



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년09월27일
(11) 등록번호 10-1067521
(24) 등록일자 2011년09월19일

(51) Int. Cl.
G02F 1/1335 (2006.01) *G02B 5/30* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-0047489
(22) 출원일자 2005년06월03일
심사청구일자 2010년03월19일
(65) 공개번호 10-2006-0049540
(43) 공개일자 2006년05월19일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-00168647 2004년06월07일 일본(JP)
JP-P-2005-00072201 2005년03월15일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP평성06332110 A
JP평성11152342 A
JP2002277632 A
KR1020060111622 A

(73) 특허권자
코니카 미놀타 옵토 인코포레이티드
일본 도쿄 하치오지시 이시카와마치 2970 (우편번호: 192-8505)
(72) 발명자
미찌하따, 이사무
일본 192-8505 도쿄 하치오지시 이시카와마치 2970 코니카 미놀타옵토 인코포레이티드 내
(74) 대리인
주성민, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 15 항

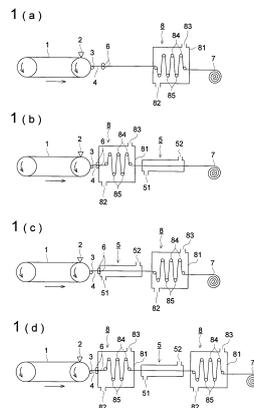
심사관 : 장경태

(54) 셀룰로스 에스테르 필름 및 그의 제조 방법, 광학 필름, 편광판 및 액정 표시 장치

(57) 요약

본 발명은 셀룰로스 에스테르 및 평균 1차 입경이 0.1 내지 1.0 μm 이고 1차 입경의 상대 표준 편차가 1 내지 20 %인 미립자를 함유하고, 표면의 피크 밀도가 1,000 내지 8,000 (1/mm)인 셀룰로스 에스테르 필름을 개시한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

셀룰로스 에스테르 및 평균 1차 입경이 0.1 내지 1.0 μm 이고 1차 입경의 상대 표준 편차가 1 내지 20 %인 미립자를 함유하고, 표면의 피크 밀도가 1,000 내지 8,000 ($1/\text{mm}^2$)인 셀룰로스 에스테르 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 종방향(MD) 및 횡방향(TD) 중 적어도 한 방향으로 1.05 내지 1.3의 연신 배율로 연신되는 셀룰로스 에스테르 필름.

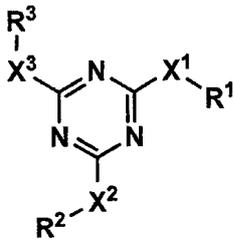
청구항 3

제1항에 있어서, 자외선 흡수제로서 1,3,5-트리아진 고리를 갖는 방향족 화합물을 함유하는 셀룰로스 에스테르 필름.

청구항 4

제3항에 있어서, 방향족 화합물이 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 셀룰로스 에스테르 필름.

<화학식 1>



식 중, X¹은 단결합, -NR⁴, -O- 또는 -S-를 나타내고; X²는 단결합, -NR⁵, -O- 또는 -S-를 나타내며; X³은 단결합, -NR⁶, -O- 또는 -S-를 나타내고; R¹, R² 및 R³은 각각 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 헤테로시클릭기를 나타내며; R⁴, R⁵ 및 R⁶은 각각 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 헤테로시클릭기를 나타낸다.

청구항 5

제1항에 있어서, 가소제를 1 내지 30 중량%의 양으로 함유하는 셀룰로스 에스테르 필름.

청구항 6

제1항에 있어서, 가소제를 2 내지 25 중량%의 양으로 함유하는 셀룰로스 에스테르 필름.

청구항 7

제5항에 있어서, 가소제가 모노카르복실산과 다가 알콜의 에스테르인 셀룰로스 에스테르 필름.

청구항 8

제1항에 있어서, 셀룰로스 에스테르를 60 내지 95 중량%의 양으로 함유하는 셀룰로스 에스테르 필름.

청구항 9

제1항에 있어서, 미립자를 0.02 g/m² 내지 1.0 g/m²의 양으로 함유하는 셀룰로스 에스테르 필름.

청구항 10

제1항에 있어서, 미립자를 0.03 g/m² 내지 0.3 g/m²의 양으로 함유하는 셀룰로스 에스테르 필름.

청구항 11

제1항에 있어서, 두께가 10 내지 120 μm 인 셀룰로스 에스테르 필름.

청구항 12

제1항에 있어서, 두께가 10 내지 60 μm 인 셀룰로스 에스테르 필름.

청구항 13

편광 필름 및 제1항의 셀룰로스 에스테르 필름을 포함하는 편광판.

청구항 14

액정 셀 및 제1항의 셀룰로스 에스테르 필름을 포함하는 액정 표시 장치.

청구항 15

제14항에 있어서, 편광 필름을 더 포함하는 액정 표시 장치.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0019] 본 출원은 본원에 전문이 참고로서 인용된 일본 특허청에 출원된 2004년 6월 7일자 일본 특허 출원 제2004-168647호 및 2005년 3월 5일자 일본 특허 출원 제2005-072201호를 기초로 한 것이다.
- [0020] 본 발명은 광학용 셀룰로스 에스테르 필름 (이하, 필름으로서 언급하기도 함) 및 그의 제조 방법, 특히 액정 표시 장치용 편광판 보호 필름, 위상차(retardation) 필름 또는 시야각 확대 필름, 반사 방지 필름 등의 플라즈마 디스플레이용 기능성 필름 또는 유기 EL 디스플레이용 기능성 필름에 사용되는 셀룰로스 에스테르 필름 및 그의 제조 방법, 및 상기 셀룰로스 에스테르 필름을 사용한 광학 필름, 편광판 및 액정 표시 장치에 관한 것이다.
- [0021] 최근, 노트북 컴퓨터의 박형화 및 경량화, 대형 화면화 또는 화상의 고정밀화에 대한 연구 및 개발이 진행되고 있다. 이러한 개발에 따라, 편광판 보호 필름의 박막화, 광폭화 및 고품질화가 강하게 요구되고 있다. 일반적으로, 셀룰로스 에스테르 필름이 편광판 보호 필름으로서 폭넓게 사용되고 있다. 셀룰로스 에스테르 필름은 스폴로 권취되어 필름 롤을 형성하여 저장 또는 수송된다.
- [0022] 최근 디스플레이 패널의 대형화에 따라, 폭이 넓고 길이가 긴 필름 롤이 요구되고 있다. 그러나, 이러한 필름 롤은 저장 안정성에 문제가 있다. 예를 들어 필름이 서로 부착되어 필름이 변형되거나 또는 필름간에 이물질이 존재하는 것과 같이 필름이 불록상을 형성하는 문제가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여, 필름에 미립자를 첨가하는 방법이 제안되어 있다 (예를 들어, 일본 특허 공개 제2001-114907호 공보 참조). 그러나, 상기 방법은 셀룰로스 에스테르 필름에 첨가하는 미립자의 양을 증가시키면 셀룰로스 에스테르 필름의 헤이즈(haze)가 증가되고 투명성이 낮아진다는 문제점을 갖는다.
- [0023] 최근, 고화질에 대한 요구가 강해짐에 따라, 이물질이 없고 투명성이 높은 필름이 요구되고 있다. 셀룰로스 에스테르 필름에 첨가하는 미립자의 양을 증가시킴으로써 슬라이딩 특성이 개선되고 높은 투명성을 갖는 셀룰로스 에스테르 필름을 얻기는 어렵다.
- [0024] 본 발명자는 상기 방법에서 10 내지 20 nm의 미립자를 2차 입자로서 사용한 필름은 필름 표면 상에 많은 돌기를 갖지만, 슬라이딩 특성에 기여하는 돌기는 적고, 슬라이딩 특성에 기여하지 않는 돌기가 헤이즈를 증가시킨다는 것을 발견하였다.
- [0025] 상기 문제를 해결하기 위해, 필름의 중심선 평균 표면 조도 Ra를 한정하는 방법이 제안되어 있다 (예를 들어, 일본 특허 공개 제2003-326542호 공보 참조). Ra는 서로 접촉된 필름이 장기간 저장되는 경우 각각 중요한 요인이 되는 필름 표면의 돌기간의 거리 또는 돌기의 밀도에 의해서 영향받지 않는 파라미터이다. 따라서, 동일

한 Ra 값이 슬라이딩 특성, 헤이즈 또는 저장 안정성에 상이한 효과를 제공할 수 있다는 문제가 있다.

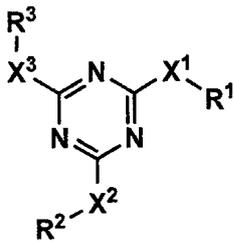
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0026] 본 발명은 상기 사실을 감안하여 이루어진 것이다. 본 발명의 목적은 저장 안정성 또는 생산성이 우수하고 이물질이 없는 셀룰로스 에스테르 필름 및 그의 제조 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 또다른 목적은 각각 상기 셀룰로스 에스테르 필름을 포함하는, 평면성 또는 외관이 우수하고 위상차값 변화가 최소화된 광학 필름, 편광판 및 표시 장치를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- [0027] 상기와 같은 본 발명의 목적은,
- [0028] 1. 셀룰로스 에스테르 및 평균 1차 입경이 0.1 내지 1.0 μm 이고 1차 입경의 상대 표준 편차가 1 내지 20 %인 미립자를 함유하고, 표면의 피크 밀도가 1,000 내지 8,000 ($1/\text{mm}^2$)인 셀룰로스 에스테르 필름;
- [0029] 2. 상기 항목 1에 있어서, 종방향(MD) 및 횡방향(TD) 중 적어도 한 방향으로 1.05 내지 1.3의 연신 배율로 연신되는 셀룰로스 에스테르 필름;
- [0030] 3. 상기 항목 1에 있어서, 자외선 흡수제로서 1,3,5-트리아진 고리를 갖는 방향족 화합물을 함유하는 셀룰로스 에스테르 필름;
- [0031] 4. 상기 항목 3에 있어서, 방향족 화합물이 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 셀룰로스 에스테르 필름;

화학식 1



- [0032] (식 중, X¹은 단결합, -NR⁴-, -O- 또는 -S-를 나타내고; X²는 단결합, -NR⁵-, -O- 또는 -S-를 나타내며; X³은 단결합, -NR⁶-, -O- 또는 -S-를 나타내고; R¹, R² 및 R³은 각각 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 헤테로시클릭기를 나타내며; R⁴, R⁵ 및 R⁶은 각각 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 헤테로시클릭기를 나타낸다.)
- [0034] 5. 상기 항목 1에 있어서, 가소제를 1 내지 30 중량%의 양으로 함유하는 셀룰로스 에스테르 필름;
- [0035] 6. 상기 항목 1에 있어서, 가소제를 2 내지 25 중량%의 양으로 함유하는 셀룰로스 에스테르 필름;
- [0036] 7. 상기 항목 5에 있어서, 가소제가 모노카르복실산과 다가 알콜의 에스테르인 셀룰로스 에스테르 필름;
- [0037] 8. 상기 항목 1에 있어서, 셀룰로스 에스테르를 60 내지 95 중량%의 양으로 함유하는 셀룰로스 에스테르 필름;
- [0038] 9. 상기 항목 1에 있어서, 미립자를 0.02 g/m² 내지 1.0 g/m²의 양으로 함유하는 셀룰로스 에스테르 필름;
- [0039] 10. 상기 항목 1에 있어서, 미립자를 0.03 g/m² 내지 0.3 g/m²의 양으로 함유하는 셀룰로스 에스테르 필름;
- [0040] 11. 상기 항목 1에 있어서, 두께가 10 내지 120 μm 인 셀룰로스 에스테르 필름;
- [0041] 12. 상기 항목 1에 있어서, 두께가 10 내지 60 μm 인 셀룰로스 에스테르 필름;
- [0042] 13. 편광 필름 및 상기 항목 1의 셀룰로스 에스테르 필름을 포함하는 편광판;
- [0043] 14. 액정 셀 및 상기 항목 1의 셀룰로스 에스테르 필름을 포함하는 액정 표시 장치; 및
- [0044] 15. 상기 항목 14에 있어서, 편광 필름을 더 포함하는 액정 표시 장치
- [0045] 에 의해 달성될 수 있다.

- [0046] 하기에 본 발명의 바람직한 실시양태를 상세히 설명하지만, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 본 발명자는 상기한 문제점에 대해 집중적 연구를 수행하였다. 그 결과, 본 발명자는 평균 1차 입경이 0.1 내지 1.0 μm 이고 1차 입경의 상대 표준 편차가 1 내지 20 %인 미립자를 포함하는 셀룰로스 에스테르 필름이 1,000 내지 8,000 (1/mm)의 표면 피크 밀도를 갖는 경우, 셀룰로스 에스테르 필름이 우수한 슬라이딩 특성 및 감소된 헤이즈를 제공할 수 있고, 셀룰로스 에스테르 필름의 표면 피크 밀도가 지금까지 셀룰로스 에스테르 필름의 중심선 평균 표면 조도 Ra와 관련하여 논의되어 온 슬라이딩 특성, 헤이즈 및 장기간 저장 안정성에 대해 새로운 파라미터를 제공할 수 있음을 발견하였고, 본 발명을 완성하였다.
- [0048] 또한, 본 발명자는 상기 셀룰로스 에스테르 필름을 사용한 하드 코트 필름 또는 반사 방지 필름 등의 광학 필름은 평면성, 외관 및 위상차값 변화에 있어 우수함을 발견하였다.
- [0049] 하기에 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0050] (미립자)
- [0051] 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름에 사용되는 미립자는, 평균 1차 입경이 0.1 내지 1.0 μm , 바람직하게는 0.1 내지 0.5 μm , 보다 바람직하게는 0.2 내지 0.3 μm 이다. 평균 1차 입경이 클수록 우수한 분산성을 나타내고, 평균 1차 입경이 작을수록 투명성이 우수해지기 때문에 상기 평균 1차 입경 범위가 바람직하다. 미립자의 평균 1차 입경은 하기와 같이 측정한다. 미립자를 투과형 전자 현미경 (배율 500,000 내지 2,000,000)으로 촬영하여 미립자 화상 사진을 얻는다. 미립자 화상 사진을 코니카 미놀타사(Konica Minolta Co., Ltd.)에서 제조된 플랫폼 헤드 스캐너 시티오스(Sitios)를 사용하여 전자 데이터화하고, 얻어진 전자 데이터를 화상 분석 소프트웨어인 이미지 프로 플러스(Image Pro Plus)로 분석하여 미립자의 평균 1차 입경을 얻는다. 여기서, 평균 1차 입경은 미립자의 투영 화상과 동일한 면적을 갖는 원의 직경을 나타낸다. 또한, 상기에서 얻어진 데이터로부터 1차 입경의 상대 표준 편차를 산출한다. 화상 분석은 하기 조건 하에 행한다.
- [0052] 필터 처리: 메디안 3 × 3 → 평탄화 20 픽셀 → 하이 패스 3 × 3 → 메디안 3 × 3
- [0053] 본 발명에서, 미립자의 1차 입경의 상대 표준 편차는 1 내지 20 %, 바람직하게는 1 내지 10 %이다.
- [0054] 미립자의 예로는, 이산화규소, 이산화티타늄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 탄산칼슘, 활석, 점토, 소성 카올린, 소성 규산칼슘, 수화 규산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘, 인산칼슘, 실리콘 수지, 불소 함유 수지 및 아크릴 수지가 포함된다. 이들 중, 이산화규소 미립자가 특히 바람직하다.
- [0055] 본 발명의 미립자는 바람직하게는 반응성 규소 화합물의 가수분해 축합에 의해 얻어진 마이크로캡슐이다. 이 방법은 평균 1차 입경의 상대 표준 편차를 용이하게 조정할 수 있어 본 발명의 효과를 얻을 수 있다. 예를 들어, 유기 용액 중의 알콕시실란 화합물을 과량의 물의 존재 하에 가수분해 축합하는, 일본 특허 공고 (평)5-4325호 공보에 기재되어 있는 방법, 또는 기체상 중 알콕시실란 화합물을 물 액적의 존재 하에 가수분해 축합하는, 일본 특허 제3484611호 공보에 기재되어 있는 방법이 있다. 또한, 마이크로캡슐을 글리콜 중에 분산시키는 일본 특허 공고 (평)6-57317호 공보에 기재되어 있는 방법 또는 일본 특허 제3187592호 공보에 기재되어 있는 방법이 있다.
- [0056] 셀룰로스 에스테르 필름은 표면 피크 밀도가 1,000 내지 8,000 (1/mm²), 바람직하게는 2,000 내지 6,000 (1/mm²), 보다 바람직하게는 3,000 내지 5,000 (1/mm²)이다. 표면 피크 밀도가 클수록 보다 우수한 슬라이딩 특성을 나타내고, 표면 피크 밀도가 작을수록 투명성이 우수해지기 때문에 상기 표면 피크 밀도 범위가 바람직하다. 상기 표면 피크 밀도 범위는, 미립자를 상기 평균 1차 입경으로 조정하고 마이크로캡슐을 상기 상대 표준 편차의 입경으로 조정함으로써 얻어질 수 있다. 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름 중의 미립자 함량은, 바람직하게는 0.02 내지 1.0 g/m², 보다 바람직하게는 0.03 내지 0.3 g/m², 가장 바람직하게는 0.08 내지 0.2 g/m²이다.
- [0057] 본 발명에서, 표면 피크 밀도는 하기와 같이 측정한다. 23 °C 및 50 % ± 5 % RH의 상대 습도 RH에서, 캐논 세일즈사(Canon Sales Co., Inc.)로부터 입수가 가능한 3차원 표면 구조 분석 현미경 지고 뉴 뷰(zygo New View) 5000을 사용하여 대물 렌즈 배율 50 및 이미지 줌 배율 1.0으로 3 nm (바람직하게는 3 내지 500 nm) 이상의 높이를 갖는 피크 수를 측정하고, 측정된 면적으로 나누어 1 mm² 당 피크 수를 얻는다. 본 발명에서 표면 피크 밀도는 필름의 mm² 당 피크 수로 나타낸다.
- [0058] 미립자를 셀룰로스 에스테르 필름 중에 혼입하기 위해서, 미립자를 함유하는 첨가 용액을 하기에 기재하는 도핑액에 첨가한다. 분체 중 미립자가 직접 첨가된 주 도핑액은 불충분한 분산을 초래하고, 미립자 응집물을 갖는 여과재는 급격한 여과 압력 상승을 초래한다. 따라서, 주 도핑액에 미립자를 함유하는 첨가 용액을 첨가한 후

에, 예를 들어 0.5 내지 5 μm 의 여과 수집 미립자 입경으로 여과 시간을 10 내지 25초/100 mL로 하여 여과하는 것이 바람직하다. 미립자를 함유하는 첨가 용액의 주 도핑액으로의 혼입은 상기한 여과 전 임의의 시간에 행할 수 있다. 첨가 용액을 용해 용기 중에 배치된 주 도핑액에 혼입할 수 있거나, 또는 주 도핑액 및 첨가 용액을 별도로 제공된 혼합 용기 중에서 혼합할 수 있다. 여과 전에 이들을 필터로 이어지는 배관 중에서 정적 혼합기로 혼합할 수 있다. 많은 경우에, 주 도핑액에는 반재(return scrap)가 10 내지 50 중량%의 양으로 함유된다. 반재는 미립자를 함유하기 때문에, 첨가 용액 중의 미립자 함량을 주 도핑액에 함유된 반재의 양에 따라 조절할 필요가 있다. 첨가 용액을 주 도핑액에 직접 첨가하고 배치 조절이 가능한 방법, 또는 주 도핑액 및 첨가 용액을 혼합 용기 중에서 혼합하는 방법이 조절이 용이하다는 점에서 바람직하다. 전자의 방법은 주 도핑액과 첨가 용액의 혼합 시간이 충분하고 우수한 생산성이 얻어지기 때문에 보다 바람직하다. 첨가 용액은 미립자를 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 5 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 3 중량%의 양으로 함유한다.

[0059] 저함량의 미립자를 갖는 첨가 용액은 점도가 낮아 취급이 용이하고, 고함량의 미립자를 갖는 첨가 용액은 소량으로 주 도핑액에 첨가할 수 있어 첨가가 용이하다. 따라서, 상기 미립자 함량 범위가 바람직하다. 본원에서 언급된 반재는, 예를 들어 제조 동안 셀룰로스 에스테르 필름 웹의 양단이 절단되어 형성된 셀룰로스 에스테르 조각, 또는 찰상으로 인해 규격을 벗어난 셀룰로스 에스테르 필름을 의미한다.

[0060] 본 발명의 주 도핑액은, 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름 제조를 위한 도핑액을 의미하며, 첨가 용액과 구별된다. 도핑액을 고농도로 함유하는 수지는 첨가 용액에 소량으로 첨가할 수 있다. 본 발명에는, 대부분의 필름 형성 수지를 함유하는 도핑액을 주 도핑액으로서 언급하고, 이것은 첨가 용액과 구별된다.

[0061] 인라인(in-line) 첨가에는, 일본 특허 공개 제2001-213974호 공보에 기재되어 있는 필터 또는 공급 펌프를 바람직하게 사용한다.

[0062] 첨가 용액이 미립자 뿐만 아니라 셀룰로스 에스테르를 함유하는 것이 점도 조정 또는 분산 안정성의 관점에서 바람직하다. 미립자 첨가 용액 중의 셀룰로스 에스테르 함량은, 바람직하게는 2 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 3 내지 4 중량%이다. 첨가 용액 중에 사용된 셀룰로스 에스테르는 상기한 주 도핑액 및 반재에서와 동일한 것일 수 있다. 본 발명의 셀룰로스 에스테르는 바람직하게는 우수한 분산성을 제공하고 미립자의 응집을 억제하는 하기 수학적 식 1 및 2를 만족시키는 셀룰로스 에스테르이다. 그 이유는 셀룰로스 에스테르의 프로피오닐기 또는 부티릴기가 미립자의 표면 상에 흡수되는 분산제의 분산 효과를 나타내기 때문으로 여겨진다.

[0063] <수학적 식 1>

[0064] $2.6 \leq X+Y \leq 3.0$

[0065] <수학적 식 2>

[0066] $0 \leq X \leq 2.5$

[0067] 식 중, X는 아세틸 치환도를 나타내고, Y는 프로피오닐 및(또는) 부티릴 치환도를 나타낸다.

[0068] 셀룰로스 에스테르 중에서, $1.9 \leq X \leq 2.5$ 및 $0.1 \leq Y \leq 0.9$ 를 만족시키는 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트가 가장 바람직하다. 아실기로 치환되지 않은 부분에는 유리 히드록실기가 존재한다. 이들 셀룰로스 에스테르는 통상의 합성 방법에 따라 합성할 수 있다.

[0069] 셀룰로스 에스테르의 아실 치환도는 ASTM-D-817-96에 따라 측정할 수 있다.

[0070] 미립자 첨가 용액 중에 함유되는 셀룰로스 에스테르로서는, 일본 특허 공개 (평)10-45804호 공보, 일본 특허 공개 (평)8-231761호 공보 및 미국 특허 제2,319,052호에 기재되어 있는 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트 또는 셀룰로스 아세테이트 부티레이트 등의 셀룰로스의 혼합 지방산 에스테르가 있다. 이들 셀룰로스의 저급 지방산 에스테르 중, 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트가 특히 바람직하다. 이들 셀룰로스 에스테르는 조합하여 사용할 수 있다.

[0071] 미립자의 분산에 사용되는 분산기는 바람직하게는 샌드 밀 또는 고압 균질화기이다. 0.3 내지 3 mm ϕ 크기의 비드 및 밀 베이스, 및 디스크를 함유하는 샌드 밀은 디스크를 300 내지 3000 rpm으로 회전시킴으로써 형성된 비드의 원심력을 이용하여 충돌 및 전단을 일으켜 미립자를 분산시킨다. 비드의 예로는, 유리 비드, 지르코니아 비드, 알루미늄 비드 및 강철 비드가 포함된다. 본 발명에서는 오염이 적은 지르코니아 비드 또는 오염이 문제가 되지 않는 유리 비드가 바람직하다. 샌드 밀에는 중형, 대형 또는 환상형의 다양한 종류가 있다. 본 발명

에서는 보다 균일한 전단력을 제공한다는 점에서 횡형 또는 환상형 샌드 밀이 특히 바람직하다. 디스크, 축 또는 샌드 밀 내벽이 비드에 의해 깎여서 오염물이 생성된다. 따라서, 디스크, 축 또는 샌드 밀 내벽을 세라믹 또는 테프론(Teflon, 상표명)으로 코팅하여 오염을 최소화시키는 것이 바람직하다.

- [0072] 샌드 밀의 예로는 다이노 밀 (DAINO MILL, W. A. 바코펜사(W. A. Bachofen Co., Ltd.) 제조), 뉴 마이밀 (NEW MYMILL, 미쯔이 고잔(주)(Mitsui Kozan Co., Ltd.) 제조), SC 밀 (SC MILL, 미쯔이 고잔(주) 제조), 나노 그레인 밀 (NANO GRAIN MILL, 아사다 텍코(주)(Asada Tekko Co., Ltd.) 제조)이 포함된다.
- [0073] 고압 균질화기는 밀 베이스를 세관 또는 오리피스로 고속으로 통과시킴으로써 생성되는 전단력 또는 충돌 충격력을 이용하여 분산을 수행하는 무매체(medialess) 분산기이다. 예를 들어, 밀 베이스를 10 내지 300 MPa의 고압으로 서로 충돌시키거나, 직경이 50 내지 2,000 μm 인 세관 또는 오리피스로 통과시킨다.
- [0074] 고압 균질화기의 예로는, 마이크로플루이다이저 (MICROFLUIDIZER, 미즈오 고교(주)(Mizuho Kogyo Co., Ltd.) 제조), 울티마이저 (ULTIMIZER, 스키노 머신(주)(Sugino Machine Co., Ltd.) 제조), 나노마이저 (NANOMIZER, 요시다 기카이 고교(주)(Yoshida Kogyo Co., Ltd.) 제조), 클리어믹스(CLEAR MIX) 및 클리어 믹스 더블유 모션 (CLEAR MIX W MOTION) (엠 테크닉(주)(M Technique Co., Ltd.) 제조)이 포함된다.
- [0075] 초음파 분산기, 볼 밀, 고속 디스퍼(disper) 또는 아트라이터(atritter) 등의 분산기는 전단력이 약해서 평균 1차 입경이 0.1 내지 1.0 μm 인 입자를 얻기 어려워, 헤이즈 또는 이물질의 증가를 초래하여 바람직하지 않다. 3롤 밀, 헨셸 믹서(Henschel Mixer) 및 혼련기 등의 분산기는 전단력이 너무 강하여 평균 1차 입경이 0.1 내지 1.0 μm 인 미립자를 파쇄하여 이물질의 증가 또는 슬라이딩 특성의 저하를 초래하여 또한 바람직하지 않다.
- [0076] 미립자 첨가 용액은 실리콘 수지, 불소 함유 수지 또는 아크릴 중합체 등의 중합체를 함유할 수 있다. 실리콘 수지가 바람직하고, 3차원의 망상 구조를 갖는 실리콘 수지가 특히 바람직하다. 이러한 3차원의 망상 구조를 갖는 실리콘 수지의 예로는, 시판되는 토스펠(Tospearl) 103, 105, 108, 120, 145, 3120 또는 240 (이상, 도시바 실리콘(주)(Toshiba Silicone Co., Ltd.) 제조)이 포함된다.
- [0077] 미립자를 함유하는 첨가 용액의 제조 방법으로는 하기와 같은 방법이 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0078] (방법 A)
- [0079] 용매 및 미립자를 분산기 중에서 교반하며 혼합하고 분산시켜 미립자 분산액을 얻는다. 분산액을 용매로 희석하고, 소량의 셀룰로스 에스테르 또는 주 도핑액을 첨가하고, 교반한다.
- [0080] (방법 B)
- [0081] 용매 및 미립자를 분산기 중에서 교반하며 혼합하고 분산시켜 미립자 분산액을 얻는다. 별도로, 소량의 셀룰로스 에스테르 또는 주 도핑액을 교반하며 용매 중에 용해시키고, 상기 분산액을 첨가하여 미립자 첨가 용액을 얻는다.
- [0082] (방법 C)
- [0083] 소량의 셀룰로스 에스테르 또는 주 도핑액을 교반하며 용매 중에 용해시키고, 미립자를 첨가하여 미립자 첨가 용액을 얻는다.
- [0084] (방법 D)
- [0085] 용매 및 미립자를 혼합하고 분산시켜 미립자 분산액을 얻는다. 생성된 미립자 분산액을 용매와 혼합하여 미립자 첨가 용액을 얻는다.
- [0086] 첨가 용액은 소량의 셀룰로스 에스테르를 함유하는 것이 주 도핑액에 첨가시에 발생하는 응집이 감소된다는 점에서 바람직하다. 방법 C가 첨가 용액 제조시 발생하는 응집이 감소된다는 점에서 특히 바람직하다.
- [0087] 미립자 분산에 사용되는 유기 용매로는 셀룰로스 에스테르 필름 제조시 사용되는 용매가 포함된다. 알콜이 특히 바람직하고, 알콜의 예로는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, iso-프로판올, n-부탄올, sec-부탄올 및 tert-부탄올 등의 탄소수 1 내지 8의 알콜이 포함된다.
- [0088] 미립자 및 용매를 혼합하여 분산시켜 분산액을 얻는 경우 분산액 중의 미립자 농도는 바람직하게는 5 내지 30 중량%, 보다 바람직하게는 8 내지 25 중량%, 가장 바람직하게는 10 내지 15 중량%이다. 미립자의 농도가 높을수록 분산액의 탁도가 낮아지고, 헤이즈가 감소하며, 응집 발생이 최소화되는 경향이 있어 바람직하다. 미립

자, 용매 및 소량의 수지를 혼합하여 분산시켜 분산액을 얻는 경우 분산액 중의 미립자 농도는 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%이고, 보다 바람직하게는 1 내지 5 중량%, 가장 바람직하게는 1 내지 3 중량%이고, 분산액 중의 수지 농도는 바람직하게는 2 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 3 내지 7 중량%, 가장 바람직하게는 4 내지 6 중량%이다. 우수한 분산성이 달성된다는 점에서 상기 농도 범위가 바람직하다.

[0089] 첨가 용액은 자외선 흡수제를 함유할 수 있으나, 첨가 용액이 자외선 흡수제를 실질적으로 함유하지 않는 것이 미립자의 분산성면에서 바람직하다.

[0090] 주 도핑액에 첨가되는 또다른 첨가 용액으로서는 자외선 흡수제 함유 첨가 용액이 있다. 자외선 흡수제 함유 첨가 용액은 하기하는 자외선 흡수제를 함유하고, 주 도핑액에 인라인 첨가되는 액체이다. 자외선 흡수제 함유 첨가 용액 중의 자외선 흡수제 함량은, 바람직하게는 1 내지 30 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 20 중량%, 가장 바람직하게는 10 내지 15 중량%이다. 자외선 흡수제의 함량이 낮을수록 우수한 용해성을 제공하고, 자외선 흡수제의 함량이 높을수록 주 도핑액에 소량으로 첨가할 수 있고 인라인 첨가를 용이하게 하기 때문에 상기 자외선 흡수제 함량 범위가 바람직하다.

[0091] 첨가 용액은 자외선 흡수제 뿐만 아니라 셀룰로스 에스테르를 함유하는 것이 점도 조정의 관점에서 바람직하다. 첨가 용액에 사용되는 셀룰로스 에스테르는 상기한 주 도핑액 및 상기한 반재에서와 동일한 것일 수 있다.

[0092] 본 발명에서는, 미립자를 함유하는 첨가 용액을 주 도핑액에 첨가하고, 0.5 내지 5 μm 의 입경을 갖는 여과 수집 미립자로 여과 시간을 10 내지 25초/100 mL로 하여 여과하고, 자외선 흡수제를 함유하나 미립자는 실질적으로 함유하지 않는 첨가 용액을 생성된 액체에 인라인 첨가하는 것이 특히 바람직하다. 로트(lot)로 인한 셀룰로스 에스테르 필름의 400 nm 이하의 투과율 변화는 1 % 이내로 할 것이 요구된다. 그러나, 주 도핑액은 10 내지 50 %의 반재를 함유할 수 있고, 반재 중의 자외선 흡수제 함량은 셀룰로스 에스테르 필름의 400 nm 이하의 투과율을 변화시킬 수 있다. 따라서, 상기 인라인 첨가에서 자외선 흡수제의 양을 조정함으로써 로트로 인한 투과율 변화를 1 % 이내로 조절할 수 있다. 또한, 자외선 흡수제의 양은, 셀룰로스 에스테르 필름에 첨가되는 자외선 흡수제의 일부를 주 도핑액에 첨가하고, 나머지를 인라인 첨가하는 방법에 의해 조정할 수 있다. 이 방법은 인라인 첨가시 자외선 흡수제의 양을 감소시켜 우수한 생산성을 제공한다. 주 도핑액에 첨가되는 자외선 흡수제는 고체 형태 또는 자외선 흡수제를 용매 중에 용해시킨 용액 형태로 첨가할 수 있다.

[0093] 자외선 흡수제를 함유하나 미립자는 실질적으로 함유하지 않는 첨가 용액은, 미립자를 1 중량% 이하의 양으로 함유하는 자외선 흡수제 함유 첨가 용액, 또는 미립자를 함유하지 않는 자외선 흡수제 함유 첨가 용액을 의미한다. 미립자를 함유하지 않는 첨가 용액이 보다 바람직하다. 인라인 첨가되는 자외선 흡수제 및 미립자를 함유하는 첨가 용액은 응집물을 형성하여 이물질을 발생시키기 쉽고, 따라서 낮은 미립자 함량이 바람직하다.

[0094] 자외선 흡수제는 400 nm 이하의 자외선을 흡수함으로써 셀룰로스 에스테르 필름의 내구성을 개선시킨다. 셀룰로스 에스테르 필름의 380 nm 이하의 투과율은 바람직하게는 10 % 이하, 보다 바람직하게는 5 % 이하, 더욱 바람직하게는 2 % 이하이다.

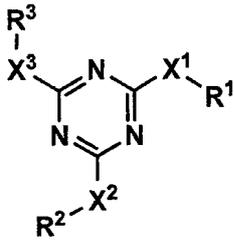
[0095] 본 발명에 사용되는 자외선 흡수제는 바람직하게는 20 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도에서 액체인 자외선 흡수제이다. 20 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도에서 액체인 자외선 흡수제는 연신된 셀룰로스 에스테르 필름의 Rt의 변화를 감소시켜 바람직하다. 본 발명에 사용되는 자외선 흡수제는 특별히 제한되지 않지만, 옥시벤조페논 화합물, 벤조트리아졸 화합물, 살리실산 에스테르 화합물, 벤조페논 화합물, 시아노아크릴레이트 화합물 및 트리아진 화합물을 포함한다.

[0096] 본 발명에 바람직하게 사용되는 자외선 흡수제로는, 높은 투명성을 갖고, 편광판 또는 액정의 열화를 최소화시키는 벤조트리아졸 또는 벤조페논계 자외선 흡수제가 바람직하게 사용된다. 벤조트리아졸계 자외선 흡수제는 원치않는 착색을 최소화시키기 때문에 특히 바람직하게 사용된다. 자외선 흡수제의 예로는, 5-클로로-2-(3,5-디-sec-부틸-2-히드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, (2-2H-벤조트리아졸-2-일)-6-(직쇄 또는 분지쇄 도데실)-4-메틸페놀, 2-히드록시-4-벤질옥시벤조페논 및 2,4-디벤질옥시벤조페논이 포함되며, 시판되는 티누빈(TINUBIN) 109, 171, 234, 326, 327 및 328 (이상, 시바 스페셜티 케미칼즈사(Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd.) 제조)이 포함되며, 이들이 바람직하게 사용된다. 이들 중, 20 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도에서 액체인 티누빈 109 및 171이 보다 바람직하다.

[0097] 본 발명의 광학 필름의 자외선 흡수제로서는, 1,3,5-트리아진 고리를 갖는 화합물이 바람직하게 사용된다.

[0098] 1,3,5-트리아진 고리를 갖는 화합물 중, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[0099] <화학식 1>

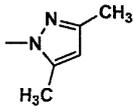


- [0100]
- [0101] 식 중, X¹은 단결합, -NR⁴-, -O- 또는 -S-를 나타내고; X²는 단결합, -NR⁵-, -O- 또는 -S-를 나타내며; X³은 단결합, -NR⁶-, -O- 또는 -S-를 나타내고; R¹, R² 및 R³은 각각 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 헤테로시클릭기를 나타내며; R⁴, R⁵ 및 R⁶은 각각 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 헤테로시클릭기를 나타낸다.
- [0102] 화학식 1로 표시되는 화합물 중에서 멜라민 화합물이 특히 바람직하다.
- [0103] 화학식 1로 표시되는 멜라민 화합물에서는, X¹, X² 및 X³이 각각 -NR⁴-, -NR⁵- 및 -NR⁶-을 나타내거나, 또는 X¹, X² 및 X³이 각각 단결합을 나타내고, R¹, R² 및 R³이 각각 질소 원자에 유리 원자가를 갖는 헤테로시클릭기를 나타낸다. -X¹-R¹, -X²-R² 및 -X³-R³은 바람직하게는 동일한 치환기이다. R¹, R² 및 R³은 특히 바람직하게는 아릴기이다. R⁴, R⁵ 및 R⁶은 특히 바람직하게는 수소 원자이다.
- [0104] 상기 알킬기로서는 쇠상 알킬기가 환상 알킬기에 비해 보다 바람직하며, 직쇄상 알킬기가 분지쇄상 알킬기에 비해 보다 바람직하다.
- [0105] 알킬기의 탄소수는 바람직하게는 1 내지 30, 보다 바람직하게는 1 내지 20, 더욱 바람직하게는 1 내지 10, 더욱 더 바람직하게는 1 내지 8, 가장 바람직하게는 1 내지 6이다. 알킬기는 치환기를 가질 수 있다.
- [0106] 치환기의 예로는, 할로겐 원자, 알콕시기 (예를 들어, 메톡시기, 에톡시기 및 에폭시에틸옥시기) 및 아실옥시기 (예를 들어, 아크릴로일옥시기 및 메타크릴로일옥시기)가 포함된다. 상기 알케닐기로서는 쇠상 알케닐기가 환상 알케닐기에 비해 보다 바람직하며, 직쇄상 알케닐기가 분지쇄상 알케닐기에 비해 보다 바람직하다. 알케닐기의 탄소수는 바람직하게는 2 내지 30, 보다 바람직하게는 2 내지 20, 더욱 바람직하게는 2 내지 10, 더욱 더 바람직하게는 2 내지 8, 가장 바람직하게는 2 내지 6이다. 알케닐기는 치환기를 가질 수 있다.
- [0107] 치환기의 예로는, 할로겐 원자, 알콕시기 (예를 들어, 메톡시기, 에톡시기 및 에폭시에틸옥시기) 및 아실옥시기 (예를 들어, 아크릴로일옥시기 및 메타크릴로일옥시기)가 포함된다.
- [0108] 상기 아릴기로서는 페닐기 또는 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 특히 바람직하다. 아릴기는 치환기를 가질 수 있다.
- [0109] 치환기의 예로는, 할로겐 원자, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 카르복실기, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 아릴옥시기, 아실옥시기, 알콕시카르보닐기, 알케닐옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 술포모일, 알킬 치환 술포모일기, 알케닐 치환 술포모일기, 아릴 치환 술포모일기, 술포아미드기, 카르바모일기, 알킬 치환 카르바모일기, 알케닐 치환 카르바모일기, 아릴 치환 카르바모일기, 아미드기, 알킬티오기, 알케닐티오기, 아릴티오기 및 아실기가 포함된다. 여기에 기재된 알킬기는 상기 알킬기와 동일하다.
- [0110] 여기에 기재된 알콕시기, 아실옥시기, 알콕시카르보닐기, 알킬 치환 술포모일기, 술포아미드기, 알킬 치환 카르바모일기, 아미드기, 알킬티오기 및 아실기의 알킬 부분은 상기 알킬기에 기재한 것과 동일하다.
- [0111] 여기에 기재된 알케닐기는 상기 알케닐기에 기재한 것과 동일하다.
- [0112] 알케닐옥시기, 아실옥시기, 알케닐옥시카르보닐기, 알케닐 치환 술포모일기, 술포아미드기, 알케닐 치환 카르바모일기, 아미드기, 알케닐티오기 및 아실기의 알케닐 부분은 상기한 것과 동일한 것을 나타낸다.
- [0113] 상기 아릴기의 예로는, 페닐기, α-나프틸기, β-나프틸기, 4-메톡시페닐기, 3,4-디에톡시페닐기, 4-옥틸옥시페닐기 및 4-도데실옥시페닐기가 포함된다.

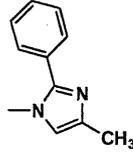
- [0114] 아릴옥시기, 아실옥시기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴 치환 술폰아미드기, 아릴 치환 카르바모일기, 아미드기, 아릴티오기 및 아실기의 아릴 부분의 예는 상기 예에 기재한 것과 동일하다.
- [0115] X^1 , X^2 는 X^3 이 각각 -NR-, -O- 또는 -S-인 경우, 헤테로시클릭기는 바람직하게는 방향족성을 갖는다.
- [0116] 방향족성을 갖는 헤테로시클릭기 중에 함유된 헤테로시클릭 고리는, 일반적으로 불포화 헤테로시클릭 고리이고, 바람직하게는 최대수의 이중 결합을 갖는다. 헤테로시클릭 고리는 바람직하게는 5원 고리, 6원 고리 또는 7원 고리이고, 보다 바람직하게는 5원 고리 또는 6원 고리이며, 가장 바람직하게는 6원 고리이다.
- [0117] 헤테로시클릭 고리 중의 헤테로원자는 바람직하게는 N 원자, S 원자 또는 O 원자이고, 특히 바람직하게는 N 원자이다.
- [0118] 방향족 헤테로시클릭 고리로서는, 피리딘 고리 (예를 들어, 2-피리딜기 또는 4-피리딜기)가 특히 바람직하다. 헤테로시클릭기는 치환기를 가질 수 있다. 치환기의 예는 상기 아릴기에 기재한 것과 동일하다.
- [0119] X^1 , X^2 또는 X^3 이 단결합인 경우, 헤테로시클릭기는 바람직하게는 질소 원자에 유리 원자기를 갖는다. 질소 원자에 유리 원자기를 갖는 헤테로시클릭기는, 바람직하게는 5원 고리, 6원 고리 또는 7원 고리이고, 보다 바람직하게는 5원 고리 또는 6원 고리이며, 가장 바람직하게는 5원 고리이다. 헤테로시클릭기는, 복수의 질소 원자를 가질 수 있다.
- [0120] 헤테로시클릭기 중에 함유된 헤테로원자는 질소 원자 이외의 헤테로원자 (예를 들어, O 원자 또는 S 원자)일 수 있다. 헤테로시클릭기는 치환기를 가질 수 있다. 치환기의 예는 상기 아릴기에 기재한 것과 동일하다.

[0121] 질소 원자에 유리 원자를 갖는 헤테로시클릭기의 예를 하기에 나타낸다.

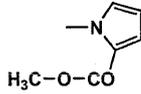
(Hc-1)



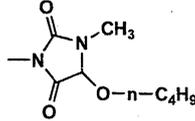
(Hc-2)



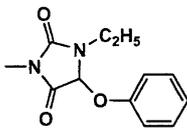
(Hc-3)



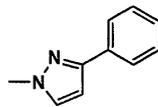
(Hc-4)



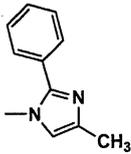
(Hc-5)



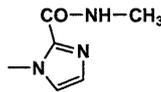
(Hc-6)



(Hc-7)



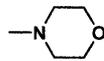
(Hc-8)



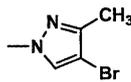
(Hc-9)



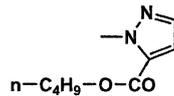
(Hc-10)



(Hc-11)



(Hc-12)



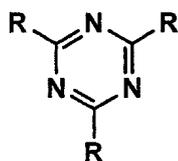
[0122]

[0123] 1,3,5-트리아진 고리를 갖는 화합물의 분자량은 300 내지 2000이다. 상기 화합물의 비점은 바람직하게는 260 °C 이상이다. 비점은 시판되는 융점 측정 장치 (예를 들어, 세이코 덴코 고교(주)(Seiko Electronic Co., Ltd.)에서 제조된 TG/DTA100)로 측정한다.

[0124] 1,3,5-트리아진 고리를 갖는 화합물의 예를 하기에 나타낸다.

[0125] 하기에, 복수의 R은 동일한 기를 나타낸다.

(1) - (12)

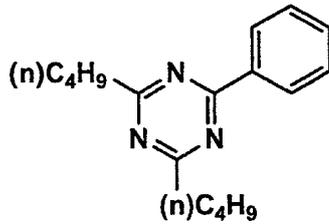


[0126]

[0127] (1) 부틸

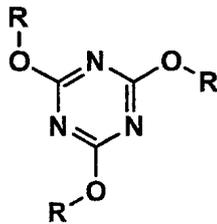
- [0128] (2) 2-메톡시-2-에톡시에틸
- [0129] (3) 5-운데세닐
- [0130] (4) 페닐
- [0131] (5) 4-에톡시카르보닐페닐
- [0132] (6) 4-부톡시페닐
- [0133] (7) p-비페닐릴
- [0134] (8) 4-피리딜
- [0135] (9) 2-나프틸
- [0136] (10) 2-메틸페닐
- [0137] (11) 3,4-디메톡시페닐
- [0138] (12) 2-푸릴

(13)



[0139]

(14) - (79)

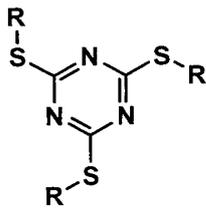


[0140]

- [0141] (14) 페닐
- [0142] (15) 3-에톡시카르보닐페닐
- [0143] (16) 3-부톡시페닐
- [0144] (17) m-비페닐릴
- [0145] (18) 3-페닐티오페닐
- [0146] (19) 3-클로로페닐
- [0147] (20) 3-벤조일페닐
- [0148] (21) 3-아세톡시페닐
- [0149] (22) 3-벤조일옥시페닐
- [0150] (23) 3-페녹시카르보닐페닐

- [0151] (24) 3-메톡시페닐
- [0152] (25) 3-아닐리노페닐
- [0153] (26) 3-이소부티릴아미노페닐
- [0154] (27) 3-페녹시카르보닐아미노페닐
- [0155] (28) 3-(3-에틸우레이도)페닐
- [0156] (29) 3-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- [0157] (30) 3-메틸페닐
- [0158] (31) 3-페녹시페닐
- [0159] (32) 3-히드록시페닐
- [0160] (33) 4-에톡시카르보닐페닐
- [0161] (34) 4-부톡시페닐
- [0162] (35) p-비페닐릴
- [0163] (36) 4-페닐티오페닐
- [0164] (37) 4-클로로페닐
- [0165] (38) 4-벤조일페닐
- [0166] (39) 4-아세톡시페닐
- [0167] (40) 4-벤조일옥시페닐
- [0168] (41) 4-페녹시카르보닐페닐
- [0169] (42) 4-메톡시페닐
- [0170] (43) 4-아닐리노페닐
- [0171] (44) 4-이소부티릴아미노페닐
- [0172] (45) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- [0173] (46) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- [0174] (47) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- [0175] (48) 4-메틸페닐
- [0176] (49) 4-페녹시페닐
- [0177] (50) 4-히드록시페닐
- [0178] (51) 3,4-디에톡시카르보닐페닐
- [0179] (52) 3,4-디부톡시페닐
- [0180] (53) 3,4-디페닐페닐
- [0181] (54) 3,4-디페닐티오페닐
- [0182] (55) 3,4-디클로로페닐
- [0183] (56) 3,4-디벤조일페닐
- [0184] (57) 3,4-디아세톡시페닐
- [0185] (58) 3,4-디벤조일옥시페닐
- [0186] (59) 3,4-디페녹시카르보닐페닐

- [0187] (60) 3,4-디메톡시페닐
- [0188] (61) 3,4-디아닐리노페닐
- [0189] (62) 3,4-디메틸페닐
- [0190] (63) 3,4-디페녹시페닐
- [0191] (64) 3,4-디히드록시페닐
- [0192] (65) 2-나프틸
- [0193] (66) 3,4,5-트리에톡시카르보닐페닐
- [0194] (67) 3,4,5-트리부톡시페닐
- [0195] (68) 3,4,5-트리페닐페닐
- [0196] (69) 3,4,5-트리페닐티오페닐
- [0197] (70) 3,4,5-트리클로로페닐
- [0198] (71) 3,4,5-트리벤조일페닐
- [0199] (72) 3,4,5-트리아세톡시페닐
- [0200] (73) 3,4,5-트리벤조일옥시페닐
- [0201] (74) 3,4,5-트리페녹시카르보닐페닐
- [0202] (75) 3,4,5-트리메톡시페닐
- [0203] (76) 3,4,5-트리아닐리노페닐
- [0204] (77) 3,4,5-트리메틸페닐
- [0205] (78) 3,4,5-트리페녹시페닐
- [0206] (79) 3,4,5-트리히드록시페닐



- [0207]
- [0208] (80) 페닐
- [0209] (81) 3-에톡시카르보닐페닐
- [0210] (82) 3-부톡시페닐
- [0211] (83) m-비페닐릴
- [0212] (84) 3-페닐티오페닐
- [0213] (85) 3-클로로페닐
- [0214] (86) 3-벤조일페닐
- [0215] (87) 3-아세톡시페닐
- [0216] (88) 3-벤조일옥시페닐
- [0217] (89) 3-페녹시카르보닐페닐

- [0218] (90) 3-메톡시페닐
- [0219] (91) 3-아닐리노페닐
- [0220] (92) 3-이소부티릴아미노페닐
- [0221] (93) 3-페녹시카르보닐아미노페닐
- [0222] (94) 3-(3-에틸우레이도)페닐
- [0223] (95) 3-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- [0224] (96) 3-메틸페닐
- [0225] (97) 3-페녹시페닐
- [0226] (98) 3-히드록시페닐
- [0227] (99) 4-에톡시카르보닐페닐
- [0228] (100) 4-부톡시페닐
- [0229] (101) p-비페닐릴
- [0230] (102) 4-페닐티오페닐
- [0231] (103) 4-클로로페닐
- [0232] (104) 4-벤조일페닐
- [0233] (105) 4-아세톡시페닐
- [0234] (106) 4-벤조일옥시페닐
- [0235] (107) 4-페녹시카르보닐페닐
- [0236] (108) 4-메톡시페닐
- [0237] (109) 4-아닐리노페닐
- [0238] (110) 4-이소부티릴아미노페닐
- [0239] (111) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- [0240] (112) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- [0241] (113) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- [0242] (114) 4-메틸페닐
- [0243] (115) 4-페녹시페닐
- [0244] (116) 4-히드록시페닐
- [0245] (117) 3,4-디에톡시카르보닐페닐
- [0246] (118) 3,4-디부톡시페닐
- [0247] (119) 3,4-디페닐페닐
- [0248] (120) 3,4-디페닐티오페닐
- [0249] (121) 3,4-디클로로페닐
- [0250] (122) 3,4-디벤조일페닐
- [0251] (123) 3,4-디아세톡시페닐
- [0252] (124) 3,4-디벤조일옥시페닐
- [0253] (125) 3,4-디페녹시카르보닐페닐

- [0254] (126) 3,4-디메톡시페닐
- [0255] (127) 3,4-디아닐리노페닐
- [0256] (128) 3,4-디메틸페닐
- [0257] (129) 3,4-디페녹시페닐
- [0258] (130) 3,4-디히드록시페닐
- [0259] (131) 2-나프틸
- [0260] (132) 3,4,5-트리에톡시카르보닐페닐
- [0261] (133) 3,4,5-트리부톡시페닐
- [0262] (134) 3,4,5-트리페닐페닐
- [0263] (135) 3,4,5-트리페닐티오페닐
- [0264] (136) 3,4,5-트리클로로페닐
- [0265] (137) 3,4,5-트리벤조일페닐
- [0266] (138) 3,4,5-트리아세톡시페닐
- [0267] (139) 3,4,5-트리벤조일옥시페닐
- [0268] (140) 3,4,5-트리페녹시카르보닐페닐
- [0269] (141) 3,4,5-트리메톡시페닐
- [0270] (142) 3,4,5-트리아닐리노페닐
- [0271] (143) 3,4,5-트리메틸페닐
- [0272] (144) 3,4,5-트리페녹시페닐
- [0273] (145) 3,4,5-트리히드록시페닐

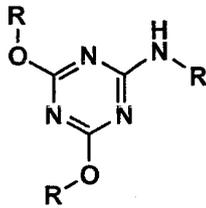
(146) - (164)



- [0274]
- [0275] (146) 페닐
- [0276] (147) 4-에톡시카르보닐페닐
- [0277] (148) 4-부톡시페닐
- [0278] (149) p-비페닐틸
- [0279] (150) 4-페닐티오페닐
- [0280] (151) 4-클로로페닐
- [0281] (152) 4-벤조일페닐
- [0282] (153) 4-아세톡시페닐
- [0283] (154) 4-벤조일옥시페닐

- [0284] (155) 4-페녹시카르보닐페닐
- [0285] (156) 4-메톡시페닐
- [0286] (157) 4-아닐리노페닐
- [0287] (158) 4-이소부티릴아미노페닐
- [0288] (159) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- [0289] (160) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- [0290] (161) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- [0291] (162) 4-메틸페닐
- [0292] (163) 4-페녹시페닐
- [0293] (164) 4-히드록시페닐

(165) - (183)

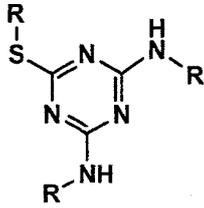


- [0294]
- [0295] (165) 페닐
- [0296] (166) 4-에톡시카르보닐페닐
- [0297] (167) 4-부톡시페닐
- [0298] (168) p-비페닐릴
- [0299] (169) 4-페닐티오페닐
- [0300] (170) 4-클로로페닐
- [0301] (171) 4-벤조일페닐
- [0302] (172) 4-아세톡시페닐
- [0303] (173) 4-벤조일옥시페닐
- [0304] (174) 4-페녹시카르보닐페닐
- [0305] (175) 4-메톡시페닐
- [0306] (176) 4-아닐리노페닐
- [0307] (177) 4-이소부티릴아미노페닐
- [0308] (178) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- [0309] (179) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- [0310] (180) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- [0311] (181) 4-메틸페닐
- [0312] (182) 4-페녹시페닐

[0313] (183) 4-히드록시페닐

[0314]

(184) - (202)



[0315]

[0316] (184) 페닐

[0317] (185) 4-에톡시카르보닐페닐

[0318] (186) 4-부톡시페닐

[0319] (187) p-비페닐틸

[0320] (188) 4-페닐티오페닐

[0321] (189) 4-클로로페닐

[0322] (190) 4-벤조일페닐

[0323] (191) 4-아세톡시페닐

[0324] (192) 4-벤조일옥시페닐

[0325] (193) 4-페녹시카르보닐페닐

[0326] (194) 4-메톡시페닐

[0327] (195) 4-아닐리노페닐

[0328] (196) 4-이소부티릴아미노페닐

[0329] (197) 4-페녹시카르보닐아미노페닐

[0330] (198) 4-(3-에틸우레이도)페닐

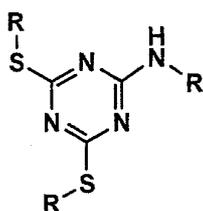
[0331] (199) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐

[0332] (200) 4-메틸페닐

[0333] (201) 4-페녹시페닐

[0334] (202) 4-히드록시페닐

(203) - (221)

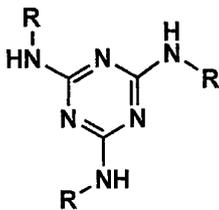


[0335]

[0336] (203) 페닐

- [0337] (204) 4-에톡시카르보닐페닐
- [0338] (205) 4-부톡시페닐
- [0339] (206) p-비페닐릴
- [0340] (207) 4-페닐티오페닐
- [0341] (208) 4-클로로페닐
- [0342] (209) 4-벤조일페닐
- [0343] (210) 4-아세톡시페닐
- [0344] (211) 4-벤조일옥시-i-페닐
- [0345] (212) 4-페녹시카르보닐페닐
- [0346] (213) 4-메톡시페닐
- [0347] (214) 4-아닐리노페닐
- [0348] (215) 4-이소부틸릴아미노페닐
- [0349] (216) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- [0350] (217) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- [0351] (218) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- [0352] (219) 4-메틸페닐
- [0353] (220) 4-페녹시페닐
- [0354] (221) 4-히드록시페닐

(222) - (419)



- [0355]
- [0356] (222) 페닐
- [0357] (223) 4-부틸페닐
- [0358] (224) 4-(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- [0359] (225) 4-(5-노네닐)페닐
- [0360] (226) p-비페닐릴
- [0361] (227) 4-에톡시카르보닐페닐
- [0362] (228) 4-부톡시페닐
- [0363] (229) 4-메틸페닐
- [0364] (230) 4-클로로페닐
- [0365] (231) 4-페닐티오페닐

- [0366] (232) 4-벤조일페닐
- [0367] (233) 4-아세톡시페닐
- [0368] (234) 4-벤조일옥시페닐
- [0369] (235) 4-페녹시카르보닐페닐
- [0370] (236) 4-메톡시페닐
- [0371] (237) 4-아닐리노페닐
- [0372] (238) 4-이소부티릴아미노페닐
- [0373] (239) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- [0374] (240) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- [0375] (241) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- [0376] (242) 4-페녹시페닐
- [0377] (243) 4-히드록시페닐
- [0378] (244) 3-부틸페닐
- [0379] (245) 3-(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- [0380] (246) 3-(5-노네닐)페닐
- [0381] (247) m-비페닐릴
- [0382] (248) 3-에톡시카르보닐페닐
- [0383] (249) 3-부톡시페닐
- [0384] (250) 3-메틸페닐
- [0385] (251) 3-클로로페닐
- [0386] (252) 3-페닐티오페닐
- [0387] (253) 3-벤조일페닐
- [0388] (254) 3-아세톡시페닐
- [0389] (255) 3-벤조일옥시페닐
- [0390] (256) 3-페녹시카르보닐페닐
- [0391] (257) 3-메톡시페닐
- [0392] (258) 3-아닐리노페닐
- [0393] (259) 3-이소부티릴아미노페닐
- [0394] (260) 3-페녹시카르보닐아미노페닐
- [0395] (261) 3-(3-에틸우레이도)페닐
- [0396] (262) 3-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- [0397] (263) 3-페녹시페닐
- [0398] (264) 3-히드록시페닐
- [0399] (265) 2-부틸페닐
- [0400] (266) 2-(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- [0401] (267) 2-(5-노네닐)페닐

- [0402] (268) o-비페닐릴
- [0403] (269) 2-에톡시카르보닐페닐
- [0404] (270) 2-부톡시페닐
- [0405] (271) 2-메틸페닐
- [0406] (272) 2-클로로페닐
- [0407] (273) 2-페닐티오페닐
- [0408] (274) 2-벤조일페닐
- [0409] (275) 2-아세톡시페닐
- [0410] (276) 2-벤조일옥시페닐
- [0411] (277) 2-페녹시카르보닐페닐
- [0412] (278) 2-메톡시페닐
- [0413] (279) 2-아닐리노페닐
- [0414] (280) 2-이소부티릴아미노페닐
- [0415] (281) 2-페녹시카르보닐아미노페닐
- [0416] (282) 2-(3-에틸우레이도)페닐
- [0417] (283) 2-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- [0418] (284) 2-페녹시페닐
- [0419] (285) 2-히드록시페닐
- [0420] (286) 3,4-디부틸페닐
- [0421] (287) 3,4-디(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- [0422] (288) 3,4-디페닐페닐
- [0423] (289) 3,4-디에톡시카르보닐페닐
- [0424] (290) 3,4-디도데실옥시페닐
- [0425] (291) 3,4-디메틸페닐
- [0426] (292) 3,4-디클로로페닐
- [0427] (293) 3,4-디벤조일페닐
- [0428] (294) 3,4-디아세톡시페닐
- [0429] (295) 3,4-디메톡시페닐
- [0430] (296) 3,4-디-N-메틸아미노페닐
- [0431] (297) 3,4-디이소부티릴아미노페닐
- [0432] (298) 3,4-디페녹시페닐
- [0433] (299) 3,4-디히드록시페닐
- [0434] (300) 3,5-디부틸페닐
- [0435] (301) 3,5-디(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- [0436] (302) 3,5-디페닐페닐
- [0437] (303) 3,5-디에톡시카르보닐페닐

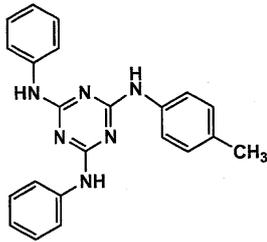
- [0438] (304) 3,5-디도메실옥시페닐
- [0439] (305) 3,5-디메틸페닐
- [0440] (306) 3,5-디클로로페닐
- [0441] (307) 3,5-디벤조일페닐
- [0442] (308) 3,5-디아세톡시페닐
- [0443] (309) 3,5-디메톡시페닐
- [0444] (310) 3,5-디-N-메틸아미노페닐
- [0445] (311) 3,5-디이소부티릴아미노페닐
- [0446] (312) 3,5-디페녹시페닐
- [0447] (313) 3,5-디히드록시페닐
- [0448] (314) 2,4-디부틸페닐
- [0449] (315) 2,4-디(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- [0450] (316) 2,4-디페닐페닐
- [0451] (317) 2,4-디에톡시카르보닐페닐
- [0452] (318) 2,4-디도메실옥시페닐
- [0453] (319) 2,4-디메틸페닐
- [0454] (320) 2,4-디클로로페닐
- [0455] (321) 2,4-디벤조일페닐
- [0456] (322) 2,4-디아세톡시페닐
- [0457] (323) 2,4-디메톡시페닐
- [0458] (324) 2,4-디-N-메틸아미노페닐
- [0459] (325) 2,4-디이소부티릴아미노페닐
- [0460] (326) 2,4-디페녹시페닐
- [0461] (327) 2,4-디히드록시페닐
- [0462] (328) 2,3-디부틸페닐
- [0463] (329) 2,3-디(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- [0464] (330) 2,3-디페닐페닐
- [0465] (331) 2,3-디에톡시카르보닐페닐
- [0466] (332) 2,3-디도메실옥시페닐
- [0467] (333) 2,3-디메틸페닐
- [0468] (334) 2,3-디클로로페닐
- [0469] (335) 2,3-디벤조일페닐
- [0470] (336) 2,3-디아세톡시페닐
- [0471] (337) 2,3-디메톡시페닐
- [0472] (338) 2,3-디-N-메틸아미노페닐
- [0473] (339) 2,3-디이소부티릴아미노페닐

- [0474] (340) 2,3-디페녹시페닐
- [0475] (341) 2,3-디히드록시페닐
- [0476] (342) 2,6-디부틸페닐
- [0477] (343) 2,6-디(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- [0478] (344) 2,6-디페닐페닐
- [0479] (345) 2,6-디에톡시카르보닐페닐
- [0480] (346) 2,6-디도데실옥시페닐
- [0481] (347) 2,6-디메틸페닐
- [0482] (348) 2,6-디클로로페닐
- [0483] (349) 2,6-디벤조일페닐
- [0484] (350) 2,6-디아세톡시페닐
- [0485] (351) 2,6-디메톡시페닐
- [0486] (352) 2,6-디-N-메틸아미노페닐
- [0487] (353) 2,6-디이소부틸릴아미노페닐
- [0488] (354) 2,6-디페녹시페닐
- [0489] (355) 2,6-디히드록시페닐
- [0490] (356) 3,4,5-트리부틸페닐
- [0491] (357) 3,4,5-트리(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- [0492] (358) 3,4,5-트리페닐페닐
- [0493] (359) 3,4,5-트리에톡시카르보닐페닐
- [0494] (360) 3,4,5-트리도데실옥시페닐
- [0495] (361) 3,4,5-트리메틸페닐
- [0496] (362) 3,4,5-트리클로로페닐
- [0497] (363) 3,4,5-트리벤조일페닐
- [0498] (364) 3,4,5-트리아세톡시페닐
- [0499] (365) 3,4,5-트리메톡시페닐
- [0500] (366) 3,4,5-트리-N-메틸아미노페닐
- [0501] (367) 3,4,5-트리아이소부틸릴아미노페닐
- [0502] (368) 3,4,5-트리페녹시페닐
- [0503] (369) 3,4,5-트리히드록시페닐
- [0504] (370) 2,4,6-트리부틸페닐
- [0505] (371) 2,4,6-트리(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- [0506] (372) 2,4,6-트리페닐페닐
- [0507] (373) 2,4,6-트리에톡시카르보닐페닐
- [0508] (374) 2,4,6-트리도데실옥시페닐
- [0509] (375) 2,4,6-트리메틸페닐

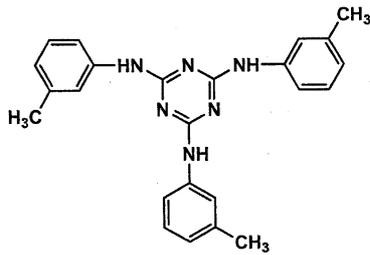
- [0510] (376) 2,4,6-트리클로로페닐
- [0511] (377) 2,4,6-트리벤조일페닐
- [0512] (378) 2,4,6-트리아세톡시페닐
- [0513] (379) 2,4,6-트리메톡시페닐
- [0514] (380) 2,4,6-트리-N-메틸아미노페닐
- [0515] (381) 2,4,6-트라이소부티릴아미노페닐
- [0516] (382) 2,4,6-트리페녹시페닐
- [0517] (383) 2,4,6-트리히드록시페닐
- [0518] (384) 펜타플루오로페닐
- [0519] (385) 펜타클로로페닐
- [0520] (386) 펜타메톡시페닐
- [0521] (387) 6-N-메틸술파모일-8-메톡시-2-나프틸
- [0522] (388) 5-N-메틸술파모일-2-나프틸
- [0523] (389) 6-N-페닐술파모일-2-나프틸
- [0524] (390) 5-에톡시-7-N-메틸술파모일-2-나프틸
- [0525] (391) 3-메톡시-2-나프틸
- [0526] (392) 1-에톡시-2-나프틸
- [0527] (393) 6-N-페닐술파모일-8-메톡시-2-나프틸
- [0528] (394) 5-메톡시-7-N-페닐술파모일-2-나프틸
- [0529] (395) 1-(4-메틸페닐)-2-나프틸
- [0530] (396) 6,8-디-N-메틸술파모일-2-나프틸
- [0531] (397) 6-N-2-아세톡시에틸술파모일-8-메톡시-2-나프틸
- [0532] (398) 5-아세톡시-7-N-페닐술파모일-2-나프틸
- [0533] (399) 3-벤조일옥시-2-나프틸
- [0534] (400) 5-아세틸아미노-1-나프틸
- [0535] (401) 2-메톡시-1-나프틸
- [0536] (402) 4-페녹시-1-나프틸
- [0537] (403) 5-N-메틸술파모일-1-나프틸
- [0538] (404) 3-N-메틸카르바모일-4-히드록시-1-나프틸
- [0539] (405) 5-메톡시-6-N-에틸술파모일-1-나프틸
- [0540] (406) 7-테트라데실옥시-1-나프틸
- [0541] (407) 4-(4-메틸페녹시)-1-나프틸
- [0542] (408) 6-N-메틸술파모일-1-나프틸
- [0543] (409) 3-N,N-디메틸카르바모일-4-메톡시-1-나프틸
- [0544] (410) 5-메톡시-6-N-벤질술파모일-1-나프틸
- [0545] (411) 3,6-디-N-페닐술파모일-1-나프틸

- [0546] (412) 메틸
- [0547] (413) 에틸
- [0548] (414) 부틸
- [0549] (415) 옥틸
- [0550] (416) 도데실
- [0551] (417) 2-부톡시-2-에톡시에틸
- [0552] (418) 벤질
- [0553] (419) 4-메톡시벤질

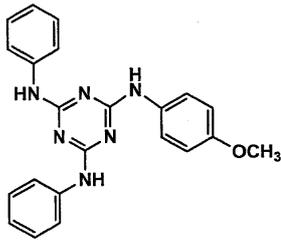
(420)



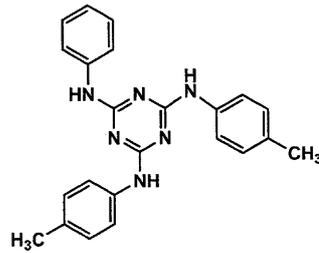
(420')



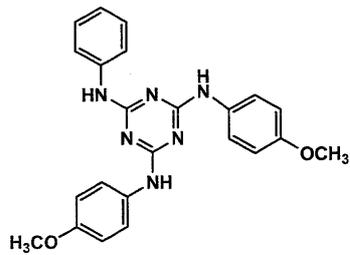
(421)



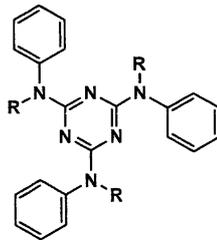
(422)



(423)

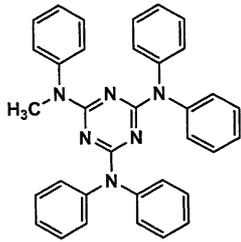


(424) - (426)

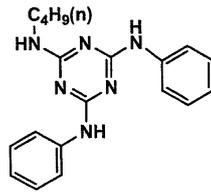


- [0554]
- [0555] (424) 메틸
- [0556] (425) 페닐
- [0557] (426) 부틸

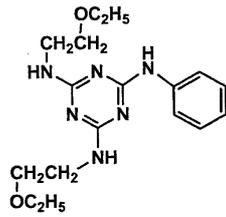
(427)



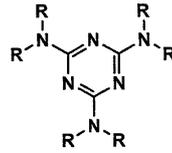
(428)



(429)



(430) - (437)



[0558]

[0559]

[0560]

[0561]

[0562]

[0563]

[0564]

[0565]

[0566]

(430) 메틸

(431) 에틸

(432) 부틸

(433) 옥틸

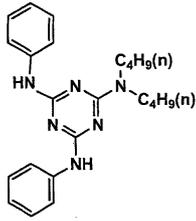
(434) 도데실

(435) 2-부톡시2-에톡시에틸

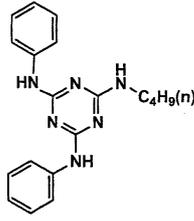
(436) 벤질

(437) 4-메톡시벤질

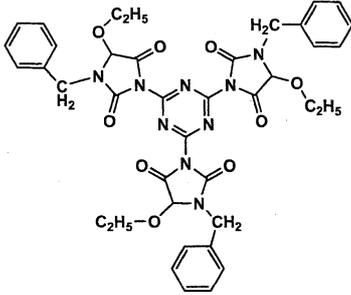
(438)



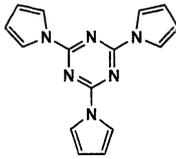
(439)



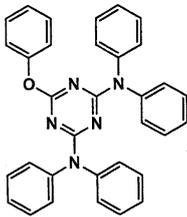
(440)



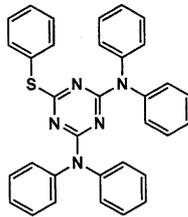
(441)



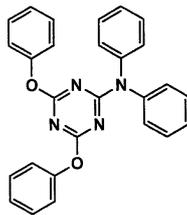
(442)



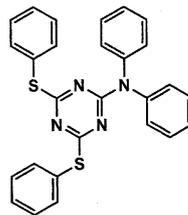
(443)



(444)



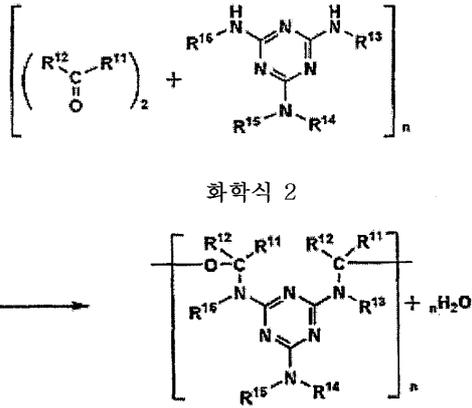
(445)



[0567]

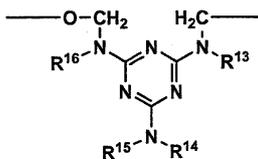
[0568]

본 발명에서는, 멜라민 중합체를 1,3,5-트리아진 고리를 갖는 화합물로서 사용할 수 있다. 바람직하게는, 멜라민 중합체는 하기 화학식 2로 표시되는 멜라민 화합물과 카르보닐 화합물과의 축합 반응으로 제조한다.



- [0569]
- [0570] 식 중, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ 및 R¹⁶은 각각 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 헤테로시클릭기를 나타낸다.
- [0571] 상기 알킬기, 알케닐기, 아릴기 및 헤테로시클릭기 및 이들의 치환기는 상기 화학식 1에 기재한 것과 동일하다.
- [0572] 멜라민 화합물과 카르보닐 화합물의 축합 반응은, 멜라민 수지 (예를 들어, 멜라민 포름알데히드 수지)의 통상의 합성 방법과 동일한 방식으로 수행한다. 시판되는 멜라민 중합체 (멜라민 수지)를 사용할 수도 있다.
- [0573] 멜라민 중합체의 분자량은 바람직하게는 2,000 내지 400,000이다. 멜라민 중합체의 반복 단위의 예를 하기에 나타낸다.

(MP-1) - (MP-50)



- MP-1 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂OH
- MP-2 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂OCH₃
- MP-3 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉
- MP-4 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉
- MP-5 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂NHCOCH=CH₂
- MP-6 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃
- MP-7 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH; R¹⁶ : CH₂OCH₃
- MP-8 : R¹³, R¹⁴, R¹⁶ : CH₂OH; R¹⁵ : CH₂OCH₃
- MP-9 : R¹³, R¹⁴ : CH₂OH; R¹⁵, R¹⁶ : CH₂OCH₃
- MP-10 : R¹³, R¹⁶ : CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OCH₃
- MP-11 : R¹³ : CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ : CH₂OCH₃
- MP-12 : R¹³, R¹⁴, R¹⁶ : CH₂OCH₃; R¹⁵ : CH₂OH
- MP-13 : R¹³, R¹⁶ : CH₂OCH₃; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH
- MP-14 : R¹³, R¹⁴, R¹⁵ : CH₂OH; R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉
- MP-15 : R¹³, R¹⁴, R¹⁶ : CH₂OH; R¹⁵ : CH₂O-i-C₄H₉
- MP-16 : R¹³, R¹⁴ : CH₂OH; R¹⁵, R¹⁶ : CH₂O-i-C₄H₉
- MP-17 : R¹³, R¹⁶ : CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵ : CH₂O-i-C₄H₉

[0574]

- MP-18: R¹³: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶: CH₂O-i-C₄H₉
 MP-19: R¹³, R¹⁴, R¹⁶: CH₂O-i-C₄H₉; R¹⁵: CH₂OH
 MP-20: R¹³, R¹⁶: CH₂O-i-C₄H₉; R¹⁴, R¹⁵: CH₂OH
 MP-21: R¹³, R¹⁴, R¹⁵: CH₂OH; R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉
 MP-22: R¹³, R¹⁴, R¹⁶: CH₂OH; R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉
 MP-23: R¹³, R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵, R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉
 MP-24: R¹³, R¹⁶: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉
 MP-25: R¹³: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉
 MP-26: R¹³, R¹⁴, R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉; R¹⁵: CH₂OH
 MP-27: R¹³, R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉; R¹⁴, R¹⁵: CH₂OH
 MP-28: R¹³, R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵: CH₂OCH₃; R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉
 MP-29: R¹³, R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉; R¹⁶: CH₂OCH₃
 MP-30: R¹³, R¹⁶: CH₂OH; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉
 MP-31: R¹³: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵: CH₂OCH₃; R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉
 MP-32: R¹³: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁶: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉
 MP-33: R¹³: CH₂OH; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵, R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉
 MP-34: R¹³: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉; R¹⁶: CH₂OCH₃
 MP-35: R¹³, R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂OH; R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉
 MP-36: R¹³, R¹⁶: CH₂OCH₃; R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉
 MP-37: R¹³: CH₂OCH₃; R¹⁴, R¹⁵: CH₂OH; R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉
 MP-38: R¹³, R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂OH

[0575]

MP-39: R¹³: CH₂OH; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉;

R¹⁶: CH₂NHCOCH=CH₂

MP-40: R¹³: CH₂OH; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂NHCOCH=CH₂; R¹⁶: CH₂O-n-

C₄H₉

MP-41: R¹³: CH₂OH; R¹⁴: CH₂O-n-C₄H₉; R¹⁵: CH₂NHCOCH=CH₂;

R¹⁶: CH₂OCH₃

MP-42: R¹³: CH₂OCH₃; R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉;

R¹⁶: CH₂NHCOCH=CH₂

MP-43: R¹³: CH₂OCH₃; R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵: CH₂NHCOCH=CH₂; R¹⁶: CH₂O-n-

C₄H₉

MP-44: R¹³: CH₂O-n-C₄H₉; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂OH;

R¹⁶: CH₂NHCOCH=CH₂

MP-45: R¹³: CH₂OH; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)

7CH₃; R¹⁶: CH₂NHCOCH=CH₂

MP-46: R¹³: CH₂OH; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂NHCOCH=CH₂;

R¹⁶: CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃

MP-47: R¹³: CH₂OH; R¹⁴: CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃;

R¹⁵: CH₂NHCOCH=CH₂; R¹⁶: CH₂OCH₃

MP-48: R¹³: CH₂OCH₃; R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵: CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)

7CH₃; R¹⁶: CH₂NHCOCH=CH₂

MP-49: R¹³: CH₂OCH₃; R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵: CH₂NHCOCH=CH₂;

R¹⁶: CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃

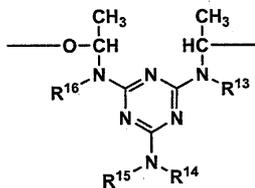
[0576]

MP-50: R¹³: CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂OH;

R¹⁶: CH₂NHCOCH=CH₂

[0105]

(MP-51) - (MP-100)



MP-51: R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶: CH₂OH

MP-52: R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶: CH₂OCH₃

MP-53: R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶: CH₂O-i-C₄H₉

MP-54: R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉

MP-55: R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶: CH₂NHCOCH=CH₂

MP-56: R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶: CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃

MP-57: R¹³, R¹⁴, R¹⁵: CH₂OH; R¹⁶: CH₂OCH₃

MP-58: R¹³, R¹⁴, R¹⁶: CH₂OH; R¹⁵: CH₂OCH₃

MP-59: R¹³, R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵, R¹⁶: CH₂OCH₃

MP-60: R¹³, R¹⁶: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵: CH₂OCH₃

MP-61: R¹³: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶: CH₂OCH₃

MP-62: R¹³, R¹⁴, R¹⁶: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂OH

MP-63: R¹³, R¹⁶: CH₂OCH₃; R¹⁴, R¹⁵: CH₂OH

MP-64: R¹³, R¹⁴, R¹⁵: CH₂OH; R¹⁶: CH₂O-i-C₄H₉

[0577]

- MP-65: R¹³, R¹⁴, R¹⁶: CH₂OH; R¹⁵: CH₂O-i-C₄H₉,
- MP-66: R¹³, R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵, R¹⁶: CH₂O-i-C₄H₉,
- MP-67: R¹³, R¹⁶: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵: CH₂O-i-C₄H₉,
- MP-68: R¹³: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶: CH₂O-i-C₄H₉,
- MP-69: R¹³, R¹⁴, R¹⁶: CH₂O-i-C₄H₉; R¹⁵: CH₂OH
- MP-70: R¹³, R¹⁶: CH₂O-i-C₄H₉; R¹⁴, R¹⁵: CH₂OH
- MP-71: R¹³, R¹⁴, R¹⁵: CH₂OH; R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉,
- MP-72: R¹³, R¹⁴, R¹⁶: CH₂OH; R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉,
- MP-73: R¹³, R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵, R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉,
- MP-74: R¹³, R¹⁶: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉,
- MP-75: R¹³: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉,
- MP-76: R¹³, R¹⁴, R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉; R¹⁵: CH₂OH
- MP-77: R¹³, R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉; R¹⁴, R¹⁵: CH₂OH
- MP-78: R¹³, R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵: CH₂OCH₃; R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉,
- MP-79: R¹³, R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉; R¹⁶: CH₂OCH₃
- MP-80: R¹³, R¹⁶: CH₂OH; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉,
- MP-81: R¹³: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵: CH₂OCH₃; R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉,
- MP-82: R¹³: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁶: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉,
- MP-83: R¹³: CH₂OH; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵, R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉,
- MP-84: R¹³: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉; R¹⁶: CH₂OCH₃
- MP-85: R¹³, R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂OH; R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉,
- MP-86: R¹³, R¹⁶: CH₂OCH₃; R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉,

[0578]

MP-87: R¹³: CH₂OCH₃; R¹⁴, R¹⁵: CH₂OH; R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉

MP-88: R¹³, R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂OH

MP-89: R¹³: CH₂OH; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉;

R¹⁶: CH₂NHCOCH=CH₂

MP-90: R¹³: CH₂OH; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂NHCOCH=CH₂; R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉

MP-91: R¹³: CH₂OH; R¹⁴: CH₂O-n-C₄H₉; R¹⁵: CH₂NHCOCH=CH₂;

R¹⁶: CH₂OCH₃

MP-92: R¹³: CH₂OCH₃; R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉;

R¹⁶: CH₂NHCOCH=CH₂

MP-93: R¹³: CH₂OCH₃; R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵: CH₂NHCOCH=CH₂; R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉

MP-94: R¹³: CH₂O-n-C₄H₉; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂OH;

R¹⁶: CH₂NHCOCH=CH₂

MP-95: R¹³: CH₂OH; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)

₇CH₃; R¹⁶: CH₂NHCOCH=CH₂

MP-96: R¹³: CH₂OH; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂NHCOCH=CH₂;

R¹⁶: CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃

MP-97: R¹³: CH₂OH; R¹⁴: CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃;

R¹⁵: CH₂NHCOCH=CH₂; R¹⁶: CH₂OCH₃

MP-98: R¹³: CH₂OCH₃; R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵: CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)

₇CH₃; R¹⁶: CH₂NHCOCH=CH₂

[0579]

MP-99: R^{13} : CH_2OCH_3 ; R^{14} : CH_2OH ; R^{15} : $\text{CH}_2\text{NHCOCH}=\text{CH}_2$;

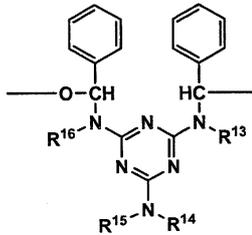
R^{16} : $\text{CH}_2\text{NHCO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$

MP-100: R^{13} : $\text{CH}_2\text{NHCO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$; R^{14} : CH_2OCH_3 ;

R^{15} : CH_2OH ; R^{16} : $\text{CH}_2\text{NHCOCH}=\text{CH}_2$

[0106]

(MP-101) - (MP-150)



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: $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$: $\text{CH}_2\text{O}-i-\text{C}_4\text{H}_9$

MP-104: $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$: $\text{CH}_2\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9$

MP-105: $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$: $\text{CH}_2\text{NHCOCH}=\text{CH}_2$

MP-106: $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$: $\text{CH}_2\text{NHCO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$

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

[0580]

- MP-112: R¹³, R¹⁴, R¹⁶: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂OH
- MP-113: R¹³, R¹⁶: CH₂OCH₃; R¹⁴, R¹⁵: CH₂OH
- MP-114: R¹³, R¹⁴, R¹⁵: CH₂OH; R¹⁶: CH₂O-i-C₄H₉
- MP-115: R¹³, R¹⁴, R¹⁶: CH₂OH; R¹⁵: CH₂O-i-C₄H₉
- MP-116: R¹³, R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵, R¹⁶: CH₂O-i-C₄H₉
- MP-117: R¹³, R¹⁶: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵: CH₂O-i-C₄H₉
- MP-118: R¹³: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶: CH₂O-i-C₄H₉
- MP-119: R¹³, R¹⁴, R¹⁶: CH₂O-i-C₄H₉; R¹⁵: CH₂OH
- MP-120: R¹³, R¹⁶: CH₂O-i-C₄H₉; R¹⁴, R¹⁵: CH₂OH
- MP-121: R¹³, R¹⁴, R¹⁵: CH₂OH; R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉
- MP-122: R¹³, R¹⁴, R¹⁶: CH₂OH; R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉
- MP-123: R¹³, R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵, R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉
- MP-124: R¹³, R¹⁶: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉
- MP-125: R¹³: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉
- MP-126: R¹³, R¹⁴, R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉; R¹⁵: CH₂OH
- MP-127: R¹³, R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉; R¹⁴, R¹⁵: CH₂OH
- MP-128: R¹³, R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵: CH₂OCH₃; R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉
- MP-129: R¹³, R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉; R¹⁶: CH₂OCH₃
- MP-130: R¹³, R¹⁶: CH₂OH; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉
- MP-131: R¹³: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵: CH₂OCH₃; R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉
- MP-132: R¹³: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁶: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉
- MP-133: R¹³: CH₂OH; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵, R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉

[0581]

MP-134 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ , R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁶ : CH₂OCH₃

MP-135 : R¹³ , R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉

MP-136 : R¹³ , R¹⁶ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉

MP-137 : R¹³ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴ , R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉

MP-138 : R¹³ , R¹⁶ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂OH

MP-139 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂O-n-

C₄H₉ ; R¹⁶ : CH₂NHCOCH=CH₂

MP-140 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH=CH₂ ; R¹⁶ : CH₂O-n-

C₄H₉

MP-141 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH=CH₂ ;

R¹⁶ : CH₂OCH₃

MP-142 : R¹³ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂O-n-C₄H₉ ;

R¹⁶ : CH₂NHCOCH=CH₂

MP-143 : R¹³ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH=CH₂ ; R¹⁶ : CH₂O-n-

C₄H₉

MP-144 : R¹³ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂OH ;

R¹⁶ : CH₂NHCOCH=CH₂

MP-145 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂NHCO (CH₂)₇CH=CH (CH₂)

7CH₃ ; R¹⁶ : CH₂NHCOCH=CH₂

MP-146 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH=CH₂ ;

R¹⁶ : CH₂NHCO (CH₂)₇CH=CH (CH₂)₇CH₃

[0582]

MP-147: R¹³: CH₂OH; R¹⁴: CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃;

R¹⁵: CH₂NHCOCH=CH₂; R¹⁶: CH₂OCH₃

MP-148: R¹³: CH₂OCH₃; R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵: CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)

7CH₃; R¹⁶: CH₂NHCOCH=CH₂

MP-149: R¹³: CH₂OCH₃; R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵: CH₂NHCOCH=CH₂;

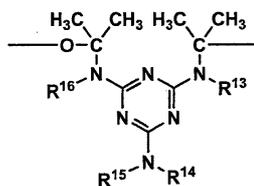
R¹⁶: CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃

MP-150: R¹³: CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃; R¹⁴: CH₂OCH₃;

R¹⁵: CH₂OH; R¹⁶: CH₂NHCOCH=CH₂

[0107]

(MP-151) - (MP-200)



MP-151: R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶: CH₂OH

MP-152: R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶: CH₂OCH₃

MP-153: R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶: CH₂O-i-C₄H₉

MP-154: R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉

MP-155: R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶: CH₂NHCOCH=CH₂

MP-156: R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶: CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃

MP-157: R¹³, R¹⁴, R¹⁵: CH₂OH; R¹⁶: CH₂OCH₃

MP-158: R¹³, R¹⁴, R¹⁶: CH₂OH; R¹⁵: CH₂OCH₃

[0583]

- MP-159: R¹³, R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵, R¹⁶: CH₂OCH₃
 MP-160: R¹³, R¹⁶: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵: CH₂OCH₃
 MP-161: R¹³: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶: CH₂OCH₃
 MP-162: R¹³, R¹⁴, R¹⁶: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂OH
 MP-163: R¹³, R¹⁶: CH₂OCH₃; R¹⁴, R¹⁵: CH₂OH
 MP-164: R¹³, R¹⁴, R¹⁵: CH₂OH; R¹⁶: CH₂O-i-C₄H₉
 MP-165: R¹³, R¹⁴, R¹⁶: CH₂OH; R¹⁵: CH₂O-i-C₄H₉
 MP-166: R¹³, R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵, R¹⁶: CH₂O-i-C₄H₉
 MP-167: R¹³, R¹⁶: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵: CH₂O-i-C₄H₉
 MP-168: R¹³: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶: CH₂O-i-C₄H₉
 MP-169: R¹³, R¹⁴, R¹⁶: CH₂O-i-C₄H₉; R¹⁵: CH₂OH
 MP-170: R¹³, R¹⁶: CH₂O-i-C₄H₉; R¹⁴, R¹⁵: CH₂OH
 MP-171: R¹³, R¹⁴, R¹⁵: CH₂OH; R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉
 MP-172: R¹³, R¹⁴, R¹⁶: CH₂OH; R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉
 MP-173: R¹³, R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵, R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉
 MP-174: R¹³, R¹⁶: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉
 MP-175: R¹³: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉
 MP-176: R¹³, R¹⁴, R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉; R¹⁵: CH₂OH
 MP-177: R¹³, R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉; R¹⁴, R¹⁵: CH₂OH
 MP-178: R¹³, R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵: CH₂OCH₃; R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉
 MP-179: R¹³, R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉; R¹⁶: CH₂OCH₃
 MP-180: R¹³, R¹⁶: CH₂OH; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉

[0584]

- MP-181: R¹³: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵: CH₂OCH₃; R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉
- MP-182: R¹³: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁶: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉
- MP-183: R¹³: CH₂OH; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵, R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉
- MP-184: R¹³: CH₂OH; R¹⁴, R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉; R¹⁶: CH₂OCH₃
- MP-185: R¹³, R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂OH; R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉
- MP-186: R¹³, R¹⁶: CH₂OCH₃; R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉
- MP-187: R¹³: CH₂OCH₃; R¹⁴, R¹⁵: CH₂OH; R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉
- MP-188: R¹³, R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂OH
- MP-189: R¹³: CH₂OH; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉;
R¹⁶: CH₂NHCOCH=CH₂
- MP-190: R¹³: CH₂OH; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂NHCOCH=CH₂; R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉
- MP-191: R¹³: CH₂OH; R¹⁴: CH₂O-n-C₄H₉; R¹⁵: CH₂NHCOCH=CH₂;
R¹⁶: CH₂OCH₃
- MP-192: R¹³: CH₂OCH₃; R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵: CH₂O-n-C₄H₉;
R¹⁶: CH₂NHCOCH=CH₂
- MP-193: R¹³: CH₂OCH₃; R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵: CH₂NHCOCH=CH₂; R¹⁶: CH₂O-n-C₄H₉
- MP-194: R¹³: CH₂O-n-C₄H₉; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂OH;
R¹⁶: CH₂NHCOCH=CH₂
- MP-195: R¹³: CH₂OH; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃; R¹⁶: CH₂NHCOCH=CH₂
- MP-196: R¹³: CH₂OH; R¹⁴: CH₂OCH₃; R¹⁵: CH₂NHCOCH=CH₂;
R¹⁶: CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃
- MP-197: R¹³: CH₂OH; R¹⁴: CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃;
R¹⁵: CH₂NHCOCH=CH₂; R¹⁶: CH₂OCH₃
- MP-198: R¹³: CH₂OCH₃; R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵: CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃; R¹⁶: CH₂NHCOCH=CH₂
- MP-199: R¹³: CH₂OCH₃; R¹⁴: CH₂OH; R¹⁵: CH₂NHCOCH=CH₂;
R¹⁶: CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃
- MP-200: R¹³: CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃; R¹⁴: CH₂OCH₃;
R¹⁵: CH₂OH; R¹⁶: CH₂NHCOCH=CH₂

[0585]

[0586]

[0587]

[0588]

본 발명에서는, 상기 반복 단위를 2종 이상 갖는 공중합체를 사용할 수 있다. 또한, 2종 이상의 단독중합체 또는 공중합체를 사용할 수 있다.

2종 이상의 1,3,5-트리아진 고리를 갖는 화합물을 사용할 수 있고, 2종 이상의 원반상 화합물 (예를 들어, 1,3,5-트리아진 고리를 갖는 화합물과 포르피린 골격을 갖는 화합물)을 사용할 수도 있다.

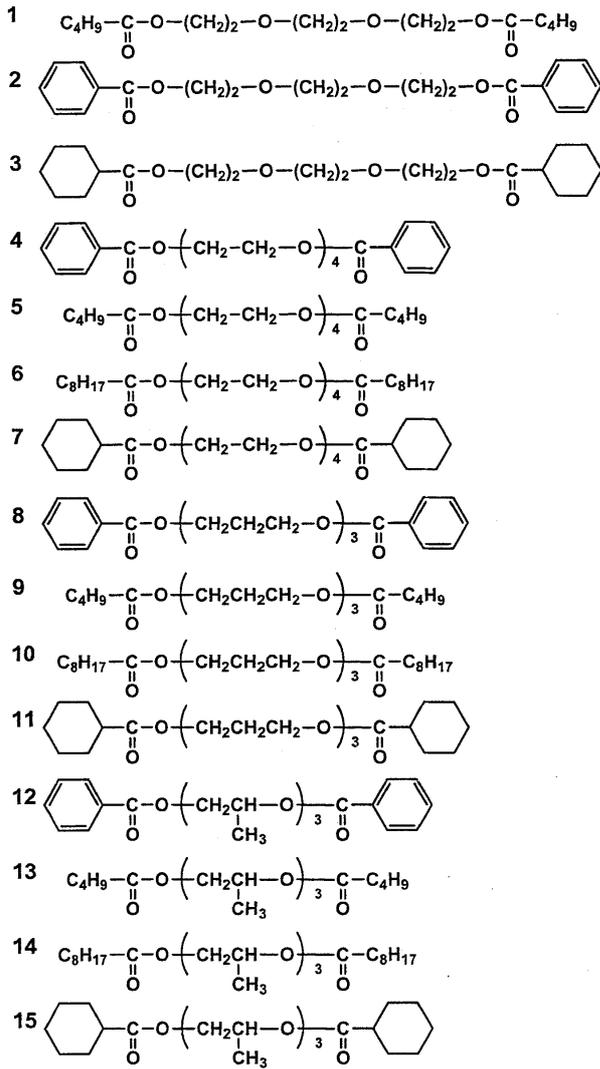
- [0589] 일본 특허 공개 제2001-235621호에 기재된 화학식 I로 표시되는 트리아진 화합물이 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름에 바람직하게 사용된다.
- [0590] 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름은 바람직하게는 2종 이상의 자외선 흡수제를 함유한다. 자외선 흡수제로서는, 중합체 자외선 흡수제가 바람직하게 사용되고, 일본 특허 공개 (평)6-148430호에 기재되어 있는 중합체 자외선 흡수제가 보다 바람직하게 사용된다.
- [0591] 자외선 흡수제는, 고체 형태, 또는 자외선 흡수제를 메탄올, 에탄올 또는 부탄올 등의 알콜 또는 메틸렌 클로라이드, 메틸 아세테이트, 아세톤 또는 디옥솔란 등의 유기 용매, 또는 이들의 혼합물 중에 용해시킨 용액 형태로 도핑액에 첨가할 수 있다. 유기 용매에 불용성인 자외선 흡수제는 용해기 또는 샌드 밀을 사용하여 유기 용매와 셀룰로스 에스테르의 혼합물 중에 분산시켜 도핑액에 첨가한다.
- [0592] 셀룰로스 에스테르 필름 중의 자외선 흡수제 함량은 자외선 흡수제의 종류 또는 사용 조건에 따라 달라진다. 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름 중의 자외선 흡수제 함량은, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 4 중량%, 가장 바람직하게는 0.6 내지 2 중량%이다.
- [0593] 셀룰로스 에스테르 필름은 필름의 색을 조정하기 위해 청색 염료를 함유할 수 있다. 바람직한 염료는 안트라퀴논 염료이다. 안트라퀴논 염료는 안트라퀴논 핵의 1 내지 8번 위치 중 임의의 위치에 치환기를 가질 수 있다. 바람직한 치환기의 예로는, 아닐리노기, 히드록실기, 아미노기, 니트로기 및 또는 수소 원자가 포함된다. 셀룰로스 에스테르 중의 염료 함량은 필름의 투명성을 유지하기 위해 0.1 내지 1,000 $\mu\text{g}/\text{m}^2$, 바람직하게는 10 내지 100 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 이다.
- [0594] 셀룰로스 에스테르 필름은 필름의 색을 조정하기 위해 형광 증백제를 함유할 수 있다. 청색 염료 또는 형광 증백제는 필름의 색을 용이하게 조정하기 위해 자외선 흡수제 용액에 바람직하게 첨가된다.
- [0595] 본 발명에 사용되는 가소제로는, 포스페이트 가소제, 프탈레이트 가소제 및 글리콜산 에스테르 및 시트르산 에스테르 가소제가 포함되나, 이들로 제한되는 것은 아니다. 가소제의 예로는, 트리페닐 포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 크레실디페닐 포스페이트, 옥틸디페닐 포스페이트, 디페닐비페닐 포스페이트, 트리옥틸 포스페이트 또는 트리부틸 포스페이트 등의 포스페이트 가소제; 디에틸 프탈레이트, 디메톡시에틸 프탈레이트, 디메틸 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트, 디부틸 프탈레이트, 디-2-에틸헥실 프탈레이트, 부틸벤질 프탈레이트 또는 디벤질 프탈레이트 등의 프탈레이트 가소제; 부틸 프탈릴 부틸 글리콜레이트, 에틸 프탈릴 에틸 글리콜레이트 또는 메틸 프탈릴 에틸 글리콜레이트 등의 글리콜산 에스테르; 및 트리에틸 시트레이트, 트리-n-부틸 시트레이트, 아세틸트리에틸 시트레이트, 아세틸-트리-n-부틸 시트레이트 또는 아세틸-트리-n-(2-에틸헥실) 시트레이트 등의 시트르산 에스테르 가소제가 포함된다.
- [0596] 이들 가소제는 단독으로 사용할 수 있다. 이들 가소제는 임의로는 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다. 셀룰로스 에스테르 필름 중의 가소제 함량은, 바람직하게는 1 내지 30 중량%, 보다 바람직하게는 2 내지 25 중량%, 가장 바람직하게는 8 내지 15 중량%이다.
- [0597] 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름은 가소제 이외에도 가소제와 동일한 효과를 갖는 첨가제를 함유할 수 있다. 이들 첨가제는, 셀룰로스 에스테르 필름을 가소화할 수 있는 저분자량 유기 화합물인 한, 가소제가 제공하는 본 발명의 효과를 제공할 수 있다. 이들 유기 화합물은 필름을 가소화하기 위해 셀룰로스 에스테르 필름에 첨가되는 않으나, 그의 첨가량에 따라 가소제와 동일한 효과를 제공할 수 있다.
- [0598] 이어서, 본 발명에 바람직하게 사용되는 지방족 다가 알콜 에스테르를 상세히 설명한다. 본원에서 지방족 다가 알콜 에스테르는 지방족 다가 알콜과 1종 이상의 모노카르복실산의 에스테르를 의미한다.
- [0599] (지방족 다가 알콜)
- [0600] 본 발명에 사용되는 지방족 다가 알콜은 2개 이상의 히드록실기를 갖는 알콜을 의미하며, 하기 화학식 A로 표시된다.
- [0601] <화학식 A>
- [0602] $\text{R}_1-(\text{OH})_n$
- [0603] 식 중, R_1 은 n가 지방족 유기기를 나타내고, n은 2 이상의 정수를 나타낸다.
- [0604] n가 지방족 유기기의 예로는, 알킬렌기 (예를 들어, 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 테트라메틸렌기 등),

알케닐렌기 (예를 들어, 에테닐렌기 등), 알킬닐렌기 (예를 들어, 에틸닐렌기 등), 시클로알킬렌기 (예를 들어, 1,4-시클로헥산디일기 등) 및 알칸트리일기 (예를 들어, 1,2,3-프로판트리일기 등)이 포함된다. 상기한 n가 지방족 유기기는 치환기 (예를 들어, 히드록실기, 알킬기, 할로젠 원자 등)를 갖는 것을 포함한다.

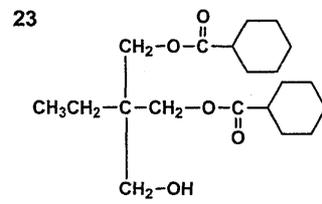
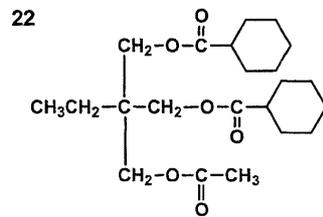
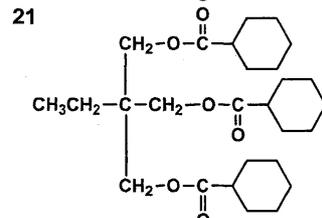
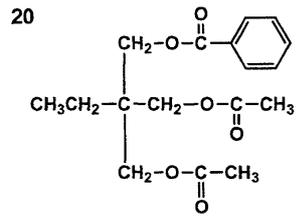
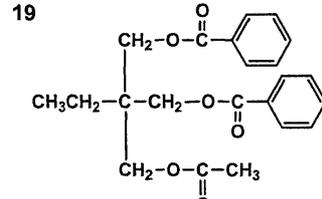
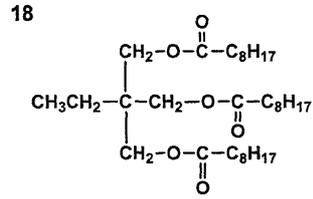
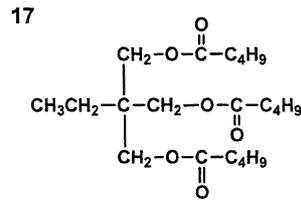
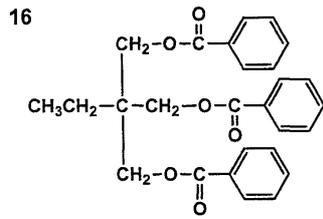
- [0605] "n"은 바람직하게는 2 내지 20의 정수를 나타낸다.
- [0606] 바람직한 다가 알콜의 예로는, 아도니톨, 아라비톨, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 디부틸렌 글리콜, 1,2,4-부탄트리올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 헥산트리올, 갈락티톨, 만니톨, 3-메틸펜탄-1,3,5-트리올, 피나콜, 소르비톨, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄 및 크실리톨 등이 포함된다. 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 소르비톨, 트리메틸올프로판 및 크실리톨이 특히 바람직하다.
- [0607] (모노카르복실산)
- [0608] 본 발명의 다가 알콜 에스테르의 제조에 사용되는 모노카르복실산은 특별히 제한되지 않는다. 모노카르복실산에는, 지방족 모노카르복실산, 지환족 모노카르복실산 및 방향족 모노카르복실산이 포함되고, 지환족 모노카르복실산 및 방향족 모노카르복실산이 수증기 투과성 및 체류성을 개선시킨다는 점에서 바람직하다.
- [0609] 바람직한 모노카르복실산의 예로는 하기 화합물이 포함되나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0610] 지방족 모노카르복실산은 탄소수 1 내지 32, 보다 바람직하게는 1 내지 20, 가장 바람직하게는 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 지방산이다. 아세트산은 셀룰로스 에스테르와의 상용성을 증가시킨다는 점에서 바람직하고, 아세트산과 또다른 모노카르복실산을 조합하여 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0611] 바람직한 지방족 모노카르복실산의 예로는, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 에난트산, 펠라르곤산, 카프르산, 2-에틸-헥산 카르복실산, 운데칸산, 라우르산, 트리데칸산, 미리스탄산, 펜타데칸산, 팔미트산, 헵타데칸산, 스테아르산, 노나데칸산, 아라킨산, 베헨산, 리그노세르산, 세로트산, 헵타코사노산, 몬탄산, 펠리시산 또는 라크세르산 등의 포화 지방산; 운데실렌산, 올레산, 소르브산, 리놀산, 리놀렌산, 아라키돈산 등의 불포화 지방산이 포함된다. 이들은 치환기를 갖는 것을 포함한다.
- [0612] 바람직한 지환족 모노카르복실산의 예로는, 시클로펜탄 카르복실산, 시클로헥산 카르복실산, 시클로옥탄 카르복실산 또는 이들의 유도체가 포함된다.
- [0613] 바람직한 방향족 모노카르복실산의 예로는, 벤조산, 톨루산 등의 알킬 치환 벤조산, 2개 이상의 벤젠 고리를 갖는 방향족 모노카르복실산, 예를 들어 비페닐 카르복실산, 나프탈렌 카르복실산 또는 테트라린카르복실산 및 이들의 유도체가 포함된다. 벤조산이 특히 바람직하다.
- [0614] (다가 알콜 에스테르)
- [0615] 본 발명에 사용되는 다가 알콜 에스테르의 분자량은 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 300 내지 1500이고, 보다 바람직하게는 350 내지 750이다. 분자량이 큰 다가 알콜 에스테르일수록 체류성면에서 바람직하고, 분자량이 작은 다가 알콜 에스테르일수록 수증기 투과성 및 셀룰로스 에스테르와의 상용성면에서 바람직하다.
- [0616] 본 발명의 다가 알콜 에스테르의 제조를 위한 모노카르복실산은 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다. 다가 알콜 중의 모든 히드록실기를 에스테르화할 수 있거나, 또는 다가 알콜 중의 히드록실기의 일부를 에스테르화하여 유리 히드록실기를 보유할 수 있다.
- [0617] 본 발명의 다가 알콜 에스테르는 바람직하게는 분자 내에 방향족 고리 및(또는) 시클로알킬 고리를 갖는 것이 바람직하다. 본 발명의 다가 알콜 에스테르는 방향족 고리 및(또는) 시클로알킬 고리의 총 수가 3개 이상인 것이 바람직하고, 즉 본 발명의 다가 알콜 에스테르는 3개 이상의 방향족 고리를 갖는 것, 3개 이상의 시클로알킬 고리를 갖는 것, 또는 3개 이상의 방향족 고리 및 시클로알킬 고리를 갖는 것이 보다 바람직하다. 여기서, 방향족 고리에 대하여 하나의 축합 방향족 고리 (예를 들어, 나프탈렌 고리 또는 안트라센 고리)는 하나의 방향족 고리이다.

[0618]

본 발명의 다가 알콜 에스테르의 예를 하기에 예시한다.

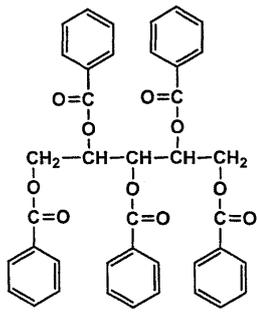


[0619]

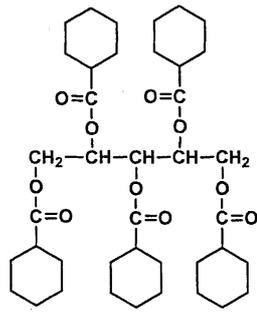


[0620]

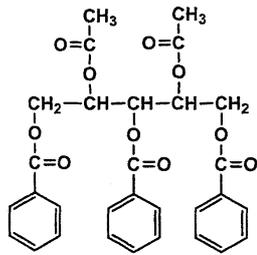
24



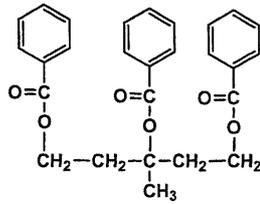
25



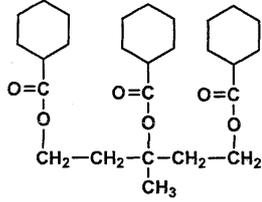
26



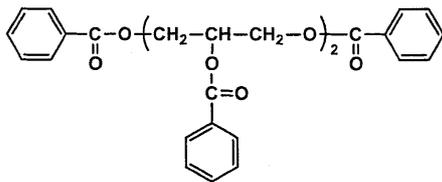
27



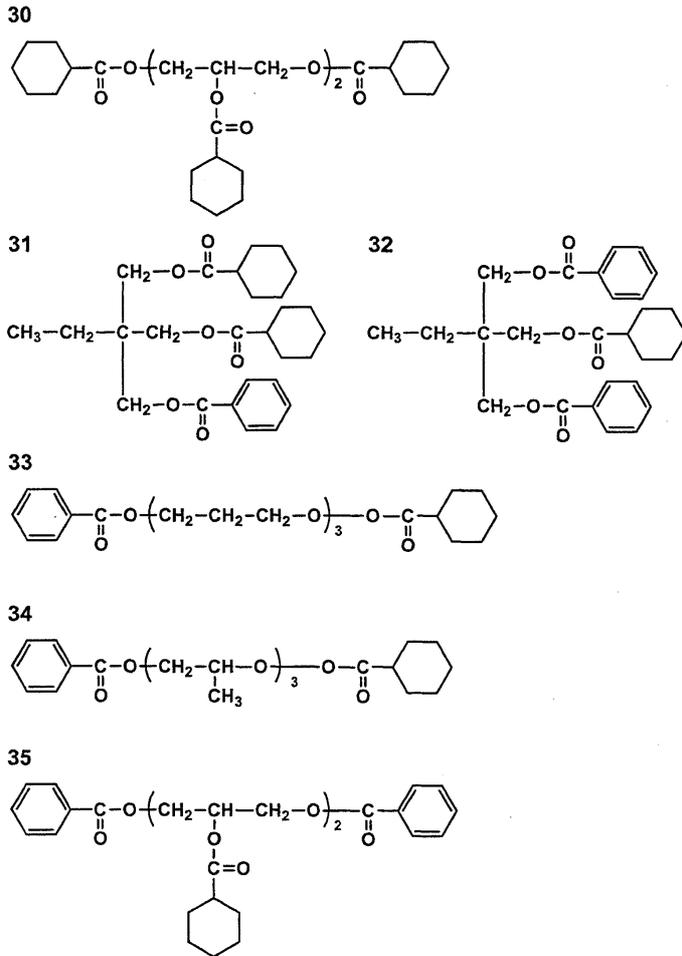
28



29



[0621]



[0622]

[0623] 셀룰로스 에스테르 중의 다가 알콜 에스테르의 첨가량은 바람직하게는 3 내지 30 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 25 중량%, 가장 바람직하게는 5 내지 20 중량%이다.

[0624]

(셀룰로스 에스테르 필름의 제조 방법)

[0625]

이어서, 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름의 제조 방법을 설명한다.

[0626]

본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름의 제조 방법에 바람직한 필름 제조 공정은 용해 공정 단계, 유연 공정 단계, 용매 증발 공정 단계, 박리 공정 단계, 건조 공정 단계 및 권취 공정 단계를 포함한다. 각각의 공정을 하기에 설명한다.

[0627]

(용해 공정)

[0628]

용해 공정은, 플레이크 형태의 셀룰로스 에스테르를, 용해 용기 중의 셀룰로스 에스테르에 대해 하기에 기재하는 양용매(good solvent)를 주성분으로 하는 유기 용매 중에 교반하며 용해시켜 도핑액을 제조하는 공정이다.

[0629]

본 발명에서, 도핑액 중의 고형분 함량은, 바람직하게는 15 중량% 이상이고, 보다 바람직하게는 18 내지 35 중량%이다.

[0630]

도핑액 중의 고형분 함량이 너무 높으면 점도가 너무 높아지고, 유연 웹 중에 샤크 스킨(shark skin) 표면을 형성하여 최종 셀룰로스 에스테르 필름의 평면성이 열화될 수 있기 때문에, 도핑액 중의 고형분 함량은 바람직하게는 35 중량% 이하이다.

[0631]

도핑액의 점도는 바람직하게는 10 내지 50 Pa·s로 조정한다.

[0632]

상기 용해를 수행하기 위해서는, 용해를 상압에서 수행하는 방법, 용해를 바람직한 유기 용매 (즉, 양용매)의 비점 미만의 온도에서 수행하는 방법, 용해를 양용매의 비점 초과 온도에서 가압 하에 수행하는 방법, 냉각 용해법, 용해를 고압에서 수행하는 방법 등의 각종 용해 방법이 있다. 용해를 양용매의 비점 초과 온도, 예를 들어 40.4 내지 120 °C에서, 양용매가 증발되지 않는 압력 하에, 예를 들어 0.11 내지 1.50 MPa의 압력에서

수행하는 방법은, 신속한 용해, 및 도핑액 중 발포체 발생의 최소화를 가능하게 한다.

- [0633] 본 발명에 사용되는 셀룰로스 에스테르는 바람직하게는 셀룰로스의 저급 지방산 에스테르이다.
- [0634] 셀룰로스의 저급 지방산 에스테르의 제조에 사용되는 저급 지방산은, 탄소수 6 이하의 지방산을 의미한다. 셀룰로스의 저급 지방산 에스테르의 예로는, 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 프로피오네이트, 셀룰로스 부티레이트, 및 일본 특허 공개 (평)10-45804호 공보, 일본 특허 공개 (평)8-231761호 공보 및 미국 특허 제2,319,052호에 기재되어 있는 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트 또는 셀룰로스 아세테이트 부티레이트 등의 셀룰로스의 혼합 지방산 에스테르가 포함된다.
- [0635] 셀룰로스 에스테르의 아실 치환도는 ASTM-D-817-96에 따라 측정할 수 있다.
- [0636] 셀룰로스 에스테르 중, 셀룰로스 아세테이트 및 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트가 바람직하게 사용된다. 본 발명에 사용되는 셀룰로스 에스테르의 중합도는 필름 강도의 관점에서 바람직하게는 250 내지 400이다.
- [0637] 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름에 사용되는 셀룰로스 에스테르의 총 아실 치환도는 바람직하게는 2.5 내지 3.0, 보다 바람직하게는 2.55 내지 2.85이다. 총 아실 치환도가 2.55 이상이면 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 셀룰로스 에스테르 필름의 기계적 강도가 증가한다는 점에서 바람직하고, 총 아실 치환도가 2.85 이하이면 유기 용매 중의 셀룰로스 에스테르의 용해성이 증가되고, 셀룰로스 에스테르 도핑액 중의 발포체 발생이 최소화된다는 점에서 바람직하다.
- [0638] 셀룰로스 에스테르 필름을 편광판 보호 필름으로서 사용하는 경우, 사용되는 셀룰로스 에스테르는 바람직하게는 셀룰로스 아세테이트이고, 셀룰로스 아세테이트에서 수평균 분자량 Mn에 대한 중량평균 분자량 Mw의 비율인 Mw/Mn으로 표시되는 분자량 분포는 바람직하게는 1.8 내지 3.0이다.
- [0639] 상기한 분자량 분포 범위는 셀룰로스 아세테이트 필름의 가공성, 치수 안정성 또는 평면성면에서 바람직하다. 셀룰로스 아세테이트의 수평균 분자량은 바람직하게는 90,000 내지 180,000, 보다 바람직하게는 120,000 내지 180,000, 더욱 바람직하게는 150,000 내지 180,000이다. 상기한 수평균 분자량 범위는 셀룰로스 아세테이트 필름의 생산성 또는 평면성면에서 바람직하다.
- [0640] 셀룰로스 에스테르의 수평균 분자량 또는 분자량 분포는 고속 액체 크로마토그래피를 사용하여 측정할 수 있다. 수평균 분자량(Mn) 및 중량평균 분자량(Mw)을 고속 액체 크로마토그래피를 사용하여 측정하고, Mw/Mn 비를 산출한다.
- [0641] 측정 조건을 하기에 나타낸다.
- [0642] 용매: 메틸렌 클로라이드
- [0643] 칼럼: 쇼덱스(Shodex) K806, K805 및 K803G (쇼와 덴코(주)(Showa Denko Co., Ltd.) 제조)의 3개 칼럼을 접속하여 사용하였다.
- [0644] 칼럼 온도: 25 °C
- [0645] 샘플 농도: 0.1 중량%
- [0646] 검출기: RI 모델 504 (GL 사이언스사(GL Science Co., Ltd.) 제조)
- [0647] 펌프: L6000 (히다찌 세이사쿠쇼(주)(Hitachi Seisakusho, Ltd.) 제조)
- [0648] 유속: 1.0 ml/분
- [0649] 교정 곡선: 스탠다드 폴리스티렌(Standard Polystyrene) STK 표준 폴리스티렌 (도소(주)(TOSOH Corp.) 제조), 분자량 1,000,000 내지 500을 갖는 13종의 폴리스티렌을 이용하여 교정 곡선을 얻었다. 여기서는, 13개가 등간격의 분자량을 갖는 13종의 샘플을 바람직하게 사용한다.
- [0650] 셀룰로스 에스테르 필름을 위상차 필름으로서 사용하는 경우, 사용되는 셀룰로스 에스테르는 바람직하게는 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트이고, 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트에서 $2.55 \leq X+Y \leq 2.85$ 및 $1.5 \leq X \leq 2.4$ (식 중, X는 아세틸 치환도를 나타내고, Y는 프로피오닐 치환도를 나타냄)의 관계식을 만족시키는 아세테이트 프로피오네이트가 바람직하다.
- [0651] 본 발명에서는, 목화 린트, 목재 펄프 또는 다른 원료로부터 합성된 셀룰로스 에스테르를 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다.

- [0652] 셀룰로스 에스테르 필름은 셀룰로스 에스테르 필름 중에 함유된 미량의 금속 성분에 의해서 영향을 받는다. 금속 성분은 제조 동안 사용되는 물로부터 유래되는 것으로 여겨진다. 불용성 핵을 형성할 수 있는 성분의 함량은 바람직하게는 낮다. 철, 칼슘 또는 마그네슘 등의 금속 이온은, 유기 산성기를 함유할 수 있는 중합체 분해 화합물과 염을 형성하여 불용물을 형성할 수 있어, 낮은 금속 이온 함량이 바람직하다. 철(Fe) 성분 함량은 바람직하게는 1 ppm 이하이다. 칼슘(Ca) 성분은 물 중에 함유되어 있고, 다량의 칼슘 성분을 함유하는 물은 음료수로서 부적합한 경수이다. 칼슘 성분은 카르복실산 또는 술폰산 등의 산과, 또는 각종 리간드와 착체를 형성하기 쉬워, 각종 불용성 칼슘 화합물로부터 유래되는 스킴(scum, 불용성 앙금 또는 탁체(muddiness))을 형성한다.
- [0653] 셀룰로스 에스테르 중의 칼슘 성분 함량은, 바람직하게는 60 ppm 이하, 보다 바람직하게는 0 내지 30 ppm이다. 과량의 마그네슘 성분은 불용물을 생성하며, 셀룰로스 에스테르 중의 마그네슘 성분 함량은, 바람직하게는 0 내지 70 ppm, 보다 바람직하게는 0 내지 20 ppm이다. 철(Fe), 칼슘(Ca) 또는 마그네슘(Mg) 등의 금속 성분의 함량은, 마이크로 다이제스트(micro digest) 습식 분해 장치 (황질산 분해)를 사용하여 건조된 셀룰로스 에스테르를 분석하거나, 또는 알칼리 용융 전처리 후 ICP-AES (유도 결합 플라즈마 발광 분광광도계)를 사용하여 셀룰로스 에스테르를 분석함으로써 측정할 수 있다.
- [0654] 셀룰로스 에스테르 필름의 반재를 셀룰로스 에스테르 대신에 사용할 수 있다. 셀룰로스 에스테르 도핑액, 예를 들어 주 도핑액 중의 반재 함량은 도핑액 중의 고형분 함량을 기준으로 바람직하게는 0 내지 70 중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 40 중량%이다. 반재 함량이 높을수록 우수한 여과성을 제공하고, 반재 함량이 낮을수록 우수한 슬라이딩 특성을 제공하기 때문에, 상기한 반재 함량 범위가 바람직하다.
- [0655] 반재를 사용하는 경우, 셀룰로스 에스테르 필름 중에 함유된 첨가제, 예를 들어 가소제, 자외선 흡수제 또는 미립자의 양을 반재의 첨가량에 상응하게 감소시켜, 최종 셀룰로스 에스테르 필름 조성이 설계치가 되도록 한다.
- [0656] 주 도핑액 제조에 사용되는 용매는 셀룰로스 에스테르를 용해시킬 수 있는 한 임의의 용매일 수 있다. 셀룰로스 에스테르를 용해시키지 않는 용매일지라도 그의 또다른 용매와의 혼합물이 셀룰로스 에스테르를 용해시킬 수 있다면 사용할 수 있다. 4 내지 30 중량%의 빈용매(poor solvent) 및 양용매인 메틸렌 클로라이드를 함유하는 혼합 용매가 바람직하게 사용된다.
- [0657] 셀룰로스 에스테르의 양용매의 예로는, 메틸렌 클로라이드, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 아세톤, 테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, 1,4-디옥산, 시클로헥산온, 에틸 포르메이트, 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 및 니트로에탄이 포함된다. 이들 중, 메틸렌 클로라이드 등의 할로겐화 유기 화합물, 디옥솔란 유도체, 메틸 아세테이트 및 에틸 아세테이트가 바람직하다. 메틸렌 클로라이드는 셀룰로스 에스테르 필름의 컬(cur1)을 최소화시킨다는 점에서 특히 바람직하다.
- [0658] 빈용매의 예로는, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, sec-부탄올 또는 tert-부탄올 등의 탄소수 1 내지 8의 알콜; 메틸 에틸 케톤; 메틸 이소부틸 케톤; 에틸 아세테이트; 프로필 아세테이트; 모노클로로벤젠; 벤젠; 시클로헥산; 테트라히드로푸란; 메틸셀로솔브; 및 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르가 포함된다. 이들 빈용매는 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다.
- [0659] 용해 후, 셀룰로스 에스테르 용액 (도핑액)을 여과제를 사용하여 여과한 후, 탈포하고, 이어서 후속 공정으로 펌핑한다. 용해 중에, 상기한 미립자, 가소제, 산화방지제 또는 자외선 흡수제를 도핑액에 바람직하게 첨가한다.
- [0660] 상기에서 얻어진 도핑액을 사용하여, 하기에 설명하는 도핑액 유연 공정을 통해 셀룰로스 에스테르 필름을 제조할 수 있다.
- [0661] (유연 공정)
- [0662] 유연 공정은, 도핑액을 가압형 정량 기어 펌프를 통해 가압 다이에 이송하고, 유연 위치에서 이동 무단 금속 벨트 또는 회전 금속 드럼 등의 유연용 지지체 (이하, 지지체로도 언급함) 상에 상기 가압 다이로부터 유연하는 공정이다. 유연용 지지체의 표면은 경면이다.
- [0663] 다른 유연 방법으로는, 유연 도핑액의 도핑 두께를 닥터 블레이드로 조정하는 닥터 블레이드법 또는 유연 도핑

액의 도핑 두께를 역으로 회전하는 역롤러 코터로 조정하는 역 롤러법이 있다. 구금(mouth piece) 부분의 슬릿 형상을 조절할 수 있고 필름 두께가 용이하게 균일하게 조절되는 가압 다이가 바람직하다. 가압 다이의 예로는, 코트 행거 다이 및 "T" 다이 등이 포함되고, 이들 중 임의의 것을 바람직하게 사용한다.

- [0664] 유연 속도를 증가시키기 위해, 2개 이상의 가압 다이를 금속 지지체 상에 제공하고 둘 이상으로 분할된 도핑액을 금속 지지체 상에 동시에 유연할 수 있다. 지지체 상의 복수의 슬릿으로 다이로부터 조성이 다른 복수의 셀룰로스 에스테르 도핑액을 동시에 유연 (공유연)함으로써 적층된 셀룰로스 에스테르 필름을 제조할 수 있다.
- [0665] 상기에서 얻어진 셀룰로스 에스테르 도핑액을 벨트 또는 드럼 등의 지지체 상에 유연함으로써 셀룰로스 에스테르 필름을 제조한다. 본 발명에서는, 벨트를 사용한 용액 유연 필름 제조 방법이 특히 바람직하다. 이것은, 지지체 상의 건조 조건을 용이하게 미세 조절할 수 있기 때문이다.
- [0666] (용매 증발 공정)
- [0667] 용매 증발 공정은, 웹 (본 발명에서는, 도핑액을 유연용 지지체 상에 유연한 후 형성된 필름을 웹이라고 함)을 유연용 지지체 상에서 가열하여 용매를 증발시키는 공정이다. 용매를 증발시키기 위한 방법에는, 공기가 웹측으로부터 불게하는 방법 및(또는) 가열을 액체를 이용하여 지지체의 이면으로부터 수행하는 방법, 및 가열을 복사열을 이용하여 표면 및 이면으로부터 수행하는 방법이 포함된다. 이들 중, 이면 액체 가열 방법이 높은 건조 효율로 인해 바람직하다. 또한, 바람직하게는 이들 방법을 조합한다. 지지체 상의 유연 웹을 바람직하게는 40 내지 100 °C에서 지지체 상에서 건조시킨다. 웹을 40 내지 100 °C의 온도로 가열하는 것은 바람직하게는 상기 온도의 공기 또는 적외선 가열기를 사용하여 수행한다.
- [0668] 본 발명에서, 웹은 박리성, 필름 표면 품질, 수증기 투과성 및 필름 컬의 관점에서 지지체 상에서 유연한 후 30 내지 90초의 시간 범위 내에 박리하는 것이 바람직하다.
- [0669] (박리 공정)
- [0670] 박리 공정은, 지지체 상에서 용매를 증발시킨 웹을 박리 위치에서 박리하는 공정이다. 박리된 웹은 후속 공정으로 이송된다. 잔류 용매량 (하기 식으로 표현됨)이 너무 많으면 웹을 박리하기 어렵다. 반면, 웹을 지지체 상에서 충분히 건조시킨 후 박리를 수행하면 웹의 일부가 박리 위치 이전에 박리될 수 있다.
- [0671] 지지체 상의 박리 위치에서의 온도는 10 내지 40 °C, 바람직하게는 11 내지 30 °C인 것이 바람직하다. 박리 위치에서의 잔류 용매량은 바람직하게는 25 내지 120 중량%, 보다 바람직하게는 40 내지 100 중량%이다.
- [0672] 본 발명에서 잔류 용매량은 하기 식을 이용하여 표현된다.
- [0673] 잔류 용매량 (중량%) = (열처리 전의 웹 중량 - 열처리 후의 웹 중량) / (열처리 전의 웹 중량) × 100
- [0674] 여기서, 열처리는 115 °C에서 1시간 동안 가열하는 것을 나타낸다.
- [0675] 박리 위치에서 잔류 용매를 상기한 양으로 조정하기 위해서는, 박리 위치에서의 지지체 상의 온도를 바람직하게는 상기한 온도 범위로 설정하여, 유연용 지지체의 표면 온도 조절에 의해 웹으로부터의 유기 용매의 증발을 효율적으로 수행한다. 지지체 온도를 조절하기 위해, 열 전달 효율이 높은 열 전달 방법, 예를 들어 지지체의 이면으로부터의 열 전달 방법이 바람직하다.
- [0676] 복사열 또는 열풍을 이용한 열 전달 방법은 지지체 온도의 조절이 어려워 그다지 바람직하지 않다. 지지체가 회전 벨트이고 하부 위치에 있는 경우, 벨트의 온도는 지지체 상에 열풍을 온화하게 불게 하여 조절할 수 있다.
- [0677] 지지체 온도는 상이한 가열 방법으로 지지체 상의 상이한 위치에서 다르게 할 수 있고, 지지체 상의 유연 위치, 지지체 상의 건조 위치 또는 지지체 상의 박리 위치에서 다르게 할 수 있다.
- [0678] 필름 형성 속도를 증가시키는 방법 (잔류 용매량이 비교적 많은 경우에도 박리를 수행할 수 있음)으로서 겔 유연법을 기재한다.
- [0679] 겔 유연법에는, 셀룰로스 에스테르에 대한 빈용매를 도핑액에 첨가하고, 상기 도핑액의 유연 후 겔화하는 방법, 및 지지체의 온도를 감소시켜 겔화하는 방법 등이 포함된다. 또한, 금속염을 셀룰로스 에스테르 도핑액에 첨가하는 방법이 있다.
- [0680] 지지체 상에서 겔화시켜 웹을 강화시킴으로써, 조기 박리를 수행할 수 있고 유연 속도를 증가시킬 수 있다.
- [0681] 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름을 편광판 보호 필름으로서 사용하는 경우에는, 제조 동안, 웹의 잔류 용매량

이 40 중량% 이상일 때에는 MD 방향으로, 잔류 용매량이 40 중량% 미만일 때에는 TD 방향으로 필름 웹을 연신하는 것이 바람직하다. 그 이유는, 잔류 용매량이 높은 경우에 연신된 웹은 MD 방향으로의 배향성은 향상되어도 TD 방향으로의 배향성은 무질서화되고 탄성을 향상 효과가 감소하기 때문이다.

- [0682] 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름은, 무질서하지 않은 배향 및 향상된 탄성을 갖는다.
- [0683] 웹을 MD 방향으로 연신하는 것은, 바람직하게는 잔류 용매량이 60 내지 120 중량%일 때, 보다 바람직하게는 잔류 용매량이 90 내지 110 중량%일 때 개시한다. 웹을 TD 방향으로 연신하는 것은, 바람직하게는 잔류 용매량이 1 내지 30 중량%일 때, 보다 바람직하게는 잔류 용매량이 5 내지 20 중량%일 때 개시한다.
- [0684] 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름을 편광관 보호 필름으로서 사용하는 경우, 셀룰로스 에스테르 필름의 연신 배율은 MD 방향 및 TD 방향 모두에서 바람직하게는 1.05 내지 1.3, 보다 바람직하게는 1.05 내지 1.15이다. 셀룰로스 에스테르 필름 면적은 MD 방향 및 TD 방향 연신에 의해 바람직하게는 1.12배 내지 1.44배로, 보다 바람직하게는 1.15배 내지 1.32배로 증가한다. 면적 증분은 (MD 방향의 연신 배율 × TD 방향의 연신 배율)에 의해 얻어진다. 상기한 연신 배율 범위는 탄성을, 위상차값 R_0 및 헤이즈면에서 바람직하다.
- [0685] 본 발명의 미립자 함유 셀룰로스 에스테르 필름이 연신되는 경우, 미립자가 비교적 큰 평균 1차 입경을 가져도 헤이즈 증가는 최소화된다.
- [0686] 필름 웹을 MD 방향으로 연신하기 위해, 박리 장력을 바람직하게는 130 N/m 이상으로, 보다 바람직하게는 150 내지 170 N/m으로 하여 필름 웹을 유연 지지체로부터 박리한다. 높은 잔류 용매량을 갖는 박리 후의 필름 웹은 박리 장력과 동일한 장력을 유지하며 MD 방향으로 연신할 수 있다. 웹이 건조되어 잔류 용매량이 감소함에 따라 MD 방향의 연신 배율은 감소한다.
- [0687] MD 방향으로 연신하는 연신 대역의 롤 스펠은 바람직하게는 1.0 m 이하이다. 본 발명의 분자량 분포를 갖는 셀룰로스 에스테르 필름을 높은 잔류 용매량으로 MD 방향으로 연신하는 경우, MD 방향으로 주름이 발생하기 쉽지만, 롤 스펠이 1.0 m 이하이면 주름을 방지할 수 있다. 웹을 MD 방향으로 연신하는 경우 웹의 온도는 바람직하게는 10 내지 40 °C이며, 이는 필름의 양호한 평면성을 제공한다.
- [0688] MD 방향의 연신 배율은 벨트 지지체의 회전 속도 및 텐터 운전 속도로부터 계산한다.
- [0689] TD 방향으로 연신하기 위해서는, 클립 또는 핀으로 웹의 양단을 횡방향으로 유지시켜 웹 폭을 유지하며 웹을 건조시키는 것 ("텐터법"이라고 함)을 포함하는, 일본 특허 공개 (소)62-46625호 공보에 기재되어 있는 방법을 바람직하게 사용한다. 클립을 사용하는 텐터법 또는 핀을 사용하는 핀텐터법을 바람직하게 사용한다.
- [0690] 웹을 텐터로 건조시키는 경우, 건조 온도는 바람직하게는 30 내지 150 °C, 보다 바람직하게는 80 내지 150 °C, 더욱 바람직하게는 100 내지 140 °C이다. 건조 온도가 낮을수록 자외선 흡수제 또는 가스제 등의 첨가제의 증발 또는 제조 동안 필름의 오염이 감소되고, 건조 온도가 높을수록 우수한 평면성 및 탄성이 제공된다. 일반적으로 셀룰로스 에스테르 필름을 연신하면 이물질이 필름 표면 상에 발생하기 쉽다. 본 발명은 셀룰로스 에스테르 필름이 연신 단계를 포함하는 셀룰로스 에스테르 필름 제조 방법으로 제조되는 경우에 유리한 효과를 제공한다.
- [0691] 본 발명에서, 셀룰로스 에스테르 필름의 면내 위상차값 R_0 는, 자동 복굴절률계 코브라-21에이디에이치 (KOBRA-21ADH, 오지 게이소꾸기끼(주)(Oji Keisokukiki Co., Ltd. 제조)에 의해 측정되어 얻어진 필름의 590 nm의 파장에서의 3축 방향 굴절률 N_x , N_y , N_z 로부터 산출할 수 있다.
- [0692] 면내 위상차값 R_0 는 바람직하게는 20 내지 200 nm이고, 두께 방향의 위상차값 R_t 는 바람직하게는 70 내지 400 nm이다. 면내 위상차값 R_0 은 보다 바람직하게는 30 내지 70 nm이다.
- [0693] $R_0 = (N_x - N_y) \times d$
- [0694] $R_t = \{(N_x + N_y)/2 - N_z\} \times d$
- [0695] 식 중, N_x , N_y 및 N_z 는 굴절률 타원체의 주축 x, y, z 방향의 굴절률을 나타내고, N_x 및 N_y 는 필름의 면 내 굴절률을 나타내며, N_z 는 필름의 두께 방향의 굴절률을 나타내고, $N_x \geq N_y$ 이며, d는 필름의 두께 (nm)를 나타낸다.
- [0696] 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름은, 바람직하게는 지상축(delayed phase axis) 방향과 중방향이 이루는 각도

θ (라디안)와 면내 위상차값 R_0 사이에 하기 수학적식을 만족시키며, 이러한 셀룰로스 에스테르 필름은 편광판 보호 필름 등의 광학 필름으로서 바람직하게 사용된다.

[0697]
$$P \leq 1 - \sin^2(2\theta) \sin^2(\pi R_0/\lambda)$$

[0698]
$$P = 0.9999$$

[0699] 식 중, θ 는 필름의 면내 지상축 방향과 필름의 중방향이 이루는 각도 (라디안)을 나타내고, λ 는 상기 N_x , N_y , N_z 및 θ 의 측정에 사용되는 광파장 590 nm를 나타내며, π 은 원주율을 나타낸다.

[0700] (건조 공정)

[0701] 건조 공정은, 상기 웹을 엇갈려 배치된 물로 교대로 통과시키는 건조 장치 및(또는) 클립을 사용하여 상기 웹의 양단을 유지하며 웹을 수송하는 텐터 장치를 사용하여 웹을 건조시키는 공정이다. 건조 공정에서, 웹을 수송하는 수송 장력은 가능한 낮게 하는 것이 R_0 을 낮게 유지할 수 있기 때문에 바람직하다. 수송 장력은, 바람직하게는 190 N/m 이하, 보다 바람직하게는 170 N/m 이하, 더욱 바람직하게는 140 N/m 이하, 가장 바람직하게는 100 내지 130 N/m이다. 잔류 용매량이 5 중량% 이하가 될 때까지 수송 장력을 상기한 범위 내로 유지하는 것이 특히 효과적이다.

[0702] 통상의 건조 방법은 웹의 양면을 열풍 유동에 의해 가열하는 방법이다. 열풍 유동 대신에 마이크로파를 사용하여 가열하는 방법이 사용된다. 너무 급속한 건조는 최종 필름의 평면성을 손상시키기는 경향이 있다. 고온 건조는 바람직하게는 잔류 용매량이 8 중량% 이하인 웹에 적용한다. 전체 건조 공정 동안 건조 온도는 통상 40 내지 250 °C, 바람직하게는 40 내지 160 °C이다.

[0703] 지지체로부터 웹을 박리한 후의 건조 공정에서는, 용매의 증발로 인해 웹이 횡방향으로 수축되는 경향이 있다. 웹을 고온에서 급속히 건조시킬 경우 웹 수축 경향이 강해진다.

[0704] 수축을 가능한 한 최소화시키면서 웹을 건조시키는 것이, 최종 셀룰로스 에스테르 필름의 평면성을 개선시킨다는 점에서 바람직하다. 상기와 같은 관점에서, 클립 또는 핀으로 웹의 양단을 횡방향으로 유지시켜 웹 폭을 유지하며 웹을 건조시키는 것 ("텐터법"이라고 함)을 포함하는, 일본 특허 공개 (소)62-46625호 공보에 기재되어 있는 방법을 바람직하게 사용한다. 클립을 사용하는 텐터법 또는 핀을 사용하는 핀텐터법을 바람직하게 사용한다.

[0705] TD 방향의 연신 배율은 바람직하게는 0 % 내지 100 %이다. 셀룰로스 에스테르 필름을 편광판 보호 필름으로서 사용하는 경우, 필름의 TD 방향의 연신 배율은 바람직하게는 5 % 내지 20 %, 보다 바람직하게는 8 % 내지 15 %이다. 셀룰로스 에스테르 필름을 위상차 필름으로서 사용하는 경우, 필름의 TD 방향의 연신 배율은 바람직하게는 10 % 내지 40 %, 보다 바람직하게는 20 % 내지 30 %이다. 위상차값 R_0 은 연신 배율에 의해 조절할 수 있다. 높은 연신 배율은 필름의 우수한 평면성을 제공한다. 본 발명은 미립자 응집물이 필름 표면 상에 이물질로서 발생하기 쉬운 높은 연신 배율로 제조되는 셀룰로스 에스테르 필름에서 유리한 효과를 나타낸다.

[0706] 웹을 텐터로 건조시키는 경우, 웹의 잔류 용매량은 바람직하게는 20 내지 100 중량%이고, 웹의 잔류 용매량이 바람직하게는 10 중량% 이하, 보다 바람직하게는 5 중량% 이하가 될 때까지 텐터로 건조시킨다.

[0707] 웹을 텐터로 건조시키는 경우, 건조 온도는 바람직하게는 30 내지 150 °C, 보다 바람직하게는 50 내지 120 °C, 더욱 바람직하게는 70 내지 100 °C이다. 건조 온도가 낮을수록 자외선 흡수제 또는 가소제 등의 첨가제의 증발 또는 제조 동안 필름의 오염이 감소하고, 건조 온도가 높을수록 우수한 평면성이 제공된다. 화학식 1로 표시되는 자외선 흡수제는 높은 건조 온도에서도 증발이 어려워, 높은 건조 온도 및 높은 연신 배율의 조건 하에 제조되는 셀룰로스 에스테르 필름에서 유리한 효과를 나타낸다.

[0708] 지지체로부터 박리된 셀룰로스 에스테르 필름을 건조 공정에서 더 건조시켜 필름 중의 잔류 용매량을 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 가장 바람직하게는 0 내지 0.01 중량% 이하로 한다.

[0709] 필름 건조 공정에서는, 필름을 일반적으로 물러 상에서 수송하거나 또는 상기한 핀텐터로 건조시키며 수송한다. 액정 표시 장치용 필름은 바람직하게는 핀텐터로 필름 폭을 유지하며 건조시키고, 이는 필름의 치수 안정성을 증가시킨다. 필름을 지지체로부터 박리한 직후 여전히 비교적 높은 잔류 용매량을 갖는 필름을 필름 폭을 유지하며 건조시키는 것이 필름 수치 안정성 증가의 관점에서 특히 바람직하다. 필름 건조 수단은 특별히 제한되지

않으며, 일반적으로 열풍, 적외선, 가열 물 또는 마이크로파를 이용한다. 열풍이 간편하다는 관점에서 바람직하게 이용된다. 건조 온도는 40 내지 150 °C의 범위에서 3 내지 5 단계로 나누어 점차 승온시키는 것이 바람직하다. 건조 온도를 80 내지 140 °C 범위에서 3 내지 5 단계로 나누어 점차 승온시키는 것이 필름의 치수 안정성의 관점에서 보다 바람직하다.

- [0710] 용액 유연 필름 제조 방법에서 유연으로부터 건조까지의 공정에서, 건조 장치에서의 웹의 건조는 공기 분위기에서, 또는 질소 기체, 이산화탄소 기체 또는 아르곤 기체 등의 불활성 기체 분위기에서 수행할 수 있다.
- [0711] 물론, 건조 장치에서 증발된 유기 용매의 폭발로 인한 한계는 항상 고려해야 한다.
- [0712] (권취 공정)
- [0713] 이 공정은, 웹 중의 잔류 용매량이 2 중량% 이하가 된 후, 생성된 셀룰로스 에스테르 필름을 스폴로 권취하는 공정이다. 잔류 용매량이 0.4 중량% 이하인 셀룰로스 에스테르 필름은 양호한 치수 안정성을 제공한다.
- [0714] 통상의 권취 방법 중 임의의 방법을 이용할 수 있고, 권취 방법의 예로는, 정토크법, 정텐션법, 테이퍼 텐션법, 및 내부 응력을 일정하게 하는 프로그램화 방법이 포함된다.
- [0715] 셀룰로스 에스테르 필름의 두께는 도핑액 농도, 펌프에 의한 도핑액 공급량, 다이 구금 부분의 슬릿 폭, 다이의 압출 압력 또는 유연용 지지체의 이동 속도를 조절함으로써 조정할 수 있다.
- [0716] 셀룰로스 에스테르 필름의 두께는, 두께 검출기에 의해 검출된 두께 정보를, 정보가 검출기로 피드백되기에 앞서 프로그램화된 시스템을 통해 상기한 장치로 피드백시켜 균일하게 조절하는 것이 바람직하다.
- [0717] 셀룰로스 에스테르 필름의 최적 두께는 사용 목적에 따라 다르다. 셀룰로스 에스테르 필름의 두께는 통상 5 내지 500 μm 의 범위, 바람직하게는 10 내지 200 μm 의 범위이다. 액정 표시 장치에 사용되는 셀룰로스 에스테르 필름의 두께는 10 내지 120 μm 이다. 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름은, 특히 필름이 10 내지 60 μm 의 두께를 갖는 경우에 유리한 효과를 나타낸다.
- [0718] 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름은 셀룰로스 에스테르를 바람직하게는 60 내지 95 중량%, 보다 바람직하게는 70 내지 90 중량%, 더욱 바람직하게는 80 내지 90 중량%의 양으로 함유한다.
- [0719] 본 발명에서, 필름의 수증기 투과율은 JIS Z 0208에 기재되어 있는 방법에 따라 25 °C 및 90 % RH에서 측정하였다. 필름의 수증기 투과율은 바람직하게는 20 내지 250 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{시간}$, 보다 바람직하게는 20 내지 200 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{시간}$ 이다. 필름을 사용한 편광판의 내구성 또는 필름을 사용한 편광판 제조에 사용되는 접착제의 건조 관점에서 상기한 수증기 투과율 범위가 바람직하다. 필름의 수증기 투과율은 가장 바람직하게는 25 내지 200 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{시간}$ 이다.
- [0720] 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름의 치수 안정성은 80 °C 및 90 % RH에서의 저장 후 필름의 중량 변화를 감소 시킴으로써 개선시킬 수 있다.
- [0721] 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름은, 80 °C 및 90 % RH에서 48시간 동안의 저장 전후의 필름 중량 차이의 비율을 백분율로 나타낸 중량 변화율이 $\pm 2\%$ 범위 이내이다. 이러한 셀룰로스 에스테르 필름은 감소된 두께를 갖는 경우에도 개선된 수증기 투과성 뿐만 아니라 우수한 치수 안정성을 제공한다.
- [0722] 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름을 80 °C 및 90 % RH에서 48시간 동안 저장한 후, 필름의 종방향(MD)의 치수 변화율 및 필름의 횡방향(TD)의 치수 변화율은 모두 바람직하게는 $\pm 0.5\%$ 범위 이내, 보다 바람직하게는 $\pm 0.3\%$ 범위 이내, 더욱 바람직하게는 $\pm 0.1\%$ 범위 이내, 가장 바람직하게는 $\pm 0.05\%$ 범위 이내이다.
- [0723] 본 발명에서 언급된 치수 변화율은, 고온 및 고습 등의 가혹한 조건 하에 저장한 후의 필름의 종방향 및 횡방향의 치수 변화를 나타내는 특성치이다. 통상적으로, 필름을 고온, 고습 또는 고온 및 고습에서 저장한 후, 필름의 종방향 및 횡방향의 치수 변화를 측정한다.
- [0724] 테스트용 필름 샘플을 150 mm (횡방향) \times 120 mm (종방향)의 크기로 절단하고, 종방향(MD) 및 횡방향(TD) 각각으로 필름 표면 상에 서로 100 mm 떨어진 두 지점에 나이프를 사용하여 "+" 표시하였다. 생성된 샘플을 23 °C 및 55 % RH에서 24시간 동안 습도 조절하고, 광학 현미경으로 고온 및 고습 처리 전의 종방향 및 횡방향의 두 지점 사이의 거리 L1을 측정하였다. 그 후, 상기 샘플을 고온 및 고습 처리 (80 °C 및 90 % RH에서 48시간 동안 처리)한 후, 다시 23 °C 및 55 % RH에서 24시간 동안 습도 조절하였다. 광학 현미경으로 처리 후의 종방향 및 횡방향의 두 지점 사이의 거리 L2를 측정하였다. 치수 변화율은 하기 수학적식으로 나타내어진다.

- [0725] $\text{치수 변화율}(\%) = \{(L2-L1) / L1\} \times 100$
- [0726] 식 중, L1은 처리 전의 두 지점 사이의 거리를 나타내고, L2는 처리 후의 두 지점 사이의 거리를 나타낸다.
- [0727] 횡방향 및 종방향 각각으로 필름 표면 상에 두 지점을 표시함으로써 소정의 치수 변화율을 측정할 수 있다.
- [0728] 셀룰로스 에스테르 필름을 105 ℃에서 5시간 동안 저장한 후의 MD 방향의 치수 변화율 및 TD 방향의 치수 변화율은 모두 바람직하게는 $\pm 0.5\%$, 보다 바람직하게는 $\pm 0.3\%$, 더욱 바람직하게는 $\pm 0.1\%$, 가장 바람직하게는 $\pm 0.05\%$ 범위 이내이다.
- [0729] 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름에서, 필름의 MD 방향 인장 응력 및 필름의 TD 방향 인장 응력 모두 바람직하게는 90 내지 170 N/mm², 보다 바람직하게는 120 내지 160 N/mm²이다.
- [0730] 셀룰로스 에스테르의 수분 함량은, 바람직하게는 0.1 내지 5%, 보다 바람직하게는 0.3 내지 4%, 가장 바람직하게는 0.5 내지 2%이다.
- [0731] 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름의 투과율은 바람직하게는 90% 이상, 보다 바람직하게는 92% 이상, 가장 바람직하게는 93% 이상이다. 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름의 헤이즈는 바람직하게는 0.5% 이하, 보다 바람직하게는 0.1% 이하, 가장 바람직하게는 0%이다.
- [0732] 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름의 절대 굴곡은 바람직하게는 작다. 필름 길은 + 방향 또는 - 방향으로 있을 수 있다. 셀룰로스 에스테르 필름의 절대 굴곡은 바람직하게는 30 이하, 보다 바람직하게는 20 이하, 가장 바람직하게는 10 이하이다. 굴곡은 곡률 반경 (1/m)으로 표시된다.
- [0733] 용액 유연 필름 제조 방법에 따른 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름의 제조 방법을 도를 이용하여 하기에 설명한다.
- [0734] 도 1은 용액 유연 필름 제조 방법의 바람직한 실시양태를 나타내는 모식도이다. 도 1(a)는 도핑액 유연 단계, 및 롤러 수송 및 건조 단계를 순서대로 포함하는 공정을 나타내는 모식도이다. 도 1(b)는 도핑액 유연 단계, 롤러 수송 및 건조 단계, 및 텐터 수송 및 건조 단계를 순서대로 포함하는 공정을 나타내는 모식도이다. 도 1(c)는 도핑액 유연 단계, 텐터 수송 및 건조 단계, 및 롤러 수송 및 건조 단계를 순서대로 포함하는 공정을 나타내는 모식도이다. 도 1(d)는 도핑액 유연 단계, 제1 롤러 수송 및 건조 단계, 텐터 수송 및 건조 단계, 및 제2 롤러 수송 및 건조 단계를 순서대로 포함하는 공정을 나타내는 모식도이다.
- [0735] 본 발명에서, 텐터 수송 및 건조 단계 또는 롤러 수송 및 건조 단계를 포함하는 공정은 웹 박리 단계와 웹 권취 단계 사이에 존재하는 공정이며, 이 공정 동안 웹의 신장 또는 수축이 조절된다. 텐터 수송 및 건조 단계는 셀룰로스 에스테르 웹을 텐터로 수송하면서 건조시키는 단계를 의미하며, 이 단계 동안 웹의 신장 또는 수축이 조절된다. 롤러 수송 및 건조 단계는 셀룰로스 에스테르 웹을 롤러로 수송하면서 건조시키는 단계를 의미하며, 이 단계 동안 웹의 신장 또는 수축이 조절된다.
- [0736] 도 1(a) 내지 1(d)에서, 참조 번호 (1)은 무단 이동 벨트 지지체를 나타낸다. 지지체로서는 경면 금속 밴드가 사용된다. 참조 번호 (2)는 셀룰로스 에스테르를 용매 중에 용해시킨 도핑액을 지지체 (1) 상에 유연하는 다이를 나타낸다. 참조 번호 (3)은 유연 도핑액이 지지체 (1) 상에서 고화되어 필름을 형성한 후 웹이 지지체 (1)로부터 박리되는 박리점을 나타낸다. 참조 번호 (4)는 박리된 웹을 나타낸다. 참조 번호 (5)는 텐터 수송 및 건조 단계를 나타낸다. 참조 번호 (51)은 배기구를 나타내며, 참조 번호 (52)는 건조 통풍구를 나타낸다. 배기구 (51)과 건조 통풍구 (52)는 역전될 수 있다. 참조 번호 (6)은 장력 변화 수단을 나타낸다. 장력 변화 수단의 예로는 닙 롤러 및 흡입 롤러가 포함된다. 장력 변화 수단은 임의의 인접한 두 단계 사이에 위치할 수 있다.
- [0737] 참조 번호 (8)은 롤러 수송 및 건조 단계를 나타낸다. 참조 번호 (81)은 건조 챔버를 나타내며, 참조 번호 (82)는 배기구를 나타내고, 참조 번호 (83)은 건조 통풍구를 나타낸다. 배기구 (82)와 건조 통풍구 (83)은 역전될 수 있다. 참조 번호 (84)는 상부 수송 롤러를 나타내고, 참조 번호 (85)는 하부 수송 롤러를 나타낸다. 바로 연결된 하나의 상부 수송 롤러 및 하나의 하부 수송 롤러가 일조의 수송 롤러를 구성하고, 수송 롤러 (84 및 85)는 복수조의 수송 롤러로 구성된다. 참조 번호 (7)은 셀룰로스 에스테르 필름이 스폴로 권취되어 롤을 형성하는 셀룰로스 에스테르 필름 권취 단계를 나타낸다.
- [0738] 도 1(d)에 나타난 공정에서, 텐터 수송 및 건조 단계 (5) 상류에 존재하는 롤러 수송 및 건조 단계를 제1 롤러 수송 및 건조 단계라고 하고, 텐터 수송 및 건조 단계 (5) 하류에 존재하는 롤러 수송 및 건조 단계를 제2 롤러

수층 및 건조 단계라고 한다. 도 1(a) 내지 1(d)에 나타내지 않은 냉각 단계가 셀룰로스 에스테르 필름 권취 단계 전에 임의로 제공될 수 있다.

- [0739] 본 발명에서, 셀룰로스 에스테르 필름은 상기한 용액 유연 필름 제조 방법 중 임의의 방법에 따라 제조할 수 있다.
- [0740] 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름은 양호한 수증기 투과성 및 치수 안정성의 관점에서 액정 표시 장치용 부재, 예를 들어 편광판 보호 필름에 바람직하게 사용된다. 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름은 엄격한 수증기 투과성 및 치수 안정성 모두가 요구되는 편광판 보호 필름에 특히 바람직하게 사용된다.
- [0741] 본 발명의 편광판은 통상의 방법에 따라 제조할 수 있다. 예를 들어, 광학 필름 또는 셀룰로스 에스테르 필름을 알칼리 비누화하고, 생성된 필름을, 폴리비닐 알콜 필름을 요오드 용액 중에 침지하고 생성된 필름을 연신함으로써 제조된 편광 필름의 양면에, 완전히 비누화된 폴리비닐 알콜 수용액을 사용하여 접촉시키는 방법이 있다. 알칼리 비누화는 수성 접착제에 대한 필름의 습윤성을 향상시키고 필름에 대한 양호한 접촉을 제공하기 위해 셀룰로스 에스테르 필름을 고온에서 강알칼리 용액 중에 침지하는 처리를 의미한다.
- [0742] 하드 코트층, 방현층, 반사 방지층, 방오층, 대전 방지층, 도전층, 광학 이등방층, 액정층, 배향층, 점착층, 점착층 및 하부 점착층 등의 각종 기능성 층을 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름 상에 제공할 수 있다. 이들 기능성 층은 코팅, 증발, 스퍼터링, 플라즈마 CVD 또는 대기압 하의 플라즈마 처리에 의해 필름 상에 제공할 수 있다. 하드 코트층, 방현층 (방현성 하드 코트층) 또는 반사 방지층을 셀룰로스 에스테르 필름 상에 제공하는 것이 바람직하다.
- [0743] (하드 코트층)
- [0744] 본 발명에서는, 상기한 셀룰로스 에스테르 필름 상에 하드 코트층을 제공하여 하드 코트 필름을 얻는 것이 바람직하다. 하드 코트층으로서 사용되는 활성선 경화성 수지층을 하기에 설명한다.
- [0745] 본 발명의 하드 코트 필름에는, 하드 코트층으로서 활성선 경화성 수지층이 바람직하게 사용된다.
- [0746] 활성선 경화성 수지층은, 주성분으로서 자외선 또는 전자선 등의 활성선에 노광시 가교 반응에 의해 경화된 수지를 함유하는 층을 의미한다. 활성선 경화성 수지층은 바람직하게는 에틸렌성 불포화 단량체를 함유하며, 이는 자외선 또는 전자선 등의 활성선에 노광시 경화되어 하드 코트층을 형성한다. 대표적 활성선 경화성 수지로서 자외선 경화성 수지 및 전자선 경화성 수지를 기재한다. 활성선 경화성 수지는 바람직하게는 자외선 경화성 수지이다.
- [0747] 자외선 경화성 수지로서는, 예를 들어 자외선 경화성 우레탄 아크릴레이트 수지, 자외선 경화성 폴리에스테르 아크릴레이트 수지, 자외선 경화성 에폭시 아크릴레이트 수지, 자외선 경화성 폴리올 아크릴레이트 수지 또는 자외선 경화성 에폭시 수지를 들 수 있다.
- [0748] 자외선 경화성 우레탄 아크릴레이트 수지는, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 (이하, 아크릴레이트에는 아크릴레이트 자체 및 메타크릴레이트가 포함되며, 아크릴레이트는 이들 모두를 나타냄) 또는 2-히드록시프로필 아크릴레이트 등의 히드록실기를 갖는 아크릴레이트계 단량체를, 통상적으로 폴리에스테르폴리올을 이소시아네이트 단량체 또는 예비중합체와 반응시켜 제조되는 생성물과 반응시키는 방식으로 용이하게 제조된다. 예를 들어, 일본 특허 공개 (소)59-151110호에 기재되어 있는 방법을 이용할 수 있다.
- [0749] 예를 들어, 유니딕(Unidick) 17-806 (다이닛본 잉크(주)(Dainippon Ink and Chemicals Inc.) 제조) 100 부 및 코로네이트 L (닛본 폴리우레탄(주)(Nippon Urethane Industry Co., Ltd.) 제조) 1 부를 포함하는 혼합물이 바람직하게 사용된다.
- [0750] 자외선 경화성 폴리에스테르아크릴레이트 수지로서는, 예를 들어 일본 특허 공개 (소)59-151112호 공보에 기재되어 있는, 폴리에스테르폴리올을 2-히드록시에틸아크릴레이트 또는 2-히드록시프로필아크릴레이트와 반응시킴으로써 용이하게 제조되는 것이 포함된다.
- [0751] 자외선 경화성 에폭시아크릴레이트 수지의 예로는, 일본 특허 공개 (평)1-105738호 공보에 기재되어 있는, 반응성 희석제 및 광개시제의 존재 하에 에폭시아크릴레이트 올리고머를 반응시킴으로써 제조되는 것이 포함된다.
- [0752] 자외선 경화성 폴리올아크릴레이트 수지의 예로는, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 또는 알킬 치환 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트가 포함된다.

- [0753] 자외선 경화성 수지의 광개시제로는, 벤조인 또는 그의 유도체, 또는 아세토페논, 벤조페논, 히드록시벤조페논, 미힐러케톤(Michler's ketone), α -아밀옥심 에스테르, 티오크산톤 또는 이들의 유도체 (옥심 케톤 유도체, 벤조페논 유도체 또는 티오크산톤 유도체)가 포함된다. 이들 광개시제는 광증감제와 함께 사용할 수 있다. 또한, 상기 광개시제를 광증감제로서 사용할 수 있다. n-부틸아민, 트리에틸아민 및 트리-n-부틸포스핀 등의 증감제를 예폭시아크릴레이트의 광반응에 사용할 수 있다. 자외선 경화성 수지층 중의 광개시제 또는 증감제의 함량은 자외선 경화성 수지층 중량 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 15 중량부, 바람직하게는 1 내지 10 중량부이다.
- [0754] 분자 내에 불포화 이중 결합을 갖는 중합성 단량체로는, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 비닐 아세테이트 및 스티렌이 포함된다. 분자 내에 불포화 이중 결합을 2개 이상 갖는 중합성 단량체로는, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 디비닐벤젠, 1,4-시클로헥산 디아크릴레이트, 1,4-시클로헥실디메틸 디아크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트 및 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트가 포함된다.
- [0755] 본 발명에 사용할 수 있는 시판되는 자외선 경화성 수지로는, 아데카옵토머(Adekaoptomer) KR, BY 시리즈, 예를 들어 KR-400, KR-410, KR-550, KR-566, KR-567 및 BY-320B (아사히 덴카(주)(Asahi Denka Co., Ltd.) 제조); 코에이하드(Koeihard) A-101-KK, A-101-WS, C-302, C-401-N, C-501, M-101, M-102, T-102, D-102, NS-101, FT-102Q8, MAG-1-P20, AG-106 및 M-101-C (코에이 화학(주)(Koei Kagaku Co., Ltd.) 제조); 세이카빔(Seikabeam) PHC2210(S), PHC X-9(K-3), PHC2213, DP-10, DP-20, DP-30, P1000, P1100, P1200, P1300, P1400, P1500, P1600 및 SCR900 (다이니찌세이카 고교(주)(Dainichiseika Kogyo Co., Ltd.) 제조); KRM7033, KRM7039, KRM7130, KRM7131, 우베크릴(UVECRYL)29201 및 UVECRYL29202 (다이셀 유. 씨. 비. (주)(Daicel U. C. B. Co., Ltd.) 제조); RC-5015, RC-5016, RC-5020, RC-5031, RC-5100, RC-5102, RC-5120, RC-5122, RC-5152, RC-5171, RC-5180 및 RC-5181 (다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주)(Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) 제조); 올렉스(Olex) No.340 클리어(Clear) (쥬고꾸 도료(주)(Chyugoku Toryo Co., Ltd.) 제조); 선라드(Sunrad) H-601, RC-750, RC-700, RC-600, RC-500, RC-611 및 RC-612 (산요 가세이 고교(주)(Sanyo Kaseikogyo Co., Ltd.) 제조); SP-1509 및 SP-1507 (쇼와 고분시(주)(Syowa Kobunshi Co., Ltd.) 제조); RCC-15C (그레이스 재팬(주)(Grace Japan Co., Ltd.) 제조), 아로닉스(Aronix) M-6100, M-8030 및 M-8060 (도아고세이(주)(Toagosei Co., Ltd.) 제조)이 포함된다.
- [0756] 구체적 예로는, 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트, 디트리메틸올 프로판 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 및 알킬 치환 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트가 포함된다.
- [0757] 이들 활성선 경화성 수지층은 당업계에 공지된 임의의 방법, 예를 들어 그라비아 코터, 딥 코터, 리버스 코터, 다이 코터 및 잉크젯 프린팅에 의해 코팅할 수 있다.
- [0758] 광경화 반응에 의한 자외선 경화성 수지의 경화층에 대한 광원은 특별히 제한되지 않으며, 자외선을 발생시키는 임의의 광원을 사용할 수 있다. 예를 들어, 저압 수은 램프, 중압 수은 램프, 고압 수은 램프, 초고압 수은 램프, 탄소 아크 램프, 금속 할라이드 램프 및 크세논 램프를 사용할 수 있다. 바람직한 광 조사량은 램프의 종류에 따라 다르지만, 바람직하게는 5 내지 150 mJ/cm², 보다 바람직하게는 20 내지 100 mJ/cm²이다.
- [0759] 활성선의 조사는, 바람직하게는 필름의 종방향의 장력 하에, 보다 바람직하게는 횡방향 및 종방향 모두의 장력 하에 수행한다. 바람직한 장력은 30 내지 300 N/m이다. 장력을 제공하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 바람직하게는 (i) 필름을 백 롤 상에서 수송하면서 장력을 제공하는 방법, 및 (ii) 텐터를 사용하여 횡방향 또는 2축 방향으로 장력을 제공하는 방법을 사용한다. 이들 방법을 사용함으로써 우수한 평면성을 갖는 셀룰로스 에스테르 필름을 얻을 수 있다.
- [0760] 자외선 경화성 수지의 코팅액에 사용되는 유기 용매는, 예를 들어 탄화수소류 (톨루엔 및 크실렌), 알콜류 (메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올 및 시클로헥산올), 케톤류 (아세톤, 메틸 에틸 케톤 및 이소부틸 케톤), 에스테르류 (메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트 및 메틸 락테이트), 글리콜 에테르류 및 기타 유기 용매로부터 선택할 수 있다. 또한, 이들 유기 용매를 조합하여 사용할 수 있다. 상기한 유기 용매는 바람직하게는 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르 (알킬 탄소수 1 내지 4) 또는 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르 아세테이트 (알킬 탄소수 1 내지 4)를 5 중량% 이상, 보다 바람직하게는 5 내지 80 중량%의 양으로 함유한다.
- [0761] 자외선 경화성 수지의 코팅액에는, 바람직하게는 폴리에테르 변성 실리콘 오일 등의 실리콘 화합물을 첨가한다.

폴리에테르 변성 실리콘 오일의 수평균 분자량은 바람직하게는 1,000 내지 100,000, 보다 바람직하게는 2,000 내지 50,000이다. 수평균 분자량이 1,000 미만인 폴리에테르 변성 실리콘 오일을 첨가하면 코팅액의 건조율이 감소될 수 있으며, 수평균 분자량이 100,000 초과인 폴리에테르 변성 실리콘 오일을 첨가하면 코팅 필름 표면에서 블리드아웃(bleed out)이 어려워질 수 있다.

- [0762] 시판되는 실리콘 화합물로는, 예를 들어 DKQ8-779 (상표명, 다우 코닝사(Dow Corning Corp.) 제조), SF3771, SF8410, SF8411, SF8419, SF8421, SF8428, SH200, SH510, SH1107, SH3771, BX16-034, SH3746, SH3749, SH8400, SH3771M, SH3772M, SH3773M, SH3775M, BY-16-837, BY-16-839, BY-16-869, BY-16-870, BY-16-004, BY-16-891, BY-16-872, BY-16-874, BY22-008M, BY22-012M 및 FS-1265 (이상, 상표명, 다우코닝 도레이 실리콘사(Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.) 제조), KF-101, KF-100T, KF351, KF352, KF353, KF354, KF355, KF615, KF618, KF945, KF6004, 실리콘X-22-945 및 X22-160AS (이상, 상표명, 신에쓰 가가꾸 고교사(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) 제조), XF3940 및 XF3949 (이상, 상표명, 도시바 실리콘사 제조), 디스팔론(DISPARLON)LS-009 (상표명, 구스모또 가세이사(Kusumoto Chemicals Ltd.) 제조), 그라놀 (GLANOL)410 (상표명, 교에이샤 유지 가가꾸 고교(주)(Kyoieisha Chemicals Co., Ltd.) 제조), TSF4440, TSF4441, TSF4445, TSF4446, TSF4452 및 TSF4460 (이상, 상표명, GE 도시바 실리콘스(GE Toshiba Silicones Co., Ltd.) 제조), BYK-306, BYK-330, BYK-307, BYK-341 및 BYK-361 (이상, 빅-케미 제팬사 (BYK-Chemie Japan KK) 제조), L 시리즈 (L-7001, L-7006, L-7604 및 L-9000), Y 시리즈 및 FZ 시리즈 (FZ-2203, FZ-2206 및 FZ-2207) (이상, 닛본 유니카(주)(Nippon Unicar Co., Ltd.) 제조)가 포함된다.
- [0763] 이들 조성물은 코팅액의 기재 또는 하도층 상의 코팅성을 향상시킬 수 있다. 필름의 상층에 사용된 이들 화합물은 필름의 발수성, 발유성 및 방오성 뿐만 아니라 필름의 내찰상성에도 기여할 수 있다. 실리콘 화합물의 함량은 코팅액 중의 고형분 성분을 기준으로 바람직하게는 0.01 내지 3 중량%이다.
- [0764] 또한, 상기한 코팅 방법을 자외선 경화성 수지층 코팅액의 코팅 방법으로서 사용할 수 있다. 코팅된 자외선 경화성 수지층의 습윤 두께는 바람직하게는 0.1 내지 30 μm , 보다 바람직하게는 0.5 내지 15 μm 이다. 코팅된 자외선 경화성 수지층의 건조 두께는 바람직하게는 0.1 내지 20 μm , 보다 바람직하게는 1 내지 10 μm 이다.
- [0765] 셀룰로스 에스테르 필름의 두께가 10 내지 80 μm 이고, (d/H) (여기서, H는 자외선 경화성 수지층 (하드 코트층)의 두께를 나타내고, d는 셀룰로스 에스테르 필름의 두께를 나타냄) 비율이 4 내지 10인 경우, 우수한 평면성 뿐만 아니라 충분한 경도 및 내찰상성을 나타낼 수 있다. 이것은, 셀룰로스 에스테르의 필름의 두께에 비해 하드 코트층이 보다 얇은 경우 ((d/H) 값이 보다 큰 경우)에는 경도 및 내찰상성이 불충분해질 수 있으며, 셀룰로스 에스테르의 필름의 두께에 비해 하드 코트층이 보다 두꺼운 경우 ((d/H) 값이 보다 작은 경우)에는 평면성이 결핍된 필름이 형성될 수 있기 때문이다.
- [0766] 자외선 경화성 수지 조성물에는 바람직하게는 건조 동안 또는 건조 후에 자외선을 조사한다. 상기한 5 내지 150 mJ/cm^2 의 노광량을 보장하기 위한 자외선 조사 시간은 바람직하게는 0.1초 내지 5분이다. 자외선 경화성 수지의 경화 효율 및 작업 효율의 관점에서 상기 시간은 보다 바람직하게는 0.1 내지 10초이다.
- [0767] 활성선 조사 표면의 조도는 바람직하게는 50 내지 150 mW/cm^2 이다.
- [0768] 이렇게 얻어진 자외선 경화 수지층은, (i) 블로킹 방지, (ii) 내찰상성 향상, (iii) 방현성 제공, 및 (iv) 굴절을 최적화를 달성하기 위해 바람직하게는 무기 또는 유기 미립자를 함유할 수 있다.
- [0769] 하드 코트층에 함유되는 무기 미립자로는, 예를 들어 산화규소, 산화티타늄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 산화마그네슘, 탄산칼슘, 활석, 점토, 소성 카올린, 소성 규산칼슘, 수화 규산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘 및 인산칼슘이 포함된다. 이들 중, 산화규소, 산화티타늄, 산화알루미늄, 산화지르코늄 및 산화마그네슘이 특히 바람직하다.
- [0770] 유기 미립자로는, 예를 들어 폴리메타크릴산 메틸 아크릴레이트 수지, 아크릴 스티렌계 수지, 폴리메틸 메타크릴레이트 수지, 실리콘계 수지, 폴리스티렌계 수지, 폴리카르보네이트 수지, 벤조구아나민계 수지, 멜라민계 수지, 폴리올레핀계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리이미드계 수지 및 폴리불화에틸렌계 수지의 미립자가 포함된다. 특히 바람직한 유기 미립자로는, 예를 들어 가교 폴리스티렌 미립자 (예를 들어, 소켄 가가꾸사(Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.)에서 제조된 SX-130H, SX-200H 및 SX-350H), 폴리메틸 메타크릴레이트 미립자 (예를 들어, 소켄 가가꾸사에서 제조된 MX150 및 MX300)가 포함된다.
- [0771] 미립자의 평균 입경은 바람직하게는 0.005 내지 5 μm , 특히 바람직하게는 0.01 내지 1 μm 이다. 하드 코트층의

미립자 함량은 자외선 경화성 수지 조성물 100 중량부 당 바람직하게는 0.1 내지 30 중량부이다.

- [0772] 자외선 경화성 수지층은 1 내지 50 nm의 중심선 평균 조도 (JIS B 0601로 규정되는 Ra)를 갖는 클리어 하드 코트층 또는 0.1 내지 1 μm의 Ra를 갖는 방편층인 것이 바람직하다. 중심선 평균 조도(Ra)는 바람직하게는 광 간섭을 이용한 표면 조도 측정기에 의해, 예를 들어 와이코사(WYKO, Co., Ltd.)에서 제조된 RST/PLUS를 사용하여 측정한다.
- [0773] (백 코트층)
- [0774] 셀룰로스 에스테르 필름의 한쪽 표면 상에 하드 코트층을 갖는 본 발명의 하드 코트 필름은, 바람직하게는 셀룰로스 에스테르 필름의 다른쪽 표면 상에 백 코트층을 갖는다. 백 코트층은 코팅법 또는 CVD에 의해 셀룰로스 에스테르 필름 상에 하드 코트층 또는 기타 층을 형성하는 경우 발생할 수 있는 결을 방지하기 위해 셀룰로스 에스테르 필름 상에 제공된다. 즉, 백 코트층쪽을 향하여 결을 형성하려는 대응력을 가함으로써, 하드 코트층 쪽을 향하여 결을 형성하려는 힘을 조화시킬 수 있다. 또한, 백 코트층은 바람직하게는 블록킹 방지 특성을 갖는다. 이러한 목적으로, 백 코트층의 코팅 조성물에 바람직하게는 미립자를 첨가한다.
- [0775] 백 코트층에 바람직하게 첨가되는 미립자로는, 무기 미립자, 예를 들어 이산화규소, 이산화티타늄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 탄산칼슘, 활석, 점토, 소성 카올린, 소성 규산칼슘, 산화주석, 산화인듐, 산화아연, ITO, 수화 규산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘 및 인산칼슘이 포함된다. 규소를 함유하는 미립자가 헤이즈를 최소화시키기 위해 바람직하게 사용된다. 이들 중, 이산화규소가 특히 바람직하다.
- [0776] 시판되는 무기 미립자로는, 예를 들어 에어로실(AEROSIL) R972, R972V, R974, R812, 200, 200V, 300, R202 및 OX50 (이상, 닛본에어로실(주)(Nippon Aerosil Co., Ltd.) 제조)이 포함된다. 시판되는 산화지르코늄의 미립자로는, 예를 들어 에어로실 R976 및 R811 (이상, 닛본 에어로실(주) 제조)이 포함된다. 중합체 미립자로는, 예를 들어 실리콘 수지, 불소 함유 수지 및 아크릴 수지가 포함된다. 이들 중, 실리콘 수지, 특히 3차원의 망상 실리콘 수지가 바람직하게 사용된다. 시판되는 실리콘 수지의 예로는, 토스펠(TOSPERL) 103, 105, 108, 145, 3120 및 240 (이상, 도시바 실리콘(주) 제조)이 포함된다.
- [0777] 상기한 미립자 중, 에어로실 200V 및 에어로실 R972V가 헤이즈를 최소화시키면서 블록킹을 효과적으로 방지한다는 점에서 특히 바람직하다. 본 발명의 하드 코트층의 후면층의 동마찰 계수는 바람직하게는 0.9 이하, 특히 바람직하게는 0.1 내지 0.9이다.
- [0778] 백 코트층 중에 함유된 미립자의 함량은, 바람직하게는 0.1 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%이다. 백 코트층을 갖는 하드 코트 필름의 헤이즈 증가는 바람직하게는 1 % 이하, 보다 바람직하게는 0.5 % 이하, 더욱 바람직하게는 0.0 내지 0.1 %이다.
- [0779] 백 코트층은, 셀룰로스 에스테르를 용해 및(또는) 팽윤시키는 용매 (이하, 이 용매를 "양용매"로서 언급함)를 함유하는 코팅액을 셀룰로스 에스테르 필름 상에 코팅함으로써 형성된다. 사용되는 용매는 양용매 뿐만 아니라 셀룰로스 에스테르를 용해 및(또는) 팽윤시키지 않는 용매 (이하, 이 용매를 "빈용매"로서 언급함)를 포함할 수 있다. 이들 용매 및 백 코트층 형성에 사용되는 코팅액의 코팅량의 혼합비는 하드 코트 필름에 사용되는 수지의 종류 및 결 정도에 따라 적절히 정해진다.
- [0780] 필름의 결 방지를 증가시키기 위해서는, 양용매 대 빈용매의 혼합비를 증가시킨다. 양용매 대 빈용매의 혼합비는, 바람직하게는 10:0 내지 1:9이다. 양용매의 예로는, 디옥산, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, N,N-디메틸 포름아미드, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 트리클로로에틸렌, 메틸렌 클로라이드, 에틸렌클로라이드, 테트라클로로에탄, 트리클로로에탄 및 클로로포름이 포함된다. 빈용매의 예로는, 메탄올, 에탄올, n-프로필 알콜, i-프로필 알콜, n-부탄올 또는 탄화수소 (톨루엔, 크실렌 및 시클로헥산올)가 포함된다.
- [0781] 백 코트층은, 예를 들어 그라비아 코터, 딥 코터, 리버스 코터, 와이어-바 코터 및 다이 코터에 의해, 바람직하게는 1 내지 100 μm, 보다 바람직하게는 5 내지 30 μm의 습윤 필름 두께로 코팅한다. 백 코트층의 결합제로서 사용되는 수지로는, 예를 들어 (i) 비닐 클로라이드/비닐 아세테이트 공중합체, 비닐 클로라이드 수지, 비닐 아세테이트 수지, 비닐 아세테이트와 비닐 알콜의 공중합체, 부분 가수분해된 비닐 클로라이드/비닐 아세테이트 공중합체, 비닐 클로라이드/비닐리덴 클로라이드 공중합체, 비닐 클로라이드/아크릴로니트릴 공중합체, 에틸렌/비닐 알콜 공중합체, 염소화된 폴리비닐 클로라이드, 에틸렌/비닐 클로라이드 공중합체 및 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체 등의 비닐계 단독중합체 또는 공중합체; (ii) 셀룰로스 니트레이트, 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트, 셀룰로스 디아세테이트, 셀룰로스 트리아세테이트, 셀룰로스 아세테이트 프탈레이트 및 셀룰로스 아세테이트 부티레이트 등의 셀룰로스 에스테르계 수지; (iii) 말레산 및(또는) 아크릴산의 공중합체, 아크릴레이

트 에스테르의 공중합체, 아크릴로니트릴/스티렌 공중합체, 염소화된 폴리에틸렌, 아크릴로니트릴/염소화된 폴리에틸렌/스티렌 공중합체, 메틸메타크릴레이트/부타디엔/스티렌 공중합체, 아크릴 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리비닐부티랄 수지, 폴리에스테르 폴리우레탄 수지, 폴리에테르 폴리우레탄 수지, 폴리카르보네이트 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리에테르 수지, 폴리아미드 수지, 아미노 수지, 스티렌/부타디엔 수지, 부타디엔/아크릴로니트릴 수지 등의 고무계 수지, (iv) 실리콘계 수지; 및 (v) 불소 함유 수지가 포함되지만, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다. 시판되는 아크릴 수지의 예로는, 아크리페트(Acrypet) MD, VH, MF 및 V (미쓰비시 레이온(주)(Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) 제조), 하이 펄(Hi Pearl) M-4003, M-4005, M-4006, M-4202, M-5000, M-5001 및 M-4501 (네가미 고교 가부시끼가이샤(Negami Chemical Industrial Co., Ltd.) 제조), 다이아날(Dianal) BR-50, BR-52, BR-53, BR-60, BR-64, BR-73, BR-75, BR-77, BR-79, BR-80, BR-82, BR-83, BR-85, BR-87, BR-88, BR-90, BR-93, BR-95, BR-100, BR-101, BR-102, BR-105, BR-106, BR-107, BR-108, BR-112, BR-113, BR-115, BR-116, BR-117 및 BR-118 (미쓰비시 레이온(주) 제조) 등의 아크릴 또는 메타크릴 단량체로부터 제조된 각종 단독중합체 및 공중합체가 포함된다. 본 발명에 사용되는 수지는 상기 예로부터 적합하게 선택할 수 있다.

- [0782] 디아세틸 셀룰로스 및 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트 등의 셀룰로스계 수지가 특히 바람직하다.
- [0783] 셀룰로스 에스테르 필름 상에 백 코트층을 코팅하는 순서는 특별히 제한되지 않으며, 즉 백 코트층은 반대쪽 표면 상의 층 (하드 코트층, 및 대전 방지층 등의 기타층)을 형성하기 전 또는 후에 형성할 수 있으나, 백 코트층이 또한 블로킹 방지층으로서 기능하는 경우, 백 코트층을 바람직하게는 반대쪽 층 전에 형성한다. 백 코트층의 코팅은 바람직하게는 2회 이상 나누어 코팅할 수 있다.
- [0784] (반사 방지층)
- [0785] 클리어 하드 코트층을 갖는 셀룰로스 에스테르 필름 상에 반사 방지층을 제공하여 반사 방지 필름을 얻는 것이 바람직하다.
- [0786] 반사 방지층으로서, 바람직하게는 하드 코트 필름의 하드 코트층 상에 복수의 굴절률층을 제공한다. 고굴절률층 및 저굴절률층은 바람직하게는 하드 코트층 상에 순서대로 제공한다. 굴절률의 크기는 층에 사용되는 금속 또는 화합물의 종류에 의해 결정된다. 예를 들어, Ti는 높은 굴절률을 제공하고, Si는 낮은 굴절률을 제공하고, F는 보다 낮은 굴절률을 제공한다. 굴절률은 이들의 적절한 조합에 의해 결정된다. 반사 방지층의 굴절률 또는 두께는 분광 반사율의 측정으로부터 계산한다.
- [0787] 본 발명의 반사 방지 필름에서는, 바람직하게는 다수의 반사 방지층을 간섭에 의해 반사율이 감소하도록 굴절률, 필름 두께, 층의 수 또는 층의 순서를 고려하여 적층한다. 반사 방지층은 기재보다 높은 굴절률을 갖는 고굴절률층과, 기재보다 낮은 굴절률을 갖는 저굴절률층의 조합으로 구성된다. 특히, 3층 이상의 굴절률층을 포함하는 반사 방지층이 바람직하다. 예를 들어, 중굴절률층 (기재 또는 하드 코트층보다 높은 굴절률을 가지며, 고굴절률층보다 낮은 굴절률을 가짐), 고굴절률층 및 저굴절률층의 굴절률이 다른 3층이 기재 상에 순서대로 제공된 반사 방지 필름이 바람직하다. 또한, 2층 이상의 고굴절률층 및 2층 이상의 저굴절률층이 교대로 적층된 4층 이상의 반사 방지층을 바람직하게 사용한다.
- [0788] 오염 또는 지문을 용이하게 제거하기 위하여, 바람직하게는 최외측 저굴절률층 상에 방오층을 제공한다. 불소 함유 유기 실란 화합물이 방오층에 바람직하게 사용된다.
- [0789] 본 발명에서, 반사 방지층은 코팅법에 의해 형성할 수 있다. 금속 산화물 또는 금속 질화물 (SiO₂, TiO₂, Ta₂O₅, ZrO₂, ZnO, SnO₂, ITO, SiN, TiN, SiO_xN_y, SiO_x, TiO_x, TiO_xN_y 등)층을 대기압 플라즈마법 또는 CVD 등의 건식 공정에 의해 형성할 수 있다. 본 발명에서, 반사 방지층은 바람직하게는 코팅법에 형성한다.
- [0790] 고굴절률층은 바람직하게는 티탄산 화합물을 함유한다. 이 층은, 미립자 및 유기 티타늄 화합물 단량체 및 올리고머 또는 그의 가수분해물을 함유하는 용액을 기재 상에 코팅하고 건조시킴으로써 형성된 굴절률 1.55 내지 2.5의 층이다.
- [0791] 유기 티타늄 화합물 단량체 또는 올리고머의 예로는, Ti(OCH₃)₄, Ti(OC₂H₅)₄, Ti(O-n-C₃H₇)₄, Ti(O-i-C₃H₇)₄, Ti(O-n-C₄H₉)₄, Ti(O-n-C₃H₇)₄의 2 내지 10량체, 및 Ti(O-n-C₄H₉)₄의 2 내지 10량체가 포함된다. 이들은 단독으로, 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다. 이들 중, Ti(O-n-C₃H₇)₄, Ti(O-i-C₃H₇)₄, Ti(O-n-C₄H₉)₄, Ti(O-n-C₃H₇)₄의 2 내지 10량체, 및 Ti(O-n-C₄H₉)₄의 2 내지 10량체가 바람직하다.

- [0792] 코팅액 중의 유기 티타늄 화합물 단량체, 유기 티타늄 화합물 올리고머 또는 그의 가수분해물의 함량은, 코팅액 중의 고형분 함량을 기준으로 바람직하게는 50.0 중량% 내지 98.0 중량%, 보다 바람직하게는 50 중량% 내지 90 중량%, 더욱 바람직하게는 55 중량% 내지 90 중량%이다. 바람직하게는, 유기 티타늄 화합물 중합체 (유기 티타늄 화합물을 가수분해시켜 가교 구조를 형성함으로써 제조됨) 또는 산화티타늄 입자를 코팅액 중에 첨가한다.
- [0793] 본 발명에서, 코팅액은 상기 유기 티타늄 화합물 단량체, 유기 티타늄 화합물 올리고머, 또는 유기 티타늄 화합물 올리고머의 부분 또는 완전 가수분해물을 함유한다. 유기 티타늄 화합물 단량체 또는 유기 티타늄 화합물 올리고머는 자체축합하여 가교 망상 구조를 형성한다. 축합 반응을 촉진하기 위해 촉매 또는 경화제를 사용할 수 있다. 그의 예로는, 금속 킬레이트 화합물, 유기 카르복실산염 등의 유기금속 화합물, 아미노기를 갖는 유기 실리케이트 및 광 조사에 의해 산을 발생할 수 있는 산 발생제 (광산 발생제)가 포함된다. 이들 중, 알루미늄 킬레이트 화합물 또는 광산 발생제가 바람직하다. 알루미늄 킬레이트 화합물의 예로는, 에틸아세토아세테이트 알루미늄 디이소프로필레이트, 알루미늄 트리에틸아세토아세테이트, 알킬아세토아세테이트 알루미늄 디이소프로필레이트, 알루미늄 모노아세틸아세토네이트 비스에틸아세토아세테이트 및 알루미늄 트리아세틸아세토네이트가 포함된다. 광산 발생제의 예로는, 벤질트리페닐포스포늄 헥사플루오로포스페이트, 다른 포스포늄염 및 트리페닐포스포늄 헥사플루오로포스페이트의 염이 포함된다.
- [0794] 반사 방지층 코팅액은 바람직하게는 용액 중 고형분 함량을 기준으로 0.5 중량% 내지 20 중량%의 결합제를 함유한다.
- [0795] 결합제의 예로는, 2개 이상의 비닐기, 알릴기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 이소프로페닐기, 에폭시기 또는 옥세타닐기를 가지며, 상기한 활성선 경화성 층 코팅액에서와 동일한 화합물, 예를 들어 활성선 반응성 아크릴 또는 메타크릴 화합물, 활성선 반응성 에폭시 화합물 또는 활성선 반응성 옥세타닐 화합물이 포함된다. 이들 화합물은 단량체, 올리고머 또는 중합체일 수 있다. 중합 속도 또는 반응성의 관점에서 아크릴로일기, 메타크릴로일기 또는 에폭시기를 갖는 화합물이 바람직하다. 다관능성 단량체 또는 올리고머가 보다 바람직하다. 상기한 활성선 경화성 수지 코팅액 또는 하드 코트층에 사용되는 활성선 경화성 수지가 바람직하게 사용된다. 또한, 알콜 용해성 아크릴 수지가 바람직하게 사용된다.
- [0796] 유기 티타늄 화합물을 함유하는 중굴절률층 또는 고굴절률층은, 바람직하게는 결합제로서 알콜 용해성 아크릴 수지를 함유하고, 이것은 두께 불균일성(unevenness)이 감소된 중굴절률층 또는 고굴절률층을 제공할 수 있다. 아크릴 수지의 예로는, 알킬(메트)아크릴레이트의 단독중합체 또는 알킬(메트)아크릴레이트의 공중합체, 예를 들어 n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트 또는 프로필 메타크릴레이트가 포함되나, 이들로 제한되는 것은 아니다. 시판되는 수지로는, 다이아나르(Dianar) BR-50, BR-51, BR-52, BR-60, BR-64, BR-65, BR-70, BR-73, BR-75, BR-76, BR-77, BR-79, BR-80, BR-82, BR-83, BR-85, BR-87, BR-88, BR-89, BR-90, BR-93, BR-95, BR-96, BR-100, BR-101, BR-102, BR-105, BR-107, BR-108, BR-112, BR-113, BR-115, BR-116, BR-117 및 BR-118 (이상, 미쯔비시 레이온(주) 제조)가 포함된다. 굴절률은 결합제의 첨가량에 의해 조절할 수 있다.
- [0797] 저굴절률층은, 바람직하게는 산화규소 등의 규소 화합물 입자 또는 불소 함유 화합물 입자를 함유한다. 바람직한 유기 규소 화합물의 예로는, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란 및 에틸트리에톡시실란이 포함된다. 이들 화합물을 가수분해하여 실리케이트 올리고머를 얻는다. 가수분해는 공지된 방법에 의해 수행할 수 있다. 예를 들어, 상기 테트라알콕시실란에 물을 첨가하고, 산 촉매의 존재 하에, 반응 진행에 따라 생성되는 알콜을 제거하면서 실온 내지 100 °C에서 반응시킨다. 이 반응에 의해 알콕시실란이 가수분해되고, 이어서 축합 반응하여 2개 이상의 히드록실기를 갖는 액상 실리케이트 올리고머 (평균 중합도는 2 내지 8, 바람직하게는 3 내지 6임)를 가수분해물로서 얻을 수 있다.
- [0798] 경화 촉매로서는 산, 알칼리, 유기금속 화합물 또는 금속 알콕시드가 사용된다. 산, 특히 술폰기 또는 카르복실기를 갖는 유기산, 예를 들어 아세트산, 폴리악릴산, 벤젠 술폰산, p-톨루엔 술폰산 또는 메틸 술폰산을 바람직하게 사용한다. 유기산은 보다 바람직하게는 히드록실기 및 카르복실기를 갖는 것, 예를 들어 시트르산 또는 주석산 등의 디히드록시 카르복실산이다. 유기산은 더욱 바람직하게는 시트르산 또는 주석산 이외의 수용성 산이고, 그의 예로는 레볼린산, 포름산, 프로피온산, 말산, 숙신산, 메틸숙신산, 푸마르산, 옥살아세트산, 피루브산, 2-옥소글루타르산, 글리콜산, D-글리세르산, D-글루콘산, 말론산, 말레산, 옥살산, 이소시트르산 및 락트산이 포함된다. 또한, 벤조산, 히드록시벤조산 또는 아트로프산을 임의로 사용할 수 있다.

- [0799] 상기 유기산을 사용함으로써 가수분해시 겔화를 일으키지 않고, 황산, 염산, 질산, 차아염소산 또는 붕산 등의 무기 화합물의 사용에 의해 발생하는 생산 배관 부식 또는 안전성의 문제가 없는 안정한 가수분해물을 제공할 수 있다. 사용되는 유기 용매의 양은 부분 가수분해물 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.2 내지 5 중량부이다. 물의 첨가량은 이론적으로 부분 가수분해물을 완전히 가수분해하는 데 필요한 양 이상일 수 있고, 바람직하게는 100 내지 300 중량%, 보다 바람직하게는 100 내지 200 중량%에 상당하는 양이다. 이렇게 얻어진 저굴절률층용 코팅액은 매우 안정하다.
- [0800] 본 발명에서는, 유기 규소 화합물의 가수분해 및 축합에 의한 가교 반응이 숙성 공정 동안 진행되고, 형성된 층은 우수한 층 특성을 제공한다. 숙성 공정에서, 올리고머 함유 용액을 가교가 소정의 층 특성을 얻기에 충분하게 진행되는 데 필요한 시간 동안 방치한다. 시간은, 사용되는 용매의 종류에 따라 다르지만, 염산을 사용하는 경우에는 1시간 이상, 말레산을 사용하는 경우에는 수 시간 이상으로 한다. 상기 시간은 8시간 내지 1주, 통상 대략 3일이다. 숙성 온도는 숙성 시간에 영향을 미친다. 극저온 영역에서는 온도를 20 ℃까지 상승시킨다. 일반적으로, 고온에서는 숙성이 급속히 진행되지만, 100 ℃ 이상에서는 겔화가 발생한다. 따라서, 숙성 온도는 적합하게는 50 내지 60 ℃이다. 상기한 것 이외에, 실리케이트 올리고머는 에폭시기, 아미노기, 이소시아네이트기 또는 카르복실기 등의 관능기를 갖는 유기 화합물 (단량체, 올리고머 또는 중합체)로 변성된 변성물일 수도 있다. 변성물은 단독으로, 또는 상기 실리케이트 올리고머와 조합하여 사용할 수 있다.
- [0801] 본 발명에서, 저굴절률층은 산화규소 입자를 함유할 수 있고, 바람직하게는 입경이 0.1 μm 이하인 산화규소 입자를 함유한다. 특히, 표면이 알킬기로 개질된 산화규소 입자, 예를 들어 표면이 메틸기로 개질된 산화규소 입자인 시판되는 에어로실 R972 또는 R972V (닛본 에어로실(주)(Nihon Aerosil Co., Ltd.) 제조)를 바람직하게 사용한다. 이들 이외에, 일본 특허 공개 제2001-2799호 공보에 기재되어 있는, 표면이 알킬기로 개질된 산화규소 입자를 사용할 수 있다. 산화규소 입자는 상기한 실리케이트 올리고머를 가수분해한 후 알킬 실란 커플링제로 처리하는 상기에 기재된 방법에 따라 용이하게 제조할 수 있다. 저굴절률층의 산화규소 입자 함량은 바람직하게는 0.1 내지 40 중량%이다.
- [0802] 각 굴절률층의 굴절률 조정 또는 각 굴절률층의 층 품질 개선을 위해 실란 화합물을 각 굴절률층에 첨가할 수 있다.
- [0803] 중굴절률 코팅액, 고굴절률 코팅액 및 저굴절률 코팅액에 사용되는 용매로는, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 또는 부탄올 등의 알콜; 아세톤, 메틸 에틸 케톤 또는 시클로헥사논 등의 케톤; 벤젠, 톨루엔 또는 크실렌 등의 방향족 탄화수소; 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 또는 헥실렌 글리콜 등의 글리콜; 에틸 셀로솔브, 부틸셀로솔브, 메틸 카르비톨, 부틸 카르비톨, 디에틸 셀로솔브, 디에틸 카르비톨 또는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 등의 글리콜 에테르; N-메틸피롤리돈; 디메틸포름아미드; 메틸 락테이트; 및 물이 포함된다. 이들은 단독으로, 또는 2종 이상의 이들의 혼합물로서 사용할 수 있다.
- [0804] 분자 내에 에테르 결합을 갖는 용매가 바람직하고, 글리콜 에테르가 보다 바람직하다.
- [0805] 글리콜 에테르의 예로는, 프로필렌 글리콜 모노알킬 (C1 내지 C4) 에테르 또는 프로필렌 글리콜 모노알킬 (C1 내지 C4) 에테르 에스테르가 포함된다. 프로필렌 글리콜 모노알킬 (C1 내지 C4) 에테르의 예로는, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME), 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노-n-프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 모노이소프로필 에테르 및 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르가 포함된다.
- [0806] 프로필렌 글리콜 모노알킬 (C1 내지 C4) 에테르 에스테르의 예로는, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 또는 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트 등의 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르 아세테이트가 포함된다. 이들 용매는 바람직하게는 코팅액에 사용된 전체 유기 용매를 기준으로 1 내지 90 중량%의 양으로 코팅액에 첨가한다.
- [0807] 각 굴절률층의 코팅액은 각종 첨가제를 함유할 수 있다. 예를 들어, 저굴절률층은 내찰상성을 개선시킨다는 점에서 바람직하게는 슬라이딩제를 함유한다. 슬라이딩제의 예로는 실리콘 오일 및 왁스가 포함된다.
- [0808] 그의 예로는, 베헨산, 스테아르산 아마이드 또는 펜타코사노산 등의 고급 지방산 또는 그의 유도체, 천연물로서 이들 성분을 함유하는 카르나우바 왁스, 밀랍 또는 몬탄 왁스, 일본 특허 공고 (소)53-292호 공보에 기재되어 있는 폴리오르가노실록산, 미국 특허 제4,275,146호에 기재되어 있는 고급 지방산 아마이드, 일본 특허 공고 (소)58-33541호 공보, 영국 특허 제927,446호 또는 일본 특허 공개 (소)55-126238호 공보 및 58-90633호 공보에 기재되어 있는 고급 지방산 에스테르 (탄소수 10 내지 24의 알콜과 탄소수 10 내지 24의 지방산의 에스테르), 미국 특허 제3,933,516호에 기재되어 있는 고급 지방산 금속염, 일본 특허 공개 (소)51-37217호 공보에 기

재되어 있는 지방족 또는 지환족 디올과 탄소수 10 이하의 디카르복실산의 폴리에스테르 화합물, 및 일본 특허 공개 (평)7-13292호 공보에 기재되어 있는 디올과 디카르복실산의 올리고폴리에스테르가 포함된다.

- [0809] 저굴절률층 중의 슬라이딩제 함량은 바람직하게는 0.01 mg/m² 내지 10 mg/m²이다. 필요에 따라 슬라이딩제를 중굴절률층 또는 고굴절률층에 첨가할 수 있다.
- [0810] 본 발명의 중굴절률층, 고굴절률층 또는 저굴절률층은 바람직하게는 계면활성제, 유연제 또는 유연평활제를 함유하며, 이로 인해 항마멸성이 개선된다. 음이온계 또는 비이온계 계면활성제, 예를 들어 디알킬술포숙신산 나트륨 또는 다가 알콜과 지방산의 에스테르가 바람직하다. 계면활성제의 예로는, 리포일(Lipoil) NT-6, NT-12, NT-33, TC-1, TC-68, TC-78, CW-6, TCF-208, TCF-608, NK 오일 CS-11, AW-9, AW-10, AW-20, 폴리소프트너(polysoftener) N-606 및 코팅 첨가제 포스포레센트 컴파운드(PHOSPHORESCENT COMPOUND)-700 (이상, 닛까 가가꾸 가부시끼가이샤(Nicca Chemical Co., Ltd.) 제조)가 포함된다.
- [0811] 중굴절률층, 고굴절률층 또는 저굴절률층은 코팅 후 금속 알콕시드를 함유하는 층의 가수분해 및 경화를 촉진하기 위해 바람직하게는 활성선에 노광시킨다. 각 층을 코팅할 때마다 코팅층을 활성선에 노광시키는 것이 바람직하다.
- [0812] 본원에서 사용된 활성선은, 상기한 활성선 경화성 수지층의 경화에 사용되는 것과 동일하다. 노광 에너지는 사용되는 광원에 따라 다르지만, 바람직하게는 20 mJ/cm² 내지 10,000 mJ/cm², 보다 바람직하게는 100 mJ/cm² 내지 2,000 mJ/cm², 더욱 바람직하게는 400 mJ/cm² 내지 2,000 mJ/cm²이다.
- [0813] 자외선을 사용하는 경우, 다층 반사 방지층을 한 층 코팅시마다 노광시키거나, 또는 코팅 후 다층 반사 방지층을 한번에 노광시킬 수 있다. 후자가 바람직하다.
- [0814] (편광판)
- [0815] 본 발명에서, 셀룰로스 에스테르 필름, 또는 하드 코트 필름 또는 반사 방지 필름 등의 광학 필름은 편광판 보호 필름으로서 매우 우수하다. 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름 또는 광학 필름의 알칼리 비누화에 의해 얻어진 편광판 보호 필름을, 완전 비누화된 폴리비닐 알콜 수용액으로 편광 필름의 양쪽에 적층시켜 편광판을 제조한다. 편광판은, 예를 들어 폴리비닐 알콜 필름을 요오드 함유 용액 중에 침지시키고 연신함으로써 얻어진다. 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름 또는 광학 필름의 한쪽 표면을 비누화 처리할 수 있다.
- [0816] 편광판을 구성하는 주요소인 편광 필름은, 특정 한 방향의 광만을 편광면으로 통과시키는 장치이다. 현재 공지되어 있는 통상적 편광 필름은 폴리비닐 알콜계 편광 필름이며, 이것은 요오드로 염색한 것 및 2색성 염료로 염색한 것을 포함한다. 현재 사용되고 있는 편광 필름은, 폴리비닐 알콜 용액을 필름으로 제조하고, 이어서 필름을 일축 연신한 후 염색하거나, 또는 형성된 필름을 먼저 염색한 후 일축 연신하는 방식으로 제조한다. 그 후, 필름을 바람직하게는 붕소 화합물로 내구성 처리한다. 바람직하게는 완전 비누화 폴리비닐 알콜 등을 주성분으로 하는 수성 접착제로, 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름을 편광 필름의 양쪽에 적층시켜 편광판을 형성한다. 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름 또는 광학 필름은 수증기 투과율이 낮고 내구성이 우수하다.
- [0817] 본 발명의 편광판을 사용한 화상 표시 장치는 내구성이 우수하고, 장기간 동안 높은 콘트라스트 화상을 제공한다.
- [0818] (표시 장치)
- [0819] 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름 또는 광학 필름, 또는 이를 사용한 편광판을 표시 장치에 혼입함으로써, 각종 표시 장치를 제조할 수 있다. 표시 장치의 예로는, 액정 표시 장치 (반사형, 투과형 또는 반투과형), 유기 전해 발광 소자 및 플라즈마 디스플레이가 포함된다. 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름을 사용한 편광판을 포함하는 표시 장치는, 고온 및 고습 하의 가속 에이징 테스트에서도 필름에 의해 초래되는 문제점이 없고 시인성이 우수하다.
- [0820] 본 발명의 편광판을 표시 장치에 혼입함으로써 시인성이 높은 액정 표시 장치를 제조할 수 있다. 본 발명의 편광판은 반사형, 투과형 또는 반투과형 LCD, 또는 TN형, STN형, OCB형, HAN형, VA형, IPS형 등의 각종 구동 시스템의 LCD에 바람직하게 사용된다. 특히, 30인치형 이상의 대형 화면의 표시 장치는 색음영 또는 파상 불규칙성이 없고 장시간 감상하더라도 눈의 피로를 방지하는 효과를 갖는다.
- [0821] <실시예>
- [0822] 본 발명을 하기에 설명하지만, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0823] <실시예 1>
- [0824] <셀룰로스 에스테르 필름 1 내지 15의 제조>
- [0825] (산화규소 첨가 용액 "a" 내지 "i"의 제조)
- [0826] 밀폐 용기 중의 에틸렌 클로라이드 82.6 중량부 및 에탄올 11.8 중량부의 혼합 용매에 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트 (총 아실 치환도 2.65, 아세틸 치환도 1.90 및 프로피오닐 치환도 0.75) 4.0 중량부를 교반하며 첨가하고, 용해기를 사용하여 60분 동안 교반하며 혼합하였다. 그 후, 반응 혼합물에 하기 표 1에 기재된 산화규소 미립자 A 내지 I 1.6 중량부를 교반하며 첨가하고, 60분 동안 더 교반하였다. 이어서, 하기 표 2에 기재된 산화규소 첨가 용액 "a" 내지 "i"를 얻었다. 산화규소 첨가 용액의 평균 입경을 벡만-코울터(주)(Beckman-Coulter, Co., Ltd.)에서 제조된 입도 분포 측정 장치 LS 13320 시리즈 멀티 웨이브(Multi Wave)로 측정하였다.
- [0827] 표 1에 기재된 산화규소 미립자 A 내지 E, H 및 I는 일본 특허 제3484611호 공보에 기재된 방법에 따라 제조하였고, 표 1에 기재된 산화규소 미립자 F 및 G는 일본 특허 제3484611호 공보에 기재된 방법에 따라 물 액적을 사용하지 않고 제조하였다.
- [0828] (산화규소 미립자의 평균 1차 입경 및 1차 입경의 상대 표준 편차)
- [0829] 산화규소 미립자를 물 또는 알코올 등의 용매에 첨가하고, 초음파 분산기로 분산시켜 분산액을 얻었다. 분산액을 유리판 상에 코팅하고, 건조시켜, 산화규소 미립자 층을 형성하였다. 생성된 층을 투과형 전자 현미경 (배율 500,000 내지 2,000,000)으로 촬영하여 TEM 화상을 얻었다. 얻어진 화상을 코니카 미놀타사에서 제조된 플랫폼 헤드 스캐너 시티오스 9231을 사용하여 전자 데이터화하여 전자 데이터를 얻고, 얻어진 전자 데이터를 화상 분석 소프트웨어인 이미지 프로 플러스로 분석하여 화상 중의 미립자의 평균 1차 입경을 얻었다. 여기서, 평균 1차 입경은 TEM 화상의 입자 투영 면적과 동일한 면적을 갖는 원의 직경을 나타낸다. 상기에서 얻어진 데이터로부터 미립자의 1차 입경의 상대 표준 편차를 산출하였다.
- [0830] 화상 분석은 하기와 같이 수행하였다.
- [0831] 필터 처리: 메디안 3 × 3 → 평탄화 20 픽셀 → 하이 패스 3 → 메디안 3 × 3

표 1

산화규소 미립자	평균 1차 입경 (μm)	1차 입경의 상대 표준 편차 (%)	비고
A	0.08	10	Comp.
B	0.11	15	Inv.
C	0.29	5	Inv.
D	0.54	1	Inv.
E	0.98	10	Inv.
F	0.29	45	Comp.
G	0.54	40	Comp.
H	1.1	8	Comp.
I	1.21	12	Comp.

Comp.: 비교예, Inv.: 본 발명

[0832]

표 2

산화 규소 미립자		첨가 용액 중의 평균 입경 (μm)	평균 1차 입경 (μm)	1차 입경의 상대 표준 편차 (%)	비고
첨가 용액	미립자				
a	A	0.09	0.08	10	Comp.
b	B	0.12	0.11	15	Inv.
c	C	0.3	0.29	5	Inv.
d	D	0.55	0.54	1	Inv.
e	E	0.99	0.98	10	Inv.
f	F	0.3	0.29	45	Comp.
g	G	0.55	0.54	40	Comp.
h	H	1.11	1.1	8	Comp.
i	I	1.25	1.21	12	Comp.

Comp.: 비교예, Inv.: 본 발명

- [0833]
- [0834] (인라인 첨가 용액 A의 제조)
- [0835] 티누빈 109 (시바 스페셜티 케미칼즈사(주) 제조) 11 중량부
- [0836] 티누빈 171 (시바 스페셜티 케미칼즈사(주) 제조) 5 중량부
- [0837] 메틸렌 클로라이드 88 중량부
- [0838] 에탄올 12 중량부
- [0839] 상기 재료를 밀폐 반응 용기에 투입하고, 가열 및 교반하여 완전히 용해시켰다. 생성된 용액에 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트 (총 아실 치환도 2.65, 아세틸 치환도 1.90, 프로피오닐 치환도 0.75) 6 중량부를 교반하며 첨가하고, 120분 동안 더 교반한 후, 로키 테크노(주)(ROKI TECHNO Co., Ltd.)에서 제조된 SF 필터 카트리지를 SL-100으로 여과하여 인라인 첨가 용액 A를 제조하였다.
- [0840] (주 도핑액 A의 제조)
- [0841] 목화 런터로부터 제조된 셀룰로스 트리아세테이트 (Mn=148,000, Mw=310,000, Mw/Mn=2.1) 100 중량부
- [0842] 화학식 A 예시 화합물 16 5.0 중량부
- [0843] 에틸프탈릴 에틸 글리콜레이트 5.5 중량부
- [0844] 메틸렌 클로라이드 440 중량부
- [0845] 에탄올 40 중량부
- [0846] 상기 재료를 밀폐 반응 용기에 투입하고, 혼합물을 가열 및 교반하며 하기 표 3에 기재된 산화규소 첨가 용액을 하기 표 3에 기재된 양으로 첨가하고, 압축 필터 장치로 여과 수집 입경 3 μm 이상으로 여과 시간을 10초/100 ml로 하여 여과하여 주 도핑액 A를 제조하였다. 압축 필터의 여과 면적은 50 m²였다.
- [0847] (셀룰로스 에스테르 필름 샘플 1 내지 15의 제조)
- [0848] 필름 제조 라인에서, 도핑액 A를 파인메트(Finemet) NF (닛본 세이센(주)(Nippon Seisen Co., Ltd.) 제조)로 여과하였다. 인라인 첨가 용액 라인에서, 인라인 첨가 용액 A를 파인메트 NF (닛본 세이센(주) 제조)로 여과하였다. 여과된 도핑액 A 100 중량부에 여과된 인라인 첨가 용액 A 2.5 중량부를 첨가하였다. 생성된 혼합물을 인라인 혼합기 (하이-믹서(Hi-Mixer), (도레이사(Toray Corp.)에서 제조된 SWJ)를 사용하여 충분히 혼합하고, 35 °C에서 폭 1800 mm의 스테인레스강 벨트 지지체 상에 유연하였다. 잔류 용매량이 100 %로 감소될 때까지 형성된 웹 중의 용매를 증발시키고, 웹을 박리력 162 N/m으로 지지체로부터 박리하였다. 웹을 35 °C에서 더 건조시키고, 1650 mm의 폭으로 트리밍하였다. 이어서, 텐터를 사용하여 웹을 횡방향으로 1.07배 연신하면서 135 °C에서 더 건조시켰다. 텐터 연신 개시시 필름 중의 잔류 용매량은 10 %였다. 웹을 다수의 롤로 수송하면서 110 °C 및 120 °C의 건조 대역으로 추가로 통과시켜 건조를 종료하였다. 이어서, 1430 mm의 폭으로 슬릿화하고, 웹의 양단을 폭 10 mm 및 높이 5 μm 의 널링(knurling) 처리하고, 초기 장력 220 N/m 및 최종 장력

110 N/m로 6인치 코어로 권취하여 셀룰로스 에스테르 필름 샘플 1을 얻었다. 스테인레스강 벨트 지지체의 회전 속도 및 텐터의 운전 속도로부터 계산된 MD 방향의 연신 배율은 1.08이었다. 생성된 셀룰로스 에스테르 필름 샘플 1 중의 잔류 용매량은 0.004 %였다. 최종 필름 두께는 80 μm 였고, 필름 길이는 5200 m 였다.

[0849] 산화규소 첨가 용액을 표 3에 기재된 바와 같이 변경한 것을 제외하고는, 셀룰로스 에스테르 필름 샘플 1에서와 동일한 방식으로 셀룰로스 에스테르 필름 샘플 2 내지 15를 제조하였다.

[0850] 하기 하드 코트층을 상기에서 얻어진 샘플 1 내지 15의 표면 상에 제공하였다.

[0851] <<하드 코트층>>

[0852] (하드 코트층 코팅액)

[0853] 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 단량체 60 중량부

[0854] 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 2량체 20 중량부

[0855] 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 3량체 또는 그의 3량체 초과 중합체

[0856] 20 중량부

[0857] 디에톡시벤조페논 (UV 개시제) 2 중량부

[0858] 이소프로필 알콜 50 중량부

[0859] 에틸 아세테이트 50 중량부

[0860] 메틸 에틸 케톤 50 중량부

[0861] 상기 하드 코트층 코팅액을 샘플 상에 압출 코팅하고, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조시켜, 코트층을 형성하였다. 이어서, 코트층을 150 mJ/cm^2 의 노광량으로 자외선에 노광시켜 굴절률 1.5를 갖는 두께 5 μm 의 하드 코트층을 형성하였다. 따라서, 하드 코트 필름 1 내지 15를 제조하였다.

[0862] <<평가>>

[0863] 생성된 샘플을 하기에 따라 평가하였다. 그 결과를 표 3에 나타내었다.

[0864] (샘플 중의 입자의 평균 입경)

[0865] 셀룰로스 에스테르 필름 샘플을 에폭시 수지로 덮고, 울트라마이크로톰(Ultramicrotome)을 사용하여 100 nm의 두께를 갖는 스트립으로 절단하였다. 생성된 스트립을 닛본 덴시사(Nippon Densi Co., Ltd.)에서 제조된 투과형 전자 현미경 2000 FX (가속 전압: 200 kV)로 (2,500 내지 100,000 배율로) 촬영하여 TEM 화상을 얻었다. 생성된 화상을 코니카 미놀타사에서 제조된 플래트 헤드 스캐너 시티오스 9231로 전자 데이터화하여 전자 데이터를 얻고, 얻어진 전자 데이터를 화상 분석 소프트웨어인 이미지 프로 플러스로 분석하여 스트립 중의 미립자의 평균 입경을 얻었다. 여기서, 평균 입경은 TEM 화상의 입자 투영 면적과 동일한 면적을 갖는 원의 직경을 나타낸다.

[0866] <화상 분석 조건>

[0867] 필터 처리: 메디안 3 \times 3 \rightarrow 평탄화 20 픽셀 \rightarrow 하이 패스 3 \rightarrow 메디안 3 \times 3

[0868] (Ra, 표면 피크 밀도)

[0869] 23 $^{\circ}\text{C}$ 및 상대 습도(RH) 50 % \pm 5 %에서 3차원 표면 구조 분석 현미경 지고 뉴 뷰 5000 (캐논 세일즈사 제조)를 사용하여, 대물 렌즈 배율 50 및 이미지 줌 배율 1.0으로 셀룰로스 에스테르 필름 샘플의 중심선 평균 표면 조도 Ra를 측정하였다. 필름 표면 상의 3 내지 500 nm의 높이를 갖는 피크의 수를 측정하고, 측정 면적으로 나누어 단위 면적 당 피크의 수 (1/ mm^2)를 얻었다.

[0870] (헤이즈)

[0871] 셀룰로스 필름 샘플 3매를 중첩시켜, 생성된 재료의 헤이즈를 ASTM-D1003-52에 따라 도쿄 덴쇼꾸 고교(주)(Tokyo Denshoku Co., Ltd.)에서 제조된 T-2600 DA를 사용하여 측정하였다.

[0872] (동마찰 계수의 측정)

- [0873] 필름 샘플의 표면과 이면 사이의 동마찰 계수를 JIS-K-7125-ISO 8295에 따라 측정하였다. 필름 샘플을 절단하여 필름의 표면을 이면과 접촉시켰다. 필름의 표면과 이면이 접촉된 생성된 재료 상의 접촉 면적 80 mm × 200 mm에 200 g 중량의 하중을 가하고, 100 mm/초의 샘플 이동 속도로 수평 방향으로 인장시켰다. 동마찰 계수 (μ)는 하기 수학적식으로 나타내어진다.
- [0874] 동마찰 계수 = F (gf) / 추 하중 (gf)
- [0875] 식 중, F는 하중이 이동하는 동안에 가해진 평균 힘을 나타낸다.
- [0876] (평면성)
- [0877] 권취된 셀룰로스 에스테르 필름 샘플을 35 °C 및 80 % RH의 조건 하에 10 일 동안 저장한 후, 500 m 길이의 필름 샘플을 권출하고 절단하여 1 m의 길이의 샘플을 얻었다. 이어서, 점등된 형광 램프 튜브를 생성된 샘플에 반사시키고, 반사된 튜브 화상을 관찰하여 하기 기준에 따라 평가하였다.
- [0878] A: 반사된 화상이 깨끗하고 왜곡이 없음.
- [0879] B: 반사된 화상이 약간 왜곡된 것으로 보이나 실용상 문제되지 않음.
- [0880] C: 반사된 화상이 왜곡된 것으로 보이고 실용상 문제가 됨.
- [0881] (간섭 불균일성)
- [0882] 하드 코트 필름의 하드 코트층 반대쪽 표면을 샌드 페이퍼로 문지르고, 무광택 흑색 도료를 코팅하였다. 이어서, 생성된 필름을 하드 코트층측으로부터 관찰하여 하기 기준에 따라 간섭 불균일성을 평가하였다.
- [0883] A: 간섭 불균일성이 나타나지 않음.
- [0884] B: 약간의 간섭 불균일성이 나타났으나, 실용상 문제되지 않음.
- [0885] C: 간섭 불균일성이 나타났고, 실용상 문제가 됨.

표 3

셀룰로스 에스테르 필름 샘플	산화 요소				비고	피크 밀도 (1/mm ²)	Ra (μ m)	필름 중의 평균 입경 (μ m)	헤이즈 (%)	마찰계수	평면성	간섭 불균일성
	첨가 용액	첨가량 (중량부)	첨가 용액 중의 평균 입경 (μ m)	1차 입경의 상대 표준 편차 (%)								
1	a	5.4	0.09	10	Comp.	7214	0.002	0.09	0.41	1.38	C	C
2	b	5.0	0.12	15	Inv.	5512	0.002	0.12	0.42	0.63	B	B
3	c	4.6	0.30	5	Inv.	4288	0.003	0.30	0.42	0.61	A	A
4	d	3.8	0.55	1	Inv.	4157	0.003	0.55	0.42	0.60	A	A
5	e	3.0	0.99	10	Inv.	4280	0.003	0.99	0.45	0.60	B	B
6	f	4.6	0.30	45	Comp.	5800	0.003	0.40	0.74	0.62	B	C
7	g	3.8	0.55	40	Comp.	9200	0.004	0.63	0.83	0.62	C	C
8	h	2.5	1.11	8	Comp.	4123	0.004	1.05	0.98	0.60	B	B
9	I	2.2	1.25	12	Comp.	4086	0.004	1.25	1.80	0.61	B	C
10	c	2.2	0.30	5	Comp.	538	0.003	0.30	0.30	1.45	C	C
11	c	3.0	0.30	5	Inv.	1081	0.003	0.30	0.35	0.70	B	B
12	c	3.8	0.30	5	Inv.	2504	0.003	0.30	0.37	0.65	A	A
13	c	5.2	0.30	5	Inv.	5510	0.003	0.30	0.43	0.61	A	A
14	c	6.0	0.30	5	Inv.	7950	0.003	0.30	0.61	0.61	B	B
15	c	6.8	0.30	5	Comp.	9005	0.003	0.30	1.82	0.62	C	C

Comp.: 비교예, Inv.: 본 발명

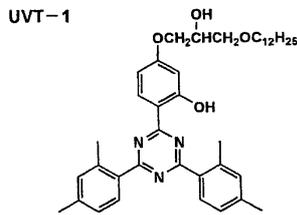
- [0886]
- [0887] 표 3으로부터 명백한 바와 같이, 평균 1차 입경 0.1 내지 1.0 μ m이고 상대 표준 편차가 1 내지 20 %인 미립자를 포함하고, 표면의 피크 밀도가 1,000 내지 8,000 (1/mm²)인 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름 샘플은, 낮은 헤이즈, 높은 투명성, 우수한 저장 안정성을 제공하였다. 특히, 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름 샘플은 투명성 및 하드 코트층 코팅 후의 간섭 불균일성 모두에서 우수하였다. 본 발명의 샘플에서는 연신에 의한 헤이즈 열화가 없었고, 이것은 셀룰로스 에스테르와 본 발명의 미립자의 양호한 상용성을 의미한다.

[0888] <실시예 2>

[0889] (셀룰로스 에스테르 필름 샘플 16 내지 23의 제조)

- [0890] (주 도핑액 C)
- [0891] 셀룰로스 에스테르 (아세틸화도: 60.9 %) 89.5 중량부
- [0892] 트리페닐 포스페이트 7.0 중량부
- [0893] 비페닐 디페닐 포스페이트 3.5 중량부
- [0894] 상기 재료를 하기 혼합 용매 중에 용해시키고 교반하여 고형분 함량이 23.0 %인 도핑액을 얻었다.
- [0895] 메틸렌 클로라이드 82 중량부
- [0896] 메탄올 15 중량부
- [0897] n-부탄올 3.0 중량부
- [0898] 생성된 도핑액을 도요 필터 페이퍼사(주)(Toyo Filter Paper Co., Ltd.)에서 제조된 필터 페이퍼 "#63"을 사용하여 여과하고, 닛본 세이센(주)에서 제조된 소결 금속 필터 "06N"을 사용하여 더 여과하고, 닛본 세이센(주)에서 제조된 소결 금속 필터 "12N" (공경 40 μm)을 사용하여 더 여과하였다.
- [0899] (인라인 첨가 용액 X의 제조)
- [0900] 2(2'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)-5-클로르벤조트리아졸
- [0901] 5.40 중량부
- [0902] 2(2'-히드록시-3',5'-디-tert-아밀페닐)5-클로로벤조트리아졸
- [0903] 10.79 중량부
- [0904] 실리카 (에어로실 R972, 닛본 에어로실(주)에서 제조) 0.39 중량부
- [0905] 셀룰로스 아세테이트 (아세틸화도: 60.9 %) 2.58 중량부
- [0906] 트리페닐 포스페이트 0.28 중량부
- [0907] 비페닐 디페닐 포스페이트 0.14 중량부
- [0908] 메틸렌 클로라이드 67.71 중량부
- [0909] 메탄올 10.86 중량부
- [0910] n-부탄올 1.85 중량부
- [0911] 상기 재료를 혼합하여 평균 입경이 0.6 μm 가 되도록 아트라이트에 분산시켰다. 생성된 분산액을 도요 필터 페이퍼(주)에서 제조된 필터 페이퍼 "#63"을 사용하여 여과하고, 닛본 세이센(주)에서 제조된 소결 금속 필터 "07N"을 사용하여 더 여과하였다.
- [0912] 정적 혼합기를 사용하여 도핑액 중 도핑액 C에 인라인 첨가 용액 X를 도핑액 중의 고형분을 기준으로 자외선 흡수제 함량이 1.14 중량%가 되도록 첨가하고, 혼합하였다. 생성된 혼합물을 도 2의 드럼 유연 시스템을 사용하여 유연하여 필름 웹을 형성하였다. 드럼 (13)의 온도는 -3 $^{\circ}\text{C}$ 였다. 필름 웹이 자체-지지되었을 때 웹을 드럼으로부터 박리하고, 텐터 건조기 (20)으로 수송하고, 웹의 양단을 유지하며 장력을 가하여 건조시켰다. 생성된 웹을 롤러 건조 대역 (30)에서 더 건조시키고, 스펀 (40)으로 권취하였다. 롤러 건조 대역 내에서 웹 표면 온도를 최대 139 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온시켰다. 생성된 필름의 건조 두께는 80 μm 였다. 필름 두께 방향의 위상차값 Rt가 90 nm가 되도록 유연 조건 또는 건조 조건을 조정하였다. 따라서, 셀룰로스 에스테르 필름 16을 제조하였다. 도 2에서, 참조 번호 (10)은 유연 구역을 나타내고, 참조 번호 (11)은 건조 챔버를 나타내며, 참조 번호 (12)는 유연 다이얼을 나타내고, 참조 번호 (14)는 박리 구역을 나타내며, 참조 번호 (21)은 건조 구역을 나타내고, 참조 번호 (22)는 지지 부재를 나타내며, 참조 번호 (31)은 건조 구역을 나타내고, 참조 번호 (32)는 수송 롤러를 나타낸다.
- [0913] 하기 인라인 첨가 용액 b 내지 h를 제조하였다. 인라인 첨가 용액 X 대신에 인라인 첨가 용액 b 내지 h를 사용한 것을 제외하고는, 셀룰로스 에스테르 필름 샘플 16에서와 동일한 방식으로 셀룰로스 에스테르 필름 샘플 17 내지 23을 제조하였다.

[0914]	(인라인 첨가 용액 b의 제조)	
[0915]	트리아진 화합물 UVT-1 (하기에 기재)	16.19 중량부
[0916]	실시예 1의 산화규소 B	0.39 중량부
[0917]	셀룰로스 에스테르 (아세틸화도: 60.9 %)	2.58 중량부
[0918]	트리페닐 포스페이트	0.28 중량부
[0919]	비페닐 디페닐 포스페이트	0.14 중량부
[0920]	메틸렌 클로라이드	67.71 중량부
[0921]	메탄올	10.86 중량부
[0922]	n-부탄올	1.85 중량부



- [0923]
- [0924] 분산을 하기 조건 하에 수행한 것을 제외하고는, 인라인 첨가 용액 X와 동일한 방식으로 상기 재료를 혼합하고 나노마이저에 분산시켰다. 따라서, 첨가 용액 b를 제조하였다.
- [0925] 분산 조건: 관통형 제너레이터(Through-type Generator) KD; 가한 압력 10 MPa; 2 패스
- [0926] (인라인 첨가 용액 c의 제조)
- [0927] 산화규소 B 대신에 실시예 1에서 사용된 산화규소 C를 사용한 것을 제외하고는, 인라인 첨가 용액 b에서와 동일한 방식으로 인라인 첨가 용액 c를 제조하였다.
- [0928] (인라인 첨가 용액 d의 제조)
- [0929] 산화규소 B 대신에 실시예 1에서 사용된 산화규소 D를 사용한 것을 제외하고는, 인라인 첨가 용액 b에서와 동일한 방식으로 인라인 첨가 용액 d를 제조하였다.
- [0930] (인라인 첨가 용액 e의 제조)
- [0931] 산화규소 B 대신에 실시예 1에서 사용된 산화규소 E를 사용한 것을 제외하고는, 인라인 첨가 용액 b에서와 동일한 방식으로 인라인 첨가 용액 e를 제조하였다.
- [0932] (인라인 첨가 용액 f의 제조)
- [0933] 산화규소 B 대신에 실시예 1에서 사용된 산화규소 F를 사용한 것을 제외하고는, 인라인 첨가 용액 b에서와 동일한 방식으로 인라인 첨가 용액 f를 제조하였다.
- [0934] (인라인 첨가 용액 g의 제조)
- [0935] 산화규소 B 대신에 실시예 1에서 사용된 산화규소 G를 사용한 것을 제외하고는, 인라인 첨가 용액 b에서와 동일한 방식으로 인라인 첨가 용액 g를 제조하였다.
- [0936] (인라인 첨가 용액 h의 제조)
- [0937] 산화규소 B 대신에 실시예 1에서 사용된 산화규소 H를 사용한 것을 제외하고는, 인라인 첨가 용액 b에서와 동일한 방식으로 인라인 첨가 용액 h를 제조하였다.
- [0938] 셀룰로스 에스테르 필름 샘플 상에 하기 방현층 코팅액을 압출 코팅하고, 80 °C에서 건조시켜 코트층을 형성하였다. 이어서, 코트층을 150 mJ/cm²의 노광량으로 자외선에 노광시켜 두께 3 μm의 방현층을 형성하였다 (굴절률

은 1.52입). 따라서, 방현성 하드 코트 필름 샘플 16 내지 23을 제조하였다.

- [0939] <방현층 코팅액>
- [0940] 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 100 중량부
- [0941] 광개시제 이르가큐어(IRGACURE) 184 (시바 스페셜티사(주) 제조)
- [0942] 5 중량부
- [0943] 에틸 아세테이트 120 중량부
- [0944] 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 120 중량부
- [0945] 실리콘 화합물 BYK-307 (빅-케미 재팬사 제조) 0.4 중량부
- [0946] 가교 폴리스티렌 입자 (SX350H, 입경: 3.5 μm, 소켄 가가꾸사 제조)
- [0947] 10 중량부
- [0948] 산화규소 입자 (에어로실 R972V (닛본 에어로실(주) 제조))
- [0949] 5 중량부
- [0950] 생성된 샘플을 실시예 1에서와 동일한 방식으로 평가하고, 하기 기준으로 불균일성 및 Rt 변화를 평가하였다. 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.
- [0951] (불균일성)
- [0952] 방현성 하드 코트 필름 샘플의 방현성 하드 코트층의 반대쪽 표면을 샌드 페이퍼로 문지르고, 무광택 흑색 도료를 코팅하였다. 이어서, 생성된 필름을 방현성 하드 코트층쪽으로부터 관찰하여 하기 기준에 따라 불균일성을 평가하였다.
- [0953] A: 불균일성이 나타나지 않음.
- [0954] B: 약간의 불균일성이 나타났으나, 실용상 문제되지 않음.
- [0955] C: 불균일성이 나타났고, 실용상 문제가 됨.
- [0956] (Rt 변화)
- [0957] 가속 에이징 전의 셀룰로스 에스테르 필름의 두께 방향 위상차값 Rt 및 가속 에이징 후의 셀룰로스 에스테르 필름의 Rt를 측정하였다. 가속 에이징에서는, 셀룰로스 에스테르 필름을 UV 차단 필터 없이 선샤인 웨더 미터 (sunshine weather meter)에 500시간 동안 노광시켰다. 위상차값 Rt 변화는 하기 수학적식으로 나타내어진다.
- [0958] $Rt \text{ 변화} = \{(\text{가속 에이징 전의 셀룰로스 에스테르 필름의 } Rt / \text{가속 에이징 후의 셀룰로스 에스테르 필름의 } Rt) - 1\} \times 100$

표 4

셀룰로스 에스테르 필름 샘플	산화 구조			비교	피크 밀도 (1./mm ²)	Ra (μm)	필름 중의 평균 입경 (μm)	헤이즈 (%)	마찰계수	평면성	불균일성	Rt 변화
	인라인 첨가 용액	평균 1차 입경 (μm)	1차 입경의 상대 표준 편차 (%)									
16	X	0.016	50	Comp.	18122	0.002	0.58	0.91	1.38	C	C	23.0
17	b	0.11	15	Inv.	4105	0.002	0.12	0.42	0.63	A	A	1.0
18	c	0.29	5	Inv.	3514	0.003	0.30	0.42	0.61	A	A	0.8
19	d	0.54	1	Inv.	3087	0.003	0.55	0.42	0.60	A	A	1.1
20	e	0.98	10	Inv.	4300	0.004	0.99	0.45	0.62	B	B	2.0
21	f	0.29	45	Comp.	8500	0.004	0.40	0.75	0.60	B	C	10.5
22	g	0.54	40	Comp.	9200	0.004	0.66	0.99	0.62	B	C	11.0
23	h	1.11	8	Comp.	4120	0.004	1.12	1.05	0.60	B	C	8.0

Comp.: 비교예, Inv.: 본 발명

[0959]

[0960]

표 4로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름은 실시예 1의 결과를 재현하고, 1,3,5-트리아진 화합물은 자외선 노광 후의 위상차값 Rt 변화를 감소시켰다. 본 발명의 셀룰로스 에스테르 필름은 비교예 셀룰로스 에스테르 필름에 비해 불균일성이 없고, 왜곡이 없는 반사된 형광 램프 화상을 제공하며, 우수한 방현 효과를 제공하였다.

[0961]

<실시예 3>

[0962]

상기에서 얻은 하드 코트 필름 샘플 16 내지 23 상에 하기 반사 방지층을 코팅하여 반사 방지층을 갖는 하드 코트 필름 샘플 16' 내지 23'을 제조하였다.

[0963]

<<다층 반사 방지층의 형성>>

[0964]

(중굴절률층 코팅액)

[0965]

티타늄 테트라-n-부톡시드

250 중량부

[0966]

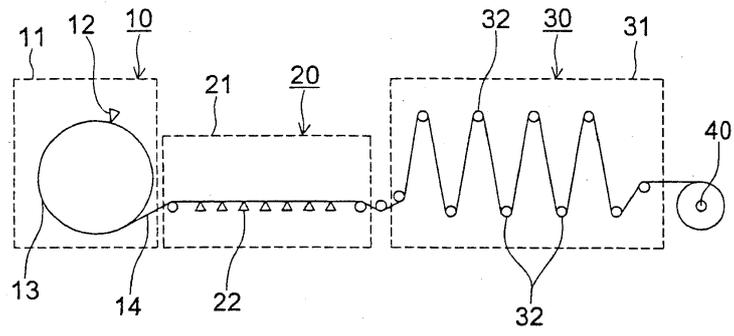
말단기 반응성 디메틸실리콘 오일 L-9000 (닛본 유니카(주) 제조)

[0967]

0.48 중량부

[0968]	아미노프로필트리메톡시실란 KBE 903 (신에쓰 가가꾸사 제조)	
[0969]		22 중량부
[0970]	UV 경화성 에폭시 수지 KR 500 (아사히 덴카(주) 제조)	
[0971]		21 중량부
[0972]	프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르	4900 중량부
[0973]	이소프로필 알콜	4840 중량부
[0974]	<고굴절률층 코팅액>	
[0975]	티타늄 테트라-n-부톡시드	310 중량부
[0976]	말단기 반응성 디메틸실리콘 오일 L-9000 (닛본 유니카(주) 제조)	
[0977]		0.4 중량부
[0978]	아미노프로필트리메톡시실란 KBE 903 (신에쓰 가가꾸 제조)	
[0979]		4.8 중량부
[0980]	UV 경화성 에폭시 수지 KR 500 (아사히 덴카(주) 제조)	
[0981]		4.6 중량부
[0982]	프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르	4900 중량부
[0983]	이소프로필 알콜	4800 중량부
[0984]	(테트라에톡시실란 가수분해물 A의 제조)	
[0985]	테트라에톡시실란 580 g 및 에탄올 1144 g을 혼합하고, 혼합물에 시트르산 수용액 (시트르산 일수화물 5.4 g을 물 272 g 중에 용해시킨 것)을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 25 °C에서 1시간 동안 교반하여 테트라에톡시실란 가수분해물 A를 제조하였다.	
[0986]	<저굴절률층 코팅액>	
[0987]	테트라에톡시실란 가수분해물 A	1020 중량부
[0988]	말단기 반응성 디메틸실리콘 오일 L-9000 (닛본 유니카(주) 제조)	
[0989]		0.42 중량부
[0990]	프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르	2700 중량부
[0991]	이소프로필 알콜	6300 중량부
[0992]	중굴절률층, 고굴절률층 및 저굴절률층을 순서대로 하드 코트 필름 샘플의 하드 코트층 상에 다이를 사용하여 코팅하고, 120 °C에서 건조시켰다. 생성된 건조층에 하드 코트층에서와 동일한 조건 하에 자외선을 조사하여 다층 반사 방지층을 형성하였다. 코팅 동안 각 층의 습윤 두께를 측정하면서 용액 공급량을 조절하였다.	
[0993]	중굴절률층, 고굴절률층 및 저굴절률층의 두께는 각각 75 nm, 70 nm 및 93 nm였다. 따라서, 반사 방지층을 갖는 하드 코트 필름 16' 내지 23'을 제조하였다.	
[0994]	분광 광도계로 각 층의 단일 층의 분광 반사율을 측정하여 각 굴절률층의 굴절률 및 두께를 얻었다. 분광 광도계 1U-4000형 (히다찌 세이사꾸쇼(주) 제조)으로 5도 정반사의 조건 하에 가시광 파장 영역 (400 내지 700 nm)의 분광 반사율을 측정하였다. 측정되는 표면 반대쪽 샘플의 이면을 조면화(surface-roughen)하고 흑색 분무를 이용하여 광 흡수 처리하여 이면의 광반사를 방지한 측정용 샘플을 제조하였다.	
[0995]	단일 중굴절률층, 고굴절률층 및 저굴절률층의 굴절률은 각각 1.65, 1.90 및 1.45였다.	
[0996]	<<편광판의 제조>>	
[0997]	두께 120 μm의 폴리비닐 알콜 필름을 요오드 1 kg, 요오드화칼륨 2 kg 및 붕산 4 kg을 포함하는 수용액 100 kg	

도면2



专利名称(译)	纤维素酯薄膜及其制备方法，光学薄膜，偏振片和液晶显示装置		
公开(公告)号	KR101067521B1	公开(公告)日	2011-09-27
申请号	KR1020050047489	申请日	2005-06-03
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达的先进的层公司		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达的先进的层公司		
[标]发明人	MICHIHATA ISAMU		
发明人	MICHIHATA, ISAMU		
IPC分类号	G02F1/1335 G02B5/30 C09K19/00 C08L1/12 C08L1/10 G02B1/10		
CPC分类号	C08J5/18 G02B1/105 C08J2301/12 G02B5/3033 C08K5/3492 C08L1/10 C08L1/12 C08J2301/10 G02B1/113 G02B1/115 G02B1/14 Y10T428/10 Y10T428/1036 Y10T428/1041 Y10T428/1045 Y10T428/105 Y10T428/1059 Y10T428/1077		
代理人(译)	CHU，晟敏		
优先权	2004168647 2004-06-07 JP 2005072201 2005-03-15 JP		
其他公开文献	KR1020060049540A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种纤维素酯和一种纤维素酯，其具有平均一次粒径为0.1-1.0占fine且一次粒径相对标准偏差为1-20%的细峰。它公开了一种膜。

