

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.⁷
G02F 1/13363(11) 공개번호 10-2005-0043717
(43) 공개일자 2005년05월11일(21) 출원번호 10-2004-0090134
(22) 출원일자 2004년11월06일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00377111 2003년11월06일 일본(JP)

(71) 출원인 후지 사진 필름 가부시기가이샤
일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마210반지(72) 발명자 사사다야스유키
일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210 후지 사진 필름 가부
시기가이샤 나이

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 없음

(54) 셀룰로오스아세테이트 필름, 광학보상시트, 편광판 및 액정표시장치

요약

(과제) 두께 방향의 리타레이션 값이 낮은 셀룰로오스아세테이트 필름을 얻는다.

(해결수단) 두께 방향의 리타레이션 값을 -12nm 내지 25nm 로 하는 경우에, 25℃ 에서의 필름 밀도를 1.280 이하로 조정한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 광학이방성을 갖는 셀룰로오스아세테이트 필름, 이를 사용한 광학보상시트, 편광판 및 액정표시장치에 관한 것이다.

셀룰로오스아세테이트 필름은, 할로젠화 은사진 감광재료, 위상차판 (광학보상시트), 편광판이나 액정표시장치에 사용되고 있다.

셀룰로오스아세테이트 필름은 일반적으로 솔벤트 캐스트법 또는 멜트 캐스트법에 의해 제조된다. 솔벤트 캐스트법에서는, 셀룰로오스아세테이트를 용매 중에 용해한 용액 (도프) 을 지지체 상에 유연하고, 용매를 증발시켜 필름을 형성한다. 멜트 캐스트법에서는 셀룰로오스아세테이트를 가열에 의해 용융한 것 (멜트) 을 지지체 상에 유연하고, 지지체를 냉각시켜 필름을 형성한다. 솔벤트 캐스트법이 멜트 캐스트법보다 평면성이 높은 양호한 필름을 제조할 수 있다. 이 때문에 멜트 캐스트법보다도 솔벤트 캐스트법이 보통 채용되고 있다.

솔벤트 캐스트법에 사용되는 셀룰로오스아세테이트의 용매는 일반적으로 유기용매로서, 디클로로메탄과 같은 염소화 탄화수소가 주로 사용되고 있다. 염소화 탄화수소 대신에, 다른 유기용매를 사용하는 방법도 연구되고 있다. 셀룰로오스아세테이트의 유기용매로는 아세톤 (비등점 : 56℃), 메틸아세테이트 (비등점 : 56℃), 테트라히드로푸란 (비등점 : 65℃), 1,3-디옥소란 (비등점 : 75℃), 1,4-디옥산 (비등점 : 101℃) 이 알려져 있다. 그러나 치환도가 높은 (예를 들면 치환도가 2.87 이상인) 셀룰로오스아세테이트를, 종래의 용해방법에 의해 염소화 탄화수소 이외의 유기용매에 용해하기가 매우 어려워, 실용적으로 충분한 농도의 용액을 얻을 수 없다. 또, 염소화 탄화수소에 용해하는 경우에도 용해시간이 길어 생산성이 문제가 있었다.

중래의 용해방법 대신에, 저온에서 셀룰로오스아세테이트를 용해하는 방법, 즉 냉각용해법이 제안되어 있다 (예컨대 비특허문헌 1 참조). 그 보고에 의하면, 셀룰로오스아세테이트 (아세트산화도 60.1% 내지 61.3%) 를 아세톤 속에서 -80℃ 내지 -70℃ 로 냉각한 후, 가온함으로써 0.5 내지 5 질량% 의 묽은 용액이 얻어진다. 얻어진 용액의 용도로는 방사(紡絲) 기술이 제안되어 있다 (예컨대 비특허문헌 1 참조).

또 냉각용해법으로 얻어진 용액을 사용하여, 셀룰로오스아세테이트 필름을 제조하는 것도 제안되어 있다 (예컨대 특허문헌 1~3 참조).

또한 셀룰로오스아세테이트를 신속하고 안전하게 용해시키는 방법에 관해, 조(粗)용액을 목적으로 한 공정과 송액하면서 용해를 촉진시키는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 도프 용해방법이 제안되어 있다 (예컨대 특허문헌 4 참조).

[비특허문헌] Makromol. chem. 143권, 105 페이지, 1971년

[비특허문헌 2] 섬유기계학회지, 34권, 57-61 페이지, 1981년

[특허문헌 1] 일본 공개특허공보 평9-95538호

[특허문헌 2] 일본 공개특허공보 평9-95544호

[특허문헌 3] 일본 공개특허공보 평9-95557호

[특허문헌 4] 일본 공개특허공보 2003-221449호

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

셀룰로오스아세테이트 필름을, 위상차판 (광학보상시트), 편광판이나 액정표시장치와 같은 광학적 용도에 사용하는 경우, 그 광학이방성이 매우 중요하다. 셀룰로오스아세테이트 필름은 일반적으로 면내의 리타레이션 (Re) 의 제어는 용이하지만, 두께방향의 리타레이션 (Rth) 의 제어, 특히 Rth 를 저하시키는 것은 어렵다.

본 발명의 목적은 두께방향의 리타레이션 값이 낮은 셀룰로오스아세테이트 필름을 제공하는 것이다.

또, 본 발명의 목적은, 적절한 두께방향의 리타레이션 값을 갖는 셀룰로오스아세테이트 필름을 사용한 광학보상시트, 편광판 및 액정표시장치를 제공하는 것이기도 하다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 하기 (1)~(13) 의 셀룰로오스아세테이트 필름, 하기 (14) 의 광학보상시트, 하기 (15) 의 편광판 및 하기 (16), (17) 의 액정표시장치를 제공한다.

(1) 25℃ 에서의 필름 밀도가 1.280 이하, 또한 두께방향의 리타레이션 값이 -12 내지 25nm 인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아세테이트 필름.

(2) 두께방향의 리타레이션 값이 0 내지 25nm 인 (1) 에 기재된 셀룰로오스아세테이트 필름.

(3) 두께방향의 리타레이션 값이 0 내지 15nm 인 (2) 에 기재된 셀룰로오스아세테이트 필름.

(4) 면내의 리타레이션 값의 절대값이 0 내지 10nm 인 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아세테이트 필름.

(5) 막두께가 10 내지 500 μ m 인 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아세테이트 필름.

(6) 막두께가 40 내지 200 μ m 인 (5) 에 기재된 셀룰로오스아세테이트 필름.

(7) 필름을 구성하는 셀룰로오스아세테이트가, 2.87 내지 3.00 의 범위에 치환도를 갖는 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아세테이트 필름.

(8) 또한, 하기 식 (I) 의 조건을 만족하는 리타레이션 저하제를, 하기 식 (II) 를 만족하는 양으로 함유하는 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아세테이트 필름 :

$$(I) Rth(A) - Rth(0)/A \leq -1.0$$

$$(II) 0.01 \leq A \leq 30$$

[식 중, $R_{th}(A)$ 는 리타레이션 저하제를 셀룰로오스아세테이트 100 질량부 당 A 질량부 함유하는 셀룰로오스아세테이트 필름의 두께방향의 리타레이션 값이고 ; $R_{th}(0)$ 는 리타레이션 저하제를 첨가하지 않은 것 이외에는 동일하게 제작한 셀룰로오스아세테이트 필름의 두께방향의 리타레이션 값이고 ; 그리고 A 는 셀룰로오스아세테이트 100 질량부 당 리타레이션 저하제의 첨가량 (질량부) 이다].

(9) 염소계 용매를 주용매로 하는 솔벤트 캐스트법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 (1) 내지 (8) 중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아세테이트 필름.

(10) 염소계 용매와 셀룰로오스아세테이트의 혼합물을 $-100 \sim -10^{\circ}\text{C}$ 로 냉각하는 공정에 의해 조제된 셀룰로오스아세테이트 용액을 사용하는 것을 특징으로 하는 (9) 에 기재된 셀룰로오스아세테이트 필름.

(11) 염소계 용매와 셀룰로오스아세테이트의 혼합물을 $-100 \sim -10^{\circ}\text{C}$ 로 냉각하는 공정 전에, 염소계 용매와 셀룰로오스아세테이트의 혼합물을 $-10 \sim 55^{\circ}\text{C}$ 에서 팽윤하는 공정을 실시함으로써 조제된 셀룰로오스아세테이트 용액을 사용하는 것을 특징으로 하는 (10) 에 기재된 셀룰로오스아세테이트 필름.

(12) 염소계 용매와 셀룰로오스아세테이트의 혼합물을 $-100 \sim -10^{\circ}\text{C}$ 로 냉각하는 공정 후에, 염소계 용매와 셀룰로오스아세테이트의 혼합물을 $0 \sim 57^{\circ}\text{C}$ 로 가온하는 공정을 실시함으로써 조제된 셀룰로오스아세테이트 용액을 사용하는 것을 특징으로 하는 (10) 에 기재된 셀룰로오스아세테이트 필름.

(13) 염소계 용매와 셀룰로오스아세테이트의 혼합물을 $30 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 로 가열하는 공정에 의해 조제된 셀룰로오스아세테이트 용액을 사용하는 것을 특징으로 하는 (9) 에 기재된 셀룰로오스아세테이트 필름.

(14) (1) 내지 (13) 중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아세테이트 필름을 적어도 1장 이상 갖는 광학보상시트.

(15) (1) 내지 (13) 중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아세테이트 필름을 적어도 1장 이상 갖는 편광판.

(16) (1) 내지 (13) 중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아세테이트 필름을 적어도 1장 이상 갖는 액정표시장치.

(17) VA 모드 또는 IPS 모드인 (16) 에 기재된 액정표시장치.

셀룰로오스아세테이트 필름의 25°C 에서의 밀도는, 필름을 온도 25°C , 상대습도 50% 에서 24시간 조온조습한 후, n-헵탄/사염화탄소계의 밀도구배관 중에서 측정한다.

본 명세서에서 리타레이션 값은 시료 $30\text{mm} \times 40\text{mm}$ 를, 25°C , 60% RH 에서 2시간 조습한 값이다. 면내의 리타레이션 값인 $R_e(\lambda)$ 는 엘립소미터 (M-150 : 닛폰 분광(주) 제조) 를 사용하여, He-Ne 레이저를 사용하여 측정하였다. 또, 두께방향의 리타레이션 값 $R_{th}(\lambda)$ 는, 상기 $R_e(\lambda)$, 면내의 지상축을 경사축으로 하여 필름 법선방향에 대해 $+40^{\circ}$ 경사진 방향으로부터 파장 λ_{nm} 의 광을 입사시켜 측정한 리타레이션 값, 및 면내의 지상축을 경사축으로 하여 필름 법선방향에 대해 -40° 경사진 방향으로부터 파장 λ_{nm} 의 광을 입사시켜 측정한 리타레이션 값의 계 3 개의 방향에서 측정한 리타레이션 값을 근거로, 셀룰로오스아세테이트의 평균굴절률의 가정값 1.48 및 막두께를 입력하여 산출하였다.

발명의 효과

본 발명자의 연구 결과, 종래 기술에서의 셀룰로오스아세테이트 필름 (예컨대 일본 공개특허공보 2000-111914호에 기재된 셀룰로오스아세테이트 필름) 의 밀도는 1.280~1.290 인 것이 판명되었다.

본 발명자는 연구를 더욱 진행한 결과, 두께방향의 리타레이션 값이 낮은 (0 내지 30nm 이다) 셀룰로오스아세테이트 필름은, 밀도를 종래기술보다 낮은 값 (1.280 이하) 으로 해야되는 것을 판명하였다. 밀도의 조정에 의해, 두께방향의 리타레이션 값이 낮은 셀룰로오스아세테이트 필름을 무리없이 생산할 수 있게 된다.

본 발명에 의해 얻어진 두께방향의 리타레이션 값이 낮은 셀룰로오스아세테이트 필름을 사용함으로써, 문제를 발생하지 않고, 위상차판 및 편광판의 리타레이션 값을 임의로 제어할 수 있게 되었다. 그리고, 이들 위상차판 혹은 편광판을 사용함으로써, 신뢰성이 높은 액정표시장치가 얻어진다.

발명을 실시하기 위한 최선의 형태

셀룰로오스아세테이트 필름의 25°C 에서의 밀도는 1.280 이하이다. 밀도는 1.200~1.280 이 더욱 바람직하고, 1.250~1.280 이 가장 바람직하다.

셀룰로오스아세테이트 필름의 두께방향의 리타레이션 값은 -12 내지 25nm 이다. 두께방향의 리타레이션 값은 -5 내지 25nm 인 것이 바람직하고, 0 내지 25nm 인 것이 더욱 바람직하며, 0 내지 15nm 인 것이 가장 바람직하다.

셀룰로오스아세테이트는 셀룰로오스와 아세트산의 에스테르이다. 셀룰로오스아세테이트는 셀룰로오스를 구성하는 글루코오스 단위의 2위, 3위 및 6위에 존재하는 히드록실기의 수소원자의 전부 또는 일부가, 아세틸기로 치환되어 있다.

셀룰로오스아세테이트의 치환도는 2.87 이상인 것이 바람직하고, 2.87 내지 2.97 인 것이 보다 바람직하며, 2.88 내지 2.96 이 더욱 바람직하고, 2.90 내지 2.95 가 가장 바람직하다.

셀룰로오스아세테이트의 합성방법에 대해 기본적인 원리는 우다노부히꼬 외, 목재화학 180~190 페이지 (교리츠 출판, 1968년) 에 기재되어 있다. 셀룰로오스아세테이트의 대표적인 합성방법은, 무수아세트산-아세트산-황산 촉매에 의한 액상 산화법이다. 구체적으로는 면화 린터나 목재 펄프 등의 셀룰로오스 원료를 적당량의 아세트산으로 전처리한 후, 미리 냉각한 아세트산화 혼합액에 투입하여 에스테르화하고, 완전 셀룰로오스아세테이트 (2위, 3위 및 6위의 아세틸 치환도의 합계가 대략 3.00) 를 합성한다. 상기 아세트산화 혼합액은, 일반적으로 용매로서의 아세트산, 에스테르화제로서의 무수 아세트산 및 촉매로서의 황산을 함유한다. 무수 아세트산은 이것과 반응하는 셀룰로오스 및 계내에 존재하는 수분의 함계보다도, 화학양론적으로 과잉량으로 사용하는 것이 보통이다.

아세틸화 반응종료 후에, 계내에 잔존하는 과잉 무수아세트산의 가수분해 및 아세틸화 촉매를 일부 중화하기 위해, 중화제 (예컨대 칼슘, 마그네슘, 철, 알루미늄 또는 아연의 탄산염, 아세트산염 또는 산화물) 의 수용액을 첨가한다. 다음에, 얻어진 완전 셀룰로오스아세테이트를 소량의 아세트화 반응촉매 (일반적으로는 잔존하는 황산) 의 존재하에서, 50~90℃ 로 유지함으로써 비누화 숙성시켜, 원하는 아세틸 치환도 및 중합도를 갖는 셀룰로오스아세테이트까지 변화시킨다. 원하는 셀룰로오스아세테이트가 얻어진 시점에서 계내에 잔존하는 촉매를 상기와 같은 중화제를 사용하여 완전히 중화하거나, 혹은 중화하지 않고 물 또는 묽은 황산 중에 셀룰로오스아세테이트 용액을 투입 (혹은 셀룰로오스아세테이트 용액 중에, 물 또는 묽은 황산을 투입) 하여 셀룰로오스아세테이트를 분리하고, 세정 및 안정화 처리에 의해 셀룰로오스아세테이트를 얻는다.

셀룰로오스아세테이트의 중합도는, 점도 평균 중합도에서 200 내지 700 이 바람직하고, 250 내지 550 이 보다 바람직하며, 250 내지 400 이 더욱 바람직하고, 250 내지 350 이 가장 바람직하다. 점도 평균 중합도는 우다 등의 극한점도법 (우다 카즈오, 사이토 히데오, 섬유학회지, 제18권 제1호, 105~120 페이지, 1962년) 에 따라 측정할 수 있다. 점도 평균 중합도의 측정방법에 대해서는 일본 공개특허공보 평9-95538호에도 기재되어 있다.

또, 본 발명에서 바람직하게 사용되는 셀룰로오스아세테이트의 분자량 분포는, 겔 투과형 크로마토그래피에 의해 평가되고, 그 다분산성 지수 Mw/Mn (Mw 는 질량 평균분자량, Mn 은 수 평균분자량) 이 작고, 분자량분포가 좁은 것이 바람직하다. 구체적인 Mw/Mn 의 값으로는 1.0~3.0 인 것이 바람직하고, 1.0~2.0 인 것이 더욱 바람직하며, 1.0~1.6 인 것이 가장 바람직하다.

저분자 성분이 적은 셀룰로오스아세테이트는, 평균분자량 (중합도) 이 높지만, 점도는 통상의 셀룰로오스아세테이트보다도 낮은 값이 된다. 저분자 성분이 적은 셀룰로오스아세테이트는, 통상의 방법으로 합성한 셀룰로오스아세테이트로부터 저분자 성분을 제거함으로써 얻을 수 있다. 저분자 성분의 제거는, 셀룰로오스아세테이트를 적당한 유기용매로 세정함으로써 실시할 수 있다. 또, 저분자 성분이 적은 셀룰로오스아세테이트를 합성할 수도 있다. 저분자 성분이 적은 셀룰로오스아세테이트를 제조하는 경우, 산화반응에서의 황산 촉매량을 셀룰로오스 100 질량에 대해 0.5 내지 25 질량부로 조정하는 것이 바람직하다. 황산 촉매의 양을 상기 범위로 하면, 분자량 분포 면에서도 바람직한 (분자량 분포가 균일한) 셀룰로오스아세테이트를 합성할 수 있다.

셀룰로오스아세테이트의 원료면이나 합성방법에 대해서는 공개기보 2001-1745호 (2001년 3월 15일 발행, 발명협회) 7~12 면에도 기재되어 있다.

셀룰로오스아세테이트 필름은 필름을 구성하는 폴리머 성분이 실질적으로 셀룰로오스아세테이트로 이루어지는 것이 바람직하다. 『실질적으로』란 폴리머 성분의 55 질량% 이상 (바람직하게는 70 질량% 이상, 보다 바람직하게는 80 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90 질량% 이상) 을 의미한다. 셀룰로오스아세테이트 필름에, 2종류 이상의 셀룰로오스아세테이트를 병용할 수도 있다. 2종류 이상의 셀룰로오스아세테이트는 치환도, 중합도 혹은 분자량분포가 상이할 수도 있다.

셀룰로오스아세테이트 필름은 셀룰로오스아세테이트 용액을 사용하는 솔벤트 캐스트법에 의해 제조하는 것이 바람직하다.

셀룰로오스아세테이트 용액의 원료로는 셀룰로오스아세테이트 입자를 사용하는 것이 바람직하다. 사용하는 입자의 90 질량% 이상은, 0.5 내지 5mm 입자경을 사용하는 것이 바람직하다. 또, 사용하는 입자의 50 질량% 이상이 1 내지 4mm 인 입자경을 갖는 것이 바람직하다. 셀룰로오스아세테이트 입자는 가능한 한 구형에 가까운 형상을 갖는 것이 바람직하다.

셀룰로오스아세테이트 용액의 조제에 사용하는 셀룰로오스아세테이트는, 함수율이 2 질량% 이하인 것이 바람직하고, 1 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하며, 0.7 질량% 이하인 것이 가장 바람직하다. 셀룰로오스아세테이트는 일반적으로 2.5~5 질량%의 함수율을 갖는다. 따라서 셀룰로오스아세테이트를 건조시킨 후 사용하는 것이 바람직하다.

[셀룰로오스아세테이트 필름으로의 첨가제]

솔벤트 캐스트법에 사용하는 셀룰로오스아세테이트 용액 (도프) 에는, 각 조제공정에서 용도에 따른 각종 첨가제 (예컨대 가소제, 개질제, 자외선방지제, 광학이방성 컨트롤제, 미립자, 박리제, 적외흡수제) 를 첨가할 수 있다. 가소제에 대해서는 일본 공개특허공보 2001-151901호에 기재되어 있다. 적외흡수제에 대해서는 일본 공개특허공보 2001-194522호에 기재되어 있다. 첨가제를 첨가하는 시기는 첨가제의 종류에 따라 결정한다. 도프 조제의 마지막에 첨가제를 첨가하는 공정을 실시할 수도 있다.

셀룰로오스아세테이트 필름은 셀룰로오스아세테이트 용액을 사용하는 솔벤트 캐스트법 대신에, 멜트 캐스트법에 의해 제조할 수도 있다. 멜트 캐스트법의 경우도 각종 첨가제 (예를 들면 광학적이방성을 저하하는 화합물, 과장분산조정제, 자외선방지제, 가소제, 열화방지제, 미립자, 광학특성조정제) 를 셀룰로오스아세테이트의 열용융시에 첨가할 수 있다.

[리타레이션 저하제]

필름 두께방향의 리타레이션 값 (Rth) 을 제로에 가까운 값으로 하기 위해서는, 셀룰로오스아세테이트 필름의 밀도를 저하시키는 것에 더하여, 화합물 자체가 분극률이방성이 작은 화합물을 사용하여 광학적이방성을 충분히 저하시키는 것이 바람직하다. 이와 같은 화합물을 사용하면, 셀룰로오스아세테이트 필름의 면내 리타레이션 값 (Re) 도 저하시킬 수 있다. 광학적이방성을 저하시키는 화합물, 즉 리타레이션 저하제는 셀룰로오스아세테이트와 충분히 상용되어 화합물 자체가 봉형 구조나 평면성 구조를 갖지 않는 것이 바람직하다. 예를 들면 화합물이 방향족기와 같은 평면성의 관능기를 복수 갖고 있는 경우, 이들 관능기를 동일 평면이 아니라, 비평면으로 갖는 구조가 바람직하다.

셀룰로오스아세테이트 필름은 하기 식 (I) 의 조건을 만족하는 리타레이션 저하제를 하기 식 (II) 를 만족하는 양으로 함유하는 것이 바람직하다.

$$(I) Rth(A) - Rth(O)/A \leq -1.0$$

$$(II) 0.01 \leq A \leq 30$$

식 중, Rth(A) 는 리타레이션 저하제를 셀룰로오스아세테이트 100 질량부 당 A 질량부 함유하는 셀룰로오스아세테이트 필름의 두께방향의 리타레이션 값이다. Rth(O) 는 리타레이션 저하제를 첨가하지 않는 것 이외에는 동일하게 제작한 셀룰로오스아세테이트 필름의 두께방향의 리타레이션 값이다. A 는 셀룰로오스아세테이트 100 질량부 당 리타레이션 저하제의 첨가량 (질량부) 이다.

리타레이션 저하제와 그 첨가량은 하기 식 (I a), (II a) 를 만족하는 것이 바람직하고, 하기 식 (I b), (II b) 를 만족하는 것이 더욱 바람직하다.

$$(I a) Rth(A) - Rth(O)/A \leq -2.0$$

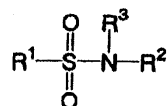
$$(II a) 0.05 \leq A \leq 25$$

$$(I b) Rth(A) - Rth(O)/A \leq -3.0$$

$$(II b) 0.1 \leq A \leq 20$$

리타레이션 저하제는 하기 일반식 (13) 으로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

일반식 (13)



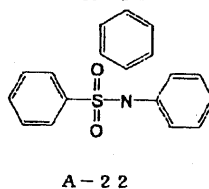
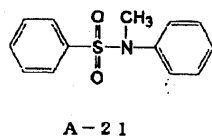
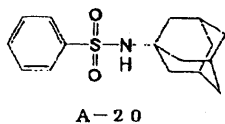
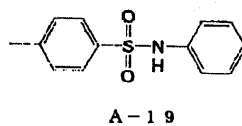
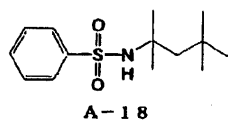
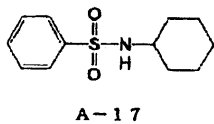
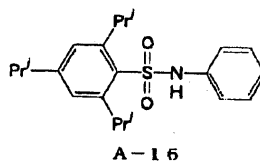
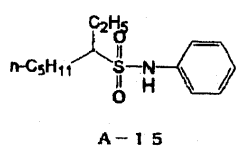
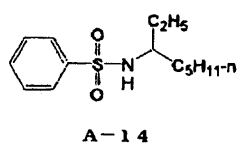
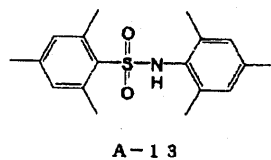
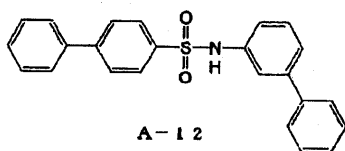
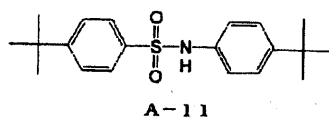
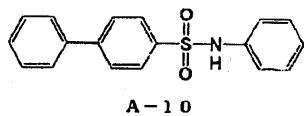
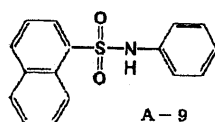
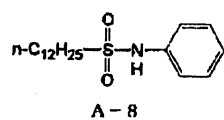
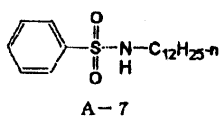
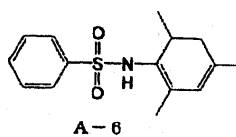
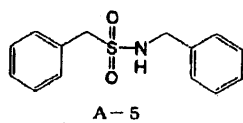
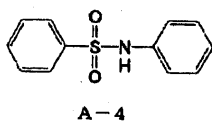
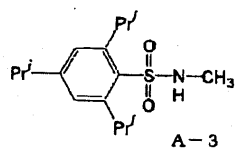
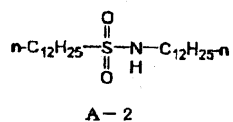
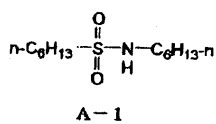
[식 중, R¹ 은 알킬기 또는 아릴기이고, R² 및 R³ 은 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기 또는 아릴기이고, R¹, R² 및 R³ 의 탄소원자수의 총합은 10 이상이고, 알킬기 및 아릴기는 각각 치환기를 가질 수도 있다]

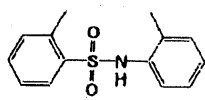
알킬기 및 아릴기의 치환기는 불소원자, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 술폰기 및 술폰아미드기가 바람직하고, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 술폰기 및 술폰아미드기가 더욱 바람직하다.

알킬기는 분기구조 또는 환형구조를 가질 수도 있다. 알킬기의 탄소원자수는 1 내지 25 가 바람직하고, 6 내지 25 가 더욱 바람직하며, 6 내지 20 이 가장 바람직하다. 알킬기의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, t-부틸, 아밀, 이소아밀, t-아밀, 헥실, 시클로헥실, 헵틸, 옥틸, 비시클로옥틸, 노닐, 아다만틸, 데실, t-옥틸, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 디데실을 함유한다.

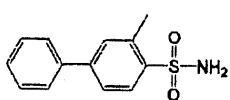
아릴기의 탄소원자수는 6 내지 30 이 바람직하고, 6 내지 24 가 더욱 바람직하다. 아릴기의 예는 페닐, 비페닐, 터페닐, 나프틸, 비나프틸, 트리페닐페닐을 함유한다.

이하에 일반식 (13) 으로 나타나는 화합물의 예를 표시한다.

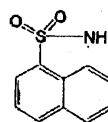




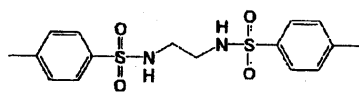
A-23



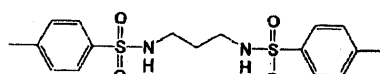
A-24



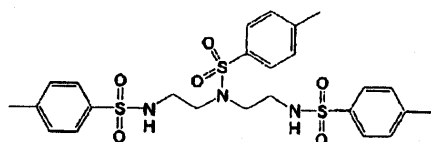
A-25



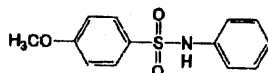
A-26



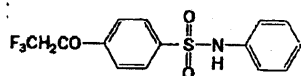
A-27



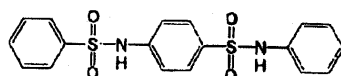
A-28



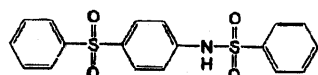
A-29



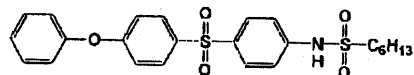
A-30



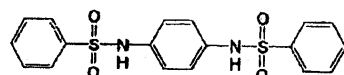
A-31



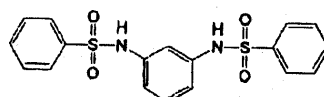
A-32



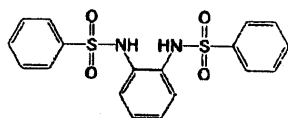
A-33



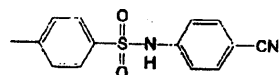
A-34



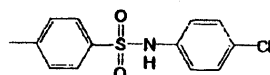
A-35



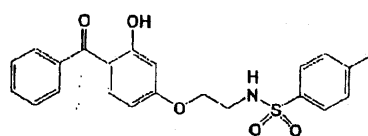
A-36



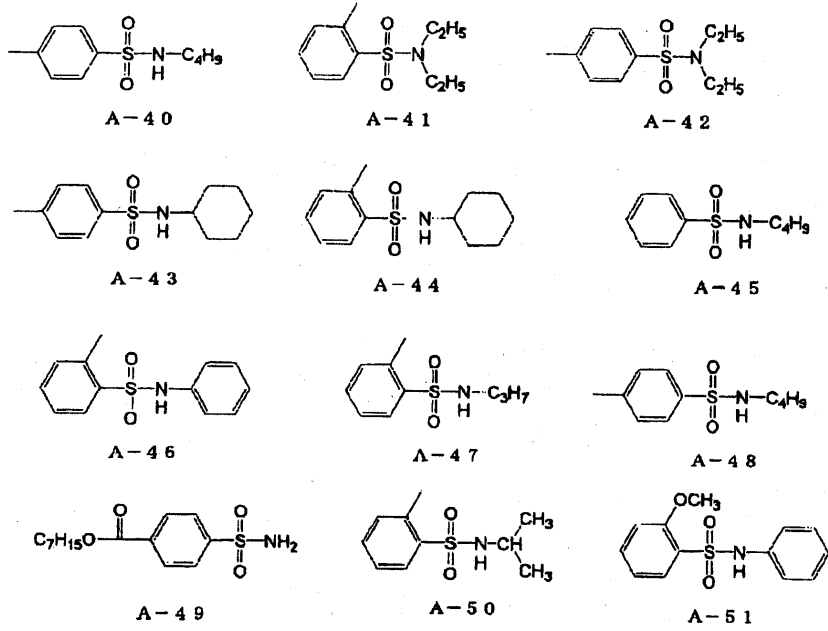
A-37



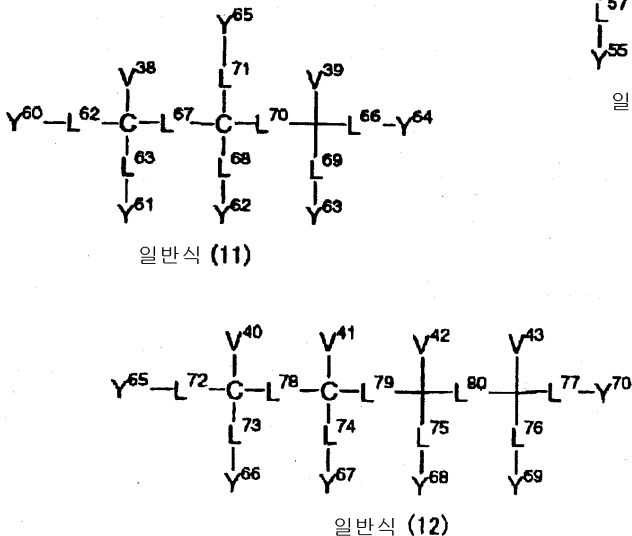
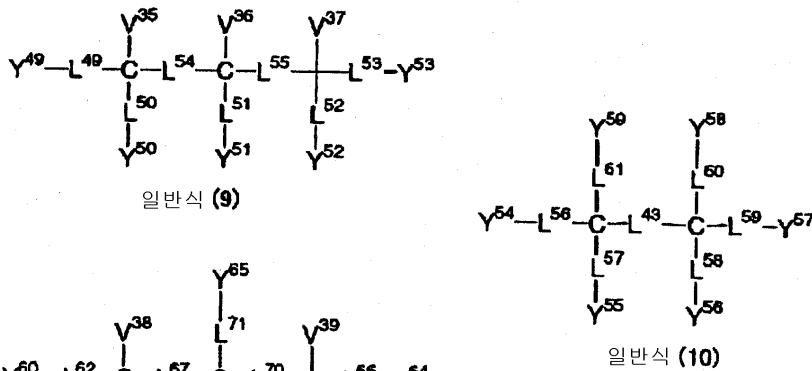
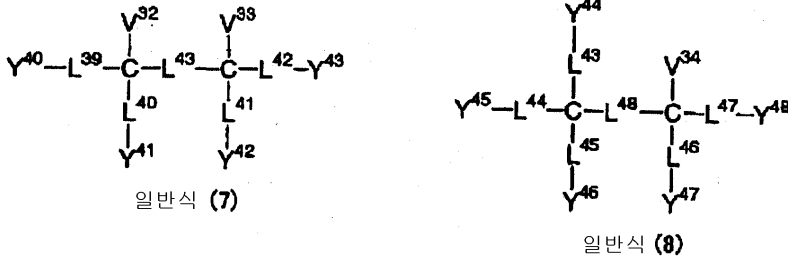
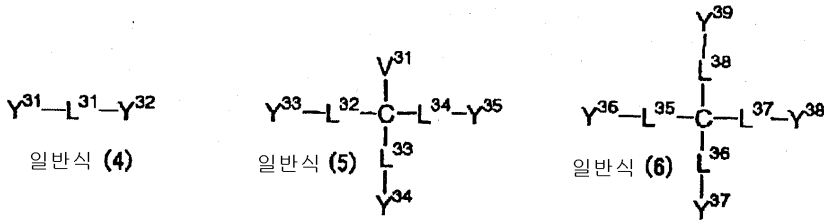
A-38



A-39



하기 일반식 (4)~(12) 로 나타나는 화합물도, 리타데이션 저하제로서 바람직하게 사용할 수 있다.



일반식 (4)~(12)에 있어서, Y³¹~Y⁷⁰은 각각 독립적으로 탄소원자수가 1 내지 20인 아실옥시기, 탄소원자수가 2 내지 20인 알콕시카르보닐기, 탄소원자수가 1 내지 20인 아미드기, 탄소원자수가 1 내지 20인 카르바모일기 또는 히드록시기이다. V³¹~V⁴³은 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소원자수가 1 내지 20인 지방족기이다. L³¹~L⁸⁰은 각각 독립적으로 단결합이거나, 혹은 총원자수가 1 내지 40 그리고 탄소원자수가 0 내지 20인 2가의 포화연결기이다. V³¹~V⁴³ 및 L³¹~L⁸⁰은 추가로 치환기를 가질 수도 있다.

아실옥시기의 탄소원자수는 1 내지 16이 바람직하고, 2 내지 12가 더욱 바람직하다. 아실옥시기의 예는, 아세트시, 프로피오닐옥시, 부티릴옥시, 발레릴옥시, 이소발레릴옥시, 2,2-디메틸프로피오닐옥시, 2-메틸부티릴옥시, 헥사노일옥시, 2,2-디메틸부티릴옥시, 헵타노일옥시, 시클로헥실카르보닐옥시, 2-에틸헥사노일옥시, 옥타노일옥시, 데카노일옥시, 도데카노일옥시, 페닐아세트시, 1-나프토일옥시, 2-나프토일옥시, 1-아다만탄카르보닐옥시를 함유한다.

알콕시카르보닐기의 탄소원자수는 2 내지 16이 바람직하고, 2 내지 12가 더욱 바람직하다. 알콕시카르보닐기의 예는 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 프로필옥시카르보닐, 이소프로필옥시카르보닐, 부톡시카르보닐, t-부톡시카르보닐, 이소부틸옥시카르보닐, sec-부틸옥시카르보닐, 펜틸옥시카르보닐, t-아밀옥시카르보닐, 헥실옥시카르보닐, 시클로헥실옥시카르보닐, 2-에틸헥실옥시카르보닐 등, 1-에틸프로필옥시카르보닐, 옥틸옥시카르보닐, 3,7-디메틸-3-옥틸옥시카르보닐, 3,5,5-트리메틸헥실옥시카르보닐, 4-t-부틸시클로헥실옥시카르보닐, 2,4-디메틸펜틸-3-옥시카르보닐, 1-아다만탄옥시카르보닐, 2-아다만탄옥시카르보닐, 디시클로펜타디에닐옥시카르보닐, 데실옥시카르보닐, 도데실옥시카르보닐, 테트라데실옥시카르보닐, 헥사데실옥시카르보닐을 함유한다.

아미드기의 탄소원자수는 1 내지 16 이 바람직하고, 1 내지 12 가 더욱 바람직하다. 아미드기의 예는 아세트아미드, 프로피온아미드, 부틸아미드, 이소부틸아미드, 펜탄아미드, 2,2-디메틸프로피온아미드, 3-메틸부틸아미드, 3-메틸부틸아미드, 헥산아미드, 2,2-디메틸부틸아미드, 헵탄아미드, 시클로헥실카르복사미드, 2-에틸헥산아미드, 2-에틸부탄아미드, 옥탄아미드, 노난아미드, 1-아다만탄카르복사미드, 2-아다만탄카르복사미드, 데칸아미드, 트리데칸아미드, 헥사데칸아미드, 헵타데칸아미드를 함유한다.

카르바모일기의 탄소원자수는 1 내지 16 이 바람직하고, 1 내지 12 가 더욱 바람직하다. 카르바모일기의 예는 메틸카르바모일, 디메틸카르바모일, 에틸카르바모일, 디에틸카르바모일, 프로필카르바모일, 이소프로필카르바모일, 부틸카르바모일, t-부틸카르바모일, 이소부틸카르바모일, sec-부틸카르바모일, 펜틸카르바모일, t-아밀카르바모일, 헥실카르바모일, 시클로헥실카르바모일, 2-에틸헥실카르바모일, 2-에틸부틸카르바모일, t-옥틸카르바모일, 헵틸카르바모일, 옥틸카르바모일, 1-아다만틸카르바모일, 2-아다만틸카르바모일, 데실카르바모일, 도데실카르바모일, 테트라데실카르바모일, 헥사데실카르바모일을 함유한다.

Y31~Y70의 치환기의 예는 할로젠원자 (불소원자, 염소원자, 브롬원자, 또는 요오드원자), 직쇄, 분기, 환형의 알킬기 (비시클로알킬기, 활성 메틸기를 함유한다), 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 헤테로환기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 헤테로환 옥시카르보닐기, 카르바모일기, N-아실카르바모일기, N-술폰카르바모일기, N-카르바모일카르바모일기, N-술폰카르바모일기, 카르바조일기, 카르복시기 또는 그 염, 옥살릴기, 옥사모일기, 시아노, 카르보이미도일기 (Carbonimidoyl), 포르밀, 히드록시, 알콕시기 (에틸렌옥시기 혹은 프로필렌옥시기 단위를 반복하여 함유하는 것을 함유한다), 아릴옥시기, 헤테로환 옥시기, 아실옥시기, 알콕시카르보닐옥시기, 아릴옥시카르보닐옥시기, 카르바모일옥시기, 술폰옥시기, 아미노, 알킬아미노기, 아릴아미노기, 헤테로환아미노기, 아미드기, 술폰아미드기, 우레이드기, 티오우레이드기, 이미드기, 알콕시카르보닐아미노기, 아릴옥시카르보닐아미노기, 술폰아미노기, 세미카르바지드기, 암모니오기, 옥사모일아미노기, N-알킬술폰닐우레이드기, N-아릴술폰닐우레이드기, N-아실우레이드기, N-아실술폰아미노기, 4급화된 질소원자를 함유하는 헤테로환기 (예, 피리디니오기, 이미다졸리오기, 퀴놀리니오기, 이소퀴놀리니오기), 이소시아노기, 이미노기, 알킬술폰닐기, 아릴술폰닐기, 알킬술폰닐기, 아릴술폰닐기, 술폰기 또는 그 염, 술폰아미노기, N-아실술폰아미노기, N-술폰술폰아미노기 또는 그 염, 포스포노기, 포스포닐기, 포스포닐옥시기, 포스포닐아미노기, 실릴기, 인산에스테르기를 포함한다.

Y31~Y70 은 상기 치환기를 복합한 치환기를 형성할 수도 있다. 복합한 치환기의 예는, 에톡시에톡시에틸기, 히드록시에톡시에틸기, 에톡시카르보닐에틸기를 함유한다.

V31~V43의 지방족기의 탄소원자수는 1 내지 16이 바람직하고, 1 내지 12가 더욱 바람직하다. 지방족기는 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 쇠상, 분기상 및 환형의 알킬기, 알케닐기 또는 알킬닐기가 더욱 바람직하다.

알킬기의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, t-아밀, 헥실, 옥틸, 데실, 도데실, 에이코실, 2-에틸헥실, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 2,6-디메틸시클로헥실, 4-t-부틸시클로헥실, 시클로펜틸, 1-아다만틸, 2-아다만틸, 비시클로[2.2.2]옥탄-3-일을 함유한다.

알케닐기의 예는 비닐, 알릴, 프레닐, 게라닐, 올레일, 2-시클로펜텐-1-일, 2-시클로헥센-1-일을 함유한다.

알킬닐기의 예는 에틸닐, 프로파르길을 함유한다.

V31~43의 치환기의 예는 Y31~Y70의 치환기의 예와 동일하다.

L31~L80 의 연결기의 예는, 알킬렌기 (예, 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 헥사메틸렌, 메틸에틸렌, 에틸에틸렌), 2가의 환식기 (예, cis-1,4-시클로헥실렌, trans-1,4-시클로헥실렌, 1,3-시클로펜틸리덴), 에테르, 티오에테르, 에스테르, 아마이드, 술폰, 술폰시드, 술폰드, 술폰아마이드, 우레일렌, 티오우레일렌을 함유한다.

2 이상의 연결기가 결합하여 2가의 복합 연결기를 형성할 수도 있다. 복합 치환기의 예는 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-O-CO-(CH_2)_2-$ 를 함유한다.

L31 내지 80 은, 추가로 치환기를 가질 수도 있고, 치환기의 예로는 상기 R11-13 으로 치환될 수도 있는 기를 들 수 있다.

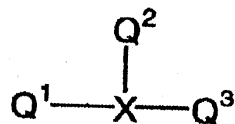
식 (4)~(12)로 나타나는 화합물의 예는, 시트르산에스테르 (예, O-아세틸시트르산트리에틸, O-아세틸시트르산트리부틸, 시트르산아세틸트리에틸, 시트르산아세틸트리부틸, O-아세틸시트르산트리(에틸옥시카르보닐메틸렌)에스테르), 올레산에스테르 (예, 올레산에틸, 올레산부틸, 올레산2-에틸헥실, 올레산헥닐, 올레산시클로헥실, 올레산옥틸), 리시놀산에스테르 (예, 리시놀산메틸아세틸), 세바산에스테르 (예, 세바산디부틸), 글리세린의 카르복실산에스테르 (예, 트리아세틴, 트리부틸린, 글리콜산에스테르 (예, 메틸프탈릴부틸글리콜레이트, 에틸프탈릴에틸글리콜레이트, 메틸프탈릴에틸글리콜레이트, 부틸프탈릴부틸글리콜레이트, 메틸프탈릴메틸글리콜레이트, 프로필프탈릴프로필글리콜레이트, 부틸프탈릴부틸글리콜레이트, 옥틸프탈릴옥틸글리콜레이트), 펜타에리스리톨의 카르복실산에스테르 (예, 펜타에리스리톨테트라아세테이트, 펜타에리스리톨테트라부틸레이트), 디펜타에리스리톨의 카르복실산에스테르 (예, 디펜타에리스리톨헥사아세테이트, 디펜타에리스리톨헥사부틸레이트, 디펜타에리스리톨테트라아세테이트), 트리메틸올프로판의 카르복실산에스테르 (예, 트리메틸올프로판디아세테이트, 트리메틸올프로판디아세테이트모노프로피오네이트, 트리메틸올프로판트리프로피오네이트, 트리메틸올프로판트리부틸레이트, 트리메틸올프로판트리피발로에이트, 트리메틸올프로판트리(t-부틸아세테이트), 트리메틸올프로판디2-에틸헥사네이트, 트리메틸올프로판테트라2-에틸헥사네이트, 트리메틸올프로판디아세테이트모노옥타네이트, 트리메틸올프로판트리옥타네이트, 트리메틸올프로판트리(시클로헥산카르복실레이트), 피콜리돈카르복실산에스테르류 (2-피콜리돈-5-카르복실산메틸, 2-피콜리돈-5-카르복실산에틸, 2-피콜리돈-5-카르복실산부틸, 2-피콜리돈-5-카르복실산2-에틸헥실), 시클로헥산디카르복실산에스테르 (예, cis-1,2-시클로헥산디카르복실산디부틸,

trans-1,2-시클로헥산디카르복실산디부틸, cis-1,4-시클로헥산디카르복실산디부틸, trans-1,4-시클로헥산디카르복실산디부틸), 자일리톨카르복실산에스테르 (예, 자일리톨펜타아세테이트, 자일리톨테트라아세테이트, 자일리톨펜타프로피오네이트) 를 함유한다.

글리세롤에스테르는 일본 공개특허공보 평11-246704호에 기재되어 있다. 디글리세롤에스테르는 일본 공개특허공보 2000-63560호에 기재되어 있다. 시트르산에스테르는 일본 공개특허공보 평11-92574호에 기재되어 있다.

하기 일반식 (16) 으로 나타나는 화합물도 리타데이션 저하제로서 바람직하게 사용할 수 있다.

일반식 (16)



일반식 (16) 에 있어서, Q^1 , Q^2 및 Q^3 은 각각 독립적으로 5원환 또는 6원환을 갖는 기이다. 환은 탄화수소환 및 복소환을 함유한다. 환은 다른 환과 축합환을 형성할 수도 있다.

탄화수소환은 치환 또는 무치환의 시클로헥산환, 치환 또는 무치환의 시클로펜탄환 또는 방향족 탄화수소환이 바람직하고, 방향족 탄화수소환이 더욱 바람직하다.

방향족 탄화수소환은 탄소원자수 6 내지 30 의 단환 또는 2환 (예, 벤젠환, 나프탈렌환) 이 바람직하다. 탄소원자수는 6 내지 20 이 바람직하고, 6 내지 12 가 더욱 바람직하다. 벤젠환이 가장 바람직하다.

복소환은 헤테로원자로서 산소원자, 질소원자 또는 황원자를 함유하는 것이 바람직하다. 복소환은 방향족성을 갖는 것이 바람직하다.

복소환의 예는 푸란, 피롤, 티오펜, 이미다졸, 피라졸, 피리딘, 피라진, 피리다진, 트리아졸, 트리아진, 인돌, 인다졸, 푸린, 티아졸린, 티아졸, 티아디아졸, 옥사졸린, 옥사졸, 옥사디아졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 프탈라진, 나프티리딘, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 신놀린, 프테리딘, 아크리딘, 페난트롤린, 페나진, 테트라졸, 벤즈이미다졸, 벤즈옥사졸, 벤즈티아졸, 벤조트리아졸, 테트라자인텐을 함유한다. 피리딘, 트리아진, 퀴놀린이 바람직하다.

Q^1 , Q^2 및 Q^3 은 치환기를 가질 수도 있다.

치환기의 예는 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노, 치환아미노, 알콕시기, 아릴옥시기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아실옥시기, 아미드기, 알콕시카르보닐아미노기, 아릴옥시카르보닐아미노기, 술폰아미드기, 술폰파모일, 치환 술폰파모일기, 카르바모일기, 치환 카르바모일기, 알킬티오기, 아릴티오기, 술폰닐기, 술폰피닐기, 우레이드기, 인산아미드기, 히드록실, 메르캅토, 할로젠원자 (불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 시아노, 술폰, 카르복실, 니트로, 히드록삼산기, 술폰노, 히드라지노기, 이민노기, 헤테로환기, 실릴기를 함유한다. 이들 치환기는 추가로 치환기를 가질 수도 있다. 복수의 치환기는 서로 상이할 수도 있다. 또 복수의 치환기가 서로 연결되어 환을 형성할 수도 있다.

알킬기의 탄소원자수는 1~20 이 바람직하고, 1~12 가 더욱 바람직하며, 1~8 이 가장 바람직하다. 알킬기의 예는 메틸, 에틸, 이소프로필, tert-부틸, 옥틸, 데실, 헥사데실, 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실을 포함한다.

알케닐기의 탄소원자수는 2~20 이 바람직하고, 2~12 가 더욱 바람직하며, 2~8 이 가장 바람직하다. 알케닐기의 예는 비닐, 알릴, 2-부테닐, 3-펜테닐을 포함한다.

알키닐기의 탄소원자수는 2~20 이 바람직하고, 2~12 가 더욱 바람직하며, 2~8 이 가장 바람직하다. 알키닐기의 예는 프로파르길, 3-펜티닐을 포함한다.

아릴기의 탄소원자수는 6~30 이 바람직하고, 6~20 이 더욱 바람직하며, 6~12 가 가장 바람직하다. 아릴기의 예는 페닐, p-메틸페닐, 나프틸을 포함한다.

치환 아미노기의 탄소원자수는 1~20 이 바람직하고, 1~10 이 더욱 바람직하며, 1~6 이 가장 바람직하다. 치환 아미노기의 예는 메틸아미노, 디메틸아미노, 디에틸아미노, 디벤질아미노를 포함한다.

알콕시기의 탄소원자수는 1~20 이 바람직하고, 1~12 가 더욱 바람직하며, 1~8 이 가장 바람직하다. 알콕시기의 예는 메톡시, 에톡시, 부톡시를 포함한다.

아릴옥시기의 탄소원자수는 6~20 이 바람직하고, 6~16 이 더욱 바람직하며, 6~12 가 가장 바람직하다. 아릴옥시기의 예는 페닐옥시, 2-나프틸옥시를 포함한다.

아실기의 탄소원자수는 1~20 이 바람직하고, 1~16 이 더욱 바람직하며, 1~12 가 가장 바람직하다. 아실기의 예는 아세틸, 벤조일, 포르밀, 피발로일을 포함한다.

알콕시카르보닐기의 탄소원자수는 2~20 이 바람직하고, 2~16 이 더욱 바람직하며, 2~12 가 가장 바람직하다. 알콕시카르보닐기의 예는 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐을 포함한다.

아릴옥시카르보닐기의 탄소원자수는 7~20 이 바람직하고, 7~16 이 더욱 바람직하며, 7~10 이 가장 바람직하다. 아릴옥시카르보닐기의 예는 페닐옥시카르보닐을 포함한다.

아실옥시기의 탄소원자수는 2~20 이 바람직하고, 2~16 이 더욱 바람직하며, 2~10 이 가장 바람직하다. 아실옥시의 예는 아세트시, 벤조일옥시를 포함한다.

아미드기의 탄소원자수는 2~20 이 바람직하고, 2~16 이 더욱 바람직하며, 2~10 이 가장 바람직하다. 아미드기의 예는 아세트아미드, 벤즈아미드를 포함한다.

알콕시카르보닐아미노기의 탄소원자수는 2~20 이 바람직하고, 2~16 이 더욱 바람직하며, 2~12 가 가장 바람직하다. 알콕시카르보닐아미노기의 예는 메톡시카르보닐아미노를 포함한다.

아릴옥시카르보닐아미노기의 탄소원자수는 7~20 이 바람직하고, 7~16 이 더욱 바람직하며, 7~12 가 가장 바람직하다. 아릴옥시카르보닐아미노기의 예는 페닐옥시카르보닐아미노를 포함한다.

술폰아미드기의 탄소원자수는 1~20 이 바람직하고, 1~16 이 더욱 바람직하며, 1~12 가 가장 바람직하다. 술폰아미드기의 예는 메탄술폰아미드, 벤젠술폰아미드를 포함한다.

치환 술폰모일기의 탄소원자수는 1~20 이 바람직하고, 1~16 이 더욱 바람직하며, 1~12 가 가장 바람직하다. 치환 술폰모일기의 예는 메틸술폰모일, 디메틸술폰모일, 페닐술폰모일을 포함한다.

치환 카르바모일기의 탄소원자수는, 2~20 이 바람직하고, 2~16 이 더욱 바람직하고, 2~12 가 가장 바람직하다. 치환 카르바모일기의 예는, 카르바모일, 메틸카르바모일, 디에틸카르바모일, 페닐카르바모일을 포함한다.

알킬티오기의 탄소원자수는, 1~20 이 바람직하고, 1~16 이 더욱 바람직하고, 1~12 가 가장 바람직하다. 알킬티오기의 예는, 메틸티오, 에틸티오를 포함한다.

아릴티오기의 탄소원자수는, 6~20 이 바람직하고, 6~16 이 더욱 바람직하고, 6~12 가 가장 바람직하다. 아릴티오기의 예는, 페닐티오를 포함한다.

술폰닐기의 탄소원자수는, 1~20 이 바람직하고, 1~16 이 더욱 바람직하고, 1~12 가 가장 바람직하다. 술폰닐기의 예는, 메실, 토실을 포함한다.

술폰피닐기의 탄소원자수는, 1~20 이 바람직하고, 1~16 이 더욱 바람직하고, 1~12 가 가장 바람직하다. 술폰피닐기의 예는, 메탄술폰피닐, 벤젠술폰피닐을 포함한다.

우레이도기의 탄소원자수는, 1~20 이 바람직하고, 1~16 이 더욱 바람직하고, 1~12 가 가장 바람직하다. 우레이도기의 예는, 우레이도, 메틸우레이도, 페닐우레이도를 포함한다.

인산아미드기의 탄소원자수는, 1~20 이 바람직하고, 1~16 이 더욱 바람직하고, 1~12 가 가장 바람직하다. 인산아미드기의 예는, 디에틸인산아미드, 페닐인산아미드를 포함한다.

헤테로환기의 탄소원자수는, 1~30 이 바람직하고, 1~12 가 더욱 바람직하다. 헤테로 원자의 예는, 질소원자, 산소원자, 황원자를 포함한다. 헤테로환기의 예는, 이미다졸릴, 피리딜, 퀴놀릴, 푸릴, 피페리딜, 모르폴리노, 벤조옥사졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤즈티아졸릴을 포함한다.

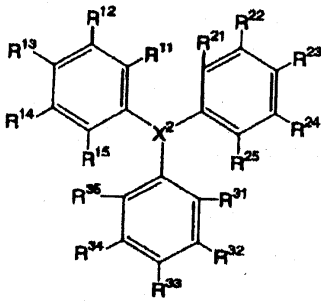
실릴기의 탄소원자수는, 탄소원자수 3~40 이 바람직하고, 3~30 이 더욱 바람직하고, 3~24 가 가장 바람직하다. 실릴기의 예는, 트리메틸실릴, 트리페닐실릴을 포함한다.

일반식 (16) 에 있어서, X 는 B, C-R (R 은 수소원자 또는 치환기), N, P 및 P=O 에서 선택되는 3 개의 기이다. X 는 B, C-R, N 이 바람직하고, C-R, N 이 더욱 바람직하며, C-R 이 가장 바람직하다.

R 의 치환기의 예는, 아릴기, 아미노, 치환 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아실옥시기, 아실아미노기, 알콕시카르보닐아미노기, 아릴옥시카르보닐아미노기, 술폰닐아미노기, 히드록시, 메르캅토, 할로겐원자 (예컨대 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 카르복실을 포함한다. R 의 치환기는, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시, 할로겐원자가 바람직하고, 알콕시기, 히드록시가 더욱 바람직하며, 히드록시가 가장 바람직하다.

일반식 (16) 으로 나타내는 화합물은, 추가로 하기 일반식 (17) 로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.

일반식 (17)



일반식 (17) 에 있어서, X^2 는 B, C-R (R 은 수소원자 또는 치환기) 및 N 에서 선택되는 3 개의 기이다.

X^2 의 상세한 것은, 일반식 (16)의 X 와 동일하다.

일반식 (17) 에 있어서, R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{34} 및 R^{35} 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기이다.

치환기의 상세한 것은, 일반식 (16) 에서의 Q^1 , Q^2 및 Q^3 의 치환기와 동일하다.

$R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{25}, R^{31}, R^{32}, R^{33}, R^{34}$ 및 R^{35} 는, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아미노, 치환 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아실옥시기, 아미드기, 알콕시카르보닐아미노기, 아릴옥시카르보닐아미노기, 술폰아미드기, 술파모일, 치환 술파모일기, 카르바모일, 치환 카르바모일기, 알킬티오기, 아릴티오기, 술폰닐기, 술피닐기, 우레이도기, 인산아미드기, 히드록실, 메르캅토, 할로젠원자 (불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 시아노, 술폰, 카르복실, 니트로기, 히드록삼산기, 술피노, 히드라지노기, 이미노기, 헤테로환기, 실릴기가 바람직하고, 알킬기, 아릴기, 아미노, 치환 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기가 더욱 바람직하고, 알킬기, 아릴기, 알콕시기가 가장 바람직하다.

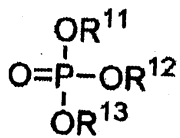
이들 치환기는 추가로 치환기를 가질 수도 있다. 복수의 치환기는, 서로 상이할 수도 있다. 또한, 복수의 치환기가 서로 연결하여 환을 형성할 수도 있다.

[광학 이방성 조정제]

리타레이션 저하제와는 별도로, 셀룰로오스아세테이트 필름의 광학 이방성 (즉 Re 또는 Rth) 을 변화시키는 기능을 갖는 화합물을, 셀룰로오스아세테이트 필름에 첨가해도 된다.

이하에 있어서, 그들 화합물 (광학 이방성 조정제) 을 설명한다.

일반식 (1)



식 중 R11-13 은 각각 독립적으로 탄소수가 1 내지 20 인 지방족기를 나타낸다. R11-13 은 서로 연결되어 환을 형성해도 된다.

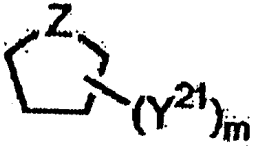
R11-13 은 바람직하게는 탄소수가 1 내지 20, 더욱 바람직하게는 탄소수가 1 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수가 1 내지 12 인 지방족기이다. 여기서, 지방족기란 바람직하게는 지방족 탄화수소기이고, 더욱 바람직하게는 알킬기 (쇄상, 분기상 및 환형의 알킬기를 포함), 알케닐기 또는 알키닐기이다. 예로서, 알킬기로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, n-펜틸, t-아밀, n-헥실, n-옥틸, 데실, 도데실, 에이코실, 2-에틸헥실, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 2,6-디메틸시클로헥실, 4-t-부틸시클로헥실, 시클로펜텐, 1-아다만틸, 2-아다만틸, 비시클로[2.2.2]옥탄-3-일 등을 들 수 있고, 알케닐기로는, 예컨대 비닐, 알릴, 프레닐, 게라닐, 올레일, 2-시클로펜텐-1-일, 2-시클로헥센-1-일 등을 들 수 있고, 알키닐기로는, 예컨대 에티닐, 프로파르길 등을 들 수 있다.

R11-13 으로 나타내는 지방족기는 치환되어 있을 수도 있고, 치환기의 예로는 할로젠원자 (불소원자, 염소원자, 브롬원자, 또는 요오드원자), 알킬기 (직쇄, 분기, 환형의 알킬기이며, 비시클로알킬기, 활성 메틴기를 포함), 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 헤테로환기 (치환하는 위치는 불문), 아실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 헤테로환 옥시카르보닐기, 카르바모일기, N-아실카르바모일기, N-술포닐카르바모일기, N-카르바모일카르바모일기, N-술포모일카르바모일기, 카르바조일기, 카르복시기 또는 그 염, 옥살알기, 옥사모일기, 시아노기, 카르보이미도일기 (Carbonimidoyl 기), 포르밀기, 히드록시기, 알콕시기 (에틸렌옥시기 또는 프로필렌옥시기 단위를 반복 포함하는 기를 포함), 아릴옥시기, 헤테로환 옥시기, 아실옥시기, (알콕시 또는 아릴옥시)카르보닐옥시기, 카르바모일옥시기, 술포닐옥시기, 아미노기, (알킬, 아릴 또는 헤테로환)아미노기, 아실아미노기, 술포아미드기, 우레이도기, 티오우레이도기, 이미드기, (알콕시 또는 아릴옥시)카르보닐

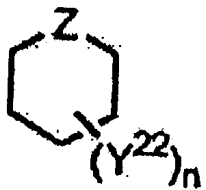
아미노기, 술포모일아미노기, 세미카바지드기, 암모니오기, 옥사모일아미노기, N-(알킬 또는 아릴)술포닐우레이도기, N-아실우레이도기, N-아실술포모일아미노기, 4-급화된 질소원자를 포함하는 헤테로환기(예컨대 피리디니오기, 이미다졸리오기, 퀴놀리니오기, 이소퀴놀리니오기), 이소시아노기, 이미노기, (알킬 또는 아릴)술포닐기, (알킬 또는 아릴)술포닐기, 술포기 또는 그 염, 술포모일기, N-아실술포모일기, N-술포닐술포모일기 또는 그 염, 포스피노기, 포스피닐기, 포스피닐옥시기, 포스피닐아미노기, 실릴기 등을 들 수 있다.

이들 기는 추가로 조합되어 복합 치환기를 형성할 수도 있고, 이러한 치환기의 예로는, 에톡시에톡시에틸기, 히드록시에톡시에틸기, 에톡시카르보닐에틸기 등을 들 수 있다. 또한, R11-13 은 치환기로서 인산에스테르기를 함유할 수도 있고, 일반식 (1) 의 화합물은 동일 분자 중에 복수의 인산에스테르기를 갖는 것도 가능하다.

일반식 (2)



일반식 (3)



일반식 (2) 및 (3) 에 있어서, Z 는 탄소원자, 산소원자, 황원자 또는 -NR25- 를 나타내고, R25 는 수소원자 또는 알킬기를 나타낸다. Z 를 포함하여 구성되는 5 또는 6 원환은 치환기를 갖고 있을 수도 있다. Y21-22 는 각각 독립적으로, 탄소수가 1 내지 20 인, 에스테르기, 알콕시카르보닐기, 아미드기 또는 카르바모일기를 나타내고, Y21-22 는 서로 연결하여 환을 형성할 수도 있다. m 은 1~5 의 정수를 나타내고, n 은 1~6 의 정수를 나타낸다.

일반식 (2) 및 (3) 에 있어서, Z 는 탄소원자, 산소원자, 황원자, -NR25- 를 나타내고, R25 는 수소원자 또는 알킬기를 나타낸다. Z 를 포함하여 구성되는 5 또는 6 원환은 치환기를 갖고 있을 수도 있고, 복수의 치환기가 서로 결합하여 환을 형성하고 있을 수도 있다. Z 를 포함하여 구성되는 5 또는 6 원환의 예로는, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 테트라히드로티오펜, 티안, 피롤리딘, 피페리딘, 인돌린, 이소인돌린, 크로만, 이소크로만, 테트라히드로-2-푸란, 테트라히드로-2-피론, 4-부탄락탐, 6-헥사놀락탐 등을 들 수 있다.

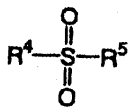
또, Z 를 포함하여 구성되는 5 또는 6 원환은 락톤 구조 또는 락탐 구조, 즉, Z 의 인접 탄소에 옥소기를 갖는 환형 에스테르 또는 환형 아미드 구조를 포함한다. 이러한 환형 에스테르 또는 환형 아미드 구조의 예로는 2-피롤리돈, 2-피페리돈, 5-펜타놀리드, 6-헥사놀리드를 들 수 있다.

R25 는 수소원자 또는, 바람직하게는 탄소수가 1 내지 20, 더욱 바람직하게는 탄소수가 1 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수가 1 내지 12 인 알킬기(쇄상, 분기상 및 환형의 알킬기를 포함)를 나타낸다. R25 로 나타내는 알킬기로는, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, n-펜틸, t-아밀, n-헥실, n-옥틸, 데실, 도데실, 에이코실, 2-에틸헥실, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 2,6-디메틸시클로헥실, 4-t-부틸시클로헥실, 시클로펜틸, 1-아다만틸, 2-아다만틸, 비시클로[2.2.2]옥탄-3-일 등을 들 수 있다. R25 로 나타내는 알킬기는 추가로 치환기를 갖고 있을 수도 있고, 치환기의 예로는 상기한 R11-13 으로 치환되어 있을 수도 있는 기를 들 수 있다.

Y21-22 는 각각 독립적으로, 에스테르기, 알콕시카르보닐기, 아미드기 또는 카르바모일기를 나타낸다. 에스테르기로는, 바람직하게는 탄소수가 1 내지 20, 더욱 바람직하게는 탄소수가 1 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수가 1 내지 12 이고, 예컨대 아세톡시, 에틸카르보닐옥시, 프로필카르보닐옥시, n-부틸카르보닐옥시, iso-부틸카르보닐옥시, t-부틸카르보닐옥시, sec-부틸카르보닐옥시, n-펜틸카르보닐옥시, t-아밀카르보닐옥시, n-헥실카르보닐옥시, 시클로헥실카르보닐옥시, 1-에틸펜틸카르보닐옥시, n-헵틸카르보닐옥시, n-노닐카르보닐옥시, n-운데실카르보닐옥시, 벤질카르보닐옥시, 1-나프탈렌카르보닐옥시, 2-나프탈렌카르보닐옥시, 1-아다만탄카르보닐옥시 등을 예시할 수 있다. 알콕시카르보닐기로는, 바람직하게는 탄소수가 1 내지 20, 더욱 바람직하게는 탄소수가 1 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수가 1 내지 12 이고, 예컨대 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, n-프로필옥시카르보닐, 이소프로필옥시카르보닐, n-부톡시카르보닐, t-부톡시카르보닐, iso-부틸옥시카르보닐, sec-부틸옥시카르보닐, n-펜틸옥시카르보닐, t-아밀옥시카르보닐, n-헥실옥시카르보닐, 시클로헥실옥시카르보닐, 2-에틸헥실옥시카르보닐, 1-에틸프로필옥시카르보닐, n-옥틸옥시카르보닐, 3,7-디메틸-3-옥틸옥시카르보닐, 3,5,5-트리메틸헥실옥시카르보닐, 4-t-부틸시클로헥실옥시카르보닐, 2,4-디메틸펜틸-3-옥시카르보닐, 1-아다만탄옥시카르보닐, 2-아다만탄옥시카르보닐, 디시클로펜타디에닐옥시카르보닐, n-데실옥시카르보닐, n-도데실옥시카르보닐, n-테트라데실옥시카르보닐, n-헥사데실옥시카르보닐 등을 예시할 수 있다. 아미드기로는, 바람직하게는 탄소수가 1 내지 20, 더욱 바람직하게는 탄소수가 1 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수가 1 내지 12 이고, 예컨대 아세트아미드, 에틸카르복사미드, n-프로필카르복사미드, 이소프로필카르복사미드, n-부틸카르복사미드, t-부틸카르복사미드, iso-부틸카르복사미드, sec-부틸카르복사미드, n-펜틸카르복사미드, t-아밀카르복사미드, n-헥실카르복사미드, 시클로헥실카르복사미드, 1-에틸펜틸카르복사미드, 1-에틸프로필카르복사미드, n-헵틸카르복사미드, n-옥틸카르복사미드, 1-아다만탄카르복사미드, 2-아다만탄카르복사미드, n-노닐카르복사미드, n-도데실카르복사미드, n-펜타카르복사미드, n-

헥사데실카르복사미드 등을 예시할 수 있다. 카르바모일기로는, 바람직하게는 탄소수가 1 내지 20, 더욱 바람직하게는 탄소수가 1 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수가 1 내지 12 이고, 예컨대 메틸카르바모일, 디메틸카르바모일, 에틸카르바모일, 디에틸카르바모일, n-프로필카르바모일, 이소프로필카르바모일, n-부틸카르바모일, t-부틸카르바모일, iso-부틸카르바모일, sec-부틸카르바모일, n-펜틸카르바모일, t-아밀카르바모일, n-헥실카르바모일, 시클로헥실카르바모일, 2-에틸헥실카르바모일, 2-에틸부틸카르바모일, t-옥틸카르바모일, n-헵틸카르바모일, n-옥틸카르바모일, 1-아다만탄카르바모일, 2-아다만탄카르바모일, n-데실카르바모일, n-도데실카르바모일, n-테트라데실카르바모일, n-헥사데실카르바모일 등을 예시할 수 있다. Y21-22 는 서로 연결하여 환을 형성할 수 있다. Y21-22 는 추가로 치환기를 갖고 있을 수 있고, 예로는 상기한 R11-13 으로 치환하고 있을 수 있는 기를 들 수 있다.

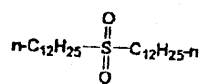
일반식 (14)



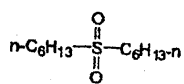
[식 중 R⁴ 및 R⁵ 는, 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. R⁴ 및 R⁵ 의 탄소원자수의 총합은 10 이상이고, 각각 알킬기 및 아릴기는 치환기를 갖고 있을 수 있다.]

일반식 (14) 중 R⁴ 및 R⁵ 는, 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. 또한, R⁴ 및 R⁵ 의 탄소원자수의 총합은 10 이상이고, 각각 알킬기 및 아릴기는 치환기를 갖고 있을 수 있다. 치환기로는 불소원자, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 술폰기 및 술폰아미드기가 바람직하고, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 술폰기 및 술폰아미드기가 특히 바람직하다. 또한, 알킬기는 직쇄일 수도, 분기일 수도, 환형일 수도 있고, 탄소원자수 1 내지 25 인 것이 바람직하고, 6 내지 25 인 것이 보다 바람직하고, 6 내지 20 인 것 (예컨대, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, t-부틸, 아밀, 이소아밀, t-아밀, 헥실, 시클로헥실, 헵틸, 옥틸, 비시클로옥틸, 노닐, 아다만틸, 데실, t-옥틸, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 디데실) 이 특히 바람직하다. 아릴기로는 탄소원자수가 6 내지 30 인 것이 바람직하고, 6 내지 24 인 것 (예컨대, 페닐, 비페닐, 터페닐, 나프틸, 비나프틸, 트리페닐페닐) 이 특히 바람직하다.

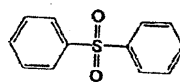
일반식 (14) 로 나타내는 화합물의 바람직한 예를 하기에 나타내는데, 본 발명은 이들의 구체예에 한정되는 것은 아니다.



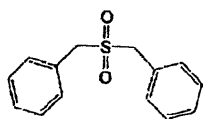
B-1



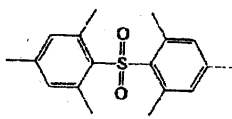
B-2



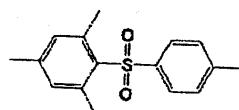
B-3



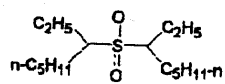
B-4



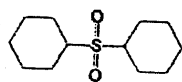
B-5



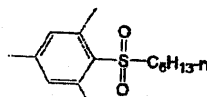
B-6



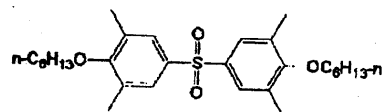
B-7



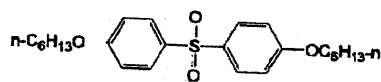
B-8



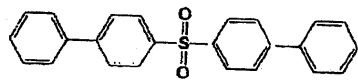
B-9



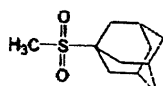
B-10



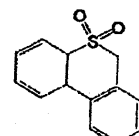
B-11



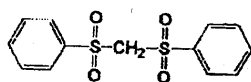
B-12



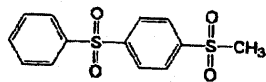
B-13



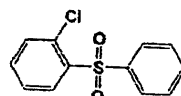
B-14



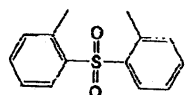
B-15



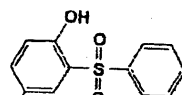
B-16



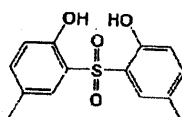
B-17



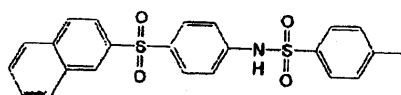
B-18



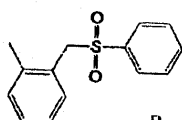
B-19



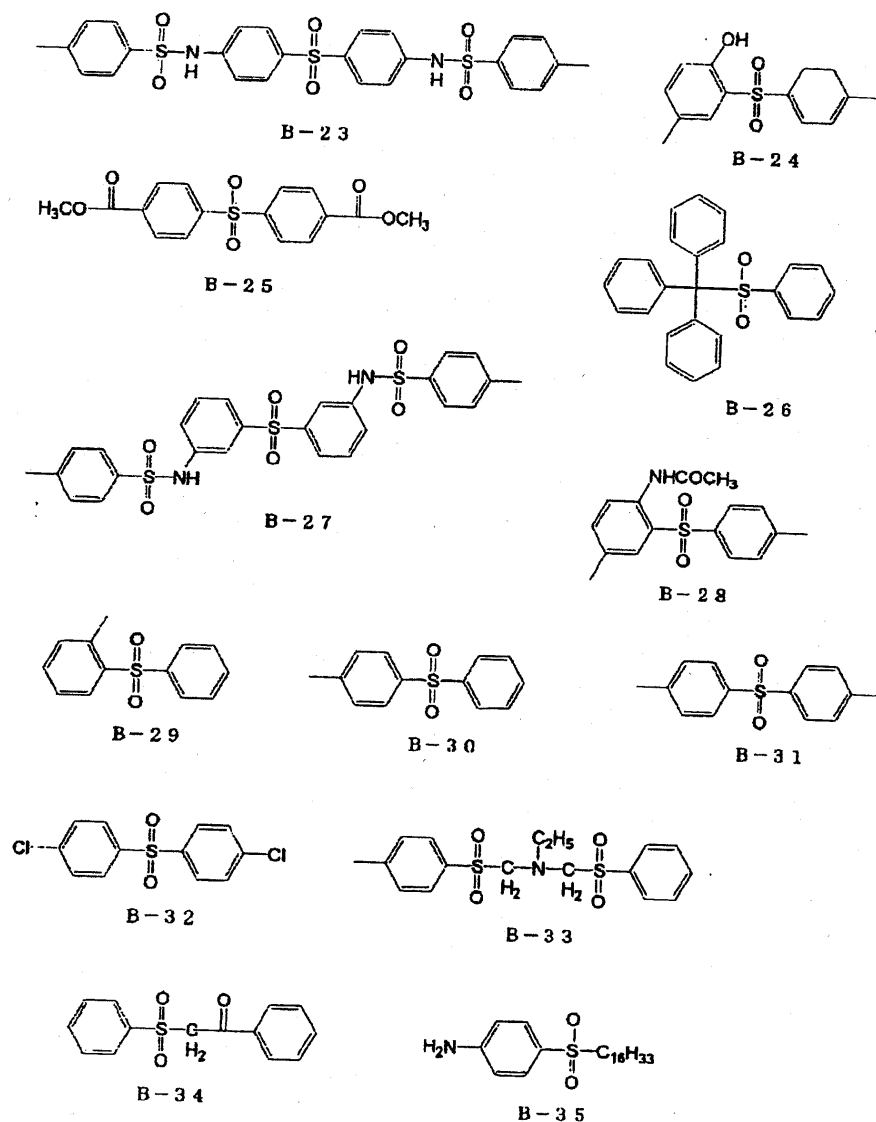
B-20



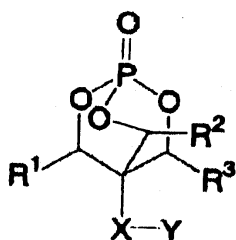
B-21



B-22

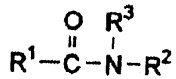


일반식 (15)



상기 일반식 (15) 에 있어서, R^1 , R^2 및 R^3 은, 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소원자수가 1 내지 5 인 알킬기 (예컨대, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 아밀, 이소아밀) 인 것이 바람직하고, R^1 , R^2 및 R^3 중 적어도 하나 이상이 탄소원자수 1 내지 3 의 알킬기 (예컨대, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필) 인 것이 특히 바람직하다. X 는 단결합, -O-, -CO-, 알킬렌기 (바람직하게는 탄소원자수 1~6, 보다 바람직하게는 1~3 인 것, 예컨대 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌) 또는 아릴렌기 (바람직하게는 탄소원자수 6~24, 보다 바람직하게는 6~12 인 것, 예컨대 페닐렌, 비페닐렌, 나프틸렌) 에서 선택되는 1 종 이상의 기로 형성되는 2 개의 연결기인 것이 바람직하고, -O-, 알킬렌기 또는 아릴렌기에서 선택되는 1 종 이상의 기로 형성되는 2 개의 연결기인 것이 특히 바람직하다. Y 는, 수소원자, 알킬기 (바람직하게는 탄소원자수 2~25, 보다 바람직하게는 2~20 인 것, 예컨대 에틸, 이소프로필, t-부틸, 헥실, 2-에틸헥실, t-옥틸, 도데실, 시클로헥실, 디시클로헥실, 아다만틸), 아릴기 (바람직하게는 탄소원자수 6~24, 보다 바람직하게는 6~18 인 것, 예컨대 페닐, 비페닐, 터페닐, 나프틸) 또는 아르알킬기 (바람직하게는 탄소원자수 7~30, 보다 바람직하게는 7~20 인 것, 예컨대 벤질, 크레틸, t-부틸페닐, 디페닐메틸, 트리페닐메틸) 인 것이 바람직하고, 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기인 것이 특히 바람직하다. -X-Y 의 조합으로는, -X-Y 의 총탄소수가 0 내지 40 인 것이 바람직하고, 1 내지 30 인 것이 더욱 바람직하며, 1 내지 25 인 것이 가장 바람직하다.

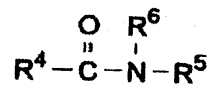
일반식 (18)



[식 중 R¹ 은 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, R² 및 R³ 는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. 또한, 알킬기 및 아릴기는 치환기를 갖고 있을 수 있다.]

일반식 (18) 로서 바람직하게는 하기 일반식 (19) 로 나타내는 화합물이다.

일반식 (19)

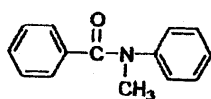


상기 일반식 (19) 에 있어서, R⁴, R⁵ 및 R⁶ 은 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. 여기서, 알킬기는 직쇄일 수도, 분기일 수도, 환형일 수도 있으며, 탄소원자수가 1 내지 20 인 것이 바람직하고, 1 내지 15 인 것이 더욱 바람직하고, 1 내지 12 인 것이 가장 바람직하다. 환형 알킬기로는, 시클로헥실기가 특히 바람직하다. 아릴기는 탄소원자수가 6 내지 36 인 것이 바람직하고, 6 내지 24 인 것이 보다 바람직하다.

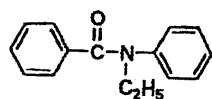
상기 알킬기 및 아릴기는 치환기를 갖고 있을 수도 있고, 치환기로는 할로겐원자 (예컨대, 염소, 브롬, 불소 및 요오드), 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아실옥시기, 술폰닐아미노기, 히드록시기, 시아노기, 아미노기 및 아실아미노기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 할로겐원자, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 술폰닐아미노기 및 아실아미노기이고, 특히 바람직하게는 알킬기, 아릴기, 술폰닐아미노기 및 아실아미노기이다.

이하에, 일반식 (18) 또는 일반식 (19) 로 나타내는 화합물의 바람직한 예를 하기에 나타내는데, 본 발명은 이들의 구체예에 한정되는 것은 아니다.

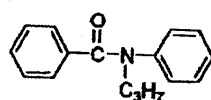
FA-1



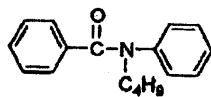
FA-2



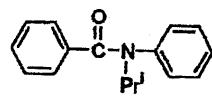
FA-3



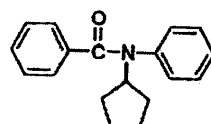
FA-4



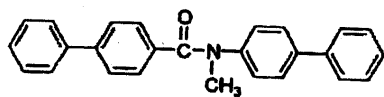
FA-5



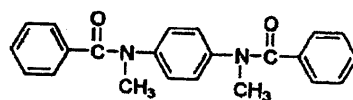
FA-6



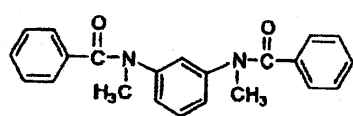
FA-7



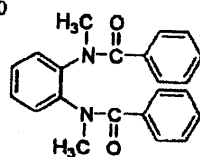
FA-8



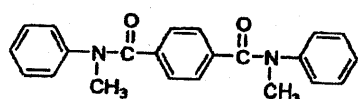
FA-9



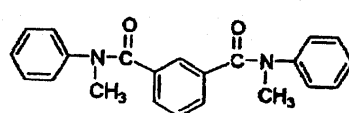
FA-10



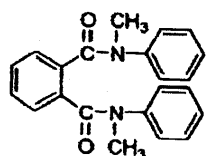
FA-11



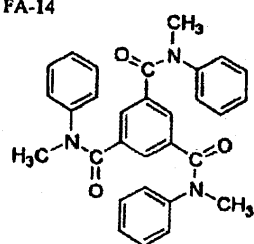
FA-12



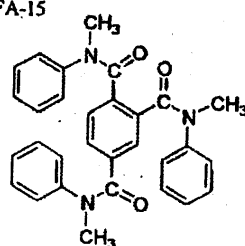
FA-13



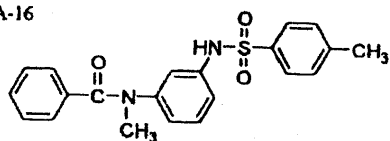
FA-14



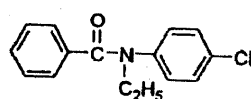
FA-15



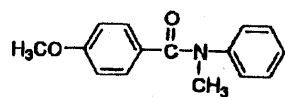
FA-16



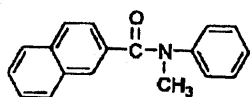
FA-17



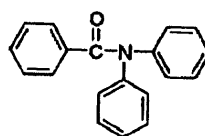
FA-18



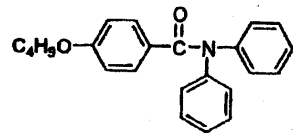
FA-19



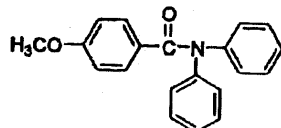
FA-20



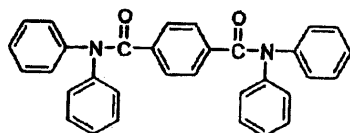
FA-21



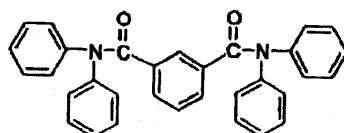
FA-22



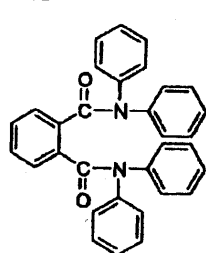
FA-23



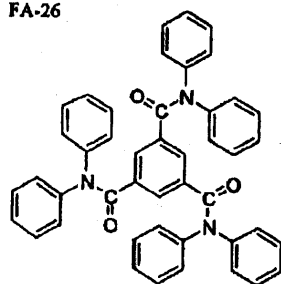
FA-24



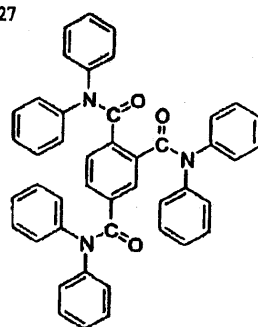
FA-25



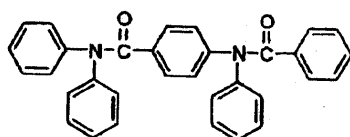
FA-26



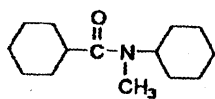
FA-27



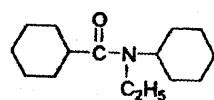
FA-28



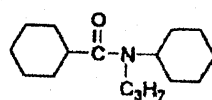
FB-1



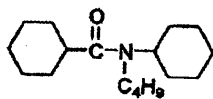
FB-2



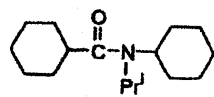
FB-3



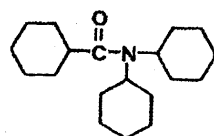
FB-4



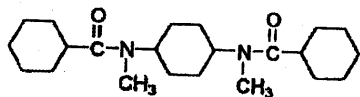
FB-5



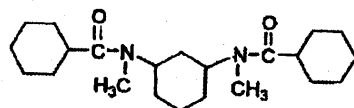
FB-6



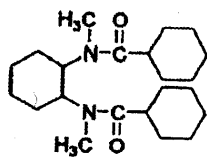
FB-7



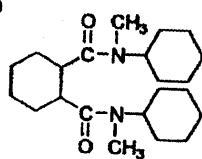
FB-8



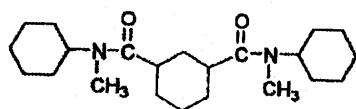
FB-9



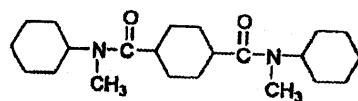
FB-10



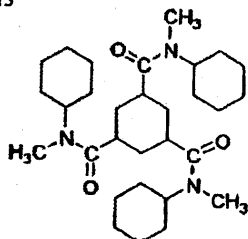
FB-11



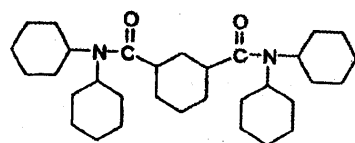
FB-12



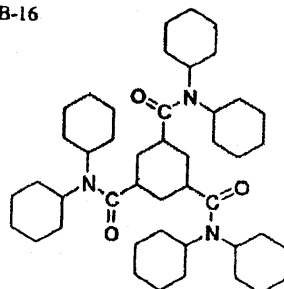
FB-13



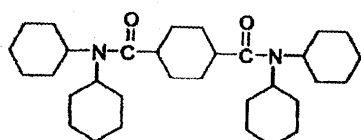
FB-14



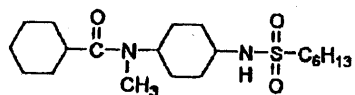
FB-16



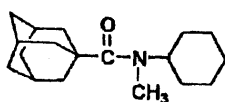
FB-15



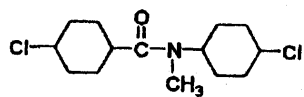
FB-17



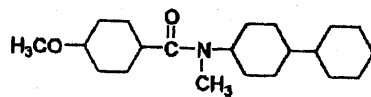
FB-18



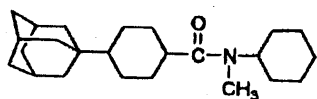
FB-19



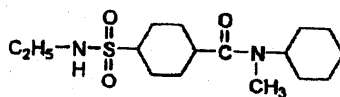
FB-20



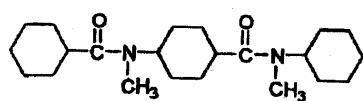
FB-21



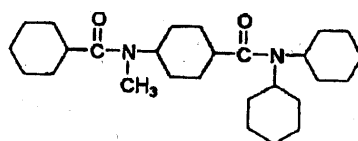
FB-22



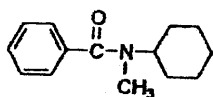
FB-23



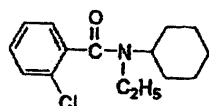
FB-24



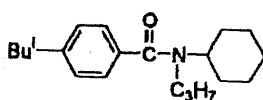
FC-1



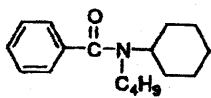
FC-2



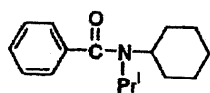
FC-3



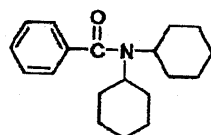
FC-4



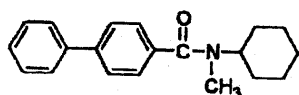
FC-5



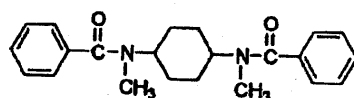
FC-6



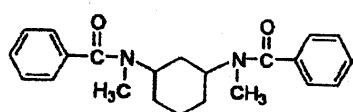
FC-7



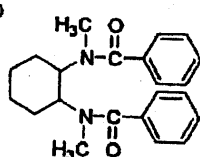
FC-8



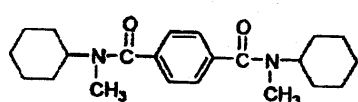
FC-9



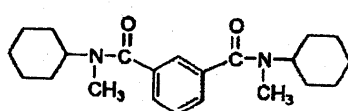
FC-10



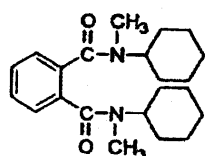
FC-11



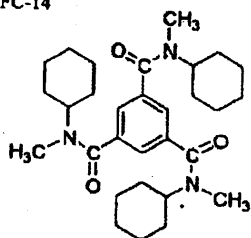
FC-12



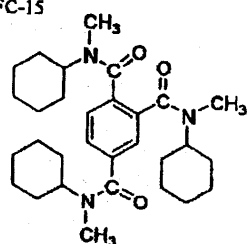
FC-13



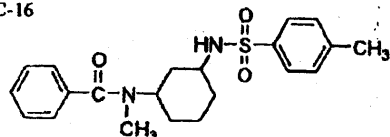
FC-14



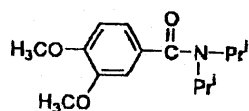
FC-15



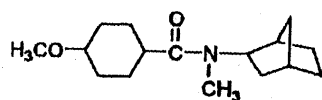
FC-16



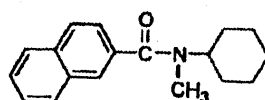
FC-17



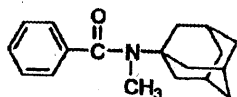
FC-18



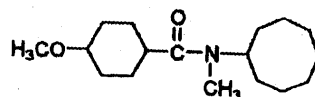
FC-19



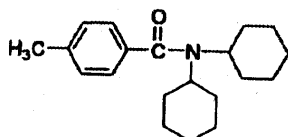
FC-20



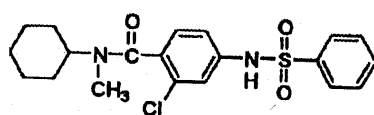
FC-21



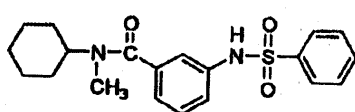
FC-22



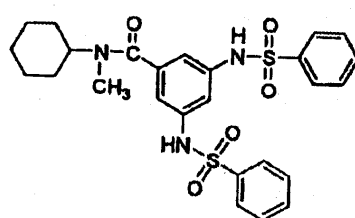
FC-23



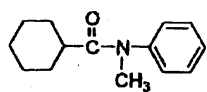
FC-24



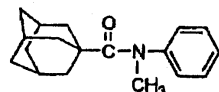
FC-25



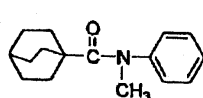
FD-1



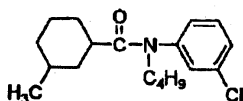
FD-2



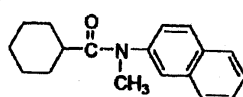
FD-3



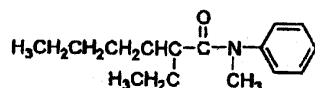
FD-4



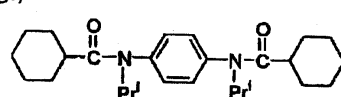
FD-5



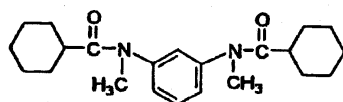
FD-6



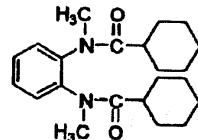
FD-7



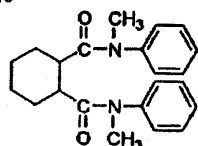
FD-8



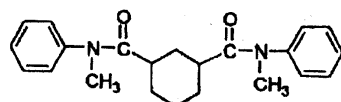
FD-9



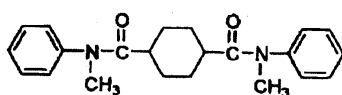
FD-10



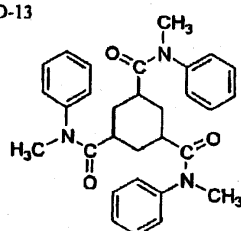
FD-11



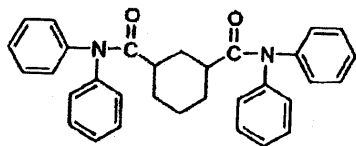
FD-12



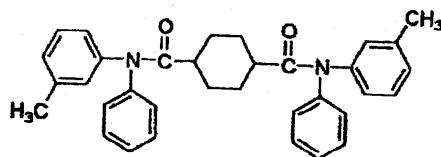
FD-13



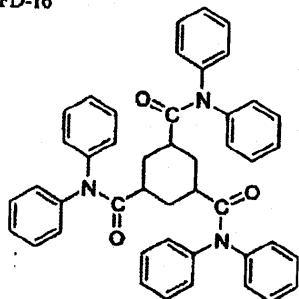
FD-14



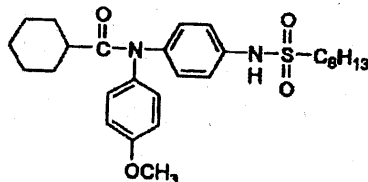
FD-15



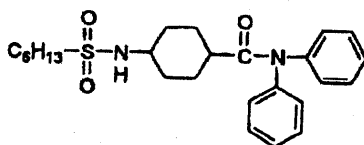
FD-16



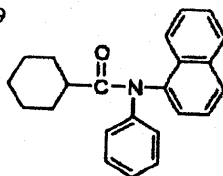
FD-17



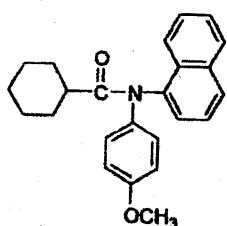
FD-18



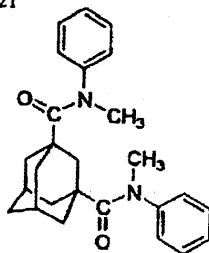
FD-19



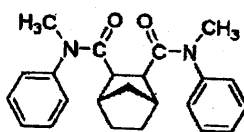
FD-20



FD-21



FD-22



[과장 분산 조정제]

본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름에 있어서는, Rth 가 (임의로 Re 도) 작은 것이 특징이다. 이들 Re 및 Rth 의 과장에 의한 의존성, 즉 과장분산도 작은 것이 바람직하다. 이 과장분산을 저하시키는 수단으로서, 셀룰로오스아세테이트 필름에 대하여 과장분산을 조정하는 화합물 (이하 과장분산 조정제라고도 함) 을 첨가하는 것이 효과적이다.

셀룰로오스아세테이트 필름의 Re, Rth 의 값은 일반적으로 단과장측보다도 장과장측이 큰 과장분산 특성이 된다. 따라서 상대적으로 작은 단과장측의 Re, Rth 를 크게 함으로써 과장분산을 평활하게 할 것이 요구된다. 한편 200~400nm 의 자외 영역에 흡수를 갖는 화합물은 단과장측보다도 장과장측의 흡광도가 큰 과장분산 특성을 갖는다.

따라서 상기 서술한 바와 같은 200~400nm 의 자외영역에 흡수를 갖고 화합물 자체의 Re, Rth 의 과장분산이 단과장측이 큰 것으로 상정되는 것을 사용함으로써, 셀룰로오스아세테이트 필름의 Re, Rth 의 과장분산을 조제할 수 있다. 이를 위해서는 과장분산을 조정하는 화합물은 폴리머 고형분에 충분히 균일하게 상용될 것이 요구된다. 이러한 화합물의 자외영역의 흡수대 범위는 200~400nm 가 바람직하지만, 220~395nm 가 보다 바람직하고, 240~390nm 가 더욱 바람직하다.

또, 최근 텔레비전이나 노트북 컴퓨터, 모바일형 휴대단말 등의 액정표시장치에서는 보다 적은 전력으로 휘도를 높이기 위해 액정표시장치에 사용되는 광학부재의 투과율이 우수할 것이 요구되고 있다. 그 점에서는, 200~400nm 의 자외영역에 흡수를 갖고 필름의 |Re(400)-Re(700)| 및 |Rth(400)-Rth(700)| 을 저하시키는 화합물을 셀룰로오스아세테이트 필름에 첨가하는 경우, 분광투과율이 우수할 것이 요구된다. 본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름에 있어서는, 과장380 nm 에서의 분광투과율이 45% 이상 95% 이하이고, 또한 과장 350nm 에서의 분광투과율이 10% 이하인 것이 바람직하다.

상기 서술한 바와 같은, 본 발명에서 바람직하게 사용되는 과장분산 조정제는 휘산성 관점에서 분자량이 250~1000 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 260~800 이고, 더욱 바람직하게는 270~800 이고, 특히 바람직하게는 300~800 이다. 이들 분자량의 범위이면 특정한 모노머 구조일 수도 있고, 그 모노머 유닛이 복수 결합된 올리고머 구조, 폴리머 구조 일 수도 있다.

과장분산 조정제는 셀룰로오스아세테이트 필름 제작의 도프 유연, 건조 과정에서 휘산되지 않는 것이 바람직하다.

(과장분산 조정제의 첨가량)

상기 서술한 본 발명에서 바람직하게 사용되는 과장분산 조정제의 첨가량은, 셀룰로오스아세테이트의 0.01 내지 30중량% 인 것이 바람직하고, 0.1 내지 20중량% 인 것이 보다 바람직하고, 0.2 내지 10중량% 인 것이 특히 바람직하다.

(화합물 첨가 방법)

또 이들 과장분산 조정제는 단독으로 사용할 수도 있고, 2 종 이상 화합물을 임의의 비로 혼합하여 사용할 수도 있다.

또한 이들 과장분산 조정제를 첨가하는 시기는 도프 제작 공정 중 언제든 상관없고, 도프 조제 공정의 마지막에 실시할 수도 있다.

본 발명에 바람직하게 사용되는 과장분산 조정제의 구체예로는, 예컨대 벤조트리아졸계 화합물, 벤조페논계 화합물, 시아노기를 함유하는 화합물, 옥시벤조페논계 화합물, 살리실산에스테르계 화합물, 니켈착염계 화합물 등을 들 수 있는데, 본 발명은 이들 화합물에만 한정되는 것은 아니다.

벤조트리아졸계 화합물로는 일반식 (101) 로 나타내는 것이 본 발명의 과장분산 조정제로서 바람직하게 사용된다.

일반식 (101) Q1-Q2-OH

(식 중 Q1 은 질소함유 방향족 헤테로환, Q2 는 방향족환을 나타낸다.)

Q1 은 질소함유 방향족 헤테로환을 나타내고, 바람직하게는 5 내지 7 원의 질소함유 방향족 헤테로환이고, 보다 바람직하게는 5 내지 6 원의 질소함유 방향족 헤테로환이며, 예컨대 이미다졸, 피라졸, 트리아졸, 테트라졸, 티아졸, 옥사졸, 세레나졸, 벤조트리아졸, 벤조티아졸, 벤즈옥사졸, 벤조세레나졸, 티아디아졸, 옥사디아졸, 나프토티아졸, 나프토크사졸, 아자벤즈이미다졸, 퓨린, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 트리아진, 트리아자인텐, 테트라자인텐 등을 들 수 있고, 더욱 바람직하게는 5 원의 질소함유 방향족 헤테로환이며, 구체적으로는 이미다졸, 피라졸, 트리아졸, 테트라졸, 티아졸, 옥사졸, 벤조티아졸, 벤조티아졸, 벤즈옥사졸, 티아디아졸, 옥사디아졸이 바람직하고, 특히 바람직하게는 벤조트리아졸이다.

Q1 로 나타내는 질소함유 방향족 헤테로환은 추가로 치환기를 가질 수도 있고, 치환기로는 후술하는 치환기 T 를 적용할 수 있다. 또한, 치환기가 복수 있는 경우에는 각각이 축환되어 추가로 환을 형성해도 된다.

Q2 로 나타내는 방향족환은 방향족 탄화수소환일 수도 있고 방향족 헤테로환일 수도 있다. 또한, 이들은 단환일 수도 있고 또 다른 환과 축합환을 형성할 수도 있다.

방향족 탄화수소환으로서 바람직하게는 (바람직하게는 탄소수 6~30 의 단환 또는 2 환의 방향족 탄화수소환 (예컨대 벤젠환, 나프탈렌환 등을 들 수 있다.) 이고, 보다 바람직하게는 탄소수 6~20 의 방향족 탄화수소환, 더욱 바람직하게는 탄소수 6~12 의 방향족 탄화수소환이다.) 더욱 바람직하게는 벤젠환이다.

방향족 헤테로환으로서 바람직하게는 질소원자 또는 황원자를 포함하는 방향족 헤테로환이다. 헤테로환의 구체예로는, 예컨대 티오펜, 이미다졸, 피라졸, 피리딘, 피라진, 피리다진, 트리아졸, 트리아진, 인돌, 인다졸, 퓨린, 티아졸린, 티아졸, 티아디아졸, 옥사졸린, 옥사졸, 옥사디아졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 프탈라진, 나프틸리딘, 퀴놀살린, 퀴놀린, 신놀린, 프테리딘, 아크리딘, 페난트롤린, 페나진, 테트라졸, 벤즈이미다졸, 벤즈옥사졸, 벤즈티아졸, 벤조트리아졸, 테트라자인텐 등을 들 수 있다. 방향족 헤테로환으로서 바람직하게는, 피리딘, 트리아진, 퀴놀린이다.

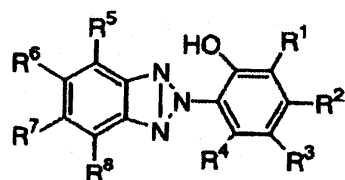
Q2 로 나타내는 방향족환으로서 바람직하게는 방향족 탄화수소환이고, 보다 바람직하게는 나프탈렌환, 벤젠환이며, 특히 바람직하게는 벤젠환이다. Q2 는 추가로 치환기를 가질 수도 있으며, 후술하는 치환기 T 가 바람직하다.

치환기 T 로는 예컨대 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~12, 특히 바람직하게는 탄소수 1~8 이고, 예컨대 메틸, 에틸, iso-프로필, tert-부틸, n-옥틸, n-데실, n-헥사데실, 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실 등을 들 수 있다.), 알케닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~12, 특히 바람직하게는 탄소수 2~8 이고, 예컨대 비닐, 알릴, 2-부테닐, 3-펜테닐 등을 들 수 있다.), 알킬닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~12, 특히 바람직하게는 탄소수 2~8 이고, 예컨대 프로파르길, 3-펜티닐 등을 들 수 있다.), 아릴기 (바람직하게는 탄소수 6~30, 보다 바람직하게는 탄소수 6~20, 특히 바람직하게는 탄소수 6~12 이고, 예컨대 페닐, p-메틸페닐, 나프틸 등을 들 수 있다.), 치환 또는 미치환의 아미노기 (바람직하게는 탄소수 0~20, 보다 바람직하게는 탄소수 0~10, 특히 바람직하게는 탄소수 0~6 이고, 예컨대 아미노, 메틸아미노, 디메틸아미노, 디에틸아미노, 디벤질아미노 등을 들 수 있다.), 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~12, 특히 바람직하게는 탄소수 1~8 이고, 예컨대 메톡시, 에톡시, 부톡시 등을 들 수 있다.), 아릴옥시기 (바람직하게는 탄소수 6~20, 보다 바람직하게는 탄소수 6~16, 특히 바람직하게는 탄소수 6~12 이고, 예컨대 페닐옥시, 2-나프틸옥시 등을 들 수 있다.), 아실기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예컨대 아세틸, 벤조일, 포르밀, 피발로일 등을 들 수 있다.), 알콕시카르보닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~12 이고, 예컨대 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐 등을 들 수 있다.), 아릴옥시카르보닐기 (바람직하게는 탄소수 7~20, 보다 바람직하게는 탄소수 7~16, 특히 바람직하게는 탄소수 7~10 이고, 예컨대 페닐옥시카르보닐 등을 들 수 있다.), 아실옥시기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~10 이고, 예컨대 아세톡시, 벤조일옥시 등을 들 수 있다.), 아실아미노기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~10 이고, 예컨대 아세틸아미노, 벤조일아미노 등을 들 수 있다.), 알콕시카르보닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하

게는 탄소수 2~12 이고, 예컨대 메톡시카르보닐아미노 등을 들 수 있다.), 아릴옥시카르보닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 7~20, 보다 바람직하게는 탄소수 7~16, 특히 바람직하게는 탄소수 7~12 이고, 예컨대 페닐옥시카르보닐아미노 등을 들 수 있다.), 술포닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예컨대 메탄술포닐아미노, 벤젠술포닐아미노 등을 들 수 있다.), 술포모일기 (바람직하게는 탄소수 0~20, 보다 바람직하게는 탄소수 0~16, 특히 바람직하게는 탄소수 0~12 이고, 예컨대 술포모일, 메틸술포모일, 디메틸술포모일, 페닐술포모일 등을 들 수 있다.), 카르바모일기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예컨대 카르바모일, 메틸카르바모일, 디에틸카르바모일, 페닐카르바모일 등을 들 수 있다.), 알킬티오기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예컨대 메틸티오, 에틸티오 등을 들 수 있다.), 아릴티오기 (바람직하게는 탄소수 6~20, 보다 바람직하게는 탄소수 6~16, 특히 바람직하게는 탄소수 6~12 이고, 예컨대 페닐티오 등을 들 수 있다.), 술포닐기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예컨대 메실, 토실 등을 들 수 있다.), 술포닐기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예컨대 메탄술포닐, 벤젠술포닐 등을 들 수 있다.), 우레이도기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예컨대 우레이도, 메틸우레이도, 페닐우레이도 등을 들 수 있다.), 인산아미드기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예컨대 디에틸인산아미드, 페닐인산아미드 등을 들 수 있다.), 히드록시기, 메르캅토기, 할로젠원자 (예컨대 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 시아노기, 술포기, 카르복실기, 니트로기, 히드록삼산기, 술포노기, 히드라지노기, 이미노기, 헤테로환기 (바람직하게는 탄소수 1~30, 보다 바람직하게는 1~12 이고, 헤테로 원자로는, 예컨대 질소원자, 산소원자, 황원자, 구체적으로는 예컨대 이미다졸릴, 피리딜, 퀴놀릴, 푸릴, 피페리딜, 모르폴리노, 벤조옥사졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤즈티아졸릴 등을 들 수 있다.), 실릴기 (바람직하게는 탄소수 3~40, 보다 바람직하게는 탄소수 3~30, 특히 바람직하게는 탄소수 3~24 이고, 예컨대 트리메틸실릴, 트리페닐실릴 등을 들 수 있다) 등을 들 수 있다. 이들의 치환기는 더욱 치환될 수도 있다. 또한, 치환기가 두 개 이상인 경우에는 동일하거나 상이할 수도 있다. 또한, 가능한 경우에는 서로 연결하여 환을 형성할 수도 있다.

일반식 (101)로서 바람직하게는 하기 일반식 (101-A)로 나타내는 화합물이다.

일반식 (101-A)



(식 중 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타낸다.)

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ 및 R⁹은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타내고, 치환기로는 상기 서술한 치환기 T를 적용할 수 있다. 또한 이들 치환기는 또 다른 치환기에 의하여 치환될 수도 있고, 치환기끼리 축환하여 환 구조를 형성할 수도 있다.

R¹ 및 R³으로서 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 치환 또는 무치환의 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로젠원자이고, 보다 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 할로젠원자이고, 더욱 바람직하게는 수소원자, 탄소 1~12의 알킬기이고, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12의 알킬기 (바람직하게는 탄소수 4~12)이다.

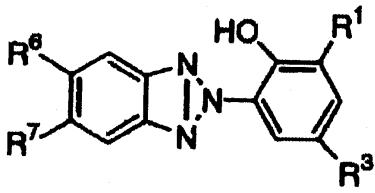
R² 및 R⁴로서 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 치환 또는 무치환의 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로젠원자이고, 보다 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 할로젠원자이고, 더욱 바람직하게는 수소원자, 탄소 1~12의 알킬기이고, 특히 바람직하게는 수소원자, 메틸기이고, 가장 바람직하게는 수소원자이다.

R⁵ 및 R⁸로서 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 치환 또는 무치환의 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로젠원자이고, 보다 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 할로젠원자이고, 더욱 바람직하게는 수소원자, 탄소 1~12의 알킬기이고, 특히 바람직하게는 수소원자, 메틸기이고, 가장 바람직하게는 수소원자이다.

R⁶ 및 R⁷로서 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 치환 또는 무치환의 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로젠원자이고, 보다 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 할로젠원자이고, 더욱 바람직하게는 수소원자, 할로젠원자이고, 특히 바람직하게는 수소원자, 염소원자이다.

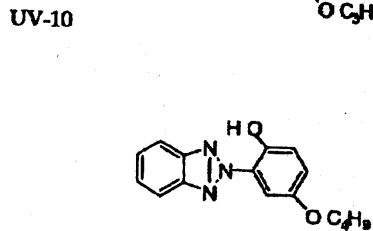
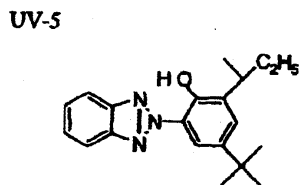
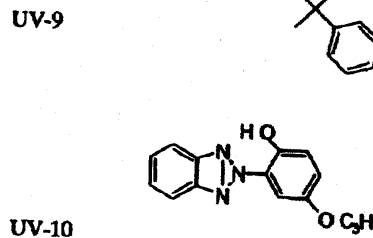
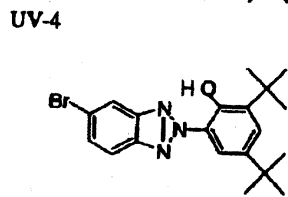
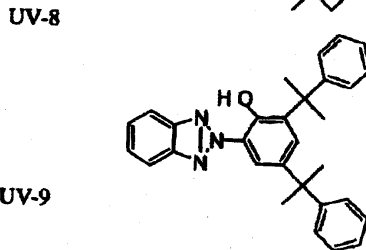
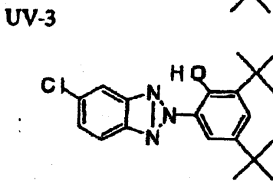
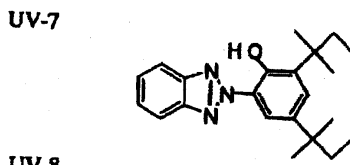
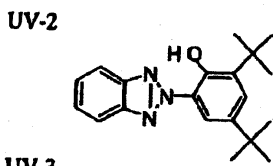
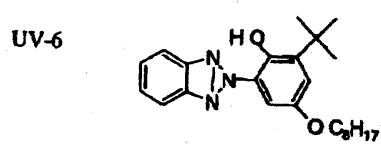
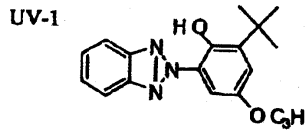
일반식 (101)로서 보다 바람직하게는 하기 일반식 (101-B)로 나타내는 화합물이다.

일반식 (101-B)

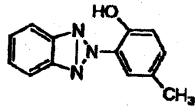


(식 중 R^1 , R^3 , R^6 및 R^7 은 일반식 (101-A) 에서의 그것과 동일한 의미이며, 또한 바람직한 범위도 동일하다.)

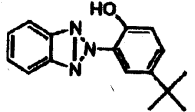
이하에 일반식 (101) 로 나타내는 화합물의 구체예를 드는데, 본 발명은 하기 구체예에 조금도 한정되지 않는다.



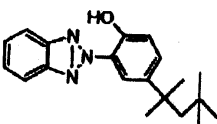
UV-11



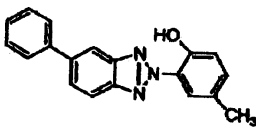
UV-12



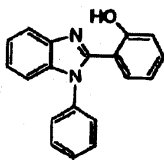
UV-13



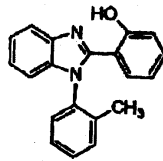
UV-14



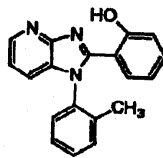
UV-15



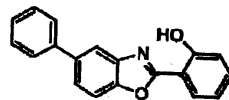
UV-16



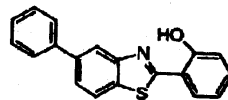
UV-17



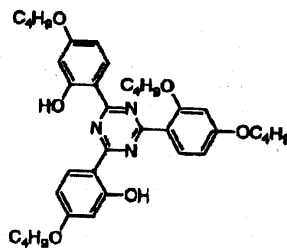
UV-18



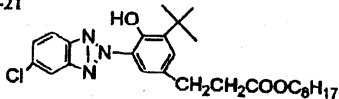
UV-19



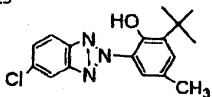
UV-20



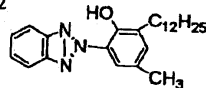
UV-21



UV-23



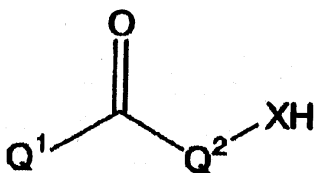
UV-22



이상 예에 든 벤조트리아졸계 화합물 중에서도 분자량이 320 이하인 것을 포함하지 않고 본 발명의 투명필름을 제작한 경우, 보류성면에서 유리한 것이 확인되었다.

또 본 발명에 사용되는 과장분산 조정제 중 하나인 벤조페논계 화합물로는 일반식 (102) 로 나타내는 것이 바람직하게 사용된다.

일반식 (102)



(식 중 Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로 방향족 환을 나타낸다. X 는 NR (R 은 수소원자 또는 치환기를 나타낸다.), 산소원자 또는 황원자를 나타낸다.)

Q^1 및 Q^2 로 나타내는 방향족 환은 방향족 탄화수소환일 수도 있고 방향족 헤테로환일 수도 있다. 또한, 이들은 단환일 수도 있고, 또 다른 환과 축합환을 형성해도 된다.

Q^1 및 Q^2 로 나타내는 방향족 탄화수소환으로서 바람직하게는 (바람직하게는 탄소수 6~30 의 단환 또는 2 환의 방향족 탄화수소환 (예컨대 벤젠환, 나프탈렌환 등을 들 수 있다.) 이고, 보다 바람직하게는 탄소수 6~20 의 방향족 탄화수소환, 더욱 바람직하게는 탄소수 6~12 의 방향족 탄화수소환이다.) 더욱 바람직하게는 벤젠환이다.

Q^1 및 Q^2 로 나타내는 방향족 헤테로환으로서 바람직하게는 산소원자, 질소원자 또는 황원자 중 어느 하나를 적어도 하나 포함하는 방향족 헤테로환이다. 헤테로환의 구체예로는, 예컨대 푸란, 피롤, 티오펜, 이미다졸, 피라졸, 피리딘, 피라진, 피리다진, 트리아졸, 트리아진, 인돌, 인다졸, 퓨린, 디아졸린, 디아졸, 디아디아졸, 옥사졸린, 옥사졸, 옥사디아졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 프탈라진, 나프틸리딘, 퀴놀살린, 퀴나졸린, 신놀린, 프테리딘, 아크리딘, 페난트롤린, 페나진, 테트라졸, 벤즈이미다졸, 벤즈옥사졸, 벤즈티아졸, 벤조트리아졸, 테트라자인덴 등을 들 수 있다. 방향족 헤테로환으로서 바람직하게는, 피리딘, 트리아진, 퀴놀린이다.

Q^1 및 Q^2 로 나타내는 방향족환으로서 바람직하게는 방향족 탄화수소환이고, 보다 바람직하게는 탄소수 6~10 의 방향족 탄화수소환이고, 더욱 바람직하게는 치환 또는 무치환의 벤젠환이다.

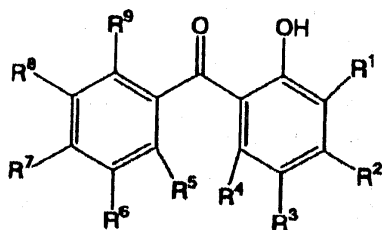
Q^1 및 Q^2 는 추가로 치환기를 가질 수도 있으며, 후술하는 치환기 T 가 바람직하지만, 치환기에 카르복시산이나 술폰산, 4 급 암모늄염을 포함하는 경우는 없다. 또한, 가능한 경우에는 치환기끼리가 연결되어 환 구조를 형성할 수도 있다.

X 는 NR (R 은 수소원자 또는 치환기를 나타낸다. 치환기로는 후술하는 치환기 T 를 적용할 수 있다.), 산소원자 또는 황원자를 나타내고, X 로서 바람직하게는 NR (R 로서 바람직하게는 아실기, 술폰닐기이고, 이들 치환기는 더욱 치환해도 된다.) 또는 산소원자이고, 특히 바람직하게는 산소원자이다.

치환기 T 로는 예컨대 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~12, 특히 바람직하게는 탄소수 1~8 이고, 예컨대 메틸, 에틸, iso-프로필, tert-부틸, n-옥틸, n-데실, n-헥사데실, 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실 등을 들 수 있다.), 알케닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~12, 특히 바람직하게는 탄소수 2~8 이고, 예컨대 비닐, 알릴, 2-부테닐, 3-펜테닐 등을 들 수 있다.), 알키닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 6~30, 보다 바람직하게는 탄소수 6~20, 특히 바람직하게는 탄소수 6~12 이고, 예컨대 페닐, p-메틸페닐, 나프틸 등을 들 수 있다.), 치환 또는 미치환의 아미노기 (바람직하게는 탄소수 0~20, 보다 바람직하게는 탄소수 0~10, 특히 바람직하게는 탄소수 0~6 이고, 예컨대 아미노, 메틸아미노, 디메틸아미노, 디에틸아미노, 디벤질아미노 등을 들 수 있다.), 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~12, 특히 바람직하게는 탄소수 1~8 이고, 예를 들어 메톡시, 에톡시, 부톡시 등을 들 수 있다.), 아릴옥시기 (바람직하게는 탄소수 6~20, 보다 바람직하게는 탄소수 6~16, 특히 바람직하게는 탄소수 6~12 이고, 예를 들어 페닐옥시, 2-나프틸옥시 등을 들 수 있다.), 아실기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들어 아세틸, 벤조일, 포르밀, 피발로일 등을 들 수 있다.), 알콕시카르보닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~12 이고, 예를 들어 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐 등을 들 수 있다.), 아릴옥시카르보닐기 (바람직하게는 탄소수 7~20, 보다 바람직하게는 탄소수 7~16, 특히 바람직하게는 탄소수 7~10 이고, 예를 들어 페닐옥시카르보닐 등을 들 수 있다.), 아실옥시기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~10 이고, 예를 들어 아세톡시, 벤조일옥시 등을 들 수 있다.), 아실아미노기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~10 이고, 예를 들어 아세틸아미노, 벤조일아미노 등을 들 수 있다.), 알콕시카르보닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~12 이고, 예를 들어 메톡시카르보닐아미노 등을 들 수 있다.), 아릴옥시카르보닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 7~20, 보다 바람직하게는 탄소수 7~16, 특히 바람직하게는 탄소수 7~12 이고, 예를 들어 페닐옥시카르보닐아미노 등을 들 수 있다.), 술폰닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들어 메탄술폰닐아미노, 벤젠술폰닐아미노 등을 들 수 있다.), 술폰모일기 (바람직하게는 탄소수 0~20, 보다 바람직하게는 탄소수 0~16, 특히 바람직하게는 탄소수 0~12 이고, 예를 들어 술폰모일, 메틸술폰파모일, 디메틸술폰파모일, 페닐술폰파모일 등을 들 수 있다.), 카르바모일기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들어 카르바모일, 메틸카르바모일, 디에틸카르바모일, 페닐카르바모일 등을 들 수 있다.), 알킬티오기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들어 메틸티오, 에틸티오 등을 들 수 있다.), 아릴티오기 (바람직하게는 탄소수 6~20, 보다 바람직하게는 탄소수 6~16, 특히 바람직하게는 탄소수 6~12 이고, 예를 들어 페닐티오 등을 들 수 있다.), 술폰닐기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들어 메실, 토실 등을 들 수 있다.), 술폰피닐기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들어 메탄술폰피닐, 벤젠술폰피닐 등을 들 수 있다.), 우레이도기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들어 우레이도, 메틸우레이도, 페닐우레이도 등을 들 수 있다.), 인산아미드기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들어 디에틸인산아미드, 페닐인산아미드 등을 들 수 있다.), 히드록시기, 메르캅토기, 할로젠원자 (예를 들어 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 시아노기, 술폰기, 카르복실기, 니트로기, 히드록삼산기, 술폰노기, 히드라지노기, 이미노기, 헤테로환기 (바람직하게는 탄소수 1~30, 보다 바람직하게는 1~12 이고, 헤테로원자로는, 예를 들어 질소원자, 산소원자, 황원자, 구체적으로는 예를 들어 이미다졸릴, 피리딜, 퀴놀릴, 퓨릴, 피페리딜, 모르폴리노, 벤조옥사졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤즈티아졸릴 등을 들 수 있다.), 실릴기 (바람직하게는 탄소수 3~40, 보다 바람직하게는 탄소수 3~30, 특히 바람직하게는 탄소수 3~24 이고, 예를 들어, 트리메틸실릴, 트리페닐실릴 등을 들 수 있다) 등을 들 수 있다. 이들의 치환기는 더욱 치환될 수도 있다. 또한, 치환기가 2 개 이상인 경우는 동일하거나 상이할 수도 있다. 또한, 가능한 경우에는 서로 연결하여 환을 형성할 수도 있다.

일반식 (102) 로서 바람직하게는 하기 일반식 (102-A) 로 나타내는 화합물이다.

일반식 (102-A)



(식 중, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ 및 R^9 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타낸다.)

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ 및 R^9 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타내고, 치환기로는 전술한 치환기 T를 적용할 수 있다. 또한 이들의 치환기는 추가로 별도의 치환기에 의해 치환될 수도 있고, 치환기끼리 축환하여 환구조를 형성할 수도 있다.

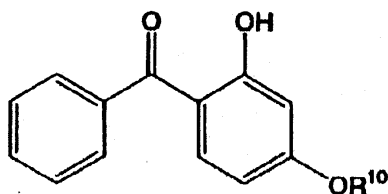
$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ 및 R^9 로서 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 치환 또는 무치환의 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로젠원자이고, 보다 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 할로젠원자이고, 더욱 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1~12의 알킬기이고, 특히 바람직하게는 수소원자, 메틸기이며, 가장 바람직하게는 수소원자이다.

R^2 로서 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 치환 또는 무치환의 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로젠원자, 보다 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 0~20의 아미노기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴옥시기, 히드록시기이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~20의 알콕시기이고, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12의 알콕시기이다.

R^7 로서 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 치환 또는 무치환의 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로젠원자, 보다 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 0~20의 아미노기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴옥시기, 히드록시기이고, 더욱 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1~20의 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~12, 보다 바람직하게는 탄소수 1~8, 더욱 바람직하게는 메틸기)이고, 특히 바람직하게는 메틸기, 수소원자이다.

일반식 (102) 로서 보다 바람직하게는 하기 일반식 (102-B) 로 나타내는 화합물이다.

일반식 (102-B)



(식 중, R^{10} 은 수소원자, 치환 또는 무치환의 알킬기, 치환 또는 무치환의 알케닐기, 치환 또는 무치환의 알키닐기, 치환 또는 무치환의 아릴기를 나타낸다.)

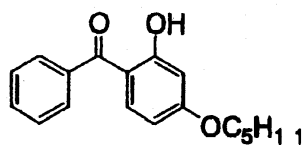
R^{10} 은 수소원자, 치환 또는 무치환의 알킬기, 치환 또는 무치환의 알케닐기, 치환 또는 무치환의 알키닐기, 치환 또는 무치환의 아릴기를 나타내고, 치환기로는 전술한 치환기 T를 적용할 수 있다.

R^{10} 으로서 바람직하게는 치환 또는 무치환의 알킬기이고, 보다 바람직하게는 탄소수 5~20의 치환 또는 무치환의 알킬기이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 5~12의 치환 또는 무치환의 알킬기(n-헥실기, 2-에틸헥실기, n-옥틸기, n-데실기, n-도데실기, 벤질기 등을 들 수 있다.)이고, 특히 바람직하게는, 탄소수 6~12의 치환 또는 무치환의 알킬기(2-에틸헥실기, n-옥틸기, n-데실기, n-도데실기, 벤질기)이다.

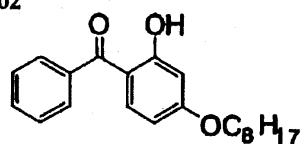
일반식 (102) 로 나타내는 화합물은 일본 공개특허공보 평11-12219호에 기재된 공지의 방법에 의해 합성할 수 있다.

이하에 일반식 (102) 로 나타내는 화합물의 구체예를 들지만, 본 발명은 하기 구체예에 하등 한정되는 것이 아니다.

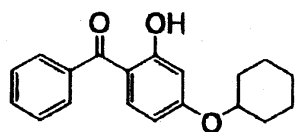
UV-101



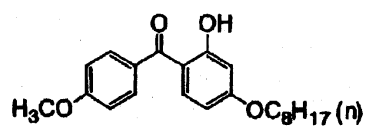
UV-102



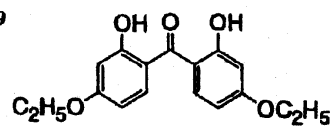
UV-103



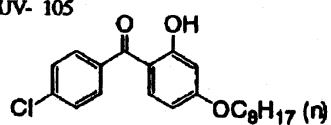
UV-104



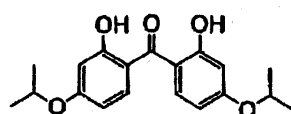
UV-109



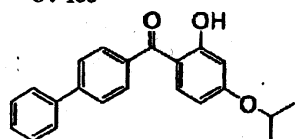
UV-105



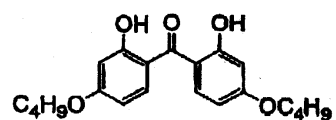
UV-110



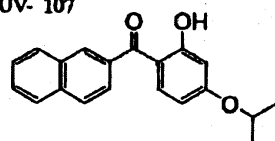
UV-106



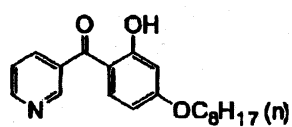
UV-111

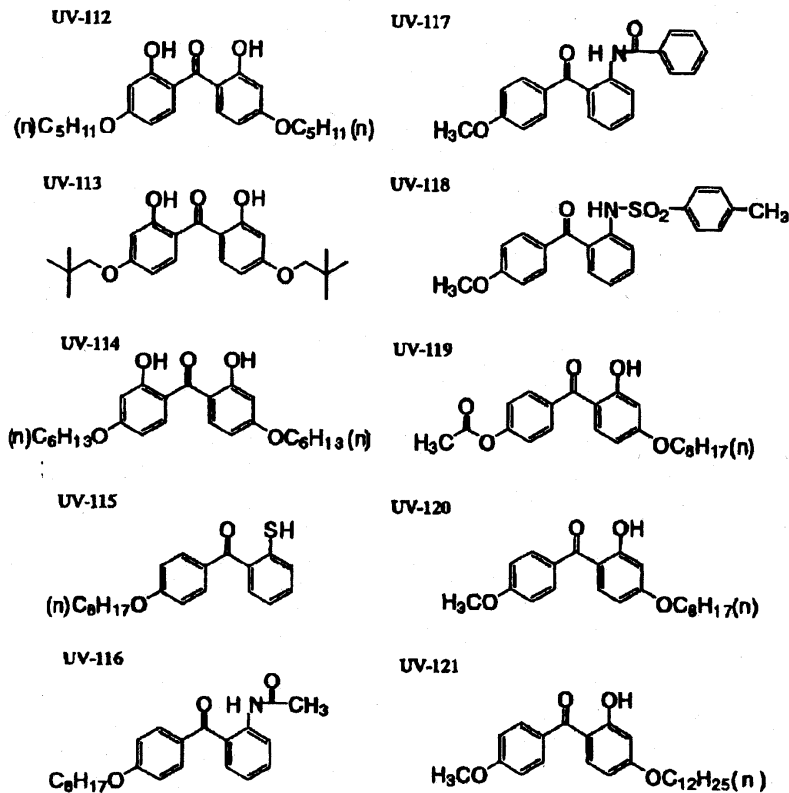


UV-107



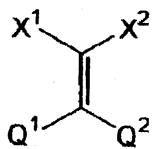
UV-108





또한 본 발명에 사용되는 과장분산 조정제 중 하나인 시아노기를 함유하는 화합물로는 일반식 (103) 으로 나타내는 것이 바람직하게 사용된다.

일반식 (103)



(식 중, Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로 방향족환을 나타낸다. X^1 및 X^2 는 수소원자 또는 치환기를 나타내고, 적어도 어느 하나는 시아노기, 카르보닐기, 술폰닐기, 방향족 헤테로환을 나타낸다.)

Q^1 및 Q^2 로 나타내는 방향족환은 방향족 탄화수소환일 수도 있고, 방향족 헤테로환일 수도 있다. 또한, 이들은 단환일 수도 있고, 추가로 다른 환과 축합환을 형성할 수도 있다.

방향족 탄화수소환으로서 바람직하게는 (바람직하게는 탄소수 6~30 의 단환 또는 2 환의 방향족 탄화수소환 (예를 들어 벤젠환, 나프탈렌환 등을 들 수 있다.) 이고, 보다 바람직하게는 탄소수 6~20 의 방향족 탄화수소환, 더욱 바람직하게는 탄소수 6~12 의 방향족 탄화수소환이다.) 더욱 바람직하게는 벤젠환이다.

방향족 헤테로환으로서 바람직하게는 질소원자 또는 황원자를 함유하는 방향족 헤테로환이다. 헤테로환의 구체예로는, 예를 들어, 티오펜, 이미다졸, 피라졸, 피리딘, 피라진, 피리다진, 트리아졸, 트리아진, 인돌, 인다졸, 푸린, 티아졸린, 티아졸, 티아디아졸, 옥사졸린, 옥사졸, 옥사디아졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 프탈라진, 나프틸리딘, 퀴놀살린, 퀴나졸린, 신놀린, 프테리딘, 아크리딘, 페난트롤린, 페나진, 테트라졸, 벤즈이미다졸, 벤즈옥사졸, 벤즈티아졸, 벤조트리아졸, 테트라자인텐 등을 들 수 있다. 방향족 헤테로환으로서 바람직하게는, 피리딘, 트리아진, 퀴놀린이다.

Q^1 및 Q^2 로 나타내는 방향족환으로서 바람직하게는 방향족 탄화수소환이고, 보다 바람직하게는 벤젠환이다.

Q^1 및 Q^2 는 추가로 치환기를 가질 수도 있고, 후술하는 치환기 T 가 바람직하다. 치환기 T 로는 예를 들어 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~12, 특히 바람직하게는 탄소수 1~8 이고, 예를 들어 메틸, 에틸, iso-프로필, tert-부틸, n-옥틸, n-데실, n-헥사데실, 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실 등을 들 수 있다.), 알케닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~12, 특히 바람직하게는 탄소수 2~8 이고, 예를 들어 비닐, 알릴, 2-부테닐, 3-펜테닐 등을 들 수 있다.), 알킬닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~12, 특히 바람직하게는 탄소수 2~8 이고, 예를 들어 프로파르길, 3-펜티닐 등을 들 수 있다.), 아릴기 (바람직하게는 탄소수 6~30, 보다 바람직하게는 탄소수 6~20, 특히 바람직하게는 탄소수 6~12 이고, 예를 들어 페닐, p-메틸페닐, 나프틸 등

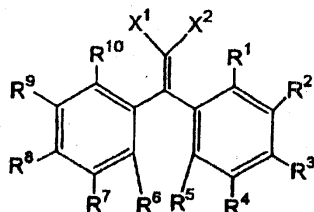
을 들 수 있다.), 치환 또는 미치환의 아미노기 (바람직하게는 탄소수 0~20, 보다 바람직하게는 탄소수 0~10, 특히 바람직하게는 탄소수 0~6 이고, 예를 들어 아미노, 메틸아미노, 디메틸아미노, 디에틸아미노, 디벤질아미노 등을 들 수 있다.), 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~12, 특히 바람직하게는 탄소수 1~8 이고, 예를 들어 메톡시, 에톡시, 부톡시 등을 들 수 있다.), 아릴옥시기 (바람직하게는 탄소수 6~20, 보다 바람직하게는 탄소수 6~16, 특히 바람직하게는 탄소수 6~12 이고, 예를 들어 페닐옥시, 2-나프틸옥시 등을 들 수 있다.), 아실기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들어 아세틸, 벤조일, 포르밀, 피발로일 등을 들 수 있다.), 알콕시카르보닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~12 이고, 예를 들어 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐 등을 들 수 있다.), 아릴옥시카르보닐기 (바람직하게는 탄소수 7~20, 보다 바람직하게는 탄소수 7~16, 특히 바람직하게는 탄소수 7~10 이고, 예를 들어 페닐옥시카르보닐 등을 들 수 있다.), 아실옥시기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~10 이고, 예를 들어 아세톡시, 벤조일옥시 등을 들 수 있다.), 아실아미노기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~10 이고, 예를 들어 아세틸아미노, 벤조일아미노 등을 들 수 있다.), 알콕시카르보닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 특히 바람직하게는 탄소수 2~12 이고, 예를 들어 메톡시카르보닐아미노 등을 들 수 있다.), 아릴옥시카르보닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 7~20, 보다 바람직하게는 탄소수 7~16, 특히 바람직하게는 탄소수 7~12 이고, 예를 들어 페닐옥시카르보닐아미노 등을 들 수 있다.), 술폰닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들어 메탄술폰닐아미노, 벤젠술폰닐아미노 등을 들 수 있다.), 술포모일기 (바람직하게는 탄소수 0~20, 보다 바람직하게는 탄소수 0~16, 특히 바람직하게는 탄소수 0~12 이고, 예를 들어 술포모일, 디메틸술포모일, 페닐술포모일 등을 들 수 있다.), 카르바모일기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들어 카르바모일, 메틸카르바모일, 디에틸카르바모일, 페닐카르바모일 등을 들 수 있다.), 알킬티오기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들어 메틸티오, 에틸티오 등을 들 수 있다.), 아릴티오기 (바람직하게는 탄소수 6~20, 보다 바람직하게는 탄소수 6~16, 특히 바람직하게는 탄소수 6~12 이고, 예를 들어 페닐티오 등을 들 수 있다.), 술폰닐기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들어 메탄술폰닐, 벤젠술폰닐 등을 들 수 있다.), 우레이도기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들어 메실, 토실 등을 들 수 있다.), 술폰닐기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들어 메탄술폰닐, 벤젠술폰닐 등을 들 수 있다.), 우레이도기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들어 메실, 토실 등을 들 수 있다.), 인산아미드기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12 이고, 예를 들어 디에틸인산아미드, 페닐인산아미드 등을 들 수 있다.), 히드록시기, 메르캅토기, 할로젠원자 (예를 들어 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 시아노기, 술포기, 카르복실기, 니트로기, 히드록삼산기, 술폰노기, 히드라지노기, 이미노기, 헤테로환기 (바람직하게는 탄소수 1~30, 보다 바람직하게는 1~12 이고, 헤테로원자로는, 예를 들어 질소원자, 산소원자, 황원자, 구체적으로는 예를 들어 이미다졸릴, 피리딜, 퀴놀릴, 푸릴, 피페리딜, 모르폴리노, 벤조옥사졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤즈티아졸릴 등을 들 수 있다.), 실릴기 (바람직하게는 탄소수 3~40, 보다 바람직하게는 탄소수 3~30, 특히 바람직하게는 탄소수 3~24 이고, 예를 들어, 트리메틸실릴, 트리페닐실릴 등을 들 수 있다) 등을 들 수 있다. 이들의 치환기는 더욱 치환될 수도 있다. 또한, 치환기가 2 개 이상 있는 경우는 동일하거나 상이할 수도 있다. 또한, 가능한 경우에는 서로 연결하여 환을 형성할 수도 있다.

X^1 및 X^2 는 수소원자 또는 치환기를 나타내고, 적어도 어느 하나는 시아노기, 카르보닐기, 술폰닐기, 방향족 헤테로환을 나타낸다. X^1 및 X^2 로 나타내는 치환기는 전술한 치환기 T 를 적용할 수 있다. 또한, X^1 및 X^2 로 나타내는 치환기는 추가로 다른 치환기에 의해 치환될 수도 있고, X^1 및 X^2 는 각각 축환하여 환구조를 형성할 수도 있다.

X^1 및 X^2 로서 바람직하게는, 수소원자, 알킬기, 아릴기, 시아노기, 니트로기, 카르보닐기, 술폰닐기, 방향족 헤테로환이고, 보다 바람직하게는, 시아노기, 카르보닐기, 술폰닐기, 방향족 헤테로환이고, 더욱 바람직하게는 시아노기, 카르보닐기이고, 특히 바람직하게는 시아노기, 알콕시카르보닐기 ($-C(=O)OR$ (R 은, 탄소수 1~20 의 알킬기, 탄소수 6~12 의 아릴기 및 이들을 조합한 것)) 이다.

일반식 (103) 으로서 바람직하게는 하기 일반식 (103-A) 로 나타내는 화합물이다.

일반식 (103-A)



(식 중, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$ 및 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타낸다. X^1 및 X^2 는 일반식 (20) 에서의 그것들과 의미가 동일하고, 또 바람직한 범위도 동일하다.)

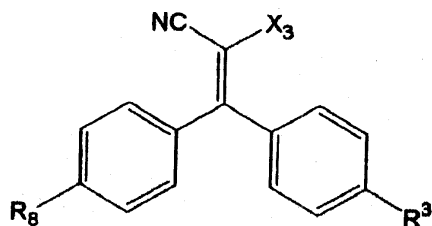
$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$ 및 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타내고, 치환기로는 전술한 치환기 T 를 적용할 수 있다. 또한 이들의 치환기는 추가로 별도의 치환기에 의해 치환될 수도 있고, 치환기끼리 축환하여 환구조를 형성할 수도 있다.

$R^1, R^2, R^4, R^5, R^6, R^7, R^9$ 및 R^{10} 으로서 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 치환 또는 무치환의 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로젠원자이고, 보다 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 할로젠원자이고, 더욱 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1~12의 알킬기이고, 특히 바람직하게는 수소원자, 메틸기이고, 가장 바람직하게는 수소원자이다.

R^3 및 R^8 로서 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 치환 또는 무치환의 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 할로젠원자, 보다 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 0~20의 아미노기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴옥시기, 히드록시기이고, 더욱 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 1~12의 알콕시기이고, 특히 바람직하게는 수소원자이다.

일반식 (103) 으로서 보다 바람직하게는 하기 일반식 (103-B) 로 나타내는 화합물이다.

일반식 (103-B)

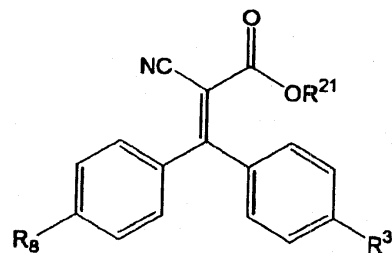


(식 중, R^3 및 R^8 은 일반식 (103-A) 에서의 그것들과 의미가 동일하고, 또 바람직한 범위도 동일하다. X^3 은 수소원자, 또는 치환기를 나타낸다.)

X^3 은 수소원자, 또는 치환기를 나타내고, 치환기로는 전술한 치환기 T 를 적용할 수 있고, 또한, 가능한 경우는 추가로 다른 치환기로 치환될 수도 있다. X^3 으로서 바람직하게는 수소원자, 알킬기, 아릴기, 시아노기, 니트로기, 카르보닐기, 술폰기, 방향족 헤테로환이고, 보다 바람직하게는, 시아노기, 카르보닐기, 술폰기, 방향족 헤테로환이고, 더욱 바람직하게는 시아노기, 카르보닐기이고, 특히 바람직하게는 시아노기, 알콕시카르보닐기 ($-C(=O)OR$ (R 은, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~12의 아릴기 및 이들을 조합한 것) 이다.

일반식 (103) 으로서 더욱 바람직하게는 일반식 (103-C) 로 나타내는 화합물이다.

일반식 (103-C)



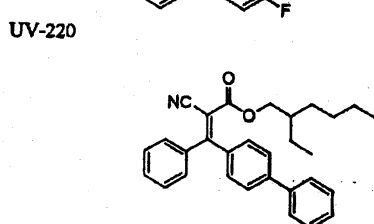
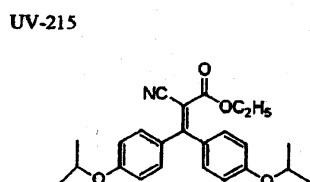
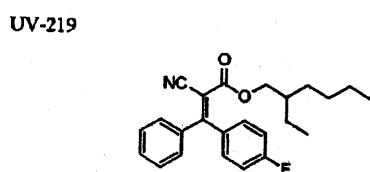
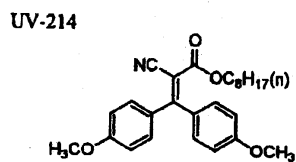
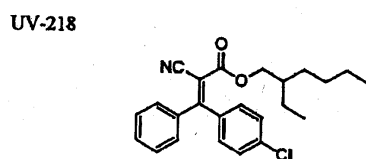
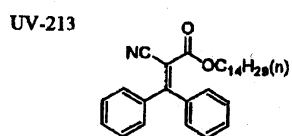
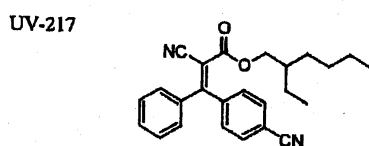
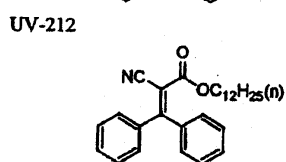
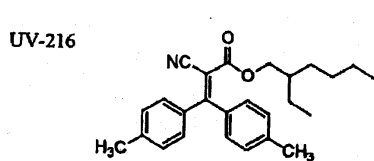
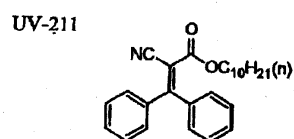
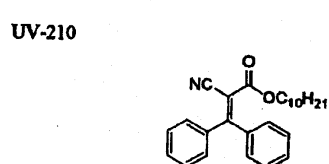
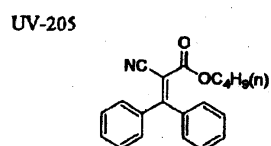
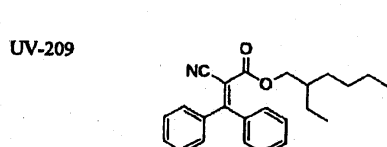
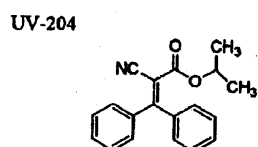
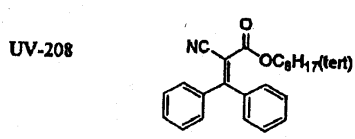
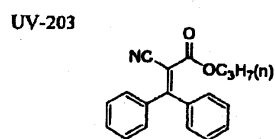
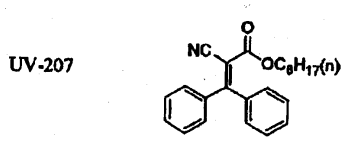
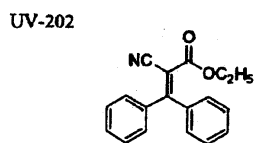
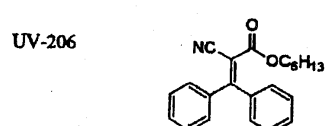
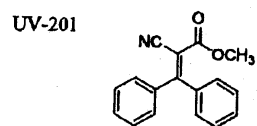
(식 중, R^3 및 R^8 은 일반식 (103-A) 에서의 그것들과 의미가 동일하고, 또 바람직한 범위도 동일하다. R^{21} 은 탄소수 1~20의 알킬기를 나타낸다.)

R^{21} 로서 바람직하게는 R^3 및 R^8 이 모두 수소인 경우에는, 탄소수 2~12의 알킬기이고, 보다 바람직하게는 탄소수 4~12의 알킬기이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 6~12의 알킬기이고, 특히 바람직하게는, n-옥틸기, tert-옥틸기, 2-에틸헥실기, n-데실기, n-도데실기이고, 가장 바람직하게는 2-에틸헥실기이다.

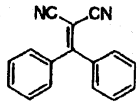
R^{21} 로서 바람직하게는 R^3 및 R^8 이 수소 이외인 경우에는, 일반식 (103-C) 로 나타내는 화합물의 분자량이 300 이상으로 되고, 또한 탄소수 20 이하의 탄소수의 알킬기가 바람직하다.

본 발명의 일반식 (103) 으로 나타내는 화합물은 Journal of American Chemical Society 63권 3452페이지 (1941) 에 기재된 방법에 의해 합성할 수 있다.

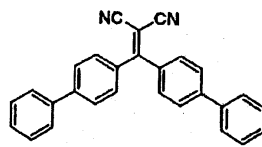
이하에 일반식 (103) 으로 나타내는 화합물의 구체예를 들지만, 본 발명은 하기 구체예에 하등 한정되는 것이 아니다.



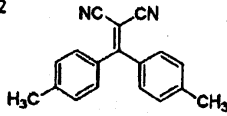
UV-221



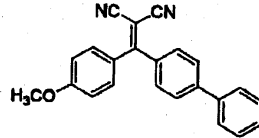
UV-226



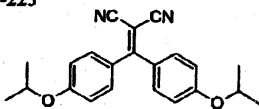
UV-222



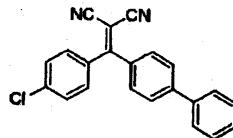
UV-227



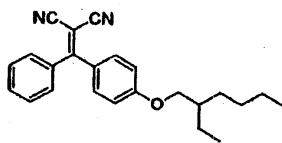
UV-223



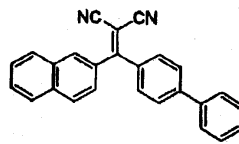
UV-228



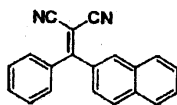
UV-224



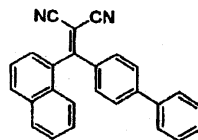
UV-229



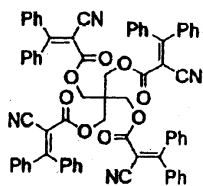
UV-225



UV-230



UV-231



셀룰로오스아세테이트 필름이 다층 구조를 갖는 경우, 각 층에 있어서의 첨가제의 종류나 양이 다를 수도 있다 (예를 들어, 일본 공개특허공보 평2001-151902호 기재).

셀룰로오스아세테이트 필름의 첨가제에 대해서는, 일본 공개기보 2001-1745호 (2001년 3월 15일 발행, 발명협회) 16페이지~22페이지에도 기재되어 있다.

[셀룰로오스아세테이트 필름의 제조]

셀룰로오스아세테이트 용액의 용매는 유기용매가 바람직하다.

유기용매로서 할로젠화 탄화수소를 바람직하게 사용할 수 있다. 할로젠화 탄화수소는, 염소화 탄화수소가 바람직하고, 디클로로메탄 및 클로로포름이 더욱 바람직하고, 디클로로메탄이 가장 바람직하다.

할로젠화 탄화수소 이외의 유기용매를 사용할 수도 있다. 할로젠화 탄화수소 이외의 유기용매는, 에스테르, 케톤, 에테르, 알코올 및 탄화수소를 포함한다. 유기용매의 탄소원자수는 1 내지 12 인 것이 바람직하다. 에스테르, 케톤, 에테르, 알코올 및 탄화수소는 분기구조 또는 환형구조를 가질 수도 있다. 에스테르, 케톤, 에테르 및 알코올의 관능기 (즉, -O-, -CO-, -COO-, -OH) 중 임의의 2 개 이상 갖는 화합물도 용매로서 사용할 수 있다. 에스테르, 케톤, 에테르 및 알코올의 탄화수소 부분에서의 수소원자는 할로젠원자 (특히 불소원자) 로 치환될 수도 있다.

탄소원자수가 2~12 인 에스테르의 예는, 메틸포르메이트, 에틸포르메이트, 프로필포르메이트, 펜틸포르메이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 펜틸아세테이트를 포함한다.

탄소원자수가 3~12 인 케톤의 예는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 디에틸케톤, 디이소부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논을 포함한다.

탄소원자수가 3~12 인 에테르의 예는, 디이소프로필에테르, 디메톡시메탄, 디메톡시에탄, 1,4-디옥산, 1,3-디옥솔란, 테트라히드로푸란, 아니솔, 페넨톨을 포함한다.

탄소원자수가 1~12 인 알코올의 예는, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, t-부탄올, 1-펜탄올, 2-메틸-2-부탄올, 시클로헥산올, 2-플루오로에탄올, 2,2,2-트리플루오로에탄올, 2,2,3,3-테트라플루오로-1-프로판올을 포함한다.

2 종류 이상의 관능기를 갖는 유기용매의 예는, 2-에톡시에틸아세테이트, 2-메톡시에탄올, 2-부톡시에탄올, 메틸아세트아세테이트를 포함한다.

탄소원자수가 6~12 인 탄화수소의 예는, 시클로헥산, 헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌을 포함한다.

특히 바람직한 유기용매는, 디클로로메탄, 메틸포르메이트, 에틸포르메이트, 메틸아세테이트, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 시클로헥산올, 메틸아세트아세테이트, 헥산, 시클로헥산이다.

할로젠화 탄화수소와 다른 유기용매를 병용할 수도 있다. 할로젠화 탄화수소와 다른 유기용매를 병용하는 경우, 할로젠화 탄화수소의 비율은 50질량% 이상인 것이 바람직하다. 디클로로메탄과 다른 유기용매를 병용하는 것이 특히 바람직하다.

할로젠화 탄화수소 이외의 유기용매를 복수 병용할 수도 있다.

특히 바람직한 혼합 용매는, 서로 다른 3 종류 이상의 혼합용매로서, 제 1 용매는 에스테르 (예, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 메틸포르메이트, 에틸포르메이트), 아세톤, 에테르 (예, 디옥솔란, 디옥산) 에서 선택되고, 제 2 용매는 탄소원자수가 4~7 인 케톤 (아세트아세트산의 에스테르를 포함한다) 에서 선택되고, 제 3 용매는 탄소원자수가 1~10 인 알코올 또는 탄화수소에서 선택된다. 제 3 용매는, 탄소원자수 1~8 의 알코올인 것이 바람직하다. 제 1 용매가 2 종 이상의 용매의 혼합액인 경우는 제 2 용매가 없어도 된다. 제 1 용매는, 메틸아세테이트, 아세톤, 메틸포르메이트, 에틸포르메이트에서 선택되는 것이 바람직하다. 제 2 용매는, 메틸에틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 메틸아세트아세테이트에서 선택되는 것이 바람직하다.

제 3 용매인 알코올의 예는 전술한 알코올과 동일하다.

제 3 용매인 탄화수소는 환형구조 또는 분기구조를 가질 수도 있다. 탄화수소는 방향족 탄화수소와 지방족 탄화수소를 포함한다. 지방족 탄화수소는 불포화할 수도 있다. 탄화수소의 예에는, 시클로헥산, 헥산, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌이 포함된다. 제 3 용매는, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 시클로헥산올, 시클로헥산, 헥산에서 선택되는 것이 바람직하고, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올에서 선택되는 것이 더욱 바람직하다.

3 종류의 혼합용매는, 제 1 용매가 20~95질량%, 제 2 용매가 2~60질량%, 제 3 용매가 2~30질량% 의 비율로 함유되는 것이 바람직하다. 제 1 용매가 30~90질량% 이고, 제 2 용매가 3~50질량%, 제 3 용매인 알코올이 3~25질량% 함유되는 것이 더욱 바람직하다. 제 1 용매가 30~90질량%, 제 2 용매가 3~30질량%, 제 3 용매인 알코올이 3~15질량% 함유되는 것이 가장 바람직하다. 또, 제 1 용매가 혼합액이고 제 2 용매를 사용하지 않은 경우는, 제 1 용매가 20~90질량%, 제 3 용매가 5~30질량% 의 비율로 함유되는 것이 바람직하다. 혼합액으로 이루어지는 제 1 용매가 30~86질량% 이고, 제 3 용매가 7~25질량% 함유되는 것이 더욱 바람직하다.

비염소계 유기용매는, 발명협회 공개기보 (공기번호 2001-1745, 2001년 3월 15일 발행, 발명협회) 의 12페이지~16페이지에 기재되어 있다.

유기용매의 조합예를 이하에 든다. 비율의 수치는 질량부이다.

- (1) 디클로로메탄/메탄올/에탄올/부탄올=80/10/5/5
- (2) 디클로로메탄/아세톤/메탄올/프로판올=80/10/5/5
- (3) 디클로로메탄/메탄올/부탄올/시클로헥산=75/10/5/5/5
- (4) 디클로로메탄/메틸에틸케톤/메탄올/부탄올=80/10/5/5
- (5) 디클로로메탄/아세톤/메틸에틸케톤/에탄올/이소프로판올=68/10/10/5/7
- (6) 디클로로메탄/시클로펜타논/메탄올/이소프로판올=77/10/5/8
- (7) 디클로로메탄/메틸아세테이트/부탄올=80/10/10
- (8) 디클로로메탄/시클로헥사논/메탄올/헥산=70/20/5/5
- (9) 디클로로메탄/메틸에틸케톤/아세톤/메탄올/에탄올=50/20/20/5/5
- (10) 디클로로메탄/1,3-디옥솔란/메탄올/에탄올=70/20/5/5

- (11) 디클로로메탄/디옥산/아세톤/메탄올/에탄올=60/20/10/5/5
- (12) 디클로로메탄/아세톤/시클로펜타논/에탄올/이소부탄올/시클로헥산=65/10/10/5/5/5
- (13) 디클로로메탄/메틸에틸케톤/아세톤/메탄올/에탄올=70/10/10/5/5
- (14) 디클로로메탄/아세톤/에틸아세테이트/에탄올/부탄올/헥산=65/10/10/5/5/5
- (15) 디클로로메탄/메틸아세트아세테이트/메탄올/에탄올=65/20/10/5
- (16) 디클로로메탄/시클로펜타논/에탄올/부탄올=65/20/10/5

조제하는 셀룰로오스아세테이트 용액의 농도는, 10 내지 30질량% 가 바람직하고, 13 내지 27질량% 가 더욱 바람직하고, 15 내지 25질량% 가 가장 바람직하다.

셀룰로오스아세테이트를 용매에 용해하는 단계에서 소정 농도가 되도록 조정할 수 있다. 또한 미리 저농도 (예를 들어 9 내지 14질량%) 의 용액을 조제한 후에 농축할 수도 있다. 또, 미리 고농도의 용액을 조제한 후에 희석할 수도 있다. 첨가제를 첨가함으로써 셀룰로오스아세테이트의 농도를 저하시키는 것도 가능하다.

셀룰로오스아세테이트 용액 (도프) 의 조제는, 냉각용해법, 고온용해법 또는 이들의 조합으로 실시하는 것이 바람직하다. 셀룰로오스아세테이트 용액의 조제방법에 대해서는, 일본 공개특허공보 소58-127737호, 동 61-106628호, 일본 공개특허공보 평2-276830호, 동 4-259511호, 동 5-163301호, 동 9-95544호, 동 10-45950호, 동 10-95854호, 동 11-71463호, 동 11-302388호, 동 11-322946호, 동 11-322947호, 동 11-323017호, 일본 공개특허공보 2000-53784호, 동 2000-273184호, 동 2000-273239호의 각 공보에 기재되어 있다.

셀룰로오스아세테이트 용액의 조제방법에 대해서는, 공개기보 2001-1745호 (2001년 3월 15일 발행, 발명협회) 25페이지에도 기재되어 있다.

또, 고온용해법에 있어서의 가열온도가 사용하는 유기용매의 비등점 이상인 경우는 가압하면서 가열한다.

셀룰로오스아세테이트와 용매의 혼합물을 냉각하는 공정에 대해서, 그 냉각온도는 특별히 한정되지 않지만, -100°C 내지 -10°C 가 바람직하고, -100°C 내지 -30°C 가 더욱 바람직하고, -100°C 내지 -50°C 가 특히 바람직하다.

셀룰로오스아세테이트 용액은, 40°C 에서의 점도가 1 내지 $400\text{Pa} \cdot \text{s}$ 인 것이 바람직하고, 10 내지 $200\text{Pa} \cdot \text{s}$ 인 것이 더욱 바람직하다.

셀룰로오스아세테이트 용액은, 15°C 에서의 동적 저장탄성률이 100Pa 이상인 것이 바람직하고, 500 내지 100만 Pa 인 것이 더욱 바람직하다. 또, 저온에서의 동적 저장탄성률은 클수록 바람직하다. 예를 들어, 도프를 유연하는 지지체의 온도가 -5°C 인 경우, -5°C 에서의 동적 저장탄성률이 1만 내지 100만 Pa 인 것이 바람직하다. 지지체의 온도가 -50°C 인 경우, -50°C 에서의 동적 저장탄성률이 1만 내지 500만 Pa 인 것이 바람직하다.

점도 및 동적 저장탄성률은, 시료 용액 1mL 를 직경 4cm/ 2° 의 용기 (Steel Cone, TA Instruments 사 제) 에 넣고, 레오미터 (CLS500, TA Instruments 사 제) 를 사용하여 측정한다. 측정조건은, 장치 (Oscillation Step/Temperature Ramp) 를 사용하여, $40^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$ 의 범위를 $2^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 으로 가변시켜 측정하였다. 이것에 의해, 40°C 의 정적 비뉴턴 점도 ($n^*(\text{Pa} \cdot \text{s})$) 및 -5°C 의 저장탄성률 ($G'(\text{Pa})$) 을 구한다. 또, 시료 용액을 미리 측정개시온도에서 액온이 일정해질 때까지 보온한 후에 측정을 시작한다.

셀룰로오스아세테이트 필름은, 종래의 용액유연 제막방법에 따라서, 종래의 용액유연 제막장치를 사용하여 제조할 수 있다. 용해기 (가마) 에서 조제된 도프 (셀룰로오스아세테이트 용액) 는 저장가마에서 일단 저장하고, 도프에 함유되어 있는 거품을 탈포하여 최종 조제를 한다. 도프는, 도프 배출구로부터 예를 들어 회전수에 따라 고정밀도로 정량 송액할 수 있는 가압형 정량기어펌프를 통하여 가압형 다이에 보내고, 도프를 가압형 다이의 구금 (슬릿) 으로부터 엔드리스하게 주행하고 있는 유연부의 금속지지체 위에 균일하게 유연하여, 금속지지체가 거의 일주한 박리점에서 덜 마른 도프막 (웹이라고도 한다) 을 금속지지체로부터 박리한다.

얻어지는 웹의 양단을 클립에 끼워 폭을 유지하면서 텐터로 반송하여 건조시키고, 계속해서 건조장치의 롤군으로 반송하여 건조를 종료하고 권취기에 의해 소정 길이로 감는다. 텐터와 롤군의 건조장치와의 조합은 그 목적에 따라 변한다.

할로겐화는 사진감광재료의 지지체나 화상표시장치의 기능성 보호막으로서 사용하는 셀룰로오스아세테이트 필름에는, 일반적으로, 하인층, 대전방지층, 헬레이션방지층이나 보호층이 형성된다. 각 층을 형성하기 위해, 용액유연 제막에 있어서, 용액유연 제막장치에 추가하여 도포장치를 사용하는 경우가 많다. 용액유연 제막의 각 제조공정 (유연 (공유연을 포함한 다), 건조, 박리, 연신) 과 사용하는 금속지지체에 대해서는, 공개기보 2001-1745호 (2001년 3월 15일 발행, 발명협회) 25페이지 ~ 30페이지에 기재되어 있다.

용액의 유연에서의 공간온도는, -50°C 내지 50°C 가 바람직하고, -30°C 내지 40°C 가 더욱 바람직하고, -20°C 내지 30°C 가 가장 바람직하다. 낮은 공간온도에서 유연된 셀룰로오스아세테이트 용액은 지지체 상에서 순간적으로 냉각되어,

겔강도가 향상된다. 이것에 의해, 유기용매가 많이 잔존하는 필름이 얻어진다. 따라서, 셀룰로오스아세테이트로부터 유기용매를 증발시키지 않고, 지지체로부터 필름을 단시간에서 벗겨낼 수 있다. 공간을 냉각하는 기체는, 통상의 공기, 질소, 아르곤 또는 헬륨을 사용할 수 있다. 상대습도는, 0 내지 70% 가 바람직하고, 0 내지 50% 가 더욱 바람직하다.

셀룰로오스아세테이트 용액을 유연하는 지지체 (유연부) 의 온도는, -50 내지 130℃ 가 바람직하고, -30℃ 내지 25℃ 가 더욱 바람직하고, -20℃ 내지 15℃ 가 가장 바람직하다. 유연부를 냉각하기 위해, 유연부로 냉각시킨 기체를 도입할 수 있다. 냉각장치를 유연부에 배치하여 공간을 냉각할 수도 있다. 냉각에서는, 유연부에 물이 부착되지 않도록 주의하는 것이 중요하다. 기체로 냉각하는 경우는, 기체를 건조시켜 두는 것이 바람직하다.

셀룰로오스아세테이트 용액은, 각종 액체 또는 고체의 첨가제를 함유할 수 있다. 첨가제의 예에는, 가소제 (바람직한 첨가량은 셀룰로오스아세테이트에 대하여 0.1 내지 20질량%, 이하 동일), 개질제 (0.1 내지 20질량%), 자외선흡수제 (0.001 내지 5질량%), 평균입경이 5 내지 3000nm 인 미립자분체 (0.001 내지 5질량%), 불소계 계면활성제 (0.001 내지 2질량%), 박리제 (0.0001 내지 2질량%), 열화방지제 (0.0001 내지 2질량%), 광학이방성 제어제 (0.1 내지 15질량%), 적외선흡수제 (0.1 내지 5질량%) 가 포함된다.

또한, 본 발명에서는, 임의의 리타데이션을 얻기 위해 리타데이션 조절제를 사용할 수 있다. 리타데이션 조절제는, 리타데이션을 변화시키는 것이라면 특별히 한정되지 않지만, 인산에스테르계, 트리아진계, 지방족 에스테르계, 술폰아미드계가 바람직하게 사용된다. 또 분자량은 100 이상인 것이 바람직하게 사용된다.

유연공정에서는, 2 이상의 셀룰로오스아세테이트 용액을 동시 또는 축차 공유연할 수도 있다.

2 이상의 셀룰로오스아세테이트 용액은, 조성이 완전히 동일할 수도 있다. 조성이 다른 경우, 용매 또는 첨가제의 종류를 용액별로 변경할 수 있다. 2 이상의 용액은 농도가 상이할 수도 있다. 2 이상의 용액은, 셀룰로오스아세테이트의 회합체 분자량이 상이할 수도 있다. 2 이상의 용액은, 온도가 상이할 수도 있다. 2 이상의 용액 또는 형성되는 층은, 도포량, 점도, 건조 후의 막두께, 구성성분의 분포, 물성 또는 물성의 분포가 상이할 수도 있다. 셀룰로오스아세테이트 필름의 물성 (헤이즈, 투과율, 분광특성, Re 리타데이션, Rth 리타데이션, 분자배향축, 축 어긋남, 인열강도, 내절(耐折)강도, 인장강도, 권취 내의 Rth 차, 이음(異音), 동마찰, 알칼리 가수분해, 킬값, 함수율, 잔류용제량, 열수축률, 고습치수평가, 투습도, 베이스의 평면성, 치수안정성, 열수축개시온도, 탄성률, 휘점 이물(異物), 임피던스, 면형상, 옐로 인덱스, 투명도, Tg, 결정화열) 에 대해서는, 공개기보 2001-1745호 (2001년 3월 15일 발행, 발명협회) 6페이지 ~ 7페이지 및 동 2001-1745호 (2001년 3월 15일 발행, 발명협회) 11페이지에 기재되어 있다.

셀룰로오스아세테이트 필름에 표면처리를 실시할 수 있다. 표면처리는, 일반적으로, 셀룰로오스아세테이트 필름과 각 기능층 (예를 들어, 하도층 및 백(back)층) 의 접착을 개선시키기 위해 실시한다. 표면처리에는, 글로방전처리, 자외선조사처리, 코로나처리, 화염처리, 비누화처리 (산 비누화처리, 알칼리 비누화처리) 가 포함된다. 글로방전처리 및 알칼리 비누화처리가 바람직하다.

글로방전처리는, $10^{-3} \sim 20$ torr 의 저압 가스하에 실시하는 저온 플라즈마처리를 포함한다. 또한, 대기압하에서의 플라즈마처리도 바람직한 글로방전처리이다. 플라즈마 여기성 기체로는, 아르곤, 헬륨, 네온, 크립톤, 크세논, 질소, 이산화탄소, 프레온 (예, 테트라플루오로메탄) 및 이들의 혼합물이 사용된다. 대기압에서의 플라즈마처리는, 바람직하게는 10 내지 1000Kev, 더욱 바람직하게는 30 내지 500Kev 에서 실시한다. 조사에너지는, 20 내지 500Kgy 가 바람직하고, 20 내지 300Kgy 가 더욱 바람직하다. 글로방전처리에 대해서는, 공개기보 2001-1745호 (2001년 3월 15일 발행, 발명협회) 30페이지 ~ 32페이지에 기재되어 있다.

알칼리 비누화처리는, 필름에 비누화액을 도포하거나 또는 필름을 비누화액에 침지함으로써 실시한다.

도포방법은, 딥코팅법, 커튼코팅법, 익스트루전코팅법, 바코팅법 또는 E 형 도포법을 채용할 수 있다. 도포액의 용매는, 필름에 대한 젖음성이 좋으며, 필름 표면에 요철을 형성시키지 않고 면형상을 양호한 상태로 유지하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 용매는 알코올이 바람직하고, 이소프로필알코올이 특히 바람직하다. 또한, 물 (바람직하게는, 계면활성제의 수용액) 을 용매로서 사용할 수도 있다. 알칼리는, 알칼리금속의 수산화물이 바람직하고, KOH 및 NaOH 가 더욱 바람직하다. 비누화 도포액의 pH 는, 10 이상이 바람직하고, 12 이상이 더욱 바람직하다. 알칼리 비누화시의 반응조건은, 실온에서 1초 이상 5분 이하가 바람직하고, 5초 이상 5분 이하가 더욱 바람직하고, 20초 이상 3분 이하가 가장 바람직하다. 알칼리 비누화반응 후, 비누화액 도포면을 물로 세척하거나, 또는 산으로 세정한 후 물로 세척하는 것이 바람직하다.

필름과 기능층의 접착을 개선시키기 위해, 표면처리에 추가하거나 또는 표면처리를 대신하여 하도층 (접착층) 을 형성할 수 있다. 하도층에 대해서는, 공개기보 2001-1745호 (2001년 3월 15일 발행, 발명협회) 32페이지에 기재되어 있다.

셀룰로오스아세테이트 필름에 형성하는 기능성층에 대해서는, 공개기보 2001-1745호 (2001년 3월 15일 발행, 발명협회) 32페이지 ~ 45페이지에 기재되어 있다.

두께 방향의 리타데이션 값이 높은 값인 셀룰로오스아세테이트 필름, 또는 그것을 복수장 적층한 위상차판, 또는 그것과 두께방향의 리타데이션 값이 마이너스값인 셀룰로오스아세테이트 필름을 적층한 위상차판은, 광학보상시트 (그 지지체를 포함한다) 또는 편광판 보호필름으로서 사용할 수 있다.

상기 셀룰로오스아세테이트 필름 및 위상차판은 그대로 광학보상시트로서 사용할 수 있다. 또한, 상기 셀룰로오스아세테이트 필름 및 위상차판을 지지체로 하고, 그 위에 광학이방성층 (예를 들어, 액정성분자로부터 형성되는 층) 을 형성하여 광학보상시트를 제조할 수도 있다.

편광판은, 편광막과 그 양면을 보호하는 2 장의 편광판 보호필름으로 이루어진다. 셀룰로오스아세테이트 필름 또는 위상차판은, 적어도 한쪽의 편광판 보호필름으로서 사용할 수 있다.

편광판 보호필름으로서 사용하는 경우, 셀룰로오스아세테이트 필름은 알칼리 비누화처리해 두는 것이 바람직하다. 폴리비닐알코올 필름을 용액 중에 침지하여 연신한 편광막을 사용하는 경우, 접착제를 사용하여 편광막의 양면에 셀룰로오스아세테이트 필름의 알칼리 비누화처리 면을 부착할 수 있다. 접착제로는, 폴리비닐알코올 또는 폴리비닐아세탈 (예, 폴리비닐부티랄) 의 수용액이나, 비닐계 폴리머 (예, 폴리부틸아크릴레이트) 의 라텍스를 사용할 수 있다. 특히 바람직한 접착제는, 완전비누화 폴리비닐알코올의 수용액이다.

알칼리 비누화처리 이외의 표면처리 (일본 공개특허공보 평6-94915호, 동 6-118232호의 각 공보에 기재) 를 실시할 수도 있다.

편광판의 제조 후, 사용 전에는 편광판의 한쪽 면에 외부보호필름, 반대 면에 세퍼레이트 필름이 부착되어 있다. 외부보호필름 및 세퍼레이트 필름은, 편광판의 출하나 제품 검사에 있어서 편광판을 보호할 목적으로 사용된다. 외부보호필름은, 편광판을 액정셀에 부착하는 면의 반대 면측에 사용된다. 세퍼레이트 필름은, 편광판을 액정셀에 부착하기 위한 접착층을 커버할 목적에서 사용된다. 일반적으로 액정표시장치는, 2 장의 편광판 사이에 액정셀이 형성되고, 일반적으로 액정셀은 2 장의 기판 사이에 액정 주입된다. 따라서, 통상의 액정표시장치에서는 4 장의 편광판 보호필름을 갖는다. 본 발명에 따른 셀룰로오스아세테이트 필름은, 4 장의 편광판 보호필름 중 어디에나 사용할 수 있다. 단, 액정표시장치에서의 편광자와 액정층 사이에 배치되는 플라스틱 필름으로서 특히 유리하게 사용할 수 있다.

[액정표시장치]

셀룰로오스아세테이트 필름을 광학보상필름으로 사용하는 경우는, 편광소자의 투과축과, 셀룰로오스아세테이트 필름으로 이루어지는 광학보상필름의 지상축을 어떠한 각도로 배치하더라도 상관없다. 액정표시장치는, 2 장의 전극기판 사이에 액정을 담지하여 이루어지는 액정셀, 그 양측에 배치된 2 장의 편광소자, 및 그 액정셀과 그 편광소자 사이에 적어도 1 장의 광학보상필름을 배치한 구성을 갖고 있다.

액정셀의 액정층은, 통상은 2 장의 기판 사이에 스페이서를 끼워 넣어 형성한 공간에 액정을 봉입하여 형성된다. 투명전극층은, 도전성 물질을 함유하는 투명한 막으로서 기판 상에 형성된다. 액정셀에는, 추가로 가스배리어층, 하도코트층 또는 투명전극층의 접착에 사용한다) 언더코트층 (하도층) 을 형성할 수도 있다. 이들 층은 통상적으로 기판상에 형성된다. 액정셀의 기판은, 일반적으로 50 μ m~2mm 의 두께를 갖는다.

(액정표시장치의 종류)

본 발명에 따른 셀룰로오스아세테이트 필름, 및 그것을 사용한 위상차판, 광학보상시트 및 편광판은 각종 표시모드의 액정표시장치에 사용할 수 있다. 표시모드에는, TN (Twisted Nematic), IPS (In-Plane Switching), FLC (Ferroelectric Liquid Crystal), AFLC (Anti-ferroelectric Liquid Crystal), OCB (Optically Compensatory Bend), STN (Super Twisted Nematic), VA (Vertically Aligned), ECB (Electrically Controlled Birefringence), 및 HAN (Hybrid Aligned Nematic), ASM (Axially Symmetric Aligned Microcell) 이 포함된다. 또한, 상기 표시모드를 배향분할한 표시모드도 포함된다. 액정표시장치는, 투과형, 반사형 및 반투과형 모두 가능하다.

(TN 형 액정표시장치)

본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름을, TN 모드의 액정셀을 갖는 TN 형 액정표시장치의 광학보상시트의 지지체로서 사용할 수도 있다. TN 모드의 액정셀과 TN 형 액정표시장치에 대해서는 예전부터 잘 알려져 있다. TN 형 액정표시장치에 사용하는 광학보상시트에 대해서는, 일본 공개특허공보 평3-9325호, 일본 공개특허공보 평6-148429호, 일본 공개특허공보 평8-50206호, 일본 공개특허공보 평9-26572호의 각 공보에 기재되어 있다. 또한, 모리 (Mori) 외의 논문 (Jpn. J. Appl. Phys. Vol.36 (1997) p.143 이나, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.36 (1997) p.1068) 에 기재되어 있다.

(STN 형 액정표시장치)

본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름을, STN 모드의 액정셀을 갖는 STN 형 액정표시장치의 광학보상시트의 지지체로서 사용할 수도 있다. 일반적으로 STN 형 액정표시장치에서는, 액정셀 중의 막대상 액정성분자가 90~360 도 범위로 트위스트되어 있고, 막대상 액정성분자의 굴절률이방성 (Δn) 과 셀겉 (d) 의 곱 (Δnd) 이 300~1500nm 의 범위에 있다. STN 형 액정표시장치에 사용하는 광학보상시트에 대해서는, 일본 공개특허공보 2000-105316호에 기재되어 있다.

(VA 형 액정표시장치)

본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름은, VA 모드의 액정셀을 갖는 VA 형 액정표시장치의 광학보상시트의 지지체로서 특히 유리하게 사용된다. VA 형 액정표시장치에 사용되는 광학보상시트의 Re 리타레이션 값을 0 내지 150nm 로 하고, Rth 리타레이션 값을 70 내지 400nm 로 하는 것이 바람직하다. Re 리타레이션 값은 20 내지 70nm 인 것이 더욱 바람직하다. VA 형 액정표시장치에 2 장의 광학적이방성 폴리머 필름을 사용하는 경우, 필름의 Rth 리타레이션 값은 70 내지 250nm 인 것이 바람직하다. VA 형 액정표시장치에 1 장의 광학적이방성 폴리머 필름을 사용하는 경우, 필름의 Rth 리타레이션 값은 150 내지 400nm 인 것이 바람직하다. VA 형 액정표시장치는, 예를 들어 일본 공개특허공보 평10-123576호에 기재되어 있는 배향분할된 방식이더라도 상관없다.

(IPS 형 액정표시장치 및 ECB 형 액정표시장치)

본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름은, IPS 모드 및 ECB 모드의 액정셀을 갖는 IPS 형 액정표시장치 및 ECB 형 액정표시장치의 광학보상시트의 지지체, 또는 편광판의 보호막으로도 특히 유리하게 사용된다. 이들 모드는 흑색 표시시에 액정

재료가 대략 평행하게 배향되는 양태로, 전압무인가 상태에서 액정분자를 기판 면에 대하여 평행배향시켜 흑색 표시한다. 이들 양태에 있어서 본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름을 사용한 편광판은 색의 개선, 시야각확대, 콘트라스트의 양질화에 기여한다. 이 양태에서는, 액정셀 상하의 상기 편광판의 보호막 중, 액정셀과 편광판 사이에 배치된 보호막(셀층의 보호막)에 본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름을 사용한 편광판을 적어도 일측 한쪽에 사용하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 편광판의 보호막과 액정셀 사이에 광학이방성층을 배치하고, 배치된 광학이방성층의 리타레이션 값을 액정층의 $\Delta n \cdot d$ 값의 2 배 이하로 설정하는 것이 바람직하다.

(OCB 형 액정표시장치 및 HAN 형 액정표시장치)

본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름은, OCB 모드의 액정셀을 갖는 OCB 형 액정표시장치 또는 HAN 모드의 액정셀을 갖는 HAN 형 액정표시장치의 광학보상시트의 지지체로서도 유리하게 사용된다. OCB 형 액정표시장치 또는 HAN 형 액정표시장치에 사용하는 광학보상시트에는 리타레이션의 절대값이 최소가 되는 방향이 광학보상시트의 면내에도 법선방향에도 존재하지 않는 것이 바람직하다. OCB 형 액정표시장치 또는 HAN 형 액정표시장치에 사용하는 광학보상시트의 광학적 성질도, 광학적 이방성층의 광학적 성질, 지지체의 광학적 성질 및 광학적 이방성층과 지지체의 배치에 의해 결정된다. OCB 형 액정표시장치 또는 HAN 형 액정표시장치에 사용하는 광학보상시트에 대해서는 일본 공개특허공보 평9-197397 호에 기재되어 있다. 또한, 모리 (Mori) 등의 논문 (Jpn. J. Appl. Phys. Vol.38 (1999) p.2837) 에 기재되어 있다.

(반사형 액정표시장치)

본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름은 TN 형, STN 형, HAN 형, GH (Guest-Host) 형의 반사형 액정표시장치의 광학보상시트로서도 유리하게 사용된다. 이들의 표시모드는 오래 전부터 잘 알려져 있다. TN 형 반사형 액정표시장치에 관해서는 일본 공개특허공보 평10-123478호, WO9848320호, 특허 제3022477호의 각 공보에 기재되어 있다. 반사형 액정표시장치에 사용하는 광학보상시트에 관해서는 WO00-65384호에 기재되어 있다.

(그 밖의 액정표시장치)

본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름은 ASM (Axially Symmetric Aligned Microcell) 모드의 액정셀을 갖는 ASM 형 액정표시장치의 광학보상시트의 지지체로서도 유리하게 사용된다. ASM 모드의 액정셀은 셀의 두께가 위치조정가능한 수지 스페이서에 의해 유지된다는 특징이 있다. 그 밖의 성질은 TN 모드의 액정셀과 동일하다. ASM 모드의 액정셀과 ASM 형 액정표시장치에 관해서는 쿠메 (Kume) 등의 논문 (Kume et al., SID 98 Digest 1089 (1998)) 에 기재되어 있다.

(하드코트 필름, 방현필름, 반사방지필름)

본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름은 또한 하드코트 필름, 방현필름, 반사방지필름에 바람직하게 적용하여 실시할 수 있다. LCD, PDP, CRT, EL 등의 플랫패널 디스플레이의 시인성을 향상시킬 목적으로, 본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름의 편면 또는 양면에 하드코트층, 방현층, 반사방지층 중 어느 하나 또는 전부를 부여할 수 있다. 이러한 방현필름, 반사방지필름으로서의 바람직한 실시태양은 발명협회 공개기보 (공기번호 2001-1745, 2001년 3월 15일 발행, 발명협회)의 54 페이지~57 페이지에 상세히 기재되어 있고, 본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름을 바람직하게 사용할 수 있다.

[실시예]

[실시예 1]

(셀룰로오스아세테이트 용액의 조제)

치환도가 2.87 인 셀룰로오스아세테이트의 분체를 사용하였다. 셀룰로오스아세테이트의 점도 평균 중합도는 280, 6 위의 아세틸치환도는 0.92, 아세톤추출분은 7 질량%, 질량 평균분자량/수 평균분자량비는 2.3, 유리전이온도 (Tg) 는 160℃, 함수율은 0.2 질량%, 디클로로메탄 6 질량% 용액의 점도는 305mPa · s, 잔존 아세트산량은 0.1 질량%이하, Ca 함유량은 65ppm, Mg 함유량은 26ppm, 철 함유량은 0.8ppm, 황산이온 함유량은 18ppm, 옐로 인덱스는 1.9, 유리 아세트산량은 47ppm 이었다. 분체의 평균입자직경은 1.5mm, 입자직경의 표준편차는 0.5mm 이었다.

교반날개를 갖고 외주를 냉각수가 순환하는 400 리터의 스테인리스제 용해탱크에, 디클로로메탄 (주용매) 80.0 질량부, 메탄올 (제 2 용매) 10.0 질량부, 부탄올 (제 3 용매) 5.0 질량부를 투입하였다. 또, 각 용매의 함수율은 어느 것이나 0.2 질량% 이하이었다. 혼합용매를 잘 교반하면서, 셀룰로오스아세테이트 분체 20 질량부를 서서히 첨가하여 전체가 200kg 이 되도록 투입하였다.

셀룰로오스아세테이트 분체를 분산탱크에 투입한 후, 탱크 내를 1300Pa 로 감압하였다. 교반은 15m/sec (전단응력 $5 \times 10^4 \text{kgf/m/sec}^2$) 의 주속으로 교반하는 디줄버 타입의 편심교반축 및 중심축에 앵커날개를 갖고 주속 1m/sec (전단응력 $1 \times 10^4 \text{kgf/m/sec}^2$) 로 교반하는 교반축을 사용하여 30 분간 실시하였다. 교반의 개시온도는 25℃ 이고, 냉각수를 흘려보내면서 교반하여 최종 도달온도를 35℃ 로 하였다. 그 후, 고속교반축을 정지시키고, 앵커날개를 갖는 교반축의 주속을 0.5 m/sec 로 하여 추가로 100 분간 교반하여 셀룰로오스아세테이트 분체 (플레이크) 를 팽윤시켰다. 팽윤 종료까지는 질소가스로 탱크 내를 0.12MPa 가 되도록 가압하였다. 방폭을 위해, 탱크 내의 산소농도는 2vol% 미만으로 하였다. 도프 중의 수분량은 0.2 질량% 이하인 것을 확인하였다.

얻어진 불균일한 겔상물질을, 축중심부를 30℃ 로 가온한 스크류 펌프로 송액하고, 그 스크류 외주부로부터 냉각시켜 -75℃ 에서 3 분간에 걸쳐 냉각부분을 통과시켰다. 냉각은 냉동기에서 냉각시킨 -80℃ 의 냉매를 사용하여 실시하였다. 냉각에 의해 얻어진 용액은 스크류펌프로 송액 중에 35℃ 로 가온하여 스테인리스제의 용기에 이송하였다. 50℃ 에서 2

시간 교반하여 균일 용액으로 한 후, 절대 여과 정밀도 0.01mm의 여과지 (#63, 토요 여과지 (주) 제) 로 여과하고, 다시 절대 여과 정밀도 2.5 μ m의 여과지 (FH025, 폴사 제) 로 여과하였다. 얻어진 셀룰로오스아세테이트 용액은 송액파이프의 가온가압부에서 110℃, 1MPa로 가온가압하고 상압 (약 0.1Mpa) 으로 방출함으로써 유기용매를 휘발시키는 동시에 냉각시켜, 온도 40℃, 셀룰로오스아세테이트 농도 24.0 질량%의 용액을 얻었다. 용액의 점도 (40℃) 는 120Pa·s, 동적 저장탄성률 (15℃) 은 3800Pa, 동적 저장탄성률 (-5℃) 은 3.5 만Pa, 동적 저장탄성률 (-50℃) 은 24 만Pa 이었다. 또한, 회합체 중합도는 280 만~320 만이었다.

(셀룰로오스아세테이트 필름의 제작)

여과한 50℃의 셀룰로오스아세테이트 용액을, 유연 기사 (일본 공개특허공보 평11-314233호에 기재) 를 통해서 직경 3m의 드럼인 경면 스테인리스 지지체 상에 유연하였다. 지지체의 온도는 -5℃로 설정하였다. 유연 속도는 75m/분, 도포 폭은 200cm로 하였다. 유연부 전체의 공간온도는 15℃로 설정하였다. 그리고, 유연부로부터 50cm 앞에서 유연하여 회전되어 온 셀룰로오스아세테이트 필름을 드럼으로부터 벗겨내고, 양단을 핀텐터로 클립하였다. 핀텐터로 유지된 셀룰로오스아세테이트 필름은 건조 준으로 반송하였다. 첫 건조에서는 45℃의 건조풍을 송풍하였다. 다음에 110℃에서 5분, 다시 145℃ (필름온도는 약 140℃) 에서 10분 건조시켜 막두께 80 μ m의 셀룰로오스아세테이트 필름을 얻었다.

얻어진 시료는 양단을 3cm 재단하고, 다시 끝으로부터 2~10mm 부분에 높이 100 μ m의 너링가공을 실시하여, 롤형상으로 권취하였다.

전술한 방법으로 셀룰로오스아세테이트 필름의 두께 방향의 리타레이션 (Rth) 값을 측정하였다.

필름면 형상은 육안으로 확인하여 하기 4 단계로 평가하였다.

A: 필름에 옆단 불균일이나 볼록한 부분은 관찰되지 않았다.

B: 필름에 약간 옆단 불균일이나 볼록한 부분이 관찰되었다.

C: 필름 표면에 요철이 있고, 성분의 브리드도 관찰되었다.

D: 필름 표면의 요철이 현저하고, 성분의 브리드도 현저하여 광학필름으로서는 적용할 수 없는 것이었다.

결과를 표 1에 나타낸다.

셀룰로오스아세테이트 필름을 25℃ 50% RH에서 24시간 조습 후, n-헵탄/4염화탄소계의 밀도구배관 중, 25℃에서의 밀도를 측정하였다.

결과를 표 1에 나타낸다.

(셀룰로오스아세테이트 필름의 비누화)

이소프로판올 80 질량부에 물 20 질량부를 첨가하고 이것에 수산화칼륨을 1.5 규정으로 되도록 용해하였다. 얻어진 용액을 60℃로 온도조절하여 비누화액으로서 사용하였다.

60℃의 셀룰로오스아세테이트 필름 상에, 비누화액을 10g/m² 도포하여 1분간 비누화하였다. 그 후, 스프레이로 50℃의 온수를 1분간 10L/(m²·분) 분사하여 세정하였다.

(편광판의 제작)

평균중합도 4000, 비누화도 99.8%의 폴리비닐알코올을 물에 용해하고, 4.0 질량%의 수용액을 얻었다. 수용액을 테이퍼가 형성된 다이를 사용하여 밴드유연하여 건조시키고, 연신 전의 폭이 110mm이고 두께는 좌단이 120 μ m, 우단이 135 μ m가 되도록 제작하였다.

얻어진 필름을 밴드로부터 벗겨내고, 드라이 상태에서 45도 방향으로 기울여 연신하였다. 그대로 요오드 0.5g/L, 요오드화 칼륨 50g/L의 수용액 중에 30℃에서 1분간 침지하고, 이어서 붕산 100g/L, 요오드화 칼륨 60g/L의 수용액 중에 70℃에서 5분간 침지하였다. 또한, 수세조에 넣고 20℃에서 10초간 수세한 후 80℃에서 5분간 건조시켜 편광막을 제작하였다. 편광막은 폭 660mm, 두께는 좌우 모두 20 μ m이었다.

편광막과, 비누화 처리한 셀룰로오스아세테이트 필름을, 폴리비닐알코올 (PVA-117H, (주) 쿠라레 제) 의 3질량% 수용액을 접착제로 하여 부착하고, 또한 60℃에서 30분간 가열하여 편광판을 제작하였다.

제작한 편광판을 일본 공개특허공보 평11-305217호의 실시예 1에 기재된 IPS형 액정표시장치에 사용하여 시인상의 지장이 있는지의 여부를 판정하였다. 표시화상의 시인성은 하기 4 단계로 평가하였다.

A: 시각을 크게 하여 표시장치를 비스듬하게 본 경우라도, 흑백화상의 반전, 또는 표시화상의 계조 또는 착색의 발생이 없고, 콘트라스트도 매우 높고, 시인성이 매우 우수한 것이었다.

B: 시각을 크게 하여 표시화상을 비스듬하게 본 경우라도, 흑백화상의 반전, 또는 표시화상의 계조 또는 착색의 발생이 거의 없고, 콘트라스트도 높고, 시인성이 우수한 것이었다.

C: 시각을 크게 하여 표시화상을 비스듬하게 본 경우에, 흑백화상의 반전, 또는 표시화상의 계조 또는 착색의 발생이 관찰되고, 콘트라스트도 낮고, 시인성이 떨어지는 것이었다.

D: 시각을 크게 하여 표시화상을 비스듬하게 본 경우에, 현저한 흑백화상의 반전, 또는 표시화상의 계조 또는 착색의 발생이 관찰되고, 콘트라스트도 낮고, 시인성에 매우 떨어지는 것이었다.

결과를 표 1에 나타낸다.

[실시예 2]

교반날개를 갖고 외주를 냉각수가 순환하는 400 리터의 스테인리스제 용해탱크에, 디클로로메탄 (주용매) 80.0 질량부, 메탄올 (제 2 용매) 10.0 질량부, 부탄올 (제 3 용매) 5.0 질량부, 트리메틸올프로판아세테이트 2,4-디옥타노에이트 (가소제 A) 1.6 질량부, 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페놀 (열화방지제 A), 2,4-비스-(*n*-옥틸티오)-6-(4-히드록시-3,5-디-*tert*-부틸아닐리노)-1,3,5-트리아진 (자외선흡수제 A) 0.2 질량부, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-*tert*-부틸페닐)-5-클로르벤조트리아졸 (자외선흡수제 B) 0.2 질량부, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-*tert*-아밀페닐)-5-클로르벤조트리아졸 (자외선흡수제 C) 0.2 질량부, 입경 20nm 의 이산화규소 미립자 (모스경도 약 7) 0.05 질량부, 시트르산에틸에스테르 (모노에스테르와 디에스테르의 혼합비 = 1:1) 0.04 질량부를 투입하였다. 또, 각 용매의 함수율은 어느 것이나 0.2 질량% 이하이었다. 혼합용매를 잘 교반하면서 실시예 1에서 사용한 셀룰로오스아세테이트 분체 20 질량부를 서서히 첨가하여 전체가 200kg 이 되도록 투입하였다.

그 다음에는 실시예 1과 동일하게 셀룰로오스아세테이트 필름을 제조하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[실시예 3]

트리메틸올프로판아세테이트 2,4-디옥타노에이트 (가소제 A) 2.4 질량부를, 트리메틸올프로판디아세테이트 옥타노에이트 (가소제 B) 2.4 질량부로 변경한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 셀룰로오스아세테이트 필름을 제조하여 평가하였다.

결과를 표 1에 나타낸다.

[실시예 4]

셀룰로오스아세테이트로서, 치환도 2.87, 점도 평균 중합도 300, 6 위의 아세틸치환도가 0.92 인 셀룰로오스아세테이트를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 셀룰로오스아세테이트 필름을 제조하여 평가하였다.

결과를 표 1에 나타낸다.

[실시예 5]

셀룰로오스아세테이트로서, 치환도 2.87, 점도 평균 중합도 300, 6 위의 아세틸치환도가 0.92 인 셀룰로오스아세테이트를 사용한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 셀룰로오스아세테이트 필름을 제조하여 평가하였다.

결과를 표 1에 나타낸다.

[실시예 6]

셀룰로오스아세테이트로서, 치환도 2.87, 점도 평균 중합도 300, 6 위의 아세틸치환도가 0.92 인 셀룰로오스아세테이트를 사용한 것 이외에는 실시예 3과 동일하게 셀룰로오스아세테이트 필름을 제조하여 평가하였다.

결과를 표 1에 나타낸다.

[비교예 1]

용매를, 아세트산메틸 62.2 질량부, 아세톤 6.5 질량부, 에탄올 5.7 질량부, 부탄올 6.5 질량부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 셀룰로오스아세테이트 필름을 제조하려고 하였더니, 셀룰로오스아세테이트가 용매에 용해되지 않아 필름을 제조할 수 없었다.

[비교예 2]

용매를, 아세트산메틸 62.2 질량부, 아세톤 6.5 질량부, 에탄올 5.7 질량부, 부탄올 6.5 질량부로 변경한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 셀룰로오스아세테이트 필름을 제조하려고 하였더니, 셀룰로오스아세테이트가 용매에 용해되지 않아 필름을 제조할 수 없었다.

[비교예 3]

용매를, 아세트산메틸 62.2 질량부, 아세톤 6.5 질량부, 에탄올 5.7 질량부, 부탄올 6.5 질량부로 변경한 것 이외에는 실시예 3 과 동일하게 셀룰로오스아세테이트 필름을 제조하려고 하였더니, 셀룰로오스아세테이트가 용매에 용해되지 않아 필름을 제조할 수 없었다.

[비교예 4]

셀룰로오스아세테이트로서, 치환도 2.75, 중합도 310, 6 위의 치환도 0.84 인 셀룰로오스아세테이트를 사용한 것 이외에는 실시예 1 와 동일하게 셀룰로오스아세테이트 필름을 제조하여 평가하였다.

결과를 표 1 에 나타낸다.

[비교예 5]

셀룰로오스아세테이트로서, 치환도 2.75, 중합도 310, 6 위의 치환도 0.84 인 셀룰로오스아세테이트를 사용한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 셀룰로오스아세테이트 필름을 제조하여 평가하였다.

결과를 표 1 에 나타낸다.

[비교예 6]

셀룰로오스아세테이트로서, 치환도 2.75, 중합도 310, 6 위의 치환도 0.84 인 셀룰로오스아세테이트를 사용한 것 이외에는 실시예 3 과 동일하게 셀룰로오스아세테이트 필름을 제조하여 평가하였다.

결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1.

필름	밀도	R t h	가소제	필름면 형상	지인성
실시예 1	1. 2 7 8	3 n m	없음	A	B
실시예 2	1. 2 7 8	2 0 n m	A	A	B
실시예 3	1. 2 7 8	0 n m	B	A	A
실시예 4	1. 2 7 9	6 n m	없음	A	B
실시예 5	1. 2 7 9	2 4 n m	A	A	B
실시예 6	1. 2 7 9	3 n m	B	A	A
비교예 1	필름형성 불가능	—	없음	—	—
비교예 2	필름형성 불가능	—	A	—	—
비교예 3	필름형성 불가능	—	B	—	—
비교예 4	1. 2 8 7	4 1 n m	없음	A	D
비교예 5	1. 2 8 7	6 3 n m	A	A	D
비교예 6	1. 2 8 7	3 5 n m	B	A	C

[실시예 7]

(셀룰로오스아세테이트 필름의 제작)

하기 조성물을 믹싱탱크에 투입하고, 가열, 교반하여 셀룰로오스아세테이트 혼합물 11 을 조제하였다. 이 때, 치환도 2.92 의 셀룰로오스아세테이트를 사용하였다 (표 2).

<셀룰로오스아세테이트 혼합물 11 조성>

치환도 2.92 의 셀룰로오스아세테이트 75 질량부

메틸렌클로라이드 (제 1 용매) 300 질량부

메탄올 (제 2 용매) 54 질량부

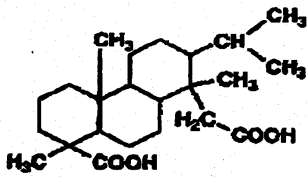
1-부탄올 11 질량부

별도의 믹싱탱크에, 하기 표 2 에 나타내는 조성물을 투입하고, 가열, 교반하여 각 성분을 용해하여 첨가제 용액 B-21~B-25 를 조제하였다. 이 셀룰로오스아세테이트 혼합물 11 의 465 질량부에, 첨가제 용액 B-21~25 의 40 질량부를 첨가하여 얻어진 용액을, 유연 기사 (일본 공개특허공보 평11-314233호에 기재) 를 통과시켜 직경 3m 의 드럼인 경면 스테인리스 지지체 상에 유연하였다. 지지체의 온도는 -5°C 로 설정하였다. 유연 속도는 5m/분, 도포 폭은 200cm 로 하였다. 유연부 전체의 공간온도는 15°C 로 설정하였다. 그리고, 유연부로부터 50cm 앞에서 유연하여 회전되어 온 셀룰로오스아세테이트 필름을 드럼으로부터 벗겨내고, 클립을 가진 텐터로 양단을 고정하면서 텐터의 건조 존 내를 반송시키고, 건조풍에 의해 건조시키면서 연신을 실시하였다. 텐터 내는 3 존으로 나누고, 각각 존의 건조풍온도를 상류측부터 90°C , 100°C , 110°C 로 하였다. 텐터로 유지된 셀룰로오스아세테이트 필름은 건조 존에 반송시켰다. 처음에 110°C 에서 5 분, 다시 145°C 에서 10 분 건조 (필름온도는 약 140°C) 시켜 두께 $40\mu\text{m}$ 의 셀룰로오스아세테이트 필름시료 128~132 를 제작하였다. 이들 시료에 관해서, 리타레이션 값, 상대습도 10% 와 상대습도 80% 에서의 막두께방향의 리타레이션의 차 ΔR_{th} ($= R_{th} 10\% RH - R_{th} 80\% RH$), 25°C 80% RH 에서의 평형함수율, 60°C , 95% RH, 24 hr 의 투습도 ($80\mu\text{m}$ 환산), 80°C 90% RH, 48 시간 후의 질량변화, 60°C 95% RH, 24 시간 후의 치수변화 및 탄성률을 측정한 결과, 본 발명의 저밀도인 셀룰로오스아세테이트 필름을 사용한 시료 128~132 는 양호한 성능을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 또한 광학적 이방성 저하제, 과장분산 조정제를 함유하는 시료 129~132 에서는 상대습도 10% 와 상대습도 80% 에서의 막두께방향의 리타레이션의 차 ΔR_{th} 나 리타레이션의 과장의존성이 보다 양호해져 있음을 확인할 수 있었다.

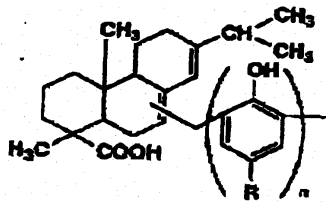
표 2a.

시료 번호	첨가제 용액	첨가제 (첨가량 : 질량부)						
		A-19	K-4	K-5	L-5	UV-21	UV-22	UV-102
128	B-21	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
129	B-22	(40)	없음	없음	없음	없음	없음	없음
130	B-23	(40)	없음	없음	없음	없음	없음	(4)
131	B-24	없음	(33)	(33)	없음	(2)	(2)	없음
132	B-25	없음	없음	없음	(67)	(2)	(2)	없음

K-4



K-5



L-5

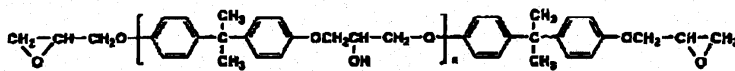


표 2b.

시료	ΔR_{th}	함수율	투습도	질량	치수변화	탄성률	광탄성	밀도
128	3.0	3.4	1340	0.0	0.21	460	11	1.278
129	13.2	2.4	1241	0.1	0.15	410	12	1.275
130	11.3	2.3	941	0.2	0.13	414	14	1.276
131	6.3	2.2	916	0.3	0.12	423	11	1.276
132	4.2	2.0	925	0.3	0.11	406	13	1.276

(주)

$\Delta R_{th}: R_{th} (10\% RH) - R_{th} (50\% RH)$

함수율: 80% RH 에서의 측정(%)

투습도: 80 μ m 환산

질량: 80 $^{\circ}$ C, 90% RH, 48 시간의 질량변화 (%)

치수변화: 60 $^{\circ}$ C, 95% RH, 24 시간의 변화 (%)

탄성률: kgf/mm²

광탄성: $\times 10^{-13}$ cm²/dyne (계수)

표 2c.

시료	Re (630)	Rth (630)	Re 분산	Rth 분산
128	0.1 nm	-1.0 nm	2.0 nm	25.0 nm
129	0.1 nm	-2.8 nm	1.5 nm	19.3 nm
130	0.1 nm	-5.0 nm	0.8 nm	5.8 nm
131	0.1 nm	-2.4 nm	1.5 nm	10.5 nm
132	0.2 nm	-1.2 nm	1.3 nm	9.2 nm

Re 분산: | Re (400) - Re (700) |

Rth 분산: | Rth (400) - Rth (700) |

[실시예 8]

(셀룰로오스아세테이트 용액의 조제)

하기 조성물을 믹싱탱크에 투입하고, 가열, 교반하여 각 성분을 혼합하여 셀룰로오스아세테이트 혼합물 12 를 조제하였다.

(셀룰로오스아세테이트 혼합물 12 조성)

치환도 2.92 의 셀룰로오스아세테이트 80.0 질량부

메틸렌클로라이드 (제 1 용매) 402.0 질량부

메탄올 (제 2 용매) 60.0 질량부

(매트제 용액의 조제)

평균입경 16nm 의 실리카입자 (AEROSIL R972, 닛폰 아에로질 (주) 제) 를 20 질량부, 메탄올 80 질량부를 30 분간 잘 교반혼합하여 실리카입자 분산액으로 하였다. 이 분산액을 하기 조성물과 함께 분산기에 투입하고, 다시 30 분 이상 교반하여 각 성분을 용해하여 매트제 용액을 조제하였다.

(매트제 용액 조성)

평균입경 16nm 의 실리카입자 분산액 10.0 질량부

메틸렌클로라이드 (제 1 용매) 76.3 질량부

메탄올 (제 2 용매) 3.4 질량부

셀룰로오스아세테이트 혼합물 12 10.3 질량부

(첨가제 용액의 조제)

하기 조성물을 믹싱탱크에 투입하고, 가열, 교반하여 각 성분을 용해하여 셀룰로오스아세테이트 용액을 조제하였다. 광학적 이방성을 저하시키는 화합물 및 과장분산 조정제에 대해서는 하기 표 3 에 나타내는 것을 사용하였다.

(첨가제 용액 조성)

광학적 이방성을 저하시키는 화합물 49.3 질량부

과장분산조정제 7.6 질량부

메틸렌클로라이드 (제 1 용매) 58.4 질량부

메탄올 (제 2 용매) 8.7 질량부

셀룰로오스아세테이트 혼합물 12 12.8 질량부

(셀룰로오스아세테이트 필름시료 140~142, 144~145 의 제작)

상기 셀룰로오스아세테이트 혼합물 12 를 94.6 질량부, 매트제 용액을 1.3 질량부, 첨가제 용액 4.1 질량부 각각을 여과 후에 혼합하고, 실시예 7 과 동일하게 하여 유연하여 두께 40~80 μ m 의 필름을 얻었다. 상기 조성에서 광학적 이방성을 저하시키는 화합물 및 과장분산 조정제의 셀룰로오스아세테이트에 대한 질량비는 각각 12%, 1.8% 이었다. 또, 잔류용제량 30% 에서 필름을 지지체로부터 박리하여 제조하였다. 140℃ 에서 40 분간 건조시켜 셀룰로오스아세테이트 필름을 제조하였다. 또한, 완성된 셀룰로오스아세테이트 필름의 잔류용제량은 0.2% 이었다.

표 3a.

시료 번호	첨가제 용액	첨가제 (첨가량 : 질량부)				밀도
		A-19	FB-6	FB-10	UV-102	
140	B-32	(50)	없음	없음	(8)	1.277
141	B-33	(58)	없음	없음	(8)	1.277
142	B-34	(58)	없음	없음	(8)	1.277
144	B-36	없음	(80)	없음	(8)	1.277
145	B-37	없음	없음	(33)	(8)	1.277

표 3b.

시료	막두께	Re (630)	Rth (630)	Re 분산	Rth 분산
140	80 μ m	0.5 nm	-4.2 nm	1.1 nm	12.5 nm
141	60 μ m	0.3 nm	-4.8 nm	0.7 nm	8.4 nm
142	40 μ m	0.2 nm	-3.4 nm	0.5 nm	5.2 nm
144	40 μ m	0.6 nm	-2.1 nm	0.8 nm	15.2 nm
145	40 μ m	0.5 nm	-4.8 nm	0.6 nm	15.1 nm

(주)

Re 분산: | Re (400) - Re (700) |

Rth 분산: | Rth (400) - Rth (700) |

[비교예 7]

(셀룰로오스아세테이트 용액의 조제)

하기 조성물을 믹싱탱크에 투입하여 교반하고, 각 성분을 용해하여 셀룰로오스아세테이트 용액 21 을 조제하였다.

(셀룰로오스아세테이트 용액 21 조성)

아세틸화도 2.86 의 셀룰로오스아세테이트 100.0 질량부

메틸렌클로라이드 (제 1 용매) 402.0 질량부

메탄올 (제 2 용매) 60.0 질량부

(매트제 용액의 조제)

평균입경 16nm 의 실리카입자 (AEROSIL R972, 닛폰 아에로질 (주) 제) 를 20 질량부, 메탄올 80 질량부를 30 분간 잘 교반 혼합하여 실리카입자 분산액으로 하였다. 이 분산액을 하기 조성물과 함께 분산기에 투입하고, 다시 30 분 이상 교반하여 각 성분을 용해하여 매트제 용액을 조제하였다.

(매트제 용액 조성)

평균입경 16nm 의 실리카입자 분산액 10.0 질량부

메틸렌클로라이드 (제 1 용매) 76.3 질량부

메탄올 (제 2 용매) 3.4 질량부

셀룰로오스아세테이트 용액 21 10.3 질량부

(첨가제 용액의 조제)

하기 조성물을 믹싱탱크에 투입하고 가열, 교반하여 각 성분을 용해시켜 셀룰로오스아세테이트 용액을 조제하였다. 광학적 이방성을 저하시키는 화합물 및 과장분산 조정제에 관해서는 하기 표 4 에 나타내는 것을 사용하였다.

(첨가제 용액 조성)

비페닐디페닐포스페이트 (BDP) 49.3 질량부

과장분산조정제 7.6 질량부

메틸렌클로라이드 (제 1 용매) 58.4 질량부

메탄올 (제 2 용매) 8.7 질량부

셀룰로오스아세테이트 용액 21 12.8 질량부

(셀룰로오스아세테이트 필름시료 010 의 제작)

상기 셀룰로오스아세테이트 용액 21 을 94.6 질량부, 매트제 용액을 1.3 질량부, 첨가제 용액 4.1 질량부 각각을 여과 후 에 혼합하고, 실시예 7 과 동일하게 하여 유연하여 두께 40 μ m 의 필름을 얻었다. 상기 조성에서 광학적 이방성을 저하시키는 화합물 및 과장분산 조정제의 셀룰로오스아세테이트에 대한 질량비는 각각 12%, 1.8% 이었다. 또, 잔류용제량 30% 에 서 필름을 지지체로부터 박리하여 제조하였다. 140 $^{\circ}$ C 에서 40 분간 건조시켜 셀룰로오스아세테이트 필름을 제조하였다. 또한, 완성된 셀룰로오스아세테이트 필름의 잔류용제량은 0.2% 이었다. 또, 어느 시료에서나 필름의 백탁 (브리드) 은 관찰되지 않았다.

셀룰로오스아세테이트 필름시료 008~009 에 관해서는 첨가제 용액 중의 광학적 이방성을 저하시키는 화합물 및 과장분산 조정제의 종류 및 양을 표 4 의 내용으로 변경한 것 이외에는 동일하게 하여 셀룰로오스아세테이트 필름시료 008~009 를 제작하였다. 이들 시료의 상대습도 10% 와 상대습도 80% 에서의 막두께방향의 리타레이션의 차 ΔR_{th} (= R_{th} 10% RH - R_{th} 80% RH) 를 측정하였다.

필름 밀도가 높은 비교시료 008~010 에 있어서는 ΔR_{th} 가 25nm 이하로 되지 않고, 또한 광학적 이방성의 습도의존성이 커졌다.

표 4a.

시료 번호	첨가제 (첨가량 : 질량부)			ΔR_{th}	함수율	투습도	입경
	BDP	UV-3	UV-7				
008	없음	없음	없음	28.7	4.3	1310	1.73
009	없음	(3.8)	(3.8)	28.3	3.3	1250	1.12
010	(49.3)	(3.8)	(3.8)	17.3	2.8	960	0.96

(주)

ΔR_{th} : R_{th} (10% RH) - R_{th} (50% RH)

함수율: 80% RH 에서의 측정 (%)

투습도: 80 μ m 환산

입경: 매트제의 이차평균입경 (μm)

표 4b.

시료	밀도	Re (630)	Rth (630)	Re 분산	Rth 분산
008	1.282	3.4 nm	27.5 nm	3.8 nm	28.0 nm
009	1.283	2.4 nm	28.2 nm	1.4 nm	7.8 nm
010	1.282	3.1 nm	30.2 nm	1.0 nm	6.8 nm

(주)

Re 분산: |Re (400) - Re (700)|

Rth 분산: |Rth (400) - Rth (700)|

[실시예 9]

(편광판의 제작)

실시예 8에서 얻은 본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름시료 140을, 1.5 규정의 수산화 나트륨 수용액에 55°C에서 2분간 침지하였다. 실온의 수세욕조 안에서 세정하고, 30°C에서 0.1 규정의 황산을 사용하여 중화시켰다. 다시, 실온의 수세욕조 안에서 세정시키고, 다시 100°C의 온풍으로 건조시켰다. 이렇게 하여, 셀룰로오스아세테이트 필름의 표면을 비누화시켰다.

계속해서, 두께 80 μm 의 폴형상 폴리비닐알코올 필름을 요오드 수용액 중에서 연속하여 5배로 연신하고 건조시켜 편광막을 얻었다. 폴리비닐알코올(쿠라레 제 PVA-117H) 3% 수용액을 접착제로 하여 알칼리 비누화 처리한 셀룰로오스아세테이트 필름시료 140을 2장 준비하여 편광막을 사이에 두고 접합하고, 양면이 셀룰로오스아세테이트 필름시료 140에 의해 보호된 편광판을 얻었다. 이 때 양측의 셀룰로오스아세테이트 필름시료 140의 지상축이 편광막의 투과축과 평행하게 되도록 붙였다. 동일하게 하여 본 발명의 실시예 12의 필름시료 141~142, 144~145에 관해서도 편광판을 제작하였다. 본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름시료 140~142, 144~145는 모두 연신한 폴리비닐알코올과의 접합성은 충분하고, 우수한 편광판 가공 적성을 갖고 있었다. 이 편광판을 이하, 편광판 140~142, 144~145라고 한다.

[비교예 8]

상기, 편광막의 보호를 본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름 2장으로 실시하는 대신에, 시판 중인 폴리카보네이트 필름 「판라이트 C 1400」(테이진 카세이 제) 2장을 사용하여 동일한 조작으로 편광판을 제작하였다. 그러나 연신한 폴리비닐알코올과의 접합성이 불충분하여 폴리카보네이트 필름은 편광막의 보호필름으로서 기능할 수 없고, 편광판 가공 적성에 문제가 있었다.

[비교예 9]

상기 편광막의 보호를 본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름 2장으로 실시하는 대신에, 두께 80 μm 의 아톤 필름(JSR 제) 2장을 사용하여 동일한 조작으로 편광판을 제작하였다. 그러나 연신한 폴리비닐알코올과의 접합성이 불충분하여 아톤 필름은 편광막의 보호필름으로서 기능할 수 없고, 편광판 가공 적성에 문제가 있었다.

(편광판 내구성)

제작한 본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름시료 140~142, 144~145를 사용한 편광판을 60°C 95% RH의 조건에서 500시간 방치한 후의 편광도를 평가한 결과, 시료 140~142, 144~145를 사용한 편광판의 편광특성은 모두 우수하였으며, 본 발명의 저밀도 셀룰로오스 필름의 사용 및/또는 광학적 이방성을 저하시키는 화합물 또는 과장분산 조정제의 첨가에 의해, 셀룰로오스아세테이트 필름을 편광판 가공하였을 때의 내구성이 향상되어 있음을 확인할 수 있었다.

[실시예 10]

(IPS형 액정표시장치에 대한 설치 평가)

실시예 7, 8에서 얻은 셀룰로오스아세테이트 필름 및 실시예 9에서 얻은 편광판을 사용하고, 액정표시장치에 설치 평가하여 그 광학성능이 충분한지 확인하였다. 또 본 실시예에서는 IPS형 액정셀, 이하의 실시예에서는 VA형, OCB형 액정셀을 사용하지만, 본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름을 사용한 편광판 또는 광학보상필름의 용도는 액정표시장치의 동작모드에 한정되는 것은 아니다.

실시에 9 에서 제작한 편광판 140~142, 144~145 (실시에 8 에서 제작한 셀룰로오스아세테이트 필름시료 140~142, 144~145 에서 제작한 편광판), 및 실시예 13 과 동일하게 하여 제작한 편광판 008~010 (비교예 7 에서 제작한 셀룰로오스아세테이트 필름시료 008~010 에서 제작한 편광판) 에 대하여, 아톤 필름 (JSR 사 제) 을 1 축 연신한 광학보상필름을 접합하여 광학보상기능을 갖게 하였다. 이 때, 광학보상필름의 면내 리타레이션의 지상축을 편광판의 투과축과 직교시킴으로써, 정면특성을 조금도 바꾸지 않고 시각특성을 향상시킬 수 있다. 광학보상필름의 면내 리타레이션 Re 는 270nm, 두께 방향의 리타레이션 Rth 는 0nm 이고 Nz 팩터는 0.5 인 것을 사용하였다.

상기 편광판 144 와 광학보상필름의 적층체를 2 세트 제작하고, 광학보상필름이 각각 액정셀측이 되도록, 「편광판 144 와 광학보상필름의 적층체 + IPS 형의 액정셀 + 편광판 144 와 광학보상필름의 적층체」의 순서로 겹쳐 장착한 표시장치를 제작하였다. 이 때, 상하 편광판의 투과축을 직교시켜, 상층의 편광판의 투과축은 액정셀의 분자 장축방향과 평행 (즉 광학보상층의 지상축과 액정셀의 분자 장축방향은 직교) 하게 하였다. 액정셀이나 전극·기판은 IPS 로서 종래부터 사용되고 있는 것을 그대로 사용할 수 있다. 액정셀의 배향은 수평배향이고, 액정은 양의 유전율 이방성을 갖고 있고, IPS 액정용으로 개발되어 시판되고 있는 것을 사용할 수 있다. 액정셀의 물성은 액정의 Δn : 0.099, 액정층의 셀갭: 3.0 μ m, 프리틸트각: 5 도, 러빙방향: 기판 상하 모두 75 도로 하였다.

동일하게 하여 편광판 140~142 및 편광판 145 에 대해서도 광학보상필름을 접합한 적층체를 2 세트 준비하여 IPS 액정셀과 장착한 표시장치를 제작하였다.

이상과 같이 하여 제작한 액정표시장치에 있어서, 장치 정면으로부터의 방위각방향 45 도, 극각방향 70도 에서의 흑색 표시시의 광누출률을 측정한 결과를 표 5 에 기재하였다.

이 값이 작을수록 경사 45 도 방향에서의 광누출이 적고, 표시장치의 콘트라스트가 좋은 것을 나타내고, 액정표시장치의 시야각특성을 평가할 수 있다. 본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름으로 이루어지는 편광판 140~142, 144~145 를 사용한 경우에는 비교시료로 이루어지는 편광판 008~010 을 사용한 경우와 비교하여, 광누출률이 1/50 에서 1/4 로 모두 작아졌다. 또한 편광판 140~142, 144~145 를 사용한 경우에는 편광판 008~010 을 사용한 경우와 비교하여, 표시장치의 색변화가 작아졌다. 그 이유는 본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름시료 140~142, 144~145 의 Re, Rth 의 값이, 또한 파장의존성이 작고, 어느 파장에서나 Re, Rth 의 절대치가 작기 때문이다. 이상과 같이 본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름에 의해 제작한 광학보상필름 및 편광판이 시야각특성이 우수하고, 표시 색을 변화시키기 어려운 것을 알 수 있었다.

또한, 실시예 1~6 의 필름을 사용한 경우에도 동일한 평가를 실시한 결과, IPS 패널 흑색 표시시의 광누출이 0.2% 미만으로, 우수한 성능을 갖는 표시장치가 얻어졌다.

표 5.

시료	막두께	Re (630)	Rth (630)	Re 분산	Rth 분산	광누출
008	40	3.4 nm	27.5 nm	3.8 nm	28.0 nm	0.51
009	40	2.4 nm	28.2 nm	1.4 nm	7.8 nm	0.45
010	40	3.1 nm	30.2 nm	1.0 nm	6.8 nm	0.52
140	80	0.5 nm	-4.2 nm	1.1 nm	12.5 nm	0.02
141	60	0.3 nm	-4.8 nm	0.7 nm	8.4 nm	0.03
142	40	0.2 nm	-3.4 nm	0.5 nm	5.2 nm	0.02
144	80	0.6 nm	-2.1 nm	0.8 nm	15.2 nm	0.01
145	80	0.5 nm	-4.8 nm	0.8 nm	15.1 nm	0.02

(주)

막두께: μ m

Re 분산: | Re (400) - Re (700) |

Rth 분산: | Rth (400) - Rth (700) |

광누출: IPS 패널의 흑색 표시에 있어서의 광누출 (%)

[실시예 11]

(VA 형, OCB 형 액정표시장치에 대한 설치 평가)

실시에 1~6 및 실시예 7, 8 에서 얻은 본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름시료를 사용하여, 일본 공개특허공보 평10-48420호의 실시예 1 에 기재된 액정표시장치, 일본 공개특허공보 평9-26572호의 실시예 1 에 기재된 디스코틱 액정분자를 함유하는 광학이방성층, 폴리비닐알코올을 도포한 배향막, 일본 공개특허공보 2000-154261호의 도 2~9 에 기재된 VA 형 액정표시장치, 일본 공개특허공보 2000-154261호의 도 10~15 에 기재된 OCB 형 액정표시장치에 의한 평가를 실시한 결과, 어느 경우에서나 콘트라스트 시야각이 양호한 성능이 얻어졌다.

[실시예 12]

(광학보상필름 성능)

실시에 1~6 및 실시예 7, 8 에서 얻은 본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름시료를 사용하여, 일본 공개특허공보 평7-333433호의 실시예 1 에 기재된 방법에 의해 광학보상필름시료를 제작하였다. 얻어진 필터필름은 좌우 상하로 우수한 시야각을 갖는 것이었다. 따라서, 본 발명의 셀룰로오스트리아세테이트 필름이 광학적 용도로 우수함을 알 수 있었다.

[실시예 13]

(광학보상필름 성능)

실시에 1~6 및 실시예 7, 8 에서 얻은 본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름시료를 사용하여, 일본 공개특허공보 2003-315541호의 실시예 1 에 기재된 방법에 준하여 광학보상필름시료를 제작하였다. 2,2'-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물 (6 FDA) 과, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐 (TFMB) 로부터 합성된, 중량평균분자량 (Mw) 7만, Δn 이 약 0.04 인 폴리이미드를, 용매에 시클로헥사논을 사용하여 25wt% 로 조제한 용액을, 본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름시료 140 (두께 80 μ m) 에 도포하였다. 그 후 100℃ 에서 10 분 열처리후, 160℃ 에서 15% 세로 1 축 연신함으로써 두께 6 μ m 의 폴리이미드필름이 본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름에 도포된 광학보상필름을 얻었다. 이 광학보상필름의 광학특성은 $R_e = 70\text{nm}$, $R_{th} = 220\text{nm}$, 배향축의 편차각도는 ± 0.3 도 이내로서, $n_x > n_y > n_z$ 의 복굴절층을 갖는 광학보상필름이었다.

[비교예 10]

실시에 8 의 시료 140 을 후지탁 TD-80UF (두께 80 μ m, $R_e = 5\text{nm}$, $R_{th} = 41\text{nm}$) 에 도포한 것 이외에는 동일한 조작에 의해, 두께 6 μ m 의 폴리이미드필름이 비교시료 001 의 셀룰로오스아세테이트 필름에 도포된 광학보상필름을 얻었다. 이 광학보상필름의 광학특성은 $R_e = 75\text{nm}$, $R_{th} = 280\text{nm}$ 이었다.

(VA 형 액정표시장치에 대한 설치 평가)

실시에 8 및 비교예 10 에서 얻어진 광학보상필름의, 폴리이미드필름을 도포하지 않은 측을 알칼리 비누화 처리하여 폴리비닐알코올계 접착제로 편광자와 접착함으로써 직접 편광자와 접합하였다. 이 때 광학보상필름의 n_x 방향과 편광판의 흡수축이 직교하도록 접합하였다. 이들 광학보상필름이 액정셀층이 되도록 점착제로 VA 액정패널에 붙였다. 또, 액정셀의 반대측에는 편광판의 흡수축끼리가 직교하도록 편광판만을 점착제를 통해 VA 액정 패널에 접합하였다. 이상과 같이 하여 얻어진 액정표시장치의 시야각특성을 측정한 결과, 실시예 12 에서 얻어진 본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름시료 140 으로부터 얻어진 광학보상필름은 후지탁 TD-80UF 로부터 얻은 광학보상필름보다 좌우상하로 우수한 시야각을 갖는 것이었다. 따라서, 본 발명의 셀룰로오스트리아세테이트 필름이, VA 용 위상차필름으로서 사용할 때에도 우수함을 알 수 있었다.

[실시예 14]

(IPS 형 액정표시장치에 대한 설치 평가)

<IPS 모드 액정셀 1 의 제작>

1 장의 유리기판 상에, 인접하는 전극 사이의 거리가 20 μ m 가 되도록 전극을 배치하고, 그 위에 폴리이미드막을 배향막으로서 형성하여 러빙처리를 실시하였다. 별도로 준비한 한 장의 유리기판의 일방의 표면에 폴리이미드막을 형성하고 러빙처리를 실시하여 배향막으로 하였다. 2 장의 유리기판을, 배향막끼리를 대향시키고, 기판의 간격 (갭; d) 을 3.9 μ m 로 하여 2 장의 유리기판의 러빙방향이 평행하게 되도록 겹쳐 접합하고, 이어서 굴절률 이방성 (Δn) 이 0.0769 및 유전율 이방성 ($\Delta \epsilon$) 이 양의 4.5 인 네마틱 액정조성물을 봉입하였다. 액정층의 $d \cdot \Delta n$ 의 값은 300nm 이었다.

<편광판의 제작>

연신한 폴리비닐알코올 필름에 요오드를 흡착시켜 편광막을 제작하고, 폴리비닐알코올계접착제를 사용하여 실시예 2 에서 제작한 셀룰로오스아세테이트 필름시료 (상기 측정방법으로 관측된 R_e 값은 2.1 이었다) 를 편광막의 편축에 붙였다. 계속해서, 시판 중인 셀룰로오스아세테이트 필름 (후지탁 TF80UL, 후지사진필름 (주) 제) 에 비누화 처리를 하고, 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여 이 편광막의 반대측에 붙여 제 1 편광판을 형성하였다.

또한 제 1 편광판의 제작방법에 있어서, 양면을 그 시판 중인 셀룰로오스아세테이트 필름으로 한 것 이외에는 동일하게 하여 제 2 편광판을 제작하였다.

상기에서 제작한 IPS 모드 액정셀의 일방에, 제 1 편광판의 흡수축이 액정셀의 러빙방향과 평행하게 되도록, 또한 실시예 2의 셀룰로오스아세테이트 필름이 액정셀측이 되도록 붙였다. 계속해서, IPS 모드 액정셀의 다른 한쪽에 제 2 편광판을 크로스니콜의 배치로 붙여, 제 1 편광판측에 백라이트가 배치되도록 액정표시장치를 제작하였다.

[비교예 11]

실시예 14에 있어서, IPS 셀의 양면의 편광판을 어느쪽이나 제 2 편광판으로 한 것 이외에는 동일하게 IPS 액정표시장치를 제작하였다.

<제작한 액정표시장치의 누출광의 측정>

이와 같이 제작한 액정표시장치의 흑색을 극각 60도에 있어서의 전체 방위각방향의 변화(Δuv)를 측정하였다. 결과를 표 6에 정리하였다. Δuv 가 0.05 이하인 실시예 14는 색변화가 거의 느껴지지 않지만, 0.05 이상인 비교예는 색변화가 분명하게 있어, Re, Rth가 작고 또한 Re, Rth의 과장분산이 작은 본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름을 사용함으로써 색변화가 개선됨을 알 수 있었다.

표 6.

편광판에 사용된 보호 필름	Re	Rth	흑색변화 (Δuv)
실시예 14 실시예 2의 셀룰로스 아세테이트	2.1	20	0.03
비교예 후지탁TF-80UL	3	45	0.09

발명의 효과

본 발명에 의해, 적절한 두께방향의 리타레이션 값을 갖는 셀룰로오스아세테이트 필름을 사용한 광학보상시트, 편광판 및 액정표시장치가 제공된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

25℃에서의 필름 밀도가 1.280 이하, 또한 두께방향의 리타레이션 값이 -12 내지 25nm 인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아세테이트 필름.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 두께방향의 리타레이션 값이 0 내지 25nm 인 셀룰로오스아세테이트 필름.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 두께방향의 리타레이션 값이 0 내지 15nm 인 셀룰로오스아세테이트 필름.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 면내의 리타레이션 값의 절대값이 0 내지 10nm 인 셀룰로오스아세테이트 필름.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 막두께가 10 내지 500 μm 인 셀룰로오스아세테이트 필름.

청구항 6.

제 5 항에 있어서, 막두께가 40 내지 200 μm 인 셀룰로오스아세테이트 필름.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 필름을 구성하는 셀룰로오스아세테이트가, 2.87 내지 3.00 의 범위에 치환도를 갖는 셀룰로오스아세테이트 필름.

청구항 8.

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 또한, 하기 식 (Ⅰ) 의 조건을 만족하는 리타레이션 저하제를, 하기 식 (Ⅱ) 를 만족하는 양으로 함유하는 셀룰로오스아세테이트 필름 :

$$(Ⅰ) Rth(A) - Rth(0)/A \leq -1.0$$

$$(Ⅱ) 0.01 \leq A \leq 30$$

[식 중, Rth(A) 는 리타레이션 저하제를 셀룰로오스아세테이트 100 질량부 당 A 질량부 함유하는 셀룰로오스아세테이트 필름의 두께방향의 리타레이션 값이고 ; Rth(0) 는 리타레이션 저하제를 첨가하지 않은 것 이외에는 동일하게 제작한 셀룰로오스아세테이트 필름의 두께방향의 리타레이션 값이고 ; 그리고 A 는 셀룰로오스아세테이트 100 질량부 당 리타레이션 저하제의 첨가량 (질량부) 이다].

청구항 9.

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 염소계 용매를 주용매로 하는 솔벤트 캐스트법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아세테이트 필름.

청구항 10.

제 9 항에 있어서, 염소계 용매와 셀룰로오스아세테이트의 혼합물을 -100~-10℃ 로 냉각하는 공정에 의해 조제된 셀룰로오스아세테이트 용액을 사용하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아세테이트 필름.

청구항 11.

제 10 항에 있어서, 염소계 용매와 셀룰로오스아세테이트의 혼합물을 -100~-10℃ 로 냉각하는 공정 전에, 염소계 용매와 셀룰로오스아세테이트의 혼합물을 -10~55℃ 에서 팽윤하는 공정을 실시함으로써 조제된 셀룰로오스아세테이트 용액을 사용하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아세테이트 필름.

청구항 12.

제 10 항에 있어서, 염소계 용매와 셀룰로오스아세테이트의 혼합물을 -100~-10℃ 로 냉각하는 공정 후에, 염소계 용매와 셀룰로오스아세테이트의 혼합물을 0~57℃ 로 가온하는 공정을 실시함으로써 조제된 셀룰로오스아세테이트 용액을 사용하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아세테이트 필름.

청구항 13.

제 9 항에 있어서, 염소계 용매와 셀룰로오스아세테이트의 혼합물을 30~200℃ 로 가열하는 공정에 의해 조제된 셀룰로오스아세테이트 용액을 사용하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아세테이트 필름.

청구항 14.

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 셀룰로오스아세테이트 필름을 적어도 1장 이상 갖는 광학보상시트.

청구항 15.

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 셀룰로오스아세테이트 필름을 적어도 1장 이상 갖는 편광판.

청구항 16.

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 셀룰로오스아세테이트 필름을 적어도 1장 이상 갖는 액정표시장치.

청구항 17.

제 16 항에 있어서, VA 모드 또는 IPS 모드인 액정표시장치.

专利名称(译)	醋酸纤维素薄膜，光学补偿片，偏振片和液晶显示器		
公开(公告)号	KR1020050043717A	公开(公告)日	2005-05-11
申请号	KR1020040090134	申请日	2004-11-06
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	SASADA YASUYUKI		
发明人	SASADA,YASUYUKI		
IPC分类号	G02F1/13363		
CPC分类号	G02B1/04 G02B5/3033 G02B5/3083 G02F1/133524 G02F1/13363		
代理人(译)	韩国专利公司		
优先权	2003377111 2003-11-06 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(问题) 获得在厚度方向上具有低延迟值的醋酸纤维素薄膜。(溶液) 当厚度方向上的延迟值为-12nm至25nm时，将25的膜密度调节至1.280或更小。

