



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년09월21일
 (11) 등록번호 10-0918222
 (24) 등록일자 2009년09월14일

(51) Int. Cl.

B32B 23/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7001551
 (22) 출원일자 2002년07월31일
 심사청구일자 2007년07월30일
 (85) 번역문제출일자 2004년01월31일
 (65) 공개번호 10-2004-0018543
 (43) 공개일자 2004년03월03일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2002/007799
 (87) 국제공개번호 WO 2003/011590
 국제공개일자 2003년02월13일

(30) 우선권주장

JP-P-2001-00231235 2001년07월31일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

JP08207210 A*

JP11254594 A*

JP12317960 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

후지필름 가부시키가이샤

일본 도쿄도 미나토구 니시 아자부 2쵸메 26방 3
0고

(72) 발명자

야마다쓰까사

일본가나가와쿄미나미아시가라시나까누마210반찌
후지샤신필름가부시기기이샤나이

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 23 항

심사관 : 김준규

(54) 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법

(57) 요약

셀룰로오스 아실레이트 용액을 사용하고 공유연법에 의해 2 개 이상의 층으로 이루어진 필름을 형성함으로써 셀룰로오스 아실레이트 필름을 제조한다. 사용될 셀룰로오스 아실레이트는 외부층을 형성하는 용액 중에서의 정적 광산란에 의한 셀룰로오스 아실레이트의 회합 분자량이 내부층을 형성하는 용액 중에서의 정적 광산란에 의한 셀룰로오스 아실레이트의 회합 분자량보다 더 작게 되도록 선택된다.

(30) 우선권주장

JP-P-2001-00231236 2001년07월31일 일본(JP)

JP-P-2001-00246403 2001년08월15일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

공유연법 (co-casting)에 따라 셀룰로오스 아실레이트 용액을 사용하여, 2 또는 3층으로 이루어진 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법으로서, 외부층 형성 용액 중의 정적 광산란에 의한 셀룰로오스 아실레이트의 회합 분자량이 내부층 형성 용액 중의 정적 광산란에 의한 셀룰로오스 아실레이트의 회합분자량보다 더 작고, 상기 외부층 형성 용액 중의 셀룰로오스 아실레이트의 회합 분자량이 150,000 내지 3,000,000 범위이고 상기 내부층 형성 용액 중의 셀룰로오스 아실레이트의 회합 분자량이 상기 외부층 형성 용액 중의 셀룰로오스 아실레이트의 회합 분자량 보다 1.05 내지 20 배 큰, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 셀룰로오스 아실레이트 용액이 비염소계 유기 용매로 이루어지며, 상기 비염소계 유기 용매가 용해도 파라미터가 적어도 19 내지 21 인 케톤 및 용해도 파라미터가 적어도 19 내지 21 인 에스테르를 함유하는 혼합 용매이고, 상기 비염소계 유기 용매는, 유기 용매가 염소계 용매를 함유하지 않거나 또는 유기 용매가 염소계 용매를 10 중량% 미만의 양으로 함유하는 것을 의미하는, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 외부층 형성 용액의 제 2 비리얼 계수 (virial coefficient) 가 내부층 형성 용액의 제 2 비리얼 계수보다 더 크고, 상기 외부층 형성 용액의 제 2 비리얼 계수가 -2×10^{-4} 내지 4×10^{-4} 범위이고 상기 내부층 형성 용액의 제 2 비리얼 계수 보다 1.05 내지 10 배 더 큰, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 외부층 형성 용액의 관성 자승 반경이 내부층 형성 용액의 관성 자승 반경보다 더 작고, 상기 외부층 형성 용액의 관성 자승 반경이 20 내지 200 nm 이고 상기 내부층 형성 용액의 관성 자승 반경이 상기 외부층 형성 용액의 관성 자승 반경 보다 0.2 내지 1.05 배 더 큰, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서, 상기 비염소계 용매가 추가로 알콜을 함유하는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 유연 (casting) 직전에 상기 셀룰로오스 아실레이트 용액에 알콜을 첨가하는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서, 알콜이 탄소수 1 내지 6의 지방족 알콜인 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서, 알콜을 인라인 첨가 (in-line addition)에 따라 첨가하는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법.

청구항 9

제 5 항에 있어서, 내부층 형성 용액 및 외부층 형성 용액에 모두 알콜을 첨가하는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 유연 직전에 내부층으로만 알콜을 첨가하거나, 또는 내부층에서의 전체 용매량을 기준으로 한 알콜 함유량이 외부층에서의 전체 용매량을 기준으로 한 알콜 함유량 보다 2.0 배 내지 6.0 배 더 많은 셀룰

로오스 아실레이트 필름의 제조 방법.

청구항 11

제 5 항에 있어서, 비염소계 용매가 전체 용매량을 기준으로 2 내지 30 중량% 의 알콜을 함유하며, 외부층 형성 용액의 알콜 함유량이 내부층 형성 용액의 알콜 함유량보다 더 적은 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 용매 및 셀룰로오스 아실레이트의 혼합물을 -80 내지 -10°C 또는 80 내지 220°C 의 온도에 적용하여 셀룰로오스 아실레이트가 용매에 용해되도록 하는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 적어도 한 측면의 외부층의 두께가 1 내지 50 μm 의 범위인 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 외부층의 두께가 1 내지 20 μm 의 범위인 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 셀룰로오스 아실레이트 필름이 3층으로 이루어진 다중층 구조를 가지며, 셀룰로오스 아실레이트 필름의 적어도 한 측면의 외부층의 두께가 1 내지 50 μm 의 범위인 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 외부층의 두께가 1 내지 20 μm 의 범위인 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 층들을 동시에 유연시켜 층들을 형성하는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서, 적어도 한 층이 박리제를 함유하는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법.

청구항 19

제 1 항에 있어서, 필름의 적어도 한 측면의 외부층이 박리제를 함유하는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법.

청구항 20

제 18 항에 있어서, 박리제가 수용액 중 산해리 지수 pKa 가 1.93 내지 4.50 인 다염기산의 부분 에스테르, 그의 알칼리 금속염, 및 그의 알칼리 토금속 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 박리제가 복수의 다염기산의 부분 에스테르, 그의 알칼리 금속염, 및 그의 알칼리 토금속 염으로부터 선택되는 화합물들의 혼합물인 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법.

청구항 22

제 18 항에 있어서, 박리제의 함량이 셀룰로오스 아실레이트 1 g 을 기준으로 1×10^{-9} 내지 3×10^{-5} 몰의 범위인 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법.

청구항 23

제 20 항에 있어서, 박리제가 하기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물 또는 화합물들의 혼합물인 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조 방법: 부분적으로 에스테르화된 옥살산, 말론산, 타르타르산, 시트르산, 숙신산 및 글루타르산; 이들의 알칼리 금속염 및 이들의 알칼리 토금속 염.

명세서

기술 분야

<1> 본 발명은 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 셀룰로오스 아실레이트 필름은 그의 강인성 및 난연성으로 인해 각종 사진재료 또는 광학 재료에 사용된다. 실제로, 셀룰로오스 아실레이트 필름은 대표적인 사진감광재료의 지지체이다. 또한, 셀룰로오스 아실레이트 필름은 그의 광학적 등방성으로 인해, 최근 그 시장이 확대되고 있는 액정표시장치에도 사용된다. 전형적으로, 셀룰로오스 아실레이트 필름은 액정표시장치에서 편광판의 보호 필름 또는 칼라 필터로서 사용된다.

<3> 셀룰로오스 아실레이트 필름은 일반적으로 용매 유연법 또는 용융 유연법에 따라 제조된다. 용매 유연법은 하기 단계들을 포함한다: 용매 중에 용해된 셀룰로오스 아실레이트 용액 (도프:dope) 을 금속 지지체 상에 유연시키는 단계, 및 용매를 증발시켜 필름을 형성하는 단계. 용융 유연법은 하기 단계들을 포함한다: 셀룰로오스 아실레이트를 가열하여 용융시키는 단계, 용융 셀룰로오스 아실레이트를 금속 지지체 상에 유연시키는 단계, 및 이를 냉각하여 필름을 형성하는 단계. 용매 유연법은 용융 유연법에 비해 평면성이 양호한 필름을 제공하며, 따라서 일반적으로 용매 유연법이 실시에 채용된다. 용매 유연법은 많은 문헌들에 기재되어 있다. 용매 유연법에 관하여, 최근 도프를 금속 지지체 상에 유연시키는 단계에서 형성된 필름을 지지체로부터 박리해내는 단계까지 걸리는 시간을 단축시켜 이에 따라 필름 형성 생산성을 개선시키는 연구가 진행되어왔다. 예로서, 일본 특허공보 제 5(1993)-17844 호는 농축된 도프를 냉각 드럼 상에 유연시켜, 유연에서 박리까지 걸리는 시간을 단축시킨 방법을 기재하고 있다.

<4> 용매 유연법에서 사용된 용매는 셀룰로오스 아실레이트를 용해시키기 위해 필요할 뿐만 아니라 각종 조건을 충족시키는데도 필요하다. 균일한 두께를 갖는 평활한 필름을 형성하기 위해서 용액 (도프)의 점도 및 중합체 농도를 적절히 조절하여야 한다. 도프 또한 충분한 안정성을 가져야 한다. 또한, 도프는 엘화가 용이하여야 한다. 추가로, 형성된 필름은 지지체로부터 용이하게 박리되어야 한다. 이러한 필요조건들을 충족하기 위한 가장 적절한 용매를 선택하여야 한다. 또한, 용매는 필름 내에 거의 잔류되지 않을 정도로 충분히 용이하게 증발되어야 한다. 각종 유기 용매들이 셀룰로오스 아실레이트의 용매로서 제안되어 왔다. 그러나, 단지 염화메틸렌만이 상기 언급된 모든 필요조건들을 충족할 수 있었다. 따라서, 염화메틸렌 외의 용매들은 실질적으로 사용되어 오지 않았다.

<5> 그러나, 염화메틸렌과 같은 탄화수소 할라이드의 사용은 지구 환경 조건을 보호하기 위해 최근 엄격하게 제한되어지고 있다. 또한, 염화메틸렌은 비등점이 낮아 (41 °C), 필름 생산 공정 중에 발산되기 쉽다. 따라서, 염화메틸렌이 작업 환경에서 문제를 야기할 수 있다. 그러므로, 상기 공정은 폐쇄계에서 수행된다. 그러나, 폐쇄계에서 염화메틸렌을 밀봉하는데는 기술적인 한계가 존재한다. 이를 고려하면, 염화메틸렌을 대체할 수 있는 셀룰로오스 아실레이트 용해 용매를 찾아내는 것이 시급하게 요구된다.

<6> 한편, 범용 유기 용매인 아세톤은 비교적 낮은 비등점 (56 °C)을 가지고, 따라서 아세톤의 증발 공정에는 많은 열 에너지가 요구되지 않는다. 또한, 아세톤은, 염소계 유기 용매에 비해, 인체 및 지구 환경 조건에도 별 문제를 갖지 않는다. 그러나, 셀룰로오스 아실레이트는 아세톤에 거의 용해하지 않는다. 2.70 이하의 치환도를 갖는 셀룰로오스 아세테이트 (아세트산 함량: 58.8 %)는 아세톤 중에 약간 용해될 수 있지만, 치환도가 2.70 초과이면 아세톤 중에서의 용해도는 더욱 저하된다. 2.80 이상의 치환도를 갖는 셀룰로오스 아세테이트 (아세트산 함량: 60.1 %) 는 아세톤 중에서 팽윤될 수 있지만 용해되지는 않는다.

<7> J.M.G. Cowie 등은 Makromol., Chem., vol. 143 (1971), pp.105 에서 2.80 내지 2.90 범위의 치환도를 갖는 셀룰로오스 아실레이트가 특정 공정을 통해 아세톤 중에 용해된다는 것을 보고하고 있다. 상기 공정은 셀룰로오스 아실레이트 (상기 보고된 공정에서 아실기는 아세틸기로 제한된다) 를 -80 °C 내지 -70 °C 온도에서 아세톤 중에 냉각시키는 단계, 및 이를 가온하여 아세톤 중 셀룰로오스 아실레이트의 0.5 내지 5 중량% 용액을 수득하

는 단계를 포함한다. 셀룰로오스 아실레이트의 혼합물을 유기 용매 중에 냉각시켜 용액을 수득하는 상기 방법을 이하에서 "냉각 용해법"이라고 한다. 아세톤 중의 셀룰로오스 아실레이트 용액은 또한 K. Kamide 등 [Bulletin of Textile Machinery Society, Vol. 34, pp. 57 (1981)]에 보고되었다. 상기 보고서(일문)의 제목은 "트리아세틸 셀룰로오스의 아세톤 용액을 사용한 건조 방사공정"이다. 상기 보고서에서, 냉각 용해법을 섬유 방사 기술분야에 적용하였다. 상기 보고서에 기재된 시험들은 냉각 용해법에 의해 수득된 섬유의 기계 강도, 염색성 및 단면 형태를 시험하고 있다. 상기 보고서에서, 셀룰로오스 아세테이트의 10 내지 25 중량% 용액을 사용하여 섬유를 형성하였다.

<8> 셀룰로오스 아실레이트의 용매 및 용해법에 관하여, 본 발명자들은 도프의 염소계 및 비염소계 용매 성분과 같은 각종 물질들, 도프의 제조방법 및 필름 형성을 위한 유연법을 연구하였다. 그 결과, 필름이 셀룰로오스 아실레이트 용액을 유연시켜 제조되는 경우, 형성된 필름의 금속 지지체로부터의 박리 용이성 및 필름의 그의 건조 동안의 운반 용이성에 따라 필름 생산성이 크게 좌우된다는 것을 확인하였다. 즉, 필름이 용이하게 박리되는 것과, 박리된 습윤 필름이 반송시 변형되지 않을 정도로 충분한 강도를 갖는 것이 중요하다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

<10> 본 발명의 목적은 생산성 및 평면성이 모두 뛰어난 셀룰로오스 아실레이트 필름을 생산하는 것이다.

<11> 본 발명은, 셀룰로오스 아실레이트 용액을 사용하는 공유연법 (co-casting)에 의해 둘 이상의 층으로 이루어지는 셀룰로오스 아실레이트 필름을 제조하는 방법을 제공하며, 여기에서 외부층 형성용 용액중의 정적 광산란에 의한 셀룰로오스 아실레이트의 회합 분자량은 내부층 형성용 용액 중의 정적 광산란에 의한 셀룰로오스 아실레이트의 회합 분자량보다 더 작다.

<12> 본 발명은 또한 상기 공정을 통해 제조된 셀룰로오스 아실레이트 필름을 제공한다.

<13> 본 발명은 또한, 실리카 입자, 가소제 및 자외선 흡수제를 함유하는 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름을 제공한다.

<14> 본 발명은 또한 상기 셀룰로오스 아실레이트 필름의 편광판 보호 필름을 제공한다.

<15> 둘 이상의 층들을 갖는 셀룰로오스 아실레이트 필름을 본 발명에 따라 공유연법으로 제조하는 경우, 외부층 형성용 용액 중의 정적 광산란에 의한 셀룰로오스 아실레이트의 회합 분자량은 내부층 형성용 용액 중의 정적 광산란에 의한 셀룰로오스 아실레이트의 회합 분자량보다 더 작게 된다. 따라서, 평면성 및 기계 강도 면에서 모두 개선된 셀룰로오스 아실레이트 필름을 제조할 수 있다.

발명의 상세한 설명

<17> 셀룰로오스 아실레이트 제조를 위한 출발물질로는, 예로서 KOKAIGIHO [Technical report (일문)] [No. 2001-1745, pp. 7, 우측 컬럼, 26 행의 "4. Cotton material for cellulose acylate", Japan Institute of Invention and Innovation]에 기재된 면 재료가 바람직하다.

<18> 상기 보고는 6 위치에서의 아세트산 함량이 특이적으로 증가된 셀룰로오스 아실레이트를 기재하고 있으며, 이러한 셀룰로오스 아실레이트가 본 발명에서 바람직하게 사용된다. 6 위치에서의 아세트산 함량이 특이적으로 증가된 셀룰로오스 아실레이트를 하기에서 상세하게 설명한다. 셀룰로오스 아실레이트를 정상적인 방법으로 제조하는 경우, 2 또는 3 위치에서의 아실 치환도가 6 위치에서의 치환도보다 크다. 그러나, 반면에 "6 위치에서의 아세트산 함량이 특이적으로 증가된 셀룰로오스 아실레이트"는 6 위치에서의 아실 치환도가 2 또는 3 위치에서의 치환도보다 더 높은 셀룰로오스 아실레이트를 의미하는 것이다. 이러한 셀룰로오스 아실레이트를 제조하기 위해서는, 바람직하게는 일반 제조 공정의 아실화 단계에서 사용된 황산 양을 감소시키는 한편, 아실화 반응 시간은 연장시킨다. 다량의 황산 촉매가 사용된 경우, 반응은 신속하게 진행되지만 다량의 황산 에스테르가 촉매와 셀룰로오스 간에 형성된다. 상기 반응이 완료될 때, 형성된 에스테르는 잔류 히드록실기를 유리시킨다. 6 위치는 반응성이 되어 황산 에스테르가 2 또는 3 위치에서보다 6 위치에서 더 생산되도록 한다. 그 결과, 다량의 황산 촉매가 사용된 경우, 6 위치에서의 아실 치환도가 저하된다. 따라서, 상기 셀룰로오스 아실레이트를 제조하기 위해서는, 황산 촉매를 가능한 한 소량으로 사용하는 동시에, 촉매의 환원에 의해 저하된 반응 속도가 보완되도록 반응 시간을 연장시킬 필요가 있다.

<19> 셀룰로오스 아실레이트 필름은 바람직하게는 용매 유연법에 따라 제조된다. 용매 유연법에서, 셀룰로오스 아

실레이트가 유기 용매에 용해된 용액 (즉, 도프) 이 사용된다. 유기 용매는 특별한 제한되지 않지만, 바람직하게는 케톤 및 에스테르를 함유하는 혼합 용매가 사용된다. 케톤 및 에스테르는 바람직하게는 19 내지 21의 용해도 파라미터를 갖는다. 이를 각각은 환형 구조를 가질 수 있으며, 둘 이상의 관능기를 가질 수 있다.

- <20> 에스테르의 예들은 메틸 포르메이트, 에틸 포르메이트, 프로필 포르메이트, 메틸 아세테이트 및 에틸 아세테이트를 포함한다. 메틸 아세테이트가 특히 바람직하다. 케톤의 예는 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 디에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 시클로펜타논 및 시클로헥사논을 포함한다. 아세톤, 시클로펜타논 및 시클로헥사논이 특히 바람직하다.
- <21> 하기 설명에서, 용해도 파라미터를 설명한다. 용해도 파라미터는 다음 식으로 정의되는 값이다: $(\Delta H/V)^{1/2}$ [식 중, ΔH 및 V 는 각각 대상 용매의 몰 증발열 및 몰 체적을 나타낸다]. 용매들의 용해도 파라미터의 차이가 적을수록, 이들은 더 잘 혼합된다. 용해도 파라미터는 많은 문헌에 기재되어 있다. 예로서, ["Polymer Handbook (4판)", J. Brandrup, E.H. 등, VII/671 내지 VII/714]는 이를 상세하게 기재하고 있다.
- <22> 대표적인 케톤의 용해도 파라미터는 하기와 같다: 아세톤 (20.3), 메틸 에틸 케톤 (19.0), 디에틸 케톤 (18.2), 디이소부틸 케톤 (18.0), 시클로펜타논 (20.9), 시클로헥산 (20.3), 시클로헥산 (20.3) 및 메틸 시클로헥사논 (20.1).
- <23> 대표적인 에스테르의 용해도 파라미터는 하기와 같다: 에틸 포르메이트 (19.2), 프로필 포르메이트 (18.4), n-펜틸 포르메이트 (18.1), 메틸 아세테이트 (19.6), 에틸 아세테이트 (18.2) 및 n-펜틸 아세테이트 (17.6).
- <24> 지구 환경 및 작업 환경 면에서, 유기 용매는 염소계 용매를 본질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다. 이는 유기 용매가 염소계 용매를 10 중량% 미만, 바람직하게는 5 중량% 미만, 보다 더 바람직하게는 3 중량% 미만의 양으로 함유한다는 것을 의미한다. 또한, 염화메틸렌과 같은 염소계 용매가 생성된 셀룰로오스 아실레이트 필름 중에서 발견되지 않는 것이 바람직하다.
- <25> 알콜의 예는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 시클로헥사놀, 2-플루오로에탄올 및 2,2,2-트리플루오로에탄올을 포함한다. 탄소수 6 이하의 알콜이 바람직하다. 특히 바람직한 알콜로는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 및 1-부탄올이 있다.
- <26> 염소계 또는 비염소계 용매가 실제로 용매계 중에 사용될 수 있다. 용매에 특별한 제한은 없다. 용매계는 사용된 용매 중량을 기준으로 40 내지 95 중량%, 바람직하게는 50 내지 80 중량% 양의 에스테르를 함유하고, 케톤 함량은 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량% 범위이다. 용매계에서, 케톤 및 에스테르의 총 함량은 바람직하게는 70 중량% 이상이다. 알콜은 바람직하게는 용매계 중에 2 내지 30 중량%로 포함된다.
- <27> 혼합 용매에 대한 용매들의 조합의 구체적인 예가 KOKAIGIHO [Technical report (일문), No. 2001-1745, pp. 15, 우측 컬럼, 1 행 내지 pp. 16, 좌측 컬럼, 8 행, Japan Institute of Invention and Innovation 출판]에 기재되어 있다. 염소계 용매의 사용은 특별히 제한되지 않는다.
- <28> 셀룰로오스 아실레이트 용액의 제조를 위해, 먼저 셀룰로오스 아실레이트를, 실온에서 교반하면서, 탱크 중의 용매에 첨가하여 용매로 팽윤시킨다. 팽윤 시간은 10 분 이상으로, 10 분 미만인 경우 불용성 잔류물이 종종 잔류한다. 또한, 셀룰로오스 아실레이트를 잘 팽윤시키기 위하여, 용매는 바람직하게는 0 내지 40 °C에서 유지된다. 온도가 0 °C 미만이며, 팽윤 속도가 너무 느려 불용성 잔류물들이 잔류되기 쉽다. 반면, 온도가 40 °C 초과이면, 셀룰로오스 아실레이트가 너무 신속하게 팽윤되어 용매가 내부로 완전히 침투할 수 없다.
- <29> 팽윤 후, 셀룰로오스 아실레이트를 바람직하게는 냉각 용해법, 고온 용해법 또는 이의 조합에 따라 용해시킨다.
- <30> 냉각 용해법 및 고온 용해법의 구체적인 방법은 KOKAIGIHO [Technical report (일문)] No. 2001-1745, pp. 24, 좌측 컬럼, 15 행 내지 pp. 25, 우측 컬럼, 9행]의 "Cooling dissolution method" 및 "High temperature dissolution method"라는 제목의 기사 [Japan Institution of Invention and Innovation 출판]에 기재되어 있다.
- <31> 저농도의 셀룰로오스 아실레이트 도프를 제조하는 것은 비교적 용이하며, 따라서 일부 경우들에서 얇은 도프를 미리 제조하고, 그 후 농축 수단에 의해 농축시킬 수 있다. 상기 공정의 구체적인 방법은 KOKAIGIHO [Technical report (일문)] No. 2001-1745, pp. 25, 좌측 컬럼, 10 행 내지 28 행]에 "Condensation of solution" [Japan Institute of Invention and Innovation 출판]에 기재되어 있다.
- <32> 유연 전에, 상기 도프를 바람직하게는 금속망, 종이 또는 플란넬 등과 같은 적당한 필터로 여과하여 침전 또는

현탁된 과량의 용질, 앙금 및 불순물들과 같은 이물질들을 제거한다. 상기 공정의 구체적인 방법은 KOKAIGIHO [Technical report (일문) No. 2001-1745, pp. 25, 좌측 컬럼, 29 행 내지 우측 컬럼, 33 행]에 "Filtration" [Japan Institute of Invention and Innovation 출판]에 기재되어 있다.

<33> 셀룰로오스 아실레이트 용액 제조시, 각종 첨가제를 각 단계에서 첨가할 수 있다. 첨가제의 예들은 가소제, 자외선 흡수제 및 열화방지제 (예로서, 산화방지제, 과산화물 분해제, 라디칼 저해제, 금속 불활성화제, 산소 포획제, 아민), 박리제, 미립자 등을 포함한다. 첨가제의 구체적인 예들은 KOKAIGIHO [Technical report (일문)] No. 2001-1745, pp. 16, 좌측 컬럼, 28 행 내지 pp. 22 우측 컬럼, 아래로부터 5 번째 행, Japan Institute of Invention and Innovation 출판]에 기재되어 있다.

<34> 박리제는 바람직하게는 물에 용해되었을 경우 산해리지수 (pKa) 가 1.93 내지 4.50 인 다염기산의 부분 에스테르, 그의 알칼리 금속염, 및 그의 알칼리 토금속염으로 이루어지는 군으로부터 선택된다. "다염기산의 부분 에스테르"라는 표현은 산 부분이 부분적으로 에스테르화된 다염기산을 의미한다. 예로서, 다염기산이 시트르산인 경우, 그의 부분 에스테르체는 시트르산 모노에스테르 또는 시트르산 디에스테르이다.

<35> 박리제로서, 각종 산 (예로서, 옥살산, 숙신산 및 시트르산)을 사용하는 것이 가능하다. 그러나, 이를 산은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 염을 형성하여 용액 중에 침전될 수 있다.

<36> 박리제 및 그의 pKa 값의 예는 하기와 같다: 지방족 다가 카르복실산 [모노에틸 말로네이트 (2.65), 모노메틸 말로네이트 (2.65), 모노프로필 숙시네이트 (4.00), 모노메틸 글루타레이트 (4.13), 모노메틸 아디페이트 (4.26), 모노에틸 피넬레이트 (4.31), 모노메틸 아젤레이트 (4.39), 모노부틸 푸마레이트 (2.85)]; 옥시카르복실산 [모노에틸 타르트레이트 (2.89), 디에틸 타르트레이트 (2.82~2.99), 모노에틸 시트레이트 (2.87), 메틸 에틸 시트레이트 (2.87)]; 방향족 다가 카르복실산 [모노에틸 프탈레이트 (2.75), 모노프로필 이소프탈레이트 (3.50), 모노부틸 테레프탈레이트 (3.54)]; 혜테로시클릭 다가 카르복실산 [모노에틸 2,6-피리딘디-카르복실레이트 (2.09)]; 및 아미노산 [모노에틸 글루타메이트 (2.18)].

<37> 만족스러운 박리를 실현하기 위하여 술품산 및 인산계 재료도 상기 박리제와 조합되어 사용될 수 있다. 용해도 고려시, 술품산 및 인산계 재료는 바람직하게는 계면활성제 형태이다. 일본 특개평 61 (1986)-243837 호 공보에 기재된 계면활성제가 바람직하게 사용될 수 있다. 계면활성제의 예는 $C_{12}H_{25}OCH_2CH_2O-P(=O)-(OK)_2$, $C_{12}H_{25}OCH_2CH_2O-P(=O)-(OK)_2$ 및 (이소- C_9H_{19})₂- $C_6H_3-O-(CH_2CH_2O)_3-(CH_2)_4SO_3Na$ 를 포함한다.

<38> 상기 산들은 유리 산 또는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과의 염 형태일 수 있다. 알칼리 금속의 예들은 리튬, 칼륨 및 나트륨을 포함한다. 알칼리 토금속의 예들은 칼슘, 마그네슘, 바륨 및 스트론튬을 포함한다. 바람직한 알칼리 금속들은 나트륨을 포함하며, 바람직한 알칼리 토금속은 칼슘 및 마그네슘을 포함한다. 알칼리 금속이 알칼리 토금속보다 바람직하다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속은 단독으로 또는 조합되어 사용할 수 있다. 알칼리 금속 및 알칼리 토금속이 모두 조합되어 사용될 수 있다.

<39> 이들의 산 또는 염의 총 함유량은, 만족할 만한 이형성이 실현되고 수득한 필름이 충분한 투명성을 갖도록 결정된다. 예를 들어, 양은, 셀룰로오스 아실레이트 1 그램에 대해, 1×10^{-9} 내지 3×10^{-5} 몰, 바람직하게는 1×10^{-8} 내지 2×10^{-5} 몰 범위 (예를 들어, 5×10^{-7} 내지 1.5×10^{-5} 몰), 보다 바람직하게는 1×10^{-7} 내지 1×10^{-5} 몰 (예를 들어, 5×10^{-6} 내지 8×10^{-6} 몰) 범위이다. 일반적으로는, 5×10^{-7} 내지 5×10^{-6} 몰 (예를 들어, 6×10^{-7} 내지 3×10^{-6} 몰) 범위이다.

<40> 셀룰로오스 아실레이트 용액으로부터 필름을 제조하는 방법을 하기에 기재했다. 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 필름은, 용매 유연법으로 셀룰로오스 아실레이트 필름 제조에 보통 사용되는 방법 및 장치에 의해 제조된다. 예를 들어, 먼저 용해 탱크(팟: pot)에서 제조된 도프 (셀룰로오스 아실레이트 용액)를 원액 탱크에 도입하고, 여기에서 도프의 거품을 제거하고 최종 제조한다. 이와 같이 처리된 도프를 가압형 정량 기어 펌프를 통한 가압 다이로 방출구를 통해 내보내는데, 이는 예를 들어 기어의 회전에 따라 매우 정확하면서도 정량적으로 도프를 이송시킬 수 있다. 가압 다이의 슬릿으로부터, 끝없이 주행되는 금속 지지체에 도프가 고르게 유연된다. 끝이 없는 지지체가 일단 회전하기 시작하여 미리 결정된 박리점 (peeling point)이 보이면, 불충분하게 건조된 도프막 ('웹'으로 명명됨)은 금속 지지체로부터 박리된다. 웹의 양면을 클립으로 고정하여 폭을 유지하면서, 웹은 텐터 (tenter)를 사용해 운반 및 건조된다. 웹은 이후 연속적으로 건조되어 건조 수단의 롤러로 운반되어 건조가 완료되고, 미리 결정된 길이로 와인더에 의해 감긴다. 건조 수단의 텐터 및 롤러의

조합을 필름 용도에 따라 적절히 선택한다. 예를 들어, 용매 유연법에 의해 은 할라이드 사진 감광 재료 또는 전기 장치의 보호 필름에 사용되는 필름 제조시에는, 용매 유연 제막 장치 뿐 아니라, 언더코팅 층, 대전방지층 및 할레이션방지층 및 보호층과 같은 부가층 제공을 위한 도포 장치를 종종 사용한다.

<41> 제조한 셀룰로오스 아실레이트 용액은 금속 지지체의 평활한 밴드 또는 드럼상에 유연시킨다. 2 층 이상의 셀룰로오스 아실레이트 용액을 연속 또는 협동적으로 유연 (공유연; co-cast) 시켜 2 개 이상의 층을 형성한다. 예를 들어, 금속 지지체 진행 방향에 따른 간격에 배치된 2 개 이상의 출구로부터의 각 셀룰로오스 아실레이트 용액을 유연시켜 적층된 필름을 형성한다. 이러한 과정은 예를 들어, 일본 특개평 11(1999)-198285 호 공보에 기재되어 있다. 또는, 두 개의 출구로부터의 셀룰로오스 아실레이트 용액을 유연시켜 필름을 제조한다. 이러한 과정은, 일본 특개평 6(1994)-134933 호 공보에 공개되어 있다. 또한, 일본 특개소 56(1981)-162617 호 공보에 기재된 방법을 사용할 수 있다. 이 방법에서, 고점도의 셀룰로오스 아실레이트 용액을 저점도의 것으로 감싸 적층된 플로우 (flow) 를 만들고, 적층된 플로우 내의 고점도 및 저점도 용액을 동시에 압출하여 필름을 생성한다. 공유연법에서, 필름의 표면을 건조시켜 평활화하고, 평활화하여 수득하는 필름은 상당히 큰 표면을 가진다. 공유연에 의해 형성되는 각 막의 두께는, 특별히 제한되지는 않으나 바람직하게는 외부층이 내부층보다 얇다. 외부층은 바람직하게는 1 내지 50 μm , 보다 바람직하게는 1 내지 30 μm 의 두께를 가진다. 여기에서, '외부층'이라는 용어는, 2 층 필름에서 밴드 (또는 드럼)에 접하지 않는 층, 또는 3 이상 층에서는 필름 중 표면 또는 바닥 층을 의미한다. 용어 '내부층'은, 2층 필름 중 밴드 (또는 드럼)을 향하는 층, 또는 3 이상 층 필름 중 내부에 위치한 층을 의미한다.

<42> 본 발명의 셀룰로오스 아실레이트 용액은, 기타 기능층 (예를 들어, 하도층, 염료층, 대전방지층, 할레이션방지층, UV 흡수층, 편광층) 용 코팅 용액과 동시에 유연될 수 있다.

<43> 내부층 및 외부층 제조용 도프는 하기에 기재한다.

<44> 상기한 바와 같이, 불충분하게 건조된 형성된 필름은 금속 지지체로부터 박리해야 한다. 실제 방법에서, 불충분하게 건조된 필름은 냉각하여 겔화시켜 박리시킨다. 외부층을 위한 도프가 내부층보다 낮은 회합 분자량을 가지는 셀룰로오스 아실레이트를 함유하면, 전체 필름은 용이하게 운반될 정도로 신속히 겔화한다. 셀룰로오스 아실레이트의 회합 분자량은 정적 광산란으로 측정되며, 외부층의 그것은 바람직하게는 약 150,000 내지 3,000,000 범위이다. 내부층의 회합 분자량은 외부층의 그것보다 크며, 바람직하게는 외부층의 그것보다 약 1.05 내지 20배 크다. 외부층을 위한 도프의 제 2 비리얼 계수는, 바람직하게는, -2×10^{-4} 내지 4×10^{-4} 범위로서 바람직하게는 내부층의 것에 비해 1.05 내지 10 배 더 크다. 외부층의 관성 자승 반경은 바람직하게는 20 내지 200 nm로써, 내부층의 관성 자승 반경은 바람직하게는 외부층의 것보다 0.2 내지 1.05 배 더 크다. 회합 분자량을 제어하는 방법들이 있다. 예를 들어, 회합 분자량은 하기에 의해 증가할 수 있다:

<45> (1) 열악한 용매의 첨가, (2) 냉각 용해 과정 실시 기간의 단축, 또는 (3) 냉각 온도의 승온 (예를 들어, -70°C 을 -30°C으로 변화시킴). 회합 분자량이 증가하면, 제 2 비리얼 계수가 감소하여 관성 자승 반경이 증가하게 된다.

<46> 셀룰로오스 아실레이트 용액에 알콜을 가하는 경우, 이는 유연 직전에 첨가 가능하다. 또한, 바람직하게는 상대적으로 많은 양의 알콜을 내부층에 가한다. 이 경우, 불충분하게 건조된 필름 전체가 신속히 겔화되어 운반이 용이하게 된다. 반면, 그러나, 알콜의 첨가는 용액의 안정성을 저하시켜, 용액은 종종 백화하여 침착되기 쉽게 석출된다. 따라서 알콜은 유연 직전에 가하며, 따라서 용액은 침전이 형성되는 백화 이전에 유연된다. '유연 직전에 알콜 첨가'는, 알콜을 유연 1시간 이전에 가한다는 의미이다. 알콜의 첨가는, 바람직하게는 유연전 10 분 이내, 보다 바람직하게는 3 분 이내 실시한다. 인-라인 첨가에 의해 알콜을 가하는 경우, 용액은 첨가 이후 1 분 이내 유연 가능하다. 따라서, 인-라인 첨가가 가장 바람직하다.

<47> 공유연에서, 알콜은 동량을 외부층 및 내부층에 첨가 가능하다. 그러나, 바람직하게는 전체 필름의 겔화 및 면상을 고려하여, 알콜을 내부층에만 또는 내부층에 더 많이 가한다.

<48> 금속 지지체의 도프 유연 (dope cast) 를 바람직하게는 건조 공정에서 30 내지 250°C, 보다 바람직하게는 40 내지 180°C 온도로 건조한다. 건조 온도는, 일본 특공평 5(1993)-17844 호 공보에 기재되어 있다. 필름은 의도에 따라 가로로 연신 가능하다. 연신법은 예를 들어 일본 특개소 62(1987)-115035, 4(1992)-152125, 4(1992)-284211, 4(1992)-298310 및 11(1999)-48271 호 공보에 기재되어 있다. 필름은 1축 또는 2축으로 연신 가능하다. 연신 배율 (원래 길이에 대한 연신 길이 비율)은 바람직하게는 10 내지 30% 범위이다.

<49> 건조 필름의 두께는, 필름의 용도에 따라 조절되나, 보통 5 내지 500 μm , 보다 바람직하게는 20 내지 250 μm ,

가장 바람직하게는 30 내지 180 μm 범위이다. 광학 장치용으로 필름 사용시, 두께는 바람직하게는 30 내지 110 μm 범위이다. 두께는, 도프 중 고체 함량, 다이 슬릿의 폭, 다이로부터의 압출 속도 및 금속 지지체의 이동 속도와 같은 각종 조건 변화에 의해 조절된다.

<50> 셀룰로오스 아실레이트 필름은 필요시 표면 처리하여 각 기능층 (예를 들어 하도층, 지지층) 및 필름 간의 접착성을 증가시킨다. 표면 처리의 예는, KOKAIGIHO [Technical report (Japanese) No. 2001-1745, pp. 32, 좌측 컬럼, 16 행부터 pp. 32, 우측 컬럼 42 행, Japan Institute of Invention and Innovation 출판]에 기재되어 있다.

<51> 일부 용도를 위해, 필름은 바람직하게는, 편광자 상으로의 접착성을 증진시키기 위해 친수성 결합층 또는 대전 방지층 하나 이상을 가진다. 필름에 제공되는 부가층은 KOKAIGIHO [Technial report (Japanese) No. 2001-1745, pp. 32, 우측 컬럼 밑에서 12번째 줄부터, pp. 45, 좌측 컬럼, 밑에서 3번째 줄, Japan Institute of Invention and Innovation 출판]에 기재되어 있다.

<52> 셀룰로오스 아실레이트 용액으로부터 제조한 셀룰로오스 아실레이트 필름은 다양한 용도를 가진다. 필름의 용도는 Japan Institute of Invention and Innovation 에서 출판한 KOKAIGIHO [Technical report (Japanese) No. 2001-1745, pp. 45, 우측 컬럼, 밑에서 5번째 줄, "14. 용도"로 표제화된 기사]에 기재되어 있다.

<53> [실시예]

<54> 하기의 실시예에서, 제조한 셀룰로오스 아실레이트 용액 및 필름의 물성을 하기 방법으로 측정 또는 평가하였다.

<55> (0) 셀룰로오스 아실레이트의 치환도 (%)

<56> 비누화법에 따라 아세트산 함량을 측정하였다. 건조된 셀룰로오스 아실레이트의 샘플을 미리 침량하여, 아세톤 및 디메틸 솔포시드 혼합 용매 (용량비 4:1)에 용해하였다. 1 N 수산화나트륨 용액의 소정량을 용액에 가하고, 용액 중 셀룰로오스 아실레이트를 2 시간 동안 25°C에서 비누화 하였다. 페놀프탈레인 지시약 첨가후, 1 N 황산 (농도 인자; F)로 과량의 수산화나트륨을 적정하였다. 독립적으로, 동일 방식의 블랭크 테스트를 실시하였다. 수득한 데이터로부터, 하기식에 따라 아세트산 함량 (%)을 계산하였다;

$$<57> \text{아세트산 함량} = \{6.005 \times (B-A) \times F\} / W$$

<58> 상기 식 중, A 는 시료의 적정에 사용된 1 N 황산의 양 (ml)이고, B는 블랭크 테스트에 사용한 1 N 황산의 양 (ml)이며, F는 1 N 황산의 농도 인자이고, W는 샘플의 중량이다.

<59> 셀룰로오스 아실레이트가 2 종류 이상의 아실기를 함유하는 경우, 각 기의 함량은 pKa 차를 근거로 구하였다. 독립적으로, 다른 방법 (T. Sei, K. Ishitani, R. Suzuki, K. Ikematsu, Polymer Journal, 17, 1065(1985) 기재) 으로도 정량하여, 맞는지의 여부는 상기한 값과 비교하여 확인하였다.

<60> 수득한 아세트산 함량 및 상이한 아실기의 함량으로부터, 분자량을 고려하여 치환도를 계산했다.

<61> (1) 셀룰로오스 아실레이트의 점도 평균 중합도 (DP)

<62> 약 0.2 g 의 완전 건조 셀룰로오스 아실레이트를 미리 침량하여, 메틸렌 클로라이드 및 에탄올의 혼합 용매 (중량비 9:1) 100 ml 에 용해시켰다. Ostwald 점도계에 의해 25°C에서 용액의 적하 시간을 측정하고, 중합도를 하기식에 따라 계산하였다:

$$<63> n_{\text{rel}} = T/T_0$$

$$<64> [n] = (\ln n_{\text{rel}})/C$$

$$<65> DP = [n]/K_m$$

<66> 상기 식 중,

<67> T 는 초로 나타낸 샘플의 적하 시간이고,

<68> T₀ 는 초로 나타낸 용매 단독의 적하 시간이고,

<69> C 는 농도(g/l)이고,

<70> K_m 은 6×10^{-4} 이다.

<71> (2) 용액의 안정성

<72> 제조한 용액 또는 슬리리를 실온 (23°C)에 20 일 간 둔 후, 관찰하여 하기의 4 등급 A, B, C 및 D로 분류한다.

<73> A: 투명 및 균질함

<74> B: 다소 혼탁 또는 약간량의 초과 용질이 관측됨

<75> C: 겔화되거나, 상당량의 초과 용질이 관측됨

<76> D: 팽윤되지 않고, 용질은 녹지 않으며, 샘플은 불투명 및 비균질함.

<77> (3) 용액의 점도

<78> 제조한 각 용액의 점도를 콘 플레이트 타입의 센서가 장착된 Rheometer (TA Instruments)로 0°C 및 50°C 에서 측정하였다.

<79> (4) 필름 표면

<80> 제조한 필름의 표면 상태를 측정하였다. 측정에 따라 제조 필름을 하기 4 등급으로 분류하였다:

<81> A: 표면이 평활하며 고름

<82> B: 표면은 거의 평활하나, 요철이 다소 관측됨

<83> C: 표면은 거의 평활하나, 약한 요철이 자주 관측됨

<84> D: 약한 요철이 전 표면에 걸쳐 관측됨

<85> E: 상당한 요철이 보이며, 표면 상에 이물이 있음.

<86> (5) 필름의 헤이즈

<87> 제조한 각 필름의 헤이즈를 헤이즈 메터 (1001DP 타입, Nippon Denshoku KK)로 측정했다.

<88> (6) 회합 분자량, 관성 자승 반경 및 제 2 비리얼 계수

<89> 하기 방법에 의해 정적 광산란에 의해 표제의 값들을 측정하였다. 측정 장치로 고점도 용액은 분석할 수 없으므로, 저농도 범위에서 측정을 실시하였다. 그러나 수득한 값은, 고농도에서의 도프의 거동을 반영한다.

<90> i) 셀룰로오스 아실레이트를 도프 제조용 용액에 용해하여, 0.1 중량%, 0.2 중량%, 0.3 중량%, 또는 0.4 중량% 용액을 제조하였다. 셀룰로오스 아실레이트가 수분을 흡수하는 것을 막기 위해, 2시간 동안 120°C 에서 미리 건조하여, 25°C , 10% RH에서 칭량하였다. 셀룰로오스 아실레이트를 도프 제조에 사용된 동일한 방식으로 용해하였다 (예를 들어, 실온 용해법, 냉각 용해법 또는 고온 용해법).

<91> ii) 제조 용액 및 용매를 $0.2 \mu\text{m}$ 테플론 필터로 여과하였다.

<92> iii) 각 용액 또는 용매의 정적 광산란을, 광산란 측정기 (DSL-700, Otsuka Electronics Co., Ltd.)로, 30° 내지 140° 의 각 범위에서 10° 간격으로 25°C 에서 측정하였다.

<93> iv) 수득한 결과를 베리 플랏법 (BERRY plotting method)에 따른 분광기 내에 구비된 응용 프로그램으로 분석하였다. 분석시, 용매의 굴절 지수를 Abbe 굴절계로 측정하였다. 각 측정 용매 또는 용액에 대해, 굴절 지수의 농도 구배 (dn/dc)를 시차 굴절계로 측정하였다 (DRM-1021, Otsuka Electronics Co., Ltd.).

<94> [실시예 1]

<95> (1-1) 셀룰로오스 아실레이트 용액의 제조

<96> 하기의 두 방법에 따라 셀룰로오스 아실레이트 용액을 제조하였다. 각 실시예 또는 비교예에서 제조한 용액의 성분을 표 1에 자세히 나타냈다. 각 용액에, 실리카 입자 (20 nm 크기), 트리페닐포스페이트/비페닐디페닐포스페이트 (1/2) 및 2,4-비스-(n-옥틸티오)-6-(4-히드록시-3,5-디-tert-부틸아닐리노)-1,3,5-트리아진, 셀룰로오스 아실레이트의 양 기준으로 각각 0.5 중량%, 10 중량% 및 1.0 중량%로 가하였다. 또한, 박리제로서의 모

노에틸 시트레이트를 셀룰로오스 아실레이트 양을 기준으로 200 ppm 의 양으로 가하였다. 이에 따라 제조한 셀룰로오스 아실레이트 용액에서, 상이한 농도의 내부층 및 외부층이 형성되었다. 조건은 또한 표 1에 상술되어 있다.

<97> (1-1a) 냉각 용해법 (표 1에서 '냉각'으로 표시)

<98> 용매에, 표 1의 각 셀룰로오스 아실레이트를 잘 교반하며 서서히 가하였다. 혼합물을 3시간 동안 25°C의 실온에서 방치하여 팽윤시켰다. 가볍게 교반하며, 팽윤된 혼합물을 -8°C/분의 속도로 -30°C까지 냉각시키고, 표 1에 기재된 온도로 더 냉각하였다. 실온에서 6시간 방치 후, 혼합물을 +8°C/분의 속도로 가열하였다. 혼합물이 어느 정도 졸 (sol) 이 되면, 졸을 교반하기 시작한다. 혼합물을 50°C 까지 가열하여 도프를 제조하였다.

<99> (1-1b) 고온-고압 용해법 (표 1에서 '고온'으로 표시)

<100> 용매에, 표 1의 각 셀룰로오스 아실레이트를 잘 교반하며 서서히 가하였다. 혼합물을 3시간 동안 25°C의 실온에서 방치하여 팽윤시켰다. 팽윤된 혼합물을 이중 구조의 스테인리스 스틸의 공기 차단 용기에 넣었다. 고압 스텀프를 용기의 외부 재킷에 도입하여, 혼합물을 표 1에 기재된 온도까지 +8°C/분의 속도로 가열하고, 1 Mpa 하에서 5분간 그 온도로 유지하였다. 50°C로 가열된 물을 이후 외부 재킷에 넣어 혼합물을 -8°C/분의 속도로 50°C까지 냉각하여, 도프를 제조했다.

<101> (1-2) 셀룰로오스 아실레이트 용액의 여과

<102> 제조한 도프를, 50°C에서, 절대 여과 정도 0.01 mm의 여과지 (#63, Toyo Filter Co., Ltd.)로 여과하고, 절대 여과 정도 0.0025 mm의 여과지 (FH025, Pole)로 더 여과하였다.

<103> (1-3) 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조

<104> (1-2)의 용액을 일본 특개소 56(1981)-162617호 공보에 기재된 유연법으로 유연시켜, 30분간 120°C에서 건조시켰다. 형성된 필름은 2 또는 3개의 층으로 구성된다. 2층 필름은, 밴드 지지체로부터 내부층 및 외부층 순으로 적층된 것을 포함하고, 3층은, 외부층/내부층/다른 외부층의 샌드위치 구조를 가진다. 표 1에 상술하였다. 각 필름 형성시, 유연 속도를 변화시켜 도프의 대응 유속을 측정하였다. 측정 속도에 따라, 도프를 하기 3등급으로 분류하였다:

<105> 빠름: 고속 (40 m/분 초과),

<106> 중간: 중속 (30 ~ 40 m/분),

<107> 느림: 저속 (30 m/분 미만).

표 1a

셀룰로요스 아실레이트		혼합 용매의 성분 ^a				상단: 회합 분자량 도포 높도 ^b			
아세틸기 차환도 A	C3~22 의 아실 아세틸기 ^c	비 염소계 총 상단: 조성 하단: 비율 (질량%)	염소계 용매 상단: 조성 하단: 비율 (질량%)	상단: 조성 하단: 비율 (질량%)	상단: 회합 분자량 증단: 제 2 비라한 계수 (X10 ⁻⁴) 하단: 판정 자승				
DP	온해법 온도 (°C)	내부총 외부총	내부총 외부총	내부총 외부총	내부총 외부총	내부총 외부총	내부총 외부총	내부총 외부총	
실시례 1	2.7	-0	310 -70	내부총 내부총 85	내부총 내부총 80/15	내부총 내부총 5	내부총 내부총 50	내부총 내부총 50	
실시례 2	2.6	Pr 0.3	670 -70	내부총 내부총 60/30	내부총 내부총 60/35	내부총 내부총 10	내부총 내부총 60	내부총 내부총 50	
실시례 3	2.7	n-Bu 0.1	440 160	내부총 내부총 65/10	내부총 내부총 75/10	내부총 내부총 5	내부총 내부총 4.5	내부총 내부총 3.0	

1) 아실기 : Pr=프로피오닐기, Bu=부틸기

2) 용매 : MA: 메틸 아세테이트, CH: 시클로헥산, AC: 아세트, AA: 에틸 아세토아세테이트, CP: 시클로헵타노, MC: 디클로로메탄, MOL: 메탄올, EOL: 에탄올,

POL: 1-프로판올, CT: 사염화탄소, IP: n-헥사린

3) 셀룰로요스 아실레이트 질량%/용액 전체의 질량%

표 1b

셀룰로오스 아실레이트 아세틸기 ¹⁾ 3~22 의 아실 치환도 A		DP 용해법 용해 온도 (°C)		비 염소계-용매 총 상단: 조성 하단: 비율 (질량%)		염소계 용매 상단: 조성 하단: 비율 (질량%)		알콜 상단: 조성 하단: 비율 (질량%)		상단: 회합 분자량 중단: 제 2 비리알 계수 ($\times 10^{-4}$) 하단: 반성 지승 하단: 반경	
비교예 1	비교예 2	2.7	-	0	310	-70	MA/CH 80/ 15	MOL 5	1.6 . 0 1.00	50 만 0 . 7	1
비교예 3	비교예 4	2.7	-	0	310	-70	첨가 양을 75	MOL 25	1.6 . 0 90	20 만 1. 1	1
		2.7	-	0	330	-70	내부총 MA/CH 60/15	MOL 25	1.6 . 0 60	350 만 0 . 0	2
		2.7	-	0	330	-70	외부총 MA/CH 60/15	MOL 25	1.6 . 0 15+15	350 만 0 . 0	2
		2.7	-	0	330	-70	내부총 MA/CH 60/35	BOL 5	1.8 . 0 20	25 만 1. 9	3
							외부총 MA/CH 60/15	MOL 40	1.6 . 0 15+15	370 만 1. 0	2
										90	3

1) 아실기 : P=프로파이오닐기 , Bt=부틸기

2) 용매: MA: 메틸 아세테이트, CH: 시클로헥산, AC: 아세톤, AA: 메틸 아세토아세테이트, CP: 카를로펜타논, MC: 디클로펜타논, MOL: 디클로로메탄, EOL: 에탄올, POL: 1-프로판올, CT: 사연화탄소, HP: 1-헵타렌

3) 셀룰로오스 아실레이트 질량%/용액 전체의 질량%

<109>

<110>

(1-3) 결과

<111>

제조한 셀룰로오스 아실레이트 용액 및 필름을 상기 언급한 방법으로 평가했다. 그 결과, 본 발명의 용액 및 필름은 용액의 안정성 및 필름의 기계물성 및 광학물성에 대한 문제가 없음을 확인했다. 한편, 비교예에서 수득한 필름의 표면에서는 일부 결함이 있었다.

<112>

더욱이, 필름을 제막 공정의 건조 단계의 온라인에서 또는 상기 단계후 오프 라인에서 130°C에서 10 내지 30%의 MD 또는 TD 연신에 적용함으로써, 리타르데이션 (retardation) 을 연신배율에 비례하여 40 내지 160 nm로 증가시킬 수 있었다.

<113>

수득한 셀룰로오스 아실레이트 필름은 유리하게는 일본 특개령 10(1998)-48420 호 공보의 실시예 1에 기재된 액정 디스플레이, 일본 특개령 9(1997)-26572 호 공보의 실시예 1에 기재된 디스코택 액정 분자를 함유하는 광학적 이방성층, 폴리비닐 알콜을 도포한 배향막, 일본 특개령 2000-154261 호 공보의 도 2 내지 9에 기재된 VA 형 액정 디스플레이, 일본 특개령 2000-154261 호 공보의 도 10 내지 15에 기재된 OCB 형 액정 디스플레이에 이용된다는 것을 추가로 확인했다. 필름은 또한 유리하게는 일본 특개소 54(1979)-016575 호 공보에 기재된 편광판으로서 이용되었다.

표 2

	용액의 안정성		헤이즈 값 (%)	필름 표면	유연 속도
	외부층	내부층			
실시예 1	A 또는 B	A 또는 B	0. 1	B	빠름
실시예 2	A	A	0. 1	A 또는 B	빠름
실시예 3	A	A 또는 B	0. 1	A 또는 B	빠름
비교예 1	A 또는 B		0. 4	D	느림
비교예 2	B		0. 9	C	빠름
비교예 3	B 또는 C	B 또는 C	0. 8	C	빠름
비교예 4	B 또는 C	A	0. 3	C	느림

<114>

<115> (실시예 2)

<116> (1) 셀룰로오스 아실레이트 용액의 제조

<117> 셀룰로오스 프로피오네이트 (아세틸 및 프로피오닐 치환도: 각각 2.6 및 0.3; 평균 중합도: 670) 를 셀룰로오스 아실레이트로서 사용했다.

<118> 내부층의 도프용 용매는 메틸 아세테이트, 시클로헥사논 및 부탄올을 각각 55 중량%, 20 중량% 및 25 중량% 함유했다. 외부층용 용매는 메틸 아세테이트, 시클로헥사논 및 부탄올을 각각 70 중량%, 15 중량% 및 15 중량% 함유했다. 각각의 용매는 비염소계 용매를 함유했다. 이들 각각에, 유연 (casting) 30 분 전에 부탄올을 첨가했다.

<119> 메틸 아세테이트 및 시클로헥사논의 혼합물에, 이들을 잘 교반하면서 셀룰로오스 아실레이트를 서서히 첨가했다. 이어서, 혼합물을 실온 (25°C) 에서 3 시간 동안 방치하여 팽윤시켰다. 천천히 교반하면서, 팽윤된 혼합물을 -8°C/분의 속도로 -30°C 까지 냉각시킨 후, -70°C 까지 더 냉각시켰다. 상기 온도에서 6 시간을 유지한 후, 혼합물을 +8°C/분의 속도로 승온시켰다. 혼합물이 특정 정도로 졸 (sol) 이 될 때, 상기 졸을 교반하기 시작했다. 이어서, 혼합물을 50°C 까지 가온하여 도프를 제조했다. 이어서, 셀룰로오스 아실레이트는 냉각 용해법에 따라 메틸 아세테이트 및 시클로헥사논의 혼합 용매에 용해시켜, 각각 내부층 및 외부층용 셀룰로오스 아실레이트 용액을 제조했다.

<120> 내부층 및 외부층용 용액의 셀룰로오스 아실레이트 농도는 각각 18.5 중량% 및 18.0 중량% 였다.

<121> 각 용액의 회합 분자량은 정적 광산란을 기준으로 측정했다. 그 결과, 정적 광산란으로 결정된 외부층용 용액의 회합 분자량은 내부층용 용액의 것보다 더 작음을 발견했다.

<122> 각각의 용액에, 실리카 입자 (크기: 20 nm), 트리페닐포스페이트/비페닐디페닐포스페이트 (1/2) 및 2,4-비스-(n-옥틸티오)-6-(4-히드록시-3,5-디-tert-부틸아닐리노)-1,3,5-트리아진을 각각 셀룰로오스 아실레이트의 중량을 기준으로 0.5 중량%, 10 중량% 및 1.0 중량% 의 양으로 첨가했다. 추가로, 박리제로서 시트르산을 셀룰로오스 아실레이트의 양을 기준으로 200 ppm 의 양으로 첨가했다.

<123> 각각의 수득한 용액을 절대 여과 정도 0.01 mm 의 여과지 (#63, Toyo Filter Co., Ltd.) 를 통해 50°C 에서 여과한 후, 추가로 절대 여과 정도 0.0025 mm 의 여과지 (FH025, Pole) 를 통해 여과했다.

<124> 상기 기재된 바와 같이, 유연 (cast) 되기 30 분 전에 부탄올을 뺏치 프로세스로 각각의 용액에 첨가했다.

<125> (2) 셀룰로오스 아실레이트 필름의 제조

<126> 수득한 도프를 일본 특개평 56(1981)-162617 호 공보에 기재된 유연기를 사용하여 유연시키고, 120°C 에서 30 분 동안 건조시켰다. 형성된 필름은 2 개의 층으로 이루어졌으며, 밴드 지지체로부터 순서대로 겹쳐진 내부층 /외부층의 층 구조를 가졌다. (건조된) 내부층의 두께는 60 μm 였고, 외부층의 것은 20 μm 였다.

<127> (3) 용액 및 필름의 평가

<128> 수득한 셀룰로오스 아실레이트 용액 및 필름을 실시예 1 과 동일한 방법으로 평가했다. 그 결과, 내부층 및

외부충용 용액이 우수한 안정성 (A) 을 가지며, 필름 표면은 A 또는 B 급으로 분류되었고, 필름의 헤이즈는 0.1% 였다.

<129> 추가로, 필름을 제막 공정 중의 견조 단계의 온라인, 또는 상기 단계 후 오프 라인에서 130°C 에서 10 내지 30% 의 MD 또는 TD 연신에 적용함으로써, 적용함으로써, 리타르데이션을 연신배율에 비례하여 40 내지 160 nm 로 증가시킬 수 있었다.

<130> 또한, 수득한 셀룰로오스 아실레이트 필름은 유리하게는 일본 특개평 10(1998)-48420 호 공보의 실시예 1 에 기재된 액정 디스플레이, 일본 특개평 9(1997)-26572 호 공보의 실시예 1 에 기재된 디스코틱 액정 분자를 함유하는 광학적 이방성층, 폴리비닐 알콜을 도포한 배향막, 일본 특개평 2000-154261 호 공보의 도 2 내지 9 에 기재된 VA 형 액정 디스플레이 장치, 일본 특개평 2000-154261 호 공보의 도 10 내지 15 에 기재된 OCB 형 액정 디스플레이에 이용된다는 것을 추가로 확인했다. 필름은 또한 유리하게는 일본 특개소 54(1979)-016575 호 공보에 기재된 편광판으로서 이용되었다.