



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년01월02일  
(11) 등록번호 10-1218025  
(24) 등록일자 2012년12월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08J 5/18 (2006.01) C08L 1/12 (2006.01)  
B29C 41/24 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2006-7026990  
(22) 출원일자(국제) 2005년06월21일  
심사청구일자 2010년04월21일  
(85) 번역문제출일자 2006년12월21일  
(65) 공개번호 10-2007-0022782  
(43) 공개일자 2007년02월27일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/011383  
(87) 국제공개번호 WO 2006/001284  
국제공개일자 2006년01월05일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2004-00184910 2004년06월23일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2002187956 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
후지필름 가부시킴가이사  
일본 도쿄도 미나토구 니시 아자부 2초메 26방 3  
0고  
(72) 발명자  
사사다 야스유키  
일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210  
후지 필름가부시킴가이사 나이  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 강신건

(54) 발명의 명칭 셀룰로오스아실레이트 필름과 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 막두께 방향으로 부의 리타레이션값을 갖는 투명한 셀룰로오스아실레이트 필름을 공업적으로 저가로 제공하는 것 및 이것을 위상차판이나 위상차판의 지지체, 편광판의 보호 필름으로서 사용하는 우수한 액정 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한 발명이다.

상기 목적은, 막두께 방향의 리타레이션값이 0nm 미만이며, 셀룰로오스의 수산기에 대한 아실 치환도가 식 (A)  $2.87 \leq SA+SP \leq 3$ , (B)  $0 \leq SA \leq 1.7$  및 (C)  $1.3 \leq SP \leq 2.9$  (상기 각 식 중, SA 및 SP는 셀룰로오스의 수산기로 치환되어 있는 아실기의 치환도를 나타내고, SA는 아세틸기의 치환도, 또 SP는 프로피오닐기의 치환도이다)의 전부를 만족하고, 또한 펄프 유래인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아실레이트 필름에 의해 달성된다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

막두께 방향의 리타레이션값이  $-400\text{nm}$  이상  $0\text{nm}$  미만이며, 셀룰로오스의 수산기에 대한 아실 치환도가 하기 식 (A) ~ (C) 의 전부를 만족하고, 또한 펄프 유래인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아실레이트 필름.

(A)  $2.87 \leq \text{SA} + \text{SP} \leq 3$

(B)  $0 \leq \text{SA} \leq 1.7$

(C)  $1.3 \leq \text{SP} \leq 2.9$

(식 중, SA 및 SP 는 셀룰로오스의 수산기로 치환되어 있는 아실기의 치환도를 나타내고, SA 는 아세틸기의 치환도, 또 SP 는 프로피오닐기의 치환도이다.)

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

막두께 방향의 리타레이션값이  $-400 \sim -5\text{nm}$  인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아실레이트 필름.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

막두께 방향의 리타레이션값이  $-200 \sim -20\text{nm}$  인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아실레이트 필름.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

$25^\circ\text{C}$ , 10% RH 에 있어서의 막두께 방향의 리타레이션값과  $25^\circ\text{C}$ , 80% RH 에 있어서의 막두께 방향의 리타레이션값의 습도에 수반되는 변화가  $15\text{nm}$  이하인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아실레이트 필름.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

헤이즈가 0.6% 이하인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아실레이트 필름.

### 청구항 6

삭제

### 청구항 7

삭제

### 청구항 8

삭제

### 청구항 9

삭제

### 청구항 10

삭제

### 청구항 11

삭제

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은, 막두께 방향으로 부(負)의 리타데이션을 갖는 셀룰로오스아실레이트 필름, 그것을 이용한 위상차판 및 편광판 및 액정 표시 장치에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 셀룰로오스에스테르 필름은, 할로젠화 사진 감광 재료의 지지체, 위상차판, 위상차판의 지지체, 편광판의 보호 필름이나 액정 표시 장치에 사용되고 있다.

[0003] 셀룰로오스에스테르 필름 중, 화상 표시 장치 등의 광학 용도로서 가장 일반적으로 이용되고 있는 셀룰로오스아세테이트 필름으로는, 주로 용액 유연(流延) 제막(製膜)법이 채용되고 있고, 평면성이 높은 양호한 필름이 제조되고 있다. 이 필름의 막두께 방향의 리타데이션(Rth)은 통상 정(正)의 값을 나타내지만, 셀룰로오스아세테이트에서는 아세틸화도를 현저하게 상승시킴으로써 Rth가 저하됨과 동시에 유기 용매로의 용해성이 저하된다. 그 때문에, 매우 높은 아세틸화도의 셀룰로오스아세테이트 필름에서는 Rth가 부가되는 것이 기대되지만, 할로젠계 유기 용매에 팽윤시킨 후, 실온에 가까운 온도에서 교반시켜도 충분히 용해시킬 수 없어, 면상이 우수한 광학 용도의 필름을 제막할 수 없었다. 한편, 비특허 문헌 1이나 특허 문헌 1에서는, 셀룰로오스아세테이트를 혼합 지방산에스테르로 함으로써, 용매로의 용해성을 향상시킬 수 있는 것이 나타나 있다.

[0004] 부의 Rth를 갖는 셀룰로오스에스테르 필름이 가능하면, 이 필름을 그대로 IPS 모드의 액정 표시 장치의 위상차판으로서 이용함으로써 패널의 시인성을 향상시키거나, 정의 Rth를 갖는 셀룰로오스에스테르 필름을 접착시킴으로써, 일반적으로는 용이하게 제어할 수 없는 Rth를 자유롭게 조정할 위상차판을 제조하는 것이 가능해진다. 그 때문에, 부의 Rth를 갖는 셀룰로오스에스테르 필름을 제조하는 것이 간절히 희망되고 있다. 부의 Rth를 갖는 필름은, 특허 문헌 2에 개시되어 있는 바와 같은 복잡한 방법으로 제조하는 것도 가능하지만, 생산성이 충분하지는 않았다.

[0005] 특허 문헌 1:일본 공개특허공보 평8-231761호

[0006] 특허 문헌 2:일본 공개특허공보 2000-231016호

[0007] 비특허 문헌 1:Ind. Eng. Chem., 43 권, 688 페이지, 1951 년

### 발명의 상세한 설명

[0008] 발명의 개시

[0009] 발명이 해결하고자 하는 과제

[0010] 셀룰로오스에스테르 필름을 위상차판, 위상차판의 지지체, 편광판의 보호 필름이나 액정 표시 장치와 같은 광학 적 용도에 사용하는 경우, 그 광학 이방성의 제어가 매우 중요하다. 셀룰로오스에스테르 필름은 일반적으로, 면내 방향의 리타데이션(Re)의 제어가 용이하지만, 두께 방향의 리타데이션(Rth)의 제어가 어렵다고 여겨지고 있다. 특히 용액 유연 제막법에 있어서는, 제막 과정에서 필연적으로 막두께 방향으로 압축력이 추가되기 때문에, 두께 방향의 리타데이션이 낮은 값이 되도록, 셀룰로오스에스테르 필름을 제조하는 것은 매우 어려웠다.

[0011] 한편, 셀룰로오스에스테르 필름을 광학 재료로서 이용하는 표시 장치에서는, 셀룰로오스에스테르 필름의 리타데이션값이 표시 장치의 성능(예를 들어, 시인성)을 결정하는 매우 중요한 파라미터가 된다. 예를 들어, IPS 모드의 액정 표시 장치에서는, 부의 Rth를 갖는 필름을 위상차판으로서 삽입함으로써, 색미나 콘트라스트를 향상시킬 수 있어 우수한 화질의 패널을 얻을 수 있다. 또, 이와 같이 셀룰로오스에스테르 필름을 광학 용도로 이용하는 경우, 필름은 더욱 투명하고 헤이즈가 작은 것이 중요하게 된다.

[0012] 본 발명의 목적은, 막두께 방향으로 부의 리타데이션값을 갖는 투명한 셀룰로오스아실레이트 필름을 공업적으로 저가로 제공하고, 이것을 위상차판이나 위상차판의 지지체, 편광판의 보호 필름으로서 사용하여, 우수한 액정 표시 장치를 제공하는 것에 있다.

- [0013] 과제를 해결하기 위한 수단
- [0014] 본 발명은, 하기 (1)~(5)의 셀룰로오스아실레이트 필름, 하기 (6), (7)의 위상차판, 하기 (8)의 편광판 및 하기 (9)~(13)의 셀룰로오스아실레이트 필름의 제조 방법을 제공한다.
- [0015] (1) 막두께 방향의 리타레이션값이 0nm 미만이며, 셀룰로오스의 수산기에 대한 아실 치환도가 하기 식 (A)~(C)의 전부를 만족하고, 또한 펄프 유래인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아실레이트 필름.
- [0016] (A)  $2.87 \leq SA + SP \leq 3$
- [0017] (B)  $0 \leq SA \leq 1.7$
- [0018] (C)  $1.3 \leq SP \leq 2.9$
- [0019] (식 중, SA 및 SP는 셀룰로오스의 수산기로 치환되어 있는 아실기의 치환도를 나타내고, SA는 아세틸기의 치환도, 또 SP는 프로피오닐기의 치환도이다.)
- [0020] (2) 막두께 방향의 리타레이션값이 -400~-5nm 인 것을 특징으로 하는 상기 (1)에 기재된 셀룰로오스아실레이트 필름.
- [0021] (3) 막두께 방향의 리타레이션값이 -200~-20nm 인 것을 특징으로 하는 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 셀룰로오스아실레이트 필름.
- [0022] (4) 25℃ 10% RH에 있어서의 막두께 방향의 리타레이션값과 25℃ 80% RH에 있어서의 막두께 방향의 리타레이션값의 습도에 수반되는 변화가 15nm 이하인 것을 특징으로 하는 상기 (1)~(3)중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아실레이트 필름.
- [0023] (5) 헤이즈가 0.6% 이하인 것을 특징으로 하는 상기 (1)~(4)중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아실레이트 필름.
- [0024] (6) 상기 (1)~(5)중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아실레이트 필름과 막두께 방향의 리타레이션값이 정의 값인 셀룰로오스아실레이트 필름으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 적층 위상차판.
- [0025] (7) 적어도 1장의 상기 (1)~(5)중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아실레이트 필름을 포함하는 것을 특징으로 하는 위상차판.
- [0026] (8) 편광막 및 그 양측으로 형성된 2장의 투명 플라스틱 필름으로 이루어지는 편광판으로서, 일방의 투명 플라스틱 필름이 적어도 1장의 상기 (1)~(5)중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아실레이트 필름을 포함하는 것을 특징으로 하는 편광판.
- [0027] (9) 셀룰로오스의 수산기에 대한 아실 치환도가 하기 식 (A)~(C)의 전부를 만족하는 펄프 유래의 셀룰로오스 에스테르를, -10~35℃에서 비점이 80℃ 이하인 유기 용매를 함유하는 용매에 팽윤시키고, 그 혼합물을 0~35℃에서 교반하여 용해시키고, 여과하는 공정을 거쳐 얻어진 용액으로부터, 유연 제막하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아실레이트 필름의 제조 방법.
- [0028] (A)  $2.87 \leq SA + SP \leq 3$
- [0029] (B)  $0 \leq SA \leq 1.7$
- [0030] (C)  $1.3 \leq SP \leq 2.9$
- [0031] (식 중, SA 및 SP는 셀룰로오스의 수산기로 치환되어 있는 아실기의 치환도를 나타내고, SA는 아세틸기의 치환도, 또 SP는 프로피오닐기의 치환도이다.)
- [0032] (10) 셀룰로오스의 수산기에 대한 아실 치환도가 하기 식 (A)~(C)의 전부를 만족하는 펄프 유래의 셀룰로오스 에스테르를, -10~35℃에서 비점이 80℃ 이하인 유기 용매를 함유하는 용매에 팽윤시키고, 그 혼합물을 0.2~30MPa에서 40~150℃로 고압 고온에서 가열 용해시키고, 가열한 혼합물을 0~35℃로 냉각시킨 후, 여과하는 공정을 거쳐 얻어진 용액으로부터, 유연 제막하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스아실레이트 필름의 제조 방법.
- [0033] (A)  $2.87 \leq SA + SP \leq 3$
- [0034] (B)  $0 \leq SA \leq 1.7$

- [0035] (C)  $1.3 \leq SP \leq 2.9$
- [0036] (식 중, SA 및 SP 는 셀룰로오스의 수산기로 치환되어 있는 아실기의 치환도를 나타내고, SA 는 아세틸기의 치환도, 또 SP 는 프로피오닐기의 치환도이다.)
- [0037] (11) 상기 용매가, 비점이 95℃ 이상인 유기 용매를 5~15 질량% 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 (9) 또는 (10) 에 기재된 셀룰로오스아실레이트 필름의 제조 방법.
- [0038] (12) 상기 용매의 5~30 질량% 가 알코올인 것을 특징으로 하는 상기 (9)~(11) 중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아실레이트 필름의 제조 방법.
- [0039] (13) 상기 비점이 80℃ 이하인 유기 용매가 할로젠화탄화수소인 것을 특징으로 하는 상기 (9)~(12) 중 어느 하나에 기재된 셀룰로오스아실레이트 필름의 제조 방법.
- [0040] 셀룰로오스에스테르 필름의 리타레이션값은, 필름을 25℃, 60% RH 에서 24 시간 조습(調濕) 후, 자동 복굴절계 (예를 들어 ABR-10A:유니오프토 (주) 제조) 를 이용하여, 25℃, 60% RH 에서, 샘플 필름 표면에 대하여 수직 방향 및, 필름면 법선으로부터  $\pm 40^\circ$  경사시킨 방향으로부터 파장 633nm 에 있어서의 리타레이션값을 측정하여, 하기 식 (1) 및 (2) 에서 각각 나타내어지는 면내 리타레이션값 (Re) 과 막두께 방향의 레타레이션값 (Rth) 을 산출한 것이다.
- [0041] 식 (1)  $Re = (n_x - n_y) \times d$
- [0042] 식 (2)  $Rth = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$
- [0043] 식 (1) 또는 (2) 중,  $n_x$  는 필름 면내의 지상축(遲相軸) (x) 방향의 굴절률이며,  $n_y$  는 필름 면내의 진상축(進相軸) (y) 방향의 굴절률이며,  $n_z$  는 필름의 두께 방향 (필름 면과 직교하는 방향) 의 굴절률이며, d 는 필름의 두께 (nm) 이다. 지상축은 필름 면내에서 굴절률이 최대가 되는 방향이며, 진상축은 필름 면내에서 굴절률이 최소가 되는 방향이다.
- [0044] 리타레이션값의 습도에 수반되는 변화는, 필름을 25℃, 10% RH 에서 조습한 후 측정하여 산출한 Re, Rth (각각 Re (10%), Rth (10%) 라고 표기한다), 및 25℃, 80% RH 에서 조습한 후 측정하여 산출한 Re, Rth (각각 Re (80%), Rth (80%) 라고 표기한다) 로부터, 하기 식 (3) 및 (4) 에서 각각 나타내어지는 Re 의 습도 의존성 ( $\Delta Re$ ) 과 Rth 의 습도 의존성 ( $\Delta Rth$ ) 을 산출한 것이다.
- [0045] 식 (3)  $\Delta Re = |Re (10\%) - Re (80\%)|$
- [0046] 식 (4)  $\Delta Rth = |Rth (10\%) - Rth (80\%)|$
- [0047] 셀룰로오스에스테르 필름의 헤이즈는, 필름을 25℃, 60% RH 에서 24 시간 조습 후, 헤이즈미터 (HGM-2DP:스가 시험기 (주) 제조) 를 이용하여 JIS K-6714 에 준하여 측정하였다.
- [0048] 발명의 효과
- [0049] 본 발명의 특징은, Rth 가 부의 값이 되는 셀룰로오스에스테르 필름이 얻어지는 것이다. 본 발명에 의해 Rth 가 -400~-5nm 의 범위의 셀룰로오스에스테르 필름, 특히 -200~-20nm, 나아가 -150~-30nm 라는 각종 광학 필름으로의 적용에 바람직한 셀룰로오스에스테르 필름이 얻어진다. 또, Rth 의 습도 의존성이 20nm 이하라는 실용상 문제가 없는 것이 얻어지고, 특히 18nm 이하, 나아가 15nm 이하인 것도 얻어진다.
- [0050] 또, 셀룰로오스에스테르 필름의 두께 방향의 리타레이션 (Rth) 을 연신 등의 제조 공정의 조건 조정에 의해 크게 제어하는 것은 매우 어렵지만, 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름은 Rth 가 매우 낮기 때문에, 그대로, 혹은 점착제를 이용하여 복수 장 접착한 후 IPS (In-Plane Switching) 모드의 액정 표시 장치용의 위상차판으로서 이용할 수 있다. 또, 종래부터 알려져 있는 Rth 가 정의 값이 되는 셀룰로오스에스테르 필름과 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름을 접착함으로써, 간편하게 Rth 를 제어할 수 있다.
- [0051] 게다가, 본 발명에서는 Rth 가 부가되어, 투명하고 헤이즈가 작은 셀룰로오스에스테르 필름을 얻을 수도 있다. 큰 Rth 저감 효과가 기대되는 고치환도인 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트나 셀룰로오스프로피오네이트에서는, 종래부터 일상적으로 이용되어 온 용매 처방을 이용하고, 종래와 동일 공정에서 제막한 경우, 필름 중의 폴리머의 결정 사이즈가 크게 성장하여, 백화되어 버리는 현상이 매우 문제가 되고 있었다. 그러나, 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름은 고비점 용매량을 통상보다 증가시켜, 냉각 속도를 상승시킬 수 있기 때문에 백화를 억제할 수 있었다. 필름의 헤이즈는 작은 것이 바람직하고, 바람직하게는 0.6% 이하, 보다 바람직하

게는 0.5% 이하, 더욱 바람직하게는 0.3% 이하이며, 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름에 의해 이러한 낮은 헤이즈가 달성된다.

[0052] 또한,  $R_{th}$  가 부의 값이 되는 폴리머 필름으로는, 복잡한 방법으로 제조된 폴리 카보네이트 필름이 잘 알려져 있다. 그러나, 제조 방법의 복잡함 때문에 생산성이 충분하지 않고, 더구나 폴리 카보네이트 필름과 셀룰로오스에스테르 필름에서는, 팽창 계수와 같은 물리적 성질이나, 굴절률과 같은 광학적 성질이나, 투습 계수가 상이하다. 따라서, 폴리 카보네이트 필름과 셀룰로오스에스테르 필름을 접착하면, 물리적 성질의 차이에 따른 문제 (예를 들어, 환경에 의존하는 팽창 계수의 차이에 기인하는 켤) 나 광학적 성질의 차이에 따른 문제 (예를 들어, 접착 계면에서의 반사 등에 기인하는 투과율 저하) 가 발생하고, 또, 위상차판의 기능을 갖게 한 편광판 보호 필름으로서 이용하면, 등습 계수가 낮음에 따른 문제 (예를 들어, 물을 함유한 편광자가 건조되지 않는 것에 기인하는 편광도 저하) 가 발생된다.

[0053] 본 발명에 의해 얻어진  $R_{th}$  가 부의 값이 되는 헤이즈의 작은 셀룰로오스에스테르 필름을 이용함으로써, 상기의 문제를 일으키지 않고, 위상차판 및 편광판의  $R_{th}$  를 자유롭게 제어하는 것이 가능해졌다. 그리고, 이들의 위상차판 혹은 편광판을 이용함으로써, 신뢰성이 높은 화상 표시 장치가 얻어진다.

[0054] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[0055] 본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름이란, 목재 펄프 유래의 셀룰로오스로부터의 셀룰로오스에스테르 화합물, 및 펄프 유래의 셀룰로오스를 원료로 하여 생물적 혹은 화학적으로 관능기를 도입하여 얻어지는 에스테르 치환한 셀룰로오스 골격을 갖는 화합물을 함유하는 필름이다. 그 중에서, 에스테르를 구성하는 산은 탄소수 2 및/또는 3 의 카르복실산인 아세트산 및/또는 프로피온산이다. 탄소수 4 이상의 카르복실산으로 이루어지는 셀룰로오스아실레이트에서는, 측쇄가 플렉시블하기 때문에, 제막시의 압축력에 의해 측쇄가 면내에 누워,  $R_{th}$  를 증가시키는 작용을 하기 때문에, 막두께 방향으로 큰 부의 값을 갖는 셀룰로오스아실레이트 필름을 제조할 수 없다.

[0056] 일반적으로, 셀룰로오스에스테르의 원료로는 목재 펄프로부터 추출된 셀룰로오스와 면화 린타로부터 추출된 셀룰로오스가 있지만, 목재 펄프로부터 추출된 셀룰로오스는 공업적으로 저가이기 때문에, 본 발명의 셀룰로오스아실레이트는 목재 펄프 유래의 셀룰로오스아실레이트이다. 또한, 목재 펄프는, 침엽수 유래인 것이어도 되고 활엽수 유래인 것이어도 된다.

[0057] 셀룰로오스에스테르의 치환도는, 하기 식 (A) ~ (C) 의 전부를 만족하는 것이다.

[0058] (A)  $2.87 \leq SA + SP \leq 3$

[0059] (B)  $0 \leq SA \leq 1.7$

[0060] (C)  $1.3 \leq SP \leq 2.9$

[0061] (식 중, SA 및 SP 는 셀룰로오스의 수산기로 치환되어 있는 아실기의 치환도를 나타내고, SA 는 아세틸기의 치환도, 또 SP 는 프로피오닐기의 치환도이다.)

[0062] 상기 식 (A) ~ (C) 는 하기의 관계식인 것이 바람직하고,

[0063] (A)  $2.89 \leq SA + SP \leq 2.99$

[0064] (B)  $0 \leq SA \leq 1.6$

[0065] (C)  $1.4 \leq SP \leq 2.85$

[0066] 또한 하기의 관계식인 것이 보다 바람직하다.

[0067] (A)  $2.90 \leq SA + SP \leq 2.98$

[0068] (B)  $0 \leq SA \leq 1.5$

[0069] (C)  $1.5 \leq SP \leq 2.8$

[0070] 본 발명에 관련된 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트나 셀룰로오스프로피오네이트에 있어서는, 상기 식 (A) 에서 나타내어지는 전체 치환도가 2.87 이상의 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트 혹은 셀룰로오스프로피오네이트를 이용하고, 후술하는 바와 같이 고비점 용매를 특정한 비율만큼 혼합시킨 용매를 이용함으로써, 부의  $R_{th}$  값을 갖는 헤이즈의 낮은 필름을 달성시키는 것이 가능하다. 또, 상기 식 (C) 에서 나타내어지는 프로피오



닐 치환도를 높임으로써 셀룰로오스아세테이트보다 Rth 를 저하시켜, Rth 의 습도 의존성을 저하시키는 것이 가능해진다. 게다가, 이러한 셀룰로오스에스테르에서는, 셀룰로오스 중의 잔수산기 양이 저해되기 때문에 벤드면으로부터의 박리 하중을 저하시킬 수 있고, 또, 용매로의 용해성을 향상시킬 수 있기 때문에, 실온 부근에서 교반하는 것만으로 양호하게 용해된 도핑 용액이 얻어져, 면상이 우수한 양호한 필름을 제조하는 것이 가능해진다.

[0071] 셀룰로오스아실레이트의 합성 방법에 대하여, 기본적인 원리는, 미기타 노부히코 외, 목재 화학 180~190 페이지 (코리츠 출판, 1968 년) 에 기재되어 있다. 셀룰로오스아실레이트의 대표적인 합성 방법은, 카르복실산 무수물-카르복실산-황산 촉매에 의한 액상 아실화법이다. 구체적으로는, 목재 펄프의 셀룰로오스 원료를 적당량의 아세트산 등의 카르복실산에서 전처리한 후, 미리 냉각한 아실화 혼액에 투입하여 에스테르화하고, 완전 셀룰로오스아실레이트 (2 위치, 3 위치 및 6 위치의 아실 치환도의 합계가 거의 3.00) 를 합성한다. 상기 아실화 혼액은, 일반적으로 용매로서의 카르복실산, 에스테르화제로서의 카르복실산 무수물 및 촉매로서의 황산을 함유한다. 카르복실산 무수물은, 이것과 반응하는 셀룰로오스 및 계 내에 존재하는 수분의 합계보다 화학 양론적으로 과잉량으로 사용하는 것이 보통이다.

[0072] 아실화 반응 종료 후에, 계 내에 잔존하고 있는 과잉 카르복실산 무수물의 가수분해를 실시하기 위해서, 물 또는 물 함유 아세트산을 첨가한다. 에스테르화 촉매를 일부 중화시키기 위해서, 중화제 (예를 들어, 칼슘, 마그네슘, 철, 알루미늄 또는 아연의 탄산염, 아세트산염, 수산화물 또는 산화물) 의 수용액을 첨가해도 된다. 다음으로, 얻어진 완전 셀룰로오스아실레이트를 소량의 아실화 반응 촉매 (일반적으로는 잔존하는 황산) 의 존재 하에서, 20~90℃ 로 유지함으로써 비누화 숙성시켜, 원하는 아실 치환도 및 중합도를 갖는 셀룰로오스아실레이트까지 변화시킨다. 원하는 셀룰로오스아실레이트가 얻어진 시점에서, 계 내에 잔존하는 촉매를 상기와 같은 중화제를 이용하여 완전하게 중화시키거나, 혹은 중화되지 않은 물 또는 묽은 아세트산 중에 셀룰로오스아실레이트 용액을 투입 (혹은, 셀룰로오스아실레이트 용액 중에, 물 또는 묽은 아세트산을 투입) 하여 셀룰로오스아실레이트를 분리하고, 세정 및 안정화 처리에 의해 셀룰로오스아실레이트를 얻는다.

[0073] 셀룰로오스아실레이트의 중합도는, 점도 평균 중합도에서 150~500 이 바람직하고, 200~400 이 보다 바람직하고, 220~350 이 더욱 바람직하다. 점도 평균 중합도는, 우타 등의 극한 점도 법 (우타 카즈오, 사이토 히데오, 섬유 학회지, 제 18 권 제 1 호, 105~120 페이지, 1962 년) 에 따라 측정할 수 있다. 점도 평균 중합도의 측정 방법에 대해서는, 일본 공개특허공보 평9-95538호에도 기재되어 있다.

[0074] 저분자 성분이 적은 셀룰로오스아실레이트는, 평균 분자량 (중합도) 이 높지만, 점도는 통상의 셀룰로오스아실레이트보다 낮은 값이 된다. 저분자 성분이 적은 셀룰로오스아실레이트는, 통상의 방법으로 합성한 셀룰로오스아실레이트로부터 저분자 성분을 제거함으로써 얻을 수 있다. 저분자 성분의 제거는, 셀룰로오스아실레이트를 적당한 유기 용매로 세정함으로써 실시할 수 있다. 또, 저분자 성분이 적은 셀룰로오스아실레이트를 합성할 수도 있다. 저분자 성분이 적은 셀룰로오스아실레이트를 제조하는 경우, 아실화 반응에 있어서의 황산 촉매량을 셀룰로오스 100 질량에 대해서 0.5~25 질량부로 조정하는 것이 바람직하다. 황산 촉매의 양을 상기 범위로 하면, 분자량 분포 면에서도 바람직한 (분자량 분포가 균일한) 셀룰로오스아실레이트를 합성할 수 있다.

[0075] 셀룰로오스아실레이트의 원료면이나 합성 방법에 대해서는, 공개기보 2001-1745호 (2001년 3월 15일 발행, 발명 협회) 7~12 페이지에도 기재되어 있다.

[0076] 셀룰로오스아실레이트 필름은, 필름을 구성하는 폴리머 성분이 실질적으로 셀룰로오스아실레이트로 이루어지는 것이 바람직하다. 『실질적으로』란, 폴리머 성분의 55 질량% 이상 (바람직하게는 70 질량% 이상, 보다 바람직하게는 80 질량% 이상) 을 의미한다. 셀룰로오스아실레이트 필름에, 2 종류 이상의 셀룰로오스아실레이트를 병용해도 된다.

[0077] 셀룰로오스에스테르 용액의 원료로는 셀룰로오스아실레이트 입자를 사용하는 것이 바람직하다. 사용하는 입자의 90 질량% 이상은, 0.2 내지 5mm 의 입자 직경을 갖는 것이 바람직하다. 또, 사용하는 입자의 50 질량% 이상이 0.4 내지 4mm 의 입자 직경을 갖는 것이 바람직하다. 셀룰로오스아실레이트 입자는, 가능한 한 구형에 가까운 형상을 갖는 것이 바람직하다.

[0078] 셀룰로오스에스테르 용액의 조제에 사용하는 셀룰로오스아실레이트는, 함수율이 1.5 질량% 이하인 것이 바람직하고, 1 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.7 질량% 이하인 것이 가장 바람직하다. 셀룰로오스아실레이트는, 일반적으로 1.8~5 질량% 의 함수율을 갖고 있다. 따라서, 셀룰로오스아실레이트를 건조시킨 후 사용

하는 것이 바람직하다.

- [0079] 셀룰로오스에스테르 용액에는, 각 조제 공정에서 용도에 따른 여러 가지의 첨가제 (예를 들어, 가소제, 개질제, 자외선 방지제, 광학 이방성 컨트롤제, 미립자, 박리제, 적외 흡수제) 를 추가할 수 있다. 가소제에 대해서는 일본 공개특허공보 2001-151901호에 기재되어 있다. 적외 흡수제에 대해서는 일본 공개특허공보 평2001-194522호에 기재되어 있다. 첨가제를 첨가하는 시기는 첨가제의 종류에 따라 결정한다.
- [0080] 셀룰로오스에스테르 필름이 다층 구조를 갖는 경우, 각층에 있어서의 첨가제의 종류나 양이 상이해도 된다 (예를 들어, 일본 공개특허공보 2001-151902호 기재).
- [0081] 셀룰로오스에스테르 필름의 첨가제에 대해서는, 공개기보 2001-1745호 (2001년 3월 15일 발행, 발명 협회) 16 페이지 ~ 22 페이지에도 기재되어 있다.
- [0082] 셀룰로오스에스테르 용액의 주용매는, 비점이 80℃ 이하인 유기 용매가 건조 부하 저감의 관점으로부터 바람직하고, 비점이 10~80℃ 인 것이 보다 바람직하고, 비점이 20~60℃ 인 것이 더욱 바람직하고, 비점이 30~45℃ 인 것이 더욱더 바람직하다. 이러한 주용매로는 할로젠화 탄화 수소, 에스테르, 케톤, 에테르, 알코올 및 탄화 수소 등을 들 수 있고, 분기 구조 혹은 고리형 구조를 갖고 있어도 된다. 또, 에스테르, 케톤, 에테르 및 알코올의 관능기 (즉, -O-, -CO-, -COO-, -OH) 의 어느 2 개 이상을 갖고 있어도 된다. 게다가, 에스테르, 케톤, 에테르 및 알코올의 탄화 수소 부분에 있어서의 수소 원자는, 할로젠 원자 (특히, 불소 원자) 로 치환되어 있어도 된다. 또한, 셀룰로오스에스테르 용액의 주용매란, 단일 용매로 이루어지는 경우에는 그 용매 자체를 나타내고, 복수 용매로 이루어지는 경우에는 구성하는 용매 중, 가장 중량 비율이 높은 용매를 나타낸다.
- [0083] 할로젠화 탄화 수소로는 염소화 탄화 수소가 보다 바람직하고, 디클로로메탄 및 클로로포름 등을 들 수 있고, 디클로로메탄이 더욱 바람직하다.
- [0084] 에스테르로는 메틸포름에이트, 에틸포름에이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트 등을 들 수 있다.
- [0085] 케톤으로는 아세톤, 메틸에틸케톤 등을 들 수 있다.
- [0086] 에테르로는 디에틸에테르, 메틸-t-부틸에테르, 디이소프로필에테르, 디메톡시메탄, 1,3-디옥소란, 4-메틸디옥소란, 테트라히드로푸란, 메틸테트라히드로푸란 등을 들 수 있다.
- [0087] 알코올로는 메탄올, 에탄올, 2-프로판올 등을 들 수 있다.
- [0088] 탄화 수소로는 n-펜탄, 시클로헥산, n-헥산, 벤젠 등을 들 수 있다.
- [0089] 이들과 병용되는 유기 용매로는 할로젠화 탄화 수소, 에스테르, 케톤, 에테르, 알코올 및 탄화 수소 등을 들 수 있고, 분기 구조 혹은 고리형 구조를 갖고 있어도 된다. 또, 에스테르, 케톤, 에테르 및 알코올의 관능기 (즉, -O-, -CO-, -COO-, -OH) 의 어느 2 개 이상을 갖고 있어도 된다. 게다가, 에스테르, 케톤, 에테르 및 알코올의 탄화 수소 부분에 있어서의 수소 원자는, 할로젠 원자 (특히, 불소 원자) 로 치환되어 있어도 된다.
- [0090] 할로젠화 탄화 수소로는 염소화 탄화 수소가 보다 바람직하고, 디클로로메탄 및 클로로포름 등을 들 수 있고, 디클로로메탄이 더욱 바람직하다.
- [0091] 에스테르로는 메틸포름에이트, 에틸포름에이트, 프로필포름에이트, 펜틸포름에이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 펜틸아세테이트 등을 들 수 있다.
- [0092] 케톤으로는 아세톤, 메틸에틸케톤, 디에틸케톤, 디이소부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논 등을 들 수 있다.
- [0093] 에테르로는 디에틸에테르, 메틸-t-부틸에테르, 디이소프로필에테르, 디메톡시메탄, 디메톡시에탄, 1,4-디옥산, 1,3-디옥소란, 4-메틸디옥소란, 테트라히드로푸란, 메틸테트라히드로푸란, 아니솔, 페넨톨 등을 들 수 있다.
- [0094] 알코올로는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, t-부탄올, 1-펜탄올, 2-메틸-2-부탄올, 시클로헥사놀, 2-플루오로에탄올, 2,2,2-트리플루오로에탄올, 2,2,3,3-테트라플루오로-1-프로판올 등을 들 수 있다.
- [0095] 탄화 수소로는 n-펜탄, 시클로헥산, n-헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등을 들 수 있다.
- [0096] 2 종류 이상의 관능기를 갖는 유기 용매로는 2-에톡시에틸아세테이트, 2-메톡시에탄올, 2-부톡시에탄올, 메틸아



세트아세테이트 등을 들 수 있다.

- [0097] 이들 중, 비점이 95℃ 이상인 유기 용매를 전체 용매 중에 적어도 5~15 질량%, 보다 바람직하게는 6~13 질량%, 더욱 바람직하게는 7~12 질량% 를 함유하는 것이 건조 과정에서의 필름 백화 억제의 관점으로부터 바람직하다. 이러한 고비점 용매량이 15 질량% 보다 많으면 건조 부하가 커져 버려 생산에 있어서의 에너지 효율의 관점으로부터 바람직하지 않아, 생산성 저하를 초래할 우려가 있다.
- [0098] 또, 본 발명에서 바람직하게 이용되는 셀룰로오스에스테르를 이용한 경우, 밴드면으로부터 박리시의 박리 하중은, 종래의 셀룰로오스에스테르와 비교하여 가볍지만, 보다 바람직한 박리 하중으로 하기 위해서, 전체 용매 중에 알코올을 바람직하게는 5~30 질량%, 보다 바람직하게는 6~20 질량%, 더욱 바람직하게는 7~15 질량% 함유시키는 것이 바람직하다.
- [0099] 그리고, 밴드로부터의 박리 하중 저감 및 필름 백화 억제의 쌍방의 관점으로부터, 비점이 95℃ 이상인 유기 용매는 알코올인 것이 바람직하다.
- [0100] 본 발명에서 바람직하게 이용되는 유기 용매의 조합의 예를 이하에 들지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 비율의 수치는 질량부이다.
- [0101] (1) 디클로로메탄/메탄올/에탄올/부탄올=80/5/5/10
- [0102] (2) 디클로로메탄/이소부탄올=90/10
- [0103] (3) 디클로로메탄/아세톤/메탄올/프로판올=80/5/5/10
- [0104] (4) 디클로로메탄/메탄올/부탄올/시클로헥산=80/8/10/2
- [0105] (5) 디클로로메탄/메틸에틸케톤/메탄올/부탄올=80/10/5/5
- [0106] (6) 디클로로메탄/부탄올=90/10
- [0107] (7) 디클로로메탄/아세톤/메틸에틸케톤/에탄올/부탄올=68/10/10/7/5
- [0108] (8) 디클로로메탄/시클로펜타논/메탄올/펜탄올=80/2/15/3
- [0109] (9) 디클로로메탄/메틸아세테이트/에탄올/부탄올=70/12/15/3
- [0110] (10) 디클로로메탄/메틸에틸케톤/메탄올/부탄올=80/5/5/10
- [0111] (11) 디클로로메탄/메틸에틸케톤/아세톤/메탄올/펜탄올=50/20/15/5/10
- [0112] (12) 디클로로메탄/1,3-디옥소란/메탄올/부탄올=70/15/5/10
- [0113] (13) 디클로로메탄/디옥산/아세톤/메탄올/부탄올=75/5/10/5/5
- [0114] (14) 디클로로메탄/아세톤/시클로펜타논/에탄올/이소부탄올/시클로헥산=60/18/3/10/7/2
- [0115] (15) 디클로로메탄/메틸에틸케톤/아세톤/이소부탄올=70/10/10/10
- [0116] (16) 디클로로메탄/아세톤/메틸아세테이트/부탄올/헥산=69/10/10/10/1
- [0117] (17) 디클로로메탄/메틸아세테이트/메탄올/이소부탄올=65/15/10/10
- [0118] (18) 디클로로메탄/시클로펜타논/에탄올/부탄올=85/7/3/5
- [0119] (19) 아세톤/에탄올/부탄올=80/15/5
- [0120] (20) 메틸아세테이트/아세톤/메탄올/부탄올=75/10/10/5
- [0121] 조제하는 셀룰로오스에스테르 용액의 농도는, 10 내지 40 질량% 가 바람직하고, 13 내지 35 질량% 가 더욱 바람직하고, 15 내지 30 질량% 가 가장 바람직하다.
- [0122] 셀룰로오스에스테르를 용매에 용해하는 단계에서 소정의 농도가 되도록 조정할 수 있다. 또, 미리 저농도 (예를 들어 9 내지 14 질량%) 의 용액을 조제한 후에 농축해도 되며, 이 수법은 용해성이 비교적 나쁜 셀룰로오스에스테르를 이용하는 경우에 특히 유효하다. 게다가 미리 고농도의 용액을 조제한 후에 희석해도 된다. 첨가제를 첨가함으로써, 셀룰로오스에스테르의 농도를 저하시킬 수도 있다.

- [0123] 셀룰로오스에스테르 용액은, 각종의 액체 또는 고체의 첨가제를 함유할 수 있다. 첨가제의 예에는, 가소제 (바람직한 첨가량은 셀룰로오스에스테르에 대해서 0.1~20 질량%, 이하 동일), 개질제 (0.1~20 질량%), 자외선 흡수제 (0.001~5 질량%), 평균 입경이 5~3000nm 인 미립자 분체 (0.001~5 질량%), 불소계 계면 활성제 (0.001~2 질량%), 박리제 (0.0001~2 질량%), 열화 방지제 (0.0001~2 질량%), 광학 이방성 제어제 (0.1~15 질량%), 적외선 흡수제 (0.1~5 질량%) 가 함유되어 있어도 된다.
- [0124] 셀룰로오스에스테르 용액의 조제 방법에 대해서는, 일본 공개특허공보 소58-127737호, 동 61-106628호, 일본 공개특허공보 평2-276830호, 동 4-259511호, 동 5-163301호, 동 9-95544호, 동 10-45950호, 동 10-95854호, 동 11-71463호, 동 11-302388호, 동 11-322946호, 동 11-322947호, 동 11-323017호, 일본 공개특허공보 2000-53784호, 동 2000-273184, 동 2000-273239호의 각 공보에 기재되어 있다. 본 발명의 셀룰로오스에스테르 용액의 조제 공정에 있어서는, 적극적으로 생각하지 않아도 된다.
- [0125] 셀룰로오스에스테르 용액은, 30℃ 에서의 점도가 1~400Pa·s 인 것이 바람직하고, 10~200Pa·s 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0126] 점도 및 동적 저장 탄성률은, 시료 용액 1mL 를 직경 4cm, 또한 콘각 2° 의 용기 (STEEL CONE, TA Instruments 사 제조) 에 넣어 레오미터 (CLS500, TA Instruments 사 제조) 를 사용하여 측정한다. 측정 조건은, 장치에 부착된 조건 (Oscillation Step/Temperature Ramp) 을 이용하여 측정하였다. 또한, 시료 용액을 미리 측정 개시 온도에서 액온이 일정하게 될 때까지 보온한 후에, 측정을 개시한다.
- [0127] 셀룰로오스에스테르 필름은, 종래의 용액 유연 제막 방법에 따라, 종래의 용액 유연 제막 장치를 이용하여 제조할 수 있다. 용해기 (가마) 에서 조제된 도핑 (셀룰로오스에스테르 용액) 은 여과 후, 저장 가마에서 일단 저장하고, 도핑에 함유되어 있는 기포를 탈포하여 최종 조제한다. 도핑은 30℃ 로 보온하고, 도핑 배출구로부터, 예를 들어 회전수에 의해 고정밀도로 정량 송액할 수 있는 가압형 정량 기어 펌프를 통하여 가압형 다이로 보내고, 도핑을 가압형 다이의 구금 (슬릿) 으로부터 엔드리스로 주행하고 있는 유연부의 금속 지지체 상에 균일하게 유연하고, 금속 지지체가 거의 일주한 박리점에서, 덜 건조된 도핑막 (웹이라고도 한다) 을 금속 지지체로부터 박리한다.
- [0128] 유연 공정에서는, 2 종류 이상의 셀룰로오스에스테르 용액을 동시 또는 축차 로 함께 유연해도 된다.
- [0129] 2 종류 이상의 셀룰로오스에스테르 용액은, 조성이 완전히 동일해도 된다. 조성이 상이한 경우, 용매 또는 첨가제의 종류를 용액마다 변경할 수 있다. 2 종류 이상의 용액은 농도가 상이해도 된다. 2 종류 이상의 용액은, 셀룰로오스에스테르의 회합체 분자량이 상이해도 된다. 2 종류 이상의 용액은, 상이한 온도에서 유지해도 된다.
- [0130] 금속 지지체로부터 박리하여 얻어지는 웹의 양단을 클립으로 끼우고, 폭 유지하면서 텐터에서 반송하여 건조시키고, 이어서 건조 장치의 롤군에서 반송하고 건조를 종료하여 권취기에서 소정의 길이로 권취한다. 텐터와 롤군의 건조 장치의 조합은 그 목적에 따라 바뀐다.
- [0131] 여기에서, 본 발명과 같이, Rth 의 낮은 필름을 얻기 위해서는 셀룰로오스아실레이트의 폴리머 주쇄의 간격을 넓게 하는 방법이 유효하다. 따라서, 이미 서술한 바와 같은 고비점의 셀룰로오스에스테르의 빈(貧)용매인 유기 용매를 함유시키는 방법이 유효하고, 또, 건조 완료 후에 필름을 냉각할 때에는, 필름 온도가 유리 전이 온도 (Tg) 를 상회하고, 주쇄 간격이 넓게 되어 있는 상태에서 급속히 냉각하여 주쇄 간격이 넓은 채로 쿨링시키는 방법이 유효하다. 따라서, 통상은 100℃/분 정도로 냉각하고 있지만, -30~10℃ 정도의 제습풍(除濕風)을 불어넣음으로써, 110~600℃/분, 보다 바람직하게는 120~350℃/분, 더욱 바람직하게는 150~300℃/분으로 냉각하는 것이 바람직하다. 이 냉각 속도를 상승시키는 수법은, 필름의 백화를 억제하는 목적으로도 유효하다.
- [0132] 이와 같이 하여 건조가 종료된 필름 중의 잔류 용제는 0~5 질량% 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~2 질량%, 더욱 바람직하게는 0~1 질량% 이다. 건조 종료 후, 양단을 트리밍하여 권취한다. 바람직한 폭은 0.5~5m 이며, 보다 바람직하게는 0.7~3m, 더욱 바람직하게는 1~2m 이다. 바람직한 권취 길이는 300~30000m 이며, 보다 바람직하게는 500~10000m, 더욱 바람직하게는 1000~7000m 이다.
- [0133] Re, Rth 를 조정하기 위해서, 셀룰로오스아실레이트 필름을 연신시킬 수도 있다. 연신은, 제막 중 미건조 상태에서 실시해도 되고 (예를 들어, 유연 후 지지체로부터 박리한 후부터 건조 완료까지의 동안), 건조 종료 후에 실시해도 된다. 이들의 연신은 제막 공정 중, 온-라인에서 실시해도 되고, 제막 완료 후, 한 번 권취

한 후 오프-라인에서 실시해도 된다.

- [0134] 연신은 Tg 이상 Tg+50℃ 이하에서 실시하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 Tg+1℃ 이상 Tg+30℃ 이하, 더욱 바람직하게는 Tg+2℃ 이상 Tg+20℃ 이하이다. 바람직한 연신 배율은 1% 이상 500% 이하, 보다 바람직하게는 3% 이상 400% 이하, 더욱 바람직하게는 5% 이상 300% 이하이다. 이들의 연신은 1 단계에서 실시해도 되고, 다단계에서 실시해도 된다. 여기에서 말하는 연신 배율은, 이하의 식을 이용하여 구한 것이다.
- [0135] 연신 배율(%)=100×{(연신 후의 길이)-(연신 전의 길이)}/연신 전의 길이
- [0136] 이러한 연신은 출구측의 주축을 빠르게 한 2 쌍 이상의 님롤을 이용하여, 길이 방향으로 연신해도 되고 (세로 연신), 필름의 양단을 척으로 과지하고 이것을 직교 방향 (길이 방향과 직각 방향) 으로 넓혀도 된다 (가로 연신). 일반적으로 어느 경우나 연신 배율을 크게 하면, Rth 를 크게 할 수 있다. 또, 세로 연신과 가로 연신의 배율의 차를 크게 함으로써 Re 를 크게 할 수 있다.
- [0137] 또한 Re, Rth 의 비를 자유롭게 제어하기 위해서는, 세로 연신의 경우, 님롤 사이를 필름 폭으로 나눈 값 (가로 세로 비) 을 제어함으로써 달성할 수 있다. 즉 가로 세로 비를 작게 함으로써, Rth/Re 비를 크게 할 수 있다. 가로 연신의 경우, 직교 방향으로 연신함과 동시에 세로 방향으로도 연신하거나, 반대로 완화시킴으로써 제어할 수 있다. 즉 세로 방향으로 연신함으로써 Rth/Re 비를 크게 할 수 있고, 반대로 세로 방향으로 완화함으로써 Rth/Re 비를 작게 할 수 있다.
- [0138] 이러한 연신 속도는 10~10000%/분이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~1000%/분, 더욱 바람직하게는 30~800%/분이다.
- [0139] 또 제막 방향 (길이 방향) 과, 필름의 Re 의 지상축이 이루는 각도  $\theta$  가  $0\pm 3^\circ$  ,  $+90\pm 3^\circ$  혹은  $-90\pm 3^\circ$  인 것이 바람직하고,  $0\pm 2^\circ$  ,  $+90\pm 2^\circ$  혹은  $-90\pm 2^\circ$  인 것이 보다 바람직하고,  $0\pm 1^\circ$  ,  $+90\pm 1^\circ$  혹은  $-90\pm 1^\circ$  인 것이 더욱 바람직하다.
- [0140] 본 발명의 셀룰로오스아실레이트 필름의 막두께는 60~180 $\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 60~150 $\mu\text{m}$  가 보다 바람직하고, 65~120 $\mu\text{m}$  가 더욱 바람직하다. 막두께가 60 $\mu\text{m}$  보다 얇아지면 편광판 등에 가공할 때의 핸들링 성이나 편광판의 결이 바람직하고, 180 $\mu\text{m}$  보다 두꺼워지면, 박리 가능한 휘발분까지 건조시키는데 긴 시간을 필요로 하기 때문에, 생산성의 관점으로부터 바람직하지 않다. 막두께 편차는 미연신, 연신 후에도 막두께 방향, 폭방향 모두 0~2% 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~1.5%, 더욱 바람직하게는 0~1% 이다.
- [0141] 본 발명의 미연신 및 연신 후의 셀룰로오스아실레이트 필름에는, 적절하게 표면 처리를 실시함으로써, 셀룰로오스아실레이트 필름과 각 기능층 (예를 들어, 하도층이나 백층) 의 접착을 개선하는 것이 가능해진다. 표면 처리에는, 글로우 방전 처리, 자외선 조사 처리, 코로나 처리, 화염 처리, 비누화 처리 (산 비누화 처리, 알칼리 비누화 처리) 가 포함되며, 특히 글로우 방전 처리 및 알칼리 비누화 처리가 바람직하다.
- [0142] 글로우 방전 처리는,  $10^{-3}\sim 20\text{Torr}$  인 저압 가스 하에서 실시하는 저온 플라즈마 처리를 포함한다. 또, 대기압 하에서의 플라즈마 처리도, 바람직한 글로우 방전 처리이다. 플라즈마 여기성 기체로는 아르곤, 헬륨, 네온, 크립톤, 크세논, 질소, 이산화탄소, 프레온 (예, 테트라플루오로메탄) 및 그들의 혼합물이 이용된다. 대기압에서의 플라즈마 처리는 바람직하게는 10~1000keV, 더욱 바람직하게는 30~500keV 에서 실시한다. 조사 에너지는 20~500kGy 가 바람직하고, 20~300kGy 가 더욱 바람직하다. 글로우 방전 처리에 대해서는 공개기보 2001-1745호 (2001년 3월 15일 발행, 발명 협회) 30 페이지~32 페이지에 기재되어 있다.
- [0143] 알칼리 비누화 처리는, 필름에 비누화액을 도포하거나, 혹은 필름을 비누화액에 침지함으로써 실시한다.
- [0144] 도포 방법은 딥 코팅법, 커텐 코팅법, 익스트루전 코팅법, 바 코팅법 또는 E 형 도포법을 채용할 수 있다. 도포액의 용매는, 필름에 대한 습윤성이 좋고, 필름 표면에 요철을 형성시키지 않고 면상을 양호한 상태로 유지하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 용매는 알코올이 바람직하고, 이소프로필알코올이 특히 바람직하다. 또, 물 (바람직하게는, 계면 활성제의 수용액) 을 용매로서 사용할 수도 있다. 알칼리는 알칼리 금속의 수산화물이 바람직하고, KOH 및 NaOH 가 더욱 바람직하다. 비누화 도포액의 pH 는 10 이상이 바람직하고, 12 이상이 더욱 바람직하다. 알칼리 비누화 시의 반응 조건은 실온에서 1 초 이상 5 분 이하가 바람직하고, 5 초 이상 5 분 이하가 더욱 바람직하고, 20 초 이상 3 분 이하가 가장 바람직하다. 알칼리 비누화 반응 후, 비누화액 도포면을 수세하거나, 혹은 산으로 세정한 후 수세하는 것이 바람직하다. 또, 도포식 비누화 처리와 후술하는 배향막 해도설(解塗設)을 연속하여 실시할 수 있어 공정 수를 감소시킬 수 있다. 이들의 비누화 방법은, 구체적으로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2002-82226호, W002/46809호에 내용의 기재를 들

수 있다.

- [0145] 필름과 기능층의 접착을 개선하기 위해, 표면 처리에 추가하여, 혹은 표면 처리에 대신하여, 하도층 (접착층) 을 형성할 수 있다. 하도층에 대해서는, 공개기보 2001-1745호 (2001년 3월 15일 발행, 발명 협회) 32 페이지에 기재되어 있어 이들을 적절하게 사용할 수 있다.
- [0146] 셀룰로오스에스테르 필름에 형성된 기능성층에 대해서는, 공개기보 2001-1745호 (2001년 3월 15일 발행, 발명 협회) 32 페이지 ~ 45 페이지에 기재되어 있어 이들을 적절하게 사용할 수 있다.
- [0147] 두께 방향의 리타레이션값이 부의 값인 셀룰로오스에스테르 필름은, 그대로 위상차판이나, 위상차판의 기능을 갖게 한 편광판의 보호 필름으로서 이용할 수 있고, 또, 두께 방향의 리타레이션값이 정의 값인 셀룰로오스에스테르 필름과 적층함으로써, 두께 방향의 리타레이션값이 자유롭게 제어된 위상차판으로서 이용할 수 있다.
- [0148] 두께 방향의 리타레이션값이 부의 값인 셀룰로오스에스테르 필름, 혹은 그것을 복수 장 적층한 위상차판, 혹은, 그것과 두께 방향의 리타레이션값이 정의 값인 셀룰로오스에스테르 필름을 적층한 필름은, 그대로 위상차판으로서 이용할 수도 있고, 편광판 보호 필름으로서 이용할 수도 있다. 또, 상기 셀룰로오스에스테르 필름 및 위상차판을 지지체로 하고, 그 위에 광학 이방성층 (예를 들어, 액정성 분자로부터 형성되는 층) 을 형성하여, 위상차판을 제조할 수도 있다.
- [0149] 편광판 보호 필름으로서 이용하는 경우, 셀룰로오스에스테르 필름은 알칼리 비누화 처리해 두는 것이 바람직하다. 폴리비닐알코올 필름을 요오드 용액 중에 침지시켜 연신된 편광막을 이용하는 경우, 접착제를 이용하여 편광막의 양면에 셀룰로오스에스테르 필름의 알칼리 비누화 처리면을 접착할 수 있다. 접착제로는 폴리비닐알코올 또는 폴리비닐아세탈 (예, 폴리비닐부티랄) 의 수용액이나, 비닐계 폴리머 (예, 폴리부틸아크릴레이트) 의 라텍스를 이용할 수 있다. 특히 바람직한 접착제는, 완전 비누화 폴리비닐알코올의 수용액이다.
- [0150] 알칼리 비누화 처리 이외의 표면 처리 (일본 공개특허공보 평6-94915호, 동 6-118232호의 각 공보에 기재) 를 실시해도 된다.
- [0151] 편광판의 제조 후, 사용 전은 편광판의 일방의 면에 외부 보호 필름, 반대면에 세퍼레이트 필름이 접착되어 있다. 외부 보호 필름 및 세퍼레이트 필름은, 편광판의 출하나 제품 검사에 있어서 편광판을 보호하는 목적으로 이용된다. 외부 보호 필름은, 편광판을 액정셀로 접합하는 면의 반대면측에 이용된다. 세퍼레이트 필름은, 편광판을 액정셀로 접합하기 위한 접착층을 커버하는 목적으로 이용된다. 일반적으로 액정 표시 장치는, 2 장의 편광판 사이에 액정셀이 형성되고, 일반적으로 액정셀은 2 장의 기판의 사이에 액정 주입된다. 따라서, 통상의 액정 표시 장치에서는, 4 장의 편광판 보호 필름을 갖는다. 본 발명에 따르는 셀룰로오스에스테르 필름은, 4 장의 편광판 보호 필름 중 어느 것에 이용되어도 된다. 단, 액정 표시 장치에 있어서의 편광자와 액정층 사이에 배치되는 플라스틱 필름으로서 특히 유리하게 이용할 수 있다.
- [0152] 본 발명에 따르는 셀룰로오스에스테르 필름, 및 그것을 이용한 위상차판 및 편광판은, 여러 가지 표시 모드 of 액정 표시 장치에 이용할 수 있고, 이하에 이들의 필름이 이용되는 각 액정 모드에 대해서 설명한다. 이들의 액정 표시 장치는 투과형, 반사형 및 반투과형 중 어느 것이어도 된다.
- [0153] (TN 모드 액정 표시 장치)
- [0154] 컬러 TFT 액정 표시 장치로서 가장 많이 이용되고 있고, 다수의 문헌에 기재되어 있다. TN (Twisted Nematic) 모드의 흑색 표시에 있어서의 액정셀 중의 배향 상태는, 셀 중앙부에서 봉형상 액정성 분자가 서있고, 셀의 기판 근방에서는 봉형상 액정성 분자가 누워있는 배향 상태이다.
- [0155] (OCB 모드 액정 표시 장치)
- [0156] 봉형상 액정성 분자를 액정셀의 상부와 하부에서 실질적으로 역방향으로 (대칭적으로) 배향시키는 밴드 배향 모드의 액정셀이다. 밴드 배향 모드의 액정셀을 이용한 액정 표시 장치는 미국 특허 4583825호, 동 5410422호의 각 명세서에 개시되어 있다. 봉형상 액정성 분자가 액정셀의 상부와 하부에서 대칭적으로 배향하고 있기 때문에, 밴드 배향 모드의 액정셀은 자기 광학 보상 기능을 갖는다. 그 때문에, 이 액정 모드는, OCB (Optically Compensatory Bend) 액정 모드라고도 불린다.
- [0157] OCB 모드의 액정셀도 TN 모드와 동일하게, 흑색 표시에 있어서, 액정셀 중의 배향 상태는 셀 중앙부에서 봉형상 액정성 분자가 서있고, 셀의 기판 근방에서는 봉형상 액정성 분자가 누워있는 배향 상태이다.



- [0158] (VA 모드 액정 표시 장치)
- [0159] 전압 무인가 시에 봉형상 액정성 분자가 실질적으로 수직으로 배향하고 있는 것이 특징이며, VA (Vertically Aligned) 모드의 액정셀에는, (1) 봉형상 액정성 분자를 전압 무인가 시에 실질적으로 수직으로 배향시키고, 전압 인가 시에 실질적으로 수평으로 배향시키는 협의의 VA 모드의 액정셀 (일본 공개특허공보 평2-176625호 기재) 에 추가하여, (2) 시야각 확대를 위해, VA 모드를 멀티 도메인화 한 (MVA 모드의) 액정셀 (SID97, Digest of tech. Papers (예고집) 28 (1997) 845 기재), (3) 봉형상 액정성 분자를 전압 무인가 시에 실질적으로 수직 배향시키고, 전압 인가 시에 비틀려 멀티 도메인 배향시키는 모드 (n-ASM 모드) 의 액정셀 (일본 액정 토론회의 예고집 58~59 (1998) 기재) 및 (4) SURVAIVAL 모드의 액정셀 (LCD 인터내셔널 98 에서 발표) 이 포함된다.
- [0160] (IPS 모드 액정 표시 장치)
- [0161] 전압 무인가 시에 봉형상 액정성 분자가 실질적으로 면내에 수평으로 배향되고 있는 것이 특징이며, 이것이 전압 인가의 유무로 액정의 배향 방향을 바꿈으로써 스위칭하는 것이 특징이다. 구체적으로는, 일본 공개특허공보 2004-365941, 일본 공개특허공보 2004-12731, 일본 공개특허공보 2004-215620, 일본 공개특허공보 2002-221726, 일본 공개특허공보 2002-55341, 일본 공개특허공보 2003-195333 에 기재된 것 등을 사용할 수 있다.
- [0162] (그 외 액정 표시 장치)
- [0163] ECB 모드 및 STN 모드에 대해서도, 상기와 동일한 사고 방식으로 광학적으로 보상할 수 있다.
- 실시예**
- [0164] 실시예 중에서 이용한 특성의 측정법, 평가법을 이하에 나타낸다.
- [0165] [리타레이션]
- [0166] 폭 방향 3 점 (중앙, 단부 (양단으로부터 각각 전체 폭의 5% 의 위치)) 을 길이 방향으로 10m 마다 3 회 샘플링 하고, 1cm<sup>2</sup> 크기의 샘플을 9 장 꺼내어, 하기의 방법에 따라 구한 각 점의 평균값을 구하였다.
- [0167] 셀룰로오스에스테르 필름을 25℃, 60% RH 에서 24 시간 조습 후, 자동 복굴절계 (ABR-10A:유니오프토 (주) 제조) 를 이용하여, 25℃, 60% RH 에서, 샘플 필름 표면에 대해서 수직 방향 및 필름면 법선으로부터 ±40° 경사시킨 방향으로부터 파장 633nm 에 있어서의 리타레이션값을 측정하고, 하기 식 (1) 및 (2) 에서 각각 나타내어지는 면내 리타레이션값 (Re) 과 막두께 방향의 리타레이션값 (Rth) 을 산출하였다.
- [0168] 식 (1)  $Re = (n_x - n_y) \times d$
- [0169] 식 (2)  $Rth = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$
- [0170] 식 중,  $n_x$  는 필름 면내의 지상축 (x) 방향의 굴절률이며,  $n_y$  는 필름 면내의 진상축 (y) 방향의 굴절률이며,  $n_z$  는 필름의 두께 방향 (필름면과 직교하는 방향) 의 굴절률이며,  $d$  는 필름의 두께 (nm) 이다. 지상축은 필름 면내에서 굴절률이 최대가 되는 방향이며, 진상축은 필름 면내에서 굴절률이 최소가 되는 방향이다.
- [0171] 리타레이션값의 습도에 수반되는 변화는, 필름을 25℃, 10% RH 에서 조습, 측정하여 산출한 Re 와 Rth (각각 Re (10%), Rth (10%) 라고 표기한다) 및 25℃, 80% RH 에서 조습, 측정하여 산출한 Re 와 Rth (각각 Re (80%), Rth (80%) 라고 표기한다) 로부터, 하기 식 (3) 및 (4) 에서 각각 나타내어지는 Re 의 습도 의존성 ( $\Delta Re$ ) 과 Rth 의 습도 의존성 ( $\Delta Rth$ ) 을 산출한 것이다.
- [0172] 식 (3)  $\Delta Re = |Re (10\%) - Re (80\%)|$
- [0173] 식 (4)  $\Delta Rth = |Rth (10\%) - Rth (80\%)|$
- [0174] [헤이즈]
- [0175] 폭 방향 3 점 (중앙, 단부 (양단으로부터 전체 폭의 5% 의 위치)) 을 길이 방향으로 10m 마다 3 회 샘플링하고, 4cm×8cm 의 크기의 샘플을 9 장 꺼내어, 하기의 방법에 따라 구한 각 점의 평균값을 구하였다.
- [0176] 셀룰로오스에스테르 필름을 25℃ 60% RH 에서 24 시간 조습 후, 헤이즈미터 (HGM-2DP:스가 시험기 (주) 제조) 를 이용하여 JIS K-6714 에 준하여 측정하였다.

- [0177] [셀룰로오스아실레이트의 치환도]
- [0178] 셀룰로오스아실레이트의 아실 치환도는, Carbohydr.Res. 273 (1995) 83-91 (테즈카 등) 에 기재된 방법으로  $^{13}\text{C}$ -NMR 에 의해 구하였다.
- [0179] 이하에 본 발명의 셀룰로오스아실레이트 필름에 대한 구체적인 실시형태를 기술하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0180] <<실시예 1>>
- [0181] (셀룰로오스아실레이트의 조제)
- [0182] 표 1 에 기재된 아실기의 종류, 치환도가 상이한 셀룰로오스아실레이트를 조제하였다. 구체적으로는, 촉매로서의 황산 (셀룰로오스 100 질량부에 대해서 7.8 질량부) 과 카르복실산 무수물의 혼합물을  $-20^{\circ}\text{C}$  로 냉각한 후 활엽수 펄프 유래의 셀룰로오스에 첨가하여,  $40^{\circ}\text{C}$  에서 아실화를 실시하였다. 이때, 카르복실산 무수물의 종류, 양을 조정함으로써, 아실기의 종류, 치환비를 조정하였다. 또 아실화 후에  $40^{\circ}\text{C}$  에서 숙성을 실시하여 전체 치환도를 조정하였다. 이와 같이 하여 얻어진 셀룰로오스아실레이트의 중합도는 하기의 방법으로 구하여 표 1 에 기재하였다.
- [0183] [중합도 측정법]
- [0184] 완전 건조된 셀룰로오스아실레이트 약 0.2g 를 정칭(精秤) 하고, 디클로로메탄:에탄올=9:1 (질량비) 의 혼합 용제 100mL 에 용해하였다. 이것을 오스트월드 점도 합계로  $25^{\circ}\text{C}$  에서 낙하 초 수를 측정하여, 중합도 DP 를 이하의 식에 의해 구하였다.
- [0185]  $n_{\text{rel}}=T/T_0$  T:측정 시료의 낙하 초 수
- [0186]  $[\eta]=\ln(n_{\text{rel}})/C$   $T_0$ :용제 단독의 낙하 초 수
- [0187]  $DP=[\eta]/K_m$  C:농도 (g/L)
- [0188]  $K_m:6 \times 10^{-4}$
- [0189] (셀룰로오스아실레이트 용액의 조제)
- [0190] 1) 셀룰로오스아실레이트
- [0191] 조제된 셀룰로오스아실레이트를  $120^{\circ}\text{C}$  로 가열하여 건조시키고, 함수율을 0.5 질량% 이하로 한 후, 30 질량부를 용매와 혼합시켰다. 단, 비교예 2 및 비교예 3 의 경우는, 용해성의 관점으로부터 셀룰로오스아실레이트 농도를 저하시킬 필요가 있기 때문에, 셀룰로오스아실레이트를 15 질량부로 하여 용매와 혼합시켰다.
- [0192] 또한, 비교예 3 에서 사용한 셀룰로오스아실레이트는, 다이셀 화학 공업 (주) 제조의 LT-35 를 구입한 것이고, 이것은 펄프 유래의 셀룰로오스로부터 합성된 것이다.
- [0193] 2) 용매
- [0194] 하기 용매로부터 선택하여, 표 1 에 기재하였다.
- [0195] ?용매 1:디클로로메탄/부탄올 (92/8질량부)
- [0196] ?용매 2:디클로로메탄/이소부탄올 (90/10질량부)
- [0197] ?용매 3:디클로로메탄/메탄올/부탄올 (90/2/8질량부)
- [0198] ?용매 4:디클로로메탄/메탄올/부탄올 (81/15/4질량부)
- [0199] ?용매 5:디클로로메탄/메탄올(60/40질량부)
- [0200] ?용매 6:디클로로메탄/에탄올/부탄올 (70/10/20질량부)
- [0201] 또한, 이들의 용매의 함수율은, 모두 0.2 질량% 이하였다.
- [0202] 3) 첨가제



- [0203] 실시예 8 을 제외한 모든 용액 조제시에, 트리메틸올프로판트리아세테이트 (표 1 중에는 첨가제 1 이라고 표기한다) 0.9 질량부를 첨가하였다. 또, 모든 용액 조제시에, 이산화 규소 미립자 (입경 20nm, 모스 경도 약 7) 0.25 질량% 를 첨가하였다.
- [0204] 4) 팽윤, 용해
- [0205] 교반 날개(翼根) 뿌리를 갖고 외주를 냉각수가 순환하는 400 리터의 스테인리스제 용해 탱크에 상기 용매, 첨가제를 투입하여 교반, 분산시키면서, 상기 셀룰로오스아실레이트를 서서히 첨가하였다. 투입 완료 후, 실온에서 2 시간 교반하고, 3 시간 팽윤시킨 후 재차 교반을 실시하여 셀룰로오스아실레이트 용액을 얻었다.
- [0206] 또한, 교반에는, 15m/sec (전단응력  $5 \times 10^4 \text{ kgf/m/sec}^2$  즉  $4.9 \times 10^5 \text{ N/m/s}^2$ ) 의 주속으로 교반하는 디졸바 타입의 편심 교반축 및 중심축에 앵커날개를 가져 주속 1m/sec (전단응력  $1 \times 10^4 \text{ kgf/m/sec}^2$  즉  $0.98 \times 10^5 \text{ N/m/s}^2$ ) 로 교반하는 교반축을 이용하였다. 팽윤은, 고속 교반축을 정지시키고, 앵커날개를 갖는 교반축의 주속을 0.5m/sec 로 하여 실시하였다.
- [0207] 5) 여과
- [0208] 상기에서 얻어진 셀룰로오스아실레이트 용액을, 절대 여과 정밀도 0.01mm 의 여과지 (#63, 토요 로시 (주) 제조) 로 여과하고, 또한 절대 여과 정밀도 2.5 $\mu\text{m}$  의 여과지 (FH025, 폴사 제조) 로 여과하여 셀룰로오스아실레이트 용액을 얻었다.
- [0209] (셀룰로오스아실레이트 필름의 제작)
- [0210] 상기 셀룰로오스아실레이트 용액을 30℃ 로 가온하여, 유연 기서(dye casting) (일본 공개특허공보 평11-314233 호에 기재) 를 통하여 15℃ 로 설정한 밴드 길이 60m 의 경면 스테인리스 지지체 상에 유연하였다. 유연 스피드는 15m/분, 도포 폭은 200cm 로 하였다. 유연부 전체의 공간 온도는, 15℃ 로 설정하였다. 그리고, 유연부로부터 50cm 앞에서, 유연하여 회전된 셀룰로오스아실레이트 필름을 밴드로부터 박리하여, 45℃ 의 건조풍을 송풍하였다. 다음으로 110℃ 에서 5 분, 추가로 140℃ 에서 10 분 건조시킨 후, 30 초 안에 필름을 실온까지 냉각시키고, 셀룰로오스아실레이트 필름을 얻었다. 얻어진 필름은 양단을 3cm 재단하고, 또한 끝으로부터 2~10mm 의 부분에 높이 125 $\mu\text{m}$  의 널링을 부여하여, 3000m 롤상으로 권취하였다.
- [0211] (셀룰로오스아실레이트 필름의 평가)
- [0212] [면상]
- [0213] 필름 면상은 육안으로 하기의 척도로 평가하였다.
- [0214] 양호: 필름에 횡단 불균일이나 요철은 인정되지 않는 것.
- [0215] 백화: 필름이 전체면 백화되어 광학 필름으로는 적용할 수 없는 것.
- [0216] 불균일: 필름 표면의 요철이나 횡단 불균일이 다수 인정되어 광학 필름으로는 적용할 수 없는 것.
- [0217] 박리 불능: 지지체 상의 도핑의 건조를 충분히 실시할 수 없고, 지지체 상에 현저한 박리 잔여물이 발생되어, 박리할 수 없는 것.
- [0218] [리타레이션]
- [0219] 전술한 방법으로 셀룰로오스아실레이트 필름의 막두께 방향의 리타레이션값 및 그 습도 의존성을 측정하였다.
- [0220] [헤이즈]
- [0221] 전술한 방법으로 셀룰로오스아실레이트 필름의 헤이즈를 측정하였다. 헤이즈의 값은, 입사광 강도에 대한 산란광 강도의 비율 (%) 로 나타내었다.
- [0222] [컬]
- [0223] 셀룰로오스아실레이트 필름을 60℃ 로 조온한 1.5mol/L 의 NaOH 수용액 (비누화액) 에 2 분간 침지한 후, 0.05mol/L 의 황산 수용액에 30 초간 침지하고, 또한 수세욕을 통하여 비누화하였다.
- [0224] 일본 공개특허공보 평2001-141926 의 실시예 1 에 따라, 2 쌍의 님롤 사이에 주속차를 부여하고, 길이 방향으로

연신하여 제작한 두께 20 $\mu$ m 의 편광층에 대하여, 일방의 면에 후지택 (TD80UF, 후지 사진 필름 (주) 제조) 을, 타방에 비누화한 본 발명의 셀룰로오스아실레이트 필름을 PVA ((주) 쿠라레 제조 PVA-117H) 3% 수용액을 접착제로 하여 접착시킨 편광판을 제작했다.

- [0225] 얻어진 편광판을 25℃ 10% RH 에서 24 시간 조습한 후, 25℃, 80% RH 에서 24 시간 조습하고, 게다가 25℃, 10% RH 에서 24 시간 조습한 후에 편광판의 켄을 육안으로 확인하고, 하기의 3 단계로 평가하였다.
- [0226] 우: 켄은 거의 확인되지 않는 것.
- [0227] 양: 약간의 켄이 확인되었지만, 광학 용도에서의 사용에 대하여 지장이 없는 것.
- [0228] 열: 켄이나 표면의 구불구불함이 현저하여 광학 용도로서 적용할 수 없는 것.

표 1

필름	치환도		프로피오 닐기	용매		점가제		막두께 [μm]	면상	R <sup>th</sup> ΔR <sup>th</sup> [nm]	헤이즈 [%]	컬
	전체 치환도	아세틸기 치환도		종류	양 (대전용매)							
					95℃이상 알코올							
실시예 1	2.980	4.62	5.2	용매1	8	8	점가제1	100	양호	-48	7	우
실시예 2	2.930	3.22	6.1	용매1	8	8	점가제1	100	양호	-20	10	우
실시예 3	2.950	2.62	6.9	용매1	8	8	점가제1	100	양호	-30	4	우
실시예 4	2.940	3.42	6.0	용매1	8	8	점가제1	100	양호	-25	8	우
실시예 5	2.880	2.62	6.2	용매1	8	8	점가제1	100	양호	-5	14	우
실시예 6	2.980	4.62	5.2	용매2	10	10	점가제1	100	양호	-35	6	우
실시예 7	2.980	4.62	5.2	용매3	8	10	점가제1	100	양호	-44	6	우
실시예 8	2.980	4.62	5.2	용매1	8	8	염음	100	양호	-38	13	양
실시예 9	2.980	4.62	5.2	용매1	8	8	점가제1	60	양호	-29	4	양
실시예 10	2.980	4.62	5.2	용매1	8	8	점가제1	150	양호	-63	11	양
비교예 1	2.860	1.52	7.1	용매1	8	8	점가제1	100	양호	11	10	우
비교예 2	2.802	8.0	0	용매1	8	8	점가제1 (용해 불능)			-	-	우
비교예 3	2.922	9.2	0	용매1	8	8	점가제1 (용해 불능)			-	-	-
비교예 4	2.930	3.22	6.1	용매4	4	19	점가제1	100	백화	-	-	-
비교예 5	2.930	3.22	6.1	용매5	0	40	점가제1	100	백화	-	-	-
비교예 6	2.930	3.22	6.1	용매6	20	30	점가제1 (10 0)			-	-	-
비교예 7	2.980	4.62	5.2	용매1	8	8	점가제1	30	양호	-14	2	0.1 정
비교예 8	2.980	4.62	5.2	용매1	8	8	점가제1 (25 0)			-	-	-

- [0229] 결과를 표 1 에 나타낸다. 표 1 에 있어서, 용제량의 수치는 노광재 전체 양을 100 용량부로 한 질량부이다. 또, 「95℃ 이상」이라고 기재한 란은 비점이 95℃ 이상인 용매의 질량부를 나타낸다. 「알코올」이라고 기재한 란은, 용제를 구성하는 구성 성분의 알코올류의 합계량을 나타낸다.
- [0231] 또, 표 1 에는 나타내지 않지만, 원료로서 면화 린터 유래의 셀룰로오스를 이용한 경우에는 활엽수 유래의 펄프와 적어도 동일한 평가가 얻어졌지만, 활엽수 펄프 유래의 원료와 비교하여 원료 가격이 상승되었다.
- [0232] 표 1 에 있어서, 실시예 1~9 에서는 잔류 용매량이 1 질량% 미만이고 헤이즈가 작고 양호한 투명 필름이 얻어졌다. 이들의 필름을 일본 공개특허공보 2004-12731호의 도 11 에 기재된 IPS 형 액정 표시 장치에 이용한 결과, 양호한 액정 표시 장치가 얻어졌다.
- [0233] 이것에 대하여, 비교예 1 과 같이 아실 치환도가 너무 낮은 셀룰로오스아실레이트를 사용한 경우에는 R<sub>th</sub> 가 상

승되어 정의 값이 되고, 비교예 2~3 과 같이 프로피오닐 치환도가 너무 낮은 셀룰로오스아실레이트를 사용한 경우에는, 용매에 대한 용해성이 나쁘고, 고형분 농도를 저하시켜도 양호하게 용해한 도핑을 얻을 수 없었다.

- [0234] 비교예 4 와 같이 비점이 95℃ 이상인 유기 용매가 적은 종래의 용매 처방을 이용한 경우나, 비교예 5 와 같이 용매 중의 알코올 양이 너무 많은 경우에는, 건조 과정에서 필름이 백화되어, 헤이즈가 매우 높은 필름이 되었다.
- [0235] 그 때문에, 이들 비교예의 필름을 이용한 경우, 양호한 위상차판이나 편광판, 신뢰성이 높은 액정 표시 장치는 얻어지지 않았다.
- [0236] 또, 비교예 6 과 같이 비점이 95℃ 이상인 유기 용매가 너무 많은 경우나, 비교예 8 과 같이, 필름 막두께가 더욱 두꺼운 샘플을 제작하려고 한 경우에는, 밴드 상의 도핑이 충분히 건조되지 않아, 박리 잔여물이 발생하여 제조할 수 없었다.
- [0237] 반대로, 비교예 7 과 같이 필름 막두께가 너무 얇은 경우에는, 면상, 투명성 등이 양호한 필름이 얻어졌지만, 그 후 편광판을 제작하여 내습성 (컬 내성) 시험 조건으로 조습했을 때에 크게 컬이 생겼다.