



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0095723
(43) 공개일자 2013년08월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/13363 (2006.01) G02F 1/1335
(2006.01)
G02B 5/30 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7001078
(22) 출원일자(국제) 2011년06월20일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년01월15일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/064044
(87) 국제공개번호 WO 2011/162202
국제공개일자 2011년12월29일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-140455 2010년06월21일 일본(JP)

(71) 출원인
후지필름 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 3
0고
(72) 발명자
사토 히로시
일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210
반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이
다케다 준
일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210
반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

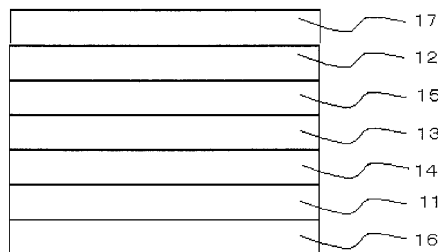
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치

(57) 요 약

비틀림 배향 모드 액정 표시 장치의 액자상 광누출을 경감한다. 서로의 편광축을 직교로 하여 배치되어 있는 1 쌍의 편광자 (11, 12), 그 사이에 배치되는 TN 모드 액정 셀 (13), 그리고 $2.0 < Z1 < 2.7$ ($Z1$ 은 저치환도층의 셀룰로오스아실레이트의 총 아실 치환도) 을 만족하는 셀룰로오스아실레이트를 주성분으로서 함유하는 저치환도층을 갖는 것을 특징으로 하는 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치이다. 1 쌍의 편광자와 상기 비틀림 배향 모드 액정 셀 사이에 상기 저치환도층을 각각 갖는 것을 특징으로 하는 상기 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치, 및 1 쌍의 편광자의 외측 표면 상에 상기 저치환도층을 각각 갖는 것을 특징으로 하는 상기 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

서로의 편광축을 직교로 하여 배치되어 있는 1 쌍의 편광자, 그 사이에 배치되는 비틀림 배향 모드 액정 셀, 그리고 하기 식 (1) 을 만족하는 셀룰로오스아실레이트를 주성분으로서 함유하는 저치환도층을 갖는, 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

$$(1) 2.0 < Z1 < 2.7$$

(식 (1) 중, Z1 은 저치환도층의 셀룰로오스아실레이트의 총 아실 치환도를 나타낸다)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

1 쌍의 편광자와 상기 비틀림 배향 모드 액정 셀 사이에, 상기 저치환도층을 각각 갖는, 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 저치환도층의 파장 550 nm 에 있어서의 면내 리타레이션 Re(550) 이 -50 ~ 150 nm 이고, 또한 파장 550 nm 에 있어서의 두께 방향 리타레이션 Rth(550) 이 -50 ~ 200 nm 인, 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

1 쌍의 편광자의 외측 표면 상에, 상기 저치환도층을 각각 갖는, 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

1 쌍의 편광자의 외측 표면 상에 상기 저치환도층을 각각 갖고, 또한 1 쌍의 편광자와 상기 비틀림 배향 모드 액정 셀 사이에 상기 저치환도층을 갖지 않으며, 및 1 쌍의 편광자와 상기 비틀림 배향 모드 액정 셀 사이에, 하이브리드 배향 상태로 고정된 액정 화합물을 함유하는 광학 이방성층을 각각 갖는, 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저치환도층의 두께가 30 ~ 80 μm 인, 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저치환도층이, 비인산에스테르 화합물을 추가로 함유하는, 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저치환도층의 적어도 편방의 면에, 하기 식 (2) 를 만족하는 셀룰로오스아실레이트를 주성분으로서 함유하는 고치환도층을 갖는, 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

$$(2) 2.7 < Z2$$

(식 (2) 중, Z2 는 고치환도층의 셀룰로오스아실레이트의 총 아실 치환도를 나타낸다)

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 저치환도층 및 상기 고치환도층이 공유연에 의해 적층되어 있는, 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 고치환도층이 비인산에스테르계 화합물을 첨가제로서 함유하고, 또한, 그 고치환도층에 함유되는 셀룰로오스아실레이트에 대한 그 첨가제의 비율 (질량부) 이 상기 저치환도층에 함유되는 셀룰로오스아실레이트에 대한 그 첨가제의 비율 (질량부) 보다 적은, 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

청구항 11

제 7 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비인산에스테르계 화합물이, 방향족 고리를 함유하는 폴리에스테르 화합물인, 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저치환도층이 함유하는 셀룰로오스아실레이트가, 하기 식 (3) ~ (5) 를 만족하는, 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

$$\text{식 (3)} \quad 1.0 < X1 < 2.7$$

$$\text{식 (4)} \quad 0 \leq Y1 < 1.5$$

$$\text{식 (5)} \quad X1 + Y1 = Z1$$

(식 (3), (4) 및 (5) 중, X1 은 저치환도층의 셀룰로오스아실레이트의 아세틸기의 치환도를 나타내고, Y1 은 저치환도층의 셀룰로오스아실레이트의 탄소수 3 이상인 아실기의 치환도의 합계를 나타내고, Z1 은 저치환도층의 셀룰로오스아실레이트의 총 아실 치환도를 나타낸다)

청구항 13

제 8 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고치환도층에 사용하는 셀룰로오스아실레이트가 하기 식 (6) ~ (8) 을 만족하는, 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

$$\text{식 (6)} \quad 1.2 < X2 < 3.0$$

$$\text{식 (7)} \quad 0 \leq Y2 < 1.5$$

$$\text{식 (8)} \quad X2 + Y2 = Z2$$

(식 (6), (7) 및 (8) 중, X2 는 고치환도층의 셀룰로오스아실레이트의 아세틸기의 치환도를 나타내고, Y2 는 고치환도층의 셀룰로오스아실레이트의 탄소수 3 이상인 아실기의 치환도의 합계를 나타내고, Z2 는 고치환도층의 셀룰로오스아실레이트의 총 아실 치환도를 나타낸다)

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저치환도층 및/또는 고치환도층이 함유하는 셀룰로오스아실레이트의 아실기의 탄소 원자수가 2 ~ 4 인, 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저치환도층 및/또는 고치환도층이 함유하는 상기 셀룰로오스아실레이트가 셀룰로오스아세테이트인, 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 1 쌍의 편광자의 적어도 일방의 외측 표면 상에, 고리형 올레핀계 수지, 폴리올레핀계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 아크릴레이트계 수지, 셀룰로오스아실레이트계 수지에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 필름을 갖는, 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] TN (Twisted Nematic) 모드 등의 비틀림 배향 모드는, 상하 기관 사이에 전계를 인가하여 액정 분자의 일어섬에 의해 구동하는 모드로, 범용되고 있는 모드이다. TN 모드 액정 표시 장치에는, 편광자를 보호하기 위한 보호 필름으로서 셀룰로오스아세테이트 필름 등이 배치되어 있다. 최근에는 액정 표시 장치에 대한 박형화의 요구가 강해, 표시 장치 전체로서의 두께를 얇게 하는 것이 필요하다. 그 때문에 액정 패널 유닛과 백라이트 유닛의 거리가 보다 가깝게 되어, 백라이트로부터의 열에 의해 광학 필름 등이 변형되고, 액정 표시 장치의 단부에 위상차가 발생하여 흑색 표시시에 액자상의 광누출이 발생한다는 문제가 있다. 이 문제를 해결하는 수단으로서 편광판 제조시에 이용하는 점착제층의 광 탄성 계수를 소정의 범위로 하는 것이 제안되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 1 및 2).

[0003] 한편, 액정 표시 장치 등에 사용되는 편광판의 보호 필름의 재료로서 아실 치환도가 낮은 셀룰로오스아실레이트를 사용하는 것이 제안되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 3).

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2006-91254호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2006-208465호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2009-265598호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기 문제를 감안하여 이루어지는 것으로, 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치의 흑색 표시시에 생기는 액자상(狀)의 광누출을 경감하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 과제를 해결하기 위한 수단은 이하와 같다.

[0007] [1] 서로의 편광축을 직교로 하여 배치되어 있는 1 쌍의 편광자, 그 사이에 배치되는 비틀림 배향 모드 액정 셀, 그리고 하기 식 (1) 을 만족하는 셀룰로오스아실레이트를 주성분으로서 함유하는 저치환도층을 갖는 비틀림

배향 모드 액정 표시 장치.

[0008] (1) $2.0 < Z1 < 2.7$

[0009] (식 (1) 중, Z1 은 저치환도층의 셀룰로오스아실레이트의 총 아실 치환도를 나타낸다)

[0010] [2] 1 쌍의 편광자와 상기 비틀림 배향 모드 액정 셀 사이에, 상기 저치환도층을 각각 갖는 [1] 의 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

[0011] [3] 상기 저치환도층의 파장 550 nm 에 있어서의 면내 리타레이션 Re(550) 이 $-50 \sim 150$ nm 이고, 또한 파장 550 nm 에 있어서의 두께 방향 리타레이션 Rth(550) 이 $-50 \sim 200$ nm 인 [2] 의 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

[0012] [4] 1 쌍의 편광자의 외측 표면 상에, 상기 저치환도층을 각각 갖는 [1] ~ [3] 중 어느 하나의 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

[0013] [5] 1 쌍의 편광자의 외측 표면 상에 상기 저치환도층을 각각 갖고, 또한 1 쌍의 편광자와 상기 비틀림 배향 모드 액정 셀 사이에 상기 저치환도층을 갖지 않으며, 및 1 쌍의 편광자와 상기 비틀림 배향 모드 액정 셀 사이에, 하이브리드 배향 상태로 고정된 액정 화합물을 함유하는 광학 이방성층을 각각 갖는 [1] 의 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

[0014] [6] 상기 저치환도층의 두께가 $30 \sim 80 \mu\text{m}$ 인 [1] ~ [5] 중 어느 하나의 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

[0015] [7] 상기 저치환도층이 비(非)인산에스테르 화합물을 추가로 함유하는 [1] ~ [6] 중 어느 하나의 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

[0016] [8] 상기 저치환도층의 적어도 편방의 면에, 하기 식 (2) 를 만족하는 셀룰로오스아실레이트를 주성분으로서 함유하는 고치환도층을 갖는 [1] ~ [7] 중 어느 하나의 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

[0017] (2) $2.7 < Z2$

[0018] (식 (2) 중, Z2 는 고치환도층의 셀룰로오스아실레이트의 총 아실 치환도를 나타낸다)

[0019] [9] 상기 저치환도층 및 상기 고치환도층이 공유연에 의해 적층되어 있는 [8] 의 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

[0020] [10] 상기 고치환도층이 비인산에스테르계 화합물을 첨가제로서 함유하고, 또한, 그 고치환도층에 함유되는 셀룰로오스아실레이트에 대한 그 첨가제의 비율 (질량부) 이 상기 저치환도층에 함유되는 셀룰로오스아실레이트에 대한 그 첨가제의 비율 (질량부) 보다 적은 [8] 또는 [9] 의 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

[0021] [11] 상기 비인산에스테르계 화합물이, 방향족 고리를 함유하는 폴리에스테르 화합물인 [7] ~ [10] 중 어느 하나의 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

[0022] [12] 상기 저치환도층이 함유하는 셀룰로오스아실레이트가, 하기 식 (3) ~ (5) 를 만족하는 [1] ~ [11] 중 어느 하나의 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

[0023] 식 (3) $1.0 < X1 < 2.7$

[0024] 식 (4) $0 \leq Y1 < 1.5$

[0025] 식 (5) $X1 + Y1 = Z1$

[0026] (식 (3), (4) 및 (5) 중, X1 은 저치환도층의 셀룰로오스아실레이트의 아세틸기의 치환도를 나타내고, Y1 은 저치환도층의 셀룰로오스아실레이트의 탄소수 3 이상의 아실기의 치환도의 합계를 나타내고, Z1 은 저치환도층의 셀룰로오스아실레이트의 총 아실 치환도를 나타낸다)

[0027] [13] 상기 고치환도층에 사용하는 셀룰로오스아실레이트가 하기 식 (6) ~ (8) 을 만족하는 [8] ~ [12] 중 어느 하나의 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

[0028] 식 (6) $1.2 < X2 < 3.0$

[0029] 식 (7) $0 \leq Y2 < 1.5$

[0030] 식 (8) $X2 + Y2 = Z2$

- [0031] (식 (6), (7) 및 (8) 중, X_2 는 고치환도층의 셀룰로오스아실레이트의 아세틸기의 치환도를 나타내고, Y_2 는 고치환도층의 셀룰로오스아실레이트의 탄소수 3 이상의 아실기의 치환도의 합계를 나타내고, Z_2 는 고치환도층의 셀룰로오스아실레이트의 총 아실 치환도를 나타낸다)
- [0032] [14] 상기 저치환도층 및/또는 고치환도층이 함유하는 셀룰로오스아실레이트의 아실기의 탄소 원자수가 2 ~ 4 인 [1] ~ [13] 중 어느 하나의 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.
- [0033] [15] 상기 저치환도층 및/또는 고치환도층이 함유하는 상기 셀룰로오스아실레이트가 셀룰로오스아세테이트인 [1] ~ [14] 중 어느 하나의 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.
- [0034] [16] 상기 1 쌍의 편광자의 적어도 일방의 외측 표면 상에, 고리형 올레핀계 수지, 폴리올레핀계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 아크릴레이트계 수지, 셀룰로오스아실레이트계 수지에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 필름을 갖는 [1] ~ [15] 중 어느 하나에 기재된 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치.

발명의 효과

- [0035] 본 발명에 의하면, 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치의 흑색 표시시에 생기는 액자상의 광누출을 경감할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1 은 본 발명의 액정 표시 장치의 일례의 개략 단면도이다.
- 도 2 는 공유연용 다이를 이용하여 동시 공유연에 의해 3 층 구조의 저치환도 셀룰로오스아실레이트계 필름을 유연할 때의 일례를 나타내는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서 「~」 를 이용하여 나타내는 수치 범위는, 「~」 의 전후에 기재되는 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 범위를 의미한다.
- [0038] 본 명세서에 있어서 $Re(\lambda)$, $Rth(\lambda)$ 는, 각각 파장 λ 에 있어서의 면내의 리타레이션 및 두께 방향의 리타레이션을 나타낸다. $Re(\lambda)$ 는 KOBRA 21ADH 또는 WR (오지 측정 기기 (주) 제조) 에 있어서, 파장 λ nm 의 광을 필름 법선 방향으로 입사시켜 측정된다. 측정 파장 λ nm 의 선택에 있어서는, 파장 선택 필터를 매뉴얼로 교환하거나 또는 측정치를 프로그램 등으로 변환하여 측정할 수 있다. 측정되는 필름이 1 축 또는 2 축의 굴절률 타원체로 나타내는 것인 경우에는, 이하의 방법에 의해 $Rth(\lambda)$ 가 산출된다. 또한, 이 측정 방법은, 후술하는 광학 이방성층 중의 디스코틱 액정 분자의 배향각의 평균 틸트각, 그 반대각의 평균 틸트각의 측정에 있어서도 일부 이용된다.
- [0039] $Rth(\lambda)$ 는 상기 $Re(\lambda)$ 를 면내의 지상축 (KOBRA 21ADH 또는 WR 에 의해 판단된다) 을 경사축 (회전축) 으로 한 (지상축이 없는 경우에는 필름 면내의 임의의 방향을 회전축으로 한다) 필름 법선 방향에 대해 법선 방향으로부터 편측 50° 까지 10 도 단계로 각각 그 경사진 방향으로부터 파장 λ nm 의 광을 입사시켜 전부해서 6 점 측정하고, 그 측정된 리타레이션치와 평균 굴절률의 가정치 및 입력된 막두께치를 기본으로 KOBRA 21ADH 또는 WR 이 산출한다. 상기에 있어서, 법선 방향으로부터 면내의 지상축을 회전축으로 하여, 어느 경사 각도에 리타레이션의 값이 제로가 되는 방향을 갖는 필름의 경우에는, 그 경사 각도보다 큰 경사 각도에서의 리타레이션치는 그 부호를 부 (負) 로 변경한 후, KOBRA 21ADH 또는 WR 이 산출한다. 또한, 지상축을 경사축 (회전축) 으로 하여 (지상축이 없는 경우에는 필름 면내의 임의의 방향을 회전축으로 한다), 임의의 경사진 2 방향으로부터 리타레이션치를 측정하고, 그 값과 평균 굴절률의 가정치 및 입력된 막두께치를 기본으로, 이하의 식 (A) 및 식 (III) 으로 Rth 를 산출할 수도 있다.

수학식 1

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

..... 식(A)

[0040]

[0041] 또한, 상기의 $Re(\theta)$ 는 법선 방향으로부터 각도 θ 경사진 방향에 있어서의 리타레이션치를 나타낸다. 또한, 식(A)에 있어서의 nx 는 면내에 있어서의 지상축 방향의 굴절률을 나타내고, ny 는 면내에 있어서 nx 에 직교하는 방향의 굴절률을 나타내고, nz 는 nx 및 ny 에 직교하는 방향의 굴절률을 나타낸다.

[0042] $Rth = \{(nx+ny)/2-nz\} \times d$ 식(III)

[0043] 측정되는 필름이 1 축이나 2 축의 굴절률 타원체로 표현할 수 없는 것, 이른바 광학축(optic axis)이 없는 필름인 경우에는 이하의 방법에 의해 $Rth(\lambda)$ 는 산출된다. $Rth(\lambda)$ 는, 상기 $Re(\lambda)$ 를 면내의 지상축(KOBRA 21ADH 또는 WR에 의해 판단된다)을 경사축(회전축)으로 하여, 필름 법선 방향에 대해 -50° 로부터 $+50^\circ$ 까지 10° 단계로 각각 그 경사진 방향으로부터 파장 λ nm의 광을 입사시켜 11점 측정하고, 그 측정된 리타레이션치와 평균 굴절률의 가정치 및 입력된 막두께치를 기본으로 KOBRA 21ADH 또는 WR이 산출한다. 또한, 상기의 측정에 있어서 평균 굴절률의 가정치는, 폴리머 핸드북(JOHN WILEY & SONS, INC), 각종 광학 필름의 카탈로그의 값을 사용할 수 있다. 평균 굴절률의 값이 이미 알려지지 않은 것에 대해서는 아베 굴절계로 측정할 수 있다. 주된 광학 필름의 평균 굴절률의 값을 이하에 예시한다 :

[0044] 셀룰로오스아실레이트 (1.48), 시클로올레핀 폴리머 (1.52), 폴리카보네이트 (1.59), 폴리메틸메타크릴레이트 (1.49), 폴리스티렌 (1.59) 이다.

[0045] 이들 평균 굴절률의 가정치와 막두께를 입력함으로써, KOBRA 21ADH 또는 WR은 nx , ny , nz 를 산출한다. 이 산출된 nx , ny , nz 에서 $Nz = (nx-nz)/(nx-ny)$ 가 추가로 산출된다.

[0046] 또한, 「지상축」은 굴절률이 최대가 되는 방향을 의미하고, 또한 굴절률의 측정 파장은, 특별한 기술이 없는 한 가시광역($\lambda = 550$ nm)에서의 값이다.

[0047] 또한, 본 명세서에 있어서, 광학 필름 및 액정층 등의 각 부재의 광학 특성을 나타내는 수치, 수치 범위, 및 정성적(定性的)인 표현(예를 들어, 「동등」, 「동일하다」 등의 표현)에 대해서는, 액정 표시 장치나 그것에 이용되는 부재에 대해 일반적으로 허용되는 오차를 포함하는 수치, 수치 범위 및 성질을 나타내고 있는 것으로 해석되는 것으로 한다.

[0048] 본 발명은, 소정의 조건을 만족하는 저치환도의 셀룰로오스아실레이트를 주성분으로서 함유하는 저치환도층을 갖는 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치에 관한 것이다. 본 발명자가 검토한 결과, 소정의 조건을 만족하는 저치환도의 셀룰로오스아실레이트를 주성분으로서 함유하는 저치환도층은, 편광판 보호 필름으로서 요구되는 광학 특성을, 종래의 고치환도의 셀룰로오스아실레이트를 주성분으로서 함유하는 층과 비교하여 보다 박층으로 달성할 수 있는 것을 알았다. 본 발명의 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치에서는 당해 저치환도층을 이용하고 있으므로, 액정 패널 유닛의 두께를 종래와 비교하여 얇게 할 수 있으며, 그 결과, 열 등에 의한 액정 패널, 편광판의 변형을 경감할 수 있어, 흑색 표시시에 생기는 액자상의 광누출을 경감할 수 있다.

[0049] 본 발명의 효과를 얻기 위해서는, 상기 저치환도층의 두께가 $80 \mu m$ 이하이면 충분하고, $70 \mu m$ 이하인 것이 보다 바람직하고, $60 \mu m$ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 하한치에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 일반적으로는 $30 \mu m$ 이상이 바람직하다.

[0050] 도 1은 본 발명의 액정 표시 장치의 일례의 단면 모식도이다. 도 1의 액정 표시 장치는, 1쌍의 편광자(11, 12) 및 그 사이에 배치되는 TN모드의 액정 셀(13)을 갖는다. 액정 셀(13)과 편광자(11) 사이에는 내측 보호 필름(14)이, 그리고 액정 셀(13)과 편광자(12) 사이에도 내측 보호 필름(15)이 각각 배치되어 있다. 편광자(11, 12)는 각각의 편광축을 서로 직교로 하여 배치되어 있다. 액정 셀(13)은 액

정 분자의 일어섬에 의해 구동하는 TN 모드로, 셀 기관 (도시 생략) 의 내면에 실시된 러빙 방향은 서로 직교하고 있다. 편광자 (11, 12) 의 외측에는, 셀룰로오스아실레이트 필름 등의 고분자 필름으로 이루어지는 외측 보호 필름 (16, 17) 이 각각 배치되어 있다.

[0051] 또한, 표시면측은 도면의 상측이든 하측이든 동일한 효과가 얻어진다.

[0052] 본 발명의 일 실시형태는, 내측 보호 필름 (14 및 15) 이 하기 식 (1) 을 만족하는 셀룰로오스아실레이트를 주 성분으로서 함유하는 저치환도층으로 이루어지는다.

[0053] (1) $2.0 < Z1 < 2.7$

[0054] (식 (1) 중, Z1 은 저치환도층의 셀룰로오스아실레이트의 총 아실 치환도를 나타낸다)

[0055] 본 양태에서는, 내측 보호 필름 (14 및 15) 은 동일한 광학 특성을 나타내는 것이 바람직하다. 또한, 본 양태에서는, 내측 보호 필름 (14 및 15) 은 TN 모드 액정 셀의 광학 보상에 기여하고 있어도 되고 기여하고 있지 않아도 된다. 전자의 양태의 일례에서는, 내측 보호 필름 (14 및 15) 은 2 축성인 것이 바람직하고, Re(550) 이 10 ~ 150 nm 이고, 또한 Rth(550) 이 60 ~ 200 nm 이다. 또한 후자의 양태의 일례에서는, 내측 보호 필름은 Re(550) 이 -50 ~ 10 nm 이고, 또한 Rth(550) 이 -50 ~ 60 nm 인 것이 바람직하다.

[0056] 본 양태에서는 외측 보호 필름 (14 및 15) 에 대해서는 특별히 제한은 없다. 예를 들어, 종래부터 편광판의 보호 필름에 범용되고 있는 트리아세틸셀룰로오스 (TAC) 필름 등을 사용할 수 있다. 시판품을 이용해도 된다.

[0057] 본 발명의 다른 실시형태는, 내측 보호 필름 (14 및 15) 그리고 외측 보호 필름 (16 및 17) 이 모두 상기 소정의 저치환도층으로 이루어지는 양태이다. 본 양태에서는, 내측 보호 필름 (14 및 15) 이 서로 동일한 광학 특성을 나타내는 것이 바람직하다.

[0058] 본 양태에서는, 내측 보호 필름 (14 및 15) 은 TN 모드 액정 셀의 광학 보상에 기여하고 있어도 되고 기여하고 있지 않아도 된다. 전자의 양태의 일례에서는, 내측 보호 필름 (14 및 15) 은 2 축성인 것이 바람직하고, Re(550) 이 10 ~ 150 nm 이며, 또한 Rth(550) 이 60 ~ 200 nm 이다. 또한 후자의 양태의 일례에서는, 내측 보호 필름은 Re(550) 이 -50 ~ 10 nm 이며, 또한 Rth(550) 이 -50 ~ 60 nm 인 것이 바람직하다. 본 양태에 있어서, 내측 보호 필름 (14 및 15) 이 면내 지상축을 갖는 경우에는, 그 면내 지상축을 편광자의 흡수축에 대해 평행 또는 직교로 하여 배치하는 것이 바람직하다.

[0059] 또한, 본 양태에서는 외측 보호 필름 (16 및 17) 은 TN 모드 액정 셀의 광학 보상에 기여하지 않으며, 그 광학 특성에 대해서는 특별히 제한은 없다. 일례로서는, Re(550) 이 -50 ~ 200 nm 이며, 또한 Rth(550) 이 -50 ~ 200 nm 이다.

[0060] 본 발명의 다른 양태는, 외측 보호 필름 (16 및 17) 이 상기 소정의 저치환도층으로 이루어지고, 내측 보호 필름 (14 및 15) 에 상기 소정의 저치환도층을 포함하지 않는 양태이다. 외측 보호 필름 (16 및 17) 은 TN 모드 액정 셀의 광학 보상에 기여하지 않으며, 그 광학 특성에 대해서는 특별히 제한은 없다. 일례로서는, Re(550) 이 -50 ~ 200 nm 이며, 또한 Rth(550) 이 -50 ~ 200 nm 이다.

[0061] 본 양태에서는, 내측 보호 필름 (14 및 15) 은 TN 모드 액정 셀의 광학 보상에 기여하고 있어도 되고, 기여하고 있지 않아도 된다. 전자의 양태의 일례에서는, 내측 보호 필름 (14 및 15) 은 고분자 필름으로 이루어지는 지지체와, 그 위에 하이브리드 배향 상태로 고정된 액정 화합물을 함유하는 광학 이방성층을 갖는 광학 보상 필름이다. 외측 보호 필름 (16 및 17) 으로서 상기 소정의 저치환도층을 가짐으로써, 본 발명의 효과, 즉 액자상의 광누출 경감 효과가 얻어질 뿐만 아니라, 내측 보호 필름 (14 및 15) 으로서 상기 소정의 광학 보상 필름을 가짐으로써 시야각 특성을 개선할 수 있다. 당해 광학 보상 필름에 대한 자세한 내용은 후술한다.

[0062] 상기 어떠한 양태에 있어서도, 상기 저치환도층은 다른 층과 일체화되어 편광자의 외측 보호 필름 또는 내측 보호 필름을 구성하고 있어도 된다. 예를 들어, 상기 저치환도층의 편방의 면 또는 쌍방의 면에 하기 식 (2) 를 만족하는 셀룰로오스아실레이트를 주 성분으로서 함유하는 고치환도층을 적층하여, 외측 보호 필름 또는 내측 보호 필름으로서 이용할 수도 있다.

[0063] (2) $2.7 < Z2$

[0064] (식 (2) 중, Z2 는 고치환도층의 셀룰로오스아실레이트의 총 아실 치환도를 나타낸다)

- [0065] 내측 보호 필름 (14 및 15) 으로서 이용하는 양태에서는, 필름 제조 시에 상기 고치환도층을 밴드의 표면측으로 하는 것이, 밴드면으로부터의 박리가 용이하여 제조 안정성의 점에서 바람직하다. 또한, 본 발명의 효과를 저해하지 않도록, 상기 고치환도층은 상기 저치환도층보다 두께가 얇은 것이 바람직하고, 구체적으로는 10 μm 이하인 것이 바람직하다. 또한, 상기 저치환도층과 상기 고치환도층은 공유연법을 이용하여 적층되는 것이 바람직하다.
- [0066] 이하, 본 발명의 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치에 이용 가능한 다양한 부재에 대해 설명한다.
- [0067] 저치환도층 :
- [0068] 본 발명의 비틀림 배향 모드 액정 표시 장치는, 하기 식 (1) 을 만족하는 셀룰로오스아실레이트를 주성분으로서 함유하는 저치환도층을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0069] (1) $2.0 < Z1 < 2.7$
- [0070] (식 (1) 중, Z1 은 저치환도층의 셀룰로오스아실레이트의 총 아실 치환도를 나타낸다)
- [0071] 또한, 본 명세서에서 「주성분으로서 함유하는」 이란, 원료가 되는 성분이 1 종인 양태에서는 그 성분을, 2 종 이상인 양태에서는 가장 질량 분율이 높은 성분을 말하는 것으로 한다.
- [0072] 상기한 바와 같이, 상기 치환도층은 그 적어도 일방의 면에 하기 식 (2) 를 만족하는 셀룰로오스아실레이트를 주성분으로서 함유하는 고치환도층을 갖고 있어도 된다.
- [0073] (2) $2.7 < Z2$
- [0074] (식 (2) 중, Z2 는 고치환도층의 셀룰로오스아실레이트의 총 아실 치환도를 나타낸다)
- [0075] (셀룰로오스아실레이트)
- [0076] 상기 저치환도층 및 상기 고치환도층의 제조에 이용되는 셀룰로오스아실레이트로서는, 면화 (綿花) 린터나 목재 펄프 (활엽수 펄프, 침엽수 펄프) 등이 있으며, 어느 것의 원료 셀룰로오스로부터 얻어지는 셀룰로오스아실레이트를 사용할 수 있으며, 경우에 따라 혼합하여 사용해도 된다. 이들 원료 셀룰로오스에 대한 상세한 기재는, 예를 들어 마루자와, 우다 저, 「플라스틱 재료 강좌 (17) 섬유소계 수지」 닛칸 공업 신문사 (1970 년 발행) 나 발명협회 공개 기보 공시 번호 2001-1745호 (7 페이지 ~ 8 페이지) 에 기재된 셀룰로오스를 사용할 수 있다.
- [0077] 상기 저치환도층 및 상기 고치환도층의 제조에 사용되는 원료 셀룰로오스아실레이트는, 1 종의 아실기에 의해 아실화된 것이어도 되고, 2 종류 이상의 아실기에 의해 아실화된 것이어도 된다. 탄소수 2 ~ 4 의 아실기를 치환기로서 갖는 것이 바람직하다. 2 종류 이상의 아실기를 사용할 때에는, 그 1 개가 아세틸기인 것이 바람직하고, 탄소수 2 ~ 4 의 아실기로서는 프로피오닐기 또는 부티릴기가 바람직하다. 이들 필름에 의해 용해성이 바람직한 용액을 제조할 수 있고, 특히 비염소계 유기 용매에 있어서 양호한 용액의 제조가 가능해진다. 또한 점도가 낮고 여과성이 좋은 용액의 조제가 가능해진다.
- [0078] 셀룰로오스를 구성하는 β -1,4 결합되어 있는 글루코오스 단위는 2 위치, 3 위치 및 6 위치에 유리된 수산기를 갖고 있다. 셀룰로오스아실레이트는 이들 수산기의 일부 또는 전부를 아실기에 의해 아실화한 중합체 (폴리머) 이다. 아실 치환도는 2 위치, 3 위치 및 6 위치에 위치하는 셀룰로오스의 수산기가 아실화되어 있는 비율 (각 위치에 있어서의 100 % 의 아실화는 치환도 1) 의 합계를 의미한다.
- [0079] 탄소수 2 이상의 아실기로서는, 지방족기이어도 되고 알킬기이어도 되며 특별히 한정되지 않는다. 그것들은, 예를 들어 셀룰로오스의 알킬카르보닐에스테르, 알케닐카르보닐에스테르 혹은 방향족 카르보닐에스테르, 방향족 알킬카르보닐에스테르 등이며, 각각 추가로 치환된 기를 갖고 있어도 된다. 이들의 바람직한 예로는, 아세틸기, 프로피오닐기, 부타노일기, 헵타노일기, 헥사노일기, 옥타노일기, 데카노일기, 도데카노일기, 트리데카노일기, 테트라데카노일기, 헥사데카노일기, 옥타데카노일기, 이소부타노일기, tert-부타노일기, 시클로헥산카르보닐기, 올레오일기, 벤조일기, 나프틸카르보닐기, 신나모일기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 아세틸기, 프로피오닐기, 부타노일기, 도데카노일기, 옥타데카노일기, tert-부타노일기, 올레오일기, 벤조일기, 나프틸카르보닐기, 신나모일기 등이 보다 바람직하고, 특히 바람직하게는 아세틸기, 프로피오닐기, 부타노일기 (아실기가 탄소 원자수 2 ~ 4 인 경우) 이며, 보다 특히 바람직하게는 아세틸기 (셀룰로오스아실레이트가 셀룰로오스아세테이트인 경우) 이다.

- [0080] 셀룰로오스의 아실화에 있어서, 아실화제로서는 산무수물이나 산클로라이드를 이용한 경우, 반응 용매인 유기 용매로서는 유기산, 예를 들어 아세트산, 메틸렌클로라이드 등이 사용된다.
- [0081] 촉매로는 아실화제가 산무수물인 경우에는, 황산과 같은 프로톤성 촉매가 바람직하게 이용되고, 아실화제가 산 클로라이드 (예를 들어, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COC1}$) 인 경우에는 염기성 화합물이 이용된다.
- [0082] 가장 일반적인 셀룰로오스인 혼합 지방산 에스테르의 공업적 합성 방법은, 셀룰로오스를 아세틸기 및 다른 아실 기에 대응하는 지방산 (아세트산, 프로피온산, 발레르산 등) 또는 그들의 산무수물을 함유하는 혼합 유기산 성분으로 아실화하는 방법이다.
- [0083] 본 발명에서는, 상기 저치환도층의 형성에 이용하는 아세로스아실레이트가 하기 식 (3) 및 (4) 를 만족하는 것이 리타레이션의 과장 분산성의 관점에서 바람직하다.
- [0084] 식 (3) $1.0 < X1 < 2.7$
- [0085] (식 (3) 중, $X1$ 은 저치환도층의 셀룰로오스아실레이트의 아세틸기의 치환도를 나타낸다)
- [0086] 식 (4) $0 \leq Y1 < 1.5$
- [0087] (식 (4) 중, $Y1$ 은 저치환도층의 셀룰로오스아실레이트의 탄소수 3 이상의 아실기의 치환도의 합계를 나타낸다)
- [0088] 또한 $X1$ 과 $Y1$ 은 상기 식 (1) 의 상기 $Z1$ 사이에 $X1+Y1=Z1$ 의 관계가 성립된다.
- [0089] 또한, 상기 고치환도층의 형성에 사용하는 셀룰로오스아실레이트는, 하기 식 (5) 및 (6) 을 만족하는 것이 리타레이션의 과장 분산성의 관점에서 바람직하다.
- [0090] 식 (5) $1.2 < X2 < 3.0$
- [0091] (식 (5) 중, $X2$ 는 고치환도층의 셀룰로오스아실레이트의 아세틸기의 치환도를 나타낸다)
- [0092] 식 (6) $0 \leq Y2 < 1.5$
- [0093] (식 (6) 중, $Y2$ 는 고치환도층의 셀룰로오스아실레이트의 탄소수 3 이상의 아실기의 치환도의 합계를 나타낸다)
- [0094] 또한 $X2$ 와 $Y2$ 는 상기 식 (2) 의 상기 $Z2$ 사이에 $X2+Y2=Z2$ 의 관계가 성립된다.
- [0095] 본 발명에 사용하는 셀룰로오스아실레이트는, 예를 들어 일본 공개특허공보 평10-45804호에 기재되어 있는 방법에 의해 합성할 수 있다.
- [0096] (비인산에스테르계 화합물)
- [0097] 상기 저치환도층 중에 (보다 바람직하게는 고치환도층 중에도) 비인산에스테르계 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 이와 같은 비인산에스테르계 화합물을 함유함으로써, 저헤이즈화한다는 효과를 발휘한다.
- [0098] 또한, 본 명세서 중 「비인산에스테르계 화합물」 이란, 「에스테르 결합을 갖는 화합물로서, 그 에스테르 결합에 기여하는 산이 인산 이외인 화합물」 을 말한다. 즉, 「비인산에스테르계 화합물」 은 인산을 함유하지 않으며, 에스테르계인 화합물을 의미한다.
- [0099] 또한, 상기 비인산에스테르계 화합물은 저분자 화합물이어도 되고 폴리머 (고분자 화합물) 이어도 된다. 이하, 폴리머 (고분자 화합물) 인 비인산에스테르계 화합물을 비인산에스테르계 폴리머라고도 한다.
- [0100] 상기 고치환도층이 상기 비인산에스테르계 화합물을 첨가제로서 함유하고, 또한 그 고치환도층에 함유되는 셀룰로오스아실레이트에 대한 그 첨가제의 비율 (질량부) 이 상기 저치환도층에 함유되는 셀룰로오스아실레이트에 대한 그 첨가제의 비율 (질량부) 보다 적은 것이 저헤이즈화의 관점에서 바람직하다. 이하, 본 발명에 사용 가능한 비인산에스테르계 화합물에 대해 설명한다.
- [0101] 상기 비인산에스테르계 화합물로는, 셀룰로오스아실레이트 필름의 첨가제로서 공지된 고분자량 첨가제 및 저분자량 첨가제를 널리 채용할 수 있다. 첨가제의 함량은, 셀룰로오스아실레이트에 대해 1 ~ 35 질량% 인 것이 바람직하고, 4 ~ 30 질량% 인 것이 보다 바람직하고 10 ~ 25 질량% 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0102] 비인산에스테르계 화합물로서 이용되는 고분자량 첨가제는, 그 화합물 중에 반복 단위를 갖는 것으로, 수평균 분자량이 700 ~ 10000 인 것이 바람직하다. 고분자량 첨가제는, 용액 유연법에 있어서 용매의 휘발 속도를 빠르게 하는 기능이나 잔류 용매량을 저감시키는 기능도 갖는다. 또한 기계적 성질 향상, 유연성 부여, 내

흡수성 부여, 수분 투과율 저감 등의 필름 개질의 관점에서 유용한 효과를 나타낸다.

[0103] 여기서, 본 발명에 있어서의 비인산에스테르계 화합물인 고분자량 첨가제의 수평균 분자량은, 보다 바람직하게는 수평균 분자량 700 ~ 8000 이며, 더욱 바람직하게는 수평균 분자량 700 ~ 5000 이며, 특히 바람직하게는 수평균 분자량 1000 ~ 5000 이다.

[0104] 이하, 본 발명에 사용 가능한 비인산에스테르계 화합물인 고분자량 첨가제에 대해 그 구체예를 들어 상세하게 설명하지만, 본 발명에서 이용되는 비인산에스테르계 화합물인 고분자량 첨가제가 이들에 한정되는 것이 아님은 말할 필요도 없다.

[0105] 또한, 상기 비인산에스테르계 화합물은, 비인산에스테르계의 에스테르계 화합물인 것이 바람직하다. 단, 상기 「비인산에스테르계의 에스테르계 화합물」 은 인산에스테르를 함유하지 않으며, 에스테르계인 화합물을 의미한다.

[0106] 비인산에스테르계 화합물인 고분자량 첨가제로는, 폴리에스테르계 폴리머 (지방족 폴리에스테르계 폴리머, 방향족 폴리에스테르계 폴리머 등), 폴리에스테르계 성분과 다른 성분의 공중합체 등을 들 수 있고, 지방족 폴리에스테르계 폴리머, 방향족 폴리에스테르계 폴리머, 폴리에스테르계 폴리머 (지방족 폴리에스테르계 폴리머, 방향족 폴리에스테르계 폴리머 등) 와 아크릴계 폴리머의 공중합체 및 폴리에스테르계 폴리머 (지방족 폴리에스테르계 폴리머, 방향족 폴리에스테르계 폴리머 등) 와 스티렌계 폴리머의 공중합체가 바람직하고, 적어도 공중합 성분의 1 개로서 방향족 고리를 함유하는 폴리에스테르 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0107] 상기 지방족 폴리에스테르계 폴리머로는, 탄소수 2 ~ 20 의 지방족 디카르복실산과, 탄소수 2 ~ 12 의 지방족 디올, 탄소수 4 ~ 20 의 알킬에테르디올에서 선택되는 적어도 1 종류 이상의 디올의 반응에 의해 얻어지는 것이며, 또한 반응물의 양 말단은 반응물인 채여도 되지만, 추가로 모노카르복실산류나 모노알코올류 또는 페놀류를 반응시켜, 이른바 말단의 봉지를 실시해도 된다. 이 말단 봉지는, 특히 프리한 카르복실산류를 함유시키지 않기 위해 실시되는 것이 보존성 등의 점에서 유효하다. 본 발명의 폴리에스테르계 폴리머에 사용되는 디카르복실산은, 탄소수 4 ~ 20 의 지방족 디카르복실산 잔기 또는 탄소수 8 ~ 20 의 방향족 디카르복실산 잔기인 것이 바람직하다.

[0108] 본 발명에서 바람직하게 이용되는 탄소수 2 ~ 20 의 지방족 디카르복실산으로는, 예를 들어 옥살산, 말론산, 숙신산, 말레산, 푸마르산, 글루타르산, 아디프산, 피메린산, 수베르산, 아젤라인산, 세바크산, 도데칸디카르복실산 및 1,4-시클로헥산디카르복실산을 들 수 있다.

[0109] 이들 중에서도 바람직한 지방족 디카르복실산으로는, 말론산, 숙신산, 말레산, 푸마르산, 글루타르산, 아디프산, 아젤라인산, 1,4-시클로헥산디카르복실산이다. 특히 바람직하게는, 지방족 디카르복실산 성분으로는 숙신산, 글루타르산, 아디프산이다.

[0110] 상기 고분자량 첨가제에 이용되는 디올은, 예를 들어 탄소수 2 ~ 20 의 지방족 디올, 탄소수 4 ~ 20 의 알킬에테르디올에서 선택되는 것이다.

[0111] 탄소 원자 2 ~ 20 의 지방족 디올로는, 알킬디올 및 지환식 디올류를 들 수 있고, 예를 들어 에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올(네오펜틸글리콜), 2,2-디에틸-1,3-프로판디올(3,3-디메틸올펜탄), 2-n-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올(3,3-디메틸올헵탄), 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,12-옥타데칸디올 등이 있으며, 이들 글리콜은 1 종 또는 2 종 이상의 혼합물로서 사용된다.

[0112] 바람직한 지방족 디올로는, 에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올이며, 특히 바람직하게는 에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올이다.

[0113] 탄소수 4 ~ 20 의 알킬에테르디올로는, 바람직하게는, 폴리테트라메틸렌에테르글리콜, 폴리에틸렌에테르글리콜 및 폴리프로필렌에테르글리콜 그리고 이들의 조합을 들 수 있다. 그 평균 중합도는, 특별히 한정되지 않지만 바람직하게는 2 ~ 20 이고, 보다 바람직하게는 2 ~ 10 이고, 나아가서는 2 ~ 5 이고, 특히 바람직하게는 2 ~ 4 이다. 이들의 예로는, 전형적으로 유용한 시판되는 폴리에테르글리콜류로서는, 카보왁스 (Carbowax) 레진, 플루로닉스 (Pluronic) 레진 및 니악스 (Niax) 레진을 들 수 있다.

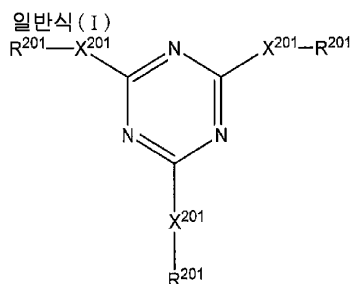
- [0114] 본 발명에 있어서는, 특히 말단이 알킬기 혹은 방향족기로 봉지된 고분자량 첨가제인 것이 바람직하다. 이것은, 말단을 소수성 관능기로 보호함으로써, 고온 고습에서의 시간 경과적 열화에 대해 유효하고, 에스테르기의 가수 분해를 지연시키는 역할을 나타내는 것이 요인이 되고 있다.
- [0115] 본 발명의 폴리에스테르 첨가제의 양 말단이 카르복실산이나 OH 기가 되지 않도록, 모노알코올 잔기나 모노카르복실산 잔기로 보호하는 것이 바람직하다.
- [0116] 이 경우, 모노알코올로는 탄소수 1 ~ 30 의 치환, 무치환의 모노알코올이 바람직하고, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, 펜탄올, 이소펜탄올, 헥산올, 이소헥산올, 시클로헥실알코올, 옥탄올, 이소옥탄올, 2-에틸헥실알코올, 노닐알코올, 이소노닐알코올, tert-노닐알코올, 데칸올, 도데칸올, 도데카헥산올, 도데카옥탄올, 알릴알코올, 올레일알코올 등의 지방족 알코올, 벤질알코올, 3-페닐프로판올 등의 치환 알코올 등을 들 수 있다.
- [0117] 바람직하게 사용될 수 있는 말단 봉지용 알코올은, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, 이소펜탄올, 헥산올, 이소헥산올, 시클로헥실알코올, 이소옥탄올, 2-에틸헥실알코올, 이소노닐알코올, 올레일알코올, 벤질알코올이며, 특히 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소부탄올, 시클로헥실알코올, 2-에틸헥실알코올, 이소노닐알코올, 벤질알코올이다.
- [0118] 또한, 모노카르복실산 잔기로 봉지하는 경우에는, 모노카르복실산 잔기로서 사용되는 모노카르복실산은, 탄소수 1 ~ 30 의 치환, 무치환의 모노카르복실산이 바람직하다. 이들은, 지방족 모노카르복실산이어도 되고 방향족 고리 함유 카르복실산이어도 된다. 바람직한 지방족 모노카르복실산에 대해 기술하면, 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 카프릴산, 카프로산, 데칸산, 도데칸산, 스테아르산, 올레산을 들 수 있으며, 방향족 고리 함유 모노카르복실산으로서는, 예를 들어 벤조산, p-tert-부틸벤조산, p-tert-아밀벤조산, 오르토톨루일산, 메타톨루일산, 파라톨루일산, 디메틸벤조산, 에틸벤조산, 노르말프로필벤조산, 아미노벤조산, 아세톡시벤조산 등이 있으며, 이들은 각각 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다.
- [0119] 이러한 상기 고분자량 첨가제의 합성은, 통상적인 방법에 의해 상기 지방족 디카르복실산과 디올 및/또는 말단 봉지용 모노카르복실산 또는 모노알코올의 폴리에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의한 열 용융 축합법이나, 혹은 이들 산의 산클로라이드와 글리콜류의 계면 축합법 중 어느 것의 방법에 의해서도 용이하게 합성할 수 있는 것이다. 이들 폴리에스테르계 첨가제에 대해서는, 무라이 코이치 편저 「첨가제 그 이론과 응용」(주식회사 사이와이쇼보, 쇼와 48 년 3 월 1 일 초판 제 1 판 발행)에 상세한 기재가 있다. 또한, 일본 공개특허공보 평05-155809호, 일본 공개특허공보 평05-155810호, 일본 공개특허공보 평5-197073호, 일본 공개특허공보 2006-259494호, 일본 공개특허공보 평07-330670호, 일본 공개특허공보 2006-342227호, 일본 공개특허공보 2007-003679호의 각 공보 등에 기재되어 있는 소재를 이용할 수도 있다.
- [0120] 상기 방향족 폴리에스테르계 폴리머는, 상기 폴리에스테르 폴리머에 방향고리를 갖는 모노머를 공중합함으로써 얻어진다. 방향고리를 갖는 모노머로는, 탄소수 8 ~ 20 의 방향족 디카르복실산, 탄소수 6 ~ 20 의 방향족 디올에서 선택되는 적어도 1 종류 이상의 모노머이다.
- [0121] 탄소수 8 ~ 20 의 방향족 디카르복실산으로는, 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 1,5-나프탈렌디카르복실산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 1,8-나프탈렌디카르복실산, 2,8-나프탈렌디카르복실산 및 2,6-나프탈렌디카르복실산 등이 있다. 이들 중에서도 바람직한 방향족 디카르복실산으로는 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산이다.
- [0122] 탄소수 6 ~ 20 의 방향족 디올로는, 특별히 한정되지 않지만 비스페놀 A, 1,2-하이드록시벤젠, 1,3-하이드록시벤젠, 1,4-하이드록시벤젠, 1,4-벤젠디메탄올을 들 수 있으며, 바람직하게는 비스페놀 A, 1,4-하이드록시벤젠, 1,4-벤젠디메탄올이다.
- [0123] 본 발명에서는, 방향족 폴리에스테르계 폴리머는 전술한 폴리에스테르에 방향족 디카르복실산 또는 방향족 디올 각각의 적어도 1 종류를 조합하여 사용되나, 그 조합은 특별히 한정되는 것이 아니며, 각각의 성분을 여러 종류 조합하여도 문제없다. 본 발명에 있어서는, 전술한 바와 같이, 특히 말단이 알킬기 혹은 방향족기로 봉지된 고분자량 첨가제인 것이 바람직하고, 봉지에는 전술한 방법을 사용할 수 있다.
- [0124] <그 밖의 첨가제>
- [0125] 상기 비인산에스테르계 화합물 이외의 첨가제로서, 리타레이션 조정제(리타레이션 발현제 및 리타레이션 저감제); 프탈산에스테르, 인산에스테르 등의 가소제; 자외선 흡수제; 산화 방지제; 매트제 등의 첨가제를 첨가할 수도 있다.

- [0126] 본 발명에서는 리타데이션 저감제로서 인산계인 에스테르계 화합물이나, 셀룰로오스아실레이트 필름의 첨가제로서 공지된 비인산에스테르계 화합물 이외의 화합물을 널리 채용할 수 있다.
- [0127] 고분자계 리타데이션 저감제로는, 인산계인 폴리에스테르계 폴리머, 스티렌계 폴리머 및 아크릴계 폴리머 및 이들 등의 공중합체에서 선택되고, 아크릴계 폴리머 및 스티렌계 폴리머가 바람직하다. 또한, 스티렌계 폴리머, 아크릴계 폴리머와 같은, 부의 고유 복굴절을 갖는 폴리머를 적어도 1 종 포함하는 것이 바람직하다.
- [0128] 비인산에스테르계 화합물 이외의 화합물인 저분자량 리타데이션 저감제로는, 이하를 들 수 있다. 이들은 고체여도 되고 유상물(油狀物)이어도 된다. 즉, 그 용점이나 비점에 있어서 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어 20 ℃ 이하와 20 ℃ 이상의 자외선 흡수 재료의 혼합이나, 동일하게 열화 방지제의 혼합 등이다. 또한, 적외 흡수 염료로서는 예를 들어 일본 공개특허공보 평2001-194522호에 기재되어 있다. 또 그 첨가하는 시기는 셀룰로오스아실레이트 용액(도프) 제조 공정에 있어서 어느 시기에 첨가해도 되나, 도프 조제 공정의 최후 조제 공정에 첨가제를 첨가하여 조제하는 공정을 추가하여 실시해도 된다. 추가로 또한, 각 소재의 첨가량은 기능이 발현되는 한도에 있어서 특별히 한정되지 않는다.
- [0129] 비인산에스테르계 화합물 이외의 화합물인 저분자량 리타데이션 저감제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 자세한 것은 일본 공개특허공보 2007-272177호의 [0066] ~ [0085] 에 기재되어 있다.
- [0130] 일본 공개특허공보 2007-272177호의 [0066] ~ [0085] 에 일반식 (1) 로서 기재되는 화합물은, 이하의 방법에 의해 작성할 수 있다.
- [0131] 그 공보의 일반식 (1) 의 화합물은, 술폰닐클로라이드 유도체와 아민 유도체의 축합 반응에 의해 얻을 수 있다.
- [0132] 일본 공개특허공보 2007-272177호 일반식 (2) 에 기재된 화합물은, 축합제(예를 들어 디시클로헥실카르보디이미드(DCC) 등)를 사용한 카르복실산류와 아민류의 탈수 축합 반응, 또는 카르복실산클로라이드 유도체와 아민 유도체의 치환 반응 등에 의해 얻을 수 있다.
- [0133] 상기 리타데이션 저감제는 Rth 저감제여도 된다. 상기 리타데이션 저감제 중 Rth 저감제로는, 아크릴계 폴리머 및 스티렌계 폴리머, 일반식 (3) ~ (7) 의 저분자 화합물 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 아크릴계 폴리머 및 스티렌계 폴리머가 바람직하고, 아크릴계 폴리머가 보다 바람직하다.
- [0134] 리타데이션 저감제는, 셀룰로오스아실레이트에 대해 0.01 ~ 30 질량% 의 비율로 첨가하는 것이 바람직하고, 0.1 ~ 20 질량% 의 비율로 첨가하는 것이 보다 바람직하고, 0.1 ~ 10 질량% 의 비율로 첨가하는 것이 특히 바람직하다.
- [0135] 상기 첨가량을 30 질량% 이하로 함으로써, 셀룰로오스아실레이트와의 상용성을 향상시킬 수 있어, 백화를 억제시킬 수 있다. 2 종류 이상의 리타데이션 저감제를 사용하는 경우, 그 합계량이 상기 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0136] (가소제)
- [0137] 본 발명에 사용되는 가소제로는, 셀룰로오스아실레이트의 가소제로서 알려진 많은 화합물도 유용하게 사용할 수 있다. 가소제로는, 인산에스테르 또는 카르복실산에스테르가 이용된다. 인산에스테르의 예에는, 트리페닐포스페이트(TPP) 및 트리크레질포스페이트(TCP)가 포함된다. 카르복실산에스테르로는, 프탈산에스테르 및 시트르산에스테르가 대표적이다. 프탈산에스테르의 예에는, 디메틸프탈레이트(DMP), 디에틸프탈레이트(DEP), 디부틸프탈레이트(DBP), 디옥틸프탈레이트(DOP), 디페닐프탈레이트(DPP) 및 디에틸헥실프탈레이트(DEHP)가 포함된다. 시트르산에스테르의 예에는, 0-아세틸시트르산트리에틸(OACTE) 및 0-아세틸시트르산트리부틸(OACTB)이 포함된다. 그 밖의 카르복실산에스테르의 예에는, 올레산부틸, 리시놀산메틸아세틸, 세바크산디부틸, 다양한 트리멜리트산에스테르가 포함된다. 프탈산에스테르계 가소제(DMP, DEP, DBP, DOP, DPP, DEHP)가 바람직하게 사용된다. DEP 및 DPP가 특히 바람직하다.
- [0138] (리타데이션 발현제)
- [0139] 상기 저치환도 셀룰로오스아실레이트계 필름은, 리타데이션치를 발현하기 위해, 상기 저치환도층에 적어도 1 종의 리타데이션 발현제를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 리타데이션 발현제로는 특별히 제한은 없지만, 봉상 또는 원반상 화합물로 이루어지는 것이나, 상기 비인산에스테르계 화합물 중 리타데이션 발현성을 나타내는 화합물을 들 수 있다. 상기 봉상 또는 원반상 화합물로는, 적어도 2 개의 방향족 고리를 갖는 화합물을 리타데이션 발현제로서 바람직하게 사용할 수 있다.

- [0140] 봉상 화합물로 이루어지는 리타레이션 발현제의 첨가량은, 셀룰로오스아실레이트를 함유하는 폴리머 성분 100 질량부에 대해 0.1 ~ 30 질량부인 것이 바람직하고, 0.5 ~ 20 질량부인 것이 더욱 바람직하다. 상기 리타레이션 발현제 중에 함유되는 원반상 화합물이, 상기 셀룰로오스아실레이트 100 질량부에 대해 3 질량부 미만인 것이 바람직하고, 2 질량부 미만인 것이 보다 바람직하고, 1 질량부 미만인 것이 특히 바람직하다.
- [0141] 원반상 화합물은 Rth 리타레이션 발현성에 있어서 봉상 화합물보다 우수하므로, 특히 큰 Rth 리타레이션을 필요로 하는 경우에는 바람직하게 사용된다. 2 종류 이상의 리타레이션 발현제를 병용해도 된다.
- [0142] 리타레이션 발현제는, 250 ~ 400 nm 의 파장 영역에 최대 흡수를 갖는 것이 바람직하고, 가시 영역에 실질적으로 흡수를 갖지 않는 것이 바람직하다.
- [0143] 원반상 화합물에 대해 설명한다. 원반상 화합물로서는 적어도 2 개의 방향족 고리를 갖는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0144] 본 명세서에 있어서 「방향족 고리」는, 방향족 탄화수소고리에 추가로 방향족성 헤테로고리를 포함한다.
- [0145] 방향족 탄화수소고리는, 6 원자 고리 (즉, 벤젠고리) 인 것이 특히 바람직하다.
- [0146] 방향족성 헤테로고리는 일반적으로, 불포화 헤테로고리이다. 방향족성 헤테로고리는, 5 원자 고리, 6 원자 고리 또는 7 원자 고리인 것이 바람직하고, 5 원자 고리 또는 6 원자 고리인 것이 더욱 바람직하다. 방향족성 헤테로고리는 일반적으로, 최다의 2 중 결합을 갖는다. 헤테로 원자로는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자가 바람직하고, 질소 원자가 특히 바람직하다. 방향족성 헤테로고리의 예에는, 푸란고리, 티오펜고리, 피롤고리, 옥사졸고리, 이소옥사졸고리, 티아졸고리, 이소티아졸고리, 이미다졸고리, 피라졸고리, 푸라잔고리, 트리아졸고리, 피란고리, 피리딘고리, 피리다진고리, 피리미딘고리, 피라진고리 및 1,3,5-트리아진고리가 포함된다.
- [0147] 방향족 고리로는, 벤젠고리, 축합 벤젠고리, 비페닐류가 바람직하다. 특히 1,3,5-트리아진고리가 바람직하게 사용된다. 구체적으로는 예를 들어 일본 공개특허공보 2001-166144호에 개시된 화합물이 바람직하게 사용된다.
- [0148] 리타레이션 발현제가 갖는 방향족 고리의 탄소수는 2 ~ 20 인 것이 바람직하고, 2 ~ 12 인 것이 보다 바람직하고, 2 ~ 8 인 것이 더욱 바람직하고, 2 ~ 6 인 것이 가장 바람직하다.
- [0149] 2 개의 방향족 고리의 결합 관계는, (a) 축합고리를 형성하는 경우, (b) 단결합으로 직결하는 경우 및 (c) 연결기를 개재하여 결합하는 경우로 분류할 수 있다 (방향족 고리이므로, 스피로 결합은 형성할 수 없다). 결합 관계는, (a) ~ (c) 의 어느 것이어도 된다.
- [0150] (a) 의 축합고리 (2 개 이상의 방향족 고리의 축합고리) 의 예에는, 인텐고리, 나프탈렌고리, 아줄렌고리, 플루오렌고리, 페난트렌고리, 안트라센고리, 아세나프틸렌고리, 비페닐렌고리, 나프타센고리, 피렌고리, 인돌고리, 이소인돌고리, 벤조푸란고리, 벤조티오펜고리, 인돌리딘고리, 벤조옥사졸고리, 벤조티아졸고리, 벤조이미다졸고리, 벤조트리아졸고리, 푸린고리, 인다졸고리, 크로멘고리, 퀴놀린고리, 이소퀴놀린고리, 퀴놀리딘고리, 퀴나졸린고리, 신놀린고리, 퀴녹살린고리, 프탈라진고리, 프테리딘고리, 카르바졸고리, 아크리딘고리, 페난트리딘고리, 잔텐고리, 페나진고리, 페노티아진고리, 페녹사티인고리, 페녹사진고리 및 티안트렌고리가 포함된다. 나프탈렌고리, 아줄렌고리, 인돌고리, 벤조옥사졸고리, 벤조티아졸고리, 벤조이미다졸고리, 벤조트리아졸고리 및 퀴놀린고리가 바람직하다.
- [0151] (b) 의 단결합은, 2 개의 방향족 고리의 탄소 원자간 결합인 것이 바람직하다. 2 이상의 단결합으로 2 개의 방향족 고리를 결합하고, 2 개의 방향족 고리 사이에 지방족 고리 또는 비방향족성 복소고리를 형성해도 된다.
- [0152] (c) 의 연결기도, 2 개의 방향족 고리의 탄소 원자와 결합하는 것이 바람직하다. 연결기는, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알킬닐렌기, -CO-, -O-, -NH-, -S- 또는 그들의 조합인 것이 바람직하다. 조합으로 이루어지는 연결기의 예를 이하에 나타낸다. 또한, 이하의 연결기의 예의 좌우 관계는 반대로 되어도 된다.
- [0153] c1 : -CO-O-
- [0154] c2 : -CO-NH-
- [0155] c3 : -알킬렌-O-
- [0156] c4 : -NH-CO-NH-

- [0157] c5 : -NH-CO-O-
- [0158] c6 : -O-CO-O-
- [0159] c7 : -O-알킬렌-O-
- [0160] c8 : -CO-알케닐렌-
- [0161] c9 : -CO-알케닐렌-NH-
- [0162] c10 : -CO-알케닐렌-O-
- [0163] c11 : -알킬렌-CO-O-알킬렌-O-CO-알킬렌-
- [0164] c12 : -O-알킬렌-CO-O-알킬렌-O-CO-알킬렌-O-
- [0165] c13 : -O-CO-알킬렌-CO-O-
- [0166] c14 : -NH-CO-알케닐렌-
- [0167] c15 : -O-CO-알케닐렌-
- [0168] 방향족 고리 및 연결기는, 치환기를 갖고 있어도 된다.
- [0169] 치환기의 예에는, 할로젠 원자 (F, Cl, Br, I), 하이드록실기, 카르복실기, 시아노기, 아미노기, 니트로기, 술폰기, 카르바모일기, 술포아미드기, 우레아기, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 지방족 아실기, 지방족 아실옥시기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 알콕시카르보닐아미노기, 알킬티오기, 알킬술포닐기, 지방족 아미드기, 지방족 술폰아미드기, 지방족 치환 아미노기, 지방족 치환 카르바모일기, 지방족 치환 술포아미드기, 지방족 치환 우레아기 및 비방향족성 복소고리기가 포함된다.
- [0170] 알킬기의 탄소 원자수는 1 ~ 8 인 것이 바람직하다. 고리형 알킬기보다 사슬형 알킬기 쪽이 바람직하고, 직사슬형 알킬기가 특히 바람직하다. 알킬기는, 추가로 치환기 (예를 들어, 하이드록시기, 카르복시기, 알콕시기, 알킬 치환 아미노기) 를 갖고 있어도 된다. 알킬기의 (치환 알킬기를 포함한다) 예에는, 메틸기, 에틸기, n-부틸기, n-헥실기, 2-하이드록시에틸기, 4-카르복시부틸기, 2-메톡시에틸기 및 2-디에틸아미노에틸기의 각 기가 포함된다.
- [0171] 알케닐기의 탄소 원자수는 2 ~ 8 인 것이 바람직하다. 고리형 알케닐기보다 사슬형 알케닐기 쪽이 바람직하고, 직사슬형 알케닐기가 특히 바람직하다. 알케닐기는, 추가로 치환기를 갖고 있어도 된다. 알케닐기의 예에는, 비닐기, 알릴기 및 1-헥세닐기가 포함된다.
- [0172] 알키닐기의 탄소 원자수는 2 ~ 8 인 것이 바람직하다. 고리형 알키닐기보다 사슬형 알키닐기 쪽이 바람직하고, 직사슬형 알키닐기가 특히 바람직하다. 알키닐기는, 추가로 치환기를 갖고 있어도 된다. 알키닐기의 예에는, 에티닐기, 1-부티닐기 및 1-헥시닐기가 포함된다.
- [0173] 지방족 아실기의 탄소 원자수는 1 ~ 10 인 것이 바람직하다. 지방족 아실기의 예에는, 아세틸기, 프로파노일기 및 부타노일기가 포함된다.
- [0174] 지방족 아실옥시기의 탄소 원자수는 1 ~ 10 인 것이 바람직하다. 지방족 아실옥시기의 예에는, 아세톡시기 포함된다.
- [0175] 알콕시기의 탄소 원자수는 1 ~ 8 인 것이 바람직하다. 알콕시기는, 추가로 치환기 (예를 들어, 알콕시기) 를 갖고 있어도 된다. 알콕시기의 (치환 알콕시기를 포함한다) 예에는, 메톡시기, 에톡시기, 부톡시기 및 메톡시에톡시기가 포함된다.
- [0176] 알콕시카르보닐기의 탄소 원자수는 2 ~ 10 인 것이 바람직하다. 알콕시카르보닐기의 예에는, 메톡시카르보닐기 및 에톡시카르보닐기가 포함된다.
- [0177] 알콕시카르보닐아미노기의 탄소 원자수는 2 ~ 10 인 것이 바람직하다. 알콕시카르보닐아미노기의 예에는, 메톡시카르보닐아미노기 및 에톡시카르보닐아미노기가 포함된다.
- [0178] 알킬티오기의 탄소 원자수는 1 ~ 12 인 것이 바람직하다. 알킬티오기의 예에는, 메틸티오기, 에틸티오기 및 옥틸티오기가 포함된다.

- [0179] 알킬술폰닐기의 탄소 원자수는 1 ~ 8 인 것이 바람직하다. 알킬술폰닐기의 예에는, 메탄술폰닐기 및 에탄술폰닐기가 포함된다.
- [0180] 지방족 아미드기의 탄소 원자수는 1 ~ 10 인 것이 바람직하다. 지방족 아미드기의 예에는, 아세트아미드가 포함된다.
- [0181] 지방족 술폰아미드기의 탄소 원자수는 1 ~ 8 인 것이 바람직하다. 지방족 술폰아미드기의 예에는, 메탄술폰아미드기, 부탄술폰아미드기 및 n-옥탄술폰아미드기가 포함된다.
- [0182] 지방족 치환 아미노기의 탄소 원자수는 1 ~ 10 인 것이 바람직하다. 지방족 치환 아미노기의 예에는, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기 및 2-카르복시에틸아미노기가 포함된다.
- [0183] 지방족 치환 카르바모일기의 탄소 원자수는 2 ~ 10 인 것이 바람직하다. 지방족 치환 카르바모일기의 예에는, 메틸카르바모일기 및 디에틸카르바모일기가 포함된다.
- [0184] 지방족 치환 술파모일기의 탄소 원자수는 1 ~ 8 인 것이 바람직하다. 지방족 치환 술파모일기의 예에는, 메틸술파모일기 및 디에틸술파모일기가 포함된다.
- [0185] 지방족 치환 우레이도기의 탄소 원자수는 2 ~ 10 인 것이 바람직하다. 지방족 치환 우레이도기의 예에는, 메틸우레이도기가 포함된다.
- [0186] 비방향족성 복소고리기의 예에는, 피페리디노기 및 모르폴리노기가 포함된다.
- [0187] 리타데이션 발현제의 분자량은 300 ~ 800 인 것이 바람직하다.
- [0188] 원반상 화합물로서 하기 일반식 (I) 로 나타내는 트리아진 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0189] [화학식 1]



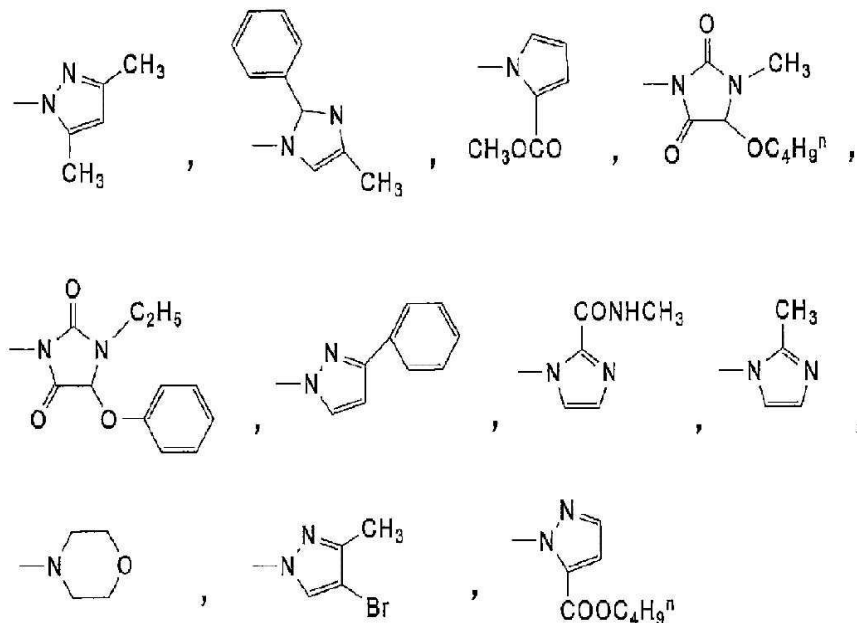
- [0190]
- [0191] 상기 일반식 (I) 중 :
- [0192] R^{201} 은 각각 독립적으로, 오르토 위치, 메타 위치 및 파라 위치의 적어도 어느 것에 치환기를 갖는 방향족 고리 또는 복소고리를 나타낸다.
- [0193] X^{201} 은 각각 독립적으로, 단결합 또는 $-NR^{202}-$ 를 나타낸다. 여기서, R^{202} 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 복소고리기를 나타낸다.
- [0194] R^{201} 이 나타내는 방향족 고리는 페닐 또는 나프틸인 것이 바람직하고, 페닐인 것이 특히 바람직하다. R^{201} 이 나타내는 방향족 고리는 어느 치환 위치에 적어도 1 개의 치환기를 가져도 된다. 상기 치환기의 예에는, 할로젠 원자, 하이드록실기, 시아노기, 니트로기, 카르복실기, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 아릴옥시기, 아실옥시기, 알콕시카르보닐기, 알케닐옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 술파모일기, 알킬 치환 술파모일기, 알케닐 치환 술파모일기, 아릴 치환 술파모일기, 술폰아미드기, 카르바모일, 알킬 치환 카르바모일기, 알케닐 치환 카르바모일기, 아릴 치환 카르바모일기, 아미드기, 알킬티오기, 알케닐티오기, 아릴티오기 및 아실기가 포함된다.
- [0195] R^{201} 이 나타내는 복소고리기는, 방향족성을 갖는 것이 바람직하다. 방향족성을 갖는 복소고리는, 일반적으로 불포화 복소고리이며, 바람직하게는 최다의 2 중 결합을 갖는 복소고리이다. 복소고리는 5 원자 고리, 6 원자 고리 또는 7 원자 고리인 것이 바람직하고, 5 원자 고리 또는 6 원자 고리인 것이 더욱 바람직하고, 6 원자 고리인 것이 가장 바람직하다. 복소고리의 헤테로 원자는, 질소 원자, 황 원자 또는 산소 원자인 것이

바람직하고, 질소 원자인 것이 특히 바람직하다. 방향족성을 갖는 복소고리로는, 피리딘고리 (복소고리기로는, 2-피리딜 또는 4-피리딜) 이 특히 바람직하다. 복소고리기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 복소고리기의 치환기의 예는, 상기 아릴 부분의 치환기의 예와 동일하다.

[0196] X^{201} 이 단결합인 경우의 복소고리기는, 질소 원자에 유리 원자가를 갖는 복소고리기인 것이 바람직하다. 질소 원자에 유리 원자가를 갖는 복소고리기는, 5 원자 고리, 6 원자 고리 또는 7 원자 고리인 것이 바람직하고, 5 원자 고리 또는 6 원자 고리인 것이 더욱 바람직하고, 5 원자 고리인 것이 가장 바람직하다. 복소고리기는, 복수의 질소 원자를 갖고 있어도 된다. 또한, 복소고리기는, 질소 원자 이외의 헤테로 원자 (예를 들어, O, S) 를 갖고 있어도 된다. 이하에, 질소 원자에 유리 원자가를 갖는 복소고리기의 예를 나타낸다.

여기서, $-C_4H_9^n$ 은 $n-C_4H_9$ 를 나타낸다.

[0197] [화학식 2]



[0198]

[0199] R^{202} 가 나타내는 알킬기는, 고리형 알킬기여도 되고 사슬형 알킬기여도 되는데, 사슬형 알킬기가 바람직하고, 분기를 갖는 사슬형 알킬기보다, 직사슬형 알킬기가 보다 바람직하다. 알킬기의 탄소 원자수는 1 ~ 30 인 것이 바람직하고, 1 ~ 20 인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 10 인 것이 더욱 바람직하고, 1 ~ 8 이 더욱 더 바람직하고, 1 ~ 6 인 것이 가장 바람직하다. 알킬기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기의 예에는, 할로젠 원자, 알콕시기 (예를 들어, 메톡시기, 에톡시기) 및 아실옥시기 (예를 들어, 아크틸로일옥시기, 메타크틸로일옥시기) 가 포함된다.

[0200] R^{202} 가 나타내는 알케닐기는, 고리형 알케닐기여도 되고 사슬형 알케닐기여도 되는데, 사슬형 알케닐기를 나타내는 것이 바람직하고, 분기를 갖는 사슬형 알케닐기보다, 직사슬형 알케닐기를 나타내는 것이 보다 바람직하다. 알케닐기의 탄소 원자수는 2 ~ 30 인 것이 바람직하고, 2 ~ 20 인 것이 보다 바람직하고, 2 ~ 10 인 것이 더욱 바람직하고, 2 ~ 8 인 것이 더욱 더 바람직하고, 2 ~ 6 인 것이 가장 바람직하다. 알케닐기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기의 예에는, 전술한 알킬기의 치환기와 동일하다.

[0201] R^{202} 가 나타내는 방향족 고리 및 복소고리기는, R^{201} 이 나타내는 방향족 고리 및 복소고리와 동일하며, 바람직한 범위도 동일하다. 방향족 고리 및 복소고리기는 추가로 치환기를 갖고 있어도 되며, 치환기의 예에는 R^{201} 의 방향족 고리 및 복소고리의 치환기와 동일하다.

[0202] 일반식 (I) 로 나타내는 화합물은, 예를 들어 일본 공개특허공보 2003-344655호에 기재된 방법 등, 공지된 방법에 의해 합성할 수 있다. 리타데이션 발현제의 자세한 것은 공개 기보 2001-1745 의 49 페이지에 기재되어 있다.

[0203] 본 발명의 리타데이션 발현제로는, 상기 저분자 화합물과 마찬가지로, 고분자계 첨가제를 사용할 수도 있다.

여기서, 본 발명에 있어서 상기 비인산계 에스테르계 폴리머로서 이용되고 있는 폴리머가 리타데이션 발현제로서의 기능을 겸하고 있어도 된다. 상기 비인산에스테르계 폴리머이기도 한 고분자계의 리타데이션 발현제로는, 상기 방향족 폴리에스테르계 폴리머 및 상기 방향족 폴리에스테르계 폴리머와 그 외의 수지의 공중합체가 바람직하다.

[0204] 본 발명의 리타데이션 발현제는, Re 발현제인 것이 효율적으로 Re 를 발현시키고, 적절한 Nz 팩터를 실현하는 관점에서 보다 바람직하다. 상기 리타데이션 발현제 중 Re 발현제로는, 예를 들어, 원반상 화합물 및 봉상 화합물 등을 들 수 있다.

[0205] 본 발명에서는, 필요에 따라, 열화 방지제, 자외선 흡수제, 박리 촉진제, 매트제, 활제, 전술한 가소제 등을 적절히 사용할 수 있다.

[0206] (열화 방지제)

[0207] 상기 저치환도층 및 고치환도층은, 열화 (산화) 방지제, 예를 들어, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 4,4'-티오비스-(6-tert-부틸-3-메틸페놀), 1,1'-비스(4-하이드록시페닐)시클로헥산, 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-tert-부틸페놀), 2,5-디-tert-부틸하이드로퀴논, 펜타에리스리틸-테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트] 등의 페놀계 혹은 하이드로퀴논계 산화 방지제를 첨가할 수 있다. 또한 트리스(4-메톡시-3,5-디페닐)포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트 등의 인계 산화 방지제를 하는 것이 바람직하다. 열화 방지제의 첨가량은, 셀룰로오스아실레이트 100 질량부에 대해 0.05 ~ 5.0 질량부를 첨가한다.

[0208] (자외선 흡수제)

[0209] 상기 저치환도층 및 고치환도층은, 자외선 흡수제를 함유하고 있어도 된다. 자외선 흡수제로는, 파장 370 nm 이하의 자외선의 흡수능이 우수하고, 또한 양호한 액정 표시성의 관점에서, 파장 400 nm 이상의 가시광의 흡수가 적은 것이 바람직하게 사용된다. 본 발명에 바람직하게 사용되는 자외선 흡수제의 구체예로는, 예를 들어 힌더드페놀계 화합물, 하이드록시벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 살리실산에스테르계 화합물, 벤조페논계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물, 니켈 착염계 화합물 등을 들 수 있다. 힌더드페놀계 화합물의 예로는, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸, 펜타에리스리틸-테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], N,N'-헥사메틸렌비스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시-하이드로신나미드), 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, 트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)-이소시아누레이트 등을 들 수 있다. 벤조트리아졸계 화합물의 예로는, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌비스(4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-(2H-벤조트리아졸-2-일)페놀), (2,4-비스-(n-옥틸티오)-6-(4-하이드록시-3,5-디-tert-부틸아닐리노)-1,3,5-트리아진, 트리에틸렌글리콜-비스[3-(3-tert-부틸-5-메틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], N,N'-헥사메틸렌비스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시-하이드로신나미드), 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, 2(2'-하이드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)-5-클로르벤조트리아졸, (2(2'-하이드록시-3',5'-디-tert-아밀페닐)-5-클로르벤조트리아졸, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸, 펜타에리스리틸-테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트] 등을 들 수 있다. 이들 자외선 방지제의 첨가량은, 광학 필름 전체 중에 질량 비율로 1 ppm ~ 1.0 % 가 바람직하고, 10 ~ 1000 ppm 이 더욱 바람직하다.

[0210] (박리 촉진제)

[0211] 상기 저치환도층 및 고치환도층에는, 박리 촉진제를 함유시켜도 된다. 박리 촉진제는, 예를 들어, 상기 저치환도 셀룰로오스아실레이트계 필름을 용액 제막법으로 제조할 때에, 밴드 등의 지지체로부터의 필름의 박리를 안정, 용이하게 하기 위해서 첨가된다. 박리 촉진제는, 예를 들어, 0.001 ~ 1 중량% 의 비율로 함유할 수 있으며, 0.5 중량% 이하의 첨가라면 박리제의 필름으로부터의 분리 등이 발생하기 어려우므로 바람직하고, 0.005 중량% 이상이면 원하는 박리 저감 효과를 얻을 수 있으므로 바람직하기 때문에, 0.005 ~ 0.5 중량% 의 비율로 함유하는 것이 바람직하고, 0.01 ~ 0.3 중량% 의 비율로 함유하는 것이 보다 바람직하다. 박리 촉진제로는 공지된 것을 채용할 수 있으며, 유기, 무기의 산성 화합물, 계면 활성제, 킬레이트제 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 다가 카르복실산 및 그 에스테르가 효과적이고, 특히, 시트르산의 에틸에스테르류를 효과적으로 사용할 수 있다.

[0212] 또한, 상기 저치환도층이 상기 고치환도층에 적층되어 있는 양태에서는, 고치환도층을 밴드 등의 지지체의 표면

측으로 하는 것이 바람직하고, 당해 고치환도층에 상기 박리 촉진제를 첨가하는 것이 바람직하다.

[0213] (매트제)

[0214] 상기 고치환도층의 적어도 1 층이 매트제를 함유하는 것이, 필름 미끄럼성 및 안정적 제조의 관점에서 바람직하다. 상기 매트제는 무기 화합물의 매트제여도 되고, 유기 화합물의 매트제여도 된다.

[0215] 상기 무기 화합물의 매트제의 바람직한 구체예로는, 규소를 함유하는 무기 화합물 (예를 들어, 이산화규소, 소성 규산칼슘, 수화 규산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘 등), 산화티탄, 산화아연, 산화알루미늄, 산화바륨, 산화지르코늄, 산화스트론튬, 산화안티몬, 산화주석, 산화주석·안티몬, 탄산칼슘, 텔크, 클레이, 소성 카올린 및 인산칼슘 등이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 규소를 함유하는 무기 화합물이나 산화 지르코늄이지만, 셀룰로오스아실레이트 필름의 탁도를 저감시킬 수 있으므로, 이산화규소가 특히 바람직하게 사용된다. 상기 이산화규소의 미립자로는, 예를 들어, 아에로질 R972, R974, R812, 200, 300, R202, OX50, TT600 (이상 닛폰 아에로질 (주) 제조) 등의 상품명을 갖는 시판품을 사용할 수 있다. 상기 산화 지르코늄의 미립자로는, 예를 들어, 아에로질 R976 및 R811 (이상 닛폰 아에로질 (주) 제조) 등의 상품명으로 시판되고 있는 것을 사용할 수 있다.

[0216] 상기 유기 화합물의 매트제의 바람직한 구체예로는, 예를 들어, 실리콘 수지, 불소 수지 및 아크릴 수지 등의 폴리머가 바람직하고, 그 중에서도, 실리콘 수지가 바람직하게 사용된다. 실리콘 수지 중에서도, 특히 3 차원의 망상 구조를 갖는 것이 바람직하고, 예를 들어, 토스펠 103, 토스펠 105, 토스펠 108, 토스펠 120, 토스펠 145, 토스펠 3120 및 토스펠 240 (이상 토시마 실리콘 (주) 제조) 등의 상품명을 갖는 시판품을 사용할 수 있다.

[0217] 이들의 매트제를 셀룰로오스아실레이트 용액에 첨가하는 경우에는, 특별히 그 방법에 한정되지 않고 어느 방법 이든 원하는 셀룰로오스아실레이트 용액을 얻을 수 있으면 문제없다. 예를 들어, 셀룰로오스아실레이트와 용매를 혼합하는 단계에서 첨가물을 함유시켜도 되며, 셀룰로오스아실레이트와 용매로 혼합 용액을 제조한 후에, 첨가물을 첨가해도 된다. 또한 도프를 유연하기 직전에 첨가 혼합해도 되며, 소위 직전 첨가 방법으로 그 혼합은 스크루식 혼련을 온라인으로 설치하여 사용된다. 구체적으로는, 인라인 믹서와 같은 정적 혼합기가 바람직하고, 또한, 인라인 믹서로서는, 예를 들어 스테틱 믹서 SWJ (토레 정지형 관내 혼합기 Hi-Mixer) (토레 엔지니어링 제조) 와 같은 것이 바람직하다. 또한, 인라인 첨가에 관해서는, 농도 불균일, 입자의 응집 등을 없애기 위해, 일본 공개특허공보 2003-053752호에는, 셀룰로오스아실레이트 필름의 제조 방법에 있어서, 주원료 도프에 상이한 조성의 첨가액을 혼합하는 첨가 노즐 선단과 인라인 믹서의 시단부의 거리 (L) 가, 주원료 배관 내경 (d) 의 5 배 이하로 함으로써, 농도 불균일, 매트 입자 등의 응집을 없애는 발명이 기재되어 있다. 더욱 바람직한 양태로서, 주원료 도프와 상이한 조성의 첨가액 공급 노즐의 선단 개구부와 인라인 믹서의 시단부 사이의 거리 (L) 가, 공급 노즐 선단 개구부의 내경 (d) 의 10 배 이하로 하고, 인라인 믹서가 정적 무교반형 관내 혼합기 또는 동적 교반형 관내 혼합기인 것이 기재되어 있다. 더욱 구체적으로는, 셀룰로오스아실레이트 필름 주원료 도프/인라인 첨가액의 유량비는 10/1 ~ 500/1, 바람직하게는 50/1 ~ 200/1 인 것이 개시되어 있다. 또한, 첨가제 블리드 아웃이 적고, 또한 층간의 박리 현상도 없으며, 나아가 미끄럼성이 양호하고 투명성이 우수한 위상차 필름을 목적으로 한 발명인 일본 공개특허공보 2003-014933호에도, 첨가제를 첨가하는 방법으로서 용해 가마 중에 첨가해도 되며, 용해 가마 ~ 공유연 다이까지의 사이에서 첨가제나 첨가제를 용해 또는 분산시킨 용액을 송액 중의 도프에 첨가해도 되지만, 후자의 경우에는 혼합성을 높이기 위해, 스테틱 믹서 등의 혼합 수단을 형성하는 것이 바람직하다는 것이 기재되어 있다.

[0218] 상기 저치환도층과 상기 고치환도층의 적층체의 양태에서는, 상기 저치환도층을 코어층으로 하고, 당해 코어층의 양면에 상기 고치환도층을 형성하는 것이 바람직하고, 당해 고치환도층 중 어느 것에 상기 매트제를 첨가하는 것이, 필름면의 마찰 계수 저감에 의한 내찰상성, 폭 광폭 필름을 장척으로 감았을 때에 발생하는 뺨긋거림의 방지, 필름 꺾임의 방지의 관점에서 바람직하고, 쌍방의 고치환도층의 양방에 매트제를 함유시키는 것이 내찰상성, 뺨긋거림을 효과적으로 저감시키는 관점에서 특히 바람직하다.

[0219] 상기 매트제는, 다량으로 첨가하지 않으면 필름의 헤이즈가 커지지 않아, 실제로 LCD 에 사용한 경우, 콘트라스트의 저하, 휘점 발생 등의 문제가 생기기 어렵다. 또한, 지나치게 적지만 않으면, 상기의 뺨긋거림, 내찰상성을 실현할 수 있다. 이러한 관점에서 0.01 ~ 5.0 중량% 의 비율로 함유하는 것이 바람직하고, 0.03 ~ 3.0 중량% 의 비율로 함유하는 것이 보다 바람직하고, 0.05 ~ 1.0 중량% 의 비율로 함유하는 것이 특히 바람직하다.

- [0220] (헤이즈)
- [0221] 상기 저치환도층, 또는 상기 저치환도층과 고치환도층의 적층체는, 헤이즈가 0.20 % 미만인 것이 바람직하고, 0.15 % 미만인 것이 보다 바람직하고, 0.10 % 미만인 것이 특히 바람직하다. 헤이즈를 0.2 % 미만으로 함으로써, 액정 표시 장치에 장착하였을 때의 콘트라스트 비를 개선할 수 있다. 또한, 필름의 투명성이 보다 높아져, 광학 필름으로서 보다 이용하기 쉬워진다는 이점도 있다.
- [0222] 상기 소정의 저치환도층과 그 저치환도층의 적어도 편방의 면에 상기 소정의 고치환도층을 적층한 양태가 바람직하다. 각 층 중에 있어서의 셀룰로오스아실레이트의 아실기 치환도는 균일해도 되고, 복수의 셀룰로오스아실레이트를 1 개의 층에 혼재시켜도 되지만, 각 층 중에 있어서의 셀룰로오스아실레이트의 아실기 치환도는 모두 일정한 것이 광학 특성 조정의 관점에서 바람직하다.
- [0223] 또한, 용액 제막으로 제조할 때에 지지체와 접하는 층 (이하, 스킨 B 층이라고도 한다) 이 상기 고치환도층이며, 그 밖의 층이 상기 저치환도층인 것이 용액 제막 시의 지지체로부터의 박리성을 더욱 개선하는 관점에서 바람직하다.
- [0224] 3 층 이상의 적층 구조를 갖고 있는 것이, 치수 안정성이나 환경 습열 변화에 수반되는 결량 저감의 관점에서 바람직하다. 또한, 상기 저치환도층의 양면에 상기 고치환도층을 갖는 경우, 원하는 광학 특성을 실현시키는 공정에 있어서의 자유도 향상의 관점에서 바람직하다. 또한, 3 층 이상의 적층 구조를 갖고 있으며, 적어도 1 개의 내부층에 함유되는 셀룰로오스아실레이트가 모두 상기 식 (3) 및 (4) 를 만족하는 셀룰로오스아실레이트이고, 양면의 표면층에 함유되는 셀룰로오스아실레이트가 모두 상기 식 (5) 및 (6) 을 만족하는 셀룰로오스아실레이트인 것이 보다 바람직하다. 또한, 3 층 이상의 적층 구조를 갖고 있는 경우에 한해, 필름 제막 시에 지지체와 접하지 않은 층의 표면층을 스킨 A 층이라고도 한다.
- [0225] 본 발명에서는, 스킨 B 층/코어층/스킨 A 층의 3 층 구조인 것이 바람직하다. 3 층 구조인 경우, 고치환도층/저치환도층/고치환도층이라는 구성이어도 되고 저치환도층/고치환도층/저치환도층이라는 구성이어도 되지만, 고치환도층/저치환도층/고치환도층의 구성인 것이, 용액 제막시의 지지체로부터의 박리성을 개선하는 관점 및 치수 안정성의 관점에서 바람직하다.
- [0226] 3 층 구조일 때, 양면의 표면층에 함유되는 셀룰로오스아실레이트는 동일한 아실 치환도의 셀룰로오스아실레이트를 사용하는 것이, 제조 비용, 치수 안정성 및 환경 습열 변화에 수반되는 결량 저감의 관점에서 바람직하다.
- [0227] (막두께)
- [0228] 상기 저치환도층의 평균 막두께가 30 ~ 100 μm 인 것이 바람직하고, 30 ~ 80 μm 인 것이 보다 바람직하고, 30 ~ 70 μm 인 것이 더욱 바람직하다. 30 μm 이상으로 함으로써, 웨브상의 필름을 제조할 때의 핸들링성이 향상되어 바람직하다. 또한, 70 μm 이하로 함으로써, 습도 변화에 대응하기 쉽고, 광학 특성을 유지하기 쉽다.
- [0229] 상기 고치환도층의 적어도 일방의 평균 막두께가 상기 저치환도층 평균 막두께의 0.2 % 이상 25 % 미만인 것이, 0.2 % 이상이면 박리성이 충분해지고, 줄무늬상의 얼룩, 필름의 막두께 불균일 혹은 광학 특성 불균일이 억제되며, 25 % 미만이면 코어층의 광학 발현성을 유효하게 이용할 수 있고, 적층 필름이 충분한 광학 특성을 얻을 수 있는 관점에서 바람직하다. 상기 고치환도층의 적어도 일방의 평균 막두께가 상기 저치환도층 평균 막두께의 0.5 ~ 15 % 인 것이 보다 바람직하고, 1.0 ~ 10 % 인 것이 특히 바람직하다. 또한, 상기 스킨 A 층 및 상기 스킨 B 층의 평균 막두께가 함께 상기 코어층 평균 막두께의 0.2 % 이상 25 % 미만인 것이 보다 바람직하다.
- [0230] 또한, 상기 저치환도층의 평균 막두께가 30 ~ 100 μm 이고, 상기 고치환도층의 적어도 일방의 평균 막두께가 그 저치환도층 평균 막두께의 0.2 % 이상 25 % 미만인 것이, 리타테이션의 파장 분산성의 관점에서 바람직하다. 또한 상기 저치환도층의 평균 막두께가 30 ~ 100 μm 이고, 상기 고치환도층의 양방의 평균 막두께가 그 저치환도층 평균 막두께의 0.2 % 이상 25 % 미만인 것이 보다 바람직하다.
- [0231] 또한, 2 층 이상의 적층 구조를 갖는 경우, 상기 저치환도층 (바람직하게는 코어층) 의 막두께는 30 ~ 70 μm 인 것이 바람직하고, 30 ~ 60 μm 인 것이 보다 바람직하고, 30 ~ 50 μm 인 것이 특히 바람직하다.
- [0232] 2 층 이상의 적층 구조를 갖는 경우, 상기 고치환도층 (바람직하게는 필름 양면의 표면층) 의 막두께가 함께 0.5 ~ 20 μm 인 것이 보다 바람직하고, 0.5 ~ 10 μm 인 것이 특히 바람직하고, 0.5 ~ 3 μm 인 것이 보다 특

히 바람직하다.

- [0233] 내부층 (코어층) 이 상기 저치환도층이고, 표면층 (스킨 B 층 및 스킨 A 층) 이 상기 고치환도층인 적층 구조를 3 층의 적층 구조의 예로서 들 수 있다. 상기 스킨 B 층 및 스킨 A 층의 막두께는, 상기 코어층보다 얇은 것이 더욱 바람직하다. 상기 표면층의 막두께의 바람직한 조건은, 3 층 이상의 적층 구조인 경우와 동일하다.
- [0234] (필름 폭)
- [0235] 상기 저치환도층으로 이루어지는 필름, 또는 상기 저치환도층과 상기 고치환도층으로 이루어지는 필름은, 필름 폭이 700 ~ 3000 mm 인 것이 바람직하고, 1000 ~ 2800 mm 인 것이 보다 바람직하고, 1500 ~ 2500 mm 인 것이 특히 바람직하다.
- [0236] 또한, 상기 필름은 필름 폭이 700 ~ 3000 mm 이며, 또한 ΔRe 가 10 nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0237] (저치환도 셀룰로오스아실레이트계 필름의 제조 방법)
- [0238] 상기 저치환도 셀룰로오스아실레이트계 필름 (상기 저치환도층으로 이루어지는 필름, 또는 상기 저치환도층과 상기 고치환도층으로 이루어지는 필름을 의미한다) 의 제조 방법의 일례는, 상기 식 (1) 을 만족하는 셀룰로오스아실레이트, 및 원하는 바에 따라 비인산에스테르계 화합물을 함유하는 저치환도층용의 셀룰로오스아실레이트 용액과, 상기 식 (2) 를 만족하는 셀룰로오스아실레이트를 함유하는 고치환도층용의 셀룰로오스아실레이트 용액을, 순차 유연 또는 동시 공유연하여 셀룰로오스아실레이트 적층 필름을 제막하는 공정과, 제막한 필름을 필름 전체의 질량에 대해 잔류 용매를 5 질량% 이상 함유한 상태로, $T_g-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도에서 연신하는 공정을 포함하는 방법이다 (단, T_g 는 셀룰로오스아실레이트 적층 필름의 유리 전이점 온도를 나타낸다).
- [0239] 상기 셀룰로오스아실레이트 적층 필름은, 솔벤트 캐스트법에 의해 제막되는 것이 바람직하다. 솔벤트 캐스트법을 이용한 셀룰로오스아실레이트 필름의 제조예에 대해서는, 미국 특허 제2,336,310호, 미국 특허 제2,367,603호, 미국 특허 제2,492,078호, 미국 특허 제2,492,977호, 미국 특허 제2,492,978호, 미국 특허 제2,607,704호, 미국 특허 제2,739,069호 및 미국 특허 제2,739,070호의 각 명세서, 영국 특허 제640731호 및 영국 특허 제736892호의 각 명세서, 그리고 일본 특허공보 소45-4554호, 일본 특허공보 소49-5614호, 일본 공개특허공보 소60-176834호, 일본 공개특허공보 소60-203430호 및 일본 공개특허공보 소62-115035호 등의 공보를 참고로 할 수 있다. 또한, 상기 셀룰로오스아실레이트 필름은 연신 처리가 이루어져 있어도 된다. 연신 처리의 방법 및 조건에 대해서는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 소62-115035호, 일본 공개특허공보 평4-152125호, 일본 공개특허공보 평4-284211호, 일본 공개특허공보 평4-298310호, 일본 공개특허공보 평11-48271호 등의 각 공보를 참고로 할 수 있다.
- [0240] 용액의 유연 방법으로는, 조제된 도프를 가압 다이로부터 금속 지지체 상에 균일하게 압출하는 방법, 일단 금속 지지체 상에 유연된 도프를 블레이드로 막두께를 조절하는 닥터 블레이드에 의한 방법, 역회전하는 롤로 조절하는 리버스 롤 코터에 의한 방법 등이 있는데, 가압 다이에 의한 방법이 바람직하다. 가압 다이에는 코트 행거 타입이나 T 다이 타입 등이 있는데, 어느 것도 바람직하게 사용할 수 있다. 또 여기서 예시한 방법 이외에도, 종래 알려져 있는 셀룰로오스트리아세테이트 용액을 유연 제막하는 다양한 방법으로 실시할 수 있고, 사용하는 용매의 비점 등의 차이를 고려하여 각 조건을 설정함으로써, 각각의 공보에 기재된 내용과 동일한 효과 가 얻어진다.
- [0241] 상기 저치환도 셀룰로오스아실레이트계 필름은, 상기 식 (1) 을 만족하는 셀룰로오스아실레이트와, 원하는 바에 따라 비인산에스테르계 화합물을 함유하는 저치환도층용의 셀룰로오스아실레이트 용액 (유연용 도프) 과, 상기 식 (2) 를 만족하는 셀룰로오스아실레이트를 함유하는 고치환도층용의 셀룰로오스아실레이트 용액을 지지체 상에 유연하여 제막하는 공정, 및 얻어진 필름을 소정의 조건으로 연신하는 공정을 포함하는 프로세스로 제조된다.
- [0242] 상기 제조 방법에서는, 상기 저치환도층용의 셀룰로오스아실레이트 용액의 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 점도가, 상기 고치환도층용의 셀룰로오스아실레이트 용액의 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 점도보다 10 % 이상 높은 것이, 적층 필름층의 폭방향 분포 및 적층 필름의 제조 적성의 관점에서 바람직하다.
- [0243] 상기 저치환도 셀룰로오스아실레이트계 필름의 형성에 있어서는, 공유연법, 축차 유연법, 도포법 등의 적층 유연법을 사용하는 것이 바람직하고, 특히 동시 공유연법을 사용하는 것이, 안정 제조 및 생산 비용 저감의 관점에서 특히 바람직하다.

- [0244] 공유연법 및 축차 유연법에 의해 제조하는 경우에는, 먼저, 각 층용의 셀룰로오스아실레이트 용액 (도프) 을 조제한다. 공유연법 (중층 동시 유연) 은, 유연용 지지체 (밴드 또는 드럼) 상에, 각 층 (3 층 혹은 그 이상 이어도 된다) 각각의 유연용 도프를 별도의 슬릿 등에서 동시에 압출하는 유연용 다이로부터 도프를 압출하여, 각 층 동시에 유연하고, 적당한 시기에 지지체로부터 벗겨 내고 건조하여 필름을 성형하는 유연법이다. 도 2 에, 공유연 다이 (3) 를 이용하여 유연용 지지체 (4) 상에 표층용 도프 (1) 와 코어층용 도프 (2) 를 3 층 동시에 압출하여 유연하는 상태를 단면도로 나타냈다.
- [0245] 축차 유연법은, 유연용 지지체 상에 먼저 제 1 층용 유연용 도프를 유연용 다이로부터 압출하여 유연하고, 건조 혹은 건조하지 않고, 그 위에 제 2 층용 유연용 도프를 유연용 다이로부터 압출하여 유연하는 요령으로, 필요하면 제 3 층 이상까지 축차적으로 도프를 유연·적층하고, 적당한 시기에 지지체로부터 벗겨내고, 건조하여 필름을 성형하는 유연법이다. 도포법은, 일반적으로는 코어층의 필름을 용액 제막법에 의해 필름으로 성형하고, 표층에 도포하는 도포액을 조제하여, 적당한 도포기를 이용하여 편면식 또는 양면 동시에 필름에 도포액을 도포·건조하여 적층 구조의 필름을 성형하는 방법이다.
- [0246] 상기 저치환도 셀룰로오스아실레이트계 필름을 제조하는 데에 사용되는 엔드리스하게 주행시키는 금속 지지체로는, 표면이 크롬 도금에 의해 경면 마무리된 드럼이나 표면 연마에 의해 경면 마무리된 스테인리스 벨트 (밴드라고 해도 된다) 가 사용된다. 사용되는 가압 다이는, 금속 지지체의 상방에 1 기(基) 또는 2 기 이상을 설치해도 된다. 바람직하게는 1 기 또는 2 기이다. 2 기 이상 설치하는 경우에는, 유연하는 도프량을 각각의 다이에 다양한 비율로 나누어도 되고, 복수의 정밀 정량 기어 펌프로부터 각각의 비율로 다이에 도프를 송액해도 된다. 유연에 사용되는 셀룰로오스아실레이트 용액의 온도는 $-10 \sim 55^{\circ}\text{C}$ 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 $25 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 이다. 그 경우, 공정의 모든 용액 온도가 동일해도 되고, 또는 공정의 각 지점에서 상이해도 된다. 상이한 경우에는, 유연 직전에 원하는 온도이면 된다.
- [0247] 상기 제조 방법에서는, 제막된 필름을 필름 전체의 질량에 대해 잔류 용매를 5 질량% 이상 함유한 상태로, $T_g-30^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도에서 연신하는 공정을 포함한다. 예를 들어, 필름의 파장 분산 특성은, 연신 처리에 의해 이와 같은 광학 성능을 부여하는 것이 가능해지고, 또한 셀룰로오스아실레이트 필름에 원하는 리타데이션을 부여하는 것이 가능하다. 셀룰로오스아실레이트 필름의 연신 방향은 필름 반송 방향과 반송 방향에 직교하는 방향 (폭 방향) 의 어느 것도 바람직하지만, 필름 반송 방향에 직교하는 방향 (폭 방향) 인 것이, 후에 계속되는 그 필름을 이용한 편광판 가공 프로세스의 관점에서 특히 바람직하다.
- [0248] 폭 방향으로 연신하는 방법은, 예를 들어, 일본 공개특허공보 소62-115035호, 일본 공개특허공보 평4-152125호, 일본 공개특허공보 평4-284211호, 일본 공개특허공보 평4-298310호, 일본 공개특허공보 평11-48271호 등의 각 공보에 기재되어 있다. 길이 방향 연신의 경우, 예를 들어, 필름의 반송 롤러의 속도를 조절하여, 필름의 벗겨내는 속도보다 필름의 권취 속도를 빠르게 하면 필름은 연신된다. 폭 방향 연신의 경우, 필름의 폭을 텐터로 유지하면서 반송하고, 텐터의 폭을 서서히 넓히는 것에 의해서도 필름을 연신할 수 있다. 필름의 건조 후에, 연신기를 이용하여 연신하는 것 (바람직하게는 롱 연신기를 사용하는 1 축 연신) 도 가능하다.
- [0249] 상기 저치환도 셀룰로오스아실레이트계 필름의 연신 배율은 5 % 이상 200 % 이하가 바람직하고, 5 % 이상 100 % 이하가 더욱 바람직하고, 5 % 이상 50 % 이하가 특히 바람직하다.
- [0250] 상기 저치환도 셀룰로오스아실레이트계 필름을 편광자의 보호막으로서 사용하는 경우에는, 편광판을 비스듬히 보았을 때의 광누출을 억제하기 위해, 편광자의 투과축과 상기 저치환도 셀룰로오스아실레이트계 필름의 면내의 지상축을 평행 또는 직교로 배치할 필요가 있다. 연속적으로 제조되는 롤 필름상의 편광자의 투과축은 일반적으로 롤 필름의 폭방향에 평행하기 때문에, 상기 롤 필름상의 편광자와 롤 필름상의 상기 저치환도 셀룰로오스아실레이트계 필름으로 이루어지는 보호막을 연속적으로 접합 (貼合) 하기 위해서는, 롤 필름상의 보호막의 면내 지상축은, 필름의 폭 방향에 평행 또는 직교일 필요가 있다. 따라서 폭 방향으로 보다 많이 연신되는 것이 바람직하다. 또 연신 처리는, 제막 공정의 도중에 실시해도 되고, 제막하여 권취한 원반 (原反) 을 연신 처리해도 되지만, 상기 제조 방법에서는 잔류 용매를 함유한 상태로 연신을 실시하기 때문에, 제막 공정 도중에 연신하는 것이 바람직하다.
- [0251] 상기 연신 공정 후, 셀룰로오스아실레이트 적층 필름을 건조하는 공정과, 건조 후의 셀룰로오스아실레이트 적층 필름을 $T_g-10^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도에서 연신하는 공정을 포함하는 것이, 리타데이션 발현성의 관점에서 바람직하다.
- [0252] 상기 저치환도 셀룰로오스아실레이트계 필름의 제조에 관련된, 금속 지지체 상에 있어서의 도프의 건조는, 일반적으로는, 금속 지지체 (드럼 또는 벨트) 의 표면측, 즉 금속 지지체 상에 있는 웨브의 표면으로부터 열풍을 가

하는 방법, 드럼 또는 벨트의 이면으로부터 열풍을 가하는 방법, 온도 콘트롤한 액체를 벨트나 드럼의 도프 유연면의 반대측인 이면으로부터 접촉시켜, 전열에 의해 드럼 또는 벨트를 가열하여 표면 온도를 콘트롤하는 이면 액체 전열 방법 등이 있는데, 이면 액체 전열 방식이 바람직하다. 유연되기 전의 금속 지지체의 표면 온도는, 도프에 이용되고 있는 용매의 비점 이하이면 몇 도어도 된다. 그러나 건조를 촉진하기 위해서는, 또한 금속 지지체 상에서의 유동성을 잃게 하기 위해서는, 사용되는 용매 중에 가장 비점이 낮은 용매의 비점보다 1 ~ 10 °C 낮은 온도로 설정하는 것이 바람직하다. 또한 유연 도프를 냉각하여 건조하지 않고 벗겨내는 경우에는 예외이다.

[0253] 필름 두께의 조정은, 원하는 두께가 되도록, 도프 중에 함유되는 고형분 농도, 다이의 구금(口金)의 슬릿 간격, 다이로부터의 압출 압력, 금속 지지체 속도 등을 조절하면 된다.

[0254] 이상과 같이 하여 얻어진 상기 저치환도 셀룰로오스아실레이트계 필름의 길이는, 1 롤당 100 ~ 10000 m 로 권취하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 500 ~ 7000 m 이며, 더욱 바람직하게는 1000 ~ 6000 m 이다. 권취할 때, 적어도 편단에 널링을 부여하는 것이 바람직하고, 널링의 폭은 3 mm ~ 50 mm 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 mm ~ 30 mm, 높이는 0.5 ~ 500 μm 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 ~ 200 μm 이다. 이것은 한쪽만 눌러도 되고 양쪽을 눌러도 된다.

[0255] 광학 보상 필름 :

[0256] 본 발명의 일 양태로서, 상기 저치환도층을 편광자의 외측 보호 필름으로서 갖는 양태에서는, 1 쌍의 편광자의 각각과 액정 셀 사이에, 광학 보상 필름을 배치할 수 있다. 당해 광학 보상 필름은, 고분자 필름으로 이루어지는 지지체와, 하이브리드 배향 상태로 고정된 광학 이방성층을 갖는 광학 보상 필름을 배치할 수 있다. 상기 저치환층과 함께 광학 보상 필름을 배치함으로써, 본 발명의 효과인 액자상의 광누출의 경감 효과뿐만 아니라, 시야각 특성의 개선 효과도 얻어진다.

[0257] 상기 광학 이방성층의 형성에 사용되는 액정 화합물은, 봉상 액정이어도 되고 원반상 액정이어도 된다. 시야각 특성 개선의 관점에서는 원반상 액정이 바람직하다. 원반상 액정의 예에는, 트리페닐렌 화합물 및 3 치환 벤젠 화합물 등이 포함된다. 그 중에서도, 3 치환 벤젠 화합물이 바람직하고, 당해 화합물의 예에는, 일본 공개특허공보 2009-98645호의 [0033] ~ [0098] 에 기재된 일반식 (DI) 의 화합물 및 그 구체예가 포함된다. 그 외, 상기 광학 이방성층의 형성에 이용 가능한 첨가제 및 형성 방법에 대해서도 당해 공보의 기재를 참조할 수 있다.

[0258] 상기 광학 이방성층에 있어서, 액정 화합물의 분자는 하이브리드 배향 상태로 고정되어 있다. 하이브리드 배향이란, 봉상 액정에서는 분자 장축과 층면이 이루는 각도, 원반상 액정에서는, 분자의 원반면과 층면이 이루는 각도 (이하, 「틸트각」 이라 한다) 가, 층두께 방향에 있어서 변화 (증가 또는 감소) 하고 있는 배향 상태이다. 당해 광학 이방성층은, 일반적으로는, 배향막의 표면 상에서 디스코틱 액정 화합물을 함유하는 조성물을 배향시켜 형성되므로, 그 층에는 배향막 계면과 공기 계면이 존재한다. 하이브리드 배향에는, 상기 틸트각이 배향막 계면측에서 크고, 공기 계면측에서 작아져 있는 양태 (즉, 틸트각이 배향막 계면으로부터 공기 계면을 향해 감소하고 있는 양태, 이하, 「역하이브리드 배향」 이라고 한다), 및 상기 틸트각이 배향막 계면측에서 작고, 공기 계면측에서 커져 있는 양태 (즉, 틸트각이 배향막 계면으로부터 공기 계면을 향해 증가하고 있는 양태, 이하 「정하이브리드 배향」 이라고 한다) 의 2 양태가 있다. 시야각 콘트라스트의 관점에서는, 어느 것의 양태여도 상관없지만, 역하이브리드 배향 쪽이 정면 콘트라스트의 관점에서는 바람직하다.

[0259] 하이브리드 배향 상태로 고정된 원반상 액정을 함유하는 광학 이방성층을 갖는 광학 보상 필름은, 이하의 광학 특성을 나타내는 것이 바람직하다.

[0260] 광학 보상 필름의 법선 방향에서 측정된 파장 550 nm 의 입사광에 대한 리타레이션 R[0°] 가 하기 관계식

[0261] $10 \text{ nm} \leq R[0^\circ] \leq 150 \text{ nm}$

[0262] 를 만족하고 ; 및

[0263] 광학 보상 필름의 면내 지상축에 직교함과 함께, 법선을 포함하는 면내 (입사면) 에 있어서, 그 법선으로부터 상기 위상차층의 면방향으로 +40° 경사진 방향에서 측정된 리타레이션 R[+40°] 와, 그 법선에 대해 반대로 40° 경사진 방향에서 측정된 리타레이션 R[-40°] (단, R[-40°] < R[+40°] 로 한다) 의 비가, 하기 관계식

[0264] $1 < R[+40^\circ] / R[-40^\circ]$

- [0265] 를 만족하는 것이 바람직하다.
- [0266] $R[0^\circ]$ 는 10 ~ 150 nm 인 것이 바람직하고, $R[+40^\circ]/R[-40^\circ]$ 는 1.1 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0267] 상기 광학 이방성층의 형성에는 배향막을 이용해도 되고, 배향막으로는, 폴리비닐알코올 또는 변성 폴리비닐알코올을 주성분으로 하는 막의 표면을 러빙 처리한 것 등을 이용할 수 있다.
- [0268] 상기 광학 이방성층을 지지하는 지지체로서 사용되는 고분자 필름에 대해서는 특별히 제한은 없다. 지지체로서 사용 가능한 고분자 필름의 예에는, 셀룰로오스아실레이트 (단, 상기 저치환도층은 제외한다), 폴리카보네이트, 폴리스폰, 폴리에테르스폰, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트, 고리형 폴리올레핀 등의 필름이 포함된다. 셀룰로오스아실레이트 필름이 바람직하고, 셀룰로오스아세테이트 필름이 더욱 바람직하다.
- [0269] 제 1 및 제 2 편광자 :
- [0270] 본 발명에 있어서, 제 1 및 제 2 편광자에 대해서는 특별히 제한은 없다. 통상 이용되고 있는 직선 편광막을 이용할 수 있다. 직선 편광막은, Optiva Inc. 로 대표되는 도포형 편광막, 또는 바인더와, 요오드 또는 2 색성 색소로 이루어지는 편광막이 바람직하다. 직선 편광막에 있어서의 요오드 및 2 색성 색소는, 바인더 중에서 배향됨으로써 편광 성능을 발현한다. 요오드 및 2 색성 색소는, 바인더 분자를 따라 배향되거나, 혹은 2 색성 색소가 액정과 같은 자기 조직화에 의해 일 방향으로 배향되는 것이 바람직하다. 현재 시판되는 편광자는, 연신된 폴리머를 육조 중의 요오드 혹은 2 색성 색소의 용액에 침지하여, 바인더 중에 요오드 혹은 2 색성 색소를 바인더 중에 침투시킴으로써 제조되는 것이 일반적이다.
- [0271] 외측 보호 필름 :
- [0272] 본 발명의 액정 표시 장치는, 제 1 및 제 2 편광자의 외측에 각각 배치되는 외측 보호 필름을 갖고 있는 것이 바람직하다. 외측 보호 필름에 대해서는 특별히 제한은 없다. 셀룰로오스아세테이트 필름, 고리형 폴리올레핀계 폴리머 필름, 폴리올레핀계 폴리머 필름, 폴리에스테르계 폴리머 필름, 폴리카보네이트계 폴리머 필름, 아크릴레이트계 폴리머 필름, 폴리스티렌계 폴리머 필름, 폴리아미드계 폴리머 필름 등을 사용할 수 있다. 또한 시판품인 셀룰로오스아세테이트 필름 (예를 들어, 후지 필름사 제조의 「TD80U」) 등을 이용할 수도 있다.
- [0273] 2 개의 외측 보호 필름 중 적어도 1 개가 상기 저치환도 셀룰로오스아실레이트계 필름으로 이루어지는 것이, 액자상 광누출의 경감의 관점에서 바람직하다.
- [0274] 한편, 2 개의 외측 보호 필름 중 적어도 하나 (보다 바람직하게는 쌍방) 가, 고리형 올레핀계 수지, 폴리올레핀계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 아크릴레이트계 수지, 셀룰로오스아실레이트계 수지에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 필름이면, 습도에 대한 내구성의 관점에서 바람직하다.
- [0275] 비틀림 배향 모드 액정 셀 :
- [0276] 비틀림 배향 모드 (예를 들어, TN 모드, STN 모드) 의 액정 셀에 대해서는 특별히 제한은 없다. 종래 공지된 구성을 다양하게 채용할 수 있다. 예를 들어, TN 모드 액정 셀은, 일반적으로는 네마틱 액정 재료로 이루어지는 액정층을 갖고, 액정층은 구동 전압 무인가시에는 비틀림 배향 상태가, 및 구동 전압 인가시에는 기판면에 대해 수직 배향 상태가 되도록 구성되어 있다. 상하 편광자는 그 투과축을 서로 직교로 하여 배치되어 있으므로, 구동 전압 무인가시에, 하 편광자의 배후에 배치된 백라이트로부터 액정 셀에 입사된 직선 편광은, 액정층의 비틀림 배향을 따라 90° 회전하고, 상 편광자의 투과축을 통과하여, 백색 표시가 된다. 한편, 구동 전압 인가시에는, 액정 셀에 입사된 직선 편광은 편광 상태를 유지한 채로 통과하므로, 상 편광자에 의해 차광되어 흑색 표시가 된다. TN 모드의 액정 셀의 액정층은 통상, 두께 (d) (마이크론) 와 굴절률 이방성 (Δn) 의 곱 ($\Delta n \cdot d$) 이 0.1 ~ 1.5 μm 정도이다.
- [0277] 또한, 본 발명의 효과는 비틀림 배향을 이용하지 않는, 예를 들어 ECB 모드 및 OCB 모드 등 액정 표시 장치의 양태에서도 동일하게 얻어질 것이다.
- [0278] **실시예**
- [0279] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 시약, 물질량과 그 비율, 조작 등은 본 발명의 취지로부터 이탈하지 않는 한 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하의 구체예에 제한되는 것은 아니다.

[0280] 1. 셀룰로오스아실레이트계 필름의 제조에

[0281] (셀룰로오스아실레이트의 조제)

[0282] 일본 공개특허공보 평10-45804호, 일본 공개특허공보 평08-231761호에 기재된 방법으로 셀룰로오스아실레이트를 합성하고, 그 치환도를 측정하였다. 구체적으로는, 촉매로서 황산 (셀룰로오스 100 질량부에 대해 7.8 질량부) 을 첨가하고, 아실 치환기의 원료가 되는 카르복실산을 첨가하여 40 ℃ 에서 아실화 반응을 실시하였다. 이 때, 카르복실산의 종류, 양을 조정함으로써 아실기의 종류, 치환도를 조정하였다. 또한 아실화 후에 40 ℃ 에서 숙성을 실시하였다. 또한 이 셀룰로오스아실레이트의 저분자량 성분을 아세톤으로 세정하여 제거하였다.

[0283] (셀룰로오스아실레이트 용액 「C01」 ~ 「C12」 의 조제)

[0284] 하기의 조성물을 믹싱 탱크에 투입하고 교반하여, 각 성분을 용해하여 셀룰로오스아실레이트 용액을 조제하였다. 각 셀룰로오스아실레이트 용액의 고형분 농도는 22 질량% 가 되도록 용제 (메틸렌클로라이드 및 메탄올) 의 양은 적절히 조정하였다. 단, C05 에 대해서는, 고형분 농도가 19 질량% 가 되도록 용제의 양을 적절히 조정하였다.

[0285] -----

[0286] · 셀룰로오스아세테이트 (치환도는 하기 표에 나타낸다) 100.0 질량부

[0287] · 하기 표에 기재된 첨가제 하기 표에 기재된 양

[0288] · 메틸렌클로라이드 365.5 질량부

[0289] · 메탄올 54.6 질량부

[0290] -----

표 1

용액 No.	셀룰로오스아실레이트		첨가제	
	치환도	첨가량 (질량부)	화합물	첨가량 (질량부)
C01	2.45	100	A*1	40
C02	1.95	100	A*1	40
C03	2.2	100	A*1	40
C04	2.65	100	A*1	40
C05	2.8	100	A*1	20
C06	2.45	100	B*2	34
C07	2.45	100	C*3	32
C08	2.45	100	D*4	33
C09	2.81	100	A*1	28
C10	2.81	100	A*1	12
C11	2.45	100	A*1	19
C12	2.8	100	A*1	10

[0291]

[0292] *1 : 화합물 A 는 테레프탈산/숙신산/에틸렌글리콜/프로필렌글리콜 공중합체 (공중합비 [몰%] = 27.5/22.5/25/25) 를 나타낸다.

[0293] *2 : 화합물 B 는 테레프탈산/프탈산/아디프산/숙신산/에틸렌글리콜 공중합체 (공중합비 [몰%] = 22.5/2.5/10/15/50) 를 나타낸다.

[0294] *3 : 화합물 C 는 테레프탈산/프탈산/아디프산/에틸렌글리콜 공중합체 (공중합비 [몰%] = 22.5/2.5/25/50) 를 나타낸다.

[0295] *4 : 화합물 D 는 테레프탈산/프탈산/숙신산/프로필렌글리콜/에틸렌글리콜 공중합체 (공중합비 [몰%] = 22.5/2.5/25/37.5/12.5) 를 나타낸다.

[0296] 화합물 A ~ D 는, 모두 비인산에스테르계 화합물이며, 또한 리타레이션 발현제이기도 하다. 화합물 A ~ C

의 말단은 아세틸기로 봉지되어 있고, 화합물 D 는 말단이 봉지되어 있지 않다.

[0297] (셀룰로오스아실레이트계 필름의 제조)

[0298] 셀룰로오스아실레이트 용액의 1 중 이상을 이용하여, 이하의 단유연 또는 공유연 중 어느 것에 의해 필름을 제조하였다. 연신 온도 및 연신 배율은 하기 표에 나타낸다.

[0299] 단유연 :

[0300] 상기 표 중 어느 것의 셀룰로오스아실레이트 용액을 60 μm 의 막두께가 되도록 밴드 연신기를 이용하여 유연하였다. 이어서, 얻어진 웨브 (필름) 를 밴드로부터 박리하고, 클립에 끼워 텐터를 이용하여 횡연신하였다. 연신 온도 및 연신 배율은 하기 표에 나타낸다. 그 후, 필름으로부터 클립을 제거하고 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20 분간 건조시켜 필름을 얻었다.

[0301] 공유연 :

[0302] 셀룰로오스아실레이트 용액 C01 또는 C11 중 어느 것을, 56 μm 막두께의 코어층이 되도록, 셀룰로오스아실레이트 용액 C09 또는 C10 을 2 μm 막두께의 스킨 A 층이 되도록, 각각 밴드 연신기를 이용하여 유연하였다. 이어서, 얻어진 웨브 (필름) 를 밴드로부터 박리하고, 클립에 끼워 텐터를 이용하여 횡연신하였다. 연신 온도 및 연신 배율은 하기 표에 나타낸다. 그 후, 필름으로부터 클립을 제거하고 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20 분간 건조시켜 필름을 얻었다.

[0303] 이하의 표에, 얻어진 필름의 구성, 연신 조건, 및 필름의 특성을 각각 나타낸다.

표 2

시료 No.	코어층 구성		스킨 A 층 구성		연신 조건		필름의 특성		
	용액	막두께 (μm)	용액	막두께 (μm)	온도 ($^{\circ}\text{C}$)	배율	두께 (μm)	Re(550) (nm)	Rth(550) (nm)
필름 1	C01	60	—	—	195	15%	60	9	40
필름 2	C02	25	—	—	195	13%	25	7	38
필름 3	C03	35	—	—	195	14%	35	8	39
필름 4	C04	70	—	—	195	15%	70	10	40
필름 5	C05	85	—	—	195	15%	85	9	41
필름 6	C06	59	—	—	195	15%	59	9	40
필름 7	C07	60	—	—	195	15%	60	10	41
필름 8	C08	61	—	—	195	15%	61	9	40
필름 9	C01	56	C09	2	172	30%	58	10	40
필름 10	C11	56	C10	2	172	30%	58	49	120
필름 11	C11	61	—	—	195	22%	61	21	82
필름 12	C11	60	—	—	172	30%	60	50	120
필름 13	C12	85	—	—	180	12%	85	10	90
필름 14*1	C11	56	C10	2	172	30%	60	48	118

[0304]

[0305] *1 필름 14 의 제조에서는, C10/C11/C10 의 3 종을 공유연하여, 스킨 A 층을 코어층의 쌍방의 표면에 형성하였다.

[0306] 필름 2 는 막두께가 얇기 때문에, 웨브상의 필름을 제조할 때의 핸들링성이 나빠, 제조 안정성의 관점에서 바람직하지 않다. 또한, 필름 2 는 막두께가 얇기 때문에, 주름이 생기는 등 필름면 상이 악화되었다.

[0307] 밴드면에 고치환도의 셀룰로오스아실레이트의 스킨 A 층을 형성한 필름 9 및 10 은 다른 필름과 비교하여, 밴드

로부터의 박리시에 가해지는 하중이 작아, 밴드로부터의 박리가 용이하여, 제조 안정성의 관점에서 바람직하다.

- [0308] 2. 편광판의 제조에
- [0309] 상기에서 제조한 셀룰로오스아실레이트계 필름 중 어느 2 장을 조합, 직선 편광막의 표면에 각각 첩합하여 편광판을 제조하였다. 또한, 각각의 필름의 첩합면에는 알칼리 비누화 처리를 실시하였다. 또한, 직선 편광막은, 두께 80 μm 의 폴리비닐알코올 필름을 요오드 수용액 중에서 연속하여 5 배로 연신하고, 건조하여 제조한, 두께 20 μm 의 직선 편광막을 이용하고, 또한 접착제로는, 폴리비닐알코올 (쿠라레 제조 PVA-117H) 3 % 수용액을 사용하였다. 또한, 저치환도층과 고치환도층의 적층체인 필름 3 및 4 에 대해서는, 고치환도층의 표면을 편광막 표면에 첩합하였다.
- [0310] 3. 액정 표시 장치의 제조에 및 평가 결과
- [0311] (1) TN 모드 액정 표시 장치의 제조
- [0312] TN 형 액정 셀을 사용한 액정 표시 장치 (V2200eco, 벤큐 재팬 (주) 제조) 에 형성되어 있는 1 쌍의 편광판을 벗기고, 대신에 상기 제조한 편광판 2 장을 선택하여, 점착제를 통하여 관찰자측 및 백라이트측에 1 장씩 첩부 (貼付) 하였다. 이 때, 관찰자측 편광판의 투과축과 백라이트측 편광판의 투과축을 직교로 하여 배치하였다.
- [0313] 하기 표의 구성의 TN 모드 액정 표시 장치를 각각 제조하였다.
- [0314] (3) 액정 표시 장치의 평가
- [0315] (액자상의 광누출 평가)
- [0316] 상기에서 제조한 각 액정 표시 장치를 70 $^{\circ}\text{C}$ 드라이로 건조기에 170 시간 넣었다가 꺼낸 후, 전면 흑색 표시 상태로 하여 암실에서 육안으로 관찰하여 광누출을 평가하였다.
- [0317] ◎ : 편광판 주변에서 광누출은 전혀 관찰되지 않았다 (실용상 문제없다).
- [0318] ○ : 편광판 주변에서 광누출은 거의 관찰되지 않았다 (실용상 문제없다).
- [0319] △ : 편광판 주변에서 광누출이 관찰되었지만, 실용상 문제없다.
- [0320] × : 편광판 주변에서 광누출이 관찰되어 실용상 문제 있다.
- [0321] (정면 CR 평가)
- [0322] 각 액정 표시 장치에 대해, 측정기 “EZ-Contrast XL88” (ELDIM 사 제조) 을 이용하여, 흑색 표시 및 백색 표시에서 정면 방향 (표시면에 대해 법선 방향) 의 휘도를 측정하고, 콘트라스트비 (백색 휘도/흑색 휘도) 를 산출하여, 이하의 기준으로 평가하였다.
- [0323] ○ : 정면 CR 이 900 이상, 1200 미만
- [0324] △ : 정면 CR 이 800 이상, 900 미만
- [0325] × : 정면 CR 이 800 미만
- [0326] (CR 시야각 평가)
- [0327] 각 액정 표시 장치에 대해, 측정기 “EZ-Contrast XL88” (ELDIM 사 제조) 을 이용하여, 흑색 표시 및 백색 표시에서 시야각을 측정하였다. 상하 좌우에서, 콘트라스트비 (백색 휘도/흑색 휘도) 가 10 이상인 영역을 시야각으로 하여 구하였다. 이하의 기준으로 평가하였다. 결과를 하기 표에 나타낸다.
- [0328] 콘트라스트 10 이상을 달성하는 상하 좌우 시야각의 합계가 320° 이상이면, 실용상 표시 특성이 우수하다.
- [0329] <평가>
- [0330] ◎ : 상하 좌우 CR ≥ 10 이 되는 각도의 합계가 320° 이상
- [0331] ○ ~ ◎ : 상하 좌우 CR ≥ 10 이 되는 각도의 합계가 240° 를 초과 320° 미만
- [0332] ○ : 상하 좌우 CR ≥ 10 이 되는 각도의 합계가 200° 를 초과 240° 미만
- [0333] △ : 상하 좌우 CR ≥ 10 이 되는 각도의 합계가 160° 를 초과 200° 미만

[0334] × : 상하 좌우 CR ≥ 10 이 되는 각도의 합계가 160° 이하

표 3

		실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9	비교예1
외측 보호 필름 (시인측)	필름 No.	필름 5	필름 5	필름 5	필름 5	필름 1	필름 1	필름 1	필름 5	필름 5	필름 5
	구조*1	고	고	고	고	저	저	저	고	고	고
	치환도	2.8	2.8	2.8	2.8	2.45	2.45	2.45	2.8	2.8	2.8
	두께	85	85	85	85	60	60	60	85	85	85
	Re(550)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	Rth(550)	41	41	41	41	40	40	40	41	41	41
제 1 편광자		PVA계 직선 편광막									
내측 보호 필름	필름 No.	필름 1	필름 3	필름 4	필름 9	필름 10	필름 5	필름 1	필름 11	필름 12	필름 5
	구조*1	저	저	저	고+저	고+저	고	저	저	저	고
	치환도	2.45	2.2	2.65	2.45	2.45	2.8	2.45	2.45	2.45	2.8
	두께	60	35	70	58	58	85	60	61	60	85
	Re(550)	9	8	10	0	49	9	9	21	50	9
	Rth(550)	40	39	40	40	120	41	40	82	120	41
액정 셀		TN 모드 액정 셀									
내측 보호 필름	필름 No.	필름 1	필름 3	필름 4	필름 9	필름 10	필름 5	필름 1	필름 11	필름 12	필름 5
	구조*1	저	저	저	고+저	고+저	고	저	저	저	고
	치환도	2.45	2.2	2.65	2.45	2.45	2.8	2.45	2.45	2.45	2.8
	두께	60	35	70	58	58	85	60	61	60	85
	Re(550)	9	8	10	0	49	9	9	21	50	9
	Rth(550)	40	39	40	40	120	41	40	82	120	41
제 1 편광자		PVA계 직선 편광막									
외측 보호 필름 (BL측)	필름 No.	필름 5	필름 5	필름 5	필름 5	필름 1	필름 1	필름 1	필름 5	필름 5	필름 5
	구조*1	고	고	고	고	저	저	저	고	고	고
	치환도	2.8	2.8	2.8	2.8	2.45	2.45	2.45	2.8	2.8	2.8
	두께	85	85	85	85	60	60	60	85	85	85
	Re(550)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	Rth(550)	41	41	41	41	40	40	40	41	41	41
액자상의 광누출	평가	○	◎	△	○	◎	○	◎	○	○	×
정면 CR	평가	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
CR 시야각	평가	△	△	△	△	○~◎	△	△	○	○~◎	△

[0335]

[0336] *1 : 「고」 는 고치환도층의 단층 구조를 의미하고, 「저」 는 저치환도층의 단층 구조를 의미하고, 「고+저」 는, 고치환도층과 저치환도층의 적층체로서, 편광자측에 고치환도층이 위치하고 있는 것을 의미한다.

[0337] 실시예 1 에 있어서의 내측 보호 필름 (지지체) 을 필름 1 에서, 필름 6, 7, 8 및 14 로 각각 대신한 것 이외에는, 실시예 1 과 마찬가지로 하여 각각 액정 표시 장치를 제조하고, 실시예 1 과 동일한 표시 성능 평가를 실시하였다. 그 결과는, 이하의 표에 나타내는 바와 같이, 필름 6, 7, 8 및 14 를 각각 이용하여 제조한 각 액정 표시 장치도 실시예 1 과 마찬가지로 액자상의 광누출이 경감되고, 및 표시 특성이 개선되었다. 이하의 표에, 실시예 1 의 결과도 함께 나타낸다.

표 4

		실시예 1	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13
외측 보호 필름 (시인측)	필름 No.	필름 5	필름 5	필름 5	필름 5	필름 5
	구조*1	고	고	고	고	고
	치환도	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
	두께	85	85	85	85	85
	Re(550)	9	9	9	9	9
	Rth(550)	41	41	41	41	41
제 1 편광자		PVA계 직선 편광막				
내측 보호 필름	필름 No.	필름 1	필름 6	필름 7	필름 8	필름 14
	구조*1	저	저	저	저	고+저+고
	치환도	2.45	2.45	2.45	2.45	고:2.81 저:2.45
	두께	60	59	60	61	60
	Re(550)	9	9	10	9	48
	Rth(550)	40	40	41	40	118
액정 셀		TN 모드 액정 셀				
내측 보호 필름	필름 No.	필름 1	필름 6	필름 7	필름 8	필름 14
	구조*1	저	저	저	저	고+저+고
	치환도	2.45	2.45	2.45	2.45	고:2.81 저:2.45
	두께	60	59	60	61	60
	Re(550)	9	9	10	9	48
	Rth(550)	40	40	41	40	118
제 1 편광자		PVA계 직선 편광막				
외측 보호 필름 (BL측)	필름 No.	필름 5	필름 5	필름 5	필름 5	필름 5
	구조*1	고	고	고	고	고
	치환도	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
	두께	85	85	85	85	85
	Re(550)	9	9	9	9	9
	Rth(550)	41	41	41	41	41
액자상의 광누출		평가	○	○	○	◎
정면 CR		평가	○	○	○	○
CR 시야각		평가	△	△	△	○~◎

[0338]

[0339] *1 : 「고」 는 고치환도층의 단층 구조를 의미하고, 「저」 는 저치환도층의 단층 구조를 의미하고, 「고+저+고」 는, 고치환도층/저치환도층/고치환도층의 적층체로서, 편광자측에서 모두 고치환도층이 위치하고 있는 것을 의미한다.

[0340] 본 발명의 실시예의 액정 표시 장치는, 모두 액자상의 광누출이 경감되어 있는 것을 이해할 수 있다. 이 효과는, 실시예의 액정 표시 장치에는, 저치환도층으로 이루어지는, 또는 저치환도층을 포함하는 필름 (두께는 60 μ m 정도) 이 편광자의 내측 및/또는 외측 보호 필름으로서 배치되어 있으므로, 광학 보상 필름의 두께를 20 μ m 정도, 비교예의 액정 표시 장치보다 얇게 할 수 있었던 결과, 열 등에 의한 액정 패널, 편광판의 변형을 경감할 수 있던 것에 의한 것으로 생각된다.

[0341] 4. 실시예 14

[0342] 실시예 5 의 액정 표시 장치에 대해, 이하의 수정을 실시하여 실시예 14 의 액정 표시 장치를 제조하였다.

[0343] (배향막의 형성)

[0344] 필름 13 의 표면을 비누화 처리하고, 하기 조성의 배향막 도포액을 #16 의 와이어 바로 연속적으로 도포하였다. 60 $^{\circ}$ C 의 온풍으로 60 초, 추가로 90 $^{\circ}$ C 의 온풍으로 150 초 건조하였다. 형성된 막 표면에, 러빙 롤로 반송 방향에 평행한 방향으로 500 회전/분으로 회전시켜 러빙 처리를 실시하여, 배향막을 제조하였다.

[0345] (배향막 도포액의 조성)

[0346] -----

[0347] 하기의 변성 폴리비닐알코올 20 질량부

[0348] 물 360 질량부

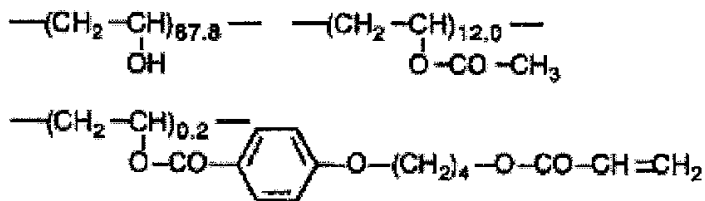
[0349] 메탄올 120 질량부

[0350] 글루타르알데히드 (가교제) 1 질량부

[0351] -----

[0352] [화학식 3]

변성 폴리비닐알코올



[0353]

[0354] (광학 이방성층의 형성)

[0355] 상기 도포액을 #3.2의 와이어 바를 이용하여 필름 13의 배향막면에 연속적으로 도포하였다. 실온에서부터 100℃로 연속적으로 가온하는 공정으로 용매를 건조시키고, 그 후, 135℃의 건조 존에서, 디스코틱 액정 화합물층에 닿는 막면 풍속이 필름 반송 방향에 평행하게 1.5 m/sec가 되도록 하여, 약 90초간 가열하여, 디스코틱 액정 화합물을 배향시켰다. 다음으로, 80℃의 건조 존에 반송시켜, 필름의 표면 온도가 약 100℃인 상태에서, 자외선 조사 장치(자외선 램프: 출력 160 W/cm, 발광 길이 1.6 m)에 의해, 조도 600 mW의 자외선을 4초간 조사하고, 가교 반응을 진행시켜, 디스코틱 액정 화합물을 그 배향으로 고정시켰다. 그 후, 실온까지 방랭하고, 필름 13의 표면에 광학 이방성층을 형성하여, 광학 보상 필름을 제조하였다.

[0356] (광학 이방성층 도포액 조성)

[0357] -----

[0358] 메틸에틸케톤 98 질량부

[0359] 하기의 디스코틱 액정성 화합물 (1) 41.01 질량부

[0360] 에틸렌옥사이드 변성 트리메틸올프로판트리아크릴레이트

[0361] (V#360, 오사카 유기 화학 (주) 제조) 4.06 질량부

[0362] 셀룰로오스아세테이트부틸레이트

[0363] (CAB551-0.2, 이스트만 케미컬사 제조) 0.34 질량부

[0364] 셀룰로오스아세테이트부틸레이트

[0365] (CAB531-1, 이스트만 케미컬사 제조) 0.11 질량부

[0366] 하기 플루오로 지방족기 함유 폴리머 1 0.13 질량부

[0367] 하기 플루오로 지방족기 함유 폴리머 2 0.03 질량부

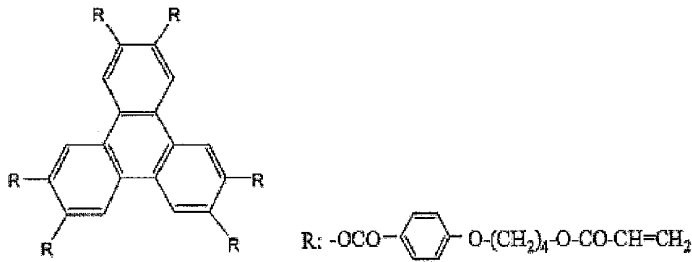
[0368] 광중합 개시제 (이르가큐어 907, 치바가이기사 제조) 1.35 질량부

[0369] 중감제 (카야큐어 DETX, 닛폰 화약 (주) 제조) 0.45 질량부

[0370] -----

[0371] [화학식 4]

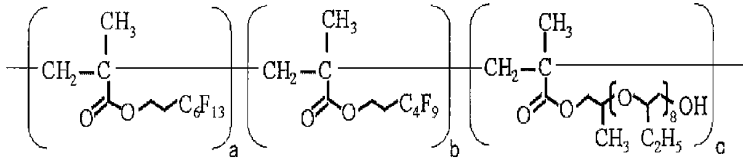
디스코틱 액정성 화합물



[0372]

[0373] [화학식 5]

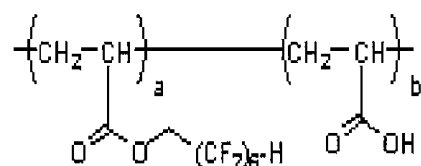
플루오로 지방족기 함유 폴리머 1 ($a/b/c = 20/20/60$ wt %)



[0374]

[0375] [화학식 6]

플루오로 지방족기 함유 폴리머 2 ($a/b = 98/2$ wt %)



[0376]

[0377] (광학 특성의 측정)

[0378] 제조한 광학 보상 필름을 KOBRA-WR (오지 계측기 (주) 제) 을 이용하여, 파장 550 nm 의 면내 리타레이션 Re(550) 을 측정한 결과, 면내 리타레이션 Re(550) 은 44 nm 였다. 광학 보상 필름의 지상축에 직교하는 면 내에 있어서, 법선 방향으로부터 $\pm 40^\circ$ 도로 경사진 방향에서 파장 550 nm 의 광을 입사시켜 리타레이션 $R[+40^\circ]$ 및 $R[-40^\circ]$ 를 측정하고, $R[+40^\circ]/R[-40^\circ]$ 를 산출한 결과 3.2 였다. 여기서, $R[+40^\circ] > R[-40^\circ]$ 가 되는 방향으로 설정하여, 측정을 실시하였다.

[0379] 이로써, 광학 이방성층 중에서, 원반상 액정 화합물이 하이브리드 배향되어 있는 것을 확인하였다.

[0380] 상기 제조한 광학 보상 필름을 2 장 이용하여 필름 5 대신에, 내측 보호 필름으로서 편광자의 표면에 접합한 것 이외에는, 실시예 5 와 동일한 구성의 TN 모드 액정 표시 장치를 제조하였다.

[0381] 제조한 TN 모드 액정 표시 장치는, 실시예 5 와 마찬가지로 액자상의 광누출이 경감되어 있었다. 또한, 제조한 TN 모드 액정 표시 장치는, 실시예 5 와 비교하여, 현저하게 CR 시야각 특성이 개선되어 있었다.

[0382] CR 시야각 평가 : ◎

[0383] 5. 실시예 15 ~ 19

[0384] 시판되는 노르보르넨계 폴리머 필름 「ZEONOR ZF14-060」 ((주) 옵테스 제조) 의 표면에, 솔리드 스테이트 코로나 처리기 6KVA (필라 (주) 제조) 에 의해 코로나 방전 처리를 실시하였다. 이 필름을 필름 15 로서 사용하였다. 이 필름의 두께는 60 μm 였다. 또한, 필름 15 는 $Re(550) = 2$ nm, $Rth(550) = 3$ nm 였다.

[0385] 시판되는 시클로올레핀계 폴리머 필름 「ARTON FLZR50」 (JSR (주) 제조) 의 표면에, 필름 15 와 동일한 방법으로 코로나 방전 처리를 실시하였다. 이 필름을 필름 16 으로서 사용하였다. 이 필름의 두께는 50 μm 였다. 또한, 필름 16 은, $Re(550) = 2$ nm, $Rth(550) = 2$ nm 였다.

[0386] 일본 공개특허공보 2007-127893호의 [0223] ~ [0226] 의 기재에 따라, 연신 필름 (보호 필름 A) 을

제조하였다. 이 보호 필름 A 의 표면에, 일본 공개특허공보 2007-127893호의 [0232] 의 기재에 따라 접착용 이층 코팅 조성물 P-2 를 조제하고, 당해 조성물을 일본 공개특허공보 2007-127893호의 [0246] 에 기재된 방법에 따라 상기 연신 필름의 표면에 도포하여 접착용이층을 형성하였다. 이 필름을 필름 17 로서 사용하였다.

이 필름의 두께는 31 μm 였다. 또한, 필름 17 은 $\text{Re}(550) = 1 \text{ nm}$, $\text{Rth}(550) = 1 \text{ nm}$ 였다.

[0387] 에틸렌 유닛을 약 5 질량% 함유하는 프로필렌/에틸렌 랜덤 공중합체 (스미토모 노브렌 W151, 스미토모 화학 (주) 제조) 를, 단축 용융 압출기에 T 다이를 배치하여 이루어지는 용융 압출 성형기에 의해 260 $^{\circ}\text{C}$ 의 용융 온도에서 압출 성형을 실시하여 원반 필름을 얻었다. 그 후, 이 원반 필름의 표리면의 쌍방에 코로나 방전 처리를 실시하였다. 이 필름을 필름 18 로서 사용하였다. 이 필름의 두께는 81 μm 였다. 또한, 필름 18 은 $\text{Re}(550) = 7 \text{ nm}$, $\text{Rth}(550) = 28 \text{ nm}$ 였다.

[0388] 통상적인 방법에 의해 합성한 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 를 칩상(狀)으로 하고, 헨셀 믹서 및 패들 드라이어 건조기 내에서 함수율 50 ppm 이하로 건조한 후, 히터 온도를 280 ~ 300 도로 설정한 압출기 내에서 용융 시켰다. 용융시킨 폴리에스테르 수지를, 다이부에서 정전 인가된 칠러 롤 상에 토출시켜, 비결정 베이스를 얻었다. 이 비결정 베이스를 베이스 흐름 방향으로 연신비 3.3 배로 연신 후, 폭 방향으로 연신비 3.9 배로 연신하였다. 이 필름을 필름 19 로서 사용하였다. 이 필름의 두께는 78 μm 였다. 또한, 필름 19 는 $\text{Re}(550) = 1400 \text{ nm}$, $\text{Rth}(550) = 7000 \text{ nm}$ 였다.

[0389] 실시예 1 에 있어서의 외측 보호 필름 (시인측) 및 (BL 측) 을, 필름 5 에서, 필름 15, 16, 17, 18 및 19 로 각각 대신한 것 이외에는, 실시예 1 과 마찬가지로 하여 각각 액정 표시 장치 (실시예 15 ~ 19) 를 제조하고, 실시예 1 과 동일한 표시 성능 평가를 실시하였다. 그 결과, 필름 15, 16, 17, 18 및 19 를 이용하여 각각 제조한 실시예 15 ~ 19 의 각각의 액정 표시 장치도, 실시예 1 과 마찬가지로, 액자상의 광누출이 경감되고, 및 표시 특성이 개선되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0390] (고습도 조건에서의 광누출 평가)

[0391] 실시예 1, 및 상기 필름 15, 16, 17, 18 및 19 를 각각 이용하여 제조한 실시예 15 ~ 19 의 각 액정 표시 장치를, 60 $^{\circ}\text{C}$, 90 % 에서 항온 항습실 내에 100 시간 넣었다가 꺼낸 후, 전면 흑색 표시 상태로 하여 암실에서 육안으로 관찰하여, 이하의 기준으로 광누출을 평가하였다.

[0392] ◎ : 광누출은 거의 관찰되지 않았다 (실용상 문제없다).

[0393] ○ : 광누출이 관찰되었지만, 실용상 문제없다.

[0394] 실시예 1 의 액정 표시 장치는 「○」 의 평가였던 데에 대해, 실시예 15 ~ 19 의 액정 표시 장치의 평가가 「◎」 로, 습도에 대한 내구성이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

부호의 설명

[0395] 11,12 : 편광자

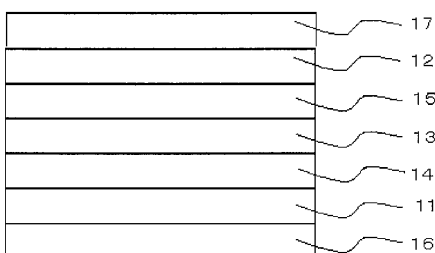
13 : TN 모드 액정 셀

14, 15 : 내측 보호 필름

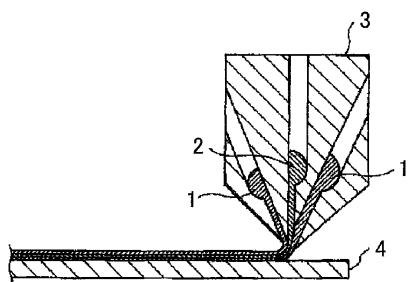
16, 17 : 외측 보호 필름

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	扭转校准模式液晶显示器		
公开(公告)号	KR1020130095723A	公开(公告)日	2013-08-28
申请号	KR1020137001078	申请日	2011-06-20
[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	SATO HIROSHI 사토히로시 TAKEDA JUN 다케다준		
发明人	사토히로시 다케다준		
IPC分类号	G02F1/13363 G02B5/30 G02F1/1335		
CPC分类号	G02F1/133528 G02B5/305 C09K19/00 Y10T428/105		
代理人(译)	韩国专利公司		
优先权	2010140455 2010-06-21 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

扭转取向模式液晶显示装置的相框相位光泄漏减少。相互之间，极轴可以被称为布置一对偏振光装置（11,12），其通过正交和扭转取向模式液晶显示装置来完成，该液晶显示装置具有包含作为主要成分的低取代度层。满足TN模式液晶单元（13）的纤维素酰化物和2.0003c # Z1 003c # 2.7（Z1是低取代度层的纤维素酰化物的总酰基取代度）排列在该区间中。一对偏振光器件和扭转取向模式液晶单元中的低取代度层可以参考在各个扭转取向模式液晶的外表面上具有低取代度层的各个扭转取向模式液晶显示器件。显示装置具有一对偏振光装置。

