



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0031220  
(43) 공개일자 2009년03월25일

(51) Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01) C08L 1/10 (2006.01)  
G02B 1/11 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0085175

(22) 출원일자 2008년08월29일  
심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

JP-P-2007-00246176 2007년09월21일 일본(JP)

(71) 출원인

후지필름 가부시키가이샤

일본 도쿄도 미나토구 니시 아자부 2쵸메 26방 3  
0고

(72) 별명자

오히라 마나부

일본국 카나가와켄 오다와라시 오기쵸 2쵸메  
12-1, 후지필름 가부시키가이샤 나이

소노베 마사키

일본국 카나가와켄 오다와라시 오기쵸 2쵸메  
12-1, 후지필름 가부시키가이샤 나이

야마기시 사야카

일본국 카나가와켄 오다와라시 오기쵸 2쵸메  
12-1, 후지필름 가부시키가이샤 나이

(74) 대리인

하영옥

전체 청구항 수 : 총 9 항

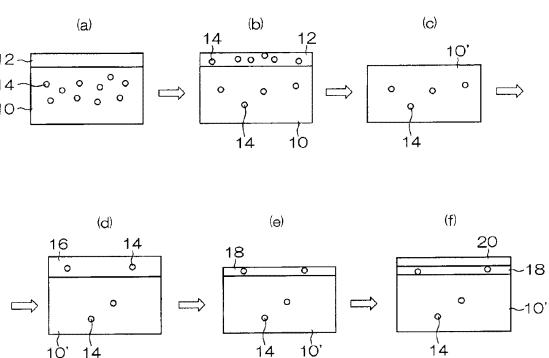
(54) 비누화 셀룰로오스에스테르 필름의 제조 방법, 비누화 셀룰로오스에스테르 필름, 이것을 사용한 편광판, 광학 보상 필름, 및 반사 방지 필름

### (57) 요 약

(과제) 가교제의 과잉 첨가, 가열 촉진, 전리 방사선량 상승 등의 가혹한 수단을 채용하지 않고 내구성이 있는 피막을 형성할 수 있는 비누화 처리 셀룰로오스에스테르 필름 및 그것을 구비한 광학 필름을 얻는다.

(해결 수단) 셀룰로오스에스테르 필름(10)에 적어도 물, 유기용매 및 알칼리제를 함유하는 알칼리 수용액(12)을 도포하고, 비누화 셀룰로오스에스테르 필름(10')의 비누화 처리면 표층의 가소제량을 ATR/IR법에 의한 측정으로 0.25이하가 되도록 셀룰로오스에스테르 필름(10)을 알칼리 수용액(12)로 비누화한다.

### 대 표 도



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

비누화 셀룰로오스에스테르 필름의 제조 방법으로서:

(a) 셀룰로오스에스테르 필름에 적어도 물, 유기용매 및 알칼리제를 함유하는 알칼리 수용액을 도포하는 도포 공정; 및

(b) 상기 셀룰로오스에스테르 필름을 상기 알칼리 수용액으로 비누화하고, 상기 셀룰로오스에스테르 필름의 비누화 처리면 표층의 가소제량을 ATR/IR법에 의한 측정으로 0.25이하로 하는 비누화 처리 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 비누화 셀룰로오스에스테르 필름의 제조 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 비누화 처리 공정은 상기 셀룰로오스에스테르 필름을 최대 막면 온도 40°C~70°C의 범위에서 비누화하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 비누화 셀룰로오스에스테르 필름의 제조 방법.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 알칼리 수용액은 유기용매와 물의 비가 0.7이하인 알칼리 수용액인 것을 특징으로 하는 비누화 셀룰로오스에스테르 필름의 제조 방법.

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기용매는 무기성/유기성 값(I/O값)이 0.5이상, 또한 용해도 파라미터가 16~40[mJ/m<sup>3</sup>]인 것을 특징으로 하는 비누화 셀룰로오스에스테르 필름의 제조 방법.

### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알칼리 수용액의 도포량이 8g/m<sup>2</sup>~12g/m<sup>2</sup>의 범위인 것을 특징으로 하는 비누화 셀룰로오스에스테르 필름의 제조 방법.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 비누화 셀룰로오스에스테르 필름.

### 청구항 7

제 6 항에 기재된 비누화 셀룰로오스에스테르 필름을 구비한 것을 특징으로 하는 편광판.

### 청구항 8

제 6 항에 기재된 비누화 셀룰로오스에스테르 필름을 구비한 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

### 청구항 9

제 6 항에 기재된 비누화 셀룰로오스에스테르 필름을 구비한 것을 특징으로 하는 반사 방지 필름.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

### 기술분야

&lt;1&gt;

본 발명은 비누화 셀룰로오스에스테르 필름의 제조 방법, 비누화 셀룰로오스에스테르 필름, 이것을 사용한 편광판, 광학 보상 필름, 및 반사 방지 필름에 관한 것이다.

## 배경기술

- <2> 평면형 화상 표시 장치(FPD)로서 액정 표시 장치가 채용되고 있다. 액정 표시 장치는 액정셀, 편광판, 광학 보상 필름(위상차판) 및 반사 방지 필름 등의 광학적 기능을 갖는 시트 재료(광학 필름)로 구성된다.
- <3> 편광판은 일반적으로 편광막과 그 양측에 형성된 2장의 투명 보호막으로 구성된다. 편광막은 일반적으로 폴리비닐알콜에 옥소 또는 2색성 염료의 수용액을 함침시켜서 이것을 1축 연신함으로써 얹어진다.
- <4> 광학 보상 시트는 화상 착색을 해소하고, 시야각을 확대함으로써 액정 표시 장치의 표시 품위를 향상시키는 기능을 가지므로, 여러가지 액정 표시 장치에서 채용되고 있다. 최근, 광학 보상 시트로서 종래부터 사용되고 있던 연신 복굴절 필름 대신에 투명 지지체 상에 액정성 분자(특히 디스코티 액정성 분자)로 형성된 광학 이방층을 갖는 광학 보상 시트를 사용하는 것이 제안되어 있다. 이 광학 이방층은 액정성 분자를 배향시키고, 그 배향 상태를 고정함으로써 형성된다. 액정성 분자, 특히 디스코티 액정성 분자를 사용함으로써 액정셀의 여러가지 표시 모드에 대응하는 여러가지 광학 특성을 갖는 광학 보상 시트를 만들어 낼 수 있다.
- <5> 예를 들면 TN모드의 액정셀용 광학 보상 시트, IPS모드 또는 FLC모드의 액정셀용 광학 보상 시트, OCB모드 또는 HAN모드 액정셀용 광학 보상 시트, STN모드의 액정셀용 광학 보상 시트, VA모드 액정셀용 광학 보상 시트가 제안되어 있다. 또한, 액정 표시 장치의 경량화를 피하기 위해서, 광학 보상 시트를 편광판의 한쪽의 보호막으로서 사용하는 일체형 타원 편광판이 제안되어 있다.
- <6> 또한 반사 방지 필름은 액정 표시 장치(LCD) 등의 화상 표시 장치에 있어서, 외광의 반사나 상의 비침에 의한 콘트라스트 저하를 방지하기 위해서 디스플레이의 표면에 배치된다.
- <7> 편광판의 보호 필름, 광학 보상 시트의 투명 지지체, 반사 방지 필름의 기재로서 우수한 광투과성, 광학적인 무배향성, 우수한 물리적, 기계적 특성, 온도 습도 변화가 적은 특성을 갖는 셀룰로오스아세테이트 필름으로 대표되는 셀룰로오스에스테르 필름이 채용되고 있다.
- <8> 일반적으로, 편광판이나 광학 보상 시트에 있어서는 편광막이나 광학 이방층이 투명 지지체인 셀룰로오스에스테르 필름에 접착층이나 배향막(통상 폴리비닐알콜:PVA)을 통해 형성되어 있다. 또한 반사 방지 필름 등에 있어서는, 중합성기를 함유하는 다관능 모노머 화합물이 셀룰로오스에스테르 필름 상에 피막으로서 형성되어 있다.
- <9> 셀룰로오스에스테르 필름을 안정되고 균일하게 알칼리 비누화 처리함으로써 표면 결함이 없는 광학 필름에 적합한 표면 비누화 셀룰로오스에스테르 필름을 제공하는 방법으로서 비누화 처리액을 최적화하는 방법(특허문현 1,2)이 개시되어 있다.
- <10> 또한 배향막과의 밀착성이 적절한 셀룰로오스에스테르 필름의 알칼리 비누화 처리 방법(특허문현 3,4,5)이 개시되어 있다.
- <11> 또한, 셀룰로오스에스테르 필름의 아실기 치환도와 저분자 화합물의 중량비를 필름 표층과 내부에서 변화시킴으로써 고온 고습 하에서도 편광자와 보호 필름 사이에서 박리나 광누설이 적은 내구성이 우수한 편광판의 제공 방법(특허문현 6)이 개시되어 있다.
- <12> (특허문현 1) 일본 특허 공개 2004-203964호 공보
- <13> (특허문현 2) 일본 특허 공개 2004-203965호 공보
- <14> (특허문현 3) 일본 특허 공개 2004-182893호 공보
- <15> (특허문현 4) 일본 특허 공개 2004-225002호 공보
- <16> (특허문현 5) 일본 특허 공개 2006-335800호 공보
- <17> (특허문현 6) 일본 특허 공개 2005-307142호 공보

## 발명의 내용

- <18> 그러나, 특허문현 1 및 2는 표면 결함이 없는 비누화 처리 방법에 최적인 비누화 처리액 조성에 관한 것이다. 또한 특허문현 3~6은 배향막 소재인 폴리비닐알콜(PVA)과의 친화성을 부여하기 위한 비누화 처리 방법에 관한 것이다. 특허문현 1~6은 배향막 소재 등의 가교성(내구성)을 개선하기 위해서 필요한 비누화 처리된 셀룰로오스에스테르 필름에 관한 것은 아니었다.

- <19> 따라서, 종래의 방법에서는 가교성(내구성)을 부여하기 위해서는 가교제의 과잉 첨가, 가열 촉진, 전리 방사선량 상승 등의 가혹한 가교 조건(경화 조건)을 선택하지 않을 수 없어, 기재가 되는 셀룰로오스에스테르 필름의 평면성 저하 등의 품질 저하를 야기하는 원인이 되고 있었다.
- <20> 본 발명은 이러한 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 가교제의 과잉 첨가, 가열 촉진, 전리 방사선량 상승 등의 가혹한 가교 조건(경화 조건)을 선택하지 않고, 셀룰로오스에스테르 필름 상에 중합성기를 함유하는 다관능 모노머 화합물의 내구성이 있는 피막을 형성할 수 있는 비누화 셀룰로오스에스테르 필름의 제조 방법, 비누화 셀룰로오스에스테르 필름, 편광판, 광학 보상 필름 및 반사 방지 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <21> 상기 목적을 달성하기 위해서 본 발명의 비누화 셀룰로오스에스테르 필름의 제조 방법은, (a) 셀룰로오스에스테르 필름에 적어도 물, 유기용매 및 알칼리제를 함유하는 알칼리 수용액을 도포하는 도포 공정과, (b) 상기 셀룰로오스에스테르 필름을 상기 알칼리 수용액으로 비누화하고, 상기 셀룰로오스에스테르 필름의 비누화 처리면 표층의 가소제량을 ATR/IR법에 의한 측정으로 0.25이하로 하는 비누화 처리 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <22> 상기 목적을 달성하기 위해서 발명자들이 예의 검토한 결과, 셀룰로오스에스테르 필름을 알칼리 수용액으로 비누화 처리후의 필름 표면의 가소제량을 ATR/IR법에 의한 측정으로 0.25이하가 될 때까지 비누화 처리함으로써 중합성기를 함유하는 다관능 모노머 화합물의 중합반응(가교)시에 있어서의 가교의 저해가 되는 소수성의 추출성분(가소제)의 셀룰로오스에스테르 필름으로부터의 추출량을 저감시킬 수 있는 것을 찾아냈다. 그 결과, 가교제의 과잉 첨가, 가열 촉진, 전리 방사선량 상승 등의 가혹한 수단을 채용하지 않고, 상기 다관능 모노머 화합물의 중합반응으로 형성되는 피막의 내구성을 향상시킬 수 있는 비누화 처리 셀룰로오스에스테르 필름을 제조할 수 있다.
- <23> 본 발명에 있어서, ATR/IR법에 의한 측정이란 전반사 흡수 분광법(Attenuated Total Reflection absorption spectroscopy: 표준 화학 용어 사전 제2판)을 의미한다. 구체적으로는, 석영 등의 굴절율이 큰 투명물질과 시료(고체 또는 액체)를 밀착시켜 투명물질측으로부터 소정 입사각도로 입사광을 받으면 전반사가 일어나지만, 반사광은 밀착면 근방( $\text{수}\mu\text{m}$ )에서 극히 일부 시료에 의해 흡수를 받으므로 시료의 흡수 특성이 반영된다. 이 전반사광의 강도변화를 측정해서 스펙트럼을 얻는 방법을 말한다.
- <24> [사용 기종]
- <25> NICOLET 4700(서모피셔 사이언티픽사제)
- <26> ATR본체(풀더): 45°
- <27> 프리즘: KRS-5 45°
- <28> [샘플 조건]
- <29> 사이즈: 1.9cm × 4.5cm
- <30> 측정 습도: 25°C 20%
- <31> [측정 데이터 처리]
- <32>  $1490\text{cm}^{-1}$ 의 가소제 유래 피크와  $1370\text{cm}^{-1}$ 의 셀룰로오스에스테르 필름 유래 피크의 비
- <33> 또한 비누화 처리면 표층이란 막면의 표면으로부터  $1\sim2\mu\text{m}$ 의 깊이의 위치까지를 말한다.
- <34> 본 발명의 비누화 셀룰로오스에스테르 필름의 제조는 상기 발명에 있어서, 상기 비누화 처리 공정은 상기 셀룰로오스에스테르 필름을 최대 막면 온도  $40\text{ }^\circ\text{C}\sim70\text{ }^\circ\text{C}$ 의 범위에서 비누화하는 것을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <35> 비누화 처리시에 있어서, 셀룰로오스에스테르 필름의 최대 막면 온도  $40\text{ }^\circ\text{C}\sim70\text{ }^\circ\text{C}$ 의 범위로 함으로써 셀룰로오스에스테르 필름으로부터의 가소제의 추출량을 많게 할 수 있다. 비누화 처리시에 가소제의 추출량을 많게 함으로써 중합성기를 함유하는 다관능 모노머 화합물의 중합반응(가교)시에 있어서, 셀룰로오스에스테르 필름으로부터의 가소제의 추출량을 저감시킬 수 있다.
- <36> 본 발명의 비누화 셀룰로오스에스테르 필름의 제조 방법은, 상기 발명에 있어서, 상기 알칼리 수용액은 유기용매와 물의 비가 0.7이하인 알칼리 수용액인 것을 특징으로 한다. 알칼리 수용액중의 유기용제에 의해 폴리머 필름은 용해 등 되는 일은 없지만, 폴리머 필름중의 첨가 물질이 추출되는 일이 있다. 추출된 첨가 물질은 소수물질이기 때문에, 나중에 도포하는 배향막 및 액정성 분자층의 도막형성이거나 액정분자의 배향에 영향을 주게

된다. 폴리머 필름으로부터의 첨가 물질의 추출, 특히 소수물질의 추출량을 저감시키는 것은 폴리머 필름을 사용한 광학 필름의 품질/특성의 향상에 유효하다.

<37> 본 발명의 비누화 셀룰로오스에스테르 필름의 제조 방법은, 상기 발명에 있어서, 상기 유기용매는 무기성/유기성 값(I/O값)이 0.5이상, 또한 용해도 파라미터가 16~40[mJ/m<sup>3</sup>]인 것을 특징으로 한다. I/O값이 이 범위보다 무기성이 강하거나, 또는 용해도 파라미터가 낮으면 알칼리 비누화속도가 저하되고, 또 비누화도의 전면 균일성도 불만족으로 된다. 한편, I/O값이 상기 범위보다 유기성의 측이거나, 또는 용해도 파라미터가 고용해성의 측에서는 비누화속도는 빠르지만, 헤이즈가 발생되기 쉽고, 따라서 전면 균일성의 점에서는 마찬가지로 불만족으로 된다.

<38> 본 발명의 비누화 셀룰로오스에스테르 필름의 제조 방법은, 상기 발명에 있어서, 상기 알칼리 수용액의 도포량이 8g/m<sup>2</sup>~12g/m<sup>2</sup>의 범위인 것을 특징으로 한다. 도포량이 너무 많으면 소수성 성분의 추출이 많아질 우려가 있고, 지나치게 적으면 폴리머 필름에 스트라이프가 발생될 우려가 있기 때문이다.

<39> 본 발명의 비누화 셀룰로오스에스테르 필름은 상술의 제조 방법으로 제조된 것을 특징으로 한다.

<40> 본 발명의 편광판은 상기 비누화 셀룰로오스에스테르 필름을 구비한 것을 특징으로 한다.

<41> 본 발명의 광학 보상 필름은 상기 비누화 셀룰로오스에스테르 필름을 구비한 것을 특징으로 한다.

<42> 본 발명의 반사 방지 필름은 상기 비누화 셀룰로오스에스테르 필름을 구비한 것을 특징으로 한다.

<43> 상기 제조 방법에 의해 제조된 비누화 셀룰로오스에스테르 필름, 이 비누화 셀룰로오스에스테르 필름을 구비한 편광판, 광학 보상 필름 및 반사 방지 필름이다. 본 발명의 비누화 셀룰로오스에스테르 필름은 중합반응의 저해 요인이 되는 가소제의 추출량이 억제되어 있는 결과, 가교성(내구성)이 개선되어 있으므로, 상기 용도에 바람직하게 사용할 수 있다.

<44> (발명의 효과)

<45> 본 발명에 의하면, 셀룰로오스에스테르 필름을 알칼리 수용액으로 비누화 처리후의 비누화 처리면 표층의 가소제량을 ATR/IR법에 의한 측정으로 0.25이하가 될 때까지 비누화 처리함으로써 가교제의 과잉 첨가, 가열 촉진, 전리 방사선량 상승 등의 가혹한 가교 조건(경화 조건)을 선택하지 않고, 셀룰로오스에스테르 필름 상에 중합성기를 함유하는 다관능 모노머 화합물의 내구성이 있는 피막을 형성할 수 있는 비누화 셀룰로오스에스테르 필름, 편광판, 광학 보상 필름 및 반사 방지 필름을 제조할 수 있다.

### 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<46> 이하, 본 발명에 따른 셀룰로오스에스테르 필름의 제조 방법의 실시형태에 관하여 설명한다. 본 발명은 이하의 바람직한 실시형태에 의해 설명되지만, 본 발명의 범위를 일탈하지 않고, 많은 방법에 의해 변경을 행할 수 있고, 본 실시형태 이외의 다른 실시형태를 이용할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위내에 있어서의 모든 변경이 특히청구범위에 포함된다. 또한 본 명세서에 있어서 「～」을 이용하여 나타내어지는 수치범위는 「～」의 전후에 기재되는 수치를 포함하는 범위를 의미한다.

<47> 도 1을 참조로, 비누화 셀룰로오스에스테르 필름의 제조 방법에 관한 본 발명을 설명한다. 도 1(a)에 나타내듯이, 투명 지지체인 셀룰로오스에스테르 필름(10)에 알칼리 수용액(12)이 도포된다. 알칼리 수용액(12)은 적어도 물, 유기용매 및 알칼리제를 함유한다. 알칼리 수용액(12)의 도포는, 예를 들면 다이 코터(익스트루전 코터, 슬라이드 코터), 롤 코터(순전 롤 코터, 역전 롤 코터, 그라비어 코터), 로드 코터(가는 금속선을 감은 로드)를 바람직하게 이용할 수 있다. 기계적물성을 개량하기 위해서, 또는 건조속도를 향상시키기 위해서, 셀룰로오스에스테르 필름(10)에 가소제(14)가 첨가되어 있다. 가소제(14)로서는 소수성의 인산 에스테르 또는 카르복실산 에스테르 등이 이용된다.

<48> 이어서, 도 1(b)에 나타내듯이 알칼리 수용액(12)에 의해 셀룰로오스에스테르 필름(10)의 표면이 비누화 처리된다. 셀룰로오스에스테르 필름(10)의 막면 온도는 도면에 나타내지 않은 히터에 의해 소정 온도로 제어된다. 비누화 처리시에 있어서, 알칼리 수용액(12)중의 유기용제에 의해 셀룰로오스에스테르 필름(10)중의 가소제(14)가 표면에 추출된다. 한편, 셀룰로오스에스테르 필름(10)중에도 가소제(14)가 존재한다. 발명자들은 셀룰로오스에스테르 필름(10)중의 가소제(14)가 후술하는 공정에서 재추출되고, 가소제(14)가 중합성기를 함유하는 다관능 모노머 화합물의 가교성을 저해하는 것, 특히, 셀룰로오스에스테르 필름(10)의 표면에 존재하는 가소제(14)가 가교성에 영향을 주는 것을 찾아냈다. 따라서, 비누화 처리시에 셀룰로오스에스테르 필름(10)의 표면으로부터

가소제(14)를 가능한 한 많이 추출하는 것이 중요하다.

<49> 이어서, 도 1(c)에 나타내듯이 비누화 처리에 이용된 알칼리 수용액 및 추출된 가소제는 비누화 셀룰로오스에스테르 필름(10')으로부터 세정수를 도포하는 방법이나 세정수를 분사하는 방법에 의해 세정·제거된다. 알칼리 수용액이 남아 있으면 비누화 반응이 진행되기 때문이다.

<50> 본 발명에서는 세정 공정후의 비누화 셀룰로오스에스테르 필름(10')의 비누화 처리면 표층의 가소제량이 ATR/IR 법에 의한 측정으로 0.25이하가 되도록 비누화 처리 공정에서 셀룰로오스에스테르 필름(10')이 비누화 처리된다. 비누화 셀룰로오스에스테르 필름(10')의 처리 표면의 가소제(14)의 양을 상술한 범위로 함으로써 중합성기를 함유하는 다관능 모노머 화합물의 가교성을 저해하는 현상을 억제할 수 있다.

<51> 이어서, 도 1(d)에 나타내듯이 폴리비닐알콜이나 변성 폴리비닐알콜 등의 배향막 형성 재료(16)가 비누화 셀룰로오스에스테르 필름(10') 상에 도포된다. 이 때 비누화 셀룰로오스에스테르 필름(10')의 처리 표면의 가소제(14)가 적으므로, 배향막 형성 재료(16)의 도포시의 비누화 셀룰로오스에스테르 필름(10')으로부터 추출되는 가소제(14)의 양은 적어진다.

<52> 이어서, 도 1(e)에 나타내듯이 비누화 셀룰로오스에스테르 필름(10') 상의 배향막 형성 재료(16)를 가열 건조함으로써, 배향막 형성 재료(16)가 가교된다. 배향막 형성 재료(16)중에 함유되는 가소제(14)의 양이 적으므로, 배향막 형성 재료(16)의 가교가 저해되지 않고 배향막 형성 재료(16)는 배향막(18)이 된다.

<53> 마지막으로, 도 1(f)에 나타내듯이 배향막(18) 상에 액정층 형성 재료를 도포하고, 도면에 나타내지 않은 가열 존에서 용매를 증발시켜 배향막(18) 상에 액정층(20)을 형성한다. 또한, 액정층(20)은 자외선(UV) 램프에 의해 자외선이 조사된다. 가열존에서 용매를 증발시킬 때에 액정층(20)의 경막반응이 촉진된다. 배향막(18)중의 가소제(14)의 양이 적으므로, 자외선(UV) 램프에 의해 자외선이 조사되는 경우이여도, 입체장해가 적어지고, 피막 강도가 향상된다. 도 1(e)의 공정에서 가소제의 재추출량이 많으면 이 가교가 저해되게 된다.

<54> 상술한 바와 같이 비누화 처리시에 셀룰로오스에스테르 필름으로부터 가소제를 많이 추출해서 처리 표면의 가소제량을 ATR/IR법에 의한 측정으로 0.25이하로 함으로써 가교성이 저해되는 것을 억제할 수 있다. 또, 비누화 셀룰로오스에스테르 필름 상에 형성되는 피막은 서술한 배향막 형성 재료에 한정되지 않고, 중합성기를 함유하는 다관능 모노머 화합물이면 되는 것을 이해할 수 있다.

#### [셀룰로오스에스테르 필름]

<56> 광학 필름에 사용되는 폴리머 필름은 광투과율이 80%이상인 폴리머 필름을 사용하는 것이 바람직하다. 폴리머 필름으로서는 외력에 의해 복구질이 발현되기 어려운 것이 바람직하다. 폴리머 필름은 에스테르 결합 또는 아미드 결합과 같은 가수분해할 수 있는 결합(비누화 처리의 대상이 되는 결합)을 포함한다. 에스테르 결합이 바람직하고, 에스테르 결합이 폴리머의 측쇄에 존재하고 있는 것이 더욱 바람직하다. 에스테르 결합이 측쇄에 존재하고 있는 폴리머로서는 셀룰로오스에스테르가 대표적이다. 셀룰로오스의 저급 지방산 에스테르가 보다 바람직하고, 셀룰로오스아세테이트가 더욱 바람직하고, 아세틸화도가 59.0~61.5%인 셀룰로오스아세테이트가 가장 바람직하다. 아세틸화도란 셀룰로오스 단위 질량당의 결합 아세트산량을 의미한다. 아세틸화도는 ASTM:D-817-91(셀룰로오스아세테이트 등의 시험법)에 있어서의 아세틸화도의 측정 및 계산에 따른다.

<57> 셀룰로오스에스테르의 점도 평균 중합도(DP)는 250이상인 것이 바람직하고, 290이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한 본 발명에 사용하는 셀룰로오스에스테르는 켈퍼미에이션 크로마토그래피에 의한  $M_w/M_n$ ( $M_w$ 는 질량 평균 분자량,  $M_n$ 은 수평균 분자량)의 분자량 분포가 좁은 것이 바람직하다. 구체적인  $M_w/M_n$ 의 값로서는 1.0~1.7인 것이 바람직하다.

<58> 폴리머 필름을 광학 보상 시트에 사용하는 경우, 폴리머 필름은 높은 레타데이션값을 갖는 것이 바람직하다. 필름의  $Re$  레타데이션값 및  $Rth$  레타데이션값은 각각, 하기 식(I) 및 (II)로 정의된다.

<59> (I) $Re=|nx-ny| \times d$  (II)  $Rth=\{(nx+ny)/2-nz\} \times d$  식(I) 및 (II)에 있어서,  $nx$ 는 필름 면내의 지상축 방향(굴절율이 최대가 되는 방향)의 굴절율,  $ny$ 는 필름 면내의 진상축 방향(굴절율이 최소가 되는 방향)의 굴절율,  $nz$ 는 필름의 두께 방향의 굴절율,  $d$ 는 단위를 nm으로 하는 필름의 두께이다. 폴리머 필름의  $Re$  레타데이션값은 1~200nm이며, 그리고,  $Rth$  레타데이션값은 70~400nm인 것이 바람직하다. 구체적인 값은 측정 광의 입사방향을 필름 막면의 연직방향에 대하여 경사시킨 결과로부터 외부 삽입해서 구한다. 측정은 엘립소미터(예를 들면 M-150, 니콘 분코우(주)제)를 이용하여 실시할 수 있다. 측정 파장으로서는 632.8nm(He-Ne레이저)를 채용한다.

<60> 폴리머 필름의 레타데이션을 조정하기 위해서는 연신과 같은 외력을 부여하는 방법이 일반적이다. 광학 이방성

을 조절하기 위한 레타데이션 상승제가 경우에 따라 첨가된다. 셀룰로오스아실레이트 필름의 레타데이션을 조정하기 위해서는 방향족환을 적어도 2개 갖는 방향족 화합물을 레타데이션 상승제로서 사용하는 것이 바람직하다. 방향족 화합물은 셀룰로오스아실레이트 100질량부에 대하여 0.01~20질량부의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다. 또한 2종류 이상의 방향족 화합물을 병용해도 좋다. 방향족 화합물의 방향족환에는 방향족 탄화수소환에 추가해서 방향족성 헤테로환을 함유한다. 예를 들면 유럽 특허 0911656A2호 명세서, 일본 특허 공개 2000-111914호, 동 2000-275434호 공보 등에 기재된 화합물을 들 수 있다. 레타데이션 상승제의 분자량은 300~800인 것이 바람직하다.

<61> 솔벤트 캐스트법에 의해 폴리머 필름을 제조하는 것이 바람직하다. 솔벤트 캐스트법에서는 폴리머 재료를 유기 용매에 용해한 용액(도프)을 이용하여 필름을 제조한다. 유기용매는 탄소원자수가 3~12인 에테르, 탄소원자수가 3~12인 케톤, 탄소원자수가 3~12인 에스테르 및 탄소원자수가 1~6인 할로겐화 탄화수소로부터 선택되는 용매를 함유하는 것이 바람직하다. 에테르, 케톤 및 에스테르는 환상구조를 갖고 있어도 좋다. 에테르, 케톤 및 에스테르의 관능기(즉, -O-, -CO- 및 -COO-) 중 어느 하나를 2개 이상 갖는 화합물도 유기용매로서 사용할 수 있다. 유기용매는 알콜성 수산기와 같은 다른 관능기를 갖고 있어도 좋다. 2종류 이상의 관능기를 갖는 유기용매의 경우, 그 탄소원자수는 어느 하나의 관능기를 갖는 화합물의 규정 범위내이면 좋다.

<62> 탄소원자수가 3~12인 에테르류의 예에는, 디이소프로필에테르, 디메톡시메탄, 디메톡시에탄, 1,4-디옥산, 1,3-디옥소란, 테트라히드로푸란, 아니솔 및 폐네톨이 포함된다. 탄소원자수가 3~12인 케톤류의 예에는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 디에틸케톤, 디이소부틸케톤, 시클로헥사논 및 메틸시클로헥사논이 포함된다. 탄소원자수가 3~12인 에스테르류의 예에는, 에틸포르메이트, 프로필포르메이트, 펜틸포르메이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트 및 펜틸아세테이트가 포함된다. 2종류 이상의 관능기를 갖는 유기용매의 예에는 2-에톡시에틸아세테이트, 2-메톡시에탄올 및 2-부톡시에탄올이 포함된다. 할로겐화 탄화수소의 탄소원자수는 1 또는 2인 것이 바람직하고, 1인 것이 가장 바람직하다. 할로겐화 탄화수소의 할로겐은 염소인 것이 바람직하다. 할로겐화 탄화수소의 수소 원자는 할로겐으로 치환되어 있는 비율은 25~75몰%인 것이 바람직하고, 30~70몰%인 것이 보다 바람직하고, 35~65몰%인 것이 더욱 바람직하고, 40~60몰%인 것이 가장 바람직하다. 메틸렌클로리드는 대표적인 할로겐화 탄화수소이다. 또한 2종류 이상의 유기용매를 혼합해서 사용해도 좋다.

<63> 일반적인 방법으로 폴리머 용액을 조제할 수 있다. 일반적인 방법이란 0°C 이상의 온도(상온 또는 고온)에서 처리하는 것을 의미한다. 용액의 조제는 통상의 솔벤트 캐스트법에 있어서의 도프의 조제 방법 및 장치를 이용하여 실시할 수 있다. 또, 일반적인 방법의 경우에는, 유기용매로서 할로겐화 탄화수소(특히 메틸렌클로리드)를 사용하는 것이 바람직하다. 폴리머의 양은 얻어지는 용액중에 10~40질량% 함유되도록 조정한다. 폴리머의 양은 10~30질량%인 것이 더욱 바람직하다. 유기용매(주용매)중에는 후술하는 임의의 첨가제를 첨가하고 있어도 좋다. 용액은 상온(0~40°C)에서 폴리머와 유기용매를 교반함으로써 조제할 수 있다. 고농도의 용액은 가압 및 가열 조건하에서 교반해도 좋다. 구체적으로는, 폴리머와 유기용매를 가압 용기에 넣어 밀폐하고, 가압 하에서 용매의 상온에 있어서의 비점 이상, 또한 용매가 비등하지 않는 범위의 온도에서 가열하면서 교반한다. 가열온도는 통상은 40°C 이상이며, 바람직하게는 60~200°C이며, 더욱 바람직하게는 80~110°C이다.

<64> 각 성분은 미리 대충 혼합하고나서 용기에 넣어도 좋다. 또한 순차 용기에 투입해도 좋다. 용기는 교반할 수 있도록 구성되어 있을 필요가 있다. 질소 가스 등의 불활성 기체를 주입해서 용기를 가압할 수 있다. 또한 가열에 의한 용매의 증기압의 상승을 이용해도 좋다. 또는, 용기를 밀폐후, 각 성분을 압력 하에서 첨가해도 좋다. 가열하는 경우, 용기의 외부에서 가열하는 것이 바람직하다. 예를 들면 재킷 구조의 가열 장치를 사용할 수 있다. 또한 용기의 외부에 플레이트 히터를 설치하고, 배관해서 액체를 순환시킴으로써 용기 전체를 가열할 수도 있다. 용기 내부에 교반 날개를 설치하고, 이것을 이용하여 교반하는 것이 바람직하다. 교반 날개는 용기의 벽 부근에 도달하는 길이의 것이 바람직하다. 교반 날개의 말단에는 용기의 벽의 액막을 간신히기 위해서 스크래핑 날개를 설치하는 것이 바람직하다. 용기에는 압력계, 온도계 등의 계기류를 설치해도 좋다. 용기내에서 각 성분을 용제중에 용해한다. 조제한 도프는 냉각후, 용기로부터 꺼내거나, 또는, 꺼낸 후, 열교환기 등을 이용하여 냉각한다.

<65> 냉각 용해법에 의해 용액을 조제할 수도 있다. 냉각 용해법에서는 통상의 용해 방법으로는 용해시키는 것이 곤란한 유기용매중에도 폴리머를 용해시킬 수 있다. 또, 통상의 용해 방법으로 폴리머를 용해할 수 있는 용매이어도, 냉각 용해법에 의하면 신속하고 균일한 용액이 얻어지는 효과가 있다. 냉각 용해법에서는 처음에 실온에서 유기용매중에 폴리머를 교반하면서 서서히 첨가한다. 폴리머의 양은 이 혼합물중에 10~40질량% 함유되도록 조정하는 것이 바람직하다. 폴리머의 양은 10~30질량%인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 혼합물 중에는 후술하는

임의의 첨가제를 첨가하고 있어도 좋다.

<66> 다음에 혼합물을  $-100\sim-10^{\circ}\text{C}$ , 바람직하게는  $-80\sim-10^{\circ}\text{C}$ , 더욱 바람직하게는  $-50\sim-20^{\circ}\text{C}$ , 가장 바람직하게는  $-50\sim-30^{\circ}\text{C}$ 로 냉각한다. 냉각은, 예를 들면 드라이 아이스·메탄올(−75°C)이나 냉각된 디에틸렌글리콜 용액( $-30\sim-20^{\circ}\text{C}$ )중에서 실시할 수 있다. 이렇게 냉각하면, 폴리머와 유기용매의 혼합물은 고화된다. 냉각 속도는  $4^{\circ}\text{C}/\text{분}$  이상인 것이 바람직하고,  $8^{\circ}\text{C}/\text{분}$  이상인 것이 더욱 바람직하고,  $12^{\circ}\text{C}/\text{분}$  이상인 것이 가장 바람직하다. 또, 냉각 속도란 냉각을 개시할 때의 온도와 최종적인 냉각 온도의 차를 냉각을 개시하고나서 최종적인 냉각 온도에 도달할 때까지의 시간으로 나눈 값이다.

<67> 또한, 이것을  $0\sim200^{\circ}\text{C}$ , 바람직하게는  $0\sim150^{\circ}\text{C}$ , 더욱 바람직하게는  $0\sim120^{\circ}\text{C}$ , 가장 바람직하게는  $0\sim50^{\circ}\text{C}$ 로 가온하면, 유기용매중에 폴리머가 용해된다. 승온은 실온중에 방지하기만 해도 되고, 온욕중에서 가온해도 좋다. 가온속도는  $4^{\circ}\text{C}/\text{분}$  이상인 것이 바람직하고,  $8^{\circ}\text{C}/\text{분}$  이상인 것이 더욱 바람직하고,  $12^{\circ}\text{C}/\text{분}$  이상인 것이 가장 바람직하다. 또, 가온속도란 가온을 개시할 때의 온도와 최종적인 가온온도의 차를 가온을 개시하고 나서 최종적인 가온온도에 도달할 때까지의 시간으로 나눈 값이다. 이상과 같이 해서 균일한 용액이 얻어진다. 또, 용해가 불충분한 경우에는 냉각, 가온의 조작을 반복해도 좋다. 용해가 충분한지의 여부는 육안에 의해 용액의 외관을 관찰하는 것만으로 판단할 수 있다.

<68> 냉각 용해법에 있어서는, 냉각시의 결로에 의한 수분 혼입을 피하기 위해서 밀폐용기를 사용하는 것이 바람직하다. 또한 냉각 가온 조작에 있어서, 냉각시에 가압하고, 가온시에 감압하면, 용해 시간을 단축시킬 수 있다. 가압 및 감압을 실시하기 위해서는 내압성 용기를 사용하는 것이 바람직하다. 또, 셀룰로오스아세테이트(아세틸화도:60.9%, 점도 평균 중합도:299)를 냉각 용해법에 의해 메틸아세테이트중에 용해한 20질량%의 용액은 시차 주사 열량 측정(DSC)에 의하면  $33^{\circ}\text{C}$  근방에 졸상태와 젤상태의 의사상 전이점이 존재하고, 이 온도 이하에서는 균일한 젤상태가 된다. 따라서, 이 용액은 의사상 전이 온도 이상, 바람직하게는 젤상 전이 온도  $+10^{\circ}\text{C}$  정도의 온도에서 보온할 필요가 있다. 단, 이 의사상 전이 온도는 셀룰로오스아세테이트의 아세틸화도, 점도 평균 중합도, 용액농도나 사용하는 유기용매에 따라 다르다.

<69> 조제한 폴리머 용액(도프)으로부터 솔벤트 캐스트법에 의해 폴리머 필름을 제작한다. 도프는 드럼 또는 밴드 상에 유연하고, 용매를 증발시켜서 필름을 형성한다. 유연전의 도프는 고형분량이 18~35%가 되도록 농도를 조정하는 것이 바람직하다. 드럼 또는 밴드의 표면은 경면상태로 가공해 두는 것이 바람직하다. 솔벤트 캐스트법에 있어서의 유연 및 건조 방법에 대해서는, 미국 특허 2336310호, 동 2367603호, 동 2492078호, 동 2492977호, 동 2492978호, 동 2607704호, 동 2739069호, 동 2739070호, 영국 특허 640731호, 동 736892호의 각 명세서, 일본 특허 공고 소 45-4554호, 동 49-5614호, 일본 특허 공개 소 60-176834호, 동 60-203430호, 동 62-115035호의 각 공보에 기재되어 있다. 도프는 표면온도가  $10^{\circ}\text{C}$  이하인 드럼 또는 밴드 상에 유연하는 것이 바람직하다. 유연하고나서 2초 이상 바람에 쐐어 건조시키는 것이 바람직하다. 얻어진 필름을 드럼 또는 밴드로부터 박리하고, 다시  $100^{\circ}\text{C}$ 부터  $160^{\circ}\text{C}$ 까지 순차 온도를 바꾼 고온풍으로 건조시켜 잔류 용제를 증발시킬 수도 있다. 이상의 방법은, 일본 특허 공고 평 5-17844호 공보에 기재되어 있다. 이 방법에 의하면, 유연으로부터 박리까지의 시간을 단축시키는 것이 가능하다. 이 방법을 실시하기 위해서는, 유연시의 드럼 또는 밴드의 표면온도에 있어서 도프가 젤화되는 것이 필요하다.

<70> 폴리머 기계적 물성을 개량하기 위해서, 또는 건조속도를 향상시키기 위해서 가소제를 첨가할 수 있다. 가소제로서는, 인산 에스테르 또는 카르복실산 에스테르가 이용된다. 구체적으로는, 발명 협회 공개 기보(공기 번호 2001-1745, 2001년 3월 15일 발행, 발명 협회)의 16페이지에 상세의 화합물 등을 들 수 있다. 가소제의 첨가량은 셀룰로오스에스테르의 양의 0.1~25질량%인 것이 바람직하고, 1~20질량%인 것이 더욱 바람직하고, 3~15질량%인 것이 가장 바람직하다.

<71> 또한, 본 발명의 폴리머 필름에는 용도에 따른 여러가지 첨가제(예를 들면 자외선 방지제, 미립자, 박리제, 대전 방지제, 열화 방지제(예, 산화 방지제, 과산화물 분해제, 라디칼 금지제, 금속 불활성화제, 산포획제, 아민), 적외 흡수제 등)를 첨가할 수 있고, 이들은 고체이어도 좋고 유상물이어도 좋다. 또한 필름이 다층으로 형성되는 경우, 각 층의 첨가물의 종류나 첨가량이 달라도 좋다. 이들의 상세한 것은 상기 공기 번호 2001-1745호 기법의 17페이지~22페이지에 상세하게 기재되어 있는 소재가 바람직하게 사용된다. 이들 첨가제의 사용량은 각 소재의 첨가량은 기능이 발현되는 한에 있어서 특별히 한정되지 않지만, 폴리머 필름 전체 조성물중 0.001~20질량%의 범위에서 적당하게 사용되는 것이 바람직하다.

<72> 폴리머 필름은 또한 연신 처리에 의해 레타데이션을 조정할 수 있다. 연신 배율은 3~100%인 것이 바람직하다. 폴리머 필름의 두께는  $30\sim200\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고,  $40\sim120\mu\text{m}$ 인 것이 더욱 바람직하다.

<73> [알칼리 비누화 방법]

<74> 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름의 알칼리 비누화 방법은 적어도 물, 유기용매 및 알칼리제를 함유하는 알칼리 수용액을 셀룰로오스에스테르 필름에 도포하는 도포 공정과, 상기 도포 공정에서 도포된 알칼리 수용액으로 셀룰로오스에스테르 필름을 비누화하는 비누화 처리 공정을 포함하고 있다. 또한, 비누화 처리 공정을 정지시키는 반응 정지 공정과, 미리 실온 이상으로 가열하는 공정, 셀룰로오스에스테르 필름의 막면 온도를 유지하는 공정, 그리고, 알칼리 수용액을 셀룰로오스에스테르 필름으로부터 씻어내는 공정을 구비하고 있다. 폴리머 필름을 반송하면서 이들 공정 및 그 전후의 공정을 실시하는 것이 바람직하다.

<75> 알칼리 수용액을 이용하여 셀룰로오스에스테르 필름을 비누화처리하는 공정은 종래 공지의 어느 방법의 것을 이용해도 좋다. 예를 들면 침지 방법, 분사 방법, 도포 방법 등을 들 수 있다. 특히, 필름의 한쪽면만을 편차 없이 균일하게 비누화 처리하는 경우에는 도포 방식이 바람직하다. 도포의 방법으로서는, 후술하는 바와 같이 종래 공지의 도포 방법을 사용할 수 있다.

<76> 본 발명에 있어서, 도포되는 알칼리 수용액중의 유기용매와 물의 비를 0.7이하로 하는 것이 바람직하다. 알칼리 수용액중의 유기용제에 의해 폴리머 필름은 용해되거나 하는 일은 없지만, 폴리머 필름중의 첨가 물질이 추출되는 경우가 있다. 추출된 첨가 물질은 소수물질이기 때문에 나중에 도포하는 배향막 및 액정성 분자층의 도막 형성이나 액정분자의 배향에 영향을 주게 된다. 폴리머 필름으로부터의 첨가 물질의 추출, 특히 소수물질의 추출량을 저감시키는 것이 폴리머 필름을 사용한 광학 필름의 품질/특성의 향상에 유효하다. 그 의미에서, 유기용매와 물의 비는 보다 바람직하게는 0.5이하이며, 특히 바람직하게는 0.3이하이다.

<77> 비누화 처리한 셀룰로오스에스테르 필름에 예를 들면 배향막을 형성할 때에, 가교제의 파잉 첨가, 가열 촉진, 전리 방사선량 상승 등의 가혹한 가교 조건(경화 조건)을 선택하지 않고, 셀룰로오스에스테르 필름 상에 중합성 기를 함유하는 다관능 모노머 화합물의 내구성이 있는 피막을 형성할 수 있다.

<78> 비누화 처리에 있어서, 미리 실온 이상으로 가열하는 공정, 셀룰로오스에스테르 필름에 알칼리 수용액을 도포하는 공정, 셀룰로오스에스테르 필름의 온도를 실온 이상 또한 적절한 습도로 유지하는 공정, 그리고, 알칼리 수용액을 셀룰로오스에스테르 필름으로부터 씻어내는 공정에 의해 알칼리 비누화 처리를 실시하는 것으로 이루어진다. 또한 폴리머 필름을 미리 실온 이상으로 가열하는 공정, 또는, 폴리머 필름에 알칼리 수용액을 도포하는 공정 전에 분진을 제거하기 위해서, 및 막표면의 젖음성을 보다 균일하게 하기 위해서 제전 처리, 제전 처리 또는, 웨트 처리를 실시할 수도 있다. 이들의 방법은 일반적으로 알려져 있는 방법을 사용할 수 있고, 제전 방법으로서는 일본 특허 공개 소 62-131500호 공보에 기재된 방법,이나 제전 방법으로서는 일본 특허 공개 평 2-43157호 공보에 기재된 방법을 들 수 있다.

<79> 셀룰로오스에스테르 필름을 미리 실온 이상으로 가열하는 공정에서는 온풍·열풍의 충돌, 가열 룰에 의한 접촉 전열, 마이크로파에 의한 유도 가열, 또는 적외선 히터에 의한 복사열 가열 등을 바람직하게 이용할 수 있다. 특히 가열 룰에 의한 접촉 전열은 열전달 효율이 높아 작은 설치 면적에서 행할 수 있는 점, 반송 개시시의 필름 온도의 상승이 빠른 점에서 바람직하다. 일반적인 2중 재킷 룰이나 전자 유도 룰(도크엔사제)을 이용할 수 있다. 본 발명에 있어서 가열후의 셀룰로오스에스테르 필름의 최대 막면 온도는 40°C~70°C인 것이 바람직하고, 50°C~70°C가 더욱 바람직하고, 60°C~70°C가 가장 바람직하다. 필름 온도의 검출에는 일반적으로 시판되고 있는 비접촉의 적외선 온도계를 이용할 수 있고, 상기 온도 범위로 제어하기 위해서, 가열 수단에 대하여 피드백 제어를 행해도 좋다.

<80> 셀룰로오스에스테르 필름의 최대 막면 온도는 상술한 바와 같이 히터 등에 의해 제어된다. 도 2의 그래프는 막면 온도와 가소제량의 관계를 나타내고 있다. 가로축의 막면 온도(°C)는 비누화 처리시의 막면의 온도를 나타내고 있다. 세로축의 가소제량은 비누화 처리후의 셀룰로오스에스테르 필름의 막면 표층의 ATR/IR법에 의해 측정한 가소제량을 나타내고 있다. 그래프로부터, 히터 온도 즉 막면 온도가 높을수록 가소제의 양이 감소하는 것을 이해할 수 있다. 비누화 처리시에 가소제가 많이 추출된 것을 의미한다.

<81> 셀룰로오스에스테르 필름에 알칼리 수용액을 도포하는 공정에서는 다이 코터(익스트루전 코터, 슬라이드 코터), 룰 코터(순전 룰 코터, 역전 룰 코터, 그라비어 코터), 로드 코터(가는 금속선을 감은 로드)를 바람직하게 이용할 수 있다. 도포 방식에 관해서는, 각종 문헌(예를 들면 Modern Coating and Drying Technology, Edward Cohen and Edgar B. Gutoff, Edits., VCH Publishers, Inc, 1992)에 기재되어 있다. 알칼리 수용액의 도포량은 유기용매에 의한 소수성 물질의 추출량을 고려해서 지나치게 많아지지 않는 것이 바람직하고, 8g/m²~12g/m² 이하가 바람직하다. 적은 도포량 영역에서도 안정되게 조작할 수 있는 로드 코터, 그라비어 코터, 블레이드 코터,

다이 코터가 특히 바람직하다. 또한 알칼리 수용액을 도포하고, 셀룰로오스에스테르 필름을 비누화 처리한 후, 알칼리 수용액을 폴리머 필름으로부터 용이하게 씻어내기 위해서, 알칼리 수용액은 필름의 하면에 도포되는 것이 바람직하다. 도포량의 변동을 셀룰로오스에스테르 필름의 폭방향 및 도포시간에 대하여 30% 미만으로 억제하는 것이 바람직하다. 또한 연속 도포 방식을 채용할 수도 있다. 본 발명에 있어서는, 셀룰로오스에스테르 필름을 산소 농도가 0~18%의 범위에 있는 분위기 하에서 비누화 처리하는 것이 바람직하다. 산소농도는 0~15%가 더욱 바람직하고, 0~10%가 가장 바람직하다. 저산소 농도하에서 비누화 도포액(알칼리 수용액)을 도포함으로써 필름의 표면 특성을 제어할 수 있고, 밀착성이 높은 표면을 얻을 수 있다. 분위기중의 산소 이외의 기체 성분은 불활성 가스(예, 질소, 헬륨, 아르곤)인 것이 바람직하고, 질소인 것이 특히 바람직하다.

<82> 비누화 반응에 필요한 알칼리 수용액의 도포량은 필름의 단위 면적당의 비누화 반응 사이트수에 배향막과의 밀착을 발현시키기 위해서 필요한 비누화 깊이를 곱한 총비누화 사이트수(=이론 알칼리 도포량)가 목표가 된다. 비누화 반응의 진행에 따라 알칼리가 소비되어 반응속도가 저하되므로, 실제로는 상기 이론 알칼리 도포량의 수 배를 도포하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 이론 알칼리 도포량의 2~20배인 것이 바람직하고, 2~5배인 것이 더욱 바람직하다.

<83> 알칼리 수용액의 온도는 반응온도(=셀룰로오스에스테르 필름의 온도)와 같은 것이 바람직하다. 사용하는 유기용매의 종류에 따라서는 반응온도가 알칼리 수용액의 비점을 초과하는 경우도 있다. 안정된 도포를 행하기 위해서는, 알칼리 수용액의 비점보다 낮은 온도인 것이 바람직하고, 비점보다 5°C 낮은 온도인 것이 더욱 바람직하고, 비점보다 10°C 낮은 온도인 것이 가장 바람직하다.

<84> 본 발명의 알칼리 비누화 방법은 알칼리 수용액을 도포한 후, 비누화 반응이 종료될 때까지 셀룰로오스에스테르 필름의 최대 막면 온도를 실온 이상의 40°C~70°C로 유지한다. 또, 본 발명에 있어서 실온이란 15°C이다.

<85> 알칼리 수용액과 셀룰로오스에스테르 필름의 비누화 반응을 정지시키기 위해서는 다음의 방법이 있다. 제1방법은, 도포된 알칼리 수용액을 희석해서 알칼리 농도를 낮추고, 반응속도를 저하시키는 방법이며, 제2방법은, 알칼리 수용액이 도포된 셀룰로오스에스테르 필름의 온도를 낮추고, 반응속도를 저하시키는 방법이며, 제3방법은, 산성의 액에 의해 중화하는 방법이다. 또한 별도의 방법으로서, 바(로드)를 도포면에 접촉시켜서 알칼리 수용액을 긁어 떨어뜨리도록 해도 좋다.

<86> 도포된 알칼리 수용액을 희석시키기 위해서는, 희석 용매를 도포하는 방법, 희석 용매를 분사하는 방법, 희석 용매가 들어간 용기에 셀룰로오스에스테르 필름째 침지시키는 방법을 채용할 수 있다. 희석 용매를 도포하는 방법과 분사하는 방법이 셀룰로오스에스테르 필름을 연속 반송하면서 실시하는 데에 있어서 바람직한 방법이다. 희석 용매를 도포하는 방법은, 필요 최소한의 희석 용매량을 이용하여 실시할 수 있으므로 가장 바람직하다.

<87> 희석 용매의 도포는 이미 알칼리 수용액이 도포된 셀룰로오스에스테르 필름 상에 희석 용매를 다시 적용할 수 있는 연속 도포 가능한 방식인 것이 바람직하다. 도포는 상기 알칼리 수용액의 도포 공정에서 설명한 것과 동일한 다이 코터(익스트루전 코터, 슬라이드 코터), 롤 코터(순전 롤 코터, 역전 롤코터, 그라비어 코터), 로드 코터를 바람직하게 이용할 수 있다. 알칼리 수용액과 희석 용매를 빠르게 혼합해서 알칼리 농도를 저하시키기 위해서는 희석 용매가 도포되는 미소영역(도포 비드라고 부르는 일도 있음)에 있어서, 흐름이 충류인 다이 코터보다 흐름이 일률적으로 되지 않는 롤 코터나 로드 코터가 바람직하다.

<88> 희석 용매는 알칼리 농도를 저하시키는 것이 목적이기 때문에, 알칼리 수용액중의 알칼리제를 용해하는 용매가 아니면 안된다. 따라서, 물 또는 유기용제와 물의 혼합액을 사용하는 것이 바람직하고, 2종류 이상의 유기용매를 혼합해서 사용해도 좋다. 상술한 알칼리 비누화 용액에 사용한 유기용제를 우위로 사용할 수 있다. 바람직한 용제는 물이다.

<89> 희석 용매의 도포량은 알칼리 수용액의 농도에 따라 결정된다. 도포 비드에 있어서의 흐름이 충류인 다이 코터의 경우, 도포량은 원래의 알칼리 농도를 1.5~10배로 희석하는 것이 바람직하고, 2~5배로 희석하는 것이 더욱 바람직하다. 롤코터나 로드 코터의 경우에는, 도포 비드내의 유동이 일률적이지 않으므로, 알칼리 수용액과 희석 용매의 혼합이 발생되고, 이 혼합된 액이 재도포된다. 따라서, 이 경우에는 희석 용매의 도포량에 따라 희석율을 특정할 수 없기 때문에, 희석 용매 도포후의 알칼리 농도를 측정할 필요가 있다. 롤 코터나 로드 코터에 있어서도, 도포량은 원래의 알칼리 농도를 1.5~10배로 희석하는 것이 바람직하고, 2~5배로 희석하는 것이 더욱 바람직하다.

<90> 알칼리에 의한 비누화 반응을 신속하게 정지시키기 위해서 산을 사용할 수도 있다. 적은 양으로 중화하기 때문에 강산을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 수세의 용이함을 고려하면, 알칼리와 중화반응후에 생성되는 염이

물에 대한 용해도가 높은 산을 선정하는 것이 바람직하다. 염산, 질산, 황산, 인산, 크롬산, 메탄숤폰산, 시트르산이 특히 바람직하다.

<91> 도포된 알칼리 수용액을 산으로 중화하기 위해서는, 산용액을 도포하는 방법, 산용액을 분사하는 방법, 또는 산용액이 들어간 용기에 셀룰로오스에스테르 필름째 침지하는 방법을 채용할 수 있다. 산용액을 도포하는 방법과 분사하는 방법이 셀룰로오스에스테르 필름을 연속 반송하면서 실시하는 데에 있어서 바람직하다. 산용액을 도포하는 방법은 필요 최소한의 산용액을 이용하여 실시할 수 있으므로 가장 바람직하다.

<92> 산용액의 도포는 이미 알칼리 수용액이 도포된 셀룰로오스에스테르 필름 상에 산용액을 다시 적용할 수 있는 연속 도포 가능한 방식인 것이 바람직하다. 도포는 상기 도포 공정에서 설명한 것과 동일한 다이 코터(익스트루전 코터, 슬라이드 코터), 롤 코터(순전 롤 코터, 역전 롤 코터, 그라비어 코터), 로드 코터(가는 금속선을 감은 로드)를 바람직하게 이용할 수 있다. 알칼리 수용액과 희석 용매를 빠르게 혼합해서 알칼리 농도를 저하시키기 위해서는, 희석 용매가 도포되는 미소영역(도포 비드라고 부르는 경우도 있음)에 있어서, 흐름이 충류인 다이 코터보다 흐름이 일률적이지 않은 롤 코터나 로드 코터가 바람직하다.

<93> 산용액의 도포량은 알칼리의 종류와 알칼리 수용액의 농도에 따라 결정된다. 도포 비드에 있어서의 흐름이 충류인 다이 코터의 경우, 산의 도포량은 원래의 알칼리 도포량의 0.1~5배인 것이 바람직하고, 0.5~2배인 것이 더욱 바람직하다. 롤 코터나 로드 코터의 경우에는 도포 비드내의 유동이 일률적이지 않으므로, 알칼리 수용액과 산성용액의 혼합이 발생되고, 혼합된 액이 재도포된다. 따라서, 이 경우에는 산성용액의 도포량에 따라 중화율을 특정할 수 없기 때문에, 산용액 도포후의 알칼리 농도를 측정할 필요가 있다. 롤 코터나 로드 코터에 있어서는, 산용액 도포후의 pH가 4~9가 되도록 산용액의 도포량을 결정하는 것이 바람직하고, 6~8이 되도록 결정하는 것이 더욱 바람직하다.

<94> 셀룰로오스에스테르 필름의 온도를 강하시켜서 비누화 반응을 정지시킬 수도 있다. 반응을 촉진시키기 위해서 실온 이상으로 유지된 상태로부터 충분히 온도 저하시킴으로써 실질적으로 비누화 반응을 정지시킨다. 셀룰로오스에스테르 필름의 온도를 저하시키는 수단은 셀룰로오스에스테르 필름의 한쪽 면이 젖어 있는 것을 고려해서 결정한다. 도포의 반대면으로의 냉풍의 충돌, 또는, 냉각 롤에 의한 접촉 전열 등을 바람직하게 채용할 수 있다. 냉각후의 필름 온도는 5°C~60°C인 것이 바람직하고, 10°C~50°C인 것이 더욱 바람직하고, 15°C~30°C인 것이 가장 바람직하다. 필름 온도는 비접촉식의 적외선 온도계로 측정하는 것이 바람직하다. 냉각 수단에 대하여 피드백 제어를 행해서 냉각 온도를 조절할 수도 있다.

<95> 세정 공정은 알칼리 수용액을 제거하기 위해서 실시한다. 알칼리 수용액이 남아 있으면, 비누화 반응이 진행될 뿐만 아니라, 나중에 도포하는 배향막 및 액정성 분자층의 도막 형성이나 액정분자의 배향에 영향을 미친다. 세정은 세정수를 도포하는 방법, 세정수를 분사하는 방법, 또는, 세정수가 들어간 용기에 폴리머 필름째 침지하는 방법으로 실시할 수 있다. 세정수를 도포하는 방법과 분사하는 방법은 폴리머 필름을 연속 반송하면서 실시하므로 바람직하다. 세정수를 분사하는 방법에서는 분류에 의해 폴리머 필름 상의 세정수와 알칼리성 도포액의 난류 혼합이 얻어지므로 특히 바람직하다.

<96> 물의 분사 방법은, 도포 헤드(예, 파운틴 코터, 프로그 마우스 코터)를 사용하는 방법, 또는, 공기의 가습이나 도장, 탱크의 자동세정에 이용되는 스프레이 노즐을 사용하는 방법으로 실시할 수 있다. 도포방식에 관해서는, 「코팅의 모든것」 아라키 마사요시 편집, (주)카코우 기쥬츠 켄큐카이(1999년)에 기재되어 있다. 원추형 또는 부채상의 스프레이 노즐을 셀룰로오스에스테르 필름의 폭방향으로 배열하고, 전체 폭에 수류가 충돌하도록 배치 할 수 있다. 시판의 스프레이 노즐(예를 들면 (주)이케우치제, 스프레이징 시스템즈사제)을 사용해도 된다.

<97> 물의 분사 속도는 큰 쪽이 높은 난류혼합이 얻어진다. 단, 속도가 크면 연속 반송하는 셀룰로오스에스테르 필름의 반송 안정성을 손상시키는 경우도 있다. 분사의 충돌 속도는 50~1000cm/초가 바람직하고, 100~700cm/초가 더욱 바람직하고, 100~500cm/초가 가장 바람직하다.

<98> 수세에 사용하는 물의 양은 하기에 정의되는 이론 희석률을 상회하는 양이다. 이론 희석 배율=수세수의 사용량 [cc/m<sup>2</sup>] ÷ 알칼리 비누화 용액의 도포량[cc/m<sup>2</sup>], 즉, 수세에 사용되는 물 전체가 알칼리성 도포액의 희석 혼합에 기여했다라는 가정의 이론 희석률을 정의한다. 실제로는, 완전 혼합은 일어나지 않으므로, 이론 희석률을 상회하는 수세수량을 사용하는 것이 된다. 사용한 알칼리성 도포액의 알칼리 농도나 부차 첨가물, 용매의 종류에도 의하지만, 적어도 100~1000배, 바람직하게는 500~1만배, 더욱 바람직하게는 1000~10만배의 이론 희석이 얻어지는 수세수를 사용한다.

<99> 물 분사량의 편차는 주행하는 폴리머 필름의 폭방향 및 도포시간에 대하여 30% 미만으로 제어하는 것이 바람직

하다. 단, 폴리머 필름의 폭방향의 양단에서는 알칼리 수용액의 도포량이나 중화에 사용한 산용액의 도포량이 많은 경우가 종종 발생한다. 도포량이 많은 부분의 세정성을 확보하기 위해서, 폭방향 양단의 물 분사량을 늘릴 수도 있다. 도포 헤드를 사용하는 경우에는, 양단의 유량이 많아지도록 물이 토출되는 슬릿의 클리어런스를 넓게 설정한다. 또한 국소적으로 양단에 수막을 공급하기 위해서 폭이 좁은 코터를 별도로 설치해도 좋다. 폭이 좁은 코터는 복수개 설치할 수도 있다. 스프레이 노즐을 사용하는 경우에도 양단에 국소적으로 물을 분사하기 위한 노즐을 설치한다.

<100> 수세에서 일정량의 물을 사용하는 경우, 한번에 전량 적용하기보다 수회로 분할해서 적용하는 회분식 세정 방법이 바람직하다. 즉, 물의 양을 몇개로 나누어서, 셀룰로오스에스테르 필름의 반송 방향으로 텐덤으로 설치한 복수의 수세수단에 공급한다. 하나의 수세수단과 다음의 수세수단 사이에는 적당한 시간(거리)을 설정하고, 화산에 의한 알칼리성 도포액의 희석을 진행시킨다. 더욱 바람직하게는, 반송되는 셀룰로오스에스테르 필름에 경사를 부여하는 등 해서 필름 상의 물이 필름면을 따라 흘르도록 하면, 화산에 추가해서 유통에 의한 혼합 희석이 얻어진다. 가장 바람직한 방법으로서는, 수세수단과 수세수단 사이에 셀룰로오스에스테르 필름 상의 수막을 제거하는 물제거 수단을 설치함으로써, 더욱 수세 희석 효율을 높일 수 있다. 구체적인 물제거 수단으로서는 블레이드 코터에 이용되는 블레이드, 에어나이프 코터에 이용되는 에어 나이프, 로드 코터에 이용되는 로드, 롤 코터에 이용되는 롤을 들 수 있다. 텐덤으로 배치된 수세 수단의 수는 많은 쪽이 유리하다. 단, 설치 스페이스 및 설비 코스트의 관점으로부터 통상은 2~10단, 바람직하게는 2~5단이 사용된다.

<101> 물제거 수단후의 수막 두께는 얇은 쪽이 바람직하지만, 사용하는 물제거 수단의 종류에 따라 최저 수막 두께가 제한된다. 블레이드, 로드, 롤 등, 물리적으로 고체를 폴리머 필름에 접촉시키는 방법에 있어서는, 가령 고체가 고무 등의 경도가 낮은 탄성체였다고 해도 필름 표면에 상처가 생기거나, 탄성체가 많아 없어지므로 유한의 수막을 유통 유체로서 남길 필요가 있다. 통상은  $1\mu\text{m}$  이상, 바람직하게는  $10\mu\text{m}$  이상의 수막을 유통유체로서 잔존시킨다.

<102> 극한까지 수막 두께를 감소시키는 물제거 수단으로서는 에어 나이프가 바람직하다. 충분한 풍량과 풍압을 설정함으로써, 수막 두께를 제로에 가깝게 할 수 있다. 단, 에어의 분출량이 지나치게 크면, 늘어짐이나 치우침 등, 셀룰로오스에스테르 필름의 반송 안정성에 영향을 미치는 경우가 있으므로, 바람직한 범위가 존재한다. 셀룰로오스에스테르 필름 상의 원래의 수막 두께, 필름의 반송 속도에도 의하지만, 통상은  $10\sim500\text{m}/\text{초}$ , 바람직하게는  $20\sim300\text{m}/\text{초}$ , 보다 바람직하게는  $30\sim200\text{m}/\text{초}$ 의 풍속을 사용한다. 또한 균일하게 수막 제거를 행하기 위해서는 셀룰로오스에스테르 필름의 폭방향의 풍속 분포를 통상은 10% 이내, 바람직하게는 5% 이내가 되도록 에어 나이프의 분출구나 에어 나이프에의 급기 방법을 조정한다. 반송하는 셀룰로오스에스테르 필름 표면과 에어 나이프 분출구의 간극은 좁은 쪽이 물 제거 능력이 증가하지만, 셀룰로오스에스테르 필름과 접촉해서 손상시킬 가능성이 높아지므로 적당한 범위가 있다. 통상은  $10\mu\text{m}\sim10\text{cm}$ , 바람직하게는  $100\mu\text{m}\sim5\text{cm}$ , 더욱 바람직하게는  $500\mu\text{m}\sim1\text{cm}$ 의 간극으로 에어 나이프를 설치한다. 또한, 에어 나이프와 대향하도록 셀룰로오스에스테르 필름의 수세면과 반대측에 백업 를을 설치함으로써 간극의 설정이 안정됨과 아울러, 필름의 늘어짐이나 주름, 변형 등의 영향을 완화시킬 수 있으므로 바람직하다.

<103> 세정수에는 순수를 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명에 이용되는 순수란 비전기 저항이 적어도  $0.1\text{M}\Omega$  이상이며, 특히 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘 등의 금속 이온은  $1\text{ppm}$  미만, 클로르, 질산 등의 음이온은  $0.1\text{ppm}$  미만인 것이 바람직하다. 순수는 역침투막, 이온 교환 수지, 종류 등의 단체, 또는 이들의 조합에 의해 얻을 수 있다.

<104> 세정수의 온도는 높은 쪽이 세정 능력이 향상된다. 그러나, 반송되는 셀룰로오스에스테르 필름 상에 물을 분사하는 방법에 있어서는, 공기와 접촉하는 물의 면적이 크고, 고온일수록 증발이 현저해지므로 주위의 습도가 증가하여 결로될 위험성이 높아진다. 이 때문에, 세정수의 온도는 통상  $5\sim90^\circ\text{C}$ , 바람직하게는  $25^\circ\text{C}\sim80^\circ\text{C}$ , 더욱 바람직하게는  $25^\circ\text{C}\sim60^\circ\text{C}$ 의 범위에서 설정된다.

<105> 알칼리 비누화 용액의 성분, 또는 비누화 반응의 생성물이 물에 용이하게 용해되지 않는 경우, 수세 공정 전 또는 후에 물에 불용인 성분을 제거하기 위한 용제 세정 공정을 부가해도 좋다. 용제 세정 공정은 상술한 수세 방법, 물제거 수단을 이용할 수 있다. 사용하는 유기용제에 대해서는, 상술의 알칼리 비누화 용액에 사용할 수 있는 용제 외에 신판 용제 포켓북(음사, 1994년 간행)에 기재된 용제를 사용할 수 있다.

<106> 세정 공정의 다음에 건조 공정을 실시할 수도 있다. 통상은 에어 나이프 등의 물제거 수단으로 충분히 수막을 제거할 수 있는 경우가 많고, 건조 공정은 필요하지 않는 경우가 있지만, 셀룰로오스에스테르 필름을 롤형상으로 권취하기 전에 바람직한 함수율로 조정하기 위해서 가열 건조해도 좋다. 반대로, 설정된 습도를 갖는 바람으

로 조습할 수도 있다. 건조풍의 온도는 30~200°C가 바람직하고, 40~150°C가 보다 바람직하고, 50~120°C가 특히 바람직하다.

<107> 본 발명의 알칼리 수용액에 의한 비누화 방법은 상술한 비누화 반응 공정 후에 연속해서 기능층의 도포를 행할 수 있다. 도포에 의해 한쪽 면에 비누화 처리를 실시하고, 그 위에 기능층의 도포를 행함으로써, 기능층을 형성한 후에 필름을 롤형상으로 권취해도 기능층면과 필름의 반대면 사이에서 붙여지는 것을 방지할 수 있다.

<108> [알칼리 수용액]

<109> 본 발명의 비누화 처리에 사용되는 알칼리 수용액에 대해서 설명한다. 본 발명의 알칼리 수용액은 물 또는 유기 용제와 물의 혼합액에 알칼리를 용해해서 조제할 수 있다. 바람직한 유기용매는 탄소원자수 8이하의 알콜, 탄소 원자수 6이하의 케톤, 탄소원자수 6이하의 에스테르, 탄소원자수 6이하의 다가 알콜로부터 선택되는 1종 또는 2 종 이상의 유기용매이다.

<110> [유기용매]

<111> 본 발명의 알칼리 수용액의 용매는 물 및 유기용매의 혼합 용액으로 이루어진다. 유기용매로서는, 물과 혼화 가능한 유기용매이면 어느 것이나 사용할 수 있다. 그 중에서도 바람직한 유기용매는 무기성/유기성 값(I/O값)이 0.5이상, 또한 용해도 파라미터가 16~40[mJ/m<sup>3</sup>]의 범위의 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 I/O값이 0.6~10, 또한 용해도 파라미터가 18~31[mJ/m<sup>3</sup>]이다. I/O값이 이 범위보다 무기성이 강하거나, 또는 용해도 파라미터가 낮으면 알칼리 비누화 속도가 저하되고, 또 비누화도의 전면 균일성도 불만족이 된다. 한편, I/O값이 상기 범위보다 유기성의 측이거나, 또는 용해도 파라미터가 고용해성의 측에서는 비누화 속도는 빠르지만, 헤이즈가 생기기 쉽고, 따라서 전면 균일성의 점에서는 마찬가지로 불만족으로 된다. 용해도 파라미터 및 I/O값이 상기 범위에 있어서 본 발명에 바람직하게 사용할 수 있는 유기용매의 예에는 하기의 용매를 들 수 있다.

<112> 유기용제에 대해서는, 신판 용제 포켓북(옴사, 1994년 간행)에 기재되어 있고, 유기용제의 구체예로서는 1가 알콜(예, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, 2-부탄올, 시클로헥사놀, 벤질알콜, 불소화 알콜 등), 케톤(예, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등), 에스테르(예, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸 등), 다가 알콜(예, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세린 등), 아미드(예, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸포름아미드), 술폴시드(예, 디메틸술폴시드) 및 에테르(예, 메틸셀루솔브, 에틸렌글리콜디에틸에테르)를 들 수 있다. 특히 바람직한 것은 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, 2-부탄올, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세린이다.

<113> 유기용제는 폴리머 필름을 용해하거나 팽윤하지 않는 것이 필요하다. 또한 알칼리 비누화 용액의 도포가 용이해 지도록 알칼리 수용액의 액물성의 항에서 기재되듯이 표면장력이 적절하게 낮은 유기용제를 선택하는 것도 바람직하다. 또한 유기용매의 용매중의 사용 비율은 용매의 종류, 물과의 혼화성(용해성), 반응온도 및 반응시간에 따라 결정한다. 짧은 시간에 비누화 반응을 완료하기 위해서는 높은 농도로 용액을 조제하는 것이 바람직하다. 단, 용매농도가 지나치게 높으면 폴리머 필름중의 성분(가소제 등)이 추출되거나, 필름의 과도한 팽윤이 일어나는 경우가 있어 적절히 선택한다. 물과 유기용매의 혼합비는 3/97~85/15 질량비가 바람직하다. 보다 바람직하게는 5/95~60/40 질량비이며, 더욱 바람직하게는 15/85~40/60 질량비이다. 이 범위에 있어서, 필름의 광학 특성을 손상시키지 않고 용이하게 필름 전면이 균일하게 비누화 처리된다.

<114> [알칼리제]

<115> 알칼리 수용액의 알칼리제는 무기염기 및 유기염기 중 어느 것이나 사용할 수 있다. 낮은 농도에서 비누화 반응을 일으키기 위해서는 강염기가 바람직하다. 알칼리 금속의 수산화물(예, NaOH, KOH, LiOH), 아민(예, 퍼플루오로트리부틸아민, 트리에틸아민, 디아자비시클로노넨, 디아자비시클로운데센 등), 테트라알킬암모늄히드록시드(알킬기로서, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등), 및 캐염의 유리 염기(예, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](OH)<sub>4</sub>)가 바람직하고, 알칼리 금속의 수산화물이 더욱 바람직하고, NaOH 및 KOH가 가장 바람직하다.

<116> 알칼리 수용액의 농도는 사용하는 알칼리의 종류, 반응온도 및 반응시간에 따라 결정된다. 짧은 시간에 비누화 반응을 완료하기 위해서는, 높은 농도로 용액을 조제하는 것이 바람직하다. 단, 알칼리 농도가 지나치게 높으면 알칼리 수용액의 안정성이 손상되어, 장시간 도포에 있어서 석출되는 경우도 있다. 알칼리 수용액의 농도는 0.1~5규정(N)인 것이 바람직하고, 0.5~5N인 것이 더욱 바람직하고, 0.5~3N인 것이 가장 바람직하다.

<117> 고농도의 알칼리 수용액은 환경분위기의 CO<sub>2</sub>를 흡수해서 용액중에서 탄산이 되어 pH를 낮춤과 아울러, 탄산염의

침전물을 발생시키기 쉽게 하기 위해서 환경분위기의  $\text{CO}_2$ 농도는 5000ppm 이하가 바람직하다. 환경분위기의  $\text{CO}_2$ 의 흡수를 억제하기 위해서, 알칼리 수용액의 도포 코터를 반밀폐 구조로 하거나, 건조공기, 불활성 가스나 알칼리 수용액의 유기용제 포화증기로 덮도록 하는 것이 보다 바람직하다.

<118> [계면활성제]

본 발명의 알칼리 수용액은 계면활성제를 함유할 수도 있다. 계면활성제를 첨가함으로써, 가령 유기용매가 필름 함유 물질을 추출했다고 해도 알칼리 수용액중에 안정되게 존재시키고, 나중의 수세 공정에 있어서도 추출 물질이 석출, 고체화되지 않는다. 계면활성제의 농도는 폴리머 필름으로부터 알칼리 수용액중에 추출된 소수성 첨가물을 안정되게 분산할 수 있는 농도를 설정한다. 알칼리 수용액에 사용하는 유기용제가 폴리머 필름을 용해하거나 팽윤시키지 않는다고 하면 필름으로부터 추출되는 첨가물은 필름 표면 근방으로부터만이다. 소수성 첨가물의 추출량은 본 발명에서 도포하는  $1\sim50\text{cc/m}^2$ 의 알칼리 수용액 도포량중에 최대 1질량%로 견적되어진다. 계면활성제의 농도는 이 추출량의 10배인 10질량% 첨가하면, 충분한 분산 특성이 얻어지는 것을 알 수 있었다. 한편, 계면활성제의 종류에 따라서는 수세 공정에서 충분히 셋기지 않고 잔류되면, 나중에 폴리머 필름 상에 배향막을 도포할 때에, 필름과 배향막의 결합(밀착)에 지장을 초래하는 경우가 있다. 또한 액정성 분자를 도포할 때에도 액정성 분자의 배향을 방해하는 일이 있으므로, 필요 이상으로 첨가하는 것은 바람직하지 못하다. 계면활성제의 첨가 농도는  $0.1\sim10\text{질량\%}$ 가 바람직하고,  $0.5\sim5\text{질량\%}$ 가 더욱 바람직하다. 본 발명의 알칼리 비누화 방법에 바람직하게 사용되는 계면활성제에 대해서는, 본 발명의 알칼리 비누화액에 용해 또는 분산 가능한 것이면 특별히 제한은 없다. 비이온 계면활성제, 이온성 계면활성제(음이온, 양이온, 양성 계면활성제) 등 중 어느 것이나 바람직하게 사용할 수 있다. 계면활성제 중에서도 비이온 계면활성제와 음이온 계면활성제가 용해성과 비누화 성능의 관점으로부터 바람직하게 사용된다.

<120> 이들 계면활성제는 1종류를 단독으로 첨가해도 다른 음이온성 계면활성제나 비이온성 계면활성제를 1종류 이상, 또는 음이온성과 비이온성을 조합해서 첨가해도 좋다.

<121> 이하, 본 발명에 사용할 수 있는 계면활성제에 대해서 순차 설명한다.

<122> (비이온성 계면활성제)

비이온성 계면활성제의 예로서는, 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르류, 폴리옥시에틸렌폴리스티렌폴리스티릴페닐에테르류, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌알킬에테르류, 글리세린 지방산 부분 에스테르류, 소르비탄 지방산 부분 에스테르류, 펜타에리스리톨 지방산 부분 에스테르류, 프로필렌글리콜 모노 지방산 에스테르류, 자당 지방산 부분 에스테르류, 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 부분 에스테르류, 폴리옥시에틸렌소르비톨 지방산 부분 에스테르류, 폴리에틸렌글리콜 지방산 에스테르류, 폴리글리세린 지방산 부분 에스테르류, 폴리옥시에틸렌화 피마자유류, 폴리옥시에틸렌글리세린 지방산 부분 에스테르류, 지방산 디에탄올아미드류, N,N-비스-2-히드록시알킬아민류, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 트리에탄올아민 지방산 에스테르, 트리알킬아민옥시드 등을 들 수 있다.

<124> 바람직한 비이온 계면활성제로서는 하기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다.

<125> 일반식(1) R1-L1-Q1

식중, R1은 탄소수 8이상의 직쇄 또는 분기의 알킬기(치환기를 갖고 있어도 좋음)를 나타내고, 탄소수 8~22의 알킬기가 바람직하고, 특히 바람직한 것은 탄소수 10~18의 알킬기이다. 상기 알킬기는 적당한 치환기를 갖고 있어도 좋다. 상기 치환기로서는, 할로겐 원자, 아릴기, 헤테로환기, 알콕실기, 아릴옥시기, 알킬티오기, 아릴티오기, 아실기, 허드록실기, 아실옥시기, 아미노기, 알콕시카르보닐기, 아실아미노기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기, 술포닐기, 술파모일기, 술폰아미드기, 술포릴기, 카르복실기 등을 들 수 있다. L1은 RI와 Q1을 연결하는 기를 나타내고, 직접 결합 또는 2가의 연결기를 나타내고, 바람직하게는, 단결합,  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-NR_{11}-$ ,  $-S-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-PO(OR_{12})-$ , 알킬렌기, 아릴렌기 또는 이들을 조합해서 형성되는 2가의 연결기이다. 여기에서  $R_{11}$ 은 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 또는 아랄킬기를 나타낸다. R<sub>12</sub>는 알킬기, 아릴기, 또는 아랄킬기를 나타낸다. L1로서는, 직접 결합,  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-NR_{11}-$ ,  $-S-$ ,  $-SO_2-$ , 알킬렌기, 아릴렌기를 함유하는 것이 바람직하고,  $-CO-$ ,  $-O-$ ,  $-NR_{11}-$ , 알킬렌기, 또는 아릴렌기를 함유하고 있는 것이 특히 바람직하다. L1이 알킬렌기를 함유하는 경우, 알킬렌기의 탄소수는 바람직하게는 1~10, 보다 바람직하게는 1~8, 특히 바람직하게는 1~6이다. 특히 바람직한 알킬렌기의 구체예로서, 메틸렌, 에틸렌, 트리메틸렌, 테트라부틸렌, 헥사메틸렌기 등을 들 수 있다. L1은 아릴렌

기를 함유하는 경우, 아릴렌기의 탄소수는 바람직하게는 6~24, 보다 바람직하게는 6~18, 특히 바람직하게는 6~12이다. 특히 바람직한 아릴렌기의 구체예로서, 폐닐렌, 나프탈렌기 등을 들 수 있다. L1이 알킬렌기와 아릴렌기를 조합해서 얻어지는 2가의 연결기(즉, 아랄킬렌기)를 함유하는 경우, 아랄킬렌기의 탄소수는 바람직하게는 7~34, 보다 바람직하게는 7~26, 특히 바람직하게는 7~16이다. 특히 바람직한 아랄킬렌기의 구체예로서, 폐닐렌메틸렌기, 폐닐렌에틸렌기, 메틸렌페닐렌기 등을 들 수 있다. L1로서 예로 든 기는 적당한 치환기를 갖고 있어도 좋다. 이러한 치환기로서는 먼저 R<sub>11</sub>에 있어서의 치환기로서 예로 든 치환기와 동일한 것을 들 수 있다.

Q1은 비이온 친수성기를 나타낸다.

<127> 보다 바람직하게는, 일반식(2)로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다.

<128> 일반식(2) R2-L2-Q2

<129> 식중 R2, L2는 각각 식(1)중의 R1, L1과 동일한 내용을 의미한다. Q2는 폴리옥시에틸렌 유닛(중합도 5~150), 폴리글리세린 유닛(중합도 3~30), 친수성 당쇄 유닛으로부터 선택되는 비이온 친수성기가 바람직하게 사용된다. 특히 중합도 10~50의 폴리옥시에틸렌 유닛, 중합도 5~15 폴리글리세린 유닛에 추가해서 글루코오스, 아라비노스, 프룩토오스, 소르비톨, 만노스 등의 친수성 당쇄 유닛이 바람직하다.

<130> 구체적으로는, 폴리에틸렌글리콜, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌노닐에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올에테르, 폴리옥시에틸렌베헤닐에테르, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌폴리올시프로필렌베헤닐에테르, 폴리옥시에틸렌페닐에테르, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴아민, 폴리옥시에틸렌올레일아민, 폴리옥시에틸렌스테아린산 아미드, 폴리옥시에틸렌올레인산 아미드, 폴리옥시에틸렌피마자유, 폴리옥시에틸렌에틸렌아비에틸에테르, 폴리옥시에틸렌노닌에테르, 폴리옥시에틸렌모노라울레이트, 폴리옥시에틸렌모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌글리세릴모노올레이트, 폴리옥시에틸렌글리세릴모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌프로필렌글리콜모노스테아레이트, 옥시에틸렌옥시프로필렌 블록 폴리머, 디스티렌화 폐놀폴리에틸렌옥시드 부가물, 트리벤질페놀폴리에틸렌옥시드 부가물, 옥틸페놀폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌 부가물, 글리세롤모노스테아레이트, 소르비탄모노라울레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노라울레이트 등을 들 수 있다. 이들의 비이온성 계면활성제의 질량 평균 분자량은 300~50000이 바람직하고, 500~5000이 특히 바람직하다.

<131> (음이온 계면활성제)

<132> 음이온 계면활성제로서는, 예를 들면 지방산 염류, 아비에틴산 염류, 히드록시알칸솔폰산 염류, 알칸솔폰산 염류, 디알킬솔포숙신산 에스테르 염류, α 올레핀솔폰산 염류, 칙쇄 알킬벤젠솔폰산 염류, 분기쇄 알킬벤젠솔폰산 염류, 알킬나프탈렌솔폰산 염류, 알킬페녹시폴리옥시에틸렌프로필솔폰산 염류, 폴리옥시에틸렌알킬솔포페닐에테르 염류, N-메틸-N-올레일타우린나트륨염, N-알킬솔포숙신산 모노 아미드 2나트륨염, 석유 솔폰산 염류, 황산화우지유, 지방산 알킬에스테르의 황산 에스테르 염류, 알킬 황산 에스테르 염류, 폴리옥시에틸렌알킬에테르 황산 에스테르 염류, 지방산 모노글리세리드 황산 에스테르 염류, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르 황산 에스테르 염류, 폴리옥시에틸렌스티릴페닐에테르 황산 에스테르 염류, 알킬 인산 에스테르 염류, 폴리옥시에틸렌알킬에테르 인산 에스테르 염류, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르 인산 에스테르 염류, 스티렌/무수 말레산 공중합물의 부분 비누화물류, 올레핀/무수 말레산 공중합물의 부분 비누화물류, 나프탈렌솔폰산염 포르말린 축합물류 등을 바람직하게 들 수 있다.

<133> 바람직한 음이온 계면활성제로서는, 상기 일반식(1)에 있어서 Q1이 음이온성기를 나타내는 화합물을 들 수 있다. 보다 바람직하게는, 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다.

<134> 일반식(3) R3-L3-Q3

<135> 식중, R3은 탄소수 8이상의 칙쇄 또는 분기의 알킬기(치환기를 갖고 있어도 좋음)를 나타내고, 탄소수 8~22의 알킬기가 바람직하고, 특히 바람직한 것은 탄소수 10~18의 알킬기이다. 상기 알킬기는 적당한 치환기를 갖고 있어도 좋다. 상기 치환기로서는, 할로겐원자, 아릴기, 혜테로환기, 알콕실기, 아릴옥시기, 알킬티오기, 아릴티오기, 아실기, 히드록실기, 아실옥시기, 아미노기, 알콕시카르보닐기, 아실아미노기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기, 술포닐기, 술파모일기, 술폰아미드기, 술포릴기, 카르복실기 등을 들 수 있다. L3은 2가의 연결기를 나타내고, 바람직하게는 하기 군으로부터 선택되는 유닛을 조합해서 얻어지는 극성 부분 구조를 갖는 2가의 연결기이다.

<136> 유닛:-O-, -CO-, -NR<sub>5</sub>-(R<sub>5</sub>는 탄소수 1~5의 알킬기), -OH, -CH=CH-, -SO<sub>2</sub>-,

- <137> 구체적으로는, 상기 일반식(3)중의 L3에 있어서, 반드시, 상기 유닛의 적어도 1개를 함유하도록 구조를 선택하면 좋다. 특히 바람직한 것은 극성 부분구조로서 에스테르기(-COO-, -OCO-), 아미드기(-CONR<sub>5</sub>-, -NR<sub>5</sub>CO-), 수산기(-OH), -CH=CH-를 갖는 경우이다. Q3은 음이온 친수성기를 나타내고, 바람직하게는 -COOM, -OSO<sub>3</sub>M, -P(=O)(OR<sub>21</sub>)OM, -SO<sub>3</sub>M으로 나타내어지는 기(여기에서 M은 양이온을, R<sub>21</sub>은 M 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다)이며, 특히 바람직한 것은 -SO<sub>3</sub>M이다. M은 음이온성기의 카운터 양이온을 나타내고, 수소 이온, 알칼리 금속 이온(리튬, 나트륨, 칼륨 등), 암모늄 이온이 바람직하다. 특히 바람직한 것은, 나트륨 이온, 칼륨 이온, 암모늄 이온이다.
- <138> (양이온 계면활성제)
- <139> 양이온 계면활성제로서는, 예를 들면 알킬아민염류, 테트라부틸암모늄브로마이드 등의 제4급 암모늄염류, 폴리옥시에틸렌알킬아민염류, 폴리에틸렌폴리아민 유도체 등을 들 수 있다.
- <140> (양성 계면활성제)
- <141> 양성 계면활성제로서는, 예를 들면 카르복시베타인류, 알킬아미노카르복실산류, 술포베타인류, 아미노 황산 에스테르류, 이미다졸린류 등을 들 수 있다.
- <142> 이상의 계면활성제 중, 「폴리옥시에틸렌」이라는 것은 폴리옥시메틸렌, 폴리옥시프로필렌, 폴리옥시부틸렌 등의 폴리옥시알킬렌으로 바꿔 읽을 수도 있고, 이들도 또 상기 계면활성제에 포함된다. 상기 계면활성제는, 1종 단독으로 사용해도 좋고, 병용에 의해 효과를 손상시키지 않는 한에 있어서는, 2종 이상을 병용해도 좋다. 또한 이를 계면활성제와 함께, 분자내에 퍼플루오로알킬기를 함유하는 불소계 계면활성제를 병용해도 좋다. 예를 들면 퍼플루오로알킬카르복실산염, 퍼플루오로알킬술폰산염, 퍼플루오로알킬 인산 에스테르 등의 음이온형, 퍼플루오로알킬베타인 등의 양성형, 퍼플루오로알킬트리메틸암모늄염 등의 양이온형, 퍼플루오로알킬아민옥사이드, 퍼플루오로알킬에틸렌옥사이드 부가물, 퍼플루오로알킬기 및 친수성기 함유 올리고머, 퍼플루오로알킬기 및 친유성기 함유 올리고머, 퍼플루오로알킬기, 친수성기 및 친유성기 함유 올리고머, 퍼플루오로알킬기 및 친유성기 함유 우레탄 등의 비이온형을 들 수 있다.
- <143> 알칼리 수용액에는 비이온 활성제와 음이온 활성제 또는 비이온 활성제와 양이온 활성제를 공존시켜서 사용하는 것도 본 발명의 효과를 높일 수 있어서 바람직하다.
- <144> 이를 계면활성제의 알칼리 수용액에 대한 첨가량은, 바람직하게는 0.001~20질량%이며, 보다 바람직하게는 0.01~10질량%이며, 특히 바람직하게는 0.03~3질량%이다. 첨가량이 0.001질량%보다 적은 경우에는, 계면활성제의 첨가 효과를 얻기 어렵고, 20질량%보다 많은 경우에는, 비누화성이 저하되는 경향이 있다.
- <145> [소포제]
- <146> 또한, 본 발명에 있어서의 알칼리 수용액에는 소포제를 함유시키는 것이 바람직하다. 이 첨가제는 알칼리 수용액중에 바람직하게는 0.001~5질량%, 특히 바람직하게는 0.005~3질량%의 농도로 함유시킬 수 있다. 이 범위에 있어서, 필름 표면에의 미소한 기포의 부착도 없어지고, 알칼리 처리에 의한 비누화가 편차 없이 균일하게 진행된다. 특히, 장척 필름을 연속해서 신속하게 처리하는데에 유효하다.
- <147> 소포제로서는, 피마자유, 아마인유 등의 유지계, 스테아린산, 올레인산 등의 지방산계, 천연 왁스 등의 지방산 에스테르계, 폴리옥시알킬렌모노하이드릭알콜 등의 알콜계, 디-t-아밀페녹시에탄올, 헵틸셀로솔브, 노닐셀로솔브, 3-헵틸카르비톨 등의 에테르계, 트리부틸포스페이트, 트리스(부톡시에틸)포스페이트 등의 인산 에스테르계, 디아밀아민 등의 아민계, 폴리알킬렌아미드, 아실레이트폴리아미드 등의 아미드계, 스테아린산 알루미늄, 스테아린산 칼슘, 올레인산 칼륨, 양모 올레인산의 칼슘염 등의 금속 비누계, 라우릴 황산 에스테르나트륨 등의 황산 에스테르계, 디메틸폴리실록산, 메틸페닐폴리실록산, 메틸수소폴리실록산, 플루오로폴리실록산, 디메틸폴리실록산과 폴리알킬렌옥사이드의 공중합체 등의 실리콘 오일 및 그 용액형, 에멀젼형, 페이스트형 실리콘 오일 등의 실리콘계의 소포제를 들 수 있다.
- <148> 본 발명에 사용하는 알칼리 수용액에는 알칼리 수용액에의 계면활성제, 소포제의 용해 조제로서 상술한 유기용제 이외의 유기용매를 첨가할 수 있다. 바람직하게는 물에의 용해도를 갖는 용매이면 특별히 제한은 없다. 예를 들면 N-페닐에탄올아민 및 N-페닐디에탄올아민, 불화 알콜(예를 들면 C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>OH(n은 3~8의 정수, k는 1 또는 2의 정수), 1,2,2,3,3-헵타플루오로프로판올, 헥사플루오로부탄디올, 퍼플루오로시클로헥산올 등) 등을 들

수 있다. 이들 유기용제의 함유량은 사용 액의 총질량에 대하여 0.1~5%가 바람직하다.

<149> [방미제/방균제]

본 발명에 사용하는 알칼리 수용액에는, 또한, 방미제 및/또는 방균제를 함유시키는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서 사용되는 방미제 및 방균제는 알칼리 비누화에 악영향을 미치지 않는 것이면 어느 것이라도 좋다. 구체적으로는, L.E.West, "Water Quality Criteria" Phot. Sci. and Eng., Vo19 No.6(1965)에 기재된 살균제, 일본 특허 공개 소 57-8542호, 동 58-105145호, 동 59-126533호, 동 55-111942호, 동 57-157244호 공보에 기재된 각종 방미제, 「방균방미의 화학」 호리구치 히로시 저 · 미모토 슛판(1982년), 「방균방미 기술 핸드북」 일본 방균방미 학회 · 기보당(1986년)에 기재되어 있는 화학물 등을 사용할 수 있다. 이들 방미제 및/또는 방균제의 첨가량은 알칼리 수용액중에 0.01~50g/L인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05~20g/L이다.

<151> [그 밖의 첨가제]

또, 본 발명에 사용하는 알칼리 수용액에는 다른 첨가제를 병용해도 좋다. 예를 들면 알칼리액 안정화제(산화방지제 등), 수용성 화합물(폴리알킬렌글리콜류, 천연 수용성 수지 등)을 들 수 있다. 또, 본 발명에 있어서 알칼리 수용액의 첨가제는 이들에 한정되는 것은 아니다.

<153> [물]

또한 알칼리 수용액에 사용하는 물로서는, 일본국 수도법(1957년 법률 제177호) 및 그것에 기초한 수질기준에 관한 성령(1978년 8월 31일 후생성령 제56호), 일본국 온천법(1948년 7월 10일 법률 제125호 및 그 별표), 및, WHO 규정 수도물 기준에 의해 규정되는 물속의 혼입 상태에 있어서의 각 원소나 미네랄 등에의 영향 등에 기초한 것이 바람직하다.

<155> 본 발명의 효과의 달성을 보다 확실하게 하기 위해서, 상술한 물을 사용하는 것이 바람직하고, 알칼리 수용액의 칼슘 농도는 0.001~400mg/L인 것이 바람직하고, 0.001~150mg/L인 것이 더욱 바람직하고, 0.001~10mg/L인 것이 특히 바람직하다. 마그네슘 농도는 0.001~400mg/L인 것이 바람직하고, 0.001~150mg/L인 것이 더욱 바람직하고, 0.001~10mg/L인 것이 특히 바람직하다. 칼슘이나 마그네슘 이외의 다른 다가의 금속 이온도 함유되지 않는 것이 바람직하다. 다가 금속 이온의 농도는 0.002~1000mg/L인 것이 바람직하다. 한편, 알칼리 수용액에 염화물 이온이나 탄산 이온 등의 음이온도 함유되지 않는 것이 바람직하다. 염화물 이온 농도는 0.001~500mg/L인 것이 바람직하고, 0.001~300mg/L인 것이 더욱 바람직하고, 0.001~100mg/L인 것이 특히 바람직하다. 또한 탄산 이온도 함유되지 않는 것이 바람직하다. 탄산 이온 농도는 0.001~3500mg/L인 것이 바람직하고, 0.001~1000mg/L인 것이 더욱 바람직하고, 0.001~200mg/L인 것이 특히 바람직하다. 이들의 농도범위에 있어서, 용액중의 불용해물의 생성이 억제된다.

<156> [알칼리 수용액의 액물성]

본 발명에 제공되는 알칼리 수용액은 상기에서 설명한 조성물로 구성되지만, 이하에 기재된 액체물성의 범위가 되도록 조정되는 것이 바람직하다. 알칼리 수용액은 그 표면장력이 45mN/m 이하이며, 또한 점도가 0.8~20mPa · s인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 표면장력이 20~40mN/m이며, 또한 점도가 1~15mPa · s이다. 이 범위에서, 알칼리 수용액의 도포가 반송 속도에 따라 안정된 도포조작을 용이하게 행할 수 있게 되고, 또한 필름 표면에의 액의 흡습성, 필름 표면에 도포한 용액의 유지성, 비누화 처리후의 필름 표면으로부터의 알칼리액의 제거성이 충분히 행해진다. 또한 알칼리 수용액의 밀도는 0.65~1.05g/cm<sup>3</sup>인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.70~1.00g/cm<sup>3</sup>이며, 또한 0.75~0.95g/cm<sup>3</sup>인 것이 특히 바람직하다. 이 점도범위에 있어서, 반송에서의 풍압에 의한 바람 편차, 자중(自重)에 의해 반송 방향으로 평행한 도포 스퍼레이트 등이 생기지 않게 비누화 처리가 균일하게 행해진다. 또한, 본 발명의 알칼리 수용액의 전기 전도도는 1mS/cm~100mS/cm인 것이 바람직하고, 2mS/cm~50mS/cm인 것이 보다 바람직하고, 3mS/cm~50mS/cm인 것이 특히 바람직하다. 이 전기 전도도의 범위에 있어서, 비누화 반응이 균일하게 진행되고, 또한 비누화 반응후의 비누화액의 필름 표면으로부터의 제거도 용이하게 된다. 전기 전도도가 1mS/cm보다 작으면 비누화 처리후의 필름 표면에 잔존하는 불순물 때문에 휘점 고장이 많이 발생하거나, 광학 보상층의 밀착 불량이 생기기 쉬워져 바람직하지 못하다. 또한 알칼리 비누화 용액의 액특성으로서 측정 파장 400nm에 있어서의 액의 흡광도는 2.0미만인 것이 바람직하다.

<158> [셀룰로오스에스테르 필름의 표면특성]

<159> 도포에 의한 비누화를 행함으로써 「휘점 고장」이나 「표시 불균일」을 개선할 수 있지만, 「휘점 고장」을 확실하게 개선하기 위해서는 비누화후의 필름의 표면특성을 조절하는 것이 필요한 것을 알 수 있었다. 또 반대로

비누화후의 필름의 표면특성을 조절하지 않으면 도포에 의한 비누화 처리를 행해도 휘점 고장이 발생하고, 또한 액정 표시 장치를 장기에 걸쳐 사용한 후에 「구름형상 고장」이 생기는 경우가 있는 것을 알 수 있었다.

<160> 「휘점 고장」이란, 액정 표시 장치의 화면 상에 발생하는 별모양으로 빛나는 결함이며, 화면이 흑색 표시인 경우에 용이하게 관찰할 수 있다. 이러한 휘점 고장에 대해서 조사한 결과, 휘점은 배향막 또는 광학 이방성층 등의 찌꺼기가 부착되어서 생기고 있는 것을 알 수 있었다. 이를 찌꺼기는 액정 표시 장치의 치수에 맞춰서 광학 보상 시트를 절단(또는 편성)할 때의 충격에 의해 필름으로부터 배향막(과 동시에 광학 이방성층)이 약간 박리함으로써 생기는 것을 알 수 있었다.

<161> 「구름형상 고장」이란 액정 표시 장치의 화면 상에 구름형상으로 설명하지 않게 보이는 얼룩이 생기는 결함이며, 화면이 백색 표시인 경우에 관찰되기 쉬운 결함이다. 이 구름형상 고장은 액정 표시 장치를 제조한 직후에는 발생하기 어렵고, 장기 경시후에 발생되기 쉽다. 이러한 구름형상 얼룩에 대해서 조사한 결과, 구름형상 얼룩은 광학 보상 시트에 이용되는 셀룰로오스에스테르 필름중의 저분자량 화합물(예를 들면 가소제 등)이 장기 경시후에 배향막과 광학 이방성층의 계면에까지 석출됨으로써 발생되는 것을 알 수 있었다. 또한 구름형상 고장은 종래와 같은 침지에 의한 비누화 처리보다 도포에 의한 비누화 처리를 실시한 쪽이 생기기 쉬운 것도 알 수 있었다.

<162> 셀룰로오스에스테르 필름의 도포에 의한 비누화 처리가 실시된 면의 표면특성을 하기의 (1)~(6)의 표면특성 중 적어도 하나(바람직하게는 복수)를 만족시킴으로써 도포에 의한 비누화 처리를 사용하는 이점(필름의 평활한 면 형상을 유지할 수 있는 것 등)에 추가해서 광학 보상 시트를 액정 표시 장치에 사용했을 때의 휘점 고장을 구름형상 고장의 발생도 없이 개선할 수 있는 것을 알 수 있었다. 셀룰로오스에스테르 필름에 도포에 의한 비누화 처리를 실시한 경우에, 「휘점 고장」 및 「구름형상 고장」의 발생을 억제할 수 있는 필름의 표면특성을 이하에 기재한다.

<163> (1)필름 표면의 비누화 깊이가  $0.010\sim0.8\mu\text{m}$ 의 범위에 있는 것. 비누화 깊이는  $0.020\sim0.6\mu\text{m}$ 의 범위에 있는 것이 바람직하고,  $0.040\sim0.4\mu\text{m}$ 의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.

<164> (2)표면에 있어서의 화학결합의 존재량의 비를 나타내는 C=O/C-O비가  $0\sim0.6$ 의 범위에 있고, 또한 C-C/C-O비가  $0.45\sim0.75$ 의 범위에 있는 것. C=O/C-O비는  $0\sim0.55$ 의 범위에 있는 것이 바람직하고,  $0\sim0.5$ 의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다. C-C/C-O비는  $0.5$ 이상  $0.7$ 의 범위에 있는 것이 바람직하고,  $0.5\sim0.65$ 의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.

<165> (3)셀룰로오스에스테르 필름에 가소제로서 인 화합물이 첨가되어 있는 경우, 표면에 있어서의 원소의 존재량의 비를 나타내는 O/C비가  $0.62\sim0.75$ 의 범위에 있고, 또한 P/C비가  $0.007\sim0.015$ 의 범위에 있는 것. 표면의 O/C비는  $0.63\sim0.73$ 의 범위에 있는 것이 바람직하고,  $0.64\sim0.71$ 의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다. 표면의 P/C비는  $0.008\sim0.0145$ 의 범위에 있는 것이 바람직하고,  $0.009\sim0.014$ 의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.

<166> (4)셀룰로오스에스테르 필름으로서 셀룰로오스아세테이트 필름을 사용한 경우, 필름 표면의 아세틸 치환도가  $1.8\sim2.7$ 의 범위에 있는 것. 아세틸 치환도는  $1.85\sim2.5$ 의 범위에 있는 것이 바람직하고,  $1.9\sim2.4$ 의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.

<167> (5)필름 표면에 있어서의 물과의 접촉각이  $20\sim55$ 도의 범위에 있는 것. 물과의 접촉각은  $25\sim50$ 도의 범위에 있는 것이 바람직하고,  $30\sim45$ 도의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.

<168> (6)필름 표면에 있어서의 표면 에너지는  $55\sim75\text{mN/m}$ 의 범위에 있는 것이 바람직하다.

<169> 이를 표면특성을 달성함으로써 휘점 고장과 구름형상 고장이 억제되는 이유에 대해서는 알 수는 없지만, 이하와 같이 추측된다. 예를 들면 비누화 깊이가 지나치게 깊은 경우에는 표면 부근의 셀룰로오스에스테르의 주쇄 등의 절단이 발생하고 있다라고 추측된다. 이 주쇄의 절단에 의해 필름 표면의 셀룰로오스에스테르의 분자량이 저하되어 취약해지고, 필름과 배향막의 밀착성이 저하된다라고 생각된다. 그리고 필름 표면이 과도하게(표면으로부터 깊게까지) 비누화 처리됨으로써 저분자량 화합물(가소제 등)의 발생이 많아져 표면 부근에 많이 부착된다라고 생각된다. 장기 경시후에 저분자량 화합물이 배향막의 표면에 석출됨으로써 구름형상 고장이 발생한다고 추측된다. 한편, 비누화 깊이가 지나치게 얕은 경우에는, 비누화 처리가 불충분하기 때문에 필름과 배향막의 밀착성이 저하된다라고 생각된다. 그리고 비누화 깊이가 극단적으로 얕기 때문에 셀룰로오스에스테르 필름 표면의 극 근방에 미량 존재하는 저분자량 화합물(가소제 등)이 장기 경시후에 배향막의 표면에까지 석출되기 쉽다고 생각된다.

- <170> 셀룰로오스에스테르 필름의 표면특성을 상기 범위로 조절하기 위해서는, 도포에 의한 비누화 처리의 조건을 조절함으로써 탈성할 수 있다. 표면특성을 조절하기 위한 최대의 포인트는 18% 이하의 저산소 분위기 하에서 알칼리 수용액을 셀룰로오스에스테르 필름에 도포하는 것, 및 이 후 알칼리 수용액을 30℃~80℃의 세정액(온수가 바람직하다)으로 세정하는 것이다.
- <171> [표면특성의 평가 방법]
- <172> 셀룰로오스에스테르 필름의 표면특성 (1)~(5)의 평가 방법에 대해서는 W002/46809호 공보 명세서의 27페이지~30페이지에 기재된 방법으로 행할 수 있다. 표면특성의 표면 에너지(평가 항목(6))의 평가 방법은 「젖음의 기초와 응용」(리얼라이즈사, 1989년 간행)에 기재된 접촉각법, 습윤열법, 및 흡착법에 의해 구할 수 있다. 본 발명의 셀룰로오스에스테르 필름의 경우, 접촉각법을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 표면 에너지가 기지의 용매를 셀룰로오스에스테르 필름에 적하하고, 액적 표면과 필름 표면의 교점에 있어서 액적에 그린 접선과 필름 표면이 이루는 각으로, 액적을 포함하는 쪽의 각을 접촉각이라고 정의하고, 계산에 의해 필름의 표면 에너지를 산출할 수 있다.
- <173> [광학 보상 시트]
- <174> 비누화 처리한 셀룰로오스에스테르 필름은 광학 보상 시트의 투명 지지체로서 바람직하게 사용된다. 광학 보상 시트는 알칼리 수용액을 도포함으로써 비누화한 폴리머 필름, 배향막 형성용 수지층, 및 액정성 분자의 배향을 고정화한 광학 이방성층이 이 순서로 적층된 층구성을 갖는다. 배향막 형성용 수지층으로서 후술하는 바와 같이, 중합성기를 함유하는 다관능 모노머 화합물이 이용된다.
- <175> 배향막의 형성에 있어서는, 셀룰로오스에스테르 필름을 가열하는 공정, 폴리머 필름의 배향막측의 표면에 알칼리 수용액을 도포하는 공정, 알칼리 수용액 도포면의 온도를 유지하는 공정, 반응을 정지시키는 공정, 알칼리 수용액을 세정해서 필름의 표면으로부터 제거하는 공정에 이어서 배향막을 도포해서 건조시키는 공정을 부가할 수도 있다. 또한, 배향막을 도포, 건조한 후에 배향막 표면을 러빙 처리하고, 액정성 분자층을 도포, 건조시켜, 최종적인 광학 보상 시트까지 완성시킬 수도 있다. 셀룰로오스에스테르 필름의 비누화 처리 뿐만 아니라, 배향막, 액정성 분자층을 일관해서 형성함으로써, 높은 생산성이 얻어진다. 또한, 비누화 처리~배향막 도포까지의 시간경과가 없고, 활성화된 비누화면의 열화가 적고, 비누화 처리의 수세 공정이 습식의 제진과 겹칠 수 있고, 복수회의 송출, 권취에 따른 률 말단부의 로스가 발생하지 않는 것을 이점으로서 들 수 있다.
- <176> 광학 보상 시트는 비누화 처리한 셀룰로오스에스테르 필름으로 이루어지는 투명 지지체, 그 위에 형성된 배향막 및 배향막 상에 형성된 원반상 구조단위를 갖는 광학 이방층으로 이루어진다. 배향막은 가교된 폴리머로 이루어지는 러빙 처리된 막인 것이 바람직하다. 비누화 처리된 셀룰로오스에스테르 필름으로부터 가교제의 재추출량이 적으므로, 가교제의 과잉 첨가, 가열 촉진, 전리 방사선량 상승 등의 가혹한 가교 조건(경화 조건)을 선택할 필요가 없다.
- <177> 광학 이방층에 이용되는 원반상 구조단위를 갖는 화합물로서는 저분자량의 원반상 액정성 화합물(모노머) 또는 중합성 원반상 액정성 화합물의 중합에 의해 얻어지는 폴리머를 사용할 수 있다. 원반상 화합물(디스코티 화합물)은 일반적으로 디스코티 액정상(즉 디스코티 네마티상)을 갖는 화합물과 디스코티 액정상을 가지지 않는 화합물로 크게 나눌 수 있다. 원반상 화합물은 일반적으로 마이너스의 복굴절을 갖는다. 광학 이방층은 디스코티 화합물의 마이너스의 복굴절성을 이용한 것이다.
- <178> [배향막]
- <179> 광학 이방층의 배향막은 가교된 폴리머로 이루어지는 막을 러빙 처리해서 형성하는 것이 바람직하다. 배향막은 가교된 2종의 폴리머로 이루어지는 것이 더욱 바람직하다. 2종의 폴리머의 한쪽은 그 자체 가교 가능한 폴리머 또는 가교제에 의해 가교되는 폴리머이다. 배향막은 관능기를 갖는 폴리머 또는 폴리머에 관능기를 도입한 것을 광, 열 또는 pH 변화에 의해 폴리머간에서 반응시켜서 형성하거나, 또는, 반응 활성이 높은 화합물인 가교제를 이용하여 폴리머간에 가교제로부터 유래되는 결합기를 도입해서 폴리머간을 가교함으로써 형성할 수 있다.
- <180> 폴리머의 가교는 폴리머 또는 폴리머와 가교제의 혼합물을 함유하는 도포액을 투명 지지체 상에 도포한 후, 가열함으로써 실시할 수 있다. 배향막을 투명 지지체 상에 도포한 후부터 광학 보상 시트를 얻을 때까지 중 어느 하나의 단계에서 가교시키는 처리를 행해도 좋다. 배향막 상에 형성되는 원반상 구조를 갖는 화합물(광학 이방층)의 배향을 고려하면, 원반상 구조를 갖는 화합물을 배향시킨 후에 최종의 가교를 행하는 것도 바람직하다. 즉, 투명 지지체 상에 폴리머 및 폴리머를 가교할 수 있는 가교제를 함유하는 도포액을 도포한 경우, 가열 건조

한 후, 러빙 처리를 행해서 배향막을 형성하고, 이어서 이 배향막 상에 원반상 구조단위를 갖는 화합물을 함유하는 도포액을 도포하고, 디스코팅 네마틱상 형성 온도 이상으로 가열한 후, 냉각해서 광학 이방층을 형성한다.

<181> 배향막에 사용되는 폴리머는 그 자체 가교 가능한 폴리머 또는 가교제에 의해 가교되는 폴리머 중 어느 것이나 사용할 수 있고, 이들의 조합을 복수개 사용할 수 있다. 폴리머의 예에는, 폴리메틸메타크릴레이트, 아크릴산/메타크릴산 공중합체, 스티렌/말레이미드 공중합체, 폴리비닐알콜 및 변성 폴리비닐알콜, 폴리(N-메티롤아크릴아미드), 스티렌/비닐톨루엔 공중합체, 클로로술폰화 폴리에틸렌, 니트로셀룰로오스, 폴리염화비닐, 염소화 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리이미드, 아세트산 비닐/염화비닐 공중합체, 에틸렌/아세트산 비닐 공중합체, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리카르보네이트가 포함된다. 실란 커플링제를 폴리머로서 사용할 수 있다. 수용성 폴리머(예, 폴리(N-메티롤아크릴아미드), 카르복시메틸셀룰로오스, 젤라틴, 폴리비닐알콜, 변성 폴리비닐알콜)가 바람직하고, 젤라틴, 폴리비닐알콜 및 변성 폴리비닐알콜이 더욱 바람직하고, 폴리비닐알콜 및 변성 폴리비닐알콜이 가장 바람직하다. 중합도가 다른 폴리비닐알콜 또는 변성 폴리비닐알콜을 2종류 병용하는 것이 특히 바람직하다.

<182> 폴리비닐알콜의 비누화도는 70~100%가 바람직하고, 80~100%가 더욱 바람직하고, 85~95%가 가장 바람직하다. 폴리비닐알콜의 중합도는 100~3000인 것이 바람직하다. 변성 폴리비닐알콜의 변성기는 공중합 변성, 연쇄이동 변성 또는 블록 중합 변성에 의해 도입할 수 있다. 변성기의 예에는, 친수성기(카르복실산기, 술폰산기, 포스폰산기, 아미노기, 암모늄기, 아미드기, 티올기 등), 탄소수 10~100개의 탄화수소기, 불소원자 치환의 탄화수소기, 티오에테르기, 중합성기(불포화 중합성기, 에폭시기, 아지리니딜기 등), 알콕시실릴기(트리알콕시, 디알콕시, 모노알콕시) 등을 들 수 있다. 이들의 변성 폴리비닐알콜 화합물의 구체예로서, 예를 들면 일본 특허 공개 2000-155216호 공보 명세서중의 단락번호 [0022]~[0145], 동 2002-62426호 공보 명세서중의 단락번호 [0018]~[022]에 기재된 것 등을 들 수 있다.

<183> 폴리머(바람직하게는 수용성 폴리머, 더욱 바람직하게는 폴리비닐알콜 또는 변성 폴리비닐알콜의 가교제의 예에는 알데히드, N-메티롤 화합물, 디옥산 유도체, 카르복실기를 활성화함으로써 작용하는 화합물, 활성 비닐 화합물, 활성 할로겐 화합물, 이소옥사졸 및 디알데히드 전분이 포함된다. 2종류 이상의 가교제를 병용해도 좋다. 구체적으로는, 예를 들면 일본 특허 공개 2002-62426호 공보 명세서중의 단락번호 [0023]~[0024]에 기재된 화합물 등을 들 수 있다. 반응 활성이 높은 알데히드, 특히 글루타르알데히드가 바람직하다.

<184> 가교제의 첨가량은 폴리머에 대하여 0.1~20질량%가 바람직하고, 0.5~15질량%가 더욱 바람직하다. 배향막에 잔존하는 미반응의 가교제의 양은 1.0질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.5질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 배향막중에 1.0질량%를 초과하는 양으로 가교제가 잔존하고 있으면, 충분한 내구성이 얻어지지 않는다. 그러한 배향막을 액정 표시 장치에 사용하면, 장기 사용, 또는 고온고습의 분위기 하에 장기간 방치한 경우에 레티클레이션이 발생되는 경우가 있다.

<185> 배향막은 기본적으로 배향막 형성 재료인 상기 폴리머, 가교제를 함유하는 지지체 상에 도포한 후, 가열 건조(가교)시키고, 러빙 처리함으로써 형성할 수 있다. 가교반응은 상기한 바와 같이, 투명 지지체 상에 도포한 후, 임의의 시기에 행해도 좋다. 폴리비닐알콜과 같은 수용성 폴리머를 배향막 형성 재료로서 사용하는 경우에는 도포액은 소포 작용이 있는 유기용매(예, 메탄올)와 물의 혼합 용매로 하는 것이 바람직하다. 그 비율은 질량비로 물:메탄올이 0:100~99:1이 바람직하고, 0:100~91:9인 것이 더욱 바람직하다. 이에 따라 기포의 발생이 억제되고, 배향막, 또한 광학 이방층의 층 표면의 결함이 현저히 감소된다. 배향막의 도포방법은 스판 코팅법, 딥 코팅법, 커튼 코팅법, 익스트루전 코팅법, 로드 코팅법 또는 룰 코팅법이 바람직하다. 특히 로드 코팅법이 바람직하다. 또한 건조후의 막두께는 0.1~10 $\mu\text{m}$ 가 바람직하다. 가열 건조는 15°C~110°C에서 행할 수 있다. 충분한 가교를 형성하기 위해서는 60°C~100°C가 바람직하고, 특히 80°C~100°C가 바람직하다. 건조 시간은 1분~36시간에서 행할 수 있지만, 바람직하게는 1분~30분이다. pH도 사용하는 가교제에 최적의 값으로 설정하는 것이 바람직하고, 글루타르알데히드를 사용한 경우에는 pH 4.5~5.5이며, 특히 5가 바람직하다.

<186> 배향막은 투명 지지체 상 또는 상기 프라이머층 상에 형성된다. 배향막은 상기한 바와 같이 폴리머층을 가교한 후, 표면을 러빙처리함으로써 얻을 수 있다. 배향막은 그 위에 형성되는 액정성 디스코팅 화합물의 배향 방향을 규정하기 위해서 형성된다.

<187> 상기 러빙 처리는 LCD의 액정 배향 처리 공정에서 널리 채용되고 있는 처리 방법을 적용할 수 있다. 즉 배향막의 표면을 종이나 거즈, 펠트, 고무 또는 나일론, 폴리에스테르 섬유 등을 이용하여 일정 방향으로 문지름으로써, 배향을 얻는 방법을 사용할 수 있다. 일반적으로는, 길이 및 굵기가 균일한 섬유를 평균적으로 석모한 천 등을 이용하여 수회 정도 러빙을 행함으로써 실시된다.

&lt;188&gt;

[광학 이방층]

&lt;189&gt;

광학 보상 시트의 광학 이방층은 배향막 상에 형성된다. 광학 이방층은 원반상 구조단위를 갖는 화합물로 이루어지는 마이너스의 복굴절을 갖는 층인 것이 바람직하다. 광학 이방층은 저분자량의 액정성 원반상 화합물(모노머)의 층 또는 중합성의 액정성 원반상 화합물의 중합(경화)에 의해 얻어지는 폴리머의 층이다. 원반상(디스코틱) 화합물에는 C.Destrade 등의 연구 보고, Mol. Cryst. 71권, 111페이지(1981년)에 기재되어 있는 벤젠 유도체, C. Destrade 등의 연구 보고, Mol. Cryst. 122권, 141페이지(1985년), Physics lett, A, 78권, 82페이지(1990)에 기재되어 있는 트룩센 유도체, B. Kohne 등의 연구 보고, Angew. Chem. 96권, 70페이지(1984년)에 기재된 시클로헥산 유도체 및 J. M. Lehn 등의 연구 보고, J. Chem. Commun., 1794페이지(1985년), J. Zhang 등의 연구 보고, J. Am. Chem. Soc. 116권, 2655페이지(1994년)에 기재되어 있는 아자크라운계나 폐닐아세틸렌계 매크로 사이클이 포함된다. 디스코틱(원반상) 화합물은 일반적으로 이들을 분자중심의 모핵으로 하고, 직쇄의 알킬기나 알콕시기, 치환 벤조일옥시기가 그 직쇄로서 방사선상으로 치환된 구조이다. 원반상 화합물에는 액정성을 나타내는 디스코틱 액정이 함유된다. 원반상 화합물로 형성된 광학 이방층에는 열이나 광에 의해 반응하는 기를 갖는 저분자 디스코틱 액정을 반응시켜서 중합 또는 가교합으로써, 고분자량화해서 액정성을 상실한 것도 포함된다. 원반상 화합물에 대해서는 일본 특허 공개 평 8-50206호 공보에 기재되어 있다.

&lt;190&gt;

광학 이방층은 디스코틱 구조단위를 갖는 화합물로 이루어지는 마이너스의 복굴절을 갖는 층이며, 그리고 디스코틱 구조단위의 면은 투명 지지체면에 대하여 경사, 또한 상기 디스코틱 구조단위의 면과 투명 지지체면이 이루는 각도가 광학 이방층의 깊이 방향으로 변화되고 있는 것이 바람직하다.

&lt;191&gt;

디스코틱 구조단위의 면의 각도(경사각)는 일반적으로 광학 이방층의 깊이 방향이며 또한 광학 이방층의 배향막 저면으로부터의 거리의 증가와 함께 증가 또는 감소하고 있다. 상기 경사각은 거리의 증가와 함께 증가하는 것이 바람직하다. 또한, 경사각의 변화로서는 연속적 증가, 연속적 감소, 간헐적 증가, 간헐적 감소, 연속적 증가와 연속적 감소를 포함하는 변화, 및 증가 및 감소를 포함하는 간헐적 변화 등을 들 수 있다. 간헐적 변화는 두께 방향의 도중에 경사각이 변화되지 않는 영역을 포함하고 있다. 경사각은, 변화되지 않는 영역을 포함하고 있어도, 전체적으로 증가 또는 감소하고 있는 것이 바람직하다. 또한, 경사각은 전체적으로 증가하고 있는 것이 바람직하고, 특히 연속적으로 변화되는 것이 바람직하다.

&lt;192&gt;

상기 광학 이방층은 일반적으로 디스코틱 화합물 및 다른 화합물을 용제에 용해한 용액을 배향막 상에 도포하고, 건조하고, 이어서 디스코틱 네마틱상 형성 온도까지 가열하고, 그 후 배향상태(디스코틱 네마틱상)를 유지해서 냉각함으로써 얻어진다. 또는, 상기 광학 이방층은 디스코틱 화합물 및 다른 화합물(또한, 예를 들면 중합성 모노머, 광중합 개시제)을 용제에 용해한 용액을 배향막 상에 도포하고, 건조하고, 이어서 디스코틱 네마틱상 형성 온도까지 가열한 후 중합시키고(UV광의 조사 등에 의해), 또한 냉각함으로써 얻어진다. 본 발명에 사용하는 디스코틱 액정성 화합물의 디스코틱 네마틱 액정상-고상 전이 온도로서는 70~300°C가 바람직하고, 특히 70~170°C가 바람직하다.

&lt;193&gt;

지지체측의 디스코틱 단위의 경사각은 일반적으로 디스코틱 화합물 또는 배향막의 재료를 선택함으로써, 또는 러빙 처리 방법을 선택함으로써 조정할 수 있다. 또한 표면측(공기측)의 디스코틱 단위의 경사각은 일반적으로 디스코틱 화합물 또는 디스코틱 화합물과 함께 사용하는 다른 화합물(예, 가소제, 계면활성제, 중합성 모노머 및 폴리머)을 선택함으로써 조정할 수 있다. 또한, 경사각의 변화의 정도도 상기 선택에 따라 조정할 수 있다.

&lt;194&gt;

가소제, 계면활성제 및 중합성 모노머로서는 디스코틱 화합물과 적당한 상용성을 갖고, 액정성 디스코틱 화합물의 경사각의 변화가 부여되거나, 또는 배향을 저해하지 않는 한 어떤 화합물이나 사용할 수 있다. 이들 중에서, 중합성 모노머(예, 비닐기, 비닐옥시기, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기를 갖는 화합물)가 바람직하다. 상기 화합물은 디스코틱 화합물에 대하여 일반적으로 1~50질량%, 바람직하게는 5~30질량%의 양으로 사용된다.

&lt;195&gt;

폴리머로서는 디스코틱 화합물과 상용성을 갖고, 액정성 디스코틱 화합물에 경사각의 변화가 주어지는 한, 어떤 폴리미라도 사용할 수 있다. 폴리머의 예로서는 셀룰로오스에스테르를 들 수 있다. 셀룰로오스에스테르의 바람직한 예로서는 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트, 헤드록시프로필셀룰로오스 및 셀룰로오스아세테이트부틸레이트를 들 수 있다. 상기 폴리머는 액정성 디스코틱 화합물의 배향을 저해하지 않도록, 디스코틱 화합물에 대하여 일반적으로 0.1~10질량%, 바람직하게는 0.1~8질량%, 특히 바람직하게는 0.1~5질량%의 양으로 사용된다.

&lt;196&gt;

[편광판]

&lt;197&gt;

편광판은 폴리머 필름 상에 배향막 및 액정성 분자의 배향을 고정화한 광학 이방성층을 형성한 광학 보상 시트,

편광막, 투명 보호막이 이 순서로 적층된 층구성을 갖는다. 투명 보호막에는 셀룰로오스아세테이트 필름이 이용된다. 편광막에는 요오드계 편광막, 2색성 염료를 사용하는 염료계 편광막이나 폴리엔계 편광막이 있다. 요오드계 편광막 및 염료계 편광막은 일반적으로 폴리비닐알콜계 필름을 이용하여 제조한다. 폴리머 필름의 지상축과 편광막의 투과축의 관계는 적용되는 액정 표시 장치의 종류에 따라 다르다. TN, MVA 또는 OCB의 경우에는, 실질적으로 평행해지도록 배치한다. 반사형 액정 표시 장치의 경우에는, 실질적으로 45도가 되도록 배치하는 것이 바람직하다.

<198> [액정 표시 장치]

광학 보상 시트 또는 편광판은 액정 표시 장치에 유리하게 사용된다. TN, MVA, 및 OCB 모드의 액정 표시 장치는 액정셀 및 그 양측에 배치된 2장의 편광판으로 이루어진다. 액정셀은 2장의 전극기판 사이에 액정을 담지하고 있다. 광학 보상 시트는 액정셀과 한쪽의 편광판 사이에 1장 배치하거나, 또는 액정셀과 쌍방의 편광판 사이에 2장 배치한다. OCB 모드의 액정 표시 장치의 경우, 광학 보상 시트는 폴리머 필름 상에 원반상 화합물, 또는 막대형상 액정 화합물을 함유하는 광학 이방성층을 갖고 있어도 좋다. 광학 이방성층은 원반상 화합물(또는 막대형상 액정 화합물)을 배향시키고, 그 배향 상태를 고정함으로써 형성한다. 원반상 화합물은 일반적으로 큰 복굴절율을 갖는다. 또한 원반상 화합물에는 다양한 배향형태가 있다. 따라서, 원반상 화합물을 사용함으로써 종래의 연신 복굴절 필름에서는 얻을 수 없는 광학적 성질을 갖는 광학 보상 시트를 제조할 수 있다. 원반상 화합물을 사용한 광학 보상 시트에 대해서는, 일본 특허 공개 평 6-214116호 공보, 미국 특허 5583679호, 동 5646703호, 서독 특허 공보 3911620A1호의 각 명세서에 기재되어 있다.

<200> 편광판에서는 액정셀과 편광막 사이에 배치되는 투명 보호막으로서 상기 폴리머 필름을 사용할 수 있다. 한쪽의 편광판의(액정셀과 편광막 사이의) 투명 보호막만 상기 폴리머 필름을 사용하거나, 또는 쌍방의 편광판의(액정셀과 편광막 사이의) 2매의 투명 보호막에 상기 폴리머 필름을 사용한다. 액정셀은 OCB 모드, 또는 TN 모드인 것이 바람직하다. OCB모드의 액정셀은 막대형상 액정성 문자를 액정셀의 상부와 하부에서 실질적으로 역방향으로(대칭적으로) 배향시키는 벤드 배향 모드의 액정셀을 사용한 액정 표시 장치이며, 미국 특허 4583825호, 동 5410422호의 각 명세서에 개시되어 있다. 막대형상 액정성 문자가 액정셀의 상부와 하부에서 대칭적으로 배향되어 있기 때문에, 벤드 배향 모드의 액정셀은 자기 광학 보상 기능을 갖는다. 그 때문에 이 액정 모드는 OCB(Optically Compensatory Bend) 액정 모드라고도 불린다. 벤드 배향 모드의 액정 표시 장치는 응답 속도가 빠른 이점이 있다. TN모드의 액정셀에서는 전압 무인가시에 막대형상 액정성 문자가 실질적으로 수평 배향되고, 또한 60~120°로 트위스트 배향되어 있다. TN모드의 액정셀은 컬러 TFT 액정 표시 장치로서 가장 많이 이용되고 있고, 다수의 문헌에 기재되어 있다.

<201> [반사 방지 필름]

<202> 반사 방지막은 일반적으로 방오성층이기도 한 저굴절율층, 및 저굴절율층보다 높은 굴절율을 갖는 적어도 1층의 층(즉 고굴절률층, 중굴절율층)을 투명 기체 상에 형성한 구성이 된다. 굴절율이 다른 무기 화합물(금속 산화물 등)의 투명 박막을 적층시킨 다층막으로서 화학 증착(CVD)법이나 물리 증착(PVD)법, 금속 알콕시드 등의 금속 화합물의 콜겔 방법으로 콜로이드상 금속 산화물 입자 피막을 형성한 후에 후처리(자외선 조사:일본 특허 공개 평 9-157855호 공보, 플라즈마 처리:일본 특허 공개 2002-327310호 공보)해서 박막을 형성하는 방법을 들 수 있다.

<203> 반사 방지 필름에 있어서의 고복굴절층, 하드 코트층을 도포하는 경우는 셀룰로오스에스테르 필름 상에 중합성 기를 함유하는 다관능 모노머 화합물을 함유하는 도막을 형성하는 경우에 해당된다.

<204> 한편, 생산성이 높은 반사 방지막으로서 무기입자를 매트릭스로 분산되어 이루어지는 박막을 적층 도포해서 이루어지는 반사 방지막이 각종 제안되고 있다.

<205> 상술한 바와 같은 도포에 의한 반사 방지 필름에 최상층 표면이 미세한 요철의 형상을 갖는 방현성을 부여한 반사 방지층으로 이루어지는 반사 방지 필름도 들 수 있다.

<206> 본 발명의 비누화된 셀룰로오스에스테르 필름은 어느 방식에나 적용할 수 있다. 특히 바람직한 것이 도포에 의한 방식(도포형)이다.

<207> 도포형 반사 방지 필름의 층구성은 기체 상에 적어도 중굴절률층, 고굴절률층, 저굴절율층(최외층)의 순서의 층 구성으로 이루어지는 반사 방지막은 이하의 관계를 만족하는 굴절율을 갖도록 설계된다. 고굴절률층의 굴절율>중굴절률층의 굴절율>투명 지지체의 굴절율>저굴절률층의 굴절율 또, 투명 지지체와 중굴절률층 사이에 하드 코트층을 형성해도 좋다. 또한, 중굴절율 하드 코트층, 고굴절률층 및 저굴절율층으로 이루어져도 좋다. 예를 들

면 일본 특허 공개 평 8-122504호 공보, 동 8-110401호 공보, 동 10-300902호 공보, 일본 특허 공개 2002-243906호 공보, 일본 특허 공개 2000-111706호 공보 등을 들 수 있다. 또, 각 층에 다른 기능을 부여시켜도 좋고, 예를 들면 방오성의 저굴절율층, 대전 방지성의 고굴절률층으로 한 것(예, 일본 특허 공개 평 10-206603호 공보, 일본 특허 공개 2002-243906호 공보 등) 등을 들 수 있다.

<208> 반사 방지막의 헤이즈는 5% 이하인 것이 바람직하고, 3% 이하가 더욱 바람직하다. 또 막의 강도는 JIS K5400을 따른 연필 경도 시험에서 H 이상인 것이 바람직하고, 2H 이상인 것이 더욱 바람직하고, 3H 이상인 것이 가장 바람직하다.

<209> 반사 방지막의 높은 굴절율을 갖는 층은 평균 입경 100nm 이하의 고굴절률의 무기 화합물 초미립자 및 매트릭스 바인더를 적어도 함유하는 경화성막으로 이루어진다. 고굴절률의 무기 화합물 미립자로서는 굴절율 1.65이상의 무기 화합물을 들 수 있고, 바람직하게는 굴절율 1.9이상의 것을 들 수 있다. 예를 들면 Ti, Zn, Sb, Sn, Zr, Ce, Ta, La, In 등의 산화물, 이들 금속 원자를 함유하는 복합 산화물 등을 들 수 있다.

<210> 이러한 초미립자로 하기 위해서는 입자 표면이 표면 처리제로 처리되는 것(예를 들면 실란커플링제 등:일본 특허 공개 평 11-295503호 공보, 동 11-153703호 공보, 일본 특허 공개 2000-9908, 음이온성 화합물 또는 유기 금속 커플링제:일본 특허 공개 2001-310432호 공보 등), 고굴절률 입자를 코어로 한 코어쉘 구조로 하는 것(:일본 특허 공개 2001-166104 등), 특정의 분산제 병용(예, 일본 특허 공개 평 11-153703호 공보, 특허 번호 US6210858B1, 일본 특허 공개 2002-2776069호 공보 등) 등을 들 수 있다.

<211> 매트릭스를 형성하는 재료로서는 종래 공지의 열가소성 수지, 경화성 수지 피막 등을 들 수 있다. 또한 라디칼 중합성 및/또는 양이온 중합성의 중합성기를 적어도 2개이상 함유하는 다관능성 화합물 함유 조성물, 가수분해 성기를 함유하는 유기 금속 화합물 및 그 부분 축합체 조성물로부터 선택되는 적어도 1종의 조성물이 바람직하다. 예를 들면 일본 특허 공개 2000-47004호 공보, 동 2001-315242호 공보, 동 2001-31871호 공보, 동 2001-296401호 공보 등에 기재된 화합물을 들 수 있다. 또한 금속 알콕시드의 가수분해 축합물로부터 얻어지는 콜로이드상 금속 산화물과 금속 알콕시드 조성물로부터 얻어지는 경화성 막도 바람직하다. 예를 들면 일본 특허 공개 2001-293818호 공보 등에 기재되어 있다.

<212> 고굴절률층의 굴절율은 일반적으로 1.70~2.20이다. 고굴절률층의 두께는 5nm~10μm인 것이 바람직하고, 10nm~1μm인 것이 더욱 바람직하다.

<213> 중굴절율층의 굴절율은 저굴절율층의 굴절율과 고굴절률층의 굴절율 사이의 값이 되도록 조정한다. 중굴절율층의 굴절율은 1.50~1.70인 것이 바람직하다.

<214> 저굴절율층은 고굴절률층 상에 순차 적층해서 이루어진다. 저굴절율층의 굴절율은 1.20~1.55이다. 바람직하게는 1.30~1.50이다. 내찰상성, 방오성을 갖는 층으로서 구축하는 것이 바람직하다. 내찰상성을 크게 향상시키는 수단으로서 표면에의 슬라이딩성 부여가 유효하며, 종래 공지의 실리콘의 도입, 불소의 도입 등으로 이루어지는 박막층의 수단을 적용할 수 있다. 함불소 화합물의 굴절율은 1.35~1.50인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 1.36~1.47이다. 또한 함불소 화합물은 불소원자를 35~80질량%의 범위에서 함유하는 가교성기 또는 중합성의 관능기를 함유하는 화합물이 바람직하다.

<215> 예를 들면 일본 특허 공개 평 9-222503호 공보 명세서 단락번호 [0018]~[0026], 동 11-38202호 공보 명세서 단락번호 [0019]~[0030], 일본 특허 공개 2001-40284호 공보 명세서 단락번호 [0027]~[0028], 일본 특허 공개 2000-284102호 공보 등에 기재된 화합물을 들 수 있다. 실리콘 화합물로서는 폴리실록산 구조를 갖는 화합물이며, 고분자쇄중에 경화성 관능기 또는 중합성 관능기를 함유하고, 막중에서 가교 구조를 갖는 것이 바람직하다. 예를 들면 반응성 실리콘(예, 사이라프렌(첫소(주)제 등), 양 말단에 실라놀기 함유의 폴리실록산(일본 특허 공개 평11-258403호 공보 등) 등을 들 수 있다.

<216> 가교 또는 중합성기를 갖는 함불소 및/또는 실록산의 폴리머의 가교 또는 중합반응은 중합개시제, 증감제 등을 함유하는 층으로 형성하기 위한 도포 조성물을 도포와 동시 또는 도포후에 광조사나 가열함으로써 실시하는 것이 바람직하다. 또한 실란커플링제 등의 유기 금속 화합물과 특정의 불소 함유 탄화수소기 함유의 실란커플링제를 촉매 공준하에서 축합 반응시켜 경화시키는 콜겐 경화막도 바람직하다.

<217> 예를 들면 폴리플루오로알킬기 함유 실란 화합물 또는 그 부분 가수분해 축합물(일본 특허 공개 소 58-142958호 공보, 동 58-147483호 공보, 동 58-147484호 공보, 일본 특허 공개 평 9-157582호 공보, 동 11-106704호 공보 등에 기재된 화합물), 불소 함유 장쇄기인 폴리「페플루오로알킬에테르」기를 함유하는 실릴 화합물(일본 특허 공개 2000-117902호 공보, 동 2001-48590호 공보, 동 2002-53804호 공보에 기재된 화합물 등) 등을 들 수

있다.

<218> 저굴절율층은 상기 이외의 첨가제로서 충전제(예를 들면 이산화규소(실리카), 함불소입자(불화 마그네슘, 불화 칼슘, 불화 바륨) 등의 1차 입자 평균 지름이 1~150nm인 저굴절율 무기 화합물, 일본 특허 공개 평 11-3820공보의 단락번호[0020]~[0038]에 기재된 유기 미립자 등), 실란커플링제, 활체, 계면활성제 등을 함유할 수 있다.

<219> 저굴절율층이 최외층의 하층에 위치하는 경우, 저굴절율층은 기상법(진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법, 플라즈마 CVD법 등)에 의해 형성되어도 좋다. 저렴하게 제조할 수 있는 점에서 도포법이 바람직하다. 저굴절율층의 막두께는 30~200nm인 것이 바람직하고, 50~150nm인 것이 더욱 바람직하고, 60~120nm인 것이 가장 바람직하다.

<220> 하드 코트층은 반사 방지 필름에 물리강도를 부여하기 위해서 연신·미연신 셀룰로오스에스테르 필름의 표면에 형성한다. 특히, 연신·미연신 셀룰로오스아실레이트 필름과 상기 고굴절률층 사이에 형성하는 것이 바람직하다. 또한 반사 방지층을 부여하지 않고 직접 연신·미연신 셀룰로오스에스테르 필름 상에 도포하는 것도 바람직하다. 하드 코트층은 광 및/또는 열의 경화성 화합물의 가교반응, 또는, 중합반응에 의해 형성되는 것이 바람직하다. 경화성 관능기로서는 광중합성 관능기가 바람직하고, 또한, 가수분해성 관능기 함유의 유기 금속 화합물은 유기 알콕시실릴 화합물이 바람직하다.

<221> 이들 화합물의 구체예로서는, 고굴절률층에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 하드 코트층의 구체적인 구성 조성물로서는, 예를 들면 일본 특허 공개 2002-144913호 공보, 동 2000-9908호 공보, WO0/46617호 공보 등에 기재된 것을 들 수 있다. 고굴절률층은 하드 코트층을 겹칠 수 있다. 이러한 경우, 고굴절률층에서 기재한 방법을 이용하여 미립자를 미세하게 분산해서 하드 코트층에 함유시켜서 형성하는 것이 바람직하다. 하드 코트층은 평균 입경 0.2~10 $\mu\text{m}$ 의 입자를 함유시켜서 방현기능(안티글레이 기능)을 부여한 방현층(후술)을 겹칠 수도 있다. 하드 코트층의 막두께는 용도에 따라 적절하게 설계할 수 있다. 하드 코트층의 막두께는 0.2~10 $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5~7 $\mu\text{m}$ 이다. 하드 코트층의 강도는 JIS K5400에 따른 연필 경도 시험에서 H 이상인 것이 바람직하고, 2H 이상인 것이 더욱 바람직하고, 3H 이상인 것이 가장 바람직하다. 또한, JIS K5400에 따른 테이퍼 시험에서 시험 전후의 시험편의 마모량이 적을수록 바람직하다.

<222> 전방산란층은 액정 표시 장치에 적용한 경우의 상하 좌우측 방향으로 시각을 경사시켰을 때의 시야각 개량 효과를 부여하기 위해서 형성한다. 상기 하드 코트층중에 굴절율이 다른 미립자를 분산시킴으로써 하드 코트 기능과 겹칠 수도 있다. 예를 들면 전방산란 계수를 특정화한 일본 특허 공개 11-38208호 공보, 투명수지와 미립자의 상대 굴절율을 특정 범위로 한 일본 특허 공개 2000-199809호 공보, 헤이즈값을 40% 이상으로 규정한 일본 특허 공개 2002-107512호 공보 등을 들 수 있다.

<223> 상기 층 이외에 프라이머층, 대전방지층, 밀칠팽이나 보호층 등을 형성해도 좋다.

<224> 도포 방법으로서, 반사 방지 필름의 각 층은 딥 코팅법, 에어나이프 코팅법, 커튼 코팅법, 롤러 코팅법, 와이어바 코팅법, 그라비어 코팅법, 마이크로 그라비어 코팅법이나 익스트루전 코팅법(미국 특허 2681294호 명세서)에 의해 도포에 의해 형성할 수 있다.

<225> 반사 방지막은 외광을 산란시키는 안티글레이 기능을 갖고 있어도 좋다. 안티글레이 기능은 반사 방지막의 표면에 요철을 형성함으로써 얻어진다. 반사 방지막이 안티글레이 기능을 갖는 경우, 반사 방지막의 헤이즈는 3~30%인 것이 바람직하고, 5~20%인 것이 더욱 바람직하고, 7~20%인 것이 가장 바람직하다.

<226> 반사 방지막 표면에 요철을 형성하는 방법은 이들의 표면형상을 충분히 유지할 수 있는 방법이면 어느 방법이라도 적용할 수 있다. 예를 들면 저굴절율층중에 미립자를 사용해서 막표면에 요철을 형성하는 방법(예를 들면 일본 특허 공개 2000-271878호 공보 등), 저굴절율층의 하층(고굴절률층, 중굴절률층 또는 하드 코트층)에 비교적 큰 입자(입경 0.05~2 $\mu\text{m}$ )를 소량(0.1~50질량%) 첨가해서 표면 요철막을 형성하고, 그 위에 이들의 형상을 유지해서 저굴절율층을 형성하는 방법(예를 들면 일본 특허 공개 2000-281410호 공보, 동 2000-95893호 공보, 동 2001-100004호 공보, 동 2001-281407호 공보 등), 최상층(방오성층)을 도포후의 표면에 물리적으로 요철형상을 전사하는 방법(예를 들면 엠보싱 가공 방법으로서, 일본 특허 공개 소 63-278839호 공보, 일본 특허 공개 평 11-183710호 공보, 일본 특허 공개 2000-275401호 공보 등에 기재) 등을 들 수 있다.

<227> (실시예)

<228> 이하에 실시예를 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

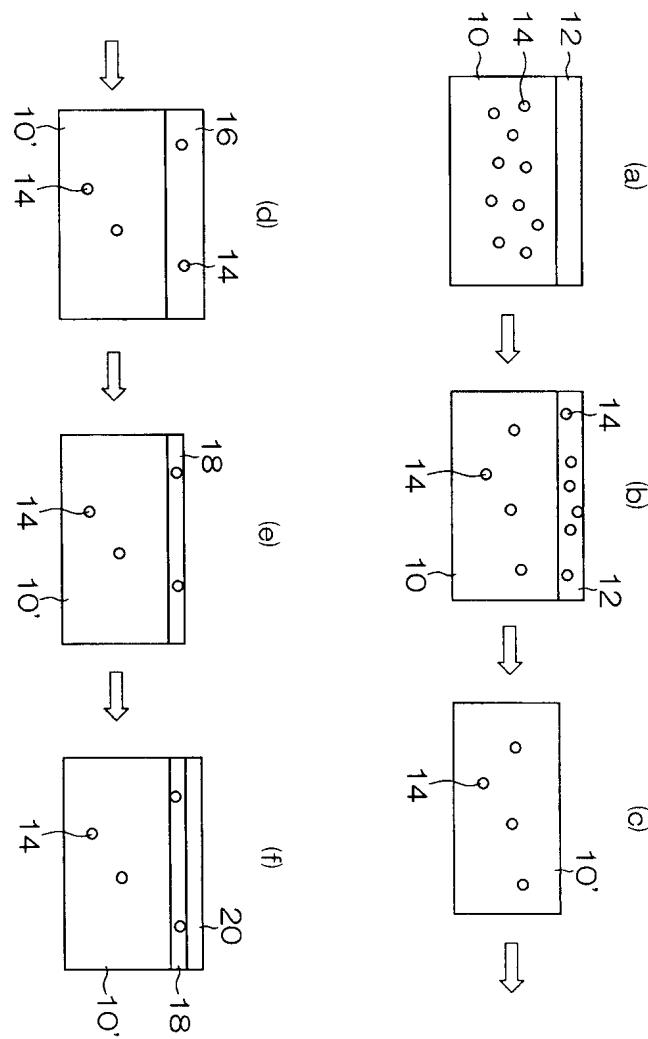
- <229> 본 실시예에서는, 광학 보상 시트의 재료로서 우선 지지체의 재료로서 셀룰로오스트리아세테이트 필름(후지 필름(주)제)을 이용하여 지지체를 제조했다. 그 후에 지지체 상에 배향막으로서 변성 폴리비닐알콜을 형성하고, 배향막 상에 디스코팅 액정상을 형성하고, 광학 보상 시트를 제조했다.
- <230> 도 3은 본 발명의 실시예(1~8)와 비교예(1,2)에 대해서, 히터 온도, 막면 온도, 비누화 처리면 표층 가소제량 및 내습윤성의 평가를 정리해서 일람표로 한 것이다.
- <231> 비누화 처리면 표층 가소제량은 ATR/IR법에 의한 피크비로 측정했다. 구체적으로는, 적외 흡수 스펙트럼 측정에 의해 산출된  $1490\text{cm}^{-1}$ 의 가소제 유래 피크와  $1370\text{cm}^{-1}$ 의 셀룰로오스에스테르 필름 유래 피크의 비를 산출했다.
- <232> 또한 내습윤성에 관해서, 학진식 마찰견뢰도 시험기에 의해 액정면 박리 정도를 육안으로 평가하고, 그 정도에 따라 평점을 부여했다. 구체적으로는, 박리가 없는 것을 5.0, 박리가 있지만 실용상 지장이 없는 것을 4.0, 그 중간을 4.5, 박리가 있어 실용상 문제가 인정되는 한도에 있는 것을 3.0으로 평가했다.
- <233> 실시예 1~5에서는 히터 온도를  $120^{\circ}\text{C} \sim 175^{\circ}\text{C}$ 로 변화시켰다. 한편, 비교예 1에서는 히터 온도를  $110^{\circ}\text{C}$ 로 했다. 히터 온도에 대응해서 실시예 1~5에서는 막면 온도는  $40^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 이며, 비교예 1에서는  $30^{\circ}\text{C}$ 였다. 비누화 처리면 표층 가소제량은 막면 온도  $80^{\circ}\text{C}$ 의 실시예 1에서는 0.05이며, 막면 온도  $30^{\circ}\text{C}$ 의 비교예 1에서는 0.30이었다. 내습윤성에 관해서, 가소제량 0.05의 실시예 1, 가소제량 0.10의 실시예 2 및 가소제량 0.15의 실시예 3은 5.0의 평점을 얻었다. 가소제량 0.20의 실시예 4는 4.5의 평점을, 가소제량 0.25의 실시예 5는 4.0의 평점을 얻었다. 한편, 가소제량 0.30의 비교예 1은 3.0의 평점으로 가장 낮았다. 이 결과로, 비누화 처리면 표층 가소제량이 낮을수록 내습윤성의 평가가 높아지는 것을 이해할 수 있다.
- <234> 실시예 6~10과 비교예 2에서는 히터 온도는  $145^{\circ}\text{C}$ 였다. 따라서, 실시예 4~8과 비교예 2의 모두에 있어서 막면 온도는  $50^{\circ}\text{C}$ 였다. 실시예 6~10과 비교예 2에서는 가소제의 함유량이 다른 5종류의 셀룰로오스트리아세테이트 필름이 이용되었다. 실시예 6은 가소제의 함유량이 가장 적고, 비교예 2는 가소제의 함유량이 가장 많았다. 실시예 6~10과 비교예 2는 같은  $50^{\circ}\text{C}$ 의 막면 온도에 관계없이 비누화 처리면 표층 가소제량은 실시예 6이 0.05, 실시예 7이 0.10, 실시예 8이 0.15, 실시예 9가 0.20, 실시예 10이 0.25, 비교예 2가 0.30이었다.
- <235> 내습윤성에 관해서, 가소제량 0.05의 실시예 6, 가소제량 0.10의 실시예 7 및 가소제량 0.15의 실시예 8은 5.0의 평점을 얻었다. 가소제량 0.20의 실시예 9는 4.5의 평점을, 가소제량 0.25의 실시예 10은 4.0의 평점을 얻었다. 한편, 가소제량 0.30의 비교예 2는 3.0의 평점으로 가장 낮았다. 이 결과로부터, 비누화 처리면 표층 가소제량이 낮을수록 내습윤성의 평가가 높아지는 것을 이해할 수 있다.
- <236> 셀룰로오스에스테르 필름의 비누화 처리면 표층 가소제량을 0.25이하로 함으로써 가교체의 과잉 첨가, 가열 촉진, 전리 방사선량 상승 등의 가혹한 수단을 채용하지 않고 내구성이 있는 피막을 형성할 수 있는 비누화 처리 셀룰로오스에스테르 필름을 제조할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

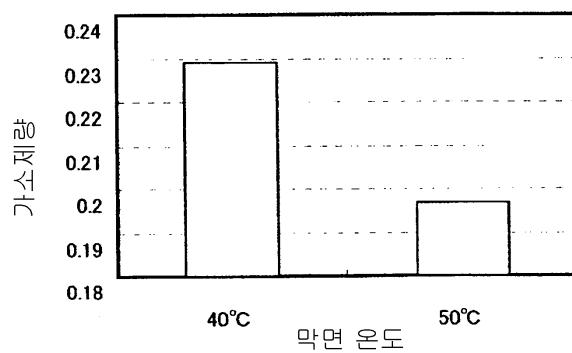
- <237> 도 1은 광학 보상 시트의 제조 방법을 나타내는 개략도이다.
- <238> 도 2는 히터 온도와 가소제량의 관계를 나타내는 그래프이다.
- <239> 도 3은 실시예의 조건 및 필름 평가를 정리한 표도이다.
- <240> (부호의 설명)
- <241> 10…셀룰로오스에스테르 필름, 10'…비누화 셀룰로오스에스테르 필름, 12…알칼리 수용액, 14…가소제, 16…배향막 형성 재료, 18…배향막, 20…액정층

## 도면

## 도면1



## 도면2



## 도면3

		히터 온도 °C	막면 온도 (°C)	※1 비누화처리면 표층 가소제량 -	내습윤성※2 평점
막면 온도 변화	실시예 1	175	80	0.05	5.0
	실시예 2	165	70	0.10	5.0
	실시예 3	155	60	0.15	5.0
	실시예 4	145	50	0.20	4.5
	실시예 5	120	40	0.25	4.0
	비교예 1	110	30	0.30	3.0
비누화 처리면 표층 가소제량 변화	실시예 6	145	50	0.05	5.0
	실시예 7	145	50	0.10	5.0
	실시예 8	145	50	0.15	5.0
	실시예 9	145	50	0.20	4.5
	실시예 10	145	50	0.25	4.0
	비교예 2	145	50	0.30	3.0

※1 ATR/IR법에 의한 피크법(가소제 흡수/셀룰로오스기 흡수)

※2 학진식 마찰 견뢰도 시험기에 의한 액정면 박리의 정도를 육안 평가