



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0130071
(43) 공개일자 2024년08월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) G02B 5/30 (2022.01)
G02F 1/1335 (2019.01)
- (52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2021.05)
G02B 5/30 (2022.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7007637
- (22) 출원일자(국제) 2022년12월27일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년03월06일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/048148
- (87) 국제공개번호 WO 2023/127874
국제공개일자 2023년07월06일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-214551 2021년12월28일 일본(JP)
- (71) 출원인
주식회사 쿠라레
일본국 오카야마켄 구라시키키시 사카즈1621
- (72) 발명자
고바야시 신조
일본 오카야마켄 구라시키키시 사카즈 2045번치노 1
주식회사 쿠라레 나이
가제토 오사무
일본 오카야마켄 구라시키키시 다마시마오토시마
7471번치 주식회사 쿠라레 나이
이소자키 다카노리
일본 오카야마켄 구라시키키시 다마시마오토시마
7471번치 주식회사 쿠라레 나이
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 4 항

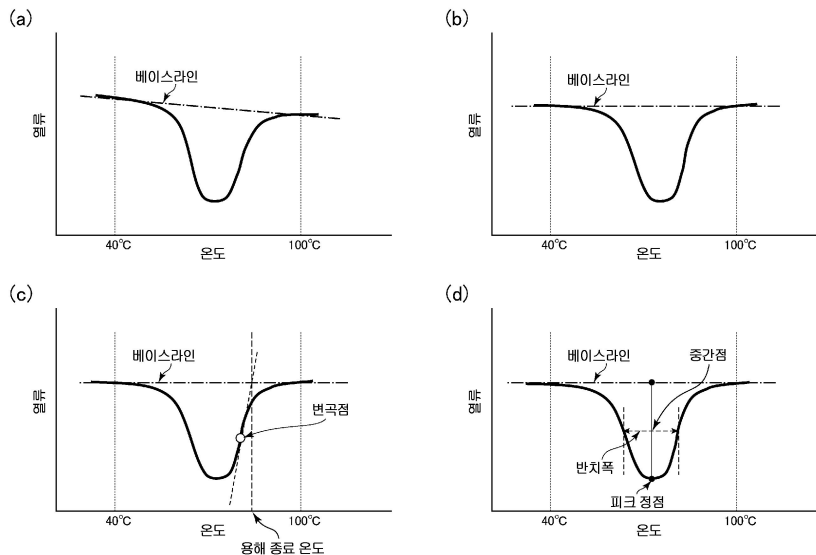
(54) 발명의 명칭 폴리비닐알코올 필름 및 폴리비닐알코올 필름의 제조 방법

(57) 요약

고온하에서도 고배율로 연신 가능한 PVA 필름 및 그 PVA 필름의 제조 방법을 제공하는 것.

시차 주사 열량계로 물의 존재하에서 PVA 필름의 열류를 측정했을 때, 용해 종료 온도가 93 ℃ 이상 96 ℃ 미만인 PVA 필름.

대표도



(52) CPC특허분류

G02F 1/1335 (2019.01)

C08J 2329/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

물의 존재하에서 폴리비닐알코올 필름에 대해 시차 주사 열량계로 열류를 측정했을 때에 있어서, 용해 종료 온도가 93 °C 이상 96 °C 미만인, 폴리비닐알코올 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

물의 존재하에서 폴리비닐알코올 필름에 대해 시차 주사 열량계로 열류를 측정했을 때에 있어서, 용해 피크의 반치폭이 26.5 °C 이상인, 폴리비닐알코올 필름.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 폴리비닐알코올 필름으로부터 얻어지는 편광 필름.

청구항 4

제막 공정, 건조 공정 B, 건조 공정 C 및 건조 공정 D 를 포함하는 폴리비닐알코올 필름의 제조 방법으로서, 제막 공정은, 휘발분율이 90 질량% 이하의 폴리비닐알코올 용액을 필름상으로 토출하여 제막하는 공정이고,

건조 공정 B 는, 휘발분율이 20 질량% 이상 30 질량% 이하의 폴리비닐알코올 필름을 90 °C ~ 95 °C 에서 건조시키는 공정이고,

건조 공정 C 는, 휘발분율이 10 질량% 이상 20 질량% 이하의 폴리비닐알코올 필름을 80 °C ~ 90 °C 에서 건조시키는 공정이고,

건조 공정 D 는, 휘발분율이 5 질량% 이상 10 질량% 이하의 폴리비닐알코올 필름을 70 °C ~ 80 °C 에서 건조시키는 공정이고,

제막 공정, 건조 공정 B, 건조 공정 C, 건조 공정 D 의 순으로 실시하는, 폴리비닐알코올 필름의 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 고온수 중에서의 연신성이 양호한 폴리비닐알코올 필름과 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 액정 표시 장치 (LCD) 는, 노트북 컴퓨터, 액정 모니터, 액정 텔레비전, 스마트폰 등의 용도로 사용되고 있다. 그 LCD 의 기본적인 구성 요소로서, 광의 스위칭 기능을 갖는 액정과 함께, 광의 투과 및 차폐 기능을 갖는 편광판이 사용되고 있다.

[0003] 편광판은, 편광 필름의 양면 혹은 편면에, 삼아세트산셀룰로오스 (TAC) 필름이나 아크릴 필름, 폴리에스테르 필름 등의 보호 필름을 첩합 (貼合) 한 구성으로 되어 있다.

[0004] 편광 필름은, 폴리비닐알코올 (이하, 「폴리비닐알코올」을 「PVA」라고 약기하는 경우가 있다) 필름을 1 축 연신하여 이루어지는 매트릭스 (1 축 연신하여 배향시킨 연신 필름) 에 요오드계 색소 (I₃⁻ 나 I₅⁻ 등) 등의 이색성 색소가 흡착되어 있는 것이 주류로 되어 있다. 이러한 편광 필름은, 이색성 색소를 미리 함유시킨 PVA 필름을 1 축 연신하거나, PVA 필름의 1 축 연신과 동시에 이색성 색소를 흡착시키거나, PVA 필름을 1 축 연신한 후에 이색성 색소를 흡착시키거나 등 하여 제조된다.

[0005] 최근, 액정 표시 장치의 용도의 확대 등에 수반하여, 편광 성능의 향상이 요구되고 있다. 편광 성능을 향상

시키기 위해서는, 편광 필름의 토대가 되는 PVA 필름의 연신성의 향상이 중요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] PVA 필름의 연신성을 향상시키기 위해서는, 연신 온도를 올리는 것이 유효한 수단의 하나이다. 그러나, 종래 기술의 PVA 필름에서는 고온하에, 고배율의 조건하에서는 파단이 다발하기 때문에 연신이 곤란하다. 본 발명의 과제는 고배율로 연신 가능한 PVA 필름, 및 그 PVA 필름의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭하여, 본 발명을 완성시켰다. 즉, 본 발명은 이하의 [1] ~ [4] 이다.

[0008] [1] 물의 존재하에서 폴리비닐알코올 필름에 대해 시차 주사 열량계로 열류를 측정했을 때에 있어서, 용해 종료 온도가 93 ℃ 이상 96 ℃ 미만인, 폴리비닐알코올 필름 ;

[0009] [2] 물의 존재하에서 폴리비닐알코올 필름에 대해 시차 주사 열량계로 열류를 측정했을 때에 있어서, 용해 피크의 반치폭이 26.5 ℃ 이상인, [1] 에 기재된 폴리비닐알코올 필름 ;

[0010] [3] [1] 또는 [2] 에 기재된 폴리비닐알코올 필름으로부터 얻어지는 편광 필름 ;

[0011] [4] 제막 공정, 건조 공정 B, 건조 공정 C 및 건조 공정 D 를 포함하는 폴리비닐알코올 필름의 제조 방법으로서,

[0012] 제막 공정은, 휘발분율 90 질량% 이하의 폴리비닐알코올 용액을 필름상으로 토출하여 제막하는 공정이고,

[0013] 건조 공정 B 는, 휘발분율이 20 질량% 이상 30 질량% 이하의 폴리비닐알코올 필름을 90 ℃ ~ 95 ℃ 에서 건조시키는 공정이고,

[0014] 건조 공정 C 는, 휘발분율이 10 질량% 이상 20 질량% 이하의 폴리비닐알코올 필름을 80 ℃ ~ 90 ℃ 에서 건조시키는 공정이고,

[0015] 건조 공정 D 는, 휘발분율이 5 질량% 이상 10 질량% 이하의 폴리비닐알코올 필름을 70 ℃ ~ 80 ℃ 에서 건조시키는 공정이고,

[0016] 제막 공정, 건조 공정 B, 건조 공정 C, 건조 공정 D 의 순으로 실시하는, 폴리비닐알코올 필름의 제조 방법.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 의해, 고배율로 연신 가능한 PVA 필름 및 그 PVA 필름의 제조 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1 은, 용해 종료 온도, 용해 피크의 반치폭의 특정 방법을 설명하기 위한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 시차 주사 열량계 (이하, 「시차 주사 열량계」를 「DSC」라고 약기하는 경우가 있다) 에 의한 함수 PVA 필름의 분석에 있어서는, 횡축이 온도이고 종축이 열류 (Heat Flow (단위 : W/g)) 인 DSC 곡선이 얻어지고, 통상, 함수 PVA 필름의 분석에 있어서는, PVA 의 용해에 수반되는 현저한 용해 피크가 나타난다.

[0020] 본 발명에 있어서의 용해 종료 온도란, 얻어진 DSC 곡선의 베이스 라인과, 용해 피크에 있어서의 DSC 곡선의 변곡점에서의 접선과의 교점 2 개 중, 고온측 교점의 온도를 가리킨다.

[0021] 또한 본 발명에 있어서, 함수 PVA 필름이란, PVA 필름을 직경 4 mm 의 펀치로 타발하여, 스테인레스 스틸제의 DSC 용 고용량 Pan 에 15 mg 충전하고, 또한 75 mg 의 증류수를 충전한 후, 뚜껑을 덮고, 30 ℃ 에서 10 분간 유지하여, 흡수시킨 PVA 필름을 의미한다. 이 함수 PVA 필름은, PVA 필름 100 질량부에 대해, 물을 50 ~ 500 질량부 함유하는 것이다.

[0022] 본 발명의 PVA 필름은, 물의 존재하에서 PVA 필름의 열류를 측정했을 때에, 용해 종료 온도가 93 ℃ 이상 96 ℃

미만인 PVA 필름이다. 용해 종료 온도의 특정 방법에 대해서는 후술한다.

- [0023] 본 발명의 PVA 필름이 고배율로 연신 가능한 이유는 반드시 분명하지는 않지만, 용해 종료 온도가 93 °C 미만인 경우, 고온하에서의 고배율의 연신에 있어서는 PVA 필름이 파단되기 쉽다. 이것은 PVA 필름 중의 결정이 고온에서 용해되어 필름의 강도가 저하되기 쉽기 때문이라고 추정된다. 용해 종료 온도는 93.5 °C 이상이 바람직하고, 94 °C 이상이 보다 바람직하고, 94.5 °C 이상이 더욱 바람직하고, 95 °C 이상이 특히 바람직하다. 또, 용해 종료 온도가 96 °C 이상인 경우, 고온하에서의 연신에서도 PVA 필름 중의 결정의 용해가 불충분해지고, 장력이 지나치게 높아져 파단을 일으키기 쉬워지는 것으로 추정된다. 용해 종료 온도는 95.8 °C 미만이 바람직하고, 95.5 °C 미만이 보다 바람직하고, 95.3 °C 미만이 더욱 바람직하다.
- [0024] 물의 존재하에서 시차 주사 열량계로 열류를 측정했을 때의 용해 종료 온도가 93 °C 이상 96 °C 미만이 되는 PVA 필름을 얻는 방법으로는, 예를 들어, 휘발분율 90 질량% 이하의 PVA 용액을 필름상으로 토출하여 제막하고, PVA의 휘발분율이 20 질량% 이상 30 질량% 이하일 때에 90 °C ~ 95 °C 에서 건조시키고, PVA의 휘발분율이 10 질량% 이상 20 질량% 이하일 때에 80 °C ~ 90 °C 에서 건조시키고, PVA의 휘발분율이 5 질량% 이상 10 질량% 이하일 때에 70 °C ~ 80 °C 에서 건조시키는 방법을 들 수 있다.
- [0025] 본 발명의 PVA 필름은, 용해 피크의 반치폭으로는 26.5 °C 이상인 것이 바람직하고, 27.0 °C 이상이 보다 바람직하다. 용해 피크의 반치폭은 결정 사이즈의 분포와 어느 정도의 상관이 있는 것으로 생각되어, 용해 피크의 반치폭이 넓을수록 결정 사이즈의 분포도 넓은 것으로 생각된다. 용해 피크의 반치폭의 특정 방법에 대해서는 후술한다. 용해 피크의 반치폭이 넓을수록 연신시의 장력이 올라가기 쉬워지는 경향이 있고, 그 때문에 연신시에 PVA 분자가 배향되기 쉬워져, 편광 성능이 향상되기 쉬워지는 것으로 생각하고 있다. 한편, 용해 피크의 반치폭이 너무 크면 이색성 염료의 염색성이 낮아지는 경우가 있기 때문에, 용해 피크의 반치폭은 28 °C 이하가 바람직하다. 물의 존재하에서 시차 주사 열량계로 열류를 측정했을 때의 용해 피크의 반치폭이 26.5 °C 이상이 되는 PVA 필름을 얻는 방법으로는, 예를 들어, 휘발분율 90 질량% 이하의 PVA 용액을 필름상으로 토출하여 제막하고, PVA의 휘발분율이 20 질량% 이상 30 질량% 이하일 때에 90 °C ~ 95 °C 에서 건조시키고, PVA의 휘발분율이 10 질량% 이상 20 질량% 이하일 때에 80 °C ~ 90 °C 에서 건조시키고, PVA의 휘발분율이 5 질량% 이상 10 질량% 이하일 때에 70 °C ~ 80 °C 에서 건조시키는 방법을 들 수 있다.
- [0026] 본 발명에 있어서, PVA 로는, 비닐에스테르계 모노머를 중합하여 얻어지는 비닐에스테르 중합체를 비누화함으로써 제조된 것을 사용할 수 있다. 비닐에스테르계 모노머로는, 예를 들어, 폼산비닐, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 발레르산비닐, 라우르산비닐, 스테아르산비닐, 벤조산비닐, 피발산비닐, 베르사트산비닐, 아세트산이소프로페닐 등을 들 수 있고, 이들 중에서도, PVA의 제조의 용이성, 입수 용이성, 비용 등의 점에서 아세트산비닐이 바람직하다.
- [0027] 상기한 비닐에스테르 중합체는, 1 종 또는 2 종 이상의 비닐에스테르계 모노머를 사용하여 얻어진 것이 바람직하지만, 1 종 또는 2 종 이상의 비닐에스테르계 모노머와, 이것과 공중합 가능한 다른 모노머의 공중합체여도 된다.
- [0028] 이와 같은 비닐에스테르계 모노머와 공중합 가능한 다른 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, 메타크릴아미드프로필디메틸아민 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 그의 염, 에스테르 혹은 산 무수물 ; 이타콘산 또는 그 염, 에스테르 또는 산 무수물 ; 비닐트리메톡시실란 등의 비닐실릴 화합물 ; 아세트산이소프로페닐 등을 들 수 있다. 상기 비닐에스테르 중합체

는, 이들 다른 모노머 중 1 종 또는 2 종 이상에서 유래하는 구조 단위를 가질 수 있다.

[0029] 상기의 비닐에스테르 중합체에서 차지하는, 다른 공중합 가능한 모노머에서 유래하는 구조 단위의 비율은, 본 발명의 효과를 방해하지 않는 한 반드시 제한되지는 않지만, 비닐에스테르 중합체를 구성하는 전체 구조 단위의 몰수에 기초하여, 15 몰% 이하인 것이 바람직하고, 5 몰% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0030] 본 발명에 있어서 PVA 는, 그 수산기의 일부가 가교되어 있어도 되고, 가교되어 있지 않아도 된다. 또한 상기의 PVA 는, 그 수산기의 일부가 아세트알데히드, 부틸알데히드 등의 알데히드 화합물 등과 반응하여 아세탈 구조를 형성하고 있어도 되고, 이들 화합물과 반응하지 않고 아세탈 구조를 형성하고 있지 않아도 된다.

[0031] 본 발명에 있어서, PVA 의 중합도에 특별히 제한은 없지만, 중합도의 하한으로는, 필름 강도나 광학 성능 등의 점에서 800 이상인 것이 바람직하고, 1000 이상인 것이 보다 바람직하고, 1500 이상인 것이 더욱 바람직하다.

한편, 중합도의 상한으로는, PVA 의 생산성이나 PVA 필름의 생산성 등의 점에서 10000 이하인 것이 바람직하고, 5000 이하인 것이 보다 바람직하고, 4000 이하인 것이 더욱 바람직하다. 여기서 중합도란, JIS K 6726-1994 의 기재에 준하여 측정되는 평균 중합도 (P_A) 를 의미한다. 비누화되어 있지 않은 부분 (잔존 아세트산기) 을 미리 수산화나트륨을 사용하여 완전히 비누화한 후, 점도계를 사용하여 물과의 상대 점도를 구하고, 얻어진 극한 점도 $[\eta]$ 로부터 이하의 계산식에 의해 평균 중합도를 산출한다.

[0032]
$$P_A = ([\eta] \times 10^4 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

[0033] 또한, PVA 의 비누화도는 98 몰% 이상인 것이 바람직하고, 99 몰% 이상인 것이 보다 바람직하다. 비누화도가 98 몰% 미만인 경우에는, PVA 필름의 내수성이 불충분해질 우려가 있다. 여기서 PVA 의 비누화도란, PVA 가 갖는, 비누화도에 의해 비닐알코올 단위로 변환될 수 있는 구조 단위 (전형적으로는 비닐에스테르계 모노머 단위) 와 비닐알코올 단위의 합계 몰수에 대하여 당해 비닐알코올 단위의 몰수가 차지하는 비율 (몰%) 을 의미한다. PVA 의 비누화도는, JIS K 6726-1994 의 기재에 준하여 측정할 수 있다.

[0034] 본 발명에 있어서, PVA 필름에 있어서의 PVA 의 함유율의 상한으로는, 100 질량% 가 바람직하고, 98 질량% 가 보다 바람직하고, 96 질량% 가 더욱 바람직하다. 한편, 상기 PVA 의 함유율의 하한으로는, 50 질량% 가 바람직하고, 80 질량% 가 보다 바람직하고, 85 질량% 가 더욱 바람직하다.

[0035] 본 발명의 PVA 필름은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 임의의 성분을 함유할 수 있다. 임의의 성분으로는, 계면 활성제, 산화 방지제, 가소제, 자외선 흡수제, 활제, pH 조정제, 착색제, 방부제, 방미제, 상기한 성분 이외의 다른 고분자 화합물, 수분 등의 다른 성분을 들 수 있다. PVA 필름은 이들 임의의 성분을 1 종 또는 2 종 이상을 함유할 수 있다.

[0036] 본 발명의 PVA 필름에 있어서, 추가로 계면 활성제를 배합하는 것이 바람직한 형태의 하나이다. 계면 활성제를 배합함으로써, 그 취급성의 개선이나, PVA 필름을 제조할 때의 제막 장치로부터의 박리성을 향상시킬 수 있다. 사용하는 계면 활성제의 종류에 특별히 제한은 없지만, 아ни온계 계면 활성제 또는 논이온계 계면 활성제를 들 수 있다.

[0037] 아ни온계 계면 활성제로는, 예를 들어, 라우르산칼륨 등의 카르복실산형 ; 옥틸술페이트 등의 황산에스테르형 ; 도데실벤젠술포네이트 등의 술포산형 등을 들 수 있다.

[0038] 논이온계 계면 활성제로는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 알킬에테르형 ; 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르 등의 알킬페닐에테르형 ; 폴리옥시에틸렌라우레이트 등의 알킬에스테르형 ; 폴리옥시에틸렌라우릴아미노에테르 등의 알킬아민형 ; 폴리옥시에틸렌라우르산아미드 등의 알킬아미드형 ; 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌에테르 등의 폴리프로필렌글리콜에테르형 ; 라우르산디에탄올아미드, 올레산디에탄올아미드 등의 알칸올아미드형 ; 폴리옥시알킬렌알틸페닐에테르 등의 알틸페닐에테르형 등을 들 수 있다.

[0039] 계면 활성제는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 이들 계면 활성제 중에서도, 제막시의 박리성의 향상 효과가 우수한 점 등에서 논이온계 계면 활성제가 바람직하고, 특히 알칸올아미드형의 계면 활성제가 보다 바람직하며, 지방족 카르복실산 (예를 들어, 탄소수 8 ~ 30 의 포화 또는 불포화 지방족 카르복실산 등) 의 디알칸올아미드 (예를 들어, 디에탄올아미드 등) 가 더욱 바람직하다.

[0040] 본 발명의 PVA 필름에 배합하는 계면 활성제의 함유량은, PVA 100 질량부에 대해 0.01 질량부 이상인 것이 바람직하고, 0.02 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.05 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 1 질량부 이하인 것이 바람직하고, 0.5 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.3 질량부 이하인 것이 특히 바람직하

다. 상기 함유량이 0.01 질량부보다 적으면, PVA 필름을 제조할 때에 제막 장치로부터의 박리성이 불량이 되거나, 혹은 필름 사이에서 블로킹을 발생하는 등의 문제를 일으키기 쉬워진다. 한편, 상기 함유량이 1 질량부보다 많으면, 필름 표면으로의 블리드 아웃이나, 계면 활성제의 응집에 의한 필름 외관의 악화 등의 문제를 일으키기 쉽다.

- [0041] 본 발명에 있어서, 계면 활성제의 산화에 의한 착색·변질을 억제하기 위해서, 산화 방지제를 첨가하는 것이 바람직하다. 산화 방지제의 종류에 특별히 제한은 없지만, 페놀계, 포스파이트계, 티오에스테르계, 벤조트리아졸계, 힌더드아민계 등의 유기계 산화 방지제가 바람직한 것으로서 예시된다.
- [0042] 본 발명의 PVA 필름에 있어서의 산화 방지제의 함유율은, 계면 활성제의 질량에 기초하여 0.01 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.05 질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 산화 방지제의 함유율은, 계면 활성제의 질량에 기초하여 3 질량% 이하인 것이 바람직하고, 1 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 산화 방지제의 함유율이 계면 활성제의 질량에 기초하여 0.01 질량% 미만이면 산화의 억제 효과를 보다 장기간에 걸쳐 지속시킬 수 없게 되는 경우가 있고, 3 질량% 를 초과하면 산화 방지제가 응집하여 PVA 필름 상의 결점으로서 나타나 외관을 손상시킬 우려가 있다.
- [0043] 본 발명의 PVA 필름에 있어서, 추가로 가소제를 배합하는 것이 바람직한 형태의 하나이다. PVA 필름에 가소제를 배합함으로써, 유연성이 향상되고, 충격 강도 등의 기계적 물성이나 2 차 가공시의 공정 통과성이 좋아진다. 바람직한 가소제로는 다가 알코올을 들 수 있고, 예를 들어, 에틸렌글리콜, 글리세린, 디글리세린, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 트리메틸올프로판 등의 다가 알코올 등을 들 수 있다. 이들 가소제는 1 종을 단독으로 사용해도 되고 2 종 이상을 병용해도 된다. 이들 가소제 중에서도, 본 발명의 PVA 필름을 연신하여 사용할 때의 연신성 향상 효과 등의 관점에서, 글리세린이 바람직하다.
- [0044] PVA 필름에 함유되는 가소제의 함유량으로는, PVA 100 질량부에 대해 1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 3 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 5 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 가소제의 함유량으로는, PVA 100 질량부에 대해 30 질량부 이하인 것이 바람직하고, 20 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 15 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다. 가소제의 함유량이 1 질량부 미만이면, 충격 강도 등의 기계적 물성이나 연신성 등의 개선 효과가 불충분해질 우려가 있다. 한편, 가소제의 함유량이 30 질량부를 초과하면, 필름이 지나치게 유연해져 취급성이 저하되거나, 필름 표면에 가소제가 블리드 아웃되어, 필름 사이에서 블로킹 현상을 발생하는 등의 문제를 일으키거나 하는 경우가 있다.
- [0045] 본 발명의 PVA 필름의 두께에는 특별히 제한은 없으며, 용도에 따라 적절한 두께로 설정할 수 있다. 구체적으로는, 편광 필름의 원료로서 사용하는 경우에는, 평균 두께로서 5 ~ 150 μm 의 범위 내인 것이 바람직하다. 또한, PVA 필름의 평균 두께는 임의의 10 군데 (예를 들어, PVA 필름의 폭 방향으로 그은 직선 상에 있는 임의의 10 군데) 의 두께를 측정하고, 그들의 평균값으로서 구할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 PVA 필름의 폭에 특별히 제한은 없으며, PVA 필름의 용도나, 그것으로부터 제조되는 편광 필름 등의 광학 필름의 용도 등에 따라서 적절히 설정할 수 있다. 최근, 액정 텔레비전이나 액정 모니터의 대화면화가 진행되고 있는 점에서, PVA 필름의 폭을 2 m 이상, 보다 바람직하게는 3 m 이상, 더욱 바람직하게는 4 m 이상으로 해 두면, 이들 용도에 바람직하다. 한편, PVA 필름의 폭이 지나치게 크면 편광 필름을 제조하는 경우에 1 축 연신을 균일하게 실시하는 것이 곤란해지기 쉽기 때문에, PVA 필름의 폭은 7 m 이하인 것이 바람직하다.
- [0047] 본 발명의 PVA 필름의 형상에 특별히 제한은 없지만, 보다 균일한 PVA 필름을 연속해서 원활하게 제조할 수 있음과 함께, 그것을 사용하여 편광 필름 등의 광학 필름을 제조하는 경우 등에 있어서도 연속해서 사용할 수 있는 점에서, 장척 (長尺) 의 필름인 것이 바람직하다. 장척의 필름은, 원통상의 코어에 권취하는 등 하여 필름 롤의 형태로 하는 것이 바람직하다. PVA 필름의 길이 (흐름 방향의 길이) 는 특별히 제한은 없고, 용도 등에 따라서 적절히 설정할 수 있지만, 필름 롤로부터 연속적으로 풀어내어 사용하는 경우 등에 있어서 PVA 필름의 길이가 길수록 필름 롤을 전환할 때의 로스를 줄일 수 있는 점에서, 길이는 500 m 이상인 것이 바람직하고, 1,000 m 이상인 것이 보다 바람직하고, 5,000 m 이상인 것이 더욱 바람직하고, 8,000 m 이상인 것이 특히 바람직하다. 길이의 상한에 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 30,000 m 이하로 할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 PVA 필름의 형태에 특별히 제한은 없으며, 단층의 형태 (단층 필름) 여도 되고, 혹은, 예를 들어 열가소성 수지 필름 상에 코트법 등에 의해 형성된 PVA 필름과 같이 적층체의 형태여도 된다.
- [0049] 본 발명의 PVA 필름의 팽윤도는, 편광 필름의 생산성이나 성능의 관점 등에서, 180 ~ 220 % 의 범위 내인 것

이 바람직하다. PVA 필름의 팽윤도는, 180 % 이상인 것이 바람직하고, 190 % 이상인 것이 보다 바람직하고, 195 % 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, PVA 필름의 팽윤도는, 220 % 이하인 것이 바람직하고, 210 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 205 % 이하인 것이 더욱 바람직하다. PVA 필름의 팽윤도는, 예를 들어 열처리의 온도를 높게 함으로써, 보다 작은 값으로 조정할 수 있다.

[0050] 여기서, 본 발명에 있어서의 PVA 필름의 팽윤도란, 하기 식 [I] 에 의해 구한 팽윤도를 말한다.

[0051]
$$\text{팽윤도 (\%)} = N/M \times 100 \quad [I]$$

[0052] (식 중, N 은 PVA 필름으로부터 채취한 샘플을 30 °C 의 증류수 중에 30 분간 침지 후, 샘플의 표면에 부착된 물을 제거한 후의 샘플의 질량 (g) 을 나타내고, M 은 그 샘플을 105 °C 의 건조기에서 16 시간 건조시킨 후의 샘플의 질량 (g) 을 나타낸다.)

[0053] 본 발명의 PVA 필름의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들어, PVA 를 용제에 용해한 PVA 용액을 제막 원액으로서 사용하여, 유연 제막법, 습식 제막법 (빈용매 증으로의 토출), 건습식 제막법, 겔 제막법 (PVA 수용액을 일단 냉각 겔화한 후, 용제를 추출 제거하고, PVA 필름을 얻는 방법), 및 이것들의 조합에 의한 방법이나, 용제를 함유하는 PVA 를 용융시킨 것을 제막 원액으로 하여 실시하는 용융 압출 제막법 등, 임의의 방법을 채용할 수 있다. 이들 중에서도, 유연 제막법 및 용융 압출 제막법이, 투명성이 높고 착색이 적은 PVA 필름이 얻어지는 점에서 바람직하고, 유연 제막법이 보다 바람직하다.

[0054] 본 발명의 PVA 필름의 제조 방법은, 제막 공정, 건조 공정 B, 건조 공정 C, 및 건조 공정 D 를 포함하는 PVA 필름의 제조 방법이다.

[0055] (제막 공정)

[0056] 본 발명의 PVA 필름의 제조 방법에 있어서의 제막 공정이란, 휘발분율 90 질량% 이하의 PVA 용액을 필름상으로 토출하여 제막하는 공정이다.

[0057] PVA 용액은, PVA 및 각 성분이 용제와 균일하게 혼합된 용액이며, PVA 필름을 제막하기 위한 제막 원액으로서 조제된다. 제막 원액인 PVA 용액의 조제 방법에 제한은 없고, 용해조 중에서 PVA 를 용제에 용해시킨 후에, 그 밖의 성분을 첨가하여 균일화시키는 방법이나, PVA 와 용제나 가소제의 혼합물을 압출기에 공급하여 용융시킨 후에 다른 첨가제를 첨가하는 방법 등, 임의의 방법을 채용할 수 있다.

[0058] 상기의 용제로는, 예를 들면 물, 디메틸술폭시드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 에틸렌글리콜, 글리세린, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 트리메틸올프로판, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 환경에 주어지는 부하가 작은 점, 및 회수성의 점에서 물이 바람직하다. 상기의 용제는 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0059] PVA 용액의 휘발분율은, 90 질량% 이하이다. PVA 용액의 휘발분율이 90 질량% 보다 높으면, 점도가 지나치게 낮아져, 제 1 건조 롤 상에서 PVA 필름의 두께의 균일성이 손상되기 쉽다. 한편, PVA 용액의 휘발분율의 하한에 특별히 제한은 없지만, PVA 용액의 휘발분율이 지나치게 낮으면 PVA 용액의 점도가 지나치게 높아져 여과나 탈포가 곤란해지거나, 제막 자체가 곤란해지거나 하는 경우가 있기 때문에, 50 질량% 이상인 것이 바람직하다. 이상의 관점에서, PVA 용액의 휘발분율은 50 질량% 이상인 것이 바람직하고, 55 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 60 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 이상의 관점에서, PVA 용액의 휘발분율은 90 질량% 이하인 것이 바람직하고, 80 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 75 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0060] 여기서, 상기 PVA 용액의 휘발분율이란, 하기 식 [II] 로 산출한 휘발분율을 말한다.

[0061]
$$\text{PVA 용액의 휘발분율 (질량\%)} = \{(W_a - W_b)/W_a\} \times 100 \quad [II]$$

[0062] (식 중, W_a 는 PVA 용액의 질량 (g) 을 나타내고, W_b 는 W_a (g) 의 PVA 용액을 105 °C 의 건조기 중에서 16 시간 건조시킨 후의 질량 (g) 을 나타낸다.)

[0063] PVA 용액을 필름상으로 토출함에 있어서는, 예를 들면, T 형 슬릿 다이, 호퍼 플레이트, I 형 슬릿 다이, 립 코터 다이 등의 이미 알려진 막상 토출 장치 (막상 유연 장치) 를 사용하여, PVA 용액을 필름상으로 토출 (유연) 하는 것이 바람직하다.

[0064] (건조 공정)

- [0065] PVA 필름 중에 있어서의 PVA 의 결정 두께는 제막시의 건조 온도와 어느 정도의 상관이 있는 것이 알려져 있고, 건조 온도가 높을수록 결정 두께가 커지는 경향이다. 본 발명에서는 제막시의 휘발분율을 지표로 하여 건조 온도를 조정하는 것을 시도하여, 휘발분율에 따라서 건조 온도를 적절히 조정함으로써, 용해 종료 온도나 용해 반치폭을 조정하는 것이 가능한 것을 알아내어, 본 발명에 이르렀다.
- [0066] 즉, 본 발명의 PVA 필름의 제조 방법은, 휘발분율이 20 질량% 이상 30 질량% 이하의 PVA 필름을 90 °C ~ 95 °C 에서 건조시키는 건조 공정 B, 휘발분율이 10 질량% 이상 20 질량% 이하의 PVA 필름을 80 °C ~ 90 °C 에서 건조시키는 건조 공정 C, 휘발분율이 5 질량% 이상 10 질량% 이하의 PVA 필름을 70 °C ~ 80 °C 에서 건조시키는 건조 공정 D 를 포함하는 PVA 필름의 제조 방법으로서, 제막 공정 후에, 건조 공정 B, 건조 공정 C, 건조 공정 D 의 순서로 실시하는, PVA 필름의 제조 방법이다.
- [0067] 또한, PVA 용액의 휘발분율이 30 질량% 를 초과하는 경우, 본 발명의 제조 방법에 있어서, 제막 공정과 건조 공정 B 사이에, 휘발분율을 30 질량% 이하로 저하시키는 건조 공정 A 를 포함하는 것이 바람직하다. 건조 공정 A 에 있어서의 건조 온도는 90 °C 이상인 것이 바람직하고, 91 °C 이상인 것이 보다 바람직하다. 건조 공정 A 에 있어서의 건조 온도는 105 °C 이하인 것이 바람직하고, 98 °C 이하인 것이 보다 바람직하다. 건조 공정 A 의 온도는 지나치게 높으면 막면의 결점이 증가하기 쉬워지고, 지나치게 낮으면 건조에 필요로 하는 시간이 길어져 생산 효율이 저하된다. 또한, 건조 공정 A 에 있어서의 건조 온도란, PVA 필름을 롤 상에서 건조시키는 경우이면, 그 롤의 표면 온도를 말한다.
- [0068] 건조 공정 B 에 있어서, PVA 필름의 휘발분율이 20 질량% 이상 30 질량% 이하일 때, 건조 온도는 90 °C 이상인 것이 바람직하고, 92 °C 이상인 것이 보다 바람직하다. 건조 공정 B 에 있어서, PVA 필름의 휘발분율이 20 질량% 이상 30 질량% 이하일 때, 건조 온도는 95 °C 이하인 것이 바람직하고, 94 °C 이하인 것이 보다 바람직하다. 단, 상기 휘발분율의 범위의 상태일 때에 항상 건조 온도가 90 ~ 95 °C 일 필요는 없고, 상기 휘발분율의 범위의 상태일 때에 일시적으로라도 건조 온도가 90 ~ 95 °C 의 상태가 있으면 본 발명의 PVA 필름이 얻어진다. 그러나, 건조 공정 B 에 있어서, PVA 필름의 휘발분율이 20 질량% 이상 30 질량% 이하일 때, 건조 온도는 90 ~ 95 °C 인 상태가 길수록, 본 발명의 PVA 필름이 얻어지기 쉽다. 구체적으로는, PVA 필름의 휘발분율이 20 질량% 이상 30 질량% 이하인 시간에 대해, 건조 온도가 90 ~ 95 °C 인 시간이 50 % 이상인 것이 바람직하고, 70 % 이상인 것이 보다 바람직하고, 90 % 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 건조 공정 B 에 있어서의 건조 온도란, PVA 필름을 롤 상에서 건조시키는 경우이면, 그 롤의 표면 온도를 말한다.
- [0069] 건조 공정 C 에 있어서, PVA 필름의 휘발분율이 10 질량% 이상 20 질량% 이하일 때, 건조 온도는 80 °C 이상인 것이 바람직하고, 82 °C 이상인 것이 보다 바람직하다. 건조 공정 C 에 있어서, PVA 필름의 휘발분율이 10 질량% 이상 20 질량% 이하일 때, 건조 온도는 90 °C 이하인 것이 바람직하고, 88 °C 이하인 것이 보다 바람직하다. 단, 상기 휘발분율의 범위의 상태일 때에 항상 건조 온도가 80 ~ 90 °C 일 필요는 없고, 상기 휘발분율의 범위의 상태일 때에 일시적으로라도 건조 온도가 80 ~ 90 °C 의 상태가 있으면 본 발명의 PVA 필름이 얻어진다. 그러나, 건조 공정 C 에 있어서, PVA 필름의 휘발분율이 10 질량% 이상 20 질량% 이하일 때, 건조 온도는 80 ~ 90 °C 인 상태가 길수록, 본 발명의 PVA 필름이 얻어지기 쉽다. 구체적으로는, PVA 필름의 휘발분율이 10 질량% 이상 20 질량% 이하인 시간에 대해, 건조 온도가 80 ~ 90 °C 인 시간이 50 % 이상인 것이 바람직하고, 70 % 이상인 것이 보다 바람직하고, 90 % 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 건조 공정 C 에 있어서의 건조 온도란, PVA 필름을 롤 상에서 건조시키는 경우이면, 그 롤의 표면 온도를 말한다.
- [0070] 건조 공정 D 에 있어서, PVA 필름의 휘발분율이 5 질량% 이상 10 질량% 이하일 때, 건조 온도는 70 °C 이상인 것이 바람직하고, 72 °C 이상인 것이 보다 바람직하다. 건조 공정 D 에 있어서, PVA 필름의 휘발분율이 5 질량% 이상 10 질량% 이하일 때, 건조 온도는 80 °C 이하인 것이 바람직하고, 78 °C 이하인 것이 보다 바람직하다. 단, 상기 휘발분율의 범위의 상태일 때에 항상 건조 온도가 70 ~ 80 °C 일 필요는 없고, 상기 휘발분율의 범위의 상태일 때에 일시적으로라도 건조 온도가 70 ~ 80 °C 의 상태가 있으면 본 발명의 PVA 필름이 얻어진다. 그러나, 건조 공정 D 에 있어서, PVA 필름의 휘발분율이 5 질량% 이상 10 질량% 이하일 때, 건조 온도는 70 ~ 80 °C 인 상태가 길수록, 본 발명의 PVA 필름이 얻어지기 쉽다. 구체적으로는, PVA 필름의 휘발분율이 5 질량% 이상 10 질량% 이하인 시간에 대해, 건조 온도가 70 ~ 80 °C 인 시간이 50 % 이상인 것이 바람직하고, 70 % 이상인 것이 보다 바람직하고, 90 % 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 건조 공정 D 에 있어서의 건조 온도란, PVA 필름을 롤 상에서 건조시키는 경우이면, 그 롤의 표면 온도를 말한다.

- [0071] (건조 방법)
- [0072] 본 발명의 PVA 필름의 제조 방법의 건조 공정에 있어서, 필름상으로 토출된 PVA 용액의 건조 방법에 반드시 제한은 없지만, 균일한 PVA 필름을 제조하기 쉬운 점에서, 회전축이 서로 평행한 복수의 건조 롤을 구비하는 제막 장치를 사용하여, 당해 제막 장치의 제 1 롤 상에 PVA 용액을 필름상으로 토출하여 건조를 개시하고, 당해 제 1 롤의 하류측에 이어지는 제 2 롤 이후의 건조 롤에 의해 추가로 건조시켜 PVA 필름을 제막하는 방법이 바람직하다. 당해 제막 장치에서는, 건조 롤의 수는 3 개 이상인 것이 바람직하고, 4 개 이상인 것이 보다 바람직하고, 5 개 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 건조 롤의 수는, 30 개 이하인 것이 바람직하다.
- [0073] 건조 롤은, 예를 들어 철, 스테인리스 등의 금속으로 형성되어 있는 것이 바람직하고, 특히 건조 롤의 표면이 부식되기 어렵고, 또한 경면 광택을 갖는 금속 재료로 형성되어 있는 것이 보다 바람직하다. 건조 롤의 내구성을 높이기 위해, 니켈층, 크롬층, 니켈/크롬 합금층 등을 단층 또는 2 층 이상 조합하여 도금한 건조 롤을 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0074] 필름을 건조할 때에, 필름의 양면을 보다 균일하게 건조시키기 위해서, 제 1 롤과 접촉하는 막면 (이하, 「제 1 롤 접촉면」으로 약기하는 경우가 있다) 과, 제 1 롤과 접촉하지 않는 막면 (이하, 「제 1 롤 비접촉면」으로 약기하는 경우가 있다) 이, 각 건조 롤에서 교대로 대향하도록 건조시키는 것이 바람직하다.
- [0075] 필름상으로 토출된 PVA 용액의 제 1 롤 상에서의 건조는 제 1 롤로부터의 가열에 의해서만 실시해도 되지만, 제 1 롤로 가열함과 동시에 제 1 롤 비접촉면에 열풍을 분사하여 PVA 필름의 양면으로부터 건조를 실시하는 것이, 건조의 균일성, 건조 속도 등의 점에서 바람직하다.
- [0076] 제 1 롤 상에 있는 PVA 필름의 제 1 롤 비접촉면에 열풍을 분사함에 있어서는, 제 1 롤 비접촉면의 전체 영역에 대하여 풍속 1 m/초 이상의 열풍을 분사하는 것이 바람직하고, 풍속 2 m/초 이상의 열풍을 분사하는 것이 보다 바람직하고, 풍속 3 m/초 이상의 열풍을 분사하는 것이 더욱 바람직하다. 제 1 롤 비접촉면의 전체 영역에 대해 풍속 10 m/초 이하의 열풍을 분사하는 것이 바람직하고, 풍속 8 m/초 이하의 열풍을 분사하는 것이 보다 바람직하다. 제 1 롤 비접촉면에 분사하는 열풍의 풍속이 지나치게 작으면, 주위의 기기에 수증기 등의 결로가 발생하고, 그것이 PVA 필름에 적하 (滴下) 하여 PVA 필름에 결점이 생길 우려가 있다. 한편, 제 1 롤 비접촉면에 분사하는 열풍의 풍속이 지나치게 크면, PVA 필름에 두께 불균일이 발생하기 쉬워진다.
- [0077] PVA 필름의 제 1 롤 비접촉면에 분사하는 열풍의 온도는, 건조 효율, 건조의 균일성 등의 점에서, 50 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 70 ℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 80 ℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. PVA 필름의 제 1 롤 비접촉면에 분사하는 열풍의 온도는, 건조 효율, 건조의 균일성 등의 점에서, 150 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 120 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 95 ℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 단, PVA 필름이 제 1 롤 상에서 휘발분율이 20 ~ 30 질량% 가 될 때, 즉 건조 공정 A 에서 건조 공정 B 로 이행하는 경우에는, 제 1 롤의 표면 온도 및 열풍 온도는 95 ℃ 보다 낮은 온도가 바람직하다. 또한, 본 발명의 목적인 용해 종료 온도의 제어에 관해서는, 제 1 롤 접촉면의 온도의 영향을 강하게 받고 있는 것으로 생각된다.
- [0078] PVA 필름의 제 1 롤 비접촉면에 열풍을 분사하기 위한 방식은 특별히 제한되지 않고, 풍속이 균일 혹은 온도가 균일한 열풍을 PVA 필름의 제 1 롤 비접촉면, 바람직하게는 그 전체에 균일하게 분사할 수 있는 방식이 모두 채용될 수 있다. 그 중에서도 노즐 방식, 정류판 방식 또는 그것들의 조합 등이 바람직하게 채용된다. PVA 필름의 제 1 롤 비접촉면에 대한 열풍의 분사 방향은, 제 1 롤 비접촉면에 대향하는 방향이어도 되고, PVA 필름의 제 1 롤 비접촉면의 원주 형상을 거의 따른 방향 (제 1 롤의 롤 표면의 원주를 거의 따른 방향) 이어도 되며, 또는 그 이외의 방향이어도 된다.
- [0079] 또, 제 1 롤 상에서의 PVA 필름의 건조시에, PVA 필름으로부터 발생한 휘발분과 분사한 후의 열풍을 배기하는 것이 바람직하다. 배기의 방법은 특별히 제한되지 않지만, PVA 필름의 제 1 롤 비접촉면에 분사하는 열풍의 풍속 불균일 및 온도 불균일이 발생하지 않는 배기 방법을 채용하는 것이 바람직하다.
- [0080] 제 1 롤 상에서 건조된 PVA 필름은 제 1 롤로부터 박리되고, 다음으로 제 2 롤에서 건조된다. 이 때, PVA 필름의 제 1 롤 비접촉면을 제 2 롤에 대향·접촉시키고, 제 2 롤로 PVA 필름을 건조시키는 것이 바람직하다. 또한, 제 1 롤로부터 박리될 때의 PVA 필름의 휘발분율은, 30 질량% 이하인 것이 바람직하다. 휘발분율이 30 질량% 를 초과하는 경우, 박리가 불균일해져 두께 불균일 등의 문제를 일으킬 우려가 있다. 제 1 롤로부터 박리될 때의 PVA 필름의 휘발분율은, 28 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 26 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 24 질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

- [0081] 제 2 롤로 건조시킨 PVA 필름은 제 2 롤로부터 박리하고, 제막 장치에 형성한 건조 롤의 수 등에 따라서, 제 3 롤, 제 4 롤, 제 5 롤, ... 등의 복수의 건조 롤에 의해 순차적으로 건조하면 된다.
- [0082] 제 2 롤로부터 최종 롤까지의 각 건조 롤의 표면 온도는, PVA 필름의 휘발분율에 따라서, 휘발분율 5 질량% 까지는 본 발명에서 규정된 온도로 제어할 필요가 있다.
- [0083] 휘발분율이 5 질량% 이하로까지 건조된 PVA 필름은, 적절히 목적에 따라서 열처리를 실시할 수 있다. 열처리는 열처리 롤이나 그 밖의 공지된 열처리 장치를 사용하여 실시할 수 있다. 열처리 롤에 의해 열처리를 실시하는 경우, 열처리 롤은 1 개여도 되고 복수 개여도 되지만, 필름의 양면을 균일하게 열처리하기 위해, 2 개 이상의 열처리 롤로 열처리하는 것이 바람직하다.
- [0084] 열처리 롤의 표면 온도는, PVA의 결정화를 적당히 진행하여, 내열수성이 우수한 PVA 필름이 얻어지는 점에서, 90 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 100 ℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 110 ℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 얻어지는 PVA 필름의 연신성을 향상시키는 관점에서, 열처리 롤의 표면 온도는 150 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 140 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 130 ℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0085] 열처리 시간에 특별히 제한은 없지만, 목적으로 하는 PVA 필름을 원활하게 제조할 수 있는 점에서, 1 초 이상인 것이 바람직하고, 2 초 이상인 것이 보다 바람직하다. 열처리 시간에 특별히 제한은 없지만, 목적으로 하는 PVA 필름을 원활하게 제조할 수 있는 점에서, 60 초 이하인 것이 바람직하고, 10 초 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0086] 상기 제막 장치는, 필요에 따라서 열풍 건조 장치, 조습 장치 등을 가지고 있어도 된다.
- [0087] 상기와 같이 하여 얻어진 PVA 필름은, 필요에 따라서 열풍 건조나, 조습 처리를 실시하여, PVA 필름 양단부(가장자리부)의 커트 등을 실시하고, 마지막으로 소정의 길이로 롤상으로 권취함으로써 본 발명의 PVA 필름으로 할 수 있다.
- [0088] 상기한 일련의 처리에 의해 최종적으로 얻어지는 PVA 필름의 휘발분율은 1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 2 질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 최종적으로 얻어지는 PVA 필름의 휘발분율은, 5 질량% 이하인 것이 바람직하고, 4 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0089] 본 발명의 PVA 필름을 사용함으로써, 본 발명의 편광 필름이 얻어진다. 당해 편광 필름은, 우수한 편광 성능을 갖는다.
- [0090] 본 발명의 PVA 필름을 사용하여 편광 필름을 제조할 때의 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지된 어느 방법을 채용해도 된다. 예를 들어, PVA 필름을 염색하여 1 축 연신을 실시하거나, 염료를 함유하는 PVA 필름을 1 축 연신하거나 하는 방법 등을 들 수 있다. 편광 필름을 제조하기 위한 구체적인 방법으로는, 본 발명의 PVA 필름에 대해, 염색, 1 축 연신, 고정 처리, 건조 처리, 추가로 필요에 따라서 열처리를 실시하는 방법을 들 수 있다. 염색과 1 축 연신의 순서는 특별히 한정되지 않고, 1 축 연신 전에 염색을 실시해도 되고, 1 축 연신과 동시에 염색을 실시해도 되고, 1 축 연신 후에 염색을 실시해도 된다. 또한, 1 축 연신, 염색 등의 공정은 복수 회 반복해도 된다. 특히 1 축 연신을 2 회 이상으로 나누어 실시하면 균일한 연신을 행하기 쉬워지기 때문에 바람직하다.
- [0091] PVA 필름의 염색에 사용하는 염료로는, 요오드 또는 이색성 유기 염료(예를 들어, Direct Black 17, 19, 154; Direct Brown 44, 106, 195, 210, 223; Direct Red 2, 23, 28, 31, 37, 39, 79, 81, 240, 242, 247; Direct Blue 1, 15, 22, 78, 90, 98, 151, 168, 202, 236, 249, 270; Direct Violet 9, 12, 51, 98; Direct Green 1, 85; Direct Yellow 8, 12, 44, 86, 87; Direct Orange 26, 39, 106, 107 등의 이색성 염료) 등을 사용할 수 있다. 이들 염료는, 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 염색은, 상기 염료가 함유하는 용액 중에 PVA 필름을 침지시킴으로써 실시할 수 있지만, 그 처리 조건이나 처리 방법은 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0092] PVA 필름의 1 축 연신은, 습식 연신법 또는 건열 연신법 중 어느 것으로 실시해도 되지만, 얻어지는 편광 필름의 성능 및 품질의 안정성의 관점에서 습식 연신법이 바람직하다. 습식 연신법으로는, PVA 필름을, 순수, 첨가제나 수성 매체 등의 각종 성분을 함유하는 수용액, 또는 각종 성분이 분산된 수분산액 중에서 연신하는 방법을 들 수 있다. 습식 연신법에 의한 1 축 연신 방법의 구체적으로는, 봉산을 함유하는 온수 중에서 1 축 연신하는 방법, 상기한 염료를 함유하는 용액 중이나, 후술하는 고정 처리욕 중에서 1 축 연신하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 함유한 PVA 필름을 사용하여 공기 중에서 1 축 연신해도 되고, 그 밖의 방법으로 1 축 연신

해도 된다.

- [0093] 1 축 연신할 때의 연신 온도에 특별히 한정은 없지만, 습식 연신하는 경우에는 바람직하게는 20 °C 이상이고, 보다 바람직하게는 25 °C 이상이고, 더욱 바람직하게는 30 °C 이상의 온도가 채용된다. 습식 연신하는 경우에는 바람직하게는 90 °C 이하이고, 보다 바람직하게는 70 °C 이하이고, 더욱 바람직하게는 65 °C 이하의 온도가 채용된다. 건열 연신하는 경우에는 바람직하게는 50 ~ 180 °C 의 범위 내의 온도가 채용된다.
- [0094] 1 축 연신의 연신 배율 (다단으로 1 축 연신을 실시하는 경우에는 전체의 연신 배율) 은, 편광 성능의 점에서 PVA 필름이 절단되기 직전까지 연신하는 것이 바람직하고, 구체적으로는 4 배 이상인 것이 바람직하고, 5 배 이상인 것이 보다 바람직하고, 5.5 배 이상인 것이 더욱 바람직하다. 연신 배율의 상한은 PVA 필름이 과단되지 않는 한 특별히 제한은 없지만, 균일한 연신을 실시하기 위해서는 8.0 배 이하인 것이 바람직하다.
- [0095] 1 축 연신 후의 PVA 필름의 두께는 1 μm 이상인 것이 바람직하고, 특히 3 μm 이상인 것이 바람직하다. 1 축 연신 후의 PVA 필름의 두께는 30 μm 이하인 것이 바람직하고, 특히 25 μm 이하인 것이 바람직하다. 또한 당해 두께는, 임의의 5 군데의 두께를 측정하고, 그 평균값으로서 구할 수 있다.
- [0096] 편광 필름의 제조에 있어서는, 1 축 연신된 PVA 필름에 대한 염료의 흡착을 강고하게 하기 위해서, 고정 처리를 실시하는 경우가 많다. 고정 처리는, 붕산 및/또는 붕소 화합물을 첨가한 고정 처리욕 중에 PVA 필름을 침지하는 방법이 일반적으로 널리 채용되고 있다. 그 때에, 필요에 따라서 처리욕 중에 요오드 화합물을 첨가해도 된다.
- [0097] 1 축 연신 처리, 또는 1 축 연신 처리와 고정 처리를 실시한 PVA 필름을 건조 처리하는 것이 바람직하다. 건조 처리의 온도는 30 °C 이상인 것이 바람직하고, 특히 50 °C 이상인 것이 보다 바람직하다. 건조 처리의 온도는 150 °C 이하인 것이 바람직하고, 특히 140 °C 이하인 것이 보다 바람직하다. 건조 처리의 온도가 지나치게 낮으면, 얻어지는 편광 필름의 치수 안정성이 저하되기 쉬워지고, 한편, 온도가 지나치게 높으면 PVA 의 분자 배향의 흐트러짐 등에 수반되는 편광 성능의 저하가 발생하기 쉬워진다.
- [0098] 이상과 같이 하여 얻어진 편광 필름의 양면 또는 편면에, 광학적으로 투명하고, 또한 기계적 강도를 갖는 보호 필름을 첩합하여 편광판으로 할 수 있다. 그 경우의 보호막으로는, 삼아세트산셀룰로오스 (TAC) 필름, 아세트산·부티르산셀룰로오스 (CAB) 필름, 아크릴계 필름, 폴리에스테르계 필름 등이 사용된다.
- [0099] 편광 필름과 보호 필름을 첩합하는 방법에 특별히 제한은 없지만, 수계 혹은 용제계의 접착제를 편광 필름과 보호 필름의 사이에 도포한 후에 첩합하여 건조시키는 방법이나, 편광 필름과 보호 필름 중 어느 일방에 접착제를 도포하여 건조시킨 후에 타방의 필름을 압착하는 방법, 활성 에너지선 경화 접착제를 편광 필름과 보호 필름의 사이에 도포하여 첩합한 후에 활성 에너지선을 조사하는 방법 등이 예시되고, 취급성이나, 환경 부하 등의 관점에서, 수계 접착제나, 활성 에너지선 경화 접착제를 사용하는 방법이 바람직하다.
- [0100] 상기 보호 필름의 표면은, 접착제와의 접착력을 향상시키기 위해, 필요에 따라서 코로나 처리, 플라즈마 처리, UV 처리, 화염 처리 등의 공지된 방법으로 개질하는 것이 바람직하다. 또, 동일한 목적으로, 프라이머 도공 등의 접착 용이 가공을 필름 표면에 실시하는 것도 바람직하다.
- [0101] 이상과 같이 하여 얻어진 편광판은, 아크릴계 등의 접착제를 피복한 후, 유리 기판에 첩합하여 액정 디스플레이 장치의 부품으로서 사용할 수 있다. 편광판을 유리 기판에 첩합하기 전에, 위상차 필름, 시야각 향상 필름, 휘도 향상 필름 등을 첩합해 두어도 된다.
- [0102] **실시예**
- [0103] 이하에 본 발명을 실시예 등에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 하등 한정되는 것은 아니다.
- [0104] 또한, 이하의 실시예 및 비교예에 있어서 채용된 각 평가 방법을 이하에 나타낸다.
- [0105] [PVA 필름의 시차 주사 열량계 (DSC) 의 측정]
- [0106] PVA 필름을 직경 4 mm 의 편치로 타발하고, 스테인레스 스틸제의 DSC 용 고용량 Pan 에 15 mg 충전하였다. 또한 75 mg 의 증류수를 충전한 후, 뚜껑을 덮고, 30 °C 에서 10 분간 유지하여, PVA 필름으로 하였다. TA 인스트루먼트 제조 DSC Q2000 형을 사용하여, 1 °C/min 의 승온 속도로 110 °C 까지 승온하고, 시차 주사 열량계 (DSC) 의 측정을 실시하여, 횡축이 온도이고, 종축이 열류 (Heat Flow (W/g)) 인 DSC 곡선을 얻었다. 얻어진 DSC 곡선을 베이스 라인 보정하여, 용해 피크 온도와 용해 종료 온도, 용해 피크의 반치폭을 구했다.

- [0107] 또한, 용해 종료 온도 및 용해 피크의 반치폭은 이하의 순서에 의해 구했다.
- [0108] (1) 용해 종료 온도
- [0109] (i) 도 1(a) 에 나타내는 바와 같이, DSC 곡선 상의 40 °C 와 100 °C 의 점을 연결하는 직선을 긋고, 이것을 베이스 라인으로 한다.
- [0110] (ii) 도 1(b) 에 나타내는 바와 같이, 베이스 라인이 DSC 차트의 X 축 (온도) 과 평행이 되도록, DSC 곡선을 보정한다 (베이스 라인 보정).
- [0111] (iii) 도 1(c) 에 나타내는 바와 같이, 베이스 라인 보정한 DSC 곡선의, PVA 의 용해 피크의 정점보다 고온측의 DSC 곡선 상에 있어서, 온도가 올라감에 따라서, DSC 곡선 상의 각 점의 접선의 기울기가 증가에서 감소로 바뀌는 점, 즉 변곡점을 구한다.
- [0112] (iv) 도 1(c) 에 나타내는 바와 같이, 상기 변곡점에 있어서의 DSC 곡선에 대한 접선을 긋고, 그 접선이 베이스 라인과 교차하는 교점을 구한다.
- [0113] (v) 도 1(c) 에 나타내는 바와 같이, 상기 교점의 온도를 용해 종료 온도로 한다.
- [0114] (2) 용해 피크의 반치폭
- [0115] (i) 도 1(d) 에 나타내는 바와 같이, 베이스 라인 보정한 DSC 곡선의 PVA 의 용해 피크의 정점을 통과하고, DSC 차트의 X 축에 수직인 직선을 그어, 이 직선과 상기 베이스 라인의 교점을 구한다.
- [0116] (ii) 도 1(d) 에 나타내는 바와 같이, 상기 수직인 직선 상에서, 용해 피크 정점과 베이스 라인 교점으로부터 등거리에 있는 점을 통과하는, DSC 차트의 X 축에 평행한 직선을 긋는다.
- [0117] (iii) 도 1(d) 에 나타내는 바와 같이, 이 X 축에 평행한 직선이 DSC 곡선과 교차하는 2 개의 교점간의 거리 (단위 : °C) 를 용해 피크의 반치폭으로 한다.
- [0118] [제막 원액인 PVA 용액의 휘발분율]
- [0119] 유리제의 내열 용기에 PVA 용액을 약 10 g 채취한 후, 내열 용기를 밀폐하고, 풍대 (風袋) 를 제외한 PVA 용액의 질량 W_a 을 소수점 이하 4 자리까지 측정하였다. 계속해서, 그 PVA 용액을 내열 용기째 105 °C 의 전열 건조기 중에 넣고, 내열 용기의 뚜껑을 연 상태에서 16 시간 건조시킨 후, 풍대를 제외한 건조 후의 PVA 용액의 질량 W_b 을 소수점 이하 4 자리까지 측정하였다. 얻어진 질량 W_a 및 W_b 로부터, 이하의 식 [III] 에 의해, 제막 원액인 PVA 용액의 휘발분율 (질량%) 을 구했다.
- [0120]
$$PVA \text{ 용액의 휘발분율 (질량\%)} = \{(W_a - W_b) / W_a\} \times 100 \text{ [III]}$$
- [0121] [식 중, W_a 는 PVA 용액의 질량 (g), W_b 는 W_a (g) 의 PVA 용액을 105 °C 의 전열 건조기 중에서 16 시간 건조시킨 후의 질량 (g) 을 나타낸다.]
- [0122] [물 표면 온도]
- [0123] 제막 전에 물 표면 온도의 확인을 실시하였다. 합계 5 개의 측정점이 직선 상에 나란하도록, 폭 방향 중앙의 위치를 중앙의 측정점으로 하고, 그 양측에 10 cm 간격으로 각각 2 점을 측정점으로 하여, 물의 폭 방향으로 합계 5 개의 측정점을 설정하였다. 비접촉식의 표면 온도계를 사용하여 5 개의 측정점의 물 표면 온도를 소수점 이하 1 자리까지 측정하였다. 5 개의 측정점의 물 표면 온도의 평균값을, 물 표면 온도로 하였다.
- [0124] [PVA 필름의 휘발분율]
- [0125] PVA 필름의 폭 방향 (TD) 중앙부로부터, 필름 약 5 g 을 채취하여, 유리제의 내열 용기에 넣고 밀폐하였다. 계속해서, 풍대 (내열 용기) 를 제외한 필름의 질량 W_c 를 소수점 이하 4 자리까지 측정하였다. 계속해서, 그 필름을 내열 용기째 온도 50 °C, 압력 0.1 kPa 이하의 진공 건조기 중에 넣고, 내열 용기의 뚜껑을 연 상태로 4 시간 건조한 후, 그 건조 후의 질량 W_d 를 소수점 이하 4 자리까지 측정하였다. 얻어진 질량 W_c 및 W_d 로부터, 이하의 식 [IV] 에 의해, PVA 필름의 휘발분율 V 를 구했다.
- [0126]
$$V \text{ (질량\%)} = \{(W_c - W_d) / W_c\} \times 100 \text{ [IV]}$$
- [0127] [식 중, V 는 PVA 필름의 휘발분율 (질량%), W_c 는 PVA 필름의 샘플 질량 (g), W_d 는 PVA 필름 샘플을 온도 50 °C, 압력 0.1 kPa 이하의 진공 건조기 중에 넣고 4 시간 건조했을 때의 질량 (g) 을 나타낸다.]

- [0128] [7 배 연신시의 과단수]
- [0129] PVA 필름 롤의 폭 방향 중앙부로부터, 폭 5 cm×길이 9 cm 의 샘플을 10 장 컷하였다. 폭 5 cm×길이 5 cm 의 범위를 연신 시험할 수 있도록, 1 장씩 샘플을 연신 지그에 장착하고, 샘플을 70 °C 의 고온수 중에서 1 분 간 유지한 후, 120 mm/분의 속도로 7 배까지 연신하였다. 연신 시험을 10 회 반복하여, 과단된 샘플의 수를 구했다.
- [0130] [실시에 1]
- [0131] PVA (비누화도 99.9 몰%, 중합도 4000) 100 질량부, 가소제로서 글리세린 9 질량부, 계면 활성제로서 라우르산 디에탄올아미드 0.1 질량부 및 물로 이루어지는 휘발분율 75 질량% 의 PVA 용액을, 가열 용해하여 제조하였다. 이 PVA 용액을 여과한 것을, 표면 온도 94 °C 의 제 1 롤 상에 T 다이로부터 필름상으로 토출하고, 휘발분율 20 질량% 까지 건조하였다 (건조 공정 A 및 건조 공정 B). 또한, 제 1 롤과의 비접촉면의 막면 전체에 94 °C 의 열풍을 5 m/초의 속도로 분사하여, 건조를 촉진하였다. 이어서, 제 1 롤로부터 PVA 필름을 박리하여, 제 1 롤 비접촉면을 표면 온도 85 °C 의 제 2 롤에 대향시키고, 휘발분율이 10 질량% 가 될 때까지 건조하였다 (건조 공정 C). 또한, 제 2 롤로부터 PVA 필름을 박리하여, 제 2 롤 비접촉면을 표면 온도 75 °C 의 제 3 롤에 대향시키고, 휘발분율이 5 질량% 가 될 때까지 건조하였다 (건조 공정 D). 그 후, 표면 온도 110 °C 의 열처리 롤로 열처리를 실시한 후, 롤상으로 권취하여, PVA 필름 (두께 30 μm, 폭 3 m) 을 얻었다.
- [0132] 얻어진 PVA 필름의 폭 방향 중앙부로부터 샘플을 잘라내고, 물의 존재하에서 PVA 필름의 시차 주사 열량계 (DSC) 의 측정을 실시하였다. 얻어진 용해 곡선으로부터, 용해 피크 온도와 용해 종료 온도, 용해 피크의 반치폭을 구했다.
- [0133] 이어서, PVA 필름의 7 배 연신시의 과단수를 평가한 결과, 과단수는 0 이었다. 연신 후의 필름에는 탄력이 있어, 배향에 필요한 장력이 발생되어 있는 것으로 판단하였다.
- [0134] 이상의 결과를 표 1 에 정리하였다.
- [0135] [실시에 2]
- [0136] PVA (비누화도 99.3 몰%, 중합도 2400, 에틸렌 2 몰% 변성) 100 질량부, 가소제로서 글리세린 9 질량부, 계면 활성제로서 라우르산 디에탄올아미드 0.1 질량부 및 물로 이루어지는 휘발분율 70 질량% 의 PVA 용액을, 가열 용해하여 제조하였다. 이 PVA 용액을 여과한 것을, 표면 온도 94 °C 의 제 1 롤 상에 T 다이로부터 필름상으로 토출하고, 휘발분율 20 질량% 까지 건조하였다 (건조 공정 A 및 건조 공정 B). 또한, 제 1 롤과의 비접촉면의 막면 전체에 94 °C 의 열풍을 5 m/초의 속도로 분사하여, 건조를 촉진하였다. 이어서, 제 1 롤로부터 PVA 필름을 박리하여, 제 1 롤 비접촉면을 표면 온도 85 °C 의 제 2 롤에 대향시키고, 휘발분율이 10 질량% 가 될 때까지 건조하였다 (건조 공정 C). 또한, 제 2 롤로부터 PVA 필름을 박리하여, 제 2 롤 비접촉면을 표면 온도 75 °C 의 제 3 롤에 대향시키고, 휘발분율이 5 질량% 가 될 때까지 건조하였다 (건조 공정 D). 그 후, 표면 온도 110 °C 의 열처리 롤로 열처리를 실시한 후, 롤상으로 권취하여, PVA 필름 (두께 60 μm, 폭 3 m) 을 얻었다.
- [0137] 얻어진 PVA 필름의 폭 방향 중앙부로부터 샘플을 잘라내고, 물의 존재하에서 PVA 필름의 시차 주사 열량계 (DSC) 의 측정을 실시하였다. 얻어진 DSC 곡선으로부터, 용해 피크 온도와 용해 종료 온도, 용해 피크의 반치폭을 구했다.
- [0138] 이어서, PVA 필름의 7 배 연신시의 과단수를 평가한 결과, 과단수는 0 이었다. 연신 후의 필름에는 탄력이 있어, 배향에 필요한 장력이 발생되어 있는 것으로 판단하였다.
- [0139] 이상의 결과를 표 1 에 정리하였다.
- [0140] [실시에 3]
- [0141] PVA (비누화도 99.9 몰%, 중합도 2400) 100 질량부, 가소제로서 글리세린 9 질량부, 계면 활성제로서 라우르산 디에탄올아미드 0.1 질량부 및 물로 이루어지는 휘발분율 75 질량% 의 PVA 용액을, 가열 용해하여 제조하였다. 이 PVA 용액을 여과한 것을, 표면 온도 92 °C 의 제 1 롤 상에 T 다이로부터 필름상으로 토출하고, 휘발분율 20 질량% 까지 건조하였다 (건조 공정 A 및 건조 공정 B). 또한, 제 1 롤과의 비접촉면의 막면 전체에 92 °C 의 열풍을 5 m/초의 속도로 분사하여, 건조를 촉진하였다. 이어서, 제 1 롤로부터 PVA 필름을 박리하여, 제 1 롤 비접촉면을 표면 온도 80 °C 의 제 2 롤에 대향시키고, 휘발분율이 10 질량% 가 될 때까지 건조하였다

(건조 공정 C). 또한, 제 2 롤로부터 PVA 필름을 박리하여, 제 2 롤 비접촉면을 표면 온도 75 °C 의 제 3 롤에 대향시키고, 휘발분율이 5 질량% 가 될 때까지 건조하였다 (건조 공정 D). 그 후, 표면 온도 110 °C 의 열처리 롤로 열처리를 실시한 후, 롤상으로 권취하여, PVA 필름 (두께 60 μm, 폭 3 m) 을 얻었다.

[0142] 얻어진 PVA 필름의 폭 방향 중앙부로부터 샘플을 잘라내고, 물의 존재하에서 PVA 필름의 시차 주사 열량계 (DSC) 의 측정을 실시하였다. 얻어진 DSC 곡선으로부터, 용해 피크 온도와 용해 종료 온도, 용해 피크의 반치폭을 구했다.

[0143] 이어서, PVA 필름의 7 배 연신시의 파단수를 평가한 결과, 파단수는 0 이었다. 연신 후의 필름에는 탄력이 있어, 배향에 필요한 장력이 발생되어 있는 것으로 판단하였다.

[0144] 이상의 결과를 표 1 에 정리하였다.

[0145] [실시예 4]

[0146] PVA (비누화도 99.9 몰%, 중합도 2400) 100 질량부, 가소제로서 글리세린 9 질량부, 계면 활성제로서 라우르산 디에탄올아미드 0.1 질량부 및 물로 이루어지는 휘발분율 75 질량% 의 PVA 용액을, 가열 용해하여 제조하였다.

이 PVA 용액을 여과한 것을, 표면 온도 90 °C 의 제 1 롤 상에 T 다이로부터 필름상으로 토출하고, 휘발분율 20 질량% 까지 건조하였다 (건조 공정 A 및 건조 공정 B). 또한, 제 1 롤과의 비접촉면의 막면 전체에 90 °C 의 열풍을 5 m/초의 속도로 분사하여, 건조를 촉진하였다. 이어서, 제 1 롤로부터 PVA 필름을 박리하여, 제 1 롤 비접촉면을 표면 온도 80 °C 의 제 2 롤에 대향시키고, 휘발분율이 10 질량% 가 될 때까지 건조하였다 (건조 공정 C). 또한, 제 2 롤로부터 PVA 필름을 박리하여, 제 2 롤 비접촉면을 표면 온도 70 °C 의 제 3 롤에 대향시키고, 휘발분율이 5 질량% 가 될 때까지 건조하였다 (건조 공정 D). 그 후, 표면 온도 110 °C 의 열처리 롤로 열처리를 실시한 후, 롤상으로 권취하여, PVA 필름 (두께 60 μm, 폭 3 m) 을 얻었다.

[0147] 얻어진 PVA 필름의 폭 방향 중앙부로부터 샘플을 잘라내고, 물의 존재하에서 PVA 필름의 시차 주사 열량계 (DSC) 의 측정을 실시하였다. 얻어진 DSC 곡선으로부터, 용해 피크 온도와 용해 종료 온도, 용해 피크의 반치폭을 구했다.

[0148] 이어서, PVA 필름의 7 배 연신시의 파단수를 평가한 결과, 파단수는 1 이었다. 연신 후의 필름에는 탄력이 있어, 배향에 필요한 장력이 발생되어 있는 것으로 판단하였다.

[0149] 이상의 결과를 표 1 에 정리하였다.

[0150] [비교예 1]

[0151] PVA (비누화도 99.3 몰%, 중합도 2400, 에틸렌 2 몰% 변성) 100 질량부, 가소제로서 글리세린 9 질량부, 계면 활성제로서 라우르산 디에탄올아미드 0.1 질량부 및 물로 이루어지는 휘발분율 70 질량% 의 PVA 용액을, 가열 용해하여 제조하였다. 이 PVA 용액을 여과한 것을, 표면 온도 80 °C 의 제 1 롤 상에 T 다이로부터 필름상으로 토출하고, 휘발분율 20 질량% 까지 건조하였다 (건조 공정 A 및 건조 공정 B).

또한, 제 1 롤과의 비접촉면의 막면 전체에 80 °C 의 열풍을 5 m/초의 속도로 분사하여, 건조를 촉진하였다. 이어서, 제 1 롤로부터 PVA 필름을 박리하여, 제 1 롤 비접촉면을 표면 온도 80 °C 의 제 2 롤에 대향시키고, 휘발분율이 10 질량% 가 될 때까지 건조하였다 (건조 공정 C). 또한, 제 2 롤로부터 PVA 필름을 박리하여, 제 2 롤 비접촉면을 표면 온도 80 °C 의 제 3 롤에 대향시키고, 휘발분율이 5 질량% 가 될 때까지 건조하였다 (건조 공정 D).

그 후, 표면 온도 110 °C 의 열처리 롤로 열처리를 실시한 후, 롤상으로 권취하여, PVA 필름 (두께 30 μm, 폭 3 m) 을 얻었다.

[0152] 얻어진 PVA 필름의 폭 방향 중앙부로부터 샘플을 잘라내고, 물의 존재하에서 PVA 필름의 시차 주사 열량계 (DSC) 의 측정을 실시하였다. 얻어진 DSC 곡선으로부터, 용해 피크 온도와 용해 종료 온도, 용해 피크의 반치폭을 구했다.

[0153] 이어서, PVA 필름의 7 배 연신시의 파단수를 평가한 결과, 파단수는 9 였다. 파단된 필름에는 점착성이 있어, 부분적으로 용해되어 있는 것으로 판단하였다.

[0154] 이상의 결과를 표 1 에 정리하였다.

[0155] [비교예 2]

[0156] PVA (비누화도 99.9 몰%, 중합도 2400) 100 질량부, 가소제로서 글리세린 9 질량부, 계면 활성제로서 라우르산

디에탄올아미드 0.1 질량부 및 물로 이루어지는 휘발분율 65 질량%의 PVA 용액을, 가열 용해하여 제조하였다.

이 PVA 용액을 여과한 것을, 표면 온도 80 °C의 제 1 건조 롤 상에 T 다이로부터 필름상으로 토출하고, 휘발분율 20 질량%까지 건조하였다(건조 공정 A 및 건조 공정 B). 또한, 제 1 건조 롤과의 비접촉면의 막면 전체에 80 °C의 열풍을 5 m/초의 속도로 분사하여, 건조를 촉진하였다. 이어서, 제 1 건조 롤로부터 PVA 필름을 박리하여, 제 1 롤 비접촉면을 표면 온도 85 °C의 제 2 건조 롤에 대향시키고, 휘발분율이 10 질량%가 될 때까지 건조하였다(건조 공정 C). 또한, 제 2 건조 롤로부터 PVA 필름을 박리하여, 제 2 롤 비접촉면을 표면 온도 75 °C의 제 3 건조 롤에 대향시키고, 휘발분율이 5 질량%가 될 때까지 건조하였다(건조 공정 D). 그 후, 표면 온도 110 °C의 열처리 롤로 열처리를 실시한 후, 롤상으로 권취하여, PVA 필름(두께 30 μm, 폭 3 m)을 얻었다.

[0157] 얻어진 PVA 필름의 폭 방향 중앙부로부터 샘플을 잘라내고, 물의 존재하에서 PVA 필름의 시차 주사 열량계(DSC)의 측정을 실시하였다. 얻어진 DSC 곡선으로부터, 용해 피크 온도와 용해 종료 온도, 용해 피크의 반치폭을 구했다.

[0158] 이어서, 상기의 방법으로 얻어진 PVA 필름의 7 배 연신시의 파단수를 평가한 결과, 파단수는 8 이었다. 파단된 필름에는 점착성이 있어, 부분적으로 용해되어 있는 것으로 판단하였다.

[0159] 이상의 결과를 표 1에 정리하였다.

[0160] [비교예 3]

[0161] PVA(비누화도 99.9 몰%, 중합도 2400) 100 질량부, 가소제로서 글리세린 9 질량부, 계면 활성제로서 라우르산 디에탄올아미드 0.1 질량부 및 물로 이루어지는 휘발분율 65 질량%의 PVA 용액을, 가열 용해하여 제조하였다.

이 PVA 용액을 여과한 것을, 표면 온도 98 °C의 제 1 롤 상에 T 다이로부터 필름상으로 토출하고, 휘발분율 20 질량%까지 건조하였다(건조 공정 A 및 건조 공정 B). 또한, 제 1 롤과의 비접촉면의 막면 전체에 98 °C의 열풍을 5 m/초의 속도로 분사하여, 건조를 촉진하였다. 이어서, 제 1 롤로부터 PVA 필름을 박리하여, 제 1 롤 비접촉면을 표면 온도 93 °C의 제 2 롤에 대향시키고, 휘발분율이 10 질량%가 될 때까지 건조하였다(건조 공정 C). 또한, 제 2 롤로부터 PVA 필름을 박리하여, 제 2 롤 비접촉면을 표면 온도 85 °C의 제 3 롤에 대향시키고, 휘발분율이 5 질량%가 될 때까지 건조하였다(건조 공정 D). 그 후, 표면 온도 110 °C의 열처리 롤로 열처리를 실시한 후, 롤상으로 권취하여, PVA 필름(두께 30 μm, 폭 3 m)을 얻었다.

[0162] 얻어진 PVA 필름의 폭 방향 중앙부로부터 샘플을 잘라내고, 물의 존재하에서 PVA 필름의 시차 주사 열량계(DSC)의 측정을 실시하였다. 얻어진 DSC 곡선으로부터, 용해 피크 온도와 용해 종료 온도, 용해 피크의 반치폭을 구했다.

[0163] 이어서, PVA 필름의 7 배 연신시의 파단수를 평가한 결과, 파단수는 7 이었다. 파단된 필름의 점착성은 적지만, 실시예 1 ~ 3의 필름에 비해 탄력이 부족한 것으로 판단하였다.

[0164] 이상의 결과를 표 1에 정리하였다.

표 1

| | PVA | | 건조 온도 | | | | 용해 피크 온도 (°C) | 용해 종료 온도 (°C) | 용해 피크의 반치폭 (°C) | 70°C 수중 7배 연신시의 파단수 |
|-------|------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|-----------------|---------------------|
| | 중합도 | 에틸렌 변성 (몰%) | 건조 공정 B (°C) | 건조 공정 C (°C) | 건조 공정 D (°C) | 건조 공정 D (°C) | | | | |
| 실시예 1 | 4000 | - | 94 | 85 | 75 | 75 | 66.4 | 95.3 | 27.3 | 0 |
| 실시예 2 | 2400 | 2 | 94 | 85 | 75 | 75 | 76.2 | 95.1 | 26.7 | 0 |
| 실시예 3 | 2400 | - | 92 | 80 | 75 | 75 | 72.5 | 94.2 | 26.7 | 0 |
| 실시예 4 | 2400 | - | 90 | 80 | 70 | 70 | 72.5 | 93.2 | 26.4 | 1 |
| 비교예 1 | 2400 | 2 | 80 | 80 | 80 | 80 | 71.1 | 92.6 | 26.1 | 9 |
| 비교예 2 | 2400 | - | 80 | 85 | 75 | 75 | 70.6 | 92.8 | 25.3 | 8 |
| 비교예 3 | 2400 | - | 98 | 93 | 85 | 85 | 70.6 | 96.2 | 27.7 | 7 |

[0165]

[0166]

표 1의 실시예로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 PVA 필름에 의하면, 고온수 중에서 고배율의 연신이 가능하였다. 보다 구체적으로는, 용해 종료 온도가 93.2 ~ 95.3 °C 인 실시예 1 ~ 4 에서는, 70 °C 의 온수 중의 7 배 연신시의 파단수가 0 ~ 1 로, 고배율로 연신했을 때의 파단의 발생이 억제되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 1 ~ 4 에서는, 건조 공정 B 에 있어서의 건조 온도를 90 ~ 94 °C 로 하고, 건조 공정 C 에 있어서의 건조 온도를 80 ~ 85 °C 로 하고, 건조 공정 D 에 있어서의 건조 온도를 70 ~ 75 °C 로 함으로써, 용해 종료 온도가 93 °C 이상 96 °C 미만인 PVA 필름을 얻을 수 있었다. 한편, 용해 완료 온도가 지나치게 낮거나, 혹은 지나치게 높거나 한 비교예의 PVA 필름에서는, 고온수 중에서 고배율의 연신은 곤란하였다. 보다 구체적으로는, 용해 종료 온도가 93 °C 미만, 96 °C 이상인 비교예 1 ~ 3 에서는, 70 °C 의 온수 중의 7 배 연신시의 파단수가 7 ~ 9 였다. 또한, 비교예 1, 2 에서는, 건조 공정 B 에 있어서의 건조 온도를 90 °C 미만으로 했기 때문에, 용해 종료 온도가 93 °C 미만이 되었다. 비교예 3 에서는, 건조 공정 B 에 있어서의 건조 온도를 95 °C 이상으로 하고, 건조 공정 C 에 있어서의 건조 온도를 90 °C 이상으로 하고, 건조 공정

D 에 있어서의 건조 온도를 80 °C 이상으로 했기 때문에, 용해 종료 온도가 96 °C 보다 높아졌다.

도면

도면1

