(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월21일
(11) 등록번호 10-1452542
(24) 등록일자 2014년10월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/1335 (2006.01) *G02B 5/30* (2006.01)
G02F 1/13363 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7026226
(22) 출원일자(국제) 2008년06월10일
심사청구일자 2013년03월06일
(85) 번역문제출일자 2009년12월16일
(65) 공개번호 10-2010-0031676
(43) 공개일자 2010년03월24일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/060592
(87) 국제공개번호 WO 2008/156011
국제공개일자 2008년12월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2007-162349 2007년06월20일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2006235576 A
JP2006258854 A
JP2006293108 A
전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자
코니카 미놀타 어드밴스드 레이어즈 인코포레이티드
일본 도쿄 하치오지시 이시카와마치 2970 (우편번호: 192-8505)
(72) 발명자
오우찌 아야꼬
일본 1928505 도쿄도 하치오지시 이시카와마치 2970반지 코니카 미놀타 옵토 인코포레이티드 내
다께베 다까시
일본 1928505 도쿄도 하치오지시 이시카와마치 2970반지 코니카 미놀타 옵토 인코포레이티드 내
(74) 대리인
장수길, 이중희

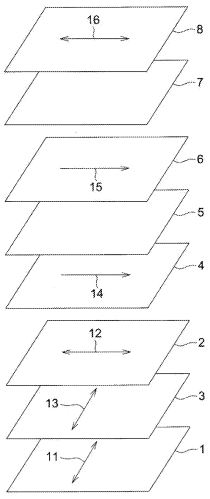
심사관 : 유창훈

(54) 발명의 명칭 **액정 표시 장치**

(57) 요 약

본 발명은 시야각이 개선되고, 또한 45도 경사 방향에서 보았을 때의 컬러 시프트가 양호한 IPS 모드형 액정 표시 장치를 제공한다. 본 발명의 액정 표시 장치는 제1 편광자와, 제1 기판과, 액정층과, 제2 기판과, 제2 편광자가 이 순서로 배치되고, 제1 편광자와 제1 기판 사이에 제1 위상차층과 제2 위상차층이 배치되어 있는 IPS 모드형 액정 표시 장치이며, 제1 위상차층이 대략 부(負)의 일축성이고, 제2 위상차층의 리타데이션(Ro)이 5<Ro≤100㎚, 또한 Rth가 100<Rth≤200㎚이며, 제1 편광자의 흡수축과 액정층의 러빙 방향이 직교하고 있고, 제1 위상차층과 제2 위상차층 중 제1 기판에 가까운 측의 위상차층의 지상축이 액정층의 러빙 방향과 실질적으로 평행하고, 제1 위상차층과 제2 위상차층 중 제1 편광자에 가까운 측의 위상차층의 지상축이 제1 편광자의 흡수축과 실질적으로 평행한 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

제1 편광자와, 제1 기판과, 액정층과, 제2 기판과, 제2 편광자가 이 순서로 배치되고,

제1 편광자와 제1 기판 사이에 제1 위상차층과 제2 위상차층이 배치되고,

흑색 표시 시에 상기 액정층의 액정 분자가 한 쌍의 기판의 표면에 대하여 평행하게 배향되는 액정 표시 장치이며,

제1 위상차층의 하기 식 (1)로 나타내어지는 굴절률 이방성(Nz)이 -0.5≤Nz≤0의 범위이고, 또한 제1 위상차층은 일축성이고,

제2 위상차층의 하기 식 (2)로 나타내어지는 면내의 리타데이션(Ro)이 5<Ro≤100㎚, 또한 제2 위상차층의 하기 식 (3)으로 나타내어지는 두께 방향의 리타데이션(Rth)이 100<Rth≤200㎚이며,

제1 편광자의 흡수축과 액정층의 러빙 방향이 직교하고 있고,

제1 위상차층과 제2 위상차층 중, 제1 기판에 가까운 측의 위상차층의 지상축(遲相軸)이 액정층의 러빙 방향에 대한 각도±10° 미만의 범위 내에 있고,

제1 위상차층과 제2 위상차층 중, 제1 편광자에 가까운 측의 위상차층의 지상축이 제1 편광자의 흡수축에 대한 각도±10° 미만의 범위 내에 있는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

$$Nz=(nx-nz)/(nx-ny) \quad (1)$$

$$Ro=(nx-ny)\times d \quad (2)$$

$$Rth=\{(nx+ny)/2-nz\}\times d \quad (3)$$

(식 중 nx는 위상차층 면내의 지상축 방향의 굴절률이고, ny는 위상차층 면내의 진상축(進相軸) 방향의 굴절률이고, nz는 위상차층 두께 방향의 굴절률이고, d는 위상차층의 두께(㎚)이다.)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 위상차층의 Ro가 50≤Ro≤300㎚인 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제2 기판과 제2 편광자 사이에 제3 위상차층이 배치되고, 상기 제3 위상차층이 0≤Ro≤5㎚, 또한 0≤|Rth|<40㎚를 만족하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제2 위상차층이 셀룰로오스 에스테르계 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1 위상차층이 스티렌계 수지 또는 플루오렌계 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 액정 표시 장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 시야각이 개선되고, 45도 경사 방향에서 보았을 때의 컬러 시프트가 양호한 횡전계 스위칭 모드형 액정 표시 장치(이하, IPS 모드형 액정 표시 장치라 함)에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 횡전계 스위칭 모드형 액정 표시 장치는, 다른 액정 표시 장치의 액정 모드, 예를 들어 TN 모드에 대해서는 색, 콘트라스트, 시야각 등이 우수하고, 또한 수직 배향 모드(VA, MVA, PVA 등)에 대해서는 시야각 등의 표시 성능이 우수하고, 또한 시각에 따른 휘도 변화의 적음, 중간조에서의 응답 속도의 떨어짐의 적음 등의 우수한 효과로부터, 통칭 IPS(In Plane Switching) 모드형 액정 표시 장치(IPS 모드형 TV 등)로서 시장에 활발히 제공되도록 되었다. IPS 모드형 액정 표시 장치로서는, 소위 IPS 모드 이외에, FFS(프린지 필드 스위칭) 모드, FLC(강유전성 액정) 모드를 들 수 있다.

[0003] 그러나, IPS 모드는 수직 방향, 수평 방향의 시야각이 넓다는 특징을 갖지만, 경사 방향으로부터의 시야각이 좁다는 문제점도 있다.

[0004] 그로 인해, 이 시야각 보상 방법으로서 2분의 1 파장판을 사용하는 방법이 제안되어 있다(예를 들어, 하기 특허 문헌 1 참조).

[0005] 그러나, 2분의 1 파장판을 작성하기 위해서는, 연신한 필름을 열수축시킨다는 번잡한 조작이 필요해질 뿐 아니라, 수축 시트의 부착 생산이기 때문에 롤 투 롤 적성이 없고, 또한 점착층이나 접착층을 개재하여 복수의 필름을 접합하기 때문에 수고와 비용이 들고, 또한 투과율의 저하나 편광판의 후막화 등의 문제가 생기게 된다. 따라서, 이들 방법은 롤 투 롤로의 편광판화가 어렵고, 또한 열수축에 의한 불균일의 발생, 축 정밀도의 낮음 등 위상차 필름으로서 문제가 있다.

[0006] 그와 같은 문제에 대하여, 간편한 연신 필름에 의한 보상도 고안되어 있다(예를 들어, 하기 특허 문헌 2 참조). 상기 특허에서는, 부(負)의 일축성 광학 필름과, nx>ny>nz인 광학 필름과의 적층 위상차 필름이 제안되어 있다. 이 구성의 경우, nx>ny>nz의 필름의 면내 위상차(Ro)는 적으면 적을수록 좋은 것으로 되어 있었다.

[0007] 또한, 굴절률 이방성이 부인 Ro=50 내지 330㎚, Rth=0 내지 -100㎚의 위상차층과, Ro<50㎚, Rth=-10 내지 100㎚의 위상차층의 적층체에 의한 광학 보상이 제안되어 있다. 이 경우도 Ro는 적으면 적을수록 좋은 것으로 되어 있었다(예를 들어, 하기 특허 문헌 3 참조).

[0008] 또한, Ro<100㎚, 또한 Rth=50 내지 200㎚의 위상차층과, 굴절률 이방성이 부이며 면내에 광학축을 갖는 층의 적층이 제안되어 있지만(예를 들어, 하기 특허 문헌 4 참조), 양층의 지상축을 정렬시킴으로써 Ro를 가산할 수 있고, 또한 Ro를 감할 수 있다고 생각되고 있었다. 이와 같이, 부의 일축성 필름에 적층시키는 정(正)의 필름의 면내 위상차는 없는 쪽이 좋고, 혹은 부의 일축성 필름의 면내 위상차의 보조적인 역할에 지나지 않았다.

[0009] 그러나, 이들 구성에서는, 위상차 필름이 없는 경우에 비하면 어느 정도의 시야각의 개선은 보이기는 하지만, 경사 방향의 시야각의 개선은 불충분하고, 또한 흑색 표시의 컬러 시프트도 큰 것이었다. 여기서 말하는 흑색 표시의 컬러 시프트라 함은, 흑색 표시 시의 액정 표시 장치를 법선 방향이 아니라, 경사 방향으로서 관찰한 경우에, 방위각에 따라 흑색의 색조가 변화하는 것을 의미한다.

[0010] 특허 문헌 1: 일본 특허 공개 평11-305217호 공보

[0011] 특허 문헌 2: 일본 특허 공개 제2006-293108호 공보

[0012] 특허 문헌 3: 일본 특허 공개 제2006-71964호 공보

[0013] 특허 문헌 4: 일본 특허 공개 제2005-309382호 공보

발명의 상세한 설명

[0014] <발명의 개시>

[0015] <발명이 해결하고자 하는 과제>

[0016] 따라서, 본 발명의 목적은 시야각이 개선되고, 또한 45도 경사 방향에서 보았을 때의 컬러 시프트가 양호한 IPS 모드형 액정 표시 장치를 제공하는 것에 있다.

[0017] <과제를 해결하기 위한 수단>

[0018] 본 발명의 상기 과제는 이하의 구성에 의해 달성된다.

[0019] 1. 제1 편광자와, 제1 기판과, 액정층과, 제2 기판과, 제2 편광자가 이 순서로 배치되고, 제1 편광자와 제1 기판 사이에 제1 위상차층과 제2 위상차층이 배치되고, 흑색 표시 시에 상기 액정층의 액정 분자가 한 쌍의 기판

의 표면에 대하여 평행하게 배향되는 액정 표시 장치이며, 제1 위상차층이 대략 부의 일축성이고,

[0020] 제2 위상차층의 하기 식으로 나타내어지는 면내의 리타데이션(Ro)이 5<Ro≤100㎚, 또한 제2 위상차층의 두께 방향의 리타데이션(Rth)이 100<Rth≤200㎚이며,

[0021] 제1 편광자의 흡수축과 액정층의 러빙 방향이 직교하고 있고,

[0022] 제1 위상차층과 제2 위상차층 중, 제1 기판에 가까운 측의 위상차층의 지상축(遲相軸)이 액정층의 러빙 방향과 실질적으로 평행하고,

[0023] 제1 위상차층과 제2 위상차층 중, 제1 편광자에 가까운 측의 위상차층의 지상축이 제1 편광자의 흡수축과 실질적으로 평행한 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

[0024] $Ro=(nx-ny)\times d$

[0025] $Rth=\{(nx+ny)/2-nz\}\times d$

[0026] (식 중 nx는 위상차층 면내의 지상축 방향의 굴절률이고, ny는 위상차층 면내의 진상축(進相軸) 방향의 굴절률이고, nz는 위상차층 두께 방향의 굴절률이고, d는 위상차층의 두께(㎚)이다.)

[0027] 2. 상기 제1 위상차층의 Ro가 50≤Ro≤300㎚, 하기 식으로 나타내어지는 Nz가 -0.5≤Nz≤0인 것을 특징으로 하는 상기 1에 기재된 액정 표시 장치.

[0028] $Nz=(nx-nz)/(nx-ny)$

[0029] 3. 상기 제2 기판과 제2 편광자 사이에 제3 위상차층이 배치되고, 상기 제3 위상차층이 0≤Ro≤5㎚, 또한 0≤|Rth|<40㎚를 만족하는 것을 특징으로 하는 상기 1 또는 2에 기재된 액정 표시 장치.

[0030] 4. 상기 제2 위상차층이 셀룰로오스 에스테르계 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 1 내지 3 중 어느 한 항에 기재된 액정 표시 장치.

[0031] 5. 상기 제1 위상차층이 스티렌계 수지 또는 플루오렌계 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 1 내지 4 중 어느 한 항에 기재된 액정 표시 장치.

[0032] <발명의 효과>

[0033] 본 발명에 의해, 시야각이 개선되고, 45도 경사 방향에서 보았을 때의 컬러 시프트가 양호한 IPS 모드형 액정 표시 장치를 양호한 생산성으로 제공할 수 있다.

실 시 예

[0318] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0319] (리타데이션(Ro, Rth), Nz의 측정)

[0320] 자동 복굴절률계[오지 게이소꾸 기끼(주)제, KOBRA-21ADH]를 사용하여 위상차 필름의 리타데이션을 측정하였다. 위상차 필름을 23℃, 55%RH의 환경 하에서, 590㎚의 파장에서 10군데 측정하여 3차원 굴절률 측정을 행하여, 굴절률 nx, ny, nz를 구하였다. 식에 따라서 면내 방향의 리타데이션(Ro)을, 또한 두께 방향의 리타데이션(Rth)을 산출하였다. 각각 10군데 측정하여 그 평균치로 나타내었다.

[0321] $Ro=(nx-ny)\times d$

[0322] $Rth=\{(nx+ny)/2-nz\}\times d$

[0323] $Nz=(nx-nz)/(nx-ny)$

[0324] (식 중 Ro는 필름 면내 리타데이션 값, Rth는 필름 두께 방향 리타데이션 값, nx는 필름 면내의 지상축 방향의 굴절률, ny는 필름 면내의 진상축 방향의 굴절률, nz는 필름의 두께 방향의 굴절률, d는 필름의 두께(㎚)를 나타낸다.)

[0325] <위상차 필름 1의 제작>

[0326] (도프액 1의 제조)

[0327] 셀룰로오스 에스테르(셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 아세틸기 치환도 1.6, 프로피오닐기 치환도 0.9)

100질량부

[0328] 방향족 말단 에스테르계 가소제(화학식 1) 5질량부

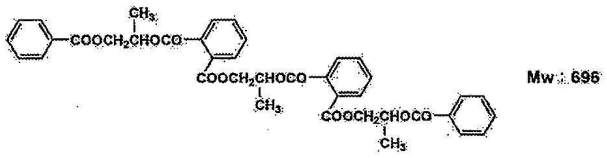
[0329] 트리메틸올프로판 트리벤조에이트 5질량부

[0330] 메틸렌클로라이드 300질량부

[0331] 에탄올 52질량부

[0332] 이상을 밀폐 용기에 투입하여, 가열하고 교반하면서 완전히 용해하고, 아즈미 료시(주)제의 아즈미 여과지 No.24를 사용하여 여과하고, 혼합물 1을 제조하였다. 제막 라인 중에서 니뽄 세이센(주)제의 파인멧 NF에 의해 도프 1을 여과하였다.

화학식 1



[0333]

[0334] (이산화규소 분산액)

[0335] 아에로질 972V[니뽄 아에로질(주)제] 10질량부

[0336] (1차 입자의 평균 직경 16nm, 겉보기 비중 90g/리터)

[0337] 에탄올 80질량부

[0338] 이상을 디졸버에 의해 30분간 교반 혼합한 후, 맨튼 고린(Manton-Gaulin)으로 분산을 행하였다. 분산 후의 액 탁도는 200ppm이었다. 이산화규소 분산액에 80질량부의 메틸렌클로라이드를 교반하면서 투입하고, 디졸버에 의해 30분간 교반 혼합하고, 이산화규소 분산 희석액을 제조하였다. 그 후, 상기 셀룰로오스 에스테르 혼합물 100질량부에 대하여, 이산화규소 분산 희석액을 10질량부 첨가하여, 잘 교반하여 도프액 1로 하였다.

[0339] 벨트 유연 장치를 사용하여, 온도 35℃, 1,800㎜ 폭으로 스테인리스 밴드 지지체에 도프액 1을 균일하게 유연하였다. 스테인리스 밴드 지지체에서, 잔류 용제량이 100%가 될 때까지 용매를 증발시켜 스테인리스 밴드 지지체 상으로부터 박리하였다. 박리한 셀룰로오스 에스테르 필름의 웹을 55℃에서 용매를 증발시켜 1,650㎜ 폭으로 슬릿하고, 그 후, 텐터에 의해 1.0배로 폭 유지를 행하면서, 반송 장력을 가하여 MD 방향(필름의 반송 방향과 병행)으로 160℃에서 1.3배로 연신하였다. 이때 텐터에 의해 연신을 시작하였을 때의 잔류 용제량은 18%이었다. 그 후, 160℃, 110℃의 건조 존을 다수의 롤에 의해 반송시키면서 건조를 종료시켜, 1,500㎜ 폭으로 슬릿하고, 필름 양단부에 폭 15㎜, 평균 높이 10㎛의 널링 가공을 실시하고, 권취 초기 장력 220N/m, 종료 장력 110N/m로 내경 6인치 코어에 권취하여 위상차 필름 1을 얻었다. 위상차 필름 1의 잔류 용제량은 0.1%이고, 평균 막 두께는 60㎛, 권취수는 4,000m이었다. 이 위상차 필름 1의 Ro 60nm, Rth 125nm, 지상축은 MD 방향이었다.

[0340] <위상차 필름 2의 제작>

[0341] 위상차 필름 1과 마찬가지로 도프액 1을 제작하고, 벨트 상으로의 유연·박리·슬릿까지는 마찬가지로 행하고, 그 후, 텐터에 의해 TD 방향(필름의 반송 방향과 직교하는 방향)으로 160℃에서 1.35배로 연신하였다. 이때 텐터에 의해 연신을 시작하였을 때의 잔류 용제량은 18%이었다. 그 후, 160℃, 110℃의 건조 존을 다수의 롤에 의해 반송시키면서 건조시킨 것 이외에는, 위상차 필름 1과 마찬가지로 행하여 위상차 필름 2를 얻었다. 위상차 필름 2의 잔류 용제량은 0.1%이고, 평균 막 두께는 60㎛, 권취수는 4,000m, Ro 60nm, Rth 125nm, 지상축은 TD 방향이었다.

[0342] <위상차 필름 3의 제작>

[0343] 위상차 필름 1과 마찬가지로 도프액 1을 제작하고, 벨트 상으로의 유연·박리·슬릿까지는 마찬가지로 행하고, 텐터에 의해 TD 방향으로 1.1배로 연신하면서, 반송 장력을 가하여 MD 방향(필름의 반송 방향과 병행)으로 160℃에서 1.2배로 연신하였다. 이때 텐터에 의해 연신을 시작하였을 때의 잔류 용제량은 18%이었다. 그 후,

120℃, 110℃에서 건조한 것 이외에는 위상차 필름 1과 마찬가지로 행하여 위상차 필름 3을 얻었다. 위상차 필름 3의 잔류 용제량은 0.1%이고, 평균 막 두께는 48㎛, 권취수는 4,000m, Ro 30nm, Rth 125nm, 지상축은 MD 방향이었다.

[0344] <위상차 필름 4의 제작>

[0345] 위상차 필름 1과 마찬가지로 도프액 1을 제작하고, 벨트 상으로의 유연·박리·슬릿까지는 마찬가지로 행하고, 텐터에 의해 TD 방향(필름의 반송 방향과 직교하는 방향)으로 160℃에서 1.3배로 연신한 것 이외에는 위상차 필름 2와 마찬가지로 행하여 위상차 필름 4를 얻었다. 텐터에 의해 연신을 시작하였을 때의 잔류 용제량은 18%이었다. 위상차 필름 4의 잔류 용제량은 0.1%이고, 평균 막 두께는 40㎛, 권취수는 4,000m, Ro 45nm, Rth 125nm, 지상축은 TD 방향이었다.

[0346] <위상차 필름 5의 제작>

[0347] 위상차 필름 1과 마찬가지로 도프액 1을 제작하고, 벨트 상으로의 유연·박리·슬릿까지는 마찬가지로 행하고, 텐터에 의해 1.0배로 폭 유지하면서, 반송 장력을 가하여 MD 방향(필름의 반송 방향과 병행)으로 160℃에서 1.3배로 연신하였다. 이때 텐터에 의해 연신을 시작하였을 때의 잔류 용제량은 18%이었다. 그 후, 160℃, 150℃에서 건조한 것 이외에는 위상차 필름 1과 마찬가지로 행하여 위상차 필름 5를 얻었다. 위상차 필름 5의 잔류 용제량은 0.1%이고, 평균 막 두께는 80㎛, 권취수는 4,000m, R090nm, Rth 125nm, 지상축은 MD 방향이었다.

[0348] <위상차 필름 6의 제작>

[0349] 위상차 필름 1과 마찬가지로 도프액 1을 제작하고, 벨트 상으로의 유연·박리·슬릿까지는 마찬가지로 행하고, 텐터에 의해 TD 방향으로 1.0배로 연신하면서, 반송 장력을 가하여 MD 방향(필름의 반송 방향과 병행)으로 160℃에서 1.05배로 연신하였다. 이때 텐터에 의해 연신을 시작하였을 때의 잔류 용제량은 18%이었다. 그 후, 120℃, 110℃에서 건조한 것 이외에는 위상차 필름 1과 마찬가지로 행하여 위상차 필름 6을 얻었다. 위상차 필름 6의 잔류 용제량은 0.1%이고, 평균 막 두께는 40㎛, 권취수는 4,000m, Ro 0.2nm, Rth 60nm, 지상축은 MD 방향이었다.

[0350] <위상차 필름 7의 제작>

[0351] (도프액 3의 제조)

[0352] 셀룰로오스 트리아세테이트(아세틸기 치환도 2.92, Mn=100,000, Mw=220,000, Mw/Mn=2.2) 100질량부

[0353] 첨가제 A(화학식 2) 15질량부

[0354] 중합체 UV제 P-1 3질량부

[0355] 산화규소 미립자[아에로질 R972V(니뽄 아에로질 가부시끼가이샤제)]

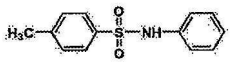
[0356] 0.1질량부

[0357] 메틸렌클로라이드 440질량부

[0358] 에탄올 40질량부

[0359] 이상을 밀폐 용기에 투입하여, 가열하고 교반하면서 완전히 용해하고, 아즈미 료시(주)제의 아즈미 여과지 No.24를 사용하여 여과하고, 계속해서 니뽄 세이센(주)제의 파인멧 NF에 의해 여과하여 도프액 3을 제작하였다.

화학식 2

[0360] 

[0361] <중합체 UV제 P-1의 합성>

[0362] 2(2'-히드록시-5'-t-부틸-페닐)-5-카르복실산-(2-메타크릴로일옥시)에틸에스테르-2H-벤조트리아졸(중합체 UV제 P-1)을, 하기에 기재된 방법에 따라서 합성하였다.

[0363] 20.0g의 3-니트로-4-아미노-벤조산을 160ml의 물에 용해하고, 농염산 43ml를 첨가하였다. 20ml의 물에 용해시

킨 8.0g의 아질산나트륨을 0℃에서 첨가한 후, 0℃인채로 2시간 교반하였다. 이 용액에, 17.3g의 4-t-부틸 페놀을 물 50ml과 에탄올 100ml에 용해시킨 용액 중에, 탄산칼륨에서 액성을 알카리성으로 유지하면서 0℃에서 적하하였다. 이 용액을 0℃로 유지하면서 1시간, 또한 실온에서 1시간 교반하였다. 반응액을 염산에 의해 산성으로 하고, 생성된 침전물을 여과한 후, 잘 수세하였다.

[0364] 여과한 침전을 500ml의 1몰/L의 NaOH 수용액에 용해시켜, 35g의 아연 분말을 첨가한 후, 40%NaOH 수용액 110g을 적하하였다. 적하 후, 약 2시간 교반하고, 여과, 수세하고, 여과액을 염산에 의해 중화하여 중성으로 하였다. 석출한 침전물을 여과, 수세, 건조 후, 아세트산 에틸과 아세톤의 혼합 용매로 재결정을 행함으로써, 2(2'-히드록시-5'-t-부틸-페닐)-5-카르복실산-2H-벤조트리아졸이 얻어졌다.

[0365] 계속해서, 10.0g의 2(2'-히드록시-5'-t-부틸-페닐)-5-카르복실산-2H-벤조트리아졸과 0.1g의 하이드로퀴논, 4.6g의 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 0.5g의 p-톨루엔술폰산을 톨루엔 100ml 중에 첨가하고, 에스테르관을 구비한 반응 용기에서 10시간 가열 환류를 행한다. 반응 용액을 수중에 부어, 석출한 결정을 여과, 수세, 건조하고, 아세트산 에틸로 재결정을 행함으로써, 2(2'-히드록시-5'-t-부틸-페닐)-5-카르복실산-(2-메타크릴로일옥시)에틸에스테르-2H-벤조트리아졸이 얻어졌다.

[0366] 계속해서, 2(2'-히드록시-5'-t-부틸-페닐)-5-카르복실산-(2-메타크릴로일옥시)에틸에스테르-2H-벤조트리아졸과 메타크릴산 메틸과의 공중합체(중합체 UV제 P-1)를 하기에 기재된 방법에 따라서 합성하였다.

[0367] 테트라히드로푸란 80ml에, 상기 합성한 4.0g의 2(2'-히드록시-5'-t-부틸-페닐)-5-카르복실산-(2-메타크릴로일옥시)에틸에스테르-2H-벤조트리아졸과 6.0g의 메타크릴산 메틸을 첨가하고, 계속해서, 아조이소부티로니트릴 1.14g을 첨가하였다. 질소 분위기 하에서 9시간 가열 환류하였다. 테트라히드로푸란을 감압 증류 제거한 후, 20ml의 테트라히드로푸란에 재용해하고, 대과잉의 메탄올 중에 적하하였다. 석출한 침전물을 여과 취출하고, 40℃에서 진공 건조하여 9.1g의 회백색 분말 형상 중합체인 고분자 UV제 P-1을 얻었다. 이 공중합체는, 표준 폴리스티렌을 기준으로 하는 GPC 분석에 의해, 수 평균 분자량 4,500의 것임을 확인하였다. 또한, NMR 스펙트럼 및 UV 스펙트럼으로부터, 상기 공중합체가, 2(2'-히드록시-5'-t-부틸-페닐)-5-카르복실산-(2-메타크릴로일옥시)에틸에스테르-2H-벤조트리아졸과 메타크릴산 메틸의 공중합체인 것을 확인하였다. 상기 중합체의 조성은 대략 2(2'-히드록시-5'-t-부틸-페닐)-5-카르복실산-(2-메타크릴로일옥시)에틸에스테르-2H-벤조트리아졸:메타크릴산 메틸=40:60이었다.

[0368] 계속해서, 도프액 3을, 벨트 유연 장치를 사용하여, 온도 22℃, 2m 폭으로 스테인리스 밴드 지지체에 균일하게 유연하였다. 스테인리스 밴드 지지체에서, 잔류 용제량이 100%가 될 때까지 용매를 증발시켜 박리 장력 162N/m로 스테인리스 밴드 지지체 상으로부터 박리하였다. 박리한 셀룰로오스 에스테르의 웹을 35℃에서 용매를 증발시켜 1.6m 폭으로 슬릿하고, 그 후, 텐터에 의해 TD 방향으로 1.1배로 연신하면서, 135℃의 건조 온도에서 건조시켰다. 이때 텐터에 의해 연신을 시작하였을 때의 잔류 용제량은 10%이었다. 텐터에 의해 연신한 후, 하기 가열 처리, 분위기 치환율, 가압 처리를 행하여 건조를 종료시켜 1.5m 폭으로 슬릿하고, 필름 양단부에 폭 10㎜ 높이 5㎛의 널링 가공을 실시하고, 초기 장력 220N/m, 종료 장력 110N/m로 내경 6인치 코어에 권취하여 위상차 필름 7을 얻었다. 스테인리스 밴드 지지체의 회전 속도와 텐터의 운전 속도로부터 산출되는 MD 방향의 연신 배율은 1.1배였다. 위상차 필름 7의 잔류 용제량은 각각 0.1%이고, 막 두께는 65㎛, 권취수는 4,000m이었다. 이 위상차 필름 7은 Ro 0.1㎚, Rth 15㎚이었다.

[0369] <위상차 필름 8의 제작>

[0370] (중합체 X의 합성)

[0371] 교반기, 2개의 적하 깔때기, 가스 도입관 및 온도계가 부착된 유리 플라스크에, 표 1에 기재된 종류 및 비율(몰 조성비)의 단량체 Xa, Xb 혼합액 40g, 연쇄 이동제의 메르캅토프로피온산 2g 및 톨루엔 30g을 투입시키고, 90℃에 승온하였다. 그 후, 한쪽의 적하 깔때기로부터, 표 1에 기재된 종류 및 비율(몰 조성비)의 단량체 Xa, Xb 혼합액 60g을 3시간 걸려 적하함과 함께, 동시에 다른 한쪽의 깔때기로부터 톨루엔 14g에 용해한 아조비스이소부티로니트릴 0.4g을 3시간 걸려 적하하였다. 그 후 또한, 톨루엔 56g에 용해한 아조비스이소부티로니트릴 0.6g을 2시간 걸려 적하한 후, 또한 2시간 반응을 계속시켜 중합체 X를 얻었다. 얻어진 중합체 X는 상온에서 고체이었다. 중합체 X의 중량 평균 분자량은 하기 측정법에 의해 표 1에 나타내었다.

[0372] 또한, 표 1에 기재된 MMA, HEA는 각각 이하의 화합물의 약칭이다.

[0373] MMA: 메타크릴산 메틸

[0374] HEA: 2-히드록시에틸 아크릴레이트

[0375] (중량 평균 분자량 측정)

[0376] 중량 평균 분자량의 측정은 겔 퍼미에이션 크로마토그래피를 사용하여 측정하였다.

[0377] 측정 조건은 이하와 같다.

[0378] 용매: 메틸렌클로라이드

[0379] 칼럼: Shodex K806, K805, K803G[쇼와 덴꼬(주)제를 3개 접속하여 사용하였음]

[0380] 칼럼 온도: 25℃

[0381] 시료 농도: 0.1질량%

[0382] 검출기: RI Model 504(GL 사이언스사제)

[0383] 펌프: L6000[히타찌 세이사꾸쇼(주)제]

[0384] 유량: 1.0ml/min

[0385] 교정 곡선: 표준 폴리스티렌 STK standard 폴리스티렌[도소(주)제] Mw=1,000,000 내지 500까지의 13 샘플에 의한 교정 곡선을 사용하였다. 13 샘플은 대략 등간격으로 사용한다.

[0386] (중합체 Y의 합성)

[0387] 일본 특허 공개 제2000-128911호 공보에 기재된 중합 방법에 의해 괴상 중합을 행하였다. 즉, 교반기, 질소 가스 도입관, 온도계, 투입구 및 환류 냉각관을 구비한 플라스크에 단량체 Ya로서, 하기 메틸아크릴레이트(MA)를 투입하고, 질소 가스를 도입하여 플라스크 내를 질소 가스로 치환한 하기 티오글리세롤을 교반하여 첨가하였다. 티오글리세롤 첨가 후, 내용물의 온도를 적절히 변화시켜 4시간 중합을 행하고, 내용물을 실온으로 복귀시키고, 그것에 벤조퀴논 5질량% 테트라히드로푸란 용액을 20질량부 첨가하여, 중합을 정지시켰다. 내용물을 증발기에 옮겨, 80℃에서 감압 하에, 테트라히드로푸란, 잔존 단량체 및 잔존 티오글리세롤을 제거하여, 표 1에 기재된 중합체 Y를 얻었다. 얻어진 중합체 Y는 상온에서 액체이었다. 상기 중합체 Y의 중량 평균 분자량은 상기 측정법에 의해 표 1에 나타내었다.

[0388] 메틸아크릴레이트 100질량부

[0389] 티오글리세롤 5질량부

표 1

[0390]

중합체 X					중합체 Y		첨가량(※1)	
Xa		Xb						
단량체 종류	비율 (%)	단량체 종류	비율 (%)	중량 평균 분자량	단량체 종류	중량 평균 분자량	중합체 X	중합체 Y
MMA	80	HEA	20	4500	MA	1000	12	7

※1 : 셀룰로오스 에스테르 100질량부당의 첨가 질량부

[0391] <도프의 조성>

[0392] (이산화규소 분산액)

[0393] 아에로질 972V[니뽄 아에로질(주)제] 12질량부

[0394] (1차 입자의 평균 직경 16㎚, 겉보기 비중 90g/리터)

[0395] 에탄올 88질량부

[0396] 이상을 디졸버에 의해 30분간 교반 혼합한 후, 맨튼 고린에 의해 분산을 행하였다. 분산 후의 액탁도는 200ppm이었다. 이산화규소 분산액에 88질량부의 메틸렌클로라이드를 교반하면서 투입하고, 디졸버에 의해 30분간 교반 혼합하고, 이산화규소 분산 희석액을 제작하였다.

[0397] (도프 첨가액)

[0398] 메틸렌클로라이드 50질량부

[0399] 중합체 X 12질량부

[0400] 중합체 Y 7질량부

[0401] 이산화규소 분산 희석액 10질량부

[0402] 티누빈 109[시바 스페셜티 케미컬즈(주)제] 1.2질량부

[0403] 티누빈 171[시바 스페셜티 케미컬즈(주)제] 0.8질량부

[0404] 이상에 대하여, 메틸렌클로라이드와 중합체 X와 중합체 Y를 교반하면서 완전 용해시킨 후, 이산화규소 분산액을 첨가시켜 교반 혼합시켜 도프 첨가액을 제조하였다.

[0405] (주 도프액의 제조)

[0406] 셀룰로오스 에스테르(린터 면으로부터 합성된 셀룰로오스 트리아세테이트, 아세틸기 치환도 2.92) 100질량부

[0407] 메틸렌클로라이드 380질량부

[0408] 에탄올 30질량부

[0409] 도프 첨가액 상기 제작 질량부

[0410] 이상을 밀폐 용기에 투입하여, 가열하고 교반하면서 완전히 용해하고, 아즈미 료시(주)제의 아즈미 여과지 No.24를 사용하여 여과하여, 주 도프액을 제조하였다.

[0411] 니뽄 세이센(주)제의 파인멧 NF에 의해 상기 주 도프액을 여과하고, 벨트 유연 장치를 사용하여, 온도 22℃, 2m 폭으로 스테인리스 밴드 지지체에 균일하게 유연하였다. 스테인리스 밴드 지지체에서, 잔류 용제량이 105%가 될 때까지 용매를 증발시키고, 박리 장력 162N/m로 스테인리스 밴드 지지체 상으로부터 박리하였다. 박리한 셀룰로오스 에스테르의 웹을 35℃에서 용매를 증발시켜 1.6m 폭으로 슬릿하고, 그 후, 텐터에 의해 폭 방향으로 1.1배로 연신하면서, 135℃의 건조 온도에서 건조시켰다. 이때 텐터에 의해 연신을 시작하였을 때의 잔류 용제량은 10%이었다. 텐터에 의해 연신 후 130℃에서 폭 장력을 완화시켜 폭 유지를 개방한 후, 120℃, 130℃의 건조 존을 다수의 롤에 의해 반송시키면서 건조를 종료시켜 1.5m 폭으로 슬릿하고, 필름 양단부에 폭 10㎜ 높이 7㎛의 널링 가공을 실시하고, 초기 장력 220N/m, 종료 장력 110N/m로 내경 6인치 코어에 권취하여 셀룰로오스 에스테르 필름 1을 얻었다. 스테인리스 밴드 지지체의 회전 속도와 텐터의 운전 속도로부터 산출되는 MD 방향의 연신 배율은 1.1배였다. 셀룰로오스 에스테르 필름 1의 잔류 용제량은 각각 0.1% 미만이고, 막 두께는 40㎛, Ro 0㎚, Rth 9㎚이었다.

[0412] <위상차 필름 9 내지 17, 20 내지 27의 제작>

[0413] 위상차 필름 1과 마찬가지로 하여, 막 두께, 연신 배율을 적절히 변경하여, 각각 표 2에 기재된 Ro, Rth를 갖는 위상차 필름 9 내지 17, 20 내지 27을 제작하였다.

[0414] <위상차 필름 18, 19의 제작>

[0415] 트리아세틸셀룰로오스를 메틸렌클로라이드 용매에 용해시키고, 이것을 도프 용액으로 하여 용액 캐스트법에 의해 필름을 제작하였다. 그 후, 연신 배율을 조정함으로써 Ro 5㎚, Rth 40㎚의 위상차 필름 18, Ro 15㎚, Rth 60㎚의 위상차 필름 19를 제작하였다.

[0416] <셀룰로오스 에스테르 필름 1의 제작>

[0417] 벨트 유연 장치를 사용하여, 온도 32℃, 1,800㎜ 폭으로 스테인리스 밴드 지지체에 도프액 1을 균일하게 유연하였다. 스테인리스 밴드 지지체에서, 잔류 용제량이 100%가 될 때까지 용매를 증발시켜 스테인리스 밴드 지지체 상으로부터 박리하였다. 박리한 셀룰로오스 에스테르의 웹을 35℃에서 용매를 증발시켜 1,650㎜ 폭으로 슬릿하고, 그 후, 텐터에 의해 TD 방향(필름의 반송 방향과 직교하는 방향)으로 1.05배로 연신하면서, 135℃의 건조 온도에서 건조시켰다. 이때 텐터에 의해 연신을 시작하였을 때의 잔류 용제량은 20%이었다.

[0418] 그 후, 120℃, 110℃의 건조 존을 다수의 롤에 의해 반송시키면서 건조를 종료시켜 1,500㎜ 폭으로 슬릿하고, 필름 양단부에 폭 15㎜, 평균 높이 10㎛의 널링 가공을 실시하고, 권취 초기 장력 220N/m, 종료 장력 110N/m로 내경 6인치 코어에 권취하여 셀룰로오스 에스테르 필름 1을 얻었다. 스테인리스 밴드 지지체의 회전 속도와 텐터의 운전 속도로부터 산출되는 박리 직후의 MD 방향(필름의 반송 방향과 동일 방향)의 연신 배율은

1.07배였다. 셀룰로오스 에스테르 필름 1의 잔류 용제량은 0.02%이고, 평균 막 두께는 60㎛, 권취수는 4,000m이었다.

[0419] <위상차 필름 A의 제작>

[0420] (도프액 2의 제조)

[0421] MS 수지(메타크릴산 메틸·스티렌 공중합체)(덴끼 가가꾸 고교제 TX400S)

[0422] 171질량부

[0423] 메틸렌클로라이드 360질량부

[0424] 에탄올 40질량부

[0425] 이상을 밀폐 용기에 투입하여, 가열하고 교반하면서 완전히 용해하여 도프액 2로 하였다.

[0426] 벨트 유연 장치를 사용하여, 온도 35℃, 1,800㎜ 폭으로 스테인리스 밴드 지지체에 도프액 2를 균일하게 유연하였다. 스테인리스 밴드 지지체에서, 잔류 용제량이 100%가 될 때까지 용매를 증발시켜 스테인리스 밴드 지지체 상으로부터 박리하였다. 박리한 필름의 웹을 90℃, 140℃에서 용매를 증발시켜 1,750㎜ 폭으로 슬릿하고, 그 후, 반송 장력을 가하여 MD 방향(필름의 반송 방향과 병행)으로 100℃에서 1.2배로 자유 단부 일축 연신하였다. 연신을 시작하였을 때의 잔류 용제량은 3%이었다. 그 후, 100℃의 건조 존을 다수의 롤에 의해 반송시키면서 건조를 종료시켜 1,500㎜ 폭으로 슬릿하고, 필름 양단부에 폭 15㎜, 평균 높이 10㎛의 널링 가공을 실시하고, 권취 초기 장력 220N/m, 종료 장력 110N/m로 내경 6인치 코어에 권취하여 위상차 필름 A를 얻었다. 위상차 필름 A의 잔류 용제량은 0.1%이고, 평균 막 두께는 80㎛, 권취수는 4,000m이었다. 이 위상차 필름 A는 Ro 150㎚, Rth -75㎚, Nz 0에서 지상축은 TD 방향이었다.

[0427] <위상차 필름 B의 제작>

[0428] 도프액 2를 사용하여 벨트 유연·박리·건조를 행하여 1,650㎜ 폭으로 슬릿 한 후, 텐터에 의해 TD 방향(필름의 반송 방향과 직교하는 방향)으로 100℃에서 1.15배로 연신한 것 이외에는, 위상차 필름 A와 같은 조작을 행하여 위상차 필름 B를 얻었다. 위상차 필름 B의 잔류 용제량은 0.1%이고, 평균 막 두께는 80㎛, 권취수는 4,000m, Ro 100㎚, Rth -100㎚, Nz -0.5, 지상축은 MD 방향이었다.

[0429] <위상차 필름 C의 제작>

[0430] 도프액 2를 사용하여 벨트 유연·박리·건조를 행하여 1,650㎜ 폭으로 슬릿 한 후, 텐터에 의해 TD 방향(필름의 반송 방향과 직교하는 방향)으로 100℃에서 1.3배로 연신하였다. 그 후, 120℃, 100℃에서 건조하는 것 이외에는, 위상차 필름 A와 같은 조작을 행하여 위상차 필름 C를 얻었다. 위상차 필름 C의 잔류 용제량은 0.1%이고, 평균 막 두께는 80㎛, 권취수는 4,000m, Ro 150㎚, Rth -90㎚, Nz -0.1, 지상축은 MD 방향이었다.

[0431] <위상차 필름 D의 제작>

[0432] 도프액 2를 사용하여 벨트 유연·박리·건조를 행하여 1,650㎜ 폭으로 슬릿 한 후, 텐터에 의해 TD 방향(필름의 반송 방향과 직교하는 방향)으로 100℃에서 1.25배로 연신하면서, 반송 장력을 가하여 MD 방향으로 1.05배로 연신한 것 이외에는, 위상차 필름 A와 같은 조작을 행하여 위상차 필름 D를 얻었다. 위상차 필름 D의 잔류 용제량은 0.1%이고, 평균 막 두께는 80㎛, 권취수는 4,000m, Ro 150㎚, Rth -120㎚, Nz -0.3, 지상축은 MD 방향이었다.

[0433] <위상차 필름 E 내지 I, L 내지 N의 제작>

[0434] 위상차 필름 A의 제작과 마찬가지로 하여 도프액 2를 사용하여 막 두께, 연신 배율을 적절히 조정하여, 각각 표 2에 기재된 Ro, Rth, Nz의 값을 갖는 위상차 필름 E 내지 I, L 내지 N을 제작하였다.

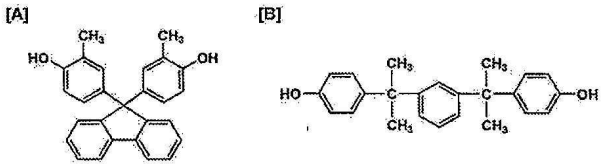
[0435] (위상차 필름 J, K: 플루오렌 골격을 갖는 폴리카르보네이트 필름의 제작)

[0436] 폴리카르보네이트의 중합은 공지된 포스겐을 사용한 계면 중축합법에 의해 행하여졌다. 교반기, 온도계 및 환류 냉각기를 구비한 반응조에 수산화나트륨 수용액 및 이온 교환수를 투입시키고, 이것에 하기 구조를 갖는 단량체 [A]와 [B]를 86대 14의 몰비로 용해시키고, 소량의 하이드로설파이트를 첨가하였다. 다음에 이것에 염화메틸렌을 첨가하고, 20℃에서 포스겐을 약 60분 걸려 흡입하였다. 또한, p-tert-부틸 페놀을 첨가하여 유화시킨 후, 트리에틸아민을 첨가하여 30℃에서 약 3시간 교반하여 반응을 종료시켰다. 반응 종료 후 유기상 분취하

고, 염화메틸렌을 증발시켜 폴리카르보네이트 공중합체를 얻었다. 얻어진 공중합체의 조성비는 투입량비와 대략 마찬가지였다.

[0437] 이 공중합체를 메틸렌클로라이드에 용해시켜 고형분 농도 18질량%의 도프 용액을 제작하였다. 이 도프 용액으로부터 캐스트 필름을 제작하여 미연신 필름을 얻었다. 이 미연신 필름의 잔류 용매량은 0.9질량%이었다. 이 필름을 연신 온도 225℃로 하고, 연신 배율을 적절히 조절하여 일축 연신함으로써, Ro 138nm, Rth -83nm의 위상차 필름 J와, Ro 83nm, Rth -50nm의 위상차 필름 K를 제작하였다.

[0438] [A] [B]



[0439] 《편광판 1, 3, 5 내지 10의 제작》

[0440] 두께 120㎛의 폴리비닐알코올 필름을 요오드 1kg, 붕산 4kg을 포함하는 수용액 100kg에 침지하여 50℃에서 6배로 연신하여 막 두께 25㎛의 편광자를 만들었다. 이 편광자의 한쪽 면에 알칼리 비누화 처리를 행한 시판된 셀룰로오스 에스테르 필름 KC8UX[코니카 미놀타 옵토(주)제]를, 다른 한쪽 면에는 마찬가지로 알칼리 비누화 처리를 행한 위상차 필름 1, 3, 5 내지 7을, 완전 비누화형 폴리비닐알코올 5% 수용액을 점착제로서 롤 투 롤로 접합하여 편광판 1, 3, 5 내지 7로 하였다. 알칼리 비누화 처리의 조건은 이하와 같다.

[0441] <알칼리 비누화 처리>

[0442] 비누화 공정 2N-NaOH 50℃ 90초

[0443] 수세 공정 물 30℃ 45초

[0444] 중화 공정 10질량%HCl 30℃ 45초

[0445] 수세 공정 물 30℃ 45초

[0446] 상기 조건에서 필름 시료를 비누화, 수세, 중화, 수세의 순서로 행하고, 계속해서 80℃에서 건조를 행하였다.

[0447] 시판된 셀룰로오스 에스테르 필름 KC8UX 대신에 KC4UY[코니카 미놀타 옵토(주)제]를, 위상차 필름 1, 3, 5 내지 7 대신에 시판된 셀룰로오스 에스테르 필름 KC4UE[코니카 미놀타 옵토(주)제]를 사용하는 것 이외에는 마찬가지로 하여 편광판 8을 제작하였다.

[0448] 마찬가지로 하여, 편광자의 양측에 시판된 셀룰로오스 에스테르 필름 KC4UY를 접합하여 편광판 9를 제작하였다.

[0449] 마찬가지로 하여, 편광자의 한쪽측에만 시판된 셀룰로오스 에스테르 필름 KC8UX를 접합한 편광판 10을 제작하였다.

[0450] 《액정 표시 장치 1 내지 31의 제작》

[0451] <실시예>

[0452] (실시예 1)

[0453] 제작한 편광판 1의 제2 위상차층인 위상차 필름 1측에, 제1 위상차층인 위상차 필름 A를 아크릴계 점착제를 사용하여 롤 투 롤로 접합하여 위상차층을 갖는 편광판 1을 제작하였다. IPS 모드형 액정 표시 장치인 히타찌제 액정 텔레비전 Wooo W32L-H90으로부터, 미리 접합되어 있었던 편광판을 박리하고, 백라이트측의 액정 셀의 유리면에 상기 위상차 필름측이 접하도록 위상차층을 갖는 편광판 1을 접합하였다. 그 때, 제1 편광자의 흡수축과 액정 셀의 러빙 방향이 직교하도록 배치하였다. 또한, 시인측의 액정 셀의 유리면에는 KC4UE가 접하도록 또한, 제2 편광자의 흡수축 방향과 액정 셀의 러빙 방향이 평행해지도록 편광판 8을 접합하여 액정 표시 장치 1을 제작하였다. 편광판, 액정 셀의 구성, 배치는 도 1에 도시한다.

[0454] (실시예 2)

[0455] 제1 위상차층으로서 위상차 필름 B의 한쪽 면에 코로나 처리를 행하고, 처리한 면과 편광판 10의 셀룰로오스 에스테르 필름이 접합되어 있지 않은 측을, 완전 비누화형 폴리비닐알코올 5% 수용액을 점착제로서 사용하여 롤

투 롤로 접합하고, 또한 위상차 필름 B 상에 아크릴계 점착제를 사용하여 제2 위상차층으로서 위상차 필름 2를 롤 투 롤로 접합하고, 위상차층을 갖는 편광판 2를 제작하였다. 실시예 1의 위상차층을 갖는 편광판 1 대신에 위상차층을 갖는 편광판 2를 사용한 것 이외에는 마찬가지로 하여 액정 표시 장치 2를 제작하였다. 편광판, 액정 셀의 구성, 배치는 도 2에 도시한 구성, 배치이다.

[0456] (실시예 3)

[0457] 실시예 1에서 편광판 1 대신에, 제2 위상차층에 위상차 필름 3을 사용한 편광판 3을 사용한 것 이외에는 마찬가지로 하여 표 2에 기재된 액정 표시 장치 3을 제작하였다.

[0458] (실시예 4)

[0459] 실시예 2에서, 위상차 필름 B 대신에 위상차 필름 C를, 위상차 필름 2 대신에 위상차 필름 4를 사용한 것 이외에는 마찬가지로 하여 액정 표시 장치 4를 제작하였다.

[0460] (실시예 5)

[0461] 〔도포액 1의 제조〕

[0462] MS 수지(덴끼 가가꾸 고교제 TX320XL) 60질량부

[0463] 아세톤 170질량부

[0464] 메틸렌클로라이드 170질량부

[0465] 이상을 밀폐 용기에 투입하고, 교반하면서 완전히 용해하여 도포액 1로 하였다.

[0466] 〔적층 위상차층 5의 제작〕

[0467] 셀룰로오스 에스테르 필름 1 상에, 도포액 1을 압출 코터를 사용하여 도포하고, 반송하면서 50℃에서 건조를 행하여 MS층을 형성하였다. 계속해서, 100℃로 가열하면서 반송 장력을 가하여, 1.25배로 자유 단부 일축 연신을 행하였다. 그 후, 80℃의 건조 존을 다수의 롤에 의해 반송시키면서 건조를 종료시켜 1,500㎜ 폭으로 슬릿하고, 필름 양단부에 폭 15㎜, 평균 높이 10㎛의 널링 가공을 실시하고, 권취 초기 장력 220N/m, 종료 장력 110N/m로 내경 6인치 코어에 권취하여 적층 위상차층 5를 얻었다. 적층 위상차층의 평균 막 두께는 58㎛, 권취수는 4,000m이었다. 이 위상차층 중, 셀룰로오스층의 Ro는 45㎚, Rth는 100㎚, 지상축은 MD 방향, MS층의 Ro는 145㎚, Rth는 -102㎚, 지상축은 TD 방향이었다.

[0468] 작성한 적층 위상차층 5에 알칼리 비누화 처리를 행하고, 편광판 10의 셀룰로오스 에스테르 필름이 접합되어 있지 않은 측에 셀룰로오스 에스테르층과 편광자가 접하도록 접합하였다. 이때, 완전 비누화형 폴리비닐알코올 5 % 수용액을 점착제로서 사용하고, 롤 투 롤로 접합하여 위상차층을 갖는 편광판 5로 하였다. 실시예 1에서 위상차층을 갖는 편광판 1 대신에 위상차층을 갖는 편광판 5를 사용한 것 이외에는 마찬가지로 하여 액정 표시 장치 5를 제작하였다.

[0469] (실시예 6)

[0470] 셀룰로오스 에스테르 필름 1 상에, 상기 도포액 1을 압출 코터를 사용하여 도포하고, 반송하면서 50℃에서 건조를 행하고, 계속해서 텐터에 의해 TD 방향(필름의 반송 방향과 직교하는 방향)으로 100℃에서 1.3배로 연신하였다. 그 후, 80℃의 건조 존을 다수의 롤에 의해 반송시키면서 건조를 종료시켜 1,500㎜ 폭으로 슬릿하고, 필름 양단부에 폭 15㎜, 평균 높이 10㎛의 널링 가공을 실시하고, 권취 초기 장력 220N/m, 종료 장력 110N/m로 내경 6인치 코어에 권취하여 적층 위상차층 6을 얻었다. 적층 위상차층의 평균 막 두께는 60㎛, 권취수는 4,000m이었다. 이 위상차층 중, 셀룰로오스층의 Ro는 45㎚, Rth는 125㎚, 지상축은 TD 방향, MS층의 Ro는 150㎚, Rth는 -135㎚, 지상축은 MD 방향이었다.

[0471] 제작한 적층 위상차층 6의 MS층측에 코로나 처리를 행하고, 편광판 10의 셀룰로오스 에스테르 필름이 접합되어 있지 않은 측을 수계 아크릴 점착제를 사용하여 접합하여 위상차층을 갖는 편광판 6으로 하였다. 실시예 2에서, 위상차층을 갖는 편광판 2 대신에 위상차층을 갖는 편광판 6을 사용한 것 이외에는 마찬가지로 하여 액정 표시 장치 6을 제작하였다.

[0472] (실시예 7)

[0473] 실시예 1에서, 위상차 필름 1 대신에 위상차 필름 5를 사용한 것 이외에는 마찬가지로 하여 편광판을 제작하여

액정 표시 장치 7을 제작하였다.

[0474] (실시예 8)

[0475] 실시예 1에서, 위상차 필름 A 대신에 위상차 필름 D를 사용한 것 이외에는 마찬가지로 하여 액정 표시 장치 8을 제작하였다.

[0476] (실시예 9)

[0477] 실시예 1에서, 시인측의 편광판 8 대신에 편광판 9를 사용한 것 이외에는 마찬가지로 하여 액정 표시 장치 9를 제작하였다.

[0478] (실시예 10)

[0479] 실시예 1에서, 시인측의 편광판 8 대신에 편광판 7을 사용하고, 위상차 필름 7이 시인측의 액정 셀의 유리면에 접하도록 배치한 것 이외에는 마찬가지로 하여 액정 표시 장치 10을 제작하였다.

[0480] (실시예 11)

[0481] 실시예 1에서, 시인측의 편광판 8 대신에 편광판 6을 사용하고, 위상차 필름 6이 시인측의 액정 셀의 유리면에 접하도록 배치한 것 이외에는 마찬가지로 하여 액정 표시 장치 11을 제작하였다.

[0482] (실시예 12)

[0483] 실시예 1에서, 위상차 필름 A 대신에 위상차 필름 E를, 위상차 필름 1 대신에 위상차 필름 9를, 또한 시인측 편광판 8 대신에 하기 편광판 11을 사용한 것 이외에는 마찬가지로 하여 액정 표시 장치 12를 제작하였다.

[0484] 편광판 11은, 제작한 위상차 필름 8에 알칼리 비누화 처리를 행하고, 편광판 10의 셀룰로오스 에스테르 필름이 접합되어 있지 않은 측에 셀룰로오스 에스테르층과 편광자가 접하도록 접합하여 제작하였다.

[0485] (실시예 13 내지 20)

[0486] 실시예 1의 편광판 1 대신에, 표에 2 기재된 제1 위상차층, 제2 위상차층을 사용한 위상차층을 갖는 편광판을 사용한 것 이외에는 마찬가지로 하여 액정 표시 장치 13 내지 20을 제작하였다.

[0487] <비교예>

[0488] (비교예 1, 4 내지 11)

[0489] 실시예 1에서 사용한 편광판 1 대신에, 표 2에 기재된 제1 위상차층, 제2 위상차층을 사용한 위상차층을 갖는 편광판을 사용한 것 이외에는 마찬가지로 하여 액정 표시 장치 21, 24 내지 31을 제작하였다.

[0490] (비교예 2)

[0491] 실시예 1에서 사용한 편광판 1 대신에, 제1 위상차층으로서 위상차 필름 J, 제2 위상차층으로서 위상차 필름 18을 사용한 위상차층을 갖는 편광판 및 편광판 10의 셀룰로오스 에스테르 필름이 접합되어 있지 않은 면에 제3 위상차층으로서, 위상차 필름 18을 상기 위상차 필름이 셀측이 되도록 접합하여 액정 표시 장치 22를 제작하였다.

[0492] (비교예 3)

[0493] 실시예 1에서 사용한 편광판 1 대신에, 제1 위상차층으로서 위상차 필름 K, 제2 위상차층으로서 위상차 필름 19를 사용한 위상차층을 갖는 편광판 및 시인측 편광판으로서, 편광판 10의 셀룰로오스 에스테르 필름이 접합되어 있지 않은 면에 제3 위상차층으로서, 위상차 필름 19를 상기 위상차 필름이 셀측이 되도록 접합하여 액정 표시 장치 23을 제작하였다.

[0494] 이상, 제작한 액정 표시 장치 1 내지 31을 사용하여 이하의 평가를 행하였다.

[0495] 《평가》

[0496] (컬러 시프트의 평가)

[0497] EZ Contrast(ELDIM사제)를 사용하여 흑색 표시 시의 색 변화를 평가하였다. 기울기 45도(시계의 1시 30분 방향)에 있어서, 법선 방향으로부터의 기울기 0 내지 80도까지의 색 변화를 측정하고, 보다 인간의 시감도와 수

치의 절대치의 움직임이 가까운 CIELUV 표색계의 색 공간을 사용하여 $|\Delta u'|^2+|\Delta v'|^2$를 산출하고, 이하의 평가 기준으로 평가하였다.

[0498]
5:0.0<$|\Delta u'|^2+|\Delta v'|^2$≦1.0
4:1.0<$|\Delta u'|^2+|\Delta v'|^2$≦2.0
3:2.0<$|\Delta u'|^2+|\Delta v'|^2$≦3.0
2:3.0<$|\Delta u'|^2+|\Delta v'|^2$≦4.0
1:4.0<$|\Delta u'|^2+|\Delta v'|^2$

[0499] 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

[0500]

액정 표시 장치	배치	제1 위상차층				제2 위상차층			제3 위상차층			컬러 시프트	비고
		위상차 필름 No.	Ro (nm)	Rth (nm)	Nz	위상차 필름 No.	Ro (nm)	Rth (nm)	위상차 필름 No.	Ro (nm)	Rth (nm)	평가	
1	도 1	A	150	−75	0	1	60	125	KC4UE	0.1	3	5	실시예 1
2	도 2	B	100	−100	−0.5	2	60	125	KC4UE	0.1	3	5	실시예 2
3	도 1	A	150	−75	0	3	30	125	KC4UE	0.1	3	5	실시예 3
4	도 2	C	150	−90	−0.1	4	45	125	KC4UE	0.1	3	5	실시예 4
5	도 1	위상차층 5	145	−102	−0.2	셀룰로오스층	45	100	KC4UE	0.1	3	5	실시예 5
6	도 2	위상차층 6	150	−135	−0.4	셀룰로오스층	45	125	KC4UE	0.1	3	5	실시예 6
7	도 1	A	150	−75	0	5	90	125	KC4UE	0.1	3	5	실시예 7
8	도 1	D	150	−120	−0.3	1	60	125	KC4UE	0.1	3	5	실시예 8
9	도 1	A	150	−75	0	1	60	125	KC4UY	0.1	37	3	실시예 9
10	도 1	A	150	−75	0	1	60	125	7	0.1	15	3	실시예10
11	도 1	A	150	−75	0	1	60	125	6	0.2	60	2	실시예11
12	도 1	E	150	−150	−0.5	9	45	125	8	0	9	5	실시예12
13	도 1	E	150	−150	−0.5	10	60	200	KC4UE	0.1	3	5	실시예13
14	도 1	F	150	−80	−0.03	11	60	180	KC4UE	0.1	3	5	실시예14
15	도 1	G	100	−100	−0.5	12	45	150	KC4UE	0.1	3	5	실시예15
16	도 1	H	150	−90	−0.1	13	6	105	KC4UE	0.1	3	3	실시예16
17	도 1	I	200	−180	−0.4	14	8	200	KC4UE	0.1	3	3	실시예17
18	도 1	H	150	−90	−0.1	15	100	110	KC4UE	0.1	3	5	실시예18
19	도 1	I	200	−180	−0.4	16	100	200	KC4UE	0.1	3	5	실시예19
20	도 1	J	138	−83	−0.1	1	60	125	KC4UE	0.1	3	5	실시예20
21	도 1	A	150	−75	0	17	0	125	KC4UE	0.1	3	1	비교예 1
22	도 1	J	138	−83	−0.1	18	5	40	18	5	40	1	비교예 2
23	도 1	K	83	−50	−0.1	19	15	60	19	15	60	1	비교예 3
24	도 1	L	150	−113	−0.25	20	0	220	KC4UE	0.1	3	1	비교예 4
25	도 1	L	150	−113	−0.25	21	0	125	KC4UE	0.1	3	1	비교예 5
26	도 1	M	150	−225	−1	22	20	90	KC4UE	0.1	3	1	비교예 6
27	도 1	N	150	−165	−0.6	23	120	220	KC4UE	0.1	3	1	비교예 7
28	도 1	L	150	−113	−0.25	24	120	125	KC4UE	0.1	3	1	비교예 8
29	도 1	L	150	−113	−0.25	25	120	90	KC4UE	0.1	3	1	비교예 9
30	도 1	N	150	−165	−0.6	26	60	220	KC4UE	0.1	3	1	비교예 10
31	도 1	L	150	−113	−0.25	27	60	90	KC4UE	0.1	3	1	비교예 11

[0501] 실시예 1 내지 20의 구성의 액정 표시 장치 1 내지 20, 비교예 1 내지 11의 구성의 액정 표시 장치 21 내지 31을 23℃, 55%RH의 환경에서 ELDIM사제 EZ-Contrast160D를 사용하여 시야각 측정을 행한 결과, 액정 표시 장치 1 내지 20은 우수한 시야각 특성을 갖고 있는 것을 알았다.

[0502] 또한, 표 2에서 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 20의 구성의 액정 표시 장치 1 내지 20은, 비교예 1 내지 11의 구성의 액정 표시 장치 21 내지 31에 대하여 45도 경사 방향에서 보았을 때의 컬러 시프트가 양호하고, 시야각, 컬러 시프트가 개선된 액정 표시 장치인 것을 알았다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 본 발명에 관한 편광판 및 액정 표시 장치의 구성.

[0035] 도 2는 본 발명에 관한 편광판 및 액정 표시 장치의 다른 구성.

[0036] [부호의 설명]

[0037] 1: 제1 편광자

[0038] 2: 제1 위상차층

[0039] 3: 제2 위상차층

[0040] 4: 제1 기판

[0041] 5: 액정층

[0042] 6: 제2 기판

[0043] 7: 제3 위상차층

[0044] 8: 제2 편광자

[0045] 11: 제1 편광자(1)의 흡수축

[0046] 12: 제1 위상차층(2)의 지상축

[0047] 13: 제2 위상차층(3)의 지상축

[0048] 14: 제1 기판(4)의 러빙 방향

[0049] 15: 제2 기판(6)의 러빙 방향

[0050] 16: 제2 편광자(8)의 흡수축

[0051] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

[0052] 이하 본 발명을 실시하기 위한 최선의 형태에 대하여 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0053] 처음으로, 본 발명에서 말하는 위상차층이라 함은, 백라이트의 광 등이 1매째의 편광판에 의해 일단은 직선 편광화되지만, 액정층 등을 통해 타원 편광화되게 되는 것을, 다시 직선 편광으로 변환하는 소위 광학 보상 기능을 갖는 기능층, 기판 또는 필름으로 정의한다. 따라서 기판 또는 필름 그 자체가 광학 보상 기능을 갖는 경우 외에, 위상차 기능을 갖는 층을 기재에 도포, 혹은 증착시켜 광학 보상 기능을 부여한 기판 또는 필름의 양자를 포함한다.

[0054] 본 발명에서는 위상차층은 가공 적성, 취급의 용이함의 관점에서, 위상차 필름인 것이 바람직하고, 본 명세서 중에서는 위상차층과 위상차 필름은 동일 의미로서 취급하는 경우가 있다.

[0055] 본 발명자들은 상기 과제를 감안하여 예의 검토한 결과, IPS 모드형 액정 표시 장치에 있어서, 대략 부의 일축성을 갖는 위상차층과, 면내 위상차를 갖는 위상차층을, 각각의 면내 위상차를 상쇄하도록 각각의 지상축을 직교하도록 겹침으로써, 45도 경사 방향에서 보았을 때의 컬러 시프트가 양호해진다는 새로운 사실을 발견하여, 본 발명을 이루는 것에 이른 것이다.

[0056] 상이한 광학 특성을 갖는 층을 적층함으로써 위상차층 단층에서는 불가능한 편광 상태의 변환이 가능해진다. 이때, 면내 위상차를 갖지 않는 위상차층을 적층하면, 두께 방향 성분만의 편광 변환밖에 할 수 없지만, 굳이 면내 위상차를 갖는 위상차층을 적층함으로써, 두께 방향뿐만 아니라 면내 방향에서도 편광 상태를 변환하는 것이 가능해진다.

[0057] 경사 방향에서 보았을 때의 컬러 시프트는, 두께 방향과 면내 방향 양쪽의 편광 상태의 영향을 받는다고 생각되기 때문에, 면내 위상차를 갖는 위상차층을 적층함으로써, 면내, 두께 양쪽의 편광 상태가 변환되어 경사 방향에서 보았을 때의 컬러 시프트가 대폭 개선된 것으로 추측하고 있다. 또한, 제1 위상차층과 제2 위상차층에서 변환한 편광 상태를 바꾸지 않도록, 후술하는 제3 위상차층의 위상차는 작을수록 좋다.

[0058] 즉, 본 발명의 액정 표시 장치는 제1 편광자와, 제1 기판과, 액정층과, 제2 기판과, 제2 편광자가 이 순서로 배치되고, 제1 편광자와 제1 기판 사이에 제1 위상차층과 제2 위상차층이 배치되고, 흑색 표시 시에 상기 액정층의 액정 분자가 상기 한 쌍의 기판의 표면에 대하여 평행하게 배향하는 액정 표시 장치이며,

[0059] 제1 위상차층이 대략 부의 일축성이고,

[0060] 제2 위상차층의 하기 식으로 나타내어지는 면내의 리타데이션(Ro)이 $5<Ro\leq100$㎚, 바람직하게는 $20\leq Ro\leq100$㎚, 또한 제2 위상차층의 두께 방향의 리타데이션(Rth)이 $100<Rth\leq200$㎚이며,

[0061] 제1 편광자의 흡수축과 액정층의 러빙 방향이 직교하고 있고,

[0062] 제1 위상차층과 제2 위상차층 중 제1 기판에 가까운 측의 위상차층의 지상축이 액정층의 러빙 방향과 실질적으로 평행하고,

[0063] 제1 위상차층과 제2 위상차층 중 제1 편광자에 가까운 측의 위상차층의 지상축이 제1 편광자의 흡수축과 실질적으로 평행한 것을 특징으로 한다.

[0064] 본 발명에서는, 상기 제1 위상차층이 대략 부의 일축성을 갖는다고 함은, 하기 식으로 정의되는 Nz가 -0.5≤Nz≤0의 범위를 만족하는 것을 말한다.

[0065] $Ro=(nx-ny)\times d$

[0066] $Rth=\{(nx+ny)/2-nz\}\times d$

[0067] $Nz=(nx-nz)/(nx-ny)$

[0068] (식 중 nx는 위상차층 면내의 지상축 방향의 굴절률이고, ny는 위상차층 면내의 진상축 방향의 굴절률이고, nz는 위상차층 두께 방향의 굴절률이고, d는 위상차층의 두께(㎚)이다.)

[0069] 상기 제1 위상차층에 대략 부의 일축성을 부여하기 위해서는, 예를 들어 상기 층을 스티렌계 수지 또는 플루오렌계 수지 등으로 형성하고, 최적인 방향으로 일축 혹은 이축 연신하는 것이 바람직하다. 또는, 상기 수지를 기재에 도포하여 건조, 고정화하는 것도 바람직하고, 또한 적층 상태에서 연신하는 것도 바람직하다.

[0070] 상기 제2 위상차층의 리타데이션 값을 상기 수치 범위로 하기 위해서는, 상기 제2 위상차층을, 가열 처리를 한 상태에서 일축 혹은 이축 연신 처리를 행하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 위상차층이 셀룰로오스 에스테르를 함유하는 경우는, 가열 처리하여 연신하는 경우에, 잔류 왜곡을 가능한 한 적게 하기 위해, 셀룰로오스 에스테르의 유리 전이점±10℃ 정도의 범위에서 1.1배 내지 1.5배 정도로 반송 방향과 직교하는 방향으로 연신하거나, 혹은 용액 유연에 의해 제작한 필름을 잔류 용매량이 2 내지 100질량% 정도 남은 상태에서 반송 방향과 직교하는 방향으로 1.1 내지 1.7배 정도로 연신하는 것이 바람직하다.

[0071] 또한, 제2 위상차층의 면내의 불균일을 제어하는 것이 바람직하다. 그것을 위해서는, 연신 온도와 연신 배율의 균형을 정밀하게 제어하고, 연신 부분(텐터의 클립 등)을 상기 위상차층의 양측에서 독립적으로 제어하는 것이 바람직하다. 이것은 클립 위치와 클립의 응력에 대하여 연신 온도와 연신 배율을 조정함으로써 달성할 수 있다.

[0072] 또한, 본 발명의 액정 표시 장치는, 상기 제2 기판과 제2 편광자 사이에 제3 위상차층이 배치되고, 상기 제3 위상차층의 리타데이션이 0≤Ro≤5㎚, 또한 0≤|Rth|<40㎚를 만족하는 것이, 시야각의 개선 효과, 45도 경사 방향에서 보았을 때의 컬러 시프트를 보다 향상시키는 목적에 있어서 바람직한 형태이다. 특히 0≤|Rth|<10㎚를 만족하는 것이 바람직하다.

[0073] 즉, 제1 위상차층 및 제2 위상차층의 리타데이션을 특정 범위로 제어하고, 또한 제3 위상차층의 리타데이션(Ro, Rth)을 저하시킴으로써, IPS 모드형 액정 표시 장치의 시야각 확대 효과에 부가하여 컬러 시프트를 대폭 억제할 수 있고, 종래는 흑색 표시 시의 색 변화가 현저하였지만, 그것을 대폭 저감할 수 있다.

[0074] 상기 제3 위상차층의 리타데이션을 상기 수치 범위로 하기 위해서는, 제3 위상차층의 주성분이 셀룰로오스 에스테르이면, 용융 제막으로 제조하거나, 혹은 용액 제막으로, 도중에 유리 전이점 이상의 온도에서 15초 이상 유지하거나, 혹은 셀룰로오스 에스테르와 반대인 복굴절 발현성을 갖는 첨가제를 첨가하는 것이 바람직하다. 또한, 시클로올레핀계 필름이면, 용융 혹은 용액 유연에 제조한 필름을 연신 처리를 행하지 않고 그대로 사용하는 것이 바람직하다.

[0075] 이하, 본 발명을 각 요소마다 상세하게 설명한다.

[0076] <리타데이션의 측정>

[0077] 본 발명에 관한 리타데이션의 측정은, 일례로서 오지 게이소꾸 기기제 KOBRA21ADH를 사용하여 시료의 10군데를 23℃, 55%RH의 환경 하 590㎚의 파장에서, 3차원 굴절률 측정을 행하여, 굴절률 nx, ny, nz를 구한다.

[0078] 본 발명에 있어서의 위상차층의 두께 방향의 리타데이션이 부의 값인 샘플은, 리타데이션을 계산할 때에, 위상차층의 면내 진상축을 경사축으로 하고, 40도 경사시켰을 때의 리타데이션을 측정하여 계산에 사용하는 것으로 하였다.

[0079] <편광판 및 액정 표시 장치의 구성>

[0080] 본 발명의 편광판 및 액정 표시 장치의 구성을 도면을 사용하여 설명한다.

[0081] 도 1은 청구 범위 1에 관한 편광판 및 액정 표시 장치의 구성이다.

[0082] 제1 편광자(1), 제2 위상차층(3), 제1 위상차층(2), 제1 기판(4), 액정층(5), 제2 기판(6), 제2 편광자(8)의

순서로 배치되어 있다. 제1 편광자(1)의 흡수축(11)과 제2 위상차층(3)의 지상축(13)이 평행하고, 제1 위상차층(2)의 지상축(12)과 제1 기판(4)의 러빙 방향(14)이 평행하다. 즉, 제1 위상차층(2)의 지상축(12)과 제2 위상차층(3)의 지상축(13)은 직교하고 있다. 또한, 제2 기판(6)과 제2 편광자(8) 사이에는 청구 범위 3에 관한 제3 위상차층(7)을 배치한다. 제2 편광자(8)의 흡수축(16)은 제2 기판(6)의 러빙 방향(15)과 평행하다. 백라이트(BL)의 위치는 제1 편광자측, 제2 편광자측 중 어느 쪽이라도 된다.

[0083] 도 2는 청구 범위 1에 관한 편광판 및 액정 표시 장치의 다른 구성이다.

[0084] 제1 편광자(1), 제1 위상차층(2), 제2 위상차층(3), 제1 기판(4), 액정층(5), 제2 기판(6), 제2 편광자(8)의 순서로 배치되어 있다. 제1 편광자(1)의 흡수축(11)과 제1 위상차층(2)의 지상축(12)이 평행하고, 제2 위상차층(3)의 지상축(13)과 제1 기판(4)의 러빙 방향(14)이 평행하다. 즉, 제1 위상차층(2)의 지상축(12)과 제2 위상차층(3)의 지상축(13)은 직교하고 있다. 또한, 제2 기판(6)과 제2 편광자(8) 사이에는 청구 범위 3에 관한 제3 위상차층(7)을 배치한다. 백라이트(BL)의 위치는 제1 편광자측이라도 제2 편광자측이라도 어느 쪽이라도 된다.

[0085] 본 명세서에 있어서, 실질적으로「평행」,「직교」라 함은, 엄밀한 각도±10° 미만의 범위 내인 것을 의미한다. 이 범위는 엄밀한 각도와의 오차는 ±5° 미만인 것이 바람직하고, ±2° 미만인 것이 보다 바람직하다.

[0086] 제1 위상차층과 제2 위상차층의 적층 순서에 대하여, 예를 들어 셀룰로오스계 수지로 작성한 제2 위상차층이 제1 편광자에 접하는 경우, PVA 편광자와의 접착이 용이해져 기존의 공정에서 접합 가능하기 때문에 생산성이 높다.

[0087] 또한, 제1 위상차층과 제2 위상차층의 적층 순서에 대하여, 예를 들어 스티렌계 수지로 작성한 제1 위상차층이 제1 편광자에 접하는 경우, 연신 방향이 긴 방향과 일치함으로써, 텐터 연신 등 복잡한 연신 공정이 필요하지 않아, 단순한 반송 장력만으로 위상차를 발현시키는 것이 가능하다.

[0088] 상기 제1 편광자, 제2 편광자는 일반적인 방법으로 제작할 수 있다. 편광자는 일정 방향의 편파면의 광만을 통과하는 소자이며, 현재 알려져 있는 대표적인 편광자로서는 폴리비닐알코올계 편광 필름이며, 이것은 폴리비닐알코올계 필름에 요오드를 염색시킨 것과 2색성 염료를 염색시킨 것이 있다. 편광자는 폴리비닐알코올 수용액을 제막하고, 이것을 일축 연신 시켜 염색하거나, 염색한 후 일축 연신하고나서, 바람직하게는 붕소 화합물로 내구성 처리를 행한 것이 사용되고 있다.

[0089] 통상 편광자는 보호층으로서 TAC 필름에 의해 양측이 끼움 지지되어 있다. TAC 필름의 이면측을 알칼리 비누화 처리하고, 상기 요오드 용액 중에 침지 연신하여 제작한 편광자의 적어도 한쪽의 면에 완전 비누화형 폴리비닐알코올 수용액을 사용하여 접합하는 것이 바람직하다. 다른 한쪽의 면에는 상기 TAC 필름을 사용해도, 다른 편광판 보호 필름을 사용해도 된다. 시판된 셀룰로오스 에스테르 필름[예를 들어, 코니카 미놀타 태크 KC8UX, KC4UX, KC5UX, KC8UCR3, KC8UCR4, KC8UCR5, KC8UY, KC4UY, KC12UR, KC4FR, 이상 코니카 미놀타 옵토(주)제]도 바람직하게 사용된다.

[0090] 본 발명의 구성에 있어서, 제1 편광자, 제2 편광자 모두 2매의 TAC 필름에 의해 끼움 지지되고, 제1 위상차층, 제2 위상차층, 제3 위상차층이 접착제층을 개재하여 접합되어 있어도 되지만, 제1 편광자는 제1 위상차층 또는 제2 위상차층이 직접 접합되어 있는 것이 바람직하고, 제2 편광자는 제3 위상차층이 직접 접합되어 있는 것이 박막화, 부재 삭감을 위해 바람직하다.

[0091] 상기 본 발명의 편광판을 액정 표시 장치에 조립함으로써, 시인성이 우수한 본 발명의 액정 표시 장치를 제작할 수 있다.

[0092] 본 발명의 편광판은 액정층을 끼움 지지하고 있는 제1 기판, 제2 기판에 직접 접합되지만, 액정 셀의 기판은 고도의 평면성, 평활성이 요구되기 때문에, 주로 투광성을 갖는 유리 기판이 사용되고 있다. 원하는 평면성, 평활성을 만족하는 경우에는, 유리 기판이 아니라 플라스틱 기판이라도 된다. 플라스틱 기판을 사용하였을 때는, 기판 두께를 0.2㎜ 이하의 얇은 두께로 하는 것이 용이하고, 그로 인해 표시 소자를 매우 얇고, 또한 경량으로 할 수 있다. 또한, 기판이 얇기 때문에 표시가 이중 상(像)으로 되지 않고 광시각의 표시 소자를 얻을 수 있다. 제1 기판, 제2 기판은 동일한 재질이라도 상이해도 된다.

[0093] 본 발명의 편광판은 IPS 모드형 액정 표시 장치에서 사용된다. IPS 모드형 액정 표시 장치는, 흑색 표시 시에 액정층의 액정 분자가 상기 한 쌍의 기판의 표면에 대하여 평행하게 배향하는 것이 특징이며, IPS 모드 이외에, FFS(프린지 필드 스위칭) 모드, FLC(강유전성 액정) 모드 등을 예로 들 수 있다.

[0094] 본 발명의 액정 표시 장치는, 도 1, 도 2에 도시한 구성에 한정되지 않고, 다른 부재를 포함하고 있어도 된다. 예를 들어, 액정층과 편광자 사이에 컬러 필터를 배치해도 된다. 또한, 편광자의 보호막의 표면에 반사 방지 처리나 하드 코트를 실시해도 된다. 또한, 구성 부재에 도전성을 부여한 것을 사용해도 된다. 또한, 투과형으로서 사용하는 경우에는 냉음극 혹은 열음극 형광관, 혹은 발광 다이오드, 필드 에미션 소자, 일렉트로루미네선스 소자를 광원으로 하는 백라이트를 배면에 배치할 수 있다. 이 경우, 백라이트의 배치는 도 1 및 도 2의 상측이라도 하측이라도 된다. 또한, 액정층과 백라이트 사이에 반사형 편광판이나 확산판, 프리즘 시트나 도광판을 배치할 수도 있다. 또한, 상기한 바와 같이, 본 발명의 액정 표시 장치는 반사형이라도 되고, 이러한 경우는, 편광판은 관찰측에 1매 배치한 것만이라도 되고, 액정 셀 배면 혹은 액정 셀의 하측 기판의 내면에 반사막을 배치한다. 물론 상기 광원을 사용한 프론트 라이트를 액정 셀 관찰측에 설치하는 것도 가능하다.

[0095] 본 발명의 액정 표시 장치는, 특히 화면이 30형 이상, 특히 30형 내지 54형의 대화면이라도, 콘트라스트가 높고, 특히 시각에 의한 색 변화를 억제하여, 장시간의 감상이라도 눈이 피로해지지 않는다는 효과가 있다.

[0096] <위상차층>

[0097] (제1 위상차층)

[0098] 본 발명에 관한 제1 위상차층은, 대략 부의 일축성을 갖는 것이 특징이며, 제1 위상차층의 리타데이션(Ro)은 50≤Ro≤300㎚의 범위에 있고, 상기 식으로 나타내어지는 Nz가 -0.5≤Nz≤0인 것이 본 발명의 효과를 얻는데 있어서 바람직하다. 특히, Ro는 100≤Ro≤200㎚의 범위인 것이 바람직하다.

[0099] 본 발명의 제1 위상차층에 대략 부의 일축성을 부여하기 위해서는, 스티렌계 수지 또는 플루오렌계 수지를 사용하는 것이 바람직하다.

[0100] 스티렌계 수지는, 스티렌 혹은 스티렌 유도체의 단독 중합체; 스티렌 혹은 스티렌 유도체와 다른 단량체의 공중합체; 스티렌 혹은 스티렌 유도체와 다른 단량체로부터 얻어지는 그래프트 공중합체 및 이들 중합체의 혼합물로 크게 구별할 수 있다.

[0101] 스티렌 혹은 그의 유도체의 단독 중합체의 예로서는, 스티렌, α-메틸 스티렌, o-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, p-클로로 스티렌, o-니트로 스티렌, p-아미노 스티렌, p-카르복실 스티렌, p-페닐 스티렌 및 2,5-디클로로 스티렌의 단독 중합체를 들 수 있다. 스티렌 혹은 스티렌 유도체와 다른 단량체와의 공중합체의 예로서는, 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌/메타크릴로니트릴 공중합체, 스티렌/메타크릴산 메틸 공중합체, 스티렌/메타크릴산 에틸 공중합체, 스티렌/α-클로로 아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌/아크릴산 메틸 공중합체, 스티렌/아크릴산 에틸 공중합체, 스티렌/아크릴산 부틸 공중합체, 스티렌/아크릴산 공중합체, 스티렌/메타크릴산 공중합체, 스티렌/부타디엔 공중합체, 스티렌/이소프렌 공중합체, 스티렌/무수 말레산 공중합체, 스티렌/이타콘산 공중합체, 스티렌/비닐카르바졸 공중합체, 스티렌/N-페닐아크릴아미드 공중합체, 스티렌/비닐피리딘 공중합체, 스티렌/비닐나프탈렌 공중합체, α-메틸 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체, α-메틸 스티렌/메타크릴로니트릴 공중합체, α-메틸 스티렌/아세트산 비닐 공중합체, 스티렌/α-메틸 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌/α-메틸 스티렌/메틸메타크릴레이트 공중합체 및 스티렌/스티렌 유도체 공중합체를 들 수 있다.

[0102] 그래프트 공중합체의 예로서는, 하기의 것(p-1 내지 p-17)을 들 수 있다. 단, (A)에 줄기 중합체(블록 공중합체라도 됨), (B)에 가지 부분(그래프트 부분)을 나타낸다. 또한, 하기의 양비는 질량비를 나타낸다.

[0103] [p-1]: (A1)/(B1)=10/90

[0104] (A1) 스티렌/부타디엔 공중합체(20/80)

[0105] (B1) 스티렌/아크릴로니트릴/α-메틸 스티렌(60/20/20)

[0106] [p-2]: (A1)/(B1)=5/95

[0107] [p-3]: (A1)/(B2)=10/90

[0108] (B2) 스티렌/아크릴로니트릴(80/20)

[0109] [p-4]: (A1)/(B2)=7/93

[0110] [p-5]: (A2)/(B3)=12.5/87.5

[0111] (A2) 스티렌/부타디엔 공중합체(50/50)

[0112] (B3) 스티렌/아크릴로니트릴(75/25)

[0113] [p-6]: (A2)/(B4)=15/85

[0114] (B4) 스티렌/아크릴로니트릴/α-메틸 스티렌(60/30/10)

[0115] [p-7]: (A2)/(B4)=10/90

[0116] [p-8]: (A2)/(B3)=10/90

[0117] [p-9]: (A3)/(B5)=5/95

[0118] (A3) 폴리부타디엔

[0119] (B5) 스티렌/아크릴로니트릴(70/30)

[0120] [p-10]: (A3)/(B6)=10/90

[0121] (B6) 스티렌/아크릴로니트릴/메타크릴로니트릴(75/15/10)

[0122] [p-11]: (A2)/(B7)=12/88

[0123] (B7) 스티렌

[0124] [p-12]: (A4)/(B8)=10/90

[0125] (A4) 스티렌/부타디엔 공중합체(23/77)

[0126] (B8) 스티렌/메틸메타크릴레이트/아크릴로니트릴(70/10/20)

[0127] [p-13]: (A5)/(B9)=10/90

[0128] (A5) 폴리이소프렌

[0129] (B9) 스티렌/t-부틸 스티렌(70/30)

[0130] [p-14]: (A6)/(B2)=10/90

[0131] (A6) 아크릴로니트릴/부타디엔 공중합체(50/50)

[0132] [p-15]: (A7)/(B1)=12/88

[0133] (A7) 아크릴로니트릴/부타디엔 공중합체(25/75)

[0134] [p-16]: (A8)/(B10)=10/90

[0135] (A8) 아크릴산 에틸/부타디엔 공중합체(50/50)

[0136] (B10) 스티렌/메틸메타크릴레이트(80/20)

[0137] [p-17]: (A9)/(B11)=15/85

[0138] (A9) 아크릴산 에틸/스티렌/부타디엔 공중합체(40/30/30)

[0139] (B11) 스티렌/메타크릴로니트릴(75/25)

[0140] 스티렌계 수지에 대해서는, 일본 특허 공개 평4-97322호 공보 및 일본 특허 공개 평6-67169호 공보에 기재되어 있다. 광학적으로 부의 일축성을 갖는 위상차층은, 예를 들어 상기 스티렌계 중합체 등의 고유 복굴절이 부인 중합체를 일축 연신함으로써 얻을 수 있다. 또한, 상기 중합체를 투명 기재 상에 도포한 후, 기재와 함께 연신함으로써 형성하는 것도 바람직하다.

[0141] 또한, 제1 위상차층은 플루오렌계 수지를 사용하여 형성해도 된다. 특히, 플루오렌 골격을 갖는 세그먼트는 부의 광학 이방성으로 될 수 있기 때문에, 플루오렌 골격을 갖는 폴리카르보네이트, 플루오렌 골격을 갖는 폴리카르보네이트계 공중합체, 플루오렌 골격을 갖는 폴리에스테르, 플루오렌 골격을 갖는 폴리에스테르계 공중합체, 플루오렌 골격을 갖는 폴리에스테르카르보네이트, 플루오렌 골격을 갖는 폴리에스테르카르보네이트계 공중합체, 플루오렌 골격을 갖는 폴리아릴레이트, 플루오렌 골격을 갖는 폴리아릴레이트계 공중합체 등이 바람직하다.

[0142] 스티렌계 수지와 마찬가지로, 광학적으로 부의 일축성을 갖는 위상차층은, 예를 들어 고유 복굴절이 부인 상기

플루오렌계 수지 등의 중합체를 일축 연신하거나, 기재에 도포함으로써 형성할 수 있다.

[0143] (위상차층의 제조 방법)

[0144] 다음에, 본 발명에 관한 제1, 제2, 제3 위상차층의 제조 방법에 대하여, 특히 바람직한 형태인 위상차 필름을 예로 들어 설명한다.

[0145] 본 발명에 사용되는 위상차층은 용액 유연법 혹은 용융 유연법으로 제조된 위상차 필름인 것이 바람직하다.

[0146] 본 발명에 사용되는 위상차 필름의 제조는, 상기 수지나 후술하는 셀룰로오스 에스테르 및 첨가제를 용제에 용해시켜 도프를 제조하는 공정, 도프를 무한히 이행하는 무단의 금속 지지체 상에 유연하는 공정, 유연한 도프를 웹으로서 건조하는 공정, 금속 지지체로부터 박리하는 공정, 연신 또는 폭 유지하는 공정, 추가로 건조하는 공정, 마무리된 필름을 권취하는 공정에 의해 행하여진다.

[0147] 도프를 제조하는 공정에 대하여 설명한다. 도프 중의 수지나 셀룰로오스 에스테르의 농도는, 짙은 쪽이 금속 지지체에 유연한 후의 건조 부하를 저감할 수 있어서 바람직하지만, 수지나 셀룰로오스 에스테르의 농도가 지나치게 짙으면 여과 시의 부하가 증가하여 여과 정밀도가 나빠진다. 이들을 양립시키는 농도로서는 10 내지 35질량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 15 내지 25질량%이다.

[0148] 도프에서 사용되는 용제는, 단독으로 사용해도 2종 이상을 병용해도 되지만, 수지나 셀룰로오스 에스테르의 양용제와 빈용제를 혼합하여 사용하는 것이 생산 효율의 점에서 바람직하고, 양용제가 많은 쪽이 수지나 셀룰로오스 에스테르의 용해성의 점에서 바람직하다.

[0149] 양용제와 빈용제의 혼합 비율의 바람직한 범위는 양용제가 70 내지 98질량%이고, 빈용제가 2 내지 30질량%이다. 양용제, 빈용제라 함은, 사용하는 수지나 셀룰로오스 에스테르를 단독으로 용해하는 것을 양용제, 단독으로 팽윤하거나 또는 용해하지 않는 것을 빈용제로 정의하고 있다.

[0150] 그로 인해, 예를 들어 셀룰로오스 에스테르의 평균 아세트화도(아세틸기 치환도)에 따라서는 양용제, 빈용제가 바뀌고, 예를 들어 아세톤을 용제로서 사용할 때에는, 셀룰로오스 에스테르의 아세트산 에스테르(아세틸기 치환도 2.4), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트에서는 양용제가 되고, 셀룰로오스의 아세트산 에스테르(아세틸기 치환도 2.8)에서는 빈용제로 된다.

[0151] 본 발명에 사용되는 양용제는 특별히 한정되지 않지만, 메틸렌클로라이드 등의 유기 할로겐 화합물이나 디옥솔란류, 아세톤, 아세트산 메틸, 아세토아세트산 메틸 등을 예로 들 수 있다. 특히 바람직하게는 메틸렌클로라이드 또는 아세트산 메틸을 예로 들 수 있다.

[0152] 또한, 본 발명에 사용되는 빈용제는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 메탄올, 에탄올, n-부탄올, 시클로헥산, 시클로헥사논 등이 바람직하게 사용된다. 또한, 도프 중에는 물이 0.01 내지 2질량% 함유되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 수지나 셀룰로오스 에스테르의 용해에 사용되는 용매는, 필름 제막 공정에서 건조에 의해 필름으로부터 제거된 용매를 회수하고, 이것을 재이용하여 사용된다.

[0153] 상기 기재의 도프를 제조할 때의, 수지나 셀룰로오스 에스테르의 용해 방법으로서는, 일반적인 방법을 이용할 수 있다. 가열과 가압을 조합하면 상압(常壓)에 있어서 비점 이상으로 가열할 수 있다. 용제의 상압에서 비점 이상이고 또한 가압하에서 용제가 비등하지 않는 범위의 온도에서 가열하면서 교반 용해하면, 겔이나 덩어리라고 불리는 괴상 미용해물의 발생을 방지하기 때문에 바람직하다. 또한, 수지나 셀룰로오스 에스테르를 빈용제와 혼합하여 습윤 혹은 팽윤시킨 후, 또한 양용제를 첨가하여 용해하는 방법도 바람직하게 이용된다.

[0154] 가압은 질소 가스 등의 불활성 기체를 압입하는 방법이나, 가열에 의해 용제의 증기압을 상승시키는 방법에 의해 행하여도 된다. 가열은 외부로부터 행하는 것이 바람직하고, 예를 들어 재킷 타입인 것은 온도 제어가 용이하고 바람직하다.

[0155] 용제를 첨가한 경우의 가열 온도는, 높은 쪽이 수지나 셀룰로오스 에스테르의 용해성의 관점에서 바람직하지만, 가열 온도가 지나치게 높으면 필요한 압력이 커져 생산성이 나빠진다. 바람직한 가열 온도는 45 내지 120℃이고, 60 내지 110℃가 보다 바람직하고, 70℃ 내지 105℃가 더욱 바람직하다. 또한, 압력은 설정 온도에서 용제가 비등하지 않도록 조정된다.

[0156] 혹은, 냉각 용해법도 바람직하게 사용되고, 이에 의해 아세트산 메틸 등의 용매에 수지나 셀룰로오스 에스테르를 용해시킬 수 있다.

[0157] 다음에, 이 수지나 셀룰로오스 에스테르 용액을 여과지 등의 적당한 여과재를 사용하여 여과한다. 여과재로서는, 불용물 등을 제거하기 위해 절대 여과 정밀도가 작은 쪽이 바람직하지만, 절대 여과 정밀도가 지나치게 작으면 여과재의 막힘이 발생하기 쉽다는 문제가 있다. 이로 인해, 절대 여과 정밀도 0.008㎜ 이하의 여과재가 바람직하고, 0.001 내지 0.008㎜의 여과재가 보다 바람직하고, 0.003 내지 0.006㎜의 여과재가 더욱 바람직하다.

[0158] 여과재의 재질은 특별히 제한은 없고, 통상의 여과재를 사용할 수 있지만, 폴리프로필렌, 테플론(등록 상표) 등의 플라스틱제의 여과재나, 스테인리스 스틸 등의 금속제의 여과재가 섬유의 탈락 등이 없어 바람직하다. 여과에 의해, 원료의 수지나 셀룰로오스 에스테르에 포함되어 있었던 불순물, 특히 휘점 이물질을 제거, 저감하는 것이 바람직하다.

[0159] 휘점 이물질이라 함은, 2매의 편광판을 크로스니콜 상태로 하여 배치하고, 그 사이에 롤 형상 셀룰로오스 에스테르를 두고, 한쪽의 편광판의 측으로부터 광을 닿게 하여, 다른 쪽의 편광판의 측으로부터 관찰하였을 때에 반대측으로부터의 광이 누설되어 보이는 점(이물질)인 것이며, 직경이 0.01㎜ 이상인 휘점수가 200개/㎠ 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 100개/㎠ 이하이고, 더욱 바람직하게는 50개/㎠ 이하이고, 더욱 바람직하게는 0 내지 10개/㎠ 이하이다. 또한, 0.01㎜ 이하의 휘점도 적은 쪽이 바람직하다.

[0160] 도프의 여과는 통상의 방법으로 행할 수 있지만, 용제의 상압에서의 비점 이상이고, 또한 가압하에서 용제가 비등하지 않는 범위의 온도에서 가열하면서 여과하는 방법이 여과 전후의 여과압의 차(차압이라 함)의 상승이 작아 바람직하다. 바람직한 온도는 45 내지 120℃이고, 45 내지 70℃가 보다 바람직하고, 45 내지 55℃인 것이 더욱 바람직하다.

[0161] 여과압은 작은 쪽이 바람직하다. 여과압은 1.6㎫ 이하인 것이 바람직하고, 1.2㎫ 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.0㎫ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0162] 여기서, 도프의 유연에 대하여 설명한다.

[0163] 유연(캐스트) 공정에 있어서 금속 지지체는 표면을 경면 마무리한 것이 바람직하고, 금속 지지체로서는, 스테인리스 스틸 벨트 혹은 주물로 표면을 도금 마무리한 드럼이 바람직하게 사용된다. 캐스트의 폭은 1 내지 4m로 할 수 있다. 유연 공정의 금속 지지체의 표면 온도는 -50℃ 내지 용제의 비점 미만의 온도이고, 온도가 높은 쪽이 웹의 건조 속도를 빠르게 할 수 있으므로 바람직하지만, 너무 지나치게 높으면 웹이 발포하거나, 평면성이 열화하는 경우가 있다. 바람직한 지지체 온도는 0 내지 40℃이고, 5 내지 30℃가 더욱 바람직하다.

[0164] 혹은, 냉각함으로써 웹을 겔화시켜 잔류 용매를 많이 포함한 상태에서 드럼으로부터 박리하는 것도 바람직한 방법이다.

[0165] 금속 지지체의 온도를 제어하는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 온풍 또는 냉풍을 내뿜는 방법이나, 온수를 금속 지지체의 이면측에 접촉시키는 방법이 있다. 온수를 사용하는 쪽이 열의 전달이 효율적으로 행하여지기 때문에, 금속 지지체의 온도가 일정해질 때까지의 시간이 짧아 바람직하다. 온풍을 사용하는 경우는 목적하는 온도보다 높은 온도의 바람을 사용하는 경우가 있다.

[0166] 위상차 필름이 양호한 평면성을 나타내기 위해서는, 금속 지지체로부터 웹을 박리할 때의 잔류 용매량은 10 내지 150질량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20 내지 40질량% 또는 60 내지 130질량%이고, 특히 바람직하게는 20 내지 30질량% 또는 70 내지 120질량%이다.

[0167] 또한, 롤 형상 위상차 필름의 건조 공정에 있어서는, 웹을 금속 지지체로부터 박리하고, 또한 건조하고, 잔류 용매량을 1질량% 이하로 하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.1질량% 이하이고, 특히 바람직하게는 0 내지 0.01질량% 이하이다.

[0168] 필름 건조 공정에서는 일반적으로 롤 건조 방식(상하로 배치한 다수의 롤을 웹을 교대로 통과시켜 건조시키는 방식)이나 텐터 방식으로 웹을 반송시키면서 건조하는 방식이 채용된다.

[0169] 본 발명에 관한 위상차 필름을 제작하기 위해서는, 금속 지지체로부터 박리한 직후의 웹의 잔류 용제량이 많은 부분에서 반송 방향(=긴 방향)으로 연신하고, 또한 웹의 양단부를 클립 등으로 파지하는 텐터 방식에 의해 폭 방향으로 연신을 행하는 것이 바람직하다.

[0170] 연신 조작은 다단계로 분할하여 실시해도 되고, 반송 방향 또는 폭 방향으로 일축 연신하거나, 반송 방향 및 폭 방향으로 이축 연신을 실시할 수 있다. 또한, 연신을 행하는 경우에는 동시에 연신을 행해도 되고, 단계적으로

실시해도 된다. 이 경우, 단계적이라 함은, 예를 들어 연신 방향이 상이한 연신을 순차 행하는 것도 가능하고, 동일 방향의 연신을 다단계로 분할하고, 또한 상이한 방향의 연신을 그 중 어느 하나의 단계에 부가하는 것도 가능하다.

[0171] 바람직한 연신 배율은 1.05 내지 2배가 바람직하고, 바람직하게는 1.1 내지 1.5배이다. 연신 시에 반송 방향 또는 폭 방향으로 수축시켜도 되고, 수축하는 경우에는 0.8 내지 0.99, 바람직하게는 0.9 내지 0.99로 되도록 행해도 된다. 바람직하게는 반송 방향의 연신 및 폭 방향의 연신 혹은 수축에 의해 면적이 1.12배 내지 1.44배로 되는 것이 바람직하고, 1.15배 내지 1.32배로 되는 것이 바람직하다. 이것은 반송 방향의 연신 배율×폭 방향의 연신 배율로 구할 수 있다.

[0172] 또한, 본 발명에 있어서의「연신 방향」이라 함은, 연신 조작을 행하는 경우의 직접적으로 연신 응력을 가하는 방향이라는 의미로 사용하는 경우가 통상이지만, 다단계로 이축 연신되는 경우에, 최종적으로 연신 배율이 커진 쪽(즉, 통상은 지상축으로 되는 방향)의 의미로 사용되는 일도 있다.

[0173] 연신은, 특히 기재의 유리 전이점±10℃ 정도의 범위에서 1.1배 내지 1.5배 정도로 반송 방향 또는 폭 방향으로 연신하거나, 혹은 용액 유연에 의해 제작한 필름을 잔류 용매량이 2 내지 100질량% 정도 남은 상태에서 반송 방향 또는 폭 방향으로 1.1 내지 1.7배 정도로 연신함으로써, 원하는 리타데이션의 범위에 들어갈 수 있다.

[0174] (제2 위상차층)

[0175] 본 발명의 제2 위상차층에 사용되는 기재 재료로서는, 제조가 용이한 것, 광학적으로 투명한 것 등이 바람직하고, 특히 투명 수지 필름인 것이 바람직하다.

[0176] 본 발명에서 말하는 투명이라 함은, 가시광의 투과율 60% 이상인 것을 가리키고, 바람직하게는 80% 이상이고, 특히 바람직하게는 90% 이상이다.

[0177] 상기한 성질을 갖고 있으면 특별히 한정은 없지만, 예를 들어 셀룰로오스 디아세테이트, 셀룰로오스 트리아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 등의 셀룰로오스 에스테르계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리카르보네이트계 수지, 폴리아릴레이트계 수지, 폴리술폰(폴리에테르술폰도 포함함)계 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 셀로판, 폴리염화비닐리덴 수지, 폴리비닐알코올 수지, 에틸렌비닐알코올 수지, 신디오택틱 폴리스티렌계 수지, 노르보르넨계 수지, 폴리메틸펜텐 수지, 폴리에테르케톤 수지, 폴리에테르케톤 이미드 수지, 폴리아미드 수지, 불소 수지, 나일론필 폴리메틸메타크릴레이트 수지, 아크릴 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서도 노르보르넨계 수지 및 셀룰로오스 에스테르계 수지를 사용하는 것이 바람직하다.

[0178] 본 발명에서 바람직하게 사용되는 노르보르넨계 수지는 노르보르넨 구조를 갖는 비정질성 폴리올레핀이며, 예를 들어 미쯔이 세끼유 가가꾸(주)제의 APO나 니혼 제온(주)제의 제오넥스, JSR(주)제의 ARTON 등이 있다.

[0179] 본 발명의 위상차층으로서 바람직한 셀룰로오스 에스테르계 수지로서는, 셀룰로오스 에스테르로서 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 셀룰로오스 아세테이트 프탈레이트가 바람직하고, 그 중에서도 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트가 바람직하게 사용된다. 이들 수지는 용융 유연 제막 또는 용액 유연 제막에 의해 필름화되는 것이 바람직하다.

[0180] <셀룰로오스 에스테르>

[0181] 본 발명의 제2 위상차층에 적절하게 사용되는 셀룰로오스 에스테르를 상세하게 설명한다.

[0182] 본 발명의 제2 위상차층에 사용되는 셀룰로오스 에스테르는, 탄소수 2 내지 22 정도의 지방족 카르복실산 에스테르 또는 방향족 카르복실산 에스테르 혹은 지방족 카르복실산 에스테르와 방향족 카르복실산 에스테르의 혼합 에스테르가 바람직하게 사용되고, 특히 셀룰로오스의 저급 지방산 에스테르인 것이 바람직하다. 셀룰로오스의 저급 지방산 에스테르에 있어서의 저급 지방산이라 함은 탄소 원자수가 6 이하인 지방산을 의미한다. 구체적으로는, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 프로피오네이트, 셀룰로오스 부티레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프탈레이트 등이나, 일본 특허 공개 평10-45804호 공보, 일본 특허 공개 평8-231761호 공보, 미국 특허 제2,319,052호 등에 기재되어 있는 바와 같은 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 등의 혼합 지방산 에스테르이다. 상기 기재 중에서도, 특히 바람직하게 사용되는 셀룰로오스의 저급 지방산 에스테르는 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트이다.

[0183] 상기 셀룰로오스 에스테르는 탄소 원자수 2 내지 22의 아실기를 치환기로서 갖고, 아세틸기의 치환도를 X로 하

고, 프로피오닐기의 치환도를 Y로 하였을 때, 하기 식 1 및 2를 동시에 만족하는 셀룰로오스 에스테르이다.

[0184] <식 1>

[0185] $2.00 \leq X+Y \leq 2.60$

[0186] <식 2>

[0187] $0.10 \leq Y \leq 1.00$

[0188] 그 중에서도 $2.30 \leq X+Y \leq 2.55$가 바람직하고, $2.40 \leq X+Y \leq 2.55$가 보다 바람직하다. 또한, $0.50 \leq Y \leq 0.90$이 바람직하고, $0.70 \leq Y \leq 0.90$이 보다 바람직하다.

[0189] 아실기로 치환되어 있지 않은 부분은 통상 수산기로서 존재하고 있다. 이들은 공지된 방법으로 합성할 수 있다. 또한, 이들 아실기 치환도는 ASTM-D817-96에 규정된 방법에 준하여 측정할 수 있다.

[0190] 셀룰로오스 에스테르는 면화 린터, 목재 펄프, 케나프 등을 원료로 하여 합성된 셀룰로오스 에스테르를 단독 혹은 혼합하여 사용할 수 있다. 특히 면화 린터(이하, 단순히 린터라 하는 일이 있음), 목재 펄프로부터 합성된 셀룰로오스 에스테르를 단독 혹은 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0191] 또한, 이들로부터 얻어진 셀룰로오스 에스테르는 각각 임의의 비율로 혼합 사용할 수 있다. 이들 셀룰로오스 에스테르는, 셀룰로오스 원료를 아실화제가 산 무수물(무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 부티르산)인 경우에는, 아세트산과 같은 유기산이나 메틸렌클로라이드 등의 유기 용매를 사용하고, 황산과 같은 프로톤성 촉매를 사용하여 통상의 방법에 의해 반응시켜 얻을 수 있다.

[0192] 아세틸셀룰로오스의 경우, 아세트화율을 올리고자 하면, 아세트화 반응의 시간을 연장할 필요가 있다. 단, 반응 시간을 지나치게 길게 취하면 분해가 동시에 진행되어, 중합체 쇄의 절단이나 아세틸기의 분해 등이 일어나고, 바람직하지 않은 결과를 초래한다. 따라서, 아세트화도를 올려, 분해를 어느 정도 억제하기 위해서는 반응 시간은 어느 범위로 설정하는 것이 필요하다. 반응 시간에서 규정하는 것은 반응조건이 다양하고, 반응 장치나 설비 그 밖의 조건에서 크게 바뀌므로 적절하지 않다. 중합체의 분해는 진행됨에 따라서 분자량 분포가 확대되어 가므로, 셀룰로오스 에스테르의 경우에도, 분해의 정도는 통상 사용되는 중량 평균 분자량(Mw)/수 평균 분자량(Mn)의 값으로 규정할 수 있다. 즉 셀룰로오스 트리아세테이트의 아세트화의 과정에서, 지나치게 길어 분해가 지나치게 진행되는 일이 없고, 또한 아세트화에는 충분한 시간 아세트화 반응을 행하게 하기 위한 반응 정도의 하나의 지표로서 사용되는 중량 평균 분자량(Mw)/수 평균 분자량(Mn)의 값을 사용할 수 있다.

[0193] 본 발명에 사용되는 셀룰로오스 에스테르의 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)의 비 Mw/Mn의 값은 1.4 내지 3.0인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서는, 셀룰로오스 에스테르 필름이, 재료로서 Mw/Mn의 값이 1.4 내지 3.0인 셀룰로오스 에스테르를 함유하면 되지만, 필름에 포함되는 셀룰로오스 에스테르(바람직하게는 셀룰로오스 트리아세테이트 또는 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트) 전체의 Mw/Mn의 값은 1.4 내지 3.0의 범위인 것이 보다 바람직하다. 셀룰로오스 에스테르의 합성 과정에서 1.4 미만으로 하는 것은 곤란하고, 겔 여과 등에 의해 분획함으로써 분자량이 정렬된 셀룰로오스 에스테르를 얻을 수는 있다. 그러나 이 방법은 비용이 많이 든다. 또한, 3.0 이하이면 평면성이 유지되기 쉬워 바람직하다. 또한, 보다 바람직하게는 1.7 내지 2.2이다.

[0194] 본 발명에 사용되는 셀룰로오스 에스테르의 분자량은, 수 평균 분자량(Mn)으로 80,000 내지 200,000인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 100,000 내지 200,000의 것이 더욱 바람직하고, 150,000 내지 200,000이 특히 바람직하다.

[0195] 셀룰로오스 에스테르의 평균 분자량 및 분자량 분포는, 고속 액체 크로마토그래피를 사용하여 공지된 방법으로 측정할 수 있다. 이것을 사용하여 수 평균 분자량, 중량 평균 분자량을 산출하고, 그 비(Mw/Mn)를 계산할 수 있다.

[0196] 측정 조건은 이하와 같다.

[0197] 용매: 메틸렌클로라이드

[0198] 칼럼: Shodex K806, K805, K803G[쇼와 덴꼬(주)제를 3개 접속하여 사용하였음]

[0199] 칼럼 온도: 25℃

[0200] 시료 농도: 0.1질량%

[0201] 검출기: RI Model 504(GL 사이언스사제)

[0202] 펌프: L6000[히타찌 세이사꾸쇼(주)제]

[0203] 유량: 1.0ml/min

[0204] 교정 곡선: 표준 폴리스티렌 STK standard 폴리스티렌[도소(주)제] Mw=1,000,000 내지 500까지의 13 샘플에 의한 교정 곡선을 사용하였다. 13 샘플은 대략 등간격으로 얻는 것이 바람직하다.

[0205] 셀룰로오스 에스테르의 제조법은 일본 특허 공개 평10-45804호 공보에 기재된 방법으로 얻을 수 있다.

[0206] 또한, 셀룰로오스 에스테르는 셀룰로오스 에스테르 중의 미량 금속 성분에 의해서도 영향을 받는다. 이들은 제조 공정에서 사용되는 물에 관계하고 있다고 생각되지만, 불용성의 핵으로 될 수 있는 성분은 적은 쪽이 바람직하고, 철, 칼슘, 마그네슘 등의 금속 이온은 유기의 산성기를 포함하고 있을 가능성이 있는 중합체 분해물 등과 염 형성함으로써 불용물을 형성하는 경우가 있어, 적은 것이 바람직하다. 철(Fe) 성분에 대해서는, 1ppm 이하인 것이 바람직하다. 칼슘(Ca) 성분에 대해서는, 지하수나 하천의 물 등에 많이 포함되고, 이것이 많으면 경수로 되어 음료수로서도 부적당하지만, 카르복실산이나, 술폰산 등의 산성 성분과, 또한 많은 배위자와 배위 화합물 즉, 착체를 형성하기 쉽고, 많은 불용인 칼슘에 유래하는 스컴(불용성의 침전물, 탁함)을 형성한다.

[0207] 칼슘(Ca) 성분은 60ppm 이하, 바람직하게는 0 내지 30ppm이다. 마그네슘(Mg) 성분에 대해서는, 역시 지나치게 많으면 불용분을 발생하기 때문에 0 내지 70ppm인 것이 바람직하고, 특히 0 내지 20ppm인 것이 바람직하다. 철(Fe)분의 함량, 칼슘(Ca)분 함량, 마그네슘(Mg)분 함량 등의 금속 성분은, 완전 건조한 셀룰로오스 에스테르를 마이크로 다이제스트 습식 분해 장치(황질산 분해), 알칼리 용융으로 전처리를 행한 후, ICP-AES(유도 결합 플라즈마 발광 분광 분석 장치)를 사용하여 분석을 행함으로써 구할 수 있다.

[0208] 본 발명에서 사용되는 셀룰로오스 에스테르 필름의 굴절률은 550nm이고 1.45 내지 1.60인 것이 바람직하게 사용된다. 필름의 굴절률의 측정 방법은 아베 굴절률계를 사용하여, 일본 공업 규격 JIS K 7105에 기초하여 측정한다.

[0209] (첨가제)

[0210] 셀룰로오스 에스테르 필름에는 가소제나 자외선 흡수제, 산화 방지제, 매트제 등의 첨가제를 함유시킬 수 있다.

[0211] 전술한 바와 같이 본 발명에 관한 제2 위상차층은, 면내의 리타데이션(Ro)이 $5<Ro\leq100$nm이고, 또한 두께 방향의 리타데이션(Rth)이 $100<Rth\leq200$nm이다.

[0212] 상기 수치 범위로 하기 위해서는, 제2 위상차층이 셀룰로오스 에스테르 필름이면, 용융 제막한 후 이축 연신을 행하거나, 혹은 용액 제막한 후 일축 또는 이축 연신하는 것이 바람직하다. 반송 방향과 직교 방향으로 연신하는 경우는, 연신 온도와 연신 배율의 균형을 정밀하게 제어하고, 연신 부분(텐터의 클립 등)을 상기 위상차층의 양측에서 독립적으로 제어하는 것이 바람직하다. 이것은 클립 위치와 클립의 응력에 대하여 연신 온도와 연신 배율을 조정함으로써 달성할 수 있다.

[0213] <그 밖의 첨가제>

[0214] 본 발명의 제1 내지 제3 위상차층은, 하기에 예로 드는 가소제, 자외선 흡수제, 미립자 등의 첨가제를 함유시킬 수 있다.

[0215] 본 발명의 위상차층에는 하기와 같은 가소제를 함유하는 것이 바람직하다. 가소제로서는, 예를 들어 인산 에스테르계 가소제, 프탈산 에스테르계 가소제, 트리멜리트산 에스테르계 가소제, 피로멜리트산계 가소제, 글리콜레이트계 가소제, 시트르산 에스테르계 가소제, 폴리에스테르계 가소제, 다가 알코올 에스테르계 가소제 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0216] 인산 에스테르계 가소제에서는, 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 크레실디페닐포스페이트, 옥틸디페닐포스페이트, 디페닐비페닐포스페이트, 트리옥틸포스페이트, 트리부틸포스페이트 등, 프탈산 에스테르계 가소제에서는, 디에틸프탈레이트, 디메톡시에틸프탈레이트, 디메틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트, 디-2-에틸헥실프탈레이트, 부틸벤질프탈레이트, 디페닐프탈레이트, 디시클로헥실프탈레이트 등, 트리멜리트산계 가소제에서는, 트리부틸 트리멜리테이트, 트리페닐 트리멜리테이트, 트리에틸 트리멜리테이트 등, 피로멜리트산 에스테르계 가소제에서는, 테트라부틸피로멜리테이트, 테트라페닐피로멜리테이트, 테트라

에틸피로멜리테이트 등, 글리콜레이트계 가소제에서는, 트리아세틴, 트리부티린, 에틸프탈릴에틸 글리콜레이트, 메틸프탈릴에틸 글리콜레이트, 부틸프탈릴부틸 글리콜레이트 등, 시트르산 에스테르계 가소제에서는, 트리에틸시트레이트, 트리-n-부틸시트레이트, 아세틸 트리에틸시트레이트, 아세틸 트리-n-부틸시트레이트, 아세틸 트리-n-(2-에틸헥실)시트레이트 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 그 밖의 카르복실산 에스테르의 예에는, 올레산 부틸, 리시놀산 메틸 아세틸, 세박산 디부틸, 다양한 트리멜리트산 에스테르가 포함된다.

[0217] 폴리에스테르계 가소제로서 지방족 이염기산, 지환식 이염기산, 방향족 이염기산 등의 이염기산과 글리콜의 공중합 중합체를 사용할 수 있다. 지방족 이염기산으로서는 특별히 한정되지 않지만, 아디프산, 세박산, 프탈산, 테레프탈산, 1,4-시클로헥실 디카르복실산 등을 사용할 수 있다. 글리콜로서는, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 1,2-부틸렌글리콜 등을 사용할 수 있다. 이들 이염기산 및 글리콜은 각각 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상 혼합하여 사용해도 된다.

[0218] 다가 알코올 에스테르계 가소제는 2가 이상의 지방족 다가 알코올과 모노카르복실산의 에스테르로 이루어진다. 바람직한 다가 알코올의 예로서는, 예를 들어 이하와 같은 것을 들 수 있지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 아도니톨, 아라비톨, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 디부틸렌글리콜, 1,2,4-부탄트리올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 헥산트리올, 2-n-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 갈락티톨, 만니톨, 3-메틸펜탄-1,3,5-트리올, 피나콜, 소르비톨, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 크실리톨 등을 예로 들 수 있다. 특히, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 소르비톨, 트리메틸올프로판, 크실리톨인 것이 바람직하다. 다가 알코올 에스테르에 사용되는 모노카르복실산으로서는 특별히 제한은 없고 공지된 지방족 모노카르복실산, 지환족 모노카르복실산, 방향족 모노카르복실산 등을 사용할 수 있다. 지환족 모노카르복실산, 방향족 모노카르복실산을 사용하면 투습성, 보류성을 향상시키는 점에서 바람직하다. 바람직한 모노카르복실산의 예로서는 이하와 같은 것을 들 수 있지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다. 지방족 모노카르복실산으로서는 탄소수 1 내지 32의 직쇄 또는 측쇄를 갖는 지방산을 바람직하게 사용할 수 있다. 탄소수 1 내지 20인 것이 더욱 바람직하고, 탄소수 1 내지 10인 것이 특히 바람직하다. 아세트산을 함유시키면 셀룰로오스 에스테르와의 상용성이 증대되기 때문에 바람직하고, 아세트산과 다른 모노카르복실산을 혼합하여 사용하는 것도 바람직하다. 바람직한 지방족 모노카르복실산으로서는 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 에난트산, 카프릴산, 펠라르곤산, 카프르산, 2-에틸-헥산카르복실산, 운데실산, 라우르산, 트리데실산, 미리스트산, 펜타데실산, 팔미트산, 헵타데실산, 스테아르산, 노나데칸산, 아라킨산, 베헨산, 리그노세르산, 세로트산, 헵타코산산, 몬탄산, 멜리스산, 락세르산 등의 포화 지방산, 운데실렌산, 올레산, 소르브산, 리놀산, 리놀렌산, 아라키돈산 등의 불포화지방산 등을 들 수 있다. 바람직한 지환족 모노카르복실산의 예로서는, 시클로펜탄 카르복실산, 시클로헥산카르복실산, 시클로옥탄 카르복실산 또는 그와 같은 유도체를 들 수 있다. 바람직한 방향족 모노카르복실산의 예로서는, 벤조산, 톨루일산 등의 벤조산의 벤젠환에 알킬기를 도입한 것, 비페닐 카르복실산, 나프탈렌 카르복실산, 테트랄린 카르복실산 등의 벤젠환을 2개 이상 갖는 방향족 모노카르복실산 또는 그와 같은 유도체를 들 수 있다. 특히 벤조산인 것이 바람직하다. 다가 알코올 에스테르의 분자량은 특별히 제한은 없지만, 분자량 300 내지 1,500의 범위인 것이 바람직하고, 350 내지 750의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 보류성 향상의 점에서는 큰 쪽이 바람직하고, 투습성, 셀룰로오스 에스테르와의 상용성의 점에서는 작은 쪽이 바람직하다.

[0219] 본 발명에 사용되는 다가 알코올 에스테르에 사용되는 카르복실산은 1종류라도 되고, 2종 이상의 혼합이라도 된다. 또한, 다가 알코올 중의 OH기는 카르복실산으로 모두 에스테르화해도 되고, 일부를 OH기인 채로 남겨도 된다.

[0220] 이들 가소제는 단독 또는 병용하는 것이 바람직하다.

[0221] 이들 가소제의 사용량은 필름 성능, 가공성 등의 점에서, 셀룰로오스 에스테르에 대하여 1 내지 20질량%가 바람직하고, 특히 바람직하게는 3 내지 13질량%이다.

[0222] 본 발명에 사용되는 자외선 흡수제는 400㎚ 이하의 자외선을 흡수함으로써, 내구성을 향상시키는 것을 목적으로 하고 있고, 특히 파장 370㎚에서의 투과율이 10% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5% 이하, 더욱 바람직하게는 2% 이하이다.

[0223] 본 발명에 사용되는 자외선 흡수제는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 옥시벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 살리실산 에스테르계 화합물, 벤조페논계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물, 트리아진계 화합물, 니켈 착염계 화합물, 무기 분체 등을 들 수 있다. 고분자형의 자외선 흡수제로 해도 된다.

[0224] 본 발명에 사용되는 위상차층에는 미립자를 사용하는 것이 바람직하다. 미립자는 무기 화합물이라도 유기 화합물이라도 어느 쪽도 사용할 수 있다. 무기 화합물의 예로서는, 이산화규소, 이산화티타늄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 탄산칼슘, 탄산칼슘, 탈크, 클레이, 소성 카올린, 소성 규산칼슘, 수화 규산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘 및 인산 칼슘을 들 수 있다. 미립자는 규소를 포함하는 것이 탁도가 낮아지는 점에서 바람직하고, 특히 이산화규소가 바람직하다.

[0225] 미립자의 일차 입자의 평균 입경은 5 내지 50㎚가 바람직하고, 또한 바람직한 것은 7 내지 20㎚이다. 이들은 주로 입경 0.05 내지 0.3㎛의 2차 응집체로서 함유되는 것이 바람직하다. 셀룰로오스 에스테르 필름 중의 이들 미립자의 함유량은 0.05 내지 1질량%인 것이 바람직하고, 특히 0.1 내지 0.5질량%가 바람직하다. 공유연법에 의한 다층 구성의 셀룰로오스 에스테르 필름의 경우는, 표면에 이 첨가량의 미립자를 함유하는 것이 바람직하다.

[0226] 이산화규소의 미립자는, 예를 들어 아에로질 R972, R972V, R974, R812, 200, 200V, 300, R202, OX50, TT600[이상 니뽄 아에로질(주)제]의 상품명으로 시판되고 있어 사용할 수 있다.

[0227] 산화지르코늄의 미립자는, 예를 들어 아에로질 R976 및 R811[이상 니뽄 아에로질(주)제]의 상품명으로 시판되고 있어 사용할 수 있다.

[0228] 중합체의 예로서, 실리콘 수지, 불소 수지 및 아크릴 수지를 들 수 있다. 실리콘 수지가 바람직하고, 특히 3차원의 망 형상 구조를 갖는 것이 바람직하고, 예를 들어 토스펄 103, 토스펄 105, 토스펄 108, 토스펄 120, 토스펄 145, 토스펄 3120 및 토스펄 240[이상 도시바 실리콘(주)제]의 상품명으로 시판되고 있어 사용할 수 있다.

[0229] 이들 중에서도 아에로질 200V, 아에로질 R972V가 셀룰로오스 에스테르 필름의 탁도를 낮게 유지하면서, 마찰 계수를 낮추는 효과가 크기 때문에 특히 바람직하게 사용된다.

[0230] (제3 위상차층)

[0231] 본 발명에 관한 제3 위상차층은, 면내 및 두께 방향의 리타데이션이 $0 \leq Ro \leq 5nm$, 또한 $0 \leq |Rth| < 40nm$의 범위인 위상차 필름인 것이 IPS 모드형 액정 표시 장치에 사용되는 위상차 필름으로서 바람직하다. 특히 $0 \leq |Rth| < 10nm$의 범위인 것이 바람직하다.

[0232] 제3 위상차층은, 편광판 보호 필름으로서 비누화 적성 등의 가공성이 우수한 셀룰로오스 에스테르와, 연신 방향에 대하여 부의 배향 복굴절성을 나타내는 중량 평균 분자량이 500 이상 30,000 이하인 아크릴 중합체를 함유하는 셀룰로오스 에스테르 필름인 것이 바람직하다. 상기 셀룰로오스 에스테르 필름은, 상기 제2 위상차층에서 사용되는 셀룰로오스 에스테르 필름과 같은 재료, 같은 제조 방법을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0233] 또한, 상기 아크릴 중합체는 방향환을 측쇄에 갖는 아크릴 중합체 또는 시클로헥실기를 측쇄에 갖는 아크릴 중합체인 것이 바람직하다.

[0234] <아크릴 중합체>

[0235] 상기 중합체의 중량 평균 분자량이 500 이상 30,000 이하인 것으로 상기 중합체의 조성을 제어함으로써, 셀룰로오스 에스테르와 상기 중합체의 상용성을 양호하게 할 수 있다.

[0236] 특히 아크릴 중합체, 방향환을 측쇄에 갖는 아크릴 중합체 또는 시클로헥실기를 측쇄에 갖는 아크릴 중합체에 대하여, 바람직하게는 중량 평균 분자량이 500 이상 10,000 이하의 것이면, 상기에 부가하여, 제막 후의 셀룰로오스 에스테르 필름의 투명성이 우수하고, 투습도도 매우 낮아, 편광판용 보호 필름으로서 우수한 성능을 나타낸다.

[0237] 상기 중합체는 중량 평균 분자량이 500 이상 30,000 이하이기 때문에, 올리고머로부터 저분자량 중합체 사이에 있다고 생각되는 것이다. 이와 같은 중합체를 합성하기 위해서는, 통상의 중합에서는 분자량의 제어가 어려워, 분자량을 그다지 크게 하지 않는 방법으로 가능한 한 분자량을 맞출 수 있는 방법을 이용하는 것이 바람직하다.

[0238] 이러한 중합 방법으로서는, 쿠멘퍼옥시드나 t-부틸히드로퍼옥시드와 같은 과산화물 중합 개시제를 사용하는 방법, 중합 개시제를 통상의 중합보다 다량으로 사용하는 방법, 중합 개시제 외에 메르캅토 화합물이나 사염화탄소 등의 연쇄 이동제를 사용하는 방법, 중합 개시제 외에 벤조퀴논이나 디니트로벤젠과 같은 중합 정지제를 사용하는 방법, 또한 일본 특허 공개 제2000-128911호 또는 일본 특허 공개 제2000-344823호 공보에 있는 바와 같은 하나의 티올기와 2급의 수산기를 갖는 화합물, 혹은 상기 화합물과 유기 금속 화합물을 병용한 중합 촉매를 사용하여 괴상 중합하는 방법 등을 들 수 있고, 모두 본 발명에 있어서 바람직하게 사용되지만, 특히 상기 공보

에 기재된 방법이 바람직하다.

[0239] 본 발명에 유용한 중합체를 구성하는 단량체 단위로서의 단량체를 하기에 예로 들지만 이에 한정되지 않는다.

[0240] 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하여 얻어지는 중합체를 구성하는 에틸렌성 불포화 단량체 단위로서는: 비닐에스테르로서, 예를 들어 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐, 부티르산 비닐, 발레르산 비닐, 피발산 비닐, 카프로산 비닐, 카프르산 비닐, 라우르산 비닐, 미리스트산 비닐, 팔미트산 비닐, 스테아르산 비닐, 시클로헥산카르복실산 비닐, 옥틸산 비닐, 메타크릴산 비닐, 크로톤산 비닐, 소르브산 비닐, 벤조산 비닐, 신남산 비닐 등; 아크릴산 에스테르로서, 예를 들어 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 프로필(i-, n-), 아크릴산 부틸(n-, i-, s-, t-), 아크릴산 펜틸(n-, i-, s-), 아크릴산 헥실(n-, i-), 아크릴산 헵틸(n-, i-), 아크릴산 옥틸(n-, i-), 아크릴산 노닐(n-, i-), 아크릴산 미리스틸(n-, i-), 아크릴산 시클로헥실, 아크릴산(2-에틸헥실), 아크릴산 벤질, 아크릴산 페네틸, 아크릴산(ε-카프로락톤), 아크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-히드록시프로필), 아크릴산(3-히드록시프로필), 아크릴산(4-히드록시부틸), 아크릴산(2-히드록시부틸), 아크릴산-p-히드록시메틸페닐, 아크릴산-p-(2-히드록시에틸)페닐 등; 메타크릴산 에스테르로서, 상기 아크릴산 에스테르를 메타크릴산 에스테르로 바꾼 것 불포화산으로서, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 무수 말레산, 크로톤산, 이타콘산 등을 들 수 있다. 상기 단량체로 구성되는 중합체는 공중합체라도 단독 중합체라도 되고, 비닐에스테르의 단독 중합체, 비닐에스테르의 공중합체, 비닐에스테르와 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르와의 공중합체가 바람직하다.

[0241] 본 발명에 있어서, 아크릴 중합체라 함(단순히 아크릴 중합체라 함)은, 방향환 혹은 시클로헥실기를 갖는 단량체 단위를 갖지 않는 아크릴산 또는 메타크릴산 알킬에스테르의 단독 중합체 또는 공중합체를 가리킨다. 방향환을 측쇄에 갖는 아크릴 중합체라 하는 것은, 반드시 방향환을 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르 단량체 단위를 함유하는 아크릴 중합체이다.

[0242] 또한, 시클로헥실기를 측쇄에 갖는 아크릴 중합체라 하는 것은, 시클로헥실기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르 단량체 단위를 함유하는 아크릴 중합체이다.

[0243] 방향환 및 시클로헥실기를 갖지 않는 아크릴산 에스테르 단량체로서는, 예를 들어 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 프로필(i-, n-), 아크릴산 부틸(n-, i-, s-, t-), 아크릴산 펜틸(n-, i-, s-), 아크릴산 헥실(n-, i-), 아크릴산 헵틸(n-, i-), 아크릴산 옥틸(n-, i-), 아크릴산 노닐(n-, i-), 아크릴산 미리스틸(n-, i-), 아크릴산(2-에틸헥실), 아크릴산(ε-카프로락톤), 아크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-히드록시프로필), 아크릴산(3-히드록시프로필), 아크릴산(4-히드록시부틸), 아크릴산(2-히드록시부틸), 아크릴산(2-메톡시에틸), 아크릴산(2-에톡시에틸) 등 또는 상기 아크릴산 에스테르를 메타크릴산 에스테르로 바꾼 것을 들 수 있다.

[0244] 아크릴 중합체는 상기 단량체의 단독 중합체 또는 공중합체이지만, 아크릴산 메틸에스테르 단량체 단위를 30질량% 이상 갖고 있는 것이 바람직하고, 또한 메타크릴산 메틸에스테르 단량체 단위를 40질량% 이상 갖는 것이 바람직하다. 특히 아크릴산 메틸 또는 메타크릴산 메틸의 단독 중합체가 바람직하다.

[0245] 방향환을 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르 단량체로서는, 예를 들어 아크릴산 페닐, 메타크릴산 페닐, 아크릴산(2 또는 4-클로로페닐), 메타크릴산(2 또는 4-클로로페닐), 아크릴산(2 또는 3 또는 4-에톡시카르보닐페닐), 메타크릴산(2 또는 3 또는 4-에톡시카르보닐페닐), 아크릴산(o 또는 m 또는 p-톨릴), 메타크릴산(o 또는 m 또는 p-톨릴), 아크릴산 벤질, 메타크릴산 벤질, 아크릴산 페네틸, 메타크릴산 페네틸, 아크릴산(2-나프틸) 등을 들 수 있지만, 아크릴산 벤질, 메타크릴산 벤질, 아크릴산 페네틸, 메타크릴산 페네틸을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0246] 방향환을 측쇄에 갖는 아크릴 중합체 중에서, 방향환을 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르 단량체 단위를 20 내지 40질량% 갖고, 또한 아크릴산 또는 메타크릴산 메틸에스테르 단량체 단위를 50 내지 80질량% 갖는 것이 바람직하다. 상기 중합체 중, 수산기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르 단량체 단위를 2 내지 20질량% 갖는 것이 바람직하다.

[0247] 시클로헥실기를 갖는 아크릴산 에스테르 단량체로서는, 예를 들어 아크릴산 시클로헥실, 메타크릴산 시클로헥실, 아크릴산(4-메틸시클로헥실), 메타크릴산(4-메틸시클로헥실), 아크릴산(4-에틸시클로헥실), 메타크릴산(4-에틸시클로헥실) 등을 들 수 있지만, 아크릴산 시클로헥실 및 메타크릴산 시클로헥실을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0248] 시클로헥실기를 측쇄에 갖는 아크릴 중합체 중, 시클로헥실기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르 단량체 단위를 20 내지 40질량%를 갖고 또한 50 내지 80질량% 갖는 것이 바람직하다. 또한, 상기 중합체 중, 수

산기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르 단량체 단위를 2 내지 20질량% 갖는 것이 바람직하다.

[0249] 상술한 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하여 얻어지는 중합체, 아크릴 중합체, 방향환을 측쇄에 갖는 아크릴 중합체 및 시클로헥실기를 측쇄에 갖는 아크릴 중합체는 모두 셀룰로오스 수지와의 상용성이 우수하다.

[0250] 이들 수산기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르 단량체의 경우는 단독 중합체가 아니라, 공중합체의 구성 단위이다. 이 경우, 바람직하게는 수산기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르 단량체 단위를 아크릴 중합체 중에 2 내지 20질량% 함유하는 것이 바람직하다.

[0251] 본 발명에 있어서, 측쇄에 수산기를 갖는 중합체도 바람직하게 사용할 수 있다. 수산기를 갖는 단량체 단위로서는, 상기한 단량체와 마찬가지이지만, 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르가 바람직하고, 예를 들어 아크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-히드록시프로필), 아크릴산(3-히드록시프로필), 아크릴산(4-히드록시부틸), 아크릴산(2-히드록시부틸), 아크릴산-p-히드록시메틸페닐, 아크릴산-p-(2-히드록시에틸)페닐 또는 이들 아크릴산을 메타크릴산으로 치환한 것을 들 수 있고, 바람직하게는 아크릴산-2-히드록시에틸 및 메타크릴산-2-히드록시에틸이다. 중합체 중에 수산기를 갖는 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르 단량체 단위는 중합체 중 2 내지 20질량% 함유하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 내지 10질량%이다.

[0252] 상기와 같은 중합체가 상기한 수산기를 갖는 단량체 단위를 2 내지 20질량% 함유한 것은, 물론 셀룰로오스 에스테르와의 상용성, 보류성, 치수 안정성이 우수하고, 투습도가 작을 뿐만 아니라 편광판 보호 필름으로서의 편광자와의 접착성이 특히 우수하고, 편광판의 내구성이 향상되는 효과를 갖고 있다.

[0253] 아크릴 중합체의 주쇄의 적어도 한쪽의 말단에 수산기를 갖도록 하는 방법은, 특히 주쇄의 말단에 수산기를 갖도록 하는 방법이면 한정되지 않지만, 아조비스(2-히드록시에틸 부티레이트)와 같은 수산기를 갖는 라디칼 중합 개시제를 사용하는 방법, 2-메르캅토에탄올과 같은 수산기를 갖는 연쇄 이동제를 사용하는 방법, 수산기를 갖는 중합 정지제를 사용하는 방법, 리빙 이온 중합에 의해 수산기를 말단에 갖도록 하는 방법, 일본 특허 공개 제2000-128911호 또는 일본 특허 공개 제2000-344823호 공보에 있는 바와 같은 하나의 티올기와 2급의 수산기를 갖는 화합물, 혹은 상기 화합물과 유기 금속 화합물을 병용한 중합 촉매를 사용하여 괴상 중합하는 방법 등에 의해 얻을 수 있고, 특히 상기 공보에 기재된 방법이 바람직하다.

[0254] 이 공보 기재에 관련되는 방법으로 만들어진 중합체는 소껜 가가꾸사제의 액트플로우·시리즈로서 시판되고 있어 바람직하게 사용할 수 있다. 상기한 말단에 수산기를 갖는 중합체 및/또는 측쇄에 수산기를 갖는 중합체는, 본 발명에 있어서, 중합체의 상용성, 투명성을 현저하게 향상시키는 효과를 갖는다.

[0255] 또한, 연신 방향에 대하여 부의 배향 복굴절성을 나타내는 에틸렌성 불포화 단량체로서, 스티렌류를 사용한 중합체인 것이 부의 굴절성을 발현시키기 위해 바람직하다. 스티렌류로서는, 예를 들어 스티렌, 메틸 스티렌, 디메틸 스티렌, 트리메틸 스티렌, 에틸 스티렌, 이소프로필 스티렌, 클로로메틸 스티렌, 메톡시 스티렌, 아세톡시 스티렌, 클로로 스티렌, 디클로로 스티렌, 브로모 스티렌, 비닐 벤조산 메틸에스테르 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0256] 상기 불포화 에틸렌성 단량체로서 든 예시 단량체와 공중합해도 되고, 또한 복굴절성을 제어하는 목적에서, 2종 이상의 상기 중합체를 사용하여 셀룰로오스 에스테르에 상용시켜 사용해도 된다.

[0257] 또한, 본 발명의 제3 위상차층은, 분자 내에 방향환과 친수성기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체 Xa와 분자 내에 방향환을 갖지 않고 친수성기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체 Xb를 공중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 5,000 이상 30,000 이하의 중합체 X와, 보다 바람직하게는 방향환을 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체 Ya를 중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 500 이상 3,000 이하의 중합체 Y를 함유하는 것이 바람직하다.

[0258] (중합체 X, 중합체 Y)

[0259] 본 발명에 사용되는 중합체 X는 분자 내에 방향환과 친수성기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체 Xa와 분자 내에 방향환을 갖지 않고 친수성기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체 Xb를 공중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 5,000 이상 30,000 이하의 중합체이다. 바람직하게는, Xa는 분자 내에 방향환과 친수성기를 갖지 않는 아크릴 또는 메타크릴 단량체, Xb는 분자 내에 방향환을 갖지 않고 친수성기를 갖는 아크릴 또는 메타크릴 단량체이다.

[0260] 본 발명에 사용되는 중합체 X는, 하기 화학식 X로 나타내어진다.

화학식 X

[0261] $-(Xa)m-(Xb)n-(Xc)p-$

[0262] 더욱 바람직하게는 하기 화학식 Xa로 나타내어지는 중합체이다.

화학식 Xa

[0263] $-[CH_2-C(-R1)(-CO_2R2)]m-[CH_2-C(-R3)(-CO_2R4-OH)-]n$
$-[Xc]p-$

[0264] (식 중 R1, R3은 H 또는 CH_3를 나타낸다. R2는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 시클로알킬기를 나타낸다. R4는 $-CH_2-$, $-C_2H_4-$ 또는 $-C_3H_6-$를 나타낸다. Xc는 Xa, Xb에 중합 가능한 단량체 단위를 나타낸다. m, n 및 p는 몰 조성비를 나타낸다. 단, $m\neq0$, $n\neq0$, $m+n+p=100$이다.)

[0265] 본 발명에 사용되는 중합체 X를 구성하는 단량체 단위로서의 단량체를 하기에 예로 들지만 이에 한정되지 않는다.

[0266] X에 있어서, 친수성기라 함은, 수산기, 에틸렌옥시드 연쇄를 갖는 기를 말한다.

[0267] 분자 내에 방향환과 친수성기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체 Xa는, 예를 들어 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 프로필(i-, n-), 아크릴산 부틸(n-, i-, s-, t-), 아크릴산 펜틸(n-, i-, s-), 아크릴산 헥실(n-, i-), 아크릴산 헵틸(n-, i-), 아크릴산 옥틸(n-, i-), 아크릴산 노닐(n-, i-), 아크릴산 미리스틸(n-, i-), 아크릴산(2-에틸헥실), 아크릴산(ε-카프로락톤), 아크릴산(2-에톡시에틸) 등 또는 상기 아크릴산 에스테르를 메타크릴산 에스테르로 바꾼 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸, 메타크릴산 프로필(i-, n-)인 것이 바람직하다.

[0268] 분자 내에 방향환을 갖지 않고 친수성기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체 Xb는, 수산기를 갖는 단량체 단위로서, 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르가 바람직하고, 예를 들어 아크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-히드록시프로필), 아크릴산(3-히드록시프로필), 아크릴산(4-히드록시부틸), 아크릴산(2-히드록시부틸) 또는 이들 아크릴산을 메타크릴산으로 치환한 것을 들 수 있고, 바람직하게는 아크릴산(2-히드록시에틸) 및 메타크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-히드록시프로필), 아크릴산(3-히드록시프로필)이다.

[0269] Xc로서는, Xa, Xb 이외의 것이고 또한 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체이면 특별히 제한은 없지만, 방향환을 갖고 있지 않은 것이 바람직하다.

[0270] Xa, Xb의 몰 조성비 m:n은 99:1 내지 65:35의 범위가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 95:5 내지 75:25의 범위이다. Xc의 몰 조성비 p는 0 내지 10이다. Xc는 복수의 단량체 단위라도 된다.

[0271] Xa의 몰 조성비가 많으면 셀룰로오스 에스테르와의 상용성이 양호하게 되지만 필름 두께 방향의 리타데이션 값(Rth)이 커진다. Xb의 몰 조성비가 많으면 상기 상용성이 나빠지지만, Rth를 저감시키는 효과가 높다. 또한, Xb의 몰 조성비가 상기 범위를 초과하면 제막 시에 헤이즈가 나오는 경향이 있어, 이들의 최적화를 도모하여 Xa, Xb의 몰 조성비를 결정하는 것이 바람직하다.

[0272] 중합체 X의 분자량은 중량 평균 분자량이 5,000 이상 30,000 이하이고, 더욱 바람직하게는 8,000 이상 25,000 이하이다.

[0273] 중량 평균 분자량을 5,000 이상으로 함으로써, 셀룰로오스 에스테르 필름의, 고온 고습 하에 있어서의 치수 변화가 적고, 편광판 보호 필름으로서 컬이 적은 등의 이점이 얻어져 바람직하다. 중량 평균 분자량이 30,000을 이내로 한 경우는, 셀룰로오스 에스테르와의 상용성이 보다 향상하고, 고온 고습 하에 있어서의 블리드 아웃, 또한 제막 직후에서의 헤이즈의 발생이 억제된다.

[0274] 본 발명에 사용되는 중합체 X의 중량 평균 분자량은, 공지된 분자량 조절 방법으로 조정할 수 있다. 그와 같은 분자량 조절 방법으로서는, 예를 들어 사염화탄소, 라우릴 머캅탄, 티오글리콜산 옥틸 등의 연쇄 이동제를 첨가하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 중합 온도는 통상 실온으로부터 130℃, 바람직하게는 50℃ 내지 100℃에서 행하여지지만, 이 온도 또는 중합 반응 시간을 조정함으로써 가능하다.

[0275] 중량 평균 분자량의 측정 방법은 하기 방법에 따를 수 있다.

[0276] (중량 평균 분자량 측정 방법)

[0277] 중량 평균 분자량(Mw)은 겔 퍼미에이션 크로마토그래피를 사용하여 측정하였다.

[0278] 측정 조건은 이하와 같다.

[0279] 용매: 메틸렌클로라이드

[0280] 칼럼: Shodex K806, K805, K803G[쇼와 덴꼬(주)제를 3개 접속하여 사용하였음]

[0281] 칼럼 온도: 25℃

[0282] 시료 농도: 0.1질량%

[0283] 검출기: RI Model 504(GL 사이언스사제)

[0284] 펌프: L6000[히타찌 세이사꾸쇼(주)제]

[0285] 유량: 1.0ml/min

[0286] 교정 곡선: 표준 폴리스티렌 STK standard 폴리스티렌[도소(주)제] Mw=1,000,000 내지 500까지의 13 샘플에 의한 교정 곡선을 사용하였다. 13 샘플은 대략 등간격으로 사용한다.

[0287] 본 발명에 사용되는 중합체 Y는 방향환을 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체 Ya를 중합하여 얻어진 중량 평균 분자량 500 이상 3,000 이하의 중합체이다.

[0288] 중량 평균 분자량 500 이상에서는 중합체의 잔존 단량체가 감소하여 바람직하다. 또한, 3,000 이하로 하는 것은, 리타데이션 값(Rth) 저하 성능을 유지하기 위해 바람직하다.

[0289] Ya는, 바람직하게는 방향환을 갖지 않는 아크릴 또는 메타크릴 단량체이다.

[0290] 본 발명에 사용되는 중합체 Y는, 하기 화학식 Y로 나타내어진다.

화학식 Y

[0291] $-(Ya)k-(Yb)q-$

[0292] 더욱 바람직하게는, 하기 화학식 Ya로 나타내어지는 중합체이다.

화학식 Ya

[0293] $-[CH_2-C(-R5)(-CO_2R6)]k-[Yb]q-$

[0294] (식 중 R5는 H 또는 CH_3를 나타낸다. R6은 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. Yb는 Ya와 공중합 가능한 단량체 단위를 나타낸다. k 및 q는 몰 조성비를 나타낸다. 단, $k \neq 0$, $k+q=100$이다.)

[0295] Yb는 Ya와 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체이면 특별히 제한은 없다. Yb는 복수라도 된다. $k+q=100$, q는 바람직하게는 0 내지 30이다.

[0296] 방향환을 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하여 얻어지는 중합체 Y를 구성하는 에틸렌성 불포화 단량체 Ya는 아크릴산 에스테르로서, 예를 들어 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 프로필(i-, n-), 아크릴산 부틸(n-, i-, s-, t-), 아크릴산 펜틸(n-, i-, s-), 아크릴산 헥실(n-, i-), 아크릴산 헵틸(n-, i-), 아크릴산 옥틸(n-, i-), 아크릴산 노닐(n-, i-), 아크릴산 미리스틸(n-, i-), 아크릴산 시클로헥실, 아크릴산(2-에틸헥실), 아크릴산(ε-카프로락톤), 아크릴산(2-히드록시에틸), 아크릴산(2-히드록시프로필), 아크릴산(3-히드록시프로필), 아크릴산(4-히드록시부틸), 아크릴산(2-히드록시부틸), 메타크릴산 에스테르로서, 상기 아크릴산 에스테르를 메타크릴산 에스테르로 바꾼 것; 불포화산으로서, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 무수 말레산, 크로톤산, 이타콘산 등을 들 수 있다.

[0297] Yb는 Ya와 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체이면 특별히 제한은 없지만, 비닐에스테르로서, 예를 들어 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐, 부티르산 비닐, 발레르산 비닐, 피발산 비닐, 카프로산 비닐, 카프르산 비닐, 라우르산 비닐, 미리스트산 비닐, 팔미트산 비닐, 스테아르산 비닐, 시클로헥산카르복실산 비닐, 옥틸산 비닐,

메타크릴산 비닐, 크로톤산 비닐, 소르브산 비닐, 신남산 비닐 등이 바람직하다. Yb는 복수라도 된다.

[0298] 중합체 X, Y를 합성하기 위해서는, 통상의 중합에서는 분자량의 제어가 어려워, 분자량을 지나치게 크게 하지 않는 방법으로 가능한 한 분자량을 맞출 수 있는 방법을 이용하는 것이 바람직하다. 이러한 중합 방법으로서는, 쿠멘퍼옥시드나 t-부틸히드로퍼옥시드와 같은 과산화물 중합 개시제를 사용하는 방법, 중합 개시제를 통상의 중합보다 다량으로 사용하는 방법, 중합 개시제 외에 메르캅토 화합물이나 사염화탄소 등의 연쇄 이동제를 사용하는 방법, 중합 개시제 외에 벤조퀴논이나 디니트로벤젠과 같은 중합 정지제를 사용하는 방법, 또한 일본 특허 공개 제2000-128911호 또는 일본 특허 공개 제2000-344823호 공보에 있는 바와 같은 하나의 티올기와 2급의 수산기를 갖는 화합물, 혹은 상기 화합물과 유기 금속 화합물을 병용한 중합 촉매를 사용하여 괴상 중합하는 방법 등을 들 수 있고, 모두 본 발명에 있어서 바람직하게 사용되지만, 특히, 분자 중에 티올기와 2급의 수산기를 갖는 화합물을 연쇄 이동제로서 사용하는 중합 방법이 바람직하다.

[0299] 이 경우, 중합체 X 및 중합체 Y의 말단에는, 중합 촉매 및 연쇄 이동제에 기인하는 수산기, 티오에테르를 갖는 것으로 된다. 이 말단 잔기에 의해, 중합체 X, Y와 셀룰로오스 에스테르의 상용성을 조정할 수 있다.

[0300] 중합체 X 및 Y의 수산기값은 30 내지 150[mgKOH/g]인 것이 바람직하다.

[0301] (수산기값의 측정 방법)

[0302] 이 측정은 JIS K 0070(1992)에 준한다. 이 수산기값은, 시료 1g을 아세틸화시켰을 때, 수산기와 결합한 아세트산을 중화하는데 필요로 하는 수산화칼륨의 mg수로 정의된다. 구체적으로는 시료 Xg(약 1g)을 플라스크에 정칭하고, 이것에 아세틸화 시약(무수 아세트산 20ml에 피리딘을 첨가하여 400ml로 한 것) 20ml를 정확하게 첨가한다. 플라스크의 입구에 공기 냉각관을 장착하고, 95 내지 100℃의 글리세린 욕에서 가열한다.

[0303] 1시간 30분 후 냉각하고, 공기 냉각관으로부터 정제수 1ml를 첨가하여, 무수 아세트산을 아세트산으로 분해한다. 다음에 전위차 적정 장치를 사용하여 0.5mol/L 수산화칼륨 에탄올 용액으로 적정을 행하고, 얻어진 적정 곡선의 변곡점을 종점으로 한다. 또한 공시험으로서, 시료를 넣지 않고 적정하고, 적정 곡선의 변곡점을 구한다.

[0304] 수산기값은, 다음 식에 의해 산출한다.

[0305] 수산기값={(B-C)×f×28.05/X}+D

[0306] (식 중 B는 공시험에 사용한 0.5mol/L의 수산화칼륨 에탄올 용액의 양(ml), C는 적정에 사용한 0.5mol/L의 수산화칼륨 에탄올 용액의 양(ml), f는 0.5mol/L 수산화칼륨 에탄올 용액의 팩터, D는 산값, 또한 28.05는 수산화칼륨의 1mol양 56.11의 1/2을 나타낸다.)

[0307] 상술한 중합체 X, 중합체 Y는 모두 셀룰로오스 에스테르와의 상용성이 우수하고, 증발이나 휘발도 없어 생산성이 우수하고, 편광판용 보호 필름으로서의 보류성이 좋고, 투습도가 작고, 치수 안정성이 우수하다.

[0308] 중합체 X와 중합체 Y의 셀룰로오스 에스테르 필름 중에서의 함유량은, 하기 식 i, 식 ii를 만족하는 범위인 것이 바람직하다. 중합체 X의 함유량을 Xg(질량%=중합체 X의 질량/셀룰로오스 에스테르의 질량×100), 중합체 Y의 함유량을 Yg(질량%)으로 하면,

[0309] <식 i>

[0310] $5 \leq Xg+Yg \leq 35$(질량%)

[0311] <식 ii>

[0312] $0.05 \leq Yg/(Xg+Yg) \leq 0.4$

[0313] 식 i의 바람직한 범위는 10 내지 25질량%이다.

[0314] 중합체 X와 중합체 Y는 총량으로서 5질량% 이상이면, 리타데이션 값(Rth)의 저감에 충분한 작용을 한다. 또한, 총량으로서 35질량% 이하이면, 편광자(PVA)와의 접착성이 양호하다.

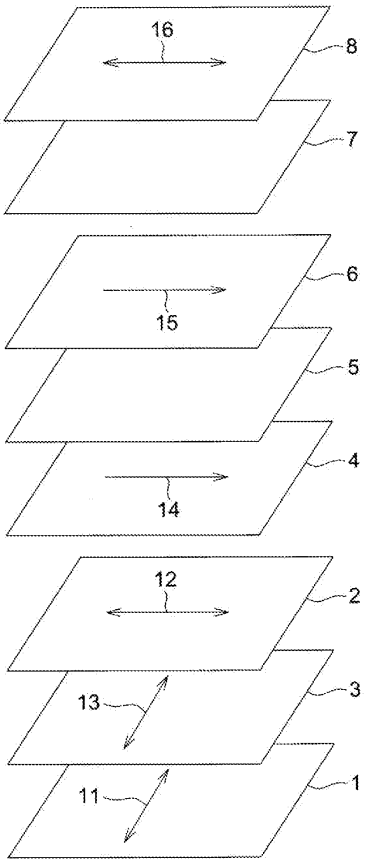
[0315] 중합체 X와 중합체 Y는 후술하는 도프액을 구성하는 소재로서 직접 첨가, 용해하거나, 혹은 셀룰로오스 에스테르를 용해하는 유기 용매에 미리 용해한 후 도프액에 첨가할 수 있다.

[0316] <기타>

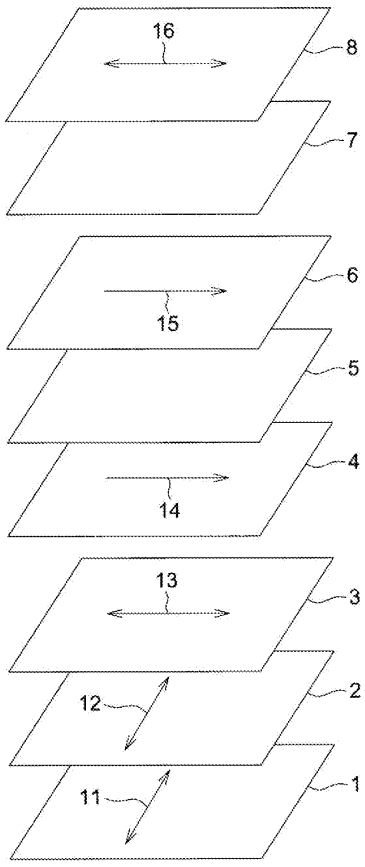
[0317] 상기 셀룰로오스 에스테르나 아크릴 중합체 이외라도, 환상 올레핀 수지, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트 등을 용융 제막하고, 연신 처리를 실시하지 않음으로써, $0 \leq Ro \leq 5nm$, 또한 $0 \leq |Rth| < 40nm$의 범위인 위상차 필름을 작성할 수도 있다.

도면

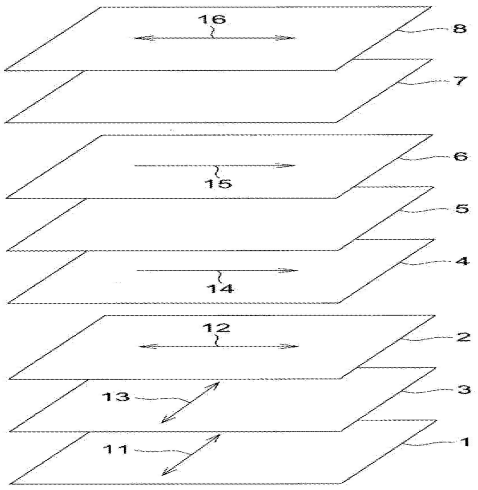
도면1



도면2



专利名称(译)	液晶显示器		
公开(公告)号	KR101452542B1	公开(公告)日	2014-10-21
申请号	KR1020097026226	申请日	2008-06-10
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达的先进的层公司		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达的先进的层公司		
[标]发明人	OUCHI AYAKO 오우찌아야꼬 TAKEBE TAKASHI 다께베다까시		
发明人	오우찌아야꼬 다께베다까시		
IPC分类号	G02F1/1335 G02F1/13363 G02B5/30		
CPC分类号	G02B5/3033 G02F1/133634 G02F1/134363 G02F2202/40 G02F2413/02		
代理人(译)	Jangsugil Yijunghui		
优先权	2007162349 2007-06-20 JP		
其他公开文献	KR1020100031676A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是提供一种IPS模式型液晶显示装置，该液晶显示装置在视角方面得到改善，并且从倾斜的45°方向观察时色偏良好。 IPS模式型液晶显示装置包括第一偏振器，第一基板，液晶层，第二基板，第二偏振器，其中这些元件按此顺序设置，第一和第二延迟层设置在第一和第二延迟层之间。第一偏振器和第一基板。该液晶显示装置的特征在于，第一延迟层基本上是负单轴，第二延迟层的延迟Ro和Rth是5003c＃= Ro003c＃= 100nm和100003c＃= Rth003c＃= 200nm，吸收轴是第一偏振器和液晶层的摩擦方向彼此正交，第一和第二延迟层中靠近第一基板侧的延迟层基本上与液晶的摩擦方向平行。第一和第二延迟层中的延迟层（更靠近第一偏振器侧）基本上与第一偏振器的吸收轴平行。