

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101184601 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 200680018804. 8  
 (22) 申请日 2006. 05. 24  
 (30) 优先权数据  
 157814/2005 2005. 05. 30 JP  
 (85) PCT申请进入国家阶段日  
 2007. 11. 28  
 (86) PCT申请的申请数据  
 PCT/JP2006/310829 2006. 05. 24  
 (87) PCT申请的公布数据  
 W02006/129685 EN 2006. 12. 07  
 (73) 专利权人 富士胶片株式会社  
 地址 日本国东京都  
 (72) 发明人 大岁正明 桥本齐和  
 (74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
 公司 11021  
 代理人 陈平  
 (51) Int. Cl.  
 B29C 47/92 (2006. 01)  
 B29C 47/14 (2006. 01)  
 B29C 47/88 (2006. 01)

C08J 5/18 (2006. 01)  
 G02B 5/30 (2006. 01)  
 C08L 1/00 (2006. 01)  
 B29L 7/00 (2006. 01)

(56) 对比文件  
 JP 2001-30337 A, 2001. 02. 06, 权利要求书、  
 说明书第 50 段、附图。

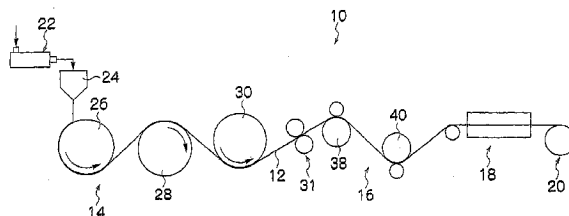
全文。  
 审查员 郑楠

权利要求书 1 页 说明书 48 页 附图 7 页

(54) 发明名称  
 用于制备热塑性膜的方法

(57) 摘要

本发明提供一种制备热塑性膜的方法,所述的热塑性膜具有小的延迟分布和优异的光学性质。在通过将熔融树脂从模头挤出成为片材并且将挤出的片材在旋转的冷却鼓上冷却和固化之后,将酰化纤维素膜从冷却鼓上剥离,并且用引出辊引出该膜而制备热塑性膜的方法中,将酰化纤维素膜在引出辊上的张力设置为等于或低于 0.02kgf/mm<sup>2</sup>。



1. 一种制备热塑性膜的方法,其中所述的热塑性膜是混合有不同于酰化纤维素的聚合物成分的酰化纤维素膜,所述的酰化纤维素膜的酰化基团满足下列取代度:

$$2.0 \leq X+Y \leq 3.0,$$

$$0 \leq X \leq 2.0, \text{ 和}$$

$$1.2 \leq Y \leq 2.9,$$

其中 X 是乙酰基的取代度,并且 Y 是丙酰基、丁酰基、戊酰基和己酰基的取代度之和,

该方法包括以下步骤:将熔融树脂从模头挤出成为片材的形式,将挤出的片材在运行或旋转的冷却载体上冷却和固化,然后将该膜从所述的冷却载体上剥离,并且用引出辊引出该膜,所述方法包括:

将所述的膜在所述的引出辊上的引出张力设置为等于或低于  $0.02\text{kgf/mm}^2$ ,并且将所述的引出辊的表面温度控制为  $T_g-110^\circ\text{C}$  至  $T_g-30^\circ\text{C}$ ,其中  $T_g$  表示所述的熔融树脂的玻璃化转变温度。

2. 根据权利要求 1 的用于制备热塑性膜的方法,其中所述的引出辊是用一对旋转辊夹持并且输送所述膜的夹辊,或者是在旋转辊的表面上产生吸力以输送所述膜的吸辊。

3. 根据权利要求 2 的用于制备热塑性膜的方法,其中所述的吸辊是在膜宽度方向的中心部分的直径大于末端部分的直径的冠状辊,或者是在膜宽度方向上的末端部分的直径大于中心部分的直径的凹状辊。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任何一项的用于制备热塑性膜的方法,其中由所述引出辊引出的膜的面内延迟  $R_e$  为  $-10\text{nm}$  至  $90\text{nm}$ ,并且在厚度方向上的延迟  $R_{th}$  为  $0$  至  $90\text{nm}$ 。

5. 根据权利要求 1 至 3 中任何一项的用于制备热塑性膜的方法,其中由所述引出辊引出的膜的  $R_e$  和  $R_{th}$  在宽度方向和长度方向上的波动都小于或等于  $10\text{nm}$ 。

6. 一种制备热塑性膜的方法,其中将由权利要求 1 的方法制备的未拉伸的酰化纤维素膜在膜的长度方向和宽度方向中的至少一个方向上拉伸  $1\%$  以上且  $300\%$  以下。

7. 一种片式偏振器,其中层叠有至少一层由权利要求 1 的方法制备的酰化纤维素膜。

8. 一种液晶显示板用光学补偿膜,其中将由权利要求 1 的方法制备的酰化纤维素膜用作基材。

9. 一种抗反射膜,其中将由权利要求 1 的方法制备的酰化纤维素膜用作基材。

## 用于制备热塑性膜的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于制备热塑性膜的方法,更具体而言,涉及一种用于制备具有适宜于液晶显示器的质量的酰化纤维素膜的方法。

### 背景技术

[0002] 已经进行了尝试,以通过使用已经由拉伸出现面内延迟 (Re) 和厚度上 (across-the-thickness) 延迟 (Rth) 的拉伸酰化纤维素膜作为延迟膜而在液晶显示器元件中实现更宽的视角。

[0003] 拉伸这种酰化纤维素膜的方法包括:例如,在长度上(在纵向方向上)拉伸膜的方法(纵向拉伸);在宽度上(在横向方向上)拉伸膜的方法(横向拉伸);和膜同时进行纵向拉伸和横向拉伸的方法(同时双轴拉伸)。在这些方法中,通常使用纵向拉伸,因为此方法需要的设备紧凑。一般而言,纵向拉伸这样一种方法,将膜在两对或更多对的夹辊之间加热至其玻璃化转变温度 (Tg) 或更高,并且通过控制夹辊的输送速度使得在出口侧的夹辊的速度高于在进口侧的夹辊的速度,在长度上拉伸所加热的膜。

[0004] 在日本专利申请公开 2002-311240 中,描述了纵向拉伸纤维素酯的方法。在此方法中,使纵向拉伸的方向与流延膜形成的方向相反,从而改善在慢轴角度中的不均匀性。在日本专利申请公开 2003-315551 中,描述了用以短的跨度安置的夹辊对进行拉伸的方法,在拉伸区中,长度-宽度比率 (L/W) 大于等于 0.3 且小于等于 2。由此方法,可以改善厚度上的取向 (Rth)。本文所用的术语“长度-宽度比率”是指用于拉伸的相邻夹辊对之间的距离 (L) 除以被拉伸的酰化纤维素膜的宽度 (W) 的值。

### 发明内容

[0005] 但是,在由日本专利申请公开 2002-311240 和日本专利申请公开 2003-315551 得到的拉伸膜中,由于在宽度方向上的末端部分(以下,称作“边缘部分”)中的延迟 Re 和 Rth 大于在中心部分的延迟 Re 和 Rth 并且产生延迟分布,因此存在的问题是,这些膜不适宜于光学膜如片式偏振器、液晶显示板用光学补偿膜和抗反射膜。

[0006] 考虑到这些情形,本发明的一个目的在于提供一种制备具有小的延迟分布和优异的光学性质的热塑性膜的方法,并且提供由该热塑性膜得到的片式偏振器、液晶显示板用光学补偿膜和抗反射膜。

[0007] 为了实现上述目的,本发明的第一方面提供一种制备热塑性膜的方法,该方法包括以下步骤:将熔融树脂从模头挤出成为片材的形式,将挤出的片材在运行或旋转的冷却载体上冷却和固化,然后将该膜从所述的冷却载体上剥离,并且用引出辊引出该膜,该方法包括:将该膜在所述的引出辊上的引出张力设置为等于或低于  $0.02\text{kgf/mm}^2$ 。

[0008] 本发明人对延迟分布产生的原因进行了深入细致的研究,并且得到了以下发现:延迟分布的产生不仅由拉伸方法引起,而且由用于制备未拉伸膜的膜形成方法引起。在膜形成方法中,可以通过如下步骤得到热塑性膜:将熔融树脂从模头中挤出成为片材,将挤出

的片材在冷却载体如冷却鼓上迅速冷却和固化,并且用引出辊将固化的膜从冷却载体上剥离。在宽度方向(以下,称作“边缘部分”),由此得到的膜的末端部分通常厚于中心部分。因此,得到以下发现:在用引出辊将该膜引出时边缘部分的延迟增大,从而产生延迟分布,并且该分布在随后的拉伸方法中扩大。此外,本发明人得到以下发现:膜在引出时的张力(以下,称作“引出张力”)极大地影响在引出辊中的延迟分布的发生,并且通过将引出张力控制为等于或小于 $0.02\text{kgf}/\text{mm}^2$ ,可以抑制影响光学性质的延迟分布的发生。

[0009] 基于这些发现,本发明通过将引出张力设置为等于或小于 $0.02\text{kgf}/\text{mm}^2$ 可以防止在引出辊中延迟分布的发生。因此,可以制造出没有延迟分布并且光学性质优异的膜。这样的膜在随后的步骤中进行拉伸处理时是特别有效的,并且可以防止在随后的拉伸处理中大的延迟分布的发生。即使在随后的步骤中不进行拉伸处理,而在膜形成步骤中同时进行拉伸处理,本发明也是有效的,并且可以制造具有优异光学性质的膜。

[0010] 在本发明中,将在膜从冷却载体上剥离之后直到引出辊的张力称作引出张力。引出张力的值是通过如下方法得到的:使用安置在张力切除辊前面的张力计测量张力,并且将测量的值除以膜的横截面面积。

[0011] 根据本发明的第二方面,提供根据第一方面的用于制备热塑性膜的方法,其中将所述的引出辊的表面温度控制为 $T_g-110^\circ\text{C}$ 至 $T_g-30^\circ\text{C}$ ,其中 $T_g$ 表示熔融树脂的玻璃化转变温度。

[0012] 这是因为,如果引出辊的表面温度高于 $T_g-30^\circ\text{C}$ ,膜在其与引出辊分离后被迅速冷却,并且产生波纹不均匀性;如果引出辊的表面温度低于 $T_g-110^\circ\text{C}$ ,膜在引出辊上被迅速冷却,并且产生波纹不均匀性。

[0013] 根据本发明的第三方面,提供根据第一或第二方面的用于制备热塑性膜的方法,其中所述的引出辊是用一对旋转辊夹持并且输送该膜的夹辊,或者是在旋转辊的表面上产生吸力以输送该膜的吸辊。作为在膜中不产生延迟分布的情况下引出该膜的引出辊,夹辊或吸辊是合适的。

[0014] 根据本发明的第四方面,提供根据第三方面的用于制备热塑性膜的方法,其中所述的吸辊是在膜宽度方向的中心部分的直径大于末端部分的直径的冠状辊,或者是在膜宽度方向上的末端部分的直径大于中心部分的直径的凹状辊。当将吸辊用作引出辊时,可以将宽度方向上的末端部分的引出张力由在中心部分的引出张力变化的冠状辊或凹状辊是合适的。

[0015] 根据本发明的第五方面,提供根据第一至第四方面中任何一方面的用于制备热塑性膜的方法,其中由所述引出辊引出的膜的面内延迟 $R_e$ 为 $-10\text{nm}$ 至 $90\text{nm}$ ,并且在厚度方向上的延迟 $R_{th}$ 为 $0$ 至 $90\text{nm}$ 。通过将引出后的 $R_e$ 和 $R_{th}$ 控制在这样的范围之内,当在随后的步骤中进行拉伸处理时,可以防止影响光学性质的延迟分布的发生。

[0016] 根据本发明的第六方面,提供根据第一至第五方面中任何一方面的用于制备热塑性膜的方法,其中由所述引出辊引出的膜的 $R_e$ 和 $R_{th}$ 在宽度方向和长度方向上的波动都小于或等于 $10\text{nm}$ 。在引出之后,本发明中制备的膜可以将宽度和长度两个方向上的 $R_e$ 和 $R_{th}$ 的波动降低至不超过 $10\text{nm}$ 。

[0017] 根据本发明的第七方面,提供根据第一至第六方面中任何一方面的用于制备热塑性膜的方法,其中所述的热塑性膜是酰化纤维素膜。在制备具有有利的延迟表现的酰化纤

纤维素膜时,本发明是特别有效的。

[0018] 根据本发明的第八方面,提供根据第七方面的用于制备热塑性膜的方法,其中所述的酰化纤维素膜满足下列取代度:

[0019]  $2.0 \leq X+Y \leq 3.0$ ,

[0020]  $0 \leq X \leq 2.0$ ,和

[0021]  $1.2 \leq Y \leq 2.9$ ,

[0022] 其中 X 是乙酰基的取代度,并且 Y 是丙酰基、丁酰基、戊酰基和己酰基的取代度之和。由于满足这些取代度的酰化纤维素膜具有以下特征:低熔点、容易拉伸和优异的耐湿性,因此可以得到作为功能膜如液晶显示元件用延迟膜的优异的拉伸酰化纤维素膜。

[0023] 根据本发明的第九方面,提供一种制备热塑性膜的方法,其中将由第七或第八方面的方法制备的未拉伸的酰化纤维素膜在膜的长度方向和宽度方向中的至少一个方向上拉伸 1% 以上且 300% 以下。本发明的第九方面是一种制备由第七或第八方面制备的拉伸的酰化纤维素膜的方法,并且通过使用本发明中制备的酰化纤维素膜,可以制造具有优异图像质量的拉伸酰化纤维素膜。

[0024] 根据本发明的第十方面,提供一种片式偏振器,其中层叠有至少一层根据第七方面制备的酰化纤维素膜;第十一方面是一种液晶显示板用光学补偿膜,其中将由第七方面制备的酰化纤维素膜用作基材;并且第十二方面是一种抗反射膜,其中将由第七方面制备的酰化纤维素膜用作基材。

[0025] 根据本发明,由于可以制备延迟分布受到抑制的热塑性膜,因此可以得到具有优异光学性质的光学膜。

[0026] 附图简述

[0027] 图 1 是应用本发明的膜制造装置的构造图;

[0028] 图 2 是显示挤出机构造的示意图;

[0029] 图 3 是显示唇构造的横截面图;

[0030] 图 4 是冷却鼓布置的框架格式的图;

[0031] 图 5A 和 5B 是显示其它构造的引出辊的透视图;

[0032] 图 6 是显示本发明实例的表;和

[0033] 图 7 是显示本发明实例的另一个表。

[0034] 附图标记描述

[0035] 10... 膜制造装置

[0036] 12... 酰化纤维素膜(热塑性膜)

[0037] 14... 膜形成部

[0038] 16... 纵向拉伸部

[0039] 18... 横向拉伸部

[0040] 20... 卷绕部

[0041] 22... 挤出机

[0042] 24... 模头

[0043] 26, 28, 30... 冷却鼓

[0044] 31... 引出辊

[0045] 实施本发明的最佳方式

[0046] 下面,将参考相应附图描述本发明用于制备热塑性膜的方法的优选实施方案。虽然此实施方案是用制备作为热塑性膜的酰化纤维素膜来描述的,但是本发明不限于此,并且可以用于制备饱和的降冰片烯树脂或聚碳酸酯树脂。

[0047] 图 1 是显示用于制备热塑性膜的装置的一个实例的示意图。如图 1 中所示,制备装置 10 由以下组成:膜形成部 14,在其中形成未位伸的酰化纤维素膜 12;纵向拉伸部 16,在其中纵向拉伸在膜形成部 14 中已经形成的酰化纤维素膜 12;横向拉伸部 18,在其中横向拉伸已经纵向拉伸的酰化纤维素膜 12;和卷绕部 20,在其中卷绕拉伸的酰化纤维素膜 12。

[0048] 在膜形成部 14 中,将在挤出机 22 中已经熔化的酰化纤维素树脂以片材的形式从模头 24 中挤出,并且流延在旋转的冷却鼓 26 上。将已经被冷却鼓 26 冷却和固化的酰化纤维素膜 12 从冷却鼓 26 上剥离,然后在冷却鼓 28,30 上以此顺序卷绕,从而慢慢地冷却。然后,将冷却的酰化纤维素膜 12 由引出辊 31 引出,供给到纵向拉伸部 16 和横向拉伸部 18 以此顺序进行拉伸,然后在卷绕部 20 卷绕成卷。由此,制造出拉伸的酰化纤维素膜 12。下面将详细描述上述部中的每个。

[0049] 接着,将描述根据本发明的膜形成部 14。

[0050] 图 2 示出单螺杆挤出机 22。如图 2 中所示,包括螺杆轴 34 和螺棱 36 的单螺杆 38 位于机筒 32 中,并且将酰化纤维素树脂由图中未显示的料斗通过进料开口 40 进料到机筒 32 中。机筒 32 的内部由以下部分组成:进料部,其中,通过进料开口 40 输送的酰化纤维素树脂是固定量(由字符 A 示意的区域);压缩部分,在其中捏合和压缩酰化纤维素树脂(由字符 B 示意的区域);和测量部,在其中测量所捏合和压缩的酰化纤维素树脂(由字符 C 示意的区域)。将被挤出机 22 熔融的酰化纤维素树脂从排放口 42 连续地进料给模头 24。

[0051] 将挤出机 22 的螺杆压缩比设置为 2.5 至 4.5,并且将 L/D 设置为 20 至 70。如本文所用的术语“螺杆压缩比”是指进料部 A 与测量部 C 的体积比,换言之,进料部 A 每单位长度的体积 ÷ 测量部 C 每单位长度的体积,并且它是使用进料部 A 的螺杆轴 34 的外径 d1、测量部 C 的螺杆轴 34 的外径 d2、进料部 A 螺棱螺槽的直径 a1 和测量部 C 螺棱螺槽的直径 a2 而计算的。如本文所用的术语“L/D”是指图 2 中所示的机筒的长度(L)与内径(D)的比率。将挤出温度(挤出机的出口温度)设置为 190 至 240°C。在挤出机 22 内的温度高于 240°C 时,应当在挤出机 22 和模头 24 之间安置冷冻机(图中未显示)。

[0052] 挤出机 22 可以是单螺杆挤出机或双螺杆挤出机。但是,如果螺杆压缩比低至低于 2.5,则热塑性树脂未得到完全捏合,从而产生未熔融部分,或由剪切应力产生的放热量太小,以致未充分地融化晶体,从而使细晶更容易残留在形成的酰化纤维素膜中。此外,使得酰化纤维素膜更容易包括气泡。因此,在酰化纤维素膜 12 的拉伸中,残留的晶体抑制了膜的可拉伸性,从而不能充分地提高膜取向程度。相反,如果螺杆压缩比高到大于 4.5,则由剪切应力产生的放热量太大,以致于树脂变得更容易被热量劣化,这使得形成的酰化纤维素膜更容易发黄。此外,太大的剪切应力使分子破裂,这导致分子量降低,因此膜的机械强度降低。因而,为了使形成的酰化纤维素膜更不容易黄化并且更不容易在拉伸中破裂,螺杆压缩比优选在 2.5 至 4.5 的范围内,更优选在 2.8 至 4.2 的范围内,并且特别优选在 3.0 至 4.0 范围内。

[0053] 低至低于 20 的 L/D 使得熔化不充分或捏合不充分,这使得细晶更容易残留在形成

的酰化纤维素膜中,如同压缩比太低的情况。相反,高至高于 70 的 L/D 使得酰化纤维素树脂在挤出机 22 中的停留时间太长,这使得树脂更容易劣化。太长的停留时间可以引起分子破裂,这导致分子量降低,因而膜的机械强度降低。因而,为了使形成的酰化纤维素膜更不容易黄化并且更不容易在拉伸中破裂,L/D 优选在 20 至 70 范围内,更优选在 22 至 45 范围内,并且特别优选在 24 至 40 范围内。

[0054] 如果挤出温度低至低于 190°C,则晶体未得到充分熔化,这使得细晶更容易残留在形成的酰化纤维素膜中。结果,在拉伸酰化纤维素膜时,残留的晶体抑制了膜的可拉伸性,从而不能充分地提高膜取向程度。相反,如果挤出温度高至高于 240°C,则酰化纤维素树脂劣化,这引起黄度(YI 值)增大。因而,为了使形成的酰化纤维素膜较不容易黄化并且较不容易在拉伸中破裂,挤出温度优选在 190°C 至 240°C 范围内,更优选在 195°C 至 235°C 范围内,并且特别优选在 200°C 至 230°C 范围内。

[0055] 使用如上构造的挤出机 22 融化酰化纤维素树脂,并且将熔融树脂连续地供给到模头 24,并且以片材的形式从模头 24 的前缘(底端)排出。

[0056] 图 3 是显示模头 24 前缘形状的横截面图。如图 3 所示,将模头 24 安置在冷却鼓 26 的上方,并且在模头 24 中,在垂直方面上形成狭缝 44,狭缝 44 是熔融树脂的流动通道。在狭缝 44 之上,形成歧管(未显示),并且将供给到歧管的熔融树脂通过狭缝 44 挤出并且从狭缝 44 的尖端(唇)作为片材排出。

[0057] 将狭缝 44 的唇形成为这样的形状,其中将唇相对于冷却鼓 26 的旋转方向的下游侧对角加宽。具体而言,在向着下游方向的唇对角切割下游侧中的狭缝 44 的侧面 44A,以形成倾斜表面 44B。形成倾斜表面 44B,使得相对于侧面 44A 延长线的角度  $\theta$  满足  $0 < \theta < 60^\circ$ 。此外,形成倾斜表面 44B,使得狭缝 44 在其唇的间隙  $d_4$  与狭缝 44 在侧面 44A 位置处的间隙  $d_3$  满足  $d_3 < d_4 < 3 \times d_3$ 。这是因为,如果狭缝 44 的唇被过分地加宽(即, $\theta$  或  $d_4$  大),则变得难以控制熔融树脂在宽度方向上的厚度样式,由此产生涂层厚度波动增大的问题;如果狭缝 44 的唇过分窄(即, $\theta$  或  $d_4$  小),则从狭缝 44 排出的熔融树脂在排出之后立即展开,并且粘附在模头 24 的前表面上,从而污染酰化纤维素膜 12,出现条纹缺陷。

[0058] 将熔融树脂从模头 24 中以如上形成的片材的形式排出,并且将熔融树脂流延在冷却鼓 26 上,以进行冷却。在此实施方案中,安置三个冷却鼓 26, 28, 30 用于冷却熔融树脂。

[0059] 图 4 是显示作为本发明一个实施方案的冷却鼓 26, 28, 30 布置的示意图。如下设置冷却鼓 26, 28 和 30。

[0060] 根据模头 24 的位置布置冷却鼓 26。具体地,布置冷却鼓 26,使得在冷却鼓 26 的旋转方向上,相对于从冷却鼓 26 的中心 01 垂直向上绘制的直线成  $0$  至  $90^\circ$  的角度  $\alpha$  布置模头 24 的狭缝 44 的前缘(唇)。此外,将模头 24 中的狭缝 44 的唇安置在这样的位置中,该位置离冷却鼓 26 中心 01 的距离是冷却鼓 26 的半径  $r_1$  的 1 至 2 倍。

[0061] 根据从模头 24 中排出的熔融树脂的流动速度,设置冷却鼓 26 的旋转速度。具体地,设置冷却鼓 26 的旋转速度,使得在从模头 24 中排出的熔融树脂的流动速度为  $V_0$ ,并且冷却鼓 26 的表面速度为  $V_1$  时,不等式: $V_0 < V_1 < 15 \times V_0$  成立。由此,防止了熔融树脂在将其流延在冷却鼓 26 上时被拉伸。 $V_0$  可以通过将单位时间排出的熔融树脂的量除以狭缝 44 前缘的横截面积而得到。

[0062] 根据冷却鼓 26 的位置,布置冷却鼓 28。具体地,布置冷却鼓 28,使得将酰化纤维

素膜 12 从冷却鼓 26 上以在冷却鼓 26 的旋转方向上,相对于从冷却鼓 26 的中心 01 向下垂直绘制的直线成  $0$  至  $90^\circ$  的角度  $\beta$  剥离。

[0063] 将冷却鼓 26 和 28 之间的间隔  $s_1$  设置为  $1\text{mm}$  或更大且  $50\text{mm}$  或更小。如此的原因在于,如果间隔  $s_1$  大于  $50\text{mm}$ ,则酰化纤维素膜 12 在冷却鼓 26 和 28 之间冷却以致收缩,这可能在膜中产生缺陷如波纹不均匀性。此外,如果间隔  $s_1$  小于  $1\text{mm}$ ,则冷却鼓 26 和 28 可能相互接触,并且在冷却鼓 26 和 28 之间发生湍流,这对于酰化纤维素膜 12 具有不利的影响。

[0064] 类似地,将冷却鼓 28 和 30 之间的间隔  $s_2$  设置为  $1\text{mm}$  或更大且  $50\text{mm}$  或更小。如此的原因在于,如果间隔  $s_2$  大于  $50\text{mm}$ ,则酰化纤维素膜 12 在冷却鼓 28 和 30 之间冷却以致收缩,这可能在膜中产生缺陷如波纹不均匀性。此外,如果间隔  $s_2$  小于  $1\text{mm}$ ,则冷却鼓 28 和 30 可能相互接触,并且在冷却鼓 28 和 30 之间发生湍流,这对于酰化纤维素膜 12 具有不利的影响。

[0065] 将冷却鼓 30 和引出辊 31 之间的间隔  $s_3$  设置为  $300\text{mm}$  或更大。如此的原因在于,如果间隔  $s_3$  小于  $300\text{mm}$ ,则酰化纤维素膜 12 在达到引出辊 31 之前未被充分冷却,这可能使酰化纤维素膜被引出辊 31 拉伸。

[0066] 将冷却鼓 26, 28, 30 的直径  $r_1, r_2, r_3$  分别设置为  $100\text{mm}$  或更大且  $1000\text{mm}$  或更小。如此的原因在于,如果直径小于  $100\text{mm}$ ,则酰化纤维素膜 12 成弧形,而如果直径大于  $1000\text{mm}$ ,则需要更大的制造装置,但不能产生冷却作用,仅导致冷却效率降低。

[0067] 将冷却鼓 26, 28, 30 的表面(外周表面)进行硬铬镀覆。因此,它们的特征在于,它们具有硬表面,并且更不容易擦伤,它们对于酰化纤维素膜 12 是高度粘附的,并且它们更不容易形成沉积物。

[0068] 如此构造冷却鼓 26, 28 和 30,使得它们的表面温度  $t_1, t_2$  和  $t_3$  是可以控制的。设置冷却鼓 26 的表面温度  $t_1$ ,使得它满足式:  $(T_g - 30^\circ\text{C}) < t_1 < (T_g - 10^\circ\text{C})$ 。如此的原因在于,如果  $t_1$  为  $(T_g - 10^\circ\text{C})$  以上,则在冷却鼓 26 上的熔融树脂不能得到充分地冷却而以膜形式从鼓上剥离,而如果  $t_1$  为  $(T_g - 30^\circ\text{C})$  以下,则在冷却鼓 26 上固化的酰化纤维素膜 12 收缩,这在膜中产生缺陷如波纹不均匀性。因此,将  $t_1$  设置在  $(T_g - 30^\circ\text{C})$  至  $(T_g - 10^\circ\text{C})$  范围内能够可靠地将冷却鼓 26 上的熔融树脂冷却至可以将其以膜形式从冷却鼓 26 上剥离这样的程度,并且此外,可以抑制由迅速冷却导致的熔融树脂的收缩,因此可以抑制在酰化纤维素膜 12 中发生的缺陷如波纹不均匀性。

[0069] 设置冷却鼓 30 的表面温度  $t_3$ ,使得它满足表达式:  $(T_g - 50^\circ\text{C}) < t_3 < (T_g - 20^\circ\text{C})$  和  $(t_1 - 10^\circ\text{C}) > t_3$ 。如此的原因在于,如果  $t_3$  为  $(T_g - 20^\circ\text{C})$  以上或  $(t_1 - 10^\circ\text{C})$  以上,则酰化纤维素膜 12 在冷却鼓 30 之后的部中被迅速冷却,这引起如下麻烦,即在膜中发生缺陷如波纹不均匀性。因此,将  $t_3$  设置在上述范围内使得可以用至少两个冷却鼓 26, 30 慢慢地冷却酰化纤维素膜 12。这可以抑制酰化纤维素膜 12 的迅速冷却,因此抑制该膜的收缩。相反,如果  $t_3$  为  $(T_g - 50^\circ\text{C})$  以下,则酰化纤维素膜 12 在冷却鼓 30 上被迅速冷却,引起收缩的问题。因此,将  $t_3$  设置在上述范围内使得可以防止酰化纤维素膜 12 在冷却鼓 30 上被迅速冷却,从而抑制由于酰化纤维素膜 12 的收缩产生的缺陷如波纹不均匀性。

[0070] 设置冷却鼓 28 的表面温度  $t_2$  为稍高于  $t_1$  的温度,例如  $t_1 \leq t_2 \leq (t_1 + 10^\circ\text{C})$ 。如果由此将  $t_2$  设置为高于  $t_1$  的温度,则冷却鼓 28 和酰化纤维素膜 12 之间的粘附性得到改善,并且酰化纤维素膜 12 变得容易从冷却鼓 26 上剥离。因此,防止了酰化纤维素膜 12



环绕冷却鼓 26 和在旋转方向上拉伸,并且可以防止皱纹和波纹不均匀性的产生。如果冷却鼓 28 的温度  $t_2$  过高,则酰化纤维素膜 12 在冷却鼓 28 的后一阶段中被迅速冷却,或者它变得难以从冷却鼓 28 上剥离,因此, $t_2$  优选为  $t_2 \leq (t_1 + 10^\circ\text{C})$ 。

[0071] 根据如上所述构成的膜形成部 14,由于酰化纤维素膜 12 被至少两个冷却鼓 26 和 30 逐渐冷却,第一鼓 26 首先冷却熔融树脂(酰化纤维素膜 12),并且最后的冷却鼓 30 在紧接引出辊 31 之前最后将其冷却,所以防止了酰化纤维素膜 12 被迅速冷却。因此,即使使用容易收缩的材料,如酰化纤维素 12 时,也可以防止由于迅速冷却导致的收缩,并且可以防止波纹不均匀性的产生。具体而言,由于熔融的酰化纤维素 12 树脂具有低至 7.0 至 10.0 的电阻,所以它对于冷却鼓 26、28 和 30 粘附性低,并且容易由迅速冷却而收缩;但是,在本实施方案中,由于采用至少两个冷却鼓 26 和 30 将熔融树脂逐渐冷却,所以可以防止在冷却鼓 26 和 30 上的收缩以及波纹不均匀性的产生。

[0072] 在膜形成部 14 中,由于将比第一冷却鼓 26 的温度更高的中间冷却鼓 28 安装在第一冷却鼓 26 和最后冷却鼓 30 之间,所以酰化纤维素膜 12 对于中间冷却鼓 28 的粘附性变得高于对于第一冷却鼓 26 的粘附性,并且酰化纤维素膜 12 容易从第一冷却鼓 26 上剥离并且由中间冷却鼓 28 输送。因此,防止了酰化纤维素膜 12 在其从第一冷却鼓 26 上剥离时环绕第一冷却鼓 26,并且可以防止波纹不均匀性的产生。

[0073] 在上述实施方案中,采用其中用三个顺序的鼓 26, 28 和 30 进行冷却的三鼓冷却方法;但是,冷却鼓的数量不限于 3。可以采用至少两个冷却鼓进行冷却的任何多鼓冷却方法,以慢慢地冷却酰化纤维素膜 12,同时抑制在膜中由于迅速冷却产生的缺陷如波纹不均匀性的发生。例如,在上述实施方案中,可以仅用第一冷却鼓 26 和最后冷却鼓 30 慢慢地冷却酰化纤维素膜 12,而没有中间冷却鼓 28,并且可以抑制由于迅速冷却产生的缺陷如波纹不均匀性的发生。

[0074] 冷却鼓的数量可以为 4 或更大。具体地,在上述实施方案中,可以将 2 个或更多个中间冷却鼓布置在第一冷却鼓 26 和最后冷却鼓 30 之间。在此情况下,可取的是安置至少一个中间冷却鼓,其中将该温度设置为高于相邻上游的鼓的温度(包括第一冷却鼓 26 的情况),但是以与上述实施方案的冷却鼓 28 中的相同方式,将与上游鼓的温度差设置为低于  $10^\circ\text{C}$ 。具体地,可取的是在酰化纤维素膜 12 的移动方向上,在第一冷却鼓 26 和最后冷却鼓 30 之间安置至少一个中间冷却鼓,其中设置温度,以满足  $t_{k-1} \leq t_k < t_{k-1} + 10^\circ\text{C}$  ( $k$ : 2 以上的正数),条件是第  $k$  个鼓的表面温度为  $t_k$ ,并且第  $k-1$  个鼓的表面温度为  $t_{k-1}$ 。通过安置这样温度设置的冷却鼓,酰化纤维素膜 12 可以容易地从相邻上游的冷却鼓上剥离,并且可以防止由于环绕该鼓而引起的波纹不均匀性的发生。

[0075] 安置在第一冷却鼓 26 和第三冷却鼓 30 之间的中间冷却鼓的表面温度不限于上述实施方案。例如,可取的是将该温度设置为低于相邻上游的冷却鼓的温度(包括第一冷却鼓 26 的情况)并且高于相邻下游的冷却鼓的温度(包括最后冷却鼓 30 的情况),并且将相邻鼓之间的温度差设置为低于  $30^\circ\text{C}$ 。换言之,在冷却鼓的数量为  $n$ ,在酰化纤维素膜 12 的移动方向上,第  $k$  个冷却鼓的表面温度为  $t_k$ ,并且在第  $k$  个冷却鼓的上游的第  $k-1$  个冷却鼓的表面温度为  $t_{k-1}$  时,应当设置冷却鼓的表面温度,使得它们满足表达式:  $0 \leq t_k - t_{k-1} < 30^\circ\text{C}$  ( $k$  是 2 至  $n$  的正数)。如上设置冷却鼓的表面温度可以由每个冷却鼓慢慢地冷却酰化纤维素膜 12,从而可以更加有效地抑制由于迅速冷却产生的酰化纤维素膜 12 的收缩。

考虑到慢慢地冷却酰化纤维素膜 12, 相邻冷却鼓之间的温度差优选低于 30°C, 更优选低于 20°C, 并且再更优选低于 10°C。

[0076] 现在, 将描述本发明中表征的引出辊 31。

[0077] 引出辊 31 是将在膜形成部 14 中形成的酰化纤维素膜 12 引出的辊, 并且由一对夹辊 31A 和 31B 组成。对于此夹辊 31A, 31B 对, 将第一辊连接到驱动装置 (图中未显示), 从而它被旋转地驱动, 而将第二辊可旋转地支撑, 并且根据第一辊而移动, 并且布置它们, 使得它们将酰化纤维素膜 12 夹在它们之间。通过旋转夹辊 31A, 31B, 将酰化纤维素膜 12 从膜形成部 14 中引出。

[0078] 如此布置夹辊 31A, 31B, 使得它们夹住酰化纤维素膜 12 的位置和酰化纤维素膜 12 从冷却鼓 30 上剥离的位置之间的距离为 300mm 或更小, 所述的冷却鼓 30 刚好位于夹辊之前。

[0079] 如此构造夹辊 31A, 31B, 使它它们的表面温度是可控制的。控制夹辊 31A, 31B 的表面温度  $t_4$ , 使得它为  $(T_g - 110^\circ\text{C})$  或更高且  $(T_g - 30^\circ\text{C})$  或更低。如此的原因在于, 如果夹辊 31A, 31B 的表面温度  $t_4$  高于  $(T_g - 30^\circ\text{C})$ , 则酰化纤维素膜 12 被夹辊 31A, 31B 加热, 然后在夹辊 31A, 31B 之后的部中被迅速冷却, 从而在膜中发生收缩, 这反过来在膜中产生缺陷如波纹不均匀性。此外, 如果夹辊 31A, 31B 的表面温度  $t_4$  低于  $(T_g - 110^\circ\text{C})$ , 则酰化纤维素膜 12 被夹辊 31A, 31B 迅速冷却, 从而在膜中发生收缩, 这反过来在膜中产生缺陷如波纹不均匀性。

[0080] 在本实施方案中, 将由夹辊 31A, 31B 施加的用于引出酰化纤维素膜 12 的引出张力设置为  $0.02\text{kgf}/\text{mm}^2$  或更低。如此的原因在于, 如果引出张力高于  $0.02\text{kgf}/\text{mm}^2$ , 则在由夹辊 31A, 31B 引出酰化纤维素膜 12 时, 在延迟  $R_e$  和  $R_{th}$  中产生分布。

[0081] 下面将详细描述如上所述构成的引出辊 31 的功能。

[0082] 难以控制通过在膜形成部 14 中流延涂布而形成的酰化纤维素膜 12 以在宽度方向上具有恒定的厚度, 并且通常, 酰化纤维素膜 12 的边缘部分 (宽度方向上的末端部分) 厚于中心部分。因此, 由于边缘部分在酰化纤维素膜 12 由引出辊 31 (夹辊 31A 和 31B) 引出时被拉伸, 所以边缘部分的延迟  $R_e$  和  $R_{th}$  变得高于中心部分的延迟  $R_e$  和  $R_{th}$ , 并且可以产生延迟分布。尽管此延迟分布在拉伸之前不产生问题, 但是当在纵向拉伸部 16 和横向拉伸部 18 中进行拉伸时, 该延迟分布扩大, 并且不能将该膜用作光学膜。

[0083] 因此, 在此实施方案中, 将引出辊 31 的引出张力调节并且设置为等于或小于  $0.02\text{kg}/\text{mm}^2$ 。如果将引出张力设置在此范围内, 则在酰化纤维素膜 12 由引出辊 31 引出时可以防止延迟分布的产生。由此, 可以制造刚引出之后面内延迟  $R_e$  为  $-10\text{nm}$  至  $90\text{nm}$ , 在厚度方向上的延迟  $R_{th}$  为  $0$  至  $90\text{nm}$ , 并且在  $R_e$  和  $R_{th}$  的宽度方向上的分布等于或小于  $10\text{nm}$  的酰化纤维素膜 12。在这样的酰化纤维素膜 12 中, 没有在进行随后阶段拉伸时延迟分布还增大的可能性。具体而言, 根据此实施方案, 可以制备在拉伸之前适宜作为光学膜的酰化纤维素膜 12。

[0084] 引出辊 31 的引出张力优选等于或大于  $0.0001\text{kgf}/\text{m}^2$  并且等于或小于  $0.02\text{kgf}/\text{m}^2$ , 更优选等于或大于  $0.0002\text{kgf}/\text{m}^2$  且等于或小于  $0.015\text{kgf}/\text{m}^2$ , 并且进一步优选等于或大于  $0.0005\text{kgf}/\text{m}^2$  且等于或小于  $0.01\text{kgf}/\text{m}^2$ 。在将引出张力的下限如上所述设置时, 防止了酰化纤维素膜 12 即将在引出辊 31 之前被拉伸。

[0085] 在上述实施方案中,尽管将夹辊 31A 和 31B 用作引出辊 31,但是它可以是任何装置,只要它可以将酰化纤维素膜 12 从膜形成部 14 中引出即可,并且例如,可以使用图 5A 中所示的吸辊 46。图 5A 中所示的吸辊 46 被形成为冠状,其中形成在宽度方向上末端部分的直径小于中心部分的直径。将吸辊 46 形成为中空形状,并且连接到抽吸装置(未显示),以可以抽吸内部空气。在吸辊 46 的外周表面上,有大量的透孔 46A,46A... ,并且通过这些透孔 46A,46A... 向内抽吸外部空气。此外,将吸辊 46 连接到电机(未显示),并且被构造成以适宜的速度旋转。

[0086] 如上所述构成的吸辊 46 可以将酰化纤维素膜 12 吸附在表面上,并且可以在抽吸的同时通过旋转而将其输送。由于这种吸辊 46 被形成为在宽度方向上末端部分的直径小于中心部分的直径,因此施加给酰化纤维素膜 12 边缘部分的压力小于施加给中心部分的压力。因此,防止了酰化纤维素膜 12 边缘部分被拉伸从而产生延迟分布,因此,可以防止在拉伸后的酰化纤维素膜 12 中产生大的延迟分布。

[0087] 图 5B 中所示的吸辊 48 被形成为凹状,其中形成在宽度方向上末端部分的直径大于中心部分的直径。将吸辊 48 形成为中空形状,并且连接到抽吸装置(未显示),以可以抽吸内部空气。在吸辊 48 的外周表面上,有大量的透孔 48A,48A... ,并且通过这些透孔 48A,48A... 向内抽吸外部空气。此外,将吸辊 48 连接到电机(未显示),并且被构造成以适宜的速度旋转。

[0088] 在使用如上所述构成的吸辊 48 时,施加给酰化纤维素膜 12 中心部分的压力小于施加给边缘部分的压力。因此,在酰化纤维素膜 12 边缘部分薄于中心部分时,可以降低施加给中心部分的压力,并且可以防止延迟分布的产生。

[0089] 然后,将已经由上述引出辊 31 引出的酰化纤维素膜 12 供给到图 1 中以此顺序的纵向拉伸部 16 和横向拉伸部 18。还可以将已经由上述引出辊 31 引出的酰化纤维素膜 12 卷绕成卷,然后进行拉伸处理,并且在纵向拉伸部 16 和横向拉伸部 18 中进行所述的处理时,可以将其解绕。

[0090] 下面将描述拉伸处理,在拉伸处理中,将在膜形成部 14 中形成的酰化纤维素膜 12 进行拉伸并且形成为拉伸的酰化纤维素膜 12。

[0091] 进行酰化纤维素膜 12 的拉伸,以使在酰化纤维素膜 12 中的分子取向,并且在膜中出现面内延迟 (Re) 和厚度上的延迟 (Rth)。由下面的等式得到延迟 Re 和 Rth。

$$[0092] \quad Re(nm) = |n(MD) - n(TD)| \times T(nm)$$

$$[0093] \quad Rth(nm) = | \{ (n(MD) + n(TD)) / 2 \} - n(TH) | \times T(nm)$$

[0094] 在上述等式中的符号 n(MD), n(TD) 和 n(TH) 是指长度上、宽度上和厚度上的折射指数,并且符号 T 是指按 nm 计的厚度。

[0095] 如图 1 中所示,将酰化纤维素膜 12 首先在纵向拉伸部 16 中在纵向上拉伸。在纵向拉伸部 16 中,将酰化纤维素膜 12 预热,并且将加热状态下的酰化纤维素膜 12 围绕两个夹辊 38,40 卷绕。在出口侧的夹辊 40 以比在进口侧面的夹辊 38 更高的输送速度输送酰化纤维素膜 12,从而在纵向上拉伸酰化纤维素膜 12。

[0096] 将已经纵向拉伸的酰化纤维素膜 12 供给到横向拉伸部 18,在此它被在宽度上拉伸。在横向拉伸部 18 中,适宜地使用拉幅机。在膜 12 的两个侧端用夹具固定的同时,拉幅机在横向上拉伸酰化纤维素膜 12。此横向拉伸可以进一步提高延迟 Rth。

[0097] 优选地,这样的拉伸提供具有如下性质的拉伸的酰化纤维素膜:厚度为 30 至 300  $\mu\text{m}$ ;面内延迟 (Re) 为 0nm 或更大且 500nm 或更小,更优选 10nm 或更大且 400nm 或更小,并且再更优选 15nm 或更大且 300nm 或更小;和厚度上的延迟 (Rth) 为 30nm 或更大且 500nm 或更小,更优选 50nm 或更大且 400nm 或更小,并且再更优选 70nm 或更大且 350nm 或更小。

[0098] 在上述拉伸的酰化纤维素膜中,更优选满足表达式:  $\text{Re} \leq \text{Rth}$  的那些膜,并且再更优选满足表达式:  $\text{Re} \times 2 \leq \text{Rth}$  的那些膜。这了实现这样的高 Rth 和低 Re,优选将已经纵向拉伸的酰化纤维素膜在横向上(宽度上)拉伸。具体地,面内延迟 (Re) 表示在纵向上的取向和在横向上的取向之间的差值,并且如果不仅在纵向上,而且在横向-垂直于纵向的方向上进行拉伸,则可以降低在纵向上的取向和在横向上的取向之间的差值,因此可以降低面内延迟 (Re)。并且同时,在纵向和横向两个方向上的拉伸增大了面积放大倍数,因此,厚度上的取向随着厚度的降低而提高,这反过来增大了 Rth。

[0099] 此外, Re 和 Rth 在横向和纵向上根据位置的波动优选保持在 5% 或更小,更优选 4% 或更小,并且再更优选 3% 或更小。

[0100] 如上所述,根据此实施方案,使用由本发明的形成方法形成的酰化纤维素膜制造出拉伸的酰化纤维素膜,因此,该膜更不容易由于拉伸而破裂,从而可以得到高的拉伸放大倍数,并且容易控制该膜以产生想要的延迟 (Re)。可以降低 Re 和 Rth 在横向和纵向上根据位置的波动。这可以制造出具有优异光学特性的拉伸的酰化纤维素膜。

[0101] 将拉伸之后的酰化纤维素膜 12 在图 1 中的卷绕部 20 中卷成卷。此时,酰化纤维素膜 12 的卷绕张力优选等于或小于 0.02kgf/mm<sup>2</sup>。通过将卷绕张力设置在这样的范围内,可以在没有产生延迟分布的情况下卷绕拉伸的酰化纤维素膜 12。

[0102] 在下面的酰化纤维素树脂中,将按照程序详细地描述适用于本发明的处理酰化纤维素膜的方法等。

#### [0103] (1) 增塑剂

[0104] 向用于制造根据本发明的酰化纤维素膜的树脂中,优选加入多元醇增塑剂。这样的增塑剂具有以下作用:不仅降低树脂的弹性模量,而且降低膜两侧之间的晶体量之差。

[0105] 多元醇增塑剂在酰化纤维素树脂中的含量优选为 2 至 20 重量%。多元醇增塑剂含量优选为 2 至 20 重量%,更优选 3 至 18 重量%,并且再更优选 4 至 15 重量%。

[0106] 如果多元醇增塑剂含量低于 2 重量%,则不能完全地达到上述作用,而如果多元醇增塑剂含量高于 20 重量%,则发生渗出(增塑剂迁移到膜表面上)。

[0107] 本发明中实际上使用的多元醇增塑剂包括:例如,甘油-基酯化合物如甘油酯和二甘油酯;聚亚烷基二醇如聚乙二醇和聚丙二醇;和其中酰基结合到聚亚烷基二醇的羟基的化合物,它们都与纤维素脂肪酸酯高度相容,并且产生显著的热增塑作用。

[0108] 甘油酯的具体实例包括:但不限于,甘油二乙酸酯硬脂酸酯,甘油二乙酸酯棕榈酸酯,甘油二乙酸酯肉豆蔻酸酯,甘油二乙酸酯月桂酸酯,甘油二乙酸酯癸酸酯,甘油二乙酸酯壬酸酯,甘油二乙酸酯辛酸酯,甘油二乙酸酯庚酸酯,甘油二乙酸酯己酸酯,甘油二乙酸酯戊酸酯,甘油二乙酸酯油酸酯,甘油乙酸酯二癸酸酯,甘油乙酸酯二壬酸酯,甘油乙酸酯二辛酸酯,甘油乙酸酯二庚酸酯,甘油乙酸酯二己酸酯,甘油乙酸酯二戊酸酯,甘油乙酸酯二丁酸酯,甘油二丙酸酯癸酸酯,甘油二丙酸酯月桂酸酯,甘油二丙酸酯肉豆蔻酸酯,甘油

二丙酸酯棕榈酸酯,甘油二丙酸酯硬脂酸酯,甘油二丙酸酯油酸酯,甘油三丁酸酯,甘油三戊酸酯,甘油单棕榈酸酯,甘油单硬脂酸酯,甘油二硬脂酸酯,甘油丙酸酯月桂酸酯和甘油油酸酯丙酸酯。可以单独使用这些甘油酯中的任何一种,或组合使用它们中的两种或更多种。

[0109] 在这些实例中,优选的是甘油二乙酸酯辛酸酯,甘油二乙酸酯壬酸酯,甘油二乙酸酯癸酸酯,甘油二乙酸酯月桂酸酯,甘油二乙酸酯肉豆蔻酸酯,甘油二乙酸酯棕榈酸酯,甘油二乙酸酯硬脂酸酯和甘油二乙酸酯油酸酯。

[0110] 二甘油酯的具体实例包括:但不限于,二甘油的混合酸酯,如二甘油四乙酸酯,二甘油四丙酸酯,二甘油四丁酸酯,二甘油四戊酸酯,二甘油四己酸酯,二甘油四庚酸酯,二甘油四辛酸酯,二甘油四壬酸酯,二甘油四癸酸酯,二甘油四月桂酸酯,二甘油四肉豆蔻酸酯,二甘油四肉豆蔻酸酯(myristylate),二甘油四棕榈酸酯,二甘油三乙酸酯丙酸酯,二甘油三乙酸酯丁酸酯,二甘油三乙酸酯戊酸酯,二甘油三乙酸酯己酸酯,二甘油三乙酸酯庚酸酯,二甘油三乙酸酯辛酸酯,二甘油三乙酸酯壬酸酯,二甘油三乙酸酯癸酸酯,二甘油三乙酸酯月桂酸酯,二甘油三乙酸酯肉豆蔻酸酯,二甘油三乙酸酯棕榈酸酯,二甘油三乙酸酯硬脂酸酯,二甘油三乙酸酯油酸酯,二甘油二乙酸酯二丙酸酯,二甘油二乙酸酯二丁酸酯,二甘油二乙酸酯二戊酸酯,二甘油二乙酸酯二己酸酯,二甘油二乙酸酯二庚酸酯,二甘油二乙酸酯二辛酸酯,二甘油二乙酸酯二壬酸酯,二甘油二乙酸酯二癸酸酯,二甘油二乙酸酯二月桂酸酯,二甘油二乙酸酯二肉豆蔻酸酯,二甘油二乙酸酯二棕榈酸酯,二甘油二乙酸酯二硬脂酸酯,二甘油二乙酸酯二油酸酯,二甘油乙酸酯三丙酸酯,二甘油乙酸酯三丁酸酯,二甘油乙酸酯三戊酸酯,二甘油乙酸酯三己酸酯,二甘油乙酸酯三庚酸酯,二甘油乙酸酯三辛酸酯,二甘油乙酸酯三壬酸酯,二甘油乙酸酯三癸酸酯,二甘油乙酸酯三月桂酸酯,二甘油乙酸酯三肉豆蔻酸酯,二甘油乙酸酯三肉豆蔻酸酯,二甘油乙酸酯三棕榈酸酯,二甘油乙酸酯三硬脂酸酯,二甘油乙酸酯三油酸酯,二甘油月桂酸酯,二甘油硬脂酸酯,二甘油辛酸酯,二甘油肉豆蔻酸酯和二甘油油酸酯。可以单独使用这些二甘油酯中的任何一种,或组合使用它们中的两种或更多种。

[0111] 在这些实例中,优选使用二甘油四乙酸酯,二甘油四丙酸酯,二甘油四丁酸酯,二甘油四辛酸酯和二甘油四月桂酸酯。

[0112] 聚亚烷基二醇的具体实例包括:但不限于,平均分子量为 200 至 1000 的聚乙二醇和聚丙二醇。可以使用这些实例的任何一种,或组合使用它们中的两种或更多种。

[0113] 其中酰基结合到聚亚烷基二醇的羟基的化合物的具体实例包括:但不限于,聚氧乙烯乙酸酯,聚氧乙烯丙酸酯,聚氧乙烯丁酸酯,聚氧乙烯戊酸酯,聚氧乙烯己酸酯,聚氧乙烯庚酸酯,聚氧乙烯辛酸酯,聚氧乙烯壬酸酯,聚氧乙烯癸酸酯,聚氧乙烯月桂酸酯,聚氧乙烯肉豆蔻酸酯,聚氧乙烯棕榈酸酯,聚氧乙烯硬脂酸酯,聚氧乙烯油酸酯,聚氧乙烯亚油酸酯,聚氧丙烯乙酸酯,聚氧丙烯丙酸酯,聚氧丙烯丁酸酯,聚氧丙烯戊酸酯,聚氧丙烯己酸酯,聚氧丙烯庚酸酯,聚氧丙烯辛酸酯,聚氧丙烯壬酸酯,聚氧丙烯癸酸酯,聚氧丙烯月桂酸酯,聚氧丙烯肉豆蔻酸酯,聚氧丙烯棕榈酸酯,聚氧丙烯硬脂酸酯,聚氧丙烯油酸酯和聚氧丙烯亚油酸酯。可以使用这些实例的任何一种,或组合使用它们中的两种或更多种。

[0114] 为了使这些多元醇完全发挥上述作用,优选在下列条件下进行酰化纤维素的熔膜形成。具体地,在将酰化纤维素和多元醇的混合物的粒料在挤出机中融化并且通过 T-模头

挤出的膜形成方法中,优选设置挤出机出口的温度(T2)高于挤出机进口的温度(T1),并且更优选设置模头的温度(T3)高于T2。换言之,优选随着熔化的进展而提高温度。如此的原因在于,如果上述混合物的温度在进口处被迅速升高,则多元醇被首先熔化并且液化,并且使酰化纤维素成为漂浮在液化的多元醇之上的状态,并且不能接受来自螺杆的足够剪切力,这导致产生未熔融的酰化纤维素。在多元醇和酰化纤维素的这种不充分混合的混合物中,作为增塑剂的多元醇不能发挥上述作用;结果,不能有效地抑制在熔化挤出后的熔膜两侧之间差别的产生。此外,这样的不充分熔融的物质在膜形成之后得到鱼眼状的污染物。即使通过偏振器没有观察到作为亮点的这样的污染物,但是在光从膜的背面投影到它之上时,在屏幕上观察到这样的污染物。鱼眼可以引起在模头出口处的拖尾,这导致模头条纹(die lines)的数量增加。

[0115] T1 优选在 150 至 200°C 范围内,更优选在 160 至 195°C 范围内,并且更优选在 165 至 190°C 范围内。T2 优选在 190 至 240°C 范围内,更优选在 200 至 230°C 范围内,并且更优选在 200 至 225°C 范围内。最重要的是这些熔化温度 T1, T2 为 240°C 或更低。如果温度高于 240°C,则所形成的膜的弹性模量倾向于高。原因可能是,酰化纤维素由于它在高温下熔化而分解,这导致在其中交联,因此增大了形成膜的弹性模量。模头温度 T3 优选为 200 至低于 235°C,更优选在 205 至 230°C 范围内,并且再更优选在 205 至 225°C 范围内。

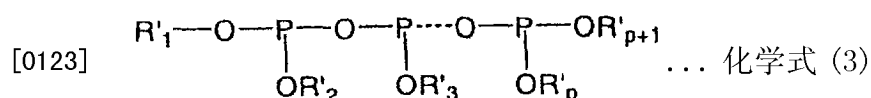
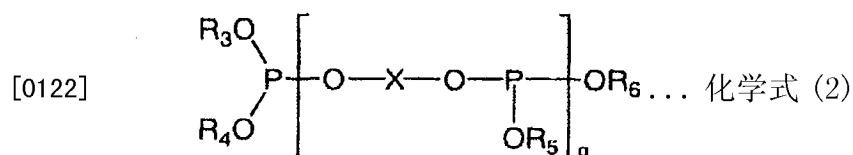
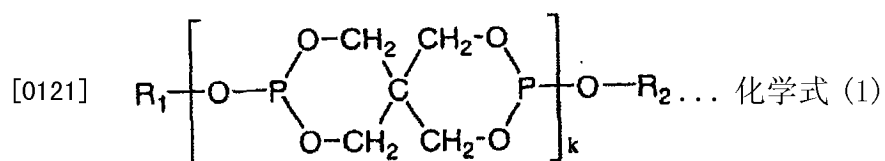
[0116] (2) 稳定剂

[0117] 在本发明中,优选使用作为稳定剂的,亚磷酸化合物或亚磷酸酯化合物,或同时使用亚磷酸化合物和亚磷酸酯化合物。这不仅可以抑制膜随着时间的过去而劣化,而且可以改善模头条纹。这些化合物起着均化剂的功能,并且除去由于模头的不规则性而形成的模头条纹。

[0118] 混合的这些稳定剂的量优选为树脂混合物的 0.005 至 0.5 重量%,更优选 0.01 至 0.4 重量%,并且再更优选 0.02 至 0.3 重量%。

[0119] (i) 亚磷酸稳定剂

[0120] 优选的亚磷酸颜色保护剂的具体实例包括:但不限于,由下面的化学式(通式)(1)至(3)表示的亚磷酸颜色保护剂:

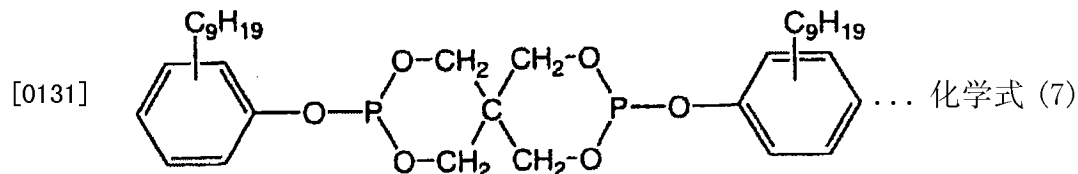
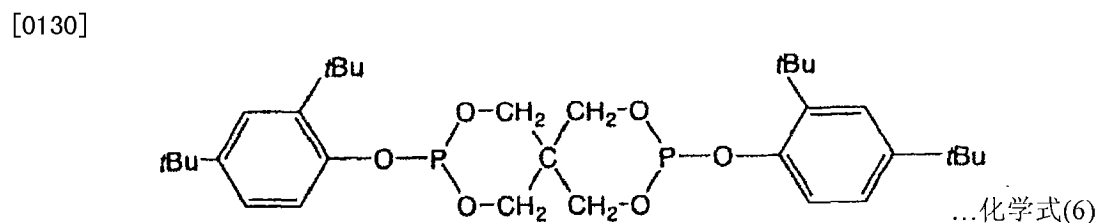
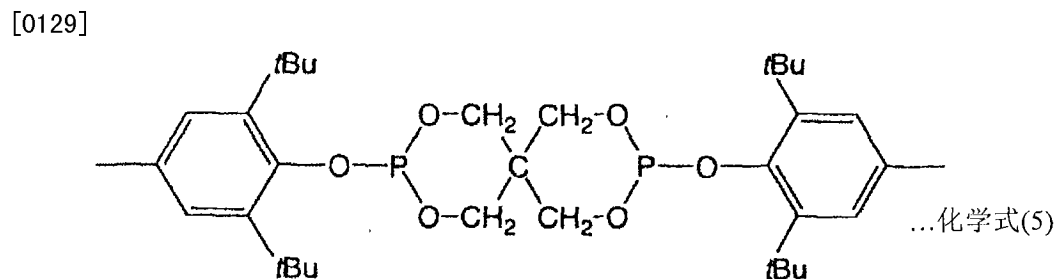
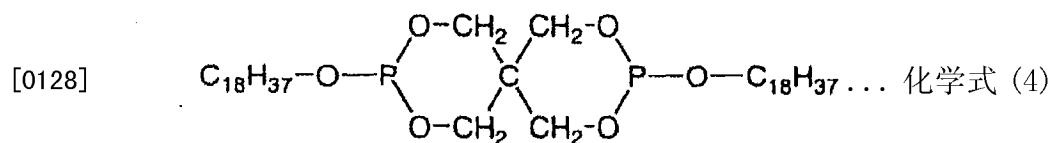
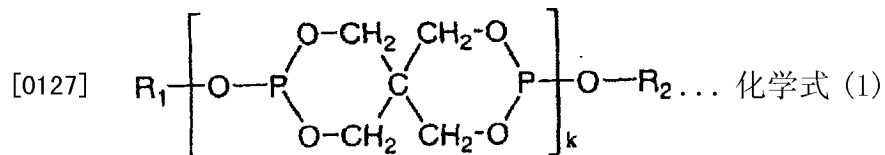


[0124] (在上面的化学式中,R1,R2,R3,R4,R5,R6,R'1,R'2,R'3...R'n,R,n+1各自表示氢或选自下列基团中的基团:烷基,芳基,烷氧基烷基,芳氧基烷基,烷氧基芳基,芳基烷基,烷基芳基,聚芳氧基烷基,聚烷氧基烷基和聚烷氧基芳基,它们具有等于或大于4且等于或小于23个的碳原子。但是,在化学式(1),(2)和(3)中,至少一个取代基不是氢。由

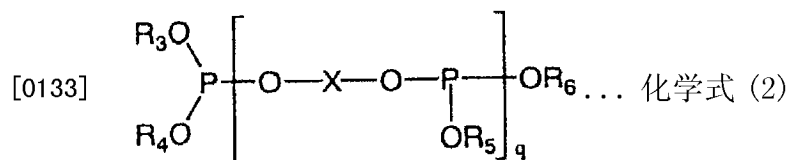
化学式 (2) 表示的亚磷酸颜色保护剂中的 X 表示选自下列基团中的基团：脂族链，在侧链中具芳族核的脂族链，其中包括芳族核的脂族链，以及包括两个或更多个相互不相邻的氧原子的上述链。k 和 q 独立地表示 1 或更大的整数，并且 p 表示 3 或更大的整数。）

[0125] 在亚磷酸颜色保护剂中的 k, q 优选为 1 至 10。如果 k, q 为 1 或更大，则试剂在加热时更不容易挥发。如果它们为 10 或更小，则试剂具有改善的与乙酸丙酸纤维素的相容性。因此，优选在上述范围内的 k, q。p 优选为 3 至 10。如果 p 为 3 或更大，则试剂在加热时更不容易挥发。如果 p 为 10 或更小，则试剂具有改善的与乙酸丙酸纤维素的相容性。

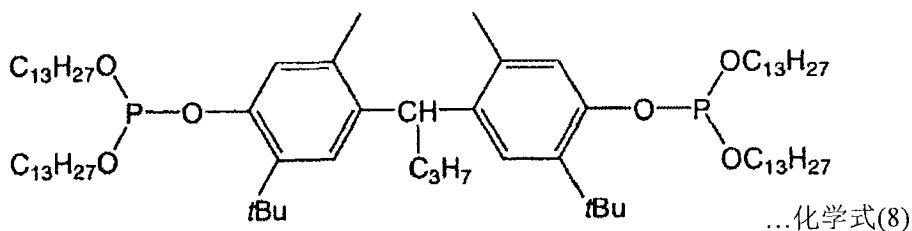
[0126] 由下面的化学式 (通式) (1) 表示的优选的亚磷酸颜色保护剂的具体实例包括由下面的化学式 (4) 至 (7) 表示的亚磷酸颜色保护剂：



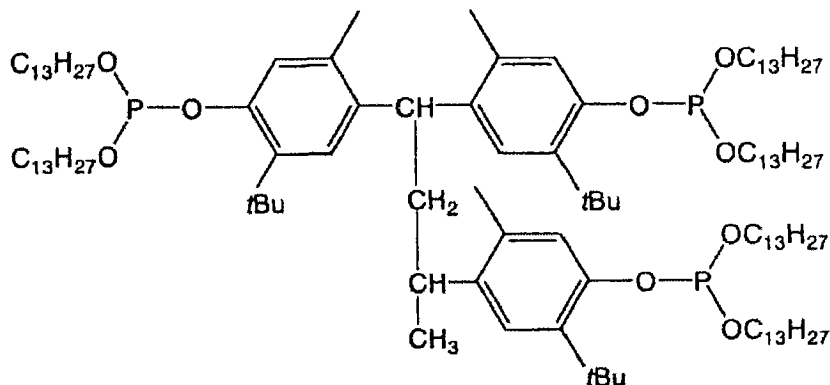
[0132] 由下面的化学式 (通式) (2) 表示的优选的亚磷酸颜色保护剂的具体实例包括由下面的化学式 (8), (9) 和 (10) 表示的亚磷酸颜色保护剂：



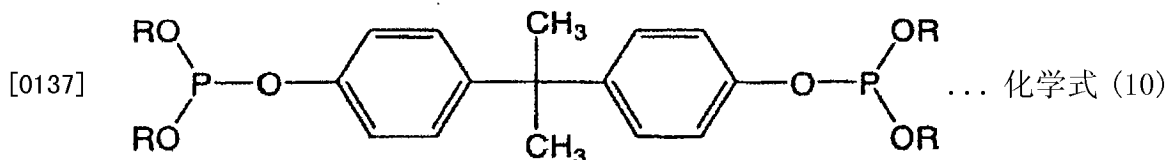
[0134]



[0135]



[0136] ... 化学式 (9)



[0138] R = 具有 12 至 15 个碳原子的烷基

[0139] (ii) 亚磷酸酯稳定剂

[0140] 亚磷酸酯稳定剂的实例包括：环新戊烷四基双（十八烷基）亚磷酸酯（phosohite），环新戊烷四基双（2,4-二叔丁基苯基）亚磷酸酯，环新戊烷四基双（2,6-二叔丁基-4-甲基苯基）亚磷酸酯，2,2-亚甲基-双（4,6-二叔丁基苯基）辛基亚磷酸酯和三（2,4-二叔丁基苯基）亚磷酸酯。

[0141] (iii) 其它稳定剂

[0142] 可以将弱有机酸、硫醚化合物或环氧化合物作为稳定剂与树脂混合物混合。

[0143] 可以将任何弱有机酸用作本发明中的稳定剂，只要它们具有 1 或更大的 pKa，不阻碍本发明的作用并且具有颜色预防和劣化预防性能即可。这种弱有机酸的实例包括：酒石酸，柠檬酸，苹果酸，富马酸，草酸，琥珀酸和马来酸。可以使用这些酸中的任何一种，或组合使用它们中的两种或更多种。

[0144] 硫醚化合物的实例包括：硫代二丙酸二月桂基酯，硫代二丙酸二（十三烷基）酯，硫代二丙酸二肉豆蔻酯，硫代二丙酸二硬脂基酯和硫代二丙酸棕榈基酯硬脂基酯。可以使用这些化合物中的任何一种，或组合使用它们中的两种或更多种。

[0145] 环氧化合物的实例包括：衍生自表氯醇和双酚 A 的化合物。也可以使用来自表氯醇和甘油或环状化合物的衍生物如乙烯基环己烯二氧化物或 3,4-环氧-6-甲基环己基甲基-3,4-环氧-6-甲基环己烷羧酸酯。也可以使用环氧化豆油，环氧化蓖麻油或长链  $\alpha$ -烯炔氧化物。可以使用这些化合物中的任何一种，或组合使用它们中的两种或更多种。

[0146] (3) 酰化纤维素



[0147] << 酰化纤维素树脂 >>

[0148] (组成, 取代度)

[0149] 在本发明中优选使用满足由下列表达式 (1) 至 (3) 所表示的所有要求的酰化纤维素:

[0150]  $2.0 \leq X+Y \leq 3.0$  表达式 (1)

[0151]  $0 \leq X \leq 2.0$  表达式 (2)

[0152]  $1.2 \leq Y \leq 2.9$  表达式 (3)

[0153] (在上述式 (1) 至 (3), X 表示乙酸酯基的取代度, 并且 Y 表示丙酸酯基, 丁酸酯基, 戊酰基和己酰基的取代度之和。)

[0154] 在本发明中更优选使用满足由下列表达式 (4) 至 (6) 所表示的所有要求的酰化纤维素:

[0155]  $2.4 \leq X+Y \leq 3.0$  表达式 (4)

[0156]  $0.05 \leq X \leq 1.8$  表达式 (5)

[0157]  $1.3 \leq Y \leq 2.9$  表达式 (6)

[0158] 在本发明中再更优选使用满足由下列表达式 (7) 至 (9) 所表示的所有要求的酰化纤维素:

[0159]  $2.5 \leq X+Y \leq 2.95$  表达式 (7)

[0160]  $0.1 \leq X \leq 1.6$  表达式 (8)

[0161]  $1.4 \leq Y \leq 2.9$  表达式 (9)

[0162] 因此, 在本发明中使用的酰化纤维素树脂的特征在于, 它具有引入其中的丙酸酯, 丁酸酯, 戊酰基和己酰基。优选将取代度设置在上述范围内, 因为它可以使熔化温度得到降低, 并且可以使由熔膜形成引起的热解受到抑制。相反, 将取代度设置在上述范围之外是不优选的, 因为它可能使膜的弹性模量在本发明的范围之外。

[0163] 可以单独使用上述酰化纤维素中的任何一种, 或组合使用它们中的两种或更多种。还可以使用将不同于酰化纤维素的聚合成分适宜地混合到其中的酰化纤维素。

[0164] 下面, 将详细描述用于制备根据本发明的酰化纤维素的方法。在 Journal of Technical Disclosure (Laid-Open No. 2001-1745, 发行于 2001 年 3 月 15 日, Japan Institute of Invention and Innovation) 第 7-12 页中详细描述了根据本发明的酰化纤维素用的原料棉花或用于合成酰化纤维素的方法。

[0165] (原料和预处理)

[0166] 作为纤维素用的原料, 优选使用来自阔叶纸浆、针叶纸浆或棉绒的原料。作为纤维素用的原料, 优选使用高纯度的材料, 其  $\alpha$ -纤维素含量为 92 质量% 或更高且 99.9 质量% 或更低。

[0167] 在纤维素用的原料是膜-状或大块材料时, 优选预先将其压碎, 并且优选将材料压碎至纤维素为绒毛形式这样的程度。

[0168] (活化)

[0169] 优选地, 纤维素材料在酰化之前进行处理, 其中使它与活化剂接触 (活化)。作为活化剂, 可以使用羧酸或水。以使用水时, 优选在活化之后进行以下步骤: 将过量的酸酐加入到该材料中使其脱水; 用羧酸洗涤该材料以置换水; 和控制酰化条件。在活化剂加入

到该材料中之前,可以将活化剂控制到任何温度,并且用于其加入的方法可以选自:喷射、滴加和浸渍。

[0170] 优选用作活化剂的羧酸是具有 2 个或多个且 7 个或更少个碳原子的那些羧酸(例如乙酸,丙酸,丁酸,2-甲基丙酸,戊酸,3-甲基丁酸,2-甲基丁酸,2,2-二甲基丙酸(特戊酸),己酸,2-甲基戊酸,3-甲基戊酸,4-甲基戊酸,2,2-二甲基丁酸,2,3-二甲基丁酸,3,3-二甲基丁酸,环戊烷羧酸,庚酸,环己烷羧酸和苯甲酸),更优选乙酸,丙酸和丁酸,并且特别优选乙酸。

[0171] 在进行活化时,根据情形,还可以加入酰化用催化剂,如硫酸。但是,强酸如硫酸的加入有时可能促进解聚;因此,优选将催化剂的加入量保持约为纤维素量的 0.1 质量%至 10 质量%。可以组合使用两种或更多种活化剂,或也可以加入具有 2 个或多个且 7 个或更少个碳原子的羧酸的酸酐。

[0172] 一种或多种活化剂的加入量优选为纤维素量的 5 质量%或更大,更优选 10 质量%或更大,并且特别优选 30 质量%或更大。如果一种或多种活化剂的量大于上述最小值,是优选的,将不会发生纤维素活化程度降度这样的麻烦。对一种或多种活化剂的最大加入量没有特别限制,只要它不降低生产率即可;但是,优选地,该量按质量计为纤维素量的 100 倍或更小,更优选为纤维素量的 20 倍或更小,并且特别优选为纤维素量的 10 倍或更小。可以通过如下步骤进行活化:将过量的一种或多种活化剂加入到纤维素中,然后通过过滤、空气干燥、加热干燥、减压蒸馏或溶剂置换的操作降低一种或多种活化剂的量。

[0173] 活化持续时间优选为 20 分钟或更长。对最长持续时间没有特别限制,只要它不影响生产率即可;但是,持续时间优选为 72 小时或更短,更优选 24 小时或更短,并且特别优选 12 小时或更短。活化温度优选为 0°C 或更高且 90°C 或更低,更优选 15°C 或更高且 80°C 或更低,并且特别优选 20°C 或更高且 60°C 或更低。还可以在加压或减压下进行纤维素活化的处理。作为加热装置,可以使用电磁波如微波或红外线。

[0174] (酰化)

[0175] 在制备本发明中的酰化纤维素的方法中,优选通过在布朗斯台德酸或路易斯酸催化剂存在下,将羧酸的酸酐加入到纤维素中使它们反应,而酰化纤维素的羟基。

[0176] 作为获得混合酰化纤维素的方法,可以使用以下方法中的任何一种:将作为酰化剂的两种羧酸酐以混合状态加入,或一种接一种地与纤维素反应的方法;使用两种羧酸的混合酸酐(例如乙酸-丙酸-混合酸酐)的方法;在反应体系中使用羧酸和另一种羧酸的酸酐(例如,乙酸和丙酸酐)作为原料,以合成混合酸酐(例如,乙酸-丙酸-混合酸酐),并且使混合酸酐与纤维素反应的方法;和首先合成取代度低于 3 的酰化纤维素,并且使用酸酐或酰卤酰化余下羟基的方法。

[0177] (酸酐)

[0178] 优选使用的羧酸的酸酐是具有 2 个或多个且 7 个或更少个碳原子的那些羧酸的酸酐,包括:例如,乙酸酐,丙酸酐,丁酸酐,2-甲基丙酸酐,戊酸酐,3-甲基丁酸酐,2-甲基丁酸酐,2,2-二甲基丙酸酐(特戊酸酐),己酸酐,2-甲基戊酸酐,3-甲基戊酸酐,4-甲基戊酸酐,2,2-二甲基丁酸酐,2,3-二甲基丁酸酐,3,3-二甲基丁酸酐,环戊烷羧酸酐,庚酸酐,环己烷羧酸酐和苯甲酸酐。更优选使用的是乙酸酐,丙酸酐,丁酸酐,戊酸酐,己酸酐和庚酸酐。并且,特别优选使用的是乙酸酐,丙酸酐和丁酸酐。

[0179] 为了制备混合酯,优选组合使用这些酸酐中的两种或更多种。优选地,根据混合酯的取代比率,确定这些酸酐的混合比率。通常,将过量当量的一种或多种酸酐加入到纤维素。具体地,相对于纤维素的羟基,优选加入 1.2 至 50 当量,更优选 1.5 至 30 当量,并且特别优选 2 至 10 当量的一种或多种酸酐。

[0180] (催化剂)

[0181] 作为用于制备本发明中的酰化纤维素的酰化催化剂,优选使用布朗斯台德酸或路易斯酸。布朗斯台德酸和路易斯酸的定义描述于,例如,“Rikagaku Jiten(Dictionary of Physics and Chemistry)”5<sup>th</sup> edition(2000)。优选的布朗斯台德酸的实例包括:硫酸,高氯酸,磷酸和甲磺酸,苯磺酸和对甲苯磺酸。优选的路易斯酸的实例包括:氯化锌,氯化锡,氯化铈和氯化镁。

[0182] 作为催化剂,优选硫酸和高氯酸,并且特别优选硫酸。催化剂的加入量优选为纤维素量的 0.1 至 30 质量%,更优选 1 至 15 质量%,并且特别优选 3 至 12 质量%。

[0183] (溶剂)

[0184] 当进行酰化时,可以将溶剂加入到反应混合物中,以调节粘度,反应速度,搅拌的容易性或反应混合物的酰基取代比率。作为这样的溶剂,可以使用二氯甲烷,氯仿,羧酸,丙酮,乙基甲基酮,甲苯,二甲亚砜或环丁砜。优选地,使用羧酸。羧酸的实例包括:例如,具有 2 个或更多个且 7 个或更少个碳原子的那些羧酸,例如乙酸,丙酸,丁酸,2-甲基丙酸,戊酸,3-甲基丁酸,2-甲基丁酸,2,2-二甲基丙酸(特戊酸),己酸,2-甲基戊酸,3-甲基戊酸,4-甲基戊酸,2,2-二甲基丁酸,2,3-二甲基丁酸,3,3-二甲基丁酸和环戊烷羧酸。优选的是乙酸,丙酸和丁酸。可以以混合物的形式使用这些溶剂中的两种或更多种。

[0185] (酰化条件)

[0186] 可以以下面的方式进行酰化:首先制备一种或多种酸酐,催化剂以及必要时的一种或多种溶剂的混合物,然后将混合物与纤维素混合,或将一种或多种酸酐,催化剂以及必要时的一种或多种溶剂相继与纤维素混合。通常,优选首先制备一种或多种酸酐和催化剂的混合物,或一种或多种酸酐,催化剂以及一种或多种溶剂的混合物,然后将使作为酰化剂的混合物与纤维素反应。为了抑制在反应器中由于酰化中产生的反应热导致的温度上升,优选预先冷却这样的酰化剂。冷却温度优选为 -50°C 至 20°C,更优选 -35°C 至 10°C,并且特别优选 -25°C 至 5°C。加入时,酰化剂可以是液态,或冷冻的固态。在以冷冻的固态加入时,酰化剂可以采取的形式有晶片、薄片或块状。

[0187] 可以将一种或多种酰化剂一次或分批加入到纤维素。或者,可以将纤维素一次或分批加入到一种或多种酰化剂。当分批加入一种或多种酰化剂时,可以使用单一的酰化剂,或各自具有不同组成的多种酰化剂。优选实例有:1) 首先加入一种或多种酸酐和一种或多种溶剂的混合物,然后加入催化剂;2) 首先加入一种或多种酸酐,一种或多种溶剂和部分催化剂的混合物,然后加入余下的催化剂和一种或多种溶剂的混合物;3) 首先加入一种或多种酸酐和一种或多种溶剂的混合物,然后加入催化剂和一种或多种溶剂的混合物;和 4) 首先加入一种或多种溶剂,然后加入一种或多种酸酐和催化剂的混合物,或一种或多种酸酐,催化剂和一种或多种溶剂的混合物。

[0188] 在制备本发明的酰化纤维素的方法中,在酰化中反应体系达到的最高温度优选为 50°C 或更低,尽管纤维素的酰化是放热反应。反应温度 50°C 或更低是优选的,因为它可以防

止解聚的进展,从而避免这样的麻烦,即难以得到具有适宜本发明目的的聚合度的酰化纤维素。在酰化中反应体系达到的最高温度优选为 45℃或更低,更优选 40℃或更低,并且特别优选 35℃或更低。可以用温度控制单元或通过控制所使用的酰化剂的最初温度来控制反应温度。还可以通过降低反应器中的压力,并且利用反应体系中的液体组分的汽化热来控制反应温度。由于在酰化中放热的热量在反应开始时更大,因此可以通过在开始时冷却反应体系并且在之后加热该体系来控制温度。可以借助于透光率、溶剂粘度、反应体系的温度变化、反应产物在有机溶剂中的溶解度或用偏振显微镜观察,来确定酰化的终点。

[0189] 反应中的最低温度优选为 -50℃或更高,更优选 -30℃或更高,并且特别优选 -20℃或更高。酰化持续时间优选为 0.5 小时或更长和 24 小时或更短,更优选 1 小时或更长和 12 小时或更短,并且特别优选 1.5 小时或更长和 6 小时或更短。如果持续时间为 0.5 小时或更短,则在正常的反应条件下反应没有充分地进行,而如果持续时间长于 24 小时,进行酰化纤维素的工业化生产是不优选的。

[0190] (反应终止剂)

[0191] 在制备本发明中使用的酰化纤维素中,优选在酰化反应之后加入反应终止剂。

[0192] 可以使用任何反应终止剂,只要它可以分解一种或多种酸酐即可。优选的反应终止剂的实例包括:水,醇(例如乙醇,甲醇,丙醇和异丙醇)和包含它们的组合物。反应终止剂可以包括如稍后描述的中和剂。在加入反应终止剂中,优选不直接加入水或醇,而是加入与羧酸如乙酸,丙酸或丁酸的混合物,特别优选乙酸和水。这样做防止了放热的热量超过反应单元冷却能力的产生,从而避免麻烦如酰化纤维素聚合度的降低和不适宜形式的酰化纤维素的沉淀。可以以任意比率使用羧酸和水;但是,优选混合物的水含量为 5 质量%至 80 质量%,更优选 10 质量%至 60 质量%,并且特别优选 15 质量%至 50 质量%。

[0193] 可以将反应终止剂加入到酰化反应器,或可以将反应物加入到含有反应终止剂的容器中。优选地,花 3 分钟至 3 小时进行反应终止剂的加入。如此的原因在于,如果花费在加入反应终止剂上的时间为 3 分钟或更长,可以防止太大的放热热量,从而避免麻烦如酰化纤维素聚合度的降低,一种或多种酸酐的不充分水解,或酰化纤维素稳定性的降低。并且,如果花费在加入反应终止剂上的时间为 3 小时或更短,可以避免麻烦如工业生产率的降低。花费在加入反应终止剂上的时间优选为 4 分钟或更长和 2 小时或更短,更优选 5 分钟或更长和 1 小时或更短,并且再更优选 10 分钟或更长和 45 分钟或更短。在加入反应终止剂时,反应器不必需要冷却;但是,为了抑制解聚的进展,优选通过冷却反应器而延迟反应器的温度升高。在此方面,优选在反应终止剂加入之前将其冷却。

[0194] (中和剂)

[0195] 在酰化反应终止步骤中,或在酰化反应终止步骤之后,为了水解残留在反应体系中的过量羧酸酐,或中和在反应体系中的部分或全部羧酸和酯化催化剂,可以加入中和剂(例如钙、镁、铁、铝或锌的碳酸盐,乙酸盐,氢氧化物或氧化物)或其溶液。用于这样的中和剂的优选溶剂包括:例如,极性溶剂如水,醇(例如乙醇,甲醇,丙醇和异丙醇),羧酸(例如乙酸,丙酸和丁酸),酮(例如丙酮和乙基甲基酮)和二甲亚砜;和它们的混合溶剂。

[0196] (部分水解)

[0197] 在由此得到的酰化纤维素中,取代度之和约为 3。然后,为了得到具有需要取代度的酰化纤维素,通常,将所得到的酰化纤维素在少量催化剂(通常是酰化催化剂如残留的

硫酸)和水存在下于 20 至 90°C 保持几分钟至数天,以使酯键部分水解,并且将酰化纤维素酰基的取代度降低至需要的程度(所谓的老化)。由于纤维素的硫酸酯在上述部分水解处理的过程中也进行水解,因此也可以通过控制水解条件,降低结合到纤维素的硫酸酯的量。

[0198] 优选地,在获得需要的酰化纤维素时,残留在反应体系中的催化剂被如上所述的中和剂或其溶液完全中和,以终止部分水解。还优选加入中和剂,所述的中和剂形成可微溶于反应溶液中的盐(例如碳酸镁和乙酸镁),以有效地除去溶液中的或结合到纤维素的催化剂(例如硫酸酯)。

[0199] (过滤)

[0200] 为了除去在酰化纤维素中的未反应物质、微溶性盐或其它污染物,或为了减少它们的量,优选过滤反应混合物(涂料)。过滤可以在酰化完成之后和其再沉淀之前的任何步骤进行。为了控制酰化纤维素的过滤压力或可处理性,优选用适宜的溶剂稀释酰化纤维素,之后过滤。

[0201] (再沉淀)

[0202] 可以通过如下步骤得到想要的酰化纤维素:将由此得到酰化纤维素溶液混合入不良溶剂如水或羧酸(例如乙酸和丙酸)水溶液中,或将这样的不良溶剂混合入酰化纤维素溶液中,以沉淀酰化纤维素;洗涤沉淀的酰化纤维素;和将洗涤的酰化纤维素进行稳定化处理。可以连续地或以间歇操作进行再沉淀。优选通过根据酰化纤维素的取代样式或取代度调节酰化纤维素溶液的浓度和使用的不良溶剂的组成,来控制沉淀的酰化纤维素的形状,或其分子量分布。

[0203] (洗涤)

[0204] 优选地,制备的酰化纤维素进行洗涤处理。可以使用任何洗涤溶剂,只要它微溶酰化纤维素并且可以除去杂质即可;但是,通常使用水或热水。洗涤水的温度优选为 25°C 至 100°C,更优选 30°C 至 90°C,并且特别优选 40°C 至 80°C。洗涤可以以所谓的间歇方法进行,在所述的洗涤中,重复过滤和置换,或用连续洗涤设备进行。优选重新使用作为不良溶剂的,在再沉淀和洗涤处理的过程中产生的液体废物,或通过例如蒸馏的手段回收和重新使用溶剂如羧酸。

[0205] 可以由任何手段跟踪洗涤的进展;但是,用于跟踪的优选手段包括:例如,氢离子浓度,离子色谱,导电率,ICP,元素分析和原子吸收光谱。

[0206] 通过此洗涤处理可以除去在酰化纤维素中的催化剂(例如硫酸,高氯酸,三氟乙酸,对甲苯磺酸,甲磺酸或氯化锌),中和剂(例如钙、镁、铁、铝或锌的碳酸盐,乙酸盐,氢氧化物或氧化物),中和剂和催化剂的反应产物,羧酸(例如乙酸,丙酸或丁酸),中和剂和羧酸的反应产物等。这对于提高酰化纤维素的稳定性是高度有效的。

[0207] (稳定化)

[0208] 为了提高酰化纤维素的稳定性和减少羧酸的气味,优选用弱碱(例如钠、钾、钙、镁或铝的碳酸盐、碳酸氢盐、氢氧化物或氧化物)的水溶液处理已用热水洗涤的酰化纤维素。

[0209] 由洗涤溶液的量,洗涤的温度或时间,搅拌方法,洗涤容器的形状,或稳定剂的组成或浓度,可以控制残余杂质(purities)的量。在本发明中,设置酰化、部分水解和洗涤的条件,以使残余硫酸酯基(基于硫原子含量)为 0 至 500ppm。

[0210] (干燥)

[0211] 本发明中,为了将酰化纤维素的水含量调节至适宜的值,优选干燥酰化纤维素。可以将任何干燥方法用来干燥酰化纤维素,只要可以得到想要的水含量即可;但是,优选通过以下手段中单独的任何一种或组合它们中的两种或更多种来有效地进行干燥:所述的手段如加热、鼓风、减压和搅拌。干燥温度优选为 0 至 200℃,更优选 40 至 180℃,并且特别优选 50 至 160℃。本发明酰化纤维素的水含量优选为 2 质量%或更小,更优选 1 质量%或更小,并且特别优选 0.7 质量%或更小。

[0212] (形状)

[0213] 本发明的酰化纤维素可以呈任何形状,如粒子,粉末,纤维和块状形状。但是,作为膜用的原料,酰化纤维素优选为粒子形状或粉末形状。因此,可以将干燥后的酰化纤维素压碎,或筛分,以使粒子尺寸均匀,或改善可处理性。在酰化纤维素为粒子形状时,优选所使用的 90 质量%或更多的粒子的粒子尺寸为 0.5 至 5mm。此外,优选所使用的 50 质量%或更多的粒子的粒子尺寸为 1 至 4mm。优选地,酰化纤维素粒子的形状尽可能地接近于球形。并且,本发明酰化纤维素粒子的表观密度优选为 0.5 至 1.3,更优选 0.7 至 1.2,并且特别优选 0.8 至 1.15。测量表观密度的方法规定在 JIS K-7365 中。

[0214] 本发明的酰化纤维素粒子的静止角优选为 10 至 70 度,更优选 15 至 60 度,并且特别优选 20 至 50 度。

[0215] (聚合度)

[0216] 本发明中优选使用的酰化纤维素的平均聚合度为 100 至 300,优选 120 至 250,并且再更优选 130 至 200。平均聚合度可以由 Uda 等的特性粘度方法 (Kazuo Uda 和 Hideo Saitoh, Journal of the Society of Fiber Science and Technology, Japan, Vol. 18, No. 1, 105-120, 1962) 测定,或通过由凝胶渗透色谱 (GPC) 的分子量分布测量法测定。平均聚合度的测定详细描述于日本专利申请公开 9-95538。

[0217] 本发明中,由 GPC 测定的酰化纤维素的数均聚合度 / 重均聚合度优选为 1.6 至 3.6,更优选 1.7 至 3.3,并且再更优选 1.8 至 3.2。

[0218] 在上述种类的酰化纤维素中,可以单独使用一种,或组合使用两种或更多种。还可以使用适宜地混合有不同于酰化纤维素的聚合物成分的酰化纤维素。与酰化纤维素混合的聚合物成分优选是这样的,即它与纤维素酯高度相容,并且它与酰化纤维素的混合物在形成膜时的透光率为 80%或更高,优选 90%或更高,并且再更优选 92%或更高。

[0219] [酰化纤维素合成的实施例]

[0220] 下面将详细描述酰化纤维素合成的实施例;但是,应当理解,这些实施例不意图限制本发明。

[0221] 合成实施例 1 (乙酸丙酸纤维素的合成)

[0222] 将 150g 的纤维素 (阔叶纸浆) 和 75g 的乙酸放入作为反应器的配备有回流单元的 5L 可分离烧瓶中,并且强力搅拌 2 小时,同时在油浴中加热,油浴的温度被调节至 60℃。将由此预处理的纤维素溶胀并且压碎,并且形状为绒毛。然后,将反应器放入 2℃的冰水浴中 30 分钟,以将纤维素冷却。

[0223] 分开地,制备 1545g 作为酰化剂的丙酸酐和 10.5g 的硫酸的混合物,将该混合物冷却至 -30℃,并且一次加入到容纳有上述预处理的纤维素的反应器中。30 分钟之后,通

过逐渐提高反应器外部的温度,来控制反应器的内部温度,使其在加入酰化剂后 2 小时达到 25℃。然后,将反应器在 5℃的冰水浴中冷却,控制内部温度,使其在加入酰化剂后 0.5 小时达到 10℃,并且在加入酰化剂后 2 小时达到 23℃,将反应混合物搅拌 3 小时,同时保持内部温度于 23℃。然后,将反应器在 5℃的冰水浴中冷却,并且在 1 小时的期限内,加入已经冷却至 5℃的 120g 含 25 质量%乙酸的水。将反应器的内部温度升高至 40℃,并且搅拌 1.5 小时。然后,将通过四水乙酸镁以按摩尔比计 2 倍于硫酸的量溶解于 50 质量%含乙酸的水中而得到的溶液加入到反应器中,并且搅拌 30 分钟。然后,将 1L 含 25 质量%乙酸的水,500mL 含 33 质量%乙酸的水,1L 含 50 质量%乙酸的水和 1L 的水以此顺序加入,以沉淀乙酸丙酸纤维素。将得到乙酸丙酸纤维素沉淀物用热水洗涤。如图 6 的表中所示改变洗涤条件,以得到不同种类的具有不同残余硫酸酯基的乙酸丙酸纤维素。洗涤之后,将每种乙酸丙酸纤维素放入 20℃的 0.005 质量%氢氧化钙水溶液中,搅拌 0.5 小时,进一步用水洗涤,直到洗涤液的 pH 达到 7,并且于 70℃真空干燥。

[0224] 1H-NMR 和 GPC 测量表明:得到的乙酸丙酸纤维素的乙酰化度、丙酰化度和聚合度分别为 0.30, 2.63 和 320。根据 ASTM D-817-96,测定硫酸酯基的含量。

[0225] 合成实施例 2(乙酸丁酸纤维素的合成)

[0226] 将 100g 的纤维素(阔叶纸浆)和 135g 的乙酸放入作为反应器的配备有回流单元的 5L 可分离烧瓶中,并且静置 1 小时,同时在油浴中加热,油浴的温度被调节至 60℃。然后,将混合物强力搅拌 1 小时,同时在油浴中加热,油浴的温度被调节至 60℃。将由此预处理的纤维素溶胀并且压碎,并且形状为绒毛。然后,将反应器放入 5℃的冰水浴中 1 小时,以将纤维素完全冷却。

[0227] 分开地,制备 1080g 作为酰化剂的丁酸酐和 10.0g 的硫酸的混合物,将该混合物冷却至 -20℃,并且一次加入到容纳有上述预处理的纤维素的反应器中。30 分钟之后,通过提高反应器外部的温度至 20℃,使该混合物反应 5 小时。然后,将反应器在 5℃的冰水浴中冷却,并且在 1 小时的期限内,加入已经冷却至 5℃的 2400g 含 12.5 质量%乙酸的水。将反应器的内部温度升高至 30℃,并且将混合物搅拌 1 小时。然后,将 100g 的 50 质量%四水乙酸镁水溶液加入到反应器中,并且搅拌 30 分钟。然后,将 1000g 的乙酸和 2500g 含 50 质量%乙酸的水逐渐加入,以沉淀乙酸丁酸纤维素。将得到的乙酸丁酸纤维素沉淀物用热水洗涤。如图 6 的表中所示改变洗涤条件,以得到不同种类的具有不同残余硫酸酯基的乙酸丁酸纤维素。洗涤之后,将每种乙酸丁酸纤维素放入 0.005 质量%氢氧化钙水溶液中,搅拌 0.5 小时,进一步用水洗涤,直到洗涤液的 pH 达到 7,并且于 70℃真空干燥。得到的乙酸丁酸纤维素的乙酰化度、丁酰化度和聚合度分别为 0.84, 2.12 和 268。

[0228] (4) 其它添加剂

[0229] (i) 消光剂

[0230] 优选地,加入细粒作为消光剂。本发明中使用的细粒的实例包括:以下物质的细粒:二氧化硅,二氧化钛,氧化铝,氧化锆,碳酸钙,滑石,粘土,煅烧高岭土,煅烧硅酸钙,水合硅酸钙,硅酸铝,硅酸镁和磷酸钙。优选含硅细粒,因为它们可以降低酰化纤维素膜的浊度。特别优选二氧化硅细粒。优选地,二氧化硅细粒的平均初级粒子尺寸为 20nm 或更小,并且表观比重为 70g/升或更大。更优选平均初级粒子尺寸小至 5 至 16nm 的那些细粒,因为它们可以使所制备的膜的雾度得到降低。表观比重优选为 90 至 200g/升或更大,并且更

优选 100 至 200g/ 升以上。表观比重越大越优选, 因为表观比重越大的二氧化硅细粒使得可以制备越高浓度的分散体, 从而改善雾度和附聚物。

[0231] 这些细粒通常形成平均粒子尺寸为 0.1 至 3.0  $\mu\text{m}$  的次级粒子, 其在膜中以初级粒子的附聚物形式存在, 并且在膜表面上形成尺寸为 0.1 至 3.0  $\mu\text{m}$  的不规则。平均次级粒子尺寸优选为 0.2  $\mu\text{m}$  或更大且 1.5  $\mu\text{m}$  或更小, 更优选 0.4  $\mu\text{m}$  或更大且 1.2  $\mu\text{m}$  或更小, 并且最优选 0.6  $\mu\text{m}$  或更大且 1.1  $\mu\text{m}$  或更小。初级粒子尺寸和次级粒子尺寸是通过如下步骤测定的: 用扫描电子显微镜观察膜中的粒子, 并且使用确定每个粒子界线的圆的直径作为粒子尺寸。平均粒子尺寸是通过将在不同的位置观察得到的 200 个测定值平均而得到的。

[0232] 作为二氧化硅细粒, 可以使用可商购的那些, 如 Aerosil R972, R972V, R974, R812, 200, 200V, 300, R202, OX50 和 TT600 (由 NipponAerosilCo., LTD 制造)。作为氧化锆细粒, 可以使用在市场上以商品名 Aerosil R976 和 R811 出售的那些 (由 NipponAerosil Co., LTD 制造)。

[0233] 在这些细粒中, 特别优选 Aerosil 200V 和 Aerosil R972V, 因为它们是平均初级粒子尺寸为 20nm 或更小并且表观比重为 70g/ 升以上的二氧化硅细粒, 并且它们对于降低所制备的光学膜的摩擦系数产生大作用, 同时保持光学膜的浊度低。

[0234] (ii) 其它添加剂

[0235] 可以将不同于上述消光剂的各种添加剂, 如紫外光吸收剂 (例如羟基二苯甲酮化合物, 苯并三唑化合物, 水杨酸酯化合物和氰基丙烯酸酯化合物), 红外吸收剂, 光学调节剂, 表面活性剂和气味捕获剂 (例如胺) 加入到本发明的酰化纤维素中。优选使用的材料详细描述于 Journal of Technical Disclosure Laid-Open No. 2001-1745 (发行于 2001 年 3 月 15 日, Japan Institute of Invention and Innovation), pp. 17-22。

[0236] 作为红外吸收剂, 例如, 可以使用描述于日本专利申请公开 2001-194522 中的那些, 而作为紫外光吸收剂, 例如, 可以使用描述于日本专利申请公开 2001-151901 中的那些。酰化纤维素的红外吸收剂含量和紫外光吸收剂的含量都优选为 0.001 至 5 质量%。

[0237] 光学调节剂的实例包括延迟调节剂。并且, 可以使用例如描述于日本专利申请公开 2001-166144, 2003-344655, 2003-248117 和 2003-66230 中的那些。这样的延迟调节剂的使用使得可以控制所制备膜的面内延迟 (Re) 和厚度上的延迟 (Rth)。优选地, 延迟调节剂的加入量为 0 至 10 重量%, 更优选 0 至 8 重量%, 并且再更优选 0 至 6 重量%。

[0238] (5) 酰化纤维素混合物的物理性质

[0239] 上述酰化纤维素混合物 (酰化纤维素, 增塑剂, 稳定剂和其它添加剂的混合物) 优选满足下列物理性质:

[0240] (i) 重量损失

[0241] 在本发明的热塑性乙酸丙酸纤维素组合物中, 在 220 $^{\circ}\text{C}$  加热的重量损失为 5 重量% 或更小。如本文所用的术语“加热的重量损失”是指在氮气气氛中, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速度从室温升高样品的温度时, 样品在 220 $^{\circ}\text{C}$  的重量损失。通过使酰化纤维素膜呈上述混合物形式, 酰化纤维素加热的重量损失可以为 5 重量% 或更小。酰化纤维素混合物加热的重量损失更优选 3 重量% 或更小, 并且再更优选 1 重量% 或更小。保持酰化纤维素混合物加热的重量损失在上述范围内使得可以抑制在膜形成过程中产生的麻烦 (气泡的产生)。

[0242] (ii) 熔体粘度



[0243] 在本发明的热塑性乙酸丙酸纤维素组合物中,优选在  $220^{\circ}\text{C}$ ,  $1\text{sec}^{-1}$  的熔体粘度为 100 至  $1000\text{Pa}\cdot\text{sec}$ ,更优选 200 至  $800\text{Pa}\cdot\text{sec}$ ,并且再更优选 300 至  $700\text{Pa}\cdot\text{sec}$ 。使热塑性乙酸丙酸纤维素组合物具有这样更高的熔体粘度防止了该组合物在模头出口处的张力下被拉伸,从而防止由于拉伸取向引起的光学各向异性(延迟)增大。这种粘度调节可以由任何手段来进行。例如,可以通过调节酰化纤维素的聚合度或添加剂如增塑剂的量来进行调节。

#### [0244] (6) 制粒

[0245] 优选地,将上述酰化纤维素和添加剂混合,并且制粒,之后进行熔膜形成。

[0246] 在制粒中,优选预先干燥酰化纤维素和添加剂;但是,如果使用有排气口的挤出机,可以省略干燥步骤。在进行干燥时,可以采用这样的干燥方法,即将酰化纤维素和添加剂在  $90^{\circ}\text{C}$  的加热炉中加热 8 小时或更长,尽管可以在本发明中应用的干燥方法不限于此。可以以如下方式进行制粒:在将上述酰化纤维素和添加剂在  $150^{\circ}\text{C}$  或更高且  $250^{\circ}\text{C}$  或更低的温度,在双螺杆挤出机中熔化后,将熔融的混合物以条状挤出,并且将条状混合物在水中固化,然后切割。还可以通过水下切割进行制粒,在水下切割中,将上述酰化纤维素和添加剂在挤出机中熔化,并且挤出通过直接在水中的套圈,并且在进行挤出的同时,在水中进行切割。

[0247] 可以使用任何已知的挤出机,如单螺杆挤出机,非互相啮合式逆旋转双螺杆挤出机,互相啮合式逆旋转双螺杆挤出机,互相啮合式共旋转双螺杆挤出机,只要它可以进行熔体捏合即可。

[0248] 优选地,粒料尺寸是这样的,即横截面为  $1\text{mm}^2$  或更大并且  $300\text{mm}^2$  或更小,且长度为 1mm 或更长且 30mm 或更短,并且更优选横截面为  $2\text{mm}^2$  或更大且  $100\text{mm}^2$  或更小,并且长度为 1.5mm 或更长和 10mm 或更短。

[0249] 在制粒中,可以将上述添加剂供给通过原料供给开口或沿着挤出机位于中途的孔口。

[0250] 挤出机的转数优选为 10rpm 或更大且 1000rpm 或更小,更优选 20rpm 或更大且 700rpm 或更小,并且再更优选 30rpm 或更大且 500rpm 或更小。如果旋转速度低于上述范围,则酰化纤维素和添加剂的停留时间增大,这不适宜地引起混合物的热劣化,因此降低分子量,并且增加颜色改变至黄色。此外,如果旋转速度高于上述范围,剪切导致的分子破裂更容易发生,这引起分子量降低和交联凝胶增加的问题。

[0251] 制粒中的挤出停留时间优选为 10 秒钟或更长且 30 分钟或更短,更优选 15 秒钟或更长且 10 分钟或更短,并且再更优选 30 秒钟或更长且 3 分钟或更短。只要充分熔化树脂混合物,优选更短的停留时间,因为更短的停留时间可以使树脂的劣化或发黄颜色的出现得到抑制。

#### [0252] (7) 熔膜形成

##### [0253] (i) 干燥

[0254] 优选将由上述方法制粒的酰化纤维素混合物用于熔膜形成,并且优选将粒料中的水含量降低,之后进行膜形成。

[0255] 本发明中,为了将酰化纤维素中的水含量调节至所需要的量,优选干燥酰化纤维素。干燥通常是使用空气减湿干燥器进行的,但是干燥的方法不限于任何具体的一种,只

要得到想要的水含量即可（优选地，由以下方法中的任何一种充分地进行干燥：所述的方法如加热，鼓空气，减压和搅拌，或组合它们中的两种或更多种，并且更优选使用具有绝热结构的干燥料斗）。干燥温度优选为 0 至 200℃，更优选 40 至 180℃，并且特别优选 60 至 150℃。不优选太低的干燥温度，因为如果干燥温度太低，干燥需要更长的时间，并且此外，不能将水含量降低至想要的值或更低。也不优选太高的干燥温度，因为如果干燥温度太高，树脂粘附导致结块。干燥空气的使用量优选为 20 至 400m<sup>3</sup>/小时，更优选 50 至 300m<sup>3</sup>/小时，并且特别优选 100 至 250m<sup>3</sup>/小时。不优选少量的干燥空气，因为如果干燥空气的量太少，不能有效地进行干燥。另一方面，使用太多量的干燥空气是不经济的。这是因为，即使通过使用过量的干燥空气，也不能进一步急剧地改善干燥效果。空气的露点优选为 0 至 -60℃，更优选 -10 至 -50℃，并且特别优选 -20 至 -40℃。要求干燥时间至少为 15 分钟或更长，优选 1 小时或更长，并且更优选 2 小时或更长。但是，超过 50 小时的干燥时间不进一步急剧地降低水含量，并且它可能使树脂由于热而劣化。因此，不优选不必要长的干燥时间。在本发明的酰化纤维素中，水含量优选为 1.0 质量%或更低，更优选 0.1 质量%或更低，并且特别优选 0.01 质量%或更低。

[0256] (ii) 熔体挤出

[0257] 将上述酰化纤维素树脂通过挤出机（不同于用于上述制粒的挤出机）的进料开口供给到机筒。机筒的内部由以下各部从进料开口侧以如下顺序组成：进料部，在进料部中，以固定量输送通过进料开口供给的酰化纤维素树脂（区域 A）；压缩部，在压缩部中，将酰化纤维素树脂熔体捏合并且压缩（区域 B）；和测量部，在测量部中，测量熔体捏合和压缩的酰化纤维素树脂（区域 C）。优选将树脂由上述方法干燥，以降低水含量；但是，为了防止熔融树脂被残留的氧氧化，更优选在惰性气体（氮气等）流中进行挤出，或使用有排气口的挤出机进行挤出，同时进行真空抽气。将挤出机的螺杆压缩比设置为 2.5 至 4.5，并且将 L/D 设置为 20 至 70。如本文所用的术语“螺杆压缩比”是指进料部 A 与测量部 C 的体积比，换言之，进料部 A 每单位长度的体积 ÷ 测量部 C 每单位长度的体积，并且它是使用进料部 A 的螺杆轴的外径 d1、测量部 C 的螺杆轴的外径 d2、进料部 A 螺槽的直径 a1 和测量部 C 螺槽的直径 a2 而计算的。“L/D”是指机筒长度与机筒内径的比率。将挤出温度设置为 190 至 240℃。在挤出机内的温度高于 240℃时，应当在挤出机和模头之间安置冷却机。

[0258] 如果螺杆压缩比低至低于 2.5，则捏合进行不充分，从而产生未熔融部分，或由剪切应力产生的放热量太小，以致不足以熔化晶体，从而使细晶更容易残留在形成的酰化纤维素膜中。此外，使得酰化纤维素膜更容易包括气泡。结果，制备出强度降低的酰化纤维素膜，或在酰化纤维素膜的拉伸中，残留的晶体抑制了膜的可拉伸性，从而不能充分地提高膜取向程度。相反，如果螺杆压缩比高到大于 4.5，则由剪切应力产生的放热量太大，以致于树脂变得更容易劣化，这使得酰化纤维素膜更容易发黄。此外，太大的剪切应力使分子破裂，这导致分子量降低，因此膜的机械强度降低。因而，为了使形成的酰化纤维素膜更不容易黄化并且更不容易在拉伸中破裂，螺杆压缩比优选为在 2.5 至 4.5 的范围内，更优选在 2.8 至 4.2 的范围内，并且特别优选在 3.0 至 4.0 范围内。

[0259] 低至低于 20 的 L/D 使得熔化不充分和捏合不充分，这使得细晶更容易残留在形成的酰化纤维素膜中，如同压缩比太低的情况。相反，高至高于 70 的 L/D 使得酰化纤维素树脂在挤出机中的停留时间太长，这使得树脂更容易劣化。太长的停留时间可能引起分子破

裂,这导致分子量降低,因而膜的机械强度降低。因而,为了使形成的酰化纤维素膜更不容易黄化并且更不容易在拉伸中破裂,L/D 优选在 20 至 70 范围内,更优选在 22 至 65 范围内,并且特别优选在 24 至 50 范围内。

[0260] 优选将挤出温度优选设置在上述温度范围内。由此得到的酰化纤维素膜具有下列特性:雾度为 2.0%或更小;和黄度指数(YI 值)为 10 或更小。

[0261] 本文所用的雾度是挤出温度太低与否的指数,换言之,是在形成的酰化纤维素膜中残留的晶体的量的指数。在雾度高于 2.0%时,形成的酰化纤维素膜的强度容易劣化,并且容易发生膜的破裂。另一方面,黄度指数(YI 值)是挤出温度太高与否的指数。在黄度指数(YI 值)为 10 或更小时,形成的酰化纤维素膜没有黄化的问题。

[0262] 作为挤出机,一般地,通常使用需要更低设备成本的单螺杆挤出机。单螺杆挤出机的类型包括:例如,全螺纹-型, Madock-型和 DuImage 型。对于热稳定性相对不良的酰化纤维素树脂,优选使用全螺纹-型螺杆挤出机。通过改变螺杆节段,也可以使用沿其长度的中途安置有排气口的双螺杆挤出机,因此,使得可以进行挤出,同时除去不必要的挥发性组分,尽管它需要高的设备成本。双螺杆挤出机的类型包括:概括地,共旋转型和逆旋转型,并且可以使用这些类型中的任何一类。但是,优选使用的共旋转型双螺杆挤出机,其使树脂更少停留,并且具有高的自清洁性能。双螺杆挤出机适宜于酰化纤维素树脂的膜形成,因为它由于其高的捏合性能和高的树脂供给性能而可以在低温下挤出,尽管其设备成本高。在双挤出机中,如果适宜地布置排气开口,可以在未干燥状态下使用酰化纤维素的粒料或粉末,或者也可以以未干燥状态使用在膜形成过程中产生的膜的边角料。

[0263] 螺杆的优选直径根据单位时间挤出的酰化纤维素树脂的需要量而变化;但是,它优选为 10mm 或更大且 300mm 或更小,更优选 20mm 或更大且 250mm 或更小,并且再更优选 30mm 或更大和 150mm 或更小。

[0264] (iii) 过滤

[0265] 为了过滤树脂中的污染物或避免这些污染物引起的齿轮泵损坏,优选进行所谓的多孔板型过滤,所述的过滤使用安置在挤出机出口处的过滤介质。为了在更高精度下过滤污染物,优选在齿轮泵之后提供过滤器,在该过滤器中,结合有叶片型盘状过滤器。可以用单个过滤部进行过滤,或它可以是用多个过滤部的多步过滤。优选使用具有更高精度的过滤介质;但是,考虑到过滤介质的压阻,或由于过滤介质堵塞导致的过滤压力的增大,过滤精度优选为  $15\mu\text{m}$  至  $3\mu\text{m}$ ,并且更优选  $10\mu\text{m}$  至  $3\mu\text{m}$ 。在将叶片型盘状过滤器用来进行污染物的最后过滤时,特别优选使用具有更高精度的过滤介质。并且为了确保所使用的过滤介质的适宜性,可以通过负载的过滤介质的数量,考虑到压阻和过滤器寿命,而调节过滤精度。鉴于在高温和高温下使用,所使用的过滤介质的类型优选为钢材。在这些钢材中,特别优选使用不锈钢或钢。鉴于腐蚀,适宜地使用不锈钢。可以使用通过编织钢丝构造的过滤介质,或通过烧结例如金属长纤维或金属粉末构造的烧结过滤介质。但是,鉴于过滤精度和过滤器寿命,优选使用烧结过滤介质。

[0266] (iv) 齿轮泵

[0267] 为了改善厚度精度,重要的是降低排出的树脂的量的波动,并且有效的是在挤出机和模头之间提供齿轮泵,以通过齿轮泵供给固定量的酰化纤维素树脂。齿轮泵是这样的,即它包括包括一对齿轮-驱动齿轮和被驱动齿轮-处于啮合状态,并且它驱动该驱动齿轮

以使处于啮合状态的两个齿轮旋转,从而将熔融树脂通过在外壳中形成的抽吸开口抽吸入内腔中,并且将固定量的树脂通过在相同外壳中形成的排放开口排出。即使树脂压力在挤出机的末梢有稍微改变,齿轮泵也吸收了该改变,从而将在膜形成装置中的下游部分中的树脂压力改变保持非常小,并且改善膜厚度的波动。齿轮泵的使用使得可以将树脂压力在模头处的波动保持在  $\pm 1\%$  范围内。

[0268] 为了改善齿轮泵的固定量供给性能,可以使用这样的方法,即通过改变螺杆的转数而将在齿轮泵之前的压力控制为不变。或者使用高精度齿轮泵也是有效的,其中将三个或更多个齿轮用来消除齿轮泵中齿轮的波动。

[0269] 使用齿轮泵的其它益处在于,它可以在降低螺杆末梢处的压力的同时进行膜形成,这预期将降低能耗,防止树脂温度的升高,提高输送效率,降低树脂在挤出机中的停留时间,并且降低挤出机的 L/D。此外,在将过滤器用来除去污染物时,如果不使用齿轮泵,则从螺杆供给的树脂量有时可能随着过滤压力提高而改变。但是,此从螺杆供给的树脂量的波动可以通过使用齿轮泵而得到消除。另一方面,使用齿轮泵的不利之处在于:取决于设备的选择,它可能增大使用设备的长度,这导致树脂在设备中更长的停留时间;和在齿轮泵部分产生的剪切应力可能使分子链断裂。因此,使用齿轮泵时,必须小心。

[0270] 优选地,树脂的停留时间,即从树脂通过进料开口进入挤出机的时间至它从模头出来的时间,为 2 分钟或更长且 60 分钟或更短,更优选 3 分钟或更长且 40 分钟或更短,并且再更优选 4 分钟或更长和 30 分钟或更短。

[0271] 如果围绕齿轮泵轴承循环的聚合物的流动不平稳,则聚合物在驱动部分和轴承部分处的密封变差,这可能导致在测量和供给和挤出压力中产生大的波动的问题。因此,应当设计齿轮泵(特别是其间隙),以与酰化纤维素树脂的熔体粘度匹配。在一些情况下,齿轮泵中酰化纤维素树脂残留的部分可能是树脂劣化的原因。因此,优选齿轮泵具有可以使酰化纤维素树脂的停留时间尽可能地短的结构。应当如此设计将挤出机与齿轮泵连接或将齿轮泵与模头连接的聚合物管或适配器,使得它们可以使酰化纤维素树脂的停留时间尽可能地短。此外,为了使熔体粘度高度依赖于温度的酰化纤维素的挤出压力稳定,优选将温度的波动保持尽可能在窄。通常,将需要更低设备成本的带式加热器用于加热聚合物管;但是,更优选使用对温度波动更不敏感的镶铸铝加热器。此外,为了使在如上所述挤出机中的  $G'$ ,  $G''$ ,  $\tan \delta$ ,  $\eta$  具有最大值和最小值,优选通过用分成 3 个以上且 20 个以下的加热器加热挤出机的机筒而将酰化纤维素树脂熔化。

[0272] (v) 模头

[0273] 采用如上所构造的挤出机,将酰化纤维素熔化并且连续地供给入模头中,必要时,通过过滤器或齿轮泵供给。可以使用任何类型的通常使用的模头,如 T-模头,鱼尾模头或衣架模头,只要它可以使熔融树脂的停留时间短。此外,可以刚好在 T-模头之前引入静态混合器,以提高温度均匀性。T-模头出口处的间隙可以是膜厚度的 1.0 至 5.0 倍,优选膜厚度的 1.2 至 3 倍,并且更优选膜厚度的 1.3 至 2 倍。如果唇间隙低于膜厚度的 1.0 倍,则难以得到其表面状态良好的片材。相反,如果唇间隙大于膜厚度的 5.0 倍,则不适宜地降低片材的厚度精度。模头是决定所形成的膜的厚度精度非常重要的设备,因此,优选使用可以严格控制膜厚度的模头。尽管通常使用的模头可以在 40 至 50mm 的间隔控制膜厚度,但是优选这样类型的模头,它可以 35mm 或更小的间隔,并且更优选以 25mm 或更小的间隔控制膜厚

度。酰化纤维素树脂中,由于熔体粘度高度依赖于温度,并且高度依赖于剪切速率,重要的是设计模头,所述的模头在宽度上引起最少可能的温度均匀性和最小可能流量均匀性。在酰化纤维素膜长期连续生产中,对于降低厚度的波动,使用自动化厚度调节模头也是有效的,所述的模头测量在下游的膜的厚度,计算厚度偏差,并且将计算结果反馈至厚度调节。

[0274] 在制造膜中,通常使用需要更少制造成本的单层膜形成装置。但是,根据情形,也可以使用多层膜形成装置,以制造具有 2 种或更多种结构的膜,其中将外层形成为功能层。通常,优选将功能层薄薄地层压在酰化纤维素膜的表面上,但是层 - 层比率不限于任何具体的一种比率。

[0275] (vi) 流延

[0276] 将以如上所述的方式从模头上以片材形式挤出的熔融树脂在冷却鼓上冷却和固化,得到膜。在此冷却和固化操作中,优选通过任何方法提高熔融树脂挤出片材与冷却鼓的粘附力,所述的方法如静电施加法,气刀法,气腔法,真空喷嘴方法或触辊法。可以将这些粘附力提高法应用到从熔体挤出得到的片材的整个表面或部分表面。通常采用被称作边缘锁定的方法,其中将冷却鼓单独粘附到膜的边缘,但是本发明中使用的粘附力提高法不限于此方法。

[0277] 优选地,通过使用多个冷却鼓,将熔融树脂片材逐渐冷却。一般地,通常使用 3 个冷却鼓进行这种冷却,但是使用的冷却鼓的数量不限于 3。冷却鼓的直径优选为 100mm 或更大且 1000mm 或更小,并且更优选 150mm 或更大且 1000mm 或更小。按面对面间隔计,多个鼓中的两个相邻鼓之间的间隔优选为 1mm 或更大且 50mm 或更小,并且更优选 1mm 或更大和 30mm 或更小。

[0278] 冷却鼓的温度优选为 60°C 或更高且 160°C 或更低,更优选 70°C 或更高且 150°C 或更低,并且再更优选 80°C 或更高且 140°C 或更低。然后,将冷却和固化的片材从冷却鼓上剥离,通过引出辊(一对夹辊)并且卷绕。卷绕速度优选为 10m/min 或更高且 100m/min 或更低,更优选 15m/min 或更高且 80m/min 或更低,并且再更优选 20m/min 或更高且 70m/min 或更低。

[0279] 由此形成的膜的宽度优选为 0.7m 或更大且 5m 或更小,更优选 1m 或更大且 4m 或更小,并且再更优选 1.3m 或更大且 3m 或更小。由此得到的未拉伸膜的厚度优选为 30  $\mu\text{m}$  或更大且 400  $\mu\text{m}$  或更小,更优选 40  $\mu\text{m}$  或更大且 300  $\mu\text{m}$  或更小,并且再更优选 50  $\mu\text{m}$  或更大且 200  $\mu\text{m}$  或更小。

[0280] 在使用所谓的触辊法时,所使用的触辊的表面可以由以下物质制成:树脂,如橡胶或特氟隆,或金属。也可以使用称作挠性辊的辊,该挠性辊的表面在该辊与金属辊相互接触时被厚度降低的金属辊的压力压陷一点,并且它们的压力接触区增大。

[0281] 触辊的温度优选为 60°C 或更高且 160°C 或更低,更优选 70°C 或更高且 150°C 或更低,并且再更优选 80°C 或更高且 140°C 或更低。

[0282] (vii) 卷绕

[0283] 优选地,将由此得到的片材在裁掉其边缘的情况下卷绕。可以将已被裁掉的部分在进行粉碎之后或进行粒化之后,或根据情形解聚或重新聚合之后,重新用作相同种类膜或不同种类膜的原料。可以使用任何类型的裁边切割机如旋转切割机,剪切刀片或刀。切割机的材料可以是碳钢或不锈钢。通常,优选使用硬质合金镶刃的刀片或陶瓷刀片,因为使

用这样的刀片可以使切割机的寿命更长,并且抑制切屑的产生。

[0284] 鉴于防止在片材上出现擦伤,还优选在卷绕之前,至少在片材的一边提供层压膜。优选地,卷绕张力为 1kg/m(按宽度计)或更高且 50kg/m(按宽度计)或更低,更优选 2kg/m(按宽度计)或更高且 40kg/m(按宽度计)或更低,并且再更优选 3kg/m(按宽度计)或更高且 20kg/m(按宽度计)或更低。如果卷绕张力低于 1kg/m(按宽度计),则难以均匀地卷绕该膜。相反,如果卷绕张力高于 50kg/m(按宽度计),不理想地将该膜卷绕太紧,从而卷绕膜的外观劣化,并且由于蠕变现象,膜的结部分被拉伸,从而导致膜中的涌动,或由于膜的伸长而发生残余双折射。优选地,在进行卷绕的同时,用安置在沿生产线的中途的张力控制器检测卷绕张力,并且将卷绕张力控制为恒定。在膜形成线上根据位置而存在膜温度差时,由于热膨胀而有时可能产生膜长度的轻微差别,因此,必须调节夹辊的拉伸比,以使施加给该膜的张力不应高于预定值。

[0285] 优选地,在进行膜的卷绕的同时,根据卷绕直径逐渐减小被卷绕的膜的量,以保持适宜的卷绕张力,尽管也可以通过采用张力控制器的控制,在保持卷绕张力恒定的同时,进行卷绕。通常,随着卷绕直径的增大而逐渐降低卷绕张力;但是,有时可以优选随着卷绕直径的增大而提高卷绕张力。

[0286] (viii) 未位伸的酰化纤维素膜的物理性质

[0287] 在由此得到的未位伸的酰化纤维素膜中,优选  $Re = -10$  至  $90\text{nm}$  和  $Rth = 0$  至  $90\text{nm}$ ,更优选  $Re = -5$  至  $85\text{nm}$  和  $Rth = 0$  至  $80\text{nm}$ ,并且再更优选  $Re = -5$  至  $80\text{nm}$  和  $Rth = 0$  至  $70\text{nm}$ 。 $Re$  和  $Rth$  分别表示面内延迟和整个厚度延迟。 $Re$  是使用 KOBRA21ADH(由 Oji Scientific Instruments 制造),同时使光垂直于未位伸的酰化纤维素膜的表面进入该膜而测量的。 $Rth$  是基于三个延迟测量值而计算的:如上测量的  $Re$ ,和采用平面内的慢轴作为倾斜轴(旋转轴),使光从相对于垂直于该膜的方向分别倾斜  $+40^\circ$ ,  $-40^\circ$  的角度进入该膜的同时而测量的  $Re$ 。优选地,使膜形成方向(长度上)和膜的  $Re$  的慢轴之间的角度尽可能地接近于  $0^\circ$ ,  $+90^\circ$  或  $-90^\circ$ 。

[0288] 总透光率优选为 90%至 100%,更优选 91%至 99%,并且再更优选 92%至 98%。优选地,雾度为 0 至 1%,更优选 0 至 0.8%,并且再更优选 0 至 0.6%。

[0289] 优选地,在纵向和横向上的厚度不均匀性都为 0%或更大且 4%或更小,更优选 0%或更大且 3%或更小,并且再更优选 0%或更大且 2%或更小。

[0290] 优选地,张力模量为  $1.5\text{kN/mm}^2$  或更大且  $3.5\text{kN/mm}^2$  或更小,更优选  $1.7\text{kN/mm}^2$  或更大且  $2.8\text{kN/mm}^2$  或更小,并且再更优选  $1.8\text{kN/mm}^2$  或更大且  $2.6\text{kN/mm}^2$  或更小。

[0291] 优选地,断裂伸长率为 3%或更大且 100%或更小,更优选 5%或更大且 80%或更小,并且再更优选 8%或更大且 50%或更小。

[0292] 优选地, $T_g$ (它指膜的  $T_g$ ,即,酰化纤维素和添加剂的混合物的  $T_g$ ) 为  $95^\circ\text{C}$  或更高且  $145^\circ\text{C}$  或更低,更优选  $100^\circ\text{C}$  或更高且  $140^\circ\text{C}$  或更低,并且再更优选  $105^\circ\text{C}$  或更高且  $135^\circ\text{C}$  或更低。

[0293] 优选地,于  $80^\circ\text{C}$  加热每天的尺寸改变率在纵向和横向上都为 0%或更高  $\pm 1\%$  或更小,更优选 0%或更高  $\pm 0.5\%$  或更小,并且再更优选 0%或更高  $\pm 0.3\%$  或更小。

[0294] 优选地,于  $40^\circ\text{C}$ , 90% rh 的水渗透率为  $300\text{g/m}^2 \cdot \text{天}$  或更高且  $1000\text{g/m}^2 \cdot \text{天}$  或更低,更优选  $400\text{g/m}^2 \cdot \text{天}$  或更高且  $900\text{g/m}^2 \cdot \text{天}$  或更低,并且再更优选  $500\text{g/m}^2 \cdot \text{天}$  或更高且

800g/m<sup>2</sup>·天或更低。

[0295] 优选地,于 25℃,80% rh 的平均水含量为 1 重量%或更高且 4 重量%或更低,更优选 1.2 重量%或更高且 3 重量%或更低,并且再更优选 1.5 重量%或更高且 2.5 重量%或更低。

[0296] (8) 拉伸

[0297] 可以将由上述方法形成的膜进行拉伸。通过拉伸,可以控制膜的 Re 和 Rth。

[0298] 优选地,在 Tg 或更高且 Tg+50℃或更低的温度,更优选在 Tg+3℃或更高且 Tg+30℃或更低的温度,并且再更优选在 Tg+5℃或更高且 Tg+20℃或更低的温度,进行拉伸。优选地,至少在一个方向上,拉伸放大率为 1%或更高且 300%或更低,更优选 2%或更高且 250%或更低,并且再更优选 3%或更高且 200%或更低。可以在纵向和横向两个方面上平等地进行拉伸;但是,优选不平等地进行拉伸,使得在一个方向上的拉伸放大率大于在另一个方向上的拉伸放大率。可以使在纵向(MD)上的拉伸放大率或在横向(TD)上的拉伸放大率更大。优选地,拉伸放大率的较小值为 1%或更大且 30%或更小,更优选 2%或更大且 25%或更小,并且再更优选 3%或更大且 20%或更小。优选地,较大值为 30%或更大且 300%或更小,更优选 35%或更大且 200%或更小,并且再更优选 40%或更大且 150%或更小。可以在一个步骤或多个步骤中进行拉伸操作。本文所用的术语“拉伸放大率”是指使用下列等式得到的值:

[0299] 拉伸放大率(%) = 100 × {(拉伸后长度)-(拉伸前长度)}/(拉伸前长度)

[0300] 通过使用两对或更多对夹辊,并且控制夹辊对的外周速度使得在出口侧的夹辊对的速度快于其它夹辊对的速度,可以在纵向上进行拉伸(纵向拉伸),或者在使膜的两端由夹套夹持的同时,可以在横向上(垂直于纵向的方向上)进行拉伸(横向拉伸)。此外,可以使用在日本专利申请公开 2000-37772,2001-113591 和 2002-103445 中所述的同时双轴拉伸方法,进行拉伸。

[0301] 在纵向拉伸中,通过控制将两对夹辊之间的距离除以膜的宽度而得到的值(长宽比),可以自由地控制 Re/Rth 的比率。换言之,比率 Rth/Re 可以通过降低长宽比而提高。此外,还可以通过组合纵向拉伸和横向拉伸,来控制 Re 和 Rth。换言之,可以通过降低纵向拉伸的百分比与横向拉伸的百分比之间的差值,来降低 Re,而可以通过提高该差值,来增大 Re。

[0302] 优选地,由此拉伸的酰化纤维素膜的 Re 和 Rth 满足下列表达式:

[0303]  $R_{th} \geq R_e$

[0304]  $200 \geq R_e \geq 0$

[0305]  $500 \geq R_{th} \geq 30,$

[0306] 更优选

[0307]  $R_{th} \geq R_e \times 1.1$

[0308]  $150 \geq R_e \geq 10$

[0309]  $400 \geq R_{th} \geq 50,$

[0310] 并且再更优选

[0311]  $R_{th} \geq R_e \times 1.2$

[0312]  $100 \geq R_e \geq 20$

[0313]  $350 \geq R_{th} \geq 80$ 。

[0314] 优选地,膜形成方向(纵向)和膜的  $R_e$  的慢轴之间的角度  $\theta$  尽可能地接近于  $0^\circ$ ,  $+90^\circ$  或  $-90^\circ$ 。具体地,在纵向拉伸中,优选角度  $\theta$  尽可能地接近于  $0^\circ$ , 并且它优选为  $0 \pm 3^\circ$ , 更优选  $0 \pm 2^\circ$ , 并且再更优选  $0 \pm 1^\circ$ 。在横向拉伸中,角度  $\theta$  优选为  $90 \pm 3^\circ$  或  $-90 \pm 3^\circ$ , 更优选  $90 \pm 2^\circ$  或  $-90 \pm 2^\circ$ , 并且再更优选  $90 \pm 1^\circ$  或  $-90 \pm 1^\circ$ 。

[0315] 优选地,酰化纤维素膜拉伸后的厚度为  $15 \mu\text{m}$  或更大且  $200 \mu\text{m}$  或更小,更优选  $30 \mu\text{m}$  或更大且  $170 \mu\text{m}$  或更小,并且再更优选  $40 \mu\text{m}$  或更大且  $140 \mu\text{m}$  或更小。优选地,厚度不均匀性在纵向和横向上都为  $0\%$  或更大且  $3\%$  或更小,更优选  $0\%$  或更大且  $2\%$  或更小,并且再更优选  $0\%$  或更大且  $1\%$  或更小。

[0316] 拉伸的酰化纤维素膜的物理性质优选在下列范围内。

[0317] 优选地,张力模量为  $1.5\text{kN}/\text{mm}^2$  或更大且低于  $3.0\text{kN}/\text{mm}^2$ , 更优选  $1.7\text{kN}/\text{mm}^2$  或更大且  $2.8\text{kN}/\text{mm}^2$  或更小,并且再更优选  $1.8\text{kN}/\text{mm}^2$  或更大且  $2.6\text{kN}/\text{mm}^2$  或更小。

[0318] 优选地,断裂伸长率为  $3\%$  或更大且  $100\%$  或更小,更优选  $5\%$  或更大且  $80\%$  或更小,并且再更优选  $8\%$  或更大且  $50\%$  或更小。

[0319] 优选地,  $T_g$  (它指膜的  $T_g$ , 即, 酰化纤维素和添加剂的混合物的  $T_g$ ) 为  $95^\circ\text{C}$  或更高且  $145^\circ\text{C}$  或更低, 更优选  $100^\circ\text{C}$  或更高且  $140^\circ\text{C}$  或更低, 并且再更优选  $105^\circ\text{C}$  或更高且  $135^\circ\text{C}$  或更低。

[0320] 优选地,于  $80^\circ\text{C}$  加热每天的尺寸改变率在纵向和横向上都为  $0\%$  或更高  $\pm 1\%$  或更小,更优选  $0\%$  或更高  $\pm 0.5\%$  或更小,并且再更优选  $0\%$  或更高  $\pm 0.3\%$  或更小。

[0321] 优选地,于  $40^\circ\text{C}$ ,  $90\%$  的水渗透率为  $300\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$  或更高且  $1000\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$  或更低,更优选  $400\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$  或更高且  $900\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$  或更低,并且再更优选  $500\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$  或更高且  $800\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$  或更低。

[0322] 优选地,于  $25^\circ\text{C}$ ,  $80\%$  rh 的平均水含量为  $1$  重量%或更高且  $4$  重量%或更低,更优选  $1.2$  重量%或更高且  $3$  重量%或更低,并且再更优选  $1.5$  重量%或更高且  $2.5$  重量%或更低。

[0323] 厚度优选为  $30 \mu\text{m}$  或更大且  $200 \mu\text{m}$  或更小,更优选  $40 \mu\text{m}$  或更大且  $180 \mu\text{m}$  或更小,并且再更优选  $50 \mu\text{m}$  或更大且  $150 \mu\text{m}$  或更小。

[0324] 雾度为  $0\%$  或更大且  $3\%$  或更小,更优选  $0\%$  或更大且  $2\%$  或更小,并且再更优选  $0\%$  或更大且  $1\%$  或更小。

[0325] 总透光率优选为  $90\%$  或更高且  $100\%$  或更低,更优选  $91\%$  或更高且  $99\%$  或更低,并且再更优选  $92\%$  或更高且  $98\%$  或更低。

[0326] (9) 表面处理

[0327] 未拉伸和拉伸的酰化纤维素膜对于每种功能层(例如底涂层和背层)的粘附力都可以通过将它们进行表面处理而得到改善。可以应用的表面处理的类型的实例包括:使用辉光放电,紫外线辐照,电晕放电,火焰,或酸或碱的处理。本文所述的辉光放电处理可以是使用在  $10^{-3}$  至  $20$  托的低压气体产生的低温等离子体的处理。或者大气压等离子体处理也是优选的。等离子体激发气体是在上述条件下进行等离子体激发的气体,并且这些气体的实例包括:氩,氦,氟,氮,氙,二氧化碳, fions 如四氟甲烷,和它们的混合物。这些详细描述于 Journal of Technical Disclosure (Laid-Open No. 2001-1745, 发行于 2001 于 3 月



15 日, Japan Institute of Invention and Innovation), 30-32。在近年来相当吸引注意的大气压等离子体处理中, 例如, 在 10 至 1000Kev 下使用 20 至 500Kgy 的辐射能, 并且优选在 30 至 500Kev 下使用 20 至 300Kgy 的辐射能。在上述类型的处理中, 最优选的是碱皂化, 所述的碱皂化作为酰化纤维素膜的表面处理是特别有效的。可以应用的这些处理的具体实例包括: 在日本专利申请公开 2003-3266, 2003-229299, 2004-322928 和 2005-76088 中所述的那些处理。

[0328] 通过将膜浸渍于皂化溶液中或通过用皂化溶液涂布该膜, 可以进行碱皂化。采用浸渍的皂化可以通过如下方法来实现: 使该膜通过浴, 历时 0.1 至 10 分钟, 在浴中, pH 为 10 至 14 的 NaOH 或 KOH 水溶液已经被加热至 20°C 至 80°C, 中和该膜, 水洗涤中和的膜, 接着干燥。

[0329] 采用涂布的皂化可以使用涂布方法来进行, 所述的涂布方法如浸涂, 幕涂, 挤涂, 棒涂或 E-涂。碱性皂化溶液用的溶剂优选选自如下的溶剂: 该溶剂在将溶液涂覆至透明衬底上时使皂化溶液具有优异的湿润特性; 并且使透明衬底表面保持良好状态而没有在表面上产生不规则。具体地, 优选醇溶剂, 并且特别优选异丙醇。还可以将表面活性剂的水溶液用作溶剂。作为用于碱性皂化涂布溶液的碱, 优选可溶于上述溶剂的碱, 并且更优选 KOH 或 NaOH。碱性皂化涂布溶液的 pH 优选为 10 或更大且更优选 12 或更大。优选地, 碱皂化反应于室温进行 1 秒或更长和 5 分钟或更短, 更优选 5 秒钟或更长和 5 分钟或更短, 并且特别优选 20 秒钟或更长和 3 分钟或更短。优选用水或酸洗涤皂化溶液涂布的表面, 并且在碱皂化反应之后再用水洗涤该表面。可以连续地进行涂布型皂化和稍后描述的取向层的去除, 从而可以减少制造步骤的数量。这些皂化方法的详细内容描述于例如日本专利申请公开 2002-82226 和 W002/46809。

[0330] 为了改善未拉伸或拉伸的酰化纤维素膜对于每种功能层的粘附力, 优选在酰化纤维素膜上安置底涂层。可以在进行上述表面处理之后或没有表面处理的情况下, 安置底涂层。底涂层的详细内容描述于 Journal of Technical Disclosure (Laid-Open No. 2001-1745, 发行于 2001 年 3 月 15 日, Japan Institute of Invention and Innovation), 32。

[0331] 可以将这些表面处理步骤和底涂步骤并入膜形成步骤的最后部分中, 或可以独立地进行它们, 或可以在功能层安置过程中进行它们。

[0332] (10) 安置功能层

[0333] 优选地, 本发明的拉伸和未位伸的酰化纤维素膜组合有功能层中的任何一种, 所述的功能层详细描述于 Journal of Technical Disclosure (Laid-Open No. 2001-1745, 发行于 2001 年 3 月 15 日, Japan Institute of Invention and Innovation), 32-45。特别优选的是安置偏振层 (偏振器), 光学补偿层 (光学补偿膜), 抗反射层 (抗反射膜) 或硬涂层。

[0334] (i) 安置偏振层 (偏振器的制备)

[0335] [用于偏振层的材料]

[0336] 目前, 通常, 商购的偏振层是通过如下方法制备的: 将拉伸的聚合物浸渍于浴中的碘或二色性染料的溶液中, 以使碘或二色性染料渗透到粘合剂中。作为偏振膜, 也可以获得涂布型偏振膜, 其是由 Optiva Inc. 制造的那些代表的。当碘或二色性染料分子在粘合剂

中取向时,在偏振膜中的碘或二色性染料出现偏振性质。可以应用的二色性染料的实例包括:偶氮染料,1,2-二苯乙烯染料,吡唑啉酮染料,三苯基甲烷染料,喹啉染料,噁嗪染料,噻嗪染料和葱醌染料。使用的二色性染料优选为水溶性的。使用的二色性染料优选具有亲水性取代基(例如磺基,氨基或羟基)。这些二色性染料的实例包括:描述于 Journal of Technical Disclosure, Laid-Open No. 2001-1745, 58, (发行于 2001 年 3 月 15 日, Japan Institute of Invention and Innovation) 中的化合物。

[0337] 可以将本身可以交联的或在交联剂存在下可交联的任何聚合物用作偏振膜的粘合剂。并且,可以将它们多于一种的组合用作粘合剂。可以应用的粘合剂的实例包括:描述于日本专利申请公开 8-338913, 第 [0022] 栏的化合物,如甲基丙烯酸酯共聚物,苯乙烯共聚物,聚烯烃,聚乙烯醇和变性聚乙烯醇,聚(N-羟甲基丙烯酰胺),聚酯,聚酰胺,乙酸乙烯酯共聚物,羧甲基纤维素和聚碳酸酯。也可以将硅烷偶联剂用作聚合物。优选的是水溶性聚合物(例如聚(N-羟甲基丙烯酰胺),羧甲基纤维素,明胶,聚乙烯醇和变性聚乙烯醇),更优选的是明胶,聚乙烯醇和变性聚乙烯醇,并且最优选的是聚乙烯醇和变性聚乙烯醇。特别优选组合使用具有不同聚合度的两种聚乙烯醇或变性聚乙烯醇。聚乙烯醇的皂化度优选为 70 至 100%,并且更优选 80 至 100%。聚乙烯醇的聚合度优选为 100 至 5000。变性聚乙烯醇的详细内容描述于日本专利申请公开 8-338913, 9-152509 和 9-316127 中。对于聚乙烯醇和变性聚乙烯醇,可以组合使用两种或更多种。

[0338] 优选地,粘合剂厚度的最小值为 10  $\mu\text{m}$ 。对于粘合剂厚度的最大值,鉴于液晶显示器的漏光,优选粘合剂具有最小可能的厚度。粘合剂的厚度优选等于或小于目前可商购的偏振器的厚度(约 30  $\mu\text{m}$ ),更优选 25  $\mu\text{m}$  或更小,并且再更优选 20  $\mu\text{m}$  或更小。

[0339] 可以交联偏振膜用的粘合剂。可以将具有可交联官能团的聚合物或单体混合在粘合剂中。或者可以将可交联官能团提供给粘合剂聚合物本身。借助于光、热或 pH 改变,可以使交联反应进行,并且可以由交联反应形成具有交联结构的粘合剂。可以应用的交联剂的实例描述于美国专利(再公布)No. 23297 中。也可以将硼化合物(例如硼酸和硼砂)用作交联剂。加入到粘合剂中的交联剂的量优选为粘合剂的 0.1 至 20 质量%。这使偏振器件具有良好的取向特性,并且使偏振膜具有良好的耐湿热性。

[0340] 在交联反应完成后,未反应的交联剂的量优选为 1.0 质量%或更小和更优选 0.5 质量%或更小。将未反应的交联剂限制为改善粘合剂的耐候性这样的量。

[0341] [偏振膜的拉伸]

[0342] 优选地,将偏振膜在进行拉伸(拉伸处理)或摩擦(摩擦处理)之后用碘或二色性染料染色。

[0343] 拉伸处理中,优选拉伸放大倍数为 2.5 至 30.0,并且更优选 3.0 至 10.0。拉伸可以是在空气中进行的干式拉伸。拉伸也可以是在将膜浸渍于水中的同时进行的湿式拉伸。在干式拉伸中的拉伸放大倍数优选为 2.5 至 5.0,而在湿式拉伸中的拉伸放大倍数优选为 3.0 至 10.0。可以平行于 MD 方向进行拉伸(平行拉伸),或可以倾斜地进行拉伸(倾斜拉伸)。这些拉伸操作可以一次进行或以几个分期进行。如果以几个分期进行,则即使在高比率拉伸的情况下也可以更均匀地进行拉伸。更优选倾斜拉伸,其中在使膜以 10 度至 80 度的角度倾斜的同时倾斜地进行拉伸。

[0344] (I) 平行拉伸处理

[0345] 在拉伸之前,将 PVA 膜溶胀。溶胀度为 1.2 至 2.0(溶胀前的质量与溶胀后的质量的比率)。在此溶胀操作之后,将 PVA 膜在溶解有二色性物质的水基溶剂浴或在染料浴中于 15 至 50℃,优选 17 至 40℃的浴温度拉伸,同时通过导辊等连续地输送该膜。可以以这样的方式完成拉伸:使得用两对夹辊夹持 PVA 膜,并且控制夹辊的输送速度,以使后一对夹辊的输送速度高于前一对夹辊的输送速度。拉伸放大倍数基于 PVA 膜拉伸后的长度/PVA 膜在原始状态下的长度的比率(以下相同),并且鉴于上述益处,拉伸放大倍数优选为 1.2 至 3.5,并且更优选 1.5 至 3.0。在此拉伸操作后,将膜于 50℃至 90℃干燥,得到偏振膜。

[0346] (II) 倾斜拉伸处理

[0347] 可以由在日本专利申请公开 2002-86554 中所述的方法进行倾斜拉伸,在该方法中,使用在斜坡上突出的拉幅机。此拉伸在空气进行;因此,必须使膜含有水,以使膜容易拉伸。优选地,膜中的水含量为 5%或更高且 100%或更低,拉伸温度为 40℃或更高且 90℃或更低,并且拉伸操作过程中的湿度优选为 50% rh 或更高且 100% rh 或更低。

[0348] 由此得到的偏振膜的吸收轴优选为 10 度至 80 度,更优选 30 度至 60 度,并且再更优选基本上为 45 度(40 度至 50 度)。

[0349] [层压]

[0350] 将上述进行了皂化的拉伸和未拉伸的酰化纤维素膜和由拉伸制备的偏振层进行层压,以制备偏振器。可以将它们在任何方向上层压,但是优选层压它们使得膜流延轴的方向和偏振器拉伸轴的方向之间的角度为 0 度,45 度或 90 度。

[0351] 可以将任何粘结剂用于层压。可以应用的粘结剂的实例包括:PVA 树脂(包括变性 PVA,如乙酰乙酰基,磺酸基,羧基或氧亚烷基)和硼化合物的水溶液。这些粘结剂中,优选 PVA 树脂。基于干层,粘结剂层的厚度优选为 0.01 至 10  $\mu\text{m}$ ,并且特别优选 0.05 至 5  $\mu\text{m}$ 。

[0352] 层压层的构型的实例如下:

[0353] a. A/P/A

[0354] b. A/P/B

[0355] c. A/P/T

[0356] d. B/P/B

[0357] e. B/P/T

[0358] 其中 A 表示本发明的未拉伸膜, B 表示本发明的拉伸膜, T 表示三乙酸纤维素膜(Fujitack),并且 P 表示偏振层。在构型 a, b 中, A 和 B 可以是具有相同组成的乙酸纤维素,或它们可以不同。在构型 d 中,两个 B 可以是具有相同组成的乙酸纤维素,或它们可以不同,并且它们的拉伸率可以相同或不同。在将多片偏振器用作液晶显示器的整体部分时,可以将它们集成在显示器中,使它们的任何一侧面对液晶表面;但是,在构型 b, e 中,优选使 B 面对液晶表面。

[0359] 在将多片偏振器集成在其中的液晶显示器中,通常在两片偏振器之间布置包括液晶的衬底;但是,可以自由地组合本发明 a 至 e 的多片偏振器和通常使用的偏振器(T/P/T)。但是,在液晶显示器的最外表面,优选安置透明硬涂层,抗眩层,抗反射层等,并且作为这样的层,可以使用稍后描述的任何一种层。

[0360] 优选地,由此得到的多片偏振器具有高的透光率和高的偏振度。在 550nm 的波长下,偏振器的透光率优选在 30 至 50%范围内,更优选在 35 至 50%范围内,并且最优选在

40 至 50% 范围内。在 550nm 的波长下, 偏振度优选在 90 至 100% 范围内, 更优选在 95 至 100% 范围内, 并且最优选在 99 至 100% 范围内。

[0361] 可以将由此得到的多片偏振器与  $\lambda/4$  波片层压, 以产生圆偏振光。在此情况下, 层压它们使得  $\lambda/4$  波片的慢轴和偏振器的吸收轴之间的角度为 45 度。可以将任何  $\lambda/4$  波片用来产生圆偏振光; 但是, 优选使用具有延迟随着波长的降低而降低的波长依赖性的波片。更优选地, 使用具有在纵向上倾斜 20 度至 70 度的吸收轴的偏振膜和包括由液晶化合物制成的光学各向异性层的  $\lambda/4$  波片。

[0362] 这些多片偏振器可以包括层压在一侧的保护膜和在另一侧的分离膜。保护膜和分离膜都用于在多片偏振器装运、检查等时保护它们。

[0363] (ii) 安置光学补偿层 (光学补偿膜的制备)

[0364] 将光学各向异性层用来补偿液晶显示器黑色显示中液晶元件中的液晶化合物。它是通过如下方法制备的: 在拉伸和未位伸的酰化纤维素膜每个上形成取向膜, 并且在取向膜上安置光学各向异性层。

[0365] [取向膜]

[0366] 将取向膜安置在上述经过了表面处理的拉伸和未位伸的酰化纤维素膜上。此膜具有规定液晶分子的取向方向的功能。但是, 此膜不必是本发明必不可少的组分部分。这是因为液晶化合物起取向膜的作用, 只要将液晶化合物的取向状态在其进行取向处理后固定即可。换言之, 也可以通过只将光学各向异性层转移至在偏振器上的取向状态固定的取向膜上, 来制备本发明的多片偏振器。

[0367] 可以使用技术如有机化合物 (优选聚合物) 的摩擦、无机化合物的倾斜沉积、包括微型槽的层的形成、或由 Langmuir-Blodgett 技术 (LB 膜) 装配有机化合物 (例如  $\omega$ -二十三烷酸, 二 (十八烷基) 甲基氯化铵, 硬脂酸甲酯) 来提供取向膜。

[0368] 优选地, 通过摩擦聚合物来形成取向膜。通常, 用于取向膜的聚合物具有分子结构, 该分子结构具有取向液晶分子的功能。

[0369] 本发明中, 优选取向膜不仅具有取向液晶分子的功能, 而且具有将具有可交联官能团 (例如双键) 的侧链与主链结合的功能, 或具有将具有取向液晶分子的功能的可交联官能团引入到侧链的功能。

[0370] 可以将本身可以交联的或在交联剂存在下可交联的任何聚合物用作偏振膜的粘合剂。并且, 可以使用它们的多种组合。这样的粘合剂的实例包括: 描述于日本专利申请公开 8-338913, 第 [0022] 栏的化合物, 如甲基丙烯酸酯共聚物, 苯乙烯共聚物, 聚烯烃, 聚乙烯醇和变性聚乙烯醇, 聚 (N-羟甲基丙烯酰胺), 聚酯, 聚酰亚胺, 乙酸乙烯酯共聚物, 羧甲基纤维素和聚碳酸酯。也可以将硅烷偶联剂用作聚合物。优选的是水溶性聚合物 (例如聚 (N-羟甲基丙烯酰胺), 羧甲基纤维素, 明胶, 聚乙烯醇和变性聚乙烯醇), 更优选的是明胶, 聚乙烯醇和变性聚乙烯醇, 并且最优选的是聚乙烯醇和变性聚乙烯醇。特别优选组合使用具有不同聚合度的两种聚乙烯醇或变性聚乙烯醇。聚乙烯醇的皂化度优选为 70 至 100%, 并且更优选 80 至 100%。聚乙烯醇的聚合度优选为 100 至 5000。

[0371] 具有取向液晶分子功能的侧链通常具有作为官能团的疏水性基团。官能团的种类是根据液晶分子的种类和要求的取向状态而决定的。例如, 变性聚乙烯醇的变性基团可以通过共聚变性, 链转移变性或嵌段聚合变性引入。变性基团的实例包括: 亲水性基团 (例

如羧酸基,磺酸基,膦酸基,氨基,铵基,酰胺基和硫醇基);具有 10 至 100 个碳原子的烃基;氟取代的烃基;硫醚基;可聚合基团(例如不饱和可聚合基团,环氧基,吡丙啶基(aziriny group));和烷氧基甲硅烷基(例如三烷氧基,二烷氧基,一烷氧基)。这些变性聚乙烯醇化合物的具体实例包括:在日本专利申请公开 2000-155216 第 [0022] 至 [0145] 栏,日本专利申请公开 2002-62426 第 [0018] 至 [0022] 中所述的那些。

[0372] 将具有可交联官能团的侧链与取向膜的聚合物的主链结合,或将可交联官能团引入具有取向液晶分子功能的侧链中使得可以共聚取向膜的聚合物和在光学各向异性层中含有的多官能单体。结果,不仅多官能单体的分子,而且取向膜的聚合物的分子以及多官能单体和取向膜的聚合物的分子共价地牢固结合在一起。因此,将可交联官能团引入到取向膜的聚合物中能够显著地改善光学补偿膜的强度。

[0373] 取向膜的聚合物的可交联官能团优选具有可聚合基团,如多官能单体。这些可交联官能团的具体实例包括:在日本专利申请公开 2000-155216 第 [0080] 至 [0100] 栏中所述的那些。除了上述可交联官能团外,还可以使用交联剂交联取向膜的聚合物。

[0374] 可应用的交联剂的实例包括:醛;N-羟甲基化合物;二噁烷衍生物;通过它们的羧基而起作用的化合物;活性乙烯基化合物;活性卤素化合物;异噁唑;和二醛淀粉。可以组合使用两种或更多种交联剂。这些交联剂的具体实例包括:在日本专利申请公开 2002-62426 第 [0023] 至 [0024] 栏中所述的化合物。优选将高度活性的醛,特别是戊二醛用作交联剂。

[0375] 交联剂的加入量优选为聚合物的 0.1 至 20 质量%,并且更优选 0.5 至 15 质量%。残留在取向膜中的未反应交联剂的量优选为 1.0 质量%或更小,并且更优选 0.5 质量%或更小。以上述方式控制交联剂和未反应交联剂的量使得可以得到充分耐久的取向膜,其中即使在它长时间用于液晶显示器中或在高温和高湿的气氛中长时间放置之后也不产生网状。

[0376] 基本上,可以由如下方法形成取向膜:将作为形成取向膜的材料上述聚合物涂布在含有交联剂的透明衬底上;加热干燥(交联)聚合物;和摩擦聚合物。如上所述,交联反应可以在将聚合物涂覆到透明衬底上之后的任何时间进行。在将水溶性聚合物,如聚乙烯醇用作形成取向膜的材料时,涂布溶液优选为具有防泡功能的有机溶剂(例如甲醇)和水的混合溶剂。混合比率优选是这样的,即水:甲醇=0:100至99:1,并且更优选0:100至91:9。这样的混合溶剂的使用抑制了泡沫的产生,从而不仅显著降低了取向膜中的缺陷,而且还显著降低了在光学各向异性层表面上的缺陷。

[0377] 作为涂布取向膜的涂布方法,优选使用旋涂,浸涂,幕涂,挤涂,棒涂或辊涂。特别优选使用的是棒涂。膜干燥后的厚度优选为 0.1 至 10  $\mu\text{m}$ 。可以在 20 $^{\circ}\text{C}$  至 110 $^{\circ}\text{C}$  进行加热干燥。为了实现充分的交联,优选在 60 $^{\circ}\text{C}$  至 100 $^{\circ}\text{C}$ , 并且特别优选于 80 $^{\circ}\text{C}$  至 100 $^{\circ}\text{C}$  进行加热干燥。干燥时间可以为 1 分钟至 36 小时,但是优选它为 1 分钟至 30 分钟。优选地,将涂布溶液的 pH 设置为对于所用的交联剂最佳的值。在使用戊二醛时, pH 为 4.5 至 5.5, 并且特别优选 5。

[0378] 将取向膜安置在拉伸和未位伸的酰化纤维素膜上,或安置在上述底涂层上。如上所述,可以通过交联聚合物层,并且在聚合物层表面上提供摩擦处理,来得到取向膜。

[0379] 可以采用在 LCD 中的液晶取向处理中广泛使用的处理方法,来进行上述摩擦处

理。具体地,可以在固定方向上,用纸、纱布、毡、橡胶或尼龙、聚酯纤维等摩擦取向膜的表面,得到取向。通常,通过使用已经均匀地植入均匀长度和直径的纤维的布重复摩擦几次,进行处理。

[0380] 在工业上进行的摩擦处理中,通过使旋转的摩擦辊与包括偏振层的运动膜接触,进行摩擦。摩擦辊的圆度,圆柱度和偏差(偏心率)优选分别为  $30\ \mu\text{m}$  或更小。膜围绕摩擦辊包绕的包角优选为  $0.1$  至  $90^\circ$ 。但是,如日本专利申请公开 8-160430 中所述,如果膜围绕摩擦辊以  $360^\circ$  以上的角包绕,则确保了稳定的摩擦处理。膜的输送速度优选为  $1$  至  $100\text{m}/\text{min}$ 。优选地,摩擦角度适宜地选自  $0$  至  $60^\circ$  的范围。当将取向膜用于液晶显示器中时,摩擦角优选为  $40^\circ$  至  $50^\circ$ ,并且特别优选  $45^\circ$ 。

[0381] 由此获得的取向膜的厚度优选在  $0.1$  至  $10\ \mu\text{m}$  范围内。

[0382] 然后,光学各向异性层的液晶分子在取向膜上取向。然后,必要时,使取向膜的聚合物和光学各向异性层中含有的多官能单体反应,或者使用交联剂使取向膜的聚合物交联。

[0383] 用于光学各向异性层的液晶分子包括:棒状液晶分子和碟形(discotic)液晶分子。棒状液晶分子和碟形液晶分子可以是高分子量液晶分子或低分子量液晶分子,并且它们包括已经进行交联并且不再显示液晶性的低分子液晶分子。

[0384] [棒状液晶分子]

[0385] 优选使用的棒状液晶分子的实例包括:偶氮甲碱类,氧化偶氮类,氰基联苯类,氰基苯基酯类,苯甲酸酯类,环己烷羧酸苯基酯类,氰基苯基环己烷类,氰基-取代的苯基嘧啶类,烷氧基-取代的苯基嘧啶类,苯基二噁烷类,二苯乙炔类(tolans)和链烯基环己基苄腈类。

[0386] 棒状液晶分子还包括金属配合物。也可以将在其重复单元中包括棒状液晶分子的液晶聚合物用作棒状液晶分子。换言之,棒状液晶分子可以结合到(液晶)聚合物上。

[0387] 棒状液晶分子描述于Kikan Kagaku Sosetsu(Survey of Chemistry,Quarterly), Vol. 22, Chemistry of Liquid Crystal(1994),由The Chemical Society of Japan编辑,第4,7和11章和于Handbook of Liquid Crystal Devices,由142th Committee of Japan Society for the Promotion of Science编辑,第3章。

[0388] 棒状液晶分子的双折射指数优选为在  $0.001$  至  $0.7$  范围内。为了使取向状态固定,优选棒状液晶分子具有可聚合基团。至于这样的可聚合基团,优选可自由基聚合的不饱和基团或可阳离子聚合的基团。这些可聚合基团的具体实例包括:在日本专利申请公开 2002-62427 第 [0064] 至 [0086] 栏中所述的可聚合基团和可聚合液晶化合物。

[0389] [碟形液晶分子]

[0390] 碟形液晶分子包括:在 C. Destrade 等, Mol. Cryst. Vol. 71, 111 (1981) 的研究报告中所述的苯衍生物;在 C. Destrade 等, Mol. Cryst. Vol. 122, 141 (1985) 和 Physics Lett, A, Vol. 78, 82 (1990) 的研究报告中所述的 truxene 衍生物;在 B. Kohne 等, Angew. Chem. Vol. 96, 70 (1984) 的研究报告中所述的环己烷衍生物;和在 J. M. Lehn 等, J. Chem. Commun., 1794 (1985) 的研究报告中和在 J. Zhang 等, L. Am. Chem. Soc. Vol. 116, 2655 (1994) 的研究报告中所述的氮杂冠或苯基乙炔大环类。

[0391] 碟形液晶分子还包括具有这样结构的液晶化合物,在该结构中,直链烷基,烷氧基

和取代的苯甲酰氧基被径向地取代,成为在分子中心的母核的侧链。优选地,所述的化合物是这样的,即它们的分子或分子群具有旋转对称性,并且它们可以提供具有固定取向的光学各向异性层。由碟形液晶分子形成的光学各向异性层的最后状态中,在光学各向异性层中含有的化合物不必须是碟形液晶分子。最后状态的光学各向异性层还含有这样的化合物,它们最初是具有在热或光的条件下具有活性的基团的低分子量碟形液晶分子,但是由热或光进行聚合或交联,从而变成更高分子量的分子并且失去它们的液晶性。优选的碟形液晶分子的实例描述于日本专利申请公开 8-50206。并且,碟形液晶分子聚合的详细内容描述于日本专利申请公开 8-27284。

[0392] 为了通过聚合固定碟形液晶分子,必须将作为取代基的可聚合基团结合至碟形液晶分子的碟核中。优选使用这样的化合物,在该化合物中,它们的碟核和可聚合基团通过连接基团而相互结合。采用这些化合物,取向状态在聚合反应过程中得以保持。这些化合物的实例包括:在日本专利申请公开 2000-155216 第 [0151] 至 [0168] 栏中所述的那些化合物。

[0393] 在杂取向中,碟形液晶分子的长轴(碟平面)和偏振膜的平面之间的角度在光学各向异性层的深度上,随着离偏振膜平面距离的增大而增大或减小。优选地,角度随着距离的增大而减小。角度的可能变化包括:连续增大,连续减小,间歇增大,间歇减小,同时包括连续增大和连续减小的变化,和包括增大和减小的间歇变化。间歇变化包括倾角不变化的在厚度上的中间的区域。即使变化包括角度不变化的区域,也是无关紧要的,只要角度整体上增大或减小即可。优选地,角度连续地变化。

[0394] 通常,在偏振膜侧的碟形液晶分子的长轴的平均方向可以通过以下方法调节:选择碟形液晶分子的类型或取向膜用的材料,或选择摩擦处理的方法。另一方面,通常,在表面侧(在空气侧)的碟形液晶分子的长轴(碟平面)的方向可以通过以下方法调节:选择碟形液晶分子的类型或与碟形液晶分子一起使用的添加剂的类型。与碟形液晶分子一起使用的添加剂的实例包括:增塑剂,表面活性剂,可聚合单体和聚合物。在长轴方向上,取向的变化程度也可以如上述情况一样,通过选择液晶分子的类型和添加剂的类型来调节。

[0395] [光学各向异性层的其它组成]

[0396] 与上述液晶分子一起使用增塑剂,表面活性剂,可聚合单体等使得可以改善涂布膜的均匀性,膜的强度和液晶分子的取向。优选地,这些添加剂与液晶分子是相容性,并且它们可以改变液晶分子的倾角,或不抑制液晶分子的取向。

[0397] 可应用的可聚合单体的实例包括可自由基聚合或可阳离子聚合的化合物。优选的是可自由基聚合多官能单体,它们可以与上述含可聚合基团的液晶化合物共聚。具体实例是在于日本专利申请公开 2002-296423 第 [0018] 至 [0020] 栏描述的那些单体。上述化合物的加入量通常在碟形液晶分子的 1 至 50 质量%范围内,并且优选在 5 至 30 质量%范围内。

[0398] 表面活性剂的实例包括传统已知的化合物;但是,特别优选氟化合物。氟化合物的具体实例包括在日本专利申请公开 2001-330725 第 [0028] 至 [0056] 栏中所述的化合物。

[0399] 优选地,与碟形液晶分子一起使用的聚合物可以改变碟形液晶分子的倾角。

[0400] 可应用的聚合物的实例包括纤维素酯。优选的纤维素酯的实例包括在日本专利申请公开 2000-155216 第 [0178] 栏中所述的那些。为了不抑制液晶分子的取向,上述聚合物

的加入量优选在液晶分子的 0.1 至 10 质量%范围内,并且更在 0.1 至 8 质量%范围内。

[0401] 碟形液晶分子的碟形向列液晶相-固相转变温度优选为 70 至 300°C,并且更优选 70 至 170°C。

[0402] [光学各向异性层的形成]

[0403] 用含有液晶分子,必要时含有聚合引发剂或稍后描述的任何其它成分的涂布液涂布取向膜的表面,可以形成光学各向异性层。

[0404] 作为用于制备涂布液的溶剂,优选使用有机溶剂。可应用的有机溶剂的实例包括:酰胺(例如 N,N-二甲基甲酰胺);亚砷(例如二甲亚砷);杂环化合物(例如吡啶);烃(例如苯,环己烷);烷基卤(例如氯仿,二氯甲烷,四氯乙烷);酯(例如乙酸甲酯,乙酸丁酯);酮(例如丙酮,甲基乙基酮);和醚(例如四氢呋喃,1,2-二甲氧基乙烷)。优选使用烷基卤和酮。可以组合使用两种或更多种有机溶剂。

[0405] 可以由已知方法(例如线棒涂布,挤涂,直接照相凹板涂布,反式照相凹板涂布或模涂法)涂覆这样的涂布液。

[0406] 光学各向异性层的厚度优选为 0.1 至 20  $\mu\text{m}$ ,更优选 0.5 至 15  $\mu\text{m}$ ,并且最优选 1 至 10  $\mu\text{m}$ 。

[0407] [液晶分子取向状态的固定]

[0408] 可以保持并且固定取向液晶分子的取向状态。优选地,通过聚合进行固定。聚合类型包括:使用热聚合引发剂的热聚合和使用光聚合引发剂的光聚合。对于固定,优选使用光聚合。

[0409] 光聚合引发剂的实例包括: $\alpha$ -羰基化合物(描述于美国专利 2367661 和 2367670);偶姻醚(描述于美国专利 2448828); $\alpha$ -烃取代的芳族偶姻化合物(美国专利 2722512);多核醌化合物(描述于美国专利 3046127 和 2951758);三芳基咪唑二聚体和对氨基苯基酮的组合(描述于美国专利 3549367);吡啶和吩嗪化合物(描述于日本专利申请公开 60-105667 和美国专利 4239850);和噁二唑化合物(描述于美国专利 4212970)。

[0410] 光聚合引发剂的使用量优选为在涂布液固含量的 0.01 至 20 质量%范围内,并且更优选在 0.5 至 5 质量%范围内。

[0411] 优选使用紫外光进行液晶分子聚合的光辐照。

[0412] 辐照能优选在 20mJ/cm<sup>2</sup> 至 50J/cm<sup>2</sup>,更优选 20 至 5000mJ/cm<sup>2</sup>,并且再更优选 100 至 800mJ/cm<sup>2</sup> 范围内。为了促进光聚合,可以在加热下进行光辐照。

[0413] 可以在光学各向异性层的表面上安置保护层。

[0414] 也优选将光学补偿膜与偏振层组合。具体地,通过用上述光学各向异性层用涂布液涂布偏振膜的表面,在偏振膜上形成光学各向异性层。结果,可以在偏振膜和光学各向异性层之间不使用聚合物膜的情况下,制备薄偏振器,其中由偏振膜的尺寸变化产生的应力(扭变  $\times$  横截面积  $\times$  弹性模量)小。将本发明的偏振器安装在大尺寸的液晶显示器中可以显示高质量的图像,而不产生诸如漏光之类的问题。

[0415] 优选地,在偏振层和光学补偿层的倾角保持为在构成 LCD 的液晶元件的两侧上层压的两片偏振器的透射轴和液晶元件的纵向或横向之间的角度的同时,进行拉伸。通常,倾角为 45°。但是,近年来,已经开发出了透射-、反射-和半透射-液晶显示器,其中倾角不总是 45°,因此,优选任意地调节拉伸方向至每种 LCD 的设计。



[0416] [液晶显示器]

[0417] 将描述将上述光学补偿膜用于其中的液晶模式。

[0418] (TN- 模式液晶显示器)

[0419] TN- 模式液晶显示器被最普通地用作彩色 TFT 液晶显示器, 并且被描述于大量的文件中。在黑色状态下, TN- 模式液晶元件中的取向状态是这样的, 即在元件的中间棒状液晶分子站立, 同时在元件的衬底附近棒状液晶分子平躺。

[0420] (OCB- 模式液晶显示器)

[0421] OCB- 模式液晶元件是弯曲取向模式液晶元件, 其中在液晶元件上部中的棒状液晶分子与在液晶元件下部中的棒状液晶分子是在基本上相对的方向上(对称地)取向的。使用弯曲取向模式液晶元件的液晶显示器公开于美国专利 4583825 和 5410422。弯曲取向模式液晶元件具有自补偿功能, 因为在液晶元件上部中的棒状液晶分子和在下部中的棒状液晶分子是对称取向的。因此, 此液晶模式也称作 OCB(光学补偿弯曲)液晶模式。

[0422] 如在 TN- 模式元件中一样, 在黑色状态下, 在 OCB- 模式液晶元件中的取向状态也是这样的, 即, 在元件的中间棒状液晶分子站立, 同时在元件的衬底附近棒状液晶分子平躺。

[0423] (VA- 模式液晶显示器)

[0424] VA- 模式液晶元件的特征在于, 在元件中, 在没有施加电压时, 棒状液晶分子是基本上垂直取向的。VA- 模式液晶元件包括:(1) 狭义上的 VA- 模式液晶元件, 其中在没有施加电压时, 棒状液晶分子是基本上垂直取向的, 而在施加电压时, 它们是基本上水平取向的(日本专利申请公开 2-176625);(2) MVA- 模式液晶元件, 其是通过将液晶的多结构域转换引入 VA- 模式液晶元件以得到更宽视角而得到的, (SID 97, Digest of Tech. Papers(Proceedings) 28(1997) 845), (3) n-ASM- 模式液晶元件, 其中在没有施加电压时, 棒状液晶分子进行基本上垂直的取向, 而在施加电压时, 它们进行扭转的多结构域取向(Proceedings 58 至 59(1998), Symposium, Japanese Liquid Crystal Society);和(4) SURVAIVAL- 模式液晶元件(报道于 LCD international 98)。

[0425] (IPS- 模式液晶显示器)

[0426] IPS- 模式液晶元件的特征在于, 在元件中, 在没有施加电压时, 棒状液晶分子基本上在平面内水平取向, 并且通过根据电压的施加与否改变晶体的取向方向进行转换。可应用的 IPS- 模式液晶元件的具体实例包括: 在日本专利申请公开 2004-365941, 2004-12731, 2004-215620, 2002-221726, 2002-55341 和 2003-195333 中所述的那些。

[0427] (液晶显示器的其它模式)

[0428] 在 ECB- 模式, STN(超扭转向列)- 模式, FLC(铁电液晶)- 模式, AFLC(抗铁电液晶)- 模式和 ASM(轴对称排列微型元件)- 模式元件中, 由上述逻辑也可以实现光学补偿。这些元件在透射-、反射- 和半透射- 液晶显示器中的任何一种中都是有效的。还有利地将这些用作 GH(客-主)- 模式反射液晶显示器用的光学补偿片。

[0429] 使用迄今描述的纤维素衍生物膜的实际应用的实例描述于 Journal of Technical Disclosure(Laid-Open No. 2001-1745, 2001 年 3 月 15 日, 由 Japan Institute of Invention and Innovation 发行), 45-59。

[0430] 安置抗反射层(抗反射膜)

[0431] 通常,抗反射膜由以下层构成:低折射指数层,其还起着防玷污层的作用;和安置在透明衬底上的折射指数比低折射指数层的折射指数高的至少一层(即,高折射指数层和/或中等折射指数层)。

[0432] 将多层薄层形成为具有不同折射指数的无机化合物(例如金属氧化物)的透明薄膜的层压材料的方法包括:化学气相沉积(CVD);物理气相沉积(PVD);和通过溶胶-凝胶法形成金属氧化物粒子的胶体的膜,并且将所形成的膜进行后处理(紫外光辐照:日本专利申请公开 9-157855,等离子体处理:日本专利申请公开 2002-327310)的方法。

[0433] 另一方面,作为高生产性的抗反射膜,提出了各种抗反射膜,它们是通过以层压的方式涂布基质和分散在其中的无机粒子的薄膜而形成的。

[0434] 还安置抗反射膜,包括提供有防眩性能的抗反射层,它是通过使用如上所述的涂布形成的抗反射膜,并且将细小不规则提供给膜的最外表面而形成的。

[0435] 可以将本发明的酰化纤维素膜应用于由任何一种上述方法形成的抗反射膜,但特别优选的是由涂布形成的抗反射膜(涂布型抗反射膜)。

[0436] [涂布型抗反射膜的层构造]

[0437] 设计抗反射膜,在其衬底上至少具有以下的层的层构造:以此顺序的中等折射指数层,高折射指数层和低折射指数层(最外层),以具有满足下列关系的折射指数:

[0438] 高折射指数层的折射指数 > 中等折射指数层的折射指数 > 透明衬底的折射指数 > 低折射指数层的折射指数,并且可以在透明衬底和中等折射指数层之间安置硬涂层。

[0439] 抗反射膜也可以由以下构成:中等折射指数硬涂层,高折射指数层和低折射指数层。

[0440] 这些抗反射膜的实例包括:在日本专利申请公开 8-122504,8-110401,10-300902,2002-243906 和 2000-111706 中所述的那些。可以将其它功能赋予每一层。提出了例如抗反射膜,其包括防玷污低折射指数层或抗静电高折射指数层(例如日本专利申请公开 10-206603 和 2002-243906)。

[0441] 抗反射膜的雾度优选为 5% 或更小和更优选 3% 或更小。在根据 JISK5400 的铅笔硬度试验中,膜的强度优选为 H 或更高,更优选 2H 或更高,并且最优选 3H 或更高。

[0442] [高折射指数层和中等折射指数层]

[0443] 具有高折射指数的抗反射膜的层由可固化膜组成,所述的可固化膜至少含有:平均粒子尺寸为 100nm 或更小的高折射指数无机化合物超细粒;和基质粘合剂。

[0444] 高折射指数无机化合物的细粒包括:例如,折射指数为 1.65 或更大且优选 1.9 或更大的无机化合物细粒。这些无机化合物的具体实例包括:Ti, Zn, Sb, Sn, Zr, Ce, Ta, La 或 In 的氧化物;和含有这些金属原子的复合氧化物。

[0445] 形成这些超细粒的方法包括:例如,用表面处理剂处理粒子(所述的表面处理剂如硅烷偶联剂,日本专利申请公开 11-295503,11-153703,2000-9908,阴离子化合物或有机金属偶联剂,日本专利申请公开 2001-310432 等);使粒子具有核-壳结构,其中核由高折射指数粒子制成(日本专利申请公开 2001-166104 等);和一起使用特定的分散剂(日本专利申请公开 11-153703,美国专利 6210858B1,日本专利申请公开 2002-2776069 等)。

[0446] 用于形成基质的材料包括:例如,常规已知的热塑性树脂和可固化树脂膜。

[0447] 此外,作为这样的材料,优选选自以下组合物中的至少一种组合物:包括具有至少

两个可自由基聚合和 / 或可阳离子聚合的基团的多官能化合物的组合物 ; 含有水解基团的有机金属化合物 ; 作为上述有机金属化合物的部分缩合产物的组合物。这些材料的实例包括 : 在日本专利申请公开 2000-47004, 2001-315242, 2001-31871 和 2001-296401 中所述的化合物。

[0448] 还优选使用胶体金属氧化物制备的可固化膜, 所述的胶体金属氧化物是由金属醇盐和金属醇盐组合物的水解缩合物得到的。实例描述于日本专利申请公开 2001-293818 中。

[0449] 高折射指数层的折射指数通常为 1.70 至 2.20。高折射指数的厚度优选为 5nm 至 10  $\mu$  m, 并且更优选 10nm 至 1  $\mu$  m。

[0450] 将中等折射指数层的折射指数调节至在低折射指数层的折射指数和高折射指数层的折射指数之间的值。中等折射指数层的折射指数优选为 1.50 至 1.70。

[0451] [低折射指数层]

[0452] 以层压方式相继地在高折射指数层上形成低折射指数层。低折射指数层的折射指数为 1.20 至 1.55, 并且优选 1.30 至 1.50。

[0453] 优选地, 将低折射指数层形成为具有耐擦伤性和防玷污性的最外层。作为显著提高耐擦伤性的手段, 有效的是安置具有滑动性质的层表面, 并且使用常规已知的薄膜形成手段, 包括引入硅氧烷或氟。

[0454] 含氟化合物的折射指数优选为 1.35 至 1.50, 并且更优选 1.36 至 1.47。含氟化合物优选为包括可交联或可聚合官能团的化合物, 所述的官能团含有 35 至 80 质量%量的氟原子。

[0455] 这些化合物的实例包括 : 在日本专利申请公开 9-222503 第 [0018] 至 [0026] 栏, 日本专利申请公开 11-38202 第 [0019] 至 [0030] 栏, 日本专利申请公开 2001-40284 第 [0027] 至 [0028] 栏, 日本专利申请公开 2000-284102 等中所述的化合物。

[0456] 硅氧烷化合物优选是这样的, 即它具有聚硅氧烷结构, 它包括在其聚合物链中的可固化或可聚合的官能团, 并且它具有在膜中的交联结构。这种硅氧烷化合物的实例包括 : 活性硅氧烷 (例如 SILAPLANE, 由 Chisso Corporation 制造); 和在其每端具有硅醇基的聚硅氧烷 (在日本专利申请公开 11-258403 中所述的聚硅氧烷)。

[0457] 用于制备这些含有可交联或可聚合基团的含氟聚合物和 / 或硅氧烷聚合物的交联或聚合反应优选通过辐照光来进行, 或通过与涂覆用于形成最外层的涂布组合物同时或之后加热来进行, 所述的涂布组合物含有聚合引发剂、敏化剂等。

[0458] 也优选溶胶 - 凝胶固化膜, 它是通过由在催化剂存在下, 在有机金属化合物如硅烷偶联剂和含有特定含氟烃基的硅烷偶联剂之间进行的缩合反应, 固化上述涂布组合物而得到的。

[0459] 这样的膜的实例包括以下化合物的膜 : 含全氟烷基的硅烷化合物或其部分水解或缩合的化合物 (在日本专利申请公开 58-142958, 58-147483, 58-147484, 9-157582 和 11-106704 中所述的化合物); 和甲硅烷基化合物, 其含有作为含氟长链基团的“全氟烷基醚”基团 (在日本专利申请公开 2000-117902, 2001-48590 和 2002-53804 中所述的化合物)。

[0460] 低折射指数层可以含有不同于上述物质的添加剂, 如填料 (例如低折射指数无机

化合物,其初级粒子的平均粒子尺寸为 1 至 150nm,如二氧化硅(硅石)和含氟粒子(氟化镁,氟化钙,氟化钡);在日本专利申请公开 11-3820 第 [0020] 至 [0038]) 栏中所述的有机细粒,以及硅烷偶联剂,滑动剂和表面活性剂。

[0461] 在低折射指数层位于最外层时,可以由气相法(真空蒸发,溅射,离子镀,等离子体 CVD 等)形成低折射指数层。鉴于降低制造成本,优选涂布法。

[0462] 低折射指数层的厚度优选为 30 至 200nm,更优选 50 至 150nm,并且最优选 60 至 120nm。

[0463] [硬涂层]

[0464] 将硬涂层安置在拉伸和未位伸的酰化纤维素膜两者的表面上,以赋予抗反射膜物理强度。特别优选将硬涂层安置在拉伸的酰化纤维素膜和上述高折射指数层之间,以及在未位伸的酰化纤维素膜和上述高折射指数层之间。还优选在不安置抗反射层的情况下通过涂布将硬涂层直接安置在拉伸和未位伸的酰化纤维素膜上。

[0465] 优选地,通过由光和/或热可固化的化合物交联反应或聚合形成硬涂层。优选的可固化官能团是可光聚合官能团,并且具有水解官能团的有机金属化合物优选为有机烷氧基甲硅烷基化合物。

[0466] 这些化合物的具体实例包括与在高折射指数层的描述中所举例说明的化合物相同的化合物。

[0467] 构成硬涂层的组合物的具体实例包括:在日本专利申请公开 2002-144913, 2000-9908 和 W00/46617 中所述的那些。

[0468] 高折射指数层也可以用作硬涂层。在此情况下,优选使用在高折射指数层的描述中所述的技术形成硬涂层,使得细粒以分散状态被包含在硬涂层中。

[0469] 如果加入平均粒子尺寸为 0.2 至 10  $\mu\text{m}$  的粒子,以提供具有防眩功能的层,则硬涂层也可以用作防眩层(稍后描述)。

[0470] 根据使用它的应用,可以适宜地设计硬涂层的厚度。硬涂层的厚度优选为 0.2 至 10  $\mu\text{m}$ ,并且更优选 0.5 至 7  $\mu\text{m}$ 。

[0471] 在根据 JIS K5400 的铅笔硬度试验中,硬涂层的强度优选为 H 或更高,更优选 2H 或更高,并且再更优选 3H 或更高。更优选在根据 JIS K5400 进行的 Taber 磨损试验中,之前和之后具有更低摩擦损失的硬涂层。

[0472] [前向散射层]

[0473] 安置前向散射层,以使它在应用于液晶显示器时,在观看的角度向上-、向下-、向右-或向左倾斜时,提供改善视角的效果。如果将具有不同折射指数的细粒分散其中,上述硬涂层可以用作前向散射层。

[0474] 这些层的实例包括:在日本专利申请公开 11-38208 中所述的那些,其中规定了前向散射的系数;在日本专利申请公开 2000-199809 中所述的那些,其中使透明树脂和细粒的相对折射指数落在规定的范围;和在日本专利申请公开 2002-107512 中所述的那些,其中规定雾度值为 40%或更高。

[0475] [其它层]

[0476] 除了上述层之外,还可以安置底漆层,抗静电层,底涂层或保护层。

[0477] [涂布方法]

[0478] 可以由以下方法中的任何一种形成抗反射膜的层：浸涂，气刀涂布，幕涂，辊涂，绕线棒涂布，照相凹板涂布，微型照相凹板涂布和挤涂（美国专利 2681294）。

[0479] [防眩功能]

[0480] 抗反射膜可以具有散射外部光的防眩功能。防眩功能可以通过在抗反射膜的表面上形成不规则来得到。在抗反射膜具有防眩功能时，抗反射膜的雾度优选为 3 至 30%，更优选 5 至 20%，并且最优选 7 至 20%。

[0481] 作为在抗反射膜的表面上形成不规则的方法，可以采用任何方法，只要它可以保持膜的表面几何形状即可。这些方法包括：例如，在低折射指数层中使用细粒，以在膜的表面上形成不规则的方法（例如日本专利申请公开 2000-271878）；将少量（0.1 至 50 质量%）具有相对大尺寸（粒子尺寸为 0.05 至 2  $\mu\text{m}$ ）的粒子加入到在低折射指数层之下的层（高折射指数层，中等折射指数层或硬涂层），以在表面上形成具有不规则的膜，并且在保持几何形状的同时，在不规则表面上形成低折射指数层的方法（例如日本专利申请公开 2000-281410, 2000-95893, 2001-100004, 2001-281407）；将不规则物理地转移至已经提供的最外层（防玷污层）表面的方法（例如在日本专利申请公开 63-278839, 11-183710, 2000-275401 中所述的压花）。

[0482] [应用]

[0483] 本发明的未拉伸和拉伸的酰化纤维素膜可以用作光学膜，特别是偏振器保护膜，液晶显示器用的光学补偿片（也称作延迟膜），反射型液晶显示器的光学补偿片和卤化银照相光敏材料用的衬底。

[0484] 下面，将描述本发明中使用的测量方法。

[0485] (1) 弹性模量

[0486] 通过在 23C, 70% rh 的气氛下，在以 10% /min 的应力速率拉伸 0.5% 中，测量应力，得到弹性模量。测量是在 MD 和 TD 方向上进行的，并且将测量的平均值用作弹性模量。

[0487] (2) 酰化纤维素的取代度

[0488] 由在 Carbohydr. Res. 273 (1995) 83-91 (Tedzuka 等) 中所述的方法，使用  $^{13}\text{C}$ -NMR，得到酰化纤维素的酰基取代度，和在 6- 位的酰基取代度。

[0489] (3) 残留溶剂

[0490] 制备样品，其中将 300mg 的样品膜溶解于 30ml 的乙酸甲酯中（样品 A）和其中将 300mg 的样品膜溶解于 30ml 的二氯甲烷中（样品 B）。

[0491] 由气相色谱 (GC)，在下面的条件下，对这些样品进行测量。

[0492] 柱子：DB-WAX (0.25mm  $\phi$   $\times$  30m, 膜厚度 0.25  $\mu\text{m}$ )

[0493] 柱温：50 $^{\circ}\text{C}$

[0494] 载气：氮

[0495] 分析时间：15 分钟

[0496] 样品注射量：1  $\mu\text{l}$

[0497] 在下面的方法中，测定溶剂的使用量。

[0498] 对于样品 A，从除了溶剂（乙酸甲酯）之外的峰中，使用校正曲线得到含量，并且由 Sa 表示含量之和。

[0499] 对于样品 B，从由于溶剂的峰而隐藏在样品 A 中的峰中，使用校正曲线得到含量，

并且由 Sb 表示含量之和。

[0500] 将 Sa 和 Sb 之和用作残留溶剂的量。

[0501] (4) 220°C 加热的重量损失

[0502] 在氮气气氛中,使用由 MAC Science 制造的 TG-DTA 2000S,将样品从室温以 10°C/min 的加热速率加热至 400°C,并且将 10mg 样品在 220°C 的重量变化用作 220°C 加热的重量损失。

[0503] (5) 熔体粘度

[0504] 使用配备有角板 (corn plate) 的粘弹性计 (例如模式紧凑流变计: PhysicaMCR301,由 Anton Paar 制造) 在下列条件下测量熔体粘度。

[0505] 将树脂完全干燥,以使其水含量为 0.1% 或更小,并且在 500 μm 的间隙、220°C 的温度和 1 (/sec) 的剪切速率下测量熔体粘度。

[0506] (6) Re 和 Rth

[0507] 横跨膜的宽度,以固定的间隔,在 10 个点收集样品。将样品在 25°C,60% rh 下进行湿气调节 4 小时。然后,用自动双折仪 (KOBRA-21ADH/PR:由 Ouji Science Instrument 制造),在 25°C,60% rh 下,同时使光从相对于垂直于使用面内的慢轴作为面内旋转轴的膜的方向,以 10°C 的增大值倾斜 +50° 至 -50° 的方向进入膜中,测量 590nm 波长的延迟。并且,使用测量值,计算延迟 (Re) 和厚度上的延迟 (Rth)。

[0508] 下面,将由实施例和比较例进一步详细地描述本发明的特征。应当理解可以在使用的材料、量、比例和处理,处理程序等方面进行各种变化,而不离开本发明的精神。因此,还应当理解,本发明的范围不限于下列实施例。

[0509] 实施例

[0510] 1. 酰化纤维素膜的形成

[0511] (1) 酰化纤维素的制备

[0512] 通过下面的方法得到图 6 的表中所示的酰化纤维素:向纤维素中,加入作为催化剂的硫酸 (7.8 重量份,相对于 100 份纤维素),和羧酸,作为酰基取代基的原料,使它们于 40°C 进行酰化反应。在此酰化中,通过调节使用的羧酸的种类和量,而调节酰基取代基的种类和程度。此外,在酰化之后,于 40°C 进行老化,以制备具有不同聚合度的样品 (老化时间越长,聚合度越低)。在下面的方法中,得到由此制备的每种酰化纤维素的聚合度。

[0513] (测定聚合度的方法)

[0514] 将约 0.2g 绝干的酰化纤维素称重,并且溶解于二氯甲烷:乙醇 = 9 : 1 (按质量计) 的混合溶剂中。在 Ostwald 粘度计中,于 25°C 测量此溶液的下落时间 (按秒计),并且由下列等式得到酰化纤维素的聚合度:

[0515]  $\eta_{rel} = T/T_0$                       T:被测样品的下落时间 (按秒计)

[0516]  $[\eta] = (\ln \eta_{rel})/C$               T<sub>0</sub>:溶剂单独的下落时间 (按秒计)

[0517]  $DP = [\eta]/K_m$                       C:浓度 (g/l)

[0518]    K<sub>m</sub>: $6 \times 10^{-4}$

[0519] (2) 酰化纤维素的制粒

[0520] 将上述酰化纤维素,增塑剂,稳定剂和选自下面的光学调节剂于 100°C 干燥 3 小时,以使它们的水含量为 0.1 重量% 或更小。并且,将 0.05 重量% 的二氧化硅粒子 (Aerosil

R972V) 和紫外光吸收剂 (2-(2'-羟基-3',5-二叔丁基苯基)-苯并三唑:0.05 重量%, 2,4-羟基-4-甲氧基-二苯甲酮 0.1%) 加入到具有每种聚合度水平的酰化纤维素中。

[0521] 1. 增塑剂

[0522] 增塑剂 A: 聚乙二醇 (分子量 600)

[0523] 增塑剂 B: 甘油二乙酸酯油酸酯

[0524] 增塑剂 C: 甘油四辛酸酯

[0525] 增塑剂 D: 甘油二乙酸酯月桂酸酯

[0526] 增塑剂 E: 在国际专利申请的国家公布 6-501040 中的实施例 B 的化合物

[0527] 增塑剂 F: 乙基邻苯二甲酰基乙基甘醇酸酯

[0528] 2. 稳定剂

[0529] a. 亚磷酸-基稳定剂

[0530] 稳定剂 A: 双 (2,6-二叔丁基-4-甲基苯基) 季戊四醇二亚磷酸酯

[0531] 稳定剂 B: 双 (2,4-二叔丁基苯基) 季戊四醇二亚磷酸酯

[0532] b. 亚磷酸酯化合物

[0533] 稳定剂 C: 三 (2,4-二叔丁基苯基) 亚磷酸酯

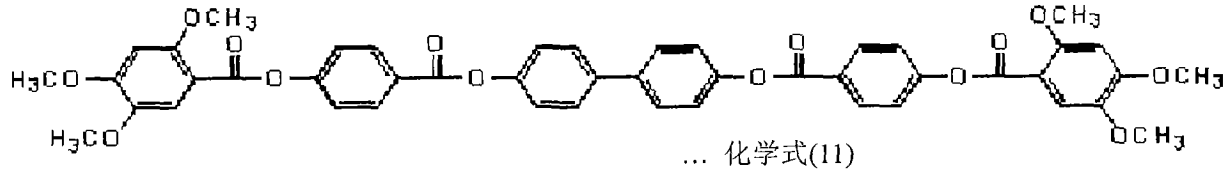
[0534] 稳定剂 D: 2,2-亚甲基双 (4,6-二叔丁基苯基) 辛基亚磷酸酯

[0535] c. 其它

[0536] 稳定剂 E: 柠檬酸

[0537] 3. 光学调节剂

[0538]



[0539] 用配备有抽真空单元的双螺杆捏合挤出机, 在 300rpm 的螺杆转数和 40 秒钟的捏合时间下, 将这些材料熔化并且捏合, 从模头中以 200kg/hr 的挤出速率挤出, 并且在 60°C 的水中固化。将固化的酰化纤维素混合物切割成直径为 2mm 且长度为 3mm 的柱形粒料。

[0540] (3) 熔膜形成

[0541] 用露点温度为 -40°C 的除湿空气, 将由上述方法制备的酰化纤维素粒料于 100°C 干燥 5 小时, 以使它们的湿含量为 0.01 重量% 或更小。将这些干燥的粒料放入料斗中, 同时调节熔体挤出机和模头的温度。所使用的螺杆的直径 (在出口侧) 为 60mm, L/D 为 50 并且压缩比为 4。通过在螺杆的内部循环温度为粒料的  $T_g - 5^\circ\text{C}$  的油而冷却在进口侧的螺杆。树脂在机筒中的停留时间为 5 分钟。如此调节机筒的温度, 使得在其出口达到最高温度, 而在其进口达到最低温度。将从挤出机中挤出的树脂称重, 并且由齿轮泵一次传送固定的量, 同时改变挤出机的转数, 以使在齿轮泵前的树脂的压力被控制在 10MPa 的恒定压力。将从齿轮泵输送的熔融树脂通过过滤额度为 5  $\mu\text{m}$  的叶盘过滤器过滤, 经由静态混合器, 从具有以 0.8mm 间隔隔开的狭缝的衣架型模头中挤出, 并且在流延鼓中固化。在此操作中, 对于每一水平, 通过静电施加方法 (10kV 的电线位于距离流延鼓上树脂着陆的点 10cm 远的地方), 将静电施加给每种固化树脂自其两端 10cm 的部分。将固化的熔体从流延鼓上剥离, 带条的

两端（对于每端，5%的总宽度）刚好在卷绕之前裁掉，然后滚花 10mm 宽和 50  $\mu\text{m}$  高，然后将带条以 30m/min 的卷绕速率卷绕 3000m。由此得到每种未拉伸膜具有 1.5m 的宽度。

[0542] (4) 由熔体形成法形成的膜（未拉伸的）的评价

[0543] 对于由此得到酰化纤维素膜，使用上述方法测量弹性膜量（在长度方向（MD）和宽度方向（TD）上测量的）、残余溶剂、热损失、熔体粘度、Re 和 Rth，并且结果示于图 6 的表中。每种膜的 Tg 是由下面方法测定的并且示于图 6 表中。

[0544] (Tg 的测定)

[0545] 20mg 的每种样品放置于 DSC 测量盘中，并且在氮气流中，将样品以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的加热速率从 30 $^{\circ}\text{C}$  加热至 250 $^{\circ}\text{C}$ （第 1 轮次），然后以 -10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的冷却速率冷却至 30 $^{\circ}\text{C}$ 。然后，将样品再从 30 $^{\circ}\text{C}$  加热至 250 $^{\circ}\text{C}$ （第 2 轮次）。由第二轮次得到的每种样品的 Tg（基线开始从低温侧漂移时的温度）示于图 6 的表中。

[0546] 由设置为图 6 中的表中列出的挤出温度和熔体粘度的模头中，将树脂挤出成为片材到设置成具有图 6 的表中列出的辊温的冷却鼓上，并且冷却和固化成酰化纤维素膜。此时，使用用于每一水平的静电施加方法（10kV 的电线位于距离冷却鼓 26 上树脂着陆的点 10cm 远的地方）。将固化的片材刮擦并且卷绕。在即将卷绕之前截去两端（各为总宽度的 3%）之后，在两端上进行宽度为 10mm 和高度为 50  $\mu\text{m}$  的滚花。对于每一水平，以 30m/min 的速率卷绕宽度为 1.5m 的 3000m 片材。

[0547] （评价宽度方向波纹不均匀性的方法）

[0548] 视觉观察该片材，并且将总是观察到宽度方向波纹不均匀性的片材由 P（差）表示，将不总是观察到宽度方向波纹不均匀性的片材由 F（一般）表示，将观察到很少的宽度方向波纹不均匀性的片材由 G（良好）表示，并且将没有宽度方向波纹不均匀性的片材由 E（优异）表示。

[0549] 在图 6 的表中，实施例 1 至 7 是引出张力等于或小于 0.02kgf/mm<sup>2</sup> 的情况，这在本发明的范围之内。比较例 1 是引出张力超过 0.02kgf/mm<sup>2</sup> 的情况，这在本发明的范围之外。

[0550] 在比较例 1 中，由于引出张力超过 0.02kgf/mm<sup>2</sup>，拉伸前的酰化纤维素膜的 Re 和 Rth 在合格范围之外，Re 和 Rth 的波动超过 10nm，并且宽度方向波纹不均匀性显著出现。在实施例 7 中，由于没有将引出辊的表面温度控制在 Tg-110 $^{\circ}\text{C}$  至 Tg-30 $^{\circ}\text{C}$ （包括 Tg-30 $^{\circ}\text{C}$ ），其中 Tg 是熔融树脂的玻璃化转变温度，尽管它好于其中引出张力超过 0.02kgf/mm<sup>2</sup> 的比较例 1 的情况，但是 Re 和 Rth 的波动超过 10nm，并且观察到宽度方向波纹不均匀性产生。

[0551] 从上面，当引出张力等于或小于 0.02kgf/mm<sup>2</sup> 时，可以得到宽度方向波纹不均匀性很少出现并且具有适宜 Re 和 Rth 的酰化纤维素膜。此外，通过控制引出辊的表面温度在 Tg-110 $^{\circ}\text{C}$  至 Tg-30 $^{\circ}\text{C}$ （包括 Tg-30 $^{\circ}\text{C}$ ），其中 Tg 是熔融树脂的玻璃化转变温度，可以得到 Re 和 Rth 波动小并且宽度方向波纹不均匀性很少出现的酰化纤维素膜。

[0552] (5) 偏振器的制备

[0553] 使用在示于图 6 的表中实施例 1 的膜形成条件（可能是最佳模式）下形成的未拉伸膜，其中使用如图 7 的表中所示的不同的膜材料（取代度，聚合度和增塑剂不同），制备下面的多片偏振器。

[0554] (5-1) 酰化纤维素膜的皂化

[0555] 由下面所述的浸渍 - 皂化处理，皂化每种未拉伸的酰化纤维素膜。对于由下面的



涂布 - 皂化方法皂化的未位伸的酰化纤维素膜, 得到几乎相同的结果。

[0556] (i) 涂布 - 皂化方法

[0557] 向 80 质量份的异丙醇中, 加入 20 质量份的水, 并且将 KOH 溶解于上述混合物中, 使得溶液的当量浓度为 2.5。将溶液的温度调节至 60°C 并且用作皂化溶液。

[0558] 于 60°C, 将皂化溶液以 10g/m<sup>2</sup> 的量涂覆到酰化纤维素膜上, 以使酰化纤维素膜进行皂化 1 分钟。然后将皂化的酰化纤维素膜用 50°C 喷淋的温水以 10L/m<sup>2</sup>·min 的喷淋速度进行喷淋洗涤 1 分钟。

[0559] (ii) 浸渍 - 皂化方法

[0560] 作为皂化溶液, 使用 2.5N NaOH 水溶液。

[0561] 将此溶液的温度调节至 60°C, 并且将每种酰化纤维素膜浸渍于该溶液中 2 分钟。

[0562] 然后, 将该膜浸渍于 0.1N 硫酸水溶液中 30 秒钟, 并且通过水洗涤浴。

[0563] (5-2) 偏振层的制备

[0564] 根据在日本专利申请公开 2001-141926 中所述的实施例 1, 在两对夹辊之间产生圆周速度差进行纵向拉伸, 来制备 20 μm 厚的偏振层。

[0565] (5-3) 层压

[0566] 将由此得到的偏振层, 上述皂化的未拉伸和拉伸的酰化纤维素膜和皂化的 Fujitack(未位伸的三乙酸酯膜) 用作为粘附剂的 3% PVA 水溶液(PVA-117H, 由 Kuraray Co., Ltd. 制造), 在偏振膜拉伸的方向和酰化纤维素膜形成流动(纵向)上以下列组合层压。

[0567] 偏振器 A: 未位伸的酰化纤维素膜 / 偏振层 / Fujitack

[0568] 偏振器 B: 未位伸的酰化纤维素膜 / 偏振层 / 未位伸的酰化纤维素膜

[0569] (5-4) 偏振器的色调变化

[0570] 将由此得到多片偏振器的色调变化的大小根据 10 级进行定级(数字越大表示色调变化越大)。通过实施本发明而制备的多片偏振器都得到高的级别。

[0571] (5-5) 湿度卷曲的评价

[0572] 由上述方法评价由此得到多片偏振器。通过实施本发明而形成的酰化纤维素膜显示出良好的特性(低湿度卷曲)。

[0573] 还制备多片偏振器, 其中进行层压, 使得偏振轴和酰化纤维素膜的纵向以直角相交和以 45° 角相交。对于它们, 进行相同的评价。结果与将偏振膜和酰化纤维素膜相互平行地层压的多片偏振器相同。

[0574] (6) 光学补偿膜和液晶显示器的制备

[0575] 在使用 VA- 模式 LC 元件的 22 英寸 LCD 装置(由 Sharp Corporation 制造)中, 剥离掉在观看者侧安置的偏振器。代替该偏振器, 将上述延迟偏振器 A 或 B 通过粘附剂层压在上述 LCD 装置中的观看者侧上, 使得酰化纤维素膜在 LC 元件侧。通过如下方法制备液晶显示器: 布置偏振器, 使得在观看者侧的偏振器的透射轴和在背光侧的偏振器的透射轴以直角相交。

[0576] 同样, 在此情况下, 本发明的酰化纤维素膜显示出低的湿度卷曲, 因而, 它容易层压, 由此在层压时它更不容易离开位置。

[0577] 此外, 在使用本发明的酰化纤维素膜, 代替在日本专利申请公开 11-316378 中所

述的实施例 1 的表面涂布有液晶层的乙酸纤维素膜时,可以得到显示出低湿度卷曲的良好光学补偿膜。

[0578] 在使用本发明的酰化纤维素膜,代替在日本专利申请公开 7-333433 中所述的实施例 1 的表面涂布有液晶层的乙酸纤维素膜时,可以得到显示出低湿度卷曲的良好光学补偿膜。

[0579] 此外,在将本发明的偏振器和延迟偏振器用于日本专利申请公开 10-48420 的实施例 1 中所述的液晶显示器中,用于含有碟形液晶分子的光学各向异性层,用于其表面涂布有聚乙烯醇的取向膜,用于日本专利申请公开 2000-154261 的图 2 至 9 中所述的 20-英寸 VA-模式液晶显示器中,用于日本专利申请公开 2000-154261 的图 10 至 15 中所述的 20-英寸 OCB-模式液晶显示器中,和用于日本专利申请公开 2004-12731 的图 11 中所述的 IPS-模式液晶显示器中时,得到显示出低湿度卷曲的良好液晶显示器。

[0580] (7) 低反射膜的制备

[0581] 根据在由 Japan Institute of Invention and Innovation 发行的 Journal of Technical Disclosure (Laid-Open No. 2001-1745) 中所述的实施例 47,制备低反射膜。由上述方法测量所制备的膜的湿度卷曲。通过实施本发明形成的酰化纤维素膜在形成为低反射膜时产生良好的结果,正如它形成为多片偏振器的情况一样。

[0582] 将本发明的低反射膜层压在下列液晶显示器的最外表面:在日本专利申请公开 10-48420 的实施例 1 描述的液晶显示器、日本专利申请公开 2000-154261 的图 2 至 9 中所述的 20-英寸 VA-模式液晶显示器、日本专利申请公开 2000-154261 的图 10 至 15 中所述的 20-英寸 OCB-模式液晶显示器、日本专利申请公开 2004-12731 的图 11 中所述的 IPS-模式液晶显示器,并且评价得到的液晶显示器。得到的液晶显示器全部良好。

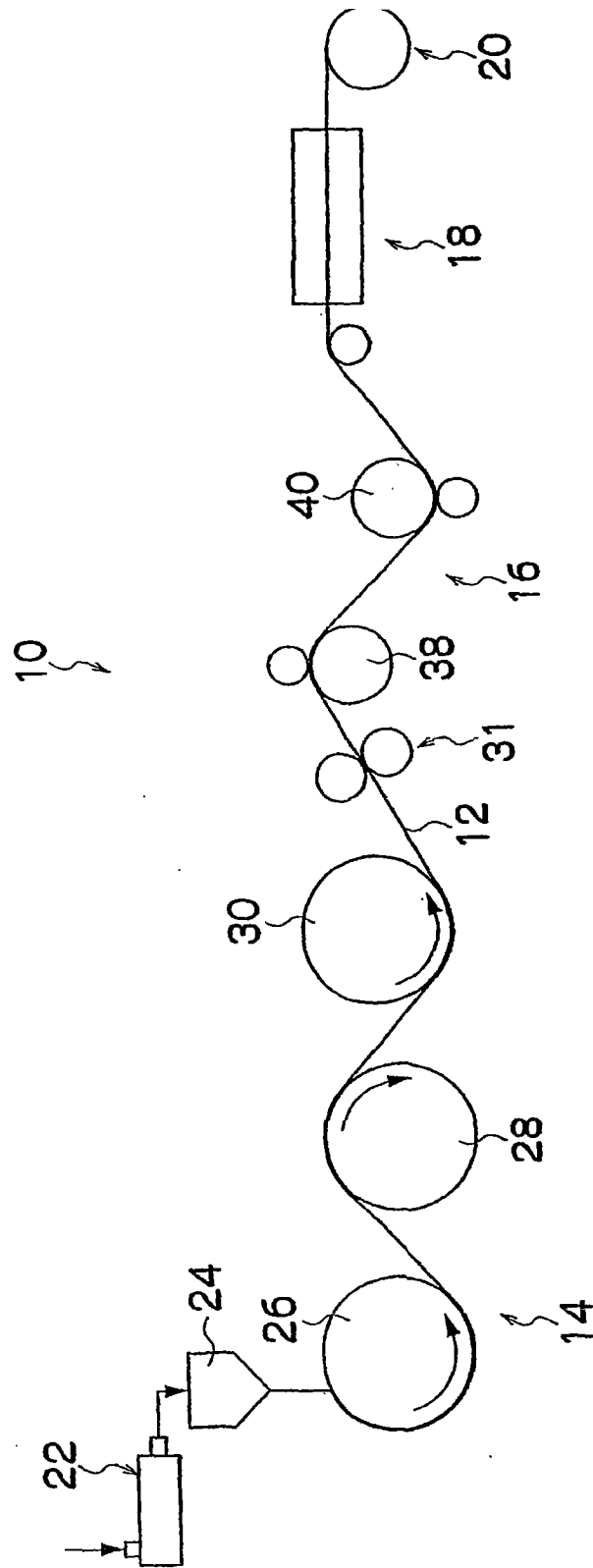


图1

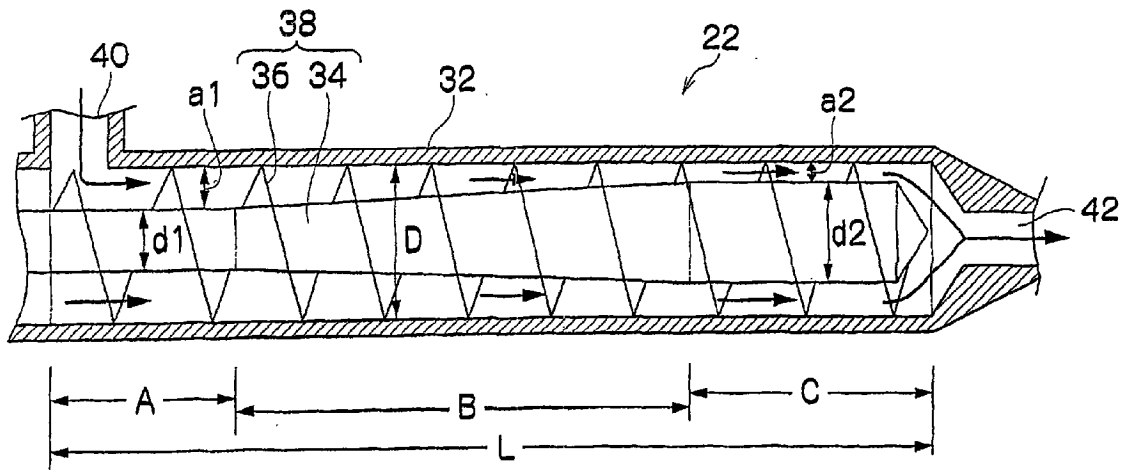


图 2

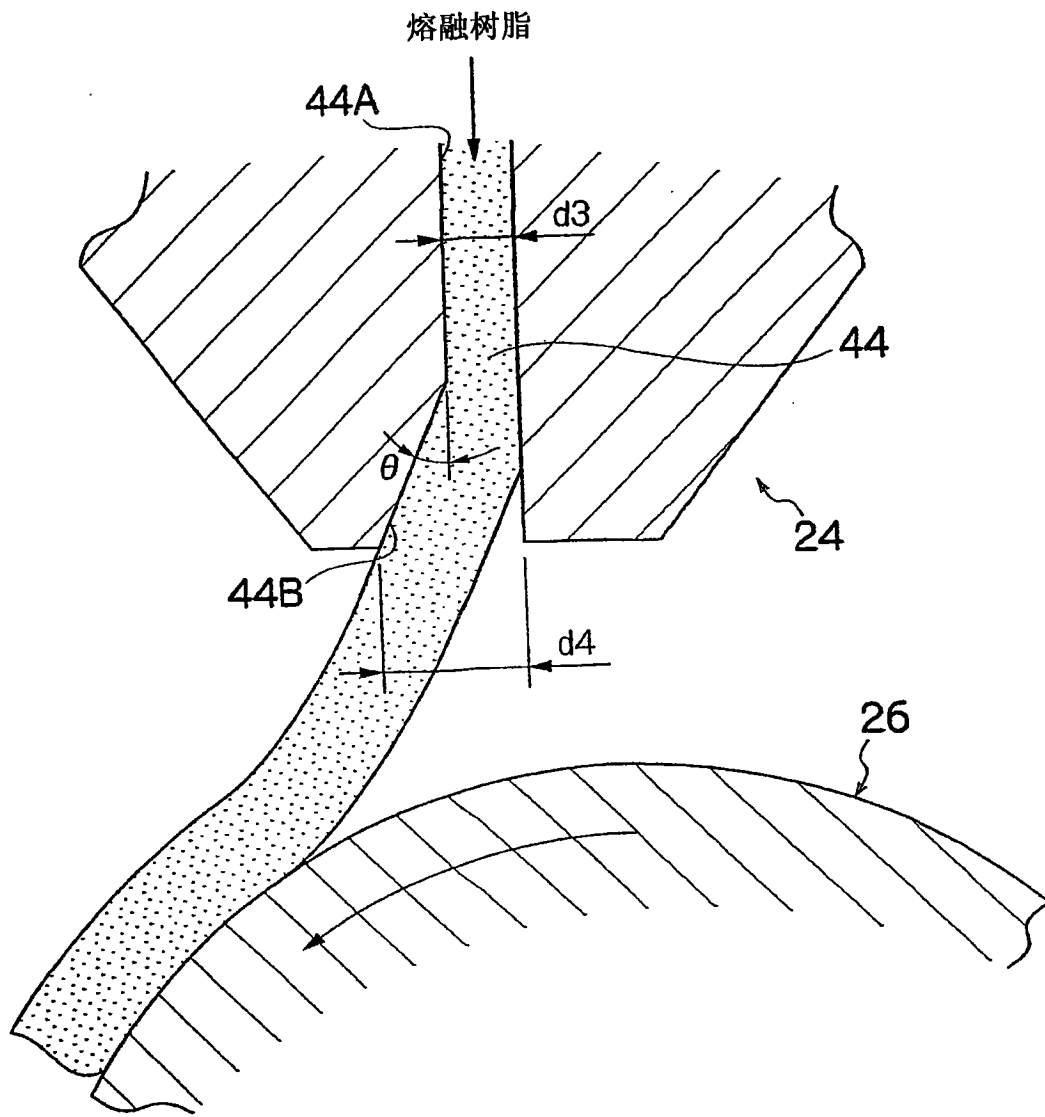


图 3

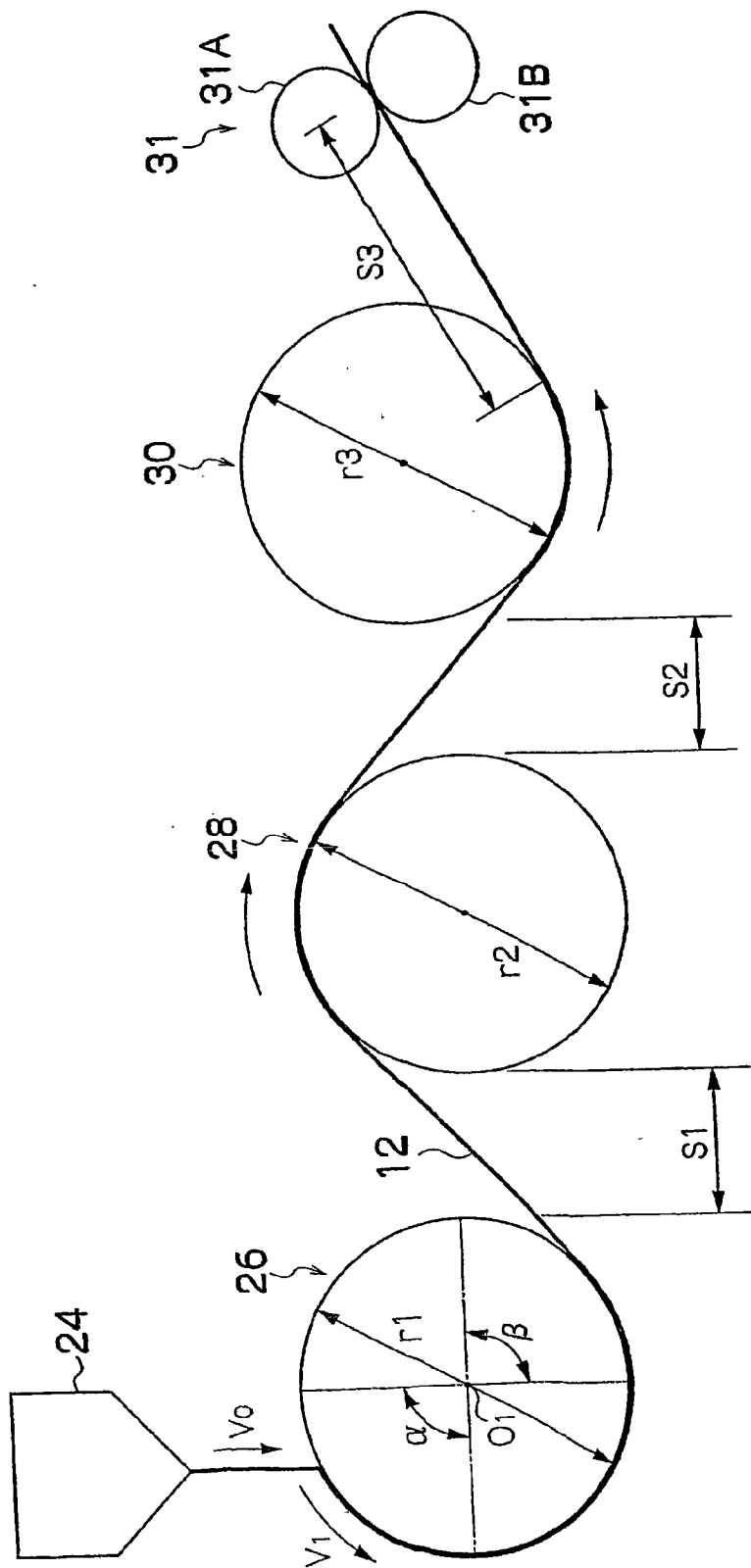


图 4

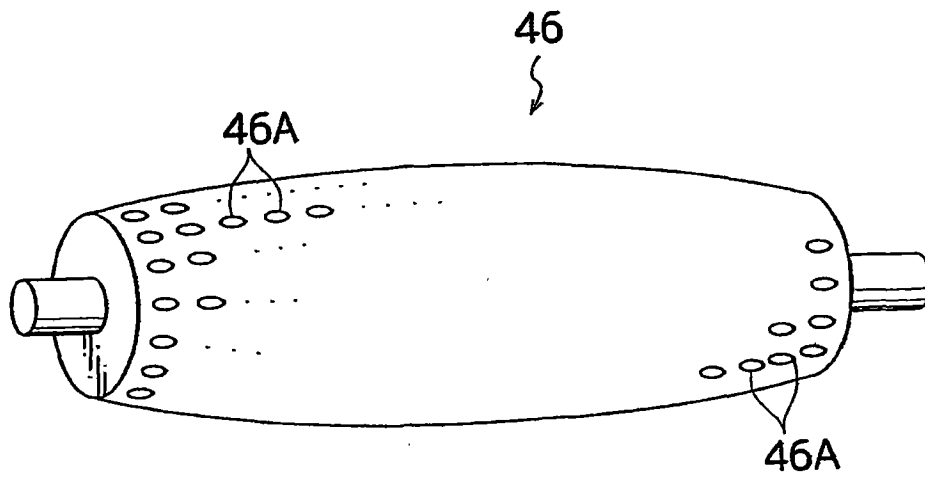


图 5A

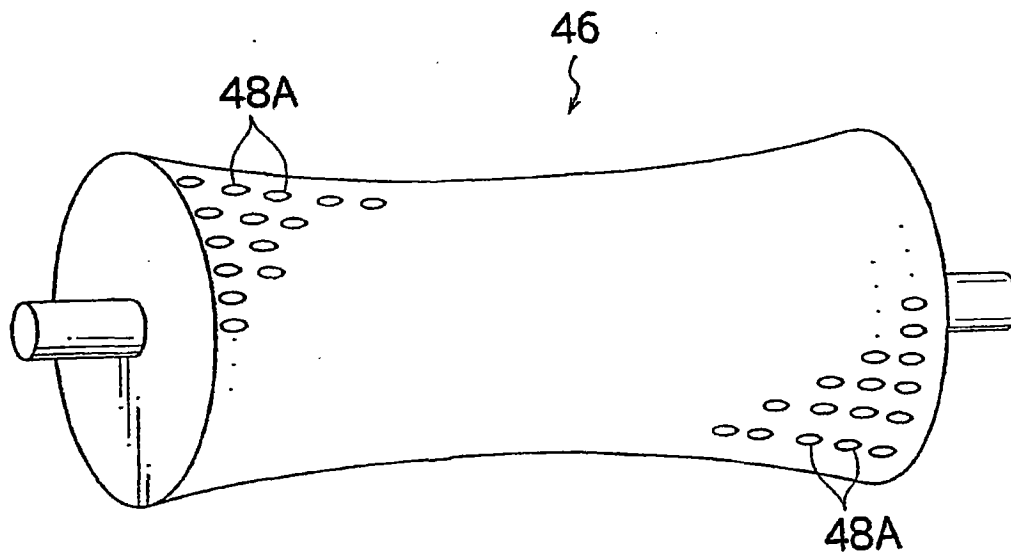


图 5B

|       | 酰化纤维素    |           |          |               |     |       |         | 引出辊表面温度 (°C) | 引出辊的张力 (kgf/mm <sup>2</sup> ) | 宽度方向波纹不均匀性 | 厚度 (μm) |    |     |
|-------|----------|-----------|----------|---------------|-----|-------|---------|--------------|-------------------------------|------------|---------|----|-----|
|       | 取代度      |           |          |               |     |       |         |              |                               |            |         |    |     |
|       | 乙酸酯基 (X) | 丙酸酯基 (Y1) | 丁酰基 (Y2) | Y(Y1 至 Y4 之和) | X+Y | 分子量   | Tg (°C) | Re (nm)      | 波动 (nm)                       | Rth (nm)   | 波动 (nm) |    |     |
| 实施例 1 | 1.0      | -         | 1.7      | 1.7           | 2.7 | 50000 | 125     | 5            | 1                             | 7          | 1       | 优异 | 150 |
| 实施例 2 | 1.0      | -         | 1.7      | 1.7           | 2.7 | 50000 | 125     | 10           | 3                             | 14         | 4       | 优异 | 146 |
| 实施例 3 | 1.0      | -         | 1.7      | 1.7           | 2.7 | 50000 | 125     | 15           | 5                             | 20         | 6       | 优异 | 143 |
| 实施例 4 | 1.0      | -         | 1.7      | 1.7           | 2.7 | 50000 | 125     | 30           | 9                             | 50         | 9.5     | 优异 | 147 |
| 实施例 5 | 1.0      | -         | 1.7      | 1.7           | 2.7 | 50000 | 125     | 8            | 2                             | 11         | 2       | 优异 | 143 |
| 实施例 6 | 1.0      | -         | 1.7      | 1.7           | 2.7 | 50000 | 125     | 70           | 10                            | 85         | 10      | 良好 | 143 |
| 实施例 7 | 1.0      | -         | 1.7      | 1.7           | 2.7 | 50000 | 125     | 40           | 13                            | 50         | 15      | 一般 | 142 |
| 比较例 1 | 1.0      | -         | 1.7      | 1.7           | 2.7 | 50000 | 125     | 100          | 14                            | 110        | 16      | 差  | 130 |

图 6



|        | 酰化纤维素 |         |              |      | 增塑剂 |         | 未拉伸膜     |         | 其它物理性质 |           |       |   |   |    |
|--------|-------|---------|--------------|------|-----|---------|----------|---------|--------|-----------|-------|---|---|----|
|        | X     | Y       |              | X+Y  | 种类  | 厚度 (μm) | Rth (nm) | Re (nm) |        |           |       |   |   |    |
|        |       | 乙酰基的取代度 | 除乙酰基外的基团的取代度 |      |     |         |          |         |        | 除乙酰基外的取代基 | 聚合度   |   |   |    |
| 实施例 1  | 0.11  | 2.81    | 丙酰基          | 2.92 | 190 | 增塑剂 4   | 6.0      | 110     | 3      | 20        | 片式偏振器 | A | 1 | 良好 |
| 实施例 2  | 0.20  | 2.60    | 丙酰基          | 2.80 | 200 | 增塑剂 4   | 8.0      | 80      | 0      | 8         | 片式偏振器 | A | 0 | 良好 |
| 实施例 3  | 0.25  | 2.53    | 丙酰基          | 2.78 | 210 | 增塑剂 4   | 10.0     | 90      | 1      | 16        | 片式偏振器 | B | 0 | 良好 |
| 实施例 4  | 0.40  | 2.30    | 丙酰基          | 2.70 | 170 | 增塑剂 3   | 6.0      | 110     | 5      | 30        | 片式偏振器 | B | 1 | 良好 |
| 实施例 5  | 0.70  | 1.90    | 丙酰基          | 2.60 | 185 | 增塑剂 3   | 9.0      | 95      | 8      | 42        | 片式偏振器 | A | 2 | 良好 |
| 实施例 6  | 1.10  | 1.40    | 丙酰基          | 2.50 | 195 | 增塑剂 3   | 12.0     | 125     | 8      | 58        | 片式偏振器 | A | 2 | 良好 |
| 实施例 7  | 1.80  | 1.05    | 丙酰基          | 2.85 | 160 | 增塑剂 1   | 6.0      | 85      | 10     | 60        | 片式偏振器 | A | 6 | 一般 |
| 实施例 8  | 0.05  | 2.90    | 丙酰基          | 2.95 | 170 | 无       | 0.0      | 75      | 6      | 28        | 片式偏振器 | A | 2 | 良好 |
| 实施例 9  | 0.20  | 1.00    | 丙酰基          | 2.20 | 140 | 增塑剂 2   | 15.0     | 75      | 3      | 41        | 片式偏振器 | B | 1 | 良好 |
| 实施例 10 | 0.10  | 1.95    | 丙酰基          | 2.05 | 150 | 增塑剂 4   | 20.0     | 140     | 2      | 18        | 片式偏振器 | B | 3 | 良好 |
| 实施例 11 | 0.20  | 6.60    | 丁酰基          | 2.80 | 200 | 增塑剂 4   | 8.0      | 80      | 9      | 59        | 片式偏振器 | A | 4 | 一般 |
| 实施例 12 | 1.10  | 1.72    | 丁酰基          | 2.82 | 180 | 增塑剂 4   | 6.0      | 85      | 8      | 55        | 片式偏振器 | A | 5 | 一般 |

增塑剂 1:磷酸联苯二苯酯  
 增塑剂 2:己二酸二辛酯  
 增塑剂 3:甘油二乙酸酯—油酸酯  
 增塑剂 4:聚乙二醇(分子量 600)

式偏振器色调的变化\*: 根据 10 个等级级色调的变化程度 (数字越大表示色调的变化越大)

图 7