



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년04월12일
 (11) 등록번호 10-1254334
 (24) 등록일자 2013년04월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08B 3/06 (2006.01) *G02F 1/13363* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2005-0113425
 (22) 출원일자 2005년11월25일
 심사청구일자 2010년07월15일
 (65) 공개번호 10-2006-0060581
 (43) 공개일자 2006년06월05일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2004-00345733 2004년11월30일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2002098832 A*
 JP2004279931 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
코니카 미놀타 어드밴스드 레이어드 인코포레이티드
 일본 도쿄 하치오지시 이시카와마치 2970 (우편번호: 192-8505)
 (72) 발명자
시미즈, 가즈유키
 일본 651-2271 효고현 고베시 니시꾸 다카쓰카다이 1-5-3 코니카미놀타 옵토 인코포레이티드 내
시부에, 도시아끼
 일본 192-8505 도쿄도 하치오지시 이시카와마치 2970 코니카미놀타 옵토 인코포레이티드 내
무라카미, 다카시
 일본 192-8505 도쿄도 하치오지시 이시카와마치 2970 코니카미놀타 옵토 인코포레이티드 내
 (74) 대리인
구영창, 김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 이현송

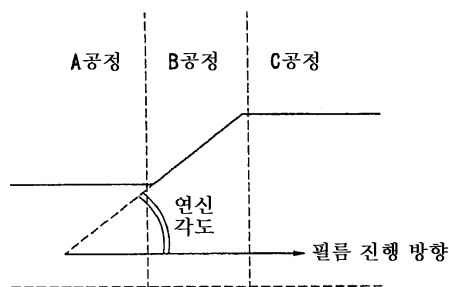
(54) 발명의 명칭 **편광판의 제조 방법 및 표시 장치**

(57) 요약

본 발명의 목적은 한쪽면에 위상차를 갖는 셀룰로오스 에스테르 필름을 갖는 편광판에서, 편광판 제조 공정에서 리타레이션값의 변동이 일어나기 어렵고, 리타레이션값의 편차가 적은 편광판을 얻음으로써, 품질의 균일성이 향상된 표시 장치를 제공하는 것에 있다.

본 발명의 편광판은 적어도 가소제와 셀룰로오스 에스테르를 함유하고, 양전자 소멸 수명법에 의해 구해지는 자유 부피 반경이 0.250 내지 0.310 nm인 위상차 필름을 편광막의 한쪽면에 갖는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

편광판의 제조 방법으로서,
 가소제와 셀룰로오스 에스테르를 함유하는 도프를 지지체 상에 유연(流延)하여 웹을 형성하는 단계와,
 상기 지지체로부터 상기 웹을 박리하는 단계와,
 상기 웹이 용매를 포함한 상태에서 상기 웹을 연신하는 단계와,
 잔류 용매량이 0.3 질량% 미만으로 감소할 때까지 상기 웹을 더 건조시키는 단계와,
 105 내지 155℃에서, 치환율 12회/시간 이상의 분위기 하에서 상기 웹을 반송하면서 열처리하여 위상차 필름을 형성하는 단계와,
 상기 위상차 필름을 편광막의 적어도 한쪽면에 접합하여 편광판을 형성하는 단계를 포함하며,
 상기 위상차 필름은 양전자 소멸 수명법에 의해 구해지는 자유 부피 반경이 0.250 내지 0.310 nm인, 편광판의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 위상차 필름의 전체 자유 부피 매개 변수가 1.0 내지 2.0인, 편광판의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 셀룰로오스 에스테르가 탄소수 2 내지 22의 혼합 지방족 카르복실산 에스테르인, 편광판의 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 위상차 필름의 하기 수학적 1 및 2로 정의되는 R_o 가 30 내지 300 nm이고, R_t 가 70 내지 400 nm인, 편광판의 제조 방법.

<수학적 1>

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

<수학적 2>

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

식 중, R_o 는 필름 면내 리타레이션값, R_t 는 필름의 두께 방향의 리타레이션값, n_x 는 필름 면내의 지상축(遲相軸) 방향의 굴절률, n_y 는 필름 면내의 진상축(進相軸) 방향의 굴절률, n_z 는 필름의 두께 방향의 굴절률(n_x , n_y 및 n_z 는 파장 590nm에서 측정한다), d 는 필름의 두께(nm)를 나타낸다.

청구항 5

액정셀 및 직하형 백 라이트를 갖고, 또한 제1항 또는 제2항에 기재된 편광판의 제조 방법으로 얻어진 편광판을 이용하는, 표시 장치.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

종래기술의 문헌 정보

[0003] [특허 문헌 1] 일본 특허 공개 2002-14230호 공보

[0004] [특허 문헌 2] 일본 특허 공개 2002-71955호 공보

[0005] [특허 문헌 3] 일본 특허 공개 2004-279931호 공보

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0006] 본 발명은 편광판 및 이를 사용한 표시 장치에 관한 것이고, 편광판 제조 공정에서의 리타레이션값이 변동하기 어려우며, 리타레이션값의 편차가 적은 편광판 및 이를 사용한 표시 장치에 관한 것이다.

[0007] 액정 표시 장치는 대형 텔레비전에의 활용이 주목받고 있다. 대형 액정 텔레비전은, 이제까지의 노트북이나 액정 모니터에 비해 시야각, 콘트라스트나 사용환경 변화에 대한 안정성 등 요구 성능도 점점 엄격해지고 있다. 따라서 액정 표시 장치에 사용되는 편광판, 편광판에 사용되는 셀룰로오스 에스테르 필름에도 마찬가지로 엄격한 성능이 요구되고 있고, 특히 연신된 셀룰로오스 에스테르 필름은 광학 성능에 큰 영향을 주기 때문에, 중요한 부재로서 엄격한 스펙이 요구되고 있다. 그 때문에, 이들 스펙을 개선하기 위해 여러 가지 개선이 날마다 행해지고 있다. 위상차판을 일체로 한 편광판에서, 편광판 제조 공정의 조건의 변경 또는 의도하지 않는 조건의 변동에 의해서, 제조된 편광판의 리타레이션값이 변화하고 있는 경우가 있고, 화면 크기가 큰 편광판에서는 특히 그 개선이 요구되고 있다. 또한, 액정 표시 장치의 표시 성능을 향상시키기 위해, 액정셀의 바로 아래에 백 라인을 배치하도록 되어 가고 있다. 그러나, 백 라인에 형광관 대신에 LED를 사용한 직하형에서는, 온도 상승에 의한 영향도 무시할 수 없게 되어 오고 있고, 표시 장치마다의 편차가 발생하기 쉬우며, 특히 콘트라스트값이 균일한 표시 장치를 만들기 위한 개선이 요구되고 있다.

[0008] 종래, 표시 품질이 경시적으로 안정적이고, 생산성이 우수한 표시 장치를 얻기 위해서, 위상차 필름의 투습성을 개선한 위상차 필름이 제안되어 있다 (예를 들면, 상기 특허 문헌 1 참조). 또한, 열 왜곡에 의한 광 누설이 없는, 표시 품질이 우수한 표시 장치를 얻기 위해서, 흡습 팽창 계수를 소정 범위 내로 한 위상차 필름이 제안되어 있다 (예를 들면, 상기 특허 문헌 2 참조). 또한, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 봉산의 확산 계수를 제어함으로써, 가혹한 습열 조건에서도 내구성이 우수한 편광판이 제안되어 있다 (예를 들면, 상기 특허 문헌 3 참조). 그러나 모두 상기 문제에 대해서는 충분하지 않았다. 예를 들면, 특허 문헌 3에서는 봉산의 확산 계수를 제어하는 방법으로서 셀룰로오스 아실레이트 필름 중의 자유 부피를 줄이는 것이 서술되어 있고, 단락 번호 [0015]에서는 셀룰로오스 아실레이트 필름 중의 자유 부피가 상기 필름의 결정량을 크게 하기 때문에, 이를 감소시키고 있는 경우도 있다. 그러나, 편광판 제조 공정에서의 리타레이션값의 변동에 대해서는 불충분하였다. 특히 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트와 같은 혼합산 에스테르 등의 비정질의 셀룰로오스 수지에서는 충분한 효과를 얻지 못하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0009] 본 발명은 상기 과제를 감안하여 이루어진 것이고, 그 목적은 한쪽면에 위상차를 갖는 셀룰로오스 에스테르 필름을 갖는 편광판에서, 편광판 제조 공정에서 리타레이션값의 변동이 일어나기 어렵고, 리타레이션값의 편차가 적은 편광판을 얻음으로써, 품질의 균일성이 향상된 표시 장치를 제공하는 것에 있다.

발명의 구성 및 작용

[0010] 본 발명의 상기 목적은 이하의 구성에 의해 달성된다.

[0011] (1) 적어도 가스제와 셀룰로오스 에스테르를 함유하고, 양전자 소멸 수명법에 의해 구해지는 자유 부피 반경이 0.250 내지 0.310 nm인 위상차 필름을 편광막의 한쪽면에 갖는 것을 특징으로 하는 편광판.

[0012] (2) 상기 (1)에 있어서, 상기 위상차 필름의 전체 자유 부피 매개 변수가 1.0 내지 2.0인 것을 특징으로 하는 편광판.

[0013] (3) 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 셀룰로오스 에스테르가 탄소수 2 내지 22의 혼합(지방)산 에스테르인 것을 특징으로 하는 편광판.

[0014] (4) 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 있어서, 상기 위상차 필름의 하기 수학식 1 및 2로 정의되는 Ro가 30 내지 300 nm이고, Rt가 70 내지 400 nm인 것을 특징으로 하는 편광판.

수학식 1

[0015] $Ro=(nx-ny) \times d$

수학식 2

- [0016] $R_t = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$
- [0017] 식 중, R_o 는 필름 면내 리타레이션값, R_t 는 필름 두께 방향의 면외 리타레이션값, n_x 는 필름 면내의 지상축(遲相軸) 방향의 굴절률, n_y 는 필름 면내의 진상축(進相軸) 방향의 굴절률, n_z 는 필름의 두께 방향의 면외 굴절률, d 는 위상차 필름의 두께(nm)를 나타낸다.
- [0018] (5) 직하형 백 라이트를 가지며, 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 편광판을 사용한 것을 특징으로 하는 표시 장치.
- [0019] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>
- [0020] 이하 본 발명을 실시하기 위한 최선의 형태에 대해서 상세히 설명하지만, 본 발명이 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0021] 본 발명의 구성의 특징은 이하와 같다.
- [0022] (6) 적어도 가소제와 셀룰로오스 에스테르를 함유하고, 양전자 소멸 수명법에 의해 구해지는 자유 부피 반경이 0.250 내지 0.310 nm인 것을 특징으로 하는 연신 셀룰로오스 에스테르 필름.
- [0023] (7) 상기 (6)에 있어서, 전체 자유 부피 매개 변수가 1.0 내지 2.0인 것을 특징으로 하는 연신 셀룰로오스 에스테르 필름.
- [0024] (8) 상기 (6) 또는 (7)에 있어서, 상기 셀룰로오스 에스테르가 탄소수 2 내지 22의 혼합(지방)산 에스테르인 것을 특징으로 하는 연신 셀룰로오스 에스테르 필름.
- [0025] (9) 상기 (6) 내지 (8) 중 어느 하나에 있어서, 상기 셀룰로오스 에스테르가 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 또는 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트인 것을 특징으로 하는 연신 셀룰로오스 에스테르 필름.
- [0026] (10) 상기 (6) 내지 (9) 중 어느 하나에 있어서, R_o 가 30 내지 300 nm이고, R_t 가 70 내지 400 nm인 것을 특징으로 하는 연신 셀룰로오스 에스테르 필름.
- [0027] (11) 상기 (6) 내지 (10) 중 어느 하나에 있어서, 80 °C, 90 % RH에서의 보류성이 ± 2 % 이내인 것을 특징으로 하는 연신 셀룰로오스 에스테르 필름.
- [0028] (12) 적어도 가소제와 셀룰로오스 에스테르를 함유하고, 양전자 소멸 수명법에 의해 구해지는 자유 부피 반경이 0.250 내지 0.310 nm인 위상차 필름을 편광막의 한쪽면에 갖는 것을 특징으로 하는 편광판.
- [0029] (13) 상기 (12)에 있어서, 상기 위상차 필름의 전체 자유 부피 매개 변수가 1.0 내지 2.0인 것을 특징으로 하는 편광판.
- [0030] (14) 상기 (12)에 있어서, 상기 위상차 필름의 전체 자유 부피 매개 변수가 1.2 내지 1.8인 것을 특징으로 하는 편광판.
- [0031] (15) 상기 (12) 내지 (14) 중 어느 하나에 있어서, 상기 셀룰로오스 에스테르가 탄소수 2 내지 22의 혼합(지방)산 에스테르인 것을 특징으로 하는 편광판.
- [0032] (16) 상기 (12) 내지 (15) 중 어느 하나에 있어서, 상기 위상차 필름의 R_o 가 20 내지 300 nm이고, R_t 가 70 내지 400 nm인 것을 특징으로 하는 편광판.
- [0033] (17) 상기 (12) 내지 (16) 중 어느 하나에 있어서, 상기 위상차 필름의 80 °C, 90 % RH에서의 보류성이 ± 2 % 이내인 것을 특징으로 하는 편광판.
- [0034] (18) 적어도 가소제와 셀룰로오스 에스테르를 함유하고, 양전자 소멸 수명법에 의해 구해지는 자유 부피 반경이 0.250 내지 0.310 nm이며, 전체 자유 부피 매개 변수가 1.0 내지 2.0인 연신된 셀룰로오스 에스테르 필름이 유연(流延) 제막 공정에서 잔류 용매량 0.3 % 미만까지 건조된 후, 105 내지 155 °C에서 치환율 12회/시간 이상의 분위기하에서 처리함으로써 제조된 것을 특징으로 하는 연신 셀룰로오스 에스테르 필름을 사용한 편광판.
- [0035] (19) 직하형 LED 백 라이트를 가지며, 상기 (12) 내지 (18) 중 어느 하나에 기재된 편광판을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

[0036] (20) 적어도 가소제와 셀룰로오스 에스테르를 함유하는 도프를 유연하여 웹을 제조하고, 용매를 포함한 상태에서 연신한 후, 잔류 용매량이 0.3 % 미만일 때까지 건조시켜 셀룰로오스 에스테르 필름을 얻고, 이것을 추가로 105 내지 155 °C에서 분위기 치환율 12회/시간 이상, 바람직하게는 12 내지 45회/시간의 분위기하에서 반송하면서 처리함으로써, 소정의 자유 부피 반경 및 전체 자유 부피 매개 변수를 갖는 것을 특징으로 하는 위상차 필름의 제조 방법.

[0037] 먼저, 본 발명의 특징을 설명한다.

[0038] 본 발명은 적어도 가소제와 셀룰로오스 에스테르를 함유하고, 양전자 소멸 수명법에 의해 구해지는 자유 부피 반경이 0.250 내지 0.310 nm인 위상차 필름을 편광막의 한쪽면에 갖는 편광판에 의해서 달성할 수 있다. 또한, 전체 자유 부피 매개 변수가 1.0 내지 2.0인 위상차 필름을 사용한 편광판인 것이 바람직하다.

[0039] 본 발명에서의 자유 부피는 셀룰로오스 에스테르 분자쇄에 점유되어 있지 않은 공극 부분을 나타내고 있다. 이것은 양전자 소멸 수명법을 사용하여 측정할 수 있다. 구체적으로는, 양전자를 시료에 입사한 후부터 소멸하기까지의 시간을 측정하고, 그 소멸 수명으로부터 원자 공경이나 자유 부피의 크기, 수 농도 등에 관한 정보를 비파괴적으로 관찰함으로써 구할 수 있다.

[0040] <양전자 소멸 수명법에 의한 자유 부피 반경과 자유 부피 매개 변수의 측정>

[0041] 하기 측정 조건으로 양전자 소멸 수명과 상대 강도를 측정하였다.

[0042] (측정 조건)

[0043] 양전자선 원: 22 NaCl (강도 1.85 MBq)

[0044] 감마선 검출기: 플라스틱제 신틸레이터(scintillator)+광 전자 증배관

[0045] 장치 시간 분해능: 290 ps

[0046] 측정 온도: 23 °C

[0047] 총 카운트수: 100 만 카운트

[0048] 시료 크기: 20 mm×15 mm로 절단한 절편을 20장 중첩하여 약 2 mm의 두께로 하였다. 시료는 측정 전에 24 시간 동안 진공 건조를 행하였다.

[0049] 조사 면적: 약 10 mmφ

[0050] 1 채널 당 시간: 23.3 ps/ch

[0051] 상기한 측정 조건에 따라서, 양전자 소멸 수명 측정을 실시하고, 비선형 최소 제곱법에 의해 3 성분 해석하여, 소멸 수명이 작은 것부터 τ₁, τ₂, τ₃으로 하고, 그에 따른 강도를 I₁, I₂, I₃(I₁+I₂+I₃=100 %)으로 하였다. 가장 수명이 긴 평균 소멸 수명 τ₃으로부터, 하기 수학적 식 3을 이용하여 자유 부피 반경 R₃ (nm)을 구하였다. τ₃이 공경에서의 양전자 소멸에 대응하고, τ₃이 클수록 공경 크기가 클 것으로 생각되고 있다.

수학적 식 3

[0052]
$$\tau_3 = (1/2) [1 - \{R_3 / (R_3 + 0.166)\} + (1/2\pi) \sin\{2\pi R_3 / (R_3 + 0.166)\}]^{-1}$$

[0053] 여기서, 0.166 (nm)은 공경의 벽으로부터 침출하고 있는 전자층의 두께에 상당한다.

[0054] 또한, 전체 자유 부피 매개 변수 VP는 하기 수학적 식 4 및 5로부터 구하였다.

수학적 식 4

[0055]
$$V_3 = \{(4/3)\pi(R_3)^3\}(\text{nm}^3)$$

수학적 식 5

[0056]
$$VP = I_3 (\%) \times V_3 (\text{nm}^3)$$

- [0057] 여기서 $I_3(\%)$ 는 공경의 상대적인 수 농도에 상당하기 때문에, VP는 상대적인 공경량에 상당한다.
- [0058] 이상의 측정을 2회 반복하고, 그 평균값을 구하였다.
- [0059] 양전자 소멸 수명법은, 예를 들면 문헌 [MATERIAL STAGE vol. 4, No. 5 2004 p 21-25, 도레이 리서치 센터 THE TRC NEWS No. 80 (Jul. 2002) p 20-22, "분석, 1988, pp. 11-20"의 "양전자 소멸법에 의한 고분자의 자유 부피의 평가"]에 게재되어 있고, 이들을 참고할 수 있다.
- [0060] 본 발명에 사용되는 위상차 필름의 자유 부피 반경은 0.250 내지 0.310 nm이고, 더욱 바람직한 범위는 0.270 내지 0.305 nm이다. 자유 부피 반경이 0.250 nm 미만이거나, 전체 자유 부피 매개 변수가 1.0 미만인 셀룰로오스 에스테르계 위상차 필름을 제조하는 것은 공업적으로 곤란한 경우가 있다. 또한, 자유 부피 반경이 0.310 nm를 초과하는 종래의 위상차 필름에서는 본 발명의 목적을 달성할 수 없고, 편광판을 제조할 때에 리타레이션이 변동하기 쉬우며, 리타레이션 불균일도 발생하기 쉬워진다. 그러나, 종래의 방법으로 제조된 위상차 필름에서는, 자유 부피 반경이 0.31 nm 이하인 위상차 필름을 발견하는 것은 곤란하였다. 또한, 전체 자유 부피 매개 변수의 바람직한 범위는 1.0 내지 2.0이고, 더욱 바람직한 범위는 1.2 내지 1.8이다. 전체 자유 부피 매개 변수가 1.8 미만이면, 편광판을 제조할 때에 리타레이션이 더욱 변동하기 어려워지고, 리타레이션 불균일도 발생하기 어려워진다.
- [0061] 적어도 가소제와 셀룰로오스 에스테르를 함유하는 위상차 필름의 자유 부피 반경 및 전체 자유 부피 매개 변수를 소정의 범위로 하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 하기의 방법에 의해서 이들을 제어할 수 있다.
- [0062] 양전자 소멸 수명법에 의해 구해지는 자유 부피 반경이 0.250 내지 0.310 nm, 전체 자유 부피 매개 변수가 1.0 내지 2.0인 위상차 필름은 적어도 가소제와 셀룰로오스 에스테르를 함유하는 도프를 유연하여 웹을 제조하고, 용매를 포함한 상태에서 연신한 후, 잔류 용매량이 0.3 % 미만인 될 때까지 건조시켜 셀룰로오스 에스테르 필름을 얻고, 이것을 추가로 105 내지 155 °C에서 분위기 치환을 12회/시간 이상, 바람직하게는 12 내지 45회/시간의 분위기하에서 반송하면서 처리함으로써, 소정의 자유 부피 반경 및 전체 자유 부피 매개 변수를 갖는 위상차 필름을 얻을 수 있다.
- [0063] 분위기 치환율은 열 처리실의 분위기 용량을 $V(m^3)$, 청정 공기 송풍량을 FA ($m^3/시간$)로 한 경우, 하기 수학적 식 6에 의해서 구해지는 단위 시간 당 열 처리실의 분위기를 청정 공기로 치환하는 횟수이다. 청정 공기는 열 처리실에 송풍되는 바람 중, 순환 재이용하고 있는 바람이 아니고, 휘발된 용매 또는 가소제 등을 포함하지 않거나, 이들이 제거된 신선한 바람을 의미하고 있다.

수학적 식 6

- [0064] 분위기 치환율=FA/V (회/시간)
- [0065] 또한 온도가 155 °C를 초과하면, 본 발명의 효과는 얻어지지 않고, 105 °C를 하회하여도 본 발명의 효과는 얻어지지 않는다. 처리 온도로는, 110 내지 150 °C인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 처리부에서 분위기 치환율이 12회/시간 이상의 분위기 치환율로 유지된 분위기하에서 처리될 필요가 있고, 12회/시간 미만에서는 본 발명의 효과가 얻어지지 않는다.
- [0066] 이것은, 12회/시간 이상의 분위기 치환율에서는 위상차 필름으로부터 휘발된 가소제에 의한 분위기 중의 가소제 농도를 충분히 저감할 수 있고, 필름에의 재부착이 저감된다. 이것이 본 발명의 효과를 얻는 것에 기여하고 있는 것으로 추측하고 있다. 통상의 건조 공정에서는 분위기 치환율은 10회/시간 이하로 행해진다. 치환율을 필요 이상으로 증가시키면 비용이 많이 들기 때문에 바람직하지 않으며, 웹이 달라붙음으로써, 면내 리타레이션 불균일이 증가하는 경향이 있기 때문에, 특히 위상차 필름을 제조할 때에는 높이는 것은 바람직하지 않지만, 충분히 건조가 종료되고, 잔류 용매량이 저감한 후이면, 분위기 치환율을 높일 수 있다. 그러나, 45회보다 많아지면 공기 조절 장치 비용이 극단적으로 증대되기 때문에 실용적이지 않다. 이 조건하에서의 처리 시간은 1 분 내지 1 시간이 바람직하다. 1 분 미만이면 자유 부피 반경을 소정의 범위로 하는 것은 어렵고, 1 시간 이하에서는 이 처리에 의한 리타레이션값의 변동이 적기 때문에 바람직하다.
- [0067] 또한, 이 처리 공정에서 두께 방향으로 가압 처리하는 것으로도 자유 부피 반경 및 자유 부피 매개 변수를 보다 바람직한 범위로 제어할 수 있다. 바람직한 압력은 0.5 내지 10 kPa이다. 압력을 가할 때의 잔류 용매량은 0.3 % 미만인 것이 바람직하다. 잔류 용매량이 많으면, 즉 0.3 % 이상에서는 평면성 개선 등에는 효과가 있지만, 본 발명의 효과는 얻어지지 않는다.

- [0068] 이러한 처리를 행하지 않은 종래의 위상차 필름은 자유 부피 반경이 0.315보다 큰 것이었다.
- [0069] 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만 본 발명이 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0070] <셀룰로오스 에스테르>
- [0071] 본 발명에 사용되는 셀룰로오스 에스테르의 분자량은 수 평균 분자량(Mn)으로 80000 내지 200000이 사용된다. 100000 내지 200000이 더욱 바람직하고, 150000 내지 200000이 특히 바람직하다.
- [0072] 본 발명에서 사용되는 셀룰로오스 에스테르는 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)의 비, Mw/Mn이 상기한 바와 같이 1.2 내지 3.0인 것이 바람직하고, 바람직하게는 1.7 내지 2.2의 범위이다.
- [0073] 셀룰로오스 에스테르의 평균 분자량 및 분자량 분포는 고속 액체 크로마토그래피를 사용하여 공지된 방법으로 측정할 수 있다. 이것을 사용하여 수 평균 분자량, 중량 평균 분자량을 산출하고, 그 비(Mw/Mn)를 계산할 수 있다.
- [0074] 측정 조건은 이하와 같다.
- [0075] 용매: 메틸렌클로라이드
- [0076] 칼럼: 쇼덱스(Shodex) K806, K805, K803G(쇼와 덴코(주)제)를 3개 접속시켜 사용함)
- [0077] 칼럼 온도: 25 °C
- [0078] 시료 농도: 0.1 질량%
- [0079] 검출기: RI Model 504 (GL 사이언스사제)
- [0080] 펌프: L6000 (히타찌 세이사꾸쇼(주)제)
- [0081] 유량: 1.0 ml/분
- [0082] 교정 곡선: 표준 폴리스티렌 STK standard 폴리스티렌(도소(주)제) Mw=1000000 내지 500까지의 13 샘플에 의한 교정 곡선을 사용하였다. 13 샘플은 거의 동일한 간격으로 얻는 것이 바람직하다.
- [0083] 본 발명에 사용되는 셀룰로오스 에스테르는 탄소수 2 내지 22 정도의 지방족 카르복실산 에스테르 또는 방향족 카르복실산 에스테르 또는 지방족 카르복실산 에스테르와 방향족 카르복실산 에스테르의 혼합 에스테르가, 본 발명의 효과가 현저히 얻어지기 때문에 바람직하게 사용된다.
- [0084] 특히 셀룰로오스의 저급 지방산 에스테르인 것이 바람직하다. 셀룰로오스의 저급 지방산 에스테르에서의 저급 지방산이란 탄소 원자수가 6 이하인 지방산을 의미한다. 구체적으로는, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 프로피오네이트, 셀룰로오스 부티레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프탈레이트 등이나, 일본 특허 공개 (평)10-45804호, 동 8-231761호, 미국 특허 제2,319,052호 등에 기재되어 있는 것과 같은 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 등의 혼합 지방산 에스테르를 사용할 수 있다. 상기에 기재한 것 중에서도, 특히 바람직하게 사용되는 셀룰로오스의 저급 지방산 에스테르는 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 부티레이트이다. 이들 셀룰로오스 에스테르는 혼합하여 사용할 수도 있다. 이들은 셀룰로오스 트리아세테이트와 달리 비정질이기 때문에, 본 발명에 특히 바람직하게 사용된다.
- [0085] 총 아실기 치환도는 2.4 내지 2.9인 것이 바람직하게 사용된다. 특히 바람직한 셀룰로오스 에스테르는 탄소 원자수 2 내지 22의 아실기를 치환기로서 갖고, 아세틸기의 치환도를 X로 하며, 탄소 원자수 3 내지 22의 아실기의 치환도를 Y로 했을 때, 하기 수학적 7 및 8을 동시에 충족하는 셀룰로오스 에스테르이다.

수학적 7

[0086] $2.4 \leq X+Y \leq 2.9$

수학적 8

[0087] $0 \leq X \leq 2.5$

[0088] 그 중에서도 $1.7 \leq X \leq 2.5$, $0.1 \leq Y \leq 1.2$ 인 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(총 아실기 치환도=X+Y)가 바람직하다. 아실기로 치환되어 있지 않은 부분은 통상 수산기로서 존재하고 있다. 이들은 공지된 방법으로 합성

할 수 있다.

- [0089] 이들 아실기 치환도는 ASTM-D817-96에 규정된 방법에 준하여 측정할 수 있다.
- [0090] 셀룰로오스 에스테르는 면화 린터, 목재 펄프, 케나프 등을 원료로 하여 합성된 셀룰로오스 에스테르를 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 특히 면화 린터(이하, 간단히 린터로 하는 경우가 있음), 목재 펄프로부터 합성된 셀룰로오스 에스테르를 단독 또는 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0091] 또한, 이들로부터 얻어진 셀룰로오스 에스테르는 각각 임의의 비율로 혼합하여 사용할 수 있다. 이들 셀룰로오스 에스테르는 셀룰로오스 원료를 아실화제가 산무수물(아세트산 무수물, 프로피온산 무수물, 부티르산 무수물)인 경우에는 아세트산과 같은 유기산이나 메틸렌클로라이드 등의 유기 용매를 사용하고, 황산과 같은 양성자성 촉매를 사용하여 통상법에 의해 반응시켜 얻을 수 있다.
- [0092] 아세틸 셀룰로오스의 경우, 아세트산화율을 높이하고자 하면, 아세트산화 반응의 시간을 연장할 필요가 있다. 단, 반응 시간을 너무 길게 잡으면 분해가 동시에 진행되고, 중합체쇄의 절단이나 아세틸기의 분해 등이 일어나므로, 바람직하지 않은 결과를 초래한다. 따라서, 아세트산화도를 높이고, 분해를 어느 정도 억제하기 위해서는 반응 시간을 특정 범위로 설정할 필요가 있다. 반응 시간으로 규정하는 것은 반응 조건이 다양하고, 반응 장치나 설비 외의 조건에 따라 크게 변하기 때문에 적절하지 않다. 중합체의 분해가 진행함에 따라서, 분자량 분포가 넓어지기 때문에, 셀룰로오스 에스테르의 경우에도 분해의 정도는 통상 사용되는 중량 평균 분자량(Mw)/수 평균 분자량(Mn)의 값으로 규정할 수 있다. 즉, 셀룰로오스 트리아세테이트의 아세트산화의 과정에서, 너무 지나치게 길어져 분해가 지나치게 진행되는 경우는 없으며, 동시에 아세트산화에는 충분한 시간 아세트산화 반응을 일으키기 위한 반응 정도의 하나의 지표로서 사용되는 중량 평균 분자량(Mw)/수 평균 분자량(Mn)의 값을 사용할 수 있다.
- [0093] 셀룰로오스 에스테르의 제조법의 일례를 이하에 나타내면, 셀룰로오스 원료로서 면화 린터 100 질량부를 해쇄하여 40 질량부의 아세트산을 첨가하고, 36 °C에서 20 분간 전처리 활성화하였다. 그 후, 황산 8 질량부, 아세트산 무수물 260 질량부, 아세트산 350 질량부를 첨가하고, 36 °C에서 120 분간 에스테르화를 행하였다. 24 % 아세트산 마그네슘 수용액 11 질량부에서 중화한 후, 63 °C에서 35 분간 비누화 숙성하여 아세틸셀룰로오스를 얻었다. 이것을 10배의 아세트산 수용액(아세트산:물=1:1(질량비))을 사용하여, 실온에서 160 분간 교반한 후, 여과, 건조시켜 아세틸 치환도 2.75의 정제 아세틸셀룰로오스를 얻었다. 이 아세틸셀룰로오스는 Mn이 92,000, Mw가 156,000, Mw/Mn은 1.7이었다. 마찬가지로 셀룰로오스 에스테르의 에스테르화 조건(온도, 시간, 교반), 가수분해 조건을 조정함으로써 치환도, Mw/Mn 비가 다른 셀룰로오스 에스테르를 합성할 수 있다.
- [0094] 또한, 합성된 셀룰로오스 에스테르는 정제하여 저분자량 성분을 제거하거나, 미아세트산화 또는 저아세트산화도의 성분을 여과로 제거하는 것도 바람직하게 행해진다.
- [0095] 또한, 혼합산 셀룰로오스 에스테르의 경우에는 일본 특허 공개 (평)10-45804호 공보에 기재된 방법으로 얻을 수 있다. 아실기의 치환도의 측정 방법은 ASTM-D817-96의 규정에 준하여 측정할 수 있다.
- [0096] 또한, 셀룰로오스 에스테르는 셀룰로오스 에스테르 중의 미량 금속 성분에 의해서도 영향을 받는다. 이들은 제조 공정에서 사용되는 물에 관계된 것으로 생각되지만, 불용성의 핵이 될 수 있는 성분은 적은 것이 바람직하고, 철, 칼슘, 마그네슘 등의 금속 이온은 유기기의 산성기를 포함하고 있을 가능성이 있는 중합체 분해물 등과 염 형성함으로써 불용물을 형성하는 경우가 있어 적은 것이 바람직하다. 철(Fe) 성분에 대해서는 1 ppm 이하인 것이 바람직하다. 칼슘(Ca) 성분에 대해서는 카르복실산이나, 술폰산 등의 산성 성분과, 또한 많은 배위자와 배위 화합물 즉, 착체를 형성하기 쉽고, 많은 불용성 칼슘에 유래하는 스크임(불용성의 침전물, 혼탁)을 형성한다.
- [0097] 칼슘(Ca) 성분은 60 ppm 이하, 바람직하게는 0 내지 30 ppm이다. 마그네슘(Mg) 성분에 대해서는, 역시 지나치게 많으면 불용분이 발생하기 때문에, 0 내지 70 ppm인 것이 바람직하고, 특히 0 내지 20 ppm인 것이 바람직하다. 철(Fe)분의 함량, 칼슘(Ca)분 함량, 마그네슘(Mg)분 함량 등의 금속 성분은 완전히 건조시킨 셀룰로오스 에스테르를 마이크로 다이제스트 습식 분해 장치(황질산 분해), 알칼리 용융으로 전처리를 행한 후, ICP-AES(유도 결합 플라즈마 발광 분광 분석 장치)를 사용하여 분석할 수 있다.
- [0098] <가스제>
- [0099] 본 발명에 사용되는 위상차 필름 중의 가스제의 총 함유량은 고형분 총량에 대하여 1 내지 20 질량% 함유하는 것이 바람직하고, 특히 3 내지 18 질량% 함유하는 것이 바람직하다.

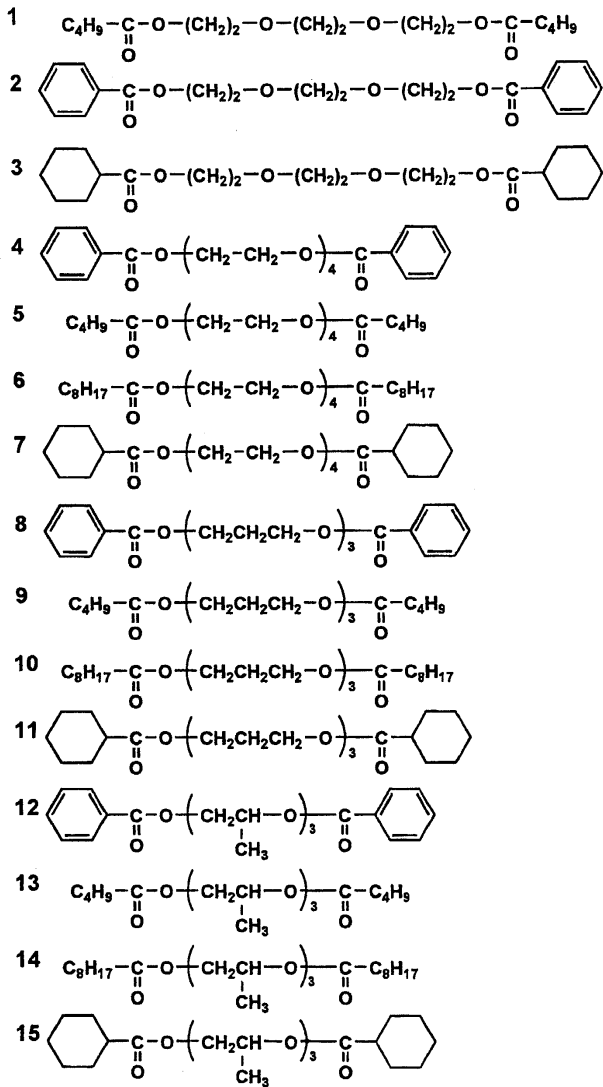
- [0100] 사용되는 가소제의 종류는 특별히 한정되지 않고, 인산 에스테르계 가소제, 글리콜레이트계 가소제, 시트르산 에스테르계 가소제, 프탈산 에스테르계 가소제, 다가 알코올 에스테르계 가소제, 다가 카르복실산 에스테르계 가소제, 지방산 에스테르계 가소제, 폴리에스테르계 가소제, 폴리우레탄계 가소제 등을 들 수 있다.
- [0101] 예를 들면, 인산 에스테르계 가소제로는 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 크레실디페닐포스페이트, 옥틸디페닐포스페이트, 디페닐비페닐포스페이트, 트리옥틸포스페이트, 트리부틸포스페이트 등을 들 수 있다.
- [0102] 글리콜레이트계 가소제로는, 알킬프탈릴알킬 글리콜레이트류가 바람직하게 사용될 수 있다. 알킬프탈릴알킬 글리콜레이트류로는, 예를 들면 메틸프탈릴메틸 글리콜레이트, 에틸프탈릴에틸 글리콜레이트, 프로필프탈릴프로필 글리콜레이트, 부틸프탈릴부틸 글리콜레이트, 옥틸프탈릴옥틸 글리콜레이트, 메틸프탈릴에틸 글리콜레이트, 에틸프탈릴메틸 글리콜레이트, 에틸프탈릴프로필 글리콜레이트, 메틸프탈릴부틸 글리콜레이트, 에틸프탈릴부틸 글리콜레이트, 부틸프탈릴메틸 글리콜레이트, 부틸프탈릴에틸 글리콜레이트, 프로필프탈릴부틸 글리콜레이트, 부틸프탈릴프로필 글리콜레이트, 메틸프탈릴옥틸 글리콜레이트, 에틸프탈릴옥틸 글리콜레이트, 옥틸프탈릴메틸 글리콜레이트, 옥틸프탈릴에틸 글리콜레이트 등을 들 수 있다.
- [0103] 프탈산 에스테르계 가소제로는, 디에틸프탈레이트, 디메톡시에틸프탈레이트, 디메틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트, 디-2-에틸헥실프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 디시클로헥실프탈레이트, 디시클로헥실테레프탈레이트 등을 들 수 있다.
- [0104] 시트르산 에스테르계 가소제로는, 시트르산아세틸트리메틸, 시트르산아세틸트리에틸, 시트르산아세틸트리부틸 등을 들 수 있다.
- [0105] 지방산 에스테르계 가소제로서, 올레산부틸, 리시놀산메틸아세틸, 세박산디부틸 등을 들 수 있다.
- [0106] 다가 카르복실산 에스테르 가소제도 바람직하게 사용할 수 있다. 구체적으로는 일본 특허 공개 2002-265639호 공보의 단락 번호 [0015] 내지 [0020]에 기재된 다가 카르복실산 에스테르를 가소제의 하나로서 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0107] 고온 다습의 환경하에서, 가소제 등의 첨가제가 필름 밖으로 석출이나 휘발하는 것 등에 의해 필름의 질량이 감소하는 성질을 보류성이라고 한다. 종래의 셀룰로오스 에스테르 필름에서는 이 보류성이 불량하여 액정 화상 표시 장치의 기능 저하를 초래하고 있다. 본 발명에서는, 바람직하게는 80 °C, 90 % RH에서의 보류성이 ± 2 % 이내인 가소제를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0108] 80 °C, 90 % RH에서의 보류성이 ± 2 % 이내인 가소제로는, 예를 들면 다가 알코올 에스테르, 폴리에스테르계 가소제, 폴리우레탄계 가소제 등을 들 수 있다.
- [0109] 다가 알코올 에스테르계 가소제는 2가 이상의 지방족 다가 알코올과 모노카르복실산의 에스테르를 포함하는 가소제이고, 분자 내에 방향환 또는 시클로알킬환을 갖는 것이 바람직하다. 바람직하게는 2 내지 20가의 지방족 다가 알코올에스테르이다.
- [0110] 본 발명에 사용되는 다가 알코올은 하기 화학식 1로 표시된다.

화학식 1

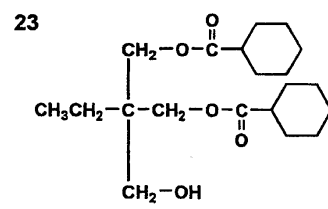
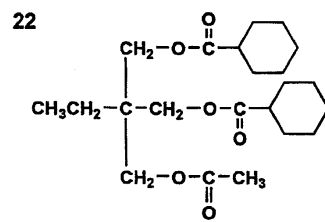
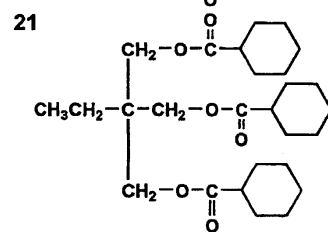
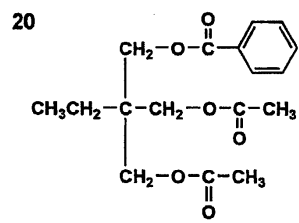
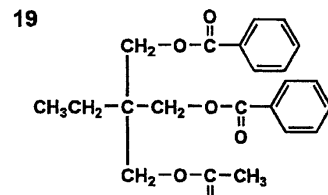
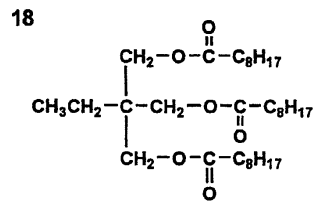
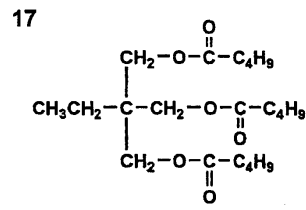
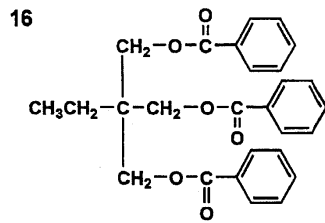
- [0111] $R_1-(OH)_n$
- [0112] 단, R_1 은 n개의 유기기, n은 2 이상의 양의 정수, OH기는 알코올성, 및(또는) 페놀성 수산기를 나타낸다. 다가 알코올의 탄소수가 5 이상인 것이 바람직하고, 바람직한 다가 알코올의 예로는, 예를 들면 이하와 같은 것을 들 수 있지만, 본 발명이 이들로 한정되는 것은 아니다. 아도니톨, 아라비톨, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 디부틸렌 글리콜, 1,2,4-부탄트리올, 1,5-헵탄디올, 1,6-헥산디올, 헥산트리올, 갈락티톨, 만니톨, 3-메틸헵탄-1,3,5-트리올, 피나콜, 소르비톨, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 크실리톨 등을 들 수 있다. 특히, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 소르비톨, 트리메틸올프로판, 크실리톨이 바람직하다.
- [0113] 본 발명의 다가 알코올 에스테르에 사용되는 모노카르복실산으로는 특별히 제한은 없고, 공지된 지방족 모노카르복실산, 지환족 모노카르복실산, 방향족 모노카르복실산 등을 사용할 수 있다. 지환족 모노카르복실산, 방향족 모노카르복실산을 사용하면 투습성, 보류성을 향상시키는 점에서 바람직하다.

- [0114] 바람직한 모노카르복실산의 예로는 이하와 같은 것을 들 수 있지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0115] 지방족 모노카르복실산으로는, 탄소수 1 내지 32의 직쇄 또는 측쇄를 갖는 지방산을 바람직하게 사용할 수 있다. 탄소수는 1 내지 20인 것이 더욱 바람직하고, 1 내지 10인 것이 특히 바람직하다. 아세트산을 함유시키면 셀룰로오스 에스테르와의 상용성이 증가하기 때문에 바람직하고, 아세트산과 다른 모노카르복실산을 혼합하여 사용하는 것도 바람직하다.
- [0116] 바람직한 지방족 모노카르복실산으로는, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 에난트산, 카프릴산, 펠라르곤산, 카프르산, 2-에틸-헥산산, 운데실산, 라우르산, 트리데실산, 미리스트산, 펜타데실산, 팔미트산, 헵타데실산, 스테아르산, 노나데칸산, 아라킨산, 베헨산, 리그노세린산, 세로트산, 헵타코산산, 몬탄산, 멜리신산, 락셀산 등의 포화 지방산, 운데실렌산, 올레산, 소르브산, 리놀산, 리놀렌산, 아라퀴돈산 등의 불포화 지방산 등을 들 수 있다.
- [0117] 바람직한 지환족 모노카르복실산의 예로는, 시클로펜탄카르복실산, 시클로헥산카르복실산, 시클로옥탄카르복실산 또는 이들의 유도체를 들 수 있다.
- [0118] 바람직한 방향족 모노카르복실산의 예로는, 벤조산, 톨루일산 등의 벤조산의 벤젠환에 알킬기를 도입한 것, 비페닐카르복실산, 나프탈렌카르복실산, 테트라린카르복실산 등의 벤젠환을 2개 이상 갖는 방향족 모노카르복실산, 또는 이들의 유도체를 들 수 있다. 특히 벤조산이 바람직하다.
- [0119] 다가 알코올 에스테르의 분자량은 특별히 제한은 없지만, 300 내지 1500인 것이 바람직하고, 350 내지 1000인 것이 더욱 바람직하다. 분자량이 큰 편이 휘발되기 어렵기 때문에 바람직하고, 셀룰로오스 에스테르와의 상용성의 점에서는 작은 편이 바람직하다.
- [0120] 다가 알코올 에스테르에 사용되는 카르복실산은 1종일 수도 있고, 2종 이상의 혼합일 수도 있다.

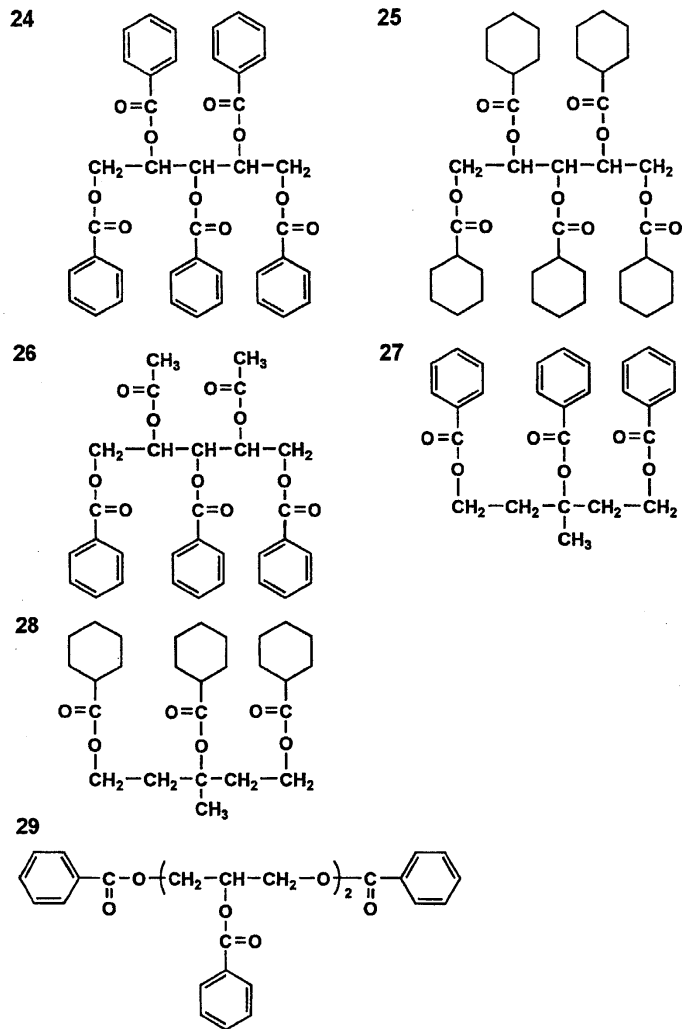
[0121] 이하에, 다가 알코올 에스테르의 구체적 화합물을 예시한다.



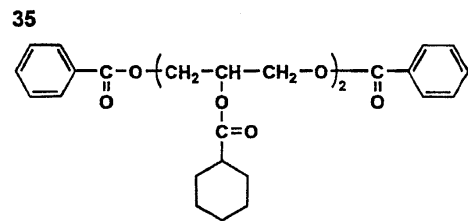
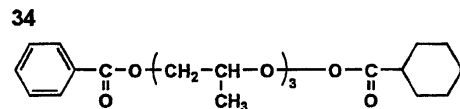
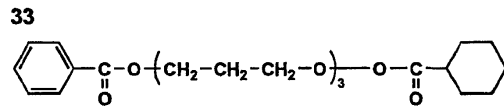
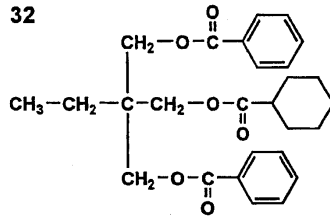
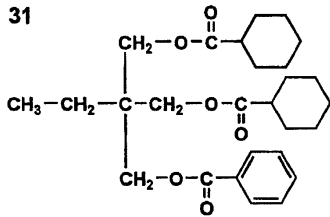
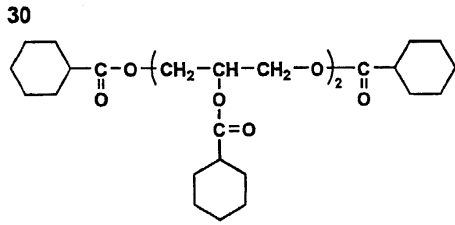
[0122]



[0123]



[0124]



[0125]

[0126] 폴리에스테르계 가소제로는, 일본 특허 공개 2002-22956호 공보의 단락 번호 [0051] 내지 [0056]에 기재되어 있는 것이 바람직하게 사용된다. 또는, 일본 특허 공개 2003-171499호 공보의 단락 번호 [0031] 내지 [0039]에 기재된 폴리우레탄계 가소제도 사용할 수 있다.

[0127] 또는, 1종이 하기 화학식 2로 표시되는 방향족 말단 에스테르계 가소제도 바람직하게 사용할 수 있다.

화학식 2

[0128] B-(G-A)_n-G-B

[0129] 식 중, B는 벤젠 모노카르복실산 잔기, G는 탄소수 2 내지 12의 알킬렌글리콜 잔기 또는 탄소수가 4 내지 12인 옥시알킬렌글리콜 잔기, A는 탄소수 4 내지 12의 알킬렌디카르복실산 잔기를 나타내며, n은 0 이상의 정수를 나타낸다.

[0130] 화학식 2 중, B로 표시되는 벤젠 모노카르복실산 잔기와 G로 표시되는 알킬렌글리콜 잔기 또는 옥시알킬렌글리콜 잔기, A로 표시되는 알킬렌디카르복실산 잔기로 구성되는 것이고, 통상의 폴리에스테르계 가소제와 마찬가지로의 반응에 의해 얻어진다.

[0131] 본 발명에서 사용되는 방향족 말단 에스테르의 벤젠 모노카르복실산 성분으로는, 예를 들면 벤조산, 파라 3차부틸 벤조산, 오르토틸루일산, 메타톨루일산, 파라톨루일산, 디메틸벤조산, 에틸벤조산, 노르말프로필벤조산, 아미노벤조산, 아세톡시벤조산 등이 있고, 이들은 각각 1종 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.

[0132] 본 발명의 방향족 말단 에스테르의 탄소수 2 내지 12의 알킬렌글리콜 성분으로는, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 2-메틸1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올(네오펜틸글리콜), 2,2-디에틸-1,3-프로판디올(3,3-디메틸올펜탄), 2-n-부틸-2-에틸-1,3프로판디올(3,3-디메틸올헥탄), 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2,2,4-트리메틸1,3-펜탄디올, 2-에틸1,3-헥산디올, 2-메틸1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,12-옥타데칸디올 등이 있고, 이

들 글리콜은 1종 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용된다.

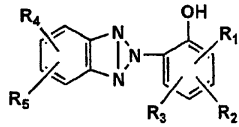
- [0133] 또한, 본 발명의 방향족 말단 에스테르의 탄소수 4 내지 12의 옥시알킬렌글리콜 성분으로는, 예를 들면 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜 등이 있고, 이들 글리콜은 1종 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.
- [0134] 본 발명의 방향족 말단 에스테르의 탄소수 4 내지 12의 알킬렌디카르복실산 성분으로는, 예를 들면 숙신산, 말레산, 푸마르산, 글루타르산, 아디프산, 아젤라산, 세박산, 도데칸디카르복실산 등이 있고, 이들은 각각 1종 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용된다.
- [0135] 본 발명에서 사용되는 방향족 말단 에스테르는 수 평균 분자량이 바람직하게는 250 내지 2000, 보다 바람직하게는 300 내지 1500의 범위가 바람직하다. 또한, 그 산가는 0.5 mg KOH/g 이하, 수산기가는 25 mg KOH/g 이하, 보다 바람직하게는 산가 0.3 mg KOH/g 이하, 수산기가는 15 mg KOH/g 이하인 것이 바람직하다.
- [0136] (방향족 말단 에스테르의 산가, 수산기)
- [0137] 산가란, 시료 1 g 중에 포함되는 산(분자 말단에 존재하는 카르복실기)을 중화하기 위해서 필요한 수산화칼륨의 밀리그램수를 말한다. 산가 및 수산기가는 JIS K 0070에 준거하여 측정된 것이다.
- [0138] 이하, 방향족 말단 에스테르계 가소제의 합성예를 나타낸다.
- [0139] <샘플 No. 1 (방향족 말단 에스테르 샘플)>
- [0140] 반응 용기에 아디프산 365부(2.5 몰), 1,2-프로필렌글리콜 418부(5.5 몰), 벤조산 610부(5 몰) 및 촉매로서 테트라이소프로필티타네이트 0.30부를 일괄해서 넣고 질소 기류 중에서 교반하에, 환류 응축기를 부착하여 과잉의 1가 알코올을 환류시키면서, 산가가 2 이하가 될 때까지 130 내지 250 ℃에서 가열을 계속하여 생성되는 물을 연속적으로 제거하였다. 이어서 200 내지 230 ℃에서 100 내지 최종적으로 3 mmHg 이하의 감압하에, 유출분을 제거하고, 이 후 여과하여 다음과 같은 성상을 갖는 방향족 말단 에스테르를 얻었다.
- [0141] 점도(25 ℃, mPa · s); 815
- [0142] 산가 ; 0.4
- [0143] <샘플 No. 2 (방향족 말단 에스테르 샘플)>
- [0144] 반응 용기에 아디프산 365부(2.5 몰), 벤조산 610부(5 몰), 디에틸렌글리콜 583부(5.5 몰) 및 촉매로서 테트라이소프로필티타네이트 0.45부를 사용하는 것 이외에는 샘플 No. 1과 완전히 동일하게 하여 다음과 같은 성상을 갖는 방향족 말단 에스테르를 얻었다.
- [0145] 점도(25 ℃, mPa · s); 90
- [0146] 산가 ; 0.05
- [0147] <샘플 No. 3 (방향족 말단 에스테르 샘플)>
- [0148] 반응 용기에 아디프산 365부(2.5 몰), 벤조산 610부(5 몰), 디프로필렌글리콜 737부(5.5 몰) 및 촉매로서 테트라이소프로필티타네이트 0.40부를 사용하는 것 이외에는 샘플 No. 1과 완전히 동일하게 하여 다음과 같은 성상을 갖는 방향족 말단 에스테르계 가소제를 얻었다.
- [0149] 점도(25 ℃, mPa · s); 134
- [0150] 산가 ; 0.03
- [0151] 이들 가소제로부터, 바람직하게는 2종 이상의 가소제를 함유시키는 것이 바람직하다. 이에 따라, 가소제의 용출을 적게할 수 있다. 그 이유는 분명하지 않지만, 1종 당 첨가량을 줄일 수 있는 것과, 2종의 가소제끼리 및 셀룰로오스 에스테르와의 상호 작용에 의해서 용출이 억제되는 것으로 생각된다.
- [0152] <자외선 흡수제>
- [0153] 본 발명에 따른 셀룰로오스 에스테르 필름은 자외선 흡수제를 함유하는 것이 바람직하다. 자외선 흡수제는 400 nm 이하의 자외선을 흡수함으로써, 내구성을 향상시키는 것을 목적으로 하고 있고, 특히 파장 370 nm에서의 투과율이 10 % 이하인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 5 % 이하, 더욱 바람직하게는 2 % 이하이다.
- [0154] 본 발명에 사용되는 자외선 흡수제는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 옥시벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸

계 화합물, 살리실산 에스테르계 화합물, 벤조페논계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물, 트리아진계 화합물, 니켈 착염계 화합물, 무기 분체 등을 들 수 있다.

[0155] 예를 들면, 5-클로로-2-(3,5-디-sec-부틸-2-히드록실페닐)-2H-벤조트리아졸, (2-2H-벤조트리아졸-2-일)-6-(직쇄 및 측쇄 도데실)-4-메틸페놀, 2-히드록시-4-벤질옥시벤조페논, 2,4-벤질옥시벤조페논 등이 있으며, 티누빈 109, 티누빈 171, 티누빈 234, 티누빈 326, 티누빈 327, 티누빈 328 등의 티누빈류가 있고, 이들은 모두 시바·스펙셜티·케미컬즈사제의 시판품이며 바람직하게 사용할 수 있다.

[0156] 예를 들면, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제로는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.

화학식 3



[0157]

[0158] 식 중, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자, 할로젠 원자, 니트로기, 히드록실기, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 알록실기, 아실옥시기, 아릴옥시기, 알킬티오기, 아릴티오기, 모노 또는 디알킬아미노기, 아실아미노기 또는 5 내지 6원의 복소환기를 나타내고, R₄와 R₅는 폐환하여 5 내지 6원의 탄소환을 형성할 수도 있다.

[0159] 또한, 상기에 기재된 이들 기는 임의의 치환기를 갖고 있어도 좋다.

[0160] 이하에 본 발명에 따른 자외선 흡수제의 구체예를 들지만, 본 발명은 이들로 한정되지 않는다.

[0161] UV-1: 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸

[0162] UV-2: 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)벤조트리아졸

[0163] UV-3: 2-(2'-히드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)벤조트리아졸

[0164] UV-4: 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸

[0165] UV-5: 2-(2'-히드록시-3'-(3",4",5",6"-테트라히드로프탈이미드메틸)-5'-메틸페닐)벤조트리아졸

[0166] UV-6: 2,2-메틸렌비스(4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-(2H-벤조트리아졸-2-일)페놀)

[0167] UV-7: 2-(2'-히드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸

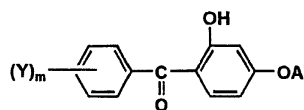
[0168] UV-8: 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-6-(직쇄 및 측쇄 도데실)-4-메틸페놀(티누빈(TINUVIN) 171, 시바제)

[0169] UV-9: 옥틸-3-[3-tert-부틸-4-히드록시-5-(클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)페닐] 프로피오네이트와 2-에틸헥실-3-[3-tert-부틸-4-히드록시-5-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)페닐] 프로피오네이트의 혼합물(티누빈 109, 시바제)

[0170] 또한, 본 발명에서 바람직하게 사용되는 자외선 흡수제는 벤조페논계 자외선 흡수제나 트리아진계 자외선 흡수제이고, 특히 바람직하게는 트리아진계 자외선 흡수제이다.

[0171] 벤조페논계 자외선 흡수제로는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물이 바람직하게 사용된다.

화학식 4



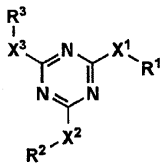
[0172]

[0173] 식 중, Y는 수소 원자, 할로젠 원자 또는 알킬기, 알케닐기, 알록실기 및 페닐기를 나타내고, 이들 알킬기, 알케닐기 및 페닐기는 치환기를 가질 수도 있다. A는 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 페닐기, 시클로알킬기, 알킬 카르보닐기, 알킬술폰기 또는 -CO(NH)_n-D 기를 나타내고, D는 알킬기, 알케닐기 또는 치환기를 가질 수도 있다

는 페닐기를 나타낸다. m 및 n은 1 또는 2를 나타낸다.

- [0174] 상기에서, 알킬기로는 예를 들면 탄소수 24까지의 직쇄 또는 분지의 지방족기를 나타내고, 알콕실기로는 예를 들면 탄소수 18까지의 알콕실기를 나타내며, 알케닐기로는 예를 들면 탄소수 16까지의 알케닐기이며 알릴기, 2-부테닐기 등을 나타낸다. 또한, 알킬기, 알케닐기, 페닐기에의 치환기로는 할로겐 원자, 예를 들면 염소 원자, 브롬 원자, 불소 원자 등, 히드록실기, 페닐기(이 페닐기에는 알킬기 또는 할로겐 원자 등을 치환할 수 있음) 등을 들 수 있다.
- [0175] 이하에 화학식 4로 표시되는 벤조페논계 화합물의 구체예를 나타내지만, 본 발명이 이들로 한정되지 않는다.
- [0176] UV-10: 2,4-디히드록시벤조페논
- [0177] UV-11: 2,2'-디히드록시-4-메톡시벤조페논
- [0178] UV-12: 2-히드록시-4-메톡시-5-술포벤조페논
- [0179] UV-13: 비스(2-메톡시-4-히드록시-5-벤조일페닐메탄)
- [0180] 또한, 본 발명의 광학 필름의 자외선 흡수체로서, 1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0181] 1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물은 그 중에서도 하기 화학식 5로 표시되는 화합물이 바람직하다.

화학식 5



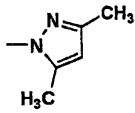
- [0182]
- [0183] 화학식 5에서, X₁은 단일 결합, -NR₄-, -O- 또는 -S-이고; X₂는 단일 결합, -NR₅-, -O- 또는 -S-이며; X₃은 단일 결합, -NR₆-, -O- 또는 -S-이고 ; R₁, R₂ 및 R₃은 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 복소환기이며; R₄, R₅ 및 R₆은 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 복소환기이다. 화학식 5로 표시되는 화합물은 멜라민 화합물인 것이 특히 바람직하다.
- [0184] 멜라민 화합물에서는, 화학식 5에서, X₁, X₂ 및 X₃이 각각 -NR₄-, -NR₅- 및 -NR₆-이거나, X₁, X₂ 및 X₃이 단일 결합이며, R₁, R₂ 및 R₃이 질소 원자에 유리 원자가를 갖는 복소환기이다. -X₁-R₁, -X₂-R₂ 및 -X₃-R₃은 동일한 치환기인 것이 바람직하다. R₁, R₂ 및 R₃은 아릴기인 것이 특히 바람직하다. R₄, R₅ 및 R₆은 수소 원자인 것이 특히 바람직하다.
- [0185] 상기 알킬기는 환상 알킬기보다도 쇄상 알킬기인 것이 바람직하다. 분지를 갖는 쇄상 알킬기보다도 직쇄상 알킬기가 바람직하다.
- [0186] 알킬기의 탄소 원자수는 1 내지 30인 것이 바람직하고, 1 내지 20인 것이 보다 바람직하며, 1 내지 10인 것이 더욱 바람직하고, 1 내지 8인 것이 특히 바람직하며, 1 내지 6인 것이 가장 바람직하다. 알킬기는 치환기를 가질 수도 있다.
- [0187] 치환기의 구체예로는, 예를 들면 할로겐 원자, 알콕시기(예를 들면 메톡시, 에톡시, 에폭시에틸옥시 등의 각 기) 및 아실옥시기(예를 들면, 아크릴로일옥시, 메타크릴로일옥시) 등을 들 수 있다. 상기 알케닐기는 환상 알케닐기보다도 쇄상 알케닐기인 것이 바람직하다. 분지를 갖는 쇄상 알케닐기보다도 직쇄상 알케닐기가 바람직하다. 알케닐기의 탄소 원자수는 2 내지 30인 것이 바람직하고, 2 내지 20인 것이 보다 바람직하며, 2 내지 10인 것이 더욱 바람직하고, 2 내지 8인 것이 특히 바람직하며, 2 내지 6인 것이 가장 바람직하다. 알케닐기는 치환기를 가질 수도 있다.
- [0188] 치환기의 구체예로는, 할로겐 원자, 알콕시기(예를 들면, 메톡시, 에톡시, 에폭시에틸옥시 등의 각 기) 또는 아실옥시기(예를 들면, 아크릴로일옥시, 메타크릴로일옥시 등의 각 기)를 들 수 있다.
- [0189] 상기 아릴기는 페닐기 또는 나프틸기인 것이 바람직하고, 페닐기인 것이 특히 바람직하다. 아릴기는 치환기를

가질 수도 있다.

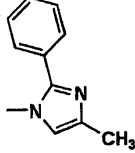
- [0190] 치환기의 구체예로는, 예를 들면 할로젠 원자, 히드록실, 시아노, 니트로, 카르복실, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 아릴옥시기, 아실옥시기, 알콕시카르보닐기, 알케닐옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 술폰모일, 알킬 치환 술폰모일기, 알케닐 치환 술폰모일기, 아릴 치환 술폰모일기, 술폰아미드기, 카르바모일기, 알킬 치환 카르바모일기, 알케닐 치환 카르바모일기, 아릴 치환 카르바모일기, 아미드기, 알킬티오기, 알케닐티오기, 아릴티오기 및 아실기가 포함된다. 상기 알킬기는 상술한 알킬기와 동일한 의미이다.
- [0191] 알콕시기, 아실옥시기, 알콕시카르보닐기, 알킬 치환 술폰모일기, 술폰아미드기, 알킬 치환 카르바모일기, 아미드기, 알킬티오기 및 아실기의 알킬 부분도 상술한 알킬기와 동일한 의미이다.
- [0192] 상기 알케닐기는 상술한 알케닐기와 동일한 의미이다.
- [0193] 알케닐옥시기, 아실옥시기, 알케닐옥시카르보닐기, 알케닐 치환 술폰모일기, 술폰아미드기, 알케닐 치환 카르바모일기, 아미드기, 알케닐티오기 및 아실기의 알케닐 부분도 상술한 알케닐기와 동일한 의미이다.
- [0194] 상기 아릴기의 구체예로는, 예를 들면 페닐, α -나프틸, β -나프틸, 4-메톡시페닐, 3,4-디에톡시페닐, 4-옥틸옥시페닐 또는 4-도데실옥시페닐 등의 각 기를 들 수 있다.
- [0195] 아릴옥시기, 아실옥시기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴 치환 술폰모일기, 술폰아미드기, 아릴 치환 카르바모일기, 아미드기, 아릴티오기 및 아실기 부분의 예는 상기 아릴기와 동일한 의미이다.
- [0196] X_1 , X_2 또는 X_3 이 -NR-, -O- 또는 -S-인 경우의 복소환기는 방향족성을 갖는 것이 바람직하다.
- [0197] 방향족성을 갖는 복소환기 중의 복소환으로는, 일반적으로 불포화 복소환이고, 바람직하게는 최다의 이중 결합을 갖는 복소환이다. 복소환은 5원환, 6원환 또는 7원환인 것이 바람직하고, 5원환 또는 6원환인 것이 더욱 바람직하며, 6원환인 것이 가장 바람직하다.
- [0198] 복소환 중 헤테로 원자는 N, S 또는 O 등의 각 원자인 것이 바람직하고, N 원자인 것이 특히 바람직하다.
- [0199] 방향족성을 갖는 복소환으로는 피리딘환(복소환기로는, 예를 들면 2-피리딜 또는 4-피리딜 등의 각 기)이 특히 바람직하다. 복소환기는 치환기를 가질 수도 있다. 복소환기의 치환기의 예는, 상기 아릴 부분의 치환기의 예와 마찬가지로이다.
- [0200] X_1 , X_2 또는 X_3 이 단일 결합인 경우의 복소환기는 질소 원자에 유리 원자가를 갖는 복소환기인 것이 바람직하다. 질소 원자에 유리 원자가를 갖는 복소환기는 5원환, 6원환 또는 7원환인 것이 바람직하고, 5원환 또는 6원환인 것이 더욱 바람직하며, 5원환인 것이 가장 바람직하다. 복소환기는 복수개의 질소 원자를 가질 수도 있다.
- [0201] 또한, 복소환기 중의 헤테로 원자는 질소 원자 이외의 헤테로 원자(예를 들면, O 원자, S 원자)를 갖고 있어도 좋다. 복소환기는 치환기를 가질 수도 있다. 복소환기의 치환기의 구체예는 상기 아릴 부분의 치환기의 구체예와 동일한 의미이다.

[0202] 이하에, 질소 원자에 유리 원자가를 갖는 복소환기의 구체예를 나타낸다.

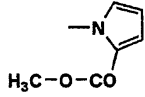
(Hc-1)



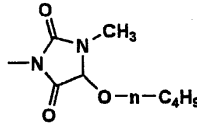
(Hc-2)



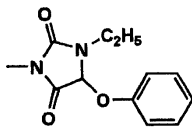
(Hc-3)



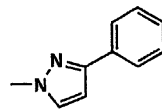
(Hc-4)



(Hc-5)

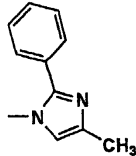


(Hc-6)

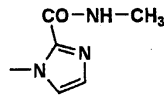


[0203]

(Hc-7)



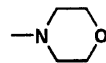
(Hc-8)



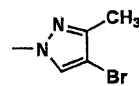
(Hc-9)



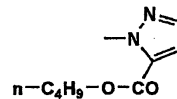
(Hc-10)



(Hc-11)



(Hc-12)



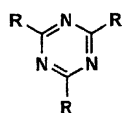
[0204]

[0205] 1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물의 분자량은 300 내지 2000인 것이 바람직하다. 상기 화합물의 비점은 260 °C 이상인 것이 바람직하다. 비점은 시판되고 있는 측정 장치(예를 들면, TG/DTA100, 세이코 텐시 고교(주)제)를 사용하여 측정할 수 있다.

[0206] 이하에 1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물의 구체예를 나타낸다.

[0207] 또한, 이하에 나타내는 복수개의 R은 동일한 기를 나타낸다.

(1)~(12)



[0208]

[0209] (1) 부틸

[0210] (2) 2-메톡시-2-에톡시에틸

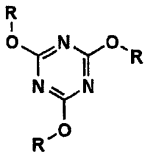
- [0211] (3) 5-운데세닐
- [0212] (4) 페닐
- [0213] (5) 4-에톡시카르보닐페닐
- [0214] (6) 4-부톡시페닐
- [0215] (7) p-비페닐릴
- [0216] (8) 4-피리딜
- [0217] (9) 2-나프틸
- [0218] (10) 2-메틸페닐
- [0219] (11) 3,4-디메톡시페닐
- [0220] (12) 2-푸릴

(13)



[0221]

(14)~(79)



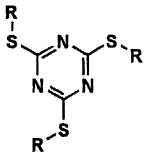
[0222]

- [0223] (14) 페닐
- [0224] (15) 3-에톡시카르보닐페닐
- [0225] (16) 3-부톡시페닐
- [0226] (17) m-비페닐릴
- [0227] (18) 3-페닐티오페닐
- [0228] (19) 3-클로로페닐
- [0229] (20) 3-벤조일페닐
- [0230] (21) 3-아세톡시페닐
- [0231] (22) 3-벤조일옥시페닐
- [0232] (23) 3-페녹시카르보닐페닐
- [0233] (24) 3-메톡시페닐
- [0234] (25) 3-아닐리노페닐
- [0235] (26) 3-이소부틸릴아미노페닐
- [0236] (27) 3-페녹시카르보닐아미노페닐
- [0237] (28) 3-(3-에틸우레이도)페닐
- [0238] (29) 3-(3,3-디에틸우레이도)페닐

- [0239] (30) 3-메틸페닐
- [0240] (31) 3-페녹시페닐
- [0241] (32) 3-히드록시페닐
- [0242] (33) 4-에톡시카르보닐페닐
- [0243] (34) 4-부톡시페닐
- [0244] (35) p-비페닐릴
- [0245] (36) 4-페닐티오페닐
- [0246] (37) 4-클로로페닐
- [0247] (38) 4-벤조일페닐
- [0248] (39) 4-아세톡시페닐
- [0249] (40) 4-벤조일옥시페닐
- [0250] (41) 4-페녹시카르보닐페닐
- [0251] (42) 4-메톡시페닐
- [0252] (43) 4-아닐리노페닐
- [0253] (44) 4-이소부틸릴아미노페닐
- [0254] (45) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- [0255] (46) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- [0256] (47) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- [0257] (48) 4-메틸페닐
- [0258] (49) 4-페녹시페닐
- [0259] (50) 4-히드록시페닐
- [0260] (51) 3,4-디에톡시카르보닐페닐
- [0261] (52) 3,4-디부톡시페닐
- [0262] (53) 3,4-디페닐페닐
- [0263] (54) 3,4-디페닐티오페닐
- [0264] (55) 3,4-디클로로페닐
- [0265] (56) 3,4-디벤조일페닐
- [0266] (57) 3,4-디아세톡시페닐
- [0267] (58) 3,4-디벤조일옥시페닐
- [0268] (59) 3,4-디페녹시카르보닐페닐
- [0269] (60) 3,4-디메톡시페닐
- [0270] (61) 3,4-디아닐리노페닐
- [0271] (62) 3,4-디메틸페닐
- [0272] (63) 3,4-디페녹시페닐
- [0273] (64) 3,4-디히드록시페닐
- [0274] (65) 2-나프틸

- [0275] (66) 3,4,5-트리에톡시카르보닐페닐
- [0276] (67) 3,4,5-트리부톡시페닐
- [0277] (68) 3,4,5-트리페닐페닐
- [0278] (69) 3,4,5-트리페닐티오페닐
- [0279] (70) 3,4,5-트리클로로페닐
- [0280] (71) 3,4,5-트리벤조일페닐
- [0281] (72) 3,4,5-트리아세톡시페닐
- [0282] (73) 3,4,5-트리벤조일옥시페닐
- [0283] (74) 3,4,5-트리페녹시카르보닐페닐
- [0284] (75) 3,4,5-트리메톡시페닐
- [0285] (76) 3,4,5-트리아닐리노페닐
- [0286] (77) 3,4,5-트리메틸페닐
- [0287] (78) 3,4,5-트리페녹시페닐
- [0288] (79) 3,4,5-트리히드록시페닐

(80)~(145)

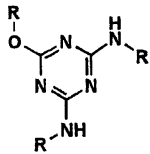


- [0289]
- [0290] (80) 페닐
- [0291] (81) 3-에톡시카르보닐페닐
- [0292] (82) 3-부톡시페닐
- [0293] (83) m-비페닐릴
- [0294] (84) 3-페닐티오페닐
- [0295] (85) 3-클로로페닐
- [0296] (86) 3-벤조일페닐
- [0297] (87) 3-아세톡시페닐
- [0298] (88) 3-벤조일옥시페닐
- [0299] (89) 3-페녹시카르보닐페닐
- [0300] (90) 3-메톡시페닐
- [0301] (91) 3-아닐리노페닐
- [0302] (92) 3-이소부틸릴아미노페닐
- [0303] (93) 3-페녹시카르보닐아미노페닐
- [0304] (94) 3-(3-에틸우레이도)페닐
- [0305] (95) 3-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- [0306] (96) 3-메틸페닐

- [0307] (97) 3-페녹시페닐
- [0308] (98) 3-히드록시페닐
- [0309] (99) 4-에톡시카르보닐페닐
- [0310] (100) 4-부톡시페닐
- [0311] (101) p-비페닐릴
- [0312] (102) 4-페닐티오페닐
- [0313] (103) 4-클로로페닐
- [0314] (104) 4-벤조일페닐
- [0315] (105) 4-아세톡시페닐
- [0316] (106) 4-벤조일옥시페닐
- [0317] (107) 4-페녹시카르보닐페닐
- [0318] (108) 4-메톡시페닐
- [0319] (109) 4-아닐리노페닐
- [0320] (110) 4-이소부티릴아미노페닐
- [0321] (111) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- [0322] (112) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- [0323] (113) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- [0324] (114) 4-메틸페닐
- [0325] (115) 4-페녹시페닐
- [0326] (116) 4-히드록시페닐
- [0327] (117) 3,4-디에톡시카르보닐페닐
- [0328] (118) 3,4-디부톡시페닐
- [0329] (119) 3,4-디페닐페닐
- [0330] (120) 3,4-디페닐티오페닐
- [0331] (121) 3,4-디클로로페닐
- [0332] (122) 3,4-디벤조일페닐
- [0333] (123) 3,4-디아세톡시페닐
- [0334] (124) 3,4-디벤조일옥시페닐
- [0335] (125) 3,4-디페녹시카르보닐페닐
- [0336] (126) 3,4-디메톡시페닐
- [0337] (127) 3,4-디아닐리노페닐
- [0338] (128) 3,4-디메틸페닐
- [0339] (129) 3,4-디페녹시페닐
- [0340] (130) 3,4-디히드록시페닐
- [0341] (131) 2-나프틸
- [0342] (132) 3,4,5-트리에톡시카르보닐페닐

- [0343] (133) 3,4,5-트리부톡시페닐
- [0344] (134) 3,4,5-트리페닐페닐
- [0345] (135) 3,4,5-트리페닐티오페닐
- [0346] (136) 3,4,5-트리클로로페닐
- [0347] (137) 3,4,5-트리벤조일페닐
- [0348] (138) 3,4,5-트리아세톡시페닐
- [0349] (139) 3,4,5-트리벤조일옥시페닐
- [0350] (140) 3,4,5-트리페녹시카르보닐페닐
- [0351] (141) 3,4,5-트리메톡시페닐
- [0352] (142) 3,4,5-트리아닐리노페닐
- [0353] (143) 3,4,5-트리메틸페닐
- [0354] (144) 3,4,5-트리페녹시페닐
- [0355] (145) 3,4,5-트리히드록시페닐

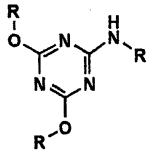
(146)~(164)



- [0356] (146) 페닐
- [0357] (147) 4-에톡시카르보닐페닐
- [0358] (148) 4-부톡시페닐
- [0359] (149) p-비페닐릴
- [0360] (150) 4-페닐티오페닐
- [0361] (151) 4-클로로페닐
- [0362] (152) 4-벤조일페닐
- [0363] (153) 4-아세톡시페닐
- [0364] (154) 4-벤조일옥시페닐
- [0365] (155) 4-페녹시카르보닐페닐
- [0366] (156) 4-메톡시페닐
- [0367] (157) 4-아닐리노페닐
- [0368] (158) 4-이소부티릴아미노페닐
- [0369] (159) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- [0370] (160) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- [0371] (161) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- [0372] (162) 4-메틸페닐
- [0373] (163) 4-페녹시페닐

[0375] (164) 4-히드록시페닐

(165)~(183)



[0376]

[0377] (165) 페닐

[0378] (166) 4-에톡시카르보닐페닐

[0379] (167) 4-부톡시페닐

[0380] (168) p-비페닐릴

[0381] (169) 4-페닐티오페닐

[0382] (170) 4-클로로페닐

[0383] (171) 4-벤조일페닐

[0384] (172) 4-아세톡시페닐

[0385] (173) 4-벤조일옥시페닐

[0386] (174) 4-페녹시카르보닐페닐

[0387] (175) 4-메톡시페닐

[0388] (176) 4-아닐리노페닐

[0389] (177) 4-이소부티릴아미노페닐

[0390] (178) 4-페녹시카르보닐아미노페닐

[0391] (179) 4-(3-에틸우레이도)페닐

[0392] (180) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐

[0393] (181) 4-메틸페닐

[0394] (182) 4-페녹시페닐

[0395] (183) 4-히드록시페닐

(184)~(202)



[0396]

[0397] (184) 페닐

[0398] (185) 4-에톡시카르보닐페닐

[0399] (186) 4-부톡시페닐

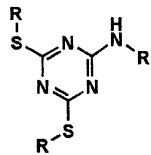
[0400] (187) p-비페닐릴

[0401] (188) 4-페닐티오페닐

[0402] (189) 4-클로로페닐

- [0403] (190) 4-벤조일페닐
- [0404] (191) 4-아세톡시페닐
- [0405] (192) 4-벤조일옥시페닐
- [0406] (193) 4-페녹시카르보닐페닐
- [0407] (194) 4-메톡시페닐
- [0408] (195) 4-아닐리노페닐
- [0409] (196) 4-이소부티릴아미노페닐
- [0410] (197) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- [0411] (198) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- [0412] (199) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- [0413] (200) 4-메틸페닐
- [0414] (201) 4-페녹시페닐
- [0415] (202) 4-히드록시페닐

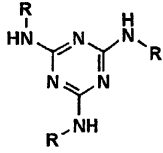
(203)~(221)



- [0416] (203) 페닐
- [0417] (204) 4-에톡시카르보닐페닐
- [0418] (205) 4-부톡시페닐
- [0419] (206) p-비페닐릴
- [0420] (207) 4-페닐티오페닐
- [0421] (208) 4-클로로페닐
- [0422] (209) 4-벤조일페닐
- [0423] (210) 4-아세톡시페닐
- [0424] (211) 4-벤조일옥시페닐
- [0425] (212) 4-페녹시카르보닐페닐
- [0426] (213) 4-메톡시페닐
- [0427] (214) 4-아닐리노페닐
- [0428] (215) 4-이소부티릴아미노페닐
- [0429] (216) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- [0430] (217) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- [0431] (218) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- [0432] (219) 4-메틸페닐
- [0433] (220) 4-페녹시페닐

[0435] (221) 4-히드록시페닐

(222)~(419)



[0436]

- [0437] (222) 페닐
- [0438] (223) 4-부틸페닐
- [0439] (224) 4-(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- [0440] (225) 4-(5-노네닐)페닐
- [0441] (226) p-비페닐릴
- [0442] (227) 4-에톡시카르보닐페닐
- [0443] (228) 4-부톡시페닐
- [0444] (229) 4-메틸페닐
- [0445] (230) 4-클로로페닐
- [0446] (231) 4-페닐티오페닐
- [0447] (232) 4-벤조일페닐
- [0448] (233) 4-아세톡시페닐
- [0449] (234) 4-벤조일옥시페닐
- [0450] (235) 4-페녹시카르보닐페닐
- [0451] (236) 4-메톡시페닐
- [0452] (237) 4-아닐리노페닐
- [0453] (238) 4-이소부틸릴아미노페닐
- [0454] (239) 4-페녹시카르보닐아미노페닐
- [0455] (240) 4-(3-에틸우레이도)페닐
- [0456] (241) 4-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- [0457] (242) 4-페녹시페닐
- [0458] (243) 4-히드록시페닐
- [0459] (244) 3-부틸페닐
- [0460] (245) 3-(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- [0461] (246) 3-(5-노네닐)페닐
- [0462] (247) m-비페닐릴
- [0463] (248) 3-에톡시카르보닐페닐
- [0464] (249) 3-부톡시페닐
- [0465] (250) 3-메틸페닐
- [0466] (251) 3-클로로페닐

- [0467] (252) 3-페닐티오페닐
- [0468] (253) 3-벤조일페닐
- [0469] (254) 3-아세톡시페닐
- [0470] (255) 3-벤조일옥시페닐
- [0471] (256) 3-페녹시카르보닐페닐
- [0472] (257) 3-메톡시페닐
- [0473] (258) 3-아닐리노페닐
- [0474] (259) 3-이소부티릴아미노페닐
- [0475] (260) 3-페녹시카르보닐아미노페닐
- [0476] (261) 3-(3-에틸우레이도)페닐
- [0477] (262) 3-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- [0478] (263) 3-페녹시페닐
- [0479] (264) 3-히드록시페닐
- [0480] (265) 2-부틸페닐
- [0481] (266) 2-(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- [0482] (267) 2-(5-노네닐)페닐
- [0483] (268) o-비페닐릴
- [0484] (269) 2-에톡시카르보닐페닐
- [0485] (270) 2-부톡시페닐
- [0486] (271) 2-메틸페닐
- [0487] (272) 2-클로로페닐
- [0488] (273) 2-페닐티오페닐
- [0489] (274) 2-벤조일페닐
- [0490] (275) 2-아세톡시페닐
- [0491] (276) 2-벤조일옥시페닐
- [0492] (277) 2-페녹시카르보닐페닐
- [0493] (278) 2-메톡시페닐
- [0494] (279) 2-아닐리노페닐
- [0495] (280) 2-이소부티릴아미노페닐
- [0496] (281) 2-페녹시카르보닐아미노페닐
- [0497] (282) 2-(3-에틸우레이도)페닐
- [0498] (283) 2-(3,3-디에틸우레이도)페닐
- [0499] (284) 2-페녹시페닐
- [0500] (285) 2-히드록시페닐
- [0501] (286) 3,4-디부틸페닐
- [0502] (287) 3,4-디(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐

- [0503] (288) 3,4-디페닐페닐
- [0504] (289) 3,4-디에톡시카르보닐페닐
- [0505] (290) 3,4-디도데실옥시페닐
- [0506] (291) 3,4-디메틸페닐
- [0507] (292) 3,4-디클로로페닐
- [0508] (293) 3,4-디벤조일페닐
- [0509] (294) 3,4-디아세톡시페닐
- [0510] (295) 3,4-디메톡시페닐
- [0511] (296) 3,4-디-N-메틸아미노페닐
- [0512] (297) 3,4-디이소부틸릴아미노페닐
- [0513] (298) 3,4-디페녹시페닐
- [0514] (299) 3,4-디히드록시페닐
- [0515] (300) 3,5-디부틸페닐
- [0516] (301) 3,5-디(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- [0517] (302) 3,5-디페닐페닐
- [0518] (303) 3,5-디에톡시카르보닐페닐
- [0519] (304) 3,5-디도데실옥시페닐
- [0520] (305) 3,5-디메틸페닐
- [0521] (306) 3,5-디클로로페닐
- [0522] (307) 3,5-디벤조일페닐
- [0523] (308) 3,5-디아세톡시페닐
- [0524] (309) 3,5-디메톡시페닐
- [0525] (310) 3,5-디-N-메틸아미노페닐
- [0526] (311) 3,5-디이소부틸릴아미노페닐
- [0527] (312) 3,5-디페녹시페닐
- [0528] (313) 3,5-디히드록시페닐
- [0529] (314) 2,4-디부틸페닐
- [0530] (315) 2,4-디(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- [0531] (316) 2,4-디페닐페닐
- [0532] (317) 2,4-디에톡시카르보닐페닐
- [0533] (318) 2,4-디도데실옥시페닐
- [0534] (319) 2,4-디메틸페닐
- [0535] (320) 2,4-디클로로페닐
- [0536] (321) 2,4-디벤조일페닐
- [0537] (322) 2,4-디아세톡시페닐
- [0538] (323) 2,4-디메톡시페닐

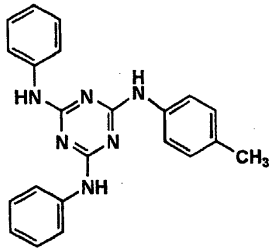
- [0539] (324) 2,4-디-N-메틸아미노페닐
- [0540] (325) 2,4-디이소부틸릴아미노페닐
- [0541] (326) 2,4-디페녹시페닐
- [0542] (327) 2,4-디히드록시페닐
- [0543] (328) 2,3-디부틸페닐
- [0544] (329) 2,3-디(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- [0545] (330) 2,3-디페닐페닐
- [0546] (331) 2,3-디에톡시카르보닐페닐
- [0547] (332) 2,3-디도데실옥시페닐
- [0548] (333) 2,3-디메틸페닐
- [0549] (334) 2,3-디클로로페닐
- [0550] (335) 2,3-디벤조일페닐
- [0551] (336) 2,3-디아세톡시페닐
- [0552] (337) 2,3-디메톡시페닐
- [0553] (338) 2,3-디-N-메틸아미노페닐
- [0554] (339) 2,3-디이소부틸릴아미노페닐
- [0555] (340) 2,3-디페녹시페닐
- [0556] (341) 2,3-디히드록시페닐
- [0557] (342) 2,6-디부틸페닐
- [0558] (343) 2,6-디(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- [0559] (344) 2,6-디페닐페닐
- [0560] (345) 2,6-디에톡시카르보닐페닐
- [0561] (346) 2,6-디도데실옥시페닐
- [0562] (347) 2,6-디메틸페닐
- [0563] (348) 2,6-디클로로페닐
- [0564] (349) 2,6-디벤조일페닐
- [0565] (350) 2,6-디아세톡시페닐
- [0566] (351) 2,6-디메톡시페닐
- [0567] (352) 2,6-디-N-메틸아미노페닐
- [0568] (353) 2,6-디이소부틸릴아미노페닐
- [0569] (354) 2,6-디페녹시페닐
- [0570] (355) 2,6-디히드록시페닐
- [0571] (356) 3,4,5-트리부틸페닐
- [0572] (357) 3,4,5-트리(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- [0573] (358) 3,4,5-트리페닐페닐
- [0574] (359) 3,4,5-트리에톡시카르보닐페닐

- [0575] (360) 3,4,5-트리도데실옥시페닐
- [0576] (361) 3,4,5-트리메틸페닐
- [0577] (362) 3,4,5-트리클로로페닐
- [0578] (363) 3,4,5-트리벤조일페닐
- [0579] (364) 3,4,5-트리아세톡시페닐
- [0580] (365) 3,4,5-트리메톡시페닐
- [0581] (366) 3,4,5-트리-N-메틸아미노페닐
- [0582] (367) 3,4,5-트리아소부티릴아미노페닐
- [0583] (368) 3,4,5-트리페녹시페닐
- [0584] (369) 3,4,5-트리히드록시페닐
- [0585] (370) 2,4,6-트리부틸페닐
- [0586] (371) 2,4,6-트리(2-메톡시-2-에톡시에틸)페닐
- [0587] (372) 2,4,6-트리페닐페닐
- [0588] (373) 2,4,6-트리에톡시카르보닐페닐
- [0589] (374) 2,4,6-트리도데실옥시페닐
- [0590] (375) 2,4,6-트리메틸페닐
- [0591] (376) 2,4,6-트리클로로페닐
- [0592] (377) 2,4,6-트리벤조일페닐
- [0593] (378) 2,4,6-트리아세톡시페닐
- [0594] (379) 2,4,6-트리메톡시페닐
- [0595] (380) 2,4,6-트리-N-메틸아미노페닐
- [0596] (381) 2,4,6-트리아소부티릴아미노페닐
- [0597] (382) 2,4,6-트리페녹시페닐
- [0598] (383) 2,4,6-트리히드록시페닐
- [0599] (384) 펜타플루오로페닐
- [0600] (385) 펜타클로로페닐
- [0601] (386) 펜타메톡시페닐
- [0602] (387) 6-N-메틸술파모일-8-메톡시-2-나프틸
- [0603] (388) 5-N-메틸술파모일-2-나프틸
- [0604] (389) 6-N-페닐술파모일-2-나프틸
- [0605] (390) 5-에톡시-7-N-메틸술파모일-2-나프틸
- [0606] (391) 3-메톡시-2-나프틸
- [0607] (392) 1-에톡시-2-나프틸
- [0608] (393) 6-N-페닐술파모일-8-메톡시-2-나프틸
- [0609] (394) 5-메톡시-7-N-페닐술파모일-2-나프틸
- [0610] (395) 1-(4-메틸페닐)-2-나프틸

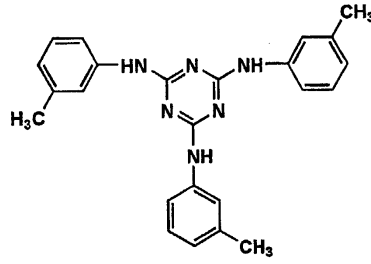
- [0611] (396) 6,8-디-N-메틸술폴라모일-2-나프틸
- [0612] (397) 6-N-2-아세톡시에틸술폴라모일-8-메톡시-2-나프틸
- [0613] (398) 5-아세톡시-7-N-페닐술폴라모일-2-나프틸
- [0614] (399) 3-벤조일옥시-2-나프틸
- [0615] (400) 5-아세틸아미노-1-나프틸
- [0616] (401) 2-메톡시-1-나프틸
- [0617] (402) 4-페녹시-1-나프틸
- [0618] (403) 5-N-메틸술폴라모일-1-나프틸
- [0619] (404) 3-N-메틸카르바모일-4-히드록시-1-나프틸
- [0620] (405) 5-메톡시-6-N-에틸술폴라모일-1-나프틸
- [0621] (406) 7-테트라데실옥시-1-나프틸
- [0622] (407) 4-(4-메틸페녹시)-1-나프틸
- [0623] (408) 6-N-메틸술폴라모일-1-나프틸
- [0624] (409) 3-N,N-디메틸카르바모일-4-메톡시-1-나프틸
- [0625] (410) 5-메톡시-6-N-벤질술폴라모일-1-나프틸
- [0626] (411) 3,6-디-N-페닐술폴라모일-1-나프틸
- [0627] (412) 메틸
- [0628] (413) 에틸
- [0629] (414) 부틸
- [0630] (415) 옥틸
- [0631] (416) 도데실
- [0632] (417) 2-부톡시-2-에톡시에틸
- [0633] (418) 벤질

[0634] (419) 4-메톡시벤질

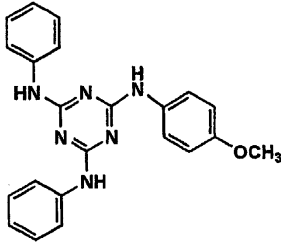
(420)



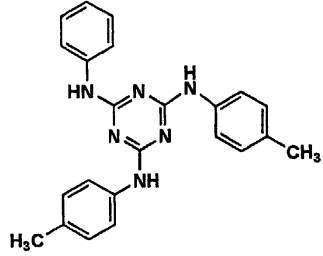
(420')



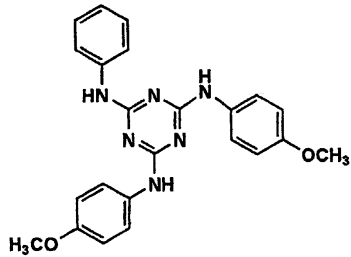
(421)



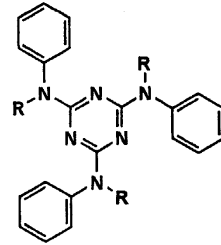
(422)



(423)



(424)~(426)



[0635]

(424) 메틸

[0636]

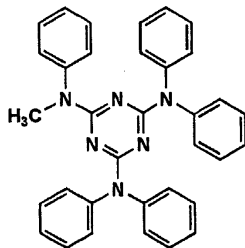
(425) 페닐

[0637]

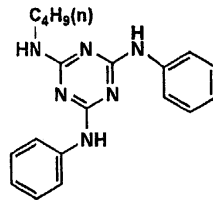
(426) 부틸

[0638]

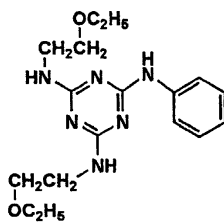
(427)



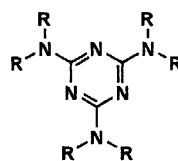
(428)



(429)



(430)~(437)



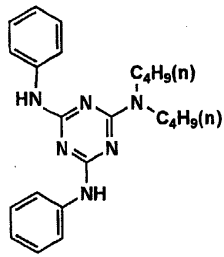
[0639]

(430) 메틸

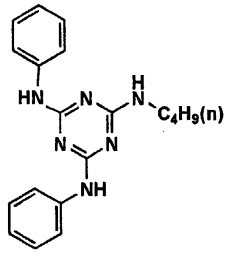
[0640]

- [0641] (431) 에틸
- [0642] (432) 부틸
- [0643] (433) 옥틸
- [0644] (434) 도데실
- [0645] (435) 2-부톡시-2-에톡시에틸
- [0646] (436) 벤질
- [0647] (437) 4-메톡시벤질

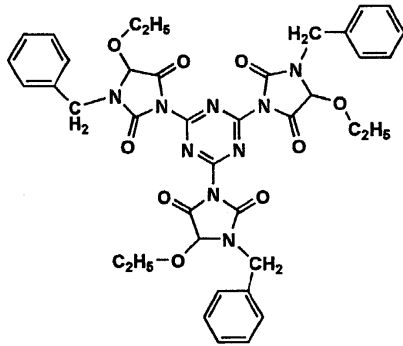
(438)



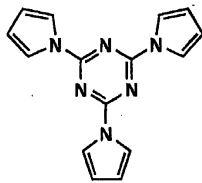
(439)



(440)

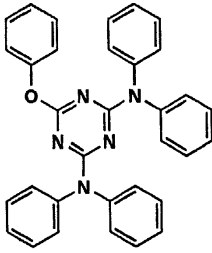


(441)

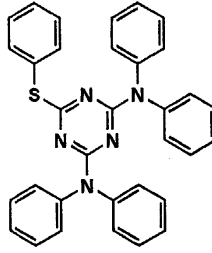


[0648]

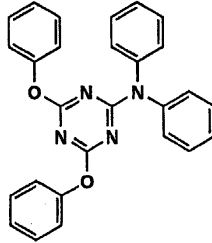
(442)



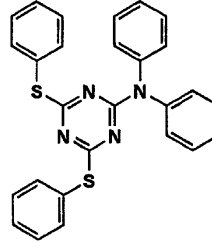
(443)



(444)



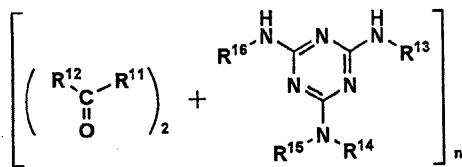
(445)



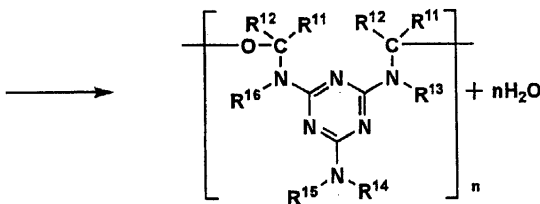
[0649]

[0650]

본 발명에서는 1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물로서 멜라민 중합체를 사용하여도 좋다. 멜라민 중합체는 하기 화학식 6으로 나타내는 멜라민 화합물과 카르보닐 화합물과의 중합 반응에 의해 합성하는 것이 바람직하다.



화학식 6



[0651]

[0652]

상기 합성 반응식에서, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅ 및 R₁₆은 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 복소환기이다.

[0653]

상기 알킬기, 알케닐기, 아릴기 및 복소환기 및 이들의 치환기는 상기 화학식 5에서 설명한 각 기, 이들의 치환기와 동일한 의미이다.

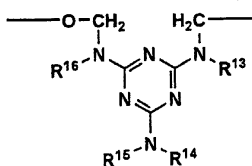
[0654]

멜라민 화합물과 카르보닐 화합물과의 중합 반응은 통상의 멜라민 수지(예를 들면, 멜라민포름알데히드 수지 등)의 합성 방법과 마찬가지로이다. 또한, 시판되고 있는 멜라민 중합체(멜라민 수지)를 사용하여도 좋다.

[0655]

멜라민 중합체의 분자량은 2000 내지 40만인 것이 바람직하다. 멜라민 중합체의 반복 단위의 구체예를 이하에 나타낸다.

(MP-1)~(MP-50)



[0656]

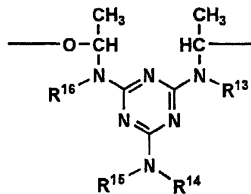
- MP-1 : R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ : CH₂OH
 MP-2 : R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ : CH₂OCH₃
 MP-3 : R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-4 : R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-5 : R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ : CH₂NHCOCH=CH₂
 MP-6 : R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃
 MP-7 : R₁₃, R₁₄, R₁₅ : CH₂OH ; R₁₆ : CH₂OCH₃
 MP-8 : R₁₃, R₁₄, R₁₆ : CH₂OH ; R₁₅ : CH₂OCH₃
 MP-9 : R₁₃, R₁₄ : CH₂OH ; R₁₅, R₁₆ : CH₂OCH₃
 MP-10 : R₁₃, R₁₆ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₅ : CH₂OCH₃
 MP-11 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₅, R₁₆ : CH₂OCH₃
 MP-12 : R₁₃, R₁₄, R₁₆ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂OH
 MP-13 : R₁₃, R₁₆ : CH₂OCH₃ ; R₁₄, R₁₅ : CH₂OH
 MP-14 : R₁₃, R₁₄, R₁₅ : CH₂OH ; R₁₆ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-15 : R₁₃, R₁₄, R₁₆ : CH₂OH ; R₁₅ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-16 : R₁₃, R₁₄ : CH₂OH ; R₁₅, R₁₆ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-17 : R₁₃, R₁₆ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₅ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-18 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₅, R₁₆ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-19 : R₁₃, R₁₄, R₁₆ : CH₂O-i-C₄H₉ ; R₁₅ : CH₂OH
 MP-20 : R₁₃, R₁₆ : CH₂O-i-C₄H₉ ; R₁₄, R₁₅ : CH₂OH
 MP-21 : R₁₃, R₁₄, R₁₅ : CH₂OH ; R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-22 : R₁₃, R₁₄, R₁₆ : CH₂OH ; R₁₅ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-23 : R₁₃, R₁₄ : CH₂OH ; R₁₅, R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-24 : R₁₃, R₁₆ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₅ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-25 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₅, R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-26 : R₁₃, R₁₄, R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R₁₅ : CH₂OH
 MP-27 : R₁₃, R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R₁₄, R₁₅ : CH₂OH
 MP-28 : R₁₃, R₁₄ : CH₂OH ; R₁₅ : CH₂OCH₃ ; R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-29 : R₁₃, R₁₄ : CH₂OH ; R₁₅ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R₁₆ : CH₂OCH₃
 MP-30 : R₁₃, R₁₆ : CH₂OH ; R₁₄ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-31 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₅ : CH₂OCH₃ ; R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-32 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₆ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-33 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄ : CH₂OCH₃ ; R₁₅, R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-34 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₅ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R₁₆ : CH₂OCH₃
 MP-35 : R₁₃, R₁₄ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂OH ; R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-36 : R₁₃, R₁₆ : CH₂OCH₃ ; R₁₄ : CH₂OH ; R₁₅ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-37 : R₁₃ : CH₂OCH₃ ; R₁₄, R₁₅ : CH₂OH ; R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-38 : R₁₃, R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R₁₄ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂OH

[0657]

- MP-39 : $R_{13} : CH_2OH ; R_{14} : CH_2OCH_3 ; R_{15} : CH_2O-n-C_4H_9 ; R_{16} : CH_2NHCOCH=CH_2$
- MP-40 : $R_{13} : CH_2OH ; R_{14} : CH_2OCH_3 ; R_{15} : CH_2NHCOCH=CH_2 ; R_{16} : CH_2O-n-C_4H_9$
- MP-41 : $R_{13} : CH_2OH ; R_{14} : CH_2O-n-C_4H_9 ; R_{15} : CH_2NHCOCH=CH_2 ; R_{16} : CH_2OCH_3$
- MP-42 : $R_{13} : CH_2OCH_3 ; R_{14} : CH_2OH ; R_{15} : CH_2O-n-C_4H_9 ; R_{16} : CH_2NHCOCH=CH_2$
- MP-43 : $R_{13} : CH_2OCH_3 ; R_{14} : CH_2OH ; R_{15} : CH_2NHCOCH=CH_2 ; R_{16} : CH_2O-n-C_4H_9$
- MP-44 : $R_{13} : CH_2O-n-C_4H_9 ; R_{14} : CH_2OCH_3 ; R_{15} : CH_2OH ; R_{16} : CH_2NHCOCH=CH_2$
- MP-45 : $R_{13} : CH_2OH ; R_{14} : CH_2OCH_3 ; R_{15} : CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3 ; R_{16} : CH_2NHCOCH=CH_2$
- MP-46 : $R_{13} : CH_2OH ; R_{14} : CH_2OCH_3 ; R_{15} : CH_2NHCOCH=CH_2 ; R_{16} : CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$
- MP-47 : $R_{13} : CH_2OH ; R_{14} : CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3 ; R_{15} : CH_2NHCOCH=CH_2 ; R_{16} : CH_2OCH_3$
- MP-48 : $R_{13} : CH_2OCH_3 ; R_{14} : CH_2OH ; R_{15} : CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3 ; R_{16} : CH_2NHCOCH=CH_2$
- MP-49 : $R_{13} : CH_2OCH_3 ; R_{14} : CH_2OH ; R_{15} : CH_2NHCOCH=CH_2 ; R_{16} : CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$
- MP-50 : $R_{13} : CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3 ; R_{14} : CH_2OCH_3 ; R_{15} : CH_2OH ; R_{16} : CH_2NHCOCH=CH_2$

[0658]

(MP-51)~(MP-100)



[0659]

- MP-51 : $R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16} : CH_2OH$
- MP-52 : $R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16} : CH_2OCH_3$
- MP-53 : $R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16} : CH_2O-i-C_4H_9$

[0660]

MP-54 : R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-55 : R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ : CH₂NHCOCH=CH₂
 MP-56 : R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ : CH₂NHCO (CH₂)₇CH=CH (CH₂)₇CH

3

MP-57 : R₁₃, R₁₄, R₁₅ : CH₂OH ; R₁₆ : CH₂OCH₃
 MP-58 : R₁₃, R₁₄, R₁₆ : CH₂OH ; R₁₅ : CH₂OCH₃
 MP-59 : R₁₃, R₁₄ : CH₂OH ; R₁₅, R₁₆ : CH₂OCH₃
 MP-60 : R₁₃, R₁₆ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₅ : CH₂OCH₃
 MP-61 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₅, R₁₆ : CH₂OCH₃
 MP-62 : R₁₃, R₁₄, R₁₆ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂OH
 MP-63 : R₁₃, R₁₆ : CH₂OCH₃ ; R₁₄, R₁₅ : CH₂OH
 MP-64 : R₁₃, R₁₄, R₁₅ : CH₂OH ; R₁₆ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-65 : R₁₃, R₁₄, R₁₆ : CH₂OH ; R₁₅ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-66 : R₁₃, R₁₄ : CH₂OH ; R₁₅, R₁₆ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-67 : R₁₃, R₁₆ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₅ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-68 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₅, R₁₆ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-69 : R₁₃, R₁₄, R₁₆ : CH₂O-i-C₄H₉ ; R₁₅ : CH₂OH
 MP-70 : R₁₃, R₁₆ : CH₂O-i-C₄H₉ ; R₁₄, R₁₅ : CH₂OH
 MP-71 : R₁₃, R₁₄, R₁₅ : CH₂OH ; R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-72 : R₁₃, R₁₄, R₁₆ : CH₂OH ; R₁₅ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-73 : R₁₃, R₁₄ : CH₂OH ; R₁₅, R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-74 : R₁₃, R₁₆ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₅ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-75 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₅, R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-76 : R₁₃, R₁₄, R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R₁₅ : CH₂OH
 MP-77 : R₁₃, R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R₁₄, R₁₅ : CH₂OH
 MP-78 : R₁₃, R₁₄ : CH₂OH ; R₁₅ : CH₂OCH₃ ; R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-79 : R₁₃, R₁₄ : CH₂OH ; R₁₅ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R₁₆ : CH₂OCH₃
 MP-80 : R₁₃, R₁₆ : CH₂OH ; R₁₄ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-81 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₅ : CH₂OCH₃ ; R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-82 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₆ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-83 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄ : CH₂OCH₃ ; R₁₅, R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-84 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₅ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R₁₆ : CH₂OCH₃
 MP-85 : R₁₃, R₁₄ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂OH ; R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-86 : R₁₃, R₁₆ : CH₂OCH₃ ; R₁₄ : CH₂OH ; R₁₅ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-87 : R₁₃ : CH₂OCH₃ ; R₁₄, R₁₅ : CH₂OH ; R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-88 : R₁₃, R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R₁₄ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂OH
 MP-89 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R₁₆ :
 CH₂NHCOCH=CH₂
 MP-90 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂NHCOCH=CH₂ ;
 R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉

[0661]

MP-91 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R₁₅ : CH₂NHCOCH=CH₂ ; R₁₆ : CH₂OCH₃

MP-92 : R₁₃ : CH₂OCH₃ ; R₁₄ : CH₂OH ; R₁₅ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R₁₆ : CH₂NHCOCH=CH₂

MP-93 : R₁₃ : CH₂OCH₃ ; R₁₄ : CH₂OH ; R₁₅ : CH₂NHCOCH=CH₂ ; R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉

MP-94 : R₁₃ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R₁₄ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂OH ; R₁₆ : CH₂NHCOCH=CH₂

MP-95 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃ ; R₁₆ : CH₂NHCOCH=CH₂

MP-96 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂NHCOCH=CH₂ ; R₁₆ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃

MP-97 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃ ; R₁₅ : CH₂NHCOCH=CH₂ ; R₁₆ : CH₂OCH₃

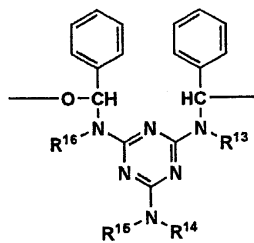
MP-98 : R₁₃ : CH₂OCH₃ ; R₁₄ : CH₂OH ; R₁₅ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃ ; R₁₆ : CH₂NHCOCH=CH₂

MP-99 : R₁₃ : CH₂OCH₃ ; R₁₄ : CH₂OH ; R₁₅ : CH₂NHCOCH=CH₂ ; R₁₆ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃

MP-100 : R₁₃ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃ ; R₁₄ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂OH ; R₁₆ : CH₂NHCOCH=CH₂

[0662]

(MP-101)~(MP-150)



[0663]

MP-101 : R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆ : CH₂OH

MP-102 : R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆ : CH₂OCH₃

MP-103 : R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆ : CH₂O-i-C₄H₉

MP-104 : R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉

[0664]

MP-105 : R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆ : CH₂NHCOCH=CH₂

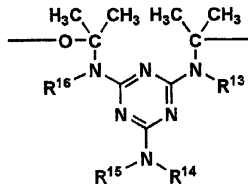
- MP-106 : $R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16} : CH_2NHCO (CH_2)_7CH=CH (CH_2)_7C$
 H_3
- MP-107 : $R_{13}, R_{14}, R_{15} : CH_2OH ; R_{16} : CH_2OCH_3$
- MP-108 : $R_{13}, R_{14}, R_{16} : CH_2OH ; R_{15} : CH_2OCH_3$
- MP-109 : $R_{13}, R_{14} : CH_2OH ; R_{15}, R_{16} : CH_2OCH_3$
- MP-110 : $R_{13}, R_{16} : CH_2OH ; R_{14}, R_{15} : CH_2OCH_3$
- MP-111 : $R_{13} : CH_2OH ; R_{14}, R_{15}, R_{16} : CH_2OCH_3$
- MP-112 : $R_{13}, R_{14}, R_{16} : CH_2OCH_3 ; R_{15} : CH_2OH$
- MP-113 : $R_{13}, R_{16} : CH_2OCH_3 ; R_{14}, R_{15} : CH_2OH$
- MP-114 : $R_{13}, R_{14}, R_{15} : CH_2OH ; R_{16} : CH_2O-i-C_4H_9$
- MP-115 : $R_{13}, R_{14}, R_{16} : CH_2OH ; R_{15} : CH_2O-i-C_4H_9$
- MP-116 : $R_{13}, R_{14} : CH_2OH ; R_{15}, R_{16} : CH_2O-i-C_4H_9$
- MP-117 : $R_{13}, R_{16} : CH_2OH ; R_{14}, R_{15} : CH_2O-i-C_4H_9$
- MP-118 : $R_{13} : CH_2OH ; R_{14}, R_{15}, R_{16} : CH_2O-i-C_4H_9$
- MP-119 : $R_{13}, R_{14}, R_{16} : CH_2O-i-C_4H_9 ; R_{15} : CH_2OH$
- MP-120 : $R_{13}, R_{16} : CH_2O-i-C_4H_9 ; R_{14}, R_{15} : CH_2OH$
- MP-121 : $R_{13}, R_{14}, R_{15} : CH_2OH ; R_{16} : CH_2O-n-C_4H_9$
- MP-122 : $R_{13}, R_{14}, R_{16} : CH_2OH ; R_{15} : CH_2O-n-C_4H_9$
- MP-123 : $R_{13}, R_{14} : CH_2OH ; R_{15}, R_{16} : CH_2O-n-C_4H_9$
- MP-124 : $R_{13}, R_{16} : CH_2OH ; R_{14}, R_{15} : CH_2O-n-C_4H_9$
- MP-125 : $R_{13} : CH_2OH ; R_{14}, R_{15}, R_{16} : CH_2O-n-C_4H_9$
- MP-126 : $R_{13}, R_{14}, R_{16} : CH_2O-n-C_4H_9 ; R_{15} : CH_2OH$
- MP-127 : $R_{13}, R_{16} : CH_2O-n-C_4H_9 ; R_{14}, R_{15} : CH_2OH$
- MP-128 : $R_{13}, R_{14} : CH_2OH ; R_{15} : CH_2OCH_3 ; R_{16} : CH_2O-n-C_4H_9$
- MP-129 : $R_{13}, R_{14} : CH_2OH ; R_{15} : CH_2O-n-C_4H_9 ; R_{16} : CH_2OCH_3$
- MP-130 : $R_{13}, R_{16} : CH_2OH ; R_{14} : CH_2OCH_3 ; R_{15} : CH_2O-n-C_4H_9$
- MP-131 : $R_{13} : CH_2OH ; R_{14}, R_{15} : CH_2OCH_3 ; R_{16} : CH_2O-n-C_4H_9$
- MP-132 : $R_{13} : CH_2OH ; R_{14}, R_{16} : CH_2OCH_3 ; R_{15} : CH_2O-n-C_4H_9$
- MP-133 : $R_{13} : CH_2OH ; R_{14} : CH_2OCH_3 ; R_{15}, R_{16} : CH_2O-n-C_4H_9$
- MP-134 : $R_{13} : CH_2OH ; R_{14}, R_{15} : CH_2O-n-C_4H_9 ; R_{16} : CH_2OCH_3$
- MP-135 : $R_{13}, R_{14} : CH_2OCH_3 ; R_{15} : CH_2OH ; R_{16} : CH_2O-n-C_4H_9$
- MP-136 : $R_{13}, R_{16} : CH_2OCH_3 ; R_{14} : CH_2OH ; R_{15} : CH_2O-n-C_4H_9$
- MP-137 : $R_{13} : CH_2OCH_3 ; R_{14}, R_{15} : CH_2OH ; R_{16} : CH_2O-n-C_4H_9$
- MP-138 : $R_{13}, R_{16} : CH_2O-n-C_4H_9 ; R_{14} : CH_2OCH_3 ; R_{15} : CH_2OH$
- MP-139 : $R_{13} : CH_2OH ; R_{14} : CH_2OCH_3 ; R_{15} : CH_2O-n-C_4H_9 ; R$
 $_{16} : CH_2NHCOCH=CH_2$
- MP-140 : $R_{13} : CH_2OH ; R_{14} : CH_2OCH_3 ; R_{15} : CH_2NHCOCH=CH$
 $_2 ; R_{16} : CH_2O-n-C_4H_9$
- MP-141 : $R_{13} : CH_2OH ; R_{14} : CH_2O-n-C_4H_9 ; R_{15} : CH_2NHCOCH$
 $=CH_2 ; R_{16} : CH_2OCH_3$

[0665]

- MP-142 : R₁₃ : CH₂OCH₃; R₁₄ : CH₂OH; R₁₅ : CH₂O-n-C₄H₉; R₁₆ : CH₂NHCOCH=CH₂
- MP-143 : R₁₃ : CH₂OCH₃; R₁₄ : CH₂OH; R₁₅ : CH₂NHCOCH=CH₂; R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
- MP-144 : R₁₃ : CH₂O-n-C₄H₉; R₁₄ : CH₂OCH₃; R₁₅ : CH₂OH; R₁₆ : CH₂NHCOCH=CH₂
- MP-145 : R₁₃ : CH₂OH; R₁₄ : CH₂OCH₃; R₁₅ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃; R₁₆ : CH₂NHCOCH=CH₂
- MP-146 : R₁₃ : CH₂OH; R₁₄ : CH₂OCH₃; R₁₅ : CH₂NHCOCH=CH₂; R₁₆ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃
- MP-147 : R₁₃ : CH₂OH; R₁₄ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃; R₁₅ : CH₂NHCOCH=CH₂; R₁₆ : CH₂OCH₃
- MP-148 : R₁₃ : CH₂OCH₃; R₁₄ : CH₂OH; R₁₅ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃; R₁₆ : CH₂NHCOCH=CH₂
- MP-149 : R₁₃ : CH₂OCH₃; R₁₄ : CH₂OH; R₁₅ : CH₂NHCOCH=CH₂; R₁₆ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃
- MP-150 : R₁₃ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃; R₁₄ : CH₂OCH₃; R₁₅ : CH₂OH; R₁₆ : CH₂NHCOCH=CH₂

[0666]

(MP-151)~(MP-200)



[0667]

- MP-151 : R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ : CH₂OH
- MP-152 : R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ : CH₂OCH₃
- MP-153 : R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ : CH₂O-i-C₄H₉
- MP-154 : R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
- MP-155 : R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ : CH₂NHCOCH=CH₂
- MP-156 : R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃
- MP-157 : R₁₃, R₁₄, R₁₅ : CH₂OH; R₁₆ : CH₂OCH₃
- MP-158 : R₁₃, R₁₄, R₁₆ : CH₂OH; R₁₅ : CH₂OCH₃

[0668]

MP-159 : R₁₃, R₁₄ : CH₂OH ; R₁₅, R₁₆ : CH₂OCH₃
 MP-160 : R₁₃, R₁₆ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₅ : CH₂OCH₃
 MP-161 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₅, R₁₆ : CH₂OCH₃
 MP-162 : R₁₃, R₁₄, R₁₆ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂OH
 MP-163 : R₁₃, R₁₆ : CH₂OCH₃ ; R₁₄, R₁₅ : CH₂OH
 MP-164 : R₁₃, R₁₄, R₁₅ : CH₂OH ; R₁₆ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-165 : R₁₃, R₁₄, R₁₆ : CH₂OH ; R₁₅ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-166 : R₁₃, R₁₄ : CH₂OH ; R₁₅, R₁₆ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-167 : R₁₃, R₁₆ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₅ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-168 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₅, R₁₆ : CH₂O-i-C₄H₉
 MP-169 : R₁₃, R₁₄, R₁₆ : CH₂O-i-C₄H₉ ; R₁₅ : CH₂OH
 MP-170 : R₁₃, R₁₆ : CH₂O-i-C₄H₉ ; R₁₄, R₁₅ : CH₂OH
 MP-171 : R₁₃, R₁₄, R₁₅ : CH₂OH ; R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-172 : R₁₃, R₁₄, R₁₆ : CH₂OH ; R₁₅ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-173 : R₁₃, R₁₄ : CH₂OH ; R₁₅, R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-174 : R₁₃, R₁₆ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₅ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-175 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₅, R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-176 : R₁₃, R₁₄, R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R₁₅ : CH₂OH
 MP-177 : R₁₃, R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R₁₄, R₁₅ : CH₂OH
 MP-178 : R₁₃, R₁₄ : CH₂OH ; R₁₅ : CH₂OCH₃ ; R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-179 : R₁₃, R₁₄ : CH₂OH ; R₁₅ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R₁₆ : CH₂OCH₃
 MP-180 : R₁₃, R₁₆ : CH₂OH ; R₁₄ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-181 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₅ : CH₂OCH₃ ; R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-182 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₆ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-183 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄ : CH₂OCH₃ ; R₁₅, R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-184 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄, R₁₅ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R₁₆ : CH₂OCH₃
 MP-185 : R₁₃, R₁₄ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂OH ; R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-186 : R₁₃, R₁₆ : CH₂OCH₃ ; R₁₄ : CH₂OH ; R₁₅ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-187 : R₁₃ : CH₂OCH₃ ; R₁₄, R₁₅ : CH₂OH ; R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-188 : R₁₃, R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R₁₄ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂OH
 MP-189 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R₁₆ : CH₂NHCOCH=CH₂
 MP-190 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂NHCOCH=CH₂ ; R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉
 MP-191 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R₁₅ : CH₂NHCOCH=CH₂ ; R₁₆ : CH₂OCH₃
 MP-192 : R₁₃ : CH₂OCH₃ ; R₁₄ : CH₂OH ; R₁₅ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R₁₆ : CH₂NHCOCH=CH₂
 MP-193 : R₁₃ : CH₂OCH₃ ; R₁₄ : CH₂OH ; R₁₅ : CH₂NHCOCH=CH₂ ; R₁₆ : CH₂O-n-C₄H₉

[0669]

MP-194 : R₁₃ : CH₂O-n-C₄H₉ ; R₁₄ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂OH ; R₁₆ : CH₂NHCOCH=CH₂
 MP-195 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃ ; R₁₆ : CH₂NHCOCH=CH₂
 MP-196 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂NHCOCH=CH₂ ; R₁₆ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃
 MP-197 : R₁₃ : CH₂OH ; R₁₄ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃ ; R₁₅ : CH₂NHCOCH=CH₂ ; R₁₆ : CH₂OCH₃
 MP-198 : R₁₃ : CH₂OCH₃ ; R₁₄ : CH₂OH ; R₁₅ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃ ; R₁₆ : CH₂NHCOCH=CH₂
 MP-199 : R₁₃ : CH₂OCH₃ ; R₁₄ : CH₂OH ; R₁₅ : CH₂NHCOCH=CH₂ ; R₁₆ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃
 MP-200 : R₁₃ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃ ; R₁₄ : CH₂OCH₃ ; R₁₅ : CH₂OH ; R₁₆ : CH₂NHCOCH=CH₂

[0670]

[0671]

본 발명에서는, 상기 반복 단위를 2종류 이상 조합한 공중합체를 사용하여도 좋다. 2종류 이상의 단독 중합체

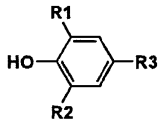
또는 공중합체를 병용하여도 좋다.

- [0672] 또한, 2종류 이상의 1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물을 병용하여도 좋다. 2종류 이상의 원반상 화합물(예를 들면, 1,3,5-트리아진환을 갖는 화합물과 포르피린 골격을 갖는 화합물)을 병용하여도 좋다.
- [0673] 이들 첨가제는 셀룰로오스 에스테르 필름에 대해서 0.2 내지 30 질량%, 특히 바람직하게는 1 내지 20 질량% 함유하는 것이 바람직하다.
- [0674] 또한, 일본 특허 공개 2001-235621호의 화학식 I로 표시되어 있는 트리아진계 화합물도 본 발명에 따른 셀룰로오스 에스테르 필름에 바람직하게 사용된다.
- [0675] 본 발명에 따른 셀룰로오스 에스테르 필름은 자외선 흡수제를 2종 이상을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0676] 또한, 자외선 흡수제로는 고분자 자외선 흡수제도 바람직하게 사용할 수 있고, 특히 일본 특허 공개 (평)6-148430호에 기재된 중합체 형태의 자외선 흡수제가 바람직하게 사용된다.
- [0677] 자외선 흡수제의 첨가 방법은 메탄올, 에탄올, 부탄올 등의 알코올이나 메틸렌클로라이드, 아세트산메틸, 아세톤, 디옥솔란 등의 유기 용매 또는 이들의 혼합 용매에 자외선 흡수제를 용해하고 나서 도프에 첨가하거나, 또는 직접 도프 조성 중에 첨가할 수도 있다. 무기 분체와 같이 유기 용제에 용해하지 않는 것은 유기 용제와 셀룰로오스 에스테르 중에 디졸버(dissolver)나 샌드밀을 사용하여, 분산하고 나서 도프에 첨가한다.
- [0678] 자외선 흡수제의 사용량은 자외선 흡수제의 종류, 사용 조건 등에 따라 동일한 것은 아니지만, 셀룰로오스 에스테르 필름의 건조 막 두께가 30 내지 200 μm 인 경우는 셀룰로오스 에스테르 필름에 대해서 0.5 내지 4.0 질량%가 바람직하고, 0.6 내지 2.0 질량%가 더욱 바람직하다.
- [0679] <미립자>
- [0680] 본 발명에 따른 셀룰로오스 에스테르 필름에는 미립자를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0681] 본 발명에 사용되는 미립자로는, 무기 화합물의 예로서 이산화규소, 이산화 티탄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 탄산칼슘, 탈크, 점토, 소성 카올린, 소성 규산칼슘, 수화 규산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘 및 인산칼슘을 들 수 있다. 미립자는 규소를 포함하는 것이 탁도가 낮아진다는 점에서 바람직하고, 특히 이산화규소가 바람직하다.
- [0682] 미립자의 일차 입자의 평균 입경은 5 내지 50 nm가 바람직하고, 더욱 바람직한 것은 7 내지 20 nm이다. 이들은 주로 입경 0.05 내지 0.3 μm 의 2차 응집체로서 함유되는 것이 바람직하다. 셀룰로오스 에스테르 필름 중의 이들 미립자의 함유량은 0.05 내지 1 질량%인 것이 바람직하고, 특히 0.1 내지 0.5 질량%가 바람직하다. 공유연법에 의한 다층 구성의 셀룰로오스 에스테르 필름의 경우는 표면에 상기 첨가량의 미립자를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0683] 이산화규소의 미립자는, 예를 들면 에어로실 R972, R972V, R974, R812, 200, 200V, 300, R202, OX50, TT600(이상 닷뽀 에어로실(주)제)의 상품명으로 시판되고 있어 사용할 수 있다.
- [0684] 산화지르코늄의 미립자는, 예를 들면 에어로실 R976 및 R811(이상 닷뽀 에어로실(주)제)의 상품명으로 시판되고 있어 사용할 수 있다.
- [0685] 중합체의 예로서, 실리콘 수지, 불소 수지 및 아크릴 수지를 들 수 있다. 실리콘 수지가 바람직하고, 특히 삼차원의 메쉬상 구조를 갖는 것이 바람직하고, 예를 들면 토스팔 103, 동 105, 동 108, 동 120, 동 145, 동 3120 및 동 240(이상 도시바 실리콘(주)제)의 상품명으로 시판되고 있어 사용할 수 있다.
- [0686] 이들 중에서도 에어로실 200V, 에어로실 R972V가 셀룰로오스 에스테르 필름의 탁도를 낮게 유지하면서, 마찰 계수를 낮추는 효과가 크기 때문에 특히 바람직하게 사용된다. 본 발명에서 사용되는 셀룰로오스 에스테르 필름에서는 활성선 경화 수지층의 이면층의 운동 마찰 계수가 1.0 이하인 것이 바람직하다.
- [0687] <산화 방지제>
- [0688] 본 발명은 이하의 산화 방지제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0689] 산화 방지제로는, 페놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 황계 산화 방지제, 내열 가공 안정제, 산소 스캐빈저 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 페놀계 산화 방지제, 특히 알킬 치환 페놀계 산화 방지제가 바람직하다. 이들 산화 방지제를 배합함으로써, 투명성, 내열성 등을 저하시키지 않고, 성형시 열이나 산화 열화 등에 의한 성형

체의 착색이나 강도 저하를 방지할 수 있다. 이들 산화 방지제는 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있고, 그 배합량은 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위에서 적절하게 선택되지만, 본 발명에 따른 셀룰로오스 에스테르 100 질량부에 대해서 바람직하게는 0.001 내지 5 질량부, 보다 바람직하게는 0.01 내지 1 질량부이다.

[0690] 산화 방지제로는, 힌더드 페놀 산화 방지제 화합물은 이미 알려진 화합물이고, 예를 들면 미국 특허 제 4,839,405호 명세서의 제12 내지 14란에 기재되어 있는 것 등의 2,6-디알킬페놀 유도체 화합물이 포함된다. 이러한 화합물에는 이하의 화학식 7의 것이 포함된다.

화학식 7



[0691]

[0692] 상기 식 중, R1, R2 및 R3은 추가로 치환되어 있거나, 치환되어 있지 않은 알킬 치환기를 나타낸다. 힌더드 페놀 화합물의 구체예에는, n-옥타데실3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트, n-옥타데실3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)-아세테이트, n-옥타데실3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트, n-헥실3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐벤조에이트, n-도데실3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐벤조에이트, 네오-도데실3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 도데실 β-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 에틸 α-(4-히드록시-3,5-디-t-부틸페닐)이소부티레이트, 옥타데실 α-(4-히드록시-3,5-디-t-부틸페닐)이소부티레이트, 옥타데실 α-(4-히드록시-3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 2-(n-옥틸티오)에틸3,5-디-t-부틸-4-히드록시-벤조에이트, 2-(n-옥틸티오)에틸3,5-디-t-부틸-4-히드록시-페닐아세테이트, 2-(n-옥타데실티오)에틸3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐아세테이트, 2-(n-옥타데실티오)에틸3,5-디-t-부틸-4-히드록시-벤조에이트, 2-(2-히드록시에틸티오)에틸3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트, 디에틸글리콜비스-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시-페닐)프로피오네이트, 2-(n-옥타데실티오)에틸3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 스테아라아미드N,N-비스-[에틸렌3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], n-부틸이미노N,N-비스-[에틸렌3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 2-(2-스테아로일옥시에틸티오)에틸3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트, 2-(2-스테아로일옥시에틸티오)에틸7-(3-메틸-5-t-부틸-4-히드록시페닐)헵타노에이트, 1,2-프로필렌글리콜비스-[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 에틸렌글리콜비스-[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 네오펜틸글리콜비스-[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 에틸렌글리콜비스-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐아세테이트), 글리세린-1-n-옥타데카노에이트-2,3-비스-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐아세테이트), 펜타에리트리톨-테트라키스-[3-(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트], 1,1,1-트리메틸올에탄-트리스-[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 소르비톨헥사-[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 2-히드록시에틸7-(3-메틸-5-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 2-스테아로일옥시에틸7-(3-메틸-5-t-부틸-4-히드록시페닐)헵타노에이트, 1,6-n-헥산디올-비스[(3',5'-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 펜타에리트리톨-테트라키스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시히드로신나메이트)가 포함된다. 상기 형태의 힌더드 페놀계 산화 방지제 화합물은, 예를 들면 시바 스페셜티 케미컬즈(Ciba Specialty Chemicals)사로부터 "이르가녹스(Irganox) 1076" 및 "이르가녹스 1010"이라는 상품명으로 시판되고 있다.

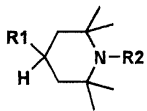
[0693] 그 밖의 산화 방지제로는, 구체적으로는 트리스노닐페닐포스파이트, 트리페닐포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트 등의 인계 산화 방지제, 디라우틸-3,3'-티오디프로피오네이트, 디미리스틸-3,3'-티오디프로피오네이트, 디스테아릴-3,3'-티오디프로피오네이트, 펜타에리트리톨테트라키스(3-라우릴티오프로피오네이트) 등의 황계 산화 방지제, 2-tert-부틸-6-(3-tert-부틸-2-히드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페닐아크릴레이트, 2-[1-(2-히드록시-3,5-디-tert-펜틸페닐)에틸]-4,6-디-tert-펜틸페닐아크릴레이트 등의 내열 가공 안정제, 일본 특허 공고 (평)08-27508호에 기재된 3,4-디히드로-2H-1-벤조피란계 화합물, 3,3'-스피로디크로만계 화합물, 1,1-스피로인단계 화합물, 모르폴린, 티오모르폴린, 티오모르폴린옥시드, 티오모르폴린디옥시드, 피페라진 골격을 부분 구조에 갖는 화합물, 일본 특허 공개 (평)03-174150호에 기재된 디알콕시벤젠계 화합물 등의 산소 스캐빈저 등을 들 수 있다. 이들 산화 방지제의 부분 구조가 중합체의 일부, 또는 규칙적으로 중합체에 펜던트되어 있어도 좋고, 가소제, 산소거제, 자외선 흡수제 등의 첨가제의 분자 구조의 일부에 도입되어 있어도 좋다.

[0694] (산 포착제)

[0695] 산 포착제로는, 미국 특허 제4,137,201호 명세서에 기재되어 있는 산 포착제로서의 예폭시 화합물을 함유시켜도

좋다. 이러한 산 포착제로서의 에폭시 화합물은 해당 기술 분야에서 이미 알려져 있고, 다양한 폴리글리콜의 디글리시딜에테르, 특히 폴리글리콜 1 몰 당 약 8 내지 40 몰의 에틸렌옥사이드 등의 축합에 의해서 유도되는 폴리글리콜, 글리세롤의 디글리시딜에테르 등, 금속 에폭시 화합물(예를 들면, 염화비닐 중합체 조성물에서 및 염화비닐 중합체 조성물과 함께 종래부터 이용되고 있는 것), 에폭시화 에테르 축합 생성물, 비스페놀 A의 디글리시딜에테르(즉, 4,4'-디히드록시디페닐디메틸메탄), 에폭시화 불포화 지방산 에스테르(특히, 2 내지 22개의 탄소 원자를 함유하고 있는 지방산의 4 내지 2개 정도의 탄소 원자의 알킬의 에스테르(예를 들면, 부틸에폭시스테아레이트) 등) 및 여러 가지의 에폭시화 장쇄 지방산 트리글리세리드 등(예를 들면, 에폭시화 대두유 등의 조성물에 의해서 대표되고, 예시될 수 있는 에폭시화 식물유 및 다른 불포화 천연유(이들은 때로는 에폭시화 천연글리세리드 또는 불포화 지방산이라 불리고, 이들 지방산은 일반적으로 12 내지 22개의 탄소 원자를 함유하고 있음))이 포함된다. 특히 바람직한 것은 시판되고 있는 에폭시기 함유 에폭시드 수지 화합물 EPON 815c 및 하기 화학식 8의 다른 에폭시화 에테르 올리고머 축합 생성물이다.

화학식 8



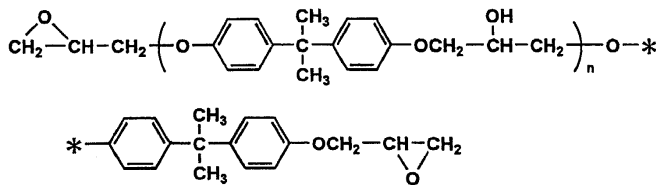
[0696]

[0697] 상기 식 중, n은 0 내지 12와 같다. 추가로 사용 가능한 산 포착제로는, 일본 특허 공개 (평)5-194788호 공보의 단락 번호 87 내지 105에 기재되어 있는 것이 포함된다.

[0698] (광 안정제)

[0699] 광 안정제로는 힌더드 아민 광 안정제(HALS) 화합물을 들 수 있고, 이것은 이미 알려진 화합물이며, 예를 들면 미국 특허 제4,619,956호 명세서의 제5 내지 11란 및 미국 특허 제4,839,405호 명세서의 제3 내지 5란에 기재되어 있는 바와 같이 2,2,6,6-테트라알킬피페리딘 화합물, 또는 이들의 산부가염 또는 이들과 금속 화합물과의 착체가 포함된다. 이러한 화합물에는 하기 화학식 9가 포함된다.

화학식 9

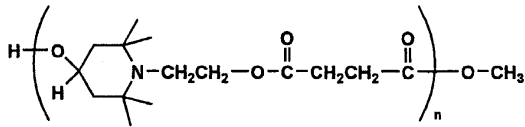


[0700]

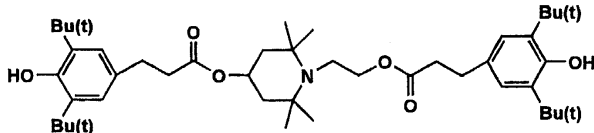
[0701] 상기 식 중, R1 및 R2는 H 또는 치환기이다. 힌더드 아민 광 안정제 화합물의 구체예에는, 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1-알릴-4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1-벤질-4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1-(4-t-부틸-2-부테닐)-4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1-에틸-4-살리실로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-메타크릴로일옥시-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, 1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일-β(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트, 1-벤질-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘말레이네이트(maleinate), (디-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-아디페이트, (디-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-세바케이트, (디-1,2,3,6-테트라메틸-2,6-디에틸-피페리딘-4-일)-세바케이트, (디-1-알릴-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)-프탈레이트, 1-아세틸-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일-아세테이트, 트리멜리트산-트리-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)에스테르, 1-아크릴로일-4-벤질옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 디부틸-말론산-디-(1,2,2,6,6-펜타메틸-피페리딘-4-일)-에스테르, 디벤질-말론산-디-(1,2,3,6-테트라메틸-2,6-디에틸-피페리딘-4-일)-에스테르, 디메틸-비스-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-옥시)-실란, 트리스-(1-프로필-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-포스파이트, 트리스-(1-프로필-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-포스페이트, N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-헥사메틸렌-1,6-디아민, N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-헥사메틸렌-1,6-디아세트아미드, 1-아세틸-4-(N-시클로헥실아세트아미드)-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘, 4-벤질아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-N,N'-디부틸-아디파미드, N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-N,N'-디시클로헥실-(2-히드록시프로필렌), N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-p-크실틸렌-디아민,

4-(비스-2-히드록시에틸)-아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, 4-메타크릴아미드-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, α-시아노-β-메틸-β-[N-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)]-아미노-아크릴산메틸에스테르. 바람직한 힌더드 아민 광 안정제의 예에는, 이하의 HALS-1 및 HALS-2가 포함된다.

[0702] HALS-1)



[0704] HALS-2)



[0706] 이들 힌더드 아민계 내광 안정제는 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있으며, 이들 힌더드 아민계 내광 안정제와 가소제, 산소거제, 자외선 흡수제 등의 첨가제와 병용할 수도 있고, 첨가제의 분자 구조의 일부에 도입되어 있을 수도 있다. 그 배합량은 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위에서 적절하게 선택되지만, 본 발명에 따른 셀룰로오스 에스테르 100 질량부에 대해서 바람직하게는 0.01 내지 20 질량부, 보다 바람직하게는 0.02 내지 15 질량부, 특히 바람직하게는 0.05 내지 10 질량부이다.

[0707] <염료>

[0708] 본 발명에서 사용되는 셀룰로오스 에스테르 필름에는 색 조정을 위해 염료를 첨가할 수도 있다. 예를 들면, 필름의 황색미를 억제하기 위해서 청색 염료를 첨가할 수도 있다. 바람직한 염료로는 안트라퀴논계 염료를 들 수 있다.

[0709] 안트라퀴논계 염료는 안트라퀴논의 1위치로부터 8위치까지의 임의의 위치에 임의의 치환기를 가질 수 있다. 바람직한 치환기로는 아닐리노기, 히드록실기, 아미노기, 니트로기 또는 수소 원자를 들 수 있다. 특히 일본 특허 공개 2001-154017호 공보의 단락 번호 [0034] 내지 [0037]에 기재된 청색 염료, 특히 안트라퀴논계 염료를 함유하는 것이 바람직하다.

[0710] 각종 첨가제는 제막 전의 셀룰로오스 에스테르 함유 용액인 도프에 회분식으로 첨가할 수도 있고, 첨가제 용해액을 별도로 준비하여 인라인 첨가할 수도 있다. 특히 미립자는 여과재에의 부하를 줄이기 위해서, 일부 또는 전량을 인라인 첨가하는 것이 바람직하다.

[0711] 첨가제 용해액을 인라인 첨가하는 경우는, 도프와의 혼합성을 양호하게 하기 위해서, 소량의 셀룰로오스 에스테르를 용해하는 것이 바람직하다. 바람직한 셀룰로오스 에스테르의 양은 용제 100 질량부에 대해서 1 내지 10 질량부이고, 보다 바람직하게는 3 내지 5 질량부이다.

[0712] 본 발명에서 인라인 첨가, 혼합을 행하기 위해서는, 예를 들면 스테틱 믹서(도레이 엔지니어링제), SWJ(도레이 정지형 관내 혼합기 하이-믹서(Hi-Mixer)) 등의 인라인 믹서 등이 바람직하게 사용된다.

[0713] <위상차 필름의 제조 방법>

[0714] 이어서, 본 발명의 셀룰로오스 에스테르계 위상차 필름의 제조 방법에 대해서 설명한다.

[0715] 본 발명의 위상차 필름의 제조는 셀룰로오스 에스테르 및 첨가제를 용제에 용해시켜 도프를 제조하는 공정, 도프를 벨트상 또는 드럼상의 금속 지지체 상에 유연하는 공정, 유연한 도프를 웹으로서 건조하는 공정, 금속 지지체로부터 박리하는 공정, 연신하는 공정, 추가로 건조하는 공정, 얻어진 필름을 추가로 열 처리하는 공정, 냉각 후 권취하는 공정에 의해 행해진다. 본 발명의 위상차 필름은 고흡분 중에 바람직하게는 셀룰로오스 에스테르를 70 내지 95 질량% 함유하는 것이다.

[0716] 도프를 제조하는 공정에 대해서 서술한다. 도프 중의 셀룰로오스 에스테르의 농도는 농도가 높은 것이 금속 지지체에 유연한 후의 건조 부하를 저감할 수 있어 바람직하지만, 셀룰로오스 에스테르의 농도가 지나치게 높으면 여과시의 부하가 증가하여, 여과 정밀도가 불량해진다. 이들을 양립시키는 농도로는 10 내지 35 질량%가 바람

직하고, 더욱 바람직하게는 15 내지 25 질량%이다.

- [0717] 본 발명의 도프에 사용되는 용제는 단독으로 사용하여도 2종 이상을 병용하여도 좋지만, 셀룰로오스 에스테르의 양용제와 빈용제를 혼합하여 사용하는 것이 생산 효율의 점에서 바람직하고, 양용제가 많은 것이 셀룰로오스 에스테르의 용해성의 점에서 바람직하다. 양용제와 빈용제의 혼합 비율의 바람직한 범위는 양용제가 70 내지 98 질량%이고, 빈용제가 2 내지 30 질량%이다. 양용제, 빈용제란, 사용하는 셀룰로오스 에스테르를 단독으로 용해하는 것을 양용제, 단독으로 팽윤하거나 또는 용해하지 않는 것을 빈용제라 정의하고 있다. 그 때문에, 셀룰로오스 에스테르의 아실기 치환도에 따라서, 양용제, 빈용제가 변경될 수 있으며, 예를 들면 아세톤을 용제로서 사용할 때에는, 셀룰로오스 에스테르의 아세트산 에스테르(아세틸기 치환도 2.4), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트에서는 양용제가 되고, 셀룰로오스의 아세트산 에스테르(아세틸기 치환도 2.8)에서는 빈용제가 된다.
- [0718] 본 발명에 사용되는 양용제는 특별히 한정되지 않지만, 메틸렌클로라이드 등의 유기 할로겐 화합물이나 디옥솔란류, 아세톤, 아세트산메틸, 아세토아세트산메틸 등을 들 수 있다. 특히 바람직하게는 메틸렌클로라이드 또는 아세트산메틸을 들 수 있다.
- [0719] 또한, 본 발명에 사용되는 빈용제는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 메탄올, 에탄올, n-부탄올, 시클로헥산, 시클로헥사논 등이 바람직하게 사용된다. 또한, 도프 중에는 물이 0.01 내지 2 질량% 함유되어 있는 것이 바람직하다.
- [0720] 상기에 기재된 도프를 제조할 때의 셀룰로오스 에스테르의 용해 방법으로는 일반적인 방법을 사용할 수 있다. 가열과 가압을 조합하면 상압에서의 비점 이상으로 가열할 수 있다. 용제의 상압에서의 비점 이상에서 또한 가압하에서 용제가 비등하지 않는 범위의 온도로 가열하면서 교반 용해하면, 겔이나 마마꼬라 불리는 괴상(塊狀) 미용해물의 발생을 방지하기 때문에 바람직하다. 또한, 셀룰로오스 에스테르를 빈용제와 혼합하여 습윤 또는 팽윤시킨 후, 추가로 양용제를 첨가하여 용해하는 방법도 바람직하게 사용된다.
- [0721] 가압은 질소 가스 등의 불활성 기체를 압입하는 방법이나, 가열에 의해서 용제의 증기압을 상승시키는 방법에 의해서 행하여도 좋다. 가열은 외부로부터 행하는 것이 바람직하고, 예를 들면 재킷 형태의 것은 온도 조절이 용이하여 바람직하다.
- [0722] 용제를 첨가한 후의 가열 온도는 높은 편이 셀룰로오스 에스테르의 용해성의 관점에서 바람직하지만, 가열 온도가 지나치게 높으면 필요로 하는 압력이 커져 생산성이 악화된다. 바람직한 가열 온도는 45 내지 120 °C이고, 60 내지 110 °C가 보다 바람직하며, 70 °C 내지 105 °C가 더욱 바람직하다. 또한, 압력은 설정 온도에서 용제가 비등하지 않도록 조정된다.
- [0723] 또는 냉각 용해법도 바람직하게 사용되고, 이에 따라 아세트산메틸 등의 용매에 셀룰로오스 에스테르를 용해시킬 수 있다.
- [0724] 이어서, 이 셀룰로오스 에스테르 용액을 여과지 등의 적당한 여과재를 사용하여 여과한다. 여과재로는, 불용물 등을 제거하기 위해서 절대 여과 정밀도가 작은 편이 바람직하지만, 절대 여과 정밀도가 지나치게 작으면 여과재의 막힘이 발생하기 쉽다는 문제가 있다. 이 때문에 절대 여과 정밀도 0.008 mm 이하의 여과재가 바람직하고, 0.001 내지 0.008 mm의 여과재가 보다 바람직하며, 0.003 내지 0.006 mm의 여과재가 더욱 바람직하다.
- [0725] 여과재의 재질은 특별히 제한은 없고, 통상의 여과재를 사용할 수 있지만, 폴리프로필렌, 테프론(등록상표) 등의 플라스틱제의 여과재나, 스테인레스강 등의 금속제의 여과재가 섬유, 탈락 등이 없어 바람직하다. 여과에 의해, 원료의 셀룰로오스 에스테르에 포함되어 있던 불순물, 특히 휘점 이물질을 제거, 저감하는 것이 바람직하다.
- [0726] 휘점 이물질이란, 2장의 편광판을 크로스니콜 상태로 하여 배치하고, 그 사이에 셀룰로오스 에스테르 필름을 놓고, 한쪽 편광판의 측에서 빛을 조사하여, 다른쪽의 편광판의 측에서 관찰했을 때에 반대측으로부터의 빛이 누설되어 보이는 점(이물질)을 나타내며, 직경이 0.01 mm 이상인 휘점수가 200 개/cm² 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 100 개/cm² 이하이고, 더욱 바람직하게는 50 개/m² 이하이며, 더욱 바람직하게는 0 내지 10 개/cm² 이하이다. 또한, 0.01 mm 이하의 휘점도 적은 것이 바람직하다.
- [0727] 도프의 여과는 통상의 방법으로 행할 수 있지만, 용제의 상압에서의 비점 이상에서, 또한 가압하에서 용제가 비등하지 않는 범위의 온도로 가열하면서 여과하는 방법이 여과 전후의 여과압의 차(압력차라 함)의 상승이 작아

바람직하다. 바람직한 온도는 45 내지 120 °C이고, 45 내지 70 °C가 보다 바람직하며, 45 내지 55 °C인 것이 더욱 바람직하다.

[0728] 여과압은 작은 것이 바람직하다. 여과압은 1.6 MPa 이하인 것이 바람직하고, 1.2 MPa 이하인 것이 보다 바람직하며, 1.0 MPa 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0729] 여기서 도프의 유연에 대해서 설명한다.

[0730] 유연(캐스팅) 공정에서의 금속 지지체는, 표면을 경면 마무리한 것이 바람직하고, 금속 지지체로는 스테인레스강 벨트 또는 주물로 표면을 도금 마무리한 드럼이 바람직하게 사용된다. 캐스팅의 폭은 1 내지 4 m로 할 수 있다. 유연 공정의 금속 지지체의 표면 온도는 -50 °C 내지 용제가 비등하여 발포하지 않는 온도 이하로 설정된다. 온도가 높은 편이 웹의 건조 속도를 빠르게 할 수 있기 때문에 바람직하지만, 너무 지나치게 높으면 웹이 발포하거나, 평면성이 열화할 경우가 있다. 바람직한 지지체 온도로는 0 내지 100 °C에서 적절하게 결정되고, 5 내지 30 °C가 더욱 바람직하다. 또는, 냉각함으로써 웹을 겔화시켜 잔류 용매를 많이 포함한 상태에서 드럼으로부터 박리하는 것도 바람직한 방법이다. 금속 지지체의 온도를 제어하는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 온풍 또는 냉풍을 불어 대는 방법이나, 온수를 금속 지지체의 이면측에 접촉시키는 방법이 있다. 온수를 사용하는 편이 열의 전달이 효율적으로 행해지기 때문에, 금속 지지체의 온도가 일정하게 되기까지의 시간이 짧아 바람직하다. 온풍을 사용하는 경우는 용매의 증발 잠열에 의한 웹의 온도 저하를 고려하여, 용매의 비점 이상의 온풍을 사용함과 동시에, 발포도 방지하면서 목적하는 온도보다도 높은 온도의 바람을 사용하는 경우가 있다. 특히, 유연에서부터 박리하기까지의 사이에서 지지체의 온도 및 건조풍의 온도를 변경하고, 효율적으로 건조를 행하는 것이 바람직하다.

[0731] 셀룰로오스 에스테르 필름이 양호한 평면성을 나타내기 위해서는, 금속 지지체로부터 웹을 박리할 때의 잔류 용매량은 10 내지 150 질량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20 내지 40 질량% 또는 60 내지 130 질량%이며, 특히 바람직하게는 20 내지 30 질량% 또는 70 내지 120 질량%이다.

[0732] 본 발명에서는 잔류 용매량은 하기 수학적 식 9로 정의된다.

수학적 식 9

[0733] 잔류 용매량(질량%) = $\{(M-N)/N\} \times 100$

[0734] 또한, M은 웹 또는 필름을 제조 중 또는 제조 후의 임의의 시점에 채취한 시료의 질량이고, N은 M을 115 °C에서 1 시간 가열한 후의 질량이다.

[0735] 또한, 셀룰로오스 에스테르 필름의 건조 공정에서는 웹을 금속 지지체로부터 박리하고, 추가로 건조하여 잔류 용매량을 0.5 질량% 이하까지 건조시킨다.

[0736] 필름 건조 공정에서는 일반적으로 롤 건조 방식(상하로 배치한 다수의 롤을 웹을 교대로 통과시켜 건조시키는 방식)이나 텐터 방식으로 웹을 반송시키면서 건조하는 방식이 채용된다.

[0737] 유연 지지체가 박리할 때에, 박리 장력 및 그 후의 반송 장력에 의해서 세로 방향으로 연신할 수도 있다. 예를 들면 박리 장력을 210 N/m 이상으로 박리하는 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 220 내지 300 N/m이다.

[0738] 본 발명에 따른 위상차 필름을 제조하기 위한 연신 공정(텐터 공정이라고도 함)의 일례를 도 2를 사용하여 설명한다.

[0739] 도 2에서, 공정 A에서는 도시되어 있지 않은 웹 반송 공정 D0로부터 반송되어 온 웹을 파지하는 공정이고, 다음 공정 B에서 도 1에 나타난 바와 같은 연신 각도로 웹이 폭 방향(웹의 진행 방향과 직교하는 방향)으로 연신되며, 공정 C에서는 연신이 종료하고, 웹을 파지한 채로 반송되는 공정이다.

[0740] 유연 지지체로부터 웹을 박리한 후부터 공정 B 개시 전 및(또는) 공정 C의 직후에 웹 폭 방향의 단부를 잘라내는 슬리터를 설치하는 것이 바람직하다. 특히, A 공정 개시 직전에 웹 단부를 잘라내는 슬리터를 설치하는 것이 바람직하다. 폭 방향으로 동일하게 연신을 행했을 때, 특히 공정 B 개시 전에 웹 단부를 절단 제거한 경우와 웹 단부를 절단 제거하지 않는 조건을 비교하면, 전자에서 보다 큰 배향각의 분포를 개량하는 효과가 얻어진다.

[0741] 이것은 잔류 용매량의 비교적 많은 박리로부터 폭 연신 공정 B까지의 사이에서의 길이 방향의 의도하지 않는 연신을 억제한 효과라고 생각된다.

- [0742] 텐터 공정에서, 배향각 분포를 개선하기 위해 의도적으로 다른 온도를 갖는 구획을 만드는 것도 바람직하다. 또한, 다른 온도 구획 사이에 각각의 구획이 간섭을 일으키지 않도록 뉴트럴 존을 설치하는 것도 바람직하다.
- [0743] 또한, 연신 조작은 다단계로 분할하여 실시할 수도 있고, 유연 방향, 폭 방향으로 2축 연신을 실시하는 것이 바람직하다. 또한, 2축 연신을 행하는 경우에도 동시에 2축 연신을 행하여도 좋고, 단계적으로 실시하여도 좋다. 이 경우, 단계적이란, 예를 들면 연신 방향이 다른 연신을 차례로 행하는 것도 가능하고, 동일한 방향의 연신을 다단계로 분할하고, 또한 다른 방향의 연신을 그 어느 하나의 단계에 첨가하는 것도 가능하다. 즉, 예를 들면 다음과 같은 연신 단계도 가능하다.
- [0744] · 유연 방향으로 연신-폭 방향으로 연신함과 동시에 유연 방향으로 연신
- [0745] · 유연 방향으로 연신-폭 방향으로 연신함과 동시에 유연 방향으로 수축
- [0746] 금속 지지체로부터 박리한 직후의 웹의 잔류 용제량이 많은 곳에서 반송 방향으로 연신하고, 추가로 웹의 양끝을 클립 등으로 파지하는 텐터 방식으로 폭 방향으로 연신을 행하는 것이 본 발명의 효과를 얻기 위해서 특히 바람직하고, 이것에 의해서 소정의 위상차를 부여할 수 있다. 또한, 자유 부피의 제어에도 기여하는 것으로 추측된다. 이 때 폭 방향으로만 연신하여도 좋고, 동시에 2축 연신하는 것도 바람직하다. 세로 방향, 가로 방향 모두에 바람직한 연신 배율은 1.05 내지 2배가 바람직하고, 바람직하게는 1.15 내지 1.5배이다. 동시에 2축 연신할 때에 세로 방향으로 수축시켜도 좋고, 0.8 내지 0.99, 바람직하게는 0.9 내지 0.99가 되도록 수축시켜도 좋다. 바람직하게는, 가로 방향 연신 및 세로 방향의 연신 또는 수축에 의해 면적이 1.12배 내지 1.44배가 되어 있는 것이 바람직하고, 1.15배 내지 1.32배가 되어 있는 것이 바람직하다. 이것은 세로 방향의 연신 배율×가로 방향의 연신 배율로 구할 수 있다.
- [0747] 또한, 본 발명에서의 "연신 방향"이란, 연신 조작을 행하는 경우에 직접적으로 연신 응력을 가하는 방향이라는 의미로 사용하는 경우가 통상적이지만, 다단계로 2축 연신되는 경우, 최종적으로 연신 배율이 커진 쪽(즉, 통상 지상축이 되는 방향)의 의미로 사용되는 경우도 있다.
- [0748] 웹을 폭 방향에 연신하는 경우에는, 웹의 폭 방향에서 광학 지상축의 분포(이하, 배향각 분포)가 악화되는 것은 잘 알려져 있다. Rt와 Ro의 값을 일정 비율로 하고, 배향각 분포를 양호한 상태에서 폭 연신을 행하기 위해, 공정 A, B, C에서 바람직한 웹 온도의 상대 관계가 존재한다. 공정 A, B, C 종점에서의 웹 온도를 각각 Ta °C, Tb °C, Tc °C로 하면, Ta≤Tb-10인 것이 바람직하다. 또한, Tc≤Tb인 것이 바람직하다. Ta≤Tb-10이면서, Tc≤Tb인 것이 더욱 바람직하다.
- [0749] 공정 B에서의 웹 승온 속도는 배향각 분포를 양호하게 하기 위해 0.5 내지 10 °C/초의 범위가 바람직하다.
- [0750] 공정 B에서의 연신 시간은 단시간인 것이 바람직하다. 단, 웹의 균일성의 관점에서, 최저한으로 필요한 연신 시간의 범위가 규정된다. 구체적으로는 1 내지 10 초의 범위인 것이 바람직하고, 4 내지 10 초가 보다 바람직하다. 또한, 공정 B의 온도는 40 내지 180 °C, 바람직하게는 100 내지 160 °C이다.
- [0751] 상기 텐터 공정에서, 열 전달 계수는 일정하여도 좋고, 변화시켜도 좋다. 열 전달 계수로는, 41.9 내지 419×10³ J/m²·시간의 범위의 열 전달 계수를 갖는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 41.9 내지 209.5×10³ J/m²·시간의 범위이고, 41.9 내지 126×10³ J/m²·시간의 범위가 가장 바람직하다.
- [0752] 상기 공정 B에서의 폭 방향으로의 연신 속도는 일정하게 행하여도 좋고, 변화시켜도 좋다. 연신 속도로는 50 내지 500 %/분이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 100 내지 400 %/분, 200 내지 300 %/분이 가장 바람직하다.
- [0753] 텐터 공정에서, 분위기의 폭 방향의 온도 분포가 적은 것이 웹의 균일성을 높이는 관점에서 바람직하고, 텐터 공정에서의 폭 방향의 온도 분포는 ± 5 °C 이내가 바람직하며, ± 2 °C 이내가 보다 바람직하고, ± 1 °C 이내가 가장 바람직하다. 상기 온도 분포를 적게 함으로써, 웹의 폭에서의 온도 분포도 작아지는 것을 기대할 수 있다.
- [0754] 공정 C에서, 폭 방향으로 완화하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 상기 공정의 연신 후의 최종적인 웹 폭에 대해서 95 내지 99.5 %의 범위가 되도록 웹 폭을 조정하는 것이 바람직하다.
- [0755] 텐터 공정에서 처리한 후, 추가로 후 건조 공정(이하, 공정 D1)을 설치하는 것이 바람직하다. 50 내지 160 °C

에서 행하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 80 내지 140 °C의 범위이고, 가장 바람직하게는 110 내지 130 °C의 범위이다.

- [0756] 공정 D1에서, 웹의 폭 방향의 분위기 온도 분포가 적은 것은 웹의 균일성을 높이는 관점에서 바람직하다. ± 5 °C 이내가 바람직하고, ± 2 °C 이내가 보다 바람직하며, ± 1 °C 이내가 가장 바람직하다.
- [0757] 공정 D1에서의 웹 반송 장력은 도프의 물성, 박리시 및 공정 D0에서의 잔류 용매량, 공정 D1에서의 온도 등에 영향을 받지만, 120 내지 200 N/m가 바람직하고, 140 내지 200 N/m가 더욱 바람직하다. 140 내지 160 N/m가 가장 바람직하다.
- [0758] 공정 D1에서의 반송 방향으로의 웹의 신장을 방지할 목적으로, 텐션 커트롤을 설치하는 것이 바람직하다.
- [0759] 웹을 건조시키는 수단은 특별히 제한없고, 일반적으로 열풍, 적외선, 가열롤, 마이크로파 등으로 행할 수 있지만, 간편하다는 점에서 열풍으로 행하는 것이 바람직하다.
- [0760] 웹의 건조 공정에서의 건조 온도는 30 내지 160 °C에서 단계적으로 높여 가는 것이 바람직하다.
- [0761] 본 발명에서는 건조 종료 후, 상술한 소정의 열 처리를 행함으로써 자유 부피 또는 전체 자유 부피 매개 변수가 소정의 범위가 되도록 제어할 수 있다.
- [0762] 본 발명의 위상차 필름을 제조하기 위해서는, 건조 후의 열 처리 공정에서 필름에 0.5 kPa 이상 10 kPa 이하의 압력을 두께 방향으로 부여하는 것이 바람직하고, nip롤에 의해 압력을 균일하게 가하는 것이 바람직하다. 두께 방향으로 압력을 부여할 때에는 충분히 건조가 종료되어 있는 것이 바람직하고, 그 때에 0.5 kPa 이상 10 kPa 이하의 압력을 필름 양면으로부터 가함으로써, 위상차 필름의 자유 부피나 전체 자유 부피 매개 변수를 제어할 수 있다. 구체적으로는 평행인 2개의 nip롤로 필름에 압력을 가하는 방법이다. 또한 캘린더롤과 같은 방법의 의해서도 좋다. 가압할 때의 온도는 105 내지 155 °C인 것이 바람직하다.
- [0763] 소정의 열 처리 후, 권취하기 전에 슬리터를 설치하여 단부를 잘라내는 것이 양호한 권취 형태를 얻기 때문에 바람직하다. 또한, 폭 양단부에는 널링 가공을 하는 것이 바람직하다.
- [0764] 널링 가공은 가열된 엠보싱롤을 눌러 붙임으로써 형성할 수 있다. 엠보싱롤에는 미세한 요철이 형성되어 있고, 이것을 눌러 붙임으로써 필름에 요철을 형성하고, 단부를 부풀게 할 수 있다.
- [0765] 본 발명의 위상차 필름의 폭 양단부의 널링의 높이는 4 내지 20 μm, 폭은 5 내지 20 mm가 바람직하다.
- [0766] 또한, 본 발명에서는 상기한 널링 가공은 필름의 제막 공정에서 건조 종료 후, 권취 전에 설치하는 것이 바람직하다.
- [0767] 또한, 공유연법에 의해서 다층 구성으로 한 위상차 필름도 바람직하게 사용할 수 있다. 위상차 필름이 다층 구성인 경우에도 가소제를 함유하는 층을 갖고 있고, 그것이 코어층, 스킨층, 또는 그 둘 다 일 수도 있다.
- [0768] 위상차 필름 표면의 중심선 평균 조도(Ra)는 0.001 내지 1 μm인 것이 바람직하다.
- [0769] 본 발명에서는, 하기 수학적 식 1 및 2로 정의되는 Ro가 23 °C, 55 % RH의 조건하에서 30 내지 300 nm, Rt가 23 °C, 55 % RH의 조건하에서 70 내지 400 nm인 것을 특징으로 하는 위상차 필름인 것이 바람직하다.
- [0770] <수학적 식 1>
- [0771] $Ro=(n_x-n_y)\times d$
- [0772] <수학적 식 2>
- [0773] $Rt=((n_x+n_y)/2)-n_z)\times d$
- [0774] 식 중, Ro는 필름 면내 리타레이션값, Rt는 필름 두께 방향의 면외 리타레이션값, nx는 필름 면내의 지상축 방향의 굴절률, ny는 필름 면내의 진상축 방향의 굴절률, nz는 필름의 두께 방향의 면외 굴절률, d는 위상차 필름의 두께(nm)를 나타낸다.
- [0775] 또한, 리타레이션값 Ro, Rt 또는 긴 필름의 폭 방향과 지상축이 이루는 각θ0 (°)은 자동 복굴절률계를 사용하여 측정할 수 있다. 예를 들면, 코브라(KOBRA)-21 ADH(오우지 게이소꾸끼(주))를 사용하여, 23 °C, 55 % RH의 환경하에서 파장이 590 nm에서 구할 수 있다.
- [0776] 또한, 본 발명의 위상차 필름은 하기 화학식 10에 따라서 구해지는 편광도 p가 0.9990 이상인 것이 바람직하고,

0.9999 이상인 것이 보다 바람직하며, 0.99995 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.99999 이상이 특히 바람직하다.

수학식 10

[0777]
$$p=1-\sin^2(2\theta_1) \cdot \sin^2(\pi R_0/\lambda)$$

[0778] 식 중, λ 는 측정 파장(nm)을 나타내고, 590이다. $\theta_0(^\circ)$ 로부터 θ_1 (라디안)을 구하였다.

[0779] 본 발명의 목적을 달성하기 위해, 구체적으로는 본 발명의 편광관에 사용하는 위상차 필름은 유연 제막법에 의해 제조한 30 μm 내지 150 μm 이하의 막 두께인 것이 바람직하고, 이것은 본 발명의 효과에 추가로 필름이 물리적인 강도와 제조면의 양립의 관점에 유래한다. 상기 필름의 막 두께는 보다 바람직하게는 40 μm 내지 120 μm 이하의 범위이다.

[0780] (투과율의 측정)

[0781] 투과율 T는, 분광 고도계 U-3400(히타찌 세이사쿠쇼(주))을 사용하여, 각 시료를 350 내지 700 nm의 파장 영역에서 10 nm 간격으로 구한 분광 투과율 $\tau(\lambda)$ 로부터 380, 400, 500 nm의 투과율을 산출할 수 있다.

[0782] 본 발명에 사용되는 위상차 필름의 하기 측정에 의한 헤이즈는 1 % 미만인 것이 바람직하고, 0 내지 0.1 %인 것이 특히 바람직하다.

[0783] (헤이즈값)

[0784] JIS K-6714에 따라서, 헤이즈미터(1001DP형, 닛뎀 덴쇼꾸 고교(주)제)를 사용하여 측정하고, 투명성의 지표로 할 수 있다.

[0785] <블록킹 방지층>

[0786] 본 발명의 위상차 필름에는 블록킹 방지층을 설치하는 것이 바람직하다. 블록킹 방지층은 미립자를 함유하는 도포층을 설치함으로써, 필름 표면에 미세한 블록부를 형성시켜 미끄럼성을 부여하는 층이다. 첨가하는 미립자의 형상도 특별히 제한은 없고, 구상, 막대상, 평판상, 침상, 부정형상 등의 입자가 사용된다.

[0787] 블록킹 방지층에 첨가되는 미립자로는 무기 화합물의 예로서, 금속의 산화물, 수산화물, 규산염, 탄산염, 인산염 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 이산화규소, 이산화티탄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 탄산칼슘, 탈크, 점토, 소성 카올린, 소성 규산칼슘, 산화주석, 산화인듐, 산화아연, ITO, 수화 규산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘 및 인산칼슘을 들 수 있다. 미립자는 규소를 포함하는 것이 헤이즈가 낮아진다는 점에서 바람직하고, 특히 이산화규소가 바람직하다.

[0788] 이들 미립자는, 예를 들면 에어로실 R972, R972V, R974, R812, 200, 200V, 300, R202, OX50, TT600(이상 닛뎀 에어로실(주)제)의 상품명으로 시판되고 있어, 사용할 수 있다. 산화지르코늄의 미립자는, 예를 들면 에어로실 R976 및 R811(이상 닛뎀 에어로실(주)제)의 상품명으로 시판되고 있어, 사용할 수 있다. 중합체의 예로서, 실리콘 수지, 불소 수지 및 아크릴 수지를 들 수 있다. 실리콘 수지가 바람직하고, 특히 삼차원의 메쉬상 구조를 갖는 것이 바람직하며, 예를 들면 토스팔 103, 동 105, 동 108, 동 120, 동 145, 동 3120 및 동 240(이상 도시바 실리콘(주)제)의 상품명으로 시판되고 있어, 사용할 수 있다.

[0789] 이들 중에서도 에어로실 200V, 에어로실 R972V가 헤이즈를 낮게 유지하면서, 블록킹 방지 효과가 크기 때문에 특히 바람직하게 사용된다. 이에 따라, 운동 마찰 계수가 0.9 이하, 특히 0.1 내지 0.9인 것이 바람직하다.

[0790] 블록킹 방지층에 포함되는 미립자는 결합체에 대해서 0.1 내지 50 질량%, 바람직하게는 0.1 내지 10 질량%인 것이 바람직하다. 블록킹 방지층을 설치한 경우의 헤이즈의 증가는 1 % 이하인 것이 바람직하고, 0.5 % 이하인 것이 바람직하며, 특히 0.0 내지 0.1 %인 것이 바람직하다.

[0791] 블록킹 방지층은, 구체적으로는 셀룰로오스 에스테르 필름을 용해시키는 용매 또는 팽윤시키는 용매를 포함하는 조성물을 도포함으로써 행해진다. 사용하는 용매로는, 용해시키는 용매 및(또는) 팽윤시키는 용매의 혼합물 이외에 추가로 용해시키지 않는 용매를 포함하는 경우도 있고, 이들을 투명 수지 필름의 컬링 정도나 수지의 종류에 따라서 적절한 비율로 혼합한 조성물 및 도포량을 사용하여 행한다. 본 발명에서 사용되는 위상차 필름은 이들 도포에 의해서 위상차값이 변동되기 어렵기 때문에 바람직하다.

[0792] 블록킹 방지층의 도포에 의해서 컬링의 조정을 행하는 경우, 예를 들면 블록킹 방지층을 설치하는 면측에 컬링

시키기 위해서는, 사용하는 용매 조성을 용해시키는 용매 및(또는) 팽윤시키는 용매의 혼합 비율을 크게하고, 용해시키지 않는 용매의 비율을 작게 하는 것이 효과적이다. 이 혼합 비율은 바람직하게는(용해시키는 용매 및(또는) 팽윤시키는 용매):(용해시키지 않는 용매)=10:0 내지 1:9로 사용된다. 이와 같은 혼합 조성물에 포함되는, 투명 수지 필름을 용해 또는 팽윤시키는 용매로는, 예를 들면 디옥산, 아세톤, 메틸에틸케톤, N,N-디메틸포름아미드, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 트리클로로에틸렌, 메틸렌클로라이드, 에틸렌클로라이드, 테트라클로로에탄, 트리클로로에탄, 클로로포름 등이 있다. 용해시키지 않는 용매로는, 예를 들면 메탄올, 에탄올, n-프로필알코올, i-프로필알코올, n-부탄올, 시클로헥산을 또는 탄화수소류(톨루엔, 크실렌) 등이 있다.

[0793] 이들 도포 조성물을 그라비아 코터, 딥 코터, 리버스 코터, 와이어바 코터, 다이 코터 또는 분무 도포, 잉크젯 도포 등을 이용하여 투명 수지 필름의 표면에 습윤막 두께 1 내지 100 μm로 도포하는 것이 바람직하지만, 특히 5 내지 30 μm인 것이 바람직하다. 블록킹 방지층의 결합제로서 사용되는 수지로는, 예를 들면 염화비닐-아세트산비닐 공중합체, 염화비닐 수지, 아세트산비닐 수지, 아세트산비닐과 비닐알코올의 공중합체, 부분 가수 분해한 염화비닐-아세트산 비닐 공중합체, 염화비닐-염화비닐리덴 공중합체, 염화비닐-아크릴로니트릴 공중합체, 에틸렌-비닐알코올 공중합체, 염소화폴리염화비닐, 에틸렌-염화비닐 공중합체, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 등의 비닐계 중합체 또는 공중합체, 니트로셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(바람직하게는 아세틸기 치환도 1.8 내지 2.3, 프로피오닐기 치환도 0.1 내지 1.0), 디아세틸셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 수지 등의 셀룰로오스 유도체, 말레인 및(또는) 아크릴산의 공중합체, 아크릴산 에스테르 공중합체, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체, 염소화 폴리에틸렌, 아크릴로니트릴-염소화 폴리에틸렌-스티렌 공중합체, 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체, 아크릴 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리비닐부티랄 수지, 폴리에스테르 폴리우레탄 수지, 폴리에테르 폴리우레탄 수지, 폴리카르보네이트 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리에테르 수지, 폴리아미드 수지, 아미노 수지, 스티렌-부타디엔 수지, 부타디엔-아크릴로니트릴 수지 등의 고무계 수지, 실리콘계 수지, 불소계 수지 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 아크릴 수지로는 아크릴렛 MD, VH, MF, V(미쯔비시 레이온(주)제), 하이필 M-4003, M-4005, M-4006, M-4202, M-5000, M-5001, M-4501(네가미 고교 가부시끼가이샤제), 다이아날 BR-50, BR-52, BR-53, BR-60, BR-64, BR-73, BR-75, BR-77, BR-79, BR-80, BR-82, BR-83, BR-85, BR-87, BR-88, BR-90, BR-93, BR-95, BR-100, BR-101, BR-102, BR-105, BR-106, BR-107, BR-108, BR-112, BR-113, BR-115, BR-116, BR-117, BR-118 등(미쯔비시 레이온(주)제)의 아크릴 및 메타크릴계 단량체를 원료로서 제조한 각종 단독 중합체 및 공중합체 등이 시판되어 있고, 그 중에서 바람직한 것을 적절하게 선택할 수도 있다.

[0794] 특히 바람직하게는 디아세틸셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트와 같은 셀룰로오스계 수지층이다.

[0795] 블록킹 방지층은 위상차 필름의 평면성을 유지하고, 리타레이션 변동을 줄일 수 있다.

[0796] <편광판>

[0797] 본 발명의 편광판에 대해서 서술한다.

[0798] 편광판은 일반적인 방법으로 제조할 수 있다. 본 발명의 위상차 필름의 적어도 한쪽면측을 알칼리 비누화 처리하고, 처리한 셀룰로오스 에스테르 필름을 요오드 용액 중에 침지 연신하여 제조한 편광막의 적어도 한쪽면에 완전 비누화형 폴리비닐알코올 수용액을 사용하여 접합시키는 것이 바람직하다. 다른 한쪽면에도 본 발명의 위상차 필름을 사용할 수도, 별도의 편광판 보호 필름을 사용할 수도 있다. 본 발명의 위상차 필름에 대해서, 다른 한쪽면에 사용되는 편광판 보호 필름은 시판되고 있는 셀룰로오스 에스테르 필름을 사용할 수 있다. 예를 들면, 시판되고 있는 셀룰로오스 에스테르 필름으로서 KC8UX2M, KC4UX, KC5UX, KC4UY, KC8UY, KC12UR, KC8UCR-3, KC8UCR-4(이상, 코니카 미놀타 옵토(주)제) 등이 바람직하게 사용된다. 또는 추가로 디스코틱 액정, 막대상 액정, 콜레스테릭 액정 등의 액정 화합물을 배향시켜 형성한 광학 이방층을 갖고 있는 광학 보상 필름을 겸비한 편광판 보호 필름을 사용하는 것도 바람직하다. 예를 들면, 일본 특허 공개 2003-98348호에 기재된 방법으로 광학 이방성층을 형성할 수 있다. 또한, 반사 방지 필름과 조합하여 사용함으로써 평면성이 우수하고, 안정적인 시야각 확대 효과를 갖는 편광판을 얻을 수 있다.

[0799] 편광판의 주된 구성 요소인 편광막이란, 일정한 방향의 편파면의 빛만을 통과시키는 소자이고, 현재 알려져 있는 대표적인 편광막은 폴리비닐알코올계 편광 필름으로서, 이것은 폴리비닐알코올계 필름에 요오드를 염색시킨 것과 2색성 염료를 염색시킨 것이 있다. 편광막은 폴리비닐알코올 수용액을 제막하고, 이것을 1축 연신시켜 염색하거나, 염색한 후 1축 연신한 후에, 바람직하게는 붕소 화합물로 내구성 처리를 행한 것이 사용되고 있다. 상기 편광막의 면 상에 본 발명의 위상차 필름의 한쪽면을 접합시켜 편광판을 형성한다. 바람직하게는 완전 비

누화 폴리비닐알코올 등을 주성분으로 하는 수계 접착제에 의해서 접합시킨다.

- [0800] 편광막은 1축 방향(통상은 길이 방향)으로 연신되어 있기 때문에, 편광판을 고온 고습의 환경하에 두면 연신 방향(통상은 길이 방향)으로는 축소되고, 연신과 수직 방향(통상은 폭 방향)으로는 신장한다. 편광판 보호용 필름의 막 두께가 얇아질수록 편광판의 신축율은 커지고, 특히 편광막의 연신 방향의 수축량이 크다. 통상, 편광막의 연신 방향은 편광판 보호용 필름의 유연 방향(MD 방향)과 접합시키기 위해, 편광판 보호용 필름을 박막화 하는 경우는, 특히 유연 방향의 신축율을 억제하는 것이 중요하다. 본 발명의 위상차 필름은 치수 안정성이 우수하기 때문에, 이러한 편광판 보호 필름으로서 바람직하게 사용된다.
- [0801] 즉 60 ℃, 90 % RH의 조건에서의 내구성 시험에 의해서도 물결치는 형상의 불균일이 증가하는 경우는 없고, 이 면측에 광학 보상 필름을 갖는 편광판이어도 내구성 시험 후에 시야각 특성이 변동하지 않고 양호한 시인성(視認性)을 제공할 수 있다.
- [0802] 편광판은, 추가로 상기 편광판의 한쪽면에 보호 필름을, 반대면에 세퍼레이트 필름을 접합하여 구성할 수 있다. 보호 필름 및 세퍼레이트 필름은 편광판 출하시, 제품 검사시 등에서 편광판을 보호할 목적으로 사용된다. 이 경우, 보호 필름은 편광판의 표면을 보호할 목적으로 접합되고, 편광판을 액정판에 접합하는 면의 반대면측에 사용된다. 또한, 세퍼레이트 필름은 액정판에 접합하는 접착층을 커버할 목적으로 사용되고, 편광판을 액정셀에 접합하는 면측에 사용된다.
- [0803] 종래의 편광판 제조 공정에서는, 제조 라인마다 위상차값이 변동하는 경우가 있었다. 그 원인은 특정되어 있지 않지만, 예를 들면 반송계의 롤의 배치 또는 반송 조건 등이 관계하고 있는 것으로 생각된다. 또한, 동일한 라인이어도, 비누화 처리의 온도, 시간, 알칼리 농도, pH, 건조 온도, 접합 속도, 반송 장력, 접합 압력 등의 설정 변경 또는 시간 경과 변동에 의해서 변동하는 것이라고 생각된다. 이들 조건은 기본적으로는 변경하지 않도록 하여야 할 것이지만, 기포의 취입, 고장 발생, 주름의 발생 등이 있으면 라인 속도를 변경하거나, 그것에 맞춰 각 조건을 미세 조정하는 경우가 있다. 또는 반대측에 사용하는 편광판 보호 필름의 종류를 변경하는 경우는 그것에 맞춰 상기 제조 조건을 변경하는 경우가 있다. 또는 트러블로 라인을 정지하고 나서 재차 움직이기 시작하면 안정화되기까지 상당한 시간을 요하고 있었다. 이와 같이 라인마다의 차이나 제조 조건의 미세 조정, 트러블 대응, 라인의 시간 경과에 따른 변동 등에 기인하여 위상차값이 변동하는 경우가 있었지만, 본 발명의 위상차 필름을 사용함으로써, 위상차값의 편차가 적은 편광판을 얻을 수 있었다. 이 편광판을 사용함으로써, 높은 표시 성능의 액정 표시 장치를 제공할 수 있다. 특히, LED 백 라이트를 사용한 액정 표시 장치에서, 정면 콘트라스트가 높으며, 표시 장치마다 콘트라스트값의 편차가 적은, 성능이 갖추어진 액정 표시 장치를 얻을 수 있다.
- [0804] <표시 장치>
- [0805] 본 발명의 편광판을 표시 장치에 조립함으로써, 다양한 시인성이 우수한 본 발명의 표시 장치를 제조할 수 있다. 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름은 STN, TN, OCB, HAN, VA(MVA, PVA), IPS 등 각종 구동 방식의 액정 표시 장치에 사용할 수 있다. 특히 바람직하게는 VA(MVA, PVA)형 액정 표시 장치이다. 특히 화면이 30형 이상인 대화면의 액정 표시 장치이어도, 표시 장치마다의 콘트라스트값의 편차가 적은, 성능이 갖추어진 액정 표시 장치를 얻을 수 있다. 색 불균일이나 물결 불균일이 적고, 장시간의 감상에서도 눈이 피로해지지 않는다는 효과가 있었다.
- [0806] 또한, 본 발명의 액정 표시 장치에 사용되는 백 라이트는 사이드 라이트형이어도 직하형이어도, 이들을 조합한 것이어도 좋지만, 직하형 백 라이트인 것이 바람직하다. 특히 바람직한 직하형 백 라이트는 적색 (R) LED, 녹색 (G) LED 및 청색 (B) LED를 갖는 컬러 액정 표시 장치용 LED 백 라이트이며, 예를 들면 상기 적색 (R) LED의 피크 파장이 610 nm 이상이고, 상기 녹색 (G) LED의 피크 파장이 530± 10 nm의 범위 내이며, 상기 청색 (B) LED의 피크 파장이 480 nm 이하인 것이 바람직하게 사용된다. 피크 파장이 상기 범위 내인 녹색 (G) LED의 종류로는, 예를 들면 DG1112H(스탠리 덴끼(주)제), UG1112H(스탠리 덴끼(주)제), E1L51-3G(도요따 고오세이(주)제), E1L49-3G(도요따 고오세이(주)제), NSPG500S(니찌아 가가꾸 고교(주)제) 등을 들 수 있다. 적색 (R) LED로서 사용되는 LED의 종류로는, 예를 들면 FR1112H(스탠리 덴끼(주)제), FR5366X(스탠리 덴끼(주)제), NSTM515AS(니찌아 가가꾸 고교(주)제), GL3ZR2D1COS(샤프(주)제), GM1JJ35200AE(샤프(주)제) 등을 들 수 있다. 청색 (B) LED로서 사용되는 LED의 종류로는, DB1112H(스탠리 덴끼(주)제), DB5306X(스탠리 덴끼(주)제), E1L51-3B(도요따 고오세이(주)제), E1L4E-SB1A(도요따 고오세이(주)제), NSPB630S(니찌아 가가꾸 고교(주)제), NSPB310A(니찌아 가가꾸 고교(주)제) 등을 들 수 있다. 상술한 3색의 LED를 조합하여 백 라이트로 할 수 있다. 또는 백색 LED를 사용할 수도 있다. 그 밖에, 직하형 백 라이트(또는 직하 방식)로는, 일본 특허

공개 2001-281656호에 기재된 직하형 백 라이트나, 일본 특허 공개 2001-305535호에 기재된 LED 등의 점상 광원을 사용한 직하형 백 라이트, 일본 특허 공개 2002-311412호에 기재된 직하 방식의 백 라이트 등을 들 수 있지만, 특히 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

- [0807] <실시예>
- [0808] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0809] <도프액의 제조>
- [0810] 하기의 재료를 차례로 밀폐 용기 중에 투입하고, 용기 내 온도를 20 ℃로부터 80 ℃까지 승온한 후, 온도를 80 ℃로 유지한 채로 3 시간 동안 교반을 행하여, 셀룰로오스 에스테르를 완전히 용해하였다. 그 후, 교반을 정지하고, 액체 온도를 43 ℃까지 낮췄다. 이 도프를 여과지(아즈미로시 가부시끼가이샤제, 아즈미로시 No. 244)를 사용하여 여과하고, 도프 A를 얻었다.
- [0811] (도프액 A의 제조)
- [0812] 셀룰로오스 에스테르(셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트; 아세틸기 치환도 1.9, 프로피오닐기 치환도 0.8)
100 질량부
- [0813] 트리메틸올프로판트리벤조에이트 5 질량부
- [0814] 에틸프탈릴에틸글리콜레이트 5 질량부
- [0815] 산화규소 미립자(에어로실 R972V(닛뽀 에어로실 가부시끼가이샤제))
- [0816] 0.1 질량부
- [0817] 메틸렌클로라이드 300 질량부
- [0818] 에탄올 40 질량부
- [0819] (도프액 B의 제조)
- [0820] 사용하는 재료를 하기의 재료로 변경한 것 이외에는 동일하게 하여 도프 B를 얻었다.
- [0821] 셀룰로오스 에스테르(아세틸기 치환도 2.7) 100 질량부
- [0822] 트리페닐포스페이트 10 질량부
- [0823] 비페닐디페닐포스페이트 2 질량부
- [0824] 산화규소 미립자(에어로실 R972V(닛뽀 에어로실 가부시끼가이샤제))
- [0825] 0.1 질량부
- [0826] 아세트산메틸 260 질량부
- [0827] 에탄올 80 질량부
- [0828] 상기한 바와 같이 제조한 도프를 30 ℃로 보온한 유연 다이를 통해서, 스테인레스강제 엔드레스 벨트로 이루어지는 30 ℃의 지지체 상에 유연하여 웹을 형성하고, 지지체 상에서 건조시키며, 웹의 잔류 용매량이 80 질량%가 될 때까지 지지체 상에서 건조시킨 후, 박리 물에 의해 웹을 지지체로부터 박리하였다.
- [0829] 이어서, 웹을 상하로 복수개 배치한 물에 의한 반송 건조 공정에서 70 ℃의 건조풍으로 건조시키고, 계속해서 텐터로 웹 양단부를 과지한 후, 120 ℃에서 폭 방향으로 연신 전의 1.3배가 되도록 연신하였다. 텐터에서의 연신 후, 웹을 상하로 복수개 배치한 물에 의한 반송 건조 공정에서 105 ℃의 건조풍으로 건조시키고, 잔류 용매량 0.3 질량%까지 건조시켜 필름을 얻었다. 또한 얻어진 필름을 소정의 온도 및 분위기 치환율로 한 분위기 내에서 15 분간 열 처리한 후, 실온까지 냉각하여 권취하고, 막 두께 80 μm, 길이 1000 m 길이의 셀룰로오스 에스테르 필름(위상차 필름) 1을 20개 제조하였다. 23 ℃, 55 % RH의 조건하, 590 nm에서 측정하여, 면내 리타레이션 Ro=50 nm, 두께 방향의 리타레이션 Rt=130 nm였다.
- [0830] 건조 후의 처리 온도, 분위기 치환율, 도프를 하기 표 1에 기재한 바와 같이 변경한 것 이외에는 동일하게 하여 필름 2 내지 22를 제조하였다. 또한, 셀룰로오스 에스테르 필름 4, 5, 7, 8, 10, 12, 19, 20에 대해서는 상기

열 처리할 때에, 님플을 다단으로 설치하고, 필름의 두께 방향으로 소정의 압력이 가해지도록 하였다.

- [0831] 분위기 치환율은 열 처리실에 분위기 용량을 $V(\text{m}^3)$, 청정 공기 송풍량을 $FA(\text{m}^3/\text{시간})$ 로 한 경우, 하기 수학적 6에 의해서 구해지는 단위 시간 당 분위기를 청정 공기로 치환하는 횟수이다.
- [0832] <수학적 6>
- [0833] 분위기 치환율= FA/V (회/시간)
- [0834] 얻어진 위상차 필름을 편광판 보호 필름으로 하고, 그 반대측에 하기 편광판 보호 필름 C를 사용하여 편광판을 제조하였다.
- [0835] <편광판 보호 필름 C>
- [0836] (이산화규소 분산 희석액 C)
- [0837] 에어로실 972V(닛뽀 에어로실(주)제) 12 질량부
- [0838] (일차 입자의 평균 직경 16 nm, 겉보기 비중 90 g/l)
- [0839] 에탄올 88 질량부
- [0840] 이상을 디졸버로 30 분간 교반 혼합한 후, 맨톤골린으로 분산을 행하였다. 이산화규소 분산액에 88 질량부의 메틸렌클로라이드를 교반하면서 투입하고, 디졸버로 30 분간 교반 혼합하여 이산화규소 분산 희석액 C를 제조하였다.
- [0841] (인라인 첨가액 C의 제조)
- [0842] 티누빈 109(시바 스페셜티 케미컬즈(주)제) 11 질량부
- [0843] 티누빈 171(시바 스페셜티 케미컬즈(주)제) 5 질량부
- [0844] 메틸렌클로라이드 100 질량부
- [0845] 이상을 밀폐 용기에 투입하여 가열하고, 교반하면서 완전히 용해하고, 여과하였다.
- [0846] 여기에 이산화규소 분산 희석액 C 36 질량부를 교반하면서 첨가하고, 추가로 30 분간 교반한 후, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(아세틸기 치환도 1.9, 프로피오닐기 치환도 0.8) 6 질량부를 교반하면서 첨가하고, 추가로 60 분간 교반한 후, 어드벤처 도요(주)의 폴리프로필렌 와인드 카트리지 필터 TCW-PPS-1N으로 여과하고, 인라인 첨가액 C를 제조하였다.
- [0847] (도프액 C의 제조)
- [0848] 셀룰로오스 에스테르(린터면으로부터 합성된 셀룰로오스 트리아세테이트: Mn=148000, Mw=310000, Mw/Mn=2.1, 아세틸기 치환도 2.92) 100 질량부
- [0849] 트리메틸올프로판트리벤조에이트 5 질량부
- [0850] 에틸프탈릴에틸글리콜레이트 5 질량부
- [0851] 메틸렌클로라이드 440 질량부
- [0852] 에탄올 40 질량부
- [0853] 이상을 밀폐 용기에 투입하여 가열하고, 교반하면서 완전히 용해한 후, 아즈미로시(주)제의 아즈미로시 No. 24를 사용하여 여과하고, 도프액 C를 제조하였다. 제막 라인 중에서 님뽀 세이센(주)제의 파인메트 NF로 도프액 C를 여과하였다. 인라인 첨가액 라인 중에서, 님뽀 세이센(주)제의 파인메트 NF로 인라인 첨가액 C를 여과하였다. 여과한 도프액 C를 100 질량부에 대해서, 여과한 인라인 첨가액 C를 2 질량부를 첨가하고, 인라인 믹서(도레이 정지형 관내 혼합기 하이-믹서(Hi-Mixer), SWJ)로 충분히 혼합한 후, 벨트 유연 장치를 사용하여 온도 35 °C, 1800 mm 폭으로 스테인레스 밴드 지지체에 균일하게 유연하였다. 스테인레스 밴드 지지체로 잔류 용제량이 120 %가 될 때까지 용매를 증발시키고, 스테인레스 밴드 지지체 상에서 박리하였다. 박리한 셀룰로오스 에스테르의 웹을 35 °C에서 용매를 증발시키고, 1650 mm 폭으로 슬릿한 후, 텐터로 폭 방향으로 1.1배 연신하면서, 135 °C의 건조 온도에서 건조시켰다. 이 때 텐터로 연신을 시작했을 때의 잔류 용제량은 30 %였다.
- [0854] 그 후, 110 °C, 120 °C의 건조 구역을 다수개의 롤로 반송시키면서 건조를 종료하고, 1.4 m 폭으로 슬릿하여 필

름 양끝에 폭 15 mm, 평균 높이 10 μm의 널링 가공을 실시하고, 권취 초기 장력 220 N/m, 최종 장력 110 N/m에서 내경 6인치 코어에 권취하여, 편광판 보호 필름 C를 얻었다. 스테인레스 밴드 지지체의 회전 속도와 텐터의 운전 속도로부터 산출되는 박리 직후의 웹 반송 방향의 연신 배율은 1.07배였다. 편광판 보호 필름 C의 잔류 용제량은 0.3 %이고, 평균 막 두께는 80 μm, 권취 수는 1000 m로 하였다.

[0855] <위상차 필름의 비누화 처리>

[0856] 상기 제조한 긴 위상차 필름 1 내지 22 각각 20개를 사용하여, 1개씩 롤반송하여, 하기에 기재하는 알칼리 비누화 처리를 행하였다.

[0857] <알칼리 비누화 처리>

[0858] 비누화 공정 2M-NaOH 50 ± 3 °C 1.5 분

[0859] 수세 공정 물 30 ± 3 °C 1 분

[0860] 중화 공정 10 질량% HCl 30 ± 3 °C 1 분

[0861] 수세 공정 물 30 ± 3 °C 1 분

[0862] 비누화 처리 후, 수세, 중화, 수세의 순서로 행하고, 계속해서 90 °C에서 건조를 행하였다.

[0863] 비누화 처리된 장축 필름 20개에 대해서 각각 선두 부분과 후미 부분의 2군데씩을 샘플링하여, 비누화 처리 전후의 리타데이션을 측정하고, 합계 40점의 평균값에 대해서 비누화 처리 전후의 차이 및 비누화 처리 후의 리타데이션의 편차를 구하였다. 마찬가지로 별도의 위상차 필름에 대해서도 비누화 처리 전후의 리타데이션 변동 및 비누화 처리 후의 리타데이션의 편차를 구하였다. 또한, 비누화 처리 후의 리타데이션의 편차는 ± 3 % 이내이면 실용상 문제없다.

[0864] 리타데이션값 Ro, Rt는 코브라-21ADH(오우지 케이소꾸끼(주))를 사용하여, 23 °C, 55 % RH의 환경하에 파장 590 nm에서 구하였다.

[0865] (편광판의 제조)

[0866] 계속해서, 상기 40점의 각 위상차 필름과, 마찬가지로 비누화 처리를 실시한 편광판 보호 필름 C를 사용하여, 하기의 방법으로 제조한 편광막과 접합하여 편광판을 각각 40 세트 제조하였다.

[0867] 공정 1: 상술한 방법으로 위상차 필름과 편광판 보호 필름 C를 비누화 처리하였다.

[0868] 공정 2: 하기 편광막을 고형분 2 질량%의 폴리비닐알코올 접착제 조 중에 1 내지 2 초간 침지하였다.

[0869] 공정 3: 공정 2에서 편광막에 부착된 과다한 접착제를 가볍게 닦아서 제거하고, 이것을 공정 1에서 처리한 위상차 필름과 편광판 보호 필름 C 사이에 끼도록 배치하였다.

[0870] 공정 4: 공정 3에서 적층한 위상차 필름과 편광막과 편광판 보호 필름 C를 압력 20 내지 30 N/cm², 반송 속도는 약 2 m/분으로 접합하였다.

[0871] 공정 5: 80 °C의 건조기 중에 공정 4에서 제조한 접합시킨 시료를 5 분간 건조시켜, 편광판을 제조하였다.

[0872] 편광막은 두께 120 μm의 폴리비닐알코올 필름을 1축 연신(온도 110 °C, 연신 배율 5배)하고, 이것을 요오드 0.075 g, 요오드화칼륨 5 g, 물 100 g을 포함하는 수용액에 60 초간 침지하며, 계속해서 요오드화칼륨 6 g, 붕산 7.5 g, 물 100 g을 포함하는 68 °C의 수용액에 침지하고, 이것을 수세, 건조하여 편광막을 얻었다.

[0873] (액정 표시 장치의 제조)

[0874] 얻어진 편광판 40 세트를 각각 액정셀의 양면의 유리면에 접합하고, LED를 직하형 백 라이트로서 사용한 각 액정 표시 장치를 40대 제조하였다. 얻어진 액정 표시 장치(VA형, 37형)를 60 °C, 90 % RH에서 1000 시간 내구성 시험을 한 후, 엘딤(ELDIM)사제 EZ-콘트라스트를 사용하여 정면 콘트라스트값을 측정하였다. 40대 중 가장 높은 콘트라스트를 100으로 했을 때에, 콘트라스트 90 내지 100의 범위에 있는 표시 장치의 수를 계산하여 하기와 같이 순위를 정하였다. 그 결과, 본 발명의 편광판을 사용한 것은 정면 콘트라스트가 갖추어진 균일한 액정 표시 장치가 얻어진다는 것이 확인되었다.

[0875] A 39 내지 40대/40대

- [0876] B 37 내지 38대/40대
- [0877] C 35 내지 36대/40대
- [0878] D 33 내지 34대/40대
- [0879] E 32대 이하/40대
- [0880] 평가 C 이상을 실용상 문제없는 것으로 판단하였다.
- [0881] 이상의 평가 결과를 통합하여 표 1에 나타낸다.

표 1

※ 1 : 셀룰로오스 에스테르 필름 번호

※ 1	도판 액	처리 온도 (°C)	분위기 치환율 (외/시간)	가압 처리 (kPa)	연진 온도 (°C)	연진배율 (배)	자유 부피 반경 (mm)	전체 자유 부피 매개 변수	비누화 처리 전후의 Ro 변동	비누화 처리 전후의 Rt 변동	비누화 처리 후의 Ro 편차	비누화 처리 후의 Rt 편차	표시 장치 판트라스트	비고
1	A	105	12	—	120	1.3	0.310	2.0	-2	-3	±3%	±3%	C	본발명
2	A	110	15	—	120	1.3	0.305	1.9	-1	-2	±2%	±2%	B	본발명
3	A	120	15	—	120	1.3	0.301	1.9	-1	-2	±2%	±2%	B	본발명
4	A	125	15	1	120	1.3	0.285	1.4	0	0	±1%미만	±1%미만	A	본발명
5	A	125	25	5	120	1.3	0.275	1.2	0	0	±1%미만	±1%미만	A	본발명
6	A	130	25	—	120	1.3	0.301	1.9	-1	-1	±2%	±1%	B	본발명
7	A	130	25	3	120	1.3	0.280	1.7	0	0	±1%미만	±1%미만	A	본발명
8	A	135	25	10	120	1.3	0.250	1.0	0	0	±1%미만	±1%미만	A	본발명
9	A	140	15	—	120	1.3	0.295	1.9	-1	-1	±2%	±1%	B	본발명
10	A	145	15	1	120	1.3	0.271	1.5	0	0	±1%미만	±1%미만	A	본발명
11	A	150	20	—	120	1.3	0.308	1.9	-1	-1	±2%	±1%미만	B	본발명
12	A	150	35	1	120	1.3	0.295	1.8	0	-1	±1%미만	±1%미만	A	본발명
13	A	155	45	—	120	1.3	0.310	1.9	-2	-3	±3%	±3%	C	본발명
14	A	100	15	—	120	1.3	0.315	2.2	-4	-7	±5%	±5%	E	비교예
15	A	100	10	—	120	1.3	0.320	2.2	-5	-9	±7%	±6%	E	비교예
16	A	110	10	—	120	1.3	0.312	2.2	-4	-6	±5%	±5%	E	비교예
17	A	150	10	—	120	1.3	0.311	2.2	-4	-7	±6%	±5%	E	비교예
18	A	160	20	—	120	1.3	0.312	2.3	-4	-6	±5%	±5%	E	비교예
19	B	125	25	1	120	1.3	0.298	1.7	-1	-3	±2%	±3%	B	본발명
20	B	135	25	3	120	1.3	0.300	1.6	-1	-3	±2%	±3%	B	본발명
21	B	100	10	—	120	1.3	0.325	2.2	-6	-10	±6%	±5%	E	비교예
22	B	160	10	—	120	1.3	0.315	2.3	-5	-9	±5%	±5%	E	비교예

- [0882]
- [0883] 상기한 표로부터, 건조 후의 처리 온도, 분위기 치환율, 가압 처리 등에 의해서 제어된 자유 부피 반경, 전체 자유 부피 매개 변수가 본 발명 내인 위상차 필름은 비누화 처리 전후의 Ro, Rt 변동이 작으며, 비누화 처리 후의 Ro, Rt 편차도 작아 우수한 편광판, 액정 표시 장치를 제공할 수 있다는 것을 알 수 있다.

발명의 효과

- [0884] 본 발명에 의해 한쪽면에 위상차를 갖는 셀룰로오스 에스테르 필름을 갖는 편광판에서, 편광판 제조 공정에서

리타레이션값의 변동이 발생하기 어렵고, 리타레이션값의 편차가 적은 편광판을 얻음으로써, 품질의 균일성이 향상된 표시 장치를 제공할 수 있었다.

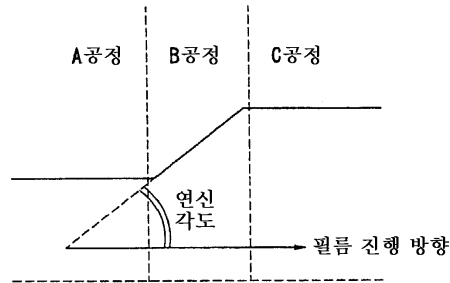
도면의 간단한 설명

[0001] 도 1은 연신 공정에서의 연신 각도를 설명하는 도면이다.

[0002] 도 2는 본 발명에 사용되는 텐터 공정의 일례를 나타내는 개략도이다.

도면

도면1



도면2

