



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

G02F 1/1335 (2006.01)

B32B 7/02 (2006.01)

B32B 23/20 (2006.01)

G02B 5/30 (2006.01)

B32B 7/02 (2006.01)

B32B 23/20 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0061529

(43) 공개일자 2007년06월13일

(21) 출원번호 10-2007-7004897

(22) 출원일자 2007년02월28일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2007년02월28일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/015884

(87) 국제공개번호 WO 2006/025440

국제출원일자 2005년08월31일

국제공개일자 2006년03월09일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00255180 2004년09월02일 일본(JP)

JP-P-2005-00210474 2005년07월20일 일본(JP)

(71) 출원인 후지필름 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고

(72) 발명자 사사다 야스유키
일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210반치 후지필름가부시
키키가이샤 나이

(74) 대리인 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 투명 폴리머 필름, 그리고, 그것을 사용한 광학 보상 필름, 편광판 및 액정 표시 장치

(57) 요약

$Re < 5$, $|Rth| < 20$, $|Re(700)-Re(400)| < 5$, $|Rth(700)-Rth(400)| < 20$, $|Re(10\%)-Re(80\%)| < 5$, $|Rth(10\%)-Rth(80\%)| < 15$ 를 만족하고, 막 두께 $80\mu m$ 환산의 투습도가 $500g/(m^2 \cdot day)$ 이상인 투명 폴리머 필름. 그 필름은, 내습성이 우수하고, 광학 이방성이 적으며, 편광막에 직접 부착될 수 있다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 식 (I) ~ 식 (III), 즉,

식 (I): $Re < 5$, 또한, $|R_{th}| < 20$

식 (II): $|Re(700)-Re(400)| < 5$, 또한,

$|R_{th}(700)-R_{th}(400)| < 20$

식 (III): $|Re(10\%)-Re(80\%)| < 5$, 또한,

$|R_{th}(10\%)-R_{th}(80\%)| < 15$ 의 모두를 만족하고,

여기서, Re 및 Rth 는, 각각 측정 파장이 632.8nm 일 때의 면내 방향 및 막 두께 방향의 리타레이션값 (단위; nm) 을 나타내고, Re (λ) 및 Rth (λ) 는, 각각 파장이 λ (단위; nm) 일 때의 면내 방향 및 막 두께 방향의 리타레이션값 (단위; nm) 을 나타내고, Re (H%) 및 Rth (H%) 는, 각각 상대 습도가 H (단위; %) 에 있어서의 측정 파장이 632.8nm 일 때의 면내 방향 및 막 두께 방향의 리타레이션값을 나타내며,

또한, 40℃·상대 습도 90%에 있어서의 투습도가, 막 두께 80 μ m 환산으로 500g/(m²·day) 이상인 것을 특징으로 하는 투명 폴리머 필름.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

막 두께가 50 ~ 180 μ m 인 것을 특징으로 하는 투명 폴리머 필름.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 폴리머 필름의 주성분인 폴리머가 셀룰로오스아실레이트인 것을 특징으로 하는 투명 폴리머 필름.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

상기 셀룰로오스아실레이트가 하기 식 (IV) 및 식 (V), 즉,

식 (IV): $2.70 \leq SA+SP \leq 3.00$

식 (V): $2.00 \leq SP \leq 2.95$ 을 만족하고,

여기서, SA 및 SP 는, 각각 셀룰로오스의 수산기에 치환되어 있는 아세틸기의 치환도 및 프로피오닐기의 치환도를 나타내는 것을 특징으로 하는 투명 폴리머 필름.

청구항 5.

제 3 항에 있어서,

상기 셀룰로오스아실레이트가 하기 식 (VI) 및 식 (VII), 즉,

식 (VI): $2.80 \leq SA + SB \leq 3.00$

식 (VII): $1.50 \leq SB \leq 2.50$ 의 양방을 만족하고,

여기서, SA 및 SB 는, 각각 셀룰로오스의 수산기에 치환되어 있는 아세틸기의 치환도 및 부티릴기의 치환도를 나타내는 것을 특징으로 하는 투명 폴리머 필름.

청구항 6.

제 3 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

분자량이 3000 이하인 첨가제를 상기 셀룰로오스아실레이트에 대해서 2 ~ 10질량% 함유하는 것을 특징으로 하는 투명 폴리머 필름.

청구항 7.

제 3 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

분자량이 3000 이하인 첨가제를 상기 셀룰로오스아실레이트에 대해서 8질량% 이하의 양으로 함유하는 것을 특징으로 하는 투명 폴리머 필름.

청구항 8.

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 투명 폴리머 필름 상에, $0 \leq Re \leq 200\text{nm}$ 이고, 또한, $|R_{th}| \leq 400\text{nm}$ 인 광학 이방성층을 형성한 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

청구항 9.

제 8 항에 있어서,

상기 광학 이방성층이 디스코틱 액정층을 함유하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

청구항 10.

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 광학 이방성층이 봉형상 액정층을 함유하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

청구항 11.

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광학 이방성층이 폴리머 필름으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

청구항 12.

제 11 항에 있어서,

상기 폴리머 필름이, 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리에테르케톤, 폴리아미드이미드, 폴리에스테르이미드 및 폴리아릴에테르케톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 폴리머 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

청구항 13.

제 1 보호 필름, 제 2 보호 필름, 및 그 제 1 보호 필름과 제 2 보호 필름에 협지된 편광막으로 이루어지는 편광판으로서, 상기 제 1 보호 필름이 1 장 이상인 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 투명 폴리머 필름으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 14.

제 1 보호 필름, 제 2 보호 필름, 및 그 제 1 보호 필름과 제 2 보호 필름에 협지된 편광막으로 이루어지는 편광판으로서, 상기 제 1 보호 필름이 1 장 이상인 제 8 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 광학 보상 필름으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 15.

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

상기 제 2 보호 필름이, 40℃·상대 습도 90%에서의 투습도가 막 두께 80 μ m 환산으로 500g/(m²·day) 미만인 투명 폴리머 필름으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 16.

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

표면에 하드 코트층, 방현층 및 반사 방지층 중 한 층 이상을 형성한, 편광판.

청구항 17.

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 투명 폴리머 필름을 갖는, 액정 표시 장치.

청구항 18.

제 13 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 기재된 편광판을 제 1 보호 필름이 액정 셀측이 되도록 배치한, 액정 표시 장치.

청구항 19.

제 17 항 또는 제 18 항에 있어서,

VA 형인, 액정 표시 장치.

청구항 20.

제 17 항 또는 제 18 항에 있어서,

IPS 형인, 액정 표시 장치.

명세서**기술분야**

본 발명은, 내습성이 우수하고, 광학 이방성이 적으며, 편광막에 직접 부착할 수 있는 투명 폴리머 필름에 관한 것으로서, 또, 그 투명 폴리머 필름을 사용한 광학 보상 필름, 편광판 및 액정 표시 장치에 관한 것이다.

배경기술

할로겐화는 사진 감광 재료, 위상차판, 편광판 및 화상 표시 장치에는, 셀룰로오스에스테르, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 시클로올레핀폴리머, 비닐폴리머 및 폴리이미드 등으로 대표되는 폴리머 필름이 사용되고 있다. 이들 폴리머로부터는, 평면성이나 균일성 면에서 보다 우수한 필름을 제조할 수 있기 때문에, 광학 용도의 필름으로서 널리 채용되고 있다.

이들 중, 셀룰로오스에스테르 필름은 적절한 투습도를 갖기 때문에 가장 일반적인 폴리비닐알코올 (PVA)/요오드로 이루어지는 편광막과 온라인으로 직접 부착할 수 있다. 그 때문에, 셀룰로오스아실레이트, 특히 셀룰로오스아세테이트는 편광판의 보호 필름으로서 널리 채용되고 있다. 편광판의 보호 필름은 광학 등방성이 우수한 것을 필요로 하고 있고, 특히 편광막과 액정 셀 사이에 배치되는 보호 필름의 광학 특성은 액정 표시 장치의 시인성에 큰 영향을 미친다.

한편, 최근의 광시야각화에 수반하여 위상차의 보상성 향상이 요구되고 있고, 편광막과 액정 셀 사이에 배치되는 필름의 위상차가 변화하지 않는 것이 요구되고 있다. 즉, 시야각에 상관없이 리타데이션 (retardation) 이 작은 필름, 바꾸어 말하면, 면내 방향의 리타데이션값 (Re; 이하, 간단하게 「Re」 라고 칭하는 경우가 있다.) 과 막 두께 방향의 리타데이션값 (Rth; 이하, 간단하게 「Rth」 라고 칭하는 경우가 있다.) 이 모두 작은 필름이 요구되고 있고, 이들 리타데이션값은 파장이나 측정 환경에 상관없이 변화하지 않는 것이 요구되고 있다. 그러나, 종래의 셀룰로오스아세테이트 필름에서는, 시야각에 상관없이 리타데이션이 작은 필름을 실현하는 것이 용이하지 않고, 또, 측정 환경, 특히 습도 환경에 따라 Rth 가 크게 변화된다는 문제가 있었다.

시야각에 상관없이 리타데이션이 작은 필름으로서 폴리카보네이트나 시클로올레핀폴리머로 이루어지는 필름이 제안되어 있다 (예를 들어, 일본 공개특허공보 2001-318233호 및 일본 공개특허공보 2002-328233호 참조). 이들 필름은, 예를 들어, ZEONOR (닛폰 제온 (주) 제조) 이나, ARTON (JSR (주) 제조) 등으로 시판되고 있다. 그러나, 이들 필름은 투습도가 낮기 때문에, 셀룰로오스아세테이트 필름과 같이, 편광막의 보호 필름으로서 직접 부착할 수 없다.

따라서, 적당한 투습도를 갖고, 또한 파장이나 측정 환경에 상관없이 Re 와 Rth 가 작은 필름이 요구되고 있다.

또, 투명 폴리머 필름을, 광학 보상 필름, 광학 보상 필름의 지지체 및 편광판의 보호 필름, 그리고, 액정 표시 장치와 같은 광학 용도로 사용하는 경우, 그 광학 이방성의 제어는, 표시 장치의 성능 (예를 들어, 시인성) 을 결정시에 매우 중요한 요소가 된다. 따라서, 투명 폴리머 필름의 광학 이방성을 적절히 제어하는 것이 중요하다는 것에 대해서, 일반적으로 면내 방향의 리타데이션 (Re) 의 제어는 용이하지만, 두께 방향의 리타데이션 (Rth) 의 제어가 어려운 것으로 여겨지고 있다.

특히 우수한 광학 필름을 제조할 수 있다는 점에서, 용액 유연 제막법이 가장 일반적으로 채용되고 있다. 그러나, 상기 용액 유연 제막법에서는, 제막 과정에서 필연적으로 막 두께 방향으로 압축력이 가해지기 때문에, 두께 방향의 리타레이션이 낮은 필름을 제조하는 것은 매우 곤란했다.

또, 용융 제막법으로 광학 필름을 제조했을 경우에도, 제막 과정이나 반송(搬送) 과정에서 웹(web)에 힘이 가해지는 경우가 있기 때문에, 리타레이션이 낮은 필름을 제조하는 것은 곤란했다.

발명의 상세한 설명

발명의 개시

발명이 해결하고자 하는 과제

본 발명의 목적은, 적당한 투습도를 갖고, 파장이나 측정 환경에 상관없이 R_e 와 R_{th} 가 작은 투명 폴리머 필름을 제공하는 것에 있다. 또, 본 발명의 목적은, 본 발명의 투명 폴리머 필름을 광학 보상 필름, 광학 보상 필름의 지지체 또는 편광판의 보호 필름으로서 직접 편광막과 부착되고, 우수한 광학 성능을 발휘할 수 있는 편광판 및 이것을 사용한 신뢰성이 높은 액정 표시 장치를 제공하는 것에 있다.

과제를 해결하기 위한 수단

상기 과제는 하기의 수단에 의해 해결된다.

(1) 하기 식 (I) ~ 식 (III)의 모두를 만족하고, 또한, 40°C · 상대 습도 90%에서의 투습도가, 막 두께 $80\mu\text{m}$ 환산으로 $500\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 이상인 투명 폴리머 필름.

식 (I): $R_e < 5$, 또한, $|R_{th}| < 20$

식 (II): $|R_e(700) - R_e(400)| < 5$, 또한,

$|R_{th}(700) - R_{th}(400)| < 20$

식 (III): $|R_e(10\%) - R_e(80\%)| < 5$, 또한,

$|R_{th}(10\%) - R_{th}(80\%)| < 15$

[식 중, R_e 및 R_{th} 는, 각각 측정 파장이 632.8nm 일 때의 면내 방향 및 막 두께 방향의 리타레이션값 (단위; nm)을 표시하고, $R_e(\lambda)$ 및 $R_{th}(\lambda)$ 는, 각각 파장이 λ (단위; nm) 일 때의 면내 방향 및 막 두께 방향의 리타레이션값 (단위; nm)을 표시하고, $R_e(H\%)$ 및 $R_{th}(H\%)$ 는, 각각 상대 습도가 H (단위; %)에서의 측정 파장이 632.8nm 일 때의 면내 방향 및 막 두께 방향의 리타레이션값을 나타낸다.]

(2) (1)에 기재된 투명 폴리머 필름 상에, $0 \leq R_e \leq 200\text{nm}$ 이며, 또한, $|R_{th}| \leq 400\text{nm}$ 인 광학 이방성층을 형성한 광학 보상 필름.

(3) 제 1 보호 필름, 제 2 보호 필름 및 그 제 1 보호 필름과 제 2 보호 필름에 협지된 편광막으로 이루어지는 편광판으로서, 상기 제 1 보호 필름이 적어도 1 장의 (1)에 기재된 투명 폴리머 필름으로 이루어지는 편광판.

(4) (1)에 기재된 투명 폴리머 필름을 갖는 액정 표시 장치, 특히 (3)에 기재된 편광판을 제 1 보호 필름이 액정 셀층이 되도록 배치한 액정 표시 장치.

발명의 효과

본 발명에 의하면, 적당한 투습도를 갖고, 파장이나 측정 환경에 상관없이 Re 와 Rth 가 작은 투명 폴리머 필름을 제공할 수 있고, 또한 우수한 광학 보상 필름을 제공할 수 있다. 또, 본 발명의 투명 폴리머 필름은 적당한 투습도를 갖기 때문에, 편광막과 온라인으로 부착시킬 수 있고, 시인성이 우수한 편광판이나 신뢰성이 높은 액정 표시 장치를 양호한 생산성으로 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1 은 압출기의 구성을 나타내는 개략도이다.

L : 연신 간격 22 : 압출기

32 : 실린더 40 : 공급구

A : 공급부 B : 압축부

C : 계량부

발명을 실시하기 위한 최선의 형태

이하에 있어서, 본 발명의 투명 폴리머 필름, 광학 보상 필름, 편광판 및 액정 표시 장치에 대해서 상세하게 설명한다. 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은 본 발명의 대표적인 실시 형태에 기초하여 이루어지는 경우가 있지만, 본 발명과 같은 실시 형태에 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 명세서에 있어서 「~」를 사용하여 표시되는 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.

<투명 폴리머 필름>

본 발명의 투명 폴리머 필름은, 하기 식 (I) ~ 식 (III) 모두를 만족하고, 또한, 40℃ · 상대 습도 90% 에서의 투습도가 막 두께 80 μ m 환산으로 500g/(m² · day) 이상인 것을 특징으로 한다.

식 (I): $Re < 5$, 또한, $|Rth| < 20$

식 (II): $|Re(700)-Re(400)| < 5$, 또한,

$|Rth(700)-Rth(400)| < 20$

식 (III): $|Re(10\%)-Re(80\%)| < 5$, 또한,

$|Rth(10\%)-Rth(80\%)| < 15$

[식 중, Re 및 Rth 는, 각각 측정 파장이 632.8nm 일 때의 면내 방향 및 막 두께 방향의 리타레이션값 (단위; nm) 을 표시하고, Re (λ) 및 Rth (λ) 는, 각각 파장이 λ (단위; nm) 일 때의 면내 방향 및 막 두께 방향의 리타레이션값 (단위; nm) 을 표시하고, Re (H%) 및 Rth (H%) 는, 각각 상대 습도가 H (단위;%) 에서의 측정 파장이 632.8nm 일 때의 면내 방향 및 막 두께 방향의 리타레이션값을 나타낸다.]

본 발명의 투명 폴리머 필름은 상기 식 (I) ~ 식 (III) 모두를 만족함으로써, 파장에 상관없이 Re 와 Rth 가 작고, 또한 내습성이 우수한 광학 이방성을 나타낸다.

[리타레이션]

먼저, 본 발명에서의 각 리타레이션에 대해서 설명한다. 본 명세서에 있어서, Re, Rth (단위; nm) 는 다음의 방법에 따라 구한 것이다. 먼저, 필름을 25℃, 상대 습도 60% 로 24 시간 조습 (調濕) 후, 프리즘 커플러 (MODEL2010 Prism Coupler : Metricon 제조) 를 사용하고, 25℃, 상대 습도 60% 에서, 632.8nm 의 He-Ne 레이저를 사용하여 하기 식 (a) 로 표시되는 평균 굴절률 (n) 을 구한다.

$$\text{식 (a): } n = (n_{TE} \times 2 + n_{TM}) / 3$$

[식 중, n_{TE} 는 필름 평면 방향의 편광으로 측정된 굴절률이며, n_{TM} 은 필름면 법선 방향의 편광으로 측정된 굴절률이다.]

이어서, 조습된 필름을, 복굴절 측정 장치 (ABR-10A : 유니오프트 (주) 제조) 를 사용하고 25℃, 상대 습도 60% 에 있어서, 샘플 필름 표면에 대해서 수직 방향 및, 필름면 내의 지상축을 경사축 (회전축) 으로서 필름면 법선으로부터 $\pm 40^\circ$ 경사진 방향으로부터 632.8nm 의 He-Ne 레이저를 사용하여 리타레이션값을 측정하고, 한편 상기에서 구한 평균 굴절률을 사용하여, n_x , n_y , n_z 를 각각 산출하고, 하기 식 (b) 및 식 (c) 에서 각각 표시되는 면내 방향의 리타레이션값 (Re) 과 막 두께 방향의 리타레이션값 (Rth) 을 산출한다.

$$\text{식 (b): } Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$\text{식 (c): } Rth = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$$

[식 중, n_x 는 필름면 내의 지상축 (x) 방향의 굴절률이며, n_y 는 필름면 내의 진상축 (y) 방향의 굴절률이며, n_z 는 필름의 막 두께 방향 (필름면 법선 방향) 의 굴절률이며, d 는 필름 막 두께 (nm) 이다. 지상축은 필름면 내에서 굴절률이 최대가 되는 방향이며, 진상축은 필름면 내에서 굴절률이 최소가 되는 방향이다.]

Re (λ) 및 Rth (λ) (단위; nm) 는 각각, 파장 λ (단위; nm) 에서의 면내의 리타레이션 및 두께 방향의 리타레이션을 표시한다.

Re (λ) 및 Rth (λ) 는, 필름을 25℃, 상대 습도 60% 에서 24 시간 조습 후, 분광 엘립소미터 (M-150; 닛폰 분광 (주) 제조) 를 사용하고, 25℃, 상대 습도 60% 에서, 샘플 필름 표면에 대해서 수직 방향 및, 필름면 내의 지상축을 경사축 (회전축) 으로서 필름면 법선으로부터 $\pm 40^\circ$ 경사진 방향으로부터, Xe 광원을 사용하여, 상기 방법에 기초하여 파장 λ 에서의 리타레이션값을 측정, 산출한 것이다.

상대 습도가 H (단위; %) 일 때의 면내 방향 및 막 두께 방향의 리타레이션값 : Re (H%) 및 Rth (H%) 는, 필름을 25℃, 상대 습도 H% 로 24 시간 조습 후, 25℃, 상대 습도 H% 에서, 상기 방법과 동일하게 하고, 상대 습도 H% 로의 측정 파장이 632.8nm 일 때의 리타레이션값을 측정, 산출한 것이다.

본 발명의 투명 폴리머 필름의 리타레이션값은, 상기 식 (I) ~ 식 (III) 의 모두를 만족한다. 상기 식 (I) ~ 식 (III) 의 어느 하나라도 만족하지 않으면 필름의 리타레이션값이 시야각이나 파장, 측정 환경 등에 의해 변화되어 버린다. 또, 상기 식 (I) ~ 식 (III) 모두를 만족하는 본 발명의 투명 폴리머 필름은, 각각 하기 식 (Ia) ~ 식 (IIIa) 모두를 만족하는 것이 바람직하다.

$$\text{식 (Ia): } Re < 4, \text{ 또한, } |Rth| < 15$$

$$\text{식 (IIa): } |Re(700) - Re(400)| < 5, \text{ 또한,}$$

$$|Rth(700) - Rth(400)| < 15$$

$$\text{식 (IIIa): } |Re(10\%) - Re(80\%)| < 4, \text{ 또한,}$$

$$|Rth(10\%) - Rth(80\%)| < 10$$

본 발명의 투명 폴리머 필름은, 각각 하기 식 (Ib) ~ 식 (IIIb) 의 모두를 만족하는 것이 더욱 바람직하다.

$$\text{식 (Ib): } Re < 2, \text{ 또한, } |Rth| < 10$$

$$\text{식 (IIb): } |Re(700) - Re(400)| < 5, \text{ 또한,}$$

$$|Rth(700) - Rth(400)| < 10$$

식 (IIIb): $| \text{Re}(10\%) - \text{Re}(80\%) | < 2$, 또한,

$| \text{Rth}(10\%) - \text{Rth}(80\%) | < 8$

이들 리타레이션값의 반송 방향 및 폭방향의 불균일은, 10nm 이하인 것이 바람직하고, 8nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 6nm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[투습도]

다음으로 투습도에 대해서 설명한다. 본 발명에 있어서 「투습도」란, 염화 칼슘을 넣은 컵을 각각의 필름 시료를 사용하여 뚜껑을 덮고, 또한 밀폐된 컵을 40℃ · 상대 습도 90% 의 조건에서 24 시간 방치했을 때의 조습 전후의 질량 변화 ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$) 로부터 평가한 값이다.

또한, 투습도는 온도의 상승에 수반하여 상승하고, 또, 습도의 상승에 수반하여 상승하지만, 각 조건에 상관없이 필름 사이에서의 투습도의 대소 관계는 변함없다. 그 때문에, 본 발명에서는 40℃ · 상대 습도 90% 에서의 상기 질량 변화의 값을 기준으로 한다. 또, 투습도는, 막 두께의 상승에 수반하여 저하되고, 막 두께의 저하에 수반하여 상승하기 때문에, 먼저 실측한 투습도에 실측한 막 두께를 곱하고, 그것을 80 으로 나눈 값을 본 발명에서의 「막 두께 80 μm 환산된 투습도」라고 했다.

본 발명의 투명 폴리머 필름의 투습도는, 80 μm 환산으로 500 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 이상이다. 상기 80 μm 환산된 투습도를 500 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 이상으로 한 필름을 적어도 1 장 이상 사용하면, 편광막과 부착시켰을 때, 편광막이나 접착제에 함유된 물을 신속히 건조시키기 때문에 생산성의 관점이나, 초기 편광도의 저하 방지의 관점에서 바람직하다. 상기 80 μm 환산된 투습도로서는, 500 ~ 1500 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 가 바람직하고, 600 ~ 1000 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 가 더욱 바람직하다.

또, 본 발명의 편광판에 있어서, 편광막을 협지하여 본 발명의 투명 폴리머 필름의 반대 측에 부착된 보호 필름의 투습도는, 80 μm 환산으로 500 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 미만인 것이 바람직하다. 상기 80 μm 환산된 투습도를 500 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 미만으로 한 필름을, 편광막을 협지하여 본 발명의 투명 폴리머 필름의 반대 측에 사용한 편광판을 제작하고, 본 발명의 필름이 액정 셀측이 되도록 배치한 액정 표시 장치를 제작하면, 습도 또는 습열에 대한 편광판의 내구성이 향상되고, 신뢰성이 높은 액정 표시 장치를 제공할 수 있기 때문에 바람직하다. 이 필름의 80 μm 환산된 투습도로서는, 500 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 미만이 바람직하고, 50 ~ 450 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 가 보다 바람직하고, 100 ~ 400 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 가 더욱 바람직하고, 150 ~ 300 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 가 가장 바람직하다.

[막 두께]

편광판 등에 가공할 때의 핸들링성이나 편광판의 컬 (curl), 그리고, 생산성의 관점에서, 본 발명의 투명 폴리머 필름의 막 두께는 50 ~ 180 μm 가 바람직하고, 60 ~ 150 μm 가 보다 바람직하고, 80 ~ 120 μm 가 더욱 바람직하다. 또, 본 발명의 투명 폴리머 필름의 막 두께 불균일은, 반송 방향 및 폭 방향 모두 0 ~ 2% 인 것이 바람직하고, 0 ~ 1.5% 가 더욱 바람직하고, 0 ~ 1% 인 것이 특히 바람직하다.

[폴리머]

본 발명의 투명 폴리머 필름의 구성 요소가 되는 폴리머로서는, 셀룰로오스에스테르, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 시클로올레핀폴리머, 비닐폴리머, 폴리아미드 및 폴리이미드 등을 들 수 있다. 상기 폴리머는, 적절한 투습도를 달성하기 위해서, 주쇄 또는 측쇄에 수산기, 아미드, 이미드 또는 에스테르 등의 친수적인 구조를 갖는 것이 바람직하다. 상기 폴리머로서는, 셀룰로오스에스테르가 바람직하다. 상기 폴리머로서는, 분말이나 입자상인 것을 사용할 수 있고, 또, 펠릿화된 것도 사용할 수 있다.

상기 폴리머의 함수율 (含水率) 은, 1.0질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.7질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.5질량% 이하인 것이 가장 바람직하다. 또, 상기 함수율은 경우에 따라 0.2질량% 이하인 것이 바람직하다. 상기 폴리머의 함수율이 바람직한 범위 내에 없는 경우에는, 상기 폴리머를 가열 등에 따라 건조시킨 후 사용하는 것이 바람직하다.

이들 폴리머는 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상의 폴리머를 병용해도 된다.

[셀룰로오스에스테르]

상기 셀룰로오스에스테르로서는, 셀룰로오스에스테르 화합물, 및 셀룰로오스를 원료로서 생물적 또는 화학적으로 관능기를 도입하여 얻어지는 에스테르 치환 셀룰로오스 골격을 갖는 화합물을 들 수 있고, 그 중에서도 셀룰로오스아실레이트가 특히 바람직하다.

또한, 본 발명의 투명 폴리머 필름의 주성분으로서의 폴리머로는, 상기 서술한 셀룰로오스아실레이트를 사용하는 것이 바람직하다. 여기서, 「주성분으로서의 폴리머」란, 단일 폴리머로 이루어지는 경우에는, 그 폴리머를 나타내고, 복수의 폴리머로 이루어지는 경우에는, 구성하는 폴리머 중, 가장 질량분율이 높은 폴리머를 나타낸다.

상기 셀룰로오스에스테르는, 셀룰로오스와 산의 에스테르이다. 상기 에스테르를 구성하는 산으로서, 유기산이 바람직하고, 카르복실산이 보다 바람직하고, 탄소 원자수 2 ~ 22 인 지방산이 더욱 바람직하고, 탄소 원자수 2 ~ 4 인 저급 지방산이 가장 바람직하다.

상기 셀룰로오스아실레이트는, 셀룰로오스와 카르복실산의 에스테르이다. 상기 셀룰로오스아실레이트는, 셀룰로오스를 구성하는 글루코오스 단위인 2 위치, 3 위치 및 6 위치에 존재하는 히드록실기의 수소 원자의 전체 또는 일부가, 아실기로 치환되어 있다. 상기 아실기의 예로서는, 예를 들어, 아세틸, 프로피오닐, 부티릴, 이소부티릴, 피발로일, 헵타노일, 헥사노일, 옥타노일, 데카노일, 도데카노일, 트리데카노일, 테트라데카노일, 헥사데카노일, 옥타데카노일, 시클로헥산카르보닐, 올레오일, 벤조일, 나프틸카르보닐 및, 신나모일을 들 수 있다. 상기 아실기로서는, 아세틸, 프로피오닐, 부티릴, 도데카노일, 옥타데카노일, 피발로일, 올레오일, 벤조일, 나프틸카르보닐, 신나모일이 바람직하고, 아세틸, 프로피오닐, 부티릴이 가장 바람직하다.

상기 셀룰로오스셀룰로오스는, 셀룰로오스와 복수의 산의 에스테르이어도 된다. 또, 상기 셀룰로오스아실레이트는, 복수의 아실기로 치환되어 있어도 된다.

본 발명의 투명 폴리머 필름에서는, 탄소 원자수 2 ~ 4 의 카르복실산과의 에스테르를 갖는 셀룰로오스아실레이트가 특히 바람직하고, 구체적으로는, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트, 셀룰로오스프로피오네이트, 셀룰로오스아세테이트부틸레이트, 또는, 셀룰로오스부틸레이트를 들 수 있다. 이들 구체적인 치환도에 대해서는 후술하지만, 본 발명의 투명 폴리머 필름에서는, Re 와 Rth 를 저하시키기 때문에, 상기 셀룰로오스에스테르의 전체 치환도는 적절한 범위 내가 되는 것이 바람직하다. 또, 상기 셀룰로오스에스테르로서는, 셀룰로오스아세테이트보다도 소수적인 프로피오닐기나 부티릴기를 도입함으로써, 필름의 리타데이전의 습도 의존성을 저하시킬 수 있다. 동시에 부피가 큰 치환기 도입에 의해 필름이 저밀도화되기 때문에, 투습도를 상승시킬 수 있다.

상기 셀룰로오스아실레이트가, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트나 셀룰로오스프로피오네이트인 경우에는, 셀룰로오스의 수산기에 대한 아실 치환도가 하기 식 (IV) 및 식 (V) 의 양방을 만족하는 것이 바람직하다.

$$\text{식 (IV): } 2.70 \leq \text{SA} + \text{SP} \leq 3.00$$

$$\text{식 (V): } 2.00 \leq \text{SP} \leq 2.95$$

[식 중, SA 및 SP 는, 각각 셀룰로오스의 수산기로 치환되어 있는 아세틸기의 치환도 및 프로피오닐기의 치환도를 표시한다.]

또, 상기 셀룰로오스의 수산기에 대한 아실 치환도는 하기 식 (IVa) 및 식 (Va) 의 양방을 만족하는 것이 더욱 바람직하다.

$$\text{식 (IVa): } 2.80 \leq \text{SA} + \text{SP} \leq 2.95$$

$$\text{식 (Va): } 2.20 \leq \text{SP} \leq 2.95$$

또한 상기 셀룰로오스의 수산기에 대한 아실 치환도는 하기 식 (IVb) 및 식 (Vb) 의 양방을 만족하는 것이 특히 바람직하다.

$$\text{식 (IVb): } 2.85 \leq \text{SA} + \text{SP} \leq 2.95$$

식 (Vb): $2.40 \leq SP \leq 2.90$

한편, 상기 셀룰로오스아실레이트가, 셀룰로오스아세테이트부틸레이트나 셀룰로오스부틸레이트인 경우에는, 셀룰로오스의 수산기에 대한 아실 치환도가 하기 식 (VI) 및 식 (VII)의 양방을 만족하는 것이 바람직하다.

식 (VI): $2.80 \leq SA + SB \leq 3.00$

식 (VII): $1.50 \leq SB \leq 2.50$

[식 중, SA 및 SB는, 각각 셀룰로오스의 수산기로 치환되어 있는 아세틸기의 치환도 및 부틸기의 치환도를 표시한다.]

또, 상기 셀룰로오스의 수산기에 대한 아실 치환도는 하기 식 (VIa) 및 식 (VIIa)의 양방을 만족하는 것이 더욱 바람직하다.

식 (VIa): $2.85 \leq SA + SB \leq 3.00$

식 (VIIa): $1.50 \leq SB \leq 2.30$

또한, 상기 셀룰로오스의 수산기에 대한 아실 치환도는 하기 식 (VIb) 및 식 (VIIb)의 양방을 만족하는 것이 특히 바람직하다.

식 (VIb): $2.90 \leq SA + SB \leq 3.00$

식 (VIIb): $1.50 \leq SB \leq 2.00$

셀룰로오스아세테이트부틸레이트나 셀룰로오스부틸레이트에서는, 다른 셀룰로오스아실레이트와 동일하게, 전체 치환도의 상승에 수반하여 R_{th} 가 저하된다. 그러나, 부틸기는 플렉시블 구조를 갖기 때문에, 제막시의 압축력에 의해 측쇄가 면내에 누워 R_{th} 를 증가시키는 기능을 한다. 이 때문에, 상기 셀룰로오스아실레이트가 셀룰로오스아세테이트부틸레이트나 셀룰로오스부틸레이트인 경우에는, 측쇄가 아세틸기나 프로피오닐기로 이루어지는 경우보다도 전체 치환도는 높은 것이 바람직하다.

셀룰로오스아실레이트의 합성 방법에 대해서, 기본적인 원리는, 미기타 노부히코 외에, 목재 화학 180 ~ 190페이지 (코리츠 설립 출판, 1968년)에 기재되어 있다. 셀룰로오스아실레이트의 대표적인 합성 방법으로서, 카르복실산 무수물-카르복실산-황산 촉매에 의한 액상 아실화법을 들 수 있다. 구체적으로는, 먼저, 면화 린터나 목재 펄프 등의 셀룰로오스 원료를 적당량의 아세트산 등의 카르복실산으로 전 처리한 후, 미리 냉각된 아실화 혼합액에 투입하여 에스테르화하고, 완전히 셀룰로오스아실레이트 (2 위치, 3 위치 및 6 위치의 아실 치환도의 합계가, 거의 3.00)를 합성한다. 상기 아실화 혼합액은, 일반적으로 용매로서의 카르복실산, 에스테르화제로서의 카르복실산 무수물 및 촉매로서의 황산을 함유한다. 또, 상기 카르복실산 무수물은, 이것과 반응하는 셀룰로오스 및 계 (係) 내에 존재하는 수분의 합계보다, 화학량론적으로 과잉량 사용하는 것이 보통이다.

다음으로, 아실화 반응 종료 후에, 계 내에 잔존하고 있는 과잉 카르복실산 무수물의 가수 분해를 실시하기 위해서, 물 또는 함수 (含水) 아세트산을 첨가한다. 또한, 에스테르화 촉매를 일부 중화하기 위해서, 중화제 (예를 들어, 칼슘, 마그네슘, 철, 알루미늄 또는 아연의 탄산염, 아세트산염, 수산화물 또는 산화물)를 함유하는 수용액을 첨가해도 된다. 또한, 얻어진 완전한 셀룰로오스아실레이트를 소량의 아실화 반응 촉매 (일반적으로는, 잔존하는 황산)의 존재 하에서, 20 ~ 90℃로 유지함으로써 감화 숙성하고, 원하는 아실 치환도 및 중합도를 갖는 셀룰로오스아실레이트까지 변화시킨다. 원하는 셀룰로오스아실레이트가 얻어진 시점에서, 계 내에 잔존하고 있는 촉매를 상기 중화제 등을 사용하여 완전하게 중화하거나, 또는, 상기 촉매를 중화하지 않고 물 또는 묽은 아세트산 중에 셀룰로오스아실레이트 용액을 투입 (또는, 셀룰로오스아실레이트 용액 중에, 물 또는 묽은 아세트산을 투입)하여 셀룰로오스아실레이트를 분리하고, 세정 및 안정화 처리에 의해 목적물인 셀룰로오스아실레이트를 얻을 수 있다.

상기 셀룰로오스에스테르의 중합도는, 셀룰로오스에스테르를 용액 유연 제막하는 경우에는, 점도 평균 중합도로 150 ~ 500이 바람직하고, 200 ~ 400이 보다 바람직하고, 220 ~ 350이 더욱 바람직하다. 또, 셀룰로오스에스테르를 용융 제막하는 경우에는, 점도 평균 중합도에서 100 ~ 300이 바람직하고, 120 ~ 250이 보다 바람직하고, 130 ~ 200이 더욱

바람직하다. 상기 점도 평균 중합도는, 우다 등의 극한 점도법 (우다 카즈오, 사이토 히데오, 섬유 학회 잡지, 18권 1호, 105 ~ 120페이지, 1962년) 의 기재에 따라 측정할 수 있다. 상기 점도 평균 중합도의 측정 방법에 대해서는, 일본 공개특허공보 평9-95538호에도 기재가 있다.

또, 저분자 성분이 적은 셀룰로오스에스테르는, 평균 분자량 (중합도) 이 높지만, 점도는 통상의 셀룰로오스에스테르보다 낮은 값이 된다. 이러한 저분자 성분이 적은 셀룰로오스에스테르는, 통상의 방법으로 합성한 셀룰로오스에스테르로부터 저분자 성분을 제거함으로써 얻을 수 있다. 저분자 성분의 제거는, 셀룰로오스에스테르를 적당한 유기 용매로 세정함으로써 실시할 수 있다. 또, 저분자 성분이 적은 셀룰로오스에스테르를 합성에 의해 얻을 수도 있다. 저분자 성분이 적은 셀룰로오스에스테르를 합성하는 경우, 아실화 반응에서의 황산 촉매량을, 셀룰로오스 100질량에 대해서 0.5 ~ 25질량부로 조정하는 것이 바람직하다. 상기 황산 촉매의 양을 상기 범위로 하면, 분자량 분포 면에서도 바람직한 (분자량 분포가 균일한) 셀룰로오스에스테르를 합성할 수 있다.

셀룰로오스에스테르의 원료면이나 합성 방법에 대해서는, 발명 협회 공개 기술 공보 (공개 기술 번호 2001-1745호, 2001년 3월 15일 발행, 발명 협회) 7 ~ 12 페이지에도 기재가 있다.

또, 본 발명에 있어서 바람직하게 사용되는 셀룰로오스아실레이트의 구체적인 순서에 대해서는, 후술하는 합성에 1 및 합성에 2 를 참조할 수 있다.

[폴리머 필름의 제작]

본 발명의 투명 폴리머 필름은, 폴리머나 각종 첨가제를 함유하는 폴리머 용액으로부터 용액 유연 제막 방법에 따라 제막함으로써 제작할 수 있다. 또, 본 발명의 폴리머나 각종 첨가제의 혼합물의 용점이, 분해 온도보다 낮은 경우에는, 용융 유연 제막 방법에 따라 제막함으로써 제작할 수도 있다. 본 발명의 투명 폴리머 필름은 용융 유연 제막 방법에 따라 제막할 수도 있고, 용융 유연 제막 방법에 대해서는, 일본 공개특허공보 2000-352620호 등에 기재가 있다.

[용액 유연 제막]

<폴리머 용액>

(용매)

본 발명의 투명 폴리머 필름은, 예를 들어, 폴리머나 필요에 따라 각종 첨가제를 함유하는 폴리머 용액을 용액 유연 제막 방법 등에 의해 제막함으로써, 제작 할 수 있다.

본 발명의 투명 폴리머 필름의 제작에 사용되는 폴리머 용액 (바람직하게는 셀룰로오스에스테르 용액) 의 주용매로서는, 그 폴리머의 양호한 용매인 유기 용매를 바람직하게 사용할 수 있다. 이러한 유기 용매로서는, 비점이 80℃ 이하인 유기 용매가 건조 부하 저감된 관점에서 보다 바람직하다. 상기 유기 용매의 비점은, 10 ~ 80℃ 인 것이 더욱 바람직하고, 20 ~ 60℃ 인 것이 특히 바람직하다. 또, 경우에 따라 비점이 30 ~ 45℃ 인 유기 용매도 상기 주용매로서 바람직하게 사용할 수 있다.

이러한 주용매로서는, 할로젠화 탄화 수소, 에스테르, 케톤, 에테르, 알코올 및 탄화 수소 등을 들 수 있고, 이들은 분기 구조 또는 환상 구조를 갖고 있어도 된다. 또, 상기 주용매는, 에스테르, 케톤, 에테르 및 알코올의 관능기 (즉, -O-, -CO-, -COO-, -OH) 중 어느 하나를 2 개 이상 갖고 있어도 된다. 또한 상기 에스테르, 케톤, 에테르 및 알코올의 탄화 수소 부분에서의 수소 원자는, 할로젠 원자 (특히, 불소 원자) 로 치환되어 있어도 된다. 또한, 본 발명의 투명 폴리머 필름의 제작에 사용되는 폴리머 용액 (바람직하게는 셀룰로오스에스테르 용액) 의 주용매란, 단일 용매로 이루어지는 경우에는, 그 용매를 나타내고, 복수의 용매로 이루어지는 경우에는, 구성하는 용매 중, 가장 질량분율이 높은 용매를 나타낸다.

상기 할로젠화 탄화 수소로서는, 염소화 탄화 수소가 보다 바람직하고, 예를 들어, 디클로로메탄 및 클로로포름 등을 들 수 있고 디클로로메탄이 더욱 바람직하다.

상기 에스테르로서는, 예를 들어, 메틸포르메이트, 에틸포르메이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트 등을 들 수 있다.

상기 케톤으로서, 예를 들어, 아세톤, 메틸에틸케톤 등을 들 수 있다.

상기 에테르로서는, 예를 들어, 디에틸에테르, 메틸-tert-부틸에테르, 디이소프로필에테르, 디메톡시메탄, 1,3-디옥소란, 4-메틸디옥소란, 테트라히드로푸란, 메틸테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 등을 들 수 있다.

상기 알코올로서는, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올 등을 들 수 있다.

상기 탄화 수소로서는, 예를 들어, n-펜탄, 시클로헥산, n-헥산, 벤젠, 톨루엔 등을 들 수 있다.

이들 주용매와 병용되는 유기 용매로서는, 할로겐화 탄화 수소, 에스테르, 케톤, 에테르, 알코올 및 탄화수소 등을 들 수 있고, 이들은 분기 구조 또는 환상 구조를 갖고 있어도 된다. 또, 상기 유기 용매로서는, 에스테르, 케톤, 에테르 및 알코올의 관능기(즉, -O-, -CO-, -C(=O)-, -OH) 중 어느 하나를 2 개 이상을 갖고 있어도 된다. 또한 상기 에스테르, 케톤, 에테르 및 알코올의 탄화 수소 부분에서의 수소 원자는, 할로겐 원자(특히, 불소 원자)로 치환되어 있어도 된다.

상기 할로겐화 탄화 수소로서는, 염소화 탄화 수소가 보다 바람직하고, 예를 들어, 디클로로메탄 및 클로로포름 등을 들 수 있고, 디클로로메탄이 더욱 바람직하다.

상기 에스테르로서는, 예를 들어, 메틸포르메이트, 에틸포르메이트, 프로필포르메이트, 펜틸포르메이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 펜틸아세테이트 등을 들 수 있다.

상기 케톤으로서는, 예를 들어, 아세톤, 메틸에틸케톤, 디에틸케톤, 디이소부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논 등을 들 수 있다.

상기 에테르로서는, 예를 들어, 디에틸에테르, 메틸-tert-부틸에테르, 디이소프로필에테르, 디메톡시메탄, 디메톡시에탄, 1,4-디옥산, 1,3-디옥소란, 4-메틸디옥소란, 테트라히드로푸란, 메틸테트라히드로푸란, 아니솔, 페넨톨 등을 들 수 있다.

상기 알코올로서는, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, tert-부탄올, 1-펜탄올, 2-메틸-2-부탄올, 시클로헥사놀, 2-플루오로에탄올, 2,2,2-트리플루오로에탄올, 2,2,3,3-테트라플루오로-1-프로판올 등을 들 수 있다.

상기 탄화 수소로서는, 예를 들어, n-펜탄, 시클로헥산, n-헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등을 들 수 있다.

상기 2 종류 이상의 관능기를 갖는 유기 용매로서는, 예를 들어, 2-에톡시에틸아세테이트, 2-메톡시에탄올, 2-부톡시에탄올, 메틸아세트아세테이트 등을 들 수 있다.

본 발명의 투명 폴리머 필름을 구성하는 폴리머가 셀룰로오스아실레이트를 함유하는 경우, 전체 용매 중에 5 ~ 30질량%, 보다 바람직하게는 7 ~ 25질량%, 더욱 바람직하게는 10 ~ 20질량%의 알코올을 함유하는 것이 밴드로부터의 박리 하중이 저감된 관점에서 바람직하다.

또, Rth 저감의 관점에서, 본 발명의 투명 폴리머 필름의 제작에 사용되는 상기 폴리머 용액은, 건조 과정 초기에 있어서 할로겐화 탄화수소와 함께 휘발하는 비율이 작고, 점차 농축되는 비점이 95℃ 이상이며, 또한, 셀룰로오스에스테르의 빈(賓) 용매인 유기 용매를 1 ~ 15질량%, 보다 바람직하게는 1.5 ~ 13질량%, 더욱 바람직하게는 2 ~ 10질량% 함유하는 것이 바람직하다.

본 발명의 투명 폴리머 필름의 제작에 사용되는 폴리머 용액의 용매로서 바람직하게 사용되는 유기 용매가 조합된 예를 이하에 들지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 비율의 수치는 질량부를 의미한다.

(1) 디클로로메탄/메탄올/에탄올/부탄올=80/10/5/5

(2) 디클로로메탄/메탄올/에탄올/부탄올=80/5/5/10

(3) 디클로로메탄/이소부틸알코올=90/10

(4) 디클로로메탄/아세톤/메탄올/프로판올=80/5/5/10

- (5) 디클로로메탄/메탄올/부탄올/시클로헥산=80/8/10/2
- (6) 디클로로메탄/메틸에틸케톤/메탄올/부탄올=80/10/5/5
- (7) 디클로로메탄/부탄올=90/10
- (8) 디클로로메탄/아세톤/메틸에틸케톤/에탄올/부탄올=68/10/10/7/5
- (9) 디클로로메탄/시클로펜타논/메탄올/펜탄올=80/2/15/3
- (10) 디클로로메탄/메틸아세테이트/에탄올/부탄올=70/12/15/3
- (11) 디클로로메탄/메틸에틸케톤/메탄올/부탄올=80/5/5/10
- (12) 디클로로메탄/메틸에틸케톤/아세톤/메탄올/펜탄올=50/20/15/5/10
- (13) 디클로로메탄/1,3-디옥소란/메탄올/부탄올=70/15/5/10
- (14) 디클로로메탄/디옥산/아세톤/메탄올/부탄올=75/5/10/5/5
- (15) 디클로로메탄/아세톤/시클로펜타논/에탄올/이소부틸알코올/시클로헥산=60/18/3/10/7/2
- (16) 디클로로메탄/메틸에틸케톤/아세톤/이소부틸알코올=70/10/10/10
- (17) 디클로로메탄/아세톤/에틸아세테이트/부탄올/헥산=69/10/10/10/1
- (18) 디클로로메탄/메틸아세테이트/메탄올/이소부틸알코올=65/15/10/10
- (19) 디클로로메탄/시클로펜타논/에탄올/부탄올=85/7/3/5
- (20) 아세톤/에탄올/부탄올=80/15/5
- (21) 메틸아세테이트/아세톤/메탄올/부탄올=75/10/10/5
- (22) 디클로로메탄=100
- (23) 1,3-디옥소란=100

(용액 농도)

조제하는 상기 폴리머 용액 중의 폴리머 농도는, 10 ~ 50질량% 가 바람직하고, 13 ~ 40질량% 가 더욱 바람직하고, 15 ~ 30질량% 가 가장 바람직하다.

상기 폴리머 농도는, 폴리머를 용매에 용해하는 단계에서 소정의 농도가 되도록 조정할 수 있다. 또 미리 저농도 (예를 들어 9 ~ 14질량%) 의 용액을 조제한 후에, 용매를 증발시키는 등에 의해 농축해도 된다. 또한 미리 고농도의 용액을 조제 후에, 희석해도 된다. 또, 첨가제를 첨가함으로써, 폴리머의 농도를 저하시킬 수도 있다.

(첨가제)

본 발명의 투명 폴리머 필름의 제작에 사용되는 상기 폴리머 용액은, 각 조제 공정에 있어서 용도에 따른 각종의 액체 또는 고체의 첨가제를 함유할 수 있다. 상기 첨가제의 예로서는, 가소제 (바람직한 첨가량은 폴리머에 대해서 0.01 ~ 10질

량%, 이하 동일), 자외선 흡수제 (0.001 ~ 1질량%), 평균 입자 사이즈가 5 ~ 3000nm 인 미립자 분체 (0.001 ~ 1질량%), 불소계 계면활성제 (0.001 ~ 1질량%), 박리제 (0.0001 ~ 1질량%), 열화 방지제 (0.0001 ~ 1질량%), 광학 이방성 제어제 (0.01 ~ 10질량%), 적외선 흡수제 (0.001 ~ 1질량%) 가 함유된다.

상기 가소제나 상기 광학 이방성 제어제는, 분자량 3000 이하의 유기 화합물이며, 바람직하게는 소수부와 친수부를 모두 갖는 화합물이다. 이들 화합물은, 폴리머쇄 사이에 배향함으로써, 리타레이션값을 변화시킨다. 또한, 이들 화합물은, 본 발명에서 특히 바람직하게 사용되는 셀룰로오스아실레이트와 병용함으로써, 필름의 소수성을 향상시키고, 리타레이션의 습도 변화를 저감시킬 수 있다. 또, 상기 자외선 흡수제나 상기 적외선 흡수제를 병용함으로써, 효과적으로 리타레이션의 파장 의존성을 제어할 수도 있다. 본 발명의 투명 폴리머 필름에 사용되는 첨가제는, 모두 건조 과정에서의 휘산(揮散)이 실질적으로 없는 것이 바람직하다.

리타레이션의 습도 변화 저감을 도모하는 관점에서는, 이들 첨가제의 첨가량은 많은 편이 바람직하지만, 첨가량의 증대에 수반하여, 폴리머 필름의 유리 전이 온도 (Tg) 저하나, 필름의 제조 공정에서의 첨가제의 휘산 문제를 초래하기 쉬워진다. 따라서, 본 발명에 있어서 보다 바람직하게 사용되는 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트나 셀룰로오스프로피오네이트 등의 셀룰로오스아실레이트를 폴리머로서 사용하는 경우, 상기 분자량 3000 이하의 첨가제의 첨가량은, 상기 폴리머에 대해서 2 ~ 10질량% 가 바람직하고, 3 ~ 10질량% 가 보다 바람직하고, 4 ~ 9질량% 가 더욱 바람직하다. 또, 본 발명에 있어서, 보다 바람직하게 사용되는 셀룰로오스아세테이트부틸레이트나 셀룰로오스부틸레이트인 경우, 상기 분자량 3000 이하의 첨가제의 첨가량은 상기 폴리머에 대해서 0 ~ 8질량% 가 바람직하고, 2 ~ 8질량% 가 보다 바람직하고, 4 ~ 8질량% 가 더욱 바람직하다.

본 발명의 투명 폴리머 필름을 구성하는 폴리머로서 셀룰로오스아실레이트를 사용하는 경우에 바람직하게 사용할 수 있는 가소제에 대해서는, 일본 공개특허공보 2001-151901호에 기재가 있다. 또, 적외 흡수제에 대해서는, 일본 공개특허공보 2001-194522호에 기재가 있다. 첨가제를 첨가하는 시기는, 첨가제의 종류에 따라 적절하게 결정할 수 있다. 또, 상기 첨가제에 대해서는, 공개 기술 공보 (공개 기술 번호 2001-1745호, 2001년 3월 15일 발행, 발명 협회) 16 페이지 ~ 22 페이지에도 기재가 있다. 또한, 본 발명의 투명 폴리머 필름이 다층 구조를 갖는 경우, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2001-151902호에 기재되어 있는 바와 같이, 각 층에서의 첨가제의 종류나 양이 상이해도 된다.

<폴리머 용액의 조제>

상기 폴리머 용액의 조제는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 소58-127737호, 소 61-106628호, 일본 공개특허공보 평2-276830호, 평 4-259511호, 평 5-163301호, 평 9-95544호, 평 10-45950호, 평 10-95854호, 평 11-71463호, 평 11-302388호, 평 11-322946호, 평 11-322947호, 평 11-323017호, 일본 공개특허공보 2000-53784호, 일본 공개특허공보 2000-273184호, 일본 공개특허공보 2000-273239호에 기재되어 있는 조제 방법에 준하여 실시할 수 있다. 구체적으로는, 폴리머와 용매를 혼합 교반하여 팽윤시키고, 경우에 따라 냉각이나 가열 등을 실시하여 용해시킨 후, 이것을 여과하여 폴리머 용액을 얻는다. 또한, 본 발명에 있어서 보다 바람직하게 사용되는 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트, 셀룰로오스프로피오네이트, 셀룰로오스아세테이트부틸레이트나 셀룰로오스부틸레이트폴리머 용액의 조제 공정에서는, 일반적으로 용매에 대한 용해성이 우수하기 때문에, 적극적으로 냉각이나 가열을 실시하지 않아도 된다.

본 발명에서의 폴리머 용액은, 30℃ 에서의 점도가 1 ~ 400Pa · s 인 것이 바람직하고, 10 ~ 200Pa · s 인 것이 더욱 바람직하다.

본 발명에서의 폴리머 용액의 점도는, 시료 용액 1mL 를 직경 4cm 또한 콘 (cone) 각도 2° 의 용기 (STEEL CONE, TA Instruments 사 제조) 에 넣고, 레오 미터 (CLS500, TA Instruments 사 제조) 를 사용하여 측정할 수 있다. 또한, 측정 조건에 대해서는, 장치에 부속 조건 (Oscillation Step/Temperature Ramp) 을 사용하여 측정할 수 있다. 또한, 시료 용액을 미리 측정 개시 온도에서 액체의 온도가 일정하게 될 때까지 보온한 후에, 측정을 개시한다.

<유연, 건조>

본 발명의 투명 폴리머 필름은, 종래의 용액 유연 제막 방법에 따라, 종래의 용액 유연 제막 장치를 사용하여 제조할 수 있다. 구체적으로는, 용해기 (가마) 로 조제된 도프 (폴리머 용액) 를, 여과 후, 저장 가마에 일단 저장하고, 도프에 함유되어 있는 거품을 탈포하여 최종 조제할 수 있다. 도프는 30℃ 로 보온하고, 도프 배출구로부터, 예를 들어 회전수에 따라 고정 밀도로 정량 송액할 수 있는 가압형 정량 기어 펌프를 통하여 가압형 다이로 보내고, 도프를 가압형 다이의 구금 (슬릿) 으로부터 계속 주행하고 있는 유연부의 금속 지지체 상에 균일하게 유연(流涎) 한다 (유연 공정). 이어서, 금속 지지체가 거의 일주한 박리점에서, 덜 건조된 도프막 (웹이라고도 부른다) 을 금속 지지체로부터 박리한다.

상기 유연 공정에서는, 2 종류 이상의 폴리머 용액을 동시 또는 축차(逐次) 공(共)유연해도 된다. 또, 상기 2 종류 이상의 폴리머 용액은, 조성이 완전히 동일해도 된다. 2 종류 이상의 폴리머 용액의 조성이 상이한 경우, 용매 또는 첨가제의 종류를 용액별로 변경할 수도 있다. 또한 2 종류 이상의 용액은, 농도가 상이해도 되고, 폴리머의 회합체 분자량이 상이해도 된다. 또, 2 종류 이상의 용액은, 상이한 온도로 유지해도 된다.

금속 지지체로부터 박리하여 얻어지는 웹의 양 가장자리를 클립으로 협지해 두고, 폭 유지하면서 텐터(tenter)로 반송하여 건조시키고, 이어서 건조 장치의 롤군으로 반송하고 건조를 종료하여 권취기에서 소정의 길이로 감는다. 텐터와 롤군의 건조 장치와의 조합은 그 목적에 따라 변한다.

여기서, 본 발명과 같이, 리타레이션값이 낮은 필름을 얻기 위해서는, 폴리머의 1 차 구조를 적절히 선택할 뿐만 아니라, 필름의 폴리머 주쇄의 간격을 넓히는 방법도 유효하다. 그래서, 이미 서술한 바와 같은 고비등점 빈(貧)용매인 유기 용매나, 가소제나 광학 이방성 제어제 등의 첨가제를 함유시키는 방법이 유효하다. 또, 건조 완료 후에 필름을 냉각할 때에는, 필름 온도가 유리 전이 온도(T_g)를 웃돌고, 주쇄 간격이 넓혀져 있는 상태에서 급속히 냉각하고, 주쇄 간격이 넓은 채 권취시키는 방법이 유효하다. 따라서, 통상은 $100^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 정도로 냉각하고 있지만, $-30 \sim 10^{\circ}\text{C}$ 정도의 제습풍을 주입함으로써, $110 \sim 600^{\circ}\text{C}/\text{분}$, 보다 바람직하게는 $120 \sim 350^{\circ}\text{C}/\text{분}$, 더욱 바람직하게는 $150 \sim 300^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 에서 냉각하는 것이 바람직하다.

이와 같이 하여, 건조가 종료된 필름 중의 잔류 용제량은 0 ~ 5질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0 ~ 2질량%, 더욱 바람직하게는 0 ~ 1질량%이다. 건조 종료 후, 양 가장자리를 트리밍하여 필름을 감는다. 본 발명의 투명 폴리머 필름의 바람직한 폭은 0.5 ~ 5m이며, 보다 바람직하게는 0.7 ~ 3m이며, 더욱 바람직하게는 1 ~ 2m이다. 또, 본 발명의 투명 폴리머 필름의 바람직한 권취 길이는 300 ~ 30000m이며, 보다 바람직하게는 500 ~ 10000m이며, 더욱 바람직하게는 1000 ~ 7000m이다.

[용융 제막]

<폴리머 펠릿>

(첨가제)

용융 제막에서는, 용액 유연 제막으로 사용되는 첨가제와 동일한 첨가제(가소제, 자외선 흡수제, 평균 입자 사이즈가 5 ~ 3000nm인 미립자 분체, 불소계 계면활성제, 박리제, 열화 방지제, 광학 이방성 제어제, 적외선 흡수제)를 사용할 수 있다. 단, 용융 제막에서는, 첨가제는 폴리머의 용점을 저하시키고, 제막 특성을 향상시키는 기능이 있기 때문에, 폴리머에 대해서 2 ~ 20질량% 함유시키는 것이 바람직하고, 3 ~ 18질량% 함유시키는 것이 보다 바람직하고, 4 ~ 15질량% 함유시키는 것이 더욱 바람직하다. 2질량% 이상이면 상기 효과가 충분히 달성되기 쉽고, 한편, 20질량% 이하이면 베어나옴(첨가제의 표면 석출)의 발생을 억제하기 쉽다.

상기 첨가제 및 광학 이방성 제어제로서는, 용액 유연 제막으로 바람직하게 사용되는 유기 화합물을 사용할 수 있고, 추가로 하기 다가 알코올계 가소제를 바람직하게 사용할 수 있다.

(가소제)

용융 제막에 있어서 바람직하게 사용되는 다가 알코올계 가소제는, 셀룰로오스 지방산 에스테르와의 상용성이 좋고, 또 열가소화 효과가 현저하게 나타나는 글리세린에스테르, 디글리세린에스테르 등 글리세린계의 에스테르 화합물이나, 폴리에틸렌글리콜이나 폴리프로필렌글리콜 등의 폴리알킬렌글리콜, 폴리알킬렌글리콜의 수산기에 아실기가 결합된 화합물 등이다.

구체적인 글리세린에스테르로서 글리세린디아세테이트스테아레이트, 글리세린디아세테이트팔미테이트, 글리세린디아세테이트미스틸레이트, 글리세린디아세테이트라우레이트, 글리세린디아세테이트카프레이트, 글리세린디아세테이트노나네이트, 글리세린디아세테이트옥타노에이트, 글리세린디아세테이트헵타노에이트, 글리세린디아세테이트헥사노에이트, 글리세린디아세테이트펜타노에이트, 글리세린디아세테이트올레이트, 글리세린아세테이트디카프레이트, 글리세린아세테이트트리노나네이트, 글리세린아세테이트트도카노에이트, 글리세린아세테이트디헵타노에이트, 글리세린아세테이트디카프로에이트, 글리세린아세테이트디발레레이트, 글리세린아세테이트디부틸레이트, 글리세린디프로피오네이트카프레이트, 글리세린디프로피오네이트라우레이트, 글리세린디프로피오네이트미스틸레이트, 글리세린디프로피오네이트팔미테이트, 글

리세린디프로피오네이트스테아레이트, 글리세린디프로피오네이트올레이트, 글리세린트리부틸레이트, 글리세린트리헥타노에이트, 글리세린모노팔미테이트, 글리세린모노스테아레이트, 글리세린디스테아레이트, 글리세린프로피오네이트라우레이트, 글리세린올레이트프로피오네이트 등을 들 수 있지만, 본 발명에서 사용할 수 있는 것은 이것에 한정되지 않고, 이들을 단독 또는 병용하여 사용할 수 있다.

이 중에서도, 글리세린디아세테이트카프릴레이트, 글리세린디아세테이트페라르고네이트, 글리세린디아세테이트카프레이트, 글리세린디아세테이트라우레이트, 글리세린디아세테이트미리스테이트, 글리세린디아세테이트팔미테이트, 글리세린디아세테이트스테아레이트, 글리세린디아세테이트올레이트가 바람직하다.

디글리세린에스테르의 구체적인 예로서는, 디글리세린테트라아세테이트, 디글리세린테트라프로피오네이트, 디글리세린테트라부틸레이트, 디글리세린테트라발레레이트, 디글리세린테트라헥사노에이트, 디글리세린테트라헥타노에이트, 디글리세린테트라카프릴레이트, 디글리세린테트라페라르고네이트, 디글리세린테트라카프레이트, 디글리세린테트라라우레이트, 디글리세린테트라미스틸레이트, 디글리세린테트라팔미테이트, 디글리세린트리아세테이트프로피오네이트, 디글리세린트리아세테이트부틸레이트, 디글리세린트리아세테이트발레레이트, 디글리세린트리아세테이트헥사노에이트, 디글리세린트리아세테이트헥타노에이트, 디글리세린트리아세테이트카프릴레이트, 디글리세린트리아세테이트라우레이트, 디글리세린트리아세테이트미스틸레이트, 디글리세린트리아세테이트팔미테이트, 디글리세린트리아세테이트스테아레이트, 디글리세린트리아세테이트올레이트, 디글리세린디아세테이트디프로피오네이트, 디글리세린디아세테이트디부틸레이트, 디글리세린디아세테이트디발레레이트, 디글리세린디아세테이트디헥사노에이트, 디글리세린디아세테이트디헥타노에이트, 디글리세린디아세테이트디카프릴레이트, 디글리세린디아세테이트디페라르고네이트, 디글리세린디아세테이트디카프레이트, 디글리세린디아세테이트디라우레이트, 디글리세린디아세테이트디미스틸레이트, 디글리세린디아세테이트디팔미테이트, 디글리세린디아세테이트디스테아레이트, 디글리세린디아세테이트디올레이트, 디글리세린아세테이트트리프로피오네이트, 디글리세린아세테이트트리부틸레이트, 디글리세린아세테이트트리발레레이트, 디글리세린아세테이트트리헥사노에이트, 디글리세린아세테이트트리헥타노에이트, 디글리세린아세테이트트리카프릴레이트, 디글리세린아세테이트트리페라르고네이트, 디글리세린아세테이트트리카프레이트, 디글리세린아세테이트트리카우레이트, 디글리세린아세테이트트리스틸레이트, 디글리세린아세테이트트립알미테이트, 디글리세린아세테이트트리스테아레이트, 디글리세린아세테이트트리올레이트, 디글리세린라우레이트, 디글리세린스테아레이트, 디글리세린 카프릴레이트, 디글리세린미리스테이트, 디글리세린올레이트 등의 디글리세린의 혼산에스테르 등을 들 수 있으나, 본 발명에서 사용할 수 있는 것은 이들에 한정되지 않고, 이들을 단독 또는 병용하여 사용할 수 있다.

이 중에서도, 디글리세린테트라아세테이트, 디글리세린테트라프로피오네이트, 디글리세린테트라부틸레이트, 디글리세린테트라카프릴레이트, 디글리세린테트라라우레이트가 바람직하다.

폴리알킬렌글리콜의 구체적인 예로서는, 평균 분자량이 200 ~ 1000 인 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등을 들 수 있지만, 본 발명에서 사용할 수 있는 것은 이들에 한정되지 않고, 이들을 단독 또는 병용하여 사용할 수 있다.

폴리알킬렌글리콜의 수산기에 아실기가 결합된 화합물의 구체적인 예로서 폴리옥시에틸렌아세테이트, 폴리옥시에틸렌프로피오네이트, 폴리옥시에틸렌부틸레이트, 폴리옥시에틸렌발리레이트, 폴리옥시에틸렌카프로에이트, 폴리옥시에틸렌헥타노에이트, 폴리옥시에틸렌옥타노에이트, 폴리옥시에틸렌노나네이트, 폴리옥시에틸렌카프레이트, 폴리옥시에틸렌라우레이트, 폴리옥시에틸렌미스틸레이트, 폴리옥시에틸렌팔미테이트, 폴리옥시에틸렌스테아레이트, 폴리옥시에틸렌올레이트, 폴리옥시에틸렌리노레이트, 폴리옥시프로필렌아세테이트, 폴리옥시프로필렌프로피오네이트, 폴리옥시프로필렌부틸레이트, 폴리옥시프로필렌발리레이트, 폴리옥시프로필렌카프로에이트, 폴리옥시프로필렌헥타노에이트, 폴리옥시프로필렌옥타노에이트, 폴리옥시프로필렌노나네이트, 폴리옥시프로필렌카프레이트, 폴리옥시프로필렌라우레이트, 폴리옥시프로필렌미스틸레이트, 폴리옥시프로필렌팔미테이트, 폴리옥시프로필렌스테아레이트, 폴리옥시프로필렌올레이트, 폴리옥시프로필렌리노레이트 등을 들 수 있지만, 본 발명에서 사용할 수 있는 것은 이에 한정되지 않고, 이들을 단독 또는 병용하여 사용할 수 있다.

또한, 이들 다가 알코올계 가소제의 상기 효과를 충분히 발현시키기 위해서는, 하기 조건에서 셀룰로오스아실레이트를 용융 제막하는 것이 바람직하다. 즉, 셀룰로오스아실레이트와 다가 알코올을 혼합한 펄트를 혼련기로 용융하고, 다이 (바람직하게는 T 다이) 로부터 압출하여 제막하는데, 혼련기 입구 온도 (T1) 보다 혼련기 출구 온도 (T2) 를 높게 하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 다이 온도 (T3) 를 T2 보다 높게 하는 것이 바람직하다. 즉, 용융이 진행됨에 따라 온도를 상승시켜 가는 것이 바람직하다. 입구에서 급격하게 승온하면, 다가 알코올이 먼저 용해되어 액화되고, 이 중에서 셀룰로오스아실레이트는 부유하는 것과 같이 되어, 충분한 전단력을 스크루로부터 받지 못하고, 불용해물이 발생한다. 이러한 충분히 혼합이 진행되지 않은 것은, 상기 서술한 바와 같은 가소제의 효과를 발현하지 못하고, 용융 압출 후의 펄트 필름의 표

리 차를 억제하는 효과를 얻을 수 없다. 또한 이러한 용해 불량물은 제막 후에 피쉬아이 형상인 이물질이 된다. 이러한 이물질은 편광판으로 관찰해도 휘점이 되지 않고, 오히려 필름 배면으로부터 광을 투사하여 스크린 상에서 관찰함으로써 시인할 수 있다. 또한, 피쉬아이는 다이 출구에서 미광을 일으키고, 다이 라인도 증가시킨다.

T1 은 150 ~ 200℃ 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 160 ~ 195℃, 더욱 바람직하게는 165℃ ~ 190℃ 이다. T2 는 190 ~ 234℃ 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 200 ~ 230℃, 더욱 바람직하게는 200 ~ 225℃ 이다. 이러한 용융 온도 T1, T2 는 234℃ 이하인 것이 중요하다. 이 온도를 초과하면 제막 필름의 탄성률이 높아지기 쉽다. 이것은 고온에서 용융했기 때문에 셀룰로오스아실레이트에 분해가 일어나 이것이 가교를 발생시켜 탄성률을 상승시키기 때문인 것으로 생각된다. 다이 온도 T3 은 200 ~ 235℃ 미만인 바람직하고, 보다 바람직하게는 205 ~ 230℃, 더욱 바람직하게는 205℃ ~ 225℃ 이다.

(안정제)

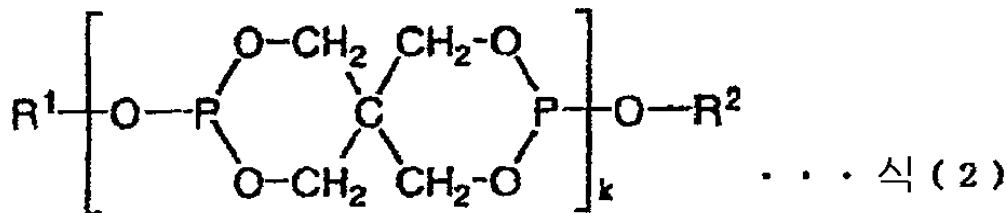
안정제로서 인산계 화합물, 아인산 에스테르계 화합물 중 어느 하나이거나, 또는 양방을 사용하는 것이 바람직하다. 이에 따라, 시간 경과에 따른 열화를 억제할 수 있고, 다이 라인도 개선할 수 있다. 이것은, 이들 화합물이 레벨링제로서 기능하고, 다이의 요철에 의해 형성된 다이 라인을 해소시키기 때문이다.

이들 안정제의 배합량은, 폴리머에 대해서 0.005 ~ 0.5질량% 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 0.4질량% 이며, 더욱 바람직하게는 0.02 ~ 0.3질량% 이다.

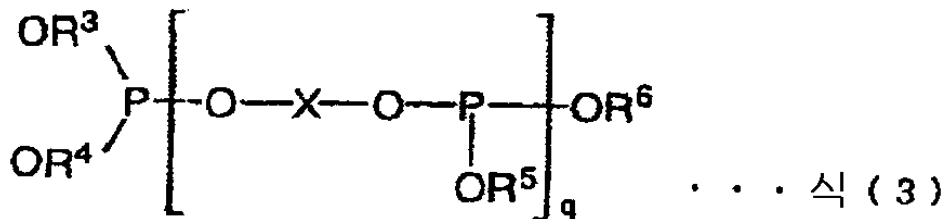
1) 인산계 안정제

구체적인 인산계 착색 방지제는, 특별히 한정되지 않지만, 하기 식 (2) ~ 식 (4) 로 나타나는 인산계 착색 방지제가 바람직하다.

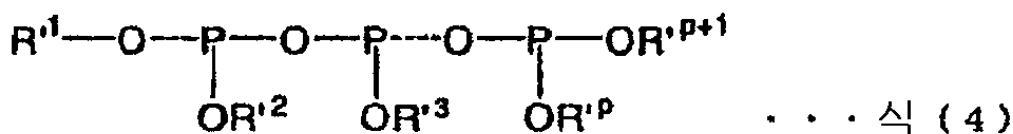
화학식 1



화학식 2



화학식 3



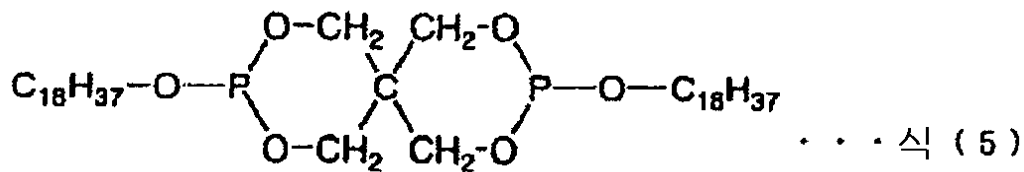
(여기서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R¹, R², R³...R^p, R^{p+1} 은 수소 원자 또는 탄소수 4 ~ 23 의 알킬기, 아릴기, 알콕시알킬기, 아릴옥시알킬기, 알콕시아릴기, 아릴알킬기, 알킬아릴기, 폴리아릴옥시알킬기, 폴리알콕시알킬기 및 폴리알콕시아

릴기로 이루어지는 군에서 선택된 기를 나타낸다. 단, 식 (2), 식 (3), 식 (4) 의 각각의 식 중의 R 이 모두 수소 원자가 되지는 않는다. 식 (3) 으로 표시되는 인산계 착색 방지제 중의 X 는 지방족쇄, 방향핵을 측쇄에 갖는 지방족쇄, 방향핵을 쇠 중에 갖는 지방족쇄 및 상기 쇠 중에 2 개 이상 연속하지 않는 산소 원자를 함유하는 쇠로 이루어지는 군에서 선택된 기를 나타낸다. 또, k, q 는 1 이상의 정수, p 는 3 이상의 정수를 나타낸다.)

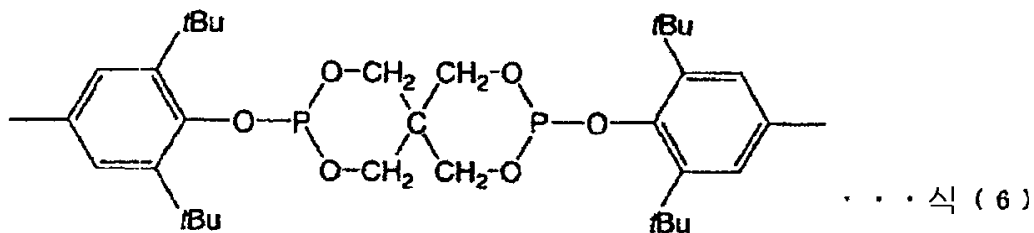
이들 인산계 착색 방지제의 k, q 의 수는 바람직하게는 1 ~ 10 이다. k, q 의 수를 1 이상으로 함으로써 가열시의 휘발성이 작아지고, 10 이하로 함으로써, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트와의 상용성이 향상되기 때문에, 바람직하다. 또, p 의 값은 3 ~ 10 이 바람직하다. 3 이상으로 함으로써 가열시의 휘발성이 작아지고, 10 이하로 함으로써 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트와의 상용성이 향상되기 때문에 바람직하다.

상기 식 (2) 로 표시되는 인산계 착색 방지제의 구체예로서는, 하기 식 (5) ~ 식 (8) 로 표시되는 것이 바람직하다.

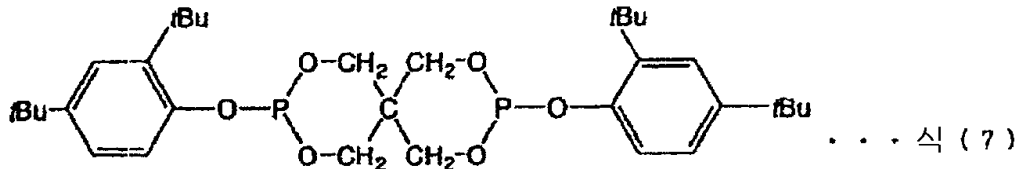
화학식 4



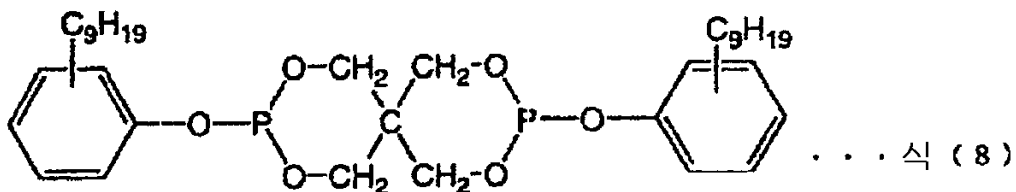
화학식 5



화학식 6

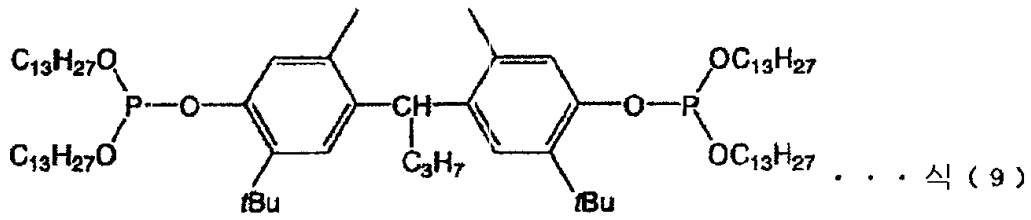


화학식 7

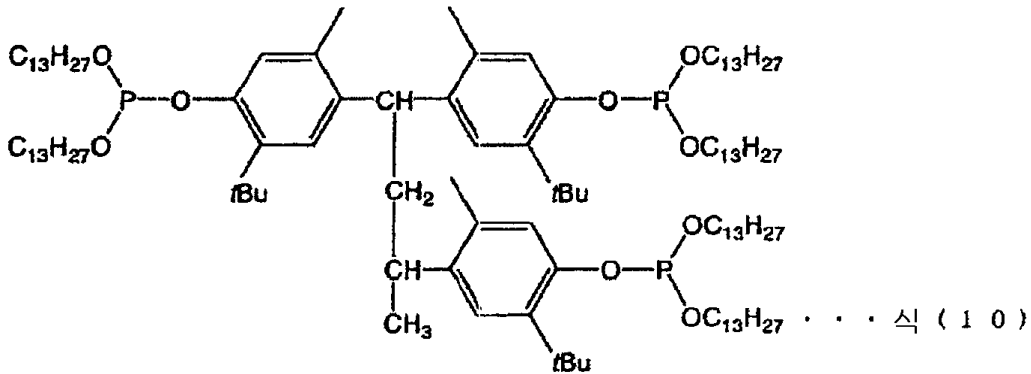


또, 상기 식 (3) 으로 표시되는 인산계 착색 방지제의 구체예로서는, 하기 식 (9), 식 (10), 식 (11) 로 표시되는 것이 바람직하다.

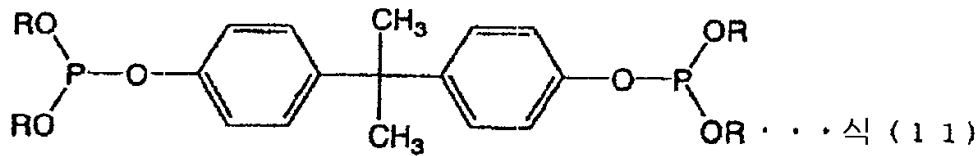
화학식 8



화학식 9



화학식 10



R = C 1 2 ~ 1 5 의 알킬기

2) 아인산 에스테르계 안정제

아인산 에스테르계 안정제로서는, 예를 들어 사이클릭네오펜탄테트라일비스(옥타데실)포스파이트, 사이클릭네오펜탄테트라일비스(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스파이트, 사이클릭네오펜탄테트라일비스(2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페닐)포스파이트, 2,2-메틸렌비스(4,6-디-*t*-부틸페닐)옥틸포스파이트, 트리스(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스파이트 등을 들 수 있다.

3) 그 외의 안정제

약유기산, 티오에테르계 화합물, 에폭시 화합물 등을 안정제로서 배합해도 된다.

약유기산이란, pKa 가 1 이상인 것으로서, 본 발명의 작용을 방해하지 않고, 착색 방지성, 물성 열화 방지성을 갖는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어 타르타르산, 시트르산, 말산, 푸말산, 옥살산, 숙신산, 말레산 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용하여 사용해도 된다.

티오에테르계 화합물로서는, 예를 들어, 디라우릴티오디프로피오네이트, 디트리데실티오디프로피오네이트, 디미리스틸티오디프로피오네이트, 디스테아릴티오디프로피오네이트, 파르미틸스테아릴티오디프로피오네이트를 들 수 있고 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용하여 사용해도 된다.

에폭시 화합물로서는, 예를 들어 에피크롤히드린과 비스페놀 A 에 의해 유도되는 것을 들 수 있고, 에피크롤히드린과 글리세린으로부터의 유도체나 비닐시클로헥센디옥사이드 또는 3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸-3,4-에폭시-6-메틸시클로헥산카르복시레이트와 동일한 환상의 것도 사용할 수 있다. 또, 에폭시화 대두유, 에폭시화 피마자유 또는 장쇄- α -올레핀옥사이드류 등도 사용할 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용하여 사용해도 된다.

(펠릿화)

상기 셀룰로오스아실레이트와 첨가제는 용융 제막에 앞서 혼합하여 펠릿화하는 것이 바람직하다.

펠릿화를 실시함에 있어서, 셀룰로오스아실레이트 및 첨가물은 사전에 건조시키는 것이 바람직하지만, 벤트식 압출기를 사용함으로써, 이것을 대응할 수도 있다. 건조시키는 경우에는, 건조 방법으로서 가열로 내에서 90℃ 에서 8 시간 이상 가열하는 방법 등을 사용할 수 있지만, 이에 한정되지 않는다. 펠릿화는 상기 셀룰로오스아실레이트와 첨가물을 2 축 혼련 압출기를 사용하여 150℃ ~ 250℃ 에서 용융 후, 누들형으로 압출된 것을 수중에서 고화하여 재단함으로써 제조할 수 있다. 또, 압출기에 의한 용융 후 수중에 구름에 의해 직접 압출하면서 커트하는, 언더 워터 커트법 등에 의해 펠릿화를 실시해도 상관없다.

압출기는 충분한, 용융 혼련이 얻어지는 한, 임의의 공지된 단축 스크루 압출기, 비맞물림형 이방향 회전 2 축 스크루 압출기, 맞물림형 이방향 회전 2 축 스크루 압출기, 맞물림형 동방향 회전 2 축 스크루 압출기 등을 사용할 수 있다.

바람직한 펠릿의 크기는 단면적이 1 ~ 300mm², 길이가 1 ~ 30mm 이며, 보다 바람직하게는 단면적이 2 ~ 100mm², 길이가 1.5 ~ 10mm 이다.

또 펠릿화를 실시할 때에, 상기 첨가제는 압출기의 도중에 있는 원료 투입구나 벤트구로부터 투입할 수도 있다.

압출기의 회전수는 10 ~ 1000rpm 이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 ~ 700rpm, 보다 더욱 바람직하게는 30 ~ 500rpm 이다. 회전수 10rpm 이상이면, 적당한 체류 시간을 실현할 수 있기 때문에, 열 열화에 의한 분자량 저하나 황색 악화를 잘 일으키지 않는다. 회전수 1000rpm 이하이면, 전단에 의한 분자의 절단이 잘 발생되지 않기 때문에 분자량 저하나 가교 겔의 발생 증가를 잘 발생시키지 않는다.

펠릿화에서의 압출 체류 시간은 바람직하게는 10 초 ~ 30 분, 보다 바람직하게는 15 초 ~ 10 분, 더욱 바람직하게는 30 초 ~ 3 분이다. 충분히 용융할 수 있으면, 체류 시간은 짧은 편이, 수지 열화, 황색 발생을 억제할 수 있다는 점에서 바람직하다.

<펠릿의 건조>

본 발명에서는, 상기 서술한 방법으로 펠릿화한 것을 사용하는 것이 바람직하고, 용융 제막에 앞서 펠릿 중의 수분을 감소시키는 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서 폴리머의 함수율을 바람직한 양으로 조정하기 위해서는, 폴리머를 건조시키는 것이 바람직하다. 건조시킬 때에는, 제습풍 건조기를 사용하여 건조시키는 경우가 많지만, 목적으로 하는 함수율을 얻을 수 있으면 건조 수단은 특별히 한정되지 않는다(가열, 송풍, 감압, 교반 등의 수단을 단독 또는 조합으로 사용함으로써 효율적으로 실시하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 건조 호퍼를 단열 구조로 하는 것이 바람직하다). 건조 온도로서 바람직하게는 0 ~ 200℃ 이며, 더욱 바람직하게는 40 ~ 180℃ 이며, 특히 바람직하게는 60 ~ 150℃ 이다. 건조 온도가 지나치게 낮으면 건조시키는 데에 시간이 걸릴 뿐만 아니라, 함유 수분율이 목표값 이하로 되지 않아 바람직하지 않다. 한편, 건조 온도가 지나치게 높으면 수지가 점착되어 블로킹하여 바람직하지 않다. 건조 풍량으로서 바람직하게는 20 ~ 400m³/시간이며, 더욱 바람직하게는 50 ~ 300m³/시간, 특히 바람직하게는 100 ~ 250m³/시간이다. 건조 풍량이 지나치게 적으면 건조 효율이 악화되어 바람직하지 않다. 한편, 풍량을 많이 해도 일정량 이상이면 건조 효과가 더욱 향상되지 않아 비경제적이다. 예어의 노점으로서 바람직하게는 0 ~ -60℃ 이며, 더욱 바람직하게는 -10 ~ -50℃, 특히 바람직하게는 -20 ~ -40℃ 이다. 건조 시간은 적어도 15 분 이상 필요하고, 더욱 바람직하게는 1 시간 이상, 특히 바람직하게는 2 시간 이상이다. 한편, 50 시간을 초과하여 건조시켜도 수분율이 더욱 저감되는 효과는 적고, 수지의 열 열화의 염려가 발생하기 때문에 건조 시간을 불필요하게 길게 하는 것은 바람직하지 않다. 본 발명의 폴리머는, 그 함수율이 1.0질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.1질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.01질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

<용융 압출>

상기 서술한 폴리머는 도 1에 나타내는 바와 같은 압출기를 사용하여 용융 압출한다. 즉, 폴리머는 먼저 압출기의 공급구(40)를 개재하여 실린더(32) 내로 공급된다. 실린더(32) 내는 공급구(40)측으로부터 순서로, 공급구로부터 공급한 폴리머를 정량 수송하는 공급부(영역 A)와 폴리머를 용융 혼련·압축하는 압축부(영역 B)와 용융 혼련·압축된 폴리머를 계량하는 계량부(영역 C)로 구성된다. 수지는 상기 서술한 방법에 의해 수분량을 저감시키기 위해서, 건조시키는 것이 바람직하지만, 잔존하는 산소에 의한 용융 수지의 산화를 방지하기 위해서, 압출기 내를 불활성(질소 등) 기류 중, 또는 벤트가 부착된 압출기를 사용하여 진공 배기하면서 실시하는 것이 보다 바람직하다. 압출기의 스크루 압축비는 2.5 ~ 4.5로 설정되고, L/D는 20 ~ 70으로 설정되어 있다. 여기서 스크루 압축비란, 공급부(A)와 계량부(C)의 용적비, 즉(공급부(A)의 단위 길이 당의 용적)÷(계량부(C)의 단위 길이 당의 용적)으로 표시되고, 공급부(A)의 스크루축의 외경 d1, 계량부(C)의 스크루축의 외경 d2, 공급부(A)의 홈부 직경 a1 및 계량부(C)의 홈부 직경 a2를 사용하여 산출된다. 또, L/D와는 실린더 내경에 대한 실린더 길이의 비이다. 또, 압출 온도는 190 ~ 240℃로 설정된다. 압출기 내에서의 온도가 230℃를 초과하는 경우에는, 압출기와 다이 사이에 냉각기를 형성하도록 하면 된다.

스크루 압축비가 2.5를 밑돌아 지나치게 작으면, 충분히 용융 혼련되지 않고, 미용해 부분이 발생하거나 전단 발열이 지나치게 작아 결정의 용해가 불충분하게 되고, 제조 후의 폴리머 필름에 미세한 결정이 잔존하기 쉬워지고, 또한 기포가 혼입되기 쉬워진다. 이에 따라, 폴리머 필름의 강도가 저하되거나 또는 필름을 연신하는 경우에, 잔존된 결정이 연신성을 저해하고, 배향을 충분히 상승시킬 수 없게 된다. 반대로, 스크루 압축비가 4.5를 웃돌아 지나치게 크면, 전단 응력이 지나치게 걸려 발열에 의해 수지가 열화되기 쉬워지므로, 제조 후의 폴리머 필름에 황색이 나타나기 쉬워진다. 또, 전단 응력이 지나치게 걸리면 분자의 절단이 발생하거나 분자량이 저하되어 필름의 기계적 강도가 저하된다. 따라서, 제조 후의 폴리머 필름에 황색이 나타나기 어렵고 또한, 필름 강도가 강하고 더욱 연신 과단되기 어렵게 하기 위해서는, 스크루 압축비는 2.5 ~ 4.5의 범위가 좋고, 보다 바람직하게는 2.8 ~ 4.2, 특히 바람직한 것은 3.0 ~ 4.0의 범위이다.

또, L/D가 20을 밑돌아 지나치게 작으면, 용융 부족이나 혼련 부족이 되고, 압축비가 작은 경우와 동일하게 제조 후의 폴리머 필름에 미세한 결정이 잔존하기 쉬워진다. 반대로, L/D가 70을 웃돌아 지나치게 크면, 압출기 내에서의 폴리머의 체류 시간이 지나치게 길어져, 수지의 열화를 발생하기 쉬워진다. 또, 체류 시간이 길어지면 분자의 절단이 발생하거나 분자량이 저하되어 폴리머 필름의 기계적 강도가 저하된다. 따라서, 제조 후의 폴리머 필름에 황색이 나타나기 어렵고 또한 필름 강도가 강하고 더욱 연신 과단되기 어렵게 하기 위해서는, L/D는 20 ~ 70의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 22 ~ 65의 범위, 특히 바람직하게는 24 ~ 50의 범위이다.

또, 압출 온도는 상기 서술한 온도 범위로 하는 것이 바람직하다. 이와 같이 하여 얻은 폴리머 필름은, 헤이즈가 2.0% 이하, 옐로우인덱스(YI값)가 10 이하인 특성값을 가지고 있다.

압출기의 종류로서 일반적으로는 설비 비용이 비교적 저렴한 단축 압출기가 사용되는 경우가 많고, 폴 플라이트, 머독, 달 메이지 등의 스크루 타입이 있지만, 열안정성이 비교적 악화된 셀룰로오스아실레이트 수지에는, 폴 플라이트 타입이 바람직하다. 또, 설비 비용은 효과이지만, 스크루 세그먼트를 변경함으로써, 도중에 벤트구를 형성하여 불필요한 휘발 성분을 탈취시키면서 압출할 수 있는 2축 압출기를 사용할 수 있으며, 2축 압출기에는 크게 분류하여 동(同) 방향과 이(異) 방향의 타입이 있고, 모두 사용할 수 있지만, 체류 부분이 발생하기 어렵고 셀프 클리닝 성능이 높은 동방향 회전의 타입이 바람직하다. 2축 압출기는 설비가 효과이지만, 혼련성이 높고, 수지의 공급 성능이 높기 때문에, 저온에서의 압출이 가능해지기 때문에, 폴리머의 제막에 적합하다. 벤트구를 적절하게 배치함으로써, 미건조 상태에서의 폴리머 펠릿이나 파우더를 그대로 사용할 수도 있다. 또, 제막 도중에 나온 필름의 가장자리 등도 건조시키지 않고 그대로 재사용할 수도 있다.

또한, 바람직한 스크루의 직경은 목표로 하는 단위 시간 당의 압출량에 따라 상이하나, 바람직하게는 10 ~ 300mm, 보다 바람직하게는 20 ~ 250mm, 더욱 바람직하게는 30 ~ 150mm이다.

<여과>

수지 중의 이물 여과나 이물에 의한 기어 펌프 손상을 피하기 위해서, 압출기 출구에 필터 여과재를 형성하는 이른바 브레이크 플레이트식의 여과를 실시하는 것이 바람직하다. 또한, 더욱 높은 정밀도로 이물 여과를 하기 위해서, 기어 펌프 통과 후에 즉 리프형 디스크 필터를 편입한 여과 장치를 형성하는 것이 바람직하다. 여과는, 여과부를 1지점 형성하여 실시할 수 있고, 또 복수 지점 형성하여 실시하는 다단 여과이어도 된다. 필터 여과재의 여과 정밀도는 높은 편이 바람직하지만, 여과재의 내압이나 여과재의 로딩에 의한 여압 상승으로부터, 여과 정밀도는 15 ~ 3μm가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10 ~ 3μm이다. 특히, 최종적으로 이물 여과를 실시하는 리프형 디스크 필터 장치를 사용하는 경우에는 품질 상에

서 여과 정밀도가 높은 여과재를 사용하는 것이 바람직하고, 내압, 필터 라이프의 적합성을 확보하기 위해서 장전 매수로 조절할 수 있다. 여과재의 종류는, 고온 고압하에서 사용된다는 점에서 철강 재료를 사용하는 것이 바람직하고, 철강 재료 중에서도 특히 스테인리스강, 스틸 등을 사용하는 것이 바람직하고, 부식 면에서 특히 스테인리스강을 사용하는 것이 바람직하다. 여과재의 구성으로서는, 선재를 짠 것 외에, 예를 들어 금속 장섬유 또는 금속 분말을 소결하여 형성하는 소결 여과재를 사용할 수 있고, 여과 정밀도, 필터 라이프면에서 소결 여과재가 바람직하다.

<용융 압출>

상기 서술한 바와 같이 구성된 압출기에 의해 폴리머가 용융되고, 필요에 따라 여과기, 기어 펌프를 경유하여 용융 수지가 다이에 연속적으로 보내진다. 다이는 다이스 내의 용융 수지의 체류가 적은 설계이면, 일반적으로 사용되는 T 다이, 피쉬 테일 다이, 행거 코트 다이 중 어느 하나의 타입이어도 상관없다. T 다이를 사용하는 경우에는, 그 직전에 수지 온도의 균일성 업을 위한 스테틱 믹서를 넣는 것도 문제없다. T 다이 출구 부분의 클리어런스는 일반적으로 필름 두께의 1.0 ~ 5.0 배가 좋고, 바람직하게는 1.2 ~ 3배, 더욱 바람직하게는 1.3 ~ 2배이다. 립 클리어런스가 필름 두께의 1.0배 작은 경우에는 제막에 의해 면형상이 양호한 시트를 얻는 것이 곤란하다. 또, 립 클리어런스가 필름 두께의 5.0배를 초과하여 큰 경우에는 시트의 두께 정밀도가 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 다이는 필름의 두께 정밀도를 결정하는 매우 중요한 설비로서, 두께 조절을 엄격하게 컨트롤할 수 있는 것이 바람직하다. 통상 두께 조절은 40 ~ 50mm 간격으로 조절할 수 있지만, 바람직하게는 35mm 간격 이하, 더욱 바람직하게는 25mm 간격 이하에서 필름 두께 조절이 가능한 타입이 바람직하다. 또, 셀룰로오스아실레이트 수지는, 용융 점도의 온도 의존성, 전단 속도 의존성이 높다는 점에서, 다이의 온도 불균일나 폭 방향의 유속 불균일이 가능한 한 적은 설계가 중요하다. 또, 하류의 필름 두께를 측정하여, 두께 불균일을 계산하고, 그 결과를 다이의 두께 조절에 피드백시키는 자동 두께 조정 다이도 장기 연속 생산의 두께 변동의 저감에 유효하다.

필름의 제조는 설비 비용이 저렴한 단층제막 장치가 일반적으로 사용되나, 경우에 따라서는 기능층을 외층에 형성하기 위해, 다층제막 장치를 사용하여 2 종 이상의 구조를 갖는 필름도 제조할 수 있다. 일반적으로는, 기능층을 표층에 얇게 적층하는 것이 바람직하지만, 특별히 층비를 한정하는 것은 아니다.

상기 방법에서, 다이로부터 시트 상에 압출된 용융 수지를 캐스팅 드럼 상에서 냉각 고화하여, 필름을 얻는다. 이때, 정전 인가법, 에어 나이프법, 에어 챔버법, 진공 노즐법, 터치 롤법 등의 방법을 사용하고, 캐스팅 드럼과 용융 압출된 시트의 밀착을 상승시키는 것이 바람직하다. 이러한 밀착 향상법은, 용융 압출 시트의 전체 면에 실시해도 되고, 일부에 실시해도 된다. 특히, 에지피닝이라고 불리는 필름의 양단부에만 밀착시키는 방법을 취하는 경우도 많지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

캐스팅 드럼은 복수개 사용하고 서행하는 방법이 보다 바람직하다, 특히 일반적으로는 3 개의 냉각 롤을 사용하는 것이 비교적 많이 행해지고 있지만, 이에 한하지 않는다. 롤의 직경은 50 ~ 5000mm 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 100 ~ 2000mm, 더욱 바람직하게는 150 ~ 1000mm 이다. 복수개 있는 롤의 간격은, 면간에서 0.3 ~ 300mm 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 ~ 100mm, 더욱 바람직하게는 3 ~ 30mm 이다.

캐스팅 드럼은 60 ~ 160℃ 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 70 ~ 150℃, 더욱 바람직하게는 80 ~ 140℃ 이다. 이 후, 캐스팅 드럼으로부터 박리하고, 님롤을 거친 후 권취한다. 권취 속도는 10 ~ 100m/분이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15 ~ 80m/분, 더욱 바람직하게는 20 ~ 70m/분이다.

제막 폭은 바람직하게는 0.7 ~ 5m, 보다 바람직하게는 1 ~ 4m, 더욱 바람직하게는 1.3 ~ 3m 이다. 또, 이른바 터치롤법을 사용하는 경우, 터치롤 표면은, 고무, 테플론 등의 수지이어도 되고, 금속롤이어도 된다. 또한, 금속롤의 두께를 얇게 함으로써 터치했을 때의 압력에 의해 롤 표면이 약간 움푹 들어가고, 압착 면적이 넓어져 플렉시블롤이라고 하는 롤을 사용하는 것도 가능하다. 터치롤 온도는 60 ~ 160℃ 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 70 ~ 150℃, 더욱 바람직하게는 80 ~ 140℃ 이다.

이렇게 하여 얻은 시트는 양 가장자리를 트리밍하고, 권취하는 것이 바람직하다. 트리밍된 부분은, 분쇄 처리된 후, 또는 필요에 따라 조립 처리나 해중합·재중합 등의 처리를 실시한 후, 동일한 품종의 필름용 원료로 하여, 또는 상이한 품종의 필름 용원료로서 재사용해도 된다. 트리밍 커터는 로터리 커터, 샷 칼날, 나이프 등의 어떠한 타입의 물건을 사용해도 상관없다. 재질에 대해서도, 탄소강, 스테인리스강 어느 것을 사용해도 상관없다. 일반적으로는, 초경 칼날, 세라믹 칼날을 사용하면 칼날의 수명이 길고, 또 절삭 가루의 발생이 억제되어 바람직하다.

또, 권취 전에, 적어도 편면에 라미네이트필름을 붙이는 것도, 홈집 방지의 관점에서 바람직하다. 바람직한 권취 장력은 1kg/m폭 ~ 50kg/폭, 보다 바람직하게는 2kg/m폭 ~ 40kg/폭, 더욱 바람직하게는 3kg/m폭 ~ 20kg/폭이다. 권취 장력

이 1kg/m폭 이상이면, 필름을 균일하게 권취하기 쉽다. 또, 권취 장력이 50kg/폭 이하이면, 필름이 견고하게 감기기 어렵고, 감김 외관이 양호하며, 필름의 켈프의 부분이 크립 현상에 의해 연장되어 필름의 물결의 원인이 되거나 필름의 신장에 의한 잔류 복굴절이 생기기 어렵다. 권취 장력은, 라인의 도중의 텐션 컨트롤에 의해 검지하고, 일정한 권취 장력이 되도록 컨트롤 되면서 권취하는 것이 바람직하다. 제막 라인의 장소에 의해, 필름 온도에 차이가 있는 경우에는 열팽창에 의해, 필름의 길이가 월등하게 상이한 경우가 있기 때문에, 님롤간의 드로우 비율을 조정하고, 라인 도중에 필름에 규정 이상의 장력이 걸리지 않게 하는 것이 필요하다.

권취 장력은 텐션 컨트롤의 제어에 의해, 일정 장력으로 권취할 수도 있지만, 권취한 직경에 따라서 테이퍼를 붙여 적절한 권취 장력으로 하는 것이 보다 바람직하다. 일반적으로는 감김 직경이 커지는 것에 따라 장력을 조금씩 작게 하지만, 경우에 따라서는, 감김 직경이 커짐에 따라 장력을 크게 하는 편이 바람직한 경우도 있다.

[필름의 연신]

Re 및 Rth 를 조정하기 위해서, 본 발명의 투명 폴리머 필름을 연신시킬 수도 있다. 연신은, 제막 중 미건조 상태에서 실시해도 되고 (예를 들어, 유연 후 지지체로부터 박리한 후부터 건조 완료까지의 사이), 건조 종료 후에 실시해도 된다. 이들 연신은 제막 공정 중, 온라인으로 실시해도 되고, 제막 완료 후, 한번 권취한 후 오프라인으로 실시해도 된다.

상기 연신은 $T_g \sim (T_g + 50^\circ\text{C})$ 로 실시하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $(T_g + 1^\circ\text{C}) \sim (T_g + 30^\circ\text{C})$, 더욱 바람직하게는 $(T_g + 2^\circ\text{C}) \sim (T_g + 20^\circ\text{C})$ 이다. 또, 여기서의 연신은 적극적으로 리타데이션을 내기 위한 것이 아니고, 제막시에 필름에 걸리는 반송 방향의 드로우에 의해 부차적으로 발생해버린 Re 를 캔슬하기 위한 것이다. 이 때문에, 바람직한 연신 방향은 폭 방향이고, 바람직한 연신 배율은 0.1% ~ 20%, 보다 바람직하게는 0.5% ~ 10% 이며, 더욱 바람직하게는 1% ~ 8% 이다. 이들 연신은 1 단으로 실시해도, 다단으로 실시해도 된다. 또한, 여기서 말하는 「연신 배율 (%)」이란, 이하의 식을 사용하여 구한 것을 의미한다.

$$\text{연신 배율 (\%)} = 100 \times \{(\text{연신 후의 길이}) - (\text{연신 전의 길이})\} / \text{연신 전의 길이}$$

이러한 연신은 출구측의 주속(周速)을 빠르게 한 2 쌍 이상의 님롤을 사용하여, 길이 방향으로 연신해도 되지만 (세로 연신), 필름의 양 가장자리를 지퍼로 파지하여 이것을 직교 방향 (길이 방향 및 직각 방향)으로 넓히는 것이 바람직하다 (가로 연신).

또한, Re 와 Rth 의 비를 자유롭게 제어하기 위해서는, 세로 연신의 경우, 님롤간을 필름 폭으로 나눈 값 (중형비)을 제어함으로써 달성할 수 있다. 즉 상기 중형비를 작게함으로써, Rth/Re 비를 크게 할 수 있다. 예를 들어, 가로 연신의 경우에는, 직교 방향으로 연신함과 동시에 세로 방향으로도 연신하거나, 반대로 완화시킴으로써 제어할 수 있다. 즉, 세로 방향으로 연신함으로써 Rth/Re 비를 크게 할 수 있고, 반대로 세로 방향으로 완화함으로써 Rth/Re 비를 작게 할 수 있다.

상기 연신에 있어서의 연신 속도는 10 ~ 10000%/분이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 ~ 1000%/분이며, 더욱 바람직하게는 30 ~ 800%/분이다.

또 제막 방향 (길이 방향) 과 필름의 Re 의 지상축이 이루는 각도 θ 는, $0 \pm 3^\circ$, $+90 \pm 3^\circ$ 또는 $-90 \pm 3^\circ$ 인 것이 바람직하고, $0 \pm 2^\circ$, $+90 \pm 2^\circ$ 또는 $-90 \pm 2^\circ$ 인 것이 보다 바람직하고, $0 \pm 1^\circ$, $+90 \pm 1^\circ$ 또는 $-90 \pm 1^\circ$ 인 것이 더욱 바람직하다.

[표면 처리]

본 발명의 투명 폴리머 필름에는, 적절하게, 표면 처리를 실시함으로써, 각 기능층 (예를 들어, 하도층, 백층, 광학 이방성층) 과의 접착을 개선시키는 것이 가능해진다. 상기 표면 처리에는, 글로우 방전 처리, 자외선 조사 처리, 코로나 처리, 화염 처리, 비누화 처리 (산 비누화 처리, 알칼리 비누화 처리) 가 포함되고, 특히 글로우 방전 처리 및 알칼리 비누화 처리가 바람직하다. 여기서 말하는 「글로우 방전 처리」란, 플라즈마 여기성 기체 존재 하에서 필름 표면에 플라즈마 처리를 실시하는 처리이다.

상기 글로우 방전 처리는, $10^{-3} \sim 20\text{Torr}$ ($0.13 \sim 2700\text{Pa}$) 의 저압 가스 하에서 실시하는 저온 플라즈마 처리를 포함한다. 또, 대기압 하에서의 플라즈마 처리도, 바람직한 글로우 방전 처리이다. 상기 플라즈마 여기성 기체로서는, 아르곤, 헬륨, 네온, 크립톤, 크세논, 질소, 이산화탄소, 프레온 (예, 테트라플루오로메탄) 및 그들의 혼합물이 사용된다. 대기압에서

의 플라즈마 처리는, 바람직하게는 10 ~ 1000KeV, 더욱 바람직하게는 30 ~ 500KeV 로 실시한다. 조사 에너지는, 20 ~ 500kGy 가 바람직하고, 20 ~ 300kGy 가 더욱 바람직하다. 상기 글로우 방전 처리에 대해서는, 발명 협회 공개 기술 공보 (공개 기술 번호 2001-1745호, 2001년 3월 15일 발행, 발명 협회) 30 페이지 ~ 32 페이지에 기재가 있다.

상기 알칼리 비누화 처리는, 폴리머가 셀룰로오스아실레이트의 경우에 특히 바람직하게 사용되고, 필름에 알칼리 비누화액을 도포하거나, 또는 필름을 알칼리 비누화액에 침지함으로써 실시할 수 있다.

상기 알칼리 비누화액의 도포 방법으로서, 예를 들어, 딥 코팅법, 커튼 코팅법, 익스트루전 코팅법, 바 코팅법 또는 E 형 도포법을 채용할 수 있다. 또, 알칼리 비누화액의 용매는, 필름에 대한 웨트성이 좋고, 필름 표면에 요철을 형성시키지 않고 면형상을 양호한 채로 유지할 수 있는 것이 바람직하다. 구체적으로 상기 용매로서는, 알코올이 바람직하고, 이소프로필 알코올이 특히 바람직하다. 또, 물 (바람직하게는, 계면 활성제의 수용액) 을 용매로서 사용할 수도 있다. 상기 알칼리 비누화 처리에 사용되는 알칼리로, 알칼리 금속의 수산화물이 바람직하고, KOH 및 NaOH가 더욱 바람직하다. 알칼리 비누화액의 pH 는, 10 이상이 바람직하고, 12 이상이 더욱 바람직하다. 알칼리 비누화시의 반응 조건은, 실온에서 1 초 ~ 5 분이 바람직하고, 5 초 ~ 5 분이 더욱 바람직하고, 20 초 ~ 3 분이 가장 바람직하다. 알칼리 비누화 반응 후, 비누화액 도포면을 물 세정하거나, 또는 산으로 세정한 후 물 세정하는 것이 바람직하다. 또, 도포식 비누화 처리와 후술하는 배향막 해도설 (解塗設) 을, 연속하여 실시할 수도 있고, 이 경우 공정수를 감소할 수 있다. 이들 비누화 방법에 대해서는, 구체적으로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2002-82226호, 국제공개공보 제02/46809호 팜플렛의 내용의 기재를 들 수 있다.

필름 표면과 기능층의 접착성을 개선하기 위해서, 표면 처리에 추가로, 또는 표면 처리에 대신하여, 본 발명의 투명 폴리머 필름 상에 하도층 (접착층) 을 형성할 수 있다. 상기 하도층에 대해서는, 발명 협회 공개 기술 공보 (공개 기술 번호 2001-1745호, 2001년 3월 15일 발행, 발명 협회) 32 페이지에 기재가 있고, 이들을 적절하게 사용할 수 있다.

또, 본 발명의 투명 폴리머 필름 상에 형성되는 기능성층에 대해서는, 발명 협회 공개 기술 공보 (공개 기술 번호 2001-1745호, 2001년 3월 15일 발행, 발명 협회) 32 페이지 ~ 45 페이지에 기재가 있고, 이것에 기재된 것을 적절하게 사용할 수 있다.

《광학 보상 필름》

본 발명의 투명 폴리머 필름은, 액정 표시 장치의 광학 보상 필름 (본 발명의 광학 보상 필름) 으로서 사용할 수 있다. 또한, 「광학 보상 필름」이란, 일반적으로 액정 표시 장치에 사용되고, 위상 차이를 보상하는 광학 재료를 의미하며, 위상차판 및 광학 보상 시트 등과 동일한 의미이다. 또, 광학 보상 필름은 복굴절성을 갖고, 액정 표시 장치의 표시 화면의 착색을 없애거나 시야각 특성을 개선하는 목적으로 사용된다.

본 발명의 투명 폴리머 필름은 파장이나 측정 환경에 의하지 않고 Re 및 Rth 가 작기 때문에, 이것을 광학 보상 필름의 지지체로서 사용하고, 그 위에 액정 등으로 이루어지는 광학 이방성층을 형성하면, 상정한 광학 성능을 갖고, 또한, 습도 등의 환경 변화에 수반하는 리타데이션값의 변동이 적은 광학 보상 필름을 얻을 수 있다.

본 발명의 투명 폴리머 필름을 액정 표시 장치의 광학 보상 필름으로서 사용하는 경우, 병용하는 광학 이방성층의 Re 및 Rth 는 $0 \leq Re \leq 200\text{nm}$, 또한 $|Rth| \leq 400\text{nm}$ 인 것이 바람직하고, Re 및 Rth 가 이 범위이면 어떠한 광학 이방성층이어도 된다. 또한, 이 경우에 있어서의 Re 및 Rth 도, 측정 파장이 632.8nm 인 경우를 의미한다. 또, 본 발명의 광학 보상 필름에는, 액정 표시 장치의 액정 셀의 광학 성능이나 구동 방식으로 제한되지 않고, 광학 보상 필름으로서 요구되는 어떠한 광학 이방성층으로서도 적용할 수 있다. 본 발명의 광학 보상 필름에 적용되는 광학 이방성층은, 예를 들어, 액정성 화합물을 함유하는 조성물로부터 형성해도 되고, 복굴절을 갖는 폴리머 필름으로부터 형성해도 된다.

상기 액정성 화합물로는, 디스코틱 액정성 화합물 또는 봉형상 액정성 화합물이 바람직하다.

[디스코틱 액정성 화합물]

본 발명에 있어서 상기 액정성 화합물로서 사용 가능한 디스코틱 액정성 화합물의 예로는, 각종 문헌 (예를 들어, C.Destrade et al., Mol.Cryst.Liq.Cryst., vol.71, page 111 (1981); 닛폰 화학 회편, 계간 화학 총설, No.22, 액정의 화학, 제 5 장, 제 10 장 제 2 절 (1994); B.Kohne et al., Angew.Chem.Soc.Chem.Comm., page 1794 (1985); J.Zhang et al., J.Am.Chem.Soc., vol.116, page 2655 (1994)) 에 기재된 화합물이 함유된다.

상기 광학 이방성층에 있어서, 디스코틱 액정성 분자는 배향 상태에서 고정되어 있는 것이 바람직하고, 중합 반응에 의해 고정되어 있는 것이 가장 바람직하다. 또, 디스코틱 액정성 분자의 중합에 대해서는, 일본 공개특허공보 평8-27284에 기재가 있다. 디스코틱 액정성 분자를 중합에 의해 고정시키기 위해서는, 디스코틱 액정성 분자의 원반상 코어에, 치환기로서 중합성기를 결합시킬 필요가 있다. 단, 원반상 코어에 중합성기를 직결시키면, 중합 반응에 있어서 배향 상태를 유지하는 것이 곤란해진다. 그래서, 원반상 코어와 중합성기 사이에, 연결기를 도입한다. 중합성기를 갖는 디스코틱 액정성 분자에 대해서는, 일본 공개특허공보 2001-4387호에 개시되어 있다.

[봉형상 액정성 화합물]

본 발명에 있어서 상기 액정성 화합물로서 사용 가능한 봉형상 액정성 화합물의 예로는, 아조메틴류, 아족시류, 시아노비페닐류, 시아노페닐에스테르류, 벤조산에스테르류, 시클로헥산카르복실산페닐에스테르류, 시아노페닐시클로헥산류, 시아노치환 페닐피리미딘류, 알콕시 치환 페닐피리미딘류, 페닐디옥산류, 톨란류 및 알케닐시클로헥실벤조니트릴류가 함유된다. 또, 상기 봉형상 액정성 화합물로는, 이상과 같은 저분자 액정성 화합물뿐만 아니라, 고분자 액정성 화합물도 사용할 수 있다.

상기 광학 이방성층에 있어서, 봉형상 액정성 분자는 배향 상태로 고정되어 있는 것이 바람직하고, 중합 반응에 의해 고정되어 있는 것이 가장 바람직하다. 본 발명에 사용 가능한 중합성 봉형상 액정성 화합물의 예는, 예를 들어, Makromol. Chem., 190권, 2255페이지 (1989년), Advanced Materials 5권, 107페이지 (1993년), 미국 특허 4,683,327호, 미국 특허 5,622,648호, 미국 특허 5,770,107호 각 명세서, 국제공개공보 제95/22586호, 국제공개공보 95/24455호, 국제공개공보 97/00600호, 국제공개공보 98/23580호, 국제공개공보 98/52905호 각 팜플렛, 일본 공개특허공보 평1-272551호, 평6-16616호, 평 7-110469호, 평 11-80081호, 및 일본 공개특허공보 2001-328973호 등의 각 공보에 기재된 화합물이 포함된다.

(폴리머 필름으로 이루어지는 광학 이방성층)

상기 광학 이방성층은, 폴리머 필름으로부터 형성해도 된다. 상기 폴리머 필름은, 광학 이방성을 발현할 수 있는 폴리머로부터 형성할 수 있다. 상기 광학 이방성을 발현할 수 있는 폴리머의 예로는, 폴리올레핀 (예, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 노르보르넨계폴리머), 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리술폰, 폴리비닐알코올, 폴리메타크릴산에스테르, 폴리아크릴산에스테르, 및 셀룰로오스에스테르 (예, 셀룰로오스트리아세테이트, 셀룰로오스디아세테이트)가 함유된다. 또, 상기 폴리머로서는, 이들 폴리머의 공중합체 또는 폴리머 혼합물을 사용해도 된다.

상기 폴리머 필름의 광학 이방성은, 연신에 의해 얻는 것이 바람직하다. 이때, 상기 연신은 1 축 연신 또는 2 축 연신인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 2 개 이상의 롤의 주축 차이를 사용한 세로 1 축 연신, 또는 폴리머 필름의 양사이드를 잡아 폭 방향으로 연신하는 텐터 연신, 또는, 이들을 조합한 2 축 연신이 바람직하고, 이들은 1 단으로 실시해도, 다단으로 실시해도 된다. 또한, 2 장 이상의 폴리머 필름을 사용하는 경우, 2 장 이상의 필름 전체의 광학적 성질이 상기 서술한 조건을 만족해도 된다. 또, 상기 폴리머 필름은, 복굴절의 불균일을 줄이기 위해서 솔벤트 캐스트법에 의해 제조하는 것이 바람직하다. 상기 폴리머 필름의 두께는, 20 ~ 500 μm 인 것이 바람직하고, 40 ~ 100 μm 인 것이 가장 바람직하다.

또, 광학 이방성층을 형성하는 폴리머 필름으로서 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에스테르, 폴리에테르케톤, 폴리아미드이미드, 폴리에스테르이미드 및 폴리아릴에테르케톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 폴리머 재료를 사용하고, 이것을 용매에 용해한 용액을 기재에 도포하고, 용매를 건조시켜 필름화하는 방법도 바람직하게 사용할 수 있다. 이때, 상기 폴리머 필름과 기재를 연신하여 광학 이방성을 발현시켜 광학 이방성층으로서 사용하는 수법도 바람직하게 사용할 수 있다. 이때, 본 발명의 투명 폴리머 필름은 상기 기재로서 바람직하게 사용된다. 또, 상기 폴리머 필름을 별도의 기재의 위에서 제작해 두고, 폴리머 필름을 기재로부터 박리시킨 후에 본 발명의 투명 폴리머 필름과 부착하고, 아울러 광학 이방성층으로서 사용하는 것도 바람직하다.

(편광판)

본 발명의 투명 폴리머 필름 또는 광학 보상 필름은, 편광판 (본 발명의 편광판) 의 보호 필름으로서 사용할 수 있다. 본 발명의 편광판은, 편광막과 그 양면을 보호하는 2 장의 편광판 보호 필름 (투명 폴리머 필름) 으로 이루어지고, 본 발명의 투명 폴리머 필름 등은 적어도 일방의 편광판 보호 필름으로서 사용할 수 있다.

본 발명의 투명 폴리머 필름을 상기 편광판 보호 필름으로서 사용하는 경우, 본 발명의 투명 폴리머 필름에는 상기 표면 처리 (일본 공개특허공보 평6-94915호, 평 6-118232호의 각 공보에도 기재) 를 실시하여 친수화해 두는 것이 바람직하고, 예를 들어, 글로우 방전 처리, 코로나 방전 처리, 또는, 알칼리 비누화 처리 등을 실시하는 것이 바람직하다. 특히, 본 발명의 투명 폴리머 필름을 구성하는 폴리머가 셀룰로오스아실레이트인 경우에는, 상기 표면 처리로서는 알칼리 비누화 처리가 가장 바람직하게 사용된다.

또, 상기 편광막으로는, 예를 들어, 폴리비닐알코올 필름을 옥소 용액 중에 침지하여 연신한 것 등을 사용할 수 있다. 폴리비닐알코올 필름을 옥소 용액 중에 침지하여 연신한 편광막을 사용하는 경우, 접착제를 사용하여 편광막의 양면에 본 발명의 투명 폴리머 필름의 표면 처리면을 부착시킬 수 있다. 상기 접착제로서는, 폴리비닐알코올 또는 폴리비닐아세탈 (예, 폴리비닐부티랄) 의 수용액이나, 비닐계 폴리머 (예, 폴리부틸아크릴레이트) 의 라텍스를 사용할 수 있다. 특히 바람직한 접착제는, 완전 비누화 폴리비닐알코올의 수용액이다.

편광판의 제조 후, 그 편광판을 사용하기 전에는, 편광판의 일방의 면에 외부 보호 필름, 반대면에 세퍼레이트 필름이 부착되어 있다. 외부 보호 필름 및 세퍼레이트 필름은, 편광판의 출하나 제품 검사에 있어서 편광판을 보호하는 목적으로 사용된다. 외부 보호 필름은, 편광판을 액정 셀에 부착하는 면의 반대면측에 사용된다. 또, 세퍼레이트 필름은, 편광판을 액정 셀에 부착하기 위한 접착층을 커버하는 목적으로 사용된다.

일반적으로 액정 표시 장치는, 2 장의 편광판에 액정 셀이 형성되고, 또, 일반적으로 액정 셀은, 2 장의 기판 사이에 액정 주입된다. 따라서, 통상의 액정 표시 장치에서는, 4 장의 편광판 보호 필름을 갖는다. 본 발명의 투명 폴리머 필름은, 4 장의 편광판 보호 필름 중 어느 하나에 사용해도 된다. 단, 본 발명의 투명 폴리머 필름은 투습도가 높다는 특징을 갖고 있고, 액정 표시 장치로서 사용할 때의 편광판의 시간 경과에 따른 열화를 보다 개선하기 위해서, 본 발명의 투명 폴리머 필름은, 액정 표시 장치에 있어서의 편광막과 액정층 (액정 셀) 사이에 배치되는 보호 필름으로서 특히 유리하게 사용할 수 있다.

이 경우, 액정 표시 장치로서 사용할 때의 편광판의 시간 경과에 따른 열화를 보다 개선하기 위해서, 편광막을 헐지하고 본 발명의 투명 폴리머 필름의 반대측에 배치되는 보호 필름으로서, 40℃·상대 습도 90% 에 있어서의 투습도가 막 두께 80 μm 환산으로 500g/(m²·day) 미만인 투명 폴리머 필름이 바람직하게 사용되며, 구체적으로는, 투습도가 막 두께 80 μm 환산으로 100 이상 500 g/(m²·day) 미만인 것이 보다 바람직하고, 250 이상 500 g/(m²·day) 미만인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 폴리머 필름으로서 예를 들어, 셀룰로오스 에스테르, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 시클로올레핀폴리머, 비닐폴리머, 폴리아미드나 폴리이미드 등의 필름을 들 수 있지만, 이 중, 본 발명의 투명 폴리머 필름과 팽창 계수와 같은 물리적 성질이 근사한 필름이 바람직하게 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 투명 폴리머 필름이 셀룰로오스아실레이트 필름인 경우에는, 40℃·상대 습도 90% 에 있어서의 투습도가 막 두께 80 μm 환산으로 500g/(m²·day) 미만인 셀룰로오스아실레이트 필름이 바람직하게 사용되고, 이러한 필름으로서 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 등을 들 수 있다. 상기 편광막을 헐지하고 본 발명의 투명 폴리머 필름의 반대측에 배치되는 보호 필름에는, 투명 하드 코트층, 방현층, 반사 방지층 등을 형성할 수 있고, 특히 액정 표시 장치의 표시측 최표면의 편광판 보호 필름으로서 바람직하게 사용된다.

《액정 표시 장치》

본 발명의 투명 폴리머 필름, 광학 보상 필름 및 편광판은, 각종 표시 모드의 액정 표시 장치에 사용할 수 있다. 이하에 이들 필름이 사용되는 각 액정 모드에 대해서 설명한다. 이들 모드 중, 본 발명의 투명 폴리머 필름, 광학 보상 필름 및 편광판은 특히 IPS 모드의 액정 표시 장치에 바람직하게 사용된다. 이들 액정 표시 장치는, 투과형, 반사형 및 반투과형 중 어느 것이어도 된다.

(TN 형 액정 표시 장치)

본 발명의 투명 폴리머 필름은, TN 모드의 액정 셀을 갖는 TN 형 액정 표시 장치의 위상차판의 지지체로서 사용해도 된다. TN 모드의 액정 셀과 TN 형 액정 표시 장치에 대해서는, 종래부터 잘 알려져 있다. TN 형 액정 표시 장치에 사용하는 광학 보상 시트에 대해서는, 일본 공개특허공보 평3-9325호, 일본 공개특허공보 평6-148429호, 일본 공개특허공보 평8-50206호, 일본 공개특허공보 평9-26572호의 각 공보 외, 모리 (Mori) 등의 논문 (Jpn.J.Appl.Phys.Vol.36 (1997) p.143 이나, Jpn.J.Appl.Phys.Vol.36 (1997) p.1068) 에 기재가 있다.

(STN 형 액정 표시 장치)

본 발명의 투명 폴리머 필름은, STN 모드의 액정 셀을 갖는 STN 형 액정 표시 장치의 위상차판의 지지체로서 사용해도 된다. 일반적으로 STN 형 액정 표시 장치에서는, 액정 셀 중의 봉형상 액정성 분자가 90 ~ 360도의 범위로 비틀어지고 있고, 봉형상 액정성 분자의 굴절률 이방성 (Δn) 과 셀 갭 (d) 의 곱 ($\Delta n d$) 이 300 ~ 1500nm 의 범위에 있다. STN 형 액정 표시 장치에 사용하는 광학 보상 시트에 대해서는, 일본 공개특허공보 2000-105316호에 기재가 있다.

(VA 형 액정 표시 장치)

본 발명의 투명 폴리머 필름은, VA 모드의 액정 셀을 갖는 VA 형 액정 표시 장치의 위상차판이나 위상차판의 지지체로서 사용해도 된다. VA 형 액정 표시 장치는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 평10-123576호에 기재되어 있는 바와 같은 배향 분할된 방식이어도 상관없다.

(IPS 형 액정 표시 장치 및 ECB 형 액정 표시 장치)

본 발명의 투명 폴리머 필름은, IPS 모드 및 ECB 모드의 액정 셀을 갖는 IPS 형 액정 표시 장치 및 ECB 형 액정 표시 장치의 위상차판이나 위상차판의 지지체, 또는 편광판의 보호 필름으로서 특히 유리하게 사용된다. 이들 모드는 흑표시시에 액정 재료가 대략 평행으로 배향하는 양태이고, 전압 무인가 상태에서 액정 분자를 기판면에 대해서 평행 배향시켜, 흑표시한다. 이들 양태에 있어서 본 발명의 투명 폴리머 필름을 사용한 편광판은 시야각 확대, 콘트라스트의 양화에 기여한다.

(OCB 형 액정 표시 장치 및 HAN 형 액정 표시 장치)

본 발명의 투명 폴리머 필름은, OCB 모드의 액정 셀을 갖는 OCB 형 액정 표시 장치 또는 HAN 모드의 액정 셀을 갖는 HAN 형 액정 표시 장치의 위상차판의 지지체로서도 유리하게 사용된다. OCB 형 액정 표시 장치 또는 HAN 형 액정 표시 장치에 사용하는 위상차판에는, 리타레이션의 절대값이 최소가 되는 방향이 위상차판의 면내에도 법선 방향에도 존재하지 않는 것이 바람직하다. OCB 형 액정 표시 장치 또는 HAN 형 액정 표시 장치에 사용하는 위상차판의 광학적 성질도, 광학적 이방성층의 광학적 성질, 지지체의 광학적 성질 및 광학적 이방성층과 지지체의 배치에 의해 결정된다. OCB 형 액정 표시 장치 또는 HAN 형 액정 표시 장치에 사용하는 위상차판에 있어서는, 일본 공개특허공보 평9-197397호에 기재가 있다. 또, 모리 (Mori) 외의 논문 (Jpn.J.Appl.Phys.Vol.38 (1999) p.2837) 에 기재가 있다.

(반사형 액정 표시 장치)

본 발명의 투명 폴리머 필름은, TN 형, STN 형, HAN 형, GH (Guest-Host) 형의 반사형 액정 표시 장치의 위상차판으로서도 유리하게 사용된다. 이들 표시 모드는 종래부터 잘 알려져 있다. TN 형 반사형 액정 표시 장치에 대해서는, 일본 공개특허공보 평10-123478호, 국제공개공보 제98/48320호 팜플렛, 특허 제 3022477호에 기재가 있다. 반사형 액정 표시 장치에 사용하는 광학 보상 시트에 있어서는, 국제공개공보 제 00/65384호 팜플렛에 기재가 있다.

(그 외의 액정 표시 장치)

본 발명의 투명 폴리머 필름은, ASM (Axially Symmetric Aligned Microcell) 모드의 액정 셀을 갖는 ASM 형 액정 표시 장치의 광학 보상 시트의 지지체로서도 유리하게 사용된다. ASM 모드의 액정 셀은, 셀의 두께가 위치 조정 가능한 수지 스페이서에 의해 유지되어 있다는 특징이 있다. 그 외의 성질은, TN 모드의 액정 셀과 동일하다. ASM 모드의 액정 셀과 ASM 형 액정 표시 장치에 대해서는, 쿠메 (Kume) 외의 논문 (Kume et al., SID 98 Digest 1089 (1998)) 에 기재가 있다.

(하드 코트 필름, 방현 필름, 반사 방지 필름)

본 발명의 투명 폴리머 필름은, 경우에 의해, 하드 코트 필름, 방현 필름, 반사 방지 필름에 적용해도 된다. LCD, PDP, CRT, EL 등의 플랫 패널 디스플레이의 시인성을 향상시키는 목적으로, 본 발명의 투명 폴리머 필름의 편면 또는 양면에 하드 코트층, 방현층, 반사 방지층 중 어느 하나 또는 모두를 부여할 수 있다. 이러한 방현 필름, 반사 방지 필름으로서의 바람직한 실시형태는, 발명 협회 공개 기술 공보 (공개 기술 번호 2001-1745, 2001년 3월 15일 발행, 발명 협회) 54 페이지 ~ 57 페이지에 상세하게 기재되어 있고, 본 발명의 투명 폴리머 필름에 있어서도 바람직하게 사용할 수 있다.

실시예

《측정법》

먼저, 본 실시예 중에서 사용한 특성의 측정법 및 평가법을 이하에 나타낸다.

[리타데이션]

폭 방향 5 점 (중앙, 단부 (양단으로부터 각각 전체 폭의 5% 의 위치), 및 중앙부와 단부의 중간부 2 점) 을 길이 방향으로 100m 마다 샘플링하고, 2cm□ 의 크기의 샘플을 꺼내, 하기의 방법에 따라 구한 각 점의 평균값을 구했다.

필름의 리타데이션값은, 필름을 25℃, 상대 습도 60% 에서 24 시간 조습 후, 프리즘 커플러 (MODEL2010 Prism Coupler: Metricon 제조) 를 사용하고, 25℃, 상대 습도 60% 에 있어서, 632.8nm 의 He-Ne 레이저를 사용하여 하기 식 (a) 로 표시되는 평균 굴절률 (n) 을 구했다.

$$\text{식 (a): } n = (n_{TE} \times 2 + n_{TM}) / 3$$

[식 중, n_{TE} 는 필름 평면 방향의 편광으로 측정한 굴절률이고, n_{TM} 은 필름면 법선 방향의 편광으로 측정한 굴절률이다.]

이어서, 조습된 필름을, 복굴절 측정 장치 (ABR-10A: 유니옵트 (주) 제조) 를 사용하고, 25℃, 상대 습도 60% 에 있어서, 샘플 필름 표면에 대해서 수직 방향 및, 필름면 내의 지상축을 경사축 (회전축) 으로 하여 필름면 법선으로부터 $\pm 40^\circ$ 경사시킨 방향으로부터, 632.8nm 의 He-Ne 레이저를 사용하여 리타데이션값을 측정하고, 또한 상기에서 구한 평균 굴절률을 사용하여, n_x , n_y , n_z 를 각각 산출하고, 하기 식 (b) 및 식 (c) 에서 각각 나타나는 면내 방향의 리타데이션값 (Re) 과 막 두께 방향의 리타데이션값 (Rth) 을 산출했다.

$$\text{식 (b): } Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$\text{식 (c): } Rth = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$$

[식 중, n_x 는 필름면 내의 지상축 (x) 방향의 굴절률이고, n_y 는 필름면 내의 진상축 (y) 방향의 굴절률이고, n_z 는 필름의 막 두께 방향 (필름면 법선 방향) 의 굴절률이며, d 는 필름 막 두께 (nm) 이다. 지상축은 필름면 내에서 굴절률이 최대가 되는 방향이고, 진상축은 필름면 내에서 굴절률이 최소가 되는 방향이다.]

Re (λ) 및 Rth (λ) 는, 필름을 25℃, 상대 습도 60% 에서 24 시간 조습 후, 분광 엘립소미터 (M-150; 닛폰 분광 (주) 제조) 를 사용하고, 25℃, 상대 습도 60% 에 있어서, 샘플 필름 표면에 대해서 수직 방향 및, 필름면 내의 지상축을 경사축 (회전축) 으로 하여 필름면 법선으로부터 $\pm 40^\circ$ 경사시킨 방향으로부터 Xe 광원을 사용하여 상기 방법에 기초하여, 파장 λ 에 있어서의 리타데이션값을 측정, 산출했다.

상대 습도가 H (단위: %) 일 때의 면내 방향 및 막 두께 방향의 리타데이션값: Re (H%) 및 Rth (H%) 는, 필름을 25℃, 상대 습도 H% 에서 24시간 조습 후, 25℃, 상대 습도 H% 에 있어서, 상기 방법과 동일하게 하여, 상대 습도 H% 에 있어서의 측정 파장이 632.8nm 일 때의 리타데이션값을 측정, 산출했다.

[투습도]

투습도는, 염화 칼슘을 넣은 컵을 각각의 필름 시료를 사용하여 뚜껑을 덮고, 또한 밀폐된 컵을, 40℃·상대 습도 90% 의 조건에서 24 시간 방치하고, 조습 전후의 질량 변화 (g/(m²·day)) 로부터 필름의 투습도를 평가한 값이다.

[편광도]

제작한 2 장의 편광판을 흡수축에 평행하게 중첩한 경우의 투과율 (Tp) 및 흡수축을 직교시켜 중첩한 경우의 투과율 (Tc) 을 측정하고, 하기 식으로 표시되는 편광도 (P) 를 산출했다.

$$\text{편광도 } P = ((Tp - Tc) / (Tp + Tc))^{0.5}$$

《합성예 1》 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트의 합성

셀룰로오스(활엽수 펄프) 150g, 아세트산 75g 을, 반응 용기인 환류 장치를 장착한 5L 세퍼러블 플라스크에 취하고, 60℃ 로 조절한 오일배스에서 가열하면서, 2 시간 격렬하게 교반하였다. 이러한 전처리를 실시한 셀룰로오스는 팽윤, 해쇄되어, 플러프상을 나타냈다. 반응 용기를 2℃ 의 빙수욕에 30 분간 두어 냉각했다.

아실화제로서 프로피온산 무수물 1545g, 황산 10.5g 의 혼합물을 별도로 제작하고, -30℃ 로 냉각한 후에, 상기의 전처리를 실시한 셀룰로오스가 들어있는 반응 용기에 한 번에 첨가하였다. 30 분 경과 후, 외부 온도를 서서히 상승시켜, 아실화제의 첨가로부터 2 시간 경과 후에 내온이 25℃ 가 되도록 조절했다. 반응 용기를 5℃ 의 빙수욕에서 냉각하고, 아실화제의 첨가로부터 0.5 시간 후에 내온이 10℃, 2 시간 후에 내온이 23℃ 가 되도록 조절하고, 내온을 23℃ 로 유지하고 추가로 3 시간 교반했다. 반응 용기를 5℃ 의 빙수욕에서 냉각하고, 5℃ 로 냉각한 25질량% 함수 아세트산 120g 를 1 시간에 걸쳐 첨가하였다. 내온을 40℃ 로 상승시켜, 1.5 시간 교반했다. 이어서 반응 용기에, 50질량% 함수 아세트산에 아세트산 마그네슘 4 수화물을 황산의 2 배 몰 용해한 용액을 첨가하고, 30 분간 교반했다. 25질량% 함수 아세트산 1L, 33질량% 함수 아세트산 500mL, 50질량% 함수 아세트산 1L, 물 1L 를 이 순서대로 첨가하고, 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트를 침전시켰다. 얻어진 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트의 침전은 온수에서 세정을 실시했다. 이때의 세정 조건을 변화시킴으로써, 잔 황산근량을 변화시킨 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트를 얻을 수 있다. 세정 후, 20℃ 의 0.005 질량% 수산화 칼슘 수용액 중에서 0.5 시간 교반하고, 세정액의 pH 가 7 이 될 때까지, 추가로 물로 세정을 실시한 후, 70℃ 에서 진공 건조시켰다.

¹H-NMR 및, GPC 측정에 의하면, 얻어진 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트는, 아세틸화도 0.30, 프로피오닐화도 2.63, 중합도 320 이었다. 황산근의 함유량은, ASTM D-817-96 에 의해 측정했다.

《합성예 2》 셀룰로오스아세테이트 부틸레이트의 합성

셀룰로오스(활엽수 펄프) 100g, 아세트산 135g 을, 반응 용기인 환류 장치를 장착한 5L 세퍼러블 플라스크에 넣고, 60℃ 로 조절한 오일배스에서 가열하면서, 1 시간 방치했다. 그 후, 60℃ 로 조절한 오일배스에서 가열하면서, 1 시간 격렬하게 교반했다. 이러한 전처리를 실시한 셀룰로오스는 팽윤, 해쇄되어, 플러프상을 나타냈다. 반응 용기를 5℃ 의 빙수욕에 1 시간 두어, 셀룰로오스를 충분히 냉각했다.

별도로, 아실화제로서 부티르산 무수물 1080g, 황산 10.0g 의 혼합물을 제작하고, -20℃ 로 냉각한 후에, 전처리를 실시한 셀룰로오스가 들어있는 반응 용기에 한 번에 첨가하였다. 30 분 경과 후, 외부 온도를 20℃ 까지 상승시켜, 5 시간 반응시켰다. 반응 용기를 5℃ 의 빙수욕에서 냉각하고, 약 5℃ 로 냉각한 12.5질량% 함수 아세트산 2400g 을 1 시간에 걸쳐 첨가하였다. 내온을 30℃ 로 상승시켜, 1 시간 교반했다. 이어서 반응 용기에, 아세트산 마그네슘 4 수화물의 50질량% 수용액을 100g 첨가하고, 30 분간 교반했다. 아세트산 1000g, 50질량% 함수 아세트산 2500g 을 서서히 첨가하여 셀룰로오스아세테이트 부틸레이트를 침전시켰다. 얻어진 셀룰로오스아세테이트 부틸레이트의 침전은 온수에서 세정했다. 이때의 세정 조건을 변화시킴으로써, 잔 황산근량을 변화시킨 셀룰로오스아세테이트 부틸레이트를 얻을 수 있다. 세정 후, 0.005질량% 수산화 칼슘 수용액 중에서 0.5 시간 교반하고, 다시 세정액의 pH 가 7 이 될 때까지 물로 세정한 후, 70℃ 에서 건조시켰다. 얻어진 셀룰로오스아세테이트 부틸레이트는 아세틸화도 0.84, 부티릴화도 2.12, 중합도 268 이었다.

이하에 실시예와 비교예를 들어 본 발명의 특징을 더욱 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 처리 순서 등은, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한 적절하게 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 구체예에 의해 한정적으로 해석되어야 할 것은 아니다.

《실시예 101 ~ 실시예 110, 비교예 101 ~ 비교예 105》

(소재)

하기 소재를 사용하여 필름을 제조했다.

1) 폴리머

각 실시예 및 비교예에 있어서, 하기 표 1 에 기재된 폴리머를 하기의 방법에 따라 각각 조제했다. 조제한 폴리머를 120℃ 에 가열하여 건조시키고, 함수율을 0.5질량% 이하로 한 후, 30질량부를 사용했다.

·폴리머 A:

하기 방법에 따라, 표 1 에 있어서의 「폴리머 A」로서 셀룰로오스아세테이트 부틸레이트 (아세틸 치환도 1.29, 부티릴 치환도 1.66, 중합도 230) 를 조제했다.

측매로서의 황산 (셀룰로오스 100질량부에 대해서 7.8질량부) 과 카르복실산 무수물의 혼합물을 -20℃ 로 냉각한 후 셀룰로오스에 첨가하고, 40℃ 에서 아실화를 실시했다. 이때, 카르복실산 무수물의 종류 및 그 양을 조정함으로써, 아실기의 종류 및 그 치환비를 조정했다. 또 아실화 후에 40℃ 에서 숙성하여 전체 치환도를 조정했다. 이렇게 하여 얻은 셀룰로오스 아실레이트의 치환도 및 중합도는 하기의 방법으로 구했다.

[치환도]

셀룰로오스아실레이트의 아실 치환도는, Carbohydr.Res.273(1995)83-91 (테즈카외) 에 기재의 방법에서 ^{13}C -NMR 에 의해 구했다.

[중합도]

제조한 셀룰로오스아실레이트를 절대 건조시킨 후, 약 0.2g 을 정칭 (精秤) 하고, 디클로로메탄:에탄올 = 9:1 (질량비) 의 혼합 용제 100mL 에 용해했다. 이것을 오스트발트 점도 합계에서 25℃ 에서 낙하 초수를 측정하고, 중합도 DP 를 이하의 식에 의해 구했다.

$$\eta_{\text{rel}} = T/T_0$$

$$[\eta] = \ln(\eta_{\text{rel}})/C$$

$$\text{DP} = [\eta]/K_m$$

[식 중, T 는 측정 시료의 낙하 초수, T_0 은 용제 단독의 낙하초수, ln 은 자연대수, C 는 농도 (g/L), K_m 은 6×10^{-4} 이다.]

·폴리머 B:

상기 폴리머 A 의 조제 방법에 따라, 표 1 에 있어서의 「폴리머 B」로서 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트 (아세틸 치환도 0.32, 프로피오닐 치환도 2.60, 중합도 250) 를 조제했다.

·폴리머 C:

상기 폴리머 A 의 조제 방법에 따라, 표 1 에 있어서의 「폴리머 C」로서 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트 (아세틸 치환도 0.15, 프로피오닐 치환도 2.78, 중합도 250) 를 조제했다.

·폴리머 D:

상기 폴리머 A 의 조제 방법에 따라, 표 1 에 있어서의 「폴리머 D」로서 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트 (아세틸 치환도 0.12, 프로피오닐 치환도 2.75, 중합도 250) 를 조제했다.

·폴리머 E:

상기 폴리머 A 의 조제 방법에 따라, 표 1 에 있어서의 「폴리머 E」로서 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트 (아세틸 치환도 2.00, 프로피오닐 치환도 0.80, 중합도 270) 를 조제했다.

·폴리머 F:

표 1 에 있어서의 「폴리머 F」로서는, 이스트만케미컬자판 (주) 제조의 「CAB381-20」 (아세틸 치환도 1.00, 부티릴 치환도 1.66, 중합도 220) 을 사용했다.

·폴리머 G:

표 1 에 있어서의 「폴리머 G」로서는, 이스트만케미컬자판 (주) 제조의 CAP482-20 (아세틸 치환도 0.18, 프로피오닐 치환도 2.49, 중합도 240) 을 사용했다.

2) 용매

각 실시예 및 비교예에 있어서, 하기 표 1 에 따라 하기 용매 A 또는 B 를 사용했다. 또한, 하기 용매의 함수율은, 모두 0.2 질량% 이하였다.

·용매 A: 디클로로메탄/부탄올 (92/8질량부)

·용매 B: 디클로로메탄/메탄올/부탄올 (81/15/4질량부)

3) 첨가제

각 실시예 및 비교예에 있어서, 하기 표 1 에 따라 하기 조성의 첨가제 A ~ E 중 어느 하나를 사용했다. 표 1 에 있어서의 첨가제의 사용량은, 폴리머 100질량부에 대한 첨가량을 나타낸다.

·첨가제 A:

트리페닐포스페이트 (1.2질량부)

비페닐디페닐포스페이트 (0.6질량부)

Sumisorb130 (스미토모 화학 공업 (주) 제조) (0.6질량부)

이산화규소 미립자 (입자 사이즈 20nm, 모스 경도 약 7) (0.08질량부)

·첨가제 B:

트리틸알코올 (1.8질량부)

Sumisorb130 (스미토모 화학 공업 (주) 제조) (0.6질량부)

이산화규소 미립자 (입자 사이즈 20nm, 모스 경도 약 7) (0.08질량부)

·첨가제 C:

벤젠술폰아닐리드 (1.8질량부)

Sumisorb130 (스미토모 화학 공업 (주) 제조) (0.6질량부)

이산화 규소 미립자 (입자 사이즈 20nm, 모스 경도 약 7) (0.08질량부)

·첨가제 D:

트리페닐포스페이트 (0.2질량부)

비페닐디페닐포스페이트 (0.1질량부)

이산화규소 미립자 (입자 사이즈 20nm, 모스 경도 약 7) (0.08질량부)

·첨가제 E:

트리페닐포스페이트 (2.4질량부)

비페닐디페닐포스페이트 (1.2질량부)

Sumisorb130 (스미토모 화학 공업 (주) 제조) (0.6질량부)

이산화규소 미립자 (입자 사이즈 20nm, 모스 경도 약 7) (0.08질량부)

·첨가제 F:

폴리에틸렌글리콜 (분자량 600) (2.4질량부)

Sumisorb130 (스미토모 화학 공업 (주) 제조) (0.6질량부)

비스(2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페닐) 펜타에리트리톨디포스파이트 (0.009질량부)

이산화규소 미립자 (입자 사이즈 20nm, 모스 경도 약 7) (0.08질량부)

·첨가제 G:

글리세린디아세테이트올레이트 (2.4질량부)

Sumisorb130 (스미토모 화학 공업 (주) 제조) (0.6질량부)

비스(2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페닐) 펜타에리트리톨디포스파이트 (0.009질량부)

이산화규소 미립자 (입자 사이즈 20nm, 모스 경도 약 7) (0.08질량부)

(용액 유연 제막)

1) 팽윤, 용해

각 실시예 및 비교예에 있어서, 교반 날개를 갖고 외주를 냉각수가 순환하는 400리터의 스테인리스제 용해 탱크에, 표 1 기재의 용매 및 첨가제를 투입하여 교반, 분산시키면서, 상기 폴리머를 서서히 첨가하였다. 투입 완료 후, 실온에서 2시간 교반하고, 3 시간 팽윤시킨 후에 재차 교반을 실시해, 폴리머 용액을 얻었다.

또한, 교반에는, 15m/sec (전단 응력 $5 \times 10^4 \text{kgf/m/sec}^2 [4.9 \times 10^5 \text{N/m/sec}^2]$) 의 주속에서 교반하는 디졸버 타입의 편심 교반축 및 중심축으로 앵커 날개를 가져 주속 1m/sec (전단 응력 $1 \times 10^4 \text{kgf/m/sec}^2 [9.8 \times 10^4 \text{N/m/sec}^2]$) 에서 교반하는 교반축을 사용했다. 팽윤은, 고속 교반축을 정지하고, 앵커 날개를 갖는 교반축의 주속을 0.5m/sec 로서 실시했다.

2) 여과

얻어진 폴리머 용액을, 절대 여과 정밀도 0.01mm 의 여지 (#63, 토요 여지 (주) 제조) 에서 여과하고, 추가로 절대 여과 정밀도 2.5 μm 의 여지 (FH025, 폴사 제조) 에서 여과하여 폴리머 용액을 얻었다.

3) 유연, 건조

(투명 폴리머 필름의 제작)

상기 폴리머 용액을 30℃ 에 가온하고, 유연 기서 (일본 공개특허공보 평11-314233호에 기재) 를 통해서 15℃ 로 설정한 밴드 길이 60m 의 경면 스테인리스 지지체 상에 유연했다. 유연 스피드는 15m/분, 도포 폭은 200cm 로 했다. 유연부 전체의 공간 온도는, 15℃ 로 설정했다. 그리고, 유연부의 종점부로부터 50cm 앞에서, 유연하여 회전해 온 폴리머 필름을 밴드로부터 박리하여, 45℃ 의 건조풍을 송풍했다. 이어서 100℃ 에서 5 분, 다시 110℃ 에서 10 분 건조시킨 후, 30 초에서 필름을 실은까지 냉각하고, 목적물인 투명 폴리머 필름 (셀룰로오스아실레이트 필름) 을 얻었다. 얻어진 필름은 양 가장자리를 3cm 재단하고, 다시 단으로부터 2 ~ 10mm 의 부분에 높이 125 μ m 의 두께이고 가공 (널링) 을 부여해, 1000m 롤상으로 감았다 (실시에 101 ~ 105, 109, 110, 비교예 101 ~ 105).

(용융 제막)

1) 펠릿화

각 실시예 및 비교예에 있어서, 진공 배기 챔부 2 축 혼련 압출기에, 표 1 기재의 폴리머, 첨가제를 투입하고, 스크루 회전수 300rpm, 혼련 시간 40 초, 압출량 200kg/hr 로 다이로부터 압출하고, 60℃ 의 수중에서 고화한 후에 재단하여, 직경 2mm, 길이 3mm 의 원주상의 펠릿을 얻었다.

2) 여과, 용융 압출

상기 방법으로 조제한 펠릿을, 노점 온도 -40℃ 의 탈습풍을 사용하여 100℃ 에서 5 시간 건조시키고 함수율을 0.01질량% 이하로 했다. 이것을 80℃ 의 호퍼에 투입하고, 용융 압출기의 입구 온도 (T1) 를 190℃, 출구 온도 (T2) 를 210℃, 다이의 온도 (T3) 를 220℃ 로 조정했다. 또한, 이것에 사용한 스크루의 직경 (출구측) 은 60mm, L/D=50, 압축비 4 었다. 스크루의 입구측은 스크루 내부에 펠릿의 (Tg-5℃) 의 오일을 순환하여 냉각했다. 수지의 배럴 내의 체류 시간은 5 분이 었다. 배럴 내의 온도는, 배럴 입구가 최저 온도가 되고, 배럴 출구가 최고 온도가 되도록 설정했다. 압출기로부터 압출된 수지는 기어 펌프에서 일정량 계량되어 송출되는데, 이때 기어 펌프 전의 수지 압력이 10MPa 의 일정 압력에서 제어할 수 있도록, 압출기의 회전수를 변경시켰다. 기어 펌프로부터 송출된 펠트 수지는 여과 정밀도 5 μ m 의 리프디스크필터에서 여과하고, 스태틱 믹서를 경유하여 슬릿 간격 0.8mm 의 행거 코트 다이로부터 압출하고, (Tg-10℃) 의 캐스팅 드럼에서 고화했다. 이때, 각 수준 정전 인가법 (10kV 의 와이어를 펠트의 캐스팅 드럼으로의 착지점으로부터 10cm 인 곳에 설치) 을 사용하여 양단 10cm 씩 정전 인가를 실시했다. 고화한 펠트를 캐스팅 드럼으로부터 박리하고, 권취 직전에 양 가장자리를 7.5cm 재단하고, 양단에 폭 10mm, 높이 50 μ m 의 널링을 부착한 후, 30m/분에 3000m 권취하였다. 필름의 폭은 1.5m 었다 (실시에 106 ~ 108).

(투명 폴리머 필름의 평가)

얻어진 각 투명 폴리머 필름에 대해서 하기의 평가를 실시했다. 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.

[면형상]

필름 면형상은, 얻어진 투명 폴리머 필름의 표면을 육안에 의해 관찰하고, 다음의 평가 척도에 따라 평가했다.

○: 필름의 표면에 횡단 불균일이나 요철이 관찰되지 않았다.

×: 필름의 표면에 현저한 물결이 발생하여, 광학 필름으로서는 적용할 수 없었다.

××: 지지체 상의 도프를 충분히 건조시키지 못하고, 지지체 상에 현저한 박리 잔여물이 생겨, 박리할 수 없었다.

[리타데이션]

상기 서술한 방법으로 투명 폴리머 필름의 리타데이션값을 측정했다.

[투습도]

상기 서술한 방법으로 투명 폴리머 필름의 막 두께 80 μ m 환산의 투습도를 측정했다.

[표 1]

	폴리머	용매종류	첨가제 종류	첨가량 (질량부)	막 두께 [μm]	필름면형 상	Re평균값 [nm]	Rth평균 값[nm]	Re (700)-Re (400) [nm]	Rth (700)- Rth(400) [nm]	Re (10%)- Re(80%) [nm]	Rth (10%)- Rth(80%) [nm]	투습도 80 μm 환 산[g/m ² · day]
실시예 101	폴리머 A	용매A	첨가제C	8.3	80	○	1	6	1	12	0	1	750
실시예 102	폴리머 A	용매A	첨가제B	8.3	80	○	2	15	1	15	0	2	830
실시예 103	폴리머 B	용매A	첨가제A	8.3	80	○	1	1	2	14	1	8	840
실시예 104	폴리머 C	용매A	첨가제A	8.3	80	○	0	0	2	15	0	9	840
실시예 105	폴리머 D	용매B	첨가제C	8.3	80	○	1	-2	1	13	1	14	830
실시예 106	폴리머 A	-	첨가제F	10.3	80	○	1	5	2	15	1	6	840
실시예 107	폴리머 A	-	첨가제G	10.3	80	○	2	10	2	16	1	7	860
실시예 108	폴리머 B	-	첨가제F	10.3	80	○	2	2	3	14	1	5	890
비교예 101	폴리머 E	용매B	첨가제A	8.3	80	○	5	34	2	14	2	19	810
비교예 102	폴리머 F	용매B	첨가제A	8.3	80	○	7	24	1	14	1	11	730
비교예 103	폴리머 G	용매B	첨가제A	8.3	80	○	6	33	1	14	2	21	810
비교예 104	폴리머 D	용매A	첨가제E	14.3	80	×	측정불능	측정불능	측정불능	측정불능	측정불능	측정불능	측정불 능
실시예 109	폴리머 A	용매A	첨가제C	8.3	60	○	1	5	1	9	0	1	740
실시예 110	폴리머 A	용매A	첨가제C	8.3	100	○	3	8	2	14	1	2	750
비교예 105	폴리머 A	용매A	첨가제C	8.3	(230)	×	측정불능	측정불능	측정불능	측정불능	측정불능	측정불능	측정불 능

《실시예 201》

(광학 보상 필름의 제작)

실시예 101 에서 얻어진 투명 폴리머 필름을 일본 공개특허공보 2003-315541호의 실시예 1 에 기재된 방법에 준하여 광학 보상 필름 시료를 제작했다.

구체적으로는, 2,2'-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물 (6FDA) 과, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐 (TFMB) 로부터 합성된 폴리이미드 (질량 평균 분자량 (Mw) 7만, Δn 이 약 0.04) 를, 시클로헥사논 (용매) 에 용해하고, 25질량% 에 조제한 용액을, 실시예 101 에 있어서 얻어진 투명 폴리머 필름 상에 도포했다. 그 후 100℃ 에서 10 분 열처리 하고, 열처리 후, 130℃ 에서 15% 세로 1 축 연신함으로써 막 두께 5.7 μm 의 폴리이미드층이 실시예 1 에서 얻어진 투명 폴리머 필름 상에 형성된 광학 보상 필름을 얻었다. 이 광학 보상 필름의 광학 특성은, Re=70nm, Rth=220nm, 배향축의 어긋남 각도는 $\pm 0.3^\circ$ 이내에서, $n_x > n_y > n_z$ 의 복굴절층을 갖는 광학 보상 필름이었다.

《실시에 202》

실시에 201 에 있어서, 실시예 101 에서 얻어진 투명 폴리머 필름 대신에 실시예 106 에서 얻어진 투명 필름으로 변경한 것 이외에는 실시예 201 과 동일하게 하여 광학 보상 필름을 얻었다. 이 광학 보상 필름의 광학 특성은, $Re=75nm$, $Rth=260nm$ 였다.

《비교예 201》

실시에 201 에 있어서, 실시예 101 에서 얻어진 투명 폴리머 필름 대신에 비교예 101 에서 얻어진 투명 필름으로 변경한 것 이외에는 실시예 201 과 동일하게 하여 광학 보상 필름을 얻었다. 이 광학 보상 필름의 광학 특성은, $Re=75nm$, $Rth=260nm$ 였다.

《실시에 301 ~ 310, 비교예 301 ~ 307》

(편광판의 제작)

얻어진 필름을 비누화 처리하고, 편광판을 제작했다.

1) 필름의 비누화

수산화 나트륨 360질량부를 물 3000질량부에 용해시켜 알칼리 수용액을 조제하고, 알칼리 용액조로 옮긴 후, 액체의 온도를 $55^{\circ}C$ 에 조정했다. 이 비누화액에 표 2 의 필름 A 및 필름 B 란에 기재된 필름을 2 분간 침지 한 후, 필름을 물 세정하고, 그 후, $0.05mol/L$ 의 황산 수용액에 30 초 침지한 후, 다시 수세욕을 통했다. 그리고, 에어 나이프에 의한 탈수를 3 회 반복하고, 물을 빼낸 후에 $70^{\circ}C$ 의 건조 존에 15 초간 체류시켜 건조시키고, 비누화 처리한 필름을 제작했다.

2) 편광층의 제작

일본 공개특허공보 2001-141926호의 실시예 1 에 따라, 2 대의 님롤 간에 주축 차이를 주어 길이 방향으로 연신하여, 두께 $20\mu m$ 의 편광층을 조제했다.

3) 부착

이렇게 하여 얻은 편광층과, 상기 비누화 처리한 필름 중에서 2 장 선택(각각 필름 A, 필름 B 로 하고, 하기 표 2 에 각 실시예 및 비교예에 있어서의 조합을 기재했다.), 필름의 비누화면을 편광막측에 배치하고, 이들로 상기 편광층을 헹지한 후, PVA ((주) 쿠라레 제조, PVA-117H) 3% 수용액을 접착제로 하여, 편광층과 필름의 길이 방향이 직교하도록 부착하였다.

또한, 하기 표 2 중, 「TD80UF」 란, 후지텍 TD80UF (후지 사진 필름 (주) 제조; $40^{\circ}C$ ·상대 습도 90% 에 있어서의 투습도 $=430g/(m^2 \cdot day)$ (막 두께 $80\mu m$ 환산)) 를 나타내고, 「TF80UL」 란, 후지텍 TF80UL (후지 사진 필름 (주) 제조; $40^{\circ}C$ ·상대 습도 90% 에 있어서의 투습도 $=430g/(m^2 \cdot day)$ (막 두께 $80\mu m$ 환산), $|Re|=7nm$, $|Rth|=52nm$, $Re(700)-Re(400)=11nm$, $Rth(700)-Rth(400)=23nm$, $Re(10\%)-Re(80\%)=12nm$, $Rth(10\%)-Rth(80\%)=35nm$) 를 나타내고, 「폴리카보네이트」 란, 팬라이트 C1400 (테이진 화성 (주) 제조; $40^{\circ}C$ ·상대 습도 90% 에 있어서의 투습도 $=30g/(m^2 \cdot day)$ (막 두께 $80\mu m$ 환산)) 을 나타내고, 「COC1」 란, 아톤필름 (막 두께 $80\mu m$, JSR (주) 제조; $40^{\circ}C$ ·상대 습도 90% 에 있어서의 투습도 $=30g/(m^2 \cdot day)$ (막 두께 $80\mu m$ 환산)) 을 나타낸다. 또, 「COC2」 란, 제오노아필름 (막 두께 $100\mu m$, 닛폰 제온 제조; $40^{\circ}C$ ·상대 습도 90% 에 있어서의 투습도 $=0g/(m^2 \cdot day)$ (막 두께 $80\mu m$ 환산), $Re=5nm$, $Rth=6nm$, $Re(700)-Re(400)=1nm$, $Rth(700)-Rth(400)=1nm$, $Re(10\%)-Re(80\%)=0nm$, $Rth(10\%)-Rth(80\%)=1nm$) 를 나타낸다.

(편광판의 평가)

[초기 편광도]

상기 편광판의 편광도를 상기 서술한 방법으로 산출했다. 결과를 하기 표 2 에 나타낸다.

[경시 편광도]

상기 편광판의 필름 A 측을 점착제로 유리판에 부착하고, 60℃·상대 습도 95% 의 조건에서 500 시간 방치하고, 방치 후의 편광도 (경시 편광도) 를 상기 서술한 방법으로 산출했다. 결과를 하기 표 2 에 나타낸다. 본 발명의 투명 폴리머 필름의 투습도는 「TD80UF」 등의 시판 셀룰로오스아세테이트 필름과 비교하여 높기 때문에, 편광판의 편광도 저하가 염려되지만, 이러한 배치로 유리판에 부착시킴으로써, 편광도 저하를 회피할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[표 2]

	필름A	필름B	초기편광도[%]	경시편광도[%]시L
실시예301	실시예 101	TD80UF	99.9	99.9
실시예302	실시예 102	TD80UF	99.9	99.9
실시예303	실시예 103	TD80UF	99.9	99.9
실시예304	실시예 104	TD80UF	99.9	99.9
실시예305	실시예 105	TD80UF	99.9	99.9
실시예306	실시예 106	TD80UF	99.9	99.9
실시예307	실시예 107	TD80UF	99.9	99.9
실시예308	실시예 108	TD80UF	99.9	99.9
실시예309	실시예 109	TD80UF	99.9	99.9
실시예310	실시예 110	TD80UF	99.9	99.9
비교예301	폴리카보네이트	폴리카보네이트	(부착성 불충분 때문에, 측정불능)	
비교예302	COC1	COC1	(부착성 불충분 때문에, 측정불능)	
비교예303	COC2	COC2	(부착성 불충분 때문에, 측정불능)	
비교예304	비교예 101	TD80UF	99.9	99.9
비교예305	비교예 102	TD80UF	99.9	99.9
비교예306	비교예 103	TD80UF	99.9	99.9
비교예307	TF80UL	TF80UL	99.9	99.9

《실시예 311 ~ 312, 비교예 308》

실시예 301 에 있어서, 표 3 기재된 필름을 사용하고, 또한 상기 「1) 필름의 비누화」 에 있어서의 비누화면을, 폴리이미드를 도포하고 있지 않은 측에 변경하고, 상기 「3) 부착」 에 있어서 광학 보상 필름의 지상측 방향과 편광판의 흡수축이 직교하도록 부착한 것 이외에는 실시예 301 과 동일하게 하여 편광판을 제작하고, 동일한 평가를 행했다. 결과를 하기 표 3 에 나타낸다.

[표 3]

편광판	필름A	필름B	초기편광도[%]	경시편광도[%]
실시예311	실시예201	TD80UF	99.9	99.9
실시예312	실시예202	TD80UF	99.9	99.9
비교예308	비교예201	TD80UF	99.9	99.9

또한, 비교예 304 ~ 308 의 편광판은, 초기 편광도 및 시간 경과에 따른 편광도에 대해서는 실시예 301 ~ 312 의 편광판과 동일한 성능을 가지고 있었지만, 후술하는 바와 같이 액정 표시 장치에 설치한 결과, 시야각 특성이나 색 변화에 떨어지는 것이었다.

《실시예 401 ~ 410》

(액정 표시 장치로의 실장 평가)

각 실시예에 있어서의 투명 폴리머 필름, 광학 보상 필름 및 편광판을 사용하여, 액정 표시 장치에 실장 평가함으로써, 그 광학 성능이 충분한지 확인 테스트를 실시했다. 또한, 여기에서는 IPS 형, VA 형, 및 OCB 형 액정 셀을 사용했는데, 본 발명의 투명 플라스틱 필름, 광학 보상 필름 및 편광판의 용도는 액정 표시 장치의 동작 모드로 한정되는 경우는 없다.

(IPS 형 액정 표시 장치로의 실장 평가 1)

아톤필름(JSR(주) 제조)을 1축 연신하여, Re가 270nm, Rth가 0nm인 광학 보상 필름을 제작했다. 이것에 실시예 301 ~ 310의 편광판을, 광학 보상 필름의 면내의 지상축 방향과 편광판의 투과축이 직교하도록 부착하여 광학 보상 기능을 갖게 한 적층체를 제작하고, 각각 실시예 401 ~ 410으로 했다.

실시예 401 ~ 410에 있어서, 상기 적층체를 각각 2세트씩 제작하고, 광학 보상 필름이 각각 액정 셀층이 되도록, 「실시예 401 ~ 410에 있어서의 적층체/IPS 형의 액정 셀/실시예 401 ~ 410에 있어서의 적층체」의 순서대로 중첩하여 형성한 액정 표시 장치를 제작했다. 이때, 상하의 편광판의 투과축을 직교시켜, 상층의 편광판의 투과축은 액정 셀의 분자 타원에 있어 가장 긴 직경 방향과 평행(즉 광학 보상층의 지상축과 액정 셀의 분자 길이축 방향과는 직교)으로 했다. 액정 셀이나 전극·기관은 IPS로서 종래부터 사용되고 있는 것을 그대로 사용했다. 또, 액정 셀의 배향은 수평 배향이고, 액정은 양의 유전율 이방성을 가지고 있고, IPS 액정용으로 개발되어 시판되고 있는 것을 사용했다. 액정 셀의 물성은, 액정의 Δn : 0.099, 액정층의 셀 갭: 3.0 μ m, 프레틸트각: 5°, 러빙 방향: 기관 상하 모두 75°였다.

상기와 같이 제작한 모든 액정 표시 장치에 있어서, 장치 정면으로부터의 방위각 방향 45°, 극각 방향 70°에 있어서의 흑표시시의 광 누설 비율을 측정한 결과, 0.10% 이하로 양호한 시야각 특성이고, 리타레이션의 파장 분산성이 작기 때문에, 표시 색이 우수한 것도 알 수 있었다.

이에 대해서, 비교예 304 ~ 307의 편광판을 사용하여, 완전히 동일한 평가를 실시했는데, 모든 액정 표시 장치에 있어서, 광 누설 비율이 0.5% 정도로 시야각 특성에 떨어지는 것을 알 수 있었다.

또한, 실시예 101 ~ 110에 있어서의 투명 폴리머 필름을 사용한 액정 표시 장치에서는, 리타레이션의 습도 의존성이 작다. 그 때문에, 비교예 101 ~ 103에 있어서의 투명 폴리머 필름을 사용한 액정 표시 장치에 있어서, 외부 습도 변화에 의한 빛 누설 비율의 변화가 관측된 것에 대해서, 실시예 101 ~ 110에 있어서의 투명 폴리머 필름을 사용한 액정 표시 장치에서는 그러한 문제는 발생하지 않는 것을 알 수 있었다.

(IPS 형 액정 표시 장치로의 실장 평가 2)

1장의 유리 기관 상에, 인접하는 전극 간의 거리가 20 μ m가 되도록 전극을 배치 형성하고, 그 위에 폴리이미드 막을 배향막으로서 형성하고, 러빙 처리를 행했다. 별도로 준비한 1장의 유리 기관의 일방의 표면에 폴리이미드 막을 형성하고, 러빙 처리를 행하여 배향막으로 했다. 2장의 유리 기관을, 배향막끼리를 대향시켜, 기관의 간격(갭; d)을 3.9 μ m로 하고, 2장의 유리 기관의 러빙 방향이 평행이 되도록 하여 중첩하여 부착하고, 이어서 굴절률 이방성(Δn)이 0.0769 및 유전율 이방성($\Delta \epsilon$)이 양인 4.5인 네마틱 액정 조성물을 봉입했다. 액정층의 d· Δn 의 값은 300nm였다.

이 IPS 모드 액정 셀의 일방에, 실시예 302의 편광판의 흡수축이 액정 셀의 러빙 방향과 평행하게 되도록, 또한 필름 A축이 액정 셀층이 되도록 부착하였다. 계속해서, 액정 셀의 타방에 비교예 306에 있어서의 편광판을 크로스니콜의 배치에서 부착하여, 실시예 302의 편광판층에 백라이트가 배치되도록 액정 표시 장치를 제작했다.

이상과 동일하게 실시예 302의 편광판 대신에 비교예 306에 있어서의 편광판을 사용하여 실장 평가를 실시하고, 액정 표시 장치의 흑의 색을 극각 60°에 있어서의 전체 방위각 방향의 변화(Δuv)로 평가한 결과, 실시예 302를 사용했을 경우에는, Δuv 가 0.05 이하가 되어, 실질적으로 색 변화는 느껴지지 않았는데 비하여, 비교예 306에 있어서의 편광판을 2장 사용했을 경우에는, Δuv 가 0.05를 초과해 버려, 색 변화가 분명하게 인정되었다. 게다가, Re나 Rth가 작고, 파장의존성도 작은 본 발명의 투명 필름 및 편광판을 사용함으로써, 색 변화가 개선되는 것도 알 수 있었다.

(VA 형, OCB 형 액정 표시 장치로의 실장 평가)

실시에 101 ~ 107 의 필름을 사용하여, 일본 공개특허공보 평10-48420호의 실시예 1 에 기재된 액정 표시 장치, 일본 공개특허공보 평9-26572호의 실시예 1 에 기재된 디스코틱 액정 분자를 포함한 광학 이방성층, 폴리비닐알코올을 도포한 배향막, 일본 공개특허공보 2000-154261호의 도 2 ~ 도 9 에 기재된 VA 형 액정 표시 장치, 일본 공개특허공보 2000-154261호의 도 10 ~ 도 15 에 기재된 OCB 형 액정 표시 장치에서의 평가를 한 결과, 어느 경우에 있어서도 콘트라스트 시야각이 양호한 성능이 얻어졌다.

(VA 형 액정 표시 장치로의 실장 평가)

실시에 311 의 광학 보상 필름층이 액정 셀층이 되도록 점착제로 VA 형 액정 표시 장치에 부착하였다. 또한, 액정 셀의 반대측에는 편광판의 흡수축끼리가 직교하도록 비교예 311 에 있어서의 편광판을 점착제를 통하여 VA 액정 패널에 부착하였다. 이상과 같이 하여 얻어진 액정 표시 장치의 시야각 특성을 측정한 결과, 양호한 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다.

마찬가지로 실시예 311 대신에 실시예 312 를 사용하여 실장 평가를 실시했는데, 실시예 311 의 경우와 마찬가지로 양호한 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다.

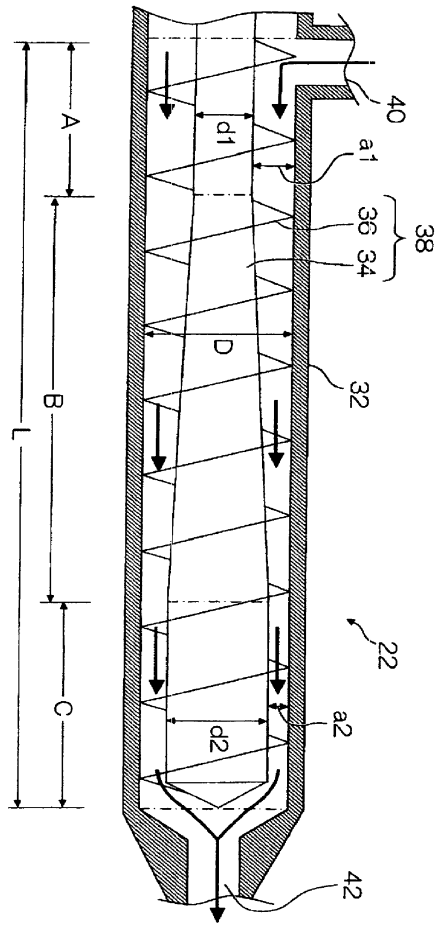
이에 대해서, 실시예 311 대신에 비교예 308 을 사용하여 실장 평가를 실시한 결과, 비교예 308 을 사용했을 경우에는 좌우 상하의 시야각이 열악해지는 것을 알 수 있고, 본 발명의 투명 폴리머 필름, 광학 보상 필름 및 편광판이 VA 용의 위상차 필름으로서도 우수한 것을 알 수 있었다.

산업상 이용 가능성

본 발명에 의하면, 적당한 투습도를 갖고, 파장이나 측정 환경에 의하지 않고 R_e 와 R_{th} 가 작은 투명 폴리머 필름을 제공할 수 있고, 또한 우수한 광학 보상 필름을 제공할 수 있다. 또, 본 발명의 투명 폴리머 필름은 적당한 투습도를 갖기 때문에, 편광막과 온라인에서 부착할 수 있고, 시인성이 우수한 편광판이나 신뢰성이 높은 액정 표시 장치를 생산적으로 제공할 수 있다. 따라서, 본 발명은 산업상의 사용 가능성이 높다.

도면

도면1



专利名称(译)	透明聚合物膜，使用其的光学补偿膜，偏振片和液晶显示器		
公开(公告)号	KR1020070061529A	公开(公告)日	2007-06-13
申请号	KR1020077004897	申请日	2005-08-31
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	SASADA YASUYUKI		
发明人	SASADA, YASUYUKI		
IPC分类号	G02F1/1335 B32B7/02 B32B23/20 G02B5/30		
CPC分类号	G02F2201/50 C08J2301/14 G02F1/133528 G02B5/305 G02F1/13363 B32B23/20 C08J5/18 Y10T428/1036 Y10T428/249953		
代理人(译)	韩国专利公司		
优先权	2004255180 2004-09-02 JP 2005210474 2005-07-20 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

透明聚合物薄膜的膜厚度80μm的水蒸气透过率得到满足的延迟，水蒸气透过性，光学各向异性，偏振膜。

