



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월20일
(11) 등록번호 10-1431292
(24) 등록일자 2014년08월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/1335 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7008058
(22) 출원일자(국제) 2007년10월09일
심사청구일자 2012년05월14일
(85) 번역문제출일자 2009년04월20일
(65) 공개번호 10-2009-0077786
(43) 공개일자 2009년07월15일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/069669
(87) 국제공개번호 WO 2008/050603
국제공개일자 2008년05월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2006-288445 2006년10월24일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2006227606 A
JP2006257143 A
전체 청구항 수 : 총 6 항

(73) 특허권자
코니카 미놀타 어드밴스드 레이어즈 인코포레이티드
일본 도쿄 하치오지시 이시카와마치 2970 (우편번호: 192-8505)
(72) 발명자
무라카미, 다카시
일본 192-8505 도쿄 하치오지시 이시카와마치 2970번지 코니카 미놀타 옵토 인코포레이티드 내
오카, 시게키
일본 192-8505 도쿄 하치오지시 이시카와마치 2970번지 코니카 미놀타 옵토 인코포레이티드 내
(74) 대리인
이석재, 장수길

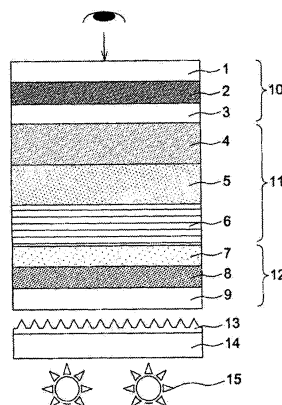
심사관 : 김영태

(54) 발명의 명칭 IPS형 액정 표시 장치 및 IPS형 액정 표시 장치의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 경시적인 컬러 시프트가 개선되는 IPS형 액정 표시 장치 및 IPS형 액정 표시 장치의 제조 방법을 제공하는 것이다. 이 IPS형 액정 표시 장치는 IPS형 액정 유리 셀, 및 상기 IPS용 액정 유리 셀의 양면에 점착제층을 개재하여 접착된 2장의 편광판을 갖는 IPS형 액정 표시 장치이며, 상기 2장의 편광판 중 적어도 한쪽의 편광판은 편광자와 상기 편광자의 양면에 접합된 2장의 편광판 보호 필름을 포함하고, 총 막 두께가 80 내지 150 μm 이고, 또한 23°C 55% RH에서의 강성(ST)이 20 내지 80(g)인 편광판이고, 상기 편광판의 상기 2장의 편광판 보호 필름 중 상기 IPS용 액정 유리 셀과 편광자 사이에 끼워지는 층의 편광판 보호 필름의 Ro가 $0 \leq Ro \leq 5 \text{ nm}$, Rt가 $-5 \leq Rt \leq 5 \text{ nm}$, 막 두께가 20 내지 60 μm 인 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

IPS형 액정 유리 셀, 및 상기 IPS용 액정 유리 셀의 양면에 점착제층을 개재하여 접착된 2장의 편광판을 갖는 IPS형 액정 표시 장치로서,

상기 2장의 편광판 중 적어도 한쪽의 편광판은 편광자와 상기 편광자의 양면에 접합된 2장의 편광판 보호 필름을 포함하고,

편광판의 총 막 두께가 80 내지 150 μm 이고, 또한

23℃ 55% RH에서의 강성(ST)이 20 내지 80(g)인 편광판이고,

상기 편광판의 상기 2장의 편광판 보호 필름 중 상기 IPS용 액정 유리 셀과 편광자 사이에 끼워지는 측의 편광판 보호 필름의, 하기의 수학적 식 i에서 정의된 R_o 가 $0 \leq R_o \leq 5 \text{ nm}$, 하기의 수학적 식 ii에서 정의된 R_t 가 $-5 \leq R_t \leq 5 \text{ nm}$, 막 두께가 20 내지 60 μm 인 것을 특징으로 하는 IPS형 액정 표시 장치.

<수학적 식 i>

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

<수학적 식 ii>

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

(여기서, 필름면내 지상축(遲相軸) 방향의 굴절률을 n_x , 지상축에 직교하는 방향의 굴절률을 n_y , 필름 두께 방향의 굴절률을 n_z , d 는 필름의 막 두께(nm)를 각각 나타냄)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 적어도 한쪽의 편광판의 총 막 두께가 80 내지 140 μm 인 것을 특징으로 하는 IPS형 액정 표시 장치.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 2장의 편광판 보호 필름의 적어도 한쪽이 셀룰로오스 에스테르로 이루어지는 것을 특징으로 하는 IPS형 액정 표시 장치.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 셀룰로오스 에스테르로 이루어지는 편광판 보호 필름이, 음의 배향 복굴절성을 갖는 화합물을 함유하는 셀룰로오스 에스테르 필름인 것을 특징으로 하는 IPS형 액정 표시 장치.

청구항 5

IPS형 액정 유리 셀의 양면에 점착제층을 개재하여 2장의 편광판을 접착하는 공정을 갖는 IPS형 액정 표시 장치의 제조 방법으로서,

상기 2장의 편광판 중 적어도 한쪽의 편광판은 편광자와 상기 편광자의 양면에 접합된 2장의 편광판 보호 필름을 포함하고,

편광판의 총 막 두께가 80 내지 150 μm 이고, 또한

23℃ 55% RH에서의 강성(ST)이 20 내지 80(g)인 편광판이고,

상기 편광판의 상기 2장의 편광판 보호 필름 중 상기 IPS용 액정 유리 셀과 편광자 사이에 끼워지는 측의 편광판 보호 필름의, 하기의 수학적 식 i에서 정의된 R_o 가 $0 \leq R_o \leq 5 \text{ nm}$, 하기의 수학적 식 ii에서 정의된 R_t 가 $-5 \leq R_t \leq 5 \text{ nm}$, 막 두께가 20 내지 60 μm 인 것을 특징으로 하는 IPS형 액정 표시 장치의 제조 방법.

<수학적 식 i>

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

<수학식 ii>

$$Rt = \{(nx+ny)/2-nz\} \times d$$

(여기서, 필름면내 지상축 방향의 굴절률을 nx, 지상축에 직교하는 방향의 굴절률을 ny, 필름 두께 방향의 굴절률을 nz, d는 필름의 막 두께(nm)를 각각 나타냄)

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 적어도 한쪽의 편광판의 총 막 두께가 80 내지 140 μm 인 것을 특징으로 하는 IPS형 액정 표시 장치의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 IPS형 액정 표시 장치, 및 IPS형 액정 표시 장치의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 인플레인 스위칭(IPS) 방식의 액정 셀을 구비한 액정 표시 장치는 전계 무인가시에 있어서 대략 수평한 한 방향으로 배향한 액정 분자가 가로 방향의 전계 인가에 의해 약 45도 회전하여 빛의 투과(백 표시)·차폐(흑 표시)를 제어하는 것이다(하기 특허 문헌 1).

[0003] IPS 방식의 액정 유리 셀을 구비한 액정 표시 장치는 편광판의 흡수축에 대하여 45도의 각도(방위각 45도, 135도, 225도, 315도)에 있어서 경사 방향에서 화면을 봤을 경우에, 콘트라스트비가 저하되고, 또한 표시색이 보는 각도에 따라 달라지는 현상(컬러 시프트라고도 함)이 커진다는 문제가 있다.

[0004] 이 때문에, 비특허 문헌 1에서는 위상차 필름을 사용하지 않고 실질적으로 Ro, Rt를 제로로 하는 셀룰로오스 에스테르 필름을, 액정 유리 셀을 사이에 끼우는 양 편광자와 액정 유리 셀 사이에 존재하는 양 편광판 보호 필름에 사용함으로써 양호화시키는 방법을 제안하고 있다.

[0005] 한편, 대화면의 IPS형 액정 표시 장치에서는 편광판을 액정 유리 셀에 접착할 때에 사용하는 점착제의 개량에 의한 컬러 시프트와 같은 새로운 문제가 발생해 왔다.

[0006] 이 현상은 대화면화에 의해 점착제에 강도가 보다 강한 것이 사용되게 된 결과, 편광판의 유리 셀과 편광자 사이에 위치하는 편광판 보호 필름에 점착시의 응력이 집중되고, 시간 경과에 따라 편광판 보호 필름의 리타이선이 변화함으로써 발생함을 알 수 있었다.

[0007] 특허 문헌 1: 일본 특허 제2982869호

[0008] 비특허 문헌 1: Hajime Nakayama et al.(FUJI PHOTO FILM Co., Ltd) IDW/AD '05 p1317-1320

발명의 상세한 설명

[0009] <발명의 개시>

[0010] <발명이 해결하고자 하는 과제>

[0011] 본 발명은 이러한 문제를 해결하기 위해 이루어진 것으로서, 그의 목적은 경시적인 컬러 시프트가 개선된 IPS형 액정 표시 장치 및 IPS형 액정 표시 장치의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0012] <과제를 해결하기 위한 수단>

[0013] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 이하에 나타내는 편광판 및 액정 표시 장치 및 액정 표시 장치의 제조 방법에 의해 상기 목적을 달성할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0014] 본 발명에서의 상기 과제는 이하의 구성에 의해 달성할 수 있다.

[0015] (1) IPS형 액정 유리 셀, 및 상기 IPS용 액정 유리 셀의 양면에 점착제층을 개재하여 접착된 2장의 편광판을 갖는 IPS형 액정 표시 장치이며,

- [0016] 상기 2장의 편광판 중 적어도 한쪽의 편광판은 편광자와 상기 편광자의 양면에 접합된 2장의 편광판 보호 필름을 포함하고,
- [0017] 총 막 두께가 80 내지 150 μm 이고, 또한
- [0018] 23℃ 55% RH에서의 강성(ST)이 20 내지 80(g)인 편광판이고,
- [0019] 상기 편광판의 상기 2장의 편광판 보호 필름 중 상기 IPS용 액정 유리 셀과 편광자 사이에 끼워지는 측의 편광판 보호 필름의 R_o 가 $0 \leq R_o \leq 5 \text{ nm}$, R_t 가 $-5 \leq R_t \leq 5 \text{ nm}$, 막 두께가 20 내지 60 μm 인 것을 특징으로 하는 IPS형 액정 표시 장치.

수학식 i

- [0020] $R_o = (n_x - n_y) \times d$

수학식 ii

- [0021] $R_t = \{(n_x + n_y)/2 - n_z\} \times d$
- [0022] (여기서, 필름면내 지상축 방향의 굴절률을 n_x , 지상축에 직교하는 방향의 굴절률을 n_y , 필름 두께 방향의 굴절률을 n_z , d 는 필름의 막 두께(nm)를 각각 나타냄)
- [0023] (2) 상기 적어도 한쪽의 편광판의 총 막 두께가 80 내지 140 μm 인 것을 특징으로 하는 (1)에 기재된 IPS형 액정 표시 장치.
- [0024] (3) 상기 2장의 편광판 보호 필름의 적어도 한쪽이 셀룰로오스 에스테르로 이루어지는 것을 특징으로 하는 (1) 또는 (2)에 기재된 IPS형 액정 표시 장치.
- [0025] (4) 상기 셀룰로오스 에스테르로 이루어지는 편광판 보호 필름이 음의 배향 복굴절성을 갖는 화합물을 함유하는 셀룰로오스 에스테르 필름인 것을 특징으로 하는 (3)에 기재된 IPS형 액정 표시 장치.
- [0026] (5) IPS형 액정 유리 셀의 양면에 점착제층을 개재하여 2장의 편광판을 접착하는 IPS형 액정 표시 장치의 제조 방법이며,
- [0027] 상기 2장의 편광판 중 적어도 한쪽의 편광판은 편광자와 상기 편광자의 양면에 접합된 2장의 편광판 보호 필름을 포함하고,
- [0028] 총 막 두께가 80 내지 150 μm 이고, 또한
- [0029] 23℃ 55% RH에서의 강성(ST)이 20 내지 80(g)인 편광판이고,
- [0030] 상기 편광판의 상기 2장의 편광판 보호 필름 중 상기 IPS용 액정 유리 셀과 편광자 사이에 끼워지는 측의 편광판 보호 필름의 R_o 가 $0 \leq R_o \leq 5 \text{ nm}$, R_t 가 $-5 \leq R_t \leq 5 \text{ nm}$, 막 두께가 20 내지 60 μm 인 것을 특징으로 하는 IPS형 액정 표시 장치의 제조 방법.

[0031] <수학식 i>

- [0032] $R_o = (n_x - n_y) \times d$

[0033] <수학식 ii>

- [0034] $R_t = \{(n_x + n_y)/2 - n_z\} \times d$

- [0035] (여기서, 필름면내 지상축 방향의 굴절률을 n_x , 지상축에 직교하는 방향의 굴절률을 n_y , 필름 두께 방향의 굴절률을 n_z , d 는 필름의 막 두께(nm)를 각각 나타냄)
- [0036] (6) 상기 적어도 한쪽의 편광판의 총 막 두께가 80 내지 140 μm 인 것을 특징으로 하는 (5)에 기재된 IPS형 액정 표시 장치의 제조 방법.

[0037] <발명의 효과>

- [0038] 본 발명에서는 IPS형 액정 표시 장치에 있어서, 편광판 접착시의 공정에 기인하는 경시적인 컬러 시프트를 개선할 수 있다. 지금까지의 공정에서 문제가 되지 않았던 것이 새로운 과제가 된 것은, 액정 표시 장치의 대화면화와, 편광판 보호 필름이 원래 리타레이션 R_o , R_t 가 실질적으로 제로인 영역에서 사용하는 것이기 때문에, 미

미한 변화가 현재화된 것이라 생각하고 있다.

실시예

이하에 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.

<처방 1: 시료 1 내지 6의 제조>

(도프 조성물 A 처방)

- 트리아세틸셀룰로오스(아세틸 치환도 2.9) 85 질량부
- 2-(2'-히드록시-3',5'-디-t-부틸페닐)벤조트라이졸 1.5 질량부
- 메틸메타크릴레이트-2-히드록시에틸아크릴레이트 공중합체 8 질량부
(80/20(질량비)) Mw; 8000
- 메틸아크릴레이트 중합체(*) Mw; 1000 5 질량부
- 메틸렌클로라이드 475 질량부
- 에탄올 50 질량부(*)

일본 특허 공개 제2000-128911호 공보의 실시예 3에 기재된 중합 방법으로 메틸아크릴레이트 단량체를 중합하여 Mw 1000, Mn 700의 중합체를 얻었다. 이 반응물의 수산기가(OHV; mg/g KOH)는 50이었다.

(매트제 용액 조성)

- 평균 입경 16 nm의 실리카 입자 분산액 11.0 질량부
- 메틸렌클로라이드(제1 용매) 76.1 질량부
- 에탄올(제2 용매) 3.5 질량부
- 아세틸프로피오닐셀룰로오스(아세틸 치환도 2.06, 프로피오닐 치환도 0.79) 1.9 질량부

(매트제 용액의 제조)

평균 입경 16 nm의 실리카 입자(AEROSIL R972, 닛본 아에로질(주) 제조)를 20 질량부, 메탄올 80 질량부를 30분 간 잘 교반 혼합하여 실리카 입자 분산액으로 하였다. 이 분산액을 하기의 조성물과 함께 분산기에 투입하고, 추가로 30분 이상 교반하여 각 성분을 용해시켜 매트제 용액을 제조하였다.

상기 처방의 도프 조성물 A를 밀봉 용기에 투입하여 70℃까지 가열하고, 교반하면서 셀룰로오스트리아세테이트(TAC)를 완전히 용해시켜 도프를 얻었다. 용해에 필요한 시간은 4시간이었다. 도프 조성물 A를 여과한 후, 매트제 용액 6.5 질량부를 혼합하고, 그 혼합액을 벨트 유연 장치를 이용하여 도프 온도 35℃에서 22℃의 스테인리스 밴드 지지체 상에 균일하게 유연하였다. 스테인리스 밴드 지지체의 온도는 20℃였다.

그 후, 박리 가능한 범위까지 건조시킨 후, 스테인리스 밴드 지지체 상으로부터 도프를 박리하였다. 이 때의 도프의 잔류 용매량은 25 질량%였다. 도프 유연으로부터 박리까지 필요한 시간은 3분이었다. 스테인리스 밴드 지지체로부터 10 kg/m의 장력으로 박리시키고, 140℃하에서 텐터로 폭 방향으로 2% 연신시킨 후, 다수의 롤로 반송시키면서 120℃, 135℃의 건조 구역에서 건조를 종료시키고, 필름 양끝에 폭 10 mm, 높이 5 μm의 널링 가공을 실시하여 막 두께 40 μm의 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 시료 1을 제조하였다.

필름 폭은 1500 mm, 권취 길이는 1000 m로 하였다. 헤이즈((주)무라카미 색채 기술 연구소 제조의 헤이즈미터 HM150에 의해 측정)는 3%이고, 단체 투과율((주)히다찌 세이사꾸쇼 제조의 적분구 부착 분광 광도계 U-4100에 의해 측정)은 97%였다. 권취 장력은 초기 장력 10 kg/m, 최종 권취 장력 8 kg/m로 하였다.

또한, 동일하게 하여 막 두께 20 μm, 30 μm, 50 μm, 60 μm 및 80 μm의 시료 2, 3, 4, 5 및 6을 제조하였다. 또한, 시료 2 및 3은 권취 길이는 1000 m로 하였다.

<처방 2: 시료 7의 제조>

(첨가제 용액 조성)

- [0342] · p-톨루엔술폰아닐리드 44.3 질량부
- [0343] · 2-히드록시-4-옥탄옥시벤조페논 7.9 질량부
- [0344] · 메틸렌클로라이드(제1 용매) 58.8 질량부
- [0345] · 메탄올(제2 용매) 8.4 질량부
- [0346] · 트리아세틸셀룰로오스(아세틸 치환도 2.9) 2.2 질량부
- [0347] 상기 도프 조성물 A를 95.6 질량부, 매트제 용액을 1.8 질량부, 첨가제 용액 6.7 질량부를 각각 여과 후에 혼합하고, 시료 1과 동일하게 하여 시료 7을 제조하였다.
- [0348] <처방 3: 시료 8의 제조>
- [0349] 상기 도프 조성물 A의 메틸메타크릴레이트-2-히드록시에틸아크릴레이트 공중합체 및 메틸아크릴레이트 중합체 대신에, 옥타아세틸 수크로오스를 13 질량부 이용하고, 시료 1과 동일하게 하여 시료 8을 제조하였다.
- [0350] <비누화 조건>
- [0351] 이상의 시료 1 내지 8을, 1.5 규정의 수산화나트륨의 수용액을 55℃로 조정한 알칼리 용액조에 2분간 침지 처리하였다. 알칼리 용액의 대류 속도는 50 m/분으로 하고, 알칼리 용액조의 출구 근방을 구획판을 설치하여 그 부분은 58℃로 조정하였다.
- [0352] 이어서, 알칼리 침지 처리한 필름을 수세하고, 그 후 0.05 몰/L의 황산 수용액에 30초 침지한 후, 추가로 수세하였다. 그리고, 에어 나이프에 의한 탈수를 3회 반복하고, 70℃의 건조실에서 30초간 건조시켜, 비누화 처리를 한 편광판 보호 필름을 제조하였다.
- [0353] <편광자 A의 제조>
- [0354] 에틸렌 단위의 함유량 2.1몰%, 비누화도 99.92몰%, 중합도 3000의 에틸렌 변성 PVA 100 질량부에, 글리세린 10 질량부 및 물 200 질량부를 함침시킨 것을 용융 혼련하고, 탈포 후, T 다이로부터 금속 롤에 용융 압출하여 제막하였다. 건조 및 열 처리 후에 얻어진 에틸렌 변성 PVA 필름은 두께가 40 μm 이고, 필름의 열수 절단 온도의 평균치는 70℃였다.
- [0355] 이어서, 상기 에틸렌 변성 PVA 필름을 30℃의 수중에 60초간 침지하여 예비 팽윤시키고, 붕산 농도 40 g/리터, 요오드 농도 0.4 g/리터, 요오드화칼륨 농도 60 g/리터의 35℃의 수용액 내에 2분간 침지하였다. 계속해서, 붕산 농도 4%의 55℃의 수용액 중에서 6배로 일축 연신을 행하고, 요오드화칼륨 농도 60 g/리터, 붕산 농도 40 g/리터, 염화아연 농도 10 g/리터의 30℃의 수용액 중에 5분간 침지하여 고정 처리를 행하였다. 이 후, 에틸렌 변성 PVA 필름을 꺼내어 정장(定長)하에서 40℃에서 열풍 건조하고, 추가로 100℃에서 5분간 열 처리를 행하였다. 얻어진 편광자는 평균 두께가 10 μm , 편광 성능에 대해서는 투과율이 43.0%, 편광도가 99.5%, 2색성비가 40.1이었다.
- [0356] <편광자 B의 제조>
- [0357] 두께 80 μm , 폭 3100 mm의 폴리비닐알코올 필름((주)쿠라레 제조, 평균 중합도 2400, 비누화도 99.9몰%, 길이 800 m)을 30℃의 순수 중에 60초간 침지하여 팽윤시키고 동시에, 길이 방향(유동 방향)으로 연신 배율 2.5배까지 일축 연신하였다. 이어서, 30℃의 요오드/요오드화칼륨(질량비=1/10)의 농도 0.05%의 수용액에 60초간 침지함과 동시에 총 연신 배율이 2.8배가 되도록 연신한 후, 40℃의 붕산 농도 3 질량%, 요오드화칼륨 농도 2 질량%의 수용액 중에서 총 연신 배율이 3배가 될 때까지 연신하였다.
- [0358] 추가로 60℃의 붕산 농도 4 질량%, 요오드화칼륨 농도 3 질량%의 수용액 중에서 총 연신 배율이 6배가 될 때까지 연신하였다. 그 후, 25℃의 요오드화칼륨 농도 5 질량%의 수용액 중에 30초간 무연신으로 침지하였다. 이어서, 장력을 유지한 채로 40℃에서 1분간 건조를 행하여 두께 20 μm , 폭 1550 mm의 편광자를 얻었다. 편광자는 연속적으로 제조하였다.
- [0359] <편광판의 제조>
- [0360] 상기 편광자 A, B 및 시료 필름을 긴 방향으로 주행시키면서, 폴리비닐알코올계 접착제로 편광자의 액정 유리 셀 측면에 접합하고, 셀측과는 반대면에는 코니카 미놀타 태크 KC4UY(이하 4UY라 약칭함), 8UY(이하 8UY라 약칭함), 후지 사진 필름(주) 제조의 후지 태크 UZ-TAC 40 μm (이하 4UZ라 약칭함), 80 μm (이하 8UZ라 약칭함)를 롤

투 물로 연속하여 접합시켜 편광판을 제조하였다. 또한, 일부 크기가 부족한 것은 시트상으로 하여 편광판을 제조하였다.

[0361] <점착형 편광판의 제조>

[0362] 편광판의 액정 유리 셀측 표면에, 아크릴계 점착제(아크릴산부틸/메타크릴산/히드록시에틸아크릴레이트의 공중합체, 분자량 200만, 이소시아네이트계 가교제를 0.3% 포함함)의 용액을 도포하고, 건조시켜 두께 10 μm 의 점착제층을 갖는 편광판을 제조하였다.

[0363] <막 두께·두께의 측정 방법>:

[0364] 두께가 10 μm 미만인 경우, 박막용 분광 광도계 오쓰카 덴시(주) 제조의 "순간 멀티 측광 시스템 MCPD-2000"을 이용하여 측정하였다. 두께가 10 μm 이상인 경우, 안리쓰 제조의 디지털 마이크로미터 "KC-351C형"을 사용하여 측정하였다.

[0365] <액정 표시 장치의 컬러 시프트의 측정 방법>

[0366] IPS 모드의 액정 셀을 포함하는 액정 표시 장치[마쓰시타 덴끼 산교(주) 제조의 파나소닉 액정 텔레비전 VIERA TH-26LX60]로부터 액정 패널을 꺼내어 액정 셀의 상하에 배치되어 있던 편광판을 제거하고, 상기 액정 셀의 유리면(표리)을 세정하였다. 계속해서, 본 발명의 점착제층을 갖는 편광판을, 편광자의 지상축이 액정 셀의 장변과 평행($0 \pm 0.2^\circ$)해지도록 편광판 접착 장치를 이용하여 액정 유리 셀의 전극측에 점착하였다.

[0367] 이어서, 액정 표시 장치에 흑화상을 표시시키고, ELDIM사 제조의 제품명 "EZ Contrast 160D"를 이용하여 극각 60° 방향에서의 전방위(360°)의 색상, x값 및 y값을 측정하였다.

[0368] 또한, 극각 60° 방위각 45° 에서의 EZ Contrast로 계산된 x값, y값에 있어서, 전방위의 x, y값의 최대값과 최소값의 차이 Δxy 를 식: $\{(x(\text{최대})-x(\text{최소}))^2+(y(\text{최대})-y(\text{최소}))^2\}^{1/2}$ 로부터 산출하였다.

[0369] 또한, 방위각 45° 란, 패널의 장변을 0° 로 했을 때에 반시계 방향으로 45° 회전시킨 방위를 나타낸다. 또한, 극각 60° 란, 패널에 대하여 수직 방향을 0° 로 했을 때에 60° 경사에서 본 방위를 나타낸다.

[0370] 이 측정을, 편광판을 액정 유리 셀에 접착하여 23°C 55% RH로 2시간 경과한 후와 35°C 80% RH로 2000시간 경과한 후에 행하여 차이로 비교하였다.

표 1

시험 No.	시료 No.	전극측 편광판						컬러 시프트					비고
		액정 유리셀측 편광판 보호 필름			편광자	반대측 편광판 보호 필름	편광판 막두께 (μm)	ST(g)	23°C 55%RH 2시간	35°C 80%RH 2000 시간	Δ		
		Ro(nm)	Rt(nm)	막두께(μm)									
1	1	0.2	1	40	A	4UY	93	25	0.12	0.20	0.08	본 발명	
2	1	0.2	1	40	A	8UY	135	57	0.12	0.19	0.07	본 발명	
3	1	0.2	1	40	A	4UZ	93	23	0.12	0.17	0.05	본 발명	
4	1	0.2	1	40	A	8UZ	135	53	0.12	0.19	0.07	본 발명	
5	1	0.2	1	40	B	4UY	103	38	0.12	0.18	0.06	본 발명	
6	1	0.2	1	40	B	4UZ	103	39	0.12	0.19	0.07	본 발명	
7	1	0.2	1	40	B	8UY	144	75	0.12	0.21	0.09	본 발명	
8	1	0.2	1	40	B	8UZ	144	76	0.12	0.21	0.09	본 발명	
9	2	0.1	1.5	20	A	4UY	73	19	0.1	0.28	0.18	비교	
10	3	0.2	1.2	30	A	4UY	83	22	0.12	0.19	0.07	본 발명	
11	4	0.3	1	50	A	4UY	103	39	0.16	0.23	0.07	본 발명	
12	5	0.4	0	60	A	4UY	114	42	0.22	0.29	0.07	본 발명	
13	2	0.1	1.5	20	B	4UY	83	20	0.1	0.19	0.09	본 발명	
14	3	0.2	1.2	30	B	4UY	93	24	0.12	0.18	0.06	본 발명	
15	4	0.3	1	50	B	4UY	114	44	0.16	0.23	0.07	본 발명	
16	5	0.4	0	60	B	4UY	124	50	0.22	0.28	0.06	본 발명	
17	4	0.3	1	50	B	8UY	155	85	0.13	0.25	0.12	비교	
18	6	0.5	-2	80	A	8UY	175	90	0.25	0.40	0.15	비교	
19	6	0.5	-2	80	B	8UY	185	95	0.25	0.45	0.20	비교	
20	7	1.5	2.5	40	A	4UY	93	26	0.15	0.22	0.07	본 발명	
21	7	1.5	2.5	40	B	4UY	103	40	0.15	0.22	0.07	본 발명	
22	8	0.3	0.8	40	A	4UY	93	23	0.12	0.18	0.06	본 발명	
23	8	0.3	0.8	40	B	4UY	103	33	0.12	0.18	0.06	본 발명	

[0371] 표 1로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 IPS형 액정 표시 장치에는 강성의 조정에 의한 컬러 시프트 개선 효과가 보인다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시 형태에 따른 액정 표시 장치의 개략도이다.
- [0040] 부호의 설명
- [0041] 1: 편광판 보호 필름
- [0042] 2: 편광자
- [0043] 3: 비전극측 편광판 보호 필름
- [0044] 4: 비전극측 셀 유리 기판
- [0045] 5: IPS형 액정층
- [0046] 6: 전극측 셀 유리 기판(기판 상에 전극이 형성되어 있음)
- [0047] 7: 전극측 편광판 보호 필름
- [0048] 8: 편광자
- [0049] 9: 편광판 보호 필름
- [0050] 10: 비전극측 편광판
- [0051] 11: IPS형 액정 셀
- [0052] 12: 전극측 편광판(본 발명의 편광판)
- [0053] 13: 프리즘 시트
- [0054] 14: 도광판
- [0055] 15: 백 라이트
- [0056] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>
- [0057] 이하 본 발명을 실시하기 위한 최선의 형태에 대하여 상세히 설명하지만, 본 발명은 여기에 한정되는 것은 아니다.
- [0058] (편광판의 강성(stiffness))
- [0059] 본 발명의 액정 표시 장치에 이용되는 2장의 편광판 중 적어도 한쪽의 편광판은 23℃, 55% RH에서의 강성(ST)이 20 내지 80(g)의 범위인 것이 특징이다. 여기서의 강성은 편광판의 흡수축 방향과 투과축 방향의 평균값이다. 강성이 20 g 내지 80 g의 범위 외에서는 컬러 시프트의 개선이 충분하지 않다. 30 내지 80 g의 범위가 보다 바람직하고, 35 내지 80 g의 범위인 것이 특히 바람직하다.
- [0060] 편광판의 23℃, 55% RH에서의 강성의 측정법은 이하와 같다.
- [0061] <강성의 측정>
- [0062] 편광판을 폭 35 mm, 길이 105 mm의 치수로 잘라내고, 5 mm 폭의 양면 테이프로 양끝을 고정하고, 필름의 길이 100 mm의 부분에서 고리를 만든다. 양끝을 접합시킨 부분을 밑으로 하여 대에 고정하고, 고리의 상부로부터 수직으로 밀어 넣고, 고리를 10 mm 밀어 넣었을 때의 하중(g)을 로드 셀로 판독하여 강성으로 하였다. 이 때, 측정 환경은 23℃, 55% RH를 유지하였다.
- [0063] <강성의 조정>
- [0064] 본 발명의 강성은 편광판 보호 필름 및 편광자의 막 두께 등을 조정함으로써 조정 가능하고, 또한 편광판 보호 필름에 함유시키는 특정 화합물의 종류, 양 등에 따라 조정될 수 있다.
- [0065] 특정 화합물로서는 음의 배향 복굴절을 갖는 화합물을 들 수 있다. 음의 배향 복굴절을 갖는 화합물의 종류, 양은 리타레이션과의 관계로 정해진다.
- [0066] 편광판의 총 막 두께는 80 내지 150 μm 이고, 바람직하게는 80 내지 140 μm , 더욱 바람직하게는 90 내지 120 μm

이다. 편광판의 총 막 두께란, 편광자, 상기 편광자의 양면에 접합된 편광판 보호 필름 및 편광자와 편광판 보호 필름을 접합시키기 위한 점착제 등의 두께를 포함시키는 것으로 한다.

[0067] (액정 유리 셀과 편광자 사이에 끼워지는 측의 편광판 보호 필름)

[0068] 본 발명의 액정 유리 셀과 편광자 사이에 끼워지는 측의 편광판 보호 필름은 R_o 가 0 내지 5 nm, R_t 가 -5 내지 5 nm이고, 바람직하게는 R_o 가 0 내지 2 nm이다. R_o , R_t 를 원하는 값으로 하기 위한 수단으로서는, 바람직하게는 셀룰로오스 에스테르에 음의 배향 복굴절성을 갖는 화합물을 함유시킴으로써 조정 가능하고, 또한 셀룰로오스 에스테르 필름의 막 두께를 20 내지 60 μm 로 하는 것이 바람직하다. 상기 막 두께 및 리타데이션을 갖는 편광판(이하, 본 발명의 편광판이라고 기재함)은 액정 유리 셀의 전극측에 배치하는 것이 바람직하다.

[0069] 이 위치에서의 편광판 보호 필름은 필름으로서 균일한 것이 바람직하고, 예를 들면 복수의 필름을 중첩시키거나, 도포층을 설치하여 동일한 R_o , R_t 를 갖고 있었다 하더라도 1장의 필름인 경우인 편이 성능 개선 효과는 크다.

[0070] <셀룰로오스 에스테르>

[0071] 본 발명에서 사용되는 편광판 보호 필름을 형성하는 셀룰로오스 에스테르로서는, 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 디아세틸셀룰로오스(DAC), 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트(CAP), 셀룰로오스아세테이트부티레이트(CAB), 셀룰로오스아세테이트프탈레이트, 셀룰로오스아세테이트트리멜리테이트, 질산 셀룰로오스 등의 셀룰로오스 에스테르류를 들 수 있다.

[0072] 본 발명에 이용되는 셀룰로오스 에스테르의 원료인 셀룰로오스로서는 특별히 한정은 없지만, 면화 린터, 목재 펄프, 케나프 등을 들 수 있다. 또한, 이들로부터 얻어진 셀룰로오스 에스테르는 각각을 단독 또는 임의의 비율로 혼합 사용할 수 있지만, 면화 린터를 50 질량% 이상 사용하는 것이 바람직하다.

[0073] 셀룰로오스 에스테르 필름의 분자량이 크면 탄성율이 커지지만, 분자량을 너무 올리면 셀룰로오스 에스테르의 용해액의 점도가 너무 높아지기 때문에 생산성이 저하된다. 셀룰로오스 에스테르의 분자량은 수 평균 분자량(M_n)으로 30000 내지 200000의 것이 바람직하고, 50000 내지 200000의 것이 더욱 바람직하다.

[0074] 본 발명에서 사용되는 셀룰로오스 에스테르는 M_w/M_n 비가 1 내지 5인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1 내지 3이고, 특히 바람직하게는 1.4 내지 2.3이다.

[0075] 셀룰로오스 에스테르의 평균 분자량 및 분자량 분포는 고속 액체 크로마토그래피를 이용하여 측정할 수 있기 때문에, 이를 이용하여 수 평균 분자량(M_n), 질량 평균 분자량(M_w)을 산출하고, 그 비를 계산할 수 있다.

[0076] 측정 조건은 이하와 같다.

[0077] 용매: 메틸렌클로라이드

[0078] 컬럼: Shodex K806, K805, K803G(쇼와 덴코(주) 제조)를 3개 접속시켜 사용함)

[0079] 컬럼 온도: 25℃

[0080] 시료 농도: 0.1 질량%

[0081] 검출기: RI Model 504(GL 사이언스사 제조)

[0082] 펌프: L6000(히타치 세이사쿠쇼(주) 제조)

[0083] 유량: 1.0 ml/분

[0084] 교정 곡선: 표준 폴리스티렌 STK 스탠다드 폴리스티렌(도소(주) 제조) $M_w=1,000,000$ 내지 500까지의 13개의 샘플에 의한 교정 곡선을 사용하였다. 13개의 샘플은 거의 등간격으로 이용하는 것이 바람직하다.

[0085] 특히 바람직한 셀룰로오스 에스테르는 탄소 원자수 2 내지 4의 아실기를 치환기로서 갖고, 아세틸기의 치환도를 X_{ac} 로 하고, 프로피오닐기 또는 부티릴기의 치환도를 Y_{pb} 로 했을 때에, 하기 수식식 I 및 II를 동시에 만족시키는 셀룰로오스 에스테르이다.

수식식 I

[0086] $2.2 \leq (X_{ac} + Y_{pb}) \leq 2.95$

수학식 II

- [0087] $0 < X_{ac} \leq 2.95$
- [0088] 이들 아실기의 치환도는 ASTM-D817-96에 규정된 방법에 준하여 측정할 수 있다. 아실기로 치환되지 않은 부분은 통상 수산기로서 존재하고 있다. 이들 셀룰로오스 에스테르는 공지된 방법으로 합성할 수 있다.
- [0089] (음의 배향 복굴절성을 갖는 화합물)
- [0090] 본 발명에 있어서, 어떠한 음의 배향 복굴절성을 갖는 화합물을 함유시킬지는 R_o , R_t 및 강성과의 관계로 정해진다.
- [0091] 본 발명의 음의 배향 복굴절성을 갖는 화합물이란, 셀룰로오스 에스테르 필름 중에서, 필름의 연신 방향에 대하여 음의 복굴절성을 나타내는 재료를 의미하고, 아크릴 중합체, 폴리에스테르, 푸라노오스 구조 또는 피라노오스 구조를 갖는 화합물, 술폰 화합물 등을 들 수 있다.
- [0092] 음의 배향 복굴절성을 갖는지의 여부는 그 화합물을 첨가한 계로 하고 있지 않은 계에서의 필름의 복굴절을 복굴절계에 의해 측정하고, 그 차이를 비교함으로써 알 수 있다.
- [0093] <아크릴 중합체, 폴리에스테르, 푸라노오스 구조 또는 피라노오스 구조를 갖는 화합물>
- [0094] 다음으로 본 발명에서 사용할 수 있는 아크릴 중합체, 폴리에스테르 및 푸라노오스 구조 또는 피라노오스 구조를 갖는 화합물에 대하여 설명한다.
- [0095] <아크릴 중합체>
- [0096] 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름은 연신 방향에 대하여 음의 배향 복굴절성을 나타내는 중량 평균 분자량이 500 이상 30000 이하인 아크릴 중합체를 함유하는 것이 바람직하고, 상기 아크릴 중합체는 방향환을 측쇄에 갖는 아크릴 중합체 또는 시클로헥실기를 측쇄에 갖는 아크릴 중합체인 것이 바람직하다.
- [0097] 상기 중합체의 중량 평균 분자량이 500 이상 30000 이하인 것으로 상기 중합체의 조성을 제어함으로써, 셀룰로오스 에스테르와 상기 중합체와의 상용성을 양호하게 할 수 있다.
- [0098] 특히, 아크릴 중합체, 방향환을 측쇄에 갖는 아크릴 중합체 또는 시클로헥실기를 측쇄에 갖는 아크릴 중합체에 대하여, 바람직하게는 중량 평균 분자량이 500 이상 10000 이하인 것이면, 상기에 더하여 제막 후의 셀룰로오스 에스테르 필름의 투명성이 우수하고, 투습도도 매우 낮아 편광판용 보호 필름으로서 우수한 성능을 나타낸다.
- [0099] 상기 중합체는 중량 평균 분자량이 500 이상 30000 이하이기 때문에, 올리고머로부터 저분자량 중합체 사이에 있다고 생각되는 것이다. 이러한 중합체를 합성하기 위해서는 통상의 중합으로는 분자량의 조정이 어려워, 분자량을 너무 크게 하지 않는 방법으로 가능한 한 분자량을 균일하게 할 수 있는 방법을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0100] 이러한 중합 방법으로서 쿠멘퍼옥시드나 t-부틸히드로퍼옥시드와 같은 과산화물 중합 개시제를 사용하는 방법, 중합 개시제를 통상의 중합보다 다량으로 사용하는 방법, 중합 개시제 외에 머캅토 화합물이나 사염화탄소 등의 연쇄 이동제를 사용하는 방법, 중합 개시제 외에 벤조퀴논이나 디니트로벤젠과 같은 중합 정지제를 사용하는 방법, 또한 일본 특허 공개 제2000-128911호 또는 동 2000-344823호 공보에 있는 바와 같은 하나의 티올기와 2급의 수산기를 갖는 화합물, 또는 상기 화합물과 유기 금속 화합물을 병용한 중합 촉매를 이용하여 괴상 중합하는 방법 등을 들 수 있고, 모두 본 발명에 있어서 바람직하게 이용되지만, 특히 상기 공보에 기재된 방법이 바람직하다.
- [0101] 본 발명에 유용한 중합체를 구성하는 단량체 단위로서의 단량체를 하기에 예시하지만 여기에 한정되지 않는다.
- [0102] 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하여 얻어지는 중합체를 구성하는 에틸렌성 불포화 단량체 단위로서는: 비닐 에스테르로서, 예를 들면 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 발레르산비닐, 피발산비닐, 카프로산비닐, 카프르산비닐, 라우르산비닐, 미리스트산비닐, 팔미트산비닐, 스테아르산비닐, 시클로헥산카르복실산비닐, 옥틸산비닐, 메타크릴산비닐, 크로톤산비닐, 소르브산비닐, 벤조산비닐, 신남산비닐 등; 아크릴산 에스테르로서, 예를 들면 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필($i-$, $n-$), 아크릴산부틸($n-$, $i-$, $s-$, $t-$), 아크릴산헥틸($n-$, $i-$, $s-$), 아크릴산헥실($n-$, $i-$), 아크릴산헵틸($n-$, $i-$), 아크릴산옥틸($n-$, $i-$), 아크릴산노닐

(n-, i-), 아크릴산미리스틸(n-, i-), 아크릴산시클로헥실, 아크릴산(2-에틸헥실), 아크릴산벤질, 아크릴산페네틸, 아크릴산(ϵ -카프로락톤), 아크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-히드록시프로필), 아크릴산(3-히드록시프로필), 아크릴산(4-히드록시부틸), 아크릴산(2-히드록시부틸), 아크릴산-p-히드록시메틸페닐, 아크릴산-p-(2-히드록시에틸)페닐 등; 메타크릴산 에스테르로서 상기 아크릴산 에스테르를 메타크릴산 에스테르로 바꾼 것; 불포화산으로서, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 무수 말레산, 크로톤산, 이타콘산 등을 들 수 있다. 상기 단량체로 구성되는 중합체는 공중합체일 수도 있고 단독 중합체일 수도 있으며, 비닐 에스테르의 단독 중합체, 비닐 에스테르의 공중합체, 비닐 에스테르와 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르와의 공중합체가 바람직하다.

[0103] 본 발명에 있어서, 아크릴 중합체라(단순히 아크릴 중합체라 함) 함은, 방향환 또는 시클로헥실기를 갖는 단량체 단위를 갖지 않는 아크릴산 또는 메타크릴산알킬에스테르의 단독 중합체 또는 공중합체를 가리킨다. 방향환을 측쇄에 갖는 아크릴 중합체라 함은, 반드시 방향환을 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르 단량체 단위를 함유하는 아크릴 중합체이다.

[0104] 또한, 시클로헥실기를 측쇄에 갖는 아크릴 중합체라 함은, 시클로헥실기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르 단량체 단위를 함유하는 아크릴 중합체이다.

[0105] 방향환 및 시클로헥실기를 갖지 않는 아크릴산 에스테르 단량체로서는, 예를 들면 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필(i-, n-), 아크릴산부틸(n-, i-, s-, t-), 아크릴산펜틸(n-, i-, s-), 아크릴산헥실(n-, i-), 아크릴산헵틸(n-, i-), 아크릴산옥틸(n-, i-), 아크릴산노닐(n-, i-), 아크릴산미리스틸(n-, i-), 아크릴산(2-에틸헥실), 아크릴산(ϵ -카프로락톤), 아크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-히드록시프로필), 아크릴산(3-히드록시프로필), 아크릴산(4-히드록시부틸), 아크릴산(2-히드록시부틸), 아크릴산(2-메톡시에틸), 아크릴산(2-에톡시에틸) 등, 또는 상기 아크릴산 에스테르를 메타크릴산 에스테르로 바꾼 것을 들 수 있다.

[0106] 아크릴 중합체는 상기 단량체의 단독 중합체 또는 공중합체이지만, 아크릴산메틸에스테르 단량체 단위를 30 질량% 이상을 갖고 있는 것이 바람직하고, 또한 메타크릴산메틸에스테르 단량체 단위를 40 질량% 이상 갖는 것이 바람직하다. 특히 아크릴산메틸 또는 메타크릴산메틸의 단독 중합체가 바람직하다.

[0107] 방향환을 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르 단량체로서는, 예를 들면 아크릴산페닐, 메타크릴산페닐, 아크릴산(2 또는 4-클로로페닐), 메타크릴산(2 또는 4-클로로페닐), 아크릴산(2 또는 3 또는 4-에톡시카르보닐페닐), 메타크릴산(2 또는 3 또는 4-에톡시카르보닐페닐), 아크릴산(o 또는 m 또는 p-톨릴), 메타크릴산(o 또는 m 또는 p-톨릴), 아크릴산벤질, 메타크릴산벤질, 아크릴산페네틸, 메타크릴산페네틸, 아크릴산(2-나프틸) 등을 들 수 있지만, 아크릴산벤질, 메타크릴산벤질, 아크릴산페네틸, 메타크릴산페네틸을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0108] 방향환을 측쇄에 갖는 아크릴 중합체 중에서, 방향환을 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르 단량체 단위를 20 내지 40 질량% 갖고, 또한 아크릴산 또는 메타크릴산메틸에스테르 단량체 단위를 50 내지 80 질량% 갖는 것이 바람직하다. 상기 중합체 중, 수산기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르 단량체 단위를 2 내지 20 질량% 갖는 것이 바람직하다.

[0109] 시클로헥실기를 갖는 아크릴산 에스테르 단량체로서는, 예를 들면 아크릴산시클로헥실, 메타크릴산시클로헥실, 아크릴산(4-메틸시클로헥실), 메타크릴산(4-메틸시클로헥실), 아크릴산(4-에틸시클로헥실), 메타크릴산(4-에틸시클로헥실) 등을 들 수 있지만, 아크릴산시클로헥실 및 메타크릴산시클로헥실을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0110] 시클로헥실기를 측쇄에 갖는 아크릴 중합체 중, 시클로헥실기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르 단량체 단위를 20 내지 40 질량% 갖고, 또한 50 내지 80 질량% 갖는 것이 바람직하다. 또한, 상기 중합체 중, 수산기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르 단량체 단위를 2 내지 20 질량% 갖는 것이 바람직하다.

[0111] 상술한 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하여 얻어지는 중합체, 아크릴 중합체, 방향환을 측쇄에 갖는 아크릴 중합체 및 시클로헥실기를 측쇄에 갖는 아크릴 중합체는 모두 셀룰로오스 수지와와 상용성이 우수하다.

[0112] 이들 수산기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르 단량체의 경우에는 단독 중합체가 아닌 공중합체의 구성 단위이다. 이 경우, 바람직하게는 수산기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르 단량체 단위를 아크릴 중합체 중 2 내지 20 질량% 함유하는 것이 바람직하다.

[0113] 본 발명에 있어서, 측쇄에 수산기를 갖는 중합체도 바람직하게 사용할 수 있다. 수산기를 갖는 단량체 단위로서는 상기한 단량체와 마찬가지로이지만, 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르가 바람직하고, 예를 들면 아크릴산

(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-히드록시프로필), 아크릴산(3-히드록시프로필), 아크릴산(4-히드록시부틸), 아크릴산(2-히드록시부틸), 아크릴산-p-히드록시메틸페닐, 아크릴산-p-(2-히드록시에틸)페닐, 또는 이들 아크릴산을 메타크릴산으로 치환한 것을 들 수 있고, 바람직하게는 아크릴산-2-히드록시에틸 및 메타크릴산-2-히드록시에틸이다. 중합체 중에 수산기를 갖는 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르 단량체 단위는 중합체 중 2 내지 20 질량% 함유하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 내지 10 질량%이다.

[0114] 상기와 같은 중합체가 상기 수산기를 갖는 단량체 단위를 2 내지 20 질량% 함유한 것은 물론 셀룰로오스 에스테르와의 상용성, 보류성, 치수 안정성이 우수하고, 투습도가 작을 뿐만 아니라, 편광판 보호 필름으로서의 편광자와의 접착성이 특히 우수하여 편광판의 내구성이 향상되는 효과를 갖고 있다.

[0115] 아크릴 중합체의 주쇄의 적어도 한쪽 말단에 수산기를 갖도록 하는 방법은 특히 주쇄의 말단에 수산기를 갖도록 하는 방법이면 한정되지 않지만, 아조비스(2-히드록시에틸부티레이트)와 같은 수산기를 갖는 라디칼 중합 개시제를 사용하는 방법, 2-머캅토에탄올과 같은 수산기를 갖는 연쇄 이동제를 사용하는 방법, 수산기를 갖는 중합정지제를 사용하는 방법, 리빙 이온 중합에 의해 수산기를 말단에 갖도록 하는 방법, 일본 특허 공개 제2000-128911호 또는 동 2000-344823호 공보에 있는 바와 같은 하나의 티올기와 2급의 수산기를 갖는 화합물, 또는 상기 화합물과 유기 금속 화합물을 병용한 중합 촉매를 이용하여 괴상 중합하는 방법 등에 의해 얻을 수 있고, 특히 상기 공보에 기재된 방법이 바람직하다.

[0116] 이 공보 기재에 관련된 방법으로 만들어진 중합체는 소켓 가가꾸사 제조의 액트폴로우 시리즈로서 시판되고 있고, 바람직하게 사용할 수 있다. 상기 말단에 수산기를 갖는 중합체 및/또는 측쇄에 수산기를 갖는 중합체는 본 발명에 있어서 중합체의 상용성, 투명성을 현저히 향상시키는 효과를 갖는다.

[0117] 또한, 연신 방향에 대하여 음의 배향 복굴절성을 나타내는 에틸렌성 불포화 단량체로서 스티렌류를 이용한 중합체인 것이 음의 굴절성을 발현시키기 때문에 바람직하다. 스티렌류로서는, 예를 들면 스티렌, 메틸스티렌, 디메틸스티렌, 트리메틸스티렌, 에틸스티렌, 이소프로필스티렌, 클로로메틸스티렌, 메톡시스티렌, 아세톡시스티렌, 클로로스티렌, 디클로로스티렌, 브로모스티렌, 비닐벤조산메틸에스테르 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0118] 상기 불포화 에틸렌성 단량체로서 든 예시 단량체와 공중합할 수도 있고, 또한 복굴절성을 제어할 목적으로 2종 이상의 상기 중합체를 이용하여 셀룰로오스 에스테르에 상용시켜 사용할 수도 있다.

[0119] 또한, 본 발명에 따른 셀룰로오스 에스테르 필름은 분자 내에 방향환과 친수성기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체 Xa와 분자 내에 방향환을 갖지 않고, 친수성기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체 Xb를 공중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 5000 이상 30000 이하의 중합체 X와, 보다 바람직하게는 방향환을 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체 Ya를 중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 500 이상 3000 이하의 중합체 Y를 함유하는 것이 바람직하다.

[0120] <중합체 X, 중합체 Y>

[0121] 본 발명의 중합체 X는 분자 내에 방향환과 친수성기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체 Xa와 분자 내에 방향환을 갖지 않고 친수성기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체 Xb를 공중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 5000 이상 30000 이하의 중합체이다. 바람직하게는, Xa는 분자 내에 방향환과 친수성기를 갖지 않는 아크릴 또는 메타크릴 단량체, Xb는 분자 내에 방향환을 갖지 않고 친수성기를 갖는 아크릴 또는 메타크릴 단량체이다.

[0122] 본 발명의 중합체 X는 하기 화학식 1로 표시된다.

화학식 1

[0123] $-(Xa)_m-(Xb)_n-(Xc)_p-$

[0124] 더욱 바람직하게는 하기 화학식 1a로 표시되는 중합체이다.

화학식 1a

[0125] $-[CH_2-C(R1)(-CO_2R2)]_m-[CH_2-C(R3)(-CO_2R4-OH)]_n-[Xc]_p-$

[0126] (식 중, R1, R3은 H 또는 CH₃을 나타내고, R2는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 시클로알킬기를 나타내고, R⁴는 -CH₂-, -C₂H₄- 또는 -C₃H₆-을 나타내며, Xc는 Xa, Xb에 중합 가능한 단량체 단위를 나타내고, m, n 및 p는 몰 조

성비를 나타내되, 단 $m \neq 0$, $n \neq 0$, $m+n+p=100$ 임)

- [0127] 본 발명의 중합체 X를 구성하는 단량체 단위로서의 단량체를 하기에 예시하지만, 여기에 한정되지 않는다.
- [0128] X에 있어서, 친수성기란 수산기, 에틸렌옥시드 연쇄를 갖는 기를 말한다.
- [0129] 분자 내에 방향환과 친수성기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체 Xa는, 예를 들면 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필($i-$, $n-$), 아크릴산부틸($n-$, $i-$, $s-$, $t-$), 아크릴산펜틸($n-$, $i-$, $s-$), 아크릴산헥실($n-$, $i-$), 아크릴산헵틸($n-$, $i-$), 아크릴산옥틸($n-$, $i-$), 아크릴산노닐($n-$, $i-$), 아크릴산미리스틸($n-$, $i-$), 아크릴산(2-에틸헥실), 아크릴산(ϵ -카프로락톤), 아크릴산(2-에톡시에틸) 등, 또는 상기 아크릴산 에스테르를 메타크릴산 에스테르로 바꾼 것을 들 수 있다. 그 중에서도 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필($i-$, $n-$)인 것이 바람직하다.
- [0130] 분자 내에 방향환을 갖지 않고 친수성기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체 Xb는, 수산기를 갖는 단량체 단위로서 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르가 바람직하고, 예를 들면 아크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-히드록시프로필), 아크릴산(3-히드록시프로필), 아크릴산(4-히드록시부틸), 아크릴산(2-히드록시부틸), 또는 이들 아크릴산을 메타크릴산으로 치환한 것을 들 수 있고, 바람직하게는 아크릴산(2-히드록시에틸) 및 메타크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-히드록시프로필), 아크릴산(3-히드록시프로필)이다.
- [0131] Xc로서는 Xa, Xb 이외의 것이면서 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체이면 특별히 제한은 없지만, 방향환을 갖고 있지 않는 것이 바람직하다.
- [0132] Xa, Xb 및 Xc의 몰 조성비 $m:n$ 은 99:1 내지 65:35의 범위가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 95:5 내지 75:25의 범위이다. Xc의 p는 0 내지 10이다. Xc는 복수의 단량체 단위일 수도 있다.
- [0133] Xa의 몰 조성비가 많으면 셀룰로오스 에스테르와의 상용성이 양호화되지만 필름 두께 방향의 리타레이션값 Rt가 커진다. Xb의 몰 조성비가 많으면 상기 상용성이 나빠지지만, Rt를 감소시키는 효과가 높다. 또한, Xb의 몰 조성비가 상기 범위를 초과하면 제막시에 헤이즈가 나오는 경향이 있어, 이들의 최적화를 도모하여 Xa, Xb의 몰 조성비를 결정하는 것이 바람직하다.
- [0134] 중합체 X의 분자량은 중량 평균 분자량이 5000 이상 30000 이하이고, 더욱 바람직하게는 8000 이상 25000 이하이다.
- [0135] 중량 평균 분자량을 5000 이상으로 함으로써, 셀룰로오스 에스테르 필름의, 고온 고습하에서의 치수 변화가 적고, 편광판 보호 필름으로서 커링이 적은 등의 이점이 얻어져 바람직하다. 중량 평균 분자량을 30000 이내로 했을 경우에는 셀룰로오스 에스테르와의 상용성이 보다 향상되어, 고온 고습하에서의 블리드 아웃, 나아가 제막 직후에서의 헤이즈의 발생이 억제된다.
- [0136] 본 발명의 중합체 X의 중량 평균 분자량은 공지된 분자량 조절 방법으로 조정할 수 있다. 그와 같은 분자량 조절 방법으로서, 예를 들면 사염화탄소, 라우릴머캅탄, 티오글리콜산옥틸 등의 연쇄 이동제를 첨가하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 중합 온도는 통상 실온 내지 130℃, 바람직하게는 50℃ 내지 100℃에서 행해지지만, 이 온도 또는 중합 반응 시간을 조정함으로써 가능하다.
- [0137] 중량 평균 분자량의 측정 방법은 하기 방법에 의할 수 있다.
- [0138] (중량 평균 분자량 측정 방법)
- [0139] 중량 평균 분자량 Mw는 겔 투과 크로마토그래피를 이용하여 측정하였다.
- [0140] 측정 조건은 이하와 같다.
- [0141] 용매: 메틸렌클로라이드
- [0142] 컬럼: Shodex K806, K805, K803G(쇼와 덴코(주) 제조)를 3개 접속시켜 사용하였음)
- [0143] 컬럼 온도: 25℃
- [0144] 시료 농도: 0.1 질량%
- [0145] 검출기: RI Model 504(GL 사이언스사 제조)
- [0146] 펌프: L6000(히타치 세이사꾸쇼(주) 제조)

- [0147] 유량: 1.0 ml/분
- [0148] 교정 곡선: 표준 폴리스티렌 STK 스탠다드 폴리스티렌(도소(주) 제조) Mw=1000000 내지 500까지의 13개의 샘플에 의한 교정 곡선을 사용하였다. 13개의 샘플은 거의 등간격으로 이용한다.
- [0149] 본 발명의 중합체 Y는 방향환을 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체 Ya를 중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 500 이상 3000 이하의 중합체이다.
- [0150] 중량 평균 분자량 500 이상에서는 중합체의 잔존 단량체가 감소되어 바람직하다. 또한, 3000 이하로 하는 것은 리타데이션값 Rt 저하 성능을 유지하기 때문에 바람직하다.
- [0151] Ya는, 바람직하게는 방향환을 갖지 않는 아크릴 또는 메타크릴 단량체이다.
- [0152] 본 발명의 중합체 Y는 하기 화학식 2로 표시된다.

화학식 2

- [0153] $-(Ya)_k-(Yb)_q-$
- [0154] 더욱 바람직하게는 하기 화학식 2a로 표시되는 중합체이다.

화학식 2a

- [0155] $-[CH_2-C(-R_5)(-CO_2R_6)]_k-[Yb]_q-$
- [0156] (식 중, R5는 H 또는 CH₃을 나타내고, R6은 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타내고, Yb는 Ya와 공중합 가능한 단량체 단위를 나타내고, k 및 q는 몰 조성비를 나타내되, 단 k≠0, k+q=100임)
- [0157] Yb는 Ya와 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체이면 특별히 제한은 없다. Yb는 복수일 수도 있다. k+q=100, q는 바람직하게는 0 내지 30이다.
- [0158] 방향환을 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하여 얻어지는 중합체 Y를 구성하는 에틸렌성 불포화 단량체 Ya는, 아크릴산 에스테르로서 예를 들면 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필(i-, n-), 아크릴산부틸(n-, i-, s-, t-), 아크릴산헥실(n-, i-, s-), 아크릴산옥틸(n-, i-, s-, t-), 아크릴산도데실(n-, i-, s-, t-), 아크릴산미리스틸(n-, i-, s-, t-), 아크릴산시클로헥실, 아크릴산(2-에틸헥실), 아크릴산(ε-카프로락톤), 아크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-히드록시프로필), 아크릴산(3-히드록시프로필), 아크릴산(4-히드록시부틸), 아크릴산(2-히드록시부틸), 메타크릴산 에스테르로서 상기 아크릴산 에스테르를 메타크릴산 에스테르로 바꾼 것; 불포화산으로서, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 무수 말레산, 크로톤산, 이타콘산 등을 들 수 있다.
- [0159] Yb는 Ya와 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체이면 특별히 제한은 없지만, 비닐 에스테르로서, 예를 들면 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 발레르산비닐, 피발산비닐, 카프로산비닐, 카프르산비닐, 라우르산비닐, 미리스탄비닐, 팔미트산비닐, 스테아르산비닐, 시클로헥산카르복실산비닐, 옥틸산비닐, 메타크릴산비닐, 크로톤산비닐, 소르브산비닐, 신남산비닐 등이 바람직하다. Yb는 복수일 수도 있다.
- [0160] 중합체 X, Y를 합성하기 위해서는 통상의 중합으로는 분자량의 조정이 어려워, 분자량을 너무 크게 하지 않는 방법으로 가능한 한 분자량을 균일하게 할 수 있는 방법을 이용하는 것이 바람직하다. 이러한 중합 방법으로서 는, 쿠멘퍼옥시드나 t-부틸히드로퍼옥시드와 같은 과산화물 중합 개시제를 사용하는 방법, 중합 개시제를 통상의 중합보다 다량으로 사용하는 방법, 중합 개시제 외에 머캅토 화합물이나 사염화탄소 등의 연쇄 이동제를 사용하는 방법, 중합 개시제 외에 벤조퀴논이나 디니트로벤젠과 같은 중합 정지제를 사용하는 방법, 나아가 일본 특허 공개 제2000-128911호 또는 동 2000-344823호 공보에 있는 바와 같은 하나의 티올기와 2급의 수산기를 갖는 화합물, 또는 상기 화합물과 유기 금속 화합물을 병용한 중합 촉매를 이용하여 피상 중합하는 방법 등을 들 수 있고, 모두 본 발명에 있어서 바람직하게 이용되지만, 특히 분자 중에 티올기와 2급의 수산기를 갖는 화합물을 연쇄 이동제로서 사용하는 중합 방법이 바람직하다.
- [0161] 이 경우, 중합체 X 및 중합체 Y의 말단에는 중합 촉매 및 연쇄 이동제에 기인하는 수산기, 티오에테르를 갖게 된다. 이 말단 잔기에 의해 중합체 X, Y와 셀룰로오스 에스테르와의 상용성을 조정할 수 있다.
- [0162] 중합체 X 및 Y의 수산기가는 30 내지 150[mgKOH/g]인 것이 바람직하다.

- [0163] (수산기기의 측정 방법)
- [0164] 이 측정은 JIS K 0070(1992)에 준한다. 이 수산기기는 시료 1 g을 아세틸화시켰을 때, 수산기와 결합한 아세트산을 중화하는 데 필요로 하는 수산화칼륨의 mg수로 정의된다. 구체적으로는, 시료 Xg(약 1 g)를 플라스크에 정칭하고, 여기에 아세틸화 시약(무수 아세트산 20 ml에 피리딘을 가하여 400 ml로 한 것) 20 ml를 정확하게 가한다. 플라스크 입구에 공기 냉각관을 장착하고, 95 내지 100℃의 글리세린욕에서 가열한다. 1시간 30분 후, 냉각하고, 공기 냉각관으로부터 정제수 1 ml를 가하고, 무수 아세트산을 아세트산으로 분해시킨다. 다음으로 전위차 적정 장치를 이용하여 0.5 몰/L 수산화칼륨에탄올 용액으로 적정을 행하고, 얻어진 적정 곡선의 변곡점을 종점으로 한다. 추가로 공시험으로서 시료를 넣지 않고 적정하여 적정 곡선의 변곡점을 구한다.
- [0165] 수산기기는 다음 식에 의해 산출한다.
- [0166] 수산기기 = $\{(B-C) \times f \times 28.05 / X\} + D$
- [0167] (식 중, B는 공시험에 이용한 0.5 몰/L의 수산화칼륨에탄올 용액의 양(ml), C는 적정에 이용한 0.5 몰/L의 수산화칼륨에탄올 용액의 양(ml), f는 0.5몰/L 수산화칼륨에탄올 용액의 농도계수, D는 산가, 또한 28.05는 수산화칼륨의 1몰량 56.11의 1/2을 나타냄)
- [0168] 상술한 중합체 X, 중합체 Y는 모두 셀룰로오스 에스테르와의 상용성이 우수하고, 증발이나 휘발도 없어 생산성이 우수하고, 편광관용 보호 필름으로서의 보류성이 좋고, 투습도가 작고, 치수 안정성이 우수하다.
- [0169] 중합체 X와 중합체 Y의 셀룰로오스 에스테르 필름 중에서의 함유량은 하기 식 (i), 식 (ii)를 만족시키는 범위인 것이 바람직하다. 중합체 X의 함유량을 Xg(질량% = 중합체 X의 질량/셀룰로오스 에스테르의 질량 $\times 100$), 중합체 Y의 함유량을 Yg(질량%)로 하면,
- [0170] 식 (i) $5 \leq Xg + Yg \leq 35$ (질량%)
- [0171] 식 (ii) $0.05 \leq Yg / (Xg + Yg) \leq 0.4$
- [0172] 식 (i)의 바람직한 범위는 10 내지 25 질량%이다.
- [0173] 중합체 X와 중합체 Y는 총량으로서 5 질량% 이상이면, 리타데이션값 Rt의 감소에 충분한 작용을 한다. 또한, 총량으로서 35 질량% 이하이면, 편광자 PVA와의 접착성이 양호하다.
- [0174] 중합체 X와 중합체 Y는 후술하는 도프액을 구성하는 소재로서 직접 첨가, 용해시키거나, 또는 셀룰로오스 에스테르를 용해시키는 유기 용매에 미리 용해시킨 도프액에 첨가할 수 있다.
- [0175] <폴리에스테르>
- [0176] 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름은 하기 폴리에스테르를 함유하는 것도 바람직하다.
- [0177] (화학식 3 또는 4로 표시되는 폴리에스테르)
- [0178] 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름은 하기 화학식 3 또는 4로 표시되는 폴리에스테르를 함유하는 것이 바람직하다.
- 화학식 3**
- [0179] $B1-(G-A)_mG-B1$
- [0180] (식 중, B1은 모노카르복실산을 나타내고, G는 2가의 알코올을 나타내고, A는 2염기산을 나타내고, B1, G, A는 모두 방향환을 포함하지 않고, m은 반복수를 나타냄)
- 화학식 4**
- [0181] $B2-(A-G)_nA-B2$
- [0182] (식 중, B2는 모노알코올을 나타내고, G는 2가의 알코올을 나타내고, A는 2염기산을 나타내고, B2, G, A는 모두 방향환을 포함하지 않고, n은 반복수를 나타냄)
- [0183] 화학식 3, 4에 있어서, B1은 모노카르복실산 성분을 나타내고, B2는 모노알코올 성분을 나타내고, G는 2가의 알코올 성분을 나타내고, A는 2염기산 성분을 나타내고, 이들에 의해 합성된 것을 나타낸다. B1, B2, G, A는 모

두 방향환을 포함하지 않는 것이 특징이다. m, n은 반복수를 나타낸다.

- [0184] B1로 표시되는 모노카르복실산으로서 특별히 제한은 없고 공지된 지방족 모노카르복실산, 지환족 모노카르복실산 등을 사용할 수 있다.
- [0185] 바람직한 모노카르복실산의 예로서는 이하와 같은 것을 들 수 있지만, 본 발명은 여기에 한정되는 것은 아니다.
- [0186] 지방족 모노카르복실산으로서 탄소수 1 내지 32의 직쇄 또는 측쇄를 갖는 지방산을 바람직하게 사용할 수 있다. 탄소수 1 내지 20인 것이 더욱 바람직하고, 탄소수 1 내지 12인 것이 특히 바람직하다. 아세트산을 함유시키면 셀룰로오스 에스테르와의 상용성이 증가하기 때문에 바람직하고, 아세트산과 다른 모노카르복실산을 혼합하여 이용하는 것도 바람직하다.
- [0187] 바람직한 지방족 모노카르복실산으로서 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 에난트산, 카프릴산, 펠라르곤산, 카프르산, 2-에틸-헥산카르복실산, 운데실산, 라우르산, 트리데실산, 미리스트산, 펜타데실산, 팔미트산, 헵타데실산, 스테아르산, 노나데칸산, 아라크산, 베헨산, 리그노세르산, 세로트산, 헵타코산산, 몬탄산, 펠리스산, 락세르산 등의 포화 지방산, 운데실렌산, 올레산, 소르브산, 리놀레산, 리놀렌산, 아라키돈산 등의 불포화 지방산 등을 들 수 있다.
- [0188] B2로 표시되는 모노알코올 성분으로서 특별히 제한은 없고 공지된 알코올류를 사용할 수 있다. 예를 들면 탄소수 1 내지 32의 직쇄 또는 측쇄를 갖는 지방족 포화 알코올 또는 지방족 불포화 알코올을 바람직하게 사용할 수 있다. 탄소수 1 내지 20인 것이 더욱 바람직하고, 탄소수 1 내지 12인 것이 특히 바람직하다.
- [0189] G로 표시되는 2가의 알코올 성분으로서 이하와 같은 것을 들 수 있지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,2-부틸렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,5-헵틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜 등을 들 수 있지만, 이들 중에서 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,2-부틸렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 1,6-헥산디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜이 바람직하고, 1,3-프로필렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 1,6-헥산디올, 디에틸렌글리콜을 더욱 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0190] A로 표시되는 2염기산(디카르복실산) 성분으로서 지방족 2염기산, 지환식 2염기산이 바람직하고, 예를 들면 지방족 2염기산으로서 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 운데칸디카르복실산, 도데칸디카르복실산 등, 특히 지방족 디카르복실산으로서 탄소 원자수 4 내지 12의 것, 이들로 부터 선택되는 하나 이상의 것을 사용한다. 즉, 2종 이상의 2염기산을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0191] m, n은 반복수를 나타내고, 1 이상이고 170 이하가 바람직하다.
- [0192] (화학식 5 또는 6으로 표시되는 폴리에스테르)
- [0193] 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름은 하기 화학식 5 또는 6으로 표시되는 폴리에스테르를 함유하는 것이 바람직하다.

화학식 5

- [0194] B1-(G-A-)mG-B1
- [0195] (식 중, B1은 탄소수 1 내지 12의 모노카르복실산을 나타내고, G는 탄소수 2 내지 12의 2가의 알코올을 나타내고, A는 탄소수 2 내지 12의 2염기산을 나타내고, B1, G, A는 모두 방향환을 포함하지 않고, m은 반복수를 나타냄)

화학식 6

- [0196] B2-(A-G-)nA-B2
- [0197] (식 중, B2는 탄소수 1 내지 12의 모노알코올을 나타내고, G는 탄소수 2 내지 12의 2가의 알코올을 나타내고, A는 탄소수 2 내지 12의 2염기산을 나타내고, B2, G, A는 모두 방향환을 포함하지 않고, n은 반복수를 나타냄)
- [0198] 화학식 5, 6에 있어서, B1은 모노카르복실산 성분을 나타내고, B2는 모노알코올 성분을 나타내고, G는 탄소수 2 내지 12의 2가의 알코올 성분을 나타내고, A는 탄소수 2 내지 12의 2염기산 성분을 나타내고, 이들에 의해 합성

된 것을 나타낸다. B1, G, A는 모두 방향환을 포함하지 않는다. m, n은 반복수를 나타낸다.

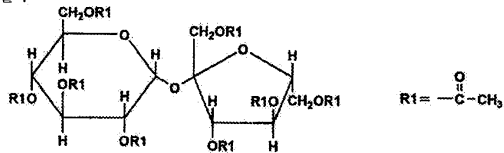
- [0199] B1, B2는 상술한 화학식 3 또는 4에서의 B1, B2와 동의이다.
- [0200] G, A는 상술한 화학식 3 또는 4에서의 G, A 중에서 탄소수 2 내지 12의 알코올 성분 또는 2염기산 성분이다.
- [0201] 폴리에스테르의 중량 평균 분자량은 20000 이하가 바람직하고, 10000 이하인 것이 더욱 바람직하다. 특히 중량 평균 분자량이 500 내지 10000인 폴리에스테르는 셀룰로오스 에스테르와의 상용성이 양호하여 바람직하게 이용된다.
- [0202] 폴리에스테르의 중축합은 통상법에 의해 행해진다. 예를 들면, 상기 2염기산과 글리콜의 직접 반응, 상기 2염기산 또는 이들의 알킬에스테르류, 예를 들면 2염기산의 메틸에스테르와 글리콜류와의 폴리에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의해 열용융 축합법이나, 또는 이들 산의 산클로라이드와 글리콜과의 탈할로젠화수소 반응 중 어느 하나의 방법에 의해 용이하게 합성할 수 있지만, 중량 평균 분자량이 그다지 크지 않은 폴리에스테르는 직접 반응에 의한 것이 바람직하다.
- [0203] 저분자량측에 높은 분포의 폴리에스테르는 셀룰로오스 에스테르와의 상용성이 매우 좋고, 필름 형성 후, 투습도도 작고, 게다가 투명성이 풍부한 셀룰로오스 에스테르 필름을 얻을 수 있다. 분자량의 조절 방법은 특별히 제한없이 종래의 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면, 중합 조건에 따라서도 달라지지만, 1가의 산 또는 1가의 알코올로 분자 말단을 봉쇄하는 방법에 의해 이들 1가의 것의 첨가하는 양에 의해 조절할 수 있다.
- [0204] 이 경우, 1가의 산이 중합체의 안정성 면에서 바람직하다. 예를 들면, 아세트산, 프로피온산, 부티르산 등을 들 수 있지만, 중축합 반응 중에는 계 외로 증류 제거하지 않고, 정지하여 반응계 외에 이러한 1가의 산을 계 외로 제거할 때에 증류 제거하기 쉬운 것이 선택되지만, 이들을 혼합 사용할 수 있다. 또한, 직접 반응의 경우에는 반응 중에 증류 제거하는 물의 양에 의해 반응을 정지하는 타이밍을 측정함으로써도 중량 평균 분자량을 조절할 수 있다. 그 밖에, 투입하는 글리콜 또는 2염기산의 물수를 치우치게 함으로써도 할 수 있고, 반응 온도를 조정하여도 조절할 수 있다.
- [0205] 본 발명에 따른 폴리에스테르는 셀룰로오스 에스테르에 대하여 1 내지 40 질량% 함유하는 것이 바람직하고, 화학식 5 또는 6으로 표시되는 폴리에스테르는 2 내지 30 질량% 함유하는 것이 바람직하다. 특히 5 내지 15 질량% 함유하는 것이 바람직하다.
- [0206] <푸라노오스 구조 또는 피라노오스 구조를 갖는 화합물>
- [0207] 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름은 푸라노오스 구조 또는 피라노오스 구조를 1개 이상 갖고, 상기 푸라노오스 구조 또는 피라노오스 구조가 1 내지 12개 결합한 화합물 중의 OH기의 전부 또는 일부를 에스테르화한 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0208] 바람직한 "푸라노오스 구조 또는 피라노오스 구조를 1개 이상 갖고, 상기 푸라노오스 구조 또는 피라노오스 구조가 1 내지 12개 결합한 화합물"의 예로서는, 예를 들면 이하와 같은 것을 들 수 있지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0209] 글루코오스, 갈락토오스, 만노오스, 프럭토오스, 크실로오스, 아라비노오스, 락토오스, 수크로오스, 셀로비오스, 셀로트리오스, 말토트리오스, 라피노오스 등을 들 수 있지만, 특히 푸라노오스 구조와 피라노오스 구조를 둘 다 갖는 것이 바람직하다. 예로서는 수크로오스를 들 수 있다.
- [0210] 본 발명의 "푸라노오스 구조 또는 피라노오스 구조를 1개 이상 갖고, 상기 푸라노오스 구조 또는 피라노오스 구조가 1 내지 12개 결합한 화합물 중의 OH기의 전부 또는 일부를 에스테르화한 화합물"에 이용되는 모노카르복실산으로서에는 특별히 제한은 없고, 공지된 지방족 모노카르복실산, 지환족 모노카르복실산, 방향족 모노카르복실산 등을 사용할 수 있다. 사용되는 카르복실산은 1종일 수도 있고, 2종 이상의 혼합일 수도 있다.
- [0211] 바람직한 지방족 모노카르복실산으로서에는, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 발레르산, 카프로산, 에난트산, 카프릴산, 펠라르곤산, 카프르산, 2-에틸-헥산카르복실산, 운데실산, 라우르산, 트리데실산, 미리스트산, 펜타데실산, 팔미트산, 헵타데실산, 스테아르산, 노나데칸산, 아라크산, 베헨산, 리그노세르산, 세로트산, 헵타코산산, 몬탄산, 펠리스산, 락세르산 등의 포화지방산, 운데실렌산, 올레산, 스킨산, 리놀레산, 리놀렌산, 아라키돈산, 옥텐산 등의 불포화 지방산 등을 들 수 있다.
- [0212] 바람직한 지환족 모노카르복실산의 예로서는, 시클로펜탄카르복실산, 시클로헥산카르복실산, 시클로옥탄카르복실산, 또는 이들의 유도체를 들 수 있다.

[0213] 바람직한 방향족 모노카르복실산의 예로서는, 벤조산, 톨루일산 등의 벤조산의 벤젠환에 알킬기, 알콕시기를 도입한 것, 신남산, 벤질산, 비페닐카르복실산, 나프탈렌카르복실산, 테트라린카르복실산 등의 벤젠환을 2개 이상 갖는 방향족 모노카르복실산, 또는 이들의 유도체를 들 수 있지만, 특히 벤조산이 바람직하다.

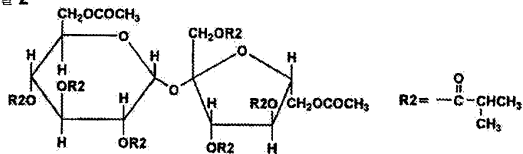
[0214] 이들 화합물의 제조 방법의 상세는 일본 특허 공개 (소)62-42996호 공보 및 일본 특허 공개 (평)10-237084호 공보에 기재되어 있다.

[0215] 이하에 구체예를 들지만, 본 발명은 여기에 한정되는 것은 아니다.

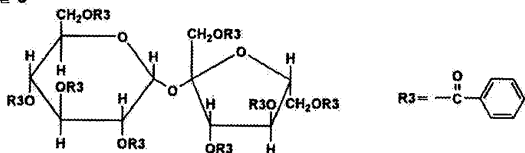
화합물 1



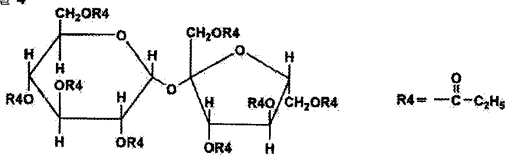
화합물 2



화합물 3

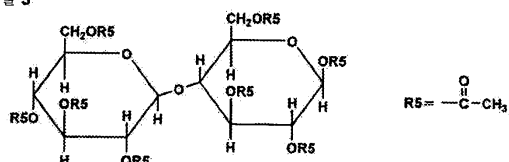


화합물 4

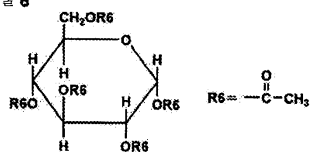


[0216]

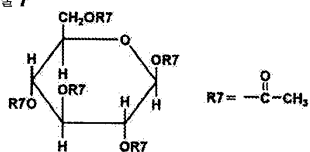
화합물 5



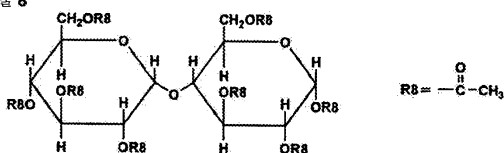
화합물 6



화합물 7

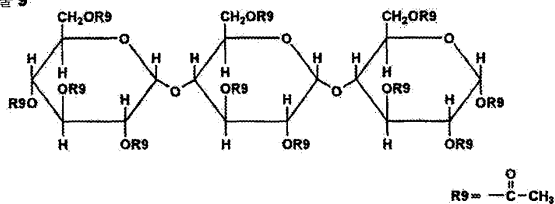


화합물 8

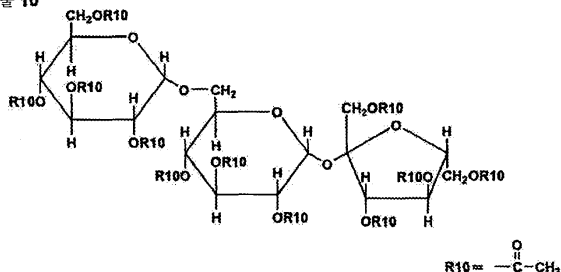


[0217]

화합물 9



화합물 10



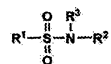
[0218]

[0219] <술폰 화합물>

[0220] 하기 화학식 7에 있어서, R^1 은 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. 또한, R^1 , R^2 및 R^3 의 탄소 원자수의 총합이 10 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0221] 또한, 화학식 8 중, R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. 또한, R^4 및 R^5 의 탄소 원자수의 총합은 10 이상이고, 각각 알킬기 및 아릴기는 치환기를 가질 수 있다. 치환기로서는 불소 원자, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 술폰기 및 술폰아미드기가 바람직하고, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 술폰기 및 술폰아미드기가 특히 바람직하다.

화학식 7



[0222]

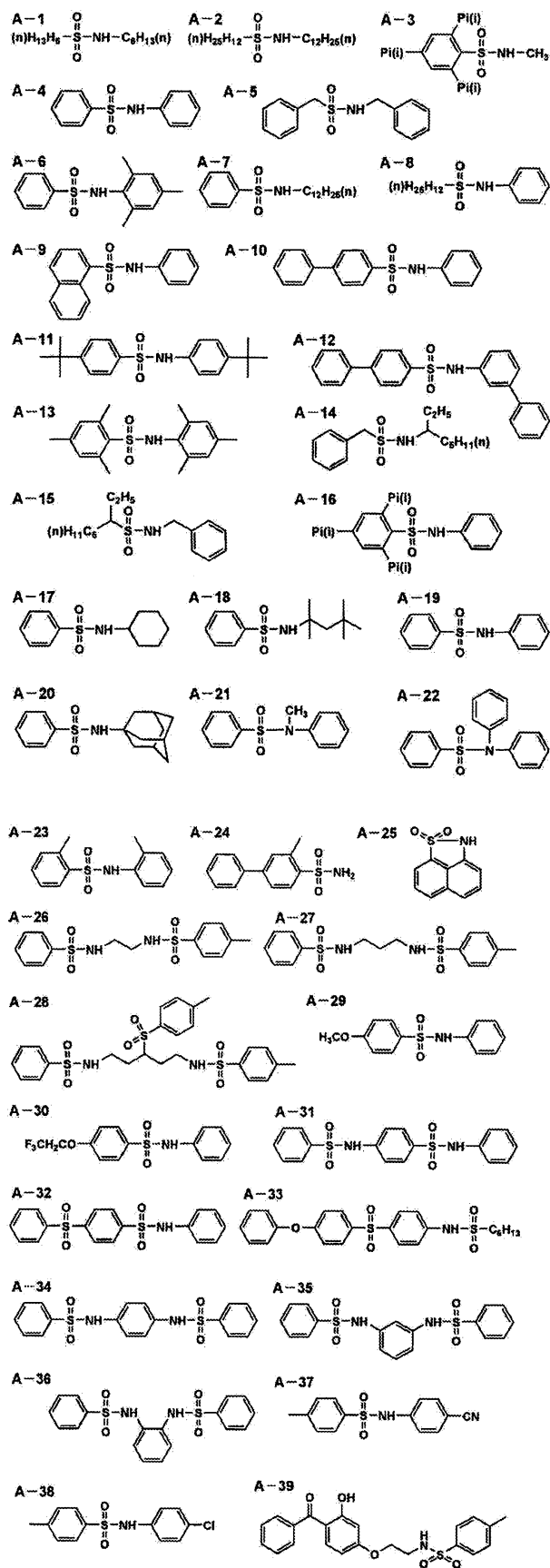
화학식 8



[0223]

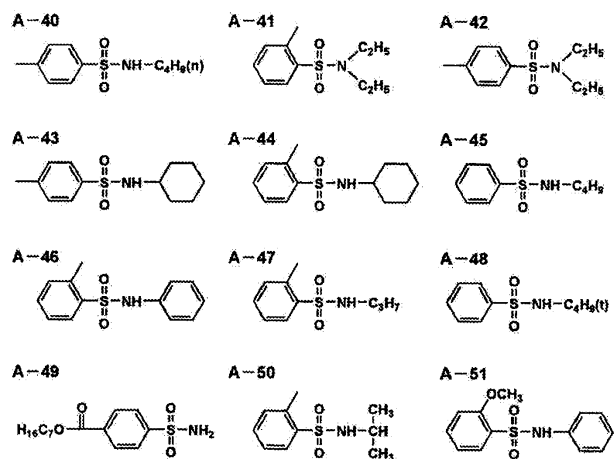
[0224] 또한, 알킬기는 직쇄일 수도 있고, 분지일 수도 있으며, 환상일 수도 있고, 탄소 원자수가 1 내지 25인 것이 바람직하고, 6 내지 25인 것이 보다 바람직하고, 6 내지 20인 것(예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, t-부틸, 아밀, 이소아밀, t-아밀, 헥실, 시클로헥실, 헵틸, 옥틸, 비시클로옥틸, 노닐, 아다만틸, 데실, t-옥틸, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 디데실)이 특히 바람직하다. 아릴기로서는 탄소 원자수가 6 내지 30인 것이 바람직하고, 6 내지 24인 것(예를 들면, 페닐, 비페닐, 테르페닐, 나프틸, 비나프틸, 트리페닐페닐)이 특히 바람직하다.

[0225] 화학식 7 또는 화학식 8로 표시되는 화합물의 바람직한 예를 하기에 나타내지만, 본 발명은 이들의 구체예로 한정되는 것은 아니다.

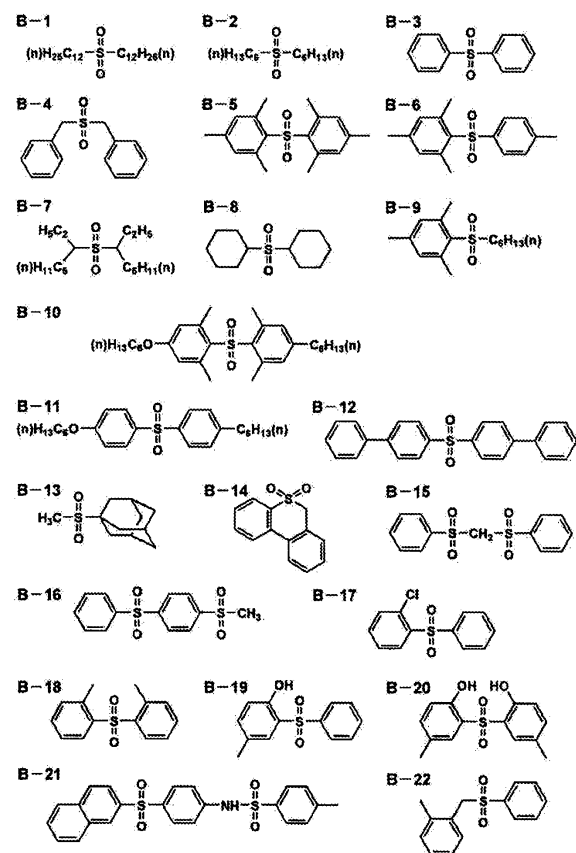


[0226]

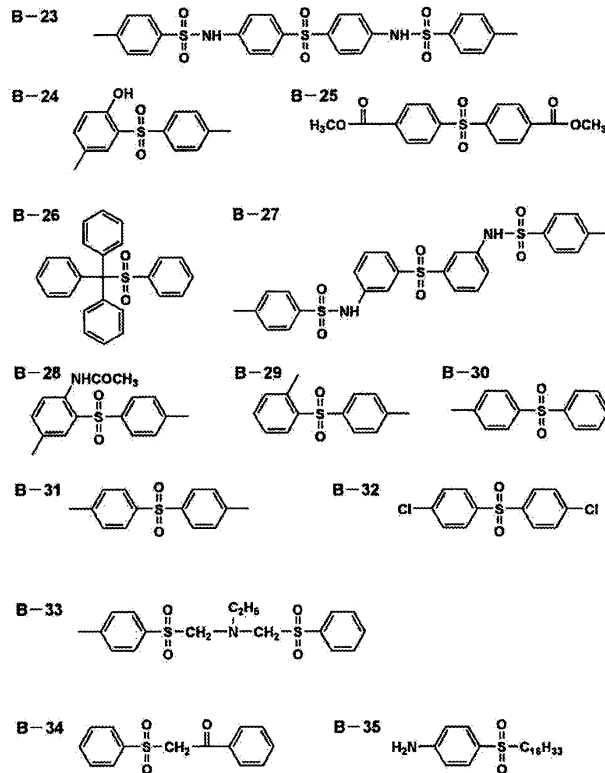
[0227]



[0228]



[0229]



[0230]

[0231]

[0232]

[0233]

[0234]

[0235]

[0236]

[0237]

[0238]

[0239]

[0240]

(비전극측 편광판 보호 필름)

본 발명의 편광판은 액정 유리 셀의 전극측에 배치하는 것이 바람직하지만, 비전극측의 편광판, 및 그 편광판에 있어서 액정 셀과 편광자 사이에 배치되는 편광판 보호 필름에는 특별히 제한은 없다. 상기 편광판 보호 필름은 R_o 가 0 내지 5 nm, R_t 가 30 내지 80 nm인 것이 바람직하다. 그리고, 편광판 보호 필름의 막 두께는 30 내지 80 μm 이고, 편광판의 총 막 두께로서는 80 내지 180 μm 인 것이 바람직하다.

본 발명의 비전극측에 배치되는 편광판에 이용되는 편광판 보호 필름은 통상의 셀룰로오스 에스테르로 이루어지는 통상의 편광판 보호 필름을 사용할 수 있다. 새롭게 위상차층의 도설, 위상차 필름을 조합하는 것은 반드시 필요로 하는 것은 아니다. 통상 사용되고 있는 30 내지 100 μm 의 편광판 보호 필름을 그대로 이용하면 좋다. 또한, 전극측에 사용하는 편광판 보호 필름을 그대로 사용하는 것도 가능하다.

본 발명에서 사용되는 편광판 보호 필름은 광탄성을 $C(590 \text{ nm}(\text{m}^2/\text{N}))$ 이 1.0×10^{-12} 내지 2.0×10^{-11} 인 것이 바람직하다.

(전극측, 비전극측 양 편광판 보호 필름 및 편광판의 R_o , R_t 및 막 두께의 바람직한 관계)

본 발명에 사용되는 편광판의 액정 유리 셀측의 편광판 보호 필름에 있어서, 전극측 및 비전극측 양 편광판 보호 필름의 R_o 의 합계는 0 내지 10 nm인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0 내지 5 nm이다. 또한, R_t 의 합계는 0 내지 85 nm인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10 내지 60 nm이다. 전극측의 편광판 보호 필름의 막 두께는 20 내지 60 μm 인 것이 바람직하고, 비전극측의 편광판 보호 필름의 막 두께는 30 내지 100 μm 인 것이 바람직하다. 그리고, 전극측과 비전극측의 양 편광판 보호 필름의 리타레이션의 합계를 고려하면 편광판의 막 두께의 합계가 80 내지 260 μm 가 되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 50 내지 200 μm 이다.

<그 밖의 첨가제>

본 발명에서 사용되는 셀룰로오스 에스테르 필름에는 상기 음의 배향 복굴절성을 갖는 화합물 이외에, 통상의 셀룰로오스 에스테르 필름에 첨가할 수 있는 첨가제를 함유시킬 수 있다.

이들 첨가제로서는 가소제, 자외선 흡수제, 미립자 등을 들 수 있다.

본 발명에 사용할 수 있는 가소제로서는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 다가 카르복실산 에스테르계 가소제, 글리콜레이트계 가소제, 프탈산 에스테르계 가소제, 지방산 에스테르계 가소제 및 다가 알코올 에스테르계 가소제, 폴리에스테르계 가소제, 아크릴계 가소제 등으로부터 선택된다. 그 중, 가소제를 2종 이상 사용하

는 경우에는 1종 이상은 다가 알코올 에스테르계 가소제인 것이 바람직하다.

- [0241] 다가 알코올 에스테르계 가소제는 2가 이상의 지방족 다가 알코올과 모노카르복실산의 에스테르를 포함하는 가소제로서, 분자 내에 방향환 또는 시클로알킬환을 갖는 것이 바람직하다. 바람직하게는 2 내지 20가의 지방족 다가 알코올 에스테르이다.
- [0242] 본 발명에 사용할 수 있는 자외선 흡수제는 400 nm 이하의 자외선을 흡수함으로써 내구성을 향상시키는 것을 목적으로 하고 있고, 특히 파장 370 nm에서의 투과율이 10% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5% 이하, 더욱 바람직하게는 2% 이하이다.
- [0243] 본 발명에 이용되는 자외선 흡수제는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 옥시벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 살리실산 에스테르계 화합물, 벤조페논계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물, 트리아진계 화합물, 니켈 착염계 화합물, 무기 분체 등을 들 수 있다. 고분자형의 자외선 흡수제로 할 수도 있다.
- [0244] 본 발명에 사용되는 미립자로서는, 무기 화합물의 예로서 이산화규소, 이산화티탄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 탄산칼슘, 탄산칼슘, 탈크, 점토, 소성 카올린, 소성 규산칼슘, 수화규산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘 및 인산칼슘을 들 수 있다. 미립자는 규소를 포함하는 것이 탁도가 낮아지는 점에서 바람직하고, 특히 이산화규소가 바람직하다.
- [0245] 미립자의 일차 입자의 평균 입경은 5 내지 50 nm가 바람직하고, 더욱 바람직한 것은 7 내지 20 nm이다. 이들은 주로 입경 0.05 내지 0.3 μm 의 2차 응집체로서 함유되는 것이 바람직하다. 셀룰로오스 에스테르 필름 중의 이들 미립자의 함유량은 0.05 내지 1 질량%인 것이 바람직하고, 특히 0.1 내지 0.5 질량%가 바람직하다. 공유연법에 의한 다층 구성의 셀룰로오스 에스테르 필름의 경우에는 표면에 이 첨가량의 미립자를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0246] 이산화규소의 미립자는, 예를 들면 아에로질 R972, R972V, R974, R812, 200, 200V, 300, R202, OX50, TT600(이상 닛본 아에로질(주) 제조)의 상품명으로 시판되고 있고, 사용할 수 있다.
- [0247] 산화지르코늄의 미립자는, 예를 들면 아에로질 R976 및 R811(이상 닛본 아에로질(주) 제조)의 상품명으로 시판되고 있고, 사용할 수 있다.
- [0248] 중합체의 예로서 실리콘 수지, 불소 수지 및 아크릴 수지를 들 수 있다. 실리콘 수지가 바람직하고, 특히 삼차원 망상 구조를 갖는 것이 바람직하고, 예를 들면 토스팔 103, 동 105, 동 108, 동 120, 동 145, 동 3120 및 동 240(이상 도시바 실리콘(주) 제조)의 상품명으로 시판되고 있고, 사용할 수 있다.
- [0249] 이들 중에서도 아에로질 200V, 아에로질 R972V가 셀룰로오스 에스테르 필름의 탁도를 낮게 유지하면서, 마찰 계수를 내리는 효과가 크기 때문에 특히 바람직하게 이용된다.
- [0250] (R_t , R_o 측정 방법)
- [0251] 본 발명에 있어서, R_t , R_o 는 23℃ 55% RH 하에서 파장 590 nm에서의 수학식 i 및 수학식 ii로 표시된다.
- [0252] <수학식 i>
- [0253] $R_o = (n_x - n_y) \times d$
- [0254] <수학식 ii>
- [0255] $R_t = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$
- [0256] (여기서, 필름면내 지상축 방향의 굴절률을 n_x , 지상축에 직교하는 방향의 굴절률을 n_y , 필름 두께 방향의 굴절률을 n_z , d 는 필름의 막 두께(nm)를 각각 나타냄)
- [0257] 또한, 필름의 복굴절, 리타레이션값은 자동 복굴절을 측정 장치(오지 게이소꾸 기키(주) 제조의 상품명 KOBRA-21ADH)를 이용하여 측정할 수 있지만, 여기에 한정되는 것은 아니다.
- [0258] (편광판 보호 필름 제조 방법)
- [0259] 다음으로, 본 발명의 전극측 및 비전극측의 편광판 보호 필름을 형성하는 셀룰로오스 에스테르 필름의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0260] 본 발명에 따른 셀룰로오스 에스테르 필름은 용액 유연법 또는 용융 유연법으로 제조된 셀룰로오스 에스테르 필

름이 바람직하다.

- [0261] 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름의 제조는 셀룰로오스 에스테르 및 음의 배향 복굴절성을 갖는 화합물 및 첨가제를 용제에 용해시켜 도프를 제조하는 공정, 도프를 무한하게 이행하는 무단의 금속 지지체 상에 유연하는 공정, 유연한 도프를 웹으로서 건조하는 공정, 금속 지지체로부터 박리하는 공정, 연신 또는 폭 유지하는 공정, 추가로 건조하는 공정, 마무리된 필름을 권취하는 공정에 의해 행해진다.
- [0262] 도프를 제조하는 공정에 대하여 언급한다. 도프 중의 셀룰로오스 에스테르의 농도는 짙은 편이 금속 지지체에 유연한 후의 건조 부하를 감소시킬 수 있어 바람직하지만, 셀룰로오스 에스테르의 농도가 너무 진하면 여과시의 부하가 증가하여 여과 정밀도가 나빠진다. 이들을 양립하는 농도로서는 10 내지 35 질량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 15 내지 25 질량%이다.
- [0263] 도프에서 이용되는 용제는 단독으로 사용하거나 2종 이상을 병용할 수 있지만, 셀룰로오스 에스테르의 양용제와 빈용제를 혼합하여 사용하는 것이 생산 효율 면에서 바람직하고, 양용제가 많은 편이 셀룰로오스 에스테르의 용해성 면에서 바람직하다.
- [0264] 양용제와 빈용제의 혼합 비율의 바람직한 범위는 양용제가 70 내지 98 질량%이고, 빈용제가 2 내지 30 질량%이다. 양용제, 빈용제란, 사용하는 셀룰로오스 에스테르를 단독으로 용해시키는 것을 양용제, 단독으로 팽윤시키거나 또는 용해시키지 않는 것을 빈용제라 정의하고 있다.
- [0265] 이 때문에, 셀룰로오스 에스테르의 평균 아세트화도(아세틸기 치환도)에 따라서는 양용제, 빈용제가 바뀌어, 예를 들면 아세톤을 용제로서 이용할 때에는 셀룰로오스 에스테르의 아세트산 에스테르(아세틸기 치환도 2.4), 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트에서는 양용제가 되고, 셀룰로오스의 아세트산 에스테르(아세틸기 치환도 2.8)에서는 빈용제가 된다.
- [0266] 본 발명에 이용되는 양용제는 특별히 한정되지 않지만, 메틸렌클로라이드 등의 유기 할로젠 화합물이나 디옥솔란류, 아세톤, 아세트산메틸, 아세토아세트산메틸 등을 들 수 있다. 특히 바람직하게는 메틸렌클로라이드 또는 아세트산메틸을 들 수 있다.
- [0267] 또한, 본 발명에 이용되는 빈용제는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 메탄올, 에탄올, n-부탄올, 시클로헥산, 시클로헥산은 등이 바람직하게 이용된다. 또한, 도프 중에는 물이 0.01 내지 2 질량% 함유되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 셀룰로오스 에스테르의 용해에 이용되는 용매는 필름 제막 공정에서 건조에 의해 필름으로부터 제거된 용매를 회수하고, 이것을 재이용하여 이용된다.
- [0268] 상기에 기재된 도프를 제조할 때의, 셀룰로오스 에스테르의 용해 방법으로는 일반적인 방법을 사용할 수 있다. 가열과 가압을 조합하면 상압에서의 비점 이상으로 가열할 수 있다. 용제의 상압에서의 비점 이상이면 서 가압하에서 용제가 비등하지 않은 범위의 온도에서 가열하면서 교반 용해시키면, 겔이나 덩어리라 불리는 과상 미용해물의 발생을 방지하기 때문에 바람직하다. 또한, 셀룰로오스 에스테르를 빈용제와 혼합하여 습윤 또는 팽윤시킨 후, 추가로 양용제를 첨가하여 용해시키는 방법도 바람직하게 이용된다. 본 발명에 있어서는 이들 용제를 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0269] 가압은 질소 가스 등의 불활성 기체를 압입하는 방법이나, 가열에 의해 용제의 증기압을 상승시키는 방법에 의해 행할 수 있다. 가열은 외부로부터 행하는 것이 바람직하고, 예를 들면 자켓 타입의 것은 온도 조절이 용이하여 바람직하다.
- [0270] 용제를 첨가한 후의 가열 온도는 높은 편이 셀룰로오스 에스테르의 용해성 측면에서 바람직하지만, 가열 온도가 너무 높으면 필요로 하는 압력이 커지게 되어 생산성이 나빠진다. 바람직한 가열 온도는 45 내지 120℃이고, 60 내지 110℃가 보다 바람직하고, 70 내지 105℃가 더욱 바람직하다. 또한, 압력은 설정 온도에서 용제가 비등하지 않도록 조정된다.
- [0271] 또는, 냉각 용해법도 바람직하게 사용되고, 이에 따라 아세트산메틸 등의 용매에 셀룰로오스 에스테르를 용해시킬 수 있다.
- [0272] 다음으로, 이 셀룰로오스 에스테르 용액을 여과지 등의 적당한 여과재를 사용하여 여과한다. 여과재로서는, 불용물 등을 제거하기 위해 절대 여과 정밀도가 작은 편이 바람직하지만, 절대 여과 정밀도가 너무 작으면 여과재의 눈막힘이 발생하기 쉬운 문제가 있다. 이 때문에 절대 여과 정밀도 0.008 mm 이하의 여과재가 바람직하고, 0.001 내지 0.008 mm의 여과재가 보다 바람직하며, 0.003 내지 0.006 mm의 여과재가 더욱 바람직하다.

- [0273] 여과재의 재질은 특별히 제한은 없고, 통상의 여과재를 사용할 수 있지만, 폴리프로필렌, 테프론(등록 상표) 등의 플라스틱제 여과재나, 스테인레스 스틸 등의 금속제 여과재가 섬유의 탈락 등이 없어 바람직하다. 여과에 의해, 원료인 셀룰로오스 에스테르에 포함되어 있던 불순물, 특히 휘점 이물질을 제거, 저감시키는 것이 바람직하다.
- [0274] 휘점 이물질이란, 2장의 편광판을 크로스니콜 상태로 하여 배치하고, 그 사이에 롤상 셀룰로오스 에스테르를 두고, 한쪽 편광판의 측으로부터 빛을 조사하고, 다른 쪽 편광판의 측으로부터 관찰했을 때에 반대측으로부터의 빛이 누설되어 보이는 점(이물질)을 말하며, 직경이 0.01 mm 이상인 휘점수가 200개/cm² 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 100개/cm² 이하이고, 더욱 바람직하게는 50개/m² 이하이고, 더욱 바람직하게는 0 내지 10개/cm² 이하이다. 또한, 0.01 mm 이하의 휘점도 적은 편이 바람직하다.
- [0275] 도프의 여과는 통상의 방법으로 행할 수 있지만, 용제의 상압에서의 비점 이상이면서 가압하에서 용제가 비등하지 않은 범위의 온도에서 가열하면서 여과하는 방법이 여과 전후의 여과압의 차이(차압이라 함)의 상승이 작아 바람직하다. 바람직한 온도는 45 내지 120℃이고, 45 내지 70℃가 보다 바람직하고, 45 내지 55℃인 것이 더욱 바람직하다.
- [0276] 여과압은 작은 편이 바람직하다. 여과압은 1.6 MPa 이하인 것이 바람직하고, 1.2 MPa 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.0 MPa 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0277] 여기서, 도프의 유연에 대하여 설명한다.
- [0278] 유연(캐스팅) 공정에서의 금속 지지체는, 표면을 경면(鏡面) 마무리한 것이 바람직하고, 금속 지지체로서는 스테인레스 스틸 벨트 또는 주물로 표면을 도금 마무리한 드럼이 바람직하게 사용된다. 캐스팅의 폭은 1 내지 4 m로 할 수 있다. 유연 공정의 금속 지지체의 표면 온도는 -50℃ 내지 용제의 비점 미만의 온도로, 온도가 높은 편이 웹의 건조 속도를 빠르게 할 수 있기 때문에 바람직하지만, 너무 높으면 웹이 발포하거나 평면성이 열화되는 경우가 있다. 바람직한 지지체 온도는 0 내지 40℃이고, 5 내지 30℃가 더욱 바람직하다.
- [0279] 또는, 냉각함으로써 웹을 겔화시켜 잔류 용매를 많이 포함한 상태에서 드럼으로부터 박리하는 것도 바람직한 방법이다.
- [0280] 금속 지지체의 온도를 제어하는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 온풍 또는 냉풍을 분사하는 방법이나, 온수를 금속 지지체의 이면에 접촉시키는 방법이 있다. 온수를 이용하는 편이 열의 전달이 효율적으로 행해지기 때문에, 금속 지지체의 온도가 일정해지기까지의 시간이 짧아 바람직하다. 온풍을 이용하는 경우에는 목적하는 온도보다 높은 온도의 바람을 사용하는 경우가 있다.
- [0281] 롤상 셀룰로오스 에스테르가 양호한 평면성을 나타내기 위해서는, 금속 지지체로부터 웹을 박리할 때의 잔류 용매량은 10 내지 150 질량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20 내지 40 질량% 또는 60 내지 130 질량%이고, 특히 바람직하게는 20 내지 30 질량% 또는 70 내지 120 질량%이다.
- [0282] 본 발명에 있어서는 잔류 용매량은 하기 식으로 정의된다.
- [0283] 잔류 용매량(질량%) = $\{(M-N)/N\} \times 100$
- [0284] 또한, M은 웹 또는 필름을 제조 중 또는 제조 후의 임의의 시점에서 채취한 시료의 질량이고, N은 M을 115℃에서 1시간 가열 후의 질량이다.
- [0285] 또한, 롤상 셀룰로오스 에스테르의 건조 공정에서는 웹을 금속 지지체로부터 박리하고, 추가로 건조하여 잔류 용매량을 1 질량% 이하로 하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.1 질량% 이하이고, 특히 바람직하게는 0 내지 0.01 질량% 이하이다.
- [0286] 필름 건조 공정에서는 일반적으로 롤 건조 방식(상하에 배치한 다수의 롤을 웹을 교대로 통과시켜 건조시키는 방식)이나 텐터 방식으로 웹을 반송시키면서 건조하는 방식이 채용된다.
- [0287] 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름을 제조하기 위해서는 금속 지지체로부터 박리한 직후의 웹의 잔류 용제량이 많은 곳에서 반송 방향(=긴 방향)으로 연신하고, 추가로 웹의 양끝을 클립 등으로 파지하는 텐터 방식으로 폭 방향으로 연신을 행하는 것이 특히 바람직하다.
- [0288] 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름을 제조한 후 비누화 처리함으로써, 다음에 언급하는 편광자와 접합하여 본

발명의 편광판을 제조할 수 있다.

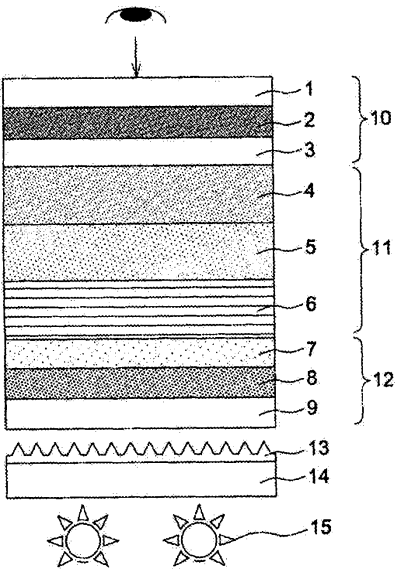
- [0289] (편광판)
- [0290] 본 발명에 이용되는 편광판 및 본 발명의 액정 표시 장치에 대하여 설명한다.
- [0291] <편광자>
- [0292] 편광판의 주요한 구성 요소인 편광자란, 일정 방향의 편파면의 빛만을 통과시키는 소자로서, 현재 알려져 있는 대표적인 편광막은 폴리비닐알코올계 편광 필름이고, 이것은 폴리비닐알코올계 필름에 요오드를 염색시킨 것과 2색성 염료를 염색시킨 것이 있다.
- [0293] 본 발명에서는 특히 에틸렌 변성 폴리비닐알코올을 갖고 막 두께 5 내지 20 μm 인 편광자를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0294] 또한, 상기 편광자는 에틸렌 단위의 함유량 1 내지 4몰%, 중합도 2000 내지 4000, 비누화도 99.0 내지 99.99몰%의 에틸렌 변성 폴리비닐알코올로부터 제작되고, 열수 절단 온도가 66 내지 73℃인 에틸렌 변성 폴리비닐알코올 필름으로부터 제조되는 것이 바람직하다.
- [0295] 또한, 에틸렌 변성 PVA 필름으로부터 편광자를 제조하기 위해서는, 예를 들면 에틸렌 변성 PVA 필름을 염색, 일축 연신, 고정 처리, 건조 처리를 하고, 추가로 필요에 따라 열 처리를 행하면 좋고, 염색, 일축 연신, 고정 처리의 조작의 순서에 특별히 제한은 없다. 또한, 일축 연신을 두번 또는 그 이상 행할 수도 있다.
- [0296] 일축 연신은 습식 연신법 또는 건열 연신법을 사용할 수 있고, 봉산 수용액 등의 온수 중(상기 염료를 함유하는 용액 중이나 후술하는 고정 처리욕 중일 수도 있음) 또는 흡수 후의 에틸렌 변성 PVA 필름을 이용하여 공기 중에서 행할 수 있다. 연신 온도는 특별히 한정되지 않지만, 에틸렌 변성 PVA 필름을 온수 중에서 연신(습식 연신)하는 경우에는 30 내지 90℃가 바람직하고, 또한 건열 연신하는 경우에는 50 내지 180℃가 바람직하다.
- [0297] 또한, 일축 연신의 연신 배율(다단의 일축 연신의 경우에는 합계 연신 배율)은 편광 필름의 편광 성능 면에서 4배 이상이 바람직하고, 특히 5배 이상이 가장 바람직하다. 연신 배율의 상한은 특별히 제한은 없지만, 8배 이하이면 균일한 연신이 얻어지기 쉽기 때문에 바람직하다.
- [0298] 연신 후의 편광자의 두께는 2 내지 25 μm 가 바람직하고, 5 내지 20 μm 가 보다 바람직하고, 5 내지 15 μm 가 특히 바람직하다.
- [0299] <편광판의 제조 방법>
- [0300] 이상과 같이 하여 얻어진 편광자는 통상적으로 그의 양면에 본 발명의 편광판 보호 필름을 접합하여 편광판으로서 사용된다. 또한, 접합을 위한 접착제로서는, PVA계의 접착제나 우레탄계의 접착제 등을 들 수 있지만, 그 중에서도 PVA계의 접착제가 바람직하게 이용된다. 편광판 보호 필름은 편광자와 접합되기 전에 알칼리 용액에 의한 비누화 처리가 된다.
- [0301] (점착제층)
- [0302] 본 발명에서 사용되는 편광판은 액정 유리 셀에 점착제층을 개재하여 접착되어 사용된다. 본 발명에서는 편광판 상에 점착제층을 제조하는 것이 바람직하다. 점착제층을 제조함에 있어서, 우선 상기 편광판의 표면을, 비누화 처리, 코로나 방전, 대기압하에서 플라즈마 조사 등에 의해 표면 개질하는 것이 바람직하다.
- [0303] 이어서, 표면 개질한 편광판의 표면에, 점착제에 의해 점착제층을 형성한다. 점착제로서는 고무계 점착제, 아크릴계 점착제, 실리콘계 점착제 등의 각종의 감압 점착제를 사용할 수 있지만, 무색 투명하고 액정 셀과의 접착성이 양호한 아크릴계 점착제가 일반적으로는 이용된다. 아크릴계 점착제로서는 그의 베이스 중합체의 중량 평균 분자량이 30만 내지 250만 정도인 것이 바람직하다.
- [0304] 아크릴계 점착제의 베이스 중합체인 아크릴계 중합체에 사용되는 단량체로서는, 각종 (메트)아크릴산알킬{(메트)아크릴산알킬이란 아크릴산알킬 및/또는 메타크릴산알킬을 말하며, 이하 (메트)란 동일한 의미임}을 사용할 수 있다. 이러한 (메트)아크릴산알킬의 구체예로서는, 예를 들면 (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산부틸, (메트)아크릴산 2-에틸헥실 등을 예시할 수 있고, 이들을 단독 또는 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 얻어지는 아크릴계 중합체에 극성을 부여하기 위해 상기 (메트)아크릴산알킬의 일부 대신에 (메트)아크릴산, (메트)아크릴산글리시딜, (메트)아크릴산 2-히드록시에틸, N-메틸올(메트)아크릴아미드 등도 병용할 수 있다. 또한, 원한다면, 아크릴계 중합체의 점착 특성을 손상시키지 않는 정도에서 다

른 공중합 가능한 단량체, 예를 들면 아세트산비닐, 스티렌 등을 병용할 수 있다.

- [0305] 상기 아크릴계 중합체의 제조는 각종 공지된 방법에 의해 제조할 수 있고, 예를 들면 벌크 중합법, 용액 중합법, 현탁 중합법 등의 라디칼 중합법을 적절히 선택할 수 있다. 라디칼 중합 개시제로서는 아조계, 과산화물계의 각종 공지된 것을 사용할 수 있다. 상기 제조법 중에서도 용액 중합법이 바람직하고, 아크릴계 중합체의 용매로서는 일반적으로 아세트산에틸, 톨루엔 등의 극성 용제가 이용된다.
- [0306] 고무계 점착제의 베이스 중합체로서는, 예를 들면 천연 고무, 이소프렌계 고무, 스티렌-부타디엔계 고무, 재생 고무, 폴리이소부틸렌계 고무, 나아가 스티렌-이소프렌-스티렌계 고무, 스티렌-부타디엔-스티렌계 고무 등을 들 수 있다. 실리콘계 점착제의 베이스 중합체로서는, 예를 들면 디메틸폴리실록산, 디페닐폴리실록산 등을 들 수 있다.
- [0307] 또한, 상기 점착제는 가교제를 함유하는 것이 바람직하다. 가교제로서는 폴리이소시아네이트 화합물, 폴리아민 화합물, 멜라민 수지, 요소 수지, 에폭시 수지, 금속 킬레이트 등을 들 수 있다. 또한, 상기 점착제에는, 필요에 따라 점착 부여제, 가소제, 충전제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 실란 커플링제 등을 본 발명의 목적을 벗어나지 않는 범위에서 각각 적절히 사용할 수도 있다.
- [0308] 점착제층의 형성은 특별히 제한되지 않고, 개질된 편광판 표면에 점착제(용액)를 도포하여 건조하는 방법, 점착제층을 설치한 이형 시트에 의해 개질된 편광판 표면에 전사하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0309] 점착제층(건조막 두께)의 두께는 점착제층 자체의 리타데이션을 고려하는 점 및 치수 안정 측면에서 얇은 편이 바람직하지만, 구체적으로는, 5 내지 30 μm 정도로 하는 것이 바람직하다.
- [0310] 또한, 이형 시트의 구성 재료로서는 종이, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 합성 수지 필름 등을 들 수 있다. 이형 시트의 표면에는 점착제층으로부터의 박리성을 높이기 위해, 필요에 따라 실리콘 처리, 장쇄 알킬 처리, 불소 처리 등의 박리 처리가 실시될 수 있다.
- [0311] <편광판의 액정 유리 셀로의 점착>
- [0312] 통상, 액정 유리 셀로의 점착은 자동 점착 장치가 사용되지만, 이 장치에서는 편광판을 평면성을 확보하기 위해 장치에 감압 밀착시키면서 유리 셀에 롤러를 이용하여 점착해 간다. 이 때, 점착제가 강고하면 편광판에도 힘이 미쳐, 경시적인 컬러 시프트의 원인이 되는 편광판 보호 필름의 리타데이션 변동을 발생시키게 된다.
- [0313] 본 발명에서는 점착제의 강도, 점착제층의 두께에 상관없이 컬러 시프트를 억제할 수 있다.
- [0314] (IPS형 액정 유리 셀과의 관계)
- [0315] IPS형 액정 표시 장치에서의 액정 패널의 액정층은 초기 상태에서 기판면과 평행한 균질 배향으로, 또한 기판과 평행한 평면에서 액정층의 다이렉터는 전압 무인가시에서 전극 배선 방향과 평행 또는 어느 정도 각도를 갖고, 전압 인가시에서 액정층의 다이렉터의 방향이 전압의 인가에 따라 전극 배선 방향과 수직인 방향으로 이행하고, 액정층의 다이렉터 방향이 전압 무인가시의 다이렉터 방향에 비하여 45° 전극 배선 방향으로 경사졌을 때, 상기 전압 인가시의 액정층은 마치 1/2 파장판과 같이 편광의 방위각을 90° 회전시켜, 출사측 편광판의 투과축과 편광의 방위각이 일치하여 백 표시가 된다.
- [0316] 본 발명의 IPS형 액정 표시 장치는 대형의 액정 텔레비전에 바람직하게 이용된다. 화면 크기로서는 17형 이상으로 바람직하게 사용할 수 있고, 더욱 바람직하게는 26형 이상 100형 정도까지 사용할 수 있다.
- [0317] 또한, IPS형 액정 표시 장치로서는 이른바 IPS 모드 이외에 FFS(프린지 필드 스위칭) 모드, FLC(강유전성 액정) 모드도 포함된다.

도면

도면1



专利名称(译)	IPS液晶显示装置和IPS液晶显示装置的制造方法		
公开(公告)号	KR101431292B1	公开(公告)日	2014-08-20
申请号	KR1020097008058	申请日	2007-10-09
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达的先进的层公司		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达的先进的层公司		
[标]发明人	MURAKAMI TAKASHI 무라카미다카시 OKA SHIGEKI 오카시게키		
发明人	무라카미,다카시 오카,시게키		
IPC分类号	G02F1/1335 G02B5/30		
CPC分类号	G02B5/3025 G02B5/0242 G02B5/0278 G02F1/133634 G02F1/134363		
代理人(译)	Jangsugil Yiseokjae		
优先权	2006288445 2006-10-24 JP		
其他公开文献	KR1020090077786A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

ÒKIPO0026 #WIPO 2009

