



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0086480
 (43) 공개일자 2008년09월25일

(51) Int. Cl.
G02F 1/13363 (2006.01) *B32B 3/20* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7016124
 (22) 출원일자 2008년07월01일
 심사청구일자 없음
 번역문제출일자 2008년07월01일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2006/324391
 국제출원일자 2006년11월30일
 (87) 국제공개번호 WO 2007/064029
 국제공개일자 2007년06월07일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2005-00348975 2005년12월02일 일본(JP)
 (뒷면에 계속)

(71) 출원인
후지필름 가부시킴가이샤
 일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고
 (72) 발명자
후쿠다 겐이치
 일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210 후지필름가부시킴가이샤 나이
다카하시 유타
 일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210 후지필름가부시킴가이샤 나이
가와니시 히로유키
 일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210 후지필름가부시킴가이샤 나이
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 광학 보상 필름, 편광판 및 액정 디스플레이 장치

(57) 요약

신규한 광학 보상 필름이 개시되며, 상기 필름은 적어도 제 1 광학 이방성층 및 제 2 광학 이방성층을 포함하고, 상기 제 1 광학 이방성층은 0 ~ 10 nm의 면내 리타레이션 및 -400 ~ -80 nm의 두께 방향 리타레이션을 가지고, 상기 제 2 광학 이방성층은 20 ~ 150 nm의 면내 리타레이션 및 100 ~ 300 nm의 두께 방향 리타레이션을 가지며, 그리고 상기 제 1 광학 이방성층 및 제 2 광학 이방성층 중 적어도 어느 하나는 폴리머 필름이다.

(30) 우선권주장

JP-P-2005-00366291 2005년12월20일 일본(JP)

JP-P-2005-00376503 2005년12월27일 일본(JP)

JP-P-2006-00021147 2006년01월30일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

적어도 제 1 광학 이방성층 및 제 2 광학 이방성층을 포함하는 광학 보상 필름으로서,
 상기 제 1 광학 이방성층은 0 ~ 10 nm의 면내 리타레이션 및 -400 ~ -80 nm의 두께 방향 리타레이션을 가지고,
 상기 제 2 광학 이방성층은 20 ~ 150 nm의 면내 리타레이션 및 100 ~ 300 nm의 두께 방향 리타레이션을 가지며,
 그리고
 상기 제 1 광학 이방성층 및 상기 제 2 광학 이방성층 중 적어도 어느 하나는 폴리머 필름인, 광학 보상 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 제 2 광학 이방성층은 적어도 하나의 셀룰로오스 아실레이트를 포함하는 셀룰로오스 아실레이트 필름이고,
 상기 셀룰로오스 아실레이트는 셀룰로오스의 수산기를 아세틸기 및 3개 이상의 탄소 원자를 가지는 아실기로 치환하여 획득된 셀룰로오스의 혼합 지방산 에스테르이며, 그리고
 아세틸기에 의한 치환도 A 및 3개 이상의 탄소 원자를 가지는 아실기에 의한 치환도 B는 아래 식 (I) 및 식 (II):

식 (I) : $2.0 \leq A+B \leq 3.0$

식 (II) : $0 < B$

를 만족하는, 광학 보상 필름.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
 상기 3개 이상의 탄소 원자를 가지는 아실기는 부타노일기 또는 프로피오닐기인, 광학 보상 필름.

청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,
 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름은 상기 3개 이상의 탄소 원자를 가지는 아실기에 의한 치환도가 0.6 ~ 1.0 인, 광학 보상 필름.

청구항 5

제 2 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름은 일축 횡연신, 일축 종연신, 동시 이축 연신 또는 순차 이축 연신에 의해 연신된 일축 또는 이축 필름인, 광학 보상 필름.

청구항 6

제 2 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름의 어느 일 표면 또는 양 표면이 비누화 처리되는, 광학 보상 필름.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
 상기 제 2 광학 이방성층은 시클릭 폴리올레핀 필름인, 광학 보상 필름.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

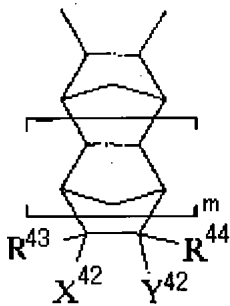
상기 시클릭 폴리올레핀 필름은 일축 횡연신, 일축 종연신, 동시 이축 연신 또는 순차 이축 연신에 의해 연신된 일축 또는 이축 필름인, 광학 보상 필름.

청구항 9

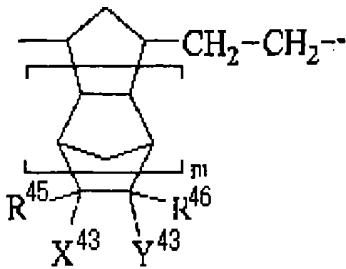
제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 시클릭 폴리올레핀 필름은 아래 식 (V) 로 표현되는 적어도 하나의 반복 단위를 포함하는 적어도 하나의 첨가 폴리머, 또는 아래 식 (VI) 로 표현되는 적어도 하나의 반복 단위를 포함하는 적어도 하나의 개환 폴리머를 포함하며,

식 (V)



식 (VI)



식 중, m은 0 ~ 4 의 정수이고; R⁴³ ~ R⁴⁶ 은 독립적으로 수소 원자 또는 C₁₋₁₀ 탄화수소기를 나타내며; X⁴², X⁴³, Y⁴² 및 Y⁴³ 은 독립적으로 수소 원자, C₁₋₁₀ 탄화수소기, 할로젠 원자, 할로젠 치환 C₁₋₁₀ 탄화수소기, -(CH₂)_nCOOR⁵¹, -(CH₂)_nOCOR⁵², -(CH₂)_nNCO, -(CH₂)_nNO₂, -(CH₂)_nCN, -(CH₂)_nCONR^{53, 54}, -(CH₂)_nNR^{53, 54}, -(CH₂)_nOZ⁵¹, -(CH₂)_nW⁵¹, 또는 X⁴² 및 Y⁴² 로 구성되거나 X⁴³ 및 Y⁴³ 으로 구성되는 -(CO)₂O 또는 -(CO)₂ONR⁵⁵ 를 나타내고; R⁵¹, R⁵², R⁵³, R⁵⁴ 및 R⁵⁵ 는 독립적으로 수소 원자 또는 C₁₋₂₀ 탄화수소기를 나타내며; Z⁵¹은 탄화수소기 또는 할로젠 치환 탄화수소기를 나타내고; W⁵¹은 SiR⁵⁶_pD⁵¹_{3-p} (R⁵⁶은 C₁₋₁₀ 탄화수소기를 나타내고, D⁵¹은 할로젠 원자-OCOR⁵⁶ 또는 OR⁵⁶을 나타내며, 그리고 p는 0 ~ 3 의 정수임) 를 나타내며; 그리고 n은 0 ~ 10 의 정수인, 광학 보상 필름.

청구항 10

제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 시클릭 폴리올레핀 필름은, 에스테르기를 가지는 적어도 하나의 시클릭 올레핀 모노머를 포함하는 중합성 조성물을 중합하여 획득된, 측쇄에 에스테르기를 가지는 적어도 하나의 시클릭 폴리올레핀을 포함하는, 광학 보상 필름.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 시클릭 폴리올레핀 필름의 어느 일 표면 또는 양 표면이 비누화 처리되는, 광학 보상 필름.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 광학 이방성층 및 상기 제 2 광학 이방성층 사이에 적어도 하나의 접착제층이 배치되는, 광학 보상 필름.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 광학 이방성층은 적어도 하나의 봉상 액정 화합물을 포함하는 조성물로 형성되고, 상기 봉상 액정 화합물의 분자는 실질적으로 호메오토프릭 배향 상태로 고정되는, 광학 보상 필름.

청구항 14

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 광학 이방성층은 호메오토프릭 배향 상태로 고정된 봉상 액정 분자를 포함하고, 그리고 상기 층 평면의 법선으로부터 40° 회전된 방향으로 측정되는 상기 제 1 광학 이방성층의 리타레이션은 아래 관계식을 만족하고;

$$1 \leq \text{Re}(40)_{450} / \text{Re}(40)_{550} \leq 1.07$$

식 중, $\text{Re}(40)_{450}$ 및 $\text{Re}(40)_{550}$ 은 각각 450nm 및 550nm에서의 상기 법선으로부터 40° 회전된 방향으로 측정되는 리타레이션 값을 나타내는, 광학 보상 필름.

청구항 15

편광 필름 및 제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 기재된 광학 보상 필름을 포함하는, 편광판.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

실질적으로 광학 등방성인 접착제층 및/또는 실질적으로 광학 등방성인 투명 보호 필름만이 상기 광학 보상 필름 및 상기 편광 필름 사이에 배치되는, 편광판.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 투명 보호 필름은 셀룰로오스 아실레이트 또는 시클릭 폴리올레핀을 포함하는 필름이고, 그리고 0 ~ 10 nm의 면내 리타레이션 및 -20 ~ 20 nm의 두께 방향 리타레이션을 가지는, 편광판.

청구항 18

제 15 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 광학 이방성층, 상기 제 2 광학 이방성층, 및 상기 편광 필름이 이 순서대로 적층되고, 상기 제 2 광학 이방성층의 지상축 방향은 상기 편광 필름의 흡수축 방향에 실질적으로 수직인, 편광판.

청구항 19

제 15 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 2 광학 이방성층, 상기 제 1 광학 이방성층, 및 상기 편광 필름이 이 순서대로 적층되고, 상기 제 2 광

학 이방성층의 지상축 방향은 상기 편광 필름의 흡수축 방향에 실질적으로 평행인, 편광판.

청구항 20

한 쌍의 기관 및 상기 한 쌍의 기관 사이의 액정층을 포함하는 액정셀로서, 상기 액정층의 액정 분자는 암상태에서 상기 기관의 표면에 대해 실질적으로 평행 배향되는, 상기 액정셀;

제 18 항에 기재된 편광판으로서, 상기 한 쌍의 기관 중 일 기관으로부터 시인될 때 상기 제 1 광학 이방성층, 상기 제 2 광학 이방성층 및 상기 편광 필름이 이 순서대로 배열되고, 그리고 상기 암상태에서 상기 제 2 광학 이방성층의 지상축이 상기 액정 분자의 장축의 평균 방향에 대해 실질적으로 평행하도록, 상기 한 쌍의 기관 중 상기 일 기관의 외측에 배치되는, 상기 편광판; 및

상기 한 쌍의 기관 중 타 기관의 외측에 배치되는 제 2 편광 필름으로서, 상기 편광 필름들의 흡수축이 서로 직교하도록 배치되는, 상기 제 2 편광 필름을 포함하는, 액정 디스플레이 장치.

청구항 21

한 쌍의 기관 및 상기 한 쌍의 기관 사이의 액정층을 포함하는 액정셀로서, 상기 액정층의 액정 분자는 암상태에서 상기 기관의 표면에 대해 실질적으로 평행 배향되는, 상기 액정셀;

제 19 항에 기재된 편광판으로서, 상기 한 쌍의 기관 중 일 기관으로부터 시인될 때 상기 제 2 광학 이방성층, 상기 제 1 광학 이방성층 및 상기 편광 필름이 이 순서대로 배열되고, 그리고 상기 암상태에서 상기 제 2 광학 이방성층의 지상축이 상기 액정 분자의 장축의 평균 방향에 대해 실질적으로 직교하도록, 상기 한 쌍의 기관 중 상기 일 기관의 외측에 배치되는, 상기 편광판; 및

상기 한 쌍의 기관 중 타 기관의 외측에 배치되는 제 2 편광 필름으로서, 상기 편광 필름들의 흡수축이 서로 직교하도록 배치되는, 상기 제 2 편광 필름을 포함하는, 액정 디스플레이 장치.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 액정 디스플레이 장치의 기술 분야에 관한 것으로, 특히 면내 배향된 액정성 분자에 횡전계를 인가하여 디스플레이하게 하는 면내 스위칭 (IPS) 모드 및 FFS 모드를 채용하는 액정 디스플레이 장치에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 IPS 모드 등을 채용하는 액정 디스플레이 장치의 콘트라스트비의 개선에 기여할 수 있는 광학 보상 필름, 및 상기 광학 보상 필름을 사용하는 편광판에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 액정 디스플레이 장치로서, 네마틱 액정을 트위스트 배열로 포함하는 액정층을 포함하고, 2개의 직교 편광판 사이에 배치되며, 기관에 수직한 방향으로 전계가 인가되는 소위 TN 모드 타입의 것이 널리 사용된다. 이 모드는, 액정 분자가 암상태에서 기관으로부터 서 있기 때문에, 경사 방향 각도로 시인되는 경우 액정성 화합물의 복굴절로 인해 광 누설이 발생된다. 이 문제를 해결하기 위해서, 액정셀을 광학적으로 보상하여 광 누설을 방지하는 것을 목표로 하는, 하이브리드 배열의 액정성 화합물을 가지는 필름의 사용이 실용화되어 왔다. 하지만, 디스코틱 액정성 화합물이 그러한 필름을 제조하기 위해 사용될지라도 아무런 문제없이 액정셀의 완전한 광학 보상을 성취하는 것은 매우 어렵고, 여전히 화면 저부에서의 계조 반전의 억제가 불완전한 문제가 남아 있다.
- <3> 이러한 문제를 해결하기 위해서, 액정에 횡전계를 인가하는 소위 IPS 모드 및 FFS 모드를 채용하는 액정 디스플레이 장치, 및 패널에 형성된 돌기부 또는 슬릿 진극에 의해 구획되어 음의 유전 이방성 수직 배향된 액정을 포함하는 수직 배향 (VA) 모드를 채용하는 액정 디스플레이 장치가 제안되어 왔고 실용화되어 왔다. 이들 패널은 모니터 용도뿐만 아니라 텔레비전 용도로도 발달되어 왔고, 그 결과 휘도가 크게 개선되었다. 이러한 경우, 이들 모드에 있어서 이전에 심각한 문제가 되지 않았던, 대각선 입사 방향의 경사 방향에 있어서 암상태에서의 작은 광 누설이 표시 품질 저하의 원인으로 명백해졌다.
- <4> 암상태에서의 시야각 특성 및 색조의 개선을 위한 하나의 방법으로서, 액정층과 편광판 사이에 복굴절 광학 보상 재료를 배치하는 것이 IPS 또는 FFS 모드를 채용하는 LCD에 시도되어 왔다. 예를 들어, 화이트 상태에서 의 착색 또는 경사 각도에서 시인되는 하프톤 상태가 서로 수직한 광축을 가지는 복굴절 매개체를 배치함으로써

써 감소될 수 있고, 이것은 액정층의 액정 분자가 기관 및 각각의 편광판 사이에서 경사지게 배향되는 경우 액정층의 위상차 증가 및 감소를 보상할 수 있다고 설명하는 개시물이 있다 (일본 공개 특허공보, 중중 "JPA"로 칭함, 평9-80424호 참조). 또한, 음의 고유 복굴절을 가지는 디스코틱 액정성 화합물 또는 스티렌계 폴리머로 구성되는 광학 보상 필름을 사용하는 방법 (JPA 평 10-54982, 평 11-202323호 및 평 9-292522호 참조); 양의 복굴절을 가지고 면내 배향된 광학축을 가지는 필름과 양의 복굴절을 가지고 필름의 법선 방향으로 배향된 광학축을 가지는 필름을 조합하여 획득한 광학 보상 필름을 사용하는 방법 (JPA 평 11-133408호 참조); 반과장의 위상차를 가지는 이축 광학 보상 필름을 사용하는 방법 (JPA 평 11-305217호 참조); 및 편광판의 보호 필름으로서 음의 위상차를 가지는 필름을 사용하고, 그리고 양의 위상차를 가지는 광학 보상층을 그 표면 상에 제공하는 시스템 (JPA 평 10-307291호 참조) 이 제안되어 왔다.

<5> JPA 제 2005-265889호에는, 면내 리타레이션 Re 및 1.5 ~ 7의 Nz를 가지는 연신된 셀룰로오스 아실레이트 필름으로 구성된 보상 필름, 및 그 위에 코팅되고 배향된 봉상 액정이 제공된 IPS 액정 디스플레이 장치가 개시되어 있다. IPS 액정 디스플레이 장치는 간단한 구조로써, 하나의 표시 품질인 시야각 특성을 성공적으로 개선한다.

발명의 상세한 설명

<6> 발명의 요약

<7> 액정 디스플레이 장치의 최근 보급 및 고온 고습의 여러 환경 하에서의 그 사용 기회의 확대에 따라, 광학 보상 필름의 광학 보상 기능이 이들 환경 하에서 결코 저하되지 않을 것에 대한 요구가 있다. 예를 들어, 상술된 일본 공개 특허공보 제 2005-265889호에 개시된 광학 보상 필름은 큰 Re 리타레이션 값 및 큰 Rth 리타레이션 값을 가지는 셀룰로오스 아실레이트 필름을 채용하나, Re 값 및 Rth 값은 온도 및 습도에 따라 변할 수 있어, 결국 광학 보상 능력을 저하시킬 수도 있다. 고습하에서의 필름 사용은 치수 변화를 유도하고 광학 보상 능력을 저하시킨다.

<8> 따라서, 이 경우, 광학 보상 능력에 있어서 환경적으로 유도된 변화를 덜 야기시키고, 그리고 우수하고 비싸지 않으며 얇은 필름의 발전에 대한 요구가 커진다.

<9> 본 발명자의 연구는, 필름이 고온 고습 등의 각종 조건 하에서 사용되는 경우, 이축 셀룰로오스 아실레이트 필름과 같은 폴리머 필름 및 봉상 액정층 사이의 접착성을 유지하는 것이 어렵다는 것을 점차로 밝혀왔다.

<10> 한편, 액정 디스플레이 장치에 사용되는 편광판은, 보호 필름으로 셀룰로오스 트리아세테이트를 주로 포함하는 필름을, 요오드 또는 이색성 염료를 흡착시키고 폴리비닐 알코올 필름 상에 얼라인하여 획득된 편광판의 양면에 본딩함으로써 일반적으로 제조된다. 거칠기, 불연성, 광학 이방성 (낮은 리타레이션 값) 등이 우수한 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 아실레이트 필름이 상술된 편광판용 보호 필름으로서 널리 바람직하게 사용되어 왔으나, 보다 개선된 액정 디스플레이 장치의 표시 성능에 대한 최근 요구는 편광판용 보호 필름의 흡습성, 투습도, 내환경성 등에서의 개선을 더 요구한다.

<11> 시클릭 폴리올레핀은 셀룰로오스 아실레이트 필름과 비교하여 낮은 흡습성 및 낮은 투습도를 일반적으로 가진다. 시클릭 폴리올레핀 필름은 또한 온도 및 습도에 의해 야기되는 광학 특성의 작은 변화에 특징이 있다. 하지만, 이 필름은 액정 조성물을 경화함으로써 형성된 층과 작은 접착성만을 가진다는 점에서 문제가 있다.

<12> 따라서, 본 발명의 목적은 열악한 환경 하에서도 내구성이 우수하고, 습도와 같은 환경 변화에 기인한 광학 특성에서의 변동이 아주 작은 광학 보상 필름 및 편광판을 제공하여, IPS 타입 액정 디스플레이 장치의 시야각 특성의 개선에 기여하는 것이고; 그리고 고품질 액정 디스플레이 장치, 특히 콘트라스트에서의 시야각 의존 저하성 및 색조 변화가 아주 작고, 표시 성능의 온도/습도 의존성이 아주 작은 IPS 모드 액정 디스플레이 장치를 제공하는 것이다.

<13> 일 양태에 있어서, 본 발명은 적어도 제 1 광학 이방성층 및 제 2 광학 이방성층을 포함하는 광학 보상 필름을 제공하며, 제 1 광학 이방성층은 0 ~ 10 nm의 면내 리타레이션 및 -400 ~ -80 nm의 두께 방향 리타레이션을 가지고, 제 2 광학 이방성층은 20 ~ 150 nm의 면내 리타레이션 및 100 ~ 300 nm의 두께 방향 리타레이션을 가지며, 제 1 광학 이방성층 및 제 2 광학 이방성층 중 적어도 어느 하나는 폴리머 필름이다.

<14> 본 발명의 실시형태로서, 제 2 광학 이방성층이 적어도 하나의 셀룰로오스 아실레이트를 포함하는 셀룰로오스 아실레이트 필름이고, 셀룰로오스 아실레이트는 셀룰로오스의 수산기를 아세틸기 및 3개 이상의 탄소 원자를 가

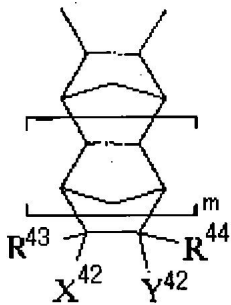
지는 아실기로 치환하여 획득된 셀룰로오스의 혼합 지방산 에스테르이며, 그리고 아세틸기에 의한 치환도 A 및 3개 이상의 탄소 원자를 가지는 아실기에 의한 치환도 B는 아래 식 (I) 및 식 (II) 를 만족하는, 광학 보상 필름이 제공된다.

<15> 식 (I) : $2.0 \leq A+B \leq 3.0$

<16> 식 (II) : $0 < B$

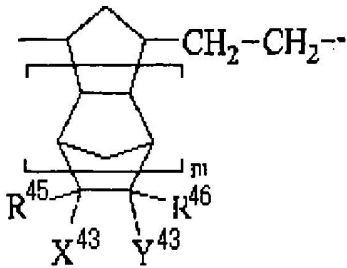
<17> 또 다른 실시형태로서, 제 2 광학 이방성층이 시클릭 폴리올레핀 필름인 광학 보상 필름이 제공된다. 시클릭 폴리올레핀 필름은 아래 식 (V) 로 표현되는 적어도 하나의 반복 단위를 포함하는 적어도 하나의 첨가 폴리머, 또는 아래 식 (VI) 로 표현되는 적어도 하나의 반복 단위를 포함하는 적어도 하나의 개환 폴리머를 포함할 수 있다.

<18> 식 (V)



<19>

<20> 식 (VI)



<21>

<22> 식 중, m은 0 ~ 4 의 정수이고; R⁴³ ~ R⁴⁶ 은 독립적으로 수소 원자 또는 C₁₋₁₀ 탄화수소기를 나타내며; X⁴², X⁴³, Y⁴² 및 Y⁴³ 은 독립적으로 수소 원자, C₁₋₁₀ 탄화수소기, 할로젠 원자, 할로젠 치환 C₁₋₁₀ 탄화수소기, -(CH₂)_nCOOR⁵¹, -(CH₂)_nOCOR⁵², -(CH₂)_nNCO, -(CH₂)_nNO₂, -(CH₂)_nCN, -(CH₂)_nCONR^{53, 54}, -(CH₂)_nNR^{53, 54}, -(CH₂)_nOZ⁵¹, -(CH₂)_nW⁵¹, 또는 X⁴² 및 Y⁴² 로 구성되거나 X⁴³ 및 Y⁴³ 으로 구성되는 -(CO)₂O 또는 -(CO)₂ONR⁵⁵ 를 나타내고; R⁵¹, R⁵², R⁵³, R⁵⁴ 및 R⁵⁵ 는 독립적으로 수소 원자 또는 C₁₋₂₀ 탄화수소기를 나타내며; Z⁵¹은 탄화수소기 또는 할로젠 치환 탄화수소기를 나타내고; W⁵¹은 SiR⁵⁶_pD⁵¹_{3-p} (R⁵⁶은 C₁₋₁₀ 탄화수소기를 나타내고, D⁵¹은 할로젠 원자-OCOR⁵⁶ 또는 OR⁵⁶을 나타내며, 그리고 p는 0 ~ 3 의 정수임) 를 나타내며; 그리고 n은 0 ~ 10 의 정수이다.

<23> 시클릭 폴리올레핀 필름은 에스테르기를 가지는 적어도 하나의 시클릭 올레핀 모노머를 포함하는 중합성 조성물을 중합하여 획득된, 측쇄에 에스테르기를 가지는 적어도 하나의 시클릭 폴리올레핀을 포함할 수 있다.

<24> 본 발명에 의하면, 제 2 광학 이방성층은 일축 횡연신, 일축 종연신, 동시 이축 연신 또는 순차 이축 연신에 의해 연신된 필름일 수 있다.

<25> 본 발명에 의하면, 제 1 광학 이방성층 및 제 2 광학 이방성층 사이에 적어도 하나의 접착제층을 배치하는 것이 바람직하다.

- <26> 본 발명의 실시형태로서, 제 1 광학 이방성층이 적어도 하나의 보상 액정 화합물을 포함하는 조성물로 형성되고, 상기 보상 액정 화합물의 분자가 호메옴트로픽 배향 상태로 실질적으로 고정되는 광학 보상 필름이 제공되고; 제 1 광학 이방성층이 호메옴트로픽 배향 상태로 고정된 보상 액정 분자를 포함하고, 그리고 층 평면의 법선으로부터 40° 회전된 방향으로 측정되는 제 1 광학 이방성층의 리타레이션이 아래 관계식을 만족하는 광학 보상 필름이 제공된다.
- <27> $1 \leq \text{Re}(40)_{450} / \text{Re}(40)_{550} \leq 1.07$
- <28> 식 중, $\text{Re}(40)_{450}$ 및 $\text{Re}(40)_{550}$ 은 각각 450nm 및 550nm에서 상기 법선으로부터 40° 회전된 방향으로 측정되는 리타레이션 값을 나타낸다.
- <29> 또 다른 양태에 있어서, 본 발명은 본 발명의 광학 보상 필름 및 편광 필름을 포함한다.
- <30> 본 발명의 실시형태로서, 실질적으로 광학 등방성인 접착제층 및/또는 실질적으로 광학 등방성인 보호 필름만이 광학 보상 필름 및 편광 필름 사이에 배치되는 편광판이 제공되고; 그 편광판에 있어서, 투명 보호 필름은 셀룰로오스 아실레이트 또는 시클릭 폴리올레핀을 포함하는 필름이고, 그리고 0 ~ 10 nm의 면내 리타레이션 및 -20 ~ 20 nm의 두께 방향 리타레이션을 가지고; 그 편광판은 제 1 광학 이방성층, 제 2 광학 이방성층, 및 편광 필름이 이 순서대로 적층된 것을 포함하고, 제 2 광학 이방성층의 지상축 방향은 편광 필름의 흡수축 방향에 실질적으로 수직이며; 그리고 그 편광판은 제 2 광학 이방성층, 제 1 광학 이방성층, 및 편광 필름이 이 순서대로 적층된 것을 포함하고, 제 2 광학 이방성층의 지상축 방향은 편광 필름의 흡수축 방향에 실질적으로 평행이다.
- <31> 또 다른 양태에 있어서, 본 발명은 또한,
- <32> 한 쌍의 기관 및 그 한 쌍의 기관 사이의 액정층을 포함하는 액정셀로서, 그 액정층의 액정 분자는 암상태에서 그 기관 표면에 대해 실질적으로 평행 배향되는 상기 액정셀;
- <33> 본 발명의 편광판으로서, 한 쌍의 기관 중 일 기관으로부터 시인될 때 제 1 광학 이방성층, 제 2 광학 이방성층 및 편광 필름이 이 순서대로 배열되고, 그리고 암상태에서 제 2 광학 이방성층의 지상축이 액정 분자의 장축의 평균 방향에 대해 실질적으로 평행하도록 한 쌍의 기관 중 일 기관의 외측에 배치되는, 상기 편광판; 및
- <34> 편광 필름들의 흡수축들이 서로 직교하도록 한 쌍의 기관 중 타 기관의 외측에 배치되는 제 2 편광 필름을 포함하는, 액정 디스플레이 장치 및
- <35> 한 쌍의 기관 및 한 쌍의 기관 사이의 액정층을 포함하는 액정셀로서, 그 액정층의 액정 분자는 암상태에서 그 기관 표면에 대해 실질적으로 평행 배향되는, 상기 액정셀;
- <36> 본 발명의 편광판으로서, 한 쌍의 기관 중 일 기관으로부터 시인될 때 제 2 광학 이방성층, 제 1 광학 이방성층 및 편광 필름이 이 순서대로 배열되고, 그리고 암상태에서 제 2 광학 이방성층의 지상축이 액정 분자의 장축의 평균 방향에 대해 실질적으로 직교하도록 한 쌍의 기관 중 일 기관의 외측에 배치되는, 상기 편광판; 및
- <37> 편광 필름들의 흡수축들이 서로 직교하도록 한 쌍의 기관 중 타 기관의 외측에 배치된 제 2 편광 필름을 포함하는, 액정 디스플레이 장치를 제공한다.
- <38> **본 발명의 바람직한 실시형태**
- <39> 본 발명을 상세히 설명한다.
- <40> 이 설명에서, 용어 "... 내지 ..." 는 그 전후에 기재된 하한값 및 상한값을 포함하는 범위를 의미하는 것으로 사용됨에 유의한다.
- <41> 이 설명에서, 용어 "(메타)아크릴레이트"는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 양자 또는 어느 하나를 의미함에 유의한다. 용어 "(메타)아크릴산"은 용어 "(메타)아크릴레이트"와 마찬가지로 아크릴산 및/또는 메타크릴산 양자 또는 어느 하나를 의미한다.
- <42> 설명에서, 용어 "평행" 또는 "직교"는 정확한 각도에 대해 $\pm 10^\circ$ 미만인 범위 내를 의미한다. 정확한 각도로부터의 오차는 바람직하게 $\pm 5^\circ$ 미만이고, 보다 바람직하게 $\pm 2^\circ$ 미만이다. 용어 "실질적으로 호메옴트로픽"은 정확한 각도에 대해서 $\pm 20^\circ$ 미만인 범위 내를 의미한다. 정확한 각도로부터의 오차는 바람직하게 $\pm 15^\circ$ 미만이고, 보다 바람직하게 $\pm 10^\circ$ 미만이다. 또한, 용어 "지상축"은 굴절률이 최대값이 되는 방향을 의미한다. 또한, 굴절률은 다른 구체적인 기재가 없는 한, 가시광 영역 내의 $\lambda=550\text{nm}$ 에서 측정된 값이다.

- <43> 설명에서, 용어 "편광판"은 구체적인 기재가 없는 한, 연속적인 웹 형태의 편광판, 및 액정 장치에 결합시키기 위한 크기로 절단된 편광판 양자에 대해 사용된다 (본 발명의 설명에서, "절단"은 "편칭", "컷아웃 (cutout)" 등을 포함함). 또한, 설명에서, 용어 "편광 필름" 및 "편광판"은 상이한 의미로 사용되고, "편광판"은 "편광 필름"의 적어도 일측에 편광 필름 보호용 투명 보호필름을 구비한 라미네이트 부재를 의미한다.
- <44> 설명에서, $Re(\lambda)$ 및 $Rth(\lambda)$ 는 각각 파장 λ 에서의 면내 리타레이션 및 두께 방향 리타레이션을 의미한다. $Re(\lambda)$ 는 필름 면에 수직인 방향에서 파장 λ nm의 입사광에 대해 KOBRA-21ADH (Oji Scientific Instruments 제조) 를 사용하여 측정된다. $Rth(\lambda)$ 는 3개의 리타레이션 값과 필름의 입력된 두께값 및 평균 굴절률의 가정값에 기초하여 KOBRA-21ADH를 사용하여 계산하는데, 리타레이션 값 중 첫번째는 상기에서 획득된 $Re(\lambda)$ 이고, 그 두번째는 경사축 (회전축) 으로서 KOBRA 21ADH에 의해 결정된 면내 지상축 주위에서 필름 법선 방향에 대해 +40° 회전한 방향으로 파장 λ nm의 입사광에 대해 측정된 리타레이션이며, 그리고 그 세번째는 경사축 (회전축) 으로서 면내 지상축 주위에서 필름 법선 방향에 대해 -40° 회전한 방향으로 파장 λ nm의 입사광에 대해 측정된 리타레이션이다. 파장 λ 는 일반적으로 450 ~ 750nm 범위 내이다. 본 발명에 의하면, 파장 λ 는 589nm이다. 각종 재료의 평균 굴절률은 "폴리머 핸드북" (JOHN WILEY & SONS, INC) 및 카달로그와 같은 공개 문헌에 기재되어 있다. 그 값이 공지되지 않은 경우, 그 값은 아베 굴절계 등을 사용하여 측정될 수 있다. 주요 광학 필름의 평균 굴절률은 아래에 예시된다:
- <45> 셀룰로오스 아실레이트 (1.48), 시클로올레핀 폴리머 (1.52), 폴리카보네이트 (1.59), 폴리메틸 메타크릴레이트 (1.49) 및 폴리스티렌 (1.59).
- <46> 평균 굴절률의 가정값 및 두께값이 KOBRA 21ADH 에 입력되는 경우, n_x , n_y 및 n_z 가 계산된다. 그리고, $(n_x - n_z)/(n_x - n_y)$ 와 동일한 N_z 가 계산된 n_x , n_y 및 n_z 에 기초하여 계산된다.
- <47> [광학 보상 필름]
- <48> 본 발명은 0 ~ 10 nm의 면내 리타레이션 및 -400 ~ -80 nm의 두께 방향 리타레이션을 가지는 제 1 광학 이방성층과, 20 ~ 150 nm의 면내 리타레이션 및 100 ~ 300 nm의 두께 방향 리타레이션을 가지는 제 2 광학 이방성층을 포함하는 광학 보상 필름에 관한 것이다.
- <49> 이하, 본 발명에 의한 광학 보상 필름 등의 제조시 사용되는 재료의 예를 상세히 설명한다.
- <50> (제 1 광학 이방성층)
- <51> 본 발명의 광학 보상 필름은 0 ~ 10 nm의 면내 리타레이션 및 -400 ~ -80 nm의 두께 방향 리타레이션을 가지는 제 1 광학 이방성층을 포함한다. 그 층의 면내 리타레이션은 바람직하게 0 ~ 5 nm이고, 보다 바람직하게 0 ~ 3 nm이다. 그 층의 두께 방향 리타레이션은 바람직하게 -360 ~ -100 nm 이고, 보다 바람직하게 -320 ~ -120 nm 이다.
- <52> 제 1 광학 이방성층은 바람직하게 적어도 하나의 액정 화합물을 포함하는 조성물로 형성된다. 액정 화합물은 바람직하게 봉상 액정 화합물로부터 선택된다. 특히, 봉상 액정 화합물(들)을 사용하여 제조되는 제 1 광학 이방성층이 바람직하고, 여기서 봉상 액정 화합물(들)의 분자는 수직으로, 즉, 호메�트로픽 배향 상태로 배향된다. 제 1 광학 이방성층에 있어서, 액정 분자는 바람직하게 배향 상태로 고정되고, 보다 바람직하게 호메�트로픽 배향 상태로 고정된다. 설명에서, 임의의 봉상 액정 화합물에 대해 사용되는 용어 "호메�트로픽 배향" 은, 봉상 액정성 화합물의 분자의 방향자가 그 층 평면에 실질적으로 수직하도록 봉상 액정성 화합물의 분자를 배향하는, 그러한 배향을 의미한다. 본 발명에 따라서, 층 평면 및 호메�트로픽 배향 상태의 봉상 분자의 방향자 사이에 형성된 각도는 70° ~ 90° 로 변한다. 그 각도는 바람직하게 80° ~ 90° 이고, 보다 바람직하게 85° ~ 90° 이다.
- <53> 본 발명의 효과를 발휘할 뿐만 아니라 경사각에서 관측시 발생하는 착색의 저감에 기여하기 위해서, 제 1 광학 이방성층은 법선으로부터 40° 회전된 방향에서 측정된 리타레이션이 아래 부등식 (1) 을 만족하는 파장 분산을 바람직하게 가진다. 아래 부등식 (2) 를 만족하는 것이 보다 바람직하고, 부등식 (3) 을 만족하는 것이 보다 더 바람직하다. 여기서 회전시 사용되는 축은 제 1 광학 이방성층에서 지상축이 검출될 수 있는 경우 지상축으로 정의되고, 지상축이 검출될 수 없는 경우 임의의 축으로 정의된다.
- <54> $1 \leq Re(40)_{450} / Re(40)_{550} \leq 1.07$ (1)
- <55> $1 \leq Re(40)_{450} / Re(40)_{550} \leq 1.05$ (2)

<56> $1 \leq \text{Re}(40)_{450} / \text{Re}(40)_{550} \leq 1.03$ (3)

<57> 식 중, Re_{450} 및 Re_{650} 은 각각 450nm 및 650nm에서 측정된 리타레이션 값을 나타낸다.

<58> 제 1 광학 이방성층의 형성시 사용되는 액정성 화합물의 예는 임의의 타입에 특별히 제한되지 않는다. 제 1 광학 이방성층은 저분자 액정성 화합물의 분자를 네마틱 배향 상태로 배향한 다음, 그것을 광 또는 열 가교 반응으로 고정시킴으로써 형성될 수 있다. 제 1 광학 이방성층은 폴리머 액정성 분자를 냉각 하에서 네마틱 배향 상태로 고정함으로써 또한 형성될 수 있다. 액정 화합물은, 층에 포함된 액정성 화합물의 분자가 제조 공정에서 중합 등에 의해 배향 상태로 종종 고정되어 액정성을 잃기 때문에, 광학 이방성층에서 결국 액정성을 발휘할 필요가 없음에 유의한다. 액정 화합물은 바람직하게 중합성 화합물로부터 선택된다. 중합성 액정성 화합물은 다관능 중합성 액정일 수 있거나, 또는 모노-관능 중합성 액정성 화합물일 수 있다.

<59> 제 1 광학 이방성층은 기관 (지지체) 상에 형성될 수 있다. 통상 필름으로 구성되는 제 2 광학 이방성층이 기관으로 사용될 수 있거나, 또는 제 1 광학 이방성층이 임시 기관 상에 제공될 수 있으며, 이후 편광 필름 또는 제 2 광학 이방성층 상에 전사되거나, 또는 광학 이방성 필름이 지지체로서 사용될 수 있다. 본 발명의 편광 필름 및 광학 보상 필름은 적층되어 편광판을 형성할 수 있으며, 액정 디스플레이 장치에 통상 포함될 수 있다.

<60> 제 1 광학 이방성층은 봉상 액정과 같은 적어도 하나의 액정 화합물을 포함하는 조성물을 사용하고, 필요하다면, 중합 개시제, 배향 제어제 및 다른 첨가제를 사용하여 제조될 수 있다.

<61> (봉상 액정 화합물)

<62> 본 발명에 따라서, 적어도 하나의 봉상 액정 화합물을 사용하여 광학 이방성층을 제조하는 것이 바람직하다. 위상차층으로 사용될 수 있는 봉상 액정 화합물의 바람직한 예는 아조메틴, 아족시, 시아노비페닐, 시아노페닐 에스테르, 벤조산 에스테르, 시클로헥산 카르복실산 페닐 에스테르, 시아노페닐시클로헥산, 시아노-치환 페닐피리미딘, 알콕시-치환 페닐피리미딘, 페닐 디옥산, 톨란 및 알케닐시클로헥실 벤조니트릴을 포함한다. 봉상 액정 화합물의 예는 액정 폴리머를 더 포함한다. 제 1 광학 이방성층을 형성하는 과정에서, 봉상 액정 화합물의 분자가 중합에 의해 배향 상태로 고정되는 것이 바람직하다. 따라서, 액정 화합물은 광, 전자 빔, 열 등의 조사에 의해 중합 반응 또는 가교 반응을 개시할 수 있는 모이어티 구조를 가지는 화합물로부터 선택되는 것이 바람직하다. 봉상 분자의 이러한 모이어티 구조의 수는 바람직하게 1 ~ 6이고, 보다 바람직하게 1 ~ 3 이다. 본 발명에 사용될 수 있는 중합성 봉상 액정 화합물의 예는 이에 제한되지 않지만, Makromol. Chem., Vol. 190, p.2255 (1989); Advanced Materials, vol. 5, p.107 (1993); 미국 특허 제 4683327호, 제 5622648호 및 제 5770107호; WO 95/22586, WO 95/24455, WO 97/00600, WO 98/23580, WO 98/52905, 및 JPA 평 1-272551호, 평 6-16616호, 평 7-110469호, 평 11-80081호, 제 2001-328973호, 제 2004-240188호, 제 2005-99236호, 제 2005-99237호, 제 2005-121827호, 제 2002-30042호에 개시된 것을 포함한다.

<63> (호메오토로픽 배향을 위한 보조제)

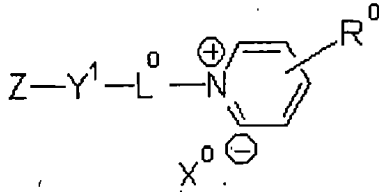
<64> 액정 분자를 호메오토로픽 배향 상태로 균일하게 배향하기 위해서, 배향층 계면 및 공기 계면의 양측에서의 액정 분자의 배향을 제어하는 것이 필요하다. 배향층 계면 측에서의 호메오토로픽 배향을 보조하기 위해서, 배향층 및/또는 광학 이방성층은 액정 분자를 그 배제된 체적 효과, 정전기 효과 또는 표면 에너지 효과로 호메오토로픽하게 배향할 수 있는 화합물을 포함하는 조성물로 형성될 수 있다. 공기 계면측에서의 호메오토로픽 배향을 추가하기 위해서, 광학 이방성층이 공기 계면 측에서 국부화할 수 있는 화합물을 포함하고, 액정 분자를 그 배제 부피 효과, 정전기 효과 또는 표면 에너지 효과로 호메오토로픽하게 배향하는 조성물로 형성될 수 있다. 이후 "배향층 계면측에서의 호메오토로픽 배향을 위한 보조제"로 불리는, 액정 분자를 배향층 계면측에서 호메오토로픽하게 보조할 수 있는 화합물의 바람직한 예는, 피리디늄 유도체를 포함한다. 이후 "공기 계면측에서의 호메오토로픽 배향을 위한 보조제"로 불리는, 액정 분자를 공기 계면측에서 호메오토로픽하게 보조할 수 있는 화합물의 바람직한 예는, 공기계면 측에서의 화합물의 국부화를 촉진하는 불소 지방족기 및 카르복실기 (-COOH), 술폰기 (-SO₃H), 포스포늄시기 {-OP(=O)(OH)₂} 및 그 염으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 친수성기를 가지는 화합물을 포함한다. 액정 조성물의 코팅 유체에 첨가되는, 이러한 화합물은 또한 유체의 코팅 특성을 개선하고 요철 ("mura"), 시싱 ("hajiki") 등의 발생을 저감하는데 기여할 수도 있다.

<65> 이하, 호메오토로픽 배향을 위한 보조제를 상세히 설명한다.

<66> (배향층 계면층에서의 호메오트로픽 배향을 위한 보조제)

<67> 본 발명에서 채용될 수 있는 배향층 계면층에서의 호메오트로픽 배향을 위한 보조제의 바람직한 예는 아래 식 (I) 로 표시되는 피리디늄 유도체, 피리디늄 염을 포함한다. 적어도 하나의 피리디늄 유도체를 디스코틱 액정 조성물에 첨가하면서, 디스코틱 액정 분자를 배향층-계면층에서 호메오트로픽하게 실질적으로 배향할 수 있다.

<68> 식 (I)



<69>

<70> 식 (I) 에서, L⁰는 이가 연결기를 나타내고, 바람직하게 알킬렌기 및 -O-, -S-, -CO-, -SO₂-, -NR^a- (여기서, R^a는 수소 원자 또는 C₁₋₅ 알킬기이다), 알케닐렌기, 알키닐렌기 또는 아릴렌기의 임의의 조합을 구성하는 기로부터 선택된다. 알킬렌기가 직쇄 또는 분지쇄 구조를 가질 수 있다.

<71> 식 (I) 에서, R⁰는 수소 원자, 비치환 아미노, 또는 적어도 하나의 C₁₋₂₀ 치환기를 가지는 치환 아미노기를 나타낸다. 치환 아미노기 중에서, 적어도 하나의 지방족기 아미노기를 가지는 치환 아미노기가 R⁰로서 바람직하다. 지방족기의 예는 알킬기, 치환 알킬기, 알케닐기, 치환 알케닐기, 알키닐기 및 치환 알키닐기를 포함한다. R⁰가 2차 아미노기인 경우, 2개의 지방족기는 서로 결합하여 합질소 헤테로환을 형성할 수 있다. 5원 또는 6원 헤테로환이 바람직하다. R⁰는 바람직하게 수소 원자, 비치환 아미노, 또는 적어도 하나의 C₂₋₁₂ 치환기를 가지는 치환 아미노기를 나타내고, 보다 바람직하게 수소 원자, 비치환 아미노, 또는 적어도 하나의 C₂₋₈ 치환기를 가지는 치환 아미노기를 나타낸다. R⁰가 아미노기인 경우, 피리디늄환의 4-위치는 바람직하게 R⁰로 치환된다.

<72> 식 (I) 에서, X⁰는 음이온이다. 음이온의 예는 불소 이온, 염소 이온, 브롬 이온 및 요오드 이온과 같은 할로겐화 이온; 메탄 술포네이트 이온, 트리플루오로메탄 술포네이트 이온, 메틸 술포네이트 이온, p-톨루엔 술포네이트 이온, p-클로로벤젠 술포네이트 이온, 1,3-벤젠 술포네이트 이온, 1,5-나프탈렌 디술포네이트 이온 및 2,6-나프탈렌 디술포네이트 이온과 같은 술포네이트 이온; 황산 이온, 탄산 이온, 질산 이온, 티오시아네이트 이온, 퍼클로레이트 이온, 테트라플루오로 보레이트 이온, 피크레이트 이온, 아세테이트 이온, 포르메이트 이온, 트리플루오로 아세테이트 이온, 헥사플루오로 포스페이트 이온과 같은 포스페이트 이온, 및 히드록시 이온을 포함한다. X⁰는 바람직하게 할로겐화 이온, 술포네이트 이온 또는 히드록시 이온을 나타낸다.

<73> 식 (I) 에서, Y¹은 부분 구조로서 5원환 또는 6원환을 가지는 C₁₋₃₀ 이가 연결기를 나타낸다. Y¹에 포함된 시클릭 부분 구조의 바람직한 예는 시클로헥실환, 아릴환 및 헤테로환을 포함한다. 아릴환의 예는 벤젠환, 인덴환, 나프탈렌환, 플루오린환, 페난트렌환, 안트라텐환, 비페닐환 및 피렌환을 포함한다. 벤젠, 비페닐 및 나프탈렌환이 바람직하다. 헤테로환에 포함된 원자의 바람직한 예는 질소 원자, 산소 원자, 황 원자를 포함한다. 헤테로환의 예는 푸란환, 티오펜환, 피롤환, 피롤린환, 피롤리진환, 옥사졸환, 이소옥사졸환, 티아졸환, 이소티아졸환, 이미다졸환, 이미다졸린환, 이미다졸리딘환, 피라졸환, 피라졸린환, 피라졸리딘환, 트리아졸환, 푸란잔환, 테트라졸환, 피란환, 디옥산환, 디티아존환, 티이네환 (thiylene ring), 피리딘환, 피페리딘환, 옥사진환, 모르폴린환, 티아진환, 피리다진환, 피리미딘환, 피라진환, 피페라진환, 및 트리아진환을 포함한다.

<74> 헤테로환은 바람직하게 6원환으로부터 선택된다. 식에서, Y¹, 부분 구조로서 5원환 또는 6원환을 가지는 C₁₋₃₀ 이가 연결기가 하나 이상의 치환기를 가질 수 있다.

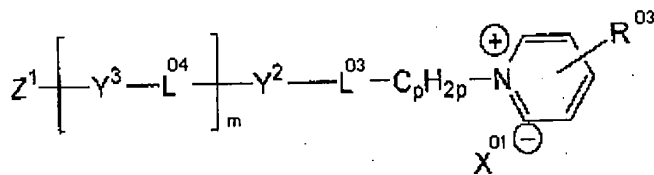
<75> 식 (I)에서, Z는 할로젠-치환 페닐, 니트로-치환 페닐, 시아노-치환 페닐, C₁₋₁₀ 알킬-치환 페닐, C₂₋₁₀ 알콕시-치

환 페닐, C₁₋₁₂ 알킬, C₂₋₂₀ 알킬닐, C₁₋₁₂ 알콕시, C₂₋₁₃ 알콕시카르보닐, C₇₋₂₆ 아릴옥시카르보닐 또는 C₇₋₂₆ 아릴카르보닐옥시를 나타내고; 바람직하게 시아노-치환 페닐, 할로젠-치환 페닐, C₁₋₁₀ 알킬-치환 페닐, C₂₋₁₀ 알콕시-치환 페닐, C₇₋₂₆ 아릴옥시카르보닐 또는 C₇₋₂₆ 아릴카르보닐옥시를 나타낸다.

<76> Z는 하나 이상의 치환기를 가질 수 있다. 치환기의 예는 불소, 염소, 브롬 및 요오드 원자와 같은 할로젠 원자; 시아노, 니트로, C₁₋₁₆ 알킬류, C₁₋₁₆ 알케닐류, C₁₋₁₆ 알킬닐류, C₁₋₁₆ 할로젠-치환 알킬류, C₁₋₁₆ 알콕시류, C₂₋₁₆ 아실류, C₁₋₁₆ 알킬티오류, C₂₋₁₆ 아실옥시류, C₂₋₁₆ 알콕시카르보닐류, 카르바모일, C₂₋₁₆ 알킬-치환 카르바모일류, 및 C₂₋₁₆ 아실아미노류를 포함한다.

<77> 본 발명에 사용되는 피리디늄 화합물은 바람직하게 아래 식 (Ia) 로부터 선택된다.

<78> 식 (Ia)



<79>

<80> 식 (Ia) 에서, L⁰³은 단일 결합, -O-, -O-CO-, -CO-O-, -C≡C-, -CH=CH-, -CH=N-, -N=CH-, -N=N-, -O-AL-O-, -O-AL-O-CO-, -O-AL-CO-O-, -CO-O-AL-O-, -CO-O-AL-O-CO-, -CO-O-AL-CO-O-, -O-CO-AL-O-, -O-CO-AL-O-CO- 또는 -O-CO-AL-CO-O- 를 나타내고, 여기서 AL은 C₁₋₁₀ 알킬렌기이다. L⁰³은 단일 결합, -O-, -O-AL-O-, -O-AL-O-CO-, -O-AL-CO-O-, -CO-O-AL-O-, -CO-O-AL-O-CO-, -CO-O-AL-CO-O-, -O-CO-AL-O-, -O-CO-AL-O-CO- 또는 -O-CO-AL-CO-O- 를 나타내고, 보다 바람직하게 단일 결합 또는 -O- 를 나타낸다.

<81> 식 (Ia) 에서, L⁰⁴는 단일 결합, -O-, O-CO-, -CO-O-, -C≡C-, -CH=CH-, -CH=N-, -N=CH- 또는 -N=N-을 나타낸다.

<82> 식 (Ia) 에서, R⁰³은 수소 원자, 비치환 아미노 또는 C₂₋₂₀ 알킬-치환 아미노를 나타낸다. R⁰³이 디알킬-치환 아미노인 경우, 2개의 알킬기가 서로 결합하여 함질소 헤테로환을 형성할 수 있다. 5원 또는 6원 헤테로환이 바람직하다. R⁰³은 바람직하게 수소 원자, 비치환 아미노 또는 C₂₋₁₂ 알킬-치환 아미노를 나타내고; 보다 바람직하게 수소 원자, 비치환 아미노 또는 C₂₋₈ 알킬-치환 아미노를 나타낸다. R⁰³이 비치환 아미노인 경우, 피리디늄환의 4-위치는 바람직하게 R⁰³으로 치환된다.

<83> 식 (Ia) 에서, Y² 및 Y³ 각각은 선택적으로 치환된 이가 6원환기를 나타낸다. 6원환의 예는 지방족환, 벤젠환과 같은 아릴환 및 헤테로환을 포함한다. 6원 지방족환의 예는 시클로hexan환, 시클로hexen환 및 시클로hexan 디엔환을 포함한다. 6원 헤테로환의 예는 피란환, 디옥산환, 디티아진환, 티이네환, 피리딘환, 피페리딘환, 옥사진환, 모르폴린환, 티아진환, 피리다진환, 피리미딘환, 피라진환, 피페라진환 및 트리아진환을 포함한다. 6원환은 다른 6원환 또는 5원환(들)으로 축합될 수 있다.

<84> 치환기의 예는 할로젠 원자, 시아노, C₁₋₁₂ 알킬류 및 C₁₋₁₂ 알콕시류를 포함한다. 알킬 또는 알콕시는 치환기로서 C₂₋₁₂ 아실 또는 C₂₋₁₂ 아실옥시를 가질 수 있다. 아실 및 아실옥시의 정의는 이후 설명된다.

<85> 식 (Ia) 에서, X⁰¹은 음이온이다. X⁰¹은 바람직하게 일가 음이온으로부터 선택된다. 음이온의 예는 불소 이온, 염소 이온, 브롬 이온 및 요오드 이온과 같은 할로젠화 이온; 및 메탄 술포네이트 이온, p-톨루엔 술포네이트 이온 및 벤젠 술포네이트 이온과 같은 술포네이트 이온을 포함한다.

<86> 식 (Ia) 에서, Z¹은 수소 원자, 시아노, C₁₋₁₂ 알킬 또는 C₁₋₁₂ 알콕시를 나타내고, 알킬 또는 알콕시는 치환기로서 C₂₋₁₂ 아실 또는 C₂₋₁₂ 아실옥시를 가질 수 있다.

<87> 식 (Ia) 에서, m은 1 또는 2이고, m이 2인 경우, 2개의 L⁰⁴ 및 2개의 Y³은 각각 동일하거나 상이할 수 있다.

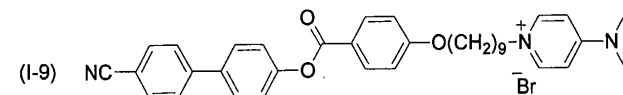
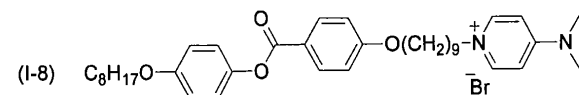
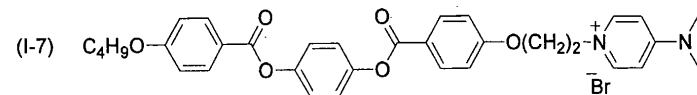
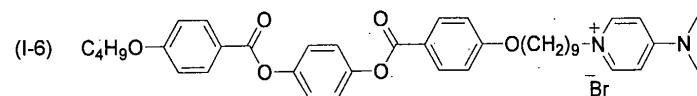
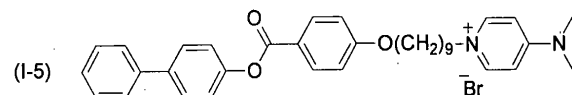
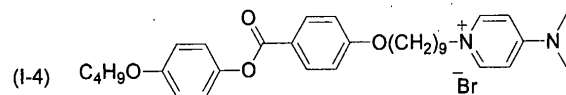
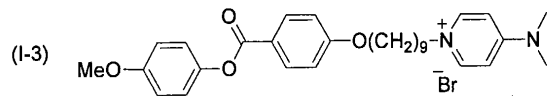
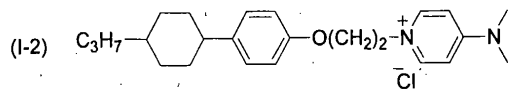
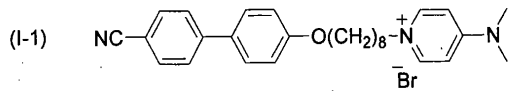
<88> m이 2인 경우, Z¹은 시아노, C₁₋₁₀ 알킬 또는 C₁₋₁₀ 알콕시를 나타내는 것이 바람직하다.

<89> m이 1인 경우, Z¹은 C₇₋₁₂ 알킬, C₇₋₁₂ 알콕시, C₇₋₁₂ 아실-치환 알킬, C₇₋₁₂ 아실옥시-치환 알킬 또는 C₇₋₁₂ 아실옥시-치환 알콕시를 나타내는 것이 바람직하다.

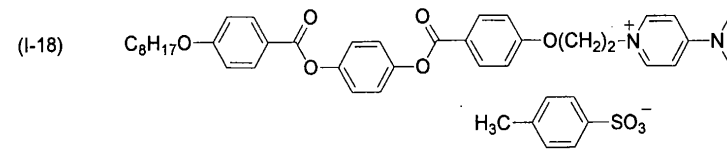
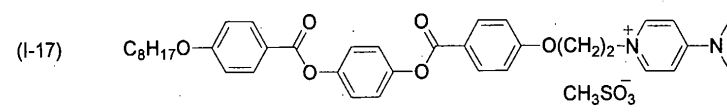
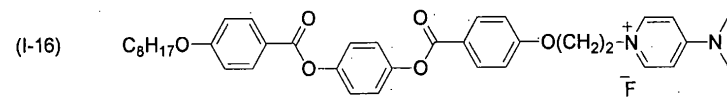
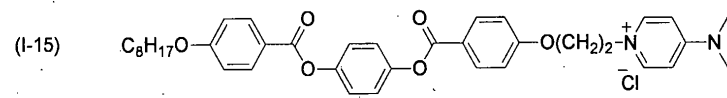
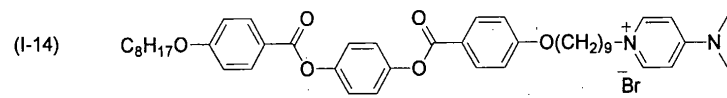
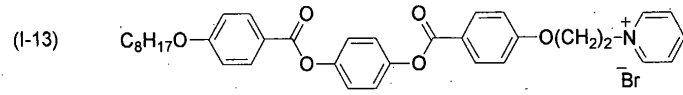
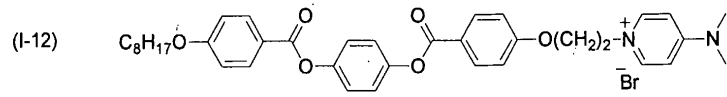
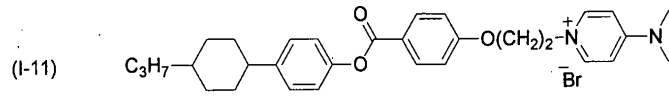
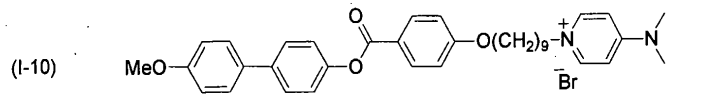
<90> 용어 "아실" 및 "아실옥시" 는 각각 -CO-R 및 "아실옥시" 로 표현되는 임의의 기에 대해 사용되고, 여기서 R은 알킬류, 치환 알킬류, 알케닐류, 치환 알케닐류, 알키닐류 및 치환 알키닐류와 같은 지방족기 또는 아릴류 또는 치환 아릴류와 같은 방향족기를 나타낸다. R은 바람직하게 지방족기를 나타내고, 보다 바람직하게 알킬 또는 알케닐을 나타낸다.

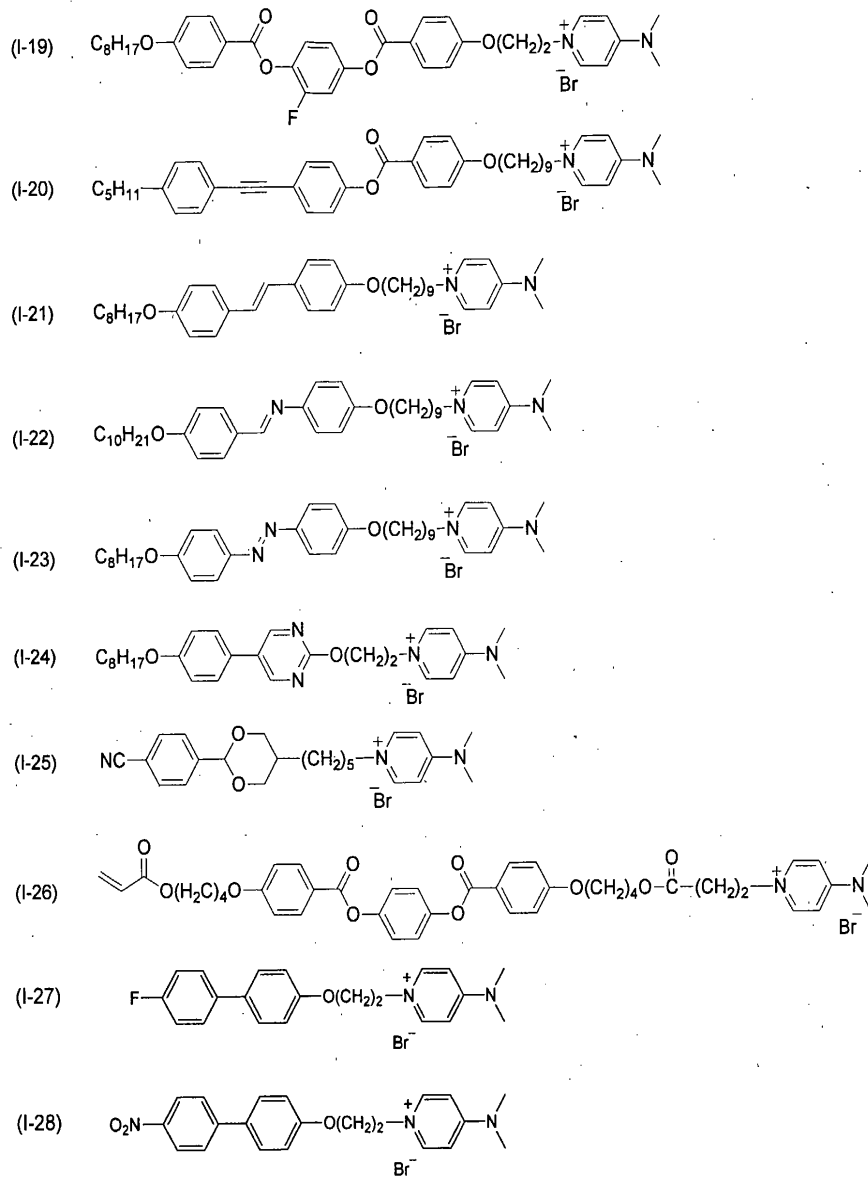
<91> 식 (Ia) 에서, p는 1 내지 10의 정수이다. C_pH_{2p} 기는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌을 의미한다. C_pH_{2p} 기는 바람직하게 선형 사슬 알킬렌이다. p는 바람직하게 1 또는 2이다.

<92> 식 (I) 및/또는 식 (Ia) 의 예는 아래에 나타낸 것을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 식에서, "Me"는 메틸을 나타낸다.

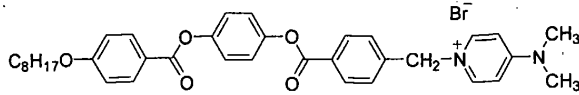


<93>

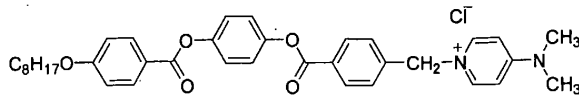




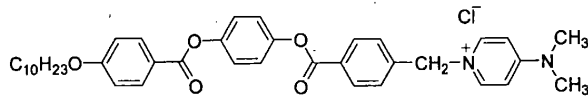
(I-29)



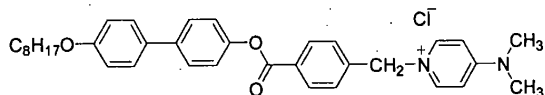
(I-30)



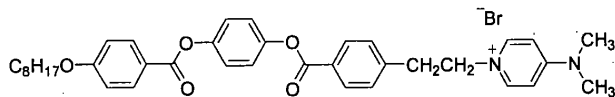
(I-31)



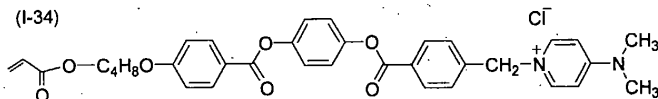
(I-32)



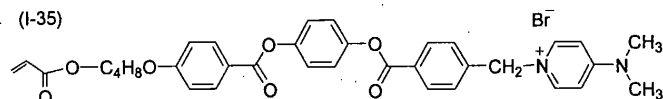
(I-33)



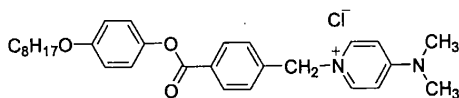
(I-34)



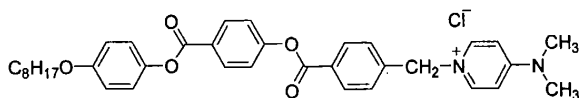
(I-35)



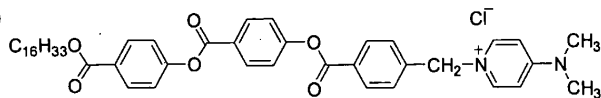
(I-36)



(I-37)



(I-38)



<96>

<97>

피리디늄 유도체는 일반적으로 피리딘환의 알킬화, Menshutkin 반응에 의해 제조된다.

<98>

액정 조성물의 피리디늄 유도체의 양은 그 적용에 따라 결정될 수 있다. 일반적으로 피리디늄 유도체의 바람직한 양은 액정 조성물 (조성물이 코팅 유체로서 제조된다면, 그것은 임의의 용매가 없는 조성물을 의미함)의 총 질량에 대해서 0.005 ~ 8질량%이고, 보다 바람직한 양은 0.01 ~ 5질량%이다.

<99>

(공기 계면층에서의 호메오트로픽 배향을 위한 보조제)

<100>

본 발명에서 사용할 수 있는 공기 계면층에서의 호메오트로픽 배향을 위한 보조제의 바람직한 예는 플루오로-지방족기, 및 카르복실기 (-COOH), 술폰기 (-SO₃H), 포스포놀기 {-OP(=O)(OH)₂} 및 그 염으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 친수성기를 가지는 플루오로 지방족 포함 폴리머를 포함하며, 이후 종종 "불소계 폴리머"로 불리며, 그리고 불소 포함 화합물은 식 (III) 으로 표현된다.

<101>

먼저, 불소계 폴리머를 상세히 설명한다.

<102>

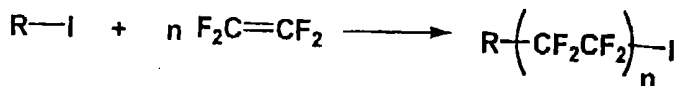
본 발명에서 사용될 수 있는 불소계 폴리머는 플루오로-지방족기, 및 카르복실기 (-COOH), 술폰기 (-SO₃H), 포

스포복시기 $\{-OP(=O)(OH)_2\}$ 및 그 염으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 친수성기를 가지는 폴리머로부터 선택된다. 불소계 폴리머는 폴리올레핀류, 폴리에스테르류, 폴리아미드류, 폴리이미드류, 폴리우레탄류, 폴리카르보네이트류, 폴리술폰류, 폴리에테르류, 폴리아세탈류, 폴리케톤류, 폴리페닐렌 옥사이드류, 폴리페닐렌 술폰류, 폴리아릴레이트류, 폴리테트라플루오로에틸렌류 (PTFE), 폴리비닐리덴-플로라이드류, 및 셀룰로오스 유도체로부터 선택될 수 있고, 이는 1968년에 Takayuki OHTSU 에 의해 저술되고 KAGAKU-DOJIN PUBLISHING CO., LTD. 에 의해 편집된 "개정판 폴리머 합성의 케미스트리"의 1-4 페이지에 기재된다.

<103> 불소계 폴리머는 측쇄에 플루오로-지방족기를 가진다. 플루오로-지방족기의 탄소 원자수는 바람직하게 1 ~ 12의 범위이고, 보다 바람직하게 6 ~ 10의 범위이다. 지방족기는 직쇄 또는 분지쇄 구조 또는 시클릭 구조를 가질 수 있다. 지방족기의 수소 원자의 불소 원자로의 치환도는 임의의 범위에 제한하지 않으며, 일반적으로 50% 이상이 바람직하고, 60% 이상이 보다 바람직하다. 플루오로-지방족기는 에스테르, 아마이드, 이미도, 우레탄, 에테르 또는 티오에테르 결합 또는 방향족환을 통해서 주쇄에 결합하는 측쇄에 포함된다.

<104> 불소계 폴리머에서 플루오로-지방족기는 종종 텔로머 방법으로 불리는 텔로머화 방법, 또는 종종 올리고머 방법으로 불리는 올리고머화 방법으로 제조되는 플루오로-지방족 화합물로부터 유도될 수 있다. 플루오라이드-지방족 화합물의 제조에는 1987년 CMC Publishing Co., Ltd. 에 의해 편집되고 ISHIKAWA NOBUO 에 의해 감수된 "플루오라이드 화합물의 합성 및 기능"의 117 ~ 118 페이지; 및 Milos Hudlicky 및 Attila E. Pavlath에 의해 편집된 "Chemistry of Organic Fluorine Compounds II", 모노그래프 187의 747 ~ 752 페이지 등에 기재되어 있다. 텔로머화 방법은 텔로젠으로서 사슬 이동 상수가 큰, 요오드와 같은 알킬할라이드의 존재시 테트라플루오로에틸렌과 같은 불소 포함 화합물을 라디칼 중합하여 텔로머를 제조하는 방법이다. 일 예가 스킴 1에 도시된다.

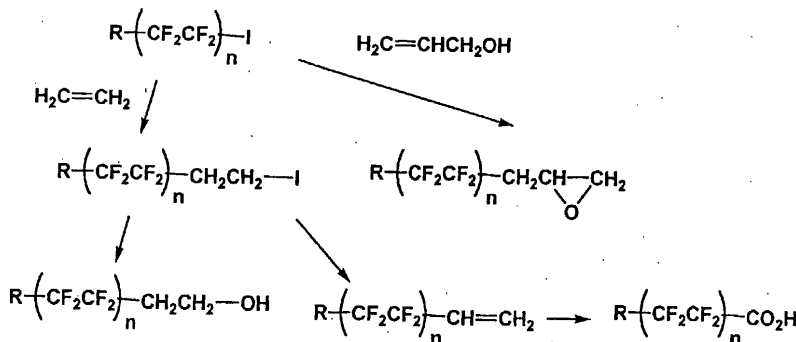
<105> 스킴 1



<106>

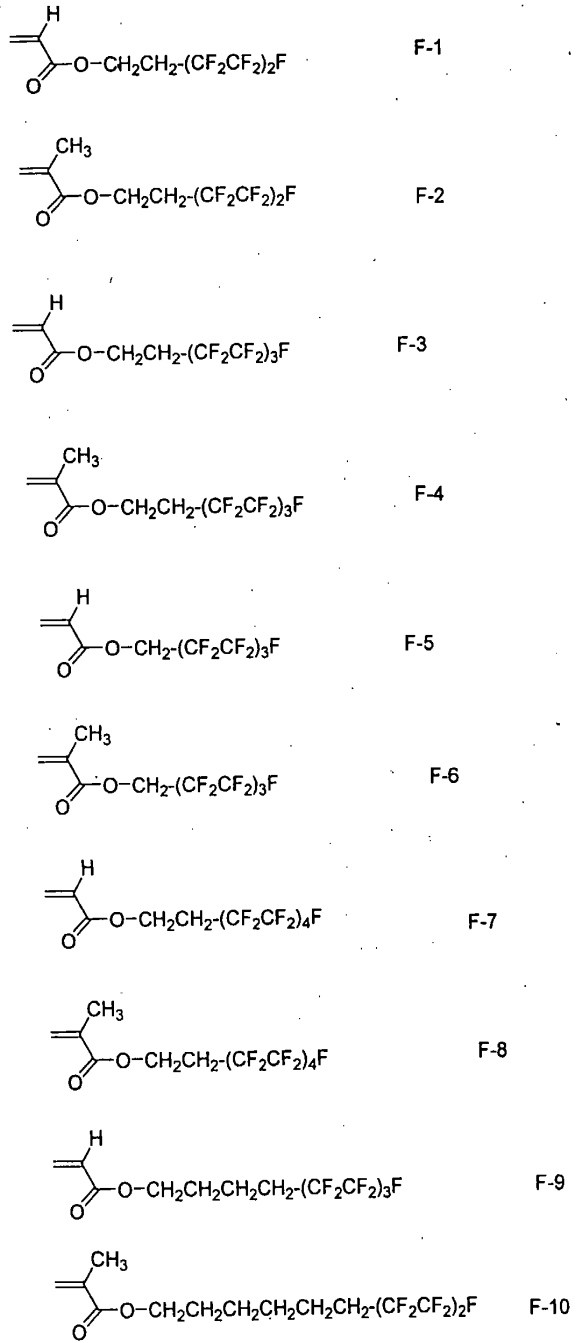
<107> 획득된 말단-불화된 텔로머는 일반적으로 스킴 2에 도시된 바와 같이 적절히 말단-변형되어 플루오로-지방족 화합물을 제공한다. 이들 화합물은, 필요하다면, 원하는 모노머 구조로 변환된 다음, 불소계 폴리머 제조시 사용된다. 스킴 2에서, n은 자연수를 나타낸다.

<108> 스킴 2

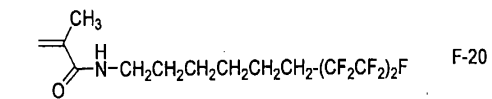
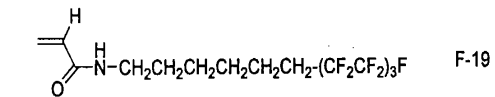
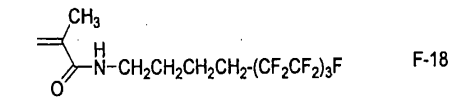
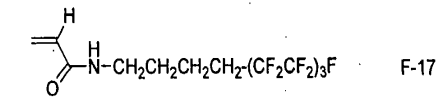
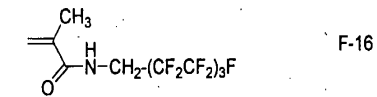
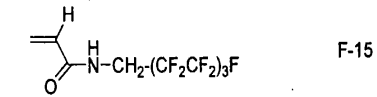
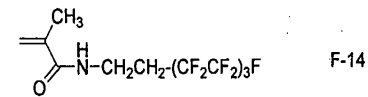
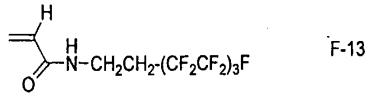
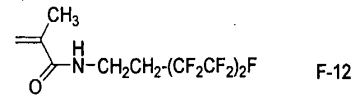
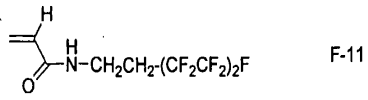


<109>

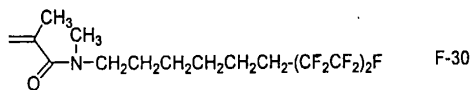
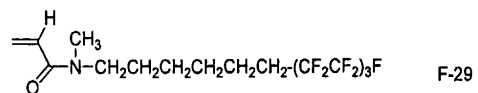
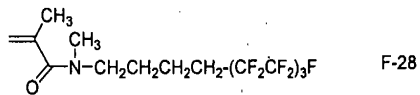
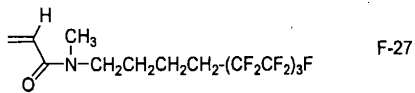
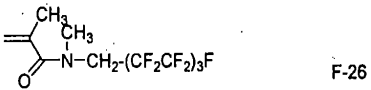
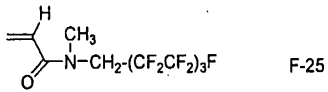
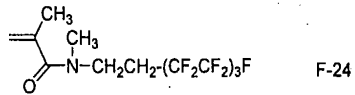
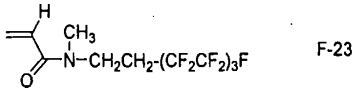
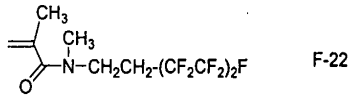
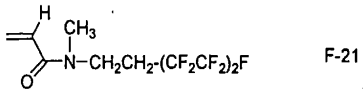
<110> 본 발명에 사용되는 불소계 폴리머 제조시 사용될 수 있는 모노머의 예는 아래에 도시된 것을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

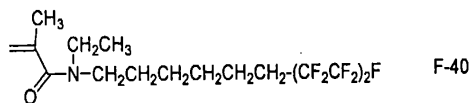
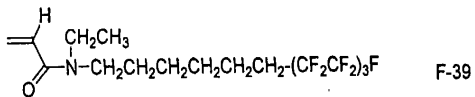
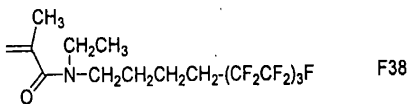
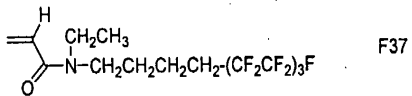
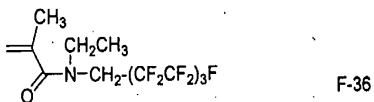
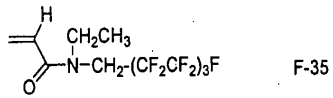
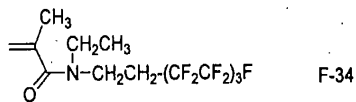
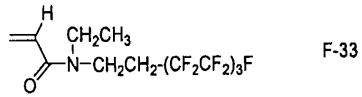
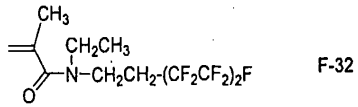
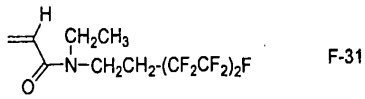


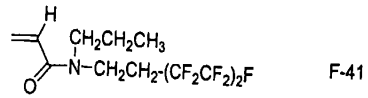
<111>



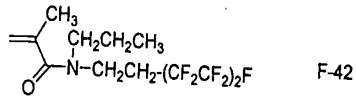
<112>



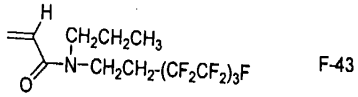




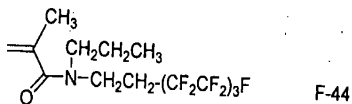
F-41



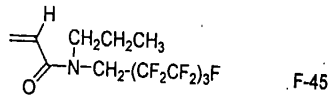
F-42



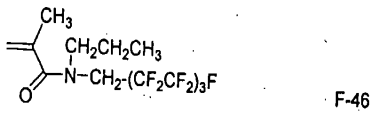
F-43



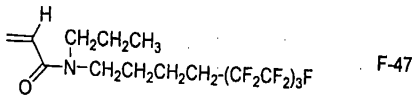
F-44



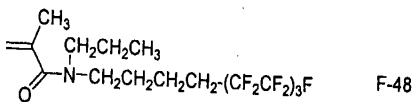
F-45



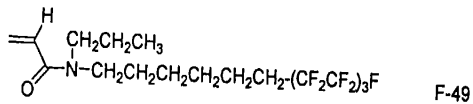
F-46



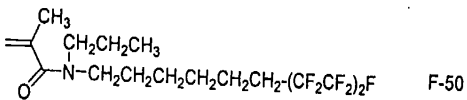
F-47



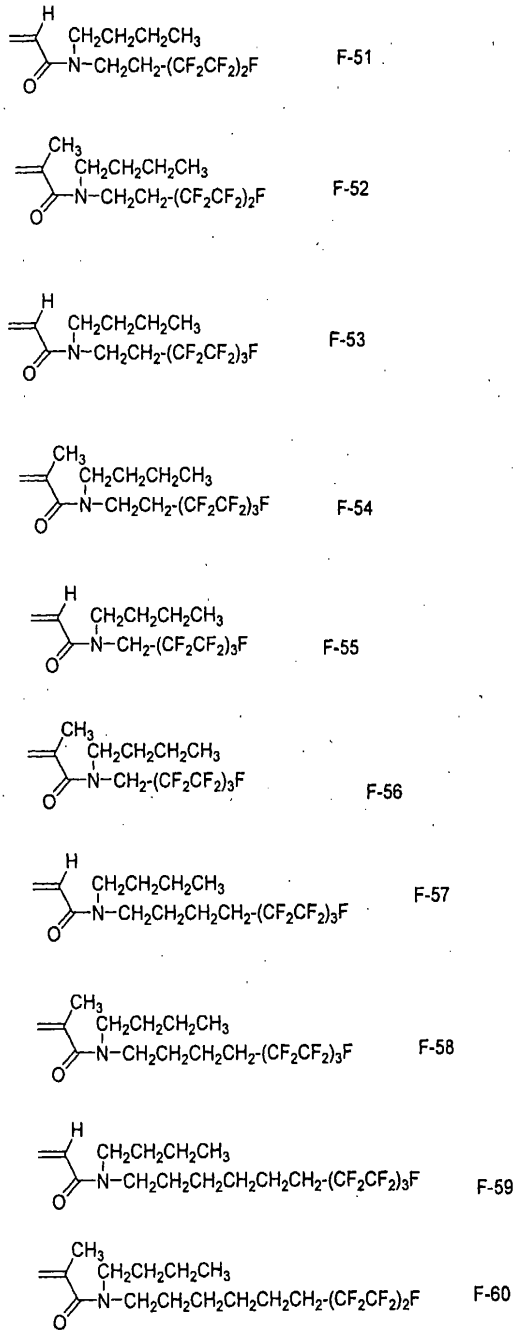
F-48

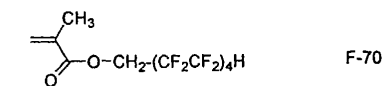
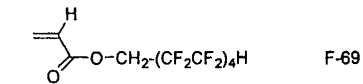
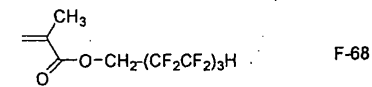
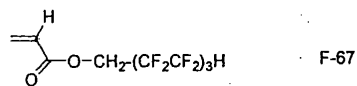
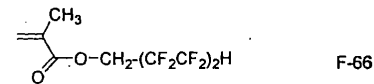
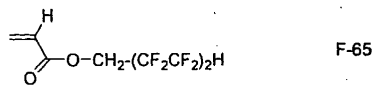
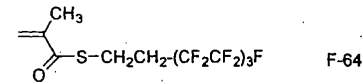
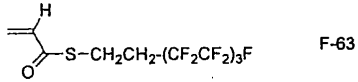
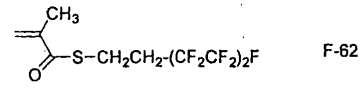
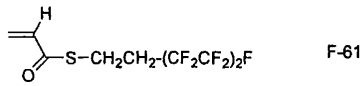


F-49



F-50

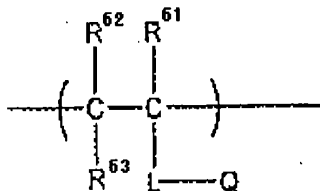




<117>

<118> 불소계 폴리머의 일 실시형태는 "불소계 모노머"로 불리는 플루오로 지방족기를 가지는 모노머로부터 유도된 반복 단위, 및 아래에 도시된 식 (II) 로 표현되는 친수성기를 가지는 반복 단위를 포함하는 코폴리머이다.

<119> 식 (II)



<120>

<121> 식 (II) 에서, R⁶¹, R⁶² 및 R⁶³ 은 각각 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

<122> 식 (II) 에서, Q는 카르복실기 (-COOH) 또는 그 염, 술폰기 (-SO₃H) 또는 그 염, 또는 포스포늄기 {-OP(=O)(OH)₂} 또는 그 염을 나타낸다.

<123> 식 (II) 에서, L은 아래에 도시된 연결기로부터 선택된 이가 연결기 또는 아래에 도시된 연결기로부터 2개 이상

선택된 것으로 이루어지는 이가 연결기를 나타낸다:

- <124> (연결기)
- <125> 단일 결합, $-O-$, $-CO-$, $-NR^b-$ (여기서 R^b 는 수소 원자, 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기를 나타냄), $-S-$, $-SO_2-$, $-P(=O)(OR^f)-$ (여기서 R^f 는 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기를 나타냄), 알킬렌기 및 아릴렌기.
- <126> 식 (II) 에서, R^{61} , R^{62} 및 R^{63} 은 각각 수소 원자 또는 아래에 도시된 치환기 그룹 I로부터 선택된 치환기를 나타낸다:
- <127> (치환기 그룹 I)
- <128> 메틸, 에틸, 이소프로필, tert-부틸, n-옥틸, n-데실, n-헥사데실, 시클로프로필, 시클로펜틸 또는 시클로헥실과 같은 알킬기 (바람직하게는 C_{1-20} , 보다 바람직하게는 C_{1-12} 및 보다 더 바람직하게는 C_{1-8} 알킬기); 비닐, 알릴, 2-부테닐 또는 3-펜테닐과 같은 알케닐기 (바람직하게는 C_{2-20} , 보다 바람직하게는 C_{2-12} 및 보다 더 바람직하게는 C_{2-8} 알케닐기); 프로파르길 또는 3-펜테닐과 같은 알키닐기 (바람직하게는 C_{2-20} , 보다 바람직하게는 C_{2-12} 및 보다 더 바람직하게는 C_{2-8} 알키닐기); 페닐, p-메틸페닐 또는 나프틸과 같은 아릴기 (바람직하게는 C_{6-30} , 보다 바람직하게는 C_{6-20} 및 보다 더 바람직하게는 C_{6-12} 아릴기); 벤질, 페네틸 또는 3-페닐프로필과 같은 아르알킬기 (바람직하게는 C_{7-30} , 보다 바람직하게는 C_{7-20} 및 보다 더 바람직하게는 C_{7-12} 아르알킬기); 치환 아미노, 메틸 아미노, 디메틸아미노, 디에틸아미노 또는 아닐리노와 같은 치환 또는 비치환 아미노기 (바람직하게는 C_{0-20} , 보다 바람직하게는 C_{0-10} 및 보다 더 바람직하게는 C_{0-6} 아미노기); 메톡시, 에톡시 또는 부톡시와 같은 알콕시기 (바람직하게는 C_{1-20} , 보다 바람직하게는 C_{1-16} 및 보다 더 바람직하게는 C_{1-10} 알콕시기); 메톡시카르보닐 또는 에톡시카르보닐과 같은 알콕시카르보닐기 (바람직하게는 C_{2-20} , 보다 바람직하게는 C_{2-16} 및 보다 더 바람직하게는 C_{2-10} 알콕시카르보닐); 아세톡시 또는 벤조일옥시와 같은 아실옥시기 (바람직하게는 C_{2-20} , 보다 바람직하게는 C_{2-16} 및 보다 더 바람직하게는 C_{2-10} 아실옥시기); 아세틸아미노 또는 벤조일아미노와 같은 아실아미노기 (바람직하게는 C_{2-20} , 보다 바람직하게는 C_{2-16} 및 보다 더 바람직하게는 C_{2-10} 아실아미노기); 메톡시카르보닐 아미노와 같은 알콕시카르보닐아미노기 (바람직하게는 C_{2-20} , 보다 바람직하게는 C_{2-16} 및 보다 더 바람직하게는 C_{2-12} 알콕시카르보닐아미노기); 페닐옥시카르보닐 아미노기와 같은 아릴옥시카르보닐아미노기 (바람직하게는 C_{7-20} , 보다 바람직하게는 C_{7-16} 및 보다 더 바람직하게는 C_{7-12} 아릴옥시카르보닐아미노기); 메틸술폰닐아미노기 또는 벤젠술폰닐아미노기와 같은 술폰닐아미노기 (바람직하게는 C_{1-20} , 보다 바람직하게는 C_{1-16} 및 보다 더 바람직하게는 C_{1-12} 술폰닐아미노기); 비치환 술포모일, 메틸술포모일, 디메틸술포모일 또는 페닐술포모일과 같은 술포모일기 (바람직하게는 C_{0-20} , 보다 바람직하게는 C_{0-16} 및 보다 더 바람직하게는 C_{0-12} 술포모일기); 비치환 카르바모일, 메틸카르바모일, 디에틸카르바모일 또는 페닐카르바모일과 같은 카르바모일기 (바람직하게는 C_{1-20} , 보다 바람직하게는 C_{1-16} 및 보다 더 바람직하게는 C_{1-12} 카르바모일기); 메틸티오 또는 에틸티오와 같은 알킬티오기 (바람직하게는 C_{1-20} , 보다 바람직하게는 C_{1-16} 및 보다 더 바람직하게는 C_{1-12} 알킬티오기); 페닐티오와 같은 아릴티오기 (바람직하게는 C_{6-20} , 보다 바람직하게는 C_{6-16} 및 보다 더 바람직하게는 C_{6-12} 아릴티오기); 메실 또는 토실과 같은 술폰닐기 (바람직하게는 C_{1-20} , 보다 바람직하게는 C_{1-16} 및 보다 더 바람직하게는 C_{1-12} 술폰닐기); 메탄 술폰닐 또는 벤젠술폰닐과 같은 술폰닐기 (바람직하게는 C_{1-20} , 보다 바람직하게는 C_{1-16} 및 보다 더 바람직하게는 C_{1-12} 술폰닐기); 비치환 우레이도, 메틸우레이도 또는 페닐우레이도와 같은 우레이도기 (바람직하게는 C_{1-20} , 보다 바람직하게는 C_{1-16} 및 보다 더 바람직하게는 C_{1-12} 우레이도기); 디에틸포스포릭 아마이드 또는 페닐포스포릭 아마이드와 같은 포스포릭 아마이드 (바람직하게는 C_{1-20} , 보다 바람직하게는 C_{1-16} 및 보다 더 바람직하게는 C_{1-12} 포스포릭 아마이드); 히드록시기, 메르캅토기, 불소, 염소, 브롬 또는 요오드와 같은 할로겐 원자; 시아노기, 술포기, 카르복실기, 니트로기, 히드록삼산기, 술폰노기, 히드라지노기, 이미노기, 이미다졸릴, 피리딜, 퀴놀릴, 푸릴, 피페리딜, 모르폴리노, 벤즈옥사졸릴, 벤즈이미다졸릴 또는 벤즈티아졸릴과 같은 헤테로 시클릭기 (질소, 산소 또는 황과 같은 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 바람직하게는 C_{1-30} , 보다 바람직하게는 C_{1-12} 헤테로 시클릭기); 및 트리메틸실릴

또는 트리페닐실릴과 같은 실릴기 (바람직하게는 C₃₋₄₀, 보다 바람직하게는 C₃₋₃₀ 및 보다 더 바람직하게는 C₃₋₂₄ 실릴기). 이들 치환기는 이들로부터 선택된 적어도 하나의 치환기에 의해 치환될 수 있다. 2개의 치환기가 선택되는 경우, 그것은 동일하거나 서로 상이할 수 있다. 가능하다면, 2개 이상이 서로 결합하여 환을 형성할 수 있다.

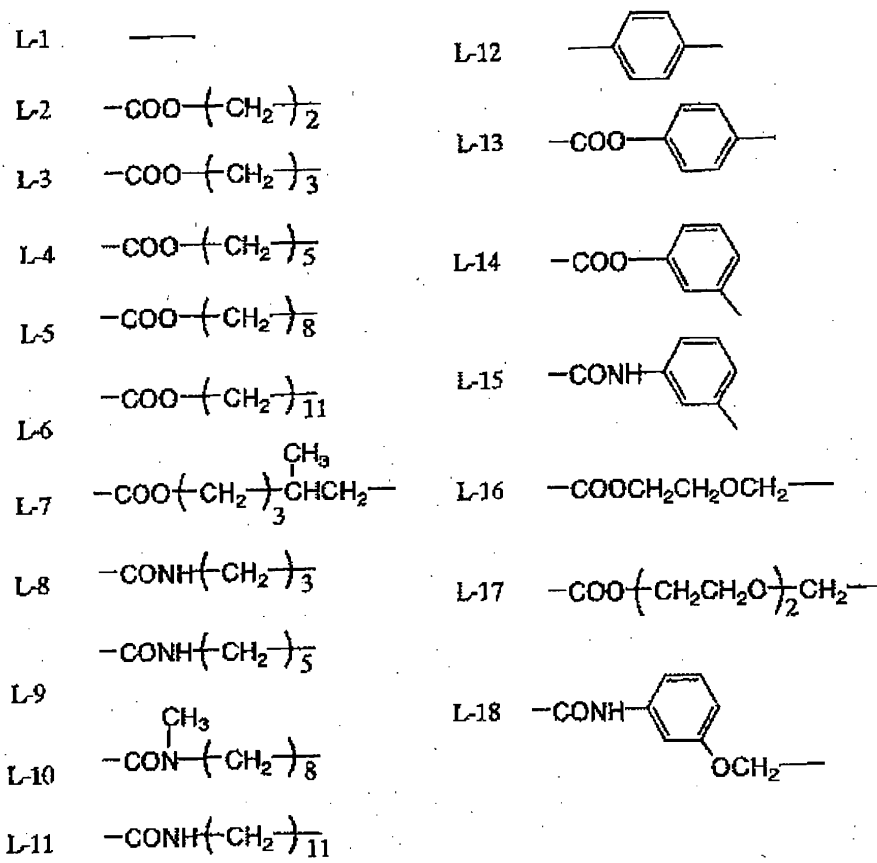
<129>

R⁶¹, R⁶² 및 R⁶³이 각각 수소 원자, 알킬기, 할로겐 원자 (예를 들어, 불소, 염소, 브롬 또는 요오드) 또는 후술된 -L-Q로 표현되는 기를 나타내는 것이 바람직하고; R⁶¹, R⁶² 및 R⁶³이 각각 수소 원자, C₁₋₆ 알킬기, 염소 또는 후술된 -L-Q로 표현되는 기를 나타내는 것이 보다 바람직하고; R⁶¹, R⁶² 및 R⁶³이 각각 수소 원자, C₁₋₄ 알킬기를 나타내는 것이 보다 더 바람직하며; 그리고 R⁶¹, R⁶² 및 R⁶³이 각각 수소 원자, C₁₋₂ 알킬기를 나타내는 것이 더욱 더 바람직하다. 알킬기의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸 및 sec-부틸을 포함한다. 알킬기는 임의의 치환기를 더 가질 수 있다. 치환기의 예는 할로겐 원자, 아릴기, 헤테로시클릭기, 알콕실기 아릴옥시기, 알킬티오기, 아릴티오기, 아실기, 히드록시기, 아실옥시기, 아미노기, 알콕시카르보닐기, 아실아미노기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기, 술폰닐기, 술포모일기, 술포아미도기, 술포틸기 및 카르복실기를 포함한다. 알킬기가 임의의 치환기를 가지는 경우, 상술된 알킬기의 탄소원자수는 알킬기에만 포함된 탄소 원자수이고, 치환기에 포함된 탄소 원자는 계산하지 않음에 주의한다. 후술되는 다른 기에 포함된 탄소 원자수는 알킬기의 탄소 원자수와 동일하게 정의된다.

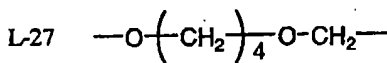
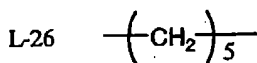
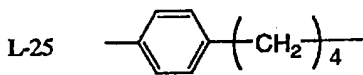
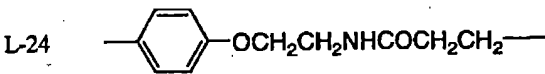
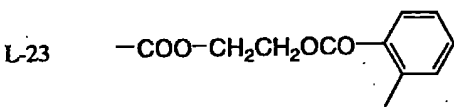
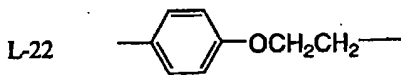
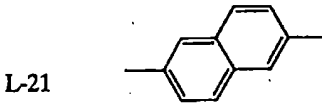
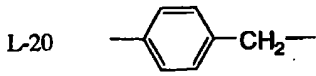
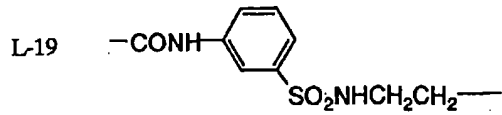
<130>

식에서, L은 상기에서 정의된 기 또는 상기에서 정의된 기로부터 선택된 2개 이상의 임의 조합으로부터 선택된다. 상술된 -NR^b- 에서의 R^b는 수소 원자, 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기를 나타내고, 바람직하게 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다. 그리고 -PO(OR^f)- 에서의 R^f는 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기를 나타내고, 바람직하게 알킬기를 나타낸다. R^b 또는 R^f가 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기인 경우, 그것의 원하는 탄소 수는 치환기 그룹 I에 기재된 것과 동일하다. L은 바람직하게 단일 결합, -O-, -CO-, -NR^b-, -S-, -SO₂-, 알킬렌기 또는 아릴렌기를 포함하고, 보다 바람직하게 단일 결합, -CO-, -O-, -NR^b-, 알킬렌기 또는 아릴렌기를 포함하며, 그리고 보다 더 바람직하게 단일 결합을 나타낸다. L이 알킬렌기를 포함하는 경우, 알킬렌기의 탄소 원자수는 바람직하게 1 ~ 10이고, 보다 바람직하게 1 ~ 8 이며, 보다 더 바람직하게 1 ~ 6이다. 알킬렌기의 바람직한 예는 메틸렌, 에틸렌, 트리메틸렌, 테트라부틸렌 및 헥사메틸렌을 포함한다. L이 아릴렌기를 포함하는 경우, 아릴렌기의 탄소 원자수는 바람직하게 6 ~ 24이고, 보다 바람직하게 6 ~ 18 이며, 보다 더 바람직하게 6 ~ 12 이다. 아릴렌기의 바람직한 예는 페닐렌 및 나프탈렌을 포함한다. L이 알킬렌기 및 아릴렌기의 조합물, 즉, 아르알킬기를 이루는 이가 연결기를 포함하는 경우, 아르알킬기의 탄소 원자수는 바람직하게 7 ~ 36 이고, 보다 바람직하게 7 ~ 26 이며, 보다 더 바람직하게 7 ~ 16 이다. 아르알킬기의 바람직한 예는 페닐렌 메틸렌, 페닐렌 에틸렌 및 메틸렌 페닐렌을 포함한다. L은 임의의 치환기를 가질 수 있다. 치환기의 예는 R⁶¹, R⁶² 또는 R⁶³의 치환기에 대해 예시된 것들과 동일하다.

<131> L의 예는 아래에 도시된 것들을 포함하며, 이에 한정되지 않는다.



<132>



<133>

<134>

식 (II) 에서, Q는 카르복실기 또는 카르복실레이트, 예를 들어, 리튬 카르복실레이트, 나트륨 카르복실레이트, 칼륨 카르복실레이트, 암모늄 카르복실레이트 (예를 들어, 비치환 암모늄 카르복실레이트, 테트라메틸암모늄 카르복실레이트, 트리메틸-2-히드록시에틸암모늄 카르복실레이트, 테트라부틸암모늄 카르복실레이트, 트리메틸벤질암모늄 카르복실레이트 또는 디메틸페닐암모늄 카르복실레이트) 또는 피리디늄 카르복실레이트; 술포기 또는 술페이트 (상대 양이온의 예는 상기 카르복실레이트에 대해 예시된 것들과 동일함); 또는 포스포늄기 또는 포스포늄실레이트 (상대 양이온의 예는 상기 카르복실레이트에 대해 예시된 것들과 동일함) 를 나타낸다. 카르복실, 술포 및 포스포늄기가 바람직하고, 그리고 카르복실 및 술포기가 보다 바람직하다.

<135>

불소계 폴리머는 식 (II) 로 표현되는 단일 또는 복수의 반복 단위를 포함할 수 있다. 불소계 폴리머는 상술된 반복 단위 이외에 단일 또는 복수의 반복 단위를 포함할 수 있다. 또 다른 반복 단위는 특정 타입에 제한되지 않으며, 라디칼 중합할 수 있는 공통 모노머로부터 유도된 임의의 반복 단위가 바람직하게 사용된다. 다른 반복 단위를 제공할 수 있는 모노머의 예는 아래에 나타낸 것을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 불소계 폴리머는 아래에 나타낸 것들로부터 선택되는 하나의 반복 단위 또는 복수의 반복 단위를 포함할 수 있다.

<136>

(모노머 그룹 I)

<137>

(1) 알켄류:

<138>

에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 이소부텐, 1-헥센, 1-도데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 헥사플루오로프로펜, 비닐리덴 플루오라이드, 클로로트리플루오로에틸렌, 3,3,3-트리플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸렌, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드 등;

<139>

(2) 디엔류:

<140>

1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 2-n-프로필-1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타

디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 1-페닐-1,3-부타디엔, 1- α -나프틸-1,3-부타디엔, 1- β -나프틸-1,3-부타디엔, 2-클로로-1,3-부타디엔, 1-브로모-1,3-부타디엔, 1-클로로부타디엔, 2-플루오로-1,3-부타디엔, 2,3-디클로로-1,3-부타디엔, 1,1,2-트리클로로-1,3-부타디엔, 2-시아노-1,3-부타디엔, 1,4-디비닐 시클로헥산 등;

<141> (3) α , β -불포화 카르복실산 유도체:

<142> (3a) 알킬 아크릴레이트류:

<143> 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, sec-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 아밀 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, tert-옥틸 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 2-클로로에틸 아크릴레이트, 2-브로모에틸 아크릴레이트, 4-클로로부틸 아크릴레이트, 2-시아노에틸 아크릴레이트, 2-아세톡시에틸 아크릴레이트, 메톡시벤질 아크릴레이트, 2-클로로시클로헥실 아크릴레이트, 푸르푸릴 아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트, 2-메톡시에틸 아크릴레이트, (첨가 몰수, n이 2 ~ 100인) ω -메톡시 폴리에틸렌글리콜 아크릴레이트, 3-메톡시부틸 아크릴레이트, 2-에톡시에틸 아크릴레이트, 2-부톡시에틸 아크릴레이트, 2-(2-부톡시에톡시)에틸 아크릴레이트, 1-브로모-2-메톡시에틸 아크릴레이트, 1,1-디클로로-2-에톡시에틸 아크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트 등;

<144> (3b) 알킬 메타크릴레이트류:

<145> 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-프로필 메타크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, sec-부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 아밀 메타크릴레이트, n-헥실 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, n-옥틸 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 푸르푸릴 메타크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 크레질 메타크릴레이트, 나프틸 메타크릴레이트, 2-메톡시에틸 메타크릴레이트, 3-메톡시부틸 메타크릴레이트, (첨가 몰수, n이 2 ~ 100인) ω -메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 2-아세톡시에틸 메타크릴레이트, 2-에톡시에틸 메타크릴레이트, 2-부톡시에틸 메타크릴레이트, 2-(2-부톡시에톡시)에틸 메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 3-트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 2-이소시아네이트 에틸 메타크릴레이트 등;

<146> (3c) 불포화 폴리카르복실산의 디에스테르류:

<147> 디메틸 말레이트, 디부틸 말레이트, 디메틸 이타코네이트, 디부틸 이타코네이트, 디부틸 크로토네이트, 디헥실 크로토네이트, 디에틸 푸마레이트, 디메틸 푸마레이트 등;

<148> (3d) α , β -불포화 카르복실산의 아마이드류:

<149> N,N-디메틸 아크릴아미드, N,N-디에틸 아크릴아미드, N-n-프로필 아크릴아미드, N-tert-부틸 아크릴아미드, N-tert-옥틸 아크릴아미드, N-시클로헥실 아크릴아미드, N-페닐 아크릴아미드, N-(2-아세토아세톡시에틸)아크릴아미드, N-벤질 아크릴아미드, N-아크릴로일 모르폴린, 디아세톤 아크릴아미드, N-메틸 말레이미드 등;

<150> (4) 불포화 니트릴류:

<151> 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등;

<152> (5) 스티렌 또는 그 유도체:

<153> 스티렌, 비닐톨루엔, 에틸스티렌, p-tert-부틸스티렌, p-비닐 메틸 벤조에이트, α -메틸 스티렌, p-클로로메틸 스티렌, 비닐 나프탈렌, p-메톡시 스티렌, p-히드록시 메틸 스티렌, p-아세톡시 스티렌 등;

<154> (6) 비닐 에스테르류:

<155> 비닐 아세테이트, 비닐 프로파네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 이소부티레이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 살리실레이트, 비닐 클로로아세테이트, 비닐 메톡시 아세테이트, 비닐 페닐 아세테이트 등;

<156> (7) 비닐 에테르류:

<157> 메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, n-프로필 비닐 에테르, 이소프로필 비닐 에테르, n-부틸 비닐 에테르, 이소부틸 비닐 에테르, tert-부틸 비닐 에테르, n-펜틸 비닐 에테르, n-헥실 비닐 에테르, n-옥틸 비닐 에테르, n-도데실 비닐 에테르, n-에이코실 비닐 에테르, 2-에틸헥실 비닐 에테르, 시클로헥실 비닐 에테르, 플루오로부

틸 비닐 에테르, 플루오로부톡시에틸 비닐 에테르 등; 및

(8) 기타 모노머류:

N-비닐 피롤리돈, 메틸 비닐 케톤, 페닐 비닐 케톤, 메톡시 에틸 비닐 케톤, 2-비닐 옥사졸린, 2-이소프로페닐 옥사졸린 등.

플루오로 지방족기를 포함하는 모노머의 양은 불소계 폴리머를 구성하는 모든 모노머의 총량에 대해서 바람직하게 5질량% 이상이고, 보다 바람직하게 10질량% 이상이며, 보다 더 바람직하게 30질량% 이상이다. 식 (II) 로 표현되는 반복 단위의 양은 불소계 폴리머를 구성하는 모든 모노머의 총량에 대해서 바람직하게 0.5질량% 이상이고, 보다 바람직하게 1 ~ 20 질량%이며, 보다 더 바람직하게 1 ~ 10 질량%이다. 반복 단위의 상기의 바람직한 질량%는 모노머의 분자량에 따라 쉽게 달라지고, 폴리머의 단위 질량당 관능기의 몰량은 폴리머에 포함된 식 (II) 의 반복 단위의 바람직한 양을 나타내는데 보다 정확할 수 있다. 몰량을 사용하여, 불소계 폴리머의 친수성기 (식 (II) 에서의 Q) 의 몰량이 바람직하게 0.1mmol/g ~ 10mmol/g의 범위이고, 보다 바람직하게 0.2mmol/g ~ 8mmol/g의 범위임을 말할 수 있다.

본 발명에 사용되는 불소계 폴리머의 중량-평균 분자량 (Mw) 은 바람직하게 1,000,000 이하이고, 보다 바람직하게 500,000 이하이며, 보다 더 바람직하게 100,000 이하이다. Mw는 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 로써 폴리스티렌 (PS) 환산 분자량으로 측정될 수 있다.

불소계 폴리머를 제조하는 방법의 예는 이에 한정되지 않지만, 비닐기 및 음이온-중합을 채용하는 라디칼 중합 또는 양이온 중합을 포함하며, 그 중에서 일반적이라는 이유로 라디칼 중합이 바람직하다. 공지된 라디칼 열 또는 라디칼 광 중합 개시제는 불소계 폴리머의 제조 과정에서 사용될 수 있다. 특히, 라디칼 열 중합 개시제가 바람직하다. 라디칼 열 중합은 분해 온도 또는 그보다 높은 온도에서 가열될 때 라디칼을 발생시킬 수 있는 화합물임에 유의한다. 라디칼 열 중합의 예는 아세틸 퍼옥사이드 또는 벤조일 퍼옥사이드와 같은 디아실 퍼옥사이드류; 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드 또는 시클로헥산 퍼옥사이드와 같은 케톤 퍼옥사이드류; 히드로젠 퍼옥사이드, tert-부틸히드로 퍼옥사이드 또는 쿠멘히드로 퍼옥사이드와 같은 히드로 퍼옥사이드류; 디-tert-부틸퍼옥사이드, 디쿠밀 퍼옥사이드 또는 디라우로일 퍼옥사이드와 같은 디알킬 퍼옥사이드류; tert-부틸퍼옥시 아세테이트 또는 tert-부틸퍼옥시 피발레이트와 같은 퍼옥시 에스테르류; 아조 비스 이소-부틸로니트릴 또는 아조 비스 이소-발레로니트릴과 같은 아조계 화합물 및 암모늄 퍼솔페이트, 나트륨 퍼솔페이트 또는 칼륨 퍼솔페이트와 같은 퍼솔페이트류를 포함한다. 단일 중합 개시제가 사용될 수 있거나, 또는 복수 타입의 중합 개시제가 혼용되어 사용될 수 있다.

라디칼 중합은 에멀전 중합, 분산 중합, 벌크 중합 또는 용액 중합 공정과 같은 임의의 공정에 따라 수행될 수 있다. 통상적인 라디칼 중합 중 하나는 용액 중합에 따라 수행될 수 있고, 보다 구체적으로 아래에 기재된다. 다른 중합 공정의 상세내용은 아래에 기재된 것과 동일하고, 상세하게는, 1981년에 TOKYO KAGAKU DOZIN CO., LTD. 에 의해 출판된 "Experimental Methods of Polymer Science" 등을 언급할 수 있다.

용액 중합에 대해서, 적어도 하나의 유기 용매가 사용된다. 유기 용매는 본 발명의 목적 또는 효과를 결코 제한하지 않는 임의의 유기 용매로부터 선택될 수 있다. 유기 용매는 대기압에서 50 ~ 200°C의 끓는점을 가지는 유기 화합물로 보통 이해되며, 그 중에서 성분을 균일하게 용해할 수 있는 유기 화합물이 바람직하다. 유기 용매의 바람직한 예는 이소프로판올 또는 부탄올과 같은 알코올류; 디부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라히드로푸란 또는 디옥산과 같은 에테르류; 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 또는 시클로헥산과 같은 케톤류; 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트 또는 γ -부티로락톤과 같은 에스테르류; 벤젠, 톨루엔 또는 크실렌과 같은 방향족 탄화수소류를 포함한다. 단일 유기 용매가 사용될 수 있거나, 또는 복수 타입의 유기 용매가 혼용되어 사용될 수 있다. 또한, 적어도 하나의 유기 용매 및 물을 혼합하여 제조된 혼합 용매가, 사용되는 모노머 또는 제조되는 폴리머의 용해성 관점으로부터 사용될 수도 있다.

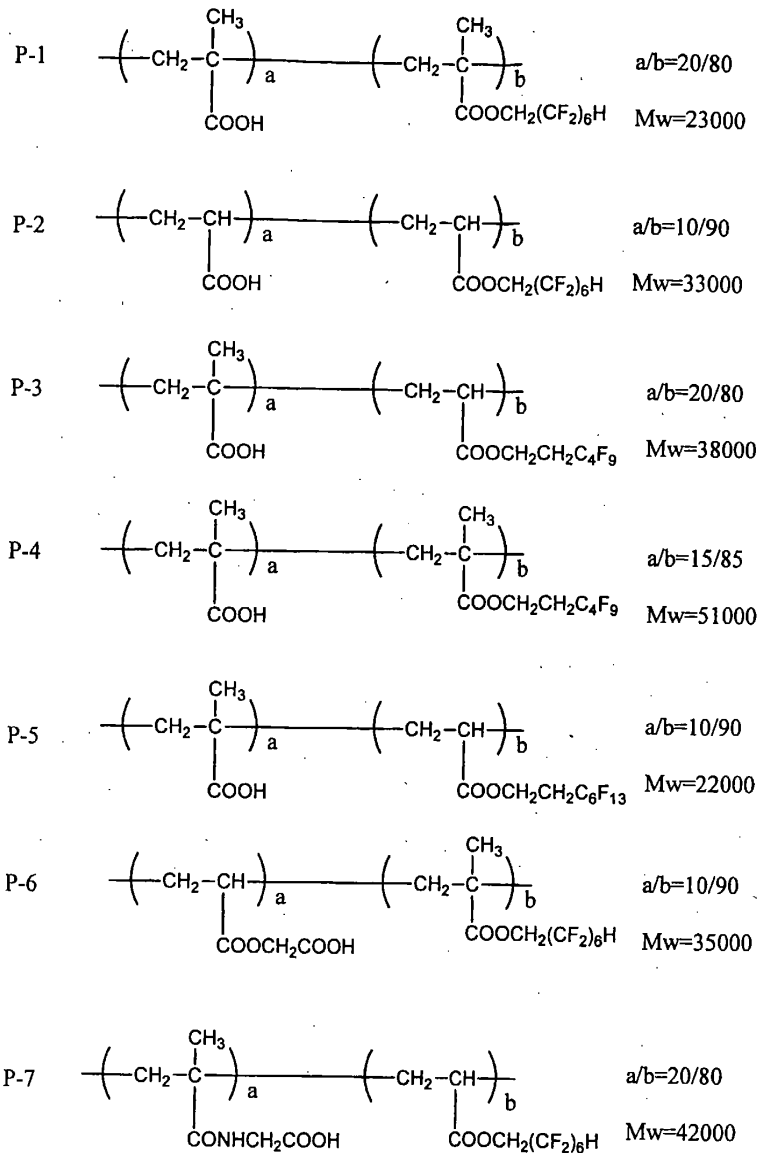
용액 중합은 50 ~ 200°C 온도에서 10분 ~ 30 시간의 시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 비활성 가스 퍼지는 발생된 라디칼의 불활성을 방지하기 위해서 용액 중합을 수행하기 이전에 또는 수행하면서 실행되는 것이 바람직하다. 비활성 가스로서 질소 가스가 보통 사용된다.

적어도 하나의 사슬 이동제를 사용하는 라디칼 중합이 적절한 분자량을 가지는 불소계 폴리머의 제조시 유용하다. 사슬 이동제의 예는 옥틸 메르캅탄, 데실 메르캅탄, 도데실 메르캅탄, tert-도데실 메르캅탄, 옥타데실 메르캅탄, 티오펜올 또는 p-노닐 티오펜올과 같은 메르캅탄류; 카본 테트라클로라이드, 클로로포름, 1,1,1-트리

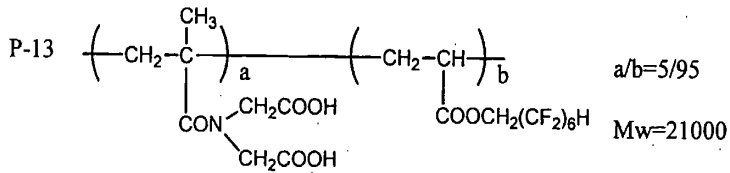
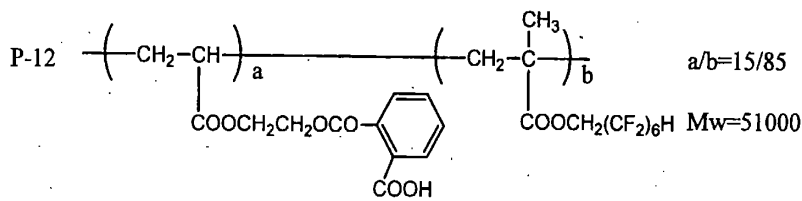
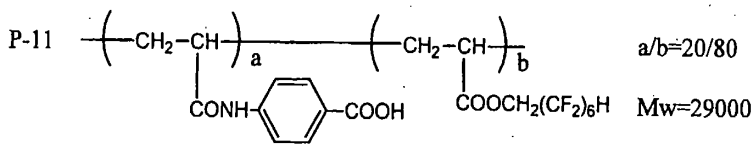
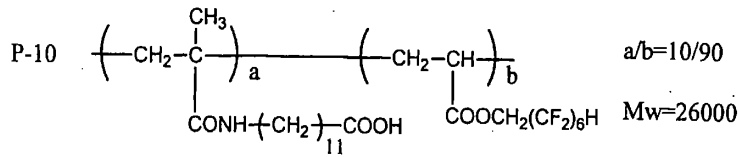
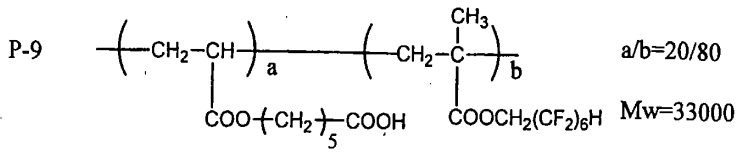
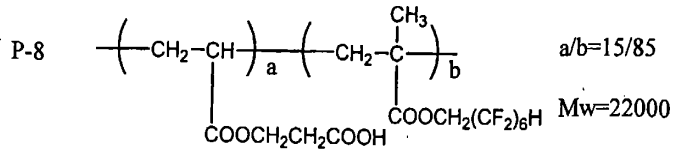
클로로에탄 또는 1,1,1-트리브로모 옥탄과 같은 폴리할로겐화 알킬류; 및 α -메틸 스티렌 또는 α -메틸 스티렌 다이머와 같은 저활성 모노머류를 포함한다. 그 중에서, C₄₋₁₆ 메르캅탄류가 바람직하다. 사용되는 사슬 이동제의 양은 그 활성도, 사용되는 모노머 타입 또는 중합 조건에 따라 정확히 제어되어야 하고, 이에 한정되지 않지만, 사용되는 모노머의 총 몰에 대해서 보통 0.01 ~ 50 몰% 이고, 바람직하게 0.05 ~ 30 몰% 이며, 보다 더 바람직하게 0.08 ~ 25 몰% 이다. 사슬 이동제의 첨가 타이밍 또는 첨가 방법은 이에 한정되지 않지만, 중합 공정 동안의 그 중합도를 제어하기 위해서 적어도 하나의 모노머와 함께 사슬 이동제를 중합 시스템 내에 존재 하도록 처리된다. 사슬 이동제는 모노머에 용해시켜 첨가될 수 있으며, 즉 모노머의 첨가와 동시에, 또는 모노머의 첨가와 별도로 첨가될 수 있다.

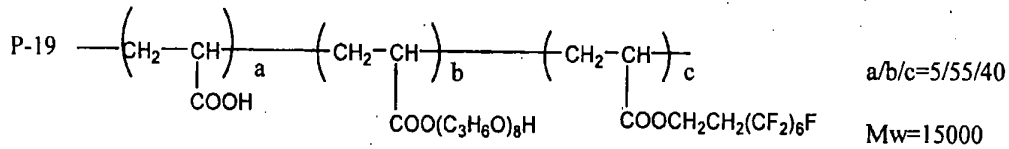
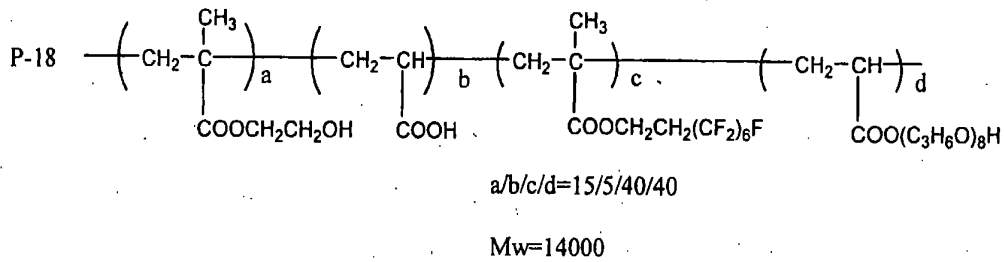
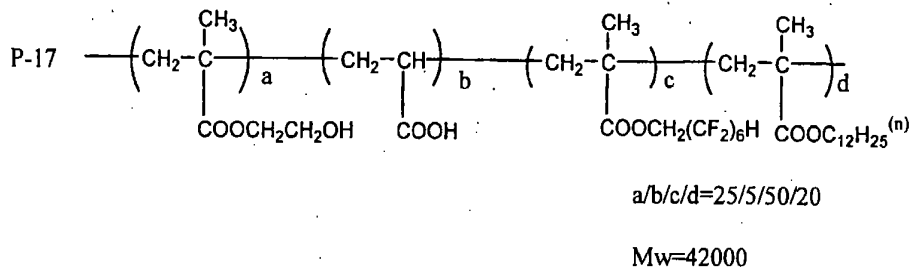
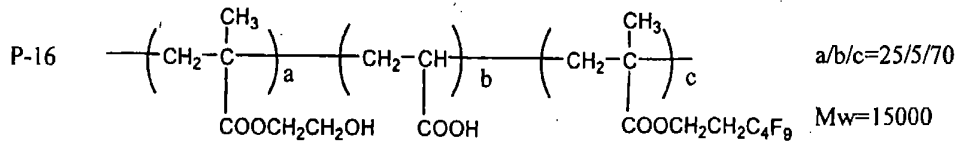
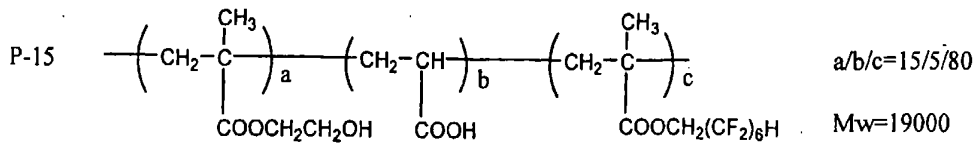
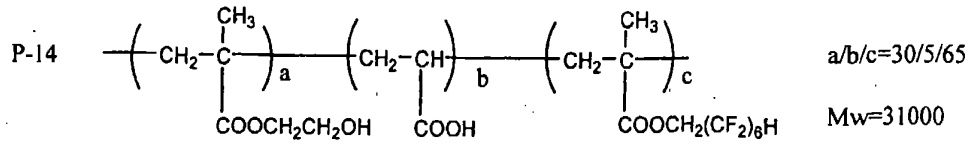
<167> 또한, 불소계 폴리머의 예는 액정 분자를 배향 상태로 고정시키기 위해 치환기로서 중합성기를 가지는 폴리머를 포함함에 유의한다.

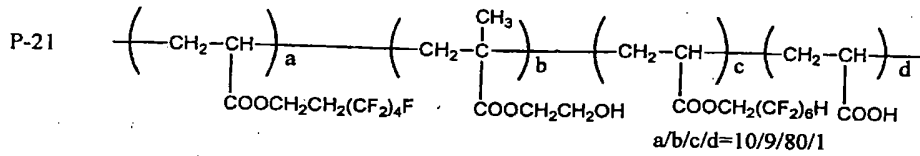
<168> 본 발명에서 바람직하게 사용될 수 있는 불소계 폴리머의 예는 이에 한정되지 않지만, 아래에 도시된 것을 포함 한다. 아래에 도시된 식들에서 수치는 각 모노머의 평균 질량%를 의미하고, 아래에 도시된 식들에서 Mw는 GPC에 의해 측정된 PEO-환산 중량 평균 분자량을 의미한다. 식들에서, "a", "b", "c", "d" 등은 중량비를 의미한다.



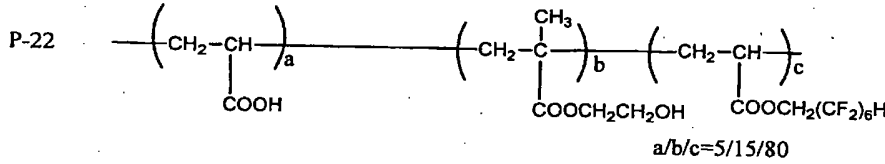
<169>



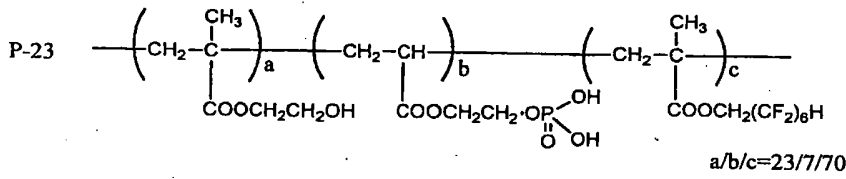




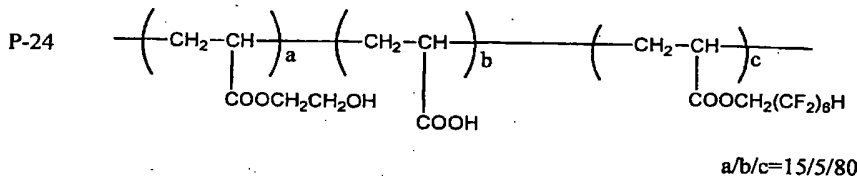
Mw=15000



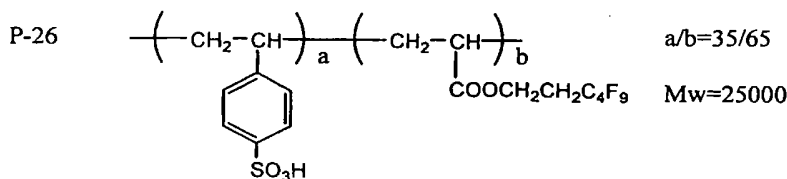
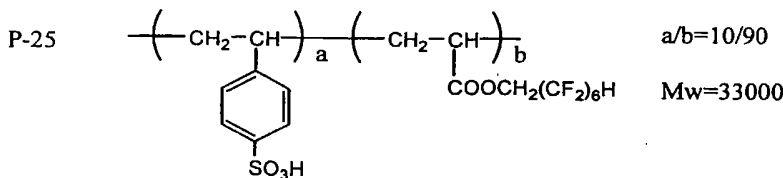
Mw=14000



Mw=46000



Mw=18000



<172>

<173>

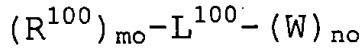
본 발명에 채용될 수 있는 불소계 폴리머는 상술된 임의의 공지된 공정에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 불소계 폴리머는 범용 라디칼 중합 개시제의 존재시 유기 용매에서 친수성을 가지는 모노머 및 플루오로 지방족기를 가지는 모노머의 중합을 수행함으로써 제조될 수 있다. 필요하다면, 다른 부가 중합성 화합물이 더 첨가될 수 있고, 이후 동일한 방법으로 중합이 수행될 수 있다. 균일한 성분을 가지는 폴리머를 획득하기 위해 모노머 각각의 중합 활성의 관점으로부터 적어도 하나의 모노머 및 적어도 하나의 중합 개시제를 적하 첨가하면서 중합을 수행하는 것이 유용하다.

<174>

불소계 폴리머 양의 바람직한 범위는 그 용도에 따라 변할 수 있는데, 일반적으로 액정 조성물의 총 질량에 대해서 0.005 ~ 8 질량% 가 바람직하고, 0.01 ~ 5 질량% 가 보다 바람직하며, 0.05 ~ 2.5 질량% 가 보다 더 바람직하다 (조성물이 용액인 경우, 용매는 제외된다). 불소계 폴리머의 양이 상기 범위 이내인 경우, 코팅층, 요컨대 리타레이션과 같은 균일한 광학 성질을 가지는 광학 필름의 건조 특성을 저하시키지 않으면서 실질적인 효과를 얻을 수 있다.

<175> 다음, 공기 계면층에서 호메오트로픽 배향용 보조제로 사용될 수 있는 식 (III) 으로 표현되는 화합물이 상세히 기재된다.

<176> 식 (III)



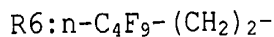
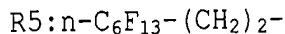
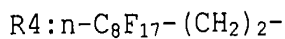
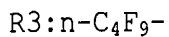
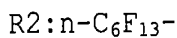
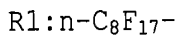
<177>

<178> 식 중, R¹⁰⁰은 알킬기, CF₃ 말단기를 가지는 알킬기, 또는 CHF₂ 말단기를 가지는 알킬기를 나타내고; mo는 1 이상의 정수를 나타내며, 복수개의 R¹⁰⁰은 동일하거나 상이할 수 있고, 적어도 하나는 CF₃ 말단기 또는 CHF₂ 말단기를 가지는 알킬기를 나타내며; L¹⁰⁰은 (m+n) 개의 연결기를 나타내고; W는 카르복실기 (-COOH) 또는 그 염, 술폰기 (-SO₃H) 또는 그 염, 술폰포기 (-OSO₃H) 또는 그 염, 포스포нок시기 {-OP(=O)(OH)₂} 또는 그 염을 나타내며; 그리고 no는 1 이상의 정수를 나타낸다.

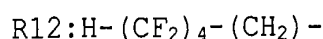
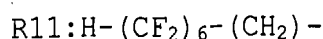
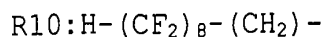
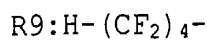
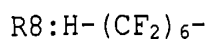
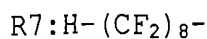
<179> 식 (III) 에서, R¹⁰⁰은 소수성기로서 작용한다. R¹⁰⁰으로 표시되는 알킬기는 선택적으로 치환되고, 직쇄 또는 분지쇄를 가질 수 있으며, 소망하게는 탄소 원자수가 1 ~ 20개이고, 바람직하게는 탄소 원자수가 4 ~ 16개이며, 보다 바람직하게는 탄소 원자수가 6 ~ 16개이다. 또한 아래의 치환기 그룹 D로부터 선택되는 치환기의 예로서 제공된 임의의 치환기가, 그 내부의 치환기로서 채용될 수 있다.

<180> R¹⁰⁰으로 표시되는 CF₃ 말단기를 가지는 알킬기는 소망하게는 탄소 원자수가 1 ~ 20개이고, 바람직하게는 탄소 원자수가 4 ~ 16개이며, 보다 바람직하게는 탄소 원자수가 4 ~ 8개이다. CF₃ 말단기를 가지는 알킬기는 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 알킬기이다. 알킬기 내의 수소 원자의 적어도 50%는 소망하게는 불소 원자로 치환되고, 적어도 60% 치환이 바람직하며, 적어도 70% 치환이 보다 더 바람직하다. 남아있는 수소 원자는 또한 아래의 치환기 그룹 D로부터 선택되는 치환기의 예로서 제공된 치환기로 더 치환될 수 있다. R¹⁰⁰으로 표시되는 CHF₂ 말단기를 가지는 알킬기는 소망하게는 탄소 원자수가 1 ~ 20개이고, 바람직하게는 탄소 원자수가 4 ~ 16개이며, 보다 바람직하게는 탄소 원자수가 4 ~ 8개이다. R¹⁰⁰으로 표시되는 CHF₂ 말단기를 가지는 알킬기에서, 알킬기 내의 수소 원자의 적어도 50%는 소망하게는 불소 원자로 치환되고, 60% 이상의 치환이 바람직하며, 70% 이상의 치환이 보다 더 바람직하다. 남아있는 수소 원자는 또한 아래의 치환기 그룹 D로부터 선택되는 치환기의 예로서 제공된 치환기로 더 치환될 수 있다.

<181> 예는 아래에서 R¹⁰⁰으로 표시되는 CF₃ 말단기를 가지는 알킬기 및 CHF₂ 말단기를 가지는 알킬기로 제공된다.



<182>



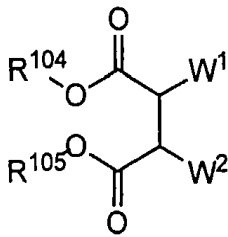
<183>

<184> 식 (III) 에서, L^{100} 으로 표시되는 (mo+no) 개의 연결기는 바람직하게 알킬렌기, 알케닐렌기, (mo+no) 개의 방향족기, 이가 헤테로시클릭 잔기, $-CO-$, $-NR^d-$ (여기서 R^d 는 탄소 원자수 1 ~ 5개의 알킬기 또는 수소기를 나타냄), $-O-$, $-S-$, $-SO-$, 및 $-SO_2-$ 로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 2개 기의 조합이다.

<185> 식 (III) 에서, W는 카르복실기 ($-COOH$) 또는 그 염, 술폰기 ($-SO_3H$) 또는 그 염, 술폰토키 ($-OSO_3H$) 또는 그 염, 또는 포스포늄시기 $\{-OP(=O)(OH)_2\}$ 또는 그 염을 나타낸다. W의 바람직한 범위는 식 (II) 에서의 Q의 범위와 동일하다.

<186> 식 (III) 으로 표현되는 화합물 중에서, 후술되는 식 (III)-a 또는 식 (III)-b로 표현되는 화합물이 바람직하다.

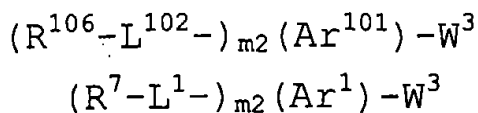
<187> 식 (III)-a



<188>

<189> 식 (III)-a 에서, R^{104} 및 R^{105} 는 각각 알킬기, CF_3 말단기를 가지는 알킬기 또는 CF_2 말단기를 가지는 알킬기를 나타내지만, 그것들이 동시에 알킬기를 나타내지는 않는다. W^1 및 W^2 는 각각 수소 원자, 카르복실기 ($-COOH$) 또는 그 염, 술폰기 ($-SO_3H$) 또는 그 염, 술폰토키 ($-OSO_3H$) 또는 그 염, 또는 포스포늄시기 $\{-OP(=O)(OH)_2\}$ 또는 그 염을 나타내거나, 또는 카르복실기, 술폰기, 술폰토키 또는 포스포늄시기를 가지는 알킬기, 알콕시기 또는 알킬아미노기를 나타낸다. 하지만, W^1 및 W^2 는 동시에 수소 원자를 나타내지 않는다.

<190> 식 (III)-b



<191>

<192> 식 (III)-b 에서, R^{106} 은 알킬기, CF_3 말단기를 가지는 알킬기 또는 CF_2H 말단기를 가지는 알킬기를 나타내고; $m2$ 는 1 이상의 정수를 나타내며, 복수 발생의 R^{106} 은 동일하거나 상이할 수 있고, 적어도 하나는 CF_3 말단기 또는 CHF_2 말단기를 가지는 알킬기를 나타내며; L^{102} 는 알킬렌기, 방향족기, $-CO-$, $-NR-$ (R 은 C_{1-5} 알킬기 또는 수소 원자를 나타냄), $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$ 및 그 임의의 조합으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 이가 연결기를 나타내고, 복수 발생의 L^{102} 는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며; Ar^{101} 은 방향족 탄소환 잔기 또는 방향족 헤테로환 잔기를 나타내고; 그리고 W^3 은 카르복실기 ($-COOH$) 또는 그 염, 술폰기 ($-SO_3H$) 또는 그 염, 술폰토키 ($-OSO_3H$) 또는 그 염, 포스포늄시기 $\{-OP(=O)(OH)_2\}$ 또는 그 염을 나타내거나, 또는 카르복실기, 술폰기, 술폰토키 또는 포스포늄시기를 가지는 알킬기, 알콕시기 또는 알킬아미노기를 나타낸다.

<193> 먼저, 식 (III)-a를 상세히 설명한다.

<194> R^{104} 및 R^{105} 는 상기 식 (III)에서의 R^{100} 과 동일하게 정의되고, 그 바람직한 범위는 R^{100} 의 범위와 동일하다. W^1 및 W^2 로 표시되는 카르복실기 ($-COOH$) 또는 그 염, 술폰기 ($-SO_3H$) 또는 그 염, 술폰토키 ($-OSO_3H$) 또는 그 염, 또는 포스포늄시기 $\{-OP(=O)(OH)_2\}$ 또는 그 염은 상기 식 (III)에서 W로 표시되는 친수성기와 동일하게 정

의되고, 그 바람직한 범위도 동일하다. W^1 및 W^2 로 표시되는 친수성기를 가지는 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄를 가질 수 있다. 그들은 소망하게는 C_{1-20} 알킬기이고, 바람직하게는 C_{1-8} 알킬기이며, 보다 바람직하게는 C_{1-3} 알킬기이다. 상술된 알킬기는 카르복실기, 술폰기, 술폰도기 및 포스포녹시기로부터 선택된 적어도 하나의 친수성기를 가질 수 있다. 친수성기는 식 (III) 에서 W 로 표시되는 친수성기와 동일하게 정의되고, 그 바람직한 범위도 동일하다. 친수성기를 가지는 알킬기는 친수성기 이외의 치환기로 치환될 수 있다. 또한 아래의 치환기 그룹 D로부터 선택된 임의의 치환기는 이 치환기 그룹으로서 채용될 수 있다.

<195> W^1 및 W^2 로 표시되는 친수성기를 가지는 알콕시기는 직쇄 또는 분지쇄를 가질 수 있다. 그들은 소망하게는 C_{1-20} 알콕시기이고, 바람직하게는 C_{1-8} 알콕시기이며, 보다 바람직하게는 C_{1-4} 알콕시기이다. 상술된 알콕시기는 카르복실기, 술폰기, 술폰도기 및 포스포녹시기로부터 선택된 적어도 하나의 친수성기를 가질 수 있다. 친수성기는 식 (III) 에서 W 로 표시되는 친수성기와 동일하게 정의되고, 그 바람직한 범위도 동일하다. 친수성기를 가지는 알콕시기는 친수성기 이외의 치환기로 치환될 수 있다. 또한 아래의 치환기 그룹 D로부터 선택된 임의의 치환기는 이 치환기 그룹으로서 채용될 수 있다.

<196> W^1 및 W^2 로 표시되는 친수성기를 가지는 알킬아미노기는 직쇄 또는 분지쇄를 가질 수 있다. 그들은 소망하게는 C_{1-20} 알킬아미노기이고, 바람직하게는 C_{1-8} 알킬아미노기이며, 보다 바람직하게는 C_{1-4} 알킬아미노기이다. 상술된 알킬아미노기는 카르복실기, 술폰기, 술폰도기 및 포스포녹시기로부터 선택된 적어도 하나의 친수성기를 가질 수 있다. 친수성기는 식 (III) 에서 W 로 표시되는 친수성기와 동일하게 정의되고, 그 바람직한 범위도 동일하다. 친수성기를 가지는 알킬아미노기는 친수성기 이외의 치환기로 치환될 수 있다. 또한 아래의 치환기 그룹 D로부터 선택된 임의의 치환기는 이 치환기 그룹으로서 채용될 수 있다.

<197> W^1 및 W^2 가 수소 원자 또는 $(CH_2)_nSO_3M$ (여기서 n은 0 또는 1을 나타냄) 를 나타내는 것이 특히 바람직하다. M은 양이온을 나타내지만, 분자내 하전이 0인 경우 M은 없을 수 있다. M으로 표시되는 소망하는 양이온의 예는 알칼리 금속 이온 (리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온 등), 알칼리성 토금속 이온 (바륨 이온, 칼슘 이온 등), 및 암모늄 이온이다.

<198> 다음, 식 (III)-b를 상세히 설명한다.

<199> R^{106} 은 식 (III) 에서의 R^{100} 과 동일하게 정의되고, 그 바람직한 범위도 동일하다.

<200> L^{102} 는 C_{1-12} 알킬기, C_{6-12} 방향족기, $-CO-$, $-NR-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$ 및 그 임의의 조합으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 C_{0-40} 연결기인 것이 바람직하고; C_{1-8} 알킬기, 페닐기, $-CO-$, $-NR-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$ 및 그 임의의 조합으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 C_{0-20} 연결기인 것이 보다 바람직하다.

<201> Ar^{101} 은 바람직하게 C_{6-12} 방향족 탄소환 잔기를 나타내고, 보다 바람직하게 벤젠환 잔기 또는 나프탈렌환 잔기를 나타낸다.

<202> W^3 으로 표시되는 카르복실기 ($-COOH$) 또는 그 염, 술폰기 ($-SO_3H$) 또는 그 염, 술폰도기 ($-OSO_3H$) 또는 그 염, 또는 포스포녹시기 $\{-OP(=O)(OH)_2\}$ 또는 그 염은 상기 식 (III)에서 W 로 표시되는 친수성기와 동일하게 정의되고, 그 바람직한 범위도 동일하다. W^3 으로 표시되는 친수성기를 가지는 알콕실기, 알콕시기 및 알킬아미노기는 W^1 또는 W^2 로 표시되는 것과 동일하게 정의되며; 그 바람직한 범위도 동일하다.

<203> W^3 은 카르복실기 ($-COOH$) 또는 그 염, 술폰기 ($-SO_3H$) 또는 그 염, 카르복실기 ($-COOH$) 또는 그 염을 가지는 알킬아미노기, 및 술폰기 ($-SO_3H$) 또는 그 염을 가지는 알킬아미노기로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 것이 바람직하고; SO_3M 및 CO_3M 으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 것이 보다 바람직하다. M은 양이온을 나타내지만, 분자내 하전이 0인 경우 M은 없을 수 있다. M으로 표시되는 양이온은 프로토늄 이온, 알칼리 금속 이온 (리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온 등), 알칼리성 토금속 이온 (바륨 이온, 칼슘 이온 등), 및 암모늄 이온을 포함하고; 바람직한 예는 프로토늄 이온, 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온 및 암모늄 이온을 포함한

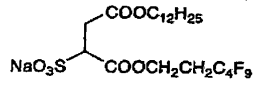
다.

<204> 본 발명에서, 치환기 그룹 D는 알킬기 (탄소 원자수가 소망하게는 1 ~ 20, 바람직하게는 1 ~ 12, 보다 바람직하게는 1 ~ 8 인 알킬기이고, 예는 메틸, 에틸, 이소프로필, tert-부틸, n-옥틸, n-데실, n-헥사데실, 시클로프로필, 시클로펜틸, 및 시클로헥실); 알케닐기 (탄소 원자수가 소망하게는 2 ~ 20, 바람직하게는 2 ~ 12, 보다 바람직하게는 2 ~ 8 인 알케닐기이고, 예는 비닐, 알릴, 2-부텐일 및 3-펜텐일); 알키닐기 (탄소 원자수가 소망하게는 2 ~ 20, 바람직하게는 2 ~ 12, 보다 바람직하게는 2 ~ 8 인 알키닐기이고, 예는 프로파르길 및 3-펜티닐); 아릴기 (탄소 원자수가 소망하게는 6 ~ 30, 바람직하게는 6 ~ 20, 보다 바람직하게는 6 ~ 12 인 아릴기이고, 예는 페닐, p-메틸페닐 및 나프틸); 선택적으로 치환된 아미노기 (탄소 원자수가 소망하게는 0 ~ 20, 바람직하게는 0 ~ 10, 보다 바람직하게는 0 ~ 6 인 아미노기이고, 예는 비치환 아미노, 메틸아미노, 디메틸아미노, 디에틸아미노 및 디벤질아미노); 알콕시기 (탄소 원자수가 소망하게는 1 ~ 20, 바람직하게는 1 ~ 12, 보다 바람직하게는 1 ~ 8 인 알콕시기이고, 예는 메톡시, 에톡시 및 부톡시); 아릴옥시기 (탄소 원자수가 소망하게는 6 ~ 20, 바람직하게는 6 ~ 16, 보다 바람직하게는 6 ~ 12 인 아릴옥시기이고, 예는 페닐옥시 및 2-나프틸옥시); 아실기 (탄소 원자수가 소망하게는 1 ~ 20, 바람직하게는 1 ~ 16, 보다 바람직하게는 1 ~ 12 인 아실기이고, 예는 아세틸, 벤조일, 포르밀 및 피발로일); 알콕시카르보닐기 (탄소 원자수가 소망하게는 2 ~ 20, 바람직하게는 2 ~ 16, 보다 바람직하게는 2 ~ 12 인 알콕시카르보닐기이고, 예는 메톡시카르보닐 및 에톡시카르보닐); 아릴옥시카르보닐기 (탄소 원자수가 소망하게는 7 ~ 20, 바람직하게는 7 ~ 16, 보다 바람직하게는 7 ~ 10 인 아릴옥시카르보닐기이고, 예는 페닐옥시카르보닐); 아실옥시기 (탄소 원자수가 소망하게는 2 ~ 20, 바람직하게는 2 ~ 16, 보다 바람직하게는 2 ~ 10 인 아실옥시기이고, 예는 아세톡시 및 벤조일옥시); 아실아미노기 (탄소 원자수가 소망하게는 2 ~ 20, 바람직하게는 2 ~ 16, 보다 바람직하게는 2 ~ 10 인 아실아미노기이고, 예는 아세틸아미노 및 벤조일아미노); 알콕시카르보닐아미노기 (탄소 원자수가 소망하게는 2 ~ 20, 바람직하게는 2 ~ 16, 보다 바람직하게는 2 ~ 12 인 알콕시카르보닐아미노기이고, 예는 메톡시카르보닐아미노); 아릴옥시카르보닐아미노기 (탄소 원자수가 소망하게는 7 ~ 20, 바람직하게는 7 ~ 16, 보다 바람직하게는 7 ~ 12 인 아릴옥시카르보닐아미노기이고, 예는 페닐옥시카르보닐아미노); 술폰아미노기 (탄소 원자수가 소망하게는 1 ~ 20, 바람직하게는 1 ~ 16, 보다 바람직하게는 1 ~ 12 인 술폰아미노기이고, 예는 메탄술폰아미노 및 벤젠술폰아미노); 술포모일기 (탄소 원자수가 소망하게는 0 ~ 20, 바람직하게는 0 ~ 16, 보다 바람직하게는 0 ~ 12 인 술포모일기이고, 예는 술포모일, 메틸술포모일, 디메틸술포모일 및 페닐술포모일); 카르바모일기 (탄소 원자수가 소망하게는 1 ~ 20, 바람직하게는 1 ~ 16, 보다 바람직하게는 1 ~ 12 인 카르바모일기이고, 예는 비치환 카르바모일, 메틸카르바모일, 디에틸카르바모일 및 페닐카르바모일); 알킬티오기 (탄소 원자수가 소망하게는 1 ~ 20, 바람직하게는 1 ~ 16, 보다 바람직하게는 1 ~ 12 인 알킬티오기이고, 예는 메틸티오 및 에틸티오); 아릴티오기 (탄소 원자수가 소망하게는 6 ~ 20, 바람직하게는 6 ~ 16, 보다 바람직하게는 6 ~ 12 인 아릴티오기이고, 예는 페닐티오); 술폰닐기 (탄소 원자수가 소망하게는 1 ~ 20, 바람직하게는 1 ~ 16, 보다 바람직하게는 1 ~ 12 인 술폰닐기이고, 예는 메실 및 토실); 술포닐기 (탄소 원자수가 소망하게는 1 ~ 20, 바람직하게는 1 ~ 16, 보다 바람직하게는 1 ~ 12 인 술포닐기이고, 예는 메탄술포닐 및 벤젠술포닐); 우레이도기 (탄소 원자수가 소망하게는 1 ~ 20, 바람직하게는 1 ~ 16, 보다 바람직하게는 1 ~ 12 인 우레이도기이고, 예는 비치환 우레이도, 메틸우레이도 및 페닐우레이도); 인산아미도기 (탄소 원자수가 소망하게는 1 ~ 20, 바람직하게는 1 ~ 16, 보다 바람직하게는 1 ~ 12 인 인산아미도기이고, 예는 디에틸인산아미드 및 페닐인산아미드); 히드록시, 메르캅토, 할로젠 원자 (예를 들어, 불소, 염소, 브롬 및 요오드); 시아노, 술포, 카르복실, 니트로, 히드록삼산기, 술포노, 히드라지노, 이미노, 헤테로시클릭기 (탄소 원자수가 소망하게는 1 ~ 30, 바람직하게는 1 ~ 12 인 헤테로시클릭기이고, 예는 질소, 산소 및 황 등의 헤테로 원자를 가지는 헤테로시클릭기이고, 예는 이미다졸릴, 피리딜, 퀴놀릴, 푸릴, 피페리딜, 모르폴리노, 벤조옥사졸릴, 벤즈이미다졸릴 및 벤즈티아졸릴); 및 실릴기 (탄소 원자수가 소망하게는 3 ~ 40, 바람직하게는 3 ~ 30, 보다 바람직하게는 3 ~ 24 인 실릴기이고, 예는 트리메틸실릴 및 트리페닐실릴) 를 포함한다. 이들 치환기는 이들 치환기로 더 치환될 수 있다. 또한, 2개 이상의 치환기가 있는 경우, 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 가능한 경우, 치환기는 서로 결합하여 환을 형성할 수 있다.

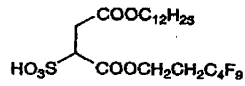
<205> 상술한 바와 같이, 액정 화합물, 특히 디스코틱 액정 화합물의 분자 배향을 고정하기 위해서, 불소계 화합물은 바람직하게 치환기로서 중합성기를 가진다.

<206> 본 발명에 사용될 수 있는 식 (II) 로 표시되는 불소계 화합물의 예는 아래에 도시된 것을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

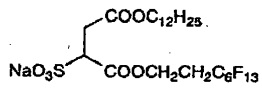
III-1



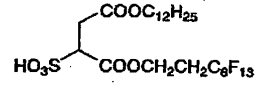
III-2



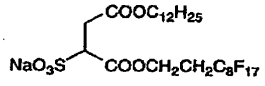
III-3



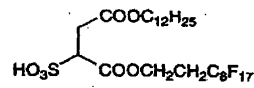
III-4



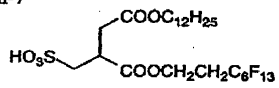
III-5



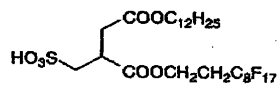
III-6



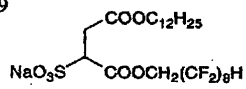
III-7



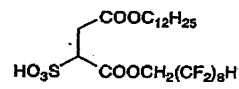
III-8



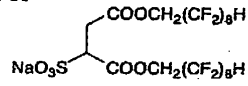
III-9



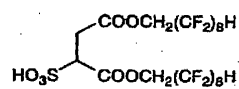
III-10



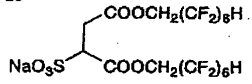
III-11



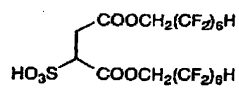
III-12



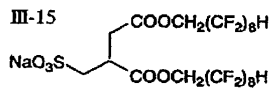
III-13



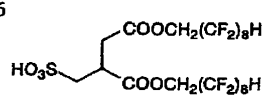
III-14

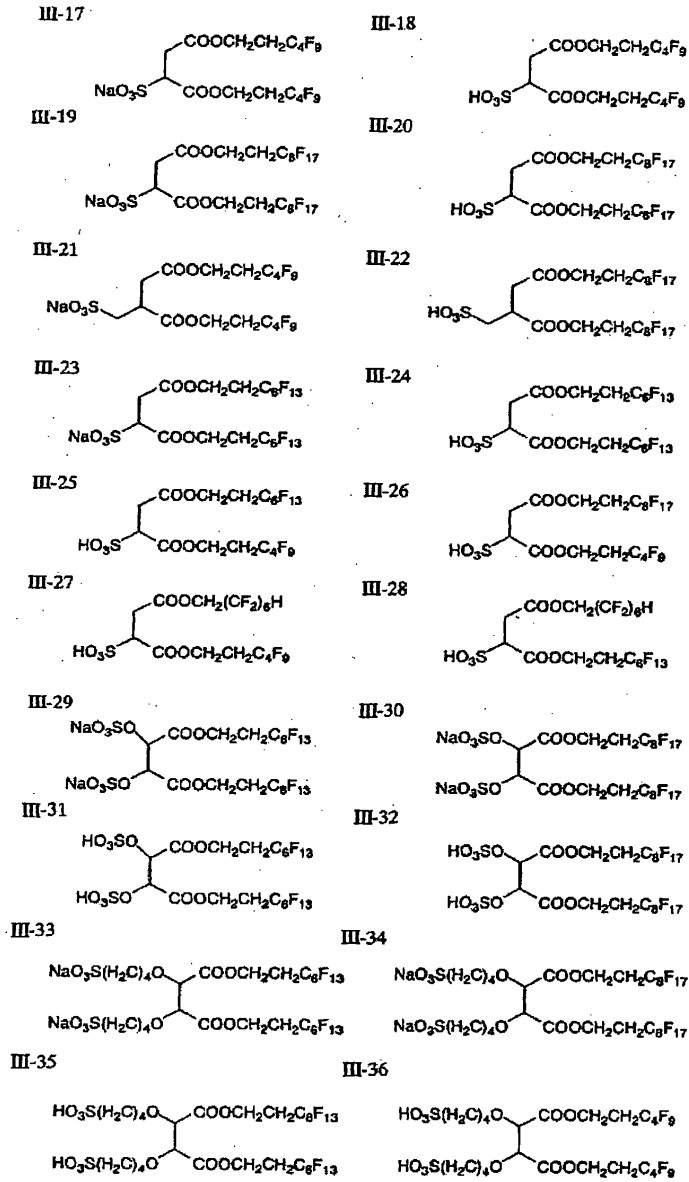


III-15

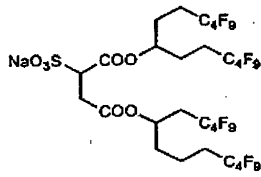


III-16

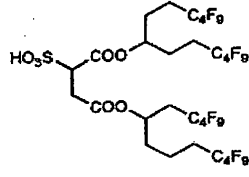




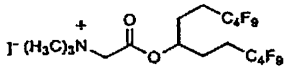
III-37



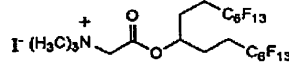
III-38



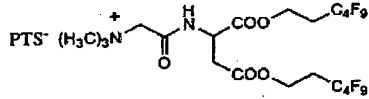
III-39



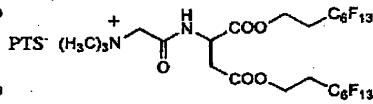
III-40



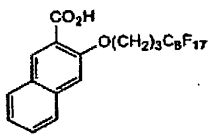
III-41



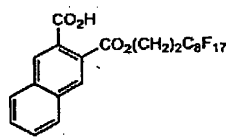
III-42



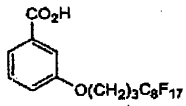
III-43



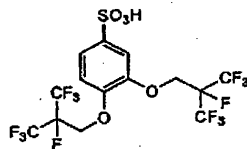
III-44



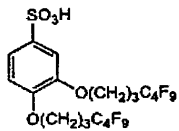
III-45



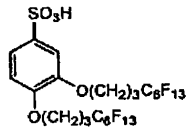
III-46



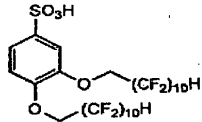
III-47



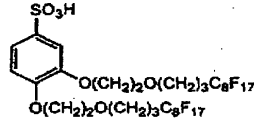
III-48



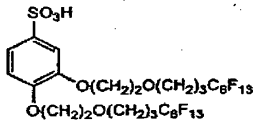
III-49



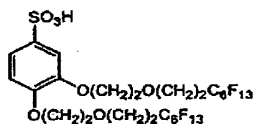
III-50



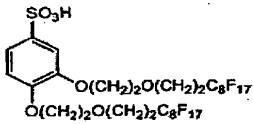
III-51



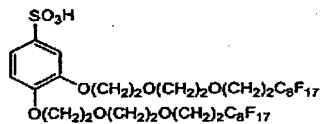
III-52



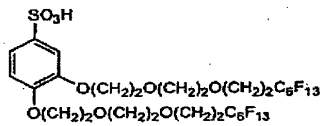
III-53



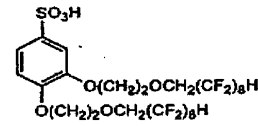
III-54



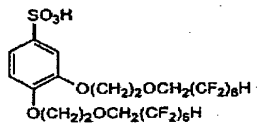
III-55



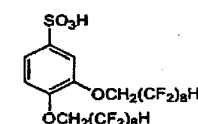
III-56



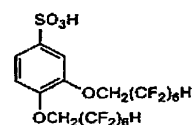
III-57



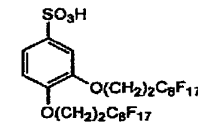
III-58



III-59

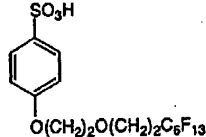


III-60

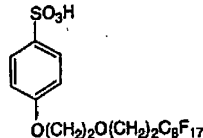


<210>

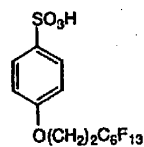
III-61



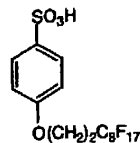
III-62



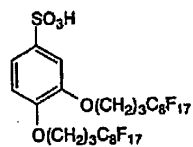
III-63



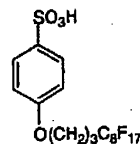
III-64



III-65



III-66



<211>

<212>

액정 조성물의 불소계 화합물의 바람직한 양은 그 용도에 따라서 달라질 수 있다. 그 양은, 일반적으로, 조성물의 총 질량에 대해서 바람직하게는 0.005 ~ 8 질량%이고, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 5 질량% 이며, 보다 더 바람직하게는 0.05 ~ 1 질량%이다 (조성물이 용액인 경우, 용매는 제외됨).

<213>

(중합 개시제)

<214>

액정 분자는 배향 상태로 고정된다 (예를 들어, 봉상 분자는 헤테로트로픽 배향 상태로 고정될 수 있음).

액정 분자는 바람직하게 액정 분자의 중합성기 (P) 의 중합 반응에 의해 고정된다. 중합 반응의 예는 열 중합 개시제를 채용하는 열 중합 반응 및 광 중합 개시제를 채용하는 광 중합 반응을 포함한다. 광 중합 반응이 바람직하다. 광 중합 개시제의 예는 알파-카르보닐 화합물 (미국 특허 제 2,367,661호 및 제 2,367,670호에 기재), 아실로인 에테르 (미국 특허 제 2,448,828호에 기재), 알파-히드로카본 치환 방향족 아실로인 화합물 (미국 특허 제 2,722,512호에 기재), 폴리뉴클레퀴논 화합물 (미국 특허 제 3,046,127호 및 제 2,951,758호에 기재), 트리아릴이미다졸 다이머 및 p-아미노페닐 케톤의 조합물 (미국 특허 제 3,549,367호에 기재), 아크리딘 및 페나딘 화합물 (JPA 소60-105667호 및 미국 특허 제 4,239,850호에 기재), 및 옥사디아졸 화합물 (미국 특허 제 4,212,970호에 기재) 이다.

<215> 채용되는 광 중합 개시제의 양은 코팅 액체의 고체 부분에 대해서 소망하게는 0.01 ~ 20 질량% 이고, 바람직하게는 0.5 ~ 5 질량% 이다.

<216> (제 1 광학 이방성층에서의 기타 첨가제)

<217> 액정 조성물은 액정 화합물에 가소제, 계면활성제 또는 중합성 모노머와 같은 기타 첨가제를 포함할 수 있다. 그러한 첨가제는 코팅층의 균일성, 코팅층의 강도, 액정분자의 배향 능력 등의 개선에 기여할 수 있다. 그러한 첨가제는 바람직하게 액정 화합물과 양립가능할 수 있게 혼합될 수 있는 재료로부터 선택되고, 액정 화합물의 배향을 억제하지 않는다.

<218> 중합성 모노머는 라디칼 중합성 화합물 또는 양이온 중합성 화합물로부터 선택될 수 있고, 바람직하게 복수의 관능기를 가지는 라디칼 중합성 화합물로부터 선택될 수 있으며, 그 중에서, 상술된 중합성 액정 화합물과 공중합할 수 있는 화합물이 바람직하다. 중합성 모노머의 바람직한 예는 JPA 제 2002-296423호의 컬럼 [0018] ~ [0020] 에 기재된 것을 포함한다. 보통, 중합성 모노머의 양은 단일 또는 복수의 액정 화합물의 총 질량에 대해서 바람직하게는 1 ~ 50 질량% 이고, 보다 바람직하게는 5 ~ 30 질량% 이다.

<219> 계면 활성제는 임의의 공지된 계면 활성제로부터 선택될 수 있고, 바람직하게 불소계 계면 활성제로부터 선택된다. 보다 구체적으로, JPA 제 2001-330725호의 컬럼 [0028] ~ [0056] 에 기재된 화합물 및 JPA 제 2003-295212호의 컬럼 [0069] ~ [0126] 에 기재된 화합물이 바람직하다.

<220> 단일 또는 복수의 폴리머가 액정과 함께 사용될 수 있다. 폴리머는 바람직하게 코팅 액체의 점도를 상승시킬 수 있는 폴리머로부터 선택된다. 폴리머의 예는 셀룰로오스 에스테르를 포함한다. 셀룰로오스 에스테르의 바람직한 예는 JPA 제 2000-155216호의 컬럼 [0178] 에 기재된 것을 포함한다. 액정 화합물의 배향 억제를 피하기 위해서, 폴리머의 양은 액정 화합물의 질량에 대해서, 바람직하게 0.1 ~ 10 질량% 이고, 보다 바람직하게 0.1 ~ 8 질량% 이다.

<221> 제 1 광학 이방성층은 코팅 유체를 도포함으로써 제조될 수 있고, 액정 화합물과, 필요하다면 중합성 개시제 및 용매 중의 배향 보조제와 같은 하나 이상의 첨가제를 기판 표면에 용해 및/또는 분산함으로써 제조될 수 있다. 기판은 그 위에 배향층을 가질 수 있고, 코팅 유체는 바람직하게 배향층의 표면에 도포된다. 용매는 코팅 액체의 제조시 사용되고, 용매는 유기 용매로부터 바람직하게 선택된다. 유기 용매의 예는 N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드류, 디메틸 술폭시드 등의 술폭시드류, 피리딘 등의 헤테로시클릭 화합물, 벤젠 및 헥산 등의 탄화수소류, 클로로포름 및 디클로로메탄 등의 알킬 할라이드류, 메틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트 등의 에스테르류, 아세톤 및 메틸 에틸 케톤 등의 케톤류, 그리고 테트라히드로푸란 및 1,2-디메톡시에탄 등의 에테르류를 포함한다. 알킬 할라이드류 및 케톤류가 바람직하다. 한 종류 이상의 용매가 코팅 용액 제조시 사용될 수 있다.

<222> 코팅 유체는 공지 기술 (예를 들어, 와이어-바 코팅, 압출 코팅, 디렉트 그라비아 코팅, 리버스 그라비아 코팅 및 다이 코팅) 에 의해 도포될 수 있다. 코팅 유체는 바람직하게 제 1 광학 이방성층의 제조시 와이어-바 코팅 기술로 표면에 도포된다. 와이어 바의 회전수가 아래 나타낸 관계식을 만족하는 것이 바람직하다.

<223>
$$0.6 < (W \times (R+2r) \times \pi) / V < 1.4$$

<224> [W: 와이어 바의 회전수 (rpm); R: 바 코어의 직경 (m); r: 와이어의 직경 (m); V: 지지체의 공급 속도 (m/min)]

<225> $(W \times (R+2r) \times \pi) / V$ 의 값은 바람직하게 0.7 ~ 1.3 범위이고, 보다 바람직하게 0.8 ~ 1.2 범위이다.

<226> 다이 코팅 기술은 제 1 광학 이방성층의 제조시 채용되는 것이 바람직하고, 특히, 슬라이드 코터 또는 슬롯-다

이 코터로 하는 것이 바람직하다. JPA 제 2004-290775호, 제 2004-290776호, 제 2004-358296호 및 제 2005-13989호에 기재된 방법이 바람직하다.

- <227> 코팅 유체가 기관 또는 배향층의 표면에 도포된 이후, 액정 분자가 표면 상에 배향되고 (예를 들어, 봉상 분자는 호메오토ropic하게 배향됨), 배향 상태로 고정되어 광학 이방성층을 형성한다. 액정 분자의 배향 온도는 액정의 전이 온도 또는 채용되는 배향 상태 등에 의해 결정될 수 있다. 고정은 액정 분자 및/또는 조성물에 첨가된 중합성 모노머의 중합 또는 가교 반응에 의해 수행될 수 있다. 액정 분자의 중합을 위한 조사는 바람직하게 자외선 조사로 수행된다. 조사 에너지는 바람직하게 20 ~ 50 J/cm² 이고, 보다 바람직하게 100 ~ 800 J/cm² 이다. 조사는 가열 조건 하에서 수행되어 광 중합 반응을 촉진할 수 있다.
- <228> 광학 이방성층의 두께는 바람직하게 0.1 ~ 10 μ m 이고, 보다 바람직하게 1 ~ 5 μ m 이다.
- <229> (배향층)
- <230> 제 1 광학 이방성층의 제조 동안, 조성물이 배향층의 표면에 도포되어 액정 분자를 배향할 수 있다. 배향층은 액정 분자의 배향 방향을 제어할 수 있고, 본 발명의 바람직한 실시형태를 수행하기 위해서 바람직하게 채용된다. 하지만, 본 발명에 의하면, 배향 상태로 고정된 분자가 배향층 없이 배향을 유지할 수 있기 때문에, 배향층은 액정 분자의 고정 이후에는 필수 요소가 아니다. 따라서, 광학 이방성층이 배향층 상에 형성된 이후, 광학 이방성층만이 배향층 상에서 편광 필름 등의 또 다른 부재 상으로 전사될 수 있고, 이러한 경우, 배향층은 없다.
- <231> 본 발명에서 채용될 수 있는 배향층은 유기 화합물 (바람직하게는 폴리머) 로 형성된 층의 러빙, 사방 증착, 마이크로홀을 가진 층의 형성, 또는 랭뮤어-블로켓 (LB) 필름 방법에 의한 유기 화합물 (예를 들어, 오메가-트리코산산, 디옥타데실메틸암모늄 클로라이드, 및 메틸 스테아레이트) 의 증착에 의해 제공될 수 있다. 더욱이, 전계 또는 자계로의 노출이나 광 조사에 의한 배향 기능이 부여된 배향층이 또한 알려져 있다.
- <232> 폴리머층을 러빙하여 형성된 배향층이 바람직하다. 배향층 제조시 사용되는 폴리머의 예는 JPA 평 8-338913호의 컬럼 [0022] 에 기재된 메타크릴레이트 코폴리머, 스티렌 코폴리머, 폴리올레핀, 폴리비닐 알코올, 개질 폴리비닐 알코올, 폴리(N-메틸올 아크릴아미드), 폴리에스테르, 폴리이미드, 비닐 아세테이트 코폴리머, 카르복시메틸셀룰로오스 및 폴리카보네이트를 포함한다. 실란 커플링제가 폴리머로서 또한 사용된다. 폴리(N-메틸올 아크릴아미드), 카르복시메틸셀룰로오스, 젤라틴, 폴리비닐 알코올 또는 개질 폴리비닐 알코올 등의 수용성 폴리머가 바람직하고; 젤라틴, 폴리비닐 알코올 및 개질 폴리비닐 알코올이 보다 바람직하며; 그리고 폴리비닐 알코올 및 개질 폴리비닐 알코올이 보다 더 바람직하다.
- <233> 폴리비닐 알코올의 비누화도는 바람직하게 70 ~ 100%이고, 보다 바람직하게 80 ~ 100% 이다. 폴리비닐 알코올의 중합도는 바람직하게 100 ~ 5000 이다.
- <234> 제 1 광학 이방성층의 제조시 사용될 수 있는 배향층은 바람직하게 이중 결합과 같은 가교성 관능기를 포함하는 측쇄에 결합하는 주쇄를 가지는 폴리머 및 액정 분자를 배향할 수 있는 측쇄를 가지는 폴리머로부터 바람직하게 선택된다. 가교할 수 있는 폴리머 그 자체뿐만 아니라, 가교제와 함께, 또는 그 임의의 혼용물이 배향층으로서 채용될 수 있다.
- <235> 배향층의 폴리머가 가교성 관능기를 포함하는 측쇄에 결합하는 주쇄를 가지거나, 또는 배향층의 폴리머가 액정 분자를 배향하고 가교성 관능기를 포함할 수 있는 측쇄를 가지는 경우, 배향층의 폴리머 및 광학 이방성층의 다관능 모노머를 공중합하는 것이 가능하다. 이러한 경우, 다관능 모노머 사이에서 뿐만 아니라, 배향층의 폴리머와 다관능 모노머 사이 및 배향층의 폴리머 사이에서, 공유 결합이 형성되고 결합 강도가 개선된다. 따라서, 이러한 경우, 광학 보상 필름의 강도가 현저히 개선될 수 있다.
- <236> 배향층의 폴리머는 바람직하게 중합성기를 포함하는 가교성 관능기를 가진다. 구체적인 예는 JPA 제 2000-155216호의 컬럼 [0080] ~ [0100] 에 기재된 것을 포함한다.
- <237> 배향층의 폴리머는 가교제에 의해 가교될 수 있다. 가교제의 예는 알데히드, N-메틸올 화합물, 디옥산 유도체, 그 카르복실기를 활성화할 때 작용하는 화합물, 활성 비닐 화합물, 활성 할로젠 화합물, 이소옥사졸 및 디알데히드 전분을 포함한다. 단일 또는 복수 타입의 가교제가 사용될 수 있다. 가교제의 구체적인 예는 JPA 제 2002-62426호의 컬럼 [0023] ~ [0024] 에 기재된 화합물을 포함한다. 반응 활성이 높은 알데히드가 바람직하고, 글루타르알데히드가 보다 바람직하다.
- <238> 가교제의 양은 폴리머의 질량에 대해서 바람직하게 0.1 ~ 20 질량%이고, 보다 바람직하게 0.5 ~ 15 질량%이다.

배향층의 비반응 가교제의 잔량은 바람직하게 1.0 질량% 이하이고, 보다 바람직하게 0.5 질량% 이하이다. 잔량이 그 범위인 경우, 배향층은 충분한 내구성을 가지며, 그리고 배향층이 오랫동안 액정 디스플레이에 사용되거나 또는 오랫동안 고온 고습 대기 하에 남겨지더라도, 배향층에 어떠한 레티클레이션도 나타나지 않는다.

- <239> 배향층은 상기 폴리머, 및 필요한 경우 가교제를 포함하는 코팅 액체를 투명 기관의 표면에 도포하고, 가열하여 건조 (가교) 하고, 그리고 러빙 처리를 수행하여 제조된다. 가교 반응은 코팅 액체의 도포 이후 어느 때라도 수행될 수 있다. 폴리비닐 알코올 등의 친수성 폴리머가 배향층 제조시 사용되는 경우, 코팅 액체는 바람직하게 탈포 기능을 발휘하는 메탄올 등의 유기 용매와 물의 혼합 용매를 사용하여 제조된다. 메탄올에 대한 물의 질량비는 바람직하게 0/100 ~ 99/1 이고, 보다 바람직하게 0/100 ~ 91/9 이다. 이러한 혼합 용매를 사용함으로써 버블 발생을 방지할 수 있고, 배향층 및 광학 이방성층의 표면 흠결을 현저히 줄일 수 있다.
- <240> 코팅 액체는 스핀 코팅법, 딥 코팅법, 커테인 코팅법, 압출 코팅법, 로드 코팅법, 또는 롤 코팅법 등 임의의 공지 방법에 의해 도포될 수 있다. 로드 코팅법이 특히 바람직하다. 건조 이후의 배향층의 두께는 바람직하게 0.1 ~ 10 마이크로미터이다. 건조는 20 ~ 110°C 에서 수행될 수 있다. 충분한 가교를 형성하기 위해서, 건조는 바람직하게 60 ~ 100°C, 보다 바람직하게 80 ~ 100°C 에서 수행될 수 있다. 건조는 1분 ~ 36 시간 동안, 바람직하게 1분 ~ 30분 동안 계속될 수 있다. pH는 바람직하게 사용되는 가교제에 대해 적절한 범위에서 설정되고, 글루타르알데히드가 사용되는 경우, pH는 바람직하게 4.5 ~ 5.5, 보다 바람직하게 5의 범위에서 설정된다.
- <241> 배향층은 투명 기관 상에 형성될 수 있다. 배향층은 폴리머층을 가교한 이후 폴리머층의 표면에 대해 러빙 처리를 적용함으로써 획득될 수 있다.
- <242> 러빙 처리는 LCD의 액정 배향 단계에서 사용되는 임의의 공지된 처리에 의해 수행될 수 있다. 예를 들어, 러빙 처리는, 페이퍼, 거즈, 펠트, 러버, 나일론 섬유, 폴리에스테르 섬유 등을 사용하여 폴리머층의 표면을 일 방향으로 러빙함으로써 수행될 수 있다. 보통, 러빙 처리는 균일한 길이 및 선 두께를 가지는 섬유가 평균적으로 식모된 패브릭으로 폴리머층을 수회 러빙함으로써 수행될 수 있다.
- <243> 액정 조성물은 배향층의 러빙된 표면에 도포될 수 있고, 액정 분자가 표면 상에 배향된다. 그 이후, 필요하다면, 배향층의 폴리머와 조성물의 다관능 모노머 사이의 반응이 수행될 수 있거나, 또는 가교제를 이용하여 배향층의 폴리머의 가교 반응이 수행될 수 있고, 그것에 의해 광학 이방성층을 형성한다.
- <244> 배향층의 두께는 바람직하게 0.1 ~ 10 마이크로미터이다.
- <245> (지지체)
- <246> 제 1 광학 이방성층이 지지체 상에 형성될 수 있다. 통상 폴리머 필름으로 구성되는 제 2 광학 이방성층이 제 1 광학 이방성층의 지지체로서 사용될 수 있고, 또는 제 1 광학 이방성층이 임시 지지체 상에 형성될 수 있고, 이후 제 2 광학 이방성층 상에 전사된다. 광학 이방성 필름은 제 1 광학 이방성층의 지지체로서 사용될 수 있다. 임시 지지체가 사용되는 경우, 지지체의 광학 특성에 대한 특별한 요구가 없으며, 여기서 제 1 광학 이방성층이 용이하게 분리될 수 있는 것이 바람직하고, 그리고 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름이 바람직하다. 제 1 광학 이방성층이 광학 이방성 지지체 상에 형성되는 경우, 액정 디스플레이 장치에서 사용하기 위해 지지체를 제거할 수 있거나, 또는 제거하지 않고 남겨둘 수 있다. 광학 이방성 지지체 및 제 1 광학 이방성층이 그 사이에 작은 접착성만을 나타내는 경우, 내구성을 개선하는 점에서 그 사이에 접착제로 구성되는 접착제층을 배치하면서 양자를 적층시키는 것이 바람직하다. 또한, 지지체가 편광 필름용 보호 필름으로서 사용될 수도 있다. 지지체는 바람직하게 80% 이상의 광 투과율을 가진다.
- <247> 실질적으로 등방성인 지지체는 바람직하게 0 ~ 20 nm, 보다 바람직하게 0 ~ 10 nm, 가장 바람직하게 0 ~ 5 nm의 면내 리타레이션 (Re) 을 가진다. 두께 방향 리타레이션 (Rth) 은 바람직하게 -60 ~ 60 nm, 보다 바람직하게 -40 ~ 40 nm, 가장 바람직하게 -20 ~ 20 nm 이다. Re_{400}/Re_{700} 의 비로 표현되는 과장 분산은 바람직하게 1.2보다 더 작다.
- <248> 폴리머의 예는 셀룰로오스 에스테르, 폴리카보네이트, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 및 시클릭 폴리올레핀을 포함한다. 셀룰로오스 에스테르가 바람직하고, 아세틸 셀룰로오스가 보다 바람직하며, 트리아세틸 셀룰로오스가 가장 바람직하다. 시클릭 폴리올레핀은 상품명 Arton (JSR Corporation 제조), Zeonex 및 Zeonor (Nippon Zeon Co., Ltd. 제조) 시리즈로 알려져 있고, 일본 심사 특허공보 평 2-9619호에 기재된 바와 같이, 테트라시클로도데센의 개환 폴리머, 또는 테트라시클로도데센 및 노르보르

넨의 개환 코폴리머에 수소 첨가 반응 처리를 하여 획득된 중합체로 구성된 폴리머로부터 이용할 수 있다. 폴리머 필름은 바람직하게 용매-캐스트 공정에 의해 형성된다.

<249> 폴리머 필름은 바람직하게 용매-캐스트 공정에 의해 형성된다. 투명 지지체의 두께는 바람직하게 20 ~ 500 μm이고, 보다 바람직하게 50 ~ 200 μm이다. 투명 지지체 (접착제층, 수직 배향막 또는 위상차층) 및 그 위에 제공된 층 사이의 접착성을 개선하기 위해서, 투명 지지체를 표면 처리 (예를 들어, 글로우 방전 처리, 코로나 방전 처리, 자외선 처리, 화염 처리) 할 수 있다. 접착제층 (언더코트층) 이 투명 지지체 상에 형성될 수 있다. 투명 지지체 또는 긴 웹 (long-web) 의 투명 지지체에 대해서, 전사 공정에서의 미끄럼성을 부여하거나, 또는 권취 상태에서 배면 및 상면의 부착을 방지하기 위해서, 기관과의 코-캐스팅 또는 코팅에 의해 그 일 표면에 형성된, 대략 10 ~ 100nm 의 평균 입자 크기를 가지는 무기 입자를 고체 질량을 기준으로 5 ~ 40% 포함하는, 폴리머층을 가지는 기관을 사용하는 것이 바람직하다.

<250> 또한, 제 1 광학 이방성층의 임시 지지체는 상술된 폴리머 필름으로부터 선택될 수 있고, 이 경우, 폴리머 필름은 이형보조제를 포함하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 시클릭 올레핀 필름의 내필링성을 매우 효과적으로 감소시킬 수 있는 많은 종류의 첨가제가 계면활성제 사이에서 발견되어 왔다. 이형보조제의 바람직하고 효과적인 예는 포스포릭-에스테르계 계면활성제, 카르복실산 또는 카르복실산계 계면활성제, 술폰산 또는 술폰산계 계면활성제, 및 황산-에스테르계 계면활성제를 포함한다. 불소 원자에 의해 치환되고, 상술된 계면활성제의 탄화수소 사슬에 결합하는, 수소원자 일부를 가지는 불소 포함 계면활성제가 또한 효과적이다.

<251> 이형 보조제의 예는 아래에 예시된다.

- RZ-1 $C_8H_{17}O-P(=O)-(OH)_2$
- RZ-2 $C_{12}H_{25}O-P(=O)-(OK)_2$
- RZ-3 $C_{12}H_{25}OCH_2CH_2O-P(=O)-(OK)_2$
- RZ-4 $C_{15}H_{31}(OCH_2CH_2)_5O-P(=O)-(OK)_2$
- RZ-5 $\{C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_5\}_2-P(=O)-OH$
- RZ-6 $\{C_{18}H_{35}(OCH_2CH_2)_8O\}_2-P(=O)-ONH_4$
- RZ-7 $(t-C_4H_9)_3-C_6H_2-OCH_2CH_2O-P(=O)-(OK)_2$
- RZ-8 $(iso-C_9H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_5-P(=O)-(OK)(OH)$
- RZ-9 $C_{12}H_{25}SO_3Na$
- RZ-10 $C_{12}H_{25}OSO_3Na$
- RZ-11 $C_{17}H_{33}COOH$
- RZ-12 $C_{17}H_{33}COOH \cdot N(CH_2CH_2OH)_3$
- RZ-13 $iso-C_8H_{17}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_3-(CH_2)_2SO_3Na$
- RZ-14 $(iso-C_9H_{19})_2-C_6H_3-O-(CH_2CH_2O)_3-(CH_2)_4SO_3Na$
- RZ-15 나트륨 트리-이소프로필나프탈렌 술포네이트
- RZ-16 나트륨 트리-t-부틸 나프탈렌 술포네이트
- RZ-17 $C_{17}H_{33}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$
- RZ-18 $C_{12}H_{25}-C_6H_4SO_3 \cdot NH_4$

<252>

이형 보조제의 첨가량은 임시 기관을 구성하는 폴리머의 총 질량에 대해서 바람직하게 0.05 ~ 5 질량% 이고, 보다 바람직하게 0.1 ~ 2 질량% 이며, 보다 더 바람직하게 0.1 ~ 0.5 질량% 이다.

<254>

(제 2 광학 이방성층)

<255>

본 발명의 광학 보상 필름은 20 ~ 150nm 로 변하는 면내 리타레이션 및 100 ~ 300nm 로 변하는 두께 방향 리타레이션을 가지는 제 2 광학 이방성층을 포함한다. 제 2 광학 이방성층의 면내 리타레이션은 바람직하게 30 ~ 130nm로 변하고, 보다 바람직하게 40 ~ 110nm로 변한다. 제 2 광학 이방성층의 두께 방향 리타레이션은 바람직하게 120 ~ 280nm로 변하고, 보다 바람직하게 140 ~ 260nm로 변한다.

<256>

제 2 광학 이방성층이 연신된 폴리머 필름으로 구성되는 경우, 면내 지상축의 각도는 지상축과 기준선 사이에

형성된 각도에 의해 정의되며, 기준선 (0°) 은 폴리머 필름의 연신 방향으로 배열된다. 여기서 기준선은 롤형 필름이 폭 방향으로 연신되는 경우 폭 방향으로 정의되고, 필름이 길이 방향으로 연신되는 경우 길이 방향으로 정의된다. 지상축 각도의 평균값은 바람직하게 3° 이하이고, 보다 바람직하게 2° 이하이며, 가장 바람직하게 1° 이하이다. 지상축의 평균값으로 주어진 방향은 지상축의 평균 방향으로 정의된다. 지상축 각도의 표준 편차는 바람직하게 1.5° 이하이고, 보다 바람직하게 0.8° 이하이며, 가장 바람직하게 0.4° 이하이다.

<257> 제 2 광학 이방성층은 폴리머 필름을 포함할 수 있거나, 또는 그 폴리머 필름 단독으로 구성될 수 있다. 폴리머 필름이 제 2 광학 이방성층으로 사용되는 경우, 80% 이상의 광 투과율을 가지는 것이 바람직하게 사용된다. 외력 하에서 불균열이 덜 야기되는 것이 폴리머 필름으로서 바람직하다. 제 2 광학 이방성층으로 이용가능한 폴리머 필름의 예는 셀룰로오스 폴리머 필름, 시클릭-폴리올레핀계 필름, 및 폴리메틸 메타크릴레이트 필름을 포함한다.

<258> 본 발명의 상술된 목적을 해결하기 위해서, 즉, 열악한 환경하에서라도 내구성이 우수하고, 습도 등의 환경적 변화로 인해 광학 특성에 있어서 작은 변화만을 나타내며, 따라서 IPS 타입 액정 디스플레이 장치의 시야각 특성의 개선에 기여하는 광학 보상 필름을 제공하기 위해서, 제 2 광학 이방성층은 후술되는 셀룰로오스 아실레이트 필름, 또는 시클릭 폴리올레핀계 필름인 것이 바람직하다.

<259> (셀룰로오스 아실레이트)

<260> 본 발명의 일 양태에서, 제 2 광학 이방성층은 셀룰로오스의 히드록실기를 아세틸기, 및 탄소 원자수가 3개 이상인 아실기로 치환함으로써 얻은 셀룰로오스의 혼합 지방산 에스테르인 셀룰로오스 아실레이트를 포함하는 셀룰로오스 아실레이트 필름이며, 아래 부등식 (I) 및 (II)를 만족하는 셀룰로오스 아실레이트 (실질적으로 셀룰로오스 아실레이트 필름으로 구성됨) 를 포함한다:

<261> 부등식 (I) : $2.0 \leq A+B \leq 3.0$

<262> 부등식 (II) : $0 < B$

<263> 여기서, A 및 B는 셀룰로오스의 히드록실기를 치환하는 아실기의 치환도를 나타내고, A는 아세틸기에 의한 치환도를 나타내며, B는 탄소 원자수가 3개 이상인 아실기에 의한 치환도를 나타낸다. 상기 부등식이 만족되는 한, 임의의 2개의 상이한 셀룰로오스 아실레이트가 혼합된 방법으로 사용될 수 있다.

<264> β-1,4 결합을 통해 셀룰로오스를 구성하는 글루코스 단위는 2-, 3- 및 6-위치의 각각에서 유리 (遊離) 히드록실기를 가진다. 셀룰로오스 아실레이트는 이들 히드록실기 전부 또는 일부를 아실기로 에스테르화함으로써 얻어지는 폴리머이다. 아실 치환도는 2-, 3- 및 6-위치 각각에 대한 셀룰로오스의 에스테르화 비율 의미한다 (100% 에스테르화는 치환도 1로 표현된다).

<265> 본 발명에서, 히드록실기의 치환도 전체 (A+B) 는 부등식 (I) 로 나타낸 바와 같이 2.0 ~ 3.0이고, 보다 바람직하게 2.2 ~ 2.9이며, 보다 더 바람직하게 2.40 ~ 2.85이다. 치환도 B는 부등식 (II)에 나타낸 바와 같이 0 을 초과하는 값을 가지고, 바람직하게 0.9 이상의 값을 가지며, 보다 바람직하게 1.3 이상의 값을 가진다.

<266> 2.0보다 작은 전체 (A+B)에 의해 셀룰로오스 아실레이트가 보다 친수성있게 되고, 주위 습도에 보다 취약하게 된다. 셀룰로오스 아실레이트에 있어서, B=0 인 경우, 주위 습도에 보다 취약하게 된다.

<267> B의 28% 이상이 6-위치에서의 히드록실기의 치환도를 차지하는 것이 바람직하고, 30% 이상이 6-위치에서의 히드록실기의 치환도를 차지하는 것이 보다 바람직하며, 31% 이상이 보다 더 바람직하고, 그리고 32% 이상이 6-위치에서의 히드록실기의 치환도를 차지하는 것이 특히 바람직하다.

<268> 셀룰로오스 아실레이트의 6-위치에서의 히드록실기의 치환도의 전체 A+B 가 0.75 이상, 보다 바람직하게 0.80 이상, 보다 더 바람직하게 0.85 이상인 것이 더욱 바람직하다. 이들 셀룰로오스 아실레이트 필름의 사용은 용해성 및 여과성이 우수한 필름 형성을 위한 용액을 제조할 수 있게 하고, 비염소 포함 유기 용매가 사용되는 경우에도 원하는 용액을 제조할 수 있게 한다. 또한, 저점도 및 양호한 여과성을 갖는 용액을 제조하는 것이 가능하게 된다.

<269> 3개 이상의 탄소 원자를 가지는 상술된 아실기는 특별히 제한되지 않으며, 지방족기 또는 방향족 탄화수소기 중 임의의 것이 가능하다. 그것은 알킬 카르보닐 에스테르, 알케닐 카르보닐 에스테르 또는 방향족 카르보닐 에스테르, 및 셀룰로오스의 방향족 알킬카르보닐 에스테르에 의해 예시되고, 치환기를 더 가질 수 있다. 치환기의 바람직한 예는 프로피오닐, 부타노일, 헵타노일, 헥사노일, 옥타노일, 데카노일, 도데카노일, 트리데카

노일, 테트라데카노일, 헥사데카노일, 옥타데카노일, 이소-부타노일, t-부타노일, 시클로헥산카르보닐, 올레오일, 벤조일, 나프틸카르보닐 및 신나모일 기를 포함한다. 이 중에서, 바람직한 예는 프로피오닐, 부타노일, 도데카노일, 옥타데카노일, t-부타노일, 올레오일, 벤조일, 나프틸카르보닐 및 신나모일 기를 포함한다. 특히 바람직한 예는 프로피오닐 및 부타노일 기를 포함한다. 치환도 B는 바람직하게 0.3 이상이고, 보다 바람직하게 0.4 ~ 2.0이고, 양끝의 수치를 포함하며, 보다 더 바람직하게 0.5 ~ 1.5, 그리고 더욱 더 바람직하게 0.6 ~ 1.0이다. 치환도 B를 이들 범위로 조절하여, 고온 하에서의 저장 동안 저하된 Tg 및 고습 하에서의 저장 동안 광학 특성의 변화와 관련하여 물리적 변형을 억제할 수 있다.

<270> 본 발명에 사용되는 셀룰로오스 아실레이트는 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 및 셀룰로오스 아실레이트 부틸레이트에 의해 구체적으로 예시될 수 있다.

<271> 아세틸기, 프로피오닐기 및/또는 부틸기에 의한 치환도는 ASTM: D-817-96 에 부합되게 측정될 수 있고 (셀룰로오스 아세테이트 등을 테스트하는 방법), 계산에 의해 구해질 수 있다.

<272> (셀룰로오스 아실레이트의 제조 방법)

<273> 셀룰로오스 아실레이트 합성 방법의 기본 원칙은 Migita 등, "Mokuzai Kagaku (Wood Chemistry)", p.180-190 (Kyoritsu Shuppan Co., Ltd. 에 의해 출판, 1968년) 에 기재되어 있다. 하나의 대표적인 합성 방법은 카르복실산 무수물-아세트산-황산 촉매를 사용하는 액상 아세틸화이다.

<274> 셀룰로오스 아실레이트는 구체적으로 완전 셀룰로오스 아실레이트 (2-, 3- 및 6-위치에서의 아실 치환도의 합이 대략 3.00 임) 를 합성하기 위해서, 목화 플라워, 목재 펄프 등과 같은 셀룰로오스 소스를 적당량의 아세트산과 함께 미리 처리하고, 에스테르화되기 위한 카르복실화를 위해 미리 냉각된 혼합 용액에 투입하여 획득된다. 카르복실화를 위한 혼합 용액은 일반적으로 용매로서 아세트산, 에스테르화제로서 카르복실산 무수물 및 촉매로서 황산을 포함한다. 계 내의 수분 함량 및 반응되는 셀룰로오스의 총합에 대해 화학양론적으로 과잉량의 카르복실산 무수물을 사용하는 것이 범용적이다. 에스테르화 종결 이후, 계 내에 남겨진 카르복실산 무수물의 과잉 부분을 가수분해하고 에스테르화 촉매 일부를 중화하기 위해서, 중화제 수용액 (칼슘, 마그네슘, 철, 알루미늄, 또는 아연의 탄산염, 아세트산염 또는 산화물) 이 첨가된다. 다음, 바람직한 아실 치환도 및 중합도를 가지는 셀룰로오스 아실레이트가 획득될 때까지, 획득된 완전 셀룰로오스 아실레이트는, 비누화 및 숙성을 위해 소량의 아세틸화 촉매 (통상, 잔존하는 황산) 의 존재 하에서, 50 내지 90°C 에서 보관된다. 바람직한 셀룰로오스 아실레이트가 획득되는 경우, 잔존하는 촉매는 상술된 중화제를 사용하여 완전히 중화되거나, 또는 중화되지 않은 채로 잔존하고, 그리고 셀룰로오스 아실레이트 용액은 물 또는 묽은 황산에 투입되어 (또는, 물 또는 묽은 황산이 셀룰로오스 아실레이트 용액에 투입된다) 셀룰로오스 아실레이트를 분리하고, 이후 세정 및 안정화 처리되며, 이로써 상술한 특정 셀룰로오스 아실레이트를 획득한다.

<275> 셀룰로오스 아실레이트 필름은, 필름을 구성하는 폴리머 성분이 실질적으로 상술된 특정 셀룰로오스 아실레이트로 구성되는 것이 바람직하다. 여기서 "실질적으로" 는 그 성분이 폴리머 성분의 55 질량% 이상 (보다 바람직하게 70 질량% 이상, 보다 더 바람직하게 80 질량% 이상) 을 차지하는 것을 의미한다.

<276> 셀룰로오스 아실레이트는 입자의 형태로 사용되는 것이 바람직하다. 입자의 90 질량% 이상이 0.5 내지 5mm 의 입자 크기를 가지는 것이 바람직하다. 또한, 사용되는 입자의 50 질량% 이상이 1 내지 4mm의 입자 크기를 가지는 것이 바람직하다. 셀룰로오스 아실레이트 입자는 바람직하게 구형에 가까운 형상을 가진다.

<277> 본 발명에서 바람직하게 사용되는 셀룰로오스 아실레이트의 중합도는, 점도-평균 중합도로 표현되며, 바람직하게 200 내지 700, 보다 바람직하게 250 내지 550, 보다 더 바람직하게 250 내지 400, 더욱 더 바람직하게 250 내지 350이다. 평균 중합도는 Uda 등 (Kazuo Uda 및 Hideo Saito, "Sen'i Gakkai Shi (Fiber)", Vol. 18, No. 1, p. 105-120, 1962) 에 의해 제안된 고유 점도법에 의해 측정될 수 있다. 그 방법은 또한 일본 공개특허공보 평 9-95538호에 상세히 기재된다.

<278> 저분자 성분의 제거는 평균 분자량 (중합도) 을 상승시키는 반면, 점도는 일반 셀룰로오스 아실레이트의 점도보다 더 작아져, 저분자 성분이 제거된 것이 셀룰로오스 아실레이트로서 바람직하다. 소량의 저분자량 성분만을 가지는 셀룰로오스 아실레이트는 일반적인 방법에 의해 합성된 셀룰로오스 아실레이트로부터 저분자 성분을 제거함으로써 획득될 수 있다. 저분자 성분은 적당한 유기 용매로 셀룰로오스 아실레이트를 세정함으로써 제거될 수 있다. 소량의 저분자 성분을 가지는 셀룰로오스 아실레이트가 제조되는 경우, 아세틸화 반응에서의 황산 촉매의 양을, 셀룰로오스 아실레이트 100 질량부 당 0.5 내지 25 질량부로 조절하는 것이 바람직하다. 상술된 범위로 조절된 황산 촉매의 양은, 분자량 분포 (균일한 분자량 분포) 의 면에서 바람직한 셀룰로오스

아실레이트의 합성을 가능하게 한다. 셀룰로오스 아실레이트 제조시 사용하기 위해서, 촉매의 함수율은 바람직하게 2 질량% 이하, 보다 바람직하게 1 질량% 이하, 보다 더 바람직하게 0.7 질량% 이하로 조절된다. 셀룰로오스 아실레이트는 통상 물을 포함하고, 2.5 내지 5 질량%의 함수율을 나타내는 것으로 알려져 있다. 함수율을 상술된 범위로 조절하기 위해서, 구체적으로 제한되지 않는 임의의 방법에 의해 셀룰로오스 아실레이트를 건조하는 것이 필요하다.

- <279> 본 발명에 바람직하게 적용가능한 합성법 및 셀룰로오스 아실레이트용 원료 면은, 예를 들어, 발명협회공개기보 (제 2001-1745호, 7 - 12 페이지, JIII 에 의해 2001년 3월 15일 발행) 에서 확인할 수 있다.
- <280> 본 발명과 관련된 셀룰로오스 아실레이트 필름은, 필요하다면 임의의 첨가제와 함께 유기 용매에 용해된 상술된 특정 셀룰로오스 아실레이트를 가지는 셀룰로오스 아실레이트 용액의 제조 및 이 용액을 이용한 제막에 의해 획득될 수 있다.
- <281> (제 2 광학 이방성층의 첨가제)
- <282> 셀룰로오스 아실레이트 용액에 첨가될 수 있는 첨가제는, 예를 들어, 가소제, 자외선 흡수제, 열화 방지제, 리타데이션 (광학적 이방성) 발현제 (retardation enhancer), 리타데이션 (광학적 이방성) 저하제, 입자, 염료, 이형 보조제 및 적외선 흡수제로 예시될 수 있다. 본 발명에서, 리타데이션 발현제가 사용된다. 가소제, 자외선 흡수제, 염료 및 이형 보조제 중 적어도 하나를 사용하는 것이 바람직하다.
- <283> 첨가제는 고체이거나 오일 물질일 수 있다. 즉, 이들 첨가제는 녹는점 및 끓는점에 있어서 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 일본 공개 특허공보 제 2001-151901호에 통상적으로 기재된 바와 같이, 20℃ 미만 및 20℃ 이상의 녹는점을 가지는 자외선 흡수제가 혼합 형태로 사용될 수 있거나, 또는 가소제가 유사 방법으로 혼합 사용될 수 있다.
- <284> 임의 종류의 자외선 흡수제가 목적에 따라 선택될 수 있으며, 예를 들어, 살리실산 에스테르계, 벤조페논계, 벤조트리아졸계, 벤조에이트계, 시아노 아크릴레이트계 및 니켈 착염계의 자외선 흡수제로부터, 바람직하게는 벤조페논계, 벤조트리아졸계, 및 살리실산 에스테르계 자외선 흡수제로부터 선택될 수 있다. 벤조페논계 자외선 흡수제의 예는, 2,4-디히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-아세톡시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시 벤조페논, 2,2'-디-히드록시-4-메톡시 벤조페논, 2,2'-디-히드록시-4,4'-메톡시 벤조페논, 2-히드록시-4-n-옥톡시 벤조페논, 2-히드록시-4-도데실톡시 벤조페논, 및 2-히드록시-4-(2-히드록시-3-메타크릴톡시)프로폭시벤조페논을 포함한다. 벤조트리아졸계 자외선 흡수제의 예는, 2-(2'-히드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-tert-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-아밀페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 및 2(2'-히드록시-5'-tert-옥틸페닐)벤조트리아졸을 포함한다. 살리실산 에스테르계 자외선 흡수제는, 페닐 살리실레이트, p-옥틸페닐 살리실레이트, 및 p-tert-부틸 페닐 살리실레이트로 예시될 수 있다. 상기에서 예시된 이들 자외선 흡수제 중에서, 2-히드록시-4-메톡시 벤조페논, 2,2'-디-히드록시-4,4'-메톡시 벤조페논, 2-(2'-히드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸 페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-tert-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-아밀페닐)벤조트리아졸, 및 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸이 특히 바람직하다.
- <285> 넓은 파장 범위에 대해서 우수한 차단 효과를 얻고자 하는 면에서 흡수파장이 상이한 복수의 자외선 흡수제를 혼용하여 사용하는 것이 바람직하다. 액정 디스플레이 장치에 사용하기 위한 자외선 흡수제로서는, 액정의 열화 방지라는 면에서 370nm 이하의 자외선 조사의 흡수율이 우수한 것, 그리고 표시 품질 면에서 400nm 이상의 가시광선의 흡수가 작은 것이 바람직하다. 자외선 흡수제의 특히 바람직한 예는 상술된 벤조트리아졸계 화합물, 벤조페논계 화합물 및 살리실산 에스테르계 화합물을 포함한다. 이들 중에서, 셀룰로오스 에스테르의 불필요한 착색을 거의 발생시키지 않기 때문에, 벤조트리아졸계 화합물이 바람직하다.
- <286> 자외선 흡수제로서, 일본 공개 특허공보 소 60-235852호, 평 3-199201호, 평 5-194789호, 평 5-271471호, 평 6-107854호, 평 6-118233호, 평 6-130226호, 평 6-148430호, 평 7-11055호, 평 7-11056호, 평 8-29619호, 평 8-239509호, 및 제 2000-204173호에 기재된 화합물을 또한 채용할 수 있다.
- <287> 자외선 흡수제의 첨가량은 바람직하게 셀룰로오스 아실레이트를 기준으로 0.001 내지 5 질량%, 더 바람직하게 0.01 내지 1 질량%이다. 0.001 질량% 미만의 첨가량은 첨가 효과를 충분히 발휘할 수 없게 하고, 5 질량% 초과인 첨가량은 필름 표면으로 자외선 흡수제의 스며나움을 야기할 수 있다.
- <288> 자외선 흡수제는 셀룰로오스 아실레이트가 용해되는 동안 첨가될 수 있거나, 또는 용해 이후 도프에 첨가될 수 있다. 자외선 흡수제 용액이 정적 혼합기 (static mixer) 등을 사용하여, 캐스팅 직전에 도프에 첨가되는

실시형태의 모드가, 분광 흡수 특성을 용이하게 조절하고자 하는 면에서 특히 바람직하다.

<289> 열화 방지제는 셀룰로오스 트리아세테이트 등의 열화 및 분해를 방지할 수 있다. 열화 방지제의 예는 부틸 아민, 힌더드 아민 화합물 (JPA 평 8-325537호), 구아니딘 화합물 (JPA 평 5-271471호), 벤조트리아졸계 자외선 흡수제 (JPA 평 6-235819호), 및 벤조페논계 자외선 흡수제 (JPA 평 6-118233호) 를 포함한다.

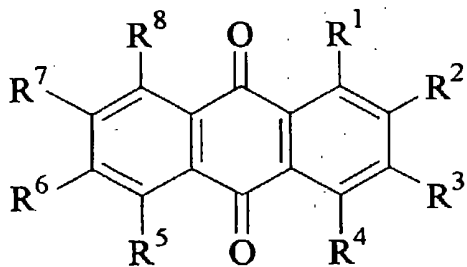
<290> 가소제는 인산 에스테르 또는 카르복실산 에스테르가 바람직하다. 가소제는 더 바람직하게 트리페닐 포스페이트 (TPP), 트리크레실 포스페이트 (TCP), 크레실 디페닐 포스페이트, 옥틸디페닐 포스페이트, 비페닐디페닐 포스페이트 (BDP), 트리옥틸 포스페이트, 트리부틸 포스페이트, 디메틸 프탈레이트 (DMP), 디에틸 프탈레이트 (DEP), 디부틸 프탈레이트 (DBP), 디옥틸 프탈레이트 (DOP), 디페닐 프탈레이트 (DPP), 디에틸헥실 프탈레이트 (DEHP), 0-아세틸트리에틸 시트레이트 (OACTE), 0-아세틸트리부틸 시트레이트 (OACTB), 아세틸트리에틸 시트레이트, 아세틸트리부틸 시트레이트, 부틸 올레이트, 메틸아세틸 리시놀레이트, 디부틸 세바케이트, 트리아세틴, 트리부틸린, 부틸프탈릴부틸 글리콜레이트, 에틸프탈릴에틸 글리콜레이트, 메틸프탈릴에틸 글리콜레이트 및 부틸프탈릴부틸 글리콜레이트로부터 선택된다. 가소제는 보다 더 바람직하게 (디)펜타에리트리톨 에스테르류, 글리세롤 에스테르류 및 디글리세롤 에스테르류 중 임의의 것이다.

<291> 이형 보조제는 시트르산의 에틸 에스테르류에 의해 예시될 수 있다. 적외선 흡수제는 바람직하게 일본 공개 특허공보 제 2001-194522호에 개시된 것 중 임의의 것이다. 적외선 흡수제는 일본 공개 특허공보 제 2001-194522호에 기재된 것이다.

<292> 본 발명에 의하면, 색조를 제어하기 위해서 한 종류 이상의 염료를 채용할 수 있다. 염료의 양은 셀룰로오스 아실레이트의 질량에 대해서 바람직하게 10 ~ 1000ppm이고, 보다 바람직하게 50 ~ 500ppm이다. 염료의 첨가와 함께, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 광 과이핑이 감소될 수 있고, 필름의 황색 착색이 또한 감소될 수 있다. 이러한 화합물은 셀룰로오스 아실레이트 용액을 제조하기 위해서 셀룰로오스 아실레이트 또는 용매와 같은 성분에 첨가되거나, 또는 제조된 셀룰로오스 아실레이트 용액에 첨가될 수 있다. 또한, 자외선 흡수제 용액에 첨가되어, 인라인 첨가 처리될 수 있다.

<293> 본 발명에서 채용될 수 있는 염료는 식 (1) 또는 식 (2) 로부터 바람직하게 선택된다.

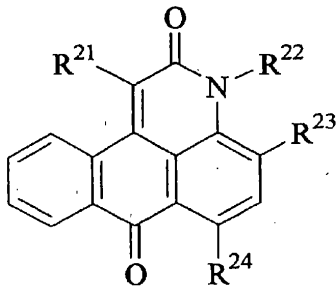
<294> 식 (1)



<295>

<296> 식 (1) 에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ 및 R⁸은 각각 수소 원자, 히드록시, 지방족기, 방향족기, 헤테로시클릭기, 할로젠 원자, 시아노, 니트로, -COR⁹, -COOR⁹, -NR⁹R¹⁰, -NR¹⁰COR¹¹, -NR¹⁰SO₂R¹¹, -CONR⁹R¹⁰, -SO₂NR⁹R¹⁰, -COR¹¹, -SO₂R¹¹, -OCOR¹¹, -NR⁹CONR¹⁰R¹¹, -CONHSO₂R¹¹ 또는 -SO₂NHCOR¹¹을 나타내고, 여기서 R⁹ 및 R¹⁰은 각각 수소 원자, 지방족기, 방향족기 또는 헤테로시클릭기를 나타내고, R¹¹은 지방족기, 방향족기 또는 헤테로시클릭기를 나타낸다. R⁹ 및 R¹⁰은 서로 결합하여 5원환 또는 6원환을 형성할 수 있고, R¹ 및 R² 또는 R² 및 R³은 각각 서로 결합하여 환을 형성할 수 있다.

<297> 식 (2)



<298>

<299> 식 (2) 에서, R^{21} , R^{23} 및 R^{24} 는 각각 수소 원자, 히드록시, 니트로, 시아노, 지방족기, 방향족기, $-COR^{29}$, $-COOR^{29}$, $-NR^{29}R^{30}$, $-NR^{30}COR^{31}$ 또는 $-NR^{30}SO_2R^{31}$ 을 나타내고, 여기서 R^{22} 는 지방족기 또는 방향족기를 나타내고, R^{29} 및 R^{30} 각각은 식 (1) 의 R^9 및 R^{10} 의 각각의 정의와 동일하고, R^{31} 은 식 (1) 의 R^{11} 의 정의와 동일하며; R^{21} , R^{22} , R^{23} 및 R^{24} 중 적어도 하나는 수소 이외의 것임을 가정한다.

<300> 먼저, 식 (1)의 각 기를 상세히 기재한다.

<301> R^1 내지 R^{11} 로 각각 표현되는 지방족기의 예는 메틸, 에틸, n-부틸, 이소프로필, 2-에틸헥실, n-데실 및 n-옥타데실 등의 C_{1-20} 알킬류; 시클로펜틸 및 시클로헥실 등의 C_{1-20} 시클로알킬류; 및 알릴류를 포함한다. 지방족기는 할로젠 원자 (예를 들어, F, Cl, Br 또는 I), 히드록시, 시아노, 니트로, 카르복실, C_{6-10} 아릴 (예를 들어, 페닐 또는 나프틸), C_{0-20} 아미노 (예를 들어, NH_2 , $NHCH_3$, $N(C_2H_5)_2$, $N(C_4H_9)_2$, $N(C_8H_{17})_2$, 아닐린 또는 4-메톡시아닐리노), C_{1-20} 아미도 (예를 들어, 아세틸아미노, 헥사노일아미노, 벤조일아미노 또는 옥타데카노일아미노), C_{1-20} 카르바모일 (예를 들어, 비치환 카르바모일, 메틸카르바모일, 에틸카르바모일, 옥틸카르바모일 또는 헥사데실카르바모일), C_{2-20} 에스테르 (예를 들어, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 페녹시카르보닐, n-부톡시카르보닐 및 도데실톡시카르보닐), C_{1-20} 알콕시 또는 아릴옥시 (예를 들어, 메톡시, 에톡시, 부톡시, 이소프로폭시, 벤조일옥시, 페녹시 및 옥타데실옥시), C_{1-20} 술폰아미도 (예를 들어, 메탄 술폰아미도, 에탄술폰아미도, 부탄 술폰아미드, 벤젠 술폰아미드 및 옥탄 술폰아미드), C_{0-20} 술폰모일 (예를 들어, 치환 술폰모일, 메틸술폰모일, 부틸술폰모일 및 데실술폰모일), 및 5원 또는 6원 헤테로시클릭기 (예를 들어, 피리딘, 피라졸릴, 모르폴리노, 피페리디노, 피롤리노 및 벤조옥사졸릴) 등의 적어도 하나의 치환기를 가질 수 있다.

<302> R^1 내지 R^{11} 로 각각 표현되는 방향족기의 예는 페닐 및 나프틸 등의 C_{6-10} 아릴류를 포함한다. 방향족기는 지방족기에 대한 치환기로서 상기에서 예시된 것들 및 C_{1-20} 알킬류 (예를 들어, 메틸, 에틸, t-부틸 및 옥틸) 로 부터 선택된 적어도 하나의 치환기를 가질 수 있다.

<303> R^1 내지 R^{11} 로 각각 표현되는 헤테로시클릭기의 예는 피리딘, 피페리딘, 모르폴린, 피롤리진, 피라졸, 피라졸리딘, 피라졸린, 피라졸론 및 벤조옥사졸 등의 5원환 또는 6원환 헤테로시클릭기를 포함한다. 헤테로시클릭기는 방향족기에 대한 치환기로서 상기의 것들로부터 선택되는 적어도 하나의 치환기를 가질 수 있다.

<304> R^9 및 R^{10} 사이의 연결에 의해 형성된 5원환 또는 6원환의 예는 모르폴린환, 피페리딘환 및 피롤리진환을 포함한다. R^1 및 R^2 사이 또는 R^2 및 R^3 사이의 결합에 의해 형성된 환의 바람직한 예는 벤젠환 또는 프탈이미드 환 등의 5원환 또는 6원환을 포함한다.

<305> 다음, 식 (2) 의 각 기를 상세히 설명한다.

<306> R^{21} 내지 R^{24} 로 각각 표현되는 지방족기는 식 (1) 에서 R^1 내지 R^{11} 로 각각 표현되는 지방족기와 동일한 의미를 가진다. R^{21} 내지 R^{24} 로 각각 표현되는 방향족기는 식 (1) 에서 R^1 내지 R^{11} 로 각각 표현되는 방향족기와 동

일한 의미를 가진다.

- <307> 이러한 첨가제는 도프의 제조 중 임의 때에 다른 성분 첨가되거나, 또는 도프 제조의 마지막 단계에 첨가될 수 있다. 각 첨가제의 양은 그것이 그 작용을 발전시킬 수 있는 한, 임의의 범위로 제한되지 않는다. 다중층의 셀룰로오스 아실레이트 필름이 제조되는 경우, 각 층의 각 첨가제의 양 및/또는 종류가 동일하거나 또는 상이할 수 있다. JPA 제 2001-151902호에 기재된 기술이 공지되어 왔고, 본 발명에 채용될 수 있다. 동적 점탄성 측정 기구 (예를 들어, ITK Co. 에 의해 제조된 비브론 "DVA-225") 로 측정된 셀룰로오스 아실레이트 필름의 유리 전이 온도, Tg 는 바람직하게 70 ~ 150°C이고, 보다 바람직하게 80 ~ 135°C 이다. 상기 범위의 Tg를 가지는 셀룰로오스 아실레이트 필름이 편광판 또는 액정 디스플레이의 제조에 적합하다.
- <308> 또한, 본 발명에 사용될 수 있는 첨가제의 예는 JIII 발명협회공개기보 제 2001-1745호 (JIII, Japan Institute of Invention and Innovation 에 의해 2001년 3월 15일 출판), 16 페이지로부터 몇 페이지에 기재된 것을 포함한다.
- <309> (리타레이션 발현제)
- <310> 필름이 제 2 광학 이방성층으로서 사용될 수 있도록 셀룰로오스 아실레이트 필름의 리타레이션이 제어될 수 있다. 원하는 리타레이션 값을 나타내기 위해서, 셀룰로오스 아실레이트 필름은 바람직하게 리타레이션 발현제를 포함한다.
- <311> 설명에서의 "리타레이션 발현제"는, 필름의 폴리머 성분 100 질량부에 대해 1 질량부의 양으로 필름에 첨가되는 경우, 필름의 1 마이크로미터 두께 당 셀룰로오스 아실레이트 필름의 Rth 값을 0.11 이상으로, 바람직하게는 0.2 로, 보다 바람직하게는 0.3 으로 상승시킬 수 있는 "첨가제"를 말한다.
- <312> 본 발명에서 사용되는 리타레이션 발현제는 봉상 또는 원반상 화합물로부터 선택될 수 있다.
- <313> 리타레이션 발현제는 바람직하게 적어도 2개의 방향축환을 가지는 화합물이다. 봉상 리타레이션 발현제는 바람직하게 폴리머 100 질량부 당 0.1 ~ 30 질량부 범위의 양으로 사용되고, 보다 바람직하게 0.5 ~ 20 질량부 범위의 양으로 사용된다. 원반상 리타레이션 발현제는 바람직하게 폴리머 100 질량부 당 0.05 ~ 30 질량부 범위의 양으로 사용되고, 보다 바람직하게 0.2 ~ 15 질량부 범위의 양으로 사용되며, 보다 더 바람직하게 0.5 ~ 10 질량부 범위의 양으로 사용된다.
- <314> 원반상 화합물이 Rth 리타레이션 발현 면에서 봉상 화합물보다 우수하고, 큰 Rth 를 나타내기 위해 요구되는 필름의 제조시 채용되는 것이 바람직하다. 한 종류 이상의 리타레이션 발현제는 또 다른 종류와 혼합하여 사용될 수 있다.
- <315> 봉상 또는 원반상 리타레이션 발현제는 바람직하게 250 ~ 400nm 의 파장 영역에서 최대 흡수를 나타내지만, 가시광 영역에서는 실질적으로 흡수를 나타내지 않는다.
- <316> 먼저, 원반상 리타레이션 발현제를 상세히 설명한다.
- <317> 원반상 리타레이션 발현제는 적어도 2개의 방향축환을 가지는 화합물로부터 선택될 수 있다.
- <318> 설명에서, 용어 "방향축환" 은 방향족 탄화수소환 이외에, 임의의 방향족 헤테로환에 대해서도 사용된다.
- <319> 방향족 탄화수소환은 바람직하게 6원환이다 (예를 들어, 벤젠환).
- <320> 방향족 헤테로환은 일반적으로 불포화 헤테로환이다. 방향족 헤테로환은 바람직하게 5원환, 6원환 또는 7원환이고, 보다 바람직하게 5원환 또는 6원환이다. 방향족 헤테로환은 일반적으로 이중 결합의 가능한 최대수를 가진다. 헤테로 원자는 바람직하게 질소 원자, 산소 원자 또는 황 원자이고, 보다 바람직하게 질소 원자이다. 방향족 헤테로환의 예는 푸란환, 티오펜환, 피롤환, 옥사졸환, 이소옥사졸환, 티아졸환, 이소티아졸환, 이미다졸환, 피라졸환, 푸라잔환, 트리아졸환, 피란환, 피리딘환, 피리다진환, 피리미딘환, 피라진환, 1,3,5-트리아진환을 포함한다.
- <321> 방향축환은 바람직하게 벤젠환, 푸란환, 티오펜환, 피롤환, 옥사졸환, 티아졸환, 이미다졸환, 트리아졸환, 피리딘환, 피리미딘환, 피라진환, 및 1,3,5-트리아진환 중 임의의 것이고, 그리고 특히 1,3,5-트리아진환이 바람직하게 사용된다. 보다 구체적으로, 예를 들어 일본 공개 특허공보 제 2001-166144호에 개시된 화합물이 바람직하게 사용된다.
- <322> 리타레이션 발현제에 의해 소유되는 방향축환의 수는 바람직하게 2 내지 20, 보다 바람직하게 2 내지 12, 보다

더 바람직하게 2 내지 8, 더욱 더 바람직하게 2 내지 6이다.

- <323> 2개의 방향족환의 결합 관계는, (a) 축합환의 형성, (b) 단일 결합을 통한 직접 결합, 및 (c) 연결기를 통한 결합 (방향족환은 스피로 결합을 형성할 수 없다) 으로 분류될 수 있다. 그 관계는 결합 관계 (a) 내지 (c) 중 임의의 것일 수 있다.
- <324> (a) 축합환 (축합환은 2개 이상의 방향족환으로 구성됨) 의 예는 인덴환, 나프탈렌환, 아줄렌환, 플루오렌환, 페난트렌환, 안트라센환, 아세나프틸렌환, 비페닐렌환, 나프타센환, 피렌환, 인돌환, 이소인돌환, 벤조푸란환, 벤조티오펜환, 인돌리진환, 벤조옥사졸환, 벤조티아졸환, 벤조이미다졸환, 벤조트리아졸환, 푸린환, 인다졸환, 크로멘환, 퀴놀린환, 이소퀴놀린환, 퀴놀리진환, 퀴나졸린환, 신놀린환, 퀴녹살린환, 프탈라진환, 프테리딘환, 카르바졸환, 아크리딘환, 페난트리딘환, 크산텐환, 페나진환, 페노티아진환, 페녹사틴환, 페녹사진환 및 티안트렌환을 포함한다. 나프탈렌환, 아줄렌환, 인돌환, 벤조옥사졸환, 벤조티아졸환, 벤조이미다졸환, 벤조트리아졸환 및 퀴놀린환이 바람직하다.
- <325> (b) 를 위한 단일 결합은 바람직하게 2개의 방향족환의 탄소 원자 사이의 결합이다. 2개의 방향족환은 2개 이상의 단일 결합을 통해 서로 결합할 수 있고, 그리고 그러한 경우 지방족 또는 비방향족 헤테로환이 2개 이상의 방향족환 사이에 배치될 수 있다.
- <326> 또한, (c) 를 위한 연결기는 바람직하게 2개의 방향족환의 탄소 원자를 결합시킨다. 연결기는 바람직하게 알킬렌기, 알케닐렌기, 알킬닐렌기, -CO-, -O-, -NH-, -S- 또는 그것의 어떤 조합 중 임의의 것이다. 이러한 조합에 기초한 연결기의 예를 아래에 도시한다. 아래 연결기의 좌측 및 우측이 바뀔 수도 있다.
- <327> c1: -CO-O- ;
- <328> c2: -CO-NH- ;
- <329> c3: -알킬렌-O- ;
- <330> c4: -NH-CO-NH- ;
- <331> c5: -NH-CO-O- ;
- <332> c6: -O-CO-O- ;
- <333> c7: -O-알킬렌-O- ;
- <334> c8: -CO-알케닐렌- ;
- <335> c9: -CO-알케닐렌-NH- ;
- <336> c10: -CO-알케닐렌-O- ;
- <337> c11: -알킬렌-CO-O-알킬렌-O-CO-알킬렌- ;
- <338> c12: -O-알킬렌-CO-O-알킬렌-O-CO-알킬렌-O- ;
- <339> c13: -O-CO-알킬렌-CO-O- ;
- <340> c14: -NH-CO-알케닐렌- ; 및
- <341> c15: -O-CO-알케닐렌- .
- <342> 방향족환 및 연결기는 치환기를 가질 수 있다.
- <343> 치환기의 예는 할로겐 원자 (F, Cl, Br, I), 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 아미노기, 니트로기, 술폰기, 카르바모일기, 술포아미노기, 우레이도기, 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 지방족 아실기, 지방족 아실옥시, 알콕시, 알콕시카르보닐기, 알콕시카르보닐아미노기, 알킬티오기, 알킬술폰기, 지방족 아미도기, 지방족 술폰아미도기, 지방족 치환 아미노기, 지방족 치환 카르바모일기, 지방족 치환 술포아미노기, 지방족 치환 우레이도기, 및 비방향족 헤테로시클릭기를 포함한다.
- <344> 알킬기의 탄소 원자수는 바람직하게 1 내지 8이다. 쇠상 알킬기가 시클릭 알킬기보다 보다 바람직하고, 직쇄 알킬기가 특히 바람직하다. 알킬기는 치환기 (예를 들어, 히드록시기, 카르복시기, 알콕시기, 알킬-치환 아미노기) 를 더 가질 수 있다. 알킬기 (치환된 알킬기도 포함) 의 예는 메틸기, 에틸기, n-부틸기, n-헥실

기, 2-히드록시에틸기, 4-카르복시부틸기, 2-메톡시에틸기 및 2-디에틸아미노에틸기를 포함한다.

- <345> 알케닐기의 탄소 원자수는 바람직하게 2 내지 8이다. 쇄상 알케닐기가 시클릭 알케닐기보다 보다 바람직하고, 직쇄상 알케닐기가 특히 바람직하다. 알케닐기는 치환기를 더 가질 수 있다. 알케닐기의 예는 비닐기, 알릴기, 및 1-헥세닐기를 포함한다.
- <346> 알키닐기에서의 탄소 원자수는 바람직하게 2 내지 8이다. 쇄상 알키닐기가 시클릭 알키닐기보다 보다 바람직하고, 직쇄 알키닐기가 특히 바람직하다. 또한, 알키닐기는 치환기를 더 가질 수 있다. 알키닐기의 예는 에틸닐기, 1-부틸닐기 및 1-헥시닐기를 포함한다.
- <347> 지방족 아실기의 탄소 원자수는 바람직하게 1 내지 10이다. 지방족 아실기의 예는 아세틸기, 프로파노일기, 및 부타노일기를 포함한다.
- <348> 지방족 아실옥시기의 탄소 원자수는 바람직하게 1 내지 10이다. 지방족 아실옥시기의 예는 아세톡시기를 포함한다.
- <349> 알콕시기의 탄소 원자수는 바람직하게 1 내지 8이다. 또한, 알콕시기는 치환기 (예를 들어, 알콕시기) 를 더 가질 수 있다. 알콕시기 (치환된 알콕시기를 포함) 의 예는 메톡시기, 에톡시기, 부톡시기, 및 메톡시에톡시기를 포함한다.
- <350> 알콕시카르보닐기의 탄소 원자수는 바람직하게 2 내지 10이다. 알콕시카르보닐기의 예는 메톡시카르보닐기 및 에톡시카르보닐기를 포함한다.
- <351> 알콕시카르보닐아미노기에서의 탄소 원자수는 바람직하게 2 내지 10이다. 알콕시카르보닐아미노기의 예는 메톡시카르보닐아미노기 및 에톡시카르보닐아미노기를 포함한다.
- <352> 알킬티오기의 탄소 원자수는 바람직하게 1 내지 12이다. 알킬티오기의 예는 메틸티오기, 에틸티오기 및 옥틸티오기를 포함한다.
- <353> 알킬술폰닐기의 탄소 원자수는 바람직하게 1 내지 8이다. 알킬술폰닐기의 예는 메탄술폰닐기 및 에탄술폰닐기를 포함한다.
- <354> 지방족 아미도기의 탄소 원자수는 바람직하게 1 내지 10이다. 지방족 아미도기의 예는 아세트아미도기를 포함한다.
- <355> 지방족 술폰아미드기의 탄소 원자수는 바람직하게 1 내지 8이다. 지방족 술폰아미드기의 예는 메탄 술폰아미드기, 부탄 술폰아미드기 및 n-옥탄 술폰아미드기를 포함한다.
- <356> 지방족 치환 이미노기의 탄소 원자수는 바람직하게 1 내지 10이다. 지방족 치환 아미노기의 예는 디메틸아미노기, 디에틸아미노기 및 2-카르복시에틸아미노기를 포함한다.
- <357> 지방족 치환 카르바모일기의 탄소 원자수는 바람직하게 2 내지 10이다. 지방족 치환 카르바모일기의 예는 메틸카르바모일기 및 디에틸카르바모일기를 포함한다.
- <358> 지방족 치환 술포아미드기에서의 탄소 원자수는 바람직하게 1 내지 8이다. 지방족 치환 술포아미드기의 예는 메틸술포아미드기 및 디에틸술포아미드기를 포함한다.
- <359> 지방족 치환 우레이도기의 탄소 원자수는 바람직하게 2 내지 10이다. 지방족 치환 우레이도기의 예는 메틸우레이도기를 포함한다.
- <360> 비방향족 헤테로시클릭기의 예는 피페리디노기 및 모르폴리노기를 포함한다.
- <361> 리타레이션 발현제의 분자량은 바람직하게 300 내지 800 범위이다.
- <362> 원반상 화합물 이외에, 직선상 분자 구조를 가지는 봉상 화합물이 본 발명에서 사용될 수 있다. 여기서 직선상 분자 구조는 봉상 화합물이 열역학적으로 가장 안정한 상태로 직선상 분자구조를 가지는 것을 의미한다. 열역학적으로 가장 안정한 구조는 결정 구조 분석 또는 분자 오비탈 계산에 의해 획득될 수 있다. 예를 들어, 분자 오비탈 계산 소프트웨어 (예를 들어, WinMOPAC2000, FUJITSU, Japan 제조) 를 사용하여 분자 오비탈 계산을 수행하여, 최소 생성열을 가지고 제조될 수 있는 분자 구조를 결정하는 것이 가능하다. 직선상 분자 구조는, 분자 구조를 구성하는 주쇄가 상술한 계산에 의해 획득된 열역학적으로 가장 안정한 상태에서 140도 이상의 각도를 형성하는 것을 의미한다.

- <363> 적어도 2개의 방향족환을 가지는 봉상 화합물이 아래 식 (3) 으로 표현되는 것으로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- <364> 식 (3) : $Ar^1-L^1-Ar^2$
- <365> 식 (3) 에서, Ar^1 및 Ar^2 각각은 아릴기 (방향족 탄화수소기), 치환 아릴기, 방향족 헤테로시클릭기 또는 치환 방향족 헤테로시클릭기를 나타낸다. 치환 또는 비치환 아릴기가 치환 또는 비치환 방향족 헤테로시클릭기보다 보다 바람직하다. 방향족 헤테로시클릭기에 포함된 헤테로환은 보통 불포화된다. 방향족 헤테로환은 바람직하게 5-원환, 6-원환 또는 7-원환, 보다 바람직하게 5-원환 또는 6-원환으로부터 선택된다. 방향족 헤테로환은 보통 이중결합의 최대 수를 가진다. 환에 포함된 하나 이상의 헤테로 원자는 바람직하게 질소, 산소 또는 황 원자이고, 보다 바람직하게 질소 또는 황 원자이다.
- <366> 방향족기에 포함된 방향족환의 바람직한 예는 벤젠환, 푸란환, 티오펜환, 피롤환, 옥사졸환, 티아졸환, 이미다졸환, 트리아졸환, 피리딘환, 피리미딘환 및 피라진환을 포함한다. 벤젠환이 보다 바람직하다.
- <367> 치환 아릴기 또는 방향족 헤테로시클릭기의 치환기 예는 할로겐 원자 (예를 들어, F, Cl, Br 및 I), 히드록실, 카르복실, 시아노, 아미노, 알킬아미노류 (예를 들어, 메틸아미노, 에틸아미노, 부틸아미노 및 디메틸아미노), 니트로, 술포, 카르바모일, 알킬카르바모일류 (예를 들어, N-메틸카르바모일, N-에틸카르바모일 및 N,N-디메틸카르바모일), 술포아모일, 알킬술포아모일류 (예를 들어, N-메틸술포아모일, N-에틸술포아모일 및 N,N-디메틸술포아모일), 우레이도, 알킬우레이도류 (예를 들어, N-메틸우레이도, N,N-디메틸우레이도 및 N,N,N'-트리메틸우레이도), 알킬류 (예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 이소프로필, s-부틸, t-아밀, 시클로헥실 및 시클로헵틸), 알케닐류 (예를 들어, 비닐, 알릴 및 헥세닐), 알킬닐류 (예를 들어, 에틸닐 및 부틸닐), 아실류 (예를 들어, 포르밀, 아세틸, 부틸릴, 헥사노일 및 라우릴), 아실옥시류 (예를 들어, 아세톡시, 부틸옥시, 헥사노일옥시 및 라우릴옥시), 알콕시류 (예를 들어, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜틸옥시, 헥틸옥시, 옥틸옥시), 아릴옥시류 (예를 들어, 페녹시), 알콕시카르보닐류 (예를 들어, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 프로폭시카르보닐, 부톡시카르보닐, 펜틸옥시카르보닐 및 헥틸옥시카르보닐), 아릴옥시카르보닐 (예를 들어, 페녹시카르보닐), 알콕시카르보닐아미노류 (예를 들어, 부톡시카르보닐아미노 및 헥실옥시카르보닐아미노), 알킬티오류 (예를 들어, 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오, 부틸티오, 펜틸티오, 헥틸티오 및 옥틸티오), 아릴티오류 (예를 들어, 페닐티오), 알킬술포닐류 (예를 들어, 메틸술포닐, 에틸술포닐, 프로필술포닐, 부틸술포닐, 펜틸술포닐, 헥틸술포닐, 펜틸술포닐 및 옥틸술포닐기), 아미도류 (예를 들어, 아세트아미도, 부틸아미도, 헥실아미도 및 라우릴아미도) 및 비방향족 헤테로시클릭기 (예를 들어, 모르폴리노 및 피라지닐) 를 포함한다.
- <368> 그 중에서, 할로겐 원자, 시아노, 카르복실, 히드록실, 아미노, 알킬아미노류, 아실류, 아실옥시류, 아미도류, 알콕시카르보닐류, 알콕시류, 알킬티오류 및 알킬류가, 치환 아릴 또는 방향족 헤테로시클릭기의 치환기로서 바람직하다.
- <369> 알킬아미노에 포함된 알킬부분 및 알킬기, 알콕시 또는 알킬티오기는 적어도 하나의 치환기를 가질 수 있다. 알킬기 또는 알킬 부분의 치환기의 예는 할로겐 원자, 히드록실, 카르복실, 시아노, 아미노, 알킬아미노, 니트로, 술포, 카르바모일, 알킬카르바모일류, 술포아모일, 알킬술포아모일류, 우레이도, 알킬우레이도류, 알케닐류, 알킬닐류, 아실류, 아실옥시류, 아실아미노류, 알콕시류, 아릴옥시류, 알콕시카르보닐류, 아릴옥시카르보닐류, 알콕시카르보닐아미노류, 알킬티오류, 아릴티오류, 알킬술포닐류, 아미도 및 비방향족 헤테로시클릭기를 포함한다. 그 중에서, 할로겐 원자, 히드록실, 아미노, 알킬아미노류, 아실류, 아실옥시류, 아실아미노류, 알콕시카르보닐류 및 알콕시류가, 알킬기 또는 알킬 부분의 치환기로서 바람직하다.
- <370> 식 (3) 에서, L^1 은 알킬렌류, 알케닐렌류, 알킬닐렌류, -O-, -CO- 또는 그 조합으로부터 선택된 2가 연결기를 나타낸다.
- <371> 알킬렌은 쇠상 구조를 가질 수 있다. 시클로헥실렌이 바람직하고, 1,4-시클로헥실렌이 시클릭 알킬렌으로서 보다 바람직하다. 쇠상 구조를 가지는 알킬렌 중에서, 직쇄 알킬렌이 분지쇄 알킬렌보다 보다 바람직하다.
- <372> 알킬렌기의 탄소 원자수는 바람직하게 1 내지 20, 보다 바람직하게 1 내지 15, 보다 더 바람직하게 1 내지 10, 더욱 더 바람직하게 1 내지 8, 가장 바람직하게 1 내지 6이다.
- <373> 쇠상 알케닐렌기 또는 알킬닐렌기가 시클릭 알케닐렌기 또는 알킬닐렌기보다 보다 바람직하고, 직쇄상 알케닐렌기 또는 알킬닐렌기가 특히 바람직하다.

<374> 알케닐렌기 또는 알키닐렌기의 탄소 원자수는 바람직하게 2 내지 10, 보다 바람직하게 2 내지 8, 보다 더 바람직하게 2 내지 6, 더욱 더 바람직하게 2 내지 4, 가장 바람직하게 2 (예를 들어, 비닐렌 또는 에틸닐렌) 이다.

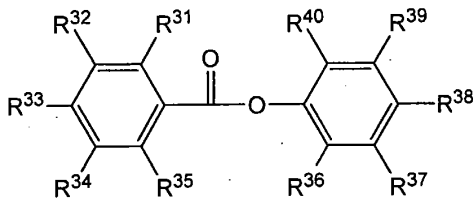
<375> 아릴렌기의 탄소 원자수는 바람직하게 6 내지 20, 더 바람직하게 6 내지 16, 보다 더 바람직하게 6 내지 12이다.

<376> 식 (3)의 분자 구조에서, L¹을 통해 서로 연결되는 Ar¹ 및 Ar² 사이에 형성된 각도는 바람직하게 140도 이상이다.

<377> 봉상 화합물은 Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 53, p. 229 (1979); ditto Vol. 89, p. 93 (1982), ditto Vol. 145, p. 111 (1987), ditto Vol. 170, p. 43 (1989), J. Am. Chem. Soc., Vol. 113, p. 1349 (1991), ditto Vol. 118, p. 5346 (1996), ditto Vol. 92, p. 1582 (1970), J. Org. Chem., Vol. 40, p. 420 (1975), 및 Tetrahedron, Vol. 48, No. 16, p. 3437 (1992) 등의 각종 문헌에 개시된 방법에 의해 제조될 수 있다.

<378> 아래 식 (4) 로 표현된 봉상 화합물이 리타레이션 발현제로 사용되는 것이 보다 바람직하다.

<379> 식 (4)



<380>

<381> 식 (4) 에서, R³¹, R³², R³³, R³⁴ 및 R³⁵ 중 적어도 하나가 전자 공여성 치환기 (electron-releasing substituent) 를 나타낸다는 조건 하에, R³¹, R³², R³³, R³⁴, R³⁵, R³⁶, R³⁷, R³⁹ 및 R⁴⁰ 은 각각 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R³⁸은 수소 원자, C₁₋₄ 알킬, C₂₋₆ 알키닐, C₆₋₁₂ 아릴, C₁₋₁₂ 알콕시, C₆₋₁₂ 아릴옥시, C₂₋₁₂ 알콕시카르보닐, C₂₋₁₂ 아실아미노, 시아노 또는 할로겐 원자를 나타낸다.

<382> R³¹, R³², R³³, R³⁴, R³⁵, R³⁶, R³⁷, R³⁹ 및 R⁴⁰ 으로 각각 표현되는 치환기는 후술되는 치환기 그룹 T 로부터 선택될 수 있다.

<383> R³¹, R³², R³³, R³⁴ 및 R³⁵ 중 적어도 하나는 전자 공여성 치환기를 나타낸다. 바람직하게, R³¹, R³³ 및 R³⁵ 중 하나가 전자 공여성 치환기이고, 보다 바람직하게 R³³ 이 전자 공여성 치환기이다.

<384> 용어 "전자 공여성 치환기"는 0 이하의 해메트 (Hammet) 의 σ_p 값을 나타내는 치환기를 의미하고, Chem. Rev., 91, 165 (1991) 에 기재된 예가 바람직하다. -0.85 에서 0 로 변하는 해메트의 σ_p 값을 나타내는 치환기가 보다 바람직하다. 그러한 치환기의 예는 알킬류, 알콕시류, 아미노류 및 히드록시를 포함한다.

<385> 전자 공여성 치환기로서, 알킬류 및 알콕시류가 바람직하고, 알콕시류 (바람직하게는 C₁₋₁₂, 보다 바람직하게는 C₁₋₈, 보다 더 바람직하게는 C₁₋₆, 더욱 더 바람직하게는 C₁₋₄ 알콕시류) 가 보다 바람직하다.

<386> R³¹ 은 바람직하게 수소 원자 또는 전자 공여성 치환기; 보다 바람직하게 알킬, 알콕시, 아미노 또는 히드록시; 보다 더 바람직하게 C₁₋₄ 알킬 또는 C₁₋₁₂ 알콕시; 더욱 더 바람직하게 C₁₋₁₂ 알콕시 (보다 바람직하게 C₁₋₈, 보다 더 바람직하게 C₁₋₆, 더욱 더 바람직하게 C₁₋₆ 그리고 특히 바람직하게 C₁₋₄ 알콕시); 그리고 가장 바람직하게 메톡시를 나타낸다.

<387> R³² 는 바람직하게 수소 원자, 알킬, 알콕시, 아미노 또는 히드록시; 보다 바람직하게 수소 원자, 알킬 또는 알콕시; 보다 더 바람직하게 수소 원자, 알킬 또는 알콕시; 더욱 더 바람직하게 수소 원자, 메틸 등의 C₁₋₄ 알킬, 또는 C₁₋₁₂ (보다 바람직하게 C₁₋₈, 보다 더 바람직하게 C₁₋₆ 및 더욱 더 바람직하게 C₁₋₄) 알콕시; 및 가장 바람직

하게 메틸 또는 메톡시를 나타낸다.

<388> R³³ 은 바람직하게 수소 원자 또는 전자 공여성 치환기; 보다 바람직하게 수소 원자, 알킬, 알콕시, 아미노 또는 히드록시; 보다 더 바람직하게 알킬 또는 알콕시; 더욱 더 바람직하게 C₁₋₁₂ 알콕시 (보다 바람직하게 C₁₋₈, 보다 더 바람직하게 C₁₋₆ 및 더욱 더 바람직하게 C₁₋₆ 및 특히 바람직하게 C₁₋₄ 알콕시); 및 가장 바람직하게 프로폭시, 에톡시 또는 메톡시를 나타낸다.

<389> R³⁴ 는 바람직하게 수소 원자 또는 전자 공여성 치환기; 보다 바람직하게 수소 원자, 알킬, 알콕시, 아미노 또는 히드록시; 보다 더 바람직하게 C₁₋₄ 알킬 또는 C₁₋₁₂ 알콕시 (보다 바람직하게 C₁₋₈, 보다 더 바람직하게 C₁₋₆ 및 더욱 더 바람직하게 C₁₋₆ 및 특히 바람직하게 C₁₋₄ 알콕시); 및 가장 바람직하게 수소 원자, 메틸 또는 메톡시를 나타낸다.

<390> R³⁵ 는 바람직하게 수소 원자, 알킬, 알콕시, 아미노 또는 히드록시; 보다 바람직하게 수소 원자, 알킬 또는 알콕시; 보다 더 바람직하게 수소 원자, 메틸 등의 C₁₋₄ 알킬 또는 C₁₋₁₂ (보다 바람직하게 C₁₋₈, 보다 더 바람직하게 C₁₋₆ 및 더욱 더 바람직하게 C₁₋₄) 알콕시; 및 가장 바람직하게 수소 원자, 메틸 또는 메톡시를 나타낸다.

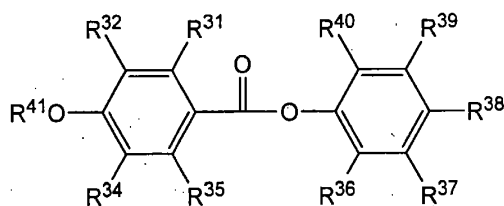
<391> R³⁶, R³⁷, R³⁹ 및 R⁴⁰ 은 각각 수소 원자, C₁₋₁₂ 알킬, C₁₋₁₂ 알콕시 또는 할로젠 원자; 보다 바람직하게 수소 원자 또는 할로젠 원자; 그리고 보다 더 바람직하게 수소 원자를 나타낸다.

<392> R³⁸ 은 수소 원자, C₁₋₄ 알킬, C₂₋₆ 알킬닐, C₆₋₁₂ 아릴, C₁₋₁₂ 알콕시, C₆₋₁₂ 아릴옥시, C₂₋₁₂ 알콕시카르보닐, C₂₋₁₂ 아실아미노, 시아노 또는 할로젠 원자를 나타내고; 가능하다면, 후술되는 치환기 그룹 T로부터 선택되는 적어도 하나의 치환기를 더 가진다.

<393> R³⁸ 은 바람직하게 C₁₋₄ 알킬, C₂₋₆ 알킬닐, C₆₋₁₂ 아릴, C₁₋₁₂ 알콕시 또는 C₆₋₁₂ 아릴옥시; 보다 바람직하게 C₆₋₁₂ 아릴, C₁₋₁₂ 알콕시 또는 C₆₋₁₂ 아릴옥시; 보다 더 바람직하게 C₁₋₁₂ 알콕시 (보다 바람직하게 C₁₋₈, 보다 더 바람직하게 C₁₋₆ 및 더욱 더 바람직하게 C₁₋₆, 특히 바람직하게 C₁₋₄ 알콕시); 및 가장 바람직하게 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시 또는 n-부톡시를 나타낸다.

<394> 식 (4) 의 바람직한 실시형태는 아래에 도시된 식 (4-A) 이다.

<395> 식 (4-A)



<396>

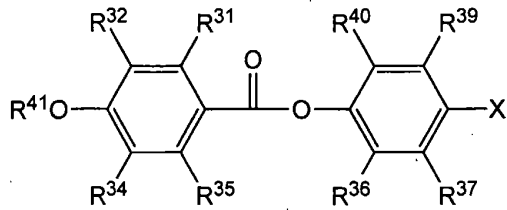
<397> 식 (4-A) 에서, R⁴¹ 은 알킬을 나타내고; 그리고 R³¹, R³², R³⁴, R³⁵, R³⁶, R³⁷, R³⁹ 및 R⁴⁰ 은 각각 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R³⁸ 은 수소 원자, C₁₋₄ 알킬, C₂₋₆ 알킬닐, C₆₋₁₂ 아릴, C₁₋₁₂ 알콕시, C₆₋₁₂ 아릴옥시, C₂₋₁₂ 알콕시카르보닐, C₂₋₁₂ 아실아미노, 시아노 또는 할로젠 원자를 나타낸다.

<398> 식 (4-A) 에서, R³¹, R³², R³⁴, R³⁵, R³⁶, R³⁷, R³⁹ 및 R⁴⁰ 은 식 (4) 에서의 것과 동일하고, 그 바람직한 예도 또한 식 (4) 에서의 것과 동일하다.

<399> 식 (4-A) 에서, R⁴¹ 은 C₁₋₁₂ 알킬을 나타낸다. 알킬은 직쇄 또는 분지쇄 알킬로부터 선택될 수 있고, 적어도 하나의 치환기를 가진다. R⁴¹ 은 바람직하게 C₁₋₈, 보다 바람직하게 C₁₋₆, 보다 더 바람직하게 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸 및 tert-부틸 등의 C₁₋₄ 알킬을 나타낸다.

<400> 식 (4)의 또 다른 바람직한 실시형태는 아래에 도시된 식 (4-B) 이다.

<401> 식 (4-B)



<402>

<403> 식 (4-B) 에서, R³¹, R³², R³⁴, R³⁵, R³⁶, R³⁷, R³⁹ 및 R⁴⁰ 은 각각 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R⁴¹ 은 C₁₋₁₂ 알킬을 나타낸다. X는 C₁₋₄ 알킬, C₂₋₆ 알킬닐, C₆₋₁₂ 아릴, C₁₋₁₂ 알콕시, C₆₋₁₂ 아릴옥시, C₂₋₁₂ 알콕시카르보닐, C₂₋₁₂ 아실아미노, 시아노 또는 할로젠 원자를 나타낸다.

<404> 식 (4-B) 에서, R³¹, R³², R³⁴, R³⁵, R³⁶, R³⁷, R³⁹ 및 R⁴⁰ 은 식 (4) 에서의 것과 동일하고, 그 바람직한 예는 식 (4) 에서의 것과 동일하다.

<405> 식 (4-B) 에서, R⁴¹ 은 식 (4-A) 에서의 것과 동일하고, 그 바람직한 범위도 또한 식 (4-A) 에서의 것과 동일하다.

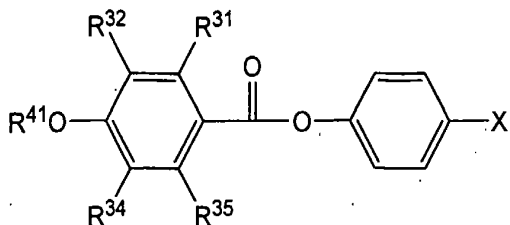
<406> 식 (4-B) 에서, X는 C₁₋₄ 알킬, C₂₋₆ 알킬닐, C₆₋₁₂ 아릴, C₁₋₁₂ 알콕시, C₆₋₁₂ 아릴옥시, C₂₋₁₂ 알콕시카르보닐, C₂₋₁₂ 아실아미노, 시아노 또는 할로젠 원자를 나타낸다.

<407> R³¹, R³², R³⁴ 및 R³⁵ 모두가 수소 원자인 경우, X는 바람직하게 C₁₋₄ 알킬, C₂₋₆ 알킬닐, C₆₋₁₂ 아릴, C₁₋₁₂ 알콕시 또는 C₆₋₁₂ 아릴옥시; 보다 바람직하게 C₆₋₁₂ 아릴, C₁₋₁₂ 알콕시 또는 C₆₋₁₂ 아릴옥시; 보다 더 바람직하게 C₁₋₁₂ (보다 바람직하게 C₁₋₈, 보다 더 바람직하게 C₁₋₆, 더욱 더 바람직하게 C₁₋₄) 알콕시; 더욱 더 바람직하게 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소-프로폭시 또는 n-부톡시를 나타낸다.

<408> R³¹, R³², R³⁴ 및 R³⁵ 중 적어도 하나가 치환기인 경우, X는 바람직하게 C₂₋₆ 알킬닐, C₆₋₁₂ 아릴, C₂₋₁₂ 알콕시카르보닐 또는 시아노; 보다 바람직하게 페닐, p-시아노 페닐 및 p-메톡시 페닐 등의 C₆₋₁₂ 아릴, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐 및 n-프로폭시카르보닐 등의 C₂₋₁₂ (보다 바람직하게 C₂₋₆, 보다 더 바람직하게 C₂₋₄) 알콕시카르보닐 또는 시아노; 보다 더 바람직하게 페닐, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, n-프로폭시카르보닐 또는 시아노를 나타낸다.

<409> 식 (4) 의 또 다른 바람직한 실시형태는 식 (4-C) 이다.

<410> 식 (4-C)

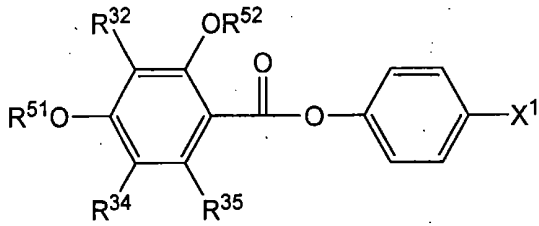


<411>

<412> 식 (4-C) 에서, R³¹, R³², R³⁴, R³⁵, R⁴¹ 및 X 는 식 (4-B) 에서의 것과 동일하고, 그 바람직한 예도 식 (4-B) 에서의 것과 또한 동일하다.

<413> 식 (4) 의 또 다른 바람직한 실시형태는 식 (4-D) 이다.

<414> 식 (4-D)



<415>

<416> 식 (4-D) 에서, R^{32} , R^{34} 및 R^{35} 는 식 (4-C) 에서의 것과 동일하고, 그 바람직한 예도 식 (4-C) 에서의 것과 또한 동일하다. R^{51} 및 R^{52} 는 각각 C_{1-4} 알킬을 나타낸다. X^1 은 C_{6-12} 아릴, C_{2-12} 알콕시카르보닐 또는 시아노를 나타낸다.

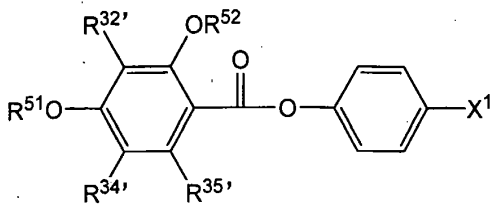
<417> R^{51} 은 바람직하게 에틸 또는 메틸 등의 C_{1-3} 알킬을 나타낸다.

<418> R^{51} 은 바람직하게 에틸 또는 메틸 등의 C_{1-3} 알킬을 나타내고, 보다 바람직하게 메틸을 나타낸다.

<419> X^1 은 바람직하게 C_{6-10} 아릴, C_{2-6} 알콕시카르보닐 또는 시아노; 보다 바람직하게 페닐, p-시아노 페닐, p-메톡시 페닐, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, n-프로폭시카르보닐 또는 시아노; 보다 더 바람직하게 페닐, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, n-프로폭시카르보닐 또는 시아노를 나타낸다.

<420> 식 (4) 의 가장 바람직한 실시형태는 식 (4-E) 이다.

<421> 식 (4-E)



<422>

<423> 식 (4-E) 에서, 적어도 하나가 $-OR^{43}$ (여기서 R^{43} 은 C_{1-4} 알킬을 나타냄) 을 나타낸다는 조건 하에, $R^{32'}$, $R^{34'}$ 및 $R^{35'}$ 는 각각 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. $R^{32'}$, $R^{34'}$ 및 $R^{35'}$ 로 나타낸 치환기의 범위 및 그 바람직한 예는 상술된 것과 동일하다. R^{51} , R^{52} 및 X^1 은 각각 식 (4-D) 에서의 것과 동일하고, 그 바람직한 예도 식 (4-D) 에서의 것과 또한 동일하다.

<424> 식 (4-E) 에서, $R^{32'}$, $R^{34'}$ 및 $R^{35'}$ 로 나타낸 적어도 하나는 $-OR^{43}$ (여기서, R^{43} 은 C_{1-4} 알킬을 나타냄) 을 나타내고; 보다 바람직하게 $R^{34'}$ 및 $R^{35'}$ 는 $-OR^{43}$ 이며; 그리고 보다 더 바람직하게 $R^{34'}$ 는 $-OR^{43}$ 이다.

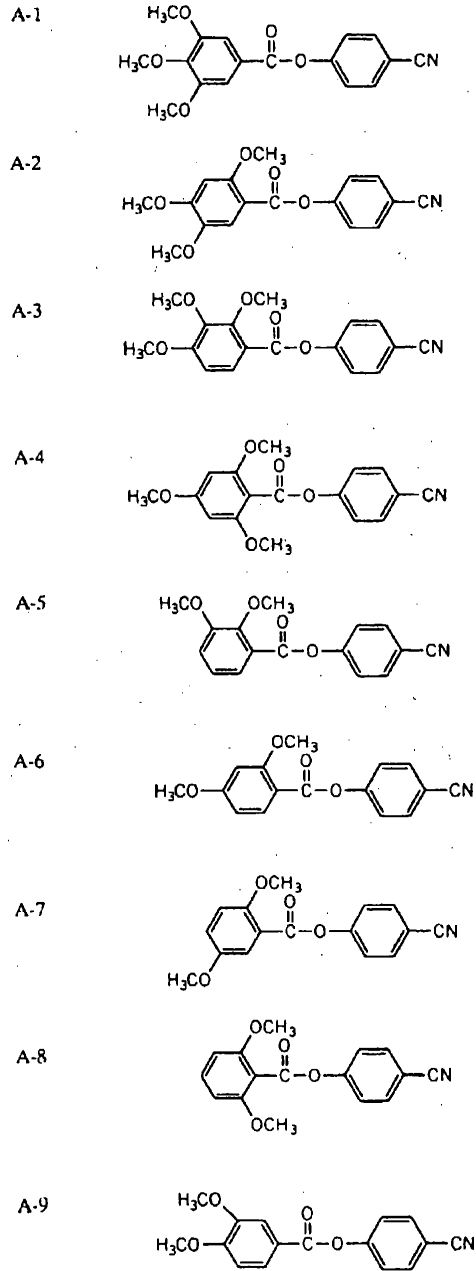
<425> R^{43} 은 바람직하게 C_{1-3} 알킬, 보다 바람직하게 메틸 또는 에틸, 보다 더 바람직하게 메틸을 나타낸다.

<426> 치환기 그룹 T는 메틸, 에틸, 이소-프로필, tert-부틸, n-옥틸, n-데실, n-헥사데실, 시클로프로필, 시클로펜틸 및 시클로헥실과 같은 알킬류 (바람직하게는 C_{1-20} , 보다 바람직하게는 C_{1-12} 또는 보다 더 바람직하게는 C_{1-8} 알킬류); 비닐, 알릴, 2-부테닐 및 3-펜테닐과 같은 알케닐류 (바람직하게는 C_{2-20} , 보다 바람직하게는 C_{2-12} 또는 보다 더 바람직하게는 C_{2-8} 알케닐류); 프로파르길 및 3-펜테닐과 같은 알키닐류 (바람직하게는 C_{2-20} , 보다 바람직하게는 C_{2-12} 또는 보다 더 바람직하게는 C_{2-8} 알키닐류); 페닐, p-메틸페닐 및 나프틸과 같은 아릴류 (바람직하게는 C_{6-30} , 보다 바람직하게는 C_{6-20} 또는 보다 더 바람직하게는 C_{6-12} 아릴류); 아미노, 메틸아미노, 디메틸아미노, 디에틸아미노 및 벤질아미노와 같은 치환 또는 비치환 아미노류 (바람직하게는 C_{0-20} , 보다 바람직하게는 C_{0-10} 또는 보다 더 바람직하게는 C_{0-6} 아미노류); 메톡시, 에톡시 또는 부톡시와 같은 알콕시류 (바람직하게는 C_{1-20} , 보

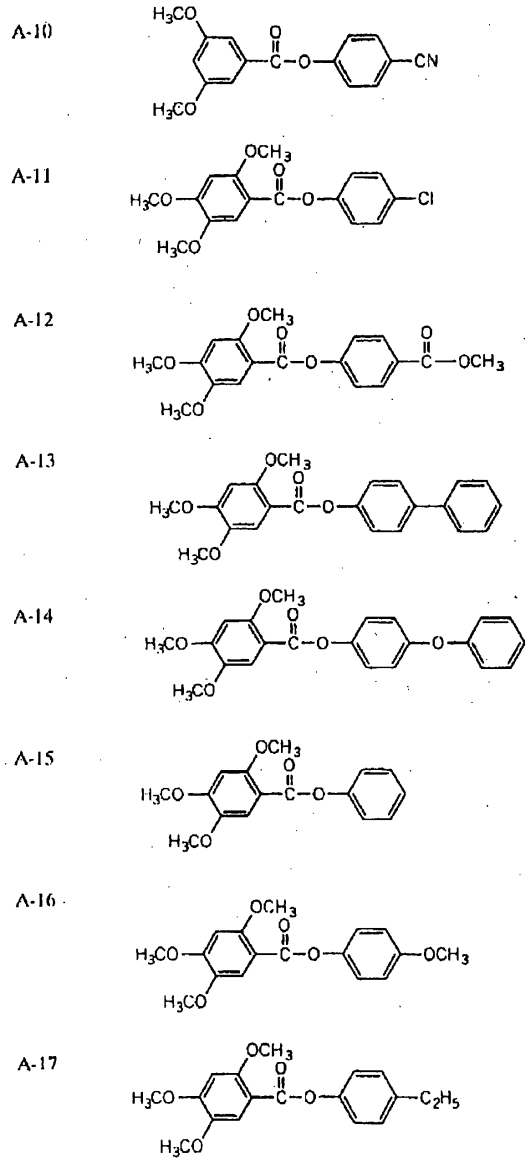
다 바람직하게는 C₁₋₁₂ 또는 보다 더 바람직하게는 C₁₋₈ 알콕시류); 페닐옥시 및 2-나프틸옥시와 같은 아릴옥시류 (바람직하게는 C₆₋₂₀, 보다 바람직하게는 C₆₋₁₆ 또는 보다 더 바람직하게는 C₆₋₁₂ 아릴옥시류); 아세틸, 벤조일, 포르밀 또는 피바로일과 같은 아실류 (바람직하게는 C₁₋₂₀, 보다 바람직하게는 C₁₋₁₆ 또는 보다 더 바람직하게는 C₁₋₁₂ 아실류); 메톡시카르보닐 및 에톡시카르보닐과 같은 알콕시카르보닐류 (바람직하게는 C₂₋₂₀, 보다 바람직하게는 C₂₋₁₆ 또는 보다 더 바람직하게는 C₂₋₁₂ 알콕시카르보닐류); 페닐옥시카르보닐과 같은 아릴옥시카르보닐류 (바람직하게는 C₇₋₂₀, 보다 바람직하게는 C₇₋₁₆ 또는 보다 더 바람직하게는 C₇₋₁₀ 아릴옥시카르보닐류); 아세톡시 또는 벤조일옥시와 같은 아실옥시류 (바람직하게는 C₂₋₂₀, 보다 바람직하게는 C₂₋₁₆ 또는 보다 더 바람직하게는 C₂₋₁₀ 아실옥시류); 아세틸아미노 및 벤조일아미노와 같은 아실아미노류 (바람직하게는 C₂₋₂₀, 보다 바람직하게는 C₁₋₁₆ 및 보다 더 바람직하게는 C₂₋₁₀ 아실아미노류); 메톡시카르보닐아미노와 같은 알콕시카르보닐아미노류 (바람직하게는 C₂₋₂₀, 보다 바람직하게는 C₂₋₁₆ 또는 보다 더 바람직하게는 C₂₋₁₂ 알콕시카르보닐아미노류); 페닐옥시카르보닐아미노와 같은 아릴옥시카르보닐아미노류 (바람직하게는 C₇₋₂₀, 보다 바람직하게는 C₇₋₁₆ 및 보다 더 바람직하게는 C₇₋₁₂ 아릴옥시카르보닐아미노류); 메탄 술폰아미노 및 벤젠 술폰아미노와 같은 술폰아미노류 (바람직하게는 C₁₋₂₀, 보다 바람직하게는 C₁₋₁₆ 또는 보다 더 바람직하게는 C₁₋₁₂ 술폰아미노류); 술폰모일, 메틸술폰모일, 디메틸술폰모일 및 페닐술폰모일과 같은 술폰모일류 (바람직하게는 C₀₋₂₀, 보다 바람직하게는 C₀₋₁₆ 또는 보다 더 바람직하게는 C₀₋₁₂ 술폰모일류); 카르바모일, 메틸카르바모일, 디에틸카르바모일 및 페닐카르바모일과 같은 카르바모일류 (바람직하게는 C₁₋₂₀, 보다 바람직하게는 C₁₋₁₆ 및 보다 더 바람직하게는 C₁₋₁₂ 카르바모일류); 메틸티오 및 에틸티오와 같은 알킬티오류 (바람직하게는 C₁₋₂₀, 보다 바람직하게는 C₁₋₁₆ 및 보다 더 바람직하게는 C₁₋₁₂ 알킬티오류); 페닐티오와 같은 아릴티오류 (바람직하게는 C₆₋₂₀, 보다 바람직하게는 C₆₋₁₆ 및 보다 더 바람직하게는 C₆₋₁₂ 아릴티오류); 메실 및 토실과 같은 술폰닐류 (바람직하게는 C₁₋₂₀, 보다 바람직하게는 C₁₋₁₆ 및 보다 더 바람직하게는 C₁₋₁₂ 술폰닐류); 메탄 술피닐 및 벤젠 술피닐과 같은 술피닐류 (바람직하게는 C₁₋₂₀, 보다 바람직하게는 C₁₋₁₆ 및 보다 더 바람직하게는 C₁₋₁₂ 술피닐류); 우레이도, 메틸우레이도 및 페닐우레이도와 같은 우레이도류 (바람직하게는 C₁₋₂₀, 보다 바람직하게는 C₁₋₁₆ 및 보다 더 바람직하게는 C₁₋₁₂ 우레이도류); 아마이드 디에틸포스페이트 또는 아마이드 페닐포스페이트와 같은 아마이드 포스페이트류 (바람직하게는 C₁₋₂₀, 보다 바람직하게는 C₁₋₁₆ 및 보다 더 바람직하게는 C₁₋₁₂ 아마이드 포스페이트류); 히드록시, 메르캅토, 불소, 염소, 브롬 및 요오드 원자와 같은 할로젠 원자; 시아노, 술폰, 카르복실, 니트로, 히드록삼산, 술피노, 히드라지노, 이미노, 이미다졸릴, 피리딜, 퀴놀릴, 푸릴, 피페리딜, 모르폴리노, 벤즈옥사졸릴 또는 벤즈이미다졸릴과 같은 헤테로 시클릭기 (바람직하게는 C₁₋₃₀ 및 보다 바람직하게는 C₁₋₁₂ 헤테로 시클릭기); 및 트리메틸실릴 또는 트리페닐실릴과 같은 실릴기 (바람직하게는 C₃₋₄₀, 보다 바람직하게는 C₃₋₃₀ 및 보다 더 바람직하게는 C₃₋₂₄ 실릴기) 를 포함한다. 이들 치환기는 이들로부터 선택된 적어도 하나의 치환기에 의해 치환될 수 있다. 2개의 치환기가 선택되는 경우, 그것은 동일하거나 서로 상이할 수 있다. 가능하다면, 2개 이상이 서로 결합하여 환을 형성할 수 있다.

<427>

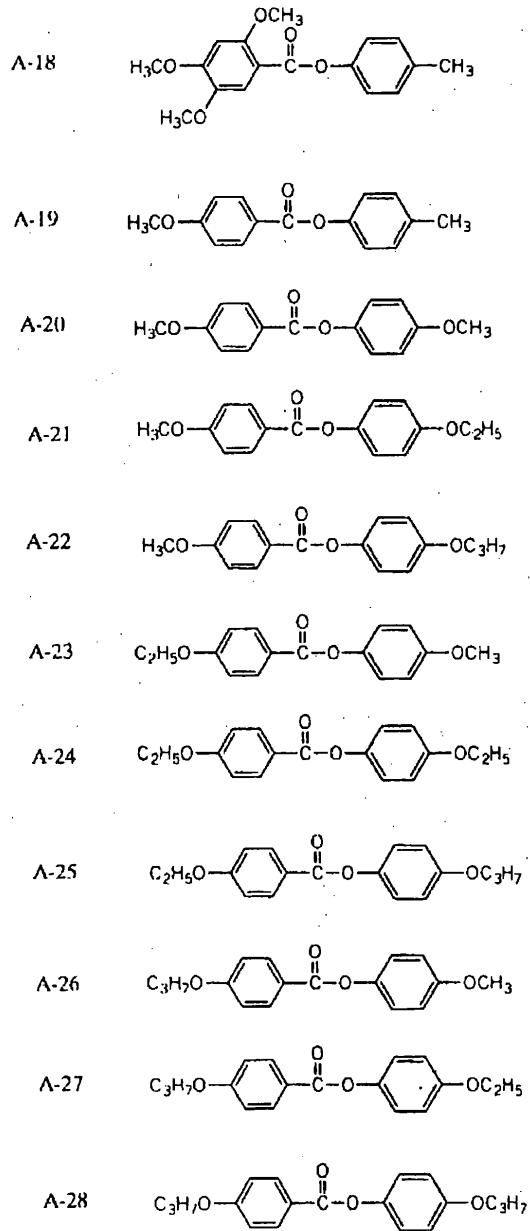
식 (4) 로 표현되는 화합물의 예는 아래에 도시된 것을 포함하며, 이에 제한되지 않는다.

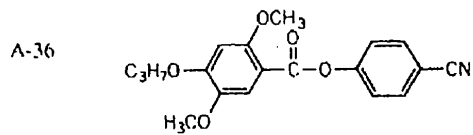
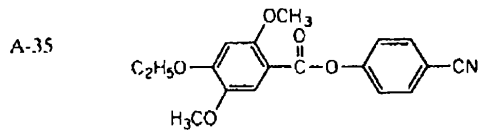
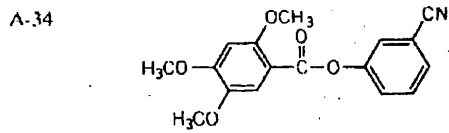
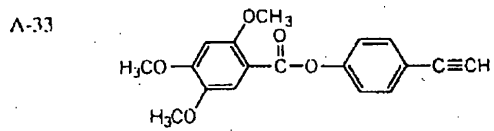
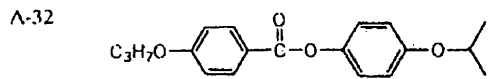
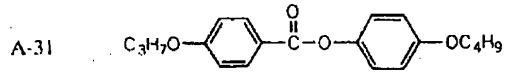
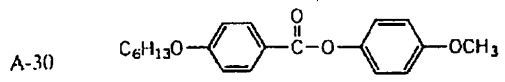
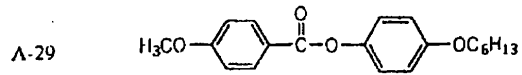


<428>

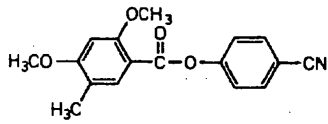


<429>

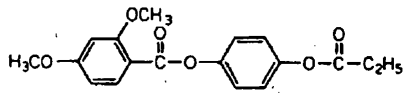




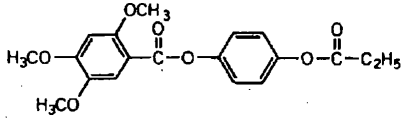
A-37



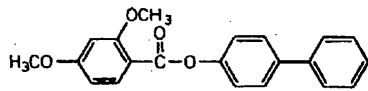
A-38



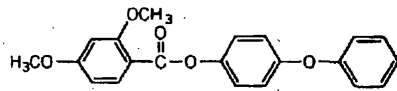
A-39



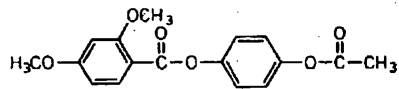
A-40



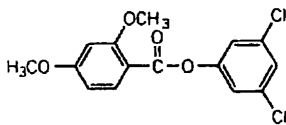
A-41



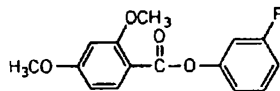
A-42



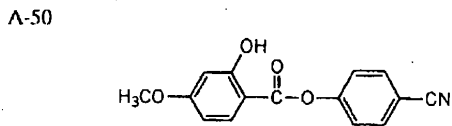
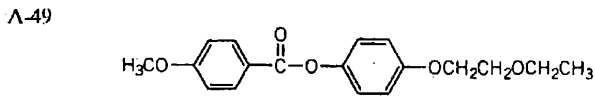
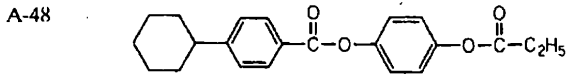
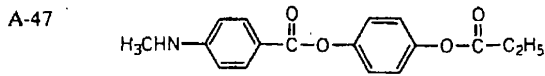
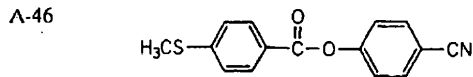
A-43



A-45



<432>



<433>

<434>

식 (4) 로 표시되는 화합물은 치환된 벤조산 및 페놀의 임의의 범용 에스테르 반응에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 화합물은 치환 벤조산의 산 할라이드와 페놀의 축합 반응; 또는 임의의 축합제 또는 촉매의 존재에서의 치환 벤조산과 페놀의 탈수 축합 반응에 의해 제조될 수 있다. 전자의 공정이 생산성 면에서 바람직하다.

<435>

반응 시스템에서 사용될 수 있는 용매의 예는 톨루엔 및 크실렌 등의 탄화수소 용매; 디메틸에테르, 테트라히드로푸란 및 디옥산 등의 에테르 용매; 케톤 용매, 에스테르 용매, 아세토니트릴, 디메틸포름아미드 및 디메틸아세트아미드를 포함한다. 그 예에서 선택된 하나 이상이 반응 시스템에서 사용될 수 있다. 톨루엔, 아세토니트릴, 디메틸포름아미드 및 디메틸아세트아미드가 바람직하다.

<436>

반응은 바람직하게 0 ~ 150°C, 보다 바람직하게 0 ~ 100°C, 보다 더 바람직하게 0 ~ 90°C, 그리고 더욱 더 바람직하게 20 ~ 90°C 범위의 온도에서 수행된다.

<437>

반응은 염기와 같이 또는 염기 없이 수행될 수 있고, 후자가 바람직하다. 염기의 예는 유기 및 무기 염기 양자를 포함하고, 바람직한 예는 피리딘 및 트리에틸아민 및 에틸 디이소프로필 아민 등의 3급 아민을 포함한다.

<438>

최대 흡수율이 용액에서 250nm 이하의 파장에서인, 2종류 이상의 봉상 화합물이 서로 혼용될 수 있다.

<439>

(매트제 입자)

<440>

본 발명과 관련되는 셀룰로오스 아실레이트 필름에 매트제 입자를 첨가하는 것이 바람직하다. 본 발명에 적용가능한 입자는 실리콘 디옥사이드, 티타늄 디옥사이드, 알루미늄 옥사이드, 지르코늄 옥사이드, 칼슘 카보네이트, 탈크, 점토, 소성 카올린, 소성 칼슘 실리케이트, 수화 칼슘 실리케이트, 알루미늄 실리케이트, 마그네슘 실리케이트, 및 칼슘 포스페이트를 포함한다. 실리콘을 포함하는 것이 혼탁도 저하면에서 입자로서 바람직하고, 실리콘 디옥사이드가 특히 바람직하다. 실리콘 디옥사이드 입자는 바람직하게 20nm 이하의 1차 평균 입자 크기와 70g/l 이상의 겔보기 비중을 가진다. 1차 평균 입자 크기가 5 내지 16nm 인 것이, 필름의 헤이즈 저하 면에서 보다 바람직하다. 겔보기 비중은 바람직하게 90 내지 200g/l 이상, 보다 바람직하게 100 내지 200g/l 이상이다. 겔보기 비중이 증가함에 따라, 보다 높은 농도의 분산액이 제조될 수 있고, 헤이즈 및 응집의 개선 면에서 바람직하다.

<441>

실리콘 디옥사이드 입자가 사용되는 경우, 그 사용량은 셀룰로오스 아실레이트를 함유하는 폴리머 성분의 100 질량부 당 0.01 내지 0.3 질량부로 조절되는 것이 바람직하다.

<442>

이들 입자는 보통 0.1 내지 3.0µm의 평균 입자 크기를 가지는 2차 입자의 형태로 존재하고, 이들 입자는 필름 표면 상에 0.1 내지 3.0µm의 요철을 형성하는, 1차 입자의 응집체로서 필름에 존재한다. 2차 입자의 평균 입자 크기는 바람직하게 0.2µm ~ 1.5µm, 보다 바람직하게 0.4µm ~ 1.2µm, 가장 바람직하게 0.6µm ~ 1.1µm 이며,

양끝 수치를 포함한다. 1.5 μ m 보다 큰 입자 크기는 헤이즈를 강하게 하고, 0.2 μ m 보다 작은 입자 크기는 클랙킹 (creaking) 을 방지하는데 작은 효과만을 나타낸다.

<443> 1차/2차 입자의 입자 크기는 주사형 전자 현미경 하에서 필름의 입자를 관측하고, 입자에 외접하는 원의 직경을 구함으로써 결정된다. 평균 입자 크기는 상이한 관측 위치의 200개 입자를 관측하고, 그 직경을 평균함으로써 결정된다.

<444> 여기에 적용할 수 있는 실리콘 디옥사이드의 입자는 예를 들어, Aerosil R972, R972V, R974, R812, 200, 200V, 300, R202, OX50 및 TT600 (모두 Nippon Aerosil Co., LTD. 제조) 의 상품명 하에서 시판된다. 여기에 적용할 수 있는 지르코늄 옥사이드 입자는 예를 들어, Aerosil R976 및 R811 (모두 Nippon Aerosil Co., LTD. 제조) 의 상품명 하에서 시판된다.

<445> 이 중에서, 20nm 이하의 1차 평균 입자 크기 및 70g/ℓ 이상의 겔보기 비중을 가지는 실리콘 디옥사이드 입자인, Aerosil 200V 및 Aerosil R972V가, 광학 필름의 혼탁도를 낮은 레벨로 유지하면서 마찰 계수를 저하시키는 효과가 큰 면에서 특히 바람직하다.

<446> 작은 2차 평균 입자 크기를 가지는 입자를 포함하는 셀룰로오스 아실레이트 필름을 얻기 위해서, 입자의 분산액을 제조하는 가능한 기술이 여러 개 있다. 예를 들어, 용매 및 입자를 혼합 및 교반하여 입자 분산액을 미리 제조하고, 이후 그 입자 분산액을 별도로 제조된 소량의 셀룰로오스 아실레이트 용액에 첨가하고 용해를 위해 교반하며, 그리고 메인 셀룰로오스 아실레이트 도프와 더 혼합하는 방법이 알려져 있다. 이 방법은 실리콘 디옥사이드 입자의 분산성이 우수한 면에서 유리하고, 실리콘 디옥사이드 입자가 재응집되기 어려울 수 있기 때문에 바람직하다. 또 다른 공지 방법은, 교반으로 용해할 수 있도록 용매에 셀룰로오스 에스테르 소량을 첨가하고, 입자를 더 첨가하며, 분산 장비를 사용하여 교반하여, 입자 첨가 용액을 제조하고, 그리고 그 입자 첨가 용액을 인-라인 혼합기를 사용하여 도프와 완전히 혼합하는 것이다. 본 발명은 이들 방법에 결코 한정되지 않으며, 실리콘 디옥사이드 입자를 용매 등에 혼합 및 분산하는 공정에서의 실리콘 디옥사이드의 농도는 바람직하게 5 내지 30 질량%, 보다 바람직하게 10 내지 25 질량%, 보다 더 바람직하게 15 내지 20 질량%이다.

분산 농도가 높을수록 첨가량에 대한 용액의 혼탁도가 저하될 수 있고, 헤이즈 및 응집의 개선 면에서 바람직하다. 셀룰로오스 아실레이트의 도프 용액에서 매트제의 최종 첨가량은 바람직하게 0.01 내지 1.0g/m², 보다 바람직하게 0.03 내지 0.3g/m², 가장 바람직하게 0.08 내지 0.16g/m²이다.

<447> 여기에 채용되는 용매는 바람직하게 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 및 부탄올 등의 저급 알코올이다. 저급 알코올 이외에 용매에 대한 특별한 제한은 없으나, 셀룰로오스 에스테르의 제막시 사용되는 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

<448> 아래 단락은, 본 발명과 관련한 셀룰로오스 아실레이트가 용해된 유기 용매를 설명한다.

<449> 본 발명에서, 염소 함유 유기 용매를 주용매로 사용하는 염소 함유 용매, 및 염소 함유 유기 용매를 포함하지 않는 비염소 함유 용매의 양자를 유기 용매로 사용할 수 있다.

<450> (염소 함유 용매)

<451> 본 발명과 관련한 셀룰로오스 아실레이트 용액이 제조되는 경우, 염소 함유 유기 용매가 주용매로서 바람직하게 사용된다. 본 발명에서, 셀룰로오스 아실레이트가 내부 용해되고 캐스팅되며 필름으로 형성될 수 있는 한, 염소 함유 유기 용매의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 이것에 의해 그 목적이 성취될 수 있다. 염소 함유 유기 용매는 바람직하게 디클로로메탄 또는 클로로포름이다. 디클로로메탄이 특히 바람직하다. 염소 함유 유기 용매 이외의 임의의 유기 용매가 문제없이 혼합될 수 있다. 이 경우, 유기 용매의 총 질량의 적어도 50 질량% 만큼 디클로로메탄을 사용하는 것이 필요하다. 본 발명에서 염소 함유 유기 용매와 혼합하여 사용하는 것이 가능한 다른 유기 용매를 후술한다. 즉, 다른 유기 용매는 3 내지 12 개의 탄소 원자를 가지는 에스테르, 케톤, 에테르, 알코올, 탄화수소 등으로부터 선택되는 용매인 것이 바람직하다. 에스테르, 케톤, 에테르 및 알코올은 시클릭 구조를 가질 수도 있다. 에스테르, 케톤, 및 에테르 (즉, -O-, -CO-, 및 COO-) 로부터 선택된 2종 이상의 관능기를 가지는 화합물이 용매로 사용될 수 있고, 그와 같은 화합물이 알코올성 히드록실기와 같은 다른 관능기를 한 분자 내에 가질 수 있다. 2 이상의 관능기를 가지는 용매에 대해서, 그 탄소 원자수는 임의의 관능기를 가지는 화합물에 대해 규정된 범위로 조절될 수 있다. 탄소 원자수 3 ~ 12 개인 에스테르의 예는 에틸 포르메이트, 프로필 포르메이트, 펜틸 포르메이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트 및 펜틸 아세테이트를 포함한다. 탄소 원자수 3 ~ 12 개인 케톤의 예는 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 디에틸 케톤, 디이소부틸 케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논 및 메틸 시클로헥사논을 포함한다. 탄소

원자수 3 ~ 12 개인 에테르의 예는 디이소프로필 에테르, 디메톡시 메탄, 디메톡시 에탄, 1,4-디옥산, 1,3-디옥솔란, 테트라히드로푸란, 아니솔 및 페넨톨을 포함한다. 2 이상의 관능기를 가지는 유기 용매의 예는 2-에톡시 에틸 아세테이트, 2-메톡시에탄올 및 2-부톡시에탄올을 포함한다.

- <452> 염소 함유 유기 용매와의 혼용이 가능한 알코올은 직쇄, 분지쇄 및 시클릭 중 임의의 것일 수 있고, 그 중에서 포화된 지방족 탄화수소의 것이 바람직하다. 알코올의 히드록실기는 1차 내지 3차 중 임의의 것일 수 있다. 알코올의 예는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, t-부탄올, 1-펜탄올, 2-메틸-2-부탄올 및 시클로헥산올을 포함한다. 또한, 불소 함유 알코올을 알코올로 사용할 수 있다. 불소 함유 알코올의 예는 2-플루오로에탄올, 2,2,2-트리플루오로에탄올 및 2,2,3,3-테트라플루오로-1-프로판올을 포함한다. 탄화수소는 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 중 임의의 것일 수 있다. 방향족 탄화수소 및 지방족 탄화수소의 양자 중 임의의 것이 사용될 수 있다. 지방족 탄화수소는 포화될 수 있거나 또는 불포화될 수 있다. 탄화수소의 예는 시클로헥산, 헥산, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌을 포함한다.
- <453> 염소계 유기 용매 및 다른 유기 용매의 조합의 예는 아래에 나타난 것을 포함하나, 이에 한정되지 않는다.
- <454> 디클로로메탄/메탄올/에탄올/부탄올 (질량부: 80/10/5/5)
- <455> 디클로로메탄/아세톤/메탄올/프로판올 (질량부: 80/10/5/5)
- <456> 디클로로메탄/메탄올/부탄올/시클로헥산 (질량부: 80/10/5/5)
- <457> 디클로로메탄/메틸 에틸 케톤/메탄올/부탄올 (질량부: 80/10/5/5)
- <458> 디클로로메탄/아세톤/메틸 에틸 케톤/에탄올/이소프로판올 (질량부: 75/8/5/5/7)
- <459> 디클로로메탄/시클로펜타논/메탄올/이소프로판올 (질량부: 80/7/5/8)
- <460> 디클로로메탄/메틸 아세테이트/부탄올 (질량부: 80/10/10)
- <461> 디클로로메탄/시클로헥산/메탄올/헥산 (질량부: 70/20/5/5)
- <462> 디클로로메탄/메틸 에틸 케톤/아세톤/메탄올/에탄올 (질량부: 50/20/20/5/5)
- <463> 디클로로메탄/1,3-디옥솔란/메탄올/에탄올 (질량부: 70/20/5/5)
- <464> 디클로로메탄/디옥산/아세톤/메탄올/에탄올 (질량부: 60/20/10/5/5)
- <465> 디클로로메탄/아세톤/시클로펜타논/에탄올/이소부탄올/시클로헥산 (질량부: 65/10/10/5/5/5)
- <466> 디클로로메탄/메틸 에틸 케톤/아세톤/메탄올/에탄올 (질량부: 70/10/10/5/5)
- <467> 디클로로메탄/아세톤/메틸 아세테이트/에탄올/부탄올/헥산 (질량부: 65/10/10/5/5/5)
- <468> 디클로로메탄/메틸 아세토아세테이트/메탄올/에탄올 (질량부: 65/20/10/5)
- <469> 디클로로메탄/시클로펜타논/에탄올/부탄올 (질량부: 65/20/10/5)
- <470> (비염소 함유 용매)
- <471> 본 발명과 관련한 셀룰로오스 아실레이트 용액이 이후 제조되는 경우 바람직하게 사용되는 비염소 함유 유기 용매를 후술한다. 본 발명에서, 셀룰로오스 아실레이트가 내부에 용해되고 캐스팅되며 필름으로 형성될 수 있는 한, 비염소 함유 유기 용매는 특별히 제한되지 않으며, 이것에 의해 그 목적이 성취될 수 있다. 본 발명에서 사용되는 비염소 함유 유기 용매는 3 내지 12개의 탄소 원자를 가지는 에스테르, 케톤 및 에테르로부터 선택되는 용매가 바람직하다. 에스테르, 케톤 및 에테르는 시클릭 구조를 가질 수 있다. 에스테르, 케톤 및 에테르 (즉, -O-, -CO-, 및 COO-)로부터 선택되는 2 이상의 관능기를 가지는 임의의 화합물이 주용매로 사용될 수 있고, 그러한 화합물은 알코올성 히드록실기와 같은 다른 관능기를 한 분자 내에 가질 수 있다. 2 이상의 관능기를 가지는 주용매에 대해서, 그 탄소 원자수는 임의의 관능기를 가지는 화합물에 대해 규정된 범위로 조절될 수 있다. 탄소 원자수 3 ~ 12 개인 에스테르의 예는 에틸 포르메이트, 프로필 포르메이트, 펜틸 포르메이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트 및 펜틸 아세테이트를 포함한다. 탄소 원자수 3 ~ 12 개인 케톤의 예는 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 디에틸 케톤, 디이소부틸 케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논 및 메틸 시클로헥사논을 포함한다. 탄소 원자수 3 ~ 12 개인 에테르의 예는 디이소프로필 에테르, 디메톡시 메탄, 디메톡시 에탄, 1,4-디옥산, 1,3-디옥솔란, 테트라히드로푸란, 아니솔 및 페넨톨을 포함한다. 2 이상의 관

능기를 가지는 유기 용매의 예는 2-에톡시 에틸 아세테이트, 2-메톡시에탄올 및 2-부톡시에탄올을 포함한다.

<472> 상술된 셀룰로오스 아실레이트에 사용되는 비염소 함유 유기 용매는 상술된 각종 관점에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 아래에 기재된 바와 같이 선택될 수도 있다. 즉, 비염소 함유 유기 용매는 바람직하게 상술한 비염소 함유 유기 용매를 주용매로 포함하는 혼합 용매가 바람직하고, 보다 구체적으로는 3종 이상의 상이한 용매의 혼합 용매가 바람직하며, 여기서 제 1 용매는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 메틸 포르메이트, 에틸 포르메이트, 아세톤, 디옥솔란 및 디옥산 중 임의의 하나이거나 또는 그 혼합물이고, 제 2 용매는 4 ~ 7개의 탄소 원자를 가지는 케톤 또는 아세토아세트산 에스테르로부터 선택되며, 제 3 용매는 1 ~ 10개의 탄소 원자를 가지는 알코올 또는 탄화수소, 및 보다 바람직하게는 1 ~ 8개의 탄소 원자를 가지는 알코올로부터 선택된다. 제 1 용매가 2 이상의 용매의 혼합 용액인 경우, 제 2 용매를 생략할 수 있다. 제 1 용매는 보다 바람직하게 메틸 아세테이트, 아세톤, 메틸 포르메이트, 에틸 포르메이트 또는 그 혼합물이고, 제 2 용매는 바람직하게 메틸 에틸 케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논 또는 메틸 아세틸아세테이트이며, 그리고 그 혼합물일 수도 있다.

<473> 제 3 용매로서 알코올은 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭일 수 있고, 그 중에서 포화 지방족 탄화수소의 것이 바람직하다. 알코올의 히드록실기는 1차 내지 3차 중 어느 것일 수 있다. 알코올의 예는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, t-부탄올, 1-펜탄올, 2-메틸-2-부탄올, 및 시클로헥산올을 포함한다. 알코올로서, 불소 함유 알코올을 또한 사용할 수 있다. 그 예는 2-플루오로에탄올, 2,2,2-트리플루오로에탄올 및 2,2,3,3-테트라플루오로-1-프로판올을 포함한다. 탄화수소는 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭일 수 있다. 방향족 탄화수소 및 지방족 탄화수소 양자를 사용할 수도 있다. 지방족 탄화수소는 포화되거나 불포화될 수 있다. 탄화수소의 예는 시클로헥사논, 헥산, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌을 포함한다. 제 3 용매로서 이들 알코올 및 탄화수소는 단일 성분 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있으며, 특별한 제한은 없다. 제 3 용매로서 바람직한 특정 화합물은 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 및 시클로헥산올, 시클로헥산 및 헥산 등의 알코올이고, 보다 구체적으로는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 및 1-부탄올이다.

<474> 상술한 3종의 용매의 혼합비는, 포함된 제 1 용매가 혼합 용매 총량의 20 내지 95 질량% 를 차지하고, 제 2 용매가 2 내지 60 질량% 를 차지하며, 제 3 용매가 2 내지 30 질량% 를 차지하도록 정의되는 것이 바람직하고, 그리고 포함된 제 1 용매가 30 내지 90질량% 를 차지하고, 제 2 용매가 3 내지 50 질량% 를 차지하며, 제 3 용매가 3 내지 25 질량% 를 차지하는 것이 더욱 더 바람직하다. 특히, 포함된 제 1 용매가 30 내지 90질량% 를 차지하고, 제 2 용매가 3 내지 30 질량% 를 차지하며, 제 3 용매가 알코올이고 3 내지 15 질량% 를 차지하는 것이 바람직하다. 본 발명에 사용되는 비염소 함유 유기 용매는 발명협회공개기보 (제 2001-1745호, 12 - 16 페이지, JIII 에 의해 2001년 3월 15일 발행) 에 더욱 상세히 기재된다.

<475> 비염소계 유기 용매의 바람직한 조합 예는 아래 도시된 것을 포함하나, 이에 제한되지 않는다.

- <476> 메틸 아세테이트/아세톤/메탄올/에탄올/부탄올 (질량부: 75/10/5/5/5)
- <477> 메틸 아세테이트/아세톤/메탄올/에탄올/프로판올 (질량부: 75/10/5/5/5)
- <478> 메틸 아세테이트/아세톤/메탄올/부탄올/시클로헥산 (질량부: 75/10/5/5/5)
- <479> 메틸 아세테이트/아세톤/에탄올/부탄올 (질량부: 81/8/7/4)
- <480> 메틸 아세테이트/아세톤/에탄올/부탄올 (질량부: 82/10/4/4)
- <481> 메틸 아세테이트/아세톤/에탄올/부탄올 (질량부: 80/10/4/6)
- <482> 메틸 아세테이트/메틸 에틸 케톤/메탄올/부탄올 (질량부: 80/10/5/5)
- <483> 메틸 아세테이트/아세톤/메틸 에틸 케톤/에탄올/이소프로판올 (질량부: 75/8/5/5/7)
- <484> 메틸 아세테이트/시클로펜타논/메탄올/이소프로판올 (질량부: 80/7/5/8)
- <485> 메틸 아세테이트/아세톤/부탄올 (질량부: 85/10/5)
- <486> 메틸 아세테이트/시클로펜타논/아세톤/메탄올/부탄올 (질량부: 60/15/14/5/6)
- <487> 메틸 아세테이트/시클로헥사논/메탄올/헥산 (질량부: 70/20/5/5)

- <488> 메틸 아세테이트/메틸 에틸 케톤/아세톤/메탄올/에탄올 (질량부: 50/20/20/5/5)
- <489> 메틸 아세테이트/1,3-디옥솔란/메탄올/에탄올 (질량부: 70/20/5/5)
- <490> 메틸 아세테이트/디옥산/아세톤/메탄올/에탄올 (질량부: 60/20/10/5/5)
- <491> 메틸 아세테이트/아세톤/시클로펜타논/에탄올/이소부탄올/시클로헥산 (질량부: 65/10/10/5/5/5)
- <492> 메틸 포르메이트/메틸 에틸 케톤/아세톤/메탄올/에탄올 (질량부: 50/20/20/5/5)
- <493> 메틸 포르메이트/아세톤/에틸 아세테이트/에탄올/부탄올/헥산 (질량부: 65/10/10/5/5/5)
- <494> 아세톤/메틸 아세토아세테이트/메탄올/에탄올 (질량부: 65/20/10/5)
- <495> 아세톤/시클로펜타논/에탄올/부탄올 (질량부: 65/20/10/5)
- <496> 아세톤/1,3-디옥솔란/에탄올/부탄올 (질량부: 65/20/10/5)
- <497> 1,3-디옥솔란/시클로헥사논/메틸 에틸 케톤/메탄올/부탄올 (질량부: 55/20/10/5/5/5)
- <498> 또한, 아래에 나타난 공정에 따라 제조된 셀룰로오스 아실레이트 용액이 본 발명에 채용될 수 있다.
- <499> 메틸 아세테이트/아세톤/에탄올/부탄올 (질량부: 81/8/7/4) 의 포몰레이션으로 셀룰로오스 아실레이트 용액을 제조하고; 그 용액을 여과 및 농축시킨 이후 부탄올 2 질량부를 셀룰로오스 아실레이트 용액 100 질량부에 첨가하는 것을 포함하는 공정;
- <500> 메틸 아세테이트/아세톤/에탄올/부탄올 (질량부: 84/10/4/2) 의 포몰레이션으로 셀룰로오스 아실레이트 용액을 제조하고; 그 용액을 여과 및 농축시킨 이후 부탄올 4 질량부를 셀룰로오스 아실레이트 용액 100 질량부에 첨가하는 것을 포함하는 공정; 및
- <501> 메틸 아세테이트/아세톤/에탄올 (질량부: 84/10/6) 의 포몰레이션으로 셀룰로오스 아실레이트 용액을 제조하고; 그 용액을 여과 및 농축시킨 이후 부탄올 5 질량부를 셀룰로오스 아실레이트 용액 100 질량부에 첨가하는 것을 포함하는 공정.
- <502> 본 발명에서 사용될 수 있는 도프는, 모든 유기 용매의 총 질량에 대해 10 질량% 이하의 양으로 상기 예로부터 선택된 적어도 하나의 비염소 함유 유기 용매와 디클로로메탄을 포함할 수 있다.
- <503> (셀룰로오스 아실레이트 용액의 특성)
- <504> 셀룰로오스 아실레이트 필름이 캐스팅 제막 공정에 의해 제조되는 경우, 이에 사용되는 셀룰로오스 아실레이트는, 그 농도가 바람직하게 10 내지 30 질량%, 보다 바람직하게 13 내지 27 질량%, 보다 더 바람직하게 15 내지 25 질량% 로 조절되도록 유기 용매에 셀룰로오스 아실레이트를 용해하여 제조된 용액이다. 이러한 범위의 농도를 가지는 셀룰로오스 아실레이트 용액은 그 농도가 소정 값으로 조절되도록 셀룰로오스 아실레이트를 용해함으로써 제조될 수 있거나, 또는 미리 저농도 용액 (예를 들어, 9 내지 14 질량%) 을 제조한 다음 후술될 농축 공정에 의해 소정의 고농축 용액으로 농축함으로써 제조될 수 있다. 또한, 고농도 셀룰로오스 아실레이트 용액을 미리 제조한 다음, 각종 첨가제를 첨가함으로써 저농도 셀룰로오스 아실레이트 용액을 제조할 수 있다.
- <505> 셀룰로오스 아실레이트 필름이 캐스팅 제막 공정에 의해 제조되는 경우, 필-오프 특성을 개선하는 면에서, 셀룰로오스 아실레이트 용액과 동일한 조성물을 갖는 유기 용매에 셀룰로오스 아실레이트를 0.1 내지 5 질량%의 농도로 용해하여 제조된 희석 용액에서, 셀룰로오스 아실레이트의 관련 분자량을 150,000 내지 15,000,000 으로 조절하는 것이 바람직하다. 관련 분자량은 보다 바람직하게 180,000 내지 9,000,000이다. 관련 분자량은 정적 광산란법에 의해 결정될 수 있다. 셀룰로오스 아실레이트는, 그와 동시에 획득될 수 있는, 관성 제곱 반경이 10 내지 200nm 이도록 용해되는 것이 바람직하다. 관성 제곱 반경은 보다 바람직하게 20 내지 200nm 이다. 또한, 셀룰로오스 아실레이트는 제 2 비리얼 (virial) 계수가 -2×10^{-4} 내지 $+4 \times 10^{-4}$ 로 조절되도록 용해되는 것이 바람직하고, 제 2 비리얼 계수가 -2×10^{-4} 내지 $+2 \times 10^{-4}$ 인 것이 보다 바람직하다.
- <506> 이하, 관련 분자량, 관성 제곱반경 및 제 2 비리얼 계수의 정의를 후술한다. 이들 파라미터는 후술되는 방법에 따라 정적 광산란법에 의해 측정된다. 측정은 장치의 편의상 희석 영역에서 이루어지지만, 이들 파라미터의 측정 값은 고농도 영역에서의 도프 거동을 반영한다.
- <507> 먼저, 농도가 0.1 질량%, 0.2 질량%, 0.3 질량% 및 0.4 질량% 로 조절되도록, 셀룰로오스 아실레이트를 도프 제

조용 용매에 용해시킨다. 여기서 사용된 셀룰로오스 아실레이트를 120℃에서 2시간 동안 건조하여 흡습을 방지하고, 이후 25℃, 10%RH에서 측정한다. 용해법이 도프 용해 공정 (상온 용해 공정, 냉각 용해 공정, 고온 용해 공정)에 채용된 방법을 뒤따른다. 이후, 이들 용액 및 용매는 0.2 μ m의 테프론 필터를 통해 여과된다. 이후, 여과물에 대해, 광산란 측정 장치 (DLS-700, Otsuka Electronics Co., LTD. 제조)를 사용하여 30도에서 140도까지 10도 간격으로, 25℃에서, 정적 광산란을 측정한다. 획득된 데이터는 베리 플로팅법 (Berry Plotting Method)에 의해 분석된다. 분석에 필요한 굴절률은 아베 굴절계를 사용하여 구해진 용매에 대한 값으로 획득되고, 굴절률의 농도 구배 (dn/dc)는 시차 (parallax) 굴절계 (모델 DRM-1021, Otsuka Electronics Co., LTD. 제조)를 사용하고 광산란 측정시 사용되는 용매 및 용액을 사용하여 측정된다.

<508> (도프 제조)

<509> 셀룰로오스 아실레이트 용액 (도프)의 제조를 후술한다. 셀룰로오스 아실레이트의 용해법은 특별히 한정되지 않으며, 실온에서 수행될 수 있거나, 또는 냉각 용해 공정, 고온 용해 공정, 및 심지어 이들 공정의 조합에 의해 수행될 수 있다. 이와 관련하여, 셀룰로오스 아실레이트 용액의 제조법이 일본 공개 특허공보 평 5-163301호, 소 61-106628호, 소 58-127737호, 평 9-95544호, 평 10-95854호, 평 10-45950호, 제 2000-53784호 및 평 11-322946호 등의 공개문헌, 또한 일본 공개 특허공보 평 11-322947호, 평 2-276830호, 제 2000-273239호, 평 11-71463호, 평 04-259511호, 제 2000-273184호, 평 11-323017호 및 평 11-302388호에 기재되어 있다. 또한, 셀룰로오스 아실레이트를 유기 용매에 용해하는 상술한 방법은 본 발명의 기술적 범위를 벗어나지 않는 한, 본 발명에 적용할 수도 있다. 특히 비염소 함유 용매를 사용하는 경우, 발명협회공개기보 제 2001-1745호, 22 - 25 페이지 (JIII에 의해 2001년 3월 15일 발행)에 기재된 방법에 의해 제조가 수행된다.

본 발명과 관련된 셀룰로오스 아실레이트 도프는 일반적으로 농축 및 여과를 수행하고, 그 절차는 발명협회 공개기보 제 2001-1745호, 25 페이지 (JIII에 의해 2001년 3월 15일 발행)에 기재된다. 셀룰로오스 아실레이트가 고온에서 용해되는 경우, 대부분의 경우에서 온도는 사용되는 용되는 끓는점 이상이고, 이 경우 가압하에서 사용된다.

<510> 셀룰로오스 아실레이트 용액은 그 점도 및 동적 저장 탄성률이 캐스팅 용이의 관점에서 후술되는 범위로 조절되는 것이 바람직하다. 샘플 용액의 1mL를, 4cm/2° 직경의 스틸 콘 (TA Instruments 제조)과 유량계 (CLS 500)(TA Instruments 제조)를 사용하여 측정한다. 상기 측정은, 조건을 오실레이션 단계/온도 기울기 모드와, 2℃/분으로 가변하는 -10 내지 40℃ 온도 범위로 설정하면서 수행되고, 그것에 의해 40℃에서의 정적 비뉴턴 점도 $n^*(Pa \cdot s)$ 및 5℃에서의 저장 하에서의 탄성률 $G'(Pa)$ 이 결정된다. 여기서 샘플 용액은 측정 이전에, 측정이 개시되는 일정한 온도에서 예열되고 유지된다. 본 발명에서, 셀룰로오스 아실레이트 용액은 바람직하게 1 내지 400 $Pa \cdot s$ 의 40℃에서의 점도 및 500 Pa 이상의 15℃에서의 동적 저장 탄성률을 가지고, 보다 바람직하게 10 내지 200 $Pa \cdot s$ 의 40℃에서의 점도 및 100 내지 1,000,000의 15℃에서의 동적 저장 탄성률을 가진다. 또한, 저온에서 동적 저장 탄성률이 보다 큰 것이 더 바람직하다. 캐스팅 지지체가 -5℃로 유지되는 예시적인 경우, 동적 저장 탄성률은 -5℃에서 바람직하게 10,000 내지 1,000,000으로 조절되고, 그리고 캐스팅 지지체가 -50℃로 유지되는 또 다른 예시적인 경우, 동적 저장 탄성률은 바람직하게 10,000 내지 5,000,000으로 조절된다.

<511> 본 발명은 상술한 특정 셀룰로오스 아실레이트를 사용하여 고농도 도프를 획득할 수 있다는 점, 그리고 안정성이 우수한 고농도 셀룰로오스 아실레이트 용액이 농축 등의 기술에 의하지 않고도 획득될 수 있다는 점에 특징이 있다. 용해를 더욱 용이하게 하기 위해서, 셀룰로오스 아실레이트를 저농도로 용해한 다음, 농축 수단을 사용하여 제품을 농축하는 것이 또한 허용된다. 농축법은 특별히 한정되지 않으나, 가능한 방법으로는, 실린더 내에서 원주 방향으로 회전하는 로터 블레이드의 외주의 로커스 및 그 실린더 사이에 형성된 공간에 저농도 용액을 도입하고, 그 용액에 대해 상이한 온도를 유지하면서 그 용매를 기화하여, 그것에 의해 고농도 용액을 획득하는 방법 (예를 들어, 일본 공개 특허공보 평 4-259511호 등), 및 노즐에서 용매가 충돌하는 챔버의 내벽까지의 경로 상에서 용매를 빠르게 기화하도록 가열된 저농도 용액을 노즐을 통해 용기에 붙여넣고, 용매 기체를 챔버 밖으로 회수하고, 결과물인 고농도 용액을 챔버 바닥으로부터 회수하는 방법 (예를 들어, 미국 특허 제 2,541,012호, 제 2,858,229호, 제 4,414,341호 및 제 4,504,355호의 각 특허 명세서에 기재된 방법)을 포함한다.

<512> 캐스팅 이전에, 금속 가재, 플래넬 등과 같은 적합한 여과 재료를 사용하여, 먼지 및 불순물과 같은 이물질 또는 용해되지 않는 성분을 용액에서 제거하는 것이 바람직하다. 셀룰로오스 아실레이트 용액의 여과는, 바람직하게 0.1 내지 100 μ m, 보다 바람직하게 0.5 내지 25 μ m의 절대 여과 정밀도를 가지는 필터를 사용하여 수행된다. 필터의 두께는 바람직하게 0.1 내지 10mm, 보다 바람직하게 0.2 내지 2mm이다. 이 경우, 여과 압력

은 바람직하게 1.6MPa 이하, 더 바람직하게 1.2MPa 이하, 보다 더 바람직하게 1.0MPa 이하, 특히 0.2MPa 이하로 조절된다. 여기서 바람직하게 사용가능한 여과 재료는 유리 섬유, 셀룰로오스 섬유, 여과 종이 및 테트라플루오로에틸렌 레진 등과 같은 불소 함유 레진 등의 임의의 공지된 재료이다. 특히, 세라믹 및 금속이 바람직하게 사용된다. 캐스팅 직전의 셀룰로오스 아실레이트 용액의 점도는, 제막 동안 캐스팅할 수 있는 범위인 것이 소망되고, 일반적으로 바람직하게 10 내지 2,000 Pa·s, 보다 바람직하게 30 내지 1,000 Pa·s, 보다 더 바람직하게 40 내지 500 Pa·s 범위로 조절된다. 여기서, 온도는 그것이 캐스팅 온도 근처인 한 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게 -5 내지 +70℃, 보다 바람직하게 -5 내지 +55℃ 범위이다.

<513> [제막]

<514> 본 발명과 관련한 셀룰로오스 아실레이트 필름은 상술한 셀룰로오스 아실레이트 용액을 사용하여 제막함으로써 획득될 수 있다. 제막 방법 및 그 설비는, 셀룰로오스 트리아세테이트 필름을 제조하기 위해 종래에 사용되어 온 임의의 용매 캐스트 제막 방법 및 용매 캐스트 제막 장치일 수 있다.

<515> 제조된 도프가 용해 장비 (용액 탱크) 에서 인출되고, 저장 탱크에서 일시적으로 저장되며, 그리고 최종 상태를 위해 탈가스화된다. 도프는 이후 도프 배출구를 통해 배출되고, 회전 수에 따라 액체의 정량을 정밀하게 공급할 수 있는 부스트 정량 (boost volumetric) 기어 펌프를 통해 가압형 다이로 통상 공급되며, 가압형 다이의 노즐 (슬릿) 로부터 계속 수행되고 있는 캐스트부의 금속 베이스 상에 균일하게 캐스팅되고, 그리고 금속 베이스가 약 1회전의 운행을 마치는 분리점에서 금속 베이스로부터 반건조된 필름 (또한, "웹"으로 지칭됨) 의 상태로 분리된다. 이후 획득된 웹은 그 양 모서리가 클립으로 편칭되고, 그 폭이 변하지 않으면서 텐터에 의해 운반되면서 건조되며, 이 필름은 건조 장치의 롤 그룹을 사용하여 기계적으로 운반되어 건조가 완료되고, 그리고 와인더에 의해 권취되어 소정 길이를 가지는 롤을 제조한다. 롤 그룹을 구비한 건조기 및 텐터의 조합은 목적에 따라 달라진다. 전자 디바이스용 기능성 보호필름의 제작에 적용되는 용매 캐스트 제막법에 있어서, 일반적인 용매 캐스트 제막 장치는 하인층 (underlying layer), 대전 방지층, 할레이션 방지층, 보호층 등의 형성과 같은 필름의 표면 처리를 위한 코팅 장치와 종종 조합된다. 이하 단락은 개별 제조 공정을 약술하나, 본 발명을 제한하는 것은 아니다.

<516> 셀룰로오스 아실레이트 필름을 용매 캐스트 공정으로 형성하는 경우, 먼저 제조된 셀룰로오스 아실레이트 용액 (도프) 을 드럼 또는 밴드 상에 캐스팅하고, 용매를 기화시켜 필름을 형성한다. 캐스팅 이전의 도프는, 고형분이 5 내지 40 질량% 의 범위가 되도록 그 농도에서 바람직하게 조절된다. 드럼 또는 밴드의 표면은 바람직하게 마무리되어 경면을 가진다. 도프는 바람직하게 30℃ 이하의 표면 온도를 가지는 드럼 또는 밴드 상에 캐스팅되고, -10 내지 20℃로 설정된 금속 지지체를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 본 발명에 적용가능한 다른 방법은 일본 공개 특허공보 제 2000-301555호, 제 2000-301558호, 평 7-032391호, 평 03-193316호, 평 05-086212호, 소 62-037113호, 평 02-276607호, 소 55-014201호, 평 02-111511호 및 평 02-208650호에 개시된다.

<517> [적층 캐스팅]

<518> 셀룰로오스 아실레이트 용액은 단일층을 형성하도록 금속 지지체로서의 완만한 밴드 또는 드럼 상에 단일하게 캐스팅되거나, 또는 2 이상의 셀룰로오스 아실레이트 층을 형성하도록 다중으로 캐스팅될 수도 있다. 셀룰로오스 아실레이트 용액이 다중으로 캐스팅되는 경우, 각 층을 적층하도록, 금속 지지체의 주행 방향으로 간격을 두고 배치된 복수의 캐스팅 포트를 통해서 셀룰로오스 아실레이트를 함유하는 용액을 각각 캐스팅할 수 있고, 적용가능한 방법은 예를 들어, 일본 공개 특허공보 소 61-158414호, 평 1-122419호 및 평 11-198285호에 기재되어 있다. 또한, 셀룰로오스 아실레이트 용액을 2개의 캐스팅 포트를 통해 캐스팅하여 필름을 형성할 수 있으며, 이는 일본 심사 특허공보 소 60-27562호, 일본 공개 특허공보 소 61-94724호, 소 61-947245호, 소 61-104813호, 소 61-158413호, 및 평 6-134933호에 개시된 방법에 의해 구체화될 수 있다. 또한, 일본 특허 공개공보 소 56-162617호에 기재된 셀룰로오스 아실레이트 필름의 캐스팅 방법을 채용할 수 있고, 그것에 의해 고점도 셀룰로오스 아실레이트 용액의 흐름이 저점도 셀룰로오스 아실레이트 용액에 의해 랩핑 (wrapping) 되어, 그것에 의해 고점도 셀룰로오스 아실레이트 용액 및 저점도 셀룰로오스 아실레이트 용액을 동시에 동시-압출할 수 있다. 또한, 일본 공개 특허공보 소 61-94724호 및 소 61-94725호에 기재된 방법을 채용할 수 있으며, 내부 용액이 외부 용액에서보다 빈 (poor) 용매로서의 알코올 성분 함량을 더 많이 함유한다. 또한, 2개의 캐스팅 포트를 사용하여 필름을 형성할 수 있으며, 제 1 캐스팅 포트를 통해 금속 베이스 상에 형성된 필름이 박리되고, 그 금속 베이스와 일단 접촉된 층의 필름 상에 제 2 캐스팅이 제공되며, 이는 예를 들어 본 심사 특허공보 소 44-20235호에 기재되어 있다. 셀룰로오스 아실레이트 용액(들)의 동일한 종 또는 상이한 종

이 캐스팅될 수 있고, 특별히 제한되지 않는다. 복수의 셀룰로오스 아실레이트층에 기능을 부여하기 위해서, 기능에 상응하는 셀룰로오스 아실레이트 용액이 각 캐스팅 포트를 통해서 캐스팅될 수 있다. 또한, 셀룰로오스 아실레이트 용액이 다른 기능층 (예를 들어, 접착제층, 염료층, 대전 방지층, 할레이션 방지층, 자외선 흡수층, 편광 필름 등) 을 형성하는 임의의 용액과 함께 캐스팅될 수 있다.

<519> 압출에 의해 필요한 두께를 획득하도록 고농도 및 고점도의 단일층을 형성하는 것이 종래의 셀룰로오스 아실레이트 용액에 대해 필요되어 왔고, 이것은 셀룰로오스 아실레이트 용액이 열악한 안정성만을 가지고, 내부에 고형물을 제조할 수 있다는 점에서 문제점이 종종 발생되었으며, 고형물은 그레인 형성 불량 및 저하된 평활성을 야기한다. 이 문제에 대한 일 대안으로서, 캐스팅 포트를 통한 셀룰로오스 아실레이트 용액의 복수 흐름의 캐스팅은, 고점도 용액을 금속 베이스 상에 동시에 압출할 수 있게 하고, 그 결과 평활성을 개선하고 바람직한 표면 텍스처를 가지는 필름을 형성할 뿐만 아니라, 상기의 고점도 셀룰로오스 아실레이트 용액의 사용을 통해 건조 부하를 감소시키고 필름의 생산 속도를 향상시킨다.

<520> 동시-압출의 경우, 내부층 및 외부층의 두께에 대한 특별한 제한은 없으며, 외부층 두께는 바람직하게 총 두께의 1 내지 50%, 보다 바람직하게 2 내지 30% 를 차지한다. 3층 이상을 형성하는 동시-압출의 경우, 외부층의 두께는 금속 베이스에 접촉하는 층과 대기층에 접촉하는 층의 총 두께로 정의된다. 또한, 동시-압출의 경우, 상술된 가소제, 자외선 흡수제, 매트제 등과 같은 첨가제의 함량이 상이한 셀룰로오스 아실레이트 용액을 동시-압출함으로써 적층 구조의 셀룰로오스 아실레이트 필름을 제조할 수 있다. 예를 들어, 표층/중심층/표층 구조를 가지는 셀룰로오스 아실레이트 필름이 제조될 수 있다. 예를 들어, 매트제가 대량 첨가되거나 또는 표층에만 첨가될 수 있다. 가소제 및 자외선 흡수제는 표층보다 중심층에 보다 소량으로 첨가되거나, 또는 중심층에만 첨가될 수 있다. 또한, 가소제 및 자외선 흡수제의 종류는 중심층 및 표층 사이에서 변할 수 있으며, 예를 들어, 표층이 저 휘발성 가소제 및 자외선 흡수제 중 적어도 어느 것을 포함할 수 있고, 중심층이 가소성이 우수한 가소제 또는 자외선 흡수성이 우수한 자외선 흡수제를 포함할 수 있다. 또한, 이형 보조제가 금속 베이스 측의 표층에만 포함되는 실시형태가 바람직하다. 냉각 드럼 공정에 기초하여 금속 베이스를 냉각시켜 용액을 겔화하기 위해서, 대량의 알코올을 첨가하는 것이 또한 바람직하고, 이것은 중심층보다 표층에 대해 빈 용매이다. 표층 및 중심층은 상이한 Tg 를 가질 수 있으며, 중심층의 Tg가 표층의 Tg보다 낮은 것이 바람직하다. 캐스팅 공정에서 셀룰로오스 아실레이트를 포함하는 용액의 점도는 표층 및 중심층 사이에서 상이할 수 있으며, 표층의 점도가 중심층의 점도보다 더 작은 것이 보다 바람직하지만, 중심층의 점도가 표층의 점도보다 더 작을 수도 있다.

<521> (캐스팅)

<522> 용액 캐스팅의 공지 방법은 제조된 도프를 가압형 다이로부터 금속 베이스 상에 균일하게 압출하는 방법; 블레이드를 사용하여 금속 지지체 상에 일단 캐스팅된 도프의 두께를 조절하는 닥터 블레이드를 사용하는 방법; 및 역으로 회전하는 롤을 사용하여 두께를 조절하는 리버스 롤 코터를 사용하는 방법을 포함하고, 이 중에서 가압형 다이를 사용하는 방법이 바람직하다. 코트 행거 타입 및 T-타입의 가압형 다이 모두가 바람직하게 사용된다. 또한, 상술한 방법 이외에, 셀룰로오스 트리아세테이트 용액을 캐스팅하는 각종 공지 방법에 의해 캐스팅이 또한 수행될 수도 있고, 채용된 용매의 끓는점 등의 차이를 고려하여 각 조건을 설정함으로써, 각 특허 문헌에 기재된 것들과 유사한 효과를 획득할 수 있다. 본 발명과 관련하여 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조시 사용되는, 계속 수행하는 금속 베이스는 크롬 도금에 의해 경면 마무리된 드럼 또는 표면 연마에 의해 경면 마무리된 스테인레스 스틸 벨트 (밴드로도 지칭됨) 를 사용하여 구성된다. 본 발명과 관련하여 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조시 사용되는 가압형 다이가 단일 유닛 구조 또는 2 이상의 유닛 구조로 금속 베이스 상에 배치될 수 있고, 단일 유닛 또는 2개 유닛이 바람직하게 사용된다. 2개 이상의 가압형 다이가 배치되는 경우, 각 다이로 캐스팅되는 도프의 양은 그레이딩되고, 도프는 각 비율에 따라 복수의 정밀 정량 기어 펌프를 통해 공급될 수 있다. 캐스팅되는 셀룰로오스 아실레이트 용액의 온도는 바람직하게 -10 내지 55°C, 보다 바람직하게 25 내지 50°C이다. 이 경우, 온도가 전체 공정에 대해서 동일하게 조절되거나, 각 공정 단계에서 달라질 수 있다. 온도가 달라지는 경우, 캐스팅 직전에 온도가 원하는 값으로 조절되는 것이면 충분하다.

<523> (건조)

<524> 셀룰로오스 아실레이트 필름 제조에 수반되는 금속 베이스 상의 도프 건조는 금속 베이스 (드럼 또는 벨트) 의 상면측, 즉, 금속 베이스 상에 놓여진 웹의 표면에서부터 열풍을 불로우인하는 방법; 드럼 또는 벨트 배면에서부터 열풍을 불로우인하는 방법; 및 열 전도에 의해 드럼 또는 벨트를 가열하도록 도프가 캐스팅되는 표면의 반

대측에 있는, 온도가 제어된 액체를 벨트 또는 드럼의 배면에서 벨트 또는 드럼에 접촉시켜 그 표면 온도를 제어하는 액체 전열 방법에 의해 보통 달성되고, 그 중에서 배면 액체 전열 방법이 바람직하다. 캐스팅 이전의 금속 베이스의 표면 온도는, 도프에 사용되는 용매의 끓는점보다 높지 않은 한 어떤 것이어도 된다. 하지만, 건조를 가속화하고, 금속 베이스 상의 유동성을 제거하는 면에서, 사용된 용매 중에서 가장 낮은 끓는점을 가지는 용매의 끓는점보다 1 내지 10°C 낮은 온도로 설정하는 것이 바람직하다. 하지만, 이것은, 캐스팅된 도프를 냉각하고 건조하지 않은 채 필름을 박리하는 경우에는 적용되지 않는다.

<525> (연신 처리)

<526> 본 발명과 관련된 셀룰로오스 아실레이트 필름은 연신 처리에 의해 리타테이션을 조절할 수 있다. 또한, 예를 들어, 일본 공개 특허공보 소 62-115035호, 평 4-152125호, 평 4-284211호, 평 4-298310호, 및 평 11-48271호에 기재된 바와 같이, 필름을 폭 방향으로 적극적으로 연신 처리하는 방법도 있다.

<527> 제조된 필름은 셀룰로오스 아실레이트 필름의 면내 리타테이션 값을 상승시키기 위해서 연신된다.

<528> 필름의 연신은 상온 또는 가열 조건 하에서 수행된다. 가열 온도는 바람직하게 필름의 유리 전이 온도보다 낮다. 필름의 연신은 종방향 또는 횡방향에서만 일축 연신될 수 있거나, 동시 또는 연속 이축 연신될 수 있다. 연신 팩터는 1 내지 200%, 바람직하게 1 내지 100%, 특히 바람직하게 1 내지 50%의 범위에 있다. 광학 필름의 굴절률은 종 방향에서보다 폭방향에서 더 큰 굴절률에 의해 바람직하게 표현된다. 따라서, 필름을 폭방향으로 더 크게 연신하는 것이 바람직하다. 필름이 제조 공정의 중간에 연신될 수 있거나, 또는 제조되고 권취된 웹이 연신될 수 있다. 전자의 경우, 필름은 임의의 잔존 용매를 포함한 상태로 연신될 수 있고, 바람직하게 2 내지 30%의 잔존 용매를 포함하는 상태에서 연신될 수 있다.

<529> 건조 이후 획득된, 본 발명에 의한 셀룰로오스 아실레이트 필름의 두께는 용도에 따라 달라지며, 보통 바람직하게 5 내지 500 μ m, 보다 바람직하게 20 내지 300 μ m, 특히 바람직하게 20 내지 180 μ m의 범위에 있다. 광학용으로는, 특히 VA 액정 디스플레이 장치용으로는, 두께가 40 내지 110 μ m의 범위인 것이 바람직하다. 필름의 두께는 도프의 고형분, 다이의 슬릿 폭, 다이로부터의 압출 압력, 금속 지지체의 운송 속도를 조절함으로써 원하는 값으로 조절될 수 있다. 이로써 획득된 셀룰로오스 아실레이트 필름은 바람직하게 0.5 μ m 내지 3m, 보다 바람직하게 0.6 μ m 내지 2.5m, 보다 더 바람직하게 0.8 μ m 내지 2.2m의 폭을 가진다. 하나의 롤 당 권취 길이는 바람직하게 100m 내지 10,000m, 보다 바람직하게 500m 내지 7,000m, 보다 더 바람직하게 1,000m 내지 6,000m이다. 권취 공정에서, 필름의 적어도 일 모서리에서 필름을 널링(knurling) 하는 것이 바람직하고, 널링 폭은 바람직하게 3mm 내지 50mm, 보다 바람직하게 5mm 내지 30mm이고, 널링 높이는 바람직하게 0.5 μ m 내지 500 μ m, 보다 바람직하게 1 μ m 내지 200 μ m이다. 널링은 일축 또는 양축으로부터가 효과적일 수 있다.

<530> 전체 폭에 대한 필름의 Re(590) 값의 변이는 바람직하게 ± 5 nm, 보다 바람직하게 ± 3 nm이다. Rth(590) 값의 변이는 바람직하게 ± 10 nm, 보다 바람직하게 ± 5 nm이다. 또한, 종 방향에서의 Re 값 및 Rth 값의 변이는 바람직하게 폭방향 변이와 동일한 범위에서 제한된다.

<531> (셀룰로오스 아실레이트 필름의 광학 특성)

<532> 제 2 광학 이방성층으로 사용되는 셀룰로오스 아실레이트 필름은 액정 디스플레이 장치, 특히 IPS 액정 디스플레이의 시야각 확대에 기여하는 것을 목적으로 하고, 제 1 광학 이방성층과 조합되며, 아래 부등식 (III) 및 (IV) 를 만족한다:

<533> 부등식 (III): $20\text{nm} \leq \text{Re}(590) \leq 150\text{nm}$, 및

<534> 부등식 (IV): $100\text{nm} \leq \text{Rth}(590) \leq 300\text{nm}$.

<535> 상술된 제 2 광학 이방성층의 Re(590) 은 바람직하게 30 ~ 130 nm, 보다 바람직하게 40 ~ 110 nm의 범위에 있다. 한편, 제 2 광학 이방성층의 Rth(590) 은 바람직하게 120 ~ 280 nm, 보다 바람직하게 140 ~ 260 nm의 범위에 있다.

<536> 본 발명에서, $N_z = \text{Re}/\text{Rth} + 0.5$ 는 바람직하게 1.5 ~ 7.0, 보다 바람직하게 2.0 ~ 5.5, 특히 바람직하게 2.5 ~ 4.5로 조절된다. 이들 조절은 첨가제 종류, 첨가제 양, 및 연신 팩터의 선택을 통해서 효과적일 수 있다.

<537> 본 발명과 관련된 셀룰로오스 아실레이트 필름의 면내 지상축의 각도 변이는 롤 필름의 기준 방향으로부터 바람직하게 -2° 내지 $+2^\circ$, 보다 바람직하게 -1° 내지 $+1^\circ$, 가장 바람직하게 -0.5° 내지 $+0.5^\circ$ 의 범위에 있다. 여기서 기준 방향은 셀룰로오스 아실레이트 필름이 종방향으로 연신되는 경우에는 롤 필름의 종 방향으로 일

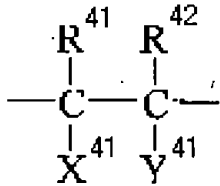
라인하고, 횡방향으로 연신되는 경우에는 물 필름의 폭 방향으로 얼라인한다.

- <538> 액정 디스플레이 장치의 시간에 따른 색조 변화를 제한하는 면에서, 본 발명과 관련된 셀룰로오스 아실레이트 필름은 바람직하게 25℃, 10%RH에서 측정된 Re값과 25℃, 80%RH에서 측정된 Re값 사이의 차이 $\Delta Re (=Re_{10\%RH} - Re_{80\%RH})$ 를 0 ~ 10nm로 나타내고, 25℃, 10%RH에서 측정된 Rth값과 25℃, 80%RH에서 측정된 Rth값 사이의 차이 $\Delta Rth (=Rth_{10\%RH} - Rth_{80\%RH})$ 를 0 ~ 30nm로 나타내는 것이 바람직하다.
- <539> 액정 디스플레이 장치의 시간에 따른 색조 변화를 제한하는 면에서, 본 발명과 관련된 셀룰로오스 아실레이트 필름은 바람직하게 25℃, 80%RH에서의 등가 함수율이 3.2% 이하이다.
- <540> 본 발명과 관련된 셀룰로오스 아실레이트 필름의 함수율은 7mm×35mm 샘플 필름에 대해 함수율 측정계 및 샘플 건조기 (CA-03, VA-05, 모두 Mitsubishi Chemical Corporation 제조) 를 사용하여 Karl Fischer 방법에 의해 측정된다. 비율은 함수량 (g) 을 샘플 질량 (g) 으로 나누어서 산출된다.
- <541> 본 발명과 관련된 셀룰로오스 아실레이트 필름은, 액정 디스플레이 장치의 시간에 따른 색조 변화를 최소화하는 면에서, 60℃, 95%RH, 24시간의 조건 하에서 측정되는 투습도가 400 g/m²·24hr 내지 1,800 g/m²·24hr 인 것이 바람직하고, 양 수치를 포함한다 (80μm 두께 기준).
- <542> 셀룰로오스 아실레이트 필름의 두께가 얇아질수록 투습도는 더 작아지고, 두께가 두꺼워질수록 투습도는 더 커진다. 따라서, 80μm 두께 기준으로 각종 두께의 샘플에 대해 획득된 임의의 값을 환산하는 것이 필요하다. 필름 두께의 환산은 (80μm 두께 기준의 투습도 = 실측된 투습도 × 실측된 필름의 두께 μm / 80μm) 로 제공될 수 있다.
- <543> 투습도를 측정하는 방법으로서, "폴리머의 물성 II" (폴리머에 대한 실험 화학 강좌 4, Kyoritsu Shuppan Co., Ltd. 제조, p. 285-294: 증기 투습성의 측정 (질량법, 온도계법, 증기압법, 흡착량법) 에 기재된 방법이 적용가능하다.
- <544> 본 발명과 관련된 셀룰로오스 아실레이트 필름의 유리 전이 온도는 25℃, 60%RH 하에서 2시간 이상 조습된 (비연신된) 5mm × 30mm 샘플 필름에 대해서, 동적 점탄성 측정기 (Vibron DVA-225, ITK Co. 제조) 를 사용하여, 20mm의 글립 (grip) 거리, 2℃/min의 온도 상승 속도, 30 내지 200℃의 측정온도 범위 및 1Hz의 주파수의 조건 하에서 측정된다. 세로 좌표로서는 대수적으로 저장 탄성률이 플로팅되고 가로 좌표로서는 선형으로 온도 (℃) 가 플로팅된 그래프에 있어서, 고체 범위에서 유리 전이 범위로 전이하는 동안 관측된 저장 탄성률의 급격한 저하는 고체 범위에서는 선 1로 표현되고, 유리 전이 범위에서는 선 2로 표현되며, 그리고 유리 전이점 Tg (동적 점탄성) 은 이들 선 1 및 선 2의 교차점으로 결정되는데, 이는 이점이 온도 상승시 저장 탄성률이 급격히 떨어지고, 필름의 연화 (softening) 가 시작되며, 필름이 유리 전이 범위로 전이하는 온도를 나타내기 때문이다.
- <545> 본 발명과 관련된 셀룰로오스 아실레이트 필름은 바람직하게 0.01 ~ 2%의 헤이즈를 가진다. 여기서 헤이즈는 후술되는 바와 같이 측정될 수 있다.
- <546> 헤이즈는 본 발명과 관련된 셀룰로오스 아실레이트 필름의 40mm × 80mm 샘플에 대해, JIS K-6714에 따라 헤이즈 미터 (HGM-2DP, Suga Test Instruments Co., Ltd. 제조) 를 사용하여 25℃, 60%RH에서 측정된다.
- <547> 본 발명과 관련된 셀룰로오스 아실레이트 필름은 바람직하게 80℃, 90%RH에서 48 시간 동안 방치된 이후, 0 ~ 5%의 질량 변화를 나타낸다.
- <548> 본 발명과 관련된 셀룰로오스 아실레이트 필름은, 필름이 60℃, 95%RH에서 24 시간 동안 방치되고, 90℃, 5%RH에서 24 시간 동안 방치되는 두 경우에, 바람직하게 0 ~ 5%의 치수 변화를 나타낸다.
- <549> 필름의 광탄성 계수는 액정 디스플레이 장치의 시간에 따른 색조 변화를 최소화하는 면에서, 바람직하게 50 × 10⁻¹³ cm²/dyne 이하이다.
- <550> 측정의 구체적인 방법은, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 10mm × 100mm 샘플에 인장 응력을 그 종방향으로 가하는 것이고, 이 공정에서 리타데이션은 엘립소미터 (M150, JASCO Corporation 제조) 를 사용하여 측정되며, 그리고 광탄성 계수는 상기 응력에 대한 리타데이션 변화량에 기초하여 산출된다.
- <551> (시클릭 폴리올레핀 필름)
- <552> 본 발명에 일 양태에서, 제 2 광학 이방성층은 시클릭 폴리올레핀 폴리머를 포함하는 필름으로 구성된다.

용어 "시클릭 폴리올레핀" (시클릭 폴리올레핀 또는 시클릭 폴리올레핀계 폴리머로도 칭함) 은 시클릭 올레핀 구조를 가지는 폴리머를 의미한다.

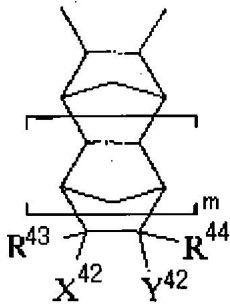
<553> 본 발명에 사용될 수 있는 시클릭 올레핀 구조를 가지는 폴리머의 예는 (1) 노르보르넨계 폴리머, (2) 모노시클릭 올레핀 폴리머, (3) 시클릭 콘주게이트 디엔의 폴리머, (4) 비닐 알리시클릭 탄화수소 폴리머, 및 (1) ~ (4)의 수화물을 포함한다. 제 2 광학 이방성층의 제조시 사용되는 바람직한 시클릭 폴리올레핀은 아래 식 (V)로 표현되는 적어도 하나의 반복 단위를 포함하는 첨가-(코)폴리머화된 시클릭 올레핀이고, 요청에 따라, 아래 식 (VI)로 표현되는 적어도 하나의 반복 단위를 더 포함하는 첨가-(코)폴리머화된 시클릭 올레핀이다. 식 (VI)로 표현되는 적어도 하나의 반복 단위를 포함하는 개환-(코)폴리머가 바람직하게 사용될 수 있다.

<554> 식 (IV)



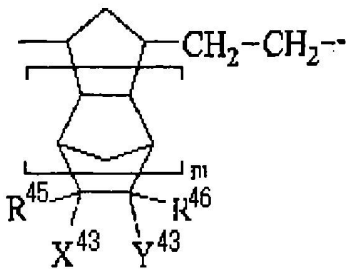
<555>

<556> 식 (V)



<557>

<558> 식 (VI)



<559>

<560> 식 중, m은 0 ~ 4의 정수이다. R⁴¹ ~ R⁴⁶은 독립적으로 수소 원자 또는 C₁₋₁₀ 탄화수소기를 나타내며; X⁴¹ ~ X⁴³ 및 Y⁴¹ ~ Y⁴³은 독립적으로 수소 원자, C₁₋₁₀ 탄화수소기, 할로젠 원자, 할로젠 치환 C₁₋₁₀ 탄화수소기, -(CH₂)_nCOOR⁵¹, -(CH₂)_nOCOR⁵², -(CH₂)_nNCO, -(CH₂)_nNO₂, -(CH₂)_nCN, -(CH₂)_nCONR^{53,54}, -(CH₂)_nNR^{53,54}, -(CH₂)_nOZ⁵¹, -(CH₂)_nW⁵¹, 또는 X⁴¹ 및 Y⁴¹, 또는 X⁴² 및 Y⁴², 또는 X⁴³ 및 Y⁴³으로 형성된 -(CO)₂O 및 -(CO)₂NR⁵⁵를 나타낸다.

이하, R⁵¹, R⁵², R⁵³, R⁵⁴ 및 R⁵⁵는 독립적으로 수소 원자 또는 C₁₋₂₀ 탄화수소기를 나타내고, Z⁵¹은 탄화수소기 또는 할로젠 치환 탄화수소기를 나타내며, W⁵¹은 SiR⁵⁶_pD⁵¹_{3-p} (R⁵⁶은 C₁₋₁₀ 탄화수소기를 나타내고, D⁵¹은 할로젠 원자-OCOR⁵⁶ 또는 OR⁵⁶을 나타내며, 그리고 p는 0 ~ 3의 정수임)를 나타내고, 그리고 n은 0 ~ 10의 정수를 나타낸다.

- <561> 큰 편광을 가지는 관능기의 $X^{41} \sim X^{43}$, 및 $Y^{41} \sim Y^{43}$ 에서의 치환기로의 도입은 광학 필름의 두께 방향 리타레이션 (Rth) 을 크게 하여, 결과적으로 면내 리타레이션 (Re) 의 표현 성능을 강화할 수 있다. 큰 Re 표현 성능을 가지는 필름은 필름 제조 공정에서의 연신에 의해 Re 값을 증가시킬 수 있다.
- <562> 시클릭 폴리올레핀은 바람직하게 그 측쇄에 에스테르기(들)를 가지는 시클릭 폴리올레핀으로서, 예를 들어, 그와 같은 에스테르기를 가지는 적어도 하나의 시클릭 올레핀 모노머를 포함하는 중합성 조성물을 중합함으로써 획득된다. 보다 구체적으로, 아래 식 (V) 에서 X^{52} 및 Y^{52} 중 적어도 어느 것이 바람직하게 에스테르 결합을 포함하고, 에스테르 결합 이외의 치환기를 가지는 임의의 성분이 요청에 따라 포함될 수 있다. 또한, 요청에 따라 식 (IV) 로 표현되는 적어도 하나의 반복 단위를 더 포함하는 첨가-(코)중합된 시클릭 폴리올레핀을 사용하는 것이 바람직하다. 식 (VI) 에서 X^{53} 및 Y^{53} 중 적어도 어느 것은 바람직하게 에스테르 결합을 포함하고, 에스테르 결합 이외의 치환기를 가지는 임의의 성분이 요청에 따라 포함될 수 있다.
- <563> 에스테르 결합을 포함하는 성분의 함량은 바람직하게 (코)폴리머의 100 ~ 10 mol%, 보다 바람직하게 100 ~ 20 mol% 이다. 상기 범위보다 작은 에스테르 결합을 가지는 성분의 함량은 비누화 이후 친수성이 나빠지고, 수용성 수지에 대한 접착성을 개선하는 효과를 획득할 수 없게 한다.
- <564> 노르보르넨계 폴리머 수소화물은, 일본 공개 특허공보 평 1-240517호, 평 7-196736호, 소 60-26024호, 소 62-19801호, 제 2003-1159767호, 제 2004-309979호 등에 개시된 바와 같이, 폴리시클릭 불포화 화합물을 첨가 중합 또는 복분해 개환 중합하고 수소 첨가 처리함으로써 제조된다.
- <565> 본 발명에서 사용되는 노르보르넨계 폴리머에서, R^{45} 및 R^{46} 은 각각 바람직하게 수소 원자 또는 $-CH_3$ 이고, X^{43} 및 Y^{43} 은 바람직하게 수소 원자, Cl 또는 $-COOCH_3$ 이며, 다른 기는 적절히 선택될 수 있다. 노르보르넨계 수지는 JSR Corporation 으로부터 상품명 Arton G 및 Arton F로 시판되고, Zeon Corporation 으로부터 상품명 Zeonor ZF14, ZF16, Zeonex 250 및 Zeonex 280 으로 시판되며, 이 모두가 적용가능하다.
- <566> 노르보르넨계 첨가 (코)폴리머는 일본 공개 특허공보 평 10-7732호, PCT 국제 공개 특허 출원 제 2002-504184호의 일본 공개 번역문, US2004229157A1, WO2004/070463A1 등에 기재된다. 노르보르넨계 폴리시클릭 불포화 화합물을 서로 첨가 중합하여 획득될 수 있다. 또한, 요청에 따라 노르보르넨계 폴리시클릭 불포화 화합물을 에틸렌, 프로필렌, 부텐; 부타디엔 및 이소프렌과 같은 콘주게이트 디엔; 에틸리텐 노르보르넨과 같은 비콘주게이트 디엔; 아크릴리트릴, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 무수물, 아크릴레이트 에스테르, 메타크릴레이트 에스테르, 말레이미드, 비닐 아세테이트 및 비닐 클로라이드와 같은 선형 디엔 화합물과 함께 첨가 중합할 수 있다. 노르보르넨계 첨가 (코)폴리머는 유리 전이점 (Tg) 이 상이한 APL8008T (Tg 70°C), APL6013T (Tg 125°C) 및 APL6015T (Tg 145°C) 의 등급을 통상 포함하며, 상품명 Apel로 Mitsui Chemicals, Inc.에서 시판된다. 또한, 상품명 TOPAS8007, ditto 6013 및 ditto 6015 를 펠렛 형태로 Polyplastics Co., Ltd. 에서 시판된다. 또한, Appear 3000 이 Ferrania 에서 시판된다.
- <567> 본 발명에서 시클릭 폴리올레핀의 유리 전이점 (Tg) 에 대한 제한은 없으며, 예를 들어, Tg가 200 ~ 400°C 만큼 높은 시클릭 폴리올레핀이라도 적용가능하다.
- <568> (미립자)
- <569> 본 발명에서, 상술된 시클릭 폴리올레핀 및 미립자를 포함하는 조성물은 제 2 광학 이방성층의 형성에 사용될 수 있다. 미립자의 첨가는 필름 표면의 동적 마찰 계수를 낮출 수 있고, 그것에 의해 취급시 필름에 가해질 수 있는 응력을 줄일 수 있다. 본 발명에 적용가능한 미립자의 예는 유기 및 무기 화합물 미립자를 포함한다.
- <570> 무기 화합물의 바람직한 예는 실리콘 함유 화합물, 실리콘 디옥사이드, 티타늄 옥사이드, 아연 옥사이드, 알루미늄 옥사이드, 바륨 옥사이드, 지르코늄 옥사이드, 스트론튬 옥사이드, 안티모니 옥사이드, 주석 옥사이드, 주석-안티모니 옥사이드, 칼슘 카보네이트, 탈크, 점토, 소성 카올린, 소성 칼슘 실리케이트, 수화 칼슘 실리케이트, 알루미늄 실리케이트, 마그네슘 실리케이트 및 칼슘 포스페이트 등을 포함하고, 보다 바람직하게는 실리콘 함유 무기 화합물 및 금속 옥사이드를 포함하며, 여기서 실리콘 디옥사이드가 혼탁도의 감소 능력 때문에 특히 바람직하게 사용된다. 실리콘 디옥사이드 입자는 상품명 Aerosil R972, R974, R812, 200, 300, R202, OX50 및 TT600 (모두 Nippon Aerosil Co., LTD. 제조) 로 통상 시판된다. 지르코늄 옥사이드 입자는 상품명

Aerosil R976 및 R811 (모두 Nippon Aerosil Co., LTD. 제조) 로 통상 시판된다.

- <571> 유기 화합물의 예는 폴리테트라플루오로에틸렌, 셀룰로오스 아세테이트, 폴리스티렌, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리프로필 메타크릴레이트, 폴리메틸 아크릴레이트, 폴리에틸렌 카보네이트, 스타크 등을 포함하고, 그리고 그 중에서 가루로 만들고 등급화된 제품을 포함한다. 또한, 현탁 중합에 의해 합성되는 폴리머 화합물, 및 분사-건조 공정 또는 분산 공정에 의해 구형으로 형성되는 폴리머 화합물이 사용될 수 있다.
- <572> 이들 입자의 1차 평균 입자 크기는 헤이즈를 낮은 레벨로 제한하는 면에서 1 ~ 20,000nm 가 바람직하고, 1 ~ 10,000nm 가 보다 바람직하며, 2 ~ 1,000nm가 보다 더 바람직하며, 5 ~ 500nm 가 특히 바람직하다. 1차 평균 입자 크기는 투과 전자 현미경으로 입자를 관측하고, 그 입자 크기의 평균값을 산출함으로써 획득된다. 구매된 입자는 종종 응고하므로, 사용하기 전에 공지된 방법으로 분산시키는 것이 바람직하다. 분산으로, 2차 입자 크기를 200 ~ 1,500nm, 보다 바람직하게 300 ~ 1,000nm 로 얻는 것이 바람직하다. 입자의 첨가량은 바람직하게 시클릭 폴리올레핀 100질량부 당 0.01 ~ 0.3 질량부이고, 보다 바람직하게 0.05 ~ 0.2 질량부이며, 가장 바람직하게 0.08 ~ 0.12 질량부이다.
- <573> 입자에 첨가된 시클릭 폴리올레핀 필름의 헤이즈의 바람직한 범위는 2.0% 이하이고, 보다 바람직하게 1.2% 이하이며, 특히 바람직하게 0.5% 이하이다. 입자에 첨가된 시클릭 폴리올레핀 필름의 바람직한 동적 마찰 계수는 0.8 이하이고, 특히 바람직하게 0.5 이하이다. 동적 마찰 계수는 JIS 또는 ASTM에 의해 특정된 방법에 따라 스틸 볼을 사용하여 측정될 수 있다. 헤이즈는 Nippon Denshoku Industries, Ltd. 로부터 제작된 헤이즈 측정기 모델 1001DP 를 사용하여 측정될 수 있다.
- <574> 제 2 광학 이방성층은 또한 소정의 용매에 용해된 시클릭 폴리올레핀을 포함하는 용액으로부터 제조될 수 있다. 필름 형성을 위해 시클릭 폴리올레핀 용액을 캐스팅하는 것이 바람직하다.
- <575> (용매)
- <576> 상술된 용액을 제조하기 위해 사용되는 용매는, 그것이 시클릭 폴리올레핀을 용해할 수 있는 한 특별히 제한되지 않으며, 이로써 목적이 성취될 수 있다. 본 발명에 채용할 수 있는 용매는 디클로로메탄 등의 염소 함유 용매 및 탄소 원자수가 3 ~ 12인, 클로로포름, 쇄상 탄화수소 시클릭 탄화수소, 방향족 탄화수소, 에스테르, 케톤, 에테르로부터 통상 선택되는 것이 바람직하다. 에스테르, 케톤 및 에테르는 시클릭 구조를 가질 수 있다. 탄소 원자수 3 ~ 12인 쇄상 탄화수소의 예는 헥산, 옥탄, 이소옥탄 및 데칸을 포함한다. 탄소 원자수 3 ~ 12인 시클릭 탄화수소의 예는 시클로펜탄, 시클로헥산 및 그 유도체를 포함한다. 탄소 원자수 3 ~ 12인 방향족 탄화수소의 예는 벤젠, 톨루엔 및 크실렌을 포함한다. 탄소 원자수 3 ~ 12인 에스테르의 예는 에틸 포르메이트, 프로필 포르메이트, 펜틸 포르메이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트 및 펜틸 아세테이트를 포함한다. 탄소 원자수 3 ~ 12인 케톤의 예는 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 디에틸 케톤, 디이소부틸 케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논 및 메틸 시클로헥사논을 포함한다. 탄소 원자수 3 ~ 12인 에테르의 예는 디이소프로필 에테르, 디메톡시 메탄, 디메톡시 에탄, 1,4-디옥산, 1,3-디옥솔란, 테트라히드로푸란, 아니솔 및 페넨톨을 포함한다. 2 이상의 관능기를 가지는 유기 용매의 예는 2-에톡시 에틸 아세테이트, 2-메톡시 에탄올 및 2-부톡시에탄올을 포함한다. 유기 용매는 바람직하게 35 ~ 150℃의 끓는점을 가지고, 양끝 수치를 포함한다. 건조성, 점도 등의 용액 물성을 조절하기 위해서, 2 이상의 용매가 혼합 형태로 사용될 수 있고, 빈 용매라도 시클릭 폴리올레핀이 형성된 혼합 용매에 용해할 수 있는 한 첨가될 수 있다.
- <577> 바람직한 빈 용매는 채용되는 폴리머의 종류에 따라 적절히 선택될 수 있다. 염소 함유 유기 용매가 빈 용매로 사용되는 경우, 알코올이 바람직하게 사용될 수 있다. 알코올은 쇄상, 분지쇄 및 시클릭 중 어떤 것일 수 있고, 특히 바람직하게는 포화된 지방족 탄화수소이다. 알코올의 히드록실기는 1급 ~ 3급 알코올 중 임의의 것일 수 있다. 알코올의 예는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, t-부탄올, 1-펜탄올, 2-메틸-2-부탄올 및 시클로헥산올을 포함한다. 또한, 불소 함유 알코올을 알코올로 사용할 수 있다. 그 예는 2-플루오로에탄올, 2,2,2-트리플루오로에탄올 및 2,2,3,3-테트라플루오로-1-프로판올을 포함한다. 빈 용매 중에서, 1가 알코올이 내필링성을 감소시키는 효과에 대한 기대면에서 바람직하게 사용될 수 있다. 특히 바람직한 알코올은 선택되기에 우수한 용매에 따라 달라질 수 있으며, 120℃ 이하의 끓는점을 가지는 것이 바람직하게 사용되고, 탄소 원자수 1 ~ 6인 1가 알코올이 보다 바람직하게 사용되며, 그리고 탄소 원자수 1 ~ 4인 알코올이 특히 바람직하게 사용된다. 시클릭 폴리올레핀 용액을 제조하기 위해서 특히 바람직하게 사용되는 혼합 용매는 주용매로서 디클로로메탄을 사용하는 것이며, 빈 용매(들)로서의 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 및 부탄올로부터 선택되는 하나 이상의 알코올과 조합된다.

- <578> (첨가제)
- <579> 시클릭 폴리올레핀 용액에 각종 첨가제 (예를 들어, 열화 방지제, 자외선 흡수제, 베러 (verer), 리타데이션 (광학 이방성) 조절제, 이형 보조제, 가소제, 적외선 흡수제 등) 를 각 제조 공정에서 용도에 따라 첨가할 수 있고, 그것은 고체이거나 또는 오일 물질일 수 있다. 즉, 이들 첨가제는 그 녹는점 또는 끓는점에 있어서 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 20℃ 미만 및 20℃ 이상의 녹는점을 가지는 자외선 흡수제가 혼합 형태로 사용될 수 있거나, 또는 열화 방지제가 유사 방법으로 혼합 및 사용될 수 있다. 또한, 예를 들어 일본 공개 특허공보 제 2001-194522호에 적외 흡수 염료가 기재된다. 첨가 시기는 시클릭 폴리올레핀 용액 (도프) 의 제조 공정 중 임의의 때일 수 있고, 또는 도프 제조의 최종 공정 단계 이후 첨가제를 첨가하는 공정 단계를 추가할 수도 있다. 또한, 각 첨가제의 첨가량은 그 기능이 표현될 수 있는 한 특별히 제한되지 않는다. 시클릭 폴리올레핀 필름이 멀티층 구조를 가지는 경우, 각 층에서의 첨가제의 종류 및 첨가량은 서로 상이할 수 있다.
- <580> (열화 방지제)
- <581> 상술된 시클릭 폴리올레핀 용액에 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸 페놀, 4,4'-티오비스(6-*t*-부틸-3-메틸 페놀), 1,1'-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-*t*-부틸페놀), 2,5-디-*t*-부틸히드록퀴논, 및 펜타에리트리틸 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트] 와 같은 공지된 페놀계 또는 히드록퀴논계 열화방지제 (산화방지제) 를 첨가할 수 있다. 또한, 트리스(4-메톡시-3,5-디페닐)포스피트, 트리스(노닐페닐)포스피트, 트리스(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스피트, 비스(2,6-디-*t*-부틸-4-메틸 페닐)펜타에리트리톨 디포스피트, 및 비스(2,4-디-*t*-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스피트와 같은 인 함유 산화방지제를 첨가하는 것이 바람직하다. 산화 방지제의 첨가량은 시클릭 폴리올레핀 100질량부 당 0.05 ~ 5.0 질량부의 범위에 있다.
- <582> (자외선 흡수제)
- <583> 상술된 시클릭 폴리올레핀 용액에는 바람직하게 편광판, 액정 디스플레이 등의 열화 방지 면에서 자외선 흡수제가 첨가될 수 있다. 370nm 이하의 자외선 방사의 우수한 흡수능 및 액정 디스플레이의 소망하는 성능을 확보하고자 하는 관점에서, 여기서 바람직하게 사용되는 자외선 흡수제는 400nm보다 긴 가시광의 작은 흡수만을 나타내는 것이다. 본 발명에서 바람직하게 사용되는 자외선 흡수제의 구체적인 예는 소성 페놀계 화합물, 옥시벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 살리실산 에스테르계 화합물, 벤조페논계 화합물, 시아노아클릴레이트계 화합물 및 니켈 착염계 화합물을 포함한다. 소성 페놀계 화합물의 예는 2,6-디-*tert*-부틸-*p*-크레졸, 펜타에리트리틸 테트라키스[3-(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], *N,N'*-헥사메틸렌비스(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시-히드로신나미에), 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시벤질)벤젠 및 트리스(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시벤질)-이소시아누랄트를 포함한다. 벤조트리아졸계 화합물의 예는 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2,2-메틸렌비스(4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-(2*H*-벤조트리아졸-2-일)페놀), (2,4-비스(*n*-옥틸티오)-6-(4-히드록시-3,5-디-*tert*-부틸아닐리노)-1,3,5-트리아진, 트리에틸렌 글리콜비스[3-(3-*tert*-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], *N,N'*-헥사메틸렌비스(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시-히드로신나미오데), 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-*tert*-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-*tert*-아밀페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2,6-디-*tert*-부틸-*p*-크레졸 및 펜타에리트리틸 테트라키스[3-(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트] 를 포함한다. 이들 자외선 흡수제의 첨가량은 바람직하게 시클릭 폴리올레핀에 대해 1ppm ~ 1.0%의 범위에 있고, 보다 바람직하게 10 ~ 1000 ppm 이다.
- <584> (리타데이션 발현제)
- <585> 본 발명에서, 적어도 2개의 방향족환을 가지는 화합물이 리타데이션 값을 표현하는 기대면에서 리타데이션 발현제로 사용될 수 있다. 첨가량의 바람직한 범위 및 리타데이션 발현제의 바람직한 예는 셀룰로오스 아실레이트 필름에 사용되는 리타데이션 프로모터에 대한 것들과 동일하다.
- <586> (이형 보조제)
- <587> 필름의 내필링을 감소시키기 위한 첨가제로서, 잠재 효과를 가지는 많은 것들이 계면 활성제 중에서 발견되어 왔다. 바람직한 이형 보조제의 예는 포스페이트 에스테르계 계면활성제, 카르복실산 또는 카르복실레이트염계 계면활성제, 술폰산 또는 술폰산염계 계면활성제 및 황산 또는 황산 에스테르계 계면활성제를 포함한다. 또한, 불소 원자로 치환된 계면활성제의 탄화수소 체인에 결합되는, 수소 원자의 일부를 가지는 불소 함유 계면활성제를 사용할 수 있다. 이형 보조제는 아래에 열거된다.

- RZ-1 $C_8H_{17}O-P(=O)-(OH)_2$
- RZ-2 $C_{12}H_{25}O-P(=O)-(OK)_2$
- RZ-3 $C_{12}H_{25}OCH_2CH_2O-P(=O)-(OK)_2$
- RZ-4 $C_{15}H_{31}(OCH_2CH_2)_5O-P(=O)-(OK)_2$
- RZ-5 $\{C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_5\}_2-P(=O)-OH$
- RZ-6 $\{C_{18}H_{35}(OCH_2CH_2)_8O\}_2-P(=O)-ONH_4$
- RZ-7 $(t-C_4H_9)_3-C_6H_2-OCH_2CH_2O-P(=O)-(OK)_2$
- RZ-8 $(iso-C_9H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_5-P(=O)-(OK)(OH))$
- RZ-9 $C_{12}H_{25}SO_3Na$
- RZ-10 $C_{12}H_{25}OSO_3Na$
- RZ-11 $C_{17}H_{33}COOH$
- RZ-12 $C_{17}H_{33}COOH \cdot N(CH_2CH_2OH)_3$
- RZ-13 이소-C₈H₁₇-C₆H₄-O-(CH₂CH₂O)₃-(CH₂)₂SO₃Na
- RZ-14 (이소-C₉H₁₉)₂-C₆H₃-O-(CH₂CH₂O)₃-(CH₂)₄SO₃Na
- RZ-15 나트륨 트리-이소프로필나프탈렌 술포네이트
- RZ-16 나트륨 트리-t-부틸 나프탈렌 술포네이트
- RZ-17 $C_{17}H_{33}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$
- RZ-18 $C_{12}H_{25}-C_6H_4SO_3 \cdot NH_4$

<588>

이형 보조제의 첨가량은 바람직하게 시클릭 폴리올레핀에 대해 0.05 ~ 5 질량% 이고, 보다 바람직하게 0.1 ~ 2 질량% 이며, 가장 바람직하게 0.1 ~ 0.5 질량% 이다.

<590>

(가소제)

<591>

시클릭 폴리올레핀계 수지는 일반적으로 셀룰로오스 아세테이트에 비해 유동성이 보다 열악하여, 밴딩 응력 또는 전단 응력이 필름에 가해지는 경우 필름의 클랙킹을 야기할 수 있다. 또한, 광학 필름을 제조 처리할 때, 절단면에서 클랙을 유도할 수 있고, 절단에 의해 칩을 발생시킬 수도 있다. 발생된 칩은 광학 필름의 오염을 야기하고, 광학 결함을 유도한다. 문제를 개선하기 위해서, 가소제를 첨가할 수 있다. 보다 구체적으로, 프탈레이트 에스테르계, 트리멜리테이트 에스테르계, 지방족 이염기산 에스테르계, 오르토포스페이트 에스테르계, 아세테이트 에스테르계, 폴리에스테르·에폭시화 에스테르계, 리시놀레이트 에스테르계, 폴리올레핀계 및 폴리에틸렌 글리콜계 화합물이 있다.

<592>

여기서 적용가능한 가소제는 바람직하게 상온 및 상압에서 액체 형태로 존재하는 화합물로부터 선택되고, 200℃ 이상의 끓는점을 가진다. 화합물의 구체적인 명칭은 다음과 같이 예시될 수 있다. 지방족 이염기 에스테르계 화합물의 예는 디옥틸 아디페이트 (230℃/ 760mmHg), 디부틸 아디페이트 (145℃/ 4mmHg), 디-2-에틸헥실 아디페이트 (335℃/ 760mmHg), 디부틸디글리콜 아디페이트 (230 ~ 240℃/ 2mmHg), 디-2-에틸헥실 아젤레이트 (220 ~ 245℃/ 4mmHg), 및 디-2-에틸헥실 세바케이트 (377℃/ 760mmHg); 프탈레이트 에스테르계 화합물, 예컨대 디에틸 프탈레이트 (298℃/ 760mmHg), 디헥틸 프탈레이트 (235 ~ 245℃/ 10mmHg), 디-n-옥틸 프탈레이트 (210℃/ 760mmHg) 및 디이소데실 프탈레이트 (420℃/ 760mmHg); 폴리올레핀계 화합물, 예컨대 노말 파라핀, 이소파라핀 및 시클로파라핀, 액체 파라핀 (JIS K2231, ISO VG8, ditto VG15, ditto VG32, ditto VG68, ditto VG100 등), 파라핀 펠렛 (56 ~ 58℃, 58 ~ 60℃, 60 ~ 62℃ 등의 녹는점을 가지는 것들), 파라핀 클로라이드를 포함하는 파라핀 왁스 (평균 분자량 330 ~ 600, 녹는점 45 ~ 80℃), 저분자량 폴리에틸렌, 저분자량 폴리프로필렌, 저분자량 폴리이소부텐, 수산화 폴리부타디엔, 수산화 폴리이소프렌, 및 스쿠알란을 포함한다.

<593>

가소제의 첨가량은 시클릭 폴리올레핀계 수지에 대해 0.5 ~ 40.0 질량%, 바람직하게 1.0 ~ 30.0 질량%, 보다 바람직하게 3.0 ~ 20.0 질량%로 조절된다. 상술된 범위보다 작은 가소제의 첨가량은 불충분한 가소화 효과만을 야기할 수 있고, 그 결과 가공성을 개선할 수 없다. 상술된 범위를 초과하는 양은 오랜 시간의 경과 이

후 가소제의 이형 및 용리를 야기할 수 있고, 바람직하지 않게 다른 성분에 대한 오염 및 광학 비균일성을 야기할 수 있다.

<594> (도프 제조)

<595> 사출된 시클릭 폴리올레핀 용액 (도프) 을 제조하는 방법은 실온에서 교반하여 용해하는 방법; 폴리머를 실온에서 교반하면서 팽윤시킨 다음 -20 ~ -100℃로 냉각시키고 용해되도록 재가열하는 냉각 용해 방법; 밀폐 용기에서 주용매의 끓는점 이상의 온도로 용액을 가열하여 폴리머를 용해하는 고온 용해 방법; 및 용매의 임계점으로 온도 및 압력을 상승시켜 폴리머를 용해하는 방법을 포함한다. 쉽게 용해할 수 있는 폴리머는 실온에서 바람직하게 용해될 수 있는 반면, 용해하기가 쉽지 않은 폴리머는 완전히 밀폐된 용기에서 가열 및 가압하여 용해할 수 있다. 디클로로메탄이 주용매로서 선택되는 경우, 대부분의 시클릭 폴리올레핀은 20 ~ 100℃에서 가열하여 용해할 수 있다.

<596> 사출된 시클릭 폴리올레핀 용액의 점도는 25℃에서 바람직하게 1 내지 500 Pa·s 의 범위에 있고, 보다 바람직하게 5 내지 200 Pa·s 이다. 점도는 후술되는 바와 같이 측정한다. 샘플 용액의 1mL를, 4cm/2° 직경의 스틸 콘 및 유량계 (CLS 500) (모두 TA Instruments 제조) 를 사용하여 측정한다. 여기서 샘플 용액은 측정 이전에, 측정이 개시되는 일정한 온도에서 예열되고 유지된다.

<597> 용해를 더욱 용이하게 하기 위해서, 또한 그것을 저농도로 용해한 다음 농축 수단을 사용하여 생성물을 농축할 수도 있다. 농축 방법은 특별히 제한되지 않으나, 가능한 방법은 실린더 내에서 원주 방향으로 회전하는 로터 블레이드의 외주의 로커스 및 그 실린더 사이에 형성된 공간에 저농도 용액을 도입하고, 그 용액에 대해 상이한 온도를 유지하면서 그 용매를 기화하여, 그것에 의해 고농도 용액을 획득하는 방법 (예를 들어, 일본 공개특허공보 평 4-259511호 등), 및 노즐에서 용매가 충돌하는 챔버의 내벽까지의 경로 상에서 용매를 빠르게 기화하도록, 가열된 저농도 용액을 노즐을 통해 용기에 블로우잉하고, 용매 기체를 챔버 밖으로 회수하며, 결과물인 고농도 용액을 챔버 바닥으로부터 회수하는 방법 (예를 들어, 미국 특허 제 2,541,012호, 제 2,858,229호, 제 4,414,341호 및 제 4,504,355호의 각 특허 명세서에 기재된 방법) 을 포함한다.

<598> 캐스팅 이전에, 금속 가제, 플래넬 등과 같은 적합한 여과 재료를 사용하여, 먼지 및 불순물과 같은 이물질 또는 용해되지 않는 성분을 용액에서 제거하는 것이 바람직하다. 시클릭 폴리올레핀 용액의 여과는 바람직하게 0.1 내지 100μm, 보다 바람직하게 0.5 내지 25μm 의 절대 여과 정밀도를 가지는 필터를 사용하여 수행된다. 필터의 두께는 바람직하게 0.1 내지 10mm, 보다 바람직하게 0.2 내지 2mm이다. 이 경우, 여과 압력은 바람직하게 1.6MPa 이하, 더 바람직하게 1.3MPa 이하, 보다 더 바람직하게 1.0MPa 이하, 특히 0.6MPa 이하로 조절된다. 여기서 바람직하게 사용가능한 여과 재료는 유리 섬유, 셀룰로오스 섬유, 여과 종이 및 테트라플루오로에틸렌 레진 등과 같은 불소 함유 레진 등의 임의의 공지된 재료이며, 세라믹 및 금속이 또한 바람직하게 사용된다. 캐스팅 직전의 시클릭 폴리올레핀 용액의 점도는, 제막 동안 캐스팅할 수 있는 범위인 것이 소망되고, 일반적으로 바람직하게 5 내지 1,000 Pa·s, 보다 바람직하게 15 내지 500 Pa·s, 보다 더 바람직하게 30 내지 200 Pa·s 범위로 조절된다. 여기서, 온도는 그것이 캐스팅 온도 근처인 한 특별히 한정되지 않으며, 바람직하게 -5 내지 +70℃, 보다 바람직하게 -5 내지 +35℃ 의 범위에 있다.

<599> (시클릭 폴리올레핀 필름의 두께)

<600> 건조 이후, 시클릭 폴리올레핀 필름의 두께는 용도에 따라 다를 수 있으나, 일반적으로 5 내지 500μm, 보다 바람직하게 30 내지 150μm의 범위이고, 특히 액정 디스플레이 장치의 용도에 대해서는 40 내지 110μm의 범위가 바람직하다.

<601> 필름은 도프의 고형분, 다이의 슬릿 폭, 다이로부터의 압출 압력, 및 금속 지지체의 운송 속도를 제어함으로써 본 발명에 적합한 소망하는 두께 및 두께 분포로 조절될 수 있다. 이로써 얻어진 시클릭 폴리올레핀 필름의 폭은 바람직하게 0.5μm 내지 3m, 보다 바람직하게 0.6μm 내지 2.5m, 보다 더 바람직하게 0.8μm 내지 2.2m이다. 하나의 롤 당 권취 길이는 바람직하게 100m 내지 10,000m, 보다 바람직하게 500m 내지 7,000m, 보다 더 바람직하게 1,000m 내지 6,000m이다. 전체 폭에 대한 Re값의 변이는 바람직하게 ±5nm 이고, 보다 바람직하게 ±3nm 이다. Rth값의 변이는 바람직하게 ±10nm 이고, 보다 바람직하게 ±5nm 이다. 또한, 종축 방향에서의 Re값 및 Rth값의 변이는 바람직하게 폭방향 변이의 범위에 있다.

<602> (광학 이방성의 개선)

<603> 제 2 광학 이방성층으로 사용되는 시클릭 폴리올레핀 필름은, 채용되는 폴리머의 구조, 첨가제의 종류 및 첨가량, 연신 팩터, 박리 공정 동안의 잔존 휘발 성분 등을 적절히 선택함으로써, 그 면내 리타레이션 및 두께 방향

리타데이션을 소정 범위로 조절할 수 있다. 예를 들어, 박리 동안의 잔존 휘발 성분을 40 ~ 85질량%로 조절함으로써, 180 ~ 300nm의 충분히 넓은 범위로 Rth를 조절할 수 있다. 일반적으로, 박리 동안의 잔존 휘발 성분의 함량이 클수록 Rth는 작아지고, 박리 동안의 잔존 휘발 성분의 함량이 작을수록 Rth는 커진다. 예를 들어, 금속 베이스 상에서의 건조시간을 단축하고, 박리 동안의 잔존 휘발 성분의 함량을 증가시킴으로써, 표면 배향을 완화하는 것이 가능해져, Rth를 임의로 낮출 수 있고, 공정 조건의 조절을 통해 각종 용도에 적합하게 각종 타입의 리타데이션을 발현시킬 수 있다.

- <604> 제 2 광학 이방성층은 시클릭 폴리올레핀을 포함하고, 횡연신법, 종연신법, 동시 이차 연신법 또는 순차 이차 연신법으로 연신된 필름인 것에 특징이 있다. 연신은 제거되지 않은 용매량이 충분히 남아 있는 상태에서, 캐스팅에 의한 제막에 의해 획득된 필름이 지지체로부터 박리된 직후에 수행되는 것이 바람직하다. 연신은 (1) 필름으로부터 주름 및 변형을 제거하고, 평활성을 우수하게 하며, 그리고 (2) 필름의 면내 리타데이션을 원하는 범위로 조절할 수 있게 한다. 연신의 목적이 (1) 인 경우, 필름은 상대적으로 고온에서 연신되며, 연신 팩터는 1 ~ 10% 으로 작게 설정되고, 2 ~ 5% 연신이 특히 바람직하다. 연신의 목적이 (1) 및 (2) 양자이거나 또는 (2) 만인 경우, 필름은 상대적으로 저온에서 연신되며, 연신 팩터는 5 ~ 150% 로 크게 설정된다. 필름의 연신은 종방향 또는 횡방향만으로도 일축 연신일 수 있거나, 동시 또는 순차 이축 연신일 수 있다.
- <605> 연신 이후 시클릭 폴리올레핀 필름은 더 건조된 다음, 2% 이하로 잔존 휘발 성분을 유지하면서 권취되는 것이 바람직하다. 필름은 권취되기 이전에 양 모서리에서 널링되는 것이 바람직하다. 널링은 일축 또는 양축으로부터가 효과적일 수 있다.
- <606> (비누화 처리)
- <607> 시클릭 폴리올레핀계 필름은 타층 (예를 들어, 제 1 광학 이방성층 및 편광 필름) 과의 접착성을 개선하기 위해서 비누화 처리될 수 있다. 비누화 처리는 캐스팅 공정 이후 임의의 시기에 수행될 수 있고, 연신 공정 이전 또는 이후, 그리고 필름의 건조 이후의 비누화 처리가 바람직하다. 필름을 알칼리 용액에 침적하는 등의 방법, 및 필름 표면에 알칼리 용액을 분사 또는 코팅하는 등의 방법 중 어느 것이 비누화 처리에 채용될 수 있다. 필름의 일 표면만이 요철 형성 없이 균일하게 비누화처리될 수 있다. 코팅에 기초한 비누화 처리가 보다 바람직하다. 한편, 딥핑에 기초한 비누화 처리는, 특히 어떠한 유기 용매도 사용하지 않는 공정에 비해 유기 용매를 수반하는 알칼리 비누화 처리에서 현저히 높은 속도로 공정을 수행할 수 있다.
- <608> 비누화 처리는 바람직하게 120℃를 넘지 않는 온도 범위에서 수행되고, 처리되는 필름의 변형, 공정 용액의 개질 등을 야기하지 않으며, 보다 바람직하게 10 ~ 100℃, 보다 더 바람직하게 20 ~ 60℃ 의 온도 범위에서 수행된다.
- <609> 비누화 처리를 위한 공정 시간은 알칼리 용액 및 공정 온도를 적절히 조절함으로써 결정될 수 있고, 바람직하게 1 ~ 60초의 범위 내로 설정된다.
- <610> (알칼리 용액)
- <611> 본 발명에서 비누화 처리에 사용되는 알칼리 용액은 바람직하게 11 이상, 보다 바람직하게 12 ~ 14 의 pH값을 가지는 것이다.
- <612> 알칼리 용액으로 사용되는 알칼리제의 예는 나트륨 히드록시드, 칼륨 히드록시드 및 리튬 히드록시드 등의 무기 알칼리제; 및 디에탄올아민, 트리에탄올아민, DBU (1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데센), DBN (1,5-디아자비시클로[4,3,0]-5-노넨), 테트라메틸암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄 히드록시드, 테트라프로필암모늄 히드록시드, 테트라부틸암모늄 히드록시드 및 트리에틸부틸암모늄 히드록시드 등의 유기 알칼리제를 포함한다. 이들 알칼리제는 독립적으로 사용하거나 또는 2종 이상을 혼용하여 사용할 수 있고, 그 일부는 통상 할로겐화된 것과 같은 염 형태로 첨가될 수 있다.
- <613> 이들 알칼리제 중에서, 나트륨 히드록시드 또는 칼륨 히드록시드의 사용은 그 사용량을 조절함으로써 pH 조절을 광범위하게 할 수 있다는 면에서 바람직하다.
- <614> 알칼리 용액의 농도는 사용되는 알칼리제의 종류, 반응 온도 및 반응 시간에 따라 결정될 수 있으며, 알칼리 용액의 알칼리제 함량은 바람직하게 0.1 ~ 3mol/kg이고, 보다 바람직하게 0.5 ~ 2 mol/kg 이다.
- <615> 알칼리 용액의 용매는 바람직하게 물과 수용성 유기 용매의 혼합용액이다. 유기 용매는 물과 섞일 수 있는 임의의 것일 수 있고, 바람직하게 120℃ 이하, 특히 60 ~ 120℃, 특히 더 100℃ 이하의 끓는점을 가지는 것일

수 있다. 용매는 0.5 이상의 무기성/유기성 값 (I/O 값), 및 $16 \sim 40 [\text{mJ}/\text{m}^3]^{1/2}$ 범위의 용해성 파라미터를 가지는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게, 용매는 0.6 ~ 10의 I/O 값, 및 $18 \sim 31 [\text{mJ}/\text{m}^3]^{1/2}$ 범위의 용해성 파라미터를 가진다. 상한값 이하의 I/O 값 (무기성이 너무 강하지 않음), 및 하한값 이상의 용해성 파라미터를 가지는 용매가, 알칼리 비누화의 속도 저하, 및 비누화도의 불만족스러운 면내 균일성과 같은 부적합성을 피하고자 하는 면에서, 바람직하다. 한편, 하한값 이상의 I/O 값 (유기성이 너무 강하지 않음), 및 상한값 이하의 용해성 파라미터를 가지는 용매가, 비누화 속도가 높고, 헤이즈가 더 발생할 것 같은 부적합성을 야기하지 않고, 그리고 또한 면내 균일성이 우수하기 때문에, 바람직하다.

<616> 유기 용매, 특히 유기성 및 용해성이 상술한 범위인 유기 용매의, 계면활성제, 용해제 등과 혼합 사용은, 높은 비누화 속도를 성공적으로 유지할 수 있게 하고, 전체 표면에 대한 비누화 균일성을 개선할 수 있다. 즉, 알칼리 비누화를 위한 알칼리 용액은 바람직하게 60 ~ 120°C의 끓는점을 가지는 수용성 유기 용매, 및 적어도 계면 활성제 및 용해제 중 어느 것을 포함하는 것이다.

<617> 바람직한 특성을 가지는 유기 용매는 예를 들어, 합성 유기 화학 협회 편집, 일본, Ohmsha, Ltd. 출판, 1994의 "신판 용매의 포켓북" 에 통상 기재된 것이다. 유기 용매의 무기성/유기성 값 (I/O 값) 은, 예를 들어, Yoshio Tanaka 저술, Sankyo Shuppan 출판, 1983의 "유기 개념 다이어그램" 1 ~ 31 페이지에서 설명된다.

<618> 보다 구체적으로, 유기 용매의 예는 일가 지방족 알코올류 (예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올 등); 지환족 알칸올류 (예를 들어, 시클로헥산올, 메틸 시클로헥산올, 메톡시 시클로헥산올, 시클로헥실 메탄올, 시클로헥실 에탄올, 시클로헥실 프로판올 등); 페닐 알칸올류 (예를 들어, 벤질 알코올, 페닐 에탄올, 페닐 프로판올, 페녹시 에탄올, 메톡시 벤질 알코올, 벤질옥시 에탄올 등); 헤테로시클릭 알칸올류 (예를 들어, 푸르푸릴 알코올, 테트라히드로푸르푸릴 알코올 등); 글리콜 화합물의 모노에테르류 (예를 들어, 메틸 셀로솔브, 에틸 셀로솔브, 프로필 셀로솔브, 메톡시 메톡시 에탄올, 부틸 셀로솔브, 헥실 셀로솔브, 메틸 카르비톨, 에틸 카르비톨, 프로필 카르비톨, 부틸 카르비톨, 에톡시 트리글리콜, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르 등); 케톤류 (예를 들어, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 등); 아미드류 (예를 들어, N,N-디메틸 포름아미드, 디메틸 포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 1,3-디메틸 이미다졸리딘 등); 술폭시드류 (예를 들어, 디메틸 술폭시드) 및 에테르류 (예를 들어, 테트라히드로푸란, 피란, 디옥산, 트리옥산, 디메틸 셀로솔브, 디에틸 셀로솔브, 디프로필 셀로솔브, 메틸 에틸 셀로솔브, 디메틸 카르비톨, 디메틸 카르비톨, 메틸 에틸 카르비톨 등) 를 포함한다. 유기 용매는 독립적으로 사용하거나 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

<619> 유기 용매를 독립적으로 사용하거나 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하는 경우, 적어도 하나의 유기 용매는 수용성이 큰 것이 바람직하다. 유기 용매의 수용성은 바람직하게 50 질량% 이상이고, 물과 자유롭게 혼합할 수 있는 것이 보다 바람직하다. 이러한 조절에 의해, 알칼리제, 비누화에서 부산된 지방산 염, 용액에 의해 흡수되는 대기의 이산화탄소에 기인한 탄산염 등에 대해 충분한 용해성을 나타내는 알칼리 용액을 제조하는 것이 가능할 수 있다.

<620> 용매에 대한 유기 용매의 사용 비율은 용매의 종류, 물과의 혼합성 (용해성), 반응 온도 및 반응 시간에 따라 결정된다.

<621> 물과 유기 용매의 혼합 비율은 질량을 기준으로 바람직하게 3/97 ~ 85/15 이고, 보다 바람직하게 5/95 ~ 60/40 이며, 보다 더 바람직하게 15/85 ~ 40/60 이다. 이들 범위에서, 필름의 광학 특성을 해하지 않으면서, 아실레이트 필름이 그 전체 표면에 대해 용이하고 균일하게 비누화될 수 있다.

<622> 본 발명에 사용되는 알칼리 용액에 포함된 유기 용매로서, 상술된 바람직한 I/O 값을 가지는 것과 상이한 임의의 다른 유기 용매 (예를 들어, 불소화 알코올 등) 가, 후술되는 계면활성제 및 용해제에 대한 용해 보조제로서 혼합하여 사용될 수 있다. 그 함량은 알칼리 비누화에 사용되는 액체의 총 질량에 대해 0.1 ~ 5% 인 것이 바람직하다.

<623> 본 발명에 사용되는 알칼리 용액은 바람직하게 계면활성제를 포함한다. 계면활성제의 첨가는, 예를 들어, 표면 장력을 감소시켜 코팅을 용이하게 하고, 코팅된 필름의 균일성을 개선하여 시싱 (cissing) 을 방지하며, 유기 용매의 존재 하에서 일어나는 경향이 있는 헤이즈를 억제하고, 그리고 비누화를 균일하게 처리하게 하는 면에서 이롭다. 이들 효과는 후술되는 용해제의 공존하에서 특히 명백해진다. 여기서 채용되는 계면활성제에 대한 특별한 제한은 없으며, 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제, 양쪽성 계면활성제, 비이온성 계면

활성제, 및 불소 함유 계면활성제 중 임의의 것을 사용할 수 있다.

- <624> 보다 구체적으로, "계면활성제의 핸드북 (신판)", Tokiyuki Yosida 저술, Kougakutosho, Ltd. 출판, 1987 및 "계면활성제의 기능 형성, 재료 발전 및 응용 기술", 시리즈 1, Gijutsu Kyoiku Shuppan, 2000 에 기재된 것에 의해 계면활성제가 예시될 수 있다.
- <625> 이들 계면활성제 중에서, 양이온 계면활성제로서의 4급 암모늄염, 비이온성 계면활성제로서의 각종 폴리알킬렌 글리콜 유도체, 양쪽성 계면활성제로서의 베타인 타입 화합물, 및 각종 폴리에틸렌 옥사이드 첨가물이 바람직하다.
- <626> 알칼리 용액에서의 비이온성 계면활성제 및 음이온 계면활성제의 혼용, 또는 비이온성 계면활성제 및 양이온 계면활성제의 혼용은 본 발명의 효과를 개선하는 면에서 또한 바람직하다. 이들 계면활성제의 알칼리 용액으로의 첨가량은 바람직하게 총 용액의 0.001 ~ 10 질량% 이고, 보다 바람직하게 0.01 ~ 5 질량% 이다.
- <627> 본 발명에 사용되는 알칼리 용액은 용해제에 또한 바람직하게 첨가된다. 본 발명에서 언급되는 "용해제"는 25℃에서 물 50g을 용해하는 100g 등의 친수성 화합물을 의미한다. 물의 용해제로의 용해성은 용해제 100g에 물 80g이 바람직하고, 100g 이상이 보다 바람직하다. 용해제가 액체 화합물인 경우, 그 끓는점은 바람직하게 100℃ 이상이고, 보다 바람직하게 120℃ 이상이다.
- <628> 용해제는 알칼리 용액을 저장하는 탱크 등의 벽면에 부착되는 알칼리 용액의 건조를 방지하고, 고형화를 억제하며, 그리고 알칼리 용액을 안정하게 유지하는 기능을 가진다. 또한, 용해제는, 알칼리 용액이 광학 필름의 표면에 코팅되어, 소정의 기간 동안 방치된 이후 및 비누화 종결 이전에, 코팅된 알칼리 용액의 박막이 완전히 건조되고, 고체 물질의 증착을 야기시키며, 수세정 단계에서 고체 물질을 세정해내는 것을 어렵게 한다는 점에서, 문제를 방지하는 기능을 한다. 또한, 용해제는, 용매로서의 물과 유기 용매 사이의 상분리를 방지한다. 특히, 계면활성제의 공존 하에서 처리되는 광학 필름, 유기 용매 및 상술된 용해제는 작은 헤이즈만을 가지고, 비누화가 장치상의 웹에 대해 연속 수행되더라도 그 전체 표면에 대해 안정되게 균일한 비누화도를 달성한다.
- <629> 용해제는 상술된 조건을 만족할 수 있는 한, 구체적으로 제한되지 않으며, 바람직한 예는 폴리올 화합물 및 당류와 같은, 히드록실기 및/또는 아미드기를 각각 가지는 반복 단위를 포함하는 수용성 폴리머를 포함한다.
- <630> 여기에 사용되는 폴리올 화합물은 저분자량 화합물, 올리고머 화합물 및 고분자량 화합물 중 어느 것일 수 있다.
- <631> 지방족 폴리올의 예는 탄소 원자수 2 ~ 8인 알칸 디올류 (예를 들어, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부탄 디올, 펜탄 디올, 헥산 디올, 글리세린 모노메틸 에테르, 글리세린 모노에틸 에테르, 시클로헥산 디올, 시클로헥산 디메탄올, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 등); 및 3개 이상의 히드록실기를 가지는 탄소 원자수 3 ~ 18인 알칸류 (예를 들어, 글리세린, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 트리메틸올부탄, 헥산 트리올, 펜타에리트리톨, 디글리세린, 디펜타에리트리톨, 이노시톨 등) 를 포함한다.
- <632> 폴리알킬렌 옥시폴리올은 서로 결합된 상술된 동일한 알킬렌 디올로 구성될 수 있거나 또는 서로 결합된 상이한 알킬렌 디올로 구성될 수도 있으며, 서로 결합된 동일한 알킬렌 디올로 구성된 폴리알킬렌 폴리올이 보다 바람직하다. 두 경우, 결합 수는 바람직하게 3 ~ 100이고, 보다 바람직하게 3 ~ 50 이다. 그 구체적인 예는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리(옥시에틸렌-옥시프로필렌) 을 포함한다.
- <633> 당류는 예를 들어, "천연 폴리머", 폴리머 실험 편집 위원회 편집, 폴리머 과학 협회, 일본, 2장 (Kyoritsu Shuppan Co., Ltd 출판, 1984), 및 "현대 산업 화학 22, 천연 생성물의 공업 화학", Ryohei Oda 등 편집 (Asakura Publishing Co., Ltd. 출판, 1967) 에 기재된 수용성 화합물로 예시된다. 다른 것 중에서, 자유 알데히드기 및 케톤기가 없어 결과적으로 환원성이 없는 당류가 바람직하다.
- <634> 당류는 일반적으로 글루코스, 수크로스 및 서로 결합된 환원기를 가지는 트레할로제 타입 올리고당류, 서로 결합된 당류 및 비당류의 환원기를 가지는 글리코시드, 및 수소 첨가에 의해 당류를 환원하여 획득된 당 알코올로 분류되고, 이 모두가 본 발명에 사용되는 것이 바람직하다.
- <635> 그 예는 사카로제, 트레할로제, 알킬 글리코시드, 페놀 글리코시드, 머스타드 오일 글리코시드, D,L-아라비톨, 리비톨, 크실리톨, D,L-소르비트, D,L-매니톨, D,L-이디톨, D,L-탈리톨, 돌시톨, 알로돌시톨 및 환원 녹말 시럽을 포함한다. 이들 당류는 독립적으로 사용할 수 있거나, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

- <636> 히드록실기 및/또는 아미드기를 각각 가지는 반복 단위를 구비한 수용성 폴리머의 예는 천연 고무 (예를 들어, 아라비아 고무, 구아 고무, 트래거캔스 고무 등), 폴리비닐 피롤리돈, 디히드록시프로필 아크릴레이트 폴리머, 및 에폭시 화합물 (에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드) 에의 셀룰로오스나 키토산의 부가물을 포함한다.
- <637> 다른 것 중에서, 알킬렌 폴리올, 폴리알킬렌 옥시폴리올, 당 알코올 등의 폴리올화합물이 바람직하다.
- <638> 용해제의 함량은 바람직하게 알칼리 용액의 총 질량에 대해 0.5 ~ 25 질량% 이고, 보다 바람직하게 1 ~ 20 질량%이다.
- <639> 본 발명에 사용되는 알칼리 용액은 다른 첨가제를 포함할 수 있다. 다른 첨가제의 예는 탈포제, 알칼리 용액 안정화제, pH 버퍼제, 소독제 (antiseptic) 및 항균제를 포함한다.
- <640> 다른 첨가제의 함량은 바람직하게 알칼리 용액의 총 질량에 대해 0.001 ~ 30 질량% 이고, 보다 바람직하게 0.005 ~ 25 질량%이다.
- <641> (알칼리 용액을 사용한 코팅 비누화 공정)
- <642> 상술된 알칼리 용액을 사용하는 필름의 표면 처리 방법은 필름의 일면만을 처리할 수 있는 것이 바람직하다. 코팅법의 예는 딥 코팅, 커테인 코팅, 바 코팅, 로드 코팅 (얇은 금속 와이어로 감겨진 로드를 사용), 롤 코팅 (포워드 롤 코터, 리버스 롤 코터, 그라비아 코터), 커테인 코팅, 다이 코팅 (압출 코터 (슬롯 코터), 슬라이드 코터, 슬릿 다이 코터) 를 포함한다. 코팅 시스템은 각종 문헌 (예를 들어, E. Cohen 및 E.B. Gutoff 편집, VCH Publishers, Inc. 출판, 1992 의 "현대 코팅 및 건조 기술") 에 기재되어 있다. 알칼리 용액의 코팅량은 물로 클리닝하여 이후 제거하기 위해 필요한 액체 처리의 낭비를 고려하여, 가능한 한 낮은 레벨로 제한되는 것이 바람직하며, 바람직하게는 1 ml/m² ~ 100 ml/m² 이고, 보다 바람직하게는 1 ml/m² ~ 50 ml/m² 이다. 로드 코터, 그라비아 코터, 블레이드 코터, 다이 코터와 같이, 소량 코팅의 영역에서도 안정하게 동작될 수 있는 코팅 수단이 바람직하게 사용된다. 특히, 비균일한 코팅 스트레이크를 야기하지 않고, 소량 코팅의 영역에서도 빠른 코팅을 확보할 수 있는 다이 코터가 바람직하며, 코팅 장비 섹션은 코팅 액체로 코팅되는 표면과 접촉하지 않게 유지한다.
- <643> 알칼리 용액을 소정의 온도에서 사용하는 필름의 비누화는, 통상 코팅 이전에 표면 온도를 소정 온도로 미리 조절하는 단계, 알칼리 용액을 소정 온도로 미리 조건화하는 단계, 및 이들 단계의 조합에 기초하는 단계를 포함한다. 코팅 이전에 소정 온도로 미리 조절하는 단계를 조합하는 것이 바람직하다.
- <644> 비누화 이후, 표면으로부터 비누화의 반응 생성물 및 알칼리 용액을 클리닝, 중화후 린싱 등으로 클리닝 및 제거하는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로, 국제 공개 팜플렛 제 02/46809호의 실시예에 대한 기재가 예시될 수 있다.
- <645> [광학 보상 필름의 제조]
- <646> 상술된 방법으로 각각 제조된 제 1 광학 이방성층 및 제 2 광학 이방성층은 접착 수단에 의해 적층된다. 접착 수단은 제 1 광학 이방성층 및 제 2 광학 이방성층 사이의 접착성을 개선하고, 층간에 형성된 접착제층, 점착층 등으로 구성될 수 있다. 여기에 적용가능한 점착제층 (점착층) 은 이후의 하기 단락에서 상세히 기재된다. 본 발명에서는 생산성 관점에서 광경화형 점착제를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 예를 들어, 제 1 광학 이방성층이 액정성 조성물로 구성되고 제 2 광학 이방성층이 폴리머 필름으로 구성되는 모드에 있어서, 제 2 광학 이방성층을 제 1 광학 이방성층의 지지체로서 사용하기 보다는, 제 1 광학 이방성층이 액정을 배향할 수 있는 임의의 다른 지지체 상에 형성되고, 이로써 형성된 제 1 광학 이방성층의 표면 상에 점착제가 코팅 및 건조되며, 제 2 광학 이방성층으로 된 폴리머 필름이 이후 건조된 점착제층의 표면에 결합되며, 건조된 점착제층이 경화되는 방식으로, 광학 보상 필름을 제조하는 것이 바람직하다.
- <647> (점착제)
- <648> 제 1 광학 이방성층 및 제 2 광학 이방성층 사이의 본딩 또는 제 1 광학 이방성층 및 지지체 사이의 본딩을 위해 사용되는 점착제는, 그것이 액정성 조성물 및 폴리머 필름으로 구성되는 층의 양쪽에 충분한 접착력을 발휘할 수 있고, 액정성 조성물로 구성된 층의 광학 특성을 해하지 않는 한 특별히 제한되지 않는다. 그 예는 아크릴산 레진계, 메타크릴산 레진계, 에폭시 레진계, 에틸렌-비닐 아세테이트 코폴리머계, 러버계, 우레탄계, 폴리비닐 에테르계, 그 혼합물의 것들을 포함하며, 또한, 열경화 타입 및/또는 광경화 타입, 및 전자빔 경화 타입 등의 각종 반응성을 가지는 것들을 포함한다. 이들 점착제 중 임의의 것으로 구성되는 층은 액정성 조성

물로 구성된 층을 보호하는 투명 보호층의 기능을 가질 수 있다. 점착제는 또한 점착제로도 사용될 수 있다.

- <649> 상술된 반응 점착제 및 점착제의 반응 (경화) 조건은 점착제 등으로 구성되는 성분들, 점도, 반응 온도 등의 조건에 따라 달라지며, 조건은 각 경우에 대해 최상으로 매칭되는 것으로 선택될 수 있다. 광경화 타입 점착제를 사용하는 예시적인 경우, 반응은 금속 할라이드 램프, 고압 수은 램프, 크세논 램프, 아크 램프, 레이저, 싱크로트론 조사원으로부터 빛을 조사하여 진행될 수 있고, 바람직하게는 여기에 첨가된 각종 공지된 광중합 개시제의 존재 하에서 진행될 수 있다. 단위 면적 (1cm²) 당 조사 에너지는 전체 (integral) 도즈에 기초하여 일반적으로 1 ~ 2,000 mJ 인 것이 바람직하고, 10 ~ 1,000 mJ 인 것이 보다 바람직하다. 하지만, 광개시제의 흡수 범위 및 광원의 분광 범위가 크게 상이한 경우, 또는 반응 화합물 자체가 광원의 파장 범위에서 흡수를 가지는 경우, 그것은 적용되지 않는다. 이러한 경우, 적절한 광감제를 혼합하는 방법, 또는 흡수 파장이 서로 상이한 2 이상의 광개시제를 혼합 방법으로 사용하는 방법을 또한 채용할 수 있다. 전자 빔 경화 타입 점착제에 대한 가속 전압은 일반적으로 10 ~ 200 kV의 범위에 있고, 보다 바람직하게 50 ~ 100 kV의 범위에 있다.
- <650> 점착제층의 두께는 상술되는 바와 같이, 점착제를 구성하는 성분, 점착제의 강도 및 사용 환경에 따라 달라지고, 일반적으로 바람직하게 1 ~ 50 μ m 이고, 보다 바람직하게 2 ~ 30 μ m 이며, 보다 더 바람직하게 3 ~ 10 μ m 이다. 이들 범위 밖의 두께는 원하지 않게 불충분한 점착 강도, 또는 모서리로부터의 스며나옴 만을 발생시킨다.
- <651> 광학 특성을 조절하고 기관으로부터의 박리성 또는 침투성을 조절하기 위해서, 특성을 해하지 않는 한, 점착제에 각종 입자 및 표면 개질제를 첨가할 수 있다.
- <652> 상술된 입자는 점착제, 투명성을 저하시키지 않고 대전 방지성을 개선할 수 있는 도전성 입자, 및 마찰 방지성을 개선할 수 있는 입자를 구성하는 화합물과 상이한 굴절률을 가지는 것에 의해 예시될 수 있고, 보다 구체적으로 미세 실리카, 미세 알루미늄, ITO (인듐 주석 옥사이드) 입자, 은 입자, 및 각종 합성 레진 입자에 의해 예시될 수 있다.
- <653> 상술된 표면 개질제는 점착제와 우수한 양립가능성을 가지고, 점착제의 경화 성질 또는 경화후 광학 특성에 부작용을 결코 주지 않는 한, 특별히 제한되지 않으며, 그 적용가능한 예는 이온성 및 비이온성 수용성 계면활성제, 유용성 (oil-soluble) 계면활성제, 폴리머 계면활성제, 불소 함유 계면활성제, 실리콘 등의 유기 금속 계면활성제, 반응성 계면활성제를 포함한다. 그 중에서, 그 표면 개질 효과가 큰 것에 의해, 퍼플루오로알킬 화합물 및 퍼플루오로폴리에테르 화합물 등의 불소 함유 계면활성제, 또는 실리콘 등의 유기 금속 계면활성제가 특히 바람직하다. 표면 개질제의 첨가량은 바람직하게 점착제의 0.01 ~ 10 질량%의 범위이고, 보다 바람직하게 0.05 ~ 5 질량%이며, 보다 더 바람직하게 0.1 ~ 3 질량%이다. 이들 범위보다 작은 첨가량은 첨가의 불충분한 효과만을 야기하고, 이들 범위보다 큰 첨가량은 바람직하지 않게 점착 강도를 저하시킬 수 있다. 표면 개질제는 독립적으로 사용할 수 있거나, 2종 이상을 혼합할 수 있다.
- <654> 산화방지제 및 자외선 흡수제 등의 각종 첨가제가, 본 발명의 효과를 저하시키지 않는 한, 점착제에 첨가될 수 있다.
- <655> [편광판]
- <656> 본 발명의 편광판은 본 발명의 광학 보상 필름 및 편광 필름을 포함한다.
- <657> 요오드 포함 편광 필름, 이색성 염료를 사용하는 염료 포함 편광 필름, 및 폴리엔계 편광 필름이 편광 필름에 적용가능하다. 요오드 포함 편광 필름 및 염료 포함 편광 필름은 폴리비닐 알코올계 필름을 사용하여 일반적으로 제작된다. 편광 필름의 흡수축은 필름의 연신 방향에 상응한다. 따라서, 종방향 (운송 방향) 으로 연신된 편광 필름은 그 종방향에 평행하게 배향된 흡수축을 가지고, 폭 방향 (운송 방향에 수직인 방향) 으로 연신된 편광 필름은 종방향에 수직하게 배향된 흡수축을 가진다.
- <658> 본 발명의 편광판을 제조하는 바람직한 방법은 편광 필름과 광학 보상 필름을 모두 긴 웹 형태를 유지하면서 연속 적층하는 단계를 포함한다. 웹 형태의 편광판은 편광판이 채용되는 액정 디스플레이 장치의 스크린 크기로 절단된다.
- <659> 편광 필름은 일반적으로 그 양 표면에 각각 보호 필름을 가진다. 본 발명의 광학 보상 필름에 포함된 셀룰로오스 아실레이트 필름, 시클릭 폴리올레핀 필름 등은 편광 필름용 보호 필름으로 기능할 수 있고, 이 경우,

광학 보상 필름 측면의 편광 필름의 표면 어딘가에 별도로 획득된 보호 필름을 본딩할 필요가 없다. 본 발명의 편광판에 있어서, 등방성 접착제층, 및/또는 실질적으로 등방성인 투명 보호 필름만이 편광 필름 및 제 1 또는 제 2 광학 이방성층 사이에 있는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로, 실질적으로 등방성인 투명 보호 필름은 바람직하게 0 ~ 10nm의 면내 리타레이션 및 -20 ~ 20nm의 두께 방향 리타레이션을 가지는 것이다. 셀룰로오스 아실레이트 또는 시클릭 폴리올레핀을 포함하는 필름이 바람직하다.

<660> 본 발명의 편광판의 제 1 모드는 제 1 광학 이방성층, 제 2 광학 이방성층 및 편광 필름이 이 순서로 적층된 편광판에 관한 것으로, 제 2 광학 이방성층의 지상축 방향은 편광 필름의 흡수축 방향에 실질적으로 수직으로 교차하며, 본 발명의 편광판의 제 2 모드는 제 2 광학 이방성층, 제 1 광학 이방성층 및 편광 필름이 이 순서로 적층된 편광판에 관한 것으로, 제 2 광학 이방성층의 지상축 방향은 편광 필름의 흡수축 방향에 실질적으로 평행하다. 제 2 광학 이방성층이 연신된 폴리머 필름으로 구성되는 경우, 지상축의 방향은 연신 방향 등에 의해 조절될 수 있다.

<661> [액정 디스플레이 장치]

<662> 본 발명의 액정 디스플레이 장치는 적어도 본 발명의 편광판을 포함한다. 본 발명의 액정 디스플레이 장치는 반사형, 반투과형 및 투과형 중 어느 것일 수 있다. 액정 디스플레이 장치는 일반적으로, 편광판(들), 액정셀, 필요에 따라 위상차판(들), 반사층, 광확산판, 백라이트, 프론트라이트, 광제어필름, 도광판, 프리즘 시트, 컬러필터 등과 같은 구성성분으로 구성되며, 본 발명의 편광판이 필수적으로 사용된다는 것을 제외하고 본 발명을 제한하지 않는다. 액정셀에 대한 특별한 제한은 없으며, 전극이 위에 형성된 한쌍의 투명 기관 사이에 유지된 액정층을 가지는 임의의 범용 액정셀을 사용할 수 있다. 액정층을 이루는 액정성을 나타내는 재료를 특정 방향으로 배향할 수 있는 한, 액정셀을 구성하는 투명 기관은 특별히 제한되지 않는다. 보다 구체적으로, 액정이 배향되게 하는 성질을 본질적으로 가지는 투명 기관, 및 배향력이 본질적으로 없지만 액정을 배향시킬 수 있는 배향막을 상부에 형성한 투명 기관 중 임의의 것이 사용될 수 있다. 여기서 적용가능한 액정셀의 전극은 공지된 것 중 임의의 것이다. 일반적으로, 이것은 액정층이 접촉되는 투명 기관의 표면에 제공될 수 있고, 상부에 배향막이 형성된 기관이 사용되는 경우에는, 기관 및 배향막 사이에 제공될 수 있다. 액정층을 구성하는 액정성을 나타내는 재료는 특별히 제한되지 않지만, 각종 액정셀을 구성할 수 있는 각종 저분자량 액정성 화합물, 고분자량 액정성 화합물 및 그 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 액정성을 손상시키지 않는 한, 염료, 키랄제, 비액정성 화합물 등을 첨가할 수도 있다.

<663> 액정셀에는 전극 기관 및 액정층 이외에 후술되는 각종 시스템에 기초하여 액정셀을 구성하기 위해 필요한 각종 구성성분이 제공될 수 있다. 액정셀의 시스템은 TN (Twisted Nematic) 시스템, STN (Super Twisted Nematic) 시스템, ECB (Electrically Controlled Birefringence) 시스템, IPS (In-Plane Switching) 시스템, VA (Vertical Alignment) 시스템, MVA (Multi-domain Vertical Alignment) 시스템, PVA (Patterned Vertical Alignment) 시스템, OCB (Optically Compensated Birefringence) 시스템, HAN (Hybrid Aligned Nematic) 시스템, ASM (Axially Symmetric Aligned Microcell) 시스템, 하프톤 그레이 스케일 시스템, 멀티도메인 시스템, 또는 강유전성 액정 또는 반강유전성 액정을 사용하는 디스플레이 시스템을 포함한다. 또한, 액정셀의 구동 시스템에 대한 특별한 제한은 없으며, STN-LCD 등에 사용되는 수동 매트릭스 시스템, 및 또한 TFT (박막 트랜지스터) 전극, TFD (박막 다이오드) 전극 등과 같은 액티브 전극을 사용하는 액티브 매트릭스 시스템 또는 플라즈마 어드레싱 시스템 중 임의의 것을 사용할 수 있다. 컬러필터를 사용하지 않는 필드 순차 시스템이 또한 적용가능하다.

<664> 본 발명의 편광판은 바람직하게 반사형, 반투과형 및 투과형 액정 디스플레이 장치에 사용된다. 반사형 액정 디스플레이 장치는 일반적으로 반사판, 액정셀 및 편광판이 이 순서대로 적층된 적층 구조를 가진다. 위상차판은 반사판 및 편광 필름 사이 (반사판 및 액정셀 사이, 또는 액정셀 및 편광 필름 사이) 에 배치된다. 반사판은 액정셀 및 기관에 의해 공유될 수 있다. 본 발명의 편광판은 상술되는 편광판으로 적용가능하고, 이 경우 임의의 다른 리타레이션 판을 생략할 수 있다.

<665> 반투과 액정 디스플레이 장치는 적어도 액정셀, 액정셀보다 관측자에 보다 가까이 배치된 편광판, 편광판 및 액정셀 사이에 배치된 적어도 하나의 위상차판, 및 액정층보다 관측자로부터 보다 멀리 배치된 반투과층을 구비하고, 추가로 관측자로부터 시인되는 반투과층 뒤의 편광판 및 적어도 하나의 위상차판을 구비한다. 액정 디스플레이 장치의 이 타입의 경우, 백라이트의 제공은 장치를 반사 모드 및 투과 모드 모두로 동작할 수 있게 한다. 편광판 모두 또는 그 중 하나는 본 발명의 편광판(들) 일 수 있다. 본 발명의 편광판이 배치되는 경우, 위상차판을 액정셀 및 편광판 사이에 추가로 배치할 필요가 더 이상 없다.

- <666> 대부분의 액정셀은 특별히 제한되지 않지만, IPS 모드 또는 FFS 모드가 바람직하다.
- <667> IPS 모드 액정셀은 기관에 실질적으로 평행하게 배향된 보상 액정 분자를 가지며, 액정 분자가 기관 표면에 평행하게 인가되는 전계에 대해 평면으로 응답하게 한다. IPS 모드 셀은 전계 무인가시 암상태로 바뀌고, 한 쌍의 상부 및 하부 편광판의 투과축은 서로 수직 교차한다. 광학 보상 필름을 사용함으로써 경사 방향에서의 암상태 광 누설을 감소시켜, 시야각 특성을 개선하는 방법은 일본 공개 특허공보 평 10-54982호, 평 11-202323호, 평 9-292522호, 평 11-133408호, 평 11-305217호 및 평 10-307291호에 통상 기재되어 있다.
- <668> 본 발명의 제 1 모드의 평관판이, 한 쌍의 기관 및 상기 한 쌍의 기관 사이에 유지된 액정층으로 이루어져, 액정 분자가 암상태에서 실질적으로 면내 배향되어 있는 액정셀을 포함하는 액정 디스플레이 장치에 사용되는 예시적인 경우 (예를 들어, IPS 모드 액정셀), 편광판은 한 쌍의 기관의 일 기관의 외측에 배치되어, 그 기관 측으로부터 시인될 때 제 1 광학 이방성층, 제 2 광학 이방성층, 편광 필름이 이 순서대로 배열되고, 암 표시에서 제 2 광학 이방성층의 지상축이 액정 분자의 평균 종방향에 실질적으로 평행하다. 그리고 편광 필름들의 흡수축이 서로 수직하도록 제 2 편광 필름이 다른 기관의 외측에 배치된다.
- <669> 본 발명의 제 2 모드의 평관판이, 한 쌍의 기관 및 상기 한 쌍의 기관 사이에 유지된 액정층으로 이루어져, 액정 분자가 암상태에서 실질적으로 면내 배향되어 있는 액정셀을 포함하는 액정 디스플레이 장치에 사용되는 예시적인 경우 (예를 들어, IPS 모드 액정셀), 편광판은 한 쌍의 기관의 일 기관의 외측에 배치되어, 그 기관 측으로부터 시인될 때 제 2 광학 이방성층, 제 1 광학 이방성층, 편광 필름이 이 순서대로 배열되고, 암상태에서 제 2 광학 이방성층의 지상축이 액정 분자의 평균 종방향에 실질적으로 수직한다. 그리고 편광 필름들의 흡수축이 서로 수직하도록 제 2 편광 필름이 다른 기관의 외측에 배치된다.
- <670> 임의의 상술된 모드에서, 등방성 접착제층, 및/또는 실질적으로 등방성인 투명 보호필름이 제 2 편광 필름 및 기관 사이에 있는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로, 실질적으로 등방성인 투명 보호 필름은 바람직하게 0 ~ 10nm의 면내 리타레이션 및 -20 ~ 20nm의 두께 방향 리타레이션을 가지는 것이고, 바람직하게 이들 광학 특성을 가지는 셀룰로오스 아실레이트 또는 시클릭 폴리올레핀을 포함하는 필름이다.

실시예

<671> 아래 단락에서는, 실시예 및 비교예를 참조하여 본 발명의 피쳐들을 보다 구체적으로 설명한다. 본 발명의 사상을 벗어나지 않으면서, 임의의 재료, 사용량, 비율, 프로세싱의 세부 내용, 프로세싱의 절차 등을 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명은 후술되는 특정 실시예에 의해 제한적으로 해석되어서는 안 된다.

<672> [실시예 1-1]

<673> <제 2 광학 이방성층 (C1-1) ~ (C1-2) 의 제조>

<674> (제 2 광학 이방성층 (C1-1))

<675> 제 2 광학 이방성층 (C1-1)) 에 상응되는 셀룰로오스 트리아세테이트 프로피오네이트 필름을 후술되는 바와 같이 제조한다.

<676> 먼저, 아래 포물레이션을 가지는 도프 (셀룰로오스 아세테이트 용액) 를 제조한다.

<677>

<678> 셀룰로오스 아세테이트 용액의 포물레이션

<679> 셀룰로오스 트리아세테이트 프로피오네이트 100 질량부

<680> (아세틸기 치환도 (A) 1.95, 프로피오닐기 치환도 (B) 0.7)

<681> 트리페닐포스페이트 10 질량부

<682> 에틸 프탈릴 에틸 글리콜레이트 2 질량부

<683> TINUVIN 326 (Ciba Specialty Chemicals 제조) 1 질량부

<684> AEROSIL 200V (Nippon Aerosil Co., Ltd. 제조) 0.1 질량부

<685> 메틸렌 클로라이드 300 질량부

- <686> 에탄올 40 질량부
- <687> 60.9%의 아세틸화도를 가지는 셀룰로오스 아세테이트
- <688> (중합도 300, Mn/Mw=1.5) 100 질량부
- <689> 트리페닐포스페이트 (가소제) 7.8 질량부
- <690> 비페닐디페닐 포스페이트 (가소제) 3.9 질량부
- <691> 메틸렌 클로라이드 (제 1 용매) 300 질량부
- <692> 메탄올 (제 2 용매) 54 질량부
- <693> 1-부탄올 (제 3 용매) 11 질량부

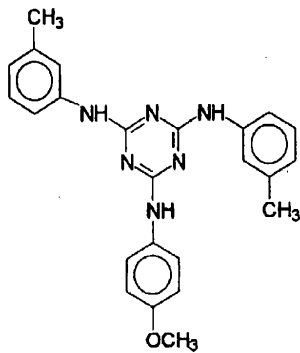
- <694> 상기에 열거된 성분을 순차적으로 공기가 찬 용기에 투입하고, 용기의 내부 대기를 20 ~ 80℃로 가열한 이후, 온도를 80℃로 유지하면서 3시간 동안 교반하여, 셀룰로오스 트리아세테이트 프로피오네이트를 완전히 용해한다. 교반을 멈추고 43℃로 냉각한 후, 여과 종이 (Azumi Roshi No. 244, Azumi Filterpaper Co., Ltd. 제조) 를 통하여 용액을 여과하여 도프를 획득한다.
- <695> 이렇게 제조된 도프를 30℃에서 보관된 캐스팅 다이를 통해서, 30℃에서 또 보관된 스테인레스 스틸 엔드리스 벨트의 지지체 상에 캐스팅하여, 웹 (도프 필름) 을 형성하고, 이후 웹 내의 잔존 용매의 최종 함량이 80%가 되도록 지지체 상에서 웹을 건조한 다음, 분리 물을 사용하여 지지체로부터 제거한다.
- <696> 다음, 스테거형 배열로 배치된 물을 사용하여 물 반송 건조 단계에서 120℃의 건조 공기로 웹을 건조한 다음, 텐터로 도입하고, 그 양 모서리에서 클립을 사용하여 핀칭하며, 잔존 용매의 존재 하에서 횡방향 (TD) 으로 실질적으로 일축 연신하고, 그리고 건조 공기를 불어 건조한다.
- <697> 이 공정에서, TD 연신배율 (%) × 0.1 내지 TD 연신배율 (%) × 0.3 의 범위 내에서 완화 수축을 획득하도록 필름 (웹) 을 MD 방향 (종방향) 으로 수축비를 다르게 하면서, TD 방향 (횡방향) 으로 20% 의 TD 연신 팩터로 연신한다.
- <698> 또한, 박리의 자리에서 텐터까지 범위의 건조부에서 주위 온도를 바꾸면서, 필름 연신 동안의 잔존 용매량을 바꾼다. 연신 동안의 잔존 용매량은 텐터에서 필름 (베이스) 의 일부를 샘플링함으로써 측정된다.
- <699> 스테거형 배열로 배치된 물을 사용하여 물 반송 건조 단계에서 100℃의 열풍을 사용하여 웹 (필름) 을 더 건조한 다음, 와인더로 권취하고, 그것에 의해 최종 두께가 60 μ m인 셀룰로오스 트리아세테이트 프로피오네이트 필름을 획득한다.
- <700> 이로써 획득된 셀룰로오스 트리아세테이트 프로피오네이트 필름 (C1-1) 을 v필름 연신 동안 잔존 용매량이 5% 되도록 조절한다. 필름의 MD 방향에서의 완화 수축은 -3%로 설정된다.
- <701> 셀룰로오스 트리아세테이트 프로피오네이트 필름 (C1-1) 에 대해서, TD 연신 동안, 필름의 양 모서리에서의 각 클립에 의한 홀딩 길이는 100mm (필름 폭의 10%) 로 설정된다.
- <702> (제 2 광학 이방성층 (C1-2))
- <703> 셀룰로오스 에스테르로서 아실기 치환도가 2.66 인 셀룰로오스 아세테이트의 100 질량부를 사용하는 것을 제외하고 (C1-1) 에 기재된 것과 마찬가지로, 건조 이후 60 μ m 두께의 광학 필름을 제조한다.
- <704> <제 2 광학 이방성층 (C1-11) 내지 (C1-24) 의 제조>
- <705> 표 1-1 에 도시된 바와 같이 치환도 및 아실기 종류가 상이한 셀룰로오스 아실레이트를 제조한다. 이들에 대해서, 촉매인 황산 (셀룰로오스 100질량부 당 7.8 질량부) 을 첨가하고, 아실 치환기의 원료인 카르복실산을 첨가하여, 40℃에서 아실화를 수행한다. 여기서 아실기 종류 및 치환도는 카르복실산의 첨가량 및 종류를 선택함으로써 조절된다. 생성물은 아실화 이후 40℃에서 숙성된다. 각 셀룰로오스 아실레이트의 저분자량 성분은 아세톤을 사용하여 세정함으로써 제거된다. 표에 주어진 "CAB"는 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (아실기로서 부틸기 및 아세테이트기를 가지는 셀룰로오스 에스테르 유도체) 의 약자이고, "CAP" 는 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (아실기로서 프로피오닐기 및 아세테이트기를 가지는 셀룰로오스 에스테르 유도체) 의 약자이며, 그리고 "CTA" 는 셀룰로오스 트리아세테이트 (아실기로서 아세테이트기만을 가지는 셀룰

로오스 에스테르 유도체) 를 의미함에 주의한다.

<706> (용해 (도프의 제조))

<707> 코튼의 질량 농도를 15 질량%로 조절하도록 표 1-1에 열거된 각 셀룰로오스 아실레이트를 교반하면서 디클로로 메탄/메탄올 (87/13질량부) 의 혼합 용매에 투입하고, 가열하면서 교반한다. 이 공정에서, 모두 가스제인 트리페닐포스페이트 (TPP) 7.8질량부 및 비페닐디페닐 포스페이트 (BDP) 3.9 질량부; 아래에 도시된 리타레이션 조절제 5질량부; 매트제 입자 (실리콘 디옥사이드 (1차 입자 크기 = 20nm), 모스 경도 ≈ 7) 0.05질량부; 자외선 흡수제 B (TINUVIN 327, Ciba Specialty Chemicals 제조) 0.375질량부; 및 자외선 흡수제 C (TINUVIN 328, Ciba Specialty Chemicals 제조) 0.75질량부를 동시에 셀룰로오스 아실레이트 100 질량부에 첨가하고, 가열하면서 혼합물을 교반하여 도프를 제조한다.

<708> 리타레이션 조절제



<710> (캐스팅)

<711> 상술된 도프를 밴드 캐스팅 머신을 사용하여 캐스팅한다. 필름을 잔존 용매의 함량을 25 ~ 35 질량% 로 유지하면서 밴드로부터 제거하고, 텐터를 사용하여 횡방향 (TD) 으로 대략 Tg (표 1-1 참조) - 5°C 내지 Tg (표 1-1 참조) + 5°C 범위의 연신 온도에서 0 ~ 30%의 연신배율로 연신하여, 셀룰로오스 아실레이트 필름 (92μm 두께) 을 제조한다. 텐터에 의한 연신배율은 표 1-1에 나타난다.

<712> 다음, 이렇게 제조된 필름을, 그 필름 표면온도가 40°C까지 상승하도록 60°C에서 보관된 인덕션 가열 물을 통과시키고, 아래 조성물을 가진 알칼리 용액을 바 코터를 사용하여 14ml/m²의 양으로 상부에 코팅하고, 110°C로 가열된 스팀 타입 원적외선 히터 (Norkitake Co., Ltd. 제조) 하에서 10초 동안 방치하며, 순수를 다시 바 코터를 사용하여 3ml/m²의 양으로 상부에 코팅한다. 여기서 필름 온도를 40°C로 유지한다. 다음, 과운테인 코터를 사용한 수세정 및 에어 나이프를 사용한 탈수의 순환을 3번 반복하고, 이후 필름을 70°C로 설정된 건조 존에서 2초간 방치한다.

<714> <알칼리 용액의 포물레이션>

<715>	칼륨 히드록시드	4.7 질량부
<716>	물	15.7 질량부
<717>	이소프로판올	64.8 질량부
<718>	프로필렌 글리콜	14.9 질량부
<719>	C ₁₆ H ₃₃ O(CH ₂ CH ₂ O) ₁₀ H (계면활성제)	1.0 질량부

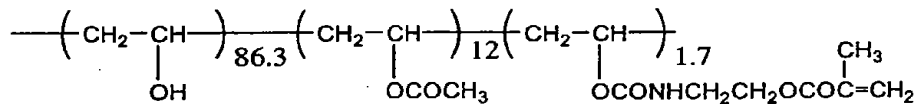
<720> 이렇게 제조된 셀룰로오스 아실레이트 필름의 광학 특성은 자동 복굴절계 (KOBRA 21ADH, Oji Scientific Instruments 제조) 를 사용하여 측정한다. 결과는 표 1-1에 나타난다. 필름은 제 2 광학 이방성층 (C1-11) 내지 (C1-24) 로 명명된다.

<721> <제 1 광학 이방성층의 제조>

<722> 상기에서 제조된 긴 웹의 셀룰로오스 아실레이트 필름 (C1-1) 의 비누화된 표면 상에, 아래의 조성물을 가지는

배향막 코팅 유체를 #14 와이어 바를 사용하여 연속 코팅한다. 코팅 면은 60℃ 열풍으로 60초 동안 건조하고, 100℃ 열풍으로 120초 동안 더 건조하여, 배향막을 획득한다.

<723>	<hr/>	
<724>	배향층용 코팅 유체의 포물레이션	
<725>	아래에 도시된 개질 폴리비닐 알코올	10 질량부
<726>	물	371 질량부
<727>	메탄올	119 질량부
<728>	글루타르알데히드	0.5 질량부
<729>	<hr/> 개질 폴리비닐 알코올	



<730>

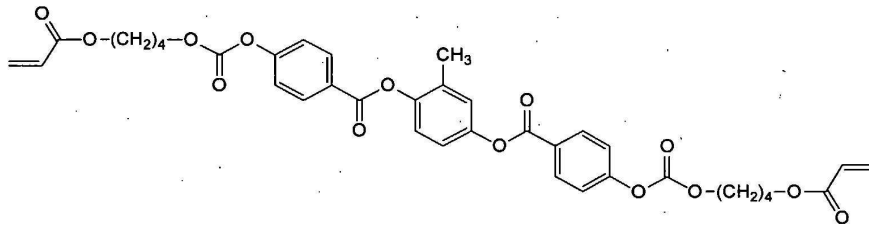
<731> 봉상 액정성 화합물을 포함하고 아래에 도시된 조성물을 가지는 코팅 유체를 #5.0 와이어 바를 사용하여 상기에 서 제조된 배향막 상에 연속 코팅한다. 필름의 운송 속도는 20m/min로 설정된다. 용매를 실온에서 80℃ 까지 연속 가열하는 공정에서 건조시키고, 이후 코팅을 90초 동안 80℃의 건조 존에서 가열하여, 봉상 액정성 화합물을 배향한다. 이후 필름을 60℃ 로 유지시키고, 액정 화합물의 배향을 자외선 조사로 고정시켜 제 1 광학 이방성층 (B1-1) 을 형성한다. 다음, 이렇게 제조된 필름을 55℃에서 2분간 1.5mol/L 수산화 나트륨 용액에 침적시킨 후, 수산화 나트륨이 완전히 제거되도록 물에 침적시킨다. 필름을 35℃에서 1분간 5mmol/L 황산 수용액에 침적시킨 다음, 묽은 황산 수용액이 완전히 제거되도록 물에 침적시킨다. 마지막으로, 샘플을 120℃에서 충분히 건조시킨다. 이러한 방법으로, 제 1 광학 이방성층 및 제 2 광학 이방성층이 적층된 광학 보상 필름 (F1-1) 을 제조한다.

<732> 마찬가지로, 셀룰로오스 아실레이트 필름 (C1-1) 을 셀룰로오스 아실레이트 필름 (C1-2), 및 (C1-11) 내지 (C1-20) 으로 각각 교체하여 광학 보상 필름 (F1-2), 및 (F1-11) 내지 (F1-20) 을 제조한다.

<733> (F1-1) 과 마찬가지로, 제 1 광학 이방성층 (B1-1) 을 형성한 이후 수산화 나트륨 수용액에 침적 (비누화) 시키 지 않으면서, 셀룰로오스 아실레이트 필름 (C1-1) 을 셀룰로오스 아실레이트 필름 (C1-21) 내지 (C1-24) 으로 각각 교체하여 광학 보상 필름 (F-21) 내지 (F-24) 를 제조한다.

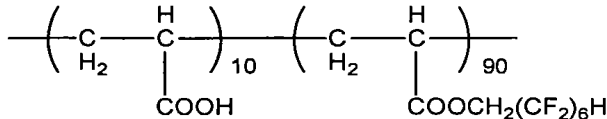
<734>	<hr/>	
<735>	봉상 액정 화합물을 포함하는 코팅 유체 (S1) 의 포물레이션	
<736>	아래에 도시된 봉상 액정성 화합물 (I)	100 질량부
<737>	광중합 개시제 (Irgacure 907, Ciba Geigy 제조)	3 질량부
<738>	증감제 (Kayacure DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd. 제조)	1 질량부
<739>	아래에 도시된 불소 포함 폴리머	0.4 질량부
<740>	아래에 도시된 피리디늄염	1 질량부
<741>	<hr/> 메틸 에틸 케톤	
		172 질량부

<742> 봉상 액정 화합물 (I)



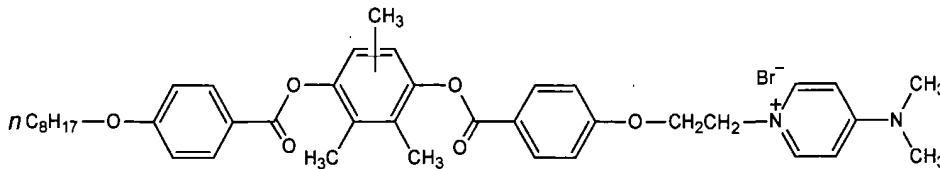
<743>

<744> 불소 포함 폴리머



<745>

<746> 피리디늄염



<747>

<748> 이렇게 제조된 광학 보상 필름 (F1-1) 으로부터, 봉상 액정성 화합물을 포함하는 광학 이방성층만을 박리하고, 그 광학 특성을 자동 복굴절계 (KOBRA 21ADH, Oji Scientific Instruments 제조) 를 사용하여 측정한다. 광학 이방성층은 단독으로 590nm에서 측정되는 -260nm의 Rth 값 및 0nm의 Re 값을 나타내는 것으로 밝혀졌다.

또한, 봉상 액정 분자가 필름 표면에 대해 실질적으로 호메오트로픽하게 배향되는 광학 이방성층이 형성됨이 확인되었다.

<749> [실시예 1-2]

<750> <편광판 (P1-1), (P1-2), (P1-11) ~ (P1-20) 의 제조>

<751> 요오드 수용액에서 연속적으로 염색된 80μm 두께의 물형 폴리비닐 알코올 필름을 종방향 (MD) 으로 5배 연신하고, 건조하여 긴 웹의 편광 필름을 획득한다. 편광 필름은 연속해서 폴리비닐 알코올계 접착제를 사용하여, 그 일 표면 상에서는 제 1 광학 보상층이 형성되어 있지 않은 상기에서 제조된 광학 보상 필름 (F1-1) 의 표면과 본딩되고, 그 다른 표면 상에서는 비누화 표면을 가지는 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 (Fujitack TD80UL, FUJIFILM Corporation 제조) 과 본딩되어, 긴 웹의 편광판 (P1-1) 을 제조한다. 여기서 편광 필름의 흡수축은 그 종방향과 평행하고, 그 편광 필름의 흡수축은 제 2 광학 이방성층 (셀룰로오스 아실레이트 필름) 의 지상축과 직각으로 교차하는 것으로 밝혀졌다.

<752> 광학 보상 필름 (F1-1)을 광학 보상 필름 (F1-2) 및 (F1-11) 내지 (F1-20) 으로 각각 교체하여 긴 웹의 편광판 (P1-2) 및 (P1-11) 내지 (P1-20) 을 마찬가지로 제조한다.

<753> [실시예 1-3]

<754> <셀룰로오스 아세테이트 필름 (T1-0) 의 제조>

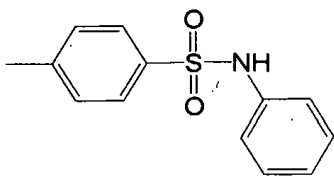
<755> (셀룰로오스 아세테이트 용액의 제조)

<756> 아래에 도시된 조성물을 혼합 탱크에 투입하고, 각 성분을 용해하기 위해서 교반하여 셀룰로오스 아세테이트 용액 "A" 를 제조한다.

<757>

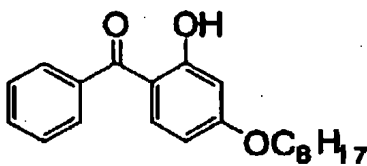
<758> 셀룰로오스 아세테이트 용액 "A"의 포물레이션

<759>	아세틸 치환도 2.94인 셀룰로오스 아세테이트	100.0 질량부
<760>	메틸렌 클로라이드 (제 1 용매)	402.0 질량부
<761>	메탄올 (제 2 용매)	60.0 질량부
<762>	(매트제 용액의 제조)	
<763>	평균 입자 크기 16nm인 실리카 입자 (Aerosil R972, Nippon Aerosil Co., LTD. 제조) 20 질량부 및 메탄올 80 질량부를 30분 동안 교반하에서 완전히 혼합하여, 실리카 입자 분산액을 제조한다. 이후 분산액을 아래에 도시된 조성물과 함께 분산 장비에 투입하고, 각 성분이 용해되도록 30분 이상 더 교반하여, 매트제 용액을 제조한다.	
<764>	<hr/>	
<765>	매트제 용액의 조성물	
<766>	평균 입자 크기 16nm인 실리카 입자의 분산액	10.0 질량부
<767>	메틸렌 클로라이드 (제 1 용매)	76.3 질량부
<768>	메탄올 (제 2 용매)	3.4 질량부
<769>	셀룰로오스 아세테이트 용액 "A"	10.3 질량부
<770>	(첨가제 용액의 제조)	
<771>	아래에 도시된 조성물을 혼합 탱크에 투입하고, 각 성분이 용해되도록 가열하면서 교반하여 셀룰로오스 아세테이트 용액을 제조한다.	
<772>	<hr/>	
<773>	첨가제 용액의 포물레이션	
<774>	아래에 도시된 광학 이방성 저감제	49.3 질량부
<775>	과장 분산 조절제	4.9 질량부
<776>	메틸렌 클로라이드 (제 1 용매)	58.4 질량부
<777>	메탄올 (제 2 용매)	8.7 질량부
<778>	셀룰로오스 아세테이트 용액 "A"	12.8 질량부
<779>	광학 이방성 저감제	



<780>

<781> 과장 분산 조절제



<782>

<783> (셀룰로오스 아세테이트 필름의 제조)

<784> 각각 미리 여과된, 상술한 셀룰로오스 아세테이트 용액 "A" 94.6 질량부, 매트제 용액 1.3 질량부, 및 첨가제 용액 4.1 질량부를 혼합하고, 그 혼합물을 밴드 캐스팅 장비를 사용하여 캐스팅한다. 이 조성물에서, 셀룰

로오스 아세테이트에 대한 광학 이방성 저감제 및 과장 분산 조절제의 질량비는 각각 12% 및 1.2%이다. 잔존 용매 함량을 30%로 유지하면서 필름을 밴드로부터 제거하고, 140℃에서 40분간 건조하여, 80 μ m 두께의 긴 웹의 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T1-0)을 제조한다. 획득된 필름은 면내 리타레이션 (Re) 이 1nm이고 (지상축은 종방향에 수직하게 배열됨), 두께 방향 리타레이션 (Rth) 이 -1nm인 것으로 밝혀졌다.

- <785> <편광판 (P1-0) 의 제조>
- <786> 요오드 수용액에서 연속적으로 염색된 80 μ m 두께의 물형 폴리비닐 알코올 필름을 종방향 (MD) 으로 5배 연신하고, 건조하여 긴 웹의 편광 필름을 획득한다. 편광 필름은 연속해서 폴리비닐 알코올계 접착제를 사용하여, 그 일 표면 상에서는 상기에서 제조된 비누화된 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T1-0) 과 본딩되고, 그 다른 표면 상에서는 시판되는 비누화된 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 (Fujitack TD80UL, FUJIFILM Corporation 제조) 과 본딩되어, 긴 웹의 편광판 (P1-0) 을 제조한다.
- <787> <편광판 (P1-21) 내지 (P1-24) 의 제조>
- <788> 상기에서 제조된 편광판 (P1-0) 을 계속해서 광학 등방성 아크릴 접착제를 사용하여, 그 (T1-0) 측 표면 상에서 제 1 광학 이방성층이 형성된 표면 상에 광학 보상 필름 (F1-21) 과 본딩되어, 긴 웹의 편광판 (P1-21) 을 제조한다. 여기서 편광 필름의 흡수축은 그 종방향과 평행하는 것으로 밝혀졌고, 편광 필름의 흡수축은 제 2 광학 이방성층의 지상축에 대해 0도의 각도인 것으로 밝혀졌다.
- <789> 마찬가지로, 긴 웹의 편광판 (P1-22) 내지 (P1-24) 은 광학 보상 필름 (F1-21)을 광학 보상 필름 (F1-22) 내지 (F1-24)로 각각 교체하여 제조한다.
- <790> [실시예 1-4]
- <791> <제 1 광학 이방성층의 형성>
- <792> 긴 웹의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 (100 μ m 두께) 을 임시 지지체로 사용하여, 실시예 1-1에서와 마찬가지로 배향막을 형성하고, 코팅 유체 (S1) 으로 더 도포하여 제 1 광학 이방성층 (B1-1) 을 형성한다.
- <793> <편광판 (P1-31) 의 제조>
- <794> 긴 웹의 편광 필름을 실시예 1-1 에서와 마찬가지로 획득한다. 편광 필름은 연속해서 폴리비닐 알코올계 접착제를 사용하여, 그 일 표면 상에서는 실시예 1-1에서와 마찬가지로 제조된 셀룰로오스 아실레이트 필름 (C1-1) 의 비누화된 표면과 본딩되고, 그 다른 표면 상에서는 비누화 표면을 가지는 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 (Fujitack TD80UL, FUJIFILM Corporation 제조) 과 본딩된다. 다음, 편광판의 셀룰로오스 아실레이트 필름 (C1-1) 의 표면 상에, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 (임시 지지체) 상에 형성된 제 1 광학 이방성층 (B1-1) 을 광학 등방성 아크릴 접착제를 사용하여 연속적으로 본딩하고, 이후 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 박리한다. 이러한 방법으로, 편광 필름, 제 2 광학 이방성층, 제 1 광학 이방성층이 이 순서대로 적층된 긴 웹의 편광판 (P1-31) 을 제조한다. 편광 필름의 흡수축은 그 종방향과 평행하고, 그 편광 필름의 흡수축은 제 2 광학 이방성층의 지상축과 수직으로 교차하는 것으로 밝혀졌다.
- <795> [실시예 1-5]
- <796> <제 1 광학 이방성층의 형성>
- <797> 긴 웹의 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T1-0) 을 실시예 1-3에서와 마찬가지로 제조한다. 필름 표면을 실시예 1-1에서와 마찬가지로 비누화하고, 배향막을 형성한 다음, 코팅 유체 (S1) 를 더 도포하여 제 1 광학 이방성층 (B1-1) 을 형성한다. 다음, 실시예 1-1에서와 마찬가지로, 그것을 수산화 나트륨 수용액에 침적시켜 필름을 비누화한다. 이러한 방법으로, 실질적으로 등방성인 지지체 상에 형성된 제 1 광학 이방성층을 가지는 광학 보상 필름 (F1-32) 을 제조한다.
- <798> <제 2 광학 이방성층의 형성>
- <799> 긴 웹의 셀룰로오스 아실레이트 필름 (C1-23) 을 실시예 1-1에서와 마찬가지로 제작하여, 제 2 광학 이방성층을 제공한다.
- <800> <편광판 (P1-32) 의 제조>
- <801> 긴 웹의 편광 필름을 실시예 1-1 에서와 마찬가지로 획득한다. 편광 필름은 연속해서 폴리비닐 알코올계 접착제를 사용하여, 그 일 표면 상에서는 제 1 광학 이방성층이 형성되어 있지 않은 상기에서 제조된 광학 보상

필름 (F1-32) 의 표면과 본딩되고, 그 다른 표면 상에서는 비누화 표면을 가지는 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 (Fujitack TD80UL, FUJIFILM Corporation 제조) 과 본딩된다. 광학 보상 필름 (F1-32) 을 등방성 아크릴 점착제를 사용하여, 제 1 광학 이방성층이 형성되어 있는 그 표면 상에 상기에서 제작된 셀룰로오스 아실레이트 필름 (C1-23) 을 더 본딩한다. 이러한 방법으로, 편광 필름, 제 1 광학 이방성층, 제 2 광학 이방성층이 이 순서대로 적층된 긴 웹의 편광판을 제조한다. 여기서 편광 필름의 흡수축은 그 종방향과 평행하고, 그 편광 필름의 흡수축은 제 2 광학 이방성층의 지상축에 대해 0도 각도에 있는 것으로 밝혀졌다.

[실시예 1-6]

<시클릭 폴리올레핀 필름 (C1-33) 의 제조>

아래에 나타낸 조성물을 혼합 탱크에 투입하고, 각 성분이 용해되도록 가열하면서 교반하며, 평균 구멍 크기가 34 μ m인 여과 종이 또는 평균 구멍 크기가 10 μ m인 소결된 금속 필터를 통해서 여과한다.

시클릭 폴리올레핀 용액 (D3)

시클릭 폴리올레핀: TOPAS5013 100 질량부

파라핀 왁스 135 (Nippon Seiro Co., Ltd.) 15 질량부

시클로헥산 380 질량부

디클로로메탄 70 질량부

다음, 상술된 방법으로 제조된 시클릭 폴리올레핀 용액을 포함하는 아래에 나타낸 조성물을 분산 장비에 투입하여, 입자 분산액을 제조한다.

입자 분산액 (M3)

1차 평균 입자 크기 16nm인 실리카 입자

(Aerosil R972, Nippon Aerosil Co., Ltd. 제조) 2 질량부

시클로헥산 73 질량부

디클로로메탄 10 질량부

시클릭 폴리올레핀 용액 (D3) 10 질량부

상술된 시클릭 폴리올레핀 용액 (D3) 100질량부 및 입자 분산액 M1 1.35 질량부를 혼합하여 제막 도프를 제조한다. 상술된 도프는 밴드 캐스팅 장비를 사용하여 캐스팅한다. 자존 용매 함량을 대략 35질량%로 유지하면서 필름을 밴드로부터 제거한 다음, 주름을 방지하도록 홀딩하여 120 ~ 140 $^{\circ}$ C에서 건조하고, 그리고 권취한다. 필름이 590nm에서 측정된 1nm의 Rth 및 0.5nm의 Re 를 가지는 것으로 밝혀졌다. 이러한 방식으로, 시클릭 폴리올레핀 필름 (C1-33) 을 제조한다.

<편광판 (P1-33) 의 제조>

긴 웹의 편광 필름을 실시예 1-1 에서와 마찬가지로 획득한다. 편광 필름은, 그 일 표면 상에서는 상기에서 제조된 시클릭 폴리올레핀 필름 (C1-33) 과 본딩되고, 그 다른 표면 상에서는 비누화 표면을 가지는 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 (Fujitack TD80UL, FUJIFILM Corporation 제조) 과 본딩된다. 여기서 편광 필름 및 셀룰로오스 트리아세테이트 필름을 폴리비닐 알코올계 점착제를 사용하여 본딩하고, 편광 필름 및 시클릭 폴리올레핀 필름 (C1-33) 을 후술되는 바와 같이 본딩한다.

폴리에스테르계 우레탄 (Takelac XW-74-C154, Mitsui Takeda Chemicals, Inc. 제조) 10부 및 이소시아네이트계 가교제 (Takenate WD-725, Mitsui Takeda Chemicals, Inc. 제조) 1부를 물에 용해하여, 고형분을 20%로 조절된 용액을 제조한다. 편광 필름 및 시클릭 폴리올레핀 필름 (C1-33) 은 점착제와 같은 이 용액을 사용하여 본딩하고, 72시간 동안 40 $^{\circ}$ C 오븐에서 건조 및 경화하여 편광판을 제조한다.

상기에서 제조된 편광판을 등방성 아크릴 점착제를 사용하여, 상부에 시클릭 폴리올레핀 필름 (C1-33) 이 형성된 표면 상에서, 상부에 제 1 광학 이방성층이 형성된 표면 상의 광학 보상 필름 (F1-23) 과 본딩된다. 이

러한 방법으로, 편광 필름, 제 1 광학 이방성층, 제 2 광학 이방성층을 이 순서대로 적층한 긴 웹의 편광판 (P1-33) 을 제조한다. 편광 필름의 흡수축은 그 중방향과 평행하고, 그 편광 필름의 흡수축은 제 2 광학 이방성층의 지상축에 대해 0도 각도에 있음이 밝혀졌다.

- <824> [실시예 1-7]
- <825> <액정 디스플레이 (L1-1) ~ (L1-2), (L1-11) ~ (L1-20), 및 (L1-31) ~ (L1-32) 의 제조>
- <826> 액정 TV 세트 TH-32LX500 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. 제조) 으로부터 액정셀을 취하여, 관측 자측 및 백라이트측에 본딩된 편광판 및 광학 필름을 박리한다. 액정셀은, 전압 무인가시 암상태에서 액정 분자가 유리 기판 사이에서 실질적으로 면내 배향되고, 스크린에 대해서 수평 방향으로 지상축을 가지는 것으로 밝혀졌다.
- <827> 상술된 면내 배향 셀의 상부 및 하부 유리 기판 상에, 상기에서 제작된 편광판 (P1-1) 및 (P1-0) 을 점착제를 사용하여 본딩한다. 이 경우, (P1-1) 을 백라이트측의 편광판에 배치하고, (P1-0) 을 관측자측에 배치하며, 편광판 (P1-1) 에 포함된 제 1 광학 이방성층이 백라이트측의 유리 기판에 접촉되도록, 그리고 편광판 (P1-0) 에 포함된 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T1-0) 이 관측자측의 유리 기판에 접촉되도록 본딩한다. 편광판 (P1-1) 의 흡수축이 액정셀의 지상축에 수직하도록 배열되고, 편광판 (P1-1) 및 편광판 (P1-0) 의 흡수축이 서로 수직하도록 배열된다. 상술되는 바와 같이 편광판에 본딩된 액정셀을 다시 액정 TV 세트 TH-32LX500 에 조립한다. 액정 디스플레이 장치 (L1-1) 를 이러한 방법으로 제작한다.
- <828> 편광판 (P1-1) 을 편광판 (P1-0), (P1-2), (P1-11) 내지 (P1-20), (P1-31) 및 (P1-32) 각각으로 교체하여 액정 디스플레이 장치 (L1-0), (L1-2), (L1-11) ~ (L1-20), 및 (L1-31) ~ (L1-32) 를 제조한다.
- <829> 상술된 액정 디스플레이 장치 (L1-2), (L1-11) 내지 (L1-20) 및 (L1-31) 에 있어서, 액정셀, 제 1 광학 이방성층, 제 2 광학 이방성층 및 편광판층을 이 순서대로 적층하고, 암 상태에서 제 2 광학 이방성층의 지상축 및 액정분자의 중방향은 실질적으로 서로 평행한다.
- <830> 한편, 액정 디스플레이 장치 (L1-32) 에 있어서, 액정셀, 제 2 광학 이방성층, 제 1 광학 이방성층 및 편광판층을 이 순서대로 적층하고, 암 상태에서 제 2 광학 이방성층의 지상축 및 액정분자의 중방향은 실질적으로 서로 직교한다.
- <831> [실시예 1-8]
- <832> <액정 디스플레이 (L1-25), (L1-21) ~ (L1-24), (L1-33) 의 제조>
- <833> 실시예 1-7에서와 마찬가지로 면내 배향셀을 획득한다. 상술된 면내 배향셀의 상부 및 하부 유리 기판 상에 상기에서 제작된 편광판 (P1-1) 및 (P1-0) 을 점착제를 사용하여 본딩한다. 이 경우, (P1-0) 을 백라이트측의 편광판에 배치하고, (P1-1) 을 관측자측에 배치하며, 편광판 (P1-1) 에 포함된 제 1 광학 이방성층이 관측자측의 유리 기판에 접촉되도록, 그리고 편광판 (P1-0) 에 포함된 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T1-0) 이 백라이트측의 유리 기판에 접촉되도록 본딩한다. 편광판 (P1-1) 의 흡수축이 액정셀의 지상축에 수직하도록 배열되고, 편광판 P1-0 및 편광판 (P1-1) 의 흡수축이 서로 수직하도록 배열된다. 상술되는 바와 같이 편광판에 본딩된 액정셀을 다시 액정 TV 세트 TH-32LX500 에 조립한다. 액정 디스플레이 장치 (L1-25) 를 이러한 방법으로 제작한다.
- <834> 편광판 (P1-1) 을 편광판 (P1-21) 내지 (P1-24) 및 (P1-33) 각각으로 교체하여 액정 디스플레이 장치 (L1-21) ~ (L1-24) 및 (L1-33) 을 제조한다.
- <835> 상술된 액정 디스플레이 장치 (L1-25) 에 있어서, 액정셀, 제 1 광학 이방성층, 제 2 광학 이방성층 및 편광판층을 이 순서대로 적층하고, 암 상태에서 제 2 광학 이방성층의 지상축 및 액정분자의 중방향은 실질적으로 서로 평행한다.
- <836> 한편, 액정 디스플레이 장치 (L1-21) ~ (L1-24) 및 (L1-33) 에 있어서, 액정셀, 제 2 광학 이방성층, 제 1 광학 이방성층 및 편광판층을 이 순서대로 적층하고, 암 상태에서 제 2 광학 이방성층의 지상축 및 액정분자의 중방향은 실질적으로 서로 직교한다.
- <837> (광 누설의 평가)
- <838> 60도로 좌측 편향된 방향에서 광 누설을 관측하기 위해서, 상기에서 제조된 편광판이 본딩된 액정 패널을 백라

이트로 조명하고 아래 2단계로 평가한다. 결과는 표 1-2에 나타낸다.

<839>

o: 광 누설이 쉽게 관측되지 않음

<840>

x: 광 누설이 명백함

<841>

(내구성 평가)

<842>

상기에서 제조된 편광판이 본딩된 액정 패널을 150 시간 동안 60℃, 90%RH로 설정된 환경에서 보관한 다음, 24 시간 동안 25℃, 60%RH에 방치시키고, 백라이트로 조명하며, 광 누설이 관측될 수 있는 4개의 코너에서 면적 크기에 대해 평가하고, 그리고 총 면적에 대한 크기 비율을 계산한다. 평가하기 위해 20 인치 액정을 사용한다. 결과를 표 1-2에 나타낸다.

<843>

본 발명의 액정 디스플레이 장치는 경사 방향에서 보다 적은 정도의 광 누설, 보다 높은 콘트라스트, 및 고온 고습 하에서의 저장 이후에라도 4개의 코너에서 보다 적은 정도의 광 누설만을 나타낸다.

<844>

[표 1-1]

*1 제 2 OA층	코트 종류	Ac 기		Bu/Pr 기		전체 지향도 A+B	면신배율		Tg (°C)	두께 (μm)	광학특징			비고
		종류	지향도 A	종류	지향도 B		MD*2	TD*3			Re (nm)	Rth (nm)	Nz	
C1-1	CAP	Ac	1.95	Pr	0.70	2.65	고정	20%	124	60	66	170	3.1	본 발명
C1-2	CTA	Ac	2.86	-	0.00	2.86	"	"	140	60	68	166	2.9	비교발명
C1-11	CAB	Ac	1.40	Bu	0.80	2.20	10%	30%	123	92	65	196	3.5	본 발명
C1-12	"	"	1.10	"	1.60	2.70	"	"	97	92	68	200	3.4	"
C1-13	"	"	0.90	"	1.80	2.70	"	"	96	92	72	205	3.3	"
C1-14	"	"	0.20	"	2.30	2.50	"	"	96	92	70	202	3.4	"
C1-15	"	"	0.30	"	2.50	2.80	"	"	93	92	70	202	3.4	"
C1-16	CAP	Ac	0.18	Pr	2.47	2.65	고정	20%	94	92	50	130	3.1	본 발명
C1-17	"	"	"	"	"	"	"	30%	"	92	74	169	2.8	"
C1-18	"	"	"	"	"	"	"	40%	"	92	92	201	2.7	"
C1-19	CAP	Ac	1.90	Pr	0.80	2.70	10%	30%	124	92	61	190	3.6	본 발명
C1-20	CTA	Ac	2.87	-	0.00	2.87	고정	40%	140	92	47	181	4.4	비교발명
C1-21	CAP	Ac	0.18	Pr	2.47	2.65	30%	"	"	92	72	172	2.9	본 발명
C1-22	"	"	"	"	"	"	40%	"	"	92	90	198	2.7	"
C1-23	CAP	Ac	1.9	Pr	0.80	2.70	30%	10%	"	92	63	187	3.5	본 발명
C1-24	CTA	Ac	2.87	-	0.00	2.87	40%	-	"	92	50	175	4.0	비교발명

*1 제 2 광학 이방성층
*2 종발광층에서
*3 횡광발광층에서
*4 간조도 두께

<845>

[실시예 2-1]

<846>

<시클릭 올레핀 폴리머의 합성>

<847>

<848>

정제 톨루엔 100 질량부 및 메틸 노르보르넨 카복실레이트 100 질량부를 반응 탱크에 투입한다. 다음, 톨루엔에 용해된 (모노머 질량에 대한) 에틸 핵사노에이트-Ni 25mmol%, (모노머 질량에 대한) 트리(펜타플루오로페닐)보론 0.225mol%, 및 톨루엔에 용해된 (모노머 질량에 대한) 트리에틸 알루미늄 0.25mol% 를 반응 탱크에 투

입한다. 그 혼합물을 18시간 동안 교반하면서 실온에서 반응되게 한다. 반응 완료 이후, 반응 혼합물을 과량의 에탄올에 부어, 폴리머 침전물을 제조한다. 침전물을 정제하고, 획득된 폴리머 (J1) 를 65℃에서 24 시간 동안 진공 건조하여 건조한다.

<849> <제 2 광학 이방성층 (C2-1) 의 형성>

<850> 아래에 나타낸 조성물을 혼합 탱크에 투입하고, 각 성분이 용해되도록 가열하면서 교반하며, 평균 구멍 크기가 34 μ m인 여과 종이 또는 평균 구멍 크기가 10 μ m인 소결된 금속 필터를 통해서 여과한다.

<851> _____

<852> 시클릭 폴리올레핀 용액 (D1) 의 포물레이션

<853> 시클릭 폴리올레핀 (J1) 150 질량부

<854> 디클로로메탄 414 질량부

<855> 메탄올 36 질량부

<856> 다음, 상술된 방법으로 제조된 시클릭 폴리올레핀을 포함하는 아래에 나타낸 조성물을 분산 장비에 투입하여, 매트제 분산액을 제조한다.

<857> _____

<858> 매트제 분산액 (M1)

<859> 평균 입자 크기 16nm인 실리카 입자

<860> (Aerosil R972, Nippon Aerosil Co., Ltd. 제조) 2 질량부

<861> 디클로로메탄 81 질량부

<862> 메탄올 7 질량부

<863> 시클릭 폴리올레핀 용액 (D1) 10 질량부

<864> 상술된 시클릭 폴리올레핀 용액 (D1) 100질량부 및 매트제 분산액 (M1) 1.35 질량부를 혼합하여 제막 도프를 제조한다.

<865> 상술된 도프는 밴드 캐스팅 장비를 사용하여 1,400mm 폭으로 캐스팅한다. 잔존 용매 함량이 대략 25질량%로 유지되도록 하여, 필름을 밴드로부터 제거한 다음, 주름을 방지하도록 홀딩하여, 140℃의 온풍을 불면서, 텐터를 사용하여 횡방향 (TD) 으로 10% 연신배율로 연신한다. 이후, 필름을 텐터 반송부에서 롤 반송부로 이송하고, 120 ~ 140℃에서 더 건조하며, 그리고 권취한다.

<866> 이후 이렇게 제조된 필름을 60℃로 유지되는 인덕션 가열 롤을 통과시켜 그 필름의 표면 온도가 40℃까지 상승하도록 하고, 그 위에 아래 조성물을 가지는 알칼리 용액을 바 코터를 사용하여 14ml/m² 양으로 코팅하며, 110℃로 가열된 스팀 타입 원적외선 히터 (Norkitake Co., Ltd. 제조) 하에서 10초 동안 방지하며, 바 코터를 사용하여 다시 순수를 3ml/m²의 양으로 상부에 코팅한다. 여기서 필름 온도를 40℃로 유지한다. 다음, 파운테인 코터를 사용한 수세정 및 에어 나이프를 사용한 탈수의 순환을 3번 반복하고, 이후 필름을 70℃로 설정된 건조 존에서 2초간 방치시킨다.

<867> _____

<868> <알칼리 용액의 포물레이션>

<869> 칼륨 히드록시드 4.7 질량부

<870> 물 15.7 질량부

<871> 이소프로판올 64.8 질량부

<872> 프로필렌 글리콜 14.9 질량부

<873> C₁₆H₃₃O(CH₂CH₂O)₁₀H (계면활성제) 1.0 질량부

<874> 이렇게 제조된 시클릭 폴리올레핀 필름의 광학 특성은 자동 복굴절계 (KOBRA 21ADH, Oji Scientific

Instruments 제조) 를 사용하여 측정한다. 590nm에서 측정된 Re 및 Rth 는 각각 60nm 및 190nm 이었다. 광학 이방성층의 지상축은 필름의 종방향에 직교하는 것으로 밝혀졌다. 필름은 제 2 광학 이방성층 (C2-1) 으로 명명된다.

<875> <제 1 광학 이방성층의 제조>

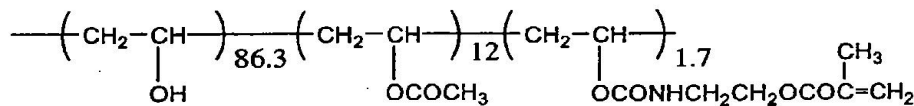
<876> 상기에서 제조된 긴 웹의 시클릭 폴리올레핀 필름 (C2-1) 의 비누화된 표면 상에, 아래의 조성을 가지는 배향막 코팅 유체를 #14 와이어 바를 사용하여 연속 코팅한다. 코팅 면은 60℃ 열풍으로 60초 동안 건조하고, 100℃ 열풍으로 120초 동안 더 건조하여, 배향막을 획득한다.

<877> _____

<878> 배향층용 코팅 유체의 포물레이션

<879>	아래에 도시된 개질 폴리비닐 알코올	10 질량부
<880>	물	371 질량부
<881>	메탄올	119 질량부
<882>	글루타르알데히드	0.5 질량부

<883> 개질 폴리비닐 알코올



<884>

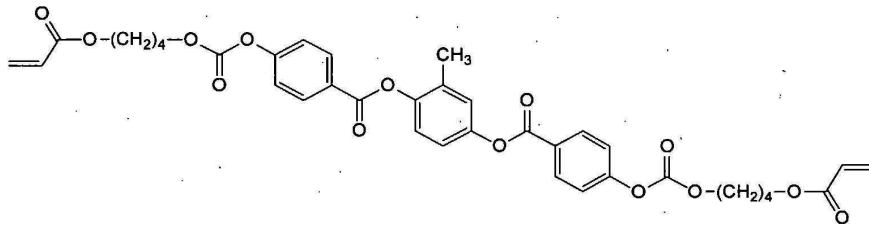
<885> 봉상 액정성 화합물을 포함하고 아래에 도시된 조성을 가지는 코팅 유체를 #5.0 와이어 바를 사용하여 상기에서 제조된 배향막 상에 연속 코팅한다. 필름의 운송 속도는 20m/min로 설정된다. 용매를 실온에서 80℃ 까지 연속 가열하는 공정에서 건조시키고, 이후 코팅을 90초 동안 80℃의 건조 존에서 가열하여, 봉상 액정성 화합물을 배향한다. 이후 필름을 60℃ 로 유지시키고, 액정 화합물의 배향을 자외선 조사로 고정시켜 제 1 광학 이방성층 (B2-1) 을 형성한다. 다음, 이렇게 제조된 필름을 55℃에서 2분간 1.5mol/L 수산화 나트륨 용액에 침적시킨 후, 수산화 나트륨이 완전히 제거되도록 물에 침적시킨다. 필름을 35℃에서 1분간 5mmol/L 황산 수용액에 침적시킨 다음, 묽은 황산 수용액이 완전히 제거되도록 물에 침적시킨다. 마지막으로, 샘플을 120℃에서 충분히 건조시킨다. 이러한 방법으로, 제 1 광학 이방성층 및 제 2 광학 이방성층이 적층된 광학 보상 필름 (F2-1) 을 제조한다.

<886> _____

<887> 봉상 액정 화합물을 포함하는 코팅 유체 (S1) 의 포물레이션

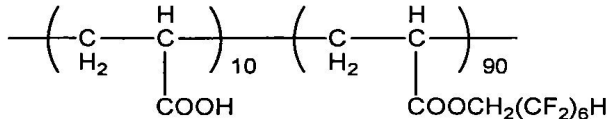
<888>	아래에 도시된 봉상 액정성 화합물 (I)	100 질량부
<889>	광중합 개시제 (Irgacure 907, Ciba Geigy 제조)	3 질량부
<890>	증감제 (Kayacure DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd. 제조)	1 질량부
<891>	아래에 도시된 불소 포함 폴리머	0.4 질량부
<892>	아래에 도시된 피리디늄염	1 질량부
<893>	메틸 에틸 케톤	172 질량부

<894> 봉상 액정 화합물 (I)



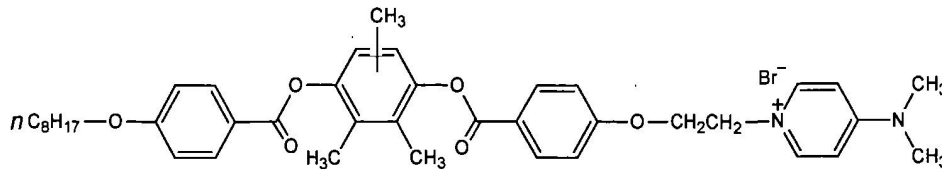
<895>

<896> 불소 포함 폴리머



<897>

<898> 피리디늄염



<899>

<900> 이렇게 제조된 광학 보상 필름 (F2-1)로부터, 봉상 액정성 화합물을 포함하는 광학 이방성층만을 박리하고, 그 광학 특성을 자동 복굴절계 (KOBRA 21ADH, Oji Scientific Instruments 제조)를 사용하여 측정한다. 광학 이방성층은 단독으로 590nm에서 측정되는 -260nm의 Rth 값 및 0nm의 Re 값을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 또한, 필름 표면에 대해 실질적으로 수직 배향되는 봉상 액정 분자를 가지는 광학 이방성층이 형성됨이 확인되었다.

<901> <편광판 (P2-1)의 제조>

<902> 요오드 수용액에서 연속적으로 염색된 80μm 두께의 롤형 폴리비닐 알코올 필름을 종방향 (MD)으로 5배 연신하고, 건조하여 긴 웹의 편광 필름을 획득한다. 편광 필름은 연속해서 폴리비닐 알코올계 접착제를 사용하여, 그 일 표면 상에서는 제 1 광학 보상층이 형성되어 있지 않은 상기에서 제조된 광학 보상 필름 (F2-1)의 표면 (즉, 시클릭 폴리올레핀 필름 (C2-1)의 배면)과 본딩되고, 그 다른 표면 상에서는 비누화 표면을 가지는 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 (Fujitack TD80UL, FUJIFILM Corporation 제조)과 본딩되어, 긴 웹의 편광판 (P2-1)을 제조한다. 여기서 편광 필름의 흡수축은 그 종방향과 평행하고, 그 편광 필름의 흡수축은 제 2 광학 이방성층 (셀룰로오스 아실레이트 필름)의 지상축과 수직으로 교차하는 것으로 밝혀졌다.

<903> [실시예 2-2]

<904> <셀룰로오스 아세테이트 필름 (T2-0)의 제조>

<905> (셀룰로오스 아세테이트 용액의 제조)

<906> 아래의 조성물을 혼합 탱크에 투입하고, 각 성분을 용해하기 위해서 교반하여 셀룰로오스 아세테이트 용액 "A"를 제조한다.

<907>

<908> 셀룰로오스 아세테이트 용액 "A"의 포물레이션

<909> 아세틸 치환도 2.94인 셀룰로오스 아세테이트 100.0 질량부

<910> 메틸렌 클로라이드 (제 1 용매) 402.0 질량부

<911> 메탄올 (제 2 용매) 60.0 질량부

<912> (매트제 용액의 제조)

<913> 평균 입자 크기 16nm인 실리카 입자 (AEROSIL R972, Nippon Aerosil Co., LTD. 제조) 20 질량부 및 메탄올 80 질량부를 30분 동안 교반하에서 완전히 혼합하여, 실리카 입자 분산액을 제조한다. 이후 분산액을 아래에 도시된 조성물과 함께 분산 장비에 투입하고, 각 성분이 용해되도록 30분 이상 더 교반하여, 매트제 용액을 제조한다.

<914> _____

<915> 매트제 용액의 포물레이션 _____

<916> 평균 입자 크기 16nm인 실리카 입자의 분산액	10.0 질량부
<917> 메틸렌 클로라이드 (제 1 용매)	76.3 질량부
<918> 메탄올 (제 2 용매)	3.4 질량부
<919> 셀룰로오스 아세테이트 용액 "A"	10.3 질량부

<920> (첨가제 용액의 제조)

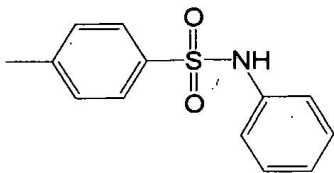
<921> 아래에 나타난 조성물을 혼합 탱크에 투입하고, 각 성분이 용해되도록 가열하면서 교반하여 셀룰로오스 아세테이트 용액을 제조한다.

<922> _____

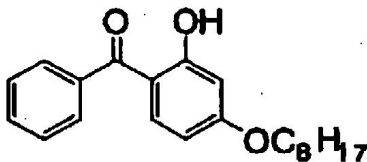
<923> 첨가제 용액의 포물레이션 _____

<924> 아래에 도시된 광학 이방성 저감제	49.3 질량부
<925> 과장 분산 조절제	4.9 질량부
<926> 메틸렌 클로라이드 (제 1 용매)	58.4 질량부
<927> 메탄올 (제 2 용매)	8.7 질량부
<928> 셀룰로오스 아세테이트 용액 "A"	12.8 질량부

<929> 광학 이방성 저감제



<930> 과장 분산 조절제



<932>

<933> (셀룰로오스 아세테이트 필름의 제조)

<934> 각각 미리 여과된, 상술한 셀룰로오스 아세테이트 용액 "A" 94.6 질량부, 매트제 용액 1.3 질량부, 및 첨가제 용액 4.1 질량부를 혼합하고, 그 혼합물을 밴드 캐스팅 장비를 사용하여 캐스팅한다. 이 조성물에서, 셀룰로오스 아세테이트에 대한 광학 이방성 저감제 및 과장 분산 조절제의 질량비는 각각 12% 및 1.2%이다. 잔존 용매 함량을 30%로 유지하면서 필름을 밴드로부터 제거하고, 140°C에서 40분간 건조하여, 80μm 두께의 긴 웹의 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T2-0) 을 제조한다. 획득된 필름은 면내 리타레이션 (Re) 이 1nm이고 (지상축은 종방향에 수직하게 배열됨), 두께 방향 리타레이션 (Rth) 이 -1nm인 것으로 밝혀졌다.

- <935> <편광판 (P2-0) 의 제조>
- <936> 요오드 수용액에서 연속적으로 염색된 80 μ m 두께의 물형 폴리비닐 알코올 필름을 종방향 (MD) 으로 5배 연신하고, 건조하여 긴 웹의 편광 필름을 획득한다. 편광 필름은 연속해서 폴리비닐 알코올계 접착제를 사용하여, 그 일 표면 상에서는 상술된 비누화된 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T2-0) 과 본딩되고, 그 다른 표면 상에서는 시판되는 비누화된 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 (Fujitack TD80UL, FUJIFILM Corporation 제조) 과 본딩되어, 긴 웹의 편광판 (P2-0) 을 제조한다.
- <937> <편광판 (P2-2) 의 제조>
- <938> 광학 보상 필름 (F2-1) 을 실시예 2-1에서와 마찬가지로 제작한다. 상기에서 제조된 편광판 (P2-0) 은 계속해서 광학 등방성 아크릴 점착제를 사용하여, 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T2-0) 측 표면 상에는, 제 1 광학 이방성층이 형성되어 있지 않은 그 표면 상의 광학 보상 필름 (F2-1) (즉, 시클릭 폴리올레핀 필름 (C2-1) 의 배면) 과 본딩되어 긴 웹의 편광판 (P2-2) 를 제조한다. 여기서 편광 필름의 흡수축은 그 종방향과 평행한 것으로 밝혀졌고, 편광 필름의 흡수축은 제 2 광학 이방성층의 지상축에 대해 직교하는 것으로 밝혀졌다.
- <939> [실시예 2-3]
- <940> <제 1 광학 이방성층의 형성>
- <941> 긴 웹의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 (100 μ m 두께) 을 임시 지지체로 사용하여, 실시예 2-1에서와 마찬가지로 그 위에 배향막을 형성하고, 코팅 유체 (S1) 로 더 도포하여 제 1 광학 이방성층 (B2-1) 을 형성한다.
- <942> <편광판 (P2-3) 의 제조>
- <943> 긴 웹의 편광 필름을 실시예 2-1 에서와 마찬가지로 획득한다. 편광 필름은 연속해서 폴리비닐 알코올계 접착제를 사용하여, 그 일 표면 상에서는 실시예 2-1에서와 마찬가지로 제조된 시클릭 폴리올레핀 필름 (C2-1) 의 비누화된 표면과 본딩되고, 그 다른 표면 상에서는 비누화 표면을 가지는 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 (Fujitack TD80UL, FUJIFILM Corporation 제조) 과 본딩된다. 다음, 편광판의 시클릭 폴리올레핀 필름 (C2-1) 의 표면 상에, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 (임시 지지체) 상에 형성된 제 1 광학 이방성층 (B2-1) 을 광학 등방성 아크릴 점착제를 사용하여 연속적으로 본딩하고, 다음 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 박리한다. 이러한 방법으로, 편광 필름, 제 2 광학 이방성층, 제 1 광학 이방성층이 이 순서대로 적층된 긴 웹의 편광판 (P2-3) 을 제조한다. 편광 필름의 흡수축은 그 종방향과 평행하고, 그 편광 필름의 흡수축은 제 2 광학 이방성층의 지상축과 직교하는 것으로 밝혀졌다.
- <944> [실시예 2-4]
- <945> <제 2 광학 이방성층 (C2-2) 의 형성>
- <946> 시클릭 폴리올레핀을 포함하는 제막 도프를 실시예 2-1에서와 마찬가지로 제조한다. 상술된 도프는 밴드 캐스팅 장비를 사용하여 1,400mm 폭으로 캐스팅한다. 잔존 용매 함량이 대략 25질량%로 유지되도록 하여, 필름을 밴드로부터 제거한 다음, 주름을 방지하도록 홀딩하여, 140 $^{\circ}$ C의 온풍을 불면서, 텐터를 사용하여 횡방향 (TD) 으로 5% 연신배율로 연신한다. 이후, 필름을 텐터 반송부에서 롤 반송부로 이송하고, 120 ~ 140 $^{\circ}$ C에서 더 건조하며, 그리고 권취한다. 다음 비누화를 효과적으로 하도록, 실시예 2-1 에서와 마찬가지로, 알칼리 용액을 필름 표면 상에 코팅한다.
- <947> 이렇게 제조된 시클릭 폴리올레핀 필름의 광학 특성을 측정한다. 590nm에서 측정된 Re 및 Rth 는 각각 70nm 및 210nm이다. 광학 이방성층의 지상축은 필름의 종방향과 평행하다. 그 필름은 제 2 광학 이방성층 (C2-2) 로 명명된다.
- <948> <제 1 광학 이방성층의 형성>
- <949> 상기에서 제조된 긴 웹의 시클릭 폴리올레핀 필름의 비누화된 표면 상에, 봉상 액정성 화합물을 포함하는 광학 이방성층 (B2-1) 을 실시예 2-1에서와 마찬가지로 형성한다. 필름을 실시예 2-1 에서와 마찬가지로 수산화 나트륨 수용액에 침적하여 필름을 더 비누화한다. 이러한 방법으로, 제 1 광학 이방성층 및 제 2 광학 이방성층이 적층된 광학 보상 필름 (F2-2) 를 제조한다.
- <950> <편광판 (P2-4) 의 제조>
- <951> 긴 웹의 편광 필름을 실시예 2-1 에서와 마찬가지로 획득한다. 편광 필름은 그 일 표면 상에서는 제 1 광학

이방성층이 형성된 상기에서 제조된 광학 보상 필름 (F2-2) 의 표면과 본딩되고, 그 다른 표면 상에서는 비누화 표면을 가지는 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 (Fujitack TD80UL, FUJIFILM Corporation 제조) 과 본딩되어, 긴 웹의 편광판 (P2-4) 를 제조한다. 이 공정에서, 편광 필름 및 광학 보상 필름 (F2-2) 의 사이에 광학 등방성 아크릴 접착제를 사용하고, 편광 필름 및 셀룰로오스 트리아세테이트 필름의 사이에 폴리비닐 알코올계 접착제를 사용한다. 편광 필름의 흡수축은 그 종방향과 평행하고, 그 편광 필름의 흡수축은 제 2 광학 이방성층의 지상축에 대해 0도 각도에 있는 것으로 밝혀졌다.

[실시예 2-5]

<제 1 광학 이방성층의 제조>

긴 웹의 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T2-0) 을 실시예 2-1 에서와 마찬가지로 제조한다. 필름 표면을 비누화하고, 그 위에 배향막을 형성한 다음, 코팅 유체 (S1) 를 더 도포하여 제 1 광학 이방성층 (B2-1) 을 형성한다. 다음, 실시예 2-1에서와 마찬가지로, 필름을 나트륨 수용액에 침적시켜 필름을 비누화한다. 이러한 방법으로, 실질적으로 등방성인 지지체 상에 형성된 제 1 광학 이방성층을 가지는 광학 보상 필름 (F2-3) 을 제조한다.

<제 2 광학 이방성층의 형성>

긴 웹의 시클릭 폴리올레핀 필름 (C2-2) 를 실시예 2-3에서와 마찬가지로 제작하여, 제 2 광학 이방성층으로 제공한다.

<편광판 (P2-5) 의 제조>

긴 웹의 편광 필름을 실시예 2-1 에서와 마찬가지로 획득한다. 편광 필름은 폴리비닐 알코올계 접착제를 사용하여, 그 일 표면 상에서는 제 1 광학 이방성층이 형성되어 있지 않은 상기에서 제조된 광학 보상 필름 (F2-3) 의 표면 (즉, 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T2-0) 의 배면) 과 본딩되고, 그 다른 표면 상에서는 비누화 표면을 가지는 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 (Fujitack TD80UL, FUJIFILM Corporation 제조) 과 본딩된다. 광학 보상 필름 (F2-3) 은 등방성 아크릴 접착제를 사용하여, 제 1 광학 이방성층이 형성되어 있는 그 표면 상에서 상기에서 제작된 시클릭 폴리올레핀 필름 (C2-2) 과 더 본딩된다. 이러한 방법으로, 편광 필름, 제 1 광학 이방성층, 제 2 광학 이방성층이 이 순서대로 적층된 긴 웹의 편광판 (P2-5) 을 제조한다. 편광 필름의 흡수축은 그 종방향과 평행하고, 그 편광 필름의 흡수축은 제 2 광학 이방성층의 지상축에 대해 0도 각도에 있는 것으로 밝혀졌다.

[실시예 2-6]

<시클릭 폴리올레핀 필름 (C2-3) 의 제조>

아래에 나타난 조성물을 혼합 탱크에 투입하고, 각 성분이 용해되도록 가열하면서 교반하며, 평균 구멍 크기가 34 μ m인 여과 종이 또는 평균 구멍 크기가 10 μ m인 소결된 금속 필터를 통해서 여과한다.

시클릭 폴리올레핀 용액 (D3)

시클릭 폴리올레핀: TOPAS5013 100 질량부

파라핀 왁스 135 (Nippon Seiro Co., Ltd.) 15 질량부

시클로헥산 380 질량부

_____ 디클로로메탄 70 질량부 _____

다음, 상술된 방법으로 제조된 시클릭 폴리올레핀 용액을 포함하는 아래에 나타난 조성물을 분산 장비에 투입하여, 입자 분산액을 제조한다.

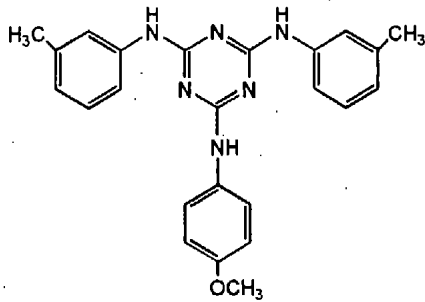
입자 분산액 (M3)

1차 평균 입자 크기 16nm인 실리카 입자

(Aerosil R972, Nippon Aerosil Co., Ltd. 제조) 2 질량부

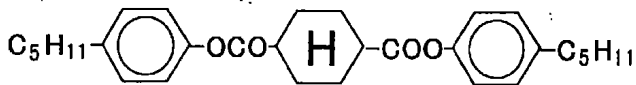
- <973> 시클로hex산 73 질량부
- <974> 디클로로메탄 10 질량부
- <975> 시클릭 폴리올레핀 용액 (D3) 10 질량부
- <976> 상술된 시클릭 폴리올레핀 용액 (D3) 100질량부 및 매트제 분산액 (M3) 1.35 질량부를 혼합하여 제막 도프를 제조한다. 상술된 도프는 밴드 캐스팅 장비를 사용하여 캐스팅한다. 잔존 용매 함량을 대략 35 질량%로 유지하면서, 필름을 밴드로부터 제거한 다음, 주름을 방지하도록 홀딩하고, 120 ~ 140℃에서 건조하며, 그리고 권취한다. 590nm에서 측정된 Re 및 Rth는 각각 0.5nm 및 1nm 이다. 이 방법으로, 시클릭 폴리올레핀 필름 (C2-3) 을 제조한다.
- <977> <편광판 (P2-6) 의 제조>
- <978> 긴 웹의 편광 필름을 실시예 2-1 에서와 마찬가지로 획득한다. 편광 필름은, 그 일 표면 상에서는 상기에서 제조된 시클릭 폴리올레핀 필름 (C2-3) 과 본딩되고, 그 다른 표면 상에서는 비누화 표면을 가지는 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 (Fujitack TD80UL, FUJIFILM Corporation 제조) 과 본딩된다. 여기서 편광 필름 및 셀룰로오스 트리아세테이트 필름을 폴리비닐 알코올계 접착제를 사용하여 본딩하고, 편광 필름 및 시클릭 폴리올레핀 필름 (C2-3) 을 후술되는 바와 같이 본딩한다.
- <979> 폴리에스테르계 우레탄 (Takelac XW-74-C154, Mitsui Takeda Chemicals, Inc. 제조) 10부 및 이소시아네이트계 가교제 (Takenate WD-725, Mitsui Takeda Chemicals, Inc. 제조) 1부를 물에 용해하고, 고형분을 20%로 조절된 용액을 제조한다. 편광 필름 및 시클릭 폴리올레핀 필름 (C2-3) 은 접착제와 같은 이 용액을 사용하여 본딩하고, 40℃에서 72시간 동안 오븐에서 건조 및 경화하여 편광판을 제조한다.
- <980> 상기에서 제조된 편광판을 등방성 아크릴 점착제를 사용하여, 상부에 시클릭 폴리올레핀 필름 (C2-3) 이 형성된 표면 상에, 상부에 제 1 광학 이방성층이 형성된 그 표면 상의 광학 보상 필름 (F2-2) 과 본딩된다. 이러한 방법으로, 편광 필름, 제 1 광학 이방성층, 제 2 광학 이방성층을 이 순서대로 적층한 긴 웹의 편광판 (P2-6) 을 제조한다. 편광 필름의 흡수축은 그 종방향과 평행하고, 그 편광 필름의 흡수축은 제 2 광학 이방성층의 지상축에 대해 0도 각도에 있음이 밝혀졌다.
- <981> [기준예 1 (편광판 (P2-H1) 의 제조)]
- <982> <제 2 광학 이방성층 (TH1) 의 제조>
- <983> 아래 조성물을 혼합 탱크에 투입하고 각 성분이 용해되도록 가열하면서 교반하여 셀룰로오스 아세테이트 용액을 제조한다.
- <984> _____
- <985> 셀룰로오스 아세테이트 용액의 포물레이션
- <986> 아세틸화도 60.9% 인 셀룰로오스 아세테이트
- <987> (중합도 300, Mn/Mw=1.5) 100 질량부
- <988> 트리페닐포스페이트 (가소제) 7.8 질량부
- <989> 비페닐디페닐 포스페이트 (가소제) 3.9 질량부
- <990> 메틸렌 클로라이드 (제 1 용매) 300 질량부
- <991> 메탄올 (제 2 용매) 54 질량부
- <992> 1-부탄올 (제 3 용매) 11 질량부
- <993> 또 다른 혼합 탱크에, 상술된 리타레이션 발현제 (A) 16 질량부, 리타레이션 발현제 (B) 8 질량부, 실리콘 디옥사이드 입자 (평균 입자 크기: 0.1 μ m) 0.28 질량부, 메틸렌 클로라이드 80 질량부, 및 메탄올 20 질량부를 투입하고, 가열하에서 교반하여, 리타레이션 발현제 용액 (그리고 입자 분산액이기도 함) 을 제조한다. 474 질량부 양의 셀룰로오스 아세테이트 용액을 리타레이션 발현제 45 질량부와 혼합하고, 완전히 혼합하여 도프를 제조한다.

<994> 리타레이션 발현제 (A)



<995>

<996> 리타레이션 발현제 (B)



<997>

<998> 획득된 도프를 폭 2m 및 길이 65m의 밴드를 가지는 캐스팅 장비를 사용하여 캐스팅한다. 잔존 용매 함량이 15질량% 인 필름을 130℃에서 텐터를 사용하여 연신배율 20%로 횡방향으로 일축 연신하고, 연신 후 폭이 변하지 않게 하면서 30초 동안 50℃를 유지하며, 클립으로부터 풀어서, 셀룰로오스 아세테이트 필름을 제조한다. 연신 완료시 잔존 용매 함량은 5질량% 이고, 건조에 의해 0.1 질량% 보다 낮게 더 저하시키며, 그것에 의해 셀룰로오스 아세테이트 필름 (TH1) 이 제작된다. 여기서 사용되는 셀룰로오스 아실레이트는 140℃의 Tg를 가진다.

<999> 획득된 셀룰로오스 아세테이트 필름 (TH1) 의 폭은 1,340mm 이고, 두께는 88μm이다. 면내 리타레이션 (Re) 은 60nm 이고, 두께 방향 리타레이션 (Rth) 은 190nm 이다.

<1000> <제 1 광학 이방성층 (B2-1) 의 형성>

<1001> 실시예 2-1 에서와 마찬가지로, 상기에서 제작된 긴 웹의 셀룰로오스 아실레이트 필름 (TH1) 상에, 봉상 액정성 화합물을 포함하는 광학 이방성층 (B2-1) 을 형성하고, 비누화한다.

<1002> 이러한 방법으로, 셀룰로오스 아세테이트 필름으로 구성되고, 제 2 광학 이방성층 및 제 1 광학 이방성층이 적층된 광학 보상 필름 (F2-H1) 을 제작한다.

<1003> <편광판 (P2-H1) 의 제조>

<1004> 긴 웹의 편광 필름을 실시예 2-1 에서와 마찬가지로 획득한다. 편광 필름은 연속해서 폴리비닐 알코올계 접착제를 사용하여, 그 일 표면 상에서는 제 1 광학 이방성층이 형성되어 있지 않은 상기에서 제작된 광학 보상 필름 (F2-H1) 의 표면과 본딩되고, 그 다른 표면 상에서는 비누화 표면을 가지는 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 (Fujitack TD80UL, FUJIFILM Corporation 제조) 과 본딩되어, 긴 웹의 편광판 (P2-H1) 을 제작한다. 여기서 편광 필름의 흡수축은 그 종방향과 평행하고, 편광 필름의 흡수축은 제 2 광학 이방성층의 지상축과 직교하는 것으로 밝혀졌다.

<1005> [실시예 2-7]

<1006> <액정 디스플레이 장치 (L2-11) 의 제조>

<1007> 액정 TV 세트 TH-32LX500 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. 제조) 으로부터 액정셀을 취하여, 관측자측 및 백라이트측에 본딩된 편광판 및 광학 필름을 제거한다. 액정셀은, 전압 무인가시 암상태에서 액정 분자가 유리 기판 사이에서 실질적으로 면내 배향되고, 스크린에 대해서 수평 방향으로 지상축을 가지는 것으로 밝혀졌다.

<1008> 상술된 면내 배향 셀의 상부 및 하부 유리 기판 상에, 상기에서 제작된 편광판 (P2-1) 및 (P2-0) 을 점착제를 사용하여 본딩한다. 이 경우, (P2-1) 을 백라이트측의 편광판에 배치하고, (P2-0) 을 관측자측에 배치하며, 편광판 (P2-1) 에 포함된 제 1 광학 이방성층이 백라이트측의 유리 기판에 접촉되도록, 그리고 편광판 (P2-0) 에 포함된 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T2-0) 이 관측자측의 유리 기판에 접촉되도록 본딩한다. 편광판

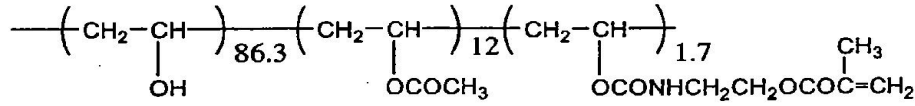
(P2-1)의 흡수축이 액정셀의 지상축에 수직하도록 배열되고, 편광판 (P2-1) 및 편광판 (P2-0)의 흡수축이 서로 수직하도록 배열된다. 상술되는 바와 같이 편광판에 본딩된 액정셀을 다시 액정 TV 세트 TH-32LX500에 조립한다. 액정 디스플레이 장치 (L2-11)를 이러한 방법으로 제작한다.

- <1009> [실시예 2-8]
- <1010> <액정 디스플레이 장치 (L2-12)의 제조>
- <1011> 실시예 2-7에서와 마찬가지로 면내 배향셀을 획득한다. 상술된 면내 배향셀의 상부 및 하부 유리 기판 상에 상기에서 제작된 편광판 (P2-1) 및 (P2-0)을 점착제를 사용하여 본딩한다. 이 경우, (P2-0)을 백라이트층의 편광판에 배치하고, (P2-1)을 관측자측에 배치하며, 편광판 (P2-1)에 포함된 제 1 광학 이방성층이 관측자측의 유리 기판에 접촉되도록, 그리고 편광판 (P2-0)에 포함된 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T2-0)이 백라이트층의 유리 기판에 접촉되도록 본딩한다. 편광판 (P2-0)의 흡수축이 액정셀의 지상축에 평행하도록 배열되고, 편광판 (P2-0) 및 편광판 (P2-1)의 흡수축이 서로 수직하도록 배열된다. 상술되는 바와 같이 편광판에 본딩된 액정셀을 다시 액정 TV 세트 TH-32LX500에 조립한다. 액정 디스플레이 장치 (L2-12)를 이러한 방법으로 제작한다.
- <1012> [실시예 2-9]
- <1013> 상기 실시예 2-7에서 액정 디스플레이 장치 (L2-11)의 제조시, 편광판 (P2-1)대신에, 편광판 (P2-2), (P2-3), (P2-4), (P2-5), (P2-6) 및 비교 편광판 (P2-H1)을 사용하여 액정 디스플레이 장치를 제작하고, 그 장치를 각각 (L2-21), (L2-31), (L2-41), (L2-51), (L2-61) 및 (L2-H11)로 명명한다.
- <1014> 상술된 액정 디스플레이 장치 (L2-21) 및 (L2-31)에 있어서, 액정셀, 제 1 광학 이방성층, 제 2 광학 이방성층 및 편광 필름을 이 순서대로 적층하고, 암 상태에서 제 2 광학 이방성층의 지상축은 액정분자의 종방향과 실질적으로 평행한다.
- <1015> 액정 디스플레이 장치 (L2-41) ~ (L2-61), 및 (L2-H11)에 있어서는, 액정셀, 제 2 광학 이방성층, 제 1 광학 이방성층 및 편광 필름을 이 순서대로 적층하고, 암 상태에서 제 2 광학 이방성층의 지상축은 액정분자의 종방향과 실질적으로 수직한다.
- <1016> [실시예 2-10]
- <1017> 상기 실시예 2-8에서 액정 디스플레이 장치 (L2-12)의 제조시, 편광판 (P2-1)대신에, 편광판 (P2-2), (P2-3), (P2-4), (P2-5), (P2-6) 및 비교 편광판 (P2-H1)을 사용하여 액정 디스플레이 장치를 제작하고, 그 장치를 각각 (L2-22), (L2-32), (L2-42), (L2-52), (L2-62) 및 (L2-H12)로 명명한다.
- <1018> 상술된 액정 디스플레이 장치 (L2-22) 및 (L2-32)에 있어서, 액정셀, 제 1 광학 이방성층, 제 2 광학 이방성층 및 편광 필름을 이 순서대로 적층하고, 암 상태에서 제 2 광학 이방성층의 지상축은 액정분자의 종방향과 실질적으로 평행한다.
- <1019> 액정 디스플레이 장치 (L2-42) ~ (L2-62), 및 (L2-H12)에 있어서는, 액정셀, 제 2 광학 이방성층, 제 1 광학 이방성층 및 편광 필름을 이 순서대로 적층하고, 암 상태에서 제 2 광학 이방성층의 지상축은 액정분자의 종방향과 실질적으로 수직한다.
- <1020> 이렇게 제작된 액정 디스플레이 장치는 조명되고, 전체 스크린에 대해 블랙이 표시된다. 30℃, 80%RH의 환경에서, 조명 직후의 장치 및 500시간 조명후의 장치 사이의 표시 품질을 비교한다. 상기에서 제작된 모든 액정 디스플레이 장치는 조명 직후 거의 균등하게 관측되는 반면, 500시간 이후의 (L2-H11) 및 (L2-H12)은 스크린의 4개 코너에서 광 누설 부분을 나타내지만, 실시예에 의한 모든 다른 액정 디스플레이는 4개의 코너에서 거의 광 누설을 나타내지 않는다.
- <1021> [실시예 3-1]
- <1022> <제 1 광학 이방성층의 형성>
- <1023> 아래에 나타난 포물레이션을 가지는 코팅 유체를 #14 와이어 바를 사용하여, 임시 지지체로 사용되는 길이가 긴 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 (두께 100 μ m)의 표면 상에 연속 도포하고, 그리고 60℃ 온풍으로 60초 동안 건조하고, 100℃ 온풍으로 120초 동안 더 건조하여, 배향층을 형성한다.
- <1024>

- <1025> 배향층의 포물레이션

- <1026> 아래에 나타난 개질 폴리비닐 알코올 10 질량부
- <1027> 물 371 질량부
- <1028> 메탄올 119 질량부
- <1029> 글루타르알데히드 0.5 질량부

<1030> 개질 폴리비닐 알코올



<1031>

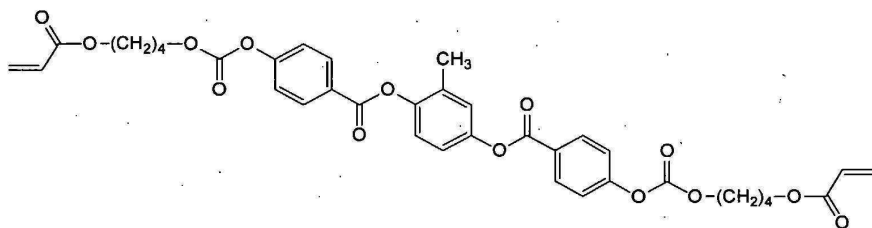
<1032> 봉상 액정 화합물을 포함하고 아래에 나타난 포물레이션을 갖는 코팅 유체를 #5.0 와이어 바를 사용하여 상기에 서 제조된 배향층의 표면에 연속 도포한다. 필름의 운송 속도는 20m/min로 설정된다. 용매를 실온에서 80℃까지 연속 가열하는 공정에서 건조시키고, 이후 코팅을 90초 동안 80℃의 건조 존에서 가열하여, 봉상 액정 성 분자를 배향한다. 이후 필름을 60℃ 로 유지시키고, 액정 분자의 배향을 자외선 조사로 고정시켜 제 1 광학 이방성층 (B3-1) 을 형성한다.

<1033>

<1034> 봉상 액정 화합물을 포함하는 코팅 유체 (S1) 의 포물레이션

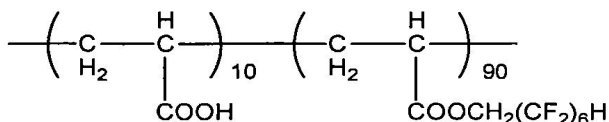
- <1035> 아래에 도시된 봉상 액정성 화합물 (I) 100 질량부
- <1036> 광중합 개시제 (Irgacure 907, Ciba Geigy 제조) 3 질량부
- <1037> 증감제 (Kayacure DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd. 제조) 1 질량부
- <1038> 아래에 도시된 불소 폴리머 0.4 질량부
- <1039> 아래에 도시된 피리디늄염 1 질량부
- <1040> 메틸 에틸 케톤 172 질량부

<1041> 봉상 액정 화합물 (I)



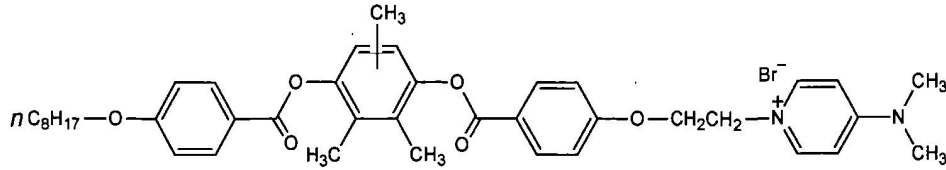
<1042>

<1043> 불소 폴리머



<1044>

<1045> 피리디늄염



<1046>

<1047> 이렇게 제조된 필름으로부터, 봉상 액정성 화합물을 포함하는 광학 이방성층 (B3-1) 만을 박리하고, 그 광학 특성을 자동 복굴절계 (KOBRA 21ADH, Oji Scientific Instruments 제조) 를 사용하여 측정한다. 광학 이방성층은 단독으로 590nm에서 측정되는 -260nm의 Rth 값 및 0nm의 Re 값을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 또한, 봉상 액정 분자가 필름 표면에 대해 실질적으로 호메오트로픽하게 배향되는 광학 이방성층이 형성됨이 확인되었다.

<1048> <제 2 광학 이방성층의 형성>

<1049> 시판되는 UV 경화성 접착제 ("UV-3400", TOAGOSEI Co., Ltd 제조) 를 폴리에틸렌 테레프탈레이트 층과 반대되는 광학 이방성층 (B3-1) 의 표면에 도포하여 5μm 두께의 접착제층 (1) 을 형성한다. ZEON CORPORATION 에 의해 제조된 100μm 두께의 광학 등방성 ZEONOR 필름, "ZE16"을 접착제층 (1)에 적층하고, ZEONOR 필름층으로부터 약 600mJ의 UV 광으로 조사하여 접착제층을 경화한다. 그 후, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 적층체인, ZEONOR 필름/ 접착제층 (1)/ 제 1 광학 이방성층 (B3-1)/ 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름으로부터 제거하여 제 1 광학 이방성층 (B3-1) 을 ZEONOR 필름 상에 전사시키고 적층체 (A1) 인, ZEONOR 필름/ 접착제층 (1)/ 제 1 광학 이방성층 (B3-1) 을 형성한다.

<1050> <제 2 광학 이방성층 (C3-1) 의 형성>

<1051> 아래에 나타난 성분을 혼합 탱크에 투입하고, 가열하면서 교반하고 용매에서 용해시켜 셀룰로오스 아세테이트 용액을 제조한다.

<1052>

<1053> 셀룰로오스 아세테이트 용액 (D1) 의 포물레이션

<1054> 아세틸화도 60.9% 인 셀룰로오스 아세테이트

<1055> (중합도 300, Mn/Mw=1.5) 100 질량부

<1056> 트리페닐포스페이트 (가소제) 7.8 질량부

<1057> 비페닐디페닐 포스페이트 (가소제) 3.9 질량부

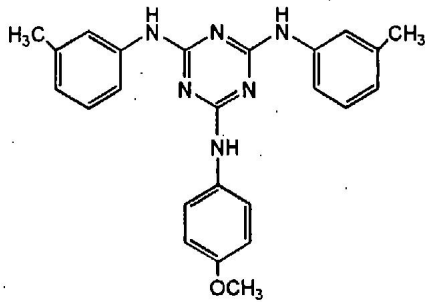
<1058> 메틸렌 클로라이드 (제 1 용매) 300 질량부

<1059> 메탄올 (제 2 용매) 54 질량부

<1060> 1-부탄올 (제 3 용매) 11 질량부

<1061> 한편, 리타레이션 발현제 (A) 16 질량부, 리타레이션 발현제 (B) 8 질량부, 실리카 디옥사이드 (평균 입자 크기: 0.1μm) 0.28 질량부, 메틸렌 클로라이드 80 질량부, 및 메탄올 20 질량부를 또 다른 혼합 탱크에 투입하고, 가열하에서 교반하여, 리타레이션 발현제 용액 (또는 미립자 분산액) 을 제조한다. 셀룰로오스 아세테이트 용액 474 질량부를 리타레이션 발현제 용액 45 질량부와 혼합하고, 충분히 교반하여 도프를 제조한다.

<1062> 리타데이션 발현제 (A)



<1063>

<1064> 리타데이션 발현제 (B)



<1065>

<1066> 폭 2m 및 길이 65m의 밴드가 구비된 밴드 캐스팅 장비를 사용하여 도프를 캐스팅한다. 잔존 용매 함량이 15 질량% 인 필름을 130℃에서 텐터를 사용하여 연신배율 20%로 길이방향으로 연신하고, 연신 후 폭이 변하지 않게 하면서 30초 동안 50℃를 유지하며, 클립으로부터 풀어서, 셀룰로오스 아세테이트 필름을 제조한다. 연신 완료시 잔존 용매 함량은 5질량% 이고, 건조로 0.1 질량% 보다 낮게 더 저하시키며, 그것에 의해 셀룰로오스 아세테이트 필름 (C3-1) 이 제 2 광학 이방성층으로 사용된다. 여기서 사용되는 셀룰로오스 아실레이트는 140℃의 Tg를 가진다.

<1067> 획득된 셀룰로오스 아세테이트 필름 (C3-1) 의 폭은 1,340mm 이고, 두께는 88μm이다. 면내 리타데이션 (Re) 은 60nm 이고, 두께 방향 리타데이션 (Rth) 은 190nm 이다. 이로써, 획득된 셀룰로오스 아세테이트 필름 (C3-1) 이 제 2 광학 이방성층에 요구되는 광학 특성을 나타낸다는 것이 밝혀졌다.

<1068> <광학 보상 필름 (F3-1) 의 제조>

<1069> 시판되는 UV 경화성 접착제 ("UV-3400", TOAGOSEI Co., Ltd. 제조) 를 ZEONOR 필름 측과 반대되는 광학 이방성층 (B3-1) 의 표면에 도포하여 5μm 두께의 접착제층 (2) 을 형성한다. 셀룰로오스 아세테이트 필름 (C3-1) 을 접착제층 (2) 상에 적층하고, (C3-1) 측으로부터 약 600mJ의 UV 광을 조사하여 접착제층 (2) 을 경화하고, 이로써 광학 보상 필름 (F3-1)/ ZEONOR 필름/ 접착제층 (1)/ 제 1 광학 이방성층 (B3-1)/ 접착제층 (2)/ 제 2 광학 이방성층 (C3-1) 을 형성한다.

<1070> <편광판 (P3-1) 의 제조>

<1071> 요오드 수용액에서 연속적으로 염색된 80μm 두께의 롤형 폴리비닐 알코올 필름을 종방향 (MD) 으로 5배 연신하고, 건조하여 긴 웹의 편광 필름을 획득한다. 편광 필름은 연속해서 폴리비닐 알코올계 접착제를 사용하여, 그 일 표면 상에서, 비누화 표면을 가지는 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 (Fujitack TD80UL, FUJIFILM Corporation 제조) 과 본딩된다. 한편, 폴리에스테르계 우레탄 ("TAKELAC XW-74-C154", Mitsui Takeda Chemicals Inc. 제조) 10질량부 및 이소시아네이트계 가교제 ("TAKENATE WD-725", Mitsui Takeda Chemicals Inc. 제조) 1질량부를 물에 용해하여, 고형분이 20%로 조절되는 용액을 형성한다. 편광 필름은 획득된 용액을 접착제로 사용하여, 그 다른 표면 상에서, 광학 보상 필름 (F3-1) 의 ZEONOR 측 표면과 연속적으로 본딩되고, 40℃ 오븐에서 경화되며, 72시간 동안 건조되어 편광판을 형성한다. 여기서 편광 필름의 흡수축은 그 종방향과 평행하고, 편광 필름의 흡수축과 제 2 광학 이방성층 (C3-1) 의 지상축 사이에 형성된 각도는 0도로 밝혀졌다.

<1072> [실시에 3-2]

<1073> <편광판 (P3-2) 의 제조>

<1074> 폭 2m 및 길이 65m의 밴드가 구비된 밴드 캐스팅 장비를 사용하여, 필름 (C-1) 제조시 사용되는 것과 동일한, 도프를 캐스팅한다. 잔존 용매 함량이 15질량% 인 필름을 130℃에서 텐터를 사용하여 연신배율 20%로 횡방향 (TD) 으로 일축 연신하고, 연신 후 그 폭이 변하지 않게 하면서 30초 동안 50℃를 유지하며, 클립으로부터

풀어서, 셀룰로오스 아세테이트 필름을 제조한다. 연신 완료시 잔존 용매 함량은 5질량% 이고, 건조로 0.1 질량% 보다 낮게 더 저하시키며, 그것에 의해 셀룰로오스 아세테이트 필름을 제조한다. 여기서 사용되는 셀룰로오스 아실레이트는 140℃의 Tg를 가진다.

<1075> 획득된 필름의 표면을 비누화되고, 비누화된 셀룰로오스 아세테이트 필름은 제 2 광학 이방성층 (C3-2) 으로 사용된다.

<1076> 광학 보상 필름 (F3-2) 은 셀룰로오스 아세테이트 필름 (C3-1) 이 셀룰로오스 아세테이트 필름 (C3-2) 로 교체되는 것을 제외하고, 광학 보상 필름 (F3-1) 과 동일한 방식으로 제조된다. 필름 (C3-2) 의 비누화되지 않은 표면이 적층된다.

<1077> <편광판 (P3-2) 의 제조>

<1078> 요오드 수용액에서 연속적으로 염색된 80 μ m 두께의 롤형 폴리비닐 알코올 필름을 종방향 (MD) 으로 5배 연신하고, 건조하여 긴 웹의 편광 필름을 획득한다. 편광 필름은 연속해서 폴리비닐 알코올계 접착제를 사용하여, 그 일 표면 상에서는 제 1 광학 보상층이 형성되어 있지 않은 상기에서 제조된 광학 보상 필름 (F3-2) 의 표면과 본딩되고, 그 다른 표면 상에서는 비누화 표면을 가지는 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 (Fujitack TD80UL, FUJIFILM Corporation 제조) 과 본딩되어, 긴 웹의 편광판 (P3-1) 을 제조한다. 여기서 편광 필름의 흡수축은 그 종방향과 평행하고, 그 편광 필름의 흡수축은 제 2 광학 이방성층 (셀룰로오스 아실레이트 필름) 의 지상축과 직교하는 것으로 밝혀졌다.

<1079> [실시예 3-3]

<1080> <시클릭 올레핀 폴리머의 제조>

<1081> 정제 톨루엔 100 질량부 및 메틸 노르보르넨 카보네이트 100 질량부를 반응 탱크에 투입한다. 계속해서, (모노머 질량에 대한) 에틸 헥사노에이트-Ni 25mmol% 및 (모노머 질량에 대한) 트리(펜타플루오로페닐)보론 0.225mol% 를 톨루엔에 용해하여 제조된 용액, 및 (모노머 질량에 대한) 트리에틸 알루미늄 0.25mol% 를 톨루엔에 용해하여 제조된 용액을 반응 탱크에 투입한다. 그 혼합물을 18시간 동안 실온에서 교반하여 반응시킨다. 반응 완료 이후, 폴리머가 에탄올에 침전되도록 반응 혼합물을 과량의 에탄올에 붓는다. 침전물을 정제하고, 진공에서 65℃에서 24시간 동안 건조한다. 다음, 폴리머 (J1) 를 획득한다.

<1082> <제 2 광학 이방성층 (C3-3) 및 (C3-4) 의 형성>

<1083> 아래에 나타난 성분을 혼합 탱크에 투입하고, 교반하여 용매에 용해시킨다. 획득된 용액을 평균 구멍 크기가 34 μ m인 여과 종이 및 평균 구멍 크기가 10 μ m인 소결된 금속 필터를 통해서 여과한다.

<1084>

<1085> 시클릭 폴리올레핀 용액 (D2) 의 포물레이션

<1086> 시클릭 폴리올레핀 (J1) 150 질량부

<1087> 디클로로메탄 414 질량부

<1088> 메탄올 36 질량부

<1089> 시클릭 폴리올레핀 용액을 포함하는 성분을 분산 장비에 투입하여, 매트제 분산액을 제공한다.

<1090>

<1091> 매트제 분산액 (M1)

<1092> 평균 입자 크기 16nm인 실리카 입자

<1093> ("AEROSIL R972", Aerosil Co., Ltd. 제조) 2 질량부

<1094> 디클로로메탄 81 질량부

<1095> 메탄올 7 질량부

<1096> 시클릭 폴리올레핀 용액 (D2) 10 질량부

<1097> 시클릭 폴리올레핀 용액 (D2) 100질량부 및 매트 분산액 (M1) 1.35 질량부를 혼합한다. 다음, 제막용 도프

를 제조한다.

<1098> 상술된 도프는 밴드 캐스팅 장비를 사용하여 1,400mm 폭으로 캐스팅한다. 잔존 용매 함량이 대략 25질량%로 유지되도록 하여, 필름을 밴드로부터 제거한 다음, 주름을 방지하도록 홀딩하여, 140℃의 열풍을 불면서, 텐터를 사용하여 횡방향 (TD) 으로 10% 연신배율로 연신한다. 이후, 필름을 텐터 반송부에서 롤 반송부로 이송하고, 120 ~ 140℃에서 더 건조하며, 그리고 권취한다.

<1099> 이후 이렇게 제조된 필름을 60℃로 유지되는 인덕션 가열 롤을 통과시켜 그 필름의 표면 온도가 40℃까지 상승하도록 하고, 그 위에 아래 조성물을 가지는 알칼리 용액을 바 코터를 사용하여 14ml/m² 양으로 코팅하며, 110℃로 가열된 스텝 타입 원적외선 히터 (Noritake Co., Ltd. 제조) 하에서 10초 동안 방지하고, 바 코터를 사용하여 다시 순수를 3ml/m²의 양으로 상부에 코팅한다. 여기서 필름 온도를 40℃로 유지한다. 다음, 파운테인 코터를 사용한 수세정 및 에어 나이프를 사용한 탈수의 순환을 3번 반복하고, 이후 필름을 70℃로 설정된 건조 존에서 2초간 방지시킨다.

<1100> _____

<1101> <알칼리 용액의 포몰레이션> _____

<1102>	칼륨 히드록시드	4.7 질량부
<1103>	물	15.7 질량부
<1104>	이소프로판올	64.8 질량부
<1105>	프로필렌 글리콜	14.9 질량부
<1106>	C ₁₆ H ₃₃ O(CH ₂ CH ₂ O) ₁₀ H (계면활성제)	1.0 질량부

<1107> 이렇게 제조된 시클릭 폴리올레핀 필름의 광학 특성은 자동 복굴절계 (KOBRA 21ADH, Oji Scientific Instruments 제조) 를 사용하여 측정한다. 590nm에서 측정된 Re 및 Rth 는 각각 60nm 및 190nm 이었다. 광학 이방성층의 지상축은 필름의 종방향에 직교하는 것으로 밝혀졌다. 필름은 제 2 광학 이방성층 (C3-3) 로 명명된다.

<1108> <광학 보상 필름 (F3-3) 의 제조>

<1109> ZEONOR 필름 "ZF16" 을 제 2 광학 이방성층 (C3-3) 으로 교체하는 것을 제외하고, 광학 보상 필름 (F3-3) 을 광학 보상 필름 (F3-1) 과 동일한 방식으로 제조한다. 필름 (F3-1) 을 제조하는 방식과 동일하게, UV 경화성 접착제 "UV-3400" 을 필름 (C3-3) 의 비누화되지 않은 표면에 도포하고, 자외선 조사로 경화하여 5μm 두께의 접착제층을 형성한다. 필름 (C3-3) 의 비누화된 표면은 접착제층을 통해서 제 1 광학 이방성층에 본딩된다. 이후, 광학 보상 필름 (F3-3) 이 제조된다.

<1110> <편광판 (P3-3) 의 제조>

<1111> 요오드 수용액에서 연속적으로 염색된 80μm 두께의 롤형 폴리비닐 알코올 필름을 종방향 (MD) 으로 5배 연신하고, 건조하여 긴 웹의 편광 필름을 획득한다. 편광 필름은 연속해서 폴리비닐 알코올계 접착제를 사용하여, 그 일 표면 상에서는 제 1 광학 보상층이 형성되어 있지 않은 상가에서 제조된 광학 보상 필름 (F3-2) 의 표면과 본딩되고, 그 다른 표면 상에서는 비누화 표면을 가지는 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 (Fujitack TD80UL, FUJIFILM Corporation 제조) 과 본딩되어, 긴 웹의 편광판 (P3-1) 을 제조한다. 여기서 편광 필름의 흡수축은 그 종방향과 평행하고, 그 편광 필름의 흡수축은 제 2 광학 이방성층 (셀룰로오스 아실레이트 필름) 의 지상축과 직교하는 것으로 밝혀졌다.

<1112> [실시에 3-4]

<1113> <광학 보상 필름 (F3-4) 의 제조>

<1114> 제 2 광학 이방성층 (C3-3) 제조시 사용되는 것과 동일한, 도프를 밴드 캐스팅 장비를 사용하여 1,400mm 폭으로 캐스팅한다. 잔존 용매 함량이 대략 25질량%로 유지되도록 하여, 필름을 밴드로부터 제거한 다음, 주름을 방지하도록 홀딩하여, 140℃의 열풍을 불면서, 텐터를 사용하여 횡방향 (TD) 으로 10% 연신배율로 연신한다. 이후, 필름을 텐터 반송부에서 롤 반송부로 이송하고, 120 ~ 140℃에서 더 건조하며, 그리고 권취한다. 다음, 제 2 광학 이방성층 (C3-4) 을 제조한다.

<1115> 층 (C3-4) 의 광학 특성을 제 2 광학 이방성층 (C3-3) 과 동일한 방식으로 측정한다. 그 층은 590nm에서 측정된 Re 값이 60nm 이고, Rth 값은 190nm 인 것으로 밝혀졌다. 또한, 광학 이방성층의 지상축이 필름의 길이와 평행하다는 것이 확인되었다.

<1116> 비누화된 제 2 광학 이방성층 (C3-3) 이 비누화되지 않은 층 (C3-4) 으로 교체되는 것을 제외하고, 광학 보상 필름 (F3-4) 은 광학 보상 필름 (F3-3) 과 동일한 방식으로 제조된다.

<1117> <셀룰로오스 아세테이트 필름 (T3-0) 의 제조>

<1118> (셀룰로오스 아세테이트 용액의 제조)

<1119> 아래 성분을 혼합 탱크에 투입하고, 교반하여 용매에 용해하여, 셀룰로오스 아세테이트 용액 "A" 를 제조한다.

<1120> _____

<1121> 셀룰로오스 아세테이트 용액 "A"의 포물레이션

<1122> 아세틸 치환도 2.94인 셀룰로오스 아세테이트 100.0 질량부

<1123> 메틸렌 클로라이드 (제 1 용매) 402.0 질량부

<1124> 메탄올 (제 2 용매) 60.0 질량부

<1125> (매트제 용액의 제조)

<1126> 평균 입자 크기 16nm인 실리카 입자 (AEROSIL R972, Nippon Aerosil Co., LTD. 제조) 20 질량부 및 메탄올 80 질량부를 30분 동안 교반하에서 완전히 혼합하여, 실리카 입자 분산액을 제조한다. 이후 분산액을 아래에 도시된 조성물과 함께 분산 장비에 투입하고, 각 성분이 용해되도록 30분 이상 더 교반하여, 매트제 용액을 제조한다.

<1127> _____

<1128> 매트제 용액의 포물레이션

<1129> 평균 입자 크기 16nm인 실리카 입자의 분산액 10.0 질량부

<1130> 메틸렌 클로라이드 (제 1 용매) 76.3 질량부

<1131> 메탄올 (제 2 용매) 3.4 질량부

<1132> 셀룰로오스 아세테이트 용액 "A" 10.3 질량부

<1133> (첨가제 용액의 제조)

<1134> 아래에 도시된 조성물을 혼합 탱크에 투입하고, 각 성분이 용해되도록 가열하면서 교반하여 셀룰로오스 아세테이트 용액을 제조한다.

<1135> _____

<1136> 첨가제 용액의 포물레이션

<1137> 아래에 도시된 광학 이방성 저감제 49.3 질량부

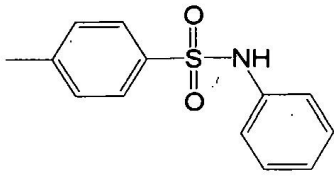
<1138> 파장 분산 조절제 4.9 질량부

<1139> 메틸렌 클로라이드 (제 1 용매) 58.4 질량부

<1140> 메탄올 (제 2 용매) 8.7 질량부

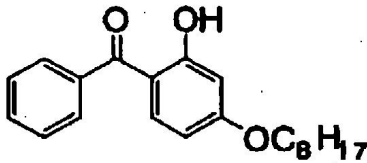
<1141> 셀룰로오스 아세테이트 용액 "A" 12.8 질량부

<1142> 광학 이방성 저감제



<1143>

<1144> 과장 분산 조절제



<1145>

<1146> (셀룰로오스 아세테이트 필름의 제조)

<1147> 각각 미리 여과된, 상술한 셀룰로오스 아세테이트 용액 "A" 94.6 질량부, 매트제 용액 1.3 질량부, 및 첨가제 용액 4.1 질량부를 혼합하고, 그 혼합물을 밴드 캐스팅 장비를 사용하여 캐스팅한다. 이 조성물에서, 셀룰로오스 아세테이트에 대한 광학 이방성 저감제 및 과장 분산 조절제의 질량비는 각각 12% 및 1.2%이다. 잔존 용매 함량을 30%로 유지하면서 필름을 밴드로부터 제거하고, 140°C에서 40분간 건조하여, 80 μ m 두께의 긴 웹의 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T2-0) 을 제조한다. 획득된 필름은 면내 리타레이션 (Re) 이 1nm이고 (지상축은 종방향에 수직하게 배열됨), 두께 방향 리타레이션 (Rth) 이 -1nm인 것으로 밝혀졌다.

<1148> <편광판 (P3-0) 의 제조>

<1149> 요오드 수용액에서 연속적으로 염색된 80 μ m 두께의 롤형 폴리비닐 알코올 필름을 종방향 (MD) 으로 5배 연신하고, 건조하여 긴 웹의 편광 필름을 획득한다. 편광 필름은 연속해서 폴리비닐 알코올계 접착제를 사용하여, 그 일 표면 상에서는 상술된 비누화된 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T3-0) 과 본딩되고, 그 다른 표면 상에서는 시판되는 비누화된 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 (Fujitack TD80UL, FUJIFILM Corporation 제조) 과 본딩되어, 긴 웹의 편광판 (P3-0) 을 제조한다.

<1150> <편광판 (P3-4) 의 제조>

<1151> 편광판 (P3-0) 은 연속해서 등방성 아크릴계 접착제를 사용하여, 그 일 표면 상에서, 상부에 형성된 제 1 광학 이방성층을 가지는 상기에서 제조된 광학 보상 필름 (F3-4) 의 표면과 본딩되어, 긴 웹의 편광판 (P3-4) 을 제조한다. 여기서 편광 필름의 흡수축은 그 종방향과 평행하고, 편광 필름의 흡수축과 제 2 광학 이방성층의 지상축 사이의 각도는 0도로 밝혀졌다.

<1152> [실시예 3-5]

<1153> <편광판 (P3-5)>

<1154> 편광판 (P3-0) 을 실시예 3-4에서와 마찬가지로 제조한다. 편광판은 등방성 아크릴계 접착제를 사용하여, 그 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T3-0) 측 표면 상에서 제 1 광학 보상층이 상부에 형성되어 있지 않은 상기에서 제조된 광학 보상 필름 (F3-4) 의 표면과 본딩되어, 긴 웹의 편광판 (P3-5) 을 제조한다. 여기서 편광 필름의 흡수축은 그 종방향과 평행하고, 그 편광 필름의 흡수축은 제 2 광학 이방성층 (셀룰로오스 아실레이트 필름) 의 지상축과 직교하는 것으로 밝혀졌다.

<1155> [실시예 3-6]

<1156> <시클릭 올레핀계 폴리머의 합성>

<1157> 질소 가스 교체 처리된 반응 용기에서, 8-메틸-8-카르복시메틸테트라시클로[4.4.0.12,5.17,10]-3-도데센 250 질량부, 1-헥센 (분자량 조절제) 18 질량부 및 톨루엔 750 질량부가 교체되고, 60°C에서 가열된다. 계속해서, 중합 촉매로서의 트리에틸 알루미늄의 톨루엔 용액 (1.5 mol/l) 0.62 질량부 및 t-부탄올 및 메탄올 (t-부탄올: 메탄올: 텅스텐 = 0.35mol: 0.3mol: 1mol) 로 개질된 텅스텐 헥사클로라이드의 톨루엔 용액 3.7 질

량부를 용기 내 반응 혼합물에 첨가하고, 80℃에서 3시간 가열하여 개환 공중합을 수행하여 개환 코폴리머 용액을 제공한다. 획득된 코폴리머는 중합 반전율 (polymerization inversion rate) 이 97%이고, 클로로포름 내 30℃에서 측정된 고유 점도 (η_{inh}) 가 0.75 dl/g 인 것으로 밝혀졌다.

<1158> 오토클레이브에, 획득된 개환 코폴리머 용액 4000 질량부를 투입하고, RuHCl(CO)[P(C₆H₅)₃]₃ 0.48 질량부를 첨가하며; 그리고 수소 가스압 100kg/cm² 하의 165℃ 반응 온도에서 3시간 동안 용액의 수소 첨가 반응을 수행한다.

<1159> 획득된 반응 용액 (수소 첨가 폴리머 용액) 을 냉각한 후, 수소 가스압을 배기한다. 폴리머가 에탄올에 침전되도록 반응 용액에 과량의 에탄올을 붓는다. 침전물을 용액으로부터 분리하고, 건조한다. 다음, 수소 첨가 폴리머인, 시클릭 폴리올레핀을 획득한다.

<1160> 이후 폴리머 (a-1) 로 불리는, 수소 첨가 폴리머의 수소 반전율을 400MHz 1H-NMR로 측정하고, 99.9% 임이 밝혀졌다..

<1161> 폴리머 (a-1) 의 Tg를 DSC 법에 따라 측정하고, 170℃임이 밝혀졌다. 폴리스티렌 표준에 기초하여 수평균 분자량 (Mn) 및 중량 평균 분자량 (Mw) 이 GPC 방법 (용매: 테트라히드로푸란, 컬럼: "TSK-GEL H COLUMN", TOSHO CORPORATION 제조) 에 의해 측정되고, Mn은 39,000 이고 Mw는 137,000 이며, Mw/Mn은 3.5임이 밝혀졌다.

<1162> 폴리머 (a-1) 는 23℃에서의 물 포화흡수가 0.45%이고, SP값은 19(MPa^{1/2}) 임이 밝혀졌다.

<1163> <제 2 광학 이방성층 (C3-6) 의 형성>

<1164> 폴리머 (a-1) 가 톨루엔에 용해되어 실온에서 30,000 mPa·s의 용액 점도를 가지는 30%의 톨루엔 용액을 제공한다. 폴리머 100질량부에 대해서, 산화방지제로서 실리카 디옥사이드 미립자 (평균 입자 크기: 0.1 μ m) 0.28 질량부 및 펜타에리트리틸테트라키스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐) 프로피오네이트] 0.1 질량부를 폴리머의 톨루엔 용액에 첨가한다. 압력 편차를 1MPa 내로 조절하도록 흐름 속도를 제어하면서, 획득된 유체를 평균 구멍 크기가 2.5 μ m인 소결된 금속 필터 (Japan Pall Corporation 제조) 를 통해서 여과한다. 그 후, 등급 100 크린룸의 INOKIN 장소로부터 "INVEX labocoater" 를 사용하여, 여과물을, 아크릴산계 표면 처리제로 친수성 표면 처리된 100 μ m 두께의 PET 필름의 표면에 도포하고, 1차로 50℃에서 2차로 90℃에서 건조하여 150 μ m 두께의 건조 필름을 획득한다. PET 필름을 획득된 건조 필름으로부터 제거한 다음, 필름 (a1) 을 획득한다. 획득된 광학 필름이 5.0%의 양으로 잔존 용매를 포함하는 것으로 밝혀졌다. 필름의 총 광투과율은 90%이상이다.

<1165> 필름 (a1) 표면에 부착된 이물질들을 접착제 물로 제거한 후, 연신 속도 300%/min 로, 180℃ (Tg+10℃) 에서 가열하면서, 텐터를 사용하여, 등급 100 클린룸에 배치된, 필름을 종방향 (MD) 으로 1.20 배 및 횡방향 (TD) 으로 1.25배 연신한다. 그 후, 홀딩된 필름을 1분간 150℃ (Tg-20℃) 의 대기 하에서 냉각하고, 실온으로 더 냉각하여, 텐터로부터 배출한다. 이후, 90 μ m 두께의 시클릭 폴리올레핀 필름을 획득한다.

<1166> 이렇게 제작된 시클릭 폴리올레핀 필름의 광학 특성은 자동 복굴절계 (KOBRA 21ADH, Oji Scientific Instruments 제조) 를 사용하여 측정한다. 590nm에서 측정되는 Re 및 Rth 는 각각 60nm 및 180nm이다. 시클릭 폴리올레핀의 지상측은 필름의 종방향에 직교하는 것으로 밝혀졌다. 필름은 제 2 광학 이방성층 (C3-6) 으로 명명된다.

<1167> <광학 보상 필름 (F3-6) 의 제조>

<1168> 제 2 광학 이방성층 (C3-6) 을 사용하는 것을 제외하고, 광학 보상 필름 (F3-6) 을 실시예 3-3에서의 광학 보상 필름 (F3-3) 과 동일한 방식으로 제조한다.

<1169> <편광판 (P3-6) 의 제조>

<1170> 요오드 수용액에서 연속적으로 염색된 80 μ m 두께의 롤형 폴리비닐 알코올 필름을 종방향 (MD) 으로 5배 연신하고, 건조하여 긴 웹의 편광 필름을 획득한다. 편광 필름은 연속해서 폴리비닐 알코올계 접착제를 사용하여, 그 일 표면 상에서, 비누화 표면을 가지는 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 (Fujitack TD80UL, FUJIFILM Corporation 제조) 과 본딩된다. 한편, 폴리에스테르계 우레탄 ("TAKELAC XW-74-C154", Mitsui Takeda Chemicals Inc. 제조) 10질량부 및 이소시아네이트계 가교제 ("TAKENATE WD-725", Mitsui Takeda Chemicals Inc. 제조) 1질량부를 물에 용해하여, 그 고형분이 20%로 조절되는 용액을 형성한다. 편광 필름은 연속해서

획득된 용액을 접착제로 사용하여, 그 다른 표면 상에서, 광학 보상 필름 (F3-6) 의 시클릭 폴리올레핀 (C3-6) 층 표면과 본딩되고, 40℃의 오븐에서 경화되며, 72시간 동안 건조되어 편광판을 형성한다. 여기서 편광 필름의 흡수축은 그 종방향과 평행하고, 편광 필름의 흡수축과 제 2 광학 이방성층의 지상축 사이에 형성된 각도는 90도로 밝혀졌다.

- <1171> [기준예 3-1 (편광판 (P3-7) 의 제조)]
- <1172> <광학 보상 필름 (F3-7) 의 제조>
- <1173> 광학 보상 필름 (F3-7) 은, 실시예 3-6과 동일한 방식으로 제조된 시클릭 폴리올레핀 필름 (C3-6) 을 PET 필름의 임시 지지체 대신에 지지체로 사용하는 것을 제외하고, 실시예 3-1 과 동일한 방식으로 제조되고, 광학 이방성층 (B3-1) 은 지지체 상에 적층되어 적층체를 제조한다. 즉, 제 2 광학 이방성층인 시클릭 폴리올레핀 필름 (B3-1) 및 제 1 광학 이방성층 (B2-1) 사이에, 그 접착성을 개선할 수 있는 임의의 접착제층이 없다.
- <1174> <편광판 (P3-7) 의 제조>
- <1175> 편광판 (P3-7) 은, 광학 보상 필름 (F3-7) 을 사용하는 것을 제외하고, 실시예 3-6에서의 편광판 (P3-6) 과 동일한 방식으로 제조한다. 여기서 편광 필름의 흡수축은 그 종방향과 평행하고, 편광 필름의 흡수축과 제 2 광학 이방성층의 지상축 사이에 형성된 각도는 90도이다.
- <1176> [실시예 3-7]
- <1177> <액정 디스플레이 LCD (L3-0) ~ (L3-7) 의 제조>
- <1178> 액정 TV 세트 TH-32LX500 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. 제조) 으로부터 액정셀을 취하여, 관측자측 및 백라이트측에 본딩된 편광판 및 광학 필름을 제거한다. 액정셀은, 전압 무인가시 암상태에서 액정 분자가 유리 기판 사이에서 실질적으로 면내 배향되고, 스크린에 대해서 수평 방향으로 지상축을 가지는 것으로 밝혀졌다.
- <1179> 상술된 면내 배향 셀의 상부 및 하부 유리 기판 상에, 상기에서 제작된 편광판 (P3-1 및 P3-0) 을 접착제를 사용하여 본딩한다. 이 경우, (P3-1) 을 백라이트측의 편광판에 배치하고, (P3-0) 을 관측자측에 배치하며, 편광판 (P3-1) 에 포함된 제 1 광학 이방성층이 백라이트측의 유리 기판에 접촉되도록, 그리고 편광판 (P3-0) 에 포함된 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T3-0) 이 관측자측의 유리 기판에 접촉되도록 본딩된다. 본딩은, 편광판 (P3-1) 의 흡수축이 액정셀의 지상축에 수직하고, 편광판 (P3-0) 및 편광판 (P3-1) 의 흡수축이 서로 수직하도록 수행된다. 상술된 바와 같이 편광판에 본딩된 액정셀을 다시 액정 TV 세트 TH-32LX500 에 조립한다. 액정 디스플레이 장치 (L3-1) 을 이러한 방법으로 제작한다.
- <1180> 액정 디스플레이 장치 (L3-0), (L3-2) ~ (L3-7) 는, 편광판 (P3-1) 을 각각 편광판 (P3-0), (P3-2) ~ (P3-7) 로 교체함으로써 제작된다.
- <1181> [실시예 3-8]
- <1182> <액정 디스플레이 LCD (L3-11) 의 제조>
- <1183> 면내 배향 셀이 실시예 3-7과 마찬가지로 획득된다. 상술된 면내 배향 셀의 상부 및 하부 유리 기판 상에, 상기에서 제조된 편광판 (P3-1) 및 (P3-0) 을 접착제를 사용하여 본딩한다. 이 경우, (P3-0) 을 백라이트측의 편광판에 배치하고, (P3-1) 을 관측자측에 배치하며, 편광판 (P3-1) 에 포함된 제 1 광학 이방성층이 관측자측의 유리 기판에 접촉되도록, 그리고 편광판 (P3-0) 에 포함된 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T3-0) 이 백라이트측의 유리 기판에 접촉되도록 본딩된다. 본딩은, 편광판 (P3-1) 의 흡수축이 액정셀의 지상축에 평행하고, 편광판 (P3-0) 및 편광판 (P3-1) 의 흡수축이 서로 수직하도록 수행된다. 상술되는 바와 같이 편광판에 본딩된 액정셀을 다시 액정 TV 세트 TH-32LX500 에 조립한다. 액정 디스플레이 장치 (L3-11) 을 이러한 방법으로 제작한다.
- <1184> 액정 디스플레이 장치 (L3-12) ~ (L3-16) 는, 편광판 (P3-1) 을 각각 편광판 (P3-2) ~ (P3-6) 으로 교체함으로써 제작된다.
- <1185> (광 누설의 평가)
- <1186> 상기에서 제작된 편광판과 본딩된 액정 패널을 60℃, 90%RH로 설정된 환경에서 150 시간 보관한 다음, 25℃, 60%RH에서 24시간 방치되게 한다. 다음, 그 중 각각을 백라이트로 조명하고, 이로 인해 좌측 60도 편향된

방향으로부터 광 누설이 관측되며, 다음과 같이 평가한다:

- <1187> o: 광 누설이 쉽게 관측되지 않음
- <1188> x: 광 누설이 명백함
- <1189> 결과는 표 3-1에 나타낸다.
- <1190> (내구성 평가)
- <1191> 상기에서 제작된 편광판이 본딩된 액정 패널을 150 시간 동안 60℃, 90%RH로 설정된 환경에서 보관한 다음, 24 시간 동안 25℃, 60%RH에 방치시키고, 백라이트로 조명하며, 다음과 같이 평가한다.
- <1192> ◎: 4개의 코너에서 광 누설이 전혀 관측되지 않음
- <1193> o: 4개의 코너에서 광 누설이 쉽게 관측되지 않음
- <1194> x: 4개의 코너에서 광 누설이 관측됨
- <1195> xx: 광학 보상 필름이 박리되고 불균일한 광 누설이 관측됨
- <1196> 평가하기 위해 20인치 액정을 사용한다. 결과는 표 3-1에 나타낸다.
- <1197> 어떠한 광 누설도 본 발명의 각 LCD 에 발견되지 않았고, 그 내구성도 우수함이 밝혀졌다.
- <1198> [표 3-1]

LCD	PL *1	필름 *2	광 누설	내구성
L3-0	P3-0	-	×	×
L3-1	P3-1	F3-1	○	○
L3-2	P3-2	F3-2	○	◎
L3-3	P3-3	F3-3	○	◎
L3-4	P3-4	F3-4	○	◎
L3-5	P3-5	F3-4	○	◎
L3-6	P3-6	F3-6	○	◎
L3-7	P3-7	F3-7	○	××
L3-11	P3-1	F3-1	○	○
L3-12	P3-2	F3-2	○	◎
L3-13	P3-3	F3-3	○	◎
L3-14	P3-4	F3-4	○	◎
L3-15	P3-5	F3-4	○	◎
L3-16	P3-6	F3-6	○	◎

- <1199>
- <1200> *1 편광판
- <1201> *2 광학 보상 필름
- <1202> [실시예 4-1]
- <1203> <제 2 광학 이방성층 (T4-1) 의 제조>
- <1204> 아래 나타난 성분을 혼합 탱크에 투입하고, 가열하면서 교반하여 용매에 용해시켜 셀룰로오스 아세테이트 용액을 제조한다.
- <1205>

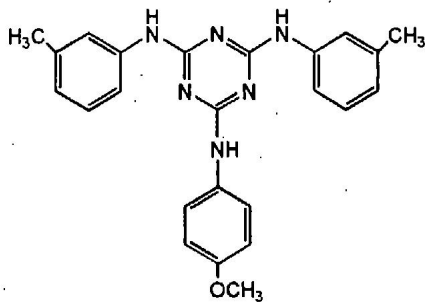
- <1206> 셀룰로오스 아세테이트 용액 (D1) 의 포물레이션

- <1207> 아세틸화도 60.9% 인 셀룰로오스 아세테이트
- <1208> (중합도 300, Mn/Mw=1.5) 100 질량부

<1209>	트리페닐포스페이트 (가소제)	7.8 질량부
<1210>	비페닐디페닐 포스페이트 (가소제)	3.9 질량부
<1211>	메틸렌 클로라이드 (제 1 용매)	300 질량부
<1212>	메탄올 (제 2 용매)	54 질량부
<1213>	1-부탄올 (제 3 용매)	11 질량부

<1214> 한편, 리타데이션 발현제 (A) 16 질량부, 리타데이션 발현제 (B) 8 질량부, 실리카 디옥사이드 (평균 입자 크기: 0.1 μ m) 0.28 질량부, 메틸렌 클로라이드 80 질량부, 및 메탄올 20 질량부를 또 다른 혼합 탱크에 투입하고, 가열하에서 교반하여, 리타데이션 발현제 용액 (또는 미립자 분산액) 을 제조한다. 그 후, 리타데이션 발현제 용액 45 질량부를 셀룰로오스 아세테이트 용액 474 질량부와 혼합하고, 충분히 교반하여 도프를 제조한다.

<1215> 리타데이션 발현제 (A)



<1216>

<1217> 리타데이션 발현제 (B)



<1218>

<1219> 그 도프를 폭 2m 및 길이 65m의 밴드가 제공된 밴드 캐스팅 장비를 사용하여 캐스팅한다. 잔존 용매 함량이 15질량% 인 필름을 130 $^{\circ}$ C에서 텐터를 사용하여 연신배율 20%로 종방향 (MD) 으로 연신하고, 연신 후 그 폭이 변하지 않게 하면서 30초 동안 50 $^{\circ}$ C를 유지하며, 클립으로부터 풀어서, 셀룰로오스 아세테이트 필름을 형성한다.

연신 후, 필름의 잔존 용매 함량이 0.1질량% 미만이 되도록 필름을 건조한다. 다음, 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T4-1) 을 획득한다. 여기서 사용되는 셀룰로오스 아실레이트는 140 $^{\circ}$ C의 Tg를 가진다.

<1220> 획득된 셀룰로오스 아세테이트 필름 (C3-1) 의 폭은 1,340mm 이고, 두께는 88 μ m이다. 면내 리타데이션 (Re) 은 60nm 이고, 두께 방향 리타데이션 (Rth) 은 190nm 이다. 이로써, 획득된 셀룰로오스 아세테이트 필름 (C3-1) 이 제 2 광학 이방성층에 요구되는 광학특성을 나타냄이 밝혀졌다.

<1221> 따라서, 이후 필름을, 그 필름 표면 온도가 40 $^{\circ}$ C까지 상승하도록 60 $^{\circ}$ C에서 보관된 인덕션 가열 롤을 통과시키고, 그 위에 아래 포물레이션을 가진 알칼리 용액을 바 코터를 사용하여 14ml/m²의 양으로 코팅하고, 110 $^{\circ}$ C로 가열된 스팀 타입 원적외선 히터 (Norkitake Co., Ltd. 제조) 하에서 10초 동안 방치하며, 그 위에 순수를 다시 바 코터를 사용하여 3ml/m²의 양으로 코팅한다. 여기서 필름 온도를 40 $^{\circ}$ C로 유지한다. 다음, 파운테인 코터를 사용한 수세정 및 에어 나이프를 사용한 탈수의 순환을 3번 반복하고, 이후 필름을 70 $^{\circ}$ C로 설정된 건조 존에서 2초간 방치한다.

<1222>

<1223> <알칼리 용액의 포물레이션>

<1224>	칼륨 히드록시드	4.7 질량부
<1225>	물	15.7 질량부

<1226>	이소프로판올	64.8 질량부
<1227>	프로필렌 글리콜	14.9 질량부
<1228>	$C_{16}H_{33}O(CH_2CH_2O)_{10}H$ (계면활성제)	1.0 질량부

<1229> 폭 1340mm 및 두께 88 μ m인 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T4-1) 이 획득된다. 셀룰로오스 아실레이트 필름 (T4-1) 의 광학 특성은 자동 복굴절계 (KOBRA 21ADH, Oji Scientific Instruments 제조) 를 사용하여 측정한다. 590nm에서 측정된 Re 및 Rth 는 각각 60nm 및 190nm 이었다. 광학 이방성층의 지상축은 필름의 종방향에 직교하는 것으로 밝혀졌다. 필름은 제 2 광학 이방성층 (T4-1) 으로 명명된다.

<1230> <제 1 광학 이방성층의 형성>

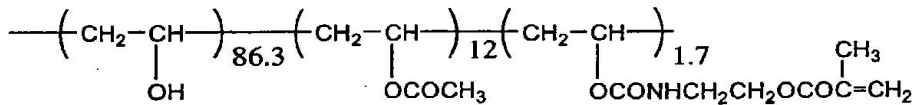
<1231> 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T4-1) 을 비누화한다. 아래 나타낸 포물레이션을 가지는 코팅 유체를 #14 와이어 바를 사용하여 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T4-1) 의 비누화된 표면에 연속 코팅하고, 60 $^{\circ}$ C 온풍으로 60 초 동안 건조하고, 100 $^{\circ}$ C 온풍으로 120초 동안 더 건조하여, 배향층을 형성한다.

<1232> _____

<1233> 배향층의 포물레이션

<1234>	아래에 도시된 개질 폴리비닐 알코올	10 질량부
<1235>	물	371 질량부
<1236>	메탄올	119 질량부
<1237>	글루타르알데히드	0.5 질량부

<1238> 개질 폴리비닐 알코올



<1239>

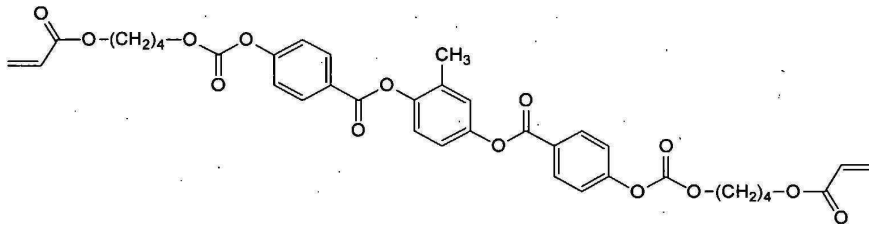
<1240> 봉상 액정 화합물을 포함하고 아래에 나타낸 포물레이션을 가지는 코팅 유체 (S1) 를 상기에서 제조된 배향층의 표면에 와이어 바를 사용하여 연속 코팅한다. 필름의 운송 속도는 20m/min로 설정된다. 용매를 실온에서 80 $^{\circ}$ C까지 연속 가열하는 공정에서 건조시키고, 이후 코팅을 90초 동안 80 $^{\circ}$ C의 건조 존에서 가열하여, 봉상 액정성 분자를 배향한다. 이후 필름을 60 $^{\circ}$ C 로 유지시키고, 액정 분자의 배향을 자외선 조사로 고정시켜, 제 1 광학 이방성층 (B4-1) 을 형성한다. 계속해서, 필름을 55 $^{\circ}$ C에서 2분간 1.5mol/L 수산화 나트륨 용액에 침적시킨 후, 수산화 나트륨이 완전히 제거되도록 물에 침적시킨다. 그 후, 필름을 35 $^{\circ}$ C에서 1분간 5mmol/L 황산 수용액에 침적시킨 다음, 묽은 황산 수용액이 완전히 제거되도록 물에 침적시킨다. 마지막으로, 샘플을 120 $^{\circ}$ C에서 충분히 건조시킨다. 이러한 방법으로, 제 1 광학 이방성층 및 제 2 광학 이방성층이 적층된 광학 보상 필름 (F4-1) 이 제조된다.

<1241> _____

<1242> 봉상 액정 화합물을 포함하는 코팅 유체 (S1) 의 포물레이션

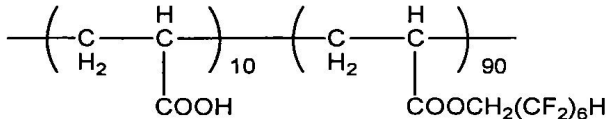
<1243>	아래에 도시된 봉상 액정성 화합물 (B1)	100 질량부
<1244>	광중합 개시제 (Irgacure 907, Ciba Geigy 제조)	3 질량부
<1245>	증감제 (Kayacure DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd. 제조)	1 질량부
<1246>	아래에 도시된 불소 폴리머 (P1)	0.4 질량부
<1247>	아래에 도시된 피리디늄염	1 질량부
<1248>	메틸 에틸 케톤	172 질량부

<1249> 봉상 액정 화합물 (B1)



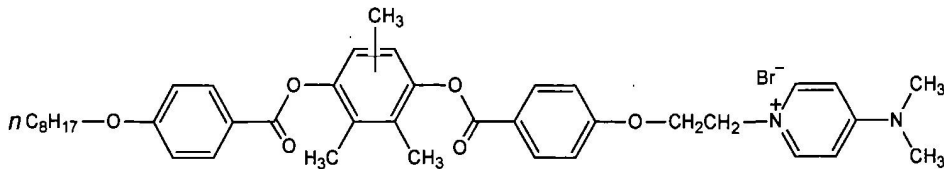
<1250>

<1251> 불소 폴리머 (P1)



<1252>

<1253> 피리디늄염



<1254>

<1255> 이렇게 제조된 광학 보상 필름 (F4-1) 으로부터, 고정된 봉상 액정 화합물을 포함하는 광학 이방성층만을 박리하고, 그 광학 특성을 자동 복굴절계 (KOBRA 21ADH, Oji Scientific Instruments 제조) 를 사용하여 측정한다.

광학 이방성층은 단독으로 590nm에서 측정되는 -260nm의 Rth 값 및 0nm의 Re 값을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 또한, 봉상 액정 분자가 필름 표면에 대해 실질적으로 호메오트로픽하게 배향되는 광학 이방성층이 형성됨이 확인되었다. 제 1 광학 이방성층의 $Re(40)_{450}/Re(40)_{550}$ 값을 표 4-1에 나타낸다.

<1256> [실시예 4-2]

<1257> 제 1 광학 이방성층 (B4-2) 및 또한 제 2 광학 이방성층을 포함하는 광학 보상 필름 (F4-2) 은, 아래 포물레이션을 가지는 코팅 유체 (S2) 를 코팅 유체 (S1) 대신에 사용하는 것을 제외하고, 실시예 4-1과 동일한 방법으로 제조된다. 제 1 광학 이방성층은 단독으로 590nm에서 측정되는 -260nm의 Rth 값 및 0nm의 Re 값을 나타내는 것으로 밝혀졌다.

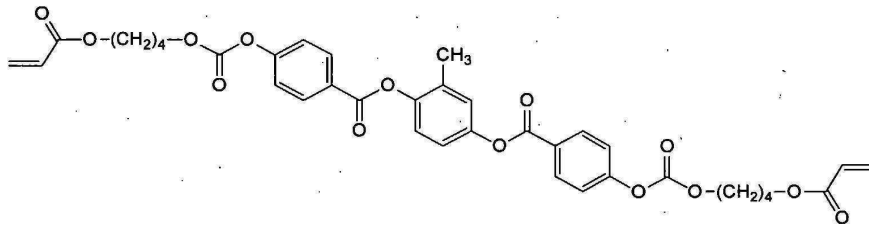
또한, 봉상 액정 분자가 필름 표면에 대해 실질적으로 호메오트로픽하게 배향되는 광학 이방성층이 형성됨이 확인되었다. 제 1 광학 이방성층의 $Re(40)_{450}/Re(40)_{550}$ 값을 표 4-1에 나타낸다.

<1258>

<1259> 봉상 액정 화합물을 포함하는 코팅 유체 (S2) 의 포물레이션

<1260>	아래에 도시된 봉상 액정성 화합물 (B2)	100 질량부
<1261>	광중합 개시제 (Irgacure 907, Ciba Geigy 제조)	3 질량부
<1262>	증감제 (Kayacure DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd. 제조)	1 질량부
<1263>	상기에 도시된 불소 폴리머 (P1)	0.4 질량부
<1264>	아래에 도시된 피리디늄염	1 질량부
<1265>	메틸 에틸 케톤	172 질량부

<1266> 봉상 액정 화합물 (B2)



<1267>

<1268> [기준예 (광학 보상 필름 (F4-H1) 의 제조)]

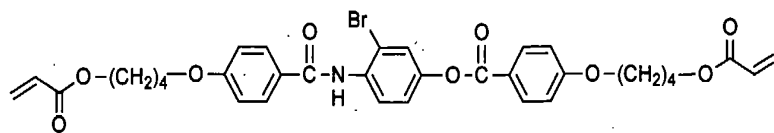
<1269> 제 1 광학 이방성층 (B4-3) 및 또한 제 2 광학 이방성층을 포함하는 광학 보상 필름 (F4-3) 은, 아래 포물레이션을 가지는 코팅 유체 (S3) 를 코팅 유체 (S1) 대신에 사용하는 것을 제외하고, 실시예 4-1과 동일한 방법으로 제조된다. 제 1 광학 이방성층은 단독으로 590nm에서 측정되는 -260nm의 Rth 값 및 0nm의 Re 값을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 또한, 봉상 액정 분자가 필름 표면에 대해 실질적으로 호메오트로픽하게 배향되는 광학 이방성층이 형성됨이 확인되었다. 제 1 광학 이방성층의 $Re(40)_{450}/Re(40)_{550}$ 값을 표 4-1에 나타낸다.

<1270>

<1271> 봉상 액정 화합물을 포함하는 코팅 유체 (S3) 의 포물레이션

<1272> 아래에 도시된 봉상 액정성 화합물 (B3)	100 질량부
<1273> 광중합 개시제 (Irgacure 907, Ciba Geigy 제조)	3 질량부
<1274> 증감제 (Kayacure DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd. 제조)	1 질량부
<1275> 상기에 도시된 불소 폴리머 (P1)	0.4 질량부
<1276> 아래에 도시된 피리디늄염	1 질량부
<1277> 메틸 에틸 케톤	172 질량부

<1278> 봉상 액정성 화합물 (B3)



<1279>

<1280> [실시예 4-3]

<1281> <시클릭 폴리올레핀의 제조>

<1282> 정제 톨루엔 100 질량부 및 메틸 노르보르넨 카보네이트 100 질량부를 반응 탱크에 투입한다. 다음, (모노머 질량에 대한) 에틸 헥사노에이트-Ni 25mmol%, (모노머 질량에 대한) 트리(펜타플루오로페닐)보론 0.225mol% 를 톨루엔에 용해하여 제조된 용액 및 (모노머 질량에 대한) 트리에틸 알루미늄 0.25mol% 를 톨루엔에 용해하여 제조된 용액을 반응 탱크에 투입한다. 그 혼합물을 18시간 동안 실온에서 교반하여 반응시킨다. 반응 종료 이후, 반응 혼합물을 과량의 에탄올에 부어, 에탄올에 폴리머를 침전시킨다. 침전물을 정제하고, 65°C 에서 24시간 동안 진공에서 건조한다. 다음, 폴리머 (J1) 를 획득한다.

<1283> <제 2 광학 이방성층 (C4-1) 의 형성>

<1284> 아래에 나타난 성분을 혼합 탱크에 투입하고, 교반하여 용매에 용해시킨다. 획득된 용액을 평균 구멍 크기가 34μm인 여과 종이 또는 평균 구멍 크기가 10μm인 소결된 금속 필터를 통해서 여과한다.

<1285>

<1286> 시클릭 폴리올레핀 용액 (D1) 의 포물레이션

<1287> 시클릭 폴리올레핀 (J1)	150 질량부
-----------------------	---------

- <1288> 디클로로메탄 414 질량부
- <1289> 메탄올 36 질량부

- <1290> 다음, 시클릭 폴리올레핀 용액을 포함하는 성분을 분산 장비에 투입하여, 매트제 분산액을 제공한다.
- <1291> _____
- <1292> 매트제 분산액 (M1) _____
- <1293> 평균 입자 크기 16nm인 실리카 입자
- <1294> ("AEROSIL R972", Aerosil Co., Ltd. 제조) 2 질량부
- <1295> 디클로로메탄 81 질량부
- <1296> 메탄올 7 질량부
- <1297> 시클릭 폴리올레핀 용액 (D1) 10 질량부 _____
- <1298> 시클릭 폴리올레핀 용액 (D1) 100질량부 및 매트제 분산액 (M1) 1.35 질량부를 혼합한다. 다음, 제막용 도포를 제조한다.
- <1299> 상술된 도프는 밴드 캐스팅 장비를 사용하여 1,400mm 폭으로 캐스팅된다. 잔존 용매 함량이 대략 25질량%로 유지되도록 하여, 필름을 밴드로부터 제거한 다음, 주름을 방지하도록 홀딩하고, 140℃의 열풍을 불면서, 텐터를 사용하여 횡방향 (TD) 으로 10% 연신배율로 연신한다. 이후, 필름을 텐터 반송부에서 롤 반송부로 이송하고, 120 ~ 140℃에서 더 건조하며, 그리고 권취한다. 획득된 필름을 실시예 4-1과 같은 방식으로 비누화 처리한다. 이후, 시클릭 폴리올레핀 필름 (C4-1) 을 획득한다. 필름은 590nm에서 측정되는 210nm의 Rth 및 70nm의 Re 를 가지는 것으로 밝혀졌다.
- <1300> 배향층은 시클릭 폴리올레핀 필름 (C4-1) 의 비누화 표면 상에 제조되고; 계속해서 코팅 유체 (S1) 로 형성된 제 1 광학 이방성층 (B4-1) 이 실시예 4-1과 동일한 방식으로 제조된다. 따라서, 적층된 제 1 광학 이방성층 및 제 2 광학 이방성층을 포함하는 광학 보상 필름 (F4-3) 이 제조된다.
- <1301> [실시예 4-4]
- <1302> <편광판의 제조>
- <1303> 요오드 수용액에서 연속적으로 염색된 80 μ m 두께의 물형 폴리비닐 알코올 필름을 종방향 (MD) 으로 5배 연신하고, 건조하여 긴 웹의 편광 필름을 획득한다. 편광 필름은 연속해서 폴리비닐 알코올계 접착제를 사용하여, 그 일 표면 상에서는 제 1 광학 보상층이 형성되어 있지 않은 상기에서 제조된 광학 보상 필름 (F4-1), (F4-2), (F4-3) 및 (F4-H1) 의 표면 (또는, 제 2 광학 이방성층으로 사용되는 시클릭 폴리올레핀 필름 또는 셀룰로오스 아세테이트 필름의 배면) 과 본딩되고, 그 다른 표면 상에서는 비누화 표면을 가지는 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 (Fujitack TD80UL, FUJIFILM Corporation 제조) 과 본딩되어, 긴 웹의 각 편광판 (P4-1), (P4-2), (P4-3) 및 (P4-H1) 을 제작한다. 각 편광판에서, 편광 필름의 흡수축은 제 2 광학 이방성층의 지상축과 직교하는 것으로 밝혀졌다.
- <1304> [실시예 4-5]
- <1305> <셀룰로오스 아세테이트 필름 (T0) 의 제조>
- <1306> (셀룰로오스 아세테이트 용액의 제조)
- <1307> 아래의 성분을 혼합 탱크에 투입하고, 교반하여 용매에 용해시켜, 셀룰로오스 아세테이트 용액 "A" 를 제조한다.
- <1308> _____
- <1309> 셀룰로오스 아세테이트 용액 "A"의 포물레이션 _____
- <1310> 아세틸 치환도 2.94인 셀룰로오스 아세테이트 100.0 질량부
- <1311> 메틸렌 클로라이드 (제 1 용매) 402.0 질량부

<1312> 메탄올 (제 2 용매) 60.0 질량부

<1313> (매트제 용액의 제조)

<1314> 평균 입자 크기 16nm인 실리카 입자 (AEROSIL R972, Nippon Aerosil Co., LTD. 제조) 20 질량부 및 메탄올 80 질량부를 30분 동안 교반하에서 완전히 혼합하여, 실리카 입자 분산액을 제조한다. 이후 분산액을 아래에 도시된 조성물과 함께 분산 장비에 투입하고, 각 성분이 용해되도록 30분 이상 더 교반하여, 매트제 용액을 제조한다.

<1315> _____

<1316> 매트제 용액의 포물레이션

<1317> 평균 입자 크기 16nm인 실리카 입자의 분산액 10.0 질량부

<1318> 메틸렌 클로라이드 (제 1 용매) 76.3 질량부

<1319> 메탄올 (제 2 용매) 3.4 질량부

<1320> 셀룰로오스 아세테이트 용액 "A" 10.3 질량부

<1321> (첨가제 용액의 제조)

<1322> 아래에 도시된 조성물을 혼합 탱크에 투입하고, 각 성분이 용해되도록 가열하면서 교반하여 셀룰로오스 아세테이트 용액을 제조한다.

<1323> _____

<1324> 첨가제 용액의 포물레이션

<1325> 아래에 도시된 광학 이방성 저감제 49.3 질량부

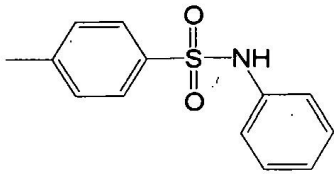
<1326> 파장 분산 조절제 4.9 질량부

<1327> 메틸렌 클로라이드 (제 1 용매) 58.4 질량부

<1328> 메탄올 (제 2 용매) 8.7 질량부

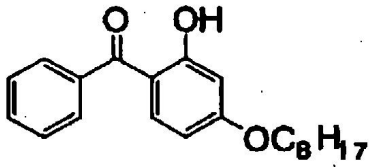
<1329> 셀룰로오스 아세테이트 용액 "A" 12.8 질량부

<1330> 광학 이방성 저감제



<1331> _____

<1332> 파장 분산 조절제



<1333> _____

<1334> (셀룰로오스 아세테이트 필름의 제조)

<1335> 각각 미리 여과된, 상술한 셀룰로오스 아세테이트 용액 "A" 94.6 질량부, 매트제 용액 1.3 질량부, 및 첨가제 용액 4.1 질량부를 혼합하고, 그 혼합물을 밴드 캐스팅 장비를 사용하여 캐스팅한다. 이 조성물에서, 셀룰로오스 아세테이트에 대한 광학 이방성 저감제 및 파장 분산 조절제의 질량비는 각각 12% 및 1.2%이다. 잔존 용매 함량을 30%로 유지하면서 필름을 밴드로부터 제거하고, 140℃에서 40분간 건조하여, 80μm 두께의 긴 웹의 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T0) 을 제조한다. 획득된 필름은 면내 리타레이션 (Re) 이 1nm이고 (지상

측은 종방향에 수직함), 두께 방향 리타레이션 (Rth) 이 -1nm인 것으로 밝혀졌다.

<1336> <편광판 (P4-0) 의 제조>

<1337> 요오드 수용액에서 연속적으로 염색된 80 μ m 두께의 롤형 폴리비닐 알코올 필름을 종방향 (MD) 으로 5배 연신하고, 건조하여 긴 웹의 편광 필름을 획득한다. 편광 필름은 연속해서 폴리비닐 알코올계 접착제를 사용하여, 그 일 표면 상에서는 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T0) 의 비누화된 표면과 본딩되고, 그 다른 표면 상에서는 비누화된 표면을 가지는 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 (Fujitack TD80UL, FUJIFILM Corporation 제조) 과 본딩되어, 긴 웹의 편광판 (P4-0) 각각을 제조한다.

<1338> <편광판 (P4-4) 의 제조>

<1339> 광학 보상 필름 (F4-3) 은 실시예 4-3과 동일한 방식으로 제조된다. 편광판 (P4-0) 은 연속해서 등방성 아크릴 접착제를 사용하여, 그 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T0) 측 표면 상에서는 제 1 광학 이방성층이 상부에 형성되어 있지 않은 광학 보상 필름 (F4-3) 의 표면 (또는 제 2 광학 이방성층으로 사용되는 시클릭 폴리올레핀 필름의 배면) 과 본딩되어, 긴 웹의 편광판 (P4-4) 을 제조한다. 편광판에서, 편광 필름의 흡수축은 제 2 광학 이방성층의 지상축과 직각인 것으로 밝혀졌다.

<1340> [실시예 4-6]

<1341> <제 1 광학 이방성층의 형성>

<1342> 길이가 긴 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 (두께 100 μ m) 을 임시 지지체로 제조하고, 그 필름 위에 코팅 유체 (S1) 로 형성된 제 1 광학 이방성층 및 배향층을 실시예 4-1과 동일한 방식으로 제조한다.

<1343> <편광판 (P4-5) 의 제조>

<1344> 긴 웹의 편광 필름을 실시예 4-4 에서와 마찬가지로 제조한다. 편광 필름은 연속해서 폴리비닐 알코올계 접착제를 사용하여, 그 일 표면 상에서는 실시예 4-3과 동일한 방식으로 제조되는 시클릭 폴리올레핀 필름 (C4-1) 의 표면과 본딩되고, 그 다른 표면 상에서는 비누화 표면을 가지는 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 (Fujitack TD80UL, FUJIFILM Corporation 제조) 과 본딩되어, 긴 웹의 편광판을 제작한다. 획득된 편광판은 연속해서 등방성 아크릴계 접착제를 사용하여, 그 시클릭 폴리올레핀 필름 (C4-1) 측 표면 상에서는, PET 필름 (임시 지지체) 상에 형성된 제 1 광학 이방성층의 표면과 본딩되고, 계속해서 PET 필름을 편광판으로부터 제거한다. 이로써, 편광 필름, 제 2 광학 이방성층 및 제 1 광학 이방성층을 이 순서대로 적층하여 포함한 긴 웹의 편광판 (P4-5) 이 제조된다. 편광판에서, 편광 필름의 흡수축 및 제 2 광학 이방성층의 지상축 사이의 각도는 90도이다.

<1345> [실시예 4-7]

<1346> <제 2 광학 이방성층 (C4-2) 의 제조>

<1347> 시클릭 폴리올레핀을 포함하는 도프를 실시예 4-3에서와 같은 방법으로 제조한다. 상술된 도프는 밴드 캐스팅 장비를 사용하여 1,400mm 폭으로 캐스팅한다. 잔존 용매 함량이 대략 25질량%로 유지되도록 하여, 필름을 밴드로부터 제거한 다음, 주름을 방지하도록 홀딩하고, 140 $^{\circ}$ C의 열풍을 불면서, 텐터를 사용하여 횡방향 (TD) 으로 5% 연신배율로 연신한다. 이후, 필름을 텐터 반송부에서 롤 반송부로 이송하고, 120 ~ 140 $^{\circ}$ C에서 건조하면서 공급 방향으로 길이축으로 더 연신하며, 그리고 권취한다. 획득된 필름은, 실시예 4-1에서와 같은 방식으로 알칼리 용액을 필름 표면에 도포하여 비누화 처리한다.

<1348> 획득된 시클릭 폴리올레핀 필름은 590nm에서 측정되는 210nm의 Rth 값 및 70nm의 Re 값을 가지는 것으로 밝혀졌다. 또한, 필름의 지상축의 평균 방향이 필름의 길이 방향과 실질적으로 평행하다는 것이 확인되었다. 이로써, 이 필름을 제 2 광학 이방성층 (C4-2) 로 사용한다.

<1349> <제 1 광학 이방성층의 형성>

<1350> 코팅 유체 (S1) 로 형성된 제 1 광학 이방성층은 실시예 4-1과 동일한 방식으로 길이가 긴 시클릭 폴리올레핀 필름 (C4-2) 의 비누화 표면 상에 제조된다. 제 1 광학 이방성층을 가지는 필름은, 실시예 4-1과 동일한 방식으로 나트륨 수산화 용액에 침적시켜 비누화 처리한다. 다음, 제 1 광학 이방성층 및 제 2 광학 이방성층을 포함하는 광학 보상 필름 (F4-4) 이 획득된다.

<1351> [기준예 4-2 (광학 보상 필름 (F4-H2) 의 제조)]

- <1352> 제 1 광학 이방성층 및 또한 제 2 광학 이방성층을 포함하는 광학 보상 필름 (F4-H2) 은, 코팅 유체 (S1) 대신에 코팅 유체 (S3) 를 사용하는 것을 제외하고, 실시예 4-1과 동일한 방법으로 제조된다. 제 1 광학 이방성층은 590nm에서 측정되는 -260nm의 Rth 값 및 0nm의 Re 값을 가지는 것으로 밝혀졌다. 또한, 보상 액정 분자가 필름 표면에 대해 실질적으로 호메오토ropic하게 배향되는 광학 이방성층이 형성됨이 확인되었다.
- <1353> [실시예 4-8]
- <1354> <편광판의 제조>
- <1355> 긴 웹의 편광 필름을 실시예 4-4 에서와 동일한 방식으로 제조한다. 편광 필름은 연속해서, 그 일 표면 상에서는 광학 보상 필름 (F4-4) 의 제 1 광학 이방성층의 표면과 본딩되고, 그 다른 표면 상에서는 비누화 표면을 가지는 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 (Fujitack TD80UL, FUJIFILM Corporation 제조) 과 본딩되어, 긴 웹의 편광판 (P4-6) 을 제조한다. 편광 필름 및 광학 보상 필름 (F4-4) 사이의 접착성은 등방성 아크릴계 접착제를 사용하여 수행되고, 편광 필름 및 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 사이의 접착성은 폴리비닐 알코올 접착제를 사용하여 수행된다.
- <1356> 편광판 (P4-5) 은, 광학 보상 필름 (F4-H2) 을 광학 보상 필름 (P4-6) 대신에 사용하는 것을 제외하고, 편광판 (P4-6) 과 동일한 방식으로 제조된다.
- <1357> 편광판에서, 편광 필름의 흡수축 및 제 2 광학 이방성층의 지상축 사이의 각도는 0도이다.
- <1358> [실시예 4-9]
- <1359> 긴 웹의 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T0) 을 실시예 4-5 에서와 동일한 방식으로 제조한다. 실시예 4-1과 동일한 방식으로, 비누화 처리 및 배향층 형성을 수행하고, 코팅 유체 (S1) 로 형성되는 제 1 광학 이방성층을 배향층 상에 형성한다. 다음, 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T0) 의 실질적으로 등방성인 기관, 및 그 위의 제 1 광학 이방성층을 포함하는, 광학 보상 필름 (F4-5) 이 획득된다.
- <1360> <제 2 광학 이방성층의 형성>
- <1361> 제 2 광학 이방성층으로 사용되는 긴 웹의 시클릭 폴리올레핀 필름 (C4-2) 을 실시예 4-7에서와 동일한 방식으로 제조한다.
- <1362> <편광판 (P4-7) 의 제조>
- <1363> 긴 웹의 편광 필름을 실시예 4-4와 동일한 방식으로 제조한다. 편광 필름은 연속해서 폴리비닐 알코올계 접착제를 사용하여, 그 일 표면 상에서는 광학 보상 필름 (F4-5) 의 제 1 광학 이방성층을 상부에 가지는 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T0) 의 배면과 본딩되고, 그 다른 표면 상에서는 비누화 표면을 가지는 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 (Fujitack TD80UL, FUJIFILM Corporation 제조) 과 본딩된다. 시클릭 폴리올레핀 필름 (C4-2) 은 등방성 아크릴계 접착제를 사용하여 광학 보상 필름 (F4-5) 의 제 1 광학 이방성층의 표면과 본딩된다. 다음, 편광 필름, 제 2 광학 이방성층, 제 1 광학 이방성층이 이 순서대로 적층된 긴 웹의 편광판 (P4-7) 이 제조된다. 편광판에서, 편광 필름의 흡수축 및 제 2 광학 이방성층의 지상축 사이의 각도는 0도이다.
- <1364> [실시예 4-10]
- <1365> <시클릭 폴리올레핀 필름 (C4-3) 의 제조>
- <1366> 아래에 나타낸 조성물을 혼합 탱크에 투입하고, 각 성분이 용해되도록 가열하면서 교반하며, 평균 구멍 크기가 34 μ m인 여과 종이 또는 평균 구멍 크기가 10 μ m인 소결된 금속 필터를 통해서 여과한다.
- <1367> _____
- <1368> 시클릭 폴리올레핀 용액 (D3)
- <1369> 시클릭 폴리올레핀: TOPAS5013 100 질량부
- <1370> 파라핀 왁스 135 (Nippon Seiro Co., Ltd.) 15 질량부
- <1371> 시클로hex산 380 질량부
- <1372> 디클로로메탄 70 질량부
- <1373> 다음, 상술된 방법으로 제조된 시클릭 폴리올레핀 용액을 포함하는 아래에 나타낸 조성물을 분산 장비에 투입하

여, 입자 분산액을 제조한다.

<1374>

미립자 분산액 (M3)

<1376>

1차 평균 입자 크기가 16nm인 실리카 입자

<1377>

(Aerosil R972, Nippon Aerosil Co., Ltd. 제조) 2 질량부

<1378>

시클로hex산 73 질량부

<1379>

디클로로메탄 10 질량부

<1380>

시클릭 폴리올레핀 용액 (D3) 10 질량부

<1381>

상술된 시클릭 폴리올레핀 용액 (D3) 100질량부 및 미립자 매트제 분산액 (M3) 1.35 질량부를 혼합하여 제막 도프를 제조한다. 상술된 도프는 밴드 캐스팅 장비를 사용하여 캐스팅한다. 잔존 용매 함량을 대략 35 질량%로 유지하면서, 필름을 밴드로부터 제거한 다음, 주름을 방지하도록 홀딩하고, 120 ~ 140°C에서 건조하고, 그리고 권취한다. 590nm에서 측정된 Re 및 Rth는 각각 0.5nm 및 1nm 이다. 이 방법으로, 시클릭 폴리올레핀 필름 (C4-3) 을 제조한다.

<1382>

<편광판 (P4-8) 의 제조>

<1383>

긴 웹의 편광 필름을 실시예 4-4와 동일한 방식으로 제조한다. 편광 필름은 연속해서, 그 일 표면 상에서는 획득된 시클릭 폴리올레핀 필름 (C4-3) 과 본딩되고, 그 다른 표면 상에서는 비누화 표면을 가지는 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 (Fujitack TD80UL, FUJIFILM Corporation 제조) 과 본딩된다. 편광 필름 및 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 사이의 접착성은 폴리비닐 알코올 접착제를 사용하여 수행되고; 편광 필름 및 광학 보상 필름 (F4-4) 사이의 접착성은 등방성 알크릴계 접착제를 사용하여 수행되며; 그리고 편광 필름 및 시클릭 폴리올레핀 필름 (C4-3) 사이의 접착성은 다음과 같이 수행된다.

<1384>

폴리에스테르계 우레탄 ("TAKELAC XW-74-C154", Mitsui Takeda Chemicals Inc. 제조) 10질량부 및 이소시아네이트계 가교제 ("TAKENATE WD-725", Mitsui Takeda Chemicals Inc. 제조) 1질량부를 물에 용해하여, 고형분을 20%로 조절된 용액을 형성한다. 편광 필름은 획득된 용액을 접착제로 사용하여, 그 표면 상에서 시클릭 폴리올레핀 필름 (C4-3) 과 연속적으로 본딩되고, 40°C 오븐에서 경화되며, 72시간 동안 건조되어 편광판을 형성한다.

<1385>

<편광판 (P4-9) 의 제조>

<1386>

획득된 편광판 (P4-8) 은 등방성 접착제를 사용하여, 시클릭 폴리올레핀 필름 (C4-3) 상에서, 광학 보상 필름 (F4-4) 의 제 1 광학 이방성층의 표면과 본딩된다. 다음, 편광 필름, 제 2 광학 이방성층, 제 1 광학 이방성층을 이 순서대로 적층한 편광판 (P4-9) 을 제조한다. 편광판에서, 편광 필름의 흡수축 및 제 2 광학 이방성층의 지상축 사이의 각도는 0도이다.

<1387>

[실시예 4-11]

<1388>

<액정셀 (L4-11) 의 제조>

<1389>

액정 TV 세트 TH-32LX500 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. 제조) 으로부터 액정셀을 취하여, 관측 자측 및 백라이트측에 본딩된 편광판 및 광학 필름을 제거한다. 액정셀은, 전압 무인가시 암상태에서 액정 분자가 유리 기관 사이에서 실질적으로 면내 배향되고, 스크린에 대해서 수평 방향으로 지상축을 가지는 것으로 밝혀졌다.

<1390>

상술된 면내 배향 셀의 상부 및 하부 유리 기관 상에, 상기에서 제작된 편광판 (P4-1) 및 (P4-0) 을 접착제를 사용하여 본딩한다. 이 경우, (P4-1) 을 백라이트측의 편광판에 배치하고, (P4-0) 을 관측자측에 배치하며, 편광판 (P4-1) 에 포함된 제 1 광학 이방성층이 백라이트측의 유리 기관에 접촉되도록, 그리고 편광판 (P4-0) 에 포함된 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T0) 이 관측자측의 유리 기관에 접촉되도록 본딩한다. 본딩은, 편광판 (P4-1) 의 흡수축이 액정셀의 지상축에 수직하고, 편광판 (P4-1) 및 편광판 (P4-0) 의 흡수축이 서로 수직하도록 수행된다. 상술되는 바와 같이 편광판에 본딩된 액정셀을 다시 액정 TV 세트 TH-32LX500 에 조립한다. 액정 디스플레이 장치 (L4-11) 를 이러한 방법으로 제작한다.

- <1391> [실시예 4-12]
- <1392> <액정 디스플레이 (L4-21) 의 제조>
- <1393> 실시예 4-11에서와 마찬가지로 면내 배향셀을 획득한다. 상술된 면내 배향셀의 상부 및 하부 유리 기관 상에 상기에서 제작된 편광판 (P4-1) 및 (P4-0) 을 접촉제를 사용하여 본딩한다. 이 경우, (P4-0) 을 백라이트층의 편광판에 배치하고, (P4-1) 을 관측자측에 배치하며, 편광판 (P4-1) 에 포함된 제 1 광학 이방성층이 관측자측의 유리 기관에 접촉되도록, 그리고 편광판 (P4-0) 에 포함된 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T0) 이 백라이트층의 유리 기관에 접촉되도록 본딩한다. 본딩은, 편광판 (P4-1) 의 흡수축이 액정셀의 지상축에 평행하고, 편광판 (P4-0) 및 편광판 (P4-1) 의 흡수축이 서로 수직하도록 수행된다. 상술되는 바와 같이 편광판에 본딩된 액정셀을 다시 액정 TV 세트 TH-32LX500 에 조립한다. 액정 디스플레이 장치 (L4-21) 를 이러한 방법으로 제작한다.
- <1394> [실시예 4-13]
- <1395> 액정 디스플레이 장치 (L4-12), (L4-13), (L4-14), (L4-15), (L4-16), (L4-17), (L4-19), (L4-H11) 및 (L4-H12) 는, 편광판 (P4-2), (P4-3), (P4-4), (P4-5), (P4-6), (P4-7), (P4-9), (P4-H1) 및 (P4-H2) 를 편광판 (P4-1) 대신에 각각 사용하는 것을 제외하고, LCD (4-11) 과 동일한 방식으로 제조한다.
- <1396> 각 LCD (L4-12) ~ (L4-15) 및 (L4-H11) 에서, 액정셀, 제 1 광학 이방성층, 제 2 광학 이방성층 및 편광 필름이 이 순서대로 적층되고; 암 상태에서 제 2 광학 이방성층의 지상축과 액정분자 장축의 평균 방향은 실질적으로 서로 평행한다.
- <1397> 각 LCD (L4-16) ~ (L4-17), (L4-19) 및 (L4-H12) 에서, 액정셀, 제 2 광학 이방성층, 제 1 광학 이방성층 및 편광 필름을 이 순서대로 적층하고, 암 상태에서 제 2 광학 이방성층의 지상축과 액정분자 장축의 평균 방향은 실질적으로 서로 수직한다.
- <1398> [실시예 4-14]
- <1399> 액정 디스플레이 장치 (L4-22), (L4-23), (L4-24), (L4-25), (L4-26), (L4-27), (L4-29), (L4-H21) 및 (L4-H22) 는, 편광판 (P4-2), (P4-3), (P4-4), (P4-5), (P4-6), (P4-7), (P4-9), (P4-H1) 및 (P4-H2)을 편광판 (P4-1) 대신에 각각 사용하는 것을 제외하고, LCD (4-11) 과 동일한 방식으로 제조된다.
- <1400> 각 LCD (L4-22) ~ (L4-25) 및 (L4-H21) 에 있어서, 액정셀, 제 1 광학 이방성층, 제 2 광학 이방성층 및 편광 필름을 이 순서대로 배치하고, 암 상태에서 제 2 광학 이방성층의 지상축 및 액정분자 장축의 평균 방향은 실질적으로 서로 평행함에 유의한다.
- <1401> 각 LCD (L4-26), (L4-27), (L4-29) 및 (L4-H22) 에서, 액정셀, 제 2 광학 이방성층, 제 1 광학 이방성층 및 편광 필름을 이 순서대로 배치하고, 암 상태에서 제 2 광학 이방성층의 지상축과 액정분자 장축의 평균 방향은 실질적으로 서로 수직임에 유의한다.
- <1402> 상기에서 제조된 LCD의 암상태에서의 시야각 특성을 각각 평가한다. 결과는 표 4-2에 나타낸다.

<1403> [표 4-1]

제 1 광학 이방성층		
편광판	봉상 LC 화합물	$Re(40)_{450}/Re(40)_{550}$
P4-1	B4-1	1.02
P4-2	B4-2	1.04
P4-3	B4-1	1.02
P4-4	B4-1	1.02
P4-5	B4-1	1.02
P4-6	B4-1	1.02
P4-7	B4-1	1.02
P4-9	B4-1	1.02
P4-H1	B4-3	1.09
P4-H2	B4-3	1.09

<1404>

<1405> [표 4-2]

LCD	제 1 0A 층 ^{*1}	제 2 0A 층 ^{*2}	경사각에서의 착색 ^{*3}
L4-11	B4-1	T4-1	◎
L4-12	B4-2	T4-1	○
L4-13	B4-1	C4-1	◎
L4-14	B4-1	C4-1	◎
L4-15	B4-1	C4-1	◎
L4-16	B4-1	C4-2	◎
L4-17	B4-1	C4-2	◎
L4-19	B4-1	C4-2	◎
L4-21	B4-1	T4-1	◎
L4-22	B4-2	T4-1	○
L4-23	B4-1	C4-1	◎
L4-24	B4-1	C4-1	◎
L4-25	B4-1	C4-1	◎
L4-26	B4-1	C4-2	◎
L4-27	B4-1	C4-2	◎
L4-29	B4-1	C4-2	◎
L4-H11	B4-3	T4-1	×
L4-H12	B4-3	C4-2	×
L4-H21	B4-3	T4-1	×
L4-H22	B4-3	C4-2	×

<1406>

<1407> *1 제 1 광학 이방성층

<1408> *2 제 2 광학 이방성층

<1409> *3 암상태에 있어서 법선 방향에 대해 60도 및 수평 방향에 대해 45도 시야각에서 관측된 착색; 부호 "◎"는 어떠한 착색도 전혀 관측되지 않음을 의미하고, 부호 "○"는 어떠한 착색도 관측되지 않음을 의미하며, 부호 "×"는 착색이 관측됨을 의미한다.

<1410> **관련 출원의 상호 참조**

<1411> 이 출원은 2005년 12월 2일에 출원된 일본 특허 출원 제 2005-348975호, 2005년 12월 20일에 출원된 일본 특허

출원 제 2005-366291호, 2005년 12월 27일에 출원된 일본 특허 출원 제 2005-376503호, 및 2006년 1월 30일에 출원된 일본 특허 출원 제 2006-021147호의 우선권 이익을 35 USC 119 하에서 주장한다.

专利名称(译)	光学补偿膜，偏振片和液晶显示器件		
公开(公告)号	KR1020080086480A	公开(公告)日	2008-09-25
申请号	KR1020087016124	申请日	2006-11-30
[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	FUKUDA KENICHI 후쿠다겐이치 TAKAHASHI YUTA 다카하시유타 KAWANISHI HIROYUKI 가와니시히로유키		
发明人	후쿠다겐이치 다카하시유타 가와니시히로유키		
IPC分类号	G02F1/13363 B32B3/20		
CPC分类号	B32B5/145 B32B23/08 B32B2307/40 B32B2307/706 B32B2307/516 B32B23/20 B32B2551/00 G02F2001/133531 B32B2457/202 B32B7/02 B32B2307/518 B32B5/142 G02F1/133634 B32B27/325 B32B2307/42 B32B5/14 G02B5/3033 Y10T428/1041		
代理人(译)	韩国专利公司		
优先权	2005348975 2005-12-02 JP 2005366291 2005-12-20 JP 2005376503 2005-12-27 JP 2006021147 2006-01-30 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

其中至少第一光学各向异性层和第一光学各向异性层具有0至10nm的面内延迟和-400至-80nm的第二光学各向异性层，第一光学各向异性层和第二光学各向异性层中的至少一个具有100至300nm的面内延迟和第二光学各向异性层，随着厚度方向的延迟，厚度方向延迟，聚合物薄膜。

