(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0031813
(43) 공개일자 2023년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) *B29C 55/04* (2006.01)
G02B 5/30 (2022.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2021.05)
B29C 55/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7032969
(22) 출원일자(국제) 2021년06월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년09월22일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/023875
(87) 국제공개번호 WO 2022/004535
국제공개일자 2022년01월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-112279 2020년06월30일 일본(JP)

(71) 출원인
주식회사 쿠라레
일본국 오카야마켄 구라시키시 사카즈1621
(72) 발명자
네리오 다카시
일본 에히메켄 사이조시 츠이타치 892반치 주식회사 쿠라레 나이
오카모토 미노루
일본 오카야마켄 구라시키시 사카즈 2045반치노1 주식회사 쿠라레 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 6 항

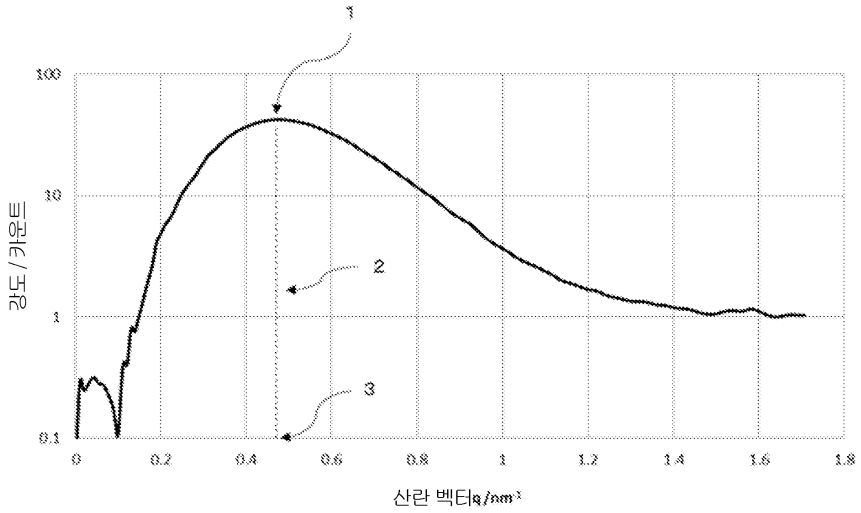
(54) 발명의 명칭 **폴리비닐알코올 필름, 및 그것을 사용한 광학 필름의 제조 방법**

(57) 요 약

두께가 얇은 경우여도, 광학 필름을 제조할 때의 팽윤 공정에 있어서 팽윤 주름이 발생하는 것을 억제할 수 있는 PVA 필름, 및 이와 같은 PVA 필름을 사용한 광학 필름의 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 폴리비닐알코올 필름은, 물/메탄올 혼합 용매 중 (체적 비율 : 2/8) 에서 실시한 소각 X 선 산란 측정으로부터 구해지는 결정 장주기 Ds 와, 상기 혼합 용매에 침지하기 전에 실시한 소각 X 선 산란 측정으로부터 구해지는 결정 장주기 Da 가 이하의 식을 만족한다.

$$0.15 \leqq (Ds - Da) / Da < 0.3$$

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
G02B 5/30 (2022.01)
C08J 2329/04 (2013.01)
(72) 발명자
시미즈 사야카
일본 오카야마켄 구라시키시 다마시마오토시마 7471반치 주식회사 쿠라레 나이
가제토 오사무
일본 오카야마켄 구라시키시 다마시마오토시마 7471반치 주식회사 쿠라레 나이

명 세 서

청구범위

청구항 1

물/메탄올 혼합 용매 중 (체적 비율 : 2/8) 에서 실시한 소각 X 선 산란 측정으로부터 구해지는 결정 장주기 Ds 와, 상기 혼합 용매에 침지하기 전에 실시한 소각 X 선 산란 측정으로부터 구해지는 결정 장주기 Da 가 이하의 식을 만족하는, 폴리비닐알코올 필름.

０．１５≦（Ｄｓ－Ｄａ）／Ｄａ＜０．３

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 결정 장주기 Ds 가 12.0 ~ 16.0 ㎚ 인, 폴리비닐알코올 필름.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

필름의 평균 두께가 15 ~ 60 ㎛ 인, 폴리비닐알코올 필름.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

광학 필름 제조용의 원단 필름인, 폴리비닐알코올 필름.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리비닐알코올 필름을 1 축 연신하는, 광학 필름의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

폴리비닐알코올 필름을 팽윤시키는 팽윤 공정을 포함하는, 광학 필름의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 폴리비닐알코올 필름, 및 그것을 사용한 광학 필름의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 광의 투과 및 차폐 기능을 갖는 편광판은, 광의 편광 상태를 변화시키는 액정과 함께 액정 디스플레이 (LCD) 의 기본적인 구성 요소이다. LCD 는, 전자식 탁상 계산기 및 손목시계 등의 소형기기, 노트북 컴퓨터, 액정 모니터, 액정 컬러 프로젝터, 액정 텔레비전, 차재용 네비게이션 시스템, 휴대 전화, 옥내외에서 사용되는 계측기기 등의 광범위에 있어서 사용되도록 되어 있다. 이들 LCD 의 적용 분야 중 액정 텔레비전이나 액정 모니터 등에서는 대형화나 박형화가 진행되고 있고, 사용되는 유리의 박형화에 수반하여, 수축 응력의 관점에서 편광판에도 박형화가 요구되고 있다.

[0003] 편광판은, 일반적으로 폴리비닐알코올 필름 (이하,「폴리비닐알코올」을「PVA」라고 약기하는 경우가 있다) 에 염색 공정, 연신 공정 (1 축 연신 공정), 및 필요에 따라 추가로 붕소 화합물 등에 의한 고정 처리 공정을 실시하여 편광 필름을 제조한 후, 그 편광 필름의 표면에 삼아세트산셀룰로오스 (TAC) 필름 등의 보호막을 첩합 (貼合) 하는 것에 의해 제조된다. 따라서 편광판의 박형화를 달성하기 위해, 보다 얇은 PVA 필름을 사용하여

박형의 편광 필름을 제조하는 것이 요구되고 있다. 구체적인 PVA 필름의 두께로는, 60 ㎛ 이하, 나아가서는 50 ㎛ 이하로 하는 것이 요구되고 있다.

[0004] 특허문헌 1 에는, 소각 X 선 산란법에 의해 구해지는 장주기와 비정부 (非晶部) 의 두께를 특정 범위로 한 PVA 필름을 사용함으로써, 편광 성능 (편광도, 단체 투과율) 의 면내 균일성이 우수하고, 대면적화, 고정세화에 대응한 편광막이 얻어지는 것이 기재되어 있다. 또, 특허문헌 2 에는, 수중에서의 결정 장주기가 특정 범위인 PVA 필름을 사용함으로써, 장파장 영역의 흡광도가 높고, 게다가 편광도가 높은 편광 필름을 제조할 수 있는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2006-188655호

(특허문헌 0002) WO2013/146147호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 종래 공지된 PVA 필름에서는, 편광 필름 등의 광학 필름의 박형화를 도모하기 위해 PVA 필름의 두께를 얇게 하면, 편광 필름 등의 광학 필름을 제조할 때의 연신 공정에 있어서, PVA 필름의 파단이 발생하기 쉬웠다.
즉, PVA 필름의 두께가 얇으면, 편광 필름 등의 광학 필름 제조할 때의 팽윤 공정시에 PVA 필름에 팽윤 주름이 발생하고, 계속되는 연신 공정시에 그 팽윤 주름을 기점으로 하여 PVA 필름의 파단이 발생하기 쉬웠다. 여기서, 팽윤 주름이란, PVA 필름이, 팽윤 공정의 물로 팽윤함으로써 발생하는 주름을 말한다.

[0007] 그래서 본 발명은, 두께가 얇은 경우여도, 광학 필름을 제조할 때의 팽윤 공정에 있어서 팽윤 주름이 발생하는 것을 억제할 수 있는 PVA 필름, 및 이와 같은 PVA 필름을 사용한 광학 필름의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 발명자들은, PVA 필름의 팽윤 전후에서의 결정 구조, 특히 결정 장주기의 변화에 주목하여 예의 검토한 결과, PVA 필름의 물/메탄올 혼합 용매에 대한 침지 전후의 결정 장주기의 변화량과 침지 전의 결정 장주기의 비를 특정 범위로 함으로써, 광학 필름 등의 편광 필름을 제조할 때의 팽윤 공정에 있어서 PVA 필름에 팽윤 주름이 발생하는 것을 억제할 수 있고, 그 결과, 연신 공정에 있어서 PVA 필름이 파단하는 것을 억제할 수 있는 것을 알아냈다. 그리고, 당해 지견에 기초하여 추가로 검토를 거듭하여 본 발명을 완성시켰다.

[0009] 즉, 본 발명은, 하기 [1] ~ [6] 에 관한 것이다.

[0010] [1] 물/메탄올 혼합 용매 중 (체적 비율 : 2/8) 에서 실시한 소각 X 선 산란 측정으로부터 구해지는 결정 장주기 Ds 와, 상기 혼합 용매에 침지하기 전에 실시한 소각 X 선 산란 측정으로부터 구해지는 결정 장주기 Da 가 이하의 식을 만족하는, PVA 필름.

[0011] $0.15 \leqq (Ds - Da) / Da < 0.3$;

[0012] [2] 상기 결정 장주기 Ds 가 12.0 ~ 16.0 ㎚ 인, [1] 에 기재된 PVA 필름 ;

[0013] [3] 필름의 평균 두께가 15 ~ 60 ㎛ 인, [1] 또는 [2] 에 기재된 PVA 필름 ;

[0014] [4] 광학 필름 제조용의 원단 필름인, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 PVA 필름 ;

[0015] [5] [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 PVA 필름을 1 축 연신하는, 광학 필름의 제조 방법 ;

[0016] [6] PVA 필름을 팽윤시키는 팽윤 공정을 포함하는, [5] 에 기재된 광학 필름의 제조 방법.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 PVA 필름에 의하면, 두께가 얇은 경우여도, 광학 필름을 제조할 때의 팽윤 공정에 있어서 PVA 필름에 팽윤 주름이 발생하는 것을 억제할 수 있는 PVA 필름이 제공된다. 따라서, 본 발명의 PVA 필름에 의하면, 광학 필름을 제조할 때의 연신 공정에 있어서 PVA 필름이 파단하는 것을 억제할 수 있어, 박형의 광학 필름을 양호한 생산성으로 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1 은, 소각 X 선 산란 측정으로 얻어지는 산란 곡선에 있어서, 피크 톱의 산란 벡터 q (nm^{-1}) 를 설정할 때의 참고 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명에 대해 구체적으로 설명한다.

[0020] <PVA 필름>

[0021] (소각 X 선 산란 측정)

[0022] 본 발명의 PVA 필름은, 물/메탄올 혼합 용매 중 (체적 비율 : 2/8) 에서 실시한, 소각 X 선 산란 측정으로부터 구해지는 결정 장주기 Ds 와, 상기 혼합 용매에 침지하기 전에 실시한 소각 X 선 산란 측정으로부터 구해지는 결정 장주기 Da 가, $0.15 \leq (Ds - Da)/Da < 0.3$ 의 식을 만족한다.

[0023] 소각 X 선 산란 측정에서는, 시료에 X 선을 조사했을 때, X 선이 원자의 주위에 있는 전자에 의해 산란 또는 간섭하여 일어나는 회절을 해석한다. 특히, $2\Theta < 10^{\circ}$ 이하의 저각 영역에 나타나는 회석을 해석함으로써, 측정 대상인 시료의 구조를 평가할 수 있고, 통상적으로, 수 nm ~ 수십 nm 정도의 크기의 구조를 평가할 수 있다고 되어 있다. 예를 들어, 측정 대상인 시료의 결정 장주기 (폴리머 중에 랜덤하게 존재하는 결정간 거리의 평균치) 를 평가할 수 있다.

[0024] 일반적으로, 규칙적으로 배열하고 있는 물질에 X 선을 입사하면, X 선이 산란된다. 산란한 X 선은 서로 간섭하여, 특정한 방향에서 서로 보강한다. 브래그의 식에 의하면, d 를 격자간 거리, Θ 를 브래그각, λ 를 X 선의 파장으로 했을 때에, $2d \cdot \sin\Theta = n\lambda$ 의 브래그의 식을 만족하는 방향에서만, 이 산란에 의한 회절 X 선이 관측된다.

[0025] PVA 필름에는, PVA 의 분자 사슬이 절첩된 상태인 결정부 (라메라 결정) 와 PVA 의 분자 사슬이 절첩되지 않아, 풀어진 상태인 비정부가 존재한다. 그리고, 본 발명에서는, 결정부 (라메라 결정) 끼리의 결정간 거리의 평균치를 결정 장주기로 한다. 이 결정 장주기는, PVA 필름에 대해 소각 X 선 산란 측정을 실시하여 얻어지는 산란 곡선의 회석 피크로부터 구할 수 있다. 그리고, PVA 필름이 광학 필름 제조용의 원단 필름인 경우에는, 이 결정 장주기에서 유래하는 회절 피크는, 산란 벡터 q (nm^{-1}) 가 0.5 nm^{-1} 부근에 출현하는 것이 일반적으로 알려져 있다.

[0026] (결정 장주기의 산출)

[0027] 본 발명에서는, 소각 X 선 산란 측정의 대상인 PVA 필름을 이하와 같이 조제하여, 측정 샘플로 하였다. 먼저, 측정 대상인 PVA 필름을 폭 방향 (TD 방향), 기계 흐름 방향 (MD 방향) 의 구별 없이, 2 cm × 1 cm 의 사이즈로 복수 장 컷하였다. 이 컷한 PVA 필름을, 온도 20 ℃, 습도 65 % 의 조건에서 24 시간 보관한 후, 측정 셀에 10 장 적층하고, 측정 샘플로 하였다. 여기서, 이 측정 샘플을 공기 (온도 20 ℃, 습도 65 %) 중에서 소각 X 선 산란 측정을 실시했을 때에 얻어지는 산란 곡선으로부터 구한 결정 장주기가, 후술하는 결정 장주기 Da 이다. 또, 마찬가지로 2 cm × 1 cm 의 사이즈로 복수 장 컷한 PVA 필름을, 물/메탄올 혼합 용매 (체적 비율 : 2/8) 에 24 시간 침지한 후, 그 혼합 용매로 채운 측정 셀에 10 장 적층하고, 측정 샘플로 하였다. 여기서, 이 측정 샘플에 대해 소각 X 선 산란 측정을 실시했을 때에 얻어지는 산란 곡선으로부터 구한 결정 장주기가, 후술하는 결정 장주기 Ds 이다.

[0028] 측정 샘플의 조제에 있어서, 측정 셀은, 두께 7.5 ㎛ 의 캡톤 필름을 입사 광측과 반사광측의 창재로서 사용하고, 창재간의 간격을 약 1.5 ㎜ 로 하였다. 이와 같은 구조로 함으로써, 측정 샘플을 측정 셀 중에 밀폐할 수 있다. 또, 이 측정 셀을 사용함으로써, 하기 측정 장치에 있어서의 통상 측정의 배치로, 측정 대상인 PVA 필름을 그 혼합 용매 중에 배치할 수 있다.

[0029] 본 발명에 있어서, 소각 X 선 산란 측정은, 나노 스케일 X 선 구조 평가 장치「Nano Viewer」(주식회사 리가쿠 제조) 에 의해 실시했다. 측정 조건은 이하와 같다.

[0030] 투과 측정

[0031] X 선 : CuKα 선

[0032] 파장 : 0.15418 ㎚

[0033] 출력 : 40 kV-20 ㎃

[0034] 제 1 슬릿 : φ0.4 ㎜

[0035] 제 2 슬릿 : φ0.2 ㎜

[0036] 제 3 슬릿 : φ0.45 ㎜

[0037] 검출기 : 반도체 2 차원 검출기 PILATUS-100K (측정 면적 = 33.5 × 83.8 ㎜)

[0038] 픽셀 사이즈 : 가로세로 0.172 ㎜

[0039] 카메라 길이 : 1004.51 ㎜

[0040] 빔 스토퍼 직경 : 4 ㎜

[0041] X 선 노광 시간 : 1 시간

[0042] 측정 모드 : 통상 측정

[0043] 환경 온도 : 실온 (20 ℃)

[0044] PVA 필름의 소각 X 선 산란 측정에서는, PVA 필름으로부터의 산란에 슬릿 등의 장치, X 선 통과 부분의 공기, 셀 내부의 용매로부터의 산란이 중첩되기 때문에, 이들 산란을 백그라운드로서 보정할 필요가 있다. 그 때문에, 측정 샘플을 측정하여 얻어진 산란 강도로부터, 별도로 산출한 상기 백그라운드의 산란 강도를 뺌으로써, 보정을 실시하였다. 또한, 2 차원 검출기에서 측정된 소각 X 선 산란의 산란 강도 이미지로부터, 산란 벡터 q (nm^{-1}) 에 대한 산란 강도를 방위각 방향으로 적분하고, 산란 벡터 q (nm^{-1}) 와 산란 강도 I (q) 의 일차원 프로파일의 관계를 유도하여, 산란 곡선을 얻었다.

[0045] 상기와 같이, PVA 필름의 소각 X 선 산란 측정에서는, PVA 필름의 결정 장주기에서 유래하는 회석 피크는, 산란 곡선에 있어서, 산란 벡터 q (nm^{-1}) 가 0.5 nm^{-1} 부근에 출현한다. 본 발명에 있어서는, 이 회석 피크의 피크 톱의 산란 벡터 q (nm^{-1}) 의 값으로부터 결정 장주기 Ds 및 결정 장주기 Da 를 산출하였다. 여기서, 이 피크 톱은, 산란 벡터 q (nm^{-1}) 가 0.2 이상, 1.0 이하의 범위에 있어서, 산란 곡선이 위로 볼록해지는 변곡점이다 (도 1 참조).

[0046] 상기에서 구한 산란 벡터 q (nm^{-1}) 의 값으로부터, 결정 장주기 Ds 및 결정 장주기 Da 를 구하는 식은 이하와 같다.

[0047] 결정 장주기 (㎚) = 2π/q

[0048] 본 발명에 있어서, 물/메탄올 혼합 용매 중 (체적 비율 : 2/8) 에서 실시한 소각 X 선 산란 측정으로부터 구해지는 결정 장주기 Ds 와, 상기 혼합 용매에 침지하기 전에 실시한 소각 X 선 산란 측정으로부터 구해지는 결정 장주기가 Da 가, $0.15 \leq (Ds - Da)/Da < 0.3$ 의 식을 만족하는 것이 중요하다.

[0049] 여기서, (Ds − Da)/Da 는, 물/메탄올 혼합 용매 (체적 비율 : 2/8) 에 침지하기 전후의 결정 장주기의 증가율을 의미한다. 물/메탄올 혼합 용매 (체적 비율 : 2/8) 중에서 소각 X 선 산란 측정을 실시함으로써, PVA 필름을 물에 침지했을 때의 팽윤 초기의 결정 용해 상태를 평가할 수 있다. (Ds − Da)/Da (이하,「결정 장주기의 증가율」이라고 칭하는 경우가 있다) 의 상한은 0.3 인 것이 바람직하고, 0.25 인 것이 보다 바람직하다. (Ds − Da)/Da 의 하한은 0.15 인 것이 바람직하고, 0.18 인 것이 보다 바람직하다. 결정 장주기의 증가율이 지나치게 큰 경우, PVA 필름이 물 등의 용매로 팽윤함으로써, PVA 필름 중의 라메라 결정간의 거리가 확대되기 쉽다. 즉, 결정 장주기의 증가율이 지나치게 큰 경우, PVA 필름 중의 비정부가 물 등의 용매를 흡입하

기 쉬워지는 것으로 생각된다. 그 때문에, 편광 필름 등의 광학 필름을 제조할 때의 팽윤 공정에 있어서, PVA 필름이 팽윤 처리욕에 함유되는 물을 흡입하기 쉬워지는 결과, PVA 필름이 확대되기 쉽고 팽윤 주름이 발생하기 쉬워진다. 한편, 결정 장주기의 증가율이 지나치게 작은 경우, PVA 필름 중의 비정부가 물 등의 용매를 흡입하기 어려운 것으로 생각된다. 그 결과, 편광 필름 등의 광학 필름을 제조할 때의 연신 공정에 있어서, PVA 필름의 연신 장력이 높아져, PVA 필름의 파단이 발생하기 쉬워질 우려가 있다.

[0050] 본 발명에 있어서, 물/메탄올 혼합 용매 (체적 비율 : 2/8) 에 침지하기 전에 실시한 소각 X 선 산란 측정으로부터 구해지는, PVA 필름의 결정 장주기 Da 는 10.0 ㎚ 이상인 것이 바람직하다. 또, 결정 장주기 Da 는 15.0 ㎚ 이하인 것이 바람직하다. 여기서, 결정 장주기 Da 는, 물/메탄올 혼합 용매 (체적 비율 : 2/8) 에 침지하기 전, 즉 공기 중 (온도 20 ℃, 습도 65 %) 에서 소각 X 선 산란 측정을 실시하여 구해진다. 결정 장주기 Da 는 11.0 ㎚ 이상인 것이 보다 바람직하다. 결정 장주기 Da 는 14.0 ㎚ 이하인 것이 보다 바람직하다. 결정 장주기 Da 가 10.0 ㎚ 미만이면, PVA 필름 중의 라메라 결정의 두께가 작은 결정 구조로 추정된다. 라메라 결정의 두께가 작으면 편광 필름 등의 광학 필름을 제조할 때의 팽윤 공정에 있어서, PVA 필름을 팽윤 처리욕에 침지시켰을 때에 PVA 필름 중의 라메라 결정의 미세 결정이 용해되기 쉬워지는 결과, PVA 필름이 유연해져서 팽윤 주름이 발생하기 쉬워질 우려가 있다. 한편, 결정 장주기 Da 가 15.0 ㎚ 보다 크면, PVA 필름 중의 라메라 결정의 두께가 크거나, 또는 라메라 결정간의 거리가 길어 비정부가 많은 결정 구조인 것으로 추정된다. 전자의 경우, 편광 필름 등의 광학 필름을 제조할 때의 팽윤 공정에 있어서, PVA 필름 중의 라메라 결정이 충분히 용해되지 않고, 연신 공정에 있어서 PVA 필름의 연신 장력이 지나치게 높아질 우려가 있다. 후자의 경우, 편광 필름 등의 광학 필름을 제조할 때의 팽윤 공정에 있어서, PVA 필름을 팽윤 처리욕에 침지시켰을 때에 PVA 필름 중의 비정부가 팽윤 처리욕에 함유되는 물을 흡입하기 쉬워, PVA 필름이 확대되어 팽윤 주름이 발생하기 쉬울 우려가 있다.

[0051] 본 발명에 있어서, 물/메탄올 혼합 용매 중 (체적 비율 : 2/8) 에서 실시한 소각 X 선 산란 측정으로부터 구해지는 결정 장주기 Ds 는, 12.0 ㎚ 이상인 것이 바람직하다. 또, 결정 장주기 Ds 는 16.0 ㎚ 이하인 것이 바람직하다. 결정 장주기 Ds 는 13.0 ㎚ 이상인 것이 보다 바람직하다. 결정 장주기 Ds 는 15.0 ㎚ 이하인 것이 보다 바람직하다. 결정 장주기 Ds 가 16.0 ㎚ 를 초과하면, PVA 필름 또는 그 PVA 필름으로부터 얻어지는 편광 필름 등의 광학 필름이 흡습했을 때에, PVA 의 분자 사슬이 확대되기 쉽고, PVA 필름 또는 광학 필름의 내습열성이 악화될 우려가 있다. 한편, 결정 장주기 Ds 가 12.0 ㎚ 미만이면, 편광 필름 등의 광학 필름을 제조할 때의 팽윤 공정에 있어서, PVA 필름을 팽윤 처리욕에 침지시켰을 때에, PVA 필름 중의 비정부가 팽윤 처리욕 중에 함유되는 물을 흡입하기 어렵고, 연신 공정에 있어서 PVA 필름의 연신 장력이 지나치게 높아질 우려가 있다.

[0052] 본 발명에 있어서, 결정 장주기 Ds 및 결정 장주기 Da 를 조정하고, 결정 장주기의 증가율을 상기 범위로 컨트롤하는 방법으로는, (1) 필름을 제막할 때의 토출, 건조, 가열 조건의 제어에 의해, PVA 의 결정 상태를 조정하는 방법, (2) PVA 의 종류 (비누화도, 변성량 등) 에 의해, PVA 의 분자 사슬끼리의 상호 작용의 정도를 조정하고 PVA 필름 중의 비정부의 확대를 조정하는 방법, (3) 가소제의 첨가 등에 의해, 라메라 결정의 사이즈를 조정하는 방법, (4) 가교제의 첨가 등에 의해 PVA 의 분자 사슬간의 가교 구조를 조정하고, PVA 의 결정 상태 또는 비정부의 확대를 조정하는 방법, 및 이것들의 조합으로 조정하는 방법을 들 수 있다.

[0053] 상기 (1) 의 방법에 의해, 결정 장주기의 증가율을 상기 범위로 컨트롤하는 경우, 필름을 제막할 때의 토출 조건은, 예를 들어, 제막 원액의 휘발분율을 10 질량% 이상, 40 질량% 이하로 하는 것이 바람직하고, 또, 막상 토출 장치의 출구에 있어서의 전단 속도는 $75s^{-1}$ 이상, $1000s^{-1}$ 인 것이 바람직하다. 또, 필름을 제막할 때의 건조 조건은, 예를 들어, 제막 원액을 유연하는 지지체의 표면 온도는 110 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 지지체 상의 PVA 막의 비접촉면측에 분사하는 열풍의 온도는 150 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 건조노의 온도 또는 건조 롤의 평균 온도 (건조 롤의 표면 온도의 평균치) 는 110 ℃ 이하인 것이 바람직하다. 필름을 제막할 때의 가열 조건은, 예를 들어, 열처리 롤의 표면 온도가 135 ℃ 이하인 것이 바람직하다.

[0054] 상기 (2) 의 방법에 의해, 결정 장주기의 증가율을 상기 범위로 컨트롤하는 경우, PVA 의 비누화도는, 예를 들어, 85 몰% 이상, 95 몰% 이하인 것이 바람직하다. 또, PVA 의 변성량 (폴리비닐알코올 단위 이외의 모노머로 변성된 비율) 은, 예를 들어, 0.3 몰% 이상, 8 몰% 이하인 것이 바람직하다.

[0055] 상기 (3) 의 방법에 의해, 결정 장주기의 증가율을 상기 범위로 컨트롤하는 경우, 가소제의 함유량은, PVA 100 질량부에 대해 2 질량부 이상이고, 20 질량부 이하인 것이 바람직하다. 또, 가소제로는, 에틸렌글리콜, 글리세린, 디에틸렌글리콜, 디글리세린을 사용하는 것이 바람직하다.

[0056] (PVA)

[0057] 본 발명의 PVA 필름이 함유하는 PVA 로서, 비닐에스테르 모노머를 중합하여 얻어지는 비닐에스테르 중합체를 비누화함으로써 제조된 중합체를 사용할 수 있다. 비닐에스테르 모노머로는, 예를 들어, 포름산비닐, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 발레리안산비닐, 라우르산비닐, 스테아르산비닐, 벤조산비닐, 피발산비닐, 바사틱산비닐 등을 들 수 있다. 상기 서술한 것 중에서도, 비닐에스테르 모노머로는, 아세트산비닐이 바람직하다.

[0058] 비닐에스테르 중합체는, 특별히 한정되지 않지만, 단량체로서 1 종 또는 2 종 이상의 비닐에스테르 모노머만을 사용하여 얻어진 중합체가 바람직하고, 단량체로서 1 종의 비닐에스테르 모노머만을 사용하여 얻어진 중합체가 보다 바람직하다. 또한, 비닐에스테르 중합체는, 1 종 또는 2 종 이상의 비닐에스테르 모노머와, 1 종 또는 2 종 이상의 비닐에스테르 모노머와 공중합 가능한 그 밖의 모노머의 공중합체여도 된다.

[0059] 그 밖의 모노머로는, 예를 들어, 에틸렌 ; 프로필렌, 1-부텐, 이소부텐 등의 탄소수 3 ~ 30 의 올레핀 ; 아크릴산 또는 그 염 ; 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산n-프로필, 아크릴산i-프로필, 아크릴산n-부틸, 아크릴산i-부틸, 아크릴산t-부틸, 아크릴산2-에틸헥실, 아크릴산도데실, 아크릴산옥타데실 등의 아크릴산에스테르 ; 메타크릴산 또는 그 염 ; 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산n-프로필, 메타크릴산i-프로필, 메타크릴산n-부틸, 메타크릴산i-부틸, 메타크릴산t-부틸, 메타크릴산2-에틸헥실, 메타크릴산도데실, 메타크릴산옥타데실 등의 메타크릴산에스테르 ; 아크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N-에틸아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드, 아크릴아미드프로판술폰산 또는 그 염, 아크릴아미드프로필디메틸아민 또는 그 염, N-메틸올아크릴아미드 또는 그 유도체 등의 아크릴아미드 유도체 ; 메타크릴아미드, N-메틸메타크릴아미드, N-에틸메타크릴아미드, 메타크릴아미드프로판술폰산 또는 그 염, 메타크릴아미드프로필 디메틸아민 또는 그 염, N-메틸올메타크릴아미드 또는 그 유도체 등의 메타크릴아미드 유도체 ; N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드, N-비닐피롤리돈 등의 N-비닐아미드 ; 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, n-프로필비닐에테르, i-프로필비닐에테르, n-부틸비닐에테르, i-부틸비닐에테르, t-부틸비닐에테르, 도데실비닐에테르, 스테아릴비닐에테르 등의 비닐에테르 ; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 시안화비닐 ; 염화비닐, 염화비닐리덴, 불화비닐, 불화비닐리덴 등의 할로겐화비닐 ; 아세트산알릴, 염화알릴 등의 알릴 화합물 ; 말레산 또는 그 염, 에스테르 혹은 산 무수물 ; 이타콘산 또는 그 염, 에스테르 혹은 산 무수물 ; 비닐트리메톡시실란 등의 비닐실릴 화합물 ; 아세트산이소프로페닐 등을 들 수 있다. 또한, 비닐에스테르 중합체는, 상기 서술한 그 밖의 모노머 중 1 종 또는 2 종 이상에서 유래하는 구조 단위를 가질 수 있다.

[0060] 비닐에스테르 중합체에서 차지하는 그 밖의 모노머에서 유래하는 구조 단위의 비율 (이하,「변성도」라고 칭하는 경우가 있다.) 은, 본 발명의 효과를 방해하지 않는 한 반드시 제한되지 않지만, 비닐에스테르 중합체를 구성하는 전체 구조 단위의 몰수에 기초하여, 15 몰% 이하인 것이 바람직하고, 5 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 1 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.1 몰% 이하인 것이 보다 더 바람직한 경우도 있다.

[0061] PVA 의 중합도는, 특별히 제한되지 않지만, 1,000 이상인 것이 바람직하다. 또, PVA 의 중합도는, 8,000 이하가 바람직하다. PVA 의 중합도는, 얻어지는 광학 필름의 광학 성능 (광 투과성, 편광성 등) 및 내습열성을 높이는 관점에서, 1,500 이상인 것이 보다 바람직하고, 2,000 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, PVA 의 중합도는, PVA 의 생산성을 높이는 관점에서, 5,000 이하인 것이 보다 바람직하고, 4,000 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0062] 여기서, 중합도란, JIS K 6726-1994 의 기재에 준하여 측정되는 평균 중합도를 의미한다. 즉, 본 발명에 있어서, 중합도 (Po) 는, PVA 의 잔존 아세트산 기를 재비누화하고, 정제한 후, 30 ℃ 의 수중에서 측정한 극한 점도 [η] (데시 리터/g) 로부터, 다음 식에 의해 구할 수 있다.

[0063] $$중합도 P_o = ([\eta] \times 10^4 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

[0064] 본 발명에 있어서, PVA 의 비누화도의 하한은, 98.7 몰% 인 것이 바람직하고, 99.0 몰% 인 것이 보다 바람직하고, 99.5 몰% 인 것이 더욱 바람직하고, 99.8 몰% 인 것이 특히 바람직하고, 99.9 몰% 인 것이 바람직하다. 비누화도가 상기 하한 이상임으로써, 광학 성능 및 내습열성이 우수한 광학 필름이 얻어진다.
한편, 비누화도의 상한에 특별히 제한은 없지만, PVA 의 생산성의 관점에서, 비누화도의 상한은 99.99 몰% 인 것이 바람직하다.

[0065] 여기서, PVA 의 비누화도는, 비누화에 의해 비닐알코올 단위로 변환될 수 있는 구조 단위 (전형적으로는 비닐에스테르 모노머 단위) 와 비닐알코올 단위의 합계 몰수에 대해, 비닐알코올 단위의 몰수가 차지하는 비율 (몰%)

을 말한다. PVA 의 비누화도는, JIS K 6726-1994 의 기재에 준하여 측정할 수 있다.

[0066] 본 발명의 PVA 필름은, 1 종류의 PVA 를 단독으로 함유해도 되고, 중합도, 비누화도 및 변성도 등이 서로 상이한 2 종 이상의 PVA 를 함유해도 된다.

[0067] PVA 필름에 있어서의 PVA 의 함유량의 비율의 상한은, 특별히 제한되지 않는다. 한편, PVA 의 함유량의 비율의 하한은, 50 질량% 인 것이 바람직하고, 80 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 85 질량% 인 것이 더욱 바람직하다.

[0068] (가소제)

[0069] 본 발명의 PVA 필름은, 가소제를 함유하는 것이 바람직하다. PVA 필름이 가소제를 함유함으로써, 편광 필름 등의 광학 필름을 제조할 때의 연신 공정에 있어서, PVA 필름의 연신성을 높일 수 있다. 가소제로는 다가 알코올이 바람직하다. 다가 알코올로는, 에틸렌글리콜, 글리세린, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디글리세린, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 트리메틸올프로판 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 연신성의 향상 효과의 점에서 글리세린이 바람직하다. 가소제는, 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0070] PVA 필름 중의 가소제의 함유량을 조정함으로써, 라메라 결정의 양 또는 라메라 결정의 사이즈를 조정할 수 있다. PVA 의 분자 사슬의 1 차 구조에 따라 다르기도 하지만, 일반적으로 가소제를 함유하지 않는 PVA 필름에 비해, 소량의 가소제를 함유하는 PVA 필름은 열처리에 의해 결정 성장이 진행되기 쉬워진다. 이것은, 소량의 가소제에 의해, PVA 필름 중의 PVA 분자가 이동하기 쉬워지고, 에너지적으로 보다 안정적인 결정 구조를 취하기 쉬워지기 때문인 것으로 추정된다. 그리고, PVA 필름의 결정 성장이 진행되면, PVA 필름 중의 라메라 결정의 사이즈가 커져, 결정 장주기 Da 는 커지는 경향이 있다. 한편, PVA 필름이 과잉량의 가소제를 함유하면 결정 성장이 저해되기 쉬워진다. 이것은 PVA 분자의 수산기와 상호 작용하는 가소제의 양이 많아져, PVA 분자간의 상호 작용이 약해지기 때문인 것으로 추정된다. 또, PVA 필름이 가소제를 함유하면 비정부가 물을 빨아들이기 쉬워져, 결정 장주기의 증가율은 커지는 경향이 있다.

[0071] PVA 필름 중의 라메라 결정의 사이즈를 적절한 범위로 조정하고, 결정 장주기 Da 및 결정 장주기의 증가율을 조정하는 관점에서는, 가소제의 함유량은 PVA 100 질량부에 대해 3 질량부 이상인 것이 바람직하다. 또, 가소제의 함유량은 PVA 100 질량부에 대해 20 질량부 이하인 것이 바람직하다. 가소제의 함유량이 PVA 100 질량부에 대해 2 질량부 미만인 경우, 및 20 질량부를 초과하는 경우 모두, PVA 필름 중의 라메라 결정의 사이즈가 지나치게 작아지는 경향이 있다. 그 결과, 결정 장주기 Da 가 작아져, PVA 필름의 결정 장주기의 증가율이 소정의 범위 밖이 될 우려가 있다. 가소제의 함유량은 PVA 100 질량부에 대해, 5 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 8 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또, 가소제의 함유량은, 17 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 15 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0072] (계면 활성제)

[0073] 본 발명의 PVA 필름은, 계면 활성제를 함유하는 것이 바람직하다. 계면 활성제를 함유하는 제막 원액을 사용하여 PVA 필름을 제조함으로써, PVA 필름 제막 성이 향상된다. 그 결과, PVA 필름의 두께 불균일의 발생이 억제됨과 함께, 제막에 사용하는 금속 롤이나 벨트로부터의 PVA 필름의 박리가 용이해진다. 계면 활성제를 함유하는 제막 원액으로부터 PVA 필름을 제조하는 경우에는, 얻어지는 PVA 필름 중에는 계면 활성제가 함유된다.

[0074] 계면 활성제의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 금속 롤이나 벨트로부터의 PVA 필름의 박리성의 관점 등에서, 아니온성 계면 활성제 및 논이온성 계면 활성제가 바람직하다.

[0075] 아니온성 계면 활성제로는, 예를 들어 라우르산칼륨 등의 카르복실산형 ; 폴리옥시에틸렌라우릴에테르 황산염, 옥틸술페이트 등의 황산에스테르형 ; 도데실벤젠술포네이트 등의 술폰산형 등을 들 수 있다.

[0076] 논이온성 계면 활성제로는, 예를 들어 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 알킬에테르형 ; 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르 등의 알킬페닐에테르형 ; 폴리옥시에틸렌라우레이트 등의 알킬에스테르형 ; 폴리옥시에틸렌라우릴아미노에테르 등의 알킬아민형 ; 폴리옥시에틸렌라우르산아미드 등의 알킬아미드형 ; 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌에테르 등의 폴리프로필렌글리콜에테르형 ; 라우르산디에탄올아미드, 올레산디에탄올아미드 등의 알칸올아미드형 ; 폴리옥시알킬렌알릴페닐에테르 등의 알릴페닐에테르형 등을 들 수 있다.

[0077] 계면 활성제는, 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0078] PVA 필름이 계면 활성제를 함유하는 경우, PVA 필름 중의 계면 활성제의 함유량의 하한은, PVA 100 질량부에 대해, 0.01 질량부인 것이 바람직하고, 0.02 질량부인 것이 보다 바람직하고, 0.05 질량부인 것이 더욱 바람직하다. 계면 활성제의 함유량을 상기 하한 이상으로 함으로써, PVA 필름의 제막성 및 박리성이 보다 향상된다.

한편, PVA 필름 중의 계면 활성제의 함유량의 상한은, PVA 100 질량부에 대해, 0.5 질량부인 것이 바람직하고, 0.3 질량부인 것이 보다 바람직하고, 0.2 질량부인 것이 더욱 바람직하다. 계면 활성제의 함유량을 상기 상한 이하로 함으로써, 계면 활성제가 PVA 필름의 표면에 블리드 아웃되어 블로킹이 발생하여, 취급성이 저하되는 것을 억제할 수 있다.

[0079] (그 밖의 첨가제 등)

[0080] 본 발명의 PVA 필름에는, 추가로, 충전제, 구리 화합물 등의 가공 안정제, 내후성 안정제, 착색제, 자외선 흡수제, 광 안정제, 산화 방지제, 대전 방지제, 난연제, 그 밖의 열가소성 수지, 윤활제, 향료, 소포제, 소취제, 증량제, 박리제, 이형제, 보강제, 가교제, 곰팡이 방지제, 방부제, 결정화 속도 지연제 등의 첨가제가 필요에 따라 적절히 함유되어 있어도 된다.

[0081] 본 발명의 PVA 필름에 있어서의, PVA, 가소제 및 계면 활성제의 합계가 차지하는 비율은, 80 질량% 이상인 것이 바람직하고, 90 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 95 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 99 질량% 이상인 것이 보다 더 바람직한 경우도 있다. 본 발명의 PVA 필름이, PVA, 가소제 및 계면 활성제로부터 실질적으로 구성되어 있음으로써, 본 발명의 PVA 필름을 사용하여 편광 필름을 제조한 경우에, 편광 성능이 우수한 편광 필름을 얻을 수 있다.

[0082] (형상·물성 등)

[0083] 본 발명의 PVA 필름은, 광학 필름의 재료로서 사용되는, 이른바 광학 필름 제조용의 원단 필름이다. 단, 본 발명의 PVA 필름은, 롤상으로 되어 있는 것에 한정되는 것은 아니다.

[0084] 본 발명의 PVA 필름의 평균 두께는 특별히 제한되지 않는다. PVA 필름의 평균 두께의 하한으로는 1 ㎛ 인 것이 바람직하고, 5 ㎛ 인 것이 보다 바람직하고, 10 ㎛ 가 더욱 바람직하고, 15 ㎛ 인 것이 특히 바람직하다.

평균 두께가 상기 하한 이상임으로써, 편광 필름 등의 광학 필름을 제조할 때의 연신 공정에 있어서, PVA 필름의 파단을 억제할 수 있다. 한편, PVA 필름의 평균 두께의 상한으로는, 60 ㎛ 인 것이 바람직하고, 50 ㎛ 인 것이 보다 바람직하고, 45 ㎛ 인 것이 더욱 바람직하고, 35 ㎛ 인 것이 보다 더 바람직하다. 평균 두께가 상기 상한 이하임으로써, 본 발명의 효과를 충분히 발휘할 수 있다. 또한,「평균 두께」란, 임의의 5 점에서 측정한 두께의 평균치를 말한다 (이하, 평균 두께에 대해 마찬가지이다.).

[0085] 본 발명의 PVA 필름은, 1 층의 PVA 층으로 이루어지는 단층 필름이어도 되고, 1 층의 PVA 층을 포함하는 다층 필름이어도 된다. 단, 본 발명의 PVA 필름을 편광 필름 제조용의 원단 필름으로서 사용하는 경우 등은, 단층 필름인 것이 바람직하다. 본 발명의 PVA 필름이 다층 필름의 PVA 층으로서 포함되는 경우, PVA 층의 평균 두께의 하한은, 1 ㎛ 인 것이 바람직하고, 5 ㎛ 인 것이 보다 바람직하고, 10 ㎛ 인 것이 더욱 바람직하고, 15 ㎛ 인 것이 특히 바람직하다. 평균 두께가 상기 하한 이상임으로써, 편광 필름 등의 광학 필름을 제조할 때의 연신 공정에 있어서, PVA 필름의 파단을 억제할 수 있다. 또, PVA 층의 평균 두께의 상한으로는, 60 ㎛ 인 것이 바람직하고, 50 ㎛ 인 것이 보다 바람직하고, 45 ㎛ 인 것이 더욱 바람직하고, 35 ㎛ 인 것이 보다 더 바람직하다. 평균 두께가 상기 상한 이하임으로써, 본 발명의 효과를 충분히 발휘할 수 있다.

[0086] 다층 필름이란, 2 층 이상의 층을 갖는 필름을 말한다. 다층 필름의 층수는, 5 층 이하여도 되고, 3 층 이하여도 된다. 다층 필름으로는, 기재 수지층과 PVA 층의 적층 구조를 갖는 적층 필름을 들 수 있다. 기재 수지층의 평균 두께는, 예를 들어 20 ㎛ 이상인 것이 바람직하다. 또, 기재 수지층의 평균 두께는, 예를 들어 500 ㎛ 이하인 것이 바람직하다. 다층 필름에 있어서의 기재 수지층은, PVA 층과 함께 1 축 연신할 수 있는 것인 것이 바람직하다. 기재 수지층을 구성하는 수지로는, 폴리에스테르, 폴리올레핀 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 비정질 폴리에스테르가 바람직하고, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 및 폴리에틸렌테레프탈레이트에 이소프탈산, 1,4-시클로헥산디메탄올 등의 공중합 성분을 공중합시킨 비정질 폴리에스테르가 바람직하게 사용된다. 기재 수지층과 PVA 층 사이에는, 접착제층이 형성되어 있어도 된다.

[0087] 본 발명의 PVA 필름의 폭은 특별히 제한되지 않고, 그 용도 등에 따라 결정할 수 있다. 예를 들어, PVA 필름의 폭의 하한은 3 m 가 바람직하다. 폭의 하한이 3 m 임으로써, 최근, 대화면화가 진행되고 있는 액정 텔

레비전이나 액정 모니터의 용도에 바람직하다. 특히, 본 발명의 PVA 필름에 의하면, 편광 필름 등의 광학 필름을 제조할 때의 팽윤 공정에 있어서, PVA 필름에 팽윤 주름이 발생하는 것을 억제할 수 있기 때문에, 제조 난이도가 높은 폭 3 m 이상의 광학 필름을 제조할 때에 바람직하게 사용할 수 있다. 한편, PVA 필름의 폭의 상한은 7 m 가 바람직하다. 폭의 상한을 7 m 로 함으로써, 실용화되고 있는 장치에서 편광 필름 등의 광학 필름을 제조하는 경우에, 효율적으로 연신 처리 (1 축 연신 처리) 를 실시할 수 있다.

[0088] 본 발명의 PVA 필름의 팽윤도는, 얻어지는 광학 필름의 생산성이나 광학 성능의 관점 등에서, 140 % 이상인 것이 바람직하다. 또, 본 발명의 PVA 필름의 팽윤도는 400 % 이하인 것이 바람직하다. 팽윤도의 하한은, 170 % 인 것이 보다 바람직하고, 180 % 인 것이 더욱 바람직하고, 190 % 인 것이 특히 바람직하다. 또, 팽윤도의 상한은, 220 % 인 것이 보다 바람직하고, 210 % 인 것이 더욱 바람직하다. PVA 필름의 팽윤도는, 예를 들어, PVA 필름의 열처리의 온도를 높이는 것에 의해, 보다 작은 값으로 조정할 수 있다.

[0089] 여기서,「PVA 필름의 팽윤도」란, 다음 식에 의해 구한 값을 말한다.

[0090] 팽윤도(%) = 100 × N/M

[0091] 식 중, N 은 PVA 필름으로부터 채취한 샘플을 30 ℃ 의 증류수 중에 30 분간 침지 후, 표면의 물을 제거한 후의 샘플의 질량 (g) 을 나타낸다. M 은 그 샘플을 105 ℃ 의 건조기에서 16 시간 건조시킨 후의 샘플의 질량 (g) 을 나타낸다.

[0092] 본 발명의 PVA 필름은, 통상적으로, 실질적으로 연신되어 있지 않은 필름 (비연신 필름, 미연신 필름) 이다. 또, PVA 필름의 면내 위상차는 100 ㎚ 이하인 것이 바람직하고, 50 ㎚ 이하인 것이 보다 바람직하다. 통상적으로, 본 발명의 PVA 필름을 연신 처리 (1 축 연신 처리 또는 2 축 연신 처리) 하는 것 등에 의해, 광학 필름을 얻을 수 있다.

[0093] 본 발명의 PVA 필름에 의하면, 편광 필름 등의 광학 필름을 제조할 때의 팽윤 공정에 있어서, PVA 필름에 팽윤 주름이 발생하는 것을 억제할 수 있어, 박형의 편광 필름 등의 광학 필름을 양호한 생산성으로 제조할 수 있다. 본 발명의 PVA 필름에 의해 제조할 수 있는 광학 필름으로는, 편광 필름, 위상차 필름, 시야각 향상 필름, 휘도 향상 필름 등을 들 수 있고, 편광 필름인 것이 바람직하다.

[0094] <PVA 필름의 제조 방법>

[0095] 본 발명에 있어서, PVA 필름의 제막 방법은, PVA 에 용매, 첨가제 등을 첨가하여 균일화시킨 제막 원액을 사용하여, 유연 제막법, 습식 제막법 (빈용매 중에 대한 토출), 건습식 제막법, 겔 제막법 (제막 원액을 일단 냉각 겔화한 후, 용매를 추출 제거하고, PVA 계 중합체 필름을 얻는 방법), 혹은 이것들의 조합에 의해 제막하는 방법이나, 압출기 등을 사용하여 상기 제막 원액을 얻어, 이것을 T 다이 등으로부터 압출하는 것에 의해 제막하는 용융 압출 제막법이나 인플레이션 성형법 등, 임의의 방법에 의해 제막할 수 있다. 이것들 중에서도, 유연 제막법 및 용융 압출 제막법이, 균질인 필름을 양호한 생산성으로 얻을 수 있기 때문에, 바람직하다. 이하, PVA 필름의 유연 제막법 또는 용융 압출 제막법에 대해 설명한다.

[0096] PVA 필름을 유연 제막법 또는 용융 압출 제막법으로 제막하는 경우, 상기의 제막 원액은 금속 롤이나 금속 벨트 등의 지지체 위에 막상으로 유연되고, 가열되어 용매가 제거됨으로써, 고화시켜 필름화한다. 고화시킨 필름은 지지체로부터 박리되어, 필요에 따라 건조 롤, 건조노 등에 의해 건조되고, 추가로 필요에 따라 열처리되어, 권취되는 것에 의해, 롤상의 장척의 PVA 필름을 얻을 수 있다.

[0097] 지지체 상에 유연된 제막 원액 (이하,「PVA 막」이라고 칭하는 경우가 있다) 은, 지지체 상 및 그 후의 건조 공정에서 가열 건조되는 동안에 결정화가 진행된다. 특히 제막 원액이, 휘발분율 (수분율) 이 높은 상태에서 가열됨으로써, 제막 원액 (PVA 막) 에 있어서의 PVA 의 분자 사슬의 운동성이 높아져, 결정화가 진행된다. 그 결과, PVA 필름 중의 라메라 결정의 양이 많아지고, 결정 장주기 Da 는 작아지는 경향이 있다. 여기서, 건조 속도가 지나치게 빠르면 PVA 필름의 결정화가 충분히 진행되지 않아, 라메라 결정의 양이 적어지고 결정 장주기 Da 는 커지는 경향이 있다. 한편, 건조 속도가 지나치게 느리면 PVA 필름의 결정 성장이 진행되어, 라메라 결정의 사이즈가 커지고, 결정 장주기 Da 는 커지는 경향이 있다. 또, 건조시에, 부여하는 열량이 지나치게 많으면, PVA 필름 중의 라메라 결정의 사이즈가 커져, 결정 장주기 Da 가 지나치게 커지거나, 결정 장주기의 증가율이 지나치게 작아지거나 하는 경향이 있다.

[0098] 제막 원액의 휘발분율 (제막시 등에 휘발이나 증발에 의해 제거되는 용매 등의 휘발성 성분의 비율) 은, 50 질량% 이상인 것이 바람직하고, 55 질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, 제막 원액의 휘발분율은, 90

질량% 이하인 것이 바람직하고, 80 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 휘발분율이 50 질량% 미만이면, 제막 원액의 점도가 높아져, PVA 필름의 제막이 곤란해지는 경우가 있다. 한편, 휘발분 농도가 90 질량%를 초과하면, 점도가 낮아져 PVA 필름의 두께의 균일성이 저해되기 쉽다.

[0099] 여기서, 본 발명에 있어서의「제막 원액의 휘발분율」이란, 하기의 식에 의해 구한 휘발분율을 말한다.

[0100] 제막 원액의 휘발분율 (질량%) = {(Wa − Wb)/Wa} × 100

[0101] (식 중, Wa 는 제막 원액의 질량 (g) 을 나타내고, Wb 는 Wa (g) 의 제막 원액을 105 ℃ 의 전열 건조기 중에서 16 시간 건조시켰을 때의 질량 (g) 을 나타낸다.)

[0102] 제막 원액의 조정 방법에 특별히 제한은 없고, 예를 들어, PVA 와 가소제, 계면 활성제 등의 첨가제를 용해 탱크 등에서 용해시키는 방법이나, 1 축 또는 2 축 압출기를 사용하여 함수 상태의 PVA 를 용융 혼련할 때에, 가소제, 계면 활성제 등과 함께 용융 혼련하는 방법 등을 들 수 있다.

[0103] PVA 필름을 유연 제막법 또는 용융 압출 제막법으로 제막하는 경우, 상기의 제막 원액은, 막상 토출 장치로부터 금속 롤이나 금속 벨트 등의 지지체 상에 막상으로 유연되고, 가열되어 용매가 제거됨으로써, 고화되어 필름화한다.

[0104] 본 발명의 PVA 필름은, 물/메탄올 혼합 용매 (체적 비율 : 2/8) 에 침지하기 전후의 결정 장주기의 증가율이 특정한 범위 내에 있다. 이 증가율은, PVA 필름 중의 라메라 결정간에 존재하는 비정부에 있어서의 PVA 의 분자 사슬의 낙합 정도에 영향을 받는 것으로 추정된다. 그 때문에, 제막 원액이 강한 전단력을 받는, 막상 토출 장치의 출구에 있어서의 전단 속도를 조정함으로써, PVA 필름의 결정 장주기의 증가율을 제어할 수 있다.

이와 같은 관점에서, 막상 토출 장치의 출구에 있어서의 전단 속도는 $75s^{-1}$ 이상인 것이 바람직하고, $100s^{-1}$ 이상인 것이 보다 바람직하고, $125s^{-1}$ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 막상 토출 장치의 출구에 있어서의 전단 속도는 $1000s^{-1}$ 인 것이 바람직하고, $900s^{-1}$ 이하인 것이 보다 바람직하고, $800s^{-1}$ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 전단 속도가 상기 범위 밖이면, 편광 필름 등의 광학 필름을 제조할 때의 팽윤 공정에 있어서, PVA 필름 중의 비정부가 팽윤 처리욕에 함유되는 물을 지나치게 흡입하는 경향이 있다.

[0105] 본 발명에 있어서, 막상 토출 장치의 출구에 있어서의 전단 속도는, 일반적인 T 다이나 I 다이의 경우, 다이 립에 있어서의 제막 원액 유로의 벽면에서의 전단 속도를 가리키고, 이하의 식으로 계산할 수 있다.

[0106] $$\gamma = 6Q / Wh^2$$

[0107] 여기서, γ 는 벽면에서의 전단 속도 (s^{-1}), W 는 다이 립의 폭 (㎝), h 는 다이 립의 개도 (㎝), Q 는 제막 원액의 다이 립으로부터의 토출 속도 (㎤/s) 를 의미한다.

[0108] 제막 원액을 유연하는 지지체의 표면 온도는 50 ℃ 이상인 것이 바람직하다. 또, 제막 원액을 유연하는 지지체의 표면 온도는 110 ℃ 이하인 것이 바람직하다. 표면 온도가 50 ℃ 미만인 경우, 제막 원액의 건조에 필요로 하는 시간이 길어져 생산성이 저하되는 경향이 있다. 한편, 표면 온도가 110 ℃ 를 초과하는 경우에는, 발포 등에 의해 PVA 필름의 막면에 이상을 발생시키기 쉬워지는 경향이 있다. 또, 제막 원액이 급속히 건조됨으로써, PVA 필름의 결정화가 충분히 진행되지 않아, 라메라 결정의 양이 적어지고 결정 장주기 Da 는 커지는 경향이 있다. PVA 필름의 결정 장주기의 증가율을 조절하기 쉽게 하는 관점에서, 지지체의 표면 온도는 60 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 65 ℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, 지지체의 표면 온도는 100 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 95 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0109] 지지체 상에서 PVA 막을 가열함과 함께, PVA 막의 비접촉면측의 전체 영역에 풍속 1 ~ 10 m/초의 열풍을 균일하게 분사하여, 건조 속도를 조절해도 된다. 비접촉면측에 분사하는 열풍의 온도는, 건조 효율이나 건조의 균일성 등의 점에서, 50 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 70 ℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, 비접촉면측에 분사하는 열풍의 온도는, 건조 효율이나 건조의 균일성 등의 점에서, 150 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 120 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0110] PVA 막은 지지체 상에서 바람직하게는 휘발분율 5 ~ 50 질량% 까지 건조된 후, 박리되고, 필요에 따라 다시 건조된다. 건조의 방법에 특별히 제한은 없고, 건조노나 건조 롤에 접촉시키는 방법을 들 수 있다. 복수의 건조 롤로 건조시키는 경우에는, 필름의 일방의 면과 타방의 면을 교대로 건조 롤에 접촉시키는 것이, 양면을 균일화시키기 위해 바람직하다. 건조 롤의 수는, 3 개 이상인 것이 바람직하고, 4 개 이상인 것이 보

다 바람직하고, 5 개 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 건조 롤의 수는, 30 개 이하인 것이 더욱 바람직하다. 건조노의 온도 또는 건조 롤의 평균 온도 (건조 롤의 표면 온도의 평균치) 는, 110 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 100 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 90 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 85 ℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 건조노의 온도 또는 건조 롤의 평균 온도가 지나치게 높으면, PVA 필름의 결정 성장이 진행되어, PVA 필름 중의 라메라 결정의 사이즈가 커지는 경향이 있다. 그 결과, 결정 장주기 Da 가 커지고, 결정 장주기의 증가율이 지나치게 작아질 우려가 있다. 한편, 건조노의 온도 또는 건조 롤의 평균 온도는, 40 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 45 ℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 50 ℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 건조노의 온도 또는 건조 롤의 평균 온도가 지나치게 낮으면, PVA 필름의 결정 성장이 불충분해져, PVA 필름 중의 라메라 결정의 사이즈가 작아지는 경향이 있다. 그 결과, 결정 장주기 Da 가 지나치게 작아지거나, 결정 장주기의 증가율이 지나치게 커지거나 할 우려가 있다.

[0111] 건조 후의 PVA 필름에 대해, 필요에 따라 추가로 열처리를 실시할 수 있다. 열처리를 실시함으로써, PVA 필름의 강도, 팽윤도, 복굴절률 등을 조정할 수 있다. 열처리를 실시하기 위한 열처리 롤의 표면 온도는 60 ℃ 이상인 것이 바람직하다. 또, 열처리 롤의 표면 온도는, 135 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 130 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 열처리 롤의 표면 온도가 지나치게 높으면, 부여하는 열량이 지나치게 많아 PVA 필름 중의 라메라 결정의 사이즈가 커져, 결정 장주기 Da 가 지나치게 커지거나, 결정 장주기의 증가율이 지나치게 작아지거나 하는 경향이 있다.

[0112] 이와 같이 하여 제조된 PVA 필름은, 필요에 따라, 추가로 조습 처리, 필름 양 단부 (귀부) 의 컷 등을 실시하여, 원통상의 코어의 위에 롤상으로 권취되고, 방습 포장되어, 제품이 된다.

[0113] 상기 서술한 일련의 처리에 의해 최종적으로 얻어지는 PVA 필름의 휘발분율은 반드시 한정되지 않지만, PVA 필름의 휘발분율은, 1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 2 질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, PVA 필름의 휘발분율은, 5 질량% 이하인 것이 바람직하고, 4 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0114] 또한, 본 발명의 PVA 필름이 다층 필름인 경우, 예를 들어 기재 수지 필름 (기재 수지층) 위에 제막 원액을 도포함으로써 다층 필름을 제조할 수 있다. 이 때, PVA 층과 기재 수지층 사이의 접착성을 개선하기 위해, 기재 수지 필름의 표면을 개질하거나, 기재 수지 필름의 표면에 접착제를 도포하거나 해도 된다.

[0115] ＜광학 필름의 제조 방법＞

[0116] 본 발명의 광학 필름의 제조 방법은, 상기 서술한 PVA 필름을 1 축 연신하는 공정을 구비한다. 이하에는, 광학 필름의 제조 방법의 일례로서, 편광 필름의 제조 방법을 들어 구체적으로 설명한다.

[0117] 편광 필름의 제조 방법으로는, PVA 필름을 각각, 염색하는 염색 공정, 1 축 연신하는 연신 공정, 및 필요에 따라 추가로 팽윤시키는 팽윤 공정, 가교시키는 가교 공정, 고정 처리하는 고정 처리 공정, 세정하는 세정 공정, 건조시키는 건조 공정, 열처리하는 열처리 공정 등을 구비하는 방법을 들 수 있다. 이 경우, 각 공정의 순서에는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 팽윤 공정, 염색 공정, 가교 공정, 연신 공정, 고정 처리 공정 등의 순서로 실시할 수 있다. 또, 1 개 또는 2 이상의 공정을 동시에 실시할 수도 있고, 각 공정을 2 회 또는 그 이상 실시할 수도 있다. 특히, 본 발명의 PVA 필름은 팽윤 공정에서의 팽윤 주름의 발생을 억제할 수 있기 때문에, 팽윤 공정을 갖는 편광 필름의 제조 방법에서 사용되는 필름으로서 유용하다.

[0118] 팽윤 공정은, 물 등을 함유하는 팽윤 처리욕에 PVA 필름을 침지함으로써 실시할 수 있다. 팽윤 처리욕의 온도는, 20 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 22 ℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 25 ℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 팽윤 처리욕의 온도는, 55 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 50 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 45 ℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또, 팽윤 처리욕에 침지하는 시간은, 예를 들어 0.1 분 이상인 것이 바람직하고, 0.5 분 이상인 것이 보다 바람직하다. 팽윤 처리욕에 침지하는 시간은, 예를 들어 5 분 이하인 것이 바람직하고, 3 분 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 팽윤 처리욕에 사용하는 물은 순수에 한정되지 않고, 각종 성분이 용해된 수용액이어도 되고, 물과 수성 매체의 혼합물이어도 된다.

[0119] 염색 공정은, 이색성 색소를 함유하는 용액 (염색 처리욕) 에 PVA 필름을 접촉시킴으로써 실시할 수 있다. 이색성 색소로는 요오드계 색소를 사용하는 것이 일반적이다. 염색의 타이밍으로는, 1 축 연신 전, 1 축 연신시 및 1 축 연신 후 중 어느 단계여도 된다. 염색 처리욕으로는, 요오드-요오드화칼륨을 함유하는 용액이 바람직하고, 이 용액은 수용액인 것이 바람직하다. 염색 처리욕에 있어서의 요오드의 농도는 0.01 질량% 이상인 것이 바람직하다. 또, 요오드의 농도는 0.5 질량% 이하인 것이 바람직하다. 요오드화칼륨의 농도는 0.01 질량% 이상인 것이 바람직하다. 또, 요오드화칼륨의 농도는 10 질량% 이하인 것이 바람직하다.

또, 염색 처리욕의 온도는 20 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 25 ℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 염색 처리욕의 온도는 50 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 40 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 염색 시간은 0.2 분 이상인 것이 바람직하다. 또, 염색 시간은 5 분 이하인 것이 바람직하다.

[0120] PVA 필름 중의 PVA 를 가교시키는 가교 공정을 실시함으로써, 고온에서 습식 연신할 때에 PVA 가 물에 용출되는 것을 효과적으로 억제할 수 있다. 이 관점에서 가교 공정은 염색 공정 후이고 연신 공정의 전에 실시하는 것이 바람직하다. 가교 공정은, 가교제를 함유하는 수용액 (가교 처리욕) 에 PVA 필름을 침지함으로써 실시할 수 있다. 가교제로는, 붕산, 붕사 등의 붕산염 등의 붕소 화합물의 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다. 가교 처리욕에 있어서의 가교제의 농도는 1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 1.5 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 2 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 가교제의 농도는 15 질량% 이하인 것이 바람직하고, 7 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 6 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 가교제의 농도가 상기 범위 내에 있음으로써, PV 필름의 연신성을 충분히 유지할 수 있다. 가교 처리욕은 요오드화칼륨 등을 함유해도 된다. 가교 처리욕의 온도는, 20 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 25 ℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, 가교 처리욕의 온도는, 60 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 55 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 온도를 상기 범위 내로 함으로써 PVA 필름을 효율적으로 가교할 수 있다.

[0121] PVA 필름을 1 축 연신하는 연신 공정은, 습식 연신법 또는 건식 연신법 중 어느 것으로 실시해도 된다. 습식 연신법의 경우에는, 붕산을 함유하는 수용액 (연신 처리욕) 중에서 실시할 수도 있고, 상기 서술한 염색 처리욕 중이나 후술하는 고정 처리욕 중에서 실시할 수도 있다. 또, 건식 연신법의 경우에는, 실온 (25 ℃) 인 상태에서 연신을 실시해도 되고, 가열하면서 연신해도 되고, 흡수 후의 PVA 필름을 사용하여 공기 중에서 실시할 수도 있다. 이것들 중에서도, 폭 방향으로 높은 균일성으로 연신할 수 있는 점에서 습식 연신법이 바람직하고, 연신 처리욕 중에서 1 축 연신하는 것이 보다 바람직하다. 연신 처리욕에 있어서의 붕산의 농도는, 0.5 질량% 이상인 것이 바람직하고, 1.0 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.5 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 붕산의 농도는, 6.0 질량% 이하인 것이 바람직하고, 5.0 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 4.0 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또, 연신 처리욕은 요오드화칼륨을 함유해도 되고, 요오드화칼륨의 농도는 0.01 질량% 이상인 것이 바람직하다. 또, 요오드화칼륨의 농도는, 10 질량% 이하인 것이 바람직하다. 1 축 연신에 있어서의 연신 온도는, 30 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 40 ℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 50 ℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 1 축 연신에 있어서의 연신 온도는, 90 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 80 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 75 ℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0122] 1 축 연신에 있어서의 연신 배율 (비연신의 PVA 필름으로부터의 전체 연신 배율) 은, 얻어지는 편광 필름의 편광 성능의 점에서 5 배 이상인 것이 바람직하고, 5.5 배 이상인 것이 보다 바람직하다. 연신 배율의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 연신 배율은 8 배 이하인 것이 바람직하다.

[0123] 장척의 PVA 필름을 1 축 연신하는 경우에 있어서의 1 축 연신의 방향에 특별히 제한은 없고, 장척 방향에 대한 1 축 연신이나 가로 1 축 연신을 채용할 수 있다. 편광 성능이 우수한 편광 필름이 얻어지는 점에서, 장척 방향에 대한 1 축 연신이 바람직하다. 장척 방향에 대한 1 축 연신은, 서로 평행한 복수의 롤을 구비하는 연신 장치를 사용하여, 각 롤간의 주속을 바꾸는 것에 의해 실시할 수 있다. 한편, 가로 1 축 연신은 텐터형 연신기를 사용하여 실시할 수 있다.

[0124] 편광 필름의 제조에 있어서는, PVA 필름에 대한 이색성 색소 (요오드계 색소 등) 의 흡착을 강고하게 하기 위해, 연신 공정 후에 고정 처리 공정을 실시할 수 있다. 고정 처리에 사용하는 고정 처리욕으로는, 붕산, 붕사 등의 붕소 화합물의 1 종 또는 2 종 이상을 함유하는 수용액을 사용할 수 있다. 또, 필요에 따라, 고정 처리욕 중에 요오드 화합물이나 금속 화합물을 첨가해도 된다. 고정 처리욕에 있어서의 붕소 화합물의 농도는, 2 질량% 이상인 것이 바람직하고, 3 질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, 붕소 화합물의 농도는, 15 질량% 이하인 것이 바람직하고, 10 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 붕소 화합물의 농도를 상기 범위 내로 함으로써 이색성 색소의 흡착을 보다 강고하게 할 수 있다. 고정 처리욕의 온도는, 15 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 25 ℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, 고정 처리욕의 온도 60 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 40 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0125] 세정 공정은, 증류수, 순수, 수용액 등에 필름을 침지하여 실시되는 것이 일반적이다. 이 때, 편광 성능 향상의 점에서 요오드화칼륨 등의 요오드화물을 보조제로서 함유하는 수용액 (세정 처리욕) 을 사용하는 것이 바람직하다. 요오드화물의 농도는 0.5 질량% 이상인 것이 바람직하다. 또, 요오드화물의 농도는 10 질량% 이하로 하는 것이 바람직하다. 또, 세정 처리욕의 온도는 5 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 10 ℃ 이상인

것이 보다 바람직하고, 15 ℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 세정 처리욕의 온도는 50 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 45 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 40 ℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 세정 처리욕의 온도를 상기 범위로 함으로써, 편광 성능을 보다 높일 수 있다.

[0126] 건조 공정의 조건은 특별히 제한되지 않지만, PVA 필름의 건조 온도는 30 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 50 ℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, PVA 필름의 건조 온도는 150 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 130 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 범위 내의 온도에서 건조시킴으로써 치수 안정성이 우수한 편광 필름이 얻어지기 쉽다.

[0127] 또한, 위상차 필름 등, 편광 필름 이외의 광학 필름도, 본 발명의 PVA 필름을 1 축 연신하는 공정을 구비하는 방법에 의해 제조할 수 있다. 구체적인 제조 방법은, 본 발명의 PVA 필름을 사용하는 것 이외에는, 종래 공지된 방법을 채용할 수 있다.

[0128] 이상과 같이 하여 얻어진 편광 필름은, 통상적으로, 그 양면 또는 편면에, 광학적에 투명하고 또한 기계적 강도를 갖는 보호막을 첩합하여 편광판으로 하여 사용된다. 보호막으로는, 삼아세트산셀룰로오스 (TAC) 필름, 시클로올레핀폴리머 (COP) 필름, 아세트산·부티르산셀룰로오스 (CAB) 필름, 아크릴계 필름, 폴리에스테르계 필름 등이 사용된다. 또, 첩합을 위한 접착제로는, PVA 계 접착제, 우레탄계 접착제, 아크릴레이트계 자외선 경화형 접착제 등을 들 수 있다. 즉, 편광판은, 편광 필름과 이 편광 필름의 편면 또는 양면에 직접 또는 접착제층을 개재하여 적층된 보호막을 갖는다.

[0129] 편광판은, 예를 들어, 아크릴계 등의 점착제를 코트한 후, 유리 기판에 첩합하여 LCD 의 부품으로서 사용할 수 있다. 또한, 편광판에는, 추가로 위상차 필름, 시야각 향상 필름, 휘도 향상 필름 등이 첩합되어 있어도 된다.

[0130] 실시예

[0131] 이하에 본 발명을 실시예 등에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은, 이하의 실시예에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시예 및 비교예에 있어서 채용된 평가 항목과 그방법은, 하기와 같다.

[0132] (1) PVA 필름의 결정 장주기 Ds 및 Da

[0133] 상기 방법으로, 이하의 실시예 및 비교예에서 얻어진 PVA 필름에 대해, 물/메탄올 혼합 용매 (체적 비율 : 2/8) 에 대한 침지 전후로 소각 X 선 측정을 실시하였다. 구체적으로는, 먼저, PVA 필름을 폭 방향 (TD 방향), 기계 흐름 방향 (MD 방향) 의 구별 없이, 2 ㎝ × 1 ㎝ 의 사이즈로 복수 장 컷하였다. 이 컷 한 PVA 필름을, 온도 20 ℃, 습도 65 % 의 조건에서 24 시간 보관한 후, 측정 셀에 10 장 적층하여, 측정 샘플로 하였다. 이 측정 샘플에 대해 공기 (온도 20 ℃, 습도 65 %) 중에서 소각 X 선 산란 측정을 실시하여, 산란 곡선을 얻었다. 이 산란 곡선의 피크 톱에 있어서의 산란 벡터 q (nm^{-1}) 의 값으로부터, 이하의 식과 같이 결정 장주기 Da 를 구하였다.

[0134] 결정 장주기 Da (㎚) = 2π/q

[0135] 또, 이하의 실시예 및 비교예에서 얻어진 PVA 필름을 폭 방향 (TD 방향), 기계 흐름 방향 (MD 방향) 의 구별 없이, 2 ㎝ × 1 ㎝ 의 사이즈로 복수 장 컷하였다. 이 컷 한 PVA 필름을, 물/메탄올 혼합 용매 (체적 비율 : 2/8) 에 24 시간 침지한 후, 그 혼합 용매로 채운 측정 셀에 10 장 적층하여, 측정 샘플로 하였다. 이 측정 샘플에 대해 소각 X 선 산란 측정을 실시하여, 산란 곡선을 얻었다. 이 산란 곡선의 피크 톱에 있어서의 산란 벡터 q (nm^{-1}) 의 값으로부터, 이하의 식과 같이 결정 장주기 Ds 를 구하였다.

[0136] 결정 장주기 Ds (㎚) = 2π/q

[0137] (2) PVA 필름의 팽윤도

[0138] 상기 방법으로, 이하의 실시예 및 비교예에서 얻어진 PVA 필름의 팽윤도를 구하였다.

[0139] (3) PVA 필름의 팽윤 주름 평가

[0140] 이하의 실시예 및 비교예에서 얻어진 PVA 필름을 슬릿하여 얻은 폭 65 ㎝ 의 필름 롤을 사용하여, 팽윤 주름을 평가하였다. 먼저, 필름 롤로부터 PVA 필름을 조출한 후, 33 ℃ 의 순수 (팽윤 처리욕) 중에서 MD 방향으로 2.0 배 연신하였다. 그 후, 요오드를 0.03 질량%, 요오드화칼륨을 0.7 질량% 함유하는 32 ℃ 의 수용액 (염색 처리욕) 중에서 총 연신 배율이 2.4 배가 되도록 연신하였다. 이 때, 팽윤 처리욕의 출구에 있어서의

PVA 필름의 팽윤 주름의 발생 상황을 관찰하고, 이하의 기준으로 평가하였다.

[0141] A : 팽윤 주름은 거의 발생하지 않았다

[0142] B : 팽윤 주름이 3 ~ 4 개 발생하지만, 염색 처리욕 중에서는 보이지 않게 되었다

[0143] C : 강한 팽윤 주름이 발생하고, 염색 처리욕 중에서도 팽윤 주름이 관찰되었다.

[0144] (4) 편광 필름의 광학 성능

[0145] 이하의 실시예 및 비교예에서 얻어진 PVA 필름을 사용하여 편광 필름을 제작하였다. 먼저, 25 ℃ 의 순수 (팽윤 처리욕) 중에서 PVA 필름을 MD 방향으로 2.0 배 연신한 후, 요오드를 0.03 질량%, 요오드화칼륨을 0.7 질량% 함유하는 32 ℃ 의 수용액 (염색 처리욕) 중에서 총연신 배율이 2.4 배가 되도록 연신하였다. 계속해서, 붕산을 2.6 질량% 함유하는 32 ℃ 의 수용액 (가교 처리욕) 중에서 총연신 배율이 3.0 배가 되도록 연신하고, 추가로 붕산을 2.8 질량%, 요오드화칼륨을 5.0 질량% 함유하는 58 ℃ 의 수용액 (연신 처리욕) 중에서 총연신 배율이 6.0 배가 될 때까지 연신하였다. 계속해서, 붕산을 1.5 질량%, 요오드화칼륨을 2.5 질량% 함유하는 22 ℃ 의 수용액 (세정 처리욕) 중에 5 초간 침지하고, 80 ℃ 의 건조노에서 4 분간 건조시켰다.

[0146] 얻어진 편광 필름의 폭 방향 (TD 방향) 의 중앙부로부터, 편광 필름의 기계 흐름 방향 (MD 방향) 으로 4 ㎝, 폭 방향 (TD 방향) 으로 1.5 ㎝ 의 장방형의 측정 샘플을 채취하였다. 이 측정 샘플에 대해, 적분구 부착 분광 광도계 (니혼 분광 주식회사 제조「V7100」) 를 사용하여, JIS Z8722 (물체색 측정 방법) 에 준거하여, C 광원, 2° 시야의 가시광 영역의 시감도 보정을 실시한 다음, 단체 투과율 및 편광도를 측정하였다.

[0147] (5) 편광 필름의 내습열성

[0148] 이하의 실시예 및 비교예에서 얻어진 편광 필름을 금 프레임에 고정시키고, 적분구 부착 분광 광도계 (니혼 분광 주식회사 제조「V7100」) 를 사용하여, JIS Z8722 (물체색의 측정 방법) 에 준거하여, C 광원, 2° 시야의 가시광 영역의 시감도 보정을 실시한 다음, 단체 투과율 (T_0) 을 측정하였다. 또한, 금 프레임에 고정시킨 편광 필름을 60 ℃ 90 %RH 의 분위기 하에서 12 시간 습열 처리한 후, 동일한 조건에서 분광 광도계로 투과율 (T_{12}) 을 측정하였다. 습열 처리 후의 투과도의 감소량 ($T_0 - T_{12}$: %) 를 내습열성의 지표로 하였다.

[0149] <실시예 1>

[0150] 폴리아세트산비닐을 비누화함으로써 얻어진 PVA (비누화도 99.9 몰%, 중합도 2400) 100 질량부, 가소제로서 글리세린 9 질량부, 계면 활성제로서 라우르산디에탄올아미드 0.1 질량부, 및 물로 이루어지는 휘발분율 73 질량% 의 제막 원액을 조정하였다. 이 제막 원액을 여과한 것을, T 다이로부터 전단 속도 $207s^{-1}$ 로 지지체 (표면 온도 90 ℃) 상에, 막상으로 토출하고, 지지체 상에서, 지지체와의 비접촉면의 전체에 85 ℃ 의 열풍을 5 m/초의 속도로 분사하여 건조시켰다. 이어서, 지지체로부터 박리하여, PVA 필름의 일방의 면과 타방의 면이 각 건조 롤에 교대로 접촉하도록 제 1 건조 롤로부터 열처리 롤의 직전에 있는 최종 건조 롤 (제 19 건조 롤) 까지의 사이에서 추가로 건조시킨 후, 최종 건조 롤로부터 박리하였다. 이 때, 제 1 건조 롤로부터 최종 건조 롤까지의 각 건조 롤의 표면 온도의 평균치가 55 ℃ 가 되도록 하였다. 마지막으로 표면 온도 110 ℃ 의 열처리 롤로 열처리를 실시한 후, 롤상으로 취출하여 PVA 필름 (두께 45 ㎛, 폭 3.3 m) 을 얻었다.

[0151] 얻어진 PVA 필름에 대해 소각 X 선 산란 측정을 실시한 결과, 결정 장주기 Da 는 12.1 ㎚ 이고, 결정 장주기 Ds 는 14.5 ㎚ 이고, 결정 장주기의 증가율은 0.20 이었다. 또, PVA 필름의 팽윤도를 측정한 결과, 195 % 였다.

[0152] 얻어진 PVA 필름을 사용하여, 팽윤 주름을 평가한 결과, 팽윤 처리욕에서의 팽윤 주름은 거의 발생하지 않고, A 평가였다. 계속해서, 편광 필름을 제작하여 광학 성능을 측정한 결과, 투과율 44.1 %, 편광도 99.831 % 였다. 또, 편광 필름의 내습열성을 평가한 결과, 12 시간 후의 투과율은 49.9 %, 투과율 변화량은 5.8 % 였다.

[0153] <실시예 2, 실시예 3 및 비교예 1>

[0154] 가소제량 및 제조 조건을 표 1 과 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 PVA 필름을 얻었다.

[0155] <비교예 2>

[0156] 비누화도 99.2 몰%, 중합도 2400 의 PVA 를 사용하고, 가소제량 및 제조 조건을 표 1 과 같이 변경한 것 이외

에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 PVA 필름을 얻었다.

[0157] 얻어진 PVA 필름의 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

[0158]

	실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2
PVA 변성	무변성	무변성	무변성	무변성	무변성
중합도	2400	2400	2400	2400	2400
비누화도 [몰 %]	99.9	99.9	99.9	99.9	99.2
가소제량 [질량 % / PVA]	9	12	12	14	12
제조 조건					
휘발 분율 [질량 %]	73	66	66	72	66
전단 속도 [s^{-1}]	207	405	207	207	207
지지체 온도 [℃]	90	85	85	90	85
제 1 건조 롤로부터 최종 건조 롤 까지의 평균 온도 [℃]	55	61	61	70	61
열처리 롤 온도 [℃]	110	110	108	104	110
결정 장주기					
Da[nm]	12.1	13.5	12.9	12.6	12.0
Ds[nm]	14.5	16.4	16.5	16.8	16.6
증가율 (Ds-Da)/Da	0.20	0.21	0.28	0.33	0.38
필름 물성					
팽윤도 [%]	195	202	205	197	205
팽윤 주름	A	A	B	C	C
광학 성능					
투과율 [%]	44.1	43.9	43.8	43.8	43.9
편광도 [%]	99.831	99.899	99.924	99.935	99.889
내습열성					
12 시간 후의 투과율 [%]	49.9	50.2	50.2	50.3	52.3
투과율 변화량 [%]	5.8	6.3	6.4	6.5	8.4

[0159] 표 1 로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 PVA 필름에 의하면, 두께가 45 ㎛ 로 비교적 얇은 경우여도, 편광 필름 등의 광학 필름을 제조할 때의 팽윤 공정에 있어서, PVA 필름에 팽윤 주름이 발생하는 것을 억제할 수 있다.

그 결과, 편광 필름 등의 광학 필름을 제조할 때의 연신 공정에 있어서, PVA 필름이 파단하는 것을 억제할 수 있어, 박형의 편광 필름 등의 광학 필름을 양호한 생산성으로 제조할 수 있다. 특히, 결정 장주기 Ds 가 16 ㎚ 이하인 실시예 1 의 PVA 필름에 의하면, 얻어지는 편광 필름의 내습열성이 특히 우수하다.

부호의 설명

[0160] 1 : 산란 곡선의 피크 톱

2 : 산란 곡선의 피크 톱에 있어서의 산란 벡터 q 를 설정할 때의 보조선

3 : 산란 곡선의 피크 톱에 있어서의 산란 벡터 q

도면

도면1

