



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0077361
(43) 공개일자 2008년08월22일

(51) Int. Cl.

G02F 1/1335 (2006.01) G02F 1/13363 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7013454

(22) 출원일자 2008년06월04일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년06월04일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/323686

국제출원일자 2006년11월28일

(87) 국제공개번호 WO 2007/066538

국제공개일자 2007년06월14일

(30) 우선권주장

JP-P-2005-00354828 2005년12월08일 일본(JP)

(71) 출원인

코니카 미놀타 옵토 인코포레이티드

일본 도쿄 하치오지시 이시카와마치 2970 (우편번호: 192-8505)

(72) 발명자

이나가끼, 신지

일본 1928505 도쿄 하치오지시 이시카와마치 2970
코니카 미놀타옵토 인코포레이티드 내

사이토, 고이찌

일본 1928505 도쿄 하치오지시 이시카와마치 2970
코니카 미놀타옵토 인코포레이티드 내

다카기, 다카히로

일본 1928505 도쿄 하치오지시 이시카와마치 2970
코니카 미놀타옵토 인코포레이티드 내

(74) 대리인

이석재, 장수길

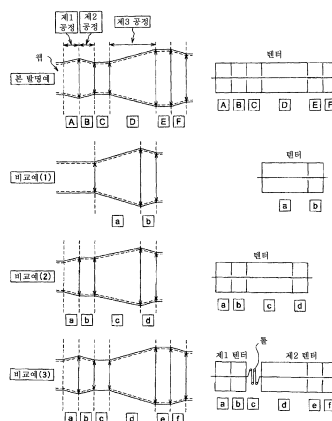
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 위상차 필름, 위상차 필름의 제조 방법, 편광판 및 액정표시 장치

(57) 요약

본 발명은 연속적으로 반송된 필름을 텐터 연신 방법에 의해서 연신시키는 위상차 필름의 제조 방법이며, 적어도 필름 폭 방향 양단부를 파지구로 파지한 후, 상기 파지구의 간격을 넓혀 필름을 가로 방향으로 연신시키는 제1 공정, 필름 폭 방향 양단부를 파지구로 파지한 채로 파지구의 간격을 가로 방향으로 좁히는 제2 공정, 및 필름 폭 방향 양단부를 파지구로 파지한 채로 상기 파지구의 간격을 다시 넓혀 필름을 가로 방향으로 연신시키는 제3 공정을 거치는 것을 특징으로 하는 위상차 필름의 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

연속적으로 반송된 필름을 텐터 연신 방법에 의해서 연신시키는 위상차 필름의 제조 방법이며, 적어도 필름 폭 방향 양단부를 파지구로 파지한 후, 상기 파지구의 간격을 넓혀 필름을 가로 방향으로 연신시키는 제1 공정, 필름 폭 방향 양단부를 파지구로 파지한 채로 파지구의 간격을 가로 방향으로 좁히는 제2 공정, 및 필름 폭 방향 양단부를 파지구로 파지한 채로 상기 파지구의 간격을 다시 넓혀 필름을 가로 방향으로 연신시키는 제3 공정을 거치는 것을 특징으로 하는 위상차 필름의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 공정의 연신이 필름의 항복점을 넘지 않는 것을 특징으로 하는 위상차 필름의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1 공정에서의 연신 배율이 1.01 내지 1.10배, 상기 제2 공정에서의 연신 배율이 상기 제1 공정에서 연신된 필름 폭에 대하여 0.90 내지 0.99배, 상기 제3 공정에서의 연신 배율이 상기 제2 공정 종료 후의 필름 폭에 대하여 1.05 내지 2.0배이고, 제3 공정 종료 후, 필름 폭 방향 양단부를 파지구로 파지한 채로 상기 파지구의 간격을 좁히는 것을 특징으로 하는 위상차 필름의 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 위상차 필름이 셀룰로오스에스테르 필름인 것을 특징으로 하는 위상차 필름의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 셀룰로오스에스테르 필름의 막 두께가 20 내지 60 μm 인 것을 특징으로 하는 위상차 필름의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 위상차 필름의 제조 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 위상차 필름.

청구항 7

제6항에 기재된 위상차 필름을 편광자의 적어도 한쪽면에 접합시킨 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 8

제7항에 기재된 편광판을 이용한 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

명세서

기술 분야

<1> 본 발명은 위상차 필름, 위상차 필름의 제조 방법, 편광판 및 액정 표시 장치에 관한 것이며, 편광판의 광 누설이나 고온 고습 조건하에서의 치수 안정성을 개선시키고, 액정 표시 장치의 정면 콘트라스트를 향상시킨 위상차 필름, 위상차 필름의 제조 방법, 편광판 및 액정 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 액정 표시 장치는 저전압, 저소비 전력으로 IC 회로에 직접 결합이 가능하고, 특히 박형화가 가능하기 때문에 액정 TV 또는 퍼스널 컴퓨터 등의 표시 장치로서 널리 채용되었다. 이 액정 표시 장치는 기본적인 구성으로서, 예를 들면 액정 셀의 양측에 편광판을 설치한 것이다.

<3> 이와 같은 액정 표시 장치에 있어서는, 콘트라스트 등의 관점에서 종래 트위스트각이 90도인 트위스티드 네마틱

(TN)을 이용한 액정 표시 장치, 트위스트각이 160도 이상인 수퍼 트위스티드 네마틱(STN)을 이용한 액정 표시 장치가 개발되어 왔지만, 최근에는, 예를 들면 일본 특허 공개 (평)2-176625호에 개시되어 있는 수직 배향 (Vertical Alignment, 약칭 VA, 이후 VA라 표시하는 경우가 있음)형 액정 표시 장치가 개발되었다. VA형 액정 표시 장치는 소위 수직 배향 모드의 액정 셀을 이용하고, 흑이 확실하게 흑으로서 표시되어 콘트라스트가 높고, TN 또는 STN형의 것에 비해 시야각이 비교적 넓다는 특징을 가지고 있다.

- <4> 그러나, 대형 TV와 같이 액정 화면이 커짐에 따라서 더욱 시야각을 넓히고자 하는 요망이 높아졌고, 시야각 확대를 위해서 위상차 필름이 사용되어 왔다. 따라서 상기 액정 화면의 확대에 의해 위상차 필름도 점점 더 광범화되고 있다.
- <5> 이러한 목적에서 종래부터 고분자 필름의 적용이 검토되어 왔지만, 통상의 TAC 필름은 두께 방향으로 일정 위상차값(Rt)을 갖지만 면 내 방향으로는 매우 작은 위상차값(Ro)밖에 발현되지 않아, 예를 들면 상술한 VA형 LCD의 시야각을 개선하는 목적으로 반드시 적절하지는 않았다.
- <6> 이러한 점을 극복하기 위해서 셀룰로오스에스테르 필름을 제막시에 폭 방향으로 연신시킴으로써, 폭 방향으로 지상축을 갖는 위상차 필름겸 편광판 보호 필름이 되는 위상차값의 균일성이 우수한 필름이 알려져 있다.
- <7> 그러나, 대형 액정 표시 장치에서는, 사용된 위상차 필름에 있어서 필름면 내 지상축의 변이가 콘트라스트의 현저한 저하를 야기하는 것으로 알려져 있고, 표시 성능을 확보하기 위해서 지상축의 변이에서 착안한 기술이 개시되어 있다(예를 들면, 특허 문헌 1, 2 참조).
- <8> 또한, 위상차 필름의 지상축의 변이를 억제하기 위한 구체적인 방법으로서, 연신시의 온도에 의해 필름을 부드럽게 하여 연신 불균일을 없애는 방법이 개시되어 있다(예를 들면, 특허 문헌 3 참조).
- <9> 또한, 텐터 연신 방법으로서 웹을 제1 텐터 장치에서 연신시키고, 이어서 웹 폭을 일정하게 유지하고, 또한 제2 텐터 장치에서 폭 방향으로 연신시키는 기술이 개시되어 있다(예를 들면, 특허 문헌 4 참조).
- <10> 또한, 텐터 연신 방법으로서, 일정한 클립 간격 하에 필름을 예열하는 제1 공정, 클립 간격을 서서히 넓혀 필름을 가로 방향으로 연신시키는 제2 공정, 및 클립 간격을 더욱 서서히 넓혀 필름을 가로 방향으로 연신시키는 제3 공정을 거쳐 연신 필름을 제조하는 방법에 의해, 필름에 보잉의 발생이 없고, 가로 방향으로 균일한 물성을 가지며 두께 불균일과 리타데이션 불균일이 적은 열가소성 노르보르넨계 수지를 포함하는 연신 필름을 얻는 것이 개시되어 있다(예를 들면, 특허 문헌 5 참조).
- <11> 그러나, 어느 것도 최근 요구가 높은 대형 디스플레이용 위상차 필름으로서, 콘트라스트, 내습열에 의한 치수 안정성, 광 누설 등에 과제가 있고, 그에 대한 개선이 요구되는 것이 현실이다.
- <12> 특허 문헌 1: 일본 특허 공개 (평)11-160536호 공보
- <13> 특허 문헌 2: 일본 특허 공개 제2002-22943호 공보
- <14> 특허 문헌 3: 일본 특허 공개 제2001-215332호 공보
- <15> 특허 문헌 4: 일본 특허 공개 제2002-311245호 공보
- <16> 특허 문헌 5: 일본 특허 공개 제2005-254812호 공보

발명의 상세한 설명

- <17> <발명의 개시>
- <18> 본 발명의 목적은 편광판의 광 누설이나 고온 고습 조건하에서의 치수 안정성을 개선하고, 액정 표시 장치의 정면 콘트라스트를 향상시킨 위상차 필름, 위상차 필름의 제조 방법, 편광판 및 액정 표시 장치를 제공하는 것에 있다.
- <19> 본 발명의 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 양태 중 하나는, 연속적으로 반송된 필름을 텐터 연신 방법에 의해서 연신시키는 위상차 필름의 제조 방법이며, 적어도 필름 폭 방향 양단부를 파지구(把持具)로 파지한 후, 상기 파지구의 간격을 넓혀 필름을 가로 방향으로 연신시키는 제1 공정, 필름 폭 방향 양단부를 파지구로 파지한 채로 파지구의 간격을 가로 방향으로 좁히는 제2 공정, 및 필름 폭 방향 양단부를 파지구로 파지한 채로 상기 파지구의 간격을 다시 넓혀 필름을 가로 방향으로 연신시키는 제3 공정을 거치는 것을 특징으로 하는 위상차 필름의 제조 방법에 있다.

실시예

- <1005> 이하에 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- <1006> 실시예 1
- <1007> [위상차값 R_o , R_t 의 측정]
- <1008> 아베 굴절률계(1T) 및 분광 광원을 이용하여 필름 시료의 평균 굴절률을 측정하였다. 또한, 시판되는 마이크로 미터를 이용하여 필름의 두께를 측정하였다.
- <1009> 자동 복굴절계 KOBRA-21ADH(오지 게이소꾸 기끼(주) 제조)를 이용하여 23 ℃, 55 %RH의 환경하에서 24 시간 방치한 필름에 있어서, 동일한 환경하에서 파장 589 nm에서 필름의 리타데이션 측정을 행하였다. 상술한 평균 굴절률과 막 두께를 하기 식에 입력하여 면 내 위상차값 R_o , 두께 방향의 위상차값 R_t 를 구하였다. 또한, 필름 폭 방향에 대한 지상축의 방향도 동시에 측정하였다.
- <1010> $R_o = (n_x - n_y) \times d$
- <1011> $R_t = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$
- <1012> (식 중, n_x 는 필름면 내의 지상축 방향의 굴절률이고, n_y 는 필름면 내의 진상축 방향의 굴절률이고, n_z 는 필름의 두께 방향의 굴절률이고, d 는 필름의 두께(nm)이다.)
- <1013> <<위상차 필름의 제조>>
- <1014> (본 발명의 위상차 필름 101 내지 107의 제조)
- <1015> <미립자 분산액>
- <1016> 미립자(아에로질 R972V(닛본 아에로질 가부시끼가이샤 제조)) 11 질량부
- <1017> (일차 입자의 평균 직경 16 nm, 겉보기 비중 90 g/리터)
- <1018> 에탄올 89 질량부
- <1019> 이상을 디졸버로 50 분간 교반 혼합한 후, 만톤고린으로 분산을 행하였다.
- <1020> <미립자 첨가액>
- <1021> 메틸렌클로라이드를 넣은 용해 탱크에 하기 셀룰로오스에스테르를 첨가하고, 가열하여 완전히 용해시킨 후, 이것을 아즈미 로시(주) 제조의 아즈미 로시 No.244를 사용하여 여과시켰다. 여과 후의 셀룰로오스에스테르 용액을 충분히 교반하면서 여기에 상기 미립자 분산액을 천천히 첨가하였다. 또한, 이차 입자의 입경이 소정의 크기가 되도록 아트라이터로써 분산을 행하였다. 이것을 니혼 세이센(주) 제조의 파인메트 NF로 여과하여 미립자 첨가액을 제조하였다.
- <1022> 메틸렌클로라이드 99 질량부
- <1023> 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트(아세틸기 치환도 1.5, 프로피오닐기 치환도 1.0, 총 아실기 치환도 2.5) 4 질량부
- <1024> 미립자 분산액 11 질량부
- <1025> 하기 조성의 주도프액 1을 제조하였다. 우선 가압 용해 탱크에 메틸렌클로라이드와 에탄올을 첨가하였다. 용제가 들어간 가압 용해 탱크에 셀룰로오스에스테르를 교반하면서 투입하였다. 이것을 가열하여 교반하면서 완전히 용해시키고, 가소제 및 자외선 흡수제를 더 첨가, 용해시켰다. 이것을 아즈미 로시(주) 제조의 아즈미 로시 No.244를 사용하여 여과하여 주도프액 1을 제조하였다.
- <1026> 주도프액 1을 100 질량부와 미립자 첨가액 5 질량부가 되도록 첨가하고, 인라인 믹서(도레이 정지형 관내 혼합기 Hi-Mixer, SWJ)로 충분히 혼합하고, 이어서 벨트 유연 장치를 이용하여 폭 2 m의 스테인레스 밴드 지지체에 균일하게 유연시켰다. 스테인레스 밴드 지지체 상에서 박리 장력 130 N/m, 잔류 용매량 100 질량%, 냉풍 온도 20 ℃의 조건에서 박리를 행하고, 또한 박리 부분의 장력을 컷트하는 부분(물)과 그 다음 반송 장력을 가하는 부분(물)과의 속도차를 둔 상태로 반송을 행하였다.
- <1027> 이어서, 도 1의 본 발명의 텐터 장치에서 웹 양단부를 클립으로 파지하고, 제1 공정 A 구역을 응력 170 N/mm,

온도 135 ℃, 연신 배율을 3 %의 조건에서 예비 연신을 행하고, 연신 후, 제2 공정 B 구역을 135 ℃에서 클립 간격을 3 % 좁혀 수축시키고, C 구역에서 폭을 유지한 후, 제3 공정 D 구역에서 145 ℃에서 30 %의 본 연신을 행하고, E 구역에서 145 ℃에서 폭을 유지한 후, F 구역에서 145 ℃에서 클립 간격을 1 % 좁힌 후 폭 유지를 해방하고, 다시 145 ℃로 설정된 건조 구역에서 30 분간 반송시켜 건조를 행하고, 폭 1.4 m, 또한 단부에 폭 1 cm, 높이 8 μ m의 널링을 갖는 막 두께 40 μ m의 위상차 필름 101을 제조하였다. 또한, 제1 공정에서의 웹의 항복점의 연신 배율은 1.45배였다.

<주도프액 1의 조성>

메틸렌클로라이드 390 질량부

에탄올 80 질량부

셀룰로오스아세테이트프로피오네이트(아세틸기 치환도 1.5, 프로피오닐기 치환도 1.0, 총 아실기 치환도 2.5) 100 질량부

가소제: 방향족 말단 에스테르 샘플 No.4 5 질량부

가소제: 트리메틸올프로판트리벤조에이트 5.5 질량부

자외선 흡수제: 티누빈 109(시바 스페셜티 케미컬즈(주) 제조) 1 질량부

자외선 흡수제: 티누빈 171(시바 스페셜티 케미컬즈(주) 제조) 1 질량부

위상차 필름 101과 동일하게 하여, 표 1에 기재된 바와 같이 A 구역 입구 잔류 용매, 각 구역의 필름 폭의 비율, 각 구역의 온도, 막 두께를 변화시켜 위상차 필름 102 내지 107을 제조하였다.

또한, 위상차 필름 106, 107에 대해서는 하기 주도프액 2를 이용하였다.

<주도프액 2의 조성>

메틸렌클로라이드 390 질량부

에탄올 80 질량부

셀룰로오스아세테이트프로피오네이트(아세틸기 치환도 1.7, 프로피오닐기 치환도 1.0, 총 아실기 치환도 2.7) 100 질량부

가소제: 트리페닐포스페이트 5 질량부

가소제: 에틸프타릴에틸글리콜레이트 5 질량부

자외선 흡수제: 티누빈 109(시바 스페셜티 케미컬즈(주) 제조) 1 질량부

자외선 흡수제: 티누빈 171(시바 스페셜티 케미컬즈(주) 제조) 1 질량부

(비교의 위상차 필름 201 내지 203의 제조)

상기 위상차 필름 106과 동일 처방으로써 표 2에 기재된 조건에서 도 1의 비교예(1), 비교예(2), 비교예(3)의 장치를 이용하여 비교용 위상차 필름 201 내지 203을 제조하였다. 표 중 a 내지 f는 도 1 중의 비교예 장치의 각 구역을 나타낸다.

<<평가>>

제조한 위상차 필름 101 내지 107, 201 내지 203에 대하여 위상차값 Ro, Rt의 측정을 행하여 표 1, 표 2에 기재하였다. 또한, 제조한 위상차 필름 101 내지 107, 201 내지 203의 필름면 내의 폭 방향에 대한 지상축의 변이는 모든 필름에서 0.1° 이내였다.

1

위상차 필름 No.	주도파역 No.	잔류 용매 (질량%) ※1	구역의 중료된 필름 폭의 비율						구역의 온도 /℃						막 두께 (μm)	R0 (nm)	Rt (nm)	비고
			A	B	C	D	E	F	※2	A	B	C	D	E	F			
101	1	0	1.03	1.00	1.00	1.30	1.30	1.29	135	135	145	145	145	145	145	46	125	본 발명
102	1	0	1.03	1.00	1.00	1.30	1.30	1.29	128	128	135	135	135	135	135	47	127	본 발명
103	1	0	1.10	1.08	1.08	1.30	1.30	1.29	135	135	145	145	145	145	145	49	130	본 발명
104	1	20	1.03	1.00	1.00	1.30	1.30	1.29	135	135	145	145	145	145	145	44	125	본 발명
105	1	20	1.10	1.08	1.08	1.30	1.30	1.29	135	135	145	145	145	145	145	46	130	본 발명
106	2	0	1.03	1.00	1.00	1.30	1.30	1.29	135	135	145	145	145	145	145	46	128	본 발명
107	2	20	1.10	1.08	1.08	1.30	1.30	1.29	135	135	145	145	145	145	145	80	128	본 발명

※1 A구역의 입구에서의 잔류 용매

※2 A구역의 파지 개시시의 폭을 1.00으로 하였을 때의 각 구역의 중료에서의 필름 폭의 비율

표 2

※ 1 A 구역의 입구에서의 잔류 용매
※ 2 A 구역의 파지 개시시의 폭을 1.00으로 하였을 때의 각 구역의 종료에서의 필름 폭의 비율

위상차 필름 No.	주도폭액 No.	잔류 용매 (질량%) ※ 1	도 1 텐터 장치	구역의 종료된 필름 폭의 비율 ※ 2						구역의 온도 / °C						막 두께 (μm)	Ro (nm)	Rt (nm)	비고
				a	b	c	d	e	f	a	b	c	d	e	f				
201	2	0	비교예(1)	1.30	1.29	—	—	—	—	135	145	—	—	—	—	80	47	128	비교예
202	2	0	비교예(2)	1.03	1.03	1.30	1.29	—	—	135	145	145	145	—	—	80	47	126	비교예
203	2	0	비교예(3)	1.03	1.02	1.01	1.30	1.30	1.29	135	135	145	145	145	145	80	42	128	비교예

<1051>

<1052>

이어서, 제조한 위상차 필름 101 내지 107, 201 내지 203을 이용하여 하기 요령으로 편광판을 제조하여 이하의 평가를 실시하였다.

<1053>

<<편광판의 제조>>

<1054>

이어서, 각 위상차 필름 101 내지 107, 201 내지 203을 이용하여 편광판을 제조하였다.

<1055>

두께 120 μm의 폴리비닐알코올 필름을 일축 연신(온도 110 °C, 연신 배율 5배)시켰다. 이것을 요오드 0.075 g, 요오드화칼륨 5 g, 물 100 g을 포함하는 수용액에 60 초간 침지시키고, 이어서 요오드화칼륨 6 g, 붕산 7.5 g, 물 100 g을 포함하는 68 °C의 수용액에 침지시켰다. 이것을 수세, 건조시켜 편광막을 얻었다.

<1056>

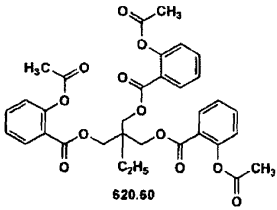
이어서, 하기 공정 1 내지 5에 따라서 편광막과 상기 위상차 필름 101 내지 107, 201 내지 203, 이면측의 셀룰로오스에스테르 필름으로서 코니카 미놀타 태크 KC8UX-RHA(코니카 미놀타 옵트(주) 제조)를 접합시켜 편광판을 제조하였다.

- <1057> 공정 1: 50 ℃의 1 몰/L의 수산화나트륨 용액에 60 초간 침지시키고, 이어서 수세하여 건조시키고, 편광막과 접합하는 측을 비누화한 셀룰로오스에스테르 필름을 얻었다.
- <1058> 공정 2: 상기 편광막을 고형분 2 질량%의 폴리비닐알코올 접착제 조 중에 1 내지 2초 침지시켰다.
- <1059> 공정 3: 공정 2에서 편광막에 부착시킨 과잉의 접착제를 가볍게 닦아내고, 이것을 공정 1에서 처리한 셀룰로오스에스테르 필름 위에 장착하고, 또한 KC8UX-RHA의 반사 방지층이 외측이 되도록 적층하여 배치하였다.
- <1060> 공정 4: 공정 3에서 적층한 위상차 필름과 편광막과 셀룰로오스에스테르 필름 시료를 압력 20 내지 30 N/cm², 반송 스피드는 약 2 m/분으로 접합시켰다.
- <1061> 공정 5: 80 ℃의 건조기 중에 공정 4에서 제조한 편광막과 셀룰로오스에스테르 필름과 위상차 필름 101 내지 107, 201 내지 203을 접합시킨 시료를 2 분간 건조시켜 편광판 101 내지 107, 201 내지 203을 제조하였다.
- <1062> <<액정 표시 장치의 제조>>
- <1063> 시판용 액정 TV(샤프 제조 악오스 32AD5)의 편광판을 박리하고, 상기 제조한 편광판 101 내지 107, 201 내지 203을 각각 액정 셀의 유리면에 접합시켰다.
- <1064> 그 때, 그 편광판의 접합 방향은, 위상차 필름의 면이 액정 셀측이 되도록 하면서 미리 접합되어 있던 편광판과 동일한 방향으로 흡수축이 향하도록 행하고, 액정 표시 장치 101 내지 107, 201 내지 203을 각각 제조하였다.
- <1065> <<평가>>
- <1066> (정면 콘트라스트 평가)
- <1067> 23 ℃, 55 %RH의 환경에서 이 액정 TV의 백 라이트를 점등하여 30 분 그대로 방치하고 나서 측정을 행하였다. 측정에는 엘딤(ELDIM)사 제조 EZ-콘트라스트(EZ-Contrast)160D를 이용하여 액정 TV에서 백 표시와 흑 표시의 법선 방향에서 정면 휘도를 측정하고, 그 비를 정면 콘트라스트라 하였다. 값이 높을수록 콘트라스트가 우수하였다.
- <1068> 정면 콘트라스트=표시 장치의 법선 방향에서 측정한 백 표시의 휘도/표시 장치의 법선 방향에서 측정한 흑 표시의 휘도
- <1069> 이상의 평가 결과를 표 3에 나타내었다.
- <1070> 액정 셀 및 편광막을 바꾸면 정면 콘트라스트값은 변하지만, 이번 실험에서는 동일한 셀, 동일한 편광막을 이용하였기 때문에, 여기서 보이는 콘트라스트값은 위상차 필름의 차이에 의한 콘트라스트의 차이를 상대적으로 나타내는 것이다.

표 3

위상차 필름 No.	콘트라스트	비고
101	1000	본 발명
102	980	본 발명
103	930	본 발명
104	1000	본 발명
105	950	본 발명
106	970	본 발명
107	920	본 발명
201	780	비교예
202	800	비교예
203	750	비교예

- <1071>
- <1072> 비교예의 위상차 필름을 이용한 액정 표시 장치 201 내지 203의 콘트라스트는 700 내지 800이지만, 본 발명의 액정 표시 장치 101 내지 107의 콘트라스트는 900 내지 1000의 범위이고, 콘트라스트가 현저히 개선된 것을 알 수 있었다.
- <1073> 또한, 필름면 내의 지상축 변이에 의해 콘트라스트가 저하되는 것으로 알려져 있지만, 제조한 위상차 필름은 위상차 필름 101 내지 107뿐만 아니라 위상차 필름 201 내지 203도 필름면 내의 폭 방향에 대한 지상축의 변이는 0.1° 이내였다.

- <1074> 실시예 2
- <1075> (셀룰로오스에스테르계 용융 필름의 제조)
- <1076> (사용되는 소재)
- <1077> <셀룰로오스에스테르>
- <1078> C-1. 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트: 아세틸 치환도 1.9, 프로피오닐기 치환도 0.7, 분자량 Mn=70000, 분자량 Mw=200000, Mw/Mn=2.9 100 질량부
- <1079> <가소제>
- <1080> P-1. 하기 예시 화합물 7 15 질량부
- <1081> (예시 화합물 7의 합성)
- <1082> 10 ℃로 유지한 27 질량부의 트리메틸올프로판, 111 질량부의 피리딘, 300 질량부의 아세트산에틸의 혼합 용액을 교반하면서 180 질량부의 아세틸살리실로일클로라이드를 아세트산에틸 200 질량부에 용해시킨 용액을 30 분간에 걸쳐 적하하고, 그 후 80 ℃까지 가열하여 5 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각시켜 침전물을 여과 분리한 후, 1 몰/L HCl 수용액을 첨가하여 세정하고, 또한 1 질량% Na₂CO₃ 수용액을 첨가하여 세정한 후, 유기상을 분취하여 아세트산에틸을 감압 증류 제거하고, 99 질량부(수율 80 %)의 투명 액체를 얻었다. 또한 이 화합물의 분자량은 621이었다.
- 예시화합물7
- 
- <1083>
- <1084> <산화 방지제>
- <1085> A-1. IRGANOX-1010(시바 스페셜티 케미컬즈사 제조) 1 질량부
- <1086> <자외선 흡수제>
- <1087> UV-1: LA31(아사히 덴카사 제조, 중량 평균 분자량: 486, 380 nm에서의 몰 흡광 계수=6780) 2 질량부
- <1088> 상기 셀룰로오스에스테르를 120 ℃에서 1 시간 건조 공기 중에서 열 처리하고, 건조 N₂ 중에서 실온까지 방냉시켰다. 건조시킨 셀룰로오스 수지 100 질량부에 대하여 상기 구성으로 가소제를 첨가하고, 각각에 첨가제(산화 방지제, 자외선 흡수제)를 상기 질량부 첨가하여 헨셀 믹서로 혼합 후, 압출기를 이용하여 가열하고, 펠릿을 제조하여 방냉시켰다.
- <1089> 이 펠릿을 120 ℃에서 건조시킨 후, 압출기를 사용하여 용융 온도 230 ℃에서 가열 용융시키고, 용융 상태에서 필터를 통과시킨 후에 다이를 통해 액정 화상 표시 장치(LCD)의 편광판용 보호 필름에 이용하는 셀룰로오스에스테르 필름을 80 μm 두께를 목표로 제조하였다.
- <1090> 필터로는, 스테인레스강제 섬유와 소결체로 이루어지는 파이버에 의해 제조한 포집 크기가 15 μm 이하인 니혼 세이센사 제조 필터 파인포어를 사용하였다.
- <1091> 제막은, T형 다이로부터 압출 성형하여 인취 물을 통해 158 ℃에서 필름의 길이 방향으로 1.1배 연신시키고, 계속해서 텐터로 웹 양단부를 파지하여 실시예 1에서 제조한 본 발명의 위상차 필름 101 및 비교예의 위상차 필름 201과 동일한 조건에서 각각 연신을 행하였다. 연신 후, 완화시키고, 냉각시키면서 폭 방향 양단부의 귀 부분을 슬리팅으로 제거하고, 또한 실온(20 ℃)까지 냉각시킨 후, 양단부에 높이 10 μm, 폭 1.5 cm의 널링을 설치하고, 권취하여 롤형의 폭 1.4 m, 막 두께 80 μm의, 리타데이션값 Ro가 45 nm, Rt가 130 nm인 본 발명의 위상차 필름 301, 비교예의 위상차 필름 302를 얻었다.

<1092> (시클로올레핀계 중합체 필름의 제조)

<1093> 질소 분위기하에 탈수시킨 시클로헥산 500 부에 1-헥센 1.2 부, 디부틸에테르 0.15 부, 트리이소부틸알루미늄 0.30 부를 실온에서 반응기에 넣어 혼합한 후, 45 ℃로 유지하면서 트리시클로[4.3.0.12,5]테카-3,7-디엔(디시클로펜타디엔, 이하, DCP라 약기) 20 부, 1,4-메타노-1,4,4a,9a-테트라히드로플루오렌(이하, MTF라 약기) 140 부 및 8-메틸-테트라시클로[4.4.0.12,5.17,10]-도데카-3-엔(이하, MTD라 약기) 40 부를 포함하는 노르보르넨계 단량체 혼합물과 옥염화텅스텐(0.7 % 톨루엔 용액) 40 부를 2 시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하여 중합시켰다. 중합 용액에 부틸글리시딜에테르 1.06 부 및 이소프로필알코올 0.52 부를 첨가하여 중합 촉매를 불활성화시켜 중합 반응을 정지시켰다.

<1094> 이어서, 얻어진 개환 중합체를 함유하는 반응 용액 100 부에 대하여 시클로헥산 270 부를 첨가하고, 또한 수소화 촉매로서 니켈-알루미나 촉매(닛끼 가가꾸사 제조) 5 부를 첨가하고, 수소에 의해 5 MPa로 가압하여 교반하면서 온도 200 ℃까지 가온한 후, 4 시간 반응시켜 DCP/MTF/MTD 개환 중합체 수소화 중합체를 20 % 함유하는 반응 용액을 얻었다. 여과에 의해 수소화 촉매를 제거한 후, 연질 중합체(쿠라레사 제조; 세프톤 2002) 및 산화 방지제(시바 스페셜티·케미컬즈사 제조; 이르가녹스 1010)를 얻어진 용액에 각각 첨가하여 용해시켰다(모두 중합체 100 부당 0.1 부). 이어서, 용액으로부터 용매인 시클로헥산 및 그 밖의 휘발 성분을 원통형 농축 건조기(히타치 세이사꾸쇼 제조)를 이용하여 제거하고, 수소화 중합체를 용융 상태로 압출기로부터 스트랜드형으로 압출시키고, 냉각 후 펠릿화하여 회수하였다. 중합체 중의 각 노르보르넨계 단량체의 공중합 비율을 중합 후의 용액 중의 잔류 노르보르넨류 조성(가스 크로마토그래피법에 의한)으로부터 계산한 결과, DCP/MTF/MTD=10/70/20으로 거의 투입 조성고 같았다. 이 개환 중합체 수소 첨가물의 중량 평균 분자량(Mw)은 31,000, 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.5, 수소 첨가율은 99.9 %, Tg는 134 ℃였다.

<1095> 얻어진 개환 중합체 수소 첨가물의 펠릿을, 공기를 유통시킨 열풍 건조기를 이용하여 70 ℃에서 2 시간 건조시켜 수분을 제거하였다. 이어서, 상기 펠릿을 립 폭 1.5 m의 코트 행거 타입의 T 다이를 갖는 단축 압출기(미쓰비시 유코교 가부시끼가이샤 제조: 스크류 직경 90 mm, T 다이 립부 재질은 탄화 텅스텐, 용융 수지와의 박리강도 44 N)를 이용하여 용융 압출 성형하여 길이 2500 m, 두께 90 μm의 환상 올레핀 수지 필름을 제조하였다. 압출 성형은 클래스 10000 이하의 클린 룸 내에서 용융 수지 온도 240 ℃, T 다이 온도 240 ℃의 성형 조건에서 행하였다. 이 필름에 대해서는 위상차 필름 101과 동일하게 하여 박리 장력 105 N/m, 잔류 용매량 10 질량%, 냉풍 온도 23 ℃의 조건에서 박리를 행하고, 텐터로 웹 양단부를 파지하여 본 발명의 위상차 필름 101 및 비교예의 위상차 필름 201과 동일한 조건에서 연신을 행하였다. 얻어진 시클로올레핀 수지 필름은 양쪽 귀 부분을 슬릿하고, 폭 1.4 m로 가공하여 막 두께 80 μm의 본 발명의 위상차 필름 401, 비교예의 위상차 필름 402를 얻었다. 각각 리타레이션값은 Ro가 50 nm, Rt가 140 nm였다. 권취할 때에 보호 필름으로서 폴리에스테르 필름을 함께 권취하였다.

<1096> (폴리카르보네이트계 필름의 제조)

<1097> <도프 조성물>

<1098> 폴리카르보네이트 수지

<1099> (점도 평균 분자량 4만, 비스페놀 A형) 100 질량부

<1100> 2-(2'-히드록시-3',5'-디-t-부틸페닐)벤조트리아졸 1.0 질량부

<1101> 메틸렌클로라이드 430 질량부

<1102> 메탄올 90 질량부

<1103> 상기 조성물을 밀폐 용기에 투입하고, 가압하에서 80 ℃로 보온하여 교반하면서 완전히 용해시키고, 도프 조성물을 얻었다.

<1104> 다음에 이 도프 조성물을 여과하고 냉각시켜 33 ℃로 유지하고, 스테인레스 밴드 상에 균일하게 유연하여 33 ℃에서 5 분간 건조시켰다. 다음에 스테인레스 밴드 상에서 박리할 때에 위상차 필름 101과 동일하게 하여 박리장력 120 N/m, 잔류 용매량 45 질량%, 냉풍 온도 23 ℃의 조건에서 박리를 행하고, 텐터로 웹 양단부를 파지하여 본 발명의 위상차 필름 101 및 비교예의 위상차 필름 201과 동일한 조건에서 연신을 행하였다. 얻어진 폴리카르보네이트 수지 필름은 양쪽 귀 부분을 슬릿하고, 폭 1.4 m로 가공하여 막 두께 80 μm의 본 발명의 위상차 필름 501, 비교예의 위상차 필름 502를 얻었다. 각각 리타레이션값은 Ro가 48 nm, Rt가 143 nm였다.

<1105> 얻어진 위상차 필름 301, 302, 401, 402, 501, 502를 이용하여, 실시예 1과 동일하게 하여 편광판 제조, 액정 표시 장치 제조를 행하고, 정면 콘트라스트 평가를 행하였다.

<1106> 그 결과, 비교예의 위상차 필름을 이용한 액정 표시 장치 302, 402, 502의 콘트라스트는 700 내지 800였지만, 본 발명의 액정 표시 장치 301, 401, 501의 콘트라스트는 900 내지 1000의 범위였고, 콘트라스트가 현저히 개선된 것을 알 수 있었다.

<1107> 실시예 3

<1108> 실시예 1에서 이용한 텐터 연신 장치를 도 2에서 나타낸 웹의 파지 길이(파지 개시부터 파지 종료까지의 거리)를 좌우로 독립적으로 제어할 수 있는 텐터 연신 장치로 변경한 것 이외에는, 동일하게 하여 위상차 필름을 제조하고, 실시예 1과 동일하게 하여 액정 표시 장치의 정면 콘트라스트를 평가한 결과, 본 발명의 위상차 필름은 실시예 1의 본 발명의 위상차 필름 101 내지 107에 대하여 정면 콘트라스트가 동등 내지 동등 이상으로 향상된 것을 알 수 있었다.

산업상 이용 가능성

<1109> 본 발명에 의해 편광판의 광 누설이나 습열에 의한 치수 안정성을 개선시키고, 액정 표시 장치의 정면 콘트라스트를 향상시킨 위상차 필름, 위상차 필름의 제조 방법, 편광판 및 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<20> 도 1은 본 발명에 따른 위상차 필름을 제조하기 위한 연신 공정(텐터 공정이라고도 함)의 일례이다.

<21> 도 2는 본 발명에 바람직하게 이용되는 텐터 연신 장치 (10a)의 일례를 모식적으로 나타내는 것이다.

<22> <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

<23> 본 발명의 상기 과제는 이하의 구성에 의해 달성된다.

<24> (1) 연속적으로 반송된 필름을 텐터 연신 방법에 의해서 연신시키는 위상차 필름의 제조 방법이며, 적어도 필름 폭 방향 양단부를 파지구로 파지한 후, 상기 파지구의 간격을 넓혀 필름을 가로 방향으로 연신시키는 제1 공정, 필름 폭 방향 양단부를 파지구로 파지한 채로 파지구의 간격을 가로 방향으로 좁히는 제2 공정, 및 필름 폭 방향 양단부를 파지구로 파지한 채로 상기 파지구의 간격을 다시 넓혀 필름을 가로 방향으로 연신시키는 제3 공정을 거치는 것을 특징으로 하는 위상차 필름의 제조 방법.

<25> (2) 상기 (1)에 있어서, 상기 제1 공정의 연신이 필름의 항복점을 넘지 않는 것을 특징으로 하는 위상차 필름의 제조 방법.

<26> (3) 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 제1 공정에서의 연신 배율이 1.01 내지 1.10배, 상기 제2 공정에서의 연신 배율이 상기 제1 공정에서 연신된 필름 폭에 대하여 0.90 내지 0.99배, 상기 제3 공정에서의 연신 배율이 상기 제2 공정 종료 후의 필름 폭에 대하여 1.05 내지 2.0배이고, 제3 공정 종료 후, 필름 폭 방향 양단부를 파지구로 파지한 채로 상기 파지구의 간격을 좁히는 것을 특징으로 하는 위상차 필름의 제조 방법.

<27> (4) 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 위상차 필름이 셀룰로오스에스테르 필름인 것을 특징으로 하는 위상차 필름의 제조 방법.

<28> (5) 상기 (4)에 있어서, 상기 셀룰로오스에스테르 필름의 막 두께가 20 내지 60 μm 인 것을 특징으로 하는 위상차 필름의 제조 방법.

<29> (6) 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 위상차 필름의 제조 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 위상차 필름.

<30> (7) 상기 (6)에 기재된 위상차 필름을 편광자의 적어도 한쪽면에 접합시킨 것을 특징으로 하는 편광판.

<31> (8) 상기 (7)에 기재된 편광판을 이용한 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

<32> 본 발명에 의해 편광판의 광 누설이나 습열에 의한 치수 안정성을 개선하고, 액정 표시 장치의 정면 콘트라스트를 향상시킨 위상차 필름, 위상차 필름의 제조 방법, 편광판 및 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.

<33> 본 발명에서 말하는 콘트라스트란 특별히 언급이 없는 한 정면 콘트라스트를 말한다.

<34> 본 발명의 목적은 이러한 정면 콘트라스트를 향상시키는 것에 있다. 정면 콘트라스트란 표시 장치 전체의 법선

방향에서 측정하였을 때의 콘트라스트이고, 화면 일부 개소의 국소적인 콘트라스트는 아니다. 예를 들면, 화면 네 모퉁이의 콘트라스트 저하, 또는 액자(額緣)형으로 발생하는 광 누설에 의해 국소적으로 콘트라스트가 저하되는 현상도 있지만, 이들은 국소적으로 발생하는 것이고, 본 발명에서 향상시키는 대상이 되는 정면 콘트라스트와는 의미가 다르다.

- <35> 본 발명에서 말하는 정면 콘트라스트란 표시면 전체에서의 콘트라스트이고, 예를 들면 있는 특정 조건(예를 들면, 고온 고습 조건하 또는 고온 조건하의 내구 시험 등)에서 국소적으로 콘트라스트가 악화되는 동적인 현상을 개선하는 경우와는 전혀 메카니즘이 다르므로, 본 발명의 내용과는 일치하지 않는다.
- <36> 이하 본 발명을 실시하기 위한 최선의 형태에 대하여 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- <37> 본 발명은 연속적으로 반송된 필름을 텐터 연신 방법에 의해서 연신시키는 위상차 필름의 제조 방법이며, 적어도 필름 폭 방향 양단부를 파지구로 파지한 후, 상기 파지구의 간격을 넓혀 필름을 가로 방향으로 연신시키는 제1 공정, 파지구의 간격을 가로 방향으로 좁히는 제2 공정, 및 상기 파지구의 간격을 다시 넓혀 필름을 가로 방향으로 연신시키는 제3 공정을 거치는 것을 특징으로 한다. 여기서, 파지구란 핀 또는 클립 등의 필름을 파지할 수 있는 기구를 말하지만, 이들로 한정되는 것은 아니며 필름을 파지할 수 있는 기구이면 종류는 상관없다.
- <38> 본 발명자들은 상기 과제에 대하여 예의 검토한 결과, 흑 표시시의 화면 전체의 광 누설을 억제하여 정면 콘트라스트를 향상시키기 위해서는, 위상차 필름의 연신 방법에 있어서 본 연신(제3 공정) 전에, 예비 연신(제1 공정) 및 가로 방향의 핀 또는 클립 간격을 좁히는 수축(제2 공정)을 행하는 것이 큰 효과를 발휘한다는 놀라운 사실을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- <39> 이것은, 본 연신 전에 예비 연신, 및 수축을 부가하여 연신 방향으로 필름을 구성하는 중합체를 신속하게 배향시킴으로써, 중합체 자체 또는 첨가제의 미세 결정 발생(또는 결정화) 또는 미세 공극의 발생, 중합체와 첨가제와의 미세 상분리 등을 억제할 수 있고, 그에 의해 불필요한 광 누설이 억제되는 것으로 생각된다.
- <40> 종래 텐터 공정 내에서 다단계로 연신시키는 것은 알려져 있었지만, 폭 방향에서 균일한 지상축 방향을 유지하는 것이 어렵고, 또한 위상차값의 불균일도 발생하기 쉽다는 문제가 있었다. 이것은 파지구의 위치 제어의 어려움에서 온 것으로 생각되며, 연신을 다단계로 행하는 것 자체가 어려웠다.
- <41> 본 발명에 따른 위상차 필름을 제조하기 위해서는, 위상차 필름의 제조에 있어서 이하의 제조 조건에서 행하는 것이 바람직하지만 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- <42> (본 발명의 위상차 필름의 제조 방법)
- <43> 본 발명의 위상차 필름의 제조 방법에 대하여 상세하게 설명한다.
- <44> 본 발명의 위상차 필름은 용액 유연법으로 제조된 필름일 수도 용융 유연법으로 제조된 필름일 수도 있다.
- <45> 본 발명의 위상차 필름은 상술한 대로 필름을 가로 방향으로 연신시킬 때, 본 연신(제3 공정) 전에 예비 연신(제1 공정) 및 가로 방향의 파지구 간격을 좁히는 수축(제2 공정)을 행하는 것이 특징이다. 이에 의해 연신 방향으로 필름을 구성하는 중합체를 신속하게 배향시킬 수 있다.
- <46> 또한, 본 발명자들은 본 발명의 목적인 정면 콘트라스트를 높이기 위해서는, 편광막과 액정 셀 사이에 배치되는 필름을 구성하는 중합체의 왜곡을 가능하면 적게 하는 것이 중요하다는 것을 발견하였다. 상술한 대로, 연신 필름에 있어서는 필름을 구성하는 중합체를 신속하게 배향시켜 광 누설을 발생시키는 원인을 가능한 한 제거한 것이 필요하지만, 동일한 이유로 정면 콘트라스트 향상의 관점에서는 필름의 막 두께도 중요하므로, 본 발명의 위상차 필름은 막 두께가 100 μm 이하인 것이 바람직하다. 필름의 막 두께가 두껍게 되면, 상술한 광 누설을 발생시키는 요소가 막 두께분만큼 증가할 뿐만 아니라, 특히 100 μm 를 넘으면 막 두께의 증가에 의해서 광 누설되기 쉬워지는 경향이 있다. 더욱 바람직한 막 두께는 80 μm 이하이다.
- <47> 본 발명의 위상차 필름의 용액 유연법에 의한 제조는 후술하는 중합체 또는 가소제 등의 첨가제를 용제에 용해시켜 도프를 제조하는 공정, 도프를 벨트형 또는 드림형 금속 지지체 상에 유연시키는 공정, 유연시킨 도프를 웹으로서 건조시키는 공정, 금속 지지체로부터 박리하는 공정, 연신시키는 공정, 더 건조시키는 공정, 얻어진 필름을 더 열 처리하는 공정, 냉각 후 권취하는 공정에 의해 행해진다. 본 발명의 위상차 필름은 고형분 중에 바람직하게는 중합체를 70 내지 95 질량% 함유하는 것이다.

- <48> 여기서는 본 발명의 위상차 필름에 바람직하게 이용되는 중합체로서 셀룰로오스에스테르를 예로 들어 이하 설명한다.
- <49> 최초로 도프를 제조하는 공정에 대하여 서술한다. 도프 중의 셀룰로오스에스테르의 농도는, 농도가 높은 경우가 금속 지지체에 유연시킨 후의 건조 부하를 감소시킬 수 있어 바람직하지만, 셀룰로오스에스테르의 농도가 너무 높으면 여과시의 부하가 증가하여 여과 정밀도가 나빠진다. 이들을 양립시키는 농도로서는, 10 내지 35 질량%인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 15 내지 25 질량%이다.
- <50> 본 발명의 도프에서 사용되는 용제는 단독으로 이용할 수도 2종 이상을 병용할 수도 있지만, 셀룰로오스에스테르의 양용제와 빈용제를 혼합하여 사용하는 것이 생산 효율의 관점에서 바람직하고, 양용제가 많은 경우가 셀룰로오스에스테르의 용해성의 관점에서 바람직하다. 양용제와 빈용제의 혼합 비율의 바람직한 범위는 양용제가 70 내지 98 질량%이고, 빈용제가 2 내지 30 질량%이다. 양용제, 빈용제란, 사용되는 셀룰로오스에스테르를 단독으로 용해시키는 것을 양용제, 단독으로 팽윤되거나 또는 용해시키지 않는 것을 빈용제라 정의한다. 그 때문에, 셀룰로오스에스테르의 아실기 치환도에 따라서는 양용제, 빈용제가 변하는데, 예를 들면 아세톤을 용제로서 이용할 때에는, 셀룰로오스에스테르의 아세트산에스테르(아세틸기 치환도 2.4), 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트에서는 양용제가 되고, 셀룰로오스의 아세트산에스테르(아세틸기 치환도 2.8)에서는 빈용제가 된다.
- <51> 본 발명에서 사용되는 양용제는 특별히 한정되지 않지만, 메틸렌클로라이드 등의 유기 할로젠 화합물이나 디옥솔란류, 아세톤, 아세트산메틸, 아세토아세트산메틸 등을 들 수 있다. 특히 바람직하게는 메틸렌클로라이드 또는 아세트산메틸을 들 수 있다.
- <52> 또한, 본 발명에서 사용되는 빈용제는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 메탄올, 에탄올, n-부탄올, 시클로헥산, 시클로헥산은 등이 바람직하게 이용된다. 또한, 도프 중에는 물이 0.01 내지 2 질량% 함유된 것이 바람직하다.
- <53> 상기에 기재된 도프를 제조할 때의 셀룰로오스에스테르의 용해 방법으로는 일반적인 방법을 이용할 수 있다. 가열과 가압을 조합하면 상압에서 비점 이상으로 가열할 수 있다. 상압하에 용제의 비점 이상에서, 또한 가압하에 용제가 비등하지 않는 범위의 온도에서 가열하면서 교반 용해시키면, 겔 또는 마마코라 불리는 괴상 미용해물의 발생을 방지하기 때문에 바람직하다. 또한, 셀룰로오스에스테르를 빈용제와 혼합하여 습윤 또는 팽윤시킨 후, 양용제를 더 첨가하여 용해시키는 방법도 바람직하게 이용된다.
- <54> 가압은 질소 가스 등의 불활성 기체를 압입하는 방법 또는 가열에 의해서 용제의 증기압을 상승시키는 방법에 의해서 행할 수도 있다. 가열은 외부에서 행하는 것이 바람직하고, 예를 들면 자켓 타입의 것은 온도 컨트롤이 용이하여 바람직하다.
- <55> 용제를 첨가한 후의 가열 온도는, 높은 경우가 셀룰로오스에스테르의 용해성의 관점에서 바람직하지만, 가열 온도가 너무 높으면 필요한 압력이 커져 생산성이 나빠진다. 바람직한 가열 온도는 45 내지 120 ℃이고, 60 내지 110 ℃가 보다 바람직하고, 70 ℃ 내지 105 ℃가 더욱 바람직하다. 또한, 압력은 설정 온도에서 용제가 비등하지 않도록 조정된다.
- <56> 또는 냉각 용해법도 바람직하게 이용되고, 이에 의해서 아세트산메틸 등의 용매에 셀룰로오스에스테르를 용해시킬 수 있다.
- <57> 다음에, 이러한 셀룰로오스에스테르 용액을 여과지 등의 적당한 여과재를 이용하여 여과시킨다. 여과재로서는, 불용물 등을 제거하기 위해서 절대 여과 정밀도가 작은 것이 바람직하지만, 절대 여과 정밀도가 너무 작으면 여과재의 블로킹이 발생하기 쉽다는 문제가 있다. 이 때문에 절대 여과 정밀도 0.008 mm 이하의 여과재가 바람직하고, 0.001 내지 0.008 mm의 여과재가 보다 바람직하고, 0.003 내지 0.006 mm의 여과재가 더욱 바람직하다.
- <58> 여과재의 재질은 특별히 제한되지 않으며, 통상적인 여과재를 사용할 수 있지만, 폴리프로필렌, 테플론(등록 상표) 등의 플라스틱제 여과재 또는 스테인레스강 등의 금속제 여과재가 섬유, 탈락 등이 없어 바람직하다. 여과에 의해 원료인 셀룰로오스에스테르에 포함되었던 불순물, 특히 휘점 이물을 제거, 감소시키는 것이 바람직하다.
- <59> 휘점 이물이란, 2매의 편광판을 크로스니콜 상태로 배치하여 그 사이에 셀룰로오스에스테르 필름을 배치하고, 한쪽 편광판측에서 빛을 조사하며, 다른쪽 편광판측에서 관찰하였을 때 반대측에서 빛이 누설되어 보이는 점(이물)이고, 직경이 0.01 mm 이상인 휘점 수가 200 개/cm² 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 100 개

$/\text{cm}^2$ 이하이고, 더욱 바람직하게는 $50 \text{ 개}/\text{m}^2$ 이하이고, 더욱 바람직하게는 0 내지 $10 \text{ 개}/\text{cm}^2$ 이하이다. 또한, 0.01 mm 이하로 휘점이 적은 것이 바람직하다.

- <60> 도프의 여과는 통상적인 방법으로 행할 수 있지만, 상압하에 용제의 비점 이상에서, 또한 가압하에서 용제가 비등하지 않는 범위의 온도에서 가열하면서 여과하는 방법이, 여과 전후의 여과압차(압력차라 함)의 상승이 작아서 바람직하다. 바람직한 온도는 45 내지 120°C 이고, 45 내지 70°C 가 보다 바람직하고, 45 내지 55°C 인 것이 더욱 바람직하다.
- <61> 여과압은 작은 것이 바람직하다. 여과압은 1.6 MPa 이하인 것이 바람직하고, 1.2 MPa 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.0 MPa 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- <62> 여기서, 도프의 유연에 대하여 설명한다.
- <63> 유연(캐스트) 공정에서의 금속 지지체는 표면을 경면 마무리한 것이 바람직하고, 금속 지지체로는 스테인레스강 벨트 또는 주물로 표면을 도금 마무리한 드럼이 바람직하게 이용된다. 캐스트 폭은 1 내지 4 m로 할 수 있다. 유연 공정의 금속 지지체의 표면 온도는 -50°C 내지 용제가 비등하여 발포하지 않는 온도 이하로 설정된다. 온도가 높은 것이 웹의 건조 속도를 빠르게 할 수 있기 때문에 바람직하지만, 너무 높으면 웹이 발포하거나 평면성이 열화되는 경우가 있다. 바람직한 지지체 온도로는 0 내지 100°C 에서 적절하게 결정되고, 5 내지 30°C 가 더욱 바람직하다. 또는, 냉각시킴으로써 웹을 겔화시켜 잔류 용매를 많이 포함한 상태로 드럼으로부터 박리하는 것도 바람직한 방법이다. 금속 지지체의 온도를 제어하는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 온풍 또는 냉풍을 쏘이는 방법 또는 온수를 금속 지지체의 이면측에 접촉시키는 방법이 있다. 온수를 이용하는 것이 열 전달이 효율적으로 행해지기 때문에, 금속 지지체의 온도가 일정하게 되기까지의 시간이 짧아서 바람직하다. 온풍을 이용하는 경우에는 용매의 증발 잠열에 의한 웹의 온도 저하를 고려하여, 용매의 비점 이상의 온풍을 계속 사용하면서, 발포도 막으면서 목적하는 온도보다 높은 온도의 바람을 사용하는 경우가 있다. 특히, 유연부터 박리하기까지 그 사이에서 지지체의 온도 및 건조풍의 온도를 변경하여 효율적으로 건조를 행하는 것이 바람직하다.
- <64> 셀룰로오스에스테르 필름이 양호한 평면성을 나타내기 위해서는, 금속 지지체로부터 웹을 박리할 때의 잔류 용매량은 10 내지 150 질량%인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20 내지 40 질량% 또는 60 내지 130 질량%이고, 특히 바람직하게는 20 내지 30 질량% 또는 70 내지 120 질량%이다. 또한, 상기 금속 지지체 상의 박리 위치에서의 온도를 -50 내지 40°C 로 하는 것이 바람직하고, 10 내지 40°C 가 보다 바람직하고, 15 내지 30°C 로 하는 것이 가장 바람직하다.
- <65> 본 발명에 있어서는 잔류 용매량은 하기 식으로 정의된다.
- <66> 잔류 용매량(질량%) = $\{(M-N)/N\} \times 100$
- <67> 또한, M은 웹 또는 필름을 제조 중 또는 제조 후의 임의의 시점에서 채취한 시료의 질량이며, N은 M을 115°C 에서 1 시간 가열한 후의 질량이다.
- <68> 또한, 셀룰로오스에스테르 필름의 건조 공정에서는, 웹을 금속 지지체로부터 박리하고, 더 건조시켜 잔류 용매량이 0.5 질량% 이하가 될 때까지 건조시킨다.
- <69> 필름 건조 공정에서는 일반적으로 물 건조 방식(상하로 배치한 다수의 물과 웹을 서로 통과시켜 건조시키는 방식) 또는 텐터 방식으로 웹을 반송시키면서 건조시키는 방식이 채용된다.
- <70> 상기 금속 지지체로부터 박리할 때, 박리 장력 및 그 후의 반송 장력에 의해서 웹은 세로 방향으로 연신되기 때문에, 본 발명에 있어서는 유연 지지체로부터 웹을 박리할 때는 박리 및 반송 장력을 가능한 한 내린 상태에서 행하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들면 50 내지 170 N/m 이하로 하는 것이 효과적이다. 그 때, 20°C 이하의 냉풍을 쏘여 웹을 급속히 고정화시키는 것이 본 발명의 효과를 높이기 위해서 바람직하다.
- <71> 본 발명에 따른 위상차 필름을 제조하기 위한 연신 공정(텐터 공정이라고도 함)의 일례를 도 1을 이용하여 설명하지만 이것으로 한정되는 것은 아니다. 또한, 파지구로서 클립을 이용하는 예로서 설명하고, 도면 중의 화살표는 필름 가로 방향으로의 연신 또는 수축을 나타내고, 화살표의 길이가 변하지 않는 경우에는 필름 폭을 유지하는 것을 나타낸다.
- <72> 도 1의 본 발명예는 제1 공정(A)에 의해 웹의 양끝을 클립으로 파지하면서 예비 연신을 행하고, 웹의 양끝을 클립으로 파지한 채로 제2 공정(B)에서 클립 간격을 좁히고, 이어서 웹의 양끝을 클립으로 파지한 채로 클립 간격

을 유지하는 공정(C)를 거치고, 또한 클립 간격을 다시 넓혀 필름을 가로 방향으로 연신시키는 제3 공정(D)에 의해 본 연신을 행하고, 다시 웹의 양끝을 파지한 채로 클립 간격의 유지 공정(E), 클립 간격을 좁히는 공정(F)를 거쳐 연신 조작이 종료된다. 각각의 공정은 텐터 모식도의 각 구역(zone) A 내지 F에 대응하여 각각 온도 등의 조건을 변경하면서 행하는 것이 바람직하다. 이 때, 다른 온도 구획 사이에 각각의 구획이 간섭을 일으키지 않도록 뉴트릴 구역을 설치하는 것도 바람직하다.

- <73> 종래 연신 공정은, 유연시 또는 반송시에 세로 방향(필름 반송 방향, MD 방향이라고도 함)으로 가해지는 힘에 의해 중합체가 세로 방향으로 배향된 필름을 그대로 가로 방향(필름 반송 방향과 직교하는 방향, TD 방향이라고도 함)으로 연신시켰기 때문에, 가로 방향으로 연신시켰을 때 왜곡이 남는다는 문제가 있었다.
- <74> 본 발명에서는 제1 공정에서의 연신에 의해 세로 방향으로의 배향을 캔슬(cancel)하고 가로 방향으로 배향시키고, 그 후에도 클립으로 유지한 채로 폭을 수축시키고 완화시키며(세로 방향으로 장력이 걸리지 않는 상태에서), 그 후 가로 방향으로 연신시킴으로써 왜곡이 적은 연신 필름을 만들 수 있다. 즉, 본 발명에서는 제1 공정에서의 연신(예비 연신)을 행하는 것, 및 제1 공정에서의 연신(예비 연신)과 제3 공정에서의 연신(본 연신) 사이에서 세로 방향으로 장력이 걸리지 않도록 필름 파지구에 항상 필름을 파지함으로써, 왜곡이 적은 연신 필름을 만들 수 있다.
- <75> 도 1의 비교예(1)은 제1 공정에서의 연신(예비 연신)이 없으며 본 연신만의 예이고, 세로 방향의 장력에 의한 영향이 있기 때문에 왜곡이 발생한다. 또한, 비교예(2)와 같이 제1 연신과 제2 연신 사이에서 클립 간격 일정 하에 가열하는 구역을 갖는 경우에는, 클립 간격이 그대로이기 때문에 완화의 정도는 작고, 왜곡이 남는다. 또한, 비교예(3)과 같이 제1 텐터와 제2 텐터 사이에서 롤 반송에 의해 필름을 클립으로부터 해방시키는 경우에는, 세로 방향으로 반송 장력이 걸리는 상태가 되기 때문에 세로 방향으로 왜곡된다. 단, 공정별 파지구에 의한 변경 등 때문에, 단시간의 파지 해제와 재파지는 본 발명이 아니다. 바람직하게는 파지구를 해제하지 않고 제1 공정에서 제3 공정까지 행한다.
- <76> 따라서, 본 발명에서는 제1 연신과 제2 연신 사이에서 클립에 의한 파지를 계속하면서 클립 간격을 서서히 좁힘으로써, 변형이 적은 연신 필름을 만들 수 있다.
- <77> 본 발명의 제1 공정인 예비 연신은 후술하는 온도 조건하에서 연신 배율로서 1.01 내지 1.1배의 범위에서 가로 방향으로 연신시키는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.02 내지 1.05배의 범위이다. 또한, 본 발명에서는 상기 제1 공정의 연신이 필름의 항복점을 넘지 않는 것이 바람직하다. 항복점이란 필름의 탄성 한계를 초과하여 소성 변형이 시작되는 응력 한계를 말한다. 필름의 항복점은 필름을 파지하는 텐터의 클립 부분에 로드 셀을 부착시키는 등의 방법으로 측정할 수 있다. 즉, 폭 방향으로의 필름 연신 배율을 늘려가며 하중을 측정한다. 하중이 감소되었을 때의 연신 배율을 필름의 항복점이라 한다. 제1 공정의 연신은 이 항복점을 넘지 않는 것이 바람직하다.
- <78> 이어서, 가로 방향의 클립 간격을 좁히는 제2 공정에서, 제1 공정에서 연신된 필름 폭에 대하여 0.8 내지 0.99 배, 바람직하게는 0.9 내지 0.99배, 더욱 바람직하게는 0.95 내지 0.99배가 되도록 수축시키는 것이 바람직하다.
- <79> 이어서 제3 공정인 본 연신에 있어서 제2 공정 종료 후의 필름 폭에 대한 연신 배율로서 1.05 내지 2배의 연신을 행하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.15 내지 1.5배이다.
- <80> 연신 시간은 단시간인 것이 바람직하다. 단, 웹 균일성의 관점에서 최저한도로 필요한 연신 시간의 범위가 규정된다. 구체적으로는 1 내지 10 초의 범위인 것이 바람직하고, 4 내지 10 초인 것이 보다 바람직하다. 또한, 연신시의 온도는 상기 필름의 온도가 유리 전이점 -30 내지 -1 °C의 범위인 것이 효과적이고, 바람직하게는 100 내지 160 °C이다.
- <81> 상기 텐터 공정에 있어서 열전달 계수는 일정할 수도 있고, 변화시킬 수도 있다. 열전달 계수로는 41.9 내지 $419 \times 10^3 \text{ J/m}^2\text{hr}$ 범위의 열전달 계수를 갖는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 41.9 내지 $209.5 \times 10^3 \text{ J/m}^2\text{hr}$ 의 범위이고, 41.9 내지 $126 \times 10^3 \text{ J/m}^2\text{hr}$ 의 범위가 가장 바람직하다.
- <82> 가로 방향으로의 연신 속도는 일정하게 행할 수도 있고, 변화시킬 수도 있다. 연신 속도로서는 50 내지 500 %/분이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 100 내지 400 %/분, 200 내지 300 %/분이 가장 바람직하다.
- <83> 텐터 공정에 있어서 분위기의 가로 방향의 온도 분포가 적은 것이, 웹의 균일성을 높이는 관점에서 바람직하고,

텐터 공정에서의 가로 방향의 온도 분포는 $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이내인 것이 바람직하고, $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이내인 것이 보다 바람직하고, $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이내인 것이 가장 바람직하다. 상기 온도 분포를 적게 함으로써 웹의 가로 방향에서의 온도 분포도 작아지는 것을 기대할 수 있다.

<84> 또한, 본 발명에서는 중합체의 배향을 양호한 정밀도로 행하기 위해서, 텐터의 좌우 파지 수단에 의해서 웹의 파지 길이(파지 개시로부터 파지 종료까지의 거리)를 좌우로 독립적으로 제어할 수 있는 텐터를 이용하는 것도 바람직하다.

<85> 특히 본 발명과 같이 파지구로 파지하면서 연신, 수축, 연신을 반복하는 경우, 지상축의 방향을 균일하게 하는 것이 어렵지만, 좌우로 독립적으로 제어함으로써 양호한 정밀도로 제어할 수 있다.

<86> 텐터 연신 장치에서 웹의 좌우 양끝을 파지한 부분의 길이를 좌우 독립적으로 제어하여, 웹의 파지 길이를 좌우에서 다른 것으로 하는 수단으로는, 구체적으로는, 예를 들면 도 2에 나타난 바와 같은 것이 있다. 도 2는 본 발명에서 사용되는 중합체 필름을 제조하는 데 있어서 바람직하게 사용되는 텐터 연신 장치 (10a)의 일례를 모식적으로 나타낸 것이다. 상기 도면에 있어서 텐터 연신 장치(10a)의 좌우 파지 수단(클립)(2a)(2b)의 파지 개시 위치를 좌우로 바꾸는, 즉, 클립 클로저(3a)(3b)의 설치 위치를 좌우로 바꾸어 파지 개시 위치를 좌우로 바꿈으로써, 필름(F)의 좌우 파지 길이를 변화시키고, 이에 의해 텐터(10a) 내에서 수지 필름(F)을 비트는 것과 같은 힘이 발생하여 텐터(10a) 이외의 반송에 의한 위치 변동을 교정할 수 있고, 박리로부터 텐터까지의 반송 거리를 길게 하여도 웹의 사행이나 쏠림, 주름의 발생을 효과적으로 방지할 수 있다.

<87> 또한, 도시된 텐터 연신 장치 (10a)는 모식적으로 기재되어 있지만, 통상적으로는 무단(無端) 체인으로 이루어지는 좌우 한쌍의 회전 구동 장치(링형 체인)(1a)(1b)의 1열 상태로 구비된 다수의 클립(2a)(2b) 중, 필름(F)의 좌우 양단부를 파지하여 인장시키는 체인 왕로측 직선 이행부의 클립(2a)(2b)가 필름(F)의 폭 방향으로 점차 떨어지도록 좌우의 체인(1a)(1b)의 궤도가 설치되어 있고, 필름(F)의 폭 방향의 연신이 행해지도록 되어 있다. 또한, (4a)는 좌측 클립 오프너, (4b)는 우측 클립 오프너를 나타낸다.

<88> 또한, 본 발명에서는 주름, 쏠림, 왜곡 등을 더욱 양호한 정밀도로 교정하기 위해서 긴 필름의 사행을 방지하는 장치를 부가하는 것이 바람직하고, 일본 특허 공개 (평)6-8663호에 기재된 엡지 포지션 컨트롤러(EPC라 부르는 경우도 있음) 또는 센터 포지션 컨트롤러(CPC라 부르는 경우도 있음) 등의 사행 수정 장치가 사용되는 것이 바람직하다. 이들 장치는 필름 귀끝(耳端)을 에어 서보 센서 또는 광 센서로써 검지하여 그 정보에 기초하여 반송 방향을 제어하고, 필름 귀끝이나 폭 방향의 중앙이 일정 반송 위치가 되도록 하는 것이며, 그의 작동기로서 구체적으로는 1 내지 2개의 가이드 롤 또는 구동 장착 플랫 익스팬더 롤을 라인 방향에 대하여, 좌우(또는 상하)로 내림으로써 사행 수정하거나, 필름의 좌우에 소형의 2개 1조의 핀치 롤을 설치(필름의 표면과 이면에 1개씩 설치되어 있어, 그것이 필름의 양측에 있음)하고, 이로써 필름을 사이에 끼워 인장 사행 수정하거나 한다(크로스 가이드 방식). 이들 장치의 사행 수정 원리는, 필름이 주행 중에, 예를 들면 좌측으로 가려고 할 때는 전자의 방식에서는 롤을 필름이 우측으로 가도록 기울이는 방법을 사용하고, 후자의 방법에서는 우측의 1조의 핀치 롤이 닙(nip)되어 우측으로 인장된다고 하는 것이다. 이들 사행 방지 장치를 필름 박리점으로부터 텐터 연신 장치 사이에 1대 이상 설치하는 것이 바람직하다.

<89> 텐터 공정에서 처리한 후, 추가로 후건조 공정(이하, 공정 D1)을 설치하는 것이 바람직하다.

<90> 공정 D1에서의 웹 반송 장력은 도프의 물성, 박리시 및 공정 D0에서의 잔류 용매량, 공정 D1에서의 온도 등에 영향을 받지만, 120 내지 200 N/m인 것이 바람직하고, 140 내지 200 N/m인 것이 더욱 바람직하다. 140 내지 160 N/m인 것이 가장 바람직하다.

<91> 공정 D1에서의 반송 방향으로 웹의 신장을 방지할 목적으로, 텐션 컷트 롤을 설치하는 것이 바람직하다.

<92> 웹을 건조시키는 수단은 특별히 제한되지 않으며, 일반적으로 열풍, 적외선, 가열 물, 마이크로파 등으로 행할 수 있지만, 간편성의 관점에서 열풍으로 행하는 것이 바람직하다.

<93> 웹의 건조 공정에서의 건조 온도는 바람직하게는 필름의 유리 전이점 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상에서 10 분 이상 60 분 이하의 열 처리를 행하는 것이 효과적이다. 건조 온도는 100 내지 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 더욱 바람직하게는 110 내지 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 건조가 행해진다. 더욱 바람직하게는 105 내지 $155\text{ }^{\circ}\text{C}$, 분위기 치환율 12회/시간 이상, 바람직하게는 12 내지 45회/시간의 분위기하에서 반송하면서 열 처리하는 것이 바람직하다.

<94> 본 발명의 위상차 필름은, 본 발명의 효과를 높이기 위해서 양전자 소멸 수명법에 의해 구해지는 자유 부피 반경이 0.250 내지 0.350 nm인 것이 바람직하고, 0.250 내지 0.310 nm인 것이 보다 바람직하고, 0.270 내지

0.305 nm인 것이 특히 바람직하다.

- <95> 여기서 말하는 자유 부피는 셀룰로오스 수지 분자쇄로 점유되지 않은 공극 부분을 나타낸다. 이것은 양전자 소멸 수명법을 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로는 양전자를 시료에 입사하고 나서 소멸하기까지의 시간을 측정하고, 그 소멸 수명으로부터 원자 공공(空孔) 또는 자유 부피의 크기, 수 농도 등에 관한 정보를 비파괴적으로 관찰함으로써 구할 수 있다.
- <96> <양전자 소멸 수명법에 의한 자유 부피 반경의 측정>
- <97> 하기 측정 조건에서 양전자 소멸 수명과 상대 강도를 측정하였다.
- <98> (측정 조건)
- <99> 양전자 선원: $^{22}\text{NaCl}$ (강도 1.85 MBq)
- <100> 감마선 검출기: 플라스틱제 신틸레이터+광전자 증배관
- <101> 장치 시간 분해능: 290 ps
- <102> 측정 온도: 23 °C
- <103> 총 카운트수: 100만 카운트
- <104> 시료 크기: 20 mm×15 mm로 컷트한 절편을 20매 겹쳐 약 2 mm의 두께로 하였다. 시료는 측정 전에 24 시간 진공 건조를 행하였다.
- <105> 조사 면적: 약 10 mm ϕ
- <106> 1 채널당 시간: 23.3 ps/ch
- <107> 상기 측정 조건에 따라서 양전자 소멸 수명 측정을 실시하고, 비선형 최소 제곱법에 의해 3 성분 해석하여 소멸 수명이 작은 것부터 τ_1 , τ_2 , τ_3 이라 하고, 그에 따른 강도를 I_1 , I_2 , I_3 ($I_1+I_2+I_3=100\%$)이라 하였다. 가장 수명이 긴 평균 소멸 수명 τ_3 으로부터 하기 식을 이용하여 자유 부피 반경 $R_3(\text{nm})$ 을 구하였다. τ_3 이 공공에서의 양전자 소멸에 대응하고, τ_3 이 클수록 공공 크기가 크다고 생각된다.
- <108>
$$\tau_3 = (1/2)[1 - \{R_3/(R_3 + 0.166)\} + (1/2\pi)\sin\{2\pi R_3/(R_3 + 0.166)\}] - 1$$
- <109> 여기서, 0.166(nm)은 공공의 벽으로부터 침출된 전자층의 두께에 상당한다.
- <110> 이상의 측정을 2회 반복하여 그의 평균값을 구하였다.
- <111> 양전자 소멸 수명법은, 예를 들면 문헌[MATERIAL STAGE vol. 4, NO. 5 2004 p21 내지 25, 도레이 리서치 센터 THE TRC NEWS NO. 80(Jul. 2002) p20 내지 22, 「분세끼, 1988, pp.11 내지 20」]에 「양전자 소멸법에 의한 고분자의 자유 부피의 평가」가 게재되어 있고, 이들을 참고로 할 수 있다.
- <112> 상기 위상차 필름의 자유 부피 반경을 바람직한 범위로 하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 하기 방법에 의해서 이들을 제어할 수 있다.
- <113> 양전자 소멸 수명법에 의해 구해지는 자유 부피 반경이 0.250 내지 0.310 nm인 위상차 필름은, 적어도 셀룰로오스 유도체와 가스제를 함유하는 도프를 유연시켜 웹을 제조하고, 용매를 포함한 상태로 연신시킨 후, 잔류 용매량이 0.3 % 미만이 될 때까지 건조시켜 셀룰로오스 수지 필름을 얻고, 이것을 또한 105 내지 155 °C에서 분위기 치환을 12회/시간 이상, 바람직하게는 12 내지 45회/시간의 분위기하에서 반송하면서 처리함으로써, 바람직한 자유 부피 반경인 편광판 보호 필름을 얻을 수 있다.
- <114> 분위기 치환율은 열 처리실의 분위기 용량을 $V(\text{m}^3)$, 신선한 공기(Fresh-air) 송풍량을 $\text{FA}(\text{m}^3/\text{hr})$ 라 한 경우, 하기 식에 의해서 구해지는 단위 시간당 열 처리실의 분위기를 신선한 공기로 치환하는 횟수이다. 신선한 공기는 열 처리실에 송풍되는 바람 중, 순환 재이용되는 바람이 아니라, 휘발된 용매 또는 가스제 등을 포함하지 않거나 또는 이들이 제거된 신선한 바람을 의미한다.
- <115> 분위기 치환율= FA/V (회/시간)
- <116> 또한, 본 발명의 위상차 필름을 제조하기 위해서는, 건조 후의 열 처리 공정에서 필름에 0.5 kPa 이상 10 kPa 이하의 압력을 두께 방향으로 부여하는 것이 바람직하고, 예를 들면 닥 롤에 의해 압력을 균일하게 가하는 것이

바람직하다. 두께 방향으로 압력을 부여할 때는 충분히 건조가 종료된 것이 바람직하고, 그 때 0.5 kPa 이상 10 kPa 이하의 압력을 필름 양면에서 가함으로써 위상차 필름의 자유 부피 또는 전체 자유 부피 매개 변수를 제어할 수 있다. 구체적으로는 평행한 2개의 닙 롤로 필름에 압력을 가하는 방법이다. 또한 캘린더 롤과 같은 방법을 이용할 수도 있다. 가압할 때의 온도는 105 내지 155 ℃인 것이 바람직하다.

- <117> 소정의 열 처리 후, 권취 전에 슬릿터를 설치하여 단부를 잘라두는 것이 양호한 권취 형태를 얻기 때문에 바람직하다. 또한, 폭 방향 양단부에는 널링(knurling) 가공을 행하는 것이 바람직하다.
- <118> 널링 가공은 가열된 엠보싱 롤을 가압함으로써 형성할 수 있다. 엠보싱 롤에는 미세한 요철이 형성되어 있고, 이것을 가압함으로써 필름에 요철을 형성하고, 단부를 벌키하게 할 수 있다.
- <119> 본 발명의 위상차 필름의 폭 방향 양단부의 널링 높이는 4 내지 20 μm , 폭 5 내지 20 mm인 것이 바람직하다.
- <120> 또한, 본 발명에 있어서는 상기 널링 가공은 필름의 제막 공정에서 건조 종료 후, 권취 전에 설치하는 것이 바람직하다.
- <121> 또한, 공유연법에 의해서 다층 구성으로 한 위상차 필름도 바람직하게 이용할 수 있다.
- <122> 본 발명의 위상차 필름은 상기 용액 유연법에 의한 제막뿐만 아니라 용융 유연법에 의해서 제막할 수 있다. 후술하는 셀룰로오스에스테르 및 가소제, 자외선 흡수제, 산화 방지제 등의 첨가제의 혼합물을 열풍 건조 또는 진공 건조시킨 후, 용융 압출, T형 다이로부터 필름형으로 압출하여 정전 인가법 등에 의해 냉각 드럼에 밀착시키고, 냉각 고화시켜 미연신 필름을 얻고, 이어서 본 발명에 따른 연신 조작을 행하는 것이 바람직하다. 그 때, 냉각 드럼의 온도는 90 내지 150 ℃로 유지하는 것이 바람직하다.
- <123> 용융 압출은 일축 압출기, 이축 압출기, 또한 이축 압출기의 하류에 일축 압출기를 연결하여 이용할 수도 있지만, 얻어지는 필름의 기계 특성, 광학 특성의 관점에서 일축 압출기를 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 원료 탱크, 원료의 투입부, 압출기 내의 원료의 공급, 용융 공정을 질소 가스 등의 불활성 가스로 치환 또는 감압시키는 것이 바람직하다.
- <124> 상기 용융 압출시의 온도는 150 내지 250 ℃의 범위인 것이 바람직하다. 200 내지 240 ℃의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 용융 유연법에 대해서는 일본 특허 공개 제2000-352620호 공보에 기재된 방법에 따라서 행할 수 있다.
- <125> 본 발명에 따른 위상차 필름은 제조가 용이한 것, 편광막과의 접착성이 양호한 것, 광학적으로 투명한 것 등을 바람직한 요건으로서 들 수 있고, 그 중에서도 중합체 필름인 것이 바람직하다.
- <126> 본 발명에서 말하는 투명이란 가시광의 투과율 60 % 이상인 것을 가르키고, 바람직하게는 80 % 이상이고, 특히 바람직하게는 90 % 이상이다.
- <127> 상기 성질을 가지고 있으면 상기 중합체 필름은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 셀룰로오스디아세테이트 필름, 셀룰로오스트리아세테이트 필름, 셀룰로오스아세테이트부틸레이트 필름, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트 필름 등의 셀룰로오스에스테르계 필름, 폴리에스테르계 필름, 폴리카르보네이트계 필름, 폴리아릴레이트계 필름, 폴리술폰(폴리에테르술폰도 포함함)계 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르 필름, 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 셀로판, 폴리염화비닐리덴 필름, 폴리비닐알코올 필름, 에틸렌비닐알코올 필름, 신디오택틱 폴리스티렌계 필름, 폴리카르보네이트 필름, 시클로올레핀계 중합체 필름(아톤(JSR사 제조), 제오넥스, 제오노어(이상, 니혼 세온사 제조)), 폴리메틸펜텐 필름, 폴리에테르케톤 필름, 폴리에테르케톤이미드 필름, 폴리아미드 필름, 불소 수지 필름, 나일론 필름, 폴리메틸메타크릴레이트 필름, 아크릴 필름 또는 유리판 등을 들 수 있다. 그 중에서도 셀룰로오스에스테르계 필름, 시클로올레핀 중합체 필름, 폴리카르보네이트계 필름, 폴리술폰(폴리에테르술폰을 포함함)계 필름이 바람직하고, 본 발명에 있어서는 특히 셀룰로오스에스테르계 필름, 시클로올레핀 중합체 필름, 폴리카르보네이트계 필름이 제조상, 비용면, 투명성, 접착성 등의 관점에서 바람직하게 이용된다. 이들 필름은 용융 유연 제막으로 제조된 필름일 수도, 용액 유연 제막으로 제조된 필름일 수도 있다.
- <128> 또한, 본 발명의 위상차 필름은 일본 특허 공개 제2000-190385호 공보, 일본 특허 공개 제2004-4474호 공보, 일본 특허 공개 제2005-195811호 공보 등에 기재된 상기 필름 상에 중합체층으로서 폴리아미드 또는 폴리이미드 등의 광학 이방성층을 설치한 중합체 필름인 것도 바람직하다.
- <129> [셀룰로오스에스테르 필름]

<130> 본 발명에 따른 위상차 필름의 주성분으로서 바람직한 셀룰로오스에스테르는 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스프로피오네이트, 셀룰로오스부틸레이트, 셀룰로오스아세테이트부틸레이트, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트인 것이 바람직하고, 그 중에서도 셀룰로오스아세테이트부틸레이트, 셀룰로오스아세테이트프탈레이트, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트가 바람직하게 이용된다.

<131> 특히 아세틸기의 치환도를 X , 프로피오닐기 또는 부틸기의 치환도를 Y 라 하였을 때, X 와 Y 가 하기 범위에 있는 셀룰로오스의 혼합 지방산 에스테르를 갖는 투명 필름 기재가 바람직하게 이용된다.

수학식 I

<132> $2.0 \leq X+Y \leq 2.6$

수학식 II

<133> $0.1 \leq Y \leq 1.2$

<134> 또한, $2.4 \leq X+Y \leq 2.6$, $1.4 \leq X \leq 2.3$ 의 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트(총 아실기 치환도= $X+Y$)가 바람직하다. 그 중에서도 $2.4 \leq X+Y \leq 2.6$, $1.7 \leq X \leq 2.3$, $0.1 \leq Y \leq 0.9$ 의 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트, 셀룰로오스아세테이트부틸레이트(총 아실기 치환도= $X+Y$)가 바람직하다. 아실기로 치환되지 않은 부분은 통상 수산기로서 존재한다. 이들 셀룰로오스에스테르는 공지된 방법으로 합성할 수 있다. 아실기 치환도의 측정 방법은 ASTM-D817-96의 규정에 준하여 측정할 수 있다.

<135> 본 발명에 따른 위상차 필름으로서 셀룰로오스에스테르를 이용하는 경우, 셀룰로오스에스테르의 원료인 셀룰로오스로는 특별히 한정되지 않지만, 면화 린터, 목재 펄프(침엽수 유래, 활엽수 유래), 케나프 등을 들 수 있다. 또한, 이들로부터 얻어진 셀룰로오스에스테르는 각각 임의의 비율로 혼합 사용할 수 있다. 이들 셀룰로오스에스테르는 아실화제가 산 무수물(무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 부티르산)인 경우에는, 아세트산과 같은 유기산이나 메틸렌클로라이드 등의 유기 용매를 이용하고, 황산과 같은 양성자성 촉매를 이용하여 셀룰로오스 원료와 반응시켜 얻을 수 있다.

<136> 아실화제가 산 클로라이드($\text{CH}_3\text{COC1}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COC1}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{COC1}$)인 경우에는, 촉매로서 아민과 같은 염기성 화합물을 이용하여 반응이 행해진다. 구체적으로는 일본 특허 공개 (평)10-45804호에 기재된 방법 등을 참고로 하여 합성할 수 있다. 또한, 본 발명에서 사용되는 셀룰로오스에스테르는 각 치환도에 따라서 상기 아실화제량을 혼합하여 반응시킨 것이고, 셀룰로오스에스테르는 이들 아실화제가 셀룰로오스 분자의 수산기에 반응한다. 셀룰로오스 분자는 글루코스 유닛이 다수 연결된 것으로 이루어지고, 글루코스 유닛에 3개의 수산기가 있다. 이 3개의 수산기에 아실기가 유도된 수를 치환도(몰%)라 한다. 예를 들면, 셀룰로오스트리아세테이트는 글루코스 유닛 3개의 수산기 모두에 아세틸기가 결합되어 있다(실제로는 2.6 내지 3.0).

<137> 본 발명에서 사용되는 셀룰로오스에스테르로는 상술한 바와 같이 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트, 셀룰로오스아세테이트부틸레이트 또는 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트부틸레이트와 같은 아세틸기 외에 프로피오네이트기 또는 부틸레이트기가 결합된 셀룰로오스의 혼합 지방산 에스테르가 특히 바람직하게 이용된다. 또한, 프로피오네이트기를 치환기로서 포함하는 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트는 내수성이 우수하고, 액정 화상 표시 장치용 필름으로서 유용하다.

<138> 셀룰로오스에스테르의 수평균 분자량은 40000 내지 200000인 것이, 성형한 경우의 기계적 강도가 강하면서 용액 유연법의 경우에는 적절한 도프 점도가 되므로 바람직하고, 더욱 바람직하게는 50000 내지 150000이다. 또한, 중량 평균 분자량(M_w)/수평균 분자량(M_n)이 1.4 내지 4.5의 범위인 것이 바람직하다.

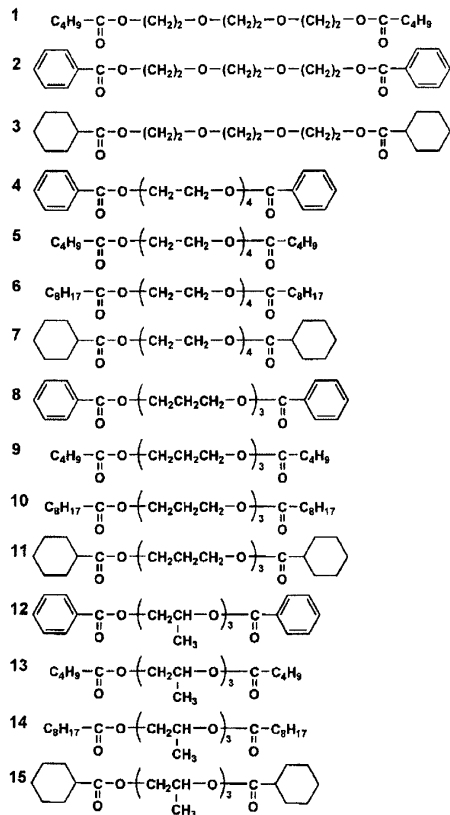
<139> 이들 셀룰로오스에스테르는 일반적으로 용액 유연 제막법이라 불리는 셀룰로오스에스테르 용해액(도프)을, 예를 들면 무한하게 이송하는 무단의 금속 벨트 또는 회전하는 금속 드럼의 유연용 지지체 상에 가압 다이로부터 도프를 유연(캐스팅)하여 제막하는 방법으로 제조되는 것이 바람직하다.

<140> 이들 도프의 제조에 이용되는 유기 용매로는, 셀룰로오스에스테르를 용해시킬 수 있으면서 적절한 비점인 것이 바람직하고, 예를 들면 메틸렌클로라이드, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산아밀, 아세토아세트산메틸, 아세톤, 테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, 1,4-디옥산, 시클로헥사논, 포름산에틸, 2,2,2-트리플루오로에탄올, 2,2,3,3-테트라플루오로-1-프로판올, 1,3-디플루오로-2-프로판올, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-메틸-2-프로판올, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올, 2,2,3,3,3-펜타플루오로-1-프로판올, 니트로에탄, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘 등을 들 수 있지만, 메틸렌클로라이드 등의 유기 할로

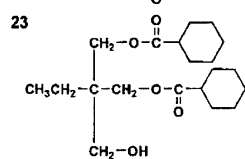
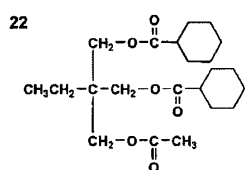
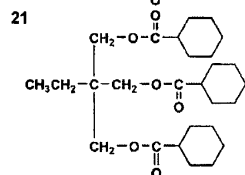
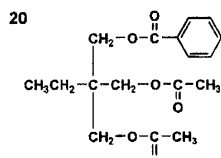
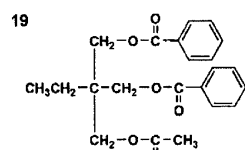
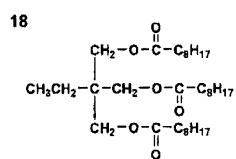
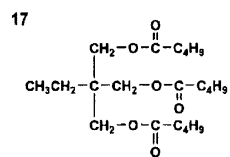
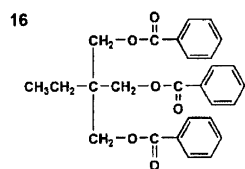
겐 화합물, 디옥솔란 유도체, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세톤, 아세토아세트산메틸 등을 바람직한 유기 용매(즉, 양용매)로서 들 수 있다.

- <141> 또한, 하기 제막 공정에 나타난 바와 같이, 용매 증발 공정에서 유연용 지지체 상에 형성된 웹(도프막)으로부터 용매를 건조시킬 때, 웹 중의 발포를 방지하는 관점에서 사용되는 유기 용매의 비점으로는 30 내지 80 ℃인 것이 바람직하고, 예를 들면 상기에 기재된 양용매의 비점은 메틸렌클로라이드(비점 40.4 ℃), 아세트산메틸(비점 56.32 ℃), 아세톤(비점 56.3 ℃), 아세트산에틸(비점 76.82 ℃) 등이다.
- <142> 상기에 기재된 양용매 중에서도 용해성이 우수한 메틸렌클로라이드 또는 아세트산메틸이 바람직하게 이용된다.
- <143> 상기 유기 용매 외에, 0.1 질량% 내지 40 질량%의 탄소 원자수 1 내지 4의 알코올을 함유시키는 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는 5 내지 30 질량%로 상기 알코올이 포함되는 것이 바람직하다. 이들은 상기에 기재된 도프를 유연용 지지체에서 유연한 후, 용매가 증발을 시작하여 알코올 비율이 많아지면 웹(도프막)이 겔화되고, 웹을 무사하게 유연용 지지체로부터 박리하는 것을 용이하게 하는 겔화 용매로서 이용되거나, 이들 비율이 적을 때에는 비염소계 유기 용매의 셀룰로오스에스테르의 용해를 촉진시키는 역할도 있다.
- <144> 탄소 원자수 1 내지 4의 알코올로는, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, iso-프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올 등을 들 수 있다.
- <145> 이들 용매 중, 도프의 안정성이 양호하고, 비점도 비교적 낮으며 건조성도 양호하기 때문에 에탄올이 바람직하다. 바람직하게는 메틸렌클로라이드 70 질량% 내지 95 질량%에 대하여 에탄올 5 질량% 내지 30 질량%를 포함하는 용매를 이용하는 것이 바람직하다. 메틸렌클로라이드 대신에 아세트산메틸을 이용할 수도 있다. 이 때, 냉각 용해법에 의해 도프를 제조할 수도 있다.
- <146> 본 발명에 따른 위상차 필름에 셀룰로오스에스테르 필름을 이용하는 경우, 유연성, 투습성, 치수 안정성의 관점에서 하기와 같은 가소제를 함유하는 것이 바람직하다. 사용되는 가소제는 특별히 한정되지 않지만, 필름에 헤이즈를 발생시키거나 필름으로부터 블리드 아웃 또는 휘발되지 않도록, 셀룰로오스 유도체와 수소 결합 등에 의해서 상호 작용 가능한 관능기를 갖는 것이 바람직하다.
- <147> 이러한 관능기로는 수산기, 에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 카르복실산 잔기, 아미노기, 이미노기, 아미드기, 이미드기, 시아노기, 니트로기, 술폰닐기, 술폰산 잔기, 포스포닐기, 포스포산 잔기 등을 들 수 있지만, 바람직하게는 카르보닐기, 에스테르기, 포스포닐기이다.
- <148> 본 발명에서 사용되는 가소제로는 인산에스테르계 가소제, 비인산에스테르계 가소제가 바람직하게 이용된다.
- <149> 인산에스테르계 가소제로는, 트리페닐포스페이트, 트리카레실포스페이트, 크레실디페닐포스페이트, 옥틸디페닐포스페이트, 디페닐비페닐포스페이트, 트리옥틸포스페이트, 트리부틸포스페이트 등을 들 수 있다.
- <150> 비인산에스테르계 가소제로는, 프탈산에스테르계 가소제, 트리멜리트산에스테르계 가소제, 피로멜리트산계 가소제, 다가 알코올계 가소제, 글리콜레이트계 가소제, 시트르산에스테르계 가소제, 지방산 에스테르계 가소제, 폴리에스테르계 가소제, 다가 카르복실산에스테르계 가소제 등을 바람직하게 이용할 수 있지만, 특히 본 발명의 효과를 얻기 위해서, 바람직하게는 다가 알코올계 가소제, 폴리에스테르계 가소제 및 다가 카르복실산계 가소제를 사용하는 것이 바람직하다.
- <151> 다가 알코올에스테르는 2가 이상의 지방족 다가 알코올과 모노카르복실산의 에스테르로 이루어지고, 분자 내에 방향환 또는 시클로알킬환을 갖는 것이 바람직하다.
- <152> 본 발명에서 사용되는 다가 알코올은 다음 화학식(1)로 표시된다.
- <153> 화학식(1)
- <154> $R1-(OH)_n$ (단, R1은 n가의 유기기, n은 2 이상의 양의 정수를 나타낸다.)
- <155> 바람직한 다가 알코올의 예로는, 예를 들면 이하와 같은 것을 들 수 있지만, 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다. 아도니톨, 아라비톨, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 디프로필렌글리콜, 리프로피렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 디부틸렌글리콜, 1,2,4-부탄트리올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 헥산트리올, 갈락티톨, 만니톨, 3-메틸펜탄-1,3,5-트리올, 피나콜, 소르비톨, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 크실리톨, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 등을 들 수 있다. 그 중에서도 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨이 바람직하다.

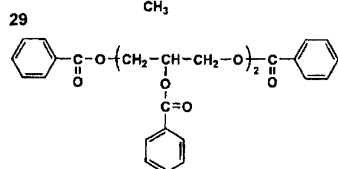
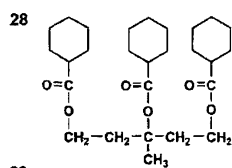
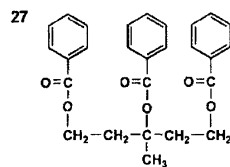
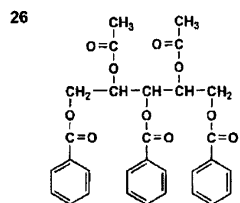
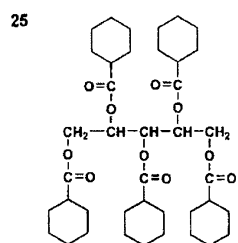
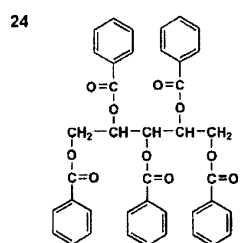
- <156> 본 발명의 다가 알코올에스테르에 이용되는 모노카르복실산은 특별히 제한되지 않으며, 공지된 지방족 모노카르복실산, 지환족 모노카르복실산, 방향족 모노카르복실산 등을 사용할 수 있다. 지환족 모노카르복실산, 방향족 모노카르복실산을 이용하면 투습성을 저감시키고, 보류성을 향상시키는 점에서 바람직하다. 바람직한 모노카르복실산의 예로는 이하와 같은 것을 들 수 있지만, 본 발명이 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- <157> 지방족 모노카르복실산으로는, 탄소수 1 내지 32의 직쇄 또는 측쇄를 갖는 지방산을 바람직하게 사용할 수 있다. 탄소수 1 내지 20인 것이 더욱 바람직하고, 탄소수 1 내지 10인 것이 특히 바람직하다. 아세트산을 이용하면 셀룰로오스에스테르와의 상용성이 증가하기 때문에 바람직하고, 아세트산과 다른 모노카르복실산을 혼합하여 이용하는 것도 바람직하다.
- <158> 바람직한 지방족 모노카르복실산으로는 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 에난트산, 카프릴산, 펠라르곤산, 카프르산, 2-에틸-헥산카르복실산, 운데실산, 라우르산, 트리데실산, 미리스트산, 펜타데실산, 팔미트산, 헵타데실산, 스테아르산, 노나데칸산, 아라킨산, 베헨산, 리그노세린산, 세로틴산, 헵타코산산, 몬탄산, 펠리스산, 락셀산 등의 포화 지방산, 운데실렌산, 올레산, 소르브산, 리놀레산, 리놀렌산, 아라퀴돈산 등의 불포화 지방산 등을 들 수 있다. 바람직한 지환족 모노카르복실산의 예로는 시클로펜탄카르복실산, 시클로헥산카르복실산, 시클로옥탄카르복실산 또는 이들의 유도체를 들 수 있다. 바람직한 방향족 모노카르복실산의 예로는, 벤조산, 톨루일산 등의 벤조산의 벤젠환에 알킬기를 도입한 것, 비페닐카르복실산, 나프탈렌카르복실산, 테트라린카르복실산 등의 벤젠환을 2개 이상 갖는 방향족 모노카르복실산 또는 이들의 유도체를 들 수 있다. 특히 벤조산이 바람직하다.
- <159> 다가 알코올에스테르의 분자량이 300 내지 1500의 범위인 것이 바람직하고, 350 내지 750의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 분자량이 큰 것은 휘발되기 어려워지기 때문에 바람직하고, 투습성, 셀룰로오스에스테르와의 상용성의 관점에서는 작은 것이 바람직하다. 다가 알코올에스테르에 이용되는 카르복실산은 1종일 수도 2종 이상의 혼합일 수도 있다. 또한, 다가 알코올중의 OH기는 전부 에스테르화할 수도 있고, 일부를 OH기 그대로 남길 수도 있다. 이하에 다가 알코올에스테르의 구체적 화합물을 나타낸다.



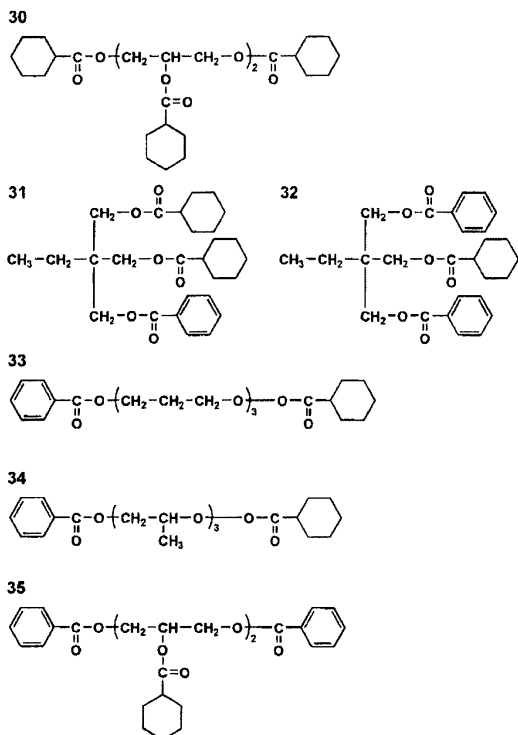
<160>



<161>



<162>



<163>

<164> 본 발명에 따른 다가 알코올에스테르의 함유량은 셀룰로오스에스테르 필름 중에 1 내지 15 질량% 함유하는 것이 바람직하고, 특히 3 내지 10 질량% 함유하는 것이 바람직하다.

<165> (폴리에스테르계 가소제)

<166> 폴리에스테르계 가소제는 특별히 한정되지 않지만, 분자 내에 방향환 또는 시클로알킬환을 갖는 폴리에스테르계 가소제를 바람직하게 사용할 수 있다. 바람직한 폴리에스테르계 가소제는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 하기 화학식(2)로 나타낼 수 있는 방향족 말단 에스테르계 가소제가 바람직하다.

<167> 화학식(2)

<168> B-(G-A)_n-G-B (식 중, B는 벤젠모노카르복실산 잔기, G는 탄소수 2 내지 12의 알킬렌글리콜 잔기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴글리콜 잔기 또는 탄소수가 4 내지 12인 옥시알킬렌글리콜 잔기, A는 탄소수 4 내지 12의 알킬렌디카르복실산 잔기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴디카르복실산 잔기를 나타내고, 또한 n은 1 이상의 정수를 나타낸다.)

<169> 화학식(2) 중, B로 표시되는 벤젠모노카르복실산 잔기와 G로 표시되는 알킬렌글리콜 잔기 또는 옥시알킬렌글리콜 잔기 또는 아릴글리콜 잔기, A로 표시되는 알킬렌디카르복실산 잔기 또는 아릴디카르복실산 잔기로 구성되는 것이고, 통상적인 폴리에스테르계 가소제와 동일한 반응에 의해 얻어진다.

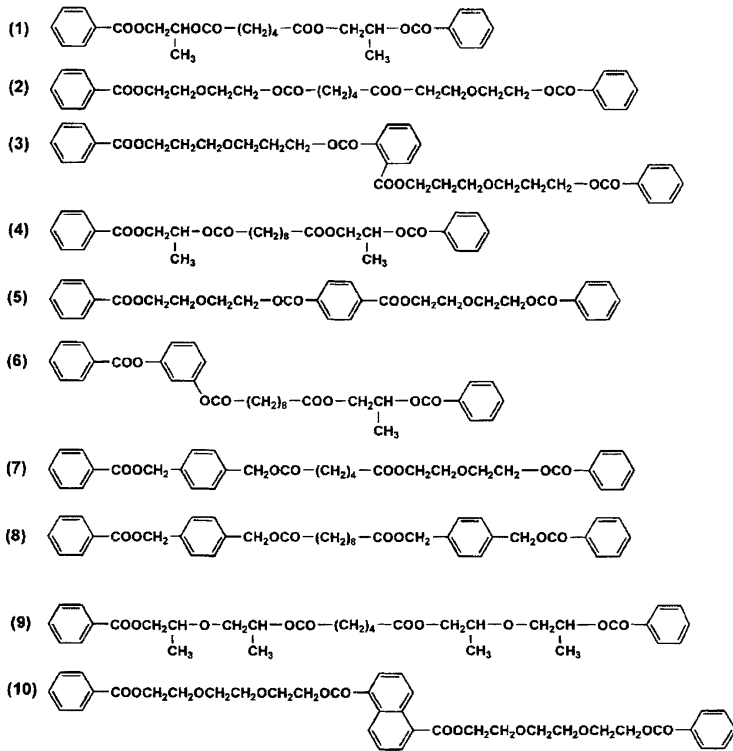
<170> 본 발명에서 사용되는 폴리에스테르계 가소제의 벤젠모노카르복실산 성분으로는, 예를 들면 벤조산, 파라터셔리부틸벤조산, 오르토톨루일산, 메타톨루일산, 파라톨루일산, 디메틸벤조산, 에틸벤조산, 노르말프로필벤조산, 아미노벤조산, 아세톡시벤조산 등이 있고, 이들은 각각 1종 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.

<171> 본 발명에서 사용되는 폴리에스테르계 가소제의 탄소수 2 내지 12의 알킬렌글리콜 성분으로는, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,2-프로판디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올(네오펜틸글리콜), 2,2-디에틸-1,3-프로판디올(3,3-디메틸올펜탄), 2-n-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올(3,3-디메틸올헵탄), 3-메틸-1,5-펜탄디올-1,6-헥산디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,12-옥타데칸디올 등이 있고, 이들 글리콜은 1종 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용된다. 특히 탄소수 2 내지 12의 알킬렌글리콜이 셀룰로오스에스테르와의 상용성이 우수하기 때문에 특히 바람직하다.

<172> 또한, 본 발명에서 사용되는 방향족 말단 에스테르의 탄소수 4 내지 12의 옥시알킬렌글리콜 성분으로는, 예를 들면 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜 등이 있

고, 이들 글리콜은 1종 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.

- <173> 본 발명에서 사용되는 방향족 말단 에스테르의 탄소수 4 내지 12의 알킬렌디카르복실산 성분으로는, 예를 들면 숙신산, 말레산, 푸말산, 글루타르산, 아디프산, 아젤라산, 세박산, 도데칸디카르복실산 등이 있고, 이들은 각각 1종 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용된다. 탄소수 6 내지 12의 아릴렌디카르복실산 성분으로는, 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 1,5-나프탈렌디카르복실산, 1,4-나프탈렌디카르복실산 등이 있다.
- <174> 본 발명에서 사용되는 폴리에스테르계 가소제는 수평균 분자량이 바람직하게는 300 내지 1500, 보다 바람직하게는 400 내지 1000의 범위인 것이 바람직하다. 또한, 그의 산가는 0.5 mg KOH/g 이하, 수산기가는 25 mgKOH/g 이하, 보다 바람직하게는 산가는 0.3 mgKOH /g 이하, 수산기가는 15 mgKOH/g 이하인 것이 바람직하다.
- <175> 이하, 본 발명에 바람직한 방향족 말단 에스테르계 가소제의 합성예를 나타낸다.
- <176> <샘플 No.1(방향족 말단 에스테르 샘플)>
- <177> 반응 용기에 프탈산 410 부, 벤조산 610 부, 디프로필렌글리콜 737 부, 및 촉매로서 테트라이소프로필티타네이트 0.40 부를 일괄 투입하고, 질소 기류 중에서 교반하에 환류 응축기를 사용하여 과잉의 1가 알코올을 환류시키면서 산가가 2 이하가 될 때까지 130 내지 250 ℃에서 가열을 계속하여 생성되는 물을 연속적으로 제거하였다. 이어서 200 내지 230 ℃에서 400 Pa 이하의 감압하에 유출분을 제거하고, 이 후 여과하여 다음 성상을 갖는 방향족 말단 에스테르계 가소제를 얻었다.
- <178> 점도(25 ℃, mPa·s); 43400
- <179> 산가 ; 0.2
- <180> <샘플 No.2(방향족 말단 에스테르 샘플)>
- <181> 반응 용기에 프탈산 410 부, 벤조산 610 부, 에틸렌글리콜 341 부 및 촉매로서 테트라이소프로필티타네이트 0.35 부를 이용하는 것 이외에는 샘플 No.1과 완전히 동일하게 하여 다음 성상을 갖는 방향족 말단 에스테르를 얻었다.
- <182> 점도(25 ℃, mPa·s); 31000
- <183> 산가 ; 0.1
- <184> <샘플 No.3(방향족 말단 에스테르 샘플)>
- <185> 반응 용기에 프탈산 410 부, 벤조산 610 부, 1,2-프로판디올 418 부 및 촉매로서 테트라이소프로필티타네이트 0.35 부를 이용하는 것 이외에는 샘플 No.1과 완전히 동일하게 하여 다음 성상을 갖는 방향족 말단 에스테르를 얻었다.
- <186> 점도(25 ℃, mPa·s); 38000
- <187> 산가 ; 0.05
- <188> <샘플 No.4(방향족 말단 에스테르 샘플)>
- <189> 반응 용기에 프탈산 410 부, 벤조산 610 부, 1,3-프로판디올 418 부 및 촉매로서 테트라이소프로필티타네이트 0.35 부를 이용하는 것 이외에는 샘플 No.1과 완전히 동일하게 하여 다음 성상을 갖는 방향족 말단 에스테르를 얻었다.
- <190> 점도(25 ℃, mPa·s); 37000
- <191> 산가 ; 0.05
- <192> 이하에, 본 발명에서 사용되는 방향족 말단 에스테르계 가소제의 구체적 화합물을 나타내지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않는다.



<193>

<194>

<195>

본 발명에 유용한 다가 카르복실산계 가소제는 2가 이상, 바람직하게는 2가 내지 20가의 다가 카르복실산과 알코올의 에스테르로 이루어진다. 또한, 지방족 다가 카르복실산은 2 내지 20가인 것이 바람직하고, 방향족 다가 카르복실산, 지환식 다가 카르복실산인 경우에는 3가 내지 20가인 것이 바람직하다.

<196>

본 발명에서 사용되는 다가 카르복실산은 다음 화학식(3)으로 표시된다.

<197>

화학식(3)

<198>

$R_5(COOH)_m(OH)_n$ (단, R_5 는 $(m+n)$ 가의 유기기, m 은 2 이상의 양의 정수, n 은 0 이상의 정수, $COOH$ 기는 카르복실기, OH 기는 알코올성 또는 페놀성 수산기를 나타낸다.)

<199>

바람직한 다가 카르복실산의 예로는, 예를 들면 이하와 같은 것을 들 수 있지만, 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다. 트리멜리트산, 트리메산, 피로멜리트산과 같은 3가 이상의 방향족 다가 카르복실산 또는 그의 유도체, 숙신산, 아디프산, 아젤라산, 세박산, 옥살산, 푸마르산, 말레산, 테트라히드로프탈산과 같은 지방족 다가 카르복실산, 타르타르산, 타르트론산, 말산, 시트르산과 같은 옥시 다가 카르복실산 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 특히 옥시 다가 카르복실산을 이용하는 것이 보류성 향상 등의 관점에서 바람직하다.

<200>

본 발명에서 사용되는 다가 카르복실산에스테르 화합물에 이용되는 알코올은 특별히 제한되지 않으며, 공지된 알코올, 페놀류를 사용할 수 있다. 예를 들면 탄소수 1 내지 32의 직쇄 또는 측쇄를 갖는 지방족 포화 알코올 또는 지방족 불포화 알코올을 바람직하게 사용할 수 있다. 탄소수 1 내지 20인 것이 더욱 바람직하고, 탄소수 1 내지 10인 것이 특히 바람직하다. 또한, 시클로펜탄올, 시클로헥산올 등의 지환식 알코올 또는 그의 유도체, 벤질알코올, 신나밀알코올 등의 방향족 알코올 또는 그의 유도체 등도 바람직하게 사용할 수 있다.

<201>

다가 카르복실산으로서 옥시 다가 카르복실산을 이용하는 경우에는, 옥시 다가 카르복실산의 알코올성 또는 페놀성 수산기를 모노카르복실산을 이용하여 에스테르화할 수도 있다. 바람직한 모노카르복실산의 예로는 이하와 같은 것을 들 수 있지만, 본 발명은 이것으로 한정되지 않는다.

<202>

지방족 모노카르복실산으로는 탄소수 1 내지 32의 직쇄 또는 측쇄를 갖는 지방산을 바람직하게 사용할 수 있다. 탄소수 1 내지 20인 것이 더욱 바람직하고, 탄소수 1 내지 10인 것이 특히 바람직하다.

<203>

바람직한 지방족 모노카르복실산으로는 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 에난트산, 카프릴산, 펠라르곤산, 카프르산, 2-에틸-헥산카르복실산, 운데실산, 라우르산, 트리데실산, 미리스트산, 펜타데실산, 팔미트산, 헵타데실산, 스테아르산, 노나데칸산, 아라킨산, 베헨산, 리그노세린산, 세로틴산, 헵타코산산, 몬탄산, 펠리스산, 락셀산 등의 포화 지방산, 운데실렌산, 올레산, 소르브산, 리놀레산, 리놀렌산, 아라퀴돈산

등의 불포화 지방산 등을 들 수 있다.

- <204> 바람직한 지환족 모노카르복실산의 예로는, 시클로펜탄카르복실산, 시클로헥산카르복실산, 시클로옥탄카르복실산 또는 이들의 유도체를 들 수 있다.
- <205> 바람직한 방향족 모노카르복실산의 예로는, 벤조산, 톨루일산 등의 벤조산의 벤젠환에 알킬기를 도입한 것, 비페닐카르복실산, 나프탈렌카르복실산, 테트라린카르복실산 등의 벤젠환을 2개 이상 갖는 방향족 모노카르복실산, 또는 이들의 유도체를 들 수 있다. 특히 아세트산, 프로피온산, 벤조산인 것이 바람직하다.
- <206> 다가 카르복실산에스테르 화합물의 분자량은 특별히 제한되지 않지만, 분자량 300 내지 1000의 범위인 것이 바람직하고, 350 내지 750의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 보류성 향상의 관점에서는 큰 것이 바람직하고, 투습성의 감소, 셀룰로오스에스테르와의 상용성의 관점에서는 작은 것이 바람직하다.
- <207> 본 발명에서 사용되는 다가 카르복실산에스테르에 이용되는 알코올류는 1종일 수도 있고, 2종 이상의 혼합일 수도 있다.
- <208> 본 발명에서 사용되는 다가 카르복실산에스테르 화합물의 산가는 1 mgKOH/g 이하인 것이 바람직하고, 0.2 mgKOH/g 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- <209> 특히 바람직한 다가 카르복실산에스테르 화합물의 예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이것으로 한정되지 않는다. 예를 들면, 트리에틸시트레이트, 트리부틸시트레이트, 아세틸트리에틸시트레이트(ATEC), 아세틸트리부틸시트레이트(ATBC), 벤조일트리부틸시트레이트, 아세틸트리페닐시트레이트, 아세틸트리벤질시트레이트, 타르타르산 디부틸, 타르타르산디아세틸디부틸, 트리멜리트산트리부틸, 피로멜리트산테트라부틸 등을 들 수 있다.
- <210> 이들 가소제는 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 가소제의 사용량은 셀룰로오스 유도체에 대하여 1 질량% 미만이면 필름의 투습도를 감소시키는 효과가 적기 때문에 바람직하지 않고, 20 질량%를 넘으면 필름으로부터 가소제가 블리딩 아웃되고, 필름의 물성이 열화되기 때문에 1 내지 20 질량%인 것이 바람직하다. 6 내지 16 질량%인 것이 더욱 바람직하고, 특히 바람직하게는 8 내지 13 질량%이다.
- <211> 본 발명의 위상차 필름에는 자외선 흡수제가 바람직하게 이용된다.
- <212> 자외선 흡수제로는, 파장 370 nm 이하의 자외선 흡수능이 우수하면서 양호한 액정 표시성의 관점에서 파장 400 nm 이상의 가시광의 흡수가 적은 것이 바람직하게 이용된다.
- <213> 본 발명에 바람직하게 이용되는 자외선 흡수제의 구체예로는, 예를 들면 옥시벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 살리실산에스테르계 화합물, 벤조페논계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물, 니켈 착염계 화합물 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.
- <214> 벤조트리아졸계 자외선 흡수제로는, 예를 들면 하기 자외선 흡수제를 구체예로서 들지만, 본 발명은 이들로 한정되지 않는다.
- <215> UV-1: 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸
- <216> UV-2: 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)벤조트리아졸
- <217> UV-3: 2-(2'-히드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)벤조트리아졸
- <218> UV-4: 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸
- <219> UV-5: 2-(2'-히드록시-3'-(3",4",5",6"-테트라히드로프탈이미드메틸)-5'-메틸페닐)벤조트리아졸
- <220> UV-6: 2,2-메틸렌비스(4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-(2H-벤조트리아졸-2-일)페놀)
- <221> UV-7: 2-(2'-히드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸
- <222> UV-8: 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-6-(직쇄 및 측쇄 도데실)-4-메틸페놀(TINUVIN171, 시바 제조)
- <223> UV-9: 옥틸-3-[3-tert-부틸-4-히드록시-5-(클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)페닐]프로피오네이트와 2-에틸헥실-3-[3-tert-부틸-4-히드록시-5-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)페닐]프로피오네이트의 혼합물(TINUVIN109, 시바 제조)
- <224> 또한, 벤조페논계 자외선 흡수제로서 하기 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이들로 한정되지 않는다.

- <225> UV-10: 2,4-디히드록시벤조페논
- <226> UV-11: 2,2'-디히드록시-4-메톡시벤조페논
- <227> UV-12: 2-히드록시-4-메톡시-5-술포벤조페논
- <228> UV-13: 비스(2-메톡시-4-히드록시-5-벤조일페닐메탄)
- <229> 본 발명에서 바람직하게 이용되는 자외선 흡수제로는 투명성이 높고, 편광판이나 액정의 열화를 막아서 효과가 우수한 벤조트리아졸계 자외선 흡수제 또는 벤조페논계 자외선 흡수제가 바람직하고, 불필요한 착색이 보다 적은 벤조트리아졸계 자외선 흡수제가 특히 바람직하게 이용된다.
- <230> 또한, 일본 특허 공개 제2001-187825호에 기재되어 있는 분배 계수가 9.2 이상인 자외선 흡수제는 긴 필름의 면 품질을 향상시키고, 도포성도 우수하다. 특히 분배 계수가 10.1 이상인 자외선 흡수제를 이용하는 것이 바람직하다.
- <231> 또한, 일본 특허 공개 (평)6-148430호에 기재된 화학식(1) 또는 화학식(2), 일본 특허 공개 제2002-47357의 화학식(3), (6), (7)에 기재된 고분자 자외선 흡수제(또는 자외선 흡수성 중합체) 또는 일본 특허 공개 제2002-169020의 단락 번호[0027] 내지 [0055]에 기재된 자외선 흡수성 공중합 중합체도 바람직하게 이용된다. 고분자 자외선 흡수제로는 PUVA-30M(오오즈카 가가꾸(주) 제조) 등이 시판되고 있다.
- <232> 본 발명의 위상차 필름에는 산화 방지제를 이용할 수 있다. 고습 고온의 상태에 액정 화상 표시 장치 등을 둔 경우에는, 편광판 보호 필름의 열화가 발생하는 경우가 있다. 산화 방지제는, 예를 들면 편광판 보호 필름 중의 잔류 용매량의 할로겐이나 인산계 가소제의 인산 등에 의해 편광판 보호 필름이 분해되는 것을 지연시키거나 막거나 하는 역할을 갖기 때문에, 상기 편광판 보호 필름에 함유시키는 것이 바람직하다.
- <233> 이러한 산화 방지제로는 힌더드 페놀계 화합물이 바람직하게 이용되고, 예를 들면 2,6-디-*t*-부틸-*p*-크레졸, 펜타에리트리톨-테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 트리에틸렌글리콜-비스[3-(3-*t*-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 1,6-헥산디올-비스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 2,4-비스-(*n*-옥틸티오)-6-(4-히드록시-3,5-디-*t*-부틸아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2,2-티오-디에틸렌비스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 옥타데실-3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, *N,N'*-헥사메틸렌비스(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시-히드로신남아미드), 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 트리스-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시벤질)-이소시아누레이트 등을 들 수 있다. 특히 2,6-디-*t*-부틸-*p*-크레졸, 펜타에리트리톨-테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 트리에틸렌글리콜-비스[3-(3-*t*-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]가 바람직하다. 또한, 예를 들면 *N,N'*-비스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐]히드라진 등의 히드라진계 금속 불활성제 또는 트리스(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스파이트 등의 인계 가공 안정제를 병용할 수도 있다.
- <234> 이들 화합물의 첨가량은 셀룰로오스 유도체에 대하여 질량 비율로 1 ppm 내지 1.0 %인 것이 바람직하고, 10 내지 1000 ppm인 것이 더욱 바람직하다.
- <235> 또한, 본 발명에 따른 위상차 필름에는 슬립성을 부여하기 위해서 미립자를 이용하는 것이 바람직하다.
- <236> 본 발명에 따른 위상차 필름에 첨가되는 미립자의 1차 평균 입경으로는, 20 nm 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5 내지 16 nm이고, 특히 바람직하게는 5 내지 12 nm이다. 이들 미립자는 0.1 내지 5 μm 입경의 2차 입자를 형성하여 위상차 필름에 포함되는 것이 바람직하고, 바람직한 평균 입경은 0.1 내지 2 μm 이고, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 0.6 μm 이다. 이에 의해, 필름 표면에 높이 0.1 내지 1.0 μm 정도의 요철을 형성하고, 이에 의해서 필름 표면에 적절한 슬립성을 제공할 수 있다.
- <237> 본 발명에서 사용되는 미립자의 1차 평균 입경의 측정은 투과형 전자 현미경(배율 50만 내지 200만배)에서 입자를 관찰하고, 입자 100개를 관찰하여 입경을 측정하고, 그의 평균값을 1차 평균 입경이라 하였다.
- <238> 미립자의 겉보기 비중으로는, 70 g/리터 이상이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 90 내지 200 g/리터이고, 특히 바람직하게는 100 내지 200 g/리터이다. 겉보기 비중이 클수록 고농도의 분산액을 만드는 것이 가능해지고, 헤이즈, 응집물이 양호하기 때문에 바람직하고, 또한 본 발명과 같이 고형분 농도가 높은 도프를 제조할 때는 특히 바람직하게 이용된다.
- <239> 1차 입자의 평균 직경이 20 nm 이하, 겉보기 비중이 70 g/리터 이상인 이산화규소 미립자는, 예를 들면 기화시킨 사염화규소와 수소를 혼합시킨 것을 1000 내지 1200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 공기 중에서 연소시킴으로써 얻을 수 있다. 또

한 예를 들면 아에로질 200V, 아에로질 R972V(이상, 닛본 아에로질(주) 제조)의 상품명으로 시판되고 있고, 이들을 사용할 수 있다.

- <240> 상기에 기재된 겔보기 비중은 이산화규소 미립자를 일정량 메스실린더에 넣고, 이 때의 무게를 측정하여 하기 식으로 산출한 것이다.
- <241> 겔보기 비중(g/리터)=이산화규소 질량(g)/이산화규소의 용적(리터)
- <242> 본 발명에서 사용되는 미립자의 분산액을 제조하는 방법으로는, 예를 들면 이하에 나타낸 바와 같은 3 종류를 들 수 있다.
- <243> <<제조 방법 A>>
- <244> 용제와 미립자를 교반 혼합한 후, 분산기에서 분산을 행한다. 이것을 미립자 분산액으로 한다. 미립자 분산액을 도프액에 첨가하여 교반한다.
- <245> <<제조 방법 B>>
- <246> 용제와 미립자를 교반 혼합한 후, 분산기로 분산을 행한다. 이것을 미립자 분산액으로 한다. 별도로 용제에 소량의 셀룰로오스트리아세테이트를 첨가하여 교반 용해시킨다. 이것에 상기 미립자 분산액을 첨가하여 교반한다. 이것을 미립자 첨가액으로 한다. 미립자 첨가액을 인라인 믹서로 도프액과 충분히 혼합한다.
- <247> <<제조 방법 C>>
- <248> 용제에 소량의 셀룰로오스트리아세테이트를 첨가하여 교반 용해시킨다. 이것에 미립자를 첨가하여 분산기에서 분산을 행한다. 이것을 미립자 첨가액으로 한다. 미립자 첨가액을 인라인 믹서로 도프액과 충분히 혼합한다.
- <249> 제조 방법 A는 이산화규소 미립자의 분산성이 우수하고, 제조 방법 C는 이산화규소 미립자가 재응집되기 어려운 점에서 우수하다. 그 중에서도 상기에 기재된 제조 방법 B는 이산화규소 미립자의 분산성과 이산화규소 미립자가 재응집되기 어려운 등 둘다가 우수한 바람직한 제조 방법이다.
- <250> <<분산 방법>>
- <251> 이산화규소 미립자를 용제 등과 혼합하여 분산시킬 때의 이산화규소의 농도는 5 질량% 내지 30 질량%인 것이 바람직하고, 10 질량% 내지 25 질량%인 것 더욱 바람직하고, 15 내지 20 질량%인 것 가장 바람직하다. 분산 농도는 높은 것이, 첨가량의 증가에 따른 용액 탁도의 증가율은 낮아지는 경향이 있고, 헤이즈, 응집물이 감소되기 때문에 바람직하다.
- <252> 사용되는 용제는 저급 알코올류로서, 바람직하게는 메틸알코올, 에틸알코올, 프로필알코올, 이소프로필알코올, 부틸알코올 등을 들 수 있다. 저급 알코올 이외의 용매는 특별히 한정되지 않지만, 셀룰로오스에스테르의 제막 시에 이용되는 용제를 이용하는 것이 바람직하다.
- <253> 셀룰로오스에스테르에 대한 이산화규소 미립자의 첨가량은 셀룰로오스에스테르 100 질량부에 대하여 이산화규소 미립자는 0.01 질량부 내지 5.0 질량부인 것이 바람직하고, 0.05 질량부 내지 1.0 질량부인 것이 더욱 바람직하고, 0.1 질량부 내지 0.5 질량부인 것이 가장 바람직하다. 첨가량이 많은 것이 동마찰 계수가 우수하고, 첨가량이 적은 것은 응집물이 적어진다.
- <254> 분산기는 통상적인 분산기를 사용할 수 있다. 분산기는 크게 나누어 미디어 분산기와 미디어리스 분산기로 나누어진다. 이산화규소 미립자의 분산에는 미디어리스 분산기가 헤이즈가 낮아서 바람직하다. 미디어 분산기로는 볼 밀, 샌드 밀, 다이노 밀 등을 들 수 있다. 미디어리스 분산기로는 초음파형, 원심형, 고압형 등이 있지만, 본 발명에 있어서는 고압 분산 장치가 바람직하다. 고압 분산 장치는 미립자와 용매를 혼합한 조성물을 세관 중에 고속 통과시킴으로써 고전단이나 고압 상태 등 특수한 조건을 만들어내는 장치이다. 고압 분산 장치에서 처리하는 경우, 예를 들면 관 직경 1 내지 2000 μm 의 세관 중에서 장치 내부의 최대 압력 조건이 9.807 MPa 이상인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 19.613 MPa 이상이다. 또한 그 때 최고 도달 속도가 100 m/초 이상에 도달하는 것, 전열 속도가 420 U/시간 이상에 도달하는 것이 바람직하다.
- <255> 상기와 같은 고압 분산 장치에는 마이크로플루이드스 코퍼레이션(Microfluidics Corporation)사 제조 초고압 호모지나이저(상품명 마이크로플루다이저) 또는 나노마이저사 제조 나노마이저가 있고, 그 외에도 만톤고린형 고압 분산 장치, 예를 들면 이즈미 푸드 머시너리 제조 호모지나이저, 산와 기카이(주)사 제조 UHN-01 등을 들 수 있다.

- <256> 또한, 미립자를 포함하는 도프를 유연 지지체에 직접 접하도록 유연시키는 것이, 슬립성이 높고 헤이즈가 낮은 필름이 얻어지기 때문에 바람직하다.
- <257> 또한, 유연 후에 박리하여 건조시켜 물형으로 권취된 후, 하드 코팅층이나 반사 방지층 등의 기능성 박막이 설치된다. 가공 또는 출하되기까지의 사이, 오염이나 정전기에 의한 먼지 부착 등으로부터 제품을 보호하기 위해서 통상 포장 가공이 행해진다. 이 포장 재료에 대해서는 상기 목적이 달성되면 특별히 한정되지 않지만, 필름으로부터의 잔류 용매의 휘발을 방해하지 않는 것이 바람직하다. 구체적으로는 폴리에틸렌, 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 나일론, 폴리스티렌, 종이, 각종 부직포 등을 들 수 있다. 섬유가 메쉬 크로스형으로 된 것이 보다 바람직하게 이용된다.
- <258> 본 발명의 위상차 필름은 리타레이션 제어제를 함유하여 리타레이션의 조절을 행하는 것이 바람직하다.
- <259> (막대형 화합물)
- <260> 본 발명의 위상차 필름은 용액의 자외선 흡수 스펙트럼의 최대 흡수 파장($\lambda_{\max}$)이 250 nm보다 단파장인 막대형 화합물을 리타레이션 제어제로서 함유하는 것이 바람직하다.
- <261> 리타레이션 제어제 기능의 관점에서는 막대형 화합물은 하나 이상의 방향족환을 갖는 것이 바람직하고, 2개 이상의 방향족환을 갖는 것이 더욱 바람직하다. 막대형 화합물은 직선적인 분자 구조를 갖는 것이 바람직하다. 직선적인 분자 구조란 열역학적으로 가장 안정한 구조에서 막대형 화합물의 분자 구조가 직선적인 것을 의미한다. 열역학적으로 가장 안정한 구조는 결정 구조 해석 또는 분자 궤도 계산에 의해서 구할 수 있다. 예를 들면, 분자 궤도 계산 소프트웨어(예, WinMOPAC2000, 후지쓰(주) 제조)를 이용하여 분자 궤도 계산을 행하고, 화합물의 생성열이 가장 작아지는 분자의 구조를 구할 수 있다. 분자 구조가 직선적이라는 것은, 상기한 바와 같이 계산하여 구해지는 열역학적으로 가장 안정한 구조에서 분자 구조의 각도가 140도 이상인 것을 의미한다. 막대형 화합물은 액정성을 나타내는 것이 바람직하다. 막대형 화합물은 가열에 의해 액정성을 나타내는(서모트로픽 액정성을 갖는) 것이 더욱 바람직하다. 액정상은 네마틱상 또는 스멕틱상이 바람직하다.
- <262> 막대형 화합물로는 하기 화학식(4)로 표시되는 트랜스-1,4-시클로헥산디카르복실산에스테르 화합물이 바람직하다.
- <263> 화학식(4)
- <264> $\text{Ar}^1\text{-L}^1\text{-Ar}^2$
- <265> 화학식(4)에 있어서, Ar^1 및 Ar^2 는 각각 독립적으로 방향족기이다. 본 명세서에서 방향족기는 아릴기(방향족성 탄화수소기), 치환 아릴기, 방향족성 헤테로환기 및 치환 방향족성 헤테로환기를 포함한다. 아릴기 및 치환 아릴기의 경우가 방향족성 헤테로환기 및 치환 방향족성 헤테로환기보다 바람직하다. 방향족성 헤테로환기의 헤테로환은 일반적으로는 불포화이다. 방향족성 헤테로환은 5원환, 6원환 또는 7원환인 것이 바람직하고, 5원환 또는 6원환인 것이 더욱 바람직하다. 방향족성 헤테로환은 일반적으로 최대 이중 결합을 갖는다. 헤테로 원자로는 질소 원자, 산소 원자 또는 황 원자가 바람직하고, 질소 원자 또는 황 원자가 더욱 바람직하다. 방향족성 헤테로환의 예로는, 푸란환, 티오펜환, 피롤환, 옥사졸환, 이소옥사졸환, 티아졸환, 이소티아졸환, 이미다졸환, 피라졸환, 푸라잔환, 트리아졸환, 피란환, 피리딘환, 피리다진환, 피리미딘환, 피라진환 및 1,3,5-트리아진환이 포함된다. 방향족기의 방향족환으로는, 벤젠환, 푸란환, 티오펜환, 피롤환, 옥사졸환, 티아졸환, 이미다졸환, 트리아졸환, 피리딘환, 피리미딘환 및 피라진환이 바람직하고, 벤젠환이 특히 바람직하다.
- <266> 치환 아릴기 및 치환 방향족성 헤테로환기의 치환기의 예로는, 할로젠 원자(F, Cl, Br, I), 히드록실, 카르복실, 시아노, 아미노, 알킬아미노기(예, 메틸아미노, 에틸아미노, 부틸아미노, 디메틸아미노), 니트로, 술포, 카르바모일, 알킬카르바모일기(예, N-메틸카르바모일, N-에틸카르바모일, N,N-디메틸카르바모일), 술포아모일, 알킬술포아모일기(예, N-메틸술포아모일, N-에틸술포아모일, N,N-디메틸술포아모일), 우레이도, 알킬우레이도기(예, N-메틸우레이도, N,N-디메틸우레이도, N,N,N'-트리메틸우레이도), 알킬기(예, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥틸, 옥틸, 이소프로필, s-부틸, t-아밀, 시클로헥실, 시클로펜틸), 알케닐기(예, 비닐, 알릴, 헥세닐), 알키닐기(예, 에틸닐, 부틸닐), 아실기(예, 포르밀, 아세틸, 부티릴, 헥사노일, 라우릴), 아실옥시기(예, 아세톡시, 부티록시, 헥사노일옥시, 라우록시), 알콕시기(예, 메톡시, 에톡시, 프로톡시, 부톡시, 펜톡시, 헥톡시, 옥틸옥시), 아릴옥시기(예, 페녹시), 알콕시카르보닐기(예, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 프로톡시카르보닐, 부톡시카르보닐, 펜톡시카르보닐, 헥톡시카르보닐), 아릴옥시카르보닐기(예, 페녹시카르보닐), 알콕시카르보닐아미노기(예, 부톡시카르보닐아미노, 헥실옥시카르보

닐아미노), 알킬티오기(예, 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오, 부틸티오, 펜틸티오, 헥틸티오, 옥틸티오), 아릴티오기(예, 페닐티오), 알킬술포닐기(예, 메틸술포닐, 에틸술포닐, 프로필술포닐, 부틸술포닐, 펜틸술포닐, 헥틸술포닐, 옥틸술포닐), 아미드기(예, 아세트아미드, 부틸아미드, 헥실아미드, 라우릴아미드) 및 비방향족성 복소환기(예, 모르폴, 피라지닐)이 포함된다.

<267> 치환 아릴기 및 치환 방향족성 헤테로환기의 치환기로는, 할로겐 원자, 시아노, 카르복실, 히드록실, 아미노, 알킬 치환 아미노기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 알콕시카르보닐기, 알콕시기, 알킬티오기 및 알킬기가 바람직하다. 알킬아미노기, 알콕시카르보닐기, 알콕시기 및 알킬티오기의 알킬 부분과 알킬기는 치환기를 더 가질 수도 있다. 알킬 부분 및 알킬기의 치환기의 예로는, 할로겐 원자, 히드록실, 카르복실, 시아노, 아미노, 알킬아미노기, 니트로, 술포, 카르바모일, 알킬카르바모일기, 술파모일, 알킬술파모일기, 우레이도, 알킬우레이도기, 알케닐기, 알키닐기, 아실기, 아실옥시기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 알콕시카르보닐아미노기, 알킬티오기, 아릴티오기, 알킬술포닐기, 아미드기 및 비방향족성 복소환기가 포함된다. 알킬 부분 및 알킬기의 치환기로는, 할로겐 원자, 히드록실, 아미노, 알킬아미노기, 아실기, 아실옥시기, 아실아미노기, 알콕시카르보닐기 및 알콕시기가 바람직하다.

<268> 화학식(4)에 있어서, L^1 은 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, 2가의 포화 헤테로환기, -O-, -CO- 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 2가의 연결기이다. 알킬렌기는 환상 구조를 가질 수도 있다. 환상 알킬렌기로는 시클로헥실렌이 바람직하고, 1,4-시클로헥실렌이 특히 바람직하다. 쇠상 알킬렌기로는, 직쇄상 알킬렌기의 경우가 분지를 갖는 알킬렌기보다 바람직하다. 알킬렌기의 탄소 원자수는 1 내지 20인 것이 바람직하고, 1 내지 15인 것이 보다 바람직하고, 1 내지 10인 것이 더욱 바람직하고, 1 내지 8인 것이 더욱 더 바람직하고, 1 내지 6인 것이 가장 바람직하다.

<269> 알케닐렌기 및 알키닐렌기는 환상 구조보다 쇠상 구조를 갖는 것이 바람직하고, 분지를 갖는 쇠상 구조보다 직쇄상 구조를 갖는 것이 더욱 바람직하다. 알케닐렌기 및 알키닐렌기의 탄소 원자수는 2 내지 10인 것이 바람직하고, 2 내지 8인 것이 보다 바람직하고, 2 내지 6인 것이 더욱 바람직하고, 2 내지 4인 것이 더욱 더 바람직하고, 2(비닐렌 또는 에틸닐렌)인 것이 가장 바람직하다. 2가의 포화 헤테로환기는 3원 내지 9원의 헤테로환을 갖는 것이 바람직하다. 헤테로환의 헤테로 원자는 산소 원자, 질소 원자, 붕소 원자, 황 원자, 규소 원자, 인 원자 또는 게르마늄 원자가 바람직하다. 포화 헤테로환의 예로는, 피페리딘환, 피페라진환, 모르폴린환, 피롤리딘환, 이미다졸리딘환, 테트라히드로푸란환, 테트라히드로피란환, 1,3-디옥산환, 1,4-디옥산환, 테트라히드로티오펜환, 1,3-티아졸리딘환, 1,3-옥사졸리딘환, 1,3-디옥솔란환, 1,3-디티올란환 및 1,3,2-디옥사보로란이 포함된다. 특히 바람직한 2가의 포화 헤테로환기는 피페라진-1,4-디일렌, 1,3-디옥산-2,5-디일렌 및 1,3,2-디옥사보로란-2,5-디일렌이다.

<270> 조합으로 이루어지는 2가 연결기의 예를 나타낸다.

<271> L-1: -O-CO-알킬렌기-CO-O-

<272> L-2: -CO-O-알킬렌기-O-CO-

<273> L-3: -O-CO-알케닐렌기-CO-O-

<274> L-4: -CO-O-알케닐렌기-O-CO-

<275> L-5: -O-CO-알키닐렌기-CO-O-

<276> L-6: -CO-O-알키닐렌기-O-CO-

<277> L-7: -O-CO-2가의 포화 헤테로환기-CO-O-

<278> L-8: -CO-O-2가의 포화 헤테로환기-O-CO-

<279> 화학식(4)의 분자 구조에 있어서 L^1 을 사이에 끼워 Ar^1 과 Ar^2 가 형성하는 각도는 140 도 이상인 것이 바람직하다. 막대형 화합물로는 하기 화학식(5)로 표시되는 화합물이 더욱 바람직하다.

<280> 화학식(5)

<281> $Ar^1-L^2-X-L^3-Ar^2$

<282> 화학식(5)에 있어서, Ar^1 및 Ar^2 는 각각 독립적으로 방향족기이다. 방향족기의 정의 및 예는 화학식(4)의 Ar^1

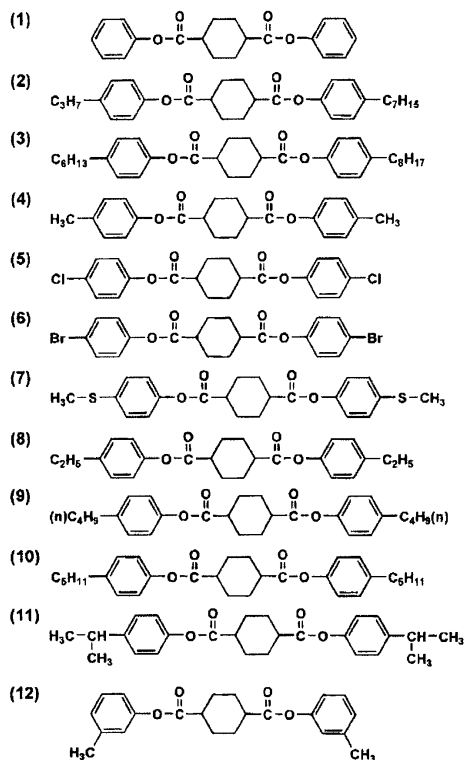
및 Ar²와 동일하다.

<283>

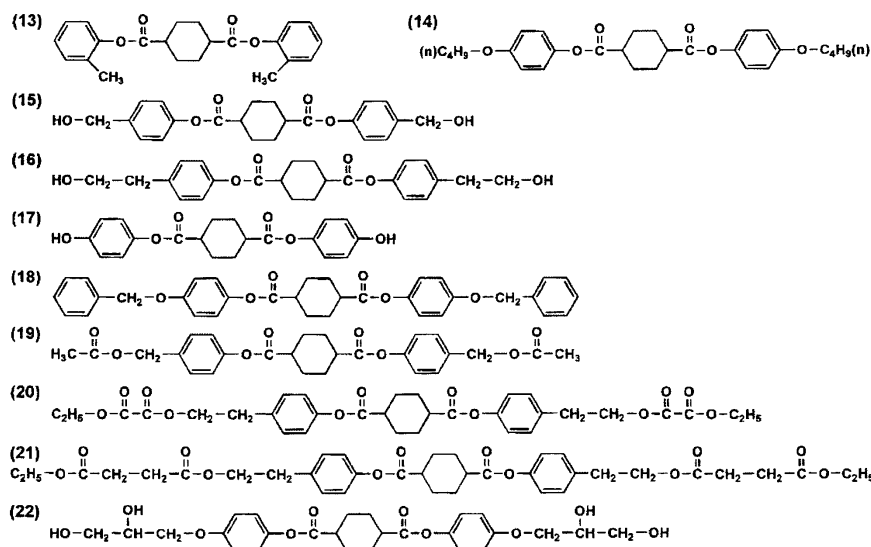
화학식(5)에 있어서, L² 및 L³은 각각 독립적으로 알킬렌기, -O-, -CO- 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 2개의 연결기이다. 알킬렌기는 환상 구조보다 채상 구조를 갖는 것이 바람직하고, 분지를 갖는 채상 구조보다 직쇄상 구조를 갖는 것이 더욱 바람직하다. 알킬렌기의 탄소 원자수는 1 내지 10인 것이 바람직하고, 1 내지 8인 것이 보다 바람직하고, 1 내지 6인 것이 더욱 바람직하고, 1 내지 4인 것이 더욱 더 바람직하고, 1 또는 2(메틸렌 또는 에틸렌)인 것이 가장 바람직하다. L² 및 L³은 -O-CO- 또는 -CO-O-인 것이 특히 바람직하다.

<284>

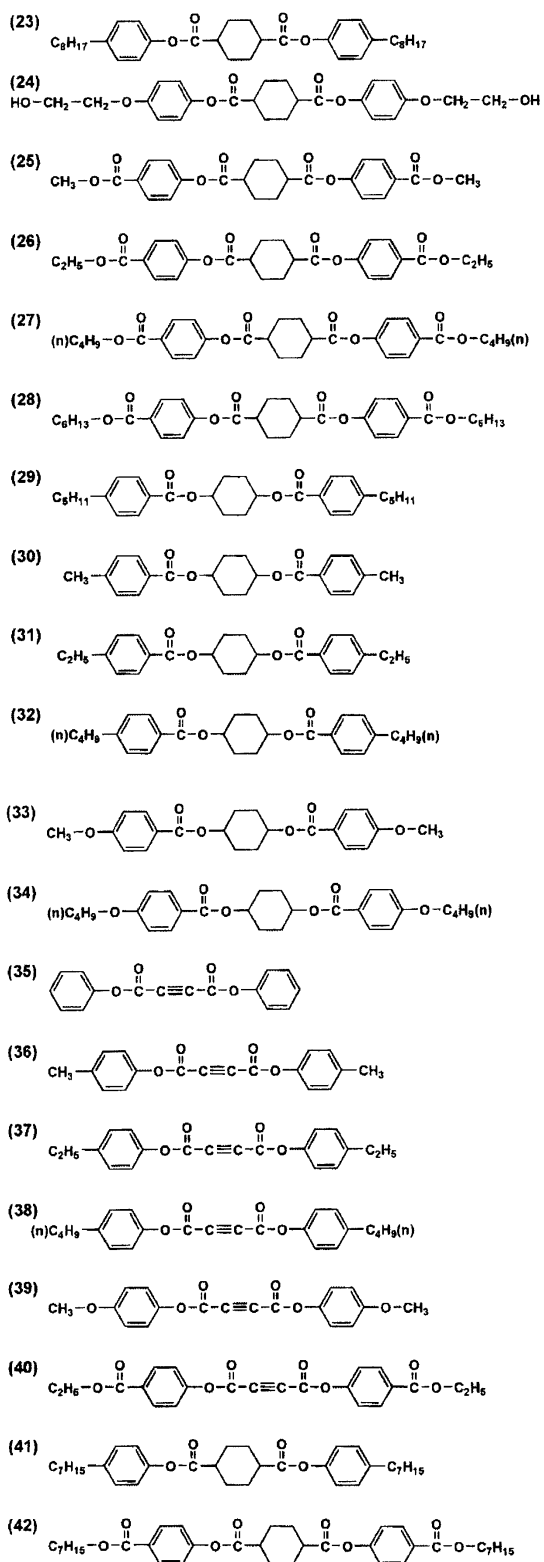
화학식(5)에 있어서 X는 1,4-시클로헥실렌, 비닐렌 또는 에티닐렌이다. 이하에 화학식(4)로 표시되는 화합물의 구체예를 나타낸다.

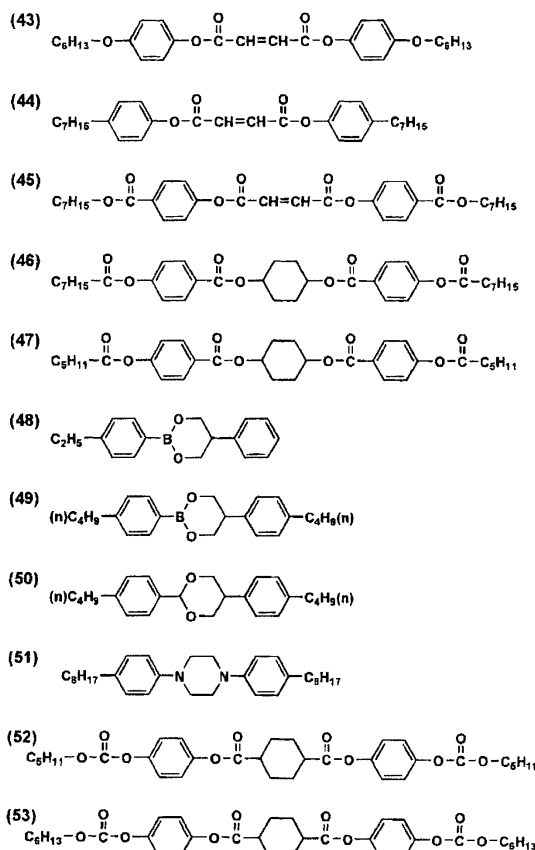


<285>



<286>

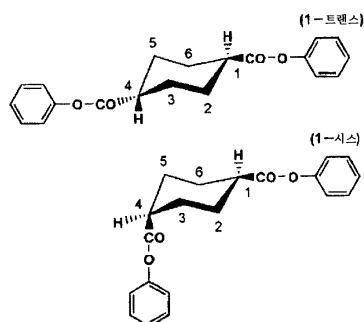




<289>

<290>

구체예(1) 내지 (34), (41), (42), (46), (47), (52), (53)은 시클로헥산환의 1 위치와 4 위치에 2개의 비대칭 탄소 원자를 갖는다. 단, 구체예(1), (4) 내지 (34), (41), (42), (46), (47), (52), (53)은 대칭인 메소형 분자 구조를 갖기 때문에 광학 이성체(광학 활성)는 없고, 기하 이성체(트랜스형과 시스형)만 존재한다. 구체예(1)의 트랜스형(1-트랜스)과 시스형(1-시스)을 이하에 나타낸다.



<291>

<292>

상술한 바와 같이 막대형 화합물은 직선적인 분자 구조를 갖는 것이 바람직하다. 그 때문에 트랜스형의 경우가 시스형보다 바람직하다. 구체예(2) 및 (3)은 기하 이성체뿐 아니라 광학 이성체(총 4종의 이성체)를 갖는다. 기하 이성체에 대해서는 동일하게 트랜스형의 경우가 시스형보다 바람직하다. 광학 이성체에 대해서는 특별히 우열은 없고, D, L 또는 라세미체 중 어느 것일 수도 있다. 구체예(43) 내지 (45)에서는 중심의 비닐렌 결합에 트랜스형과 시스형이 있다. 상기와 동일한 이유로 트랜스형의 경우가 시스형보다 바람직하다.

<293>

용액의 자외선 흡수 스펙트럼에 있어서 최대 흡수 파장(λ_{max})이 250 nm보다 단파장인 막대형 화합물을 2종류 이상 병용할 수도 있다. 막대형 화합물은 문헌에 기재된 방법을 참조하여 합성할 수 있다. 문헌으로는, [Mol. Cryst. Liq. Cryst., 53권, 229 페이지(1979년); 동 89권, 93 페이지(1982년); 동 145권, 111 페이지(1987년); 동 170권, 43 페이지(1989년)], [J. Am. Chem. Soc., 113권, 1349 페이지(1991년); 동 118권, 5346 페이지(1996년); 동 92권, 1582 페이지(1970년)], [J. Org. Chem., 40권, 420 페이지(1975년)], [Tetrahedron, 48권 16호, 3437 페이지(1992년)]을 들 수 있다.

<294>

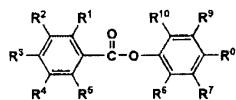
본 발명의 위상차 필름에는 일본 특허 공개 제2005-179638호 공보 단락 번호[0020] 내지 [0116]의 화합물도 바

람직하게 이용할 수 있다. 구체적으로는 이하의 화합물이다.

<295> <벤조산페닐에스테르 화합물>

<296> 본 발명에서 사용되는 화학식(6)으로 표시되는 화합물에 대하여 상세하게 설명한다.

화학식(6)



<298> (식 중, R^0 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^9 및 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 중 1개 이상은 전자 공여성기를 나타낸다.)

<299> 화학식(6) 중 R^0 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^9 및 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 치환기는 후술하는 치환기 T를 적용할 수 있다.

<300> R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 중 1개 이상은 전자 공여성기를 나타낸다. 바람직하게는 R^1 , R^3 또는 R^5 중의 1개가 전자 공여성기이고, R^3 이 전자 공여성기인 것이 보다 바람직하다.

<301> 전자 공여성기란 하멧(Hammett)의 σ_p 값이 0 이하인 것을 나타내고, 문헌[Chem. Rev., 91, 165(1991)]에 기재된 하멧의 σ_p 값이 0 이하인 것을 바람직하게 적용할 수 있고, 보다 바람직하게는 -0.85 내지 0인 것이 이용된다. 예를 들면, 알킬기, 알콕시기, 아미노기, 수산기 등을 들 수 있다.

<302> 전자 공여성기로서 바람직하게는 알킬기, 알콕시기이고, 보다 바람직하게는 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1 내지 12, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 8, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 내지 6, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 4임)이다.

<303> R^1 로서 바람직하게는 수소 원자 또는 전자 공여성기이고, 보다 바람직하게는 알킬기, 알콕시기, 아미노기, 수산기이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 수산기이고, 특히 바람직하게는 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1 내지 12, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 8, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 내지 6, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 4)이고, 가장 바람직하게는 메톡시기이다.

<304> R^2 로서 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아미노기, 수산기이고, 보다 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 알콕시기이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1 내지 4, 보다 바람직하게는 메틸기임), 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1 내지 12, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 8, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 내지 6, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 4)이다. 특히 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, 메톡시기이고, 가장 바람직하게는 수소 원자이다.

<305> R^3 으로서 바람직하게는 수소 원자 또는 전자 공여성기이고, 보다 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아미노기, 수산기이고, 더욱 바람직하게는 알킬기, 알콕시기이고, 특히 바람직하게는 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1 내지 12, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 8, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 내지 6, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 4)이다. 가장 바람직하게는 N-프로폭시기, 에톡시기, 메톡시기이다.

<306> R^4 로서 바람직하게는 수소 원자 또는 전자 공여성기이고, 보다 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아미노기, 수산기이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1 내지 12, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 8, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 내지 6, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 4)이고, 특히 바람직하게는 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기이고, 가장 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, 메톡시기이다.

<307> R^5 로서 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아미노기, 수산기이고, 보다 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 알콕시기이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1 내지 4, 보다 바람직하게는 메틸기임), 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1 내지 12, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 8, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 내지 6, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 4)이다. 특히 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, 메톡시기이

다. 가장 바람직하게는 수소 원자이다.

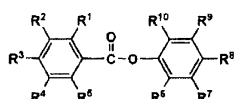
<308> R^6 , R^7 , R^9 및 R^{10} 으로서 바람직하게는 수소 원자, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 할로젠 원자이고, 보다 바람직하게는 수소 원자, 할로젠 원자이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자이다.

<309> R^0 은 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, R^0 으로서 바람직하게는 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알킬닐기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 탄소수 6 내지 12의 아릴옥시기, 탄소수 2 내지 12의 알콕시카르보닐기, 탄소수 2 내지 12의 아실아미노기, 시아노기, 카르보닐기 또는 할로젠 원자이다.

<310> 화학식(6) 중 보다 바람직한 것은 하기 화학식(7)이다.

<311> 다음에, 화학식(7)로 표시되는 화합물에 대하여 상세하게 설명한다.

화학식(7)



<312>

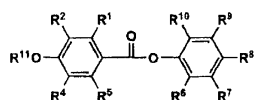
<313> (식 중 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^9 및 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 중 1개 이상은 전자 공여성기를 나타낸다. R^8 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알킬닐기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 탄소수 6 내지 12의 아릴옥시기, 탄소수 2 내지 12의 알콕시카르보닐기, 탄소수 2 내지 12의 아실아미노기, 시아노기, 카르보닐기 또는 할로젠 원자를 나타낸다.)

<314> R^8 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 2 내지 12의 알킬닐기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 탄소수 6 내지 12의 아릴옥시기, 탄소수 2 내지 12의 알콕시카르보닐기, 탄소수 2 내지 12의 아실아미노기, 시아노기, 카르보닐기 또는 할로젠 원자를 나타내고, 가능한 경우에는 치환기를 가질 수도 있고, 치환기로는 후술하는 치환기 T를 적용할 수 있다. 또한, 치환기가 더 치환될 수도 있다.

<315> R^8 로서 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 2 내지 12의 알킬닐기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 탄소수 2 내지 12의 알콕시카르보닐기, 탄소수 2 내지 12의 아실아미노기, 시아노기이고, 보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 12의 알킬닐기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 2 내지 12의 알콕시카르보닐기, 탄소수 2 내지 12의 아실아미노기, 시아노기이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 2 내지 7의 알킬닐기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 2 내지 6의 알콕시카르보닐기, 탄소수 2 내지 7의 아실아미노기, 시아노기이고, 특히 바람직하게는 페닐에틸닐기, 페닐기, p-시아노페닐기, p-메톡시페닐기, 벤조일아미노기, n-프로폭시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 메톡시카르보닐기, 시아노기이다.

<316> 화학식(7) 중 보다 바람직한 것은 하기 화학식(7-A)이다.

화학식(7-A)



<317>

<318> (식 중, R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^9 및 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 치환기를 나타낸다. R^8 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 2 내지 12의 알킬닐기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 탄소수 6 내지 12의 아릴옥시기, 탄소수 2 내지 12의 알콕시카르보닐기, 탄소수 2 내지 12의 아실아미노기, 시아노기, 카르보닐기 또는 할로젠 원자를 나타낸다. R^{11} 은 탄소수 1 내지 12의 알킬기를 나타낸다.)

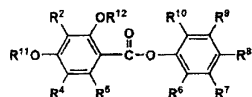
<319> 화학식(7-A) 중 R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 및 R^{10} 은 각각 화학식(7)에서의 그들과 동일한 의미이고, 또한 바람직한 범위도 동일하다.

<320> 화학식(7-A) 중 R^{11} 은 탄소수 1 내지 12의 알킬기를 나타내고, R^{11} 로 표시되는 알킬기는 직쇄일 수도 분지가 있

을 수도 있고, 또한 치환기를 더 가질 수도 있지만, 바람직하게는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 8알킬기, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, tert-부틸기 등을 들 수 있음)이다.

<321> 화학식(7) 중 보다 바람직한 것은 하기 화학식(7-B)이다.

화학식(7-B)



<322>

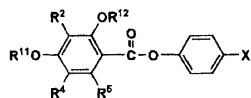
<323> (식 중, R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^9 및 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 치환기를 나타낸다. R^8 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 2 내지 12의 알킬닐기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 탄소수 6 내지 12의 아릴옥시기, 탄소수 2 내지 12의 알콕시카르보닐기, 탄소수 2 내지 12의 아실아미노기, 시아노기, 카르보닐기 또는 할로젠 원자를 나타낸다. R^{11} 은 탄소수 1 내지 12의 알킬기를 나타낸다. R^{12} 은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타낸다.)

<324> 화학식(7-B) 중 R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} 및 R^{11} 은 화학식(7-A)에서의 그들과 동일한 의미이고, 또한 바람직한 범위도 동일하다.

<325> 화학식(7-B) 중 R^{12} 은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타내고, 바람직하게는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, 보다 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, 에틸기이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸기이고, 특히 바람직하게는 메틸기이다.

<326> 화학식(7-B) 중 바람직한 것은 하기 화학식(8) 또는 (7-C)이다.

화학식(8)



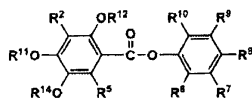
<327>

<328> (식 중, R^2 , R^4 , R^5 , R^{11} 및 R^{12} 은 화학식(7-B)에서의 그들과 동일한 의미이고, 또한 바람직한 범위도 동일하다. X는 탄소수 2 내지 7의 알킬닐기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 2 내지 6의 알콕시카르보닐기, 탄소수 2 내지 7의 아실아미노기, 시아노기를 나타낸다.)

<329> 화학식(8) 중 X는 탄소수 2 내지 7의 알킬닐기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 2 내지 6의 알콕시카르보닐기, 탄소수 2 내지 7의 아실아미노기, 시아노기를 나타내고, 바람직하게는 페닐에니틸기, 페닐기, p-시아노페닐기, p-메톡시페닐기, 벤조일아미노기, 탄소수 2 내지 4의 알콕시카르보닐기, 시아노기이고, 보다 바람직하게는 페닐기, p-시아노페닐기, p-메톡시페닐기, 탄소수 2 내지 4의 알콕시카르보닐기, 시아노기이다.

<330> 이하, 화학식(7-C)에 대하여 설명한다.

화학식(7-C)



<331>

<332> (식 중, R^2 , R^4 , R^5 는 화학식(7-B)에서의 그들과 동일한 의미이고, 또한 바람직한 범위도 동일하지만, 어느 하나는 $-OR^{13}$ 으로 표시되는 기이다(R^{13} 은 탄소수 1 내지 4의 알킬기임). R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} 및 R^{12} 는 화학식(7-B)에서의 그들과 동일한 의미이고, 또한 바람직한 범위도 동일하다.)

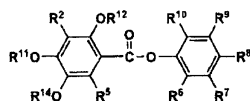
<333> 화학식(7-C) 중 R^2 , R^4 및 R^5 는 화학식(7-B)에서의 그들과 동일한 의미이고, 또한 바람직한 범위도 동일하지만, 어느 하나는 $-OR^{13}$ 으로 표시되는 기이고(R^{13} 은 탄소수 1 내지 4의 알킬기임), 바람직하게는 R^4 , R^5 가 $-OR^{13}$ 으로 표

시되는 기이고, 보다 바람직하게는 R⁴가 -OR¹³으로 표시되는 기이다.

<334> R¹³은 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타내고, 바람직하게는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, 보다 바람직하게는 에틸기, 메틸기이고, 더욱 바람직하게는 메틸기이다.

<335> 화학식(7-C) 중 더욱 바람직한 것은 화학식(7-D)이다.

화학식(7-D)



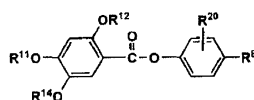
<336>

<337> (식 중, R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ 및 R¹²는 화학식(7-C)에서의 그들과 동일한 의미이고, 또한 바람직한 범위도 동일하다. R¹⁴는 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타낸다.)

<338> R¹⁴는 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타내고, 바람직하게는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, 보다 바람직하게는 에틸기, 메틸기이고, 더욱 바람직하게는 메틸기이다.

<339> 화학식(7-D) 중 바람직하게는 하기 화학식(7-E)이다.

화학식(7-E)



<340>

<341> (식 중, R⁸, R¹¹, R¹² 및 R¹⁴는 화학식(7-D)에서의 그들과 동일한 의미이고, 또한 바람직한 범위도 동일하다. R²⁰은 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.)

<342> R²⁰은 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 치환기로는 후술하는 치환기 T를 적용할 수 있다. 또한 R²⁰은 직접 연결된 벤젠환의 어느 위치에 치환될 수도 있지만, R²⁰이 복수개 존재하는 것은 아니다. R²⁰으로서 바람직한 것은 수소 원자 또는 치환기의 모든 원자수로부터 수소를 제외한 구성 원자수가 4 이하인 치환기이고, 보다 바람직하게는 수소 원자 또는 치환기의 모든 원자수로부터 수소를 제외한 구성 원자수가 3 이하인 치환기이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자 또는 치환기의 모든 원자수로부터 수소를 제외한 구성 원자수가 2 이하인 치환기이고, 특히 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, 메톡시기, 할로젠 원자, 포르밀기, 시아노기이고, 특히 바람직하게는 수소 원자이다.

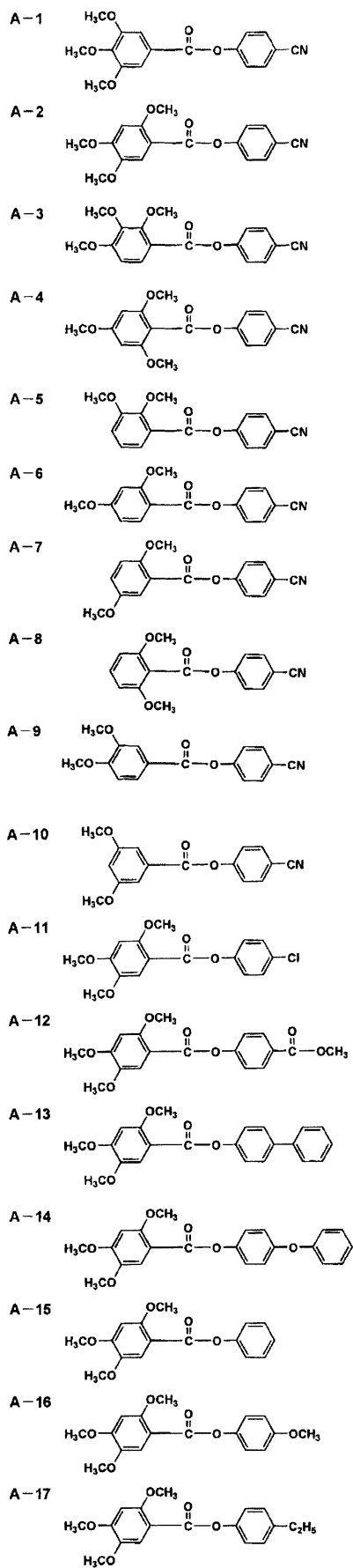
<343> 이하에 상술한 치환기 T에 대하여 설명한다.

<344> 치환기 T로는 예를 들면 알킬기(바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 12, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 8이고, 예를 들면 메틸, 에틸, iso-프로필, tert-부틸, n-옥틸, n-데실, n-헥사데실, 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실 등을 들 수 있음), 알케닐기(바람직하게는 탄소수 2 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 12, 특히 바람직하게는 탄소수 2 내지 8이고, 예를 들면 비닐, 알릴, 2-부테닐, 3-펜테닐 등을 들 수 있음), 알키닐기(바람직하게는 탄소수 2 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 12, 특히 바람직하게는 탄소수 2 내지 8이고, 예를 들면 프로파르길, 3-펜티닐 등을 들 수 있음), 아릴기(바람직하게는 탄소수 6 내지 30, 보다 바람직하게는 탄소수 6 내지 20, 특히 바람직하게는 탄소수 6 내지 12이고, 예를 들면 페닐, p-메틸페닐, 나프틸 등을 들 수 있음), 치환 또는 비치환된 아미노기(바람직하게는 탄소수 0 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 0 내지 10, 특히 바람직하게는 탄소수 0 내지 6이고, 예를 들면 아미노, 메틸아미노, 디메틸아미노, 디에틸아미노, 디벤질아미노 등을 들 수 있음), 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 12, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 8이고, 예를 들면 메톡시, 에톡시, 부톡시 등을 들 수 있음), 아릴옥시기(바람직하게는 탄소수 6 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 6 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 6 내지 12이고, 예를 들면 페닐옥시, 2-나프틸옥시 등을 들 수 있음), 아실기(바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 12이고, 예를 들면 아세틸, 벤조일, 포르밀, 피발로일 등을 들 수 있음), 알콕시카르보닐기(바람직하게는 탄소수 2 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 12, 특히 바람직하게는 탄소수 2 내지 8이고, 예를 들면 아세트산, 벤조산, 피발로산 등을 들 수 있음).

게는 탄소수 2 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 2 내지 12이고, 예를 들면 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐 등을 들 수 있음), 아릴옥시카르보닐기(바람직하게는 탄소수 7 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 7 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 7 내지 10이고, 예를 들면 페닐옥시카르보닐 등을 들 수 있음), 아실옥시기(바람직하게는 탄소수 2 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 2 내지 10이고, 예를 들면 아세톡시, 벤조일옥시 등을 들 수 있음), 아실아미노기(바람직하게는 탄소수 2 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 2 내지 10이고, 예를 들면 아세틸아미노, 벤조일아미노 등을 들 수 있음), 알콕시카르보닐아미노기(바람직하게는 탄소수 2 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 2 내지 12이고, 예를 들면 메톡시카르보닐아미노 등을 들 수 있음), 아릴옥시카르보닐아미노기(바람직하게는 탄소수 7 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 7 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 7 내지 12이고, 예를 들면 페닐옥시카르보닐아미노 등을 들 수 있음), 술포닐아미노기(바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 12이고, 예를 들면 메탄술포닐아미노, 벤젠술포닐아미노 등을 들 수 있음), 술파모일기(바람직하게는 탄소수 0 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 0 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 0 내지 12이고, 예를 들면 술파모일, 메틸술파모일, 디메틸술파모일, 페닐술파모일 등을 들 수 있음), 카르바모일기(바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 12이고, 예를 들면 카르바모일, 메틸카르바모일, 디에틸카르바모일, 페닐카르바모일 등을 들 수 있음), 알킬티오기(바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 12이고, 예를 들면 메틸티오, 에틸티오 등을 들 수 있음), 아릴티오기(바람직하게는 탄소수 6 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 6 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 6 내지 12이고, 예를 들면 페닐티오 등을 들 수 있음), 술포닐기(바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 12이고, 예를 들면 메실, 토실 등을 들 수 있음), 술피닐기(바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 12이고, 예를 들면 메탄술피닐, 벤젠술피닐 등을 들 수 있음), 우레이도기(바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 12이고, 예를 들면 우레이도, 메틸우레이도, 페닐우레이도 등을 들 수 있음), 인산아미드기(바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 12이고, 예를 들면 디에틸 인산아미드, 페닐 인산아미드 등을 들 수 있음), 히드록시기, 머캡토기, 할로젠 원자(예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자), 시아노기, 술포기, 카르복실기, 니트로기, 히드록삼산기, 술피노기, 히드라지노기, 이미노기, 헤테로환기(바람직하게는 탄소수 1 내지 30, 보다 바람직하게는 1 내지 12이고, 헤테로 원자로는, 예를 들면 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 구체적으로는 예를 들면 이미다졸릴, 피리딜, 퀴놀릴, 푸릴, 피페리딜, 모르폴리노, 벤조옥사졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤즈티아졸릴 등을 들 수 있음), 실릴기(바람직하게는 탄소수 3 내지 40, 보다 바람직하게는 탄소수 3 내지 30, 특히 바람직하게는 탄소수 3 내지 24이고, 예를 들면 트리메틸실릴, 트리페닐실릴 등을 들 수 있음) 등을 들 수 있다. 이들 치환기는 더 치환될 수도 있다.

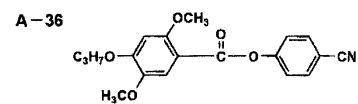
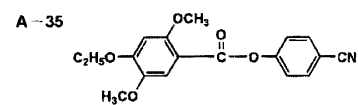
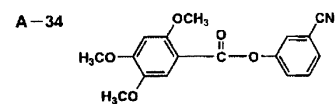
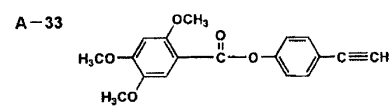
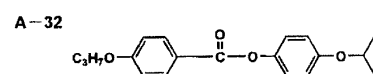
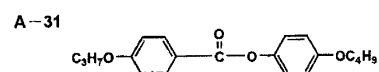
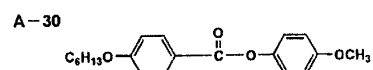
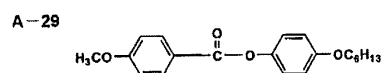
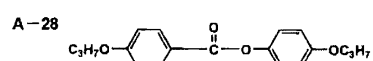
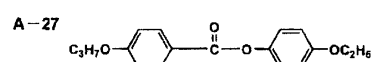
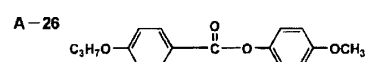
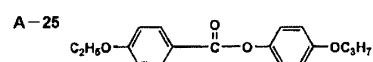
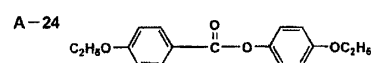
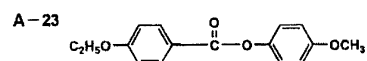
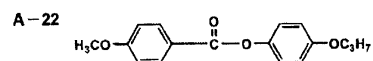
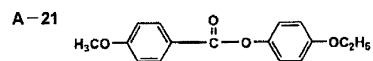
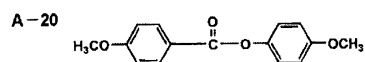
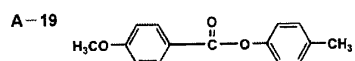
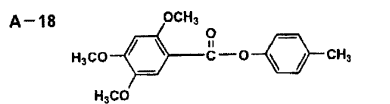
<345> 또한, 치환기가 2개 이상인 경우에는 동일할 수도 다를 수도 있다. 또한, 가능한 경우에는 서로 연결하여 환을 형성할 수도 있다.

<346> 이하에 화학식(6)으로 표시되는 화합물에 대하여 구체예를 들어 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 구체예에 의해 전혀 한정되지 않는다.



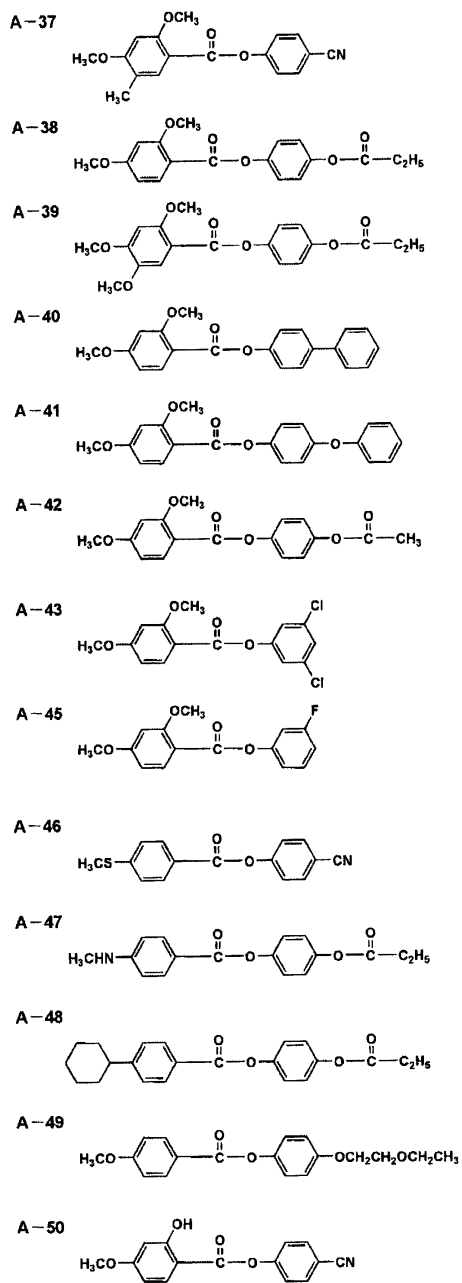
<347>

<348>



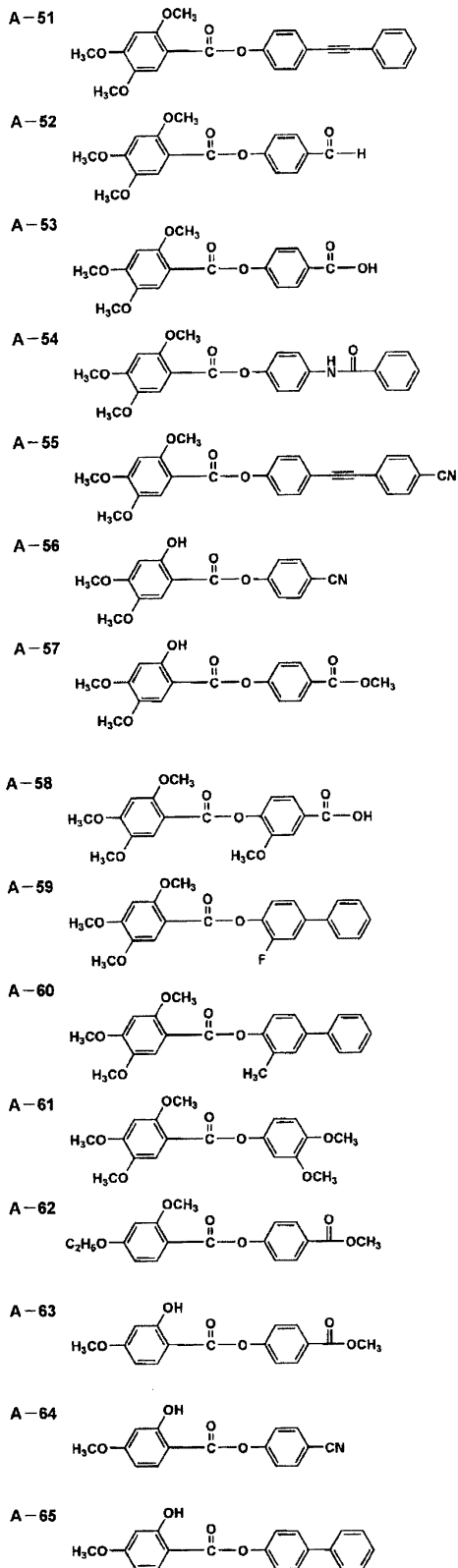
<349>

<350>



<351>

<352>



<353>

<354>

<355>

본 발명 화학식(6)으로 표시되는 화합물은 치환 벤조산과 페놀 유도체의 일반적인 에스테르 반응에 의해서 합성할 수 있고, 에스테르 결합 형성 반응이면 어떠한 반응을 이용할 수도 있다. 예를 들면, 치환 벤조산을 산 할로젠화물로 관능기 변환시킨 후, 페놀과 축합시키는 방법, 축합제 또는 촉매를 이용하여 치환 벤조산과 페놀 유도체를 탈수 축합시키는 방법 등을 들 수 있다.

<356>

제조 공정 등을 고려하면 치환 벤조산을 산 할로젠화물로 관능기 변환시킨 후, 페놀과 축합시키는 방법이 바람직하다.

- <357> 반응 용매로서 탄화수소계 용매(바람직하게는 톨루엔, 크실렌을 들 수 있음), 에테르계 용매(바람직하게는 디메틸에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산 등을 들 수 있음), 케톤계 용매, 에스테르계 용매, 아세토니트릴, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등을 사용할 수 있다. 이들 용매는 단독으로 또는 수종을 혼합하여 사용할 수도 있고, 반응 용매로서 바람직한 것은 톨루엔, 아세토니트릴, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드이다.
- <358> 반응 온도로는 바람직하게는 0 내지 150 °C, 보다 바람직하게는 0 내지 100 °C, 더욱 바람직하게는 0 내지 90 °C이고, 특히 바람직하게는 20 °C 내지 90 °C이다.
- <359> 본 반응에는 염기를 이용하지 않는 것이 바람직하고, 염기를 이용하는 경우에는 유기 염기, 무기 염기 중 어느 것일 수도 있고, 바람직하게는 유기 염기이고, 피리딘, 3급 알킬아민(바람직하게는 트리에틸아민, 에틸디이소프로필아민 등을 들 수 있음)이다.
- <360> 이하에 본 발명의 화합물의 합성법에 대하여 구체적으로 기재하지만, 본 발명은 이하의 구체예에 의해 전혀 한정되지 않는다.
- <361> [합성예 1: 예시 화합물 A-1의 합성]
- <362> 3,4,5-트리메톡시벤조산 24.6 g(0.116 몰), 톨루엔 100 ml, N-N-디메틸포름아미드 1 ml를 60 °C로 가열한 후, 염화티오닐 15.2 g(0.127 몰)을 천천히 적하하고, 60 °C에서 2 시간 가열하였다. 그 후, 미리 4-시아노페놀 15.1 g(0.127 몰)을 아세토니트릴 50 ml에 용해시킨 용액을 천천히 적하하고, 적하 종료 후, 60 °C에서 3 시간 가열 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 아세트산에틸, 물로 분액 조작을 행하고, 얻어진 유기상을 황산나트륨으로 수분을 제거한 후, 용매를 감압 증류 제거시키고, 얻어진 고형물에 아세토니트릴 100 ml를 첨가하여 재결정 조작을 행하였다. 아세토니트릴 용액을 실온까지 냉각시키고, 석출된 결정을 여과 회수하여 백색 결정으로서 목적 화합물을 11.0 g(수율 11 %) 얻었다. 또한, 화합물의 동정은 ¹H-NMR(400 MHz) 및 질량 스펙트럼으로 행하였다.
- ¹H-NMR(CDCl₃) δ 3.50(br, 9H), 7.37(d, 2H), 7.45(s, 2H), 7.77(s, 2H), 스펙트럼 : m/z 314(M+H)⁺, 얻어진 화합물의 융점은 172~173°C였다.
- <363>
- <364> [합성예 2: 예시 화합물 A-2의 합성]
- <365> 2,4,5-트리메톡시벤조산 106.1 g(0.5 몰), 톨루엔 340 ml, 디메틸포름아미드 1 ml를 60 °C로 가열한 후, 염화티오닐 65.4 g(0.55 몰)을 천천히 적하하고, 2 시간 65 내지 70 °C에서 가열하였다. 그 후, 미리 4-시아노페놀 71.5 g(0.6 몰)을 아세토니트릴 150 ml에 용해시킨 용액을 천천히 적하하고, 적하 종료 후, 80 내지 85 °C에서 2 시간 가열 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 아세트산에틸(1 L), 물로 분액 조작을 행하고, 얻어진 유기상을 황산마그네슘으로 수분을 제거한 후, 약 500 ml의 용매를 감압 증류 제거하고, 메탄올 1 L를 첨가하여 재결정 조작을 행하였다. 석출된 결정을 여과 회수하여 백색 결정으로서 목적 화합물을 125.4 g(수율 80 %) 얻었다. 또한, 화합물의 동정은 ¹H-NMR(400 MHz) 및 질량 스펙트럼으로 행하였다.
- ¹H-NMR(CDCl₃) δ 3.91(s, 3H), 3.93(s, 3H), 3.98(s, 3H), 6.59(s, 1H), 7.35(d, 2H), 7.58(s, 1H), 7.74(d, 2H), 스펙트럼 : m/z 314(M+H)⁺, 얻어진 화합물의 융점은 116°C였다.
- <366>
- <367> [합성예 3: 예시 화합물 A-3의 합성]
- <368> 2,3,4-트리메톡시벤조산 10.1 g(47.5 밀리몰), 톨루엔 40 ml, 디메틸포름아미드 0.5 ml를 80 °C로 가열한 후, 염화티오닐 6.22 g(52.3 밀리몰)을 천천히 적하하고, 80 °C에서 2 시간 가열 교반하였다. 그 후, 미리 4-시아노페놀 6.2 g(52.3 밀리몰)을 아세토니트릴 20 ml에 용해시킨 용액을 천천히 적하하고, 적하 종료 후, 80 내지 85 °C에서 2 시간 가열 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 아세트산에틸, 물로 분액 조작을 행하고, 얻어진 유기상을 황산나트륨으로 수분을 제거한 후, 용매를 감압 증류 제거하고, 메탄올 50 ml를 첨가하여 재결정 조작을 행하였다. 석출된 결정을 여과 회수하여 백색 결정으로서 목적 화합물을 11.9 g(수율 80 %) 얻었다. 또한, 화합물의 동정은 ¹H-NMR(400 MHz) 및 질량 스펙트럼으로 행하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3. 50(br, 9H), 7. 37(d, 2H), 7. 45(s, 2H), 7. 7
7 (s, 2H)、스펙트럼 : m/z 314 ($\text{M}+\text{H}$)⁺、얻어진 화합물의 융점은 102
~103°C 였다.

<369>

<370>

[합성예 4: 예시 화합물 A-4의 합성]

<371>

2,4,6-트리메톡시벤조산 25.0 g(118 밀리몰), 톨루엔 100 ml, 디메틸포름아미드 1 ml를 60 °C로 가열한 후, 염화티오닐 15.4 g(129 밀리몰)을 천천히 적하하고, 60 °C에서 2 시간 가열 교반하였다. 그 후, 미리 4-시아노페놀 15.4 g(129 밀리몰)을 아세트니트릴 50 ml에 용해시킨 용액을 천천히 적하하고, 적하 종료 후, 80 내지 85 °C에서 4.5 시간 가열 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 아세트산에틸, 물로 분액 조작을 행하고, 얻어진 유기상을 황산나트륨으로 수분을 제거한 후, 용매를 감압 증류 제거하고, 메탄올 500 ml, 아세트니트릴 100 ml를 첨가하여 재결정 조작을 행하였다. 석출된 결정을 여과 회수하여 백색 결정으로서 목적 화합물을 10.0 g(수율 27 %) 얻었다. 또한, 화합물의 동정은 질량 스펙트럼으로 행하였다. 질량 스펙트럼: m/z 314($\text{M}+\text{H}$)⁺, 얻어진 화합물의 융점은 172 내지 173 °C 였다.

<372>

[합성예 5: 예시 화합물 A-5의 합성]

<373>

2,3-디메톡시벤조산 15.0 g(82.3 밀리몰), 톨루엔 60 ml, 디메틸포름아미드 0.5 ml를 60 °C로 가열한 후, 염화티오닐 10.7(90.5 밀리몰)을 천천히 적하하고, 60 °C에서 2 시간 가열 교반하였다. 그 후, 미리 4-시아노페놀 10.8 g(90.5 밀리몰)을 아세트니트릴 30 ml에 용해시킨 용액을 천천히 적하하고, 적하 종료 후, 70 내지 80 °C에서 7 시간 가열 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 이소프로필알코올 90 ml를 첨가하여 석출된 결정을 여과 회수하고, 백색 결정으로서 목적 화합물을 12.3 g(수율 53 %) 얻었다. 또한, 화합물의 동정은 질량 스펙트럼으로 행하였다. 질량 스펙트럼: m/z 284($\text{M}+\text{H}$)⁺, 얻어진 화합물의 융점은 104 °C 였다.

<374>

[합성예 6: 예시 화합물 A-6의 합성]

<375>

합성예 5에 있어서의 2,3-디메톡시벤조산을 2,4-디메톡시벤조산으로 변경하는 것 이외에는 동일한 방법으로 합성하였다. 또한 화합물의 동정은 질량 스펙트럼으로 행하였다. 질량 스펙트럼: m/z 284($\text{M}+\text{H}$)⁺, 얻어진 화합물의 융점은 134 내지 136 °C 였다.

<376>

[합성예 7: 예시 화합물 A-7의 합성]

<377>

2,5-디메톡시벤조산 25.0 g(137 밀리몰), 톨루엔 100 ml, 디메틸포름아미드 1.0 ml를 60 °C로 가열한 후, 염화티오닐 18.0(151 밀리몰)을 천천히 적하하고, 60 °C에서 2 시간 가열 교반하였다. 그 후, 미리 4-시아노페놀 18.0 g(151 밀리몰)을 아세트니트릴 50 ml에 용해시킨 용액을 천천히 적하하고, 적하 종료 후, 70 내지 80 °C에서 7.5 시간 가열 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 아세트산에틸, 포화 식염수로 분액 조작을 행하고, 얻어진 유기상을 황산나트륨으로 수분을 제거한 후, 용매를 감압 증류 제거하고, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피(헥산-아세트산에틸(9/1, V/V))로 정제 조작을 행하여 백색 결정으로서 목적 화합물을 18.8 g(수율 48 %) 얻었다. 또한 화합물의 동정은 질량 스펙트럼으로 행하였다. 질량 스펙트럼: m/z 284($\text{M}+\text{H}$)⁺, 얻어진 화합물의 융점은 79 내지 80 °C 였다.

<378>

[합성예 8: 예시 화합물 A-8의 합성]

<379>

합성예 5에 있어서의 2,3-디메톡시벤조산을 2,6-디메톡시벤조산으로 변경하는 것 이외에는 동일한 방법으로 합성하였다. 또한 화합물의 동정은 질량 스펙트럼으로 행하였다. 질량 스펙트럼: m/z 284($\text{M}+\text{H}$)⁺, 얻어진 화합물의 융점은 130 내지 131 °C 였다.

<380>

[합성예 9: 예시 화합물 A-11의 합성]

<381>

합성예 2에 있어서의 4-시아노페놀 71.5 g을 4-클로로페놀 76.9 g으로 변경하는 것 이외에는 동일한 방법으로 목적 화합물을 얻었다. 또한 화합물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) 및 질량 스펙트럼으로 행하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 3. 90(s, 3H), 3. 94(s, 3H), 3. 99(s, 3H), 6. 58(s, 1H), 7. 15(d, 2H), 7. 37(d, 2H), 7. 56(s, 1H)、스펙트럼 : m/z 32
3 ($\text{M}+\text{H}$)⁺、얻어진 화합물의 융점은 127~129°C 였다.

<382>

<383>

[합성예 10: 예시 화합물 A-12의 합성]

<384>

2,4,5-트리메톡시벤조산 45.0 g(212 밀리몰), 톨루엔 180 ml, 디메틸포름아미드 1.8 ml를 60 °C로 가열한 후,

염화티오닐 27.8 g(233 밀리몰)을 천천히 적하하고, 60 °C에서 2.5 시간 가열 교반하였다. 그 후, 미리 4-히드록시벤조산메틸 35.4 g(233 밀리몰)을 디메틸포름아미드 27 ml에 용해시킨 용액을 천천히 첨가하고, 80 °C에서 3 시간 가열 교반한 후, 반응액을 실온까지 냉각시키고, 메탄올 270 ml를 첨가하여 석출된 결정을 여과 회수하고, 백색 결정으로서 목적 화합물을 64.5 g(수율 88 %) 얻었다. 또한 화합물의 동정은 ¹H-NMR(400 MHz) 및 질량 스펙트럼에 의해 행하였다.

¹H-NMR(CDCl₃) δ 3.95(m, 9H), 3.99(s, 3H), 6.57(s, 1H), 7.28(d, 2H), 7.57(s, 1H) 8.11(d, 2H), 스펙트럼 : m/z 347(M+H)⁺, 얻어진 화합물의 융점은 121~123°C였다.

[합성예 11: 예시 화합물 A-13의 합성]

2,4,5-트리메톡시벤조산 20.0 g(94.3 밀리몰), 톨루엔 100 ml, 디메틸포름아미드 1 ml를 60 °C로 가열한 후, 염화티오닐 12.3 g(104 밀리몰)을 천천히 적하하고, 60 °C에서 3.5 시간 가열 교반하였다. 그 후, 미리 4-페닐페놀 17.7 g(104 밀리몰)을 톨루엔 150 ml에 용해시킨 용액을 천천히 첨가하고, 80 °C에서 3 시간 가열 교반한 후, 반응액을 실온까지 냉각시키고, 메탄올 250 ml를 첨가하여 석출된 결정을 여과 회수하고, 백색 결정으로서 목적 화합물을 21.2 g(수율 62 %) 얻었다. 또한 화합물의 동정은 ¹H-NMR(400 MHz) 및 질량 스펙트럼에 의해 행하였다.

¹H-NMR(CDCl₃) δ 3.93(s, 3H), 3.96(s, 3H), 3.99(s, 3H), 6.59(s, 1H), 7.26-7.75(m, 10H), 스펙트럼 : m/z 365(M+H)⁺, 얻어진 화합물의 융점은 131~132°C였다.

[합성예 12: 예시 화합물 A-14의 합성]

2,4,5-트리메톡시벤조산 12.9 g(61 밀리몰), 톨루엔 50 ml, 디메틸포름아미드 0.6 ml를 60 °C로 가열한 후, 염화티오닐 8.0 g(67 밀리몰)을 천천히 적하하고, 60 °C에서 3.5 시간 가열 교반하였다. 그 후, 미리 4-페녹시페놀 17.7 g(104 밀리몰)을 아세트니트릴 25 ml에 용해시킨 용액을 천천히 첨가하고, 80 °C에서 3 시간 가열 교반한 후, 반응액을 실온까지 냉각시키고, 메탄올 100 ml를 첨가하여 석출된 결정을 여과 회수하고, 백색 결정으로서 목적 화합물을 21.6 g(수율 93 %) 얻었다. 또한, 화합물의 동정은 질량 스펙트럼에 의해 행하였다. 질량 스펙트럼: m/z 381(M+H)⁺, 얻어진 화합물의 융점은 91 내지 92 °C였다.

[합성예 13: 예시 화합물 A-15의 합성]

합성예 2에 있어서의 4-시아노페놀 71.5 g을 페놀 56.4 g으로 변경하는 것 이외에는 동일한 방법으로 목적 화합물을 얻었다. 또한, 화합물의 동정은 ¹H-NMR 및 질량 스펙트럼에 의해 행하였다.

¹H-NMR(CDCl₃) δ 3.91(s, 3H), 3.93(s, 3H), 3.99(s, 3H), 6.58(s, 1H), 7.19-7.27(m, 3H), 7.42(m, 2H), 7.58(s, 1H), 스펙트럼 : m/z 289(M+H)⁺, 얻어진 화합물의 융점은 105~108°C였다.

[합성예 14: 예시 화합물 A-16의 합성]

합성예 2에 있어서의 4-시아노페놀 71.5 g을 4-메톡시페놀 74.4 g으로 변경하는 것 이외에는 동일한 방법으로 목적 화합물을 얻을 수 있다. 또한, 화합물의 동정은 ¹H-NMR 및 질량 스펙트럼에 의해 행하였다.

¹H-NMR(CDCl₃) δ 3.84(s, 3H), 3.92(s, 3H), 3.93(s, 3H), 3.99(s, 3H), 6.58(s, 1H), 6.92(d, 2H), 7.12(d, 2H), 7.42(m, 2H), 7.58(s, 1H), 스펙트럼 : m/z 319(M+H)⁺, 얻어진 화합물의 융점은 102~103°C였다.

[합성예 15: 예시 화합물 A-17의 합성]

합성예 2에 있어서의 4-시아노페놀 71.5 g을 4-에틸페놀 73.3 g으로 변경하는 것 이외에는 동일한 방법으로 목적 화합물을 얻었다. 또한, 화합물의 동정은 ¹H-NMR 및 질량 스펙트럼에 의해 행하였다. 질량 스펙트럼: m/z 317(M+H)⁺, 얻어진 화합물의 융점은 70 내지 71 °C였다.

[합성예 16: 예시 화합물 A-24의 합성]

<400> 4-에톡시벤조산 27.3 g(164 밀리몰), 톨루엔 108 ml, 디메틸포름아미드 1 ml를 60 °C로 가열한 후, 염화티오닐 21.5 g(181 밀리몰)을 천천히 적하하고, 60 °C에서 2 시간 가열 교반하였다. 그 후, 미리 4-에톡시페놀 25.0 g(181 밀리몰)을 아세트니트릴 50 ml에 용해시킨 용액을 천천히 첨가하고, 80 °C에서 4 시간 가열 교반한 후, 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 메탄올 100 ml를 첨가하고, 석출된 결정을 여과 회수하고, 백색 결정으로서 목적 화합물을 30.6 g(수율 65 %) 얻었다. 또한, 화합물의 동정은 ¹H-NMR(400 MHz) 및 질량 스펙트럼에 의해 행하였다.

¹H-NMR(CDCl₃) δ 1.48-1.59(m, 6H), 4.05(q, 2H), 4.10(q, 2H), 6.89-7.00(m, 4H), 7.10(d, 2H), 8.12(d, 2H), 스펙트럼 :m/z

287(M+H)⁺, 얻어진 화합물의 융점은 113~114°C였다.

<401>

[합성예 17: 예시 화합물 A-25의 합성]

<402>

<403>

4-에톡시벤조산 24.7 g(149 밀리몰), 톨루엔 100 ml, 디메틸포름아미드 1 ml를 60 °C로 가열한 후, 염화티오닐 19.5 g(164 밀리몰)을 천천히 적하하고, 60 °C에서 2 시간 가열 교반하였다. 그 후, 미리 4-프로폭시페놀 25.0 g(165 밀리몰)을 아세트니트릴 50 ml에 용해시킨 용액을 천천히 첨가하고, 80 °C에서 4 시간 가열 교반한 후, 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 메탄올 100 ml를 첨가하여 석출된 결정을 여과 회수하고, 얻어진 고체에 메탄올 100 ml를 첨가하여 재결정 조작을 행하고, 얻어진 결정을 여과 회수하여 백색 결정으로서 목적 화합물을 33.9 g(수율 76 %) 얻었다. 또한, 화합물의 동정은 ¹H-NMR(400 MHz) 및 질량 스펙트럼에 의해 행하였다.

¹H-NMR(CDCl₃) δ 1.04(t, 3H), 1.45(t, 3H), 1.82(q, 2H), 3.93(q, 2H), 4.04(q, 2H), 6.89-7.00(m, 4H), 7.10(d, 2H), 8.12(d, 2H)

, 스펙트럼 :m/z 301(M+H)⁺, 얻어진 화합물의 융점은 107°C였다.

<404>

<405>

[합성예 18: 예시 화합물 A-27의 합성]

<406>

합성예 16(A-24의 합성)에 있어서의 4-에톡시벤조산 27.3 g을 4-프로폭시벤조산 29.5 g으로 변경하는 것 이외에는 동일한 방법으로 합성하였다. 또한, 화합물의 동정은 질량 스펙트럼에 의해 행하였다. 질량 스펙트럼: m/z 301(M+H)⁺, 얻어진 화합물의 융점은 88 내지 89 °C였다.

<407>

[합성예 19: 예시 화합물 A-28의 합성]

<408>

합성예 17(A-25의 합성)에 있어서의 4-에톡시벤조산 24.7 g을 4-프로폭시벤조산 26.8 g으로 변경하는 것 이외에는 동일한 방법으로 합성하였다. 또한, 화합물의 동정은 질량 스펙트럼에 의해 행하였다. 질량 스펙트럼: m/z 315(M+H)⁺, 얻어진 화합물의 융점은 92 °C였다.

<409>

[합성예 20: 예시 화합물 A-40의 합성]

<410>

2,4-디메톡시벤조산 20.0 g(109 밀리몰), 톨루엔 80 ml, 디메틸포름아미드 0.8 ml를 60 °C로 가열한 후, 염화티오닐 14.4 g(121 밀리몰)을 천천히 적하하고, 60 °C에서 3.5 시간 가열 교반하였다. 그 후, 미리 4-페닐페놀 20.5 g(121 밀리몰)을 디메틸포름아미드 50 ml에 용해시킨 용액을 천천히 첨가하고, 80 °C에서 6 시간 가열 교반한 후, 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 메탄올 100 ml를 첨가하여 석출된 결정을 여과 회수하고, 백색 결정으로서 목적 화합물을 31.7 g(수율 86 %) 얻었다. 또한, 화합물의 동정은 질량 스펙트럼에 의해 행하였다. 질량 스펙트럼: m/z 335(M+H)⁺, 얻어진 화합물의 융점은 161 내지 162 °C였다.

<411>

[합성예 21: 예시 화합물 A-42의 합성]

<412>

2,4-디메톡시벤조산 30.0 g(165 밀리몰), 톨루엔 120 ml, 디메틸포름아미드 1.2 ml를 60 °C로 가열한 후, 염화티오닐 21.6 g(181 밀리몰)을 천천히 적하하고, 60 °C에서 2 시간 가열 교반하였다. 그 후, 미리 4-히드록시벤조산메틸 27.6 g(181 밀리몰)을 디메틸포름아미드 40 ml에 용해시킨 용액을 천천히 첨가하고, 80 °C에서 6 시간 가열 교반한 후, 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 메탄올 140 ml를 첨가하여 석출된 결정을 여과 회수하고, 백색 결정으로서 목적 화합물을 24.4 g(수율 47 %) 얻었다. 또한, 화합물의 동정은 ¹H-NMR(400 MHz) 및 질량 스펙트럼에 의해 행하였다. 질량 스펙트럼: m/z 317(M+H)⁺, 얻어진 화합물의 융점은 122 내지 123 °C였다.

<413>

[합성예 22: 예시 화합물 A-51의 합성]

<414>

2,4,5-트리메톡시벤조산 4-요오도페닐 20.7 g(50 밀리몰), 에틸벤젠 5.61 g(55 밀리몰), 트리에틸아민 27.8 ml(200 밀리몰), 테트라히드로푸란 40 ml를 질소 분위기하에 실온에서 교반하고, 염화 제1 구리 114 mg(0.6 밀

리몰), 트리페닐포스핀 655 mg(2.5 밀리몰), 비스(트리페닐포스핀)팔라듐디클로라이드 351 mg(0.5 밀리몰)을 첨가하고, 60 °C에서 6 시간 가열 교반하였다. 그 후 반응액을 실온까지 냉각시키고, 물 400 ml를 첨가하였다. 얻어진 결정을 여과하여 메탄올 160 ml로 재결정 조작을 행하고, 황백색 결정으로서 목적 화합물을 17.2 g(수율 89 %) 얻었다.

<415> 또한, 화합물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) 및 질량 스펙트럼에 의해 행하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 3. 92(s, 3H), 3. 95(s, 3H) 4. 00(s, 3H) 6. 58(s, 1 H), 7. 22(m, 2H), 7. 32(m, 3H), 7. 53-7. 62(m, 5H), 스펙트럼 :m /z 389(M+H)+, 얻어진 화합물의 융점은 129~130°C였다.

<416>

<417> [합성예 23: 예시 화합물 A-52의 합성]

<418> 2,4,5-트리메톡시벤조산 42.4 g(0.2 몰), 4-히드록시벤즈알데히드 26.8 g(0.22 몰), 톨루엔 170 ml, N,N-디메틸포름아미드 1.7 ml를 80 °C로 가열한 후, 염화티오닐 26.0 g(0.22 몰)을 천천히 적하하고, 80 °C에서 6 시간 가열하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 아세트산에틸, 물, 포화 식염수로 분액 조작을 행하고, 얻어진 유기상을 황산나트륨으로 수분을 제거한 후, 용매를 감압 증류 제거하고, 얻어진 고형물에 이소프로필알코올 240 ml를 첨가하여 재결정 조작을 행하였다. 용액을 실온까지 냉각시키고, 석출된 결정을 여과 회수하여 백색 결정으로서 목적 화합물을 40.8 g(수율 65 %) 얻었다. 또한, 화합물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) 및 질량 스펙트럼으로 행하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 3. 92(s, 3H), 3. 95(s, 3H) 4. 00(s, 3H), 6. 58(s, 1H), 7. 34(d, 2H), 7. 59(s, 1H), 8. 17(d, 2H), 스펙트럼 :m/z 317 (M+H)+, 얻어진 화합물의 융점은 103~105°C였다.

<419>

<420> [합성예 24: 예시 화합물 A-53의 합성]

<421> 2,4,5-트리메톡시벤조산 4-포르밀페닐 40 g(126 밀리몰), 아세트니트릴 400 ml 중에 인산이수소나트륨 3.93 g(25.2 밀리몰)을 물 5 ml에 용해시킨 용액을 적하한 후, 35 % 과산화수소수 18.3 g을 20 분간으로 적하한 후, 와코 준야쿠 제조 순도 80 % 아염소산나트륨 14.1 g(126 밀리몰)을 물 43 ml에 용해시킨 용액을 20 분간으로 적하한 후, 4.5 시간 실온에서 교반하였다. 그 후, 물 100 ml를 첨가하여 10 °C까지 냉각시켰다. 얻어진 결정을 여과 분리하고, 메탄올 500 ml로 재결정 조작을 행하여 백색 결정으로서 목적 화합물을 25.4 g(수율 60 %) 얻었다.

<422> 또한, 화합물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) 및 질량 스펙트럼에 의해 행하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 3. 92(s, 3H), 3. 95(s, 3H) 4. 00(s, 3H), 6. 59(s, 1H), 7. 40(d, 2H), 7. 57(s, 1H), 7. 96(d, 2H), 10. 0(s, 1H), 스펙트럼 :m/z 333(M+H)+, 얻어진 화합물의 융점은 188~189°C였다.

<423>

<424> [합성예 25: 예시 화합물 A-54의 합성]

<425> 2,4,5-트리메톡시벤조산 5.00 g(23.5 밀리몰), 벤조산(4-히드록시)아닐리드 5.52 g(23.5 밀리몰), 아세트니트릴 50 ml, N,N-디메틸포름아미드 1.0 ml를 70 °C로 가열한 후, 염화티오닐 3.4 g(28.5 밀리몰)을 천천히 적하하고, 70 °C에서 3 시간 가열하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 메탄올 50 ml를 첨가하여 석출된 결정을 여과 회수하고, 백색 결정으로서 목적 화합물을 8.1 g(수율 84 %) 얻었다. 또한, 화합물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) 및 질량 스펙트럼으로 행하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 3. 92(s, 3H), 3. 95(s, 3H) 4. 00(s, 3H), 6. 60(s, 1H), 7. 12-8. 10(m, 10H), 스펙트럼 :m/z 408(M+H)+, 얻어진 화합물의 융점은 189~190°C였다.

<426>

<427> [합성예 26: 예시 화합물 A-56의 합성]

<428> 2-히드록시-4,5-디메톡시벤조산 8.50 g(42.8 밀리몰), 4-시아노페놀 5.62 g(42.8 밀리몰) 톨루엔 45 ml, N,N-디메틸포름아미드 0.5 ml를 70 °C로 가열한 후, 염화티오닐 5.6 g(47.1 밀리몰)을 천천히 적하하고, 80 °C에서 3 시간 가열하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 메탄올 50 ml를 첨가하여 석출된 결정을 여과 회수하고, 백색 결정으로서 목적 화합물을 5.8 g(수율 45 %) 얻었다. 또한, 화합물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz)로 행하였

다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3) \delta$ 3. 92(s, 3H), 3. 97(s, 3H), 6. 67(s, 1H), 7. 38(m, 3H), 7. 77(d, 2H), 10. 28(s, 1H), 스펙트럼 :m/z 333(M+H)
+, 얻어진 화합물의 융점은 145~146℃였다.

[합성예 27: 예시 화합물 A-57의 합성]

2-히드록시-4,5-디메톡시벤조산 8.50 g(42.8 밀리몰), 4-히드록시벤조산메틸 7.17 g(42.8 밀리몰)톨루엔 45 ml, N,N-디메틸포름아미드 0.5 ml를 70 ℃로 가열한 후, 염화티오닐 6.1 g(51.2 밀리몰)을 천천히 적하하고, 80 ℃에서 3 시간 가열하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 메탄올 50 ml를 첨가하여 석출된 결정을 여과 회수하고, 백색 결정으로서 목적 화합물을 6.9 g(수율 49 %) 얻었다. 또한, 화합물의 동정은 $^1\text{H-NMR}(400 \text{ MHz})$ 로 행하였다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3) \delta$ 3. 92(s, 3H), 3. 97(s, 6H), 6. 55(s, 1H), 7. 31(d, 2H), 7. 41(s, 1H), 8. 16(d, 2H), 10. 41(s, 1H), 스펙트럼 :m/z 333(M+H)+, 얻어진 화합물의 융점은 128℃였다.

[합성예 28: 예시 화합물 A-58의 합성]

합성예 2와 동일한 방법으로 시아노페놀 대신에 바닐린산을 이용함으로써 합성하였다. 얻어진 화합물의 융점은 201 내지 203 ℃였다.

[합성예 29: 예시 화합물 A-62의 합성]

합성예 10과 동일한 방법으로 2,4,5-트리메톡시벤조산 대신에 4-에톡시-2-메톡시벤조산을 이용함으로써 합성하였다. 얻어진 화합물의 융점은 88 내지 89 ℃였다.

[합성예 30: 예시 화합물 A-63의 합성]

합성예 10과 동일한 방법으로 2,4,5-트리메톡시벤조산 대신에 4-히드록시-2-메톡시벤조산을 이용함으로써 합성하였다. 얻어진 화합물의 융점은 108 내지 113 ℃였다.

[합성예 31: 예시 화합물 A-65의 합성]

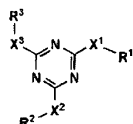
합성예 2와 동일한 방법으로 2,4-디메톡시벤조산 대신에 4-히드록시-2-메톡시벤조산을 이용함으로써 합성하였다. 얻어진 화합물의 융점은 142 내지 144 ℃였다.

본 발명 화학식(6), (7), (7-A) 내지 (7-E), (8)로 표시되는 어느 하나의 화합물은 1종 이상을 셀룰로오스에 대하여 0.1 내지 20 질량% 첨가하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 내지 16 질량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 12 질량%, 특히 바람직하게는 2 내지 8 질량%이다. 가장 바람직하게는 3 내지 7 질량%이다.

또한, 리타데이션 제어제로서, 1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물은 그 중에서도 하기 화학식(9)로 표시되는 화합물이 바람직하다.

화학식(9)



화학식(9)에 있어서, X¹은 단결합, -NR₄-, -O- 또는 -S-이고; X²는 단결합, -MR₅-, -O- 또는 -S-이고; X³은 단결합, -NR₆-, -O- 또는 -S-이고; R¹, R² 및 R³은 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 복소환기이고; 또한 R₄, R₅ 및 R₆은 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 복소환기이다. 화학식(9)로 표시되는 화합물은 멜라민 화합물인 것이 특히 바람직하다.

멜라민 화합물에서는, 화학식(9)에 있어서 X¹, X² 및 X³이 각각 -NR₄-, -NR₅- 및 -NR₆-이거나 또는 X¹, X² 및 X³이

단결합이고, 또한 R^1 , R^2 및 R^3 이 질소 원자에 유리 원자가를 갖는 복소환기이다. $-X^1-R^1$, $-X^2-R^2$ 및 $-X^3-R^3$ 은 동일한 치환기인 것이 바람직하다. R^1 , R^2 및 R^3 은 아릴기인 것이 특히 바람직하다. R_4 , R_5 및 R_6 은 수소 원자인 것이 특히 바람직하다.

- <447> 상기 알킬기는 환상 알킬기보다 채상 알킬기인 것이 바람직하다. 분지를 갖는 채상 알킬기보다 직채상 알킬기의 경우가 바람직하다.
- <448> 알킬기의 탄소 원자수는 1 내지 30인 것이 바람직하고, 1 내지 20인 것이 보다 바람직하고, 1 내지 10인 것이 더욱 바람직하고, 1 내지 8인 것이 더욱 더 바람직하고, 1 내지 6인 것이 가장 바람직하다. 알킬기는 치환기를 가질 수도 있다.
- <449> 치환기의 구체예로는, 예를 들면 할로젠 원자, 알콕시기(예를 들면 메톡시, 에톡시, 에폭시에틸옥시 등의 각 기) 및 아실옥시기(예를 들면, 아크릴로일옥시, 메타크릴로일옥시) 등을 들 수 있다. 상기 알케닐기는 환상 알케닐기보다 채상 알케닐기인 것이 바람직하다. 분지를 갖는 채상 알케닐기보다 직채상 알케닐기의 경우가 바람직하다. 알케닐기의 탄소 원자수는 2 내지 30인 것이 바람직하고, 2 내지 20인 것이 보다 바람직하고, 2 내지 10인 것이 더욱 바람직하고, 2 내지 8인 것이 더욱 더 바람직하고, 2 내지 6인 것이 가장 바람직하다. 알케닐기는 치환기를 가질 수도 있다.
- <450> 치환기의 구체예로는 할로젠 원자, 알콕시기(예를 들면, 메톡시, 에톡시, 에폭시에틸옥시 등의 각 기) 또는 아실옥시기(예를 들면, 아크릴로일옥시, 메타크릴로일옥시 등의 각 기)를 들 수 있다.
- <451> 상기 아릴기는 페닐기 또는 나프틸기인 것이 바람직하고, 페닐기인 것이 특히 바람직하다. 아릴기는 치환기를 가질 수도 있다.
- <452> 치환기의 구체예로는, 예를 들면 할로젠 원자, 히드록실, 시아노, 니트로, 카르복실, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 아릴옥시기, 아실옥시기, 알콕시카르보닐기, 알케닐옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 술포모일, 알킬 치환 술포모일기, 알케닐 치환 술포모일기, 아릴 치환 술포모일기, 술포아미드기, 카르바모일, 알킬 치환 카르바모일기, 알케닐 치환 카르바모일기, 아릴 치환 카르바모일기, 아미드기, 알킬티오기, 알케닐티오기, 아릴티오기 및 아실기가 포함된다. 상기 알킬기는 상술한 알킬기와 동일한 의미이다.
- <453> 알콕시기, 아실옥시기, 알콕시카르보닐기, 알킬 치환 술포모일기, 술포아미드기, 알킬 치환 카르바모일기, 아미드기, 알킬티오기 및 아실기의 알킬 부분도 상술한 알킬기와 동일한 의미이다.
- <454> 상기 알케닐기는 상술한 알케닐기와 동일한 의미이다.
- <455> 알케닐옥시기, 아실옥시기, 알케닐옥시카르보닐기, 알케닐 치환 술포모일기, 술포아미드기, 알케닐 치환 카르바모일기, 아미드기, 알케닐티오기 및 아실기의 알케닐 부분도 상술한 알케닐기와 동일한 의미이다.
- <456> 상기 아릴기의 구체예로는, 예를 들면 페닐, α -나프틸, β -나프틸, 4-메톡시페닐, 3,4-디메톡시페닐, 4-옥틸옥시페닐 또는 4-도데실옥시페닐 등의 각 기를 들 수 있다.
- <457> 아릴옥시기, 아실옥시기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴 치환 술포모일기, 술포아미드기, 아릴 치환 카르바모일기, 아미드기, 아릴티오기 및 아실기 부분의 예는 상기 아릴기와 동일한 의미이다.
- <458> X^1 , X^2 또는 X^3 이 $-NR-$, $-O-$ 또는 $-S-$ 인 경우의 복소환기는 방향족성을 갖는 것이 바람직하다.
- <459> 방향족성을 갖는 복소환기 중의 복소환으로는, 일반적으로 불포화 복소환이고, 바람직하게는 최다 이중 결합을 갖는 복소환이다. 복소환은 5원환, 6원환 또는 7원환인 것이 바람직하고, 5원환 또는 6원환인 것이 더욱 바람직하고, 6원환인 것이 가장 바람직하다.
- <460> 복소환 중의 헤테로 원자는 N, S 또는 O 등의 각 원자인 것이 바람직하고, N 원자인 것이 특히 바람직하다.
- <461> 방향족성을 갖는 복소환으로는 피리딘환(복소환기로는, 예를 들면 2-피리딜 또는 4-피리딜 등의 각 기)이 특히 바람직하다. 복소환기는 치환기를 가질 수도 있다. 복소환기의 치환기의 예는 상기 아릴 부분의 치환기의 예와 동일하다.
- <462> X^1 , X^2 또는 X^3 이 단결합인 경우의 복소환기는 질소 원자에 유리 원자가를 갖는 복소환기인 것이 바람직하다. 질소 원자에 유리 원자가를 갖는 복소환기는 5원환, 6원환 또는 7원환인 것이 바람직하고, 5원환 또는 6원환인 것

이 더욱 바람직하고, 5원환인 것이 가장 바람직하다. 복소환기는 복수개의 질소 원자를 가질 수도 있다.

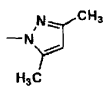
<463>

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

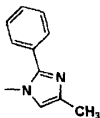
<464>

이하에, 질소 원자에 유리 원자가를 갖는 복소환기의 구체예를 나타낸다.

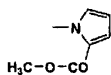
(Hc-1)



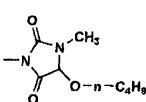
(Hc-2)



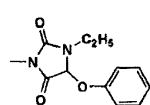
(Hc-3)



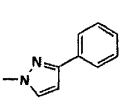
(Hc-4)



(Hc-5)

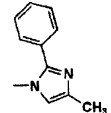


(Hc-6)

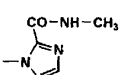


<465>

(Hc-7)



(Hc-8)



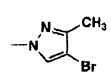
(Hc-9)



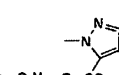
(Hc-10)



(Hc-11)



(Hc-12)



<466>

<467>

1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물의 분자량은 300 내지 2000인 것이 바람직하다. 상기 화합물의 비점은 260 ℃ 이상인 것이 바람직하다. 비점은 시판용 측정 장치(예를 들면, TG/DTA100, 세이코 덴시 고교(주) 제조)를 이용하여 측정할 수 있다.

<468>

이하에, 1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물의 구체예를 나타낸다.

<469>

또한, 이하에 나타내는 복수개의 R은 동일한 기를 나타낸다.

(1)~(12)



<470>

<471>

(1) 부틸

<472>

(2) 2-메톡시-2-에톡시에틸

<473>

(3) 5-운데세닐

<474>

(4) 페닐

<475>

(5) 4-에톡시카르보닐페닐

<476>

(6) 4-부톡시페닐

<477> (7) p-비페닐릴

<478> (8) 4-피리딜

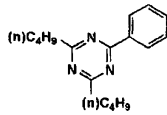
<479> (9) 2-나프틸

<480> (10) 2-메틸페닐

<481> (11) 3,4-디메톡시페닐

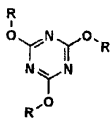
<482> (12) 2-푸릴

(13)



<483>

(14)~(79)



<484>

<485> (14) 페닐

<486> (15) 3-에톡시카르보닐페닐

<487> (16) 3-부톡시페닐

<488> (17) m-비페닐릴

<489> (18) 3-페닐티오페닐

<490> (19) 3-클로로페닐

<491> (20) 3-벤조일페닐

<492> (21) 3-아세톡시페닐

<493> (22) 3-벤조일옥시페닐

<494> (23) 3-페녹시카르보닐페닐

<495> (24) 3-메톡시페닐

<496> (25) 3-아닐리노페닐

<497> (26) 3-이소부틸릴아미노페닐

<498> (27) 3-페녹시카르보닐아미노페닐

<499> (28) 3-(3-에틸우레이도)페닐

<500> (29) 3-(3,3-디에틸우레이도)페닐

<501> (30) 3-메틸페닐

<502> (31) 3-페녹시페닐

<503> (32) 3-히드록시페닐

<504> (33) 4-에톡시카르보닐페닐

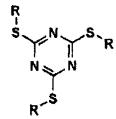
<505> (34) 4-부톡시페닐

<506> (35) p-비페닐릴

- <507> (36) 4-페닐티오펜
- <508> (37) 4-클로로페닐
- <509> (38) 4-벤조일페닐
- <510> (39) 4-아세톡시페닐
- <511> (40) 4-벤조일옥시페닐
- <512> (41) 4-페녹시카르보닐페닐
- <513> (42) 4-메톡시페닐
- <514> (43) 4-아닐리노페닐
- <515> (44) 4-이소부틸릴아미노페닐
- <516> (45) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- <517> (46) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- <518> (47) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- <519> (48) 4-메틸페닐
- <520> (49) 4-페녹시페닐
- <521> (50) 4-히드록시페닐
- <522> (51) 3,4-디에톡시카르보닐페닐
- <523> (52) 3,4-디부톡시페닐
- <524> (53) 3,4-디페닐페닐
- <525> (54) 3,4-디페닐티오펜
- <526> (55) 3,4-디클로로페닐
- <527> (56) 3,4-디벤조일페닐
- <528> (57) 3,4-디아세톡시페닐
- <529> (58) 3,4-디벤조일옥시페닐
- <530> (59) 3,4-디페녹시카르보닐페닐
- <531> (60) 3,4-디메톡시페닐
- <532> (61) 3,4-디아닐리노페닐
- <533> (62) 3,4-디메틸페닐
- <534> (63) 3,4-디페녹시페닐
- <535> (64) 3,4-디히드록시페닐
- <536> (65) 2-나프틸
- <537> (66) 3,4,5-트리에톡시카르보닐페닐
- <538> (67) 3,4,5-트리부톡시페닐
- <539> (68) 3,4,5-트리페닐페닐
- <540> (69) 3,4,5-트리페닐티오펜
- <541> (70) 3,4,5-트리클로로페닐
- <542> (71) 3,4,5-트리벤조일페닐

- <543> (72) 3,4,5-트리아세톡시페닐
- <544> (73) 3,4,5-트리벤조일옥시페닐
- <545> (74) 3,4,5-트리페녹시카르보닐페닐
- <546> (75) 3,4,5-트리메톡시페닐
- <547> (76) 3,4,5-트리아닐리노페닐
- <548> (77) 3,4,5-트리메틸페닐
- <549> (78) 3,4,5-트리페녹시페닐
- <550> (79) 3,4,5-트리히드록시페닐

(80)~(145)

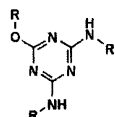


- <551>
- <552> (80) 페닐
- <553> (81) 3-에톡시카르보닐페닐
- <554> (82) 3-부톡시페닐
- <555> (83) m-비페닐릴
- <556> (84) 3-페닐티오페닐
- <557> (85) 3-클로로페닐
- <558> (86) 3-벤조일페닐
- <559> (87) 3-아세톡시페닐
- <560> (88) 3-벤조일옥시페닐
- <561> (89) 3-페녹시카르보닐페닐
- <562> (90) 3-메톡시페닐
- <563> (91) 3-아닐리노페닐
- <564> (92) 3-이소부틸릴아미노페닐
- <565> (93) 3-페녹시카르보닐아미노페닐
- <566> (94) 3-(3-에틸우레이도)페닐
- <567> (95) 3-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- <568> (96) 3-메틸페닐
- <569> (97) 3-페녹시페닐
- <570> (98) 3-히드록시페닐
- <571> (99) 4-에톡시카르보닐페닐
- <572> (100) 4-부톡시페닐
- <573> (101) p-비페닐릴
- <574> (102) 4-페닐티오페닐
- <575> (103) 4-클로로페닐

- <576> (104) 4-벤조일페닐
- <577> (105) 4-아세톡시페닐
- <578> (106) 4-벤조일옥시페닐
- <579> (107) 4-페녹시카르보닐페닐
- <580> (108) 4-메톡시페닐
- <581> (109) 4-아닐리노페닐
- <582> (110) 4-이소부티릴아미노페닐
- <583> (111) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- <584> (112) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- <585> (113) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- <586> (114) 4-메틸페닐
- <587> (115) 4-페녹시페닐
- <588> (116) 4-히드록시페닐
- <589> (117) 3,4-디에톡시카르보닐페닐
- <590> (118) 3,4-디부톡시페닐
- <591> (119) 3,4-디페닐페닐
- <592> (120) 3,4-디페닐티오페닐
- <593> (121) 3,4-디클로로페닐
- <594> (122) 3,4-디벤조일페닐
- <595> (123) 3,4-디아세톡시페닐
- <596> (124) 3,4-디벤조일옥시페닐
- <597> (125) 3,4-디페녹시카르보닐페닐
- <598> (126) 3,4-디메톡시페닐
- <599> (127) 3,4-디아닐리노페닐
- <600> (128) 3,4-디메틸페닐
- <601> (129) 3,4-디페녹시페닐
- <602> (130) 3,4-디히드록시페닐
- <603> (131) 2-나프틸
- <604> (132) 3,4,5-트리에톡시카르보닐페닐
- <605> (133) 3,4,5-트리부톡시페닐
- <606> (134) 3,4,5-트리페닐페닐
- <607> (135) 3,4,5-트리페닐티오페닐
- <608> (136) 3,4,5-트리클로로페닐
- <609> (137) 3,4,5-트리벤조일페닐
- <610> (138) 3,4,5-트리아세톡시페닐
- <611> (139) 3,4,5-트리벤조일옥시페닐

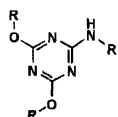
- <612> (140) 3,4,5-트리페녹시카르보닐페닐
- <613> (141) 3,4,5-트리메톡시페닐
- <614> (142) 3,4,5-트리아닐리노페닐
- <615> (143) 3,4,5-트리메틸페닐
- <616> (144) 3,4,5-트리페녹시페닐
- <617> (145) 3,4,5-트리히드록시페닐

(146)~(164)



- <618>
- <619> (146) 페닐
- <620> (147) 4-에톡시카르보닐페닐
- <621> (148) 4-부톡시페닐
- <622> (149) p-비페닐릴
- <623> (150) 4-페닐티오페닐
- <624> (151) 4-클로로페닐
- <625> (152) 4-벤조일페닐
- <626> (153) 4-아세톡시페닐
- <627> (154) 4-벤조일옥시페닐
- <628> (155) 4-페녹시카르보닐페닐
- <629> (156) 4-메톡시페닐
- <630> (157) 4-아닐리노페닐
- <631> (158) 4-이소부틸릴아미노페닐
- <632> (159) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- <633> (160) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- <634> (161) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- <635> (162) 4-메틸페닐
- <636> (163) 4-페녹시페닐
- <637> (164) 4-히드록시페닐

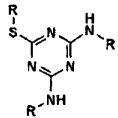
(165)~(183)



- <638>
- <639> (165) 페닐
- <640> (166) 4-에톡시카르보닐페닐
- <641> (167) 4-부톡시페닐

- <642> (168) p-비페닐릴
- <643> (169) 4-페닐티오페닐
- <644> (170) 4-클로로페닐
- <645> (171) 4-벤조일페닐
- <646> (172) 4-아세톡시페닐
- <647> (173) 4-벤조일옥시페닐
- <648> (174) 4-페녹시카르보닐페닐
- <649> (175) 4-메톡시페닐
- <650> (176) 4-아닐리노페닐
- <651> (177) 4-이소부티릴아미노페닐
- <652> (178) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- <653> (179) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- <654> (180) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- <655> (181) 4-메틸페닐
- <656> (182) 4-페녹시페닐
- <657> (183) 4-히드록시페닐

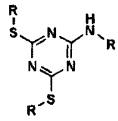
(184)~(202)



- <658>
- <659> (184) 페닐
- <660> (185) 4-에톡시카르보닐페닐
- <661> (186) 4-부톡시페닐
- <662> (187) p-비페닐릴
- <663> (188) 4-페닐티오페닐
- <664> (189) 4-클로로페닐
- <665> (190) 4-벤조일페닐
- <666> (191) 4-아세톡시페닐
- <667> (192) 4-벤조일옥시페닐
- <668> (193) 4-페녹시카르보닐페닐
- <669> (194) 4-메톡시페닐
- <670> (195) 4-아닐리노페닐
- <671> (196) 4-이소부티릴아미노페닐
- <672> (197) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- <673> (198) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- <674> (199) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐

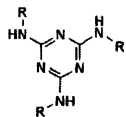
- <675> (200) 4-메틸페닐
- <676> (201) 4-페녹시페닐
- <677> (202) 4-히드록시페닐

(203)~(221)



- <678>
- <679> (203) 페닐
- <680> (204) 4-에톡시카르보닐페닐
- <681> (205) 4-부톡시페닐
- <682> (206) p-비페닐릴
- <683> (207) 4-페닐티오페닐
- <684> (208) 4-클로로페닐
- <685> (209) 4-벤조일페닐
- <686> (210) 4-아세톡시페닐
- <687> (211) 4-벤조일옥시페닐
- <688> (212) 4-페녹시카르보닐페닐
- <689> (213) 4-메톡시페닐
- <690> (214) 4-아닐리노페닐
- <691> (215) 4-이소부틸릴아미노페닐
- <692> (216) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- <693> (217) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- <694> (218) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- <695> (219) 4-메틸페닐
- <696> (220) 4-페녹시페닐
- <697> (221) 4-히드록시페닐

(222)~(419)



- <698>
- <699> (222) 페닐
- <700> (223) 4-부틸페닐
- <701> (224) 4-(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- <702> (225) 4-(5-노네닐)페닐
- <703> (226) p-비페닐릴
- <704> (227) 4-에톡시카르보닐페닐

<705>	(228) 4-부톡시페닐
<706>	(229) 4-메틸페닐
<707>	(230) 4-클로로페닐
<708>	(231) 4-페닐티오페닐
<709>	(232) 4-벤조일페닐
<710>	(233) 4-아세톡시페닐
<711>	(234) 4-벤조일옥시페닐
<712>	(235) 4-페녹시카르보닐페닐
<713>	(236) 4-메톡시페닐
<714>	(237) 4-아닐리노페닐
<715>	(238) 4-이소부티릴아미노페닐
<716>	(239) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
<717>	(240) 4-(3-에틸우레이도)페닐
<718>	(241) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
<719>	(242) 4-페녹시페닐
<720>	(243) 4-히드록시페닐
<721>	(244) 3-부틸페닐
<722>	(245) 3-(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
<723>	(246) 3-(5-노네닐)페닐
<724>	(247) m-비페닐릴
<725>	(248) 3-에톡시카르보닐페닐
<726>	(249) 3-부톡시페닐
<727>	(250) 3-메틸페닐
<728>	(251) 3-클로로페닐
<729>	(252) 3-페닐티오페닐
<730>	(253) 3-벤조일페닐
<731>	(254) 3-아세톡시페닐
<732>	(255) 3-벤조일옥시페닐
<733>	(256) 3-페녹시카르보닐페닐
<734>	(257) 3-메톡시페닐
<735>	(258) 3-아닐리노페닐
<736>	(259) 3-이소부티릴아미노페닐
<737>	(260) 3-페녹시카르보닐아미노페닐
<738>	(261) 3-(3-에틸우레이도)페닐
<739>	(262) 3-(3,3-디에틸우레이도)페닐
<740>	(263) 3-페녹시페닐

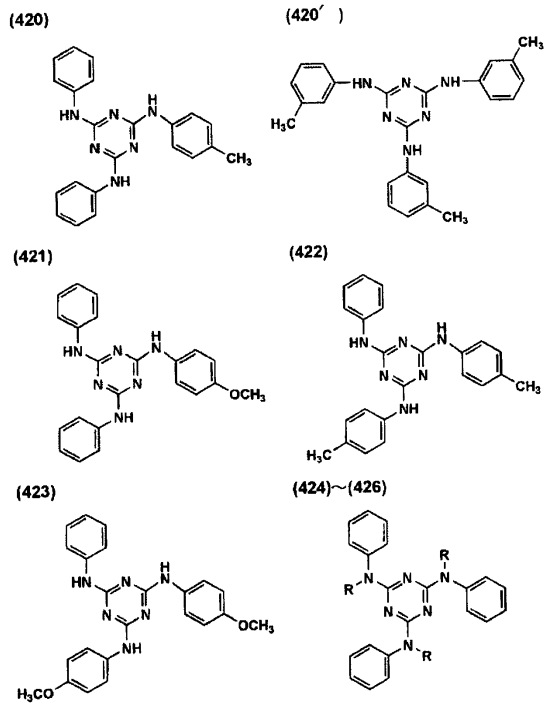
<741>	(264) 3-히드록시페닐
<742>	(265) 2-부틸페닐
<743>	(266) 2-(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
<744>	(267) 2-(5-노네닐)페닐
<745>	(268) o-비페닐릴
<746>	(269) 2-에톡시카르보닐페닐
<747>	(270) 2-부톡시페닐
<748>	(271) 2-메틸페닐
<749>	(272) 2-클로로페닐
<750>	(273) 2-페닐티오페닐
<751>	(274) 2-벤조일페닐
<752>	(275) 2-아세톡시페닐
<753>	(276) 2-벤조일옥시페닐
<754>	(277) 2-페녹시카르보닐페닐
<755>	(278) 2-메톡시페닐
<756>	(279) 2-아닐리노페닐
<757>	(280) 2-이소부티릴아미노페닐
<758>	(281) 2-페녹시카르보닐아미노페닐
<759>	(282) 2-(3-에틸우레이도)페닐
<760>	(283) 2-(3,3-디에틸우레이도)페닐
<761>	(284) 2-페녹시페닐
<762>	(285) 2-히드록시페닐
<763>	(286) 3,4-디부틸페닐
<764>	(287) 3,4-디(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
<765>	(288) 3,4-디페닐페닐
<766>	(289) 3,4-디에톡시카르보닐페닐
<767>	(290) 3,4-디도데실옥시페닐
<768>	(291) 3,4-디메틸페닐
<769>	(292) 3,4-디클로로페닐
<770>	(293) 3,4-디벤조일페닐
<771>	(294) 3,4-디아세톡시페닐
<772>	(295) 3,4-디메톡시페닐
<773>	(296) 3,4-디-N-메틸아미노페닐
<774>	(297) 3,4-디이소부티릴아미노페닐
<775>	(298) 3,4-디페녹시페닐
<776>	(299) 3,4-디히드록시페닐

<777>	(300) 3,5-디부틸페닐
<778>	(301) 3,5-디(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
<779>	(302) 3,5-디페닐페닐
<780>	(303) 3,5-디에톡시카르보닐페닐
<781>	(304) 3,5-디도데실옥시페닐
<782>	(305) 3,5-디메틸페닐
<783>	(306) 3,5-디클로로페닐
<784>	(307) 3,5-디벤조일페닐
<785>	(308) 3,5-디아세톡시페닐
<786>	(309) 3,5-디메톡시페닐
<787>	(310) 3,5-디-N-메틸아미노페닐
<788>	(311) 3,5-디이소부틸릴아미노페닐
<789>	(312) 3,5-디페녹시페닐
<790>	(313) 3,5-디히드록시페닐
<791>	(314) 2,4-디부틸페닐
<792>	(315) 2,4-디(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
<793>	(316) 2,4-디페닐페닐
<794>	(317) 2,4-디에톡시카르보닐페닐
<795>	(318) 2,4-디도데실옥시페닐
<796>	(319) 2,4-디메틸페닐
<797>	(320) 2,4-디클로로페닐
<798>	(321) 2,4-디벤조일페닐
<799>	(322) 2,4-디아세톡시페닐
<800>	(323) 2,4-디메톡시페닐
<801>	(324) 2,4-디-N-메틸아미노페닐
<802>	(325) 2,4-디이소부틸릴아미노페닐
<803>	(326) 2,4-디페녹시페닐
<804>	(327) 2,4-디히드록시페닐
<805>	(328) 2,3-디부틸페닐
<806>	(329) 2,3-디(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
<807>	(330) 2,3-디페닐페닐
<808>	(331) 2,3-디에톡시카르보닐페닐
<809>	(332) 2,3-디도데실옥시페닐
<810>	(333) 2,3-디메틸페닐
<811>	(334) 2,3-디클로로페닐
<812>	(335) 2,3-디벤조일페닐

- <813> (336) 2,3-디아세톡시페닐
- <814> (337) 2,3-디메톡시페닐
- <815> (338) 2,3-디-N-메틸아미노페닐
- <816> (339) 2,3-디이소부티릴아미노페닐
- <817> (340) 2,3-디페녹시페닐
- <818> (341) 2,3-디히드록시페닐
- <819> (342) 2,6-디부틸페닐
- <820> (343) 2,6-디(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- <821> (344) 2,6-디페닐페닐
- <822> (345) 2,6-디에톡시카르보닐페닐
- <823> (346) 2,6-디도데실옥시페닐
- <824> (347) 2,6-디메틸페닐
- <825> (348) 2,6-디클로로페닐
- <826> (349) 2,6-디벤조일페닐
- <827> (350) 2,6-디아세톡시페닐
- <828> (351) 2,6-디메톡시페닐
- <829> (352) 2,6-디-N-메틸아미노페닐
- <830> (353) 2,6-디이소부티릴아미노페닐
- <831> (354) 2,6-디페녹시페닐
- <832> (355) 2,6-디히드록시페닐
- <833> (356) 3,4,5-트리부틸페닐
- <834> (357) 3,4,5-트리(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- <835> (358) 3,4,5-트리페닐페닐
- <836> (359) 3,4,5-트리에톡시카르보닐페닐
- <837> (360) 3,4,5-트리도데실옥시페닐
- <838> (361) 3,4,5-트리메틸페닐
- <839> (362) 3,4,5-트리클로로페닐
- <840> (363) 3,4,5-트리벤조일페닐
- <841> (364) 3,4,5-트리아세톡시페닐
- <842> (365) 3,4,5-트리메톡시페닐
- <843> (366) 3,4,5-트리-N-메틸아미노페닐
- <844> (367) 3,4,5-트리아이소부티릴아미노페닐
- <845> (368) 3,4,5-트리페녹시페닐
- <846> (369) 3,4,5-트리히드록시페닐
- <847> (370) 2,4,6-트리부틸페닐
- <848> (371) 2,4,6-트리(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐

- <849> (372) 2,4,6-트리페닐페닐
- <850> (373) 2,4,6-트리에톡시카르보닐페닐
- <851> (374) 2,4,6-트리로데실옥시페닐
- <852> (375) 2,4,6-트리메틸페닐
- <853> (376) 2,4,6-트리클로로페닐
- <854> (377) 2,4,6-트리벤조일페닐
- <855> (378) 2,4,6-트리아세톡시페닐
- <856> (379) 2,4,6-트리메톡시페닐
- <857> (380) 2,4,6-트리-N-메틸아미노페닐
- <858> (381) 2,4,6-트리아소부티릴아미노페닐
- <859> (382) 2,4,6-트리페녹시페닐
- <860> (383) 2,4,6-트리히드록시페닐
- <861> (384) 펜타플루오로페닐
- <862> (385) 펜타클로로페닐
- <863> (386) 펜타메톡시페닐
- <864> (387) 6-N-메틸술파모일-8-메톡시-2-나프틸
- <865> (388) 5-N-메틸술파모일-2-나프틸
- <866> (389) 6-N-페닐술파모일-2-나프틸
- <867> (390) 5-에톡시-7-N-메틸술파모일-2-나프틸
- <868> (391) 3-메톡시-2-나프틸
- <869> (392) 1-에톡시-2-나프틸
- <870> (393) 6-N-페닐술파모일-8-메톡시-2-나프틸
- <871> (394) 5-메톡시-7-N-페닐술파모일-2-나프틸
- <872> (395) 1-(4-메틸페닐)-2-나프틸
- <873> (396) 6,8-디-N-메틸술파모일-2-나프틸
- <874> (397) 6-N-2-아세톡시에틸술파모일-8-메톡시-2-나프틸
- <875> (398) 5-아세톡시-7-N-페닐술파모일-2-나프틸
- <876> (399) 3-벤조일옥시-2-나프틸
- <877> (400) 5-아세틸아미노-1-나프틸
- <878> (401) 2-메톡시-1-나프틸
- <879> (402) 4-페녹시-1-나프틸
- <880> (403) 5-N-메틸술파모일-1-나프틸
- <881> (404) 3-N-메틸카르바모일-4-히드록시-1-나프틸
- <882> (405) 5-메톡시-6-N-에틸술파모일-1-나프틸
- <883> (406) 7-테트라데실옥시-1-나프틸
- <884> (407) 4-(4-메틸페녹시)-1-나프틸

- <885> (408) 6-N-메틸술파모일-1-나프틸
- <886> (409) 3-N,N-디메틸카르바모일-4-메톡시-1-나프틸
- <887> (410) 5-메톡시-6-N-벤질술파모일-1-나프틸
- <888> (411) 3,6-디-N-페닐술파모일-1-나프틸
- <889> (412) 메틸
- <890> (413) 에틸
- <891> (414) 부틸
- <892> (415) 옥틸
- <893> (416) 도데실
- <894> (417) 2-부톡시-2-에톡시에틸
- <895> (418) 벤질
- <896> (419) 4-메톡시벤질

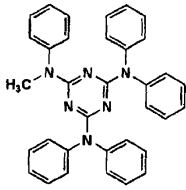


- <897>
- <898> (424) 메틸
- <899> (425) 페닐

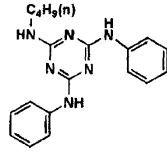
<900>

(426) 부틸

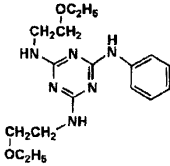
(427)



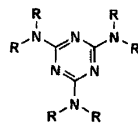
(428)



(429)



(430)~(437)



<901>

(430) 메틸

<902>

(431) 에틸

<903>

(432) 부틸

<904>

(433) 옥틸

<905>

(434) 도데실

<906>

(435) 2-부톡시 2-에톡시에틸

<907>

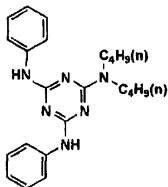
(436) 벤질

<908>

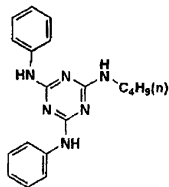
(437) 4-메톡시벤질

<909>

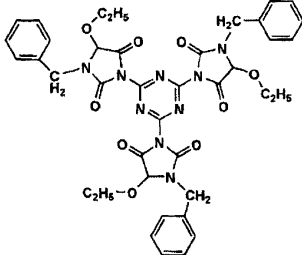
(438)



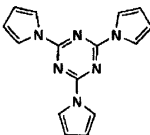
(439)



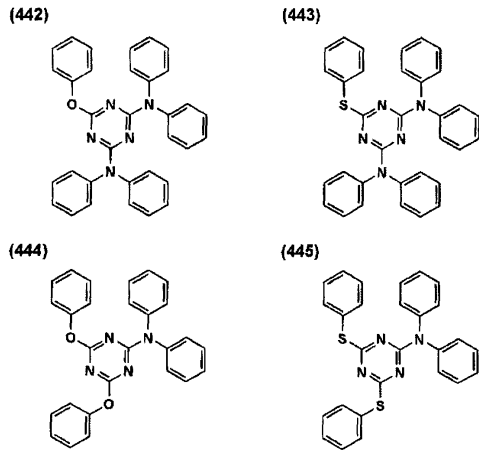
(440)



(441)

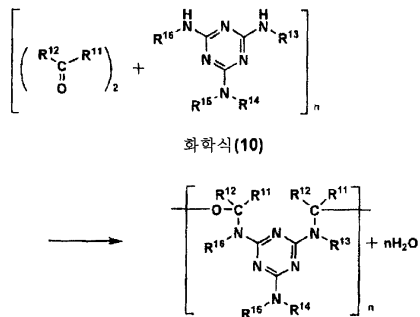


<910>



<911>

<912> 본 발명에 있어서는 1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물로서 멜라민 중합체를 이용할 수도 있다. 멜라민 중합체는 하기 화학식(10)으로 나타내는 멜라민 화합물과 카르보닐 화합물과의 중합 반응에 의해 합성하는 것이 바람직하다.



<913>

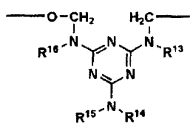
<914> 상기 합성 반응식에 있어서, R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 은 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 복소환기이다.

<915> 상기 알킬기, 알케닐기, 아릴기 및 복소환기 및 이들 치환기는 상기 화학식(4)에서 설명한 각 기, 이들의 치환기와 동일한 의미이다.

<916> 멜라민 화합물과 카르보닐 화합물과의 중합 반응은 통상적인 멜라민 수지(예를 들면, 멜라민 포름알데히드 수지 등)의 합성 방법과 동일하다. 또한, 시판되는 멜라민 중합체(멜라민 수지)를 이용할 수도 있다.

<917> 멜라민 중합체의 분자량은 2000 내지 40만인 것이 바람직하다. 멜라민 중합체의 반복 단위의 구체예를 이하에 나타낸다.

(MP-1)~(MP-50)



<918>

MP-1: $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2OH$
 MP-2: $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2OCH_3$
 MP-3: $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2O-i-C_4H_9$
 MP-4: $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-5: $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2NHCOCH=CH_2$
 MP-6: $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$
 MP-7: $R^{13}, R^{14}, R^{15}: CH_2OH; R^{16}: CH_2OCH_3$
 MP-8: $R^{13}, R^{14}, R^{16}: CH_2OH; R^{15}: CH_2OCH_3$
 MP-9: $R^{13}, R^{14}: CH_2OH; R^{15}, R^{16}: CH_2OCH_3$
 MP-10: $R^{13}, R^{16}: CH_2OH; R^{14}, R^{15}: CH_2OCH_3$
 MP-11: $R^{13}: CH_2OH; R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2OCH_3$
 MP-12: $R^{13}, R^{14}, R^{16}: CH_2OCH_3; R^{15}: CH_2OH$
 MP-13: $R^{13}, R^{16}: CH_2OCH_3; R^{14}, R^{15}: CH_2OH$

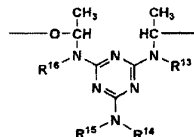
<919>

MP-14: $R^{13}, R^{14}, R^{15}: CH_2OH; R^{16}: CH_2O-i-C_4H_9$
 MP-15: $R^{13}, R^{14}, R^{16}: CH_2OH; R^{15}: CH_2O-i-C_4H_9$
 MP-16: $R^{13}, R^{14}: CH_2OH; R^{15}, R^{16}: CH_2O-i-C_4H_9$
 MP-17: $R^{13}, R^{16}: CH_2OH; R^{14}, R^{15}: CH_2O-i-C_4H_9$
 MP-18: $R^{13}: CH_2OH; R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2O-i-C_4H_9$
 MP-19: $R^{13}, R^{14}, R^{16}: CH_2O-i-C_4H_9; R^{15}: CH_2OH$
 MP-20: $R^{13}, R^{16}: CH_2O-i-C_4H_9; R^{14}, R^{15}: CH_2OH$
 MP-21: $R^{13}, R^{14}, R^{15}: CH_2OH; R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-22: $R^{13}, R^{14}, R^{16}: CH_2OH; R^{15}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-23: $R^{13}, R^{14}: CH_2OH; R^{15}, R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-24: $R^{13}, R^{16}: CH_2OH; R^{14}, R^{15}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-25: $R^{13}: CH_2OH; R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-26: $R^{13}, R^{14}, R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9; R^{15}: CH_2OH$
 MP-27: $R^{13}, R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9; R^{14}, R^{15}: CH_2OH$
 MP-28: $R^{13}, R^{14}: CH_2OH; R^{15}: CH_2OCH_3; R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-29: $R^{13}, R^{14}: CH_2OH; R^{15}: CH_2O-n-C_4H_9; R^{16}: CH_2OCH_3$
 MP-30: $R^{13}, R^{16}: CH_2OH; R^{14}: CH_2OCH_3; R^{15}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-31: $R^{13}: CH_2OH; R^{14}, R^{15}: CH_2OCH_3; R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-32: $R^{13}: CH_2OH; R^{14}, R^{16}: CH_2OCH_3; R^{15}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-33: $R^{13}: CH_2OH; R^{14}: CH_2OCH_3; R^{15}, R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-34: $R^{13}: CH_2OH; R^{14}, R^{15}: CH_2O-n-C_4H_9; R^{16}: CH_2OCH_3$
 MP-35: $R^{13}, R^{14}: CH_2OCH_3; R^{15}: CH_2OH; R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-36: $R^{13}, R^{16}: CH_2OCH_3; R^{14}: CH_2OH; R^{15}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-37: $R^{13}: CH_2OCH_3; R^{14}, R^{15}: CH_2OH; R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-38: $R^{13}, R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9; R^{14}: CH_2OCH_3; R^{15}: CH_2OH$
 MP-39: $R^{13}: CH_2OH; R^{14}: CH_2OCH_3; R^{15}: CH_2O-n-C_4H_9; R^{16}: CH_2NHCO$
 $CH=CH_2$
 MP-40: $R^{13}: CH_2OH; R^{14}: CH_2OCH_3; R^{15}: CH_2NHCOCH=CH_2; R^{16}: CH_2O$

<920>

$-n-C_4H_9$
 MP-41: $R^{13}:CH_2OH; R^{14}:CH_2O-n-C_4H_9; R^{15}:CH_2NHCOCH=CH_2; R^{16}:CH_2OCH_3$
 MP-42: $R^{13}:CH_2OCH_3; R^{14}:CH_2OH; R^{15}:CH_2O-n-C_4H_9; R^{16}:CH_2NHCOCH=CH_2$
 MP-43: $R^{13}:CH_2OCH_3; R^{14}:CH_2OH; R^{15}:CH_2NHCOCH=CH_2; R^{16}:CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-44: $R^{13}:CH_2O-n-C_4H_9; R^{14}:CH_2OCH_3; R^{15}:CH_2OH; R^{16}:CH_2NHCOCH=CH_2$
 MP-45: $R^{13}:CH_2OH; R^{14}:CH_2OCH_3; R^{15}:CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3; R^{16}:CH_2NHCOCH=CH_2$
 MP-46: $R^{13}:CH_2OH; R^{14}:CH_2OCH_3; R^{15}:CH_2NHCOCH=CH_2; R^{16}:CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$
 MP-47: $R^{13}:CH_2OH; R^{14}:CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3; R^{15}:CH_2NHCOCH=CH_2; R^{16}:CH_2OCH_3$
 MP-48: $R^{13}:CH_2OCH_3; R^{14}:CH_2OH; R^{15}:CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3; R^{16}:CH_2NHCOCH=CH_2$
 MP-49: $R^{13}:CH_2OCH_3; R^{14}:CH_2OH; R^{15}:CH_2NHCOCH=CH_2; R^{16}:CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$
 MP-50: $R^{13}:CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3; R^{14}:CH_2OCH_3; R^{15}:CH_2OH; R^{16}:CH_2NHCOCH=CH_2$

(MP-51)~(MP-100)



MP-51: $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2OH$
 MP-52: $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2OCH_3$
 MP-53: $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2O-i-C_4H_9$
 MP-54: $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-55: $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2NHCOCH=CH_2$
 MP-56: $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$
 MP-57: $R^{13}, R^{14}, R^{15}: CH_2OH; R^{16}: CH_2OCH_3$
 MP-58: $R^{13}, R^{14}, R^{16}: CH_2OH; R^{15}: CH_2OCH_3$
 MP-59: $R^{13}, R^{14}: CH_2OH; R^{15}, R^{16}: CH_2OCH_3$
 MP-60: $R^{13}, R^{16}: CH_2OH; R^{14}, R^{15}: CH_2OCH_3$
 MP-61: $R^{13}: CH_2OH; R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2OCH_3$
 MP-62: $R^{13}, R^{14}, R^{16}: CH_2OCH_3; R^{15}: CH_2OH$
 MP-63: $R^{13}, R^{16}: CH_2OCH_3; R^{14}, R^{15}: CH_2OH$
 MP-64: $R^{13}, R^{14}, R^{15}: CH_2OH; R^{16}: CH_2O-i-C_4H_9$
 MP-65: $R^{13}, R^{14}, R^{16}: CH_2OH; R^{15}: CH_2O-i-C_4H_9$
 MP-66: $R^{13}, R^{14}: CH_2OH; R^{15}, R^{16}: CH_2O-i-C_4H_9$
 MP-67: $R^{13}, R^{16}: CH_2OH; R^{14}, R^{15}: CH_2O-i-C_4H_9$
 MP-68: $R^{13}: CH_2OH; R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2O-i-C_4H_9$
 MP-69: $R^{13}, R^{14}, R^{16}: CH_2O-i-C_4H_9; R^{15}: CH_2OH$
 MP-70: $R^{13}, R^{16}: CH_2O-i-C_4H_9; R^{14}, R^{15}: CH_2OH$
 MP-71: $R^{13}, R^{14}, R^{15}: CH_2OH; R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-72: $R^{13}, R^{14}, R^{16}: CH_2OH; R^{15}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-73: $R^{13}, R^{14}: CH_2OH; R^{15}, R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-74: $R^{13}, R^{16}: CH_2OH; R^{14}, R^{15}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-75: $R^{13}: CH_2OH; R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-76: $R^{13}, R^{14}, R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9; R^{15}: CH_2OH$
 MP-77: $R^{13}, R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9; R^{14}, R^{15}: CH_2OH$
 MP-78: $R^{13}, R^{14}: CH_2OH; R^{15}: CH_2OCH_3; R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9$

MP-79: $R^{13}:CH_2OH; R^{14}:CH_2O-n-C_4H_9; R^{15}:CH_2OCH_3$
 MP-80: $R^{13}, R^{16}:CH_2OH; R^{14}:CH_2OCH_3; R^{15}:CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-81: $R^{13}:CH_2OH; R^{14}, R^{15}:CH_2OCH_3; R^{16}:CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-82: $R^{13}:CH_2OH; R^{14}, R^{16}:CH_2OCH_3; R^{15}:CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-83: $R^{13}:CH_2OH; R^{14}:CH_2OCH_3; R^{15}, R^{16}:CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-84: $R^{13}:CH_2OH; R^{14}, R^{15}:CH_2O-n-C_4H_9; R^{16}:CH_2OCH_3$
 MP-85: $R^{13}, R^{14}:CH_2OCH_3; R^{15}:CH_2OH; R^{16}:CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-86: $R^{13}, R^{16}:CH_2OCH_3; R^{14}:CH_2OH; R^{15}:CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-87: $R^{13}:CH_2OCH_3; R^{14}, R^{15}:CH_2OH; R^{16}:CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-88: $R^{13}, R^{16}:CH_2O-n-C_4H_9; R^{14}:CH_2OCH_3; R^{15}:CH_2OH$
 MP-89: $R^{13}:CH_2OH; R^{14}:CH_2OCH_3; R^{15}:CH_2O-n-C_4H_9; R^{16}:CH_2NHCO$

$CH=CH_2$

MP-90: $R^{13}:CH_2OH; R^{14}:CH_2OCH_3; R^{15}:CH_2NHCOCH=CH_2; R^{16}:CH_2O$
 $-n-C_4H_9$

MP-91: $R^{13}:CH_2OH; R^{14}:CH_2O-n-C_4H_9; R^{15}:CH_2NHCOCH=CH_2; R^{16}:CH_2OCH_3$

MP-92: $R^{13}:CH_2OCH_3; R^{14}:CH_2OH; R^{15}:CH_2O-n-C_4H_9; R^{16}:CH_2NHCO$
 $CH=CH_2$

MP-93: $R^{13}:CH_2OCH_3; R^{14}:CH_2OH; R^{15}:CH_2NHCOCH=CH_2; R^{16}:CH_2O$
 $-n-C_4H_9$

MP-94: $R^{13}:CH_2O-n-C_4H_9; R^{14}:CH_2OCH_3; R^{15}:CH_2OH; R^{16}:CH_2NHCO$
 $CH=CH_2$

MP-95: $R^{13}:CH_2OH; R^{14}:CH_2OCH_3; R^{15}:CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3; R^{16}:CH_2NHCOCH=CH_2$

MP-96: $R^{13}:CH_2OH; R^{14}:CH_2OCH_3; R^{15}:CH_2NHCOCH=CH_2; R^{16}:CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$

MP-97: $R^{13}:CH_2OH; R^{14}:CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3; R^{15}:CH_2NHCOCH=CH_2; R^{16}:CH_2OCH_3$

<924>

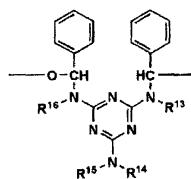
MP-98: $R^{13}:CH_2OCH_3; R^{14}:CH_2OH; R^{15}:CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3; R^{16}:CH_2NHCOCH=CH_2$

MP-99: $R^{13}:CH_2OCH_3; R^{14}:CH_2OH; R^{15}:CH_2NHCOCH=CH_2; R^{16}:CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$

MP-100: $R^{13}:CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3; R^{14}:CH_2OCH_3; R^{15}:CH_2OH; R^{16}:CH_2NHCOCH=CH_2$

<925>

(MP-101)~(MP-150)



<926>

MP-101: $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2OH$
 MP-102: $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2OCH_3$
 MP-103: $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2O-i-C_4H_9$
 MP-104: $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-105: $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2NHCOCH=CH_2$
 MP-106: $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$
 MP-107: $R^{13}, R^{14}, R^{15}: CH_2OH; R^{16}: CH_2OCH_3$
 MP-108: $R^{13}, R^{14}, R^{16}: CH_2OH; R^{15}: CH_2OCH_3$
 MP-109: $R^{13}, R^{14}: CH_2OH; R^{15}, R^{16}: CH_2OCH_3$
 MP-110: $R^{13}, R^{16}: CH_2OH; R^{14}, R^{15}: CH_2OCH_3$
 MP-111: $R^{13}: CH_2OH; R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2OCH_3$
 MP-112: $R^{13}, R^{14}, R^{16}: CH_2OCH_3; R^{15}: CH_2OH$
 MP-113: $R^{13}, R^{16}: CH_2OCH_3; R^{14}, R^{15}: CH_2OH$
 MP-114: $R^{13}, R^{14}, R^{15}: CH_2OH; R^{16}: CH_2O-i-C_4H_9$

<927>

MP-115: $R^{13}, R^{14}, R^{16}: CH_2OH; R^{15}: CH_2O-i-C_4H_9$
 MP-116: $R^{13}, R^{14}: CH_2OH; R^{15}, R^{16}: CH_2O-i-C_4H_9$
 MP-117: $R^{13}, R^{16}: CH_2OH; R^{14}, R^{15}: CH_2O-i-C_4H_9$
 MP-118: $R^{13}: CH_2OH; R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2O-i-C_4H_9$
 MP-119: $R^{13}, R^{14}, R^{16}: CH_2O-i-C_4H_9; R^{15}: CH_2OH$
 MP-120: $R^{13}, R^{16}: CH_2O-i-C_4H_9; R^{14}, R^{15}: CH_2OH$
 MP-121: $R^{13}, R^{14}, R^{15}: CH_2OH; R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-122: $R^{13}, R^{14}, R^{16}: CH_2OH; R^{15}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-123: $R^{13}, R^{14}: CH_2OH; R^{15}, R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-124: $R^{13}, R^{16}: CH_2OH; R^{14}, R^{15}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-125: $R^{13}: CH_2OH; R^{14}, R^{15}, R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-126: $R^{13}, R^{14}, R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9; R^{15}: CH_2OH$
 MP-127: $R^{13}, R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9; R^{14}, R^{15}: CH_2OH$
 MP-128: $R^{13}, R^{14}: CH_2OH; R^{15}: CH_2OCH_3; R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-129: $R^{13}, R^{14}: CH_2OH; R^{15}: CH_2O-n-C_4H_9; R^{16}: CH_2OCH_3$
 MP-130: $R^{13}, R^{16}: CH_2OH; R^{14}: CH_2OCH_3; R^{15}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-131: $R^{13}: CH_2OH; R^{14}, R^{15}: CH_2OCH_3; R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-132: $R^{13}: CH_2OH; R^{14}, R^{16}: CH_2OCH_3; R^{15}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-133: $R^{13}: CH_2OH; R^{14}: CH_2OCH_3; R^{15}, R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-134: $R^{13}: CH_2OH; R^{14}, R^{15}: CH_2O-n-C_4H_9; R^{16}: CH_2OCH_3$
 MP-135: $R^{13}, R^{14}: CH_2OCH_3; R^{15}: CH_2OH; R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-136: $R^{13}, R^{16}: CH_2OCH_3; R^{14}: CH_2OH; R^{15}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-137: $R^{13}: CH_2OCH_3; R^{14}, R^{15}: CH_2OH; R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9$
 MP-138: $R^{13}, R^{16}: CH_2O-n-C_4H_9; R^{14}: CH_2OCH_3; R^{15}: CH_2OH$
 MP-139: $R^{13}: CH_2OH; R^{14}: CH_2OCH_3; R^{15}: CH_2O-n-C_4H_9; R^{16}: CH_2NHC$
 $OCH=CH_2$
 MP-140: $R^{13}: CH_2OH; R^{14}: CH_2OCH_3; R^{15}: CH_2NHCOCH=CH_2; R^{16}: CH_2$
 $O-n-C_4H_9$

<928>

MP-141: $R^{13}:CH_2OH; R^{14}:CH_2O-n-C_4H_9; R^{15}:CH_2NHCOCH=CH_2; R^{16}:CH_2OCH_3$

MP-142: $R^{13}:CH_2OCH_3; R^{14}:CH_2OH; R^{15}:CH_2O-n-C_4H_9; R^{16}:CH_2NHC OCH=CH_2$

MP-143: $R^{13}:CH_2OCH_3; R^{14}:CH_2OH; R^{15}:CH_2NHCOCH=CH_2; R^{16}:CH_2 O-n-C_4H_9$

MP-144: $R^{13}:CH_2O-n-C_4H_9; R^{14}:CH_2OCH_3; R^{15}:CH_2OH; R^{16}:CH_2NHC OCH=CH_2$

MP-145: $R^{13}:CH_2OH; R^{14}:CH_2OCH_3; R^{15}:CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3; R^{16}:CH_2NHCOCH=CH_2$

MP-146: $R^{13}:CH_2OH; R^{14}:CH_2OCH_3; R^{15}:CH_2NHCOCH=CH_2; R^{16}:CH_2 NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$

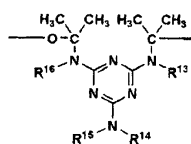
MP-147: $R^{13}:CH_2OH; R^{14}:CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3; R^{15}:C H_2NHCOCH=CH_2; R^{16}:CH_2OCH_3$

MP-148: $R^{13}:CH_2OCH_3; R^{14}:CH_2OH; R^{15}:CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3; R^{16}:CH_2NHCOCH=CH_2$

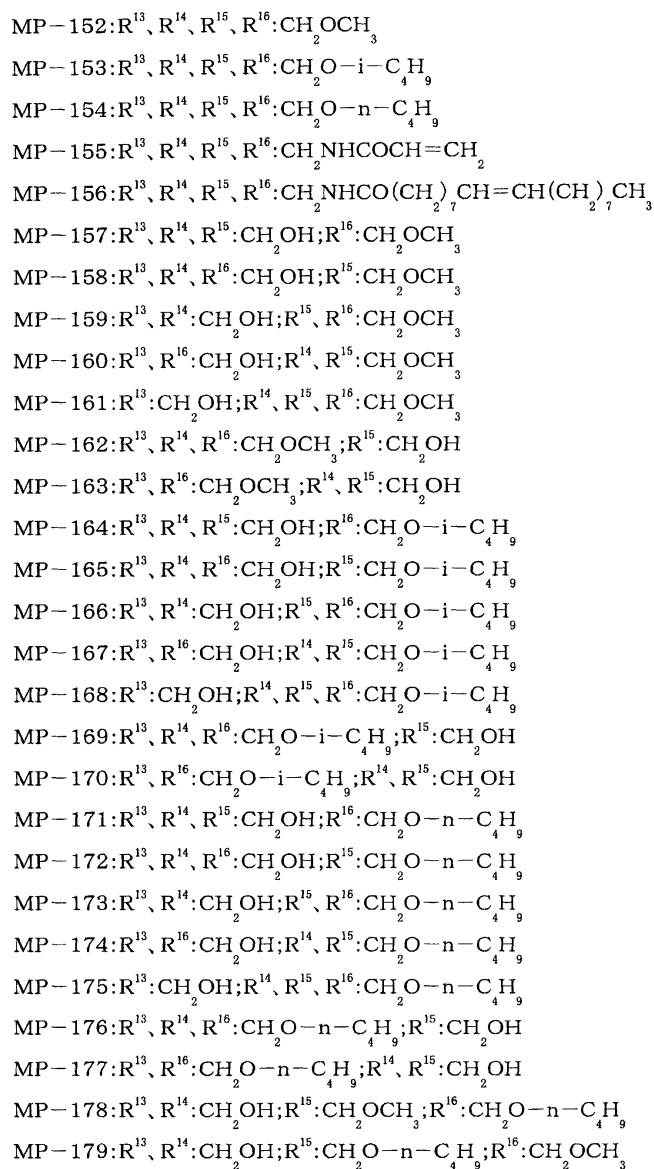
MP-149: $R^{13}:CH_2OCH_3; R^{14}:CH_2OH; R^{15}:CH_2NHCOCH=CH_2; R^{16}:CH_2 NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$

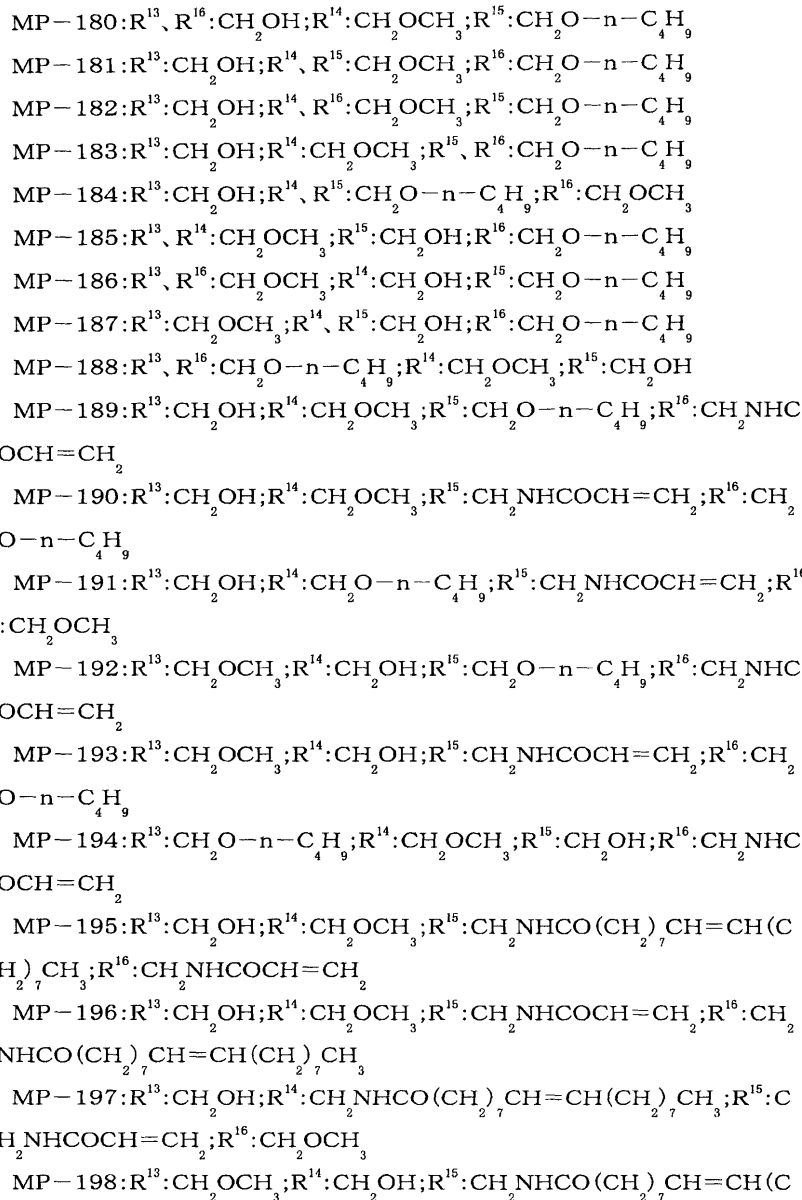
MP-150: $R^{13}:CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3; R^{14}:CH_2OCH_3; R^{15}: CH_2OH; R^{16}:CH_2NHCOCH=CH_2$

(MP-151)~(MP-200)

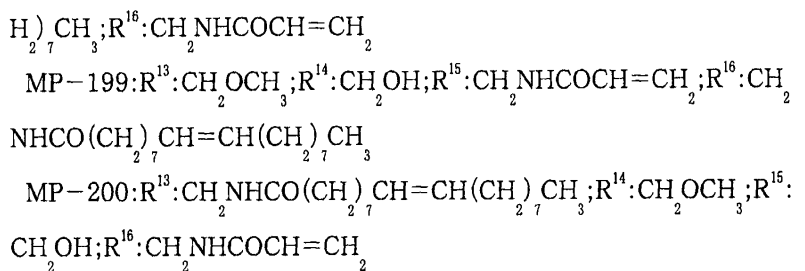


MP-151: $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}:CH_2OH$





<933>



<934>

<935>

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

<936>

또한, 2종류 이상의 1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물을 병용할 수도 있다. 2종류 이상의 원반형 화합물(예를 들면, 1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물과 포르피린 골격을 갖는 화합물)을 병용할 수도 있다.

<937>

이들 첨가제는 광학 필름에 대하여 0.2 내지 30 질량%, 특히 바람직하게는 1 내지 20 질량% 함유하는 것이 바람직하다.

<938>

[위상차 필름의 물성]

<939>

본 발명에 따른 위상차 필름의 표면의 중심선 평균 조도(Ra)는 0.001 내지 1 μm 인 것이 바람직하다.

- <940> 본 발명에 따른 위상차 필름 필름의 면 내 방향에서의 하기 식으로 정의되는 589 nm에서의 면 내 위상차값 R_o 는 30 내지 100 nm이고, 50 내지 100 nm인 것이 보다 바람직하다. 또한, 두께 방향의 위상차값 R_t 는 70 내지 300 nm이고, 100 내지 250 nm인 것이 보다 바람직하다. 특히 R_t/R_o 가 2 내지 5의 범위에 있는 것이 바람직하다.
- <941> R_o , R_t 또는 위상차 필름의 폭 방향과 지상축이 이루는 각 $\theta(^\circ)$ 은 자동 복굴절률계를 이용하여 측정할 수 있다. 자동 복굴절률계 KOBRA-21ADH(오지 게이소꾸 기끼(주) 제조)를 이용하여 23 $^\circ\text{C}$, 55 %RH의 환경하에서 셀룰로오스에스테르 필름의 589 nm에서의 복굴절률을 측정하고, 하기 식으로 표시되는 R_o , R_t 를 측정하였다.
- <942> $R_o = (n_x - n_y) \times d$
- <943> $R_t = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$
- <944> (식 중, n_x 는 필름면 내의 지상축 방향의 굴절률이고, n_y 는 필름면 내의 진상축 방향의 굴절률이고, n_z 는 필름의 두께 방향의 굴절률이고, d 는 필름의 두께(nm)이다.)
- <945> 본 발명에 따른 위상차 필름은 그의 막 두께가 20 내지 200 μm 의 범위인 것이 바람직하고, 20 내지 100 μm 인 것이 보다 바람직하고, 30 내지 80 μm 인 것이 특히 바람직하다. 일반적으로 위상차 필름의 막 두께는 두꺼운 것이 위상차를 크게 하기 쉽지만, 본 발명에서는 박막의 편광판 보호 필름에 위상차 기능을 갖게 하고, 편광판 전체의 막 두께를 감소시켜 편광판 제조에서의 건조, 경시 보존의 영향을 감소시키는 것이 가능해진다.
- <946> 투습성은 JIS Z 0208(25 $^\circ\text{C}$, 90 %RH)에 준하여 측정한 값으로서 300 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24$ 시간 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10 내지 250 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24$ 시간이고, 특히 바람직하게는 10 내지 180 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24$ 시간이다. 특히 막 두께 20 μm 내지 60 μm 에서 투습성이 상기 범위 내인 것이 바람직하다.
- <947> 본 발명의 긴 위상차 필름은 구체적으로는 100 m 내지 5000 m 정도 길이의 것을 나타내고, 통상 롤형으로 제공되는 형태의 것이다. 또한, 본 발명의 위상차 필름의 폭은 1 m 이상인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1.4 m 이상이고, 특히 1.4 내지 4 m인 것이 바람직하다.
- <948> (시클로올레핀 중합체 필름)
- <949> 본 발명에 바람직하게 이용되는 시클로올레핀 중합체 필름에 대하여 설명한다.
- <950> 본 발명에서 사용되는 시클로올레핀 중합체는 지환식 구조를 함유하는 중합체 수지로 이루어지는 것이다.
- <951> 바람직한 시클로올레핀 중합체는 환상 올레핀을 중합 또는 공중합시킨 수지이다. 환상 올레핀으로는 노르보르넨, 디시클로펜타젠, 테트라시클로도데센, 에틸테트라시클로도데센, 에틸리텐테트라시클로도데센, 테트라시클로[7.4.0.110,13.02,7]트리데카-2,4,6,11-테트라엔 등의 다환 구조의 불포화 탄화수소 및 그의 유도체; 시클로부텐, 시클로펜텐, 시클로헥센, 3,4-디메틸시클로펜텐, 3-메틸시클로헥센, 2-(2-메틸부틸)-1-시클로헥센, 시클로옥텐, 3a,5,6,7a-테트라히드로-4,7-메타노-1H-인덴, 시클로헵텐, 시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔 등의 단환 구조의 불포화 탄화수소 및 그의 유도체 등을 들 수 있다. 이들 환상 올레핀에는 치환기로서 극성기를 가질 수도 있다. 극성기로는 히드록실기, 카르복실기, 알콕실기, 에폭시기, 글리시딜기, 옥시카르보닐기, 카르보닐기, 아미노기, 에스테르기, 카르복실산 무수물기 등을 들 수 있고, 특히 에스테르기, 카르복실기 또는 카르복실산 무수물기가 바람직하다.
- <952> 바람직한 시클로올레핀 중합체는 환상 올레핀 이외의 단량체를 부가 공중합시킨 것일 수도 있다. 부가 공중합 가능한 단량체로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐 등의 에틸렌 또는 α -올레핀; 1,4-헥사디엔, 4-메틸-1,4-헥사디엔, 5-메틸-1,4-헥사디엔, 1,7-옥타디엔 등의 디엔 등을 들 수 있다.
- <953> 환상 올레핀은 부가 중합 반응 또는 복분해 개환 중합 반응에 의해서 얻어진다. 중합은 촉매의 존재하에서 행해진다. 부가 중합용 촉매로서, 예를 들면 바나듐 화합물과 유기 알루미늄 화합물로 이루어지는 중합 촉매 등을 들 수 있다. 개환 중합용 촉매로서 루테튬, 로튬, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금 등의 금속 할로겐화물, 질산염 또는 아세틸아세톤 화합물과 환원제로 이루어지는 중합 촉매; 또는 티탄, 바나듐, 지르코늄, 텅스텐, 몰리브덴 등의 금속 할로겐화물 또는 아세틸아세톤 화합물과 유기 알루미늄 화합물로 이루어지는 중합 촉매 등을 들 수 있다. 중합 온도, 압력 등은 특별히 한정되지 않지만, 통상 -50 $^\circ\text{C}$ 내지 100 $^\circ\text{C}$ 의 중합 온도, 0 내지 490 N/cm^2 의 중합 압력에서 중합시킨다.
- <954> 본 발명에서 사용되는 시클로올레핀 중합체는 환상 올레핀을 중합 또는 공중합시킨 후, 수소 첨가 반응시켜 분자 중의 불포화 결합을 포화 결합으로 변경시킨 것이 바람직하다. 수소 첨가 반응은 공지된 수소화 촉매의 존

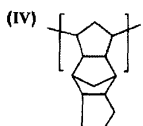
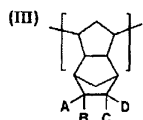
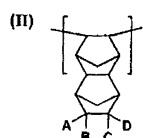
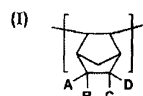
제하에서 수소를 취입하여 행한다. 수소화 촉매로는 아세트산코발트/트리에틸알루미늄, 니켈아세틸아세토네이트/트리이소부틸알루미늄, 티타노센디클로라이드/n-부틸리튬, 지르코노센디클로라이드/sec-부틸리튬, 테트라부톡시티타네이트/디메틸마그네슘과 같은 전이 금속 화합물/알킬 금속 화합물의 조합으로 이루어지는 균일계 촉매; 니켈, 팔라듐, 백금 등의 불균일계 금속 촉매; 니켈/실리카, 니켈/규조토, 니켈/알루미나, 팔라듐/카본, 팔라듐/실리카, 팔라듐/규조토, 팔라듐/알루미나와 같은 금속 촉매를 담체에 담지하여 이루어지는 불균일계 고체 담지 촉매 등을 들 수 있다.

<955>

또는, 시클로올레핀 중합체로서 하기 노르보르넨계 중합체도 들 수 있다. 노르보르넨계 중합체는 노르보르넨 골격을 반복 단위로서 갖는 것이 바람직하고, 그의 구체예로는 일본 특허 공개 (소)62-252406호 공보, 일본 특허 공개 (소)62-252407호 공보, 일본 특허 공개 (평)2-133413호 공보, 일본 특허 공개 (소)63-145324호 공보, 일본 특허 공개 (소)63-264626호 공보, 일본 특허 공개 (평)1-240517호 공보, 일본 특허 공개 (소)57-8815호 공보, 일본 특허 공개 (평)5-39403호 공보, 일본 특허 공개 (평)5-43663호 공보, 일본 특허 공개 (평)5-43834호 공보, 일본 특허 공개 (평)5-70655호 공보, 일본 특허 공개 (평)5-279554호 공보, 일본 특허 공개 (평)6-206985호 공보, 일본 특허 공개 (평)7-62028호 공보, 일본 특허 공개 (평)8-176411호 공보, 일본 특허 공개 (평)9-241484호 공보 등에 기재된 것을 바람직하게 이용할 수 있지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들은 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

<956>

본 발명에 있어서는 상기 노르보르넨계 중합체 중에서도 하기 구조식(I) 내지 (IV) 중 어느 것으로 표시되는 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.



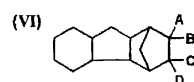
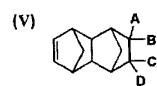
<957>

<958>

상기 구조식(I) 내지 (IV) 중 A, B, C 및 D는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.

<959>

또한, 상기 노르보르넨계 중합체 중에서도 하기 구조식(V) 또는 (VI)으로 표시되는 화합물의 1종 이상과, 이것과 공중합 가능한 불포화 환상 화합물을 복분해 중합시켜 얻어지는 중합체를 수소 첨가하여 얻어지는 수소 첨가 중합체도 바람직하다.



<960>

<961>

상기 구조식 중 A, B, C 및 D는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.

<962>

여기서, 상기 A, B, C 및 D는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 수소 원자, 할로젠 원자, 1가의 유기기 또는 2가 이상의 연결기를 통해 유기기가 연결될 수도 있고, 이들은 동일하거나 상이할 수 있다. 또는, A 또는 B와 C 또는 D는 단환 또는 다환 구조를 형성할 수도 있다. 여기서, 상기 2가 이상의 연결기란 산소 원자, 황 원자, 질소 원자로 대표되는 헤테로 원자를 포함하고, 예를 들면 에테르, 에스테르, 카르보닐, 우레탄, 아마이드,

티오에테르 등을 들 수 있지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 연결기를 통해 상기 유기기는 더 치환될 수도 있다.

<963> 또한, 노르보르넨계 단량체와 공중합 가능한 그 밖의 단량체로는, 예를 들면 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센등의 탄소수 2 내지 20의 α -올레핀, 및 이들 유도체; 시클로부텐, 시클로펜텐, 시클로헥센, 시클로옥텐, 3a,5,6,7a-테트라히드로-4,7-메타노-1H-인덴 등의 시클로올레핀 및 이들의 유도체; 1,4-헥사디엔, 4-메틸-1,4-헥사디엔, 5-메틸-1,4-헥사디엔, 1,7-옥타디엔 등의 비공액 디엔; 등이 이용된다. 이들 중에서도 α -올레핀, 특히 에틸렌이 바람직하다.

<964> 이들의 노르보르넨계 단량체와 공중합 가능한 그 밖의 단량체는 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 노르보르넨계 단량체와 이것과 공중합 가능한 그 밖의 단량체를 부가 공중합시키는 경우에는, 부가 공중합체 중의 노르보르넨계 단량체 유래의 구조 단위와 공중합 가능한 그 밖의 단량체 유래의 구조 단위와의 비율이 질량비로 통상 30:70 내지 99:1, 바람직하게는 50:50 내지 97:3, 보다 바람직하게는 70:30 내지 95:5의 범위가 되도록 적절하게 선택된다.

<965> 합성한 중합체의 분자쇄 중에 잔류하는 불포화 결합을 수소 첨가 반응에 의해 포화시키는 경우에는, 내광 열화 또는 내후 열화성 등의 관점에서 수소 첨가율을 90 % 이상, 바람직하게는 95 % 이상, 특히 바람직하게는 99 % 이상으로 한다.

<966> 이 외, 본 발명에서 사용되는 시클로올레핀 중합체로는 일본 특허 공개 (평)5-2108호 공보 단락 번호[0014] 내지 [0019]에 기재된 열가소성 포화 노르보르넨계 수지, 일본 특허 공개 제2001-277430호 공보 단락 번호[0015] 내지 [0031]에 기재된 열가소성 노르보르넨계 중합체, 일본 특허 공개 제2003-14901호 공보 단락 번호[0008] 내지 [0045]에 기재된 열가소성 노르보르넨계 수지, 일본 특허 공개 제2003-139950호 공보 단락 번호[0014] 내지 [0028] 기재의 노르보르넨계 수지 조성물, 일본 특허 공개 제2003-161832호 공보 단락 번호[0029] 내지 [0037]에 기재된 노르보르넨계 수지, 일본 특허 공개 제2003-195268호 공보 단락 번호[0027] 내지 [0036]에 기재된 노르보르넨계 수지, 일본 특허 공개 제2003-211589호 공보 단락 번호[0009] 내지 [0023]에 기재된 지환식 구조 함유 중합체 수지, 일본 특허 공개 제2003-211588호 공보 단락 번호[0008] 내지 [0024]에 기재된 노르보르넨계 중합체 수지 또는 비닐 지환식 탄화수소 중합체 수지 등을 들 수 있다.

<967> 구체적으로는 니혼 제온(주) 제조 제오넥스, 제오노어, JSR (주) 제조 아톤, 미쯔이 가가꾸(주) 제조 아펠 (APL8008T, APL6509T, APL6013T, APL5014DP, APL6015T) 등이 바람직하게 이용된다.

<968> 본 발명에서 사용되는 시클로올레핀 중합체의 분자량은 사용 목적에 따라서 적절하게 선택되지만, 시클로헥산 용액(중합체 수지가 용해되지 않는 경우에는 톨루엔 용액)의 겔·투과·크로마토그래프법으로 측정한 폴리이소프렌 또는 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량으로 통상 5000 내지 500000, 바람직하게는 8000 내지 200000, 보다 바람직하게는 10000 내지 100000의 범위일 때, 성형체의 기계적 강도 및 성형 가공성이 고도로 균형을 이루므로 바람직하다.

<969> 또한, 시클로올레핀 중합체 100 질량부에 대하여 저휘발성 산화 방지제를 0.01 내지 5 질량부의 비율로 배합하면, 성형 가공시의 중합체의 분해나 착색을 효과적으로 방지할 수 있다.

<970> 산화 방지제로는, 20 ℃에서의 증기압이 10^{-5} Pa 이하, 특히 바람직하게는 10^{-8} Pa 이하인 산화 방지제가 바람직하다. 증기압이 10^{-5} Pa보다 높은 산화 방지제는, 압출 성형하는 경우에 발포되거나 또한 고온에 노출되었을 때 성형품 표면에서 산화 방지제가 휘산된다는 문제가 발생한다.

<971> 본 발명에서 사용할 수 있는 산화 방지제로는, 예를 들면 다음과 같은 것을 들 수 있고, 이들 중에서 1종 또는 수종을 조합하여 이용할 수도 있다.

<972> 헨더드 페놀계: 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀, 2,6-디-t-부틸페놀, 4-히드록시메틸-2,6-디-t-부틸페놀, 2,6-디-t-부틸- α -메톡시-p-디메틸-페놀, 2,4-디-t-아밀페놀, t-부틸-m-크레졸, 4-t-부틸페놀, 스티렌화 페놀, 3-t-부틸-4-히드록시아니솔, 2,4-디메틸-6-t-부틸페놀, 옥타데실-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트-디에틸에스테르, 4,4'-비스페놀, 4,4'-비스-(2,6-디-t-부틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(4-메틸-6-t-부틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(4-메틸-6- α -메틸시클로헥실페놀), 4,4'-메틸렌-비스-(2-메틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-메틸렌-비스-(2,6-디-t-부틸페놀), 1,1'-메틸렌-비스-(2,6-디-t-부틸나프톨), 4,4'-부틸리덴-비스-(2,6-디-t-부틸-메타-크레졸), 2,2'-티오-비스-

(4-메틸-6-t-부틸페놀), 디-o-크레졸술퍼드, 2,2'-티오-비스-(2-메틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-티오-비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-티오-비스-(2,3-디-sec-아밀페놀), 1,1'-티오-비스-(2-나프톨), 3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질에테르, 1,6-헥산디올-비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 2,4-비스-(n-옥틸티오)-6-(4-히드록시-3,5-디-t-부틸아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2,2-티오-디에틸렌비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 2,2-티오비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), N,N'-헥사메틸렌비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시-히드로신남아미드), 비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질포스포산에틸)칼슘, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 트리에틸렌글리콜-비스[3-(3-t-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 트리스-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)-이소시아누레이트, 펜타에리트리톨-테트라키스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트] 등.

- <973> 아미노페놀류: 노르말부틸-p-아미노페놀, 노르말부틸로일-p-아미노페놀, 노르말펠라그노일-p-아미노페놀, 노르말라우로일-p-아미노페놀, 노르말스테아로일-p-아미노페놀, 2,6-디-t-부틸- α -디메틸, 아미노-p-크레졸 등.
- <974> 히드로퀴논계: 히드로퀴논, 2,5-디-t-부틸히드로퀴논, 2,5-디-t-아밀히드로퀴논, 히드로퀴논메틸에테르, 히드로퀴논모노벤질에테르 등.
- <975> 포스파이트계 트리포스파이트, 트리스(3,4-디-t-부틸페닐)포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 테트라키스(2,4-디-t-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌포스파나이트, 2-에틸헥실옥틸포스파이트 등.
- <976> 기타: 2-머캅토벤조티아졸 아연염, 디카테콜보레이트-디-o-톨릴구아니딘염, 니켈-디메틸디티오카르바메이트, 니켈-펜타메틸렌디티오카르바메이트, 머캅토벤즈이미다졸, 2-머캅토벤즈이미다졸 아연염 등.
- <977> 시클로올레핀 중합체 필름은 필요에 따라서 플라스틱 필름에 일반적으로 배합할 수 있는 첨가제를 함유할 수도 있다. 그와 같은 첨가제로는 열 안정제, 내광 안정제, 자외선 흡수제, 대전 방지제, 윤활제, 가소제 및 충전제 등을 들 수 있고, 그의 함유량은 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 선택할 수 있다.
- <978> 시클로올레핀 중합체 필름의 성형 방법은 특별히 한정되지 않으며, 가열 용융 성형법, 용액 유연법 중 어느 것도 이용할 수 있다. 가열 용융 성형법은 더욱 상세하게 압출 성형법, 프레스 성형법, 인플레이션 성형법, 사출 성형법, 블로우 성형법, 연신 성형법 등으로 분류할 수 있지만, 이들 방법 중에서도 기계 강도, 표면 정밀도 등이 우수한 필름을 얻기 위해서는, 압출 성형법, 인플레이션 성형법 및 프레스 성형법이 바람직하고, 압출 성형법이 가장 바람직하다. 성형 조건은 사용 목적이나 성형 방법에 의해 적절하게 선택되지만, 가열 용융 성형법에 의한 경우에는 실린더 온도가 통상 150 내지 400 °C, 바람직하게는 200 내지 350 °C, 보다 바람직하게는 230 내지 330 °C의 범위에서 적절하게 설정된다. 수지 온도가 너무 낮으면 유동성이 악화되고, 필름에 수축이나 변형을 일으키고, 수지 온도가 너무 높으면 수지의 열 분해에 의한 공극이나 실버 스트리크가 발생하거나, 필름이 황변되는 등의 성형 불량 발생 우려가 있다. 필름의 두께는 통상 5 내지 300 μm , 바람직하게는 10 내지 200 μm , 보다 바람직하게는 20 내지 100 μm 의 범위이다. 두께가 너무 얇은 경우에는 적층시의 취급이 곤란해지고, 두께가 너무 두꺼운 경우에는 적층 후의 건조 시간이 길어져 생산성이 저하된다.
- <979> 시클로올레핀 중합체 필름은 그 표면의 습윤 장력이 바람직하게는 40 mN/m 이상, 보다 바람직하게는 50 mN/m 이상, 더욱 바람직하게는 55 mN/m 이상이다. 표면의 습윤 장력이 상기 범위이면 필름과 편광막과의 접착 강도가 향상된다. 표면의 습윤 장력을 조정하기 위해서, 예를 들면 코로나 방전 처리, 오존의 분무, 자외선 조사, 화염 처리, 화학 약품 처리, 기타 공지된 표면 처리를 실시할 수 있다.
- <980> 연신 전의 시트는 두께가 50 내지 500 μm 정도인 두께가 필요하고, 두께 불균일은 작을수록 바람직하고, 전체면에 있어서 $\pm 8\%$ 이내, 바람직하게는 $\pm 6\%$ 이내, 보다 바람직하게는 $\pm 4\%$ 이내이다.
- <981> 상기 시클로올레핀 중합체 필름을 본 발명의 위상차 필름으로 하기 위해서는 상술한 셀룰로오스에스테르 필름과 동일한 제조법에 의해 얻을 수 있고, 시트를 적어도 일축 방향으로 다단계 연신시킴으로써 얻어진다. 즉, 텐터 연신 방법에 의해 적어도 파지구 간격을 넓혀 필름을 가로 방향으로 연신시키는 제1 공정, 가로 방향의 파지구 간격을 좁히는 제2 공정, 및 파지구 간격을 재차 넓혀 필름을 가로 방향으로 연신시키는 제3 공정을 거침으로써 제조된다.
- <982> 제3 공정에서의 본 연신의 연신 배율은 1.1 내지 10배, 바람직하게는 1.3 내지 8배이고, 이 범위에서 원하는 리타레이션이 되도록 할 수 있다. 연신 배율이 너무 낮으면 리타레이션의 절대값이 커지지 않으며 소정의 값이 되지 않고, 너무 높으면 파단되는 경우도 있다.
- <983> 연신은 통상 시트를 구성하는 수지의 Tg 내지 Tg+50 °C, 바람직하게는 Tg 내지 Tg+40 °C의 온도 범위에서 행해

진다. 연신 온도가 너무 낮으면 파단되고, 너무 높으면 분자 배향되지 않기 때문에 원하는 위상차 필름이 얻어지지 않는다.

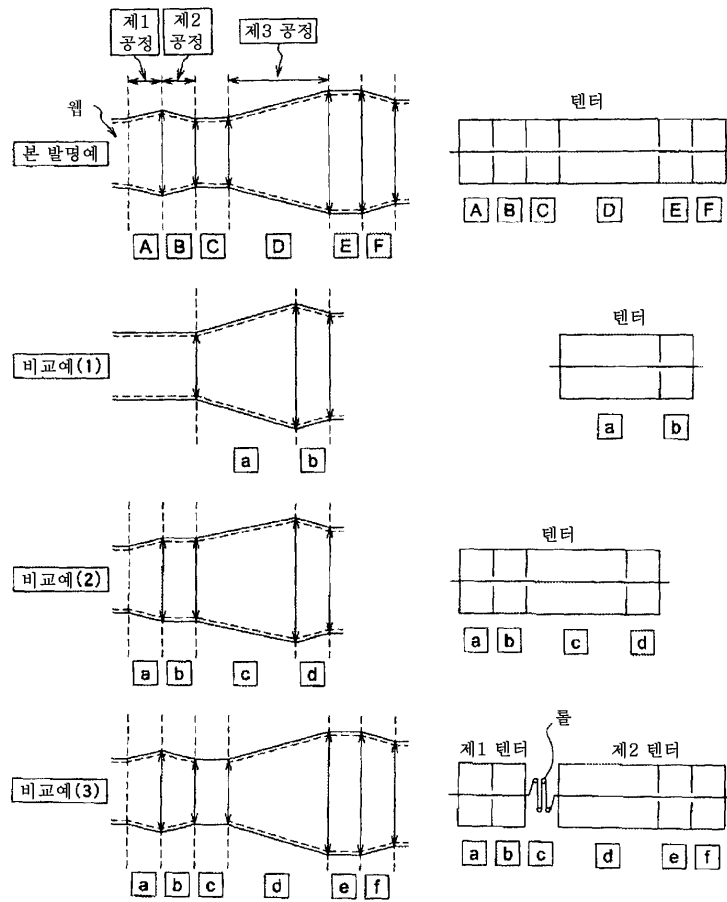
- <984> 이렇게 하여 얻은 필름은 연신에 의해 분자가 배향되어 원하는 크기의 리타데이션을 갖게 할 수 있다. 본 발명에 있어서 589 nm에서의 면 내 위상차값 R_0 는 30 내지 100 nm이고, 50 내지 100 nm인 것이 보다 바람직하다. 또한, 두께 방향의 위상차값 R_t 는 70 내지 300 nm이고, 100 내지 250 nm인 것이 보다 바람직하다. 특히 R_t/R_0 가 2 내지 5의 범위인 것이 바람직하다.
- <985> 리타데이션은 연신 전의 시트의 리타데이션과 연신 배율, 연신 온도, 연신 배향 필름의 두께에 의해 제어할 수 있다. 연신 전의 시트가 일정 두께인 경우, 연신 배율이 큰 필름일수록 리타데이션의 절대값이 커지는 경향이 있기 때문에, 연신 배율을 변경함으로써 원하는 리타데이션의 연신 배향 필름을 얻을 수 있다.
- <986> 리타데이션 변동은 작을수록 바람직하고, 본 발명의 시클로올레핀 중합체 필름은 파장 589 nm의 리타데이션 변동이 통상 ± 50 nm 이내, 바람직하게는 ± 30 nm 이하, 보다 바람직하게는 ± 20 nm 이하인 작은 것이다.
- <987> 리타데이션의 면 내에서의 변동 또는 두께 불균일은, 이들이 작은 연신 전의 시트를 이용하는 것 외에, 연신시에 시트에 응력이 균등하게 걸리도록 함으로써 작게 할 수 있다. 그를 위해서는, 균일한 온도 분포하, 바람직하게는 ± 5 °C 이내, 더욱 바람직하게는 ± 2 °C 이내, 특히 바람직하게는 ± 0.5 °C 이내로 온도를 제어한 환경에서 연신시키는 것이 바람직하다.
- <988> (폴리카르보네이트계 필름)
- <989> 폴리카르보네이트계 필름을 제조하는 데 이용되는 폴리카르보네이트계 수지로는 여러 가지가 있고, 화학적 성질 및 물성의 관점에서 방향족 폴리카르보네이트가 바람직하고, 특히 비스페놀 A계 폴리카르보네이트가 바람직하다. 그 중에서도 더욱 바람직하게는 비스페놀 A에 벤젠환, 시클로헥산환 또는 지방족 탄화수소기 등을 도입한 비스페놀 A 유도체를 이용한 것을 들 수 있지만, 특히 중앙 탄소에 대하여 비대칭으로 이들 기가 도입된 유도체를 이용하여 얻어진, 단위 분자 내의 이방성을 감소시킨 구조의 폴리카르보네이트가 바람직하다. 예를 들면 비스페놀 A의 중앙 탄소의 2개의 메틸기를 벤젠환로 대체한 것, 비스페놀 A의 각각의 벤젠환의 하나의 수소를 메틸기나 페닐기 등으로 중앙 탄소에 대하여 비대칭으로 치환한 것을 이용하여 얻어지는 폴리카르보네이트가 바람직하다.
- <990> 구체적으로는 4,4'-디히드록시디페닐알칸 또는 이들의 할로젠 치환체로부터 포스젠법 또는 에스테르 교환법에 의해서 얻어지는 것이며, 예를 들면 4,4'-디히드록시디페닐메탄, 4,4'-디히드록시디페닐에탄, 4,4'-디히드록시디페닐부탄 등을 들 수 있다.
- <991> 본 발명에 사용되는 폴리카르보네이트 수지를 포함하는 위상차 필름은 폴리스티렌계 수지 또는 메틸메타크릴레이트계 수지 또는 셀룰로오스아세테이트계 수지 등의 투명 수지와 혼합하여 사용할 수도 있고, 또한 셀룰로오스아세테이트계 필름의 적어도 한쪽면에 폴리카르보네이트 수지를 적층할 수도 있다. 본 발명에서 사용할 수 있는 폴리카르보네이트계 필름의 제조 방법은 특별히 한정되지 않는다. 즉, 압출법에 의한 필름, 용매 캐스팅법에 의한 필름, 캘린더법에 의한 필름 등 중 어느 것을 사용할 수도 있다. 본 발명에 있어서는 1축 연신 또는 2축 연신 중 어느 것을 사용하고, 셀룰로오스아세테이트 필름에서 설명한 본 발명에 따른 연신 공정을 포함하는 제조법에 의해 원하는 면 내 및 두께 방향의 위상차값의 범위를 만족시키고, 왜곡이 적은 폴리카르보네이트계 필름이 얻어진다.
- <992> 본 발명에 있어서 사용되는 폴리카르보네이트계 필름은 유리 전이점(T_g)이 110 °C 이상이며, 흡수율(23 °C 수중, 24 시간의 조건에서 측정한 값)이 0.3 % 이하인 것을 사용하는 것이 좋다. 보다 바람직하게는 T_g 가 120 °C 이상이며, 흡수율이 0.2 % 이하인 것을 사용하는 것이 좋다.
- <993> (편광판)
- <994> 편광판은 일반적인 방법으로 제조할 수 있다. 본 발명의 위상차 필름의 이면측을 알칼리 비누화 처리하고, 요오드 용액 중에 침지 연신시켜 제조한 편광막의 적어도 한쪽면에, 완전 비누화형 폴리비닐알코올 수용액을 이용하여 접합시키는 것이 바람직하다. 다른 한쪽면에는 상기 필름을 이용할 수도, 다른 편광판 보호 필름을 이용할 수도 있다. 시판되는 셀룰로오스아세테이트 필름(예를 들면, 코니카 미놀타 태크 KC8UX, KC4UX, KC5UX, KC8UCR3, KC8UCR4, KC8UY, KC4UY, KC12UR, KC8UCR-3, KC8UCR-4, KC8UCR-5, KC8UY-HA, KC8UX-RHA, KC8UX-RHA-N, 이상, 코니카 미놀타 옵트(주) 제조) 후지태크 TD80UF, T80UZ, T40UZ, 반사 방지 필름(후지 필름 CV 클리어 뷰 UA) 후지 샤신 필름(주) 제조) 등이 바람직하게 이용된다. 본 발명의 위상차 필름에 대하여 다른 한쪽면에

이용되는 편광판 보호 필름은 면 내 리타레이션 R_0 가 0 내지 20 nm이며, R_t 가 -50 내지 50 nm인 광학적으로 등방성인 편광판 보호 필름인 것이 바람직하다. 또한 상기 편광판 보호 필름에는 8 내지 20 μm 두께의 하드 코팅층 또는 안티 글레이층을 갖는 것도 바람직하고, 예를 들면 일본 특허 공개 제2003-114333호 공보, 일본 특허 공개 제2004-203009호 공보, 2004-354699호 공보, 2004-354828호 공보 등에 기재된 하드 코팅층 또는 안티 글레이층을 갖는 편광판 보호 필름이 바람직하게 이용된다. 또한, 상기 하드 코팅층 또는 안티 글레이층에 반사 방지층, 방오층 등이 적층되어 있는 것이 바람직하다.

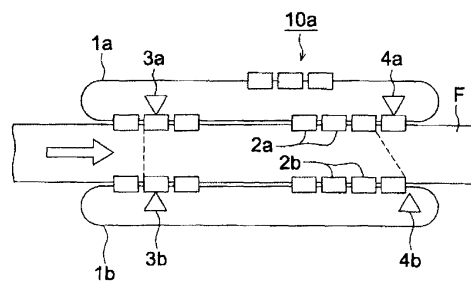
- <995> 또는, 디스코틱 액정, 막대형 액정, 콜레스테릭 액정 등의 액정 화합물을 배향시켜 형성한 광학 이방층을 갖는 광학 보상 필름을 겸하는 편광판 보호 필름을 이용하는 것도 바람직하다. 예를 들면, 일본 특허 공개 제2003-98348에 기재된 방법으로 광학 이방성층을 형성할 수 있다. 본 발명의 편광판과 조합하여 사용함으로써 평면성이 우수하고, 안정한 시야각 확대 효과를 갖는 액정 표시 장치를 얻을 수 있다.
- <996> 편광판의 주된 구성 요소인 편광막이란 일정 방향의 편파면의 빛만을 통과시키는 소자이고, 현재 알려져 있는 대표적인 편광막은 폴리비닐알코올계 편광 필름이며, 이것은 폴리비닐알코올계 필름에 요오드를 염색시킨 것과 2색성 염료를 염색시킨 것이 있다. 편광막은 폴리비닐알코올 수용액을 제막하여 이것을 일축 연신시켜 염색하거나 염색한 후 일축 연신하고 나서, 바람직하게는 붕소 화합물로 내구성 처리를 행한 것이 이용되고 있다. 상기 편광막의 면 상에 본 발명의 광학 필름의 한쪽면을 접합시켜 편광판을 형성한다. 바람직하게는 완전 비누화 폴리비닐알코올 등을 주성분으로 하는 수계 접착제에 의해서 접합시킨다.
- <997> 또는, 에틸렌 변성 폴리비닐알코올도 편광막으로서 바람직하게 이용된다. 편광막의 막 두께는 5 내지 30 μm , 특히 10 내지 25 μm 인 것이 바람직하다.
- <998> (표시 장치)
- <999> 본 발명의 위상차 필름을 이용한 편광판으로 구성된 액정 표시 장치는 통상적인 편광판과 비교하여 높은 표시 품질을 발현시키기 위해서 이용된다. 특히 멀티도메인형 액정 표시 장치, 보다 바람직하게는 복굴절 모드에 의해서 멀티도메인형 액정 표시 장치에 사용하는 것이 본 발명의 효과를 보다 발휘할 수 있다.
- <1000> 멀티도메인화는 화상 표시 대칭성의 향상에도 적합하고, 다양한 방식이 보고되어 있다(문헌[오기다, 아마우찌: 액정, 6(3), 303(2002)]). 상기 액정 표시 셀은 문헌[야마다, 아마하라: 액정, 7(2), 184(2003)]에도 기재되어 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- <1001> 본 발명의 편광판은 수직 배향 모드로 대표되는 MVA(Multi-domain Vertical Alignment) 모드, 특히 4 분할된 MVA 모드, 전극 배치에 의해서 멀티도메인화된 공지된 PVA(Patterned Vertical Alignment) 모드, 전극 배치와 카이랄능을 융합한 CPA(Continuous Pinwheel Alignment) 모드에 효과적으로 이용할 수 있다. 또한, OCB(Optical Compensated Bend) 모드에의 적합에 있어서도 광학적으로 이축성을 갖는 필름의 제안이 개시되었고(문헌[T. Miyashita, T. Uchida: J. SID, 3(1), 29(1995)]), 본 발명의 편광판에 의해서 표시 품질에 있어서 본 발명의 효과를 발현할 수도 있다. 본 발명의 편광판을 이용함으로써 본 발명의 효과를 발현할 수 있다면 액정 모드, 편광판의 배치는 한정되지 않는다. 본 발명의 위상차 필름은 그 중에서도 수직 배향 모드 액정 표시 장치에 바람직하게 이용되고, 특히 MVA(Multi-domain Vertical Alignment) 모드의 액정 표시 장치에 바람직하게 이용된다.
- <1002> 표시 셀의 표시 품질은 사람의 관찰시 좌우 대칭인 것이 바람직하다. 따라서, 표시 셀이 액정 표시 셀인 경우, 실질적으로 관찰측의 대칭성을 우선하여 도메인을 멀티화할 수 있다. 도메인의 분할은 공지된 방법을 채용할 수 있고, 2 분할법, 보다 바람직하게는 4 분할법에 의해서 공지된 액정 모드의 성질을 고려하여 결정할 수 있다.
- <1003> 상기 액정 표시 장치는 컬러화 및 동화상 표시용 장치로서 계속 응용되고, 본 발명에서의 표시 품질은 콘트라스트의 개선 또는 편광판의 내성이 향상됨으로써, 피로하기 어렵고 충실한 동화상 표시가 가능해진다.
- <1004> 본 발명의 액정 표시 장치는 본 발명의 위상차 필름을 이용한 편광판을 액정 셀의 한쪽면에만 배치하거나 또는 양면에 배치한 것이다. 이 때 편광판에 포함되는 본 발명의 위상차 필름이 액정 셀측이 되도록 이용함으로써 표시 품질의 향상에 기여할 수 있다.

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	延迟膜，延迟膜的制造方法，偏振片和液晶显示装置		
公开(公告)号	KR1020080077361A	公开(公告)日	2008-08-22
申请号	KR1020087013454	申请日	2006-11-28
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达的先进的层公司		
[标]发明人	INAGAKI SHINJI 이나가끼신지 SAITO KOICHI 사이토고이찌 TAKAGI TAKAHIRO 다카기다카히로		
发明人	이나가끼, 신지 사이토, 고이찌 다카기, 다카히로		
IPC分类号	G02F1/1335 G02F1/13363		
CPC分类号	B29C55/085 B29C41/28 B29K2001/00 B29K2001/12 B29K2995/0034 Y10T428/1041		
代理人(译)	Jangsugil Yiseokjae		
优先权	2005354828 2005-12-08 JP		
其他公开文献	KR101256700B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

通过拉幅机拉伸方法拉伸连续进给的薄膜的延迟薄膜制造方法包括第一步骤，用于通过抓取器械抓住薄膜的至少两个宽度方向端部，并通过增加薄膜的间隔来沿横向拉伸薄膜。抓握器械，第二步骤，用于通过抓握器械在抓住膜宽度方向两端的同时缩窄抓取器械在横向方向上的间隔，以及第三步骤，用于通过增加间隔来拉伸胶片在横向方向上的间隔。抓握器械，同时用抓取器械抓住胶片宽度方向两端。©KIPO & WIPO 2008

