



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0059909
(43) 공개일자 2010년06월04일

(51) Int. Cl.

G02F 1/13363 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7006550

(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년09월25일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년03월25일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/067245

(87) 국제공개번호 WO 2009/041467

국제공개일자 2009년04월02일

(30) 우선권주장

JP-P-2007-256819 2007년09월28일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(71) 출원인

후지필름 가부시키키가이샤

일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고

(72) 발명자

오하시 유스케

일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210 후지필름 가부시키키가이샤 나이

야나이 유지로

일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210 후지필름 가부시키키가이샤 나이

나카야마 하지메

일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210 후지필름 가부시키키가이샤 나이

(74) 대리인

특허법인코리어나

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 액정 표시 장치

(57) 요약

표시 성능과 내습열성의 양방이 우수한 액정 표시 장치를 제공한다. 본 발명의 액정 표시 장치는, 광원과, 1쌍의 기관과 그 기관에 협지된 액정층을 갖는 액정 셀과, 락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 열 가소성 수지 조성물을 함유하는 필름을 갖고, 그 필름이, 그 액정 셀의 그 광원에 가까운 측에 배치되어 있다. 또, 본 발명의 액정 표시 장치는, 락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 열 가소성 수지 조성물을 함유하는 필름을 갖고, 그 필름의 면내 리타레이션(Re) 및 두께 방향 리타레이션(Rth)이 각각 10 nm 이하이며, 그 필름 상에 광학 이방성층을 갖는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도5

표면도 1-1 표면도 1-2 표면도 1-3 표면도 1-4	표면도 1-5 표면도 1-6 표면도 1-7 표면도 1-8	표면도 1-9 표면도 1-10 표면도 1-11 표면도 1-12	표면도 1-13 표면도 1-14 표면도 1-15 표면도 1-16
---	---	--	---

(30) 우선권주장

JP-P-2007-256885 2007년09월28일 일본(JP)

JP-P-2008-245034 2008년09월24일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

광원과,

1 쌍의 기판과 그 기판에 협지된 액정층을 갖는 액정 셀과,

락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 열 가소성 수지 조성물을 함유하는 필름을 적어도 갖고,

그 필름이, 그 액정 셀의 그 광원에 가까운 측에 배치되어 있는, VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치.

청구항 2

락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 열 가소성 수지 조성물을 함유하는 필름을 적어도 갖고, 그 필름의 면내 리타데이션 (Re) 및 두께 방향 리타데이션 (Rth) 이 각각 10 nm 이하이며, 그 필름 상에 광학 이방성층을 갖는 것을 특징으로 하는 VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 광학 이방성층은, 상기 필름에 액상화된 폴리머를 도포함으로써 형성되는, VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 광학 이방성층은, 폴리이미드를 함유하는, VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치.

청구항 5

액정 셀과,

그 액정 셀의 외측에 배치된 2 장의 편광판과,

그 액정 셀과 그 편광판 사이 중 어느 일방에 배치되는 광학 이방성층을 갖고,

그 광학 이방성층이 락톤 고리 함유 중합체를 함유하고, 그 광학 이방성층에 있어서의 면내 리타데이션 (Re) 과 두께 방향 리타데이션 (Rth) 이, 하기 식 (A), (B) 를 만족시키는, VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치.

$$(A) \ 40 \text{ nm} \leq \text{Re}(550) \leq 275 \text{ nm}$$

$$(B) \ 0 \text{ nm} \leq \text{Rth}(550) \leq 275 \text{ nm}$$

[식 중, Re(550), Rth(550) 은, 파장 550 (nm) 에 있어서의 면내 및 두께 방향의 리타데이션 (nm) 을 나타낸다]

청구항 6

액정 셀과,

그 액정 셀의 외측에 배치된 2 장의 편광판과,

그 액정 셀과 그 편광판 사이의 양방에 배치되는 광학 이방성층을 갖고,

그 광학 이방성층이 락톤 고리 함유 중합체를 함유하고, 그 광학 이방성층에 있어서의 면내 리타데이션 (Re) 과 두께 방향 리타데이션 (Rth) 이, 하기 식 (C), (D) 를 만족시키는, VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치.

$$(C) \ 30 \text{ nm} \leq \text{Re}(550) \leq 80 \text{ nm}$$

(D) $75 \text{ nm} \leq \text{Rth}(550) \leq 155 \text{ nm}$

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 광학 이방성층이, 리타레이션 발현제를 적어도 1 종 함유하는, VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치.

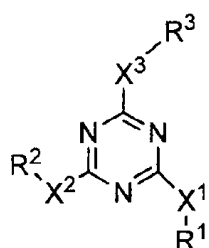
청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 리타레이션 발현제가, 하기 일반식 (I) 로 나타내어지는 화합물인, VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치.

식 (I)

[화학식 1]



(식 중, X^1 은 단결합, $-NR^4-$, $-O-$ 또는 $S-$ 이고 ; X^2 는 단결합, $-NR^5-$, $-O-$ 또는 $S-$ 이며 ; X^3 은 단결합, $-NR^6-$, $-O-$ 또는 $S-$ 이다. 또, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 알킬기, 알케닐기, 방향족 고리기 또는 복소 고리기이고, R^4 , R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 복소 고리기를 나타낸다.)

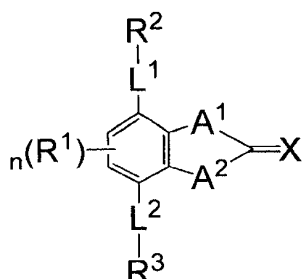
청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 리타레이션 발현제가, 하기 일반식 (II) 로 나타내어지는 화합물인 것을 특징으로 하는 VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치.

식 (II)

[화학식 2]

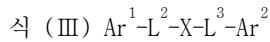


(식 중, L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 단결합 또는 2 가 연결기를 나타낸다. A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로 $-O-$, $-NR-$ (R 은 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.), $-S-$ 및 $-CO-$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 치환기를 나타낸다. X 는 6 족, 5 족 또는 4 족 원자를 나타낸다. n 은 0 부터 2 까지의 정수를 나타낸다.)

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 리타레이션 발현제가, 하기 일반식 (Ⅲ) 으로 나타내어지는 화합물인, VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치.



(식 중, Ar^1 및 Ar^2 는 각각 독립적으로 방향족기이고, L^2 및 L^3 은 각각 독립적으로 $-\text{O}-\text{CO}-$ 또는 $\text{CO}-\text{O}-$ 기에서 선택되는 2 가 연결기이며, X 는 1,4-시클로헥실렌기, 비닐렌기 또는 에틸렌기이다.)

청구항 11

제 5 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 락톤 고리 중합체를 함유하는 광학 이방성층이, 적어도 1 방향으로 연신된 것인, VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 연신시의 연신 배율이 1.3 ~ 5 배인, VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 액정 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액정 표시 장치는 저전압·저소비 전력이고, 소형화·박막화가 가능하다는 등의 여러 가지 이점 때문에, 퍼스널 컴퓨터나 휴대 기기의 모니터, 텔레비전 용도로 널리 이용되고 있다. 이와 같은 액정 표시 장치는, 액정 셀 내의 액정 분자의 배열 상태에 따라 여러 가지 모드가 제안되고 있다.

[0003] 종래 각종 액정 표시 장치에는 광학 보상을 목적으로 하여 위상차판이 사용되고 있다. 이와 같은 위상차판으로는, 예를 들어 광학적 2 축 위상차판을 들 수 있으며, 이들은 주로 롤간 인장 연신법, 롤간 압축 연신법, 텐터 횡 1 축 연신법 등의 각종 폴리머 필름 연신법 등이나 (예를 들어, 특허문헌 1 참조) 2 축 연신에 의해 이방성을 갖게 하는 방법 등에 의해 제작할 수 있다 (예를 들어, 특허문헌 2 참조.). 또, 이 밖에도, 정 (正) 의 광학 이방성을 갖는 1 축 연신 폴리머 필름과 면내 위상차값이 작은 부 (負) 의 광학 이방성을 갖는 2 축 연신 폴리머 필름을 병용한 위상차판이나 (특허문헌 3 참조), 전술한 바와 같은 연신 방법이 아니라, 예를 들어 폴리이미드의 성질에 의해 기관 상에서 가용성 폴리이미드를 필름화함으로써 부의 1 축성이 부여된 위상차판도 있다 (예를 들어, 특허문헌 4 참조).

[0004] 전술한 바와 같은 필름 연신 기술 등에 의하면, 형성되는 연신 필름에는, 예를 들어 $n_x > n_y > n_z$ 라는 광학 특성을 부여할 수 있다. 여기에서, n_x , n_y , n_z 란 상기 필름에 있어서의 X 축, Y 축 및 Z 축의 굴절률을 각각 나타내며, X 축이란 필름면내에서 최대의 굴절률을 나타내는 축 방향이고, Y 축은 상기 면내에서 상기 X 축에 대하여 수직인 축 방향이며, Z 축은 상기 X 축 및 Y 축에 수직인 두께 방향을 나타낸다. 이와 같은 광학 특성을 갖는 복굴절성 필름은, 예를 들어 액정 표시 장치의 액정 셀과 편광자 사이에 배치하면, 상기 액정 표시 장치의 표시 특성을 광시야각화할 수 있기 때문에, 상기 액정 셀의 시각 보상 필름으로서 유용하다.

[0005] 또, 각종의 액정 표시 장치의 표시 모드에 대하여 시야각 특성 등을 개선시키기 위한 위상차판, 광학 보상 필름의 특성은 여러 가지이고, 이들에 따른 위상차판, 광학 보상 필름의 지지체에 대한 요구 성능도 여러 가지이다. 그 결과, 위상차판이나 광학 보상 필름의 지지체의 광학적 이방성을 높인 것이나 광학적 등방성을 높인 것 등의 요구가 다양화됨과 함께, 표시 광학 특성, 예를 들어 정면 콘트라스트의 향상의 관점에서 위상차판이나 광학 보상 필름의 헤이즈 등의 광학 성능에도 요구가 엄격해지고 있다.

[0006] 또, 편광판 보호 필름 및 많은 위상차판이나 광학 보상 필름에는, 광학적 등방성이 높고, 투습성이 풍부하며,

편광자로서 사용되는 PVA 와의 접착성이 높은 셀룰로오스아세테이트 필름이 종래부터 사용되어 왔다.

[0007] 그러나, 최근 액정 표시 장치에서 장시간 사용하거나 할 때에 내부의 회로나 백라이트의 방열로 인하여 패널 온도가 상승하는 것 외에, 고온 고습도나 저습의 가혹한 환경 하에서 사용되는 경우, 상기 편광판의 보호 필름인 트리아세틸셀룰로오스 필름이 온도, 습도나 시간 경과에 따라 R_e , R_{th} 등의 광학 특성, 함수율이나 치수 등의 물리 특성이 변화되어 그 광학 보상능에 변화가 생겨, 흑표시시에 광이 누설되고 색미가 바뀌거나 또는 화상에 불균일이 생기는 것이 문제시되게 되었다.

[0008] 한편, 특허문헌 5 에는 락톤 고리 함유 중합체를 주성분으로서 함유하거나, 혹은 락톤 고리 함유 중합체와 그 밖의 열 가소성 수지를 함유하는 열 가소성 수지 재료를 각각 특정 조건 하에서 필름화 또는 시트화하면, 투명성이나 내열성에 추가하여 광학용 보호 필름, 광학 필름, 광학 시트 각각에 적합한 광학 특성이나 기계적 특성을 갖는 광학용 면 형상의 열 가소성 수지 조성물이 개시되어 있다.

[0009] 또, 액정 표시 장치의 모드로는, 종래에는 액정 셀의 하측 기관으로부터 상측 기관을 향하여 약 90° 비틀린 배열 상태가 되는 TN 모드가 주류였다.

[0010] 일반적으로 액정 표시 장치는 액정 셀, 광학 보상 시트, 편광자로 구성된다. 광학 보상 시트는 화상 착색을 해소하거나 시야각을 확대하거나 하기 위해 사용되며, 연신된 복굴절 필름이나 투명 필름에 액정을 도포한 필름이 사용되고 있다. 예를 들어, 특허문헌 6 에는 디스코틱 액정을 트리아세틸셀룰로오스 필름 상에 도포하고 배향시켜 고정화시킨 광학 보상 시트를 TN 모드의 액정 셀에 적용하여 시야각을 넓히는 기술이 개시되어 있다.

그러나, 대화면에서 여러 각도에서 볼 것으로 상정되는 텔레비전 용도의 액정 표시 장치는, 시야각 의존성에 대한 요구가 엄격하여, 전술한 바와 같은 수법으로 해도 요구를 만족시키지는 못하고 있다. 이 때문에, IPS (In-Plane Switching) 모드, OCB (Optically Compensatory Bend) 모드, VA (Vertically Aligned) 모드 등, TN 모드와는 상이한 액정 표시 장치가 연구되고 있다. 특히, VA 모드는 콘트라스트가 높고, 비교적 제조 수율이 높기 때문에, 텔레비전용 액정 표시 장치 (LCD) 로서 주목받고 있다 (특허문헌 6).

[0011] 이와 같은 액정 표시 장치의 시야 각도를 확대하여, 경사 방향에서 보았을 경우에도 높은 콘트라스트를 유지하여 계조 반전이 발생되기 어려운 액정 표시 장치로서, 시야각 보상용 위상차 필름을 사용한 액정 표시 장치도 알려져 있다. 시야각 보상용 위상차 필름으로는, 예를 들어 면내 리타레이션 (R_e) 이 대체로 0 이고, 필름면에 수직인 방향에 광학축을 갖는 부의 1 축성 위상차 필름, R_e 가 100 nm 이하이고, 필름의 두께 방향의 리타레이션 (R_{th}) 이 100 nm 이상인 2 축성의 위상차 필름 등이 알려져 있다. 이들 위상차 필름의 재질로는, 예를 들어 폴리카보네이트계 고분자, 폴리아릴레이트계 고분자, 폴리에스테르계 고분자 등의 방향족계 고분자나, 아크릴계 고분자, 고리형 폴리올레핀계 고분자 등이 알려져 있다 (특허문헌 7).

[0012] 특허문헌 8 에는 특정 광탄성 계수 및 R_e , R_{th} 발현성을 갖는 고분자를 사용함으로써, 시야각 보상 기능을 갖고, 또한 고온 노출시의 콘트라스트의 불균일을 저감시키는 기술이 개시되어 있다.

[0013] 특허문헌 9 에는 특정 화학 구조를 가짐으로써, 비교적 박막이며, 가시광 영역 (파장 400 ~ 700 nm 의 영역) 에서 1/4 파장판 혹은 1/2 파장판의 파장 분산 특성을 나타내는 위상차판이 개시되어 있다.

[0014] 특허문헌 10 에는 락톤 고리 함유 중합체를 주성분으로 하는 보호 필름이 개시되어 있으며, 이것을 사용함으로써 편광자와 보호 필름의 접착 강도가 높고, 우수한 내습열성을 갖는 편광판이 얻어진다고 되어 있다. 그러나, 액정 표시 장치에 있어서의 보호 필름의 배치 위치와 액정 표시 장치의 표시 성능의 관계에 대해서는 전혀 시사되어 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0015] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평3-33719호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평3-24502호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 평4-194820호
- (특허문헌 0004) 일본 공표특허공보 평8-511812호
- (특허문헌 0005) 국제공개공보 WO 2006/025445 A1호

- (특허문헌 0006) 일본 특허공보 제2587398호
 (특허문헌 0007) 일본 공개특허공보 평11-95208호
 (특허문헌 0008) 일본 공개특허공보 2001-27707호
 (특허문헌 0009) 일본 공개특허공보 2006-171464호
 (특허문헌 0010) 일본 공개특허공보 2007-127892호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 따라서, 본 발명의 제 1 목적은, 광학 성능의 환경 의존성, 특히 습도 의존성이 작고, 나아가서는 정면 콘트라스트가 우수하고, 또한 내구성이 우수한 액정 표시 장치를 제공하는 것이다.
- [0017] 또, 특허문헌 7 에서는 방향족계 고분자로 이루어지는 위상차 필름을 사용하고 있기 때문에, 고온에 노출되었을 때 액정 표시 장치의 콘트라스트의 불균일이 발생되기 쉽다는 문제가 있었다. 또, 아크릴계 고분자나 고리형 폴리에테렌계 고분자로 이루어지는 필름은, 액정 표시 장치에서 요구되는 높은 R_e , R_{th} 로 하기 위해 2 장 또는 3 장 이상을 중첩하여 사용할 필요가 있는데, 최근 가격 경쟁이 심한 액정 표시 장치 업계에서는, 고비용, 생산성의 저하로 이어져서 바람직하지 않다. 이 때문에, 1 장이면서 또한 고온 노출시의 콘트라스트 불균일을 저감시키는 기술이 요망되고 있다.
- [0018] 또, 특허문헌 8 에서는 개량되었다고 하는 고온 노출시의 콘트라스트의 불균일 억제에 불충분하여, 최근 요구되고 있는 액정 표시 장치의 표시 성능 품질을 확보할 수 없는 것으로 판명되었다. 또한, 보호 필름, 편광자, 위상차 필름의 순서로 적층된 편광판 형태에서의 고온 노출 시험에서는, 편광판의 결이 발생되어, 콘트라스트의 불균일이 더욱 악화되는 것으로 판명되었다. 이 콘트라스트 불균일은, 광학용 필름, 및 그 편광판을 액정 표시 장치에 적재했을 때에도 육안으로 불균일로서 인식되는 레벨의 것으로, 고온 노출시의 콘트라스트 불균일을 저감시킨 광학용 필름의 개발이 요망되고 있다.
- [0019] 본 발명의 제 2 목적은, 면내 및 막 두께 방향의 리타데이션의 발현성이 우수하고, 편광판 가공 적성이 우수하고, 환경 변화시에 내구성이 우수하며, 나아가서는 저렴하고 생산성 양호하게 제조할 수 있는 액정 표시 장치를 제공하는 것이다.
- [0020] 즉, 본 발명의 상기 제 1 목적과 상기 제 2 목적에 공통되는 목적은, 표시 성능과 내습열성의 양방이 우수한 액정 표시 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0021] 우리는 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 이하에 나타내는 광학 보상 시트, 편광판 및 액정 표시 장치를 찾아내어 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0022] 즉, 본 발명의 상기 제 1 목적은, 이하의 수단에 의해 달성된다.
- [0023] [1] 광원과, 1 쌍의 기관과 그 기관에 협지된 액정층을 갖는 액정 셀과, 락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 열가소성 수지 조성물을 함유하는 필름을 적어도 갖고, 그 필름이, 그 액정 셀의 그 광원에 가까운 측에 배치되어 있는 VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치.
- [0024] [2] 락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 열가소성 수지 조성물을 함유하는 필름을 적어도 갖고, 그 필름의 면내 리타데이션 (R_e) 및 두께 방향 리타데이션 (R_{th}) 이 각각 10 nm 이하이며, 그 필름 상에 광학 이방성층을 갖는 것을 특징으로 하는 VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치.
- [0025] [3] 상기 광학 이방성층은, 상기 필름에 액상화된 폴리머를 도포함으로써 형성되는, 상기 [2] 에 기재된 VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치.
- [0026] [4] 상기 광학 이방성층은 폴리이미드를 함유하는, 상기 [2] 에 기재된 VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치.
- [0027] 본 발명은, 이하의 수단에 의해 상기 제 2 목적을 달성한 것이다.

[0028] [5] 액정 셀과, 그 액정 셀의 외측에 배치된 2 장의 편광판과, 그 액정 셀과 그 편광판 사이 중 어느 일방에 배치되는 광학 이방성층을 갖고, 그 광학 이방성층이 락톤 고리 함유 중합체를 함유하고, 그 광학 이방성층에 있어서의 면내 리타레이션 (Re) 과 두께 방향 리타레이션 (Rth) 이, 하기 식 (A), (B) 를 만족시키는 VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치.

[0029] (A) $40 \text{ nm} \leq \text{Re}(550) \leq 275 \text{ nm}$

[0030] (B) $0 \text{ nm} \leq \text{Rth}(550) \leq 275 \text{ nm}$

[0031] [식 중, Re(550), Rth(550) 은, 파장 550 (nm) 에 있어서의 면내 및 두께 방향의 리타레이션 (nm) 을 나타낸다]

[0032] [6] 액정 셀과, 그 액정 셀의 외측에 배치된 2 장의 편광판과, 그 액정 셀과 그 편광판 사이의 양방에 배치되는 광학 이방성층을 갖고, 그 광학 이방성층이 락톤 고리 함유 중합체를 함유하고, 그 광학 이방성층에 있어서의 면내 리타레이션 (Re) 과 두께 방향 리타레이션 (Rth) 이, 하기 식 (C), (D) 를 만족시키는 VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치.

[0033] (C) $30 \text{ nm} \leq \text{Re}(550) \leq 80 \text{ nm}$

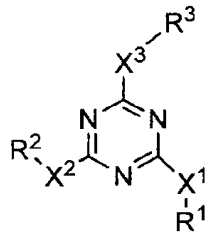
[0034] (D) $75 \text{ nm} \leq \text{Rth}(550) \leq 155 \text{ nm}$

[0035] [7] 상기 락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 광학 이방성층이, 리타레이션 발현제를 적어도 1 종 함유하는 [5] 또는 [6] 에 기재된 VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치.

[0036] [8] 상기 리타레이션 발현제가, 하기 일반식 (I) 로 나타내어지는 화합물인 [7] 에 기재된 VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치.

[0037] 식 (I)

[0038] [화학식 1]



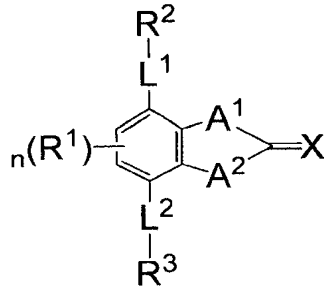
[0039]

[0040] (식 중, X^1 은 단결합, $-\text{NR}^4-$, $-\text{O}-$ 또는 $\text{S}-$ 이고 ; X^2 는 단결합, $-\text{NR}^5-$, $-\text{O}-$ 또는 $\text{S}-$ 이며 ; X^3 은 단결합, $-\text{NR}^6-$, $-\text{O}-$ 또는 $\text{S}-$ 이다. 또, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 알킬기, 알케닐기, 방향족 고리기 또는 복소 고리기이고, R^4 , R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 복소 고리기를 나타낸다.)

[0041] [9] 상기 리타레이션 발현제가, 하기 일반식 (II) 로 나타내어지는 화합물인 것을 특징으로 하는 [7] 에 기재된 VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치.

[0042] 식 (II)

[0043] [화학식 2]



[0044]

[0045] (식 중, L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 단결합 또는 2 가 연결기를 나타낸다. A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로 -O-, -NR- (R 은 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.), -S- 및 -CO- 로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 치환기를 나타낸다. X 는 6 족, 5 족 또는 4 족 원자를 나타낸다. n 은 0 부터 2 까지의 정수를 나타낸다.)

[0046] [10] 상기 리타레이션 발현제가, 하기 일반식 (Ⅲ) 으로 나타내어지는 화합물인 [7] 에 기재된 VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치.

[0047] 식 (Ⅲ) $Ar^1-L^2-X-L^3-Ar^2$

[0048] (식 중, Ar^1 및 Ar^2 는 각각 독립적으로 방향족기이고, L^2 및 L^3 은 각각 독립적으로 -O-CO- 또는 CO-O- 기에서 선택되는 2 가 연결기이며, X 는 1,4-시클로헥실렌기, 비닐렌기 또는 에틸렌기이다.)

[0049] [11] 상기 락톤 고리 중합체를 함유하는 광학 이방성층이, 적어도 1 방향으로 연신된 것인 [5] ~ [10] 에 기재된 VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치.

[0050] [12] 상기 연신시의 연신 배율이 1.3 ~ 5 배인 [11] 에 기재된 액정 표시 장치.

발명의 효과

[0051] 본 발명에 의해 표시 성능과 내습열성의 양방이 우수한 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 실시형태에 의하면, 광학 성능의 환경 의존성, 특히 습도 의존성이 작고, 나아가서는 정면 콘트라스트가 우수하고, 또한 내구성이 우수한 액정 표시 장치가 제공된다.

[0053] 또, 본 발명의 다른 실시형태에 의하면, 광범위한 시야각에서 높은 콘트라스트의 화상을 표시할 수 있고, 또한 컬러 시프트 (경사 방향에서 보았을 때의 색 변화) 가 경감된 VA 모드 of 액정 표시 장치를 제공할 수 있다. 게다가, 이 실시형태에 의하면, 본 발명의 액정 표시 장치는 간편한 방법으로 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0054] 도 1 은 본 발명의 실시형태 1-1 및 1-2 에 있어서의 광학 보상 시트의 일례의 단면 외략도이다.

도 2 는 본 발명의 실시형태 1-1 및 1-2 에 있어서의 편광판의 일례의 단면 외략도이다.

도 3 은 실시예 및 비교예의 액정 표시 장치의 단면 외략도이다.

도 4 는 실시예 및 비교예의 액정 표시 장치의 단면 외략도이다.

도 5 는 실시예 1-1 ~ 1-8 및 비교예 1-1 ~ 1-8 의 액정 표시 장치의 단면 외략도이다.

도 6 은 실시예 2-1 ~ 2-3 및 비교예 2-1 ~ 2-3 의 액정 표시 장치의 단면 외략도이다.

도 7 은 실시예 3-1 ~ 3-3 및 비교예 3-1 ~ 3-3 의 액정 표시 장치의 단면 외략도이다.

도 8 은 본 발명의 실시형태 2-1 에 관련된 액정 표시 장치의 개략 모식도이다.

도 9 는 본 발명의 실시형태 2-2 에 관련된 액정 표시 장치의 개략 모식도이다.

부호의 설명

- 1 : 액정 셀 상측 기관
- 3 : 액정 셀 하측 기관
- 5 : 액정층 (액정 분자)
- 8a, 8b : 편광막
- 9a, 9b : 편광막 흡수축
- 10a, 10b : 광학 이방성층
- 11a, 11b : 광학 이방성층 지상축
- 10 : 광학 보상 시트
- 12 : 열 가소성 수지 필름
- 14 : 광학 이방성층
- 16 : 편광막
- 18 : 보호 필름
- 20 : 편광판
- 101 : 상측 편광판 외측 보호막
- 102 : 상측 편광판 편광막
- 103 : 지지체
- 104 : 상측 광학 이방성층
- 105 : 액정 셀 상측 기관
- 106 : 액정층
- 107 : 액정 셀 하측 기관
- 108 : 하측 광학 이방성층
- 109 : 지지체
- 110 : 하측 편광판 편광막
- 111 : 하측 편광판 외측 보호막

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0055] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[0056] 이하에서 본 발명의 내용에 대하여 상세하게 설명한다. 또한, 본원 명세서에서 「~」란, 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로 하여 포함하는 의미로 사용된다. 본 명세서에서 알킬기 등의 「기」는, 특별히 서술하지 않는 한 치환기를 가지고 있어도 되고, 가지고 있지 않아도 된다. 또한, 탄소 원자수가 한정되어 있는 기의 경우, 그 탄소 원자수는 치환기가 갖는 탄소 원자수를 포함시킨 수를 의미하고 있다. 또, 실질적으로 직교 혹은 평행이란, 엄밀한 각도 $\pm 10^\circ$ 의 범위를 의미한다.

[0057] 또, 본 명세서에서 $Re(\lambda)$, $Rth(\lambda)$ 는, 각각 파장 λ 에 있어서의 면내 리타레이션 및 두께 방향 리타레이션을 나타낸다. $Re(\lambda)$ 는 KOBRA 21ADH 또는 WR (오지 계측 기기 (주) 제조) 에서 파장 λ nm 의 광을 필름 법선 방향으로 입사시켜 측정된다.

[0058] 측정되는 필름이 1 축 또는 2 축의 굴절률 타원체로 나타내어지는 것인 경우에는, 이하의 방법에 의해 $Rth(\lambda)$ 는 산출된다.

[0059] $Rth(\lambda)$ 는 상기 $Re(\lambda)$ 를, 면내 지상축 (KOBRA 21ADH 또는 WR 에 의해 판단된다) 을 경사축 (회전축) 으로 하

여 (지상축이 없는 경우에는 필름면내의 임의의 방향을 회전축으로 한다) 필름 법선 방향에 대하여 법선 방향으로부터 편측 50 도까지 10 도 스텝으로 각각 그 경사진 방향으로부터 파장 λ nm 의 광을 입사시켜 전부 6 점 측정하고, 그 측정된 리타레이션값과 평균 굴절률의 가정값 및 입력된 막 두께값을 기초로 KOBRA 21ADH 또는 WR 이 산출한다.

[0060] 상기에서 법선 방향으로부터 면내 지상축을 회전축으로 하여 소정 경사 각도에 리타레이션의 값이 제로가 되는 방향을 갖는 필름의 경우에는, 그 경사 각도보다 큰 경사 각도에서의 리타레이션값은 그 부호를 부로 변경한 후, KOBRA 21ADH 또는 WR 이 산출한다.

[0061] 또한, 지상축을 경사축 (회전축) 으로 하여 (지상축이 없는 경우에는, 필름면내의 임의의 방향을 회전축으로 한다) 임의의 경사진 2 방향으로부터 리타레이션값을 측정하고, 그 값과 평균 굴절률의 가정값 및 입력된 막 두께값을 기초로, 이하의 식 (10) 및 식 (11)로부터 Rth 를 산출할 수도 있다.

수학식 1

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

$$Rth = \{(nx + ny) / 2 - nz\} \times d \quad \begin{array}{l} \text{--- 식 (10)} \\ \text{--- 식 (11)} \end{array}$$

[0062]

식 중, 상기 $Re(\theta)$ 는 법선 방향으로부터 각도 θ 경사진 방향에서의 리타레이션값을 나타낸다.

[0063]

또, 식 중, nx 는 면내에 있어서의 지상축 방향의 굴절률을 나타내고, ny 는 면내에서 nx 에 직교하는 방향의 굴절률을 나타내고, nz 는 nx 및 ny 에 직교하는 방향의 굴절률을 나타내며, d 는 막 두께 (μm) 를 나타낸다.

[0064]

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.

[0065]

$Rth(\lambda)$ 는 상기 $Re(\lambda)$ 를 면내 지상축 (KOBRA 21ADH 또는 WR 에 의해 판단된다) 을 경사축 (회전축) 으로 하여 필름 법선 방향에 대하여 -50 도에서부터 +50 도까지 10 도 스텝으로 각각 그 경사진 방향으로부터 파장 λ nm 의 광을 입사시켜 11 점 측정하고, 그 측정된 리타레이션값과 평균 굴절률의 가정값 및 입력된 막 두께값을 기초로 KOBRA 21ADH 또는 WR 이 산출한다.

[0066]

상기 측정에서 평균 굴절률의 가정값은, 폴리머 핸드북 (JOHN WILEY & SONS, INC), 각종 광학 필름의 카탈로그의 값을 사용할 수 있다. 평균 굴절률의 값이 이미 알려진 것이 아닌 것에 대해서는, 아베 굴절계로 측정할 수 있다. 주요 광학 필름의 평균 굴절률의 값을 이하에 예시한다 :

[0067]

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

[0068]

이들 평균 굴절률의 가정값과 막 두께를 입력함으로써 KOBRA 21ADH 또는 WR 은 nx , ny , nz 를 산출한다. 이 산출된 nx , ny , nz 로부터 $Nz = (nx - nz)/(nx - ny)$ 가 추가로 산출된다.

[0069]

또, 본 명세서에서 측정 파장을 특별히 부기하지 않는 경우에는, 파장 550 nm 에 있어서의 Re 및 Rth 인 것으로 한다.

[0070]

<실시형태 1-1 및 1-2>

[0071]

본 발명의 실시형태 1-1 에 관련된 VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치는, 광원과, 1 쌍의 기관과 그 기관에 협지된 액정층을 갖는 액정 셀과, 락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 열 가소성 수지 조성물을 함유하는 필름을 적어도 갖고, 그 필름이, 그 액정 셀의 그 광원에 가까운 측에 배치되어 있는 것을 특징으로 한다. 여기에

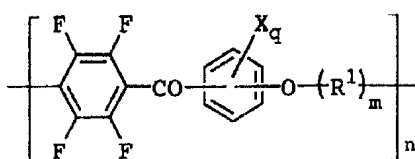
[0072]

서, 락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 열 가소성 수지 조성물을 함유하는 필름은, 후술하는 광학 보상 시트에 있어서의 “락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 열 가소성 수지 필름”의 설명을 그대로 참조할 수 있다.

- [0073] 여기에서, 「필름이 액정 셀의 광원에 가까운 측에 배치되어 있다」라는 것은, 액정 셀의 광원측에 1 층 이상의 필름이 형성될 때, 락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 열 가소성 수지 조성물을 함유하는 필름이 최표층 (즉, 가장 광원측)에 형성되는 것을 의미하고, 이 필름은, 바람직하게는 편광판의 보호막으로서 형성된다.
- [0074] 본 발명의 실시형태 1-1에 관련된 VA (수직 배향)형 액정 표시 장치에 의하면, 광학 성능의 환경 의존성, 특히 습도 의존성이 작고, 나아가서는 헤이즈가 작고, 정면 콘트라스트가 우수하며, 또한 내구성이나 환경 의존성이 우수하다.
- [0075] 본 발명의 실시형태 1-2에 관련된 VA (수직 배향)형 액정 표시 장치는, 락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 열 가소성 수지 조성물을 함유하는 필름을 적어도 갖고, 그 필름의 면내 리타레이션 (Re) 및 두께 방향 리타레이션 (Rth)이 각각 10 nm 이하이며, 그 필름 상에 광학 이방성층을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0076] 본 발명의 실시형태 1-2에 관련된 VA (수직 배향)형 액정 표시 장치에 의하면, 면내 및 막 두께 방향의 리타레이션의 발현성이 우수하고, 편광판 가공 적성이 우수하고, 환경 변화시에 내구성이 우수하며, 나아가서는 액정 표시 장치를 저렴하고 생산성 양호하게 제조할 수 있다.
- [0077] 도 1에 본 발명의 실시형태 1-1 및 1-2에서 사용될 수 있는 광학 보상 시트의 일례의 개략 단면도를 나타낸다.
- [0078] 도 1에 나타내는 광학 보상 시트 (10)는, 소정의 중합체를 함유하는 열 가소성 수지 필름 (12)과 광학 이방성층 (14)의 적층체이다. 광학 이방성층 (14)은, 도포에 의해 형성된 폴리머층으로 이루어진다. 광학 보상 시트 (10)는, 광학 보상의 대상이 되는 액정 셀의 모드 등에 따라 그 광학 특성이 조정되고 있다. 열 가소성 수지 필름 (12)은, 광학 보상에 기여하는 광학 이방성 필름이어도 되고 또 광학 등방성 필름이어도 되는데, 열 가소성 수지 필름 (12)이 등방성이면, 광학 보상 시트 (10)의 광학 특성 최적화의 조정이 용이하다. 예를 들어, 열 가소성 수지 필름 (12)상에 도포에 의해 폴리머층을 형성한 후, 연신 처리를 실시하여 광학 특성을 조정할 때, 열 가소성 수지 필름 (12)의 기여분을 고려하지 않고, 폴리머층을 연신하여 얻어지는 광학 이방성층 (14)의 광학 특성만의 기여분을 고려하여 연신 조건을 결정하면 된다. 물론 열 가소성 수지 필름 (12)이 광학 이방성이어도 된다. 열 가소성 수지 필름 (12)이 광학 이방성이면, 광학 이방성층 (14)의 광학 특성의 광학 보상능에 대한 기여분을 경감시킬 수 있어, 폴리머층의 두께를 보다 얇게 할 수 있다는 등의 면에서 바람직하다.
- [0079] 도 2에 본 발명의 편광판의 일례의 개략 단면도를 나타낸다.
- [0080] 도 2에 나타내는 편광판 (20)은, 광학 보상 시트 (10)와, 편광막 (16) 및 보호 필름 (18)을 갖는다. 광학 보상 시트 (10)의 열 가소성 수지 필름 (12)은, 편광막 (16)의 보호 필름으로서도 기능하고 있다. 보호 필름 (18)은 셀룰로오스아실레이트 필름, 시클로올레핀계 폴리머 필름 등의 폴리머 필름으로 이루어진다. 열 가소성 수지 필름 (12)과 동일해도 된다.
- [0081] 또한, 편광판 (20)을 액정 표시 장치 내에 배치할 때에는, 광학 보상 시트 (10)를 액정 셀측, 즉 내측으로 하여 배치하는 것이 바람직하다.
- [0082] 본 실시형태에 있어서의 광학 보상 시트 (10)는, 폴리머층으로 이루어지는 광학 이방성층 (14)과, 락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 열 가소성 수지 필름 (12)이 적층된 구성이기 때문에, 광학 성능의 환경 의존성, 특히 환경 습도 의존성이 작아, 면내 리타레이션 (Re)이나 두께 방향 리타레이션 (Rth)의 환경에 의한 변동이 적다. 그 결과, 이것을 보호 필름으로서 갖는 편광판 (20)의 성능도 환경에 의존하여 변동되기 어렵고, 이것을 구비한 액정 표시 장치의 콘트라스트 등의 표시 특성도 환경 의존성이 작아, 내구성이 우수하다. 한편, 열 가소성 수지 필름 (12)만을 연신 처리 등을 하여 광학 보상능에 충분한 광학 특성을 갖게 하면, 헤이즈값이 상승하여 광학 보상 시트로서의 특성을 저해하게 된다. 본 실시형태에서는, 열 가소성 필름 (12)과 폴리머층 (14)의 적층체로 함으로써, 헤이즈를 상승시키지 않고 그 광학 성능의 환경 의존성을 경감시키고 있다.
- [0083] 본 실시형태에 있어서의 광학 보상 시트는, 소정의 중합체를 함유하는 열 가소성 수지 필름과, 도포에 의해 형성한 폴리머층의 적층체로 이루어지고, 이 구성에 의해 헤이즈가 작고, 또한 광학 특성의 환경 습도 의존성이 작다는 특성을 나타낸다. 구체적으로는, 상기 실시형태 1-2에 관련된 액정 표시 장치를 얻을 수 있다.

- [0084] 본 실시형태에 있어서의 광학 보상 시트의 상기 열 가소성 수지 필름은, 25 °C 10 %RH 환경 하에서 측정된 면 내 리타레이션 (Re) 값과 두께 방향 리타레이션 (Rth) 값과, 25 °C 80 %RH 환경 하에서 측정된 Re 값과 Rth 값의 차이가 모두 10 nm 이하인 것이 바람직하고, 0 ~ 5 nm 인 것이 보다 바람직하다.
- [0085] 또, 본 실시형태에 있어서의 광학 보상 시트는, 25 °C 80 %RH 환경 하에서 평형 흡수율이 1.5 % 이하인 것이 바람직하다.
- [0086] 본 실시형태에 있어서의 광학 보상 시트는, 헤이즈값이 1.5 % 이하인 것이 바람직하고, 0 ~ 1.0 % 인 것이 보다 바람직하다.
- [0087] 이하, 본 실시형태에 있어서의 광학 보상 시트의 제작에 사용되는 여러 가지 재료 및 제조 방법에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0088] 본 실시형태에 있어서의 광학 보상 시트는, 도포에 의해 형성되는 폴리머층으로 이루어지는 광학적 이방성층과, 락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 열 가소성 수지 필름이 적층된 광학 보상 시트이다.
- [0089] [광학 이방성층]
- [0090] 본 발명에서는, 광학 이방성층은, 락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 열 가소성 수지 필름에 액상화된 폴리머를 도포함으로써 형성되는 것이 바람직하다. 즉, 광학 이방성층은, 도포에 의해 형성된 폴리머층으로 이루어지는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 폴리머층은, 폴리머를 액상화 (용매에 용해시켜 용액화하는 것도 포함한다) 하여 그것을 전개시키고, 그 전개층을 고체화시켜 이루어지는 도공막으로서 형성된다 (이하, 「도공 방식」이라고 한다). 즉, 도포에 의해 형성된 폴리머층이다. 도공 방식으로 형성함으로써, 광학 이방성층의 두께가 0.1 ~ 20 μm 정도라 하더라도 충분한 광학 특성의 광학 이방성층이 된다. 1 장의 폴리머 필름을 연신하여 광학 특성이 발현되는 연신 필름 방식으로는, 필름 강도 면에서 두께를 20 μm 이하로 하기 곤란하고, 특히 그 두께로 목적으로 하는 위상차 특성을 부여하기 곤란하다. 본 발명에서는, 폴리머층을 상기 방법에 의해 형성함으로써 박형화가 가능하다. 박형화나 목적으로 하는 위상차 특성의 부여성 면에서, 폴리머층의 두께는 15 μm 이하인 것이 바람직하고, 12 μm 이하인 것이 보다 바람직하며, 10 μm 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0091] 폴리머층의 형성에 사용되는 폴리머 재료에 대해서는 특별히 제한은 없으며, 도공 방식에 의해 막 형성이 가능하고, 광학 보상에 충분한 광학 특성을 연신 처리 없이 또는 연신 처리를 거쳐 발현시킬 수 있다면 어느 재료를 사용해도 된다. 도공 방식으로 Re(630) 이 0 ~ 200 nm 그리고 Rth(630) 이 0 ~ 400 의 범위에 있는 폴리머층을 형성할 수 있는 폴리머 재료에서 선택하는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 광 투과율이 75 % 이상, 특히 85 % 이상인 투광성이 우수한 폴리머층을 형성할 수 있는 내열성이 양호한 폴리머 재료에서 선택하는 것이 바람직하다. 막 형성성 등의 면에서, 폴리에테르케톤 (특히 폴리아릴에테르케톤), 폴리이미드, 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리이미드이미드 및 폴리에스테르이미드에서 선택되는 1 종, 또는 2 종 이상을 혼합한 것 등이 바람직하게 사용된다. 특히, 광학 이방성층은 폴리이미드를 함유하는 것이 바람직하고, 이로써 광학 특성의 안정성이 우수한 것이 된다.
- [0092] 또한, 폴리머층은 중합성 액정 조성물을 소정의 배향 상태로 하고, 그 배향 상태를 중합 등에 의해 경화시켜 형성한 폴리머층이어도 된다.
- [0093] 상기한 폴리에테르케톤, 특히 폴리아릴에테르케톤의 구체예로는, 일본 공개특허공보 2001-49110호에 기재된 것을 들 수 있으며, 구체적으로는 하기 일반식 (1) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 것 등을 들 수 있다.
- [0094] [화학적식 3]

일반식 (1)



- [0095]
- [0096] 상기 일반식 (1) 에 있어서, X 는 할로젠, 알킬기 또는 알콕시기이다.

[0097] 상기 일반식 (1) 에 있어서의 X 로서의 할로젠으로는, 예를 들어 불소 원자나 브롬 원자, 염소 원자나 요오드 원자 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 불소 원자가 바람직하다. 또, 알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 및 부틸기와 같이 탄소수가 1 ~ 6 인 알킬기 및 그 할로젠 치환 알킬기가 바람직하고, 그 중에서도 탄소수가 1 ~ 4 인 직사슬 또는 분기 사슬의 알킬기 및 그 할로젠 치환 알킬기가 바람직하다. 보다 구체적으로는 메틸기, 에틸기 및 이들 트리플루오로메틸기 등을 들 수 있다.

[0098] X 가 나타내는 알콕시기로는, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기 및 부톡시기와 같이 탄소수가 1 ~ 6 인 알콕시기 및 그 할로젠 치환 알콕시기가 바람직하고, 그 중에서도 탄소수 1 ~ 4 의 직사슬 또는 분기 사슬의 알콕시기 및 그 할로젠 치환 알콕시기가 바람직하다. 보다 구체적으로는, 메톡시기, 에톡시기 및 트리플루오로메톡시기 등을 들 수 있다.

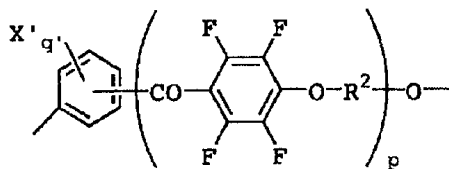
[0099] X 는, 특히 불소 원자인 것이 바람직하다.

[0100] 상기 일반식 (1) 중, q 는 벤젠 고리에 대한 X 의 결합수를 의미하고, p -테트라플루오로벤조일렌기 및 옥시알킬렌기와의 결합 위치를 제외한 수소 원자의 치환수로, 즉 0 ~ 4 의 정수이다.

[0101] 상기 일반식 (1) 중, R^1 은 하기 일반식 (2) 로 나타내는 기이고, m 은 0 또는 1 이다. 또한, n 은 중합도를 나타내며, 2 ~ 5000 이고, 5 ~ 500 이 바람직하다.

[0102] [화학식 4]

일반식 (2)



[0103]

[0104] 상기 일반식 (2) 로 나타내는 기에 있어서, X' 는 할로젠, 알킬기 또는 알콕시기이고, 벤젠 고리에 대한 X' 의 결합수 q' 의 값은 0 ~ 4 의 정수이다. X' 로서의 할로젠, 알킬기 또는 알콕시기로는, 상기한 X 와 동일한 것을 예시할 수 있다.

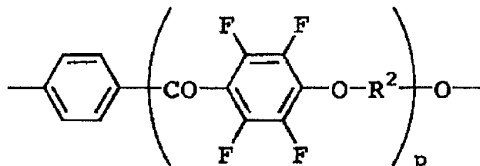
[0105] X' 의 바람직한 예에는 불소 원자, 메틸기나 에틸기, 이들의 트리플루오로메틸기와 같은 할로젠화 알킬기, 메톡시기나 에톡시기, 이들의 트리플루오로메톡시기와 같은 할로젠화 알콕시기가 포함된다. 그 중에서도, 불소 원자가 바람직하다.

[0106] 상기 일반식 (1) 및 (2) 에 있어서, X 와 X' 는 동일하거나 상이해도 된다. 또, 일반식 (1) 및 (2) 에 있어서 q 또는 q' 가 2 이상인 것에 기초하여 분자 중에 2 개 이상 존재하는 X 또는 X' 는 동일하거나 상이해도 된다.

[0107] 특히 바람직한 R^1 은, 하기 일반식 (3) 으로 나타내는 기이다.

[0108] [화학식 5]

일반식 (3)



[0109]

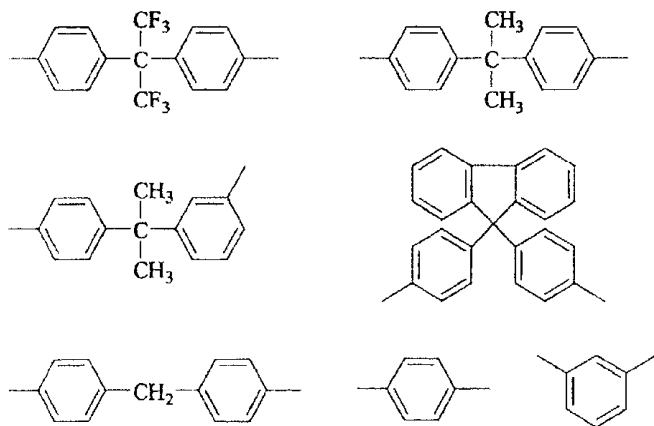
[0110] 상기 일반식 (2) 및 (3) 에 있어서, R^2 는 2 가 방향족기이고, p 는 0 또는 1 이다. 상기 2 가 방향족기의 예에는, (o, m 또는 p-) 페닐렌기, 나프탈렌기, 비페닐기, 안트라센기, (o, m 또는 p-) 테르페닐기, 페난트렌기, 디벤조푸란기, 비페닐에테르기, 비페닐술폰기, 및 하기 군 I 에서 선택되는 2 가 방향족기 등이 포함된다. 또한, 당해 2 가 방향족기는, 그 방향 고리에 직접 결합되는 수소가 상기한 할로젠, 알킬기 또는

알콕시기로 치환되어 있어도 된다.

[0111] 상기 2 가 방향족기 (R^2) 는, 하기 식으로 나타내는 것이다.

[0112] [화학식 6]

21



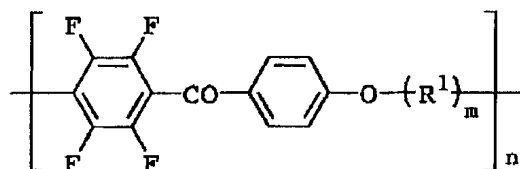
[0113]

[0114] 상기 일반식 (1) 로 나타내는 폴리아릴에테르케톤은, 동일한 반복 단위로 이루어져 있어도 되고, 상이한 반복 단위의 2 종 또는 3 종 이상을 갖는 것이어도 된다. 후자의 경우, 각 반복 단위는 블록상 (block state) 으 로 존재하고 있어도 되고, 랜덤하게 존재하고 있어도 된다.

[0115] 상기 일반식 (1) 로 나타내는 폴리아릴에테르케톤 중에서도, 하기 일반식 (4) 로 나타내는 것이 바람직하다.

[0116] [화학식 7]

일반식 (4)

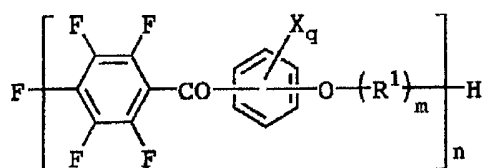


[0117]

[0118] 또, 분자 말단의 기를 포함시킨 경우의 바람직한 폴리아릴에테르케톤은, 일반식 (1) 에 대응하여 하기 일반식 (5) 로 나타내는 것으로서, 일반식 (4) 에 대응하는 것은 하기 일반식 (6) 으로 나타내는 것이다. 이들은 분자 내의 p-테트라플루오로벤조일렌기 측에 불소 원자가 결합되고, 옥시알킬렌기 측에 수소 원자가 결합된 것이다.

[0119] [화학식 8]

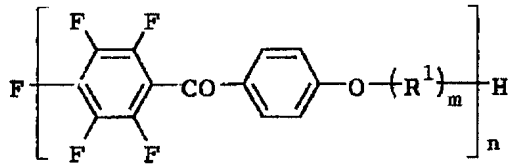
일반식 (5)



[0120]

[0121] [화학식 9]

일반식 (6)



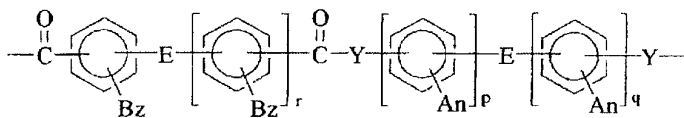
[0122]

[0123] 일반식 (4) ~ (6) 중, R¹, X, m, n 및 q 는, 일반식 (1) 과 동일한 의미이다.

[0124] 한편, 상기한 폴리아미드 또는 폴리에스테르의 구체예로는, 예를 들어 하기 일반식 (7) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 것 등을 들 수 있다.

[0125] [화학식 10]

일반식 (7)



[0126]

[0127] 상기 일반식 (7) 에 있어서, B 는 할로젠, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기 혹은 그 할로겐화물, 이들의 1 종 혹은 2 종 이상으로 치환된 페닐기, 또는 비치환의 페닐기이다. z 는 0 ~ 3 의 정수이다.

[0128] E 는 공유 결합, 탄소수 2 의 알케닐기 혹은 그 할로겐화물, CH₂ 기, C(CX₃)₂ 기, CO 기, O 원자, S 원자, SO₂ 기, Si(R)₂ 기 또는 NR 기이다.

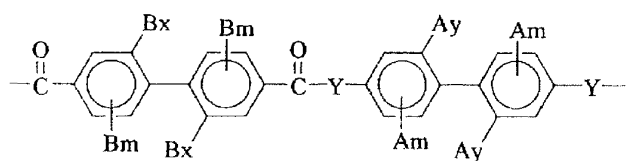
[0129] 상기 C(CX₃)₂ 기에 있어서의 X 는 수소 원자 또는 할로젠이고, Si(R)₂ 기 및 NR 기에 있어서의 R 은, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기 또는 그 할로겐화물이다. 또한, E 는 카르보닐기 또는 Y 기에 대하여 메타 위치 또는 파라 위치에 있다. 또, 할로젠은 불소 원자, 염소 원자, 요오드 원자 또는 브롬 원자이다 (이하, 일반식 (7) 에서 동일).

[0130] 또한, Y 는 O 원자 또는 NH 기이다. A 는 수소 원자, 할로젠, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기 혹은 그 할로겐화물, 니트로기, 시아노기, 탄소수 1 ~ 3 의 티오알킬기, 탄소수 1 ~ 3 의 알콕시기 혹은 그 할로겐화물, 아릴기 혹은 그 할로겐화물, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬에스테르기, 탄소수 1 ~ 12 의 아릴에스테르기 혹은 그 치환 유도체, 또는 탄소수 1 ~ 12 의 아릴아미드기 혹은 그 치환 유도체이다.

[0131] 또, n 은 0 ~ 4 의 정수, p 는 0 ~ 3 의 정수, q 는 1 ~ 3 의 정수, r 은 0 ~ 3 의 정수이다. 바람직한 폴리아미드 또는 폴리에스테르는, 상기 r 과 q 가 1 이고, 그 비페닐 고리의 적어도 1 개가 2 위치 및 2' 위치로 치환되어 이루어지는 하기 일반식 (8) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 것이다.

[0132] [화학식 11]

일반식 (8)



[0133]

[0134] 상기 일반식 (8) 에서 m 은 0 ~ 3 의 정수, 바람직하게는 1 또는 2 이고, x 및 y 는 0 또는 1 이며, 또한 모두 0 인 경우는 없다. 또한, 다른 기호는, 상기 일반식 (7) 의 경우와 동일한 의미인데, E 는 카르보닐기 또는 Y 기에 대하여 파라 배향의 공유 결합이다.

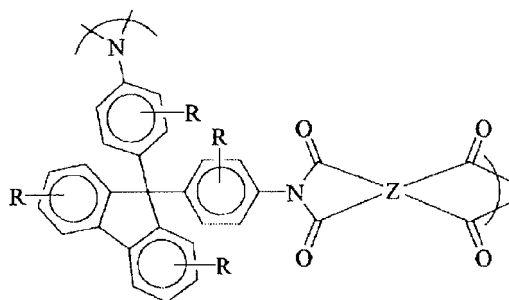
[0135] 상기 일반식 (7) 및 (8) 에 있어서, B, E, Y 또는 A 가 분자 중에 복수 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 상이해도 된다. z, n, m, x, y 도 마찬가지로 동일하거나 상이해도 된다. 또한, 그 경우, B, E, Y, A, z, n, m, x, y 는, 각각 독립적으로 판단된다.

[0136] 상기 일반식 (7) 로 나타내는 폴리아미드 또는 폴리에스테르는, 동일한 반복 단위로 이루어져 있어도 되고, 상이한 반복 단위의 2 종 또는 3 종 이상을 갖는 것이어도 된다. 후자의 경우, 각 반복 단위는 블록상으로 존재하고 있어도 되고, 랜덤하게 존재하고 있어도 된다.

[0137] 한편, 상기한 폴리아미드의 구체예로는, 예를 들어 9,9-비스(아미노아릴)플루오렌과 방향족 테트라카르복실산 2 무수물의 중축합 반응 생성물을 함유하고, 하기 일반식 (9) 로 나타내는 반복 단위를 1 단위 이상 갖는 것 등을 들 수 있다.

[0138] [화학식 12]

일반식 (9)



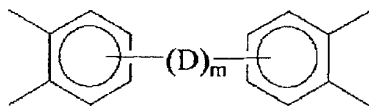
[0139]

[0140] 상기 일반식 (9) 에 있어서, R 은 수소 원자, 할로젠, 페닐기, 1 ~ 4 개의 할로젠 혹은 1 ~ 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기로 치환된 페닐기, 또는 1 ~ 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이다. 4 개의 R 은 각각 독립적으로 결정할 수 있으며, 0 ~ 4 개의 범위에서 치환할 수 있다. 그 치환기는 상기한 것이 바람직하지만, 일부에 상이한 것을 포함하고 있어도 된다. 또한, 할로젠은 불소 원자, 염소 원자, 요오드 원자 또는 브롬 원자이다 (이하, 일반식 (9) 에서 동일).

[0141] Z 는 6 ~ 20 개의 탄소 원자를 갖는 3 치환 방향족기이다. 바람직한 Z 는, 피로멜리트기, 혹은 나프틸렌기나 플루오레닐렌기, 벤조플루오레닐렌기나 안트라세닐렌기와 같은 다고리형 방향족기 혹은 그 치환 유도체, 또는 하기 일반식 (10) 으로 나타내는 기이다. 또한, 상기 다고리형 방향족기의 치환 유도체에 있어서의 치환기로는, 할로젠, 1 ~ 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 그 불소화물 등을 들 수 있다.

[0142] [화학식 13]

일반식 (10)



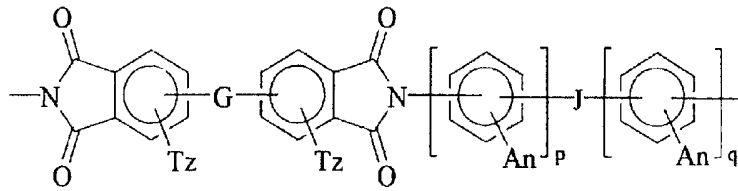
[0143]

[0144] 상기 일반식 (10) 에 있어서, D 는 공유 결합, $C(R^2)_2$ 기, CO 기, O 원자, S 원자, SO_2 기, $Si(C_2H_5)_2$ 기, $N(R^3)_2$ 기 또는 이들의 조합이고, m 은 1 ~ 10 의 정수이다. 또한, 상기 2 개의 R^2 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 $C(R^4)_3$ 기이다. 또, 상기 2 개의 R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 1 ~ 약 20 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 약 6 ~ 약 20 개의 탄소 원자를 갖는 아릴기이다. 상기 3 개의 R^4 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자 또는 염소 원자이다.

[0145] 또, 상기 이외의 폴리아미드로서 하기 일반식 (11), (12) 로 나타내는 단위를 갖는 것 등도 들 수 있다. 일반식 (13) 으로 나타내는 단위를 갖는 폴리아미드가 바람직하다.

[0146] [화학식 14]

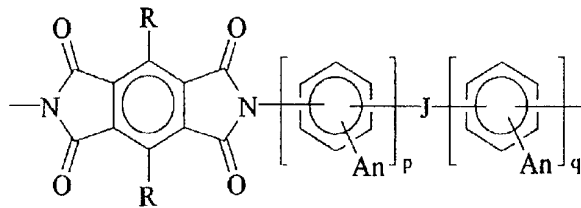
일반식 (11)



[0147]

[0148] [화학식 15]

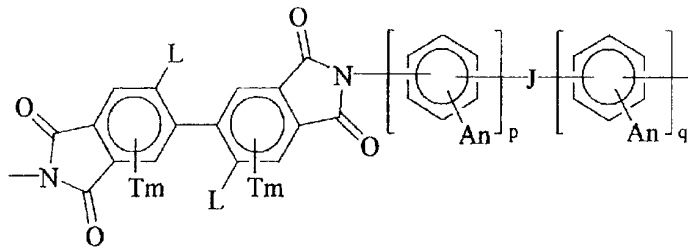
일반식 (12)



[0149]

[0150] [화학식 16]

일반식 (13)



[0151]

[0152] 상기 일반식 (11), (12), (13) 에 있어서, T 및 L 은 할로젠, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기 혹은 그 할로겐화물, 이들의 1 종 혹은 2 종 이상으로 치환된 페닐기, 또는 비치환 페닐기이다. 상기 할로젠은, 불소 원자, 염소 원자, 요오드 원자 또는 브롬 원자이다 (이하, 일반식 (11), (12), (13) 에서 동일). z 는 0 ~ 3 의 정수이다.

[0153] 또, G 및 J 는 공유 결합 혹은 결합 본드, CH₂ 기, C(CX₃)₂ 기, CO 기, O 원자, S 원자, SO₂ 기, Si(C₂H₅)₂ 기 또는 N(CH₃) 기이다. 상기 C(CX₃)₂ 기에 있어서의 X₃ 은, 수소 원자 또는 할로젠이다.

[0154] A 는 수소 원자, 할로젠, 알킬기 혹은 그 할로겐화물, 니트로기, 시아노기, 티오알킬기, 알콕시기 혹은 그 할로겐화물, 아릴기 혹은 그 할로겐화물, 또는 알킬에스테르기 혹은 그 치환 유도체이다.

[0155] R 은 수소 원자, 할로젠, 페닐기 혹은 그 할로겐화물 등의 치환 페닐기, 또는 알킬기 혹은 그 할로겐화물 등의 치환 알킬기이다. m 은 0 ~ 2 의 정수, n 은 0 ~ 4 의 정수, p 는 0 ~ 3 의 정수, q 는 1 ~ 3 의 정수이다.

[0156] 또한, 상기 일반식 (11), (12), (13) 에서 T, A, R 또는 L 은, 각각 독립적으로 분자 중에 복수 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 상이해도 된다. z, n, m 도 마찬가지로 동일하거나 상이해도 된다. 또한, 그 경우, T, A, R, L, z, n, m 은 각각 독립적으로 판단된다.

[0157] 상기 일반식 (9), (11), (12), (13) 으로 나타내는 폴리이미드는, 동일 반복 단위로 이루어져 있어도 되고, 상이한 반복 단위의 2 종 또는 3 종 이상을 갖는 것이어도 된다. 그 상이한 반복 단위는, 상기 이외의 산 2 무수물 및 디아민의 적어도 어느 것을 공중합시켜 형성된 것이어도 된다. 디아민으로는, 특히 방향족 디아민이 바람직하다. 후자의 상이한 반복 단위를 갖는 경우, 각 반복 단위는 블록상으로 존재하고 있어도

되고, 랜덤하게 존재하고 있어도 된다.

- [0158] 상기 상이한 반복 단위를 형성하기 위한 산 2 무수물로는, 예를 들어 피로멜리트산 2 무수물, 3,6-디페닐피로멜리트산 2 무수물, 3,6-비스(트리플루오로메틸) 피로멜리트산 2 무수물, 3,6-디브로모피로멜리트산 2 무수물, 3,6-디클로로피로멜리트산 2 무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 2 무수물, 2,3,3',4'-벤조페논테트라카르복실산 2 무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르복실산 2 무수물, 3,3',4,4'-비페닐카르복실산 2 무수물, 비스(2,3-디카르보페닐)메탄 2 무수물을 들 수 있다.
- [0159] 또, 비스(2,5,6-트리플루오로-3,4-디카르복시페닐)메탄 2 무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판 2 무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 2 무수물 (4,4'-옥시디프탈산 무수물), 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰 2 무수물 (3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 무수물), 4,4'-[4,4'-이소프로필리덴-디(p-페닐렌옥시)] 비스(프탈산 무수물)도 상기 산 2 무수물의 예로서 들 수 있다.
- [0160] 또한, N,N-(3,4-디카르복시페닐)-N-메틸아민 2 무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)디에틸실란 2 무수물, 2,3,6,7-나프탈렌-테트라카르복실산 2 무수물이나 1,2,5,6-나프탈렌-테트라카르복실산 2 무수물, 2,6-디클로로-나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실산 2 무수물과 같은 나프탈렌테트라카르복실산 2 무수물, 티오펜-2,3,4,5-테트라카르복실산 2 무수물이나 피라진-2,3,5,6-테트라카르복실산 2 무수물, 피리딘-2,3,5,6-테트라카르복실산 2 무수물과 같은 복소 고리식 방향족 테트라카르복실산 2 무수물 등도 상기 산 2 무수물의 예로서 들 수 있다.
- [0161] 바람직하게 사용할 수 있는 산 2 무수물은, 2,2'-디브로모-4,4',5,5'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물이나 2,2'-디클로로-4,4',5,5'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물, 2,2'-트리할로 치환 2 무수물과 같은 2,2'-치환 2 무수물 등이고, 특히 2,2-비스(트리플루오로메틸)-4,4',5,5'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물이 바람직하다.
- [0162] 한편, 상기한 상이한 반복 단위를 형성하기 위한 디아민으로는, 예를 들어 (o, m 또는 p)-페닐렌디아민, 2,4-디아미노톨루엔, 1,4-디아미노-2-메톡시벤젠, 1,4-디아미노-2-페닐벤젠, 1,3-디아미노-4-클로로벤젠과 같은 벤젠 디아민, 4,4'-디아미노비페닐, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠을 들 수 있다.
- [0163] 또, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐, 2,2-비스 [4-(4-아미노페녹시)페닐] 프로판, 2,2-비스 [4-(4-아미노페녹시)페닐] -1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 4,4'-디아미노디페닐티오에테르, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 2,2'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노벤조페논, 1,8-디아미노나프탈렌이나 1,5-디아미노나프탈렌과 같은 나프탈렌디아민, 2,6-디아미노피리딘이나 2,4-디아미노피리딘, 2,4-디아미노-S-트리아진과 같은 복소 고리식 방향족 디아민 등도 상기한 디아민의 예로서 들 수 있다.
- [0164] 바람직하게 사용할 수 있는 폴리이미드는, 예를 들어 2,2'-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 2 무수물이나 4,4'-비스(3,4-디카르복시페닐)-2,2-디페닐프로판 2 무수물, 나프탈렌테트라카르복실산 2 무수물이나 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰 2 무수물 등의 방향족계 산 2 무수물을 사용하여 조제된 내열성이고 용매 가용성의 폴리이미드이다.
- [0165] 또, 디아민으로서, 예를 들어 4,4-(9-플루오레닐리덴)-디아닐린이나 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디클로로-4,4'-디아미노디페닐메탄이나 2,2'-디클로로-4,4'-디아미노비페닐, 2,2',5,5'-테트라클로로벤지딘이나 2,2-비스(4-아미노페녹시페닐)프로판, 2,2-비스(4-아미노페녹시페닐)헥사플루오로프로판이나 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠이나 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠 등의 방향족계 디아민을 사용하여 조제된 내열성이고 용매 가용성의 폴리이미드도 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0166] 한편, 상기한 폴리이미드이미드 또는 폴리에스테르이미드로는, 특별히 한정은 없고 적절한 것을 1 종 또는 2 종 이상 사용할 수 있다. 일본 공개특허공보 소61-162512호에 기재된 폴리이미드이미드나, 일본 공개특허공보 소64-38472호에 기재된 폴리에스테르이미드 등을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0167] 일반식 (9) 에 나타내는 바와 같이 주사슬에 대하여 플루오렌 고리와 같은 고리 구조의 반면(盤面)이 수직으로 서는 유닛을 도입함으로써, 폴리머층을 연선했을 경우에 연신 방향과 직교 방향의 굴절률이 증대되고, 롤 필름에서 종 1 축 연신에 의해 폭 방향의 굴절률이 큰 필름을 얻을 수 있다. 이와 같은 필름을 사용함으로써 종 1 축 연신 필름으로도 편광막과 롤 투 롤로 부착시켜 광학 보상 기능을 갖는 편광판을 제작할 수 있다.

- [0168] 또, 일반식 (9) 에 나타내는 바와 같이 주사슬에 대하여 플루오렌 고리와 같은 고리 구조의 반면이 수직으로 서는 유닛과, 주사슬 방향을 따라 방향족 고리가 나열된 유닛의 비율을 조정함으로써 폴리머층의 파장 분산을 조정할 수 있다.
- [0169] 폴리머층의 형성에 사용하는 폴리머의 분자량에는 특별히 한정은 없으나, 용제에 가용인 것이 바람직하다. 도공막의 두께 정밀도나 표면 정밀도 내지 표면 평활성, 막 강도, 필름화한 경우의 신축이나 변형 등에 의한 크랙 발생의 방지성, 용제에 대한 용해성 (겔화 방지) 등의 면에서, 질량 평균 분자량에 기초하여 1만 ~ 100만인 것이 바람직하고, 2만 ~ 50만인 것이 보다 바람직하며, 5만 ~ 20만인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 질량 평균 분자량은, 폴리에틸렌옥사이드를 표준 시료로 하고, 디메틸포름아미드 용매를 사용하여 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 로 측정된 값이다.
- [0170] 폴리머층의 형성에는 상기 폴리아릴에테르케톤, 폴리아미드, 폴리에스테르나 폴리이미드 등의 폴리머를 단독으로 사용해도 되고, 동종물을 2 종 이상 혼합해서 사용해도 된다. 또, 예를 들어 폴리아릴에테르케톤과 폴리아미드의 혼합물과 같이, 상이한 관능기를 갖는 2 종 이상의 폴리머의 혼합물로서 사용해도 된다.
- [0171] 또, 폴리머층의 형성에는 상기 이외의 적절한 폴리머의 1 종 또는 2 종 이상을 병용해도 된다. 그 병용 폴리머의 예로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, ABS 수지 및 AS 수지, 폴리아세테이트, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리페닐렌술퍼드, 폴리에테르술폰, 폴리케톤, 폴리이미드, 폴리시클로헥산디메탄올테레프탈레이트, 폴리아릴레이트, 액정 폴리머 (광중합성 액정 모노머를 포함한다) 등의 열 가소성 수지를 들 수 있다.
- [0172] 또, 에폭시 수지, 페놀 수지, 노볼락 수지와 같은 열경화성 수지 등도 상기 병용 폴리머의 예로서 들 수 있다. 병용 폴리머의 사용량은, 상기 폴리에테르케톤 등의 배향성이 현저히 저하되지 않는 범위라면 특별히 제한되지 않는데, 통상적으로 50 질량% 이하인 것이 바람직하고, 40 질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 30 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0173] 상기와 같이 복수의 폴리머를 병용함으로써 광학 이방성, 파장 분산 특성, 강도·탄성률 등의 역학 물성, 투수성, 평면성, 폴리머 필름과의 밀착성, 점착제와의 밀착성 등의 여러 가지 물성을 바람직한 범위로 조정할 수 있다.
- [0174] 폴리머층을 형성하는 고체 폴리머의 액상화에는 열 가소성 폴리머를 가열하여 용융시키는 방식이나, 고체 폴리머를 용매에 용해시켜 용액으로 하는 방법 등의 적절한 방식을 채용할 수 있다. 따라서, 당해 전개층의 고체화는, 전자인 용융 액에서는 그 전개층을 냉각시킴으로써, 또 후자인 용액에서는 그 전개층으로부터 용매를 제거하여 건조시킴으로써 실시할 수 있다. 폴리머층의 형성시에는, 안정제나 가소제나 금속류 등으로 이루어지는 여러 가지 첨가제를 필요에 따라 배합할 수 있다.
- [0175] 폴리머층의 막 두께 불균일은 광학 보상 시트의 $Re(\lambda)$ 및 $Rth(\lambda)$ 의 불균일의 원인이 되기 때문에 저감시키는 것이 바람직하다. 폴리머층의 막 두께 불균일은, 도포 수단의 조정, 건조 수단의 조정 등에 의해 저감시킬 수 있고, 또 폴리머층을 도포하는 지지체의 평활성을 향상시키는 것에 의해서도 저감시킬 수 있다. 폴리머층의 도포액 중에 레벨링제를 첨가함으로써 막 두께 불균일을 현저히 저감시킬 수 있다. 레벨링제로는, 폴리머층의 도포액의 표면 장력을 저하시키는 계면 활성능이 있는 재료를 사용한다.
- [0176] 이와 같은 레벨링제로는 노닐페놀에틸렌옥사이드 부가물, 스테아르산에틸렌옥사이드 부가물 등의 폴리에틸렌글리콜형 비이온계 계면 활성제 ; 소르비탄팔미트산모노에스테르, 소르비탄스테아르산모노에스테르, 소르비탄스테아르산트리에스테르 등의 다가 알코올형 비이온계 계면 활성제 ; 퍼플루오로알킬에틸렌옥사이드 부가물, 퍼플루오로알킬카르복실산염, 퍼플루오로알킬 베타인 등의 불소계 계면 활성제 ; 알킬 변성 실리콘 오일, 폴리에테르 변성 실리콘 오일 등의 실리콘계 계면 활성제 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는 실리콘계 계면 활성제로는, 디스퍼론 LS-009 (쿠스모토 화성 제조), 불소계 계면 활성제로는 디펜서 MCF-323, 메가팍 F-171, F-172, F-177, F-142D, F-144D, F-140NK (이상, 다이닛폰 잉크 화학 공업 제조), 플로라드 FC-430, FC-170, FC-170C (이상, 스미토모 3M 제조), 아크릴계 계면 활성제로는 디스퍼론 L-1980 (쿠스모토 화성 제조), 모다플로 (닛폰 몬산트 제조) 등을 들 수 있다. 또, 일본 공개특허공보 평9-230143호에 기재된 것도 사용할 수 있다.
- [0177] 상기 레벨링제는 계면 활성능이 있기 때문에, 폴리머층의 표면에 많이 분포한다. 형성된 폴리머층의 표면에 레벨링제가 많이 존재하면, 액정 셀에 편광판을 부착시킬 때에 사용하는 점착제와 폴리머층의 점착성이 약해져, 편광판에 문제가 있었을 경우에 편광판을 액정 셀로부터 떼어내는 리워크 작업에 있어서 점착제가 액정 셀에 남

아, 별도로 점착제를 유기 용제로 닦아내는 등 작업성이 나빠진다. 특히, 불소계 계면 활성제를 사용하는 경우, 점착제와 점착성이 약해지는 경우가 있다. 레벨링제는 폴리머층의 두께 불균일을 저감시키기 위해 매우 유효하지만, 폴리머층이 형성된 후에 폴리머층 표면에 잔존해 있을 필요는 없고, 오히려 폴리머층 표면으로부터는 없어진 편이 바람직하다. 폴리머층을 갖는 광학 보상 시트를 편광막에 부착시킬 때 실시하는 비누화 처리에 의해, 폴리머층 표면의 레벨링제는 제거되는 것이 바람직하다. 또, 유기 용제로 레벨링제를 씻어 내도 된다.

[0178] 폴리머 재료를 도공한 후, 건조시켜 폴리머층을 형성해도 된다. 건조시키려면 자연 건조 (풍건) 방식이나 가열 건조 방식, 특히 40 ~ 200 °C 의 가열 건조 방식, 감압 건조 방식 등의 적절한 방식의 1 종 또는 2 종 이상을 채용할 수 있다. 건조시의 건조 불균일에 의한 두께 불균일을 저감시키기 위해서는, 도포 직후의 환경의 바람을 종류로 하는 것이 바람직하고, 또 풍속을 1 m/min 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한, 도포 직후에 불게 하는 건조풍의 움직임에 따른 도포막의 두께 불균일의 발생을 억제하기 위해, 건조풍을 불지 않게 않는 응축 건조를 실시하는 것이 바람직하다.

[0179] 상기 용매로는, 예를 들어 클로로포름이나 디클로로메탄, 사염화탄소나 디클로로에탄, 테트라클로로에탄이나 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌이나 클로로벤젠, 오르토디클로로벤젠과 같은 할로젠화 탄화수소류, 페놀이나 파라클로로페놀과 같은 페놀류, 벤젠이나 톨루엔, 자일렌이나 메톡시벤젠, 1,2-디메톡시벤젠과 같은 방향족 탄화수소류, 아세톤이나 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤이나 시클로헥사논, 시클로펜타논이나 2-피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈과 같은 케톤류, 아세트산에틸이나 아세트산부틸과 같은 에스테르류를 들 수 있다.

[0180] 또, t-부틸알코올이나 글리세린, 에틸렌글리콜이나 트리에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르나 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜이나 디프로필렌글리콜, 2-메틸-2,4-펜탄디올과 같은 알코올류, 디메틸포름아미드나 디메틸아세트아미드와 같은 아미드류, 아세트니트릴이나 부티로니트릴과 같은 니트릴류, 디에틸에테르나 디부틸에테르, 테트라히드로푸란과 같은 에테르류, 그 밖에 염화메틸렌이나 2 황화탄소, 에틸셀로솔브나 부틸셀로솔브 등도 상기 용매의 예로서 들 수 있다.

[0181] 용매는 단독으로 혹은 2 종 이상을 적절한 조합으로 혼합해서 사용할 수 있다. 용액은 도공 점도 등의 면에서 용매 100 질량부에 대하여 고체 폴리머를 2 ~ 100 질량부, 그 중에서도 5 ~ 50 질량부, 특히 10 ~ 40 질량부 용해시킨 것이 바람직하다.

[0182] 상기 용제는 폴리머층을 형성하는 재료를 용해시키는 기능을 갖는 것을 선택하는 것은 물론이지만, 폴리머층 용액을 도포하는 지지체를 침식시키지 않는 것을 선택하는 것이 바람직하다.

[0183] 액상화한 폴리머의 전개에는, 예를 들어 스핀 코트법이나 롤 코트법, 플로우 코트법이나 프린트법, 딥 코트법이나 유연 성막법, 바 코트법이나 그라비아 인쇄법 등의 캐스팅법, 압출법 등의 적절한 필름 형성 방식을 채용할 수 있다. 그 중에서도, 두께 불균일이나 배향 변형 불균일 등이 적은 필름의 양산성 등의 면에서 캐스팅법 등의 용액 제막법을 바람직하게 적용할 수 있다.

[0184] 광학 보상 효과의 면에서 폴리머층의 $Re(630)$ 은 0 ~ 200 nm 가 바람직하고, 5 ~ 100 nm 가 더욱 바람직하며, 10 ~ 50 nm 가 특히 바람직하다. 또, 폴리머층의 $Rth(630)$ 은 0 ~ 400 nm 가 바람직하고, 10 ~ 200 nm 가 바람직하며, 20 ~ 150 nm 가 특히 바람직하다.

[0185] 폴리머층은 전개층을 고체화시킨 후, 그 Re 등의 제어를 목적으로 필요에 따라 면내에서의 분자를 배향시키는 처리를 실시한 것이어도 된다. 즉, 당해 전개층을 고체화시키지만 한 상태에서는, Re 가 작은 것이 보통이다. 이와 관련하여 층 두께를 5 μm 로 했을 경우, Re 는 보통 15 nm 이하인 것이 바람직하고, 0.1 ~ 10 nm 인 것이 보다 바람직하다.

[0186] 한편, 상기 배향 처리를 실시함으로써, 면내에서의 배향축의 정밀도를 높일 수 있어, Re 를 증대시킬 수 있다. 따라서, $Rth(\lambda)$, $Re(\lambda)$ 등의 위상차 특성을 제어할 수 있다.

[0187] 상기한 면내에서 분자를 배향시키는 처리는, 신장 처리 및 수축 처리 중 적어도 어느 처리로서 실시할 수 있으며, 그 신장 처리는, 예를 들어 연신 처리 등으로서 실시할 수 있다. 연신 처리에는 축차 방식이나 동시 방식 등에 의한 2 축 연신 방식, 자유단 방식이나 고정단 방식 등의 1 축 연신 방식 등의 적절한 방식의 1 종 또는 2 종 이상을 적용할 수 있다. 보잉 현상을 억제하는 점에서는 1 축 연신 방식이 바람직하다.

[0188] 한편, 수축 처리는, 예를 들어 폴리머층의 도공 형성을 기재 상에서 실시하고, 그 기재의 온도 변화 등에 수반되는 치수 변화를 이용하여 수축력을 작용시키는 방식 등에 의해 실시할 수 있다. 이 경우, 열 수축성 필름

등의 수축능을 부여한 기재를 사용할 수도 있고, 그 때에는 연신기 등을 이용하여 수축률을 제어하는 것이 바람직하다.

[0189] 폴리머층의 바람직한 형성 방식은, 용매에 용해시켜 액상화한 폴리머 용액을 후술하는 열 가소성 수지 필름의 표면에 전개하여 건조시키고, 필요에 따라 그 필름을 통하여 신장 처리 또는 수축 처리의 일방 또는 양방을 실시하는 방식이다. 이 방식에 의하면, 폴리머층을 열 가소성 수지 필름으로 지지한 상태에서 처리할 수 있어, 제조 효율이나 처리 정밀도 등이 우수하고, 연속 제조도 가능하다.

[0190] [락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 열 가소성 수지 필름]

[0191] 본 실시형태에 있어서의 광학 보상 시트는, 락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 열 가소성 수지 필름을 갖는다. 그 필름은 광학 이방성이어도 되고, 광학 등방성이어도 된다. 이하, 본 발명의 락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 열 가소성 수지 필름에 대하여 상세하게 설명하나, 본 발명의 범위는 이들의 설명에 구속되지 않으며, 이하의 예시 이외에 대해서도 본 발명의 취지를 저해하지 않는 범위에서 적절히 변경하여 실시할 수 있다.

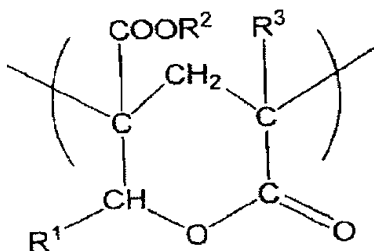
[0192] 《락톤 고리 함유 중합체》

[0193] 본 실시형태에서 사용하는 락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 열 가소성 수지 필름은, 바람직하게는 필름 폭이 1300 mm 이상이지만, 보다 바람직하게는 1500 mm 이상이다. 또, 그 필름의 막 두께는 바람직하게는 20 μm ~ 100 μm 이지만, 보다 바람직하게는 20 ~ 65 μm 이다. 본 발명에서 사용하는 락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 열 가소성 수지 필름은, 락톤 고리 함유 중합체를 주성분으로서 함유한다. 그 밖의 열 가소성 수지를 함유하고 있어도 된다.

[0194] 락톤 고리 함유 중합체는, 바람직하게는 하기 식 (20) 으로 나타내는 락톤 고리 구조를 갖는다.

[0195] [화학식 17]

식 (20)



[0196]

[0197] 식 중, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 ~ 20 의 유기 잔기를 나타내고, 유기 잔기는 산소 원자를 함유하고 있어도 된다.

[0198] 유기 잔기의 탄소수는 1 ~ 15 가 바람직하고, 1 ~ 12 가 보다 바람직하고, 1 ~ 8 이 더욱 바람직하며, 1 ~ 5 가 더욱더 바람직하다. 유기 잔기로서 치환 또는 무치환 알킬기, 치환 또는 무치환 아릴기, 치환 또는 무치환 알콕시기 등을 들 수 있으며, 알킬기 (메틸기, 에틸기, 이소프로필기, n-부틸기, t-부틸기 등) 가 바람직하다. 치환기로는 알킬기, 아릴기, 알콕시기 등을 들 수 있다. R^1 , R^2 , R^3 으로서 보다 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, 에틸기이며, 더욱더 바람직하게는 수소 원자, 메틸기이다.

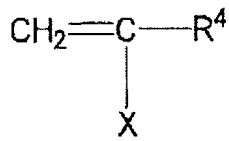
[0199] 락톤 고리 함유 중합체의 구조 중에서의 상기 식 (20) 으로 나타내는 락톤 고리 구조의 함유 비율은, 바람직하게는 5 ~ 90 질량%, 보다 바람직하게는 10 ~ 70 질량%, 더욱 바람직하게는 10 ~ 60 질량%, 특히 바람직하게는 10 ~ 50 질량% 이다. 락톤 고리 구조의 함유 비율을 5 질량% 이상으로 함으로써, 얻어진 중합체의 내열성, 내용제성 및 표면 경도가 향상되는 경향이 있고, 락톤 고리 구조의 함유 비율을 90 질량% 이하로 함으로써, 얻어진 중합체의 성형 가공성이 향상되는 경향이 있다.

[0200] 락톤 고리 함유 중합체는, 상기 식 (20) 으로 나타내는 락톤 고리 구조 이외의 구조를 가지고 있어도 된다. 상기 식 (20) 으로 나타내는 락톤 고리 구조 이외의 구조로는, 예를 들어 락톤 고리 함유 중합체의 제조 방법으로서 후술하는 바와 같은, (메트)아크릴산에스테르와, 하이드록시기 함유 단량체와, 불포화 카르복실산과, 하

기 식 (21) 로 나타내는 단량체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 단량체를 중합하여 형성되는 중합체 구조 단위 (반복 구조 단위) 가 바람직하다.

[0201] [화학식 18]

식 (21)



식 중, R^4 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, X 는 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 20 의 알킬기, 아릴기, -OAc 기, -CN 기, -CO- R^5 기 또는 -CO-O- R^6 기를 나타내고, Ac 는 아세틸기를 나타내고, R^5 및 R^6 은 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 ~ 20 의 유기 잔기를 나타낸다. 탄소 원자수 1 ~ 20 의 유기 잔기에 대해서는, 상기 식 (20) 에 있어서의 유기 잔기의 설명을 참조할 수 있다.

여기에서, X 는 알킬기 또는 아릴기 (메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 시클로헥실기, 벤질기 등) 가 바람직하다.

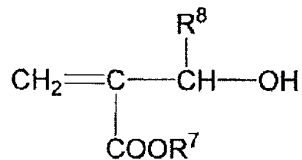
락톤 고리 함유 중합체의 구조 중에서의 상기 식 (20) 으로 나타내는 락톤 고리 구조 이외의 구조의 함유 비율은, (메트)아크릴산에스테르를 중합하여 형성되는 중합체 구조 단위 (반복 구조 단위) 의 경우, 바람직하게는 10 ~ 95 질량%, 보다 바람직하게는 10 ~ 90 질량%, 더욱 바람직하게는 40 ~ 90 질량%, 특히 바람직하게는 50 ~ 90 질량% 이고, 하이드록시기 함유 단량체를 중합하여 형성되는 중합체 구조 단위 (반복 구조 단위) 의 경우, 바람직하게는 0 ~ 30 질량%, 보다 바람직하게는 0 ~ 20 질량%, 더욱 바람직하게는 0 ~ 15 질량%, 특히 바람직하게는 0 ~ 10 질량% 이다. 또, 불포화 카르복실산을 중합하여 형성되는 중합체 구조 단위 (반복 구조 단위) 의 경우, 바람직하게는 0 ~ 30 질량%, 보다 바람직하게는 0 ~ 20 질량%, 더욱 바람직하게는 0 ~ 15 질량%, 특히 바람직하게는 0 ~ 10 질량% 이다. 또한, 상기 식 (21) 로 나타내는 단량체를 중합하여 형성되는 중합체 구조 단위 (반복 구조 단위) 의 경우, 바람직하게는 0 ~ 30 질량%, 보다 바람직하게는 0 ~ 20 질량%, 더욱 바람직하게는 0 ~ 15 질량%, 특히 바람직하게는 0 ~ 10 질량% 이다.

락톤 고리 함유 중합체의 제조 방법은 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어 중합 공정에 의해 분자 사슬 중에 하이드록시기와 에스테르기를 갖는 중합체 (a) 를 얻은 후, 얻어진 중합체 (a) 를 가열 처리함으로써 락톤 고리 구조를 중합체에 도입하는 락톤 고리화 축합 공정을 실시함으로써 얻어진다.

중합 공정에서는, 예를 들어 하기 식 (22) 로 나타내는 단량체를 배합한 단량체 성분의 중합 반응을 실시함으로써, 분자 사슬 중에 하이드록시기와 에스테르기를 갖는 중합체가 얻어진다.

[0208] [화학식 19]

식 (22)



식 중, R^7 및 R^8 은 서로 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 ~ 20 의 유기 잔기를 나타낸다.

여기에서, 탄소 원자수 1 ~ 20 의 유기 잔기로는, 상기 식 (20) 에 있어서의 유기 잔기의 설명을 참조할 수 있다.

상기 식 (22) 로 나타내는 단량체로는, 예를 들어 2-(하이드록시메틸)아크릴산메틸, 2-(하이드록시메틸)아크릴산에틸, 2-(하이드록시메틸)아크릴산이소프로필, 2-(하이드록시메틸)아크릴산n-부틸, 2-(하이드록시메틸)아크릴산tert-부틸 등을 들 수 있다. 이들 단량체 중, 2-(하이드록시메틸)아크릴산메틸, 2-(하이드록시메틸)아크릴산에틸이 바람직하고, 내열성을 향상시키는 효과가 높다는 점에서 2-(하이드록시메틸)아크릴산메틸이 특히 바람직하다. 이들 단량체는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

- [0213] 중합 공정에 제공하는 단량체 성분 중에 있어서의 상기 식 (22) 로 나타내는 단량체의 함유 비율은, 바람직하게는 5 ~ 90 질량%, 보다 바람직하게는 10 ~ 70 질량%, 더욱 바람직하게는 10 ~ 60 질량%, 특히 바람직하게는 10 ~ 50 질량% 이다. 상기 식 (22) 로 나타내는 단량체의 함유 비율을 5 질량% 이상으로 하면, 얻어진 중합체의 내열성, 내용제성 및 표면 경도가 향상되는 경향이 있다. 반대로, 상기 식 (22) 로 나타내는 단량체의 함유 비율을 90 질량% 이하로 하면, 중합 공정이나 락톤 고리화 축합 공정에서 겔화가 일어나는 경우나, 얻어진 중합체의 성형 가공성이 향상되는 경향이 있다.
- [0214] 중합 공정에 제공하는 단량체 성분에는, 상기 식 (22) 로 나타내는 단량체 이외의 단량체를 배합해도 된다. 이와 같은 단량체로는 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어 (메트)아크릴산에스테르, 하이드록시기 함유 단량체, 불포화 카르복실산 및 상기 식 (21) 로 나타내는 단량체 등을 들 수 있다. 이들 단량체는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0215] (메트)아크릴산에스테르로는, 상기 식 (22) 로 나타내는 단량체 이외의 (메트)아크릴산에스테르인 한 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산n-부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산tert-부틸, 아크릴산시클로헥실, 아크릴산벤질 등의 아크릴산에스테르 ; 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산n-부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산tert-부틸, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산벤질 등의 메타크릴산에스테르 ; 등을 들 수 있다. 이들 (메트)아크릴산에스테르는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 이들 (메트)아크릴산에스테르 중, 얻어진 중합체의 내열성이나 투명성이 우수하다는 점에서 메타크릴산메틸이 특히 바람직하다.
- [0216] 상기 식 (22) 로 나타내는 단량체 이외의 (메트)아크릴산에스테르를 사용하는 경우, 중합 공정에 제공하는 단량체 성분 중에서의 그 함유 비율은, 바람직하게는 10 ~ 95 질량%, 보다 바람직하게는 10 ~ 90 질량%, 더욱 바람직하게는 40 ~ 90 질량%, 특히 바람직하게는 50 ~ 90 질량% 이다.
- [0217] 하이드록시기 함유 단량체로는, 상기 식 (22) 로 나타내는 단량체 이외의 하이드록시기 함유 단량체인 한 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어 α -하이드록시메틸스티렌, α -하이드록시에틸스티렌, 2-(하이드록시에틸)아크릴산메틸 등의 2-(하이드록시알킬)아크릴산에스테르 ; 2-(하이드록시에틸)아크릴산 등의 2-(하이드록시알킬)아크릴산 ; 등을 들 수 있다. 이들 하이드록시기 함유 단량체는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0218] 상기 식 (22) 로 나타내는 단량체 이외의 하이드록시기 함유 단량체를 사용하는 경우, 중합 공정에 제공하는 단량체 성분 중에서의 그 함유 비율은, 바람직하게는 0 ~ 30 질량%, 보다 바람직하게는 0 ~ 20 질량%, 더욱 바람직하게는 0 ~ 15 질량%, 특히 바람직하게는 0 ~ 10 질량% 이다.
- [0219] 불포화 카르복실산으로는, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, α -치환 아크릴산, α -치환 메타크릴산 등을 들 수 있다. 이들 불포화 카르복실산은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 이들 불포화 카르복실산 중, 본 발명의 효과를 충분히 발휘시킨다는 점에서 아크릴산, 메타크릴산이 특히 바람직하다.
- [0220] 불포화 카르복실산을 사용하는 경우, 중합 공정에 제공하는 단량체 성분 중에서의 그 함유 비율은, 바람직하게는 0 ~ 30 질량%, 보다 바람직하게는 0 ~ 20 질량%, 더욱 바람직하게는 0 ~ 15 질량%, 특히 바람직하게는 0 ~ 10 질량% 이다.
- [0221] 상기 식 (21) 로 나타내는 단량체로는, 예를 들어 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 아크릴로니트릴, 메틸비닐케톤, 에틸렌, 프로필렌, 아세트산비닐 등을 들 수 있다. 이들 단량체는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 이들 단량체 중에서 스티렌, α -메틸스티렌이 특히 바람직하다.
- [0222] 상기 식 (21) 로 나타내는 단량체를 사용하는 경우, 중합 공정에 제공하는 단량체 성분 중에서의 그 함유 비율은, 바람직하게는 0 ~ 30 질량%, 보다 바람직하게는 0 ~ 20 질량%, 더욱 바람직하게는 0 ~ 15 질량%, 특히 바람직하게는 0 ~ 10 질량% 이다.
- [0223] 단량체 성분을 중합하여 분자 사슬 중에 하이드록시기와 에스테르기를 갖는 중합체를 얻기 위한 중합 반응의 형태로는, 용제를 사용하는 중합 형태인 것이 바람직하고, 용액 중합이 특히 바람직하다.
- [0224] 중합 온도나 중합 시간은, 사용하는 단량체의 종류나 비율 등에 따라 변화되나, 예를 들어 바람직하게는 중합 온도가 0 ~ 150 ℃, 중합 시간이 0.5 ~ 20 시간이고, 보다 바람직하게는 중합 온도가 80 ~ 140 ℃, 중합 시

간이 1 ~ 10 시간이다.

- [0225] 용제를 사용하는 중합 형태의 경우, 중합 용제로는 특별히 한정되지는 않으며, 예를 들어 톨루엔, 자일렌, 에틸 벤젠 등의 방향족 탄화수소계 용제 ; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용제 ; 테트라히드로푸란 등의 에테르계 용제 등을 들 수 있다. 이들 용제는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 또, 용제의 비점이 지나치게 높으면, 최종적으로 얻어지는 락톤 고리 함유 중합체의 잔존 휘발분이 많아지기 때문에, 비점이 50 ~ 200 ℃ 인 용제가 바람직하다.
- [0226] 중합 반응시에는, 필요에 따라 중합 개시제를 첨가해도 된다. 중합 개시제로는 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어 쿠멘하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드, 디-tert-부틸퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, tert-부틸퍼옥시이소프로필카보네이트, tert-아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 등의 유기 과산화물 ; 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 1,1'-아조비스(시클로헥산카르보니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조 화합물 ; 등을 들 수 있다. 이들 중합 개시제는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 중합 개시제의 사용량은, 단량체의 조합이나 반응 조건 등에 따라 적절히 설정하면 되며, 특별히 한정되지는 않는다.
- [0227] 중합을 실시할 때에는, 반응액의 겔화를 억제하기 위해, 중합 반응 혼합물 중에 생성된 중합체의 농도가 50 질량% 이하가 되도록 제어하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 중합 반응 혼합물 중에 생성된 중합체의 농도가 50 질량% 를 초과하는 경우에는, 중합 용제를 중합 반응 혼합물에 적절히 첨가하여 50 질량% 이하가 되도록 제어하는 것이 바람직하다. 중합 반응 혼합물 중에 생성된 중합체의 농도는, 보다 바람직하게는 45 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 40 질량% 이하이다. 또한, 중합 반응 혼합물 중에 생성된 중합체의 농도가 지나치게 낮으면 생산성이 저하되는 경우가 있으므로, 중합 반응 혼합물 중에 생성된 중합체의 농도는, 바람직하게는 10 질량% 이상, 보다 바람직하게는 20 질량% 이상이다.
- [0228] 중합 용제를 중합 반응 혼합물에 적절히 첨가하는 형태로는 특별히 한정되지는 않으며, 예를 들어 연속적으로 중합 용제를 첨가해도 되고, 간헐적으로 중합 용제를 첨가해도 된다. 이와 같이 중합 반응 혼합물 중에 생성된 중합체의 농도를 제어함으로써, 반응액의 겔화를 보다 충분히 억제할 수 있고, 특히 락톤 고리 함유 비율을 높여 내열성을 향상시키기 위해 분자 사슬 중의 하이드록시기와 에스테르기의 비율을 높인 경우에도 겔화를 충분히 억제할 수 있다. 첨가하는 중합 용제로는, 예를 들어 중합 반응의 초기 공급시에 사용된 용제와 동일한 종류의 용제여도 되고 상이한 종류의 용제여도 되지만, 중합 반응의 초기 공급시에 사용된 용제와 동일한 종류의 용제를 사용하는 것이 바람직하다. 또, 첨가하는 중합 용제는, 1 종만의 단일 용제여도 되고, 2 종 이상의 혼합 용제여도 된다.
- [0229] 이상의 중합 공정을 종료한 시점에서 얻어지는 중합 반응 혼합물 중에는, 통상적으로 얻어진 중합체 이외에 용제가 함유되어 있는데, 용제를 완전히 제거하여 중합체를 고체 상태로 취출할 필요는 없으며, 용제를 함유한 상태에서, 계속되는 락톤 고리화 축합 공정에 도입하는 것이 바람직하다. 또, 필요한 경우에는, 고체 상태로 취출한 후에, 계속되는 락톤 고리화 축합 공정에 바람직한 용제를 재첨가하여도 된다.
- [0230] 중합 공정에서 얻어진 중합체는, 분자 사슬 중에 하이드록시기와 에스테르기를 갖는 중합체 (a) 로서, 중합체 (a) 의 질량 평균 분자량은, 바람직하게는 1,000 ~ 2,000,000, 보다 바람직하게는 5,000 ~ 1,000,000, 더욱 바람직하게는 10,000 ~ 500,000, 특히 바람직하게는 50,000 ~ 500,000 이다. 중합 공정에서 얻어진 중합체 (a) 는, 계속되는 락톤 고리화 축합 공정에서 가열 처리됨으로써 락톤 고리 구조가 중합체에 도입되어, 락톤 고리 함유 중합체가 된다.
- [0231] 중합체 (a) 에 락톤 고리 구조를 도입하기 위한 반응은, 가열에 의해, 중합체 (a) 의 분자 사슬 중에 존재하는 하이드록시기와 에스테르기가 고리화 축합되어 락톤 고리 구조를 발생시키는 반응으로서, 그 고리화 축합에 의해 알코올이 부생된다. 락톤 고리 구조가 중합체의 분자 사슬 중 (중합체의 주 골격 중) 에 형성됨으로써 높은 내열성이 부여된다. 락톤 고리 구조를 유도하는 고리화 축합 반응의 반응물이 불충분하면, 내열성이 충분히 향상되지 않는 경우나, 성형시의 가열 처리에 의해 성형 도중에 축합 반응이 일어나고, 발생된 알코올이 성형품 중에 기포나 실버 스트리크 (silver streak) 가 되어 존재하는 경우가 있다.
- [0232] 락톤 고리화 축합 공정에서 얻어지는 락톤 고리 함유 중합체는, 바람직하게는 상기 식 (20) 으로 나타내는 락톤 고리 구조를 갖는다.
- [0233] 중합체 (a) 를 가열 처리하는 방법에 대해서는 특별히 한정되지는 않으며, 종래 공지된 방법을 이용하면 된다. 예를 들어, 중합 공정에 의해 얻어진, 용제를 함유하는 중합 반응 혼합물을 그대로 가열 처리해도 된다.

혹은 용제의 존재 하에서, 필요에 따라 폐고리 촉매를 사용하여 가열 처리해도 된다. 혹은 휘발 성분을 제거하기 위한 진공 장치 혹은 탈휘(脫揮) 장치를 구비한 가열로나 반응 장치, 탈휘 장치를 구비한 압출기 등을 사용하여 가열 처리를 실시할 수도 있다.

[0234] 고리화 축합 반응을 실시할 때, 중합체 (a) 에 추가하여 다른 열 가소성 수지를 공존시켜도 된다. 또, 고리화 축합 반응을 실시할 때에는, 필요에 따라 고리화 축합 반응의 촉매로서 일반적으로 사용되는 p-톨루엔술포산 등의 에스테르화 촉매 또는 에스테르 교환 촉매를 사용해도 되고, 아세트산, 프로피온산, 벤조산, 아크릴산, 메타크릴산 등의 유기 카르복실산류를 촉매로서 사용해도 된다. 또한, 예를 들어 일본 공개특허공보 소61-254608호나 일본 공개특허공보 소61-261303호에 개시되어 있는 바와 같이, 염기성 화합물, 유기 카르복실산염, 탄산염 등을 사용해도 된다.

[0235] 혹은 일본 공개특허공보 2001-151814호에 나타나 있는 바와 같이 고리화 축합 반응의 촉매로서 유기 인 화합물을 사용해도 된다. 유기 인 화합물을 촉매로서 사용함으로써 고리화 축합 반응물을 향상시킬 수 있음과 함께, 얻어지는 락톤 고리 함유 중합체의 착색을 대폭 저감시킬 수 있다. 또한, 유기 인 화합물을 촉매로서 사용함으로써, 후술하는 탈휘 공정을 병용하는 경우에 있어서 일어날 수 있는 분자량 저하를 억제할 수 있으며, 우수한 기계적 강도를 부여할 수 있다.

[0236] 고리화 축합 반응의 촉매로서 사용할 수 있는 유기 인 화합물로는, 예를 들어 메틸아포스포산, 에틸아포스포산, 페닐아포스포산 등의 알킬(아릴)아포스포산 (단, 이들은 호변 이성체인 알킬(아릴)포스포핀산으로 되어 있어도 된다) 및 이들의 모노에스테르 또는 디에스테르 ; 디메틸포스포핀산, 디에틸포스포핀산, 디페닐포스포핀산, 페닐메틸포스포핀산, 페닐에틸포스포핀산 등의 디알킬(아릴)포스포핀산 및 이들의 에스테르 ; 메틸포스포산, 에틸포스포산, 트리플루오로메틸술포산, 페닐포스포산 등의 알킬(아릴)포스포산 및 이들의 모노에스테르 또는 디에스테르 ; 메틸아포스포핀산, 에틸아포스포핀산, 페닐아포스포핀산 등의 알킬(아릴)아포스포핀산 및 이들의 에스테르 ; 아인산메틸, 아인산에틸, 아인산페닐, 아인산디메틸, 아인산디에틸, 아인산디페닐, 아인산트리메틸, 아인산트리에틸, 아인산트리페닐 등의 아인산모노에스테르, 디에스테르 또는 트리에스테르 ; 인산메틸, 인산에틸, 인산2-에틸헥실, 인산옥틸, 인산이소데실, 인산라우릴, 인산스테아릴, 인산이소스테아릴, 인산페닐, 인산디메틸, 인산디에틸, 인산디-2-에틸헥실, 인산디이소데실, 인산디라우릴, 인산디스테아릴, 인산디이소스테아릴, 인산디페닐, 인산트리메틸, 인산트리에틸, 인산트리이소데실, 인산트리라우릴, 인산트리스테아릴, 인산트리이소스테아릴, 인산트리페닐 등의 인산모노에스테르, 디에스테르 또는 트리에스테르 ; 메틸포스포핀, 에틸포스포핀, 페닐포스포핀, 디메틸포스포핀, 디에틸포스포핀, 디페닐포스포핀, 트리메틸포스포핀, 트리에틸포스포핀, 트리페닐포스포핀 등의 모노-, 디- 또는 트리-알킬(아릴)포스포핀 ; 메틸디클로로포스포핀, 에틸디클로로포스포핀, 페닐디클로로포스포핀, 디메틸클로로포스포핀, 디페닐클로로포스포핀 등의 알킬(아릴)할로젠포스포핀 ; 산화메틸포스포핀, 산화에틸포스포핀, 산화페닐포스포핀, 산화디메틸포스포핀, 산화디에틸포스포핀, 산화디페닐포스포핀, 산화트리메틸포스포핀, 산화트리에틸포스포핀, 산화트리페닐포스포핀 등의 산화모노-, 디- 또는 트리-알킬(아릴)포스포핀 ; 염화테트라메틸포스포늄, 염화테트라에틸포스포늄, 염화테트라페닐포스포늄 등의 할로젠화테트라알킬(아릴)포스포늄 ; 등을 들 수 있다. 이들 유기 인 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 이들 유기 인 화합물 중, 촉매 활성이 높고 착색성이 낮다는 점에서, 알킬(아릴)아포스포산, 아인산모노에스테르 또는 디에스테르, 인산모노에스테르 또는 디에스테르, 알킬(아릴)포스포산이 바람직하고, 알킬(아릴)아포스포산, 아인산모노에스테르 또는 디에스테르, 인산모노에스테르 또는 디에스테르가 보다 바람직하고, 알킬(아릴)아포스포산, 인산모노에스테르 또는 디에스테르가 특히 바람직하다.

[0237] 고리화 축합 반응시에 사용하는 촉매의 사용량은 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어 중합체 (a) 에 대하여 바람직하게는 0.001 ~ 5 질량%, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 2.5 질량%, 더욱 바람직하게는 0.01 ~ 1 질량%, 특히 바람직하게는 0.05 ~ 0.5 질량% 이다. 촉매의 사용량을 0.001 질량% 이상으로 함으로써, 고리화 축합 반응의 반응물이 향상되는 경향이 있다. 반대로, 촉매의 사용량을 5 질량% 이하로 하면, 얻어진 중합체가 착색되기 어려워지는 경향이 있고, 또 중합체가 가교되어 용융 부형이 곤란해지는 것을 억제할 수 있는 경향이 있다.

[0238] 촉매의 첨가 시기는 특별히 한정되지는 않으며, 예를 들어 반응 초기에 첨가해도 되고, 반응 도중에 첨가해도 되며, 이들의 양방에서 첨가해도 된다.

[0239] 고리화 축합 반응을 용제의 존재 하에서 실시하고, 또한 고리화 축합 반응시에 탈휘 공정을 병용하는 것이 바람직하다. 이 경우, 고리화 축합 반응 전체를 통하여 탈휘 공정을 병용하는 형태, 및 탈휘 공정을 고리화 축합 반응의 과정 전체에 걸쳐서는 병용하지 않고 과정의 일부에서만 병용하는 형태 등을 들 수 있다. 탈휘

공정을 병용하는 방법에서는, 축합 고리화 반응에서 부생되는 알코올을 강제적으로 탈휘시켜 제거하기 때문에, 반응의 평형이 생성측에 유리해진다.

- [0240] 탈휘 공정이란 용제, 잔존 단량체 등의 휘발분과, 락톤 고리 구조를 유도하는 고리화 축합 반응에 의해 부생된 알코올을 필요에 따라 감압 가열 조건 하에서 제거 처리하는 공정을 의미한다. 이 제거 처리가 불충분하면, 얻어진 중합체 중의 잔존 휘발분이 많아져, 성형시의 변질 등에 의해 착색되는 경우나, 기포나 실버 스트리크 등의 성형 불량에 일어나는 경우가 있다.
- [0241] 고리화 축합 반응 전체를 통하여 탈휘 공정을 병용하는 형태의 경우, 사용하는 장치에 대해서는 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어 본 발명을 보다 효과적으로 실시하기 위해, 열 교환기와 탈휘조로 이루어지는 탈휘 장치나 벤트가 형성된 압출기, 또 탈휘 장치와 압출기를 직렬로 배치한 것을 사용하는 것이 바람직하고, 열 교환기와 탈휘조로 이루어지는 탈휘 장치 또는 벤트가 형성된 압출기를 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0242] 열 교환기와 탈휘조로 이루어지는 탈휘 장치를 사용하는 경우의 반응 처리 온도는, 바람직하게는 150 ~ 350 °C, 보다 바람직하게는 200 ~ 300 °C 이다. 반응 처리 온도를 150 °C 이상으로 하면, 고리화 축합 반응이 충분해져 잔존 휘발분이 적어지는 경향이 있고, 반응 처리 온도를 350 °C 이하로 하면, 얻어진 중합체의 착색이나 분해가 일어나기 어려워지는 경향이 있다.
- [0243] 열 교환기와 탈휘조로 이루어지는 탈휘 장치를 사용하는 경우의 반응 처리 압력은, 바람직하게는 931 hPa ~ 1.33 hPa (700 mmHg ~ 1 mmHg), 보다 바람직하게는 798 hPa ~ 66.5 hPa (600 mmHg ~ 50 mmHg) 이다. 반응 처리 압력을 931 hPa (700 mmHg) 이상으로 함으로써, 알코올을 함유한 휘발분이 잔존하기 어려워진다. 반대로, 반응 처리 압력을 1.33 hPa (1 mmHg) 이하로 하면, 공업적으로 실시하기 쉬운 경향이 있다.
- [0244] 벤트가 형성된 압출기를 사용하는 경우, 벤트는 1 개여도 되고 복수 개여도 되지만, 복수 개의 벤트를 갖는 쪽이 바람직하다.
- [0245] 벤트가 형성된 압출기를 사용하는 경우의 반응 처리 온도는, 바람직하게는 150 ~ 350 °C, 보다 바람직하게는 200 ~ 300 °C 이다. 반응 처리 온도를 150 °C 이상으로 하면, 고리화 축합 반응이 충분히 진행되기 쉬운 잔존 휘발분이 적어지는 경향이 있다. 반대로, 반응 처리 온도를 350 °C 이하로 함으로써, 얻어진 중합체의 착색이나 분해가 일어나기 어려운 경향이 있다.
- [0246] 벤트가 형성된 압출기를 사용하는 경우의 반응 처리 압력은, 바람직하게는 931 hPa ~ 1.33 hPa (700 mmHg ~ 1 mmHg), 보다 바람직하게는 798 hPa ~ 13.3 hPa (600 mmHg ~ 10 mmHg) 이다. 반응 처리 압력을 931 hPa (700 mmHg) 이상으로 함으로써, 알코올을 함유한 휘발분이 잔존하기 어려워지고, 반응 처리 압력을 1.33 hPa (1 mmHg) 이하로 하면, 공업적인 실시가 행하기 쉬워지는 경향이 있다.
- [0247] 또한, 고리화 축합 반응 전체를 통하여 탈휘 공정을 병용하는 형태의 경우, 후술하는 바와 같이, 엄격한 열 처리 조건에서는 얻어지는 락톤 고리 함유 중합체의 물성이 열화되는 경우가 있기 때문에, 전술한 탈알코올 반응의 촉매를 사용하고, 가능한 한 온화한 조건에서 벤트가 형성된 압출기 등을 사용하여 실시하는 것이 바람직하다.
- [0248] 또, 고리화 축합 반응 전체를 통하여 탈휘 공정을 병용하는 형태의 경우, 바람직하게는 중합 공정에서 얻어진 중합체 (a) 를 용제와 함께 고리화 축합 반응 장치계에 도입하는데, 이 경우, 필요에 따라 다시 한번 벤트가 형성된 압출기 등의 고리화 축합 반응 장치에 통과시켜도 된다.
- [0249] 탈휘 공정을 고리화 축합 반응의 과정 전체에 걸쳐서는 병용하지 않고, 과정의 일부에서만 병용하는 형태를 실시해도 된다. 예를 들어, 중합체 (a) 를 제조한 장치를 추가로 가열하고, 필요에 따라 탈휘 공정을 일부 병용하여 고리화 축합 반응을 미리 어느 정도 진행시켜 두고, 그 후에 계속해서 탈휘 공정을 동시에 병용한 고리화 축합 반응을 실시하여 반응을 완결시키는 형태이다.
- [0250] 앞에서 서술한 고리화 축합 반응 전체를 통하여 탈휘 공정을 병용하는 형태에서는, 예를 들어 중합체 (a) 를 2 축 압출기를 사용하여 250 °C 부근 혹은 그 이상의 고온에서 열처리할 때, 열 이력의 차에 의해 고리화 축합 반응이 일어나기 전에 일부 분해 등이 일어나 얻어지는 락톤 고리 함유 중합체의 물성이 열화되는 경우가 있다. 그래서, 탈휘 공정을 동시에 병용한 고리화 축합 반응을 실시하기 전에, 미리 고리화 축합 반응을 어느 정도 진행시켜 두면, 후반의 반응 조건을 완화시킬 수 있어, 얻어지는 락톤 고리 함유 중합체의 물성의 열화를 억제할 수 있기 때문에 바람직하다. 특히 바람직한 형태로는, 예를 들어 탈휘 공정을 고리화 축합 반응의 개시부터 시간을 두고 개시하는 형태, 즉 중합 공정에서 얻어진 중합체 (a) 의 분자 사슬 중에 존재하는 하이드록시

기와 에스테르기를 미리 고리화 축합 반응시켜 고리화 축합 반응물을 어느 정도 높여 두고, 계속해서 탈휘 공정을 동시에 병용한 고리화 축합 반응을 실시하는 형태 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 미리 가마형 반응기를 사용하여 용제의 존재 하에서 고리화 축합 반응을 어느 정도의 반응물까지 진행시켜 두고, 그 후, 탈휘 장치를 구비한 반응기, 예를 들어 열 교환기와 탈휘조로 이루어지는 탈휘 장치나, 벤트가 형성된 압출기 등으로 고리화 축합 반응을 완결시키는 형태를 바람직하게 들 수 있다. 특히, 이 형태의 경우, 고리화 축합 반응용의 촉매가 존재하고 있는 것이 보다 바람직하다.

[0251] 전술한 바와 같이, 중합 공정에서 얻어진 중합체 (a) 의 분자 사슬 중에 존재하는 하이드록시기와 에스테르기를 미리 고리화 축합 반응시켜 고리화 축합 반응물을 어느 정도 높여 두고, 계속해서 탈휘 공정을 동시에 병용한 고리화 축합 반응을 실시하는 방법은, 본 발명에서 락톤 고리 함유 중합체를 얻는 데에 있어서 바람직한 형태이다. 이 형태에 의해, 유리 전이 온도가 보다 높고, 고리화 축합 반응물도 보다 높아져, 내열성이 우수한 락톤 고리 함유 중합체가 얻어진다. 이 경우, 고리화 축합 반응물의 기준으로는, 예를 들어 실시예에 나타내는 다이내믹 TG 측정에 있어서의 150 ~ 300 °C 의 범위 내에서의 질량 감소율이, 바람직하게는 2 % 이하, 보다 바람직하게는 1.5 % 이하이고, 더욱 바람직하게는 1 % 이하이다.

[0252] 탈휘 공정을 동시에 병용한 고리화 축합 반응 전에 미리 실시하는 고리화 축합 반응시에 채용할 수 있는 반응기는 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어 오토클레이브, 가마형 반응기, 열 교환기와 탈휘조로 이루어지는 탈휘 장치 등을 들 수 있으며, 추가로 탈휘 공정을 동시에 병용한 고리화 축합 반응에 적합한 벤트가 형성된 압출기도 사용할 수 있다. 이들 반응기 중, 오토클레이브, 가마형 반응기가 특히 바람직하다. 그러나, 벤트가 형성된 압출기 등의 반응기를 사용하는 경우에도, 벤트 조건을 온화하게 하거나, 벤트를 시키지 않거나, 온도 조건이나 배럴 조건, 스크루 형상, 스크루 운전 조건 등을 조정함으로써, 오토클레이브나 가마형 반응기에서의 반응 상태와 동일한 상태에서 고리화 축합 반응을 실시할 수 있다.

[0253] 탈휘 공정을 동시에 병용한 고리화 축합 반응 전에 미리 실시하는 고리화 축합 반응시에는, 예를 들어 중합 공정에서 얻어진 중합체 (a) 와 용제를 함유하는 혼합물을, (i) 촉매를 첨가하여 가열 반응시키는 방법, (ii) 무촉매로 가열 반응시키는 방법, 및 상기 (i) 또는 (ii) 를 가압 하에서 실시하는 방법 등을 들 수 있다.

[0254] 또한, 락톤 고리화 축합 공정에서 고리화 축합 반응에 도입하는 「중합체 (a) 와 용제를 함유하는 혼합물」이란, 중합 공정에서 얻어진 중합 반응 혼합물 그 자체, 혹은 일단 용제를 제거한 후에 고리화 축합 반응에 적합한 용제를 재첨가하여 얻어진 혼합물을 의미한다.

[0255] 탈휘 공정을 동시에 병용한 고리화 축합 반응 전에 미리 실시하는 고리화 축합 반응시에 재첨가할 수 있는 용제로는 특별히 한정되지는 않으며, 예를 들어 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류 ; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류 ; 클로로포름, 디메틸술폭시드, 테트라히드로푸란 ; 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 중합 공정에 사용된 용제와 동일한 종류의 용제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0256] 방법 (i) 에서 첨가하는 촉매로는, 예를 들어 일반적으로 사용되는 p-톨루엔술포산 등의 에스테르화 촉매 또는 에스테르 교환 촉매, 염기성 화합물, 유기 카르복실산염, 탄산염 등을 들 수 있으나, 본 발명에서는 전술한 유기 인 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 촉매의 첨가 시기는 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어 반응 초기에 첨가해도 되고, 반응 도중에 첨가해도 되며, 이들의 양방에서 첨가해도 된다. 촉매의 첨가량은 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어 중합체 (a) 의 질량에 대하여 바람직하게는 0.001 ~ 5 질량%, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 2.5 질량%, 더욱 바람직하게는 0.01 ~ 0.1 질량%, 특히 바람직하게는 0.05 ~ 0.5 질량% 이다. 방법 (i) 의 가열 온도와 가열 시간은 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어 가열 온도는, 바람직하게는 실온 ~ 180 °C, 보다 바람직하게는 50 °C ~ 150 °C 이고, 가열 시간은, 바람직하게는 1 ~ 20 시간, 보다 바람직하게는 2 ~ 10 시간이다. 가열 온도를 실온 이상으로 함으로써 또는 가열 시간을 1 시간 이상으로 함으로써, 고리화 축합 반응물이 향상되는 경향이 있다. 반대로, 가열 온도를 180 °C 이하로 함으로써 또는 가열 시간을 20 시간 이하로 함으로써, 수지의 착색이나 분해가 일어나기 어려워진다.

[0257] 방법 (ii) 는, 예를 들어 내압성의 가마형 반응기 등을 사용하여 중합 공정에서 얻어진 중합 반응 혼합물을 그대로 가열하면 된다. 방법 (ii) 의 가열 온도나 가열 시간은 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어 가열 온도는, 바람직하게는 100 ~ 180 °C, 보다 바람직하게는 100 ~ 150 °C 이고, 가열 시간은 바람직하게는 1 ~ 20 시간, 보다 바람직하게는 2 ~ 10 시간이다. 가열 온도를 100 °C 이상으로 함으로써 또는 가열 온도를 1 시간 이상으로 함으로써, 고리화 축합 반응물이 향상되는 경향이 있다. 반대로, 가열 온도를 180 °C 이하로 함으로써 또는 가열 시간을 20 시간 이하로 함으로써, 수지의 착색이나 분해가 일어나기 어려워진다.

- [0258] 어느 방법에서나 조건에 따라서는, 가압 하가 되어도 전혀 문제가 없다.
- [0259] 탈휘 공정을 동시에 병용한 고리화 축합 반응 전에 미리 실시하는 고리화 축합 반응시에는, 용제의 일부가 반응 중에 자연스럽게 휘발되어도 전혀 문제가 되지 않는다.
- [0260] 탈휘 공정을 동시에 병용한 고리화 축합 반응 전에 미리 실시하는 고리화 축합 반응의 종료시, 즉 탈휘 공정의 개시 직전에 있어서의, 다이내믹 TG 측정에 있어서의 150 ~ 300 ℃ 의 범위 내에서의 질량 감소율은, 바람직하게는 2 % 이하, 보다 바람직하게는 1.5 % 이하, 더욱 바람직하게는 1 % 이하이다. 질량 감소율을 2 % 이하로 함으로써, 계속해서 탈휘 공정을 동시에 병용한 고리화 축합 반응을 실시했을 때에 고리화 축합 반응물이 진행되기 쉽고, 얻어지는 락톤 고리 함유 중합체의 물성이 향상되는 경향이 있다. 또한, 상기 고리화 축합 반응을 실시할 때, 중합체 (a) 에 추가하여 다른 열 가소성 수지를 공존시켜도 된다.
- [0261] 중합 공정에서 얻어진 중합체 (a) 의 분자 사슬 중에 존재하는 하이드록시기와 에스테르기를 미리 고리화 축합 반응시켜 고리화 축합 반응물을 어느 정도 높여 두고, 계속해서 탈휘 공정을 동시에 병용한 고리화 축합 반응을 실시하는 형태의 경우, 미리 실시하는 고리화 축합 반응에 의해 얻어진 중합체 (분자 사슬 중에 존재하는 하이드록시기와 에스테르기의 적어도 일부가 고리화 축합 반응한 중합체) 와 용제를, 그대로 탈휘 공정을 동시에 병용한 고리화 축합 반응에 도입해도 되고, 필요에 따라 상기 중합체 (분자 사슬 중에 존재하는 하이드록시기와 에스테르기의 적어도 일부가 고리화 축합 반응한 중합체) 를 단리 (單離) 시키고 나서 용제를 재첨가하는 등의 그 밖의 처리를 거치고 나서 탈휘 공정을 동시에 병용한 고리화 축합 반응에 도입해도 상관없다.
- [0262] 탈휘 공정은 고리화 축합 반응과 동시에 종료시키는 것에 한정되지 않으며, 고리화 축합 반응의 종료로부터 시간을 두고 종료시켜도 상관없다.
- [0263] 락톤 고리 함유 중합체의 질량 평균 분자량은, 바람직하게는 1,000 ~ 2,000,000, 보다 바람직하게는 5,000 ~ 1,000,000, 더욱 바람직하게는 10,000 ~ 500,000, 특히 바람직하게는 50,000 ~ 500,000 이다.
- [0264] 락톤 고리 함유 중합체는, 다이내믹 TG 측정에 있어서의 150 ~ 300 ℃ 의 범위 내에서의 질량 감소율이 바람직하게는 1 % 이하, 보다 바람직하게는 0.5 % 이하, 더욱 바람직하게는 0.3 % 이하이다.
- [0265] 락톤 고리 함유 중합체는 고리화 축합 반응물이 높기 때문에, 성형 후의 성형품 중에 기포나 실버 스트리크가 생긴다는 결점을 회피할 수 있다. 또한, 높은 고리화 축합 반응물에 의해 락톤 고리 구조가 중합체에 충분히 도입되기 때문에, 얻어진 락톤 고리 함유 중합체가 충분히 높은 내열성을 가지고 있다.
- [0266] 락톤 고리 함유 중합체는, 농도 15 질량% 의 클로로포름 용액으로 한 경우, 그 착색도 (YI) 가, 바람직하게는 6 이하, 보다 바람직하게는 3 이하, 더욱 바람직하게는 2 이하, 특히 바람직하게는 1 이하이다. 착색도 (YI) 가 6 이하이면, 착색을 방지하여 보다 높은 투명성이 얻어지기 쉬운 경향이 있다.
- [0267] 락톤 고리 함유 중합체는, 열 질량 분석 (TG) 에 있어서의 5 % 질량 감소 온도가, 바람직하게는 280 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 290 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 300 ℃ 이상, 더욱더 바람직하게는 330 ℃ 이상, 특히 바람직하게는 350 ℃ 이상, 가장 바람직하게는 360 ℃ 이상이다. 열 질량 분석 (TG) 에 있어서의 5 % 질량 감소 온도는 열 안정성의 지표로서, 이것을 280 ℃ 이상으로 함으로써, 충분한 열 안정성이 발휘되기 쉬운 경향이 있다.
- [0268] 락톤 고리 함유 중합체는, 유리 전이 온도 (Tg) 가, 바람직하게는 115 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 125 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 130 ℃ 이상, 특히 바람직하게는 135 ℃ 이상, 가장 바람직하게는 140 ℃ 이상이다.
- [0269] 락톤 고리 함유 중합체는, 그것에 함유되는 잔존 휘발분의 총량이, 바람직하게는 5,000 ppm 이하, 보다 바람직하게는 2,000 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 1,500 ppm, 특히 바람직하게는 1,000 ppm 이다. 잔존 휘발분의 총량이 5,000 ppm 이하이면, 성형시의 변질 등으로 인하여 착색되거나 발포되거나 실버 스트리크되거나 하는 등의 성형 불량률보다 효과적으로 방지하기 쉬워지는 경향이 있다.
- [0270] 락톤 고리 함유 중합체는, 사출 성형에 의해 얻어지는 성형품에 대한 ASTM-D-1003 에 준거한 방법으로 측정된 전체 광선 투과율이, 바람직하게는 85 % 이상, 보다 바람직하게는 88 % 이상, 더욱 바람직하게는 90 % 이상이다. 전체 광선 투과율은 투명성의 지표로서, 이것을 85 % 이상으로 하면, 투명성이 향상되는 경향이 있다.
- [0271] [그 밖의 열 가소성 수지]

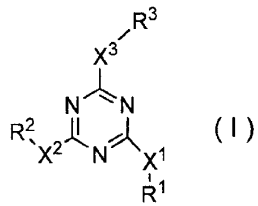
- [0272] 상기 열 가소성 수지 필름은, 그 밖의 열 가소성 수지를 함유하고 있어도 된다. 그 밖의 열 가소성 수지는, 락톤 고리 함유 중합체와 혼합하여 필름화했을 때, 유리 전이 온도가 120 ℃ 이상, 면 방향의 두께 100 μm 당 위상차가 20 nm 이하, 전체 광선 투과율이 85 % 이상의 성능이라면 특별히 종류는 문제삼지 않지만, 열역학적으로 상용되는 열 가소성 수지는, 투명성이나 내열성, 저위상차, 우수한 기계적 강도의 성능을 갖는 광학 필름을 제공할 수 있다는 관점에서 바람직하다.
- [0273] 상기 열 가소성 수지 필름 중에서의 락톤 고리 함유 중합체와 그 밖의 열 가소성 수지의 함유 비율은, 바람직하게는 60 ~ 99 : 1 ~ 40 질량%, 보다 바람직하게는 70 ~ 97 : 3 ~ 30 질량%, 더욱 바람직하게는 80 ~ 95 : 5 ~ 20 질량% 이다.
- [0274] 그 밖의 열 가소성 수지로는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리(4-메틸-1-펜텐) 등의 올레핀계 폴리머 ; 염화비닐, 염소화비닐 수지 등의 할로젠 함유계 폴리머 ; 폴리메타크릴산메틸 등의 아크릴계 폴리머 ; 폴리스티렌, 스티렌-메타크릴산메틸 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 블록 공중합체 등의 스티렌계 폴리머 ; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르 ; 나일론 6, 나일론 66, 나일론 610 등의 폴리아미드 ; 폴리아세탈 ; 폴리카보네이트 ; 폴리페닐렌옥사이드 ; 폴리페닐렌술폰 ; 폴리에테르에테르케톤 ; 폴리술폰 ; 폴리에테르술폰 ; 폴리옥시벤질렌 ; 폴리아미드이미드 ; 폴리부타디엔계 고무, 아크릴계 고무를 배합한 ABS 수지나 ASA 수지 등의 고무질 중합체 ; 등을 들 수 있다. 고무질 중합체는, 그 표면에 락톤 고리 함유 중합체와 상용될 수 있는 조성의 그래프트 부분을 갖는 것이 바람직하고, 또 고무질 중합체의 평균 입자 사이즈는, 필름상 (film shape) 으로 했을 때의 투명성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 100 nm 이하, 보다 바람직하게는 70 nm 이하이다.
- [0275] 락톤 고리 함유 중합체와 열역학적으로 상용되는 열 가소성 수지로는, 시안화 비닐계 단량체 단위와 방향족 비닐계 단량체 단위를 갖는 공중합체, 구체적으로는 아크릴로니트릴-스티렌계 공중합체나, 폴리염화비닐 수지, 메타크릴산에스테르류를 50 질량% 이상 함유하는 중합체를 들 수 있다. 이들 열 가소성 수지 중에서, 아크릴로니트릴-스티렌계 공중합체를 사용하면, 유리 전이 온도가 120 ℃ 이상, 면 방향의 두께 100 μm 당 위상차가 20 nm 이하, 전체 광선 투과율이 85 % 이상인 광학 필름이 용이하게 얻어진다. 또한, 락톤 고리 함유 중합체와 그 밖의 열 가소성 수지가 열역학적으로 상용되는 것은, 이들을 혼합하여 얻어진 열 가소성 수지 조성물의 유리 전이 온도를 측정함으로써 확인할 수 있다. 구체적으로는, 시차 주사 열량 측정기에 의해 측정되는 유리 전이 온도가 락톤 고리 함유 중합체와 그 밖의 열 가소성 수지의 혼합물에 대하여 1 점만 관측됨으로써 열역학적으로 상용되고 있다고 할 수 있다.
- [0276] 그 밖의 열 가소성 수지로서 아크릴로니트릴-스티렌계 공중합체를 사용하는 경우, 그 제조 방법은, 유화 중합법이나 현탁 중합법, 용액 중합법, 벌크 중합법 등을 사용할 수 있으나, 얻어지는 열 가소성 수지 필름의 투명성이나 광학 성능의 관점에서 용액 중합법 또는 벌크 중합법을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0277] 상기 열 가소성 수지 필름의 원료인 열 가소성 수지 조성물은 여러 가지 첨가제를 함유하고 있어도 된다. 첨가제로는, 예를 들어 힌더드페놀계, 인계, 황계 등의 산화 방지제 ; 내광 안정제, 내후 안정제, 열 안정제 등의 안정제 ; 유리 섬유, 탄소 섬유 등의 보강제 ; 페닐살리실레이트, (2,2'-하이드록시-5-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-하이드록시벤조페논 등의 자외선 흡수제 ; 근적외선 흡수제 ; 트리스(디브로모프로필)포스페이트, 트리알릴포스페이트, 산화안티몬 등의 난연제 ; 아니온계, 카티온계, 노니온계 계면 활성제 등의 대전 방지제 ; 무기 안료, 유기 안료, 염료 등의 착색제 ; 유기 필러나 무기 필러 ; 수지 개질제 ; 유기 충전제나 무기 충전제 ; 가소제 ; 활제 ; 대전 방지제 ; 난연제 ; 등을 들 수 있다.
- [0278] 상기 열 가소성 수지 필름 중에 있어서의 상기 첨가제의 함유 비율은, 바람직하게는 0 ~ 5 질량%, 보다 바람직하게는 0 ~ 2 질량%, 더욱 바람직하게는 0 ~ 0.5 질량% 이다.
- [0279] 상기 열 가소성 수지 필름의 제조는, 예를 들어 락톤 고리 함유 중합체와, 원하는 바에 따라 그 밖의 열 가소성 수지 및 첨가제 등을 종래 공지된 혼합 방법에 의해 충분히 혼합하고, 이것을 필름상으로 성형하여 제조할 수 있다.
- [0280] 상기 열 가소성 수지 필름은, 유리 전이 온도가 120 ℃ 이상, 바람직하게는 125 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 130 ℃ 이상이다.
- [0281] 상기 열 가소성 수지 필름은, 면 방향의 두께 100 μm 당 위상차가 바람직하게는 20 nm 이하, 보다 바람직하게는 10 nm 이하이다.

- [0282] 상기 열 가소성 수지 필름은, 전체 광선 투과율이 바람직하게는 85 % 이상, 보다 바람직하게는 87 % 이상, 보다 바람직하게는 90 % 이상이다.
- [0283] 상기 열 가소성 수지 필름은, 위상차의 입사각 의존성이 작고, 입사각 0°의 두께 100 μm 당 위상차 (R_0)와 입사각 40°의 두께 100 μm 당 위상차 (R_{40})의 차 ($R_{40}-R_0$)가, 바람직하게는 20 nm 미만, 보다 바람직하게는 10 nm 미만이다.
- [0284] 상기 열 가소성 수지 필름은, 두께가 바람직하게는 1 μm 이상 100 μm 미만, 보다 바람직하게는 10 μm 이상 80 μm 이하, 더욱 바람직하게는 60 μm 이하이다. 두께를 1 μm 이상으로 함으로써 기계적 강도가 향상되는 경향이 있고, 연신을 행하는 경우에 파단 등이 일어나기 어렵다.
- [0285] 본 실시형태의 락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 열 가소성 수지 필름은, ASTM-D-882-61T에 준거하여 측정된 인장 강도가 바람직하게는 10 MPa 이상 100 MPa 미만, 보다 바람직하게는 30 MPa 이상 100 MPa 미만이다. 인장 강도를 10 MPa 이상으로 함으로써 충분한 기계적 강도가 발현되기 쉬운 경향이 있고, 인장 강도를 100 MPa 미만으로 함으로써, 가공성이 향상되는 경향이 있어 바람직하다.
- [0286] 본 실시형태의 락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 열 가소성 수지 필름은, ASTM-D-882-61T에 준거하여 측정된 신장률이 바람직하게는 1 % 이상, 보다 바람직하게 3 % 이상이다. 신장률의 상한은 특별히 한정되지는 않으나, 통상적으로 바람직하게는 100 % 이하이다. 신장률을 1 % 이상으로 함으로써, 인성(韌性)이 향상되는 경향이 있어 바람직하다.
- [0287] 본 실시형태의 락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 열 가소성 수지 필름은, ASTM-D-882-61T에 준거하여 측정된 인장 탄성률이 바람직하게는 0.5 GPa 이상, 보다 바람직하게는 1 GPa 이상, 더욱 바람직하게는 2 GPa 이상이다. 인장 탄성률의 상한은 특별히 한정되지는 않으나, 통상적으로 바람직하게는 20 GPa 이하이다. 인장 탄성률을 0.5 GPa 이상으로 함으로써, 기계적 강도가 향상되는 경향이 있어 바람직하다.
- [0288] 본 발명의 락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 열 가소성 수지 필름의 제조 방법은 특별히 한정되지는 않는다. 예를 들어, 락톤 고리 함유 중합체, 및 원하는 바에 따라 그 밖의 열 가소성 수지와 첨가제 등을 종래 공지된 혼합 방법으로 혼합하여 미리 열 가소성 수지 조성물로 하고, 그것을 필름상으로 성형함으로써 제조할 수 있다. 이 열 가소성 수지 조성물의 제조 방법은, 예를 들어 옴니 믹서 등의 혼합기로 프리블렌드한 후, 얻어진 혼합물을 압출 혼련하는 방법을 채용할 수 있다. 이 경우, 압출 혼련에 사용하는 혼련기는 특별히 한정되지는 않으며, 예를 들어 단축 압출기, 2축 압출기 등의 압출기나 가압 니더 등 종래 공지된 혼련기를 사용할 수 있다.
- [0289] 필름 성형의 방법으로는 종래 공지된 필름 성형 방법을 사용하면 되며, 예를 들어 용액 캐스트법(용액 유연법), 용융 압출법, 캘린더법, 압축 성형법 등을 들 수 있다. 이들 필름 성형 방법 중, 용액 캐스트법(용액 유연법), 용융 압출법이 특히 바람직하다. 이 때, 전술한 바와 같이 미리 압출 혼련한 열 가소성 수지 조성물을 사용해도 되고, 락톤 고리 함유 중합체와 그 밖의 열 가소성 수지와, 필요에 따라 첨가제 등을, 따로따로 용액에 용해시켜 균일한 혼합액으로 한 후, 용액 캐스트법(용액 유연법)이나 용융 압출법의 필름 성형 공정에 제공해도 된다.
- [0290] 용액 캐스트법(용액 유연법)에 사용되는 용매로는, 예를 들어 클로로포름, 디클로로메탄 등의 염소계 용매; 톨루엔, 자일렌, 벤젠 등의 방향족계 용매; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 2-부탄올 등의 알코올계 용매; 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭시드, 디옥산, 시클로헥사논, 테트라히드로푸란, 아세톤, 메틸에틸케톤, 아세트산에틸, 디에틸에테르; 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0291] 용액 캐스트법(용액 유연법)을 실시하기 위한 장치로는, 예를 들어 드럼식 캐스팅 머신, 밴드식 캐스팅 머신, 스핀 코터 등을 들 수 있다.
- [0292] 용융 압출법으로는 T 다이법, 인플레이션법 등을 들 수 있으며, 그 때의 필름의 성형 온도는, 바람직하게는 150 ~ 350 °C, 보다 바람직하게는 200 ~ 300 °C이다.
- [0293] 용액 캐스트법, 용융 압출법 등의 제막 속도는 특별히 제한은 없으나, 생산성의 관점에서 20 m/min 이상의 속도인 것이 바람직하다. 단, 제막 속도를 빠르고 하면, 표면의 평활성이 악화되고, 헤이즈가 현저히 악화되거나, 반송성이나 권취성이 악화되기 때문에, 50 m/min 이하가 바람직한 범위이다.

- [0294] T 다이법으로 필름 성형하는 경우에는, 공지된 단축 압출기나 2 축 압출기의 선단부에 T 다이를 장착시켜, 필름 상으로 압출한 필름을 권취 롤 형상의 필름으로 얻을 수 있다. 이 때, 권취 롤의 온도를 적절히 조정하고, 압출 방향으로 연신을 가함으로써 1 축 연신 공정으로 할 수도 있다. 또, 압출 방향과 수직인 방향으로 필름을 연신하는 공정을 추가함으로써, 축차 2 축 연신, 동시 2 축 연신 등의 공정을 추가할 수도 있다.
- [0295] 본 발명에서의 광학 필름은 미연신 필름이어도 되고, 연신 필름이어도 된다. 연신하는 경우에는, 1 축 연신 필름이어도 되고, 2 축 연신 필름이어도 된다. 2 축 연신 필름으로 하는 경우에는, 동시 2 축 연신한 것이어도 되고, 축차 2 축 연신한 것이어도 된다. 2 축 연신한 경우에는, 기계 강도가 향상되어, 필름 성능이 향상된다. 본 발명에서의 광학 필름은, 그 밖의 열 가소성 수지를 혼합함으로써, 연신해도 위상차의 증대를 억제할 수 있어, 광학적 등방성을 유지할 수 있다.
- [0296] 연신은, 바람직하게는 필름 원료의 열 가소성 수지 조성물의 유리 전이 온도 부근에서 실시된다. 구체적인 연신 온도로는, 바람직하게는 (유리 전이 온도 - 30 ℃) ~ (유리 전이 온도 + 100 ℃), 보다 바람직하게는 (유리 전이 온도 - 20 ℃) ~ (유리 전이 온도 + 80 ℃) 이다. 연신 온도가 (유리 전이 온도 - 30 ℃) 미만이면, 충분한 연신 배율이 얻어지지 않는 경우가 있다. 반대로, 연신 온도가 (유리 전이 온도 + 100 ℃) 를 초과하면, 수지가 유동되어 안정된 연신을 실시할 수 없는 경우가 있다.
- [0297] 면적비로 정의한 연신 배율은, 바람직하게는 1.1 ~ 25 배, 보다 바람직하게는 1.3 ~ 10 배이다. 연신 배율을 1.1 배 이상으로 하면, 연신에 의한 인성이 향상되는 경향이 있다. 반대로, 연신 배율을 25 배 이하로 하면, 연신 배율을 높인 효과가 발휘되기 쉬운 경향이 있다.
- [0298] 연신 속도 (일방향) 로는, 바람직하게는 10 ~ 20,000 %/분, 보다 바람직하게는 100 ~ 10,000 %/분이다. 연신 속도를 10 %/분 이상으로 하면, 충분한 연신 배율을 얻기 위한 시간을 단축시킬 수 있는 경향이 있어, 제조 비용을 억제하기 쉽다. 반대로, 연신 속도를 20,000 %/분 이하로 함으로써, 연신 필름의 파단 등이 일어나기 어려워지는 경향이 있다.
- [0299] 필름의 광학적 등방성이나 기계적 특성을 안정화시키기 위해, 연신 처리 후에 열 처리 (어닐링) 등을 실시할 수도 있다.
- [0300] [광학 보상 시트의 제조]
- [0301] 본 실시형태에 있어서의 광학 보상 시트는, 상기 열 가소성 수지 필름의 표면에 폴리머 용액 또는 폴리머 용융액을 도포하고, 건조시켜 폴리머층을 형성함으로써 제조할 수 있다. 폴리머층의 형성에 대해서는 상기한 바와 같다.
- [0302] 또, 상기한 바와 같이 열 가소성 수지 필름 상에 폴리머층을 형성한 후, 폴리머층의 $R_{th}(\lambda)$, $Re(\lambda)$ 등의 위상차 특성을 제어하기 위해 연신 처리 또는 수축 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 연신 처리 및 수축 처리의 바람직한 예에 대해서도 상기한 바와 같다.
- [0303] 본 실시형태에 있어서의 광학 보상 시트는, 여러 가지 모드의 액정 표시 장치에 사용할 수 있다. 본 발명의 광학 보상 시트는, 그대로 단독의 부재로서 액정 표시 장치에 사용할 수 있다. 또, 편광막과 부착시켜 편광판의 일 부재로서 액정 표시 장치에 사용할 수도 있다. 이하, 본 실시형태에 있어서의 광학 보상 시트를 갖는 편광판에 대하여 설명한다.
- [0304] [편광판]
- [0305] 본 실시형태에 있어서의 편광판은, 편광막과, 본 발명의 광학 보상 시트를 적어도 갖는다. 상기 광학 보상 시트를 직접 편광막의 표면에 부착시켜 편광막의 보호 필름으로서 이용해도 된다. 이러한 양태에서는, 열 가소성 수지 필름의 이면 (광학 이방성층이 형성되어 있지 않은 측의 면) 을 편광막의 표면에 부착시키는 것이 바람직하다. 또, 편광막의 타방의 면에도 셀룰로오스아실레이트 필름 등의 보호 필름이 부착되어 있는 것이 바람직하다.
- [0306] <편광막>
- [0307] 편광막에는 요오드계 편광막, 2 색성 염료를 사용하는 염료계 편광막이나 폴리엔계 편광막이 있으며, 본 발명에는 어느 것을 사용해도 된다. 요오드계 편광막 및 염료계 편광막은, 일반적으로 폴리비닐알코올계 필름을 사용하여 제조한다.

- [0308] <보호 필름>
- [0309] 타방의 표면에 부착되는 보호 필름은, 투명한 폴리머 필름이 사용하는 것이 바람직하다. 투명하다는 것은 광 투과율이 80 % 이상인 것을 의미한다. 보호 필름으로는, 셀룰로오스아실레이트 필름, 및 폴리올레핀을 함유하는 폴리올레핀 필름이 바람직하다. 셀룰로오스아실레이트 필름 중에서도, 셀룰로오스트리 아세테이트 (Tri Acetyl Cellulose, 이하 TAC 라고 표기한다) 필름이 바람직하다. 또, 폴리올레핀 필름 중에서도, 고리형 폴리올레핀을 함유하는 폴리노르보르넨 필름이 바람직하다.
- [0310] 보호 필름의 두께는 20 ~ 500 μm 인 것이 바람직하고, 50 ~ 200 μm 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0311] 또한, 보호 필름의 표면에 추가로 반사 방지층 등의 기능층을 배치해도 된다.
- [0312] <실시형태 2-1 및 2-2>
- [0313] 본 발명의 실시형태 2-1 에 관련된 VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치는, 액정 셀과, 그 액정 셀의 외측에 배치된 2 장의 편광판과, 그 액정 셀과 그 편광판 사이 중 어느 일방에 배치되는 광학 이방성층을 갖고, 그 광학 이방성층이 락톤 고리 함유 중합체를 함유하고, 그 광학 이방성층에 있어서의 면내 리타레이션 (Re) 과 두께 방향 리타레이션 (Rth) 이, 하기 식 (A), (B) 를 만족시키는 것을 특징으로 한다.
- [0314] $(A) \ 40 \text{ nm} \leq \text{Re}(550) \leq 275 \text{ nm}$
- [0315] $(B) \ 0 \text{ nm} \leq \text{Rth}(550) \leq 275 \text{ nm}$
- [0316] [식 중, Re(550), Rth(550) 은, 파장 550 (nm) 에 있어서의 면내 및 두께 방향의 리타레이션 (nm) 을 나타낸다]
- [0317] 본 발명의 실시형태 2-2 에 관련된 VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치는, 액정 셀과, 그 액정 셀의 외측에 배치된 2 장의 편광판과, 그 액정 셀과 그 편광판 사이의 양방에 배치되는 광학 이방성층을 갖고, 그 광학 이방성층이 락톤 고리 함유 중합체를 함유하고, 그 광학 이방성층에 있어서의 면내 리타레이션 (Re) 과 두께 방향 리타레이션 (Rth) 이, 하기 식 (C), (D) 를 만족시키는 것을 특징으로 한다.
- [0318] $(C) \ 30 \text{ nm} \leq \text{Re}(550) \leq 80 \text{ nm}$
- [0319] $(D) \ 75 \text{ nm} \leq \text{Rth}(550) \leq 155 \text{ nm}$
- [0320] 본 실시형태에 있어서의 광학 이방성층은, 락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 열 가소성 수지 조성물로 이루어지는 것이 바람직하고, 락톤 고리 함유 중합체에 대해서는, 상기 실시형태 1-1 및 1-2 에 있어서의 락톤 고리 함유 중합체의 설명을 그대로 참조할 수 있다. 또, 본 실시형태에 있어서의 열 가소성 수지 조성물은, 실시형태 1-1 및 1-2 와 마찬가지로, 그 밖의 열 가소성 수지 및 그 밖의 첨가제를 함유해도 되고, 이들에 대해서도 종류나 함유량도 포함하여 상기 실시형태 1-1 및 1-2 에 있어서의 설명을 그대로 참조할 수 있다.
- [0321] 상기 광학 이방성층으로서의 조건을 만족시키기 위해, 광학 이방성층은, 리타레이션 발현제를 적어도 1 종 함유하는 것이 바람직하다. 여기에서, 「리타레이션 발현제」란 광학 이방성층의 면내 방향 혹은 두께 방향으로 복굴절을 발현시키는 성질을 갖는 화합물이다. 이하, 리타레이션 발현제에 대하여 상세히 서술한다.
- [0322] [리타레이션 발현제]
- [0323] 상기 리타레이션 발현제로는, 250 nm ~ 380 nm 의 파장 범위에 흡수 극대를 갖는 분극률 이방성이 큰 화합물이 바람직하다. 상기 리타레이션 발현제로는, 하기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물을 특히 바람직하게 사용할 수 있다.

[0324] [화학식 20]



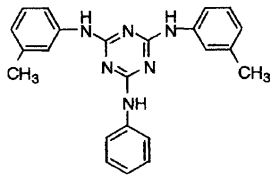
[0325]

[0326] 식 중, X^1 은 단결합, $-NR^4-$, $-O-$ 또는 $S-$ 이고 ; X^2 는 단결합, $-NR^5-$, $-O-$ 또는 $S-$ 이며 ; X^3 은 단결합, $-NR^6-$, $-O-$ 또는 $S-$ 이다. 또, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 알킬기, 알케닐기, 방향족 고리기 또는 복소 고리기이고 ; R^4 , R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 복소 고리기이다.

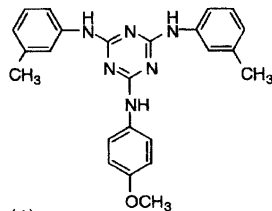
[0327] 이하에 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물의 바람직한 예 (I -(1) ~ IV-(10)) 를 하기에 나타내지만, 본 발명은 이들 구체예에 한정되지 않는다.

[0328] [화학식 21]

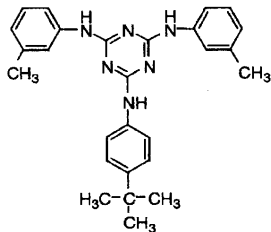
I -(1)



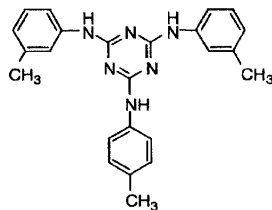
I -(2)



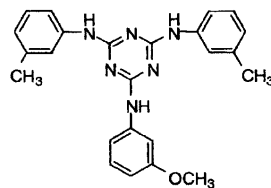
I -(3)



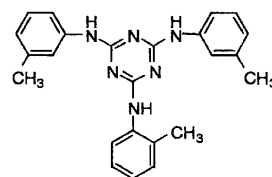
I -(4)



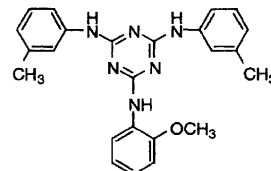
I -(5)



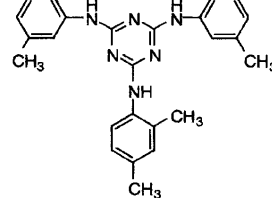
I -(6)



I -(7)



I -(8)

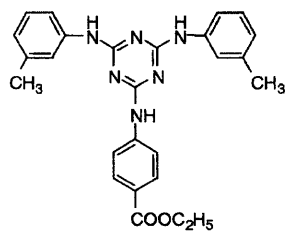


[0329]

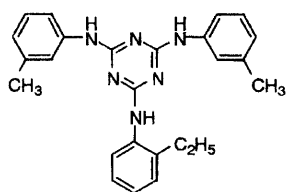
[0330]

[화학식 22]

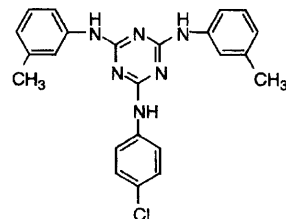
I-(9)



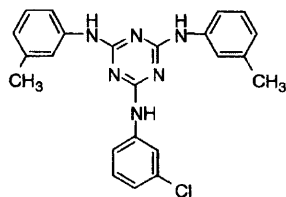
I-(10)



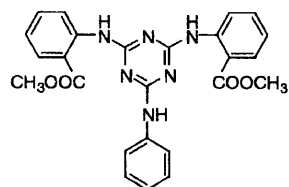
I-(11)



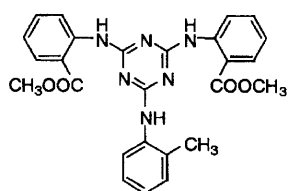
I-(12)



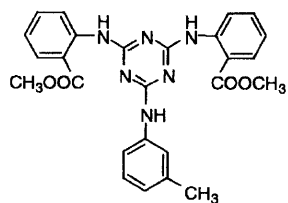
I-(13)



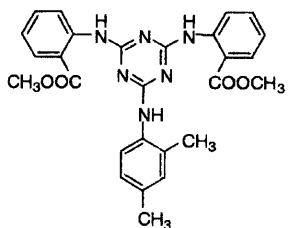
I-(14)



I-(15)



I-(16)

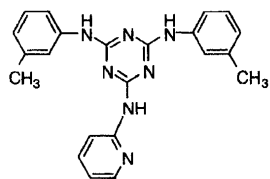


[0331]

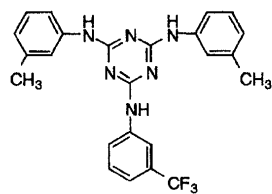
[0332]

[화학식 23]

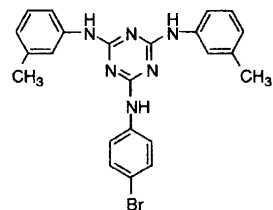
I-(17)



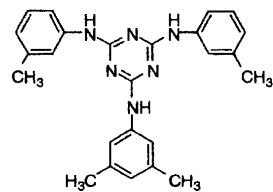
I-(18)



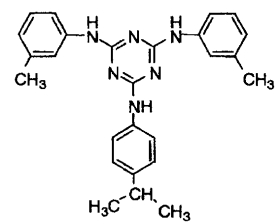
I-(19)



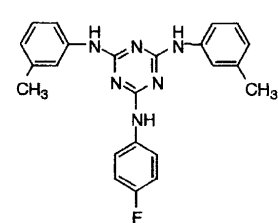
I-(20)



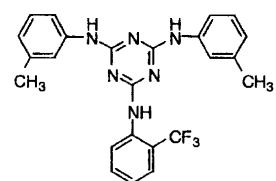
I-(21)



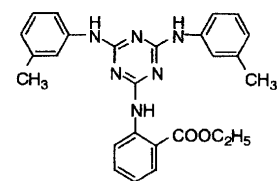
I-(22)



I-(23)



I-(24)

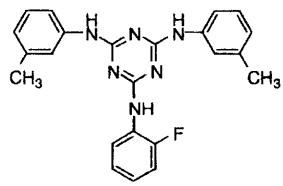


[0333]

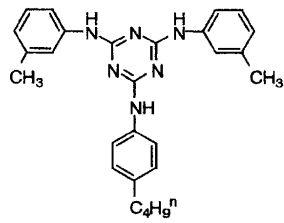
[0334]

[화학식 24]

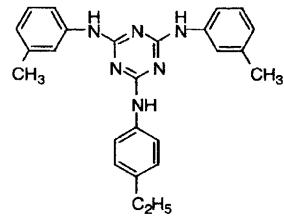
I-(25)



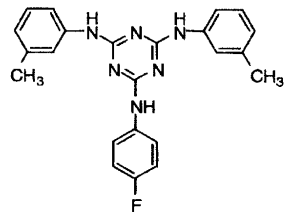
I-(26)



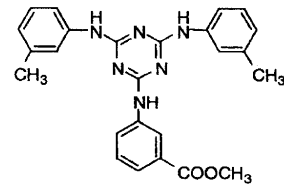
I-(27)



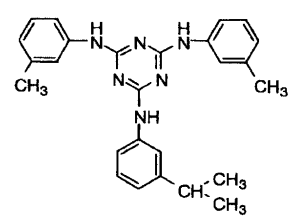
I-(28)



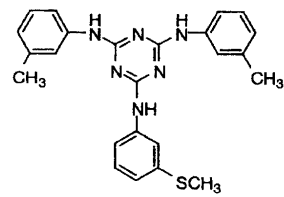
I-(29)



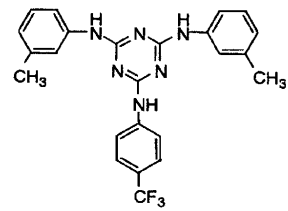
I-(30)



I-(31)



I-(32)

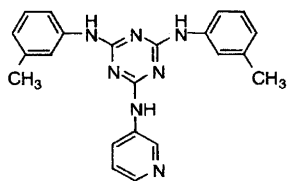


[0335]

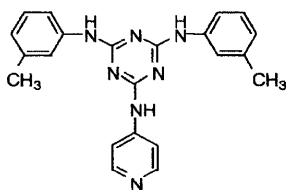
[0336]

[화학식 25]

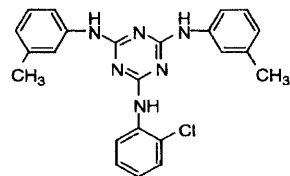
I - (33)



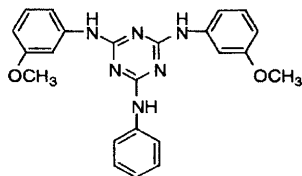
I - (34)



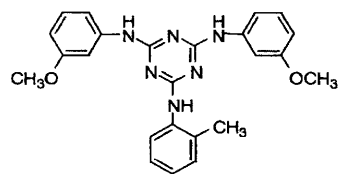
I - (35)



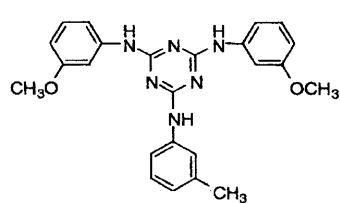
I - (36)



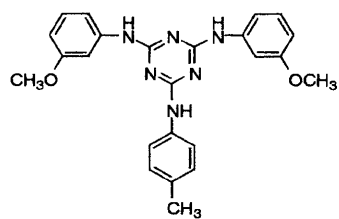
I - (37)



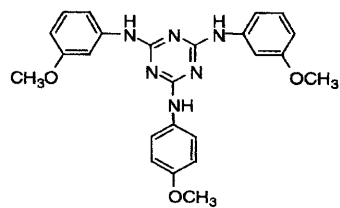
I - (38)



I - (39)



I - (40)

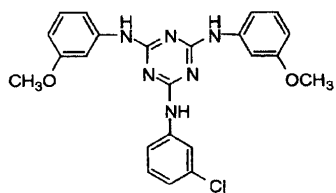


[0337]

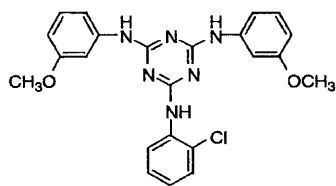
[0338]

[화학식 26]

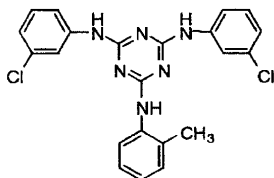
I-(41)



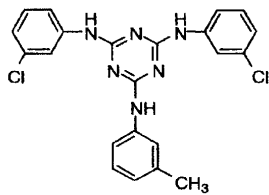
I-(42)



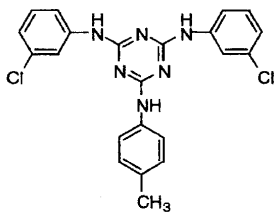
I-(43)



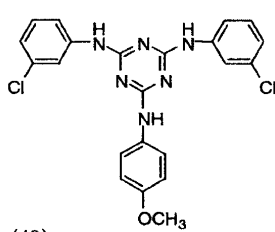
I-(44)



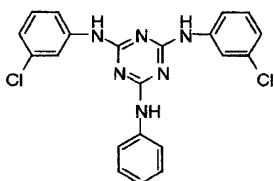
I-(45)



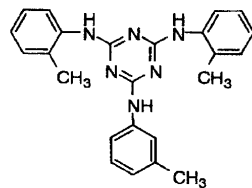
I-(46)



I-(47)



I-(48)

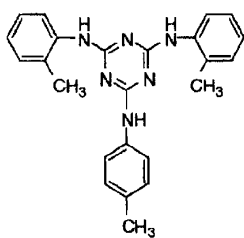


[0339]

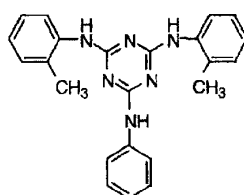
[0340]

[화학식 27]

I-(49)



I-(50)

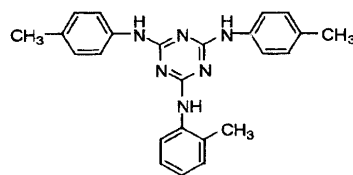


[0341]

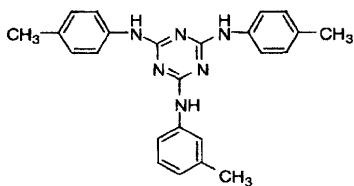
[0342]

[화학식 28]

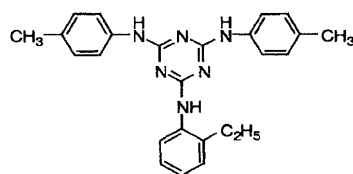
II-(1)



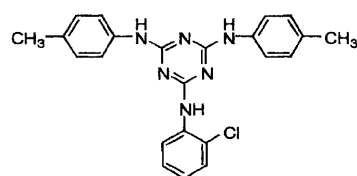
II-(2)



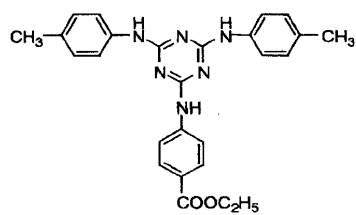
II-(3)



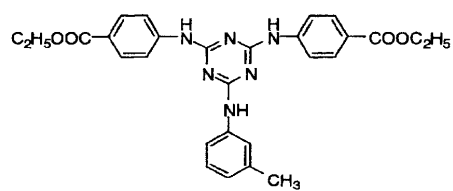
II-(4)



II-(5)



II-(6)

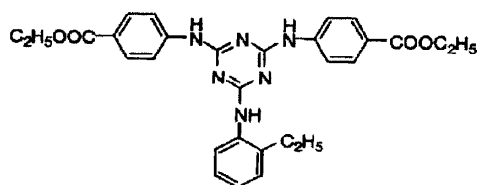


[0343]

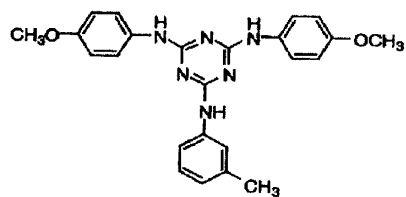
[0344]

[화학식 29]

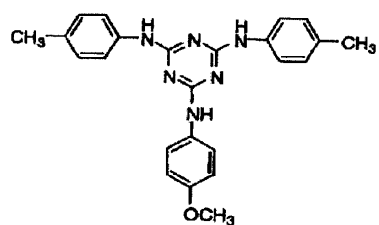
II-(7)



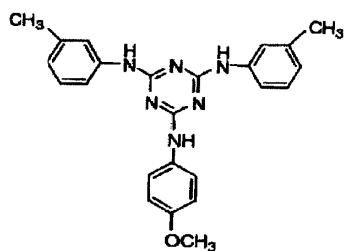
II-(8)



II-(9)



II-(10)

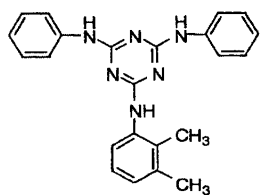


[0345]

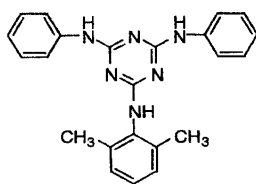
[0346]

[화학식 30]

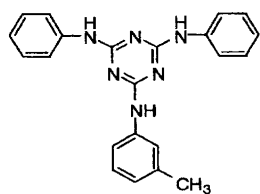
III-(1)



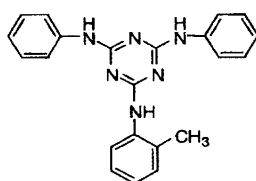
III-(2)



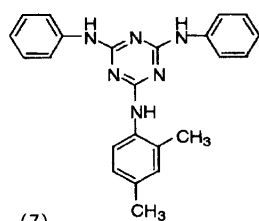
III-(3)



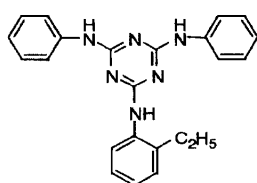
III-(4)



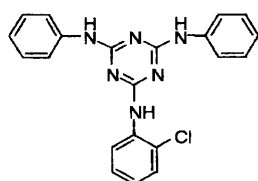
III-(5)



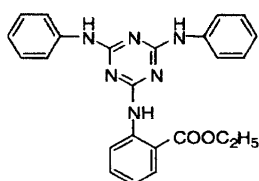
III-(6)



III-(7)



III-(8)

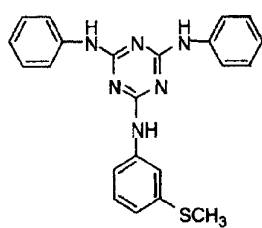


[0347]

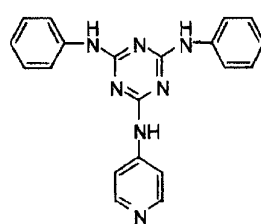
[0348]

[화학식 31]

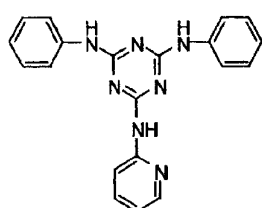
III-(9)



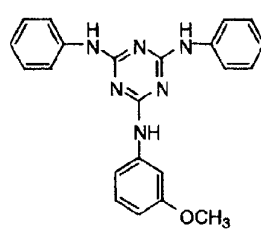
III-(10)



III-(11)



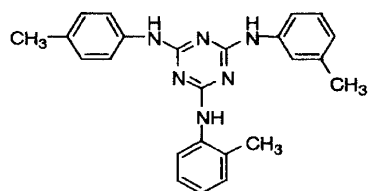
III-(12)



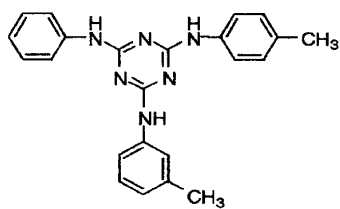
[0349]

[0350] [화학식 32]

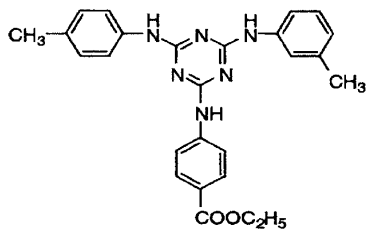
IV-(1)



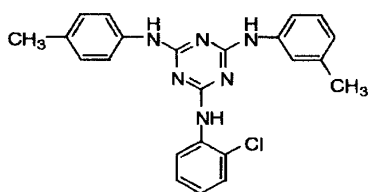
IV-(2)



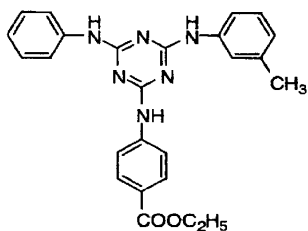
IV-(3)



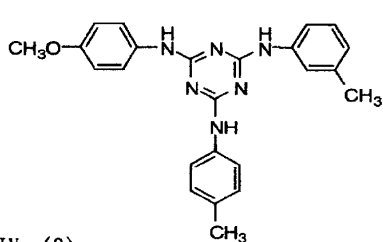
IV-(4)



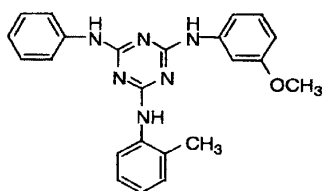
IV-(5)



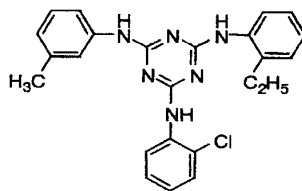
IV-(6)



IV-(7)



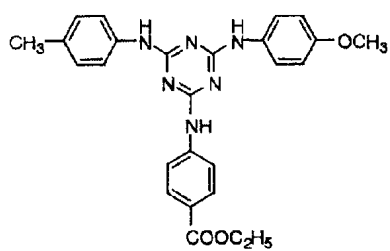
IV-(8)



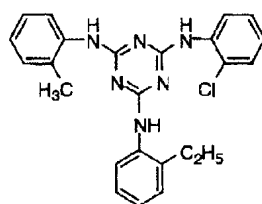
[0351]

[0352] [화학식 33]

IV-(9)



IV-(10)

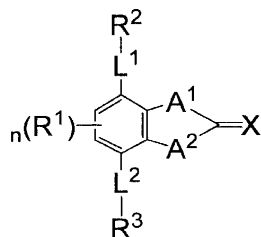


[0353]

[0354] 상기 리타데이션 발현제로는, 하기 일반식 (II)-1 로 나타내는 화합물의 적어도 1 종을 함유하고 있어도 된다.

[0355] 식 (II)-1

[0356] [화학식 34]



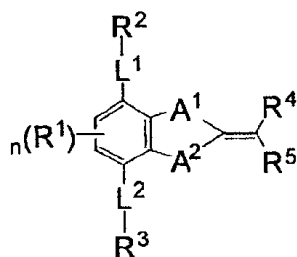
[0357]

[0358] 식 중, L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 단결합 또는 2 가 연결기를 나타내고 ; A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로 -O-, -NR- (R 은 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다), -S- 및 -CO- 로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타내고 ; R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 치환기를 나타내고 ; X 는 제 14 ~ 16 족의 비금속 원자를 나타내며 (단, X 에는 수소 원자 또는 치환기가 결합되어도 된다) ; n 은 0 ~ 2 까지 중 어느 정수를 나타낸다.

[0359] 상기 일반식 (II)-1 로 나타내는 화합물 중에서도, 리타데이션 발현제로는, 하기 일반식 (II)-2 로 나타내는 화합물이 바람직하다.

[0360] 식 (II)-2

[0361] [화학식 35]

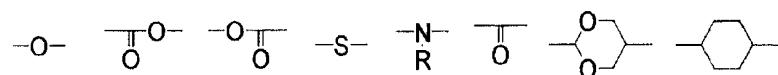


[0362]

[0363] 일반식 (II)-2 중, L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 단결합 또는 2 가 연결기를 나타낸다. A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로 -O-, -NR- (R 은 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.), -S- 및 CO- 로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로 치환기를 나타낸다. n 은 0 ~ 2 의 정수를 나타낸다.

[0364] 일반식 (II)-1 또는 (II)-2 에 있어서, L^1 및 L^2 가 나타내는 2 가 연결기로는, 바람직하게는 하기의 예를 들 수 있다.

[0365] [화학식 36]



[0366]

[0367] 더욱 바람직하게는 -O-, -COO-, -OCO- 이다.

[0368] 일반식 (II)-1 또는 (II)-2 에 있어서, R^1 은 치환기이고, 복수 존재하는 경우에는 동일하거나 상이해도 되며, 고리를 형성해도 된다. 치환기의 예로는, 하기의 것을 적용할 수 있다.

[0369] 할로젠 원자 (예를 들어, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자), 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30 의 알킬기, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, tert-부틸기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기), 시클로알킬기 (바람직하게는 탄소수 3 ~ 30 의 치환 또는 무치환 시클로알킬기, 예를 들어 시클로헥실기, 시클로펜틸기, 4-n-도데실시클로헥실기), 비시클로알킬기 (바람직하게는 탄소수 5 ~ 30 의 치환 또는 무치환 비시클로알킬기, 요컨대 탄소수 5 ~ 30 의 비시클로알칸에서 수소 원자를 1 개 제거한 1 가의 기이다. 예를 들어, 비시클로[1,2,2]헵탄-2-일기, 비시클로[2,2,2]옥탄-3-일기), 알케닐기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30 의 치

환 또는 무치환 알케닐기, 예를 들어 비닐기, 알릴기), 시클로알케닐기 (바람직하게는 탄소수 3 ~ 30의 치환 또는 무치환 시클로알케닐기, 요컨대 탄소수 3 ~ 30의 시클로알케닐의 수소 원자를 1개 제거한 1개의 기이다.

예를 들어, 2-시클로펜텐-1-일, 2-시클로헥센-1-일기), 비시클로알케닐기 (치환 또는 무치환 비시클로알케닐기, 바람직하게는 탄소수 5 ~ 30의 치환 또는 무치환 비시클로알케닐기, 요컨대 이중 결합을 1개 갖는 비시클로알케닐의 수소 원자를 1개 제거한 1개의 기이다. 예를 들어, 비시클로[2,2,1]헵토-2-엔-1-일기, 비시클로[2,2,2]옥토-2-엔-4-일기), 알킬닐기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30의 치환 또는 무치환 알킬닐기, 예를 들어 에틸닐기, 프로파르길기), 아릴기 (바람직하게는 탄소수 6 ~ 30의 치환 또는 무치환 아릴기, 예를 들어 페닐기, p-톨릴기, 나프틸기), 헤테로 고리기 (바람직하게는 5 또는 6 원자의 치환 또는 무치환의, 방향족 또는 비방향족 헤테로 고리 화합물에서 1개의 수소 원자를 제거한 1개의 기이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 3 ~ 30의 5 또는 6 원자의 방향족 헤테로 고리기이다. 예를 들어, 2-푸릴기, 2-티에닐기, 2-피리미디닐기, 2-벤조티아졸릴기), 시아노기, 하이드록실기, 니트로기, 카르복실기, 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30의 치환 또는 무치환 알콕시기, 예를 들어 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, tert-부톡시기, n-옥틸옥시기, 2-메톡시에톡시기), 아릴옥시기 (바람직하게는 탄소수 6 ~ 30의 치환 또는 무치환 아릴옥시기, 예를 들어 페녹시기, 2-메틸페녹시기, 4-tert-부틸페녹시기, 3-니트로페녹시기, 2-테트라데카노일아미노페녹시기), 실릴옥시기 (바람직하게는 탄소수 3 ~ 20의 실릴옥시기, 예를 들어 트리메틸실릴옥시기, tert-부틸디메틸실릴옥시기), 헤테로 고리 옥시기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30의 치환 또는 무치환 헤테로 고리 옥시기, 1-페닐테트라졸-5-옥시기, 2-테트라히드로피라닐옥시기), 아실옥시기 (바람직하게는 포르밀옥시기, 탄소수 2 ~ 30의 치환 또는 무치환 알킬카르보닐옥시기, 탄소수 6 ~ 30의 치환 또는 무치환 아릴카르보닐옥시기, 예를 들어 포르밀옥시기, 아세틸옥시기, 피발로일옥시기, 스테아로일옥시기, 벤조일옥시기, p-메톡시페닐카르보닐옥시기), 카르바모일옥시기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30의 치환 또는 무치환 카르바모일옥시기, 예를 들어 N,N-디메틸카르바모일옥시기, N,N-디에틸카르바모일옥시기, 모르폴리노카르보닐옥시기, N,N-디-n-옥틸아미노카르보닐옥시기, N-n-옥틸카르바모일옥시기), 알콕시카르보닐옥시기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30의 치환 또는 무치환 알콕시카르보닐옥시기, 예를 들어 메톡시카르보닐옥시기, 에톡시카르보닐옥시기, tert-부톡시카르보닐옥시기, n-옥틸카르보닐옥시기), 아릴옥시카르보닐옥시기 (바람직하게는 탄소수 7 ~ 30의 치환 또는 무치환 아릴옥시카르보닐옥시기, 예를 들어 페녹시카르보닐옥시기, p-메톡시페녹시카르보닐옥시기, p-n-헥사데실옥시페녹시카르보닐옥시기), 아미노기 (바람직하게는 아미노기, 탄소수 1 ~ 30의 치환 또는 무치환 알킬아미노기, 탄소수 6 ~ 30의 치환 또는 무치환 아릴리노기, 예를 들어 아미노기, 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 아닐리노기, N-메틸-아닐리노기, 디페닐아미노기), 아실아미노기 (바람직하게는 포르밀아미노기, 탄소수 1 ~ 30의 치환 또는 무치환 알킬카르보닐아미노기, 탄소수 6 ~ 30의 치환 또는 무치환 아릴카르보닐아미노기, 예를 들어 포르밀아미노기, 아세틸아미노기, 피발로일아미노기, 라우로일아미노기, 벤조일아미노기), 아미노카르보닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30의 치환 또는 무치환 아미노카르보닐아미노기, 예를 들어 카르바모일아미노기, N,N-디메틸아미노카르보닐아미노기, N,N-디에틸아미노카르보닐아미노기, 모르폴리노카르보닐아미노기), 알콕시카르보닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30의 치환 또는 무치환 알콕시카르보닐아미노기, 예를 들어 메톡시카르보닐아미노기, 에톡시카르보닐아미노기, tert-부톡시카르보닐아미노기, n-옥타데실옥시카르보닐아미노기, N-메틸-메톡시카르보닐아미노기), 아릴옥시카르보닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 7 ~ 30의 치환 또는 무치환 아릴옥시카르보닐아미노기, 예를 들어 페녹시카르보닐아미노기, p-클로로페녹시카르보닐아미노기, m-n-옥틸옥시페녹시카르보닐아미노기), 술포아미노기 (바람직하게는 탄소수 0 ~ 30의 치환 또는 무치환 술포아미노기, 예를 들어 술포아미노기, N,N-디메틸아미노술포닐아미노기, N-n-옥틸아미노술포닐아미노기), 알킬 및 아릴술포닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30의 치환 또는 무치환 알킬술포닐아미노기, 탄소수 6 ~ 30의 치환 또는 무치환 아릴술포닐아미노기, 예를 들어 메틸술포닐아미노기, 부틸술포닐아미노기, 페닐술포닐아미노기, 2,3,5-트리클로로페닐술포닐아미노기, p-메틸페닐술포닐아미노기), 메르캅토기, 알킬티오기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30의 치환 또는 무치환 알킬티오기, 예를 들어 메틸티오기, 에틸티오기, n-헥사데실티오기), 아릴티오기 (바람직하게는 탄소수 6 ~ 30의 치환 또는 무치환 아릴티오기, 예를 들어 페닐티오기, p-클로로페닐티오기, m-메톡시페닐티오기), 헤테로 고리 티오기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30의 치환 또는 무치환 헤테로 고리 티오기, 예를 들어 2-벤조티아졸릴티오기, 1-페닐테트라졸-5-일티오기), 술포아미노기 (바람직하게는 탄소수 0 ~ 30의 치환 또는 무치환 술포아미노기, 예를 들어 N-에틸술포아미노기, N-(3-도데실옥시프로필)술포아미노기, N,N-디메틸술포아미노기, N-아세틸술포아미노기, N-벤조일술포아미노기, N-(N'-페닐카르바모일)술포아미노기), 술포기, 알킬 및 아릴술포닐기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30의 치환 또는 무치환 알킬술포닐기, 탄소수 6 ~ 30의 치환 또는 무치환 아릴술포닐기, 예를 들어 메틸술포닐기, 에틸술포닐기, 페닐술포닐기, p-메틸페닐술포닐기), 알킬 및 아릴술포닐기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30의 치환 또는 무치환 알킬술포닐기, 탄소수 6 ~ 30의 치환 또는 무치환 아릴술포닐기, 예를 들어 메틸술포닐기, 에틸술포닐기, 페닐술포닐기, p-메틸

페닐술폰닐기), 아실기 (바람직하게는 포르밀기, 탄소수 2 ~ 30 의 치환 또는 무치환 알킬카르보닐기, 탄소수 7 ~ 30 의 치환 또는 무치환 아릴카르보닐기, 예를 들어 아세틸기, 피발로일벤조일기), 아릴옥시카르보닐기 (바람직하게는 탄소수 7 ~ 30 의 치환 또는 무치환 아릴옥시카르보닐기, 예를 들어 페녹시카르보닐기, o-클로로페녹시카르보닐기, m-니트로페녹시카르보닐기, p-tert-부틸페녹시카르보닐기), 알콕시카르보닐기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30 의 치환 또는 무치환 알콕시카르보닐기, 예를 들어 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, tert-부톡시카르보닐기, n-옥타데실옥시카르보닐기), 카르바모일기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30 의 치환 또는 무치환 카르바모일기, 예를 들어 카르바모일기, N-메틸카르바모일기, N,N-디메틸카르바모일기, N,N-디-n-옥틸카르바모일기, N-(메틸술폰닐)카르바모일기), 아릴 및 헤테로 고리 아조기 (바람직하게는 탄소수 6 ~ 30 의 치환 또는 무치환 아릴아조기, 탄소수 3 ~ 30 의 치환 또는 무치환 헤테로 고리 아조기, 예를 들어 페닐아조기, p-클로로페닐아조기, 5-에틸티오-1,3,4-티아디아졸-2-일아조기), 이미드기 (바람직하게는 N-숙신이미드기, N-프탈이미드기), 포스피노기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30 의 치환 또는 무치환 포스피노기, 예를 들어 디메틸포스피노기, 디페닐포스피노기, 메틸페녹시포스피노기), 포스피닐기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30 의 치환 또는 무치환 포스피닐기, 예를 들어 포스피닐기, 디옥틸옥시포스피닐기, 디에톡시포스피닐기), 포스피닐옥시기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30 의 치환 또는 무치환 포스피닐옥시기, 예를 들어 디페녹시포스피닐옥시기, 디옥틸옥시포스피닐옥시기), 포스피닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30 의 치환 또는 무치환 포스피닐아미노기, 예를 들어 디메톡시포스피닐아미노기, 디메틸아미노포스피닐아미노기), 실릴기 (바람직하게는 탄소수 3 ~ 30 의 치환 또는 무치환 실릴기, 예를 들어 트리메틸실릴기, tert-부틸디메틸실릴기, 페닐디메틸실릴기)를 나타낸다.

[0370] 상기 치환기 중에서 수소 원자를 갖는 것은, 이것을 제거하고 추가로 상기 기로 치환되어 있어도 된다. 그러한 관능기의 예로는, 알킬카르보닐아미노술폰닐기, 아릴카르보닐아미노술폰닐기, 알킬술폰닐아미노카르보닐기, 아릴술폰닐아미노카르보닐기를 들 수 있다. 그 예로는, 메틸술폰닐아미노카르보닐기, p-메틸페닐술폰닐아미노카르보닐기, 아세틸아미노술폰닐기, 벤조일아미노술폰닐기를 들 수 있다.

[0371] R^1 은 바람직하게는, 할로젠 원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로 고리기, 하이드록실기, 카르복실기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아실옥시기, 시아노기, 아미노기이고, 더욱 바람직하게는 할로젠 원자, 알킬기, 시아노기, 알콕시기이다.

[0372] R^2 , R^3 은 각각 독립적으로 치환기를 나타낸다. 예로는 상기 R^1 의 예를 들 수 있다. 바람직하게는 치환 혹은 무치환 벤젠 고리, 치환 혹은 무치환 시클로헥산 고리이다. 보다 바람직하게는 치환기를 갖는 벤젠 고리, 치환기를 갖는 시클로헥산 고리이고, 더욱 바람직하게는 4 위치에 치환기를 갖는 벤젠 고리, 4 위치에 치환기를 갖는 시클로헥산 고리이다.

[0373] R^4 , R^5 는 각각 독립적으로 치환기를 나타낸다. 예로는 상기 R^1 의 예를 들 수 있다. 바람직하게는, 하메트의 치환기 상수 σ_p 값이 0 보다 큰 전자 흡인성 치환기인 것이 바람직하고, σ_p 값이 0 ~ 1.5 인 전자 흡인성 치환기를 갖고 있는 것이 더욱 바람직하다. 이와 같은 치환기로는 트리플루오로메틸기, 시아노기, 카르보닐기, 니트로기 등을 들 수 있다. 또, R^4 와 R^5 가 결합하여 고리를 형성해도 된다.

[0374] 또한, 하메트의 치환기 상수의 σ_p , σ_m 에 관해서는, 예를 들어 이나모토 나오키 저술의 「하메트칙-구조와 반응성-」(마루젠), 일본 화학회편 「신실험 화학 강좌 14 유기 화합물의 합성과 반응 V」 2605 페이지 (마루젠), 나카타니 타다오 저술의 「이론 유기 화학 해설」 217 페이지 (토쿄 화학 동인), 케미컬 리뷰, 91 권, 165 ~ 195 페이지 (1991 년) 등의 이미 저술되어 나온 책에 상세히 해설되어 있다.

[0375] A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로 -O-, -NR- (R 은 수소 원자 또는 치환기), -S- 및 CO- 로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. 바람직하게는 -O-, -NR- (R 은 치환기를 나타내고, 예로는 상기 R^1 의 예를 들 수 있다) 또는 S- 이다.

[0376] X 는 제 14 ~ 16 족의 비금속 원자를 나타낸다. 단, X 에는 수소 원자 또는 치환기가 결합되어도 된다. X 는 =O, =S, =NR, =C(R)R 이 바람직하다 (여기에서 R 은 치환기를 나타내고, 예로는 상기 R^1 의 예를 들 수 있다).

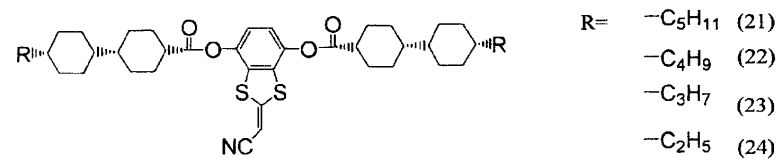
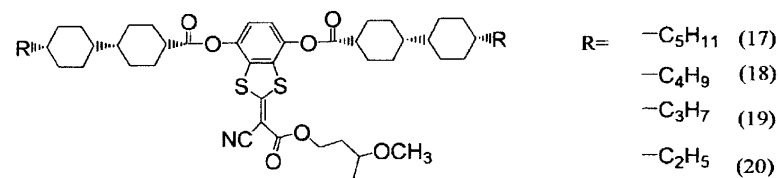
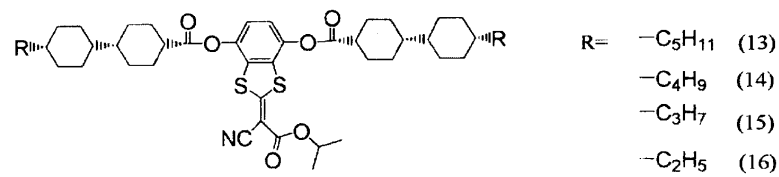
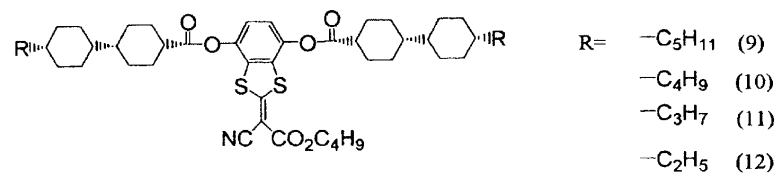
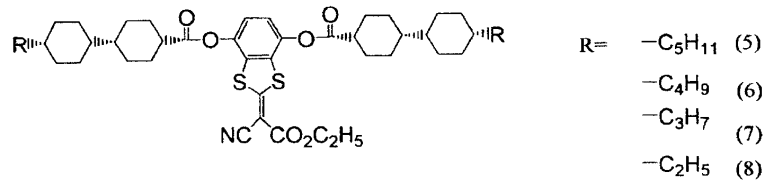
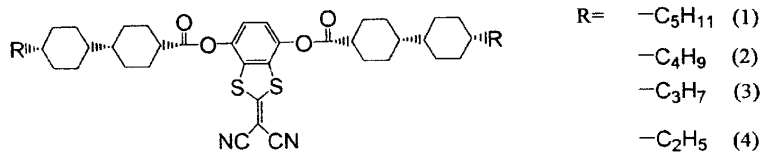
[0377] n 은 0 ~ 2 의 정수를 나타내고, 바람직하게는 0, 1 이다.

[0378] 이하에 (II)-1 또는 (II)-2 로 나타내는 화합물의 구체예를 나타내지만, 상기 리타테이션 발현제의 예는, 이하

의 구체예에 한정되지는 않는다. 하기 화합물에 관해서는, 지정하지 않는 한 괄호 () 내의 숫자로 예시 화합물 (X) 로 나타낸다.

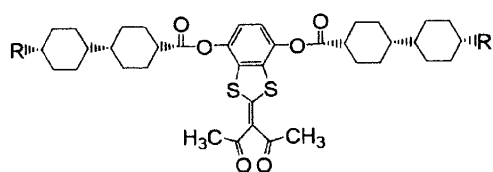
[0379]

[화학식 37]



[0380]

[0381] [화학식 38]

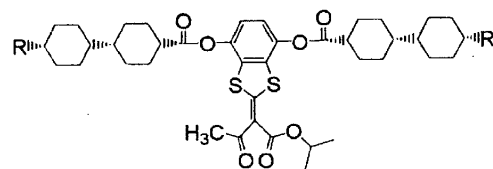


R= $-C_5H_{11}$ (25)

$-C_4H_9$ (26)

$-C_3H_7$ (27)

$-C_2H_5$ (28)

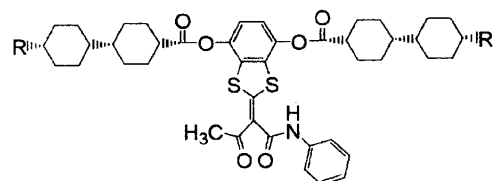


R= $-C_5H_{11}$ (29)

$-C_4H_9$ (30)

$-C_3H_7$ (31)

$-C_2H_5$ (32)

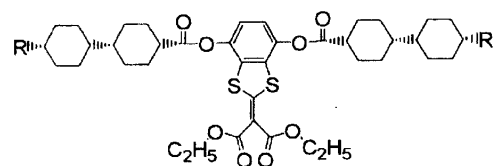


R= $-C_5H_{11}$ (33)

$-C_4H_9$ (34)

$-C_3H_7$ (35)

$-C_2H_5$ (36)

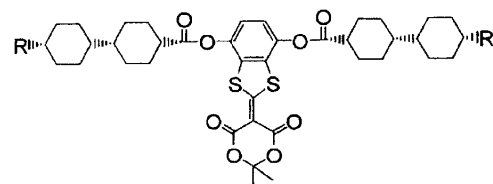


R= $-C_5H_{11}$ (37)

$-C_4H_9$ (38)

$-C_3H_7$ (39)

$-C_2H_5$ (40)

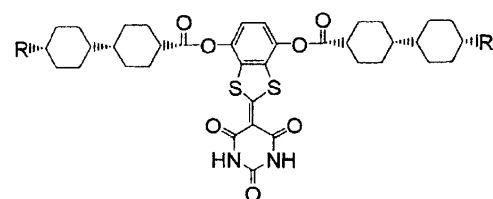


R= $-C_5H_{11}$ (41)

$-C_4H_9$ (42)

$-C_3H_7$ (43)

$-C_2H_5$ (44)



R= $-C_5H_{11}$ (45)

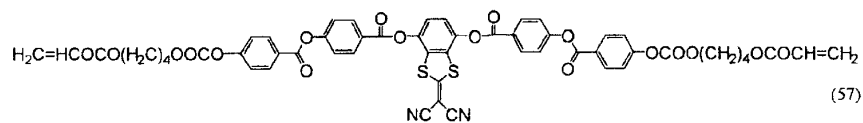
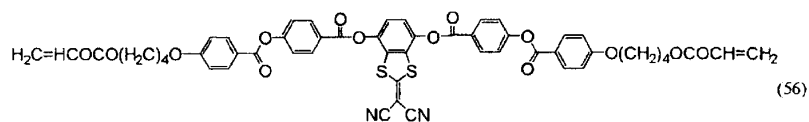
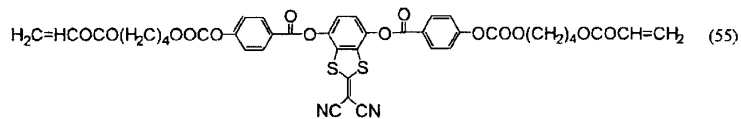
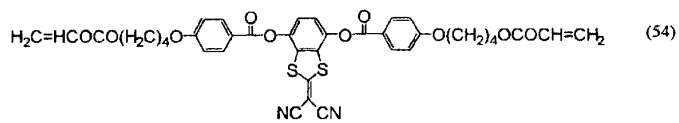
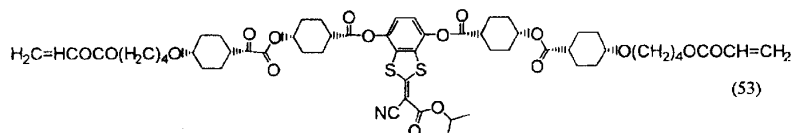
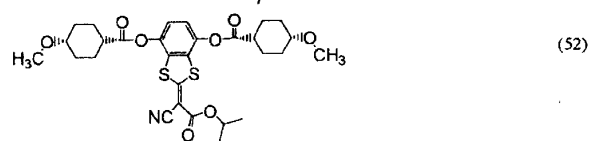
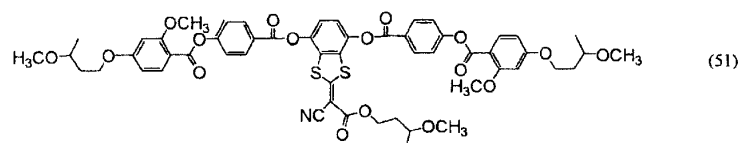
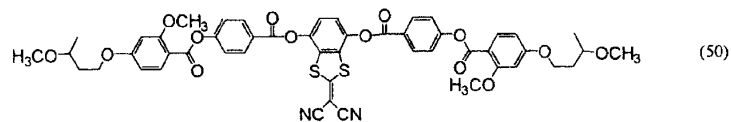
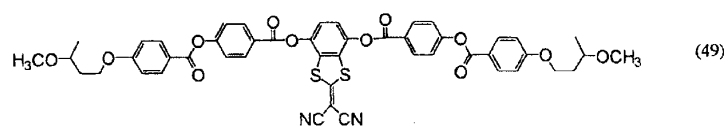
$-C_4H_9$ (46)

$-C_3H_7$ (47)

$-C_2H_5$ (48)

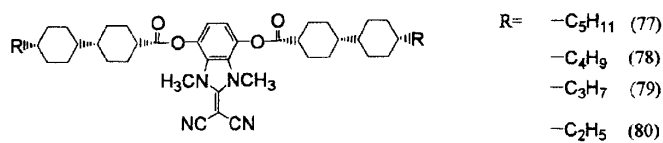
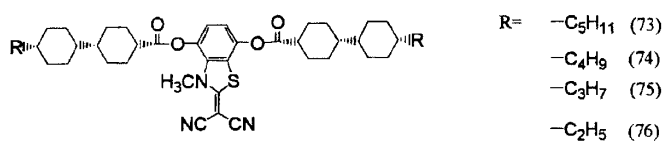
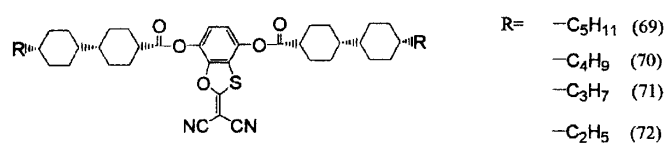
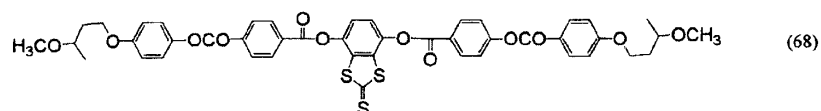
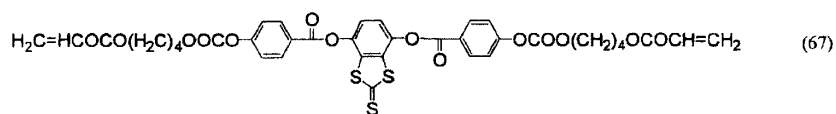
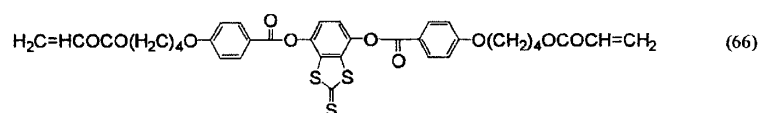
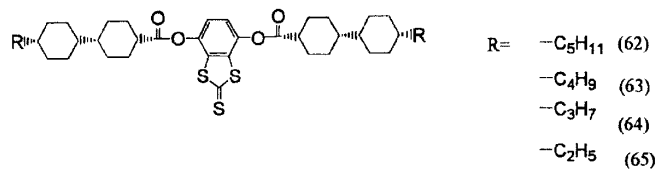
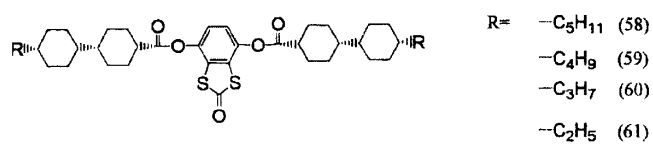
[0382]

[0383] [화학식 39]



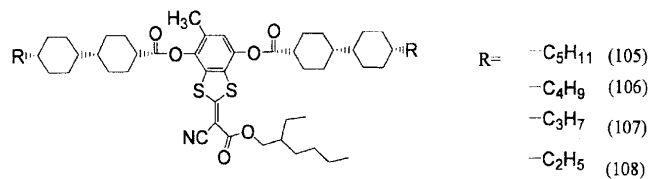
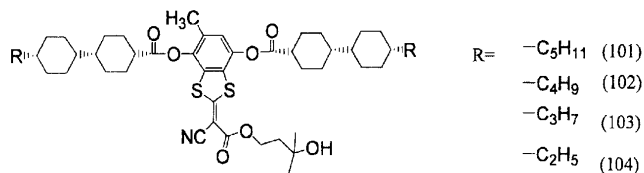
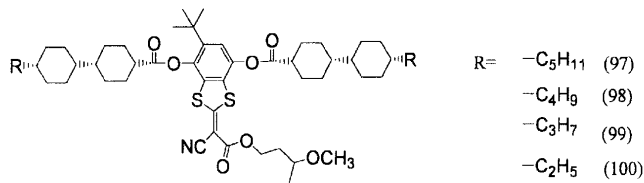
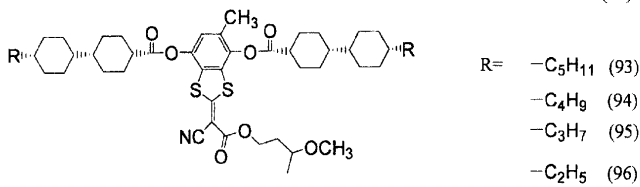
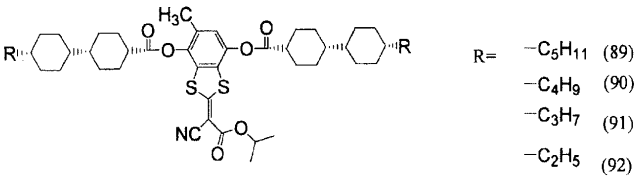
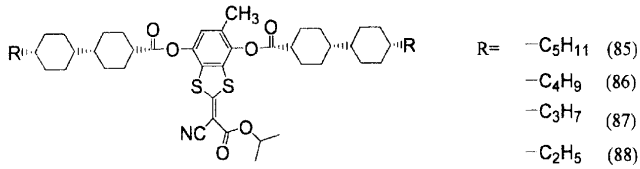
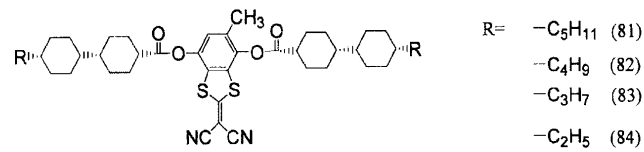
[0384]

[0385] [화학식 40]



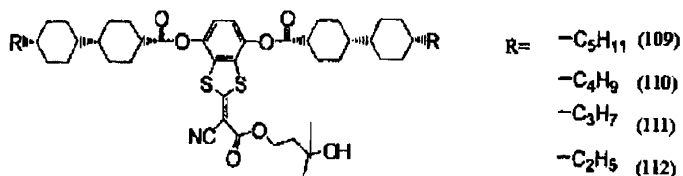
[0386]

[0387] [화학식 41]



[0388]

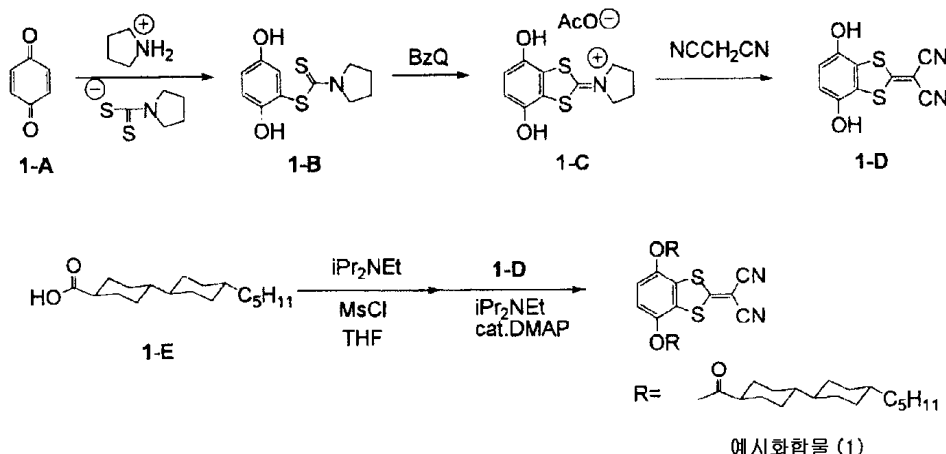
[0389] [화학식 42]



[0390]

[0391] 상기 (II)-1 또는 (II)-2 로 나타내는 화합물의 합성은, 이미 알려진 방법을 참조하여 실시할 수 있다. 예를 들어, 예시 화합물 (1) 은, 하기 스킴에 따라 합성할 수 있다.

[0392] [화학식 43]



[0393]

[0394] 상기 스킴 중, 화합물 (1-A) 부터 화합물 (1-D) 까지의 합성은, "Journal of Chemical Crystallography" (1997) ; 27(9) ; p.515-526. 에 기재된 방법을 참조하여 실시할 수 있다.

[0395] 또한, 상기 스킴에 나타난 바와 같이, 화합물 (1-E) 의 테트라히드로푸란 용액에 메탄술폰산클로라이드를 첨가하고, N,N-디이소프로필에틸아민을 적하하여 교반한 후, N,N-디이소프로필에틸아민을 첨가하고, 화합물 (1-D) 의 테트라히드로푸란 용액을 적하하고, 그 후에 N,N-디메틸아미노피리딘 (DMAP) 의 테트라히드로푸란 용액을 적하함으로써 예시 화합물 (1) 을 얻을 수 있다.

[0396] 또, 일본 공개특허공보 2004-50516호의 11 ~ 14 페이지에 기재된 막대 형상 방향족 화합물을 상기 리타레이션 발현제로서 사용해도 된다.

[0397] 또, 리타레이션 발현제로서 1 종의 화합물을 단독으로 또는 2 종류 이상의 화합물을 혼합해서 사용할 수 있다. 리타레이션 발현제로서 서로 상이한 2 종류 이상의 화합물을 사용하면 리타레이션의 조정 범위가 넓어져, 용이하게 원하는 범위로 조정할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0398] 상기 리타레이션 발현제로는, 하기 일반식 (III) 으로 나타내는 화합물의 적어도 1 종을 함유하고 있어도 된다.

[0399] 일반식 (III) : $Ar^1-L^{12}-X-L^{13}-Ar^2$

[0400] 상기 일반식 (III) 에 있어서, Ar^1 및 Ar^2 는 각각 독립적으로 방향족기이고, L^{12} 및 L^{13} 은 각각 독립적으로 -O- CO- 또는 CO-O- 기에서 선택되는 2 가 연결기이며, X 는 1,4-시클로헥실렌기, 비닐렌기 또는 에틸렌렌기이다.

[0401] 본 명세서에서 방향족기는, 아릴기 (방향족성 탄화수소기), 치환 아릴기, 방향족성 헤테로 고리기 및 치환 방향족성 헤테로 고리기를 포함한다.

[0402] 아릴기 및 치환 아릴기 쪽이, 방향족성 헤테로 고리기 및 치환 방향족성 헤테로 고리기보다 바람직하다. 방향족성 헤테로 고리기의 헤테로 고리는, 일반적으로는 불포화이다. 방향족성 헤테로 고리는 5 원자 고리, 6 원자 고리 또는 7 원자 고리인 것이 바람직하고, 5 원자 고리 또는 6 원자 고리인 것이 더욱 바람직하다. 방향족성 헤테로 고리는 일반적으로 가장 많은 이중 결합을 갖는다. 헤테로 원자로는 질소 원자, 산소 원자 또는 황 원자가 바람직하고, 질소 원자 또는 황 원자가 더욱 바람직하다.

[0403] 방향족기의 방향족 고리로는, 벤젠 고리, 푸란 고리, 티오펜 고리, 피롤 고리, 옥사졸 고리, 티아졸 고리, 이미다졸 고리, 트리아졸 고리, 피리딘 고리, 피리미딘 고리 및 피라진 고리가 바람직하고, 벤젠 고리가 특히 바람직하다.

[0404] 치환 아릴기 및 치환 방향족성 헤테로 고리기의 치환기의 예에는, 할로젠 원자 (F, Cl, Br, I), 하이드록실기, 카르복실기, 시아노기, 아미노기, 알킬아미노기 (예, 메틸아미노기, 에틸아미노기, 부틸아미노기, 디메틸아미노기), 니트로기, 술폰기, 카르바모일기, 알킬카르바모일기 (예, N-메틸카르바모일기, N-에틸카르바모일기, N,N-디메틸카르바모일기), 술포모일기, 알킬술포모일기 (예, N-메틸술포모일기, N-에틸술포모일기, N,N-디메틸술포

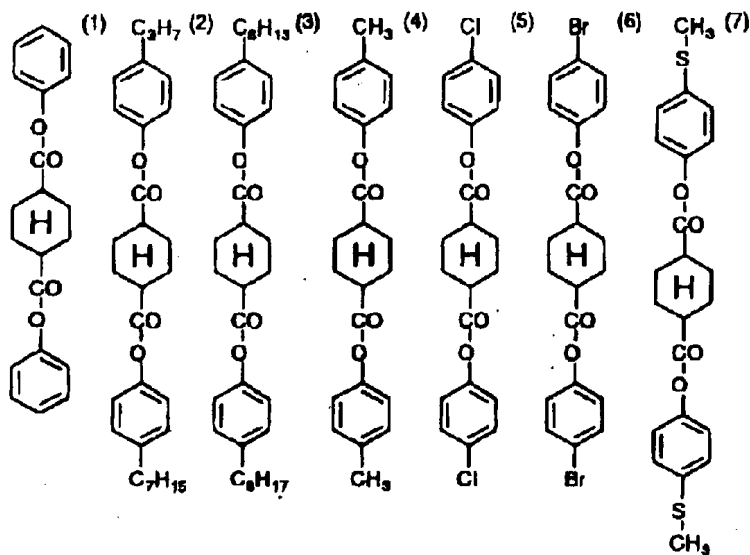
모일기), 우레이도기, 알킬우레이도기 (예, N-메틸우레이도기, N,N-디메틸우레이도기, N,N,N'-트리메틸우레이도기), 알킬기 (예, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥틸기, 옥틸기, 이소프로필기, s-부틸기, t-아밀기, 시클로헥실기, 시클로펜틸기), 알케닐기 (예, 비닐기, 알릴기, 헥세닐기), 알킬닐기 (예, 에틸닐기, 부틸닐기), 아실기 (예, 포르밀기, 아세틸기, 부틸릴기, 헥사노일기, 라우릴기), 아실옥시기 (예, 아세톡시기, 부틸릴옥시기, 헥사노일옥시기, 라우릴옥시기), 알콕시기 (예, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 펜틸옥시기, 헥틸옥시기, 옥틸옥시기), 아릴옥시기 (예, 페녹시기), 알콕시카르보닐기 (예, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 프로폭시카르보닐기, 부톡시카르보닐기, 펜틸옥시카르보닐기, 헥틸옥시카르보닐기), 아릴옥시카르보닐기 (예, 페녹시카르보닐기), 알콕시카르보닐아미노기 (예, 부톡시카르보닐아미노기, 헥실옥시카르보닐아미노기), 알킬티오기 (예, 메틸티오기, 에틸티오기, 프로필티오기, 부틸티오기, 펜틸티오기, 헥틸티오기, 옥틸티오기), 아릴티오기 (예, 페닐티오기), 알킬술폰닐기 (예, 메틸술폰닐기, 에틸술폰닐기, 프로필술폰닐기, 부틸술폰닐기, 펜틸술폰닐기, 헥틸술폰닐기, 옥틸술폰닐기), 아마이드기 (예, 아세트아마이드기, 부틸아마이드기, 헥실아마이드기, 라우릴아마이드기) 및 비방향족성 복소 고리 (예, 모르폴린기, 피라지닐기)가 포함된다.

[0405] 치환 아릴기 및 치환 방향족성 헤테로 고리기의 치환기로는, 할로젠 원자, 시아노기, 카르복실기, 하이드록실기, 아미노기, 알킬 치환 아미노기, 아실기, 아실옥시기, 아마이드기, 알콕시카르보닐기, 알콕시기, 알킬티오기 및 알킬기가 바람직하다.

[0406] 알킬아미노기, 알콕시카르보닐기, 알콕시기 및 알킬티오기의 알킬 부분과 알킬기는, 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다. 알킬 부분 및 알킬기의 치환기의 예에는, 할로젠 원자, 하이드록실, 카르복실, 시아노, 아미노, 알킬아미노기, 니트로, 술폰, 카르바모일, 알킬카르바모일기, 술파모일, 알킬술파모일기, 우레이도, 알킬우레이도기, 알케닐기, 알킬닐기, 아실기, 아실옥시기, 아실아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 알콕시카르보닐아미노기, 알킬티오기, 아릴티오기, 알킬술폰닐기, 아마이드기 및 비방향족성 복소 고리기가 포함된다. 알킬 부분 및 알킬기의 치환기로는, 할로젠 원자, 하이드록실, 아미노, 알킬아미노기, 아실기, 아실옥시기, 아실아미노기, 알콕시카르보닐기 및 알콕시기가 바람직하다.

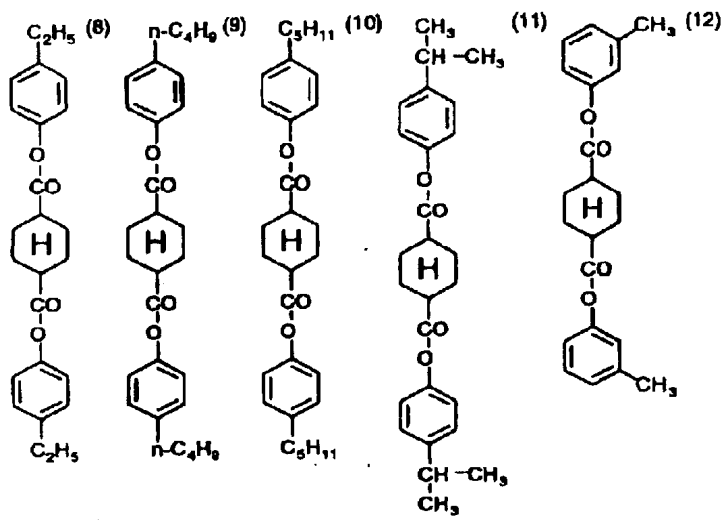
[0407] 이하에 일반식 (III) 으로 나타내는 화합물의 구체예를 나타내지만, 상기 리타데이션 발현제의 예는 이하의 구체예에 한정되지는 않는다.

[0408] [화학식 44]



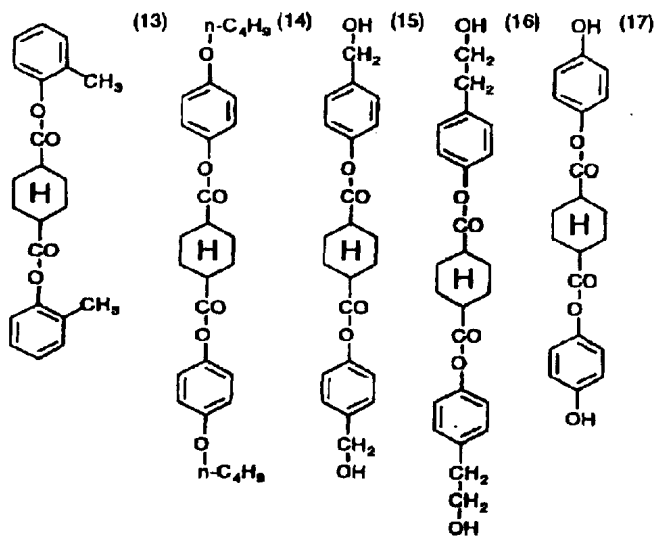
[0409]

[0410] [화학식 45]



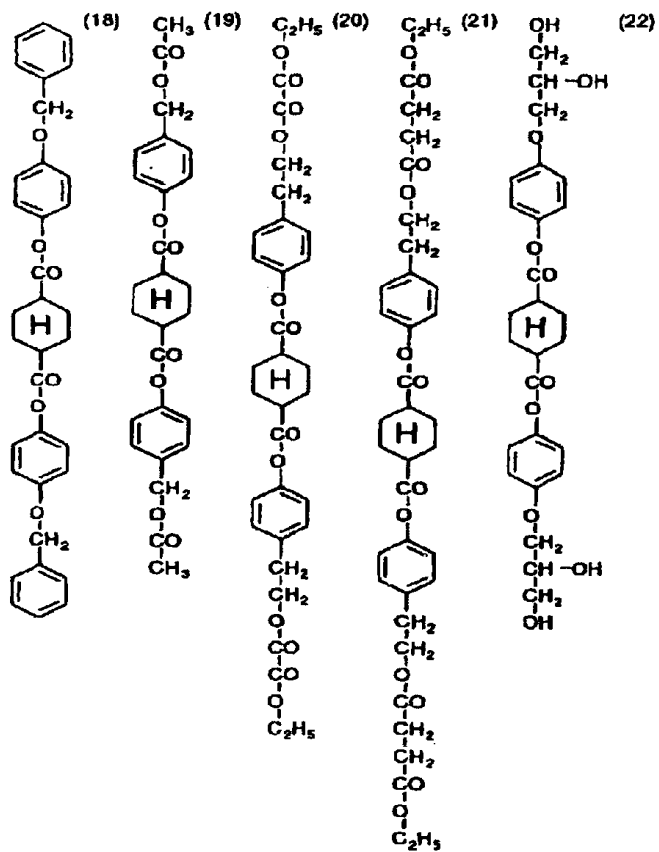
[0411]

[0412] [화학식 46]



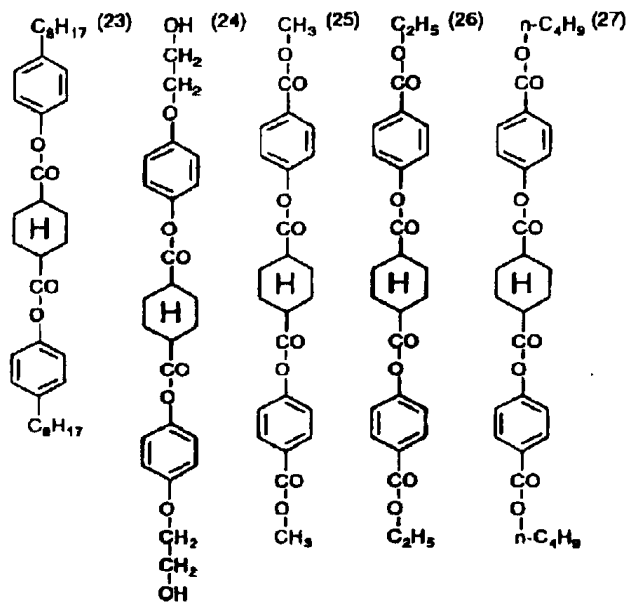
[0413]

[0414] [화학식 47]



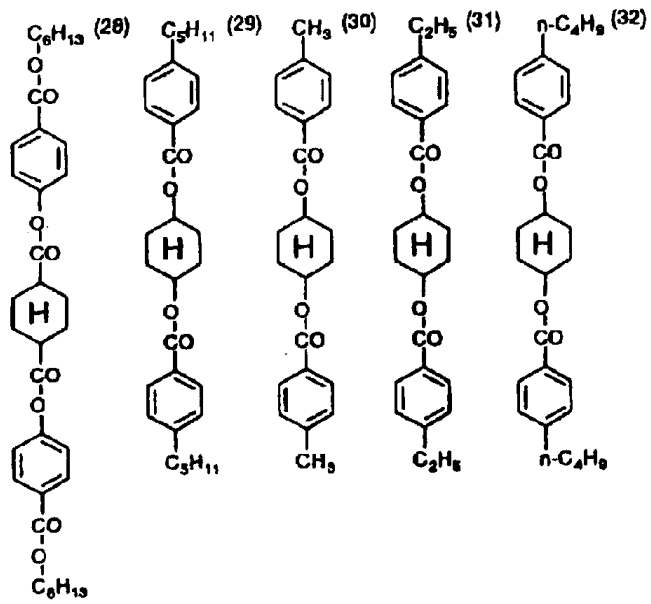
[0415]

[0416] [화학식 48]



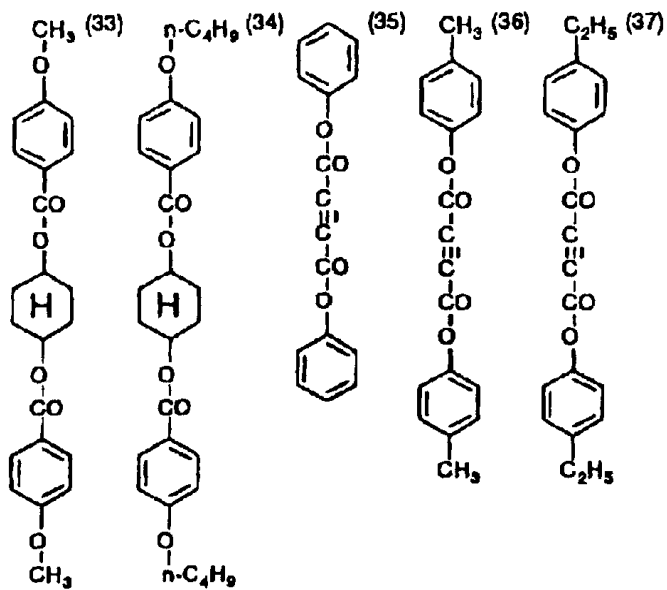
[0417]

[0418] [화학식 49]



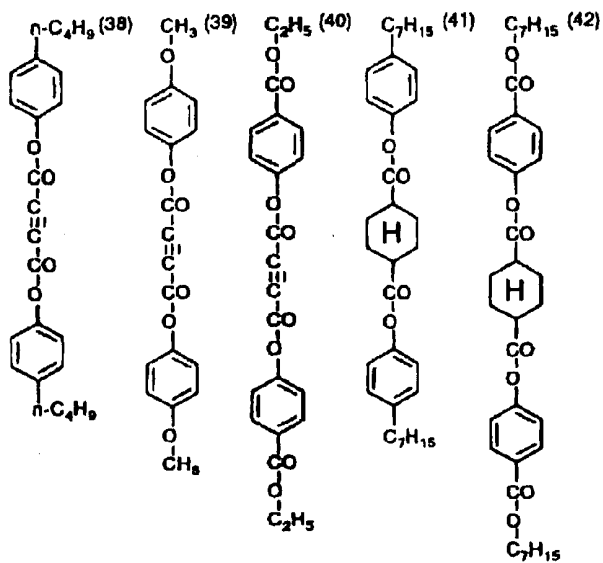
[0419]

[0420] [화학식 50]



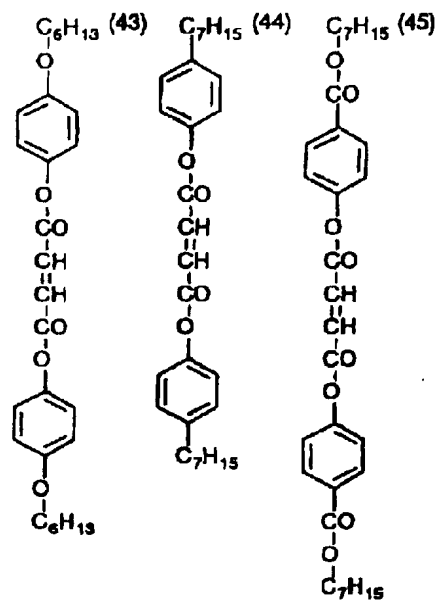
[0421]

[0422] [화학식 51]



[0423]

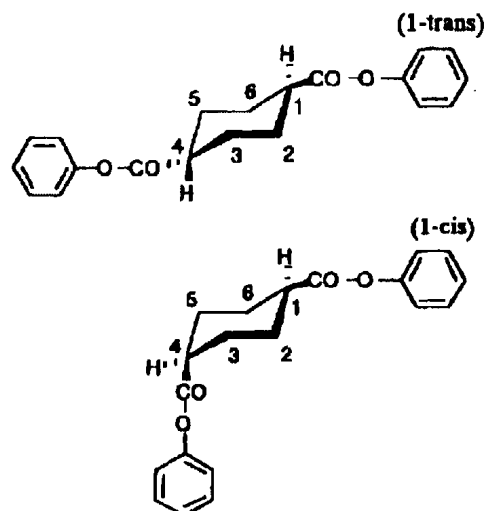
[0424] [화학식 52]



[0425]

[0426] 구체예 (1) ~ (34), (41), (42) 는, 시클로헥산 고리의 1 위치와 4 위치에 2 개의 부제 탄소 원자를 갖는다.
단, 구체예 (1), (4) ~ (34), (41), (42) 는, 대칭인 메소형 분자 구조를 갖기 때문에 광학 이성체 (광학 활성) 는 없고, 기하 이성체 (트랜스형과 시스형) 만 존재한다. 구체예 (1) 의 트랜스형 (1-trans) 과 시스형 (1-cis) 을 이하에 나타낸다.

[0427] [화학식 53]



[0428]

[0429] 전술한 바와 같이, 막대 형상 화합물은 직선적인 분자 구조를 갖는 것이 바람직하다. 이 때문에, 트랜스형이 시스형보다 바람직하다.

[0430] 구체예 (2) 및 (3) 은, 기하 이성체에 추가하여 광학 이성체 (합계 4 종의 이성체) 를 갖는다. 기하 이성체에 대해서는, 마찬가지로 트랜스형 쪽이 시스형보다 바람직하다. 광학 이성체에 대해서는 특별히 우열은 없으며, D, L 혹은 라세미체 중 어느 것이어도 된다.

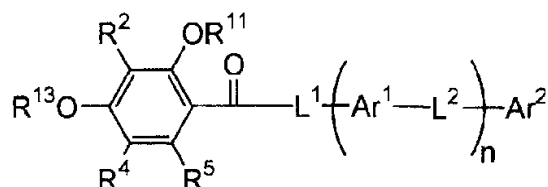
[0431] 구체예 (43) ~ (45) 에서는, 중심의 비닐렌 결합에 트랜스형과 시스형이 있다.

[0432] 상기와 동일한 이유로 트랜스형 쪽이 시스형보다 바람직하다.

[0433] 상기 리타데이션 발현제로는, 하기 일반식 (V) 로 나타내는 화합물도 바람직하다.

[0434] 식 (V)

[0435] [화학식 54]



[0436]

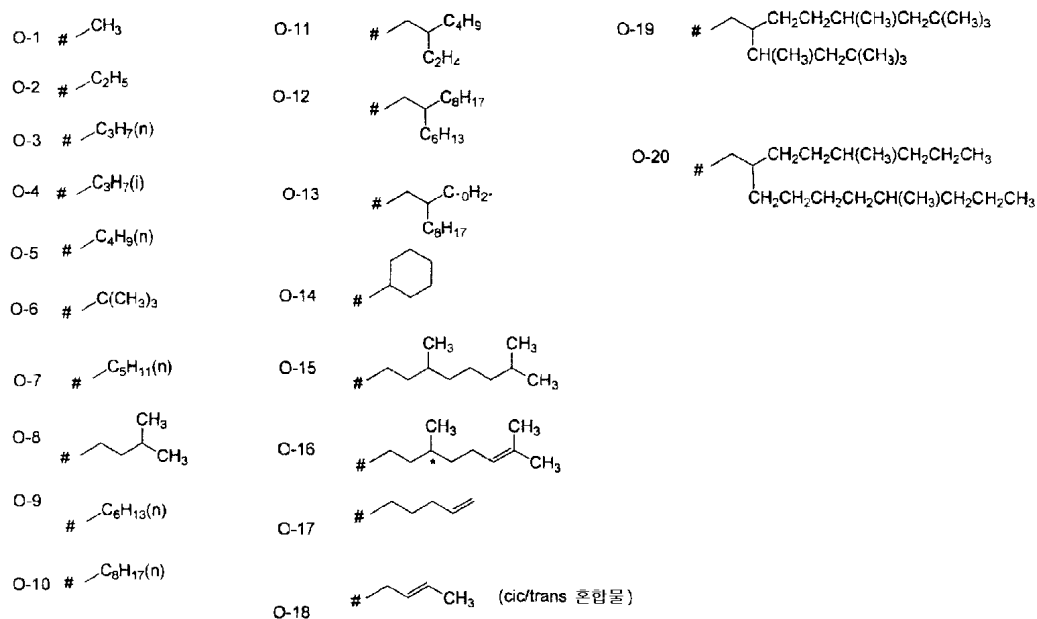
[0437] 일반식 (V) 중, R^2 , R^4 , R^5 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, R^{11} , R^{13} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기를 나타내며, L^1 , L^2 는 각각 독립적으로 단결합 또는 2 가 연결기를 나타낸다. Ar^1 은 아릴렌기 또는 방향족 헤테로 고리를 나타내고, Ar^2 는 아틸기 또는 방향족 헤테로 고리를 나타내고, n 은 3 이상의 정수를 나타내며, n 중 존재하는 L^2 , Ar^1 은 각각 동일하거나 상이해도 된다. 단, R^{11} , R^{13} 은 서로 상이하며, R^{13} 으로 나타내는 알킬기는 헤테로 원자를 함유하지 않는다.

[0438] 일반식 (V) 중, R^2 , R^4 , R^5 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0439] 일반식 (V) 에 있어서의 R^2 로서, 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아미노기, 수산기이고, 보다 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 알콕시기이며, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 4, 보다 바람직하게는 메틸기이다.), 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 12, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 8, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 ~ 6, 특히 바람직하게는 탄소수 1 ~ 4) 이다. 특히 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, 메톡시기이고, 가장 바람직하게는 수소 원자이다.

- [0440] 일반식 (V) 에 있어서의 R^4 로서, 바람직하게는 수소 원자 또는 전자 공여성기이고, 보다 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아미노기, 수산기이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 12 의 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 12, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 8, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 ~ 6, 특히 바람직하게는 탄소수 1 ~ 4) 이고, 특히 바람직하게는 수소 원자, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기이며, 가장 바람직하게는 수소 원자, 메톡시기이다.
- [0441] 일반식 (V) 에 있어서의 R^5 로서, 바람직하게는 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 아미노기, 수산기이고, 보다 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 알콕시기이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 4, 보다 바람직하게는 메틸기이다.), 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 12, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 8, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 ~ 6, 특히 바람직하게는 탄소수 1 ~ 4) 이다. 특히 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, 메톡시기이다. 가장 바람직하게는 수소 원자이다.
- [0442] 일반식 (V) 에 있어서의 R^{11} , R^{13} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고, R^{11} , R^{13} 은 서로 상이하며, R^{13} 으로 나타내는 알킬기는 헥테로 원자를 함유하지 않는다. 여기에서 헥테로 원자란, 수소 원자, 탄소 원자 이외의 원자를 나타내고, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 인, 규소, 할로젠 원자 (F, Cl, Br, I), 붕소 등을 들 수 있다.
- [0443] R^{11} , R^{13} 으로 나타내는 알킬기로는, 직사슬, 분기 또는 고리형으로서, 치환 혹은 무치환 알킬기를 나타내고, 바람직하게는 치환 혹은 무치환 탄소수 1 ~ 30 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 30 의 치환 혹은 무치환 시클로알킬기, 탄소수 5 ~ 30 의 치환 혹은 무치환 비시클로알킬기 (요컨대, 탄소수 5 ~ 30 의 비시클로알칸에서 수소 원자를 1 개 제거한 1 개의 기.), 또한 고리 구조가 많은 트리시클로 구조 등을 들 수 있다.
- [0444] R^{11} , R^{13} 으로 나타내는 알킬기의 바람직한 예로는, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, t-부틸, n-펜틸, iso-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, tert-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, 1,1,3-트리메틸헥실, n-데실, 2-헥실데실, 시클로헥실, 시클로헵틸, 2-헥세닐, 올레일, 리노레일, 리노레닐 등을 들 수 있다. 또, 시클로알킬기로는, 시클로헥실, 시클로헵틸, 4-n-도데실시클로헥실, 비시클로알킬기로는, 비시클로[1,2,2]헵탄-2-일, 비시클로[2,2,2]옥탄-3-일 등을 들 수 있다.
- [0445] R^{11} 로서 더욱 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기이고, 특히 바람직하게는 수소 원자, 메틸기이며, 가장 바람직하게는 메틸기이다.
- [0446] R^{13} 으로서 특히 바람직하게는, 탄소 원자 2 개 이상을 함유하는 알킬기이고, 보다 바람직하게는 탄소 원자 3 개 이상을 함유하는 알킬기이다. 분기 또는 고리형 구조를 갖는 것은 특히 바람직하게 사용된다.
- [0447] 이하에 R^{13} 으로 나타내는 알킬기의 구체예 (0-1 ~ 0-20) 를 들어 설명하지만, 본 발명은 이하의 구체예에 의해 전혀 한정되지 않는다. 또한, 하기 구체예 중, 「#」은 산소 원자측을 의미한다.

[0448] [화학식 55]



[0449]

[0450] 일반식 (V) 에 있어서의 Ar^1 은 아릴렌기 또는 방향족 헤테로 고리를 나타내고, 반복 단위 중의 Ar^1 은 모두 동일하거나 상이해도 된다. 또, Ar^2 는 아릴기 또는 방향족 헤테로 고리를 나타낸다.

[0451] 일반식 (V) 중, Ar^1 로 나타내는 아릴렌기로서 바람직하게는 탄소수 6 ~ 30 의 아릴렌기이고, 단고리이어도 되며, 추가로 다른 고리와 축합 고리를 형성해도 된다. 또, 가능한 경우에는 치환기를 가져도 되고, 치환기로는 후술하는 치환기 T 를 적용할 수 있다. Ar^1 로 나타내는 아릴렌기로서 보다 바람직하게는 탄소수 6 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 6 ~ 12 이고, 예를 들어 페닐렌기, p-메틸페닐렌기, 나프틸렌기 등을 들 수 있다.

[0452] 일반식 (V) 중, Ar^2 로 나타내는 아릴기로서 바람직하게는 탄소수 6 ~ 30 의 아릴기이고, 단고리이어도 되며, 추가로 다른 고리와 축합 고리를 형성해도 된다. 또, 가능한 경우에는 치환기를 가져도 되고, 치환기로는 후술하는 치환기 T 를 적용할 수 있다. Ar^2 로 나타내는 아릴기로서 보다 바람직하게는 탄소수 6 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 6 ~ 12 이고, 예를 들어 페닐기, p-메틸페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다.

[0453] 일반식 (V) 중, Ar^1 , Ar^2 로 나타내는 방향족 헤테로 고리는, 산소 원자, 질소 원자 또는 황 원자 중 적어도 1 개를 함유하는 방향족 헤테로 고리일 수 있으며, 바람직하게는 5 ~ 6 원자 고리의 산소 원자, 질소 원자 또는 황 원자 중 적어도 1 개를 함유하는 방향족 헤테로 고리이다. 또, 가능한 경우에는 추가로 치환기를 가져도 된다. 치환기로는 후술하는 치환기 T 를 적용할 수 있다.

[0454] 일반식 (V) 중, Ar^1 , Ar^2 로 나타내는 방향족 헤테로 고리의 구체예로는, 예를 들어 푸란, 피롤, 티오펜, 이미다졸, 피라졸, 피리딘, 피라진, 피리다진, 트리아졸, 트리아진, 인돌, 인다졸, 퓨린, 티아졸린, 티아졸, 티아디아졸, 옥사졸린, 옥사졸, 옥사디아졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 프탈라진, 나프틸리딘, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 신놀린, 프테리딘, 아크리딘, 페난트롤린, 페나진, 테트라졸, 벤즈이미다졸, 벤즈옥사졸, 벤즈티아졸, 벤조트리아졸, 테트라자인텐, 피롤로트리아졸, 피라졸로트리아졸 등을 들 수 있다. 방향족 헤테로 고리로서 바람직한 것은, 벤즈이미다졸, 벤즈옥사졸, 벤즈티아졸, 벤조트리아졸이다.

[0455] 일반식 (V) 중, L^1 , L^2 는 각각 독립적으로 단결합 또는 2 가 연결기를 나타낸다. L^1 , L^2 는 동일하거나 상이해도 된다. 또, 반복 단위중의 L^2 는 모두 동일하거나 상이해도 된다.

[0456] 상기 2 가 연결기로서 바람직한 것은, -O-, -NR- (R 은 수소 원자 또는 치환기를 가져도 되는 알킬기 또는 아릴

기를 나타낸다), $-CO-$, $-SO_2-$, $-S-$, 알킬렌기, 치환 알킬렌기, 알케닐렌기, 치환 알케닐렌기, 알키닐렌기 및 이들의 2 가 기를 2 개 이상 조합하여 얻어지는 기이고, 그 중에서 바람직한 것은 $-O-$, $-NR-$, $-CO-$, $-SO_2NR-$, $-NRSO_2-$, $-CONR-$, $-NRCO-$, $-COO-$ 및 $OCO-$, 알키닐렌기이다. R 은 바람직하게는 수소 원자를 나타낸다.

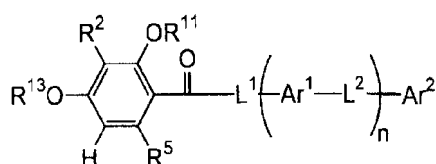
[0457] 본 발명에 있어서의 일반식 (V) 로 나타내는 화합물에 있어서, Ar^1 은 L^1 및 L^2 와 결합되는데, Ar^1 이 페닐렌기인 경우, $L^1-Ar^1-L^2$ 및 $L^2-Ar^1-L^2$ 는 서로 para 위치 (1,4-위치) 의 관계에 있는 것이 특히 바람직하다.

[0458] 일반식 (V) 중, n 은 3 이상의 정수를 나타내고, 바람직하게는 3 ~ 7 이고, 보다 바람직하게는 3 ~ 6 이며, 더욱 바람직하게는 3 ~ 5 이다.

[0459] 상기 일반식 (V) 로 나타내는 화합물로는, 하기 일반식 (V)-1 및 (V)-2 로 나타내는 화합물을 특히 바람직하게 사용할 수 있다.

[0460] 식 (V)-1

[0461] [화학식 56]



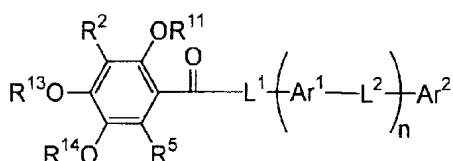
[0462]

[0463] 일반식 (V)-1 중, R^2 , R^5 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, R^{11} , R^{13} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기를 나타내며, L^1 , L^2 는 각각 독립적으로 단결합 또는 2 가 연결기를 나타낸다. Ar^1 은 아릴렌기 또는 방향족 헤테로 고리를 나타내고, Ar^2 는 아릴기 또는 방향족 헤테로 고리를 나타내고, n 은 3 이상의 정수를 나타내며, n 중 존재하는 L^2 , Ar^1 은 각각 동일하거나 상이해도 된다. 단, R^{11} , R^{13} 은 서로 상이하고, R^{13} 으로 나타내는 알킬기는 헤테로 원자를 함유하지 않는다.

[0464] 일반식 (V)-1 중, R^2 , R^5 , R^{11} , R^{13} 은 일반식 (V) 에 있어서의 그것들과 동일한 의미이며, 또 바람직한 범위도 동일하다. 또, L^1 , L^2 , Ar^1 , Ar^2 에 대해서도 일반식 (V) 에 있어서의 그것들과 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0465] 식 (V)-2

[0466] [화학식 57]



[0467]

[0468] 일반식 (V)-2 중, R^2 , R^5 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, R^{11} , R^{13} , R^{14} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고, L^1 , L^2 는 각각 독립적으로 단결합 또는 2 가 연결기를 나타낸다. Ar^1 은 아릴렌기 또는 방향족 헤테로 고리를 나타내고, Ar^2 는 아릴기 또는 방향족 헤테로 고리를 나타내고, n 은 3 이상의 정수를 나타내며, n 중 존재하는 L^2 , Ar^1 은 각각 동일하거나 상이해도 된다. 단, R^{11} , R^{13} 은 서로 상이하며, R^{13} 으로 나타내는 알킬기는 헤테로 원자를 함유하지 않는다.

[0469] 일반식 (V)-2 중, R^2 , R^5 , R^{11} , R^{13} 은 일반식 (V) 에 있어서의 그것들과 동일한 의미이며, 또 바람직한 범위도 동일하다. 또, L^1 , L^2 , Ar^1 , Ar^2 는 일반식 (V) 에 있어서의 그것들과 동일한 의미이며, 바람직한 범위도

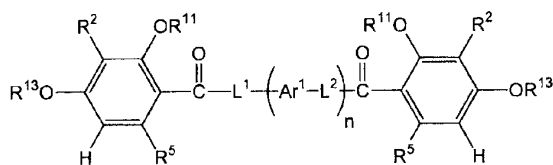
동일하다.

[0470] 일반식 (V)-2 에 있어서, R^{14} 는 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고, 알킬기로는 R^{11} , R^{13} 의 바람직한 예로서 나타낸 알킬기가 바람직하게 사용된다. 상기 R^{14} 로서 바람직하게는, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이고, 보다 바람직하게는 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기이며, 더욱 바람직하게는 메틸기이다. R^{11} 과 R^{14} 는 동일하거나 상이해도 되지만, 모두 메틸기인 것이 특히 바람직하다.

[0471] 또, 상기 일반식 (V)-2 로 나타내는 화합물로는, 일반식 (V)-2-A 혹은 일반식 (V)-2-B 로 나타내는 화합물도 바람직하다.

[0472] 식 (V)-2-A

[0473] [화학식 58]



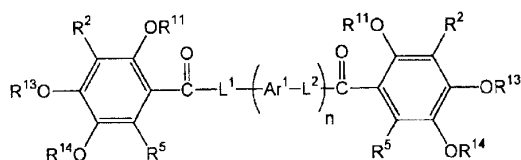
[0474]

[0475] 일반식 (V)-2-A 중, R^2 , R^5 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, R^{11} , R^{13} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기를 나타내며, L^1 , L^2 는 각각 독립적으로 단결합 또는 2 가 연결기를 나타낸다. Ar^1 은 아릴렌기 또는 방향족 헤테로 고리를 나타내고, n 은 3 이상의 정수를 나타내며, n 중 존재하는 L^2 , Ar^1 은 각각 동일하거나 상이해도 된다. 단, R^{11} , R^{13} 은 서로 상이하며, R^{13} 으로 나타내는 알킬기는 헤테로 원자를 함유하지 않는다.

[0476] 일반식 (V)-2-A 중, R^2 , R^5 , R^{11} , R^{13} , L^1 , L^2 , Ar^1 , n 은, 일반식 (V) 에 있어서의 그것들과 동일한 의미이며, 또 바람직한 범위도 동일하다.

[0477] 식 (V)-2-B

[0478] [화학식 59]



[0479]

[0480] 일반식 (V)-2-B 중, R^2 , R^5 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, R^{11} , R^{13} , R^{14} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고, L^1 , L^2 는 각각 독립적으로 단결합 또는 2 가 연결기를 나타낸다. Ar^1 은 아릴렌기 또는 방향족 헤테로 고리를 나타내고, n 은 3 이상의 정수를 나타내며, n 중 존재하는 L^1 , Ar^1 은 각각 동일하거나 상이해도 된다. 단, R^{11} , R^{13} 은 서로 상이하며, R^{13} 으로 나타내는 알킬기는 헤테로 원자를 함유하지 않는다.

[0481] 일반식 (V)-2-B 중, R^2 , R^5 , R^{11} , R^{13} , R^{14} , L^1 , L^2 , Ar^1 , n 은, 일반식 (V) 및 (V)-2 에 있어서의 그것들과 동일한 의미이며, 또 바람직한 범위도 동일하다.

[0482] 이하에 전술하는 치환기 T 에 대하여 설명한다.

[0483] 치환기 T 로서 바람직하게는 할로겐 원자 (예를 들어, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자), 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30 의 알킬기, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, t-부틸기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기), 시클로알킬기 (바람직하게는 탄소수 3 ~ 30 의 치환 또는 무치환 시클로알킬기, 예를

들어 시클로헥실기, 시클로펜틸기, 4-n-도데실시클로헥실기), 비시클로알킬기 (바람직하게는 탄소수 5 ~ 30의 치환 또는 무치환 비시클로알킬기, 요컨대, 탄소수 5 ~ 30의 비시클로알칸에서 수소 원자를 1개 제거한 1개의 기이다. 예를 들어, 비시클로[1,2,2]헵탄-2-일, 비시클로[2,2,2]옥탄-3-일), 알케닐기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30의 치환 또는 무치환 알케닐기, 예를 들어 비닐기, 알릴기), 시클로알케닐기 (바람직하게는 탄소수 3 ~ 30의 치환 또는 무치환 시클로알케닐기, 요컨대, 탄소수 3 ~ 30의 시클로알켄의 수소 원자를 1개 제거한 1개의 기이다. 예를 들어, 2-시클로펜텐-1-일, 2-시클로헥센-1-일), 비시클로알케닐기 (치환 또는 무치환 비시클로알케닐기, 바람직하게는 탄소수 5 ~ 30의 치환 또는 무치환 비시클로알케닐기, 요컨대 이중 결합을 1개 갖는 비시클로알켄의 수소 원자를 1개 제거한 1개의 기이다. 예를 들어, 비시클로[2,2,1]헵토-2-엔-1-일, 비시클로[2,2,2]옥토-2-엔-4-일), 알킬기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30의 치환 또는 무치환 알킬기, 예를 들어 에틸기, 프로파르길기), 아릴기 (바람직하게는 탄소수 6 ~ 30의 치환 또는 무치환 아릴기, 예를 들어 페닐기, p-톨릴기, 나프틸기), 헤테로 고리기 (바람직하게는 5 또는 6 원자의 치환 또는 무치환의, 방향족 또는 비방향족 헤테로 고리 화합물에서 1개의 수소 원자를 제거한 1개의 기이며, 더욱 바람직하게는 탄소수 3 ~ 30의 5 또는 6 원자의 방향족 헤테로 고리기이다. 예를 들어, 2-푸릴기, 2-티에닐기, 2-피리미디닐기, 2-벤조티아졸릴기),

[0484]

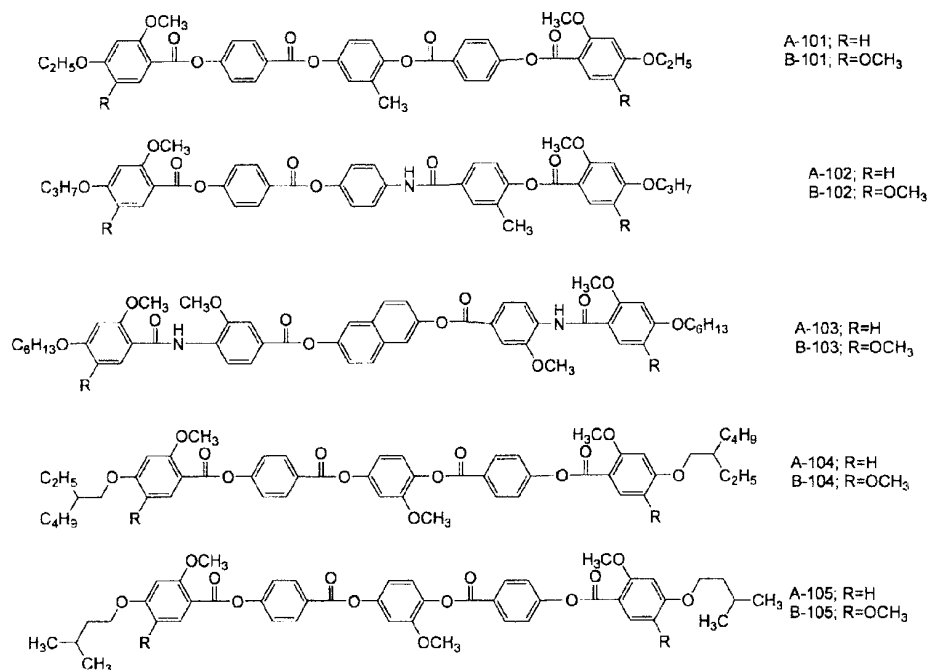
시아노기, 하이드록실기, 니트로기, 카르복실기, 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30의 치환 또는 무치환 알콕시기, 예를 들어 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, t-부톡시기, n-옥틸옥시기, 2-메톡시에톡시기), 아릴옥시기 (바람직하게는 탄소수 6 ~ 30의 치환 또는 무치환 아릴옥시기, 예를 들어 페녹시기, 2-메틸페녹시기, 4-tert-부틸페녹시기, 3-니트로페녹시기, 2-테트라데카노일아미노페녹시기), 실릴옥시기 (바람직하게는 탄소수 3 ~ 20의 실릴옥시기, 예를 들어 트리메틸실릴옥시기, tert-부틸디메틸실릴옥시기), 헤테로 고리 옥시기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30의 치환 또는 무치환 헤테로 고리 옥시기, 1-페닐테트라졸-5-옥시기, 2-테트라히드로피라닐옥시기), 아실옥시기 (바람직하게는 포르밀옥시기, 탄소수 2 ~ 30의 치환 또는 무치환 알킬카르보닐옥시기, 탄소수 6 ~ 30의 치환 또는 무치환 아릴카르보닐옥시기, 예를 들어 포르밀옥시기, 아세틸옥시기, 피발로일옥시기, 스테아로일옥시기, 벤조일옥시기, p-메톡시페닐카르보닐옥시기), 카르바모일옥시기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30의 치환 또는 무치환 카르바모일옥시기, 예를 들어 N,N-디메틸카르바모일옥시기, N,N-디에틸카르바모일옥시기, 모르폴리노카르보닐옥시기, N,N-디-n-옥틸아미노카르보닐옥시기, N-n-옥틸카르바모일옥시기), 알콕시카르보닐옥시기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30의 치환 또는 무치환 알콕시카르보닐옥시기, 예를 들어 메톡시카르보닐옥시기, 에톡시카르보닐옥시기, tert-부톡시카르보닐옥시기, n-옥틸카르보닐옥시기), 아릴옥시카르보닐옥시기 (바람직하게는 탄소수 7 ~ 30의 치환 또는 무치환 아릴옥시카르보닐옥시기, 예를 들어 페녹시카르보닐옥시기, p-메톡시페녹시카르보닐옥시기, p-n-헥사데실옥시페녹시카르보닐옥시기),

[0485]

아미노기 (바람직하게는 아미노기, 탄소수 1 ~ 30의 치환 또는 무치환 알킬아미노기, 탄소수 6 ~ 30의 치환 또는 무치환 아릴아미노기, 예를 들어 아미노기, 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 아닐리노기, N-메틸-아닐리노기, 디페닐아미노기), 아실아미노기 (바람직하게는 포르밀아미노기, 탄소수 1 ~ 30의 치환 또는 무치환 알킬카르보닐아미노기, 탄소수 6 ~ 30의 치환 또는 무치환 아릴카르보닐아미노기, 예를 들어 포르밀아미노기, 아세틸아미노기, 피발로일아미노기, 라우로일아미노기, 벤조일아미노기), 아미노카르보닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30의 치환 또는 무치환 아미노카르보닐아미노기, 예를 들어 카르바모일아미노기, N,N-디메틸아미노카르보닐아미노기, N,N-디에틸아미노카르보닐아미노기, 모르폴리노카르보닐아미노기), 알콕시카르보닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30의 치환 또는 무치환 알콕시카르보닐아미노기, 예를 들어 메톡시카르보닐아미노기, 에톡시카르보닐아미노기, tert-부톡시카르보닐아미노기, n-옥타데실옥시카르보닐아미노기, N-메틸-메톡시카르보닐아미노기), 아릴옥시카르보닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 7 ~ 30의 치환 또는 무치환 아릴옥시카르보닐아미노기, 예를 들어 페녹시카르보닐아미노기, p-클로로페녹시카르보닐아미노기, m-n-옥틸옥시페녹시카르보닐아미노기), 술포아미노기 (바람직하게는 탄소수 0 ~ 30의 치환 또는 무치환 술포아미노기, 예를 들어 술포아미노기, N,N-디메틸아미노술포닐아미노기, N-n-옥틸아미노술포닐아미노기), 알킬 및 아릴술포닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30의 치환 또는 무치환 알킬술포닐아미노, 탄소수 6 ~ 30의 치환 또는 무치환 아릴술포닐아미노기, 예를 들어 메틸술포닐아미노기, 부틸술포닐아미노기, 페닐술포닐아미노기, 2,3,5-트리클로로페닐술포닐아미노기, p-메틸페닐술포닐아미노기), 메르캅토기, 알킬티오기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30의 치환 또는 무치환 알킬티오기, 예를 들어 메틸티오기, 에틸티오기, n-헥사데실티오기), 아릴티오기 (바람직하게는 탄소수 6 ~ 30의 치환 또는 무치환 아릴티오기, 예를 들어 페닐티오기, p-클로로페닐티오기, m-메톡시페닐티오기), 헤테로 고리 티오기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30의 치환 또는 무치환 헤테르 고리 티오기, 예를 들어 2-벤조티아졸릴티오기, 1-페닐테트라졸-5-일티오기),

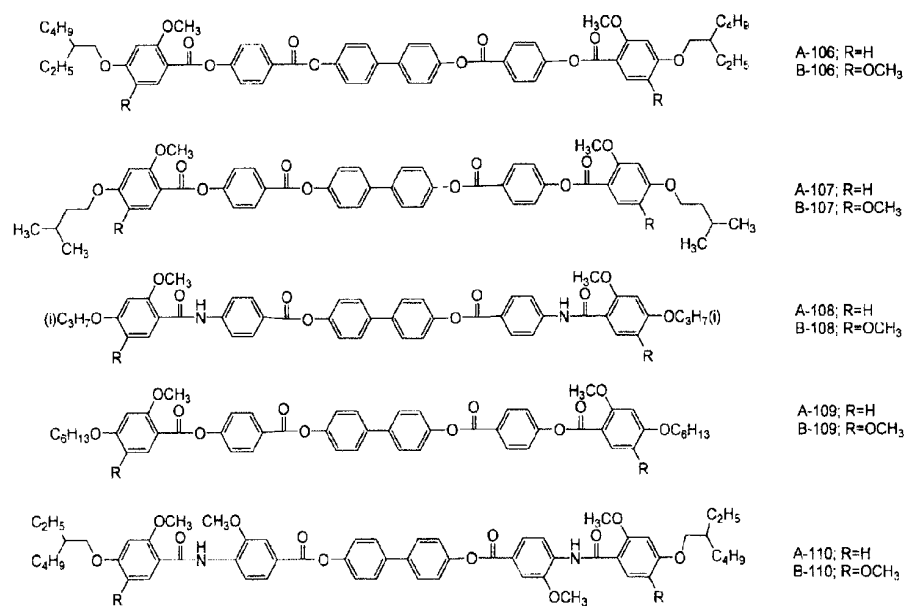
- [0486] 술과모일기 (바람직하게는 탄소수 0 ~ 30 의 치환 또는 무치환 술과모일기, 예를 들어 N-에틸술과모일기, N-(3-도데실옥시프로필)술과모일기, N,N-디메틸술과모일기, N-아세틸술과모일기, N-벤조일술과모일기, N-(N'-페닐 카르바모일)술과모일기), 술포기, 알킬 및 아릴술피닐기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30 의 치환 또는 무치환 알킬술피닐기, 6 ~ 30 의 치환 또는 무치환 아릴술피닐기, 예를 들어 메틸술피닐기, 에틸술피닐기, 페닐술피닐기, p-메틸페닐술피닐기), 알킬 및 아릴술포닐기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30 의 치환 또는 무치환 알킬술포닐기, 6 ~ 30 의 치환 또는 무치환 아릴술포닐기, 예를 들어 메틸술포닐기, 에틸술포닐기, 페닐술포닐기, p-메틸페닐술포닐기), 아실기 (바람직하게는 포르밀기, 탄소수 2 ~ 30 의 치환 또는 무치환 알킬카르보닐기, 탄소수 7 ~ 30 의 치환 또는 무치환 아릴카르보닐기, 예를 들어 아세틸기, 피발로일벤조일기), 아릴옥시카르보닐기 (바람직하게는 탄소수 7 ~ 30 의 치환 또는 무치환 아릴옥시카르보닐기, 예를 들어 페녹시카르보닐기, o-클로로페녹시카르보닐기, m-니트로페녹시카르보닐기, p-tert-부틸페녹시카르보닐기), 알콕시카르보닐기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30 의 치환 또는 무치환 알콕시카르보닐기, 예를 들어 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, tert-부톡시카르보닐기, n-옥타데실옥시카르보닐기), 카르바모일기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30 의 치환 또는 무치환 카르바모일기, 예를 들어 카르바모일기, N-메틸카르바모일기, N,N-디메틸카르바모일기, N,N-디-n-옥틸카르바모일기, N-(메틸술포닐)카르바모일기), 아릴 및 헤테로 고리 아조기 (바람직하게는 탄소수 6 ~ 30 의 치환 또는 무치환 아릴아조기, 탄소수 3 ~ 30 의 치환 또는 무치환 헤테로 고리 아조기, 예를 들어 페닐아조기, p-클로로페닐아조기, 5-에틸티오-1,3,4-티아디아졸-2-일아조기), 이미드기 (바람직하게는 N-숙신이미드기, N-프탈이미드기), 포스피노기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30 의 치환 또는 무치환 포스피노기, 예를 들어 디메틸포스피노기, 디페닐포스피노기, 메틸페녹시포스피노기), 포스피닐기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30 의 치환 또는 무치환 포스피닐기, 예를 들어 포스피닐기, 디옥틸옥시포스피닐기, 디에톡시포스피닐기), 포스피닐옥시기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30 의 치환 또는 무치환 포스피닐옥시기, 예를 들어 디페녹시포스피닐옥시기, 디옥틸옥시포스피닐옥시기), 포스피닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30 의 치환 또는 무치환 포스피닐아미노기, 예를 들어 디메톡시포스피닐아미노기, 디메틸아미노포스피닐아미노기), 실릴기 (바람직하게는 탄소수 3 ~ 30 의 치환 또는 무치환 실릴기, 예를 들어 트리메틸실릴기, tert-부틸디메틸실릴기, 페닐디메틸실릴기) 를 나타낸다.
- [0487] 상기 치환기 중에서 수소 원자를 갖는 것은, 이것을 제거하고 추가로 상기의 기로 치환되어 있어도 된다. 그러한 관능기의 예로는, 알킬카르보닐아미노술포닐기, 아릴카르보닐아미노술포닐기, 알킬술포닐아미노카르보닐기, 아릴술포닐아미노카르보닐기를 들 수 있으며, 구체예로는 메틸술포닐아미노카르보닐기, p-메틸페닐술포닐아미노카르보닐기, 아세틸아미노술포닐기, 벤조일아미노술포닐기를 들 수 있다.
- [0488] 또, 치환기가 2 개 이상 있는 경우에는 동일하거나 상이해도 된다. 또, 가능한 경우에는 서로 연결하여 고리를 형성해도 된다.
- [0489] 일반식 (V)-2-A 로 나타내는 화합물로서 바람직한 것은, R^{11} 이 모두 메틸기이고, R^2 , R^5 가 모두 수소 원자이고, R^{13} 이 탄소 원자 3 개 이상을 갖는 알킬기이고, L^1 이 단결합, -O-, -CO-, -NR-, -SO₂NR-, -NRSO₂-, -CONR-, -NRCO-, -COO- 및 OCO-, 알킬닐렌기 (R 은 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 아릴기를 나타낸다. 바람직하게는 수소 원자이다.) 이고, L^2 가 -O- 또는 NR- (R 은 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 아릴기를 나타낸다. 바람직하게는 수소 원자이다.) 이고, Ar^1 이 아릴렌기이며, n 이 3 ~ 6 인 것을 들 수 있다.
- [0490] 이하에 일반식 (V)-2-A 및 (V)-2-B 로 나타내는 화합물에 관하여 구체예를 들어 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 구체예에 의해 전혀 한정되지 않는다.

[0491] [화학식 60]



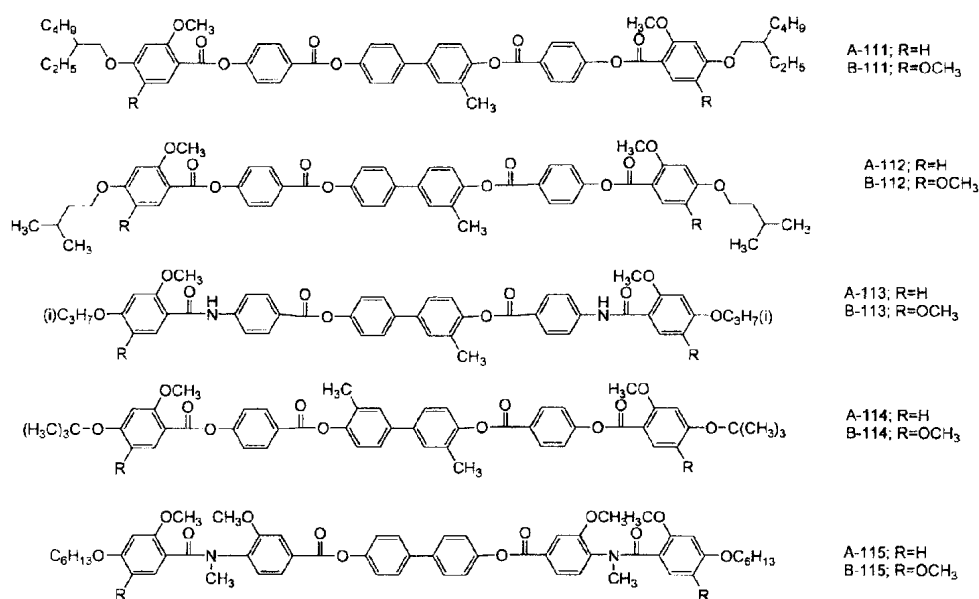
[0492]

[0493] [화학식 61]



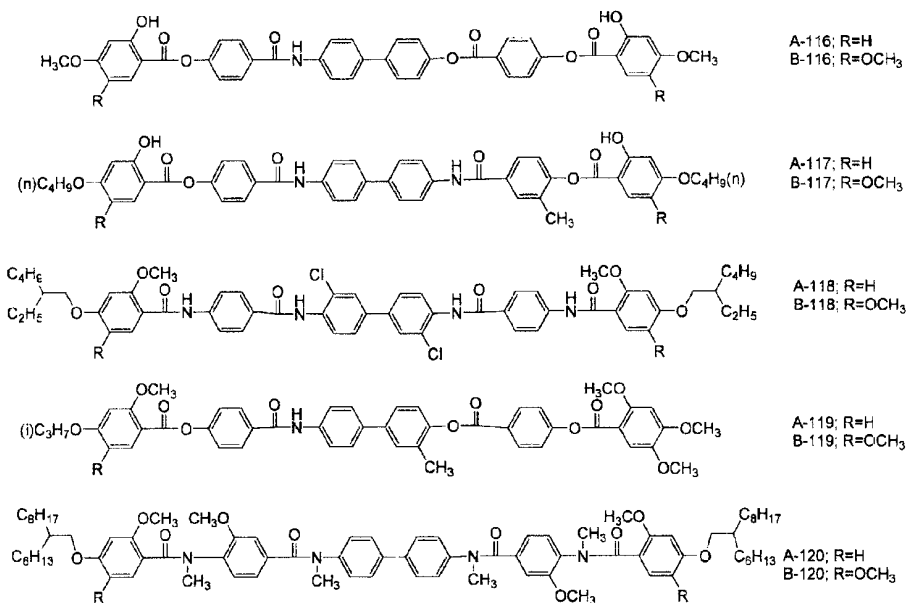
[0494]

[0495] [화학식 62]



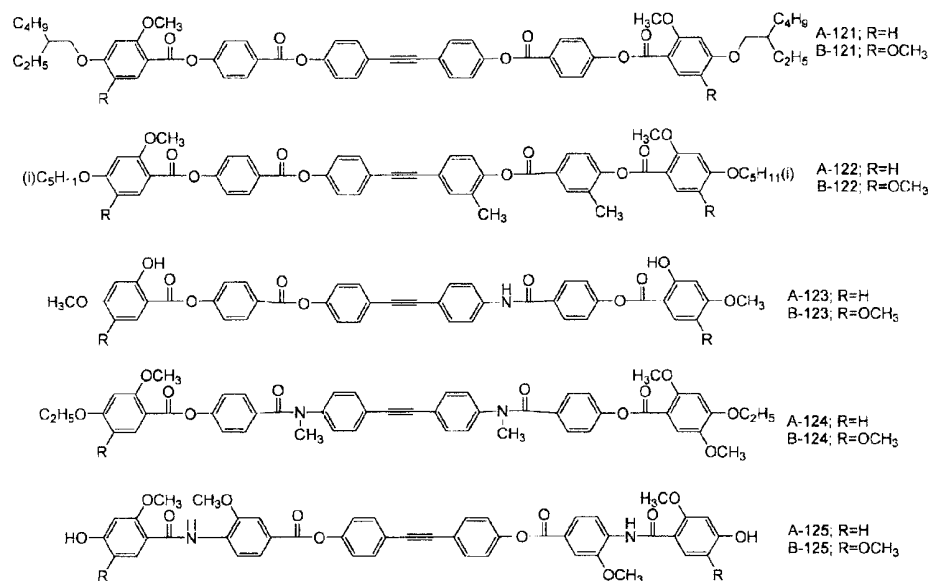
[0496]

[0497] [화학식 63]



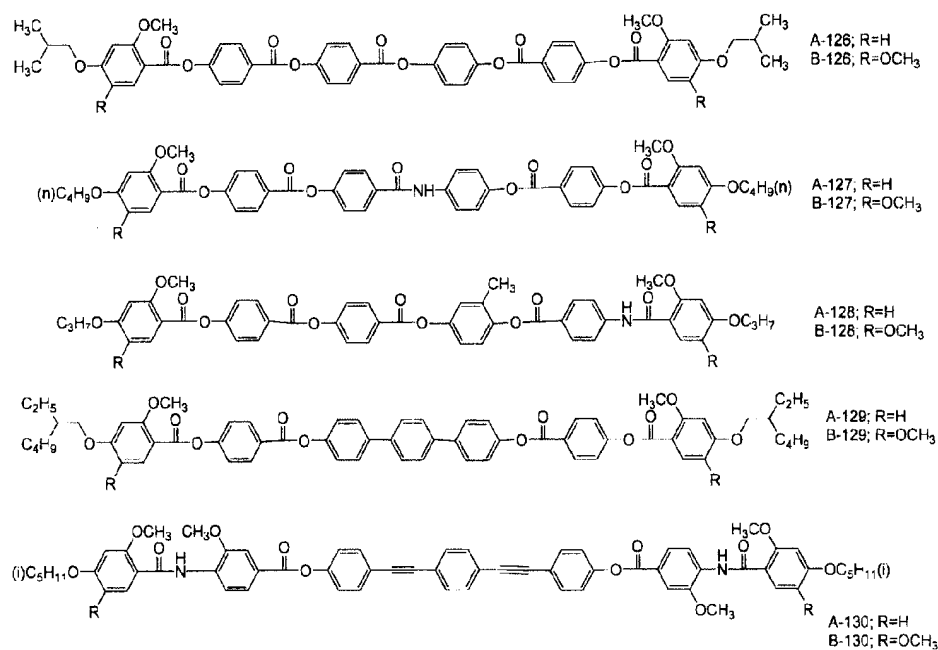
[0498]

[0499] [화학식 64]



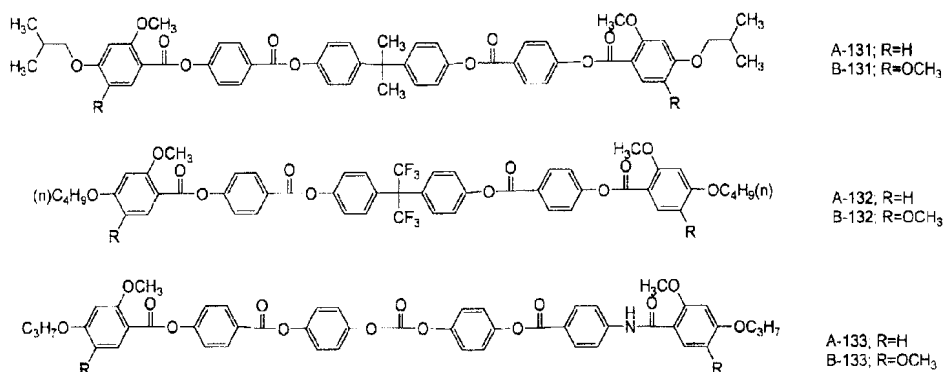
[0500]

[0501] [화학식 65]



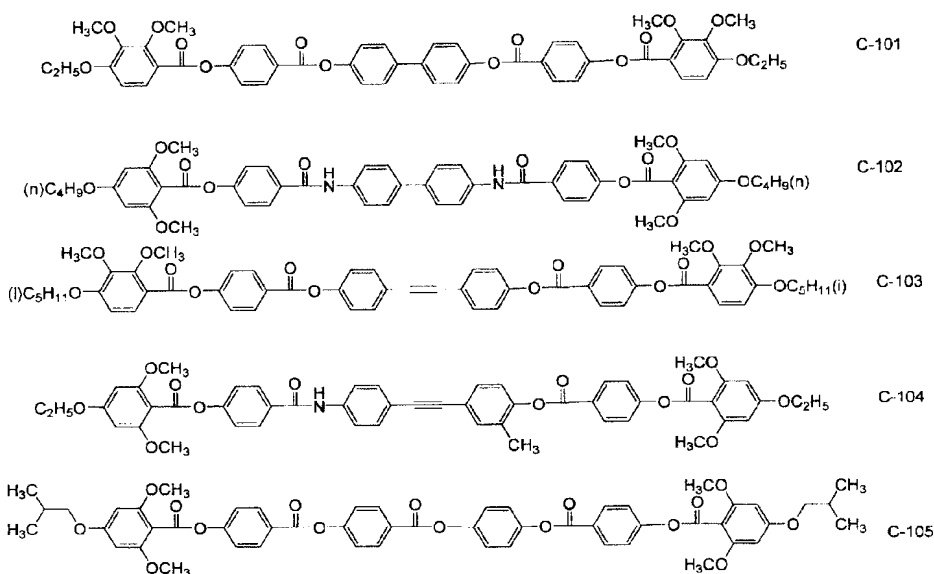
[0502]

[0503] [화학식 66]



[0504]

[0505] [화학식 67]



[0506]

[0507] 일반식 (V) 로 나타내는 화합물은 먼저 치환 벤조산을 합성한 후에, 이 치환 벤조산과 페놀 유도체 혹은 아닐린 유도체의 일반적인 에스테르 반응 혹은 아마이드화 반응에 의해 합성할 수 있으며, 에스테르 결합, 아마이드 결합 형성 반응이라면 어떠한 반응을 사용해도 된다. 예를 들어, 치환 벤조산을 산할로젠화물로 관능기 변환한 후, 페놀 유도체 혹은 아닐린 유도체와 축합시키는 방법, 축합제 혹은 촉매를 사용하여 치환 벤조산과 페놀 유도체 혹은 아닐린 유도체를 탈수 축합하는 방법 등을 들 수 있다.

[0508] 일반식 (V) 로 나타내는 화합물의 제조 방법으로는, 제조 프로세스 등을 고려하면 치환 벤조산을 산할로젠화물로 관능기 변환한 후, 페놀 유도체 혹은 아닐린 유도체와 축합시키는 방법이 바람직하다.

[0509] 일반식 (V) 로 나타내는 화합물의 제조 방법에서는, 반응 용매로서 탄화수소계 용매 (바람직하게는 톨루엔, 자일렌을 들 수 있다.), 에테르계 용매 (바람직하게는 디메틸에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산 등을 들 수 있다), 케톤계 용매, 에스테르계 용매, 아세토니트릴, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등을 사용할 수 있다. 이들 용매는 단독으로도 여러 종류를 혼합해서 사용해도 되고, 상기 용매로서 바람직하게는 톨루엔, 아세토니트릴, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드이다.

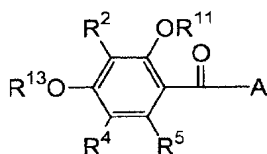
[0510] 반응 온도로는, 바람직하게는 0 ~ 150 ℃, 보다 바람직하게는 0 ~ 100 ℃, 더욱 바람직하게는 0 ~ 90 ℃ 이고, 특히 바람직하게는 20 ℃ ~ 90 ℃ 이다.

[0511] 또, 본 반응에는 염기를 사용하지 않는 것이 바람직하다. 염기를 사용하는 경우에는 유기 염기, 무기 염기 중 어느 것이어도 되고, 바람직하게는 유기 염기이며, 피리딘, 3 급 알킬아민 (바람직하게는 트리에틸아민, 에틸디이소프로필아민 등을 들 수 있다) 이다.

[0512] 일반식 (V)-2-A 및 (V)-2-B 로 나타내는 화합물은, 공지된 방법으로 합성할 수 있으며, 예를 들어 $n = 4$ 인 화합물의 경우, 하기 구조체 A 를 갖는 원료 화합물과 수산기, 아미노기 등의 반응성 부위를 갖는 유도체의 반응에 의해 얻어진 하기 중간체 B 2분자를 하기 화합물 C 1분자에 의해 연결함으로써 얻을 수 있다. 단, 일반식 (V)-2-A 및 (V)-2-B 로 나타내는 화합물의 합성법은 이 예에 한정되지 않는다.

[0513] [화학식 68]

구조체 A

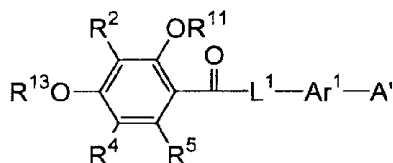


[0514]

[0515] 식 중, A 는 수산기, 할로젠 원자 등의 반응성기를 나타내고, R^{11} , R^2 , R^{13} 및 R^5 는 앞에서 기재한 바와 같으며, R^4 는 수소 원자 혹은 전술한 OR^{14} 로 나타내는 치환기이다.

[0516] [화학식 69]

중간체 B

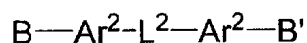


[0517]

[0518] 식 중, A' 는 카르복실기 등의 반응성기를 나타내고, R^{11} , R^2 , R^{13} , R^4 , R^5 , Ar^1 및 L^1 은 앞에서 기재한 바와 같다.

[0519] [화학식 70]

화합물 C



[0520]

[0521] 식 중, B 및 B' 는 수산기, 아미노기 등의 반응성기를 나타내고, Ar^2 및 L^2 는 앞에서 기재한 Ar^1 , L^1 과 동일한 의미이다.

[0522] 상기 일반식 (V), (V)-1, (V)-2 로 나타내는 화합물의 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상 혼합해서 사용할 수 있다.

[0523] 본 발명에 유용한 벤조트리아졸계 자외선 흡수제의 구체예로서, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-(3",4",5",6"-테트라히드로프탈이미드메틸)-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2,2-메틸렌비스(4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-(2H-벤조트리아졸-2-일)페놀), 2-(2'-하이드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-6-(직사슬 및 측사슬 도데실)-4-메틸페놀, 옥틸-3-3-tert-부틸-4-하이드록시-5-(클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)페닐 프로피오네이트와 2-에틸헥실-3-[3-tert-부틸-4-하이드록시-5-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)페닐] 프로피오네이트의 혼합물 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되지 않는다. 또, 시판품으로서 티누빈 (TINUVIN) 109, 티누빈 (TINUVIN) 171, 티누빈 (TINUVIN) 326 (모두 치바 스페셜티 케미컬즈 (주) 제조) 을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0524] [가소제]

[0525] 상기 광학 이방성층에는 트리페닐포스페이트, 비페닐포스페이트 등의 가소제를 첨가해도 된다.

- [0526] 일반적으로, 대화면 표시 장치에서 경사 방향의 콘트라스트의 저하 및 착색이 현저해지기 때문에, 본 실시형태의 광학 이방성층을 포함하는 광학 필름(광학 보상 시트라고도 한다)은, 특히 대화면 액정 표시 장치에 사용하는 데에 적합하다. 대화면용 액정 표시 장치용 광학 필름으로서 사용하는 경우에는, 예를 들어 필름 폭을 1470 mm 이상으로 하여 성형하는 것이 바람직하다. 또, 본 발명의 광학 필름에는 액정 표시 장치에 그대로 삽입할 수 있는 크기로 절단된 필름편인 양태의 필름뿐만 아니라, 연속 생산에 의해 장척상(長尺狀)으로 제작되어, 롤 형상으로 감아 올려진 양태의 필름도 포함된다. 후자의 양태인 광학 필름은, 그 상태에서 보관·반송되거나 하여, 실제로 액정 표시 장치에 삽입할 때나 편광자 등과 부착될 때에 원하는 크기로 절단되어 사용된다. 또, 마찬가지로 장척상으로 제작된 폴리비닐알코올 필름 등으로 이루어지는 편광자 등과, 장척상인 채 부착된 후에, 실제로 액정 표시 장치에 삽입할 때에 원하는 크기로 절단되어 사용된다. 롤 형상으로 감아 올려진 광학 필름의 일 양태로는, 롤 길이가 2500 m 이상인 롤 형상으로 감아 올려진 양태를 들 수 있다.
- [0527] [편광판]
- [0528] 또, 본 실시형태는 편광자와, 그 편광자의 편면에 본 발명의 광학 필름을 갖는 편광판에 관한 것이기도 하다. 본 실시형태에 있어서의 광학 필름과 마찬가지로, 본 발명의 편광판의 양태는, 액정 표시 장치에 그대로 삽입할 수 있는 크기로 절단된 필름편인 양태의 편광판뿐만 아니라, 연속 생산에 의해 장척상으로 제작되어, 롤 형상으로 감아 올려진 양태(예를 들어, 롤 길이 2500 m 또는 3900 m 이상)의 편광판도 포함된다. 대화면 액정 표시 장치용으로 하기 위해서는, 상기한 바와 같이, 편광판의 폭은 1470 mm 이상인 것이 바람직하다.
- [0529] 도 8, 도 9에 본 실시형태의 액정 표시 장치의 일례의 개략 모식도를 나타냈다. VA 모드 액정 표시 장치는, 액정 셀(LC)(상측 기관(1), 하측 기관(3) 및 액정층(5)으로 이루어진다)과, 액정 셀(LC)을 협지하여 배치되는 1쌍의 상측 편광판(P1) 및 하측 편광판(P2)을 갖는다. 또한, 편광막은 쌍방의 표면에 보호 필름을 갖는 편광판으로서 액정 표시 장치에 삽입되는 것이 일반적이지만, 도 8, 도 9에서는 도면의 간략화를 위해 편광막의 외측 보호 필름은 생략하였다. 편광판(P1 및 P2)은, 각각 편광막(8a 및 8b)을 갖고, 그 흡수축(9a 및 9b)을 서로 직교 방향으로 하여 배치되어 있다. 액정 셀(LC)은 VA 모드의 액정 셀로서, 흑표시시에는, 액정층(5)은 호메오토프릭 배향이 된다. 상측 기관(1)과 하측 기관(3)은, 각각 내면에 배향막(도시 생략)과 전극층(도시 생략)을 가지며, 또한 관찰자측 기관(1)의 내면에는 컬러 필터층(도시 생략)을 갖는다.
- [0530] 상측 기관(1)과 상측 편광막(8a)사이 및 하측 기관(3)과 하측 편광막(8b)사이에는, 전술한 본 실시형태의 광학 이방성층(10a 및 10b)이 각각 배치되어 있다.
- [0531] 실시형태 2-1에 있어서의 도 8의 광학 이방성층(10b)의 Re(550)과 Rth(550)은, 하기 식(A)와(B)를 만족시키고, 광학 이방성층(10b)은, 그 면내 지상축(11b)을 하측 편광막(8b)의 흡수축(9b)과 직교로 하여 배치된다. 즉, 광학 이방성층(10b)은 각각의 지상축을 직교로 하여 배치된다.
- [0532] (A) $40 \text{ nm} \leq \text{Re}(550) \leq 275 \text{ nm}$
- [0533] (B) $0 \text{ nm} \leq \text{Rth}(550) \leq 275 \text{ nm}$
- [0534] 또, 광학 이방성층(10a)은, 면내 리타레이션이 실질적으로 0 nm 이고, 두께 방향 Rth가 0 ~ 350 nm 인 것이 바람직하다. 여기에서, 10a와 10b의 위치를 바꿔 놓어도 전혀 문제는 없다.
- [0535] 실시형태 2-2에 있어서의 도 9의 광학 이방성층(10a와 10b)은, (C)와(D)를 각각 만족시키고, 광학 이방성층(10a, 10b)은, 그 면내 지상축(11a, 11b)을 상측 편광막(8a) 및 하측 편광막(8b)의 흡수축(9a, 9b)과 직교로 하여 배치된다. 즉, 광학 이방성층(10a 및 10b)은, 각각의 지상축을 직교로 하여 배치된다.
- [0536] (C) $30 \text{ nm} \leq \text{Re}(550) \leq 80 \text{ nm}$
- [0537] (D) $75 \text{ nm} \leq \text{Rth}(550) \leq 155 \text{ nm}$
- [0538] 본 실시형태에서는, Re(550)은 30 ~ 80 nm 인 것이 바람직하고, 40 ~ 70 nm 인 것이 더욱 바람직하고; 그리고 위상차막의 Rth(550)은 70 ~ 155 nm 인 것이 바람직하고, 80 ~ 130 nm 인 것이 더욱 바람직하다.

- [0539] 본 실시형태의 액정 표시 장치는, VA (수직 배향) 형 액정 표시 장치이기 때문에, 이로 인하여, 상기 위상차 (Re, Rth) 에서 경사 시야에서의 광학 보상이 효과적이 된다. VA 모드 중에서도 1 화소를 복수의 영역으로 분할하는 멀티 도메인이라고 하는 구조로 하면, 상하 좌우의 시야각 특성이 평균화되어 표시 품질이 향상되기 때문에 바람직하다 (상기 실시형태 1-1, 1-2 에 대해서도 마찬가지).
- [0540] 본 실시형태의 액정 표시 장치는, 구동 방법에 따라 TFT (Thin Film Transistor) 나 MIM (Metal Insulator Metal) 과 같은 3 단자 또는 2 단자 반도체 소자를 사용한 액티브 매트릭스 액정 표시 장치와, 시분할 구동라고 하는 STN 형으로 대표되는 패시브 매트릭스 액정 표시 장치에 적용한 양태가 있으며, 본 발명은 어디에서나 유효하다 (상기 실시형태 1-1, 1-2 에 대해서도 마찬가지).
- [0541] 본 실시형태에 있어서의 광학 필름은, 위상차의 입사각 의존성이 작고, 입사각 0° 의 $100\ \mu\text{m}$ 당 위상차 (R_0) 와 입사각 40° 의 $100\ \mu\text{m}$ 당 위상차 (R_{40}) 의 차 ($R_{40}-R_0$) 가, 바람직하게는 $20\ \text{nm}$ 이하, 보다 바람직하게는 $10\ \text{nm}$ 이하이다.
- [0542] 본 실시형태의 광학 필름의 막 두께는 $1\ \mu\text{m}$ 이상 $500\ \mu\text{m}$ 미만인 바람직하고, 보다 바람직하게는 $10\ \mu\text{m}$ 이상 $300\ \mu\text{m}$ 미만이다. 막 두께가 $1\ \mu\text{m}$ 보다 얇은 광학 필름은, 강도가 부족하기 때문에 바람직하지 않고, 연신을 실시하는 경우에 파단 등이 일어나기 쉽다.
- [0543] 본 실시형태에 있어서의 광학 필름의 제조 방법은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 락톤 고리 함유 중합체와 그 밖의 열 가소성 수지나 그 밖의 첨가제 등을 종래 공지된 혼합 방법으로 혼합하여, 미리 열 가소성 수지 조성물로 하고 나서 광학 필름을 제조할 수 있다. 이 열 가소성 수지 조성물의 제조 방법은, 예를 들어 옴니믹서 등의 혼합기로 프리블렌드한 후, 얻어진 혼합물을 압출 혼련하는 방법을 채용할 수 있다. 이 경우, 압출 혼련에 사용되는 혼련기는 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어 단축 압출기, 2 축 압출기 등의 압출기나 가압 니더 등, 종래 공지된 혼련기를 사용할 수 있다.
- [0544] 필름 성형의 방법으로는 용액 캐스트법 (용액 유연법), 용융 압출법, 캘린더법, 압축 성형법 등 공지된 필름 성형 방법을 들 수 있다. 이들 중에서도, 용액 캐스트법 (용액 유연법), 용융 압출법이 바람직하다. 이 때, 진술한 바와 같이 미리 압출 혼련한 열 가소성 수지 조성물을 사용해도 되고, 락톤 고리 함유 중합체와, 그 밖의 열 가소성 수지나 그 밖의 첨가제 등을 따로따로 용액에 용해시켜 균일한 혼합액으로 한 후, 용액 캐스트법 (용액 유연법) 이나 용융 압출법의 필름 성형 공정에 제공해도 된다.
- [0545] 용액 캐스트법 (용액 유연법) 에 사용되는 용매로는, 예를 들어 클로로포름, 디클로로메탄 등의 염소계 용매 ; 톨루엔, 자일렌, 벤젠 및 이들의 혼합 용매 등의 방향족계 용매 ; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 2-부탄올 등의 알코올계 용매 ; 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭시드, 디옥산, 시클로헥산, 테트라히드로푸란, 아세톤, 메틸에틸케톤 (MEK), 아세트산에틸, 디에틸에테르 ; 등을 들 수 있다. 이들 용매는 1 종만 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0546] 용액 캐스트법 (용액 유연법) 을 실시하기 위한 장치로는, 예를 들어 드럼식 캐스팅 머신, 밴드식 캐스팅 머신, 스핀 코터 등을 들 수 있다.
- [0547] 용융 압출법으로는 T 다이법, 인플레이션법 등을 들 수 있으며, 그 때의 필름의 성형 온도는, 바람직하게는 $150 \sim 350\ ^\circ\text{C}$, 보다 바람직하게는 $200 \sim 300\ ^\circ\text{C}$ 이다. 상기 T 다이법으로 필름 성형하는 경우에는, 공지된 단축 압출기나 2 축 압출기의 선단부에 T 다이를 장착시켜, 필름상으로 압출한 필름을 권취 롤 형상의 필름으로 얻을 수 있다. 이 때, 권취 롤의 온도를 적절히 조정하고, 압출 방향으로 연신을 가함으로써 1 축 연신 공정으로 할 수도 있다. 또, 압출 방향과 수직인 방향으로 필름을 연신하는 공정을 추가함으로써 축차 2 축 연신, 동시 2 축 연신 등의 공정을 추가할 수도 있다.
- [0548] 본 실시형태에서의 광학 필름은, 리타레이션 발현을 위해 연신하는 것이 바람직하다. 그 경우에는 1 축 연신 필름이어도 되고, 2 축 연신 필름이어도 된다. 2 축 연신 필름으로 하는 경우에는, 동시 2 축 연신한 것 이어도 되고, 축차 2 축 연신한 것 이어도 된다. 2 축 연신한 경우에는, 기계 강도가 향상되어, 필름 성능이 향상된다. 본 발명의 광학 필름은, 그 밖의 열 가소성 수지를 혼합함으로써, 연신해도 위상차의 증대를 억제할 수 있어, 광학 등방성을 유지할 수 있다.
- [0549] 또, 본 실시형태에 있어서의 락톤 고리 함유 중합체를 함유하는 광학 이방성층은, 적어도 1 방향으로 연신된 것이 바람직하고, 이로써 위상차를 부여할 수 있다. 여기에서, 연신시의 연신 배율은 $1.3 \sim 5$ 배 (연신

배율 30 % ~ 400 % 에 상당) 인 것이 바람직하고, 이로써 특히 원하는 위상차를 얻을 수 있다.

[0550] [액정 표시 장치]

[0551] 본 실시형태에 있어서의 광학 보상 시트 및 편광판은, 여러 가지 모드의 액정 표시 장치에 사용할 수 있다. 또, 투과형, 반사형 및 반투과형 중 어느 액정 표시 장치에도 사용할 수 있다.

[0552] 실시예

[0553] 이하에 실시예와 비교예를 들어 본 발명의 특징을 더욱 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 처리 순서 등은, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는, 이하에 나타내는 구체예에 의해 한정적으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

[0554] 도 3 에 본 발명의 실시형태 1-1 및 1-2 에 있어서의 액정 표시 장치의 실시예의 구성 개략도를 나타낸다. 도 3 의 VA (Vertical Alignment, 수직 배향) 형 액정 표시 장치는, 적어도 일방에 전극을 가지며 대향 배치된 1 쌍의 기관 (105·107) 과, 그 1 쌍의 기관 내측에 액정성 분자를 함유하는 액정층 (106) 으로 이루어지는 액정 셀을 갖고, 그 액정층을 사이에 두고 배치된 편광막 (102·110) 과 그 편광막의 적어도 일방의 면에 형성된 보호막 (101·111) 을 갖는 1 쌍의 편광판을 갖는다. 또, 그 액정층과 그 1 쌍의 편광판의 적어도 일방 사이에 광학 이방성층 (104·108) 을 가지고 있어도 된다. 액정층 (106) 내의 액정 분자는, 전압 무인가시, 즉 흑표시시에 기관면에 대하여 수직 배향된다. 전압을 인가해 가면, 액정 분자는 경사져 가고, 투과율이 상승되어 간다.

[0555] 도 4 는 도 3 의 개략 단면도를 나타내고, 이하에 설명하는 실시예 및 비교예의 층 구성은 이것에 준한다. 또한, 도 4 및 이후에 설명하는 도 5 ~ 도 7 에서는, 상측 편광판 외측 보호막 (101) 상에 표면층 (표면 필름) 을 도시했는데, 이것은 본 발명에 있어서의 필름 적층체의 일 실시형태를 나타내는 것으로서, 표면층 (표면 필름) 을 형성하지 않아도 되고, 실제로 실시예 및 비교예에서는, 이와 같은 표면층 (표면 필름) 을 형성하지 않는다. 간섭식 막 두께계로 측정한 결과, 상측·하측 편광판 외측 보호막 (부재 (101, 111) 에 상당) 의 두께는 80 μm , 상측·하측 편광판 편광막 (부재 (102, 110) 에 상당) 의 두께는 25 μm , 지지체 (부재 (103, 109) 에 상당) 의 두께는 80 μm , 상측·하측 광학 이방성층 (부재 (104, 108) 에 상당) 의 두께는 80 μm 었다.

[0556] <실시예 및 비교예에서의 각 층에 대하여>

[0557] (1) 상측·하측 편광판 외측 보호막으로서의 락톤 필름 (고리 함유 중합체를 함유하는 열 가소성 수지 조성물을 함유하는 필름) (후술하는 실시예 1-1 ~ 1-4 및 비교예 1-6 ~ 1-8 에서 사용)

[0558] 국제 공개공보 WO 2006/025445 A1 의 [0230] ~ [0232] 에 기재된 합성 방법에 따라 락톤 고리 함유 중합체의 펠릿을 얻었다. 이어서, 이 펠릿을 20 mm ϕ 의 스크루를 갖는 2 축 압출기를 사용하여, 폭 200 mm 의 코트 행거 타입의 T 다이로부터 용융 압출하여, 상측·하측 편광판 외측 보호막으로서의 락톤 필름 (두께 80 μm) 을 제작하였다.

[0559] (2) 지지체로서의 락톤 필름 (후술하는 실시예 1-2, 1-3, 1-5 ~ 1-8, 비교예 1-2, 1-3, 1-5 ~ 1-8, 실시예 2-1 ~ 2-3 및 실시예 3-1 ~ 3-3 에서 사용)

[0560] 상기한 상측·하측 편광판 외측 보호막으로서의 락톤 필름의 제조 방법과 동일한 방법으로 지지체로서의 락톤 필름 (두께 80 μm) 을 제작하였다.

[0561] (3) 상측·하측 편광판 외측 보호막으로서의 TAC 필름 (후술하는 실시예 1-1 ~ 1-3, 비교예 1-1 ~ 1-3, 1-5 ~ 1-8, 실시예 2-1 ~ 2-3, 비교예 2-1 ~ 2-3, 실시예 3-1 ~ 3-3 및 비교예 3-1 ~ 3-3 에서 사용)

[0562] 후지탁 TD80UL (후지 필름 주식회사 제조) (두께 80 μm) 을 사용하였다.

[0563] (4) 지지체로서의 TAC 필름 (후술하는 실시예 1-1 ~ 1-4, 1-6, 비교예 1-1 ~ 1-4, 1-6, 1-7, 실시예 2-1, 2-2, 비교예 2-1 ~ 2-3, 실시예 3-1, 실시예 3-2 및 비교예 3-1 ~ 3-3 에서 사용)

[0564] 후지탁 TD80UL (후지 필름 주식회사 제조) (두께 80 μm) 을 사용하였다.

[0565] (5) 광학 이방성층으로서의 TAC 필름 (후술하는 실시예 1-1 ~ 1-8 및 비교예 1-1 ~ 1-8)

[0566] 일본 공개특허공보 2001-249223호의 [0039] ~ [0043] 에 준하여 제작한 셀룰로오스아세테이트 필름 (두께 80 μm) 을 사용하였다.

- [0567] (6) 광학 이방성층으로서의 도포층 (후술하는 실시예 2-1 ~ 2-3 및 비교예 2-1 ~ 2-3)
- [0568] 일본 공개특허공보 평6-214116호의 [0085] [실시예 2] 에 준하여 제작되는 액정 용액 (SE-1) 의 광 조사에 의한 경화층을 도포층으로서 사용하였다.
- [0569] (7) 광학 이방성층으로서의 폴리이미드층 (후술하는 실시예 2-1 ~ 2-3 및 비교예 2-1 ~ 2-3)
- [0570] 일본 공개특허공보 2005-208676호의 [0087] (실시예 1) 에 준하여 제작되는 폴리이미드층을 사용하였다.
- [0571] <광학 보상 시트의 제조 방법>
- [0572] 실시예 1-1 ~ 1-8 및 비교예 1-1 ~ 1-8 에 있어서, 광학 보상 시트는 지지체에 광학 이방성층용 필름을 폴리비닐알코올 (쿠라레 제조, PVA-117H) 3 % 수용액을 접착제로 하여 부착시킴으로써 얻었다.
- [0573] 실시예 2-1 ~ 2-3 에 있어서, 지지체로서의 락톤 필름에 광학 이방성층으로서의 도포층이 형성된 광학 보상 시트는, 일본 공개특허공보 평6-214116호의 [0085] [실시예 2] 의 지지체인 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 상기와 같이 제작한 지지체로서의 락톤 필름으로 치환함으로써 얻었다.
- [0574] 비교예 2-1 ~ 2-3 에 있어서, 지지체로서의 TAC 필름에 광학 이방성층으로서의 도포층이 형성된 광학 보상 시트는, 일본 공개특허공보 평6-214116호의 [0085] [실시예 2] 의 지지체인 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 상기 지지체로서의 TAC 필름으로 치환함으로써 얻었다.
- [0575] 실시예 3-1 ~ 3-3 에 있어서, 지지체로서의 락톤 필름에 광학 이방성층으로서의 폴리이미드층이 형성된 광학 보상 시트는, 일본 공개특허공보 2005-208676호의 [0087] (실시예 1) 의 지지체인 TAC 필름을 상기와 같이 제작한 지지체로서의 락톤 필름으로 치환함으로써 얻었다.
- [0576] 비교예 3-1 ~ 3-3 에 있어서, 지지체로서의 TAC 필름에 광학 이방성층으로서의 폴리이미드층이 형성된 광학 보상 시트는, 일본 공개특허공보 2005-208676호의 [0087] (실시예 1) 의 지지체인 TAC 필름 (UZ-TAC ; 후지 필름 주식회사 제조) 을 상기 지지체로서의 TAC 필름 (후지탁 TD80UL ; 후지 필름 주식회사 제조) 으로 치환함으로써 얻었다.
- [0577] <편광판의 제조 방법>
- [0578] 상기와 같이 제작한 편광판 외측 보호막 및 광학 보상 시트의 지지체측의 면을 각각 알칼리 비누화 처리하였다.
또, 실시예 2-1, 2-2 및 비교예 2-1, 2-2 (도 6 참조) 및 실시예 3-1, 3-2 및 비교예 3-1, 3-2 (도 7 참조) 에서 사용되는 "광학 이방층이 형성되지 않는 지지체 (이하, 간단히 지지체라고 한다)" 에 관해서는, 그 지지체를 알칼리 비누화 처리하였다.
- [0579] 보다 구체적으로는, 이들 보호막/광학 보상 시트/지지체를 1.5 규정의 수산화나트륨 수용액에 55 ℃ 에서 2 분간 침지시키고, 실온의 수세 욕조 중에서 세정하고, 30 ℃ 에서 0.1 규정의 황산을 사용하여 중화시켰다. 이어서, 다시 실온의 수세 욕조 중에서 세정하고, 다시 100 ℃ 의 온풍으로 건조시켰다.
- [0580] 한편, 두께 80 μm 의 롤 형상 폴리비닐알코올 필름을 요오드 수용액 중에서 연속해서 5 배로 연신하고, 건조시켜 두께 20 μm 의 편광막을 얻었다.
- [0581] 폴리비닐알코올 (쿠라레 제조, PVA-117H) 3 % 수용액을 접착제로 하여, 알칼리 비누화 처리한 편광판 외측 보호막과, 알칼리 비누화 처리한 광학 보상 시트 혹은 지지체를 이들의 비누화된 면이 편광막측이 되도록 하여 편광막을 사이에 두고 부착시켜 편광판을 각각 제작하였다.
- [0582] <광학 특성 평가>
- [0583] 후술하는 실시예 2-1 ~ 2-3, 비교예 2-1 ~ 2-3, 실시예 3-1 ~ 3-3 및 비교예 3-1 ~ 3-3 에 있어서, Re 및 Rth 의 값은, 자동 복굴절계 (KOBRA 21ADH, 신오지 계측기 (주) 제조) 의 위상차 측정의 표준 모드로 측정하였다. Rth 는 평균 굴절률을 1.48 로 하여 산출하였다.
- [0584] 제작된 광학 보상 시트 (지지체 (103, 109) 에 광학 이방성층 (104, 108) 이 형성된 것) 의 양 단으로부터 25 mm 를 제거한 부분을 폭 방향으로 10 mm 간격, 길이 방향으로 1000 mm 를 10 mm 간격으로 Re, Rth 를 측정하여 평균값을 산출하였다. 그 결과, 실시예 2-1 ~ 2-3 에서 사용된 상기 광학 보상 시트에 있어서의 지지체의 Re 는 3 nm, Rth 는 52 nm 였다. 또, 실시예 3-1 ~ 3-3 에서 사용된 상기 광학 보상 시트에 있어서의 지지체의 Re 는 3 nm, Rth 는 52 nm 였다. 한편, 비교예 2-1 ~ 2-3 에서 사용된 상기 광학 보상 시트에 있어서

의 지지체의 Re 는 3 nm, Rth 는 52 nm 였다. 또, 비교예 3-1 ~ 3-3 에서 사용된 상기 광학 보상 시트에 있어서의 지지체의 Re 는 3 nm, Rth 는 52 nm 였다.

[0585] <표시 특성의 평가>

[0586] 제작된 액정 표시 장치에 대하여 측정기 (EZ-Contrast 160D, ELDIM 사 제조) 를 사용하여 흑표시와 백색 표시에서 전체 방위 시야각의 휘도를 측정하였다. 정면 콘트라스트 (정면 CR) 는, 액정 표시 장치의 수직 방향의 백색 휘도를 흑휘도로 나눈 값으로 하였다. 또한, 표 1-1 에는 각 실시예 및 각 비교예에 있어서의 흑휘도의 값도 표시하였다.

[0587] <표시 성능의 습도 의존성>

[0588] 제작된 액정 표시 장치를 25 °C 60 %RH 의 분위기 하에 72 시간 동안 방치 후, 상기 측정기를 사용하여 흑휘도를 측정하였다.

[0589] 이어서, 25 °C 10 %RH 의 분위기 하에 72 시간 동안 방치 후, 상기 측정기를 사용하여 흑휘도를 측정하였다.

[0590] 25 °C 60 %RH 의 분위기 하의 측정에 있어서의 흑휘도를 기준으로 한, 25 °C 10 %RH 의 분위기 하의 측정에 있어서의 흑휘도의 변화율을 산출함으로써 표시 성능의 습도 변화를 평가하였다.

[0591] 보다 구체적으로는, 표시 성능의 습도 변화는, 이하의 식에 의해 산출되는 변화율을 구하고, 하기 기준에 따라 평가하였다.

[0592] 「변화율 (%)」 = (「25 °C 10 %RH 의 분위기에 72 시간 동안 방치된 액정 표시 장치의 흑휘도」 / 「25 °C 60 %RH 의 분위기에 72 시간 동안 방치된 액정 표시 장치의 흑휘도」 - 1) × 100

[0593] ☆ : 10 % 미만

[0594] ◎ : 10 % 이상 20 % 미만

[0595] ○ : 20 % 이상 25 % 미만

[0596] △ : 25 % 이상 30 % 미만

[0597] × : 30 % 이상

[0598] [실시예 1-1 ~ 1-8]

[0599] 도 5 에 액정 셀에서 봤을 때 가장 광원측에 락톤 필름을 사용한 액정 표시 장치의 층 구성을 나타낸다. 광학 이방성층에는 모두 상기의 TAC 필름을 사용한다.

[0600] VA 모드 of 액정 TV (LC30-AD1, 샤프 (주) 제조) 의 패널의 표리의 편광판 (광학 보상 시트를 포함한다) 을 떼어내어 제작한 편광판을, 시인측에는 편광판의 투과축이 화면의 연직 방향이 되도록, 광원측에는 편광판의 투과축이 화면의 수평 방향이 되도록 부착시켰다.

[0601] [비교예 1-1 ~ 1-8]

[0602] 도 5 에 편광판의 광원측에 TAC 필름을 사용한 액정 표시 장치의 층 구성을 나타낸다. 광학 이방성층에는 모두 TAC 를 사용한다. 실시예 1 과 마찬가지로 편광판을 VA 액정 패널에 부착시켰다.

[0603] [실시예 2-1 ~ 2-3]

[0604] 도 6 에 표시면측 및 광원측의 적어도 일방측에 락톤 필름 상에 광학 이방성층으로서 도포층을 형성한 필름을 사용한 액정 표시 장치의 층 구성을 나타낸다. 실시예 1 과 마찬가지로 편광판을 VA 액정 패널에 부착시켰다.

[0605] [비교예 2-1 ~ 2-3]

[0606] 도 6 에 표시면측 및 광원측의 적어도 일방측에 TAC 필름 상에 광학 이방성층으로서 도포층을 형성한 필름을 사용한 액정 표시 장치의 층 구성을 나타낸다. 실시예 1 과 마찬가지로 편광판을 VA 액정 패널에 부착시켰다.

[0607] [실시예 2-1 ~ 2-3]

[0608] 도 7 에 표시면측 및 광원측의 적어도 일방측에 락톤 필름 상에 광학 이방성층으로서 폴리이미드를 함유하는 층

을 형성한 필름을 사용한 액정 표시 장치의 층 구성을 나타낸다. 실시예 1 과 마찬가지로 편광판을 VA 액정 패널에 부착시켰다.

[비교예 2-1 ~ 2-3]

도 7 에 표시면측 및 광원측의 적어도 일방측에 TAC 필름 상에 광학 이방성층으로서 폴리이미드를 함유하는 층을 형성한 필름을 사용한 액정 표시 장치의 층 구성을 나타낸다. 실시예 1 과 마찬가지로 편광판을 VA 액정 패널에 부착시켰다.

이상의 결과를 표 1-1 에 나타낸다.

락톤 필름을 액정 셀의 광원측의 편광판에 보다 많이 사용한 액정 표시 장치에서는, 정면 콘트라스트가 보다 높고, 25 ℃ 10 %RH 의 분위기 하와 25 ℃ 60 %RH 의 분위기 하에서의 표시 성능차가 작아, 비교예의 필름을 사용한 경우보다 우수하다는 것을 알 수 있다. 또한, 표 1-1 중, 광원측에서의 "외측", "내측" 및 "광학 이방성층" 은, 각각 도 4 및 도 5 의 부재 111, 부재 109 및 부재 108 에 대응하고, 표시면에 있어서의 "외측", "내측" 및 "광학 이방성층" 은, 부재 101, 부재 103 및 부재 104 에 대응한다. 또, 표 중에서 "-" 에 대응하는 부재는 형성되어 있지 않은 것을 의미한다.

표 1

표1-1)	액정 표시 장치에서의 층구성						측위도	변화율	표시성능 승도 변화	정면 CR
	광원측		표시면측							
	외측	내측	광학 이방성층	광학 이방성층	내측	외측				
실시예 1-1	락톤	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	0.55	22%	○	655
실시예 1-2	락톤	락톤	TAC	TAC	TAC	TAC	0.51	13%	◎	706
실시예 1-3	락톤	TAC	TAC	TAC	락톤	TAC	0.52	16%	◎	692
실시예 1-4	락톤	TAC	TAC	TAC	TAC	락톤	0.54	20%	○	667
실시예 1-5	락톤	락톤	TAC	TAC	락톤	TAC	0.48	7%	☆	750
실시예 1-6	락톤	락톤	TAC	TAC	TAC	락톤	0.50	11%	◎	720
실시예 1-7	락톤	TAC	TAC	TAC	락톤	락톤	0.51	13%	◎	706
실시예 1-8	락톤	락톤	TAC	TAC	락톤	락톤	0.47	4%	☆	766
비교예 1-1	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	0.60	33%	×	600
비교예 1-2	TAC	락톤	TAC	TAC	TAC	TAC	0.56	24%	○	643
비교예 1-3	TAC	TAC	TAC	TAC	락톤	TAC	0.57	27%	△	632
비교예 1-4	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	락톤	0.59	31%	×	610
비교예 1-5	TAC	락톤	TAC	TAC	락톤	TAC	0.53	18%	◎	679
비교예 1-6	TAC	락톤	TAC	TAC	TAC	락톤	0.55	22%	○	655
비교예 1-7	TAC	TAC	TAC	TAC	락톤	락톤	0.56	24%	○	643
비교예 1-8	TAC	락톤	TAC	TAC	락톤	락톤	0.52	16%	◎	692
실시예 2-1	TAC	락톤	도포층	—	TAC	TAC	0.57	27%	△	632
실시예 2-2	TAC	TAC	—	도포층	락톤	TAC	0.58	29%	△	621
실시예 2-3	TAC	락톤	도포층	도포층	락톤	TAC	0.54	20%	○	667
비교예 2-1	TAC	TAC	도포층	—	TAC	TAC	0.61	36%	×	590
비교예 2-2	TAC	TAC	—	도포층	TAC	TAC	0.61	36%	×	590
비교예 2-3	TAC	TAC	도포층	도포층	TAC	TAC	0.62	38%	×	581
실시예 3-1	TAC	락톤	폴리이미드층	—	TAC	TAC	0.57	27%	△	632
실시예 3-2	TAC	TAC	—	폴리이미드층	락톤	TAC	0.58	29%	△	621
실시예 3-3	TAC	락톤	폴리이미드층	폴리이미드층	락톤	TAC	0.54	20%	○	667
비교예 3-1	TAC	TAC	폴리이미드층	—	TAC	TAC	0.61	36%	×	590
비교예 3-2	TAC	TAC	—	폴리이미드층	TAC	TAC	0.61	36%	×	590
비교예 3-3	TAC	TAC	폴리이미드층	폴리이미드층	TAC	TAC	0.62	38%	×	581

다음으로, 본 발명의 실시형태 2-1 및 2-2 에 대응하는 실시예를 설명한다.

[락톤 고리 함유 중합체]

국제 공개공보 WO 2006/025445 A1 의 [0230] ~ [0232] 에 기재된 합성 방법에 따라 락톤 고리 함유 중합체를 얻었다.

[실시예 101 ~ 109 의 광학 보상 필름의 제작]

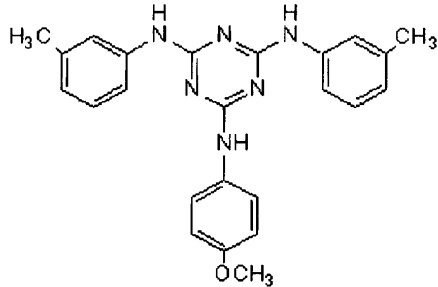
표 2-1 에 기재된 비율이 되도록 각 성분을 혼합하여 락톤 용액을 조제하였다. 표 2-1 의 트리페닐포스페이트, 비페닐포스페이트, 리타테이션 발현제의 값은 상기 락톤 고리 함유 중합체를 100 질량부로 했을 때의 값 (단위는 질량부) 이다. 또, 이들에는 용매로서 각각 메틸렌클로라이드 430 질량부, 메탄올 64 질량부를 혼

합하고 있다. 이들의 조제된 락톤 용액을, 밴드 유연기를 사용하여 유연하고, 얻어진 웹을 밴드로부터 박리하고, 그 후, 120 °C 의 조건 하, TD 방향으로 표 2-1 에 기재된 연신율로 연신한 후에 건조시켜, 표 2-1 에 기재된 각 막 두께와 Re(550)/Rth(550) 인 광학 이방성층으로서의 광학 보상 필름 (101 ~ 109) 을 제작하였다.

표 2-1 에 기재된 리타레이션 발현제는, 각각 이하의 구조식으로 나타내는 물질이며, 표 2-2 도 마찬가지이다.

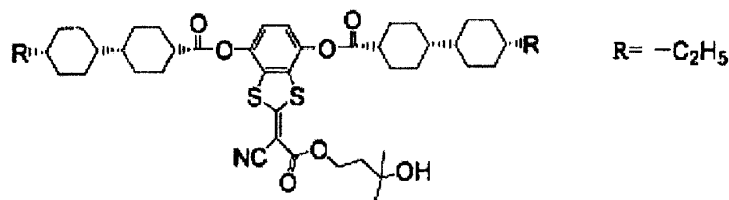
[화학식 71]

(리타레이션 발현제 1)



[화학식 72]

(리타레이션 발현제 2)



[화학식 73]

(리타레이션 발현제 3)

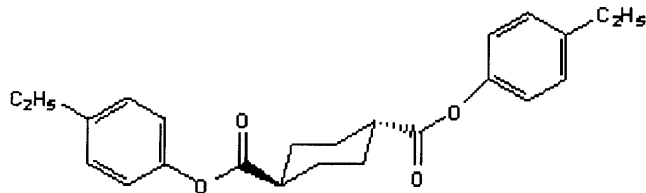


표 2

표 2-1. 광학 보상 필름 101 ~ 109 의 조정 비율과 광학 특성

필름 No.	101	102	103	104	105	106	107	108	109
트리페닐 포스페이트	7	5	5	5	5	7	3	3	3
비페닐 포스페이트	5	2.4	2.4	2.4	2.4	5	2	2	2
리타레이션 발현제 1	9	-	-	-	-	5	-	-	-
리타레이션 발현제 2	-	10	7.2	6	4.3	-	2.6	2.4	2.2
리타레이션 발현제 3	-	8	6	5	3.6	-	8	7.2	6.6
연신 배율 (%)	30	30	35	45	60	30	30	35	40
막 두께 (μm)	80	50	50	50	50	55	55	55	55
Re(550)/Rth(550) (nm)	55/200	80/170	100/125	125/100	150/75	45/125	50/120	60/110	70/100

[0625]

[0626]

[비교예 201 ~ 208 의 광학 보상 필름의 제작]

[0627]

표 2-2 에 기재된 비율이 되도록 각 성분을 혼합하여 락톤 용액을 조제하였다. 표 2-2 의 트리페닐포스테이트, 비페닐포스페이트, 리타레이션 발현제의 값은, 상기 락톤 고리 함유 중합체를 100 질량부로 했을 때의 값 (단위는 질량부) 이다. 또, 이들에는 용매로서 각각 메틸렌클로라이드 430 질량부, 메탄올 64 질량부를 혼합하고 있다. 이들의 조제된 락톤 용액을, 밴드 유연기를 사용하여 유연하고, 얻어진 웹을 밴드로부터 박리하고, 그 후, 120 °C 의 조건 하, TD 방향으로 표 2-2 에 기재된 연신율로 연신한 후에 건조시켜, 표 2-2 에 기재된 각 막 두께와 Re(550)/Rth(550) 인 광학 이방성층으로서의 광학 보상 필름 201 ~ 208 을 제작하였다.

[0628] [비교예 209 ~ 210 의 광학 보상 필름의 제작]

[0629] 표 2-2 에 기재된 비율이 되도록 각 성분을 혼합하여 셀룰로오스아실레이트 용액을 조제하였다. 표 2-2 의 트리페닐포스테이트, 비페닐포스페이트, 리타데이션 발현제의 값은, 셀룰로오스아실레이트를 100 질량부로 했을 때의 값 (단위는 질량부) 이다. 또, 이들에는 용매로서 각각 메틸렌클로라이드 430 질량부, 메탄올 64 질량부를 혼합하고 있다. 이들의 조제된 셀룰로오스아실레이트 용액을 밴드 유연기를 사용하고 연신하고, 얻어진 웹을 밴드로부터 박리시키고, 그 후에 120 ℃ 의 조건 하, TD 방향으로 표 2 에 기재된 연신율로 연신한 후에 건조시켜, 표 2-2 에 기재된 각 막 두께와 Re(550)/Rth(550) 인 광학 이방성층으로서의 광학 보상 필름 209 ~ 210 을 제작하였다.

표 3

표 2-2. 광학 보상 필름 201 ~ 210 의 조정 비율과 광학 특성

필름 No.	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210
셀룰로오스 아실레이트 아세틸 치환도 (209/210)	-	-	-	-	-	-	-	-	2.92	2.86
트리페닐 포스페이트	7	5	7	5	7	3	7	5	3	3
비페닐 포스페이트	5	2.4	5	2.4	5	2	5	2.4	2	2
리타데이션 발현제 1	5.8	-	13.5	-	5	-	5.8	-	-	-
리타데이션 발현제 2	-	3.5	-	7.2	-	2.4	-	4.7	6	2
리타데이션 발현제 3	-	2.8	-	6	-	7.2	-	3.7	5	6
연신 배율 (%)	15	10	55	35	30	50	15	8	20	20
막 두께 (μm)	80	50	80	140	75	55	105	50	50	55
Re(550)/Rth(550) (nm)	30/130	30/60	100/300	280/350	60/170	90/110	40/160	25/80	100/125	60/110

[0630]

[0631] [실시예의 편광판 101 ~ 109 및 비교예의 편광판 201 ~ 210 의 제작]

[0632] 지지체로서의 상기에서 제작된 각 광학 보상 필름을 알칼리 비누화 처리하였다. 보다 구체적으로는, 이들 광학 보상 필름을 1.5 규정의 수산화나트륨 수용액에 55 ℃ 에서 2 분간 침지시키고, 실온의 수세 욕조 중에서

세정하고, 30 ℃ 에서 0.1 규정의 황산을 사용하여 중화시켰다. 이어서, 다시 실온의 수세 욕조 중에서 세정하고, 다시 100 ℃ 의 온풍으로 건조시켰다.

- [0633] 한편, 두께 80 μm 의 롤 형상 폴리비닐알코올 필름을 요오드 수용액 중에서 연속해서 5 배로 연신하고, 건조시켜 두께 20 μm 의 편광막을 얻었다.
- [0634] 폴리비닐알코올 (쿠라레 제조, PVA-117 H) 3 % 수용액을 접착제로 하여, 상기 알칼리 비누화 처리한 각 광학 보상 필름과, 상기와 동일한 알칼리 비누화 처리한 후지탁 TD80UL (후지 필름사 제조) 를 준비하고, 이들의 비누화된 면이 편광막측이 되도록 하여 편광막을 사이에 두고 부착시켜, 각 필름과 TD80UL 이 편광막의 보호 필름으로 되어 있는 편광판 101 ~ 109 및 201 ~ 210 을 각각 제작하였다.
- [0635] [본 발명의 LCD 101 ~ 109 및 비교예의 LCD 201 ~ 210 의 제작]
- [0636] 제작된 각 편광판을 2 장을 사용하여, 시판되는 VA 형 액정 TV (LC42RX1W 샤프 (주) 제조) 의 표리의 편광판 및 광학 이방성층을 박리하고, 제작된 각 편광판을 보호 필름이 외측이 되도록 액정 셀에 부착시켜 VA 형 액정 표시 장치 101 ~ 109 및 201 ~ 210 을 각각 제작하였다. 편광판을 배치할 때에는, 시인측 편광판의 흡수축이 화면의 수평 방향으로, 백라이트측 편광판의 흡수축이 화면의 연직 방향으로 되도록 부착시켰다.
- [0637] [흑표시 성능, 및 흑표시 성능의 습도 의존성 (흑표시 성능 변동)]
- [0638] (흑표시 성능) 제작된 VA 형 액정 표시 장치를 25 ℃ 60 %RH 의 분위기 하에 72 시간 동안 방치 후 (표 2-3 의 "초기 성능" 에 상당) 에 흑표시로 하고, 정면과 경사 방향 (극각 60 도, 방위각 0 ~ 360 도 (5 도마다)) 의 표시 성능을 BM-5A (Topcon 사 제조) 로 측정하고, 정면과 경사의 흑색미 변화 ($\Delta u'v'$) 가 최대가 되는 각도와 경사 방향의 휘도를 산출하고, 판단 기준으로서 시판품과 동등 이하 (흑색미 변화 ($\Delta u'v'$) : 0.06 이하, 경사 방향의 흑휘도 누설 : 3 [cd/m^2] 이하) 일 때에 허용할 수 있는 것으로 하고, 어느 일방이 만족되지 않는 경우를 허용할 수 없는 것으로 하였다.
- [0639] 여기에서, 흑색미 변화 ($\Delta u'v'$) 는, 이하의 식에 기초하여 산출된다.
- [0640]
$$\Delta u'v' = \sqrt{((u' \text{ 경사} - u' \text{ 정면})^2 + (v' \text{ 경사} - v' \text{ 정면})^2)}$$
- [0641] 여기에서, 「u' 정면 (경사)」 및 「v' 정면 (경사)」는, 각각 정면 (경사) 방향에서의 색미 (CIE1976u'v' 색도도) 를 나타낸다.
- [0642] ○ : 흑색미 변화, 흑휘도 누설 모두 허용할 수 있다.
- [0643] × : 흑색미 변화 혹은 흑휘도 누설을 허용할 수 없다.
- [0644] (흑표시 성능 변동)
- [0645] 이어서, VA 형 액정 표시 장치를 25 ℃ 10 %RH 의 분위기 하에 72 시간 동안 방치 후 (표 2-3 의 "변동 후" 에 상당) 에 흑표시 성능을 확인하고, 습도에 따라 표시 성능이 변동되고 있는지를 상기와 동일한 판단 기준을 기초로 확인하였다.
- [0646] ○ : 흑색미 변화, 흑휘도 누설의 변동을 허용할 수 있다.
- [0647] × : 흑색미 변화 혹은 흑휘도 누설의 변동이 허용할 수 없다.
- [0648] 이들의 결과를 표 2-3 에 나타낸다. 이 결과로부터, 본 발명의 락톤 필름을 광학 보상 필름으로서 사용한 액정 표시 장치에서는, 흑표시 성능이 양호하여, 습도에 좌우되지 않고 안정된 성능을 가지며, 비교예의 필름을 사용했을 경우보다 우수하다는 것을 알 수 있다.

표 4

표 2-3. 흑표시성능과 휘도에 의한 흑표시 성능 변동

	흑표시 성능	흑표시 성능 변동	초기성능		변동 후(25°C10%RH에서 72시간 방치 후)	
			경사방향의 색미변화	경사방향의 흑휘도 누설	경사방향의 색미변화	경사방향의 흑휘도 누설
실시에 101	○	○	0.05	2.8	0.053	2.7
실시에 102	○	○	0.03	1.8	0.04	2
실시에 103	○	○	0.02	1.5	0.03	1.6
실시에 104	○	○	0.04	1.8	0.045	1.7
실시에 105	○	○	0.05	2.5	0.04	2.5
실시에 106	○	○	0.04	2.8	0.045	3
실시에 107	○	○	0.04	2	0.04	2.2
실시에 108	○	○	0.03	1.5	0.035	1.8
실시에 109	○	○	0.04	2	0.04	2.3
비교예 201	×	○	0.04	5.5	0.03	5.8
비교예 202	×	○	0.06	7.2	0.07	7.4
비교예 203	×	○	0.02	9.3	0.02	9.1
비교예 204	×	○	0.02	15	0.02	14.5
비교예 205	×	○	0.07	4.1	0.08	4.6
비교예 206	×	○	0.05	5	0.05	4.7
비교예 207	×	○	0.03	5.5	0.04	5.8
비교예 208	×	○	0.04	6.2	0.04	6.5
비교예 209	○	×	0.02	1.4	0.04	5
비교예 210	○	×	0.03	1.6	0.05	5.5

[0649]

[0650]

산업상 이용가능성

[0651]

본 발명의 일 실시형태에 의하면, 광학 성능의 환경 의존성, 특히 습도 의존성이 작고, 나아가서는 정면 콘트라스트가 우수하며, 또한 내구성이 우수한 액정 표시 장치가 제공된다.

[0652]

또, 본 발명의 다른 실시형태에 의하면, 광범위의 시야각에서 높은 콘트라스트의 화상을 표시할 수 있고, 또한 컬러 시프트(경사 방향에서 보았을 때의 색미 변화)가 경감된 VA 모드의 액정 표시 장치를 제공할 수 있다. 게다가, 이 실시형태에 의하면, 본 발명의 액정 표시 장치는 간편한 방법으로 제조할 수 있다.

[0653]

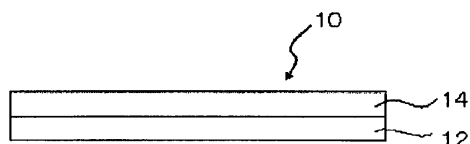
본 발명을 상세하게 그리고 특정 실시형태를 참조하여 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 이탈하지 않고 여러 가지 변경이나 수정을 부가할 수 있다는 것은 당업자에게 있어 명백하다.

[0654]

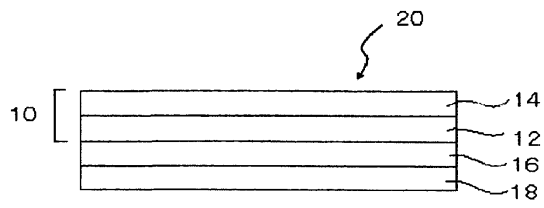
본 출원은 2007 년 9 월 28 일에 출원된 일본 출원 (일본 특허출원 2007-256819 및 일본 특허출원 2007-256885) 및 2008 년 9 월 24 일에 출원된 일본 출원 (일본 특허출원 2008-245034) 에 기초하는 것으로서, 그 내용은 여기에 참조로서 도입된다.

도면

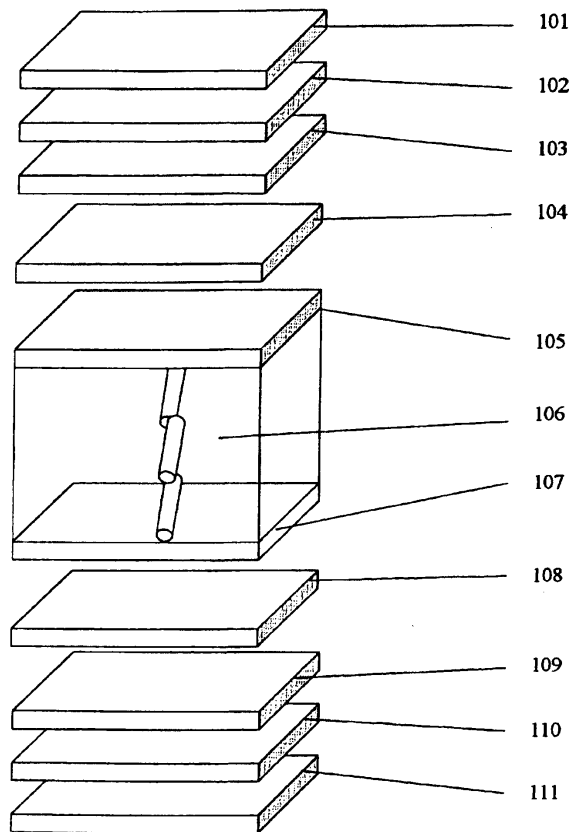
도면1



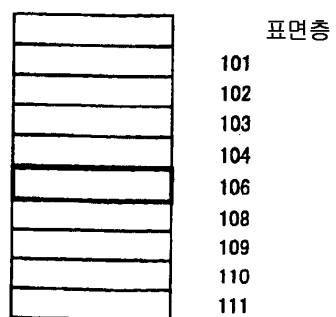
도면2



도면3



도면4



도면5

	실시에 1-1	실시에 1-2	실시에 1-3	실시에 1-4
	표면 필름	표면 필름	표면 필름	표면 필름
101	TAC	TAC	TAC	락톤
102	편광자	편광자	편광자	편광자
103	TAC	TAC	락톤	TAC
104	TAC	TAC	TAC	TAC
106	액정층	액정층	액정층	액정층
108	TAC	TAC	TAC	TAC
109	TAC	락톤	TAC	TAC
110	편광자	편광자	편광자	편광자
111	락톤	락톤	락톤	락톤
	실시에 1-5	실시에 1-6	실시에 1-7	실시에 1-8
	표면 필름	표면 필름	표면 필름	표면 필름
	TAC	락톤	락톤	락톤
	편광자	편광자	편광자	편광자
	락톤	TAC	락톤	락톤
	TAC	TAC	TAC	TAC
	액정층	액정층	액정층	액정층
	TAC	TAC	TAC	TAC
	락톤	락톤	TAC	락톤
	편광자	편광자	편광자	편광자
	락톤	락톤	락톤	락톤
	비교예 1-1	비교예 1-2	비교예 1-3	비교예 1-4
	표시면			
	표면 필름	표면 필름	표면 필름	표면 필름
	TAC	TAC	TAC	락톤
	편광자	편광자	편광자	편광자
	TAC	TAC	락톤	TAC
	TAC	TAC	TAC	TAC
	액정층	액정층	액정층	액정층
	TAC	TAC	TAC	TAC
	TAC	락톤	TAC	TAC
	편광자	편광자	편광자	편광자
	TAC	TAC	TAC	TAC
	광원측			
	비교예 1-5	비교예 1-6	비교예 1-7	비교예 1-8
	표면 필름	표면 필름	표면 필름	표면 필름
	TAC	락톤	락톤	락톤
	편광자	편광자	편광자	편광자
	락톤	TAC	락톤	락톤
	TAC	TAC	TAC	TAC
	액정층	액정층	액정층	액정층
	TAC	TAC	TAC	TAC
	락톤	락톤	TAC	락톤
	편광자	편광자	편광자	편광자
	TAC	TAC	TAC	TAC

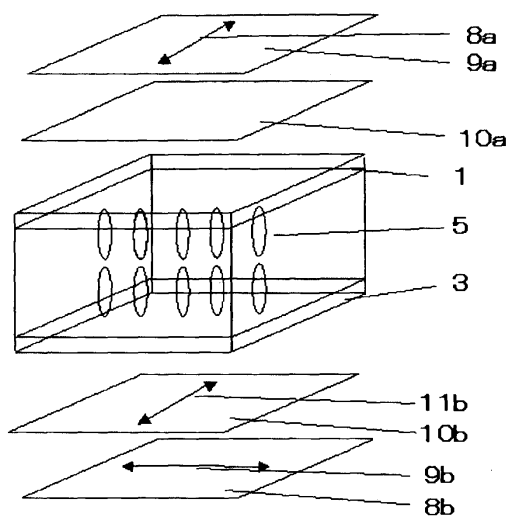
도면6

	실시예 2-1	실시예 2-2	실시예 2-3	비교예 2-1	비교예 2-2	비교예 2-3
	표면 필름	표면 필름	표면 필름	표면 필름	표면 필름	표면 필름
101	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC
102	편광자	편광자	편광자	편광자	편광자	편광자
103	TAC	락톤	락톤	TAC	TAC	TAC
104		도포층	도포층		도포층	도포층
106	액정층	액정층	액정층	액정층	액정층	액정층
108	도포층		도포층	도포층		도포층
109	락톤	TAC	락톤	TAC	TAC	TAC
110	편광자	편광자	편광자	편광자	편광자	편광자
111	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC

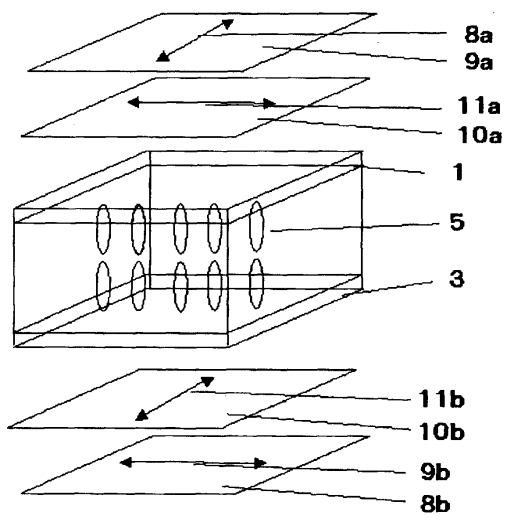
도면7

	실시예 3-1	실시예 3-2	실시예 3-3	비교예 3-1	비교예 3-2	비교예 3-3
	표면 필름	표면 필름	표면 필름	표면 필름	표면 필름	표면 필름
101	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC
102	편광자	편광자	편광자	편광자	편광자	편광자
103	TAC	락톤	락톤	TAC	TAC	TAC
104		폴리이미드층	폴리이미드층		폴리이미드층	폴리이미드층
106	액정층	액정층	액정층	액정층	액정층	액정층
108	폴리이미드층		폴리이미드층	폴리이미드층		폴리이미드층
109	락톤	TAC	락톤	TAC	TAC	TAC
110	편광자	편광자	편광자	편광자	편광자	편광자
111	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC

도면8



도면9



专利名称(译)	液晶显示器		
公开(公告)号	KR1020100059909A	公开(公告)日	2010-06-04
申请号	KR1020107006550	申请日	2008-09-25
[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	OHASHI YUSUKE 오하시유스케 YANAI YUJIRO 야나이유지로 NAKAYAMA HAJIME 나카야마하지메		
发明人	오하시유스케 야나이유지로 나카야마하지메		
IPC分类号	G02F1/13363 G02B5/30		
CPC分类号	G02B5/3083 G02F1/133528 G02F2201/50		
代理人(译)	韩国专利公司		
优先权	2007256819 2007-09-28 JP 2007256885 2007-09-28 JP 2008245034 2008-09-24 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供具有优异的耐热性和耐湿性以及显示性能的液晶显示器。本发明的液晶显示器具有包含光源的膜，以及在基板中夹有液晶层的一对基板和液晶单元以及包含含内酯环的聚合物的热塑性树脂组合物。该膜布置在靠近液晶单元的光源的一侧。并且，本发明的液晶显示器在膜上具有光学各向异性层，在膜的侧面具有包含热塑性塑料的膜的延迟（Re）和厚度方向延迟（Rth）分别为10或更小。含有含内酯环的聚合物的树脂组合物。

