



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2010-0075854  
 (43) 공개일자 2010년07월05일

- |  |  |
|--|--|
| <p>(51) Int. Cl.<br/> <i>C08J 5/18</i> (2006.01) <i>C08L 1/08</i> (2006.01)<br/> <i>C08L 67/02</i> (2006.01) <i>G02F 1/1335</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-7006442</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년09월26일<br/>             심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2010년03월24일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/067977</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2009/041719<br/>             국제공개일자 2009년04월02일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>             JP-P-2007-250099 2007년09월26일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>후지필름 가부시킴가이샤</b><br/>             일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>마츠후지 아키히로</b><br/>             일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210 후지필름 가부시킴가이샤 나이</p> <p><b>다츠타 다케이치</b><br/>             일본 가나가와켄 아시가라카미군 가이세이마치 우시지마 577 후지필름 가부시킴가이샤 나이<br/>             (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>특허법인코리아나</b></p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 7 항

**(54) 셀룰로오스 아실레이트 필름, 광학 필름, 편광판, 및 액정 표시 장치**

**(57) 요약**

셀룰로오스 아실레이트 필름은 셀룰로오스 아실레이트; 및 셀룰로오스 아실레이트의 양에 대해 5 질량% 이상의 양으로 양 말단 각각에 수산기를 가지는 폴리에스테르 디올을 포함한다.

(72) 발명자

**사타 히로아키**

일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210  
후지필름 가부시키키가이샤 나이

**사쿠라자와 마모루**

일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210  
후지필름 가부시키키가이샤 나이

**무쿠노키 야스오**

일본 가나가와켄 하다노시 지무라 5-6-13

**시모야마 다츠야**

일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210  
후지필름 가부시키키가이샤 나이

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

셀룰로오스 아실레이트; 및

상기 셀룰로오스 아실레이트의 양에 대해 5 질량% 이상의 양으로 양 말단 각각에 수산기를 가지는 폴리에스테르 디올을 포함하는, 셀룰로오스 아실레이트 필름.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스테르 디올의 수산기 값 (OHV) 은 40 mgKOH/g ~ 170 mgKOH/g 인, 셀룰로오스 아실레이트 필름.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스테르 디올은 탄소 원자수 2 ~ 4 의 글리콜 및 탄소 원자수 4 ~ 6 의 이염기산으로부터 합성되는, 셀룰로오스 아실레이트 필름.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,

하기 식 (I) 및 식 (II) 에 의해 정의된 Re 및 Rth 는 파장 590 nm 에서 하기 식 (III) 및 식 (IV) 를 만족하는, 셀룰로오스 아실레이트 필름.

식 (I)  $Re = (nx - ny) \times d$

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

식 (III)  $|Re| < 10$

식 (IV)  $|Rth| < 25$

식 중, nx 는 필름 면내 지상축 방향의 굴절률을 나타내고,

ny 는 필름 면내 진상축 방향의 굴절률을 나타내며,

nz 는 필름의 두께 방향의 굴절률을 나타내고, 그리고

d 는 필름의 두께 (nm) 를 나타낸다.

**청구항 5**

제 4 항에 있어서,

상기 식 (II) 로 나타낸 Rth 값은 파장 450 ~ 650 nm 에서 0 이하인, 셀룰로오스 아실레이트 필름.

**청구항 6**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 적어도 하나의 셀룰로오스 아실레이트 필름을 포함하는, 편광판.

**청구항 7**

제 6 항에 기재된 적어도 하나의 편광판을 포함하는, 액정 표시 장치.

**명세서**

**기술분야**

본 발명은 액정 표시 장치에 유용한 셀룰로오스 아실레이트 필름, 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 셀룰로오스 아실레이트 필름을 이용한 광학 보상 필름 또는 편광판 등의 광학 재료, 및 액정 표시 장

[0001]

치에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0002] 셀룰로오스 아실레이트 필름은 그 강인성 및 난연성 때문에 사진 지지체 또는 각종 광학 재료로 종래 사용되고 있다. 특히, 최근에는, 액정 표시 장치용 광학 투명 필름으로 종종 사용되고 있다. 셀룰로오스 아실레이트 필름은 그 높은 광학적 투명성 및 높은 광학적 등방성 때문에 액정 표시 장치와 같이 편광을 이용하는 장치의 광학 재료로 우수하다. 따라서, 지금까지 편광자의 보호 필름 또는 경사 방향에서 시인되는 표시를 개선 (시야각 보상) 할 수 있는 광학 보상 필름의 지지체로서 사용되고 있다.
- [0003] 액정 표시 장치용 부재 중 하나인 편광판에서, 편광자의 보호 필름은 편광자의 적어도 일측에 본딩함으로써 형성된다. 통상의 편광자는 연신된 폴리비닐 알코올 (PVA) 타입 필름을 요오드 또는 이색성 색소로 염색함으로써 획득될 수 있다. 많은 경우, 편광자의 보호 필름으로서, PVA 에 대해 직접 본딩될 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 필름, 특히 트리아세틸 셀룰로오스 필름이 사용된다. 편광자의 보호 필름은 광학적 등방성이 우수하다는 것이 중요하다. 편광자의 보호 필름의 광학 특성은 편광판의 특성을 크게 제어한다.
- [0004] 최근 액정 표시 장치에서는, 시야각 특성의 개선이 보다 강하게 요구되어지고 있다. 편광자의 보호 필름 및 광학 보상 필름의 지지체와 같은 광학 투명 필름은 광학적으로 보다 등방성일 것이 요구된다. 광학적으로 등방성이기 위해서는, 광학 필름의 복굴절 및 두께의 곱으로 나타낸 리타레이션 값이 작은 것이 중요하다. 특히, 경사 방향에서 시인되는 표시를 개선하기 위해서는, 면내 리타레이션 (Re) 뿐만 아니라 두께 방향 리타레이션 (Rth) 도 작을 것이 요구된다. 구체적으로, 광학 투명 필름의 광학 특성을 평가하는 경우 필름 정면에서 측정된 Re 가 작을 것이 요구되고, 각도를 변경하면서 측정한 경우에도 Re 가 변하지 않을 것이 요구된다.
- [0005] 셀룰로오스 아실레이트 필름 대신에 폴리카보네이트 타입 필름 또는 열가소성 시클로올레핀 필름을 사용하는, Re 의 각도 변화가 작은 광학 투명 필름이 제안되고 있다 (예를 들어, JP-A-2001-318233 및 JP-A-2002-328233, 제품으로서는 ZEONOR (ZEON Corporation 제조), 및 ARTON (JSR 제조) 등). 하지만, 이들 광학 투명 필름은, 각 필름이 편광자의 보호 필름으로 사용되는 경우, 필름이 소수성이기 때문에, PVA 와의 본딩 성질에서 문제를 가진다. 또한, 전체 필름 면내에서의 광학 특성이 불균일하다는 문제도 남아있다.
- [0006] 그 해결 수단으로서, PVA 에 대한 본딩 적합성이 우수한 셀룰로오스 아실레이트 필름에 있어서, 광학 이방성이 보다 감소되어 개선될 것이 강하게 요구된다. 구체적으로, 면내 리타레이션 Re 가 대략 제로로 설정되고, 또한 리타레이션의 각도 변화가 작은, 즉, Rth 또한 제로로 설정된 셀룰로오스 아실레이트 필름, 광학적으로 등방성인 광학 투명 필름에 대해 요구되고 있다.
- [0007] 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조시, 일반적으로, 필름 형성 성능을 개선하기 위해서 가소제라 불리는 화합물이 첨가된다. 가소제의 종류로서, 인산 트리페닐 및 비페닐 디페닐 포스페이트 등의 인산 트리에스테르류, 및 프탈산 에스테르류가 개시되어 있다 (예를 들어, 플라스틱 재료 강좌 제 17 권, 일간 공업 신문사 "Fibrin resin" p. 121, (1970) 참조). 이들 가소제의 일부는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 광학적 이방성을 감소시키는 효과를 가지는 것으로 알려져 있다. 예를 들어, 특정 지방산 에스테르류가 개시되어 있다 (예를 들어, JP-A-2001-247717 참조). 하지만, 종래에 알려진 이들 화합물의 사용에 의한 셀룰로오스 아실레이트 필름의 광학적 이방성의 감소 효과가 충분하다고 말할 수 없다.
- [0008] 한편, 최근 액정 표시 장치에서는, 표시 색미 (tint) 도 또한 개선될 것이 요구된다. 이러한 이유로, 편광자의 보호 필름 또는 광학 보상 필름의 지지체와 같은 광학 투명 필름이 파장 400 ~ 700 nm 의 가시 영역에서 Re 또는 Rth 가 감소될 것이 요구될 뿐만 아니라, 파장에 따른 Re 또는 Rth 의 변화, 즉, 파장 분산도 제어될 것이 요구된다.
- [0009] JP-A-2006-030937 에서는, 각종 저분자량 Rth-감소 화합물을 사용한 셀룰로오스 아실레이트 필름 및 그 제조 방법이 개시되어 있다. 하지만, 용액 제막 단계들 중, 용매 휘산 (揮散) 단계에서 용매가 휘산하고, 그 단계에서 일부 증착된 용매가 필름 상에 낙하/적하하여 불량을 야기하며, 회수된 용매에 용해된 휘산물을 분리하기 위해서 과다 비용이 취해지거나, 또는 필름의 내구성 평가에서 첨가제가 블리드-아웃 (bleed-out) 되어 불량을 일으켜, 바람직하지 않다. 또한, 편광자와의 본딩을 위해 비누화 처리가 수행되는 경우, 첨가제가 흘러나오고, 비누화 단계가 안정하지 않은 경우 필름의 광학 특성이 변화하여, 바람직하지 않다.
- [0010] JP-A-2006-064803 에서는, 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 연신된 셀룰로오스 에스테르 필름이 개시되어 있다.

이 경우, 광학적 이방성이 커서, 광학적 이방성이 작은 셀룰로오스 에스테르 필름을 구현하는 것이 불가능하다는 문제가 있다.

[0011] WO 07/000910 에서는, 주쇄 말단이 일염기산 또는 모노알코올에 의해 봉지되는 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 연신된 셀룰로오스 에스테르 필름이 개시되어 있다. 이 경우, 특히, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 경우, 필름으로부터의 블리드-아웃 또는 내구성에 대한 우려가 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0012] 본 발명의 제 1 목적은, 백화, 블리드-아웃 및 표면 조건 열화와 같은 문제 없이, 그리고 제조 장비 또는 후처리 장비에 대한 첨가제의 휘산/부착의 문제를 야기하지 않고도, 저비용으로 높은 투명성 및 내구성을 가지는 셀룰로오스 아실레이트 필름을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 제 2 목적은, 광학적 이방성 (Re, Rth) 이 작고, 실질적으로 광학적 등방성이며, 또한 광학적 이방성 (Re, Rth) 의 파장 분산이 작은 셀룰로오스 아실레이트 필름을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 제 3 목적은, 광학적 이방성이 작고, 파장 분산이 작은 셀룰로오스 아실레이트 필름으로 제조된 광학 보상 필름 및 편광판 등의 광학 재료는 시야각 특성이 우수하다는 것을 나타내는 것이며, 그것을 이용한 액정 표시 장치를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0015] 예의 검토한 결과, 본 발명의 발명자는, 첨가제로서 폴리에스테르 디올을 사용함으로써, 첨가제의 휘산의 제어, 백화 및 블리드-아웃의 제어, 및 내구성의 개선을 동시에 만족하는 것이 가능하고, 그리고 광학적 이방성이 충분히 감소되며, 이로써 Re 가 제로이고 Rth 가 제로에 근접하는 셀룰로오스 아실레이트 필름이 제조될 수 있다는 것을 알아냈다. 즉, 다음 수단에 의해 전술한 문제들을 해결할 수 있다.

[0016] 1. 셀룰로오스 아실레이트; 및  
 [0017] 셀룰로오스 아실레이트의 양에 대해 5 질량% 이상의 양으로 양 말단 각각에 수산기를 가지는 폴리에스테르 디올을 포함하는, 셀룰로오스 아실레이트 필름.

[0018] 2. 폴리에스테르 디올의 수산기 값 (OHV) 이 40 mgKOH/g ~ 170 mgKOH/g 인, 상기 1에 기재된 셀룰로오스 아실레이트 필름.

[0019] 3. 폴리에스테르 디올이 탄소 원자수 2 ~ 4 의 글리콜 및 탄소 원자수 4 ~ 6 의 이염기산으로부터 합성되는, 상기 1에 기재된 셀룰로오스 아실레이트 필름.

[0020] 4. 하기 식 (I) 및 식 (II) 에 의해 정의된 Re 및 Rth 는 파장 590 nm 에서 하기 식 (III) 및 식 (IV) 를 만족하는, 상기 1에 기재된 셀룰로오스 아실레이트 필름;

[0021] 식 (I)  $Re = (n_x - n_y) \times d$

[0022] 식 (II)  $Rth = \{(n_x + n_y)/2 - n_z\} \times d$

[0023] 식 (III)  $|Re| < 10$

[0024] 식 (IV)  $|Rth| < 25$

[0025] 식 중,  $n_x$  는 필름 면내 지상축 방향의 굴절률을 나타내고,

[0026]  $n_y$  는 필름 면내 진상축 방향의 굴절률을 나타내며,

[0027]  $n_z$  는 필름의 두께 방향의 굴절률을 나타내고, 그리고

[0028]  $d$  는 필름의 두께 (nm) 를 나타낸다.

[0029] 5. 식 (II) 로 나타낸 Rth 값은 파장 450 ~ 650 nm 에서 0 이하인, 상기 4에 기재된 셀룰로오스 아실레이트 필름.

[0030] 6. 상기 1 ~ 5 중 어느 하나에 기재된 적어도 하나의 셀룰로오스 아실레이트 필름을 포함하는, 편광판.

[0031] 7. 상기 6 에 기재된 적어도 하나의 편광판을 포함하는, 액정 표시 장치.

**발명의 효과**

[0032] 본 발명에 따라서, 공정에 대한 첨가제의 휘산의 제어에 의해 공정 비용의 감소, 백화 및 블리드-아웃의 제어, 및 내구성의 개선을 동시에 만족하는, 광학적 이방성이 작은 셀룰로오스 아실레이트 필름을 제어할 수 있다. 그 셀룰로오스 에스테르 필름의 사용에 의해, 시야각 특성이 우수한 광학 보상 필름 및 편광판 등의 광학 재료, 및 그것을 이용한 액정 표시 장치를 제공할 수 있다. 광학적 이방성이 작고 편광판의 보호 필름에 대한 파장 분산이 작은 셀룰로오스 아실레이트 필름을 사용함으로써, 편광판의 광학 특성을 개선할 수 있다. 한편, 셀룰로오스 아실레이트 필름이 광학 보상 필름의 지지체로 사용되는 경우, 광학 보상 필름 자체의 광학 특성을 야기할 수 있다. 이들 편광판 또는 액정 표시 장치용 광학 보상 필름을 사용함으로써, 콘트라스트를 개선할 수 있고, 색미를 개선할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0033] [셀룰로오스 아실레이트 원료 면]

[0034] 본 발명에서 사용하기 위한 셀룰로오스 아실레이트의 원료 셀룰로오스로서, 면 린더, 목재 펄프 (화엽수 또는 침엽수 펄프) 등이 있다. 임의의 원료 셀룰로오스로부터 획득가능한 셀룰로오스 아실레이트가 사용될 수 있다. 일부의 경우, 그 혼합물이 사용될 수 있다. 원료 셀룰로오스는, 예를 들어, 플라스틱 재료 강화 (17), Fibrin resin (Marusawa 및 Uda 저, 일간 공업 신문사, 1970 년 발행), 및 일본 발명 협회 (Japan Institute of Invention and Innovation) 의 Journal of Technical Disclosure (공개 기보) No. 2001-1745, (페이지 7 및 페이지 8) 에 상세히 기재되어 있다. 여기에 기재된 셀룰로오스를 사용할 수 있다. 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름은 특별한 제한이 없다.

[0035] [셀룰로오스 아실레이트 치환도]

[0036] 이하, 원료로서 전술한 셀룰로오스를 사용하여 제조된 본 발명에 의한 셀룰로오스 아실레이트에 대해 설명한다. 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트는 셀룰로오스의 수산기가 아실레이트화되도록 구성된다. 치환기로서, 탄소 원자수 2인 아세틸기에서 탄소 원자수 22인 아세틸기까지의 아실기 중 임의의 아실기가 사용될 수 있다. 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트에서 셀룰로오스의 수산기를 치환하는 아세트산 및/또는 탄소 원자수 3 ~ 22 인 지방산의 치환도 측정 방법으로서, ASTM 의 D-817-91 에 의한 방법 또는 NMR 방법이 예시될 수 있다.

[0037] 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트에서, 셀룰로오스의 수산기 치환도는 특별한 제한이 없다. 하지만, 셀룰로오스 아실레이트가 편광판 보호 필름 또는 광학 필름으로 사용하기 위해 채용되는 경우, 보다 높은 아실 치환도를 가진 필름이, 그 투습성 및 흡습성이 우수하기 때문에 바람직하다. 이러한 이유로, 셀룰로오스의 수산기에 대한 아실 치환도는 바람직하게 2.50 ~ 3.00 이다. 또한, 그 치환도는 바람직하게 2.70 ~ 2.96, 보다 바람직하게 2.80 ~ 2.94 이다.

[0038] 셀룰로오스의 수산기를 치환하는 아세트산 및/또는 탄소 원자수 3 ~ 22 인 지방산 중에서, 탄소 원자수 2 ~ 22 인 아실기가 지방족기 또는 방향족기일 수 있으며, 특별한 제한은 없다. 이들은 단독으로, 또는 2종 이상의 혼합물로 사용될 수 있다. 그 예는 알킬 카르보닐 에스테르, 알케닐 카르보닐 에스테르, 또는 셀룰로오스의 방향족 카르보닐 에스테르 및 방향족 알킬 카르보닐 에스테르를 포함할 수 있고, 각각은 치환기를 더 가질 수 있다. 그 바람직한 아실기로서, 아세틸, 프로피오닐, 부타노일, 헵타노일, 헥사노일, 옥타노일, 데카노일, 도데카노일, 트리데카노일, 테트라데카노일, 헥사데카노일, 옥타데카노일, iso-부타노일, t-부타노일, 시클로헥산 카르보닐, 올레오일, 벤조일, 나프틸 카르보닐, 또는 신나모일 기 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 아세틸, 프로피오닐, 부타노일, 도데카노일, 옥타데카노일, t-부타노일, 올레오일, 벤조일, 나프틸 카르보닐, 또는 신나모일 기 등이 바람직하다. 아세틸, 프로피오닐 또는 부타노일 기가 특히 바람직하다.

[0039] 이들 중에서, 합성의 용이, 비용, 치환기 분포의 제어 용이 등의 관점에서, 아세틸기 및 아세틸기와 프로필기와 혼합 에스테르가 바람직하고, 아세틸기가 특히 바람직하다.

[0040] [셀룰로오스 아실레이트의 중합도]

[0041] 본 발명에서 바람직하게 사용되는 셀룰로오스 아실레이트의 중합도는, 점도 평균 중합도로, 180 ~ 700 이고, 셀룰로오스 아세테이트에 대해서는, 보다 바람직하게 180 ~ 550, 더욱 바람직하게 180 ~ 400, 특히 바람직하게 180 ~ 350 이다. 중합도가 너무 높은 경우, 셀룰로오스 아실레이트의 도포 용액의 점도는 높아지는 경향이

있고, 캐스팅에 의한 필름의 제조는 어려워지는 경향이 있다. 중합도가 너무 낮은 경우, 제조된 필름의 강도는 감소되는 경향이 있다. 평균 중합도는 극한 점도법 (Uda Kazuo, 및 Saito Hideo, 섬유 학회지, 제 18 권, No. 1, 페이지 105 ~ 120, 1962 년) 에 의해 측정될 수 있다. 이것은 또한 JP-A-9-95538 에 상세히 기재되어 있다.

[0042] 한편, 본 발명에서 바람직하게 사용되는 셀룰로오스 아실레이트의 분자량 분포는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 평가된다. 다분산성 지수 Mw/Mn (여기서 Mw 는 질량 평균 분자량을 나타내고, Mn 은 수 평균 분자량을 나타냄) 이 작고, 분자량 분포가 좁은 것이 바람직하다. Mw/Mn 의 특정 값은 바람직하게 1.0 ~ 4.0, 더욱 바람직하게 2.0 ~ 3.5, 가장 바람직하게 2.3 ~ 3.4 이다.

[0043] 저분자량 성분이 제거되는 경우, 일반적으로, 평균 분자량 (중합도) 은 증가하나, 점도는 일반적인 셀룰로오스 아실레이트의 점도보다 더 낮아진다. 저분자량 성분의 함량이 낮은 셀룰로오스 아실레이트는 일반적인 방법으로 합성된 셀룰로오스 아실레이트로부터 저분자량 성분을 제거함으로써 획득할 수 있다. 저분자량 성분의 제거는 셀룰로오스 아실레이트를 적합한 유기 용매로 세정함으로써 수행될 수 있다. 부수적으로, 저분자량 성분의 함량이 낮은 셀룰로오스 아실레이트가 제조되는 경우, 아세틸화 반응에서의 황산 촉매의 양은 바람직하게 셀룰로오스 100 질량부당 0.5 ~ 25 질량부로 조절된다. 황산 촉매의 양이 그 범위 내에서 설정되는 경우, 분자량 분포의 관점에서도 또한 바람직한 (분자량 분포가 좁음) 셀룰로오스 아실레이트를 합성할 수 있다. 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조시 사용하기 위해서, 셀룰로오스 아실레이트는 바람직하게는 2 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1 질량% 이하, 특히 0.7 질량% 이하의 함수율을 가진다. 셀룰로오스 아실레이트는 물을 함유하며, 함수율이 2.5 ~ 5 질량% 인 것으로 일반적으로 알려져 있다. 본 발명에서, 셀룰로오스 아실레이트의 함수율을 달성하기 위해서, 건조가 필요하다. 그 방법은, 목적하는 함수율을 제공하는 한, 특별한 제한이 없다. 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트에 대해서, 원료 면 및 그 합성법은 일본 발명 협회의 Journal of Technical Disclosure (공개 기보)(공개번호 No. 2001-1745, 2001년 3월 15일 발행, 발명 협회) 의 페이지 7 ~ 12 에 상세히 기재되어 있다.

[0044] 본 발명에서, 셀룰로오스 아실레이트는 치환기, 치환도, 중합도, 분자량 분포 등의 관점에서 단독으로, 또는 그 2종 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.

[0045] [폴리에스테르 디올 첨가제]

[0046] 본 발명에서 사용하기 위한 폴리에스테르 디올 첨가제를 설명한다.

[0047] 폴리에스테르 디올에 대해서, 바람직한 광학 특성을 만족하도록 셀룰로오스 아실레이트 도프 및 셀룰로오스 아실레이트 필름과 상용할 수 있는 것의 구조, 분자량, 및 첨가량을 선택할 수 있다.

[0048] 본 발명에서 사용되는 폴리에스테르 디올은 셀룰로오스 아실레이트 도프 및 셀룰로오스 아실레이트 필름과의 상용성 및 광학 성질의 제어 모두를 획득하고자 하는 관점에서, 주쇄의 양 말단의 각각이 알코올성 수산기인 것이 바람직하다. 특히, 첨가량은 셀룰로오스 아실레이트의 양에 대해 바람직하게 5 질량% 이상, 더욱 바람직하게 9 ~ 40 질량%, 특히 바람직하게 10 ~ 30 질량% 로 설정된다.

[0049] 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름에서, 광학적 이방성의 제어를 위해 주어진 범위 내에서, 폴리에스테르 디올의 수산기 값 (OHV) 및 분자량을 제어하는 것이, 그 품질을 일정하게 유지하는데 중요하다. 특히, 수산기 값은 품질 제어를 위해 또한 바람직하다. 수산기 값의 측정에 대해, 일본 공업 규격 (Japanese Industrial Standard) JIS K1557-1:2007 에 기재된 아세트산 무수물 방법 등이 적용가능하다.

[0050] 수산기 값은 바람직하게 40 mg KOH/g 이상 170 mg KOH/g 이하, 보다 바람직하게 60 mg KOH/g 이상 150 mg KOH/g 이하, 특히 바람직하게 90 mg KOH/g 이상 140 mg KOH/g 이하이다.

[0051] 수산기 값이 너무 큰 경우, 분자량이 더 작아지고 저분자 성분의 양이 더 많아지며, 이것은 더 큰 휘산 성질을 이끌어, 이러한 수산기 값이 바람직하지 않기 쉬운 한편, 수산기 값이 너무 작은 경우, 용매에서의 용해도가 나빠지고 셀룰로오스 아실레이트와의 상용성도 나빠져, 이러한 수산기 값이 바람직하지 않기 쉽다.

[0052] 본 발명의 폴리에스테르 디올의 수 평균 분자량 (Mn) 은 수산기 값으로부터 계산하거나 GPC 를 측정함으로써 계산될 수 있다. 분자량은 바람직하게 650 이상 2800 이하, 보다 바람직하게 700 이상 2000 이하, 특히 바람직하게 800 이상 1250 이하이다. 또한, 광학적 등방성을 달성하기 위해서, 800 이상 1200 이하 중 하나가 특히 바람직하게 사용된다.

[0053] 본 발명에서 사용하기 위한 폴리에스테르 디올은 이염기산 및 글리콜의 탈수 축합 반응, 또는 이염기산 무수물

의 글리콜에의 첨가, 및 탈수 축합 반응 등의 알려진 방법으로 제조될 수 있다.

- [0054] 여기서, 본 발명에서 사용되는 폴리에스테르 디올을 구성하는 이염기산의 예는 숙신산, 글루타르산, 아디프산 및 말레산을 포함할 수 있다. 이들은 단독으로, 또는 그 2종 이상을 조합하여 사용한다. 예를 들어, 숙신산, 아디프산 또는 그 혼합물이 바람직하게 사용된다.
- [0055] 여기서, 이염기산의 탄소 원자수는 바람직하게 4 ~ 8, 보다 바람직하게 4 ~ 6, 특히 바람직하게 6 이다. 탄소 원자수가 보다 작은 이염기산은 셀룰로오스 아실레이트 필름의 투습성을 감소시키는 역할을 하고, 또한 상용성의 면에서, 더욱이 폴리에스테르 디올의 제조 비용 및 취급성의 면에서 바람직하며, 이염기산의 탄소 원자수는 바람직하게 6 이다.
- [0056] 본 발명에서 사용하기 위한 폴리에스테르 디올을 구성하는 디올로서, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 및 부틸렌 글리콜과 같은 각종 디올로부터 바람직한 디올이 선택될 수 있다. 하지만, 탄소 원자수 2 ~ 4 인 디올이 바람직하고, 탄소 원자수 2인 에틸렌 글리콜이 특히 바람직하다. 이것은, 탄소 원자수가 보다 작은 것이 셀룰로오스 에스테르 도프 또는 셀룰로오스 에스테르 필름과의 상용성에서 보다 우수하며, 습열 써모스탯 (thermostat) 에 의해 블리드-아웃이 보다 우수하기 때문에 바람직하다.
- [0057] [첨가제]
- [0058] 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름에, 전술한 폴리에스테르 디올 뿐만 아니라, 저분자량 또는 올리고머, 또는 고분자량 첨가제도 원하는 목적에 따라 가소제, 과장 분산 제어제, 내광성 개선제, 매트제, 광학적 이방성 조정제 등으로서 첨가될 수 있다.
- [0059] [광학적 이방성 조정제]
- [0060] 이들 첨가제의 예로서, 광학적 이방성 조정제가 설명된다. 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름의 광학적 이방성은 전술한 폴리에스테르 디올의 구조에 의해 제어된다. 하지만, 상이한 광학적 이방성 조정제가 더 첨가될 수도 있다. 예를 들어, JP-A-2006-30937 의 페이지 23 ~ 72 에 기재된 Rth 감소를 위한 화합물을 예로서 들 수 있다.
- [0061] [광학적 이방성이 작은 셀룰로오스 아실레이트 필름]
- [0062] 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름은 광학적 이방성이 작은 것이 특히 바람직하다. 과장 590 nm 에서 측정된 Re 및 Rth (하기 식 (I) 및 (II) 에 의해 정의됨) 가 식 (III)/식 (IV) 를 모두 만족하도록 형성되는 것이 바람직하다. 이 값은 셀룰로오스 에스테르 면의 치환도, 폴리에스테르 디올의 첨가량, 광학적 이방성 조정제의 종류와 양, 필름의 두께 등에 의해서 제어될 수 있다. 특히, 본 발명에서 사용하기 위한 폴리에스테르 디올은 제어가 우수한 첨가제이다.
- [0063] 식 (I)  $Re = (n_x - n_y) \times d$
- [0064] 식 (II)  $Rth = \{(n_x + n_y)/2 - n_z\} \times d$
- [0065] 식 (III)  $|Re| < 10$
- [0066] 식 (IV)  $|Rth| < 25$
- [0067] [식에서,  $n_x$  는 필름 면내 지상축 방향의 굴절률을 나타내고,  $n_y$  는 필름 면내 진상축 방향의 굴절률을 나타내며,  $n_z$  는 필름의 두께 방향의 굴절률을 나타내고, 그리고  $d$  는 필름의 두께 (nm) 를 나타낸다.]
- [0068] [과장 분산 조정제]
- [0069] 한편, 이들 첨가제의 예로서, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름을 보다 등방적으로 형성하기 위한 과장 분산-감소 화합물 (이하, 과장 분산 조정제라고도 함) 이 첨가될 수 있다. 이하, 과장 분산 조정제를 설명한다.
- [0070] 과장 분산 조정제는 200 ~ 400 nm 의 자외 영역에서 흡수를 가지는 적어도 1종의 화합물을 포함하고, 셀룰로오스 아실레이트 고형분에 대해 0.01 ~ 30 질량% 의 양으로 필름의  $|Re(400) - Re(700)|$  및  $|Rth(400) - Rth(700)|$  를 감소시키며, 이로써 셀룰로오스 아실레이트 필름의 Re 및 Rth 의 과장 분산을 조절할 수 있다 (여기서,  $Re(\lambda)$  및  $Rth(\lambda)$  는 각각 과장  $\lambda$  nm 에서의 Re 및 Rth 의 값이다).
- [0071] 한편, 최근에는, 적은 전력으로 휘도를 개선하기 위해서, 텔레비전, 노트북 퍼스널 컴퓨터 및 모바일 타입 휴대

단말 등의 액정 표시 장치에 있어서, 각 액정 표시 장치에 사용되는 광학 부재의 투과율이 우수한 것이 요구되고 있다. 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름에 대해서, 바람직하게, 파장 380 nm 에서의 분광 투과율은 45 % 이상 95 % 이하이고, 파장 350 nm 에서의 분광 투과율은 10 % 이하이다.

[0072] 상술한 바와 같이 본 발명에서 바람직하게 사용되는 파장 분산 조정제는, 바람직하게 셀룰로오스 아실레이트 필름 제조의 도프 캐스팅 및 건조의 공정에서 휘산하지 않는다. 휘산성의 관점에서 바람직하게 250 이상, 보다 바람직하게 300 이상, 더욱 바람직하게 350 이상, 특히 바람직하게 400 이상의 분자량을 가지는 것이 바람직하다. 이들 분자량 범위 내에서, 특정 모노머 구조가 허용가능하거나, 또는 복수의 모노머 유닛이 조합되는 올리고머 구조 또는 폴리머 구조가 또한 허용가능하다.

[0073] (파장 분산 조정제의 첨가량)

[0074] 본 발명에서 바람직하게 사용되는 파장 분산 조정제의 첨가량은 셀룰로오스 아실레이트의 양에 대해서 바람직하게 0.01 ~ 30 질량%, 보다 바람직하게 0.1 ~ 20 질량%, 특히 바람직하게 0.2 ~ 10 질량% 이다.

[0075] (화합물의 첨가 방법)

[0076] 또한, 이들 파장 분산 조정제는 단독으로 사용되거나, 또는 주어진 비율의 화합물의 2종 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.

[0077] 한편, 파장 분산 조정제의 첨가 시간이 도프 제조 단계 동안의 임의의 타이밍일 수 있거나, 또는 도프 조제 단계 동안의 최종 타이밍에서 첨가가 수행될 수 있다.

[0078] 본 발명에 바람직하게 사용되는 파장 분산 조정제의 구체에는, 예를 들어, 벤조트리아졸 타입 화합물, 벤조페논 타입 화합물, 트리아진 타입 화합물, 시아노아크릴레이트 타입 화합물, 살리실산 에스테르 타입 화합물, 및 니켈 복합염 타입 화합물을 포함할 수 있다. 하지만, 본 발명이 이들 화합물에만 제한되지 않는다.

[0079] (매트제 미립자)

[0080] 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름에, 매트제로서 미립자가 첨가되는 것이 바람직하다. 본 발명에서 사용하기 위한 미립자로서, 이산화 실리콘, 이산화 티탄, 산화 알루미늄, 산화 지르코늄, 탄산 칼슘, 탈크, 점토, 소성 카올린, 소성 칼슘 실리케이트, 수화 칼슘 실리케이트, 알루미늄 실리케이트, 마그네슘 실리케이트, 및 칼슘 실리케이트를 들 수 있다. 미립자로서, 실리콘을 함유하는 것이, 그 저탁도 때문에 바람직하며, 특히 이산화 실리콘이 바람직하다. 이산화 실리콘의 미립자는 1차 평균 입자 직경이 20 nm 이하이고, 겉보기 비중이 70 g/l 이상이다. 1차 입자의 평균 직경이 5 ~ 16 nm 만큼 작은 것이, 필름의 헤이즈를 감소시킬 수 있기 때문에 보다 바람직하다. 겉보기 비중은 바람직하게 90 ~ 200 g/l 이상, 더욱 바람직하게 100 ~ 200 g/l 이상이다. 겉보기 비중이 보다 큰 것이, 고농도 분산을 형성하여, 헤이즈 및 응집물을 개선할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0081] 이들 미립자는 일반적으로 0.1 ~ 3.0 μm 의 평균 입자 직경을 가지는 2차 입자를 형성한다. 이들 미립자는 필름 중에 1차 입자의 응집물의 형태로 존재하며, 필름 표면 상에 0.1-μm ~ 3.0-μm 요철을 형성한다. 2차 평균 입자 직경은 바람직하게 0.2 μm 이상 1.5 μm 이하, 더욱 바람직하게 0.4 μm 이상 1.2 μm 이하, 가장 바람직하게 0.6 μm 이상 1.1 μm 이하이다. 1차 또는 2차 입자 직경은 다음과 같이 정의된다. 필름 중의 입자는 주사형 전자 현미경에 의해 관측되며, 입자에 외접하는 원의 직경을 입자 직경으로 한다. 한편, 또 다른 지점에서, 200 개의 입자를 관측한다. 그 평균 값을 평균 입자 직경으로 한다.

[0082] 이산화 실리콘의 미립자로서, AEROSIL R972, R972V, R974, R812, 200, 200V, 300, R202, OX50, 및 TT600 (모두 NIPPON AEROSIL Co., Ltd. 제조) 등의 시판품을 사용할 수 있다. 산화 지르코늄의 미립자는 상품명 AEROSIL R976 및 R811 (모두 NIPPON AEROSIL Co., Ltd. 제조) 하에서 시판되고, 사용할 수 있다.

[0083] 이들 중에서, AEROSIL 200V 및 AEROSIL R972V 는 1차 평균 입자 직경이 20 nm 이하이고, 겉보기 비중이 70 g/l 이상인 이산화 실리콘의 미립자이며, 이들은 광학 필름의 탁도를 낮게 유지하면서 마찰 계수를 감소시키는 큰 효과를 가지기 때문에 특히 바람직하다.

[0084] 본 발명에서, 2차 평균 입자 직경이 작은 입자를 가지는 셀룰로오스 아실레이트 필름을 획득하기 위해서, 미립자의 분산액을 조제하기 위한 일부 기술들이 고려될 수 있다. 예를 들어, 하기의 방법이 있다: 용매 및 미립자를 교반 및 혼합함으로써 획득된 미립자 분산액을 미리 형성하고; 그 미립자 분산액을 별도로 조제된 소량의 셀룰로오스 아실레이트 용액에 첨가하고, 교반하면서 용해하며; 그리고 형성된 용액을 메인 셀룰로오스 아실

레이트 도프 용액과 더 혼합한다. 이 방법은, 이산화 실리콘 미립자의 분산성이 우수하고, 이산화 실리콘 미립자가 더욱 재응집할 것 같지 않다는 점에서 바람직한 조제법이다. 이외에, 하기와 같은 다른 방법이 있다: 소량의 셀룰로오스 에스테르를 용매에 첨가하고, 교반하면서 용해한 다음; 미립자를 첨가하고, 분산 장비를 사용하여 분산시켜, 형성된 분산액을 미립자-첨가된 용액으로 하고; 이후, 미립자-첨가된 용액을 인라인 혼합기를 사용하여 도프 용액과 충분히 혼합한다. 본 발명은 이들 방법에 제한되지 않는다. 하지만, 이산화 실리콘 미립자가 용매 등과 혼합되어, 내부에 분산되는 경우, 이산화 실리콘의 농도는 바람직하게 5 ~ 30 질량%, 더욱 바람직하게 10 ~ 25 질량%, 가장 바람직하게 15 ~ 20 질량% 이다. 용액 탁도가 첨가량에 비해 더 작아져, 헤이즈 및 응집물이 개선되기 때문에, 보다 높은 분산액 농도가 바람직하다. 최종 셀룰로오스 아실레이트 도프 용액에 첨가된 매트체의 양은 1m<sup>3</sup> 당 바람직하게 0.01 ~ 1.0 g, 더욱 바람직하게 0.03 ~ 0.3 g, 가장 바람직하게 0.08 ~ 0.16 g 이다. 또한, 셀룰로오스 아실레이트 필름이 다층으로 형성되는 경우, 매트체는 바람직하게 내부층(들)에는 첨가되지 않고, 표면층의 층에만 첨가된다. 이러한 경우, 표면층에 첨가되는 매트체의 양은 바람직하게 0.001 질량% ~ 0.2 질량%, 더욱 바람직하게 0.01 질량% ~ 0.1 질량% 이다.

[0085] 분산액으로 사용되는 용매로서는 저급 알코올이 바람직하다. 그 예는 메틸 알코올, 에틸 알코올, 프로필 알코올, 이소프로필 알코올, 및 부틸 알코올을 포함한다. 저급 알코올 이외의 다른 용매는 특별한 제한이 없다. 하지만, 셀룰로오스 아실레이트의 제막시 사용되는 용매가 바람직하게 사용된다.

[0086] [기타 첨가제]

[0087] 광학적 이방성을 감소시키는 화합물, 및 과장 분산 조정제 이외에, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름에, 각 조제 단계에서의 용도에 따라서 각종 첨가제 (예를 들어, 가소제, 자외선 흡수제, 열화 방지제, 이형제 및 적외 흡수제) 가 첨가될 수 있다. 이들은 각각 고체이거나 오일 물질일 수 있다. 즉, 그 녹는점 또는 끓는점에 대해서는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 20°C 이하 및 20°C 이상의 자외선 흡수 재료의 혼합, 및, 유사하게 가소제의 혼합을 들 수 있다. 예를 들어, JP-A-2001-151901 등에 기재된다. 또한, 적외 흡수 염료의 예는, 예를 들어, JP-A-2001-194522 에 기재된다. 한편, 첨가의 타이밍에 있어서, 첨가제는 도프 조제 공정 중 임의의 타이밍에 첨가될 수 있다. 하지만, 조제를 위해 첨가제를 첨가하는 단계는, 첨가를 수행하기 위한 도프 제조 공정의 최종 조제 단계에 첨가될 수 있다. 또한, 각 재료의 첨가량은, 그 기능이 발휘될 수 있는 한, 특별한 제한이 없다. 한편, 셀룰로오스 아실레이트 필름이 다층 구조로 형성되는 경우, 각 층에 대한 첨가제의 종류 및 양은 상이할 수 있다. 이들은, 예를 들어, JP-A-2001-151902 에 기재되어 있지만, 종래에 알려진 기술이다. 그 상세에 대해서는, 일본 발명 협회의 Journal of Technical Disclosure (공개 기보)(공개 번호 2001-1745, 2001년 3월 15일 발행, 발명 협회) 의 p. 16 ~ 22 에 상세히 기재된 재료가 바람직하게 사용될 수 있다.

[0088] [첨가제의 첨가량]

[0089] 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름에서, 각각 분자량이 5000 이하인 화합물의 총량은 셀룰로오스 아실레이트의 질량에 대해 바람직하게 0.1 ~ 45 질량% 이다. 보다 바람직하게, 0.5 ~ 30 질량%, 더욱 바람직하게 0.5 ~ 20 질량% 이다.

[0090] [셀룰로오스 아실레이트 용액의 유기 용매]

[0091] 본 발명에서, 셀룰로오스 아실레이트 필름은 바람직하게 용매 캐스트 법에 의해 제조된다. 필름은 셀룰로오스 아실레이트를 유기 용매에 용해하여 획득한 용액 (도프) 을 이용하여 제조된다. 본 발명의 주용매로서 바람직하게 사용되는 유기 용매로서, 탄소 원자수 3 ~ 12 인 에스테르, 케톤, 및 에테르, 및 탄소 원자수 1 ~ 7 인 할로겐화 탄화수소로부터 선택된 용매가 바람직하다. 에스테르, 케톤, 및 에테르 각각은 환상 구조를 가질 수 있다. 에스테르, 케톤, 및 에테르의 관능기 (-O-, -CO-, 및 -COO-) 중 임의의 2종 이상을 가지는 화합물이 또한 주용매로서 사용될 수 있다. 또한, 알코올성 수산기와 같은 다른 관능기를 가질 수도 있다.

[0092] 지금까지 설명한 바와 같이, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름에 있어서, 염소계 할로겐화 탄화수소가 주용매로서 사용될 수 있다. 선택적으로, 일본 발명 협회의 Journal of Technical Disclosure (공개 기보), 2001-1745, (페이지 12 ~ 페이지 16) 에 기재된 바와 같이, 비염소계 용매가 주용매로 사용될 수도 있다. 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름에 대한 특별한 제한은 없다.

[0093] 이외에, 용해법을 포함하는 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 용액 및 필름에 대한 용매가, 바람직한 실시형태로서, 하기 특허 문헌에 개시되어 있다. 이들은, 예를 들어, JP-A-2000-95876, JP-A-12-95877, JP-A-10-324774, JP-A-8-152514, JP-A-10-330538, JP-A-9-95538, JP-A-9-95557, JP-A-10-235664, JP-A-12-63534, JP-

A-11-21379, JP-A-10-182853, JP-A-10-278056, JP-A-10-279702, JP-A-10-323853, JP-A-10-237186, JP-A-11-60807, JP-A-11-152342, JP-A-11-292988, 및 JP-A-11-60752 에 기재되어 있다. 특히 문헌에 따라서는, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트에 대한 바람직한 용매뿐만 아니라, 용액 물성 및 공존될 수 있는 물질에 대해서도 또한 기재되어 있다. 또한, 개시되어 있는 형태는 본 발명에서의 바람직한 실시형태이다.

[0094] [셀룰로오스 아실레이트 필름 제조 단계]

[0095] [용해 단계]

[0096] 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 용액 (도프) 의 조제시, 그 용해법은 특별한 제한이 없다. 실온에서 수행할 수도 있고, 또한 냉각 용해법 또는 고온 용해법으로 용해를 수행하거나, 나아가 이들을 조합하여 수행한다. 본 발명에서 셀룰로오스 아실레이트 용액의 조제 동안, 나아가 용해 단계에서 수반되는 용액 농축 및 여과의 각 단계 동안, 일본 발명 협회의 Journal of Technical Disclosure (공개 기보)(기보 번호 2001-1745, 2001년 3월 15일 발행, 발명 협회) 의 페이지 22 ~ 25 에 상세히 기재된 제조 단계가 바람직하게 적용된다.

[0097] [캐스팅, 건조, 와인딩 단계]

[0098] 이하, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 용액을 이용한 필름의 제조 방법을 설명한다. 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법 및 장비로서, 셀룰로오스 트리아세테이트 필름의 제조를 위해 종래에 사용된 용액 캐스팅 필름 형성 방법 및 용액 캐스팅 필름 형성 장치가 사용된다. 용해 장치 (탱크) 에서 조제된 도프 (셀룰로오스 아실레이트 용액) 는 일단 저장 탱크에 저장한다. 이후, 도프 내에 함유된 거품은 최종 조제 동안 제거된다. 도프는, 예를 들어, 회전수에 따라 고정밀도로 정량의 용액을 공급할 수 있는 가압형 정량 (pressing type metering) 기어 펌프를 통해 도프 배출구로부터 가압형 다이로 공급된다. 도프를 가압형 다이의 노즐 (슬릿) 에서 엔드리스하게 주행하는 캐스팅부의 금속 지지체 상으로 균일하게 캐스팅한다. 금속 지지체가 거의 1회전을 완료한 박리점에서, 완전히 건조되지 않은 도프 필름 (또한, 웹이라고도 칭함) 을 금속 지지체로부터 박리한다. 형성된 웹의 반대측을 클립으로 고정하여, 폭을 유지하면서 텐터에 의해 웹을 반송하고, 건조한다. 계속해서, 획득된 필름을 건조 장치의 롤 그룹으로 기계적으로 반송하여, 건조를 완료한다. 이후, 와인더에 의해 소정 길이로 와인딩한다. 롤 그룹의 텐터 및 건조 장치의 조합은 의도하는 목적에 따라 달라진다. 다른 형태로서, 0°C 이하로 냉각된 금속 지지체를 드럼으로 사용하여 다이에서 드럼 상으로 캐스팅된 도프를 결화시킨 다음, 약 1회전이 완료되는 시점에서 떼어내며, 핀-형태의 텐터에 의해 연신하면서 반송하고, 건조시키는 방법과 같은, 용매 캐스팅 방법에 의한 각종 필름 형성 방법을 채용할 수 있다. 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름의 주요 용도이고 전자 디스플레이용 광학 부재인 기능성 편광판 보호 필름, 또는 할로겐화 은 사진 감광 재료에 적용되는 용액 캐스팅 필름 형성 방법에 있어서, 용액 캐스팅 필름 형성 장치 이외에, 언더코트층, 대전 방지층, 안티할레이션층, 또는 보호층과 같은 필름 상에 표면 프로세싱을 하기 위해 코팅 장치가 종종 추가된다. 이들은 일본 발명 협회의 Journal of Technical Disclosure (공개 기보)(기보 번호 2001-1745, 2001년 3월 15일 발행, 발명 협회) 의 25 ~ 30 페이지에 상세히 기재되어 있다. 설명은 캐스팅 (코-캐스팅 포함), 금속 지지체, 건조, 박리 등으로 분류되며, 바람직하게는 이것이 본 발명에 채용될 수 있다.

[0099] [필름의 두께]

[0100] 한편, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 두께는 바람직하게 20 ~ 120  $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게 30 ~ 90  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게 35 ~ 80  $\mu\text{m}$  이다. 한편, 필름이 액정 패널에 본딩되는 편광자 보호 필름으로 사용되는 경우, 온도 및 습도의 변화와 연관된 웹 (warp) 이 작기 때문에 30 ~ 65  $\mu\text{m}$  의 두께가 특히 바람직하다.

[0101] [필름의 헤이즈]

[0102] 광학 필름으로서, 필름의 투명성은 중요하다. 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름으로서, 헤이즈가 보다 작은 셀룰로오스 아실레이트 필름이 보다 바람직하며, 헤이즈가 0.01 ~ 2.0 % 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게 1.0 % 이하, 더욱 바람직하게 0.5 % 이하이다.

[0103] 헤이즈의 측정시, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름 샘플 40 mm  $\times$  80 mm 를, 25°C 및 60 %RH 에서 헤이즈 미터 (HGM-2DP, SUGA 시험기) 에 의해서 JIS K-6714 에 따라 측정한다.

[0104] [본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름의 평가 방법]

[0105] 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름의 광학 성질 평가시, 하기 방법으로 측정을 수행한다.

- [0106] (면내 리타레이션 Re, 두께 방향 리타레이션 Rth)
- [0107] 샘플 30 mm × 40 mm 을 25℃ 및 60 %RH 에서 2 시간 동안 조습한다. Re( $\lambda$ ) 는 필름 법선 방향으로 입사된 파장  $\lambda$  nm 의 광으로 자동 복굴절계 KOBRA 21ADH (Oji Scientific Instruments Co., Ltd. 제조) 에 의해 측정된다. 한편, Rth( $\lambda$ ) 는 총 3 방향에서 측정된 하기의 리타레이션 값에 근거하여 평균 굴절률의 가정값 1.48 및 필름 두께를 입력함으로써 계산된다. 그 리타레이션 값은 Re; 면내 지상축을 경사축으로 하여 필름 법선 방향에 대해 +40° 로 경사진 방향에서 입사된 파장  $\lambda$  nm 의 광으로 측정된 리타레이션 값; 및 면내 지상축을 경사축으로 하여 필름 법선 방향에 대해 -40° 로 경사진 방향에서 입사된 파장  $\lambda$  nm 의 광으로 측정된 리타레이션 값이다.
- [0108] (Re 및 Rth 의 파장 분산 측정)
- [0109] 샘플 30 mm × 40 mm 을 25℃ 및 60 %RH 에서 2 시간 동안 조습한다. 엘립소미터 M-150 (JASCO Corporation 제조) 에 의해서, 파장 780 nm ~ 380 nm 의 광을 필름 법선 방향으로 입사시키고, 이로써 각 파장에서의 Re 가 구해져, Re 의 파장 분산을 측정한다. 한편, Rth 의 파장 분산은, 총 3 방향에서 측정된 하기의 리타레이션 값에 근거하여 평균 굴절률의 가정값 1.48 및 필름 두께를 입력하여 계산한다. 리타레이션 값은 Re; 면내 지상축을 경사축으로 하여 필름 법선 방향에 대해 +40° 로 경사진 방향에서 입사된 파장 780 ~ 380 nm 의 광으로 측정된 리타레이션 값; 및 면내 지상축을 경사축으로 하여 필름 법선 방향에 대해 -40° 로 경사진 방향에서 입사된 파장 780 ~ 380 nm 의 광으로 측정된 리타레이션 값이다.
- [0110] 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름의 다른 바람직한 특성을 설명한다.
- [0111] [필름의 잔류 용매량]
- [0112] 건조는 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름의 잔류 용매량이 1.5 질량% 이하, 보다 바람직하게 1.0 질량% 이하가 되는 조건하에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0113] [알칼리 비누화 처리에 의한 필름 표면의 접촉각]
- [0114] 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름이 편광판의 투명 보호 필름으로 사용되는 경우, 알칼리 비누화 처리는 표면 처리의 유효 수단 중 하나로 언급될 수 있다. 이 경우, 알칼리 비누화 처리 이후의 필름 표면의 접촉각은 바람직하게 55° 이하, 보다 바람직하게 50° 이하, 더욱 바람직하게 45° 이하이다. 접촉각은 하기 방식의 통상적인 방법으로 평가된다.
- [0115] [표면 처리]
- [0116] 셀룰로오스 아실레이트 필름은 표면 처리될 수 있고, 이것은 셀룰로오스 아실레이트 필름 및 각 기능층 (예를 들어, 언더코트층 및 백 (back) 층) 사이의 접촉 개선을 달성할 수 있다. 예를 들어, 글로우 방전 처리, 자외선 조사 처리, 코로나 처리, 화염 처리, 및 산 또는 알칼리 처리가 채용될 수 있다. 여기서 참조되는 글로우 방전 처리는 저압 가스 10<sup>-3</sup> ~ 20 Torr 하에서 야기되는 저온 플라즈마, 더욱 바람직하게 대기압 하에서의 플라즈마 처리일 수 있다. 플라즈마 여기가능 가스는, 상술한 조건 하에서 플라즈마로 여기될 수 있는 가스를 말한다. 아르곤, 헬륨, 네온, 크립톤, 크세논, 질소, 이산화 탄소, 테트라플루오로메탄과 같은 플루온, 그 혼합물 등을 들 수 있다. 이들은 일본 발명 협회의 Journal of Technical Disclosure (공개 기보)(기보 번호 2001-1745, 2001년 3월 15일 발행, 발명 협회), 30 ~ 32 페이지에 상세히 기재되며, 이들은 바람직하게 본 발명에 채용될 수 있다.
- [0117] [기능층]
- [0118] 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름은 예를 들어, 광학 용도 및 그 용도로서의 사진 감광 재료로 적용된다. 특히, 광학 용도는 바람직하게 액정 표시 장치이다. 액정 표시 장치는 더욱 바람직하게 2개의 전극 기관 사이에 협지되는 액정을 포함하는 액정 셀, 그 반대측에 배치된 2개의 편광 소자, 및 액정 셀 및 편광 디바이스 사이에 배치된 적어도 1매의 광학 보상 시트를 구비하는 것으로 구성된다. 액정 표시 장치는 바람직하게 TN, IPS, FLC, AFLC, OCB, STN, ECB, VA, 및 HAN 이다.
- [0119] 이후, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름을 광학 용도로 사용하기 위해서, 각종 기능층의 부여가 수행된다. 기능층은, 예를 들어, 대전 방지층, 경화 수지층 (투명 하드 코트층), 반사방지층, 접착 용이층, 안티글레이층, 광학 보상층, 배향층 및 액정층이다. 기능층 및 그 재료로서, 계면활성제, 슬립핑제, 매트제, 대전방지층, 하드 코트층 등을 들 수 있다. 이들은 일본 발명 협회의 Journal of Technical Disclosure (공개

기보)(기보 번호 2001-1745, 2001년 3월 15일 발행, 발명 협회), 32 ~ 45 페이지에 상세히 기재되며, 이들은 바람직하게 본 발명에 적용될 수 있다.

[0120] [용도 (편광판)]

[0121] 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름의 용도를 설명한다.

[0122] 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름이 광학 필름으로 사용되는 경우, 편광판 보호 필름에 특히 유용하다. 편광판 보호 필름으로 사용되는 경우, 편광판의 제조 방법은 특별한 제한이 없으며, 편광판은 통상의 방법으로 제조될 수 있다. 하기 방법이 있다: 획득된 셀룰로오스 아실레이트 필름을 알칼리 처리하고, 충분히 비누화된 폴리비닐 알코올 수용액을 사용하여, 연신하기 위해 폴리비닐 알코올 필름을 요오드 용액에 담지하여 제조된 편광자의 반대측에 본딩한다. 알칼리 처리 대신에, JP-A-6-94915 및 JP-A-6-118232 에 기재된 접착 용이 처리를 수행할 수 있다.

[0123] 보호 필름 처리면 및 편광자를 본딩하기 위해 사용된 접착제의 예는 폴리비닐 알코올 및 폴리비닐 부티랄 등의 폴리비닐 알코올계 접착제 및 부틸 아크릴레이트 등의 비닐계 라텍스를 포함할 수 있다.

[0124] 편광판은 편광자, 그 반대측을 보호하는 보호 필름을 포함한다. 또한, 편광판은 보호 필름이 편광판의 일측에 본딩되고, 세퍼레이트 필름이 그 반대측에 본딩되도록 구성될 수 있다. 보호 필름 및 세퍼레이트 필름은 편광판의 출하시, 제품 검사시 등에 있어서 편광판을 보호하기 위해 사용된다. 이 경우, 보호 필름은 편광판의 표면을 보호하기 위해 본딩되고, 액정판에 본딩되는 측과 반대되는 편광판 측에 사용된다. 한편, 세퍼레이트 필름은 액정판에 본딩되는 접착층을 커버하기 위해 사용되고, 액정판에 본딩되는 편광판의 표면측에 사용된다.

[0125] 액정 표시 장치에서는, 일반적으로, 2매의 편광판 사이에 액정을 포함하는 기관이 배치된다. 하지만, 본 발명의 광학 필름이 적용되는 편광판 보호 필름은, 어느 지점에 배치되는 경우라도 우수한 표시 특성을 제공할 수 있다. 특히, 액정 표시 장치의 표시층 최외곽 표면의 편광판 보호 필름 상에, 투명한 하드 코트층, 안티글레어층, 반사방지층 등이 제공된다. 따라서, 편광판 보호 필름이 그 부분에서 특히 바람직하게 사용된다.

[0126] [용도 (광학 보상 필름)]

[0127] 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름은 각종 용도로 채용될 수 있다. 액정 표시 장치의 광학 보상 필름으로 사용될 때 특히 효과적이다. 부수적으로, 광학 보상 필름은 액정 표시 장치에서 일반적으로 사용된다. 그것은 위상차를 보상하기 위한 광학 재료를 나타내고, 위상판, 광학 보상 시트 등과 동의이다. 광학 보상 필름은 복굴절을 가지며, 액정 표시 장치의 디스플레이 스크린의 착색을 제거하고, 시야각 특성을 개선하기 위해서 사용된다.  $Re$  및  $Rth$  가 각각  $0 \leq Re \leq 10 \text{ nm}$  및  $|Rth| \leq 25 \text{ nm}$  이도록 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름이 작은 광학적 이방성을 가지게 제조되고, 복굴절을 가지는 광학 이방성층이 조합하여 사용되는 경우, 광학 이방성층의 광학 성능만을 주로 발휘할 수 있고, 이로인해 바람직하게 사용될 수 있다.

[0128] 따라서, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름이 액정 표시 장치의 광학 보상 필름으로 사용되는 경우, 조합하여 사용되는 광학 이방성층은 임의의 광학 이방성층일 수 있다. 그것은, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름이 사용되는 액정 표시 장치의 액정 셀의 광학 성능 및 구동 방법에 의해 제한되지 않는다. 광학 보상 필름으로서 요구되는 임의의 광학 이방성층은 조합하여 사용될 수 있다. 조합하여 사용되는 광학 이방성층은 액정성 화합물을 함유하는 조성물로부터 형성될 수 있거나, 또는 복굴절을 가지는 폴리머 필름으로부터 형성될 수 있다. 액정성 화합물은 바람직하게 디스코틱 액정성 화합물 또는 봉상 액정성 화합물이다.

[0129] (일반적인 액정 표시 장치의 구조)

[0130] 셀룰로오스 아실레이트 필름이 광학 보상 필름으로 사용되는 경우, 편광 소자의 투과축 및 셀룰로오스 아실레이트 필름을 포함하는 광학 보상 필름의 지상축이 어떤 각도로 배치되는지는 중요하지 않다. 액정 표시 장치는, 2개의 전극 기관 사이에 액정을 보유하는 액정 셀, 그 반대측에 배치되는 2매의 편광 소자, 및 액정 셀과 편광 소자 사이에 배치되는 적어도 1매의 광학 보상 필름이 배치되는 구조를 가진다.

[0131] 액정 셀의 액정층은 2매의 기관 사이에 스페이서를 개재함으로써 형성된 공간에 액정을 봉지함으로써 형성된다. 투명 전극층은, 도전성 물질을 포함하는 투명한 필름으로서 기관 상에 형성된다. 액정 셀에는, 또한, 가스 배리어층, 하드 코트층 또는 (투명 전극층과의 접착에 사용하기 위한) 언더 코트층이 제공될 수 있다. 이들 층은 일반적으로 기관 상에 제공된다. 액정 셀의 기관은 일반적으로  $50 \mu\text{m} \sim 2 \text{ mm}$  의 두께를 가진다.

- [0132] (액정 표시 장치의 종류)
- [0133] 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름은 각종 표시 모드의 액정 셀에 사용될 수 있다. TN (Twisted Nematic), IPS (In-Plane Switching), FLC (Ferroelectric Liquid Crystal), AFLC (Anti-ferroelectric Liquid Crystal), OCB (Optically Compensatory Bend), STN (Super Twisted Nematic), VA (Vertically Aligned), ECB (Electrically Controlled Birefringence) 및 HAN (Hybrid Aligned Nematic) 모드와 같은 각종 표시 모드가 제안되고 있다. 또한, 표시 모드를 배향 및 분할하여 획득한 표시 모드도 또한 제안되고 있다. 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름은 어느 표시 모드의 액정 표시 장치에서도 효과적이다. 또한, 투과형, 반사형 및 반투과형의 어느 액정 표시 장치에서도 효과적이다.
- [0134] (IPS 타입 액정 표시 장치)
- [0135] 또한, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름은 또한 IPS 모드의 액정 셀을 가지는 IPS 타입 액정 표시 장치의 광학 보상 시트용 지지체, 또는 편광판의 각 보호 필름으로서 특히 유리하게 사용된다. 이들 모드는, 액정 재료가 흑 표시 동안 보통 평행하게 배향하는 형태이다. 액정 분자는 흑 표시 동안 전압 무인가시 기판 면에 평행하게 배향된다. 이들 형태에서, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름을 사용하는 편광판이 시야각에 의존하는 색미 및 콘트라스트 변화의 저감에 효과적이다.
- [0136] 또한,  $|R_{th}| < 25$  가 바람직하고, 또한, 450 ~ 650 nm 의 영역에서는, 작은 색미 변화 때문에 0 nm 이하가 특히 바람직하다.
- [0137] 이 형태에서, 액정 셀의 상부 및 하부 편광판의 보호 필름 중에서 액정 셀 및 편광판 사이에 배치된 보호 필름 (셀 측의 보호 필름) 에 대해서, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름을 사용하는 편광판이 양측에 바람직하게 사용된다. 더욱 바람직하게는, 액정층의  $\Delta n \cdot d$  값의 2배 이하로 바람직하게 설정되는 리타레이션 값을 가지는 광학 이방성층이 편광판의 보호 필름 및 액정 셀 사이의 일 측에 배치된다.
- [0138] (하드 코트 필름, 안티글레어 필름, 반사 방지 필름)
- [0139] 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름은 또한 하드 코트 필름, 안티글레어 필름 및 반사 방지 필름에 바람직하게 적용될 수 있다. 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름의 일측 또는 타측에서의 LCD, PDP, CRT 또는 EL 등의 평판 디스플레이의 시인성을 개선하기 위해서, 하드 코트층, 안티글레어층 및 반사 방지층 중 임의의 층 또는 모든 층이 제공될 수 있다. 안티글레어 필름 및 반사방지 필름 등의 바람직한 실시형태가 일본 발명 협회의 Journal of Technical Disclosure (공개 기보)(기보 번호 2001-1745, 2001년 3월 15일 발행, 발명 협회), 페이지 54 ~ 57 에 상세히 기재된다. 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름이 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0140] (투명 기판)
- [0141] 본 발명의 폴리에스테르 디올이 사용되는 경우, 셀룰로오스 아실레이트 필름이 제로에 근접하는 광학적 이방성을 가지고 형성될 수 있고, 우수한 투명성을 가진다. 이러한 이유 때문에, 액정 표시 장치의 액정 셀 유리 기판, 즉 구동 액정을 봉지하기 위한 투명 기판의 대체로서 또한 사용될 수 있다.
- [0142] 액정을 봉지하기 위한 투명 기판은 가스 배리어성이 우수할 것이 요구된다. 따라서, 필요하다면, 가스 배리어층이 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름의 표면에 제공될 수 있다. 가스 배리어층의 형태 및 재료는 특별한 제한이 없다. 하지만, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름의 적어도 일측에 SiO<sub>2</sub> 등을 증착하거나, 또는 염화 비닐리덴계 폴리머 또는 비닐 알코올계 폴리머 등의 가스 배리어성이 상대적으로 높은 폴리머의 코트층을 제공하는 방법이 고려될 수 있으며, 이들을 적절히 적용할 수 있다.
- [0143] 또한, 액정을 봉지하기 위한 투명 기판으로 사용하기 위해서, 전압 인가시 액정을 구동하기 위한 투명 전극이 제공될 수 있다. 투명 전극은 특별한 제한이 없다. 하지만, 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름의 적어도 일측에 금속 필름, 금속 산화물 필름 등을 적층함으로써, 투명 전극을 제공할 수도 있다. 특히, 투명성, 도전성 및 기계적 특성의 관점에서, 금속 산화물 필름이 바람직하다. 특히, 주로 주석 산화물 및 아연 산화물을 2 ~ 15 % 의 양으로 포함하는 인듐 산화물의 박막이 바람직하게 사용될 수 있다. 이들 기술의 상세는 JP-A-2001-125079 및 JP-A-2000-227603 등에 개시되어 있다.
- [0144] **실시 형태**
- [0145] 이하, 예시를 통해 본 발명을 설명하지만, 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

- [0146] [실시예 1]
- [0147] (셀룰로오스 아세레이트 도프의 제조)
- [0148] 하기 조성을 혼합 탱크에 투입하고, 가열하면서 교반하여 각 성분을 용해함으로써 셀룰로오스 아세레이트 용액 A-1 ~ A-12 을 조제한다. 부수적으로, 임의의 용액 A-1 ~ A-12 의 용매 조성물은 하기와 같다. 각 용액은 하기 방법으로 조제된다. 면의 농도가 20 질량% 가 되도록 농도가 조절된다.
- [0149] 메틸렌 클로라이드 (제 1 용매) 100 질량부
- [0150] 메탄올 (제 2 용매) 19 질량부
- [0151] 1-부탄올 1 질량부

**표 1**

	셀룰로오스 아세레이트				폴리에스터 디올				도프 탁도	필름 헤이즈 (%)
	아세틸 치환도	질량부	이염기산	글리콜	수신기 값	질량부	도프 탁도	필름 헤이즈 (%)		
A-1	2.86	100	AA	EG	113	20	A	0.2		
A-2	2.86	100	AA	PG	118		A	0.3		
A-3	2.86	100	AA	BG	105		A	0.2		
A-4	2.86	100	AA	HG	108		A	1.2		
A-5	2.86	100	CA	EG	125		A	0.2		
A-6	2.86	100	CA	PG	92		A	0.3		
A-7	2.86	100	SA	EG	130		A	1.5		
A-8	2.86	100	SA	HG	135		B	-		
A-9	2.86	100	AA	EG	19		B	-		
A-10	2.86	100	AA	EG	42		A	0.2		
A-11	2.86	100	AA	EG	156		A	0.4		
A-12	2.86	100	AA	EG	200		A	0.3		

- [0152]
- [0153] 표에서, 헤이즈의 "-" 는, B의 결과가 도프와 관련하여 획득되기 때문에, 후속하는 필름 형성이 수행되지 않는 것을 의미한다.
- [0154] 표에서, 이염기산 컬럼에서의 AA 는 아디프산 (C6) 을 나타내고, CA 는 숙신산 (C4) 을 나타내며, SA 는 세바신산 (C10) 을 나타내고, 그리고 글리콜 컬럼에서의 EG 는 에틸렌 글리콜 (C2) 을 나타내고, PG 는 1,2-프로필렌 글리콜 (C3) 을 나타내고, BG 는 1,4-부틸렌 글리콜 (C4) 을 나타내며, 그리고 HG 는 1,6-헥산디올 (C6) 을 나타낸다.
- [0155] 조제된 도프의 탁도 (A: 투명함; B: 탁함) 및 유리관 상에 캐스팅하고 건조함으로써 획득된 필름의 헤이즈 값을

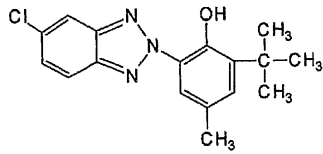


표 2

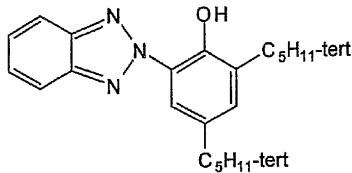
	셀룰로오스 아실레이트		폴리에스테르 디올				저분자 에스테르	에스테르-말단 올리고머	피장 분산 조정제			
	아세틸 치환도	질량부	이염기산	글리콜	수산기 량	질량부			WD-1	WD-2	WD-3	WD-4
D-1	2.86	100	AA	EG	113	10						
D-2	2.86		AA	EG	113	15						
D-3	2.86		AA	EG	113	20						
D-4	2.86		AA	EG	113	25		0.4	1.6			
D-5	2.86		AA	EG	113	20		0.3	1.2			
D-6	2.86		AA	EG	42	15						
D-7	2.86		AA	EG	156	15						
D-8	3.86		AA	EG	200	15						
D-9	2.86		CA	EG	125	15						
D-10	2.86		CA	PG	92	15						
D-11	2.92		-	-	-	-						
D-12	2.92		AA	EG	113	12				1.2		
D-13	2.92		-	-	-	-	15				2	
D-14	2.86		-	-	-	-						

[0171]

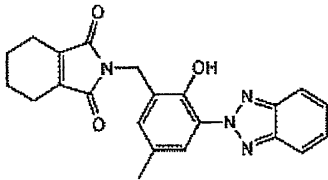
WD-1



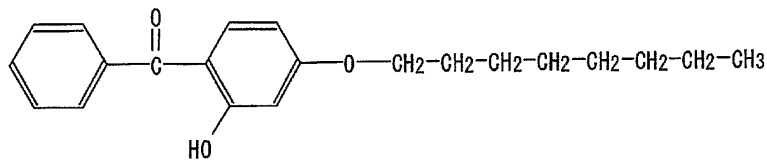
WD-2



WD-3



WD-4



[0172]

[0173]

셀룰로오스 아실레이트 도프 D-1 ~ D-14 를 각각 밀폐된 용기 내에서 충분히 교반 및 가열하여 용해시켜, 도프를 조제한다. 각 도프를 캐스팅 포트로부터 -5℃ 로 냉각된 드럼 상에 캐스팅한다. 형성된 필름을 70 질량% 의 용매 함량을 가지는 상태에서 박리한다. 필름 폭 방향으로 반대되는 말단을 핀 텐터 (JP-A-4-1009 의 도 3에 도시된 핀 텐터) 로 고정하고, 3 ~ 5 질량% 의 용매 함량을 가지는 상태에서 횡 방향 (기계 방향과 수직인 방향) 으로 약 3% 의 연신율이 되는 거리를 유지하면서 건조한다. 이후, 가열 처리 장치의 롤러들 사이에서 필름을 반송하여, 더욱 건조한다. 이로써, 약 60 μm 의 두께를 가지는 셀룰로오스 아실레이트 필름 샘플 F-1 ~ F-14 를 각각 제조한다.

[0174]

표 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 폴리에스테르 디올을 사용함으로써 의도된 광학 특성을 가지는 광학 필름을 획득할 수 있다.

[0175]

또한, 수산기 값이 200 인 셀룰로오스 아실레이트는 가열 (140℃ 에서 4 시간 동안 둠) 된 이후 2 ~ 3 질량% 만 큼 많이 중량이 감소되며, 그 단계 동안 휘산을 야기하여, 실제 문제를 수반한다.

[0176]

양 말단이 에스테르화된 셀룰로오스 아실레이트는 광학 성능을 제어하는 능력이 다소 불충분하고, 저분자 성분의 휘산을 야기하며, 그리고 블리드-아웃 레지스턴스가 불량하다는 문제를 수반한다.

표 3

	휘산물 (휘산 단계중)	헤이즈 %	Re nm	Rth nm	Rth (400 - 700) nm	60°C90%RH 10일 이후 상태	종합적인 평가 성능/ 제조 적합성
F-1	없음	0.2	1	-4	26	문제 없음	A
F-2	없음	0.2	1	-6	27	문제 없음	A
F-3	없음	0.2	1	-8	28	문제 없음	A
F-4	없음	0.2	1	-2	23	문제 없음	A
F-5	없음	0.4	1	5	18	문제 없음	A
F-6	없음	0.3	1	-4	25	문제 없음	A
F-7	없음	0.2	1	-8	26	문제 없음	A
F-8	휘산물 증착	0.2	1	-10	28	문제 없음	B
F-9	없음	0.3	1	2	26	문제 없음	A
F-10	없음	0.2	1	-5	24	문제 없음	A
F-11	없음	0.4	1	30	26	문제 없음	B
F-12	없음	0.3	1	-2	23	문제 없음	A
F-13	휘산물 증착	0.4	1	-4	21	문제 없음	B
F-14	휘산물 증착	0.4	1	10	28	백탁도	B

[0177]

[0178]

상기 표에서, 종합적인 평가 성능/제조 적합성의 컬럼에서 "A"는 "양호"를 의미하고, "B"는 "불량"을 의미한다.

[0179]

도프 D-1 에서 사용된 셀룰로오스 아세테이트 대신에 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (총 치환도 = 2.68; 아세틸 치환도 = 0.18; 프로필 치환도 = 2.50) 를 사용함으로써 조제된 도프를 캐스팅 다이로 통해 길이 100 m 의 스테인레스 스틸제 엔드리스 밴드의 지지체 상에 캐스팅하고, 도프의 용매 비율이 건조 중량에 대해 45 질량% 에 달하는 지점에서 캐스팅 지지체로부터 필름으로서 박리하며, 그리고 클립을 구비한 텐터로 그 양단을 고정된 채로 텐터의 건조 존을 통해 반송하여, 셀룰로오스 에스테르 필름을 제조한다. 이로써, F-1 과 유사한 특성을 가지는 광학 필름이 획득될 수 있다.

[0180]

[실시에 2]

[0181]

(편광판의 제조)

[0182]

실시에 1에서 획득된 본 발명의 셀룰로오스 아세테이트 필름 샘플 F-1 ~ F-5 및 F-12 의 각각을 2분 동안 55°C 의 1.5 N 수산화 나트륨 수용액에 침지하고, 실온의 수세 욕조에서 세정하며, 30°C 의 0.05 N 황산을 사용하여 중화한다. 다시, 실온의 수세 욕조에서 세정하고, 100°C 온풍으로 더욱 건조한다.

[0183]

이로써, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 각 표면을 비누화한다. 이 단계에서, 필름 샘플 F-13 을 비누화하기 위한 용액은 그 내부에 용해된 저분자량 첨가제를 포함한다는 것을 나타낸다. 그 이외의 다른 샘플은 특히 용출의 문제를 나타내지 않는다.

[0184]

계속해서, 두께 80 μm 의 물-형태의 폴리비닐 알코올 필름을 요오드 수용액에서 연속하여 5배로 연신하고, 건조하여, 편광 필름을 획득한다. 폴리비닐 알코올 (PVA-117H, Kuraray 제조) 의 3 % 수용액을 접착제로서 사용한다. 이로써, 알칼리 비누화 처리된 셀룰로오스 아실레이트 필름 샘플 F-1 의 1매와, 상술한 것과 동일한 방법으로 미리 알칼리 비누화 처리된 시판되는 셀룰로오스 아실레이트 필름 (Fuji-Tac TD60UL; Fuji Film Co., Ltd. 제조) 의 1매를 제조한다. 그 필름을 그 사이에 개재된 편광 필름과 본딩하고, 이로써 셀룰로오스 아실레이트 필름에 의해 반대측들이 보호되는 편광판을 획득한다. 이 단계에서, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 지상측이 편광 필름의 투과측에 평행하도록 그 본딩을 수행한다. 유사하게, 실시에 1의 본 발명에 의한 샘플 F-1 ~ F-5 에 대해서도 또한 편광판을 제조한다. 본 발명에 의한 모든 셀룰로오스 아실레이트 필름 샘플 F-1 ~ F-5 는 연신된 폴리비닐 알코올과 충분한 본딩 특성을 가지며, 우수한 편광판 프로세싱 적합성을 가진

다. 이하, 편광판을 각각 편광판 P-1 ~ P-5 라 칭한다. 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름 샘플 F-1 대신에 두께 60  $\mu\text{m}$  의 시판되는 셀룰로오스 아실레이트 필름 (Fuji-Tac TD60UL; Fuji Film Co., Ltd. 제조) 을 사용함으로써, 그 반대측에 Fuji-Tac TD60UL 을 가지는 편광판을 상술한 것과 동일한 방법으로 제조한다. 이 편광판을 P-TD 라 칭한다.

- [0185] [실시예 3]
- [0186] (IPS 타입 액정 표시 장치로의 실장 평가)
- [0187] 실시예 1에서 획득된 셀룰로오스 아실레이트 필름 및 실시예 2 에서 획득된 편광판을 사용하여, 액정 표시 장치로의 실장 평가를 수행한다.
- [0188] 시판되는 IPS-TV 의 편광판을 조심스럽게 박리하고, 본 발명의 필름이 IPS 셀 및 편광자 사이에 배치되도록 본 발명의 편광판 P-1 ~ P-5 의 각각을 접착제를 통해 IPS 셀의 각 측에 배치한다.
- [0189] 전술한 방법으로 제조된 각 액정 표시 장치에 대해서, 장치의 정면에서 극각 방향 70 도 및 방위각 방향 0 ~ 180 도로 관측되는 색미 변화를 측정한다. 그 결과, 모든 샘플이 작은 색미 변화만을 나타내는 것으로 밝혀진다. P-TD 를 사용하는 경우, 황색미가 개선된다.
- [0190] 또한, Rth 값이 450 ~ 650 nm 의 영역에서 0 nm 이하인 P-1 ~ P-3 에 있어서, 그 변화는 UCS 색도도의 u' 및 v' 의 값이 각각 약 0.2 및 0.42 인 레벨이고, 색미 변화는 청색미 내에서만 관측되며, 이로써 더 작은 색미 변화가 관측된다. 이로인해, 이 샘플들이 보다 바람직하다. P-4 ~ P-5 를 사용하는 샘플은, 색미 변화가 작지만, 상부에서 대각선으로 시인되는 경우 적색과 다소 혼합된 색미를 제공한다.
- [0191] 부수적으로, F-1 ~ F-5 의 Rth 데이터는 다음 표에 나타낸다.

**표 4**

	Rth (nm)		
	550 nm	450 nm	630 nm
F-1	-4	-17	-1
F-2	-6	-20	-3
F-3	-8	-25	-5
F-4	-2	-12	3
F-5	5	-8	10

- [0192]
- [0193] 실시예 2 에서 제조된 편광판들 중에서, 편광판 P-1 ~ P-5 및 편광판 P-TD 의 각각에, 광학 보상 기능을 부여하기 위해서 ARTON 필름 (JSR 제조) 을 일축 연신하여 획득한 광학 보상 필름을 본딩한다. 이 단계에서, 광학 보상 필름의 면내 리타레이션의 지상축을 편광판의 투과축과 직교하도록 함으로써, 정면 특성을 전혀 변화시키지 않고 시각적 특성을 개선할 수 있다. 사용되는 광학 보상 필름은 면내 리타레이션 Re 가 270 nm 이고, 두께 방향 리타레이션 Rth 가 0 nm 이며, Nz 팩터가 0.5 이다.
- [0194] 전술한 방법으로 제조된 각 액정 표시 장치에 대해서, 장치의 정면으로부터 방위각 방향 45도 및 극각 방향 70 도에서의 흑표시 동안의 광누설율을 측정한다. 그 결과, 각각이 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름을 포함하는 편광판 중에서, P-1 ~ P-5 를 사용하는 경우가 편광판 P-TD 를 사용하는 경우와 비교하여 1/50 ~ 1/4 만큼 작은 광누설율을 나타낸다.
- [0195] 여기까지의 결과는 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름이 휘산물에 의해 제조 단계를 오염시키지 않고, 블리드-아웃 및 백화와 같은 문제들을 야기하지 않으며, 습열에 의해 내구성 열화시키지 않고, 비누화 용액을 오염시키지 않는다는 것을 나타낸다. 또한, 셀룰로오스 아실레이트 필름으로부터 형성된 편광판이 프로세싱하기에 용이하고, 편광 성능 및 내구성이 우수하다는 것도 또한 나타낸다.
- [0196] 또한, 다음을 나타낸다: 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름은 광학 특성이 식 (III)/식 (IV) 를 만족하도록 용이하게 제조될 수 있고; 그 사용에 의해 IPS 액정 셀의 광 누설 및 색미 변화를 억제하고, 우수한 표시 성능을 달성할 수 있다.
- [0197] [실시예 4]

- [0198] 실시예 1의 셀룰로오스 아실레이트 용액 D-1 은 다이로부터 캐스팅되는 용액 유속 및 캐스트 지지체의 반송 속도로 조절되고, 이로써 두께 20  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$ , 40  $\mu\text{m}$ , 80  $\mu\text{m}$  및 100  $\mu\text{m}$  의 필름을 제조한다. 그 필름 중 어떠한 필름도 필름의 투명성/리타레이션에 대한 문제없이 제조할 수 있다. 특히, 40  $\mu\text{m}$  ~ 80  $\mu\text{m}$  의 필름은, 전술한 편광판 제조 방법에 의해 편광판으로 제조된다. 이후, 이들은 각각 편광판으로의 가공성이 우수하다는 것이 밝혀졌고, 이로 인해 바람직하다.
- [0199] **산업상 이용가능성**
- [0200] 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름에 있어서, 제조 동안의 첨가제 휘산, 및 필름의 내구성이 우수하다. 특히, 파장 400 ~ 700 nm 의 가시 영역에서 작은 Re 및 Rth 를 가지는 셀룰로오스 아실레이트 필름을 안정성을 가지고 저 비용으로 제조할 수 있다. 이것은 편광자의 보호 필름, 광학 보상 필름의 지지체 등으로 사용될 수 있으며, 이로써 표시 색미가 개선된 이미지 표시 장치의 분야에 적용된다.
- [0201] 외국 우선권의 이익이 본 출원에서 청구된 각각의 모든 외국 특허 출원의 전체 개시내용은, 기재된 그 전체가 참조로써 본 명세서에 포함된다.

专利名称(译)	酰化纤维素膜，光学膜，偏振片和液晶显示器		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020100075854A</a>	公开(公告)日	2010-07-05
申请号	KR1020107006442	申请日	2008-09-26
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	MATSUFUJI AKIHIRO 마츠후지아키히로 TATSUTA TAKEICHI 다츠타다케이치 SATA HIROAKI 사타히로아키 SAKURAZAWA MAMORU 사쿠라자와마모루 MUKUNOKI YASUO 무쿠노키야스오 SHIMOYAMA TATSUYA 시모야마다츠야		
发明人	마츠후지아키히로 다츠타다케이치 사타히로아키 사쿠라자와마모루 무쿠노키야스오 시모야마다츠야		
IPC分类号	G02F1/1335 C08L67/02 C08J5/18 C08L1/08		
CPC分类号	C08L1/10 C08K5/11 G02B5/3083 C08J5/18 C08L1/12 C08L1/14 C08L67/02 C08J2301/10 C08J2301/12 Y10T428/1041 C08L2666/18 C08L2666/26 C09D5/00		
代理人(译)	韩国专利公司		
优先权	2007250099 2007-09-26 JP		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

酰化纤维素膜包含纤维素酰化物和聚酯二醇，其两端的量均为纤维素酰化物(羟基)的量的5质量%或更多。

구분	공급인사(이탈기업)		공급인사(기타)			공급인사 비율 (%)	
	이탈기업 비율 (%)	인원수	이탈기업 비율 (%)	인원수	인원수		
A-1	2.86	113	AA	EG	113	A 02	
A-2	2.86	118	AA	PG	118	A 03	
A-3	2.86	105	AA	EG	105	A 02	
A-4	2.86	108	AA	EG	108	A 12	
A-5	2.86	105	CA	EG	105	A 02	
A-6	2.86	92	CA	PG	92	A 03	
A-7	2.86	130	SA	EG	130	A 15	
A-8	2.86	135	SA	EG	135	B -	
A-9	2.86	19	AA	EG	19	B -	
A-10	2.86	42	AA	EG	42	A 02	
A-11	2.86	156	AA	EG	156	A 04	
A-12	2.86	200	AA	EG	200	A 03	
		100				20	