



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월20일

(11) 등록번호 10-1513826

(24) 등록일자 2015년04월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

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

G02F 1/1343 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7025320(분할)

(22) 출원일자(국제) 2008년09월26일

심사청구일자 2013년10월24일

(85) 번역문제출일자 2013년09월25일

(65) 공개번호 10-2013-0121189

(43) 공개일자 2013년11월05일

(62) 원출원 특허 10-2010-7009018

원출원일자(국제) 2008년09월26일

심사청구일자 2013년09월25일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/067979

(87) 국제공개번호 WO 2009/041720

국제공개일자 2009년04월02일

(30) 우선권주장

JP-P-2007-251971 2007년09월27일 일본(JP)

JP-P-2008-085530 2008년03월28일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2006030937 A*

JP2006096960 A*

JP2007127892 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

후지필름 가부시킴가이사

일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고

(72) 발명자

야스다 고타로

일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210 후지필름 가부시킴가이사 나이

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 금복희

(54) 발명의 명칭 액정 표시 장치

(57) 요약

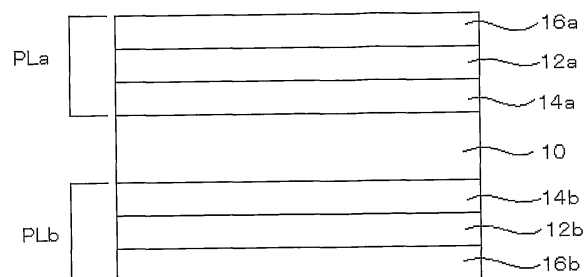
편광판을 포함하는 액정 표시 장치로서, 편광판은, 편광자와, 락톤환 함유 중합체를 포함하고 하기 식 (I) 및 (II) :

(I) $0 = |Re(630)| = 10$, 및 $|Rth(630)| = 25$

(II) $|Re(400)-Re(700)| = 10$, 및 $|Rth(400)-Rth(700)| = 35$

를 만족하는 열가소성 수지 필름을 포함하고, $Re(\lambda)$ 는 파장 λ nm에서의 면내 리타레이션 (nm) 을 나타내고, $Rth(\lambda)$ 는 파장 λ nm에서의 두께 방향에 따른 리타레이션 (nm) 을 나타내는 액정 표시 장치를 개시한다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

편광자와, 적어도 편광자의 일방의 면에 하기 식 (I) 및 (II)를 만족하는, 락톤화 함유 공중합체를 50 질량 % 이상 포함하는 열가소성 수지 필름을 배치한 편광판으로서,

상기 락톤화 함유 공중합체가, (메타)아크릴산에스테르와, 수산기 함유 단량체와, 불포화 카르복실산과, 하기 식 (2)로 나타내는 단량체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 단량체 유래의 구조 단위를 포함하고,

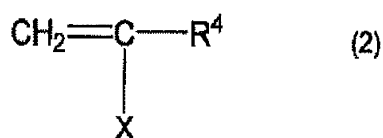
상기 열가소성 수지 필름의 파장 550 nm에 있어서의 $Re\{T\}$ 및 $Rth\{T\}$ (T는 측정시의 온도 (°C))가 하기 식 (III) 및 (IV)를 만족하며,

상기 열가소성 수지 필름의 파장 550 nm에서의 $Re[H]$ 및 $Rth[H]$ (H는 측정시의 상대 습도 (%))가 하기 식 (V) 및 (VI)을 만족하는 것을 특징으로 하는 편광판.

$$(I) \quad |Re(630)| \leq 5, \text{ 또한, } |Rth(630)| \leq 15$$

$$(II) \quad |Re(400) - Re(700)| \leq 10, \text{ 또한, } |Rth(400) - Rth(700)| \leq 35$$

(상기 식 (I) 및 (II) 중, $Re(\lambda)$ 는, 파장 λ nm에 있어서의 면내 리타레이션 값 (nm)을 나타내고, $Rth(\lambda)$ 는, 파장 λ nm에 있어서의 막두께 방향의 리타레이션값 (nm)을 나타낸다.)



(식 중, R^4 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, X는 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 20의 알킬기, 아릴기, -OAc기, -CN기, -CO-R⁵기 또는 -CO-O-R⁶기를 나타내고, Ac는 아세틸기를 나타내고, R⁵ 및 R⁶은, 각각, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 ~ 20의 유기 잔기를 나타낸다.)

$$(III) \quad |Re\{50\} - Re\{25\}| < 5 \text{ nm}$$

$$(IV) \quad |Rth\{50\} - Rth\{25\}| < 10 \text{ nm}$$

$$(V) \quad |Re[80] - Re[10]| < 5 \text{ nm}$$

$$(VI) \quad |Rth[80] - Rth[10]| < 10 \text{ nm}$$

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 식 (I)이 $-3 \text{ nm} \leq Re(630) \leq 4 \text{ nm}$, 또한, $-12 \text{ nm} \leq Rth(630) \leq 6 \text{ nm}$ 인, 편광판.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

$-12 \text{ nm} \leq Rth(630) \leq -1.7 \text{ nm}$ 인, 편광판.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 식 (II)가 $|Re(400) - Re(700)| \leq 5$, 또한, $|Rth(400) - Rth(700)| \leq 10$ 인, 편광판.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 열가소성 수지 필름에 있어서의, 락톤환 함유 공중합체의 함유 비율이 50 ~ 100 질량% 인, 편광판.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 열가소성 수지 필름에 있어서의, 락톤환 함유 공중합체의 함유 비율이 80 ~ 100 질량% 인, 편광판.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 열가소성 수지 필름에 있어서의, 락톤환 함유 공중합체의 중량 평균 분자량이 1,000 ~ 2,000,000 인, 편광판.

청구항 8

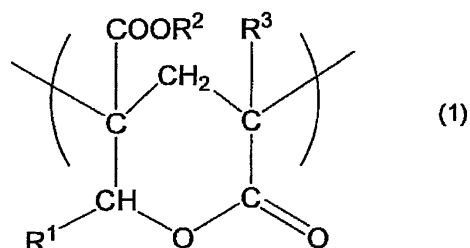
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 열가소성 수지 필름에 있어서의, 락톤환 함유 공중합체의 중량 평균 분자량이 50,000 ~ 500,000 인, 편광판.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 락톤환 함유 공중합체가, 하기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위를 갖는, 편광판.



식 중, R^1 , R^2 및 R^3 은, 서로 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 20 의 유기 잔기를 나타낸다 ; 또한, 유기 잔기는 산소 원자를 함유하고 있어도 된다.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 락톤환 함유 공중합체에 있어서의 상기 식 (I) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율이 5 ~ 90 질량% 의 범위에 있는, 편광판.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 락톤환 함유 공중합체에 있어서의 상기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율이 10 ~ 50 질량% 의 범위에 있는, 편광판.

청구항 12

삭제

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 열가소성 수지 필름의 파장 550 nm에서의 $Re\{T\}$ 및 $Rth\{T\}$ (T 는 측정시의 온도 ($^{\circ}C$)) 가 $-4\text{ nm} \leq Re\{50\} - Re\{25\} \leq 4\text{ nm}$ 및 $-8\text{ nm} \leq Rth\{50\} - Rth\{25\} \leq 9\text{ nm}$ 를 만족하는, 편광판.

청구항 14

삭제

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 열가소성 수지 필름의 파장 550 nm에서의 $Re\{H\}$ 및 $Rth\{H\}$ (H 는 측정시의 상대 습도 (%)) 가 $-3\text{ nm} \leq Re\{80\} - Re\{10\} \leq 4\text{ nm}$ 및 $-7\text{ nm} \leq Rth\{80\} - Rth\{10\} \leq 9\text{ nm}$ 를 만족하는, 편광판.

청구항 16

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 열가소성 수지 필름이 배치된 타방의 면에 상기 열가소성 수지 필름, 셀룰로오스아실레이트 필름, 폴리카보네이트 필름 및 노르보르넨계 필름으로부터 선택되는 필름을 갖는, 편광판.

청구항 17

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 편광판을 갖는, 액정 표시 장치.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

적어도 일방이 전극을 갖는 대향 배치된 1 쌍의 기관과, 상기 1 쌍의 기관 사이에 배치된 배향 제어된 액정층을 갖고, 상기 전극에 의해 상기 전극을 갖는 기관에 대해 평행한 성분을 갖는 전계가 형성되는 액정 셀을 갖는, 액정 표시 장치.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 편광판을 적어도 백라이트측에 갖는, 액정 표시 장치.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 편광판이 액정 셀의 표면에 첨부(貼付)되어 있는, 액정 표시 장치.

청구항 21

제 18 항에 있어서,

상기 편광판을 적어도 표시면측에 갖는, 액정 표시 장치.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 편광판이 액정 셀의 표면에 첨부되어 있는, 액정 표시 장치.

청구항 23

제 18 항에 있어서,

상기 편광판을 백라이트측 및 표시면측에 각각 갖는, 액정 표시 장치.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 편광판이 각각 액정 셀의 표면에 첩부되어 있는, 액정 표시 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 액정 표시 장치에 관한 것이며, 특히, 수평 방향으로 배향한 네마틱 액정에 횡방향의 전계를 인가함으로써 표시를 실시하는 인플레인 스위칭 모드의 액정 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 횡전계를 액정에 인가하는, 인플레인 스위칭 (IPS) 모드 액정 표시 장치가 제안되어왔다. 최근, 이 모드를 이용하는 액정 표시 장치는, TV 용도로서 개발이 진행되고, 그에 따라 패널 휘도가 크게 증가해 왔다. 이 때문에, IPS 모드 장치에서 거의 문제가 되지 않았던 흑표시 시의 대각 경사 방향에서의 약간의 광 누출이 장치의 표시 영상 품질의 저하의 원인으로 간주되어 왔다.

[0003] IPS 모드 표시 장치의 색조 표현을 개선하기 위해서 그리고 흑표시 시의 시야각 특성을 개선하기 위해서, 액정층과 편광자 사이에 복굴절 특성을 갖는 광학 보상 재료를 배치하는 몇몇 방법이 시도되었다. 그리고, 편광자의 보호 필름이 광학 보상으로서 기능할 수 있게 하는 몇몇 방법도 시도되었으며, 예를 들어, 일본 공개 특허공보 평 9-80424 호, 일본 공개 특허공보 평 10-54982 호, 일본 공개 특허공보 평 11-202323 호, 일본 공개 특허공보 평 9-292522 호, 일본 공개 특허공보 평 11-133408 호, 일본 공개 특허공보 평 11-305217 호, 일본 공개 특허공보 평 10-307291 호, 일본 공개 특허공보 제 2006-227606 호를 참조한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 그러나, 상기 제안된 방법에 의해도, 리타레이션 막의 광학 특성 (특히 R_{th})이 주위 온도에 의존하여 변화하고; 이들을 관찰하는 조건에 따라서, 액정 표시 장치의 표시 성능이 크게 변화하고 디바이스 내 액정 셀의 Δn_d 가 현저하게 불균일해질 수도 있다는 문제가 있다. 또, 일부 리타레이션 막은, 온도 또는 습도 변화에 따라 광학 특성 (특히 R_e)의 절대치가 증가하고; R_e 의 절대치가 증가하는 것에 의해 리타레이션 막이 필연적으로 갖는 분자 축 편차가 증가할 수도 있으므로, 표시면에 대한 법선 방향의 콘트라스트를 의미하는 정면 콘트라스트를 저하시키는 한 요인이 되었다.

[0005] 본 발명은 상기 언급된 여러 문제점을 감안하여 완성한 것으로서, 온도 또는 습도 변화에 의한 표시 성능의 변동 문제가 없는 액정 표시 장치, 특히 IPS 모드의 액정 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 또한, 본 발명은, 환경 습도 및 온도에 의존하여 생기는 경사 방향의 컬러 시프트와 정면 콘트라스트 감소의 문제가 없는 액정 표시 장치, 특히, IPS 모드 액정 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 언급된 목적을 달성하기 위한 수단은 다음과 같다.

[0008] [1] 액정 표시 장치로서,

[0009] 액정 셀; 및

[0010] 그 사이에 액정 셀을 개재하도록 배치된 한쌍의 편광판을 포함하고,

[0011] 상기 액정 셀은,

[0012] 기관들 중 적어도 하나가 전극을 갖는 대향 배치된 한쌍의 기관으로서, 전극은 기관에 평행한 성분을 포함하는 전계를 형성하는, 상기 한쌍의 기관과,

- [0013] 이 한쌍의 기관 사이에 배치된 배향 제어된 액정층을 포함하고,
- [0014] 한쌍의 편광판 중 적어도 하나는 편광자와, 락톤환 함유 중합체를 포함하고 하기 식 (I) 및 (II) 를 만족하는 열가소성 수지 필름을 포함하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.
- [0015] (I) $0 \leq |\text{Re}(630)| \leq 10$, 및 $|\text{Rth}(630)| \leq 25$
- [0016] (II) $|\text{Re}(400) - \text{Re}(700)| \leq 10$, 및 $|\text{Rth}(400) - \text{Rth}(700)| \leq 35$
- [0017] $\text{Re}(\lambda)$ 는 파장 $\lambda \text{ nm}$ 에서의 면내 리타레이션 (nm) 을 나타내고, $\text{Rth}(\lambda)$ 는 파장 $\lambda \text{ nm}$ 에서의 두께 방향에 따른 리타레이션 (nm) 을 나타낸다.
- [0018] [2] 적어도, 백라이트 측에 배치되는 편광판은 열가소성 수지 필름을 포함하는 상기 편광판인, [1] 에 기재된 액정 표시 장치.
- [0019] [3] 적어도, 표시면 측에 배치되는 편광판은 열가소성 수지 필름을 포함하는 상기 편광판인, [1] 에 기재된 액정 표시 장치.
- [0020] [4] 백라이트 측에 배치되는 편광판 및 표시면 측에 배치되는 편광판 둘 모두가 열가소성 수지 필름을 포함하는 상기 편광판인, [1] 에 기재된 액정 표시 장치.
- [0021] [5] 파장 550 nm 에서의 열가소성 수지 필름의 $\text{Re}\{T\}$ 및 $\text{Rth}\{T\}$ (T는 데이터 측정 시의 온도 (°C) 를 의미함) 가 하기 식 (III) 및 (IV) 를 만족하는 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 액정 표시 장치.
- [0022] (III) $|\text{Re}\{50\} - \text{Re}\{25\}| < 5$,
- [0023] (IV) $|\text{Rth}\{50\} - \text{Rth}\{25\}| < 10$.
- [0024] [6] 파장 550 nm 에서의 열가소성 수지 필름의 $\text{Re}\{H\}$ 및 $\text{Rth}\{H\}$ (H는 데이터 측정 시의 상대 습도 (%) 를 의미함) 가 하기 식 (V) 및 (VI) 을 만족하는 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 액정 표시 장치.
- [0025] (V) $|\text{Re}\{80\} - \text{Re}\{10\}| < 5$,
- [0026] (VI) $|\text{Rth}\{80\} - \text{Rth}\{10\}| < 10$.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명의 액정 표시 장치의 일례의 개략적인 단면도이다.

도면 중 도면 부호는 다음을 의미한다.

10	IPS 모드 액정 셀
12a, 12b	편광자
14a, 14b	액정 셀 측 보호 필름
16a, 16b	외측 보호 필름
PLa	패널 측 편광판
PLb	배면 측 편광판

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0029] 또한, 본 명세서에서 "일 수치 내지 다른 수치"란 단어로 표시된 수치 범위는 그 범위의 하한치를 나타내는 앞의 수치와 그 범위의 상한치를 나타내는 뒤의 수치 사이에 있는 범위를 의미한다.
- [0030] 본 명세서에서, $\text{Re}(\lambda)$ 및 $\text{Rth}(\lambda)$ 는 각각, 파장 λ 에서의 면내 리타레이션 (단위:nm) 및 두께 방향에 따른 리타레이션 (단위:nm) 을 나타낸다. $\text{Re}(\lambda)$ 는 KOBRA-21ADH 또는 WR (Oji Scientific Instruments 제조) 을 이용하여, 파장 $\lambda \text{ nm}$ 의 광을 필름과 같은 시료의 법선 방향으로 입사시켜 측정된다.
- [0031] 시험되는 시료가 1축 또는 2축의 굴절률 타원체로 나타내지므로, 아래에 언급된 방법에 따라서 $\text{Rth}(\lambda)$ 가 계산

된다.

[0032] 면내 지상축 (KOBRA 21ADH 또는 WR에 의해 결정됨) 을 시료의 경사축 (회전축) 으로서 이용하여 (시료가 지상축이 없는 경우에는 시료의 임의의 면내 방향을 시료의 회전축으로 할 수도 있음), 시료의 $\text{Re}(\lambda)$ 를, 시료의 법선 방향에 대해 상대적으로 $+50^\circ$ 까지 10° 의 간격으로, 시료의 경사 방향으로부터 파장 λ_{nm} 의 광을 입사시킴으로써 전부 6 포인트에서 측정한다.

[0033] 법선 방향으로부터 면내 지상축을 회전축으로서 취하여, 시료가 특정 경사 각도에서 제로 리타레이션의 값을 가질 경우, 그 경사 각도보다 큰 경사 각도에서의 시료의 리타레이션 값의 부호를 네거티브로 변경한 후, KOBRA 21ADH 또는 WR에 적용하여 계산한다.

[0034] 또한, 지상축을 경사축 (회전축) 으로서 이용하여 (시료가 지상축을 갖지 않는 경우에는 필름의 임의의 면내 방향을 시료의 회전 축으로 할 수도 있음), 임의의 경사진 2 방향에서 시료의 리타레이션 값을 측정하고; 그 데이터, 시료의 평균 굴절률 및 입력된 두께에 기초하여, 다음 식 (10) 및 식 (11) 에 따라서 Rth를 계산할 수도 있다.

수학식 10

$$\text{Re}(\theta) = \left[nx - \frac{ny \times nz}{\sqrt{\left\{ ny \sin\left(\sin^{-1}\left(\frac{\sin(-\theta)}{nx}\right)\right)\right\}^2 + \left\{ nz \cos\left(\sin^{-1}\left(\frac{\sin(-\theta)}{nx}\right)\right)\right\}^2}} \right] \times \frac{d}{\cos\left\{\sin^{-1}\left(\frac{\sin(-\theta)}{nx}\right)\right\}}$$

[0035]

수학식 11

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

[0036]

[0037] $\text{Re}(\theta)$ 는 법선 방향으로부터 각도 θ 만큼 경사진 방향에서의 시료의 리타레이션 값을 의미하고; nx 는 지상축 방향의 시료의 면내 굴절률을 의미하고; ny 는 nx 에 직교하는 방향에서의 시료의 면내 굴절률을 의미하고; nz 는 nx 및 ny 에 직교하는 시료의 굴절률을 의미하고; d 는 시료의 두께이다.

[0038] 시험되는 시료를 1 축이나 2 축의 굴절률 타원체로 표현할 수 없는 경우, 즉, 시료가 광학축을 갖지 않는 경우에는, 아래에 언급되는 방법에 따라서 $\text{Rth}(\lambda)$ 를 계산할 수도 있다.

[0039] 면내 지상축 (KOBRA 21ADH 또는 WR에 의해 결정됨) 을 시료의 경사축 (회전축) 으로서 이용하여, 시료의 $\text{Re}(\lambda)$ 를, 시료의 법선 방향에 대해 상대적으로 -50° 부터 $+50^\circ$ 까지 10° 의 간격으로, 시료의 경사진 방향으로부터 파장 λ_{nm} 를 갖는 광을 입사시켜 전부 11 포인트에서 측정한다. 이와 같이 결정된 $\text{Re}(\lambda)$ 의 리타레이션 데이터, 시료의 평균 굴절률 및 입력된 두께에 기초하여, 시료의 $\text{Rth}(\lambda)$ 를 KOBRA 21ADH 또는 WR을 이용하여 계산한다.

[0040] 평균 굴절률은 각종 광학 필름에 대한 카탈로그에 기재된 값을 사용할 수도 있다. 평균 굴절률이 알려지지 않은 경우, 아베 (Abbe) 굴절계로 측정할 수도 있다. 주된 광학 필름에 대한 평균 굴절률을 아래에 기재한다: 셀룰로오스 아세테이트 (1.48), 시클로올레핀 중합체 (1.52), 폴리카보네이트 (1.59), 폴리메틸메타크릴레이트 (1.49), 폴리스티렌 (1.59) 이다.

[0041] 평균 굴절률 및 막 두께를 KOBRA 21ADH 또는 WR에 입력하여, nx , ny 및 nz 를 계산한다. 이와같이 계산된 nx , ny 및 nz 의 데이터로부터, $Nz=(nx-nz)/(nx-ny)$ 가 더 계산된다.

[0042] 본 발명에서, 리타레이션 필름 등의 "지상축"은, 굴절률이 최대가 되는 방향을 의미한다. "가시광 영역"은 380 nm 내지 780 nm이다. 굴절률이 측정되는 파장은 특별히 다르게 나타내지 않는 한 가시광 영역에서 $\lambda=550$ nm이다.

[0043] 본 명세서에서, 리타레이션 필름 및 액정층과 같은 각각의 부재의 광학 특성을 보여주는 수치 데이터, 수치 범

위 및 정성적 표현 (예를 들어, "등가", "동일"의 표현) 은, 액정 표시 장치 및 그 구성요소의 부재에 대하여 일반적으로 허용되는 오차를 포함한 수치 데이터, 수치 범위 및 특성을 나타내는 것으로 해석되어야 한다.

[0044] 도 1은 본 발명의 액정 표시 장치의 일례의 개략적인 단면도이다. 그러나, 이 도면에서, 구성 층들 사이의 두께의 상대적 관계가 실제 상대적 관계를 항상 반영하는 것은 아니다. 도면에서, 상면은 표시면 측을 나타내고, 저면은 배면 측 (백라이트 측) 을 나타낸다.

[0045] 도 1에 도시된 액정 표시 장치는 IPS 모드 액정 셀 (10) 및 이것의 위 아래에 있는 한쌍의 편광판 (PLa 및 PLb) 을 포함한다. 편광판들 (PLa 및 PLb) 각각은, 편광자 (12a 또는 12b) 및 이것을 보호하는 액정 셀 측 보호 필름 (14a 또는 14b) 및 외측 보호 필름 (16a 또는 16b) 를 포함한다. 이 예에서, 보호 필름 (14a, 14b, 16a 및 16b) 중 적어도 하나는 소정의 식을 만족하는, 락톤환 함유 중합체를 함유하는 열가소성 수지 필름이다. 액정 셀측 보호 필름 (14a 및 14b) 중 적어도 하나는 열가소성 수지 필름인 것이 바람직하고; 이들 둘 모두가 열가소성 수지 필름인 것이 더욱 바람직하다. 외측 보호 필름 (16a 및 16b) 은 또한 열가소성 수지 필름일 수도 있고, 또는 셀룰로오스 아실레이트 필름, 폴리카보네이트 필름, 노르보르넨계 필름 등과 같은 임의의 다른 중합체 필름일 수도 있다.

[0046] 이 예에서, 보호 필름 (14a, 14b, 16a 및 16b) 중 적어도 하나로서 상술된 열가소성 수지 필름을 사용하여, 주위 온도 및 습도 변화에 따른 표시 성능 변동의 문제가 없는 액정 표시 장치를 제조한다.

[0047] IPS 모드의 액정 셀 (10) 은 특별히 제한되지 않으며, 셀 내부에 형성된 전극이 기관에 평행한 성분을 갖는 전계를 생성할 수도 있는 한 어떤 셀도 가능하다. 이를 위해서, 예를 들어, 임의의 통상적인 IPS 모드 액정 셀을 이용할 수 있다. 셀 기관의 표면에 대한 전계 방향의 각도는 바람직하게는 20도 이하, 보다 바람직하게는 10도 이하이고, 즉, 전계가 기관 표면에 실질적으로 평행한 것이 바람직하다. 전극은 상부 및 하부 기관으로 분리되어 형성될 수도 있고, 또는 하나의 기관에 대해서만 형성될 수도 있다. 전극은, 그 사이의 절연층을 통해 결합된 2층 구조를 가질 수도 있다. 2층 전극 가운데, 최하층의 전극은 패터닝되지 않은 전극일 수도 있고 또는 선형 전극일 수도 있다. 상층 전극은 선형이 바람직하지만, 하층 전극으로부터의 전계가 통과할 수 있는 형상이면, 망, 나선 또는 점의 어떤 다른 형상을 가질 수도 있고; 중립 전위를 갖는 플로팅 전극이 구조에 더 추가될 수도 있다. 절연층은, SiO나 질화막과 같은 무기 재료, 또는 아크릴이나 에폭시계 유기 재료로 형성될 수도 있다.

[0048] 액정 셀에 사용되는 액정 재료는 포지티브 유전율 이방성 $\Delta\epsilon$ 을 갖는 네마틱 액정일 수도 있다. 액정층의 두께 (갭) 는 중합체 비즈에 의해 제어될 수도 있다. 유리 비즈, 섬유뿐만 아니라, 수지 기동형 스페이서도 동일한 갭을 형성할 수도 있다. IPS 모드 액정 셀에서, 통상적으로, 액정층의 두께 d (μm) 와 굴절률 이방성 Δn 의 곱, $\Delta n \cdot d$ 는, 본 발명에서, 0.2 내지 1.2 μm 정도일 수도 있고; 장치 박형화의 요청을 만족시키기 위해서, 0.2 내지 0.5 μm 정도로 할 수도 있다.

[0049] 이하, 본 발명의 액정 표시 장치에 사용 가능한 다양한 부재를 제조하는데 사용되는 재료, 디바이스의 제조 방법을 이하 상세하게 설명한다.

[0050] [락톤환 함유 중합체를 함유하는 열가소성 수지 필름]

[0051] 본 발명에서, 락톤환 함유 중합체를 함유하는 열가소성 수지 필름을 포함하는 편광판을 사용하며, 이 필름은 다음 식 (I) 및 (II) 를 만족한다. 이 열가소성 수지 필름은 편광자의 보호 필름인 것이 바람직하고, 액정 셀 측에 배치되는 보호 필름인 것이 더욱 바람직하다.

[0052] (I) $0 \leq |\text{Re}(630)| \leq 10$, 및 $|\text{Rth}(630)| \leq 25$

[0053] (II) $|\text{Re}(400) - \text{Re}(700)| \leq 10$, 및 $|\text{Rth}(400) - \text{Rth}(700)| \leq 35$

[0054] 상기 식 (I) 및 (II) 을 만족하는 범위 내에 있는 리타데이션을 갖는 IPS 모드의 액정 셀의 복굴절을 보상함으로써, 흑표시 시에 경사 방향에 발생하는 컬러 시프트가 감소될 수도 있다. 본 발명자는, 소정의 락톤환 함유 중합체를 함유하는 열가소성 수지 필름이 상기된 조건을 만족할 수도 있고, 이 필름을 IPS 모드 액정 셀을 위한 광학 보상 필름으로서 사용할 때, 주위 온도/습도 변화에 의존하는 광학 성능의 변동이 감소될 수도 있다는 것, 즉 광학 보상 변동이 감소될 수도 있다는 것을 발견하였다. 복굴절성 폴리머 필름은, 일반적으로, 이것을 연신시킴으로써 구성 분자가 일 방향으로 정렬될 수도 있도록 제어되지만, 본질적으로, 연신된 필름의 분자 축의 방향이 변동될 수도 있으므로, 필름에서 분자 축이 변동한다. 특히, 환경 온도/습도 변화로 인해 Re의 절대값이 증가할 때, 축 시프트가 클 수도 있으므로, 리타데이션 불균일이 발생하고, 이것이 정면 콘트라

스트 감소 (예를 들어, 흑표시 시 표시 면에 대한 법선 방향의 광 누출) 의 한 요인이 되고 있다. 본 발명에서, 락톤환 함유 중합체를 포함하고 Re의 절대값이 작은 열가소성 수지 필름을 사용한다. 따라서, 본 발명의 필름의 Re의 절대값을 거의 0 (제로) 에 가깝게할 수도 있고, 필름의 주위 온도/습도 환경 변화에 의존한 광학 성능 변동을 감소시킬 수도 있고, 결과적으로, 리타데이션 폴리머 필름이 필연적으로 갖는 분자 축 방향 변동이 표면화로부터 방지된다. 락톤환 함유 중합체를 함유하는 열가소성 수지 필름은 $|Re(630)|$ 이 5 nm 이하이고 $|Rth(630)|$ 이 15 nm 이하일 수도 있다. 본 발명의 IPS 모드 액정 셀의 보다 이상적인 광학 보상은, $|Re(400) - Re(700)|$ 이 5 nm이하이고 $|Rth(400) - Rth(700)|$ 이 10 nm 이하인 것이 바람직하다. 락톤환 함유 중합체를 함유하는 열가소성 수지 필름은 이 광학 특성을 만족한다.

[0055] 열가소성 수지 필름의 Re 및 Rth는 주위 온도에 의존하여 변하지 않는 것이 바람직하다. 파장 550 nm에서의 열가소성 수지 필름의 Re {T} 및 Rth {T} (T는 데이터가 측정되는 때의 온도 (°C) 를 의미함) 는 다음 식 (III) 및 (IV) 를 만족하는 것이 바람직하고,

[0056] (III) $|Re\{50\} - Re\{25\}| < 5$

[0057] (IV) $|Rth\{50\} - Rth\{25\}| < 10$

[0058] 하기 식 (III)' 및 (IV)'를 만족하는 것이 더욱 바람직하다.

[0059] (III)' $|Re\{50\} - Re\{25\}| < 3$

[0060] (IV)' $|Rth\{50\} - Rth\{25\}| < 5$

[0061] Re {T} 및 Rth {T} 를 측정할 때는, 필름을 온도 T°C 에서 적어도 1 시간 동안 방치한 후에 측정한다.

[0062] 열가소성 수지 필름의 Re 및 Rth는 주위 습도에 의존하여 변하지 않는 것이 바람직하다. 파장 550 nm에서의 열가소성 수지 필름의 Re[H] 및 Rth[H] (H는 데이터가 측정되는 때의 상대 습도 (%)) 를 의미함) 는 다음 식 (V) 및 (VI) 을 만족하는 것이 바람직하고,

[0063] (V) $|Re[80] - Re[10]| < 5$

[0064] (VI) $|Rth[80] - Rth[10]| < 10$

[0065] 하기 식 (V)' 및 (VI)'을 만족하는 것이 더욱 바람직하다.

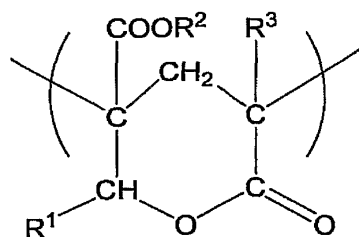
[0066] (V)' $|Re[80] - Re[10]| < 3$

[0067] (VI)' $|Rth[80] - Rth[10]| < 5$

[0068] Re[H] 및 Rth[H] 를 측정할 때는, 필름을 습도 H에서 적어도 1시간 동안 방치한 후에 측정한다.

[0069] 열가소성 수지 필름의 주성분은 락톤환 함유 중합체로부터 선택되고, 바람직하게는, 다음 화학식 (1) 의 락톤환 구조를 갖는 중합체로부터 선택된다.

화학식 1



[0070]

[0071] 화학식 중, R¹, R² 및 R³는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1 내지 20의 탄소원자를 갖는 유기 잔류물을 나타낸다. 유기 잔류물은 산소 원자를 함유할 수도 있다.

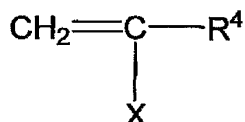
[0072] 상기 락톤환 함유 중합체 구조 중 화학식 (1) 의 락톤환 구조의 함유율은, 바람직하게는 5 내지 90 질량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 70 질량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 60 질량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 50 질량%이

다. 락톤환 함유 중합체 구조의 화학식 (1)의 락톤환 구조의 함유율이 적어도 5 질량%인 경우, 필름은 충분한 내열성, 내용제성 및 표면 경도를 가질 수도 있다. 락톤환 함유 중합체 구조의 화학식 (1)의 락톤환 구조의 함유율이 90 질량% 이하인 경우, 중합체는 더 양호한 성형성 및 가공성을 가질 수도 있다.

[0073]

락톤환 함유 중합체는 화학식 (1)의 락톤환 구조 이외의 임의의 다른 구조를 가질 수도 있다. 화학식 (1)의 락톤환 구조 이외의 구조의 예는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 아래에 기재되는 바와 같이, (메타)아크릴레이트, 수산기 함유 단량체, 불포화 카르복실산 및 하기 화학식 (2)의 단량체로부터 선택된 적어도 하나의 중합에 의해 구성되는 중합체 구조 단위 (반복 구조 단위)를 포함하는 것이 바람직하다.

화학식 2



[0074]

[0075]

화학식 중, R^4 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고; X는 수소 원자, 1 내지 20의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 아릴기, 아세테이트기 (-OAc; Ac는 아세틸을 나타낸다), 시아노기 (-CN), $-\text{CO}-\text{R}^5$ 기 또는 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^6$ 기를 나타내고; R^5 및 R^6 는 각각 수소 원자, 또는 1 내지 20의 탄소 원자를 갖는 유기 잔류물을 나타낸다.

[0076]

락톤환 함유 중합체 구조에 있어서 화학식 (1)의 락톤환 구조 이외의 다른 구조의 함유율은, 다른 구조가 (메타)아크릴레이트의 중합에 의해 구성되는 중합체 구조 단위 (반복 구조 단위)인 경우, 바람직하게는 10 내지 95 질량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 90 질량%, 더욱 바람직하게는 40 내지 90 질량%, 더욱 바람직하게는 50 내지 90 질량%이며; 다른 구조가 수산기 함유 단량체의 중합에 의해 구성되는 중합체 구조 단위 (반복 구조 단위)인 경우, 함유율은 바람직하게는 0 내지 30 질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 20 질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 15 질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 10 질량%이다. 다른 구조가 불포화 카르복실산의 중합에 의해 구성되는 중합체 구조 단위 (반복 구조 단위)인 경우, 그 함유율은 바람직하게는 0 내지 30 질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 20 질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 15 질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 10 질량%이다. 다른 구조가 화학식 (2)의 단량체의 중합에 의해 구성되는 중합체 구조 단위 (반복 구조 단위)인 경우, 그 함유율은 바람직하게는 0 내지 30 질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 20 질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 15 질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 10 질량%이다.

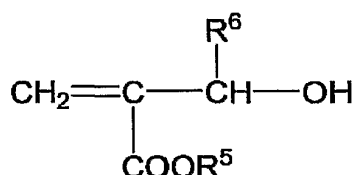
[0077]

상기 락톤환 함유 중합체의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 중합체는 다음과 같이 조제된다. 분자 사슬 안의 수산기와 에스테르기를 갖는 중합체 (a)는, 중합 후, 가열 처리하여 락톤환 형성 촉합 반응을 실시하고 락톤환 구조를 중합체에 도입시킴으로써 조제된다.

[0078]

중합 단계에서, 예를 들어, 다음 화학식 (3)의 단량체를 함유한 단량체 성분이 중합되어, 분자 사슬 안의 수산기와 에스테르기를 갖는 중합체가 얻어진다.

화학식 3



[0079]

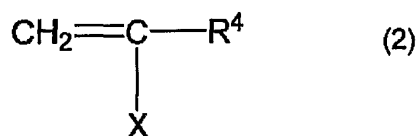
[0080]

화학식 중, R^5 및 R^6 는 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 1 내지 20의 탄소 원자를 갖는 유기 잔류물을 나타낸다.

[0081] 화학식 (3)의 단량체는, 예를 들어, 메틸 2-(히드록시메틸)아크릴레이트, 에틸 2-(히드록시메틸)아크릴레이트, 이소프로필 2-(히드록시메틸)아크릴레이트, n-부틸 2-(히드록시메틸)아크릴레이트, 테트-부틸 2-(히드록시메틸)아크릴레이트를 포함한다. 이들 중, 메틸 2-(히드록시메틸)아크릴레이트 및 에틸 2-(히드록시메틸)아크릴레이트가 내열성을 개선시키는 효과 면에서 바람직하고; 메틸 2-(히드록시메틸)아크릴레이트가 더욱 바람직하다. 화학식 (3)의 하나 이상의 상이한 유형의 단량체가 단독으로 사용될 수도 있고 또는 병행하여 사용될 수도 있다.

[0082] 중합 단계에서 중합되는 단량체 성분 중 화학식 (3)의 단량체의 함유율은, 바람직하게는 5 내지 90 질량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 70 질량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 60 질량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 50 질량%이다. 중합 단계에서 중합되는 단량체 성분 중 화학식 (3)의 단량체의 함유율이 5 질량% 이상인 경우, 그 필름은 충분한 내열성, 내용제성 및 표면 경도를 가질 수도 있다. 중합 단계에서 중합되는 단량체 성분 중 화학식 (3)의 단량체의 함유율이 90 질량% 이하인 경우, 락톤 환화 중 겔화가 방지될 수도 있고, 보다 양호한 성형성 및 가공성을 가진 중합체가 얻어질 수도 있다.

[0083] 중합 단계에서 중합되는 단량체 성분은 화학식 (3)의 단량체 이외에 임의의 다른 단량체를 포함할 수도 있다. 특별히 한정되는 것은 아니지만, 이러한 다른 단량체는, 바람직하게는 예를 들어, (메타)아크릴레이트, 수산기 함유 단량체, 불포화 카르복실산 및 하기 화학식 (2)로 나타낸 단량체를 포함한다. 화학식 (3)의 단량체 이외의 하나 이상의 이러한 단량체는 단독으로 사용할 수도 있고 또는 병행하여 사용할 수도 있다.



[0084]

[0085] 화학식 중, R^4 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고; X는 수소 원자, 1 내지 20의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 아릴기, 아세테이트기 ($-\text{OAc}$; Ac는 아세틸을 나타낸다), 시아노기 ($-\text{CN}$), $-\text{CO}-\text{R}^5$ 기 또는 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^6$ 기를 나타내고; R^5 및 R^6 는 각각 수소 원자, 또는 1 내지 20의 탄소 원자를 갖는 유기 잔류물을 나타낸다.

[0086] 특별히 한정되는 것은 아니지만, (메타)아크릴레이트는 화학식 (3)의 단량체를 제외한 임의의 (메타)아크릴레이트일 수도 있고, (메타)아크릴레이트의 예는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 테트-부틸 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 및 벤질 아크릴레이트와 같은 아크릴레이트; 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 테트-부틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 및 벤질 메타크릴레이트와 같은 메타크릴레이트를 포함한다. 이들 중 하나 이상은 단독으로 사용할 수도 있고 또는 병행하여 사용할 수도 있다. 이들 가운데 메틸 메타크릴레이트가 필름으로서 우수한 내열성과 투명성을 가질 수도 있다.

[0087] 화학식 (3)의 단량체 이외에 (메타)아크릴레이트가 사용되는 실시 형태에서, 중합 단계에서 중합되는 단량체 성분 중 그 함유율은, 본 발명의 효과를 충분히 나타내기 위해서는, 바람직하게는 10 내지 95 질량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 90 질량%, 더욱 바람직하게는 40 내지 90 질량%, 더욱 바람직하게는 50 내지 90 질량%이다.

[0088] 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수산기 함유 단량체는 화학식 (3)의 단량체를 제외한 임의의 수산기 함유 단량체일 수도 있고, 수산기 함유 단량체의 예는 α -히드록시메틸스티렌, α -히드록시에틸스티렌; 메틸 2-(히드록시에틸)아크릴레이트와 같은 (2-히드록시알킬)아크릴레이트; 및 2-(히드록시에틸)아크릴산과 같은 2-(히드록시알킬)아크릴산을 포함한다. 이들 중 하나 이상은 단독으로 사용할 수도 있고 또는 병행하여 사용할 수도 있다.

[0089] 화학식 (3)의 단량체 이외의 수산기 함유 단량체를 사용하는 경우, 중합 단계에서 중합되는 단량체 성분 중 그 함유율은, 본 발명의 효과를 충분히 나타내기 위해서는, 바람직하게는 0 내지 30 질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 20 질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 15 질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 10 질량%이다.

[0090] 불포화 카르복실산은, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, α -치환 아크릴산, α -치환 메타크릴산을 포함한다. 이들 중 하나 이상은 단독으로 사용할 수도 있고 또는 병행하여 사용할 수도 있다. 이들 가운데, 본 발명의 효과를 충분히 나타낼 수 있는 아크릴산 및 메타크릴산이 더욱 바람직하다.

- [0091] 불포화 카르복실산을 사용하는 실시 형태에서, 중합 단계에서의 중합되는 단량체 성분 중 그 함유율은, 본 발명의 효과를 충분히 나타내기 위해서, 바람직하게는 0 내지 30 질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 20 질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 15 질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 10 질량%이다.
- [0092] 화학식 (2) 로 나타낸 단량체는, 예를 들어, 스티렌, 비닐 톨루엔, α -메틸스티렌, 아크릴로니트릴, 메틸 비닐 케톤, 에틸렌, 프로필렌, 아세트산 비닐을 포함한다. 이들 중 하나 이상은 단독으로 이용할 수도 있고 또는 결합하여 사용할 수도 있다. 이들 가운데, 본 발명의 효과를 충분히 나타낼 수 있는 스티렌 및 α -메틸스티렌이 더욱 바람직하다.
- [0093] 상기 화학식 (2) 의 단량체를 사용하는 실시 형태에서, 중합 단계에서 중합되는 단량체 성분 중 그 함유율은, 본 발명의 효과를 충분히 나타내기 위해서는, 바람직하게는 0 내지 30 질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 20 질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 15 질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 10 질량%이다.
- [0094] 중합 온도 및 중합 시간은 사용하는 단량체의 종류나 비율에 따라 변한다. 바람직하게는, 중합 온도가 0 내지 150℃이고, 중합 시간이 0.5 내지 20 시간이며; 더욱 바람직하게는, 중합 온도가 80 내지 140℃이고, 중합 시간이 1 내지 10시간이다.
- [0095] 용제를 사용하는 중합 모드에서, 중합 용제는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 용제는, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠과 같은 방향족 탄화수소계 용제; 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤과 같은 케톤계 용제; 테트라히드로푸란과 같은 에테르계 용제를 포함한다. 이들 중 하나 이상은 단독으로 사용할 수도 있고 또는 병행하여 사용할 수도 있다. 사용된 용제의 끓는점이 너무 높으면, 최종적으로 얻어지는 락톤화 함유 중합체의 잔존 휘발 부분이 증가할 수도 있다. 그러므로, 용제의 끓는점은 50 내지 200℃인 것이 바람직하다.
- [0096] 중합 시, 원한다면, 중합 개시제를 첨가할 수도 있다. 특별히 한정되는 것은 아니지만, 중합 개시제는, 예를 들어, 쿠벤 하이드로퍼옥시드, 디이소프로필벤젠 하이드로퍼옥시드, 디-테트-부틸퍼옥시드, 라우로일 퍼옥시드, 벤조일 퍼옥시드, 테트-부틸퍼옥시이소프로필 카보네이트, 테트-아밀퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트와 같은 유기 퍼옥시드; 및 2, 2'-아조비스(이소부틸로니트릴), 1, 1'-아조비스(시클로헥산카보니트릴), 2, 2'-아조비스(2,4-디메틸바레로니트릴) 과 같은 아조 화합물을 포함한다. 이들 중 하나 이상은 단독으로 사용할 수도 있고 또는 병행하여 사용할 수도 있다. 특별히 한정되는 것은 아니지만, 사용되는 중합 개시제의 양은 사용되는 단량체의 조합 및 반응 조건에 따라서 적절히 결정될 수도 있다.
- [0097] 중합 시, 반응액의 겔화를 방지하기 위해서, 중합 반응 혼합물 중에 형성된 중합체의 농도가 50 질량% 이하가 되도록 제어하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 중합 반응 혼합물 중에 형성된 중합체의 농도가 50 질량%를 초과하는 경우, 중합 용제를 중합 반응 혼합물에 적절히 첨가하여, 혼합물이 50 질량% 이하의 폴리머 농도를 갖게 하는 것이 바람직하다. 중합 반응 혼합물 중에 형성된 중합체의 농도는 더욱 바람직하게는 45 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 40 질량% 이하이다. 그러나, 중합 반응 혼합물 중의 중합체의 농도가 너무 낮으면, 생산성이 저하될 수도 있다. 중합 반응 혼합물 중의 중합체의 농도는 바람직하게는 적어도 10 질량%, 더욱 바람직하게는 적어도 20 질량%이다.
- [0098] 중합 용제를 중합 반응 혼합물에 적절히 첨가하는 모드는 특별히 한정되는 것은 아니다. 중합 용제를 연속적으로 첨가할 수도 있고, 또는 간헐적으로 첨가할 수도 있다. 이와 같이 중합 반응 혼합물에서 형성된 중합체의 농도를 제어하는 것은 반응액의 겔화를 보다 충분히 방지할 수도 있고, 특히, 락톤화 함유율을 증가시켜 중합체의 내열성을 향상시키기 위해서 분자 사슬 내의 수산기와 에스테르기의 비율을 증가시켰더라도, 겔화를 충분히 방지할 수도 있다. 첨가되는 중합 용제는 중합을 위해 공급되는 단량체의 초기 단계에서 사용된 용제와 동일한 유형의 용제일 수도 있고, 후자와 상이할 수도 있다. 그러나, 첨가되는 중합 용제는 중합을 위해 공급되는 단량체의 초기 단계에서 사용된 용제와 동일한 유형의 용제인 것이 바람직하다. 용제들 중 2 이상의 상이한 유형의 혼합 용제 또는 단일 용제가, 첨가되는 중합 용제로서 사용될 수도 있다.
- [0099] 상기와 같은 중합 단계가 종료되는 시점에서 얻어지는 중합 반응 혼합물은 통상적으로, 형성된 중합체 이외의 용제를 포함한다; 그러나, 용제를 완전하게 제거하여 중합체를 고체 상태로 꺼낼 필요는 없고, 용제를 포함한 상태로 후속하는 락톤화-형성 축합 단계에 중합체를 도입시키는 것이 바람직하다. 그러나, 원한다면, 일단 폴리머를 고체 상태로 꺼내고, 적절한 용제를 후속하는 락톤화-형성 축합 단계에 새롭게 추가시킬 수도 있다.
- [0100] 중합 단계에서 얻어진 중합체는 분자 사슬 내의 수산기와 에스테르기를 갖는 중합체 (a) 이고, 중합체 (a) 의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 1,000 내지 2,000,000, 더욱 바람직하게는 5,000 내지 1,000,000, 더욱 바람

직하계는 10,000 내지 500,000, 더욱 바람직하게는 50,000 내지 500,000이다. 중합 단계에서 얻어진 중합체 (a) 는 후속하는 락톤화 형성 축합 단계에서 가열되어, 락톤화 구조가 중합체에 도입되어 락톤화 함유 중합체가 된다.

[0101] 중합체 (a) 에 락톤화 구조를 도입하기 위한 반응은 중합체 (a) 의 분자 사슬 내에 존재하는 수산기와 에스테르기의 환화 및 축합을 위해 중합체 (a) 를 가열하여 락톤화 구조를 발생시키는 단계를 포함하며, 환화 및 축합은 알코올을 부산물로서 발생시킨다. 락톤화 구조가 중합체의 분자 사슬 (중합체의 주골격) 내에 형성되어 결과적으로 얻어진 중합체에 높은 내열성을 부여한다. 락톤화 구조를 발생시키는 환화 축합 반응의 반응율이 불충분할 때, 내열성이 충분히 향상하지 않거나, 성형시의 가열 처리에 의해 성형 도중 중합체가 축합되고 형성된 알코올이 성형된 물품에 기포나 실버 스트리크로 남을 수도 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0102] 락톤화 형성 축합 단계에서 이와 같이 얻어진 락톤화 함유 중합체는 바람직하게는 상술된 화학식 (1) 의 락톤화 구조체를 갖는다.

[0103] 중합체 (a) 의 가열 처리를 실시하는 방법은 특별히 한정되는 것은 아니며, 임의의 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예를 들어, 중합 단계에서 얻어진 용제를 함유한 중합 반응 혼합물을 그대로 직접 가열할 수도 있다. 용제의 존재시, 폐쇄 촉매를 이용하여 가열할 수도 있다. 휘발 성분을 제거하기 위한 진공 장치 또는 탈기 장치를 구비한 반응 장치의 가열로, 또는 탈기 장치를 구비한 압출기를 열 처리를 위해 사용할 수도 있다.

[0104] 환화 축합 반응 시, 중합체 (a) 와 함께, 다른 열가소성 수지를 공존시킬 수도 있다. 또한, 환화 축합 반응 시, 원한다면, 환화 축합 촉매로서 사용되는 p-톨루엔술포산과 같은 통상적인 에스테르화 촉매 또는 에스테르교환 촉매를 이용할 수도 있다; 또는 아세트산, 프로피온산, 벤조산, 아크릴산 또는 메타크릴산과 같은 유기 카르복실산을 촉매로서 사용할 수도 있다. 또한, 일본 공개특허공보 소 61-254608 호 및 일본 공개특허공보 소 61-261303 호에 기재되어 있는 바와 같이, 염기성 화합물, 유기 카르복실산염 및 탄산염이 사용될 수도 있다.

[0105] 환화 축합 반응을 위해서 하나 이상의 유기 인광 화합물을 이용할 수도 있다. 사용가능한 유기 인 화합물은, 예를 들어, 메틸 아포스폰산, 에틸 아포스폰산 및 페닐 아포스폰산과 같은, 알킬 또는 아릴 아포스폰산, 이들의 호변이성체로 변할 수도 있는 알킬 또는 아릴 포스폰산, 및 이들의 모노-에스테르 또는 디-에스테르; 디메틸 포스핀산, 디에틸 포스핀산, 디페닐 포스핀산, 페닐 메틸 포스핀산, 페닐 에틸 포스핀산과 같은 디알킬 또는 디아릴 포스핀산 및 이들의 에스테르; 알킬 또는 아릴 포스폰산 및 메틸 포스폰산, 에틸 포스폰산, 트리플루오로 메틸 포스폰산 및 페닐 포스폰산과 같은 이들의 모노 에스테르 또는 디에스테르; 알킬 또는 아릴 아포스핀산 및 메틸 아포스핀산, 에틸 아포스핀산, 및 페닐 아포스핀산과 같은 이들의 에스테르; 아인산 메틸, 아인산 에틸, 아인산 페닐, 아인산 디메틸, 아인산 디에틸, 아인산 디페닐, 아인산 트리메틸, 아인산 트리에틸 및 아인산 트리페닐과 같은 아인산 모노-에스테르, 디-에스테르 또는 트리 에스테르; 인산 메틸, 인산 에틸, 인산 2-에틸 헥실, 인산 옥틸, 인산 이소데실, 인산 라우릴, 인산 스테아릴, 인산 이소스테아릴, 인산 페닐, 인산 디메틸, 인산 디에틸, 인산 디-2-에틸헥실, 인산 디-이소데실, 인산 디-라우릴, 인산 디-스테아릴, 인산 디-이소스테아릴, 인산 디-페닐, 인산 트리메틸, 인산 트리에틸, 인산 트리-이소데실, 인산 트리-라우릴, 인산 트리-스테아릴, 인산 트리-이소스테아릴 및 인산 트리-페닐과 같은 인산 모노-에스테르, 디-에스테르 또는 트리-에스테르; 메틸 포스핀, 에틸 포스핀, 페닐 포스핀, 디메틸 포스핀, 디에틸 포스핀, 디페닐 포스핀, 트리메틸 포스핀, 트리에틸 포스핀 및 트리페닐 포스핀과 같은 모노-알킬, 디-알킬 또는 트리-알킬 또는 아릴 포스핀; 메틸 디클로로 포스핀, 에틸 디클로로 포스핀, 페닐 디클로로 포스핀, 디메틸 클로로 포스핀, 디에틸 클로로 포스핀 및 디페닐 클로로 포스핀과 같은 알킬 또는 아릴 할로겐 포스핀; 산화 메틸 포스핀, 산화 에틸 포스핀, 산화 페닐 포스핀, 산화 디메틸 포스핀, 산화 디에틸 포스핀, 산화 디페닐 포스핀, 산화 트리메틸 포스핀, 산화 트리에틸 포스핀 및 산화 트리페닐 포스핀과 같은 산화 모노-알킬, 디-알킬 또는 트리-알킬 또는 아릴 산화 포스핀; 및 염화 테트라 메틸 포스포러스, 염화 테트라 에틸 포스포러스 및 염화 테트라 페닐 포스포러스와 같은 염화 테트라 알킬 또는 아릴 포스포니움을 포함한다. 유기 인 화합물은 단독으로 사용할 수도 있고 병행하여 사용할 수도 있다. 이들 화합물 가운데, 촉매 활성이 높고 착색성이 낮은 면에서, 알킬 또는 아릴 아포스폰산, 아인산 모노-에스테르 또는 디-에스테르, 인산 모노-에스테르 또는 디-에스테르, 및 알킬 또는 아릴 포스폰산이 바람직하고; 알킬 또는 아릴 아포스폰산, 아인산 모노-에스테르 또는 디-에스테르, 및 인산 모노-에스테르 또는 디-에스테르가 더욱 바람직하고; 알킬 또는 아릴 아포스폰산, 및 인산 모노-에스테르 또는 디-에스테르가 더욱 바람직하다.

[0106] 첨가되는 촉매의 양은 특별히 한정되는 것은 아니다. 중합체 (a) 의 0.001 내지 5 질량%가 바람직하고, 0.01 내지 2.5 질량%가 더욱 바람직하고, 0.01 내지 1 질량%가 더욱 바람직하고, 0.05 내지 0.5 질량%가 더욱

바람직하다. 촉매의 양이 0.001 질량% 미만인 경우, 환화 축합 반응의 반응율이 충분히 향상되지 않을 수도 있다. 반면에, 촉매의 양이 5 질량%를 초과하는 경우, 얻어진 중합체가 착색되거나 가교될 수도 있고, 가교된 중합체는 용융 필름 처리에 대하여 적절하지 않을 수도 있다.

- [0107] 촉매는 반응 초기 단계에 첨가할 수도 있고, 반응 도중에 첨가할 수도 있고, 또는 둘 모두의 방식으로 첨가할 수도 있다.
- [0108] 용제의 존재 시 환화 축합 반응이 실시되고, 환화 축합이 탈기 단계와 결합하는 것이 바람직하다. 환화 축합이 반응 전체를 통해서 탈기 단계와 결합될 수도 있고, 환화 축합이 반응 전체를 통해서 탈기 단계와 결합하지 않고 반응의 일부와 결합할 수도 있다. 이러한 실시 형태에서, 환화 축합 동안 부산물로서 형성된 알콜이 강제적으로 탈기될 수도 있으므로, 생산 면에서 반응 평형에 유리하다.
- [0109] 탈기 단계는 용제 및 반응하지 않은 단량체와 같은 휘발 부분, 및 락톤환 구조 형성을 위한 환화 축합에 의한 부산물로서 형성된 알코올을, 선택적으로 감압 및 가열 하에서, 제거하는 단계를 포함한다. 이 제거가 불충분한 경우, 형성된 수지의 잔존 휘발 부분의 양이 증가할 수도 있으므로, 수지의 성형된 생산물이 성형 동안 휘발 부분의 변색으로 인하여 착색되거나 성형된 생산물이 기포 및 실버 스트리크와 같은 성형 불량을 가질 수도 있는 문제점이 유발된다.
- [0110] 환화 축합이 반응 전체를 통해서 탈기 단계와 결합되는 실시 형태에서, 사용되는 장치는 특별히 한정되는 것은 아니다. 본 실시 형태에서, 열 교환기와 탈기 탱크를 포함하는 탈기 장치, 또는 배기식 압출기, 또는 탈기 장치와 배기식 압출기를 직렬로 결합시킨 것을 사용하는 것이 바람직하다. 열 교환기와 탈기 탱크를 포함하는 탈기 장치, 또는 배기식 압출기를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0111] 열 교환기와 탈기 탱크를 포함하는 상기 언급된 탈기 장치가 사용되는 실시 형태의 반응 온도는 바람직하게는 150 내지 350 °C, 더욱 바람직하게는 200 내지 300 °C의 범위 내이다. 반응 온도가 150 °C 이상인 경우, 환화 축합이 충분하게 될 수도 있고 잔존 휘발 부분이 감소할 수도 있다; 그리고 반응 온도가 350°C 이하인 경우, 중합체가 착색이나 분해로부터 방지될 수도 있다.
- [0112] 열 교환기와 탈기 탱크를 포함하는 상기 언급된 탈기 장치가 사용되는 실시 형태의 반응 압력은 바람직하게는 931 내지 1.33 hPa (700 내지 1 mmHg), 보다 바람직하게는 798 내지 66.5 hPa (600 내지 50 mmHg)의 범위 내이다. 압력이 931 hPa 이하인 경우, 알코올을 포함한 휘발 부분이 시스템에 잔존하는 것으로부터 충분히 방지될 수도 있다; 그리고 압력이 1.33 hPa 이상인 경우, 본 방법의 산업상의 실시가 더 양호할 수도 있다.
- [0113] 상기 언급된 배기식 압출기를 사용하는 경우, 벤트들의 수는 하나 이상일 수도 있다. 바람직하게, 압출기는 복수의 벤트들을 갖는다.
- [0114] 배기식 압출기가 사용되는 실시 형태에서, 반응 온도는 바람직하게는 150 내지 350 °C, 보다 바람직하게는 200 내지 300°C의 범위 내이다. 온도가 150°C 이상인 경우, 환화 축합이 충분하게 될 수도 있고 잔존 휘발 부분이 감소될 수도 있다; 그리고 반응 온도가 350°C 이하인 경우, 중합체가 착색이나 분해로부터 방지될 수도 있다.
- [0115] 상기 언급된 배기식 압출기가 사용되는 실시 형태의 반응 압력은 바람직하게는 931 내지 1.33 hPa (700 내지 1 mmHg), 더욱 바람직하게는 798 내지 13.3 hPa (600 내지 10 mmHg)의 범위 내이다. 압력이 931 hPa 이하인 경우, 알코올을 포함한 휘발 부분이 시스템 내에 잔존하는 것이 충분히 방지될 수도 있다; 그리고 압력이 1.33 hPa 이상인 경우 본 방법의 산업상의 실시가 더 양호할 수도 있다.
- [0116] 환화 축합이 반응 전체를 통해서 탈기 단계와 결합되는 실시 형태에서, 엄격한 열처리 조건 하에서, 얻어지는 락톤환 함유 중합체의 물성이 이하 기재되는 바와 같이 열화될 수도 있다; 따라서 본 실시 형태에서, 상술한 알코올 제거 촉매를 사용하고 가능한 한 온화한 조건 하에서 배기식 압출기를 이용함으로써 반응을 얻는 것이 바람직하다.
- [0117] 환화 축합이 반응 전체를 통해서 탈기 단계와 결합하는 실시 형태에서, 중합 단계에서 형성된 중합체 (a)가 용제와 함께 환화 축합 반응 시스템에 도입되지만, 이 실시 형태에서는, 원한다면, 중합체를 배기식 압출기와 같은 상술된 반응기 장치에 한번 더 통과시킬 수도 있다.
- [0118] 다른 실시 형태에서, 환화 축합이 반응 전체에 걸쳐서 탈기 단계와 결합하지 않고, 반응의 일부분에서 탈기 단계와 결합할 수도 있다. 예를 들어, 중합체 (a)가 생성되었던 장치를 추가로 가열하고, 원한다면, 이것을 탈기 단계와 결합하여 중합체의 환화 축합을 어느 정도 부분적으로 얻고, 이후, 중합체를, 탈기 단계와 결합된

후속하는 환화 축합 단계에서 처리하여, 중합체의 반응을 완결시킨다.

[0119] 상기 언급된 환화 축합이 반응 전체를 통해서 탈기 단계와 결합되는 상술된 실시 형태에서, 예를 들어, 중합체 (a) 는, 이중 스크류 압출기에서, 약 250 °C 또는 그 이상으로 고온 열처리할 때, 열 이력의 차이로 인해 환화 축합 전에 부분적으로 분해될 수도 있고, 얻어진 락톤환 함유 중합체의 물성이 열화될 수도 있다. 이 문제를 해결하기 위해서, 탈기 단계와 결합된 환화 축합을 실시하기 전에, 중합체를 환화 축합을 위해 미리 어느 정도 진행시킨다; 그리고, 이러한 방식으로, 중합체의 후속하는 환화 축합의 후자의 단계의 반응 조건을 어느 정도 완화시킬 수도 있고 얻어진 락톤환 함유 중합체의 물성의 열화를 방지할 수도 있다. 따라서, 이 실시 형태가 바람직하다. 탈기 단계를 환화 축합의 개시로부터 일 시간 기간 이후에 개시하는 형태, 즉, 중합 단계에서 생성된 중합체 (a) 가 분자 사슬 내에 존재하는 수산기와 에스테르기의 환화 축합을 위해 처리되어 중합체의 환화 축합물을 어느 정도 증가시킨 후, 폴리머를 다시, 탈기 단계와 결합한 환화 축합에 대하여 처리하는 것이 더욱 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어, 폴리머를 용제가 내부에 존재하는 포트식 반응기에서 환화 축합을 위해 어느 정도 처리하고, 이후, 이것을 탈기 장치를 구비한 반응기, 예를 들어, 열 교환기와 탈기 탱크로 이루어지는 탈기 시스템 또는 배기식 압출기로 이송하여 폴리머의 환화 축합을 완결시킨다. 이것이 바람직한 실시 형태의 예이다. 특히, 이 실시 형태의 경우, 환화 축합을 위한 촉매가 반응 시스템에 존재하는 것이 더욱 바람직하다.

[0120] 상술한 바와 같이, 중합 단계에서 얻어진 중합체 (a) 의 분자 사슬 내에 존재하는 수산기와 에스테르기를 환화 축합을 위해 미리 처리하여 중합체의 환화 축합물을 어느 정도 증가시키는, 탈기 단계와 동시에 결합된 환화 축합 방법은 본 발명에서 사용하는 락톤환 함유 중합체를 얻기 위한 바람직한 실시 형태이다. 이 실시 형태에 따라서, 더 높은 유리 전이 온도, 더 높은 환화 축합률, 보다 뛰어난 내열성을 갖는 락톤환 함유 중합체를 얻을 수 있다. 이 실시 형태에서, 의도된 환화 축합률에 관하여, 예를 들어, 실시예에 나타난 다이내믹 TG 결정에서 150 °C 와 300 °C 사이의 범위 내에서 질량 감소율은 바람직하게는 2 % 이하, 보다 바람직하게는 1.5 % 이하, 더욱 바람직하게는 1 % 이하이다.

[0121] 탈기 단계와 동시에 결합된 환화 축합 전에 얻어지는 이전의 환화 축합에 대하여 이용할 수 있는 반응기가 특별히 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는, 반응기는 오토클레이브, 포트식 반응기, 또는 열 교환기 및 탈기 탱크를 포함한 탈기 장치이다. 이외에도, 탈기 단계와 동시에 결합된 환화 축합에 대하여 바람직한 배기식 압출기도 바람직하게 사용된다. 오토클레이브 또는 포트식 반응기가 더욱 바람직하다. 그러나, 배기식 압출기와 같은 임의의 다른 반응기가 사용되더라도, 배기 조건을 더 온화하게 제어함으로써, 또는 압출기를 배기시키지 않음으로써, 또는 온도 조건, 배럴 조건, 스크류 형상 및 스크류 운전 조건을 제어함으로써, 오토클레이브 또는 배기식 반응기에서의 반응 상태와 동일한 반응 상태 하에서 환화 축합이 얻어질 수도 있다.

[0122] 탈기 단계와 동시에 결합된 환화 축합 전에 얻어지는 이전의 환화 축합에 있어서, 중합 단계에서 형성된 중합체 (a) 와 용제를 포함하는 혼합물에, (i) 촉매를 첨가하여 가열시키는 방법, 또는 (ii) 촉매가 없는 혼합물을 가열시키는 방법이 바람직하게 사용된다. 방법 (i) 및 (ii) 를 가압 하에서 달성할 수도 있다.

[0123] 락톤 환 형성 단계에서 환화 축합 시스템으로 도입되는 "중합체 (a) 및 용제를 함유한 혼합물"은 중합 단계에서 얻어진 중합 반응 혼합물 그 자체일 수도 있고; 또는, 일단 혼합물로부터 용제를 제거하고 환화 축합에 적절한 상이한 용제를 새롭게 첨가할 수도 있다.

[0124] 탈기 단계와 동시에 결합된 환화 축합 전에 얻어지는 이전의 환화 축합에 첨가될 수도 있는 용제는 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 용제는, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠과 같은 방향족 탄화수소류; 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤과 같은 케톤류; 및 클로로포름, DMSO, 테트라히드로푸란을 포함한다. 바람직하게는, 이 용제는 중합 단계에서 이용할 수 있는 것과 동일하다.

[0125] 상기 단계 (i) 에서 첨가되는 촉매는, 통상적으로, p-톨루엔술폰산과 같은 에스테르화 또는 에스테르교환 촉매 뿐만 아니라 염기성 화합물, 유기 카르복실산염, 탄산염일 수도 있다. 상기 언급된 유기 인 화합물이 바람직하다. 촉매의 첨가 시기는 특별히 한정되는 것은 아니다. 촉매는 반응 초기 단계에 첨가할 수도 있고, 반응 도중에 첨가할 수 있고, 둘 모두의 방식으로 첨가할 수도 있다. 또한, 첨가되는 촉매의 양이 특별히 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 중합체 (a) 의 0.001 내지 5 질량%, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 2.5 질량%, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 1 질량%, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.5 질량%이다. 단계 (i) 의 가열 온도 및 가열 시간은 특별히 한정되는 것은 아니다. 가열 온도는 실온 이상이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 50 °C 이상이 바람직하고; 가열 시간은 1 내지 20 시간이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 2 내지 10 시간이다. 가열 온도가 낮은 경우, 또는 가열 시간이 짧은 경우, 환화 축합의 변환이 저하할 수도 있

기 때문에 바람직하지 않다. 그러나, 가열 시간이 너무 긴 경우 또한, 수지가 착색되거나 분해될 수도 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0126] 상기 방법 (ii) 에 있어서, 예를 들어, 내압성 포트식 반응기를 이용하여, 중합 단계에서 얻어진 중합 혼합물을 그대로 직접적으로 가열하는 방법을 이용할 수 있다. 가열 온도는 바람직하게는 100 ℃ 이상이고, 더욱 바람직하게는 150 ℃ 이상이다. 가열 시간은 바람직하게는 1 내지 20 시간, 더욱 바람직하게는 2 내지 10 시간이다. 가열 온도가 낮을 때, 또는 가열 시간이 짧은 경우, 환화 축합의 변환이 저하될 수도 있기 때문에 바람직하지 않다. 그러나, 가열 시간이 너무 긴 경우 또한, 수지가 착색되거나 분해될 수도 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0127] 상기 방법 (i) 및 (ii) 는 그 조건에 따라서, 가압 하에서 전혀 문제가 없을 수도 있다.

[0128] 탈기 단계와 동시에 결합된 환화 축합 전에 얻어지는 이전의 환화 축합 동안, 용제의 일부가 반응 중에 자연스럽게 휘발하여도 전혀 문제가 없을 수도 있다.

[0129] 탈기 단계와 동시에 결합된 환화 축합 전에 얻어지는 이전의 환화 축합의 종료 시, 즉, 탈기 단계 개시 직전에서, 다이내믹 TG 결정에서 150 ℃ 내지 300 ℃의 범위 내에 있는 질량 감소율은 바람직하게는 2 % 이하, 더욱 바람직하게는 1.5 % 이하, 더욱 바람직하게는 1 % 이하이다. 질량 감소율이 2 % 이하인 경우, 탈기 단계와 동시에 결합된 연속된 환화 축합 동안, 환화 축합 반응율이 충분히 높은 레벨까지 증가될 수도 있고, 따라서, 얻어진 락톤환 함유 중합체는 더 양호한 물성을 가질 수도 있다. 환화 축합 동안, 중합체 (a) 이외에, 임의의 다른 열가소성 수지를 시스템에 첨가할 수도 있다.

[0130] 중합 단계에서 얻어진 중합체 (a) 의 분자 사슬 내에 존재하는 수산기 및 에스테르기가 미리 환화 및 축합되어, 환화 축합 반응의 변환이 어느 정도 증가되고, 이전의 환화 축합이 탈기 단계와 동시에 결합된 연속된 환화 축합으로 진행되는 실시 형태의 경우, 이전의 환화 축합 단계에서 얻어진 중합체 (분자 사슬 내에 존재하는 수산기와 에스테르기가 적어도 부분적으로 환화되고 축합된 중합체) 와 용제를 그와 같이 직접적으로 탈기 단계와 동시에 결합된 환화 축합의 후속 프로세스로 도입시킬 수도 있다; 또한 원한다면, 중합체 (분자 사슬 내에 존재하는 수산기와 에스테르기가 적어도 부분적으로 환화되고 축합된 중합체) 를 분리시키고 용제를 새롭게 첨가할 수도 있고 또는 중합체를 임의의 다른 트리트먼트에 대하여 처리할 수도 있으며, 이후 탈기 단계와 동시에 결합된 후속 환화 축합 단계로 이것을 도입시킬 수도 있다.

[0131] 탈기 단계는 항상 환화 축합과 동시에 종료하는 것은 아니고, 환화 축합의 종료로부터 시간을 두어 종료시킬 수도 있다.

[0132] 락톤환 함유 중합체의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 1,000 내지 2,000,000, 더욱 바람직하게는 5,000 내지 1,000,000, 더욱 바람직하게는 10,000 내지 500,000, 더욱 바람직하게는 50,000 내지 500,000이다.

[0133] 락톤환 함유 중합체의 질량 감소율은, 다이내믹 TG 분석을 통해 150 내지 300℃의 범위 내에서 바람직하게는 1% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5% 이하, 더욱 바람직하게는 0.3% 이하이다.

[0134] 락톤환 함유 중합체는, 환화 축합 시 높은 변환률을 갖기 때문에, 성형품에 기포나 실버 스트리크의 결점이 없다. 또한, 환화 축합 시 높은 변환률로 인해, 락톤환 구조가 중합체로 충분히 도입될 수도 있으므로, 얻어진 락톤환 함유 중합체가 충분히 높은 내열성을 가질 수도 있다.

[0135] 락톤환 함유 중합체의 착색도 (YI) 는, 15 질량%의 클로로포름 용액에서 측정했을 경우, 바람직하게는 6 이하, 더욱 바람직하게는 3 이하, 더욱 바람직하게는 2 이하, 더욱 바람직하게는 1 이하이다. 착색도 (YI) 가 6 이하인 경우, 폴리머가 착색되는 것이 방지될 수도 있고 높은 투명성을 가질 수도 있다.

[0136] 락톤환 함유 중합체의 열 질량 분석 (TG) 시 5 %질량 감소에 대한 온도가 바람직하게는 330℃ 이상, 더욱 바람직하게는 350℃ 이상, 더욱 바람직하게는 360 ℃ 이상이다. 열 질량 분석 (TG) 시 5 %질량 감소에 대한 온도는 열 안정성의 지표이다. 온도가 330 ℃ 이상인 경우, 중합체는 충분한 열 안정성을 나타낼 수도 있다.

[0137] 락톤환 함유 중합체는 바람직하게는 115 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 125 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 130 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 135 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 140 ℃ 이상의 유리 전이 온도 (Tg) 를 갖는다.

[0138] 락톤환 함유 중합체 내의 휘발성 잔류물의 총량은 바람직하게는 1,500 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 1,000 ppm 이하이다. 휘발성 잔류물의 총량이 1,500 ppm 이하인 경우, 중합체는 성형 시 중합체의 변질에 의해 발생하는 착색, 기포 또는 실버 스트리크의 성형 불량에 효과적으로 방지될 수도 있다.

- [0139] ASTM-D-1003의 방법에 따라 측정된 바와 같은 락톤환 함유 중합체의 사출 성형의 성형품의 전체 광선 투과율은 바람직하게는 85% 이상, 더욱 바람직하게는 88% 이상, 더욱 바람직하게는 90 % 이상이다. 전체 광선 투과율은 투명성의 지표이다.
- [0140] 본 발명에 사용되는 열가소성 수지 필름은 락톤환 함유 중합체를 주성분으로서 포함하고, 더 구체적으로, 필름 내 락톤환 함유 중합체의 양은 바람직하게는 50 내지 100 질량%, 더욱 바람직하게는 60 내지 100 질량%, 더욱 바람직하게는 70 내지 100 질량%, 더욱 바람직하게는 80 내지 100 질량%이다. 락톤환 함유 중합체의 양이 50 질량% 미만인 경우, 본 발명의 효과는 불충분할 수도 있다.
- [0141] 열가소성 수지 필름은 락톤환 함유 중합체 이외에 하나 이상의 중합체를 더 포함할 수도 있고, 이러한 다른 중합체(들)은, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체 및 폴리(4-메틸-1-펜텐)과 같은 올레핀-중합체; 염화 폴리 비닐, 염화 폴리 비닐리덴 및 염화 폴리비닐 수지와 같은 할로겐화물계 비닐 중합체; 폴리메틸 메타크릴레이트와 같은 아크릴계 중합체; 폴리스티렌, 스티렌-메틸 메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 블록 공중합체; 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌 나프탈레이트와 같은 폴리에스테르; 나일론 6, 나일론 66 및 나일론 610과 같은 폴리아미드; 폴리아세탈; 폴리카보네이트; 폴리페닐렌 옥사이드; 폴리페닐렌 술폰, 폴리에테르 케톤; 폴리술폰; 폴리에테르술폰; 폴리옥시 벤질; 폴리아미드 이미드; 및 폴리부타디엔계 고무 또는 아크릴계 고무를 배합한 ABS 수지 및 ASA 수지와 같은 겜 중합체를 포함한다.
- [0142] 열가소성 수지 필름에서의 다른 중합체(들)의 양은 바람직하게는 0 내지 50 질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 40 질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 30 질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 20 질량%이다.
- [0143] 다양한 첨가제가 열가소성 수지 필름에 첨가될 수도 있다. 첨가제는, 예를 들어, 힌더드 페놀계, 인-함유 또는 유황-함유 산화방지제; 내광성 안정제, 내후성 안정제 및 열 안정제와 같은 안정제; 유리 섬유 및 탄소 섬유와 같은 보강재; 페닐 살리실레이트, (2,2'-히드록시-5-메틸페닐) 벤조트리아졸 및 2-히드록시벤조페논과 같은 UV 흡수제; 근적외선 흡수제; 트리스(디브로모프로필) 포스페이트, 트리알릴 포스페이트 및 산화 안티몬과 같은 난연제; 음이온성, 양이온성 또는 비이온성 계면활성제와 같은 대전 방지제; 무기 안료, 유기 안료 및 염료와 같은 착색제; 유기 필러 및 무기 필러; 수지 개질제, 가소제; 윤활제 등을 포함한다.
- [0144] 열가소성 수지 필름 내의 첨가제의 함유율은 바람직하게는 0 내지 5 질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 2 질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 0.5 질량%이다.
- [0145] 열가소성 수지 필름의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 락톤환 함유 중합체 및 다른 중합체 및 첨가제를 종래 공지된 방법으로 충분히 혼합하여 열가소성 수지 조성물을 조제하고, 이것을 필름으로 형성할 수도 있다. 대안으로, 락톤환 함유 중합체 및 다른 중합체 및 첨가제를 상이한 용기에서 따로따로 조제할 수도 있고, 이들을 균일한 혼합물로 혼합하여 필름으로 형성할 수도 있다.
- [0146] 먼저, 열가소성 수지 조성물을 제조하기 위해서, 예를 들어, 상기 언급된 필름 재료를 옴니-믹서와 같은 종래 공지된 믹서로 미리 혼합시키고, 얻어진 혼합물을 압출에 의해 반죽한다. 이 경우, 압출 반죽에 사용되는 믹서는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 싱글-스크류 압출기 및 트윈-스크류 압출기와 같은 압출기뿐만 아니라 압력 반죽기인 종래 공지된 믹서를 사용할 수 있다.
- [0147] 필름 성형은, 예를 들어, 용액 캐스트 방법, 용융 압출 방법, 캘린더링 방법, 압축 형성 방법 등과 같은 종래 공지된 필름 형성 방법을 사용할 수 있다. 이들 필름 형성 방법 중 용액 캐스트 방법 및 용융 압출 방법이 바람직하다.
- [0148] 용액 캐스트 방법에 사용되는 용매는, 예를 들어, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌과 같은 방향족 용제; 시클로헥산 및 데카린과 같은 지방족 탄화수소류; 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트와 같은 에스테르류; 아세톤, 메틸 에틸 케톤 및 메틸 이소부틸 케톤과 같은 케톤류; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, 메틸 셀로솔브, 에틸 셀로솔브 및 부틸 셀로솔브와 같은 알코올류; 테트라히드로푸란 및 디옥산과 같은 에테르류; 디클로로 메탄, 클로로폼 및 사염화 탄소와 같은 할로겐화 탄화수소류; 디메틸포름아미드; 및 디메틸술폰을 포함한다. 이들 용제들로부터 선택된 하나 이상의 용제는 단독으로 사용할 수도 있고 또는 병행하여 사용할 수도 있다.
- [0149] 용액 캐스트 방법을 위한 장치는, 예를 들어, 드럼 캐스팅 머신, 밴드 캐스팅 머신, 및 스핀 코터를 포함한다.
- [0150] 용융 압출 방법은, T 다이 방법, 인플레이션 방법에 따라서 실시될 수도 있고, 필름 형성 온도는 바람직하게는

150 내지 350 ℃, 더욱 바람직하게는 200 내지 300 ℃이다.

- [0151] T 다이를 사용하는 용융 압출 방법에 따르면, 공지된 싱글 스크류 압출기 또는 트윈 스크류 압출기에 T 다이를 그 말단부에 장착하고, 압출된 필름을 감은 후, 감겨진 필름을 얻을 수 있다. 감은 폴의 온도를 제어하여, 압출 방향을 따라 필름을 연신하거나, 다른 말로, 1축으로 필름을 연신할 수도 있다. 필름을 압출 방향에 수직한 방향을 따라 연신하거나, 다른 말로, 이 필름을 연속 2축 연신 또는 동시 2축 연신 처리를 할 수도 있다.
- [0152] 열가소성 수지 필름은 연신 또는 미연신 필름일 수도 있다; 열가소성 수지 필름은 연속 2축 연신된 필름이거나 동시 2축 연신된 필름일 수도 있다. 2축 연신 처리를 실시함으로써, 필름의 기계적 강도가 개선될 수도 있고 필름 특성이 개선될 수도 있다. 락톤환 함유 중합체를 주성분으로 함유하는 열가소성 수지 필름에 다른 열가소성 수지(들)를 첨가함으로써, 연신 처리되더라도, 연신 처리되는 필름의 리타데이션의 증대를 방지하고 광학적 등방성 필름을 얻는 것이 가능할 수도 있다.
- [0153] 바람직하게, 필름 재료로서 사용된 중합체의 유리 전이 온도 근처에서 연신이 실시된다. 구체적으로, 연신 온도는 바람직하게는 (유리 전이 온도 - 30 ℃) 내지 (유리 전이 온도 + 100 ℃) 이고, 더욱 바람직하게는 (유리 전이 온도 - 20 ℃) 내지 (유리 전이 온도 + 80 ℃) 이다. 연신 온도가 (유리 전이 온도 - 30 ℃) 이상인 경우, 충분한 드로우 비율에서 필름이 연신될 수도 있고; 연신 온도가 (유리 전이 온도 + 100 ℃) 이하인 경우, 수지가 안정적인 연신을 하기 충분한 유동성을 가질 수도 있다.
- [0154] 면적에 의한 연신 시 드로우 비율은 바람직하게는 1.1 내지 25 배, 더욱 바람직하게는 1.3 내지 10 배이다. 드로우 비율이 1.1 배 이상인 경우, 연신된 필름의 인성이 증가될 수도 있고; 반대로, 드로우 비율이 25 배 이하인 경우, 증가된 드로우 비율에 따라서 연신 효과가 증가할 수도 있다.
- [0155] 연신 속도는 (한 방향으로) 바람직하게는 10 내지 20,000 %/min, 더욱 바람직하게는 100 내지 10,000 %/min이다. 연신 속도가 10 %/min 이상인 경우, 충분한 드로우 비율을 획득하기 위한 시간은 짧아질 수도 있고 이것에 의해 제조 비용이 감소할 수도 있다. 반대로, 연신 속도가 20,000 %/min 이하인 경우, 연신된 필름이 잘리는 것이 방지된다.
- [0156] 광학적 등방성 및 기계적 특성을 안정화시키기 위해서, 연신된 필름에 어닐링 처리와 같은 열 처리를 실시할 수도 있다. 열 처리는 종래 연신된 필름에 대한 열 처리에 사용된 일반적인 조건 하에서 실시될 수도 있다.
- [0157] 제 2 발명에서 지지체로서 사용하기 위한 중합체 필름의 두께는 바람직하게는 5 μm 내지 200 μm , 더욱 바람직하게는 10 μm 내지 100 μm 이다. 두께가 5 μm 미만인 경우, 필름의 강도가 저하되고 내구성 시험을 하면 필름이 현저하게 동그랗게 말릴 수도 있다; 그러나 두께가 200 μm 를 초과하는 경우, 필름의 투명성이 저하될 수도 있고 필름의 투습성이 매우 낮아져, 수계 접착제에 포함된 물의 건조 속도가 느려질 수도 있다.
- [0158] 열가소성 수지 필름은 바람직하게는 40 mN/m 이상, 더욱 바람직하게는 50 mN/m 이상, 더욱 바람직하게는 55 mN/m 이상의 표면 습식 장력을 갖는다. 표면 습식 장력이 40 mN/m 이상인 경우, 열가소성 수지 필름과 임의의 다른층, 예를 들어 편광자 등 사이의 접착 강도는 더욱 증가할 수도 있다. 표면 습식 장력을 제어하기 위해서, 예를 들어, 코로나 방전 처리, 플라즈마 처리, 오존 블라스팅, UV 조사, 화염 처리 또는 화학물질 처리와 같은 종래 공지된 표면 처리에 대하여 필름을 처리할 수도 있다.
- [0159] 열가소성 수지 필름은 다양한 첨가제를 포함할 수도 있다. 예를 들어, 필름의 면내 리타데이션 및/또는 두께 방향에 따른 리타데이션을 감소시키는 리타데이션 조정제를 필름에 첨가할 수도 있다. 이러한 리타데이션 조정제를 필름에 첨가하는 것과 필름을 선택적으로 연신하는 것은 필름이 원하는 광학 특성을 갖게 할 수도 있다.
- [0160] (접착층)
- [0161] 본 발명에서, 열가소성 수지 필름의 편광자에 대한 접착성을 향상시키기 위해서, 열가소성 수지 필름의 표면에 접착층을 형성한다. 바람직하게는, 접착층은 (폴리 우레탄 수지 및/또는 반응 후에 폴리우레탄을 생성할 수 있는 전구체를 함유하는 조성물을 포함하는) 폴리우레탄 수지 조성물 및/또는 아미노기 함유 폴리머를 함유하는 조성물 (이하, "접착층 코팅 조성물"이라 지칭한다) 로 형성된다. 조성물을 코팅액으로서 조제하고, 이것을 열가소성 수지 필름의 적어도 하나의 표면에 도포하고, 건조/경화 또는 건조시켜 의도하는 접착층을 형성한다.
- [0162] 접착층의 두께는 바람직하게는 0.01 내지 10 μm 정도, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 3 μm 정도, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1 μm 정도이다. 접착층의 두께가 이 범위 이내인 경우, 접착성이 충분하고, 또한 내수성 또는

내습성 시험에 있어서, 편광자가 탈색이나 변색되기 어렵기 때문에 바람직하다.

- [0163] 접착층의 형성에 사용되는 폴리우레탄 수지 또는 반응 후에 폴리우레탄 수지를 생성할 수 있는 전구체를 함유하는 조성물, 및 아미노기 함유 폴리머, 및 접착층의 형성 방법은, 일본 공개 특허공보 제 2007-127893 호의 단락 [0124] 내지 [0175] 에 기재되어 있고, 이러한 기재는 본 발명의 접착층의 재료 및 층 형성 방법에 참조할 수도 있다.
- [0164] 표면 습식 장력을 제어하기 위해서, 열가소성 수지 필름의 표면 또는 선택적으로 형성되는 접착층의 표면은, 코로나 방전 처리, 플라즈마 처리, 오존 블라스팅, UV 조사, 화염 처리 또는 화학물질 처리와 같은 종래 공지된 표면 처리에 대하여 처리될 수도 있다.
- [0165] (편광자)
- [0166] 본 발명에 사용되는 편광판의 편광자는 요오드 함유 편광막, 이색성 염료 함유 편광막 또는 폴리엔계 편광막 중 임의의 것일 수도 있다. 요오드계 편광막 및 염료 함유 편광막은 일반적으로 폴리비닐 알코올 필름을 이용함으로써 제조될 수도 있다.
- [0167] (제 2 보호 필름)
- [0168] 본 발명에 사용학 위한 편광판은 열가소성 수지 필름 이외에 제 2 보호 필름을 구비하는 것이 바람직하다. 제 2 보호 필름은, 열가소성 수지 필름이 붙어있지 않은 편광자의 표면의 반대쪽 편광자의 표면에 붙여진다. 제 2 보호 필름은 열가소성 수지 필름과 동일한 필름으로 형성될 수도 있고 또는 임의의 다른 폴리머 필름, 또는 셀룰로오스 아실레이트 필름, 폴리카보네이트 필름, 노르보르넨계 필름 등일 수도 있다.
- [0169] (접착제)
- [0170] 본 발명에 사용하는 편광판의 제작에 있어서, 열가소성 수지 필름 또는 제 2 보호 필름을 편광자에 붙이는데 접착제를 사용할 수도 있다. 더욱 바람직하게는, 상기 언급된 접착층을 열가소성 수지 필름의 표면 상에 형성한 후, 접착층을 접착제를 이용하여 다른 층에 붙인다. 사용 가능한 접착제는, 예를 들어, PVA 접착제, 폴리우레탄 접착제, 아크릴 접착제 및 이소시아네이트 접착제를 포함한다. 이들 접착제 중 하나 이상은 단독으로 사용할 수도 있고 또는 병행하여 사용할 수도 있다. 이들 접착제 가운데, 폴리 우레탄 접착제 및 이소시아네이트 접착제가 특히 바람직하다. 접착제의 형태는 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 용제계 접착제, 수계 접착제 및 무용제 (non-solvent) 접착제와 같은 다양한 형태의 접착제를 사용할 수 있다.
- [0171] 폴리우레탄 접착제, 이소시아네이트 접착제, 및 거기에 사용되는 반응 촉매 및 첨가제뿐만 아니라 그 사용량은 일본 공개 특허공보 제 2007-12789 호의 단락 [0174] 내지 [0194] 에 상세하게 기재되어 있고, 이 기재는 본 발명에 사용 가능한 접착제에 대하여 참고할 수도 있다.
- [0172] (그 밖의 기능 층)
- [0173] 본 발명에 사용하는 편광판은, 다양한 기능층을 가질 수도 있는데, 예를 들어, 방현층, 광 촉매층과 같은 방오층, 하드 코트층, 반사 방지층, UV 차단층, 열선 차단층, 전자파 차단층, 가스 배리어층 등을 가질 수도 있다. 이들을 형성하는데 사용하는 재료 등에 대해서는, 일본 공개 특허공보 제 2006-96960 호의 단락 [0060] 내지 [0065] 에 상세하게 기재되어 있고, 이 기재는 본 발명의 다양한 기능층을 형성하기 위한 재료에 대하여 참고할 수도 있다.
- [0174] (다른 편광판)
- [0175] 열가소성 수지 필름을 갖는 편광판과 함께 사용할 수 있는 편광판은 특별히 제한되지 않는다. 유사하게, 열가소성 수지 필름을 갖는 편광판을 이용할 수도 있고, 또는 임의의 다른 폴리머 필름, 예를 들어, 셀룰로오스 아실레이트 필름, 폴리카보네이트 필름 또는 노르보르넨계 필름의 보호 필름만을 갖는 편광판을 사용할 수도 있다. 본 발명의 효과를 향상시키기 때문에, 2개의 편광판 둘 모두가 열가소성 수지 필름 갖는 것이 바람직하게 사용된다. 열가소성 수지 필름을 갖는 하나의 편광판을 단독으로 사용하는 실시 형태에서는, 배면측 편광판 (도 1의 PLb) 으로 배치하는 것이 바람직하다.
- [0176] 본 발명의 액정 표시 장치는 도 1에 도시된 구성으로 한정되지 않고, 임의의 다른 부재를 구비할 수도 있다. 예를 들어, 액정 셀과 편광 필름 사이에 컬러 필터를 배치할 수도 있다. 후술하는 바와 같이, 액정 셀과 편광판 사이에 임의의 다른 광학 보상막을 배치할 수도 있다. 디바이스가 투과형 디바이스인 실시 형태에서, 냉음극 또는 열음극 형광관, 또는 발광 다이오드, 필드 이미션 소자 또는 일렉트로루미네센트 소자를

갖는 광원을 배면에 배치할 수도 있다. 본 발명의 액정 표시 장치는 반사형 장치일 수도 있다. 이러한 경우, 본 발명의 하나의 편광판만이 관찰자측 상에 배치될 수도 있고, 액정 셀의 배면 또는 액정 셀의 하측 기관의 내면 상에 반사막을 배치할 수도 있다. 물론, 상기 언급된 광원을 사용한 프론트 라이트를 액정 셀의 관찰자 측에 배치할 수도 있다.

[0177] 본 발명의 액정 표시 장치는 직시형 장치, 화상 투영형 장치 및 광변조형 장치를 포함한다. 본 발명은 TFT 또는 MIM과 같은 3 단자 또는 2 단자 반도체 소자를 포함한 액티브 매트릭스 액정 표시 장치에 특히 유효하게 적용된다. 물론, 시분할 구동 장치로 지칭되는 일반적으로 STN 형 장치와 같은 패시브 매트릭스 액정 표시 장치에도 유효하게 적용할 수 있다.

[0178] 실시예

[0179] 사용된 재료 및 시약, 사용량과 비율, 처리의 세부 사항 및 처리 프로세스가 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않고 적절하게 수정 또는 변경될 수도 있는 다음 실시예를 참고로하여 본 발명의 더욱 구체적으로 설명한다. 따라서, 본 발명은 아래에 언급된 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0180] [IPS 모드 액정 셀의 제작]

[0181] 하나의 유리 기관 위에, 인접하는 전극들 간의 거리가 $20\mu\text{m}$ 가 되도록 전극을 배치하고, 그 위에 폴리이미드막을 배향막으로서 배치하고 러빙 처리를 했다. 따로 준비한 다른 유리 기관의 일 표면에 폴리이미드막을 배치하고, 배향막이 되도록 러빙 처리를 했다. 2개의 유리 기관을, 배향막들이 서로 대향하게 하여 그 거리 (갭; d) 는 $3.9\mu\text{m}$ 가 되고, 2개의 유리 기관의 러빙 방향이 서로 평행을 유지하도록 함께 붙이는 방식으로 하나의 유리 기관을 다른 기관 위에 놓은 후; 굴절률 이방성 (Δn) 이 0.0769 이고 포지티브 유전율 이방성 ($\Delta \epsilon$) 이 4.5인 네마틱 액정 조성물을 2개의 기관 사이에 봉입했다. 액정층의 $d \cdot \Delta n$ 은 300 nm였다.

[0182] [편광판 PL1 내지 PL6의 제작]

[0183] (열가소성 수지 필름 F1의 제작)

[0184] 일본 공개 특허공보 제 2006-96960 호의 [실시예] 에 기재된 제조예를 참조하여, 열가소성 수지 필름 F1를 제조했다. 구체적으로는, 하기된 방법에 따라서 필름을 제조했다.

[0185] 교반 장치, 온도 센서, 냉각관 및 질소 도입관을 구비한 30 리터 반응기에 9000 g의 메틸 메타크릴레이트 (MMA), 1000 g의 메틸 2-(히드록시메틸)아크릴레이트 (MHMA), 10000 g의 4-메틸-2-펜타논 (메틸 이소부틸 케톤, MIBK) 및 5 g의 n-도데실 메르캅탄을 공급하고, 거기에 질소를 도입시켜 105°C 까지 가열하고, 환류시켰을 때, 중합 개시제로서 5.0 g의 3차 부틸-페록시이소프로필 카보네이트 (Akzo Chemical의 상표명: 카야카본 Bic-7) 를 첨가하고 동시에 100 g의 3차 부틸-페록시이소프로필 카보네이트와 230 g의 MIBK를 포함하는 용액을 4 시간에 걸쳐 적하하고, 환류 하에서 (약 105 내지 120°C 에서) 용액 중합을 실시하고 4 시간을 더 숙성시켰다.

[0186] 얻어진 중합체 용액에, 30 g의 스테아릴 인산/디스테아릴 인산 혼합물 (Sakai Chemical의 상표명, Phoslex A-18) 을 첨가하고, (약 90 내지 120°C 에서) 5 시간 동안 환류 하에서 환 폐쇄 (ring-closing) 축합을 실시했다.

다음으로, 상기 환 폐쇄 축합의 결과로 얻어진 중합체 용액을, 260°C 의 배럴 온도, 100 rpm의 회전과 13.3 내지 400 hPa (10 내지 300 mmHg) 의 감압하에서, 그리고 하나의 리어 벤트 및 4개의 포어 벤트를 갖는 벤티드 트윈 스크류 압출기 ($\phi=29.75\text{ mm}$, L/D=30) 에, 수지량에 관하여 2.0 kg/hr의 공급 속도로 도입하고, 그 압출기 내에서, 탈기와 함께 환 폐쇄 축합을 더 실시하고, 압출하여 투명한 펠릿 (1A) 을 얻었다.

[0187] 얻어진 펠릿 (1A) 은 일본 공개 특허공보 제 2006-96960 호에 기재된 방법에 따라서 다양한 물성이 측정되었고, 일본 공개 특허공보 제 2006-96960 호의 실시예에 따라서 제조된 펠릿 (1A) 을 확인했다.

[0188] *20 mm ϕ 의 트윈-스크류 압출기를 이용하여, 제조예 1에서 얻어진 펠릿 (1A) 을 폭 150 mm의 코트 행거 타입 T-다이를 통해 용융 압출함으로써, 두께 약 $100\mu\text{m}$ 의 필름 F1를 제작했다. 이 필름 F1은 다음과 같았다:

[0189] $\text{Re}(630) = 0.6\text{ nm}$,

[0190] $\text{Rth}(630) = -1.7\text{ nm}$,

[0191] $|\text{Re}(400) - \text{Re}(700)| = 0.1\text{ nm}$, 및

- [0192] $|R_{th}(400) - R_{th}(700)| = 1.0 \text{ nm};$
- [0193] *이 필름은 상기 식 (I) 및 (II) 를 만족했다. 또한, 필름 F1은 다음과 같았다:
- [0194] $|R_{e \{50\}} - R_{e \{25\}}| = 1 \text{ nm},$
- [0195] $|R_{th \{50\}} - R_{th \{25\}}| = 2 \text{ nm},$
- [0196] $|R_{e [80]} - R_{e [10]}| = 0 \text{ nm},$ 및
- [0197] $|R_{th [80]} - R_{th [10]}| = 0.5 \text{ nm};$
- [0198] 이 필름은 상기 식 (III) 내지 (VI) 모두를 만족했다.
- [0199] (ZRF 필름 F2의 제작)
- [0200] 시판되는 셀룰로오스 아세테이트 필름 (ZRF80s, 후지 필름 제조, 이하 이것을 "ZRF 필름"이라 지칭한다) 을 폴리머 필름 F2로서 사용했다. 필름 F2는 다음과 같았다:
- [0201] $R_{e}(630) = 1 \text{ nm},$
- [0202] $R_{th}(630) = -7 \text{ nm},$
- [0203] $|R_{e}(400) - R_{e}(700)| = 2 \text{ nm},$ 및
- [0204] $|R_{th}(400) - R_{th}(700)| = 15 \text{ nm};$
- [0205] 이 필름은 다음과 같았다:
- [0206] $|R_{e \{50\}} - R_{e \{25\}}| = 3 \text{ nm},$
- [0207] $|R_{th \{50\}} - R_{th \{25\}}| = 10 \text{ nm},$
- [0208] $|R_{e [80]} - R_{e [10]}| = 0.3 \text{ nm},$ 및
- [0209] $|R_{th \{80\}} - R_{th \{10\}}| = 16 \text{ nm}.$
- [0210] (TAC 필름 F3의 제작)
- [0211] 시판되는 셀룰로오스 아세테이트 필름 (Fujitac TD80UF, 후지 필름 제조, 이하 이것을 "TAC 필름"이라 지칭한다) 을 폴리머 필름 F3으로서 사용했다. 필름 F3은 다음과 같았다:
- [0212] $R_{e}(630) = 1 \text{ nm},$
- [0213] $R_{th}(630) = 38 \text{ nm},$
- [0214] $|R_{e}(400) - R_{e}(700)| = 0.8 \text{ nm},$ 및
- [0215] $|R_{th}(400) - R_{th}(700)| = 20 \text{ nm};$
- [0216] (편광 필름)
- [0217] 연신한 폴리비닐 알코올 필름이 요오드를 흡수하도록 처리하였고, 이것을 편광 필름으로 이용했다.
- [0218] (편광판 PL1의 제작)
- [0219] 열가소성 수지 필름 F1의 표면에 이소시아네이트계 접착제를 도포하였고, TAC 필름 F3의 표면에 PVA계 접착제를 도포했다; 그리고 이 편광 필름을 이들 필름들 사이에 개재시키고, 압착 롤러로 여분의 접착제를 압출시키며 습식 라미네이션의 모드로 라미네이트했다. 다음으로, 이것을 가열 및 건조시켜 편광판을 제작했다.
- [0220] (편광판 PL2의 제작)
- [0221] ZRF 필름 F2의 표면에 PVA계 접착제를 도포하고, TAC 필름 F3의 표면에 PVA계 접착제를 도포하였고; 이들 필름들 사이에 편광 필름을 개재시키고, 상기와 동일한 방식으로 편광판으로 형성했다.
- [0222] (편광판 PL3의 제작)

- [0223] 2개의 TAC 필름 F3의 표면들에 PVA계 접착제를 도포하고; 이들 필름들 사이에 편광 편광 필름을 개재시키고, 상기와 동일한 방식으로 편광판으로 형성했다.
- [0224] [IPS 모드 액정 표시 장치의 제작]
- [0225] 도 1과 동일한 구성을 갖는 액정 표시 장치를 제작했다. 구체적으로, 하기된 방법에 따라서 이것을 제작했다.
- [0226] 편광판의 다양한 조합을 나타내는 도 1과 같이, 위에서 제작된 IPS 모드 액정 셀의 표면과 이면에, 패널측 편광판 PLa 및 배면측 편광판 PLb를 붙임으로써, 액정 표시 장치 LCD1 내지 LCD6를 제작했다. 편광판 PL1 및 PL2는, 액정 셀 측 보호 필름이 열가소성 수지 필름 F1 또는 ZRF 필름이 되도록 배치했다.
- [0227] [평가]
- [0228] 이와 같이 제작된 액정 표시 장치 LCD1 내지 LCD6을 다음과 같이 평가했다:
- [0229] 액정 표시 장치를 온도 25 ℃ 및 습도 60 %에서 1시간 동안 방치한 후, 온도 80 ℃ 및 습도 10 %에서 1시간 동안 방치하고; 흑색 상태에서의 경사 방향에서 관찰되는 컬러 시프트의 정도 및 정면 (법선 방향) 에서의 흑휘도에 대하여 시험 및 평가했다. 평가 기준을 아래에 나타낸다. 이 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0230] 컬러 시프트:
- [0231] AA : 컬러 시프트가 완벽하게 관찰되지 않았다.
- [0232] A : 컬러 시프트가 관찰되지 않았다.
- [0233] B : 컬러 시프트가 약간 관찰되었지만 수용가능한 정도였다.
- [0234] C : 컬러 시프트가 관찰되었다.
- [0235] 정면 흑휘도:
- [0236] AA : 정면에서 광 누출이 완벽하게 없었고, CR 감소가 없었다.
- [0237] A : 정면에서 광 누출이 없었고, CR 감소가 없었다.
- [0238] B : 약간의 광 누출이 있지만, CR 감소는 거의 없었다.
- [0239] C : 정면에서 광 누출이 현저하고, CR 감소가 있었다.

표 1

LCD	표시면측 편광판 PLa	배면측 편광판 PLb	평가	
			컬러 시프트	정면 흑 휘도
LCD1	PL1	PL1	AA	AA
LCD2	PL2	PL1	AA	A
LCD3	PL3	PL1	AA	B
LCD4	PL1	PL2	B	A
LCD5	PL2	PL2	B	B
LCD6	PL3	PL3	C	C

- [0240]
- [0241] 20 mmφ 트윈 스크류를 압출기를 이용하여, 펠릿 (1A) 을, 150 mm의 폭을 갖는 코트 행거 타입 T-다이를 통해 용융 압출하여, 용융 압출 시의 두께, 온도, 습도 및 연신 조건을 변화시켜, 다음 표에 나타난 광학 특성을 갖는 열가소성 수지 필름 F10 내지 F34를 제작했다.
- [0242] 공지된 캐스트 방법으로 트리아세틸 셀룰로오스를 이용하여, 두께, 온도, 습도 및 연신 조건을 변화시켜, 다음 표에 나타난 광학 특성을 갖는 비교를 위한 트리아세틸 셀룰로오스 필름 F50 내지 F53을 제작했다.

표 2

필름 No.	리타레이션				온도에 따른 리타레이션의 변화		습도에 따른 리타레이션의 변화	
	Re (630) (nm)	Rth (630) (nm)	ΔRe^{*1} (nm)	ΔRth^{*2} (nm)	Re*3 (nm)	Rth*4 (nm)	Re*5 (nm)	Rth*6 (nm)
10	-8	-23	-3	15	-1	7	1	9
11	-8	-12	-3	15	0	3	0	-3
12	-8	-2	-3	15	-1	-4	3	2
13	-8	6	-3	15	1	5	-1	8
14	-8	21	-3	15	3	1	-4	0
15	-3	-23	-3	15	2	6	0	-1
16	-3	-12	-3	15	2	-4	2	-7
17	-3	-2	-3	15	-3	-8	4	1
18	-3	6	-3	15	1	3	3	6
19	-3	21	-3	15	0	0	-1	-4
20	0.5	-23	-3	15	3	2	2	-8
21	0.5	-12	-3	15	-1	9	-3	3
22	0.5	-2	-3	15	-4	-3	1	-4
23	0.5	6	-3	15	0	-4	0	0
24	0.5	21	-3	15	2	8	-2	3
25	4	-23	-3	15	4	0	-3	0
26	4	-12	-3	15	4	-1	0	2
27	4	-2	-3	15	0	-7	1	9
28	4	6	-3	15	-2	3	2	7
29	4	21	-3	15	-3	4	-1	3
30	9	-23	-3	15	0	-2	-2	-4
31	9	-12	-3	15	1	-5	-1	5
32	9	-2	-3	15	-3	-9	1	3
33	9	6	-3	15	-1	5	3	5
34	9	21	-3	15	-2	4	1	4
50	-8	-30	-3	15	-1	7	1	9
51	-8	-23	-3	50	-1	7	1	9
52	-20	-23	-3	15	-1	20	1	9
53	-8	-23	-15	15	-1	7	15	20

[0243]

[0244]

*1 : $|Re(400) - Re(700)|$

[0245]

*2 : $|Rth(400) - Rth(700)|$

[0246]

*3 : $|Re \{50\} - Re \{25\}|$

[0247]

*4 : $|Rth \{50\} - Rth \{25\}|$

[0248]

*5 : $|Re [80] - Re [10]|$

[0249]

*6 : $|Rth [80] - Rth [10]|$

[0250]

열가소성 수지 필름 F1 대신에, 상기 열가소성 수지 필름들 중, 열가소성 수지 필름 F10 내지 F34를 각각 사용한 것을 제외하고, 편광판 PL1과 동일한 방식으로 편광판 PL10 내지 PL34를 제작했다.

[0251]

TAC 필름 F3 대신에, 상기 트리아세틸 셀룰로오스 필름들 중, 트리아세틸 셀룰로오스 필름 F50 내지 F53을 각각 사용한 것을 제외하고, 편광판 PL2와 동일한 방식으로 편광판 PL50 내지 PL53을 제작했다.

[0252]

편광판 PL10 내지 PL34 및 PL50 내지 PL53 중 2개를 사용하여, 도 1과 동일한 구성을 갖는 액정 표시 장치를 제

작했다. 구체적으로, 상기에서 제작된 IPS 모드 액정 셀의 표면과 이면에, 패널 측 편광판 PLa 및 이면측 편광판 PLb인, 동일한 편광판을 붙여, 액정 표시 장치 LCD10 내지 LCD34 및 LCD50 내지 LCD53을 제작했다. 편광판은, 액정 셀 측 보호 필름이, 열가소성 수지 필름들 중 열가소성 수지 필름 F10 내지 F34 각각, 또는 트리아세틸 셀룰로오스 필름 F50 내지 F53 각각이 되도록 배치했다.

[0253] 이와 같이 제작한 액정 표시 장치를 상기와 동일 방식으로 평가했다. 결과를 다음 표에 나타낸다.

표 3

LCD No.	PLa	PLb	평가	
			컬러 시프트	정면 흑휘도
LCD10	PL10	PL10	A	A
LCD11	PL11	PL11	AA	A
LCD12	PL12	PL12	AA	A
LCD13	PL13	PL13	AA	A
LCD14	PL14	PL14	A	A
LCD15	PL15	PL15	A	AA
LCD16	PL16	PL16	AA	AA
LCD17	PL17	PL17	AA	AA
LCD18	PL18	PL18	AA	AA
LCD19	PL19	PL19	A	AA
LCD20	PL20	PL20	A	AA
LCD21	PL21	PL21	AA	AA
LCD22	PL22	PL22	AA	AA
LCD23	PL23	PL23	AA	AA
LCD24	PL24	PL24	A	AA
LCD25	PL25	PL25	A	AA
LCD26	PL26	PL26	AA	AA
LCD27	PL27	PL27	AA	AA
LCD28	PL28	PL28	AA	AA
LCD29	PL29	PL29	A	AA
LCD30	PL30	PL30	A	A
LCD31	PL31	PL31	AA	A
LCD32	PL32	PL32	AA	A
LCD33	PL33	PL33	AA	A
LCD34	PL34	PL34	A	A
LCD50	PL50	PL50	C	A
LCD51	PL51	PL51	C	A
LCD52	PL52	PL52	C	C
LCD53	PL53	PL53	C	A

[0254]

[0255] 산업상 이용가능성

[0256] 본 발명에 따르면, 액정 표시 장치를 제공하는 것이 가능하며, 특히, 온도 또는 습도 변화에 의해 발생하는 표시 성능의 변동 문제가 없는 IPS 모드 액정 디스플레이 장치를 제공하는 것이 가능하다.

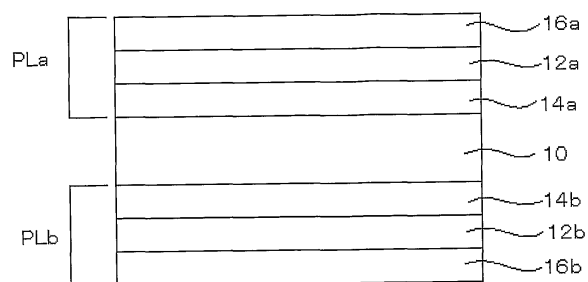
[0257] 또한, 액정 표시 장치를 제공하는 것이 가능하며, 특히, 환경 습도 및 온도에 의존하여 발생하는 경사 방향의 컬러 시프트 및 정면 콘트라스트의 문제가 없는 IPS 모드 액정 디스플레이 장치를 제공하는 것이 가능하다.

[0258] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0259] 본 출원은 2007년 9월 27일 출원된 일본 특허 출원 제 2007-251971 호 및 2008년 3월 28일 출원된 일본 특허 출원 제 2008-085530 호에 대해 35 USC 119 하의 우선권의 혜택을 주장하며; 이 출원의 전체 내용은 참고문헌으로써 본원에 포함된다.

도면

도면1



专利名称(译)	液晶显示器		
公开(公告)号	KR101513826B1	公开(公告)日	2015-04-20
申请号	KR1020137025320	申请日	2008-09-26
[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	YASUDA KOTARO		
发明人	YASUDA, KOTARO		
IPC分类号	G02F1/1335 G02F1/13363 G02F1/1343		
代理人(译)	韩国专利公司		
优先权	2007251971 2007-09-27 JP 2008085530 2008-03-28 JP		
其他公开文献	KR1020130121189A		

摘要(译)

一种液晶显示装置，包括偏振片，其中所述偏振片包含偏振片和含内酯环的聚合物，并满足下式 (I) 和 (II) : $(400) - Re(700) = 10$, $Rth(400) - Rth(700) - Rth(630) = 10$ 和 $|Rth(630)| =$ 含有满足35和中, Re的热塑性树脂薄膜 (λ) 表示在波长为 λ nm的面内延迟 (nm) , 的 $Rth(\lambda)$ 是根据在厚度方向的波长为 λ nm的相位差 (nm) 的液晶显示装置。

