



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년04월12일
(11) 등록번호 10-0952563
(24) 등록일자 2010년04월05일

(51) Int. Cl.
G02F 1/13363 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2003-0000504
(22) 출원일자 2003년01월06일
심사청구일자 2007년09월12일
(65) 공개번호 10-2003-0060787
(43) 공개일자 2003년07월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2002-00002277 2002년01월09일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP13188128 A
JP13200097 A
JP13253971 A
JP13350022 A

(73) 특허권자
코니카 미놀타 홀딩스 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다구 마루노우찌 1쵸메 6-1
(72) 발명자
구즈하라, 노리야스
일본191-8511도쿄도히노시사꾸라마찌1코니카가부
시끼가이샤내
다사까, 고지
일본191-8511도쿄도히노시사꾸라마찌1코니카가부
시끼가이샤내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
구영창, 김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 23 항

심사관 : 권성락

(54) 편광판 및 이를 사용한 액정 표시 장치

(57) 요약

본 발명은 액정 셀을 포함하는 수직 배향형 액정 표시 장치에 사용되는 편광판에 관한 것이며, 여기서 상기 편광판은 편광 필름 및 액정 셀과 편광 필름 사이에 배치된 광학 이축성의 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름을 포함하고, 상기 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름은 하기 수학식 1로 정의되는 면내 리타레이션값(R0)이 31 내지 120 nm이고, 또한 하기 수학식 2로 정의되는 두께 방향의 리타레이션값(Rt)이 60 내지 300 nm인 것을 특징으로 한다.

수학식 1

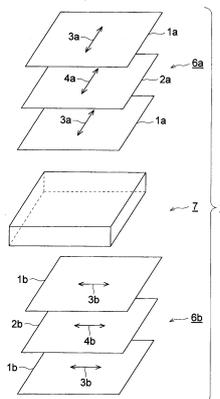
$$R0 = (n_x - n_y) \times d$$

수학식 2

$$Rt = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$

식 중, n_x 는 최대 굴절율을 부여하는 제1 방향에서의 필름 면내 굴절율, n_y 는 제1 방향에 수직인 제2 방향에서의 필름 면내 굴절율, n_z 는 필름 두께 방향의 굴절율, d 는 필름 두께(nm)를 나타낸다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

우메다, 히로끼

일본191-8511도쿄도히노시사꾸라마찌1코니카가부시
끼가이사내

야지마, 다카또시

일본191-8511도쿄도히노시사꾸라마찌1코니카가부시
끼가이사내

특허청구의 범위

청구항 1

수직 배향형 액정 표시 장치에 사용되는 편광판으로서, 상기 편광판이 편광자, 및 아세틸기와 프로피오닐기를 갖거나 또는 아세틸기와 부티릴기를 갖는 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름을 갖고, 상기 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이, 캐스팅 제막(製膜) 후, 캐스팅 제막 시의 폭 방향으로 연신된 것이고, 막 두께가 30 내지 110 μm이며, 하기 수학식 1로 정의되는 면내 리타레이션값(R0)이 31 내지 120 nm이고, 또한 하기 수학식 2로 정의되는 두께 방향의 리타레이션값(Rt)이 60 내지 300 nm이며, 상기 셀룰로오스 에스테르 필름의 캐스팅 방향을 반송 방향으로 하여, 상기 셀룰로오스 에스테르 필름과, 반송 방향으로 연신된 편광자 필름을 물·투·물로 연속적으로 접합하는 공정을 거쳐 제조된 길이가 긴 롤로부터 잘라낸 것을 특징으로 하는 편광판.

<수학식 1>

$$R0 = (n_x - n_y) \times d$$

<수학식 2>

$$Rt = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$

식 중, n_x 는 최대 굴절율을 부여하는 제1 방향에서의 필름 면내 굴절율, n_y 는 제1 방향에 수직인 제2 방향에서의 필름 면내 굴절율, n_z 는 필름 두께 방향의 굴절율, d 는 필름 두께(nm)를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서, 편광자의 2색성 물질의 배향 방향과 상기 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 면내 최대 굴절율 부여 방향이 이루는 각도가 80 내지 100° 인 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 면내 리타레이션값(R0)이 31 내지 60 nm이고, 두께 방향의 리타레이션값(Rt)이 90 내지 200 nm인 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 면내 리타레이션값(R0)이 31 내지 50 nm이고, 두께 방향의 리타레이션값(Rt)이 110 내지 150 nm인 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르의 총 아실기 치환도가 1.2 내지 2.8인 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르의 총 아실기 치환도가 1.5 내지 2.8이고 프로피오닐기 치환도가 0.6 내지 1.2인 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르의 아세틸기 치환도가 2.0 미만인 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 편광자를 사이에 두고 다른쪽 면에 셀룰로오스 트리아세테이트 필름을 갖는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 편광자를 사이에 두고 양쪽 면에 상기 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름을 갖는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 10

제8항에 있어서, 편광자를 사이에 두고 양쪽 면에 상기 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름을 갖는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 편광 크로스 니콜 상태에서 인식되는 크기가 5 내지 50 μm 의 이물질이 250 mm^2 당 150개 이하이고, 50 μm 를 초과하는 이물질이 0개인 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 혼합 지방산 셀룰로오스 지방산 에스테르 필름이 지방산 셀룰로오스 에스테르 100 중량부에 대하여 가스제를 1 내지 30 중량부 함유하는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 13

제8항에 있어서, 상기 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 지방산 셀룰로오스 에스테르 100 중량부에 대하여 가스제를 1 내지 30 중량부 함유하는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 14

제9항에 있어서, 상기 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 지방산 셀룰로오스 에스테르 100 중량부에 대하여 가스제를 1 내지 30 중량부 함유하는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 지방산 셀룰로오스 에스테르 100 중량부에 대하여 필름 표면에 0.1 μm 이하의 요철을 생성시키는 미립자를 0.005 내지 0.3 중량부 함유하는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 16

제8항에 있어서, 상기 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 지방산 셀룰로오스 에스테르 100 중량부에 대하여 필름 표면에 0.1 μm 이하의 요철을 생성시키는 미립자를 0.005 내지 0.3 중량부 함유하는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 17

제9항에 있어서, 상기 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 지방산 셀룰로오스 에스테르 100 중량부에 대하여 필름 표면에 0.1 μm 이하의 요철을 생성시키는 미립자를 0.005 내지 0.3 중량부 함유하는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 18

제12항에 있어서, 상기 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 지방산 셀룰로오스 에스테르 100 중량부에 대하여 필름 표면에 0.1 μm 이하의 요철을 생성시키는 미립자를 0.005 내지 0.3 중량부 함유하는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 19

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 지방산 셀룰로오스 에스테르 100 중량부에 대하여 0.8 내지 2.0 중량부의 자외선 흡수제를 함유하는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 20

제8항에 있어서, 상기 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 지방산 셀룰로오스 에스테르 100 중량부에 대하여 0.8 내지 2.0 중량부의 자외선 흡수제를 함유하는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 21

제9항에 있어서, 상기 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 지방산 셀룰로오스 에스테르 100 중량부에 대하여 0.8 내지 2.0 중량부의 자외선 흡수제를 함유하는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 22

제12항에 있어서, 상기 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 지방산 셀룰로오스 에스테르 100 중량부에 대하여 0.8 내지 2.0 중량부의 자외선 흡수제를 함유하는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 23

제15항에 있어서, 상기 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 지방산 셀룰로오스 에스테르 100 중량부에 대하여 0.8 내지 2.0 중량부의 자외선 흡수제를 함유하는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0014] 본 발명은 광학 용도에 사용되는 위상차 기능을 갖는 필름을 보호 필름으로서 이용한 편광판 및 이 편광판을 사용한 액정 표시 장치에 관한 것이다.
- [0015] 액정 표시 장치는 저전압, 저소비 전력으로 IC 회로에 대한 직접 연결이 가능하고, 특히 박형화가 가능하기 때문에 워드 프로세서나 퍼스널 컴퓨터 등의 표시 장치로서 널리 사용되고 있다. 상기 액정 표시 장치의 기본적인 구성은 액정 셀의 양측에 편광판을 설치한 것이다.
- [0016] 액정 표시 장치는 저전압, 저소비 전력, 박형화가 가능하다는 다른 표시 장치에는 없는 큰 특징을 갖는 반면, 그의 최대 문제는 시야각이 좁은 것으로, 이 문제에 대한 해법이 강하게 요구되고 있으며, 이 문제를 해결하기 위한 기술 개발이 진행되고 있다. 구체적으로는 TN형(TN-TFT) 액정 표시 장치의 편광판에 경사 배향시킨 디스코팅 액정 화합물을 포함하는 광학 이방층을 설치한 광학 보상 필름 등이 그의 예이다. 그러나, 넓은 시야각에 대한 요망은 해마다 높아져 가고 있다.
- [0017] 상기 문제에 대한 해결 수단 중 하나로서, TN이나 STN형과는 다른 유형의 액정이 제안되기에 이르렀다. TN이나 STN형의 액정 셀은 전압 오프(off)시 액정 분자가 배향판에 평행으로 배향되고, 전압 온(on)시 액정 분자가 배향판에 수직으로 배향되는 유형인 것에 반하여, 전압 오프시 액정 분자가 배향판에 수직으로 배향되고, 전압 온시에 배향판에 평행으로 배향되는 유형, 예를 들면 유전 이방성이 마이너스인 네가티브형 액정을 사용한, 소위 수직 배향(VA)형의 것이 개발되기에 이르렀다.
- [0018] 이 VA형 액정 표시 장치는 전압 오프시 액정 분자가 배향판에 수직으로 배향되고, 전압 온시 액정 분자가 배향판에 평행하게 배향되는 수직 배향형의 액정 셀을 포함하므로, 흑색은 완전히 흑색으로 표시되어 콘트라스트가 높고, 특히 다중 분할된 VA형 액정 표시 장치에 있어서는 상하 좌우로 160°의 시야각을 확보할 수 있게 되었다. 그러나, 액정 화면이 커짐에 따라서 시야각, 특히 경사 45° 방향(45°, 135°, 225°, 315° 방향)을 더욱 넓히고자 하는 요구가 높아지고 있다.
- [0019] 본 발명자들은 이 VA형 액정 표시 장치의 시야각을 넓히기 위해서 편광판 보호 필름에 대한 연구를 계속한 결과, 면 방향과 두께 방향의 이방성을 나타내는 값인 두께 방향의 리타레이션(Retardation)값(Rt)를 플러스값으로 조절한 필름을 사용한 경우, 즉 면내 광학 이방성을 극소로 하여 두께 방향의 리타레이션을 특정 범위의 값으로 한, 소위 C-플레이트로 함으로써 VA형 액정 표시 장치의 시야각이 한층 넓어지는 것을 발견하였다(일본 특허 공개 제2001-188128호). 그러나, 상기 방법에 의하면, 통상의 편광판 보호 필름을 복수매 적층하여 소정의 Rt값을 얻는 경우와 비교하여 두께가 감소하였지만, 여전히 필름의 두께가 증가하는 것은 피할 수 없었다.
- [0020] 한편, 폴리카보네이트 등의 수지를 사용한 위상차 판을 이축 연신에 의해 광학 이축성을 부여하고, 이것을 편광판과 액정 셀 사이에 배치함으로써 상술한 시야각을 넓힐 수 있다는 것이 알려져 있고, 예를 들면 스미토모 가

가꾸사 제품의 「VAC 필름」 등이 시판되고 있다. 그러나, 폴리카보네이트 등의 수지를 사용하는 위상차 판은 위상차의 균일성, 투과율 등의 문제가 있고, 또한 이 위상차 판은 편광판에 매엽으로 적층할 필요가 있어 생산성, 비용의 면에서 문제가 있었다.

[0021] 또한, 광학 필름, 특히 편광판 보호 필름에는 고온 고습하에서 편광자의 흡습에 의한 수축이나 열화, 점착제층의 열화 등에 의한 편광판과 액정 셀의 유리 기판과의 박리를 방지하는 열습에 대한 내구성이 특히 중요해지고 있다. 또한, 높은 투명성, 강도, 취급성 등이 요구된다.

[0022] 또한, 셀룰로오스 에스테르를 용해하고 생성된 용액을 캐스팅하여 셀룰로오스 에스테르 필름을 제조할 때, 에스테르화가 불충분한 부분이 불용성 이물질로서 필름 중에 잔존하기가 쉽다. 이것이 액정 표시 소자에 혼입된 경우, 불용성 이물질의 굴절율이 셀룰로오스 에스테르와 다르기 때문에, 편광 상태를 저해하여 이상 발광하는 결함, 소위 휘점 이물질에 의한 고장을 초래하는 결과가 된다. 이러한 결함은 선광형인 TN형(TN-TFT)의 액정 표시 장치의 경우에는 비교적 문제가 되지 않지만, VA형 액정 표시 장치와 같은 복굴절형에서는 해결되어야 할 문제 중 하나인 것이 판명되었다.

[0023] 한편, 일본 특허 공개 (평)9-90101호 공보에는 특정량의 아세틸기나 프로피오닐기를 셀룰로오스에 도입하여 셀룰로오스 에스테르를 얻고, 셀룰로오스 에스테르의 용매의 선택 범위를 넓히는 염소계 탄화수소 이외의 용매를 사용하여 캐스팅을 수행할 수 있는 것, TFT형이나 FSTN형 액정 표시 장치와 같이 고콘트라스트를 실현한 액정 표시 장치의 고콘트라스트를 손상하지 않도록 할 목적으로 면 방향과 두께 방향의 리타레이션값이 모두 낮은 지방산 셀룰로오스 에스테르가 제안되어 있다.

[0024] 그러나, 어떤 상기 제안된 방법도 VA형 액정 표시 장치로서 사용할 때의 열습 내구성, 이물질 발생수나 시야각의 확대라는 관점에서는 만족스럽지 않고 한층 더 개량이 요망되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0025] 본 발명은 상기 문제를 감안하여 이루어진 것이며, 그 목적은 열습 내구성이 우수하고 강도가 강하며 이물질이 적고, 또한 시야각이 넓은 편광판 및 이를 사용한 액정 표시 장치를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

[0026] 본 발명의 상기 목적은 하기 구성에 의해 달성되었다.

[0027] 1. 액정 셀을 포함하는 수직 배향형 액정 표시 장치에 사용되는 편광판으로서, 편광 필름, 및 액정 셀과 편광 필름 사이에 배치된 광학 이축성의 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름을 포함하고, 상기 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름은 하기 수학식 1로 정의되는 면내 리타레이션값(R0)이 31 내지 120 nm이고, 또한 하기 수학식 2로 정의되는 두께 방향의 리타레이션값(Rt)이 60 내지 300 nm인 편광판.

[0028] <수학식 1>

[0029]
$$R0 = (n_x - n_y) \times d$$

[0030] <수학식 2>

[0031]
$$Rt = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$

[0032] 식 중, n_x 는 최대 굴절율을 부여하는 제1 방향에서의 필름 면내 굴절율, n_y 는 제1 방향에 수직인 제2 방향에서의 필름 면내 굴절율, n_z 는 필름 두께 방향의 굴절율, d 는 필름 두께(nm)를 나타낸다.

[0033] 2. 제1항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 면내 리타레이션값(R0)이 31 내지 60 nm이고, 두께 방향의 리타레이션값(Rt)이 90 내지 200 nm인 편광판.

[0034] 3. 제2항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 면내 리타레이션값(R0)이 31 내지 50 nm이고, 두께 방향의 리타레이션값(Rt)이 110 내지 150 nm인 편광판.

[0035] 4. 제1항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르가 에스테르 결합 내에 아세틸기 및 프로피오닐기를 갖는 편광판.

[0036] 5. 제1항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르가 에스테르 결합

합 내에 아세틸기 및 부티릴기를 갖는 편광판.

- [0037] 6. 제1항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 두께가 30 내지 110 μm 인 편광판.
- [0038] 7. 제1항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르의 총 아실기 치환도가 1.2 내지 2.8인 편광판.
- [0039] 8. 제4항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르의 총 아실기 치환도가 1.5 내지 2.3이고 프로피오닐기 치환도가 0.6 내지 1.2인 편광판.
- [0040] 9. 제7항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르의 아세틸기 치환도가 2.0 미만인 편광판.
- [0041] 10. 제8항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르의 아세틸기 치환도가 2.0 미만인 편광판.
- [0042] 11. 제1항에 있어서, 셀룰로오스 트리아세테이트 필름이 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름에 대향하는 편광 필름의 표면 상에 제공된 편광판.
- [0043] 12. 제1항에 있어서, 편광 필름 중의 2색성 물질의 배향 방향과 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 면내 최대 굴절을 부여 방향 사이에 형성된 각이 80 내지 100° 범위인 편광판.
- [0044] 13. 제1항에 있어서, 편광 필름 중의 2색성 물질의 배향 방향과 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 면내 최대 굴절을 부여 방향 사이에 형성된 각이 0 내지 10° 범위인 편광판.
- [0045] 14. 제1항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 편광 필름의 제1 표면에 제공되고, 셀룰로오스 에스테르 필름이 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름에 대향하는 편광 필름의 제2 표면에 제공되며, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 연신 방향이 편광 필름의 제2 표면 상에 제공된 셀룰로오스 에스테르 필름의 연신 방향과 일치하는 편광판.
- [0046] 15. 제14항에 있어서, 편광 필름의 제2 표면 상에 제공된 셀룰로오스 에스테르 필름이 제조 중 또는 제조 후에 폭 방향으로 연신되는 편광판.
- [0047] 16. 제15항에 있어서, 편광 필름의 제2 표면 상에 제공된 셀룰로오스 에스테르 필름이 연신 배율 1.01 내지 1.2로 연신되는 편광판.
- [0048] 17. 제16항에 있어서, 편광 필름의 제2 표면 상에 제공된 셀룰로오스 에스테르 필름이 연신 배율 1.05 내지 1.15로 연신되는 편광판.
- [0049] 18. 제14항에 있어서, 편광 필름의 다른 측면 상의 셀룰로오스 에스테르 필름이 트리아세틸 셀룰로오스 에스테르 필름인 편광판.
- [0050] 19. 제1항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 크로스 니콜 상태로 배열되고 휘점 이물질이 관찰될 경우, 크기 5 내지 50 μm 의 휘점 이물질의 수가 필름 250 mm^2 당 150개 이하이고, 크기 50 μm 를 초과하는 휘점 이물질의 수가 필름 250 mm^2 당 0개인 편광판.
- [0051] 20. 제1항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이
- [0052] 광학 이축성을 길이가 긴 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름에 부여하는 단계, 및
- [0053] 생성된 필름을 스폴에 권취하여 길이가 긴 롤 필름을 얻는 단계
- [0054] 를 포함하는 방법에 의해서 제조되는 편광판.
- [0055] 21. 제1항에 있어서,
- [0056] 광학 이축성을 길이가 긴 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름에 부여하는 단계,
- [0057] 필름을 처리하여 필름의 폭 방향 최대 굴절을 얻는 단계,
- [0058] 생성된 필름을 스폴에 권취하여 롤 필름을 얻는 단계,
- [0059] 2색성 물질을 함유하는 편광 필름을 제공하는 단계, 및
- [0060] 롤 필름 상에 편광 필름을 적층하는 단계

- [0061] 를 포함하는 방법에 의해 제조되는 편광판.
- [0062] 22. 제21항에 있어서, 광학 이축성 부여 단계는 길이가 긴 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 제조 중 잔류 용매량이 10 중량% 이상인 경우 필름의 폭 방향으로 연신되는 단계인 편광판.
- [0063] 23. 제1항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 셀룰로오스 에스테르 100 중량부를 기준으로 포스페이트 화합물, 지방산 에스테르 화합물, 시트레이트 화합물 및 프탈레이트 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 가소제 1 내지 30 중량부를 함유하는 편광판.
- [0064] 24. 제1항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 셀룰로오스 에스테르 100 중량부를 기준으로 평균 입경 0.1 μm 이하의 입자 0.005 내지 0.3 중량부를 함유하는 편광판.
- [0065] 25. 제1항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 셀룰로오스 에스테르 100 중량부를 기준으로 자외선 흡수제 0.8 내지 3.0 중량부를 함유하는 편광판.
- [0066] 26. 편광 필름 A, 편광 필름 B, 및 편광 필름 A와 편광 필름 B 사이에 배치된 수직 배향형 액정 셀을 포함하며, 편광 필름 A와 액정 셀 사이에 하나 이상의 셀룰로오스 에스테르 필름 A만이 제공되고 편광 필름 B와 액정 셀 사이에 하나 이상의 셀룰로오스 에스테르 필름 B만이 제공되며,
- [0067] 셀룰로오스 에스테르 필름 A의 각각의 면내 리타레이션의 총합을 $\Sigma R_0(A)$, 셀룰로오스 에스테르 필름 B의 각각의 면내 리타레이션의 총합을 $\Sigma R_0(B)$, 셀룰로오스 에스테르 필름 A의 각각의 두께 방향의 리타레이션의 총합을 $\Sigma R_t(A)$, 및 셀룰로오스 에스테르 필름 B의 각각의 두께 방향의 리타레이션의 총합을 $\Sigma R_t(B)$ 라 할 때, $\Sigma R_0(A) + \Sigma R_0(B)$ 인 ΣR_0 은 31 nm 내지 120 nm이고, $\Sigma R_t(A) + \Sigma R_t(B)$ 인 ΣR_t 는 60 nm 내지 300 nm인 액정 표시 장치.
- [0068] 27. 제26항에 있어서, 셀룰로오스 에스테르 필름 A 및 B 중 1종 이상의 하기 수학식 1로 정의되는 면내 리타레이션값(R_0)이 31 내지 120 nm이고, 또한 하기 수학식 2로 정의되는 두께 방향의 리타레이션값(R_t)이 60 내지 300 nm인 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름인 액정 표시 장치.
- [0069] <수학식 1>
- [0070]
$$R_0 = (n_x - n_y) \times d$$
- [0071] <수학식 2>
- [0072]
$$R_t = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$
- [0073] 식 중, n_x 는 최대 굴절율을 부여하는 제1 방향에서의 필름 면내 굴절율, n_y 는 제1 방향에 수직인 제2 방향에서의 필름 면내 굴절율, n_z 는 필름 두께 방향의 굴절율, d 는 필름 두께(nm)를 나타낸다.
- [0074] 28. 제27항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르가 분자 내의 에스테르 결합 내에 아세틸기 및 프로피오닐기 또는 부티릴기를 갖는 액정 표시 장치.
- [0075] 29. 제27항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 총 아실기 치환도가 1.2 내지 2.8인 액정 표시 장치.
- [0076] 30. 제27항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 총 아실기 치환도가 1.5 내지 2.3이고, 프로피오닐기 치환도가 0.6 내지 1.2인 액정 표시 장치.
- [0077] 31. 제27항에 있어서, 편광 필름 중의 2색성 물질의 배향 방향과 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 면내 최대 굴절율 부여 방향 사이에 형성된 각이 80 내지 100° 범위인 액정 표시 장치.
- [0078] 32. 제27항에 있어서, 편광 필름 중의 2색성 물질의 배향 방향과 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 면내 최대 굴절율 부여 방향 사이에 형성된 각이 0 내지 10° 범위인 액정 표시 장치.
- [0079] 33. 제27항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 편광 필름의 제1 표면에 제공되고, 셀룰로오스 에스테르 필름이 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름에 대향하는 편광 필름의 제2 표면에 제공되며, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 연신 방향이 편광 필름의 제2 표면 상에 제공된 셀룰로오스 에스테르 필름의 방향과 일치하는 액정 표시 장치.

- [0080] 34. 제27항에 있어서, 편광 필름의 제2 표면 상에 제공된 셀룰로오스 에스테르 필름이 제조 중 또는 제조 후에 폭 방향으로 연신되는 액정 표시 장치.
- [0081] 35. 제27항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 크로스 니콜 상태로 배열되고 휘점 이물질이 관찰될 경우, 크기 5 내지 50 μm 의 휘점 이물질의 수가 필름 250 mm^2 당 150개 이하이고, 크기 50 μm 를 초과하는 휘점 이물질의 수가 필름 250 mm^2 당 0개인 액정 표시 장치.
- [0082] 36. 제27항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 셀룰로오스 에스테르 100 중량부를 기준으로 평균 입경 0.1 μm 이하의 입자 0.005 내지 0.3 중량부를 함유하는 액정 표시 장치.
- [0083] 37. 제26항에 있어서, $\Sigma R0$ 가 60 nm 내지 120 nm이고, ΣRt 가 100 nm 내지 300 nm인 액정 표시 장치.
- [0084] 38. 편광판 및 액정 셀을 포함하고, 편광판은 편광 필름, 및 편광 필름과 액정 셀 사이에 배치된 광학 이축성의 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름을 포함하며, 상기 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름은 하기 수학적 식 1로 정의되는 면내 리타레이션값($R0$)이 31 내지 120 nm이고, 또한 하기 수학적 식 2로 정의되는 두께 방향의 리타레이션값(Rt)이 60 내지 300 nm인 수직 배향형 액정 표시 장치.
- [0085] <수학적 식 1>
- [0086]
$$R0 = (n_x - n_y) \times d$$
- [0087] <수학적 식 2>
- [0088]
$$Rt = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$
- [0089] 식 중, n_x 는 최대 굴절율을 부여하는 제1 방향에서의 필름 면내 굴절율, n_y 는 제1 방향에 수직인 제2 방향에서의 필름 면내 굴절율, n_z 는 필름 두께 방향의 굴절율, d 는 필름 두께(nm)를 나타낸다.
- [0090] 101. 액정 셀을 포함하는 수직 배향형의 액정 표시 장치에 사용되며, 편광 필름, 및 편광 필름과 액정 셀 사이에 배치된 광학 이축성의 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름을 포함하는 편광판.
- [0091] 102. 제101항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 상기 수학적 식 1로 정의되는 면내 리타레이션값($R0$)이 31 내지 120 nm이고, 또한 상기 수학적 식 2로 정의되는 두께 방향의 리타레이션값(Rt)이 60 내지 300 nm인 편광판.
- [0092] 103. 제101항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 면내 리타레이션값($R0$)이 31 내지 60 nm이고, 두께 방향의 리타레이션값(Rt)이 90 내지 200 nm인 편광판.
- [0093] 104. 제101항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 면내 리타레이션값($R0$)이 31 내지 50 nm이고, 또한 두께 방향의 리타레이션값(Rt)이 110 내지 150 nm인 편광판.
- [0094] 105. 제101항 내지 제104항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르가 에스테르 결합 내에 아세틸기 및 프로피오닐기를 갖는 편광판.
- [0095] 106. 제101항 내지 제104항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르가 에스테르 결합 내에 아세틸기 및 부티릴기를 갖는 편광판.
- [0096] 107. 제101항 내지 제106항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 두께가 30 내지 110 μm 인 편광판.
- [0097] 108. 제101항 내지 제105항 및 제107항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 총 아실기 치환도가 1.2 내지 2.8인 편광판.
- [0098] 109. 제105항 또는 제107항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 총 아실기 치환도가 1.5 내지 2.3이고, 프로피오닐기 치환도가 0.6 내지 1.2인 편광판.
- [0099] 110. 제108항 또는 제109항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 아세틸기 치환도가 2.0 미만인 편광판.
- [0100] 111. 제101항 내지 제110항 중 어느 한 항에 있어서, 셀룰로오스 트리아세테이트 필름이 혼합 지방산 셀룰로오

스 에스테르 필름에 대항하는 편광 필름의 표면 상에 제공된 편광판.

- [0101] 112. 제101항 내지 제111항 중 어느 한 항에 있어서, 편광 필름 내의 2색성 물질의 배향 방향과 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 면내 최대 굴절을 부여 방향 사이에 형성된 각도가 80 내지 100° 인 편광판.
- [0102] 113. 제101항 내지 제112항 중 어느 한 항에 있어서, 편광 필름 내의 2색성 물질의 배향 방향과 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 면내 최대 굴절을 부여 방향 사이에 형성된 각도가 -10 내지 10° 인 편광판.
- [0103] 114. 제101항 내지 제113항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 편광 필름의 제1 표면에 제공되고, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름 또는 다른 셀룰로오스 에스테르 필름 B가 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름에 대항되는 편광 필름의 제2 표면 상에 제공되며, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름과 셀룰로오스 에스테르 필름 B의 연신 방향이 일치하는 편광판.
- [0104] 115. 제114항에 있어서, 셀룰로오스 에스테르 필름 B가 제조 중 또는 제조 후에 폭 방향으로 연신되는 편광판.
- [0105] 116. 제114항 또는 제115항에 있어서, 셀룰로오스 에스테르 필름 B가 연신 배율 1.01 내지 1.2로 연신되는 편광판.
- [0106] 117. 제114항 또는 제115항에 있어서, 셀룰로오스 에스테르 필름 B가 연신 배율 1.05 내지 1.15로 연신되는 편광판.
- [0107] 118. 제114항 내지 제117항 중 어느 한 항에 있어서, 셀룰로오스 에스테르 필름 B가 트리아세틸 셀룰로오스 에스테르 필름인 편광판.
- [0108] 119. 제101항 내지 제118항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 크로스 니콜 상태로 배열되고 휘점 이물질이 관찰될 경우, 크기 5 내지 50 μm 의 휘점 이물질의 수가 필름 250 mm^2 당 150개 이하이고, 크기 50 μm 를 초과하는 휘점 이물질의 수가 필름 250 mm^2 당 0개인 편광판.
- [0109] 120. 제101항 내지 제119항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이
- [0110] 광학 이축성을 길이가 긴 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름에 부여하는 단계, 및
- [0111] 생성된 필름을 스폴에 권취하여 길이가 긴 롤 필름을 얻는 단계
- [0112] 를 포함하는 방법에 의해서 제조되는 편광판.
- [0113] 121. 제101항 내지 제120항 중 어느 한 항에 있어서,
- [0114] 광학 이축성을 길이가 긴 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름에 부여하는 단계,
- [0115] 생성된 필름을 조정하여 필름의 폭 방향 최대 굴절을 얻는 단계,
- [0116] 생성된 필름을 스폴에 권취하여 길이가 긴 롤 필름을 얻는 단계,
- [0117] 2색성 물질을 함유하는 편광 필름을 제공하는 단계, 및
- [0118] 롤 필름상에 편광 필름을 적층하는 단계
- [0119] 를 포함하는 방법에 의해 제조되는 편광판.
- [0120] 122. 제121항에 있어서, 광학 이축성 부여 단계는 길이가 긴 필름이 제조 중 잔류 용매량이 10 중량% 이상인 경우 필름의 폭 방향으로 연신되는 단계인 편광판.
- [0121] 123. 제101항 내지 제122항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 셀룰로오스 에스테르 100 중량부를 기준으로 포스페이트 화합물, 지방산 에스테르 화합물, 시트레이트 화합물 및 프탈레이트 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 가소제 1 내지 30 중량부를 함유하는 편광판.
- [0122] 124. 제101항 내지 제123항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 셀룰로오스 에스테르 100 중량부를 기준으로 평균 입경 0.1 μm 이하의 입자 0.005 내지 0.3 중량부를 함유하는 편광판.
- [0123] 125. 제101항 내지 제124항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 셀룰로오스 에스테르 100 중량부를 기준으로 자외선 흡수제 0.8 내지 3.0 중량부를 함유하는 편광판.
- [0124] 126. 편광 필름 A, 편광 필름 B, 및 편광 필름 A와 편광 필름 B 사이에 배치된 수직 배향형 액정 셀을

포함하며, 편광 필름 A와 액정 셀 사이에 하나 이상의 셀룰로오스 에스테르 필름 A만이 제공되고 편광 필름 B와 액정 셀 사이에 하나 이상의 셀룰로오스 에스테르 필름 B만이 제공되며,

- [0125] 셀룰로오스 에스테르 필름 A의 각각의 면내 리타레이션의 총합을 $\Sigma R_0(A)$, 셀룰로오스 에스테르 필름 B의 각각의 면내 리타레이션의 총합을 $\Sigma R_0(B)$, 셀룰로오스 에스테르 필름 A의 각각의 두께 방향의 리타레이션의 총합을 $\Sigma R_t(A)$, 및 셀룰로오스 에스테르 필름 B의 각각의 두께 방향의 리타레이션의 총합을 $\Sigma R_t(B)$ 라 할 때, $\Sigma R_0(A) + \Sigma R_0(B)$ 인 ΣR_0 은 31 nm 내지 120 nm이고, $\Sigma R_t(A) + \Sigma R_t(B)$ 인 ΣR_t 는 60 nm 내지 300 nm인 액정 표시 장치.
- [0126] 127. 제126항에 있어서, 액정 셀의 적어도 한쪽 표면에 제101항 내지 제125항 중 어느 한 항에 기재된 편광판을 가지며, 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 편광 필름과 액정 셀 사이에 배치되는 액정 표시 장치.
- [0127] 128. 제119항 또는 제120항에 있어서, ΣR_0 가 60 내지 120 nm이고, ΣR_t 가 100 내지 300 nm인 액정 표시 장치.
- [0128] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0129] 먼저, 본 발명의 편광판에 사용되는 셀룰로오스 에스테르 필름에 대하여 설명한다.
- [0130] 종래 사용된 VA형 액정 표시 장치의 이축 배향성 위상차 필름은 투명 지지체 상에 액정성 화합물을 균일 도포하여 배향시킨 필름, 또는 폴리카보네이트 등의 수지를 복잡한 배향 기술을 구사하여 배향시킨 필름이다. 이러한 복잡한 광학 이방성을 갖는 광학 필름을 편광판에 적층시킨다. 본 발명자들은 본 발명에 이르러 본 발명의 광학 이축성의 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름(이하, 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름이라고 함)이 충분한 광학 보상능을 가지며, 고온 고습 조건하에 있더라도 안정된 광학 보상능을 유지하여, 이를 편광판 보호 필름으로서 사용한 편광판을 발견하기에 이르렀다. 또한, 본 발명의 편광판의 예로서 위상차 기능을 가진, 소위 타원 편광판을 포함할 수 있다.
- [0131] 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름을 사용한 편광판은 경사 방향에서 보았을 때 콘트라스트가 높고, 또한 시야각이 넓을 뿐만 아니라, 화면의 색 변화도 매우 적어지는 등 우수한 광학 보상능을 나타낸다는 것을 알았다.
- [0132] 또한, 본 발명의 시야각 확대 효과를 갖는 편광판에 사용되는 셀룰로오스 에스테르 필름은 광학 이축성을 가지지만, 셀룰로오스 에스테르 필름을 사용하는 경우에는 이축 연신을 행할 필요가 없이 일축 연신을 행하는 것만으로 광학 이축성을 얻을 수 있다. 이것은 셀룰로오스 에스테르 필름 자체가 원래 음의 일축성($n_x = n_y > n_z$ 여 기서, n_x, n_y 는 필름 면내 X, Y 방향의 굴절율, n_z 는 필름의 두께 방향의 굴절율을 나타냄)를 가지고 있기 때문 이라고 생각된다.
- [0133] 본 발명의 광학 이축성의 셀룰로오스 에스테르 필름은, 액정 셀층(편광판을 이루는 2색성 물질과 액정 셀 사 이)에 편광판의 보호 필름으로 사용될 수 있고, 액정 셀에 반대층(관찰자 측)의 2색성 물질의 지지체의 광학 특 성은 광학적으로 한정되지 않기 때문에, 보호 필름으로서는 통상 사용되는 셀룰로오스 트리아세테이트 필름(이 하, TAC 필름이라고 함)을 사용할 수 있다. 이 경우, 예를 들면 상기 TAC 필름을 적어도 폭 방향으로 일정 연 신 배율로 연신 조작을 함으로써 고온 고습 환경하에 있어도 안정된 광학 특성을 유지할 수 있는 우수한 타원 편광판을 얻을 수 있다.
- [0134] 또한, 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름을 사용하여 편광판을 제조할 경우, 편광판 지지체에 사용되는 통상 의 셀룰로오스 에스테르 필름 대신에 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름을 사용하는 것을 제외하고, 종래의 편광판 제조 방법과 동일하게 하므로써 시야각이 확대된 편광판을 제조할 수 있어 실용상 큰 이점이 있다. 즉, 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름은 편광판 제조 공정에서 알칼리 비누화 처리를 함으로써 편광자와 접촉 가 능하고, 또한 접합 후의 수분 제거가 용이하기 때문에 매우 적합한 지지체이다. 편광자로서는, 2색성 물질을 도핑한 폴리비닐알코올 필름을 연신한 것이 바람직하게 사용된다.
- [0135] 본 발명은 본 발명의 편광판을 사용하여 시야각 확대 기능을 갖는 시야각 확대 편광판 및 시야각 확대 편광판을 사용한 액정 표시 장치의 제공을 가능하게 한 것이다. 더욱 상세하게는, 수직 배향(VA)형 액정 표시 장치의 시 야각 의존성을 개량한 것이다.
- [0136] 또한, 본 발명의 편광판은 두께 방향의 리타레이션(R_t)가 두께가 증가함에 따라 증가하는 셀룰로오스 에스테 르 필름을 사용한 편광판의 경우와 비교하여 상술한 회절 이물질이 적다고 하는 큰 이점이 있다.

- [0137] 계속해서, 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름의 광학 특성에 대하여 설명한다.
- [0138] 본 발명에 있어서는, 광학 이축성의 셀룰로오스 에스테르 필름을 사용하지만, 상기와 같은 광학 특성은 통상 셀룰로오스 에스테르 도핑제를 캐스팅하는 단계를 포함하는 통상의 셀룰로오스 에스테르 제조 방법에서 일정한 방향으로 장력을부여함으로써 얻을 수 있다. 예를 들면, 셀룰로오스 에스테르 필름을 캐스팅 후에 잔류 용매가 존재하는 조건하에 연신 등의 조작을 행하는 것이 특히 효과적이다. 또한, 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름은 가열된 셀룰로오스 에스테르 필름을 연신해도 제조할 수 있다.
- [0139] 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름을 제조하기 위해 사용된 혼합 지방산 에스테르는 셀룰로오스와 2종 이상의 지방산의 에스테르이다. 지방산은 바람직하게는 저급 지방산이다.
- [0140] 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르의 총 아실기 치환도는 바람직하게는 1.5 이상, 보다 바람직하게는 1.5 내지 2.8이다. 합계가 2.8 이하인 셀룰로오스 에스테르가 바람직하게 사용된다.
- [0141] 이후 언급되는 총 아실기 치환도는 셀룰로오스 에스테르 분자의 글루코오스 단위의 2, 3 또는 6 위치에 존재하는 아실기의 수의 합이다.
- [0142] 본 발명에 있어서는, 일정 이상의 광학 보상능을 얻기 위해서 특정 치환기, 즉 아세틸기 또는 프로피오닐기를 갖는 저급 지방산 셀룰로오스 에스테르를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0143] 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름의 제조에 사용되는 셀룰로오스 에스테르는 탄소수 2 내지 4의 아실기를 치환기로서 가지고 있고, 하기 수학적 3 및 4를 동시에 만족시키는 것이 바람직하다.

수학적 3

- [0144] $1.5 \leq A+B \leq 2.8$

수학적 4

- [0145] $0.6 \leq B \leq 1.2$
- [0146] 식 중, A는 아세틸기의 치환도, B는 탄소수 3 또는 4의 아실기의 치환도를 나타낸다.
- [0147] 또한, 본 발명에 있어서는 하기 수학적 5 및 6을 동시에 만족시키는 셀룰로오스 에스테르 필름이 바람직하게 사용된다.

수학적 5

- [0148] $2.1 \leq A+B \leq 2.8$

수학적 6

- [0149] $0.6 \leq B \leq 1.2$
- [0150] 셀룰로오스 에스테르에서, 셀룰로오스의 히드록실기의 수소가 아실기로 2 위치, 3 위치, 6 위치에서 평균적으로 치환될 수도 있고, 6 위치에서 높은 비율로 치환될 수도 있다.
- [0151] 아실기의 치환도는 ASTM-D817-96에 따라 측정할 수 있다.
- [0152] 아세틸기와 탄소수 3 내지 4개 아실기의 치환도 합계가 상기 범위에 있는 셀룰로오스 에스테르 필름은 장파장의 빛에 대해 위상차가 커지는 특성이 있고, 또한 양호한 수분율이나 수차단성을 구비한다.
- [0153] 특히, 아세틸기의 치환도가 2.0 미만이면 연신시 위상차 변동이 적기 때문에 바람직하다.
- [0154] 또한, 기계적 강도가 우수한 광학 보상 필름을 얻는 관점에서, 본 발명에 사용되는 셀룰로오스 에스테르 필름의 점도 평균 중합도(중합도)는 바람직하게는 200 이상 700 이하, 보다 바람직하게는 250 이상 500 이하이다.
- [0155] 상기 기재된 점도 평균 중합도는 하기 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0156] <<점도 평균 중합도(DP)의 측정>>
- [0157] 건조시킨 셀룰로오스 에스테르 0.2 g를 염화메틸렌과 에탄올의 혼합 용매(중량비 9:1) 100 ml에 용해시켜 셀룰로오스 에스테르 용액을 얻는다. 이것을 오스왈드 점도계로 25 °C에서 낙하 시간을 측정하여 중합도를 하기 수

학식에 의해 구한다.

[0158] (a) $n_{rel} = T/T_s$

[0159] (b) $[n_x] = (\ln n_{rel})/C$

[0160] (c) $DP = [n_x]/K_m$

[0161] 식 중, T는 셀룰로오스 에스테르의 낙하 시간, Ts는 용매의 낙하 시간, C는 셀룰로오스 에스테르의 농도(g/L), $K_m = 6 \times 10^{-4}$ 이다.

[0162] <<리타레이션값 Rt, R0의 측정>>

[0163] 시야각 확대 효과를 보다 효율적으로 얻는 관점에서, 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름에 있어서는 하기 수학적 식 7로 정의되는 관계를 갖는 것이 바람직하다.

수학적 식 7

[0164] $(n_x + n_y)/2 - n_z > 0$

[0165] 식 중, n_x 는 면내 굴절율이 최대가 되는 방향 X의 굴절율, n_y 는 방향 X에 수직인 방향 Y의 면내 굴절율이고, n_z 는 두께 방향에서의 필름 굴절율이다.

[0166] 또한, 본 발명의 광학 이축성의 셀룰로오스 에스테르 필름은 시야각 개선 효과를 나타낸다. 시야각은 필름의 두께 방향의 리타레이션값(Rt), 면내 리타레이션값(R0)을 적절하게 제어함으로써 현저히 개선할 수가 있다. 구체적인 리타레이션 제어 방법으로는 후술되는 연신 방법 등을 사용할 수 있다.

[0167] 본 발명에서, 상기 수학적 식 2로 정의되는 두께 방향의 리타레이션값(Rt)이 60 내지 300 nm인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 90 내지 200이고, 가장 바람직하게는 110 내지 150 nm이다.

[0168] 또한, 면내 방향의 리타레이션값(R0)에 대해서는 상기 수학적 식 1로 나타내진다. 본 발명에 있어서는, R0은 31 내지 120 nm의 범위에 있는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 31 내지 60 nm이고, 가장 바람직하게는 31 내지 50 nm이다.

[0169] 셀룰로오스 에스테르 필름의 3차원 굴절율은 자동 복굴절계 KOBRA-21ADH(오오지 케이소꾸 기카이 (주) 제품)를 이용하여 23 °C, 55 % RH의 환경하에 파장이 590 nm인 빛으로 측정하여 굴절율 n_x , n_y , n_z 를 구함으로써 얻어진다. 리타레이션 Rt 및 R0는 얻어진 n_x , n_y , n_z 로부터 얻어진다.

[0170] 본 발명의 광학 이축성의 셀룰로오스 에스테르 필름은 광투과율이 80 % 이상, 바람직하게는 90 % 이상인 투명 지지체인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름의 두께는 45 내지 110 μm인 것이 바람직하다.

[0171] 본 발명에 사용되는 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르는 아실화제로서 산무수물이나 산염화물을 사용하여 합성할 수 있다. 아실화제가 산무수물인 경우에는 반응 용매로서 유기산(예를 들면, 아세트산)이나 염화메틸렌이 사용된다. 촉매로서는 황산과 같은 산성 촉매가 사용된다. 아실화제가 산염화물인 경우에는 촉매로서 염기성 화합물이 사용된다. 가장 일반적인 합성 방법으로는, 셀룰로오스를 아세틸기 및 프로피오닐기를 포함하는 유기산(아세트산, 프로피온산) 또는 이들의 산무수물(무수 아세트산, 무수 프로피온산)을 포함하는 유기산 성분으로 에스테르화하여 셀룰로오스 에스테르를 합성한다. 아세틸화제와 프로피오닐화제의 사용량은 합성되는 에스테르가 상기 치환도의 범위가 되도록 조정한다. 반응 용매의 사용량은 셀룰로오스 100 중량부에 대하여 100 내지 1000 중량부인 것이 바람직하다. 산성 촉매의 사용량은 셀룰로오스 100 중량부에 대하여 0.1 내지 20 중량부인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 10 중량부이다.

[0172] 반응 온도는 10 내지 120 °C인 것이 바람직하다. 또한, 아실화 반응이 종료된 후, 필요에 따라서 가수 분해(비누화)하여 치환도를 조정할 수도 있다. 반응 종료 후, 생성된 반응 혼합물을 침전과 같은 관용 수단을 이용하여 분리하고, 세정, 건조함으로써 지방산 에스테르(예를 들면, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트)가 얻어진다.

[0173] 본 발명에 사용되는 셀룰로오스 에스테르는 면화 솜털로부터 합성된 지방산 에스테르와 목재 펄프로부터 합성된

지방산 에스테르 중 어느 하나를 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 벨트나 드럼으로부터의 박리성이 양호한 면화 섬털로부터 합성된 셀룰로오스 에스테르를 많이 사용한 방법이 생산 효율이 높고 바람직하다. 면화 섬털로부터 합성된 셀룰로오스 에스테르의 비율이 60 중량% 이상이고, 박리성의 효과가 현저하게 되기 위해 60 중량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 85 중량% 이상, 가장 바람직하게는 100 중량%이다.

[0174] 또한, 셀룰로오스를 아세틸기로 아세틸화하고 탄소수 3 또는 4의 아실기로 아실화한 셀룰로오스 에스테르는 셀룰로오스의 혼합 지방산 에스테르 (혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르)라고도 불린다. 탄소수 3 또는 4의 아실기로서는, 예를 들면 프로피오닐기, 부티릴기를 들 수 있다. 셀룰로오스 에스테르 필름의 기계적 강도, 용매 중 셀룰로오스 에스테르의 용해 용이성 등에서 프로피오닐기 또는 n-부티릴기를 포함하는 셀룰로오스 에스테르가 바람직하고, 특히 프로피오닐기를 포함하는 셀룰로오스 에스테르가 바람직하다.

[0175] 본 발명의 지방산 셀룰로오스 에스테르를 용해시켜 도핑제를 형성하는 용매로서는, 예를 들면 염화메틸렌, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산아밀, 아세톤, 테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, 1,4-디옥솔란, 시클로헥사논, 2,2,2-트리플루오로에탄올, 2,2,3,3-테트라플루오로-1-프로판올, 1,3-디플루오로-2-프로판올 등을 들 수 있다. 이 중에서 염화메틸렌과 같은 염소계 용매가 기술적 측면에서 어떠한 문제점도 없이 사용될 수 있다. 염소계 용매의 양은 용매의 50 % 이하인 것이 바람직하다. 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세톤 등이 환경 문제를 최소화한다. 특히, 아세트산메틸이 총 유기 용매에 대하여 50 중량% 이상 함유되어 있는 것이 바람직하고, 총 유기 용매에 대하여 5 내지 30 중량%의 아세톤을 아세트산메틸과 병용하면 도핑제의 점도를 저감시킬 수 있어 바람직하다.

[0176] 본 발명에서 실질적으로 염소계 용매를 포함하지 않는다는 것은, 총 유기 용매량에 대하여 염소계 용매가 바람직하게는 10 중량% 이하, 보다 바람직하게는 5 중량% 이하, 가장 바람직하게는 전혀 포함하지 않는 것이다.

[0177] 본 발명에 사용되는 지방산 셀룰로오스 에스테르 도핑제에는, 상기 유기 용매 이외에 1 내지 30 중량%의 탄소수 1 내지 4의 알코올을 함유시키는 것이 바람직하다. 알코올을 혼입한 경우 도핑제를 지지체에 캐스팅한 후, 용매가 증발을 시작하고 웹(캐스팅 지지체 상에 도핑제를 캐스팅하여 형성된 도핑제층을 웹이라 함)이 겹화하여 웹을 견고하게 하므로 캐스팅용 지지체로부터 웹을 박리하는 것이 용이하게 되어 지방산 셀룰로오스 에스테르의 용해를 더욱 촉진시키는 효과를 얻을 수 있다. 탄소수 1 내지 4의 알코올로서는, 예를 들면 메탄올, 에탄올, n-프로판올, iso-프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올을 들 수 있다. 이들 중에서 생성된 도핑제의 안정성, 비점, 건조성, 및 무독성 측면에서 에탄올이 바람직하다.

[0178] 도핑제의 고형분 농도는 통상 10 내지 40 중량%가 바람직하고, 도핑제 점도는 100 내지 500 Poise의 범위로 조정하는 것이 우수한 필름의 평면성을 얻는 점에서 바람직하다.

[0179] 이상과 같이 하여 제조된 도핑제는 여과재로 여과시키고 탈포하여 펌프로 다음 공정으로 보낸다.

[0180] 도핑제 중에는 가스제, 매트제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 염료 등을 적절하게 첨가할 수도 있다.

[0181] 본 발명에 사용되는 아세틸기 및 프로피오닐 치환기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르는 가스제로서의 효과를 발현하기 때문에, 가스제를 첨가하지않아도 또는 약간의 첨가량으로도 충분한 필름 특성을 얻을 수 있지만, 그 밖의 목적으로 가스제를 첨가할 수도 있다. 예를 들면, 필름의 내습성을 향상시킬 목적으로 사용할 수 있는 가스제로서는, 예를 들면 알킬프탈릴알킬글리콜레이트류, 인산에스테르나 카르복실산에스테르 등을 들 수 있다.

[0182] 알킬프탈릴알킬글리콜레이트류로서는, 예를 들면 메틸프탈릴메틸글리콜레이트, 에틸프탈릴에틸글리콜레이트, 프로필프탈릴프로필글리콜레이트, 부틸프탈릴부틸글리콜레이트, 옥틸프탈릴옥틸글리콜레이트, 메틸프탈릴에틸글리콜레이트, 에틸프탈릴메틸글리콜레이트, 에틸프탈릴프로필글리콜레이트, 메틸프탈릴부틸글리콜레이트, 에틸프탈릴부틸글리콜레이트, 부틸프탈릴메틸글리콜레이트, 부틸프탈릴에틸글리콜레이트, 프로필프탈릴부틸글리콜레이트, 부틸프탈릴프로필글리콜레이트, 메틸프탈릴옥틸글리콜레이트, 에틸프탈릴옥틸글리콜레이트, 옥틸프탈릴메틸글리콜레이트, 옥틸프탈릴에틸글리콜레이트 등을 들 수 있다.

[0183] 인산에스테르류로서는, 예를 들면 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 크레실디페닐포스페이트, 페닐디페닐포스페이트, 옥틸디페닐포스페이트, 트리옥틸포스페이트, 트리부틸포스페이트 등을 들 수 있다.

[0184] 카르복실산에스테르로서는, 예를 들면 프탈산에스테르류, 시트르산에스테르류 등이 있고, 프탈산에스테르류로서는, 예를 들면 디메틸프탈레이트, 디에틸프탈레이트, 디메톡시에틸프탈레이트, 디메틸프탈레이트, 디옥틸프탈레

이트, 디부틸프탈레이트, 디-2-에틸헥실프탈레이트 등을 들 수 있다.

- [0185] 시트르산에스테르류로서는, 예를 들면 시트르산아세틸트리메틸 및 시트르산아세틸트리에틸 및 시트르산아세틸트리부틸을 들 수 있다.
- [0186] 또한, 그 밖에 올레산부틸, 리시놀산메틸아세틸, 세바크산디부틸, 트리아세틴 등을 단독 또는 병용하는 것도 바람직하다.
- [0187] 가소제는 필요에 따라서 2종류 이상을 병용하여 사용할 수도 있다. 인산에스테르계 가소제의 사용 비율이 50 중량% 이하일 경우 셀룰로오스 에스테르 필름이 가수분해를 일으키지 않고 내구성이 우수하기 때문에 바람직하다. 인산에스테르계 가소제의 함량은 적은 편이 더욱 바람직하고, 프탈산에스테르계나 글리콜산에스테르계 가소제만을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 그 중에서도 메틸프탈릴메틸글리콜레이트, 에틸프탈릴에틸글리콜레이트, 프로필프탈릴프로필글리콜레이트, 부틸프탈릴부틸글리콜레이트, 옥틸프탈릴옥틸글리콜레이트가 바람직하고, 특히 에틸프탈릴에틸글리콜레이트가 바람직하게 사용된다. 또한, 이들 알킬프탈릴알킬글리콜레이트를 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 목적으로 사용되는 가소제의 양은 셀룰로오스 에스테르에 대하여 1 내지 30 중량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 4 내지 13 중량%이다. 이들 화합물은 셀룰로오스 에스테르 용액의 제조시, 셀룰로오스 에스테르 및 용매와 동시에 첨가할 수도 있고, 용액 제조 중이나 제조 후에 첨가할 수도 있다.
- [0188] 필름의 황색을 개선할 목적으로 염료를 첨가할 수도 있다. 셀룰로오스 에스테르 필름은 약간 황색을 나타내므로, 통상의 사진용 지지체에서 볼 수 있는 것과 같은 회색으로 착색할 수 있는 염료가 바람직하다. 즉, 청색 및 보라색 염료를 사용하는 것이 바람직하다. 단지, 사진용 지지체와 상이하게 리라이트 파이핑(rewrite piping)을 최소화할 필요는 없기 때문에 소량의 염료를 첨가하는 것으로 충분할 수 있다. 구체적으로, 염료의 양은 셀룰로오스 에스테르에 대해 1 내지 100 ppm이 바람직하고, 2 내지 50 ppm이 더욱 바람직하다. 셀룰로오스 에스테르는 약간 황색을 띠고 있으므로, 청색이나 보라색의 염료가 바람직하게 사용된다. 복수개의 염료를 적절하게 조합하여 회색이 되도록 할 수도 있다.
- [0189] 필름이 충분히 매끄럽지 않아 필름끼리 때때로 블로킹을 일으켜 취급성이 떨어지는 경우가 있다. 이 경우, 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름에는 예를 들면 이산화규소, 이산화티탄, 소성 규산칼슘, 수화 규산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘 등의 무기 미립자나 가교 고분자 등의 매트제를 함유시키는 것이 바람직하다.
- [0190] 또한, 필름의 헤이즈를 감소시키기 위해서 이산화규소와 같은 미립자는 유기물에 의해 표면 처리되는 것이 바람직하다. 표면 처리에 바람직한 유기물로서는, 할로실란류, 알콕시실란류, 실라잔, 실록산 등을 들 수 있다. 미립자의 평균 직경은 큰 쪽이 매트 효과가 높고, 평균 직경이 작은 쪽이 투명성이 우수하기 때문에, 미립자의 일차 입자의 평균 입경은 0.1 μm , 바람직하게는 5 내지 50 nm, 보다 바람직하게는 7 내지 14 nm이다. 이산화규소의 미립자로서는, 예를 들면 아에로질 (주) 제품의 AEROSIL 200, 200V, 300, R972, R972V, R974, R202, R812, OX50, TT600 등을 들 수 있고, 바람직하게는 AEROSIL R972, R972V, R974, R202, R812 등을 들 수 있다. 상기 매트제의 배합은 필름의 헤이즈가 0.6 % 이하, 마찰 계수가 0.5 이하가 되도록 배합하는 것이 바람직하다. 이 목적으로 사용되는 매트제의 함량은 지방산 셀룰로오스 에스테르에 대하여 0.005 내지 0.3 중량%가 바람직하다.
- [0191] 액정 표시 장치는 옥외에서 사용되는 경우도 많기 때문에 자외선을 흡수하는 기능을 갖는 편광판 보호 필름을 제공하는 것이 중요하다. 이와 같은 관점에서, 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름은 자외선 흡수제를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0192] 자외선 흡수제로서는, 액정 열화의 관점에서 파장 370 nm 이하의 자외선 흡수능을 갖고, 또한 우수한 액정 표시성의 관점에서 파장 400 nm 이상의 가시광 흡수가 가급적 적은 것이 바람직하게 사용된다. 특히, 파장 370 nm에서의 투과율이 10 % 이하일 필요가 있고, 5 % 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0193] 이 목적을 달성하기 위해 사용되는 자외선 흡수제는 가시광 영역에 흡수가 없는 것이 바람직하고, 벤조트리아졸계 화합물, 벤조페논계 화합물, 살리실산에스테르계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0194] 이들의 예로서는, 예를 들면 2-(2'-히드록시-5-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3'-디-tert-부틸-메틸페닐)벤조트리아졸, 2,4-디히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-n-옥톡시벤조페논, 4-도데실옥시-2-히드록시벤조페논, 2,2',4,4' -테트라히드록시벤조페논,

2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시벤조페논, 살리실산페닐, 살리실산메틸 등이다.

- [0195] 본 발명에 있어서는, 이들 자외선 흡수제 중 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하고, 다른 2종 이상의 자외선 흡수제를 함유할 수도 있다.
- [0196] 자외선 흡수제의 첨가 방법은 다음과 같다. 알코올이나 염화메틸렌, 디옥솔란 등의 유기 용매에 자외선 흡수제를 용해시킨 후 도핑제에 첨가하거나, 또는 직접 도핑제에 첨가할 수도 있다. 무기 분체와 같이 유기 용매에 용해되지 않는 것은 유기 용매와 셀룰로오스 에스테르의 혼합물 중에 디졸버(dissolver)나 샌드 밀을 사용하여 분산시킨 후 도핑제에 첨가한다.
- [0197] 본 발명에서, 자외선 흡수제의 사용량은 셀룰로오스 에스테르에 대하여 0.1 내지 2.5 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 2.0 중량%, 보다 바람직하게는 0.8 내지 2.0 중량%이다.
- [0198] 셀룰로오스 에스테르 필름의 내열성을 향상시킬 목적으로는, 힌더드 페놀계 화합물이 바람직하게 사용되고, 이들 화합물의 첨가량은 셀룰로오스 에스테르에 대하여 1 ppm 내지 1.0 중량%가 바람직하고, 10 내지 1000 ppm이 더욱 바람직하다. 또한, 그 밖에 갈슘, 마그네슘 등의 알칼리토류 금속염 등의 열안정화제를 첨가할 수도 있다.
- [0199] 상기 화합물 이외에 또한, 대전 방지제, 난연제, 윤활제 등도 첨가할 수 있다.
- [0200] 또한, 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름은 두 편광판 사이에 배치되기 때문에 이상한 빛을 발생시키는 휘점 이물질은 성능 열화의 원인이 된다. 이러한 점에서 소위 휘점형의 이상(휘점 이물질)이 문제가 된다.
- [0201] 본 발명에서는 크로스 니콜 상태로 배열된 광학 이축성의 혼합 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름에서 휘점 이물질이 관찰될 경우, 크기가 5 내지 50 μm 인 휘점 이물질의 수가 필름 250 mm^2 당 150개 이하이고, 또한 50 μm 를 초과하는 휘점 이물질의 수가 250 mm^2 당 0개인 것이 바람직하다.
- [0202] 본 발명에 있어서 크로스 니콜 상태에서 관찰되는 휘점 이물질이란, 2매의 편광판을 직교(크로스 니콜) 상태로 하고 그 사이에 셀룰로오스 에스테르 필름을 두어 한 측면에서 광을 조사하여 관측되는 것을 말한다. 이와 같은 휘점 이물질은 크로스 니콜 상태에서는 어두운 시야 중에서 휘점 이물질만 밝은 물질로 관찰되기 때문에, 쉽게 그 크기와 갯수를 식별할 수 있다. 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름에서는 Rt 값이 높은 위상차 판과 비교하여 박막화할 수 있기 때문에 이러한 밝은 물질로 관찰되는 휘점 이물질의 수도 저하시킬 수 있다.
- [0203] 크로스 니콜 상태에서 관찰되는 휘점 이물질의 수로서는 필름의 면적 250 mm^2 당 크기가 5 내지 50 μm 인 휘점 이물질의 수가 150개 이하이고, 50 μm 를 초과하는 휘점 이물질의 수가 0개인 것이 특징이지만, 바람직하게는 5 내지 50 μm 의 휘점 이물질의 수가 50개 이하이고, 특히 바람직하게는 0 내지 10개이다. 이러한 휘점 이물질이 많으면 액정 디스플레이의 화상에 악영향을 미친다.
- [0204] 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름의 제조 방법에 대하여 설명한다. 셀룰로오스 에스테르 필름의 제조 방법 으로서는 셀룰로오스 에스테르 도핑제를 지지체 상에 캐스팅하여 웹을 형성하는 단계, 웹을 지지체로부터 박리하는 단계, 및 박리된 웹에 장력을 부여하여 건조 영역 안에서 반송시키면서 건조하는 단계를 포함하는 용액 캐스트 필름 제조법이 바람직하다. 하기에 용액 캐스트 필름 제조법에 대하여 진술한다.
- [0205] (1) 용해 공정 : 셀룰로오스 에스테르 플레이크에 대한 양(良)용매를 주로 하는 유기 용매에 용해 용기 중에서 상기 플레이크를 교반하면서 용해시켜 셀룰로오스 에스테르 용액(도핑제)을 형성하는 공정이다. 용해로는, 상압에서 행하는 방법, 주용매의 비점 이하에서 행하는 방법, 주용매의 비점 이상에서 가압하여 행하는 방법, 지.엠.취. 코위(J.M.G. Cowie) 등에 의한 문헌[Makromol.chem. 143권, 105 페이지(1971)]에 기재된 것과 같은, 또한 일본 특허 공개 (평)9-95544호 및 9-95557호 공보에 기재된 것과 같은 저온에서 용해시키는 냉각 용해법, 고압에서 행하는 방법 등 여러 가지 용해 방법이 있다. 생성된 도핑제를 여과재로 여과하고 탈포시켜 펌프로 다음 공정으로 보낸다.
- [0206] (2) 캐스팅 공정 : 도핑제를 가압형 계량 기어 펌프를 통해 가압 다이로 송액하고, 캐스팅 위치에서 순환하는 금속 벨트 또는 회전 금속 드럼과 같은 캐스팅용 지지체(이후, 단순히 지지체라고 하는 경우도 있음) 상에서 가압 다이로부터 도핑제를 캐스팅시키는 공정이다. 캐스팅용 지지체의 표면은 거울면으로 되어 있다. 그 밖의 캐스팅 방법으로는 블레이드로 캐스팅된 도핑제 필름의 두께를 조절하는 닥터 블레이드법, 또는 역회전하는 롤로 조절하는 리버스 롤러법 등이 있지만, 구급 부분의 슬릿 형상을 조절할 수 있고, 필름의 두께를 쉽게 균일화하는 가압 다이가 바람직하다. 가압 다이로는, 코트 행거 다이나 T 다이 등이 있지만, 어느 것도 바람직하게

사용된다. 캐스팅 속도를 올리기 위해 가압 다이를 캐스팅용 지지체 상에 2기(基) 이상 설치하고, 둘 이상으로 도핑제량을 분할하여 금속 지지체 상에 동시에 캐스팅할 수도 있다. 또는, 공캐스팅법을 이용하여 적층 구조의 셀룰로오스 에스테르 필름으로 할 수도 있다.

- [0207] (3) 용매 증발 공정 : 웹(캐스팅용 지지체 상에 도핑제를 캐스팅한 후의 필름을 웹이라고 부름)를 캐스팅용 지지체 상에서 가열하여 용매를 증발시키는 공정이다. 용매를 증발시키기 위해서는, 웹측에서 공기를 불어 넣는 방법 및(또는) 지지체 이면에서 액체에 의해 가열시키는 방법, 복사열에 의해 표리에서 가열시키는 방법 등이 있지만, 이면 액체 가열 방법의 건조 효율이 매우 바람직하다. 또한 이들을 조합하는 방법도 바람직하다.
- [0208] (4) 박리 공정 : 지지체 상에서 용매가 증발된 웹을 박리 위치에서 박리시키는 공정이다. 박리된 웹은 다음 공정으로 보내진다. 웹의 잔류 용매량(상세하게는 후술함)이 너무 지나치게 많으면 박리하기 어렵거나, 반대로 지지체 상에서 충분하게 건조시킨 후 박리하면 박리 위치 이전에서 웹의 일부가 박리되기도 한다.
- [0209] 필름 제조 속도를 올리는 방법(잔류 용매량이 비교적 많을지라도 박리할 수 있음)으로 겔캐스팅법이 있다. 겔 캐스팅법에는 도핑제 중에 셀룰로오스 에스테르에 대한 빈용매를 첨가하고 상기 도핑제를 캐스팅한 후 겔화하는 방법, 지지체의 온도를 낮춰 겔화하는 방법 등이 있다. 또한, 셀룰로오스 에스테르 도핑제 중에 금속염을 첨가하는 방법도 있다. 지지체 상에서 도핑제를 겔화시켜 웹을 강하게 함으로써 박리를 신속하게 하고 캐스팅 속도를 올릴 수 있는 것이다. 잔류 용매량이 보다 많은 시점에서 박리하는 경우, 웹이 지나치게 연성이면 박리시 웹의 평면성을 손상시키거나, 박리 장력에 의한 수축이나 세로줄이 발생하기 쉽다. 따라서, 생산성과 품질과의 균형에서 박리 잔류 용매량을 결정할 수 있다.
- [0210] (5) 건조 공정 : 웹을 지그재그형으로 배치시킨 롤에 상호 통과하여 반송시키는 건조 장치 및(또는) 클립으로 웹의 양끝을 고정시켜 반송하는 텐터 장치를 사용하여 웹을 건조시키는 공정이다. 건조 방법은 웹의 양면에 열풍을 불어 넣는 것이 일반적이지만, 바람 대신에 마이크로파를 조사하여 가열하는 수단도 있다. 너무 급격한 건조는 완성된 필름의 평면성을 쉽게 손상시키고, 고온에 의한 건조는 잔류 용매량이 8 중량% 이하인 웹에 행하는 것이 바람직하다. 전체 건조 공정을 통하여 통상 건조 온도는 40 내지 250 ℃이고 70 내지 180 ℃가 바람직하다. 사용되는 용매에 따라서 건조 온도, 건조 풍량 및 건조 시간이 다르고, 사용 용매의 종류, 조합에 따라서 건조 조건을 적절하게 선택할 수 있다.
- [0211] 지지체 면으로부터 웹을 박리시킨 후의 건조 공정에서는 유기 용매의 증발에 의해 웹은 폭 방향으로 수축하려고 한다. 고온에서 급격히 건조시킬수록 수축되는 경향이 커진다. 이러한 수축을 가능한 한 최소화하면서 건조시키는 것이, 완성된 셀룰로오스 에스테르 필름의 평면성을 양호하게 하는 데에 있어서 바람직하다. 이 관점에서, 예를 들면 일본 특허 공개 (소)62-46625호 공보에 개시된 바와 같이 건조 공정을 웹의 폭 방향으로 웹의 양끝을 클립 또는 핀으로 고정하면서 건조시키는 방법(텐터 방식)이 바람직하다.
- [0212] (6) 권취 공정 : 웹의 잔류 용매량이 2 중량% 이하가 된 후 생성된 셀룰로오스 에스테르 필름을 스펀로 권취하는 공정이다. 잔류 용매량을 0.4 중량% 이하로 함으로써 치수 안정성이 양호한 셀룰로오스 에스테르 필름을 얻을 수 있다. 권취 방법은 일반적으로 사용되는 것을 이용할 수 있고, 정토크법, 정장력법, 테이퍼 장력법, 내부 응력이 일정하도록 프로그램된 장력 조절법 등이 있다.
- [0213] 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 두께는 도핑제의 농도, 펄프 송액량, 다이 구급의 슬릿 간극, 다이의 압출 압력, 캐스팅용 지지체의 속도를 조절함으로써 조절할 수 있다. 또한, 필름의 두께를 균일하게 하는 수단으로서 필름의 두께 검출 수단에 의해 검출된 필름의 두께 정보를 미리 프로그램된 시스템을 통하여 상기 각 장치에 피드백시켜 조절하는 것이 바람직하다.
- [0214] 용액 캐스트 필름 제조법을 통한 캐스팅후에서 건조까지의 공정에 있어서, 건조 장치내의 웹의 건조를 공기 분위기로 하거나, 질소 가스, 이산화 탄소 또는 아르곤 가스 등의 불활성 가스 분위기 환경에서 행할 수도 있다. 단, 건조 장치 중 증발된 용매의 폭발 한계가 항상 고려되지 않으면 안되는 것은 물론이다.
- [0215] 본 발명의 광학 이축성의 셀룰로오스 에스테르 필름은 광학 이축성 ($n_x > n_y > n_z$ 의 관계를 나타냄) 배향을 얻기 위한 모든 방법을 사용할 수 있지만, 가장 효과적으로 행하는 방법 중 하나로서 연신 방법을 채용할 수 있다.
- [0216] 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름에서는, 그의 제조시 하기와 같은 필름 중의 잔류 용매를 조절함으로써 고온이 아니어도 연신이 가능하지만, 이 방법을 사용하지 않은 경우에는 고온에서 연신할 수도 있다. 고온에서 연신하는 경우, 연신 온도로서는 셀룰로오스 에스테르의 유리 전이 온도 이상의 온도로 연신하지만, 상술한 가소제 중 일부에서는 그 효과가 감소되어 연신성을 충분하게 얻을 수 없는 경우가 있다. 따라서, 고온에서도 충

분한 연신성을 부여할 수 있는 가소제가 필요하고, 이와 같은 가소제로서는 비휘발성을 갖는 것이 바람직하게 사용될 수 있음을 발견하였다. 비휘발성 가소제란, 200 ℃에서의 증기압이 1330 Pa 이하인 화합물이고, 매우 낮은 증기압을 가지며, 동시에 매우 낮은 휘발도를 갖는 성질의 것이다. 보다 바람직하게는 증기압 665 Pa 이하, 더욱 바람직하게는 133 Pa 이하이다. 예를 들면, 아릴렌비스(디아릴포스페이트)에스테르가 바람직하다. 그 밖에, 인산트리크레실(증기압 38.6 Pa, 200 ℃), 트리멜리트산트리스(2-에틸헥실)(증기압 66.5 Pa, 200 ℃) 등도 바람직하게 사용된다. 또는, 일본 특허 공표 (평)6-501040호에 기재되어 있는 비휘발성 인산에스테르도 바람직하게 사용된다. 이 밖에, 아크릴 수지, 폴리아세트산비닐을 포함하는 공중합체 등의 중합체 또는 올리고머 등의 고분자량의 가소제도 바람직하게 사용할 수 있다. 이 경우, 셀룰로오스 에스테르 필름 중 가소제의 함량은 셀룰로오스 에스테르에 대하여 0.1 내지 30 중량%가 바람직하고, 특히 0.5 내지 14 중량%가 바람직하다. 이와 같이 가소제를 사용함으로써 고온에서의 셀룰로오스 에스테르 필름의 연신성을 향상시킬 수 있고, 특히 먼 품질이나 평면성이 우수한 셀룰로오스 에스테르 필름을 효율적으로 제조할 수 있다.

- [0217] 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름에 광학 이축성을 부여하는 방법으로서, 잔류 용매를 함유한 셀룰로오스 에스테르 웹을 연신하는 방법이 바람직한 방법의 일례로 이용된다. 이하, 연신 방법에 대하여 설명한다.
- [0218] 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름의 제조에 있어서, 셀룰로오스 에스테르 도평제를 캐스팅용 지지체에 캐스팅하여 웹(웹 필름)을 형성하고, 지지체로부터 박리한 웹을 웹 중의 잔류 용매량이 100 중량% 이하, 바람직하게는 10 내지 100 중량%의 범위에 있는 사이에, 적어도 하나의 방향으로 1.0 내지 4.0배 연신시키는 것이 바람직하다.
- [0219] 또한, 잔류 용매량은 하기 식으로 나타내진다.

수학식 8

- [0220] 잔류 용매량(중량%) = $\{(M-N)/N\} \times 100$
- [0221] 식 중, M은 측정된 웹의 질량, N은 웹을 110 ℃에서 3 시간 건조시킨 후의 질량이다.
- [0222] 웹 중의 잔류 용매량이 지나치게 많으면 연신 효과를 얻을 수 없고, 또한 지나치게 적으면 연신이 현저하게 곤란해져 웹의 파단이 발생하는 경우가 있다. 웹 중의 잔류 용매량의 더욱 바람직한 범위는 10 내지 50 중량%, 특히 15 내지 40 중량%가 가장 바람직하다.
- [0223] 또한, 연신 배율이 지나치게 작으면 충분한 위상차가 얻어지지 않고, 지나치게 크면 웹의 연신이 곤란해져 파단이 발생하는 경우가 있다. 연신 배율의 더욱 바람직한 범위는 1.0 내지 3.5배의 범위이다.
- [0224] 본 발명의 셀룰로오스 에스테르의 도평제를 캐스팅하여 형성한 웹은 특정 범위의 잔류 용매량이라면 고온으로 가열하지 않아도 연신 가능하지만, 건조와 연신을 함께 수행하면 필름 제조 공정이 단축되기 때문에 바람직하다. 그러나, 웹의 온도가 너무 높으면 웹에 함유된 가소제가 휘산하므로, 실온(15 ℃) 내지 180 ℃ 이하의 범위가 바람직하다.
- [0225] 또한, 상호 직교하는 2축 방향으로 웹을 연신하는 것은, 필름의 굴절율 n_x , n_y , n_z 를 본 발명에서 규정하는 범위로 하기 위한 유효한 방법이다.
- [0226] 또한, 상호 직교하는 2축 방향으로 웹을 연신하여 얻어지는 필름의 필름의 두께 변동이 감소될 수 있다. 셀룰로오스 에스테르 필름의 두께 변동이 지나치게 크면 위상차가 불균일해져 광학 보상 필름으로 사용하였을 때 착색 등의 문제가 발생한다. 셀룰로오스 에스테르 필름의 두께 변동은 바람직하게는 $\pm 3\%$, 보다 바람직하게는 $\pm 1\%$ 의 범위이다. 이상과 같은 목적에 있어서, 상호 직교하는 2축 방향으로 웹을 연신하는 방법이 유효하고, 각각의 축 방향의 연신 배율은 0.8 내지 4.0배, 0.4 내지 1.2배의 범위로 하는 것이 바람직하다.
- [0227] 웹을 연신하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 복수개의 이송 롤에 주축차를 두어 기계 방향으로 웹을 연신하는 방법, 웹의 양끝을 클립이나 핀으로 고정하여 클립이나 핀의 간격을 진행 방향으로 넓혀 기계 방향으로 웹을 연신하는 방법, 또는 클립이나 핀의 간격을 중형 동시에 넓혀 중형 양방향으로 동시에 웹을 연신하는 방법 등을 들 수 있다. 물론 이러한 방법은 조합하여 이용할 수도 있다. 또한, 소위 텐터법의 경우, 선형 구동법으로 클립 부분을 구동하면 매끄러운 연신을 행할 수 있고, 웹의 파단 등의 위험성을 감소시킬 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0228] 이상과 같이 하여 얻어진 필름은, 최종 마무리 필름의 잔류 용매량으로 2 중량% 이하, 또한 0.4 중량% 이하인

것이 치수 안정성 면에서 바람직하다.

- [0229] 본 발명에 있어서는, 캐스트 필름 제조시 셀룰로오스 에스테르 필름의 폭 방향의 굴절율이 최대가 되도록 상기 기재된 각종 조건을 조정하는 것이 바람직하다.
- [0230] 상기 기재된 바와 같이 본 발명의 광학 이축성의 셀룰로오스 에스테르 필름은 $n_x > n_y > n_z$ 의 부등 관계를 만족시키고 있다. 본 발명에 있어서 상기 『폭 방향의 최대 굴절율』이란, n_x 의 방향이 폭 방향과 거의 동일하다는 것이다.
- [0231] 여기에서, 두 방향 중 하나가 방향이 거의 동일하다는 것은, 두 축 방향 중 하나가 다른 것과 대략 평행하다는 것을 나타낸다. 여기서, 대략 평행이란 상기 두 축이 이루는 각이 $\pm 10^\circ$ 이내이고, 바람직하게는 $\pm 3^\circ$ 이내, 더욱 바람직하게는 $\pm 1^\circ$ 이내임을 나타낸다.
- [0232] 또한, 본 발명의 편광관에 있어서는, 2색성 물질을 함유하는 편광 필름 상에 편광 필름의 광투과축이 필름 제조시 폭 방향의 연신 방향과 대략 평행하도록 광학 이축성의 셀룰로오스 에스테르 필름을 적층시키는 것이 바람직하다.
- [0233] 또한, 본 발명의 편광관 제조시 2색성 물질을 함유하는 편광 필름과 광학 이축성의 셀룰로오스 에스테르 필름을 적층시키지만, 생산 효율 향상의 관점에서 길이가 긴 롤로서 제조된 셀룰로오스 에스테르 필름이 바람직하게 사용된다. 본 발명에 있어서, 긴 길이인 500 m 이상을 나타내지만, 바람직하게는 1000 m 이상이고, 특히 바람직하게는 1000 내지 4000 m이다.
- [0234] 이어서, 본 발명의 편광관 및 이 편광관을 사용하는 액정 표시 장치에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0235] 본 발명의 편광관에 사용되는 편광 필름으로서, 종래 공지된 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 폴리비닐알코올과 같은 친수성 중합체의 필름을 요오드와 같은 2색성 염료로 처리하여 연신시킨 것이나, 염화비닐과 같은 플라스틱 필름을 배향 처리한 것을 사용한다. 이렇게 해서 얻어진 편광 필름을 셀룰로오스 에스테르 필름과 적층시킨다.
- [0236] 본 발명에서, 편광관의 편광 필름 중 1매 이상은 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름을 사용하는 것이 필수적인 조건이지만, 종래 편광관용 지지체로서 사용되고 있는 셀룰로오스 트리아세테이트(TAC) 필름을 다른 편광관의 편광 필름의 다른 측면에 사용할 수도 있지만, 본 발명에 기재된 효과를 최대로 얻기 위해서는 편광관의 양면 물성의 동일성이라는 점에서 편광관에 사용되는 모든 셀룰로오스 에스테르 필름으로서 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0237] 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름, 편광 필름, 제2 셀룰로오스 아세테이트 필름의 순으로 적층하여 편광관을 구성하는 경우에 있어서, 셀룰로오스 아세테이트 필름으로서, 폭 방향으로 연신 조작을 행한 것을 사용함으로써 온도 습도 환경의 변화에 대하여 치수 변화(형상 변화)가 적고 우수한 광학 특성을 유지한 위상차 기능이 부여된 편광관을 얻을 수 있다. 폭 방향 연신 조작은 필름 제조시 행할 수도 있고, 필름 제조 후 실시할 수도 있지만, 연신의 균일성, 생산성 등의 관점에서 필름 제조시 연속적으로 실시하는 것이 바람직하다. 연신 배율은 1.01 내지 1.2배의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.03 내지 1.15배이고, 가장 바람직하게는 1.05 내지 1.10배이다. 제2 셀룰로오스 에스테르 필름은 바람직하게는 셀룰로오스 트리아세테이트(TAC) 필름이다.
- [0238] 또한, 편광 필름의 한쪽 면에 제공된 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름의 연신 배율 A 대 편광 필름의 다른 한쪽 면에 제공된 셀룰로오스 트리아세테이트 필름의 연신 배율 B의 비율 A/B가 1000 내지 0.001의 범위에 있는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 200 내지 0.005이고, 더 더욱 바람직하게는 100 내지 0.01의 범위이다.
- [0239] 또한, 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름 제조시의 캐스팅 방향과 편광 필름의 연신 방향을 대략 평행하게 하는 것이 바람직하다. 이렇게 하여 얻어진 편광관을 액정 셀의 양면에 바람직하게는 다음과 같이 배치한다.
- [0240] 본 발명의 편광관은 예를 들면 도 1에 나타난 바와 같이 배치할 수 있다. 도 1에 있어서 나타난 액정 표시 장치(9)는 1매의 액정 셀(7)과 2매의 편광관(6a, 6b)로 구성된다.
- [0241] 편광관(6a)는 2매의 셀룰로오스 에스테르 필름(1a)와 1매의 편광 필름(2a)로, 편광관(6b)는 2매의 셀룰로오스 에스테르 필름(1b)와 1매의 편광 필름(2b)로 각각 이루어진다.
- [0242] 편광관(6a, 6b)에서 캐스팅 방향(3a, 3b)는 각각 셀룰로오스 에스테르 필름(1a, 1b) 제조시의 캐스팅 방향을 나타낸다. 연신 방향(4a, 4b)는 각각 편광 필름(2a, 2b)의 연신 방향을 나타낸다. 이상과 같은 간단한 구성

으로 경사 방향으로 현저하게 가시성이 개선된 VA형 액정 표시 장치를 얻을 수 있다.

- [0243] <실시예>
- [0244] 이하, 본 발명을 실시예로써 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0245] <실시예 1>
- [0246] <<셀룰로오스 에스테르 필름의 제조>>
- [0247] <셀룰로오스 에스테르 필름 1의 제조>
- [0248] 아세틸기의 치환도 2.00, 프로피오닐기의 치환도 0.80, 점도 평균 중합도 350의 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트 100 중량부, 에틸프탈릴에틸글리콜레이트 5 중량부, 트리페닐포스페이트 3 중량부, 염화메틸렌 290 중량부, 에탄올 60 중량부를 밀폐 용기에 넣고, 혼합물을 천천히 교반시키면서 서서히 승온하여 60 분에 걸쳐 45 ℃까지 올렸다. 용기 내의 압력은 121 kPa가 되었다. 생성된 용액을 아즈미 필터 (주) 제품의 아즈미 여과지 No.244를 사용하여 여과한 후, 24 시간 정치하여 용액 중의 거품을 제거하였다.
- [0249] 또한, 상기 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트 5 중량부, 티누빈 326(시바·스페셜티·케미칼 (주) 제품) 6 중량부, 티누빈 109(시바·스페셜티·케미칼 (주) 제품) 4 중량부, 티누빈 171(시바·스페셜티·케미칼 (주) 제품) 5 중량부를 염화메틸렌 94 중량부와 에탄올 8 중량부의 용매에 용해하여 자외선 흡수제 용액을 제조하였다.
- [0250] 상기 셀룰로오스 에스테르 용액 100 중량부를 상기 자외선 흡수제 용액 2 중량부와 혼합하고, 혼합물을 스테틱 믹서에 의해 교반하여 도핑제를 제조하고, 다이 코팅기로부터 스테인레스 벨트상에 온도 30 ℃의 도핑제를 1.6m의 폭으로 캐스팅하였다. 스테인레스 벨트의 이면에 25 ℃ 온도의 온수를 접촉시켜 스테인레스 벨트 상에서 1분간 건조한 후, 또한 스테인레스 벨트의 이면에 15 ℃의 냉수를 접촉시켜 15 초간 유지하여 웹을 형성하였다. 이어서, 웹을 지지체로부터 박리하였다. 박리시 웹 중의 잔류 용매량은 100 중량%이었다. 계속해서, 연신 텐터를 사용하여 박리시킨 웹의 양끝을 클립으로 고정하고, 장력을 웹의 폭 방향으로만 부여하여 클립 간격을 변화시킴으로써 120 ℃에서 폭 방향으로만 1.65배 연신하였다. 또한, 롤러 반송하면서 120 ℃에서 연신된 웹을 10 분간 건조시켜 두께 110 μm의 셀룰로오스 에스테르 필름 1을 얻었다.
- [0251] 셀룰로오스 에스테르 필름 1을 코어 직경 200 mm의 유리 섬유 강화 수지 제품 코어에 폭 1 m, 길이 1000 m의 필름 롤 형태로 테이퍼 장력법으로 권취하였다. 이 때, 필름 단부에 온도 250 ℃의 엠보싱형을 대고 엠보싱처리하여 롤 필름끼리의 부착을 방지하였다. 롤 필름을 얻었다.
- [0252] 얻어진 롤 필름의 폭 방향의 중앙부에서 3개의 시료를 샘플링하고, 지상(遲相)축 방향의 굴절을 n_x , 진상(進相)축 방향의 굴절을 n_y , 두께 방향의 굴절을 n_z 를 측정하여 상기 수학적 식 1 및 2에 따라서 면내 리타레이션값 R_0 , 두께 방향의 리타레이션값 R_t 을 각각 산출한 결과, 중앙부에서 $R_0: 88 \text{ nm}$, $R_t: 205\text{nm}$ 이었다. 또한, 지상축 방향은 각 샘플 모두, 필름의 폭 방향에 대하여 $\pm 0.7^\circ$ 의 범위에 자리잡고 있었다.
- [0253] 굴절을 n_x , n_y , n_z 는 자동 복굴절계 KOBRA-21ADH(오오지 케이소꾸 기카이 (주) 제품)를 사용하여 23 ℃, 55 % RH의 환경하에서 파장 590 nm의 빛을 사용하여 셀룰로오스 에스테르 필름의 3차원 복굴절을 측정하여 구하였다. 또한, 하기 수분을 측정 방법을 이용하여 측정된 수분율은 1.8 %이었다.
- [0254] <셀룰로오스 에스테르 필름 2의 제조>
- [0255] 아세틸기의 치환도 1.90, 프로피오닐기의 치환도 0.75, 점도 평균 중합도 350의 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트 100 중량부, 에틸프탈릴에틸글리콜레이트 2 중량부, 트리페닐포스페이트 8.5 중량부, 염화메틸렌 290 중량부, 에탄올 60 중량부를 밀폐 용기에 넣고, 혼합물을 천천히 교반하면서 서서히 승온하여 60 분에 걸쳐 45 ℃까지 올려 용해시켰다. 용기 내의 압력은 121 kPa가 되었다. 생성된 용액을 아즈미 필터 (주) 제품의 아즈미 여과지 No.244를 사용하여 여과한 후, 24 시간 정치하여 용액 중의 거품을 제거하였다.
- [0256] 또한, 상기 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트 5 중량부, 티누빈 326(시바·스페셜티·케미칼 (주) 제품) 6 중량부, 티누빈 109(시바·스페셜티·케미칼 (주) 제품) 4 중량부, 티누빈 171(시바·스페셜티·케미칼 (주) 제품) 5 중량부를 염화메틸렌 94 중량부와 에탄올 8 중량부의 용매에 용해하여 자외선 흡수제 용액을 제조하였다.
- [0257] 상기 셀룰로오스 에스테르 용액 100 중량부를 상기 자외선 흡수제 용액 2 중량부와 혼합하고, 이 혼합물을 스테

틱 믹서에 의해 교반하여 도핑제를 제조하였다. 다이 코팅기로부터 스테인레스 벨트상에 온도 30 °C의 도핑제를 1.6 m의 폭으로 캐스팅하였다. 스테인레스 벨트의 이면에 25 °C 온도의 온수를 접촉시켜 스테인레스 벨트 상에서 1 분간 건조한 후, 또한 스테인레스 벨트의 이면에 15 °C의 냉수를 접촉시켜 15 초간 유지하여 웹을 형성하였다. 이어서, 웹을 지지체로부터 박리하였다. 박리시 웹 중의 잔류 용매량은 90 중량%이었다. 계속해서, 연신 텐터를 사용하여 박리시킨 웹의 양끝을 클립으로 고정하고, 장력을 웹의 폭 방향으로만 부여하여 클립 간격을 변화시킴으로써 120 °C에서 폭 방향으로만 웹을 1.40배 연신하였다. 또한, 롤러 반송하면서 125 °C에서 연신된 웹을 10 분간 건조시켜 두께 70 μm의 셀룰로오스 에스테르 필름 2를 얻었다.

[0258] 셀룰로오스 에스테르 필름 2를 코어 직경 200 mm의 유리 섬유 강화 수지 제품 코어에 폭 1 m, 길이 1000 m의 필름 롤 형태로 테이퍼 장력법으로 권취하였다. 이 때, 필름 단부에 온도 250 °C의 엠보싱링을 대고 엠보싱처리하여 롤 필름끼리의 부착을 방지하였다. 롤 필름을 얻었다.

[0259] 얻어진 롤 필름의 폭 방향의 중앙부에서 3개의 시료를 샘플링하고, 상기와 동일한 방법에 의해 굴절률 n_x , 굴절률 n_y , 굴절률 n_z 를 측정하여 R0, Rt를 계산한 결과, 중앙부에서 R0: 47 nm, Rt: 132 nm이었다. 또한, 흡수율은 1.8 %이었다.

[0260] <셀룰로오스 에스테르 필름 3의 제조>

[0261] 아세틸기의 치환도 1.60, 프로피오닐기의 치환도 1.20, 점도 평균 중합도 400의 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트 100 중량부, 에틸프탈릴에틸글리콜레이트 5 중량부, 트리페닐포스페이트 3 중량부, 염화메틸렌 290 중량부, 에탄올 60 중량부를 밀폐 용기에 넣고, 혼합물을 천천히 교반하면서 서서히 승온하여 60 분에 걸쳐 45 °C까지 올려 용해시켰다. 용기 내의 압력은 121 kPa가 되었다. 생성된 용액을 아즈미 필터 (주) 제품의 아즈미 여과지 No.244를 사용하여 여과한 후, 24 시간 정치하여 용액 중의 거품을 제거하였다. 또한, 상기 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트 5 중량부, 티뉴빈 326(시바·스페셜티·케미칼 (주) 제품) 6 중량부, 티뉴빈 109(시바·스페셜티·케미칼 (주) 제품) 4 중량부, 티뉴빈 171(시바·스페셜티·케미칼 (주) 제품) 5 중량부 및 AEROSIL R972V(닛본 아에로질 (주) 제품) 1 중량부를 염화메틸렌 94 중량부와 에탄올 8 중량부의 용매에 용해하여 자외선 흡수제 용액을 제조하였다. 또한, R972V는 미리 상기 에탄올에 분산시켜 분산액으로 첨가하였다.

[0262] 상기 셀룰로오스 에스테르 용액 100 중량부를 상기 자외선 흡수제 용액 2 중량부와 혼합하고, 이 혼합물을 스티틱 믹서에 의해 교반하여 도핑제를 제조하고, 다이 코팅기로부터 스테인레스 벨트상에 온도 30 °C의 도핑제를 1.6 m의 폭으로 캐스팅하였다. 스테인레스 벨트의 이면에 25 °C 온도의 온수를 접촉시켜 스테인레스 벨트 상에서 1 분간 건조한 후, 또한 스테인레스 벨트의 이면에 15 °C의 냉수를 접촉시켜 15 초간 유지하여 웹을 형성하였다. 이어서, 웹을 지지체로부터 박리하였다. 박리시 웹 중의 잔류 용매량은 90 중량%이었다. 계속해서, 연신 텐터를 사용하여 박리시킨 웹의 양끝을 클립으로 고정하고, 장력을 웹의 폭 방향으로만 부여하여 클립 간격을 변화시킴으로써 100 °C에서 폭 방향으로만 1.5배 연신하였다. 또한, 롤러 반송하면서 120 °C에서 10 분간 건조시켜 두께 90 μm의 셀룰로오스 에스테르 필름 3를 얻었다.

[0263] 셀룰로오스 에스테르 필름 3을 코어 직경 200 mm의 유리 섬유 강화 수지 제품 코어에 폭 1 m, 길이 1000 m의 필름 롤 형태로 테이퍼 장력법으로 권취하였다. 이 때, 필름 단부에 온도 250 °C의 엠보싱링을 대고 엠보싱처리하여 롤 필름끼리의 부착을 방지하였다. 롤 필름을 얻었다.

[0264] 얻어진 롤 필름의 폭 방향의 중앙부에서 3개의 시료를 샘플링하고, 상기와 동일한 방법에 의해 굴절률 n_x , 굴절률 n_y , 굴절률 n_z 를 측정하여 R0, Rt를 각각 산출한 결과, 중앙부에서 R0: 85 nm, Rt: 210 nm이었다. 또한, 지상축 방향은 각 샘플 모두, 필름의 폭 방향에 대하여 ±0.4도의 범위에 자리잡고 있었다. 수분율은 2.1 %이었다.

[0265] <셀룰로오스 에스테르 필름 4의 제조>

[0266] 아세틸기의 치환도 2.00, 프로피오닐기의 치환도 0.80, 점도 평균 중합도 350의 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트 100 중량부, 에틸프탈릴에틸글리콜레이트 5 중량부, 트리페닐포스페이트 3 중량부, 아세트산메틸 175 중량부, 에탄올 75 중량부를 밀폐 용기에 넣고, 혼합물을 천천히 교반하면서 서서히 승온하여 60 분에 걸쳐 65 °C까지 올려 용해시켰다. 용기 내의 압력은 121 kPa가 되었다. 생성된 용액을 아즈미 필터 (주) 제품의 아즈미 여과지 No.244를 사용하여 여과한 후, 24 시간 정치하여 용액 중의 거품을 제거하였다. 또한, 상기 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트 5 중량부, 티뉴빈 326(시바·스페셜티·케미칼 (주) 제품) 6 중량부, 티뉴빈 109(시바·스페셜티·케미칼 (주) 제품) 4 중량부, 티뉴빈 171(시바·스페셜티·케미칼 (주) 제품) 5 중량부를 아세트

산메틸 94 중량부와 에탄올 8 중량부의 용매에 용해하여 자외선 흡수제 용액을 제조하였다. 상기 셀룰로오스 에스테르 용액 100 중량부를 상기 자외선 흡수제 용액 2 중량부와 혼합하고, 이 혼합물을 스테틱 믹서에 의해 교반하여 도핑제를 제조하고, 다이 코팅기로부터 스테인레스 벨트상에 온도 50 °C의 도핑제를 1.6 m의 폭으로 캐스팅하였다. 스테인레스 벨트의 이면에 55 °C 온도의 온수를 접촉시켜 스테인레스 벨트 상에서 1 분간 건조한 후, 또한 스테인레스 벨트의 이면에 15 °C의 냉수를 접촉시켜 15 초간 유지하여 웹을 형성하였다. 이어서, 웹을 지지체로부터 박리하였다. 박리시 웹 중의 잔류 용매량은 80 중량%이었다. 계속해서, 동시 이축 연신 텐터를 사용하여 박리시킨 웹의 양끝을 클립으로 고정하고, 폭 방향 및 기계 방향 모두에 동시에 장력을 부여하여 클립 간격을 폭 방향과 기계 방향(길이 방향)으로 동시에 변화시킴으로써 120 °C에서 폭 방향으로 1.55배, 기계 방향으로 1.05배 연신하였다. 또한, 롤러 반송하면서 130 °C에서 10 분간 건조시켜 두께 120 μm의 셀룰로오스 에스테르 필름 4를 얻었다.

[0267] 셀룰로오스 에스테르 필름 4를 코어 직경 200 mm의 유리 섬유 강화 수지 제품 코어에 폭 1 m, 길이 1000 m의 필름 롤 형태로 테이퍼 장력법으로 권취하였다. 이 때, 필름 단부에 온도 250 °C의 엠보싱링을 대고 엠보싱처리하여 롤 필름끼리의 부착을 방지하였다. 롤 필름을 얻었다.

[0268] 얻어진 롤 필름의 폭 방향의 중앙부에서 3개의 시료를 샘플링하고, 상기와 동일한 방법에 의해 굴절율 n_x , 굴절율 n_y , 굴절율 n_z 를 측정하여 R0, Rt를 각각 산출한 결과, R0: 93 nm, Rt: 227 nm이었다. 또한, 지상축 방향은 각 샘플 모두, 필름의 폭 방향에 대하여 ±0.9도의 범위에 자리잡고 있었다. 또한, 수분율은 1.6 %이었다.

[0269] <셀룰로오스 에스테르 필름 5의 제조>

[0270] 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트를 아세틸기의 치환도 1.90, 부티릴기의 치환도 0.75, 점도 평균 중합도 300의 셀룰로오스아세테이트부티레이트로 변경한 것 이외에는, 셀룰로오스 에스테르 필름 1의 제조와 동일하게 하여 두께 75 μm의 셀룰로오스 에스테르 필름 5 및 그의 롤 필름을 제조하였다.

[0271] 얻어진 롤 필름의 폭 방향의 중앙부에서 3개의 시료를 샘플링하여, 상기와 동일한 방법에 의해 굴절율 n_x , 굴절율 n_y , 굴절율 n_z 를 측정하여 R0, Rt를 각각 산출한 결과, 중앙부에서 R0: 44 nm, Rt: 136 nm이었다. 또한, 지상축 방향은 각 샘플 모두, 필름의 폭 방향에 대하여 ±1.0도의 범위에 자리잡고 있었다. 또한, 수분율은 1.3 %이었다.

[0272] <셀룰로오스 에스테르 필름 6의 제조>

[0273] 필름 두께를 48 μm, 연신 배율을 1.55배로 한 것 이외에는, 셀룰로오스 에스테르 필름 1과 동일하게 하여 두께 75 μm의 셀룰로오스 에스테르 필름 6을 제조하였다.

[0274] 얻어진 롤 필름의 폭 방향의 중앙부에서 3개의 시료를 샘플링하여, 상기와 동일한 방법에 의해 굴절율 n_x , 굴절율 n_y , 굴절율 n_z 를 측정하여 R0, Rt를 각각 산출한 결과, 중앙부에서 R0: 43 nm, Rt: 126 nm이었다. 또한, 지상축 방향은 각 샘플 모두, 필름의 폭 방향에 대하여 ±0.7도의 범위에 자리잡고 있었다. 또한, 수분율은 1.1 %이었다.

[0275] <셀룰로오스 에스테르 필름 7의 제조>

[0276] 아세틸기의 치환도 2.30, 프로피오닐기의 치환도 0.5, 점도 평균 중합도 300의 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트 100 중량부, 에틸프탈릴에틸글리콜레이트 5 중량부, 트리페닐포스페이트 3 중량부, 염화메틸렌 290 중량부, 에탄올 60 중량부를 밀폐 용기에 넣고, 혼합물을 천천히 교반시키면서 서서히 승온하여 60 분에 걸쳐 45 °C까지 올려 용해시켰다. 용기 내의 압력은 121 kPa가 되었다. 생성된 용액을 아즈미 필터 (주) 제품의 아즈미 여과지 No.244를 사용하여 여과한 후, 24 시간 정치하여 용액 중의 거품을 제거하였다.

[0277] 또한, 상기 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트 3 중량부, 티누빈 326(시바·스페셜티·케미칼 (주) 제품) 3 중량부, 티누빈 109(시바·스페셜티·케미칼 (주) 제품) 4 중량부, 티누빈 171(시바·스페셜티·케미칼 (주) 제품) 5 중량부를 염화메틸렌 90 중량부와 에탄올 10 중량부의 용매에 용해하여 자외선 흡수제 용액을 제조하였다.

[0278] 상기 셀룰로오스 에스테르 용액 100 중량부를 상기 자외선 흡수제 용액 2 중량부와 혼합하고, 이 혼합물을 스테틱 믹서에 의해 교반하여 도핑제를 제조하고, 다이 코팅기로부터 스테인레스 벨트상에 온도 30 °C의 도핑제를 1.6 m의 폭으로 캐스팅하였다. 스테인레스 벨트의 이면에 35 °C 온도의 온수를 접촉시켜 스테인레스 벨트 상에

서 1 분간 건조한 후, 또한 스테인레스 벨트의 이면에 15 °C의 냉수를 접촉시켜 15 초간 유지하여 웹을 형성하였다. 이어서, 웹을 지지체로부터 박리하였다. 박리시 웹 중의 잔류 용매량은 70 중량%이었다.

- [0279] 계속해서 120°C의 오븐 내에서 롤 반송하면서 오븐 입구에서의 롤 주속에 대하여 오븐 출구에서의 롤 주속을 1.7배가 되도록 하여 웹을 기계 방향으로 1.7배 연신하였다. 연신 후, 즉시 60 °C까지 냉각하였다. 또한 텐터를 이용하여 웹의 양끝을 클립으로 고정하고 클립 간격을 고정된 채로 130°C에서 5 분 건조시켜 두께 115 μm의 셀룰로오스 에스테르 필름 7을 얻었다.
- [0280] 셀룰로오스 에스테르 필름 7을 코어 직경 200 mm의 유리 섬유 강화 수지 제품의 코어에 폭 1 m, 길이 1000 m의 필름 물형으로 테이퍼 장력법으로 권취하였다. 이 때, 필름 단부에 온도 270 °C의 엠보싱링을 대고 10 μm의 두께로 가공을 실시하여 롤 필름끼리의 부착을 방지하였다.
- [0281] 얻어진 롤 필름의 폭 방향의 중앙부에서 3개의 시료를 샘플링하고, 상기와 동일한 방법으로 굴절율 n_x , 굴절율 n_y , 굴절율 n_z 를 측정하여 R_0 , R_t 를 각각 산출한 결과, 중앙부에서 R_0 : 102 nm, R_t : 163 nm이었다. 또한, 지상측 방향은 각 샘플 모두, 필름의 폭 방향에 대하여 ±0.5도의 범위에 자리잡고 있었다. 수분율은 2.0 %이었다.
- [0282] <비교 필름 1(TAC 필름 1)의 제조>
- [0283] 하기 순서에 의해 편광판용 기재로 사용되고 있는 통상의 셀룰로오스 트리아세테이트 필름(TAC 필름 1)을 제조하였다.
- [0284] 아세틸기의 치환도 2.92, 점도 평균 중합도 300의 셀룰로오스 트리아세테이트 100 중량부, 에틸프탈릴에틸글리콜레이트 2 중량부, 트리페닐포스페이트 10 중량부, 염화메틸렌 350 중량부, 에탄올 50 중량부를 밀폐 용기에 넣고, 혼합물을 천천히 교반시키면서 서서히 승온하여 60 분에 걸쳐 45 °C까지 올려 용해시켰다. 용기 내의 압력은 121 kPa가 되었다. 생성된 용액을 아즈미 필터 (주) 제품의 아즈미 여과지 No.244를 사용하여 여과한 후, 24 시간 정치하여 용액 중의 거품을 제거하였다.
- [0285] 또한, 상기 셀룰로오스 트리아세테이트 5 중량부, 티누빈 326(시바·스페셜티·케미칼 (주) 제품) 3 중량부, 티누빈 109(시바·스페셜티·케미칼 (주) 제품) 7 중량부, 티누빈 171(시바·스페셜티·케미칼 (주) 제품) 5 중량부 및 AEROSIL 200V(닛본 아에로질 (주) 제품) 1 중량부를 염화메틸렌 90 중량부와 에탄올 10 중량부의 용매에 용해하여 자외선 흡수제 용액을 제조하였다. 상기 용액 100 중량부를 상기 자외선 흡수제 용액 2 중량부와 혼합하고, 이 혼합물을 스태틱 믹서에 의해 교반하여 도핑제를 제조하고, 다이 코팅기로부터 스테인레스 벨트상에 온도 30 °C의 도핑제를 1.6 m의 폭으로 캐스팅하였다. 스테인레스 벨트의 이면에 30 °C 온도의 온수를 접촉시켜 스테인레스 벨트 상에서 1 분간 건조한 후, 또한 스테인레스 벨트의 이면에 15 °C의 냉수를 접촉시켜 15 초간 유지하여 웹을 형성하였다. 이어서, 웹을 지지체로부터 박리하였다.
- [0286] 박리시 웹 중의 잔류 용매량은 70 중량%이었다. 계속해서, 박리시킨 웹의 양끝을 고정하면서 130 °C에서 10 분간 건조시켜 두께 80 μm의 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 1(TAC 필름 1)을 얻었다.
- [0287] 생성된 TAC 필름 1을 코어 직경 200 mm의 유리 섬유 강화 수지 제품 코어에 폭 1 m, 길이 1000 m의 필름 물형으로 테이퍼 장력법으로 권취하였다. 이때, 필름 단부에 온도 270 °C의 엠보싱링을 대고 10 μm의 높이로 엠보싱 처리하여 롤 필름끼리의 부착을 방지하였다. 롤 필름을 얻었다.
- [0288] 얻어진 롤 필름의 폭 방향의 중앙부에서 3개의 시료를 샘플링하고, 상기와 동일한 방법에 의해 굴절율 n_x , 굴절율 n_y , 굴절율 n_z 를 측정하여 R_0 , R_t 를 각각 산출한 결과, 중앙부에서 R_0 : 2 nm, R_t : 52 nm이었다. 또한, 지상측 방향은 R_0 값이 매우 작기 때문에 측정 한계 이하이었다. 수분율 1.3 %이었다.
- [0289] <비교 필름 2(TAC 필름 2)의 제조>
- [0290] 상기 TAC 필름 1의 제조에 있어서, 필름 두께를 41 μm로 변경한 것 이외에는 동일하게 하여 비교 필름 2(TAC 필름 2)를 얻었다.
- [0291] 얻어진 롤 필름의 폭 방향의 중앙부에서 3개의 시료를 샘플링하고, 상기와 동일한 방법에 의해 굴절율 n_x , 굴절율 n_y , 굴절율 n_z 를 측정하여 R_0 , R_t 를 각각 측정하여 R_0 , R_t 를 계산한 결과, 중앙부에서 R_0 : 1 nm, R_t : 31 nm이었다. 또한, 지상측 방향은 R_0 값이 매우 작기 때문에 측정 한계 이하이었다. 또한, 수분율 3.9 %이었다.

[0292] <셀룰로오스 에스테르 필름의 다른 특성값의 측정>

[0293] (수분율의 측정)

[0294] 상기 제조된 각 셀룰로오스 에스테르 필름 시료를 10 cm²의 크기로 재단하여, 23 °C, 80 % RH의 분위기하에서 48 시간 습도 조절한 후, 그 질량을 측정하여 이것을 W₁로 하였다. 이어서, 상기 필름을 120 °C에서 45 분간 가열 건조 처리한 후, 그 질량을 측정하여 이것을 W₂로 하였다. 하기 수학적식에 의해 23 °C, 80 % RH에서의 수분율을 얻었다.

수학적식 9

$$\text{수분율(\%)} = [(W_1 - W_2) / W_2] \times 100$$

[0295]

[0296] (휘점 이물질 수의 측정)

[0297] 상기 제조된 각 셀룰로오스 에스테르 필름 시료를 크로스 니콜 상태로 배치한 2매의 편광판 사이에 삽입하여 적층체를 제조하였다. 적층체의 한쪽으로부터 광을 조사할 경우, 휘점 이물질은 현미경으로 적층체의 다른 측면으로부터 밝은 물질로 관찰된다. 250 mm²당 크기가 5 μm 이상인 휘점 이물질의 수를 적층체 중 열 군데에서 측정하였다. 합계값을 250 mm²당 휘점 이물질의 수로 하고, 이 측정을 5회 반복하여 그 평균값을 휘점 이물질의 수로 하였다. 현미경 조건은 투과광으로 30배이었다.

[0298] 이상에서 제조된 각 셀룰로오스 에스테르 필름의 각 특성값의 일람을 하기 표 1에 나타내었다. 또한, 표 1 중, 셀룰로오스 에스테르 필름은 단순히 필름으로 약기하였다.

표 1

필름 번호	R0 (mm)	Rc (mm)	아세틸기 치환도	프로피오닐기 치환도	동아실기 치환도	연신 배율	연신 온도 (°C)	* 잔류 용매 (%)	건조 온도 (°C)	수분율	회절 수
1	88	205	2.00	0.80	2.80	1.65	110	25	120	1.8	64
2	47	132	1.90	0.75	2.65	1.40	110	30	125	1.8	48
3	85	210	1.60	1.20	2.80	1.50	100	25	120	2.1	52
4	93	227	2.00	0.80	2.80	1.55/ MD1.05	120	20	130	1.6	67
5	44	136	1.90	0.75 (부틸릴)	2.65	1.40	115	30	120	1.3	51
6	43	126	2.00	0.80	2.80	1.55	110	25	120	1.1	29
7	102	163	2.30	0.50	2.80	MD1.70	155	12	130	2.0	77
TAC1	2	52	2.92	0	2.92	1.07	-	-	120	1.8	65
TAC2	1	31	2.92	0	2.92	1.07	-	-	120	3.9	34

* 잔류 용매는 연신 조기의 값을 나타낸다

[0299]

[0300]

<편광판의 제조>

[0301]

(편광판 1의 제조)

[0302]

두께 120 μm의 폴리비닐알코올 필름을 요오드 1 중량부, 요오드화칼륨 2 중량부, 붕산 4 중량부를 포함하는 수용액에 침지하고, 50 °C에서 4배로 연신하여 편광 필름을 얻었다. 이어서, 이 편광 필름에 상기 제조된 셀룰로오스 에스테르 필름 1을 하기 순서로 적층하여 본 발명의 편광판 1을 얻었다.

[0303]

(1) 도 2에 나타낸 바와 같이 15 cm×18 cm의 직사각형 (13) 형상으로 절취한 상기 셀룰로오스 에스테르 필름 2매를 2 몰/리터의 수산화나트륨 용액에 60 °C에서 1 분간 침지하고, 수세, 건조시켜, 편광판 보호 필름으로서 2매의 셀룰로오스 에스테르 필름 시료를 얻었다.

[0304]

도 2는 캐스트 필름 제조에 의해 제조된 본 발명의 길이가 긴 셀룰로오스 에스테르 필름의 모식도이다. 캐스트 필름 제조하여 제조된 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름 (10)에 있어서, 화살표 (11)은 캐스트 필름 제조시의 캐스팅 방향, 화살표 (12)는 캐스트 필름 제조시의 폭 방향을 나타낸다. 편광판 제조에 사용되는 셀룰로오스 에스테르 필름은, 예를 들면 직사각형 (13)과 같이 절취되어 사용되지만, 직사각형 (13)의 한번이 폭 방향과 수직 또는 평행이 되도록 절취하였다.

[0305]

(2) 2매의 셀룰로오스 에스테르 필름 시료와 동일한 크기의 상기 편광 필름을 절취하여, 이 시료를 고형분 2 중량%의 폴리비닐알코올 접착제 중에 1 내지 2 초간 침지시켰다.

[0306]

(3) 과잉의 접착제를 제거하고, 도 3과 같은 배치로 상기 얻어진 2매의 셀룰로오스 에스테르 필름 중 1매를 생

성된 편광 필름의 표면 상에 적층하고, 또한 나머지 1매를 생성된 편광 필름의 다른 표면 상에 적층하였다.

- [0307] 도 3은 본 발명의 편광판의 모식도이다. 편광판 (6a)는 편광 필름 (2a)를 2매의 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름 (1a) 사이에 끼운 상태로 배치, 구성되어 있다. 셀룰로오스 에스테르 필름 (1a)의 캐스팅 필름 제조시의 캐스팅 방향 (3a)와 편광 필름 (2a)의 연신 방향 (4a)은 평행이었다.
- [0308] (4) 핸드 롤러로 가압하여 적층시킨 편광 필름과 셀룰로오스 에스테르 필름과의 적층체 말단부로부터 과잉의 접착제 및 기포를 제거하였다. 핸드 롤러는 20 내지 30 N/cm²의 압력을 인가하고, 롤러 속도는 약 2 m/분으로 하였다.
- [0309] (5) 80 °C의 건조기 중에 얻어진 적층체를 2 분간 방치하여 편광판 1을 제조하였다.
- [0310] 계속해서, 얻어진 편광판 1(시야각 확대 편광판 1)을 하기 방법으로 수직 배향형(VA형) 액정 셀에 조립하여 시야각을 평가하였다.
- [0311] (편광판 2의 제조)
- [0312] 상기 편광판 1의 제조에 있어서 셀룰로오스 에스테르 필름 1 대신에 상기 제조된 셀룰로오스 에스테르 필름 2를 사용한 것 이외에는 동일하게 하여 편광판 2를 제조하고, 이것을 같은 방법에 의해 시야각을 평가하였다.
- [0313] (편광판 3의 제조)
- [0314] 상기 편광판 1의 제조에 있어서 셀룰로오스 에스테르 필름 1 대신에 상기 제조된 셀룰로오스 에스테르 필름 3을 사용한 것 이외에는 동일하게 하여 편광판 3을 제조하고, 이것을 같은 방법에 의해 시야각을 평가하였다.
- [0315] (편광판 4의 제조)
- [0316] 상기 제조된 비교 필름 1(셀룰로오스 트리아세테이트 필름; TAC 필름 1)과 셀룰로오스 에스테르 필름 4를 사용하여 하기 순서로 편광판 4를 제조하였다.
- [0317] 우선, 두께 120 μm의 폴리비닐알코올 필름을 요오드 1 중량부, 요오드화칼륨 2 중량부, 붕산 4 중량부를 포함하는 수용액에 침지하고, 50 °C에서 4배로 연신하여 편광 필름을 얻었다. 이어서,
- [0318] (1) 도 2에 나타낸 바와 같이 15 cm×18 cm의 직사각형 (13)에 각각, 절취한 셀룰로오스 에스테르 필름 4와 TAC 필름 1을 각각 2 몰/리터의 수산화나트륨 용액에 60 °C에서 1 분간 침지하고, 또한 수세, 건조시켜 편광판 보호 필름으로서 2매의 셀룰로오스 에스테르 필름 시료를 얻었다.
- [0319] (2) 2매의 셀룰로오스 에스테르 필름 시료와 동일한 크기로 상기 편광 필름을 절취하여, 이 시료를 고형분 2 중량%의 폴리비닐알코올 접착제 중에 1 내지 2 초간 침지시켰다.
- [0320] (3) 과잉의 접착제를 제거하고, 도 3과 동일한 배치로 상기 얻어진 2매의 셀룰로오스 에스테르 필름 중 1매를 생성된 편광 필름의 표면 상에 적층하고, 또한 나머지 1매를 생성된 편광 필름의 다른 표면 상에 적층하였다.
- [0321] (4) 핸드 롤러로 가압하여 적층시킨 편광 필름과 셀룰로오스 에스테르 필름과의 적층체 말단부로부터 과잉의 접착제 및 기포를 제거하였다. 핸드 롤러는 20 내지 30 N/cm²의 압력을 인가하고, 롤러 속도는 약 2 m/분으로 하였다.
- [0322] (5) 80 °C의 건조기 안에서 얻어진 시료를 2 분간 방치하여 편광판 4를 제조하였다.
- [0323] 얻어진 편광판 4(시야각 확대 편광판 4)를 셀룰로오스 에스테르 필름 4가 액정 셀의 유리면 측에 접하도록 하기 방법으로 VA형 액정 셀에 조립하여 시야각을 평가하였다.
- [0324] (편광판 5의 제조)
- [0325] 상기 편광판 4의 제조에 있어서 셀룰로오스 에스테르 필름 4 대신에 상기 셀룰로오스 에스테르 필름 5를 사용한 것 이외에는 동일하게 하여 편광판 5를 제조하였다. 얻어진 편광판 5(시야각 확대 편광판 5)를 셀룰로오스 에스테르 필름 5가 액정 셀의 유리면 측에 접하도록 하기 방법으로 VA형 액정 셀에 조립하여 시야각을 평가하였다.
- [0326] (편광판 6의 제조)
- [0327] 상기 편광판 4의 제조에 있어서 셀룰로오스 에스테르 필름 4 대신에 상기 셀룰로오스 에스테르 필름 6을 사용한

것을 이외에는 동일하게 하여 편광판 6을 제조하였다. 얻어진 편광판 6(시야각 확대 편광판 6)을 셀룰로오스 에스테르 필름 6이 액정 셀의 유리면 측에 접하도록 하기 방법으로 VA형 액정 셀에 조립하여 시야각을 평가하였다.

[0328] (편광판 7의 제조)

[0329] 평균 분자량 3800, 비누화도 99.5 몰%의 폴리비닐알코올 100부를 물에 용해하여 5.0 중량%의 용액을 얻었다. 이 용액을 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 상에 캐스팅하고 건조하고, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름으로부터 박리하여 폴리비닐 알코올 필름을 얻었다. 이 필름을 요오드 0.2 g/L, 요오드화칼륨 60 g/L를 포함하는 수용액 중에 30 °C에서 240 초 침지하고, 계속해서 붕산 70 g/L, 요오드화칼륨 30 g/L를 포함하는 수용액에 침지하여 동시에 반송 방향으로 4배로 연신하면서 5 분간 붕산 처리하고 건조시켜 편광 필름을 얻었다.

[0330] 한편, 코어 직경 200 mm의 유리 섬유 강화 수지 제품의 코어에 폭 1 m, 길이 1000 m의 필름 롤 형태로 권취한 셀룰로오스 에스테르 필름 1을 2 몰/리터의 수산화나트륨 용액에 60 °C에서 1 분간 침지하고, 또한 수세, 건조시켰다. 이 비누화 처리 셀룰로오스 에스테르 필름을 상기 얻어진 편광 필름의 양면에 보호 필름으로서 폴리비닐 알코올계 접착제를 사용하여 연속적으로 적층(롤·투·롤)시켰다. 도 2에 나타낸 바와 같이 15 cm×18 cm의 직사각형 (13)을 절취하였다.

[0331] 이와 같이 하여 얻어진 편광판 7(시야각 확대 편광판 7)을 편광판 1과 동일한 방법에 의해 시야각을 측정하였다.

[0332] (비교 편광판 8A의 제조)

[0333] 상기 편광판 1의 제조에 있어서 셀룰로오스 에스테르 필름 1 대신에 비교 필름 1(TAC 필름1)을 사용한 것 이외에는 동일하게 하여 편광판 8A를 제조하고, 동일한 방법에 의해 시야각을 측정하였다.

[0334] (비교 편광판 8B의 제조)

[0335] 상기 편광판 1의 제조에 있어서 셀룰로오스 에스테르 필름 1 대신에 비교 필름 2(TAC 필름2)을 사용한 것 이외에는 동일하게 하여 편광판 8A를 제조하고, 동일한 방법에 의해 시야각을 측정하였다.

[0336] 이상과 같이 하여 제조된 각 편광판의 구성을 표 2에 정리하여 나타내었다.

표 2

편광판 번호	액정 셀 측상의 편광 필름의 표면에 제공된 셀룰로오스 에스테르 필름 번호	액정 셀에 대항하는 편광 필름의 표면에 제공된 셀룰로오스 에스테르 필름 번호
1	1	1
2	2	2
3	3	3
4	4	TAC 1
5	5	TAC 1
6	6	TAC 1
7	1	1
8A	TAC 1	TAC 1
8B	TAC 2	TAC 2

[0337]

<액정 패널의 제조>

[0338]

[0339] 시야각을 측정하는 액정 패널은 하기와 같이 제조하였다.

[0340]

후지쯔 제품인 15인치 액정 디스플레이 VL-1530S의 액정 패널의 편광판을 박리하여, 상기 제조된 본 발명 및 비교 편광판 1 내지 7, 8A, 8B를 표 3에 나타내는 조합으로 액정 셀의 유리면에 적층하였다. 이 때, 그 편광판의 적층 방향은 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름면이 유리면 측이 되고, 또한 미리 박리된 편광판과 동일한 방향으로 흡수축이 향하도록 하였다.

[0341]

이렇게 해서 얻어진 각 액정 패널을 ELDIM사 제품 EZ-Contrast에 의해 시야각을 측정하였다. 시야각은 액정 셀의 백색 표시와 흑색 표시 사이의 콘트라스트비가 10 이상을 나타내는 액정 패널면에 대한 수직 방향에서의 기울기각의 범위에서 나타내었다. 이상에서 얻어진 결과를 표 3에 나타내었다.

[0342] 여기서, 시야각은 백색/흑색 표시 사이의 콘트라스트비가 10인 가시 영역 범위를 제공하며, 백색/흑색 표시 사이의 콘트라스트비가 10인 액정 패널 면에 수직인 선으로 이분된 각도로 표현된다.

표 3

액정 패널 번호	편광판의 배치		시야각(도)		비교
	관찰자 측상의 편광판 번호	백라이트 측상의 편광판 번호	패널 면의 상하좌우	패널 면에 대하여 45° 경사 방향	
1	1	8A	160 (80+80)	160 (80+80)	본 발명
2	2	2	160 (80+80)	160 (80+80)	본 발명
3	8A	3	160 (80+80)	160 (80+80)	본 발명
4	8B	4	160 (80+80)	160 (80+80)	본 발명
5	5	5	160 (80+80)	160 (80+80)	본 발명
6	6	6	160 (80+80)	160 (80+80)	본 발명
7	8A	1	160 (80+80)	160 (80+80)	본 발명
8	8B	8A	160 (80+80)	120 (60+60)	비교예

[0343]

[0344] 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름을 포함하는 편광판을 사용하는 액정 패널은 현저히 시야각이 개선되는 것이 분명하였다.

[0345] <실시에 2>

[0346] 하기 기재된 방법에 따라서, 편광판 9 내지 14를 제조하였다.

[0347] <편광판 9의 제조>

[0348] (셀룰로오스 에스테르 필름 TAC-A의 제조)

[0349] 하기 순서에 의해 편광판 보호 필름용 셀룰로오스 에스테르 필름 TAC-A를 제조하였다.

[0350] 아세틸기의 치환도 2.92, 점도 평균 중합도 300의 셀룰로오스 트리아세테이트 100 중량부, 에틸프탈릴에틸글리콜레이트 2 중량부, 트리페닐포스페이트 8.5 중량부, 염화메틸렌 350 중량부, 에탄올 50 중량부를 밀폐 용기에 넣고, 혼합물을 천천히 교반시키면서 서서히 승온하여 60 분에 걸쳐 45 °C까지 올려 용해시켰다. 용기 내의 압력은 121 kPa가 되었다. 생성된 용액을 아즈미 필터 (주) 제품의 아즈미 여과지 No.244를 사용하여 여과한 후, 24 시간 정치하여 용액 중의 거품을 제거하였다.

[0351] 또한, 상기 셀룰로오스 트리아세테이트 5 중량부, 티누빈 326(시바·스페셜티·케미칼 (주) 제품) 3 중량부, 티누빈 109(시바·스페셜티·케미칼 (주) 제품) 7 중량부, 티누빈 171(시바·스페셜티·케미칼 (주) 제품) 5 중량부 및 AEROSIL 200V(닛본 아에로질 (주) 제품) 1 중량부를 염화메틸렌 90 중량부와 에탄올 10 중량부의 용액에 용해하여 자외선 흡수제 용액을 제조하였다. 상기 용액 100 중량부와 상기 자외선 흡수제 용액 2 중량부를 혼합하고, 이 혼합물을 스테틱 믹서에 의해 교반하여 도핑제를 제조하고, 다이 코팅기로부터 스테인레스 벨트상에 온도 35 °C의 도핑제를 1.6 m 폭으로 캐스팅하였다. 스테인레스 벨트의 이면에 35 °C 온도의 온수를 접촉시켜 스테인레스 벨트 상에서 1 분간 건조한 후, 또한 스테인레스 벨트의 이면에 15 °C의 냉수를 접촉시켜 15 초간 유지하여 웹을 형성하였다. 이어서, 웹을 지지체로부터 박리하였다.

[0352] 박리시 웹 중의 잔류 용매량은 80 중량%이었다. 계속해서, 연신 텐터를 사용하여 박리시킨 웹의 양끝을 클립으로 고정하고, 장력을 웹의 폭 방향으로만 부여하여 클립 간격을 변화시킴으로써 105 °C에서 폭 방향으로만 1.07 배 연신하였다. 또한, 롤러 반송하면서 130 °C에서 10 분간 건조시켜 두께 80 μm의 셀룰로오스 에스테르 필름 TAC-A를 얻었다.

[0353] 얻어진 셀룰로오스 에스테르 필름 TAC-A와 실시예 1에 기재된 셀룰로오스 에스테르 2를 사용하여, 실시예 1에 기재된 편광판 1의 제조와 동일한 구성으로서 편광판 9를 제조하였다.

- [0354] 상기 제조된 편광판 9를 그대로 실시예 1에 기재된 방법에 따라서 액정 패널로 조립한 시료와, 편광판 9를 80℃, 90% RH의 분위기하에서 500시간 강제 열화 처리를 실시한 후, 실시예 1에 기재된 방법에 따라서 액정 패널로 조립된 시료를 제조하여 상기와 동일한 방법에 의해 시야각을 측정하였다.
- [0355] <편광판 10의 제조>
- [0356] 연신 배율을 1.15배로 하여 폭 방향으로 웹을 연신한 것 이외에는, 셀룰로오스 에스테르 필름 TAC-A와 동일하게 하여 셀룰로오스 에스테르 필름 TAC-B를 제조하였다.
- [0357] 상기 얻어진 셀룰로오스 에스테르 필름 TAC-B를 사용한 것 이외에는, 상기 편광판 9와 동일하게 하여 편광판 10을 제조하였다. 상기 얻어진 편광판 10(이후, 경시 보존 처리된 편광판 10이라 함)을 사용한 것 이외에는 액정 패널 9와 동일하게 하여 액정 패널 10을 제조하였다. 편광판 10을 상기한 바와 같은 경시 보존 처리하고(이후, 경시 보존 처리후 편광판 10이라 함), 경시 보존 처리후 편광판 10을 사용한 것 이외에는 상기와 동일하게 하여 액정 패널 10'을 제조하였다. 생성된 패널의 시야각을 상기와 동일하게 하여 측정하였다.
- [0358] <편광판 11의 제조>
- [0359] 연신 배율을 1.20배로 하여 폭 방향으로 연신한 것 이외에는, 셀룰로오스 에스테르 필름 TAC-A와 동일하게 하여 셀룰로오스 에스테르 필름 TAC-C를 제조하였다.
- [0360] 상기 얻어진 셀룰로오스 에스테르 필름 TAC-C를 사용한 것 이외에는, 상기 편광판 9와 동일하게 하여 편광판 11을 제조하였다. 상기 얻어진 편광판 11(이후, 경시 보존 처리된 편광판 11이라 함)을 사용한 것 이외에는 액정 패널 9와 동일하게 하여 액정 패널 11을 제조하였다. 편광판 11을 상기한 바와 같은 경시 보존 처리하고(이후, 경시 보존 처리후 편광판 11이라 함), 경시 보존 처리후 편광판 11을 사용한 것 이외에는 상기와 동일하게 하여 액정 패널 11'을 제조하였다. 생성된 패널의 시야각을 상기와 동일하게 하여 측정하였다.
- [0361] <편광판 12의 제조>
- [0362] 연신 배율을 1.02배로 하여 폭 방향으로 연신한 것 이외에는, 셀룰로오스 에스테르 필름 TAC-A와 동일하게 하여 셀룰로오스 에스테르 필름 TAC-D를 제조하였다.
- [0363] 상기 얻어진 셀룰로오스 에스테르 필름 TAC-D를 사용한 것 이외에는, 상기 편광판 9와 동일하게 하여 편광판 12를 제조하였다. 상기 얻어진 편광판 12(이후, 경시 보존 처리된 편광판 12이라 함)을 사용한 것 이외에는 액정 패널 9와 동일하게 하여 액정 패널 12를 제조하였다. 편광판 12를 상기한 바와 같은 경시 보존 처리하고(이후, 경시 보존 처리후 편광판 12라 함), 경시 보존 처리후 편광판 12를 사용한 것 이외에는 상기와 동일하게 하여 액정 패널 12'를 제조하였다. 생성된 패널의 시야각을 상기와 동일하게 하여 측정하였다.
- [0364] <편광판 13의 제조>
- [0365] 셀룰로오스 에스테르 필름 TAC-A를 면내에서 90° 회전시킨 상태로 편광 필름 상에 적층하는 것 이외에는 상기 편광판 9와 동일하게 하여 편광판 13을 제조하였다. 상기 얻어진 편광판 13(이후, 경시 보존 처리된 편광판 13이라 함)을 사용한 것 이외에는 액정 패널 9와 동일하게 하여 액정 패널 13을 제조하였다. 편광판 13을 상기한 바와 같은 경시 보존 처리하고(이후, 경시 보존 처리후 편광판 13이라 함), 경시 보존 처리후 편광판 13을 사용한 것 이외에는 상기와 동일하게 하여 액정 패널 13'를 제조하였다. 생성된 패널의 시야각을 상기와 동일하게 하여 측정하였다.
- [0366] <편광판 14의 제조>
- [0367] 폭 방향으로 웹을 연신하지 않은 것 이외에는, 셀룰로오스 에스테르 필름 TAC-A와 동일하게 하여 셀룰로오스 에스테르 필름 TAC-E를 제조하였다.
- [0368] 상기 얻어진 셀룰로오스 에스테르 필름 TAC-E를 사용한 것 이외에는, 상기 편광판 9와 동일하게 하여 편광판 14를 제조하였다. 상기 얻어진 편광판 14(이후, 경시 보존 처리된 편광판 14이라 함)을 사용한 것 이외에는 액정 패널 9와 동일하게 하여 액정 패널 14를 제조하였다. 편광판 14를 상기한 바와 같은 경시 보존 처리하고(이후, 경시 보존 처리후 편광판 14라 함), 경시 보존 처리후 편광판 14를 사용한 것 이외에는 상기와 동일하게 하여 액정 패널 14'를 제조하였다. 생성된 패널의 시야각을 상기와 동일하게 하여 측정하였다.
- [0369] 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4

액정 패널 번호	편광판 번호	액정 셀 측상의 편광 필름의 표면상에 제공된 셀룰로오스 에스테르 필름 번호	액정 셀에 대향하는 편광 필름의 표면상에 제공된 셀룰로오스 에스테르 필름 번호	시야각(도)				비고
				L	R	U	L	
9	9	2	TAC-A	64	64	28	27	열화없음
9'	9	2	TAC-A	64	64	27	28	
10	10	2	TAC-B	65	65	27	27	열화없음
10'	10	2	TAC-B	65	65	28	26	
11	11	2	TAC-C	65	65	27	27	조금 열화
11'	11	2	TAC-C	61	60	28	25	
12	12	2	TAC-D	65	65	27	27	조금 열화
12'	12	2	TAC-D	62	62	25	27	
13	13	2	TAC-A (MD)	65	65	27	27	열화 극소
13'	13	2	TAC-A (MD)	65	65	28	26	
14	14	2	TAC-E)	65	65	27	27	약간 열화
14'	14	2	TAC-E	55	57	23	23	

L:좌, R:우, U:상, L:하

[0370]

[0371]

표 4에 나타난 바와 같이, 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름을 포함하는 편광판 9 내지 14는 시야각이 크게 증가하였다.

[0372]

위상차 기능을 가지고 있지 않으나 일정 배율로 연신된 셀룰로오스 에스테르 필름(액정 셀의 유리면 측에 대향하는 편광 필름의 표면에 배치됨)을 포함하는 본 발명의 편광판은 치수 안정성이 개선됨을 확인할 수 있었다.

[0373]

편광판 9 내지 14는 편광 필름의 표면 상에 연신 배율 1.40로 연신된 셀룰로오스 에스테르 필름 2를 포함하였다. 경시 보존 처리 후의 편광판의 컬링을 눈으로 관찰한 결과, 연신 조작을 행하지 않은 셀룰로오스 에스테르 필름 TAC-E를 포함하는 편광판 14에서는 치수 변화에 의한 컬링이 관찰된 것에 반하여, 연신 배율 2%로 연신한 셀룰로오스 에스테르 필름 TAC-D 또는 20%로 연신한 셀룰로오스 에스테르 필름 TAC-C를 포함하는 편광판에서는 컬링이 감소하였다. 연신 배율 15%로 연신한 셀룰로오스 에스테르 필름 TAC-B 또는 7%로 연신한 셀룰로오스 에스테르 필름 TAC-A를 포함하는 편광판에서는 거의 컬링이 발생하지 않았다.

발명의 효과

[0374]

본 발명에 의해 열습 내구성이 우수하고 고강도이며 이물질 최소화되고, 또한 시야각이 넓은 편광판 및 이 편광판을 사용하는 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0001]

도 1은 본 발명의 액정 표시 장치의 구성을 나타내는 모식도이다.

[0002]

도 2는 캐스트 필름 제조법에 의해 제조된 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름의 모식도이다.

[0003]

도 3은 본 발명의 편광판의 구성을 나타내는 모식도이다.

[0004]

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 간략한 설명>

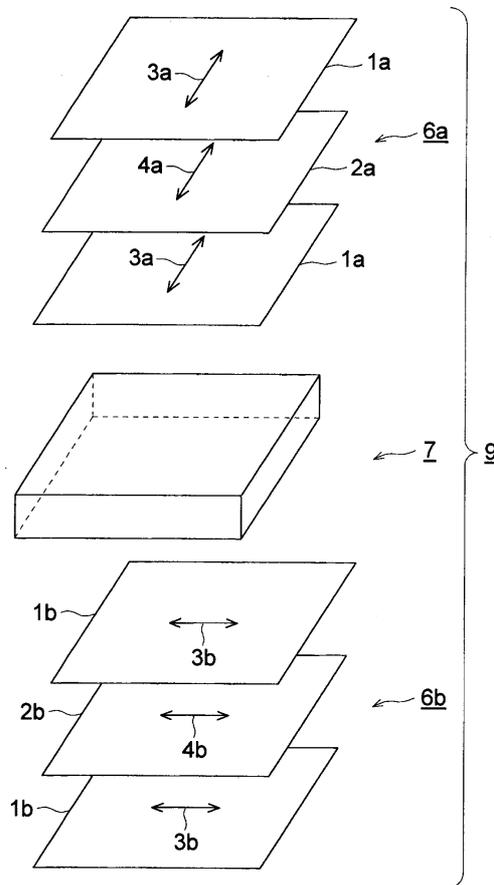
[0005]

1a, 1b, 10 : 셀룰로오스 에스테르 필름

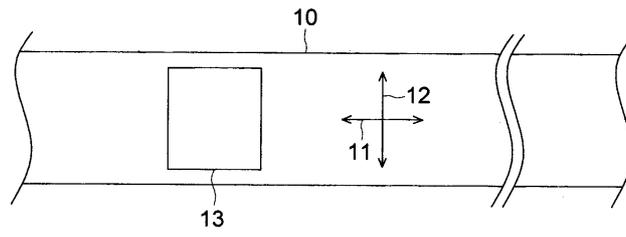
- [0006] 2a, 2b : 편광자
- [0007] 3a, 3b, 11 : 캐스팅 방향
- [0008] 4a, 4b : 편광 필름의 흡수축
- [0009] 6a, 6b : 편광판
- [0010] 7 : 액정 셀
- [0011] 9 : 액정 표시 장치
- [0012] 12 : 폭 방향
- [0013] 13 : 직사각형

도면

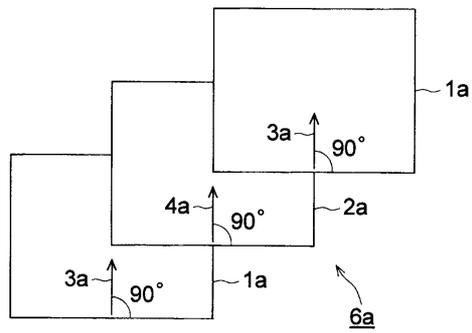
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	偏振器和使用该偏振器的液晶显示器		
公开(公告)号	KR100952563B1	公开(公告)日	2010-04-12
申请号	KR1020030000504	申请日	2003-01-06
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达有限公司		
[标]发明人	KUZUHARA NORIYASU 구즈하라노리야스 TASAKA KOJI 다사카고지 UMEDA HIROKI 우메다히로끼 YAJIMA TAKATOSHI 야지마다카토시		
发明人	구즈하라,노리야스 다사카,고지 우메다,히로끼 야지마,다카토시		
IPC分类号	G02F1/13363 C08L1/14 G02B5/30 G02F1/1335 G02F1/139		
CPC分类号	C08L1/14 G02F1/133634 G02B5/3033 G02F2001/133531 G02B5/3083 G02F1/1393 Y10T428/10 Y10T428/1036 Y10T428/1041 Y10T428/105		
代理人(译)	CHANG, SOO KIL KIM, YOUNG		
优先权	2002002277 2002-01-09 JP		
其他公开文献	KR1020030060787A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

偏振片技术领域本发明涉及一种用于包括液晶盒的垂直取向型液晶显示装置的偏振片，其中所述偏振片包括偏振膜和设置在所述液晶盒和所述偏振膜之间的光学双轴混合脂肪酸纤维素酯膜，其中，所述混合脂肪酸纤维素酯薄膜具有由下式(1)定义的31至120nm的面内延迟值(R0)和由下式(2)定义的厚度方向的延迟值(Rt)其特征在于。公式1 公式2 NY是膜厚方向的折射率，d是膜的厚度(nm)，n是膜在垂直于第一方向的方向上的厚度，它代表的。

