



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년03월30일
(11) 등록번호 10-2516147
(24) 등록일자 2023년03월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) B29C 55/08 (2006.01)
G02B 5/30 (2022.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2021.05)
B29C 55/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7027182
(22) 출원일자(국제) 2018년04월25일
심사청구일자 2020년11월23일
(85) 번역문제출일자 2019년09월17일
(65) 공개번호 10-2019-0139845
(43) 공개일자 2019년12월18일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/016752
(87) 국제공개번호 WO 2018/199139
국제공개일자 2018년11월01일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-086844 2017년04월26일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020060047832 A*
KR1020130107465 A*
KR1020130124585 A
JP2012128144 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
미쓰비시 케미컬 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
(72) 발명자
시미즈 토시히로
일본, 1008251, 도쿄, 치요다-쿠, 마루노우치 1-초메, 1-1, 미쓰비시 케미컬 주식회사 내
키타무라 슈이치
일본, 1008251, 도쿄, 치요다-쿠, 마루노우치 1-초메, 1-1, 미쓰비시 케미컬 주식회사 내
테라모토 유우이치
일본, 1008251, 도쿄, 치요다-쿠, 마루노우치 1-초메, 1-1, 미쓰비시 케미컬 주식회사 내
(74) 대리인
청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 안국현

(54) 발명의 명칭 폴리비닐알코올계 필름, 편광막 및 편광판, 및 폴리비닐알코올계 필름의 제조 방법

(57) 요약

편광막 제조 시의 팽윤성과 연신성과의 밸런스가 매우 뛰어나며 박형의 편광막의 제조 시에도 과단이 생기지 않고, 높은 편광 성능을 나타내며 또한, 색 얼룩이 적은 편광막을 얻을 수 있는 폴리비닐알코올계 필름, 그 폴리비닐알코올계 필름을 사용한 편광막 및 편광판, 및 상기 폴리비닐알코올계 필름의 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 폴리비닐알코올계 필름은 두께 5~60 μ m의 장척의 폴리비닐알코올계 필름에 있어서, 제1면 길이 방향(MD)의 복굴절율을 Δn_{MDA} , 제2의 면의 길이 방향(MD)의 복굴절율을 Δn_{MDB} , 두께 방향 중앙부의 복굴절율을 Δn_{MDC} 로 했을 때, 하기 식 (A)~(C)를 모두 만족하는 것을 특징으로 한다.

$$1.0 \leq \Delta n_{MDA} / \Delta n_{MDB} \leq 1.5 \dots (A)$$

$$\Delta n_{MDB} - \Delta n_{MDC} \geq 0.2 \times 10^{-3} \dots (B)$$

$$\Delta n_{MDA} \geq 3.0 \times 10^{-3} \dots (C)$$

(52) CPC특허분류

G02B 5/30 (2022.01)

C08J 2329/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

두께 5~45 μ m의 장척 폴리비닐알코올계 필름에 있어서, 그 필름의 제1면의 길이 방향의 복굴절율을 Δn_{MDA} , 상기 필름의 제2의 면의 길이 방향의 복굴절율을 Δn_{MDB} , 상기 필름의 두께 방향 중앙부의 복굴절율을 Δn_{MDC} 로 했을 때, 하기 식 (A)~(C)를 모두 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리비닐알코올계 필름.

$$1.0 \leq \Delta n_{MDA} / \Delta n_{MDB} \leq 1.5 \dots (A)$$

$$0.2 \times 10^{-3} \leq \Delta n_{MDB} - \Delta n_{MDC} \leq 10 \times 10^{-3} \dots (B)$$

$$4.0 \times 10^{-3} \leq \Delta n_{MDA} \leq 10 \times 10^{-3} \dots (C)$$

청구항 2

청구항 1에 있어서,

또한, 상기 폴리비닐알코올계 필름의 제1면의 상기 길이 방향과 직각인 폭방향의 복굴절율을 Δn_{TDA} , 상기 필름의 제2의 면의 상기 길이 방향과 직각인 폭방향의 복굴절율을 Δn_{TDB} 로 했을 때, 하기 식 (D) 및 (E) 중 적어도 하나를 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리비닐알코올계 필름.

$$\Delta n_{MDA} / \Delta n_{TDA} \leq 1.0 \dots (D)$$

$$\Delta n_{MDB} / \Delta n_{TDB} \leq 1.0 \dots (E)$$

청구항 3

삭제

청구항 4

청구항 1 또는 2에 기재된 폴리비닐알코올계 필름이 사용되고 있는 것을 특징으로 하는 편광막.

청구항 5

청구항 4에 기재된 편광막과, 그 편광막의 적어도 한 면에 설치된 보호 필름을 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 6

폴리비닐알코올계 수지의 수용액을 연속 캐스트법에 의해 제막하는 제막공정과 그 제막한 필름을, 흐름 방향으로 반송하면서, 그 필름에 대해 연속적인 건조 및 연속적인 연신을 실시하는 건조·연신 공정을 구비한 폴리비닐알코올계 필름의 제조 방법에 있어서, 제조되는 폴리비닐알코올계 필름이, 두께 5~45 μ m의 장척 폴리비닐알코올계 필름이며, 하기 식 (A)~(C)를 모두 만족하도록 하는 것을 특징으로 하는 폴리비닐알코올계 필름의 제조 방법.

$$1.0 \leq \Delta n_{MDA} / \Delta n_{MDB} \leq 1.5 \dots (A)$$

$$0.2 \times 10^{-3} \leq \Delta n_{MDB} - \Delta n_{MDC} \leq 10 \times 10^{-3} \dots (B)$$

$$4.0 \times 10^{-3} \leq \Delta n_{MDA} \leq 10 \times 10^{-3} \dots (C)$$

상기 식 (A)~(C) 중, Δn_{MDA} 는 상기 폴리비닐알코올계 필름의 제1면의 흐름 방향의 복굴절율, Δn_{MDB} 는 상기 필

리비닐알코올계 필름의 제2면의 흐름 방향의 복굴절율, Δn_{MD} 는 상기 폴리비닐알코올계 필름의 두께 방향 중앙부의 복굴절율을 나타낸다.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 건조·연신 공정에서 상기 제막한 필름을 폭방향으로 1.05~1.3배 연신하는 것을 특징으로 하는 폴리비닐알코올계 필름의 제조 방법.

청구항 8

청구항 6 또는 7에 있어서,

상기 건조·연신 공정에서 상기 제막한 필름을 폭방향으로, 일시적으로 1.3배를 넘어 연신한 후, 최종적인 폭방향의 연신 배율이 1.3배 이하가 되도록 치수 수축시키는 것을 특징으로 하는 폴리비닐알코올계 필름의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 뛰어난 염색성을 가지며, 고편광도이며 또한 색 얼룩이 적은 편광막의 형성 재료가 될 수 있는 폴리비닐알코올계 필름, 이의 폴리비닐알코올계 필름을 사용한 편광막 및 편광판, 및 상기 폴리비닐알코올계 필름의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 폴리비닐알코올계 필름은 투명성이 뛰어난 필름으로서 많은 용도에 사용되고 있으며, 그 유용한 용도의 하나로 편광막을 들 수 있다. 그 편광막은 액정 디스플레이의 기본 구성요소로서 사용되고 있으며, 근래에는 고품위로 고신뢰성이 요구되는 기기로 그 사용이 확대되고 있다.

[0003] 이들 중, 액정 TV나 다기능 휴대 단말 등의 화면의 고휘도화, 고정밀화, 대면적화, 박형화에 따라, 광학 특성이 뛰어난 편광막이 요구되고 있다. 그 구체적인 요구는 편광도의 더욱 향상이나 색 얼룩의 더욱 해소이다.

[0004] 일반적으로, 폴리비닐알코올계 필름은, 폴리비닐알코올계 수지의 수용액을 재료로서 연속 캐스트법에 의해 제조된다. 구체적으로는, 우선, 폴리비닐알코올계 수지의 수용액을, 캐스트 드럼이나 엔드레스 벨트 등의 캐스트형에 유연하여 제막 하고, 이어서 그 제막된 필름을 캐스트형으로부터 박리한 후, 닥 롤 등을 사용하여 흐름 방향(MD)으로 반송(搬送)하면서, 열롤이나 플로팅 드라이어 등을 사용하여 건조함으로써 제조된다. 상기 반송 공정에서는 상기 제막된 필름은 흐름 방향(MD)으로 끌려가기 때문에, 폴리비닐알코올계 고분자는 흐름 방향(MD)으로 배향하기 쉽다.

[0005] 한편, 일반적으로 편광막은 그 원반인 폴리비닐알코올계 필름을 우선, 물(온수를 포함)로 팽윤시키고, 이어서 요오드 등의 이색성 염료로 염색하고, 그 후, 연신함으로써 제조된다.

[0006] 그리고, 상기 팽윤 공정에서 중요한 것은, 폴리비닐알코올계 필름을 두께 방향으로 신속하게 팽윤시키는 것, 및 상기 염색 공정에서 필름 내부에 염료가 부드럽게 침입할 수 있도록 폴리비닐알코올계 필름을 균일하게 팽윤시키는 것이다.

[0007] 또, 상기 연신 공정은 염색 후의 필름을 흐름 방향(MD)으로 연신하여 폴리비닐알코올계 필름 중의 이색성 염료를 고도로 배향시키는 공정이며, 편광막의 편광 성능을 향상시키기 위해서는, 이 연신 공정에서 원반이 되는 폴리비닐알코올계 필름이 흐름 방향(MD)으로 양호한 연신성을 나타내는 것이 중요하다.

[0008] 또한, 편광막 제조에서 연신 공정과 염색 공정의 순서가 상기와 반대의 케이스도 실시되고 있다. 즉, 원반인 폴리비닐알코올계 필름을, 우선, 물(온수를 포함)로 팽윤시키고, 이어서, 연신하고, 그 후, 요오드 등의 이색성 염료로 염색하는 케이스이다. 이 케이스에 대해서도, 편광막의 편광 성능을 향상시키기 위해서 중요한 것은 원반의 폴리비닐알코올계 필름이 두께 방향으로 양호한 팽윤성을 나타내며 또한 흐름 방향(MD)으로 연신성을 나타내

는 것이다.

- [0009] 또한, 최근 편광막의 박형화를 위해서, 일반인 폴리비닐알코올계 필름도 박형화되고 있다. 그런데, 그 박형의 폴리비닐알코올계 필름은 편광막을 제조할 때의 연신에 의해서 과단해 버리는 등의 생산성의 문제가 있다.
- [0010] 폴리비닐알코올계 필름의 팽윤성을 개량하는 방법으로서는, 예를 들면, 폴리비닐알코올계 수지에 다가 알코올을 물팽윤조제로서 첨가하는 방법(예를 들면, 특허 문헌 1 참조)이 제안되어 있다.
- [0011] 또, 폴리비닐알코올계 필름의 연신성을 개량하는 방법으로서 예를 들면, 필름을 제막할 때의 캐스트 드럼의 속도와 최종적인 폴리비닐알코올계 필름의 권취 속도와의 비를 특정하는 방법(예를 들면, 특허 문헌 2 참조), 캐스트 드럼으로 제막 후에 필름을 부유시켜서 건조하는 방법(예를 들면, 특허 문헌 3 참조), 제막된 필름의 건조 공정에 있어서의 인장 상태를 제어하는 방법(예를 들면, 특허 문헌 4 참조), 스킨층과 코어층의 복굴절율을 특정의 범위로 제어하는 방법(예를 들면, 특허 문헌 5 참조)이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 특허 문헌 1 JP 2001-302867 A
 (특허문헌 0002) 특허 문헌 2 JP 2001-315141 A
 (특허문헌 0003) 특허 문헌 3 JP 2001-315142 A
 (특허문헌 0004) 특허 문헌 4 JP 2002-79531 A
 (특허문헌 0005) 특허 문헌 5 JP 2005-324355 A

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 그러나, 상기 박형의 폴리비닐알코올계 필름에 대해서, 상기 특허 문헌 1의 방법에서는, 상기 팽윤성의 개량이 불충분하고, 상기 특허 문헌 2~5의 방법에서는, 편광막 제조 시의 연신성의 개량이 불충분하다.
- [0014] 즉, 상기 특허 문헌 1에 명시된 기술에서는, 폴리비닐알코올계 필름 전체의 팽윤성을 향상할 수 있어도, 폴리비닐알코올계 고분자의 배향 상태까지는 고려되지 않으며, 편광막 제조 시의 흐름 방향(MD)으로의 연신성을 효율적으로 개량하는 것은 곤란하다. 반대로, 물팽윤 조제의 첨가에 의해, 고분자의 배향 상태가 흐트러져 흐름 방향(MD)으로의 균일한 연신이 곤란해지는 경향이 있다.
- [0015] 상기 특허 문헌 2에 명시된 기술은 폴리비닐알코올계 필름을 제조할 때의 흐름 방향(MD)으로의 연신 정도(인장 상태)를 특정한 것이지만, 폭방향(TD)으로의 연신도 고려하지 않으면, 편광막 제조 시의 연신성을 개량하는 데는 불충분하다.
- [0016] 상기 특허 문헌 3에 명시된 기술에서는 제막된 필름을 균일하게 건조할 수 있지만, 고분자의 배향까지는 제어하지 못하여, 편광막 제조 시의 팽윤성이나 연신성을 개량하는 데는 불충분하다.
- [0017] 또, 상기 특허 문헌 4에 명시된 기술에서는, 폴리비닐알코올계 필름의 막 두께를 균일하게 할 수 있지만, 고분자의 배향까지는 제어하지 못하여, 편광막 제조 시의 팽윤성이나 연신성을 개량하는 데는 불충분하다.
- [0018] 상기 특허 문헌 5에 명시된 기술에서는, 실시예에서 사용되고 있는 두께가 75 μ m 정도로 두꺼운 폴리비닐알코올계 필름에서는 높은 연신성을 발휘할 수 있지만, 스킨층과 코어층의 복굴절율의 특징이 상기 두께가 두꺼운 폴리비닐알코올계 필름에 대한 것이기 때문에, 편광막의 새로운 박형화에 대응하는 것은 곤란하고, 막 두께가 60 μ m 이하라는 박막의 폴리비닐알코올계 필름에서 편광막 제조 시의 팽윤성이나 연신성을 개량하는 데는 불충분하다.
- [0019] 따라서, 본 발명은 이러한 배경하에서 편광막 제조 시의 팽윤성과 연신성과의 밸런스가 매우 뛰어나고, 박형의 편광막의 제조 시에도 과단이 생기지 않으며, 높은 편광 성능을 나타내며, 또한, 색 얼룩이 적은 편광막을 얻을 수 있는 폴리비닐알코올계 필름, 이의 폴리비닐알코올계 필름을 사용한 편광막 및 편광관, 및 상기 폴리비닐알

코올계 필름의 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0020] 본 발명자들은 이러한 사정을 감안하여 예의 연구를 거듭한 결과, 폴리비닐알코올계 필름에서, 그 필름 양면의 복굴절율에 가깝게 그 필름 내부의 복굴절율을 필름 양면의 복굴절율보다 작게 하고, 종래보다 필름 양면의 복굴절율을 크게 하면, 편광막 제조 시의 팽윤성과 연신성과의 밸런스가 매우 뛰어나며, 박형의 편광막의 제조 시에도 파단이 생기지 않고, 높은 편광 성능을 나타내며 또한, 색 얼룩이 적은 편광막을 얻을 수 있는 것을 발견하였다.

[0021] 즉, 본 발명은, 두께 5~60 μm 의 장척의 폴리비닐알코올계 필름에 있어서, 그 필름의 제1면의 길이 방향(MD)의 복굴절율을 Δn_{MDA} , 상기 필름의 제2면의 길이 방향(MD)의 복굴절율을 Δn_{MDB} , 상기 필름의 두께 방향 중앙부의 복굴절율을 Δn_{MDC} 로 했을 때, 하기 식 (A)~(C)를 모두 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리비닐알코올계 필름을 제1 요지로 한다.

[0022] $1.0 \leq \Delta n_{\text{MDA}} / \Delta n_{\text{MDB}} \leq 1.5 \dots (A)$

[0023] $\Delta n_{\text{MDB}} - \Delta n_{\text{MDC}} \geq 0.2 \times 10^{-3} \dots (B)$

[0024] $\Delta n_{\text{MDA}} \geq 3.0 \times 10^{-3} \dots (C)$

[0025] 또, 본 발명은 상기 폴리비닐알코올계 필름이 사용되고 있는 것을 특징으로 하는 편광막을 제2 요지로 한다. 또한, 그 편광막과 그 편광막의 적어도 한 면에 설치된 보호 필름을 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 편광판을 제3 요지로 한다.

[0026] 그리고, 폴리비닐알코올계 수지의 수용액을 연속 캐스트법에 의해 제막하는 제막 공정과 그 제막한 필름을, 흐름 방향(MD)으로 반송하면서, 그 필름에 대해 연속적인 건조 및 연속적인 연신을 실시하는 건조·연신 공정을 구비한 폴리비닐알코올계 필름의 제조 방법에 있어서, 제조되는 폴리비닐알코올계 필름이, 하기 식 (A)~(C)를 모두 만족하도록 하는 것을 특징으로 하는 폴리비닐알코올계 필름의 제조 방법을 제4 요지로 한다.

[0027] $1.0 \leq \Delta n_{\text{MDA}} / \Delta n_{\text{MDB}} \leq 1.5 \dots (A)$

[0028] $\Delta n_{\text{MDB}} - \Delta n_{\text{MDC}} \geq 0.2 \times 10^{-3} \dots (B)$

[0029] $\Delta n_{\text{MDA}} \geq 3.0 \times 10^{-3} \dots (C)$

[0030] [상기 식(A)~(C) 중, Δn_{MDA} 는 상기 폴리비닐알코올계 필름의 제1면의 흐름 방향(MD)의 복굴절율, Δn_{MDB} 는 상기 폴리비닐알코올계 필름의 제2면의 흐름 방향(MD)의 복굴절율, Δn_{MDC} 는 상기 폴리비닐알코올계 필름의 두께 방향 중앙부의 복굴절율을 나타낸다].

발명의 효과

[0031] 본 발명의 폴리비닐알코올계 필름은 상기 식 (A)~(C)를 모두 만족하기 때문에, 편광막 제조 시의 팽윤성 및 연신성이 뛰어나며, 그 자체를 박형으로 하여 박형의 편광막의 제조에 사용하여도 파단이 생기지 않도록 할 수 있다. 또한, 그 폴리비닐알코올계 필름을 사용하면, 높은 편광 성능을 나타내며 또한 색 얼룩이 적은 편광막을 얻을 수 있다.

[0032] 또한, 상기 폴리비닐알코올계 필름의 제1면의 상기 길이 방향(MD)과 직각인 폭 방향(TD)의 복굴절율을 Δn_{TDA} , 상기 필름의 제2면의 상기 길이 방향(MD)과 직각인 폭 방향(TD)의 복굴절율을 Δn_{TDB} 로 했을 때, 하기 식 (D) 및 (E) 중 적어도 하나를 만족하는 경우에는, 편광막 제조 시의 팽윤성 및 연신성이 더욱 뛰어나고 성능이 보다 뛰어난 편광막을 얻을 수 있다.

[0033] $\Delta n_{\text{MDA}} / \Delta n_{\text{TDA}} \leq 1.0 \dots (D)$

- [0034] $\Delta n_{MDB} / \Delta n_{TDB} \leq 1.0 \dots (E)$
- [0035] 특히, 상기 폴리비닐알코올계 필름의 두께가 5~45 μ m인 경우에는, 편광막 제조 시의 팽윤성 및 연신성이 더욱 향상하여, 성능이 더욱 향상한 편광막을 얻을 수 있다.
- [0036] 또, 본 발명의 편광막은 상기 폴리비닐알코올계 필름이 사용되고 있기 때문에, 높은 편광 성능을 나타내며 또한 색 얼룩이 적은 것이 되고 있다.
- [0037] 또한, 본 발명의 편광판은 상기 편광막이 사용되고 있기 때문에 높은 편광 성능을 나타내며 또한 색 얼룩이 적은 것이 되고 있다.
- [0038] 그리고, 본 발명의 폴리비닐알코올계 필름의 제조 방법은 연속 캐스트법에 의한 제막 공정과 그 제막한 필름을 흐름 방향(MD)으로 반송하면서, 그 필름에 대해 연속적인 건조 및 연속적인 연신을 실시하는 건조·연신 공정을 구비하고 있기 때문에, 이들 각 공정에 있어서의 제조 조건이 맞물려 특정의 복굴절율을 갖는 본 발명의 상기 폴리비닐알코올계 필름을 얻을 수 있다.
- [0039] 특히, 상기 건조·연신 공정에서 상기 제막한 필름을 폭 방향(TD)으로 1.05~1.3배 연신하는 경우에는, 복굴절율이 적합하게 되어, 편광막 제조 시의 팽윤성 및 연신성이 보다 뛰어난 폴리비닐알코올계 필름을 얻을 수 있다.
- [0040] 또, 상기 건조·연신 공정에서 상기 제막한 필름을 폭 방향(TD)으로, 일시적으로 1.3배를 넘어 연신한 후, 최종적인 폭방향의 연신 배율이 1.3배 이하가 되도록 치수 수축시키는 경우에는, 상기 제막한 필름에 걸리는 응력을 완화할 수 있다. 이 때문에, 상기 제막한 필름이 박형이라도 그 필름의 과단을 회피할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 이어서, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0042] 본 발명의 폴리비닐알코올계 필름은 두께 5~60 μ m의 장척의 폴리비닐알코올계 필름에 있어서, 그 필름의 제1면(한쪽 편면)의 길이 방향(MD)의 복굴절율을 Δn_{MDA} , 상기 필름의 제2면(다른쪽 편면)의 길이 방향(MD)의 복굴절율을 Δn_{MDB} , 상기 필름의 두께 방향 중앙부의 복굴절율을 Δn_{MDC} 로 했을 때, 하기 식 (A)~(C)를 모두 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리비닐알코올계 필름이다.
- [0043] $1.0 \leq \Delta n_{MDA} / \Delta n_{MDB} \leq 1.5 \dots (A)$
- [0044] $\Delta n_{MDB} - \Delta n_{MDC} \geq 0.2 \times 10^{-3} \dots (B)$
- [0045] $\Delta n_{MDA} \geq 3.0 \times 10^{-3} \dots (C)$
- [0046] 본 발명의 폴리비닐알코올계 필름의 두께는, 5~60 μ m인 것이 필요하고, 바람직하게는, 편광막의 박형화의 관점에서 5~50 μ m가 바람직하고, 특히 바람직하게는 과단 회피의 관점에서 5~45 μ m, 더욱 바람직하게는 10~40 μ m이다.
- [0047] 상기 두께가 너무 얇으면, 후술하는 편광막 제조 시에 과단하기 쉬워져, 바람직하지 않으며, 너무 두꺼워도 연신 시에 필요한 장력이 높아져서 바람직하지 않다.
- [0048] 상기 폴리비닐알코올계 필름에서 상기 제1면의 길이 방향(MD)의 복굴절율을 상기 제2면의 길이 방향(MD)의 복굴절율로 뺀 값($\Delta n_{MDA} / \Delta n_{MDB}$)은, $1.0 \leq \Delta n_{MDA} / \Delta n_{MDB} \leq 1.5$ 인 것이 필요하고, 바람직하게는 $1.0 \leq \Delta n_{MDA} / \Delta n_{MDB} \leq 1.4$, 특히 바람직하게는 $1.0 \leq \Delta n_{MDA} / \Delta n_{MDB} \leq 1.3$, 더욱 바람직하게는 $1.0 \leq \Delta n_{MDA} / \Delta n_{MDB} \leq 1.2$ 이다.
- [0049] 상기 $\Delta n_{MDA} / \Delta n_{MDB}$ 의 값이 너무 크면 상기 폴리비닐알코올계 필름의 양면의 물성차이가 커져서 그 폴리비닐알코올계 필름이 수중에서 접히기 쉬워지기 때문에 본 발명의 목적을 달성할 수 없다.
- [0050] 또한, 본 발명에서는 상기 폴리비닐알코올계 필름의 양면의 길이 방향(MD)의 복굴절율 중, 값이 큰 쪽을 Δn_{MDA} , 작은 쪽을 Δn_{MDB} 로 한다.
- [0051] 상기 복굴절율이 작은 쪽의 상기 필름의 편면의 복굴절율과 그 필름의 두께 방향 중앙부의 복굴절율의 차이(Δ

$n_{MDB} - \Delta n_{MDC}$)는, $\Delta n_{MDB} - \Delta n_{MDC} \geq 0.2 \times 10^{-3}$ 인 것이 필요하고, 바람직하게는 $\Delta n_{MDB} - \Delta n_{MDC} \geq 0.3 \times 10^{-3}$, 특히 바람직하게는 $\Delta n_{MDB} - \Delta n_{MDC} \geq 0.4 \times 10^{-3}$ 이다.

- [0052] 상기 $\Delta n_{MDB} - \Delta n_{MDC}$ 의 값이 너무 작으면 상기 폴리비닐알코올계 필름의 연신성이 악화되어, 본 발명의 목적을 달성할 수 없다.
- [0053] 또한, 상기 $\Delta n_{MDB} - \Delta n_{MDC}$ 의 상한은 통상 10×10^{-3} (바람직하게는 9.0×10^{-3})이며, 상기 $\Delta n_{MDB} - \Delta n_{MDC}$ 의 값이 너무 크면 후술하는 편광막 제조 시에 상기 필름이 부분적으로 백탁되어 얼룩이 발생하기 쉬운 경향이 있다.
- [0054] 상기 복굴절율이 큰 쪽의 상기 필름의 편면의 복굴절율(Δn_{MDA})은, $\Delta n_{MDA} \geq 3.0 \times 10^{-3}$ 인 것이 필요하고, 바람직하게는 $\Delta n_{MDA} \geq 3.2 \times 10^{-3}$, 특히 바람직하게는 $\Delta n_{MDA} \geq 3.5 \times 10^{-3}$, 더욱 바람직하게는 $\Delta n_{MDA} \geq 4.0 \times 10^{-3}$ 이다.
- [0055] 상기 Δn_{MDA} 의 값이 너무 작으면 후술하는 편광막 제조 시에 상기 필름이 파단하기 쉬워져 본 발명의 목적을 달성할 수 없다.
- [0056] 또한, Δn_{MDA} 의 상한은, 통상 10×10^{-3} (바람직하게는 9.0×10^{-3})이며, Δn_{MDA} 의 값이 너무 크면 후술하는 편광막 제조 시에 필요한 연신 장력이 너무 높아지는 경향이 있다.
- [0057] 본 발명에서, 상기 식 (A)~(C)를 제어하는 방법으로서, 후술하는 연속 캐스트법에 의한 상기 폴리비닐알코올계 필름의 제조 방법에서, 캐스트형으로 제막한 필름을, 그 캐스트형으로부터 박리한 후에, 폭방향(TD)으로 연신하는 방법이 바람직하다. 이 경우, 그 폭방향(TD)의 연신 조건(연신 배율, 연신 시의 분위기 온도, 연신 시간 등)에 따라, 다른 공정으로의 조건이 적절하게 조절된다. 그 조건으로서, 예를 들면, 상기 폴리비닐알코올계 필름의 형성 재료인 폴리비닐알코올계 수지의 화학 구조, 가소제의 종류나 첨가량, 상기 필름의 제막조건(캐스트형의 온도 등), 상기 제막한 필름을 건조시키는 건조 조건(온도, 시간), 상기 제막한 필름의 흐름 방향(MD)으로의 반송 속도 등을 들 수 있다. 이들 조건 중 적어도 하나와, 상기 폭방향(TD)의 연신 조건을 맞추어, 상기 식(A)~(C)가 제어된다.
- [0058] 본 발명에 있어서의 상기 Δn_{MDA} , Δn_{MDB} , Δn_{MDC} 의 값은, 예를 들면, 하기 방법에 의해 측정된다. 또한, 이들 Δn_{MDA} , Δn_{MDB} , Δn_{MDC} 의 측정 위치는 폴리비닐알코올계 필름의 50mm×50mm의 영역 내에 있다.
- [0059] [Δn_{MDA} , Δn_{MDB} , Δn_{MDC} 의 측정 방법]
- [0060] (1) 폴리비닐알코올계 필름의 흐름 방향(MD)의 임의의 위치에서, 폴리비닐알코올계 필름의 폭방향(TD)에 있어서의 중앙부로부터 MD×TD=5mm×10mm의 크기의 세편을 자른다. 그리고, 그 세편을 두께 100 μ m의 PET(폴리에틸렌테레프탈레이트) 필름으로 양측을 사이에 두고, 그것을 다시 나무 틀에 끼워 마이크로톰 장치에 장착한다.
- [0061] (2) 이어서, 상기에서 자른 세편을, 세편의 흐름 방향(MD)과 평행하게 10 μ m간격으로 슬라이스 하여, 관찰용 슬라이스편(MD×TD=5mm×10 μ m)을 제작한다.
- [0062] (3) 이어서, 슬라이스편을 관찰할 수 있도록, 슬라이스편을 넘어뜨려 슬라이스편을 상향으로 하고 슬라이드 글라스 상에 실어 커버 유리(인산트리크레딜(굴절률 1.557)으로 봉하고, 이차원 광탄성 평가 시스템 「PA-micro」(포토닉라티스사 제조)을 사용하여 레타데이션을 측정한다.
- [0063] (4) 슬라이스편의 레타데이션 분포를 「PA-micro」의 측정 화면에 표시한 상태에서, 슬라이스편을 횡단하도록 당초의 상기 폴리비닐알코올계 필름의 표면에 수직인 선분 X를 긋고, 그 선분 X 상에서 라인 해석을 실시하여 슬라이스편의 두께 방향의 레타데이션 분포 데이터를 취득한다. 또한, 관찰은 대물렌즈 40배를 사용하여 실시하고, 선폭을 3화소로서 레타데이션의 평균값을 채용한다.
- [0064] (5) 얻어진 슬라이스편의 두께 방향의 레타데이션 분포 데이터를 슬라이스편의 두께 10 μ m로 제거하고, 슬라이스편의 두께 방향의 복굴절율 분포를 구하여 슬라이스편의 양면 부근의 복굴절율의 최대값을 그 슬라이스편의 양면에서 각각 복굴절율 Δn_{MDA} , Δn_{MDB} 로 한다. 또한, 상술한 바와 같이, 이때 값의 큰 쪽을 Δn_{MDA} , 작은 쪽을 Δn_{MDB} 로 설정한다. 또, 슬라이스편의 두께 방향의 중앙부의 복굴절율 Δn_{MDC} 로 한다.

[0065] 또, 본 발명의 폴리비닐알코올계 필름은, 다시 그 필름의 제1면의 상기 흐름 방향(MD)과 직각인 폭방향(TD)의 복굴절율을 Δn_{TDA} , 상기 필름의 제2면의 흐름 방향(MD)과 직각인 폭방향(TD)의 복굴절율을 Δn_{TDB} 로 했을 때에, 하기 식 (D) 및 (E) 중 적어도 하나를 만족하는 것이, 편광막의 얼룩을 저감할 수 있는 관점에서 바람직하다.

[0066]
$$\Delta n_{MDA} / \Delta n_{TDA} \leq 1.0 \dots (D)$$

[0067]
$$\Delta n_{MDB} / \Delta n_{TDB} \leq 1.0 \dots (E)$$

[0068] [Δn_{TDA} , Δn_{TDB} 의 측정 방법]

[0069] (1) 폴리비닐알코올계 필름의 흐름 방향(MD)의 임의의 위치에서, 폴리비닐알코올계 필름의 폭방향(TD)에 있어서의 중앙부로부터 MD×TD=10mm×5mm의 크기의 세편을 자른다. 그리고, 그 세편을 두께 100 μ m의 PET 필름으로 양측을 사이에 두고, 그것을 다시 나무 틀에 끼워 마이크로톱 장치에 장착한다.

[0070] (2) 이어서, 상기에서 자른 세편을, 세편의 폭방향(TD)과 평행하게 10 μ m 간격으로 슬라이스 하고, 관찰용 슬라이스편(MD×TD=10 μ m×5mm)을 제작한다.

[0071] (3) 이어서, 슬라이스편을 관찰할 수 있도록, 슬라이스편을 넘어뜨려 슬라이스편을 상향으로 하여 슬라이드 글라스 상에 실어 커버 유리(인산트리크레틸(굴절률 1.557)으로 봉하고, 이차원 광탄성 평가 시스템 「PA-micro」(포토닉라티스사 제조)을 사용하여 레타데이션을 측정한다.

[0072] (4) 슬라이스편의 레타데이션 분포를 「PA-micro」의 측정 화면에 표시한 상태에서, 슬라이스편을 횡단하도록 당초의 상기 폴리비닐알코올계 필름의 표면에 수직인 선분 X를 긋고, 그 선분 X 상에서 라인 해석을 실시하고, 슬라이스편의 두께 방향의 레타데이션 분포 데이터를 취득한다. 또한, 관찰은 대물렌즈 40배를 사용하여 실시하고, 선폭을 3화소로서 레타데이션의 평균값을 채용한다.

[0073] (5) 얻어진 슬라이스편의 두께 방향의 레타데이션 분포 데이터를 슬라이스편의 두께 10 μ m로 제거하고, 슬라이스편의 두께 방향의 복굴절율 분포를 구하고 슬라이스편의 양면 부근의 복굴절율의 최대값을, 그 슬라이스편의 양면에서 각각 복굴절율 Δn_{TDA} , Δn_{TDB} 로 한다. 또한, 이 때, 값의 큰 쪽을 Δn_{TDA} , 작은 쪽을 Δn_{TDB} 로 설정한다.

[0074] 여기서, 본 발명의 폴리비닐알코올계 필름의 제조 방법을 공정순서로 설명한다.

[0075] [필름 재료]

[0076] 우선, 본 발명에서 사용되는 폴리비닐알코올계 수지, 및 그 폴리비닐알코올계 수지 수용액에 관해서 설명한다.

[0077] 본 발명에서, 폴리비닐알코올계 필름을 구성하는 폴리비닐알코올계 수지로서는, 통상, 미변성의 폴리비닐알코올계 수지, 즉, 초산비닐을 중합하여 얻어지는 폴리 초산비닐을 비누화하여 제조되는 수지가 사용된다. 필요에 따라, 초산비닐과 소량(통상, 10몰% 이하, 바람직하게는 5몰% 이하)의 초산비닐과 공중합 가능한 성분과의 공중합체를 비누화하여 얻어지는 수지를 사용할 수도 있다. 초산비닐과 공중합 가능한 성분으로서, 예를 들면, 불포화 카르본산(예를 들면, 염, 에스테르, 아마이드, 니트릴 등을 포함), 탄소수 2~30의 올레핀류(예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, n-부텐, 이소부텐 등), 비닐 에테르류, 불포화 설폰산 염 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 함께 사용할 수 있다. 또, 비누화 후의 수산기를 화학 수식하여 얻어지는 변성 폴리비닐알코올계 수지를 사용할 수도 있다.

[0078] 또, 폴리비닐알코올계 수지로서 측쇄에 1,2-디올 구조를 갖는 폴리비닐알코올계 수지를 사용할 수도 있다. 상기 측쇄에 1,2-디올 구조를 갖는 폴리비닐알코올계 수지는, 예를 들면, (i) 초산비닐과 3,4-디아세톡시-1-부텐과의 공중합체를 비누화하는 방법, (ii) 초산비닐과 비닐에틸렌카보네이트와의 공중합체를 비누화 및 탈탄산하는 방법, (iii) 초산비닐과 2,2-디알킬-4-비닐-1,3-디옥솔린과의 공중합체를 비누화 및 탈케탈화하는 방법, (iv) 초산비닐과 글리세린 모노아릴에테르와의 공중합체를 비누화하는 방법 등에 의해 얻어진다.

[0079] 폴리비닐알코올계 수지의 중량 평균 분자량은 10만~30만인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 11만~28만, 더욱 바람직하게는 12만~26만이다. 중량 평균 분자량이 너무 작으면 폴리비닐알코올계 수지를 광학 필름으로 하는 경우에, 충분한 광학 성능을 얻기 어려운 경향이 있고, 너무 크면 편광막 제조 시의 폴리비닐알코올계 필름의 연신이 곤란해지는 경향이 있다. 또한, 상기 폴리비닐알코올계 수지의 중량 평균 분자량은 GPC-MALS법에 의해 측정되는 중량 평균 분자량이다.

[0080] 본 발명에서 사용하는 폴리비닐알코올계 수지의 평균 비누화도는, 통상 98 몰% 이상인 것이 바람직하고, 특히

바람직하게는 99몰% 이상, 더욱 바람직하게는 99.5몰% 이상, 특히 바람직하게는 99.8몰% 이상이다. 평균 비누화도가 너무 작으면 폴리비닐알코올계 필름을 편광막으로 하는 경우에, 충분한 광학 성능을 얻을 수 없는 경향이 있다.

- [0081] 여기서, 본 발명에 있어서의 평균 비누화도는 JIS K 6726에 준하여 측정되는 것이다.
- [0082] 본 발명에서 사용하는 폴리비닐알코올계 수지로서 변성종, 변성량, 중량 평균 분자량, 평균 비누화도 등이 다른 2종 이상의 것을 병용할 수도 있다.
- [0083] 폴리비닐알코올계 수지 수용액에는 폴리비닐알코올계 수지 이외에, 필요에 따라, 글리세린, 디글리세린, 트리글리세린, 에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 트리메틸올프로판 등의 일반적으로 사용되는 가소제나, 비이온성, 음이온성, 및 양이온성의 적어도 하나의 계면활성제를 함유시키는 것이 제막성의 관점에서 바람직하다. 이들은 단독 또는 2종 이상 함께 사용할 수 있다.
- [0084] 이와 같이 하여 얻어지는 폴리비닐알코올계 수지 수용액의 수지 농도는 15~60중량%인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 17~55중량%, 더욱 바람직하게는 20~50중량%이다. 상기 수용액의 수지 농도가 너무 낮으면, 건조 부하가 커지기 때문에 생산 능력이 저하되는 경향이 있고, 너무 높으면 점도가 너무 높아져서, 균일한 용해가 불가능해지는 경향이 있다.
- [0085] 이어서, 얻어진 폴리비닐알코올계 수지 수용액은 탈포처리된다. 탈포방법으로는 정치탈포나 다축압출기에 의한 탈포 등의 방법을 들 수 있다. 다축압출기로서는, 벤트를 갖는 다축압출기일 수 있고, 통상은 벤트를 갖는 2축 압출기가 사용된다.
- [0086] [제막공정]
- [0087] 본 발명의 폴리비닐알코올계 필름은 캐스트법이나 용융 압출법으로 제조되지만, 본 발명에서는 투명성, 두께 정도, 표면 평활성 등의 관점에서 캐스트법이 바람직하고, 특히 바람직하게는 생산성의 관점에서 연속 캐스트법이다.
- [0088] 그 연속 캐스트법이란, 예를 들면, 상기 폴리비닐알코올계 수지의 수용액을 T형 슬릿 다이로부터, 회전하는 캐스트 드럼, 엔드레스 벨트, 수지 필름 등의 캐스트형에 연속적으로 토출 및 유연하여 제막하는 방법이다.
- [0089] 여기서, 캐스트형이 캐스트 드럼인 경우의 제막공정을 설명한다.
- [0090] T형 슬릿 다이 출구의 폴리비닐알코올계 수지 수용액의 온도는 80~100℃인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 85~98℃이다. 상기 폴리비닐알코올계 수지 수용액의 온도가 너무 낮으면, 유동 불량이 되는 경향이 있고, 너무 높으면 발포하는 경향이 있다.
- [0091] 상기 폴리비닐알코올계 수지 수용액의 점도는 토출 시에(상기 바람직한 온도 80~100℃에 대해) 50~200Pa·s인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는(상기 특히 바람직한 온도 85~98℃에 대해) 70~150Pa·s이다.
- [0092] 상기 폴리비닐알코올계 수지 수용액의 점도가 너무 낮으면, 유동 불량이 되는 경향이 있고, 너무 높으면 유연이 곤란해지는 경향이 있다.
- [0093] T형 슬릿 다이로부터 캐스트 드럼에 토출되는 폴리비닐알코올계 수지 수용액의 토출 속도는 0.2~5m/분인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 0.4~4m/분, 더욱 바람직하게는 0.6~3m/분이다. 상기 토출 속도가 너무 늦으면 생산성이 저하되는 경향이 있고, 너무 빠르면 유연이 곤란해지는 경향이 있다.
- [0094] 상기 캐스트 드럼의 직경은 바람직하게는 2~5m, 특히 바람직하게는 2.4~4.5m, 더욱 바람직하게는 2.8~4m이다.
- [0095] 상기 캐스트 드럼의 직경이 너무 작으면 건조 길이가 부족하여 속도가 나오기 어려운 경향이 있고, 너무 크면 수송성이 저하되는 경향이 있다.
- [0096] 상기 캐스트 드럼의 폭은 바람직하게는 4m 이상이며, 특히 바람직하게는 4.5 m 이상, 더욱 바람직하게는 5m 이상, 특히 바람직하게는 5~7m이다.
- [0097] 상기 캐스트 드럼의 폭이 너무 작으면 생산성이 저하되는 경향이 있다.
- [0098] 상기 캐스트 드럼의 회전 속도는, 5~50m/분인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 6~40m/분, 더욱 바람직하게는 7~35m/분이다.

- [0099] 상기 캐스트 드럼의 회전 속도가 너무 늦으면 생산성이 저하되는 경향이 있고, 너무 빠르면 건조가 불충분해지는 경향이 있다.
- [0100] 상기 캐스트 드럼의 표면 온도는 40~99℃인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 60~95℃이다.
- [0101] 상기 표면 온도가 너무 낮으면 건조 불량에 되는 경향이 있고, 너무 높으면 발포해 버리는 경향이 있다.
- [0102] 이와 같이 하여 제막공정이 이루어진다. 그리고, 그 제막된 필름은, 상기 캐스트 드럼으로부터 박리되어 흐름 방향(MD)으로 반송된다.
- [0103] 상기 제막된 필름의 함수율은 0.5~15중량%인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 1~13중량%, 더욱 바람직하게는 2~12중량%이다. 상기 함수율이 너무 낮거나 너무 높아도, 목적으로 하는 팽윤성이나 연신성의 발현이 곤란해지는 경향이 있다.
- [0104] [건조·연신 공정]
- [0105] 상기 함수율의 조정은 폭방향(TD)의 연신 전의 필름의 함수율이 너무 높은 경우는, 폭방향(TD)으로의 연신 전에 필름을 건조하는 것이 바람직하고, 반대로, 폭방향(TD)의 연신 전의 필름의 함수율이 너무 낮은 경우는, 폭방향(TD)으로의 연신 전에 조습하는 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는, 함수율이 상기 범위가 되도록 건조 공정의 조건을 조정하는 것이다.
- [0106] 상기 건조는 연속적으로 이루어진다. 이 연속적인 건조는 가열 롤이나 적외선 히터 등을 사용하여 공지의 방법으로 실시할 수 있지만, 본 발명에서는 복수의 가열 롤로 실시하는 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는, 가열 롤의 온도가 40~150℃이며, 더욱 바람직하게는 50~140℃이다. 또, 함수율의 조정 때문에, 폭방향(TD)으로의 연신 전에, 조습에리어를 설치할 수도 있다.
- [0107] 본 발명에서, 제막된 필름을 흐름 방향(MD)으로는 특별히 연신할 필요는 없고, 필름이 휘지 않는 정도의 인장 장력으로 반송하면 충분하다. 당연한 것이지만, 폭방향(TD)으로의 연신에 의해, 흐름 방향(MD)에는 푸아송비에 의존한 네크인이 일어나, 건조 중에는 흐름 방향(MD)에 탈수 수축도 생긴다. 이러한 수축 때문에 반송 롤이나 가열 롤의 회전 속도가 일정하더라도, 흐름 방향(MD)에 적당한 장력이 얻어지며, 상기 특허 문헌 2와 같은 변잡한 회전 속도의 제어는 불필요하다. 제조적인 관점에서 필름의 흐름 방향(MD)의 치수는 일정한 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는, 폭방향(TD)의 연신 전후에서 흐름 방향(MD)의 치수 변화율은 0.8~1.2이며, 특히 바람직하게는 0.9~1.1이다.
- [0108] 제막된 필름의 흐름 방향(MD)으로의 반송 속도는 5~30m/분인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 7~25m/분, 더욱 바람직하게는 8~20m/분이다. 이 반송 속도가 너무 늦으면 생산성이 저하되는 경향이 있고, 너무 빠르면, 면내의 균일성이 저하되는 경향이 있다.
- [0109] 제막된 필름의 흐름 방향(MD)으로의 반송과 폭방향(TD)으로의 연신을 동시에 실시하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 필름의 폭방향 양단부를 복수의 클립으로 협지하고, 반송 및 연신을 동시에 실시하는 것이 바람직하다. 이 경우, 각각의 단부로의 클립의 배치는 피치 200mm 이하인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 피치 100mm 이하, 더욱 바람직하게는 피치 50mm 이하이다.
- [0110] 상기 클립의 피치가 너무 넓으면, 연신 후의 필름에 굴곡이 생기거나 얻어지는 폴리비닐알코올계 필름의 면내의 균일성이 저하되거나 하는 경향이 있다. 또, 클립의 협지 위치(클립의 선단부)는, 제막된 필름의 폭방향 양단 테두리로부터 100 mm 이하가 바람직하다. 클립의 협지 위치(선단부)가 필름 폭방향 중심부에 너무 위치하면, 파괴하는 필름 단부가 증대하여 제품 폭이 좁아지는 경향이 있다.
- [0111] 본 발명에 있어서의 폭방향(TD)의 연신 배율은 1.05~1.3배인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 1.05~1.25배, 더욱 바람직하게는 1.1~1.2배이다. 폭방향(TD)의 연신 배율이 너무 높거나 너무 낮아도, 면내의 균일성이 저하되는 경향이 있다.
- [0112] 상기 폭방향(TD)의 연신은 연속적으로 이루어진다. 이 연속적인 연신은 1단계(1회)일 수도 있고 총 연신 배율이 상기 연신 배율의 범위가 되도록 복수 단계(여러 차례)일 수도 있다(순차 연신이라고도 불린다). 예를 들면, 1 단계째의 연속적인 연신을 실시한 후, 폭방향(TD)을 고정된 단순한 반송을 실시하고, 그 후, 2 단계째 이후의 연속적인 연신을 실시할 수도 있다. 특히, 박형의 필름의 경우는, 1 단계째의 연속적인 연신을 실시한 후에, 단순한 폭고정의 반송 공정을 삽입함으로써, 필름의 응력 완화가 이루어져 과단을 회피하는 것이 가능해진다.
- [0113] 폭 고정의 반송 공정을 삽입하는 경우, 고정폭을 1단계째의 연속적인 연신 후의 폭보다 좁히는 것도 가능하다.

연신 직후의 필름은 응력 완화를 위해서 수축하기 쉽고, 탈수에 수반하는 수축도 일어나기 때문에, 고정폭을 이러한 수축폭까지 좁히는 것이 가능하다. 다만, 수축폭 이상으로 좁히면, 필름에 굴곡이 생기기 때문에 바람직하지 않다.

- [0114] 상기 연속적인 연신은 상술한 바와 같이, 필름의 건조 공정 후에 실시되는 것이 바람직하지만, 필름의 건조 공정 전, 건조 공정 중, 및 건조 공정 후의 적어도 하나에서 실시된다.
- [0115] 본 발명이 바람직한 한 형태로서 제막된 필름의 폭방향(TD)으로, 일시적으로 1.3배를 넘어 연신한 후, 최종적인 폭방향(TD)의 연신 배율이 1.05~1.3배가 되도록 치수 수축시키는 방법을 사용할 수 있다.
- [0116] 이 경우, 일시적으로 1.3배를 넘어 연신한 후, 연신 배율 1.05~1.3의 고정폭으로, 필름을 단순하게 반송할 수 있다. 이 방법에 의해, 필름의 응력 완화가 이루어져 특히 박형의 필름의 경우에, 파단을 회피하는 것이 가능하게 된다.
- [0117] 본 발명에서 제막된 필름에 대한 폭방향(TD)의 연신은 50~150℃의 분위기 온도에서 실시하는 것이 바람직하다. 이 연신 시의 분위기 온도는 특히 바람직하게는 60~140℃, 더욱 바람직하게는 70~130℃이다. 상기 연신 시의 분위기 온도가 너무 낮거나 너무 높아도, 면내의 균일성이 저하되는 경향이 있다. 순차 연신을 실시하는 경우, 상기 연신 시의 분위기 온도는 각 연신 단계에서 변경할 수 있다.
- [0118] 본 발명에서 제막된 필름에 대한 폭방향(TD)의 연신 시의 연신 시간은 2~60초간이 바람직하고, 특히 바람직하게는 5~45초간, 더욱 바람직하게는 10~30초간이다. 이 연신 시간이 너무 짧으면, 필름에 파단이 생기기 쉬운 경향이 있고, 반대로, 너무 길면 설비 부하가 증대하는 경향이 있다. 순차 연신을 실시하는 경우, 상기 연신 시간은 각 연신 단계에서 변경할 수도 있다.
- [0119] 본 발명에서는 제막된 필름을 폭방향(TD)으로 연신한 후, 필요에 따라, 플로팅 드라이어 등으로 상기 필름의 양면에 대해 열처리를 실시할 수도 있다. 이 열처리의 온도는 60~200℃인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 70~150℃이다. 또한, 상기 플로팅 드라이어에 의한 열처리는, 열풍을 내뿜는 처리이며, 그 열처리 온도는 상기 내뿜는 열풍의 온도를 의미한다.
- [0120] 상기 열처리 온도가 너무 낮으면 치수 안정성이 저하되기 쉬운 경향이 있어, 반대로, 너무 높으면 편광막 제조 시의 연신성이 저하되는 경향이 있다.
- [0121] 또, 열처리 시간은 1~60초간인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 5~30초간이다. 열처리 시간이 너무 짧으면 치수 안정성이 저하되는 경향이 있고, 반대로, 너무 길면 편광막 제조 시의 연신성이 저하되는 경향이 있다.
- [0122] [폴리비닐알코올계 필름]
- [0123] 이와 같이 하여 본 발명의 폴리비닐알코올계 필름이 얻어진다. 이 폴리비닐알코올계 필름은 흐름 방향(MD)으로 길게 심관에 롤 형태로 권취되는 것으로, 필름권장체에 제작된다.
- [0124] 본 발명의 폴리비닐알코올계 필름의 두께는 상술한 바와 같이, 5~60 μm 인 것이 필요하고, 바람직하게는 편광막의 박형화의 관점에서 5~50 μm 가 바람직하고, 특히 바람직하게는 파단 회피의 관점에서 5~45 μm , 더욱 바람직하게는 10~40 μm 이다.
- [0125] 본 발명의 폴리비닐알코올계 필름의 폭은 2m 이상인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 파단 회피의 관점에서 2~6m이다.
- [0126] 본 발명의 폴리비닐알코올계 필름의 길이는 2km 이상인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 대면적화의 관점에서 3km 이상, 더욱 바람직하게는, 수송 중량의 관점에서 3~50km이다.
- [0127] 본 발명의 폴리비닐알코올계 필름은 연신성이 뛰어나기 때문에 편광막용 원반으로서 특히 바람직하게 사용된다.
- [0128] 이어서, 본 발명의 폴리비닐알코올계 필름을 사용하여 얻어지는 편광막의 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0129] [편광막의 제조 방법]
- [0130] 본 발명의 편광막은 상기 폴리비닐알코올계 필름을, 상기 필름권장체로부터 풀어내어 수평 방향으로 반송하여, 팽윤, 염색, 봉산 가고, 연신, 세정, 건조 등의 공정을 거쳐 제조된다.
- [0131] 팽윤 공정은 염색공정 전에 실시된다. 팽윤 공정에 의해, 폴리비닐알코올계 필름 표면의 오염을 세정할 수 있는 것 외에, 폴리비닐알코올계 필름을 팽윤시키는 것으로 염색 얼룩 등을 방지하는 효과도 있다. 팽윤 공정에서 처

리액트로서는 통상, 물이 사용된다. 그 처리액은 주성분이 물이면, 요오드화 화합물, 계면활성제 등의 첨가물, 알코올 등이 소량 들어가 있을 수 있다. 팽윤욕의 온도는 통상 10~45℃ 정도이며, 팽윤 욕으로의 침지 시간은 통상 0.1~10분간 정도이다.

- [0132] 염색 공정은 폴리비닐알코올계 필름에 요오드 또는 이색성 염료를 함유하는 액체를 접촉시키는 것에 의해서 실시된다. 통상은, 요오드-요오드화 칼륨의 수용액이 사용되며, 요오드의 농도는 0.1~2g/L, 요오드화 칼륨의 농도는 1~100g/L가 적당하다. 염색 시간은 30~500초간 정도가 실용적이다. 처리 욕의 온도는 5~50℃이 바람직하다. 수용액에는, 수용매 이외에 물과 상용성이 있는 유기용매를 소량 함유 시킬 수도 있다.
- [0133] 봉산 가교 공정은 봉산이나 봉사 등의 봉소 화합물을 사용하여 실시된다. 봉소 화합물은 수용액 또는 물-유기용매 혼합액의 형태로 농도 10~100g/L 정도로 사용되며, 액중에는 요오드화 칼륨을 공존시키는 것이, 편광 성능의 안정화의 관점에서 바람직하다. 처리 시의 온도는 30~70℃ 정도, 처리 시간은 0.1~20분간 정도가 바람직하고, 또 필요에 따라 처리 중에 연신 조작을 실시할 수도 있다.
- [0134] 연신 공정은, 폴리비닐알코올계 필름을 1축방향 [흐름 방향(MD)] 으로 3~10배, 바람직하게는 3.5~6배 연신하는 것이 바람직하다. 이때, 연신 방향의 직각 방향에도 약간의 연신 [폭방향(TD)의 수축을 방지하는 정도, 또는 그 이상의 연신] 을 실시할 수도 있다. 연신 시의 온도는 40~70℃가 바람직하다. 또한, 연신 배율은 최종적으로 상기 범위로 설정되면 좋고, 연신 조작은 1단계(1회) 뿐만 아니라, 편광막 제조 공정에서 여러 차례 실시할 수도 있다.
- [0135] 세정 공정은 예를 들면, 물이나 요오드화 칼륨 등의 요오드화물 수용액에 폴리비닐알코올계 필름을 침지함으로써 실시되며 그 폴리비닐알코올계 필름의 표면에 발생하는 석출물을 제거할 수 있다. 요오드화 칼륨 수용액을 사용하는 경우의 요오드화 칼륨 농도는 1~80g/L 정도이다. 세정 처리 시의 온도는 통상, 5~50℃, 바람직하게는 10~45℃이다. 처리 시간은 통상, 1~300초간, 바람직하게는 10~240초간이다. 또한, 물 세정과 요오드화 칼륨 수용액에 의한 세정은 적절히 조합하여 실시할 수도 있다.
- [0136] 건조 공정은 예를 들면, 폴리비닐알코올계 필름을 대기 중에서 40~80℃에서 1~10분간 건조하는 것으로 실시된다.
- [0137] 또, 편광막의 편광도는 바람직하게는 99.5% 이상, 보다 바람직하게는 99.8% 이상이다. 편광도가 너무 낮으면, 액정 디스플레이에 있어서의 콘트라스트를 확보할 수 없게 되는 경향이 있다.
- [0138] 또한, 편광도는, 일반적으로 2매의 편광막을, 그 배향 방향이 동일 방향이 되도록 겹쳐 맞춘 상태에서 파장 λ에 대해 측정된 광선 투과율(H₁₁)과 2매의 편광막을, 배향 방향이 서로 직교하는 방향이 되도록 겹쳐 맞춘 상태에서, 파장 λ에 대해 측정된 광선 투과율(H₁)부터, 하기 식에 따라서 산출된다.
- [0139] 편광도(%)= [(H₁₁-H₁)/(H₁₁+H₁)]^{1/2}
- [0140] 또한, 본 발명의 편광막의 단체 투과율은 바람직하게는 42% 이상이다. 이 단체 투과율이 너무 낮으면, 액정 디스플레이의 고휘도화를 달성할 수 없게 되는 경향이 있다.
- [0141] 단체 투과율은 분광 광도계를 사용하여 편광막 단체의 광선 투과율을 측정하여 얻어지는 값이다.
- [0142] 이어서, 본 발명의 편광막을 사용한 본 발명의 편광관의 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0143] 본 발명의 편광막은 색 얼룩이 적고, 편광 성능이 뛰어난 편광관을 제조하는데 매우 적합하다.
- [0144] [편광관의 제조 방법]
- [0145] 본 발명의 편광관은 본 발명의 편광막의 한 면 또는 양면에, 접착제를 통해 광학적으로 등방성인 수지 필름을 보호 필름으로서 첩합함으로써 제작된다. 보호 필름으로서, 예를 들어, 셀룰로오스트리아세테이트, 셀룰로오스디아세테이트, 폴리카보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 시클로올레핀폴리머, 시클로올레핀코폴리머, 폴리스티렌, 폴리에테르설폰, 폴리알릴렌에스테르, 폴리-4-메틸펜텐, 폴리페닐렌옥사이드 등의 필름 또는 시트를 들 수 있다.
- [0146] 첩합 방법은 공지의 방법으로 실시되지만, 예를 들면, 액상의 접착제 조성물을 편광막 또는 보호 필름, 또는 그 양쪽 모두에, 균일하게 도포한 후, 양자를 첩합하여 압착하고, 가열이나 활성 에너지를 조사하는 것으로 실시된다.

- [0147] 또한, 편광막의 한 면 또는 양면에, 우레탄계 수지, 아크릴계 수지, 우레아 수지등의 경화성 수지를 도포하고 경화하여 경화층을 형성하여 편광판으로 할 수도 있다. 이와 같이 하면, 상기 경화층이 상기 보호 필름의 대신이 되어, 박막화를 도모할 수 있다.
- [0148] 본 발명의 폴리비닐알코올계 필름을 이용하는 편광막 및 편광판은 편광 성능이 뛰어나며, 휴대 정보 단말기, PC, 텔레비전, 프로젝터, 사이니지, 전자 탁상 계산기, 전자 시계, 워드프로세서, 전자 페이퍼, 게임기, 비디오, 카메라, 포토 앨범, 온도계, 오디오, 자동차나 기계류의 계기류 등의 액정표시장치, 선글라스, 방현 안경, 입체 안경, 웨어러블디스플레이, 표시 소자(CRT, LCD, 유기 EL, 전자 페이퍼 등)용 반사 저감층, 광통신 기기, 의료기기, 건축재료, 완구 등에 바람직하게 사용된다.
- [0149] (실시예)
- [0150] 이어서, 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 넘지 않는 한 후기의 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0151] 그리고, 후기의 실시예 및 비교예에 있어서의 폴리비닐알코올계 필름의 특성(Δn_{MDA} , Δn_{MDB} , Δn_{MDC} , Δn_{TDA} , Δn_{TDB})와 편광막의 특성(편광도, 단체 투과율, 얼룩)과 편광판의 특성(내광누락성)의 측정 및 평가를 하기와 같이 하여 실시하였다.
- [0152] [Δn_{MDA} , Δn_{MDB} , Δn_{MDC} 의 측정 방법]
- [0153] (1) 폴리비닐알코올계 필름의 흐름 방향(MD)의 임의의 위치에서, 폴리비닐알코올계 필름의 폭방향(TD)에 있어서의 중앙부로부터 MD×TD=5mm×10mm의 크기의 세편을 잘랐다. 그리고, 그 세편을 두께 100 μ m의 PET 필름으로 양측을 사이에 두어, 그것을 다시 나무 틀에 끼워 마이크로톰 장치에 장착하였다.
- [0154] (2) 이어서, 상기에서 자른 세편을 세편의 흐름 방향(MD)과 평행하게 10 μ m 간격으로 슬라이스 하고, 관찰용 슬라이스편(MD×TD=5mm×10 μ m)을 제작했다.
- [0155] (3) 이어서, 슬라이스편을 관찰할 수 있도록, 슬라이스편을 넘어뜨려 슬라이스편을 상향으로 하고 슬라이드 글라스 상에 실어 커버 유리 와 인산트리크레틸(굴절률 1.557)으로 봉하여 이차원 광탄성 평가 시스템 「PA-micro」(포토닉레티스사 제조)을 사용하여 레타데이션을 측정했다.
- [0156] (4) 슬라이스편의 레타데이션 분포를 「PA-micro」의 측정 화면에 표시한 상태에서, 슬라이스편을 횡단하도록 당초의 상기 폴리비닐알코올계 필름의 표면에 수직인 선분 X를 긋고, 그 선분 X 상에서 라인 해석을 실시하여 슬라이스편의 두께 방향의 레타데이션 분포 데이터를 취득했다. 또한, 관찰은 대물렌즈 40배를 사용하여 실시하고, 선폭을 3화소로서 레타데이션의 평균값을 채용했다.
- [0157] (5) 얻어진 슬라이스편의 두께 방향의 레타데이션 분포 데이터를 슬라이스편의 두께 10 μ m로 제거하고, 슬라이스편의 두께 방향의 복굴절을 분포를 구하여 슬라이스편의 양면 부근의 복굴절율의 최대값을, 그 슬라이스편의 양면에서 각각 복굴절율 Δn_{MDA} , Δn_{MDB} 로 했다. 또한, 이때, 값의 큰 쪽을 Δn_{MDA} , 작은 쪽을 Δn_{MDB} 로 설정했다. 또, 슬라이스편의 두께 방향의 중앙부의 복굴절율 Δn_{MDC} 로 했다.
- [0158] [Δn_{TDA} , Δn_{TDB} 의 측정 방법]
- [0159] (1) 폴리비닐알코올계 필름의 흐름 방향(MD)의 임의의 위치에서, 폴리비닐알코올계 필름의 폭방향(TD)에 있어서의 중앙부로부터 MD×TD=10mm×5mm의 크기의 세편을 잘랐다. 그리고, 그 세편을 두께 100 μ m의 PET 필름으로 양측을 사이에 두고, 그것을 다시 나무 틀에 끼워 마이크로톰 장치에 장착하였다.
- [0160] (2) 이어서, 상기에서 자른 세편을, 세편의 폭방향(TD)과 평행하게 10 μ m 간격으로 슬라이스 하여, 관찰용 슬라이스편(MD×TD=10 μ m×5mm)을 제작했다.
- [0161] (3) 이어서, 슬라이스편을 관찰할 수 있도록, 슬라이스편을 넘어뜨려 슬라이스편을 상향으로 하고 슬라이드 글라스 상에 실어 커버 유리 와 인산트리크레틸(굴절률 1.557)으로 봉하여 이차원 광탄성 평가 시스템 「PA-micro」(포토닉레티스사 제조)을 사용하여 레타데이션을 측정했다.
- [0162] (4) 슬라이스편의 레타데이션 분포를 「PA-micro」의 측정 화면에 표시한 상태에서, 슬라이스편을 횡단하도록 당초의 상기 폴리비닐알코올계 필름의 표면에 수직인 선분 X를 긋고, 그 선분 X 상에서 라인 해석을 실시하여 슬라이스편의 두께 방향의 레타데이션 분포 데이터를 취득했다. 또한, 관찰은 대물렌즈 40배를 사용하여 실시하

고, 선폭을 3화소로서 레타레이션의 평균값을 채용했다.

[0163] (5) 얻어진 슬라이스편의 두께 방향의 레타레이션 분포 데이터를 슬라이스편의 두께 10 μ m로 제거하고, 슬라이스편의 두께 방향의 복굴절을 분포를 구하여 슬라이스편의 양면 부근의 복굴절율의 최대값을 그 슬라이스편의 양면에서 각각 복굴절율 Δn_{TDA} , Δn_{TDB} 로 한다. 또한, 이때, 값의 큰 쪽을 Δn_{TDA} , 작은 쪽을 Δn_{TDB} 로 설정했다.

[0164] [편광도(%), 단체 투과율(%)]

[0165] 얻어진 편광막의 폭방향의 중앙부로부터, 길이 4cm×폭 4cm의 시험편을 잘라, 자동 편광 필름 측정 장치(닛폰분코사 제조 : VAP7070)를 사용하여 편광도(%)와 단체 투과율(%)을 측정했다.

[0166] [색 얼룩]

[0167] 얻어진 편광막의 폭방향의 중앙부로부터, 길이 30cm×폭 30cm의 시험편을 잘라, 크로스 니콜 상태의 2매의 편광판(단체 투과율 43.5%, 편광도 99.9%)의 사이에 45°의 각도로 사이에 둔 후에, 표면 조도 14,0001x의 라이트 박스를 사용하여 투과 모드로 광학적인 색 얼룩을 관찰하고 하기 기준으로 평가했다.

[0168] (평가 기준)

[0169] ○····· 얼룩이 없었다

[0170] △····· 희미하게 얼룩이 있었다

[0171] ×····· 분명한 얼룩이 있었다

[0172] [내광누락성]

[0173] 얻어진 편광판의 편면에 아크릴계 점착층(두께 25 μ m)을 설치하여 점착층 편광판을 제작했다. 이 편광판을 유리판에 흡수축이 45도가 되도록 접합하고, 다시 상기 유리판의 반대면에 크로스 니콜 배치가 되도록, 편광판을 접합하여 내광누락성 평가용 샘플을 제작했다. 또한, 편광판 시험편의 사이즈는, 상기 내광누락성 평가용 샘플로부터 20cm×15cm로 구멍을 뚫어 사용했다. 이 샘플을 80℃의 환경하, 500시간 방치하여 광누락을 육안으로 관찰하고 하기 기준으로 평가했다.

[0174] (평가 기준)

[0175] ○····· 편광판 시험편의 4변의 단부에 광누락이 발생하고 있지만 거의 눈에 띄지 않았다.

[0176] ×····· 편광판 시험편의 4변의 단부에 강하게 광누락이 발생했다.

[0177] <실시에 1>

[0178] (폴리비닐알코올계 필름의 제작)

[0179] 5,000L의 용해액에, 중량 평균 분자량 142,000, 비누화도 99.8몰%의 폴리비닐알코올계 수지 1,000kg, 물 2,500kg, 가소제로서 글리세린 105kg, 및 계면활성제로서 폴리옥시에틸렌라우릴아민 0.25kg를 넣어 교반하면서 150℃까지 승온시켜서 가압 용해를 실시하고, 농도 조정에 의해 수지 농도 25중량%의 폴리비닐알코올계 수지의 수용액을 얻었다. 이어서, 이 폴리비닐알코올계 수지 수용액을, 2축압출기에 공급하여 탈포한 후, 수용액 온도를 95℃로 하고, T형 슬릿 다이 토출구로부터 표면 온도가 80℃인 캐스트 드럼에 토출(토출 속도 1.3m/분) 및 유연하여 제막했다. 그 제막한 필름을 캐스트 드럼으로부터 박리하고, 흐름 방향(MD)으로 반송하면서, 그 필름의 표면과 이면을 합계 10개의 열롤에 교대로 접촉시키면서 건조를 실시했다. 그것에 의해, 함수율 7중량%의 필름(폭 2m, 두께 30 μ m)을 얻었다. 이어서, 상기 필름의 좌우 양단부를 클립 피치 45mm의 클립으로 협지하고, 그 필름을 흐름 방향(MD)으로 속도 8m/분에 반송하면서, 연신기를 사용하여 80℃에서 폭방향(TD)으로 1.2배 연신한 후, 그 필름을 고정폭 2.4m에서 130℃의 건조기 안으로 반송시키고, 폴리비닐알코올계 필름(폭 2.4m, 두께 25 μ m, 길이 2km)을 얻었다. 얻어진 폴리비닐알코올계 필름의 특성은 후기의 표 1에 나타나는 바와 같다. 마지막으로, 그 폴리비닐알코올계 필름을 심판에 볼 형태로 권취하여 필름권장체를 얻었다.

[0180] (편광막 및 편광판의 제작)

[0181] 얻어진 폴리비닐알코올계 필름을 상기 필름 권장체로부터 풀어내어 수평 방향으로 반송하면서, 수온 30℃의 수조에 침지하여 팽윤 시키면서 흐름 방향(MD)으로 1.7배로 연신했다. 그 팽윤 공정에서 필름에 접힘이나 주름은 발생하지 않았다. 이어서, 요오드 0.5g/L, 요오드화 칼륨 30g/L로 이루어진 30℃의 수용액 중에 침지하여 염색하면서 흐름 방향(MD)으로 1.6배로 연신하고, 이어서, 붕산 40g/L, 요오드화 칼륨 30g/L의 조성의 수용액(50℃)에

침지하여 봉산 가교하면서 흐름 방향(MD)으로 2.1배로 1축 연신했다. 마지막으로, 요오드화 칼륨 수용액으로 세정을 실시하고, 50℃에서 2분간 건조하여 총연신 배율 5.8배의 편광막을 얻었다. 이 편광막 제조 중에 파단은 일어나지 않았다. 또, 얻어진 편광막의 특성은 후기의 표 1에 나타내는 바와 같다.

[0182] 상기에서 얻어진 편광막의 양면에, 폴리비닐 알코올 수용액을 접착제로서 사용하고, 막 두께 40 μ m의 트리아세틸 셀룰로오스 필름을 접합하고 70℃에서 건조하여 편광판을 얻었다. 얻어진 편광판의 특성은 후기의 표 1에 나타내는 바와 같다.

[0183] <실시에 2>

[0184] 실시예 1에서 연신기를 사용하여 80℃에서 폭방향(TD)으로 1.4배 연신한 후, 130℃에서 고정폭 2.4m(1.2배 연신 상당)까지 응력 완화에 의해 수축시켜 반송하는 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리비닐알코올계 필름(폭 2.4m, 두께 25 μ m, 길이 2km)을 얻었다. 얻어진 폴리비닐알코올계 필름의 특성은 후기의 표 1에 나타내는 바와 같다.

[0185] 또한, 상기 폴리비닐알코올계 필름을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 편광막 및 편광판을 얻었다. 편광막 제조 시의 팽윤 공정에서 상기 폴리비닐알코올계 필름에 접힘이나 주름의 발생은 없고, 또 파단도 일어나지 않았다. 얻어진 편광막 및 편광판의 특성은 후기의 표 1에 나타내는 바와 같다.

[0186] <실시에 3>

[0187] 실시예 1에서, 제막 시의 토출 속도를 0.8m/분으로 하고, 함수율 5중량%의 필름(폭 2m, 두께 20 μ m)을 제막하고, 연신기를 사용하여 80℃에서 폭방향(TD)으로 1.4배 연신한 후, 130℃에서 고정폭 2.4m(1.2배 연신 상당)까지 응력 완화에 의해 수축시켜 반송하는 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리비닐알코올계 필름(폭 2.4m, 두께 17 μ m, 길이 2km)을 얻었다. 얻어진 폴리비닐알코올계 필름의 특성은 표 1에 나타내는 바와 같다.

[0188] 또한, 상기 폴리비닐알코올계 필름을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 편광막 및 편광판을 얻었다. 편광막 제조 시의 팽윤 공정에서 상기 폴리비닐알코올계 필름에 접힘이나 주름의 발생은 없고, 또 파단도 일어나지 않았다. 얻어진 편광막 및 편광판의 특성은 표 1에 나타내는 바와 같다.

[0189] <실시에 4>

[0190] 실시예 1에서, 표면 온도가 90℃의 캐스트 드럼에 폴리비닐알코올계 수지 수용액을 토출(토출 속도 2.5m/분) 및 유연하여 제막했다. 그 제막한 필름을 캐스트 드럼으로부터 박리하고 흐름 방향(MD)으로 반송하면서, 상기 제막한 필름의 표면과 이면을 합계 10개의 열롤에 교대로 접촉시키면서 건조를 실시했다. 그것에 의해, 함수율 10중량%의 필름(폭 2m, 두께 60 μ m)을 얻었다. 이어서, 그 필름의 좌우 양단부를 클립 피치 45mm의 클립으로 협지하고, 그 필름을 흐름 방향(MD)으로 속도 8m/분에 반송하면서, 연신기를 사용하여 80℃에서 폭방향(TD)으로 1.1배 연신하는 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리비닐알코올계 필름(폭 2.2m, 두께 55 μ m, 길이 2km)을 얻었다. 얻어진 폴리비닐알코올계 필름의 특성은 후기의 표 1에 나타내는 바와 같다.

[0191] 또한, 상기 폴리비닐알코올계 필름을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 편광막 및 편광판을 얻었다. 편광막 제조 시의 팽윤 공정에서 상기 폴리비닐알코올계 필름에 접힘이나 주름의 발생은 없고, 또 파단도 일어나지 않았다. 얻어진 편광막 및 편광판의 특성은 후기의 표 1에 나타내는 바와 같다.

[0192] <실시에 5>

[0193] 실시예 1에서 표면 온도가 88℃의 캐스트 드럼에 폴리비닐알코올계 수지 수용액을 토출(토출 속도 1.9m/분) 및 유연하여 제막했다. 그 제막한 필름을 캐스트 드럼으로부터 박리하고, 흐름 방향(MD)으로 반송하면서, 상기 제막한 필름의 표면과 이면을 합계 10개의 열롤에 교대로 접촉시키면서 건조를 실시했다. 그것에 의해, 함수율 10중량%의 필름(폭 2m, 두께 45 μ m)을 얻었다. 이어서, 그 필름의 좌우 양단부를 클립 피치 45mm의 클립으로 협지하고, 그 필름을 흐름 방향(MD)으로 속도 8m/분에 반송하면서, 연신기를 사용하여 80℃에서 폭방향(TD)으로 1.4배 연신한 후, 135℃에서 고정폭 2.4m(1.2배 연신 상당)까지 응력 완화에 의해 수축시키는 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리비닐알코올계 필름(폭 2.4m, 두께 34 μ m, 길이 2km)을 얻었다. 얻어진 폴리비닐알코올계 필름의 특성은 후기의 표 1에 나타내는 바와 같다.

[0194] 또한, 상기 폴리비닐알코올계 필름을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 편광막 및 편광판을 얻었다. 편광막 제조 시의 팽윤 공정에서 상기 폴리비닐알코올계 필름에 접힘이나 주름의 발생은 없고, 또 파단도 일어나지 않았다. 얻어진 편광막 및 편광판의 특성은 후기의 표 1에 나타내는 바와 같다.

[0195] <비교예 1>

[0196] 실시예 1에서 표면 온도가 93℃의 캐스트 드럼에 폴리비닐알코올계 수지 수용액을 토출(토출 속도 3.1m/분) 및 유연하여 제막했다. 그 제막한 필름에 대해서, 연신기를 사용한 폭방향(TD)으로의 연신은 실시하지 않고, 표면 온도 105℃의 열처리 롤로 열처리를 실시한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 함유율 2.6중량%의 폴리비닐알코올계 필름(폭 2m, 두께 75 μ m, 길이 2km)을 얻었다. 얻어진 폴리비닐알코올계 필름의 특성은 후기의 표 1에 나타내는 바와 같다.

[0197] 또한, 상기 폴리비닐알코올계 필름을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 편광막 및 편광판을 얻었다. 얻어진 편광막 및 편광판의 특성은 후기의 표 1에 나타나는 바와 같으며, 80℃ 내열시험을 실시한바 광누락이 확인되었다.

[0198] <비교예 2>

[0199] 실시예 1에서, 제막한 필름에 대해서, 연신기를 사용한 폭방향(TD)으로의 연신은 실시하지 않고 표면 온도 105℃의 열처리 롤로 열처리를 실시한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 함유율 1중량%의 폴리비닐알코올계 필름(폭 2m, 두께 30 μ m, 길이 2km)을 얻었다. 얻어진 폴리비닐알코올계 필름의 특성은 하기 표 1에 나타내는 바와 같다.

[0200] 또한, 상기 폴리비닐알코올계 필름을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 편광막 및 편광판을 제조한 바, 팽윤 공정에서 필름에 접힘이나 주름이 발생했다. 얻어진 편광막 및 편광판의 특성은 아래와 같은 표 1에 나타내는 바와 같다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2
폴리비닐알코올계 필름	두께(μ m)	25	25	17	55	34	75	30
	폭(m)	2.4	2.4	2.4	2.2	2.4	2	2
	$\Delta n_{MDA} (\times 10^{-3})$	6.0	6.5	6.9	4.9	7.7	2.2	2.9
	$\Delta n_{MDB} (\times 10^{-3})$	5.6	6.4	6.4	3.6	6.8	1.9	2.6
	$\Delta n_{MDC} (\times 10^{-3})$	4.0	4.5	5.8	2.4	6.4	1.0	2
	$\Delta n_{TDA} (\times 10^{-3})$	8.7	9.0	9.5	4.8	10.7	1.9	2.8
	$\Delta n_{TDB} (\times 10^{-3})$	8.3	8.7	8.9	3.0	9.1	1.8	2.4
	$\Delta n_{MDA} / \Delta n_{MDB}$	1.07	1.02	1.08	1.36	1.13	1.16	1.12
	$\Delta n_{MDB} - \Delta n_{MDC}$	1.6×10^{-3}	1.9×10^{-3}	0.6×10^{-3}	1.2×10^{-3}	0.4×10^{-3}	0.9×10^{-3}	0.6×10^{-3}
	$\Delta n_{MDA} / \Delta n_{TDA}$	0.69	0.72	0.73	1.02	0.72	1.16	1.04
$\Delta n_{MDB} / \Delta n_{TDB}$	0.67	0.74	0.72	1.20	0.75	1.06	1.08	
편광막	편광도(%)	99.90	99.92	99.85	99.95	99.96	99.90	99.70
	단체 투과율(%)	43.5	43.5	43.5	43.5	43.4	43.5	43.5
	색 얼룩	○	○	○	△	○	○	×
편광판	내광누락성	○	○	○	○	○	×	×

[0201]

[0202] 상기 실시예 및 비교예의 결과로부터, 폴리비닐알코올계 필름의 제1면의 흐름 방향(MD)의 복굴절을 Δn_{MDA} , 제2면의 흐름 방향(MD)의 복굴절을 Δn_{MDB} , 두께 방향 중앙부의 복굴절을 Δn_{MDC} 가 식 (A)~(C)를 모두 만족하는 실시예 1~5의 폴리비닐알코올계 필름으로부터 얻어지는 편광막은 높은 편광 특성을 가지며 또한 색 얼룩도 적고 균일하고 뛰어난 편광막인 것을 알 수 있다.

[0203] 한편, 막 두께가 75 μ m로 두꺼운 비교예 1의 폴리비닐알코올계 필름으로부터 얻어지는 편광판은 내열시험시에 강한 광누락이 발생했다. 또, 식 (C)를 만족하지 않는 비교예 2의 폴리비닐알코올계 필름은 편광 특성에

떨어지며, 색 얼룩도 관찰되었다.

[0204] 이상으로부터, 막 두께 60 μm 이하의 박막의 폴리비닐알코올계 필름은 식 (A)~(C)를 만족하는 것으로, 높은 편광 특성을 가지며, 색 얼룩이 없는 균일한 편광막을 얻을 수 있고, 또 내광누락성도 양호한 편광판을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0205] 상기 실시예에서는, 본 발명에 있어서의 구체적인 형태에 대해 나타냈지만, 상기 실시예는 단순한 예시에 지나지 않으며, 한정적으로 해석되는 것은 아니다. 당업자에게 분명한 여러가지 변형은, 본 발명의 범위내인 것이 기대되고 있다.

산업상 이용가능성

[0206] 본 발명의 폴리비닐알코올계 필름으로 이루어진 편광막은, 편광 성능이 뛰어나며 휴대 정보 단말기, PC, 텔레비전, 프로젝터, 사이니지, 전자 탁상 계산기, 전자 시계, 워드프로세서, 전자 페이퍼, 게임기, 비디오, 카메라, 포토 앨범, 온도계, 오디오, 자동차나 기계류의 계기류등의 액정표시장치, 선글라스, 방현 안경, 입체 안경, 웨어러블디스플레이, 표시 소자(CRT, LCD, 유기 EL, 전자 페이퍼 등) 용 반사 저감층, 광통신 기기, 의료기기, 건축재료, 완구 등에 바람직하게 사용된다.