는 $-O-CO-NR_{23}R_{24}$ 인 것이 보다 바람직하고, $-O-R_{11}$ 또는 $-O-CO-R_{14}$ 인 것이 더욱 바람직하고, $-O-CO-R_{14}$ 인 것이 가장 바람직하다.

[0107]

R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} , R_{27} , R_{28} , R_{29} , R_{30} , R_{31} , R_{32} , R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} , R_{37} , R_{38} 및 R_{39} 는 수소 원자, 지방족기 또는 방향족기인 것이 바람직하다. $-O-CO-R_{14}$ 의 R_{14} 는 방향족기인 것이 가장 바람직하다. 또한, 화학식 1에 있어서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 은 동일한 기인 것이 바람직하다.

[0108]

본 발명에 있어서, 지방족기는 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 치환 알킬기, 치환 알케닐기 및 치환 알키닐기를 의미한다. 알킬기는 환상(시클로 알킬기)일 수 있다. 또한, 알킬기는 분지쇄를 가질 수 있다. 알킬기의 탄소 원자수는 1 내지 30인 것이 바람직하고, 1 내지 20인 것이 더욱 바람직하고, 1 내지 10인 것이 가장 바람직하다. 알킬기의 예에는 메틸, 에틸, i-프로필, 부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, t-펜틸, 헥실, 옥틸, t-옥틸, 도데실 및 테트라코실이 포함된다. 알케닐기는 환상(시클로알케닐기)일 수 있다. 또한, 알케닐기는 분지쇄를 가질 수 있다. 알케닐기는 2개 이상의 2중 결합을 가질 수 있다.

[0109]

알케닐기의 탄소 원자수는 2 내지 30인 것이 바람직하고, 2 내지 20인 것이 더욱 바람직하고, 2 내지 10인 것이 가장 바람직하다. 알케닐기의 예에는 비닐, 알릴 및 3-헵테닐이 포함된다. 알키닐기는 환상(시클로알키닐기)일 수 있다. 또한, 알키닐기는 분지쇄를 가질 수 있다. 알키닐기는 2개 이상의 3중 결합을 가질 수 있다. 알키닐기의 탄소 원자수는 2 내지 30인 것이 바람직하고, 2 내지 20인 것이 더욱 바람직하고, 2 내지 10인 것이 가장 바람직하다. 알키닐기의 예에는 에티닐, 2-프로피닐, 1-펜티닐 및 2,4-옥타디이닐이 포함된다.

[0110]

치환 알킬기, 치환 알케닐기 및 치환 알키닐기의 치환기의 예로서는, 할로젠 원자, 니트로, 술포, 방향족기, 복소환기, $-O-R_{41}$, $-S-R_{42}$, $-CO-R_{43}$, $-O-CO-R_{44}$, $-CO-O-R_{45}$, $-O-CO-O-R_{46}$, $-NR_{47}R_{48}$, $-CO-NR_{49}R_{50}$, $-NR_{51}-CO-R_{52}$, $-O-CO-NR_{53}R_{54}$, $-SiR_{55}R_{56}R_{57}R_{58}$ 및 $-O-SiR_{59}R_{60}R_{61}R_{62}$ 가 포함된다. R_{41} , R_{42} , R_{43} , R_{44} , R_{45} , R_{46} , R_{47} , R_{48} , R_{49} , R_{50} , R_{51} , R_{52} , R_{53} , R_{54} , R_{55} , R_{56} , R_{57} , R_{58} , R_{59} , R_{60} , R_{61} 및 R_{62} 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 지방족기, 방향족기 또는 복소환기이다.

[0111]

치환 알킬기의 알킬 부분은 상기 알킬기와 같다. 치환 알킬기의 예에는 벤질, 페네틸, 2-메톡시에틸, 에톡시메틸, 2-(2-메톡시에톡시)에틸, 2-히드록시에틸, 히드록시메틸, 2-카르복시에틸, 카르복시메틸, 에톡시카르보닐메틸, 4-아크릴로일옥시부틸, 트리클로로메틸 및 퍼플루오로펜틸이 포함된다. 치환 알케닐기의 알케닐 부분은 상기 알케닐기와 같다. 치환 알케닐기의 예에는 스티릴 및 4-메톡시스티릴이 포함된다. 치환 알키닐기의 알키닐 부분은 상기 알키닐기와 같다. 치환 알키닐기의 예에는 4-부톡시페닐에티닐, 4-프로필페닐에티닐 및 트리메틸실릴에티닐이 포함된다.

[0112] 본 발명에 있어서, 방향족기는 아릴기 및 치환 아릴기를 의미한다. 아릴기의 탄소 원자수는 6 내지 30인 것이 바람직하고, 6 내지 20인 것이 더욱 바람직하고, 6 내지 10인 것이 가장 바람직하다. 아릴기의 예에는 페닐, 1-나프틸 및 2-나프틸이 포함된다. 치환 아릴기의 치환기의 예에는 할로겐 원자, 니트로기, 술폰산기, 지방족기, 방향족기, 복소환기, $-O-R_{71}$, $-S-R_{72}$, $-CO-R_{73}$, $-O-CO-R_{74}$, $-CO-O-R_{75}$, $-O-CO-O-R_{76}$, $-NR_{77}R_{78}$, $-CO-NR_{79}R_{80}$, $-NR_{81}-CO-R_{82}$, $-O-CO-NR_{83}R_{84}$, $-SiR_{85}R_{86}R_{87}R_{88}$ 및 $-O-SiR_{89}R_{90}R_{91}R_{92}$ 가 포함된다.

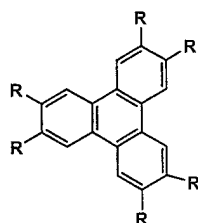
[0113] R_{71} , R_{72} , R_{73} , R_{74} , R_{75} , R_{76} , R_{77} , R_{78} , R_{79} , R_{80} , R_{81} , R_{82} , R_{83} , R_{84} , R_{85} , R_{86} , R_{87} , R_{88} , R_{89} , R_{90} , R_{91} 및 R_{92} 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 지방족기, 방향족기 또는 복소환기이다.

[0114] 치환 아릴기의 아릴 부분은 상기 아릴기와 같다. 치환 아릴기의 예에는 p-비페닐릴, 4-페닐에틸닐페닐, 2-메톡시페닐, 3-메톡시페닐, 4-메톡시페닐, 2-에톡시페닐, 3-에톡시페닐, 4-에톡시페닐, 2-프로폭시페닐, 3-프로폭시페닐, 4-프로폭시페닐, 2-부톡시페닐, 3-부톡시페닐, 4-부톡시페닐, 2-헥실옥시페닐, 3-헥실옥시페닐, 4-헥실옥시페닐, 2-옥틸옥시페닐, 3-옥틸옥시페닐, 4-옥틸옥시페닐, 2-도데실옥시페닐, 3-도데실옥시페닐, 4-도데실옥시페닐, 2-테트라코실옥시페닐, 3-테트라코실옥시페닐, 4-테트라코실옥시페닐, 3,4-디메톡시페닐, 3,4-디에톡시페닐, 3,4-디헥실옥시페닐, 2,4-디메톡시페닐, 2,4-디에톡시페닐, 2,4-디헥실옥시페닐, 3,5-디메톡시페닐, 3,5-디메톡시페닐, 3,4,5-트리메톡시페닐, 3,4,5-트리에톡시페닐, 3,4,5-트리헥실옥시페닐, 2,4,6-트리메톡시페닐, 2,4,6-트리에톡시페닐, 2,4,6-트리헥실옥시페닐, 2-플루오로페닐, 3-플루오로페닐, 4-플루오로페닐, 2-클로로페닐, 3-클로로페닐, 4-클로로페닐, 2-브로모페닐, 3-브로모페닐, 4-브로모페닐, 3,4-디플루오로페닐, 3,4-디클로로페닐, 3,4-디브로모페닐, 2,4-디플루오로페닐, 2,4-디클로로페닐, 2,4-디브로모페닐, 3,5-디플루오로페닐, 3,5-디클로로페닐, 3,5-디브로모페닐, 3,4,5-트리플루오로페닐, 3,4,5-트리클로로페닐, 3,4,5-트리브로모페닐, 2,4,6-트리플루오로페닐, 2,4,6-트리클로로페닐, 2,4,6-트리브로모페닐, 펜타플루오로페닐, 펜타클로로페닐, 펜타브로모페닐, 2-요오드페닐, 3-요오드페닐, 4-요오드페닐, 2-포르밀페닐, 3-포르밀페닐, 4-포르밀페닐, 2-벤조일페닐, 3-벤조일페닐, 4-벤조일페닐, 2-카르복시페닐, 3-카르복시페닐, 4-카르복시페닐, o-톨릴, m-톨릴, p-톨릴, 2-에틸페닐, 3-에틸페닐, 4-에틸페닐, 2-(2-메톡시에톡시)페닐, 3-(2-메톡시에톡시)페닐, 4-(2-메톡시에톡시)페닐, 2-에톡시카르보닐페닐, 3-에톡시카르보닐페닐, 4-에톡시카르보닐페닐, 2-벤조일옥시페닐, 3-벤조일옥시페닐 및 4-벤조일옥시페닐이 포함된다.

[0115] 본 발명에 있어서, 복소환기는 치환기를 가질 수 있다. 복소환기의 복소환은 5원환 또는 6원환인 것이 바람직하다. 복소환기의 복소환에 지방족환, 방향족환 또는 다른 복소환을 축합할 수 있다. 복소환의 헤테로 원자의 예에는 B, N, O, S, Se 및 Te이 포함된다. 복소환기의 예에는 피롤리딘환, 모르폴린환, 2-보라-1,3-디옥솔란환 및 1,3-티아졸리딘환이 포함된다. 불포화 복소환의 예에는 이미다졸환, 티아졸환, 벤조티아졸환, 벤조옥사졸환, 벤조트리아졸환, 벤조셀레나졸환, 피리딘환, 피리미딘환 및 퀴놀린환이 포함된다. 복소환기의 치환기의 예는, 치환 아릴기의 치환기의 예와 같다.

[0116] 트리페닐렌환을 가지는 화합물의 분자량은 300 내지 2000인 것이 바람직하다. 화합물의 비점은 260℃ 이상인 것이 바람직하다. 비점은, 시판되는 측정 장치(예를 들면, TG/DTA 100, 세이코 전자공업사 제조)를 이용해서 측정할 수 있다. 상기 화학식 1의 R_1 내지 R_6 의 치환기가 6개가 동일한 트리페닐렌환을 가지는 화합물인 하기 화학식 2에 대응하는 R의 구체예를 이하에 나타낸다.

화학식 2



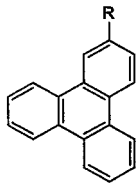
[0117]

[0118] R로서는, (B-1)플루오로, (B-2)클로로, (B-3)브로모, (B-4)포르밀, (B-5)벤조일, (B-6)카르복실, (B-7)부틸아미노, (B-8)디벤질아미노, (B-9)트리메틸실릴옥시, (B-10)1-펜틸, (B-11)에톡시카르보닐, (B-12)2-히드록시에톡시카르보닐, (B-13)페녹시카르보닐, (B-14)N-페닐카르바모일, (B-15)N,N-디에틸카르바모일, (B-16) 4-메톡시벤조일옥시, (B-17)N-페닐카르바모일옥시, (B-18)헥실옥시, (B-19)4-헥실옥시벤조일옥시, (B-20)에톡시, (B-21)벤조일옥시, (B-22)m-도데실옥시페닐티오, (B-23)t-옥틸티오, (B-24)p-플루오로벤조일티오, (B-25)이소부티

릴티오, (B-26)p-메틸벤젠술폰닐, (B-27)에탄술폰닐, (B-28)벤젠술폰닐, (B-29)메탄술폰닐, (B-30) 2-메톡시에톡시, (B-31)프로폭시, (B-32)2-히드록시에톡시, (B-33)2-카르복시에톡시, (B-34)3-헵테닐옥시, (B-35)2-페닐에톡시, (B-36)트리클로로메톡시, (B-37)2-프로피닐옥시, (B-38)2,4-옥타다이닐옥시, (B-39)퍼플루오로헨틸옥시, (B-40)에톡시카르보닐메톡시, (B-41)p-메톡시페녹시, (B-42)m-에톡시페녹시, (B-43)o-클로로페녹시, (B-44)m-도데실옥시페녹시, (B-45)4-피리딜옥시, (B-46)헨타플루오로벤조일옥시, (B-47)p-헥실옥시벤조일옥시, (B-48)1-나프토일옥시, (B-49)2-나프토일옥시, (B-50)5-이미다졸카르보닐옥시, (B-51)o-페녹시카르보닐벤조일옥시, (B-52)m-(2-메톡시에톡시)벤조일옥시, (B-53)o-카르복시벤조일옥시, (B-54)p-포르밀벤조일옥시, (B-55)m-에톡시카르보닐벤조일옥시, (B-56)p-피발로일벤조일옥시, (B-57)프로피오닐옥시, (B-58)페닐아세톡시, (B-59)신나모일옥시, (B-60)히드록시아세톡시, (B-61)에톡시카르보닐아세톡시, (B-62)m-부톡시페닐프로피올로일옥시, (B-63)프로피올로일옥시, (B-64)트리메틸실릴프로피올로일옥시, (B-65)4-옥테노일옥시, (B-66)3-히드록시프로피오닐옥시, (B-67)2-메톡시에톡시아세톡시, (B-68)퍼플루오로부터릴옥시, (B-69)메탄술폰닐옥시, (B-70)p-톨루엔술폰닐옥시, (B-71)트리에틸실릴, (B-72)m-부톡시페녹시카르보닐아미노, (B-73)헥실, (B-74)페닐, (B-75)4-피리딜, (B-76)벤질옥시카르보닐옥시, (B-77)m-클로로벤즈아미드, (B-78)4-메틸아닐리노 등을 들 수 있다.

[0119] 상기 화학식 1의 R_1 내지 R_6 의 치환기 중에서 5개가 수소이고 1개가 R인 트리페닐렌환을 가지는 화합물의 하기 화학식 3에 대응하는 R의 구체예를 이하에 나타낸다.

화학식 3

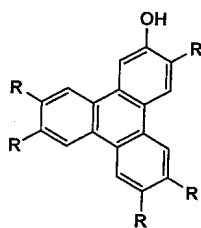


[0120]

[0121] R로서는, (B-79)니트로, (B-80)술폰, (B-81)포르밀, (B-82)카르복실, (B-83)메톡시카르보닐, (B-84)벤질옥시카르보닐, (B-85)페녹시카르보닐을 들 수 있다.

[0122] 상기 화학식 1의 R_1 이 수산기이고, R_2 내지 R_6 의 치환기 5개가 동일한 R인 트리페닐렌환을 가지는 화합물의 하기 화학식 4에 대응하는 R의 구체예를 이하에 나타낸다.

화학식 4

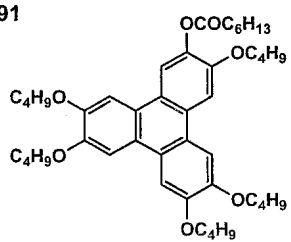


[0123]

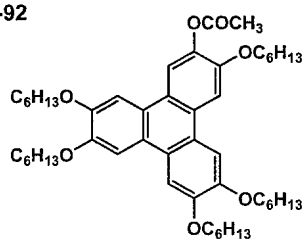
[0124] R로서는, (B-86)부톡시, (B-87)헥실옥시, (B-88)도데실옥시, (B-89)헥사노일옥시, (B-90)카르복시메톡시를 들 수 있다.

[0125] 또한 상기 화학식 1의 R_1 내지 R_5 의 다른 예로서, 하기 B-91 내지 B-100을 들 수 있다.

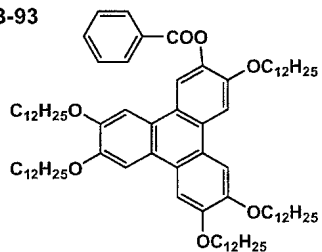
B-91



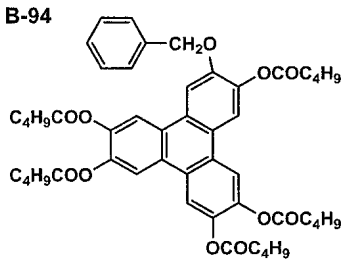
B-92



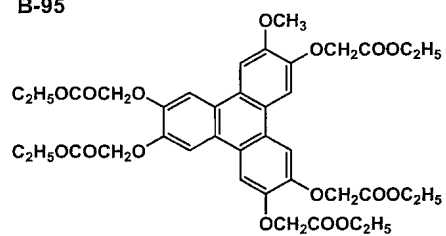
B-93



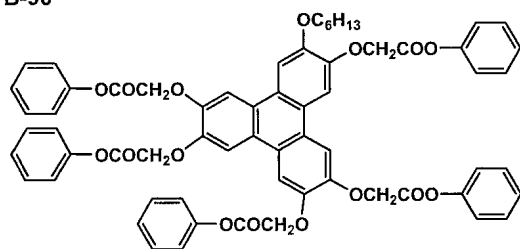
B-94



B-95

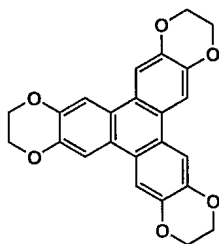


B-96

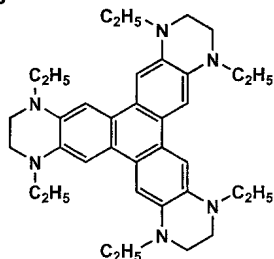


[0126]

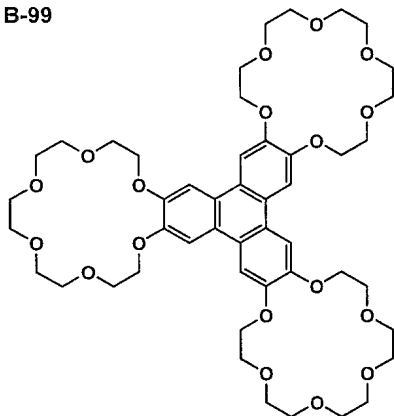
B-97



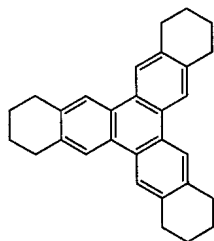
B-98



B-99



B-100



[0127]

[0128]

방향족환을 적어도 2개 가지고, 또한 적어도 2개의 방향족환이 평면 구조를 가지는 화합물을 가지는 화합물의 도핑액 중으로의 첨가량은, 블리드 아웃을 방지하는 관점에서, 셀룰로오스 에스테르의 도핑액 중에 0.4 내지 10 중량% 배합하는 것이 바람직하고, 1.5 내지 10중량%가 더욱 바람직하다. 또한, 셀룰로오스 에스테르 필름 중에 함유시키는 양으로서는, 셀룰로오스 에스테르 100중량부에 대해서 0.01 내지 20중량%가 바람직하고, 5 내지 30중량%가 더욱 바람직하고, 특히 8 내지 30중량%가 바람직하다.

[0129]

본 발명에 따른 액정 표시 장치에 사용하는 셀룰로오스 에스테르 필름이, 열화하는 것을 막기 위한 산화 방지제나 라디칼 포착제 등의 열화 방지제를 셀룰로오스 에스테르 필름 중에 함유시키는 것이 바람직하다.

[0130]

상기 열화 방지제로서는, 힌더드 페놀계의 화합물이 바람직하게 이용되고, 2,6-디-*t*-부틸-*p*-크레졸, 펜타에리트리틸-테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 트리에틸렌글리콜-비스[3-(3-*t*-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 1,6-헥산디올-비스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 2,4-비스-(*n*-옥틸티오)-6-(4-히드록시-3,5-디-*t*-부틸아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2,2-티오-디에틸렌비스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 옥타데실-3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, *N,N'*-헥사메틸렌비스(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시-히드로신남아미드), 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 트리스-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시벤질)-이소시아누레이트 등을 들 수 있다. 특히 2,6-디-*t*-부틸-*p*-크레졸, 펜타에리트리틸-테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 트리에틸렌글리콜비스[3-(3-*t*-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]가 바람직하다. 또한 예를 들면, *N,N'*-비스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐]히드라진 등의 히드라진계의 금속 불활성제나 트리스(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스파이트 등의 인계 가공 안정제를 병용할 수 있다. 이들 화합물의 첨가량은, 셀룰로오스 에스테르에 대해서 중량 비율로 1ppm 내지 1.0%가 바람직하고, 10 내지 1000ppm이 더욱 바람직하다.

[0131]

또한, 본 발명에 따른 셀룰로오스 에스테르 필름이 자외선에 의해 열화하는 것을 방지하기 위해서, 상기 열화 방지제 외에, 액정 표시 장치에 조사되는 자외선을 단절 또는 약화시키는 자외선 흡수제를 함유시키는 것이 바

람직하다. 자외선 흡수제로서는, 파장 370nm 이하의 자외선의 흡수 능력이 뛰어나고, 또한 액정 표시성의 관점에서, 파장 400nm 이상의 가시광의 흡수가 적은 것이 바람직하다. 예를 들면 옥시벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 살리실산 에스테르계 화합물, 벤조페논계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물, 니켈 착염계 화합물 등을 들 수 있다. 특히 바람직한 자외선 흡수제는, 벤조트리아졸계 화합물이나 벤조페논계 화합물이다. 그 중에서도, 벤조트리아졸계 화합물은, 셀룰로오스 에스테르에 대한 불필요한 착색이 적기 때문에 바람직하다. 예를 들면 시바·스페셜티·케미컬사 제조의 티누빈109, 티누빈171, 티누빈326, 티누빈327, 티누빈328 등을 바람직하게 이용할 수 있지만, 저분자의 자외선 흡수제는 사용량에 따라서는 가소제와 마찬가지로 막형성 중에 웹에 석출하거나 휘발할 우려가 있으므로, 그 첨가량은 셀룰로오스 에스테르에 대해서 0.01 내지 5중량%, 바람직하게는 0.13 내지 3중량%이다. 또한, 이들 자외선 흡수제는 본 발명에 유용한 방향족환을 적어도 2개 가지고, 또한 적어도 2개의 방향족환이 평면 구조를 가지는 화합물과 중복하는 것도 있다.

[0132] 본 발명에 있어서, 셀룰로오스 에스테르 필름 중에 미립자를 함유하고 있는 것이 바람직하고, 미립자로서는, 예를 들면 이산화 규소, 이산화 티탄, 산화 알루미늄, 산화 지르코늄, 탄산 칼슘, 카올린, 탈크, 소성 규산 칼슘, 수화 규산 칼슘, 규산 알루미늄, 규산 마그네슘, 인산 칼슘 등의 무기 미립자나 가교 고분자 미립자를 함유시키는 것이 바람직하다. 그 중에서도 이산화 규소가 필름의 헤이즈를 작게 할 수 있으므로 바람직하다. 미립자의 2차 입자의 평균 입경은 0.01 내지 1.0 μ m이고, 그 함유량은 셀룰로오스 에스테르에 대해서 0.005 내지 0.3중량%가 바람직하다. 이산화 규소와 같은 미립자에는 유기물에 의해 표면처리되어 있는 경우가 많지만, 이러한 것은 필름의 헤이즈를 저하시킬 수 있기 때문에 바람직하다. 표면처리에서 바람직한 유기물로서는, 할로실란류, 알콕시실란류(특히 메틸기를 가지는 알콕시실란류), 실라잔, 실록산 등을 들 수 있다. 미립자의 평균 입경이 큰 쪽이 매트 효과는 크고, 반대로 평균 입경이 작은 쪽은 투명성이 뛰어나기 때문에, 바람직한 미립자의 1차 입자의 평균 입경은 5 내지 50nm이고, 보다 바람직하게는 7 내지 16nm이다. 이들 미립자는 셀룰로오스 에스테르 필름 중에서는 통상 응집체로서 존재하여 셀룰로오스 에스테르 필름 표면에 0.01 내지 1.0 μ m의 요철을 생성시키는 것이 바람직하다. 이산화 규소의 미립자로서는 에어로실사 제조의 AEROSIL(에어로실) 200, 200V, 300, R972, R972V, R974, R202, R812, OX50, TT600 등을 들 수 있고, 바람직하게는 AEROSIL 200V, R972, R972V, R974, R202, R812이다. 이들의 미립자는 2종 이상 병용할 수 있다. 2종 이상 병용하는 경우, 임의의 비율로 혼합해서 사용할 수 있다. 이 경우, 평균 입경이나 재질이 다른 미립자, 예를 들면 AEROSIL 200V와 R972V를 중량비로 0.1:99.9 내지 99.9 내지 0.1로 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서, 미립자는 도핑액 제조시, 셀룰로오스 에스테르, 다른 첨가제 및 유기 용매와 함께 함유시켜서 분산시킬 수 있지만, 셀룰로오스 에스테르 용액과는 별도로 미립자 분산액과 같은 충분히 분산시킨 상태로 도핑액을 제조하는 것이 바람직하다. 미립자를 분산시키기 위해서, 미리 유기 용매에 담그고 나서 고전단력을 가지는 분산기(고압 분산 장치)로 세분산시켜 두는 것이 바람직하다. 그 후에 보다 다량의 유기 용매에 분산시키고, 셀룰로오스 에스테르 용액과 함유시켜, 인라인 믹서로 혼합해서 도핑액으로 하는 것이 바람직하다. 이 경우, 미립자 분산액에 자외선 흡수제를 첨가하여 자외선 흡수제액으로 할 수 있다.

[0133] 상기의 열화 방지제, 자외선 흡수제 및(또는) 미립자는, 셀룰로오스 에스테르 용액의 제조시에, 셀룰로오스 에스테르나 용매와 함께 첨가할 수 있고, 용액 제조 중이나 제조 후에 첨가할 수 있다.

[0134] 본 발명에 따른 도핑액을 형성하는 데 유용한 유기 용매는, 셀룰로오스 에스테르, 방향족환을 적어도 2개 가지고, 또한 적어도 2개의 방향족환이 평면 구조를 가지는 화합물, 그 밖의 첨가제를 동시에 용해시키는 것이면 제한 없이 이용할 수 있다. 예를 들면, 염소계 유기 용매로서는, 염화 메틸렌, 비염소계 유기 용매로서는, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 아밀, 아세톤, 테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, 1,4-디옥산, 시클로헥사논, 포름산 에틸, 2,2,2-트리플루오로 에탄올, 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 등을 들 수 있고, 염화 메틸렌, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세톤을 바람직하게 사용할 수 있다. 특히 아세트산 메틸이 바람직하다.

[0135] 본 발명에 따른 도핑액에는, 상기 유기 용매 외에, 1 내지 40중량%의 탄소 원자수 1 내지 4의 알코올을 함유시키는 것이 바람직하다. 도핑액 중의 알코올의 비율이 높아지면 웹이 겔화하여, 금속 지지체로부터의 박리가 용이해지고, 또한 알코올의 비율이 적을 때는 비염소계 유기 용매계에서의 셀룰로오스 에스테르의 용해를 촉진하는 역할도 있다. 탄소 원자수 1 내지 4의 알코올로서는, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, iso-프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올을 들 수 있다. 이들 중 도핑액의 안정성, 비점도 비교적 낮고, 건조성도 좋고, 또한 독성이 없는 점 등에서 에탄올이 바람직하다.

[0136] 도핑액 중의 셀룰로오스 에스테르의 농도는 15 내지 40중량%, 도핑액 점도는 100 내지 500포이즈(P)로 조정되

는 것이 양호한 필름면 품질을 얻는 데 있어서 바람직하다.

[0137] 본 발명에 따른 도포액에는 가소제를 첨가할 수 있다. 가소제로서는, 인산 에스테르계 가소제, 프탈산 에스테르계 가소제, 글리콜레이트계 가소제, 시트르산 에스테르계 가소제 등을 바람직하게 이용할 수 있다. 인산 에스테르계 가소제로서, 상기의 트리페닐포스페이트(TPP), 트리크레질포스페이트, 크레질디페닐포스페이트, 옥틸 디페닐포스페이트, 디페닐비페닐포스페이트, 트리옥틸포스페이트, 트리부틸포스페이트 등, 프탈산 에스테르계 가소제로서, 디에틸프탈레이트, 디메톡시에틸프탈레이트, 디메틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트, 디-2-에틸헥실프탈레이트, 부틸벤질프탈레이트, 디벤질프탈레이트, 시트르산 에스테르로서, 시트르산 아세틸트리에틸, 시트르산 아세틸트리부틸, 글리콜레이트계 가소제로서, 알킬프탈릴알킬글리콜레이트, 또한 그 외에, 올레산 부틸, 리시놀산 메틸아세틸, 세바스산 디부틸, 트리아세틴 등도 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, 글리콜레이트계 가소제를 바람직하게 이용할 수 있고, 알킬프탈릴알킬글리콜레이트의 알킬은 탄소 원자수 1 내지 8의 알킬기인 것을 들 수 있다. 바람직한 글리콜레이트계 가소제로서는, 메틸프탈릴메틸글리콜레이트, 에틸프탈릴에틸글리콜레이트(EPEG), 프로필프탈릴프로필글리콜레이트, 부틸프탈릴부틸글리콜레이트, 옥틸프탈릴옥틸글리콜레이트, 메틸프탈릴에틸글리콜레이트, 에틸프탈릴메틸글리콜레이트, 에틸프탈릴프로필글리콜레이트, 프로필프탈릴에틸글리콜레이트, 메틸프탈릴프로필글리콜레이트, 메틸프탈릴부틸글리콜레이트, 에틸프탈릴부틸글리콜레이트, 부틸프탈릴메틸글리콜레이트, 부틸프탈릴에틸글리콜레이트, 프로필프탈릴부틸글리콜레이트, 부틸프탈릴프로필글리콜레이트, 메틸프탈릴옥틸글리콜레이트, 에틸프탈릴옥틸글리콜레이트, 옥틸프탈릴메틸글리콜레이트, 옥틸프탈릴에틸글리콜레이트 등을 들 수 있고, 메틸프탈릴메틸글리콜레이트, 에틸프탈릴에틸글리콜레이트, 프로필프탈릴프로필글리콜레이트, 부틸프탈릴부틸글리콜레이트, 옥틸프탈릴옥틸글리콜레이트가 바람직하고, 특히 에틸프탈릴에틸글리콜레이트를 바람직하게 이용할 수 있다. 또한 이들 알킬프탈릴알킬글리콜레이트를 2종 이상 혼합해서 사용할 수 있다.

[0138] 알킬프탈릴알킬글리콜레이트의 첨가량은 밀착력 저감 및 필름으로부터의 블리드 아웃 억제 등의 관점에서, 셀룰로오스 에스테르에 대해서 1 내지 10중량%가 바람직하다. 본 발명에 있어서는, 알킬프탈릴알킬글리콜레이트와 함께 상기의 다른 가소제를 혼합할 수 있다.

[0139] [광학 이방성층]

[0140] 광학 이방성층은, 막대상 액정성 화합물 또는 후술의 중합성 개시제나 임의의 첨가제(예, 가소제, 모노머, 계면활성제, 셀룰로오스 에스테르, 1,3,5-트리아진화합물, 카이랄제)를 포함하는 액정 조성물(도포액)을 배향막 위에 도포하고, 상기 액정성 화합물의 배향성을 고정화함으로써 형성할 수 있다.

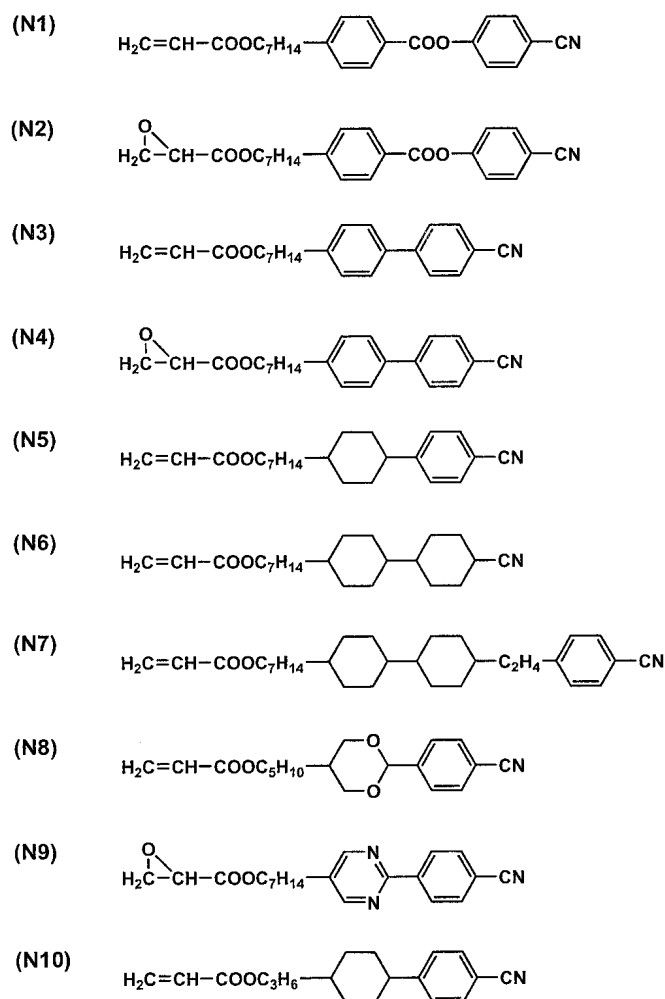
[0141] 다음에 본 발명에 따른 막대상 액정성 화합물로서는, 아조메틴류, 아족시류, 시아노비페닐류, 시아노페닐에스테르류, 벤조산 에스테르류, 시클로헥산카르복실산 페닐 에스테르류, 시아노페닐시클로헥산류, 시아노 치환 페닐 피리미딘류, 알콕시 치환 페닐피리미딘류, 페닐디옥산류, 트란류 및 알케닐시클로헥실벤조니트릴류를 바람직하게 이용할 수 있다. 한편, 막대상 액정성 화합물에는 금속 착체도 포함된다. 또한, 막대상 액정성 화합물을 반복 단위 중에 포함하는 액정 폴리머도, 막대상 액정성 화합물로서 이용할 수 있다. 바꿔 말하면, 막대상 액정성 화합물은, (액정)폴리머와 결합할 수 있다. 막대상 액정성 화합물에 대해서는, 계간 화학 총설 제22권 액정의 화학(1994) 일본 화학회편의 제4장, 제7장 및 제11장, 및 액정 디바이스 핸드북 일본 학술 진흥회 제142위 원회편의 제3장에 기재되어 있다. 막대상 액정성 화합물의 복굴절률은 0.001 내지 0.7인 것이 바람직하다. 막대상 액정성 화합물은, 상기 배향 상태를 고정하기 위해서 중합성기를 가지는 것이 바람직하다. 중합성기(Q)의 예를 이하에 나타낸다.

| | | | |
|-------|--|-------|--|
| (Q1) | $-\text{CH}=\text{CH}_2$ | (Q2) | $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ |
| (Q3) | $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$ | (Q4) | $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_7(\text{n})$ |
| (Q5) | $\begin{array}{c} -\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | (Q6) | $\begin{array}{c} -\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |
| (Q7) | $-\text{C}\equiv\text{CH}$ | (Q8) | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$ |
| (Q9) | $\begin{array}{c} \text{HN} \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$ | (Q10) | $-\text{SH}$ |
| (Q11) | $-\text{CHO}$ | (Q12) | $-\text{OH}$ |
| (Q13) | $-\text{CO}_2\text{H}$ | (Q14) | $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ |
| (Q15) | $-\text{NH}_2$ | (Q16) | $-\text{SO}_3\text{H}$ |
| (Q17) | $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ | | |

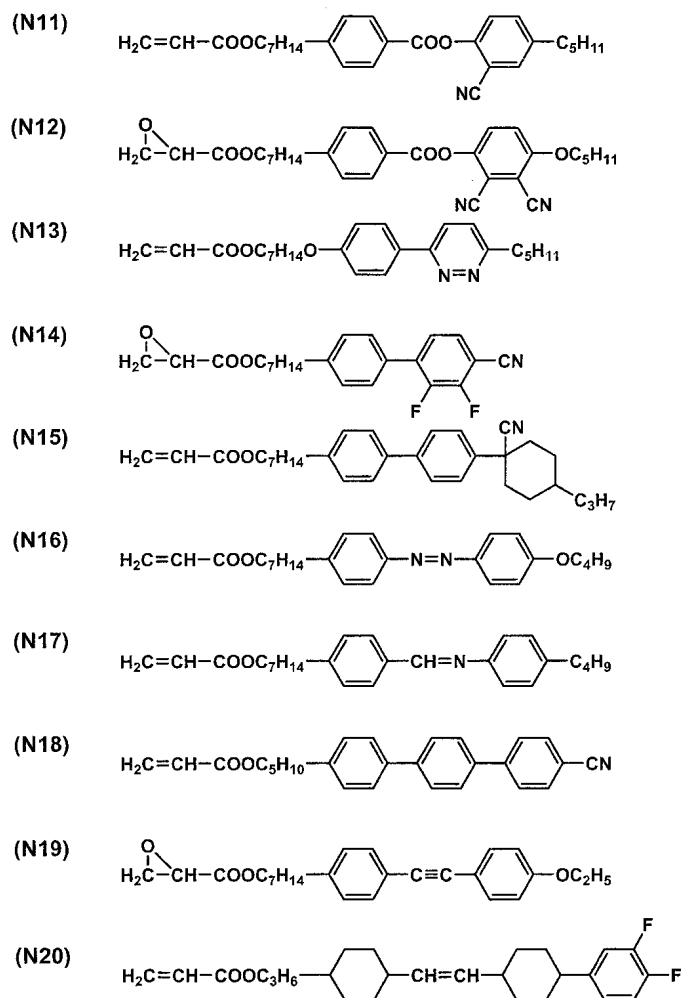
[0142]

[0143]

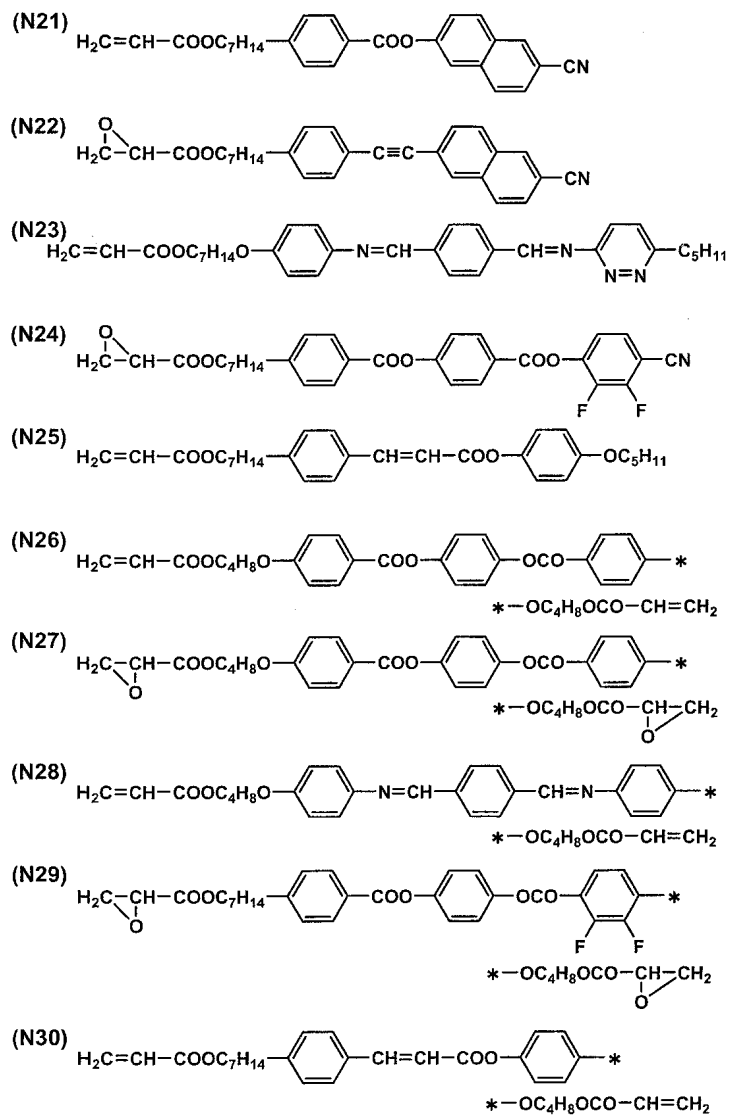
중합성기(Q)로서는, 불포화 중합성기(Q1 내지 Q7), 에폭시기(Q8) 또는 아지리지닐기(Q9)인 것이 바람직하고, 불포화 중합성기인 것이 더욱 바람직하고, 에틸렌성 불포화 중합성기(Q1 내지 Q6)인 것이 가장 바람직하다. 막대상 액정성 화합물은, 단축 방향에 대해서 거의 대칭이 되는 분자 구조를 가지는 것이 바람직하다. 그것을 위해서는, 막대상 분자 구조의 양단에 중합성기를 가지는 것이 바람직하다. 이하에, 막대상 액정성 화합물의 예를 나타낸다.



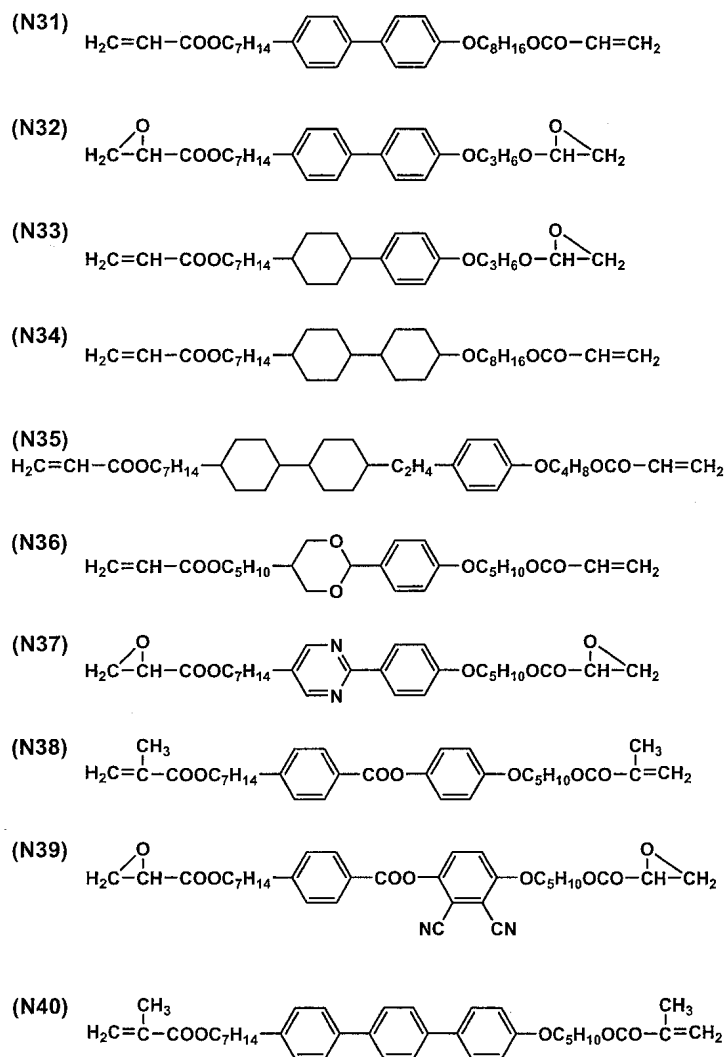
[0144]



[0145]

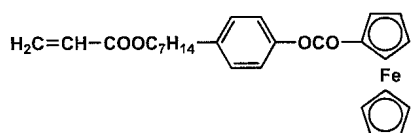


[0146]

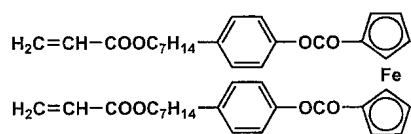


[0147]

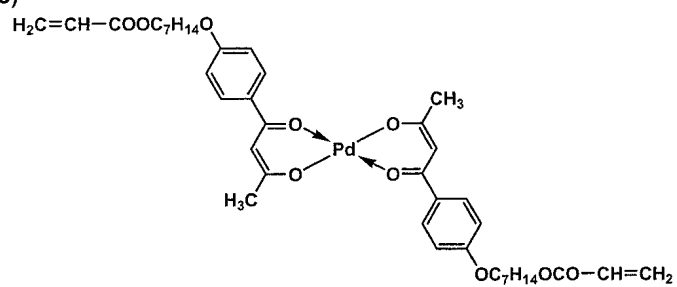
(N41)



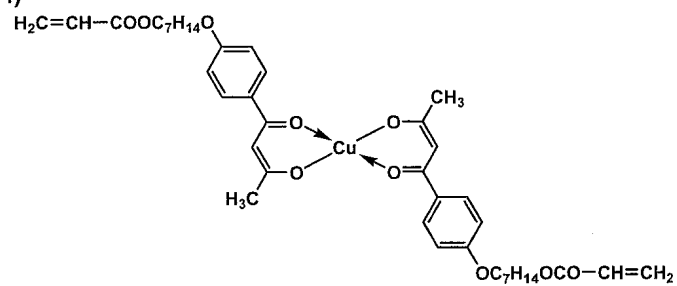
(N42)



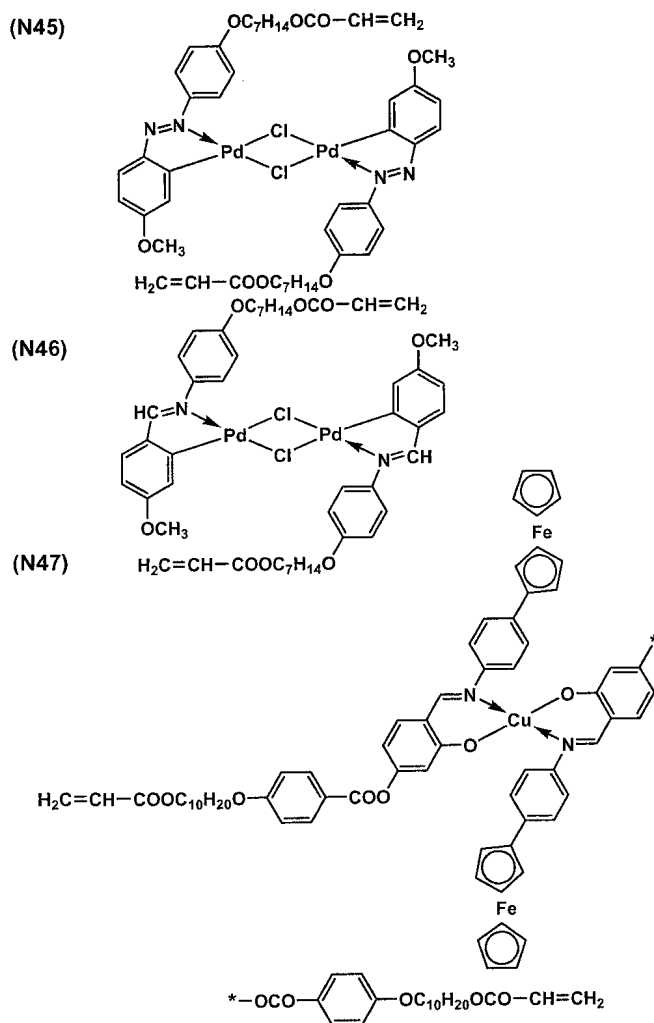
(N43)



(N44)



[0148]



[0149]

[0150]

한편, 원반상(디스크) 액정성 화합물을 이용하는 예로서는, C. Destrade 등의 연구 보고, Mol. Cryst. 71권, 111페이지(1981년)에 기재되어 있는 벤젠 유도체, C. Destrade 등의 연구 보고, Mol. Cryst. 122권, 141페이지(1985년), Physics lett, A, 78권, 82페이지(1990)에 기재되어 있는 톨키센 유도체, B. Kohne 등의 연구 보고, Angew. Chem. 96권, 70페이지(1984년)에 기재된 시클로헥산 유도체 및 J. M. Lehn 등의 연구 보고, J. Chem. Commun., 1794페이지(1985년), J. Zhang 등의 연구 보고, J. Am. Chem. Soc. 116권, 2655페이지(1994년)에 기재되어 있는 아자크라운계나 페닐아세틸렌계 매크로 사이클 등을 들 수 있다. 또한, 원반상 액정성 화합물로서는, 일반적으로 이것들을 분자 중심의 모핵으로 하고, 직쇄의 알킬기나 알콕시기, 치환 벤조일옥시기 등이 그의 직쇄로서 방사선상으로 치환된 구조의 것도 포함되고, 액정성을 나타낸다. 단, 분자 자신이 마이너스의 일축성을 가지고, 일정한 배향을 부여할 수 있는 것이면 이것들로 한정되는 것이 아니다. 또한, 본 발명에 있어서, 원반상 액정성 화합물로 형성되는 광학 이방성층은, 최종적으로 만든 것이 상기 화합물일 필요는 없고, 예를 들면, 저분자의 원반상 액정성 화합물이 열, 빛 등으로 반응하는 기를 가지고 있고, 결과적으로 열, 빛 등으로 반응에 의해 중합 또는 가교하고, 고분자량화하여 액정성을 잃어버린 것도 포함된다. 원반상 액정성 화합물의 바람직한 예는, 일본 특허 공개 평8-50206호 공보에 기재되어 있다. 또한, 원반상 액정성 화합물의 중합에 대해서는, 일본 특허 공개 평8-27284호 공보에 기재되어 있다.

[0151]

원반상 액정성 화합물을 중합에 의해 고정하기 위해서는, 원반상 액정성 화합물의 원반상 코어에, 치환기로서 중합성기를 결합시킬 필요가 있다. 단, 원반상 코어에 중합성기를 직결시키면, 중합 반응에 있어서 배향 상태를 유지하는 것이 곤란해진다. 그래서, 원반상 코어와 중합성기의 사이에 연결기를 도입한다. 따라서, 중합성기를 가지는 원반상 액정성 화합물은, 하기 화학식 5로 나타내어지는 화합물인 것이 바람직하다.

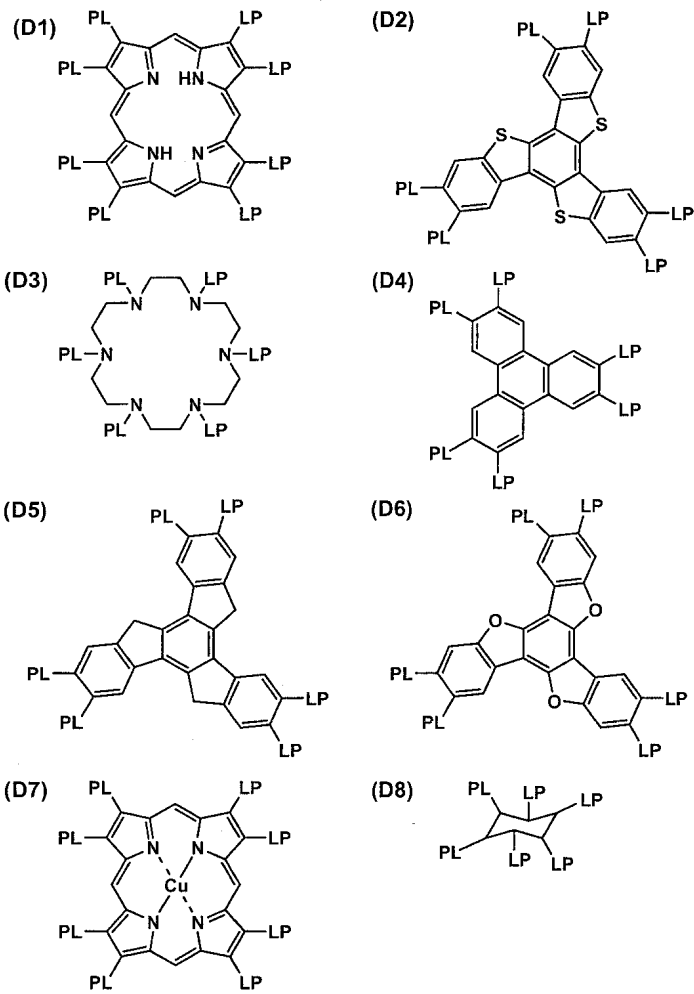
화학식 5

[0152]

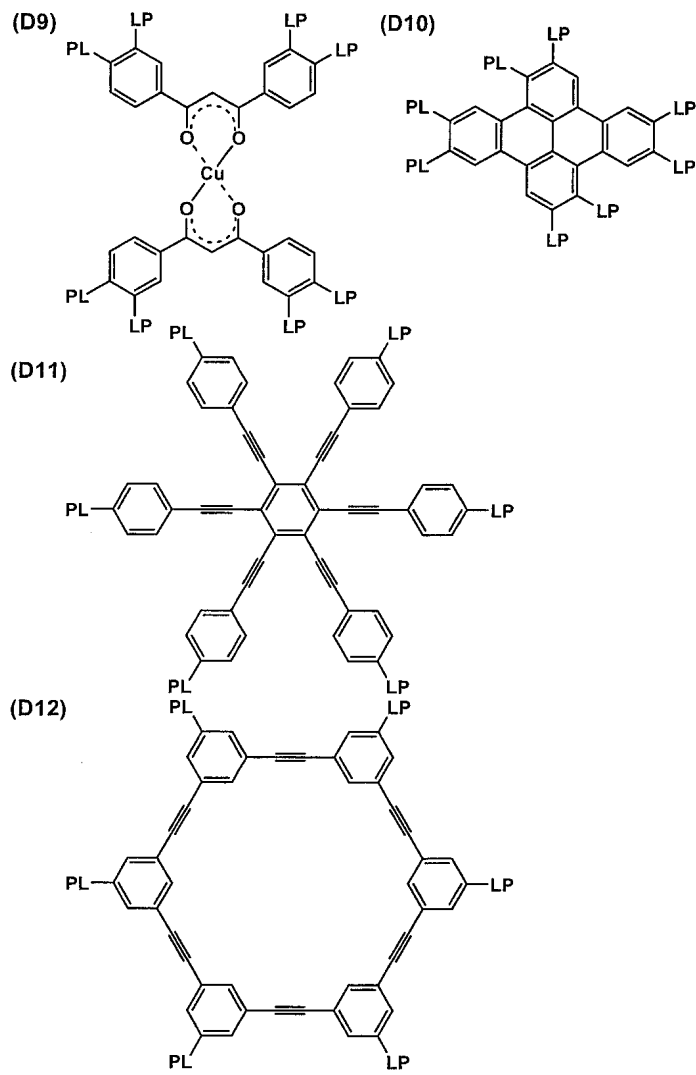
D(-L-P)_n

[0153]

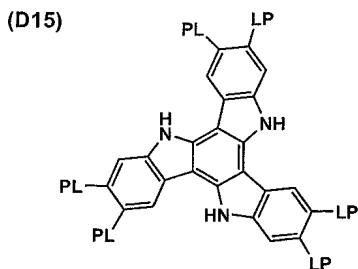
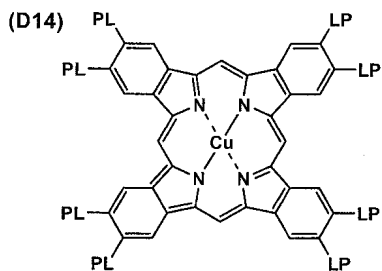
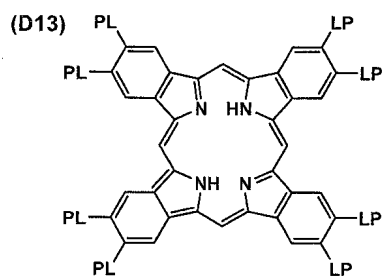
상기 식 중, D는 원반상 코어이며; L은 2가의 연결기이며, P는 중합성기이며, n은 4 내지 12의 정수이다. 원반상 코어(D)의 예를 이하에 나타낸다. 이하의 각 예에 있어서, LP(또는 PL)는, 2가의 연결기(L)와 중합성기(P)의 조합을 의미한다.



[0154]



[0155]



[0156]

[0157]

기, 아릴렌기, -CO-, -NH-, -O-, -S- 및 그것들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 2가의 연결기인 것이 바람직하다. 2가의 연결기(L)는, 알킬렌기, 아릴렌기, -CO-, -NH-, -O- 및 -S-로 이루어지는 군에서 선택되는 2가의 기를 적어도 2개 조합시킨 2가의 연결기인 것이 더욱 바람직하다. 2가의 연결기(L)는, 알킬렌기, 아릴렌기, -CO- 및 -O-로 이루어지는 군에서 선택되는 2가의 기를 적어도 2개 조합시킨 2가의 연결기인 것이 가장 바람직하다. 알킬렌기의 탄소 원자수는 1 내지 12인 것이 바람직하다. 알케닐렌기의 탄소 원자수는 2 내지 12인 것이 바람직하다. 아릴렌기의 탄소 원자수는 6 내지 10인 것이 바람직하다.

[0158]

2가의 연결기(L)의 예를 이하에 나타낸다. 좌측이 원반상 코어(D)에 결합되고, 오른쪽이 중합성기(P)에 결합된다. AL은 알킬렌기 또는 알케닐렌기, AR은 아릴렌기를 의미한다. 또한, 알킬렌기, 알케닐렌기 및 아릴렌기는 치환기(예, 알킬기)를 가질 수 있다.

[0159]

L1:-AL-CO-O-AL-

[0160]

L2:-AL-CO-O-AL-O-

[0161]

L3:-AL-CO-O-AL-O-AL-

[0162]

L4:-AL-CO-O-AL-O-CO-

[0163]

L5:-CO-AR-O-AL-

[0164]

L6:-CO-AR-O-AL-O-

[0165]

L7:-CO-AR-O-AL-O-CO-

[0166]

L8:-CO-NH-AL-

[0167]

L9:-NH-AL-O-

[0168]

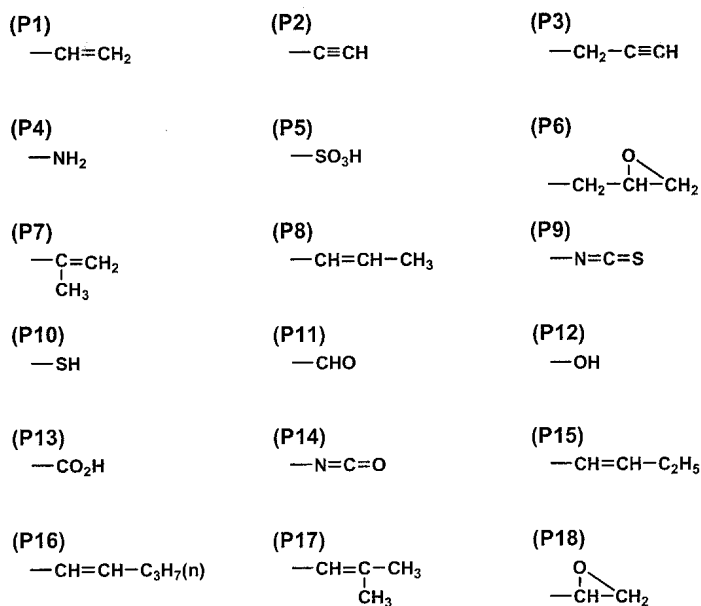
L10:-NH-AL-O-CO-

[0169]

L11:-O-AL-

- [0170] L12: -O-AL-O-
- [0171] L13: -O-AL-O-CO-
- [0172] L14: -O-AL-O-CO-NH-AL-
- [0173] L15: -O-AL-S-AL-
- [0174] L16: -O-CO-AR-O-AL-CO-
- [0175] L17: -O-CO-AR-O-AL-O-CO-
- [0176] L18: -O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-CO-
- [0177] L19: -O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-AL-O-CO-
- [0178] L20: -S-AL-
- [0179] L21: -S-AL-O-
- [0180] L22: -S-AL-O-CO-
- [0181] L23: -S-AL-S-AL-
- [0182] L24: -S-AR-AL-

[0183] 화학식 5의 중합성기(P)는, 중합 반응의 종류에 따라 결정한다. 중합성기(P)의 예를 이하에 나타낸다.



[0184]

[0185] 중합성기(P)는, 불포화 중합성기(P1, P2, P3, P7, P8, P15, P16, P17) 또는 에폭시기(P6, P18)인 것이 바람직하고, 불포화 중합성기인 것이 더욱 바람직하고, 에틸렌성 불포화 중합성기(P1, P7, P8, P15, P16, P17)인 것이 가장 바람직하다. 화학식 5에 있어서, n은 4 내지 12의 정수이다. 구체적인 숫자는, 원반상 코어(D)의 종류에 따라서 결정된다. 또한, 복수의 L과 P의 조합은 상이할 수 있지만, 동일한 것이 바람직하다.

[0186] 원반상 액정성 화합물을 이용하는 경우, 광학 이방성층은 마이너스의 복굴절을 가지는 층이며, 원반상 구조 단위의 면이, 셀룰로오스아세테이트 필름 표면에 대해서 경사지고, 또한 원반상 구조 단위의 면과 셀룰로오스아세테이트 필름 표면의 이루는 각도가, 광학 이방성층의 깊이 방향으로 변화하고 있는 것이 바람직하다.

[0187] 원반상 구조 단위의 면의 각도(경사각)는, 일반적으로 광학 이방성층의 깊이 방향이고 광학 이방성층의 저면으로부터의 거리의 증가와 함께 증가 또는 감소하고 있다. 경사각은 거리의 증가와 함께 증가하는 것이 바람직하다. 또한, 경사각의 변화로서는, 연속적 증가, 연속적 감소, 간헐적 증가, 간헐적 감소, 연속적 증가와 연속적 감소를 포함하는 변화, 및 증가 및 감소를 포함하는 간헐적 변화등을 들 수 있다. 간헐적 변화는, 두께 방향의 도중에 경사각이 변화되지 않는 영역을 포함하고 있다. 경사각은, 경사각이 변화되지 않는 영역을 포함하고 있

어도, 전체적으로 증가 또는 감소하고 있는 것이 바람직하다. 또한, 경사각은 전체적으로 증가하고 있는 것이 바람직하고, 특히 연속적으로 변화되는 것이 바람직하다.

[0188] 지지체측의 원반상 단위의 경사각은, 일반적으로 원반상 액정성 화합물 또는 배향막의 재료를 선택함으로써, 또는 러빙 처리 방법을 선택함으로써 조절할 수 있다. 또한, 표면측(공기측)의 원반상 단위의 경사각은, 일반적으로 원반상 액정성 화합물 또는 원반상 액정성 화합물과 함께 사용하는 다른 화합물을 선택함으로써 조절할 수 있다. 원반상 액정성 화합물과 함께 사용하는 화합물의 예로서는, 가소제, 계면활성제, 중합성 모노머 및 폴리머 등을 들 수 있다. 또한, 경사각의 변화의 정도도, 상기와 동일한 선택에 의해 조절할 수 있다.

[0189] 원반상 액정성 화합물과 함께 사용하는 가소제, 계면활성제 및 중합성 모노머로서는, 원반상 액정성 화합물과 상용성을 가지고, 원반상 액정성 화합물의 경사각의 변화를 주거나, 또는 배향을 저해하지 않는 한, 어떤 화합물도 사용할 수 있다. 이것들 중에서, 중합성 모노머(예, 비닐기, 비닐옥시기, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기를 가지는 화합물)가 바람직하다. 상기 화합물의 첨가량은, 원반상 액정성 화합물에 대해서 일반적으로 1 내지 50중량%이며, 5 내지 30중량%인 것이 바람직하다.

[0190] 원반상 액정성 화합물과 함께 사용하는 폴리머로서는, 원반상 액정성 화합물과 상용성을 가지고, 원반상 액정성 화합물에 경사각의 변화를 주는 한, 어떤 폴리머라도 사용할 수 있다. 폴리머의 예로서는, 셀룰로오스 에스테르를 들 수 있다. 셀룰로오스 에스테르의 바람직한 예로서는, 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트, 히드록시프로필셀룰로오스 및 셀룰로오스아세테이트 부티레이트를 들 수 있다. 원반상 액정성 화합물의 배향을 저해하지 않도록, 상기 폴리머의 첨가량은, 원반상 액정성 화합물에 대해서 일반적으로 0.1 내지 10중량%이며, 0.1 내지 8중량%의 범위에 있는 것이 보다 바람직하고, 0.1 내지 5중량%인 것이 더욱 바람직하다.

[0191] 광학 이방성층은, 일반적으로 원반상 액정성 화합물 및 다른 화합물을 용제에 용해시킨 용액을 배향막 위에 도포하여 건조시키고, 이어서 디스코틱 네마틱상 형성 온도까지 가열하고, 그 후 배향 상태(디스코틱 네마틱상)를 유지해서 냉각함으로써 얻을 수 있다. 또는, 상기 광학 이방성층은, 원반상 액정성 화합물 및 다른 화합물(또한, 예를 들면 중합성 모노머, 광중합 개시제)을 용제에 용해시킨 용액을 배향막 위에 도포하여 건조시키고, 이어서 디스코틱 네마틱상 형성 온도까지 가열한 뒤 UV광의 조사 등에 의해 중합시키고, 다시 냉각함으로써 얻을 수 있다. 본 발명에 이용하는 원반상 액정성 화합물의 디스코틱 네마틱 액정상-고상 전이 온도로서는, 70 내지 300℃가 바람직하고, 특히 70 내지 170℃가 바람직하다.

[0192] <실시예>

[0193] 다음에, 본 발명의 실시 양태와 그 효과를 나타내서 더 설명한다.

[0194] 우선 각종 물성의 측정 방법에 대해서 이하에 정리해서 기재한다.

[0195] (셀룰로오스 에스테르 필름 치환도, 및 아세트화도의 측정)

[0196] 아세틸의 치환도(DSa) 및 프로피오닐의 치환도(DSp)의 측정은, ASTM-D817-96에 준해서 측정했다. 치환도(DSa)란, 셀룰로오스 에스테르 분자 중, 모든 OH기의 개수가 몇개의 아세트산과 반응해서 치환되었는지, 그것을 글리코피라노즈 단위로 나타낸 것이며, 따라서 DSa는 0 내지 3의 값을 취한다.

[0197] 또한, 아세트화도는 셀룰로오스아세테이트 중의 아세트산의 중량%이며, 하기의 식에 따라서 산출된다.

[0198] 아세트화도 = $\{DSa \times (CH_3COOH \text{의 분자량})\} / \{(C_6H_{10}O_5 \text{의 분자량}) + DSa \times (CH_3CO \text{의 분자량}) + DSp \times (CH_3CHCO \text{의 분자량})\}$

[0199] (R_0 , R_t , 지상축 방향)

[0200] 아베 굴절률계에 의해 시료의 평균 굴절률을 구했다. 또한, 자동 복굴절계 KOBRA-21ADH(왕자 측량 기기사 제조)를 이용하여, 23℃, 55% RH의 환경하에서, 파장이 590nm에 있어서 복굴절률을 측정하여, 얻어진 위상차의 측정값과 평균 굴절률로부터 계산에 의해 굴절률 N_x , N_y , N_z 를 구했다. 또한, 동시에 지상축의 방향도 측정했다.

[0201] (광 탄성 계수C(md), C(td)의 측정)

[0202] 막형성, 건조 후의 필름에 하중을 가하면서 필름면 내의 지연치(R)를 측정하고, 이것을 필름의 두께(d)로 나누어서 $\Delta n (=R/d)$ 을 구한다. 하중을 변화시키면서 Δn 을 구하여, 하중 - Δn 곡선을 작성하고, 그 경사를 광 탄성 계수라고 했다. 필름면 내의 지연치(R)는, 지연치 측정 장치(KOBRA31PR, 왕자 측량 기기사 제조)를 이용하여,

23℃, 55% RH의 환경하에서, 파장 589nm에 있어서의 값을 측정했다. 필름의 md, td 방향으로 하중을 걸어서 그로부터 구한 광 탄성 계수를 각각 $C(md)Pa^{-1}$ 및 $C(td)Pa^{-1}$ 로 했다.

[0203] (치수 변화율)

[0204] 필름에 커터로 약 10cm의 폭이 되도록 표시를 하여 23℃, 50% RH에서 24시간 방치한 뒤 그 길이를 측정했다. 그 후, 필름을 80℃, 90% RH 환경하에서 50시간 처리했다. 처리 후 필름을 다시 23℃, 50% RH의 환경에서 24시간 이상 방치하고 다시 그 거리를 측정했다.

[0205] 처리 전후의 변화로부터 md, td 방향에 있어서의 각각의 치수 변화율 $S(md)$, $S(td)$ 을 구했다.

[0206] (시야각 특성 및 내구성)

[0207] 시야각 특성의 평가에는 ELDIM사 제조의 EZ-contrast를 이용하여 흑표시 및 백표시시의 투과광량을 측정했다. 시야각의 평가는 콘트라스트=(백표시시의 투과광량)/(흑표시시의 투과광량)을 산출하여 평가했다.

[0208] 시야각 기능의 내구성의 평가는 60℃, 90% RH조건으로 500시간 처리한 전후에서 시야각 특성을 측정하여 콘트라스트 10의 시야각을 나타내는 각도의 변화를 관찰했다.

[0209] 평가

[0210] ○:상하 좌우 모두 변화 없음

[0211] △:상하 좌우 어느 한 방향으로 2° 이상, 5° 미만의 시야각 변화 있음

[0212] ×:상하 좌우 어느 한 방향으로 5° 이상의 시야각 변화 있음

[0213] 이 경우, ○, △가 실용적이다.

[0214] 실시예 1

[0215] (도핑액A의 제조)

[0216] 1중량부의 AEROSIL R972와 9중량부의 에탄올을 용기내에서 혼합하고, 30MPa의 전단력을 가지는 만톤고린 분산기로 세분산해서 미립자 원액으로 하고, 내압 밀폐 용기에 9중량부의 염화 메틸렌으로 희석하여 필터 분산 희석액으로 했다.

[0217] 14.2중량부의 염화 메틸렌에 1.2중량부의 자외선 흡수제와 0.7중량부의 셀룰로오스 에스테르(표 1의 A에 기재)를 용해하고, 3.0중량부의 상기 필터 분산 희석액을 첨가, 교반하여 필터 첨가액으로 했다. 다른 내압 밀폐 용기에 하기의 셀룰로오스 에스테르 용액 조성물을 도입하고, 고온 용해 방법으로 셀룰로오스 에스테르 용액을 제조했다. 내압 밀폐 용기내 압력을 0.2MPa로 하고, 교반하면서 용해시켰다. 다음에 상기 필터 첨가액 0.04중량부를 1.0중량부의 셀룰로오스 에스테르 용액에 붓고, 충분히 교반하고 나서 하룻밤 그대로 방치했다. 그 후 용액을 아즈미 여지사 제조의 아즈미 여지 NO.244를 사용해서 여과하여 도핑액A를 제조했다.

표 1

| 셀룰로오스 에스테르 | X | Y | X+Y | 아세트화도 |
|------------|-----|------|------|-------|
| A | 1.9 | 0.75 | 2.65 | 40% |
| B | 2.8 | 0 | 2.8 | 60% |

[0219] (셀룰로오스 에스테르 용액 조성물)

[0220] 셀룰로오스 에스테르(표 1의 A에 기재) 100중량부

[0221] TPP 8.5중량부

[0222] EPEG 2중량부

[0223] 염화 메틸렌 300중량부

[0224] 에탄올 57중량부

- [0225] (도핑액B의 제조)
- [0226] 도핑액A 제조시의 셀룰로오스 에스테르(표 1의 A에 기재)를 아세트화도 60%의 셀룰로오스 에스테르B로 대체하고, 상기 예시 화합물A-7을 셀룰로오스 에스테르 100중량부에 대해서 6중량부 첨가하여 상기 도핑액A 제조와 동일하게 해서 도핑액B를 제조했다.
- [0227] (도핑액C의 제조)
- [0228] 도핑액B의 제조에 있어서, 화합물A-7을 첨가하지 않고 그 밖에는 동일하게 해서 도핑액C를 제조했다.
- [0229] (광학 보상 셀룰로오스 에스테르 필름의 제작)
- [0230] 상기 도핑액A를 이용하여, 도핑액 온도 35℃, 지지체 온도 35℃로 조정하고, 다이로부터 스테인레스제 지지체 벨트 위에 유연했다. 지지체상에서의 건조온도는 40℃로 했다. 그 후 지지체 온도를 20℃로 하고, 잔류 용매량 80중량%로 웹을 지지체로부터 박리했다. 그 다음에, 텐터를 이용해서 웹의 양단을 클립으로 잡으면서 연신 배율 1.3배, 연신시 웹 온도 80℃, 연신시 웹 잔류 용매 20%의 조건으로 연신했다. 웹을 다시, 반송 장력을 100N, 건조 온도 100℃, 500개의 롤에 의해 폭 방향의 완화를 행하면서 건조시켜, 롤상 광학 보상 셀룰로오스 에스테르 필름D를 얻었다.
- [0231] (시야각 보상 일체형 편광판(광학 보상 편광판)의 제작)
- [0232] 롤상 광학 보상 셀룰로오스 에스테르 필름D를 각각, 60℃의 2몰/ℓ 농도의 수산화 나트륨 수용액 중에서 2분간 처리, 수세한 후, 100℃로 10분간 건조시켜 알칼리 감화처리 편광판용 보호 필름을 제작했다.
- [0233] 한편 별도로, 두께 120 μ m의 폴리비닐알코올 필름을 요오드 1중량부, 붕산 4중량부를 포함하는 수용액 100중량부에 침지하고, 50℃로 4배로 연신해서 편광자(편광막)를 제작했다.
- [0234] 편광자의 양면에, 완전 감화형 폴리비닐알코올 5% 수용액을 접착제로 하여 편광판용 보호 필름을 접합하여 시야각 보상 일체형 편광판E를 제작했다. 또한, 이 때 편광자의 투과축과 광학 보상 셀룰로오스 에스테르 필름의 지상축은 평행해지도록 접합했다.
- [0235] 또한, 롤상 광학 보상 셀룰로오스 에스테르 필름D의 제작에 있어서, 폭 연신 후의 필름을 완화시키지 않고 건조시키는 것 외에는 동일하게 해서 롤상 광학 보상셀룰로오스 에스테르 필름F(비교예)를 얻었다.
- [0236] 이하, 상기와 동일한 방법으로 편광자와 접합하여 시야각 보상 일체형 편광판G(비교예)를 제작했다.
- [0237] 롤상 광학 보상 셀룰로오스 에스테르 필름D의 제작에 있어서, 도핑액A 대신에 도핑액B를 이용해서 마찬가지로 완화 건조한 광학 보상 셀룰로오스 에스테르 필름H를 제작했다.
- [0238] 롤상 광학 보상 셀룰로오스 에스테르 필름F의 제작에 있어서, 도핑액A 대신에 도핑액B를 이용해서 롤상 광학 보상 셀룰로오스 에스테르 필름I(비교예)를 제작했다.
- [0239] 얻어진 H 및 I를 이용하여, 시야각 보상 일체형 편광판M(본 발명), N(비교예)을 각각 제작하여 평가했다.
- [0240] 또한, 도핑액C를 이용해서 완화 건조한 광학 보상 셀룰로오스 에스테르 필름J를 제작했다. 얻어진 J를 이용하여, 시야각 보상 일체형 편광판K(본 발명)를 각각 제작하여 평가했다.
- [0241] 하기 표 2에 시야각 보상 셀룰로오스 에스테르 필름의 물성과 그것을 이용한 광학 보상 편광판의 성능에 대해서 정리해서 나타냈다.

표 2

| 편광판 | R ₀ | R _t | C(md) | C(td) | S(md) | S(td) |
|-----|----------------|----------------|------------------------|------------------------|-------|-------|
| E | 35 | 135 | 1.26×10^{-11} | 1.40×10^{-11} | 0.009 | 0.003 |
| G | 38 | 138 | 1.26×10^{-11} | 1.38×10^{-11} | 0.002 | 0.008 |
| M | 40 | 130 | 1.26×10^{-11} | 1.31×10^{-11} | 0.002 | 0.001 |
| N | 43 | 140 | 1.26×10^{-11} | 1.30×10^{-11} | 0.003 | 0.005 |
| K | 25 | 85 | 1.27×10^{-11} | 1.30×10^{-11} | 0.002 | 0.001 |
| | | | 1.26×10^{-11} | 1.38×10^{-11} | | |

[0243]

| 편광판 | $C(md) \times S(md) $ | | $C(td) \times S(td) $ | 시야각 기능의 내구성 |
|-----|------------------------|---|------------------------|-------------|
| E | 1.1×10^{-13} | > | 4.2×10^{-14} | A |
| G | 2.5×10^{-14} | < | 1.1×10^{-13} | C |
| M | 2.5×10^{-14} | > | 1.3×10^{-14} | A |
| N | 3.8×10^{-14} | < | 6.5×10^{-14} | C |
| K | 2.5×10^{-14} | > | 1.4×10^{-14} | A |

[0244]

상기한 바와 같이, 본 발명내의 시야각 보상 일체형 편광판E, M, K의 광학 보상 필름은, $|S(md)| > |S(td)|$ 또한 $C(md) < C(td)$ 이며, 치수 변화가 큰 방향에서는 광 탄성 계수가 작고 시야각에 주는 영향은 작기 때문에, 결과적으로 시야각 내구성 평가에서 ○을 달성할 수 있었다.

[0245]

그러나, 비교예의 시야각 보상 일체형 편광판G, N의 광학 보상 필름에서는, 치수 변화가 큰 방향에서의 광 탄성 계수가 크고 위상차에 변화를 일으켰기 때문에 충분한 시야각 내구성은 얻을 수 없었다.

[0246]

방향족환을 2개 이상 포함하는 화합물을 포함하지 않는 셀룰로오스 에스테르 필름을 이용한 시야각 보상 일체형 편광판K에서는, 필름의 헤이즈가 높다고 하는 점에서는 문제가 있었다.

[0247]

실시예 2

[0248]

상기 실시예 1에서 제작한 시야각 보상 일체형 편광판E 및 G의 한 쪽 면에 알킬 변성 폴리비닐알코올($0.1\mu m$)을 도포 설치하여, 65℃의 온풍으로 건조시킨 후, 필름 길이 방향(편광자의 흡수축 방향)과 평행하게 러빙 처리를 하고, 배향층을 형성했다.

[0249]

또한, 하기 조성의 용액LC-1을 배향층 위에 도포 설치했다. 산소 농도 0.1% 이하의 조건하에서 $450mJ/cm^3$ 의 자외선에 의해 배향 고정을 하고, 한 쪽에 네마틱 하이브리드 구조를 가지는 광학 이방층을 도포 설치하여, 시야각 보상 일체형 편광판E 및 G에 대응하여, 시야각 보상 편광판L 및 O를 각각 얻었다. 또한, 상기의 처리는, 롤 반송을 통해서 했다.

[0250]

광학 이방층이 액정 셀 유리면측에 배치되도록 접합하여, 실시예 1과 같이 평가했다. 그 결과, 본 발명의 시야각 보상 편광판L은 시야각 보상의 내구성 평가에 있어서 ○이었지만, 비교의 시야각 보상 편광판O는 ×로 평가되었다.

[0251]

(LC-1 조성)

[0252]

MEK(메틸에틸케톤)

88중량부

[0253]

화합물 1

3중량부

[0254]

화합물 2

3중량부

[0255]

화합물 3

3중량부

[0256]

화합물 4

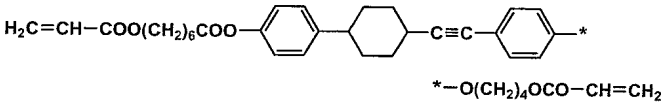
2중량부

[0257]

이르가큐어 369(시바·스페셜티·케미컬사 제조) 1중량부

[0258]

화합물 1



[0259]

| | | | |
|----------------|--|---------|------------|
| 专利名称(译) | 光学补偿膜，视角补偿集成偏振器和液晶显示器 | | |
| 公开(公告)号 | KR100980534B1 | 公开(公告)日 | 2010-09-06 |
| 申请号 | KR1020040010270 | 申请日 | 2004-02-17 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 柯尼卡株式会社 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 柯尼卡美能达有限公司 | | |
| 当前申请(专利权)人(译) | 柯尼卡美能达有限公司 | | |
| [标]发明人 | TASAKA KOJI 다사까고지 YAJIMA TAKATOSHI 야지마다까또시 KUZUHARA NORIYASU 구즈하라노리야스 UMEDA HIROKI 우메다히로끼 | | |
| 发明人 | 다사까,고지 야지마,다까또시 구즈하라,노리야스 우메다,히로끼 | | |
| IPC分类号 | G02F1/1335 C09K19/32 G02B5/30 G02F | | |
| CPC分类号 | C09K2019/328 G02B5/3083 C09K19/32 Y10T428/10 Y10T428/1036 Y10T428/105 | | |
| 代理人(译) | CHU，晟敏 | | |
| 优先权 | 2003041030 2003-02-19 JP | | |
| 其他公开文献 | KR1020040074610A | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |

摘要(译)

本发明的目的是提供一种光学补偿薄膜的支撑体，它增加了液晶显示器，光学补偿薄膜和视角补偿集成偏振片和液晶显示装置的视角补偿功能的耐久性。光学补偿膜的支撑体可以是纤维素膜的纵向和宽度方向的光弹性系数 C (md)，并且下面的等式2的 R_t 是70到400nm以下等式1的 R_0 是20到70 nm在80°C的 C (md) 003c# C (td) 中，前后加工50次的尺寸变化率 S (md)， S (td) 为-1~1%，角度方向为90%RH它是 $|S$ (md) | 003e# | S (td) | C (td) 是 1×10^{-9} 到 1×10^{-13} Pa-1。光学补偿膜，液晶显示器，光弹性系数，纤维素酯膜，光学各向异性层，芳环，液晶化合物，保护膜，偏振光器件，具有视角补偿的整体偏振片。

$$R_0 = (n_x - n_y) \times d$$