



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0106422
(43) 공개일자 2008년12월05일

(51) Int. Cl.

G02F 1/1335 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
G02B 5/30 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7021766

(22) 출원일자 2008년09월05일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년09월05일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/053608

국제출원일자 2007년02월27일

(87) 국제공개번호 WO 2007/102340

국제공개일자 2007년09월13일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-00063915 2006년03월09일 일본(JP)

(71) 출원인

코니카 미놀타 옵토 인코포레이티드

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

(72) 발명자

오까, 시게끼

일본 1928505 도쿄 하치오지시 이시카와마치 2970
코니카 미놀타 옵토 인코포레이티드 내

(74) 대리인

이석재, 장수길

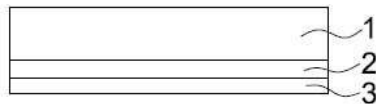
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 편광자 보호 필름, 편광판 및 수직 배향 방식 액정 표시 장치

(57) 요약

본 발명은 총 아실기 치환도가 2.2 이상 2.5 미만인 셀룰로오스아실레이트와 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르를 중합하여 이루어지는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 편광자 보호 필름에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

총 아실기 치환도가 2.2 이상 2.5 미만인 셀룰로오스아실레이트와 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르를 중합하여 이루어지는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 편광자 보호 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르를 중합하여 이루어지는 중합체의 중량 평균 분자량이 500 이상 30000 이하인 중합체인 것을 특징으로 하는 편광자 보호 필름.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 편광자 보호 필름이 위상차 필름인 것을 특징으로 하는 편광자 보호 필름.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 면 내 위상차값 R_o 가 0 내지 100 nm, 두께 방향의 위상차값 R_{th} 가 40 내지 250 nm인 것을 특징으로 하는 편광자 보호 필름.

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

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

(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)임)

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 편광자 보호 필름을 적어도 액정 셀층의 편광자 보호 필름으로서 이용하는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 6

제5항에 기재된 편광판을 이용하는 것을 특징으로 하는 수직 배향 방식 액정 표시 장치.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 편광자 보호 필름, 편광판 및 수직 배향 방식 액정 표시 장치에 관한 것이고, 보다 상세하게는 위상차 필름으로서 시야각 특성이 우수하고, 코너 불균일이나 퇴색(discoloration) 등의 흑 표시시의 광 누설이 감소되는 편광자 보호 필름, 그것을 이용한 편광판 및 수직 배향 방식 액정 표시 장치에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 액정 표시 장치의 시야각 확대를 목적으로 하여 각종 필름이 제안되고 있다. 시야각 확대 필름으로서, 통상의 액정 표시 장치용 편광판에 위상차 필름을 접합시키는 것이나, 편광판의 편광자 보호 필름에 액정층을 부여한 것 외, 편광자 보호 필름 자체에 위상차를 갖게 함으로써 시야각 확대를 도모하는 것이 있다.
- <3> 액정 표시 장치용 편광자 보호 필름은 종래부터 셀룰로오스트리아세이트(트리아세틸셀룰로오스, TAC) 필름이 이용되어 왔다. TAC 필름은 투과율이 높고, 편광자의 폴리비닐알코올 필름에 용이하게 접착시킬 수 있으며 복굴절 이방성이 작기 때문에, 편광판에 불필요한 위상차 성분을 부여하지 않기 때문에 편광자 보호 필름으로서 바람직하게 이용되어 왔다. 그러나 반대로 TAC 필름은 어느 정도 양(positive)의 복굴절 이방성을 갖지만, 이방성이 너무 작기 때문에 연신되더라도 충분한 위상차는 발현할 수 없다. 그 때문에 편광판 그 자체에 위상차 기능을 갖게 함으로써 시야각 확대를 달성하기 위해서는 TAC 필름은 부적당하다고 생각되었다. 그 후 이러한 편광자 보호용 TAC 필름에 복굴절 이방성을 갖게 하기 위해서, 트리아세틸셀룰로오스의 아세틸 치환기를 가짐으로써 위상차를 발현시키는 재료를 이용하는 기술(예를 들면, 특허 문헌 1 참조)이나, 필름에 위상차를 발현시키는 재료를 첨가함으로써 위상차를 보다 많이 갖는 필름으로 만드는 기술(예를 들면, 특허 문헌 2 참조)이 개발

되어 실용화되었다. 이렇게 이방성을 갖게 한 셀룰로오스아세테이트 필름을 적절하게 연신시켜 위상차를 발현 시킴으로써, 편광자 보호 필름 자체에 위상차를 가지게 할 수 있게 되고, 특히 VA(수직 배향)형 액정 표시 장치 등의 시야각 개선이 가능해졌다.

<4> 그러나, 이러한 방법으로 제조된 일반적인 TAC 필름과는 다른 위상차를 갖는 필름을 이용하여 제조된 편광판은, 지금까지의 TAC 필름과 동일하게 다음과 같은 문제를 가지고 있다. 액정 표시 장치의 유리 기판에 접합된 편광판은, 고온 방치 등에 의해 편광자의 폴리비닐알코올의 수축이 발생하면 편광자 보호 필름에 응력이 가해지고, 편광자 보호 필름의 위상차가 변화됨으로써 흑 표시의 광 누설, 이른바 TN (트위스티드·네마틱(Twisted Nematic))형 액정 표시 장치의 4번 주변부에서 생기는 프레임(額縁) 불균일이나, VA형이나 IPS(횡전계 구동)형 액정 표시 장치의 3개의 코너에 생기는 코너 불균일이라 불리는 문제가 있다. 또한, 폴리비닐알코올과 TAC의 온습도에 의한 물성 변화에서 기인하는 양면 전체의 퇴색이라 하는 문제가 있다.

<5> 한편, 셀룰로오스아실레이트 필름은 광학 이방성이 작지만 전혀 없는 것은 아니고, 이의 작지만 존재하는 양의 복굴절 이방성 때문에 액정 표시 장치의 시야각이나 색에 악영향을 주는 경우가 있다. 그 광학 이방성을 저하시키는 수단으로서서는 이른바 음(negative)의 복굴절 이방성을 갖는 재료, 예를 들면 아크릴 중합체를 첨가하는 방법(예를 들면, 특허 문헌 3 참조)이나 스티렌 중합체를 첨가하는 방법(예를 들면, 특허 문헌 4 참조)의, 이방성을 상쇄시키는 물질을 첨가함으로써 위상차를 제어하는 기법이 개시되어 있다.

<6> 특허 문헌 1: 일본 특허 공개 제2001-188128호 공보

<7> 특허 문헌 2: 일본 특허 공개 제2000-111914호 공보

<8> 특허 문헌 3: 일본 특허 공개 제2003-12859호 공보

<9> 특허 문헌 4: 일본 특허 공개 제2005-105140호 공보

<10> <발명의 개시>

<11> 본 발명의 목적은 위상차 필름으로서 시야각 특성이 우수하고, 코너 불균일이나 퇴색 등의 흑 표시시의 광 누설이 감소되는 편광자 보호 필름, 그것을 이용한 편광판 및 수직 배향 방식 액정 표시 장치를 제공하는 것에 있다.

<12> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 양태 중 하나는, 총 아실기 치환도가 2.2 이상 2.5 미만인 셀룰로오스아실레이트와 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르를 중합하여 이루어지는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 편광자 보호 필름에 있다.

발명의 상세한 설명

<14> <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

<15> 본 발명의 상기 과제는 이하의 구성에 의해 달성된다.

<16> (1) 총 아실기 치환도가 2.2 이상 2.5 미만인 셀룰로오스아실레이트와 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르를 중합하여 이루어지는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 편광자 보호 필름.

<17> (2) 상기 (1)에 있어서, 상기 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르를 중합하여 이루어지는 중합체의 중량 평균 분자량이 500 이상 30000 이하인 중합체인 것을 특징으로 하는 편광자 보호 필름.

<18> (3) 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 편광자 보호 필름이 위상차 필름인 것을 특징으로 하는 편광자 보호 필름.

<19> (4) 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 있어서, 면 내 위상차값 R_o 가 0 내지 100 nm, 두께 방향의 위상차값 R_{th} 가 40 내지 250 nm인 것을 특징으로 하는 편광자 보호 필름.

<20> $R_o = (n_x - n_y) \times d$

<21> $R_{th} = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$

<22> (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)임)

<23> (5) 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 편광자 보호 필름을 적어도 액정 셀층의 편광자 보호 필름으로서

이용하는 것을 특징으로 하는 편광판.

- <24> (6) 상기 (5)에 기재된 편광판을 이용하는 것을 특징으로 하는 수직 배향 방식 액정 표시 장치.
- <25> 본 발명에 의해, 위상차 필름으로서 시야각 특성이 우수하고, 코너 불균일이나 퇴색 등의 흑 표시시의 광 누설이 감소되는 편광자 보호 필름, 그것을 이용한 편광판 및 수직 배향 방식 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.
- <26> 이하 본 발명을 실시하기 위한 최선의 형태에 대하여 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- <27> 본 발명은 총 아실기 치환도가 2.2 이상 2.5 미만인 셀룰로오스아실레이트와 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르를 중합하여 이루어지는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 편광자 보호 필름을 위상차 필름으로서 편광판에 이용함으로써, 시야각이 우수하고, 코너 불균일이나 퇴색 등의 흑 표시시의 광 누설을 감소시킬 수 있고, 우수한 표시 성능을 갖는 편광판, 액정 표시 장치가 얻어지는 것을 발견한 것이다.
- <28> 상술한 바와 같이, TAC 필름은 복굴절 이방성이 작기 때문에 종래 편광자를 보호하는 목적의 필름으로서 이용되어 왔지만, 상기 이방성이 작은 특성 때문에 광학적 보상 기능을 갖는 위상차 필름에 그 자체로는 사용할 수 없어, 특허 문헌 1에서는 필름 재료로서 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트 등을 사용하는 기술이나 복굴절성을 제어하는 첨가제 기술(특허 문헌 2)이 개발되었다. 한편, TAC 필름의 이방성은 작지만 존재하기 때문에 그 이방성을 감소시키는 수단으로서, 아크릴 중합체를 사용하는 기술(특허 문헌 3)이나 스티렌 중합체를 사용하는 기술(특허 문헌 4)이 개시되어 있다.
- <29> 이번에 본 발명자는 위상차 필름의 시야각 특성이나 코너 불균일, 퇴색 등의 흑 표시시의 광 누설 등의 문제에 대하여 예의 검토한 결과, 총 아실기 치환도가 낮은 셀룰로오스아실레이트와 아크릴 중합체를 사용하는 기술을 조합함으로써 놀랍게도 상기 문제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 또한, 총 아실기 치환도가 낮은 셀룰로오스아실레이트와 스티렌 중합체를 조합하여 사용하는 기술에서는 코너 불균일, 퇴색 등의 흑 표시시의 광 누설이 개선되지 않아, 아크릴 중합체 특유의 효과인 것도 발견하였다.
- <30> 일반적으로 편광판 보호 필름에 이용되는 트리아세틸셀룰로오스 필름의 위상차는, 23 °C 55 %RH, 파장 589 nm에서의 두께 방향의 위상차 Rth가 30 nm 이상 60 nm 이하이고, 면 내의 위상차 Ro가 5 nm 이하이다. 또한, 두께 방향의 위상차 Rth를 더 저하시켜 위상차를 감소시킨 필름도 공개되어 있다. 본 발명에서의 위상차 필름을 겸한 편광판 보호 필름은, 상기 Rth가 60 nm 이하인 편광판 보호 필름에 대하여 보다 위상차를 가지게 하여 60 nm를 넘는 Rth를 갖게 한, 이른바 음의 C 플레이트나 2축 필름이다.
- <31> 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- <32> (셀룰로오스아실레이트)
- <33> 본 발명의 편광자 보호 필름은, 총 아실기 치환도가 2.2 이상 2.5 미만인 셀룰로오스아실레이트를 함유하는 셀룰로오스아실레이트 필름인 것이 특징이다. (이하, 본 발명에 따른 편광자 보호 필름을 셀룰로오스아실레이트 필름이라 하는 경우가 있음) 셀룰로오스 분자는 글루코오스 단위가 다수 연결된 것으로 이루어져 있고, 글루코오스 단위에 3개의 수산기가 있다. 이 3개의 수산기에 아실기가 유도된 수를 치환도라 한다. 예를 들면, 셀룰로오스트리아세테이트는 글루코오스 단위의 3개의 수산기 모두에 아세틸기가 결합되어 있다.
- <34> 본 발명에서 사용되는 셀룰로오스아실레이트로서는 탄소수 2 내지 22 정도의 카르복실산에스테르이고, 방향족 카르복실산의 에스테르일 수도 있으며, 특히 셀룰로오스의 저급 지방산 에스테르인 것이 바람직하다. 셀룰로오스의 저급 지방산 에스테르에서의 저급 지방산이란 탄소 원자수가 6 이하인 지방산을 의미한다. 수산기에 결합하는 아실기는 직쇄일 수도 분지될 수도 있고, 또한 환을 형성할 수도 있다. 다른 치환기가 더 치환될 수도 있다. 동일한 치환도인 경우, 상기 탄소수가 많으면 복굴절성이 저하되기 때문에, 탄소수로서는 탄소수 2 내지 6의 아실기 중에서 선택하는 것이 바람직하다. 상기 셀룰로오스아실레이트로서의 탄소수는 2 내지 4인 것이 바람직하고, 탄소수가 2 내지 3인 것이 보다 바람직하다.
- <35> 예를 들면, 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스프로피오네이트, 셀룰로오스부틸레이트 등이나, 일본 특허 공개(평)10-45804호, 동 8-231761호, 미국 특허 제2,319,052호 등에 기재되어 있는 것과 같은 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트, 셀룰로오스아세테이트부틸레이트, 셀룰로오스아세테이트프탈레이트 등의 혼합 지방산 에스테르를 이용하는 것이 바람직하다.
- <36> 특히 본 발명의 편광자 보호 필름은 총 아실기 치환도가 2.2 이상 2.5 미만이며 프로피오닐기의 치환도가 0.7

내지 1.5인 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트인 것이 바람직하다. 이들은 공지된 방법으로 합성할 수 있다.

<37> 또한, 아실기 치환도의 측정 방법은 ASTM-D817-96의 규정에 준하여 측정할 수 있다.

<38> 본 발명의 셀룰로오스아실레이트 원료인 셀룰로오스로서는 특별히 한정은 없지만, 면 린터(cotton linter), 목재 펄프(침엽수 유래, 활엽수 유래), 케나프(kenaf) 등을 예로 들 수 있다. 또한 이들로부터 얻어진 셀룰로오스아실레이트는 각각 임의의 비율로 혼합 사용할 수 있다. 이들 셀룰로오스아실레이트는, 아실화제가 산 무수물(무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 부티르산(butyric anhydride))인 경우에는, 아세트산과 같은 유기산이나 메틸렌클로라이드 등의 유기 용매를 이용하고, 황산과 같은 양성자성 촉매를 이용하여 셀룰로오스 원료와 반응시켜 얻을 수 있다.

<39> 아실화제가 산 클로라이드(CH_3COCl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl}$)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.

<40> 셀룰로오스아실레이트 필름의 분자량이 크면 탄성률이 커지지만, 분자량을 너무 올리면 셀룰로오스아실레이트의 용해액 점도가 너무 높아지기 때문에 생산성이 저하된다. 셀룰로오스아실레이트의 분자량은 수평균 분자량(M_n)으로 40,000 내지 200,000인 것이 바람직하고, 100,000 내지 200,000인 것이 더욱 바람직하다. 본 발명에서 사용되는 셀룰로오스아실레이트는 M_w/M_n 비가 4.0 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1.4 내지 2.3이다.

<41> 셀룰로오스아실레이트의 평균 분자량 및 분자량 분포는 고속 액체 크로마토그래피를 이용하여 측정할 수 있으므로, 이것을 이용하여 수평균 분자량(M_n), 중량 평균 분자량(M_w)을 산출하고, 그 비를 계산할 수 있다.

<42> 측정 조건은 이하와 같다.

<43> 용매: 메틸렌클로라이드

<44> 칼럼: 쇼덱스(Shodex) K806, K805, K803G(쇼와 덴코(주) 제조를 3개 접속하여 사용함)

<45> 칼럼 온도: 25 °C

<46> 시료 농도: 0.1 질량%

<47> 검출기: RI 모델 504(GL 사이언스사 제조)

<48> 펌프: L6000(히타치 세이사쿠쇼(주) 제조)

<49> 유량: 1.0 ml/분

<50> 교정 곡선: 표준 폴리스티렌 STK 스탠다드 폴리스티렌(도소(주) 제조) $M_w = 1,000,000$ 내지 500까지의 13 샘플에 의한 교정 곡선을 사용하였다. 13 샘플은 거의 등간격으로 이용하는 것이 바람직하다.

<51> 셀룰로오스아실레이트는 20 ml의 순수한 물(전기 전도도 0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하, pH 6.8)에 1 g 투입하고, 25 °C, 1시간, 질소 분위기하에서 교반하였을 때의 pH가 6 내지 7, 전기 전도도가 1 내지 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 인 것이 바람직하다.

<52> (아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르를 중합하여 이루어지는 중합체)

<53> 본 발명의 편광자 보호 필름은 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르를 중합하여 이루어지는 중합체를 함유하는 것이 특징이다. 본 발명에 따른 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르를 중합하여 이루어지는 중합체는 단일 단량체로 구성되어도 복수종의 단량체로 구성되어도 상관없다. 단량체는 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르로부터 선택되는 것이 바람직하지만, 제조되는 필름의 위상차(retardation) 특성, 파장 분산 특성, 내열성에 따라서 적절하게 다른 단량체, 예를 들면 무수 말레인, 스티렌 등을 포함하여도 상관없다.

<54> 이하, 본 발명에 따른 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르를 중합하여 이루어지는 중합체를 중합체 X로서 설명한다.

<55> <중합체 X>

<56> 본 발명에 따른 중합체 X는 분자 내에 방향환과 친수성기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체 Xa와 분자 내에 방향환을 가지지 않으며 친수성기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체 Xb를 공중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 500 이상 30,000 이하의 하기 화학식 1로 표시되는 중합체인 것이 바람직하다. 또한 30 °C 하에서 고체이거나

또는 유리 전이 온도가 35 ℃ 이상인 것이 바람직하다.

<57> 중량 평균 분자량은 500 이상이면 코너 불균일 개선 효과가 크고, 30,000 이하이면 셀룰로오스아실레이트와의 상용성과 투명성이 우수하다.

화학식 1

<58> $-[CH_2-C(R_1)(-CO_2R_2)]_m-[CH_2(-CR_3)(-CO_2R_4-OH)]_n$

<59> (식 중, R_1 , R_3 은 H 또는 CH_3 을 나타낸다. R_2 는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 시클로알킬기를 나타낸다. R_4 는 $-CH_2-$, $-C_2H_4-$ 또는 $-C_3H_6-$ 을 나타낸다. m 및 n은 몰 조성비를 나타내고, $m+n=100$ 임)

<60> 본 발명의 중합체 X를 구성하는 단량체 단위로서의 단량체를 하기 열거하지만, 이것으로 한정되지 않는다.

<61> 분자 내에 방향환과 친수성기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체 Xa는, 예를 들면 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필(i-, n-), 아크릴산부틸(n-, i-, s-, t-), 아크릴산펜틸(n-, i-, s-), 아크릴산헥실(n-, i-), 아크릴산헵틸(n-, i-), 아크릴산옥틸(n-, i-), 아크릴산노닐(n-, i-), 아크릴산미리스틸(n-, i-), 아크릴산(2-에틸헥실), 아크릴산(ε-카프로락톤), 아크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-에톡시에틸) 등, 또는 상기 아크릴산에스테르를 메타크릴산에스테르로 변경한 것을 예로 들 수 있다. 그 중에서도 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필(i-, n-)인 것이 바람직하다.

<62> 분자 내에 방향환을 가지지 않으며 친수성기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체 Xb는, 수산기를 갖는 단량체 단위로서 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르가 바람직하고, 예를 들면 아크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-히드록시프로필), 아크릴산(3-히드록시프로필), 아크릴산(4-히드록시부틸), 아크릴산(2-히드록시부틸), 또는 이들 아크릴산을 메타크릴산으로 대체한 것을 예로 들 수 있고, 바람직하게는 아크릴산(2-히드록시에틸) 및 메타크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-히드록시프로필), 아크릴산(3-히드록시프로필)이다.

<63> 본 발명에서는 상기 소수성 단량체 Xa와 친수성 단량체 Xb를 이용하여 공중합에 의해 중합체 X를 합성한다.

<64> 소수성 단량체 Xa와 친수성 단량체 Xb의 합성시의 사용 비율은 99:1 내지 65:35의 범위인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 95:5 내지 75:25의 범위이다. 소수성 단량체 Xa의 사용 비율이 많으면 셀룰로오스아실레이트와의 상용성이 양호해지나 필름 두께 방향의 위상차값 Rth가 커진다. 친수성 단량체 Xb의 사용 비율이 많으면 상기 상용성이 나빠지지만, 위상차값 Rth를 감소시키는 효과가 크다. 또한, 친수성 단량체 Xb의 사용 비율이 상기 범위를 초과하면 제막시에 헤이즈(haze)가 생기기 때문에 바람직하지 않다.

<65> 이러한 중합체를 합성하기 위해서는, 통상적인 중합에서는 분자량 조절이 어렵고, 분자량을 그다지 크게 하지 않는 방법으로 가능한 한 분자량을 일치시킬 수 있는 방법을 이용하는 것이 바람직하다. 이러한 중합 방법으로서, 쿠멘퍼옥시드나 t-부틸히드로퍼옥시드와 같은 과산화물 중합 개시제를 사용하는 방법, 중합 개시제를 통상의 중합보다 다량으로 사용하는 방법, 중합 개시제 외에 메르캅토 화합물이나 사염화탄소 등의 연쇄 이동제를 사용하는 방법, 중합 개시제 외에 벤조퀴논이나 디니트로벤젠과 같은 중합 정지제를 사용하는 방법, 또한 일본 특허 공개 제2000-128911호 또는 동2000-344823호 공보에 있는 것과 같은 하나의 티올기와 2급 수산기를 갖는 화합물, 또는 상기 화합물과 유기 금속 화합물을 병용한 중합 촉매를 이용하여 피상 중합하는 방법 등을 예로 들 수 있고, 어느 것도 본 발명에서 바람직하게 이용된다.

<66> 본 발명의 중합체 X의 중량 평균 분자량은 공지된 분자량 조절 방법으로 조정할 수 있다. 그와 같은 분자량 조절 방법으로서, 예를 들면 사염화탄소, 라우릴메르캅탄, 티오글리콜산옥틸 등의 연쇄 이동제를 첨가하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 중합 온도는 통상 실온으로부터 130 ℃, 바람직하게는 50 ℃부터 100 ℃에서 행해지지만, 이 온도 또는 중합 반응 시간을 조정함으로써 가능하다.

<67> 중량 평균 분자량의 측정 방법은 상기 분자량 측정 방법을 따를 수 있다.

<68> 중합체 X의 첨가량은 필름에 원하는 위상차를 갖게 하기 위해서 적절하게 조정된다. 위상차를 작게 하기 위해서는 다량으로, 위상차를 크게 하기 위해서는 소량 첨가할 수 있지만, 너무 적으면 코너 불균일이 나빠지고, 너무 많으면 막 강도가 유지되지 않기 때문에 5 질량% 이상 45 질량% 이하인 것이 바람직하다.

<69> <첨가제>

<70> 본 발명에 따른 편광자 보호 필름에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 각종 첨가제를 이용할 수 있

다. 필름에 가공성·유연성·방습성을 부여하는 가소제, 자외선 흡수 기능을 부여하는 자외선 흡수제, 필름의 열화를 방지하는 산화 방지제, 필름에 슬립성을 부여하는 미립자(매트제), 필름의 위상차를 조정하는 위상차 제어제 등을 함유시킬 수도 있다.

<71> <가소제>

<72> 사용되는 가소제로서는 특별히 한정은 없지만, 필름에 헤이즈를 발생시키거나 필름으로부터 블리드 아웃(bleed out) 또는 휘발되지 않도록, 셀룰로오스아실레이트와 수소 결합 등에 의해서 상호 작용 가능한 관능기를 갖는 것이 바람직하다.

<73> 이러한 관능기로서는 수산기, 에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 카르복실산 잔기, 아미노기, 이미노기, 아미드기, 이미드기, 시아노기, 니트로기, 술폰기, 술폰산 잔기, 포스포닐기, 포스포산 잔기 등을 들 수 있지만, 바람직하게는 카르보닐기, 에스테르기, 포스포닐기이다.

<74> 인산에스테르계 가소제: 구체적으로는 트리아세틸포스페이트, 트리부틸포스페이트 등의 인산알킬에스테르, 트리시클로헥실포스페이트, 시클로헥실포스페이트 등의 인산 시클로알킬에스테르, 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 크레실페닐포스페이트, 옥틸디페닐포스페이트, 디페닐비페닐포스페이트, 트리옥틸포스페이트, 트리부틸포스페이트, 트리나프틸포스페이트, 트리크실틸포스페이트, 트리스오르토-비페닐포스페이트 등의 인산아릴에스테르를 들 수 있다. 이들 치환기는 동일할 수도 상이할 수도 있고, 더 치환될 수도 있다. 또한 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기의 혼합일 수도 있고, 또한 치환기끼리 공유 결합으로 결합할 수도 있다.

<75> 또한 에틸렌비스(디메틸포스페이트), 부틸렌비스(디에틸포스페이트) 등의 알킬렌비스(디아킬포스페이트), 에틸렌비스(디페닐포스페이트), 프로필렌비스(디나프틸포스페이트) 등의 알킬렌비스(디아릴포스페이트), 페닐렌비스(디부틸포스페이트), 비페닐렌비스(디옥틸포스페이트) 등의 아릴렌비스(디아킬포스페이트), 페닐렌비스(디페닐포스페이트), 나프틸렌비스(디톨루일포스페이트) 등의 아릴렌비스(디아릴포스페이트) 등의 인산에스테르를 들 수 있다. 이들 치환기는 동일할 수도 상이할 수도 있고, 더 치환될 수도 있다. 또한 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기의 혼합일 수도 있고, 또한 치환기끼리 공유 결합으로 결합할 수도 있다.

<76> 또한 인산에스테르의 부분 구조가 중합체의 일부 또는 규칙적으로 패턴트될 수도 있고, 또한 산화 방지제, 산포착제, 자외선 흡수제 등의 첨가제의 분자 구조의 일부에 도입될 수도 있다. 상기 화합물 중에서는 인산아릴에스테르, 아릴렌비스(디아릴포스페이트)가 바람직하고, 구체적으로는 트리페닐포스페이트, 페닐렌비스(디페닐포스페이트)가 바람직하다.

<77> 에틸렌글리콜에스테르계 가소제: 구체적으로는 에틸렌글리콜디아세테이트, 에틸렌글리콜디부틸레이트 등의 에틸렌글리콜알킬에스테르계 첨가제, 에틸렌글리콜디시클로프로필카르복실레이트, 에틸렌글리콜디시클로헥실카르복실레이트 등의 에틸렌글리콜시클로알킬에스테르계 첨가제, 에틸렌글리콜디벤조에이트, 에틸렌글리콜디4-메틸벤조에이트 등의 에틸렌글리콜아릴에스테르계 첨가제를 들 수 있다. 이들 알킬레이트기, 시클로알킬레이트기, 아릴레이트기는 동일할 수도 상이할 수도 있고, 더 치환될 수도 있다. 또한 알킬레이트기, 시클로알킬레이트기, 아릴레이트기의 혼합일 수도 있고, 또한 이들 치환기끼리 공유 결합으로 결합할 수도 있다. 또한 에틸렌글리콜부도 치환될 수도 있고, 에틸렌글리콜에스테르의 부분 구조가 중합체의 일부 또는 규칙적으로 패턴트될 수도 있고, 또한 산화 방지제, 산포착제, 자외선 흡수제 등의 첨가제 분자 구조의 일부에 도입될 수도 있다.

<78> 글리세린에스테르계 가소제: 구체적으로는 트리아세틴, 트리부티린, 글리세린디아세테이트카프릴레이트, 글리세린올레이트프로피오네이트 등의 글리세린알킬에스테르, 글리세린트리시클로프로필카르복실레이트, 글리세린트리시클로헥실카르복실레이트 등의 글리세린시클로알킬에스테르, 글리세린트리벤조에이트, 글리세린4-메틸벤조에이트 등의 글리세린아릴에스테르, 디글리세린테트라아세틸레이트, 디글리세린테트라프로피오네이트, 디글리세린아세테이트트리카프릴레이트, 디글리세린테트라라우레이트 등의 디글리세린알킬에스테르, 디글리세린테트라시클로부틸카르복실레이트, 디글리세린테트라시클로헥실카르복실레이트 등의 디글리세린시클로알킬에스테르, 디글리세린테트라벤조에이트, 디글리세린 3-메틸벤조에이트 등의 디글리세린아릴에스테르 등을 들 수 있다. 이들 알킬레이트기, 시클로알킬카르복실레이트기, 아릴레이트기는 동일할 수도 상이할 수도 있고, 더 치환될 수도 있다. 또한 알킬레이트기, 시클로알킬카르복실레이트기, 아릴레이트기의 혼합일 수도 있고, 또한 이들 치환기끼리 공유 결합으로 결합될 수도 있다. 또한 글리세린, 디글리세린부도 치환될 수도 있고, 글리세린에스테르, 디글리세린에스테르의 부분 구조가 중합체의 일부 또는 규칙적으로 패턴트될 수도 있고, 또한 산화 방지제, 산포착제, 자외선 흡수제 등의 첨가제 분자 구조의 일부에 도입될 수도 있다.

<79> 다가 알코올에스테르계 가소제: 구체적으로는 일본 특허 공개 제2003-12823호 공보의 단락 30 내지 33에 기재된

다가 알코올에스테르계 가소제를 들 수 있다.

<80> 이들 알킬레이트기, 시클로알킬카르복실레이트기, 아릴레이트기는 동일할 수도 상이할 수도 있고, 더 치환될 수도 있다. 또한 알킬레이트기, 시클로알킬카르복실레이트기, 아릴레이트기의 혼합일 수도 있고, 또한 이들 치환기끼리 공유 결합으로 결합될 수도 있다. 또한 다가 알코올부도 치환될 수도 있고, 다가 알코올의 부분 구조가 중합체의 일부 또는 규칙적으로 팬던트될 수도 있고, 또한 산화 방지제, 산 포착제, 자외선 흡수제 등의 첨가제의 분자 구조의 일부에 도입될 수도 있다.

<81> 디카르복실산에스테르계 가소제: 구체적으로는 디도데실말로네이트(C1), 디옥틸아디페이트(C4), 디부틸세바케이트(C8) 등의 알킬디카르복실산 알킬에스테르계 가소제, 디시클로펜틸숙시네이트, 디시클로헥실아디페이트 등의 알킬디카르복실산 시클로알킬에스테르계 가소제, 디페닐숙시네이트, 디4-메틸페닐글루타레이트 등의 알킬디카르복실산 아릴에스테르계 가소제, 디헥실-1,4-시클로헥산디카르복실레이트, 디데실비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실레이트 등의 시클로알킬 디카르복실산 알킬에스테르계 가소제, 디시클로헥실-1,2-시클로부탄디카르복실레이트, 디시클로프로필-1,2-시클로헥실디카르복실레이트 등의 시클로알킬 디카르복실산 시클로알킬에스테르계 가소제, 디페닐-1,1-시클로프로필디카르복실레이트, 디2-나프탈-1,4-시클로헥산디카르복실레이트 등의 시클로알킬 디카르복실산 아릴에스테르계 가소제, 디에틸프탈레이트, 디메틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트, 디-2-에틸헥실프탈레이트 등의 아릴디카르복실산 알킬에스테르계 가소제, 디시클로프로필프탈레이트, 디시클로헥실프탈레이트 등의 아릴디카르복실산 시클로알킬에스테르계 가소제, 디페닐프탈레이트, 디4-메틸페닐프탈레이트 등의 아릴디카르복실산 아릴에스테르계 가소제를 들 수 있다. 이들 알콕시기, 시클로알콕시기는 동일할 수도 상이할 수도 있고, 또한 1 치환일 수도 있고, 이들 치환기는 더 치환될 수도 있다. 알킬기, 시클로알킬기는 혼합일 수도 있고, 또한 이들 치환기끼리 공유 결합으로 결합될 수도 있다. 또한 프탈산의 방향환도 치환될 수도 있고, 이량체, 삼량체, 사량체 등의 다량체일 수도 있다. 또한 프탈산에스테르의 부분 구조가 중합체의 일부 또는 규칙적으로 중합체에 팬던트될 수도 있고, 산화 방지제, 산 포착제, 자외선 흡수제 등의 첨가제 분자 구조의 일부에 도입될 수도 있다.

<82> 이들 가소제의 첨가량은 1 내지 25 질량%의 범위에서 첨가할 수 있다. 1 질량%보다 적으면 가소제를 첨가하는 효과가 확인되지 않고, 25 질량%보다 많으면 블리드 아웃이 발생하기 쉬워지고, 필름의 경시적인 안정성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 상기 중합체 X의 첨가량보다 적은 양인 것이 본 발명의 효과를 얻는데 있어서 바람직하다.

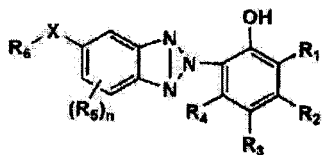
<83> (자외선 흡수제)

<84> 액정 화상 표시 장치에 이용하는 편광자 보호 필름이나 다른 필름에는 자외선 흡수제가 함유되어 있고, 자외선 흡수제는 옥외에서 사용시 액정이나 편광막의 열화 방지의 역할을 한다. 본 발명의 편광자 보호 필름에서도 자외선 흡수제는 바람직하게 이용된다. 본 발명에서 사용할 수 있는 자외선 흡수제로서는, 예를 들면 옥시벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 살리실산에스테르계 화합물, 벤조페논계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물, 니켈 착염계 화합물 등을 예로 들 수 있다. 본 발명의 첨가제에 있어서는, 단파장의 강한 흡수를 갖는 자외선 흡수제와 장파장에 흡수를 갖는 자외선 흡수제를 조합하는 것이 바람직하고, 단파장에 강한 흡수를 갖는 자외선 흡수제로서는, 시아노아크릴레이트계 화합물, 장파장에 흡수를 갖는 자외선 흡수제로서는 광에 대한 안정성을 갖는 벤조트리아졸계 자외선 흡수제나 벤조페논계 자외선 흡수제가 바람직하고, 불필요한 착색이 보다 적은 벤조트리아졸계 자외선 흡수제가 특히 바람직하다. 단파장 자외선 흡수제로서는 시프로 가세이 시솔브(SEESORB) 201, 202, 501, 502, 612NH, 712를 들 수 있고, 그 중에서도 시아노아크릴레이트계 화합물 시솔브 501, 502가 바람직하다. 벤조트리아졸로서는, 예를 들면 시바 스페셜티 케미컬즈(주) 제조의 티뉴빈(TINUVIN)109, 티뉴빈171, 티뉴빈326, 티뉴빈327, 티뉴빈328 등을 바람직하게 이용할 수 있지만, 저분자의 자외선 흡수제는 사용량에 의해서는 가소제와 동일하게 제막 중에 웹(금속 지지체 상에 유연한 이후의 도평막의 호칭 방법을 웹이라 함)에 석출되거나, 휘발되는 경우가 있기 때문에, 그 첨가량은 1 내지 10 질량%이다.

<85> 본 발명에 있어서는, 상기 저분자의 자외선 흡수제로부터 석출 등이 발생하기 어려운 고분자 자외선 흡수제를, 본 발명에 따른 중합체와 함께 편광자 보호 필름에 함유시키는 것이 보다 바람직하고, 치수 안정성, 보류성, 투습성 등을 손상시키지 않고, 또한 필름 중에서 상 분리되지 않으며 안정된 상태로 자외선을 충분히 차단할 수 있다. 본 발명에 유용한 고분자 자외선 흡수제로서는, 일본 특허 공개 (평)6-148430호 공보에 기재되어 있는 고분자 자외선 흡수제나, 자외선 흡수제 단량체를 포함하는 중합체는 제한없이 사용할 수 있다.

<86> 특히, 본 발명에서는 하기 화학식 2로 표시되는 자외선 흡수성 단량체로부터 합성되는 자외선 흡수성 공중합 중합체(고분자 자외선 흡수제 또는 중합체 UV제라 하는 경우가 있음)를 함유하는 것이 바람직하다.

화학식 2



<87>

<88>

(식 중, n 은 0 내지 3의 정수를 나타내고, R_1 내지 R_5 는 수소 원자, 할로젠 원자 또는 치환기를 나타내고, X 는 $-COO-$, $-CONR_7-$, $-OCO-$, $-NR_7CO-$ 를 나타내고, R_6 , R_7 은 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. 단, R_6 으로 표시되는 기는 중합성기를 부분 구조로서 가짐)

<89>

상기 화학식 2에 있어서 n 은 0 내지 3의 정수를 나타내고, n 이 2 이상일 때, 복수개의 R_5 끼리는 동일하거나 다를 수도 있고, 또한 서로 연결되어 5 내지 7원의 환을 형성할 수도 있다.

<90>

R_1 내지 R_5 는 각각 수소 원자, 할로젠 원자 또는 치환기를 나타낸다. 할로젠 원자로서는, 예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 바람직하게는 불소 원자, 염소 원자이다. 또한, 치환기로서는, 예를 들면 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 히드록시에틸기, 메톡시메틸기, 트리플루오로메틸기, t -부틸기 등), 알케닐기(예를 들면, 비닐기, 알릴기, 3-부텐-1-일기 등), 아릴기(예를 들면, 페닐기, 나프틸기, p -톨릴기, p -클로로페닐기 등), 헤테로환기(예를 들면, 피리딜기, 벤즈이미다졸릴기, 벤즈티아졸릴기, 벤즈옥사졸릴기 등), 알콕시기(예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, n -부톡시기 등), 아릴옥시기(예를 들면, 페녹시기 등), 헤테로환옥시기(예를 들면, 1-페닐테트라졸-5-옥시기, 2-테트라히드로피라닐옥시기 등), 아실옥시기(예를 들면, 아세톡시기, 피발로일옥시기, 벤조일옥시기 등), 아실기(예를 들면, 아세틸기, 프로파노일기, 부틸로일기 등), 알콕시카르보닐기(예를 들면, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등), 아릴옥시카르보닐기(예를 들면, 페녹시카르보닐기 등), 카르바모일기(예를 들면, 메틸카르바모일기, 에틸카르바모일기, 디메틸카르바모일기 등), 아미노기, 알킬아미노기(예를 들면, 메틸아미노기, 에틸아미노기, 디에틸아미노기 등), 아닐리노기(예를 들면, 아닐리노기, N -메틸아닐리노기 등), 아실아미노기(예를 들면, 아세틸아미노기, 프로피오닐아미노기 등), 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 술폰아미드기(예를 들면, 메탄술폰아미드기, 벤젠술폰아미드기 등), 술폰아미노기(예를 들면, 디메틸술폰아미노기 등), 술폰닐기(예를 들면, 메탄술폰닐기, 부탄술폰닐기, 페닐술폰닐기 등), 술폰아미노기(예를 들면, 에틸술폰아미노기, 디메틸술폰아미노기 등), 술폰아미노기(예를 들면, 메탄술폰아미노기, 벤젠술폰아미노기 등), 우레이도기(예를 들면, 3-메틸우레이도기, 3,3-디메틸우레이도기, 1,3-디메틸우레이도기 등), 이미드기(예를 들면, 프탈이미드기 등), 실릴기(예를 들면, 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, t -부틸디메틸실릴기 등), 알킬티오기(예를 들면, 메틸티오기, 에틸티오기, n -부틸티오기 등), 아릴티오기(예를 들면, 페닐티오기 등) 등을 들 수 있지만, 바람직하게는 알킬기, 아릴기이다.

<91>

화학식 2에 있어서 R_1 내지 R_5 로 표시되는 각 기가 더 치환 가능한 기인 경우, 치환기를 더 가질 수도 있고, 또한 인접하는 R_1 내지 R_4 가 서로 연결되어 5 내지 7원의 환을 형성할 수도 있다.

<92>

R_6 은 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 알키닐기를 나타내지만, 알킬기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n -부틸기, 이소부틸기, t -부틸기, 아밀기, 이소아밀기, 헥실기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 알킬기는 할로젠 원자, 치환기를 더 가질 수도 있고, 할로젠 원자로서는, 예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 치환기로서는, 예를 들면 아실기(예를 들면, 아세틸기, 프로파노일기, 부틸로일기 등), 알콕시기(예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, n -부톡시기 등), 아미노기, 알킬아미노기(예를 들면, 메틸아미노기, 에틸아미노기, 디에틸아미노기 등), 아실아미노기(예를 들면, 아세틸아미노기, 프로피오닐아미노기 등), 히드록실기, 시아노기, 카르바모일기(예를 들면, 메틸카르바모일기, 에틸카르바모일기, 디메틸카르바모일기 등), 아실옥시기(예를 들면, 아세톡시기, 피발로일옥시기 등), 알콕시카르보닐기(예를 들면, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등)를 들 수 있다.

<93>

시클로알킬기로서는, 예를 들면 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등의 포화 환식 탄화수소를 들 수 있고, 이들은 비치환될 수도 치환될 수도 있다.

<94>

알케닐기로서는, 예를 들면 비닐기, 알릴기, 1-메틸-2-프로페닐기, 3-부테닐기, 2-부테닐기,

3-메틸-2-부테닐기, 올레일기 등을 들 수 있지만, 바람직하게는 비닐기, 1-메틸-2-프로페닐기이다.

<95> 알킬닐기로서는, 예를 들면 에틸닐기, 부타디닐기, 프로파르길기, 1-메틸-2-프로피닐기, 2-부티닐기, 1,1-디메틸-2-프로피닐기 등을 들 수 있지만, 바람직하게는 에틸닐기, 프로파르길기이다.

<96> 화학식 2에 있어서 X는 -COO-, -CONR₇-, -OCO- 또는 -NR₇CO-를 나타낸다.

<97> R₇은 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기를 나타내지만, 알킬기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 아밀기, 이소아밀기, 헥실기 등을 들 수 있다. 이러한 알킬기는 할로겐 원자, 치환기를 더 가질 수도 있고, 할로겐 원자로서는, 예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 치환기로서는, 예를 들면 아실기(예를 들면, 아세틸기, 프로파노일기, 부틸로일기 등), 알콕시기(예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기 등), 아미노기, 알킬아미노기(예를 들면, 메틸아미노기, 에틸아미노기, 디에틸아미노기 등), 아닐리노기(예를 들면, 아닐리노기, N-메틸아닐리노기 등), 아실아미노기(예를 들면, 아세틸아미노기, 프로파노닐아미노기 등), 히드록실기, 시아노기, 카르바모일기(예를 들면, 메틸카르바모일기, 에틸카르바모일기, 디메틸카르바모일기 등), 아실옥시기(예를 들면, 아세톡시기, 피발로일옥시기 등), 알콕시카르보닐기(예를 들면, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등)를 들 수 있다.

<98> 시클로알킬기로서는, 예를 들면 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등의 포화 환식 탄화수소를 들 수 있고, 이들은 비치환될 수도 치환될 수도 있다.

<99> 본 발명에서 말하는 중합성기란, 불포화 에틸렌계 중합성기 또는 이관능계 중축합성기를 의미하지만, 바람직하게는 불포화 에틸렌계 중합성기이다. 불포화 에틸렌계 중합성기의 구체적인 예로서는 비닐기, 알릴기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 스티릴기, 아크릴아미드기, 메타크릴아미드기, 시안화비닐기, 2-시아노아크릴옥시기, 1,2-에폭시기, 비닐에테르기 등을 들 수 있지만, 바람직하게는 비닐기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 아크릴아미드기, 메타크릴아미드기이다. 또한, 중합성기를 부분 구조로서 갖는다는 것은, 상기 중합성기가 직접 또는 2가 이상의 연결기에 의해 결합되어 있는 것을 의미하고, 2가 이상의 연결기란, 예를 들면 알킬렌기(예를 들면, 메틸렌, 1,2-에틸렌, 1,3-프로필렌, 1,4-부틸렌, 시클로헥산-1,4-디일 등), 알케닐렌기(예를 들면, 에텐-1,2-디일, 부타디엔-1,4-디일 등), 알킬닐렌기(예를 들면, 에틴-1,2-디일, 부탄-1,3-디인-1,4-디일 등), 헥테로 원자 연결기(산소, 황, 질소, 규소, 인 원자 등)를 들 수 있지만, 바람직하게는 알킬렌기, 및 헥테로 원자로 연결되는 기이다. 이들 연결기는 더 조합하여 복합기를 형성할 수도 있다. 자외선 흡수성 단량체로부터 유도되는 중합체의 중량 평균 분자량이 2000 이상 30000 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5000 이상 20000 이하이다.

<100> 본 발명에서 사용되는 자외선 흡수성 공중합 중합체의 중량 평균 분자량은 공지된 분자량 조절 방법으로 조정할 수 있다. 그와 같은 분자량 조절 방법으로서, 예를 들면 사염화탄소, 라우릴메르캅탄, 티오글리콜산옥틸 등의 연쇄 이동제를 첨가하는 방법 등을 들 수 있다. 중합 온도는 통상 실온부터 130 °C, 바람직하게는 50 °C부터 100 °C에서 행해진다.

<101> 본 발명에서 사용되는 자외선 흡수성 공중합 중합체는 자외선 흡수성 단량체만의 단중합체일 수도, 다른 중합성 단량체와의 공중합체일 수도 있지만, 공중합 가능한 다른 중합성 단량체로서는, 예를 들면 스티렌 유도체(예를 들면, 스티렌, α-메틸스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 비닐나프탈렌 등), 아크릴산에스테르 유도체(예를 들면, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산부틸, 아크릴산 i-부틸, 아크릴산 t-부틸, 아크릴산옥틸, 아크릴산시클로헥실 등), 메타크릴산에스테르 유도체(예를 들면, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산부틸, 메타크릴산 i-부틸, 메타크릴산 t-부틸, 메타크릴산옥틸, 메타크릴산시클로헥실 등), 알킬비닐에테르(예를 들면, 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 부틸비닐에테르 등), 알킬비닐에스테르(예를 들면, 포름산비닐, 아세트산비닐, 부티르산비닐, 카프로산비닐, 스테아르산비닐 등), 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 염화비닐, 염화비닐리덴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등의 불포화 화합물을 들 수 있다. 바람직하게는 아크릴산메틸, 메타크릴산메틸, 아세트산비닐이다.

<102> 자외선 흡수성 단량체로부터 유도되는 중합체 중의 자외선 흡수성 단량체 이외의 공중합 성분이, 친수성의 에틸렌성 불포화 단량체를 1종 이상 함유하는 것도 바람직하다.

<103> 친수성의 에틸렌성 불포화 단량체로서는, 친수성이며 분자 중에 중합 가능한 불포화 이중 결합을 갖는 것이면

특별히 제한되지 않고, 예를 들면 아크릴산 또는 메타크릴산 등의 불포화 카르복실산, 또는 히드록실기 또는 에테르 결합을 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르(예를 들면, 메타크릴산 2-히드록시에틸, 메타크릴산 2-히드록시프로필, 메타크릴산테트라히드로프로필, 아크릴산 2-히드록시에틸, 아크릴산 2-히드록시프로필, 2,3-디히드록시-2-메틸프로필메타크릴레이트, 아크릴산테트라히드로프로필, 아크릴산 2-에톡시에틸, 아크릴산디에틸렌글리콜에톡실레이트, 아크릴산 3-메톡시부틸 등), 아크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드 등의 (N-치환)(메트)아크릴아미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐옥사졸리돈 등을 들 수 있다.

<104> 친수성의 에틸렌성 불포화 단량체로서는, 수산기 또는 카르복실기를 분자내에 갖는 (메트)아크릴레이트가 바람직하고, 메타크릴산 2-히드록시에틸, 메타크릴산 2-히드록시프로필, 아크릴산 2-히드록시에틸, 아크릴산 2-히드록시프로필이 특히 바람직하다.

<105> 이들 중합성 단량체는 1종 또는 2종 이상 병용하여 자외선 흡수성 단량체와 공중합시킬 수 있다.

<106> 본 발명에서 사용되는 자외선 흡수성 공중합 중합체의 중합 방법은 특별히 상관없지만, 종래 공지된 방법을 널리 채용할 수 있고, 예를 들면 라디칼 중합, 음이온 중합, 양이온 중합 등을 들 수 있다. 라디칼 중합법의 개시체로서는, 예를 들면 아조 화합물, 과산화물 등을 들 수 있고, 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 아조비스이소부틸산디에스테르 유도체, 과산화벤조일, 과산화수소 등을 들 수 있다. 중합 용매는 특별히 상관없지만, 예를 들면 톨루엔, 클로로벤젠 등의 방향족 탄화수소계 용매, 디클로로에탄, 클로로포름 등의 할로겐화 탄화수소계 용매, 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르계 용매, 디메틸포름아미드 등의 아미드계 용매, 메탄올 등의 알코올계 용매, 아세트산메틸, 아세트산에틸 등의 에스테르계 용매, 아세톤, 시클로헥산, 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용매, 물 용매 등을 들 수 있다. 용매의 선택에 의해, 균일계에서 중합시키는 용액 중합, 생성된 중합체를 침전시키는 침전 중합, 마이셀 상태로 중합시키는 유화 중합, 현탁 상태로 중합시키는 현탁 중합을 행할 수 있다. 단, 유화 중합에 의해서 얻어진다.

<107> 상기 자외선 흡수성 단량체, 이것과 공중합 가능한 중합성 단량체 및 친수성 에틸렌성 불포화 단량체의 사용 비율은, 얻어지는 자외선 흡수성 공중합 중합체와 다른 투명 중합체와의 상용성, 광학 필름의 투명성이나 기계적 강도에 대한 영향을 고려하여 적절하게 선택된다.

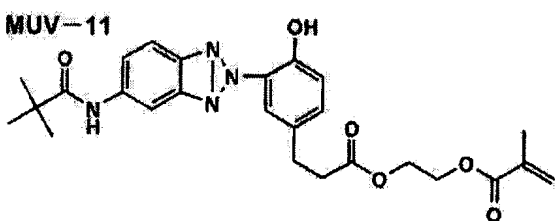
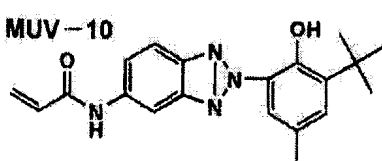
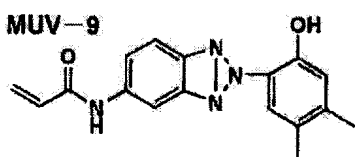
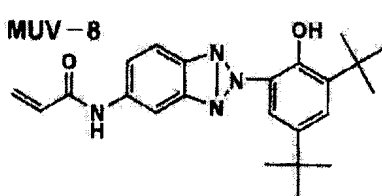
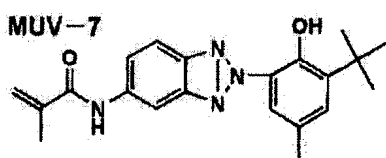
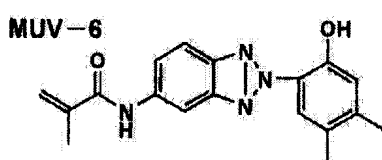
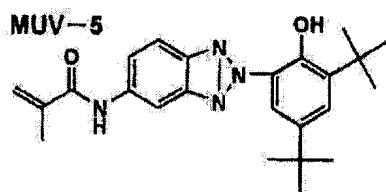
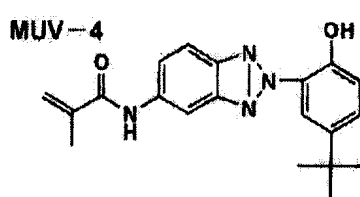
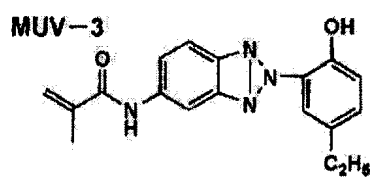
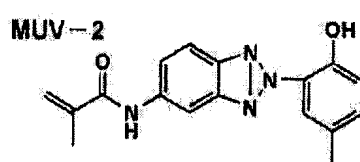
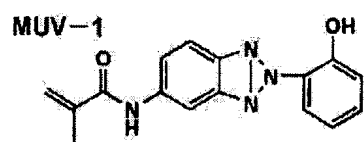
<108> 자외선 흡수성 단량체로부터 유도되는 중합체 중 자외선 흡수성 단량체의 함유량이 1 내지 70 질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 내지 60 질량%이다. 자외선 흡수성 중합체에 있어서 자외선 단량체의 함유량이 1 질량% 미만인 경우, 원하는 자외선 흡수 성능을 만족시키려고 하는 경우에 다량의 자외선 흡수성 중합체를 사용해야만 하고, 헤이즈의 상승 또는 석출 등에 의해 투명성이 저하되며, 필름 강도를 저하시키는 요인이 된다. 한편, 자외선 흡수성 중합체에 있어서 자외선 단량체의 함유량이 70 질량%를 초과한 경우, 다른 중합체와의 상용성이 저하되기 때문에, 투명한 광학 필름을 얻기 어려워진다. 또한, 용매에 대한 용해도가 낮아지고, 필름 제조시의 작업성, 생산성이 열악하다.

<109> 친수성 에틸렌성 불포화 단량체는, 상기 자외선 흡수성 공중합체 중에 0.1 내지 50 질량% 포함되는 것이 바람직하다. 0.1 질량% 이하에서는, 친수성 에틸렌성 불포화 단량체에 의한 상용성의 개량 효과가 나타나지 않고, 50 질량%보다 많으면 공중합체의 단리 정제가 곤란해진다. 친수성 에틸렌성 불포화 단량체의 더욱 바람직한 함량은 0.5 내지 20 질량%이다. 자외선 흡수성 단량체 자체에 친수성기가 치환되어 있는 경우, 친수성 자외선 흡수성 단량체와 친수성 에틸렌성 불포화 단량체의 총 함량이 상기 범위 내인 것이 바람직하다.

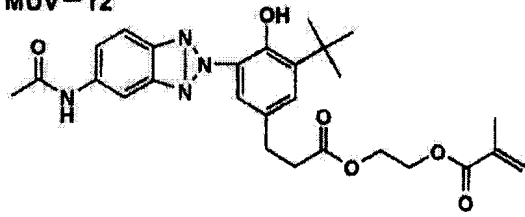
<110> 자외선 흡수성 단량체 및 친수성 단량체의 바람직한 함유량을 만족시키기 위해서, 양자에 부가적으로, 분자 중에 친수성기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체를 더 공중합시키는 것이 바람직하다.

<111> 자외선 흡수성 단량체 및 (비)친수성 에틸렌성 불포화 단량체는 각각 2종 이상 혼합하여 공중합시킬 수도 있다.

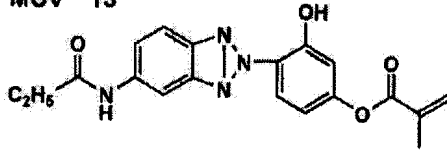
<112> 이하, 본 발명에 바람직하게 사용되는 자외선 흡수성 단량체의 대표적인 예를 예시하지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.



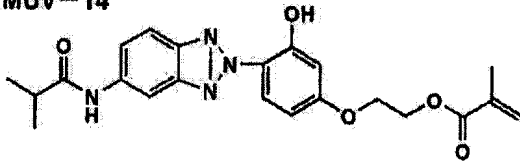
MUV-12



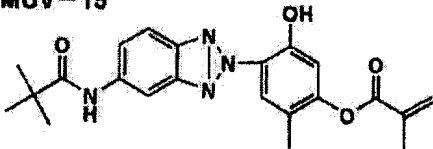
MUV-13



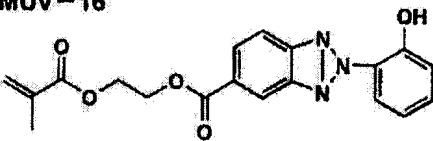
MUV-14



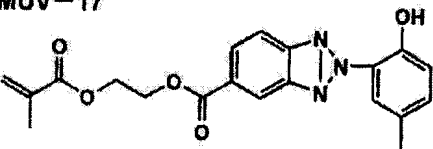
MUV-15



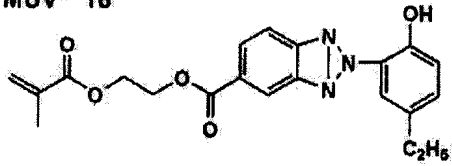
MUV-16



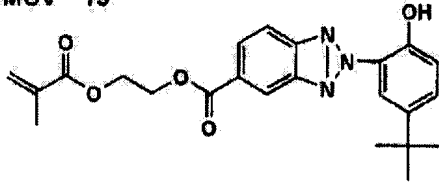
MUV-17



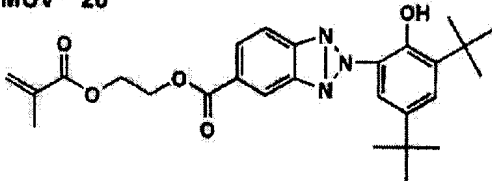
MUV-18



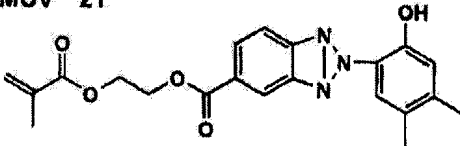
MUV-19



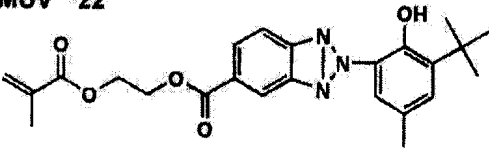
MUV-20



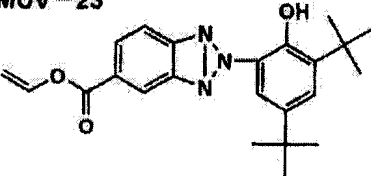
MUV-21



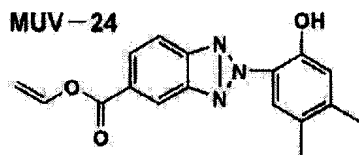
MUV-22



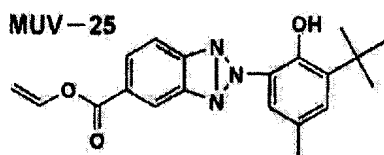
MUV-23



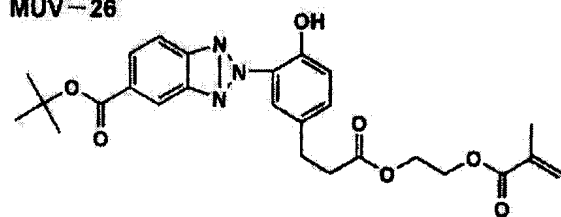
MUV-24



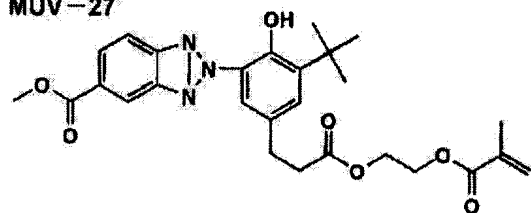
MUV-25



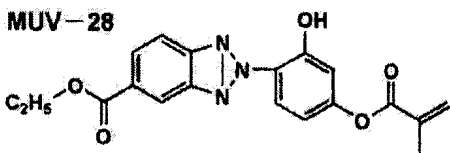
MUV-26



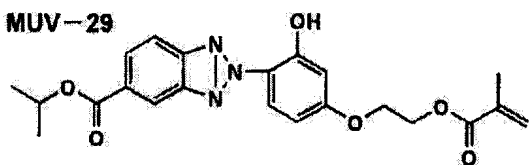
MUV-27



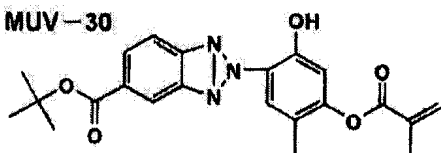
MUV-28



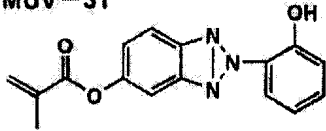
MUV-29



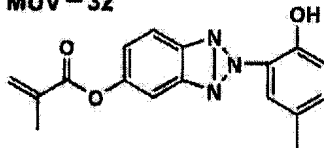
MUV-30



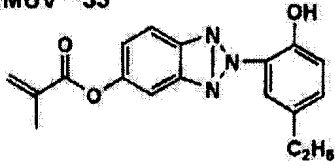
MUV-31



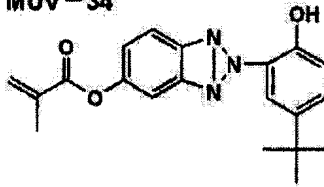
MUV-32



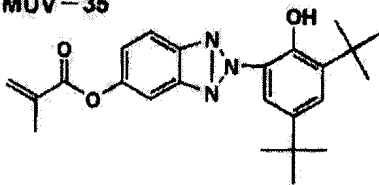
MUV-33



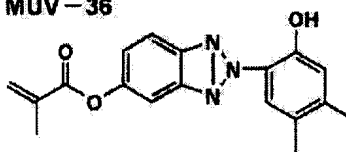
MUV-34



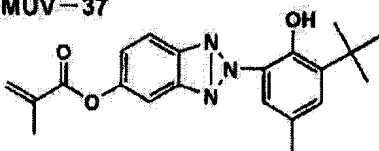
MUV-35



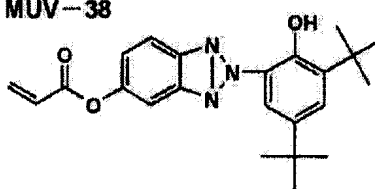
MUV-36



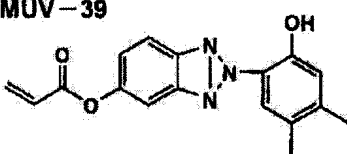
MUV-37



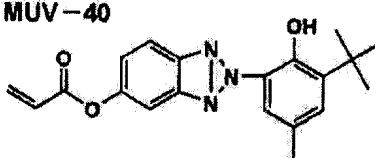
MUV-38



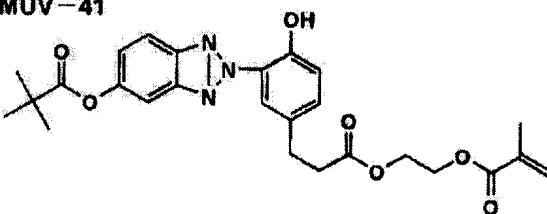
MUV-39



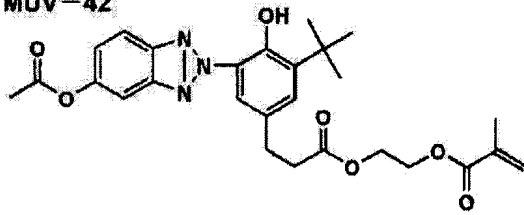
MUV-40



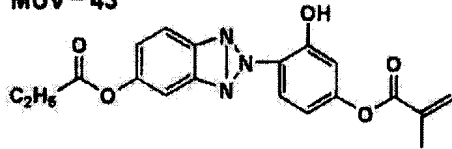
MUV-41



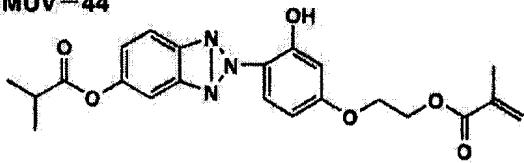
MUV-42



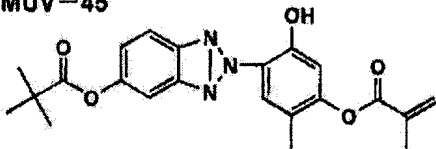
MUV-43



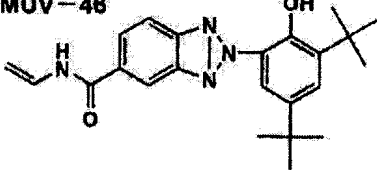
MUV-44



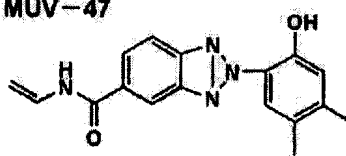
MUV-45



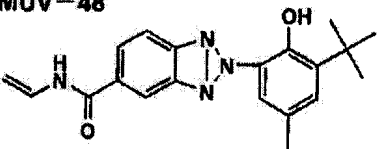
MUV-46

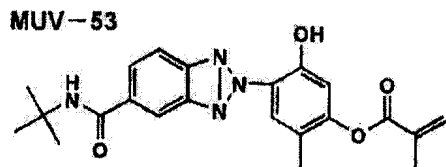
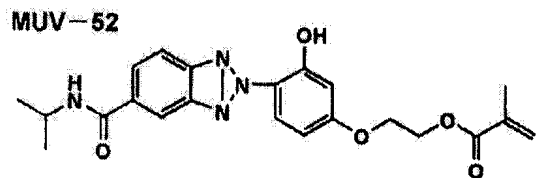
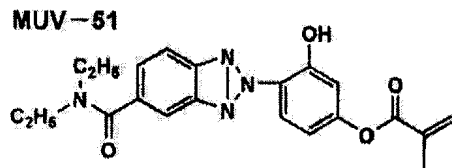
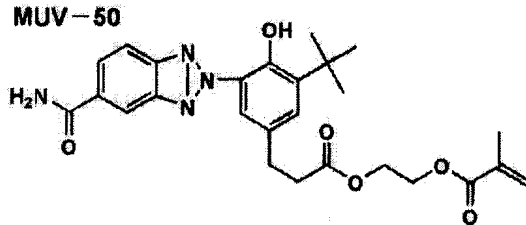
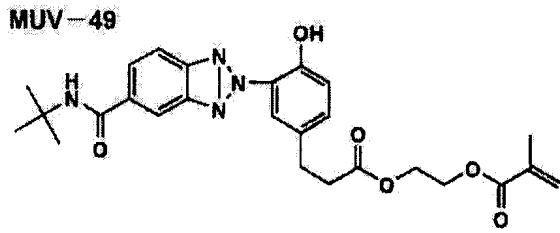


MUV-47



MUV-48





<119>

<120>

본 발명에서 사용되는 자외선 흡수제, 자외선 흡수성 단량체 및 그의 중간체는 공지된 문헌을 참조하여 합성할 수 있다. 예를 들면, 미국 특허 제3,072,585호, 동 3,159,646호, 동 3,399,173호, 동 3,761,272호, 동 4,028,331호, 동 5,683,861호, 유럽 특허 제86,300,416호, 일본 특허 공개 (소)63-227575호, 동 63-185969호, 문헌[Polymer Bulletin. V. 20(2), 169-176] 및 [Chemical Abstracts V. 109, NO. 191389] 등을 참조하여 합성할 수 있다.

<121>

본 발명에서 사용되는 자외선 흡수제 및 자외선 흡수성 중합체는, 다른 투명 중합체에 혼합할 때에 필요에 따라서 저분자 화합물 또는 고분자 화합물, 무기 화합물 등을 함께 사용할 수도 있다. 예를 들면, 본 발명에 사용되는 자외선 흡수제와 다른 저분자 자외선 흡수제를 동시에 다른 투명 중합체에 혼합하거나, 본 발명에서 사용되는 자외선 흡수성 중합체와 다른 저분자 자외선 흡수제를, 동시에 다른 투명 중합체에 혼합하는 것도 바람직한 양태 중 하나이다. 동일하게 산화 방지제, 가소제, 난연제 등의 첨가제를 동시에 혼합하는 것도 바람직한 양태 중 하나이다.

<122>

셀룰로오스아실레이트 필름에의 본 발명에서 사용되는 자외선 흡수제 및 자외선 흡수성 중합체의 첨가 방법은 셀룰로오스아실레이트 필름 중에 함유시킬 수도 있고, 셀룰로오스아실레이트 필름 상에 도포할 수도 있다. 셀룰로오스아실레이트 필름 중에 함유시키는 경우, 직접 첨가할 수도 인라인 첨가할 수도 있고 어느 것이어도 상관없다. 인라인 첨가(in-line addition)는, 미리 유기 용매(예를 들면, 메탄올, 에탄올, 메틸렌클로라이드 등)에 용해시킨 후, 인라인 믹서 등으로 도프(dope) 조성 중에 첨가하는 방법이다.

<123>

본 발명에서 사용되는 자외선 흡수제 및 자외선 흡수성 중합체의 사용량은 화합물의 종류, 사용 조건 등에 따라 일률적이지는 않지만, 자외선 흡수제인 경우에는, 셀룰로오스아실레이트 필름 1 m²당 0.2 내지 3.0 g이 바람직하고, 0.4 내지 2.0 g이 더욱 바람직하고, 0.5 내지 1.5 g이 특히 바람직하다. 또한, 자외선 흡수 중합체인 경

우에는, 셀룰로오스아실레이트 필름 1 m^2 당 0.6 내지 9.0 g이 바람직하고, 1.2 내지 6.0 g이 더욱 바람직하고, 1.5 내지 3.0 g이 특히 바람직하다.

<124> 본 발명에서 이용할 수 있는 시판품으로서의 자외선 흡수제 단량체로서, UVM-1의 1-(2-벤조트리아졸)-2-히드록시-5-(2-비닐옥시카르보닐에틸)벤젠, 오오쯔카 가가꾸사 제조의 반응형 자외선 흡수제 RUVA-93의 1-(2-벤조트리아졸)-2-히드록시-5-(2-메타크릴로일옥시에틸)벤젠 또는 이의 유사 화합물이 있다. 이들을 단독 또는 공중합시킨 중합체 또는 공중합체도 바람직하게 이용되지만, 이들로 한정되지 않는다. 예를 들면, 시판품인 고분자 자외선 흡수제로서, 오오쯔카 가가꾸(주) 제조의 PUVA-30M도 바람직하게 이용된다. 자외선 흡수제는 2종 이상 사용할 수도 있다. 자외선 흡수제의 도프에의 첨가 방법은, 알코올이나 메틸렌클로라이드, 디옥소란, 아세트산메틸 등의 유기 용매에 자외선 흡수제를 용해시키고 나서 첨가한다.

<125> 또한, 본 발명의 셀룰로오스아실레이트 필름에는 산화 방지제를 함유할 수도 있다. 예를 들면, 일본 특허 공개 (평)5-197073호 공보에 기재되어 있는 것과 같은 과산화물 분해제, 라디칼 연쇄 금지제, 금속 불활성제 또는 산포착제를 함유할 수도 있다. 이들 화합물의 첨가량은 셀룰로오스아실레이트에 대하여 질량 비율로 1 ppm 내지 1.0 %인 것이 바람직하고, 10 내지 1000 ppm인 것이 더욱 바람직하다.

<126> 또한 본 발명에 있어서 셀룰로오스아실레이트 필름 중에, 미립자의 매트제(matting agent)를 함유하는 것이 바람직하고, 미립자의 매트제로서는, 예를 들면 이산화규소, 이산화티탄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 탄산칼슘, 카올린, 탈크, 소성 규산칼슘, 수화 규산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘, 인산칼슘 등의 무기 미립자나, 가교 고분자 미립자를 함유시키는 것이 바람직하다. 그 중에서도 이산화규소가 필름의 헤이즈를 작게 할 수 있기 때문에 바람직하다. 미립자의 2차 입자의 평균 입경은 0.01 내지 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 의 범위이며, 그의 함유량은 셀룰로오스아실레이트에 대하여 0.005 내지 0.3 질량%인 것이 바람직하다. 이산화규소와 같은 미립자에는 유기물에 의해 표면 처리되어 있는 경우가 많지만, 이러한 것은 필름의 헤이즈를 저하시킬 수 있으므로 바람직하다. 표면 처리에서 바람직한 유기물로서는, 할로실란류, 알콕시실란류(특히 메틸기를 갖는 알콕시실란류), 실라잔, 실록산 등을 들 수 있다. 미립자의 평균 입경이 큰 쪽은 매트 효과가 크고, 반대로 평균 입경이 작은 쪽은 투명성이 우수하기 때문에, 바람직한 미립자의 일차 입자의 평균 입경은 5 내지 50 nm이며, 보다 바람직하게는 7 내지 16 nm이다. 이들 미립자는 셀룰로오스아실레이트 필름 중에서, 통상 응집체로서 존재하며, 셀룰로오스아실레이트 필름 표면에 0.01 내지 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 의 요철을 생성시키는 것이 바람직하다. 이산화규소의 미립자로서는 에어로실(주) 제조의 에어로실(AEROSIL) 200, 200V, 300, R972, R972V, R974, R202, R812, OX50, TT600, RA200HS 등을 들 수 있고, 바람직하게는 에어로실 200V, R972, R972V, R974, R202, R812이다. 이들 매트제는 2종 이상 병용할 수도 있다. 2종 이상 병용하는 경우, 임의의 비율로 혼합하여 사용할 수 있다. 이 경우, 평균 입경이나 재질이 다른 매트제, 예를 들면 에어로실 200V와 R972V를 질량비로 0.1:99.9 내지 99.9:0.1의 범위에서 사용할 수 있다.

<127> 다음에, 본 발명의 편광자 보호 필름의 제조 방법에 대하여 서술한다.

<128> 본 발명에 있어서의 셀룰로오스아실레이트 도프의 제조 방법에 대하여 서술한다. 셀룰로오스아실레이트에 대한 양용매(good solvent)를 주로 하는 유기 용매에 용해 용기 중에서 박편형 셀룰로오스아실레이트를 교반하면서 용해시켜 도프를 형성한다. 용해에는, 상압에서 행하는 방법, 주용매의 비점 이하에서 행하는 방법, 주용매의 비점 이상에서 가압하여 행하는 방법, 일본 특허 공개 (평)9-95544호, 동 9-95557호 또는 동 9-95538호 공보에 기재된 것과 같은 냉각 용해법으로 행하는 방법, 일본 특허 공개 (평)11-21379호 공보에 기재된 것과 같은 고압에서 행하는 방법 등 여러 가지 용해 방법이 있다. 용해 후 도프를 여과제로 여과하고, 탈포시켜 펌프로 후속 공정으로 보낸다. 도프 중의 셀룰로오스아실레이트의 농도는 10 내지 35 질량% 정도이다. 더욱 바람직하게는 15 내지 25 질량%이다. 본 발명에 유용한 상기 중합체 X를 셀룰로오스아실레이트 도프 중에 함유시키기 위해서는, 미리 유기 용매에 상기 중합체 X를 용해시키고 나서 첨가, 셀룰로오스아실레이트 도프에 직접 첨가 등, 첨가 방법에 대해서는 제한없이 행할 수 있다. 이 경우, 중합체 X가 도프 중에 백탁되거나, 상분리되거나 하지 않도록 첨가한다. 첨가량에 대해서는 전술한 바와 같다.

<129> 셀룰로오스아실레이트에 대한 양용매로서의 유기 용매로는, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산아밀, 포름산에틸, 아세톤, 시클로헥사논, 아세토아세트산메틸, 테트라히드로푸란, 1,3-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥소란, 1,4-디옥산, 2,2,2-트리플루오로에탄올, 2,2,3,3-헥사플루오로-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, 2-피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리돈, 염화메틸렌, 브로모프로판 등을 들 수 있고, 아세트산메틸, 아세톤, 염화메틸렌을 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 이들 유기

용매에 메탄올, 에탄올, 부탄올 등의 저급 알코올을 병용하면, 셀룰로오스아실레이트의 유기 용매에 대한 용해성이 향상되거나 도프 점도를 저감시킬 수 있기 때문에 바람직하다. 본 발명에 따른 도프에 사용되는 유기 용매는, 셀룰로오스아실레이트의 양용매와 빈용매(poor solvent)를 혼합하여 사용하는 것이 생산 효율의 관점에서 바람직하고, 양용매와 빈용매의 혼합 비율의 바람직한 범위는, 양용매가 70 내지 98 질량%이고, 빈용매가 2 내지 30 질량%이다. 본 발명에서 사용되는 양용매, 빈용매란, 사용되는 셀룰로오스아실레이트를 단독으로 용해시키는 것을 양용매, 단독으로는 용해시키지 못하는 것을 빈용매로 정의하고 있다. 본 발명에 따른 도프에 사용되는 빈용매로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 메탄올, 에탄올, n-부탄올, 시클로헥산, 아세톤, 시클로헥산은 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 중합체 X에 대해서도, 유기 용매의 선정은, 셀룰로오스아실레이트의 양용매를 이용하는 것이 바람직하다. 상기한 바와 같이, 저분자 가스제를 사용하는 경우에는 통상적인 첨가 방법으로 행할 수 있고, 도프 중에 직접 첨가하더라도 미리 유기 용매에 용해시키고 나서 도프 중에 쏟아 넣을 수도 있다.

<130> 본 발명에 있어서 상기와 같은 여러 가지 첨가제를 셀룰로오스아실레이트 도프에 첨가할 때, 셀룰로오스아실레이트 도프와 각종 첨가제를 소량의 셀룰로오스아실레이트를 용해시킨 용액으로 만들어 인라인 첨가하고, 혼합을 행할 수도 있어 바람직하다. 예를 들면, 스테틱 믹서 SWJ(도레이 정지형 관내 혼합기 하이-믹서(Hi-Mixer), 도레이 엔지니어링 제조)와 같은 인라인 믹서를 사용하는 것이 바람직하다. 인라인 믹서를 이용하는 경우, 셀룰로오스아실레이트를 고압하에서 농축 용해시킨 도프에 적용하는 것이 바람직하고, 가압 용기의 종류는 특별히 상관없이 소정 압력에 견딜 수 있고, 가압하에서 가열, 교반할 수 있으면 된다.

<131> 본 발명에 있어서 셀룰로오스아실레이트 도프는 여과시킴으로써 이물, 특히 액정 화상 표시 장치에 있어서 화상과 인식 혼동되는 이물은 제거해야만 한다. 편광자 보호 필름의 품질은 이러한 여과에 의해서 결정된다고 할 수도 있다. 여과에 사용되는 여과재는 절대 여과 정밀도가 작은 것이 바람직하지만, 절대 여과 정밀도가 너무 작으면 여과재의 막힘(clogging)이 발생하기 쉽고, 여과재의 교환을 빈번하게 행해야만 하므로 생산성이 저하된다는 문제가 있다. 이 때문에, 본 발명의 셀룰로오스아실레이트 도프의 여과재는, 절대 여과 정밀도 0.008 mm 이하인 것이 바람직하고, 0.001 내지 0.008 mm의 범위가 보다 바람직하고, 0.003 내지 0.006 mm 범위인 여과재가 더욱 바람직하다. 여과재의 재질에는 특별히 제한은 없고, 통상적인 여과재를 사용할 수 있지만, 폴리프로필렌, 테플론(등록 상표) 등의 플라스틱 섬유재 여과재나 스테인레스 섬유 등의 금속재 여과재가 섬유의 탈락 등이 없어 바람직하다. 본 발명의 셀룰로오스아실레이트 도프의 여과는 통상적인 방법으로 행할 수 있지만, 용매의 상압에서의 비점 이상이면서 또한 용매가 비등하지 않는 범위의 온도에서 가압하에 가열하면서 여과시키는 방법이, 여과 전후의 압력차(이하, 여과압이라 하는 경우가 있음)의 상승이 작아서 바람직하다. 바람직한 온도 범위는 45 내지 120 °C이고, 45 내지 70 °C인 것이 보다 바람직하고, 45 내지 55 °C의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 여과압은 작은 것이 바람직하다. 여과압은 1.6×10^6 Pa 이하인 것이 바람직하고, 1.2×10^6 Pa 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.0×10^6 Pa 이하인 것이 더욱 바람직하다. 원료인 셀룰로오스에 아실기의 비치환 또는 저치환도의 셀룰로오스아실레이트가 포함되어 있으면 이물 고장(이하 휘점이라 하는 경우가 있음)이 발생하는 경우가 있다. 휘점은 직교 상태(크로스니콜)에 있는 2매의 편광판 사이에 셀룰로오스아실레이트 필름을 놓고, 빛을 한 쪽에서 조사하며 그 반대측에서 광학 현미경(50배)으로 관찰하면, 정상적인 셀룰로오스아실레이트 필름이면, 빛이 차단되어 있어 어두워 아무것도 보이지 않지만, 이물이 있으면 그 곳에서 빛이 새어나와 점(spot) 형상으로 빛나 보이는 현상이다. 휘점의 직경이 클수록 액정 화상 표시 장치로 만든 경우의 실제 손해가 크므로, 50 μ m 이하인 것이 바람직하고, 10 μ m 이하인 것이 보다 바람직하고, 8 μ m 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 휘점의 직경이란 휘점을 진원에 근사하게 측정하는 직경을 의미한다. 휘점은 상기 직경의 것이 400 개/cm² 이하이면 실용상 문제가 없지만, 300 개/cm² 이하인 것이 바람직하고, 200 개/cm² 이하인 것이 보다 바람직하다. 이러한 휘점의 발생수 및 크기를 감소시키기 위해서, 미세한 이물을 충분히 여과하는 것이 바람직하다. 또한, 일본 특허 공개 제2000-137115호 공보에 기재된 바와 같이, 한번 제막한 셀룰로오스아실레이트 필름의 분쇄물을 도프에 임의의 비율로 재첨가하여 셀룰로오스아실레이트 및 그 첨가제의 원료로 하는 방법은 휘점을 저감시킬 수 있기 때문에 바람직하게 이용될 수 있다.

<132> 다음으로, 셀룰로오스아실레이트 도프를 금속 지지체 상에 유연시키는 공정, 금속 지지체 상에서의 건조 공정 및 웹을 금속 지지체로부터 박리하는 박리 공정에 대하여 서술한다. 금속 지지체는 무한하게 이행하는 무단(無端) 금속 벨트 또는 회전하는 금속 드럼이고, 그의 표면은 경(鏡)면으로 되어 있다. 유연 공정은, 상기와 같은 도프를 가압형 정량 기어 펌프를 통해 가압 다이에 송액하고, 유연 위치에서 금속 지지체 상에 가압 다이로부터 도프를 유연시키는 공정이다. 기타 유연시키는 방법은 유연된 도프막을 블레이드로 막 두께를 조절하는 닥터

블레이드(doctor blade)법, 또는 역회전하는 롤로 조절하는 리버스 롤 코터(reverse roll coater)에 의한 방법 등이 있지만, 구금 부분의 슬릿 형상을 조절할 수 있고, 막 두께를 균일하게 하기 쉬운 가압 다이가 바람직하다. 가압 다이에는 코트 행거 다이나 T 다이 등이 있지만, 어느 것도 바람직하게 이용할 수 있다. 제막 속도를 높이기 위해서 가압 다이를 금속 지지체 상에 2대 이상 설치하고, 도프량을 분할하여 중층시킬 수도 있다. 막 두께의 조절에는, 원하는 두께가 되도록 도프 농도, 펌프의 송액량, 다이 구금의 슬릿 간극, 다이의 압출 압력, 금속 지지체의 속도 등을 제어하는 것이 좋다.

<133> 금속 지지체 상에서의 건조 공정은 웹을 지지체 상에서 가열하여 용매를 증발시키는 공정이다. 용매를 증발시키기 위해서는, 웹측 및 지지체 이면측에서 가열풍을 불어넣는 방법, 지지체의 이면에서 가열 액체에 의해 전열시키는 방법, 복사열에 의해 표리에서 전열시키는 방법 등이 있다. 또한, 이들을 조합한 방법도 바람직하다. 또한, 웹의 막 두께가 얇으면 건조가 빠르다. 금속 지지체의 온도는 전체가 동일할 수도, 위치에 따라서 상이할 수도 있다.

<134> 본 발명에 적합한 금속 지지체 상에서의 건조 방법은, 예를 들면 금속 지지체 온도를 0 내지 40 ℃, 바람직하게는 5 내지 30 ℃로서 유연시키는 것이 바람직하다. 웹에 쏘이는 건조풍은 30 내지 45 ℃ 정도인 것인 바람직하지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.

<135> 박리 공정은 금속 지지체 상에서 유기 용매를 증발시켜, 금속 지지체가 일주하기 전에 웹을 박리하는 공정이며, 그 후 웹은 건조 공정으로 보내진다. 금속 지지체로부터 웹을 박리하는 위치를 박리점이라 하고, 또한 박리를 돕는 물을 박리 물이라 한다. 웹의 두께에도 의존하지만, 박리점에서의 웹의 잔류 용매량(하기 식)이 너무 크면 박리되기 어렵거나, 반대로 지지체 상에서 충분히 건조시키고 나서 박리하면, 도중에 웹의 일부가 박리되거나 하는 경우가 있다. 통상, 잔류 용매량이 20 내지 180 질량%에서 웹의 박리가 행해진다. 본 발명에 있어서 바람직한 박리 잔류 용매량은 20 내지 40 질량% 또는 60 내지 150 질량%이며, 특히 바람직하게는 80 내지 140 질량%이다. 제막 속도를 높이는 방법(잔류 용매량이 될 수 있는 한 많을 때에 박리하기 때문에 제막 속도를 높일 수 있음)으로서, 잔류 용매량이 많더라도 박리할 수 있는 겔 유연법(겔 캐스팅)이 있다. 그 방법으로서, 도프 중에 셀룰로오스아실레이트에 대한 빈용매를 첨가하여 도프 유연 후, 겔화하는 방법, 지지체의 온도를 낮추어 겔화하는 방법 등이 있다. 또한, 도프 중에 금속염을 첨가하는 방법도 있다. 지지체 상에서 겔화시켜 막을 강하게 함으로써, 박리를 빠르게 하여 제막 속도를 높일 수 있다. 잔류 용매량이 보다 많은 시점에서 박리하는 경우, 웹이 너무 부드러우면, 박리시에 평면성을 손상시키거나, 박리 장력에 의한 당김(吊)이나 세로줄이 발생하기 쉽고, 경제 속도와 품질과의 균형으로 잔류 용매량이 결정된다.

<136> 본 발명에서 사용되는 잔류 용매량은 하기 식으로 나타낼 수 있다.

<137> 잔류 용매량(질량%) = $\{(M-N)/N\} \times 100$

<138> 여기서, M은 웹의 임의 시점에서의 질량, N은 M을 110 ℃에서 3 시간 건조시켰을 때의 질량이다.

<139> 또한, 셀룰로오스아실레이트 필름의 건조 공정에서는, 지지체로부터 박리한 필름을 더욱 건조시켜 잔류 용매량을 2.0 질량% 이하로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.0 질량%, 더욱 바람직하게는 0.5 질량% 이하이다.

<140> 웹 건조 공정에서는 물을 지그재그형으로 배치한 롤 건조 장치, 웹의 양끝을 클립으로 파지하면서 폭 유지 또는 약간 폭 방향으로 연신시키는 텐터(tenter) 건조 장치로 웹을 반송하면서 건조시키는 방식이 채용된다. 본 발명에 있어서는 텐터 건조 장치 지지체로부터 박리한 후 임의의 과정에서, 또한 임의의 잔류 용매량이 많은 부분에서, 폭 유지 또는 연신시킴으로써 광학 성능의 습도 안정성을 양호하게 하기 때문에 특히 바람직하다. 웹을 건조시키는 수단은 특별히 제한없고, 일반적으로 열풍, 적외선, 가열 롤, 마이크로파 등으로 행한다. 간편성의 관점에서 열풍으로 행하는 것이 바람직하다. 건조 온도는 40 내지 180 ℃의 범위에서 단계적으로 높여 가는 것이 바람직하고, 50 내지 160 ℃의 범위에서 행하는 것이 더욱 바람직하다.

<141> (연신 조작, 굴절률 제어)

<142> 본 발명의 편광자 보호 필름은 23 ℃ 55 %RH 하에서의 두께 방향의 위상차 Rth가 40 nm 이상 250 nm 이하의 범위인 것이 바람직하고, 또한 60 nm 이상 250 nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 가장 바람직하게는 100 nm 이상 250 nm 이하이다.

<143> 또한, 본 발명에 따른 편광자 보호 필름의 면 내 방향에서의 하기 식으로 정의되는 위상차 Ro는 0 nm 이상 110 nm 이하인 것이 바람직하고, 50 nm 이상 100 nm 이하의 범위인 것이 보다 바람직하다.

- <144> $Ro=(nx-ny) \times d$
- <145> $Rth=\{(nx+ny)/2-nz\} \times d$
- <146> 여기서, 필름면 내에서 최대가 되는 굴절률을 nx , 그것과 면 내에서 직교하는 축 방향의 굴절률을 ny , 필름 두께 방향의 굴절률을 nz , 필름의 두께를 $d(nm)$ 라 한다.
- <147> Ro , Rth 의 측정은 자동 복굴절계 코브라(KOBRA)-21ADH(오지 게이소꾸 기기)를 이용하여, 예를 들면 590 nm의 파장에서 측정할 수 있다.
- <148> 본 발명의 편광자 보호 필름은 연신 조작에 의해 굴절률 제어를 행할 수 있다. 연신 조작으로서는, 광학 필름의 1 방향으로 1.0 내지 2.0배 및 필름면 내에 그것과 직교하는 방향으로 1.01 내지 2.5배 연신시킴으로써 바람직한 범위의 굴절률로 제어할 수 있다.
- <149> 예를 들면 필름의 길이 방향 및 그것과 필름면 내에서 직교하는 방향, 즉 폭 방향에 대하여 순차적으로 또는 동시에 연신시킬 수 있다. 이 때 적어도 1 방향에 대하여 연신 배율이 너무 작으면 충분한 위상차가 얻어지지 않고, 너무 크면 연신이 곤란해지고, 파단이 발생하는 경우가 있다.
- <150> 예를 들면 유연한 방향(길이 방향)으로 연신시킨 경우, 폭 방향의 수축이 너무 크면 필름의 두께 방향의 굴절률이 너무 커진다. 이 경우, 필름의 폭 수축을 억제 또는 폭 방향으로도 연신시킴으로써 개선할 수 있다. 폭 방향으로 연신시키는 경우, 폭 방향으로 굴절률에 분포가 생기는 경우가 있다. 이것은, 텐터법을 이용한 경우에 볼 수 있는 경우가 있지만, 폭 방향으로 연신시킴으로써 필름 중앙부에 수축력이 발생하고, 단부는 고정되어 있음으로써 생기는 현상으로, 소위 보잉(bowing) 현상이라 불리는 것으로 생각된다. 이 경우에도, 상기 길이 방향으로 연신시킴으로써 보잉 현상을 억제할 수 있고, 폭 방향의 위상차 분포를 적게 개선할 수 있는 것이다.
- <151> 또한, 서로 직행하는 2축 방향으로 연신시킴으로써 얻어지는 필름의 막 두께 변동을 감소시킬 수 있다. 광학 필름의 막 두께 변동이 너무 크면 위상차의 불균일이 생기고, 액정 디스플레이에 이용하였을 때 착색 등의 불균일이 문제되는 경우가 있다.
- <152> 편광자 보호 필름의 막 두께 변동은 $\pm 3\%$, 또한 $\pm 1\%$ 의 범위로 하는 것이 바람직하다. 이상과 같은 목적으로 서로 직교하는 2축 방향으로 연신시키는 방법은 효과적이고, 서로 직교하는 2축 방향의 연신 배율은 각각 최종적으로는 유연 방향(길이 방향)으로 1.0 내지 2.0배, 폭 방향으로 1.01 내지 2.5배의 범위로 하는 것이 바람직하다.
- <153> 응력에 대하여 양의 복굴절을 얻는 셀룰로오스아실레이트를 이용하는 경우, 폭 방향으로 연신시킴으로써 편광자 보호 필름의 지상축을 폭 방향으로 부여할 수 있다. 본 발명에 있어서 시야각 등의 표시 품질 향상을 위해서는 편광자 보호 필름의 지상축이 폭 방향에 있는 경우가 바람직하고, (폭 방향의 연신 배율)>(유연 방향의 연신 배율)을 만족시키는 것이 바람직하다. 단, 본 발명의 필름은 이른바 음의 C 플레이트 필름에 적용할 수도 있다. 그 경우에는 폭 방향의 연신 배율과 유연 방향의 연신 배율이 가능한 한 작은 것이, 필름면 내의 위상차를 억제하는 관점에서 바람직하다.
- <154> 웹을 연신시키는 방법에는 특별히 한정은 없다. 예를 들면, 복수개의 롤에 주속차를 두고, 그 사이에서 롤 주속차를 이용하여 유연 방향으로 연신시키는 방법, 웹의 양끝을 클립이나 핀으로 고정시키고, 클립이나 핀의 간격을 진행 방향으로 넓혀 유연 방향으로 연신시키는 방법, 동일하게 횡방향으로 넓혀 폭 방향으로 연신시키는 방법, 또는 중형 동시에 넓혀 중형 양쪽 방향으로 연신시키는 방법 등을 들 수 있다. 물론 이것 등의 방법은 조합하여 이용할 수도 있다. 또한, 소위 텐터법의 경우, 리니어(linear) 드라이브 방식으로 클립 부분을 구동시키면 매끄러운 연신을 행할 수 있고, 파단 등의 위험성을 감소시킬 수 있어서 바람직하다.
- <155> 제막 공정의 이들 폭 유지 또는 횡방향의 연신은 텐터에 의해서 행하는 것이 바람직하고, 핀 텐터 또는 클립 텐터일 수 있다.
- <156> 본 발명의 편광자 보호 필름의 두께는 10 내지 500 μm 인 것이 바람직하다. 특히 20 μm 이상, 35 μm 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 150 μm 이하, 120 μm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 특히 바람직하게는 35 내지 90 μm 인 것이 바람직하다. 상기 범위보다 편광자 보호 필름이 두꺼우면 편광판 가공 후의 편광판이 너무 두꺼워진다. 한편, 상기 범위보다 얇으면, 위상차의 발현이 곤란해지고, 필름의 투습성이 높아져 편광자에 대하여 습도로부터 보호하는 능력이 저하된다.
- <157> 본 발명의 편광자 보호 필름의 지상축 또는 진상축이 필름면 내에 존재하고, 유연 제막 방향과 이루는 각을 $\theta 1$

이라 하면 θ_1 은 -1° 이상 $+1^\circ$ 이하인 것이 바람직하고, -0.5° 이상 $+0.5^\circ$ 이하인 것이 보다 바람직하다. 이러한 θ_1 은 배향각으로서 정의할 수 있고, θ_1 의 측정은 자동 복굴절계 코브라-21ADH(오지 게이소꾸 기끼)를 이용하여 행할 수 있다. θ_1 이 각각 상기 관계를 만족시키는 경우, 표시 화상에 있어서 높은 휘도를 얻고, 광 누설을 억제 또는 방지하는 것에 기여할 수 있어, 컬러 액정 표시 장치에 있어서 충실한 색 재현을 얻는 것에 기여할 수 있다.

<158> 편광자 보호 필름의 폭은 1.3 m 이상, 바람직하게는 1.4 m 내지 2.8 m의 범위가, 생산성의 관점에서 큰 크기의 액정 표시 장치에 바람직하다.

<159> (기능성층)

<160> 본 발명의 편광자 보호 필름 제조시, 연신 전 및/또는 후에 대전 방지층, 하드 코팅층, 반사 방지층, 슬립 용이성층, 접착 용이층, 방현층, 배리어층, 광학 보상층 등의 기능성 층을 도설할 수도 있다. 특히 대전 방지층, 하드 코팅층, 반사 방지층, 접착 용이층, 방현층 및 광학 보상층으로부터 선택되는 1층 이상을 설치하는 것이 바람직하다. 이 때, 코로나 방전 처리, 플라즈마 처리, 약액 처리 등의 각종 표면 처리를 필요에 따라서 실시할 수 있다.

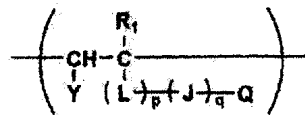
<161> <대전 방지층, 점착층>

<162> 본 발명의 편광자 보호 필름은 도 1에 나타난 바와 같이, 편광자 보호 필름 (1)의 한쪽면에 대전 방지층 (2), 점착제층 (3)을 이 순서대로 적층한 것이 바람직하다.

<163> 본 발명의 편광자 보호 필름의 대전 방지층 (2)는 대전 방지 기능을 갖는 양이온 중합체를 함유하는 층이거나, 또는 대전 방지제로서 금속 산화물을 이용한 층인 것이 바람직하다.

<164> 본 발명에서 바람직하게 사용되는 양이온 중합체는 일본 특허 공고(소)53-13223호, 동 57-15376호, 일본 특허 공고(소)53-45231호, 동 55-145783호, 동 55-65950호, 동 55-67746호, 동 57-11342호, 동 57-19735호, 일본 특허 공고(소)58-56858호, 일본 특허 공개 (소)61-27853호, 동 62-9346호에서 볼 수 있는 것과 같은, 측쇄 중에 양이온성 해리기를 갖는 양이온성 펜던트형 중합체, 가교 구조를 갖는 양이온성 중합체 등이다. 특히 바람직한 양이온 중합체로서는, 하기 화학식 3 및 1a, 1b 구조의 유닛을 갖는 중합체를 들 수 있다.

화학식 3



R_1 : 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 할로젠 원자

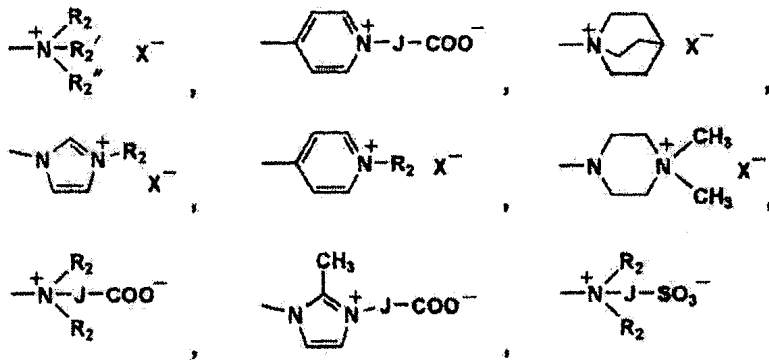


Y : $-COO^- M^+$, 수소 원자

L : $-CONH-$, $-COO-$, $-CO-$, $-O-$

J : $C_1 \sim 12$ 의 알킬렌기, 아릴렌기

Q : $-O^- M^+$, $-SO_3^- M^+$, $-O-P(=O)(O^- M^+)_2$, $-COO^- M^+$



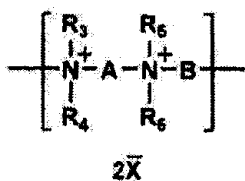
M : 수소 원자, 양이온(예를 들면 알칼리 금속, 특히 Na, Ca)

R_2, R'_2, R''_2 : 탄소수 1 내지 4의 알킬기

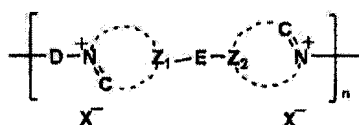
p, q : 0, 1

X^- : 음이온(할로젠 이온, 술폰산 음이온, 카르복실산 음이온 등)

화학식 3a



화학식 3b



식 중 R_3, R_4, R_5, R_6 은 탄소수 1 내지 4의 치환 또는 비치환된 알킬기를 나타내고, R_3 과 R_4 또는 R_5 와 R_6 이 결합

하여 피페라진 등의 질소 함유 복소환을 형성할 수도 있다. A, B 및 D는 각각 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬렌기, 아릴렌기, 알케닐렌기, 아릴렌알킬렌기, $-R_7COR_8-$, $-R_9COOR_{10}OCOR_{11}-$, $-R_{12}OCR_{13}COOR_{14}-$, $-R_{15}-$ (OR_{16}) $m-$, $-R_{17}CONHR_{18}NHCOR_{19}-$, $R_{20}OCONHR_{21}NHCOR_{22}-$ 또는 $-R_{25}NHCONHR_{24}NHCONHR_{25}-$ 를 나타낸다. R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{19} , R_{20} , R_{22} , R_{23} 및 R_{25} 는 알킬렌기, R_{10} , R_{13} , R_{18} , R_{21} 및 R_{24} 는 각각 치환 또는 비치환된 알킬렌기, 알케닐렌기, 아릴렌기, 아릴렌알킬렌기, 알킬렌아릴렌기로부터 선택되는 연결기, m 은 1 내지 4의 양의 정수를 나타내고, X^- 는 음이온을 나타낸다.

<169> 단, A가 알킬렌기, 히드록시알킬렌기 또는 아릴렌알킬렌기일 때에는, B가 알킬렌기, 히드록실알킬렌기 또는 아릴렌알킬렌기가 아닌 것이 바람직하다.

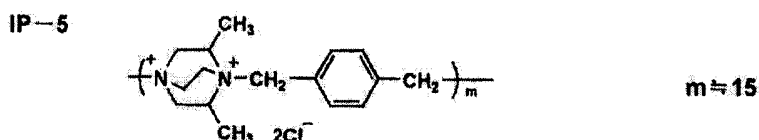
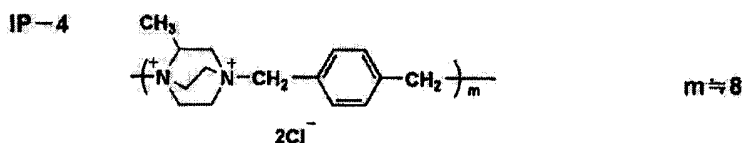
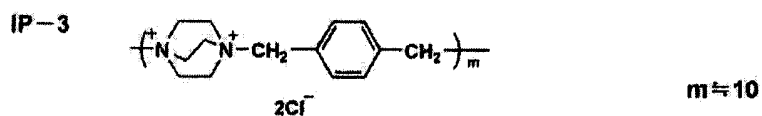
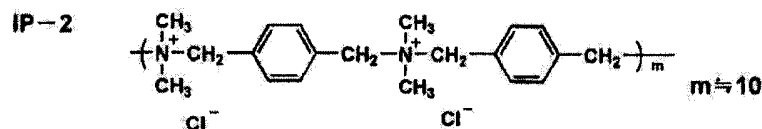
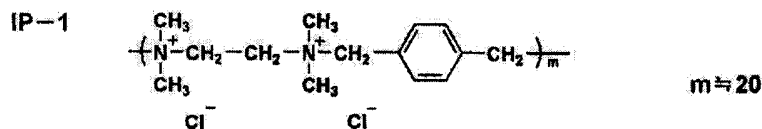
<170> E는 단순한 결합수, $-NHCOR_{26}CONH-$ 또는 D로부터 선택되는 기를 나타낸다. R_{26} 은 치환 또는 비치환된 알킬렌기, 알케닐렌기, 아릴렌기, 아릴렌알킬렌기 또는 알킬렌아릴렌기를 나타낸다.

<171> Z_1 , Z_2 는 $-N=C-$ 기는 모두 5원 또는 6원환을 형성하는 데 필요한 비금속 원자군($\equiv N^+[X^-]$ -인 4급염 형태로 E에 연결될 수도 있음)을 나타낸다.

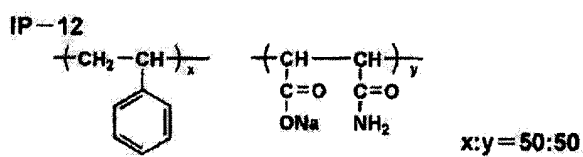
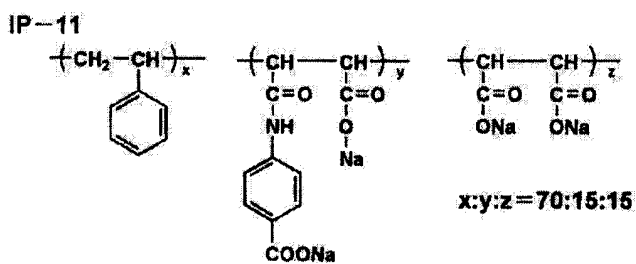
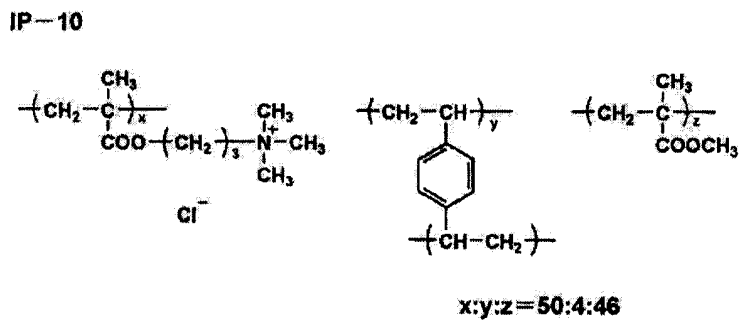
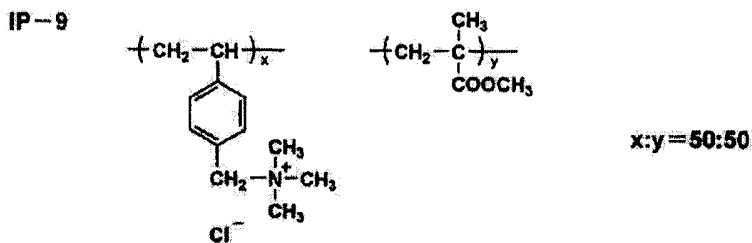
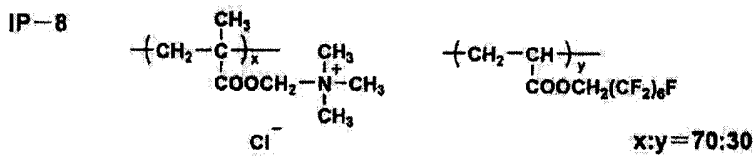
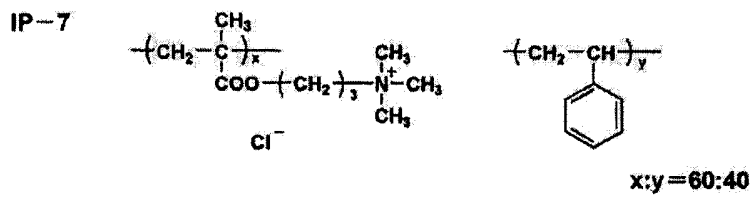
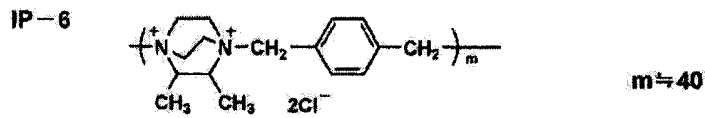
<172> n 은 5 내지 300의 정수를 나타낸다.

<173> 그 중에서도, 분자 가교를 갖는 4급 암모늄 양이온 중합체가 특히 바람직하고, 염소 이온을 포함하지 않으며 분자 가교를 갖는 4급 암모늄 양이온 중합체가 특히 바람직하게 이용될 수 있다.

<174> 이하에, 본 발명에서 사용되는 양이온 중합체의 구체적인 예를 들지만 본 발명은 이들로 한정되지 않는다.



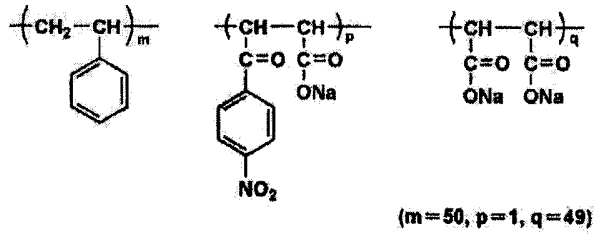
<175>



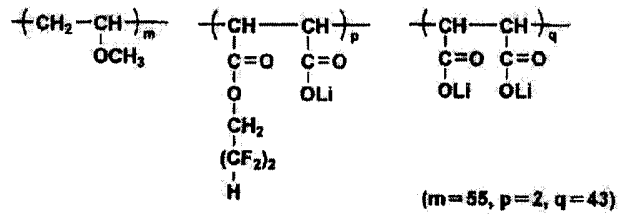
<176>

<177>

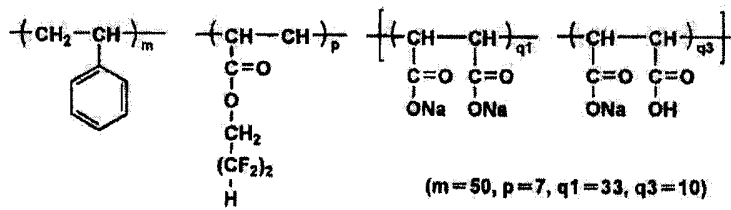
IP-13



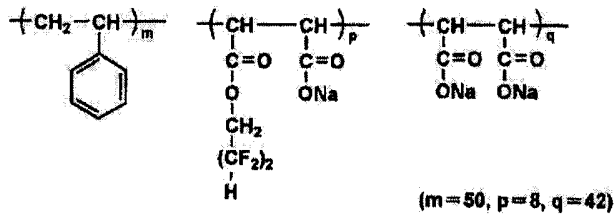
IP-14



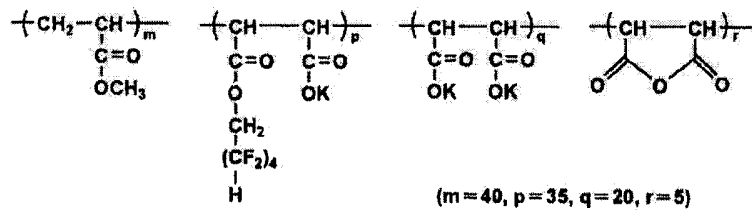
IP-15



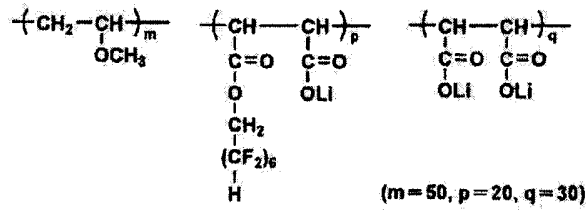
IP-16



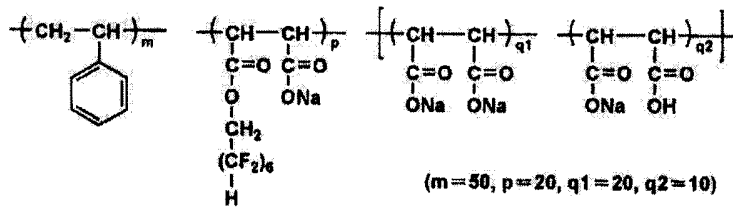
IP-17



IP-18

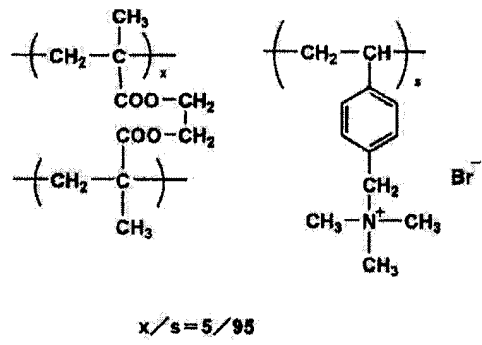


IP-19

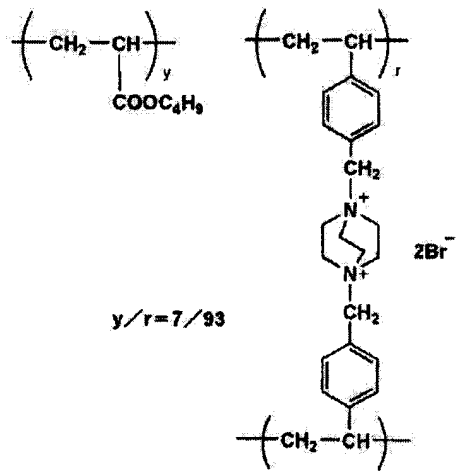


<179>

IP-20

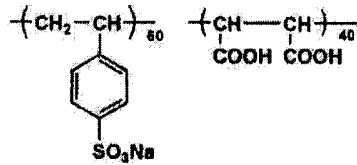


IP-21

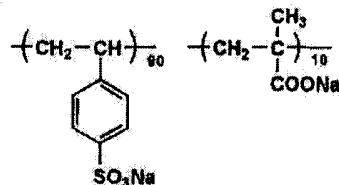


<180>

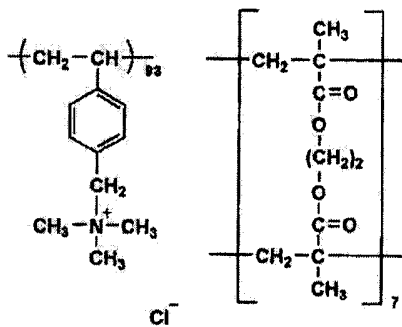
IP-22



IP-23



IP-24



<181>

<182>

본 발명에서 사용되는 양이온 중합체는 이것을 단독으로 이용할 수도 있고, 또는 복수 종류의 양이온 중합체를 조합하여 사용할 수도 있다. 대전 방지층에서의 양이온 중합체의 함유량은 상기 층의 고형분의 10 이상 80 질량% 이하이고, 바람직하게는 20 내지 70 질량% 이하이다.

<183>

대전 방지제로서의 금속 산화물은 산화주석계, 산화안티몬계, 산화인듐계, 산화아연계 등을 들 수 있다. 그 중에서도 산화주석계가 바람직하다. 산화주석계 대전 방지제로서는, 예를 들면 산화주석 외, 안티몬 도핑 산화주석, 인듐 도핑 산화주석, 알루미늄 도핑 산화주석, 텅스텐 도핑 산화주석, 산화티탄-산화세륨 산화주석의 복합체, 산화티탄 산화주석의 복합체 등을 들 수 있다. 금속 산화물은 통상 미립자이며 그 형상은 입자상 또는 침상인 것이 바람직하게 이용된다. 미립자의 평균 입경은 1 내지 100 nm 정도, 바람직하게는 2 내지 50 nm이다.

<184>

또한 셀룰로오스아실레이트계 편광자 보호 필름은 비수성 유기 용매에 가용하여 변질, 열화되는 경우가 있기 때문에, 금속 산화물은 친수성 용매에 분산시킨 분산액(줄)로서 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 친수성 용매로서는 물이 바람직하다. 물 이외에 친수성 유기 용매를 함유할 수 있다. 친수성 유기 용매로서는, 예를 들면 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-아밀알코올, 이소아밀알코올, sec-아밀알코올, tert-아밀알코올, 1-에틸-1-프로판올, 2-메틸-1-부탄올, n-헥산올, 시클로헥산올 등의 알코올류를 들 수 있다.

<185>

또한 대전 방지층의 형성 재료로서는, 상기 대전 방지제인 양이온 중합체나 금속 산화물과 함께, 대전 방지층의 피막 형성성, 필름에의 밀착성 향상 등을 목적으로 결합제 성분을 첨가할 수도 있다. 금속 산화물을 분산액으로서 이용하는 경우에는, 수용성 또는 수분산성 결합제 성분을 이용한다. 결합제의 예로서는, 폴리우레탄계 수지, 폴리에스테르계 수지, 아크릴계 수지, 폴리에테르계 수지, 셀룰로오스계 수지, 폴리비닐알코올계 수지, 에폭시 수지, 폴리비닐피롤리돈, 폴리스티렌계 수지, 폴리에틸렌글리콜, 펜타에리스리톨, 셀룰로오스아실레이트 등을 들 수 있다. 특히 폴리우레탄계 수지, 폴리에스테르계 수지, 아크릴계 수지, 셀룰로오스아실레이트가 바람직하다. 이들 결합제는 1종 또는 2종 이상을 적절하게 그의 용도에 맞추어 이용할 수 있다. 결합제의 사용량은 금속 산화물을 사용하는 경우에는, 금속 산화물의 종류에도 의존하지만 통상 금속 산화물 100 질량부에 대

하여 200 질량부 이하이고, 바람직하게는 5 내지 150 질량부이다.

- <186> 상기 대전 방지층의 표면 저항값은 $1 \times 10^{12} \Omega/\square$ 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 $1 \times 10^{11} \Omega/\square$ 이하이다. 표면 저항값이 $1 \times 10^{12} \Omega/\square$ 를 초과하는 경우에는, 대전 방지 기능이 충분하지 않고, 표면 보호 필름의 박리나, 편광자 보호 필름의 마찰에 의해 정전기가 발생·대전되고, 액정 셀 회로의 파괴나 액정의 배향 불량을 일으키는 경우가 있다.
- <187> 점착제층에 사용되는 점착제로서는, 점착제층의 적어도 일부분에 있어서 25 °C에서의 저장 탄성률이 1.0×10^4 Pa 내지 1.0×10^9 Pa인 점착제가 이용되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 1.0×10^5 내지 1.0×10^9 Pa이고, 상기 점착제의 탄성률이 1.0×10^4 Pa 미만이면, 충분한 점착 강도가 얻어지지 않고, 축 어긋남이나 내열 시험을 행하였을 때에 박리가 발생하고, 탄성률이 1.0×10^9 Pa를 초과하면, 점착제가 너무 단단해지기 때문에 편칭 가공시에, 균열이나 부스러기가 발생하는 문제가 발생한다. 종류는 특별히 한정되지 않지만, 점착제를 도포하여 접합시킨 후에 각종 화학 반응에 의해 고분자량체 또는 가교 구조를 형성하는 경화형 점착제가 바람직하게 이용된다. 구체예로서는, 예를 들면 우레탄계 점착제, 에폭시계 점착제, 수성 고분자-이소시아네이트계 점착제, 열 경화형 아크릴 점착제 등의 경화형 점착제, 습기 경화 우레탄 점착제, 폴리에테르메타크릴레이트형, 에스테르계 메타크릴레이트형, 산화형 폴리에테르메타크릴레이트 등의 혐기성 점착제, 시아노아크릴레이트계 순간 점착제, 아크릴레이트와 퍼옥시드계의 2액형 순간 점착제 등을 들 수 있다. 또한, 공지된 방법을 이용하여 점착제 중에 대전 방지제를 혼합할 수도 있다.
- <188> 상기 대전 방지층, 점착제층의 형성 방법으로서 특별히 한정되지 않으며 일반적 방법, 예를 들면 그라비아 코터(coater), 마이크로그라비아 코터, 콤마 코터, 바 코터, 분무 도포, 잉크 젯트법 등의 방법을 들 수 있다.
- <189> <점착제층의 저장 탄성률의 측정 방법>
- <190> 점착제층 성형 조성물을 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 지지체 상에 형성하였다. 이것을 박리하고, 이 점착제층에 대하여 동적 점탄성 측정 장치(레오매트릭사 제조의 「ARES」)에 의해 승온 모드(승온 속도 5 °C/분, 주파수 10 Hz)로 25 °C의 저장 탄성률을 측정한다.
- <191> (편광판)
- <192> 본 발명의 편광판에 대하여 서술한다.
- <193> 편광판은 일반적인 방법으로 제조할 수 있다. 본 발명의 편광자 보호 필름 이면측을 알칼리 비누화 처리한다. 폴리비닐알코올 필름을 요오드 용액 중에 침지 연신시켜 제조한 편광자의 적어도 한쪽면에 상기 비누화 처리한 편광자 보호 필름을, 완전 비누화형 폴리비닐알코올 수용액을 이용하여 접합시키는 것이 바람직하다. 다른 한쪽면에도 상기 편광자 보호 필름을 이용할 수도, 다른 편광판 보호 필름을 이용할 수도 있다. 본 발명의 편광자 보호 필름에 대하여, 다른 한쪽면에 이용되는 편광자 보호 필름으로서, 면 내 위상차 R_o 가 590 nm이며, 0 내지 10 nm, R_{th} 가 -30 내지 30 nm인 셀룰로오스아실레이트 필름을 이용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 편광자 보호 필름과 조합하여 사용함으로써 평면성이 우수하고, 안정된 시야각 확대 효과를 갖는 편광판을 얻을 수 있다.
- <194> 이면측에 이용되는 편광자 보호 필름으로서, 시판용 셀룰로오스아실레이트 필름로서, KC8UX, KC4UX, KC5UX, KC8UCR3, KC8UCR4, KC8UCR5, KC8UY, KC4UY, KC10UDR, KC8UY-HA, KC8UX-RHA(이상, 코니카 미놀타 옵토(주) 제조) 등이 바람직하게 이용된다.
- <195> 본 발명의 편광자 보호 필름은 공업적으로는 장치 필름으로서 제조되고, 동일하게 장치 필름으로서 제조되는 편광자와 접합시켜 편광판을 구성하는 양태가 가장 유용하다. 또한, 편광판에 더 접합시키는 등, 편광자 보호 필름으로서의 기능을 갖지 않는 단순한 위상차 필름으로서 사용할 수도 있다.
- <196> 편광판의 주된 구성 요소인 편광자란, 일정 방향의 편파면의 광만을 통과시키는 소자이고, 현재 알려져 있는 대표적인 편광자는 폴리비닐알코올계 편광 필름이며, 이것은 폴리비닐알코올계 필름에 요오드를 염색시킨 것과 2색성 염료를 염색시킨 것이 있지만 이것으로만 한정되는 것은 아니다. 편광자는 폴리비닐알코올 수용액을 제막하고, 이것을 일축 연신시켜 염색하거나, 염색한 후 일축 연신시키고 나서, 바람직하게는 붕소 화합물로 내구성 처리를 행한 것이 이용되고 있다. 편광자의 막 두께는 5 내지 30 μm 인 편광자가 바람직하게 이용된다.
- <197> 편광판은 또한, 한쪽면에 프로텍트 필름을, 반대면에 세퍼레이트 필름을 접합시켜 구성할 수 있다. 프로텍트

필름 및 세퍼레이트 필름은 편광판 출하시, 제품 검사시 등에 편광판을 보호할 목적으로 이용된다. 이 경우, 프로텍트 필름은 편광판의 표면을 보호할 목적으로 접합되고, 편광판을 액정 셀에 접합시키는 면의 반대면측에 이용된다. 또한, 세퍼레이트 필름은 액정 셀에 접합시키는 접착층을 커버할 목적으로 이용되고, 편광판을 액정 셀에 접합시키는 면측에 이용된다.

<198> (액정 표시 장치)

<199> 액정 표시 장치에의 편광판의 장착은 본 발명에 따른 편광자 보호 필름면을 액정 셀측에 접합시킴으로써 각종 시인성이 우수한 액정 표시 장치를 제조할 수 있다.

<200> 상기한 바와 같이 액정 셀에는 아크릴계 점착제를 이용하여 접착시키는 것이 바람직하다.

<201> 본 발명의 편광자 보호 필름은 반사형, 투과형, 반투과형 LCD 또는 TN형, STN형, OCB형, HAN형, VA형(PVA형, MVA형: 수직 배향 방식), IPS형 등의 각종 구동 방식의 LCD에서 바람직하게 이용된다. 특히 수직 배향 방식 액정 표시 장치에 이용하는 것이 바람직하다. 화면이 30형 이상인 대화면의 수직 배향 방식 액정 표시 장치에서는 색 불균일이나 물결치는 불균일이 적어, 장시간의 감상에도 눈이 지치지 않는다는 효과가 있었다.

실시예

<202> 이하에 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다.

<203> 실시예 1

<204> <중합체 X의 합성>

<205> 교반기, 2개의 적하 깔때기, 가스 도입관 및 온도계가 붙은 유리 플라스크에, 하기 표 1 및 표 2에 기재된 종류 및 비율의 단량체 Xa, Xb 혼합액 40 g, 연쇄 이동제인 메르캅토프로피온산 2 g 및 톨루엔 30 g을 넣고, 90 ℃로 승온하였다. 그 후, 하나의 적하 깔때기로부터, 표 1에 기재된 종류 및 비율의 단량체 Xa, Xb 혼합액 60 g을 3 시간에 걸쳐 적하함과 함께, 동시에 다른 하나의 깔때기로부터 톨루엔 14 g에 용해시킨 아조비스이소부티로니트릴 0.4 g을 3 시간에 걸쳐 적하하였다. 그 후 또한, 톨루엔 56 g에 용해시킨 아조비스이소부티로니트릴 0.6 g을 2 시간에 걸쳐 적하한 후, 추가로 2 시간 반응을 계속하여 중합체 X를 얻었다. 얻어진 중합체 X는 상온에서 고체였다. 이어서 연쇄 이동제인 메르캅토프로피온산의 첨가량, 아조비스이소부티로니트릴의 첨가 속도를 변경하여 분자량이 다른 중합체 X를 제조하였다. 상기 중합체 X의 중량 평균 분자량은 하기 측정법에 의해 표 1 및 표 2에 나타내었다.

<206> 또한, 표 1 및 표 2에 기재된 MA, MMA 및 HEMA는 각각 이하의 화합물의 약칭이다.

<207> MA: 메틸아크릴레이트

<208> MMA: 메타크릴산메틸

<209> HEMA: 2-히드록시에틸메타크릴레이트

<210> (분자량 측정)

<211> 중량 평균 분자량의 측정은 고속 액체 크로마토그래피를 이용하여 측정하였다.

<212> 측정 조건은 이하와 같다.

<213> 용매: 메틸렌클로라이드

<214> 칼럼: 쇼텍스 K806, K805, K803G(쇼와 덴코(주) 제조를 3개 접속하여 사용함)

<215> 칼럼 온도: 25 ℃

<216> 시료 농도: 0.1 질량%

<217> 검출기: RI 모델 504(GL 사이언스사 제조)

<218> 펌프: L6000(히타치 세이사꾸쇼(주) 제조)

<219> 유량: 1.0 ml/분

<220> 교정 곡선: 표준 폴리스티렌 STK 스탠다드 폴리스티렌(도소(주) 제조) Mw=1,000,000부터 500까지의 13 샘플에

의한 교정 곡선을 사용하였다. 13 샘플은 거의 등간격으로 이용한다.

<221> <중합체 UV제 P-1 합성예>

<222> 2(2'-히드록시-5'-t-부틸-페닐)-5-카르복실산-(2-메타크릴로일옥시)에틸에스테르-2H-벤조트리아졸(예시 화합물 MUV-19)을, 하기에 기재된 방법에 따라서 합성하였다.

<223> 20.0 g의 3-니트로-4-아미노-벤조산을 160 ml의 물에 용해시키고, 진한 염산 43 ml를 첨가하였다. 20 ml의 물에 용해시킨 8.0 g의 아질산나트륨을 0 ℃에서 첨가한 후, 0 ℃ 그대로 2 시간 교반하였다. 이 용액에, 17.3 g의 4-t-부틸페놀을 물 50 ml과 에탄올 100 ml에 용해시킨 용액 중에, 탄산칼륨으로 액성을 알칼리성으로 유지하면서 0 ℃에서 적하하였다. 이 용액을 0 ℃로 유지하면서 1 시간, 실온에서 1 시간 더 교반하였다. 반응액을 염산으로 산성으로 만들고, 생성된 침전물을 여과한 후, 잘 수세하였다.

<224> 여과한 침전을 500 ml의 1 몰/L의 NaOH 수용액에 용해시키고, 35 g의 아연 분말을 첨가한 후, 40 % NaOH 수용액 110 g을 적하하였다. 적하 후, 약 2 시간 교반하여 여과, 수세하고, 여과액을 염산으로 중화시켜 중성으로 만들었다. 석출된 침전물을 여과, 수세, 건조 후, 아세트산에틸과 아세톤의 혼합 용매로 재결정을 행함으로써 2(2'-히드록시-5'-t-부틸-페닐)-5-카르복실산-2H-벤조트리아졸이 얻어졌다.

<225> 이어서, 10.0 g의 2(2'-히드록시-5'-t-부틸-페닐)-5-카르복실산-2H-벤조트리아졸과 0.1 g의 히드로퀴논, 4.6 g의 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 0.5 g의 p-톨루엔술폰산을 톨루엔 100 ml 중에 첨가하고, 에스테르관을 구비한 반응 용기에서 10 시간 가열 환류를 행하였다. 반응 용액을 수 중에 부어, 석출된 결정을 여과, 수세, 건조시키고, 아세트산에틸로 재결정을 행함으로써 예시 화합물 MUV-19인 2(2'-히드록시-5'-t-부틸-페닐)-5-카르복실산-(2-메타크릴로일옥시)에틸에스테르-2H-벤조트리아졸이 얻어졌다.

<226> 이어서, 2(2'-히드록시-5'-t-부틸-페닐)-5-카르복실산-(2-메타크릴로일옥시)에틸에스테르-2H-벤조트리아졸과 메타크릴산메틸과의 공중합체(고분자 UV제 P-1)를 하기에 기재된 방법에 따라서 합성하였다.

<227> 테트라히드로푸란 80 ml에, 상기 합성한 4.0 g의 2(2'-히드록시-5'-t-부틸-페닐)-5-카르복실산-(2-메타크릴로일옥시)에틸에스테르-2H-벤조트리아졸과 6.0 g의 메타크릴산메틸을 첨가하고, 이어서 아조이소부티로니트릴 1.14 g을 첨가하였다. 질소 분위기하에서 9 시간 가열 환류시켰다. 테트라히드로푸란을 감압 증류 제거한 후, 20 ml의 테트라히드로푸란에 재용해시키고, 과량의 메탄올 중에 적하하였다. 석출된 침전물을 여과하여 40 ℃에서 진공 건조시키고, 9.1 g의 회백색 분말형 중합체인 고분자 UV제 P-1을 얻었다. 이 공중합체는 표준 폴리스티렌을 기준으로 하는 GPC 분석에 의해 수평균 분자량 4500인 것으로 확인하였다. 또한, NMR 스펙트럼 및 UV 스펙트럼으로부터, 상기 공중합체가 2(2'-히드록시-5'-t-부틸-페닐)-5-카르복실산-(2-메타크릴로일옥시)에틸에스테르-2H-벤조트리아졸과 메타크릴산메틸의 공중합체인 것을 확인하였다. 상기 중합체의 조성은 대략 2(2'-히드록시-5'-t-부틸-페닐)-5-카르복실산-(2-메타크릴로일옥시)에틸에스테르-2H-벤조트리아졸:메타크릴산메틸=40:60이었다.

<228> (도프액의 제조)

<229> 셀룰로오스아실레이트(셀룰로오스아세이트프로피오네이트(표 1 및 표 2 중 CAP라 표기), 온도 60 ℃에서 24 시간 진공 건조. 아세틸기 치환도 1.5, 프로피오닐기 치환도 0.95, 총 아실기 치환도 2.45)

100 질량부

<230> 중합체 X 15 질량부

<231> 중합체 UV제 P-1 3 질량부

<232> 산화규소 미립자(에어로실 R972V(닛본 에어로실 가부시끼가이샤 제조))

<233> 0.1 질량부

<234> 메틸렌클로라이드 300 질량부

<235> 에탄올 40 질량부

<236> (셀룰로오스아실레이트 필름의 제작)

<237> 니혼 세이센(주) 제조의 파인메트 NF로 상기 도프액을 제조하고 이어서 여과하고, 벨트 유연 장치를 이용하여 온도 22 ℃, 2 m폭으로 스테인레스 밴드 지지체에 균일하게 유연시켰다. 스테인레스 밴드 지지체에서 잔류 용제량이 100 %가 될 때까지 용매를 증발시키고, 박리 장력 162 N/m로 스테인레스 밴드 지지체 상에서 박리하였

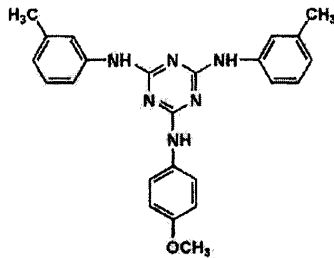
다. 박리한 셀룰로오스아실레이트 웹을 35 ℃에서 용매를 증발시키고, 1.6 m폭으로 슬릿하고, 그 후 텐터로 폭 방향으로 1.1배로 연신시키면서 135 ℃의 건조 온도에서 건조시켰다. 이 때, 텐터로 연신을 시작하였을 때의 잔류 용제량은 10 %였다. 텐터로 연신시킨 후, 130 ℃에서 5 분간 완화를 행한 후, 120 ℃, 130 ℃의 건조존을 다수개의 롤로 반송시키면서 건조를 종료시키고, 1.5 m폭으로 슬릿하여 필름 양끝에 폭 10 mm 높이 5 μm의 널링(knurling) 가공을 실시하고, 초기 장력 220 N/m, 종로 장력 110 N/m로 내경 6 인치 코어에 권취하여 셀룰로오스아실레이트 필름 1을 얻었다. 스테인레스 밴드 지지체의 회전 속도와 텐터의 운전 속도로부터 산출되는 MD 방향의 연신 배율은 1.01배였다. 표 1 및 표 2에 기재의 셀룰로오스아실레이트 필름의 잔류 용제량은 각각 0.1 %이고, 막 두께는 60 μm, 권수(卷數)는 4000 m였다.

<238> 이어서, 셀룰로오스아실레이트 종류, 중합체 X의 종류, 첨가량, 첨가제의 종류, 첨가량을 표 1 및 표 2와 동일하게 변경한 것 이외에는, 셀룰로오스아실레이트 필름 1과 동일하게 하여 셀룰로오스아실레이트 필름 2 내지 30을 제조하였다. 또한, 텐터로 연신을 시작하였을 때의 잔류 용제량이 2 %가 되도록 용매를 증발시킨 것 이외에는 셀룰로오스아실레이트 필름 9와 동일하게 하여 셀룰로오스아실레이트 필름 31을 제조하였다.

<239> 표 1 및 표 2 중, CAP는 상기 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트, DAC는 디아세틸셀룰로오스(다이셀 가가꾸 고교제 L-50), TAC는 셀룰로오스트리아세테이트(린터면으로부터 합성된 셀룰로오스트리아세테이트, 아세틸기 치환도 2.87)를 나타낸다.

<240> 표 1 및 표 2 중, 위상차 제어제 1은 하기 화합물을 이용하였다.

위상차 제어제 1



<241>

<242> 제조한 셀룰로오스아실레이트 필름 1 내지 31을 이용하여 하기 방법에 의해 위상차 Rth 및 Ro를 구하여 표 1 및 표 2에 기재하였다.

<243> (위상차 Rth)

<244> 자동 복굴절률계(오지 게이소꾸 기끼(주) 제조, 코브라-21ADH)를 이용하여 셀룰로오스아실레이트 필름 1 내지 31을 23 ℃, 55 %RH의 환경하에 590 nm의 파장에서 10 개소 측정하여 3차원 굴절률 측정을 행하고, 굴절률 nx, ny, nz를 구하였다. 하기 식에 따라서 두께 방향의 위상차 Rth를 산출하였다. 각각 10 개소 측정하여 그의 평균값으로 나타내었다.

<245>
$$Rth = \{(nx + ny) / 2 - nz\} \times d$$

<246> 여기서, 필름면 내에서 최대가 되는 굴절률을 nx, 그것과 면 내에서 직교하는 축 방향의 굴절률을 ny, 필름 두께 방향의 굴절률을 nz, 필름의 두께를 d(nm)라 한다.

셀룰로오스아실레이트				중합체X				첨가제		Rth (nm)	Ro (nm)	비고		
*1 종류	아세틸기 치환도	프로피오닐기 치환도	총 아실기 치환도	X a		X b		중량 평균 분자량	첨가량 (질량부)				종류	첨가량 (질량부)
				단량체 종류	비율 (%)	단량체 종류	비율 (%)							
1	CAP	1.5	0.95	MMA	80	HEMA	20	5000	15	—	—	134	52	본 발명
2	CAP	1.5	0.99	MMA	80	HEMA	20	5000	15	—	—	130	52	본 발명
3	CAP	1.5	0.95	MMA	80	HEMA	20	6000	15	—	—	133	52	본 발명
4	CAP	1.1	1.35	MMA	80	HEMA	20	30000	15	—	—	135	53	본 발명
5	CAP	1.1	1.35	MMA	80	HEMA	20	11000	15	—	—	133	52	본 발명
6	CAP	1.1	1.35	MMA	80	HEMA	20	3000	15	—	—	131	52	본 발명
7	CAP	1.1	1.35	MMA	100	—	—	3000	15	—	—	130	52	본 발명
8	CAP	1.1	1.35	MA	100	—	—	1000	10	—	—	130	52	본 발명
9	CAP	1.1	1.35	MMA	80	HEMA	20	6000	10	*5	5	128	51	본 발명
10	CAP	1.7	0.75	MMA	80	HEMA	20	6000	15	—	—	133	52	본 발명
11	DAC	2.41	0	MMA	80	HEMA	20	6000	15	—	—	133	52	본 발명
12	CAP	1.3	1.05	MMA	80	HEMA	20	6000	25	—	—	135	53	본 발명
13	CAP	1.05	1.15	MMA	80	HEMA	20	6000	5	—	—	209	78	본 발명
14	CAP	0.8	1.35	MMA	80	HEMA	20	6000	30	—	—	135	53	비교예
15	DAC	2.14	0	MMA	80	HEMA	20	6000	30	—	—	135	53	비교예
16	CAP	1.1	1.35	—	—	—	—	—	—	*2	*6	209	78	비교예
17	CAP	1.85	0.8	—	—	—	—	—	—	*2	*6	133	52	비교예

- *1 셀룰로오스아실레이트 필름 No
- *2 트리페닐포스페이트 (TPP)/에틸프탈레이트틸글리콜레이트 (BPEG)
- *5 셀룰로오스아실레이트 필름 No8에서 사용한 중합체 X
- *6 트리페닐포스페이트 (TPP) 8 중량부/에틸프탈레이트틸글리콜레이트 (BPEG) 2 중량부

표 2

*1 셀룰로오스아실레이트 필름 No
*2 트리페닐포스페이트 (TPP)/에틸포탈레이트 필름리플레이트(BPEG)
*3 위상차 제어제 1
*4 마루카린커 CST50(마루셀 세키유 가가꾸 제조)
*5 셀룰로오스아실레이트 필름 No 8에서 사용한 중합체 X

*1 종류	셀룰로오스아실레이트			중합체X					첨가제		Rth (nm)	Ro (nm)	비고		
	아세틸기 치환도	프로피오닐기 치환도	총 아실기 치환도	X a		X b		중량 평균 분자량	첨가량 (질량부)	종류				첨가량 (질량부)	
				단량체 종류	비율 (%)	단량체 종류	비율 (%)								
18	TAC	2.87	0	2.87	MMA	80	HEMA	20	6000	15	*3	2	133	52	비교예
19	CAP	1.5	1.04	2.54	MMA	80	HEMA	20	6000	15	*3	1	133	52	비교예
20	CAP	1.5	1.04	2.54	MMA	80	HEMA	20	6000	5	—	—	105	29	비교예
21	CAP	1.6	1.04	2.64	MMA	80	HEMA	20	6000	10	*3	2	133	52	비교예
22	TAC	2.87	0	2.87	MMA	80	HEMA	20	6000	30	*3	2	115	34	비교예
23	CAP	1.1	1.35	2.45	—	—	—	—	—	—	*4	5	133	52	비교예
24	CAP	1.3	1	2.3	MMA	80	HEMA	20	6000	5	—	—	200	71	본 발명
25	CAP	1.3	1	2.3	MMA	80	HEMA	20	6000	2	—	—	250	81	본 발명
26	CAP	1.35	1.1	2.45	MMA	80	HEMA	20	6000	10	—	—	100	25	본 발명
27	CAP	1.3	1	2.3	MA	100	—	—	600	15	—	—	120	50	본 발명
28	CAP	1.1	1.35	2.45	MMA	80	HEMA	20	6000	20	—	—	60	4	본 발명
29	CAP	1.1	1.35	2.45	MMA	80	HEMA	20	6000	25	—	—	40	2	본 발명
30	TAC	2.87	0	2.87	MMA	80	HEMA	20	6000	25	—	—	3	0	비교예
31	CAP	1.1	1.35	2.45	MMA	80	HEMA	20	6000	10	*5	5	121	51	본 발명

(편광판의 제조)

상기 제조한 셀룰로오스아실레이트 필름 1 내지 31을 이용하여 편광판 1 내지 31을 제조하였다.

두께 120 μ m의 폴리비닐알코올 필름을, 요오드 1 kg, 붕산 4 kg을 포함하는 수용액 100 kg에 침지하여 50 °C에서 6배에 연신시켜 편광자를 만들었다. 이 편광자의 한쪽면에 알칼리 비누화 처리를 행한 셀룰로오스아실레이트 필름 1 내지 31을 완전 비누화형 폴리비닐알코올 5 % 수용액을 점착제로서 각각 접합시켰다.

편광자의 다른 한쪽면에는 코니카 미놀타 테크 KC8UX(코니카 미놀타 옵토(주) 제조)를 접합시켰다.

(알칼리 비누화 처리)

비누화 공정 2N-NaOH 50 °C 90 초

수세 공정 물 30 °C 45 초

- <256> 중화 공정 10 질량% HCl 30 ℃ 45 초
- <257> 수세 공정 물 30 ℃ 45 초
- <258> 상기 조건에서 필름 시료를 비누화, 수세, 중화, 수세의 순서로 행하고, 이어서 80 ℃에서 건조를 행하였다.
- <259> <<평가>>
- <260> (시야각 평가)
- <261> 수직 배향 방식 액정 표시 장치인 소니 제조 30인치 액정 텔레비전 KDL-32S1000의 미리 접합되었던 편광판을 박리하고, 상기 제조한 본 발명 및 비교용 편광판을 하기 구성 A 또는 구성 B에 의해 시판용 아크릴계 점착제를 이용하여 액정 셀에 접합시켰다. 그 때, 그 편광판의 접합 방향은, 본 발명에 따른 셀룰로오스아실레이트 필름면이 액정 셀면측이 되고, 또한 미리 접합되었던 편광판과 동일한 방향으로 흡수축이 향하도록 행하여 액정 패널을 제조하고, 비스듬한 상측에서 볼 때 영상이 보이는지 어떤지를 조사하였다.
- <262> 구성 A에 대해서는, 액정 셀의 양면에 편광판 1 내지 12, 14, 15, 17 내지 23, 27 및 31을 각각 반대가 되도록 접합시켰다.
- <263> 구성 B에 대해서는 시인측의 편광판으로서, 편광자의 양면에 코니카 미놀타 태크 KC8UX(코니카 미놀타 옵토(주) 제조)를 사용하여 제조한 편광판을 접합시키고, 백 라이트측에 상기 제조한 편광판 13, 16을 액정 셀에 접합시켰다. 그 때, 상기 제조한 셀룰로오스아실레이트 필름 13, 16이 각각 액정 셀측이 되도록 접합시켰다. 구성 A, 구성 B에 대한 평가 기준을 이하에 나타낸다.
- <264> A: 선명하게 보임
- <265> B: 화상이 판별하기 어려움
- <266> 또한, 구성 C에 대해서는, NEC 미쓰비시 덴끼 비주얼 시스템 가부시키가이샤 제조 액정 디스플레이 L17F4F1의 미리 접합되었던 편광판을 박리하고, 상기 제조한 본 발명 및 비교용 편광판을 액정 셀에 접합시켰다. 그 때, 그 편광판의 접합 방향은, 본 발명에 따른 셀룰로오스아실레이트 필름면이 액정 셀의 유리면측이 되고, 또한 미리 접합되었던 편광판과 동일한 방향으로 흡수축이 향하도록 행하여 액정 패널을 제조하고, 가로 방향에서 볼 때 영상을 확인할 수 있는지 어떤지를 조사하였다. 구성 C에 대한 평가 기준을 이하에 나타낸다.
- <267> A: 명료하게 확인할 수 있다.
- <268> B: 확인할 수 있다.
- <269> C: 잘 확인할 수 없다.
- <270> (편광판 가공)
- <271> 셀룰로오스아실레이트 필름을 비누화하여 폴리비닐알코올의 편광자에 접합시켰지만, 접합하여 건조시킨 후에 손으로 박리할 수 있는지 어떤지를 확인하였다.
- <272> A: 접합되었고, 손으로 박리할 수 없음
- <273> B: 손으로 박리할 수 있음
- <274> (코너 불균일)
- <275> 제조한 액정 표시 장치를 65 ℃, 습도 형성 조건에서 500 시간 보관한 후, 액정 표시 장치를 점등하여 6 시간 후에 흑 표시에서의 주변 광 누설(코너 불균일) 유무를 확인하였다.
- <276> A: 주변의 광 누설은 전혀 확인되지 않음
- <277> B: 주변의 광 누설이 확인됨
- <278> C: 주변의 광 누설이 현저함
- <279> (클라우드 불균일)
- <280> 제조한 액정 표시 장치를 60 ℃, 90 %RH에서 1000 시간 보관한 후, 액정 표시 장치를 점등하여 6 시간 후에 흑 표시에서의 전체 광 누설 유무를 확인하였다.

- <281> A: 안개가 자욱한 것 같은 광 누설은 전혀 확인되지 않음
- <282> B: 안개가 자욱한 것 같은 광 누설은 거의 느껴지지 않음
- <283> C: 안개가 자욱한 것 같은 광 누설이 확인됨
- <284> 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

표 3

편광판 No.	*1	액정 표시 장치에서의 편광판 구성	시야각	편광판 가공	코너 불균일	클라우드 불균일	비고
1	1	A	A	A	A	A	본 발명
2	2	A	A	A	A	A	본 발명
3	3	A	A	A	A	A	본 발명
4	4	A	A	A	A	B	본 발명
5	5	A	A	A	A	A	본 발명
6	6	A	A	A	A	A	본 발명
7	7	A	A	A	A	B	본 발명
8	8	A	A	A	A	A	본 발명
9	9	A	A	A	A	A	본 발명
10	10	A	A	A	A	A	본 발명
11	11	A	A	A	A	A	본 발명
12	12	A	A	A	A	A	본 발명
13	13	B	A	A	A	A	본 발명
14	14	A	A	B	—	—	비교예
15	15	A	A	B	—	—	비교예
16	16	B	A	A	C	C	비교예
17	17	A	A	A	C	C	비교예
18	18	A	A	A	C	C	비교예
19	19	A	A	A	B	C	비교예
20	20	A	C	A	C	A	비교예
21	21	A	A	A	B	C	비교예
22	22	A	C	A	B	C	비교예
23	23	A	A	A	C	A	비교예
24	24	B	A	A	A	B	본 발명
25	25	B	A	A	A	B	본 발명
26	26	C	A	A	A	A	본 발명
27	27	A	A	A	A	A	본 발명
28	28	C	B	A	A	A	본 발명
29	29	C	B	A	A	A	본 발명
30	30	C	C	A	A	A	비교예
31	31	A	A	A	A	A	본 발명

*1 셀룰로오스아실레이트 필름 No.

- <285>
- <286> 본 발명의 구성의 셀룰로오스아실레이트 필름 1 내지 13/편광판 1 내지 13은 시야각, 편광판 가공, 코너 불균일, 클라우드 불균일이 종합적으로 우수한 것이 분명하였다.
- <287> 또한, Rth값이 높은 셀룰로오스아실레이트 필름 13/편광판 13은 액정 표시 장치에서의 편광판의 구성을 구성 B로 한 경우에도 우수한 시야각 특성을 갖는 것을 알 수 있다.
- <288> 실시예 2
- <289> 실시예 1에서 제조한 본 발명의 편광판 1 내지 13을 구성하는 셀룰로오스아실레이트 필름 1 내지 13의 표면 상에 하기 대전 방지층 및 점착제층을 형성하였다.
- <290> 이어서, 점착제층의 세퍼레이트 필름을 박리하고, 수직 배향 방식 액정 표시장치인 소니제 30인치 액정 텔레비전 KDL-32S1000의 미리 접합되었던 편광판 대신에, 상기 편광판의 대전 방지층 및 점착제층을 형성한 면을 액정 셀에 접합시켰다.
- <291> 그 결과, 본 발명의 편광판은 우수한 대전 방지 효과에 의해 접합시의 먼지로 인한 고장, 편칭 가공시의 균열이나 부스러기 발생, 또한 액정의 배향 혼란도 없으며 액정 패널 제조시의 생산성이 개선되었다.
- <292> <대전 방지층의 형성>

- <293> 화학식 3으로 표시되는 양이온 중합체 예시 화합물 IP-24 0.5 질량부
- <294> 셀룰로오스디아세테이트의 5 % 아세톤 용액 10 질량부
- <295> 메틸에틸케톤 35 질량부
- <296> 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 50 질량부
- <297> 상기 도포 조성물은 메틸에틸케톤, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 등의 용제를 혼합하고, 균일해졌을 때 교반하면서 디아세틸셀룰로오스를 조금씩 용해시키고, 디아세틸셀룰로오스가 완전히 용해되면, 메탄올로 분산시킨 양이온 중합체를 조금씩 적하하여 투입 완료 후, 2 내지 3 시간 교반시켜 제조하였다.
- <298> 양이온 중합체를 함유하는 층은 상기 도포 조성물을, 다이 코터를 이용하여 상기 제조한 셀룰로오스아실레이트 필름의 한쪽면에 건조 막 두께 0.2 μm 로 도포하고, 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24 초간 건조시켜 층 형성하였다.
- <299> 도포 후 시료의 23 $^{\circ}\text{C}$ 55 %RH하에서의 표면 비저항값이 $2 \times 10^8 \Omega$ 내지 $2 \times 10^9 \Omega$ 의 범위이며 양호한 대전 방지 성능을 가지고 있었다.
- <300> <점착제층의 형성>
- <301> 기재 중합체로서 부틸아크릴레이트:아크릴산:2-히드록시에틸아크릴레이트=100:5:0.1(질량비)의 공중합체로 이루어지는 중량 평균 분자량 180만의 아크릴계 중합체를 함유하는 용액(고형분 24 %)을 이용하였다. 상기 아크릴계 중합체 용액에 이소시아네이트계 다관능성 화합물인 닛본 폴리우레탄사 제조 콜로네이트 L을 중합체 고형분 100 부에 대하여 2.5 부 및 첨가제(KBM-403, 신에쓰 실리콘사 제조)를 0.6 부, 점도 조절을 위한 용제(아세트산 에틸)를 첨가하여 점착제 용액(고형분 11 %)을 제조하였다. 상기 점착제 용액을 건조 후의 두께가 25 μm 가 되도록 대전 방지층 상에 리버스 롤 코팅법에 의해 도포한 후, 또한 그 위에 세퍼레이트 필름(폴리에틸렌테레프탈레이트 기재: 다이아호일 MRF38, 미쯔비시 가가꾸 폴리에스테르제조)를 부여하여 열풍 순환식 오븐에서 건조시켜 점착제층을 형성하였다.
- <302> 하기 측정 결과, 점착제층의 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 저장 탄성률은 $4.4 \times 10^6 \text{ Pa}$ 였다.
- <303> <점착제층의 저장 탄성률의 측정 방법>
- <304> 점착제층 성형 조성물을 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 지지체 상에 형성하였다. 이것을 박리하고, 이 점착제층에 대하여 동적 점탄성 측정 장치(레오매트릭사 제조의 「ARES」)에 의해 승온 모드(승온 속도 5 $^{\circ}\text{C}/\text{분}$, 주파수 10 Hz)로 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 저장 탄성률을 측정한다.

산업상 이용 가능성

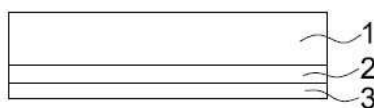
- <305> 본 발명에 의해, 위상차 필름으로서 시야각 특성이 우수하고, 코너 불균일이나 퇴색 등의 흑 표시시의 광 누설이 감소되는 편광자 보호 필름, 그것을 이용한 편광판 및 수직 배향 방식 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- <13> 도 1은 대전 방지층, 점착제층을 갖는 편광자 보호 필름의 모식도이다.

도면

도면1



专利名称(译)	偏振器保护膜，偏振片和液晶显示器		
公开(公告)号	KR1020080106422A	公开(公告)日	2008-12-05
申请号	KR1020087021766	申请日	2007-02-27
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达的先进的层公司		
[标]发明人	OKA SHIGEKI 오까시게끼		
发明人	오까,시게끼		
IPC分类号	G02F1/1335 C08J5/18 G02B5/30		
CPC分类号	G02B5/305 G02F1/133528 G02F1/133634 G02F2201/50 Y10T428/1041 Y10T428/105		
代理人(译)	Jangsugil Yiseokjae		
优先权	2006063915 2006-03-09 JP		
其他公开文献	KR101286893B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

偏振器保护膜技术领域本发明涉及一种偏振器保护膜，其包含通过使丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯使总酰基取代度为2.2以上且小于2.5的酰化纤维素聚合而得到的聚合物。

