

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) 。 Int. Cl.⁷
C08J 5/18
C08L 1/12(11) 공개번호 10-2005-0043644
(43) 공개일자 2005년05월11일(21) 출원번호 10-2004-0088582
(22) 출원일자 2004년11월03일(30) 우선권주장 JP-P-2003-00377375 2003년11월06일 일본(JP)
(71) 출원인 후지 사진 필름 가부시기가이샤
일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마210반지
(72) 발명자 후카가와노부타카
일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210 후지 사진 필름 가부
시기가이샤 나이
(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 없음

(54) 셀룰로오스아실레이트 필름, 편광판 및 액정표시장치

요약

(과제) 광학이방성이 작고, 열, 습도에 의한 광학특성의 변화가 작은 셀룰로오스아실레이트 필름; 편광판 제조시의 면형 고장, 성능변화가 없고, 가공 적성, 내구성이 우수한 편광판 보호필름; 및 이 보호필름을 사용한 편광판을 액정표시장치에 사용하여, 광시야각으로 표시품위가 높은 액정표시장치를 제공한다.

(해결수단) 25℃ 60% RH 의 Rth 의 절대값이 25nm 이하, 25℃ 10% RH 의 Rth 와 25℃ 80% RH 의 Rth 와의 차의 절대값이 40nm 이하인 셀룰로오스아실레이트 필름.

대표도

도 1

색인어

셀룰로오스아실레이트 필름, 편광판, 액정표시장치

명세서

도면의 간단한 설명

도 1 에 있어서, (A) 는 본 발명의 편광판의 편측에, (B) 는 양면에 기능성 광학필름을 접착한 예를 나타내는 개략단면도.

도 2 는 본 발명의 편광판을 사용한 액정표시장치를 나타내는 개략도.

* 도면의 주요 부호에 대한 부호 설명 *

1a, 1b : 보호막

2 : 편광자

3 : 기능성 광학필름

4 : 점착층

11 : 상측 편광판

12 : 상측 편광판 흡수축

13 : 상측 시야각 확대필름

14 : 상측 광학이방성층 배향제어방향

15 : 액정셀 상측 전극기관

16 : 상측 기관 배향 제어방향

17 : 액정분자

18 : 액정 셀 하측 전극기관

19 : 하측 기관 배향 제어방향

20 : 하측 시야각 확대필름

21 : 하측 광학이방성층 배향 제어방향

22 : 하측 편광판

23 : 하측 편광판 흡수축

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 편광판에 적합하게 사용되는 셀룰로오스아실레이트 필름, 이 필름을 사용한 편광판 및 편광판을 구비한 액정표시장치에 관한 것이다.

셀룰로오스아실레이트 필름은 적절한 수증기 투과성을 갖고, 또한, 가공이 용이하다는 점에서 액정표시장치용 편광판의 보호 필름으로서 널리 사용되고 있다. 그러나, 한편으로 습도에 의한 리타레이션 변화가 크다는 결점이 있다. 이것은 편광판의 장기사용에서의 광누설 등의 문제를 일으키기 때문에 개선이 강하게 요구되고 있다.

종래, 셀룰로오스아실레이트 필름의 습도의존성을 개선하는 수단으로서, (1) 소수성이 높은 저분자 화합물을 첨가하는 방법, 및 (2) 셀룰로오스아실레이트 자체의 소수성을 높이는 방법이 제안되어 있다.

상기 (1)에 대해서는 특허문헌 1 (일본 공개특허공보 2001-114914호)에 리타레이션값의 습도의존성이 작은 필름이 개시되어 있다. 또한, (2)에 대해서는 특허문헌 2 (일본 공개특허공보 평8-231761호)에 탄소원자수가 3 이상인 아실기의 치환도가 0.3 이상 0.8 이하인 셀룰로오스아실레이트가, 또한, 특허문헌 3 (일본 공개특허공보 2003-170492호)에는 아세틸 치환도가 1.4 이상 2.85 이하에서 전체 아실 치환도가 2.3 이상 2.85 이하인 셀룰로오스아실레이트 필름이 개시되어 있다.

그러나, 상기 방법은 일정한 효과는 갖지만, 여전히 리타레이션의 습도의존성이 커서 개량이 불충분하였다.

[특허문헌 1] 일본 공개특허공보 2001-114914호

[특허문헌 2] 일본 공개특허공보 평8-231761호

[특허문헌 3] 일본 공개특허공보 2003-170492호

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 광학이방성이 작은 셀룰로오스아실레이트 필름을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은, 열, 습도에 의한 광학특성의 변화가 작은 셀룰로오스아실레이트 필름을 제공하는 것에 있다.

본 발명의 또 다른 목적은, 편광판 제조시의 면상 고장, 성능 변화가 없고, 가공 적성이 우수하며, 내구성이 우수한 편광판 보호 필름을 제공하는 것에 있다.

본 발명의 또 다른 목적은, 광학이방성이 작고 또한 열이나 습도에 의한 광학특성의 변화가 작은 보호 필름을 사용한 편광판을 액정표시장치에 사용함으로써, 광누설 등의 문제를 발생하지 않고, 광시야각으로 표시품위가 높은 액정표시장치를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자는 예의검토한 결과, 셀룰로오스아실레이트 필름의 리타레이션의 습도의존성은 주로 수분자와 아실기 중의 카르보닐기와 수소결합생성에 의해 발생하는 것으로, 종래 생각되었던 셀룰로오스아실레이트 중의 수산기의 영향은 작은 것을 발견하였다. 또한, 본 발명자는 상기 과제를 해결하는 수단으로서, (A) 셀룰로오스아실레이트 필름의 흡수율을 철저하게 작게 하고, (B) 물과 수소결합하기 어려운 아실기를 사용하는 2개의 수단이 유효한 것을 발견하였다.

한편, 상기 (A), (B) 중 어느 것에 대해서도 셀룰로오스아실레이트의 치환기의 소수화가 유효하지만, 반대로 이에 의해 셀룰로오스아실레이트 필름의 유리전이온도 (이하 「Tg」라고 함)가 저하되고, 치수안정성은 현저하게 악화된다.

이 딜레마를 해결하기 위해서는, (A)에 대해서는 셀룰로오스아세테이트의 치환도를 높게 하고, 또한 셀룰로오스아실레이트의 Tg를 저하시키기 어려운 소수화제를 조합하거나, (B)에 대해서는 셀룰로오스아실레이트 중의 아실기의 탄소수를 크게 하여 아실기를 소수적으로 하고 또한 수산기의 비율도 크게 하는 것이 매우 유효하고, 이에 의해 습도에 의한 리타레이션 변화를 대폭 저감시키고, 치수안정성도 우수하고, 평형 흡수율이 낮고, 투습도도 낮은 셀룰로오스아실레이트 필름을 얻을 수 있다는 지견도 얻었다.

즉, 본 발명에 의하면, 하기 구성의 셀룰로오스아실레이트 필름, 편광판 및 액정표시장치가 제공되고, 상기 본 발명의 목적이 달성된다.

1. 25℃ 60% RH의 Rth의 절대값이 25nm 이하이고, 25℃ 10% RH의 Rth와 25℃ 80% RH의 Rth의 차의 절대값이 40nm 이하인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아실레이트 필름.

2. 25℃ 60% RH의 Re가 0nm 이상 20nm 이하이고, 25℃ 10% RH의 Re와 25℃ 80% RH의 Re의 차의 절대값이 20nm 이하인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아실레이트 필름.

3. 셀룰로오스아실레이트와 용제를 함유하는 셀룰로오스아실레이트 용액을 지지체 상에 유연하고, 유연에 의해 얻어진 필름을 지지체 상으로부터 떼어내는 공정을 갖는 제법으로 얻어지는 셀룰로오스아실레이트 필름으로서,

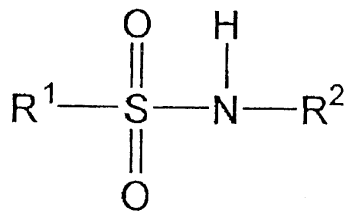
유연에 의해 얻어진 필름 중의 잔류 용제의 I/O 비가 이 필름을 지지체 상으로부터 떼어내는 시점에서 0.65 이상 4 이하이고,

셀룰로오스아실레이트 필름이 수소결합성 수소 공여성기를 적어도 1개 갖고, 또한 옥탄올-물 분배계수가 2 이상 12 이하인 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아실레이트 필름.

4. 하기 일반식 (I)로 표시되는 화합물의 적어도 1종을 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 3에 기재된 셀룰로오스아실레이트 필름.

일반식 (I)

[화학식 1]

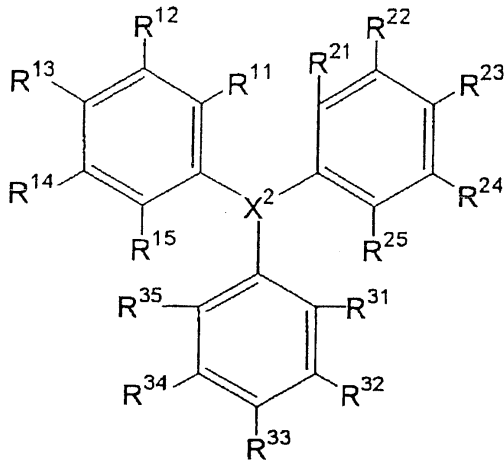


상기 일반식 (I)에 있어서, R¹, R²는 각각 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 알킬기 또는 치환기를 가질 수도 있는 아릴기를 나타낸다.

5. 하기 일반식 (II)로 표시되는 화합물의 적어도 1종을 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 3 또는 4 중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아실레이트 필름.

일반식 (II)

[화학식 2]



일반식 (II) 중, X^2 는 B, C-R (R 은 수소원자 또는 치환기를 나타냄), 또는 N 을 나타낸다. R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{34} 내지 R^{35} 는 수소원자 또는 치환기를 나타냄)

6. 적어도 1개의 알킬프탈릴알킬글리코레이트계 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 3~5 중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아실레이트 필름.

7. 지방족 다가 알코올과 1종 이상의 모노카르복실산의 다가 알코올에스테르를 적어도 1종 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 3~6 중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아실레이트 필름.

8. 셀룰로오스아실레이트에 대한 인산에스테르 화합물의 비율이 5 질량% 이하인 것을 특징으로 하는 상기 3~7 중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아실레이트 필름.

9. 셀룰로오스아실레이트가 아세틸기의 치환도가 2.80 이상 3.00 이하인 셀룰로오스아실레이트인 것을 특징으로 하는 상기 3~8 중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아실레이트 필름.

10. 아실기의 치환도가 1 이상 2.9 이하이고, 아세틸기의 치환도가 2.5 미만인 것을 특징으로 하는 상기 3~8 중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아실레이트 필름.

11. 아실기의 치환도가 1 이상 2.6 이하이고, 아세틸기의 치환도가 1.4 미만이고, 아실기의 평균탄소수가 2.4 이상 5 이하인 것을 특징으로 하는 상기 10 에 기재된 셀룰로오스아실레이트 필름.

12. 용제가 메틸렌클로라이드와 알코올을 함유하고, 또한

메틸렌클로라이드와 알코올의 합계를 100 질량%로 했을 때, 알코올의 비율이 10 질량% 이상 40 질량% 이하인 것을 특징으로 하는 상기 3~11 중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아실레이트 필름.

13. 상기 1 또는 2 에 기재된 물성을 갖는 것을 특징으로 하는 상기 3~12 중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아실레이트 필름.

14. 25℃ 90% RH 의 분위기하에 24 시간 방치했을 때의 투습도가 20g/m² 이상 250g/m² 이하인 것을 특징으로 하는 상기 1~13 중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아실레이트 필름.

15. 25℃ 80% RH 에서의 평형 흡수율이 6질량% 이하인 것을 특징으로 하는 상기 1~14 중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아실레이트 필름.

16. 90℃ 24 시간 경시에서의 치수변화율이 -0.5% 이상 0.5% 이하인 것을 특징으로 하는 상기 1~15 중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아실레이트 필름.

17. 반송방향 혹은 폭방향의 어느 하나의 탄성율이 1.0GPa 이상 6.0GPa 이하인 것을 특징으로 하는 상기 1~16 중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아실레이트 필름.

18. 편광자의 양측에 보호필름이 접합되어 이루어지는 편광판에 있어서, 이 보호필름의 적어도 1장이 상기 1~17 중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아실레이트 필름인 것을 특징으로 하는 편광판.

19. 편광판에 점착제층을 형성한 것을 특징으로 하는 상기 18 에 기재된 편광판.
20. 공기층 보호필름 상에 안티글레어층을 형성한 것을 특징으로 하는 상기 18 또는 19 에 기재된 편광판.
21. 반사방지필름층을 갖는 것을 특징으로 하는 상기 18~20 중 어느 하나에 기재된 편광판.
22. 위상차 필름층 또는 $\lambda/4$ 판을 갖는 것을 특징으로 하는 상기 18~21 중 어느 하나에 기재된 편광판.
23. 시야각 확대 필름층을 갖는 것을 특징으로 하는 상기 18~22 중 어느 하나에 기재된 편광판.
24. 휘도향상 필름층을 갖는 것을 특징으로 하는 청구항 18~22 중 어느 하나에 기재된 편광판.
25. 액정 셀 및 그 양측에 배치된 2장의 편광판으로 이루어지고, 적어도 1장의 편광판이 상기 18~24 중 어느 하나에 기재된 편광판인 것을 특징으로 하는 액정표시장치.
26. 액정표시장치가 VA 모드인 것을 특징으로 하는 상기 25 에 기재된 액정표시장치.
27. 액정표시장치가 IPS 모드인 것을 특징으로 하는 상기 25 에 기재된 액정표시장치.

본 발명자는 습도에 의한 광학보상능의 변화가 작고, 또한 내구성이 우수한 셀룰로오스아실레이트 필름 및 편광판을 제조하는 것에 성공하였다.

상기 광학보상기능을 갖는 편광판은, VA (vertically aligned) 형, IPS (in-phase switching) 형의 액정표시장치에 특히 유리하게 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[셀룰로오스아실레이트]

먼저 본 발명의 셀룰로오스아실레이트에 대해 설명한다.

셀룰로오스아실레이트의 치환도는, 셀룰로오스의 구성 단위 ($\beta 1 \rightarrow 4$ 글리코시드 결합되어 있는 글루코오스) 에 존재하는 3개의 수산기가 아실화되어 있는 비율을 의미한다. 치환도는 셀룰로오스의 구성단위 질량당의 결합지방산량을 측정하여 산출할 수 있다. 측정방법은 ASTM-D817-91 에 준하여 실시한다.

본 발명의 셀룰로오스아실레이트는 아실기의 소수성과 수산기의 친수성을 적절하게 균형지게 함으로써, 리타레이션의 습도의존성과 치수안정성을 양립시키는 것이다. 즉, 아실기 중의 알킬쇄가 평균적으로 너무 짧거나, 수산기 비율이 너무 높으면 리타레이션의 습도의존성은 커진다. 또한, 아실기 중의 알킬쇄가 평균적으로 너무 길거나, 수산기 비율이 너무 높으면 Tg 가 저하되어 치수안정성이 악화된다.

따라서, 본 발명의 셀룰로오스아실레이트는, 아세틸기의 치환도 (아세틸화도) 가 2.80 이상 3.0 이하이고, 탄소수 3 이상의 아실기를 갖지 않는 것이 바람직하다. 아세틸화도는 2.85 이상 3.0 이하가 더욱 바람직하고, 2.90 이상 3.0 이하가 가장 바람직하다.

또한, 다른 하나의 본 발명의 바람직한 셀룰로오스아실레이트는, 아실기의 치환도 (아실화도) 가 1 이상 2.9 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 이상 2.6 이하이고, 1.7 이상 2.5 이하가 더욱 바람직하고, 1.8 이상 2.2 이하가 가장 바람직하다. 또한, 아실기의 평균탄소수는 2 이상 7 이하가 바람직하고, 2.05 이상 5 이하가 보다 바람직하며, 2.4 이상 5 이하가 더욱 바람직하고, 2.6 이상 4 이하가 가장 바람직하다.

또한, 아실기로는 탄소원자수가 2 내지 6 인 아실기가 바람직하고, 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기가 특히 바람직하다. 또한, 본 발명의 셀룰로오스아실레이트 필름이 아세틸기와 그 이외의 아실기를 갖는 경우, 아세틸기의 치환도는 2.5 미만 이 바람직하고, 1.9 미만이 보다 바람직하며, 1.4 미만이 더욱 바람직하고, 1.1 미만이 가장 바람직하다. 본 발명에서는, 아실기의 치환도가 1 이상 2.6 이하이고, 아세틸기의 치환도가 1.4 미만이고, 아실기의 평균탄소수가 2.4 이상 5 이하인 것이 특히 바람직하다.

본 발명의 셀룰로오스아실레이트는, 350 내지 800 의 질량평균중합도를 갖는 것이 바람직하고, 370 내지 600 의 질량평균중합도를 갖는 것이 더욱 바람직하다. 본 발명의 셀룰로오스아실레이트는, 70000 내지 230000 의 수평균분자량을 갖는 것이 바람직하고, 75000 내지 230000 의 수평균분자량을 갖는 것이 더욱 바람직하며, 78000 내지 120000 의 수평균분자량을 갖는 것이 가장 바람직하다.

본 발명의 셀룰로오스아실레이트는, 아실화제로서 산무수물이나 산염화물을 사용하여 합성할 수 있다. 아실화제가 산무수물인 경우는, 반응용매로서 유기산 (예, 아세트산) 이나 염화메틸렌이 사용된다. 촉매로는 황산과 같은 프로톤성 촉매가 사용된다. 아실화제가 산염화물인 경우는, 촉매로서 염기성 화합물이 사용된다. 공업적으로 가장 일반적인 합성방법에서는, 셀룰로오스를 아세틸기 및 다른 아실기에 대응하는 유기산 (아세트산, 프로피온산, 부티르산) 또는 이들 산무수물 (무수아세트산, 무수프로피온산, 무수부티르산) 을 함유하는 혼합 유기산 성분으로 에스테르화하여 셀룰로오스에스테르를 합성한

다. 이 방법에 있어서, 면화 린터나 목재 펄프와 같은 셀룰로오스는, 아세트산과 같은 유기산으로 활성화처리한 후, 황산촉매의 존재하에서, 상기와 같은 유기산 성분의 혼합액을 사용하여 에스테르화하는 경우가 많다. 유기산 무수물 성분은 일반적으로 셀룰로오스 중에 존재하는 수산기의 양에 대해 과잉량으로 사용한다. 이 에스테르화 처리에서는, 에스테르화 반응에 추가하여 셀룰로오스 주쇄 ($\beta 1 \rightarrow 4$ 글리코시드 결합) 의 가수분해반응 (해중합반응) 이 진행된다. 주쇄의 가수분해반응이 진행되면 셀룰로오스에스테르의 중합도가 저하되어, 제조하는 셀룰로오스에스테르 필름의 물성이 저하된다. 이 때문에, 반응온도와 같은 반응조건은, 얻어지는 셀룰로오스에스테르의 중합도나 분자량을 고려하여 결정하는 것이 바람직하다.

중합도가 높은 (분자량이 큰) 셀룰로오스에스테르를 얻기 위해서는, 에스테르화 반응공정에서의 최고온도를 50°C 이하로 조절하는 것이 중요하다. 최고온도는 바람직하게는 35 내지 50°C , 더욱 바람직하게는 37 내지 47°C 로 조절한다. 반응온도가 35°C 미만에서는, 에스테르화 반응이 원활하게 진행되지 않는 경우가 있다. 반응온도가 50°C 를 초과하면, 셀룰로오스에스테르의 중합도가 저하되기 쉽다. 에스테르화 반응 후, 온도상승을 제어하면서 반응을 정지하면, 중합도의 저하를 더욱 억제할 수 있어, 높은 중합도의 셀룰로오스에스테르를 합성할 수 있다. 즉, 반응종료 후에 반응정지제 (예, 물, 아세트산) 를 첨가하면, 에스테르화 반응에 관여하지 않은 과잉의 산무수물은, 가수분해되어 대응하는 유기산을 부가생성한다. 이 가수분해반응은 심한 발열을 수반하여, 반응장치 내의 온도가 상승된다. 반응정지제의 첨가속도가 크면, 반응장치의 냉각능력을 초과하여 급격하게 발열된다. 이 때문에, 셀룰로오스 주쇄의 가수분해반응이 현저하게 진행되어, 얻어지는 셀룰로오스에스테르의 중합도가 저하된다. 또한, 에스테르화의 반응중에 촉매의 일부는 셀룰로오스와 결합되어 있고, 그 대부분은 반응정지제의 첨가중에 셀룰로오스로부터 해리된다. 그러나, 반응정지에의 첨가속도가 크면, 촉매가 해리되기 때문에 충분한 반응시간이 없고, 촉매의 일부가 셀룰로오스에 결합된 상태로 남는다. 강산의 촉매가 일부 결합되어 있는 셀룰로오스에스테르는 안정성이 매우 나쁘고, 제품의 건조시의 열 등으로 용이하게 분해되어 중합도가 저하된다. 이들 이유에 의해, 에스테르화 반응 후, 바람직하게는 4 분 이상, 더욱 바람직하게는 4 내지 30 분의 시간에 걸쳐 반응정지제를 첨가하여, 반응을 정지하는 것이 바람직하다. 또한 반응정지에의 첨가시간이 30 분을 초과하면, 공업적인 생산성이 저하된다. 반응정지제로는 일반적으로 산무수물을 분해하는 물이나 알코올이 사용되고 있다. 단, 본 발명에서는, 각종 유기용매에 대한 용해성이 낮은 트리에스테르를 석출시키지 않기 때문에, 물과 유기산의 혼합물이, 반응정지제로서 바람직하게 사용된다. 이상과 같은 조건에서 에스테르화 반응을 실시하면, 질량평균중합도가 500 이상인 고분자량 셀룰로오스에스테르를 용이하게 합성할 수 있다.

다음으로 본 발명에서 사용되는 수소결합성 수소공여성기를 적어도 1 개 갖고, 또한 옥탄올-물 분배계수 (이하 $\log P$) 가 2 이상 12 이하인 소수화제에 대해 설명한다.

소수화제로는 가능한 한 소수적인 화합물이 함수을 저하효과가 크고 또한 T_g 저하가 작아 바람직하다. 그러나 소수성이 너무 높으면 반대로 셀룰로오스아실레이트와의 상용성이 너무 나빠, 브리드아웃 등의 문제가 발생한다.

수소결합성 수소공여성기를 갖는 화합물은, 상기 저가소성 및 함수을 저하효과와, 브리드아웃 방지의 트레이드오프의 관계에서 유리하여 바람직하다. 소수화제의 소수성의 척도인 $\log P$ 는 2 이상 12 이하가 바람직하고, 2.5 이상 11 이하가 바람직하고, 3 이상 10 이하가 가장 바람직하다. 수소결합성 수소공여성기로는 $-\text{OH}$ 기, $-\text{NH}$ 기 등의 관능기가 특히 바람직하다.

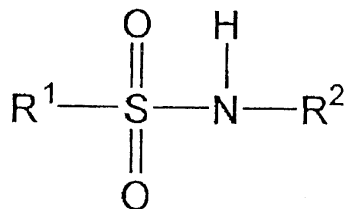
본 발명의 소수화제의 분자량은 250 이상 2000 이하가 바람직하다. 또한, 비등점은 260°C 이상이 바람직하다. 비등점은 시판되는 측정장치 (예컨대 TG/DTA100, 세이코 전자공업(주) 제조) 를 사용하여 측정할 수 있다.

본 발명의 소수화제는 셀룰로오스에스테르 100 질량부에 대해 0.01 내지 30 질량부, 바람직하게는 0.5 내지 25 질량부 사용된다. 본 발명의 소수화제의 첨가방법은, 알코올이나 메틸렌클로라이드, 디옥소란의 유기용매에 용해된 후, 도프에 첨가하거나, 또는 직접 도프 조성 중에 첨가할 수도 있다.

본 발명의 탄성률 및 T_g 를 저하시키지 않고 함수율을 저하시키는 소수화제로서는 여러 화합물을 사용할 수 있지만, 하기 일반식 (I) 및 (II) 로 표시되는 화합물은 특히 바람직하게 사용할 수 있다.

일반식 (I)

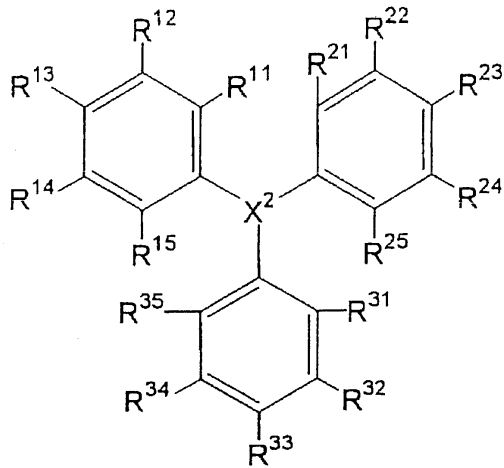
[화학식 3]



상기 일반식 (I) 에 있어서, R^1, R^2 는 각각 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 알킬기 또는 치환기를 가질 수도 있는 아릴기를 나타낸다.

일반식 (II)

[화학식 4]



상기 일반식 (II) 중, X^2 는 B, C-R (R 은 수소원자 또는 치환기를 나타냄) 또는 N 을 나타낸다. $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{25}, R^{31}, R^{32}, R^{33}, R^{34}$ 내지 R^{35} 는 수소원자 또는 치환기를 나타낸다.

다음으로 일반식 (I) 의 화합물에 대해 상세하게 설명한다.

상기 일반식 (I) 에 있어서, R^1 및 R^2 의 탄소원자수의 총합이 10 이상인 것이 특히 바람직하다.

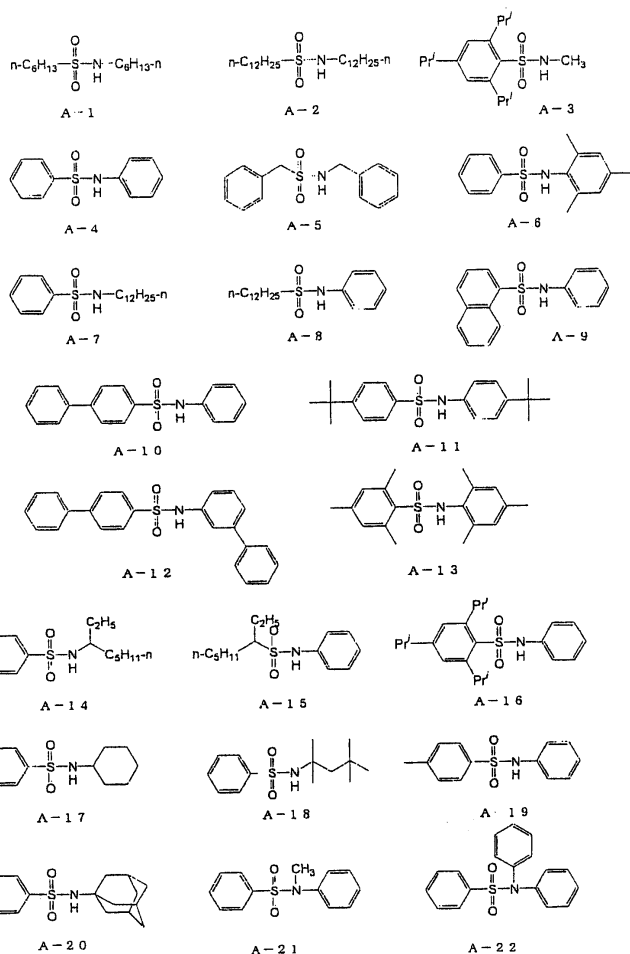
R^1 및 R^2 의 치환기로는 불소원자, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 술폰기 및 술폰아미드기가 바람직하고, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 술폰기 및 술폰아미드기가 특히 바람직하다.

또한, 알킬기는 직쇄이거나 분기이거나 환형일 수도 있고, 탄소원자수 1 내지 25 인 것이 바람직하고, 6 내지 25 인 것이 보다 바람직하며, 6 내지 20 인 것 (예컨대 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.

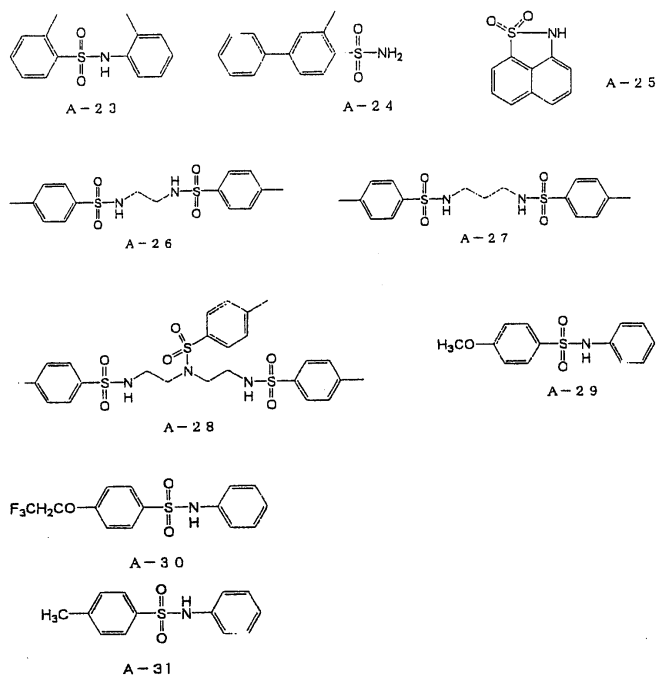
아릴기로는 탄소원자수가 6 내지 30 인 것이 바람직하고, 6 내지 24 인 것 (예컨대 페닐, 비페닐, 테루페닐, 나프틸, 비나프틸, 트리페닐페닐) 이 특히 바람직하다.

일반식 (I) 로 표시되는 화합물의 바람직한 예를 하기에 나타내는데, 본 발명은 이들 구체예에 한정되는 것은 아니다.

[화학식 5]



[화학식 6]



다음으로 일반식 (II) 의 화합물에 대해 상세하게 설명한다.

X 는 B, C-R (R 은 수소원자, 또는 치환기를 나타냄), N, P 또는 P=O 를 나타낸다. X 로는 바람직하게는 B, C-R (R 로서 바람직하게는 아릴기, 치환 또는 미치환의 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐

기, 아실옥시기, 아실아미노기, 알콕시카르보닐아미노기, 아릴옥시카르보닐아미노기, 술포닐아미노기, 히드록시기, 메르캅토기, 할로젠원자 (예컨대 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 카르복실기이고, 보다 바람직하게는 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로젠원자이고, 더욱 바람직하게는 알콕시기, 히드록시기이고, 특히 바람직하게는 히드록시기임), N, P=O 이고, 더욱 바람직하게는 C-R, N 이고, 특히 바람직하게는 C-R 이다. 치환기로는 후술하는 치환기 T 를 적용할 수 있다.

R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R³¹, R³², R³³, R³⁴ 및 R³⁵ 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타낸다. 치환기로는 후술하는 치환기 T 를 적용할 수 있다. R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R³¹, R³², R³³, R³⁴ 및 R³⁵ 로서 바람직하게는 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 아릴기, 치환 또는 미치환의 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아실옥시기, 아실아미노기, 알콕시카르보닐아미노기, 아릴옥시카르보닐아미노기, 술포닐아미노기, 술포모일기, 카르바모일기, 알킬티오기, 아릴티오기, 술포닐기, 술포닐기, 우레이드기, 인산아미드기, 히드록시기, 메르캅토기, 할로젠원자 (예컨대 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 시아노기, 술포기, 카르복실기, 니트로기, 히드록삼산기, 술포노기, 히드라지노기, 이미노기, 헤테로환기 (바람직하게는 탄소수 1~30, 보다 바람직하게는 1~12 이고, 헤테로원자로는 예컨대 질소원자, 산소원자, 황원자, 구체적으로는 예컨대 이미다졸릴, 피리딜, 퀴놀릴, 푸릴, 피페리딜, 모르폴리노, 벤조옥사졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤즈티아졸릴 등을 들 수 있음), 실릴기이고, 보다 바람직하게는 알킬기, 아릴기, 치환 또는 무치환의 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기이고, 더욱 바람직하게는 알킬기, 아릴기, 알콕시기이다.

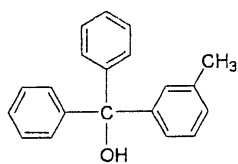
이들 치환기는 치환될 수도 있다. 또한, 치환기가 2개 이상 있는 경우는, 동일하거나 다를 수도 있다. 또한, 가능한 경우에는 연결하여 환을 형성할 수도 있다.

이하에 전술한 치환기 T 에 대해 설명한다. 치환기 T 로는, 예컨대 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~12, 특히 바람직하게는 탄소수 1~8 이고, 예컨대 메틸, 에틸, iso-프로필, tert-부틸, n-옥틸, n-데실, n-헥사데실, 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실 등을 들 수 있음), 알케닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~12, 특히 바람직하게는 탄소수 2~8 이고, 예컨대 비닐, 알릴, 2-부테닐, 3-펜테닐 등을 들 수 있음), 알킬닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~12, 특히 바람직하게는 탄소수 2~8 이고, 예컨대 프로파르길, 3-펜테닐 등을 들 수 있음), 아릴기 (바람직하게는 탄소수 6~30, 보다 바람직하게는 탄소수 6~20, 특히 바람직하게는 탄소수 6~12 이고, 예컨대 페닐, p-메틸페닐, 나프틸 등을 들 수 있음), 치환 또는 미치환의 아미노기 (바람직하게는 탄소수 0~20, 보다 바람직하게는 탄소수 0~10, 특히 바람직하게는 탄소수 0~6 이고, 예컨대 아미노, 메틸아미노, 디메틸아미노, 디에틸아미노, 디벤질아미노 등을 들 수 있음), 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~12, 특히 바람직하게는 탄소수 1~8 이고, 예컨대 메톡시, 에톡시, 부톡시 등을 들 수 있음), 아릴옥시기 (바람직하게는 탄소수 6~20, 보다 바람직하게는 탄소수 6~16, 특히 바람직하게는 탄소수 6~12 이고, 예컨대 페닐옥시, 2-나프틸옥시 등을 들 수 있음), 아실기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예컨대 아세틸, 벤조일, 포르밀, 피발로일 등을 들 수 있음), 알콕시카르보닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~12 이고, 예컨대 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐 등을 들 수 있음), 아릴옥시카르보닐기 (바람직하게는 탄소수 7~20, 보다 바람직하게는 탄소수 7~16, 특히 바람직하게는 탄소수 7~10 이고, 예컨대 페닐옥시카르보닐 등을 들 수 있음), 아실옥시기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~10 이고, 예컨대 아세톡시, 벤조일옥시 등을 들 수 있음), 아실아미노기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~10 이고, 예컨대 아세틸아민, 벤조일아미노 등을 들 수 있음), 알콕시카르보닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~12 이고, 예컨대 메톡시카르보닐아미노 등을 들 수 있음), 아릴옥시카르보닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 7~20, 보다 바람직하게는 탄소수 7~16, 특히 바람직하게는 탄소수 7~12 이고, 예컨대 페닐옥시카르보닐아미노 등을 들 수 있음), 술포닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예컨대 메탄술포닐아미노, 벤젠술포닐아미노 등을 들 수 있음), 술포모일기 (바람직하게는 탄소수 0~20, 보다 바람직하게는 탄소수 0~16, 특히 바람직하게는 탄소수 0~12 이고, 예컨대 술포모일, 메틸술포모일, 디메틸술포모일, 페닐술포모일 등을 들 수 있음), 카르바모일기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예컨대 메틸티오, 에틸티오 등을 들 수 있음), 아릴티오기 (바람직하게는 탄소수 6~20, 보다 바람직하게는 탄소수 6~16, 특히 바람직하게는 탄소수 6~12 이고, 예컨대 페닐티오 등을 들 수 있음), 술포닐기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예컨대 메실, 토실 등을 들 수 있음), 술포닐기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예컨대 메탄술포닐, 벤젠술포닐 등을 들 수 있음), 우레이드기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예컨대 우레이드, 메틸우레이드, 페닐우레이드 등을 들 수 있음), 인산아미드기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예컨대 디에틸인산아미드, 페닐인산아미드 등을 들 수 있음), 히드록시기, 메르캅토기, 할로젠원자 (예컨대 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 시아노기, 술포기, 카르복실기, 니트로기, 히드록삼산기, 술포노기, 히드라지노기, 이미노기, 헤테로환기 (바람직하게는 탄소수 1~30, 보다 바람직하게는 1~12 이고, 헤테로원자로는 예컨대 질소원자, 산소원자, 황원자, 구체적으로는 예컨대 이미다졸릴, 피리딜, 퀴놀릴, 푸릴, 피페리딜, 모르폴리노, 벤조옥사졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤즈티아졸릴 등을 들 수 있음), 실릴기 (바람직하게는 탄소수 3~40, 보다 바람직하게는 탄소수 3~30, 특히 바람직하게는 탄소수 3~24 이고, 예를 들면 트리메틸실릴, 트리페닐실릴 등을 들 수 있음) 등을 들 수 있다. 이들 치환기는 다시 치환될 수도 있다. 또한, 치환기가 2개 이상 있는 경우는 동일하거나 다를 수도 있다. 또한, 가능한 경우에 서로 연결되어 환을 형성할 수도 있다.

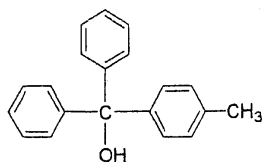
이하에 일반식 (II) 로 표시되는 화합물에 관해 구체예를 들어 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이하의 구체예에 의해 조금도 한정되지 않는다.

[화학식 7]

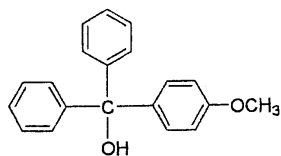
C-1



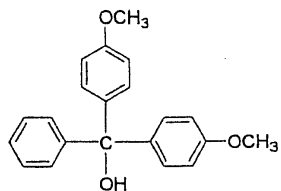
C-2



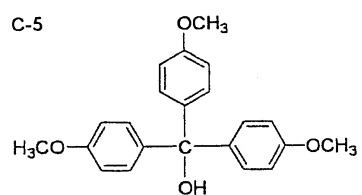
C-3



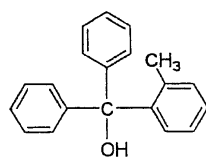
C-4



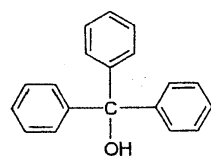
C-5



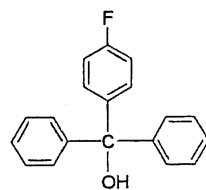
C-6



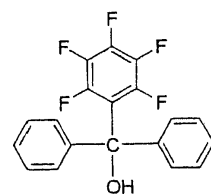
C-7



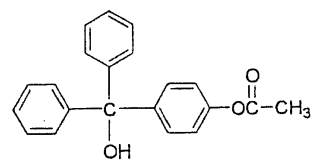
C-8



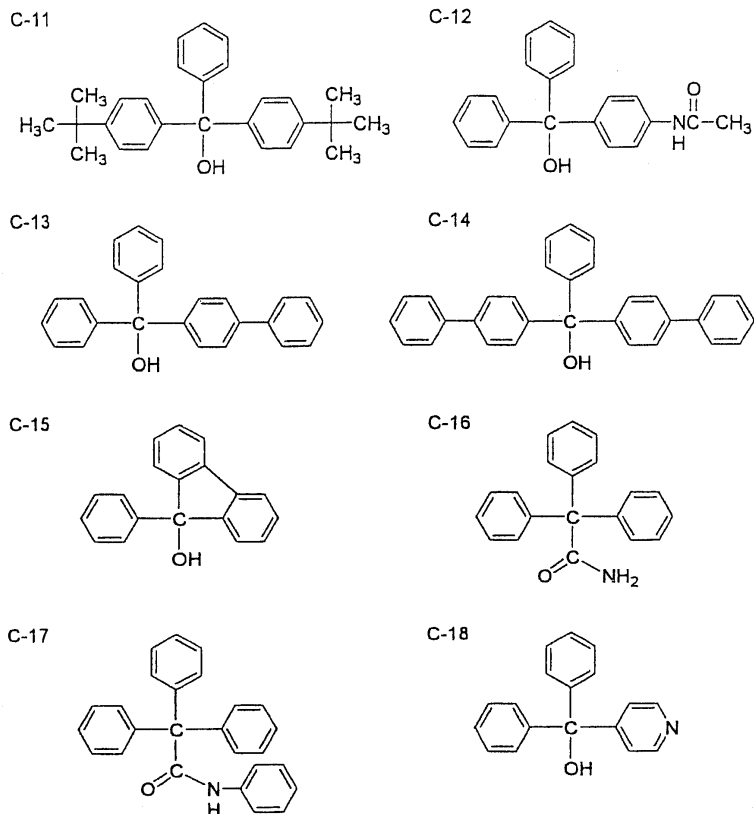
C-9



C-10



[화학식 8]



본 발명의 소수화제 (수소결합성 수소공여성기를 갖고, logP 가 2 이상 12 이하인 화합물)로서 지방족 다가 알코올에스테르나 알킬프탈릴알킬글리코레이트도 바람직하다.

다음으로 본 발명에 사용되는 지방족 다가 알코올에스테르에 대해 상세하게 설명한다. 본 발명의 지방족 다가 알코올에스테르는, 2가 이상의 지방족 다가 알코올과 1종 이상의 모노카르복실산의 에스테르이다.

(지방족 다가 알코올)

본 발명에 사용되는 지방족 다가 알코올은, 2가 이상의 알코올로 다음의 일반식 (III)로 표시된다.

일반식 (III) ; $R_1-(OH)_n$

여기에서 R_1 은 n 가의 지방족 유기기, n 은 2가 이상의 양의 정수, OH기는 알코올성 수산기를 나타낸다.

n 가의 지방족 유기기로는, 알킬렌기 (예컨대 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 테트라메틸렌기 등), 알케닐렌기 (예컨대 에틸렌기 등), 알킬닐렌기 (예컨대 에틸닐렌기 등), 시클로알킬렌기 (예컨대 1,4-시클로헥산디일기 등), 알칸트리일기 (예컨대 1,2,3-프로판트리일기 등)를 들 수 있다. n 가의 지방족 유기기는 치환기 (예컨대 히드록시기, 알킬기, 할로겐원자 등)를 갖는 것을 포함한다.

n 은 2~20 이 바람직하다. 바람직한 다가 알코올의 예로는, 예컨대 아도니톨, 아라비톨, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 디프로판글리콜, 트리프로판글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 디부탄글리콜, 1,2,4-부탄트리올, 1,5-헵탄디올, 1,6-헵탄디올, 헥산트리올, 가락티톨, 만니톨, 3-메틸펜탄-1,3,5-트리올, 비나콜, 솔비톨, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 자일리톨 등을 들 수 있다. 특히 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 디프로판글리콜, 트리프로판글리콜, 솔비톨, 트리메틸올프로판, 자일리톨이 바람직하다.

(모노카르복실산)

본 발명의 다가 알코올에스테르에서의 모노카르복실산으로는, 특별히 제한되지 않고 공지된 지방족 모노카르복실산, 지환족 모노카르복실산, 방향족 모노카르복실산 등을 사용할 수 있다. 지환족 모노카르복실산, 방향족 모노카르복실산을 사용하면 투습성, 보류(保留)성을 향상시키는 점에서 바람직하다.

바람직한 모노카르복실산의 예로는, 이하와 같은 것을 들 수 있지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않는다.

지방족 모노카르복실산으로는, 탄소수 1~32의 직쇄 또는 측쇄를 갖는 지방산을 바람직하게 사용할 수 있다. 탄소수는 1~20인 것이 더욱 바람직하고, 1~10인 것이 특히 바람직하다. 아세트산을 함유하면 셀룰로오스에스테르와의 상용성이 증가하기 때문에 바람직하고, 아세트산과 다른 모노카르복실산을 혼합하여 사용하는 것도 바람직하다.

바람직한 지방족 모노카르복실산으로는, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 길초산, 카프론산, 에난트산, 카프릴산, 페랄곤산, 카프린산, 2-에틸-헥산카르복실산,운데실산,라우린산,도데실산,밀리스틴산,펜타데실산,팔미틴산,헵타데실산,스테아르산,노나데칸산,아랄킨산,베헨산,리그노세린산,셀로틴산,헵타코산산,몬탄산,메리신산,락셀산 등의 포화지방산,운데실렌산,올레산,소르빈산,리놀산,리놀렌산,아라키돈산 등의 불포화지방산 등을 들 수 있다. 이들은 추가로 치환기를 가질 수도 있다.

바람직한 지방족 모노카르복실산의 예로는 시클로펜탄카르복실산, 시클로헥산카르복실산, 시클로옥탄카르복실산, 또는 이들 유도체를 들 수 있다.

바람직한 방향족 모노카르복실산의 예로는, 벤조산, 톨루일산 등의 벤조산의 벤젠환에 알킬기를 도입한 것, 비페닐카르복실산, 나프탈린카르복실산, 테트라린카르복실산 등의 벤젠환을 2개 이상 갖는 방향족 모노카르복실산, 또는 이들 유도체를 들 수 있다. 특히 벤조산이 바람직하다.

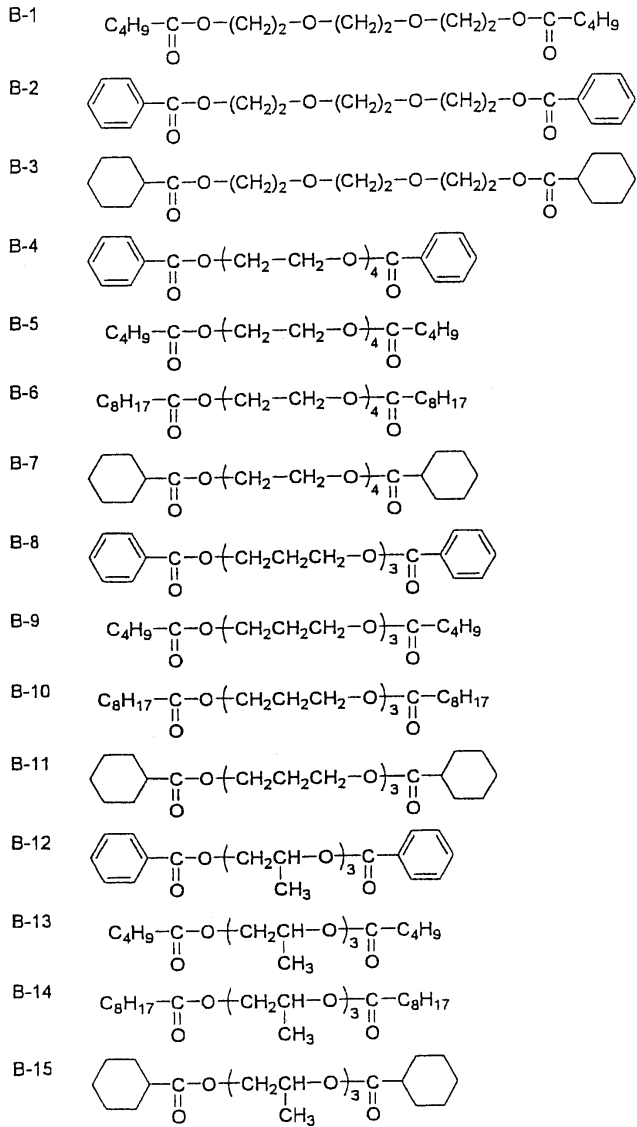
(다가 알코올에스테르)

본 발명에 사용되는 다가 알코올에스테르의 분자량은 특별히 제한은 없지만, 300~1500인 것이 바람직하고, 350~750인 것이 더욱 바람직하다. 보류성 면에서는 큰 것이 바람직하고, 투습성, 셀룰로오스에스테르와의 상용성 면에서는 작은 것이 바람직하다.

본 발명의 다가 알코올에스테르에서의 카르복실산은 1종류이거나, 2종류 이상의 혼합일 수도 있다. 또한, 다가 알코올 중의 OH기는 전부 에스테르화할 수도 있고, 일부를 OH기의 상태로 남길 수도 있다. 바람직하게는 분자내에 방향환 혹은 시클로알킬환을 3개 이상 갖는 것이 바람직하다.

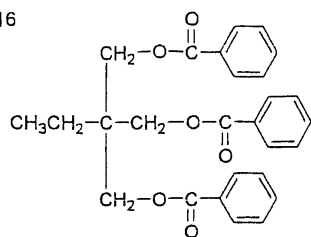
본 발명에 사용되는 다가 알코올에스테르의 예를 이하에 나타낸다.

[화학식 9]

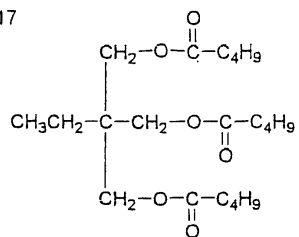


[화학식 10]

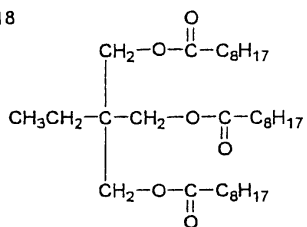
B-16



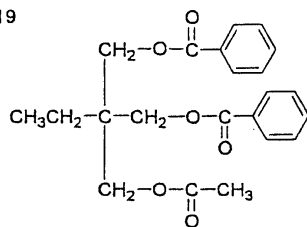
B-17



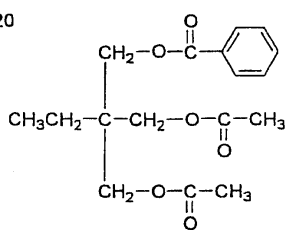
B-18



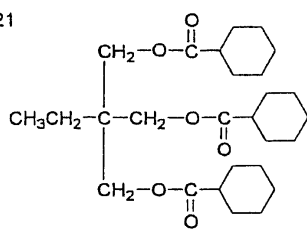
B-19



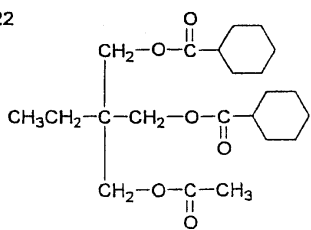
B-20



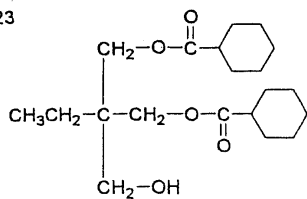
B-21



B-22

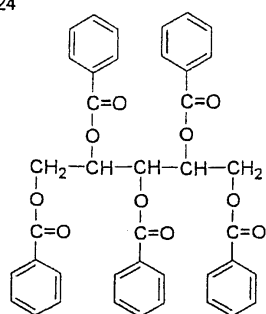


B-23

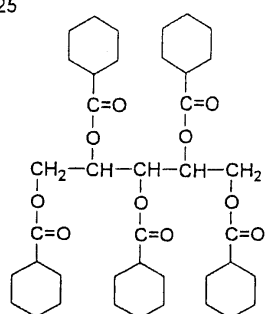


[화학식 11]

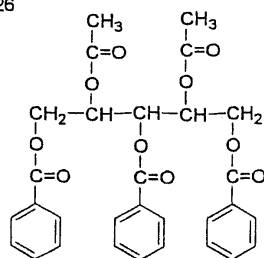
B-24



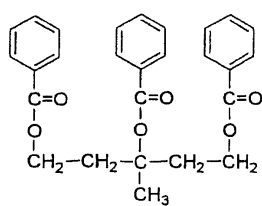
B-25



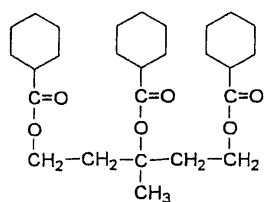
B-26



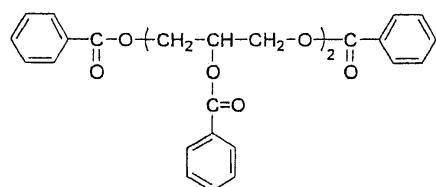
B-27



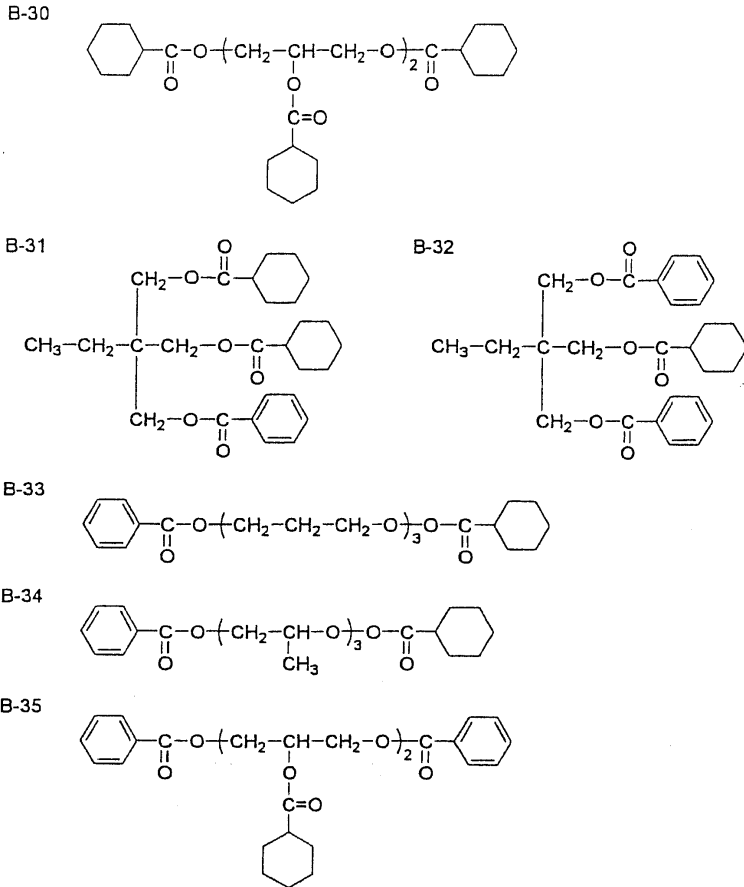
B-28



B-29



[화학식 12]



다음으로 본 발명에서 바람직하게 사용되는 알킬프탈릴알킬글리코레이트에 대해 설명한다.

알킬프탈릴알킬글리코레이트의 알킬은 탄소원자수 2~8 의 알킬기이다. 알킬프탈릴알킬글리코레이트로는 에틸프탈릴에틸글리코레이트, 프로필프탈릴프로필글리코레이트, 부틸프탈릴부틸글리코레이트, 옥틸프탈릴옥틸글리코레이트, 메틸프탈릴에틸글리코레이트, 에틸프탈릴메틸글리코레이트, 에틸프탈릴프로필글리코레이트, 프로필프탈릴에틸글리코레이트, 메틸프탈릴프로필글리코레이트, 메틸프탈릴부틸글리코레이트, 에틸프탈릴부틸글리코레이트, 부틸프탈릴메틸글리코레이트, 부틸프탈릴에틸글리코레이트, 프로필프탈릴부틸글리코레이트, 부틸프탈릴프로필글리코레이트, 메틸프탈릴옥틸글리코레이트, 에틸프탈릴옥틸글리코레이트, 옥틸프탈릴메틸글리코레이트, 옥틸프탈릴에틸글리코레이트 등을 들 수 있고, 메틸프탈릴메틸글리코레이트, 에틸프탈릴에틸글리코레이트, 프로필프탈릴프로필글리코레이트, 부틸프탈릴부틸글리코레이트, 옥틸프탈릴옥틸글리코레이트가 바람직하고, 특히 에틸프탈릴에틸글리코레이트가 바람직하게 사용된다.

일반식 (I)~(II) 로 표시되는 화합물, 다가 알코올에스테르 및 알킬프탈릴알킬글리코레이트류는, 단독 혹은 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[셀룰로오스아실레이트 필름의 제조]

본 발명의 셀룰로오스아실레이트 필름은, 솔벤트캐스트법에 의해 제조하는 것이 바람직하다. 솔벤트캐스트법에서는, 셀룰로오스아실레이트를 유기용매에 용해한 용액 (도프) 을 사용하여 필름을 제조한다.

유기용매는, 탄소원자수가 3 내지 12 인 에테르, 탄소원자수가 3 내지 12 인 케톤, 탄소원자수가 3 내지 12 인 에스테르 및 탄소원자수가 1 내지 6 인 할로젠화 탄화수소에서 선택되는 용매를 함유하는 것이 바람직하다.

에테르, 케톤 및 에스테르는 환형 구조를 가질 수도 있다. 에테르, 케톤 및 에스테르의 관능기 (즉, -O-, -CO- 및 -COO-) 중 어느 하나를 2개 이상 갖는 화합물도 유기용매로서 사용할 수 있다. 유기용매는 알코올성 수산기와 같은 다른 관능기를 가질 수도 있다. 2종류 이상의 관능기를 갖는 유기용매의 경우, 그 탄소원자수가 어느 하나의 관능기를 갖는 용매 중 상기 서술한 바람직한 탄소원자수 범위내인 것이 바람직하다.

탄소원자수가 3 내지 12 인 에테르류의 예로는, 디이소프로필에테르, 디메톡시메탄, 디메톡시에탄, 1,4-디옥산, 1,3-디옥소란, 테트라히드로푸란, 아니솔 및 페넨톨이 함유된다.

탄소원자수가 3 내지 12 인 케톤류의 예에는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 디에틸케톤, 디이소부틸케톤, 시클로헥산 및 메틸시클로헥사논이 함유된다.

탄소원자수가 3 내지 12 인 에스테르류의 예에는, 에틸포르메이트, 프로필포르메이트, 펜틸포르메이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트 및 펜틸아세테이트가 함유된다.

2종류 이상의 관능기를 갖는 유기용매의 예에는, 2-에톡시에틸아세테이트, 2-메톡시에탄올 및 2-부톡시에탄올이 함유된다.

할로젠화 탄화수소의 탄소원자수는 1 또는 2 인 것이 바람직하고, 1 인 것이 가장 바람직하다. 할로젠화 탄화수소의 할로젠은 염소인 것이 바람직하다. 할로젠화 탄화수소의 수소원자가 할로젠으로 치환되어 있는 비율은 25 내지 75몰% 인 것이 바람직하고, 30 내지 70몰% 인 것이 보다 바람직하며, 35 내지 65몰% 인 것이 더욱 바람직하고, 40 내지 60몰% 인 것이 가장 바람직하다. 메틸렌클로라이드가 대표적인 할로젠화 탄화수소이다.

본 발명의 유기용매는 메틸렌클로라이드와 알코올을 혼합하여 사용하는 것이 바람직하고, 메틸렌클로라이드에 대한 알코올의 비율은 1질량% 이상 50% 이하가 바람직하고, 10 질량% 이상 40 질량% 이하가 바람직하며, 12 질량% 이상 30 질량% 이하가 가장 바람직하다. 알코올로는 메탄올, 에탄올, n-부탄올이 바람직하고, 2종류 이상의 알코올을 혼합하여 사용할 수도 있다.

0℃ 이상의 온도 (상온 또는 고온) 에서 처리하는 것으로 이루어지는 일반적인 방법으로, 셀룰로오스아실레이트 용액을 조제할 수 있다. 용액의 조제는, 통상의 솔벤트캐스트법에서의 도프의 조제방법 및 장치를 사용하여 실시할 수 있다.

셀룰로오스아실레이트의 양은, 얻어지는 용액 중에 10 내지 40 질량% 함유되도록 조정한다. 셀룰로오스아실레이트의 양은 10 내지 30 질량% 인 것이 더욱 바람직하다. 유기용매 (주용매) 중에는, 후술하는 임의의 첨가제를 첨가해 둘 수도 있다.

용액은 상온 (0 내지 40℃) 에서 셀룰로오스아실레이트와 유기용매를 교반함으로써 조제할 수 있다. 고농도의 용액은, 가압 및 가열조건하에서 교반할 수도 있다. 구체적으로는 셀룰로오스아실레이트와 유기용매를 가압용기에 넣어 밀폐하여, 가압하에서 용매의 상온에서의 비등점 이상, 또한 용매가 비등하지 않는 범위의 온도로 가열하면서 교반한다.

가열온도는 통상은 40℃ 이상이고, 바람직하게는 60 내지 200℃ 이고, 더욱 바람직하게는 80 내지 110℃ 이다.

각 성분은 미리 조(粗)혼합한 후 용기에 넣을 수도 있다. 또한, 순차적으로 용기에 투입할 수도 있다. 용기는 교반할 수 있도록 구성되어 있을 필요가 있다. 질소가스 등의 불활성 기체를 주입하여 용기를 가압할 수 있다. 또한, 가열에 의한 용매의 증기압의 상승을 이용할 수도 있다. 혹은 용기를 밀폐한 후, 각 성분을 압력하에서 첨가할 수도 있다.

가열하는 경우, 용기의 외부로부터 가열하는 것이 바람직하다. 예컨대 재킷 타입의 가열장치를 사용할 수 있다. 또한, 용기의 외부에 플레이트 히터를 설치하고, 배관하여 액체를 순환시킴으로써 용기 전체를 가열할 수도 있다.

용기 내부에 교반날개를 설치하고, 이것을 사용하여 교반하는 것이 바람직하다. 교반날개는 용기의 벽 부근에 도달하는 길이의 것이 바람직하다. 교반날개의 말단에는 용기 벽의 액막을 갱신하기 위해, 굽어내기 날개를 설치하는 것이 바람직하다.

용기에는 압력계, 온도계 등의 계기류를 설치할 수도 있다. 용기 내에서 각 성분을 용제 중에 용해한다. 조제한 도프는 냉각 후 용기에서 꺼내거나, 혹은 꺼낸 후, 열교환기 등을 사용하여 냉각한다.

냉각용해법에 의해 용액을 조제할 수도 있다. 냉각용해법에서는, 통상의 용해방법으로는 용해시키는 것이 곤란한 유기용매 중에도 셀룰로오스아실레이트를 용해시킬 수 있다. 또한, 통상의 용해방법으로 셀룰로오스아실레이트를 용해할 수 있는 용매이더라도, 냉각용해법에 의하면 신속하게 균일한 용액이 얻어진다는 효과가 있다.

냉각용해법에서는 처음에 실온에서 유기용매 중에 셀룰로오스아실레이트를 교반하면서 서서히 첨가한다.

셀룰로오스아실레이트의 양은 이 혼합물 중에 10 내지 40 질량% 함유되도록 조정하는 것이 바람직하다. 셀룰로오스아실레이트의 양은 10 내지 30 질량% 인 것이 더욱 바람직하다. 또한 혼합물 중에는 후술하는 임의의 첨가제를 첨가해 둘 수도 있다.

다음에 혼합물을 -100 내지 -10℃ (바람직하게는 -80 내지 -10℃, 더욱 바람직하게는 -50 내지 -20℃, 가장 바람직하게는 -50 내지 -30℃) 로 냉각한다. 냉각은 예컨대 드라이아이스·메탄올욕 (-75℃) 이나 냉각한 디에틸렌글리콜 용액 (-30 내지 -20℃) 중에서 실시할 수 있다. 냉각에 의해 셀룰로오스아실레이트와 유기용매의 혼합물은 고화된다.

냉각속도는 4℃/분 이상인 것이 바람직하고, 8℃/분 이상인 것이 더욱 바람직하며, 12℃/분 이상인 것이 가장 바람직하다. 냉각속도는 빠를수록 바람직하지만, 10000℃/초가 이론적인 상한이고, 1000℃/초가 기술적인 상한이며, 그리고 100℃/초가 실용적인 상한이다. 또한 냉각속도는 냉각을 개시할 때의 온도와 최종적인 냉각온도와의 차를 냉각을 개시한 후 최종적인 냉각온도에 도달할 때까지의 시간으로 나눈 값이다.

또한 이것을 0 내지 200℃ (바람직하게는 0 내지 150℃, 더욱 바람직하게는 0 내지 120℃, 가장 바람직하게는 0 내지 50℃) 로 가온하면, 유기용매 중에 셀룰로오스아실레이트가 용해된다. 승온은 실온 중에 방치하는 것뿐일 수도 있고, 온욕 중에서 가온할 수도 있다.

가온속도는 4℃/분 이상인 것이 바람직하고, 8℃/분 이상인 것이 더욱 바람직하며, 12℃/분 이상인 것이 가장 바람직하다. 가온속도는 빠를수록 바람직하지만, 10000℃/초가 이론적인 상한이고, 1000℃/초가 기술적인 상한이며, 그리고 100℃/초가 실용적인 상한이다. 또한 가온속도는 가온을 개시할 때의 온도와 최종적인 가온온도와의 차를 가온을 개시한 후 최종적인 가온온도에 도달할 때까지의 시간으로 나눈 값이다.

이상과 같이 하여 균일한 용액이 얻어진다. 또한 용해가 불충분한 경우는 냉각, 가온의 조작을 반복할 수도 있다. 용해가 충분한지 여부는, 육안으로 용액의 외관을 관찰하는 것만으로 판단할 수 있다.

냉각용해법에 있어서는, 냉각시의 경로에 의한 수분혼입을 피하기 위해, 밀폐용기를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 냉각 가온 조작에 있어서, 냉각시에 가압하고, 가온시에 감압하면, 용해시간을 단축할 수 있다. 가압 및 감압을 실시하기 위해서는, 내압성 용기를 사용하는 것이 바람직하다.

또한 셀룰로오스아실레이트(아세트화도: 60.9%, 점도 평균중합도: 299)를 냉각용해법에 의해 메틸아세테이트 중에 용해한 20 질량% 용액은, 시차주사열량계(DSC)에 의한 측정에 의하면, 33℃ 근방에 졸 상태와 겔 상태와의 의사 상전이 점이 존재하여, 이 온도 이하에서는 균일한 겔 상태로 된다. 따라서 이 용액은 의사 상전이 온도 이상, 바람직하게는 겔 상전이 온도 플러스 10℃ 정도의 온도에서 유지할 필요가 있다. 단, 이 의사 상전이 온도는 셀룰로오스아실레이트의 아세트화도, 점도 평균중합도, 용액농도나 사용하는 유기용매에 따라 다르다.

조제한 셀룰로오스아실레이트 용액(도프)으로부터 솔벤트캐스트법에 의해 셀룰로오스아실레이트 필름을 제조한다. 도프는 드럼 또는 밴드 등의 지지체 상에 유연하고, 용매를 증발시켜 필름을 형성한다. 유연 전의 도프는, 고형분량이 18 내지 35% 가 되도록 농도를 조정하는 것이 바람직하다. 드럼 또는 밴드의 표면은, 경면 상태로 마무리 해두는 것이 바람직하다. 도프는 표면온도가 10℃ 이하의 드럼 또는 밴드 상에 유연하는 것이 바람직하다.

솔벤트캐스트법에서의 건조방법에 대해서는, 미국특허 2336310호, 동 2367603호, 동 2492078호, 동 2492977호, 동 2492978호, 동 2607704호, 동 2739069호, 동 2739070호, 영국특허 640731호, 동 736892호의 각 명세서, 일본 특허공보 소45-4554호, 동 49-5614호, 일본 공개특허공보 소60-176834호, 동 60-203430호, 동 62-115035호의 각 공보에 기재되어 있다. 밴드 또는 드럼 상에서의 건조는 공기, 질소 등의 불활성 가스를 송풍함으로써 실행할 수 있다.

얻어진 필름을 드럼 또는 밴드로부터 떼어내, 다시 100 내지 160℃ 까지 서서히 온도를 변경한 고온풍으로 건조시켜 잔류 용제를 증발시킬 수도 있다. 이상의 방법은, 일본 특허공보 평5-17844호에 기재되어 있다. 이 방법에 의하면, 유연부터 박리까지의 시간을 단축할 수 있다. 이 방법을 실시하기 위해서는, 유연시의 드럼 또는 밴드의 표면온도에서 도프가 겔화되는 것이 필요하다.

본 발명의 셀룰로오스아실레이트 필름은 상기와 같이 메틸렌클로라이드와 알코올을 혼합하여 사용하는 것이 바람직하지만, 드럼 또는 밴드 등의 지지체로부터 박리시의 잔류용제의 I/O비(무기성/유기성 비율)를 조절하고, 반송을 개시함으로써, Re 및 Rth 가 작고, 또한 사용환경 온습도에 의한 Re 및 Rth 의 변동이 작은 필름을 얻을 수 있다.

I/O비는 화합물의 친소수성의 개념의 대소를 나타내는 지표로, 산료 출판 간행, 고다 요시오, 유기개념도에 기재된 계산방법에 의해 계산할 수 있다.

본 발명에 있어서는, 용제 A 를 M 퍼센트와 용제 B 를 (100-M) 퍼센트 함유하는 혼합용제의 I/O 비는, 용제 A 의 I/O비를 Ra, 용제 B 의 I/O비를 Rb 로 한 경우,

$$Ra \times M/100 + Rb \times (100-M)/100$$

에 의해 산출하는 것으로 한다.

본 발명의 셀룰로오스아실레이트 필름을 벗겨낼 때의 잔류용제의 I/O비는 0.65 이상 4 이하가 바람직하고, 0.75 이상 3 이하가 더욱 바람직하며, 0.9 이상 2.5 이하가 가장 바람직하다.

또한, 박리시의 잔류용제의 메틸렌클로라이드와 알코올의 비율은, 양자의 합계를 100 질량%로 한 경우, 알코올이 10 질량% 이상 40 질량% 이하가 바람직하고, 15 질량% 이상 37 질량% 이하가 더욱 바람직하며, 20 질량% 이상 34 질량% 이하가 가장 바람직하다.

조정한 셀룰로오스아실레이트 용액(도프)을 사용하여 2층 이상의 유연을 필름화할 수도 있다. 이 경우, 솔벤트캐스트법에 의해 셀룰로오스아실레이트 필름을 제조하는 것이 바람직하다. 도프는 드럼 또는 밴드 상에 유연하고, 용매를 증발시켜 필름을 형성한다. 유연 전의 도프는, 고형분량이 10 내지 40% 의 범위가 되도록 농도를 조정하는 것이 바람직하다. 드럼 또는 밴드의 표면은 경면형상으로 마무리 해 두는 것이 바람직하다.

2층 이상의 복수의 셀룰로오스아실레이트 액을 유연하는 경우, 복수의 셀룰로오스아실레이트 용액을 유연할 수 있고, 지지체의 진행방향으로 간격을 두고 형성된 복수의 유연구로부터 셀룰로오스아실레이트를 함유하는 용액을 각각 유연시켜 적층시키면서 필름을 제조할 수도 있다. 예컨대 일본 공개특허공보 소61-158414호, 일본 공개특허공보 평1-122419호 및 일본 공개특허공보 평11-198285호에 기재된 방법을 이용할 수 있다. 또한, 2개의 유연구로부터 셀룰로오스아실레이트 용액을 유연하는 것에 의해서도 필름화할 수도 있다. 예컨대 일본 특허공보 소60-27562호, 일본 공개특허공보 소61-94724호, 일본 공개특허공보 소61-947245호, 일본 공개특허공보 소61-104813호, 일본 공개특허공보 소61-158413호

및 일본 공개특허공보 평6-134933호의 각 공보에 기재된 방법을 이용할 수 있다. 또한, 일본 공개특허공보 소56-162617호에 기재된 고점도 셀룰로오스아실레이트 용액의 흐름을 저점도의 셀룰로오스아실레이트 용액으로 둘러싸고, 그 고점도, 저점도의 셀룰로오스아실레이트 용액을 동시에 압출하는 셀룰로오스아실레이트 필름의 유연 방법을 이용할 수도 있다.

또한, 2개의 유연구를 사용하여, 제1 유연구에 의해 지지체로 성형한 필름을 떼어내고, 지지체면에 접하였던 측에 제2 유연을 실행함으로써, 필름을 제조할 수도 있다. 예컨대 일본 특허공보 소44-20235호에 기재된 방법을 들 수 있다.

유연하는 셀룰로오스아실레이트 용액은 동일한 용액을 사용할 수도 있고, 다른 셀룰로오스아실레이트 용액을 사용할 수도 있다. 복수의 셀룰로오스아실레이트 층에 기능을 갖게 하기 위해, 그 기능에 맞는 셀룰로오스아실레이트 용액을, 각각의 유연구로부터 압출하면 된다. 또한 본 발명의 셀룰로오스아실레이트 용액은, 다른 기능층 (예컨대 접착층, 염료층, 대전방지층, 안티할레이션층, 자외선흡수층, 편광층 등) 과 동시에 유연할 수도 있다.

중래의 단층액에서는, 필요한 필름의 두께로 하기 위해서는 고농도로 고점도의 셀룰로오스아실레이트 용액을 압출하는 것이 필요하다. 그 경우 셀룰로오스아실레이트 용액의 안정성이 나빠 고형물이 발생하여, 돌기 고장이 되거나, 평면성이 불량해져 문제가 되는 경우가 많았다. 이 문제의 해결방법으로서, 복수의 셀룰로오스아실레이트 용액을 유연구로부터 유연함으로써, 고점도의 용액을 동시에 지지체 상에 압출할 수 있고, 평면성도 좋아져 우수한 면형상의 필름을 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 농후한 셀룰로오스아실레이트 용액을 사용함으로써 건조 부하의 저감화를 달성할 수 있고, 필름의 생산 속도를 높일 수 있다.

셀룰로오스아실레이트 필름에는, 열화방지제 (예, 산화방지제, 과산화물 분해제, 라디칼금지제, 금속불활성화제, 산포획제, 아민) 를 첨가할 수도 있다. 열화방지제에 대해서는, 일본 공개특허공보 평3-199201호, 동 5-1907073호, 동 5-194789호, 동 5-271471호, 동 6-107854호의 각 공보에 기재되어 있다. 열화방지제의 첨가량은, 조제하는 용액 (도프) 의 0.01 내지 1 질량% 인 것이 바람직하고, 0.01 내지 0.2 질량% 인 것이 더욱 바람직하다. 첨가량이 0.01 질량% 미만이면, 열화방지제의 효과를 거의 볼 수 없다. 첨가량이 1 질량% 를 초과하면, 필름 표면에 대한 열화방지제의 브리드아웃 (스머나움) 이 관찰되는 경우가 있다. 특히 바람직한 열화방지제의 예로는, 부틸화히드록시톨루엔 (BHT), 트리벤질아민 (TBA) 을 들 수 있다.

본 발명에 사용하는 셀룰로오스아실레이트 필름의 제조에 사용하는 권취기는 일반적으로 사용되고 있는 것이면 되고, 정(定)텐션법, 정토크법, 테이퍼텐션법, 내부응력 일정한 프로그램 텐션 컨트롤법 등의 권취방법으로 권취할 수 있다.

[셀룰로오스아실레이트 필름의 유리전이온도]

셀룰로오스아실레이트 필름의 유리전이온도의 측정은 JIS 규격 K7121 에 기재된 방법에 의해 실행할 수 있다.

본 발명의 셀룰로오스아실레이트 필름의 유리전이온도는 80℃ 이상 200℃ 이하가 바람직하고, 100℃ 이상 170℃ 이하가 더욱 바람직하다. 유리전이온도는 가소제, 용제 등의 저분자 화합물을 함유시킴으로써 저하시킬 수 있다.

[필름 두께]

또한, 셀룰로오스아실레이트 필름의 두께 (건조막두께) 는 120 μ m 이하이고, 20 내지 100 μ m 가 바람직하며, 30 내지 90 μ m 가 보다 바람직하다.

[필름의 리타레이션]

본 명세서에 있어서, Re, Rth 는 각각 면내의 리타레이션 및 두께방향의 리타레이션을 나타낸다. Re 는 KOBRA 21ADH (오우시계측기기(주) 제조) 에 있어서 파장 590nm 의 광을 필름 법선방향으로 입사시켜 측정된다. Rth 는 상기 Re, 면내의 지상축 (KOBRA 21ADH 에 의해 판단되는) 을 경사축 (회전축) 으로 하여 필름 법선방향에 대해 +40°경사진 방향으로부터 파장 590nm 의 광을 입사시켜 측정한 리타레이션 값, 및 면내의 지상축을 경사축 (회전축) 으로 하여 필름 법선방향에 대해 -40°경사진 방향으로부터 파장 590nm 의 광을 입사시켜 측정한 리타레이션 값의 계 3개의 방향에서 측정한 리타레이션값을 근거로 KOBRA 21ADH 가 산출된다. 여기에서 평균굴절률의 가정치는, 폴리머 핸드북 (JOHN WILEY & SONS, INC), 각종 광학필름의 카탈로그의 값을 사용할 수 있다. 평균굴절률의 값이 이미 알려지지 않은 것에 대해서는 아베굴절계로 측정할 수 있다. 주된 광학필름의 평균굴절률의 값을 이하에 예시한다: 셀룰로오스아셀레이트 (1.48), 시클로올레핀폴리머 (1.52), 폴리카보네이트 (1.59), 폴리메틸메타크릴레이트 (1.49), 폴리스티렌 (1.59) 이다. 이들 평균굴절률의 가정치와 막두께를 입력함으로써, KOBRA 21ADH 는 nx, ny, nz 를 산출한다.

본 발명의 셀룰로오스아실레이트 필름은 다른 광학이방성층 혹은 위상차막과 조합하여 액정표시장치용의 광학보상막으로서 바람직하게 사용할 수 있다.

이 경우, 시야각의존성의 관점에서, 셀룰로오스아실레이트 필름의 25℃ 60% RH 에서 측정된 Rth 의 절대값은 25nm 이하가 바람직하고, 20nm 이하가 더욱 바람직하며, 10nm 이하가 가장 바람직하다. 25℃ 60% RH 에서 측정된 Re 는 0nm 이상 20nm 이하가 바람직하고, 0nm 이상 10nm 이하가 더욱 바람직하며, 0nm 이상 5nm 이하가 보다 바람직하다.

광학특성의 온습도에 의한 변화가 작은 본 발명의 셀룰로오스아실레이트 필름의 일 태양에서는, 25℃ 10% RH 의 Rth 와 25℃ 80% RH 의 Rth 와의 차의 절대값이 40nm 이하이다. 또한, 다른 태양에서는, 25℃ 10% RH 의 Re 와 25℃ 80% RH 의 Re 의 차의 절대값이 20nm 이하이다.

또한, 셀룰로오스아실레이트 필름의 두께 (건조막두께) 는 120 μ m 이하가 바람직하고, 20 내지 110 μ m 이 더욱 바람직하며, 40 내지 100 μ m 이 가장 바람직하다.

[셀룰로오스아실레이트 필름의 표면처리]

셀룰로오스아실레이트 필름은, 표면처리를 실시하는 것이 바람직하다. 구체적인 방법으로는 코로나 방전처리, 글로우 방전처리, 화염처리, 산처리, 알칼리처리 또는 자외선 조사처리를 들 수 있다. 또한, 일본 공개특허공보 평7-333433호에 기재된 바와 같이, 하도층을 형성하는 것도 바람직하다.

편광판의 투명보호막으로서 본 발명의 셀룰로오스아실레이트 필름을 사용하는 경우, 편광자와의 접촉성의 관점에서, 산처리 또는 알칼리처리, 즉 셀룰로오스아실레이트에 대한 비누화처리를 실시하는 것이 특히 바람직하다.

표면에너지는 55mN/m 이상인 것이 바람직하고, 60mN/m 이상 75mN/m 이하인 것이 더욱 바람직하다.

이하 알칼리 비누화처리를 예로 구체적으로 설명한다.

셀룰로오스아실레이트 필름의 알칼리 비누화처리는, 필름 표면을 알칼리 용액에 침지한 후, 산성 용액으로 중화하고, 수세하여 건조시키는 사이클로 실행되는 것이 바람직하다.

알칼리 용액으로는 수산화칼륨 용액, 수산화나트륨 용액을 들 수 있고, 수산화 이온의 규정 농도는 0.1 내지 3.0N의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.5 내지 2.0N의 범위에 있는 것이 더욱 바람직하다. 알칼리 용액 온도는 실온 내지 90℃ 범위에 있는 것이 바람직하고, 40 내지 70℃ 범위에 있는 것이 더욱 바람직하다.

고체의 표면에너지는 「젖음의 기초와 응용」(리아라이즈사 1989.12.10 발행) 과 기재된 바와 같이 접촉각법, 습윤열법 및 흡착법에 의해 구할 수 있다. 본 발명의 셀룰로오스아실레이트 필름의 경우, 접촉각법을 사용하는 것이 바람직하다.

구체적으로는 표면에너지가 이미 알려진 2종의 용액을 셀룰로오스아실레이트 필름에 적하하고, 액적의 표면과 필름 표면과의 교점에 있어서, 액적에 그은 접선과 필름 표면이 이루는 각으로, 액적을 포함하는 쪽의 각을 접촉각이라 정의하고, 계산에 의해 필름의 표면에너지를 산출할 수 있다.

[셀룰로오스아실레이트 필름의 함수율]

셀룰로오스아실레이트 필름의 함수율은 일정 온습도에서의 평형 함수율을 측정함으로써 평가할 수 있다. 평형 함수율은 일정 온습도에 24 시간 방치한 후, 평형에 도달한 시료의 수분량을 절피서법으로 측정하여, 수분량(g)을 시료질량(g)으로 나누어 산출한 것이다.

본 발명의 셀룰로오스아실레이트 필름의 25℃ 80% RH에서의 평형 함수율은 6 질량% 이하가 바람직하고, 4 질량% 이하가 더욱 바람직하며, 3.5 질량% 이하가 가장 바람직하다.

[투습도]

투습도는 JIS Z 0208에 기재된 방법에 의해, 각 시료의 투습도를 측정하여, 면적 1m² 당 24시간 증발하는 수분량(g)으로 산출한다.

셀룰로오스아실레이트 필름의 투습도는 여러 방법에 의해 조절할 수 있다. 셀룰로오스아실레이트 필름에 소수성 화합물을 첨가하고, 셀룰로오스아실레이트 필름의 흡수율을 저하시킴으로써 투습도를 저하시킬 수 있다.

또한, 투습도는 제막시에 반송방향 및/혹은 폭방향으로 연신하고, 셀룰로오스아실레이트의 분자쇄에 배향을 뻗뻗하게 함으로써도 저하시킬 수 있다.

연신은 1축연신, 2축연신 어느 방법으로도 가능하다.

2축연신에는 동시 이축연신법과 축차 이축연신법이 있으나, 연속제조의 관점에서 축차 이축연신방법이 바람직하고, 도프를 유연한 후, 밴드 혹은 드럼으로부터 필름을 떼어내, 폭방향(길이방향)으로 연신한 후, 길이방향(폭방향)으로 연신된다.

폭방향으로 연신하는 방법은, 예컨대 일본 공개특허공보 소62-115035호, 일본 공개특허공보 평4-152125호, 동 4-284211호, 동 4-298310호, 동 11-48271호 등의 각 공보에 기재되어 있다. 필름의 연신은, 상온 또는 가열조건하에서 실시한다. 가열온도는 필름의 유리전이온도 이하인 것이 바람직하다. 필름은 건조 중의 처리로 연신할 수 있고, 특히 용매가 잔존하는 경우는 유효하다. 길이방향의 연신의 경우, 예컨대 필름의 반송 롤러의 속도를 조절하여, 필름의 박리 속도보다 필름의 권취속도를 빠르게 하면 필름은 연신된다. 폭방향의 연신의 경우, 필름의 폭을 텐터로 유지하면서 반송하여, 텐터의 폭을 서서히 넓힘으로써도 필름을 연신할 수 있다. 필름의 건조 후에, 연신기를 사용하여 연신하는 것(바람직하게는 롱 연신기를 사용하는 1축연신)도 가능하다. 필름의 연신배율(원래 길이에 대한 연신에 의한 증가분의 비율)은 5 내지 50% 범위에 있는 것이 바람직하고, 10 내지 40%의 범위에 있는 것이 더욱 바람직하며, 15 내지 35% 범위에 있는 것이 가장 바람직하다.

JIS Z 0208, 조건 A (25℃ 90% RH 분위기하에 24 시간 방치한 후에 측정)의 방법으로 측정한 본 발명의 셀룰로오스아실레이트 필름의 투습도는, 20g/m² 이상 250g/m² 이하가 바람직하고, 40g/m² 이상 225g/m² 이하가 더욱 바람직하며, 100g/m² 이상 200g/m² 이하가 가장 바람직하다.

[흡습팽창계수]

흡습팽창계수는 일정 온도하에서 상대습도를 변화시켰을 때의 시료 길이의 변화량을 나타낸다.

프레임 형상의 투과율 상승을 방지하기 위해, 셀룰로오스아실레이트 필름의 흡습팽창계수는 $30 \times 10^{-5}/\%RH$ 이하로 하는 것이 바람직하고, $15 \times 10^{-5}/\%RH$ 이하로 하는 것이 더욱 바람직하며, $10 \times 10^{-5}/\%RH$ 이하로 하는 것이 가장 바람직하다. 또한, 흡습팽창계수는 작은 적이 바람직하지만, 통상은 $1.0 \times 10^{-5}/\%RH$ 이상의 값이다.

흡습팽창계수의 측정방법에 대해 이하에 나타낸다. 제조한 폴리머 필름(위상차판) 으로부터 폭 5mm, 길이 20mm 의 시료를 잘라내, 한쪽의 단을 고정하여 25℃, 20% RH (R0) 의 분위기하에 매달았다. 다른 쪽의 단을 0.5g 의 추를 매달아, 10분간 방치하여 길이 (L0) 을 측정하였다. 다음에 온도는 25℃ 의 상태로, 습도를 80% RH (R1) 로 하여, 길이 (L1) 을 측정하였다. 흡습팽창계수는 하기 수학적식에 의해 산출하였다. 측정은 동일 시료에 대해 10 샘플을 실행하여, 평균값을 채택하였다.

$$\text{흡습팽창계수 } [/\%RH] = \{(L1-L0)/L0\} / (R1-R0)$$

상기 흡습에 의한 치수도 변화를 작게 하기 위해서는, 제막시의 잔류용제량을 낮게 하여 폴리머 필름 중의 자유체적을 작게 하는 것이 바람직하다.

잔류용제를 줄이기 위한 일반적 수법은 고온이면서 장시간에 건조시키는 것이지만, 너무 장시간이면 당연히 생산성이 떨어진다. 따라서 셀룰로오스아실레이트 필름에 대한 잔류용제의 양은 0.01 내지 1 질량% 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.02 내지 0.07 질량% 범위에 있는 것이 더욱 바람직하며, 0.03 내지 0.05 질량% 범위에 있는 것이 가장 바람직하다.

상기 잔류용제량은 제어함으로써, 광학보상능을 갖는 편광판을 저가로 높은 생산성으로 제조할 수 있다.

잔류용제량은 일정량의 시료를 클로로포름에 용해하고, 가스크로마토그래프 (GC18A), 시마즈 제조소(주) 제조) 를 사용하여 측정하였다.

용액유연법에서는 폴리머 재료를 유기용매에 용해한 용액 (도프) 을 사용하여 필름을 제조한다. 용액유연법에서의 건조는 후술하는 바와 같이, 드럼 (또는 밴드) 면에서의 건조와, 필름 반송시의 건조로 크게 나뉘어진다. 드럼 (또는 밴드) 면에서의 건조시에는, 사용하고 있는 용제의 비등점을 초과하지 않는 온도 (비등점을 초과하면 거품으로 됨) 에서 천천히 건조시키는 것이 바람직하다. 또한, 필름 반송시의 건조는, 폴리머 재료의 유리전이점 $\pm 30^\circ C$, 더욱 바람직하게는 $\pm 20^\circ C$ 로 실행하는 것이 바람직하다.

또한, 상기 흡습에 의한 치수도 변화를 작게 하는 다른 방법으로서, 소수기를 갖는 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 소수기를 갖는 소재로는 분자중에 알킬기나 페닐기와 같은 소수기를 갖는 소재이면 특별히 제한되지 않지만, 상기 셀룰로오스아실레이트 필름에 첨가하는 가소제나 열화방지제 중에서 해당하는 소재가 특히 바람직하게 사용된다. 이들 바람직한 소재의 예로는, 트리페닐포스페이트 (TPP), 트리벤질아민 (TBA) 등을 들 수 있다.

이들 소수기를 갖는 화합물의 첨가량은, 조정하는 용액 (도프) 에 대해 0.01 내지 30 질량% 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.1 내지 20 질량% 범위에 있는 것이 더욱 바람직하다.

[치수변화율]

셀룰로오스아실레이트 필름의 치수도 변화율은 편게이지에 의해 일정 온도에서의 경시 전후의 치수도 변화를 측정하고, L1 을 경시 전의 치수도, L2 를 경시 후의 치수도로 하고, 하기 수학적식에 의해 산출할 수 있다.

$$\text{치수도 변화율 } (\%) = [(L2-L1)/L1] \times 100$$

본 발명의 셀룰로오스아실레이트 필름의 90℃ 24 시간 경시에서의 치수도 변화율은 -0.5% 이상 0.5% 이하가 바람직하고, -0.3% 이상 0.3% 이하가 더욱 바람직하며, -0.2% 이상 0.2% 이하가 가장 바람직하다.

[셀룰로오스아실레이트 필름의 탄성률]

셀룰로오스아실레이트 필름의 탄성률은 인장시험에 의해 구할 수 있다. 본 발명의 셀룰로오스아실레이트 필름은 면내의 적어도 1방향 (바람직하게는 폭방향 또는 유연방향) 의 탄성률이 1.0GPa 이상 6.0GPa 이하가 바람직하고, 2.0GPa 이상 5.5GPa 이하가 더욱 바람직하며, 2.5GPa 이상 5.0GPa 이하가 가장 바람직하다.

[광탄성]

본 발명의 셀룰로오스아실레이트 필름의 광탄성계수는 $60 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ 이하가 바람직하고, $20 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ 이하가 더욱 바람직하다. 광탄성계수는 엘립소미터에 의해 구할 수 있다.

다음으로 본 발명의 편광판에 대해 설명한다.

1. 편광판의 구성

먼저, 본 발명의 편광판을 구성하는 보호필름, 편광자에 대해 설명한다.

본 발명의 편광판은, 편광자나 보호필름 이외에도 점착제층, 세퍼레이터 필름, 보호필름을 구성요소로 갖고 있어도 상관없다.

(1) 보호필름

본 발명의 편광판은 편광자의 양측에 1장씩 합계 2장의 보호필름을 갖지만, 이 중 적어도 1장은 위상차 필름으로서의 기능을 함께 갖는 것이 바람직하다.

본 발명의 보호필름은 노르보르넨 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리알릴레이트, 폴리술폰, 셀룰로오스아실레이트 등으로 제조된 폴리머 필름인 것이 바람직하다.

이 중 상기 셀룰로오스아실레이트가 가장 바람직하다.

(2) 편광자

본 발명의 편광자는, 폴리비닐알코올 (PVA) 과 이색성 분자로 구성하는 것이 바람직하지만, 일본 공개특허공보 평11-248937호에 기재되어 있는 바와 같이 PVA 나 폴리염화비닐을 탈수, 탈염소함으로써 폴리엔 구조를 생성하고, 이것을 배향시킨 폴리비닐렌 편광자도 사용할 수 있다.

PVA 는 폴리아세트산비닐을 비누화한 폴리머 소재이지만, 예컨대 불포화 카르복실산, 불포화 술폰산, 올레핀류, 비닐에테르류와 같은 아세트산비닐과 공중합 가능한 성분을 함유해도 상관없다. 또한, 아세트아세틸기, 술폰산기, 카르복실기, 옥시알킬렌기 등을 함유하는 변성 PVA 도 사용할 수 있다.

PVA 의 비누화도는 특별히 한정되지 않지만, 용해성 등의 관점에서 80~100mol% 가 바람직하고, 90~100mol% 가 특히 바람직하다. 또한, PVA 의 중합도는 특별히 한정되지 않지만, 1000~10000 이 바람직하고, 1500~5000 이 특히 바람직하다.

PVA 의 신디오택티시티는 특히 2978219호 명세서에 기재되어 있는 바와 같이 내구성을 개량하기 위해 55% 이상이 바람직하지만, 특허 제3317494호 명세서에 기재되어 있는 45~52.5% 도 바람직하게 사용할 수 있다.

PVA 는 필름화한 후, 이색성 분자를 도입하여 편광자를 구성하는 것이 바람직하다. PVA 필름의 제조방법은, PVA계 수지를 물 또는 유기용매에 용해한 원액을 유연하여 막형성하는 방법이 일반적으로 바람직하게 사용된다. 원액중의 폴리비닐알코올계 수지의 농도는, 통상 5~20 질량% 이고, 이 원액을 유연법에 의해 제막함으로써, 막두께 10~200 μ m 의 PVA 필름을 제조할 수 있다. PVA 필름의 제조는, 특허 제3342516호 공보, 일본 공개특허공보 평09-328593호, 일본 공개특허공보 2001-302817호, 일본 공개특허공보 2002-144401호를 참고로 하여 실행할 수 있다.

PVA 필름의 결정화도는 특별히 한정되지 않지만, 특허 제3251073호에 기재되어 있는 평균결정화도 (X_c) 50~75 질량% 나, 면내의 색상 편차를 저감시키기 위해, 일본 공개특허공보 2002-236214호에 기재되어 있는 결정화도 38% 이하의 PVA 필름을 사용할 수 있다.

PVA 필름의 복굴절 (Δn) 은 작은 것이 바람직하고, 특허 제3342516호에 기재되어 있는 복굴절이 1.0×10^{-3} 이하의 PVA 필름을 바람직하게 사용할 수 있다. 단, 일본 공개특허공보 2002-228835호에 기재되어 있는 바와 같이, PVA 필름의 연신시의 절단을 회피하면서 고편광도를 얻기 위해, PVA 필름의 복굴절을 0.02 이상 0.01 이하로 해도 되고, 일본 공개특허공보 2002-060505호에 기재되어 있는 바와 같이 $(n_x + n_y)/2 - n_z$ 의 값을 0.0003 이상 0.01 이하로 할 수도 있다. PVA 필름의 리타레이션 (면내) 는 0nm 이상 100nm 이하가 바람직하고, 0nm 이상 50nm 이하가 더욱 바람직하다. 또한, PVA 필름의 R_{th} (막두께 방향) 은 0nm 이상 500nm 이하가 바람직하고, 0nm 이상 300nm 이하가 더욱 바람직하다.

이 외에, 본 발명의 편광판에는, 특허 3021494호에 기재되어 있는 1,2-글리콜 결합량이 1.5 몰% 이하의 PVA 필름, 일본 공개특허공보 2001-316492호에 기재되어 있는 5 μ m 이상의 광학적 이물이 100cm² 당 500개 이하인 PVA 필름, 일본 공개특허공보 2002-030163호에 기재되어 있는 필름의 TD 방향의 열수 절단 온도 편차가 1.5℃ 이하인 PVA 필름, 또한 글리세린 등의 3~6가의 다가 알코올을 PVA 100 질량부 당 1~100 질량부 배합하거나, 일본 공개특허공보 평06-289225호에 기재되어 있는 가소제를 15 질량% 이상 혼합한 용액으로 제막한 PVA 필름을 바람직하게 사용할 수 있다.

PVA 필름의 연신 전의 필름 막두께는 특별히 한정되지 않지만, 필름 유지의 안정성, 연신의 균질성의 관점에서 1 μ m~1mm 가 바람직하고, 20~200 μ m 가 특히 바람직하다. 일본 공개특허공보 2002-236212호에 기재되어 있는 바와 같이 수중에서 4배 내지 6배의 연신을 실행했을 때에 발생하는 응력이 10N 이하가 되는 얇은 PVA 필름을 사용할 수도 있다.

이색성 분자는 I_3^- 나 I_5^- 등의 고차의 요오드 이온 혹은 이색성 염료를 바람직하게 사용할 수 있다. 본 발명에서는 고차의 요오드 이온이 특히 바람직하게 사용된다. 고차의 요오드 이온은, 「편광판의 응용」 나가다 료시 편, CMC 출판이나 공업재료, 제28권, 제7호, p39~p45 에 기재되어 있는 바와 같이 요오드를 요오드화칼륨 수용액에 용해한 액 및/혹은 붕산 수용액에 PVA 를 침지하고, PVA 에 흡착·배향한 상태에서 생성할 수 있다.

이색성 분자로서 이색성 염료를 사용하는 경우는, 아조계 색소가 바람직하고, 특히 비스아조계와 트리스아조계 색소가 바람직하다. 이색성 염료는 수용성의 것이 바람직하고, 이 때문에 이색성 분자에 술폰산기, 아미노기, 수산기 등의 친수성 치환기가 도입되고, 유리산, 혹은 알칼리금속염, 암모늄염, 아민류의 염으로서 바람직하게 사용된다.

이와 같은 이색성 염료의 구체예로는, 예컨대 C.I.Direct Red 37, Congo Red (C.I.Direct Red 28), C.I.Direct Violet 12, C.I.Direct Blue 90, C.I.Direct Blue 22, C.I.Direct Blue 1, C.I.Direct Blue 151, C.I.Direct Green 1 등의 벤지딘계, C.I.Direct Yellow 44, C.I.Direct Red 23, C.I.Direct Red 79 등의 디페닐요소계, C.I.Direct Yellow 12 등의 스티벤계, C.I.Direct Red 31 등의 디나프틸아민계, C.I.Direct Red 81, C.I.Direct Violet 9, C.I.Direct Blue 78 등의 J 산소를 들 수 있다.

이 이외에도, C.I.Direct Yellow 8, C.I.Direct Yellow 28, C.I.Direct Yellow 86, C.I.Direct Yellow 87, C.I.Direct Yellow 142, C.I.Direct Orange 26, C.I.Direct Orange 39, C.I.Direct Orange 72, C.I.Direct Orange 106, C.I.Direct Orange 107, C.I.Direct Red 2, C.I.Direct Red 39, C.I.Direct Red 83, C.I.Direct Red 89, C.I.Direct Red 240, C.I.Direct Red 242, C.I.Direct Red 247, C.I.Direct Violet 48, C.I.Direct Violet 51, C.I.Direct Violet 98, C.I.Direct Blue 15, C.I.Direct Blue 67, C.I.Direct Blue 71, C.I.Direct Blue 98, C.I.Direct Blue 168, C.I.Direct Blue 202, C.I.Direct Blue 236, C.I.Direct Blue 249, C.I.Direct Blue 270, C.I.Direct Green 59, C.I.Direct Green 85, C.I.Direct Brown 106, C.I.Direct Brown 195, C.I.Direct Brown 210, C.I.Direct Brown 223, C.I.Direct Brown 224, C.I.Direct Black 1, C.I.Direct Black 17, C.I.Direct Black 19, C.I.Direct Black 54 등을, 또한, 일본 공개특허공보 소62-70802호, 일본 공개특허공보 평1-161202호, 일본 공개특허공보 평1-172906호, 일본 공개특허공보 평1-172907호, 일본 공개특허공보 평1-183602호, 일본 공개특허공보 평1-248105호, 일본 공개특허공보 평1-265205호, 일본 공개특허공보 평7-261024호의 각 공보에 기재된 이색성 염료도 바람직하게 사용할 수 있다.

각종 색상을 갖는 이색성 분자를 제조하기 위해, 이들 이색성 염료는 2종 이상을 배합하여도 상관없다. 이색성 염료를 사용하는 경우, 일본 공개특허공보 2002-082222호에 기재되어 있는 바와 같이 흡착 두께가 $4\mu\text{m}$ 이상일 수도 있다.

필름 중의 이 이색성 분자의 함유량은 너무 적으면 편광도가 낮고, 또한, 너무 많아도 단판투과율이 저하되기 때문에, 통상 필름의 매트릭스를 구성하는 폴리비닐알코올계 중합체에 대해 0.01 질량% 내지 5 질량% 범위로 조정된다.

편광자의 바람직한 막두께로는 $5\mu\text{m}$ 내지 $40\mu\text{m}$ 이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 $10\mu\text{m}$ 내지 $30\mu\text{m}$ 이다. 편광자의 두께와 후술하는 보호막의 두께의 비율, 일본 공개특허공보 2000-174727호에 기재되어 있는 $0.01 \leq A$ (편광자 막두께)/ B (보호막 막두께) ≤ 0.16 범위로 하는 것도 바람직하다.

보호막의 지상축과 편광자의 흡수축의 교차각은, 임의의 값이어도 되지만, 평행 혹은 $45 \pm 20^\circ$ 의 방위각인 것이 바람직하다.

2. 편광판의 제조공정

다음으로 본 발명의 편광판의 제조공정에 대해 설명한다.

본 발명에서의 편광판의 제조공정은, 팽윤공정, 염색공정, 경막공정, 연신공정, 건조공정, 보호막 접합공정, 접합후 건조공정으로 구성되는 것이 바람직하다. 염색공정, 경막공정, 연신공정의 순서를 임의로 변경하는 것, 또한, 몇 개의 공정을 조합하여 동시에 실행하여도 상관없다. 또한, 특허 제3331615호 명세서에 기재되어 있는 바와 같이 경막공정 후에 수세하는 것도 바람직하게 실행할 수 있다.

본 발명에서는 팽윤공정, 염색공정, 경막공정, 연신공정, 건조공정, 보호막 접합공정, 접합후 건조공정을 기재된 순서로 순차적으로 실행하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 전술한 공정중 혹은 공정후에 온라인 면형상 검사공정을 두어도 상관없다.

팽윤공정은 물만으로 실행하는 것이 바람직하지만, 일본 공개특허공보 평10-153709호에 기재되어 있는 바와 같이 광학특성의 안정화 및 제조라인에서의 편광판 기재의 주름발생회피를 위해, 편광판 기재를 봉산수용액에 의해 팽윤시켜, 편광판 기재의 팽윤도를 관리할 수도 있다.

또한, 팽윤공정의 온도, 시간은 임의로 결정할 수 있으나, 10°C 이상 60°C 이하, 5초 이상 2000초 이하가 바람직하다.

염색공정은 일본 공개특허공보 2002-86554호에 기재된 방법을 이용할 수 있다. 또한, 염색방법으로는 침지뿐만 아니라, 요오드 혹은 염료용액의 도포 혹은 분무 등, 임의의 수단이 가능하다. 또한, 일본 공개특허공보 2001-290025호에 기재되어 있는 바와 같이 요오드의 농도, 염색욕 온도, 욕중의 연신배율, 및 욕중의 용액을 교반시키면서 염색시키는 방법을 이용할 수도 있다.

이색성 분자로서 고차의 요오드 이온을 사용하는 경우, 고콘트라스트인 편광판을 얻기 위해서는, 염색공정은 요오드를 요오드화칼륨 수용액에 용해한 액을 사용하는 것이 바람직하다. 이 경우의 요오드-요오드화칼륨 수용액의 요오드는 $0.05 \sim 20\text{g/l}$, 요오드화칼륨은 $3 \sim 200\text{g/l}$, 요오드와 요오드화칼륨의 질량비는 $1 \sim 2000$ 이 바람직한 범위이다. 염색시간은 $10 \sim 1200$ 초가 바람직하고, 액 온도는 $10 \sim 60^\circ\text{C}$ 가 바람직하다. 더욱 바람직하게는 요오드는 $0.5 \sim 2\text{g/l}$, 요오드화칼륨은 $30 \sim 120\text{g/l}$, 요오드와 요오드화칼륨의 질량비는 $30 \sim 120$ 이 좋고, 염색시간은 $30 \sim 600$ 초, 액 온도는 $20 \sim 50^\circ\text{C}$ 가 좋다.

또한, 특허 제3145747호 명세서에 기재되어 있는 바와 같이 염색액에 봉산, 봉사 등의 봉소계 화합물을 첨가할 수도 있다.

경막공정은 가교제 용액에 침지, 또는 용액을 도포하여 가교제를 함유시키는 것이 바람직하다. 또한, 일본 공개특허공보 평11-52130호에 기재되어 있는 바와 같이, 경막공정을 여러 번으로 나누어 실행할 수도 있다.

가교제로는 미국 재발행 특허 제232897호에 기재된 것을 사용할 수 있고, 특허 제3357109호에 기재되어 있는 바와 같이 치수안정성을 향상시키기 위해, 가교제로서 다가 알데히드를 사용할 수도 있지만, 봉산류가 가장 바람직하게 사용된다.

경막공정에 사용하는 가교제로서 봉산을 사용하는 경우에는, 봉산-요오드화칼륨 수용액에 금속 이온을 첨가할 수도 있다. 금속 이온으로는 염화아연이 바람직하지만, 일본 공개특허공보 2000-35512호에 기재되어 있는 바와 같이, 염화아연 대신 요오드화아연 등의 할로겐화아연, 황산아연, 질산아연 등의 아연염을 사용할 수도 있다.

본 발명에서는, 염화아연을 첨가한 봉산-요오드화칼륨 수용액을 제조하고, PVA 필름을 침지시켜 경막을 실행하는 것이 바람직하게 실행된다. 봉산은 1~100g/l, 요오드화칼륨은 1~120g/l, 염화아연은 0.01~10g/l, 경막시간은 10~200초가 바람직하고, 액 온도는 10~60℃가 바람직하다. 더욱 바람직하게는 봉산은 10~80g/l, 요오드화칼륨은 5~100g/l, 염화아연은 0.02~8g/l, 경막시간은 30~600초가 좋고, 액 온도는 20~50℃가 좋다.

연신공정은 미국특허 2,454,515 명세서 등에 기재되어 있는 바와 같은, 종일축 연신방법, 혹은 일본 공개특허공보 2002-86554호에 기재되어 있는 바와 같은 텐터 방식을 바람직하게 사용할 수 있다. 바람직한 연신배율은 2배 이상 12배 이하이고, 더욱 바람직하게는 3배 이상 10배 이하이다. 또한, 연신배율과 원반 두께와 편광자 두께의 관계는 일본 공개특허공보 2002-040256호에 기재되어 있는 (보호막 접합 후의 편광자 막두께/원반 막두께) × (전체 연신배율) > 0.17 로 되고, 최종 욱을 나왔을 때의 편광자의 폭과 보호막 접합시의 편광자 폭의 관계는 일본 공개특허공보 2002-040247호에 기재되어 있는 $0.80 \leq (\text{보호막 접합시의 편광자 폭}/\text{최종 욱을 나왔을 때의 편광자의 폭}) \leq 0.95$ 로 하는 것도 바람직하게 실행할 수 있다.

건조공정은 일본 공개특허공보 2002-86554호에서 공지된 방법을 사용할 수 있으나, 바람직한 온도범위는 30℃~100℃이고, 바람직한 건조시간은 30초~60분이다. 또한, 특허 제3148513호에 기재되어 있는 바와 같이 수증기 온도 50℃ 이하로 하는 열처리를 실행하거나, 일본 공개특허공보 평07-325215호나 일본 공개특허공보 평07-325218호에 기재되어 있는 바와 같이 온습도관리한 분위기에서 에이징하는 것도 바람직하게 실행할 수 있다.

보호막 접합공정은, 건조공정을 나온 전술한 편광자의 양면을 2장의 보호막으로 접합하는 공정이다. 접합 직전의 접착액을 공급하고, 편광자와 보호막을 중첩하도록, 1쌍의 롤로 접합하는 방법이 바람직하게 사용된다. 또한, 일본 공개특허공보 2001-296426호 및 일본 공개특허공보 2002-86554호에 기재되어 있는 바와 같이 편광자의 연신에 기인하는 레코드의 울형상의 요철을 억제하기 위해, 접합시의 편광자의 수분율을 조정하는 것이 바람직하다. 본 발명에서는 0.1%~30%의 수분율이 바람직하게 사용된다.

편광자와 보호막의 접착제는 특별히 한정되지 않지만, PVA계 수지 (아세트아세틸기, 술폰산기, 카르복실기, 옥시알킬렌기 등의 변성 PVA 를 함유함) 나 붕소 화합물 수용액 등을 들 수 있고, 그 중에서도 PVA계 수지가 바람직하다. 접착제층 두께는 건조 후에 0.01 내지 5 μm 가 바람직하고, 0.05 내지 3 μm 가 특히 바람직하다.

또한, 편광자와 보호막의 접착력을 향상시키기 위해, 보호막을 표면처리하여 친수화한 후 접착하는 것이 바람직하게 실행된다. 표면처리의 방법은 특별히 제한되지 않지만, 알칼리 용액을 사용하여 비누화하는 방법, 콜로나 처리법 등 공지된 방법을 사용할 수 있다. 또한, 표면처리 후에 젤라틴 하도층 등의 이(易)접착층을 형성해도 된다. 일본 공개특허공보 2002-267839호에 기재되어 있는 바와 같이 보호막 표면에 물과의 접촉각은 50°이하가 바람직하다.

접합후 건조조건은 일본 공개특허공보 2002-86554호에 기재된 방법에 따르지만, 바람직한 온도범위는 30℃~100℃이고, 바람직한 건조시간은 30초~60분이다. 또한, 일본 공개특허공보 평07-325220호에 기재되어 있는 바와 같이 온습도관리를 한 분위기에서 에이징하는 것도 바람직하다.

편광자 중의 원소함유량은 요오드 0.1~3.0g/m², 붕소 0.1~5.0g/m², 칼륨 0.1~2.0g/m², 아연 0~2.0g/m² 인 것이 바람직하다. 또한, 칼륨함유량은 일본 공개특허공보 2001-166143호에 기재되어 있는 바와 같이 0.2 질량% 이하일 수도 있고, 편광자 중의 아연함유량을 일본 공개특허공보 2000-035512호에 기재되어 있는 0.04 질량%~0.5 질량% 로 할 수도 있다.

특허 제3323255호에 기재되어 있는 바와 같이 편광판의 치수안정성을 올리기 위해, 염색공정, 연신공정 및 경막공정 중 어느 하나의 공정에서 유기 티탄 화합물 및/또는 유기 지르코늄 화합물을 첨가 사용하고, 유기 티탄 화합물 및 유기 지르코늄 화합물로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 함유할 수도 있다. 또한, 편광판의 색상을 조정하기 위해 이색성 염료를 첨가할 수도 있다.

3. 편광판의 특성

(1) 투과율 및 편광도

본 발명의 편광판의 바람직한 단판투과율은 42.5% 이상 49.5% 이하이지만, 더욱 바람직하게는 42.8% 이상 49.0% 이하이다. 하기 수학적 4 로 정의되는 편광도의 바람직한 범위는 99.900% 이상 99.999% 이하이고, 더욱 바람직하게는 99.940% 이상 99.995% 이하이다. 평행투과율의 바람직한 범위는 36% 이상 42% 이하이고, 직교투과율의 바람직한 범위는 0.001% 이상 0.05% 이하이다. 하기 수학적 5 로 정의되는 이색성비의 바람직한 범위는 48 이상 1215 이하이지만, 더욱 바람직하게는 53 이상 525 이하이다.

전술한 투과율은 JIS Z8701에 기초하여 하기 수학적식 2 로 정의된다.

수학적식 2

[수학적식 1]

$$T = K \int S(\lambda) y(\lambda) \tau(\lambda) d\lambda$$

상기 수학적식 2 중, K, S(λ), y(λ), τ(λ) 는 이하와 같다.

(수학적식 3)

[수학적식 2]

$$K = \frac{100}{\int S(\lambda) y(\lambda) d\lambda}$$

S(λ) : 색의 표시에 사용하는 표준광의 분광분포

y(λ) : XYZ계에서의 등색함수

τ(λ) : 분광투과율

(수학적식 4)

[수학적식 3]

$$\text{편광도}(\%) = 100 \times \sqrt{\frac{\text{평행투과율} - \text{직교투과율}}{\text{평행투과율} + \text{직교투과율}}}$$

(수학적식 5)

[수학적식 4]

$$\text{이색성비 (Rd)} = \frac{\log \left[\frac{\text{단판투과율}}{100} \left(1 + \frac{\text{편광도}}{100} \right) \right]}{\log \left[\frac{\text{단판투과율}}{100} \left(1 + \frac{\text{편광도}}{100} \right) \right]}$$

요오드 농도와 단판투과율은 일본 공개특허공보 2002-258051호에 기재되어 있는 범위일 수도 있다.

평행투과율은 일본 공개특허공보 2001-083328호나 일본 공개특허공보 2002-022950호에 기재되어 있는 바와 같이 파장의존성이 작아도 된다. 편광판을 크로스니콜에 배치한 경우의 광학특성은, 일본 공개특허공보 2001-091736호에 기재되어 있는 범위일 수도 있고, 평행투과율과 직교투과율의 관계는 일본 공개특허공보 2002-174728호에 기재되어 있는 범위내일 수도 있다.

일본 공개특허공보 2002-221618호에 기재되어 있는 바와 같이 광의 파장이 420~700nm 사이에서의 10nm 마다의 평행투과율의 표준편차가 3 이하이고, 또한 광의 파장이 420~700nm 사이에서의 10nm 마다의 (평행투과율/직교투과율)의 최소값이 300 이상일 수도 있다.

편광판의 파장 440nm 에서의 평행투과율과 직교투과율, 파장 550nm 에서의 평행투과율과 직교투과율, 파장 610nm 에서의 평행투과율과 직교투과율이, 일본 공개특허공보 2002-258042호나 일본 공개특허공보 2002-258043호에 기재된 범위로 하는 것도 바람직하게 실행할 수 있다.

(2) 색상

본 발명의 편광판의 색상은 CIE 균등 지각 공간으로서 권장되고 있는 $L^*a^*b^*$ 표색계에서의 명도지수 L^* 및 크로마티네스 지수 a^* 와 b^* 를 사용하여 바람직하게 평가된다.

L^* , a^* , b^* 는 전술한 X , Y , Z 를 사용하여 하기 수학식 6 으로 정의된다.

(수학식 6)

[수학식 5]

$$L^* = 116(Y/Y_0)^{\frac{1}{3}} - 16$$

$$a^* = 500 \left[(X/X_0)^{\frac{1}{3}} - (Y/Y_0)^{\frac{1}{3}} \right]$$

$$b^* = 200 \left[(Y/Y_0)^{\frac{1}{3}} - (Z/Z_0)^{\frac{1}{3}} \right]$$

여기에서 X_0 , Y_0 , Z_0 는 조명광원의 3자극값을 나타내고, 표준광 C 의 경우, $X_0=98.072$, $Y_0=100$, $Z_0=118.225$ 이고, 표준광 D_{65} 의 경우, $X_0=95.045$, $Y_0=100$, $Z_0=108.892$ 이다.

편광판 1장의 바람직한 a^* 의 범위는 -2.5 이상 0.2 이하이고, 더욱 바람직하게는 -2.0 이상 0 이하이다. 편광판 1장의 바람직한 b^* 의 범위는 1.5 이상 5 이하이고, 더욱 바람직하게는 2 이상 4.5 이하이다. 2장의 편광판의 평행투과광의 a^* 의 바람직한 범위는 -4.0 이상 0 이하이고, 더욱 바람직하게는 -3.5 이상 -0.5 이하이다. 2장의 편광판의 평행투과광의 b^* 의 바람직한 범위는 2.0 이상 8 이하이고, 더욱 바람직하게는 2.5 이상 7 이하이다. 2장의 편광판의 직교투과광의 a^* 의 바람직한 범위는 -0.5 이상 1.0 이하이고, 더욱 바람직하게는 0 이상 2 이하이다. 2장의 편광판의 직교투과광의 b^* 의 바람직한 범위는 -2.0 이상 2 이하이고, 더욱 바람직하게는 -1.5 이상 0.5 이하이다.

색상은 전술한 X , Y , Z 로부터 산출되는 색도 좌표 (x , y) 로 평가할 수도 있고, 예를 들면 2장의 편광판의 평행투과광의 색도 (x_p , y_p) 와 직교투과광의 색도 (x_c , y_c) 는, 일본 공개특허공보 2002-214436호, 일본 공개특허공보 2001-166136호 나 일본 공개특허공보 2002-169024호에 기재되어 있는 범위로 하거나, 색상과 흡광도의 관계를 일본 공개특허공보 2001-311827호에 기재되어 있는 범위내로 하는 것도 바람직하게 실행할 수 있다.

(3) 시야각 특성

편광판을 크로스니콜에 배치하여 파장 550nm 의 광을 입사시키는 경우의, 수직광을 입사시킨 경우와, 편광축에 대해 45도의 방위로부터 법선에 대해 40도의 각도로 입사시킨 경우의, 투과율비나 xy 색도차를 일본 공개특허공보 2001-166135호나 일본 공개특허공보 2001-166137호에 기재된 범위로 하는 것도 바람직하다. 또한, 일본 공개특허공보 평10-068817호에 기재되어 있는 바와 같이, 크로스니콜 배치한 편광판 적층체의 수직방향의 광투과율 (T_0) 과, 적층체의 법선으로부터 60°경사방향의 광투과율 (T_{60}) 과의 비 (T_{60}/T_0) 를 10000 이하로 하거나, 일본 공개특허공보 2000-139625호에 기재되어 있는 바와 같이, 편광판에 법선으로부터 양각 80도까지의 임의의 각도로 자연광을 입사시킨 경우에, 그 투과스펙트럼의 520~640nm 의 파장범위에서 파장역 20nm 이내에서의 투과광의 투과율 차를 6% 이하로 하거나, 일본 공개특허공보 평08-248201호에 기재되어 있는, 필름 상의 임의의 1cm 떨어진 장소에서의 투과광의 휘도차를 30% 이내로 하는 것도 바람직하다.

(4) 내구성

(4-1) 습열내구성

일본 공개특허공보 2001-116922호에 기재되어 있는 바와 같이 60℃, 90%RH 분위기에서 500 시간 방치한 경우의 그 전후에서의 광투과율 및 편광도의 변화율이 절대값에 기초하여 3% 이하인 것이 바람직하다. 특히 광투과율의 변화율은 2% 이하, 또한, 편광도의 변화율은 절대값에 기초하여 1.0% 이하, 나아가서는 0.1% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 일본 공개특허공보 평07-077608호에 기재되어 있는 바와 같이 80℃, 90% RH, 500 시간 방치한 후의 편광도가 95% 이상, 단채투과율이 38% 이상인 것도 바람직하다.

(4-2) 드라이 내구성

80℃, 드라이 분위기에서 500 시간 방치한 경우의 그 전후에서의 광투과율 및 편광도의 변화율도 절대값에 기초하여 3% 이하인 것이 바람직하다. 특히 광투과율의 변화율은 2% 이하, 또한, 편광도의 변화율은 절대값에 기초하여 1.0% 이하, 나아가서는 0.1% 이하인 것이 바람직하다.

(4-3) 기타 내구성

또한 일본 공개특허공보 평06-167611호에 기재되어 있는 바와 같이 80℃ 에서 2시간 방치한 후의 수축률이 0.5% 이하로 되거나, 유리판의 양면에 크로스니콜 배치한 편광판 적층체를 69℃ 의 분위기중에서 750시간 방치한 후의 x값 및 y값이 일본 공개특허공보 평10-068818호에 기재되어 있는 범위내로 되거나, 80℃, 90% RH 의 분위기 중에서 200 시간 방치 처리 후의 라만분광법에 의한 105cm^{-1} 및 157cm^{-1} 의 스펙트럼 강도비의 변화를, 일본 공개특허공보 평08-094834호나 일본 공개특허공보 평09-197127호에 기재된 범위로 하는 것도 바람직하게 실행할 수 있다.

(5) 배향도

PVA 의 배향도는 높을수록 양호한 편광성능이 얻어지는데, 편광 라만산란이나 편광 FT-IR 등의 수단에 의해 산출되는 오더 파라미터값으로서 0.2 내지 1.0 이 바람직한 범위이다. 또한, 일본 공개특허공보 소59-133509호에 기재되어 있는 바와 같이 편광자의 전체 비정 영역의 고분자 세그먼트의 배향계수와 점령분자의 배향계수 (0.75 이상) 와의 차가 적어도 0.15 로 되거나, 일본 공개특허공보 평04-204907호에 기재되어 있는 바와 같이 편광자의 배향계수가 0.65~0.85로 되거나, I_3 이나 I_5 의 고차 요오드 이온의 배향도를, 오더 파라미터값으로서 0.8 내지 1.0 으로 하는 것도 바람직하게 실행할 수 있다.

(6) 기타 특성

일본 공개특허공보 2002-006133호에 기재되어 있는 바와 같이 80℃ 30분 가열했을 때의 단위 폭당 흡수축방향의 수축력이 4.0N/cm 이하로 되거나, 일본 공개특허공보 2002-236213호에 기재되어 있는 바와 같이 편광판을 70℃ 가열조건하에 120 시간 둔 경우에, 편광판의 흡수축방향의 치수변화율 및 편광축방향의 치수변화율을 모두 $\pm 0.6\%$ 이내로 하거나, 편광판의 수분율을 일본 공개특허공보 2002-090546호에 기재되어 있는 바와 같이 3 질량% 이하로 하는 것도 바람직하게 실행할 수 있다. 또한 일본 공개특허공보 2000-249832호에 기재되어 있는 바와 같이 연신축에 수직인 방향의 표면조도가 중심선 평균조도에 기초하여 $0.04\mu\text{m}$ 이하로 되거나, 일본 공개특허공보 평10-268294호에 기재되어 있는 바와 같이 투과축방향의 굴절률 n_0 를 1.6 보다 크게 하거나, 편광판의 두께와 보호필름 두께의 관계를 일본 공개특허공보 평10-111411호에 기재된 범위로 하는 것도 바람직하게 실행할 수 있다.

4. 편광판의 기능화

본 발명의 편광판은 LCD 의 시야각 확대 필름, 반사형 LCD 에 적용하기 위한 $\lambda/4$ 판, 디스플레이의 시인성 향상을 위한 반사방지필름, 휘도향상필름이나, 하드코트층, 전방 산란층, 안티글레어 (방현) 층 등의 기능층을 갖는 광학필름과 복합한 기능화 편광판으로서 바람직하게 사용된다.

본 발명의 편광판과 전술한 기능성 광학필름을 복합한 구성예를 도 1에 나타내었다. 편광판의 편축의 보호막으로서 기능성 광학필름과 편광자를, 접착제를 통해 접착할 수도 있고 (도 1(A)), 편광자의 양면에 보호막을 형성한 편광판에 접착제를 통해 기능성 광학필름을 접착할 수도 있다 (도 1(B)). 전자의 경우, 다른 일방의 보호막에는 임의의 투명보호막을 사용할 수 있다. 기능층이나 보호막 등의 각 층 사이의 박리강도는 일본 공개특허공보 2002-311238에 기재되어 있는 4.0N/25mm 이상으로 하는 것도 바람직하다. 기능성 광학필름은, 목적으로 하는 기능에 따라 액정 모듈측에 배치하거나, 액정 모듈과는 반대측, 즉 표시측 혹은 백라이트측에 배치하는 것이 바람직하다.

이하에 본 발명의 편광판과 복합하여 사용되는 기능성 광학필름에 대해 설명한다.

(1) 시야각 확대필름

본 발명의 편광판은 TN (Twisted Nematic), IPS (In-Plane Switching), OCB (Optically Compensatory Bend), VA (Vertically Aligned), ECB (Electrically Controlled Birefringence) 와 같은 표시 모드에 제안되어 있는 시야각 확대필름과 조합하여 사용할 수 있다.

TN 모드용의 시야각 확대필름으로는, 일본인쇄학회지 제36권 제3호 (1999) p40~44, 월간 디스플레이 8월호 (2002) p20~24, 일본 공개특허공보 평4-229828, 일본 공개특허공보 평6-75115, 일본 공개특허공보 평6-214116호, 일본 공개특허공보 평8-50206 등에 기재된 WV 필름 (후지사진필름(주) 제조) 이 바람직하게 조합하여 사용된다.

TN 모드용의 시야각 확대필름의 바람직한 구성은, 전술한 투명한 폴리머 필름 상에 배향층과 광학이방성층을 이 순서로 가진 것이다. 시야각 확대필름은 접착제를 통해 편광판과 접합되어 사용되어도 되지만, SID' 00 Dig., p551(2000) 에 기재되어 있는 바와 같이, 상기 편광자의 보호막의 일방도 겸하여 사용되는 것이 얇은 관점에서 특히 바람직하다.

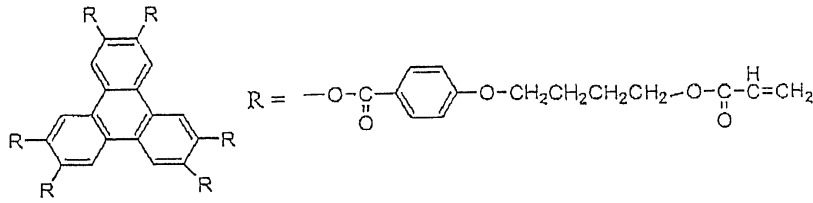
배향층은 유기 화합물 (바람직하게는 폴리머) 의 러빙처리, 무기화합물의 사방증착, 마이크로그룹을 갖는 층의 형성과 같은 수단으로 형성할 수 있다. 또한 전장의 부여, 자장의 부여 혹은 광조사에 의해 배향기능이 발생하는 배향층이 알려져 있으나, 폴리머의 러빙처리에 의해 형성하는 배향층이 특히 바람직하다. 러빙처리는 폴리머층의 표면을 종이나 천의 일정 방향으로 여러번 문지름으로써 바람직하게 실시된다. 편광자의 흡수축 방향과 러빙 방향은 실질적으로 평행한 것이 바람직하다. 배향층에 사용하는 폴리머의 종류는, 폴리이미드, 폴리비닐알코올, 일본 공개특허공보 평9-152509호에 기재된 중합성기를 갖는 폴리머 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 배향층의 두께는 0.01 내지 $5\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 0.05 내지 $2\mu\text{m}$ 인 것이 더욱 바람직하다.

광학이방성층은 액정성 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 본 발명에 사용되는 액정성 화합물은 디스코틱 화합물 (디스코틱 액정) 을 갖는 것이 특히 바람직하다. 디스코틱 액정분자는, 하기 D-1 의 트리페닐렌 유도체와 같이 원반형의 코어부

를 갖고, 그곳으로부터 방사상으로 측쇄가 신장된 구조를 갖고 있다. 또한, 경시안정성을 부여하기 위해, 열, 광 등으로 반응하는 기를 추가로 도입하는 것도 바람직하게 실행된다. 상기 디스코틱 액정의 바람직한 예는 일본 공개특허공보 평8-50206호에 기재되어 있다.

트리페닐렌 유도체 D-1

[화학식 13]



D-1

디스코틱 액정분자는, 배향층 부근에서는 러빙방향으로 프레틸트각을 갖고 대략 필름 평면에 평행하게 배향되어 있고, 반대의 공기면측에서는 디스코틱 액정분자가 면에 수직에 가까운 형태로 서서 배향되어 있다. 디스코틱 액정층 전체로서는 하이브리드 배향을 취하고 있고, 이 층 구조에 의해 TN 모드의 TFT-LCD의 시야각 확대를 실현할 수 있다.

상기 광학이방성층은 일반적으로 디스코틱 화합물 및 다른 화합물 (추가로 예를 들면 중합성 모노머, 광중합개시제)을 용제에 용해한 용액을 배향층 상에 도포하고, 건조시키고, 이어서 디스코틱 네마틱상 형성온도까지 가열한 후, UV광의 조사 등에 의해 중첩시켜, 다시 냉각함으로써 얻어진다. 본 발명에 사용하는 디스코틱 액정성 화합물의 디스코틱 네마틱 액정상 - 고상 전이온도로는 70~300℃가 바람직하고, 특히 70~170℃가 바람직하다.

또한, 상기 광학이방성층에 첨가하는 디스코틱 화합물 이외의 화합물로는, 디스코틱 화합물과 상용성을 갖고, 액정성 디스코틱 화합물에 바람직한 경사각의 변화가 부여되거나, 혹은 배향을 저해하지 않는 한, 어떠한 화합물도 사용할 수 있다. 이들 중에서 중합성 모노머 (예, 비닐기, 비닐옥시기, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기를 갖는 화합물), 합불소 트리아진 화합물 등의 공기계면층의 배향제어용 첨가제가, 셀룰로오스아실레이트, 셀룰로오스아실레이트프로피오네이트, 히드록시프로필셀룰로오스 및 셀룰로오스아실레이트부틸레이트 등의 폴리머를 들 수 있다. 이들 화합물은 디스코틱 화합물에 대해 일반적으로 0.1~50 질량%, 바람직하게는 0.1~30 질량%의 첨가량으로 사용된다.

광학이방성층의 두께는 0.1 내지 10μm인 것이 바람직하고, 0.5 내지 5μm인 것이 더욱 바람직하다.

시야각 확대필름의 바람직한 양태는, 투명 기재 필름으로서의 셀룰로오스아실레이트 필름, 그 위에 형성되는 배향층, 및 이 배향층 상에 형성된 디스코틱 액정으로 이루어지는 광학이방성층으로 구성되고, 또한 광학이방성층이 UV 광조사에 의해 가교되어 있다.

또한, 상기 이외에도 시야각 확대필름과 본 발명의 편광판을 조합하는 경우, 예를 들면 일본 공개특허공보 평07-198942호에 기재되어 있는 바와 같이 판면에 대해 교차하는 방향으로 광축을 갖고 복굴절에 이방성을 나타내는 위상차판과 적층하거나, 일본 공개특허공보 2002-258052호에 기재되어 있는 바와 같이 보호막과 광학이방성층의 치수변화율이 실질적으로 동등하게 하는 것도 바람직하게 실행할 수 있다. 또한, 일본 공개특허공보 2000-258632호에 기재되어 있는 바와 같이 시야각 확대필름과 접합되는 편광판의 수분율을 2.4% 이하로 하거나, 일본 공개특허공보 2000-267839호에 기재되어 있는 바와 같이 시야각 확대필름 표면의 물과의 접촉각을 70°이하로 하는 것도 바람직하게 실행할 수 있다.

IPS 모드 액정셀용 시야각 확대필름은, 전계 무인가 상태의 흑표시에 있어서, 기판면에 평행배향한 액정분자의 광학보상 및 편광판의 직교투과율의 시야각 특성 향상에 사용된다. IPS 모드는 전계 무인가 상태에서 흑표시로 되고, 상하 1쌍의 편광판의 투과축은 직교하고 있다. 그러나 비스듬하게 관찰한 경우는, 투과축의 교차각이 90°가 아니게 되고, 누설광이 발생하여 콘트라스트가 저하된다. 본 발명의 편광판을 IPS 모드 액정셀에 사용하는 경우는, 누설광을 저하하기 위해 일본 공개특허공보 평10-54982에 기재되어 있는 바와 같은 면내의 위상차가 0에 가깝고, 또한 두께 방향으로 위상차를 갖는 시야각 확대 필름과 바람직하게 조합하여 사용된다.

OCB 모드의 액정셀용 시야각 확대필름은, 전계 인가에 의해 액정층 중앙부에서 수직 배향하고, 기판 계면 부근에서 경사 배향한 액정층의 광학보상을 실행하고, 흑표시의 시야각 특성을 개선하기 위해 사용된다. 본 발명의 편광판을 OCB 모드 액정셀에 사용하는 경우는, 미국특허 5805253호에 기재된 바와 같은 원반형의 액정성 화합물을 하이브리드 배향시킨 시야각 확대필름과 바람직하게 조합하여 사용된다.

VA 모드의 액정셀용 시야각 확대필름은, 전계 무인가 상태에서 액정분자가 기판면에 대해 수직 배향한 상태의 흑표시의 시야각 특성을 개선한다. 이와 같은 시야각 확대 필름으로는 특허번호 제2866372호에 기재되어 있는 바와 같은 면내의 위상차가 0에 가깝고, 또한 두께 방향으로 위상차를 갖는 필름이나, 원반형의 화합물이 기판에 평행하게 배열된 필름이나, 동일한 면내 리타데이션값을 갖는 연신 필름을 지상축이 직교로 되도록 적층 배치한 필름이나, 편광판의 경사방향의 직교 투과율 악화방지를 위해 액정분자와 같은 봉형 화합물로 이루어지는 필름을 적층한 것과 바람직하게 조합하여 사용된다.

(2) λ/4판

본 발명의 편광판은, $\lambda/4$ 판과 적층한 원편광판으로서 사용할 수 있다. 원편광판은 입사된 광을 원편광으로 변환하는 기능을 갖고 있고, 반사형 액정표시장치나 ECB 모드 등의 반투과형 액정표시장치, 혹은 유기 EL 소자 등에 바람직하게 이용되고 있다.

본 발명에 사용하는 $\lambda/4$ 판은, 가시광의 파장의 범위에서 대략 완전한 원편광을 얻기 위해, 가시광의 파장 범위에서 대략 파장의 $1/4$ 의 리타레이션(Re)을 갖는 위상차 필름인 것이 바람직하다. 「가시광의 파장 범위에서 대략 $1/4$ 의 리타레이션」이란, 파장 400 내지 700nm에서 장파장일수록 리타레이션이 크고, 파장 450nm에서 측정한 리타레이션값(Re450)이 80 내지 125nm이고, 또한 파장 590nm에서 측정한 리타레이션값(Re590)이 120 내지 160nm인 관계를 만족하는 범위를 나타낸다. $Re590-Re450 \geq 5nm$ 인 것이 더욱 바람직하고, $Re590-Re450 \geq 10nm$ 인 것이 특히 바람직하다.

본 발명에서 사용하는 $\lambda/4$ 판은 상기 조건을 만족하고 있으면 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 일본 공개특허공보 평5-27118호, 일본 공개특허공보 평10-68816호, 일본 공개특허공보 평10-90521호 공보에 기재된 복수의 폴리머 필름을 적층한 $\lambda/4$ 판, WO00/65384호 공보, WO00/26705호에 기재된 1장의 폴리머 필름을 연신한 $\lambda/4$ 판, 일본 공개특허공보 2000-284126호, 일본 공개특허공보 2002-31717호에 기재된 폴리머 필름 상에 적어도 1층 이상의 광학이방성층을 형성한 $\lambda/4$ 판 등 공지된 $\lambda/4$ 판을 사용할 수 있다. 또한, 폴리머 필름의 지상축의 방향이나 광학이방성층의 배향방향은 액정셀에 맞추어 임의의 방향으로 배치할 수 있다.

원편광판에 있어서, $\lambda/4$ 판의 지상축과 상기 편광자의 투과축은, 임의의 각도로 교차할 수 있으나, $45^\circ \pm 20^\circ$ 범위에서 교차되는 것이 바람직하다. 단, $\lambda/4$ 판의 지상축과 상기 편광자의 투과축은 상기 이외의 범위에서 교차되어도 상관없다.

$\lambda/4$ 판을 $\lambda/4$ 판 및 $\lambda/2$ 판을 적층하여 구성하는 경우는, 특허번호 제3236304호나 일본 공개특허공보 평10-68816호에 기재되어 있는 바와 같이, $\lambda/4$ 및 $\lambda/2$ 판의 면내의 지상축과 편광판의 투과축이 이루는 각도가 실질적으로 75° 및 15° 로 되도록 접합하는 것이 바람직하다.

(3) 반사방지필름

본 발명의 편광판은 반사방지필름과 접합하여 사용할 수 있다. 반사방지필름은 불소계 폴리머 등의 저굴절률 소재를 단층 부여했을 뿐인 반사율 1.5% 정도의 필름, 혹은 박막의 다층 간섭을 이용한 반사율 1% 이하의 필름의 어느 것이나 사용할 수 있다. 본 발명에서는, 투명지지체 상에 저굴절률층 및 저굴절률층보다 높은 굴절률을 갖는 적어도 1층의 층(즉, 고굴절률층, 중굴절률층)을 적층한 구성이 바람직하게 사용된다. 또한, 닛포우 기보, vol.38, No.1, may, 2000, 26 페이지 ~ 28 페이지나 일본 공개특허공보 2002-301783호 등에 기재된 반사방지필름도 바람직하게 사용할 수 있다.

각 층의 굴절률은 이하의 관계를 만족한다.

고굴절률층의 굴절률 > 중굴절률층의 굴절률 > 투명지지체의 굴절률 > 저굴절률층의 굴절률

반사방지필름에 사용하는 투명지지체는, 전술한 편광층의 보호막에 사용하는 투명 폴리머 필름을 바람직하게 사용할 수 있다.

저굴절률층의 굴절률은 1.20~1.55이고, 바람직하게는 1.30~1.50이다. 저굴절률층은 내찰상성, 방오성을 갖는 최외층으로서 사용하는 것이 바람직하다. 내찰상성 향상을 위해 실리콘기나, 불소를 함유하는 소재를 사용하여 표면에 대한 미끄럼성을 부여하는 것도 바람직하게 실행된다.

합불소 화합물로는 예를 들면 일본 공개특허공보 평9-222503호 단락번호 [0018]~[0026], 동 11-38202호 단락번호 [0019]~[0030], 일본 공개특허공보 2001-40284호 단락번호 [0027]~[0028], 일본 공개특허공보 2000-284102호 등에 기재된 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

합실리콘 화합물은 폴리실록산 구조를 갖는 화합물이 바람직하지만, 반응성 실리콘(예, 사이라플레인(닛소(주) 제조)이나 양 말단에 실란올기 함유의 폴리실록산(일본 공개특허공보 평11-258403호) 등을 사용할 수도 있다. 실란커플링제 등의 유기 금속 화합물과 특정의 불소 함유 탄화수소기 함유의 실란 커플링제를 촉매공존하에 축합반응으로 경화시킬 수도 있다(일본 공개특허공보 소58-142958호, 동 58-147483호, 동 58-147484호, 일본 공개특허공보 평9-157582호, 동 11-106704호, 일본 공개특허공보 2000-117902호, 동 2001-48590호, 동 2002-53804호에 기재된 화합물 등).

저굴절률층에는 상기 이외의 첨가제로서 충전제(예를 들면 이산화규소(실리카), 합불소 입자(불화마그네슘, 불화칼슘, 불화바륨) 등의 1차 입자 평균 직경이 1~150nm인 저굴절률 무기 화합물, 일본 공개특허공보 평11-3820호의 단락번호 [0020]~[0038]에 기재된 유기 미립자 등), 실란 커플링제, 활제, 계면활성제 등을 함유시키는 것도 바람직하게 실행할 수 있다.

저굴절률층은 기상법(진공증착법, 스퍼터링법, 이온플레이팅법, 플라즈마 CVD법 등)에 의해 형성되어도 되지만, 저가로 제조할 수 있는 점에서, 도포법으로 형성하는 것이 바람직하다. 도포법으로는 딥코트법, 에어나이프코트법, 커튼코트법, 롤러코트법, 와이어바코트법, 그라비아코트, 마이크로그라비아법을 바람직하게 사용할 수 있다.

저굴절률층의 막두께는 30~200nm인 것이 바람직하고, 50~150nm인 것이 더욱 바람직하며, 60~120nm인 것이 가장 바람직하다.

중굴절률층 및 고굴절률층은 평균입경 100nm 이하의 고굴절률의 무기 화합물 초미립자를 매트릭스용 재료에 분산한 구성으로 하는 것이 바람직하다. 고굴절률의 무기 화합물 미립자로는 굴절률 1.65 이상의 무기 화합물, 예를 들면 Ti, Zn, Sb, Sn, Zr, Ce, Ta, La, In 등의 산화물, 이들 금속원자를 함유하는 복합산화물 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

이와 같은 초미립자는 입자 표면을 표면처리제로 처리하거나 (실란커플링제 등 : 일본 공개특허공보 평11-295503호, 동 11-153703호, 일본 공개특허공보 2000-9908, 어니온성 화합물 혹은 유기 금속 커플링제 : 일본 공개특허공보 2001-310432호 등), 고굴절률 입자를 코어로 한 코어셸 구조로 하거나 (일본 공개특허공보 2001-166104호 등), 특정의 분산제를 병용하는 (예, 일본 공개특허공보 평11-153703호, 특허번호 US6210858B1, 일본 공개특허공보 2002-2776069호 등) 등의 양태로 사용할 수 있다.

매트릭스용 재료로는 종래 공지된 열가소성 수지, 경화성 수지 피막 등을 사용할 수 있으나, 일본 공개특허공보 2000-47004호, 동 2001-315242호, 동 2001-31871호, 동 2001-296401호 등에 기재된 다관능성 재료나, 일본 공개특허공보 2001-293818호 등에 기재된 금속 알콕시드 조성물로부터 얻어지는 경화성 막을 사용할 수도 있다.

고굴절률층의 굴절률은 1.70~2.20 인 것이 바람직하다. 고굴절률층의 두께는 5nm~10 μ m 인 것이 바람직하고, 10nm~1 μ m 인 것이 더욱 바람직하다.

중굴절률층의 굴절률은, 저굴절률층의 굴절률과 고굴절률층의 굴절률과의 사이의 값으로 되도록 조정한다. 중굴절률층의 굴절률은 1.50~1.70 인 것이 바람직하다.

반사방지필름의 헤이즈는 5% 이하인 것이 바람직하고, 3% 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 막의 강도는 JIS K5400 에 다른 연필경도시험에서 H 이상인 것이 바람직하고, 2H 이상인 것이 더욱 바람직하며, 3H 이상인 것이 가장 바람직하다.

(4) 휘도향상필름

본 발명의 편광판은, 휘도향상필름과 조합하여 사용할 수 있다. 휘도향상필름은 원편광 혹은 직선편광의 분리기능을 갖고 있고, 편광판과 백라이트의 사이에 배치되고, 일방의 원편광 혹은 직선편광을 백라이트측에 후방반사 혹은 후방산란한다. 백라이트부로부터의 재반사광은, 부분적으로 편광상태를 변화시키고, 휘도향상필름 및 편광판에 재입사할 때, 부분적으로 투과하기 때문에, 이 과정을 반복함으로써 광이용률이 향상되어, 정면휘도가 1.4배 정도로 향상된다. 휘도향상필름으로는 이방성 반사방식 및 이방성 산란방식이 알려져 있고, 모두 본 발명의 편광판과 조합할 수 있다.

이방성 반사방식에서는, 1축연신 필름과 미연신 필름을 다중으로 적층하여, 연신방향의 굴절률차를 크게 함으로써 반사율 그리고 투과율의 이방성을 갖는 휘도향상필름이 알려져 있고, 유전체 미러의 원리를 이용한 다층막방식 (WO95/17691호, WO95/17692호, WO95/17699호의 각 명세서 기재) 이나 콜레스테릭 액정방식 (유럽특허 606940A2호 명세서, 일본 공개특허공보 평8-271731호에 기재) 이 알려져 있다. 유전체 미러의 원리를 이용한 다층막방식의 휘도향상필름으로는 DBEF-E, DBEF-D, DBEF-M (모두 3M사 제조), 콜레스테릭 액정방식의 휘도향상필름으로는 NIPOCS (닛또우전공(주) 제조) 가 본 발명에서 바람직하게 사용된다. NIPOCS 에 대해서는 닛또우 기보, vol.38, No.1, may, 2000, 19 페이지~21 페이지 등을 참고로 할 수 있다.

또한, 본 발명에서는 WO97/32223호, WO97/32224호, WO97/32225호, WO97/32226호의 각 명세서 및 일본 공개특허공보 평9-274108호, 동 11-174231호의 각 공보에 기재된 플러스의 고유 복굴절성 폴리머와 마이너스의 고유 복굴절성 폴리머를 혼합하여 1축연신한 이방성 산란방식의 휘도향상필름과 조합하여 사용하는 것도 바람직하다. 이방성 산란방식 휘도향상필름으로는 DRPF-H (3M사 제조) 가 바람직하다.

본 발명의 편광판과 휘도향상필름은, 접착제를 통해 접합된 형태, 혹은 편광판의 보호막의 일방을 휘도향상필름으로 한 일체형으로 사용하는 것이 바람직하다.

(5) 다른 기능성 광학필름

본 발명의 편광판에는 추가로 하드코트층, 전방 산란층, 안티글레어 (방현) 층, 가스배리어층, 활층, 대전방지층, 하도층이나 보호층 등을 형성한 기능성 광학필름과 조합하여 사용하는 것도 바람직하다. 또한, 이들 기능층은 상호, 또한, 전술한 반사방지층이나 광학이방성층 등과 동일 층내에서 복합하여 사용하는 것도 바람직하다.

(5-1) 하드코트층

본 발명의 편광판은, 내찰상성 등의 역학적 강도를 부여하기 위해, 하드코트층을 투명지지체의 표면에 형성한 기능성 광학필름과 조합하는 것이 바람직하게 실행된다. 하드코트층을 전술한 반사방지필름에 적용하여 사용하는 경우는, 특히 투명지지체와 고굴절률층 사이에 형성하는 것이 바람직하다.

하드코트층은 광 및/또는 열에 의한 경화성 화합물의 가교반응, 또는 중합반응에 의해 형성되는 것이 바람직하다. 경화성 관능기로는 광중합성 관능기가 바람직하고, 또한, 가수분해성 관능기 함유의 유기 금속 화합물은 유기 알콕시실릴 화합물이 바람직하다. 하드코트층의 구체적인 구성 조성물로서는 예를 들면 일본 공개특허공보 2002-144913호, 동 2000-9908, WO0/46617호 등에 기재된 것을 바람직하게 사용할 수 있다.

하드코트층의 막두께는 0.2~100 μ m 인 것이 바람직하다.

하드코트층의 강도는 JIS K 5400 에 따른 연필경도시험에서 H 이상인 것이 바람직하고, 2H 이상인 것이 더욱 바람직하며, 3H 이상인 것이 가장 바람직하다. 또한, JIS K5400 에 따른 테이프 시험에서, 시험 전후의 시험편의 마모량이 적을수록 바람직하다.

하드코트층을 형성하는 재료는, 에틸렌성 불포화기를 함유하는 화합물, 개환중합성기를 포함하는 화합물을 사용할 수 있고, 이들 화합물은 단독 혹은 조합하여 사용할 수 있다. 에틸렌성 불포화기를 포함하는 화합물의 바람직한 예로는 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 등의 폴리올의 폴리아크릴레이트류; 비스페놀A 디글리시딜에테르의 디아크릴레이트, 헥산디올디글리시딜에테르의 디아크릴레이트 등의 에폭시아크릴레이트류; 폴리이소시아네이트와 히드록시에틸아크릴레이트 등의 수산기 함유 아크릴레이트의 반응에 의해 얻어지는 우레탄아크릴레이트 등을 바람직한 화합물로 들 수 있다. 또한, 시판 화합물로는 EB-600, EB-40, EB-140, EB-1150, EB-1290K, IRR214, EB-2220, TMPTA, TMPTMA (이상, 다이셀 유시퍼(주) 제조), UV-6300, UV-1700B (이상, 닛폰합성화학공업(주) 제조) 등을 들 수 있다.

또한, 개환중합성기를 포함하는 화합물의 바람직한 예로는, 글리시딜에테르류로서 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 비스페놀A디글리시딜에테르, 트리메틸올에탄트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 글리세롤트리아크릴레이트, 트리글리시딜트리스히드록시에틸이소시아나이드, 솔비톨테트라글리시딜에테르, 펜타에리스리톨테트라글리시딜에테르, 크레졸노볼락 수지의 폴리글리시딜에테르, 페놀노볼락 수지의 폴리글리시딜에테르 등, 지환식 에폭시류로서 세록사이드 2021P, 세록사이드 2081, 에포리드 GT-301, 에포리드 GT-401, EHPE3150CE (이상 다이셀화학공업(주) 제조), 페놀노볼락 수지의 폴리시클로헥실에폭시메틸에테르 등, 옥세탄류로서 OXT-121, OXT-221, OX-SQ, PNOX-1009 (이상, 도아합성(주) 제조) 등을 들 수 있다. 그 외에 글리시딜(메타)아크릴레이트의 중합체, 혹은 글리시딜(메타)아크릴레이트와 공중합할 수 있는 모노머와의 공중합체를 하드코트층에 사용할 수도 있다.

하드코트층에는 하드코트층의 경화수축의 저감, 기재와의 밀착성의 향상, 본 발명의 하드코트 처리물품의 쉘을 저감하기 위해, 규소, 티탄, 지르코늄, 알루미늄 등의 산화물 미립자나 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리(메타)아크릴산에스테르류, 폴리디메틸실록산 등의 가교입자, SBR, NBR 등의 가교 고무 미립자 등의 유기 미립자 등의 가교 미립자를 첨가하는 것도 바람직하게 실행된다. 이들 가교 미립자의 평균입경은 1nm 내지 20000nm 인 것이 바람직하다. 또한, 가교 미립자의 형상은 구형, 봉형, 침형, 판형 등 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 미립자의 첨가량은 경화 후의 하드코트층의 60 체적% 이하인 것이 바람직하고, 40 체적% 이하가 보다 바람직하다.

상기에서 기재한 무기 미립자를 첨가하는 경우, 일반적으로 바인더 폴리머와의 친화성이 나쁘기 때문에, 규소, 알루미늄, 티타늄 등의 금속을 함유하고, 또한 알콕시드기, 카르복실산기, 술폰산기, 포스폰산기 등의 관능기를 갖는 표면처리제를 사용하여 표면처리하는 것도 바람직하게 실행된다.

하드코트층은 열 또는 활성에너지선을 사용하여 경화하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 방사선, 감마선, 알파선, 전자선, 자외선 등의 활성에너지선을 사용하는 것이 보다 바람직하고, 안전성, 생산성을 고려하면 전자선, 자외선을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 열로 경화시키는 경우는, 플라스틱 자체의 내열성을 고려하여, 가열온도는 140℃ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 100℃ 이하이다.

(5-2) 전방 산란층

전방 산란층은 본 발명의 편광판을 액정표시장치에 적용했을 때의, 상하 좌우방향의 시야각 특성(색상과 휘도분포)을 개량하기 위해 사용된다. 본 발명에서는, 굴절률이 다른 미립자를 바인더 분산한 구성이 바람직하고, 예를 들면 전방 산란계수를 특정화한 일본 공개특허공보 11-38208호, 투명수지와 미립자의 상대굴절률을 특정 범위로 한 일본 공개특허공보 2000-199809호, 헤이즈값을 40% 이상으로 규정한 일본 공개특허공보 2002-107512호 등의 구성을 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 편광판을 헤이즈의 시야각 특성을 제어하기 위해, 스미토모 화학의 기술 리포트 「광기능성 필름」 31 페이지~39 페이지에 기재된 「루미스티」와 조합하여 사용하는 것도 바람직하게 실행할 수 있다.

(5-3) 안티글레이층

안티글레이(방현)층은, 반사광을 산란시켜 반사를 방지하기 위해 사용된다. 안티글레이 기능은 액정표시장치의 최표면(표시층)에 요철을 형성함으로써 얻어진다. 통상, 안티글레이층은 편광판의 공기층의 보호필름 상에 형성된다. 안티글레이 기능을 갖는 광학필름의 헤이즈는 3~30% 인 것이 바람직하고, 5~20% 인 것이 더욱 바람직하며, 7~20% 인 것이 가장 바람직하다.

필름 표면에 요철을 형성하는 방법은, 예컨대 미립자를 첨가하여 막 표면에 요철을 형성하는 방법(예컨대 일본 공개특허공보 2000-271878호 등), 비교적 큰 입자(입경 0.05~2 μ m)를 소량(0.1~50 질량%) 첨가하여 표면 요철막을 형성하는 방법(예컨대 일본 공개특허공보 2000-281410호, 동 2000-95893호, 동 2001-100004호, 동 2001-281407호 등), 필름 표면에 물리적으로 요철 형상을 전사하는 방법(예컨대 엠보스 가공 방법으로서 일본 공개특허공보 소63-278839호, 일본 공개특허공보 평11-183710호, 일본 공개특허공보 2000-275401호 등에 기재) 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

이들 기능층은 편광자측 및 편광자와 반대면의 어느쪽 편면, 혹은 양면에 형성하여 사용할 수 있다.

5. 편광판을 사용하는 액정표시장치

다음으로 본 발명의 편광판이 사용되는 액정표시장치에 대해 설명한다.

도 2 는 본 발명의 편광판이 사용되는 액정표시장치의 일례이다.

도 2에 나타내는 액정표시장치는 액정셀 (15~19), 및 액정셀 (15~19)를 협지하여 배치된 상측 편광판 (11)과 하측 편광판 (22)을 갖는다. 편광판은 편광자 및 1쌍의 투명보호필름에 의해 협지되어 있으나, 도 2 중에서는 일체화된 편광판으로서 나타내고, 상세한 구조는 생략한다. 액정셀은, 상측 기관 (15) 및 하측 기관 (18)과, 이들에 협지되는 액정분자 (17)로 형성되는 액정층으로 이루어진다. 액정셀은 ON·OFF 표시를 실행하는 액정분자의 배향상태의 차이로, TN (Twisted Nematic), IPS (In-Plane Switching), OCB (Optically Compensatory Bend), VA (Vertically Aligned), ECB (Electrically Controlled Birefringence)와 같은 표시 모드로 분류되지만, 본 발명의 편광판은 투과 및 반사형에 관계없이 어느 표시 모드에도 사용할 수 있다.

기관 (15 및 18)의 액정분자 (17)에 접촉하는 표면 (이하 「내면」이라고 하는 경우가 있음)에는, 배향막 (도시 생략)이 형성되어 있고, 배향막 상에 실시된 러빙처리 등에 의해, 전체 무인가 상태 혹은 저인가 상태에서의 액정분자 (17)의 배향이 제어되고 있다. 또한, 기관 (15 및 18)의 내면에는, 액정분자 (17)로 이루어지는 액정층에 전계를 인가 가능한 투명전극 (도시 생략)이 형성되어 있다.

TN 모드의 러빙 방향은 상하 기관에서 서로 직교하는 방향으로 실시하고, 그 강도와 러빙 회수 등으로 틸트각의 크기를 제어할 수 있다. 배향막은 폴리이미드막을 도포한 후 소성하여 형성한다. 액정층의 비틀림각 (트위스트각)의 크기는, 상하 기관의 러빙방향의 교차각과 액정재료에 첨가하는 카이랄제에 의해 결정된다. 여기에서는 트위스트각이 90°가 되도록 하기 위해 피치 60 μ m 정도의 카이랄제를 첨가하였다.

또한 트위스트각은 노트북이나 퍼스널 컴퓨터 모니터, 텔레비전용의 액정표시장치의 경우는 90°근방 (85 내지 95°)에, 휴대전화 등의 반사형 표시장치로서 사용하는 경우는 0 내지 70°로 설정한다. 또한, IPS 모드나 ECB 모드에서는, 트위스트각이 0°로 된다. IPS 모드에서는 전극이 하측 기관 (8)에만 배치되고, 기관면에 평행한 전계가 인가된다. 또한, OCB 모드에서는, 트위스트각이 없고, 틸트각이 크게 되고, VA 모드에서는 액정분자 (7)가 상하 기관에 수직으로 배향한다.

여기에서, 액정층의 두께 (d)와 굴절률이방성 (Δn)의 곱 (Δnd)의 크기는 백표시시의 밝기를 변화시킨다. 이 때문에 최대의 밝기를 얻기 위해 표시 모드마다 그 범위를 설정한다.

상측 편광판 (11)의 흡수축 (12)과 하측 편광판 (22)의 흡수축 (23)의 교차각은 일반적으로 개략 직교로 적층함으로써 고콘트라스트를 얻을 수 있다. 액정셀의 상측 편광판 (11)의 흡수축 (12)과 상측 기관 (15)의 러빙 방향의 교차각은 액정 표시 모드에 따라 다르지만, TN, IPS 모드에서는 일반적으로 평행이나 수직으로 설정한다. OCB, ECB 모드에서는 45°로 설정하는 경우가 많다. 단, 표시색의 색조나 시야각의 조정을 위해 각 표시 모드에서 최적값이 달라, 이 범위에 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 편광판이 사용되는 액정표시장치는, 도 2의 구성에 한정되지 않고, 다른 부재를 포함할 수도 있다. 예컨대 액정셀과 편광자 사이에 컬러 필터를 배치할 수도 있다. 또한, 액정셀과 편광판 사이에 별도로 전술한 시야각 확대필름 (13, 20)을 배치할 수도 있다. 편광판 (11, 23)과 시야각 확대필름 (13, 20)은 점착제로 접합한 적층형태로 배치될 수도 있고, 액정셀측 보호막의 일부를 시야각 확대에 사용한, 소위 일체형 타원편광판으로서 배치될 수도 있다.

또한, 투과형으로서 사용하는 경우는, 냉음극 혹은 열음극 형광관, 혹은 발광 다이오드, 필드 에미션 소자, 일렉트로 루미네선스 소자를 광원으로 하는 백라이트를 배면에 배치할 수 있다. 또한, 본 발명의 편광판이 사용되는 액정표시장치는, 반사형일 수도 있고, 이와 같은 경우는, 편광판은 관찰자측에 1장 배치한 것만으로도 좋고, 액정셀 배면 혹은 액정셀의 하측 기관의 내면에 반사막을 설치한다. 물론 상기 광원을 사용한 프론트 라이트를 액정셀 관찰측에 형성할 수도 있다.

[실시예]

이하 실시예에 기초하여 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[실시예 1]

(셀룰로오스아실레이트 용액의 조제)

하기 조성물을 믹싱 탱크에 투입하고, 교반하여 각 성분을 용해하여 셀룰로오스아실레이트 용액 A를 조제하였다.

(셀룰로오스아실레이트 용액 A의 조성)

아실 치환도 2.4, 부티릴화도 1.7, 아세틸화도 0.7의

셀룰로오스아실레이트 100.0 질량부

소수화제 C-7 7.0 질량부

소수화제 C-10 7.0 질량부

메틸렌클로라이드 (제1 용매) 307.0 질량부

에탄올 (제2 용매) 93.0 질량부

(매트제 용액의 조제)

하기 조성물을 분산기에 투입하고, 교반하여 각 성분을 분산, 용해하여, 매트제 용액을 조제하였다.

<매트제 용액 조성>

평균입경 16nm 의 실리카 입자

(AEROSIL R972, 닛폰에어로질(주) 제조 2.0 질량부

메틸렌클로라이드 (제1 용매) 72.4 질량부

메탄올 (제2 용매) 10.8 질량부

셀룰로오스아실레이트 용액 A 10.3 질량부

(자외선 흡수제 용액의 조제)

하기 조성물을 믹싱 탱크에 투입하고, 가열하면서 교반하여 각 성분을 용해하고, 셀룰로오스아실레이트 용액을 조제하였다.

<자외선 흡수제 용액 조성>

하기 자외선 흡수제 C 40 질량부

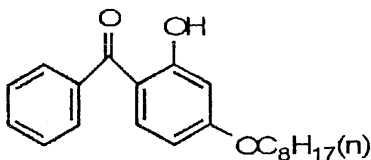
메틸렌클로라이드 (제1 용매) 58.3 질량부

에탄올 (제2 용매) 8.7 질량부

셀룰로오스아셀레이트 용액 A 12.8 질량부

자외선 흡수제 C

[화학식 14]



(셀룰로오스아실레이트 필름 1 의 제조)

상기 셀룰로오스아실레이트 용액 A 를 94.6 질량부, 매트제 용액을 1.3 질량부, 자외선흡수제 용액 2.1 질량부 각각을 여과한 후에 혼합하고, 밴드 유연기를 사용하여 유연하였다. 잔류용제의 I/O비 1.5로 필름을 밴드로부터 박리하고, 130℃ 조건에서 필름을 텐터를 사용하여 4% 의 연신배율로 횡연신하고, 연신 후의 폭 그대로 140℃ 에서 30초간 유지하였다. 그 후, 클립을 떼어내 140℃ 에서 40분간 건조시켜 셀룰로오스아실레이트 필름 1 을 제조하였다. 완성된 셀룰로오스아실레이트 필름의 잔류용제량은 0.2% 이고, 막두께는 80μm 이었다.

셀룰로오스아실레이트의 종류 및 소수화제의 종류, 첨가량, 셀룰로오스아실레이트 용액 A 의 용제조성, 및 박리시의 잔류용제의 I/O비를 표 1의 내용으로 변경한 것 이외에는 동일한 방법으로 셀룰로오스아실레이트 필름 2~18 을 제조하였다.

[실시예 2]

<리타레이션의 측정>

하기 방법에 의해 25℃ 10%, 25℃ 60%, 25℃ 80% 의 각각의 환경하에서 Re 및 Rth 를 측정하였다.

자동복굴절률계 (KOBRA-21ADH, 오우시계측기기(주) 제조) 를 사용하여, 면내 리타레이션 Re(0) 을 측정하였다. 또한 또한의 지상축을 게이트축으로 하여 40° 및 -40° 돌려 리타레이션 Re(40) 및 Re(-40) 을 측정하였다. 막두께 및 지상축 방향의 굴절률 nx 를 파라미터로 하고, 이들의 측정값 Re(0), Re(40), Re(-40) 에 적합하도록 진상축 방향의 굴절률 ny 및 두께방향의 굴절률 nz 를 계산으로 구하고, Rth 리타레이션 값을 결정하였다. 측정 파장은 590nm 으로 하였다.

<치수도 변화율의 측정>

필름을 온도 25℃, 상대습도 60% 로 조습(調濕)된 방에서 4시간 조습한 후, 편게이지로 길이방향의 각각 구멍을 뚫어, 편게이지로 치수 (L1) 을 측정하였다. 다음에 90℃ 의 항온층 중에서 24 시간 에 보관한 후, 다시 온도 25℃, 상대습도 60% 로 조습된 방에서 4시간 조습하고, 편게이지로 치수도 (L2) 를 측정하였다. 치수도 변화율을 이하의 식에 의해 산출하였다.

$$\text{치수도 변화율 (\%)} = [(L2-L1)/L1] \times 100$$

<투습도의 측정>

JIS Z0208 에 기재된 방법에 따라, 각 샘플의 투습도를 측정하였다. 시험을 실시한 온습도 조건은 25℃ 90% RH 이다.

<흡수율의 측정>

25℃ 80% RH 의 환경하에서 24 시간 조습한 후, 히라누마 산업(주) 제조의 AQ-2000 켈피서 수분측정장치로 평형흡수율을 측정하였다.

<탄성률의 측정>

샘플을 25℃ 60% RH 의 환경하에서 24 시간 조습하고, JIS K7127 에 기재된 방법에 따라 탄성률을 측정하였다. 인장시험기는 (주)에이 앤드 디 제조의 텐시론을 사용하고, 시험편은 50mm×10mm 로 척간 거리 30mm, 시험속도는 30mm/분으로 실행하였다.

이상의 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 1.

시료번호	용제 조성	전체 아실 치환도	아세틸 이외의 치환기	아실기의 평균탄소수	첨가제 1	첨가제 2	필름박리시의 잔류용제의 양(KO)	비고			
셀룰로오스아실레이트 필름 1	메틸셀룰로오스 403점량부 라이드메탄올 60점량부	2.40	0.70	부티릴	3.40	C-7	6	C-10	6	1.5	본발명
셀룰로오스아실레이트 필름 2	상동	2.40	0.20	프로피오닐	2.91	C-7	6	C-10	6	1.5	본발명
셀룰로오스아실레이트 필름 3	상동	2.00	0.40	부티릴	3.60	C-7	6	C-10	6	1.5	본발명
셀룰로오스아실레이트 필름 4	상동	2.80	1.90	프로피오닐	2.30	C-7	6	C-10	6	1.5	본발명
셀룰로오스아실레이트 필름 5	메틸셀룰로오스 403점량부 라이드메탄올 60점량부	2.86	2.86	없음	2.00	C-7	8	C-10	6	1.6	본발명
셀룰로오스아실레이트 필름 6	상동	2.93	2.93	없음	2.00	C-7	6	C-10	6	1.6	본발명
셀룰로오스아실레이트 필름 7	상동	2.80	2.80	없음	2.00	C-7	10	C-10	2	1.6	본발명
셀룰로오스아실레이트 필름 8	상동	2.93	2.93	없음	2.00	A-2	6	A-5	7	1.6	본발명
셀룰로오스아실레이트 필름 9	상동	2.93	2.93	없음	2.00	A-14	8	A-2	4	1.6	본발명
셀룰로오스아실레이트 필름 10	메틸셀룰로오스 403점량부 라이드메탄올 60점량부	2.40	0.70	부티릴	3.40	B-16	18	메틸글리콜레이트	6	1.5	본발명
셀룰로오스아실레이트 필름 11	상동	2.00	0.40	부티릴	3.60	B-16	16	메틸글리콜레이트	6	1.5	본발명
셀룰로오스아실레이트 필름 12	상동	2.80	1.90	프로피오닐	2.30	B-16	16	메틸글리콜레이트	6	1.5	본발명
셀룰로오스아실레이트 필름 13	메틸셀룰로오스 403점량부 라이드메탄올 60점량부	2.93	2.93	없음	2.00	B-16	16	메틸글리콜레이트	6	1.6	본발명
셀룰로오스아실레이트 필름 14	상동	2.80	2.80	없음	2.00	B-16	16	메틸글리콜레이트	6	1.6	본발명
셀룰로오스아실레이트 필름 15	메틸셀룰로오스 403점량부 라이드메탄올 60점량부	2.80	1.90	프로피오닐	2.30	트리메틸 포스페이트	4	B-16	16	1.5	본발명
셀룰로오스아실레이트 필름 16	메틸셀룰로오스 403점량부 라이드메탄올 60점량부	2.86	2.86	없음	2.00	트리메틸 포스페이트	7	비페닐 포스페이트	7	1.6	비교예
셀룰로오스아실레이트 필름 17	메틸셀룰로오스 403점량부 라이드메탄올 60점량부	2.80	1.90	프로피오닐	2.30	트리메틸 포스페이트	7	비페닐 포스페이트	7	1.5	비교예
셀룰로오스아실레이트 필름 18	메틸셀룰로오스 458점량부 라이드메탄올 5점량부	2.93	2.93	없음	2.00	C-7	6	C-10	6	0.58	비교예

표 2.

시료번호												
	Ra						Rb					
	25°C 10kRH	25°C 60kRH	25°C 90kRH	25°C 10kRH	25°C 60kRH	25°C 90kRH	원시비(%)	정수비(%)	정수변화율(%)	투과도 ($\mu\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$)	탄소량 (G/ga)	비교
원형로온스아사비레이드 1	4	3	2	21	13	10	2.2	-0.16	190	3.0	2.8	본방영
원형로온스아사비레이드 2	5	4	2	22	14	11	2.3	-0.17	155	2.9	2.7	본방영
원형로온스아사비레이드 3	5	3	2	22	15	12	3.5	-0.08	180	3.6	3.4	본방영
원형로온스아사비레이드 4	7	4	2	20	1	-11	3.7	-0.10	240	3.0	2.8	본방영
원형로온스아사비레이드 5	8	6	1	17	5	-8	3.8	-0.13	220	4.0	3.8	본방영
원형로온스아사비레이드 6	3	2	1	3	-4	-11	3.9	-0.11	10	3.8	3.6	본방영
원형로온스아사비레이드 7	4	3	2	23	10	-8	3.4	-0.12	185	4.1	3.9	본방영
원형로온스아사비레이드 8	4	2	1	-7	-14	-14	2.8	-0.09	175	3.8	3.7	본방영
원형로온스아사비레이드 9	2	1	0	3	-6	-13	2.9	-0.12	180	3.9	3.7	본방영
원형로온스아사비레이드 10	2	1	0	22	-7	-14	2	-0.19	210	2.8	2.6	본방영
원형로온스아사비레이드 11	6	5	4	22	18	13	3.1	-0.1	210	3.4	3.1	본방영
원형로온스아사비레이드 12	8	5	2	24	9	-7	2.7	-0.16	245	2.8	2.5	본방영
원형로온스아사비레이드 13	8	4	2	20	7	-7	3.1	-0.13	220	3.6	3.3	본방영
원형로온스아사비레이드 14	7	4	1	24	10	-9	3.1	-0.21	240	3.7	3.4	본방영
원형로온스아사비레이드 15	8	4	1	21	7	-10	3.1	-0.23	245	3.8	3.5	본방영
원형로온스아사비레이드 16	3	3	1	30	12	-15	3.2	-0.33	255	2.6	2.5	비교예
원형로온스아사비레이드 17	10	5	2	68	29	10	3.1	-0.31	240	3.9	3.5	비교예
원형로온스아사비레이드 18	8	3	1	45	25	3	3	-0.32	250	3.1	2.8	비교예

표 2 에 나타내는 결과로부터 본 발명의 셀룰로오스아실레이트 필름은 리타데이션의 습도의존성이 작고, 또한 치수안정성도 우수하여 바람직한 것을 알 수 있다.

[실시예 3]

(비누화처리)

셀룰로오스아실레이트 필름 1 을 1.5 규정의 수산화나트륨 수용액에, 55℃에서 2분간 침지하였다. 실온의 수세욕조 중에서 세정하고, 30℃ 에서 0.1 규정의 황산을 사용하여 중화하였다. 다시 실온의 수세욕조 중에서 세정하고, 다시 100℃ 의 온풍으로 건조시켰다. 이와 같이 하여 셀룰로오스아실레이트 필름의 표면을 비누화하였다.

(편광판의 제조)

연신한 폴리비닐알코올 필름에 요오드를 흡착시켜 편광막을 제조하였다.

다음으로 비누화한 셀룰로오스아실레이트 필름의 투명지지체층을, 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여 편광막의 편층에 접착하였다. 비누화한 셀룰로오스아실레이트 필름의 지상층 및 편광막의 투과축이 편향해지도록 배치하였다.

시판되는 셀룰로오스아실레이트 필름(후지텍 TD80UF, 후지사진 필름(주) 제조)을 상기와 동일하게 비누화처리하여, 폴리비닐알코올계 전착제를 사용하여, 편광막의 반대측에 전착하였다. 이와 같이 하여 편광판 (1)을 제조하였다.

(위상차 필름이 부착된 편광판의 제조)

두께 100 μm 의 노르보르넨계 수지 필름 (JSR사 제조, 아톰)을 텐터 연신기로 175 $^{\circ}\text{C}$ 연신처리하여 $n_x > n_y > n_z$ 의 굴절률 특성을 갖고, R_e 가 40nm, R_{th} 가 30nm인 위상차 필름을 제조하고, 점착제를 사용하여 제조한 편광판 (1)의 셀룰로오스아실레이트 필름 1층에 접착하였다.

[실시예 4]

VA형 액정셀을 사용한 22 인치의 액정표시장치 (샤프(주) 제조) 에 형성되어 있는 관찰자측의 편광판을 떼어내고, 대신에 실시예 3 에서 제조한 편광판 (1) 을 노르보르넨계 수지 필름이 액정셀측이 되도록 점착제를 통해, 관찰자측에 접착하였다. 관찰자측의 편광판의 투과축과 백라이트측의 편광판의 투과축이 직교하도록 배치하였다.

본 발명의 편광판은 콘트라스트 및 색 시야각의 사용환경 습도의존성이 작고 변화가 적어 바람직한 것을 알 수 있었다.

[실시예 5]

(셀룰로오스 아실레이트 필름 용액 B 의 조제)

하기 조성물을 믹싱 탱크에 투입하여 가열하면서 교반하고, 각 성분을 용해하여 셀룰로오스아실레이트 용액 B 를 조제하였다.

<셀룰로오스아실레이트 용액 B 조성>

아실 치환도 2.4, 부티릴화도 1.4, 아세틸화도 1.0 의

셀룰로오스아실레이트 100 질량부

소수화제 A-2 7.8 질량부

소수화제 A-5 3.9 질량부

메틸렌클로라이드 (제1 용매) 280 질량부

메탄올 (제2 용매) 64 질량부

1-부탄올 21 질량부

다른 믹싱 탱크에, 하기의 조성물을 투입하여 가열하면서 교반하고, 각 성분을 용해하여 자외흡수제 용액 C 를 조제하였다.

<자외흡수제 용액 C 조성>

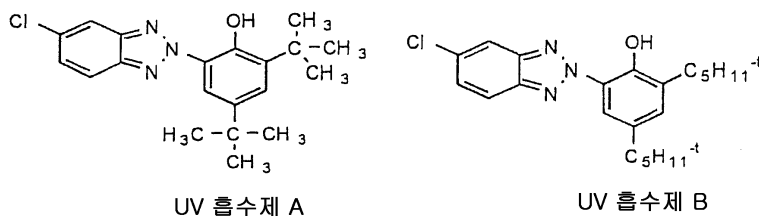
메틸렌클로라이드 80 질량부

메탄올 20 질량부

하기 자외흡수제 (A) 2 질량부

하기 자외선흡수제 (B) 4 질량부

[화학식 15]



(셀룰로오스아실레이트 필름 21 의 제조)

셀룰로오스아실레이트 용액 B 의 474 질량부에, 소수화제 용액 C 를 40 질량부 첨가하고, 충분히 교반하여 도프를 조제하였다. 도프를 유연구로부터 0℃ 로 냉각시킨 드럼 상에 유연하였다. 잔류용매의 I/O비 1.1 로 떼어내고, 필름의 폭방향의 양단을 펀텐터 (일본 공개특허공보 평4-1009호에 도 3 에 기재된 펀텐터) 로 고정하고, 용매 함유율이 3 내지 5 질량% 인 상태에서, 가로방향 (기계방향에 수직인 방향) 의 연신률이 3% 가 되는 간격을 유지하면서 140℃ 에서 10분간 건조시켰다. 그 후, 열처리 장치의 롤 사이를 반송함으로써, 다시 150℃ 에서 20분간 건조시키고, 두께 80μm 의 셀룰로오스아실레이트 필름 21 을 제조하였다.

<셀룰로오스아실레이트 필름 22~26 의 제조>

셀룰로오스아실레이트 필름 21 의 제조에 있어서, 셀룰로오스아실레이트, 소수화제를 표 3 의 것으로 변경한 것 이외에는 셀룰로오스아실레이트 필름 21 과 동일한 방법으로 셀룰로오스아실레이트 필름 22~26 을 제조하였다.

표 3.

시료번호	전체 아실치환도	아세틸 치환도	셀룰로오스아실레이트의 아세틸화도	아실기의 평균당소수	첨가제 1 종류	첨가제 2 종류	비고
셀룰로오스아실레이트 필름 21	2.40	1.00	무티널	3.40	C-7	A-5	본발명
셀룰로오스아실레이트 필름 22	2.40	0.20	포르피온	2.91	C-7	A-5	본발명
셀룰로오스아실레이트 필름 23	2.00	0.40	무티널	3.60	C-7	A-5	본발명
셀룰로오스아실레이트 필름 24	2.93	2.93	없음	2.00	C-7	A-5	본발명
셀룰로오스아실레이트 필름 25	2.80	2.80	없음	2.00	C-7	A-5	본발명
셀룰로오스아실레이트 필름 26	2.80	2.80	없음	2.00	포스페이트	포스페이트	비교예

제조한 셀룰로오스아실레이트 필름 22~26 에 대해 실시예 2 와 동일한 방법으로 광학특성의 습도의존성을 측정하였다. 결과를 표 4 에 나타낸다.

표 4.

시료 번호	Re			Rth			비고
	25°C10%RH	25°C60%RH	25°C80%RH	25°C10%RH	25°C60%RH	25°C80%RH	
셀룰로오스아실레이트 필름 21	4	3	2	9	5	1	본 발명
셀룰로오스아실레이트 필름 22	4	3	2	10	6	2	본 발명
셀룰로오스아실레이트 필름 23	7	5	3	18	13	9	본 발명
셀룰로오스아실레이트 필름 24	7	4	1	5	-2	-5	본 발명
셀룰로오스아실레이트 필름 25	8	4	1	15	-1	-10	본 발명
셀룰로오스아실레이트 필름 26	10	6	1	45	21	2	비교예

표 4 에 나타나는 결과로부터 본 발명의 셀룰로오스아실레이트 필름은 Re 및 Rth 가 작고, 또한 습도의존성이 작아 바람직한 것을 알 수 있다.

[실시예 6]

(IPS 액정표시장치에 대한 실장평가)

실시예 1 에서 제조한 본 발명의 셀룰로오스아실레이트 필름 1 을 사용하여 실시예 3 과 동일한 방법으로 제조한 편광판에 대해, 1축연신한 광학보상필름을 접합하여 광학보상기능을 갖게 하였다. 이 때, 광학보상필름의 면내 리타레이션의 지상축을 편광판의 투과축과 직교시킴으로써, 정면특성을 조금도 변경하지 않고 시각특성을 향상시킬 수 있다. 광학보상필름의 면내 리타레이션 Re 는 270nm, 두께 방향의 리타레이션 Rth 는 0nm 이고 Nz 팩터는 0.5 인 것을 사용하였다.

상기와 같이 하여 제조한 본 발명의 셀룰로오스아실레이트 필름 1 을 사용한 편광판과 광학보상필름의 적층체, IPS형의 액정셀, 본 발명의 셀룰로오스아실레이트 필름 1 을 사용한 편광판의 순번으로 위로부터 중첩하여 내장한 표시장치를 제조하였다. 이 때, 상하의 편광판의 투과축을 직교시켜, 상측의 편광판의 투과축은 액정셀의 분자 장축방향과 평행 (즉, 광학보상층의 지상축과 액정셀의 분자 장축방향은 직교) 으로 하였다. 액정셀이나 전극·기관은 IPS로서 종래부터 사용되고 있는 것을 그대로 사용할 수 있다. 액정셀의 배향은 수평배향이고, 액정은 플러스의 유전률이방성을 갖고 있고, IPS 액정용으로 개발되어 시판되고 있는 것을 사용할 수 있다. 액정셀의 물성은 액정의 $\Delta n : 0.099$, 액정층의 셀갭 : $3.0\mu m$, 프레틸트각 : 5도, 러빙방향 : 기관 상하 모두 75도로 하였다.

이상과 같이 하여 제조한 액정표시장치에 있어서, 장치 정면으로부터의 방위각 방향 45도, 극각 방향 70도에서의 흑표시시의 광누설률을 측정한 결과, 본 발명의 셀룰로오스아실레이트 필름에 의해 제작한 광학보상필름 및 편광판은, 시야각 특성의 사용환경 습도의존성이 작아 바람직한 것을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 따르면, 광학이방성이 작고, 열, 습도에 의한 광학특성의 변화가 작은 셀룰로오스아실레이트 필름을 제공할 수 있다.

또한, 본 발명에 따르면, 편광판 제조시의 면상 고장, 성능 변화가 없고, 가공 적성이 우수하며, 내구성이 우수한 편광판 보호 필름을 제공할 수 있다.

또한, 본 발명에 따르면, 광학이방성이 작고 또한 열이나 습도에 의한 광학특성의 변화가 작은 보호 필름을 사용한 편광판을 액정표시장치에 사용함으로써, 광누설 등의 문제를 발생하지 않고, 광시야각으로 표시품위가 높은 액정표시장치를 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

25℃ 60% RH 의 R_{th} 의 절대값이 25nm 이하이고, 25℃ 10% RH 의 R_{th} 와 25℃ 80% RH 의 R_{th} 의 차의 절대값이 40nm 이하인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아실레이트 필름.

청구항 2.

25℃ 60% RH 의 R_e 가 0nm 이상 20nm 이하이고, 25℃ 10% RH 의 R_e 와 25℃ 80% RH 의 R_e 의 차의 절대값이 20nm 이하인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아실레이트 필름.

청구항 3.

셀룰로오스아실레이트와 용제를 함유하는 셀룰로오스아실레이트 용액을 지지체 상에 유연하고, 유연에 의해 얻어진 필름을 지지체 상으로부터 떼어내는 공정을 갖는 방법으로 얻어지는 셀룰로오스아실레이트 필름으로서,

유연에 의해 얻어진 필름 중의 잔류 용제의 I/O 비는 상기 필름을 지지체 상으로부터 떼어내는 시점에서 0.65 이상 4 이하이고,

상기 셀룰로오스아실레이트 필름은 수소결합성 수소 공여성기를 1개 이상 갖고, 또한 옥탄올-물 분배계수가 2 이상 12 이하인 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아실레이트 필름.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

상기 셀룰로오스아실레이트는 아세틸기의 치환도는 2.80 이상 3.00 이하인 셀룰로오스아실레이트인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아실레이트 필름.

청구항 5.

제 3 항에 있어서,

아실기의 치환도가 1 이상 2.9 이하이고, 아세틸기의 치환도가 2.5 미만인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아실레이트 필름.

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

아실기의 치환도가 1 이상 2.6 이하이고, 아세틸기의 치환도가 1.4 미만이고, 아실기의 평균탄소수가 2.4 이상 5 이하인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아실레이트 필름.

청구항 7.

제 3 항에 있어서,

용제가 메틸렌클로라이드와 알코올을 함유하고, 또한,

상기 메틸렌클로라이드와 알코올의 합계를 100 질량%로 했을 때, 상기 알코올의 비율이 10 질량% 이상 40 질량% 이하인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아실레이트 필름.

청구항 8.

제 3 항에 있어서,

25℃ 60% RH 의 R_{th} 의 절대값이 25nm 이하이고, 25℃ 10% RH 의 R_{th} 와 25℃ 80% RH 의 R_{th} 의 차가 40nm 이하인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아실레이트 필름.

청구항 9.

제 3 항에 있어서,

25℃ 60% RH 의 R_e 가 0nm 이상 20nm 이하이고, 25℃ 10% RH 의 R_e 와 25℃ 80% RH 의 R_e 의 차가 20nm 이하인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아실레이트 필름.

청구항 10.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

25℃ 90% RH 의 분위기하에 24 시간 방치했을 때의 투습도가 20g/m² 이상 250g/m² 이하인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아실레이트 필름.

청구항 11.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

25℃ 80% RH 에서의 평형 흡수율이 6질량% 이하인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아실레이트 필름.

청구항 12.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

90℃ 24 시간 시간 경과에 따른 치수도변화율이 -0.5% 이상 0.5% 이하인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아실레이트 필름.

청구항 13.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

필름 면내의 1 방향 이상의 탄성율이 1.0GPa 이상 6.0GPa 이하인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아실레이트 필름.

청구항 14.

편광자의 양측에 보호필름이 접합되어 이루어지는 편광판으로서, 이 보호필름의 1장 이상이 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 셀룰로오스아실레이트 필름인 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 15.

제 14 항에 있어서,
점착제층을 갖는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 16.

제 14 항에 있어서,
안티글레이층을 형성한 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 17.

제 14 항에 있어서,
반사방지필름층을 갖는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 18.

제 14 항에 있어서,
위상차 필름층 또는 $\lambda/4$ 판을 갖는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 19.

제 14 항에 있어서,
시아각 확대 필름층을 갖는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 20.

제 14 항에 있어서,
회도향상 필름층을 갖는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 21.

액정셀 및 그 양측에 편광판을 갖는 액정표시장치로서, 1장 이상의 편광판이 제 14 항에 기재된 편광판인 것을 특징으로 하는 액정표시장치.

청구항 22.

제 21 항에 있어서,
액정셀이 VA 모드의 액정셀인 것을 특징으로 하는 액정표시장치.

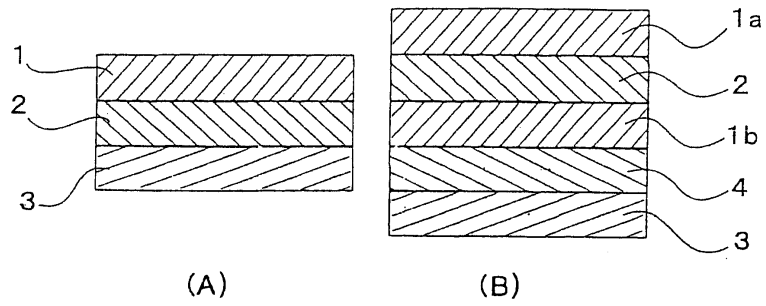
청구항 23.

제 21 항에 있어서,

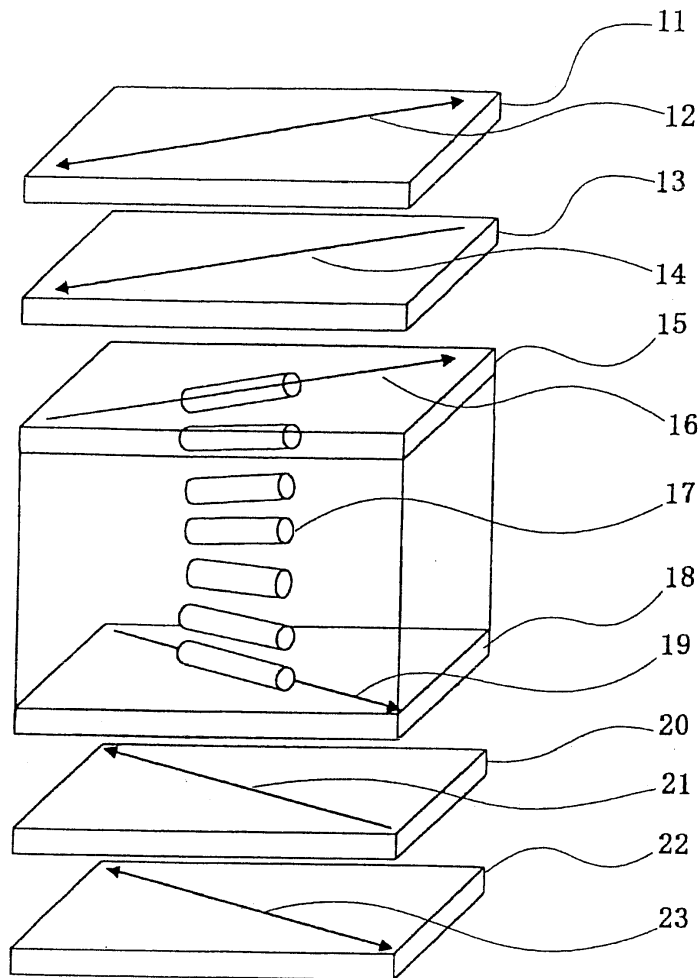
액정셀이 IPS 모드의 액정셀인 것을 특징으로 하는 액정표시장치.

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	酰化纤维素膜，偏振片和液晶显示器		
公开(公告)号	KR1020050043644A	公开(公告)日	2005-05-11
申请号	KR1020040088582	申请日	2004-11-03
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	FUKAGAWA NOBUTAKA		
发明人	FUKAGAWA,NOBUTAKA		
IPC分类号	G02F1/1335 G02B5/30 C08J5/18 C08L1/12		
代理人(译)	韩国专利公司		
优先权	2003377375 2003-11-06 JP		
其他公开文献	KR101158379B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(对象) 光学各向异性小。热量和湿度对光学性能的影响为液晶显示器提供了高广视角显示质量，它采用小纤维素酰化膜：偏光板保护膜，加工质量优良，耐久性无表面偏振片制造中的类型故障，以及性能变化：和将该保护膜用于液晶显示器的偏振片。(解决问题的手段) 其中纤维素酰化物膜的绝对值与Rth的Rth之差为25°C10%RH小于25nm，和25°C 80%RH为40nm或更小。酰化纤维素膜，偏振片和液晶显示器。

