



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0084698
(43) 공개일자 2009년08월05일

(51) Int. Cl.

G02F 1/13363 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)
G02B 5/30 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0006547

(22) 출원일자 2009년01월28일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

JP-P-2008-021608 2008년01월31일 일본(JP)

(71) 출원인

후지필름 가부시키키가이샤

일본 도쿄도 미나토구 니시 아자부 2초메 26방 30고

(72) 발명자

나카이 신이치

일본국 시즈오카현 후지노미야시 오나카자토 200
후지필름 가부시키키가이샤 나이

(74) 대리인

하영옥

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 위상차 필름의 제조 방법, 위상차 필름, 편광판, 및 액정 표시 장치

(57) 요약

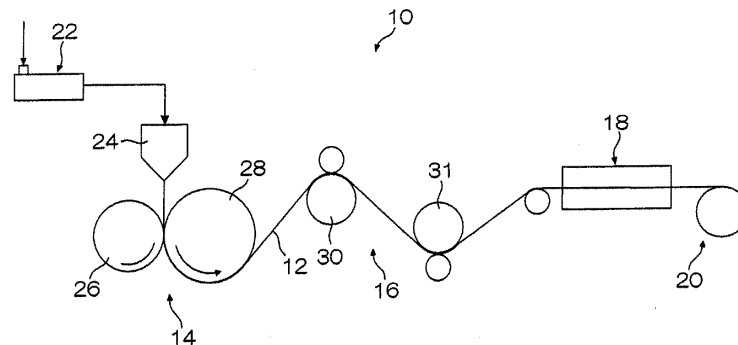
열가소성 수지 필름이 연신비(α)[%], 온도(β)[$^{\circ}\text{C}$], 및 연신 속도(γ)[%/min]로 연신될 때, 하기 식 (1) 및 (2)를 만족시키도록 상기 연신비(α)[%], 상기 온도(β)[$^{\circ}\text{C}$], 및 상기 연신 속도(γ)[%/min]를 조절하면서 상기 열가소성 수지 필름을 연신시킴으로써 위상차 필름이 제조되고, 따라서 불균일이 억제될 수 있다:

$$Z > X \dots (1)$$

$$(X \times 100/k) \times 0.2 < (Y - X) \times 100/k \dots (2)$$

여기서, X는 응력-변형 곡선에 있어서의 항복 응력[MPa]을 나타내고, Y는 상기 항복 응력까지의 변형량인 k[%]로 상기 필름이 상기 항복 응력으로부터 더 연신될 때의 상기 응력-변형 곡선에 있어서의 응력[MPa]을 나타내며, Z는 상기 필름이 α [%]로 연신될 때의 상기 응력-변형 곡선에 있어서의 응력[MPa]을 나타낸다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

열가소성 수지 필름을 공급하는 공정; 및

상기 열가소성 필름이 연신비(α)[%], 온도(β)[$^{\circ}\text{C}$], 및 연신 속도(γ)[%/min]로 연신될 때 상기 하기 식 (1) 및 (2)를 만족시키도록 상기 연신비(α)[%], 상기 온도(β)[$^{\circ}\text{C}$], 및 상기 연신 속도(γ)[%/min]를 조절하면서 상기 열가소성 수지 필름을 연신하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 위상차 필름의 제조 방법.

$$Z > X \dots (1)$$

$$(X \times 100/k) \times 0.2 < (Y-X) \times 100/k \dots (2)$$

[여기서, X는 응력-변형 곡선에 있어서의 항복 응력[MPa]을 나타내고, Y는 상기 항복 응력까지의 변형량인 k [%]로 상기 필름이 상기 항복 응력으로부터 더 연신될 때의 상기 응력-변형 곡선에 있어서의 응력[MPa]을 나타내며, Z는 상기 필름이 α [%]로 연신될 때의 상기 응력-변형 곡선에 있어서의 응력[MPa]을 나타낸다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

면내 리타데이션(Re)이 20nm~100nm이고, 두께 방향 리타데이션(Rth)이 40nm~300nm이며, 상기 Re 및 Rth의 비율, Rth/Re가 0.4~8인 것을 특징으로 하는 위상차 필름의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

횡 방향의 Re 불균일은 10nm 이하이고, 상기 횡 방향의 Rth 불균일은 20nm 이하인 것을 특징으로 하는 위상차 필름의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열가소성 수지가 셀룰로오스 아실레이트 수지인 것을 특징으로 하는 위상차 필름의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열가소성 수지가 포화 노르보르넨계 수지인 것을 특징으로 하는 위상차 필름의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 위상차 필름의 제조 방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 위상차 필름.

청구항 7

제 6 항에 기재된 위상차 필름을 기관으로서 사용한 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 8

제 7 항에 기재된 편광판을 사용한 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 위상차 필름의 제조 방법, 편광판, 및 액정 표시 장치에 관한 것이고, 특히, 연신 불균일이 쉽게 발생하지 않고 액정 표시 장치에 적합한 품질을 갖는 위상차 필름의 제조 방법, 위상차 필름, 편광판, 및 액정 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 열가소성 필름의 제조는 크게 용액 필름 형성 방법 및 용융 필름 형성 방법으로 분류된다. 상기 용액 필름 형성 방법은 열가소성 수지가 용매에 용해된 도프가 다이로부터 지지체, 예컨대, 냉각 드럼 상에 캐스팅되어 필름 형태가 되는 방법이다. 한편, 상기 용융 필름 형성 방법은 열가소성 수지가 압출기로 용융되고 이어서, 다이로부터 지지체, 예컨대, 냉각 드럼 상에 압출되어 필름 형태가 되는 방법이다. 이들 방법에 의해서 형성된 열가소성 수지 필름을 기계(중) 방향으로 단축 연신하거나, 또는 횡 방향(폭 방향)으로 단축 연신하거나, 또는 기계 및 횡 방향으로 2축 연신을 행함으로써, 면내 리타레이션(Re) 및 두께 방향 리타레이션(Rth)이 발현된다. 리타레이션(Re) 및 리타레이션(Rth)이 발현된 상기 열가소성 수지 필름은 시야 각을 증가시키기 위해 액정 표시 장치 소자의 위상차 필름으로서 사용된다(예컨대, 일본특허공표 평6-501040호 및 일본특허공개 2001-42130호 참조).

발명의 내용

- <3> 그러나, 열가소성 수지 필름이 기계 및/또는 횡 방향으로 연신되어 위상차 필름을 제조할 때, 지금까지의 범용 필름과 같이 두께 균일성이 요구될 뿐만아니라, Re 및 Rth 등의 광학 특성이 높은 레벨로 요구된다. 따라서, 위상차 필름의 형성에 있어서, 연신 불균일이 발생되기 어려운 상태에서 상기 열가소성 수지 필름을 연신할 필요가 있다.
- <4> 본 발명은 이러한 상황하에 이루어졌고, 본 발명의 목적은 응력-변형 곡선의 기울기의 변화가 소정 범위가 되도록 연신 공정에 있어서 연신비, 온도, 및 연신 속도를 조절함으로써 적은 연신 불균일로 위상차 필름을 제조하는 방법, 위상차 필름, 편광판, 및 액정 표시 장치를 제공하는 것에 있다.
- <5> 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명의 실시형태에 따른 위상차 필름의 제조 방법은: 열가소성 수지 필름을 공급하는 공정; 및 상기 열가소성 수지 필름이 연신비(α)[%], 온도(β)[$^{\circ}\text{C}$], 및 연신 속도(γ)[%/min]로 연신될 때, 하기 식(1) 및 (2)를 만족시키도록 상기 연신비(α)[%], 상기 온도(β)[$^{\circ}\text{C}$], 및 상기 연신 속도(γ)[%/min]를 조절하면서 상기 열가소성 수지 필름을 연신하는 공정을 포함한다:
- <6> $Z > X \dots (1)$
- <7> $(X \times 100/k) \times 0.2 < (Y-X) \times 100/k \dots (2)$
- <8> 여기서, X는 응력-변형 곡선에 있어서의 항복 응력[MPa]을 나타내고, Y는 상기 항복 응력까지의 변형량인 k[%]로 상기 필름이 상기 항복 응력으로부터 더 연신될 때, 상기 응력-변형 곡선에 있어서의 응력[MPa]을 나타내며, Z는 상기 필름이 α [%]로 연신될 때, 상기 응력-변형 곡선에 있어서의 응력[MPa]을 나타낸다.
- <9> 본 발명의 실시형태에 따라서, 상기 열가소성 수지 필름의 상기 응력-변형 곡선의 기울기가 항복 응력의 발생 전후에 크게 변하지 않는 상기 조건하에서 상기 열가소성 수지 필름이 연신되어, 상기 열가소성 수지 필름의 연신 불균일이 감소될 수 있다. 상기 열가소성 수지 필름의 연신이 상기 조건을 만족시키지 않는 경우, 상기 열가소성 수지 필름의 면내에 있어서, 연신이 개시된 영역만이 연신되고, 다른 영역은 연신되지 않는다. 면내 균일성이 달성되지 않기 때문에, 연신 불균일이 발생한다.
- <10> 본 발명의 실시형태에 따라서, 상기 열가소성 수지 필름이 리타레이션을 발현하는 한, 연신은 상기 기계 방향(MD)으로 연신, 및 횡 방향(TD)으로 연신, 또한 기계 방향 또는 횡 방향으로만 연신이 행해지는 단축 연신 및 기계 방향과 횡 방향 모두에서 연신이 행해지는 2축 연신이 포함된다. 상기 연신 방법으로서, 텐더에 의한 연신 방법, 및 다른 주축을 갖는 롤러에 의한 연신 방법 등이 사용될 수 있다.
- <11> 상기 실시형태에 따른 위상차 필름의 제조 방법에 있어서, 면내 리타레이션(Re)은 20nm~100nm이고, 두께 방향 리타레이션(Rth)은 40nm~300nm이며, 상기 Re 및 Rth의 비율, Rth/Re는 0.4~8이 좋다.
- <12> 상기 필름은 상기 열가소성 수지 필름의 연신 공정에 있어서의 상기 식 (1) 및 (2)를 만족시키도록 연신되므로, 20nm~100nm의 면내 리타레이션(Re), 40nm~300nm의 두께 방향 리타레이션(Rth), 및 0.4~8의 Re 및 Rth의 비

을(Rth/Re)의 특성을 갖는 위상차 필름이 바람직하게 제조될 수 있다.

- <13> 본 발명의 실시형태에 따른 위상차 필름의 제조 방법에 있어서, 횡 방향의 상기 Re 불균일은 10nm 이하이고, 횡 방향의 상기 Rth 불균일은 20nm 이하이다.
- <14> 상기 필름이 상기 열가소성 수지 필름의 연신 공정에 있어서의 상기 식 (1) 및 (2)를 만족시키도록 연신되므로, 횡 방향의 상기 Re 불균일은 10nm 이하이고, 횡 방향의 상기 Rth 불균일은 20nm 이하인 작은 불균일로 위상차 필름이 바람직하게 제조될 수 있다.
- <15> 본 발명의 실시형태에 따른 위상차 필름의 제조 방법에 있어서, 상기 열가소성 수지는 셀룰로오스 아실레이트 수지이다.
- <16> 본 발명의 실시형태에 따른 방법은 우수한 리타데이션을 발현하는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조에 특히 유효하다.
- <17> 본 발명의 실시형태에 따른 위상차 필름의 제조 방법에 있어서, 상기 열가소성 수지는 포화 노르보르넨계 수지이다.
- <18> 본 발명의 실시형태에 따른 방법은 우수한 리타데이션을 발현하는 포화 노르보르넨계 필름을 제조하는데 특히 유효하다.
- <19> 본 발명의 실시형태에 따른 위상차 필름은 상기 제조 방법에 의해 제조된다.
- <20> 본 발명의 실시형태에 따른 편광판은 기판으로서 상기 위상차 필름을 사용한다.
- <21> 본 발명의 실시형태에 따른 액정 표시 장치는 편광판을 사용한다.
- <22> 상기 실시형태는 상기 제조 방법에 의해서 제조된 위상차 필름, 기판으로서 상기 위상차 필름을 사용한 편광판 및 상기 편광판을 사용한 액정 표시 장치에 관한 것이다. 본 발명의 실시형태에 따른 상기 위상차 필름은 연신 불균일이 발생되기 어렵기 때문에, 상기 위상차 필름은 균일한 Re 및 Rth를 발현할 수 있으므로, 상기 용도로서 바람직하게 사용될 수 있다.
- <23> 본 발명의 실시형태에 따라서, 상기 열가소성 수지 필름의 연신 공정에 대해서, 상기 열가소성 수지 필름의 응력-변형 곡선의 기울기의 변화가 상기 응력-변형 곡선의 항복 응력 전후에서 소정 범위가 되도록 연신비, 온도, 및 연신 속도가 조절되므로, 작은 연신 불균일로 위상차 필름이 제조될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <24> 본 발명의 실시형태에 따른 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법의 실시형태가 이하에 설명된다. 본 발명은 하기 바람직한 실시형태에 의해 설명된다. 그러나, 본 발명의 상기 범위로부터 벗어남없이, 많은 방법에 의해 변경이 행해질 수 있고, 이들 실시형태 이외의 실시형태가 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위내의 모든 변경은 청구항에 포함된다. 또한, 명세서에 있어서, “~”을 사용하여 나타내어진 수치의 범위는 “~” 전 후에 기재된 수치를 포함하는 범위를 의미한다.
- <25> 본 발명에 따른 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법의 바람직한 실시형태가 첨부된 도면을 참조로 이하에 설명된다. 그러나, 본 발명은 이들 예로 한정되지 않고, 포화 노르보르넨계 수지 필름에도 적용할 수 있다.
- <26> 도 1은 셀룰로오스 아실레이트 필름을 제조하기 위한 장치의 개략적인 구성의 일예를 나타낸다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 제조 장치(10)는 연신 전에 셀룰로오스 아실레이트 필름(12)을 제조하는 필름 형성 공정부(14), 기계 방향으로 상기 필름 형성 공정부(14)에서 제조된 셀룰로오스 아실레이트 필름(12)을 연신하는 기계 방향 연신 공정부(16), 횡 방향으로 셀룰로오스 아실레이트 필름(12)을 연신하는 횡 방향 연신 공정부(18), 및 상기 연신 셀룰로오스 아실레이트 필름(12)이 권취되는 권취 공정부(20)를 포함한다.
- <27> 상기 필름 형성 공정부(14)에 있어서, 압출기(22)에서 용융된 셀룰로오스 아실레이트 수지는 다이(24)로부터 시트의 형태로 토출되고 회전하는 한 쌍의 연마롤러(26, 28) 사이에 공급된다. 상기 연마롤러(28) 상에서 냉각 및 고화된 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름(12)은 상기 연마롤러(28)로부터 박리된 후, 상기 기계 방향 연신 공정부(16) 및 상기 횡 방향 연신 공정부(18)로 순서대로 보내져 연신되고, 상기 권취 공정부(20)에서 롤의 형태로 권취된다. 따라서, 상기 연신 셀룰로오스 아실레이트 필름(12)이 제조된다. 상기 연신 공정은 기계(종) 방향의 단축 연신, 또는 횡 방향의 단축 연신, 또는 기계 및 횡 방향의 2축 연신 중 어느 하나이어도 좋다. 각각의 공

정부의 상세는 이하에 설명된다.

- <28> 도 2에 상기 필름 형성 공정부(14)의 상기 단축 스크류 압출기(22)가 나타내어진다. 도 2에서 나타낸 바와 같이, 플라이트(36)가 스크류축(34)에 부착된 단축 스크류(38)가 실린더(32)에 제공된다. 상기 셀룰로오스 아실레이트 수지는 도시되지 않은 호퍼로부터 공급구(40)를 통하여 상기 실린더(32)에 공급된다. 상기 실린더(32)의 내부는 공급구(40)측으로부터 순서대로, 상기 공급구(40)로부터 공급된 상기 셀룰로오스 아실레이트 수지를 정량 운송하는 공급부((A)로 나타내어지는 영역), 상기 셀룰로오스 아실레이트 수지를 혼련 및 압축하는 압축부((B)로 나타내어지는 영역), 및 혼련되고 압축된 셀룰로오스 아실레이트 수지를 계량하는 계량부(C로 나타내어지는 영역)를 구비한다. 상기 압출기(22)에서 용융된 셀룰로오스 아실레이트 수지는 토출구(42)로부터 다이(24)로 연속적으로 보내진다.
- <29> 상기 압출기(22)의 스크류 압축비는 2.5~4.5로 설정되고, L/D는 20~50으로 설정된다. 상기 스크류 압축비는 계량부(C)에 대한 공급부(A)의 체적비, 즉, (상기 공급부(A)의 단위 길이당 체적)÷(상기 계량부(C)의 단위 길이당 체적)에 의해서 나타내어지고, 상기 공급부(C)의 스크류축(34)의 외부 직경(d1), 상기 계량부(C)의 스크류축(34)의 외부 직경(d2), 상기 공급부(A)의 홈부 직경(a1), 및 상기 계량부(C)의 홈부 직경(a2)을 사용하여 산출된다. 또한, 상기 L/D는 도 2의 실린더 내부 직경(D)에 대한 실린더 길이(L)의 비율이다. 상기 압출 온도는 190~240℃로 설정된다. 상기 압출기(22)의 온도가 240℃를 초과한 경우, 냉각기(도시되지 않음)가 상기 압출기(22)와 상기 다이(24) 사이에 설치될 수 있다.
- <30> 상술된 바와 같이 구성된 필름 형성 공정부(14)에 따라서, 상기 다이(24)로부터 용융된 수지를 토출함으로써, 상기 토출된 용융 수지는 한 쌍의 연마롤러(26, 28) 사이의 간극에 액고임(뱅크)을 형성한다. 이어서, 상기 용융된 수지는 한 쌍의 연마롤러(26, 28)의 사이에서 샌드위칭 및 가압되어 균일하게 조절된 두께로 시트 형태로 되고 상기 연마롤러(28) 주변에 권취되어 냉각된다. 그 후에, 상기 수지는 상기 연마롤러(28)의 표면으로부터 박리되고, 후단의 기계 방향 연신 공정부(16) 및 횡 방향 연신 공정부(18)로 보내진다.
- <31> 상술한 필름 형성 방법에 있어서, 열가소성 수지가 압출기에서 용융된 후, 다이로부터 지지체, 예컨대, 냉각 드럼 상으로 압출되어 필름 형태가 되는 용융 필름 형성 방법이 설명된다. 그러나, 열가소성 수지가 용매에 용해된 도프가 다이로부터 지지체, 예컨대, 냉각 드럼 상으로 캐스팅되어 필름 형태가 되는 용액 필름 형성 방법이 적용될 수 있다.
- <32> 상기 필름 형성 공정부(14)에서 형성된 셀룰로오스 아실레이트 필름(12)이 연신되어 연신 셀룰로오스 아실레이트 필름(12)을 제조하는 연신 공정이 이하에 설명된다.
- <33> 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름(12)의 연신은 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름(12) 중의 분자를 배향시켜 면 내 리타레이션(Re) 및 두께 방향 리타레이션(Rth)을 발현시키기 위해서 행해진다. 여기서, 상기 리타레이션(Re) 및 상기 리타레이션(Rth)는 하기 식에 의해서 얻어진다:
- <34>
$$Re(nm) = |n(MD) - n(TD)| \times T(nm)$$
- <35>
$$Rth(nm) = |\{n(MD) + n(TD)\}/2 - n(TH)| \times T(nm)$$
- <36> 여기서, n(MD), n(TD), 및 n(TH)는 기계 방향, 횡 방향, 및 두께 방향의 굴절률을 나타내고, T는 nm로 표현된 두께를 나타낸다.
- <37> 본 발명자는 상기 리타레이션 Re 및 리타레이션 Rth가 균일하도록 상기 열가소성 수지 필름에 연신 불균일을 억제하기 위해 열가소성 수지 필름을 연신하는 공정에 있어서의 응력-변형 관계에 주목하였다. 상기 응력-변형 관계를 측정하기 위해서, 예컨대, STROGRAPH VE50(Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd. 제품)을 사용하였다. 측정은 이하에 공정에 의해 행해졌다. (a)연신된 열가소성 수지 필름이 기계 방향으로 20nm의 폭 및 횡 방향으로 100nm의 길이로 절단되었다. (b)이어서, 상기 열가소성 수지 필름은 50mm 척 사이의 거리로, 소정 연신 온도 및 연신 속도로 연신되었고, 그때의 상기 응력-변형 관계가 측정되어 응력-변형 곡선이 얻어졌다.
- <38> 상기 열가소성 수지 필름의 연신 공정에 있어서의 응력-변형 관계를 측정한 결과로서, 이하의 두 식을 만족시키는 경우, 연신 불균일이 감소하는 것을 발견하였다:
- <39>
$$Z > X \dots (1)$$
- <40>
$$(X \times 100/k) \times 0.2 < (Y - X) \times 100/k \dots (2).$$
- <41> 연신은 상기 두 식을 만족하도록 연신비(α)[%], 온도(β)[℃], 및 연신 속도(γ)[%/min]를 조절하여 행해진다.

- <42> X는 상기 열가소성 수지 필름이 연신되는 경우, 응력-변형 곡선상의 항복 응력[MPa]을 나타낸다. k는 상기 항복 응력(X)이 발생될 때까지의 변형률[%]을 나타낸다. 또한, Y는 상기 열가소성 수지 필름이 상기 항복 응력이 발생되는 지점으로부터 변형률(k)[%]으로 더 연신되는 경우의 응력[MPa]을 나타낸다. Z는 상기 열가소성 수지 필름이 상기 연신비 α [%]로 연신되는 경우의 응력[MPa]을 나타낸다. 상기 온도(β)[°C]는 연신 동안의 필름 온도를 나타낸다.
- <43> 다음에, 도 3을 참조하여, 본 발명에 따른 상기 열가소성 수지 필름의 응력-변형 곡선이 설명된다. 그래프에 있어서, 종축은 응력[MPa]을 나타내고, 횡축은 변형률[%]을 나타낸다. 상술한 X[MPa], Y[MPa], 및 Z[MPa]의 지점은 응력-변형 곡선 상에 플로팅된다. 도 3의 응력-변형 곡선을 나타내는 열가소성 수지 필름에 있어서, 상기 식 (1)을 만족하지 않으면, 즉, 연신 후의 응력(Z)[MPa]이 상기 항복 응력(X)[MPa]보다 크지 않으면, 연신 불균일이 발생되고, Re 및 Rth 불균일은 상기 항복 현상 때문에 더욱 악화되고, 넥킹 연신(necking stretching)이라 불리는 상기 필름의 일부분만이 연신되는 연신 불균일이 발생되고, 상기 넥킹 연신은 상기 항복 응력을 초과하는 응력으로 필름을 연신함으로써만 제거된다. 이러한 관점으로부터, 바람직하게는 $Z > X \times 2.0$, 보다 바람직하게는 $Z > X \times 2.5$, 더욱 바람직하게는 $Z > X \times 3.0$ 이 된다.
- <44> 또한, 상기 식 (2)를 만족하지 않으면, 연신 불균일이 발생되고, Re 및 Rth 불균일이 악화된다. 상기 식 (2)에 있어서, $(X \times 100/k)$ 는 항복 응력까지 응력-변형 곡선의 기울기를 나타낸다. 한편, $((Y-X) \times 100/k)$ 는 상기 필름이 일정량으로 상기 항복 응력으로부터 연신되는 경우, 상기 응력-변형 곡선의 기울기를 나타낸다. 상기 곡선의 기울기가 작으면, 교란 등에 의해 야기된 응력의 미세한 편차로 인하여 연신비가 변동하여 연신 불균일이 쉽게 발생하기 때문에, 상기 식 (2)는 항복 응력 후의 응력-변형 곡선의 기울기가 항복 응력까지의 응력-변형 곡선의 기울기의 20%를 초과하는 것을 규정한다. 또한, 상기 식 (2)를 요건으로 함으로써, 상항복점 및 하항복점이 상기 응력-변형 곡선 상에 확실하게 나타나는 연신 조건은 제거된다. 여기서, 항복점은 상기 응력-변형 곡선의 기울기가 변화하는 점을 의미한다.
- <45> 이러한 관점으로부터, 바람직하게는 $(X \times 100/k) \times 0.3 < (Y-X) \times 100/k$, 보다 바람직하게는 $(X \times 100/k) \times 0.4 < (Y-X) \times 100/k$, 더욱 바람직하게는 $(X \times 100/k) \times 0.5 < (Y-X) \times 100/k$ 이 된다.
- <46> 상기 식 (1) 및 (2)를 만족하는 연신 조건하에서 Re 및 Rth가 발현되는 위상차 필름에 대해서, 상기 Re 및 Rth 불균일 측정이 행해졌다. Re 및 Rth 불균일의 측정을 위해서, 예컨대, KOBRA 21ADH(Oji Scientific Instruments 제작)를 사용하였다. 상기 측정 방법에 대해서, 측정은 하기 절차에 의해서 행해졌다. (a)연신 후의 필름이 텐더 연신시의 클리핑된 귀부(ear part)를 포함한 단부로부터 200mm 위치에서 절단된다. (b)상기 필름은 양단부로부터 횡 방향으로 20개 점에서 균등하게 절단되어 Re 및 Rth가 측정된다. (c)그 때의 Re의 최대값 및 최소값은 각각 Remax 및 Remin로서 정의되고, Rth의 최대값 및 최소값이 각각 Rthmax 및 Rthmin로서 정의된다. (d)Re 불균일 = Remax-Reimin, 및 Rth 불균일 = Rthmax-Rthmin로 정의된다.
- <47> 상기 Re 및 Rth 불균일은 상기 방법에 의해서 측정되었다. 상기 Re 불균일이 10nm를 초과하고, 상기 Rth 불균일이 20nm를 초과하는 경우, 상기 필름이 편광판으로 사용되고 상기 편광판이 액정 표시 장치에 부착될 때, 상기 표시 장치에 광누출 및 색불균일이 발생되었다. 상기 Re 불균일은 10nm 이하이고, Rth 불균일은 20nm 이하이다. 바람직하게는, 상기 Re 불균일은 8nm 이하이고, 상기 Rth 불균일은 15nm 이하이다. 보다 바람직하게는, 상기 Re 불균일은 6nm 이하이고, 상기 Rth 불균일은 10nm 이하이다. 더욱 바람직하게는, 상기 Re 불균일은 4nm 이하이고, 상기 Rth 불균일은 6nm 이하이다.
- <48> <<셀룰로오스 아실레이트 필름>>
- <49> [투습도]
- <50> 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름에 대해서, 바람직하게는 40°C 및 90%의 상대 습도에서의 투습도가 $100 \sim 400 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 이고, 상기 필름이 60°C 및 95%의 상대 습도에서 100시간 동안 유지된 후의 투습도의 변화는 $-100 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day}) \sim 10 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 이다. 상기 “투습도”는 염화 칼슘이 담겨 있는 컵이 필름으로 덮여지고 전체가 밀폐된 용기에 놓여지고 40°C 및 90%의 상대 습도의 조건하에서 24시간 유지될 때, 유지 전후의 질량($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$)의 변화이다. 상기 투습도는 온도의 상승에 따라서 상승하고 습도의 상승에 따라서도 상승한다. 그러나, 어떠한 온도 및 수분이 사용되더라도, 필름 간의 투습도의 크기 관계는 일정하다. 따라서, 본 발명에 있어서, 40°C 및 90%의 상대 습도에서의 질량 변화의 값을 기준으로 사용한다.

- <51> 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름의 투습도는 $100 \sim 400 \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 가 바람직하고, $120 \sim 350 \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 가 보다 바람직하며, $150 \sim 300 \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 가 더욱 바람직하다.
- <52> 또한, 상기 필름이 60°C 및 95%의 상대 습도에서 1000시간 동안 유지될 때, 유지 전후의 상기 투습도는 상술 방법에 의해서 측정되고, 유지 후의 상기 투습도로부터 유지 전의 상기 투습도를 감함으로써 얻은 값이 " 60°C 및 95%의 상대 습도에서 1000시간 동안에 상기 필름이 유지된 후의 투습도 변화"로서 규정된다. 본 발명의 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름이 60°C 및 95%의 상대 습도에서 유지된 후의 투습도의 변화는 $-100 \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day}) \sim 10 \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 이고, $-50 \sim 5 \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 가 바람직하고, $-20 \sim 0 \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 가 보다 바람직하다.
- <53> 또한, 상기 투습도는 필름 두께의 증가에 따라 감소하고 필름 두께의 감소에 따라 증가하여 우선, 측정된 투습도에 측정된 필름 두께를 곱한 후, 그 곱해진 값을 80으로 나눔으로써 얻어진 값이 본 발명에서의 " $80\mu\text{m}$ 의 필름 두께로 환산한 투습도"로서 규정된다. 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름에 대한 $80\mu\text{m}$ 의 필름 두께로 환산한 투습도는 $100 \sim 420 \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 가 바람직하고, $150 \sim 400 \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 가 보다 바람직하며, $180 \sim 350 \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 가 더욱 바람직하다.
- <54> 투습도에 관한 이러한 조건을 만족하는 셀룰로오스 아실레이트 필름이 사용되는 경우, 습도 또는 습열에 대한 우수한 내구성을 갖는 편광판, 및 높은 신뢰성을 갖는 액정 표시 장치가 제공될 수 있다.
- <55> [셀룰로오스 아실레이트]
- <56> 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름에 있어서, 주성분으로서의 폴리머는 셀룰로오스 아실레이트이다. 여기서, 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름이 단일 폴리머를 포함하는 경우, "주성분으로서의 폴리머"는 상기 폴리머를 나타내고, 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름이 복수의 폴리머를 포함하는 경우, "주성분으로서의 폴리머"는 구성 폴리머 중에 가장 높은 질량 분율을 갖는 폴리머를 나타낸다.
- <57> 본 발명의 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조에 사용되는 셀룰로오스 아실레이트로서, 분말 및 입자상의 것이 사용될 수 있고, 펠렛화된 것이 사용될 수도 있다. 또한, 상기 셀룰로오스 아실레이트의 함수율은 1.0질량% 이하가 바람직하고, 0.7질량% 이하가 보다 바람직하며, 0.5질량% 이하가 가장 바람직하다. 또한, 경우에 따라서, 함수율이 0.2질량% 이하인 것이 바람직하다. 상기 셀룰로오스 아실레이트의 함수율이 바람직한 범위가 아닌 경우, 상기 셀룰로오스 아실레이트는 가열 등에 의해 건조된 후에 사용되는 것이 바람직하다. 이들 폴리머는 단독으로 사용되거나, 또는 2종 이상의 폴리머가 조합으로 사용되어도 좋다.
- <58> 상기 셀룰로오스 아실레이트는 셀룰로오스 아실레이트 화합물, 및 원료로서의 셀룰로오스에 관능기를 생물학적 또는 화학적으로 도입함으로써 얻어진 아실 치환 셀룰로오스 골격을 갖는 화합물을 포함한다.
- <59> 상기 셀룰로오스 아실레이트는 셀룰로오스 및 카르복실산의 에스테르이다. 에스테르를 구성하는 상기 카르복실산으로서, 2~22개의 탄소 원자를 갖는 지방산이 더욱 바람직하고, 2~4개의 탄소 원자를 갖는 저급 지방산이 가장 바람직하다.
- <60> 상기 셀룰로오스 아실레이트에 있어서, 셀룰로오스를 구성하는 글루코오스 단위의 2, 3, 및 6위치에 존재하는 히드록실기의 수소원자의 전부 또는 일부가 아실기로 치환된다. 상기 아실기의 예로는 예컨대, 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 이소부티릴기, 피발로일기, 헵타노일기, 헥사노일기, 옥타노일기, 데카노일기, 도데카노일기, 트리데카노일기, 테트라데카노일기, 헥사데카노일기, 옥타데카노일기, 시클로헥산카르보닐기, 올레오일기, 벤조일기, 나프틸카르보닐기, 및 신나모일기가 포함된다. 상기 아실기로서, 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 도데카노일기, 옥타데카노일기, 피발로일기, 올레오일기, 벤조일기, 나프틸카르보닐기, 및 신나모일기가 바람직하고, 아세틸기, 프로피오닐기, 및 부티릴기가 가장 바람직하다.
- <61> 상기 셀룰로오스 아실레이트는 구체적으로, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 셀룰로오스 부티레이트 프로피오네이트 등을 포함하는 복수의 아실기로 치환되어도 좋다.
- <62> 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름을 구성하는 셀룰로오스 아실레이트로서, 아세트산과의 에스테르를 갖는 셀룰로오스 아세테이트가 특히 바람직하고, 용매에 대한 용해성의 관점으로부터, 2.70~2.87의 아세틸 치환도를 갖는 셀룰로오스 아세테이트가 더욱 바람직하고, 2.80~2.86의 아세틸 치환도를 갖는 셀룰로오스 아세테이트가 가장 바람직하다. 여기서, 치환도는 셀룰로오스를 구성하는 글루코오스 단위의 2, 3, 및 6위치에 존재하는 히드

록실기의 수소 원자가 치환되는 정도를 나타내고, 2, 3, 및 6위치에 존재하는 히드록실기의 수소 원자가 치환되는 경우의 치환도는 3이다.

<63> 셀룰로오스 아실레이트를 합성하기 위한 방법의 기본 원리는 Nakahiko Migita 등, Wood Chemistry, p.180~190(KYORITSU SHUPPAN CO., LTD, 1968)에 기재되어 있다. 셀룰로오스 아실레이트를 합성하기 위한 대표적인 방법은 무수 카르복실산-카르복실산-황산 촉매에 의한 액상 아실화 방법이 포함된다. 구체적으로는, 우선, 코튼 린터 및 목재 펄프 등의 셀룰로오스 원료가 아세트산 등의 적당량의 카르복실산으로 전처리되고, 이어서 에스테르화를 위해 미리 냉각된 아실화 혼합 용액에 넣어져 완전 셀룰로오스 아실레이트를 합성한다(2, 3, 및 6위치의 아실 치환도의 합계는 약 3.00이다.). 상기 아실화 혼합 용액은 일반적으로 용매로서 카르복실산, 에스테르화제로서 무수 카르복실산, 촉매로서 황산을 포함한다. 또한, 상기 무수 카르복실산은 무수 카르복실산과 반응하는 셀룰로오스 및 계내에 존재하는 수분의 합계를 화학양론적으로 초과한 양으로 사용되는 것이 일반적이다.

<64> 이어서, 상기 아실화 반응의 종료 후에, 물 또는 함수 아세트산이 첨가되어 상기 계내에 존재하는 과량의 무수 카르복실산을 가수분해시킨다. 또한, 중화제(예컨대, 칼슘, 마그네슘, 철, 알루미늄 또는 아연의 카보네이트, 아세테이트, 히드록시드 또는 옥시드를 포함하는 수용액이 첨가되어 상기 에스테르화 촉매의 일부를 중화시켜도 좋다. 또한, 상기 얻어진 완전 셀룰로오스 아실레이트는 비누화 및 열형성을 위해서 소량의 상기 아실화 반응 촉매(일반적으로, 잔존 황산)의 존재하에서 20~90℃로 유지되어 소량의 아실 치환도 및 중합도를 갖는 셀룰로오스 아실레이트로 변화된다. 소량의 셀룰로오스 아실레이트가 얻어진 시점에서, 상기 계내에 잔존하는 촉매가 중화제를 사용하여 완전하게 중화되거나, 또는 촉매를 중화하지 않고 물 또는 희석 아세트산에 상기 셀룰로오스 아실레이트 용액이 투입(또는 상기 셀룰로오스 아실레이트 용액에 물 또는 희석 아세트산이 투입)되어 셀룰로오스 아실레이트가 분리되고 이들은 세정 및 안정화 처리가 행해짐으로써 목적의 셀룰로오스 아실레이트가 얻어질 수 있다.

<65> 상기 셀룰로오스 아실레이트의 중합도에 대해서, 상기 점도 평균 중합도가 150~500이 바람직하고, 200~400이 보다 바람직하며, 220~350이 더욱 바람직하다. 상기 점도 평균 중합도는 Uda 등, 극한점도법(Kazuo Uda 및 Hideo Saito, Journal of the Society of Fiber Science and Technology, Japan, Vol.18, No.1, p.105~120, 1962)의 설명에 따라서 측정될 수 있다. 상기 점도 평균 중합도를 측정하는 방법은 일본특허공개 평9-95538호에도 기재되어 있다.

<66> 또한, 소량의 저분자 성분을 갖는 셀룰로오스 아실레이트에 관해서는, 평균 분자량(중합도)은 높으나, 점도는 통상의 셀룰로오스 아실레이트보다 낮다. 이와 같이 소량의 저분자 성분을 갖는 셀룰로오스 아실레이트는 통상의 방법에 의해서 합성된 셀룰로오스 아실레이트로부터 저분자 성분을 제거함으로써 얻을 수 있다. 상기 저분자 성분의 제거는 적당한 유기 용매로 셀룰로오스 아실레이트를 세정함으로써 행해질 수 있다. 또한, 소량의 저분자 성분을 갖는 상기 셀룰로오스 아실레이트는 합성에 의해서 얻어질 수 있다. 소량의 저분자 성분을 갖는 셀룰로오스 아실레이트가 합성되는 경우, 아실화 반응에서의 황산 촉매량은 셀룰로오스의 100질량부에 대하여, 0.5~25질량부로 조절되는 것이 바람직하다. 상기 황산 촉매량이 상기 범위에 있는 경우, 분자량 분포의 점에서도 바람직한(균일한 분자량 분포를 갖는)셀룰로오스 아실레이트가 합성될 수 있다. 셀룰로오스 에스테르에 대한 원료 코튼 및 합성 방법은 JIII Journal of Technical Disclosure(2001년 3월 15일자로 Japan Institute of Invention and Innovation에서 발행한 Journal of Technical Disclosure No.2001-1745), p.7~12에도 기재되어 있다.

<67> <<셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조>>

<68> 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름은 용액 캐스팅 필름 형성 방법에 의해 셀룰로오스 아실레이트 및 각종 첨가제를 함유한 용액으로부터 제조될 수 있다. 상기 용액 캐스팅 필름 형성 방법은 이하에 상세히 기재된다.

<69> 또한, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트의 용융점 또는 셀룰로오스 아실레이트와 각종 첨가제의 혼합물의 용융점이 이들의 분해 온도보다 낮고 연신 온도보다 높은 경우, 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름은 용융 필름 형성 방법에 의한 필름 형성으로 제조될 수도 있다. 상기 용융 필름 형성 방법은 일본특허공개 2000-352620호 등에 기재되어 있다.

<70> [셀룰로오스 아실레이트 용액]

<71> (용매)

<72> 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름이 상기 용액 캐스팅 필름 형성 방법에 의해서 제조되는 경우, 셀룰로오스 아실레이트 용액이 제조된다. 이 때 사용되는 셀룰로오스 아실레이트 용액용의 주용매로서, 상기 셀룰로오스

아실레이트에 대하여 양용매인 유기 용매를 바람직하게 사용할 수 있다. 이러한 유기 용매로서, 80℃ 이하의 비점을 갖는 유기 용매가 건조 부하의 감소의 관점에서 더욱 바람직하다. 상기 유기 용매의 비점은 10~80℃가 보다 바람직하고, 20~60℃가 특히 바람직하다. 또한, 경우에 따라서, 30~45℃의 비점을 갖는 유기 용매가 주용매로서 바람직하게 사용될 수도 있다.

<73> 이러한 주용매는 할로젠화 탄화수소, 에스테르, 케톤, 에테르, 알콜, 탄화수소 등을 포함하고, 이들은 분기상 구조 또는 환상 구조를 가져도 좋다. 또한, 상기 주용매는 에스테르, 케톤, 에테르 및 알콜 관능기(즉, -O-, -CO-, -COO-, 및 -OH) 중 임의의 2개 이상을 가져도 좋다. 또한, 상기 에스테르, 케톤, 에테르, 및 알콜의 탄화수소 부분의 수소 원자가 할로젠 원자(특히, 불소 원자)로 치환되어도 좋다. 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조에 사용되는 셀룰로오스 아실레이트 용액이 단일 용매를 포함하는 경우, 상기 셀룰로오스 아실레이트 용액용 주용매가 상기 용매를 나타내고, 상기 셀룰로오스 아실레이트 용액이 복수의 용매를 포함하는 경우, 상기 주용매는 구성 용매 중에 최고 질량 분율을 갖는 용매를 나타낸다.

<74> 상기 할로젠화 탄화수소로서, 디클로로메탄 및 클로로포름 등을 포함하는 염소화 탄화수소가 바람직하고, 디클로로메탄이 더욱 바람직하다. 상기 에스테르는 예컨대, 메틸 포름에이트, 에틸 포름에이트, 메틸 아세테이트, 및 에틸 아세테이트를 포함한다. 상기 케톤은 예컨대, 아세톤 및 메틸 에틸 케톤을 포함한다. 상기 에테르는 예컨대, 디에틸에테르, 메틸-tert-부틸 에테르, 디이소프로필 에테르, 디메톡시메탄, 1,3-디옥솔란, 4-메틸디옥솔란, 테트라히드로푸란, 메틸테트라히드로푸란, 및 1,4-디옥산을 포함한다. 상기 알콜은 예컨대, 메탄올, 에탄올, 및 2-프로판올을 포함한다. 상기 탄화수소는 예컨대, n-펜탄, 시클로헥산, n-헥산, 벤젠, 및 톨루엔을 포함한다.

<75> 상기 주용매와 조합으로 사용되는 유기 용매는 할로젠화 탄화수소, 에스테르, 케톤, 에테르, 알콜, 탄화수소 등을 포함하고, 이들은 분기상 구조 또는 환상 구조를 가져도 좋다. 또한, 상기 유기 용매는 에스테르, 케톤, 에테르, 및 알콜 관능기(즉, -O-, -CO-, -COO-, 및 -OH) 중 임의의 2개 이상을 가져도 좋다. 또한, 에스테르, 케톤, 에테르, 및 알콜의 탄화수소 부분의 수소 원자는 할로젠 원자(특히, 불소 원자)로 치환되어도 좋다.

<76> 상기 할로젠화 탄화수소로서, 디클로로메탄 및 클로로포름 등을 포함하는 염소화 탄화수소가 보다 바람직하고, 디클로로메탄이 더욱 바람직하다. 상기 에스테르는 예컨대, 메틸 포름에이트, 에틸 포름에이트, 프로필 포름에이트, 펜틸 포름에이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 및 펜틸 아세테이트를 포함한다. 상기 케톤은 예컨대, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 디에틸 케톤, 디이소부틸 케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 및 메틸시클로헥사논을 포함한다. 상기 에테르는 예컨대, 디에틸 에테르, 메틸-tert-부틸 에테르, 디이소프로필 에테르, 디메톡시메탄, 디메톡시에탄, 1,4-디옥산, 1,3-디옥솔란, 4-메틸디옥솔란, 테트라히드로푸란, 메틸테트라히드로푸란, 아니솔, 및 페넨올을 포함한다.

<77> 상기 알콜은 예컨대, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, tert-부탄올, 1-펜탄올, 2-메틸-2-부탄올, 시클로헥산올, 2-플루오르에탄올, 2,2,2-트리플루오르에탄올, 및 2,2,3,3-테트라플루오르-1-프로판올을 포함한다. 상기 탄화수소는 예컨대, n-펜탄, 시클로헥산, n-헥산, 벤젠, 톨루엔, 및 크실렌을 포함한다. 2개 이상의 관능기를 갖는 상기 유기 용매는 예컨대, 2-에톡시에틸아세테이트, 2-메톡시에탄올, 2-부톡시에탄올, 및 메틸아세토아세테이트를 포함한다.

<78> 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름에 있어서, 바람직하게, 밴드로부터의 박리시의 하중 감소의 관점으로부터 전체 용매에 5~30질량%, 보다 바람직하게는 7~25질량%, 더욱 바람직하게는 10~20질량%의 알콜이 함유된다.

<79> 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조에 사용되는 셀룰로오스 아실레이트 용액용 용매로서 바람직하게 사용되는 유기 용매의 조합의 예로는 이하가 열거되지만, 본 발명에 사용할 수 있는 조합은 이들에 한정되지 않는다. 상기 비율의 수치는 질량부를 의미한다.

<80> (1)디클로로메탄/메탄올/에탄올/부탄올=80/10/5/5

<81> (2)디클로로메탄/메탄올/에탄올/부탄올=80/5/5/10

<82> (3)디클로로메탄/이소부틸 알콜=90/10

<83> (4)디클로로메탄/아세톤/메탄올/프로판올=80/5/5/10

<84> (5)디클로로메탄/메탄올/부탄올/시클로헥산=80/8/10/2

- <85> (6)디클로로메탄/메틸 에틸 케톤/메탄올/부탄올=80/10/5/5
- <86> (7)디클로로메탄/부탄올=90/10
- <87> (8)디클로로메탄/아세톤/메틸 에틸 케톤/에탄올/부탄올=68/10/10/7/5
- <88> (9)디클로로메탄/시클로펜탄온/메탄올/펜탄올=80/2/15/3
- <89> (10)디클로로메탄/메틸 아세테이트/에탄올/부탄올=70/12/15/3
- <90> (11)디클로로메탄/메틸 에틸 케톤/메탄올/부탄올=80/5/5/10
- <91> (12)디클로로메탄/메틸 에틸 케톤/아세톤/메탄올/펜탄올=50/20/15/5/10
- <92> (13)디클로로메탄/1,3-디옥솔란/메탄올/부탄올=70/15/5/10
- <93> (14)디클로로메탄/디옥산/아세톤/메탄올/부탄올=75/5/10/5/5
- <94> (15)디클로로메탄/아세톤/시클로펜탄온/에탄올/이소부틸 알콜/시클로헥산 =60/18/3/10/7/2
- <95> (16)디클로로메탄/메틸 에틸 케톤/아세톤/이소부틸 알콜=70/10/10/10
- <96> (17)디클로로메탄/아세톤/메틸 아세테이트/부탄올/헥산=69/10/10/10/1
- <97> (18)디클로로메탄/메틸 아세테이트/메탄올/이소부틸 알콜=65/15/10/10
- <98> (19)디클로로메탄/시클로펜탄온/에탄올/부탄올=85/7/3/5
- <99> (20)디클로로메탄/메탄올/부탄올=83/15/2
- <100> (21)디클로로메탄=100
- <101> (22)아세톤/에탄올/부탄올=80/15/5
- <102> (23)메틸 아세테이트/아세톤/메탄올/부탄올=75/10/10/5
- <103> (24)1,3-디옥솔란=100
- <104> 또한, 주용매로서 비할로겐계 유기 용매가 사용되는 경우의 상세가 JIII Journal of Technical Disclosure(2001년 3월 15일자로 Japan Institute of Invention and Innovation에서 발행한 Journal of Technical Disclosure No.2001-1745)에 기재되어 있고 본 발명에 적절하게 적용할 수 있다.
- <105> (용액의 농도)
- <106> 제조된 상기 셀룰로오스 아실레이트 용액에서의 상기 셀룰로오스 아실레이트의 농도는 5~40질량%가 바람직하고, 10~30질량%가 보다 바람직하며, 15~30질량%가 가장 바람직하다. 상기 셀룰로오스 아실레이트의 농도는 상기 셀룰로오스 아실레이트가 용매에 용해되는 단계에서 소정 농도가 되도록 조절될 수 있다. 또한, 상기 셀룰로오스 아실레이트 용액은 미리 저농도(예컨대, 4~15질량%) 용액을 제조한 후 상기 용매를 증발시키는 등에 의해서 농축되어도 좋다. 또한, 상기 셀룰로오스 아실레이트 용액은 미리 고농도 용액을 제조한 후에 희석되어도 좋다. 또한, 상기 셀룰로오스 아실레이트의 농도는 첨가제를 첨가함으로써 감소될 수 있다.
- <107> (첨가제)
- <108> 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트의 제조에 사용되는 셀룰로오스 아실레이트 용액은 각각의 제조 공정의 용도에 따라서 각종 액체 또는 고체 첨가제를 포함할 수 있다. 상기 첨가제의 예로는 가소제(바람직한 첨가량은 상기 셀룰로오스 아실레이트에 대하여 0.01~10질량%이고, 이하 동일하다.), 자외선 흡수제(0.001~1질량%), 5~3000nm의 평균 입자 크기를 갖는 미립자 분말(0.001~1질량%), 불소계 계면활성제(0.001~1질량%), 박리제(0.0001~1질량%), 열화 방지제(0.0001~1질량%), 광학 이방성 조절제(0.01~10질량%), 및 적외선 흡수제(0.001~1질량%)가 포함된다.
- <109> 상기 가소제 및 상기 광학 이방성 조절제는 3000 이하의 분자량을 갖는 유기 화합물이고, 소수성 부분 및 친수성 부분 모두를 갖는 화합물이 바람직하다. 이들 화합물은 셀룰로오스 아실레이트 층 사이에서 배향되어 리타데이션값을 변화시킨다. 또한, 이들 화합물은 상기 필름의 소수성을 향상시키고 습도로 인한 리타데이션의 변화를 감소시킨다. 또한, 상기 자외선 흡수제 및 상기 적외선 흡수제를 조합하여 사용함으로써, 리타데이션의 파장의 존성을 효과적으로 제어할 수 있다. 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름에 사용되는 어떠한 첨가제라도 실질

적으로 건조공정에서의 휘발이 없는 것이 바람직하다.

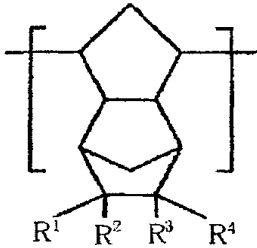
- <110> 습도로 인한 리타레이션의 변화를 감소시키고자 하는 관점으로부터, 이들 첨가제의 첨가량은 많을수록 바람직하다. 그러나, 그 첨가량이 증가함에 따라서, 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름의 유리 전이 온도(Tg)의 감소, 및 상기 필름 형성 공정의 첨가제의 휘발의 문제들을 쉽게 야기시킨다. 따라서, 본 발명에 있어서 더욱 바람직하게 사용되는 셀룰로오스 아실레이트가 사용되는 경우, 3000 이하의 분자량을 갖는 상기 첨가제의 양이 상기 셀룰로오스 아실레이트에 대하여, 0.01~30질량%가 바람직하고, 2~30질량%가 보다 바람직하며, 5~20질량%가 더욱 바람직하다.
- <111> 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름에 바람직하게 사용할 수 있는 가소제는 일본특허공개 2001-151901호에 기재되어 있다. 또한, 상기 적외선 흡수제는 일본특허공개 2001-194522호에 기재되어 있다. 첨가제를 첨가하는 시기는 첨가제의 형태에 따라서 적절하게 결정될 수 있다. 또한, 상기 첨가제는 JIII Journal of Technical Disclosure(2001년 3월 15일자로 Japan Institute of Invention and Innovation에서 발행한 Journal of Technical Disclosure No.2001-1745), p.16~22에 기재되어 있다.
- <112> (셀룰로오스 아실레이트 용액의 제작)
- <113> 상기 셀룰로오스 아실레이트 용액의 제조는 예컨대, 일본특허공개 2005-104148호, p.106~120에 기재된 제조 방법에 따라서 행해질 수 있다. 구체적으로는, 셀룰로오스 아실레이트 및 용액을 팽윤시키기 위해서 혼합 및 교반하고, 경우에 따라서 용해시키기 위해서 냉각, 가열 등을 실시한 후, 상기 재료가 충전되어, 셀룰로오스 아실레이트 용액을 얻을 수 있다.
- <114> <포화 노르보르넨계 수지 필름의 제작>
- <115> 본 발명에 따른 포화 노르보르넨계 수지 필름을 제조하는 공정은 이하에 절차에 따라서 상세하게 기재된다.
- <116> <<포화 노르보르넨 수지>>
- <117> 본 발명의 포화 노르보르넨 수지 필름용 원료인 포화 노르보르넨 수지의 바람직한 예로는 이하에 기재된 포화 노르보르넨 수지-A 및 포화 노르보르넨 수지-B를 포함할 수 있다. 이들 포화 노르보르넨 수지 중의 어느 하나는 이하에 기재된 용액 필름 형성 방법 및 용융 필름 형성 방법에 의해서 필름으로 형성될 수 있다. 그러나, 상기 포화 노르보르넨 수지-A는 용융 필름 형성 방법에 의해서 필름으로 형성되는 것이 더욱 바람직하고, 상기 포화 노르보르넨 수지-B는 용액 필름 형성 방법에 의해서 필름으로 형성되는 것이 더욱 바람직하다. 원료로서 이들 포화 노르보르넨을 사용한 필름은 연신에 의해 적당한 Re 및 Rth를 발현하는 특성을 갖고, 또한 장시간 동안 고온 및 고습 분위기에서도 Re 및 Rth의 변동을 야기하기 어렵고 미세한 Re 불균일을 발현하기 어려운 우수한 특성을 갖는다.
- <118> (포화 노르보르넨 수지-A)
- <119> 상기 포화 노르보르넨 수지-A는 (1)노르보르넨계 모노머의 개환 (코)폴리머에 대하여, 필요에 따라서, 말레인 첨가 및 시클로펜타디엔 첨가 등의 폴리머 변성을 행한 후 수소 첨가를 더 행함으로써 얻어진 수지, (2)노르보르넨계 모노머를 부가 중합함으로써 얻어진 수지, (3)노르보르넨계 모노머와 에틸렌 및 α -올레핀 등의 올레핀계 모노머를 부가 중합함으로써 얻어진 수지가 포함된다. 상기 중합 방법 및 상기 수소 첨가 방법은 통상의 방법에 의해서 행해질 수 있다.
- <120> 상기 노르보르넨계 모노머는 예컨대, 노르보르넨 및 그것의 알킬 및/또는 알킬리덴 치환체(예컨대, 5-메틸-2-노르보르넨, 5-디메틸-2-노르보르넨, 5-에틸-2-노르보르넨, 5-부틸-2-노르보르넨, 및 5-에틸리덴-2-노르보르넨) 및 그것의 극성기(할로젠 등) 치환체; 디시클로로펜타디엔 및 2,3-디히드로디시클로펜타디엔; 디메타노옥타히드로나프탈렌 및 그들의 알킬 및/또는 알킬리덴 치환체 및 극성기(할로젠 등) 치환체(예컨대, 6-메틸-1,4:5,8-디메타노-1,4,4a,5,6,7,8,8a-옥타히드로나프탈렌, 6-에틸-1,4:5,8-디메타노-1,4,4a,5,6,7,8,8a-옥타히드로나프탈렌, 6-에틸리덴-1,4:5,8-디메타노-1,4,4a,5,6,7,8,8a-옥타히드로나프탈렌, 6-클로로-1,4:5,8-디메타노-1,4,4a,5,6,7,8,8a-옥타히드로나프탈렌, 6-시아노-1,4:5,8-디메타노-1,4,4a,5,6,7,8,8a-옥타히드로나프탈렌, 6-피리딜-1,4:5,8-디메타노-1,4,4a,5,6,7,8,8a-옥타히드로나프탈렌, 및 6-메톡시카르보닐-1,4:5,8-디메타노-1,4,4a,5,6,7,8,8a-옥타히드로나프탈렌); 시클로펜타디엔 및 테트라히드로인텐 등의 부가물; 및 시클로펜타디엔 트리머 및 테트라머(예컨대, 4,9:5,8-디메타노-3a,4,4a,5,8,8a,9,9a-옥타히드로-1H-벤조인텐, 4,11:5,10:6,9-트리메타노-3a,4,4a,5,5a,6,9,9a,10,10a,11,11a-도데카히드로-1H-시클로펜타안트라센)를 포함한다. 이들 노르보르넨계 모노머는 단독으로 사용되어도 좋고, 또는 상기 노르보르넨계 모노머가 2종 이상이 조합되어 사용되어도

좋다.

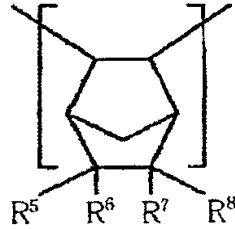
(포화 노르보르넨 수지-B)

상기 포화 노르보르넨 수지-B는 이하의 일반식 (1)~(4)로 나타내어진 것이 포함될 수 있다. 이들 중에, 이하의 일반식 (1)로 나타내어진 것이 특히 바람직하다.

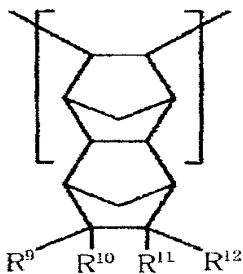
일반식 (1)



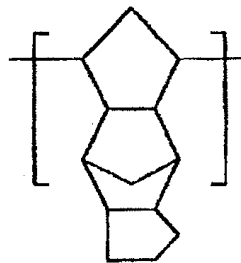
일반식 (2)



일반식 (3)



일반식 (4)



상기 일반식 (1)~(4)에 있어서, R1~R12는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가 치환기(바람직하게는 유기기)를 나타내고, 이들 중에 적어도 하나는 극성기가 바람직하다. 이들 포화 노르보르넨 수지의 질량 평균 분자량은 일반적으로 5,000~1,000,000이 바람직하고, 8,000~200,000이 더욱 바람직하다.

상기 치환기는 할로젠 원자(예컨대, 불소 원자, 염소 원자, 및 브롬 원자 등), 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 이소-프로필기, tert-부틸기, n-옥틸기, n-데실기, n-헥사데실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 및 시클로헥실기를 포함하는 1~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기), 알케닐기(예컨대, 비닐기, 알릴기, 2-부테닐기, 및 3-헥테닐기를 포함하는 1~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 알케닐기), 알키닐기(예컨대, 프로파르길기 및 3-펜티닐기를 포함하는 1~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 알키닐기), 아릴기(예컨대, 페닐기, p-메틸페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 및 피레닐기를 포함하는 6~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 6~15개의 탄소 원자를 갖는 아릴기), 아미노기(예컨대, 아미노기, 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 및 디벤질아미노기를 포함하는 0~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 0~10개의 탄소 원자를 갖는 아미노기), 알콕시기(예컨대, 메톡시기, 에톡시기, 및 부톡시기를 포함하는 1~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 알콕시기), 아릴옥시기(예컨대, 페닐옥시기 및 2-나프틸옥시기를 포함하는 6~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 6~15개의 탄소 원자를 갖는 아릴옥시기), 헤테로환 옥시기(예컨대, 피리딜옥시기, 피리미디닐옥시기, 피리다지닐옥시기, 및 벤즈이미다졸릴옥시기를 포함하는 1~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 헤테로환 옥시기), 실릴옥시기(예컨대, 트리메틸실릴옥시기 및 t-부틸디메틸실릴옥시기를 포함하는 3~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 3~10개의 탄소 원자를 갖는 실릴옥시기), 아실기(예컨대, 아세틸기, 벤조일기, 포르밀기, 및 피발로일기를 포함하는 1~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 아실기), 알콕시카르보닐기(예컨대, 메톡시카르보닐기 및 에톡시카르보닐기를 포함하는 2~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 2~10개의 탄소 원자를 갖는 알콕시카르보닐기), 아릴옥시카르보닐기(예컨대, 페닐옥시카르보닐기를 포함하는 7~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 7~15개의 탄소 원자를 갖는 아릴옥시카르보닐기), 아실옥시기(예컨대, 아세톡시기 및 벤조일옥시기를 포함하는 1~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 아실옥시기), 아실아미노기(예컨대, 아세틸아미노기 및 벤조일아미노기를 포함하는 1~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 아실아미노기), 알콕시카르보닐아미노기(예컨대, 메톡시카르보닐아미노기를 포함하는 2~20개

의 탄소 원자, 바람직하게는 2~10개의 탄소 원자를 갖는 알콕시카르보닐아미노기), 아릴옥시카르보닐아미노기(예컨대, 페닐옥시카르보닐아미노기를 포함하는 7~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 7~15개의 탄소 원자를 갖는 아릴옥시카르보닐아미노기), 알킬 또는 아릴 술폰아미노기(예컨대, 메탄술폰아미노기 및 벤젠술폰아미노기를 포함하는 1~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 아릴 술폰아미노기), 술포모일기(예컨대, 술포모일기, N-메틸술포모일기, N,N-디메틸술포모일기, 및 N-페닐술포모일기를 포함하는 0~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 0~10개의 탄소 원자를 갖는 술포모일기), 카르바모일기(예컨대, 카르바모일기, N-메틸카르바모일기, N,N-디에틸카르바모일기, 및 N-페닐카르바모일기를 포함하는 1~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 카르바모일기), 알킬티오기(예컨대, 메틸티오기 및 에틸티오기를 포함하는 1~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 알킬티오기), 아릴티오기(예컨대, 페닐티오기를 포함하는 6~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 6~15개의 탄소 원자를 갖는 아릴티오기), 헤테로환티오기(예컨대, 피리디닐티오기, 피리미디닐티오기, 피리다지닐티오기, 벤즈이미다졸릴티오기, 및 티아디아졸티오기를 포함하는 1~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 헤테로환티오기), 알킬 또는 아릴 술폰기(예컨대, 메실기 및 토실기를 포함하는 1~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 아릴 술폰기), 알킬 또는 아릴 술폰닐기(예컨대, 메탄술폰닐기 및 벤젠술폰닐기를 포함하는 1~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 아릴 술폰닐기), 히드록시기, 메르캅토기, 시아노기, 술포기, 카르복실기, 니트로기, 히드록삼산기, 술폰노기, 히드라지노기, 이미노기, 헤테로환기(예컨대, 질소 원자, 산소 원자, 및 황 원자, 구체적으로는, 예컨대, 이미다졸릴기, 피리딜기, 퀴놀릴기, 푸릴기, 티에닐기, 피페리딜기, 모르폴리노기, 벤즈옥사졸릴기, 벤즈이미다졸릴기, 벤조티아졸릴기, 카르바졸릴기, 및 아제피닐기를 포함하는 1~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 헤테로환기), 실릴기(예컨대, 트리메틸실릴기 및 트리페닐실릴기 등을 포함하는 3~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 3~10개의 탄소 원자를 갖는 실릴기) 등을 포함한다. 이들 치환기의 수소 원자는 더 치환되어도 좋다. 또한, 한 분자에 2개 이상의 치환기가 존재하는 경우, 상기 치환기는 같거나 달라도 좋다. 또한, 가능하다면, 상기 치환기는 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋다. 상기 치환기로서, 할로젠 원자, 알킬기, 실릴기, 아릴기, 알콕시기, 및 아릴옥시기가 바람직하고, 메틸기, 트리메틸실릴기, 페닐기, 및 메톡시기가 특히 바람직하다.

<129>

상기 극성기는 산소, 황, 질소, 및 할로젠 등의 높은 전기음성도를 갖는 원자에 의해서 분극이 야기되는 유기기를 말한다. 구체적으로, 상기 극성기는 아미노기(예컨대, 아미노기, 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 및 디벤질아미노기를 포함하는 1~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 아미노기), 알콕시기(예컨대, 메톡시기, 에톡시기, 및 부톡시기를 포함하는 1~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 알콕시기), 아릴옥시기(예컨대, 페닐옥시기 및 2-나프틸옥시기를 포함하는 6~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 6~15개의 탄소 원자를 갖는 아릴옥시기), 헤테로환 옥시기(예컨대, 피리디닐옥시기, 피리미디닐옥시기, 피리다지닐옥시기, 및 벤즈이미다졸릴옥시기를 포함하는 1~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 헤테로환 옥시기), 실릴옥시기(예컨대, 트리메틸실릴옥시기 및 t-부틸디메틸실릴옥시기를 포함하는 3~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 3~10개의 탄소 원자를 갖는 실릴옥시기), 아실기(예컨대, 아세틸기, 벤조일기, 포르밀기, 및 피발로일기를 포함하는 1~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 아실기), 알콕시카르보닐기(예컨대, 메톡시카르보닐기 및 에톡시카르보닐기를 포함하는 2~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 2~10개의 탄소 원자를 갖는 알콕시카르보닐기), 아릴옥시카르보닐기(예컨대, 페닐옥시카르보닐기를 포함하는 6~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 6~15개의 탄소 원자를 갖는 아릴옥시카르보닐기), 아실옥시기(예컨대, 아세톡시기 및 벤조일옥시기를 포함하는 1~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 아실옥시기), 아실아미노기(예컨대, 아세틸아미노기 및 벤조일아미노기를 포함하는 1~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 아실아미노기), 알콕시카르보닐아미노기(예컨대, 메톡시카르보닐아미노기를 포함하는 2~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 2~10개의 탄소 원자를 갖는 알콕시카르보닐아미노기), 아릴옥시카르보닐아미노기(예컨대, 페닐옥시카르보닐아미노기를 포함하는 6~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 6~15개의 탄소 원자를 갖는 아릴옥시카르보닐아미노기), 알킬 또는 아릴 술폰아미노기(예컨대, 메탄술폰아미노기 및 벤젠술폰아미노기를 포함하는 1~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 아릴 술폰아미노기), 술포모일기(예컨대, 술포모일기, N-메틸술포모일기, N,N-디메틸술포모일기, 및 N-페닐술포모일기를 포함하는 0~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 0~10개의 탄소 원자를 갖는 술포모일기), 카르바모일기(예컨대, 카르바모일기, N-메틸카르바모일기, N,N-디메틸카르바모일기, 및 N-페닐카르바모일기를 포함하는 1~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 카르바모일기), 우레이도기(예컨대, 우레이도기, 메틸우레이도기, 및 페닐우레이도기를 포함하는 1~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 우레이도기), 히드록시기, 할로젠 원자(예컨대, 불소 원자, 염소 원자, 브롬

원자, 및 요오드 원자), 시아노기, 술포기, 카르복실기, 니트로기, 히드록삼산기, 술폰기, 히드라지노기, 이민노기, 헤테로환기 등을 포함한다. 이들 치환기는 노르보르넨 환과 직접 결합되어도 좋고, 알킬렌기 등을 통해서 결합되어도 좋고, 또는 더 치환되어도 좋다. 또한, 한 분자에 2개 이상의 치환기가 존재하는 경우, 상기 치환기는 같거나 달라도 좋다. 또한, 가능하다면, 상기 치환기는 서로 결합되어 환을 형성해도 좋다. 상기 바람직한 극성기는 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 헤테로환 옥시기, 실릴옥시기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아실옥시기, 아실아미노기, 알콕시카르보닐아미노기, 및 아릴옥시카르보닐아미노기이다. 알콕시카르보닐기, 아실옥시기, 아실아미노기, 및 알콕시카르보닐아미노기가 보다 바람직하고, 알콕시카르보닐기가 특히 바람직하다.

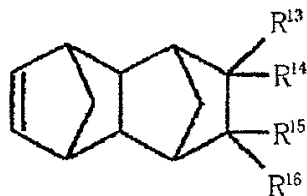
<130> 본 발명에 사용할 수 있는 포화 노르보르넨 수지는 예컨대, 일본특허공개 소60-168708호, 일본특허공개 소62-252406호, 일본특허공개 소62-252407호, 일본특허공개 소2-133413호, 일본특허공개 소63-145324호, 일본특허공개 소63-264626호, 일본특허공개 평1-240517호, 및 일본특허공개 소57-8815호에 기재된 수지를 포함할 수 있다.

<131> 이들 수지 중에, 노르보르넨계 모노머의 개환 폴리머를 수소첨가함으로써 얻어진 수첨 폴리머가 특히 바람직하다.

<132> 이들 포화 노르보르넨 수지의 유리 전이 온도(Tg)는 120℃ 이상이 바람직하고, 140℃ 이상이 더욱 바람직하며, 포화 흡수율은 1질량% 이하가 바람직하고, 0.8질량% 이하가 더욱 바람직하다. 상기 일반식 (1)~(4)로 나타내어지는 상기 포화 노르보르넨 수지의 유리 전이 온도(Tg) 및 포화 흡수율은 R1~R12의 종류를 선택함으로써 제어될 수 있다.

<133> 본 발명에 있어서, 상기 포화 노르보르넨 수지로서, 하기 일반식 (5)로 나타내어지는 적어도 하나의 테트라시클로도데센 유도체가 단독으로 사용될 수 있거나, 또는 상기 테트라시클로도데센 유도체와 상기 테트라시클로도데센 유도체와 공중합할 수 있는 불포화 환상 화합물을 복분해 중합함으로써 얻어진 폴리머를 수소첨가하여 얻어진 수첨 폴리머가 사용될 수 있다.

<134> 일반식 (5)



<135>

<136> 상기 일반식 (5)에 있어서, R13~R16 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가 치환기(바람직하게는 유기기)를 나타내고, 이들 중에, 적어도 하나는 극성기가 바람직하다. 상기 치환기 및 극성기의 구체적인 예 및 바람직한 범위는 상기 일반식 (1)~(4)에 대해서 기재된 것과 동일하다.

<137> 상기 일반식 (5)로 나타내어지는, 상기 테트라시클로도데센 유도체에서 R13~R16 중 적어도 하나가 극성기임으로써, 다른 재료와의 밀착성 및 내열성이 우수한 편광 필름이 얻어질 수 있다. 또한, 최종적으로 얻어진 수첨 폴리머(편광 필름의 기판)가 높은 유리 전이 온도를 갖기 때문에, 상기 극성기는 -(CH2)nCOOR에 의해서 나타내어지는 기가 바람직하고, 여기서, R은 1~20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소기를 나타내고, n은 0~10의 정수를 나타낸다. 특히, 바람직하게는, 상기 흡수율을 감소시키는 점에서 상기 일반식 (5)의 테트라시클로도데센 유도체 분자당 -(CH2)nCOOR에 의해서 나타내어진 하나의 극성 치환기가 함유된다. 상기 극성 치환기에 있어서, R로 나타내어지는 탄화수소기의 탄소 원자의 수가 많을수록 얻어진 수첨 폴리머의 흡수성이 낮아진다는 점에서 바람직하다. 그러나, 얻어진 수첨 폴리머의 유리 전이 온도와의 발란스의 점에서, 상기 탄화수소기는 1~4개의 탄소 원자를 갖는 쇠상 알킬기 또는 5개 이상의 탄소 원자를 갖는 (다)환상 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 또는 시클로헥실기가 특히 바람직하다.

<138> 또한, -(CH2)nCOOR로 나타내어지는 기가 결합된 탄소 원자에 치환기로서 1~10개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소기가 결합된 일반식 (5)의 테트라시클로도데센 유도체는 얻어진 수첨 폴리머의 흡수성이 낮기 때문에 바람직하다. 특히, 상기 치환기가 메틸기 또는 에틸기인 상기 일반식 (5)의 테트라시클로도데센 유도체는 그것의 합성이 쉽다는 점에서 바람직하다. 구체적으로, 8-메틸-8-메톡시카르보닐테트라시클로[4,4,0,12.5,17.10]도데카-3-엔이 바람직하다. 이들 테트라시클로도데센 유도체와 상기 테트라시클로도데센 유도체와 공중합가능한 불포화 환상

화합물의 혼합물은 예컨대, 일본특허공개 평4-77520호, p.4, 오른쪽 상단, 1.12~p.6, 오른쪽 하단, 1.6에 기재된 방법에 의해서 복분해 중합 및 수소첨가될 수 있다.

<139> 30℃에서 클로로포름에서 측정된 이들 노르보르넨 수지의 고유 점도(η_{inh})는 0.1~1.5dl/g이 바람직하고, 0.4~1.2dl/g이 보다 바람직하다. 또한, 60MHz 및 ¹H-NMR으로 측정된 상기 수첨 폴리머의 수소첨가율의 값은 50% 이상이 바람직하고, 90% 이상이 보다 바람직하며, 98% 이상이 더욱 바람직하다. 상기 수소첨가율이 증가할수록, 얻어진 포화 노르보르넨 수지 필름은 열 및 광에 대해서 더욱 우수한 안정성을 갖는다. 상기 수첨 폴리머에 포함되는 겔의 함유량은 5질량% 이하가 바람직하고 1질량% 이하가 더욱 바람직하다.

<140> (다른 개환 중합가능한 시클로올레핀류)

<141> 본 발명에 있어서, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위내에서 다른 개환 중합가능한 시클로올레핀이 병용될 수 있다. 이러한 시클로올레핀의 구체예로서, 하나의 반응성 이중 결합을 갖는 화합물, 예컨대, 시클로펜텐, 시클로옥텐, 및 5,6-디히드로디시클로펜타디엔이 열거된다. 상기 개환 중합가능한 시클로올레핀의 함유량은 상기 노르보르넨계 모노머에 대하여, 0몰%~50몰%가 바람직하고, 0.1몰%~30몰%가 더욱 바람직하며, 0.3몰%~10몰%가 특히 바람직하다.

<142> <<첨가제>>

<143> (1)미립자

<144> 미립자는 상기 포화 노르보르넨 수지 필름에 함유되는 것이 바람직하다. 특히, 매트제로서 미립자가 첨가되는 것이 바람직하다. 본 발명에서 사용되는 미립자는 이산화규소, 이산화티탄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 탄산칼슘, 탈크, 클레이, 소성 카올린, 소성 규산칼슘, 수화 규산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘, 및 인산칼슘이 포함될 수 있다. 또한, 가교 폴리머의 미립자 등도 사용될 수도 있다.

<145> 이들 미립자는 일반적으로 0.1~3.0 μ m의 평균 입자 크기를 갖는 2차 입자를 형성하고, 이들 미립자는 필름 중에 1차 입자의 응집체로서 존재하고, 상기 필름 표면 상에 0.1~3.0 μ m 요철을 형성한다. 상기 2차 평균 입자 크기는 0.2 μ m~1.5 μ m가 바람직하고, 0.4 μ m~1.2 μ m가 더욱 바람직하며, 0.6 μ m~1.1 μ m가 가장 바람직하다. 상기 1차 및 2차 입자 크기에 대해서, 필름 중의 입자는 주사형 전자 현미경(SEM)에 의해서 관찰되고, 입자를 외접하는 원의 직경이 입자 크기로서 정의된다. 또한, 다른 장소의 200개 입자들을 관찰하고, 그들의 입자 값이 평균 입자 크기로서 규정된다.

<146> 상기 미립자의 바람직한 양은 상기 포화 노르보르넨 수지에 대하여 중량비로, 1ppm~10000ppm이 바람직하고, 5ppm~7000ppm이 보다 바람직하며, 10ppm~5000ppm이 가장 바람직하다.

<147> 규소를 포함하는 물질의 미립자는 탁도를 낮출 수 있기 때문에 바람직하고, 특히, 이산화규소를 사용하는 것이 바람직하다. 이산화 규소의 미립자는 20nm 이하의 1차 평균 입자 크기 및 70g/리터 이상의 겔보기 비중을 갖는 것이 바람직하다. 5~16nm 정도로 작은 1차 입자 평균 직경을 갖는 것은 상기 필름의 헤이즈를 낮출 수 있기 때문에 더욱 바람직하다. 상기 겔보기 비중은 90~200g/리터 이상이 바람직하고, 100~200g/리터 이상이 더욱 바람직하다. 겔보기 비중이 높을수록 고농도의 분산액을 만들 수 있고, 헤이즈 및 응집체가 개선되므로 바람직하다.

<148> 이산화규소 미립자로서, 시판품, 예컨대, AEROSIL R972, R972V, R974, R812, 200, 200V, 300, R202, OX50, 및 TT600(NIPPON AEROSIL CO., LTD. 제작)이 사용될 수 있다. 산화지르코늄의 미립자는 시판품, 예컨대, 상기 상품명 AEROSIL R976 및 R911(NIPPON AEROSIL CO., LTD. 제작)의 것이 사용될 수 있다.

<149> 이들 중에, AEROSIL 200V 및 AEROSIL R972V가 그들이 20nm 이하의 1차 평균 입자 크기 및 70g/리터 이상의 겔보기 비중을 갖는 이산화규소의 미립자이고 상기 광학 필름의 탁도를 낮게 유지하면서 마찰계수를 낮게하는 큰 효과를 가지기 때문에 특히 바람직하다.

<150> (2)산화방지제

<151> 본 발명의 포화 노르보르넨 수지는 공지된 산화방지제, 예컨대, 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페놀, 2,2'-디옥시-3,3'-디-*t*-부틸-5,5'-디메틸페닐메탄, 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄, 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-*t*-부틸페닐)부탄, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 스테아릴- β -(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 2,2'-디옥시-3,3'-디-*t*-부틸-5,5'-디에틸페닐메탄, 3,9-비스[1,1-디메틸-2-[β -(3-*t*-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시]에틸],

2,4,8,10-테트라옥시스피로[5,5]운데칸, 트리스(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스파이트, 환상 네오펜탄테트라일비스(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스파이트, 환상 네오펜탄테트라일비스(2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페닐)포스파이트, 2,2-메틸렌비스(4,6-디-*t*-부틸페닐)옥틸 포스파이트; 자외선 흡수제, 예컨대, 2,4-디히드록시벤조페논, 및 2-히드록시-4-메톡시벤조페논; 등을 첨가함으로써 안정화될 수 있다. 또한, 윤활제 등의 첨가제는 가공성을 개선시키기 위해서 첨가될 수도 있다. 이들 산화방지제의 양은 상기 포화 노르보르넨 수지의 100질량부에 대하여, 일반적으로 0.1~3질량부가 첨가되고, 0.2~2질량부가 바람직하다.

<152> (3)다른 첨가제

<153> 페놀계 노화방지제 및 인계 노화방지제 등의 노화방지제, 대전방지제, 자외선 흡수제, 및 상술의 윤활제 등의 각종 첨가제가 필요에 따라서, 상기 포화 노르보르넨 수지에 더 첨가되어도 좋다. 특히, 액정은 자외선에 의해 열화되어, 자외선 차단 필터를 적층하는 등의 다른 차단 수단이 취해지지 않을 때, 자외선 흡수제가 첨가되는 것이 바람직하다. 상기 자외선 흡수제로서, 벤조페논계 자외선 흡수제, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제, 아크릴 니트릴계 자외선 흡수제 등을 사용할 수 있고, 그들 중에, 벤조페논계 자외선 흡수제가 바람직하다. 첨가량은 상기 포화 노르보르넨 수지에 대하여, 일반적으로 10~100,000질량ppm이고, 바람직하게는 100~10,000질량ppm이다. 또한, 시트가 용액 캐스팅 방법에 의해서 제조되는 경우, 레벨링제가 표면 조도를 감소시키기 위해 첨가되는 것이 바람직하다. 상기 레벨링제로서, 페인트용 레벨링, 예컨대, 불소계 비이온성 계면활성제, 특수 아크릴 수지계 레벨링제, 및 실리콘계 레벨링제가 사용될 수 있고, 그들 중에, 상기 용매와의 우수한 상용성을 갖는 것이 바람직하다. 첨가량은 상기 포화 노르보르넨 수지에 대하여, 일반적으로 5~50,000질량ppm이고, 바람직하게는 10~20,000질량ppm이다.

<154> 상기 셀룰로오스 아실레이트 및 첨가제는 용융 필름 형성 전에 혼합 및 입자화되는 것이 바람직하다.

<155> 입자화에 있어서, 상기 셀룰로오스 아실레이트 및 상기 첨가제는 미리 건조되는 것이 바람직하고, 또한, 이 대신에, 벤트식 압출기가 사용될 수 있다. 건조를 행해지는 경우, 상기 건조 방법으로서, 90℃에서 8시간 이상 가열로에서 가열하는 방법 등을 사용할 수 있으나, 상기 건조 방법은 이것에 한정되지 않는다. 입자화는 상기 셀룰로오스 아실레이트 및 첨가제가 2축 스크류 혼련 압출기를 사용하여 150℃ 이상 및 250℃ 이하에서 용융되고, 이어서, 누들 형태로 재료를 압출하고, 물에서 압출된 재료를 고화시키고, 그것을 절단함으로써 행해질 수 있다. 또한, 입자화는 압출기에 의해서 용융된 후에 상기 재료를 마우스피스로부터 물로 직접 압출하면서 절단하는 언더워터 커팅 방법에 의해서 행해질 수 있다.

<156> 상기 압출기에 대해서, 충분한 용융 혼련이 달성되는 한, 임의의 공지의 단축 스크류 압출기, 개방형 이방향 회전 2축 스크류 압출기, 폐쇄형 이방향 회전 2축 스크류 압출기, 폐쇄형 동방향 회전 2축 스크류 압출기 등이 사용될 수 있다.

<157> 상기 펠렛의 바람직한 크기에 대해서는 단면적이 1mm² 이상 300mm² 이하이고, 길이가 1mm 이상 30mm 이하인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 단면적이 2mm² 이상 100mm² 이하이고, 길이는 1.5mm 이상 10mm 이하이다.

<158> 또한, 입자화가 행해질 때, 상기 첨가제는 상기 압출기 중의 원료 도입구 및 배출구로부터 도입될 수 있다.

<159> 상기 압출기의 회전수는 10rpm 이상 1000rpm 이하가 바람직하고, 20rpm 이상 700rpm 이하가 보다 바람직하며, 30rpm 이상 500rpm 이하가 더욱 바람직하다. 상기 회전 속도가 이보다 느리면, 상기 체류 시간이 길어져 열분해로 인하여 상기 분자량이 감소되고, 황색화가 쉽게 악화되므로, 이와 같은 회전 속도는 바람직하지 않다. 또한, 상기 회전 속도가 너무 빠르면, 전단 때문에 분자 절단이 쉽게 일어나고, 분자량 감소가 야기되고, 가교된 겔의 발생이 증가하는 등의 문제가 쉽게 야기된다.

<160> 입자화에 있어서의 압출 체류 시간은 10초 이상 30분 이하이고, 15초 이상 10분 이하가 보다 바람직하고, 30초 이상 3분 이하가 더욱 바람직하다. 충분한 용융을 달성할 수 있는 한, 체류 시간이 짧을수록 수지 분해 및 황색화의 발생이 억제될 수 있다는 점에서 바람직하다.

<161> (용융 필름 형성)

<162> (i)건조

<163> 상술한 방법에 의해서 입자화된 것을 사용하는 것이 바람직하고, 상기 펠렛 중의 수분은 용융 필름 형성 이전에 감소되는 것이 바람직하다.

<164> 본 발명에 있어서, 상기 셀룰로오스 아실레이트의 함수량을 바람직한 양으로 조절하기 위해서, 상기 셀룰로오스

아실레이트는 건조되는 것이 바람직하다. 상기 건조 방법에 대해서, 건조는 제풍 건조기를 사용하여 행해지는 것이 바람직하다. 그러나, 상기 건조 방법은 상기 목표 함수량이 얻어지는 한 특별히 한정되지 않는다(바람직하게는, 건조는 가열, 송풍, 감압, 및 교반 등의 수단을 단독으로 또는 조합으로 사용함으로써 효율적으로 행해지고, 보다 바람직하게는 상기 건조 호퍼가 단열 구조를 갖는다.). 상기 건조 온도는 0~200℃가 바람직하고, 40~180℃가 더욱 바람직하며, 60~150℃가 특히 바람직하다. 상기 건조 온도가 너무 낮으면, 건조에 시간이 걸릴 뿐만 아니라, 상기 함수량이 목표값 이하로 되지 않으므로 이와 같은 건조 온도는 바람직하지 않다. 한편, 상기 건조 온도가 너무 높으면, 상기 수지가 점착되어 블로킹이 야기되므로, 이와 같은 건조 온도는 바람직하지 않다. 건조풍량은 20~400m³/시간이 바람직하고, 50~300m³/시간이 보다 바람직하며, 100~250m³/시간이 특히 바람직하다. 상기 건조풍량이 작으면, 건조 효율성이 열악하므로, 이러한 건조풍량은 바람직하지 않다. 한편, 풍량이 많게되더라도, 일정량 이상에서, 그 이상 개선된 건조 효과가 감소되므로, 이러한 풍량은 경제적이지 않다. 공기의 이슬점은 0~-60℃가 바람직하고, -10~-50℃가 더욱 바람직하며, -20~-40℃가 특히 바람직하다. 상기 건조 시간에 대해서, 적어도 15분 이상이 필요하고, 상기 건조 시간은 1시간 이상이 바람직하고, 2시간 이상이 특히 바람직하다. 한편, 건조가 50시간 이상 행해지더라도, 수분율을 더욱 감소시키는 효과가 적고, 상기 수지의 열분해가 일어날 우려가 있어, 불필요하게 연장된 상기 건조 시간은 바람직하지 않다. 본 발명의 상기 셀룰로오스 아실레이트의 함수량은 1.0질량% 이하가 바람직하고, 0.1질량% 이하가 더욱 바람직하며, 0.01질량% 이하가 특히 바람직하다.

<165> (ii)용융 압출

<166> 상기 셀룰로오스 아실레이트 수지는 압출기의 공급구를 통하여 실린더에 공급된다(입자화를 위한 상기 압출기와 다름). 상기 실린더의 내부는 공급구측으로부터 순서대로, 상기 공급구로부터 공급된 상기 셀룰로오스 아실레이트 수지의 정량을 운송하는 공급부(A 영역), 상기 셀룰로오스 아실레이트 수지를 용융 혼련 및 압축하는 압축부(B 영역), 및 용융 혼련 및 압축된 상기 셀룰로오스 아실레이트 수지를 계량하는 계량부(C 영역)로 구성된다. 상기 수지는 수분량을 감소시키기 위하여 상술한 방법에 의해서 건조되는 것이 바람직하고, 잔존 산소에 의해서 상기 용융된 수지의 산화를 방지하기 위해서, 상기 건조는 압출기 내의 불활성(질소 등) 기류에서 행해지거나 또는 벤트식 압출기를 사용하여 상기 압출기를 배기시키는 것으로 행해지는 것이 더욱 바람직하다. 상기 압출기의 스크류 압축비는 2~5로 설정되고, 상기 L/D는 20~50으로 설정된다. 여기서, 상기 스크류 압축비는 상기 계량부(C)에 대한 상기 공급부(A)의 체적비, 즉, (상기 공급부(A)의 단위 길이당 체적)÷(상기 계량부(C)의 단위 길이당 체적)으로 나타내어지고, 상기 공급부(A)의 스크류축의 외부 직경(d1), 상기 계량부(C)의 스크류축의 외부 직경(d2), 상기 공급부(A)의 그루브부 직경(a1), 및 상기 계량부(C)의 그루브부 직경(a2)을 사용하여 산출된다. 또한, 상기 L/D는 실린더 내부 직경에 대한 실린더 길이의 비율이다.

<167> 상기 스크류 압축비가 2 미만이어서 너무 작으면, 상기 수지는 충분하게 용융이 혼련되지 않아, 불용융된 부분이 발생되고, 전단 발열이 너무 작아 결정의 용융이 불충분하게 되므로, 제조 후의 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름에 미세 결정이 쉽게 잔존하게 되고, 또한, 기포가 쉽게 혼입된다. 따라서, 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름의 연신이 감소되거나, 또는 상기 필름이 연신될 때, 잔존 결정이 연신성을 억제하여, 배향이 충분하게 향상되지 않는다. 한편, 상기 스크류 압축비가 5를 초과하여 너무 크면, 너무 큰 전단 응력이 작용되어, 발열로 인하여, 상기 수지가 쉽게 열화되므로, 제조 후의 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름에 황색화가 쉽게 나타난다. 또한, 너무 큰 전단 응력이 작용되면, 분자 절단이 발생되고, 분자량이 감소되어, 상기 필름의 기계적 강도가 감소된다. 따라서, 제조 후의 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름에 황색화가 쉽게 나타나지 않게 하고, 상기 필름 강도가 강고해지고 상기 필름이 연신 중에 쉽게 파단되지 않게 하기 위해서, 상기 스크류 압축비는 2~5의 범위이어야 하고, 보다 바람직하게는 2.5~4.5의 범위이고, 특히 바람직하게는 3.0~4.0이다.

<168> 또한, 상기 L/D가 20 미만으로 너무 작으면, 용융 및 혼련이 불충분하게 되어, 상기 압축비가 작은 경우와 같이 제조 후의 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름 중에 미세 결정이 쉽게 잔존한다. 한편, 상기 L/D가 50을 초과하여 너무 크면, 상기 압출기 중에서의 셀룰로오스 아실레이트 수지의 체류 시간이 너무 길어져, 수지 열화를 쉽게 야기한다. 또한, 상기 체류 시간이 길면, 분자 절단이 발생되고, 분자량이 감소되어, 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름의 기계적 강도가 감소된다. 따라서, 제조 후의 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름에 황색화가 쉽게 나타나지 않게 하고, 필름 강도가 강고해지고 상기 필름이 연신 중에 쉽게 파단되지 않게 하기 위해서, 상기 L/D는 20~50의 범위가 바람직하고, 25~45의 범위가 더욱 바람직하며, 30~40의 범위가 특히 바람직하다.

<169> 또한, 상기 압출 온도는 상술한 온도 범위가 바람직하다. 이와 같이 얻어진 셀룰로오스 아실레이트 필름은 특성 값, 2.0% 이하의 헤이즈 및 10 이하의 황색도(Y1 값)를 갖는다.

- <170> 여기서, 상기 헤이즈는 압출 온도가 너무 낮은지에 대한 지표, 바꿔 말하면, 제조 후의 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름에 잔존하는 결정량이 많거나 작은지를 알기 위한 지표이다. 상기 헤이즈가 2.0%를 초과하면, 제조 후의 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름 강도의 감소 및 연신 중에 파단이 쉽게 발생된다. 또한, 황색도(YI 값)는 상기 연신 온도가 너무 높은지를 알기 위한 지표이고, 상기 황색도(YI 값)가 10 이하인 경우, 황색화의 점에서는 문제가 없다.
- <171> 상기 압출기의 형태에 대해서, 일반적으로, 비교적 낮은 설비 비용의 단축 스크류 압출기가 사용되는 경우가 많고, 풀 플라이트, Maddock, 및 Dulmage 등의 스크류 형태가 있다. 상기 풀 플라이트 형태는 비교적 열악한 열 안전성을 갖는 셀룰로오스 아실레이트 수지에 대해서 바람직하다.
- <172> 상기 스크류의 바람직한 직경은 단위 시간당 목표 압출량에 따라서 달라지고, 10mm 이상 300mm 이하이고, 바람직하게는 20mm 이상 250mm 이하이며, 보다 바람직하게는 30mm 이상 150mm 이하이다.
- <173> (iii)여과
- <174> 상기 수지 중의 이물질을 여과시키고 이물질에 의해서 야기되는 기어 펌프의 손상을 막기 위해서 상기 압출기의 출구에 여재가 제공되는, 소위 브레이커 플레이트식 여과라 불리는 것이 행해지는 것이 바람직하다. 또한, 고정밀로 이물질을 여과시키기 위해서 상기 기어 펌프 후에, 소위 리프 디스크 필터라 불리는 것이 조립된 여과 장치를 설치하는 것이 바람직하다. 여과는 한 장소에 설치된 여과부로 행해질 수 있고, 또한, 여과가 복수의 장소에 설치된 여과부로 행해지는 다단계 여과가 행해져도 좋다. 상기 여재의 여과 정밀도는 높을수록 바람직하고, 상기 여과 정밀도는 상기 여재의 내압 및 상기 여재의 클로킹으로 인한 여과 압력의 상승의 관점에서 $15\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ 가 바람직하고, $10\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ 가 더욱 바람직하다. 특히, 이물질을 최종적으로 여과하는 리프 디스크 필터 장치가 사용되는 경우, 품질에 있어서 높은 여과 정밀도를 갖는 여재를 사용하는 것이 바람직하고, 적합한 내압 및 필터 수명을 확보하기 위하여 상기 여재의 개수가 조절한다. 상기 여재의 형태에 대해서, 높은 온도 및 높은 압력에서 사용하는 관점에서, 철강 재료가 사용되는 것이 바람직하다. 상기 철강 재료 중에, 특히, 스테인레스 강, 강철 등이 사용되는 것이 바람직하고, 부식의 관점에서, 특히, 스테인레스 강이 바람직하게 사용된다. 상기 여재의 구성에 대해서, 와이어를 엮어서 얻어진 여재 이외에도 예컨대, 긴 금속 섬유 또는 금속 분말을 소결 및 형성함으로써 얻어진 소결 여재가 사용될 수 있다. 여과 정밀도 및 필터 수명의 관점에서, 소결 여재가 바람직하다.
- <175> (iv)기어 펌프
- <176> 상기 두께 정밀도를 향상시키기 위해서, 토출량의 변동을 감소시키는 것이 중요하고, 기어 펌프로부터 상기 셀룰로오스 아실레이트 수지의 정량을 공급하기 위하여 상기 압출기와 상기 다이 사이에 기어 펌프를 설치하는 것이 효과적이다. 기어 펌프는 드라이브 기어 및 드리븐 기어를 포함하는 한 쌍의 기어가 서로 맞물려서 수용되고, 양 기어를 맞물려서 회전시키도록 상기 드라이브 기어가 구동됨으로써, 용융된 상태의 상기 수지는 하우징에 형성된 흡인구로부터 캐비티내로 흡인되고, 또한 상기 하우징에 형성된 토출구로부터 상기 수지의 정량이 토출된다. 상기 압출기의 선단 부분에서의 수지의 압력이 약간 변동할지라도, 상기 변동은 기어 펌프를 사용함으로써 흡수되어, 상기 필름 형성 장치의 수지 하류의 압력 변동이 매우 작고, 두께의 변동이 개선된다. 상기 다이 선단 부분에서의 상기 수지의 압력 변동의 범위는 상기 기어 펌프를 사용함으로써 $\pm 1\%$ 이내가 될 수 있다.
- <177> 상기 기어 펌프의 정량 공급 성능을 향상시키기 위해서, 상기 스크류의 회전 수가 변화되어 상기 기어 펌프 전에 압력을 일정하게 제어하는 방법이 사용될 수도 있다. 또한, 기어 펌프의 상기 기어 변동을 제거하는 3개 이상의 기어를 사용한 고정밀 기어 펌프가 효과적이다.
- <178> 상기 기어 펌프를 사용하는 그 밖의 장점에 대해서는 스크류의 선단 부분의 압력을 낮게 하여 필름 형성을 행할 수 있기 때문에, 에너지 소비 절감, 수지의 온도 증가 방지, 운송 효율성 향상, 상기 압출기 내의 체류 시간 단축, 및 상기 압출기의 L/D 단축이 기대될 수 있다. 또한, 필터가 이물질을 제거하기 위해서 사용되는 경우, 상기 기어 펌프 없이, 상기 스크류로부터 공급된 수지의 양이 여과 압력 증가로 변동될 수 있지만, 조합된 상기 기어 펌프를 사용함으로써 해결할 수 있다. 한편, 상기 기어 펌프의 결점은 설비를 선택하는 방법에 따라서, 설비의 길이가 길어져, 수지의 체류 시간이 길어지고, 상기 기어 펌프부의 전단 응력이 분자 쉘의 절단을 야기시킬 수 있으므로, 주의가 필요하다는 것이다.
- <179> 상기 수지가 공급부로부터 압출기로 들어가서 다이로부터 나오는 상기 수지의 바람직한 체류 시간은 2분 이상 60분 이하이고, 보다 바람직하게는 3분 이상 40분 이하이며, 더욱 바람직하게는 4분 이상 30분 이하이다.

- <180> 상기 기어 펌프의 베어링의 순환용 폴리머의 흐름이 악화됨으로써, 상기 드라이브부와 베어링부에서의 폴리머에 의한 실링이 악화되어, 계량 및 공급액 압출 압력이 크게되는 문제가 발생되므로, 상기 셀룰로오스 아실레이트 수지의 용융 점도에 적합한 기어 펌프의 설계(특히, 간극)가 필요하다. 또한, 경우에 따라서, 상기 기어 펌프의 체류 부분이 상기 셀룰로오스 아실레이트 수지의 열화의 원인이 되어, 체류가 가능한 작은 구조가 바람직하다. 또한, 상기 압출기와 상기 기어 펌프 또는 상기 기어 펌프와 상기 다이 등을 연결하는 폴리머 파이프 또는 아답터에 대해서는, 체류가 가능한 적은 설계가 필요하고, 용융 점도가 온도 의존성이 높은 셀룰로오스 아실레이트 수지의 압출 압력의 안정화를 위해서는, 가능한 작은 온도 변동이 바람직하다. 일반적으로, 저렴한 설비 비용의 밴드 히터가 상기 폴리머 파이프를 가열하기 위해서 사용되는 경우가 많고, 온도 변동이 작은 알루미늄 캐스트 히터가 보다 바람직하게 사용된다. 또한, 상술된 바와 같이 상기 압출기의 토출 압력을 안정화시키기 위해서, 바람직하게는 용융되는 동안, 상기 압출기의 배럴은 3 이상 20 이하로 분할된 히터로 가열된다.
- <181> (v)다이
- <182> 상기 셀룰로오스 아실레이트 수지는 상술된 바와 같이 구성된 압출기에 의해서 용융되고, 필요에 따라서, 상기 용융된 수지는 상기 필터 및 상기 기어 펌프를 통해서 상기 다이로 연속적으로 공급된다. 상기 다이는 상기 다이에 상기 용융된 수지가 짧게 체류되는 설계를 갖는 한, 일반적으로 사용되는 T 다이, 피쉬테일 다이, 및 행거 코트 다이 중 어느 하나의 형태이어도 좋다. 또한, T 다이 직전에 조합되는 수지 온도 균일성을 증가시키기 위한 스태틱 믹서는 문제되지 않는다. 상기 T 다이의 출구 부분의 간극은 일반적으로 상기 필름 두께의 1.0~5.0 배가 좋고, 상기 간극은 1.2~3배가 바람직하고, 1.3~2배가 더욱 바람직하다. 상기 립 간극이 상기 필름 두께의 1.0배 미만이면, 필름 형성에 의해서 우수한 표면 상태를 갖는 시트를 얻는 것이 곤란하다. 또한, 상기 립 간극이 상기 필름 두께보다 5.0배를 초과하면, 상기 시트의 두께 정밀도는 감소되기 때문에, 이와 같은 립 간극은 바람직하지 않다. 상기 다이는 필름 두께 정밀도를 결정하는 매우 중요한 설비이고, 두께 제어를 엄격하게 할 수 있는 것이 바람직하다. 일반적으로, 상기 두께는 40~50mm의 간격으로 조절될 수 있고, 상기 필름 두께는 바람직하게는 35mm 이하, 보다 바람직하게는 25mm 이하의 간격으로 조절할 수 있는 형태가 바람직하다. 또한, 상기 셀룰로오스 아실레이트 수지의 용융 점도는 높은 온도 의존성 및 전단 속도 의존성으로 인하여 다이에 있어서의 온도 불균일 및 횡 방향의 유속 불균일이 가능한 작게 되는 설계가 중요하다. 또한, 하류의 필름 두께를 측정하고, 두께 편차를 산출하고, 상기 다이의 두께 조절을 위해 그 결과를 피드백하는 자동 두께 조정 다이는 장기간 연속적인 제조에서, 두께 변동을 줄이는데 효과적이다.
- <183> 필름의 제조에 대해서, 낮은 설비 비용의 단층 필름 형성 장치가 일반적으로 사용되고, 경우에 따라서, 외부층으로서 형성되는 기능층을 갖고, 필름 형성 장치를 사용하여, 2개 이상의 구조를 갖는 필름의 제조도 가능하다. 일반적으로, 바람직하게는 얇은 기능층이 표면층 상에 적층되지만, 그 층 비율은 특별히 한정되지 않는다.
- <184> (vi)캐스팅
- <185> 상기 방법으로 다이에 의해 시트 상으로 압출된 용융 수지가 냉각 드럼 상에서 냉각 및 고화되어 필름을 얻는다. 이때, 바람직하게는, 정전 인가 방법, 에어 나이프 방법, 에어 챔버 방법, 진공 노즐 방법, 및 터치롤 방법 등의 방법을 사용하여 상기 냉각 드럼과 상기 용융 압출된 시트의 밀착이 증가된다. 이러한 밀착 향상 방법은 상기 용융 압출된 시트의 전체 면에 대하여 행해지거나 또는 상기 시트의 일부분에 대하여 행해질 수 있다. 특히, 에지 피닝(edge pinning)이라 불리는 상기 필름의 양단만을 밀착시키는 방법이 사용되는 경우가 많지만, 상기 밀착 향상 방법은 이것에 한정되지 않는다.
- <186> 상기 냉각 드럼에 대해서, 복수의 냉각 드럼을 사용하여 서서히 냉각시키는 방법이 더욱 바람직하고, 특히, 일반적으로, 3개의 냉각 드럼이 비교적 사용되는 경우가 많지만, 이것에 한정되지 않는다. 상기 냉각 드럼의 직경은 100mm 이상 1000mm 이하가 바람직하고, 150mm 이상 1000mm 이하가 더욱 바람직하다. 상기 복수의 냉각 드럼의 표면간의 간격은 1mm 이상 50mm 이하가 바람직하고, 1mm 이상 30mm 이하가 더욱 바람직하다.
- <187> 상기 냉각 드럼은 60℃ 이상 160℃ 이하가 바람직하고, 70℃ 이상 150℃ 이하가 보다 바람직하며, 80℃ 이상 140℃ 이하가 더욱 바람직하다. 이어서, 상기 필름은 상기 냉각 드럼으로부터 박리되고, 인취 롤러(넵롤)를 통과한 후, 권취된다. 상기 권취 속도는 10m/분 이상 100m/분 이하가 바람직하고, 15m/분 이상 80m/분 이하가 보다 바람직하며, 20m/분 이상 70m/분 이하가 더욱 바람직하다.
- <188> 바람직하게는, 상기 필름 형성 폭은 0.7m 이상 5m 이하이고, 보다 바람직하게는 1m 이상 4m 이하이며, 더욱 바람직하게는 1.3m 이상 3m 이하이다. 이와 같이 얻어진 미연신 필름의 두께는 30 μ m 이상 400 μ m 이하가 바람직하고, 40 μ m 이상 300 μ m 이하가 보다 바람직하며, 50 μ m 이상 200 μ m 이하가 더욱 바람직하다.

- <189> 또한, 소위 터치를 방법이라 불리는 것을 사용하는 경우, 터치롤의 표면은 고무 및 Teflon(등록상표) 등의 수지로 이루어져도 좋고, 상기 터치롤은 금속롤이어도 좋다. 또한, 금속롤의 상기 두께를 감소시킴으로써 롤은 터치할 때의 압력에 의해 롤 표면이 약간 들어가 압착 면적을 증가시키는, 소위, 플렉시블롤이라 불리는 것과 같은 롤을 사용할 수도 있다.
- <190> 상기 터치롤의 온도는 60℃ 이상 160℃ 이하가 바람직하고, 70℃ 이상 150℃ 이하가 보다 바람직하며, 80℃ 이상 140℃ 이하가 더욱 바람직하다.
- <191> (vii)권취
- <192> 바람직하게는, 상기와 같이 얻어진 시트의 양단이 트리밍되고, 상기 시트는 권취된다. 상기 트리밍된 부분은 분쇄 처리를 한 후, 필요에 따라서, 조립 처리, 및 해중합 및 재중합 등의 처리가 행해진 후, 필름용 원료의 동일 품종 또는 필름용 원료의 다른 품종으로 재사용되어도 좋다. 상기 트리밍 절단에 대해서, 로터리 커터, 시어 블레이드(shear blade), 및 나이프 등 중 어떠한 형태가 사용되어도 좋다. 또한 상기 재료에 대해서는 탄소 강 및 스테인레스 강 등의 어떠한 재료가 사용되어도 좋다. 일반적으로, 슈퍼하드 블레이드 및 세라믹 블레이드의 사용이 상기 절단 도구의 수명을 길게하기 때문에 바람직하고, 또한, 단편의 발생이 억제된다.
- <193> 또한, 바람직하게는, 결함 방지의 관점으로부터 권취되기 전에 상기 필름의 적어도 한 면에 적층 필름이 부착된다. 상기 바람직한 권취 장력은 1kg/m 폭 이상 50kg/폭 이하이고, 보다 바람직하게는 2kg/m 폭 이상 40kg/m 폭 이하이며, 더욱 바람직하게는 3kg/m 폭 이상 20kg/m 폭 이하이다. 상기 권취 장력이 1kg/m 폭 미만이면, 상기 필름을 균일하게 권취하기 곤란하다. 한편, 상기 권취 장력이 50kg/m 폭을 초과하면, 상기 필름이 팽팽하게 권취되어, 상기 권취 외관이 악화될뿐만 아니라, 크립 현상(creep phenomenon) 때문에 상기 필름의 노트(knot) 부분이 연신되어 필름 웨이빙(waving)의 원인이 되거나, 또는 상기 필름의 연신으로 인한 잔류 복굴절이 발생한다. 따라서, 이러한 권취 장력은 바람직하지 않다. 바람직하게는, 라인 중의 장력 제어에 의해 권취 장력이 검출되고 일정한 권취 장력이 되도록 제어되면서 권취가 행해진다. 필름 온도가 다른 경우, 상기 필름 형성 라인의 위치에 따라서, 열 팽창으로 인하여 상기 필름의 길이는 약간 다를 수 있고, 따라서 상기 라인에 있어서의 필름에 규정된 장력보다 큰 장력이 가해지지 않도록 상기 님롤의 드로우비(draw ratio)를 제어하는 것이 필요하다.
- <194> 또한, 상기 필름은 장력 조절에 의한 권취 장력의 조절에 의해서 일정 장력으로 권취될 수 있지만, 더욱 바람직하게는, 상기 권취된 필름의 직경에 따라서 테이퍼가 제공되어 적합한 권취 장력을 제공한다. 일반적으로, 상기 장력은 상기 권취 직경을 증가시킴에 따라서 점차적으로 감소된다. 경우에 따라서, 상기 권취 직경을 증가시킴에 따라서 상기 장력을 증가시키는 것이 바람직하다.
- <195> (viii)미연신 셀룰로오스 아실레이트 필름의 특성
- <196> 이와 같이 얻어진 미연신 셀룰로오스 아실레이트 필름은 바람직하게는 $Re=0\sim 20nm$ 및 $Rth=0\sim 80nm$, 보다 바람직하게는 $Re=0\sim 15nm$ 및 $Rth=0\sim 70nm$, 더욱 바람직하게는 $Re=0\sim 10nm$ 및 $Rth=0\sim 60nm$ 을 갖는다. Re 및 Rth 는 각각 면내 리타레이션 및 두께 방향 리타레이션을 나타낸다. Re 는 KOBRA 21ADH(Oji Scientific Instruments 제작)로 광을 상기 필름에 대하여 수직 방향으로 입사시킴으로써 측정된다. Rth 는 3개의 방향으로 측정된 전체 리타레이션 값, 즉, 경사축(회전축)으로서 면내 지연축으로 필름에 대한 수직 방향에 대하여 $+40^\circ$ 및 -40° 으로 경사진 방향으로 광을 입사시킴으로써 측정된 리타레이션에 기초하여 산출된다. 또한, 바람직하게는, 상기 필름 형성 방향(종 방향) 및 상기 필름의 Re 지연 축에 의해서 형성된 각도(θ)는 0° , $+90^\circ$, 또는 -90° 에 근접한다.
- <197> 상기 총 광 투과율은 바람직하게는 90%~100%, 보다 바람직하게는 90%~99%, 더욱 바람직하게는 92%~98%이다. 상기 헤이즈는 바람직하게는 0~1%, 보다 바람직하게는 0~0.8%, 더욱 바람직하게는 0~0.6%이다.
- <198> 상기 종 방향 및 상기 횡 방향 모두에 있어서의 두께 불균일은 바람직하게는 0% 이상 4% 이하, 보다 바람직하게는 0% 이상 3% 이하, 더욱 바람직하게는 0% 이상 2% 이하이다.
- <199> 상기 인장 탄성률은 바람직하게는 $1.5kN/mm^2$ 이상 $3.5kN/mm^2$ 이하, 보다 바람직하게는 $1.7kN/mm^2$ 이상 $2.8kN/mm^2$ 이하, 더욱 바람직하게는 $1.8kN/mm^2$ 이상 $2.6kN/mm^2$ 이다.
- <200> 상기 파단시 연신은 바람직하게는 3% 이상 100% 이하, 보다 바람직하게는 5% 이상 80% 이하, 더욱 바람직하게는 8% 이상 50% 이하이다.

- <201> 상기 Tg(상기 필름의 Tg, 즉, 셀룰로오스 아실레이트 및 첨가제의 혼합물의 Tg를 나타냄)는 바람직하게는 95℃ 이상 145℃ 이하, 보다 바람직하게는 100℃ 이상 140℃ 이하, 더욱 바람직하게는 105℃ 이상 135℃ 이하이다.
- <202> 상기 기계 방향 및 상기 횡 방향 모두에 있어서의 하루 동안 80℃에서의 열 치수 변화는 바람직하게는 0% 이상 ±1% 이하, 보다 바람직하게는 0% 이상 ±0.5% 이하, 더욱 바람직하게는 0% 이상 ±0.3% 이하이다.
- <203> 40℃ 및 90%rh에서의 투습율은 바람직하게는 $300\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ 이상 $1000\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ 이하, 보다 바람직하게는 $400\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ 이상 $900\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $500\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ 이상 $800\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ 이하이다.
- <204> 25℃ 및 80%rh에서의 평형함수율은 바람직하게는 1wt% 이상 4wt% 이하, 보다 바람직하게는 1.2wt% 이상 3wt% 이하, 더욱 바람직하게는 1.5wt% 이상 2.5wt% 이하가 더욱 바람직하다.
- <205> (연신)
- <206> 상기 방법에 의해서 형성된 필름은 기계 방향 및/또는 횡 방향으로 연신되어 Re 및 Rth를 발현하는 위상차 필름을 제조한다.
- <207> 본 발명에 있어서, 연신 불균일을 억제하고 균일한 리타레이션을 발현시키기 위해서, 연신은 하기 조건을 만족하도록 행해진다.
- <208> $Z > X \dots (1)$
- <209> $(X \times 100/k) \times 0.2 < (Y-X) \times 100/k \dots (2)$
- <210> 연신은 상기 두 식을 만족하도록 연신비(α)[%], 온도(β)[℃], 및 연신속도(γ)[%/min]를 조절하여 행해진다.
- <211> X는 상기 열가소성 수지 필름이 연신되는 경우의 응력-변형 곡선 상의 항복 응력[MPa]을 나타낸다. k는 상기 항복 응력(X)이 발생될 때까지의 변형률[%]을 나타낸다. 또한, Y는 상기 열가소성 수지 필름이 변형률(k)[%]으로 상기 항복 응력 발생 지점으로부터 더 연신될 때의 응력[MPa]을 나타낸다. Z는 상기 열가소성 수지 필름이 연신비(α)[%]로 연신될 때의 응력[MPa]을 나타낸다.
- <212> 연신은 기계 방향(MD) 및 횡 방향(TD)으로 균등하게 행해져도 좋고, 한쪽이 다른 쪽보다 큰 연신비로 불균등하게 연신이 행해져도 좋다. 또한, 기계 방향(MD) 및 횡 방향(TD)의 연신과 조합으로 완화 처리가 행해져도 좋다. 이들은 예컨대, 이하의 조합들로 행해질 수 있다.
- <213> 1. 횡 방향 연신
- <214> 2. 횡 방향 연신 → 완화 처리
- <215> 3. 기계 방향 연신 → 횡 방향 연신
- <216> 4. 기계 방향 연신 → 횡 방향 연신 → 완화 처리
- <217> 5. 기계 방향 연신 → 완화 처리 → 횡 방향 연신 → 완화 처리
- <218> 6. 횡 방향 연신 → 기계 방향 연신 → 완화 처리
- <219> 7. 횡 방향 연신 → 완화 처리 → 기계 방향 연신 → 완화 처리
- <220> 8. 기계 방향 연신 → 횡 방향 연신 → 기계 방향 연신
- <221> 9. 기계 방향 연신 → 횡 방향 연신 → 기계 방향 연신 → 완화 처리
- <222> 10. 기계 방향 연신
- <223> 11. 기계 방향 연신 → 완화 처리
- <224> 상기 연신에 대해서, 일단 연신이 행해져도 좋고, 다만 연신이 행해져도 좋다. 여기서, 상기 연신비는 이하의 식을 사용하여 얻어진다:
- <225> 연신비(%) = $100 \times \{(\text{연신 후 길이}) - (\text{연신 전 길이})\} / (\text{연신 전 길이})$.
- <226> 이와 같은 연신에 대해서, 상기 필름이 출구측 상의 주축이 높은 2쌍 이상의 nip를 사용하여, 종 방향으로 연신되어도 좋고(기계 방향 연신), 상기 필름의 양단이 척(chucks)에 의해서 파지되고, 상기 필름이 직교 방향(상

기 중 방향에 대해 직각 방향)으로 확장되어도 좋다(횡 방향 연신). 또한, 일본특허공개 2000-37772호, 일본특허공개 2001-113591호, 일본특허공개 2002-103445호에 기재된 동시 이축 연신 방법이 사용되어도 좋다.

<227> Re 및 Rth의 비를 자유롭게 제어하는 것은 기계 방향 연신의 경우에 상기 필름 폭(종횡비)으로 상기 넓을 사이의 거리를 나눔으로써 얻어진 값을 제어함으로써 달성될 수도 있다. 바꿔 말하면, 상기 종횡비를 감소시킴으로써, 상기 Rth/Re비를 증가시킬 수 있다. 또한, Re 및 Rth는 기계 방향 연신 및 횡 방향 연신을 조합함으로써 제어할 수 있다. 즉, 상기 기계 방향 연신비와 상기 횡 방향 연신비 사이의 차이를 감소시킴으로써 Re는 감소할 수 있고, 이를 증가시킴으로써 Re는 증가할 수 있다.

<228> 이와 같이 연신된 셀룰로오스 아실레이트 필름의 Re 및 Rth는 이하의 식을 만족하는 것이 바람직하다:

<229> $100 \geq Re \geq 20nm$, $300 \geq Rth \geq 40nm$, 및 $8 \geq Rth/Re \geq 0.4$.

<230> 또한, 바람직하게는, 상기 필름 형성 방향(종 방향)에 의해서 형성된 각도(θ) 및 상기 필름의 상기 Re의 지연축은 0° , $+90^\circ$, 또는 -90° 에 근접한다. 바꿔 말하면, 기계 방향 연신에 대해서는, 각도(θ)는 0° 에 근접할수록 바람직하고, $0 \pm 3^\circ$ 가 바람직하고, $0 \pm 2^\circ$ 가 보다 바람직하며, $0 \pm 1^\circ$ 가 더욱 바람직하다. 횡 방향 연신에 대해서는, $90 \pm 3^\circ$ 또는 $-90 \pm 3^\circ$ 가 바람직하고, $90 \pm 2^\circ$ 또는 $-90 \pm 2^\circ$ 가 보다 바람직하며, $90 \pm 1^\circ$ 또는 $-90 \pm 1^\circ$ 가 더욱 바람직하다.

<231> 연신 후의 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름의 두께는 $15\mu m$ 이상 $200\mu m$ 이하가 바람직하고, $30\mu m$ 이상 $170\mu m$ 이하가 보다 바람직하며, $40\mu m$ 이상 $140\mu m$ 이하가 더욱 바람직하다. 상기 종 방향 및 상기 횡 방향 모두에 있어서의 두께 불균일은 0% 이상 3% 이하가 바람직하고, 0% 이상 2% 이하가 보다 바람직하며, 0% 이상 1% 이하가 더욱 바람직하다.

<232> 상기 연신된 셀룰로오스 아실레이트 필름의 특성은 이하의 범위가 바람직하다. 상기 인장 탄성은 $1.5kN/mm^2$ 이상 $3.0kN/mm^2$ 미만이 바람직하고, $1.7kN/mm^2$ 이상 $2.8kN/mm^2$ 이하가 보다 바람직하며, $1.8kN/mm^2$ 이상 $2.6kN/mm^2$ 이하가 더욱 바람직하다. 상기 파단시 연신은 3% 이상 100% 이하가 바람직하고, 5% 이상 80% 이하가 보다 바람직하며, 8% 이상 50%이하가 더욱 바람직하다.

<233> [표면 처리]

<234> 본 발명의 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름 상에 표면 처리를 적절하게 행함으로써, 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름과 각각의 기능층(예컨대, 언더 코트층, 후방층, 및 광학 이방성층)의 부착을 향상시킬 수 있다. 상기 표면 처리는 글로우 방전 처리, 자외선 조사 처리, 코로나 처리, 화염 처리, 및 비누화 처리(산 비누화 처리 및 알칼리 비누화 처리)를 포함하고, 특히, 글로우 방전 처리 및 알칼리 비누화 처리가 바람직하다. 여기서, 상기 “글로우 방전 처리”는 플라즈마 여기성 가스의 존재하에서 상기 필름 표면 상에 플라즈마 처리가 행해지는 처리이다. 이들 표면 처리 방법의 상세는 JIII Journal of Technical Disclosure(2001년 3월 15일자로 Japan Institute of Invention and Innovation에서 발행한 Journal of Technical Disclosure No.2001-1745)에 기재되어 있고, 적절하게 사용될 수 있다.

<235> 상기 필름 표면과 상기 기능층의 부착을 향상시키기 위해서, 상기 표면 처리 이외에, 또는 상기 표면 처리 대신에, 언더 코트층(접착층)이 본 발명의 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름 상에 형성될 수도 있다. 상기 언더 코트는 JIII Journal of Technical Disclosure(2001년 3월 15일자로 Japan Institute of Invention and Innovation에서 발행한 Journal of Technical Disclosure No.2001-1745), p.32에 기재되어 있고, 이들은 적절하게 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름 상에 형성된 상기 기능층은 JIII Journal of Technical Disclosure(2001년 3월 15일자로 Japan Institute of Invention and Innovation에서 발행한 Journal of Technical Disclosure No.2001-1745), p.32~p.45에 기재되어 있고, 여기에 기재된 것이 적절하게 사용될 수 있다.

<236> <<광학 보상 필름>>

<237> 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름은 광학 보상 필름으로서 사용될 수도 있다. 상기 “광학 보상 필름”은 일반적으로 액정 표시 장치 등의 표시 장치용으로 사용되고, 광학 이방성을 갖는 광학 재료를 의미하고, 위상차 필름, 위상차 판, 광학 보상 판, 광학 보상 시트 등과 동일한 의미이다. 액정 표시 장치에 있어서, 상기 광학 보상 필름은 디스플레이 스크린의 콘트라스트를 향상시키고 시야각 특성 및 색상을 향상시키기 위해서 사용된다.

- <238> 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름은 광학 보상 필름 그 자체로서 사용될 수도 있다. 또한, 본 발명의 복수의 셀룰로오스 아실레이트 필름이 적층될 수 있고, 또한 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름과 본 발명 이외의 필름이 적층되어 광학 보상 필름으로서 사용되기 위해서 Re 및 Rth를 적절하게 조절할 수 있다. 상기 필름의 적층은 접착제 및 접착제를 사용하여 행해질 수 있다.
- <239> 또한, 경우에 따라서, 광학 보상 필름의 지지체로서, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름을 사용하여 액정의 광학 이방성층 등이 상기 광학 보상 필름으로서 사용되기 위해서 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름 상에 형성될 수 있다. 본 발명의 광학 보상 필름에 적용되는 광학 이방성층은 예컨대, 액정성 화합물을 함유하는 조성물 또는 복굴절을 갖는 셀룰로오스 아실레이트 필름으로 형성되어도 좋다.
- <240> 상기 액정성 화합물로서, 디스코틱 액정성 화합물 또는 봉상 액정성 화합물이 바람직하다.
- <241> [디스코틱 액정성 화합물]
- <242> 본 발명의 액정성 화합물로서 사용될 수 있는 디스코틱 액정성 화합물의 예로는 각종 문헌(예컨대, C. Destrade et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol.71, 111쪽(1981); The Chemical Society of Japan, Kikan Kagaku Sosetsu(Survey of Chemistry, Quarterly), No.22, Chemistry of Liquid Crystal, Chapter 5, Chapter 10, Section 2(1994); B. Kohne 등, Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., 1794쪽(1985); J. Zhang 등, J. Am. Chem. Soc., Vol.116, 2655쪽(1994))에 기재된 화합물을 포함한다.
- <243> 상기 광학 이방성층에 있어서, 디스코틱 액정성 분자는 배향 상태로 고정된 것이 바람직하고, 중합 반응에 의해서 고정된 것이 가장 바람직하다. 또한, 상기 디스코틱 액정 분자의 중합은 일본특허공개 평8-27284호에 기재되어 있다. 중합에 의해서 상기 디스코틱 액정성 분자를 고정시키기 위해서, 중합성기는 치환기로서 상기 디스코틱 액정성 분자의 디스크상 코어에 결합되어야 한다. 그러나, 상기 중합성기가 상기 디스크상 코어에 직접 결합된다면, 중합 반응에 있어서, 상기 배향 상태를 유지하는 것이 곤란하다. 또한, 연결기는 상기 디스크상 코어와 상기 중합성기 사이에 도입된다. 중합성기를 갖는 디스코틱 액정성 분자는 일본특허공개 2001-4387호에 기재되어 있다.
- <244> [봉상 액정성 화합물]
- <245> 본 발명에서 상기 액정성 화합물로서 사용할 수 있는 봉상 액정성 화합물의 예로는 아조메탄류, 아족시류, 시아노비페닐류, 시아노페닐 에스테르류, 벤조산 에스테르류, 시클로헥산카복실산 페닐 에스테르류, 시아노페닐시클로헥산류, 시아노 치환 페닐피리미딘류, 알콕시 치환 페닐피리미딘류, 페닐디옥산류, 톨란류, 및 알케닐시클로헥실벤조니트릴류를 포함한다. 또한, 상기 봉상 액정성 화합물로서, 상술된 바와 같은 저분자 액정성 화합물뿐만 아니라, 고분자 액정성 화합물도 사용할 수 있다.
- <246> 상기 광학 이방성층에 있어서, 봉상 액정성 분자는 배향된 상태로 고정된 것이 바람직하고 중합 반응에 의해서 고정된 것이 가장 바람직하다. 본 발명에서 사용할 수 있는 중합성 봉상 액정성 화합물의 예로는 예컨대, Makromol. Chem., Vol.190, p.2255 (1989), Advanced Materials Vol.5, p.170 (1993), 미국특허 제4,683,327호, 미국특허 제5,622,648호, 미국특허 제5,770,107호, WO 95/22586, WO 95/24455, WO 97/00600, WO 98/23580, WO 98/52905, 일본특허공개 평1-272551호, 일본특허공개 평6-16616호, 일본특허공개 평7-110469호, 일본특허공개 평11-80081호, 및 일본특허공개 2001-328973호에 기재된 화합물을 포함한다.
- <247> (폴리머 필름을 포함하는 광학 이방성층)
- <248> 상기 광학 이방성층은 폴리머 필름으로 이루어져도 좋다. 상기 폴리머 필름은 광학 이방성을 나타낼 수 있는 폴리머로 이루어질 수 있다. 광학 이방성을 나타낼 수 있는 상기 폴리머의 예로는 폴리올레핀(예컨대, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 노르보르넨계 폴리머), 폴리카보네이트, 폴리알릴레이트, 폴리술폰, 폴리비닐 알콜, 폴리메타크릴산 에스테르, 폴리아크릴산 에스테르, 및 셀룰로오스 에스테르(예컨대, 셀룰로오스 트리아세테이트 및 셀룰로오스 디아세테이트)를 포함한다. 또한, 상기 폴리머로서, 그들 폴리머의 코폴리머 또는 폴리머 혼합물을 사용해도 좋다.
- <249> <<편광판>>
- <250> 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름 또는 광학 보상 필름은 편광판(본 발명의 상기 편광판)의 보호판으로서 사용할 수 있다. 본 발명의 편광판은 편광 필름 및 상기 편광 필름의 양쪽 면을 보호하는 2장의 편광판 보호 필름(셀룰로오스 아실레이트 필름)을 포함하고, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름 또는 광학 보상 필름이 적어도 하나의 편광판 보호 필름으로서 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름을 접착제를

사용하여, 상기 편광 필름을 롤투롤(roll-to-roll)로 접합시킬 수 있다.

- <251> 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름이 상기 편광판 보호필름으로서 사용되는 경우, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름이 상기 표면 처리(또한, 일본특허공개 평6-94915호 및 일본특허공개 평6-118232호에 기재)가 실시되어 친수화되는 것이 바람직하고, 예컨대, 글로우 방전 처리, 코로나 방전 처리, 또는 알칼리 비누화 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 특히, 상기 표면 처리로서, 알칼리 비누화 처리를 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- <252> 또한, 상기 편광필름으로서, 예컨대, 요오드 용액에 폴리비닐 알콜 필름을 침지시키고 상기 필름을 연신함으로써 얻어진 편광필름 등을 사용할 수 있다. 요오드 용액에 폴리비닐 알콜 필름을 침지시키고 상기 필름을 연신함으로써 얻어진 편광 필름이 사용되는 경우, 접착제를 사용하여 상기 편광 필름의 양쪽 면에 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름의 표면 처리된 면을 직접 접합시킬 수 있다. 본 발명의 제조 방법에 있어서, 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름은 상술의 방법으로 상기 편광 필름을 직접 접합시키는 것이 바람직하다. 상기 접착제로서, 폴리비닐 알콜 또는 폴리비닐 아세탈(예컨대, 폴리비닐 부티랄)의 수용액, 및 비닐계 폴리머(예컨대, 폴리부틸 아크릴레이트)의 라텍스가 사용될 수 있다. 특히 바람직한 접착제는 완전하게 비누화된 폴리비닐 알콜의 수용액이다.
- <253> 일반적으로, 액정 표시 장치에 있어서, 액정셀은 2개의 편광판 사이에 설치되어, 상기 액정 표시 장치는 4개의 편광판 보호필름을 갖는다. 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름은 상기 4개의 편광판 보호필름 중 어느 하나 용으로 사용되는 것이 바람직하다. 이들 중에, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름은 상기 액정 표시 장치의 상기 편광 필름 및 액정층(액정셀) 사이에 위치되지 않는 외측의 보호 필름으로 사용되는 것이 특히 바람직하다. 이 경우에, 투명 하드 코트층, 방현층, 반사방지층 등을 설치할 수 있다.
- <254> <<액정 표시 장치>>
- <255> 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름, 광학 보상 필름, 및 편광판은 각종 표시 모드 상에 액정 표시 장치로 사용될 수 있다. 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름 및 광학 보상 필름은 낮은 투습도를 갖고, 이 투습도는 상기 필름이 열 및 습도에 노출되더라도 증가하지 않는다. 그러므로, 이들을 사용한 편광판에 있어서, 편광도 감소를 장기간 동안 억제시킬 수 있다. 따라서, 높은 신뢰성을 갖는 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.
- <256> 이들 필름이 사용된 각각의 액정 모드가 이하에 설명된다. 이들 액정 표시 장치는 투과형, 반사형, 및 반투과형 중 어느 하나이어도 좋다.
- <257> (TN형 액정 표시 장치)
- <258> 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름은 TN(Twisted Nematic) 모드 액정셀을 갖는 TN형 액정 표시 장치의 광학 보상 필름의 지지체로 사용될 수 있다. 상기 TN 모드 액정셀 및 상기 TN형 액정 표시 장치는 장시간 동안 공지되었다. 상기 TN형 액정 표시 장치에 사용된 광학 보상 필름은 일본특허공개 평3-9325호, 일본특허공개 평6-148429호, 일본특허공개 평8-50206호, 및 일본특허공개 평9-26572호 이외에, Mori 등 (Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36 (1997), p.143, 및 Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36 (1997), p.1068)의 문헌에 기재되어 있다.
- <259> (STN형 액정 표시 장치)
- <260> 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름은 STN(Super Twisted Nematic) 모드 액정셀을 갖는 STN형 액정 표시 장치의 광학 보상 필름의 지지체로 사용될 수 있다. 일반적으로, 상기 STN형 액정 표시 장치에 있어서, 상기 액정셀 중의 봉상 액정 분자는 $90 \sim 360^\circ$ 의 범위로 트위스트되어 있고, 상기 봉상 액정 분자의 굴절률 이방성(Δn)과 상기 셀갭(Δn)의 곱(Δnd)은 $300 \sim 1500\text{nm}$ 의 범위에 있다. 상기 STN형 액정 표시 장치에 사용되는 광학 보상 필름은 일본특허공개 2000-105316호에 기재되어 있다.
- <261> (VA형 액정 표시 장치)
- <262> 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름은 VA(Vertical Alignment) 모드 액정셀을 갖는 VA형 액정 표시 장치의 상기 광학 보상 필름 및 상기 광학 보상 필름의 지지체로서 사용될 수 있다. 상기 VA형 액정 표시 장치는 예컨대, 일본특허공개 평10-123576호에 기재된 바와 같은 멀티도메인 배치형이어도 좋다.
- <263> (IPS형 액정 표시 장치 및 ECB형 액정 표시 장치)
- <264> 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름은 IPS(In Plane Switching) 모드와 ECB(Electrically Controlled Birefringence) 모드 액정셀을 갖는 IPS형 액정 표시 장치 및 ECB형 액정 표시 장치의 광학 보상 필름 및 상기 광학 보상 필름의 지지체, 또는 상기 편광판의 보호 필름으로서 특히 유효하게 사용된다. 이들 모드는 블랙 표

시 동안에 액정 재료가 일반적으로 평행하게 배향되는 모드이고, 상기 액정 분자는 블랙 표시를 위하여, 전압이 인가되지 않는 채로 상기 액정 분자가 상기 기판 표면에 대하여 평행하게 배향된다.

<265> (OCB형 액정 표시 장치 및 HAN형 액정 표시 장치)

<266> 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름은 OCB(Optically Compensated Bend) 모드 액정셀을 갖는 OCB형 액정 표시 장치 또는 HAN(Hybrid Aligned Nematic) 모드 액정셀을 갖는 HAN형 액정 표시 장치의 광학 보상 필름의 지지체로서도 유효하게 사용된다. 상기 OCB형 액정 표시 장치 또는 HAN형 액정 표시 장치에 사용되는 상기 광학 보상 필름에 있어서, 바람직하게는, 리타레이션의 절대값이 최소인 방향이 상기 광학 보상 필름의 면내에도 수직 방향에도 존재하지 않는다. 상기 OCB형 액정 표시 장치 또는 상기 HAN형 액정 표시 장치에 사용되는 광학 보상 필름의 광학 특성도 상기 광학 이방성층의 광학 특성, 상기 지지체의 광학 특성, 및 상기 광학 이방성층 및 상기 지지체 배치에 의해서 결정된다. 상기 OCB형 액정 표시 장치 또는 상기 HAN형 액정 표시 장치에 사용되는 상기 광학 보상 필름은 일본특허공개 평9-197397호에 기재되어 있고, Mori 등(Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36 (1999), p.2837)의 문헌에도 기재되어 있다.

<267> (반사 액정 표시 장치)

<268> 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름은 TN형, STN형, HAN형, 및 GH(Guest-Host)형 반사 액정 표시 장치의 광학 보상 필름으로도 유효하게 사용된다.

<269> 그들 표시 모드는 오랫동안 알려져 있다. 상기 TN형 반사 액정 표시 장치는 일본특허공개 평10-123478호, WO 98/48320호, 및 일본특허공개 3022477호에 기재되어 있다. 상기 반사 액정 표시 장치에 사용되는 상기 광학 보상 필름은 WO 00/65384호에 기재되어 있다.

<270> (다른 액정 표시 장치)

<271> 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름은 ASM(Axially Symmetric Aligned Microcell) 모드 액정셀을 갖는 ASM형의 광학 보상 필름의 지지체로서도 유효하게 사용된다. 상기 ASM 모드 액정셀은 상기 셀의 두께가 위치 조절이 가능한 수지 스페이서에 대해서 유지되는 특징을 갖는다. 다른 특징들은 상기 TN 모드 액정셀의 것과 동일하다. 상기 ASM 모드 액정셀 및 상기 ASM형 액정 표시 장치는 Kume 등(SID98 Digest 1089 (1998))의 문헌에 기재되어 있다.

<272> <<하드 코트 필름, 방현 필름, 및 반사방지 필름>>

<273> 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름은 경우에 따라서, 하드 코트 필름, 방현 필름, 및 반사방지 필름에 적용될 수 있다. LCD(Liquid Crystal Display), PDP(Plasma Display Panel), CRT(Cathode Ray Tube), 및 EL(Electro Luminescence) 등의 평판 디스플레이의 시인성을 향상시키기 위해서, 하드 코트 층, 방현층 및 반사방지층 중 또는 어느 하나가 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름의 한 면 또는 양쪽 면에 형성될 수 있다. 상기 방현 필름 및 반사방지 필름의 바람직한 실시형태는 JIII Journal of Technical Disclosure(2001년 3월 15일자로 Japan Institute of Invention and Innovation에서 발행한 Journal of Technical Disclosure No.2001-1745), p.54~57에 상세하게 기재되어 있고, 또한, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름에 바람직하게 사용될 수 있다.

<274> [실시예]

<275> 미연신 열가소성 수지 필름으로서, 셀룰로오스 아실레이트 수지 필름 및 포화 노르노브넨 수지 필름이 사용된다. 이들 미연신 열가소성 수지 필름은 횡 방향으로 연신되어 필름 제품을 얻는다.

<276> 상기 도4의 표는 본 발명의 상기 실시예(1~6) 및 비교예(1~4)에 대해서 횡 방향 연신 조건(횡 방향 연신비(α)[%], 횡 방향 연신 온도(β)[$^{\circ}\text{C}$], 및 횡 방향 연신 속도(γ)[%/min]), 각 지점(항복 응력(X) 및 $\alpha\%$ 연신 후(Z))에서의 응력, R_e , R_{th} , R_e 의 불균일(R_e 불균일), R_{th} 의 불균일(R_{th} 불균일), 및 패널 장착 평가 등을 요약한 리스트이다. 10nm 이하의 R_e 불균일 및 20nm 이하의 R_{th} 불균일을 갖는 필름이 우수로 규정되고, 10nm를 초과하는 R_e 불균일 또는 20nm를 초과하는 R_{th} 불균일을 갖는 필름이 열악으로 규정된다.

<277> 실시예 1~4 및 비교예 1과 2에 있어서, 상기 셀룰로오스 아실레이트 수지는 상기 열가소성 수지로서 사용되었다. 횡 방향 연신은 도4에 나타내어진 횡 방향 연신 조건하에서 행해졌다. 실시예 1~4 및 비교예 1과 2는 상기 식 (1): $(X < Y)$ 를 만족시켰다. 한편, 비교예 1 및 2는 상기 식 (2): $(X \times 100/k) \times 0.2 < (Y-X) \times 100/k$ 를 만족시키지 않았다. 그 결과, 실시예 1~4의 R_e 불균일 및 R_{th} 불균일은 비교예 1 및 2 보다 작았다. 또한, 패널 장

착 평가에 있어서, 실시예 1~4는 우수한 반면에, 비교예 1 및 2는 열악하였다.

<278> 실시예 5와 6 및 비교예 3과 4에 있어서, 상기 포화 노르보르넨 수지는 상기 열가소성 수지로서 사용되었다. 횡 방향 연신은 도 4에 나타내어진 횡 방향 연신 조건하에서 행해졌다. 실시예 5와 6은 상기 식 (1)을 만족시켰다. 반면에, 비교예 3은 상기 식 (1)을 만족시키지 않았다. 또한, 비교예 3과 4는 상기 식 (2)를 만족시키지 않았다. 그 결과, 실시예 5와 6의 Re 불균일 및 Rth 불균일은 비교예 3과 4 보다 작았다. 또한, 상기 패넬 장착 평가에 있어서, 실시예 5와 6은 우수한 반면에, 비교예 3 및 4는 열악하였다.

<279> 상기 실시예는 실시예로서 횡 방향 연신으로 설명되지만, 기계 방향 연신으로도 동일한 결과가 얻어진다.

<280> 상술한 바와 같이, 상기 식 (1) 및 상기 식 (2)를 만족시키도록 연신된 위상차 필름은 Re 불균일, Rth 불균일, 및 패넬 장착 평가에서 우수한 결과를 나타낸다. 그 결과, 위상차 필름에 있어서의 연신 불균일이 감소되어 상기 위상차 필름은 액정 표시 장치 등용 광학 필름으로서 바람직하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

<281> 도 1은 본 발명이 적용되는 필름 제조 장치의 구조를 나타내는 개략도이다;

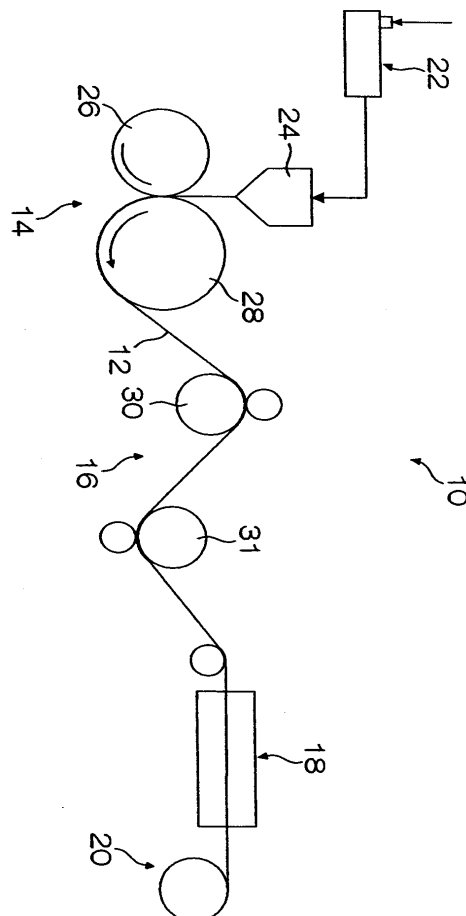
<282> 도 2는 압출기의 구성을 나타내는 개략도이다;

<283> 도 3은 본 발명에 따른 응력-변형 곡선을 나타내는 도이다;

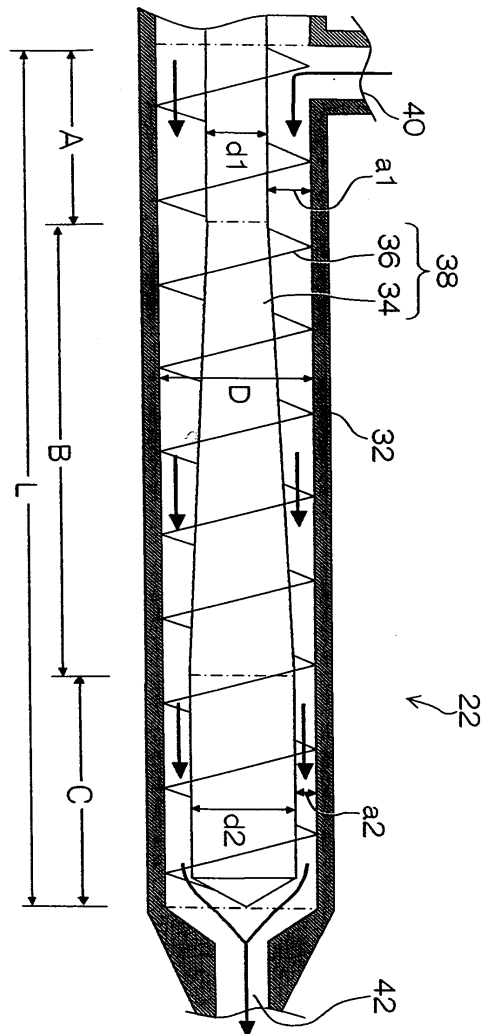
<284> 도 4는 본 실시예에 관한 조건 및 필름 평가를 요약한 표이다.

도면

도면1

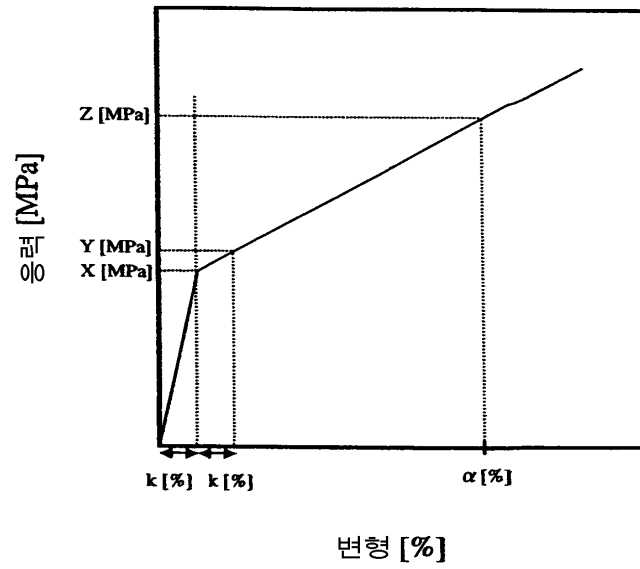


도면2



도면3

응력-변형 곡선



도면4

실시예	수지	황변항	황변항	황변항	항복점(세	항복	k+k	$\alpha\%$	(X×100 /k)	(Y-X) ×100/k)	Re	Rth	Rth/Re	Re	Rth	패널 중합 평가
		연신비 α [%]	연신온도 β [°C]	연신속도 γ [%/min]	사이변화량 k [%]	응력 X [MPa]	연신응력 Y [MPa]	연신응력 Z [MPa]						불균일 [mm]	불균일 [mm]	
1	셀룰로오스 아릴레이트 수지	40	176	100	3.2	2.9	5.2	12.4	90.6	71.9	79	249	3.2	2.5	3.9	우수
2		50	190	100	3	0.8	1.5	7.9	26.7	23.3	91	256	2.8	2.2	3.3	우수
3		30	165	100	2.8	5.1	6.2	13.8	182.1	39.3	62	227	3.7	8.2	15.6	우수
4		40	176	250	3.2	4.8	6.2	13.2	150.0	43.8	68	241	3.7	6.3	11.8	우수
5	포화 노르	80	145	100	3.1	1.8	2.4	5	58.1	19.4	43	138	3.2	4.9	12.2	우수
6	보르네 수지	150	160	100	3.6	0.3	0.5	1.5	8.3	5.6	34	116	3.4	2.8	5.5	우수
비교예																
1	셀룰로오스 아 릴레이트 수지	25	150	100	3.6	14.2	15.3	22.5	394.4	30.6	53	223	4.2	11	23.7	열악
2	포화 노르	30	165	250	3.3	6.4	7.4	15.1	193.9	30.3	67	226	3.4	9.2	21.7	열악
3		65	138	100	3.9	10.1	7.1	7.6	259.0	-76.9	71	177	2.5	12.4	26.8	열악
4		보르네 수지	80	145	380	3.5	6.5	5.1	6.3	157.1	-11.4	66	169	2.6	10.2	22.2

专利名称(译)	制造延迟膜的方法，延迟膜，偏振片和液晶显示器		
公开(公告)号	KR1020090084698A	公开(公告)日	2009-08-05
申请号	KR1020090006547	申请日	2009-01-28
[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	NAKAI SHINICHI		
发明人	NAKAI, SHINICHI		
IPC分类号	G02F1/13363 G02F1/1335 G02B5/30		
CPC分类号	B29C47/6018 B29K2001/12 B29C55/06 B29C47/8845 B29C47/0021 B29K2995/0032 B29C55/143 B29C47/686 G02F2202/40 B29K2023/38 B29C47/367 G02B5/3083 B29C55/08 B29K2001/00 B29C47/68 B29D11/00634 G02F2001/133635 B29C48/08 B29C48/387 B29C48/53 B29C48/69 B29C48/693 B29C48/914 B29C48/9155		
代理人(译)	HA，杨郁		
优先权	2008021608 2008-01-31 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

当热塑性树脂薄膜伸长至拉伸比 (α) [%]，温度 (β) [°C]和拉伸速率 (γ) [%/ min]，因为在控制拉伸比的同时拉伸热塑性树脂薄膜 (α) [%]，温度 (β) [°C]和拉伸速率 (γ) [%/ min]为了满足下式 (1) 和 (2)，制造相位差膜。因此可以抑制色散：x用Z 003e # X考虑。(1) ($X \times 100 / k$) $\times 0.2$ 003c # (Y-X) $\times 100 / k$ 。(2) 表示应力 - 应变曲线中的屈服应力[MPa]。并且，当膜从屈服应力延伸到称为Y的k [%]时的张力[MPa]是应力 - 应变曲线中的屈服应力的变形量。并且当在应力 - 应变曲线中膜延伸到 α [%]时，Z表现出张力[MPa]。相位差膜，偏振片和液晶显示器。

