

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(51) 。 Int. Cl.<sup>7</sup>  
G02F 1/1335  
G02B 5/30(11) 공개번호 10-2005-0048510  
(43) 공개일자 2005년05월24일(21) 출원번호 10-2004-0094431  
(22) 출원일자 2004년11월18일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00387609 2003년11월18일 일본(JP)

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

(72) 발명자 구보,노부오  
일본 192-8505 도쿄 하치오지시 이시카와마치 2970 코니카 미놀타 옵  
토 인코포레이티드 내  
구즈하라,노리야스  
일본 192-8505 도쿄 하치오지시 이시카와마치 2970 코니카 미놀타 옵  
토 인코포레이티드 내

(74) 대리인 주성민  
위혜숙

심사청구 : 없음

## (54) 편광판 및 표시 장치

## 요약

본 발명의 목적은 낮은 비용으로 내구성이 향상된 편광판의 제공, 및 상기 편광판을 이용한 표시 장치의 제공에 있다. 특히 액정 표시 장치에 적합한 편광판, 이 편광판에 의해 표시 품질이 향상된 액정 표시 장치의 제공에 있다.

본 발명의 편광판은 편광자, 및 이 편광자의 두 표면 각각의 위에 설치된 필름 A 및 필름 B를 포함하고, 또한 상기 필름이 특정한 범위의 자외선 흡수제 및 열화 방지제의 양, 리타레이션 향상제의 양, 리타레이션값, 필름 재료 모두를 만족시키는 것을 특징으로 한다.

## 대표도

도 1

## 색인어

편광판, 액정 표시 장치, 편광자, 리타레이션, 자외선 흡수제, 열화 방지제, 셀룰로오스 아세테이트, 1,3,5-트리아진환

## 명세서

## 도면의 간단한 설명

도 1은 연신 공정에서의 연신 각도를 설명하는 도면이다.

도 2는 본 발명에서 사용되는 텐터 공정의 일례를 나타내는 개략도이다.

도 3은 본 발명의 표시 장치의 구성을 나타내는 모식도이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

1a: 필름 A1

1b: 필름 A2

2a: 필름 B1

2b: 필름 B2

5a, 5b: 편광자

3a, 3b: 필름의 지상 축 방향

4a, 4b: 편광자의 투과 축 방향

6a, 6b: 편광판

7: 액정 셀

9: 액정 표시 장치

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 표시 장치용으로 사용되는 편광판, 특히 액정 표시 장치에 사용되는 편광판, 및 편광판을 이용한 액정 표시 장치에 관한 것이다.

편광자를 보호할 목적으로서, 면내(面内) 리타레이션(retardation)이 실질적으로 0인 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 필름이 사용되고 있다. 이 TAC 필름은, 편광자의 양쪽면을 샌드위칭하는 구성에 의해 편광판으로 만들어진다. 최근, TAC로 대표되는 편광판 보호 필름에 위상차 필름의 기능이 융합되도록 하여, 상기 보호 필름의 역할이 다기능화되어 오고 있다. 그렇기 때문에, 사용 환경의 변동에 의한 내성이 강화된 편광판이 요구되고 있다.

편광판의 내성 향상에서 열화 방지 기술이 중요하고, 예를 들면 자외선에 의한 열화 방지 기술이 일본 특허 공개 2000-193821호나 일본 특허 공개 2001-272682호에 개시되어 있다. 이것은 자외선 흡수제의 사용에 의한 편광자의 보호가 목적이다.

편광판의 내성 향상은, 열화 방지제(예를 들면 산화 방지제, 과산화물 분해제, 라디칼 금지제, 금속 불활성화제, 산 포획제, 아민 등)를 첨가할 수도 있다. 열화 방지제에 대해서는 일본 특허 공개 (평)3-199201호, 동 5-1907073호, 동 5-194789호, 동 5-271471호, 동 6-107854호의 각 공보에 기재가 있다.

액정 표시 장치, 유기 EL, PDP 등으로 대표되는 플랫 패널 디스플레이는, 대형화, 모바일 용도 등의 크기의 다양화, 표시 품질에 있어서도 콘트라스트, 컬러화에 따른 색상의 제어, 고정밀화, 또는 액정 표시 장치에서는 시야각 제어 등의 과제가 존재하며, 점점 더 품질 향상의 요구가 높아져 오고 있다.

최근에는 TFT-TN 액정 디스플레이의 시야각 보상이 개량되고 있고, 일본 특허 공개 (평)7-191217호 공보에 개시되어 있는 바와 같이, 디스코틱 액정의 필름을 액정 셀의 상면과 하면에 배치하여 액정 셀의 시야각 특성을 개선할 수 있다고 개시되어 있다.

액정 모드의 개선에 의해서도 시야각을 개선할 수 있는 기술이 개시되어 있다. 예를 들면, 일본 특허 공개 (평)2-176625호 공보에 액정성 화합물을 전압 비인가시에 실질적으로 수직으로 배향시키고, 전압 인가시에 실질적으로 수평으로 배향시키는 수직 배향(VA) 액정 모드의 액정 셀을 이용한 액정 표시 장치가 개시되어 있다. VA 액정 모드는 종래의 액정 모드와 비교하여, 시야각이 넓고, 응답이 고속이라는 특징이 있다고 되어 있지만, 그래도 CRT와 비교하면 개선이 필요하고, 경사 방향(45°, 135°, 225°, 315° 방향)의 시야각의 개선이 요구되며, 그의 개선을 위해 시야각 보상 필름을 이용하는 것을 생각할 수 있다.

한편, 흑 수준과 백 수준의 중간조를 표시하였을 때, 액정 분자가 기판에 대하여 비스듬하게 배향하는 액정 모드가 존재한다. 이 때문에, 보는 각도에 따라서 외관상 액정 분자의 기판에 대한 각도가 다르고, 명도가 달라 보인다. 또한, 컬러 표시의 경우에는 다른 색으로 보인다.

이러한 문제에 대하여 넓은 시야각 및 높은 콘트라스트를 목적으로, 1개의 화소를 복수개로 분할하여 각 분할된 영역에 있어서 전계에 의한 액정이 기우는 면의 방향을 각각 변화시키는, 멀티도메인화에 의해 액정 표시 장치를 제조하는 방법이 보고되어 있다. 이 방법에는, 소정 형상의 마스크를 이동시키면서 러빙하는 마스크 러빙에 의한 방법(예를 들면 K. Takatori et. al., "A Complementary TN LCD with Wide-Viewing AngleGrayscale", Japan Display '92, pp 591 참

조.), 복수의 배향막 재료의 도포에 의한 방법(예를 들면 T. Kamada et. al., "Wide Viewing Angle Full-Color TFT LCDs", Japan Display '92, pp 886 참조.), 자외선 등의 조사에 의해 배향막의 특성을 변화시키는 방법(예를 들면 일본 특허 공개 (평)5-210099호 공보 참조.) 등이 있다.

보상 필름에 의한 시야각 확대는 멀티도메인화 기술과 병용되고, VA 모드에 대해서도 연구되고 있다. 보상 필름으로서 A 플레이트와 C 플레이트의 병용(예를 들면 J. Chen et.al.: SID '98 Digest(1998), p 315 참조.)이 제안되어 있다.

최근에는 동화상 표시를 중심으로 한 표시로서 TV용의 수요 확대나 외부 환경의 변동을 받기 쉬운 모바일용으로서도 수요가 확대되고 있고, 표시 품질의 향상과 내구성이 양립하면서 현저하게 개선된 편광판, 및 상기 편광판을 구비한 표시 장치의 개발이 요구되고 있다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 낮은 비용으로 내구성이 향상된 편광판의 제공, 및 상기 편광판을 이용한 표시 장치의 제공에 있다. 특히 액정 표시 장치에 적합한 편광판, 이 편광판에 의해 표시 품질이 향상된 액정 표시 장치의 제공에 있다.

### 발명의 구성 및 작용

상기 과제에 대하여 본 발명의 목적은 이하의 구성에 의해 달성된다.

(청구항 1)

편광자, 및 이 편광자의 두 표면 각각의 위에 설치된 필름 A 및 필름 B를 포함하고, 하기 관계 (1) 내지 (4)를 모두 만족시키는 것을 특징으로 하는, 표시 장치의 액정 셀의 표면에 제공되는 편광판.

(1) 필름 A 및 필름 B는 하기 수학식 1 및 수학식 2를 만족시킨다.

$$\text{수학식 1} \\ 0 \leq W_b < W_a$$

$$\text{수학식 2} \\ 0.1(\text{g/m}^2) < W_a \leq 3.0(\text{g/m}^2)$$

(식 중,  $W_a$ 는 필름 A 1 m<sup>2</sup>당 함유된 자외선 흡수제 및 열화 방지제(stabilizer)의 총량(g/m<sup>2</sup>)을,  $W_b$ 는 필름 B 1 m<sup>2</sup>당 함유된 자외선 흡수제 및 열화 방지제의 총량(g/m<sup>2</sup>)을 나타낸다.)

(2) 필름 A 및 필름 B는 하기 수학식 3 및 수학식 4를 만족시킨다.

$$\text{수학식 3} \\ 0 \leq R_a < R_b$$

$$\text{수학식 4} \\ 0.1(\text{g/m}^2) < R_b \leq 3.0(\text{g/m}^2)$$

(식 중,  $R_a$ 는 필름 A 1 m<sup>2</sup>당 함유된 리타레이션 향상제량(g/m<sup>2</sup>)을,  $R_b$ 는 필름 B 1 m<sup>2</sup>당 함유된 리타레이션 향상제량(g/m<sup>2</sup>)을 나타낸다.)

(3) 하기 수학식 5에 의해 정의되는 필름 B의 Ro가 20 nm 이상 95 nm 이하의 범위이고, 하기 수학식 6에 의해 정의되는 필름 B의 Rth가 70 nm 이상 400 nm 이하의 범위이며, 여기서 Ro, Rth는 590 nm의 파장에서 23 ℃, 55 % RH의 환경하의 리타레이션 측정값이다.

$$\text{수학식 5} \\ Ro=(nx-ny)\times d$$

$$\text{수학식 6} \\ Rth=\{(nx+ny)/2-nz\}\times d$$

(식 중, nx는 필름 면내의 지상 축(slow axis) 방향의 굴절률이고, ny는 필름 면내의 진상 축(fast axis) 방향의 굴절률이고, nz는 두께 방향의 면외 굴절률이고, d는 필름 B의 두께를 나타낸다.)

(4) 필름 A 및 필름 B가 셀룰로오스 아세테이트 필름이다.

(청구항 2)

제1항에 있어서, 필름 B의 표면이 편광판을 액정 셀에 접합시키는 접합층을 갖는 편광판.

(청구항 3)

제1항에 있어서, 상기 필름 A 및 필름 B가 각각 하기 수학식 7 및 수학식 8의 관계를 만족시키는 것을 특징으로 하는 편광판.

$$\text{수학식 7} \\ 0.1(\text{g/m}^2)<(Wa+Ra)\leq 3.0(\text{g/m}^2)$$

$$\text{수학식 8} \\ 0.1(\text{g/m}^2)<(Wb+Rb)\leq 3.0(\text{g/m}^2)$$

(청구항 4)

제1항에 있어서, 상기 필름 A 및 필름 B 중 하나 이상이 가소제를 필름의 전체 질량에 대하여 0.5 질량% 이상 20 질량% 미만으로 함유하는 것을 특징으로 하는 편광판.

(청구항 5)

제1항에 있어서, 상기 필름 A 및 필름 B 중 하나 이상의 필름을 구성하는 셀룰로오스 아세테이트의 산화도가 59.0 내지 61.5 %인 것을 특징으로 하는 편광판.

(청구항 6)

제1항에 있어서, 상기 셀룰로오스 아세테이트 필름이 벤조페논 유도체 또는 벤조트리아졸 유도체를 자외선 흡수제로서 함유하는 것을 특징으로 하는 편광판.

(청구항 7)

제1항에 있어서, 상기 리타레이션 향상제가 1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 편광판.

(청구항 8)

제1항에 있어서, 상기 리타레이션 향상제가 1,4-시클로헥산 디카르복실산 디페닐에스테르 유도체인 것을 특징으로 하는 편광판.

(청구항 9)

제1항에 있어서, 상기 필름 A 및 필름 B 중 하나 이상의 필름이 용액 유연법(flow casting method)으로 제조되고, 잔류 용매 존재하의 연신에 의해 리타레이션이 제어된 필름인 것을 특징으로 하는 편광판.

(청구항 10)

제1항에 있어서, 상기 필름 A 및 필름 B가 비누화 처리에 의해 편광자와 접합된 것을 특징으로 하는 편광판.

(청구항 11)

제1항에 있어서, 상기 필름 A 및 필름 B의 리타레이션값이 서로 다른 것을 특징으로 하는 편광판.

(청구항 12)

제1항에 있어서, 상기 필름 B가  $30\text{ nm} < R_o \leq 70\text{ nm}$ 를 만족시키는 것을 특징으로 하는 편광판.

(청구항 13)

제1항에 있어서, 상기 필름 B가  $90\text{ nm} < R_{th} \leq 200\text{ nm}$ 를 만족시키는 것을 특징으로 하는 편광판.

(청구항 14)

제1항에 있어서, 편광판의 투과 축이 그의 길이 방향에 대하여 실질적으로 평행하고, 필름 B의 지상 축이 편광판의 폭 방향에 대하여 실질적으로 평행한 것을 특징으로 하는 몰상 편광판.

(청구항 15)

제1항에 기재된 편광판을 사용하는 액정 표시 장치.

(청구항 16)

제15항에 있어서, 상기 액정 표시 장치가 멀티도메인형의 액정 표시 장치인 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

(청구항 17)

제15항에 있어서, 상기 액정 표시 장치가 수직 배향형 액정 표시 장치인 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

(청구항 18)

제15항에 있어서, 편광판 1 및 편광판 2를 가지고,

(a) 편광판 1은 이 순서대로 적층된 (i) 필름 A1, (ii) 편광자 1 및 (iii) 필름 B1을 포함하고,

편광판 2는 이 순서대로 적층된 (iv) 필름 A2, (v) 편광자 2 및 (vi) 필름 B2를 포함하며,

(b) 편광판 1, 액정 셀 및 편광판 2가 이 순서대로 적층되어 있으며,

(vii) 필름 B1은 액정 셀의 한 표면에 인접해 있고,

(viii) 필름 B2는 액정 셀의 다른 표면에 인접해 있으며;

(c) 편광판 1의 투과 축이 편광판 2의 투과 축과 실질적으로 직교하고;

(d) 필름 B1과 필름 B2가 실질적으로 동일하며;

(e) 필름 B1과 필름 B2 각각의 지상 축이 인접한 편광자의 투과 축과 대략 평행한 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

(청구항 19)

제15항에 있어서, 컬러 동화상이 표시되는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

<발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

이하, 본 발명을 실시하기 위한 최선의 형태에 대하여 상세히 설명하지만, 본 발명이 이들로 한정되는 것은 아니다.

본 발명은 편광자, 및 이 편광자의 두 표면 각각의 위에 설치된 필름 A 및 필름 B를 포함하고, 또한 하기 관계 (1) 내지 (4)를 모두 만족시키는 것을 특징으로 하는, 표시 장치의 액정 셀의 표면에 제공되는 편광판에 의해 달성된다.

(1) 필름 A 및 필름 B는 하기 수학식 1 및 수학식 2를 만족시킨다.

<수학식 1>

$$0 \leq W_b < W_a$$

<수학식 2>

$$0.1(\text{g/m}^2) < W_a \leq 3.0(\text{g/m}^2)$$

(식 중,  $W_a$ 는 필름 A 1  $\text{m}^2$ 당 함유된 자외선 흡수제 및 열화 방지제(stabilizer)의 총량( $\text{g/m}^2$ )을,  $W_b$ 는 필름 B 1  $\text{m}^2$ 당 함유된 자외선 흡수제 및 열화 방지제의 총량( $\text{g/m}^2$ )을 나타낸다.)

(2) 필름 A 및 필름 B는 하기 수학식 3 및 수학식 4를 만족시킨다.

<수학식 3>

$$0 \leq R_a < R_b$$

<수학식 4>

$$0.1(\text{g/m}^2) < R_b \leq 3.0(\text{g/m}^2)$$

(식 중,  $R_a$ 는 필름 A 1  $\text{m}^2$ 당 함유된 리타레이션 향상제량( $\text{g/m}^2$ )을,  $R_b$ 는 필름 B 1  $\text{m}^2$ 당 함유된 리타레이션 향상제량( $\text{g/m}^2$ )을 나타낸다.)

(3) 하기 수학식 5에 의해 정의되는 필름 B의  $R_o$ 가 20 nm 이상 95 nm 이하의 범위이고, 하기 수학식 6에 의해 정의되는 필름 B의  $R_{th}$ 가 70 nm 이상 400 nm 이하의 범위이며, 여기서  $R_o$ ,  $R_{th}$ 는 590 nm의 파장에서 23 °C, 55 % RH의 환경하의 리타레이션 측정값이다.

<수학식 5>

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

<수학식 6>

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

(식 중,  $n_x$ 는 필름 면내의 지상 축 방향의 굴절률이고,  $n_y$ 는 필름 면내의 진상 축 방향의 굴절률이고,  $n_z$ 는 두께 방향의 면외 굴절률(면외 굴절률이란 면에 수직인 방향, 즉 면의 두께 방향의 굴절률을 나타냄)이고,  $d$ 는 필름 B의 두께를 나타낸다.)

(4) 필름 A 및 필름 B가 셀룰로오스 아세테이트 필름이다.

본 발명에 사용되는 필름에는, 후술하는 가소제, 자외선 흡수제, 열화 방지제 및 리타레이션 향상제를 본 발명의 범위에서 이용할 수 있다.

본 발명의 편광판이 표시 셀, 특히 바람직하게는 액정 셀인 경우, 표시 셀 및 편광자의 품질을 유지하기 위해서, 필름 A에  $W_a$ (자외선 흡수제 및(또는) 열화 방지제의 양)가, 필름을 구성하는 수지에 대하여 0.1( $\text{g/m}^2$ ) 초과 3.0( $\text{g/m}^2$ ) 이하인 것이

본 발명의 목적을 달성하는 관점에서 필요하다. 보다 바람직하게는  $0.2(\text{g}/\text{m}^2)$  초과  $2.5(\text{g}/\text{m}^2)$  이하이다. 자외선 흡수제 및(또는) 열화 방지제의 양이 본 발명의 범위보다 적으면, 본 발명의 목적인 내구성의 향상이 발휘되지 않고, 자외선 흡수제 및(또는) 열화 방지제의 양이 본 발명의 범위보다 많으면, 필름의 투명성 저하에 영향을 주기 때문에 바람직하지 않다.

본 발명의 편광판에 있어서, 필름 B에 포함되는  $W_b(1 \text{ m}^2\text{당 자외선 흡수제 및(또는) 열화 방지제의 양})$ 는, 필름을 구성하는 수지에 대하여  $W_a > W_b \geq 0$ 을 만족시키는 것이고, 보다 바람직하게는  $W_a > W_b = 0$ 을 만족시키는 것이다.

이것은, 필름 A가 필름 B보다, 많은 양의 자외선 흡수제 및(또는) 열화 방지제를 하나 이상 포함함으로써, 효율적으로 편광자를 보호하고 표시 셀의 열화를 억제할 수 있기 때문이고, 이 효율화에 의해 유효하게 기능 발현이 발휘되기 때문에 낮은 비용화에도 기여할 수 있다. 필름 B에서 자외선 흡수제 및(또는) 열화 방지제의 존재는, 표시 셀의 품질 유지를 위해 본 발명의 범위에서 적절하게 제어할 수 있다.

한편, 본 발명의 편광판이 표시 셀, 특히 바람직하게는 액정 셀인 경우, 본 발명의 표시 품질의 향상을 위해, 필름 B에서의 리타레이션값이 적절하게 제어된다. 이 때문에, 후술하는 리타레이션 향상제를 본 발명의 편광판을 보호하는 필름에 첨가하는 것이, 리타레이션값의 제어에서 요구된다.

필름 B에  $R_b(1 \text{ m}^2\text{당 리타레이션 향상제량})$ 가, 필름을 구성하는 수지에 대하여  $0.1(\text{g}/\text{m}^2)$  초과  $3.0(\text{g}/\text{m}^2)$  이하인 것이 본 발명의 목적을 달성하는 관점에서 바람직하다. 보다 바람직하게는  $0.2(\text{g}/\text{m}^2)$  초과  $2.5(\text{g}/\text{m}^2)$  이하이다.

리타레이션 향상제의 양이 본 발명의 범위보다 적으면, 본 발명의 목적인 표시 품질 향상을 위한 리타레이션을 발현할 수 없고, 리타레이션 향상제량이 본 발명의 범위보다 많으면, 필름의 투명성 저하에 영향을 주기 때문에 바람직하지 않다.

본 발명의 편광판에 있어서, 필름 B에 포함되는  $R_b(1 \text{ m}^2\text{당 리타레이션 향상제량})$ 는, 필름을 구성하는 수지에 대하여  $0 \leq R_a < R_b$ 를 만족시키는 것이고, 보다 바람직하게는  $0 = R_a < R_b$ 를 만족시키는 것이다. 이것은, 리타레이션 향상제의 기능이 본 발명의 목적인 표시 품질 향상을 위해 효율적으로 이용되는 것에 기여할 수 있다.

본 발명에 따른 편광판은, 표시 장치의 관찰면의 적어도 한쪽면에 표시의 목적 설계에 따라서 사용할 수 있다. 액정 표시 장치에 있어서는, 공지된 편광판 대신에 사용할 수 있고, 표시 장치의 화상이 적어도 본 발명의 하나 이상의 편광판을 통해 표시 관찰될 때에, 본 발명의 목적을 효율적으로 발휘할 수 있다.

본 발명의 편광판에서의 필름 A 및 필름 B에 있어서, 특히 바람직하게는  $0.1(\text{g}/\text{m}^2) < (W_a + R_a) \leq 3.0(\text{g}/\text{m}^2)$ 를 만족시키고,  $0.1(\text{g}/\text{m}^2) < (W_b + R_b) \leq 3.0(\text{g}/\text{m}^2)$ 를 만족시키는 것에 있다. 이것은,  $(W_a + R_a)$  및  $(W_b + R_b)$ 가 본 발명의 범위보다 적으면, 본 발명의 목적을 발현할 수 없고,  $(W_a + R_a)$  및  $(W_b + R_b)$ 가 본 발명의 범위보다 많으면, 편광판의 습열 보존성의 열화가 현저하고, 비싼 첨가제를 다량으로 사용하기 때문에 비용적으로도 바람직하지 않다.

최초로 본 발명의 용액 유연에 있어서 인라인 연신 조작에 의해 제조되는 광학적으로 이축성인 고분자 필름에 대하여, 본 발명의 편광판에 사용되는 셀룰로오스 에스테르 필름의 제조에 대하여 설명한다.

본 발명에 사용되는 셀룰로오스 에스테르 필름의 제조 방법으로서, 셀룰로오스 에스테르를 용해 제조한 도핑액을 지지체(스테인레스 벨트 등) 상에 유연, 막 형성하고, 얻어진 필름을 지지체로부터 벗겨 내어(박리라고도 함), 그 후 일정한 잔류 용매량을 함유한 그 상태에서 폭 방향으로 장력을 걸어 연신하고, 건조 영역 중으로 반송시키면서 건조하는 용액 유연 막 형성법이 바람직하다. 이것은, 필요한 리타레이션 특성이 디스플레이 표시 영역 내에서 균일한 것이, 표시 불균일의 저감에 기여하기 때문이다.

이하, 본 발명의 제조 방법에 따른 용액 유연 막 형성법에 대하여 설명한다. 또한, 길이 방향(MD)이란 기재 반송 방향, 도핑 유연 방향을 나타내고, 폭 방향(TD)이란 필름 면내에서 길이 방향과 직교하는 방향을 나타낸다.

(1) 용해 공정: 셀룰로오스 에스테르(박편상, 파우더상 또는 과립상으로, 바람직하게는 평균 입경  $100 \mu\text{m}$  이상의 입자)에 대한 양용매를 주로 하는 유기 용매에, 용해 용기 속에서 상기 셀룰로오스 에스테르나 첨가제를 교반하면서 용해시켜, 도핑액을 형성하는 공정이다. 용해에는, 상압에서 행하는 방법, 양용매의 비점 이하에서 행하는 방법, 양용매의 비점 이상으로 가압하여 행하는 방법, 냉각 용해법으로 행하는 방법, 고압에서 행하는 방법 등 다양한 용해 방법이 있다. 용해 후 도핑액을 여과재로 여과하고, 탈포하여 펌프로 다음 공정으로 보낸다.

상기 도핑액이란, 셀룰로오스 에스테르와 후술하는 첨가제를 유기 용매에 용해시킨 용액이다.

본 발명에 사용되는 셀룰로오스 에스테르의 원료의 셀룰로오스로서는 특별히 한정되지 않지만, 면화 린터, 목재 펄프, 케나프(kenaf) 등을 예로 들 수 있다. 또한 이들로부터 얻어진 셀룰로오스 에스테르는 각각 임의의 비율로 혼합 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 셀룰로오스 에스테르는, 셀룰로오스 원료의 아실화제가 산 무수물(아세트산 무수물)인 경우에는, 아세트산과 같은 유기 산이나 메틸렌 클로라이드 등의 유기 용매를 이용하고, 황산과 같은 양성자성 촉매를 이용하여 반응이 행해진다.

아실화제가 산 클로라이드( $\text{CH}_3\text{COCl}$ )인 경우에는, 촉매로서 아민과 같은 염기성 화합물을 이용하여 반응이 행해진다. 구체적으로는 일본 특허 공개 (평)10-45804호 공보에 기재된 방법을 참고로 하여 합성할 수 있다.

셀룰로오스 에스테르는 아실기가 셀룰로오스 분자의 수산기에 반응한다. 셀룰로오스 분자는 글루코오스 단위가 다수 연결된 것으로 이루어져 있고, 글루코오스 단위에 3개의 수산기가 있다. 이 3개의 수산기에 아실기가 유도된 수를 치환도라 한다. 예를 들면, 셀룰로오스 아세테이트는 글루코오스 단위의 3개의 수산기 모두에 아세틸기가 결합되어 있는 경우, 치환도는 3.0이라 정의된다.

아실기의 치환도의 측정 방법은 ASTM-D817-96에 준하여 측정할 수 있다.

본 발명에 사용되는 셀룰로오스 에스테르의 수평균 분자량은 60000 내지 300000인 범위가, 얻어지는 필름의 기계적 강도가 강하여 바람직하다. 70000 내지 200000인 것이 더욱 바람직하게 이용된다.

셀룰로오스 에스테르의 수평균 분자량은 하기와 같이 측정할 수 있다. 고성능 액체 크로마토그래피에 의해 하기 조건에서 측정한다.

용매: 아세톤

컬럼: MPW×1(도소(주) 제조)

시료 농도: 0.2(질량/용량)%

유량: 1.0 ml/분

시료 주입량: 300  $\mu$ l

표준 시료: 폴리메타크릴산 메틸

온도: 23  $^{\circ}$ C

또한, 셀룰로오스 아세테이트로서는 산화도가 59.0 내지 61.5 %인 것이 바람직하게 사용된다. 산화도란 셀룰로오스 단위 질량당 결합 아세트산량을 의미하고, ASTM-D817-91에서의 아세틸화도의 측정 및 계산에 따른다.

셀룰로오스 아세테이트를 필름으로 만든 경우, 광학 특성이 요구되는 값으로 만족스럽지 않은 경우, 막 형성 조건으로서 두께, 온도, 연신 비율, 또한 리타데이션을 조정하기 위한 첨가제를 이용할 수 있다.

<리타데이션 향상제>

리타데이션을 조절하기 위해서 첨가하는 화합물은, 유럽 특허 911,656A2호 명세서에 기재된 것과 같이, 2개 이상의 방향족환을 갖는 방향족 화합물을 사용할 수 있다.

또한, 2종류 이상의 방향족 화합물을 병용할 수도 있다. 상기 방향족 화합물의 방향족환에는, 방향족 탄화수소환에 부가적으로 방향족성 헤테로환을 포함한다. 방향족성 헤테로환인 것이 특히 바람직하고, 방향족성 헤테로환은 일반적으로, 불포화 헤테로환이다. 그 중에서도 1,3,5-트리아진환이 특히 바람직하다.

방향족 화합물이 갖는 방향족환의 수는 2 내지 20인 것이 바람직하고, 2 내지 12인 것이 보다 바람직하며, 2 내지 8인 것이 더욱 바람직하고, 3 내지 6인 것이 가장 바람직하다. 2개의 방향족환의 결합 관계는, (a) 축합환을 형성하는 경우, (b) 단일 결합으로 직결하는 경우 및 (c) 연결기를 통해 결합하는 경우로 분류될 수 있다(방향족환으로 인해 스피로 결합은 형성할 수 없음). 결합 관계는 (a) 내지 (c) 중 어느 것일 수도 있다.

(a)의 축합환(2개 이상의 방향족환의 축합환)의 예에는 인덴환, 나프탈렌환, 아줄렌환, 플루오렌환, 페난트렌환, 안트라센환, 아세나프틸렌환, 나프타센환, 피렌환, 인돌환, 이소인돌환, 벤조푸란환, 벤조티오펜환, 인돌리진환, 벤조옥사졸환, 벤조티아졸환, 벤조이미다졸환, 벤조트리아졸환, 푸린환, 이다졸환, 크로멘환, 퀴놀린환, 이소퀴놀린환, 퀴놀리딘환, 퀴나졸린환, 신놀린환, 퀴녹살린환, 프탈라진환, 프테리딘환, 카르바졸환, 아크리딘환, 페난트리딘환, 크산텐환, 페나진환, 페노티아진환, 페녹사티인환, 페녹사진환 및 티안트렌환이 포함된다. 나프탈렌환, 아줄렌환, 인돌환, 벤조옥사졸환, 벤조티아졸환, 벤조이미다졸환, 벤조트리아졸환 및 퀴놀린환이 바람직하다.

(b)의 단일 결합은, 2개의 방향족환의 탄소 원자간의 결합인 것이 바람직하다. 2개 이상의 단일 결합으로 2개의 방향족환을 결합하고, 2개의 방향족환 사이에 지방족환 또는 비방향족성 복소환을 형성할 수도 있다.

(c)의 연결기도 2개의 방향족환의 탄소 원자와 결합하는 것이 바람직하다. 연결기는 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, -CO-, -O-, -NH-, -S- 또는 이들의 조합인 것이 바람직하다. 조합으로 이루어지는 연결기의 예를 이하에 나타낸다. 또한, 이하의 연결기의 예의 좌우 관계는 반대로 될 수도 있다.

-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-.



방향족환 및 연결기는 치환기를 가질 수도 있다. 치환기의 예에는 할로젠 원자(F, Cl, Br, I), 히드록실, 카르복실, 시아노, 아미노, 니트로, 술포, 카르바모일, 술포아모일, 우레이도, 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 우레이도기 및 비방향족성 복소환기가 포함된다.

알킬기의 탄소 원자수는 1 내지 8인 것이 바람직하다. 환상 알킬기보다 채상 알킬기인 것이 바람직하고, 직쇄상 알킬기가 특히 바람직하다. 알킬기는 또한 치환기(예를 들면 히드록시, 카르복시, 알콕시기, 알킬 치환 아미노기)를 가질 수도 있다. 알킬기의 (치환 알킬기를 포함함) 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 알케닐기보다 채상 알케닐기인 것이 바람직하고, 직쇄상 알케닐기가 특히 바람직하다. 알케닐기는 또한 치환기를 가질 수도 있다. 알케닐기의 예에는 비닐, 알릴 및 1-헥세닐이 포함된다. 알키닐기의 탄소 원자수는 2 내지 8인 것이 바람직하다. 환상 알키닐기보다 채상 알키닐기인 것이 바람직하고, 직쇄상 알키닐기가 특히 바람직하다. 알키닐기는 또한 치환기를 가질 수도 있다. 알키닐기의 예에는 에틸닐, 1-부틸닐 및 1-헥시닐이 포함된다.

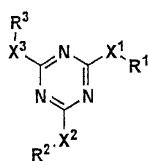
지방족 아실기의 탄소 원자수는 1 내지 10인 것이 바람직하다. 지방족 아실기의 예에는 아세틸, 프로파노일 및 부타노일이 포함된다. 지방족 아실옥시기의 탄소 원자수는 1 내지 10인 것이 바람직하다. 지방족 아실옥시기의 예에는 아세톡시가 포함된다. 알콕시기의 탄소 원자수는 1 내지 8인 것이 바람직하다. 알콕시기는 또한 치환기(예를 들면 알콕시기)를 가질 수도 있다. 알콕시기의 (치환 알콕시기를 포함함) 예에는 메톡시, 에톡시, 부톡시 및 메톡시에톡시가 포함된다. 알콕시카르보닐기의 탄소 원자수는 2 내지 10인 것이 바람직하다. 알콕시카르보닐기의 예에는 메톡시카르보닐 및 에톡시카르보닐이 포함된다. 알콕시카르보닐아미노기의 탄소 원자수는 2 내지 10인 것이 바람직하다. 알콕시카르보닐아미노기의 예에는 메톡시카르보닐아미노 및 에톡시카르보닐아미노가 포함된다.

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 디에틸 카르바모일이 포함된다. 지방족 치환 술포아모일기의 탄소 원자수는 1 내지 8인 것이 바람직하다. 지방족 치환 술포아모일기의 예에는 메틸술포아모일 및 디에틸술포아모일이 포함된다. 지방족 치환 우레이도기의 탄소 원자수는 2 내지 10인 것이 바람직하다. 지방족 치환 우레이도기의 예에는 메틸우레이도가 포함된다. 비방향족성 복소환기의 예에는 피페리디노 및 모르폴리노가 포함된다.

리타데이션 향상제의 분자량은 300 이상 800 이하인 것이 바람직하다. 이것은, 사용시 및 편광판 가공에서의 유출 억제에 관점에서 임의로 분자 구조의 극성을 선택할 수 있다.

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

화학식 1



화학식 1에서  $X^1$ 은 단일 결합,  $-NR_4-$ ,  $-O-$  또는  $-S-$ 이고;  $X^2$ 은 단일 결합,  $-NR_5-$ ,  $-O-$  또는  $-S-$ 이고;  $X^3$ 은 단일 결합,  $-NR_6-$ ,  $-O-$  또는  $-S-$ 이고;  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 복소환기이고; 또한  $R_4$ ,  $R_5$  및  $R_6$ 은 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 복소환기이다. 화학식 1로 표시되는 화합물은 멜라민 화합물인 것이 특히 바람직하다.

멜라민 화합물로서는, 화학식 1에서  $X^1$ ,  $X^2$  및  $X^3$ 이 각각  $-NR_4-$ ,  $-NR_5-$  및  $-NR_6-$ 이거나, 또는  $X^1$ ,  $X^2$  및  $X^3$ 이 단일 결합이고,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 이 질소 원자에 유리 원자를 갖는 복소환기이다.  $-X^1-R^1$ ,  $-X^2-R^2$  및  $-X^3-R^3$ 은 동일한 치환기인 것이 바람직하다.  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 아릴기인 것이 특히 바람직하다.  $R_4$ ,  $R_5$  및  $R_6$ 은 수소 원자인 것이 특히 바람직하다.

상기 알킬기는 환상 알킬기보다 채상 알킬기인 것이 바람직하다. 분지를 갖는 채상 알킬기보다 직쇄상 알킬기인 것이 바람직하다.

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

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

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

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

치환기의 구체예로서는, 예를 들면 할로젠 원자, 히드록실, 시아노, 니트로, 카르복실, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 아릴옥시기, 아실옥시기, 알콕시카르보닐기, 알케닐옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 술폰모일기, 알킬 치환 술폰모일기, 알케닐 치환 술폰모일기, 아릴 치환 술폰모일기, 술폰아미드기, 카르바모일기, 알킬 치환 카르바모일기, 알케닐 치환 카르바모일기, 아릴 치환 카르바모일기, 아미드기, 알킬티오기, 알케닐티오기, 아릴티오기 및 아실기가 포함된다. 상기 알킬기는 상술한 알킬기와 동일한 의미이다.

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

상기 알케닐기는 상술한 알케닐기와 동일한 의미이다.

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

상기 아릴기의 구체예로서는, 예를 들면 페닐,  $\alpha$ -나프틸,  $\beta$ -나프틸, 4-메톡시페닐, 3,4-디메톡시페닐, 4-옥틸옥시페닐 또는 4-도데실옥시페닐 등의 각 기를 들 수 있다.

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

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

방향족성을 갖는 복소환기 중의 복소환으로서, 일반적으로 불포화 복소환이고, 바람직하게는 최다의 이중 결합을 갖는 복소환이다. 복소환은 5원 환, 6원 환 또는 7원 환인 것이 바람직하고, 5원 환 또는 6원 환인 것이 더욱 바람직하며, 6원 환인 것이 가장 바람직하다.

복소환 중의 헤테로 원자는 N, S 또는 O 등의 각 원자인 것이 바람직하고, N 원자인 것이 특히 바람직하다.

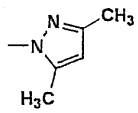
방향족성을 갖는 복소환으로서, 피리딘환(복소환기로서는, 예를 들면 2-피리딜 또는 4-피리딜 등의 각 기)이 특히 바람직하다. 복소환기는 치환기를 가질 수도 있다. 복소환기의 치환기의 예는, 상기 아릴 부분의 치환기의 예와 동일하다.

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

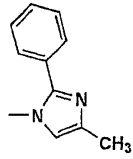
또한, 복소환기 중의 헤테로 원자는 질소 원자 이외의 헤테로 원자(예를 들면 O 원자, S 원자)를 가질 수도 있다. 복소환기는 치환기를 가질 수도 있다. 복소환기의 치환기의 구체예는 상기 아릴 부분의 치환기의 구체예와 동일한 의미이다.

이하, 질소 원자에 유리 원자가를 갖는 복소환기의 구체예를 나타낸다.

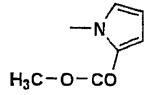
(Hc-1)



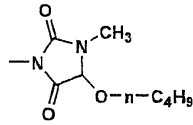
(Hc-2)



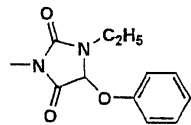
(Hc-3)



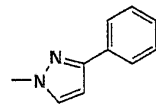
(Hc-4)



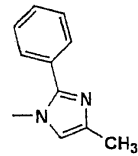
(Hc-5)



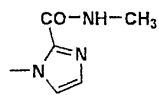
(Hc-6)



(Hc-7)



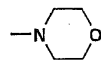
(Hc-8)



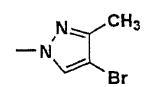
(Hc-9)



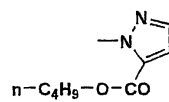
(Hc-10)



(Hc-11)



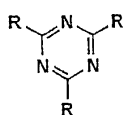
(Hc-12)



이하, 1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물의 구체예를 나타낸다.

또한, 이하에 나타내는 복수의 R은 동일한 기를 나타낸다.

(1)~(12)



(1) 부틸

(2) 2-메톡시-2-에톡시에틸

(3) 5-운데세닐

(4) 페닐

(5) 4-에톡시카르보닐페닐

(6) 4-부톡시페닐

(7) p-비페닐릴

(8) 4-피리딜

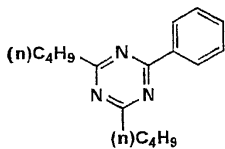
(9) 2-나프틸

(10) 2-메틸페닐

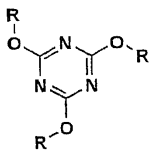
(11) 3,4-디메톡시페닐

(12) 2-푸릴

(13)



(14)~(79)



(14) 페닐

(15) 3-에톡시카르보닐페닐

(16) 3-부톡시페닐

(17) m-비페닐릴

(18) 3-페닐티오페닐

(19) 3-클로로페닐

(20) 3-벤조일페닐

(21) 3-아세톡시페닐

(22) 3-벤조일옥시페닐

(23) 3-페녹시카르보닐페닐

(24) 3-메톡시페닐

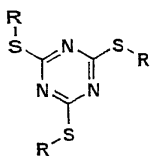
(25) 3-아닐리노페닐

(26) 3-이소부틸릴아미노페닐

(27) 3-페녹시카르보닐아미노페닐

- (28) 3-(3-에틸우레이도)페닐
- (29) 3-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- (30) 3-메틸페닐
- (31) 3-페녹시페닐
- (32) 3-히드록시페닐
- (33) 4-에톡시카르보닐페닐
- (34) 4-부톡시페닐
- (35) p-비페닐릴
- (36) 4-페닐티오페닐
- (37) 4-클로로페닐
- (38) 4-벤조일페닐
- (39) 4-아세톡시페닐
- (40) 4-벤조일옥시페닐
- (41) 4-페녹시카르보닐페닐
- (42) 4-메톡시페닐
- (43) 4-아닐리노페닐
- (44) 4-이소부티릴아미노페닐
- (45) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- (46) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- (47) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- (48) 4-메틸페닐
- (49) 4-페녹시페닐
- (50) 4-히드록시페닐
- (51) 3,4-디에톡시카르보닐페닐
- (52) 3,4-디부톡시페닐
- (53) 3,4-디페닐페닐
- (54) 3,4-디페닐티오페닐
- (55) 3,4-디클로로페닐
- (56) 3,4-디벤조일페닐
- (57) 3,4-디아세톡시페닐
- (58) 3,4-디벤조일옥시페닐

- (59) 3,4-디페녹시카르보닐페닐
- (60) 3,4-디메톡시페닐
- (61) 3,4-디아닐리노페닐
- (62) 3,4-디메틸페닐
- (63) 3,4-디페녹시페닐
- (64) 3,4-디히드록시페닐
- (65) 2-나프틸
- (66) 3,4,5-트리에톡시카르보닐페닐
- (67) 3,4,5-트리부톡시페닐
- (68) 3,4,5-트리페닐페닐
- (69) 3,4,5-트리페닐티오페닐
- (70) 3,4,5-트리클로로페닐
- (71) 3,4,5-트리벤조일페닐
- (72) 3,4,5-트리아세톡시페닐
- (73) 3,4,5-트리벤조일옥시페닐
- (74) 3,4,5-트리페녹시카르보닐페닐
- (75) 3,4,5-트리메톡시페닐
- (76) 3,4,5-트리아닐리노페닐
- (77) 3,4,5-트리메틸페닐
- (78) 3,4,5-트리페녹시페닐
- (79) 3,4,5-트리히드록시페닐
- (80)~(145)

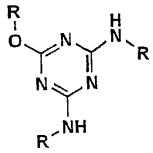


- (80) 페닐
- (81) 3-에톡시카르보닐페닐
- (82) 3-부톡시페닐
- (83) m-비페닐릴
- (84) 3-페닐티오페닐
- (85) 3-클로로페닐

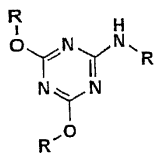
- (86) 3-벤조일페닐
- (87) 3-아세톡시페닐
- (88) 3-벤조일옥시페닐
- (89) 3-페녹시카르보닐페닐
- (90) 3-메톡시페닐
- (91) 3-아닐리노페닐
- (92) 3-이소부티릴아미노페닐
- (93) 3-페녹시카르보닐아미노페닐
- (94) 3-(3-에틸우레이도)페닐
- (95) 3-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- (96) 3-메틸페닐
- (97) 3-페녹시페닐
- (98) 3-히드록시페닐
- (99) 4-에톡시카르보닐페닐
- (100) 4-부톡시페닐
- (101) p-비페닐릴
- (102) 4-페닐티오페닐
- (103) 4-클로로페닐
- (104) 4-벤조일페닐
- (105) 4-아세톡시페닐
- (106) 4-벤조일옥시페닐
- (107) 4-페녹시카르보닐페닐
- (108) 4-메톡시페닐
- (109) 4-아닐리노페닐
- (110) 4-이소부티릴아미노페닐
- (111) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- (112) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- (113) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- (114) 4-메틸페닐
- (115) 4-페녹시페닐
- (116) 4-히드록시페닐

- (117) 3,4-디에톡시카르보닐페닐
- (118) 3,4-디부톡시페닐
- (119) 3,4-디페닐페닐
- (120) 3,4-디페닐티오페닐
- (121) 3,4-디클로로페닐
- (122) 3,4-디벤조일페닐
- (123) 3,4-디아세톡시페닐
- (124) 3,4-디벤조일옥시페닐
- (125) 3,4-디페녹시카르보닐페닐
- (126) 3,4-디메톡시페닐
- (127) 3,4-디아닐리노페닐
- (128) 3,4-디메틸페닐
- (129) 3,4-디페녹시페닐
- (130) 3,4-디히드록시페닐
- (131) 2-나프틸
- (132) 3,4,5-트리에톡시카르보닐페닐
- (133) 3,4,5-트리부톡시페닐
- (134) 3,4,5-트리페닐페닐
- (135) 3,4,5-트리페닐티오페닐
- (136) 3,4,5-트리클로로페닐
- (137) 3,4,5-트리벤조일페닐
- (138) 3,4,5-트리아세톡시페닐
- (139) 3,4,5-트리벤조일옥시페닐
- (140) 3,4,5-트리페녹시카르보닐페닐
- (141) 3,4,5-트리메톡시페닐
- (142) 3,4,5-트리아닐리노페닐
- (143) 3,4,5-트리메틸페닐
- (144) 3,4,5-트리페녹시페닐
- (145) 3,4,5-트리히드록시페닐
- (146)~(164)





- (146) 페닐
- (147) 4-에톡시카르보닐페닐
- (148) 4-부톡시페닐
- (149) p-비페닐릴
- (150) 4-페닐티오페닐
- (151) 4-클로로페닐
- (152) 4-벤조일페닐
- (153) 4-아세톡시페닐
- (154) 4-벤조일옥시페닐
- (155) 4-페녹시카르보닐페닐
- (156) 4-메톡시페닐
- (157) 4-아닐리노페닐
- (158) 4-이소부틸릴아미노페닐
- (159) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- (160) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- (161) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- (162) 4-메틸페닐
- (163) 4-페녹시페닐
- (164) 4-히드록시페닐
- (165)~(183)



- (165) 페닐
- (166) 4-에톡시카르보닐페닐
- (167) 4-부톡시페닐
- (168) p-비페닐릴

- (169) 4-페닐티오펜
- (170) 4-클로로페닐
- (171) 4-벤조일페닐
- (172) 4-아세톡시페닐
- (173) 4-벤조일옥시페닐
- (174) 4-페녹시카르보닐페닐
- (175) 4-메톡시페닐
- (176) 4-아닐리노페닐
- (177) 4-이소부틸릴아미노페닐
- (178) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- (179) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- (180) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- (181) 4-메틸페닐
- (182) 4-페녹시페닐
- (183) 4-히드록시페닐
- (184)~(202)



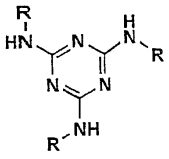
- (184) 페닐
- (185) 4-에톡시카르보닐페닐
- (186) 4-부톡시페닐
- (187) p-비페닐릴
- (188) 4-페닐티오펜
- (189) 4-클로로페닐
- (190) 4-벤조일페닐
- (191) 4-아세톡시페닐
- (192) 4-벤조일옥시페닐
- (193) 4-페녹시카르보닐페닐
- (194) 4-메톡시페닐

- (195) 4-아닐리노페닐
- (196) 4-이소부티릴아미노페닐
- (197) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- (198) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- (199) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- (200) 4-메틸페닐
- (201) 4-페녹시페닐
- (202) 4-히드록시페닐
- (203)~(221)



- (203) 페닐
- (204) 4-에톡시카르보닐페닐
- (205) 4-부톡시페닐
- (206) p-비페닐릴
- (207) 4-페닐티오페닐
- (208) 4-클로로페닐
- (209) 4-벤조일페닐
- (210) 4-아세톡시페닐
- (211) 4-벤조일옥시페닐
- (212) 4-페녹시카르보닐페닐
- (213) 4-메톡시페닐
- (214) 4-아닐리노페닐
- (215) 4-이소부티릴아미노페닐
- (216) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- (217) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- (218) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- (219) 4-메틸페닐
- (220) 4-페녹시페닐
- (221) 4-히드록시페닐

(222)~(419)



(222) 페닐

(223) 4-부틸페닐

(224) 4-(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐

(225) 4-(5-노네닐)페닐

(226) p-비페닐릴

(227) 4-에톡시카르보닐페닐

(228) 4-부톡시페닐

(229) 4-메틸페닐

(230) 4-클로로페닐

(231) 4-페닐티오페닐

(232) 4-벤조일페닐

(233) 4-아세톡시페닐

(234) 4-벤조일옥시페닐

(235) 4-페녹시카르보닐페닐

(236) 4-메톡시페닐

(237) 4-아닐리노페닐

(238) 4-이소부틸릴아미노페닐

(239) 4-페녹시카르보닐아미노페닐

(240) 4-(3-에틸우레이도)페닐

(241) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐

(242) 4-페녹시페닐

(243) 4-히드록시페닐

(244) 3-부틸페닐

(245) 3-(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐

(246) 3-(5-노네닐)페닐

(247) m-비페닐릴

(248) 3-에톡시카르보닐페닐

- (249) 3-부톡시페닐
- (250) 3-메틸페닐
- (251) 3-클로로페닐
- (252) 3-페닐티오페닐
- (253) 3-벤조일페닐
- (254) 3-아세톡시페닐
- (255) 3-벤조일옥시페닐
- (256) 3-페녹시카르보닐페닐
- (257) 3-메톡시페닐
- (258) 3-아닐리노페닐
- (259) 3-이소부티릴아미노페닐
- (260) 3-페녹시카르보닐아미노페닐
- (261) 3-(3-에틸우레이도)페닐
- (262) 3-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- (263) 3-페녹시페닐
- (264) 3-히드록시페닐
- (265) 2-부틸페닐
- (266) 2-(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- (267) 2-(5-노네닐)페닐
- (268) o-비페닐릴
- (269) 2-에톡시카르보닐페닐
- (270) 2-부톡시페닐
- (271) 2-메틸페닐
- (272) 2-클로로페닐
- (273) 2-페닐티오페닐
- (274) 2-벤조일페닐
- (275) 2-아세톡시페닐
- (276) 2-벤조일옥시페닐
- (277) 2-페녹시카르보닐페닐
- (278) 2-메톡시페닐
- (279) 2-아닐리노페닐

- (280) 2-이소부티릴아미노페닐
- (281) 2-페녹시카르보닐아미노페닐
- (282) 2-(3-에틸우레이도)페닐
- (283) 2-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- (284) 2-페녹시페닐
- (285) 2-히드록시페닐
- (286) 3,4-디부틸페닐
- (287) 3,4-디(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- (288) 3,4-디페닐페닐
- (289) 3,4-디에톡시카르보닐페닐
- (290) 3,4-디도데실옥시페닐
- (291) 3,4-디메틸페닐
- (292) 3,4-디클로로페닐
- (293) 3,4-디벤조일페닐
- (294) 3,4-디아세톡시페닐
- (295) 3,4-디메톡시페닐
- (296) 3,4-디-N-메틸아미노페닐
- (297) 3,4-디이소부티릴아미노페닐
- (298) 3,4-디페녹시페닐
- (299) 3,4-디히드록시페닐
- (300) 3,5-디부틸페닐
- (301) 3,5-디(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- (302) 3,5-디페닐페닐
- (303) 3,5-디에톡시카르보닐페닐
- (304) 3,5-디도데실옥시페닐
- (305) 3,5-디메틸페닐
- (306) 3,5-디클로로페닐
- (307) 3,5-디벤조일페닐
- (308) 3,5-디아세톡시페닐
- (309) 3,5-디메톡시페닐
- (310) 3,5-디-N-메틸아미노페닐

- (311) 3,5-다이소부티릴아미노페닐
- (312) 3,5-디페녹시페닐
- (313) 3,5-디히드록시페닐
- (314) 2,4-디부틸페닐
- (315) 2,4-디(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- (316) 2,4-디페닐페닐
- (317) 2,4-디에톡시카르보닐페닐
- (318) 2,4-디도데실옥시페닐
- (319) 2,4-디메틸페닐
- (320) 2,4-디클로로페닐
- (321) 2,4-디벤조일페닐
- (322) 2,4-디아세톡시페닐
- (323) 2,4-디메톡시페닐
- (324) 2,4-디-N-메틸아미노페닐
- (325) 2,4-다이소부티릴아미노페닐
- (326) 2,4-디페녹시페닐
- (327) 2,4-디히드록시페닐
- (328) 2,3-디부틸페닐
- (329) 2,3-디(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- (330) 2,3-디페닐페닐
- (331) 2,3-디에톡시카르보닐페닐
- (332) 2,3-디도데실옥시페닐
- (333) 2,3-디메틸페닐
- (334) 2,3-디클로로페닐
- (335) 2,3-디벤조일페닐
- (336) 2,3-디아세톡시페닐
- (337) 2,3-디메톡시페닐
- (338) 2,3-디-N-메틸아미노페닐
- (339) 2,3-다이소부티릴아미노페닐
- (340) 2,3-디페녹시페닐
- (341) 2,3-디히드록시페닐

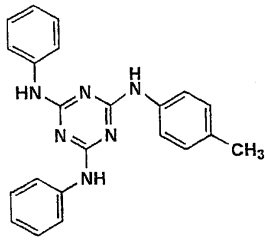
- (342) 2,6-디부틸페닐
- (343) 2,6-디(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- (344) 2,6-디페닐페닐
- (345) 2,6-디에톡시카르보닐페닐
- (346) 2,6-디도데실옥시페닐
- (347) 2,6-디메틸페닐
- (348) 2,6-디클로로페닐
- (349) 2,6-디벤조일페닐
- (350) 2,6-디아세톡시페닐
- (351) 2,6-디메톡시페닐
- (352) 2,6-디-N-메틸아미노페닐
- (353) 2,6-디이소부티릴아미노페닐
- (354) 2,6-디페녹시페닐
- (355) 2,6-디히드록시페닐
- (356) 3,4,5-트리부틸페닐
- (357) 3,4,5-트리(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- (358) 3,4,5-트리페닐페닐
- (359) 3,4,5-트리에톡시카르보닐페닐
- (360) 3,4,5-트리도데실옥시페닐
- (361) 3,4,5-트리메틸페닐
- (362) 3,4,5-트리클로로페닐
- (363) 3,4,5-트리벤조일페닐
- (364) 3,4,5-트리아세톡시페닐
- (365) 3,4,5-트리메톡시페닐
- (366) 3,4,5-트리-N-메틸아미노페닐
- (367) 3,4,5-트리아이소부티릴아미노페닐
- (368) 3,4,5-트리페녹시페닐
- (369) 3,4,5-트리아히드록시페닐
- (370) 2,4,6-트리부틸페닐
- (371) 2,4,6-트리(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- (372) 2,4,6-트리페닐페닐



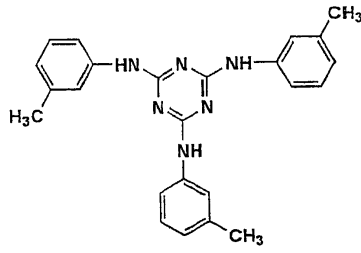
- (373) 2,4,6-트리에톡시카르보닐페닐
- (374) 2,4,6-트리로데실옥시페닐
- (375) 2,4,6-트리메틸페닐
- (376) 2,4,6-트리클로로페닐
- (377) 2,4,6-트리벤조일페닐
- (378) 2,4,6-트리아세톡시페닐
- (379) 2,4,6-트리메톡시페닐
- (380) 2,4,6-트리-N-메틸아미노페닐
- (381) 2,4,6-트리아소부틸아미노페닐
- (382) 2,4,6-트리페녹시페닐
- (383) 2,4,6-트리히드록시페닐
- (384) 펜타플루오로페닐
- (385) 펜타클로로페닐
- (386) 펜타메톡시페닐
- (387) 6-N-메틸술파모일-8-메톡시-2-나프틸
- (388) 5-N-메틸술파모일-2-나프틸
- (389) 6-N-페닐술파모일-2-나프틸
- (390) 5-에톡시-7-N-메틸술파모일-2-나프틸
- (391) 3-메톡시-2-나프틸
- (392) 1-에톡시-2-나프틸
- (393) 6-N-페닐술파모일-8-메톡시-2-나프틸
- (394) 5-메톡시-7-N-페닐술파모일-2-나프틸
- (395) 1-(4-메틸페닐)-2-나프틸
- (396) 6,8-디-N-메틸술파모일-2-나프틸
- (397) 6-N-2-아세톡시에틸술파모일-8-메톡시-2-나프틸
- (398) 5-아세톡시-7-N-페닐술파모일-2-나프틸
- (399) 3-벤조일옥시-2-나프틸
- (400) 5-아세틸아미노-1-나프틸
- (401) 2-메톡시-1-나프틸
- (402) 4-페녹시-1-나프틸
- (403) 5-N-메틸술파모일-1-나프틸

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

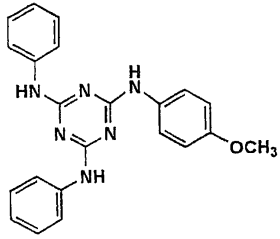
(420)



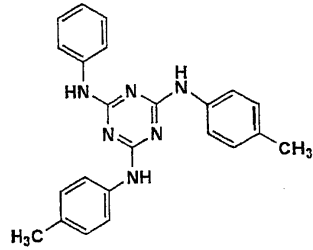
(420' )



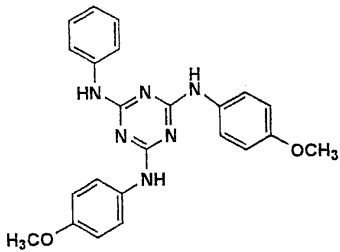
(421)



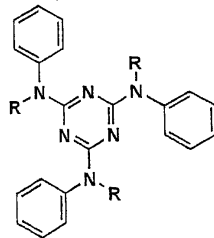
(422)



(423)



(424)~(426)

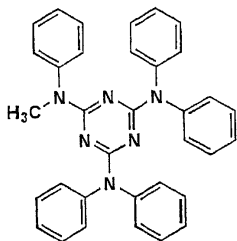


(424) 메틸

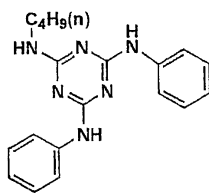
(425) 페닐

(426) 부틸

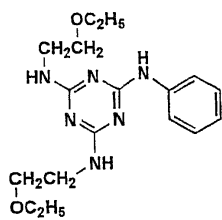
(427)



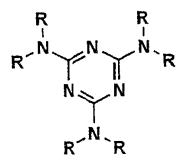
(428)



(429)



(430)~(437)



(430) 메틸

(431) 에틸

(432) 부틸

(433) 옥틸

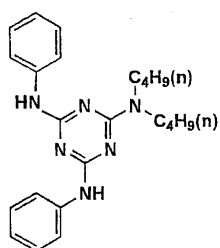
(434) 도데실

(435) 2-부톡시 2-에톡시에틸

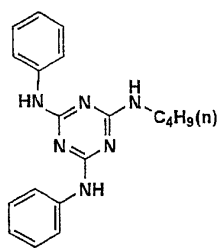
(436) 벤질

(437) 4-메톡시벤질

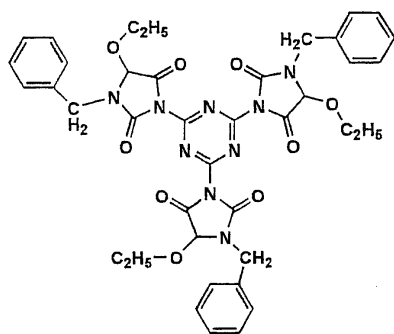
(438)



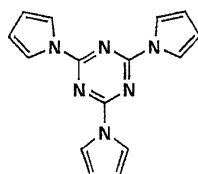
(439)



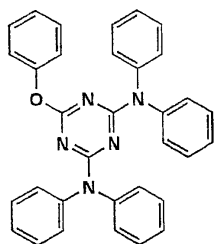
(440)



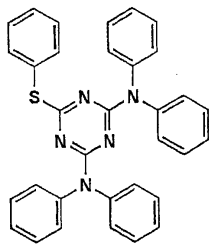
(441)



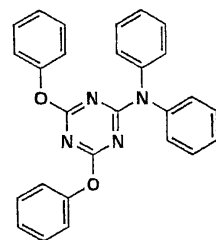
(442)



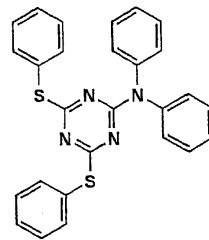
(443)



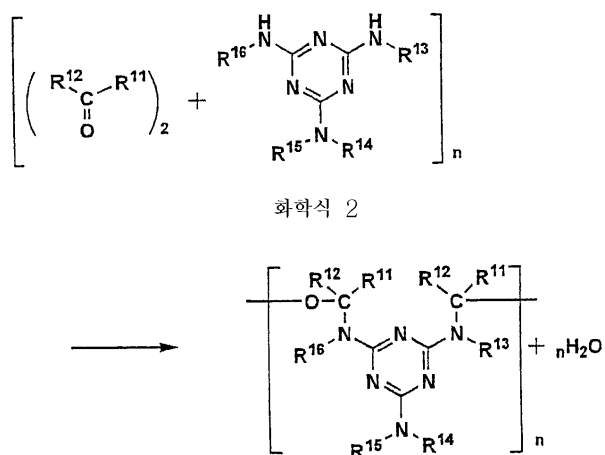
(444)



(445)



본 발명에서는 1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물로서 멜라민 중합체를 이용할 수도 있다. 멜라민 중합체는 하기 화학식 2로 표시되는 멜라민 화합물과 카르보닐 화합물과의 중합 반응에 의해 합성하는 것이 바람직하다.



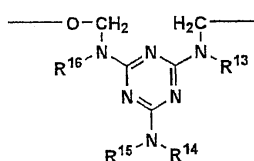
상기 합성 반응식에 있어서,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  및  $R^{16}$ 은 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 복소환기이다.

상기 알킬기, 알케닐기, 아릴기 및 복소환기 및 이들의 치환기는 상기 화학식 1에서 설명한 각 기, 이들의 치환기와 동일한 의미이다.

멜라민 화합물과 카르보닐 화합물과의 중합 반응은, 통상의 멜라민 수지(예를 들면 멜라민 포름알데히드 수지 등)의 합성 방법과 동일하다. 또한, 시판되는 멜라민 중합체(멜라민 수지)를 이용할 수도 있다.

멜라민 중합체의 분자량은 2천 내지 40만인 것이 바람직하다. 멜라민 중합체의 반복 단위의 구체예를 이하에 나타낸다.

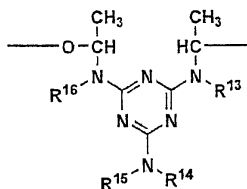
(MP-1)~(MP-50)



MP-1 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH  
 MP-2 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-3 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-4 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-5 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>  
 MP-6 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>NHCO (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>  
 CH<sub>3</sub>  
 MP-7 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-8 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-9 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-10 : R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-11 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-12 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH  
 MP-13 : R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH  
 MP-14 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-15 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-16 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-17 : R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-18 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-19 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH  
 MP-20 : R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH  
 MP-21 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-22 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-23 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-24 : R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

MP-25 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-26 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH  
 MP-27 : R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH  
 MP-28 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-29 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH  
 MP-30 : R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-31 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-32 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-33 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-34 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH  
 MP-35 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-36 : R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-37 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-38 : R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ; R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH  
 MP-39 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>  
 MP-40 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub> ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-41 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub> ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-42 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>  
 MP-43 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub> ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-44 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ; R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>  
 MP-45 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub> ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>  
 MP-46 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub> ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>  
 MP-47 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub> ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub> ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-48 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub> ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>  
 MP-49 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub> ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>  
 MP-50 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub> ; R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>

(MP-51)~(MP-100)

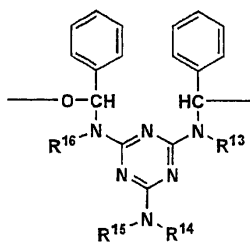


MP-5 1 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH  
 MP-5 2 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-5 3 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-5 4 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-5 5 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>  
 MP-5 6 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>NHCO (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>  
 MP-5 7 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-5 8 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-5 9 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OH; R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-6 0 : R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-6 1 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-6 2 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH  
 MP-6 3 : R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH  
 MP-6 4 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-6 5 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-6 6 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OH; R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-6 7 : R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-6 8 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-6 9 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH  
 MP-7 0 : R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH  
 MP-7 1 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-7 2 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-7 3 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OH; R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-7 4 : R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-7 5 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-7 6 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH  
 MP-7 7 : R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH  
 MP-7 8 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OH; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-7 9 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OH; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH  
 MP-8 0 : R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-8 1 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>



MP-82 : R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
H<sub>9</sub>  
MP-83 : R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
H<sub>9</sub>  
MP-84 : R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
H<sub>3</sub>  
MP-85 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
H<sub>9</sub>  
MP-86 : R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
H<sub>9</sub>  
MP-87 : R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
H<sub>9</sub>  
MP-88 : R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>OH  
H  
MP-89 : R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>  
MP-90 : R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
2;  
MP-91 : R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
H  
MP-92 : R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>  
MP-93 : R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
2;  
MP-94 : R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>  
MP-95 : R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>  
MP-96 : R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>  
MP-97 : R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
MP-98 : R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>  
MP-99 : R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>  
MP-100 : R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>

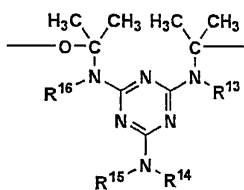
(MP-101)~(MP-150)



MP-101: R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>OH  
 MP-102: R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-103: R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-104: R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-105: R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>  
 MP-106: R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>  
 MP-107: R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-108: R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-109: R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-110: R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-111: R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-112: R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>OH  
 MP-113: R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>OH  
 MP-114: R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-115: R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-116: R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-117: R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-118: R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-119: R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>OH  
 MP-120: R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>OH  
 MP-121: R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-122: R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-123: R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-124: R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-125: R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-126: R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>OH  
 MP-127: R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>OH  
 MP-128: R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-129: R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-130: R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

MP-131:  $R^{13}$ :  $CH_2OH$ ;  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ :  $CH_2OCH_3$ ;  $R^{16}$ :  $CH_2O-n-C_4H_9$   
 MP-132:  $R^{13}$ :  $CH_2OH$ ;  $R^{14}$ ,  $R^{16}$ :  $CH_2OCH_3$ ;  $R^{15}$ :  $CH_2O-n-C_4H_9$   
 MP-133:  $R^{13}$ :  $CH_2OH$ ;  $R^{14}$ :  $CH_2OCH_3$ ;  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ :  $CH_2O-n-C_4H_9$   
 MP-134:  $R^{13}$ :  $CH_2OH$ ;  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ :  $CH_2O-n-C_4H_9$ ;  $R^{16}$ :  $CH_2OCH_3$   
 MP-135:  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ :  $CH_2OCH_3$ ;  $R^{15}$ :  $CH_2OH$ ;  $R^{16}$ :  $CH_2O-n-C_4H_9$   
 MP-136:  $R^{13}$ ,  $R^{16}$ :  $CH_2OCH_3$ ;  $R^{14}$ :  $CH_2OH$ ;  $R^{15}$ :  $CH_2O-n-C_4H_9$   
 MP-137:  $R^{13}$ :  $CH_2OCH_3$ ;  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ :  $CH_2OH$ ;  $R^{16}$ :  $CH_2O-n-C_4H_9$   
 MP-138:  $R^{13}$ ,  $R^{16}$ :  $CH_2O-n-C_4H_9$ ;  $R^{14}$ :  $CH_2OCH_3$ ;  $R^{15}$ :  $CH_2OH$   
 MP-139:  $R^{13}$ :  $CH_2OH$ ;  $R^{14}$ :  $CH_2OCH_3$ ;  $R^{15}$ :  $CH_2O-n-C_4H_9$ ;  $R^{16}$ :  $CH_2NHCOCH=CH_2$   
 MP-140:  $R^{13}$ :  $CH_2OH$ ;  $R^{14}$ :  $CH_2OCH_3$ ;  $R^{15}$ :  $CH_2NHCOCH=CH_2$ ;  $R^{16}$ :  $CH_2O-n-C_4H_9$   
 MP-141:  $R^{13}$ :  $CH_2OH$ ;  $R^{14}$ :  $CH_2O-n-C_4H_9$ ;  $R^{15}$ :  $CH_2NHCOCH=CH_2$ ;  $R^{16}$ :  $CH_2OCH_3$   
 MP-142:  $R^{13}$ :  $CH_2OCH_3$ ;  $R^{14}$ :  $CH_2OH$ ;  $R^{15}$ :  $CH_2O-n-C_4H_9$ ;  $R^{16}$ :  $CH_2NHCOCH=CH_2$   
 MP-143:  $R^{13}$ :  $CH_2OCH_3$ ;  $R^{14}$ :  $CH_2OH$ ;  $R^{15}$ :  $CH_2NHCOCH=CH_2$ ;  $R^{16}$ :  $CH_2O-n-C_4H_9$   
 MP-144:  $R^{13}$ :  $CH_2O-n-C_4H_9$ ;  $R^{14}$ :  $CH_2OCH_3$ ;  $R^{15}$ :  $CH_2OH$ ;  $R^{16}$ :  $CH_2NHCOCH=CH_2$   
 MP-145:  $R^{13}$ :  $CH_2OH$ ;  $R^{14}$ :  $CH_2OCH_3$ ;  $R^{15}$ :  $CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$ ;  $R^{16}$ :  $CH_2NHCOCH=CH_2$   
 MP-146:  $R^{13}$ :  $CH_2OH$ ;  $R^{14}$ :  $CH_2OCH_3$ ;  $R^{15}$ :  $CH_2NHCOCH=CH_2$ ;  $R^{16}$ :  $CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$   
 MP-147:  $R^{13}$ :  $CH_2OH$ ;  $R^{14}$ :  $CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$ ;  $R^{15}$ :  $CH_2NHCOCH=CH_2$ ;  $R^{16}$ :  $CH_2OCH_3$   
 MP-148:  $R^{13}$ :  $CH_2OCH_3$ ;  $R^{14}$ :  $CH_2OH$ ;  $R^{15}$ :  $CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$ ;  $R^{16}$ :  $CH_2NHCOCH=CH_2$   
 MP-149:  $R^{13}$ :  $CH_2OCH_3$ ;  $R^{14}$ :  $CH_2OH$ ;  $R^{15}$ :  $CH_2NHCOCH=CH_2$ ;  $R^{16}$ :  $CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$   
 MP-150:  $R^{13}$ :  $CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$ ;  $R^{14}$ :  $CH_2OCH_3$ ;  $R^{15}$ :  $CH_2OH$ ;  $R^{16}$ :  $CH_2NHCOCH=CH_2$

(MP-151)~(MP-200)



MP-151 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH  
 MP-152 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-153 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-154 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-155 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>  
 MP-156 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>  
 MP-157 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-158 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-159 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-160 : R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-161 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-162 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH  
 MP-163 : R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH  
 MP-164 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-165 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-166 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-167 : R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-168 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-169 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH  
 MP-170 : R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH  
 MP-171 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-172 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-173 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-174 : R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-175 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-176 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH  
 MP-177 : R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OH  
 MP-178 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-179 : R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 MP-180 : R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>14</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 MP-181 : R<sup>13</sup> : CH<sub>2</sub>OH ; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> : CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; R<sup>16</sup> : CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

MP-182: R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

MP-183: R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

MP-184: R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>

MP-185: R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

MP-186: R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

MP-187: R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

MP-188: R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>OH

MP-189: R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>

MP-190: R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

MP-191: R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>

MP-192: R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>

MP-193: R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

MP-194: R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>

MP-195: R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>

MP-196: R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>

MP-197: R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>

MP-198: R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>

MP-199: R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>

MP-200: R<sup>13</sup>: CH<sub>2</sub>NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>; R<sup>14</sup>: CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sup>15</sup>: CH<sub>2</sub>OH; R<sup>16</sup>: CH<sub>2</sub>NHCOCH=CH<sub>2</sub>

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

또한, 2종류 이상의 1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물을 병용할 수도 있다. 2종류 이상의 원반상 화합물(예를 들면 1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물과 포르피린 골격을 갖는 화합물)을 병용할 수도 있다. 또한, 예를 들면 1,4-시클로헥산 디카르복실산 디페닐에스테르 유도체와 같은 봉상(棒狀) 화합물을 리타데이션 향상제로서 이용할 수도 있다. 봉상 화합물에 의한 리타데이션 향상제의 예로서는, 예를 들면 유럽 특허 1,369,713 A1호 명세서에 개시되어 있는 화합물 등을 들 수 있다.

#### <도핑 용매>

셀룰로오스 에스테르를 용해시키는 도핑액 형성에 유용한 유기 용매로서는, 염소계 유기 용매와 비염소계 유기 용매가 있다. 염소계의 유기 용매로서 메틸렌 클로라이드(염화메틸렌)를 예로 들 수 있고, 셀룰로오스 에스테르, 특히 셀룰로오스 아세테이트의 용해에 적합하다. 또한, 비염소계 유기 용매를 사용할 수 있다.

비염소계 유기 용매로서는 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 아밀, 아세톤, 테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, 1,4-디옥산, 시클로헥산, 포름산 에틸, 2,2,2-트리플루오로에탄올, 2,2,3,3-테트라플루오로-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 예로 들 수 있다.

이들 유기 용매를 셀룰로오스 아세테이트에 대하여 사용하는 경우에는, 상온에서의 용해 방법도 사용 가능하지만, 고온 용해 방법, 냉각 용해 방법, 고압 용해 방법 등의 용해 방법을 이용함으로써 불용해물을 적게 할 수 있기 때문에 바람직하다. 메틸렌 클로라이드를 이용할 수도 있지만, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세톤도 바람직하게 사용된다. 특히 아세트산 메틸이 바람직하다.

본 발명에 사용되는, 상기 셀룰로오스 에스테르에 대하여 양호한 용해성을 갖는 유기 용매를 양용매라 하고, 또한 용해에 주된 효과를 나타내고, 그 중에서 대량으로 사용되는 유기 용매를 주 유기 용매 또는 주된 유기 용매라 한다. 여기서, 양용매란 25℃에서 용매 100g에 5g 이상의 셀룰로오스 에스테르 용해성을 나타내는 용매로 한다.

본 발명에 사용되는 도핑액에는 상기 유기 용매 이외에, 1 내지 40 질량%의 탄소 원자수 1 내지 4의 알코올을 함유시키는 것이 바람직하다. 이들은 도핑액을 금속 지지체에 유연한 후, 용매가 증발하기 시작하여 알코올의 비율이 많아지면 웹이 켈화하고, 웹을 상부로 하여 금속 지지체로부터 박리하는 것을 용이하게 하는 켈화 용매로서 사용된다. 또한, 이들의 비율이 적을 때에는 비염소계 유기 용매의 셀룰로오스 에스테르의 용해를 촉진하는 역할도 있다. 탄소 원자수 1 내지 4의 알코올로서는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, iso-프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올 등을 예로 들 수 있다. 이들 중, 도핑액의 안정성이 우수하고, 비점도 비교적 낮으며 건조성도 양호하고, 또한 독성이 없는 것 등으로 인해 에탄올이 바람직하다. 이들 유기 용매는, 단독으로는 셀룰로오스 에스테르에 대하여 용해성이 부족하거나 또는 불용이기 때문에 빈용매의 범주에 들어간다. 빈용매란 25 °C에서 용매 100 g에 5 g 미만의 셀룰로오스 에스테르 용해성을 나타내는 것으로 한다.

필름면의 품질 향상의 관점에서 도핑액 중의 셀룰로오스 에스테르 농도는 15 내지 40 질량%로 조정하고, 도핑액 점도는 10 내지 50 Pa·s의 범위로 조정하는 것이 바람직하다.

또한, 염료, 매트제 등도 첨가되는 경우가 있다. 이들 화합물은 셀룰로오스 에스테르 용액의 제조시에, 셀룰로오스 에스테르나 용매와 함께 첨가할 수도 있고, 용액 제조 중이나 제조 후에 첨가할 수도 있다.

#### <가스제>

본 발명의 편광판에 사용되는 필름 A 및(또는) 필름 B는, 소위 가스제로서 알려진 화합물을 기계적 성질 향상, 유연성 부여, 내흡수성 부여, 수증기 투과율 저감 등의 목적으로 첨가하는 것이 바람직하고, 예를 들면 인산 에스테르 유도체, 카르복실산 에스테르 유도체가 바람직하게 이용된다. 또한, 일본 특허 공개 2003-12859호에 기재된 중량 평균 분자량이 500 이상 10000 이하인 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하여 얻어지는 중합체, 아크릴계 중합체, 방향환을 측쇄에 갖는 아크릴계 중합체 또는 시클로헥실기를 측쇄에 갖는 아크릴계 중합체 등도 바람직하게 이용된다.

인산 에스테르 유도체로서는, 예를 들면 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 페닐디페닐포스페이트 등을 예로 들 수 있다.

카르복실산 에스테르 유도체로서는 프탈산 에스테르 및 시트르산 에스테르 등을 들 수 있고, 프탈산 에스테르 유도체로서는, 예를 들면 디메틸프탈레이트, 디에틸프탈레이트, 디시클로헥실프탈레이트, 디옥틸프탈레이트 및 디에틸헥실프탈레이트 등, 또한 시트르산 에스테르로서는 시트르산 아세틸트리에틸 및 시트르산 아세틸트리부틸을 예로 들 수 있다.

그 밖에 올레산 부틸, 리시놀산 메틸아세틸, 세바스산 디부틸, 트리아세틴, 트리메틸올프로판 트리벤조에이트 등도 들 수 있다. 알킬프탈릴 알킬글리콜레이트도 이 목적으로 바람직하게 사용된다. 알킬프탈릴 알킬글리콜레이트의 알킬은 탄소 원자수 1 내지 8의 알킬기이다. 알킬프탈릴 알킬글리콜레이트로서는 메틸프탈릴 메틸글리콜레이트, 에틸프탈릴 에틸글리콜레이트, 프로필프탈릴 프로필글리콜레이트, 부틸프탈릴 부틸글리콜레이트, 옥틸프탈릴 옥틸글리콜레이트, 메틸프탈릴 에틸글리콜레이트, 에틸프탈릴 메틸글리콜레이트, 에틸프탈릴 프로필글리콜레이트, 프로필프탈릴 에틸글리콜레이트, 메틸프탈릴 프로필글리콜레이트, 메틸프탈릴 부틸글리콜레이트, 에틸프탈릴 부틸글리콜레이트, 부틸프탈릴 메틸글리콜레이트, 부틸프탈릴 에틸글리콜레이트, 프로필프탈릴 부틸글리콜레이트, 부틸프탈릴 프로필글리콜레이트, 메틸프탈릴 옥틸글리콜레이트, 에틸프탈릴 옥틸글리콜레이트, 옥틸프탈릴 메틸글리콜레이트, 옥틸프탈릴 에틸글리콜레이트 등을 예로 들 수 있고, 메틸프탈릴 메틸글리콜레이트, 에틸프탈릴 에틸글리콜레이트, 프로필프탈릴 프로필글리콜레이트, 부틸프탈릴 부틸글리콜레이트, 옥틸프탈릴 옥틸글리콜레이트가 바람직하고, 특히 에틸프탈릴 에틸글리콜레이트가 바람직하게 사용된다. 또한, 이들 알킬프탈릴 알킬글리콜레이트 등을 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다.

이들 화합물의 첨가량은 가스제를, 필름을 구성하는 수지에 대하여, 0.5 질량% 이상 내지 20 질량% 미만의 범위에서 사용하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 질량% 이상 내지 11 질량% 미만의 범위이다. 이들 화합물의 첨가량은 목적 효과의 발현 및 필름으로부터의 블리드 아웃 억제 등의 관점에서 조정할 수 있다. 이들 가스제로서 블리드 아웃을 억제시키기 위해서는, 200 °C에서의 증기압이 1333 Pa 이하인 것이 바람직하다.

#### <열화 방지제>

본 발명의 중합체 필름에는 열화 방지제(예를 들면 산화 방지제, 과산화물 분해제, 라디칼 금지제, 금속 불활성화제, 산포획제, 아민 등)을 첨가할 수도 있다. 열화 방지제에 대해서는 일본 특허 공개 (평)3-199201호, 동 5-1907073호, 동 5-194789호, 동 5-271471호, 동 6-107854호의 각 공보에 기재되어 있다. 특히 바람직한 열화 방지제의 예로서는 부틸화히드록시톨루엔(BHT), 트리벤질아민(TBA)을 예로 들 수 있다.

#### <자외선 흡수제>

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

유용한 벤조트리아졸계 자외선 흡수제의 구체예로서 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3'-(3",4",5",6"-테트라히드로프탈이미드메틸)-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2,2-메틸렌 비스(4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-(2H-벤조트리아졸-2-일)페놀), 2-(2'-히드

록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-6-(직쇄 및 측쇄 도데실)-4-메틸페놀, 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 등을 예로 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

또한, 시판품으로서 티누빈(TINUVIN) 109, 티누빈 171, 티누빈 326(모두 시바 스페셜티 케미칼즈사 제조)을 바람직하게 사용할 수 있다.

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 예로 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

자외선 흡수제, 열화 방지제, 리타데이션 향상제의 도핑액에의 첨가 방법은, 첨가하는 화합물을 용해시키는 것이라면 제한없이 사용할 수 있지만, 본 발명에서는, 예를 들면 자외선 흡수제에 있어서는 메틸렌 클로라이드, 아세트산 메틸, 디옥솔란 등의 셀룰로오스 에스테르에 대한 양용매, 또는 양용매와 저급 지방족 알코올(메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등)과 같은 비용매와의 혼합 유기 용매에 용해시키고, 자외선 흡수제 용액을 셀룰로오스 에스테르 용액에 혼합하여 도핑하는 방법이 바람직하다. 자외선 흡수제와 합하여 열화 방지제, 리타데이션 향상제를 목적에 따라 마찬가지로 혼합 도핑액으로서 제조할 수 있다. 이 때, 가능한 한 도핑 용매 조성과 첨가하는 상기 용액의 용매 조성은 동일하거나, 또는 유사하게 하는 것이 바람직하다.

#### <매트제>

본 발명에 있어서, 매트제를 셀룰로오스 에스테르 필름 중에 함유시킴으로써 반송이나 권취를 용이하게 할 수 있다. 매트제는 가능한 한 미립자인 것이 바람직하고, 미립자로서는, 예를 들면 이산화규소, 이산화티탄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 탄산 칼슘, 카올린, 탈크, 소성 규산 칼슘, 수화 규산 칼슘, 규산 알루미늄, 규산 마그네슘, 인산 칼슘 등의 무기 미립자나 가교 고분자 미립자를 예로 들 수 있다. 그 중에서도, 이산화규소가 필름의 불투명도를 작게 할 수 있기 때문에 바람직하다. 이산화규소와 같은 미립자는 유기물에 의해 표면 처리되어 있는 경우가 많지만, 이러한 것은 필름의 불투명도를 저하시킬 수 있기 때문에 바람직하다.

표면 처리에 바람직한 유기물로서는 할로실란류, 알콕시실란류, 실라잔, 실록산 등을 들 수 있다. 미립자의 평균 입경이 큰 것이 슬립성 효과가 크고, 반대로 평균 입경이 작은 것은 투명성이 우수하다. 또한, 미립자의 이차 입자의 평균 입경은 0.05 내지 1.0  $\mu\text{m}$ 의 범위이다. 바람직한 미립자의 이차 입자의 평균 입경은 5 내지 50 nm가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 7 내지 14 nm이다. 이러한 미립자는 셀룰로오스 에스테르 필름 중에서는, 셀룰로오스 에스테르 필름 표면에 0.01 내지 1.0  $\mu\text{m}$ 의 요철을 생성시키기 때문에 바람직하게 사용된다. 미립자의 셀룰로오스 에스테르 중의 함유량은 셀룰로오스 에스테르에 대하여 0.005 내지 0.3 질량%가 바람직하다.

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

(2) 유연 공정: 도핑액을 가압형 정량 기어 펌프를 통해서 가압 다이에 보내고, 무한 이송하는 무단(無端)의 금속 벨트, 예를 들면 스테인레스 벨트, 또는 회전하는 금속 드럼 등의 금속 지지체 상의 유연 위치에, 가압 다이로부터 도핑액을 유연하는 공정이다. 금속 지지체의 표면은 경면(鏡面)으로 되어 있다. 그 밖의 유연하는 방법은, 유연된 도핑 막을 블레이드로 막 두께를 조절하는 닥터 블레이드법, 또는 역회전하는 롤로 조절하는 리버스 롤 코터에 의한 방법 등이 있지만, 구급 부분의 슬릿 형상을 제조할 수 있고, 막 두께를 균일하게 하기 쉬운 가압 다이가 바람직하다. 가압 다이에는 코트 행거 다이나 T 다이 등이 있지만, 모두 바람직하게 이용된다. 막 형성 속도를 올리기 위해서 가압 다이를 금속 지지체 상에 2대 이상 설치하고, 도핑량을 분할하여 중층(重層)할 수도 있다.

(3) 용매 증발 공정: 웹(금속 지지체 상에 도핑액을 유연한 이후의 도핑 막의 호칭을 웹이라 함)을 금속 지지체 상에서 가열하여, 금속 지지체로부터 웹이 박리 가능하게 될 때까지 용매를 증발시키는 공정이다. 용매를 증발시키기 위해서는, 웹 측에서 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 효율의 관점에서 바람직하다. 또한 이들을 조합하는 방법도 바람직하다.

막 형성 속도를 올리기 위해서, 금속 지지체 상에서의 웹 온도를 올리는 방법이 유효하다. 단, 지나친 열 공급은 웹에 포함되는 용매에 의해 웹 내부로부터 발포를 야기하기 때문에, 웹의 구성에 의해 바람직한 건조 속도가 규정된다. 또한, 막 형성 속도를 올리기 위해서 벨트상의 금속 지지체 위에 유연을 행하는 방법도 바람직하게 이용된다. 벨트상의 지지체를 이용하여 유연을 행하는 경우, 벨트 길이를 길게 함으로써 유연 속도를 증가시킬 수도 있다. 단, 벨트 길이의 확대는 벨트 자체 무게에 의한 굴곡을 조장한다. 이 굴곡은 막 형성시에 진동을 야기하여, 유연시의 막 두께를 불균일하게 하기 때문에, 벨트 길이로서는 40 내지 120 m인 것이 바람직하다.

(4) 박리 공정: 금속 지지체 상에서 용매가 증발된 웹을, 박리 위치에서 박리하는 공정이다. 박리된 웹은 다음 공정으로 보내진다. 박리하는 시점에서의 웹의 잔류 용매량이 너무 지나치게 크면 박리하기 어렵거나, 반대로 금속 지지체 상에서 충분히 건조시키고 나서 박리하면, 도중에 웹의 일부가 박리되기도 한다.

막 형성 속도를 올리는 방법(잔류 용매량이 가능한 한 많은 가운데 박리하기 때문에 막 형성 속도를 올릴 수 있음)으로서 겔 유연법(겔 캐스팅)이 있다.

이 방법은, 도핑액 중에 셀룰로오스 에스테르에 대한 반응매를 첨가하여 도핑액 유연 후 겔화하는 방법, 금속 지지체의 온도를 낮추어 겔화하는 방법 등이 있다. 금속 지지체 상에서 겔화시켜 박리시의 막의 강도를 올려 놓음으로써, 박리를 빠르게 하여 막 형성 속도를 올릴 수 있다.

본 발명에 있어서는, 상기 금속 지지체 상의 박리 위치에서의 온도를 10 내지 40 °C로 조정하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 15 내지 30 °C로 조정하는 것이다. 또한, 박리 위치에서의 웹의 양을 30 내지 120 질량%로 하는 것이 바람직하다. 본 발명에서 잔류 용매량은 하기 식으로 표시할 수 있다.

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

또한, M은 웹 또는 필름을 제조 중 또는 제조 후의 임의의 시점에서 채취한 시료의 질량이고, N은 M을 115 °C에서 1 시간 가열한 후의 질량이다.

벨트상 지지체 상에 막 형성하는 경우, 속도의 상승은 상술한 벨트 진동을 조장한다. 박리시의 잔류 용매량 및 벨트 길이 등을 고려하면, 막 형성 속도로서는 10 내지 120 m/분이 바람직하고, 15 내지 60 m/분이 더욱 바람직하다.

본 발명에 있어서, 웹 전체 폭에 대한 잔류 용매량을 평균 잔류 용매량, 또는 중앙부의 잔류 용매량이라 하는 경우가 있고, 웹의 양쪽 말단부의 잔류 용매량과 같이 국부적인 잔류 용매량을 말하는 경우도 있다.

(5) 건조 공정: 박리 후, 일반적으로는 웹을 천조(千鳥)상으로 배치한 롤에 서로 통하여 반송하는 건조 장치 및(또는) 클립으로 웹의 양끝을 클립으로 고정하여 반송하는 텐터 장치를 이용하여 웹을 건조시킨다. 건조 수단은 웹의 양쪽면에 열풍을 불게 하는 것이 일반적이지만, 바람 대신에 마이크로웨이브를 쏘아 가열하는 수단도 있다. 너무 급격한 건조는 완성된 필름의 평면성을 손상시키기 쉽다. 전체에 걸쳐, 통상적인 건조 온도는 30 내지 250 °C의 범위에서 행해진다. 사용되는 용매에 따라서, 건조 온도, 건조 풍량 및 건조 시간이 다르고, 사용 용매의 종류, 조합에 따라서 건조 조건을 적절하게 선택할 수 있다.

본 발명에 있어서, 유연된 필름을 박리한 후, 텐터 부분까지 반송을 행하는 공정을 「공정 D0」이라 부르는 경우가 있다. 공정 D0에서는, 연신시의 필름 잔류 용매량을 제어할 목적으로, 온도를 제어하는 것이 바람직하다. 공정 D0에서의 필름 잔류 용매량에도 의존하지만, 반송 방향(이하, 길이 방향)에의 연신이 발생하기 어렵고, 잔류 용매량을 조정할 의도로 20 내지 80 °C가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 20 내지 70 °C이고, 특히 바람직하게는 20 내지 50 °C이다.

공정 D0에 있어서, 필름 면내이며 필름 반송에 대하여 수직인 방향(이하, 폭 방향)으로 필름 분위기 온도 분포가 적은 것은, 필름의 균일성을 높이는 관점에서 바람직한 범위가 존재한다. 공정 D0에서의 온도 분포는 ±5 °C 이내가 바람직하고, ±2 °C 이내가 보다 바람직하며, ±1 °C 이내가 가장 바람직하다.

공정 D0에서의 필름 반송 장력으로서, 지지체로부터의 박리 조건 및 공정 D0에서의 반송 방향의 신장을 방지하는 관점에서, 하기에 나타난 바와 같은 바람직한 조건이 존재한다.

공정 D0에서의 필름 반송 장력은 도핑액의 물성, 박리시 및 공정 D0에서의 잔류 용매량, 공정 D0에서의 온도 등에 영향을 받지만, 30 내지 300 N/m가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 57 내지 284 N/m이며, 특히 바람직하게는 57 내지 170 N/m이다. 공정 D0에서의 반송 방향으로 필름의 신장을 방지할 목적으로, 텐션 커트 롤을 설치하는 것이 바람직하다. 공정 D0에서의 양용매 및 반응매의 비율은 필름 반송에 대한 신장을 방지하는 의미에서 바람직한 범위가 규정된다. 공정 D0 종점에서의 반응매 질량/(양용매 질량+ 반응매 질량)×100(%)로서는, 95 질량% 내지 15 질량%의 범위가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 95 질량% 내지 25 질량%이며, 특히 바람직하게는 95 질량% 내지 30 질량%이다.

## (6) 연신 공정

본 발명에 따른 연신 공정(텐터 공정이라고도 함)을 일례로서, 도 2를 이용하여 설명한다.

도 2에 있어서, 공정 A에서는 도시되지 않은 필름 반송 공정 D0으로부터 반송되어 온 필름을 단단히 붙잡는 공정이고, 다음 공정 B에서, 후술하는 도 1에 나타난 바와 같은 연신 각도로 필름이 폭 방향(필름의 진행 방향과 직교하는 방향)으로 연신되며, 공정 C에서는 연신이 종료되며 필름이 단단히 붙잡힌 채로 반송되는 공정이다.

필름 박리 후부터 공정 B 개시 전 및(또는) 공정 C 직후에, 필름 폭 방향의 단부를 잘라내는 슬릿터를 설치하는 것이 바람직하다. 특히, A 공정 개시 직전에 필름 단부를 잘라내는 슬릿터를 설치하는 것이 바람직하다. 폭 방향으로 동일한 연신을 행하였을 때, 특히 공정 B 개시 전에 필름 단부를 자른 경우와 필름 단부를 자르지 않은 조건을 비교하면, 전자가 보다 배향각 분포를 개량하는 효과가 얻어진다.

이것은, 잔류 용매량이 비교적 많은 박리로부터 폭 연신 공정 B까지 그 사이에 길이 방향의 의도하지 않은 연신을 억제한 효과라고 생각된다.

텐터 공정에 있어서, 배향각 분포를 개선하기 위해서 의도적으로 다른 온도를 갖는 구획을 만드는 것도 바람직하다. 또한, 다른 온도 구획 사이에 각각의 구획이 간섭을 일으키지 않도록, 중간 영역을 설치하는 것도 바람직하다.



또한, 연신 조작은 다단계로 분할하여 실시할 수도 있고, 유연 방향, 폭 방향으로 이축 연신을 실시할 수도 있다. 또한, 이축 연신을 행하는 경우에도 동시 이축 연신을 행할 수도 있고, 단계적으로 실시할 수도 있다. 이 경우, 단계적이면, 예를 들면 연신 방향이 다른 연신을 차례로 행하는 것도 가능하고, 동일한 방향의 연신을 다단계로 분할하고, 다른 방향의 연신을 그 중 어느 하나의 단계에 추가하는 것도 가능하다. 즉, 예를 들면 다음과 같은 연신 단계도 가능하다.

- 유연 방향으로 연신-폭 방향으로 연신-유연 방향으로 연신-유연 방향으로 연신
- 폭 방향으로 연신-폭 방향으로 연신-유연 방향으로 연신-유연 방향으로 연신

이 경우, 연신 완료시란 건조 막 두께 100  $\mu\text{m}$ 당 면내 리타레이션( $R_0$ )값이 15 nm 이상 발현하는 연신 조작의 최종 단계의 연신 시점을 말한다. 즉, 통상의 필름 반송에 따른 미량의 연신 조작이나, 건조 수축을 폭 유지에 의해 규제하는 것에 의한 실질적인 연신 조작은, 상술한  $R_0$ 값의 발현에 기여하지 않는 경우에는 본 발명의 잔류 용매량을 규정하는 경우의 「연신 완료시」에서의 연신에는 해당하지 않는다.

또한, 본 발명에서의 「연신 방향」이란, 연신 조작을 행하는 경우의 직접적으로 연신 응력을 가하는 방향이라는 의미로 사용되는 경우가 통상이지만, 다단계로 이축 연신되는 경우에, 최종적으로 연신 배율이 커진 방향(즉, 통상 지상 축이 되는 방향)의 의미로 사용되는 경우도 있다. 특히, 치수 변화율에 관한 기재의 경우, 단순히 「연신 방향」이라는 표현의 경우에는 주로 후자의 의미로 사용된다. 잔류 용매량은 상기 식에 의해 표시된다.

고분자 필름의 연신 조작을 행하는 것에 의한 80  $^{\circ}\text{C}$ , 90 % RH 조건하에서의 치수 안정성의 개선을 위해서는, 잔류 용매 존재하에, 그리고 가열 조건하에서 연신 조작을 행하는 것이 바람직하다. 본 발명자들은 연신 방향(최종적으로 유연시의 폭이 지상 축이 되는 경우에는 폭 방향)과 해당 연신 방향에 직교하는 면내 방향의 80  $^{\circ}\text{C}$ , 90 % RH에서의 치수 안정성에 대하여, 이하와 같은 경향이 있음을 발견하였다.

즉, 상기 연신 방향에서의 80  $^{\circ}\text{C}$ , 90 % RH의 치수 안정성은 연신 온도에 대한 의존성이 상대적으로 작고, 잔류 용매의 존재성은 상대적으로 크다. 한편, 상기 연신 방향에 직교하는 면내 방향의 동일한 조건에서의 치수 안정성은, 연신 온도에 대한 의존성이 상대적으로 크고, 잔류 용매 의존성은 작다. 여기서, 연신 온도란, 연신 조작시의 환경 온도를 가리키고, 연신 종점시의 필름 온도는 통상 실질적으로 연신 온도와 거의 동등 수준까지 승온한다. 또한, 이러한 온도, 잔류 용매 조건을 각각의 방향에 대하여 최적화한 경우의 80  $^{\circ}\text{C}$ , 90 % RH의 치수 안정성의 개선 효과는, 연신 방향에 대한 효과가 상기 연신 방향에 직교하는 면내 방향에 대한 효과보다 우수한 것이 발견되었다.

구체적으로는, 예를 들면  $R_0$ 값이 40 내지 50 nm가 되는 막 두께 약 80  $\mu\text{m}$ 의 셀룰로오스 에스테르 필름에 대하여 설명하면, 유연 후 연속적으로 연신을 행하는 인라인 연신에 있어서, 연신 온도를 120  $^{\circ}\text{C}$  이상, 잔류 용매량을 연신 종점시에 7 질량% 이상으로 함으로써 유연 방향(MD 방향)의 80  $^{\circ}\text{C}$ , 90 % RH 조건하에서의 100 시간 경과 후의 치수 변화율은,  $\pm 1.0$  % 이내라는 안정성이 우수한 필름이 얻어진다. 또한, 연신 온도를 110  $^{\circ}\text{C}$  이상, 잔류 용매량을 연신 종점시에 12 질량% 이상으로 함으로써, 폭 방향(TD 방향)의 동일한 조건하에서의 치수 변화율이  $\pm 0.5$  % 이내인 필름을 얻을 수 있다. 또한, 연신 온도를 100  $^{\circ}\text{C}$  이상, 잔류 용매량을 연신 종점시에 12 질량% 이상으로 함으로써, 80  $^{\circ}\text{C}$ , 90 % RH 조건하에 100 시간 경과 후의 치수 변화율이 MD 방향으로  $\pm 1.5$  % 이내, TD 방향으로  $\pm 1.0$  % 이내인 필름을 얻을 수 있다.

보다 바람직하게는 연신 조건을, 연신 온도를 120  $^{\circ}\text{C}$  이상, 잔류 용매량을 연신 종점시에 7 질량% 이상으로 함으로써, 상기 조건하에서의 치수 변화율이 MD 방향으로  $\pm 1.0$  %, TD 방향으로 0.5 % 이내인 필름을 얻을 수 있다. 더욱 바람직하게는 연신 온도를 130  $^{\circ}\text{C}$  이상, 잔류 용매량을 연신 종점시에 12 질량% 이상으로 함으로써, 상기 조건하에서의 치수 변화율이 MD 방향으로 0.7 %, TD 방향으로  $\pm 0.2$  % 이내인 필름을 얻는 것이 가능하다.

또한, 텐터 공정에서는, 공정 A, B, C에서의 양용매 농도를 각각  $M_a$ ,  $M_b$ ,  $M_c$ 라 하면,  $M_a > M_c$ 의 관계를 만족시키는 것이 바람직하다. 또한,  $M_b > M_c$ 의 관계를 만족시키는 것이 바람직하다.

텐터 공정에서, 공정 A, B, C 각 종점 시점에서의 필름 중 잔류 용매에 대하여 특별히 한정是没有지만, 바람직한 양용매 및 비용매의 비율이 존재한다. 공정 A, B, C 종료 시점에서 각각의 잔류 비용매 질량/(잔류 양용매 질량+ 잔류 비용매 질량) $\times 100(\%)$ 가 95 질량% 내지 15 질량%의 범위가 바람직하다. 또한, 95 질량% 내지 25 질량%가 바람직하고, 95 질량% 내지 30 질량%의 범위가 가장 바람직하다. 또한, 공정 A, B, C 종료 시점에서 각각의 잔류 비용매 질량/(잔류 양용매 질량+ 잔류 비용매 질량) $\times 100(\%)$ 는 동일하거나 상이할 수 있다.

필름을 폭 방향으로 연신하는 경우에는, 필름의 폭 방향으로 광학 지상 축의 분포(이하, 배향각 분포)가 나빠지는 것은 잘 알려져 있다.  $R_{th}$ 와  $R_0$ 의 값을 일정 비율로 하고, 배향각 분포를 양호한 상태로 폭 연신을 행하기 위해서, 공정 A, B, C에서 바람직한 필름 온도의 상대 관계가 존재한다. 공정 A, B, C 종점에서의 필름 온도를 각각  $T_a$   $^{\circ}\text{C}$ ,  $T_b$   $^{\circ}\text{C}$ ,  $T_c$   $^{\circ}\text{C}$ 라 하면,  $T_a \leq T_b - 10$ 인 것이 바람직하다. 또한,  $T_c \leq T_b$ 인 것이 바람직하다.  $T_a \leq T_b - 10$ 이고  $T_c \leq T_b$ 인 것이 더욱 바람직하다.

공정 B에서의 필름 승온 속도는, 배향각 분포를 양호하게 하기 위해서 0.5 내지 10  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 의 범위가 바람직하다.

공정 B에서의 연신 시간은, 80  $^{\circ}\text{C}$ , 90 % RH 조건에서의 치수 변화율을 작게 하기 위해서는 단시간인 것이 바람직하다. 단, 필름의 균일성의 관점에서, 필요한 최저 연신 시간의 범위가 규정된다. 구체적으로는 1 내지 10 초의 범위인 것이 바람직하고, 4 내지 10 초가 보다 바람직하다.

상기 텐터 공정에 있어서, 열전달 계수는 일정할 수도 있고, 변화시킬 수도 있다. 열전달 계수로서는  $41.9$  내지  $419 \times 10^3 \text{ J/m}^2\text{hr}$  범위의 열전달 계수를 갖는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는  $41.9$  내지  $209.5 \times 10^3 \text{ J/m}^2\text{hr}$ 의 범위이고,  $41.9$  내지  $126 \times 10^3 \text{ J/m}^2\text{hr}$ 의 범위가 가장 바람직하다.

$80^\circ\text{C}$ ,  $90\%$  RH 조건하에서의 치수 안정성을 양호하게 하기 위해서, 상기 공정 B에서의 폭 방향에의 연신 속도는 일정하게 행할 수도 있고, 변화시킬 수도 있다. 연신 속도는  $50$  내지  $500\%$ /분이 바람직하고,  $100$  내지  $400\%$ /분이 더욱 바람직하고,  $200$  내지  $300\%$ /분이 가장 바람직하다.

텐터 공정에 있어서, 필름 분위기 온도 분포가 적은 것은, 필름의 균일성을 높이는 관점에서 바람직한 범위가 존재한다. 텐터 공정에서의 온도 분포는  $\pm 5^\circ\text{C}$  이내가 바람직하고,  $\pm 2^\circ\text{C}$  이내가 보다 바람직하며,  $\pm 1^\circ\text{C}$  이내가 가장 바람직하다. 상기 온도 분포를 적게 함으로써, 필름의 폭에서의 온도 분포도 작아지는 것을 기대할 수 있다.

공정 C에 있어서, 치수 변화를 억제하기 위해서 필름 반송 방향에 대하여 수직인 방향으로 완화하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 이전 공정의 필름 폭에 대하여  $95$  내지  $99.5\%$ 의 범위가 되도록 필름 폭을 조정하는 것이 바람직하다.

텐터 공정에서 처리한 후, 후건조 공정(이하, 공정 D1)을 추가로 설치하는 것이 바람직하다. 텐터 공정에서 셀룰로오스 에스테르 필름에 부여된 광학 특성을 세련(洗練)하고, 건조를 행할 목적으로  $50$  내지  $140^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 열 처리를 행하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는  $80$  내지  $140^\circ\text{C}$ 의 범위이고, 가장 바람직하게는  $80$  내지  $130^\circ\text{C}$ 의 범위이다.

텐터 공정에서 셀룰로오스 에스테르 필름에 부여된 광학 특성을 세련하고, 건조를 행할 목적으로 열전달 계수  $20.9$  내지  $126 \times 10^3 \text{ J/m}^2\text{hr}$ 에서 열 처리를 행하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는  $41.9$  내지  $126 \times 10^3 \text{ J/m}^2\text{hr}$ 의 범위이고, 가장 바람직하게는  $41.9$  내지  $83.7 \times 10^3 \text{ J/m}^2\text{hr}$ 의 범위이다.

공정 D1에서, 폭 필름 면내이고 필름 반송에 대하여 수직인 방향에서 필름 분위기 온도 분포가 적은 것은, 필름의 균일성을 높이는 관점에서 바람직한 범위가 존재한다. 텐터 공정에서의 온도 분포는  $\pm 5^\circ\text{C}$  이내가 바람직하고,  $\pm 2^\circ\text{C}$  이내가 보다 바람직하며,  $\pm 1^\circ\text{C}$  이내가 가장 바람직하다.

공정 D1에서의 필름 반송 장력으로서, 반송 방향의 필름 신장을 방지하기 위해서 바람직한 조건이 존재한다. 공정 D1에서의 필름 반송 장력은 도금액의 물성, 박리시 및 공정 D0에서의 잔류 용매량, 공정 D1에서의 온도 등에 영향을 받지만,  $120$  내지  $200 \text{ N/m}$ 가 바람직하고,  $140$  내지  $200 \text{ N/m}$ 가 더욱 바람직하다.  $140$  내지  $160 \text{ N/m}$ 가 가장 바람직하다.

공정 D1에서의 반송 방향으로 필름의 신장을 방지할 목적으로, 텐션 컷트 롤을 설치하는 것이 바람직하다. 건조 종료 후, 권취 전에 슬릿터를 설치하여 단부를 잘라내는 것이 양호한 권취 형태를 얻기 때문에 바람직하다.

본 발명의 편광판에 있어서, 표시 특성의 향상을 위해 광학적인 리타데이션을 필름에 부여하기 위해서, 셀룰로오스 에스테르 필름을 폭 방향으로 연신하고, 셀룰로오스 에스테르 필름의 리타데이션을 제어하는 것이 바람직하다.

본 발명의 목적을 달성하기 위해서, 구체적으로는 본 발명의 편광판에 사용되는 필름 A는, 유연 막 형성법에 의해 제조한  $20 \mu\text{m}$  이상  $100 \mu\text{m}$  이하의 막 두께가 바람직하고, 이것은 본 발명의 효과에 부가적으로 필름의 물리적인 강도와 제조면의 양립의 관점에서 유래한다. 필름 A의 막 두께에 있어서, 보다 바람직하게는  $30 \mu\text{m}$  이상  $85 \mu\text{m}$  이하의 범위이다.

본 발명의 편광판에 사용되는 필름 B는, 유연 막 형성법에 의해 제조한  $30 \mu\text{m}$  이상  $150 \mu\text{m}$  이하의 막 두께가 바람직하고, 이것은 본 발명의 효과에 부가적으로 필름의 물리적인 강도와 제조면의 양립의 관점에서 유래한다. 필름 B의 막 두께에 있어서, 보다 바람직하게는  $40 \mu\text{m}$  이상  $120 \mu\text{m}$  이하의 범위이다.

#### <편광판>

본 발명의 편광판은, 편광자로서 요오드를 도핑한 폴리비닐알코올을 연신한 것을 사용하고, 필름 A/편광자/필름 B의 구성으로 접합하여 제조할 수 있다.

또한, 본 발명 이외의 편광판에, 본 발명의 효과를 얻기 위해서 필름 A 및(또는) 필름 B를 접착할 수도 있지만, 편광판의 보호 필름이 필름 A 및 필름 B인 것이 바람직하다.

본 발명의 편광판에 사용되는 필름 B에 대하여 설명한다.

상기 필름을 폭 방향으로 연신할 때, 폭 방향에서의 배향각 분포를 어떤 범위로 제어하면서 연신하는 것은 중요하다. 이것은, 본 발명에 사용되는 필름 B의 지상 축이 나타내는 배향각을 어떤 범위 내로 하는 것이, 본 발명의 목적을 보다 효과적으로 발현할 수 있다.

본 발명이 장치 를 편광판인 것은, 편광판의 양산(量産)에 있어서 바람직하다. 이것은, 편광자, 필름 A 및 필름 B가 각각 장치인 물상인 것에 의해, 공지된 편광판 제조 공정에 본 발명의 편광판의 제조에 있어서 그대로 적용할 수 있는 점에서 바람직하다.

장적인 롤 편광자의 투과 축은 반송 방향에 직교하는 것이 장척 롤 편광판의 양산 제조의 관점에서 바람직하다. 이것은 장적인 필름 B의 지상 축이 반송 방향에 대하여 직교하고 있는 경우, 장적인 롤 편광자의 투과 축 방향과 일치할 수 있는 점에 있다.

여기서, 배향각이란 셀룰로오스 에스테르 필름 면내에서의 지상 축의 방향(유연 막 형성시의 폭 방향에 대한 각도)을 나타내고, 배향각의 측정은, 자동 복굴절계 KOBRA-21ADH(오시 게이소꾸 기기)를 이용하여 행할 수 있다.

배향각이 폭 방향의 어느 측정점에서도, 측정점 모두의 평균 배향각의 각도로부터  $\pm 2^\circ$  이내가 바람직하고,  $\pm 1^\circ$ 가 보다 바람직하며,  $\pm 0.5^\circ$ 가 가장 바람직하다.

또한, 셀룰로오스 에스테르 필름의 면내 방향의 리타레이션(Ro) 분포는, 5 % 이하로 조정하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 % 이하이며, 특히 바람직하게는 1.5 % 이하이다. 또한, 필름의 두께 방향의 리타레이션(Rth) 분포를 10 % 이하로 조정하는 것이 바람직하지만, 더욱 바람직하게는 2 % 이하이며, 특히 바람직하게는 1.5 % 이하이다.

상기 리타레이션 분포의 수치는, 얻어진 필름의 폭 방향으로 1 cm 간격으로 리타레이션을 측정하여, 얻어진 리타레이션의 변동 계수(CV)로 나타낸 것이다. 리타레이션, 그의 분포 수치의 측정 방법에 대해서는, 예를 들면 면내 및 두께 방향의 리타레이션을 각각 (n-1)법에 의한 표준 편차를 구하고, 이하에 표시되는 변동 계수(CV)를 구하여 지표로 한다. 측정에 있어서, n으로서는 130 내지 140으로 설정하여 산출할 수도 있다.

변동 계수(CV)=표준 편차/리타레이션 평균값

본 발명의 편광판에 사용되는 필름 A 및 필름 B에서, 리타레이션의 분포 변동이 작은 것이 바람직하고, 액정 표시 장치에 본 발명을 이용한 경우, 특히 필름 B의 리타레이션 분포 변동이 작은 것이 색 불균일 등을 방지하는 관점에서 바람직하다.

본 발명의 편광판에 사용되는 필름 B는 리타레이션의 과장 분산성을 가질 수도 있고, 표시 장치, 특히 액정 표시 소자에 이용하는 경우, 표시 품질의 향상을 위해 상기 과장 분산성에 대하여 적절하게 선택할 수 있다. 여기서, 필름 B에서 590 nm의 측정값 Ro와 마찬가지로, 450 nm에서의 면내 리타레이션을  $R_{450}$ , 650 nm의 면내 리타레이션을  $R_{650}$ 이라 정의한다.

본 발명에서 표시 장치가 후술하는 MVA에 사용되는 경우, 필름 B의 면내 리타레이션의 과장 분산성은 바람직하게는  $0.7 < R_{450}/Ro < 1.0$ ,  $1.0 < R_{650}/Ro < 1.5$ 이다. 더욱 바람직하게는  $0.7 < R_{450}/Ro < 0.95$ ,  $1.01 < R_{650}/Ro < 1.2$ 이고, 특히 바람직하게는  $0.8 < R_{450}/Ro < 0.93$ ,  $1.02 < R_{650}/Ro < 1.1$ 의 범위 내인 것이, 표시의 색 재현성에서 유효한 효과를 발휘하기 때문에 선택할 수 있다.

표시 장치, 특히 액정 표시 장치의 편광판으로서 사용되는 필름 A 및(또는) 필름 B는, 밝은 표시 특성을 얻기 위해서, 또한 본 발명의 목적을 발휘하기 위해서 높은 투과율과 자외선 흡수 성능이 요구된다. 이들 필름의 투과율은 상술한 첨가제를 조합하여 막 형성하고 건조시킨 후에, 500 nm 투과율은 85 % 내지 100 %가 바람직하고, 90 % 내지 100 %가 더욱 바람직하며, 92 % 내지 100 %가 가장 바람직하다. 또한, 400 nm 투과율은 40 % 내지 100 %가 바람직하고, 50 % 내지 100 %가 더욱 바람직하며, 60 % 내지 100 %가 가장 바람직하다. 또한, 380 nm 투과율은 0 % 내지 10 %가 바람직하고, 0 % 내지 5 %가 더욱 바람직하며, 0 % 내지 3 %가 가장 바람직하다.

필름 A 및(또는) 필름 B는 투명성이 높은 것이 바람직하고, 투과율이 높은 것과 마찬가지로 불투명도값은 낮은 것이 바람직하다. 불투명도값은 2 % 이내가 바람직하고, 1.5 % 이내가 보다 바람직하며, 1 % 이내가 가장 바람직하다. 제조시 폭 방향으로 연신한 필름에 대해서도 동일하다.

투습도는 JIS Z 0208에 기재된 방법으로 측정할 수 있는 값으로 정의된다. 필름 A 및(또는) 필름 B의 투습도는, 25 °C, 90 % RH 환경하에서 10 내지 250 g/m<sup>2</sup> · 24 시간인 것이 바람직하고, 20 내지 200 g/m<sup>2</sup> · 24 시간인 것이 더욱 바람직하며, 50 내지 180 g/m<sup>2</sup> · 24 시간인 것이 가장 바람직하다.

본 발명의 편광판을 표시 장치에 대하여 2매 사용하는 경우, 특히 표시 장치가 액정 표시 장치인 경우, 액정 셀의 양쪽면에 2매의 편광판이 배치된다. 이 때 2매의 편광판은 동일하거나 상이할 수 있고, 적어도 한쪽에 본 발명의 편광판을 사용한 장치가 발명의 목적 효과를 발현할 수 있고, 보다 효과적으로는 2매를 샌드위칭하는 배치이고, 상세하게는 도 3에 나타낸다. 도 3은 본 발명의 표시 장치의 구성을 나타내는 모식도이다. 편광판 2매를 각각 편광판 1(필름 A1/편광자/필름 B1), 편광판 2(필름 B2/편광자/필름 A2)라 하였을 때, 표시 장치의 단면측으로부터 본 구성이 편광판 1(필름 A1/편광자/필름 B1)/액정 셀/편광판 2(필름 B2/편광자/필름 A2)의 순서이며, 표시 장치의 면의 수직 방향으로부터 관찰한 배치가 2매의 편광판의 투과 축이 실질적으로 직교하고, 필름 B1과 필름 B2가 실질적으로 동일한 필름이며, 필름 B1과 필름 B2의 지상 축이 인접한 편광자의 투과 축과 대략 평행한 것이, 본 발명의 편광판의 표시 품질을 향상시키는 목적에 대하여 효율적으로 기능할 수 있다.

여기서, 필름 A1과 필름 A2는 필름 A의 범위에 있고, 상기 두가지는 동일하거나 상이할 수 있다. 또한, 필름 B1과 필름 B2는 필름 B의 범위에 있고, 상기 두가지는 동일하거나 상이할 수 있으며, 동일한 필름인 것이 더욱 바람직하다.

<표시 장치>

표시 장치는 액정 표시 장치에 사용될 수 있고, 특히 멀티도메인형의 액정 표시 장치, 보다 바람직하게는 복굴절 모드에 의해 멀티도메인형의 액정 표시 장치에 사용하는 것이 본 발명의 효과를 보다 발휘할 수 있다.

멀티도메인화는 화상 표시의 대칭성의 향상에도 적합하고, 다양한 방식이 보고되어 있다(문헌[오끼다, 야마우찌: 액정, 6(3), 303(2002)]). 상기 액정 표시 셀은 문헌[야마다, 야마하라: 액정, 7(2), 184(2003)]에도 기재되어 있고, 이들로 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 편광판은 수직 배향 모드로 대표되는 MVA(Multi-domain Vertical Alignment) 모드, 특히 4분할된 MVA 모드, 전극 배치에 의해 멀티도메인화된 공지된 PVA(Patterned Vertical Alignment) 모드, 전극 배치와 키랄(chiral)능을 융합한 CPA(Continuous Pinwheel Alignment) 모드에 효과적으로 이용할 수 있다. 또한, OCB(Optical Compensated Bend) 모드에의 적합에 있어서도 광학적으로 이축성을 갖는 필름의 제안이 개시되어 있고(문헌[T. Miyashita, T. Uchida: J. SID, 3(1), 29(1995)]), 본 발명의 편광판에 의한 표시 품질에서 본 발명의 효과를 발현할 수도 있다. 본 발명의 편광판을 이용함으로써 본 발명의 효과를 발현할 수 있다면, 액정 모드, 편광판의 배치는 한정되지 않는다.

표시 셀의 표시 품질은, 사람이 관찰할 때 좌우 대칭인 것이 바람직하다. 따라서, 표시 셀이 액정 표시 셀인 경우, 실질적으로 관찰측의 대칭성을 우선하여 도메인을 멀티화할 수 있다. 도메인의 분할은 공지된 방법을 채용할 수 있고, 2 분할법, 보다 바람직하게는 4분할법에 의해 공지된 액정 모드의 성질을 고려하여 결정할 수 있다.

상기 액정 표시 장치는 컬러화 및 동화상 표시용의 장치로서도 응용되고 있고, 본 발명에서의 표시 품질은, 콘트라스트의 개선이나 편광판의 내성이 향상됨으로써 피로하지 않고 충실한 동화상 표시가 가능해진다. 예를 들면, 내성이 뒤떨어지는 편광판은, 목적하는 광학 특성을 얻고자 하여 첨가한 화합물이 석출되는 경우가 있다. 또한, 빛, 특히 자외선에 의해 편광능의 저하가 생기는 경우가 있다. 상기 편광판에서 투과율의 저하나 휘점의 발생, 편광능의 저하 중 한가지 요소 이상이 원인이 되어, 동화상 관찰에서 피로감이나 위화감에 반영되는 경우가 있다.

본 발명의 편광판에 사용되는 필름 A, 용도에 따라서는 필름 B에, 표시 장치의 품질을 향상시키는데 더하여, 다른 기능성 층을 배치하는 것도 가능하다.

예를 들면 반사 방지, 눈부심 방지, 흠집 방지, 먼지 부착 방지, 휘도 향상을 위해 디스플레이로서의 공지된 기능층의 구성 물로서 포함하는 필름이나, 또는 본 발명의 편광판 표면에 접촉할 수도 있지만 이들로 한정되는 것은 아니다.

#### <실시예>

이하, 실시예에 의해 본 발명을 설명하지만, 본 발명이 이들로 한정되는 것은 아니다.

먼저, 각종 특성의 측정법에 대하여 설명한다.

(셀룰로오스 에스테르 필름 치환도 및 산화도의 측정)

아세트일의 치환도(DSa)는 ASTM-D817-96에 준하여 측정하였다. 아세트산의 치환도(DSa)란, 셀룰로오스 에스테르 분자 중 모든 OH기의 갯수가 몇개의 아세트산과 반응하여 치환되었는가, 그것을 글루코피라노즈 단위로 표시한 것이고, 따라서 DSa는 0 내지 3의 값을 갖는다.

산화도는 셀룰로오스 아세테이트 중 아세트산의 질량%이고, 하기 식에 따라서 산출된다.

$$\text{산화도}(\%) = \{DSa \times (CH_3COOH \text{의 분자량})\} \times 100 / \{(C_6H_{10}O_5 \text{의 분자량}) + DSa \times (CH_2CO \text{의 분자량})\}$$

(Ro, Rth)

아베 굴절률계(4T)를 이용하여 필름 구성 재료의 평균 굴절률을 측정하였다. 또한, 캘리퍼스를 이용하여 필름의 두께를 측정하였다.

자동 복굴절계 KOBRA-21ADH(오시 게이소꾸 기끼(주) 제조)를 이용하여 23 °C, 55 % RH의 환경하에 24 시간 방치한 필름에 있어서, 동일한 환경하에 파장 590 nm에 있는 필름의 리타레이션 측정을 행하였다. 상술한 평균 굴절률과 막 두께를 입력하여 면내 리타레이션(Ro) 및 두께 방향의 리타레이션(Rth)의 값을 얻었다. 지상 축의 방향도 동시에 측정하였다.

(시야각 특성)

시야각 특성의 평가에는 ELDIM사 제조 EZ-contrast를 이용하여 흑 표시 및 백 표시시의 투과 광량을 측정하였다. 시야각의 평가는 콘트라스트=(백 표시시의 투과 광량)/(흑 표시시의 투과 광량)을 산출하였다.

#### <실시예 1>

<<필름 A>>

<필름 A-101>

(도핑액 D-101의 제조)

셀룰로오스 에스테르(평균 산화도 60.1 %) 100 질량부

트리페닐포스페이트 9.5 질량부

에틸프탈릴 에틸글리콜레이트 2.2 질량부

메틸렌 클로라이드 440 질량부

에탄올 40 질량부

이상을 밀폐 용기에 투입하여 가열하고, 교반하면서 완전히 용해시켜, 아즈미 로시(주) 제조의 아즈미 여지 NO.24를 사용하여 여과하여 도팽액 D-101을 제조하였다. 막 형성 라인 중에서 닛본 세이센(주) 제조의 파인메트 NF로 도팽액 D-101을 여과하였다. (도팽액 D-101의 일부는 하기 인라인 첨가액 IN-101의 제조에도 사용하였다.)

(이산화규소 분산액 B)

아에로질 200V(닛본 아에로질(주) 제조) 2 질량부

(일차 입자의 평균 직경 12 nm, 겉보기 비중 100 g/리터)

에탄올 18 질량부

이상을 디졸버(dissolver)에서 30 분간 교반 혼합한 후, 만톤 고링(Manton Gaulin)에서 분산을 행하였다. 분산 후의 액탁도는 100 ppm이었다. 이산화규소 분산액 B에 18 질량부의 메틸렌 클로라이드를 교반하면서 투입하고, 디졸버에서 30 분간 교반 혼합하여 이산화규소 분산 희석액을 제조하였다.

(인라인 첨가액 IN-101의 제조)

메틸렌 클로라이드 100 질량부

도팽액 D-101 34 질량부

티누빈 109(시바 스페셜티 케미칼즈(주) 제조) 5 질량부

티누빈 171(시바 스페셜티 케미칼즈(주) 제조) 5 질량부

티누빈 326(시바 스페셜티 케미칼즈(주) 제조) 3 질량부

이상을 밀폐 용기에 투입하여 가열하고, 교반하면서 완전히 용해시켜 여과하였다.

이것에 상기 제조한 이산화규소 분산 희석액 20 질량부를 교반하면서 첨가하고, 60 분간 더 교반한 후, 어드벤처 도요(주)의 폴리프로필렌 와인드 카트리지 필터 TCW-PPS-1N으로 여과하여 인라인 첨가액 IN-101을 제조하였다.

인라인 첨가액의 라인 중에서, 닛본 세이센(주) 제조의 파인메트 NF로 인라인 첨가액 IN-101B를 여과하였다. 여과한 도팽액 D-101을 100 질량부에 대하여, 여과한 인라인 첨가액 IN-101을 2.5 질량부 첨가하여 인라인 믹서(도레이 정지형 관내 혼합기 Hi-Mixer, SWJ)에서 충분히 혼합하고, 계속해서 벨트 유연 장치를 이용하여 온도 35 °C, 1800 mm 폭으로 스테인레스 밴드 지지체에 균일하게 유연하였다. 스테인레스 밴드 지지체에서 잔류 용제량이 100 %가 될 때까지 용매를 증발시키고, 스테인레스 밴드 지지체 상으로부터 박리하였다. 박리한 셀룰로오스 에스테르의 웹을 35 °C에서 용매를 증발시켜 1650 mm 폭의 슬릿으로 하고, 그 후 텐터로 TD 방향(필름의 반송 방향과 직교하는 방향)으로 1.1배로 연신하면서 130 °C의 건조 온도에서 건조시켰다. 이 때 텐터로 연신을 시작하였을 때의 잔류 용제량은 20 %였다. 그 후, 120 °C, 110 °C의 건조 영역을 다수의 롤로 반송시키면서 건조를 종료시키고, 1400 mm 폭의 슬릿으로 하여 필름 양끝에 폭 15 mm, 높이 10 μm의 너링(knurling) 가공을 실시하고, 권심(券芯)에 권취하여 필름 A-101을 얻었다. 본 공정의 제조 직후의 A-101 필름의 잔류 용제량은 0.1 %이고, 막 두께는 80 μm, 권수는 4000 m였다.

<필름 102 내지 필름 108의 제조>

필름 101과 동일하게 필름을 제조하였다. 단, 산화도, 티누빈 109, 동 171, 동 326의 첨가량, 열화 방지제, 리타레이션 향상제 및 시료의 막 두께는 하기 표 1에 기재된 바와 같이 변경하였다. 시료 105의 자외선 흡수제는, 티누빈 109, 동 171, 동 326 모두 대신에 2-히드록시-4-벤질옥시벤조페논을 표 1에 기재된 바와 같이 첨가하였다. 또한, 각각의 필름은 잔류 용제량이 0.1 % 이하가 되도록 건조시켰다.

필름 101 내지 필름 108에서의 자외선 흡수제, 열화 방지제, 리타레이션 향상제의 1 m<sup>2</sup>당 양은, 막 형성 건조시킨 필름으로부터 분별 추출하여 고성능 액체 크로마토그래피, 가스 크로마토그래피 및 질량 분석기의 분석으로부터 정량화하고, 필름을 구성하는 수지(여기서는 셀룰로오스 아세테이트)에 대한 질량%를 구하였다. 필름 막 두께와 중량 및 정량화한 조

성에 의해 1 m<sup>2</sup>당 자외선 흡수제(합계 값), 열화 방지제, 리타레이션 향상제를 산출하여 그 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 가소제는 동일하게 정량 분석한 결과, 시료 101 내지 시료 108의 가소제는 모든 시료에서 필름 질량에 대하여 10.2 질량% 내지 10.8 질량%의 범위 내였다.

**표 1.**

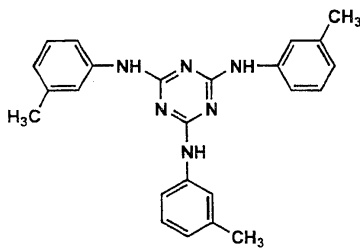
| 시료 No. | 산화도 (%) | 막두께 (μm) | 자외선 흡수제 (g/m <sup>2</sup> ) | 열화 방지제* (g/m <sup>2</sup> ) | 리타레이션 향상제** (g/m <sup>2</sup> ) |
|--------|---------|----------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| 101    | 60.1    | 80       | 1.2                         | 0                           | 0                               |
| 102    | 60.1    | 80       | 1.2                         | 0                           | 0.1                             |
| 103    | 60.1    | 80       | 1.2                         | 0.11                        | 0                               |
| 104    | 60.1    | 80       | 2.0                         | 0                           | 1.2                             |
| 105    | 60.1    | 80       | 1.2***                      | 0                           | 0                               |
| 106    | 60.1    | 80       | 0                           | 0                           | 0                               |
| 107    | 60.1    | 80       | 3.6                         | 0                           | 0                               |
| 108    | 58.0    | 57       | 1.2                         | 0                           | 0                               |

\*: 트리벤질아민

\*\*: 하기 구조의 트리아진 유도체

\*\*\*: 2-히드록시-4-벤질옥시벤조페논

리타레이션 향상제



<<필름 B>>

<필름 B-201>

벨트 유연하기 전까지는 필름 시료 A-101과 동일하게 제조하였다.

계속해서, 벨트 유연 장치를 이용하여 온도 35 °C, 1800 mm 폭으로 스테인레스 밴드 지지체에 균일하게 유연하였다. 스테인레스 밴드 지지체에서, 잔류 용제량이 100 %가 될 때까지 용매를 증발시키고, 스테인레스 밴드 지지체 상으로부터 박리하였다. 박리한 셀룰로오스 에스테르 필름의 웹을 55 °C에서 용매를 증발시켜 1650 mm 폭의 슬릿으로 하고, 그 후 텐터로 TD 방향(필름의 반송 방향과 직교하는 방향)으로 130 °C에서 1.3배로 연신하였다. 이 때 텐터로 연신을 시작하였을 때의 잔류 용제량은 18 %였다. 그 후, 120 °C, 110 °C의 건조 영역을 다수의 롤로 반송시키면서 건조를 종료시키고, 1400 mm 폭의 슬릿으로 하여 필름 양끝에 폭 15 mm, 높이 10 μm의 너링 가공을 실시하고, 권심에 권취하여 필름 B-201을 얻었다. 필름 B-201의 잔류 용제량은 0.1 %이고, 막 두께는 80 μm, 권수는 4000 m였다. 이 때의 필름 B-201의 Ro=4 nm, Rth=52 nm였다. 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

<필름 202 내지 필름 206의 제조>

필름 201과 동일하게 필름을 제조하였다. 단, 티누빈 109, 동 171, 동 326의 첨가량, 열화 방지제, 리타레이션 향상제 및 시료의 건조 막 두께는 표 2에 기재된 바와 같이 변경하였다. 또한, 텐터로 TD 방향으로 연신할 때의 연신 배율은 1.25 이상 1.40 이하의 범위이고, 표 2의 리타레이션 Ro, Rth가 되도록 적절하게 조정하였다. 각각의 필름은 본 공정의 제조 직후, 잔류 용제량이 0.1 % 이하가 되도록 조정하였다.

필름 201 내지 필름 206에서의 자외선 흡수제, 열화 방지제, 리타레이션 향상제의 1 m<sup>2</sup>당 양은, 막 형성 건조시킨 필름으로부터 분별 추출하여 고성능 액체 크로마토그래피, 가스 크로마토그래피 및 질량 분석기의 분석으로부터 정량화하고, 필름을 구성하는 수지(여기서는 셀룰로오스 아세테이트)에 대한 질량%를 구하였다. 필름 막 두께와 질량 및 정량화한 조성에 의해 1 m<sup>2</sup>당 자외선 흡수제, 열화 방지제, 리타레이션 향상제를 산출하여 그 결과를 표 2에 나타낸다.

가소제는 동일하게 정량 분석한 결과, 시료 201 내지 시료 206의 가소제는 모든 시료에서 필름 질량에 대하여 10.2 질량% 내지 10.8 질량%의 범위 내였다.

표 2.

| 시료 No. | 산화도 (%) | 막두께 ( $\mu\text{m}$ ) | 자외선 흡수제 ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) | 열화 방지제* ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) | 리타레이션 향상제** ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) | R o (nm) | R t h (nm) |
|--------|---------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|----------|------------|
| 201    | 60.1    | 80                    | 1.2                               | 0                                 | 0                                     | 4        | 52         |
| 202    | 60.1    | 80                    | 0                                 | 0                                 | 1.2                                   | 41       | 103        |
| 203    | 60.1    | 80                    | 0                                 | 0.11                              | 1.2                                   | 41       | 103        |
| 204    | 60.1    | 80                    | 1.2                               | 0                                 | 2.0                                   | 75       | 210        |
| 205    | 60.1    | 115                   | 0                                 | 0                                 | 3.5                                   | 72       | 430        |
| 206    | 58.0    | 70                    | 0                                 | 0                                 | 1.7                                   | 48       | 101        |

\*: 트리벤질아민

\*\*: 상기 구조의 트리아진 유도체

#### <편광판의 제조>

실시예 1에서 제조한 셀룰로오스 에스테르 필름 원반(原反) 시료를 사용하여, 하기에 기재하는 알칼리 비누화 처리, 편광판의 제조를 행하였다.

#### <알칼리 비누화 처리>

비누화 공정 2M-NaOH 50℃ 90초

수세 공정 물 30℃ 45초

중화 공정 10질량% HCl 30℃ 45초

수세 공정 물 30℃ 45초

비누화 처리 후, 수세, 중화, 수세의 순서로 행하고, 계속해서 80℃에서 건조시켰다.

#### <편광자의 제조>

두께 120  $\mu\text{m}$ 의 장척 롤 폴리비닐알코올 필름을 요오드 1질량부, 붕산 4질량부를 포함하는 수용액 100질량부에 침지하고, 50℃에서 6배로 반송 방향으로 연신하여 편광막을 만들었다.

상기 편광막의 한쪽면에 시료 101 내지 108의 상기 알칼리 비누화 처리 시료 필름을 완전 비누화형 폴리비닐알코올 5% 수용액을 접착제로서 각각 접합하고, 편광막의 반대면에 시료 201 내지 206의 상기 알칼리 처리 시료 필름을, 하기 표 3에 나타낸 바와 같이 동일하게 접합하여 편광판 시료 301 내지 312를 제조하였다.

표 3.

| 편광판 No. | 필름 A | 필름 B | 표시 품질 | 열화 시험1 자외선 조사 | 열화 시험2 내성1/내성2 | 동영상 평가 | 비고  |
|---------|------|------|-------|---------------|----------------|--------|-----|
| 301     | 101  | 201  | ×     | ◎             | ◎/◎            | ×      | 비교예 |
| 302     | 106  | 202  | ◎     | ×             | ◎/◎            | ×      | 비교예 |
| 303     | 101  | 202  | ◎     | ◎             | ◎/◎            | ◎      | 본발명 |
| 304     | 101  | 203  | ◎     | ◎             | ◎/◎            | ◎      | 본발명 |
| 305     | 102  | 203  | ◎     | ○             | ○/◎            | ○      | 본발명 |
| 306     | 103  | 204  | ○     | ○             | ○/○            | ○      | 본발명 |
| 307     | 104  | 204  | ○     | ◎             | ○/○            | ○      | 본발명 |
| 308     | 105  | 202  | ◎     | ○             | ◎/◎            | ◎      | 본발명 |
| 309     | 107  | 201  | ×     | ◎             | ×/◎            | ×      | 비교예 |
| 310     | 106  | 205  | ×     | ×             | ×/×            | ×      | 비교예 |
| 311     | 108  | 202  | ◎     | ◎             | ◎/◎            | ○      | 본발명 |
| 312     | 101  | 206  | ◎     | ◎             | ○/○            | ○      | 본발명 |

<<표시 품질의 평가: VA형 액정 표시 장치의 시야각 측정>>

후지쯔 제조 15형 액정 디스플레이 VL-1530S를 수평면에 평행하게 되도록 설치하였다. 상기 디스플레이에 미리 접합되어 있던 편광판을 박리하고, 표 3의 구성으로 제조한 편광판의 투과 축이, 미리 접합되어 있던 편광판의 투과 축과 동일한 방향이 되도록 접합하였다. 편광판은 2매 동일한 제품을 준비하고, 도 3에서 나타낸 바와 같이 액정 셀에 대하여 관찰면 및 백 라이트에 각각 1매씩 사용하였다. 각각의 편광판에 있어서, 보호되어 있는 필름 B측을 액정 셀측에 배치되도록 접합하였다.

시야각 평가는, 상기에서 얻어진 본 발명의 시야각 보상 타원 편광판을 접합한 액정 패널을, ELDIM사 제조 EZ-contrast를 이용하여 시야각을 측정하였다.

측정 방법은, 액정 패널의 백 표시와 흑 표시시의 콘트라스트비가 10 이상을 나타내는 패널면에 대한 법선 방향에서의 기울기 각의 범위를 평가하였다. 법선상을 0°로 하면 기울기 각이 커질수록 시야각 영역이 넓은 것이 된다.

평가 패널은 수평 방향을 0°로 하였을 때, 경사 45° 방위에서의 콘트라스트값으로 평가하였다.

◎: 패널면에 대한 법선 방향에서의 기울기 각이 80° 이상임

○: 패널면에 대한 법선 방향에서의 기울기 각이 70° 이상 80° 미만임

×: 패널면에 대한 법선 방향에서의 기울기 각이 70°미만임

<<열화 시험>>

표 3의 구성으로 액정 표시 장치의 구성을 나타내었다.

#### 열화 시험 1 <자외선 조사 처리>

표 3에 사용된 편광판과 동일한 편광판을 유리판에 아크릴계 접착제를 이용하여 접합하고, 필름 A면측으로부터, 크세논 램프 라이프 웨더미터로 조도 7만 룩스, 40 °C에서 500 시간 강제 열화를 행하였다.

광 조사 처리한 편광판을 유리판으로부터 박리하여 2매로 재단하였다. 실온 하에 이들을 직교 니콜의 상태로 하여, 편광 거동을 육안으로 관찰하였다. 어두워지는 상태는 편광능이 있음을 육안 관찰로 확인할 수 있다.

평가는, 자외선을 조사하지 않은 시료의 동일한 직교 니콜하의 관찰과의 비교에 의해 평가하고, 이들 결과를 표 3에 나타내었다.

(열화 시험 전후의 편광성의 변화)

◎: 변화없음

○: 약간 열화하였지만 충분히 편광성이 있음

×: 편광성이 거의 없어짐

#### 열화 시험 2 <고온-고습 내성 시험>

표 3에 사용된 편광판과 동일한 구성의 편광판을, 습열 환경을 유지할 수 있는 항온실에서 이하의 환경하에서 처리하였다. 처리 조건은 60 °C, 90 % RH, 500 시간이었다.

처리 후의 편광판을 실온하에 23 °C, 55 % RH에서 24 시간 방치 후, 편광판/백 라이트의 구성에서 관찰하였다. 편광판의 필름 B측이 백 라이트측이 되도록 설치하고, 편광판의 정면에서 관찰 평가를 행하였다.

(내성 1)

◎: 처리 전과 변화없이 양호함

○: 희미하게 하얗게 열화하였지만 실용상 문제없는 수준임

×: 백택이 확인됨

동일하게 처리한 처리 후의 편광판을 2매로 재단하였다. 실온하에 23 °C, 55 % RH에서 24 시간 방치 후, 필름 A측이 각각 내측이 되도록 2매를 직교 니콜의 상태로 만들어, 편광 거동을 정면에서 육안으로 관찰하였다.



계속해서 마찬가지로 필름 B가 각각 내측이 되도록 2매를 직교 니콜의 상태로 만들고, 관찰자/편광판 직교 니콜/백 라이트의 구성으로 편광 거동을 정면에서 육안으로 관찰하였다.

(내성 2)

◎: 변화없음

○: 약간 열화하였지만 충분히 검은 상태임

×: 휘점이 확인되고, 디스플레이용 편광판으로서는 사용할 수 없음

(동화상 관찰 평가)

시료 301 내지 시료 312에서 편광판을 유리판에 클립으로 고정하였다. 이 필름 A의 면에 열화 시험 1에서 행한 자외선 조사 처리를 동일하게 행하였다. 단, 조사 시간을 100 시간으로 하였다.

이들 편광판을, 열화 시험 2에서 행한 습열 내성 시험과 동일한 처리를 행하고, 그 후 23 °C, 55 % RH하에 24 시간 방치하였다.

처리가 종료된 편광판을 표시 품질의 평가와 동일하게 후지쯔 제조 15형 액정 디스플레이 VL150SD에 배치하여 접합하였다. 개인용 컴퓨터를 통해 TV 프로그램의 동화상을 녹화한 동화상을 동일한 디스플레이에 나타내어 비교 실험을 행하였다. 디스플레이 정면에서 3 m 떨어진 위치에서 동화상을 2 분간 관찰하여 관능 평가를 행하였다.

A: 관찰 중, 관찰 직후에도 피로하지 않거나, 또는 위화감이 없음

B: 관찰 후 약간 피로하지만, 위화감은 없음

C: 화상의 위화감이 현저하고, 관찰 중에 눈이 피로함

본 발명의 편광판은, 자외선의 조사 및 습열 보존성에 대한 환경에 대하여 현저히 내구성이 향상되었다. 이 편광판을 구비한 액정 표시 장치는 표시 품질이 향상된 것을 확인할 수 있고, 내구성도 양립하는 점에서 우수하다.

또한, 상기 평가에 있어서, 관찰측과 백 라이트측이 동일한 편광판은, 콘트라스트 영역이 좌우 대칭이지만, 관찰측의 편광판을 편광판 시료 306, 백 라이트측의 편광판 시료 305로 하여 동일한 장치에서 평가한 결과, 좌우 비대칭인 콘트라스트 영역이었다. 이 경우, 충분히 비교 편광판보다 내구성과 표시 품질이 양립하고 있지만, 약간 위화감이 존재하였다. 따라서, 관찰측 및 백 라이트측에 각각 액정 표시 장치의 양쪽면에 상기 평가와 같이 접합하는 경우, 본 발명의 편광판(필름 A/편광자/필름 B)의 구성 부분은 동일한 것이 바람직한 것을 알 수 있다.

## 실시예 2

### <<TN형 액정 표시 장치의 시야각 측정>>

상기에서 얻어진 본 발명의 편광판을, NEC 제조 15형 액정 디스플레이 Multi Sync LCD1525J의 미리 접합되어 있던 광 필름 및 편광판을 박리하고, 본 발명의 편광판의 흡수축을 미리 접합되어 있던 편광판의 흡수축과 동일한 방향이 되도록 접합하였다.

시야각 평가는, 상기에서 얻어진 본 발명의 시야각 보상 타원 편광판을 접합한 액정 패널을, ELDIM사 제조 EZ-contrast를 이용하여 시야각을 측정하였다.

시야각의 평가는 실시예 1과 동일하게 행하였다. 시야각의 척도로서, 디스플레이의 수평 방향을 0°로 하였을 때, 0°방위의 콘트라스트를 동일하게 평가한 결과, 본 발명의 편광판을 접합한 액정 표시 장치는, 내구성과 표시 품질이 양립하는 것이 명확하였다.

## 발명의 효과

본 발명에 의해, 낮은 비용으로 내구성이 향상된 편광판의 제공, 및 상기 편광판을 이용한 표시 장치를 제공할 수 있다. 특히 액정 표시 장치에 적합한 편광판, 이 편광판에 의해 표시 품질이 향상된 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

편광자, 및 이 편광자의 두 표면 각각의 위에 설치된 필름 A 및 필름 B를 포함하고, 하기 관계 (1) 내지 (4)를 모두 만족시키는 것을 특징으로 하는, 표시 장치의 액정 셀의 표면에 제공되는 편광판.

(1) 필름 A 및 필름 B는 하기 수학식 1 및 수학식 2를 만족시킨다.

<수학식 1>

$$0 \leq W_b < W_a$$

<수학식 2>

$$0.1(\text{g/m}^2) < W_a \leq 3.0(\text{g/m}^2)$$

(식 중,  $W_a$ 는 필름 A 1 m<sup>2</sup>당 함유된 자외선 흡수제 및 열화 방지제(stabilizer)의 총량(g/m<sup>2</sup>)을,  $W_b$ 는 필름 B 1 m<sup>2</sup>당 함유된 자외선 흡수제 및 열화 방지제의 총량(g/m<sup>2</sup>)을 나타낸다.)

(2) 필름 A 및 필름 B는 하기 수학식 3 및 수학식 4를 만족시킨다.

<수학식 3>

$$0 \leq R_a < R_b$$

<수학식 4>

$$0.1(\text{g/m}^2) < R_b \leq 3.0(\text{g/m}^2)$$

(식 중,  $R_a$ 는 필름 A 1 m<sup>2</sup>당 함유된 리타레이션 향상제량(g/m<sup>2</sup>)을,  $R_b$ 는 필름 B 1 m<sup>2</sup>당 함유된 리타레이션 향상제량(g/m<sup>2</sup>)을 나타낸다.)

(3) 하기 수학식 5에 의해 정의되는 필름 B의  $R_o$ 가 20 nm 이상 95 nm 이하의 범위이고, 하기 수학식 6에 의해 정의되는 필름 B의  $R_{th}$ 가 70 nm 이상 400 nm 이하의 범위이며, 여기서  $R_o$ ,  $R_{th}$ 는 590 nm의 파장에서 23 °C, 55 % RH의 환경하의 리타레이션 측정값이다.

<수학식 5>

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

<수학식 6>

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

(식 중,  $n_x$ 는 필름 면내의 지상 축(slow axis) 방향의 굴절률이고,  $n_y$ 는 필름 면내의 진상 축(fast axis) 방향의 굴절률이고,  $n_z$ 는 두께 방향의 면외 굴절률이고,  $d$ 는 필름 B의 두께를 나타낸다.)

(4) 필름 A 및 필름 B가 셀룰로오스 아세테이트 필름이다.

## 청구항 2.

제1항에 있어서, 필름 B의 표면이 편광판을 액정 셀에 접합시키는 접합층을 갖는 편광판.

## 청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 필름 A 및 필름 B가 각각 하기 수학식 7 및 수학식 8의 관계를 만족시키는 것을 특징으로 하는 편광판.

<수학식 7>

$$0.1(\text{g/m}^2) < (W_a + R_a) \leq 3.0(\text{g/m}^2)$$

<수학식 8>

$$0.1(\text{g}/\text{m}^2) < (\text{Wb} + \text{Rb}) \leq 3.0(\text{g}/\text{m}^2)$$

#### 청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 필름 A 및 필름 B 중 하나 이상이 가소제를 필름의 전체 질량에 대하여 0.5 질량% 이상 20 질량% 미만으로 함유하는 것을 특징으로 하는 편광판.

#### 청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 필름 A 및 필름 B 중 하나 이상의 필름을 구성하는 셀룰로오스 아세테이트의 산화도가 59.0 내지 61.5 %인 것을 특징으로 하는 편광판.

#### 청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 셀룰로오스 아세테이트 필름이 벤조페논 유도체 또는 벤조트리아졸 유도체를 자외선 흡수제로서 함유하는 것을 특징으로 하는 편광판.

#### 청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 리타레이션 향상제가 1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 편광판.

#### 청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 리타레이션 향상제가 1,4-시클로헥산 디카르복실산 디페닐에스테르 유도체인 것을 특징으로 하는 편광판.

#### 청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 필름 A 및 필름 B 중 하나 이상의 필름이 용액 유연법(flow casting method)으로 제조되고, 잔류 용매 존재하의 연신에 의해 리타레이션이 제어된 필름인 것을 특징으로 하는 편광판.

#### 청구항 10.

제1항에 있어서, 상기 필름 A 및 필름 B가 비누화 처리에 의해 편광자와 접합된 것을 특징으로 하는 편광판.

#### 청구항 11.

제1항에 있어서, 상기 필름 A 및 필름 B의 리타레이션값이 서로 다른 것을 특징으로 하는 편광판.

#### 청구항 12.

제1항에 있어서, 상기 필름 B가  $30 \text{ nm} < \text{Ro} \leq 70 \text{ nm}$ 를 만족시키는 것을 특징으로 하는 편광판.

#### 청구항 13.

제1항에 있어서, 상기 필름 B가  $90 \text{ nm} < \text{Rth} \leq 200 \text{ nm}$ 를 만족시키는 것을 특징으로 하는 편광판.

#### 청구항 14.

제1항에 있어서, 편광판의 투과 축이 그의 길이 방향에 대하여 실질적으로 평행하고, 필름 B의 지상 축이 편광판의 폭 방향에 대하여 실질적으로 평행한 것을 특징으로 하는 몰상 편광판.

#### 청구항 15.

제1항에 기재된 편광판을 사용하는 액정 표시 장치.

#### 청구항 16.

제15항에 있어서, 상기 액정 표시 장치가 멀티도메인형의 액정 표시 장치인 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

#### 청구항 17.

제15항에 있어서, 상기 액정 표시 장치가 수직 배향형 액정 표시 장치인 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

#### 청구항 18.

제15항에 있어서, 편광판 1 및 편광판 2를 가지고,

(a) 편광판 1은 이 순서대로 적층된 (i) 필름 A1, (ii) 편광자 1 및 (iii) 필름 B1을 포함하고,

편광판 2는 이 순서대로 적층된 (iv) 필름 A2, (v) 편광자 2 및 (vi) 필름 B2를 포함하며,

(b) 편광판 1, 액정 셀 및 편광판 2가 이 순서대로 적층되어 있으며,

(vii) 필름 B1은 액정 셀의 한 표면에 인접해 있고,

(viii) 필름 B2는 액정 셀의 다른 표면에 인접해 있으며;

(c) 편광판 1의 투과 축이 편광판 2의 투과 축과 실질적으로 직교하고;

(d) 필름 B1과 필름 B2가 실질적으로 동일하며;

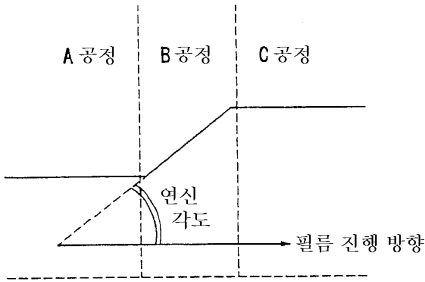
(e) 필름 B1과 필름 B2 각각의 지상 축이 인접한 편광자의 투과 축과 대략 평행한 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

#### 청구항 19.

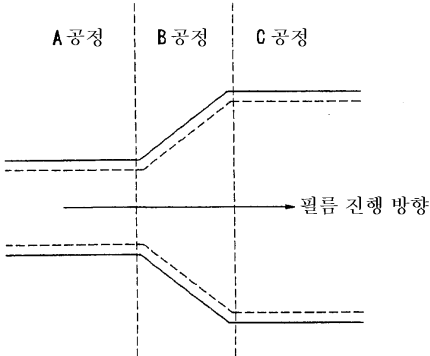
제15항에 있어서, 컬러 동화상이 표시되는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

도면

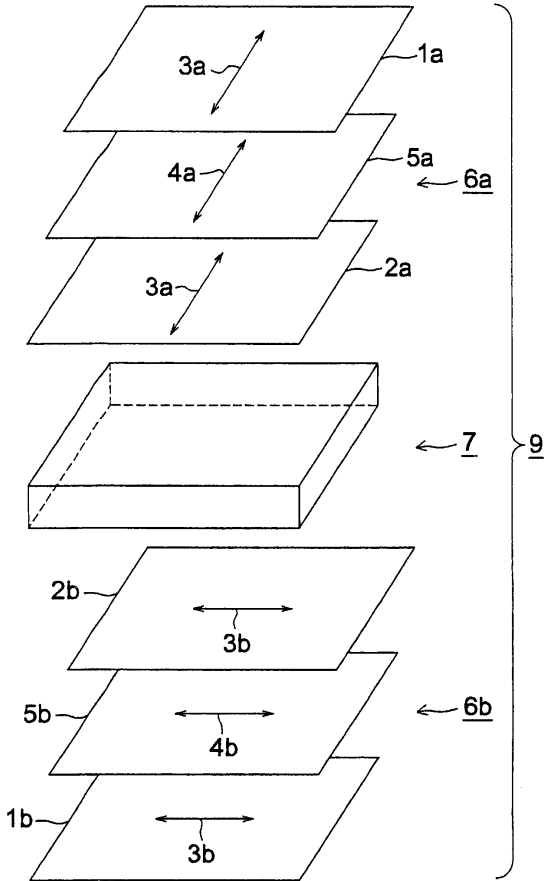
도면1



도면2



도면3



|               |  |         |            |
|---------------|--|---------|------------|
| 专利名称(译)       | 偏光镜和显示器  |         |            |
| 公开(公告)号       | <a href="#">KR1020050048510A</a>   | 公开(公告)日 | 2005-05-24 |
| 申请号           | KR1020040094431  | 申请日     | 2004-11-18 |
| 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        | KUBO NOBUO<br>구보노부오<br>KUZUHARA NORIYASU<br>구즈하라노리야스                           |         |            |
| 发明人           | 구보,노부오<br>구즈하라,노리야스  |         |            |
| IPC分类号        | G02F1/1335 B29K1/00 C09K19/00 G02F1/1337 G02B5/30 B29L11/00 G02B1/10 B29C55/02 |         |            |
| CPC分类号        | G02B5/3025 G02F1/133528 Y10T428/1041 Y10T428/105 Y10T428/1059 Y10T428/1077     |         |            |
| 代理人(译)        | CHU, 晟敏  |         |            |
| 优先权           | 2003387609 2003-11-18 JP   |         |            |
| 其他公开文献        | KR101085314B1  |         |            |
| 外部链接          | <a href="#">Espacenet</a>  |         |            |

#### 摘要(译)

本发明的目的是提供一种具有改进的低成本耐久性的偏振片和使用该偏振片的显示装置。特别是适用于液晶显示装置的偏振片，以及通过偏振片改善显示质量的液晶显示装置。本发明的偏振片包括偏振器和设置在偏振器的两个表面中的每一个上的膜A和膜B，其中膜A包含在特定范围内的紫外线吸收剂和劣化抑制剂的量，延迟改进剂的量，和电影材料。1 指数方面 偏光片，液晶显示器，偏光片，延迟片，紫外线吸收剂，劣化抑制剂，醋酸纤维素，1,3,5-三嗪环

