



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년04월06일

(11) 등록번호 10-2097392

(24) 등록일자 2020년03월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/1335 (2019.01) *G02B 5/30* (2006.01)
G02F 1/13363 (2006.01)

(52) CPC특허분류
G02F 1/1335 (2019.01)
G02B 5/3033 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7004254

(22) 출원일자(국제) 2013년07월29일

심사청구일자 2018년06월29일

(85) 번역문제출일자 2015년02월17일

(65) 공개번호 10-2015-0041791

(43) 공개일자 2015년04월17일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/070428

(87) 국제공개번호 WO 2014/021242

국제공개일자 2014년02월06일

(30) 우선권주장

JP-P-2012-168014 2012년07월30일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

W02011162198 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

도요보 가부시카가이샤

일본 오사카후 오사카시 기타쿠 도지마하마 2초메
2반 8고

(72) 발명자

무라타 교우이치

일본국 후쿠이 츠루가시 도요초 10-24 도요보 가
부시카가이샤 내

사사키 야스시

일본국 도쿄 시나가와구 히가시 고탄다 2초메
10-2 도요보 가부시카가이샤 내

(74) 대리인

서종완

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 한상일

(54) 발명의 명칭 액정표시장치, 편광판 및 편광자 보호 필름

(57) 요약

본 발명은 한쌍의 편광판의 양쪽 편광자 보호 필름으로서 배향 폴리에스테르 필름을 사용한 경우의 무지개 얼룩의 발생이 억제된 액정표시장치를 제공하는 것을 과제로 한다.

상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명의 액정표시장치는 백라이트 광원, 2개의 편광판 및 상기 2개의 편광판 사이에 배치된 액정셀을 갖는 액정표시장치로서, 상기 백라이트 광원은 연속된 발광 스펙트럼을 갖는 백색 광원이고, 상기 편광판은 편광자의 양측에 편광자 보호 필름을 적층한 구성이며, 입사광 측에 배치되는 편광판의 편광자 보호 필름의 적어도 한쪽, 및 출사광 측에 배치되는 편광판의 편광자 보호 필름의 적어도 한쪽이 4,000~30,000 nm의 리타레이션 및 1.7 이하의 Nz 계수를 갖는 배향 폴리에스테르 필름인 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

G02F 1/133528 (2013.01)

G02F 2001/133635 (2013.01)

G02F 2413/12 (2013.01)

G02F 2413/14 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

백라이트 광원, 2개의 편광판 및 상기 2개의 편광판 사이에 배치된 액정셀을 갖는 액정표시장치로서,

상기 백라이트 광원은 연속된 발광 스펙트럼을 갖는 백색 광원이고,

상기 편광판은 편광자에 배향 폴리에스테르 필름을 적층한 구성이며,

입사광 측에 배치되는 편광판의 배향 폴리에스테르 필름, 및 출사광 측에 배치되는 편광판의 배향 폴리에스테르 필름이 4,000~30,000 nm의 리타레이션, 0.13 이하의 면 배향도 및 1.7 이하의 Nz 계수를 갖는데, 상기 폴리에스테르 필름 중 두께가 75 μm , 리타레이션이 7,350 nm, Rth가 7,800 nm, 및 Re/Rth가 0.942인 폴리에스테르 필름은 제외되는,

액정표시장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 입사광 측에 배치되는 편광판의 입사광 측 편광자 보호 필름 및 상기 출사광 측에 배치되는 편광판의 출사광 측 편광자 보호 필름이 상기 4,000~30,000 nm의 리타레이션, 0.13 이하의 면 배향도, 및 1.7 이하의 Nz 계수를 갖는 배향 폴리에스테르 필름인 액정표시장치.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 연속된 발광 스펙트럼을 갖는 백색 광원이 백색 발광 다이오드인 액정표시장치.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 편광판은 편광자의 양측에 편광자 보호 필름을 적층한 구성이며,

입사광 측에 배치되는 편광판의 편광자 보호 필름의 적어도 한쪽, 및 출사광 측에 배치되는 편광판의 편광자 보호 필름의 적어도 한쪽이 상기 4,000~30,000 nm의 리타레이션, 0.13 이하의 면 배향도, 및 1.7 이하의 Nz 계수를 갖는 배향 폴리에스테르 필름인 액정표시장치.

청구항 5

액정셀의 양측에 적층되는 한쌍의 편광판으로서,

각 편광판은

편광자에 배향 폴리에스테르 필름을 적층한 구성으로 이루어지고,

상기 배향 폴리에스테르 필름이 4,000~30,000 nm의 리타레이션, 0.13 이하의 면 배향도 및 1.7 이하의 Nz 계수를 갖는데, 상기 폴리에스테르 필름 중 두께가 75 μm , 리타레이션이 7,350 nm, Rth가 7,800 nm, 및 Re/Rth가 0.942인 폴리에스테르 필름은 제외되는, 연속된 발광 스펙트럼을 갖는 백색 광원을 백라이트 광원으로 하는 액정표시장치용 한쌍의 편광판.

청구항 6

제5항에 있어서,

편광자의 액정셀과는 먼 위치 쪽에 상기 배향 폴리에스테르 필름이 적층되는, 연속된 발광 스펙트럼을 갖는 백색 광원을 백라이트 광원으로 하는 액정표시장치용 한쌍의 편광판.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서,

액정셀의 양측에 적층되는 한쌍의 편광판으로서,

각 편광판은

편광자의 양측에 편광자 보호 필름을 적층한 구성으로 이루어지고,

적어도 편광자의 편광자 보호 필름이 4,000~30,000 nm의 리타레이션, 0.13 이하의 면 배향도 및 1.7 이하의 Nz 계수를 갖는 배향 폴리에스테르 필름인데, 상기 폴리에스테르 필름 중 두께가 75 μm , 리타레이션이 7,350 nm, Rth가 7,800 nm, 및 Re/Rth가 0.942인 폴리에스테르 필름은 제외되는,

연속된 발광 스펙트럼을 갖는 백색 광원을 백라이트 광원으로 하는 액정표시장치용 한쌍의 편광판.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 액정표시장치에 관한 것이다. 상세하게는 무지개 얼룩의 발생이 개선된 액정표시장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액정표시장치(LCD)에 사용되는 편광판은 통상 폴리비닐 알코올(PVA) 등에 요오드를 염착(染着)시킨 편광자를 2매의 편광자 보호 필름 사이에 끼운 구성으로, 편광자 보호 필름으로서 통상 트리아세틸 셀룰로오스(TAC) 필름이 사용되고 있다. 최근 들어 LCD의 박형화에 수반하여 편광판의 박층화가 요구되어지고 있다. 그러나, 이 때문에 보호 필름으로서 사용되고 있는 TAC 필름의 두께를 얇게 하면 충분한 기계 강도를 얻는 것이 불가능하고, 또한 투습성이 악화된다는 문제가 발생한다. 또한 TAC 필름은 매우 고가여서 저렴한 대체 소재가 강하게 요구되고 있다.

[0003] 이에 편광판의 박층화를 위해 편광자 보호 필름으로서 두께가 얇더라도 높은 내구성을 유지할 수 있도록 TAC 필름 대신에 폴리에스테르 필름을 사용하는 것이 제안되어 있다(특허문헌 1~3).

[0004] 폴리에스테르 필름은 TAC 필름에 비해 내구성이 우수하지만, TAC 필름과 달리 복굴절성을 갖기 때문에, 이것을 편광자 보호 필름으로서 사용한 경우 광학적 변형에 의해 화질이 저하된다는 문제가 있었다. 즉, 복굴절성을 갖는 폴리에스테르 필름은 소정의 광학 이방성(리타레이션)을 갖는 것으로부터, 편광자 보호 필름으로서 사용한 경우 경사방향에서 관찰하면 무지개 형상 색얼룩이 발생하여 화질이 저하된다. 그렇기 때문에 특허문헌 1~3에서는 폴리에스테르로서 공중합 폴리에스테르를 사용함으로써 리타레이션을 작게 하는 대책이 이루어져 있다. 그러나 이 경우에도 무지개 형상 색얼룩을 완전히 없애는 것은 불가능하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개 제2002-116320호 공보
(특허문헌 0002) 일본국 특허공개 제2004-219620호 공보
(특허문헌 0003) 일본국 특허공개 제2004-205773호 공보
(특허문헌 0004) WO 제2011-162198

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명자들은 상기 문제를 해결하는 수단으로서, 백라이트 광원으로 백색 발광 다이오드를 사용하고 또한 편광자 보호 필름으로서 일정한 리타데이션을 갖는 배향 폴리에스테르 필름을 사용하는 것을 발견하였다(특허문헌 4). 그러나 발명자들은 이러한 구성을 갖는 액정표시장치에 대하여 추가적인 검토를 거듭한 끝에, 그렇게 개량된 액정표시장치라도 한쌍의 편광판의 양쪽에 편광자 보호 필름으로서 폴리에스테르 필름을 사용한 경우는 경사 방향에서 관찰하면 각도에 따라서는 여전히 무지개 얼룩이 발생하는 경우가 존재한다는 새로운 과제의 존재를 발견하였다. 이에, 본 발명은 액정표시장치의 한쌍의 편광판의 양쪽 편광자 보호 필름으로서 배향 폴리에스테르 필름을 사용한 경우의 무지개 얼룩의 발생을 억제하는 것을 주된 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명자는 상기 문제에 대하여 밤낮 검토한 결과, 편광자 보호 필름으로서 사용하는 배향 폴리에스테르 필름의 리타데이션 및 $|n_y - n_z| / |n_y - n_x|$ 로 표시되는 Nz 계수라는 특성을 제어함으로써 액정표시장치의 한쌍의 편광판의 양쪽 편광자 보호 필름으로서 폴리에스테르 필름을 사용한 경우의 무지개 얼룩의 발생을 효과적으로 억제할 수 있는 것을 발견하였다. 본 발명은 이러한 지견에 기초하여 추가적인 연구와 개량을 거듭한 결과 완성된 발명이다.
- [0008] 대표적인 본 발명은 다음과 같다.
- [0009] 항 1.
- [0010] 백라이트 광원, 2개의 편광판 및 상기 2개의 편광판 사이에 배치된 액정셀을 갖는 액정표시장치로서,
- [0011] 상기 백라이트 광원은 연속된 발광 스펙트럼을 갖는 백색 광원이고,
- [0012] 상기 편광판은 편광자의 양측에 편광자 보호 필름을 적층한 구성이며,
- [0013] 입사광 측에 배치되는 편광판의 편광자 보호 필름의 적어도 한쪽, 및 출사광 측에 배치되는 편광판의 편광자 보호 필름의 적어도 한쪽이 4,000~30,000 nm의 리타데이션 및 1.70 이하의 Nz 계수를 갖는 배향 폴리에스테르 필름인
- [0014] 액정표시장치.
- [0015] 항 2.
- [0016] 상기 입사광 측에 배치되는 편광판의 입사광 측 편광자 보호 필름 및 상기 출사광 측에 배치되는 편광판의 출사광 측 편광자 보호 필름이 4,000~30,000 nm의 리타데이션 및 1.7 이하의 Nz 계수를 갖는 배향 폴리에스테르 필름인 제1항에 기재된 액정표시장치.
- [0017] 항 3.
- [0018] 배향 폴리에스테르 필름의 면 배향도가 0.13 이하인 제1항 또는 제2항에 기재된 액정표시장치.
- [0019] 항 4.
- [0020] 상기 연속된 발광 스펙트럼을 갖는 백색 광원이 백색 발광 다이오드인 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재

된 액정표시장치.

- [0021] 항 5.
- [0022] 편광자의 양측에 편광자 보호 필름을 적층한 구성으로 이루어지고,
- [0023] 적어도 편측의 편광자 보호 필름이 4,000~30,000 nm의 리타레이션 및 1.7 이하의 Nz 계수를 갖는 배향 폴리에스테르 필름인, 연속된 발광 스펙트럼을 갖는 백색 광원을 백라이트 광원으로 하는 액정표시장치용 편광판.
- [0024] 항 6.
- [0025] 상기 배향 폴리에스테르 필름의 면 배향도가 0.13 이하인, 제5항에 기재된 연속된 발광 스펙트럼을 갖는 백색 광원을 백라이트 광원으로 하는 액정표시장치용 편광판.
- [0026] 항 7.
- [0027] 4,000~30,000 nm의 리타레이션 및 1.7 이하의 Nz 계수를 갖는 배향 폴리에스테르 필름으로 이루어지는, 연속된 발광 스펙트럼을 갖는 백색 광원을 백라이트 광원으로 하는 액정표시장치용 편광자 보호 필름.
- [0028] 항 8.
- [0029] 상기 배향 폴리에스테르 필름의 면 배향도가 0.13 이하인 것을 특징으로 하는, 제7항에 기재된 연속된 발광 스펙트럼을 갖는 백색 광원을 백라이트 광원으로 하는 액정표시장치용 편광자 보호 필름.
- [0030] 항 9.
- [0031] 상기 배향 폴리에스테르 필름이 이(易)접착층을 갖는, 제7항 또는 제8항에 기재된 연속된 발광 스펙트럼을 갖는 백색 광원을 백라이트 광원으로 하는 액정표시장치용 편광자 보호 필름.
- [0032] 항 10.
- [0033] 상기 배향 폴리에스테르 필름이 적어도 3층으로 이루어지고, 최외층 이외의 층에 자외선 흡수제를 함유하며, 380 nm의 광선 투과율이 20% 이하인, 제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 연속된 발광 스펙트럼을 갖는 백색 광원을 백라이트 광원으로 하는 액정표시장치용 편광자 보호 필름.

발명의 효과

- [0034] 본 발명의 액정표시장치는 무지개 얼룩의 발생이 억제되어 있기 때문에 우수한 시인성을 갖는다. 또한 본 발명의 액정표시장치는 무지개 얼룩 발생의 문제없이 한쌍의 편광판의 양쪽 편광자 보호 필름으로서 배향 폴리에스테르 필름을 이용하는 것을 가능하게 한다. 따라서 본 발명은 액정표시장치의 충분한 기계적 강도를 유지한 상태에서 한층 더 박형화를 가능하게 하고, 나아가서는 제조 비용을 저감시키는 것을 가능하게 한다. 또한 본 발명의 편광판 및 편광자 보호 필름은 본 발명의 액정표시장치의 제조를 가능하게 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 1. 액정표시장치
- [0036] 일반적으로 액정표시장치는 백라이트 광원에 대항하는 쪽으로부터 화상을 표시하는 쪽(시인 측 또는 출사광 측)을 향하는 순서로 후면 모듈, 액정셀 및 전면 모듈로 구성되어 있다. 후면 모듈 및 전면 모듈은 일반적으로 투명 기관, 그의 액정셀 측 표면에 형성된 투명 도전막 및 그 반대 측에 배치된 편광판으로 구성되어 있다. 여기서 편광판은 후면 모듈의 경우에는 백라이트 광원에 대항하는 쪽에 배치되고, 전면 모듈의 경우에는 화상을 표시하는 쪽(시인 측 또는 출사광 측)에 배치되어 있다.
- [0037] 2. 백라이트 광원
- [0038] 본 발명의 액정표시장치는 적어도 백라이트 광원, 2개의 편광판 및 2개의 편광판 사이에 배치된 액정셀을 구성 부재로서 포함한다. 본 발명의 액정표시장치는 이들 이외의 다른 구성 부재, 예를 들면 컬러 필터, 렌즈 필름, 확산 시트, 반사 방지 필름 등을 적절하게 갖고 있어도 상관없다.
- [0039] 백라이트의 구성은 도광판이나 반사판 등을 구성 부재로 하는 에지라이트 방식이어도 직하형 방식이어도 상관없다. 본 발명에서는 액정표시장치의 백라이트 광원으로서 연속된 폭넓은 발광 스펙트럼을 갖는 백색 광원을 사용하는 것이 바람직하다. 여기서 연속된 폭넓은 발광 스펙트럼이란 적어도 450 nm~650 nm의 파장 영역, 바람직하

게는 가시광의 영역에 있어서 빛의 강도가 제로가 되는 파장이 존재하지 않는 발광 스펙트럼을 의미한다. 이러한 연속된 폭넓은 발광 스펙트럼을 갖는 백색 광원으로서의 예를 들면 백색 LED를 들 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0040] 본 발명에서 사용 가능한 백색 LED에는 형광체 방식, 즉 화합물 반도체를 사용한 청색광, 또는 자외광을 발하는 발광 다이오드와 형광체를 조합함으로써 백색을 발하는 소자나, 유기 발광 다이오드(Organic light-emitting diode : OLED) 등이 포함된다. 형광체로서는, 예를 들면 이트륨·알루미늄·가넷계 황색 형광체나 테르븀·알루미늄·가넷계 황색 형광체 등을 들 수 있다. 백색 LED 중에서도 화합물 반도체를 사용한 청색 발광 다이오드와 이트륨·알루미늄·가넷계 황색 형광체를 조합한 발광소자로 이루어지는 백색 발광 다이오드는 연속적이며 폭넓은 발광 스펙트럼을 갖고 있음과 동시에 발광 효율도 우수하기 때문에 본 발명의 백라이트 광원으로서 적합하다. 백색 LED는 소비전력이 작기 때문에 그것을 이용한 본 발명의 액정표시장치는 에너지 절약화에도 이바지한다.

[0041] 종래부터 백라이트 광원으로서 널리 사용되고 있는 냉음극관이나 열음극관 등의 형광관은 발광 스펙트럼이 특정 파장에 피크를 갖는 불연속적인 발광 스펙트럼을 갖는다. 따라서 본 발명의 소기 효과를 얻는 것은 곤란하기 때문에 본 발명의 액정표시장치의 광원으로서의 바람직하지 않다.

[0042] 3. 편광자 보호 필름

[0043] 편광판은 PVA 등에 요오드를 염착시킨 편광자의 양쪽에 2매의 편광자 보호 필름을 적층한 구성을 갖는다. 본 발명에서 사용되는 편광판은 2매의 편광자 보호 필름의 적어도 한쪽에 특정 범위의 리타레이션 및 $|n_y - n_z| / |n_y - n_x|$ 로 표시되는 Nz 계수라는 물성을 충족시키는 배향 폴리에스테르 필름을 사용한다.

[0044] 3-1. 리타레이션

[0045] 본 발명에서 사용되는 편광자 보호 필름에 사용되는 배향 폴리에스테르 필름은 4,000~30,000 nm의 리타레이션을 갖는 것이 바람직하다. 리타레이션이 4,000 nm 미만인 경우에는 액정표시장치를 경사방향에서 관찰했을 때 간섭색을 띠기 때문에 양호한 시인성을 항상 확보하는 것이 불가능하기 때문이다. 배향 폴리에스테르 필름의 바람직한 리타레이션은 4500 nm 이상, 다음으로 바람직하게는 5,000 nm 이상, 보다 바람직하게는 6,000 nm 이상, 더욱 바람직하게는 8,000 nm 이상, 보다 더욱 바람직하게는 10,000 nm 이상이다.

[0046] 배향 폴리에스테르 필름의 리타레이션의 상한은 30,000 nm이다. 그 이상의 리타레이션을 갖는 배향 폴리에스테르 필름을 사용해도 추가적인 시인성의 개선 효과는 실질적으로 얻어지지 않으며, 리타레이션의 상승에 수반하여 필름의 두께도 상당히 두꺼워져 공업 재료로서의 취급성이 저하되기 때문이다.

[0047] 배향 폴리에스테르 필름의 리타레이션 값은 공지의 방법에 따라 2축 방향의 굴절률과 두께를 측정하여 구할 수 있다. 또한 예를 들면 KOBRA-21ADH(오지 계측기기 주식회사) 등의 시판 자동 복굴절 측정 장치를 사용하여 측정하는 것도 가능하다.

[0048] 특허문헌 4에 나타내어지는 바와 같이, 배향 폴리에스테르 필름을 한쌍의 편광판 중 어느 한쪽만의 편광자 보호 필름으로서 사용하는 경우는, 배향 폴리에스테르 필름의 리타레이션을 3,000~30,000 nm의 범위로 제어하고 광원으로서 연속적이며 폭넓은 발광 스펙트럼을 갖는 백색 광원을 채용함으로써 무지개 얼룩의 발생은 억제된다. 그 원리는 하기와 같이 생각된다.

[0049] 즉, 편광자의 편축에 복굴절성을 갖는 것은 배향 폴리에스테르 필름을 배치하면 편광자로부터 사출된 직선 편광은 폴리에스테르 필름을 통과할 때 흐트러짐이 발생한다. 그리고 투과된 빛은 폴리에스테르 필름의 복굴절과 두께의 곱인 리타레이션에 특유한 간섭색을 나타낸다. 그렇기 때문에 광원으로서 냉음극관이나 열음극관 등의 불연속적인 발광 스펙트럼을 갖는 광원을 사용하면 파장에 따라 상이한 투과광 강도를 나타내어 무지개 색상 색얼룩을 띠게 된다.

[0050] 이에 대해 적어도 450 nm~650 nm의 파장영역, 바람직하게는 가시광영역에 있어서 연속적이며 폭넓은 발광 스펙트럼을 갖는 빛이 복굴절체를 투과하면 간섭색 스펙트럼은 포락선 형상이 된다. 이에, 폴리에스테르 필름의 리타레이션을 제어함으로써 광원의 발광 스펙트럼과 서로 비슷한 스펙트럼을 얻는 것이 가능해진다. 이와 같이 광원의 발광 스펙트럼과 복굴절체를 투과한 투과광에 의한 간섭색 스펙트럼의 포락선 형상을 상사형(相似形)으로 함으로써 무지개 색상 색얼룩이 발생하지 않아 시인성이 현저히 개선되는 것으로 생각된다.

[0051] 그러나 전술한 바와 같이, 한쌍의 편광판의 양쪽에 있어서 배향 폴리에스테르 필름을 편광자 보호 필름으로서 사용하면 여전히 무지개 얼룩의 발생이 보이는 경우가 있었다. 본 발명은 그러한 무지개 얼룩 발생의 억제를 가

능하게 하지만, 그 원리는 아직도 충분히 해명되어 있지 않다.

[0052] 3-2. Nz 계수

[0053] 편광자 보호 필름에 사용하는 배향 폴리에스테르 필름은 $|n_y - n_z| / |n_y - n_x|$ 로 표시되는 Nz 계수가 1.7 이하인 것이 바람직하다. Nz 계수는 다음과 같이 해서 구할 수 있다. 분자 배향계(오지 계측기기 주식회사 제조, MOA-6004형 분자 배향계)를 사용하여 필름의 배향축 방향을 구하고, 배향축 방향과 이에 직교하는 방향의 2축의 굴절률(n_y , n_x , 단 $n_y > n_x$) 및 두께방향의 굴절률(n_z)을 아베굴절률계(아타고사 제조, NAR-4T, 측정 파장 589 nm)에 의해 구한다. 이렇게 해서 구한 n_x , n_y , n_z 를 $|n_y - n_z| / |n_y - n_x|$ 로 표시되는 식에 대입하여 Nz 계수를 구할 수 있다.

[0054] 배향 폴리에스테르 필름의 Nz 계수가 1.7을 초과하면 액정표시장치를 경사방향에서 관찰했을 때 각도에 따라서는 무지개 얼룩이 발생할 수 있다. Nz 계수는 보다 바람직하게는 1.65 이하, 더욱 바람직하게는 1.63 이하이다. Nz 계수의 하한치는 1.2이다. 이는 1.2 미만의 필름을 얻는 것은 제조 기술적으로 어렵기 때문이다. 또한 필름의 기계적 강도를 유지하기 위해서는 Nz 계수의 하한치는 1.3 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.4 이상, 더욱 바람직하게는 1.45 이상이다.

[0055] 3-3. 편광자 보호 필름의 배치

[0056] 본 발명의 액정표시장치에서는 상기 특정 리타레이션 및 Nz 계수를 갖는 배향 폴리에스테르 필름이 한쌍의 편광판의 양쪽 편광자 보호 필름으로서 사용된다. 한쌍의 편광판이란, 액정에 대해 입사광 측에 배치되는 편광판과 액정에 대해 출사광 측에 배치되는 편광판의 조합을 의미한다. 즉, 당해 배향 폴리에스테르 필름은 입사광 측의 편광판과 출사광 측의 편광판의 양쪽 편광판에 사용된다. 당해 배향 폴리에스테르 필름은 각 편광판을 구성하는 2매의 편광자 보호 필름 중 적어도 한쪽으로서 사용되고 있으면 되고, 그 양쪽에 사용되어도 된다.

[0057] 적합한 일실시형태에 있어서 당해 배향 폴리에스테르 필름은 입사광 측 편광판의 입사광 측 편광자 보호 필름으로서 사용되고, 또한 출사광 측 편광판의 출사광 측 편광자 보호 필름으로서 사용된다. 편광판을 구성하는 2매의 편광자 보호 필름의 한쪽에만 당해 배향 폴리에스테르 필름이 사용되는 경우 다른 쪽에는 임의의 편광자 보호 필름(예를 들면 TAC 필름 등)을 사용할 수 있다. 입사광 측에 배치되는 편광판의 액정셀 측 편광자 보호 필름 및 출사광 측에 배치되는 편광판의 액정셀 측 편광자 보호 필름으로서 당해 배향 폴리에스테르 필름을 채용하면 액정셀의 편광 특성을 변화시킬 가능성이 있기 때문에, 이들 위치의 편광자 보호 필름은 당해 배향 폴리에스테르 필름 이외의 편광자 보호 필름(예를 들면 TAC 필름, 아크릴 필름, 노르보르넨계 필름으로 대표되는 복굴절이 없는 필름)을 사용하는 것이 바람직하다.

[0058] 3-4. 면 배향 계수

[0059] 배향 폴리에스테르 필름의 리타레이션 값 및 Nz 계수를 상기 특정 범위로 제어하는 것에 더해 $(n_x + n_y) / 2 - n_z$ 로 표시되는 면 배향도를 특정 값 이하로 함으로써, 보다 확실하게 한쌍의 편광판의 양쪽에 편광자 보호 필름으로서 폴리에스테르 필름을 사용한 경우의 무지개 얼룩을 완전히 해소할 수 있다. 여기서 n_x , n_y 및 n_z 의 값은 Nz 계수와 동일한 방법으로 구해진다. 배향 폴리에스테르 필름의 면 배향도는 0.13 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.125 이하, 더욱 바람직하게는 0.12 이하이다. 면 배향도를 0.13 이하로 함으로써 액정표시장치를 경사방향에서 관찰한 경우에 각도에 따라 관찰되는 무지개 얼룩을 완전히 해소할 수 있다. 면 배향도는 0.08 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.10 이상이다. 면 배향도가 0.08 미만인 경우에는 필름 두께가 변동되어 리타레이션 값이 필름면 내에서 불균일해지는 경우가 있다.

[0060] 3-5. 리타레이션비

[0061] 배향 폴리에스테르 필름은 그 리타레이션(R_e)과 두께방향 리타레이션(R_{th})의 비(R_e/R_{th})가 바람직하게는 0.2 이상, 보다 바람직하게는 0.5 이상, 더욱 바람직하게는 0.6 이상이다. 상기 리타레이션과 두께방향 리타레이션의 비(R_e/R_{th})가 클수록 복굴절의 작용은 등방성을 더하고, 관찰 각도에 따른 무지개 형상 색얼룩의 발생이 일어나기 어려워지기 때문이다. 완전한 1축성(1축 대칭) 필름의 경우에는 상기 리타레이션과 두께방향 리타레이션의 비(R_e/R_{th})는 2가 된다. 그러나 후술하는 바와 같이 완전한 1축성(1축 대칭) 필름에 근접함에 따라 배향방향과 직교하는 방향의 기계적 강도가 현저히 저하된다.

[0062] 이에, 리타레이션과 두께방향의 리타레이션의 비(R_e/R_{th})의 상한은 바람직하게는 1.2 이하, 보다 바람직하게는 1 이하이다. 관찰 각도에 따른 무지개 형상 색얼룩 발생을 완전히 억제하기 위해서는 상기 리타레이션과 두께방향 위상차의 비(R_e/R_{th})가 2일 필요는 없고 1.2 이하로 충분하다. 또한 상기 비율이 1.0 이하여도 액정표시장치

에 요구되는 시야각 특성(좌우 180도, 상하 120도 정도)을 만족시키는 것은 충분히 가능하다.

[0063] 3-6. 두께 편차

[0064] 배향 폴리에스테르 필름의 리타레이션의 변동을 억제하기 위해서는 필름의 두께 편차가 작은 것이 바람직하다. 이 관점에서 배향 폴리에스테르 필름의 두께 편차는 5% 이하인 것이 바람직하고, 4.5% 이하인 것이 더욱 바람직하며, 4% 이하인 것이 보다 더욱 바람직하고, 3% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0065] 3-7. 두께

[0066] 배향 폴리에스테르 필름의 두께는 본 발명의 효과를 방해하지 않는 한 특별히 제한되지 않지만, 통상 15~300 μm 이고, 바람직하게는 15~200 μm 이다. 필름 두께가 15 μm 미만의 경우에는 필름의 역학 특성의 이방성이 현저해져 찢어짐, 깨짐 등을 발생시키는 경우가 있다. 특히 바람직한 두께의 하한은 25 μm 이다. 한편, 편광자 보호 필름의 두께의 상한은 300 μm 를 초과하면 편광판의 두께가 지나치게 두꺼워져 바람직하지 않다. 편광자 보호 필름으로서의 실용성 관점에서 두께의 상한은 200 μm 가 바람직하다. 특히 바람직한 두께의 상한은 일반적인 TAC 필름과 동등한 정도인 100 μm 이다.

[0067] 3-8. 폴리에스테르 수지

[0068] 본 발명에 사용되는 배향 폴리에스테르 필름은 임의의 폴리에스테르 수지로부터 얻을 수 있다. 폴리에스테르 수지의 종류는 특별히 제한되지 않고, 디카르복실산과 디올을 축합시켜서 얻어지는 임의의 폴리에스테르 수지를 사용할 수 있다.

[0069] 폴리에스테르 수지의 제조에 사용 가능한 디카르복실산 성분으로서, 예를 들면 테레프탈산, 이소프탈산, 오르토프탈산, 2,5-나프탈렌디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 1,5-나프탈렌디카르복실산, 디페닐카르복실산, 디페녹시에탄디카르복실산, 디페닐설포카르복실산, 안트라센디카르복실산, 1,3-시클로헥산디카르복실산, 1,3-시클로헥산디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 헥사히드로테레프탈산, 헥사히드로이소프탈산, 말론산, 디메틸말론산, 숙신산, 3,3-디에틸숙신산, 글루타르산, 2,2-디메틸글루타르산, 아디프산, 2-메틸아디프산, 트리메틸아디프산, 피멜산, 아젤라산, 다이머산, 세바스산, 수베르산, 도데카디카르복실산 등을 들 수 있다.

[0070] 폴리에스테르 수지의 제조에 사용 가능한 디올 성분으로서, 예를 들면 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 헥사메틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 1,2-시클로헥산디메탄올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 데카메틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥사디올, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 비스(4-히드록시페닐)설포 등을 들 수 있다.

[0071] 폴리에스테르 수지를 구성하는 디카르복실산 성분과 디올 성분은 모두 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 폴리에스테르 필름을 구성하는 적합한 폴리에스테르 수지로서, 예를 들면 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 폴리에틸렌테레프탈레이트나 폴리에틸렌나프탈레이트를 들 수 있는데, 이것들은 추가로 다른 공중합 성분을 포함해도 된다. 이들 수지는 투명성이 우수함과 동시에 열적, 기계적 특성도 우수하여 연신 가공에 의해 용이하게 리타레이션을 제어할 수 있다. 특히, 폴리에틸렌테레프탈레이트는 고유 복굴절이 커서 필름의 두께가 얇아도 비교적 용이하게 큰 리타레이션이 얻어지기 때문에 가장 적합한 소재이다.

[0072] 3-9. 광 투과율

[0073] 배향 폴리에스테르 필름은 편광자에 포함되는 요오드 색소 등의 광학 기능성 색소의 열화(劣化)를 억제하는 관점에서 파장 380 nm의 광선 투과율이 20% 이하인 것이 바람직하다. 380 nm의 광선 투과율은 15% 이하가 보다 바람직하고, 10% 이하가 더욱 바람직하며, 5% 이하가 특히 바람직하다. 상기 광선 투과율이 20% 이하이면 광학 기능성 색소의 자외선에 의한 변질을 억제할 수 있다. 광선 투과율은 필름의 평면에 대해 수직 방법으로 측정된 것으로, 분광광도계(예를 들면 히타치 U-3500형)를 사용하여 측정할 수 있다.

[0074] 배향 폴리에스테르 필름의 파장 380 nm의 투과율은 배합하는 자외선 흡수제의 종류, 농도 및 필름의 두께를 적절하게 조절함으로써 20% 이하로 제어할 수 있다. 본 발명에서 사용되는 자외선 흡수제로는 공지의 자외선 흡수제를 적절하게 선택하여 사용할 수 있다. 구체적인 자외선 흡수제로서는 유기계 자외선 흡수제와 무기계 자외선 흡수제를 들 수 있는데, 투명성의 관점에서 유기계 자외선 흡수제가 바람직하다.

[0075] 유기계 자외선 흡수제로서는 벤조트리아졸계, 벤조페논계 및 환상 이미노에스테르계 등 및 이들의 조합을 들 수

있는데, 본 발명이 규정하는 흡광도의 범위라면 특별히 한정되지 않는다. 그러나 내구성의 관점에서는 벤조트리아졸계, 환상 이미노에스테르계가 특히 바람직하다. 2종 이상의 자외선 흡수제를 병용한 경우에는 각각의 파장의 자외선을 동시에 흡수시킬 수 있기 때문에 보다 자외선 흡수 효과를 개선할 수 있다.

[0076] 벤조페논계 자외선 흡수제, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제 및 아크릴로니트릴계 자외선 흡수제로서는, 예를 들면 2-[2'-히드록시-5'-(메타크릴로일옥시메틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-5'-(메타크릴로일옥시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-5'-(메타크릴로일옥시프로필)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,4-디-tert-부틸-6-(5-클로로벤조트리아졸-2-일)페놀, 2-(2'-히드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(5-클로로(2H)-벤조트리아졸-2-일)-4-메틸-6-(tert-부틸)페놀, 2,2'-메틸렌비스(4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-(2H-벤조트리아졸-2-일)페놀 등을 들 수 있다. 환상 이미노에스테르계 자외선 흡수제로서는, 예를 들면 2,2'-(1,4-페닐렌)비스(4H-3,1-벤즈옥사지논-4-온), 2-메틸-3,1-벤즈옥사지논-4-온, 2-부틸-3,1-벤즈옥사지논-4-온, 2-페닐-3,1-벤즈옥사지논-4-온 등을 들 수 있다. 이들 자외선 흡수제는 1종만을 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.

[0077] 배향 폴리에스테르 필름에 자외선 흡수제를 배합하는 경우, 배향 폴리에스테르 필름을 3층 이상의 다층 구조로 하여 필름의 최외층 이외의 층(즉, 중간층)에 자외선 흡수제를 첨가하는 것이 바람직하다.

[0078] 3-10. 기타 성분 등

[0079] 배향 폴리에스테르 필름에는 자외선 흡수제 이외에 본 발명의 효과를 방해하지 않는 범위에서 각종 첨가제를 함유시키는 것도 바람직한 양태이다. 첨가제로서, 예를 들면 무기 입자, 내열성 고분자 입자, 알칼리금속 화합물, 알칼리토류금속 화합물, 인 화합물, 대전방지제, 내광제, 난연제, 열안정제, 산화방지제, 겔화방지제, 계면활성제 등을 들 수 있다. 또한 높은 투명성을 나타내기 위해서는 폴리에스테르 필름에 실질적으로 입자를 함유하지 않는 것도 바람직하다. 「입자를 실질적으로 함유시키지 않는」다는 것은, 예를 들면 무기 입자의 경우 형광 X선 분석으로 무기 원소를 정량한 경우에 50 ppm 이하, 바람직하게는 10 ppm 이하, 특히 바람직하게는 검출한계 이하가 되는 함유량을 의미한다.

[0080] 4. 이접착층

[0081] 본 발명에 있어서는 편광자와의 접착성을 개량하기 위해 배향 폴리에스테르 필름의 적어도 편면에 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지 또는 폴리아크릴 수지의 적어도 1종류를 주성분으로 하는 이접착층을 갖는 것이 바람직하다. 여기서 「주성분」이란 이접착층을 구성하는 고형성분 중 50 질량% 이상인 성분을 말한다. 본 발명의 이접착층의 형성에 사용하는 도포액은 수용성 또는 수분산성의 공중합 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지 및 폴리우레탄 수지 중 적어도 1종을 포함하는 수성 도포액이 바람직하다. 이들의 도포액으로서, 예를 들면 일본국 특허 제3567927호 공보, 일본국 특허 제3589232호 공보, 일본국 특허 제3589233호 공보, 일본국 특허 제3900191호 공보, 일본국 특허 제4150982호 공보 등에 개시된 수용성 또는 수분산성 공중합 폴리에스테르 수지 용액, 아크릴 수지 용액, 폴리우레탄 수지 용액 등을 들 수 있다.

[0082] 이접착층은 상기 도포액을 미연신 필름 또는 중방향의 일축 연신 필름의 편면 또는 양면에 도포한 후 100~150℃에서 건조시키고, 추가로 횡방향으로 연신하여 얻을 수 있다. 최종적인 이접착층의 도포량은 0.05~0.2 g/m²로 관리하는 것이 바람직하다. 도포량이 0.05 g/m² 미만이면 얻어지는 편광자와의 접착성이 불충분해지는 경우가 있다. 한편, 도포량이 0.2 g/m²를 초과하면 내블로킹성이 저하되는 경우가 있다. 폴리에스테르 필름의 양면에 이접착층을 설치하는 경우는 양면의 이접착층의 도포량은 동일해도 되고 상이해도 되며, 각각 독립적으로 상기 범위 내에서 설정할 수 있다.

[0083] 이접착층에는 이활성(易滑性)을 부여하기 위해 입자를 첨가하는 것이 바람직하다. 미립자의 평균 입경은 2 μm 이하의 입자를 사용하는 것이 바람직하다. 입자의 평균 입경이 2 μm를 초과하면 입자가 피복층으로부터 탈락되기 쉬워진다. 이접착층에 함유시키는 입자로서는, 예를 들면 산화티탄, 황산바륨, 탄산칼슘, 황산칼슘, 실리카, 알루미늄, 탈크, 카올린, 클레이, 인산칼슘, 운모, 핵토라이트, 지르코니아, 산화텅스텐, 불화리튬, 불화칼슘 등의 무기 입자나 스티렌계, 아크릴계, 멜라민계, 벤조구아나민계, 실리콘계 등의 유기 폴리머계 입자 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이접착층에 첨가되어도 되고 2종 이상을 조합해서 첨가하는 것도 가능하다.

[0084] 도포액은 공지의 방법을 사용하여 도포할 수 있다. 예를 들면 리버스롤·코트법, 그라비어·코트법, 키스·코트법, 롤브러시법, 스프레이 코트법, 에어나이프 코트법, 와이어바 코트법, 파이프 닥터법 등을 들 수 있다. 이들 방법을 단독으로 또는 조합하여 행할 수 있다.

[0085] 상기 입자의 평균 입경의 측정은 하기 방법에 의해 행할 수 있다. 입자를 주사형 전자현미경(SEM)으로 사진 촬

영하여, 가장 작은 입자 1개의 크기가 2~5 μm 가 되는 배율로 300~500개의 입자의 최대 직경(가장 떨어진 두 점 간의 거리)을 측정하고, 그 평균값을 평균 입경으로 한다.

[0086] 배향 폴리에스테르 필름에는 편광자와의 접착성을 양호하게 하기 위해 코로나 처리, 코팅 처리나 화염 처리 등을 실시하는 것도 가능하다.

[0087] 5. 기능층

[0088] 본 발명에 사용되는 편광판에는 비침 방지나 번쩍임 억제, 흠집 억제 등을 목적으로서 각종 기능층, 즉 하드코트층, 방현층, 반사방지층, 저반사층, 저반사방지층 및 반사방지 방현층으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 기능층을 배향 폴리에스테르 표면에 설치하는 것도 바람직한 양태이다. 각종 기능층을 설치할 때 배향 폴리에스테르 필름은 그 표면에 이접착층을 갖는 것이 바람직하다. 이때 반사광에 의한 간섭을 억제하는 관점에서 이접착층의 굴절률을 기능층의 굴절률과 배향 폴리에스테르 필름의 굴절률의 상승 평균 근방이 되도록 조정하는 것이 바람직하다. 이접착층의 굴절률의 조정은 공지의 방법을 채용할 수 있으며, 예를 들면 바인더 수지에 티탄이나 지르코늄, 기타 금속종을 함유시킴으로써 용이하게 조정할 수 있다.

[0089] 6. 배향 폴리에스테르 필름의 제조방법

[0090] 본 발명의 보호 필름인 배향 폴리에스테르 필름은 일반적인 폴리에스테르 필름의 제조방법에 따라 제조할 수 있다. 예를 들면 폴리에스테르 수지를 용융하여 시트 형상으로 압출하여 성형된 무배향 폴리에스테르를 유리 전이 온도 이상의 온도에서 롤의 속도차를 이용하여 종방향으로 연신한 후, 텐터에 의해 횡방향으로 연신하고 열처리를 실시하는 방법을 들 수 있다.

[0091] 본 발명의 배향 폴리에스테르 필름은 일축 연신 필름이어도 되고 이축 연신 필름이어도 상관없으나, 이축 연신 필름을 편광자 보호 필름으로서 사용한 경우, 필름면의 바로 위로부터 관찰해도 무지개 형상 색얼룩이 보이지 않으나, 경사방향에서 관찰했을 때에 무지개 형상 색얼룩이 관찰되는 경우가 있기 때문에 주의가 필요하다.

[0092] 이 현상은 이축 연신 필름이 주행방향, 폭방향, 두께방향에서 상이한 굴절률을 갖는 굴절률 타원체로 이루어져, 필름 내부에서의 빛의 투과 방향에 따라 리타데이션이 제로가 되는(굴절률 타원체가 진원으로 보이는) 방향이 존재하기 때문이다. 따라서 액정표시화면을 경사방향의 특정 방향에서 관찰하면 리타데이션이 제로가 되는 점이 생기는 경우가 있어, 그 점을 중심으로 무지개 형상 색얼룩이 동심원상으로 발생하게 된다. 그리고 필름면의 바로 위(법선방향)부터 무지개 형상 색얼룩이 보이는 위치까지의 각도를 θ 라 할 때, 이 각도 θ 는 필름면 내의 복굴절이 클수록 커져 무지개 형상 색얼룩은 보이기 어려워진다. 이축 연신 필름의 경우에는 각도 θ 가 작아지는 경향이 있기 때문에 일축 연신 필름 쪽이 무지개 형상 색얼룩은 보이기 어려워져 바람직하다.

[0093] 그러나 완전한 일축성(1축 대칭) 필름의 경우는 배향방향과 직교하는 방향의 기계적 강도가 현저히 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 본 발명은 실질적으로 무지개 형상 색얼룩을 발생시키지 않는 범위 또는 액정표시화면에 요구되는 시야각 범위에 있어서 무지개 형상 색얼룩을 발생시키지 않는 범위에서 이축성(이축 대칭성)을 가지고 있는 것이 바람직하다. 이러한 이축 대칭성은 하기와 같은 조건에서 배향 폴리에스테르 필름을 제조함으로써 얻어진다.

[0094] 전술한 특정 리타데이션 및 Nz 계수를 갖는 배향 폴리에스테르 필름은 제막 시의 조건(예를 들면 연신 배율, 연신 온도, 필름의 두께 등)을 조절함으로써 얻을 수 있다. 예를 들면 연신 배율이 높을수록, 연신 온도가 낮을수록, 필름의 두께가 두꺼울수록 높은 리타데이션이 얻어지기 쉽다. 한편, 연신 배율이 낮을수록, 연신 온도가 높을수록, 필름의 두께가 얇을수록 낮은 리타데이션이 얻어지기 쉽다.

[0095] 구체적인 제막 조건으로서는, 예를 들면 종연신 온도 및 횡연신 온도는 80~145℃가 바람직하고, 특히 바람직하게는 90~140℃이다. 종연신 배율은 1.0~3.5배가 바람직하고, 특히 바람직하게는 1.0배~3.0배이다. 또한 횡연신 배율은 2.5~6.0배가 바람직하고, 특히 바람직하게는 3.0~5.5배이다.

[0096] 리타데이션을 전술한 특정 범위로 제어하기 위해서는 종연신 배율과 횡연신 배율의 비율을 제어하는 것이 바람직하다. 가로 세로의 연신 배율의 차가 지나치게 작으면 리타데이션을 높게 하는 것이 어려워져 바람직하지 않다. 또한 연신 온도를 낮게 설정하는 것도 리타데이션을 높게 함에 있어서는 바람직하다. 계속해서 열처리 온도는 100~250℃가 바람직하고, 특히 바람직하게는 180~245℃이다.

[0097] Nz 계수를 전술한 특정 값으로 하기 위해서는 종연신 배율과 횡연신 배율의 비율을 제어하는 것이 바람직하고, 일축 연신 필름으로 하는 것이 가장 바람직하다. 또한 Nz 계수를 낮추기 위해서는 폴리머의 분자량을 높이고, 결정성을 낮추기 위해 공중합 성분을 첨가하는 것도 바람직하다. 또한 필름의 Nz 계수를 특정 범위로 제어하기

위해서는 전체 연신 배율, 연신 온도를 적절하게 설정함으로써 행할 수 있다. 예를 들면 전체 연신 배율이 낮을 수록, 연신 온도가 높을수록 낮은 Nz 계수를 얻을 수 있다.

[0098] 면 배향도를 전술한 특정 값으로 하기 위해서는 전체 연신 배율을 제어하는 것이 바람직하다. 전체 연신 배율이 너무 높으면 면 배향도가 지나치게 높아지기 때문에 바람직하지 않다. 또한 연신 온도를 제어하는 것도 면 배향도를 낮게 함에 있어서는 바람직하다. 종연신 배율과 횡연신 배율의 차를 크게 하고, 전체 연신 배율을 낮게 설정하며, 연신 온도를 높게 설정함으로써 Nz 계수, 면 배향도를 특정 값 이하로 하는 것이 가능해진다.

[0099] 연신 온도 및 연신 배율은 필름의 두께 편차에 큰 영향을 주는 것으로부터 두께 편차의 관점에서도 제막 조건의 최적화를 행하는 것이 바람직하다. 특히 리타테이션을 높게 하기 위해 종연신 배율을 낮게 하면 세로 두께 편차가 나빠지는 경우가 있다. 세로 두께 편차는 연신 배율의 어느 특정 범위에서 매우 나빠지는 영역이 있는 것으로부터 이 범위를 벗어난 곳에서 제막 조건을 설정하는 것이 바람직하다.

[0100] 배향 폴리에스테르 필름에 대한 자외선 흡수제의 배합은 공지의 방법을 조합하여 실시할 수 있다. 예를 들면 혼련 압출기를 사용하여 건조시킨 자외선 흡수제와 폴리머 원료를 블렌드해서 사전에 마스터배치를 제작하고, 필름 제막 시에 소정의 그 마스터배치와 폴리머 원료를 혼합하는 방법 등에 의해 배합할 수 있다.

[0101] 상기 마스터배치의 자외선 흡수제 농도는 자외선 흡수제를 균일하게 분산시키고, 또한 경제적으로 배합하기 위해 5~30 질량%의 농도로 하는 것이 바람직하다. 마스터배치를 제작하는 조건으로서는 혼련 압출기를 사용하고, 압출 온도는 폴리에스테르 원료의 용점 이상, 290℃ 이하의 온도에서 1~15분간에 걸쳐 압출하는 것이 바람직하다. 290℃ 이상에서는 자외선 흡수제의 감량이 크고, 또한 마스터배치의 점도 저하가 커진다. 1분 이하의 압출의 경우에는 자외선 흡수제의 균일한 혼합이 곤란해진다. 이때 필요에 따라 안정제, 색조조정제, 대전방지제를 첨가해도 된다.

[0102] 3층 이상의 다층 구조를 갖는 배향 폴리에스테르 필름의 중간층에 대한 자외선 흡수제의 배합은 다음과 같은 수법으로 실시할 수 있다. 외층용으로서 폴리에스테르의 펠릿 단독, 중간층용으로서 자외선 흡수제를 함유한 마스터배치와 폴리에스테르의 펠릿을 소정의 비율로 혼합하고 건조시킨 후, 공지의 용융 적층용 압출기에 공급하여 슬릿 형상의 다이로부터 시트 형상으로 압출하고, 캐스팅롤 상에서 냉각 고화시켜 미연신 필름을 제작한다. 즉, 2대 이상의 압출기, 3층의 매니폴드 또는 합류 블록(예를 들면 각형 합류부를 갖는 합류 블록)을 사용하여 양 외층을 구성하는 필름층, 중간층을 구성하는 필름층을 적층하여, 구금으로부터 3층의 시트를 압출하고, 캐스팅롤로 냉각하여 미연신 필름을 제작한다.

[0103] 광학 결점의 원인이 되는 원료의 폴리에스테르 중에 포함되어 있는 이물질 제거를 위해 배향 폴리에스테르 필름의 제조 과정에 있어서 용융 압출 시에 고정도 여과를 행하는 것이 바람직하다. 용융 수지의 고정도 여과에 사용하는 여재의 여과 입자 사이즈(초기 여과효율 95%)는 15 μm 이하가 바람직하다. 여재의 여과 입자 사이즈가 15 μm를 초과하면 20 μm 이상의 이물질의 제거가 불충분해지기 쉽다.

[0104] 실시예

[0105] 아래에 실시예를 참조하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하나, 본 발명은 하기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 취지에 적합한 범위에서 적절하게 변경을 가하여 실시하는 것도 가능하며, 그것들은 모두 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

[0106] 실시예에 있어서의 물성의 평가 방법은 다음과 같다.

[0107] (1) 리타테이션(Re)

[0108] 리타테이션이란 필름 상의 직교하는 이축의 굴절률의 이방성($\Delta N_{xy} = |n_x - n_y|$)과 필름 두께 $d(nm)$ 의 곱($\Delta N_{xy} \times d$)으로 정의되는 파라미터로, 광학적 등방성 및 이방성을 나타내는 척도이다. 이축의 굴절률의 이방성(ΔN_{xy})은 아래의 방법에 의해 구하였다. 분자 배향계(오지 계측기기 주식회사 제조, MOA-6004형 분자 배향계)를 사용하여 필름의 배향축 방향을 구하고, 배향축 방향이 긴 변이 되도록 4 cm×2 cm의 직사각형을 잘라 내어 측정용 샘플로 하였다. 이 샘플에 대하여 직교하는 이축의 굴절률(n_x, n_y) 및 두께방향의 굴절률(N_z)을 아베굴절률계(아타고사 제조, NAR-4T, 측정 파장 589 nm)를 사용하여 측정하고, 상기 이축의 굴절률차의 절대값($|n_x - n_y|$)을 굴절률의 이방성(ΔN_{xy})으로 하였다. 필름의 두께 $d(nm)$ 는 전기 마이크로미터(파인류프사 제조, 밀리트론 1245D)를 사용하여 측정하고 단위를 nm로 환산하였다. 굴절률의 이방성(ΔN_{xy})과 필름의 두께 $d(nm)$ 의 곱($\Delta N_{xy} \times d$)으로부터 리타테이션(Re)을 구하였다.

- [0109] (2) Nz 계수
- [0110] $|n_y - n_z| / |n_y - n_x|$ 로 얻어지는 값을 Nz 계수로 하였다. 단, $n_y > n_x$ 가 되도록 n_y 및 n_x 의 값을 선택하였다.
- [0111] (3) 면 배향도(ΔP)
- [0112] $(n_x + n_y) / 2 - n_z$ 로 얻어지는 값을 면 배향도(ΔP)로 하였다.
- [0113] (4) 두께방향 리타레이션(Rth)
- [0114] 두께방향 리타레이션이란, 필름 두께방향 단면에서 봤을 때의 2개의 복굴절 $\Delta N_{xz}(=|n_x - n_z|)$, $\Delta N_{yz}(=|n_y - n_z|)$ 에 각각 필름 두께 d를 곱해서 얻어지는 리타레이션의 평균을 나타내는 파라미터이다. 리타레이션의 측정과 동일한 방법으로 n_x , n_y , n_z 와 필름 두께 d(nm)를 구하고, $(\Delta N_{xz} \times d)$ 와 $(\Delta N_{yz} \times d)$ 의 평균값을 산출하여 두께방향 리타레이션(Rth)을 구하였다.
- [0115] (5) 무지개 얼룩 관찰
- [0116] PVA와 요오드로 이루어지는 편광자의 편측에 후술하는 방법으로 제작한 폴리에스테르 필름을 편광자의 편광축과 폴리에스테르 필름의 배향 주축이 수직이 되도록 첨부(貼付)하고, 그 반대 측 면에 TAC 필름(후지 필름(주)사 제조, 두께 80 μm)을 첨부하여 편광판을 제작하였다. 얻어진 편광판을 액정을 사이에 두고 양측에 1매씩, 각 편광판이 크로스니콜 조건하가 되도록 배치하여 액정표시장치를 제작하였다. 각 편광판은 상기 폴리에스테르 필름이 액정과 반대 측(면 위치)이 되도록 배치되었다. 액정표시장치의 광원에는 청색 발광 다이오드와 이트륨·알루미늄·가넷계 황색 형광체를 조합한 발광소자로 이루어지는 백색 LED를 광원(니치아 화학, NSPW500CS)에 사용하였다. 이러한 액정표시장치의 정면 및 경사방향에서 육안으로 관찰하여 무지개 얼룩의 발생 유무에 대해 다음과 같이 판정하였다.
- [0117] A : 어느 방향에서도 무지개 얼룩의 발생 없음.
- [0118] A' : 경사방향에서 관찰했을 때 각도에 따라 극히 얇은 무지개 얼룩이 관찰됨.
- [0119] B : 경사방향에서 관찰했을 때 각도에 따라 얇은 무지개 얼룩이 관찰됨.
- [0120] C : 경사방향에서 관찰했을 때 무지개 얼룩이 관찰됨.
- [0121] D : 정면방향 및 경사방향에서 관찰했을 때 무지개 얼룩이 관찰됨.
- [0122] (6) 인열강도
- [0123] 도요 정기 제작소 제조 엘멘도르프 인열시험기를 사용하여 JIS P-8116에 따라 각 필름의 인열강도를 측정하였다. 인열방향은 필름의 배향 주축방향과 평행이 되도록 행하여 아래와 같이 판정하였다. 또한 배향 주축방향의 측정은 분자 배향계(오지 계측기기 주식회사 제조, MOA-6004형 분자 배향계)로 측정하였다.
- [0124] ○ : 인열강도가 50 mN 이상
- [0125] × : 인열강도가 50 mN 미만
- [0126] (제조예 1-폴리에스테르 A)
- [0127] 에스테르화 반응관을 승온시켜 200℃에 도달한 시점에서 테레프탈산 86.4 질량부 및 에틸렌글리콜 64.6 질량부를 넣고, 교반하면서 촉매로서 삼산화안티몬 0.017 질량부, 초산마그네슘 4수화물 0.064 질량부, 트리에틸아민 0.16 질량부를 첨가하였다. 이어서 가압승온을 행하여 게이지압 0.34 MPa, 240℃의 조건에서 가압 에스테르화 반응을 행한 후, 에스테르화 반응관을 상압으로 되돌리고 인산 0.014 질량부를 첨가하였다. 추가로 15분에 걸쳐 260℃로 승온시키고 인산트리메틸 0.012 질량부를 첨가하였다. 이어서 15분 후에 고압 분산기로 분산 처리를 행하고, 15분 후 얻어진 에스테르화 반응 생성물을 중축합 반응관에 이송하여, 280℃에서 감압하 중축합 반응을 행하였다.
- [0128] 중축합 반응 종료 후 95% 컷 직경이 5 μm 인 나슬론제 필터로 여과 처리를 행하여 노즐로부터 스트랜드 형상으로 압출하고, 사전에 여과 처리(구멍 크기 : 1 μm 이하)를 행한 냉각수를 사용하여 냉각, 고화시켜 펠릿 형상으로 컷트하였다. 얻어진 폴리에틸테레프탈레이트 수지(A)의 고유점도는 0.62 dL/g이고, 불활성 입자 및 내부 석출 입자는 실질상 함유하고 있지 않았다. (이후, PET(A)로 약칭한다.)
- [0129] (제조예 2-폴리에스테르 B)

- [0130] 건조시킨 자외선 흡수제(2,2'-(1,4-페닐렌)비스(4H-3,1-벤즈옥사지논-4-온) 10 질량부, 입자를 함유하지 않는 PET(A)(고유점도가 0.62 dl/g) 90 질량부를 혼합하고, 혼련 압출기를 사용하여 자외선 흡수제를 함유하는 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지(B)를 얻었다. (이후, PET(B)로 약칭한다.)
- [0131] (제조예 3-접착성 개질 도포액의 조제)
- [0132] 통상의 방법으로 에스테르 교환 반응 및 중축합 반응을 행하여 디카르복실산 성분으로서(디카르복실산 성분 전체에 대해) 테레프탈산 46 몰%, 이소프탈산 46 몰% 및 5-설포네이토이소프탈산나트륨 8 몰%, 글리콜 성분으로서(글리콜 성분 전체에 대해) 에틸렌글리콜 50 몰% 및 네오펜틸글리콜 50 몰% 조성의 수분산성 설펜산 금속 염기 함유 공중합 폴리에스테르 수지를 조제하였다. 이어서 물 51.4 질량부, 이소프로필 알코올 38 질량부, n-부틸셀로솔브 5 질량부, 비이온계 계면활성제 0.06 질량부를 혼합한 후 가열 교반하여 77℃에 도달하면, 상기 수분산성 설펜산 금속 염기 함유 공중합 폴리에스테르 수지 5 질량부를 첨가하고 수지 덩어리가 없어질 때까지 계속해서 교반한 후, 수지 수분산액을 상온까지 냉각하여 고형분 농도 5.0 질량%의 균일한 수분산성 공중합 폴리에스테르 수지액을 얻었다. 추가로 응집체 실리카 입자(후지 실리시아(주)사 제조, 사일리시아 310) 3 질량부를 물 50 질량부에 분산시킨 후, 상기 수분산성 공중합 폴리에스테르 수지액 99.46 질량부에 사일리시아 310의 수분산액 0.54 질량부를 첨가하고, 교반하면서 물 20 질량부를 첨가하여 접착성 개질 도포액을 얻었다.
- [0133] (편광자 보호 필름 1)
- [0134] 기재 필름 중간층용 원료로서 입자를 함유하지 않는 PET(A) 수지 펠릿 90 질량부와 자외선 흡수제를 함유한 PET(B) 수지 펠릿 10 질량부를 135℃에서 6시간 감압 건조(1 Torr)한 후, 압출기 2[중간층(II층)용]에 공급하고, 또한 PET(A)를 통상의 방법으로 건조하여 압출기 1[외층(I층) 및 외층(III층)용]에 각각 공급하여 285℃에서 용해하였다. 이 2종의 폴리머를 각각 스테인리스 소결체의 여재(공칭 여과 정밀도 10 μm 입자 95% 컷)로 여과하여 2층 3층 합류 블록으로 적층하고, 구금으로부터 시트 형상으로 압출한 후, 정전인가 캐스트법을 이용하여 표면온도 30℃의 캐스팅 드럼에 휘감아 냉각 고화하여 미연신 필름을 제작하였다. 이때 I층, II층, III층 두께의 비는 10 : 80 : 10이 되도록 각 압출기의 토출량을 조정하였다.
- [0135] 이어서 리버스롤법에 의해 이 미연신 PET 필름의 양면에 건조 후의 도포량이 0.08 g/m²가 되도록 상기 접착성 개질 도포액을 도포한 후, 80℃에서 20초간 건조하였다.
- [0136] 이 도포층을 형성한 미연신 필름을 텐터 연신기에 유도하고, 필름의 단부를 클립으로 파지하면서 온도 125℃의 열풍 구역에 유도하여, 폭방향으로 4.0배 연신하였다. 다음으로 폭방향으로 연신된 폭을 유지한 채 온도 225℃에서 30초간 처리하고 추가로 폭방향으로 3%의 완화처리를 행하여, 필름 두께 약 50 μm 의 일축 배향 PET 필름을 얻었다.
- [0137] (편광자 보호 필름 2)
- [0138] 미연신 필름의 두께를 변경함으로써 두께 약 100 μm 로 하는 것 이외는 편광자 보호 필름 1과 동일하게 하여 일축 배향 PET 필름을 얻었다.
- [0139] (편광자 보호 필름 3)
- [0140] 편광자 보호 필름 1과 동일한 방법에 의해 제작된 미연신 필름을 가열된 롤군 및 적외선 히터를 사용하여 105℃로 가열하고, 그 후 주축차가 있는 롤군으로 주행방향으로 1.5배 연신한 후, 편광자 보호 필름 1과 동일한 방법으로 폭방향으로 4.0배 연신하여 필름 두께 약 50 μm 의 이축 배향 PET 필름을 얻었다.
- [0141] (편광자 보호 필름 4)
- [0142] 편광자 보호 필름 3과 동일한 방법으로 주행방향으로 2.0배, 폭방향으로 4.0배 연신하여 필름 두께 약 50 μm 의 이축 배향 PET 필름을 얻었다.
- [0143] (편광자 보호 필름 5)
- [0144] 편광자 보호 필름 1과 동일한 방법으로 중간층에 자외선 흡수제를 함유하는 PET 수지(B)를 사용하지 않고 필름 두께 50 μm 의 일축 배향 PET 필름을 얻었다.
- [0145] (편광자 보호 필름 6)
- [0146] 편광자 보호 필름 3과 동일한 방법으로 주행방향으로 4.0배, 폭방향으로 1.0배 연신하여 필름 두께 약 100 μm 의 일축 배향 PET 필름을 얻었다.

- [0147] (편광자 보호 필름 7)
- [0148] 편광자 보호 필름 1과 동일한 방법으로 주행방향으로 1.0배, 폭방향으로 3.5배 연신하여 필름 두께 약 75 μm 의 일축 배향 PET 필름을 얻었다.
- [0149] (편광자 보호 필름 8)
- [0150] 편광자 보호 필름 1과 동일한 방법을 사용하여 미연신 필름의 두께를 변경하고 횡연신 배율을 3.8배, 연신 온도를 135℃로 하여 두께 약 100 μm 의 일축 배향 PET 필름을 얻었다.
- [0151] (편광자 보호 필름 9)
- [0152] 편광자 보호 필름 1과 동일한 방법을 사용하여 횡연신 배율을 3.8배, 연신 온도를 135℃로 해서 두께 약 50 μm 의 일축 배향 PET 필름을 얻었다.
- [0153] (편광자 보호 필름 10)
- [0154] 편광자 보호 필름 1과 동일한 방법을 사용하여 횡연신 배율을 3.8배로 해서 두께 50 μm 의 일축 배향 PET 필름을 얻었다.
- [0155] (편광자 보호 필름 11)
- [0156] 편광자 보호 필름 1과 동일한 방법을 사용하여 횡연신 배율을 4.2배, 연신 온도를 135℃로 해서 두께 약 50 μm 의 일축 배향 PET 필름을 얻었다.
- [0157] (편광자 보호 필름 12)
- [0158] 편광자 보호 필름 1과 동일한 방법을 사용하여 미연신 필름의 두께를 변경하고 횡연신 배율을 3.8배로 변경함으로써 두께 38 μm 의 일축 배향 PET 필름을 얻었다.
- [0159] (편광자 보호 필름 13)
- [0160] 편광자 보호 필름 1과 동일한 방법을 사용하여 미연신 필름의 두께를 변경함으로써 두께 38 μm 의 일축 배향 PET 필름을 얻었다.
- [0161] (편광자 보호 필름 14)
- [0162] 편광자 보호 필름 3과 동일한 방법으로 주행방향으로 1.8배, 폭방향으로 2.0배 연신하여 필름 두께 약 275 μm 의 이축 배향 PET 필름을 얻었다.
- [0163] (편광자 보호 필름 15)
- [0164] 편광자 보호 필름 3과 동일한 방법으로 주행방향으로 3.6배, 폭방향으로 4.0배 연신하여 필름 두께 약 38 μm 의 이축 배향 PET 필름을 얻었다.
- [0165] (편광자 보호 필름 16)
- [0166] 편광자 보호 필름 1과 동일한 방법을 사용하여 미연신 필름의 두께를 변경함으로써 두께 약 10 μm 의 일축 배향 PET 필름을 얻었다.
- [0167] 편광자 보호 필름 1~17을 사용하여 전술한 바와 같이 제작한 액정표시장치에 대하여 무지개 얼룩 관찰 및 인열 강도를 측정한 결과를 아래의 표 1에 나타낸다.

표 1

편광자 보호	두께 (μm)	주방향 연신 배율	폭방향 연신 배율	폭방향 연신 온도	ΔP	R_e (nm)	Nz 계수	R_{th} (nm)	R_e/R_{th} 비	무지개 얼룩 관찰	인열 강도
1	50	1.0	4.0	125	0.132	5177	1.78	6602	0.784	B	○
2	100	1.0	4.0	125	0.132	10200	1.80	13233	0.771	B	○
3	50	1.5	4.0	125	0.139	3915	2.28	6965	0.562	B	○
4	50	2.0	4.0	125	0.147	3215	2.78	7341	0.438	C	○
5	50	1.0	4.0	125	0.132	5177	1.78	6602	0.784	B	○
6	100	4.0	1.0	-	0.133	16500	1.30	13250	1.245	A'	×
7	75	1.0	3.5	125	0.104	7350	1.56	7800	0.942	A	○
8	100	1.0	3.8	135	0.118	10500	1.62	11750	0.894	A	○
9	50	1.0	3.8	135	0.117	5150	1.63	5825	0.884	A	○
10	50	1.0	3.8	125	0.124	5300	1.67	6200	0.855	A	○
11	50	1.0	4.2	135	0.132	5700	1.66	6600	0.864	A'	○
12	38	1.0	3.8	125	0.125	4104	1.66	4750	0.864	A	○
13	38	1.0	4.0	125	0.134	3914	1.80	5073	0.772	B	○
14	275	1.8	2.0	125	0.118	5225	6.68	32313	0.162	C	○
15	38	3.6	4.0	125	0.168	1178	5.90	6365	0.185	D	○
16	10	1.0	4.0	125	0.132	1070	1.73	1318	0.812	D	×
7*	75	1.0	3.5	125	0.104	7350	1.56	7800	0.942	A	○
7**	75	1.0	3.5	125	0.104	7350	1.56	7800	0.942	D	○
1*	50	1.0	4.0	125	0.132	5177	1.78	6602	0.784	A	○

[0168]

[0169]

표 1 중 편광자 보호 필름 No.7*는 편광자 보호 필름으로서 편광자 보호 필름 7을 사용하고 광원으로서 유기 발광 다이오드(OLED)를 사용한 경우를 나타낸다. 또한 표 1 중 편광자 보호 필름 No.7**는 편광자 보호 필름으로서 편광자 보호 필름 7을 사용하고 광원으로서 냉음극관을 사용한 경우를 나타낸다. 표 1 중 편광자 보호 필름 No.1*는 출사광 측 편광판의 출사광 측 편광자 보호 필름으로서 편광자 보호 필름 1을 사용하고, 출사광 측 편광판의 입사광 측 편광자 보호 필름 및 입사광 측 편광판의 양측 편광자 보호 필름에 TAC 필름을 사용한 경우를 나타낸다.

[0170]

표 1에 나타내어진 결과로부터, 배향 폴리에스테르 필름의 리타레이션이 4,000 이상이고 또한 그 Nz 계수가 1.7 이하인 경우에 무지개 얼룩의 발생이 현저히 억제되는 것이 나타내어졌다. 또한 이 조건에 더하여 배향 폴리에스테르 필름의 면 배향도를 0.13 이하로 제어함으로써 보다 효과적으로 무지개 얼룩의 발생을 억제하는 것이 가

능한 것이 나타내어졌다.

산업상 이용가능성

[0171]

본 발명의 액정표시장치, 편광판 및 편광자 보호 필름을 사용함으로써 무지개 형상 색열룩에 의해 시인성을 저하시키지 않고 LCD의 박형화, 저비용화에 기여하는 것이 가능해진다. 따라서 본 발명의 산업상 이용 가능성은 극히 높다.

专利名称(译)	液晶显示装置，偏振片及偏振片保护膜		
公开(公告)号	KR102097392B1	公开(公告)日	2020-04-06
申请号	KR1020157004254	申请日	2013-07-29
[标]申请(专利权)人(译)	东洋纺绩株式会社		
申请(专利权)人(译)	东洋纺株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	东洋纺株式会社		
[标]发明人	무라타고우이치 사사키야스시		
发明人	무라타 고우이치 사사키 야스시		
IPC分类号	G02F1/1335 G02B5/30 G02F1/13363		
CPC分类号	G02F1/1335 G02B5/3033 G02F1/133528 G02F2001/133635 G02F2413/12 G02F2413/14		
代理人(译)	Seojongwan		
审查员(译)	Hansangil		
优先权	2012168014 2012-07-30 JP		
其他公开文献	KR1020150041791A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种液晶显示装置,该液晶显示装置使将取向聚酯膜用作一对偏振片双方的偏振片保护膜时产生的虹斑最小化。液晶显示装置具有背景光源,两个偏振片以及配置在两个偏振片之间的液晶单元。背光光源是具有连续发射光谱的白光源。偏振片具有通过在偏振片的两面上层叠偏振片保护膜而得到的结构。设置在入射光侧的偏振片的至少一个偏振片保护膜和设置在出射光侧的偏振片的至少一个偏振片保护膜是具有4000至30000nm的延迟的取向聚酯膜。Nz系数为1.7以下。

구분	크기 (μm)	정형화 온도 ($^{\circ}\text{C}$)	표상화 온도 ($^{\circ}\text{C}$)	포화화 온도 ($^{\circ}\text{C}$)	ΔP	Re (nm)	회수	Rth (nm)	Re/Rth 비	미끄럼률 계수	인접 공도
1	50	10	40	125	0.132	5177	178	6902	0.784	B	O
2	100	10	40	125	0.132	10200	180	13233	0.771	B	O
3	50	15	40	125	0.139	3915	228	6945	0.562	B	O
4	50	20	40	125	0.147	3215	278	7341	0.458	C	O
5	50	10	40	125	0.132	5177	178	6902	0.784	B	O
6	100	40	10	-	0.133	16500	130	13250	0.245	A'	x
7	75	10	35	125	0.104	7350	156	7800	0.942	A	O
8	100	10	38	135	0.118	10500	162	11250	0.884	A	O
9	50	10	38	135	0.117	5150	163	5925	0.884	A	O
10	50	10	38	125	0.124	3300	167	6200	0.655	A	O
11	50	10	42	135	0.132	5700	166	6800	0.884	A'	O
12	38	10	38	125	0.125	4104	166	4750	0.884	A	O
13	38	10	40	125	0.194	3914	180	5973	0.772	B	O
14	275	18	20	125	0.118	8225	638	32313	0.182	C	O
15	38	3.6	40	125	0.168	1178	530	6365	0.185	D	O
16	10	10	40	125	0.132	1070	173	1318	0.612	D	x
7*	75	10	35	125	0.104	7350	156	7800	0.942	A	O
7**	75	10	35	125	0.104	7350	156	7800	0.942	D	O
1*	50	10	40	125	0.132	5177	178	6902	0.784	A	O