(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0032067
(43) 공개일자 2008년04월14일

(51) Int. Cl.
G02F 1/13363 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
G02B 5/30 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
G02B 5/30 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7000129
(22) 출원일자 2008년01월03일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2008년01월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/313054
국제출원일자 2006년06월30일
(87) 국제공개번호 WO 2007/007565
국제공개일자 2007년01월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2005-00198521 2005년07월07일 일본(JP)

전체 청구항 수 : 총 8 항

(71) 출원인
코니카 미놀타 옵토 인코포레이티드
일본 도쿄 하치오지시 이시카와마치 2970 (우편번호: 192-8505)
(72) 발명자
다마가와, 미노리
일본 1928505 도쿄 하치오지시 이시카와마치 2970 코니카 미놀타옵토 인코포레이티드 내
구즈하라, 노리야스
일본 1928505 도쿄 하치오지시 이시카와마치 2970 코니카 미놀타옵토 인코포레이티드 내
미찌하따, 이사무
일본 1928505 도쿄 하치오지시 이시카와마치 2970 코니카 미놀타옵토 인코포레이티드 내
(74) 대리인
이석재, 장수길

(54) 위상차 필름, 편광판 및 액정 표시 장치

(57) 요 약

본 발명은 종래의 셀룰로오스계 위상차 필름의 결점인 위상차값의 변동을 억제하여 표시 품질이 안정적인 위상차 필름, 편광판 및 액정 표시 장치를 제공한다. 이 위상차 필름은 셀룰로오스 유도체와 가소제를 포함하고, 막 두께가 10 ㎛ 이상, 50 ㎛ 이하이며 하기 수학식 i로 표시되는 Ro가 30 nm 이상, 100 nm 이하의 범위에 있고, 하기 수학식 ii로 표시되는 Rt가 100 nm 이상, 300 nm 이하의 범위에 있으며, 하기 수학식 iii으로 표시되는 S가 0.002 이상, 0.030 이하인 것을 특징으로 한다.

<수학식 i>

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

<수학식 ii>

$Rt=S\times d$

<수학식 iii>

$S=((nx+ny)/2-nz)$

특허청구의 범위

청구항 1

셀룰로오스 유도체와 가소제를 포함하고, 막 두께가 10 ㎛ 이상, 50 ㎛ 이하이며 하기 수학식 i로 표시되는 Ro가 30 nm 이상, 100 nm 이하의 범위에 있고, 하기 수학식 ii로 표시되는 Rt가 100 nm 이상, 300 nm 이하의 범위에 있으며, 하기 수학식 iii으로 표시되는 S가 0.002 이상, 0.030 이하인 것을 특징으로 하는 위상차 필름.

<수학식 i>

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

<수학식 ii>

$Rt=S\times d$

<수학식 iii>

$S=((nx+ny)/2-nz)$

(단, nx는 필름 면내의 최대 굴절률, ny는 nx와 직교 방향의 굴절률, nz는 필름 두께 방향의 굴절률, d는 필름의 두께(nm)를 나타냄)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 수학식 i로 표시되는 Ro가 30 nm 이상, 65 nm 이하의 범위에 있고, 상기 수학식 ii로 표시되는 Rt가 100 nm 이상, 150 nm 이하의 범위에 있으며, 상기 수학식 iii으로 표시되는 S가 0.002 이상, 0.015 이하인 것을 특징으로 하는 위상차 필름.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 셀룰로오스 유도체의 총아실기 치환도가 2.0 이상, 2.6 이하인 것을 특징으로 하는 위상차 필름.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 다가 알코올에스테르계 가소제와 방향족 말단 에스테르계 가소제를 함유하는 것을 특징으로 하는 위상차 필름.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 양전자 소멸법에 의해 구해지는 자유 부피 반경이 0.250 nm 이상, 0.310 nm 이하인 것을 특징으로 하는 위상차 필름.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 위상차 필름을 적어도 한쪽면에 갖는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 위상차 필름과, 막 두께가 5 ㎛ 이상, 20 ㎛ 이하이고, 에틸렌 단위의 함유량이 1 몰% 이상, 4 몰% 이하이며, 중합도가 2000 이상, 4000 이하이고, 비누화도 99.0 몰% 이상, 99.99 몰% 이하의 에틸렌 변성 폴리비닐알코올을 포함하는 편광자를 갖는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 기재된 편광판을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 위상차 필름, 편광판 및 액정 표시 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 액정 표시 장치의 시야각 확대를 실현하기 위해서 위상차 필름이 이용되고 있다. 위상차 필름은 편광자와 액정 셀 사이에 배치하여 이용된다. 즉, 요오드를 도프한 PVA(폴리비닐알코올)를 연신하여 제조한 편광자를 보호막인 TAC(트리아세틸셀룰로오스) 필름으로 양면 라미네이트하여 얻은 편광판과 액정셀 사이에 배치하여 이용된다. 필요한 위상차의 값, 특성에 따라서 편광판과 액정셀 사이에 여러 가지 형태로 배치된다. 예를 들면, 한 쪽 1매로 배치되는 경우도 있고, 양측에 각 1장씩 배치되는 경우도 있다. 또한, 그 중 한 쪽에 여러장 복수종의 필름이 적층되어 배치되는 경우도 있고, 1장의 필름 상에 도포에 의해 다른 광학 이방성층이 형성되는 경우도 있다.

<3> 이들 위상차 필름은 특정한 위상차값(리타데이션값)을 갖는다. 위상차값은 막 두께가 얇을수록 제막시에 겔화하는 부분이 적어지기 때문에 커진다. 이 값이 변화하면 특히 경사 방향으로부터 본 경우의 시야각이나 색이 변화한다. 위상차 필름에는 여러 가지 구성을 실현하기 위해서 여러 가지 소재가 이용되고, 이들의 소재는 환경(특히 습도 환경)의 변동에 대하여 가역적으로 변화하는 경우가 있다. 지지체 필름에 다른 위상차를 발생시키는 층(광학 이방성층)을 적층한 위상차 필름의 경우, 예를 들면 액정층을 도포하는 지지체로서 TAC 필름이 사용된다. 그러나 이 TAC 필름은 그 자체가 위상차값(특히 두께 방향의 리타데이션)을 갖고 수분의 흡탈착에 의존하여 리타데이션값이 변동한다. 특히 수분의 흡탈착은 셀룰로오스 에스테르의 수산기에 의존하고, 총 치환도가 낮을수록 수분의 흡탈착은 심해진다.

<4> 또한, 최근 본 발명자들은 종래의 TAC 필름 대신에 셀룰로오스 유도체 필름을 연신에 의해 위상차를 발현시키고, 이것을 비누화 처리하여 PVA 편광자를 라미네이트함으로써 위상차 필름의 기능을 겸비하는 편광판 보호 필름을 실현하였다(예를 들면, 하기 특허 문헌 1 참조). 그러나 이 필름도 통상의 TAC 필름보다도 값은 작지만 습도의 변동에 의해 리타데이션값이 가역적으로 변동한다.

<5> 이점을 고려하면, 편광자로부터 액정셀 사이의 총 리타데이션값은, 통상편광자의 보호 필름으로서 이용되는 TAC 필름을 포함해서, 위상차값의 환경(습도) 의존성을 수반하는 층의 존재에 의해 습도 변화에 연동하여 가역적으로 변동하는 것을 피할 수 없었다.

<6> 이와 같이 리타데이션이 변화함으로써, 액정 표시 장치의 표시 품질(시야각)이 변동하는 것이 문제였다. 그것을 해결하기 위해서 노르보르넨계 필름을 이용하는 방법도 있지만, 수계 접착제를 이용한 경우 건조성의 악화 등 생산성에 문제가 있었다.

<7> 또한 위상차 필름 및 액정 표시 장치가 수송 중에 습열하에 놓인 경우도 리타데이션이 변화하여 동일한 문제가 있었다.

<8> 또한, 액정 표시 장치의 표시 품질(시야각)은 리타데이션값에 의해서 결정되기 때문에, 예를 들어 리타데이션의 변화가 작아도 리타데이션값이 부적절하면 액정 표시 장치의 표시 품질(시야각)의 변동이 커지는 경우도 있었다.

<9> 특허 문헌 1: 일본 특허 공개 제2003-270442호 공보

발명의 상세한 설명

<10> 본 발명은 상기 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적은 종래의 셀룰로오스계 위상차 필름의 결점인 위상차값의 변동을 억제하고, 추가로 표시 품질(시야각)이 안정적인 위상차 필름, 편광판 및 액정 표시 장치를 제공하는 것에 있다.

<11> <발명을 해결하기 위한 수단>

<12> 본 발명의 상기 목적은 하기 구성에 의해 달성되었다.

<13> 1. 셀룰로오스 유도체와 가소제를 포함하고, 막 두께가 10 ㎛ 이상, 50 ㎛ 이하이며 하기 수학식 i로 표시되는 Ro가 30 nm 이상, 100 nm 이하의 범위에 있고, 하기 수학식 ii로 표시되는 Rt가 100 nm 이상, 300 nm 이하의 범위에 있으며, 하기 수학식 iii으로 표시되는 S가 0.002 이상, 0.030 이하인 것을 특징으로 하는 위상차 필름.

수학식 i

<14> $$Ro=(nx-ny)\times d$$

수학식 ii

<15> $$Rt=S\times d$$

수학식 iii

<16> $$S=((nx+ny)/2-nz)$$

<17> (단, nx는 필름 면내의 최대 굴절률, ny는 nx와 직교 방향의 굴절률, nz는 필름 두께 방향의 굴절률, d는 필름의 두께(nm)를 나타냄)

<18> 2. 상기 1에 있어서, 상기 수학식 i로 표시되는 Ro가 30 nm 이상, 65 nm 이하의 범위에 있고, 상기 수학식 ii로 표시되는 Rt가 100 nm 이상, 150 nm 이하의 범위에 있으며, 상기 수학식 iii으로 표시되는 S가 0.002 이상, 0.015 이하인 것을 특징으로 하는 위상차 필름.

<19> 3. 상기 1 또는 2에 있어서, 상기 셀룰로오스 유도체의 총아실기 치환도가 2.0 이상, 2.6 이하인 것을 특징으로 하는 위상차 필름.

<20> 4. 상기 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, 다가 알코올에스테르계 가소제와 방향족 말단 에스테르계 가소제를 함유하는 것을 특징으로 하는 위상차 필름.

<21> 5. 상기 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, 양전자 소멸법에 의해 구해지는 자유 부피 반경이 0.250 nm 이상, 0.310 nm 이하인 것을 특징으로 하는 위상차 필름.

<22> 6. 상기 1 내지 5 중 어느 하나에 기재된 위상차 필름을 적어도 한쪽면에 갖는 것을 특징으로 하는 편광판.

<23> 7. 상기 1 내지 5 중 어느 하나에 기재된 위상차 필름과, 막 두께가 5 ㎛ 이상, 20 ㎛ 이하이고, 에틸렌 단위의 함유량이 1 몰% 이상, 4 몰% 이하이며, 중합도가 2000 이상, 4000 이하이고, 비누화도 99.0 몰% 이상, 99.99 몰% 이하의 에틸렌 변성 폴리비닐알코올을 포함하는 편광자를 갖는 것을 특징으로 하는 편광판.

<24> 8. 상기 6 또는 7에 기재된 편광판을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

<25> <발명의 효과>

<26> 본 발명에 의해 종래의 셀룰로오스계 위상차 필름의 결점인 위상차값의 변동을 억제하여, 표시 품질이 안정적인 위상차 필름, 편광판 및 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.

<27> <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

<28> 이하 본 발명을 실시하기 위한 최선의 형태에 대해서 상세히 설명하지만, 본 발명이 이것으로 한정되는 것은 아니다.

<29> 본 발명자들은 상기 과제를 감안하여 예의 검토한 결과, 셀룰로오스 유도체와 가소제를 포함하고, 막 두께가 10 ㎛ 이상, 50 ㎛ 이하이며 하기 수학식 i로 표시되는 Ro가 30 nm 이상, 100 nm 이하의 범위에 있고, 하기 수학식 ii로 표시되는 Rt가 100 nm 이상, 300 nm 이하의 범위에 있으며, 하기 수학식 iii으로 표시되는 S가 0.002 이상, 0.030 이하인 것을 특징으로 하는 위상차 필름(본 발명에서는 셀룰로오스 에스테르 필름이라고도 함)에 의해서, 위상차값의 가역 변동 및 불가역 변동을 억제하여, 표시 품질이 매우 안정적인 위상차 필름, 편광판 및 액정 표시 장치를 얻을 수 있는 것을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 하기 수학식 iii으로 표시되는 S가 0.002 미만이면 위상차값의 변동이 커지고, 표시 장치의 시야각 열화가 발생하기 쉬워지며, 0.030을 초과하면 수분의 영향에 의한 표시 장치의 열화가 발생하기 쉬워진다.

<30> <수학식 i>

<31> $$Ro=(nx-ny)\times d$$

<32> <수학식 ii>

<33> $$Rt=S\times d$$

<34> <수학식 iii>

<35> S=((nx+ny)/2-nz)

<36> (단, nx는 필름 면내의 최대 굴절률, ny는 nx와 직교 방향의 굴절률, nz는 필름 두께 방향의 굴절률, d는 필름의 두께(nm)를 나타냄)

<37> 또한, Ro, Rt, S는 아베 굴절률계로부터 시료의 평균 굴절률을 구하고, 추가로 자동 복굴절계 KOBRA-21ADH(오지게이소꾸 기끼(주) 제조)를 이용하여 23 ℃, 55 % RH의 환경하에서 파장 590 nm에서 3차원 굴절률 측정을 행하고, 얻어진 위상차의 측정값과 평균 굴절률로부터 계산에 의해 구할 수 있다.

<38> 본 발명에서 가역 변동이란, 습도 변화에서의 최초와 최후의 동일한 조건하에서의 측정 결과로 측정기의 규격 범위 내에서의 변동이면 가역 변동이라 간주할 수 있고, 본 발명의 리타데이션값의 가역 변동은 필름을 5 시간 동안 조습하여 해당 환경과 평형 상태가 됨으로써 변화가 관찰되는 것이라 정의한다.

<39> 본 발명에서의 가역 변동의 개선 효과를 확인하기 위해서는 온도가 일정한 상태에서 습도를 변화시켜, 위상차의 측정 또는 시야각의 측정 등을 행하는 것이 바람직하다. 또한, 습도 변화 조건으로 측정하는 전후에, 통상의 환경(예를 들면 23 ℃, 55 % RH 등)의 측정을 행하고, 가역 변동인 것을 확인할 수 있다.

<40> 본 발명에서 불가역 변동이란, 항온조를 이용하여 80 ℃, 90 % RH의 환경하에서 처리 전후에서의 동일한 조건하에서의 측정 결과로 측정기의 규격 범위 내에서의 변동이면 불가역 변동이라 간주할 수 있고, 본 발명의 리타데이션값의 불가역 변동은 처리 전후의 필름을 5 시간 동안 조습하여 해당 환경과 평형 상태가 됨으로써 변화가 관찰되는 것이라 정의한다.

<41> 본 발명에서의 불가역 변동의 개선 효과를 확인하기 위해서는 내구 처리 후의 시료를 이용하여, 위상차의 측정 또는 시야각의 측정 등을 행하는 것이 바람직하다.

<42> 본 발명자들은 본 발명의 위상차 필름을 얻는 데에 특정한 총아실기 치환도를 갖는 셀룰로오스 에스테르 및 다가 알코올에스테르계 가소제와 방향족 말단 에스테르계 가소제를 이용하고, 추가로 후술하는 양전자 소멸법에 의해 구해지는 자유 부피 반경이 0.250 내지 0.310 nm의 범위에 해당하는 제조 방법을 채용함으로써 달성할 수 있다는 것을 더불어 발견한 것이다.

<43> 이하, 본 발명의 각 요소를 상세히 설명한다.

<44> <셀룰로오스 유도체>

<45> 본 발명에서는 액정 표시용 필름으로서 바람직한 유기 재료로서, 저복굴절·파장 분산 특성이 플러스(正)인 셀룰로오스 유도체가 이용된다.

<46> 본 발명에 이용되는 셀룰로오스 유도체로는 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 시아노에틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스에테르류와, 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 디아세틸셀룰로오스(DAC), 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트(CAP), 셀룰로오스아세테이트부티레이트(CAB), 셀룰로오스아세테이트프탈레이트, 셀룰로오스아세테이트트리멜리테이트, 질산셀룰로오스 등의 셀룰로오스 에스테르류를 들 수 있지만, 바람직하게는 셀룰로오스 에스테르류이다.

<47> 본 발명에 이용되는 셀룰로오스 유도체의 원료의 셀룰로오스로는 특별히 한정되지 않지만, 면화린터, 목재펄프, 케나프 등을 들 수 있다. 또한, 이들로부터 얻어진 셀룰로오스 유도체는 각각을 단독 또는 임의의 비율로 혼합 사용할 수 있지만, 면화린터를 50 질량% 이상 사용하는 것이 바람직하다.

<48> 셀룰로오스 에스테르 필름의 분자량이 크면 탄성률이 커지지만, 분자량을 지나치게 높이면 셀룰로오스 에스테르의 용해액의 점도가 지나치게 높아지기 때문에 생산성이 저하된다. 셀룰로오스 에스테르의 분자량은 수 평균 분자량(Mn)으로 40000 내지 200000이 바람직하고, 100000 내지 200000이 더욱 바람직하다. 본 발명에서 이용되는 셀룰로오스 에스테르는 Mw/Mn비가 4.0 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1.4 내지 2.3이다.

<49> 셀룰로오스 에스테르의 평균 분자량 및 분자량 분포는 고속 액체 크로마토그래피를 이용하여 측정할 수 있기 때문에, 이것을 이용하여 수 평균 분자량(Mn), 질량 평균 분자량(Mw)을 산출하고, 그 비를 계산할 수 있다.

<50> 측정 조건은 이하와 같다.

<51> 용매: 메틸렌클로라이드

<52> 칼럼: 쇼덱스(Shodex) K806, K805, K803G(쇼와 덴꼬(주) 제조를 3개 접속하여 사용함)

<53> 칼럼 온도: 25 ℃

<54> 시료 농도: 0.1 질량%

<55> 검출기: RI 모델 504(GL 사이언스사 제조)

<56> 펌프: L6000(히타치 세이사꾸쇼(주) 제조)

<57> 유량: 1.0 ㎖/분

<58> 교정 곡선: 표준 폴리스티렌 STK 스탠다드 폴리스티렌(도소(주) 제조) Mw=1,000,000 내지 500까지의 13 샘플에 의한 교정 곡선을 사용하였다. 13 샘플은 거의 동등한 간격으로 이용하는 것이 바람직하다.

<59> 바람직한 셀룰로오스 에스테르는 탄소 원자수 2 내지 4의 아실기를 치환기로서 갖고, 아세틸기의 치환도를 X로 하고, 프로피오닐기 또는 부티릴기의 치환도를 Y로 했을 때, 하기 수학식 I 및 II를 동시에 충족시키는 셀룰로오스 에스테르이다.

수학식 I

<60> $2.0 \leq X+Y \leq 2.6$

수학식 II

<61> $0 \leq X \leq 2.6$

<62> 그 중에서도 $2.4 \leq X+Y \leq 2.6$, $1.7 \leq X \leq 2.3$, $0.1 \leq Y \leq 0.9$의 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트(총아실기 치환도=X+Y)가 바람직하다. 또한, 아실기의 치환도는 ASTM-D817-96에 규정된 방법에 준하여 측정할 수 있다. 아실기로 치환되어 있지 않은 부분은 통상 수산기로서 존재하고 있다. 이들 셀룰로오스 에스테르는 공지된 방법으로 합성할 수 있다.

<63> <용매>

<64> 본 발명의 셀룰로오스 유도체는 용매에 용해시켜 도프를 형성하고, 이것을 기재 상에 유연하여 필름을 형성시킨다. 이 때에 압출 또는 유연 후에 용매를 증발시킬 필요성이 있기 때문에, 휘발성의 용매를 이용하는 것이 바람직하다.

<65> 여기서 상기 셀룰로오스 유도체에 대하여 양호한 용해성을 갖는 유기 용매를 양용매라 하고, 또한 용해에 주된 효과를 나타내고, 그 중에서 대량으로 사용하는 유기 용매를 주(유기) 용매 또는 주된(유기) 용매라 한다.

<66> 양용매의 예로는, 예를 들면 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논 등의 케톤류, 테트라히드로푸란(THF), 1,4-디옥산, 1,3-디옥솔란, 1,2-디메톡시에탄 등의 에테르류, 포름산메틸, 포름산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산아밀, γ-부티로락톤 등의 에스테르류 이외에, 메틸셀로솔브, 디메틸이미다졸리논, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 아세토니트릴, 디메틸술폭시드, 술포란, 니트로에탄, 염화메틸렌, 아세토아세트산메틸 등을 들 수 있지만, 1,3-디옥솔란, THF, 메틸에틸케톤, 아세톤, 아세트산메틸 및 염화메틸렌이 바람직하다.

<67> 도프에는 상기 유기 용매 이외에, 1 내지 40 질량%의 탄소 원자수 1 내지 4의 알코올을 함유시키는 것이 바람직하다. 이들은 도프를 금속 지지체에 유연한 후, 용매가 증발하기 시작하여 알코올의 비율이 많아짐으로써 웹(지지체 상에 셀룰로오스 유도체의 도프를 유연한 이후의 도프막을 웹이라 함)을 겔화시키고, 웹을 탄탄하게 하여 금속 지지체로부터 박리하는 것을 용이하게 하는 겔화 용매로서 이용되거나, 이들 비율이 적을 때에는 비염소계 유기 용매의 셀룰로오스 유도체의 용해를 촉진시키는 역할도 있다.

<68> 탄소 원자수 1 내지 4의 알코올로는, 예를 들면 메탄올, 에탄올, n-프로판올, iso-프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르를 들 수 있다. 이들 중에서, 도프의 안정성이 우수하고, 비점도 비교적 낮으며, 건조성도 양호하고, 독성이 없는 것 등으로부터 에탄올이 바람직하다. 이들 유기 용매는 단독으로는 셀룰로오스 유도체에 대하여 용해성을 갖지 않아 빈용매라 한다.

<69> 이러한 조건을 충족하고 바람직한 고분자 화합물인 셀룰로오스 유도체를 고농도로 용해시키는 용제로서 가장 바람직한 용제는 염화메틸렌:에틸알코올의 비가 95:5 내지 80:20인 혼합 용제이다. 또는, 아세트산메틸:에틸알코올 60:40 내지 95:5의 혼합 용매도 바람직하게 이용된다.

<70> <첨가제>

<71> 본 발명의 위상차 필름에는 필름에 가공성·유연성·방습성을 부여하는 가소제, 자외선 흡수 기능을 부여하는 자외선 흡수제, 필름의 열화를 방지하는 산화 방지제, 필름에 윤활성을 부여하는 미립자(매트제), 필름의 리타데이션을 조정하는 리타데이션 조정제 등을 함유시킬 수도 있다.

<72> <가소제>

<73> 본 발명에 이용되는 가소제로는 특별히 한정되지는 않지만, 필름에 헤이즈를 발생시키거나 필름으로부터 블리드아웃 또는 휘발하지 않도록 셀룰로오스 유도체와 수소 결합 등에 의해서 상호 작용 가능한 관능기를 갖고 있는 것이 바람직하다.

<74> 이러한 관능기로는, 예를 들면 수산기, 에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 카르복실산 잔기, 아미노기, 이미노기, 아미드기, 이미드기, 시아노기, 니트로기, 술포닐기, 술폰산 잔기, 포스포닐기, 포스폰산 잔기 등을 들 수 있지만, 바람직하게는 카르보닐기, 에스테르기, 포스포닐기이다.

<75> 이러한 가소제의 예로서, 인산에스테르계 가소제, 프탈산에스테르계 가소제, 트리멜리트산에스테르계 가소제, 피로멜리트산계 가소제, 다가 알코올계 가소제, 글리콜레이트계 가소제, 시트르산에스테르계 가소제, 지방산 에스테르계 가소제, 카르복실산에스테르계 가소제, 폴리에스테르계 가소제 등을 바람직하게 이용할 수 있지만, 특히 본 발명의 효과를 얻는 관점에서, 바람직하게는 다가 알코올계 가소제, 및 에스테르계 가소제를 사용하는 것, 특히 다가 알코올에스테르계 가소제와 후술하는 방향족 말단 에스테르계 가소제를 함유하는 것이 바람직하다.

<76> 다가 알코올에스테르는 2가 이상의 지방족 다가 알코올과 모노카르복실산의 에스테르로 이루어지고, 분자 내에 방향환 또는 시클로알킬환을 갖는 것이 바람직하다.

<77> 본 발명에 이용되는 다가 알코올은 다음 화학식 1로 표시된다.

화학식 1

<78> $R_1-(OH)n$

<79> 상기 화학식 1에서, R_1은 n가의 유기기, n은 2 이상의 양의 정수를 나타낸다.

<80> 바람직한 다가 알코올로는, 예를 들면 이하와 같은 것을 들 수 있지만, 본 발명이 이것으로 한정되는 것은 아니다. 아도니톨, 아라비톨, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 디부틸렌글리콜, 1,2,4-부탄트리올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 헥산트리올, 갈락티톨, 만니톨, 3-메틸펜탄-1,3,5-트리올, 피나콜, 소르비톨, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 크실리톨, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨이 바람직하다.

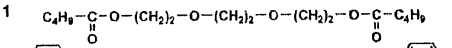
<81> 본 발명에 따른 다가 알코올에스테르에 이용되는 모노카르복실산으로는 특별히 제한은 없고, 공지된 지방족 모노카르복실산, 지환족 모노카르복실산, 방향족 모노카르복실산 등을 이용할 수 있다. 지환족 모노카르복실산, 방향족 모노카르복실산을 이용하면 투습성, 보류성을 향상시킨다는 점에서 바람직하다. 바람직한 모노카르복실산의 예로는, 이하와 같은 것을 들 수 있지만, 본 발명이 이것으로 한정되는 것은 아니다.

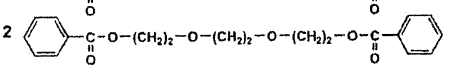
<82> 지방족 모노카르복실산으로는 탄소수 1 내지 32의 직쇄 또는 측쇄를 가진 지방산을 바람직하게 이용할 수 있다. 탄소수 1 내지 20인 것이 더욱 바람직하고, 탄소수 1 내지 10인 것이 특히 바람직하다. 아세트산을 이용하면 셀룰로오스 에스테르와의 상용성이 증가되기 때문에 바람직하고, 아세트산과 다른 모노카르복실산을 혼합하여 이용하는 것도 바람직하다.

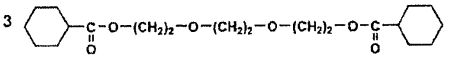
<83> 바람직한 지방족 모노카르복실산으로는, 예를 들면 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 에난트산, 카프릴산, 페랄곤산, 카프르산, 2-에틸-헥산카르복실산, 운데실산, 라우르산, 트리데실산, 미리스트산, 펜타데실산, 팔미트산, 헵타데실산, 스테아르산, 노나데칸산, 아랄킨산, 베헨산, 리그노세린산, 세로틴산, 헵타코산산, 몬탄산, 멜리신산, 락셀산 등의 포화 지방산, 운데실렌산, 올레산, 소르브산, 리놀레산, 리놀렌산, 아라퀴돈산 등의 불포화 지방산 등을 들 수 있다. 바람직한 지환족 모노카르복실산의 예로는 시클로펜탄카르복실산, 시클로헥산카르복실산, 시클로옥탄카르복실산, 또는 이들의 유도체를 들 수 있다. 바람직한 방향족 모노카르복실산의 예로는, 벤조산, 톨루일산 등의 벤조산의 벤젠환에 알킬기를 도입한 것, 비페닐카르복실산, 나프탈

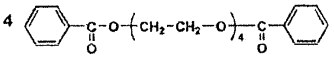
렌카르복실산, 테트랄린카르복실산 등의 벤젠환을 2개 이상 갖는 방향족 모노카르복실산, 또는 이들의 유도체를 들 수 있다. 특히, 벤조산이 바람직하다.

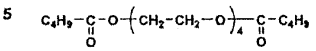
<84> 다가 알코올에스테르의 분자량 300 내지 1500의 범위인 것이 바람직하고, 350 내지 750의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 분자량이 큰 것이 휘발하기 어려워지기 때문에 바람직하고, 투습성, 셀룰로오스 에스테르와의 상용성의 점에서는 작은 것이 바람직하다. 다가 알코올에스테르에 이용되는 카르복실산은 1종류일 수도 있고, 2종 이상의 혼합일 수도 있다. 또한, 다가 알코올 중 OH기는 모두 에스테르화할 수도 있고, 일부를 OH기 그대로 남길 수도 있다. 이하에 다가 알코올에스테르의 구체적 화합물을 나타낸다.

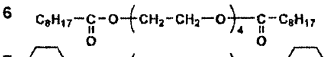
1 

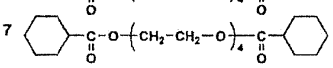
2 

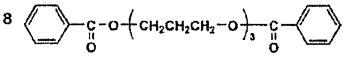
3 

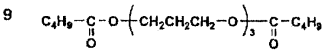
4 

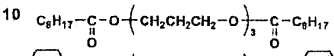
5 

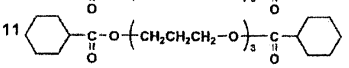
6 

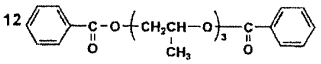
7 

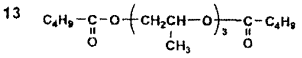
8 

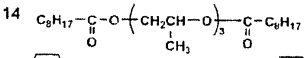
9 

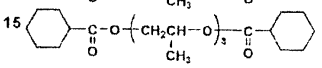
10 

11 

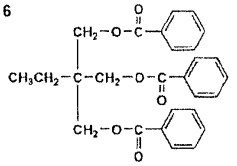
12 

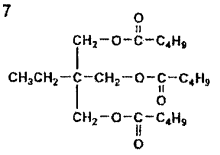
13 

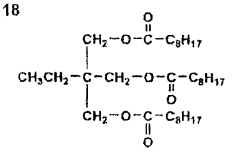
14 

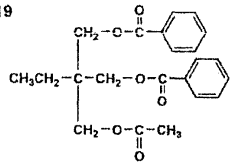
15 

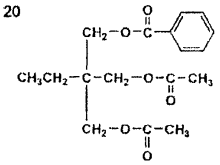
<85>

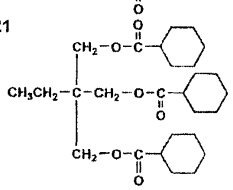
16 

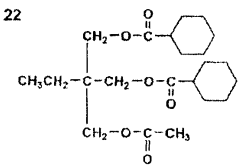
17 

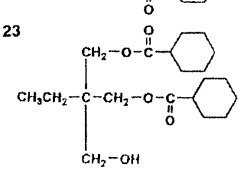
18 

19 

20 

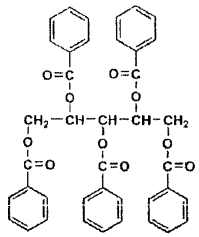
21 

22 

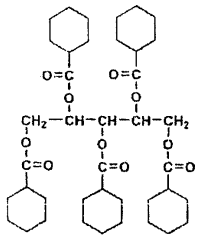
23 

<86>

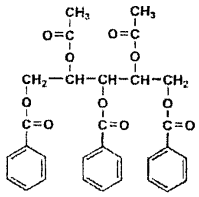
24



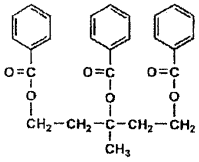
25



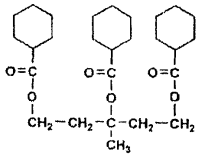
26



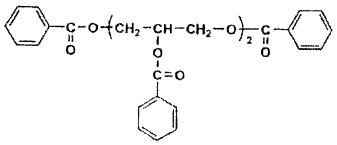
27



28

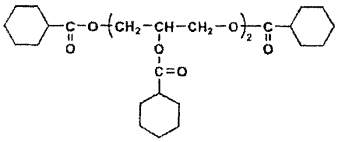


29

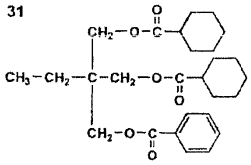


<87>

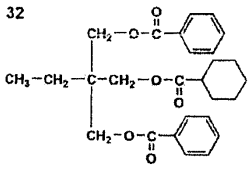
30



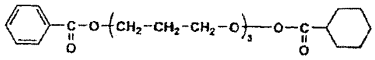
31



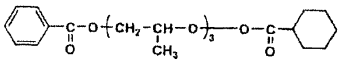
32



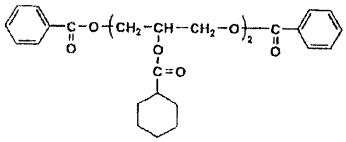
33



34



35



<88>

<89> 본 발명에 따른 다가 알코올에스테르의 함유량은 셀룰로오스 에스테르 필름 중에 1 내지 15 질량% 함유하는 것이 바람직하고, 특히 3 내지 10 질량% 함유하는 것이 바람직하다.

<90> (에스테르계 가소제)

<91> 에스테르계 가소제는 특별히 한정되지 않지만, 분자 내에 방향환 또는 시클로알킬환을 갖는 에스테르계 가소제를 바람직하게 이용할 수 있다. 바람직한 에스테르계 가소제로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 하기 화학식 2로 표시되는 방향족 말단 에스테르계 가소제가 바람직하다.

화학식 2

<92> B-(G-A)n-G-B

<93> 상기 화학식 2에서, B는 벤젠모노카르복실산 잔기, G는 탄소수 2 내지 12의 알킬렌글리콜 잔기, 탄소수 6 내지 12의 아릴글리콜 잔기 또는 탄소수가 4 내지 12인 옥시알킬렌글리콜 잔기, A는 탄소수 4 내지 12의 알킬렌디카르복실산 잔기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴디카르복실산 잔기를 나타내고, 또한 n은 1 이상의 정수를 나타낸다.

<94> 화학식 2 중, B로 표시되는 벤젠모노카르복실산 잔기와 G로 표시되는 알킬렌글리콜 잔기, 옥시알킬렌글리콜 잔기 또는 아릴글리콜 잔기, A로 표시되는 알킬렌디카르복실산 잔기 또는 아릴디카르복실산 잔기로 구성되는 것이고, 통상의 폴리에스테르계 가소제와 마찬가지의 반응에 의해 얻어진다.

<95> 본 발명에서 사용되는 에스테르계 가소제의 벤젠모노카르복실산 성분으로는, 예를 들면 벤조산, 파라-tert-부틸벤조산, 오르토톨루일산, 메타톨루일산, 파라톨루일산, 디메틸벤조산, 에틸벤조산, n-프로필벤조산, 아미노벤조산, 아세톡시벤조산 등이 있고, 이들은 각각 1종 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.

<96> 본 발명의 에스테르계 가소제의 탄소수 2 내지 12의 알킬렌글리콜 성분으로는, 예를 들면 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,2-프로판디올, 2-메틸1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올(네오펜틸글리콜), 2,2-디에틸-1,3-프로판디올(3,3-디메틸올펜탄), 2-n-부틸-2-에틸-1,3프로판디올(3,3-디메틸올헵탄), 3-메틸-1,5-펜탄디올1,6-헥산디올, 2,2,4-트리메틸1,3-펜탄디올, 2-에틸1,3-헥산디올, 2-메틸1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,12-옥타데칸디올 등이 있고, 이들 글리콜은 1종 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용된다. 특히 탄소수 2 내지 12의 알킬렌글리콜이 셀룰로오스 에스테르와의 상용성이 우수하기 때문에 특히 바람직하다.

<97> 또한, 방향족 말단 에스테르의 탄소수 4 내지 12의 옥시알킬렌글리콜 성분으로는, 예를 들면 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜 등이 있고, 이들 글리콜은 1종 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.

<98> 방향족 말단 에스테르의 탄소수 4 내지 12의 알킬렌디카르복실산 성분으로는, 예를 들면 숙신산, 말레산, 푸말산, 글루타르산, 아디프산, 아젤라산, 세박산, 도데칸디카르복실산 등이 있고, 이들은 각각 1종 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용된다. 탄소수 6 내지 12의 아릴렌디카르복실산 성분으로는 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 1,5나프탈렌디카르복실산, 1,4나프탈렌디카르복실산 등이 있다.

<99> 본 발명에서 사용되는 에스테르계 가소제는, 수 평균 분자량이 바람직하게는 300 내지 1500, 보다 바람직하게는 400 내지 1000의 범위가 바람직하다. 또한, 그 산가는 0.5 mgKOH/g 이하, 수산기가는 25 mgKOH/g 이하, 보다 바람직하게는 산가 0.3 mgKOH/g 이하, 수산기가는 15 mgKOH/g 이하의 것이 바람직하다. 이하, 본 발명에 따른 방향족 말단 에스테르계 가소제의 합성예를 도시한다.

<100> <샘플 1(방향족 말단 에스테르 샘플)>

<101> 반응 용기에 프탈산 410부, 벤조산 610부, 디프로필렌글리콜 737부, 및 촉매로서 테트라이소프로필티타네이트 0.40부를 일괄해서 주입하고 질소 기류 중에서 교반하에 환류 응축기를 장착하여 과잉의 1가 알코올을 환류시키면서, 산가가 2 이하가 될 때까지 130 내지 250 ℃에서 가열을 계속하여 생성되는 물을 연속적으로 제거하였다. 이어서 200 내지 230 ℃에서 100 내지 최종적으로 4.0×10^{2} Pa 이하의 감압하에 유출분을 제거한 후 여과하여 하기의 성상을 갖는 방향족 말단 에스테르계 가소제를 얻었다.

<102> 점도(25 ℃, mPa · s); 43400

<103> 산가; 0.2

<104> <샘플 2(방향족 말단 에스테르 샘플)>

<105> 반응 용기에 프탈산 410부, 벤조산 610부, 에틸렌글리콜 341부, 및 촉매로서 테트라이소프로필티타네이트 0.35부를 이용하는 것 이외에는 샘플 No. 1과 완전히 동일하게 하여 다음 성상을 갖는 방향족 말단 에스테르를 얻었다.

<106> 점도(25 ℃, mPa · s); 31000

<107> 산가; 0.1

<108> <샘플 3(방향족 말단 에스테르 샘플)>

<109> 반응 용기에 프탈산 410부, 벤조산 610부, 1,2-프로판디올 418부, 및 촉매로서 테트라이소프로필티타네이트 0.35부를 이용하는 것 이외에는 샘플 No. 1과 완전히 동일하게 하여 다음 성상을 갖는 방향족 말단 에스테르를 얻었다.

<110> 점도(25 ℃, mPa · s); 38000

<111> 산가; 0.05

<112> <샘플 4(방향족 말단 에스테르 샘플)>

<113> 반응 용기에 프탈산 410부, 벤조산 610부, 1,3-프로판디올 418부, 및 촉매로서 테트라이소프로필티타네이트 0.35부를 이용하는 것 이외에는 샘플 No. 1과 완전히 동일하게 하여 다음 성상을 갖는 방향족 말단 에스테르를 얻었다.

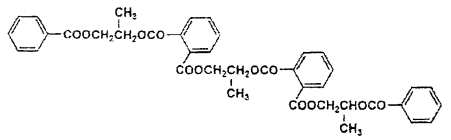
<114> 점도(25 ℃, mPa · s); 37000

<115> 산가; 0.05

<116> 이하에 본 발명에 따른 방향족 말단 에스테르계 가소제의 구체적 화합물을 나타내지만, 본 발명이 이것으로 한정되지 않는다.

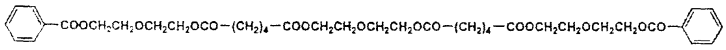
<117>

(1)



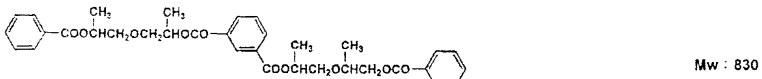
Mw : 696

(2)



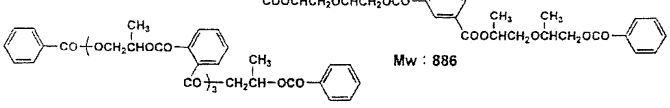
Mw : 746

(3)



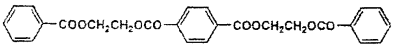
Mw : 830

(4)



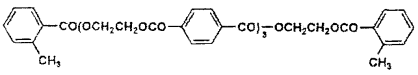
Mw : 886

(5)



Mw : 462

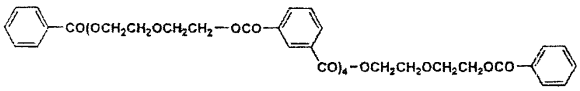
(6)



Mw : 874

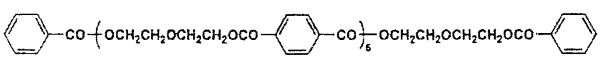
<117>

(7)



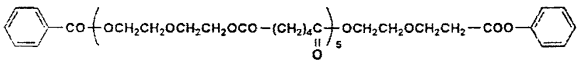
Mw : 1258

(8)



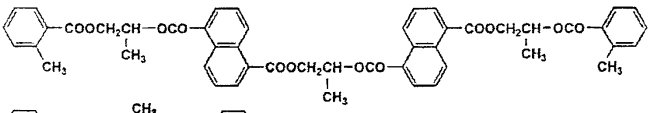
Mw : 1494

(9)



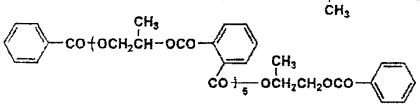
Mw : 1394

(10)



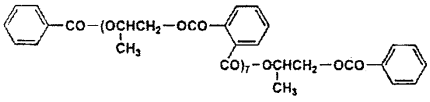
Mw : 852

(11)



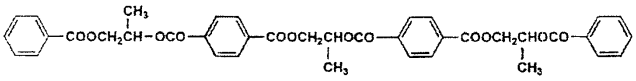
Mw : 1314

(12)



Mw : 1726

(13)



Mw : 696

<118>

<119> 이들의 가소제는 단독 또는 2종 이상 혼합하여 이용할 수 있다. 가소제의 사용량은 셀룰로오스 유도체에 대해서 1 질량% 미만이면 필름의 투습도를 저감시키는 효과가 적기 때문에 바람직하지 않고, 20 질량%를 초과하는 필름으로부터 가소제가 블리드 아웃하고, 필름의 물성이 열화하기 때문에 1 내지 20 질량%가 바람직하다. 6 내지 16 질량%가 더욱 바람직하고, 특히 바람직하게는 8 내지 13 질량%이다.

<120> <자외선 흡수제>

<121> 자외선 흡수 기능은 액정의 열화 방지의 관점으로부터 편광판 보호 필름, 위상차 필름, 광학 보상 필름 등의 각종 광학 필름에 부여되어 있는 것이 바람직하다. 이러한 자외선 흡수 기능은 자외선을 흡수하는 재료를 셀룰로오스 유도체 중에 포함시킬 수도 있고, 셀룰로오스 유도체를 포함하는 필름 상에 자외선 흡수 기능이 있는 층을 설치할 수도 있다.

<122> 이러한 자외선 흡수 기능이 있는 자외선 흡수제로는, 파장 370 nm 이하의 자외선의 흡수능이 우수하고, 파장 400 nm 이상의 가시광의 흡수가 적은 것이 바람직하게 이용된다. 바람직하게 이용되는 자외선 흡수제의 구체예로는, 예를 들면 트리아진계 화합물, 옥시벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 살리실산에스테르계 화합물, 벤조페논계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물, 니켈 착염계 화합물 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다. 또한, 일본 특허 공개 (평)6-148430호 공보에 기재된 고분자 자외선 흡수제도 바람직하게 이용된다.

<123> 본 발명에 유용한 자외선 흡수제의 구체예로서, 2-(2'-히드록시-5'-메틸-페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸-페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸-페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸-페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3'-(3",4",5",6"-테트라히드로프탈이미드메틸)-5'-메틸-페닐)벤조트리아졸, 2,2-메틸렌비스(4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-(2H-벤조트리아졸-2-일)페놀), 2-(2'-히드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-6-(직쇄 및 측쇄 도데실)-4-메틸-페놀<<티누빈(TINUVIN) 171>>, 2-옥틸-3-[3-tert-부틸-4-히드록시-5-(클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)페닐]프로피오네이트와 2-에틸헥실-3-[3-tert-부틸-4-히드록시-5-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)페닐]프로피오네이트의 혼합물<<티누빈(TINUVIN) 109>>, 2-(2H-벤조트리아졸-2일)-4,6-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페놀<<티누빈 234>>, 2-(3-t-부틸-5-메틸-2-히드록시페닐)-5-클로로-벤조트리아졸<<티누빈 326>> 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다. 또한, 상기한 티누빈 109, 티누빈 171, 티누빈 326 등 티누빈은 모두 시바·스페셜티·케미컬즈사 제조의 시판품으로 바람직하게 사용할 수 있다.

<124> 벤조페논계 화합물의 구체예로서, 2,4-디히드록시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4-메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시-5-술포벤조페논, 비스(2-메톡시-4-히드록시-5-벤조일페닐메탄) 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

<125> 또한, 본 발명의 위상차 필름에 이용할 수 있는 자외선 흡수제는 각종 도포층의 도포성도 우수하기 때문에, 일본 특허 공개 제2000-187825에 기재되어 있는 분배계수가 9.2 이상인 자외선 흡수제를 포함하는 것이 바람직하고, 특히 분배계수가 10.1 이상인 자외선 흡수제를 이용하는 것이 바람직하다.

<126> 또한, 일본 특허 공개 (평)6-148430호 및 일본 특허 공개 제2002-47357호에 기재된 고분자 자외선 흡수제(또는 자외선 흡수성 중합체)를 바람직하게 사용할 수 있다. 일본 특허 공개 (평)6-148430호의 화학식 1, 또는 화학식 2, 또는 일본 특허 공개 제2002-47357호의 화학식 3, 6, 7에 기재된 고분자 자외선 흡수제가 특히 바람직하게 이용된다.

<127> 또한, 본 발명의 위상차 필름의 자외선 흡수제로서, 1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물을 바람직하게 이용할 수 있다. 상기 화합물은 리타데이션 조정제로서도 이용할 수 있다.

<128> 이들 화합물의 첨가량은 셀룰로오스 유도체에 대하여 질량 비율로 0.1 내지 5.0 %가 바람직하고, 0.5 내지 1.5 %가 더욱 바람직하다.

<129> <산화 방지제>

<130> 산화 방지제는 열화 방지제라고도 한다. 고습고온의 상태에 액정 화상 표시 장치 등이 놓여진 경우에는, 위상차 필름의 열화가 발생하는 경우가 있다. 산화 방지제는, 예를 들면 위상차 필름 중 잔류 용매량의 할로겐이나 인산계 가소제의 인산 등에 의해 위상차 필름이 분해되는 것을 늦추거나, 방지하는 역할을 갖기 때문에, 상기 위상차 필름 중에 함유시키는 것이 바람직하다.

<131> 이러한 산화 방지제로는 힌더드페놀계의 화합물이 바람직하게 이용되고, 예를 들면 2,6-디-t-부틸-p-크레졸, 펜

타에리트리틸-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], 트리에틸렌글리콜-비스[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 수도 있다.

<132> 이들 화합물의 첨가량은 셀룰로오스 유도체에 대하여 질량 비율로 1 ppm 내지 1.0 %가 바람직하고, 10 내지 1000 ppm이 더욱 바람직하다.

<133> <매트제>

<134> 본 발명에서의 셀룰로오스 유도체에는 윤활성을 부여하기 위해서 매트제 등의 미립자를 첨가할 수 있다. 미립자로는 무기 화합물의 미립자 또는 유기 화합물의 미립자를 들 수 있다.

<135> 미립자의 첨가량은 위상차 필름 1 ㎡당 0.01 내지 1.0 g이 바람직하고, 0.03 내지 0.5 g이 보다 바람직하며, 0.08 내지 0.3 g이 더욱 바람직하다. 이에 따라, 위상차 필름 표면에 0.1 내지 1 ㎛의 볼록부가 형성되는 것이 바람직하고, 필름에 윤활성이 부여된다.

<136> 위상차 필름 중에 첨가되는 미립자로는, 무기 화합물의 예로서 이산화규소, 이산화티탄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 탄산칼슘, 탄산칼슘, 탈크, 클레이, 소성 카올린, 소성 규산칼슘, 수화규산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘 및 인산칼슘을 들 수 있다. 그 중에서도 규소를 포함하는 것이 탁도를 낮추고, 필름의 헤이즈를 작게 할 수 있기 때문에 바람직하며, 특히 이산화규소가 바람직하다.

<137> 이산화규소와 같은 미립자는 유기물에 의해 표면 처리되어 있는 경우가 많지만, 이러한 것은 필름의 헤이즈를 저하시킬 수 있기 때문에 바람직하다. 표면 처리에 바람직한 유기물로는 할로실란류, 알콕시실란류, 실라잔, 실록산 등을 들 수 있다.

<138> 이산화규소 미립자는, 예를 들면 기화시킨 사염화규소와 수소를 혼합시킨 것을 1000 내지 1200 ℃에서 공기 중에서 연소시켜서 얻을 수 있다.

<139> 이산화규소의 미립자는 1차 평균 입경이 20 nm 이하, 외관 비중이 70 g/ℓ 이상인 것이 바람직하다. 1차 입자의 평균 직경이 5 내지 16 nm인 것이 보다 바람직하고, 5 내지 12 nm인 것이 더욱 바람직하다. 이들 미립자는 필름 중에서 2차 응집체를 형성하여 필름 표면에 요철을 형성함으로써 윤활성을 부여하고 있다. 1차 입자의 평균 직경이 작은 것이 헤이즈가 낮아 바람직하다. 외관 비중은 90 내지 200 g/ℓ 이상이 보다 바람직하고, 추가로 100 내지 200 g/ℓ 이상이 더욱 바람직하다. 외관 비중이 클수록 고농도의 미립자 분산액을 만드는 것이 가능해지고, 헤이즈, 큰 응집물의 발생이 적어 바람직하다. 또한, 본 발명에서 리터를 ℓ로 나타내는 것으로 한다.

<140> 바람직한 이산화규소의 미립자로는, 예를 들면 에어로실 R972, R972V, R974, R812, 200, 200V, 300, R202, OX50, TT600(이상, 닛본에어로실(주) 제조)의 상품명으로 시판되고 있는 것을 들 수 있고, 에어로실 200V, R972, R972V, R974, R202, R812, TT600을 바람직하게 이용할 수 있다. 산화지르코늄의 미립자로는, 예를 들면 에어로실 R976 및 R811(이상, 닛본에어로실(주) 제조)의 상품명으로 시판되어 있고, 모두 사용할 수 있다.

<141> 이들 중에서도, 에어로실 200V, 에어로실 R972V, 에어로실 TT600이 본 발명의 위상차 필름의 탁도를 낮게 하고, 또한 마찰계수를 낮추는 효과가 크기 때문에 특히 바람직하다.

<142> 유기 화합물의 미립자의 예로는, 실리콘 수지, 불소 수지 및 아크릴 수지를 들 수 있다. 이들 중에서 실리콘 수지가 바람직하고, 특히 삼차원의 메쉬상 구조를 갖는 것이 바람직하며, 예를 들면 토스펄 103, 동 105, 동 108, 동 120, 동 145, 동 3120 및 동 240(도시바실리콘(주) 제조)을 들 수 있다.

<143> 미립자의 일차 평균 입경의 측정에서는, 투과형 전자 현미경(배율 50만 내지 200만배)으로 입자의 관찰을 행하고, 입자 100개를 관찰하고, 그 평균값으로 일차 평균 입경으로 할 수 있다.

<144> 또한, 상기에 기재한 외관 비중은 이산화규소 미립자를 일정량 메스실린더에 채용하고, 이 때의 무게를 측정하여 하기 수학식으로 산출할 수 있다.

<145> 외관 비중(g/ℓ)=이산화규소 질량(g)/이산화규소의 용적(ℓ)

<146> 여기서 첨가되는 무기 미립자는 필름 표면에 윤활성을 부여할 수 있다.

<147> <제막>

<148> 이하, 본 발명의 위상차 필름의 바람직한 제막 방법에 대해서 설명한다.

<149> 1) 용해 공정

<150> 셀룰로오스 유도체에 대한 양용매를 주로 하는 유기 용매에 용해 용기 중에서 상기 셀룰로오스 유도체, 첨가제를 교반하면서 용해시켜 도프를 형성하는 공정, 또는 셀룰로오스 유도체 용액에 첨가제 용액을 혼합하여 도프를 형성하는 공정이다.

<151> 셀룰로오스 유도체의 용해에는, 상압으로 행하는 방법, 주용매의 비점 이하로 행하는 방법, 주용매의 비점 이상으로 가압하여 행하는 방법, 일본 특허 공개 (평)9-95544호 공보, 일본 특허 공개 (평)9-95557호 공보, 또는 일본 특허 공개 (평)9-95538호 공보에 기재된 바와 같은 냉각 용해법으로 행하는 방법, 일본 특허 공개 (평)11-21379호 공보에 기재된 바와 같은 고압으로 행하는 방법 등 여러 가지 용해 방법을 이용할 수 있지만, 특히 주용매의 비점 이상으로 가압하여 행하는 방법이 바람직하다.

<152> 도프 중 셀룰로오스 유도체의 농도는 10 내지 35 질량%가 바람직하다. 용해 중 또는 후의 도프에 첨가제를 추가로 용해 및 분산한 후, 여과재로 여과하고, 탈포하여 송액 펌프로 후속 공정에 보낸다.

<153> 2) 유연 공정

<154> 도프를 송액 펌프(예를 들면, 가압형 정량 기어 펌프)를 통과해서 가압 다이로 송액하고, 무한히 이송하는 무단의 금속 벨트, 예를 들면 스테인레스벨트, 또는 회전하는 금속 드럼 등의 금속 지지체 상의 유연 위치에 가압 다이 슬릿으로부터 도프를 유연하는 공정이다.

<155> 다이의 구금 부분의 슬릿 형상을 조정할 수 있고, 막 두께를 균일하게 하기 쉬운 가압 다이가 바람직하다. 가압 다이에는 코팅 행거 다이나 T 다이 등이 있고, 모두 바람직하게 이용된다. 금속 지지체의 표면은 경면으로 되어 있다. 제막 속도를 높이기 위해서 가압 다이를 금속 지지체 상에 2기 이상 설치하고, 도프량을 분할하여 중층할 수도 있다. 또는 복수개의 도프를 동시에 유연하는 공유연법에 의해서 적층 구조의 필름을 얻는 것도 바람직하다.

<156> 3) 용매 증발 공정

<157> 웹을 금속 지지체 상에서 가열하고, 금속 지지체로부터 웹이 박리 가능해질 때까지 용매를 증발시키는 공정이다.

<158> 용매를 증발시키기 위해서는, 웹측으로부터 바람을 불게 하는 방법 및/또는 금속 지지체의 이면으로부터 액체에 의해 전열시키는 방법, 복사열에 의해 표리로부터 전열하는 방법 등이 있지만, 이면 액체 전열의 방법이 건조 효율이 좋아 바람직하다. 또한 이들을 조합하는 방법도 바람직하다. 이면 액체 전열의 경우는 도프 사용 유기 용매의 주용매 또는 가장 낮은 비점을 갖는 유기 용매의 비점 이하로 가열하는 것이 바람직하다.

<159> 4) 박리 공정

<160> 금속 지지체 상에서 용매가 증발한 웹을 박리 위치에서 박리하는 공정이다. 박리된 웹은 후속 공정에 보내진다. 또한, 박리하는 시점에서의 웹의 잔류 용매량(하기 수학식)이 너무 지나치게 크면 박리하기 어렵거나, 반대로 금속 지지체 상에서 지나치게 충분히 건조시킨 후 박리하면, 도중에 웹의 일부가 박리되기도 한다.

<161> 여기서 제막 속도를 높이는 방법(잔류 용매량이 될 수 있는 한 많은 가운데에 박리함으로써 제막 속도를 높일 수 있음)으로서 겔유연법(겔캐스팅)이 있다. 예를 들면, 도프 중에 셀룰로오스 유도체에 대한 빈용매를 첨가하여, 도프 유연 후, 겔화하는 방법, 금속 지지체의 온도를 낮춰 겔화하는 방법 등이 있다. 금속 지지체 상에서 겔화시키고 박리시 막의 강도를 높여 둠으로써, 박리를 빠르게 하여 제막 속도를 높일 수 있다.

<162> 금속 지지체 상에서의 웹의 박리시 잔류 용매량은 건조 조건의 강약, 금속 지지체의 길이 등에 의해 5 내지 150 질량%의 범위에서 박리하는 것이 바람직하지만, 잔류 용매량이 보다 많은 시점에서 박리하는 경우, 웹이 지나

치게 유연하면 박리시 평면성이 손상되거나, 박리 장력에 의한 뒤틀림이나 세로줄이 발생하기 쉽기 때문에, 경제 속도와 품질과의 균형으로 박리시의 잔류 용매량이 결정된다. 본 발명에서는, 상기 금속 지지체 상의 박리 위치에서의 온도를 -50 내지 40 ℃로 하는 것이 바람직하고, 10 내지 40 ℃가 보다 바람직하며, 15 내지 30 ℃로 하는 것이 가장 바람직하다.

<163> 또한, 상기 박리 위치에서의 웹의 잔류 용매량을 10 내지 150 질량%로 하는 것이 바람직하고, 10 내지 120 질량%로 하는 것이 더욱 바람직하다.

<164> 잔류 용매량은 하기의 수학식으로 나타낼 수 있다.

<165> 잔류 용매량(질량%)={(M-N)/N}×100

<166> 여기서 M은 웹의 임의 시점에서의 질량, N은 질량 M의 것을 110 ℃에서 3 시간 동안 건조시켰을 때의 질량이다.

<167> 5) 건조 및 연신 공정

<168> 박리 후, 웹을 건조 장치 내에 복수개 배치한 롤에 교대로 통과해서 반송하는 건조 장치 및/또는 클립으로 웹의 양끝을 클립하여 반송하는 텐터 장치를 이용하여 웹을 건조한다.

<169> 본 발명에서는 클립간의 폭 방향에 대하여 1.0 내지 2.0배 연신하는 방법으로서, 텐터 장치를 이용하여 연신하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 세로 및 가로 방향으로 2축 연신된 것이다. 2축 연신시에 세로 방향으로 0.8 내지 1.0배로 완화시켜 원하는 리타데이션값을 얻을 수도 있다. 연신 배율은 목적으로 하는 광학 특성(Ro, Rt)에 따라서 설정된다. 또한, 본 발명에 따른 위상차 필름을 제조하는 경우, 길이 방향으로 1축 연신할 수도 있다. 연신시의 온도는 80 내지 180 ℃, 바람직하게는 90 내지 160 ℃이고, 연신시의 잔류 용매량은 5 내지 40 질량%, 바람직하게는 10 내지 30 질량%이다.

<170> 이에 따라, 위상차 필름으로서 습도가 변동하는 조건하에서도 Ro, Rt의 변동이 적은 내구성이 우수한 위상차 필름을 제공할 수 있다는 것을 발견하였다.

<171> 건조의 수단은 웹의 양면에 열풍을 불게 하는 것이 일반적이지만, 바람 대신에 마이크로 웨이브를 맞혀 가열하는 수단도 있다. 너무 급격한 건조는 완성된 필름의 평면성을 손상시키기 쉽다. 전체를 통해서, 통상 건조 온도는 40 내지 250 ℃의 범위에서 행해진다. 사용하는 용매에 의해서 건조 온도, 건조 풍량 및 건조 시간이 다르고, 사용 용매의 종류, 조합에 따라서 건조 조건을 적절하게 선택할 수 있다.

<172> 또한, 본 발명의 위상차 필름은 양전자 소멸 수명법에 의해 구해지는 자유 부피 반경이 0.250 내지 0.310 nm인 것이 바람직하다.

<173> 본 발명에서의 자유 부피는 셀룰로오스 수지 분자쇄에 점유되어 있지 않은 공극 부분을 나타내고 있다. 이는 양전자 소멸 수명법을 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로는 양전자를 시료에 입사한 후 소멸하기까지의 시간을 측정하고, 그 소멸 수명으로부터 원자 공공(空孔)이나 자유 부피의 크기, 수 농도 등에 관한 정보를 비파괴적으로 관찰함으로써 구할 수 있다.

<174> <양전자 소멸 수명법에 의한 자유 부피 반경의 측정>

<175> 하기 측정 조건으로 양전자 소멸 수명과 상대 강도를 측정하였다.

<176> (측정 조건)

<177> 양전자선원: 22 NaCl(강도 1.85 MBq)

<178> 감마선 검출기: 플라스틱제 신틸레이터+광 전자 증배관

<179> 장치 시간 분해능: 290 ps

<180> 측정 온도: 23 ℃

<181> 총카운트수: 100만 카운트

<182> 시료 크기: 20 mm×15 mm로 컷팅한 절편을 20매 중첩하여 약 2 mm의 두께로 하였다. 시료는 측정 전에 24 시간 동안 진공 건조를 행하였다.

<183> 조사 면적: 약 10 mm Φ

<184> 1 채널당 시간: 23.3 ps/ch

<185> 상기한 측정 조건에 따라서 양전자 소멸 수명 측정을 실시하고, 비선형 최소 제곱법에 의해 3 성분 해석하여 소멸 수명이 작은 것부터 τ1, τ2, τ3으로 하고, 그것에 따른 강도를 I1, I2, I3(I1+I2+I3=100 %)으로 하였다. 가장 수명이 긴 평균 소멸 수명 τ3으로부터, 하기 수학식을 이용하여 자유 부피 반경 R3(nm)을 구하였다. τ3이 공공에서의 양전자 소멸에 대응하고, τ3이 클수록 공공 크기가 크다고 생각되고 있다.

<186> $\tau 3=(1/2)[1-\{R3/(R3+0.166)\}+(1/2\pi)\sin\{2\pi R3/(R3+0.166)\}]-1$

<187> 여기서 0.166(nm)은 공공의 벽으로부터 침출하고 있는 전자층의 두께에 상당한다.

<188> 이상의 측정을 2회 반복하고, 그 평균값을 구하였다.

<189> 양전자 소멸 수명법은, 예를 들면 MATERIAL STAGE vol. 4, No. 5 2004 p21-25,도레이 리서치 센터 THE TRC NEWS No. 80(Jul. 2002) p20-22, "분석, 1988, pp.11-20"에 "양전자 소멸법에 의한 고분자의 자유 부피의 평가"가 게재되어 있고, 이들을 참고로 할 수 있다.

<190> 본 발명의 위상차 필름의 자유 부피 반경은 0.250 내지 0.310 nm인 것이 바람직하고, 더욱 바람직한 범위는 0.270 내지 0.305 nm이다. 자유 부피 반경이 0.250 nm 미만인 셀룰로오스 수지계 위상차 필름을 제조하는 것은 공업적으로 곤란한 경우가 있다. 또한, 자유 부피 반경이 0.310 nm를 초과하는 종래의 위상차 필름에서는 본 발명의 목적을 달성할 수 없고, 고온고습하에서 리타데이션 불균일도 발생하기 쉬워진다.

<191> 저휘발성 가소제와 셀룰로오스 수지를 함유하는 위상차 필름의 자유 부피 반경을 소정의 범위로 하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 하기의 방법에 의해서 이들을 제어할 수 있다.

<192> 양전자 소멸 수명법에 의해 구해지는 자유 부피 반경이 0.250 내지 0.310 nm인 위상차 필름은, 적어도 셀룰로오스 유도체와 가소제를 함유하는 도프를 유연하여 웹을 제조하고, 용매를 포함한 상태에서 연신한 후, 잔류 용매량이 0.3 % 미만이 될 때까지 건조시켜 셀룰로오스 수지 필름을 얻고, 이것을 추가로 105 내지 155 ℃에서 분위기 치환율 12회/시간 이상, 바람직하게는 12 내지 45회/시간의 분위기하에서 반송하면서 처리함으로써, 소정의 자유 부피 반경인 위상차 필름을 얻을 수 있다.

<193> 분위기 치환율은 열 처리실의 분위기 용량을 V(m^3), Fresh-air 송풍량을 FA(m^3/시간)로 한 경우, 하기 수학식에 의해서 구해지는 단위 시간당 열 처리실의 분위기를 Fresh-air로 치환하는 횟수이다. Fresh-air는 열 처리실에 송풍되는 바람 중, 순환 재이용하고 있는 바람이 아닌, 휘발한 용매 또는 가소제 등을 포함하지 않거나, 이들이 제거된 신선한 바람을 의미하고 있다.

<194> 분위기 치환율=FA/V(회/시간)

<195> 추가로 온도가 155 ℃를 초과하면 본 발명의 효과는 얻어지기 어렵고, 105 ℃를 하회하여도 본 발명의 효과는 얻어지기 어렵다. 처리 온도로는 110 내지 150 ℃인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 처리부에서 분위기 치환율이 12회/시간 이상인 분위기 치환율에 유지된 분위기하에서 처리되는 것이 바람직하고, 12회/시간 미만이면 본 발명의 효과가 얻어지기 어렵다.

<196> 이는 12회/시간 이상의 분위기 치환율에서는 위상차 필름으로부터 휘발한 가소제에 의한 분위기 중 가소제 농도를 충분히 감소시킬 수 있고, 필름에의 재부착이 감소된다. 이것이 본 발명의 효과를 얻는 것에 기여하고 있는 것으로 추측된다. 통상의 건조 공정에서는 분위기 치환율은 10회/시간 이하에서 행해진다. 치환율을 필요 이상으로 증가시키면 비용이 높아지기 때문에 바람직하지 않고, 열 처리 공정 내에서 웹이 끈적임으로써, 면내 리타데이션 불균일이 증가하는 경향이 있기 때문에, 특히 위상차 필름을 제조할 때는 높게 하는 것은 바람직하지 않지만, 충분히 건조가 종료하고, 잔류 용매량이 감소한 후이면, 분위기 치환율을 높일 수 있다. 그러나 45회보다 많아지면 공기 조절 장치 비용이 극단적으로 증대하기 때문에 실용적이지 않다. 이 조건하에서의 처리 시간은 1 분 내지 1 시간이 바람직하다. 1 분 미만이면 자유 부피 반경을 소정의 범위로 하는 것은 어렵고, 1 시간 이하이면 이 처리에 의한 리타데이션값의 변동이 적기 때문에 바람직하다.

<197> 또한, 이 처리 공정에서 두께 방향으로 가압 처리하는 것도 자유 부피 반경을 보다 바람직한 범위로 제어할 수 있다. 바람직한 압력은 0.5 내지 10 kPa이다. 압력을 가할 때의 잔류 용매량은 0.3 % 미만인 것이 바람직하다. 잔류 용매량이 많은 바, 0.3 % 이상이면 평면성 개선 등에는 효과가 있지만, 본 발명의 효과는 얻어지지 않는다.

<198> 이러한 처리를 행하지 않은 종래의 위상차 필름은 자유 부피 반경이 0.315 nm보다 큰 것이었다.

<199> 본 발명의 위상차 필름의 막 두께는 10 내지 50 ㎛이다. 10 ㎛ 미만이면 박막이기 때문에 기계적 강도가 부족하여 생산시 파단 등의 고장이 발생하기 쉽고, 필름면상이 나빠진다. 50 ㎛ 이내이면 자유 부피 반경도 바람직한 범위에 들어가기 쉽다.

<200> 본 발명의 위상차 필름의 필름의 면내 방향의 리타데이션 Ro로는 30 내지 100 nm의 범위이고, 더욱 바람직하게는 30 내지 65 nm이다.

<201> 또한, 본 발명에 위상차 필름의 필름의 두께 방향의 리타데이션 Rt로는 100 내지 300 nm의 범위이고, 110 내지 150 nm의 범위인 것이 보다 바람직하다.

<202> 상기 수학식 iii으로 표시되는 S는, 단위 두께당 위상차를 나타내고 있지만, 0.002 내지 0.030의 범위에 있는 것이 본 발명에서는 필요하고, S가 0.003 내지 0.015인 것이 더욱 바람직하다. S가 0.002 미만이면 액정 표시 장치의 백색 부분이 발생하기 쉬워지고, 0.030을 초과하면 수분의 영향에 의한 표시 장치의 열화가 발생하기 쉬워진다.

<203> (편광자)

<204> 편광자로는 폴리비닐알코올계 필름을 연신, 염색한 것이 바람직하게 이용된다. 특히, 에틸렌 단위의 함유량 1 내지 4 몰%, 중합도 2000 내지 4000, 비누화도 99.0 내지 99.99 몰%의 에틸렌 변성 폴리비닐알코올이 바람직하게 이용된다. 그 중에서도 열수 절단 온도가 66 내지 73 ℃인 에틸렌 변성 폴리비닐알코올 필름이 바람직하게 이용된다. 또한, 필름의 TD 방향에서 5 cm 떨어진 2점간의 열수 절단 온도의 차가 1 ℃ 이하인 것이 색 얼룩을 감소시키는 데에 보다 바람직하고, 또한 필름의 TD 방향에서 1 cm 떨어진 2점간의 열수 절단 온도의 차가 0.5 ℃ 이하인 것이 색 얼룩을 감소시키는 데에 더욱 바람직하다.

<205> 이 에틸렌 변성 폴리비닐알코올 필름을 이용한 편광자는, 편광 성능 및 내구 성능이 우수할 뿐만 아니라, 색 얼룩이 적고, 대형 액정 표시 장치에 특히 바람직하게 이용된다.

<206> 본 발명에서 이용되는 에틸렌 변성 폴리비닐알코올(이하, 에틸렌 변성 PVA라고도 함)로는, 에틸렌과 비닐에스테르계 단량체를 공중합하여 얻어진 에틸렌-비닐에스테르계 중합체를 비누화하고, 비닐에스테르 단위를 비닐알코올 단위로 한 것을 사용할 수 있다. 이 비닐에스테르계 단량체로는, 예를 들면 포름산비닐, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 발레르산비닐, 라우르산비닐, 스테아르산비닐, 벤조산비닐, 피발산비닐, 버서틱산비닐 등을 들 수 있고, 이들 그 중에서도 아세트산비닐을 이용하는 것이 바람직하다.

<207> 에틸렌 변성 PVA에서의 에틸렌 단위의 함유량(에틸렌의 공중합량)은 1 내지 4 몰%이고, 바람직하게는 1.5 내지 3 몰%이며, 보다 바람직하게는 2 내지 3 몰%이다.

<208> 에틸렌 단위의 함유량이 이 범위에 있으면, 편광 성능 및 내구 성능이 향상되고, 색 얼룩이 감소되기 때문에 바람직하다.

<209> 또한, 에틸렌 변성 폴리비닐알코올에는 비닐에스테르계 단량체에 하기의 단량체를 공중합시킬 수도 있다. 비닐에스테르계 단량체에 공중합시키는 경우, 바람직한 범위는 15 몰% 이하, 보다 바람직하게는 5 몰% 이하이다.

<210> 이러한 비닐에스테르계 단량체와 공중합 가능한 단량체로는, 예를 들면 프로필렌, 1-부텐, 이소부텐 등의 탄소수 3 내지 30의 올레핀류; 아크릴산 및 그의 염; 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산 n-프로필, 아크릴산 i-프로필, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산 i-부틸, 아크릴산 t-부틸, 아크릴산2-에틸헥실, 아크릴산도데실, 아크릴산옥타데실 등의 아크릴산에스테르류; 부타크릴산 및 그의 염; 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산 n-프로필, 메타크릴산 i-프로필, 메타크릴산 n-부틸, 메타크릴산 i-부틸, 메타크릴산 t-부틸, 메타크릴산2-에틸헥실, 메타크릴산도데실, 메타크릴산옥타데실 등의 메타크릴산에스테르류; 아크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N-에틸아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드, 아크릴아미드프로판술폰산 및 그의 염, 아크릴아미드프로필디메틸아민 및 그의 염, N-메틸올아크릴아미드 및 그의 유도체 등의 아크릴아미드 유도체; 메타크릴아미드, N-메틸메타크릴아미드, N-에틸메타크릴아미드, 메타크릴아미드프로판술폰산 및 그의 염, 메타크릴아미드프로필디메틸아민 및 그의 염, N-메틸올메타크릴아미드 및 그 유도체 등의 메타크릴아미드 유도체; N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드, N-비닐피롤리돈 등의 N-비닐아미드류; 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, n-프로필비닐에테르, i-프로필비닐에테르, n-부틸비닐에테르, i-부틸비닐에테르, t-부틸비닐에테르, 도데실비닐에테르, 스테아릴비닐에테르 등의 비닐에테르류; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 니트릴류; 염화비닐, 염화비닐리덴, 불화비닐, 불화비닐리덴 등의 할로겐화비닐류; 아세트산알릴, 염화알릴 등의 알

릴 화합물; 말레산 및 그의 염 또는 그의 에스테르; 이타콘산 및 그의 염 또는 그의 에스테르; 비닐트리메톡시실란 등의 비닐실릴 화합물; 아세트산이소프로페닐, N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드, N-비닐피롤리돈 등의 N-비닐아미드류를 들 수 있다.

<211> 편광자를 구성하는 에틸렌 변성 PVA의 중합도는 편광 성능과 내구성의 관점에서 2000 내지 4000이고, 2200 내지 3500이 바람직하며, 2500 내지 3000이 특히 바람직하다. 중합도가 2000보다 작은 경우에는, 편광자의 편광 성능이나 내구 성능이 저하되어 바람직하지 않다. 또한, 중합도가 4000 이하인 것이 편광자의 색 얼룩이 발생하기 어려워 바람직하다.

<212> 에틸렌 변성 PVA의 중합도는 GPC 측정으로부터 구한 중량 평균 중합도이다. 이 중량 평균 중합도는 단분산 PMMA를 표품으로서 이동상에 20 mmol/ℓ의 트리플루오로아세트산소다를 첨가한 헥사플루오로이소프로판올(HFIP)을 이용하고, 40 ℃에서 GPC 측정을 행하여 구한 값이다.

<213> 편광자를 구성하는 에틸렌 변성 PVA의 비누화도는 편광자의 편광 성능 및 내구성의 관점에서 99.0 내지 99.99 몰%이고, 99.9 내지 99.99 몰%가 보다 바람직하며, 99.95 내지 99.99 몰%가 특히 바람직하다.

<214> 에틸렌 변성 PVA 필름을 제조하는 방법으로는 특별히 한정되지 않지만, 유연 제막법 및 용융 압출 제막법이 양호한 에틸렌 변성 PVA 필름을 얻는 관점에서 바람직하다. 또한, 얻어진 에틸렌 변성 PVA 필름은 필요에 따라서 건조 및 열 처리를 실시한다.

<215> 에틸렌 변성 PVA 필름을 제조할 때에 사용되는 에틸렌 변성 PVA를 용해시키는 용제로는, 예를 들면 디메틸술폭시드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 에틸렌글리콜, 글리세린, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 트리메틸올프로판, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 글리세린, 물 등을 들 수 있고, 이들 중에서 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 디메틸술폭시드, 물, 또는 글리세린과 물의 혼합 용매가 바람직하게 사용된다.

<216> 에틸렌 변성 PVA 필름을 제조할 때에 사용되는 에틸렌 변성 PVA 용액 또는 물을 포함하는 에틸렌 변성 PVA에서의 에틸렌 변성 PVA의 비율은 에틸렌 변성 PVA의 중합도에 따라서 변화하지만, 20 내지 70 질량%가 바람직하고, 25 내지 60 질량%가 보다 바람직하며, 30 내지 55 질량%가 더욱 바람직하고, 35 내지 50 질량%가 가장 바람직하다. 에틸렌 변성 PVA의 비율이 70 질량%를 초과하면 에틸렌 변성 PVA 용액 또는 물을 포함하는 에틸렌 변성 PVA의 점도가 지나치게 높아져, 필름의 원액을 제조할 때에 여과나 탈포가 곤란해지고, 이물질이나 결점이 없는 필름을 얻는 것이 곤란해진다. 또한, 에틸렌 변성 PVA의 비율이 20 질량%보다 낮으면 에틸렌 변성 PVA 용액 또는 물을 포함하는 에틸렌 변성 PVA의 점도가 지나치게 낮아져, 목적으로 하는 두께를 갖는 PVA 필름을 제조하는 것이 곤란해진다. 또한, 이 에틸렌 변성 PVA 용액 또는 물을 포함하는 에틸렌 변성 PVA에는, 필요에 따라서 가소제, 계면활성제, 2색성 염료 등을 함유시킬 수도 있다.

<217> 에틸렌 변성 PVA 필름을 제조할 때에 가소제로서, 다가 알코올을 첨가하는 것이 바람직하다. 다가 알코올로는, 예를 들면 에틸렌글리콜, 글리세린, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디글리세린, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 트리메틸올프로판 등을 들 수 있고, 이들 중에서 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 이들 중에서도 연신성 향상 효과로부터 디글리세린이나 에틸렌글리콜이나 글리세린이 바람직하게 사용된다.

<218> 다가 알코올의 첨가량으로는 에틸렌 변성 PVA 100 질량부에 대하여 1 내지 30 질량부가 바람직하고, 3 내지 25 질량부가 보다 바람직하며, 5 내지 20 질량부가 가장 바람직하다. 1 질량부보다 적으면 염색성이나 연신성이 저하되는 경우가 있고, 30 질량부보다 많으면 에틸렌 변성 PVA 필름이 지나치게 유연해져 취급성이 저하되는 경우가 있다.

<219> 에틸렌 변성 PVA 필름을 제조할 때에는, 계면활성제를 첨가하는 것이 바람직하다. 계면활성제의 종류로는 특별히 한정되지는 않지만, 음이온성 또는 비이온성의 계면활성제가 바람직하다. 음이온성 계면활성제로는, 예를 들면 라우르산칼륨 등의 카르복실산형, 옥틸술페이트 등의 황산에스테르형, 도데실벤젠술포네이트 등의 술폰산형의 음이온성 계면활성제가 바람직하다. 비이온성 계면활성제로는, 예를 들면 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 알킬에테르형, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르 등의 알킬페닐에테르형, 폴리옥시에틸렌라우레이트 등의 알킬에스테르형, 폴리옥시에틸렌라우릴아미노에테르 등의 알킬아민형, 폴리옥시에틸렌라우르산아미드 등의 알킬아미드형, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌에테르 등의 폴리프로필렌글리콜에테르형, 올레산디에탄올아미드 등의 알칸올아미드형, 폴리옥시알킬렌알릴페닐에테르 등의 알릴페닐에테르형 등의 비이온성 계면활성제가 바람직하다. 이들 계면활성제의 1종 또는 2종 이상의 조합으로 사용할 수 있다.

<220> 계면활성제의 첨가량으로는, 에틸렌 변성 PVA 100 질량부에 대하여 0.01 내지 1 질량부가 바람직하고, 0.02 내

지 0.5 질량부가 보다 바람직하다. 0.01 질량부보다 적으면 제막성이나 박리성 향상의 효과가 나타나기 어렵고, 1 질량부보다 많으면 계면활성제가 에틸렌 변성 PVA 필름의 표면에 용출하여 블록킹의 원인이 되고, 취급성이 저하되는 경우가 있다.

<221> 편광자의 제조에 이용되는 연신 전의 에틸렌 변성 PVA 필름은 두께가 10 내지 50 ㎛인 것이 바람직하고, 20 내지 40 ㎛인 것이 보다 바람직하다. 두께가 10 ㎛보다 작으면 필름 강도가 지나치게 낮아 균일한 연신이 행해지기 어렵고, 편광자의 색 얼룩이 발생하기 쉽다. 두께가 50 ㎛를 초과하면 에틸렌 변성 PVA 필름을 1축 연신하여 편광자를 제조했을 때에 단부의 네크인에 의한 두께 변화가 발생하기 쉬워지고, 편광자의 색 얼룩이 강조되기 쉽기 때문에 바람직하지 않다.

<222> 또한, 본 발명의 에틸렌 변성 PVA 필름으로부터 편광자를 제조하기 위해서는, 예를 들면 에틸렌 변성 PVA 필름을 염색, 1축 연신, 고정 처리, 건조 처리를 하고, 또한 필요에 따라서 열 처리를 행할 수 있으며, 염색, 1축 연신, 고정 처리의 조작의 순서에 특별히 제한은 없다. 또한, 1축 연신을 2회 또는 그 이상 행할 수도 있다.

<223> 염색은 1축 연신전, 1축 연신시, 1축 연신 후 중 어느 것도 가능하다. 염색에 이용하는 염료로는 요오드-요오드화칼륨이나 2색성 염료 등이 1종 또는 2종 이상의 혼합물로 사용할 수 있다. 통상 염색은 PVA 필름을 상기 염료를 함유하는 용액 중에 침지시킴으로써 행하는 것이 일반적이지만, PVA 필름에 혼합하여 제막하는 등, 그 처리 조건이나 처리 방법은 특별히 제한되는 것은 아니다.

<224> 1축 연신은 습식 연신법 또는 건열 연신법을 사용할 수 있고, 붕산 수용액 등의 온수 중(상기 염료를 함유하는 용액 중이나 후술 고정 처리욕 중일 수도 있음) 또는 흡수 후의 에틸렌 변성 PVA 필름을 이용하여 공기 중에서 행할 수 있다. 연신 온도는 특별히 한정되지 않으며, 에틸렌 변성 PVA 필름을 온수 중에서 연신(습식 연신)하는 경우는 30 내지 90 ℃가 바람직하고, 또한 건열 연신하는 경우는 50 내지 180 ℃가 바람직하다. 또한 1축 연신의 연신 배율(다단의 1축 연신의 경우에는 합계의 연신 배율)은 편광자의 편광 성능의 관점에서 4배 이상이 바람직하고, 특히 5배 이상이 가장 바람직하다. 연신 배율의 상한은 특별히 제한은 없지만, 8배 이하이면 균일한 연신이 얻어지기 쉽기 때문에 바람직하다. 연신 후 필름의 두께는 5 내지 20 ㎛가 바람직하고, 5 내지 15 ㎛가 보다 바람직하다.

<225> 에틸렌 변성 PVA 필름에의 상기 염료의 흡착을 견고하게 하는 것을 목적으로 고정 처리를 행하는 경우가 많다. 고정 처리에 사용하는 처리욕에는 통상 붕산 및/또는 붕소 화합물이 첨가된다. 또한, 필요에 따라서 처리욕 중에 요오드 화합물을 첨가할 수도 있다.

<226> 얻어진 편광자의 건조 처리는 30 내지 150 ℃에서 행하는 것이 바람직하고, 50 내지 150 ℃에서 행하는 것이 보다 바람직하다.

<227> 이상과 같이 하여 얻어진 편광자는 통상 그 양면 또는 한쪽면에 편광판 보호 필름이 접합되어 편광판으로서 사용된다. 접합할 때에 이용되는 접착제로는, PVA 계의 접착제나 우레탄계의 접착제 등을 들 수 있지만, 그 중에서도 PVA계의 접착제가 바람직하게 이용된다.

<228> <편광판 및 액정 표시 장치>

<229> 본 발명의 위상차 필름은, 우수한 시야각 보상 기능, 시야각 보상 기능의 습도 의존성을 향상시킬 수 있음으로써, 편광판 보호 필름임과 동시에 액정 표시 장치의 시야각을 확대한 광학 보상 필름으로서 안정적인 성능을 유지하여 사용할 수 있다.

<230> 본 발명의 편광판에 대해서 설명한다.

<231> 본 발명의 편광판은 일반적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 셀룰로오스 에스테르 필름을 알칼리 비누화 처리한 후에, 편광자의 양면에 완전 비누화형 폴리비닐알코올 수용액을 이용하여 접합시키는 방법이 있다. 알칼리 비누화 처리란, 수계 접착제의 누설을 양호하게 하고, 접착성을 향상시키기 위해서 셀룰로오스 에스테르 필름을 고온의 강알칼리액 중에 침수될 수 있는 처리를 말한다.

<232> 이 때, 셀 롤에스테르 필름 중 1장 이상은 본 발명의 위상차 필름이 이용된다. 다른 한쪽면에는 별도의 셀룰로오스 에스테르 필름을 이용할 수 있다. 다른 한쪽면에 본 발명의 위상차 필름용으로 제조한 셀룰로오스 에스테르 필름을 이용할 수도 있고, 시판되고 있는 셀룰로오스 에스테르 필름(KC8UX2M, KC4UX2M, KC5UN, KC4UY, KC8UY(이상, 코니카미놀타옵토(주) 제조))를 표면측의 다른 한쪽면의 편광판 보호 필름으로서 이용할 수 있다.

<233> 표시 장치의 표면측에 이용되는 편광판 보호 필름에는 방현층 또는 클리어하드 코팅층 이외에, 반사 방지층, 대

전 방지층, 방오층을 갖는 것이 바람직하다.

<234> 상기한 바와 같이 하여 얻어진 본 발명의 편광판을 액정셀의 양면에 배치하여 접합하고, 본 발명의 액정 표시 장치를 제조할 수 있다.

<235> 또한, 편광판의 제조시에는, 본 발명의 위상차 필름의 면내 지상축과 편광자의 투과축이 평행 또는 직교하도록 접합하는 것이 바람직하다. 이 경우, 특히 길이 필름을 이용하여 롤 투 롤로 접합하는 것이 생산상 바람직하다. 이것에 의해서, 흑색 표시일 때의 광 누설이 현저히 개선되고, 15형 이상, 바람직하게는 19형 이상의 대화면의 액정 표시 장치에서도 화면 주변부에서의 백색 부분 등도 없고, 그 효과가 습도 변동이 큰 환경하에서도 안정적인 시야각 특성이 장기간 유지되며, 특히 MVA(멀티도메인 버티칼 얼라이먼트)형 액정 표시 장치에서는 현저한 효과가 인정된다. 또한, TN, VA, OCB, HAN 등의 각종 구동 방식을 채용한 액정 표시 장치의 시야각 특성을 최적화할 수 있다.

실 시 예

<236> 이하에 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 이것으로 한정되는 것은 아니다.

<237> <실시예 1>

<238> 우선 Ro, Rt, S의 측정 방법을 하기에 나타낸다.

<239> 아베 굴절률계(4T)를 이용하여 필름 구성 재료의 평균 굴절률을 측정하였다. 또한, 시판되고 있는 마이크로미터를 이용하여 필름의 두께를 측정하였다.

<240> 자동 복굴절계 KOBRA-21ADH(오지 게이소꾸 기키(주) 제조)를 이용하여, 23℃, 55 % RH의 환경하에 24 시간 동안 방치한 필름에서, 동일한 환경하에 파장이 590 nm일 때 필름의 리타데이션 측정을 행하였다. 상술한 평균 굴절률과 막 두께를 하기 수학식에 입력하고, 면내 리타데이션(Ro), 두께 방향의 리타데이션(Rt), S의 값을 구하였다. 지상축의 방향도 동시에 측정하였다.

<241> <수학식 i>

<242> $Ro=(nx-ny)\times d$

<243> <수학식 ii>

<244> $Rt=S\times d$

<245> <수학식 iii>

<246> $S=((nx+ny)/2-nz)$

<247> (단, nx는 필름 면내의 최대 굴절률, ny는 nx와 직교 방향의 굴절률, nz는 필름 두께 방향의 굴절률, d는 필름의 두께(nm)를 나타냄)

<248> <<셀룰로오스 에스테르 필름 101의 제조>>

<249> <미립자 분산액>

<250> 미립자(에어로실 R972V(닛본에어로실가부시끼가이샤제)) 11 질량부

<251> 에탄올 89 질량부

<252> 이상을 디졸버로 50 분간 교반 혼합한 후, 만톤고린으로 분산을 행하였다.

<253> <미립자 첨가액>

<254> 메틸렌클로라이드를 넣은 용해 탱크에 하기 셀룰로오스 에스테르를 첨가하고, 가열하여 완전히 용해시킨 후, 이것을 아즈미로시(주) 제조의 아즈미로시 No. 244를 사용하여 여과하였다. 여과 후의 셀룰로오스 에스테르 용액을 충분히 교반하면서, 여기에 미립자 분산액을 천천히 첨가하였다. 추가로, 아트라이터로 분산을 행하였다. 이것을 니혼세이센(주) 제조의 파인메트 NF로 여과하고, 미립자 첨가액을 제조하였다.

<255> 메틸렌클로라이드 99 질량부

<256> 셀룰로오스 에스테르(셀룰로오스아세테이트프로피오네이트; 아세틸기 치환도1.5, 프로피오닐기 치환도 0.7)

4 질량부

<257> 미립자 분산액 11 질량부

<258> 하기 조성의 주도프액을 제조하였다. 우선 가압 용해 탱크에 메틸렌클로라이드와 에탄올을 첨가하였다. 용제가 들어 간 가압 용해 탱크에 셀룰로오스 에스테르를 교반하면서 투입하였다. 이것을 가열하고 교반하면서 완전히 용해시키고, 추가로 가소제 및 자외선 흡수제를 첨가, 용해시켰다. 이것을 아즈미로시(주) 제조의 아즈미로시 No. 244를 사용하여 여과하고, 주도프액을 제조하였다.

<259> 주도프액 100 질량부와 미립자 첨가액 2 질량부가 되도록 첨가하여 인라인 믹서(도레이 정지형 관내 혼합기 Hi-Mixer, SWJ)로 충분히 혼합하고, 이어서 벨트 유연 장치를 이용하고, 폭 2 m의 스테인레스 밴드 지지체에 균일하게 유연하였다. 스테인레스 밴드 지지체 상에서 잔류 용매량이 110 %가 될 때까지 용매를 증발시키고, 스테인레스 밴드 지지체로부터 박리하였다. 박리시에 장력을 가하여 세로(MD) 연신 배율이 1.0배가 되도록 연신하고, 이어서 텐터로 웹양단부를 파지하고, 연신 개시시의 잔류 용제량 20 질량%, 온도 130 ℃에서 폭(TD) 방향의 연신 배율이 1.3배가 되도록 연신하였다. 연신 후, 그 폭을 유지한 상태에서 수초간 유지하고, 폭 방향의 장력을 완화시킨 후 폭 유지를 해방하고, 추가로 125 ℃로 설정된 제3 건조 대역에서 30 분간 반송시켜 건조를 행하고, 폭 1.5 m, 또한 단부에 폭 1 cm, 높이 8 ㎛의 날링을 갖는 셀룰로오스 에스테르 필름 101을 제조하였다.

<260> <주도프액의 조성>

<261> 메틸렌클로라이드 300 질량부

<262> 에탄올 52 질량부

<263> 셀룰로오스 에스테르(셀룰로오스아세테이트프로피오네이트; 아세틸기 치환도 1.5, 프로피오닐기 치환도 0.7) 100 질량부

<264> 가소제 A(펜타에리트리톨테트라벤조에이트(다가 알코올에스테르)) 5 질량부

<265> 가소제 B(샘플 No. 3(방향족 말단 에스테르)) 5 질량부

<266> 자외선 흡수제(티누빈 109(시바 · 스페셜티 · 케미컬즈(주))) 1.3 질량부

<267> 자외선 흡수제(티누빈 171(시바 · 스페셜티 · 케미컬즈(주))) 0.6 질량부

<268> <<셀룰로오스 에스테르 필름 102 내지 122의 제조>>

<269> 하기 표 1에 기재된 셀룰로오스 에스테르, 가소제, 막 두께, 연신 조건으로 변경한 것 이외에는, 셀룰로오스 에스테르 필름 101과 동일하게 하여 셀룰로오스 에스테르 필름 102 내지 122를 제조하였다.

<270> 또한, 표 1에 약칭으로 기재한 가소제의 상세는 이하와 같다.

<271> a: 펜타에리트리톨테트라벤조에이트

<272> b: 트리페닐포스페이트

<273> C: 에틸프탈릴에틸글리콜레이트

<274> 제조한 셀룰로오스 에스테르 필름 101 내지 122를 이용하여 이하의 평가를 실시하였다.

<275> <<평가>>

<276> (습도 변화에 대한 리타데이션값 변동)

<277> 제조한 셀룰로오스 에스테르 필름의 리타데이션값을 각각 구하고, 그 값으로부터 Rt(a) 변동을 구하였다.

<278> Rt(a) 변동은 Rt(b)는 23 ℃, 20 % RH에서 5 시간 동안 조습한 후, 동일한 환경에서 측정한 Rt값을 측정하고 이것을 Rt(b)로 하고, Rt(c)는 동일한 필름을 계속하여 23 ℃, 80 % RH에서 5 시간 동안 조습한 후, 동일한 환경에서 측정한 Rt값을 구하고 이것을 Rt(c)로 하고, 하기의 수학식으로부터 Rt(a)를 구하였다.

<279> $Rt(a)=|Rt(b)-Rt(c)|$

<280> 추가로 조습 후의 시료를 재차 23 ℃, 55 % RH의 환경에서 측정을 행하고, 이 변동이 가역 변동인 것을 확인하

였다.

표 1

셀룰로오스 에스테르 필름 번호	셀룰로오스 에스테르		가소제		막두께 (㎛)	위상차		S	연신배율		Rt 습도변동 (20%-80%)	비고
	아세틸기 치환도	프로피오닐기 치환도	가소제 A	가소제 B		Ro (nm)	Rt (nm)		MD	TD		
101	1.5	0.7	a	샘플 3	30	50	150	0.0050	1.0	1.3	13	본발명
102	1.5	0.9	a	샘플 3	30	43	130	0.0043	1.0	1.3	12	본발명
103	1.6	0.9	a	샘플 3	40	45	130	0.0033	1.0	1.3	15	본발명
104	1.7	0.9	a	샘플 3	50	50	148	0.0030	1.0	1.3	17	본발명
105	2.6	0	a	샘플 3	50	47	145	0.0029	1.0	1.3	18	본발명
106	2.0	0.7	a	샘플 3	50	30	120	0.0024	1.0	1.3	18	본발명
107	2.0	0.7	a	샘플 3	80	45	130	0.0016	1.0	1.3	25	비교예
108	2.0	0	a	샘플 3	60	80	320	0.0053	1.0	1.3	22	비교예
109	1.5	0.9	a	샘플 1	30	45	132	0.0044	1.0	1.3	13	본발명
110	1.6	0.9	a	샘플 1	40	48	135	0.0034	1.0	1.3	16	본발명
111	1.7	0.9	a	샘플 1	50	50	150	0.0030	1.0	1.3	18	본발명
112	1.8	0	a	샘플 3	5	—	—	—	1.0	1.3	—	비교예
113	1.0	0	a	샘플 3	10	100	300	0.0300	1.0	1.5	15	본발명
114	1.2	0.8	a	샘플 3	40	65	200	0.0050	1.0	1.3	17	본발명
115	2.0	0.8	a	샘플 3	50	30	100	0.0020	1.0	1.3	18	본발명
116	2.0	0.5	a	샘플 3	60	40	100	0.0017	1.0	1.3	22	본발명
117	2.5	0	a	샘플 3	20	20	65	0.0033	1.0	1.3	14	비교예
118	0.8	0	a	샘플 3	10	120	350	0.0350	1.0	1.5	18	비교예
119	2.0	0.2	a	샘플 3	40	80	180	0.0045	1.0	1.3	17	본발명
120	1.5	0	a	샘플 3	10	50	150	0.0150	1.0	1.5	15	본발명
121	1.8	0	a	샘플 3	60	130	400	0.0067	1.0	1.3	25	비교예
122	2.9	0	b	c	80	1.5	60	0.0008	1.0	1.0	31	비교예

<281>

<282> 표 1로부터, 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름은 충분한 위상차를 갖고, 또한 습도 변화에 대한 리타데이션 값 변동이 비교예에 비해 작으며, 위상차 필름으로서 우수한 특성을 갖는다는 것을 알 수 있다. 셀룰로오스 에스테르 필름 112에 관해서는 필름면상이 나빠서 평가할 수 없었다.

<283> <실시예 2>

<284> 하기의 가열 처리를 실시한 것 이외에는, 실시예 1의 셀룰로오스 에스테르 필름 102와 동일하게 하여 셀룰로오스 에스테르 필름 201을 제조하였다.

<285> <가열 처리>

<286> 텐터에서의 연신 후, 웹을 상하로 복수개 배치한 롤에 의한 반송 건조 공정에서 105 ℃의 건조풍으로 건조시키고, 잔류 용매량 0.3 질량%까지 건조시켜 필름을 얻은 후, 추가로 얻어진 필름을 110 ℃ 및 분위기 치환율 25회/시간으로 한 분위기 내에서 20 분간 열 처리할 때에 다단으로 설치한 닙 롤로 필름의 두께 방향에서 10 kPa의 압력으로 가압 처리를 가한 후, 실온까지 냉각하여 권취하고, 셀룰로오스 에스테르 필름 201을 제조하였다.

<287> 가열 처리 온도, 분위기 치환율, 가압 처리의 유무 등을 하기 표 2에 기재한 조건이 되도록 변경하고, 자유 부피 반경을 제어한 것 이외에는 동일하게 하여 셀룰로오스 에스테르 필름 202, 203을 제조하였다.

<288> 상기 가열 열 처리 공정의 분위기 치환율은 열 처리실의 분위기 용량을 V(m^3), Fresh-air 송풍량을 FA(m^3/hr)로 한 경우, 하기 수학식에 의해서 구해지는 단위 시간당 분위기를 Fresh-air로 치환되는 횟수이다.

<289> 분위기 치환율=FA/V(회/시간)

<290> <양전자 소멸 수명법에 의해 구해지는 자유 부피 반경의 측정>

<291> 각 셀룰로오스 에스테르 필름의 자유 부피 반경을 상기 양전자 소멸 수명법에 의해 측정하였다.

<292> <<평가>>

<293> 제조한 셀룰로오스 에스테르 필름 201 내지 203에 대해서, 실시예 1의 (습도 변화에 대한 리타데이션값 변동) 및 하기의 평가를 실시하였다.

<294> (고온고습 처리 전후의 리타데이션값 변화)

<295> 제조한 셀룰로오스 에스테르 필름의 리타데이션값을 각각 구하고, 그 값으로부터 Rt(a') 변동을 구하였다.

<296> Rt(a') 변동은 Rt(b')는 23 ℃, 55 % RH에서 5 시간 동안 조습한 후, 동일한 환경에서 측정한 Rt값을 측정하고 이것을 Rt(b')로 하고, Rt(c')는 동일한 필름을 80 ℃, 90 % RH의 환경하에서 50 시간 동안 처리한 것을 23 ℃, 55 % RH에서 5 시간 동안 조습한 후, 동일한 환경에서 측정한 Rt값을 구하고 이것을 Rt(c')로 하고, 하기의 수학식으로부터 Rt(a')를 구하였다.

<297> $Rt(a') = |Rt(b') - Rt(c')|$

<298> 이상의 평가 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

표 2

<299>

셀룰로오스 에스테르 필름 번호	가열처리 온도 (℃)	분위기 치환율 (회/시간)	가압처리 (kPa)	자유부피 반경 (nm)	Rt 습도변동 (20%-80%)	Rt 고온고습 열화 (50h-0h)	비고
201	135	25	10	0.250	9	3	본발명
202	110	12	-	0.310	10	4	본발명
203	100	15	-	0.315	11	8	본발명
204	125	15	1	0.285	9	3	본발명
205	130	40	5	0.245	10	6	본발명

<300> 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름은 상기 가열, 가압 처리에 의해 자유 부피 반경을 본 발명의 바람직한 범위(0.250 내지 0.310 nm)로 조정함으로써, 추가로 습도 변동에 대한 리타데이션값의 변화가 적고 우수하다는 것을 알 수 있다.

<301> <실시예 3>

<302> <<편광판의 제조>>

<303> 상기 제조한 셀룰로오스 에스테르 필름의 원반 시료를 사용하여, 하기에 기재하는 알칼리 비누화 처리, 편광판의 제조를 행하였다.

<304> <알칼리 비누화 처리>

<305> 비누화 공정 2M-NaOH 50 ℃ 90 초

<306> 수세 공정 물 30 ℃ 45 초

<307> 중화 공정 10 질량% HCl 30 ℃ 45 초

<308> 수세 공정 물 30 ℃ 45 초

<309> 비누화 처리 후, 수세, 중화, 수세의 순서로 행하고, 이어서 80 ℃에서 건조를 행하였다.

<310> <편광자의 제조>

<311> (편광자 A: 폴리비닐알코올)

<312> 두께, 120 ㎛의 폴리비닐알코올 필름을 1축 연신(온도 110 ℃, 연신 배율 5배)하였다. 이것을 요오드 0.075 g, 요오드화칼륨 5 g, 물 100 g을 포함하는 수용액에 60 초간 침지하고, 이어서 요오드화칼륨 6 g, 붕산 7.5 g, 물 100 g을 포함하는 68 ℃의 수용액에 침지하였다. 이것을 수세, 건조하여 막 두께 24 ㎛의 편광자를 얻었다.

<313> (편광자 B: 에틸렌 변성 폴리비닐알코올 편광자)

<314> 에틸렌 단위의 함유량 2.1 몰%, 비누화도 99.92 몰%, 중합도 3000의 에틸렌 변성 폴리비닐알코올 100 질량부

에 글리세린 10 질량부, 물 200 질량부를 함침시키고, 이것을 용융 혼련하고 탈포한 후, T 다이로부터 금속 롤에 용융 압출하고, 건조시켜 막 두께 40 ㎛의 에틸렌 변성 폴리비닐알코올 필름을 얻었다.

<315> 이와 같이 하여 얻어진 에틸렌 변성 폴리비닐알코올 필름을 예비 팽윤, 염색, 1축 연신, 고정 처리, 건조, 열처리의 순서로 연속적으로 처리하여 편광자를 제조하였다. 즉, 상기 에틸렌 변성 폴리비닐알코올 필름을 30 ℃의 물 중에 60 초간 침지하여 예비 팽윤하고, 붕산 농도 40 g/ℓ, 요오드 농도 0.4 g/ℓ, 요오드화칼륨 농도 60 g/ℓ의 35 ℃의 수용액 중에 2 분간 침지하였다. 계속해서, 붕산 농도 4 %의 55 ℃의 수용액 중에서 6배로 1축 연신을 행하고, 요오드화칼륨 농도 60 g/ℓ, 붕산 농도 40 g/ℓ, 염화아연 농도 10 g/ℓ의 30 ℃의 수용액 중에 5 분간 침지하여 고정 처리를 행하였다. 이 후, 에틸렌 변성 폴리비닐알코올 필름을 취출하고, 규정 길이하에 40 ℃에서 열풍 건조하고, 추가로 100 ℃에서 5 분간 열 처리를 행하였다.

<316> 얻어진 편광자는 막 두께가 15 ㎛, 투과율은 43 %, 편광도는 99.9 %였다.

<317> 상기 편광자 A의 한쪽면에 알칼리비누화 처리한 셀룰로오스 에스테르 필름 122를, 반대측에는 상기 셀룰로오스 에스테르 필름 102 내지 104, 107 내지 108, 114, 117, 118, 122, 201 내지 203을 완전 비누화형 폴리비닐알코올 5 % 수용액을 접착제로서 각각 접합, 건조하여 편광판 P102 내지 P104, P107 내지 P108, P114, P117, P118, P122, P201 내지 P203을 제조하였다.

<318> 또한 동일하게 하여 에틸렌 변성 폴리비닐알코올을 포함하는 편광자 B를 이용한 것 이외에는 동일하게 하여 편광판 P302 내지 P304, P307 내지 P308, P314, P317, P318, P322, P401 내지 P403을 제조하였다.

<319> 또한 편광자 A를 이용하고, 상기 셀룰로오스 에스테르 필름 102 내지 104, 107 내지 108, 114, 117, 118, 201 내지 203을 80 ℃, 90 % RH의 환경하에서 50 시간 동안 처리한 것을 이용한 것 이외에는 동일하게 하여 편광판 P502 내지 P504, P507, P508, P514, P517, P518, P601 내지 P603을 제조하였다.

<320> 또한 편광자 B를 이용하고, 상기 셀룰로오스 에스테르 필름 102 내지 104, 107 내지 108, 114, 117, 118, 201 내지 203을 80 ℃, 90 % RH의 환경하에서 50 시간 동안 처리한 것을 이용한 것 이외에는 동일하게 하여 편광판 P702 내지 P704, P707 내지 P708, P714, P717, P718, P801 내지 P803을 제조하였다.

<321> <<액정 표시 장치의 제조>>

<322> 후지쯔사 제조의 15형 디스플레이 VL-150SD의 미리 접합되어 있던 양면의 편광판을 박리하여, 상기 제조한 편광판 P102 내지 P104, P107 내지 P108, P114, P117, P118, P122, P201 내지 P203, P302 내지 P304, P307 내지 P308, P314, P317, P318, P322, P401 내지 P403, P502 내지 P504, P507 내지 P508, P514, P517, P518, P601 내지 P603, P702 내지 P704, P707 내지 P708, P714, P717, P718, P801 내지 P803을 각각 액정셀(VA형)의 유리면에 접합하고, 그 때 그 편광판의 접합의 방향은 본 발명의 위상차 필름이 접합되어 있는 면이 액정셀측이 되도록, 또한 미리 접합되어 있던 편광판과 동일한 방향으로 흡수축이 향하도록 행하고, 하기 표 3 및 4에 기재된 조합으로 액정 표시 장치 102 내지 104, 107, 108, 114, 117, 118, 201 내지 203, 302 내지 304, 307, 308, 314, 317, 318, 401 내지 403, 502 내지 504, 507, 508, 514, 517, 518, 601 내지 603, 702 내지 704, 707, 708, 714, 717, 718, 801 내지 803을 각각 제조하였다.

<323> <시야각 변동>

<324> 23 ℃, 55 % RH의 환경에서 ELDIM사 제조 EZ-Contrast160D를 이용하여 제조한 액정 표시 장치 102 내지 104, 107, 108, 114, 117, 118, 201 내지 203, 302 내지 304, 307, 308, 314, 317, 318, 401 내지 403의 시야각 측정을 행하였다. 계속해서 23 ℃, 20 % RH, 또한 23 ℃, 80 % RH의 환경하에서 시야각을 측정하여 하기 기준으로 평가하였다. 마지막으로 23 ℃, 55 % RH의 환경에서 다시 한번 시야각 측정을 행하고, 상기 측정시의 변화가 가역 변동인 것을 확인하였다. 또한, 이들 측정은 액정 표시 장치를 해당 환경에 5 시간 동안 놓은 후 측정을 행하였다.

<325> 또한 23 ℃, 55 % RH의 환경에서 ELDIM사 제조 EZ-Contrast160D를 이용하여 제조한 액정 표시 장치 502 내지 504, 507, 508, 514, 517, 518, 601 내지 603, 702 내지 704, 707, 708, 714, 717, 801 내지 803의 시야각 측정을 행하고, 액정 표시 장치 102 내지 104, 107, 108, 114, 117, 201 내지 203, 302 내지 304, 307, 308, 314, 317, 318, 401 내지 403의 시야각 측정 결과와 비교하였다.

<326> ◎: 시야각 변동이 없음

<327> ○: 시야각 변동이 약간 인정됨

<328> △: 시야각 변동이 인정됨

<329> ×: 시야각 변동이 매우 큼

<330> 이상의 평가 결과를 하기 표 3, 표 4에 나타낸다.

표 3

액정 표시 장치 번호	표면측 편광판				액정셀	이면측 편광판				편광자		시야각 열화 레그	비고
	편광판 번호	셀룰로오스 에스테르 필름				편광판 번호	셀룰로오스 에스테르 필름			막두께 (μm)	종류		
		시인측 번호	액정셀측				액정셀측		베라이트측 번호				
			*1	번호			*1	번호					
102	P102	122	무	102	액정셀	P102	무	102	122	24	A	△	본발명
103	P103	122	무	103	액정셀	P103	무	103	122	24	A	△	본발명
104	P104	122	무	104	액정셀	P104	무	104	122	24	A	△	본발명
107	P107	122	무	107	액정셀	P107	무	107	122	24	A	×	비교예
108	P108	122	무	108	액정셀	P108	무	108	122	24	A	×	비교예
114	P122	122	무	122	액정셀	P114	무	114	122	24	A	△	본발명
117	P117	122	무	117	액정셀	P117	무	117	122	24	A	×	비교예
118	P122	122	무	122	액정셀	P118	무	118	122	24	A	×	비교예
201	P201	122	무	201	액정셀	P201	무	201	122	24	A	○	본발명
202	P202	122	무	202	액정셀	P202	무	202	122	24	A	△	본발명
203	P203	122	무	203	액정셀	P203	무	203	122	24	A	△	본발명
302	P302	122	무	102	액정셀	P302	무	102	122	15	B	○	본발명
303	P303	122	무	103	액정셀	P303	무	103	122	15	B	○	본발명
304	P304	122	무	104	액정셀	P304	무	104	122	15	B	○	본발명
307	P307	122	무	107	액정셀	P307	무	107	122	15	B	×	비교예
308	P308	122	무	108	액정셀	P308	무	108	122	15	B	×	비교예
314	P122	122	무	122	액정셀	P314	무	114	122	15	B	○	본발명
317	P317	122	무	117	액정셀	P317	무	117	122	15	B	×	비교예
318	P122	122	무	122	액정셀	P318	무	118	122	15	B	×	비교예
401	P401	122	무	201	액정셀	P401	무	201	122	15	B	◎	본발명
402	P402	122	무	202	액정셀	P402	무	202	122	15	B	○	본발명
403	P403	122	무	203	액정셀	P403	무	203	122	15	B	○	본발명

*1 : 80℃、90%RH의 환경하에서 50시간의 처리

<331>

표 4

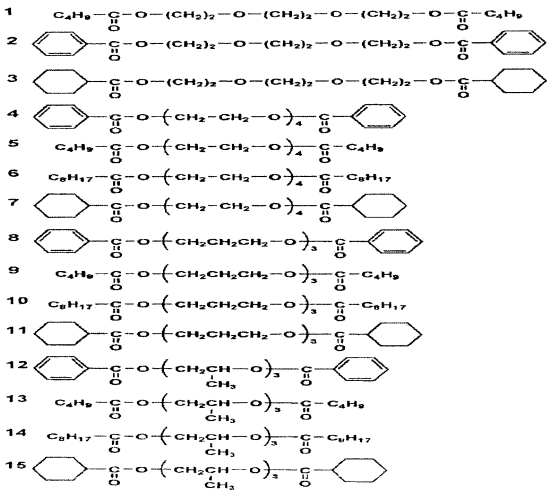
액정 표시 장치 번호	표면측 편광판					액정셀	이면측 편광판					편광자		시야각 열화 랭크	비고
	편광판 번호	셀룰로오스 에스테르 필름					편광판 번호	셀룰로오스 에스테르 필름				종류	막두께 (μm)		
		시인측 번호	액정셀측					백라이트측 번호	액정셀측						
			*1	번호					*1	번호					
502	P502	122	유	102	액정셀		P502	122	유	102	액정셀		A	24	○	본발명
503	P503	122	유	103	액정셀		P503	122	유	103	액정셀		A	24	○	본발명
504	P504	122	유	104	액정셀		P504	122	유	104	액정셀		A	24	○	본발명
507	P507	122	유	107	액정셀		P507	122	유	107	액정셀		A	24	×	비교예
508	P508	122	유	108	액정셀		P508	122	유	108	액정셀		A	24	×	비교예
514	P122	122	무	122	액정셀		P514	122	유	114	액정셀		A	24	○	본발명
517	P517	122	유	117	액정셀		P517	122	유	117	액정셀		A	24	×	비교예
518	P122	122	무	122	액정셀		P518	122	유	118	액정셀		A	24	×	비교예
601	P601	122	유	201	액정셀		P601	122	유	201	액정셀		A	24	○	본발명
602	P602	122	유	202	액정셀		P602	122	유	202	액정셀		A	24	○	본발명
603	P603	122	유	203	액정셀		P603	122	유	203	액정셀		A	24	○	본발명
702	P702	122	유	102	액정셀		P702	122	유	102	액정셀		B	15	◎	본발명
703	P703	122	유	103	액정셀		P703	122	유	103	액정셀		B	15	◎	본발명
704	P704	122	유	104	액정셀		P704	122	유	104	액정셀		B	15	◎	본발명
707	P707	122	유	107	액정셀		P707	122	유	107	액정셀		B	15	×	비교예
708	P708	122	유	108	액정셀		P708	122	유	108	액정셀		B	15	×	비교예
714	P322	122	무	122	액정셀		P714	122	유	114	액정셀		B	15	◎	본발명
717	P717	122	유	117	액정셀		P717	122	유	117	액정셀		B	15	×	비교예
718	P322	122	무	122	액정셀		P717	122	유	118	액정셀		B	15	×	비교예
801	P801	122	유	201	액정셀		P801	122	유	201	액정셀		B	15	◎	본발명
802	P802	122	유	202	액정셀		P802	122	유	202	액정셀		B	15	◎	본발명
803	P803	122	유	203	액정셀		P803	122	유	203	액정셀		B	15	◎	본발명

*1 : 80℃、90%RH의 환경하에서 50시간의 처리

<332>

<333> 상기 표 3 및 표 4에 기재된 결과로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 액정 표시 장치는 습도가 변동하는 조건하에서도 시야각 변동이 없고, 또한 80 ℃, 90 % RH의 환경하에서 50 시간 동안 처리한 셀룰로오스 에스테르 필름을 이용하여도 매우 안정적인 표시 성능을 나타내는 것이 분명하다. 특히, 에틸렌 변성 폴리비닐알코올 편광자를 이용한 액정 표시 장치가 안정성이 우수하였다. 또한, 셀룰로오스 에스테르 필름 117, 118을 사용한 액정 표시 장치 117, 118, 317, 318, 517, 518, 717, 718은 ΔRt는 작지만, 위상차값이 액정 표시 장치와 맞지 않기 때문에 시야각 변동이 컸다.

专利名称(译)	延迟膜，偏振片和液晶显示器		
公开(公告)号	KR1020080032067A	公开(公告)日	2008-04-14
申请号	KR1020087000129	申请日	2006-06-30
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	TAMAGAWA MINORI 다마가와미노리 KUZUHARA NORIYASU 구즈하라노리야스 MICHIHATA ISAMU 미찌하따이사무		
发明人	다마가와,미노리 구즈하라,노리야스 미찌하따,이사무		
IPC分类号	G02F1/13363 G02F1/1335 G02B5/30		
CPC分类号	C08J5/18 C08J2301/00 G02B5/3083 Y10T428/1041 Y10T428/105 Y10T428/1077		
代理人(译)	CHANG, SOO KIL LEE，SEOK JAE		
优先权	2005198521 2005-07-07 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供的显示质量是稳定的相位差膜，并且偏振片和液晶显示器件的相移值的变化被称为传统的基于纤维素的相位差膜的缺陷。该相位差膜是纤维素衍生物，增塑剂可以参考由下式i表示的Ro，膜厚度在50以下为50或更小，这意味着Rt由下面的等式ii表示，它在小于100nm的范围内。在下面的等式iii表示的超过30nm的S，在100nm的范围内，小于300nm的范围在0.002以上为0.030或更小。 Ro =（nx-ny）×d Rt = S×d S =（（nx + ny）/ 2-nz）相位差膜，偏振片和液晶显示器。