(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년09월06일
(11) 등록번호 10-1775731
(24) 등록일자 2017년08월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29C 41/28 (2006.01) *B29C 41/32* (2006.01)
B29C 41/52 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0010569
(22) 출원일자 2011년02월07일
심사청구일자 2015년12월29일
(65) 공개번호 10-2011-0092228
(43) 공개일자 2011년08월17일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-025244 2010년02월08일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP 09323386 A
JP 2005324461 A
KR 1020060044937 A
US 20070262484 A

(73) 특허권자
후지필름 가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2쵸메 26방 30고
(72) 발명자
나카무라 나오키
일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210 후지필름 가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

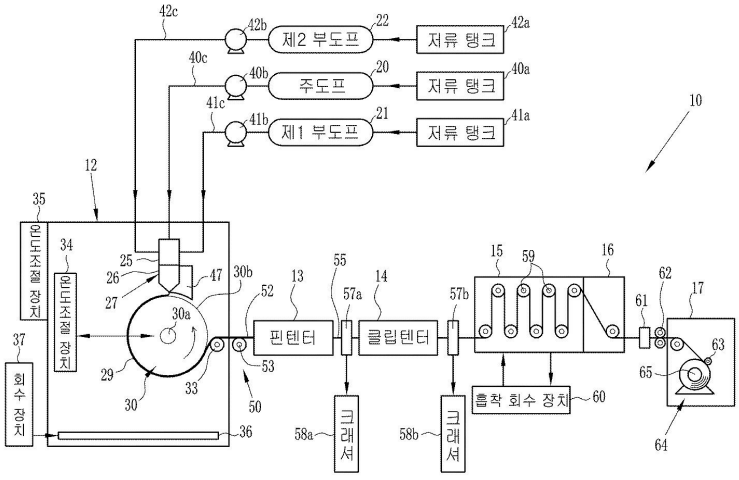
전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 박종철

(54) 발명의 명칭 **유연 장치, 유연 방법 및 용액 제막 방법**

(57) 요 약

피드 블록 본체에는 유로가 형성된다. 유로 중 상류측의 부분에 베인이 배치된다. 베인은 유로의 상류측 부분을 유로로 구획한다. 베인보다 하류측의 유로에는 상류측으로부터 하류측을 향해 합류부 및 적층 도프 유로가 순서대로 형성된다. 주도프는 평균 속도 V20로 출구에서 합류부로 흐른다. 제1 부도프는 평균 속도 V21로 출구에서 합류부로, 또 제2 부도프는 평균 속도 V22로 출구에서 합류부로 흐른다. 합류부에서는 각 도프가 합류한다. 제어부는 V21>V20, V22>V20가 되도록 각 부를 제어한다. 합류부에서는 각 도프가 각각 층을 이루는 적층 도프가 만들어진다.

대 표 도



명 세 서

청구범위

청구항 1

주도프와 상기 주도프보다 점도가 낮은 부도프를 지지체에 동시에 유출해 적층 유연막을 형성하는 블록 상태의 유연 장치로서,

주도프와 부도프가 흐르는 유로 및 상기 주도프와 상기 부도프를 주유로와 부유로로부터 합류부에 송출하는 제어부를 구비하며,

상기 유로는 관통하도록 형성되어 있고, 상기 주도프와 상기 부도프는 서로 상이한 폴리머를 함유하고, 상기 지지체상의 상기 부도프로 이루어지는 부층에 상기 주도프로 이루어지는 주층이 겹쳐지고, 상기 유로는 주유로와 부유로와 합류부를 가지고, 상기 주유로에는 상기 주도프가 흐르고, 상기 부유로에는 상기 부도프가 흐르고, 상기 합류부는 상기 주유로로부터 유출된 상기 주도프와 상기 부유로로부터 유출된 상기 부도프를 합류시켜 상기 주도프와 상기 부도프가 층을 이루는 적층 도프를 만들고,

상기 제어부는 상기 합류부에 있어서 상기 주도프의 평균 유속(VM)이 상기 부도프의 평균 유속(VS)보다 낮아지도록 송출하는 유연 장치.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 제1 상기 부도프가 유통하는 제1 상기 부유로와, 제2 상기 부도프가 유통하는 제2 상기 부유로를 구비하고, 상기 합류부는 상기 주유로로부터 유출된 상기 주도프와 상기 제1 부유로로부터 유출된 상기 제1 부도프와 상기 제2 부유로로부터 유출된 상기 제2 부도프를 합류시키고, 상기 적층 유연막에서는 상기 지지체측으로부터 상기 제1 부도프로 이루어지는 제1 부층, 상기 주층, 상기 제2 부도프로 이루어지는 제2 부층이 순서대로 겹쳐지는 유연 장치.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 주유로의 출구의 면적과 상기 부유로의 출구의 면적을 각각 S로 하고, 상기 주도프가 상기 주유로에 공급되는 체적 유량과 상기 부도프가 상기 부유로에 공급되는 체적 유량을 각각 Q로 할 경우에 상기 주도프의 평균 유속(VM) 및 상기 부도프의 평균 유속(VS)이 각각 Q/S로 나타나는 유연 장치.

청구항 4

제 3 항에 있어서, (상기 부도프의 상기 평균 유속(VS))-(상기 주도프의 상기 평균 유속(VM))의 값이 0.02m/초 이상 0.2m/초 이하인 유연 장치.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 폴리머는 셀룰로오스아실레이트이고, 상기 주도프에 포함되는 폴리머에 있어서의 아실기의 총아실치환도(Z1)는 식 (1)을 만족시키고, 상기 부도프에 포함되는 폴리머에 있어서의 아실기의 총아실치환도(Z2)는 식 (2)을 만족시키는 유연 장치.

식 (1) $2.0<Z1<2.7$

식 (2) $2.7<Z2$

청구항 6

(A) 주폴리머를 포함한 주도프와, 상기 주폴리머와 상이한 부폴리머를 포함하고 상기 주도프보다 저점도인 부도프를 각각 독립하여 송출하는 단계;

(B) 상기 A단계를 거친 상기 주도프와 상기 부도프를 합류부에 합류시켜, 상기 주도프와 상기 부도프가 층을 이루는 적층 도프를 만드는 단계; 및

(C) 상기 적층 도프를 지지체상에 흘려보내, 상기 지지체상의 상기 부도프로 이루어지는 부층에 상기 주도프로

이루어지는 주층이 겹쳐지는 적층 유연막을 상기 지지체상에 형성하는 단계를 포함하고,

상기 A단계에서는 상기 합류부에 있어서의 상기 주도프의 평균 유속(VM)이 상기 합류부에 있어서의 상기 부도프의 평균 유속(VS)보다 낮아지도록 상기 주도프와 상기 부도프를 송출하는 유연 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 A단계에서는 상기 주도프보다 저점도인 제1 부도프 및 제2 부도프를 각각 독립하여 송출하고, 상기 B단계에서는 상기 A단계를 거친 상기 주도프, 상기 제1 부도프 및 상기 제2 부도프를 합류시켜 상기 적층 도프를 만들고, 상기 C단계에서는 상기 지지체측으로부터 상기 제1 부도프로 이루어지는 제1 부층, 상기 주층, 상기 제2 부도프로 이루어지는 제2 부층이 순서대로 겹쳐지는 상기 적층 유연막을 형성하는 유연 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서, 상기 주도프가 유통하는 주유로의 출구와 상기 부도프가 유통하는 부유로의 출구의 각 면적을 S로 하고, 상기 주도프가 상기 주유로에 공급되는 체적 유량과 상기 부도프가 상기 부유로에 공급되는 체적 유량을 각각 Q로 할 경우에 상기 주도프의 평균 유속(VM) 및 상기 부도프의 평균 유속(VS)은 각각 Q/S로 나타내는 유연 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 단계 A에서는 (상기 부도프의 상기 평균 유속(VS))-(상기 주도프의 상기 평균 유속(VM))의 값이 0.02m/초 이상 0.2m/초 이하가 되도록 상기 주도프와 상기 부도프를 송출하는 유연 방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서, 상기 폴리머는 셀룰로오스아실레이트이고, 상기 주도프에 포함되는 폴리머에 있어서의 아실기의 총아실치환도(Z1)는 식 (1)을 만족시키고, 상기 부도프에 포함되는 폴리머에 있어서의 아실기의 총아실치환도(Z2)는 식 (2)을 만족시키는 유연 방법.

식 (1) $2.0<Z1<2.7$

식 (2) $2.7<Z2$

청구항 11

(A) 주폴리머를 포함한 주도프와, 상기 주폴리머와 상이한 부폴리머를 포함하고 상기 주도프보다 저점도인 부도프를 각각 독립하여 송출하는 단계;

(B) 상기 A단계를 거친 상기 주도프와 상기 부도프를 합류부에 합류시켜, 상기 주도프와 상기 부도프가 층을 이루는 적층 도프를 만드는 단계;

(C) 상기 적층 도프를 지지체상에 흘려보내, 상기 지지체상의 상기 부도프로 이루어지는 부층에 상기 주도프로 이루어지는 주층이 겹쳐지는 적층 유연막을 상기 지지체상에 형성하는 단계;

(D) 상기 적층 유연막을 상기 지지체로부터 박리하는 단계; 및

(E) 박리된 상기 적층 유연막을 건조시키는 단계를 포함하고,

상기 A단계에서는 상기 합류부에 있어서의 상기 주도프의 평균 유속(VM)이 상기 합류부에 있어서의 상기 부도프의 평균 유속(VS)보다 낮아지도록 상기 주도프와 상기 부도프를 송출하는 유연 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 복수의 층을 가지는 적층 유연막을 형성하는 유연 장치, 유연 방법과 적층 필름을 만드는 용액 제막 방법에 관한 것이다. 특히, 각 층에 포함되는 폴리머가 서로 상이한 적층 유연막을 형성하는 유연 장치, 유연 방법 및 각 층에 포함되는 폴리머가 서로 상이한 적층 필름을 만드는 용액 제막 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폴리머 필름(이하, 필름이라고 칭한다)은 경량이며 성형이 용이하다. 이 때문에 광투과성을 가지는 필름은 광학 필름으로서 다방면에 이용되고 있다. 그 중에서도 셀룰로오스아실레이트 등을 이용한 셀룰로오스에스테르계 필름은 사진 감광용 필름을 비롯해 편광판의 보호 필름이나 위상차 필름 등의 광학 필름에 이용되어 있다. 편광판의 보호 필름이나 위상차 필름은 최근 시장이 확대되고 있는 액정표시장치의 구성 부재이다.

[0003] 필름의 주된 제조 방법으로서는 용융압출 방법과 용액 제막 방법이 있다. 용융압출 방법은 폴리머를 용융시킨 후, 압출기로 압출하여 필름을 제조하는 방법이다. 용융압출 방법은 생산성이 높고, 설비 코스트도 비교적 저가인 등의 특징을 가진다. 그러나, 필름의 두께를 조정하는 것이 어려울 뿐만 아니라 필름상에 세세한 줄무늬가 생기는 고장이 발생하기 쉽다. 한편 용액 제막 방법은 폴리머와 용제를 포함한 폴리머 용액(이하, 도프라고 칭한다)으로부터 필름을 제조하는 방법이다. 구체적으로는 도프를 지지체 상에 흘려보내 지지체 상에 유연막을 형성한다. 다음으로 유연막이 반송 가능하게 된 후, 이것을 지지체로부터 벗겨 습윤 필름으로 한다. 그리고 이 습윤 필름으로부터 용제를 증발시켜 필름으로 하는 방법이다. 용액 제막 방법은 용융압출 방법에 비하여, 필름의 두께 조절이 용이하고, 필름 표면상태를 양호한 것으로 하는 것이 용이하다. 또한 용액 제막 방법은 함유이물이 적은 필름을 얻을 수 있다. 이러한 점에서, 광학 필름은 주로 용액 제막 방법으로 제조되어 있다.

[0004] 용액 제막 방법을 이용해 필름을 제조하면, 필름의 표면에 미소한 요철이 생기는 고장이 발생하는 경우가 있다. 이 고장은 이른바 샤크스킨고장이다. 이 샤크스킨고장은 제막속도의 증대나 유연시의 도프의 온도가 일정한 값 이하로 되는 것에 의해, 현저하게 발생하는 것이 알려져 있다. 제막속도란 즉 지지체의 주행 속도이다.

[0005] 또 지지체로부터 유연막을 박리할 때, 유연막의 일부가 지지체에 잔류하는 고장(이하, 박리 잔류 고장이라고 칭한다)이 문제가 된다. 박리 잔류 고장은 도프에 포함되는 폴리머 분자 및 지지체 표면에 있는 원자 또는 분자의 상호작용(예를 들면 화학 결합)에 기인하는 것이라고 생각되어 있다. 박리 잔류 고장이 발생하면, 잔류물을 없애기 위하고, 용액 제막 방법을 일단 정지할 필요가 있다. 이 결과, 생산 효율이 저하되어 버린다. 박리 잔류 고장은 지지체의 주행 속도의 증대나 유연시의 도프의 폴리머 농도의 증대에 의해, 현저하게 발생하는 것이 알려져 있다.

[0006] 샤크스킨고장이나 박리 잔류 고장을 억제하는 방법으로서 예를 들면 일본 공개특허공보 2009-066943호에 기재된 방법이 있다. 이 방법은 종래 이용하고 있던 도프(이하, 주도프라고 칭한다)와 함께, 주도프보다 폴리머 농도가 낮은 도프(이하, 부도프라고 칭한다)를 동시에 유연하고, 적층 유연막을 지지체상에 형성하는 방법이다. 적층 유연막은 주도프를 포함한 주층 및 부도프를 포함한 부층이 층을 이루는 것이다. 일본 공개특허공보 2009-066943호의 적층 유연막에서는 지지체측으로부터 순서대로, 제1 부층, 주층, 제2 부층이 겹쳐진다. 제2 부층은 적층 유연막의 표측의 면에 노출된다. 제1 부층은 제1 부도프로 이루어진다. 주층은 주도프로 이루어진다. 제2 부층은 제2 부도프로 이루어진다. 이러한 방법에 의하면, 제2 부층을 이루는 제2 부도프의 점도가 낮기 때문에 샤크스킨고장을 억제하는 것이 가능해진다. 또 적층 유연막의 지지체측의 면에 위치하는 제1 부층에 있어서의 폴리머 농도가 낮기 때문에 박리 잔류 고장을 억제하는 것이 가능해진다. 이렇게 하여, 제1 부층, 주층 및 제2 부층이 순서대로 겹쳐지는 적층 필름을 제조할 수 있다.

[0007] 그런데, 필름에 요구되는 광학 특성에 따라서는 주층에 포함되는 폴리머로서, 지지체로부터의 박리성이 낮은 것을 채용하지 않을 수 없다. 이러한 경우에 지지체로부터의 박리성이 낮은 폴리머가 제1 부층에도 포함되게 되면, 적층 유연막의 박리성이 저하되어 버린다. 이러한 경우에는 제1 부도프에 포함되는 폴리머로서, 주도프에 포함되는 폴리머보다 지지체로부터의 박리성이 높은 것을 채용할 필요가 있다.

[0008] 그런데, 도 7 및 도 8에 나타낸 바와 같이, 시선 A로 나타내는 주행 방향(이하, A방향이라고 칭한다)으로 주행하는 지지체(190) 상에 함유하는 폴리머가 상이한 복수의 도프를 동시에 흘려보내면, 지지체(190) 상에 형성한 적층 유연막(195)에 두께 편차(198)가 다발해 버린다. 이 두께 편차(198)는 주도프로 이루어지는 주층(200)과 제1 부도프로 이루어지는 제1 부층(201)과의 계면의 불안정화에 기인한다. 계면의 불안정화란 주층(200)을 이루는 주도프의 일부가 제1 부층(201)에 들어가는 현상을 나타낸다. 또 주도프 및 제1 부도프에 더해 주도프와 상이한 폴리머를 포함한 제2 부도프를 A방향으로 주행하는 지지체(190) 상에 동시에 흘려보냈을 경우에 주층(200)을 이루는 주도프의 일부가 제2 부도프로 이루어지는 제2 부층(202)으로 들어간다. 이 결과, 두께 편차가 발생해 버린다. 그리고 두께 편차가 발생한 적층 유연막(195)를 그대로 건조 공정에 도입해도, 최종적으로 얻어지는 적층 필름에는 두께 편차가 남아 버린다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 서로 상이한 폴리머를 포함하는 층을 가지는 적층 유연막을 형성하는 유연 장치 및 유연 방법 및 적층 필름을 만드는 용액 제막 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 주도프와 상기 주도프보다 점도가 낮은 부도프를 지지체에 동시에 유출해 적층 유연막을 형성하는 블록 형상의 유연 장치이며, 이 유연 장치는 유로와 제어부를 구비하는 것을 특징으로 한다. 유로는 주도프와 부도프가 흐른다. 이 유로는 관통하도록 형성되어 있다. 상기 주도프와 상기 부도프는 서로 상이한 폴리머를 함유한다. 상기 지지체상의 상기 부도프로 이루어지는 부층에 상기 주도프로 이루어지는 주층이 겹쳐진다. 상기 유로는 주유로와 부유로와 합류부를 가진다. 상기 주유로에는 상기 주도프가 흐른다. 상기 부유로에는 상기 부도프가 흐른다. 상기 합류부는 상기 주유로로부터 유출된 상기 주도프와 상기 부유로로부터 유출된 상기 부도프를 합류시켜 상기 주도프와 상기 부도프가 층을 이루는 적층 도프를 만든다. 제어부는 상기 주도프와 상기 부도프를 상기 주유로와 상기 부유로로부터 상기 합류부로 송출한다. 상기 제어부는 상기 합류부에 있어서 상기 주도프의 평균 유속(VM)이 상기 부도프의 평균 유속(VS)보다 낮아지도록 송출한다.

[0011] 이 유연 장치는 제1 상기 부유로와 제2 상기 부유로를 구비하는 것이 바람직하다. 제1 부유로에는 제1 상기 부도프가 유통한다. 제2 상기 부유로에는 제2 상기 부도프가 유통한다. 상기 합류부는 상기 주유로로부터 유출된 상기 주도프와, 상기 제1 부유로로부터 유출된 상기 제1 부도프와, 상기 제2 부유로로부터 유출된 상기 제2 부도프를 합류시킨다. 상기 적층 유연막에서는 상기 지지체측으로부터, 상기 제1 부도프로 이루어지는 제1 부층, 상기 주층, 상기 제2 부도프로 이루어지는 제2 부층이 순서대로 겹쳐진다.

[0012] 상기 주유로의 출구의 면적과 상기 부유로의 출구의 면적을 각각 S로 한다. 상기 주도프가 상기 주유로에 공급되는 체적 유량과 상기 부도프가 상기 부유로에 공급되는 체적 유량을 각각 Q로 한다. 이 때, 상기 주도프와 상기 부도프의 평균 유속이 각각 Q/S로 나타나는 것이 바람직하다.

[0013] (상기 부도프의 상기 평균 유속(VS))-(상기 주도프의 상기 평균 유속(VM))의 값이 0.02m/초 이상 0.2m/초 이하인 것이 바람직하다.

[0014] 상기 폴리머는 셀룰로오스아실레이트이고, 상기 주도프에 포함되는 폴리머에 있어서의 아실기의 총아실치환도(Z1)는 식 (1)을 만족시키고, 상기 부도프에 포함되는 폴리머에 있어서의 아실기의 총아실치환도(Z2)는 식 (2)을 만족시키는 것이 바람직하다.

[0015] 식 (1) $2.0<Z1<2.7$

[0016] 식 (2) $2.7<Z2$

[0017] 본 발명의 유연 방법은 송출 단계(A단계)와, 합류 단계(B단계)와, 막형성 단계(C단계)를 구비하는 것을 특징으로 한다. A단계는 주폴리머를 포함한 주도프와, 상기 주폴리머와 상이한 부폴리머를 포함하고, 상기 주도프보다 저점도인 부도프를 각각 독립하여 송출한다. B단계는 상기 A단계를 거친 상기 주도프와 상기 부도프를 합류시켜, 상기 주도프와 상기 부도프가 층을 이루는 적층 도프를 만든다. C단계는 상기 적층 도프를 상기 지지체상에 흘려보내, 상기 지지체상의 상기 부도프로 이루어지는 부층에 상기 주도프로 이루어지는 주층이 겹쳐지는 적층 유연막을 상기 지지체상에 형성한다. 여기서, 상기 A단계에서는 상기 합류부에 있어서의 상기 주도프의 평균 유속(VM)이 상기 합류부에 있어서의 상기 부도프의 평균 유속(VS)보다 낮아지도록, 상기 주도프와 상기 부도프를 송출한다.

[0018] 이 유연 방법에 있어서, 상기 A단계에서는 상기 주도프보다 저점도인 제1 부도프 및 제2 부도프를 각각 독립하여 송출하는 것이 바람직하다. 상기 B단계에서는 상기 A단계를 거친 상기 주도프, 상기 제1 부도프 및 상기 제2 부도프를 합류시켜, 상기 적층 도프를 만드는 것이 바람직하다. 상기 C단계에서는 상기 지지체측으로부터, 상기 제1 부도프로 이루어지는 제1 부층, 상기 주층, 상기 제2 부도프로 이루어지는 제2 부층이 순서대로 겹쳐지는 상기 적층 유연막을 형성하는 것이 바람직하다.

[0019] 상기 주도프가 유통하는 주유로의 출구와 상기 부도프가 유통하는 부유로의 출구의 각 면적을 S로 한다. 상기 주도프가 상기 주유로에 공급되는 체적 유량과 상기 부도프가 상기 부유로에 공급되는 체적 유량을 각각 Q로 한

다. 이 때, 상기 주도프와 상기 부도프의 평균 유속은 각각 Q/S로 나타내는 것이 바람직하다.

[0020] 상기 단계 A에서는 (상기 부도프의 상기 평균 유속(VS))-(상기 주도프의 상기 평균 유속(VM))의 값이 0.02m/초 이상 0.2m/초 이하가 되도록 상기 주도프와 상기 부도프를 송출하는 것이 바람직하다.

[0021] 상기 폴리머는 셀룰로오스아실레이트이고, 상기 주도프에 포함되는 폴리머에 있어서의 아실기의 총아실치환도(Z1)는 식 (1)을 만족시키고, 상기 부도프에 포함되는 폴리머에 있어서의 아실기의 총아실치환도(Z2)는 식 (2)을 만족시키는 것이 바람직하다.

[0022] 식 (1) $2.0<Z1<2.7$

[0023] 식 (2) $2.7<Z2$

[0024] 본 발명의 용액 제막 방법은 송출 단계(A단계)와 합류 단계(B단계)와 막형성 단계(C단계)와 박리 단계(D단계)와 건조 단계(E단계)를 구비하는 것을 특징으로 한다. A단계는 주폴리머를 포함한 주도프와 상기 주폴리머와 상이한 부폴리머를 포함하고, 상기 주도프보다 저점도인 부도프를 각각 독립하여 송출한다. B단계는 A단계를 거친 상기 주도프와 상기 부도프와 합류시켜, 상기 주도프와 상기 부도프가 층을 이루는 적층 도프를 만든다. C단계는 상기 적층 도프를 상기 지지체상에 흘려보내, 상기 지지체상의 상기 부도프로 이루어지는 부층에 상기 주도프로 이루어지는 주층이 겹쳐지는 적층 유연막을 상기 지지체상에 형성하는 것. D단계는 상기 적층 유연막을 상기 지지체로부터 박리한다. E단계는 박리된 상기 적층 유연막을 건조한다. 여기서, 상기 A단계에서는 상기 합류부에 있어서의 상기 주도프의 평균 유속(VM)이 상기 합류부에 있어서의 상기 부도프의 평균 유속(VS)보다 낮아지도록, 상기 주도프와 상기 부도프를 송출한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명은 고점도인 주도프와 저점도인 부도프의 합류에 의해, 각 도프가 층을 이루는 적층 도프를 만드는 합류부에 있어서, 주도프의 평균 유속이 부도프의 평균 유속보다 낮다. 이 때문에 상이한 폴리머를 포함한 도프간의 계면이 안정된다. 따라서 본 발명에 의하면, 계면의 불안정화에 기인하는 두께 편차를 방지하면서, 면 형상이 뛰어나고 원하는 특성을 가지는 적층 구조의 광학 필름을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 상기 목적 및 이점은 첨부하는 도면을 참조하여, 바람직한 실시예의 상세한 설명을 읽는 것에 의해, 당업자가 용이하게 이해할 수 있을 것이다.

도 1은 제1 용액 제막 설비의 개요를 나타내는 설명도이다.

도 2는 유연실 내에 마련된 유연 장치의 개요를 나타내는 사시도이다.

도 3은 YZ평면에 있어서의 피드 블록 및 유연 다이의 단면도이다.

도 4는 베인 및 디스트리뷰션 핀의 개요를 나타내는 사시도이다.

도 5는 YZ평면에 있어서의 합류부 근방의 단면도이다.

도 6은 제2 용액 제막 설비의 개요를 나타내는 설명도이다.

도 7은 두께 편차가 발생된 적층 유연막의 개요를 나타내는 평면도이다.

도 8은 두께 편차가 발생된 적층 유연막의 개요를 나타내는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] (용액 제막 설비)

[0028] 용액 제막 설비(10)는 도 1에 나타낸 바와 같이, 유연실(12)과, 핀텐터(13)와, 클립텐터(14)와, 건조실(15)과, 냉각실(16)과, 권취실(17)을 가진다.

[0029] 유연실(12)에는 유연 장치(27)와 유연드럼(30)과 박리 롤러(33)와 온도조절 장치(34, 35)와 응축기(콘덴서)(36)와 회수 장치(37)가 구비되어 있다. 유연 장치(27)는 피드 블록(25) 및 유연 다이(26)를 가진다. 피드 블록(25)은 폴리머 및 용제를 포함한 3종류의 도프로부터, 후술하는 적층 도프를 만든다. 3종류의 도프란 즉 주도프(20), 제1 부도프(21) 및 제2 부도프(22)이다. 유연 다이(26)는 적층 도프를 유출한다. 유연드럼(30)은 적층 도

프의 지지체이며, 적층 도프로부터 적층 유연막(29)을 형성한다. 박리 롤러(33)는 유연드럼(30)으로부터 적층 유연막(29)을 박리한다.

[0030] 제1 부도프(21)에 포함되는 폴리머(이하, 제1 부폴리머라고 칭한다)는 주도프(20)에 포함되는 폴리머(이하, 주폴리머라고 칭한다)와 상이하다. 제2 부도프(22)에 포함되는 폴리머(이하, 제2 부폴리머라고 칭한다)는 주폴리머와 상이한 것이어도 되고, 동일한 것이어도 된다. 또 제2 부폴리머는 제1 부폴리머와 동일해도 되고, 상이한 것이어도 된다.

[0031] 주폴리머 및 제1 부폴리머는 셀룰로오스아실레이트인 것이 바람직하다. 그리고 주폴리머 및 제1 부폴리머가 셀룰로오스아실레이트인 경우, 주폴리머에 있어서의 아실기의 총아실치환도(Z1)는 제1 부폴리머에 있어서의 아실기의 총아실치환도(Z2)보다 낮은 것이 바람직하다. 특히, 주폴리머에 있어서의 아실기의 총아실치환도(Z1)는 식 (1)을 만족시키고, 제1 부폴리머에 있어서의 아실기의 총아실치환도(Z2)는 식 (2)을 만족시킨다. 각 폴리머의 자세한 것은 후술한다.

[0032] 식 (1) $2.0<Z1<2.7$

[0033] 식 (2) $2.7<Z2$

[0034] 리타데이션의 파장분산성의 관점에서, 주폴리머에 이용하는 셀룰로오스아실레이트의 아세틸기의 치환도 X1 및 탄소수 3 이상의 아실기의 치환도의 합계 Y1는 하기 식 (3) 및 (4)을 만족시키는 것이 바람직하다. 또 X1와 Y1는 상기 식 (1)의 상기 Z1와의 사이에 $X1+Y1=Z1$의 관계가 성립된다.

[0035] 식 (3) $1.0<X1<2.7$

[0036] 식 (4) $0\leq Y1<1.5$

[0037] 리타데이션의 파장분산성의 관점에서, 제1 부폴리머에 이용하는 셀룰로오스아실레이트의 아세틸기의 치환도 X2 및 탄소수 3 이상의 아실기의 치환도의 합계 Y2는 하기 식 (5) 및 (6)을 만족시키는 것이 바람직하다. 또 X2와 Y2는 상기 식 (2)의 Z2와의 사이에 $X2+Y2=Z2$의 관계가 성립된다.

[0038] 식 (5) $1.2<X2<3.0$

[0039] 식 (6) $0\leq Y2<1.5$

[0040] 제1 부도프(21)는 주도프(20)보다 점도가 낮고, 제2 부도프(22)는 주도프(20)보다 점도가 낮다. 각 도프(20~22)의 점도는 JIS K 7117에 근거해 구할 수 있다. 각 도프의 점도는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 주도프(20)의 점도는 40Pa·초 이상 150Pa·초 이하인 것이 바람직하고, 50Pa·초 이상 100Pa·초 이하인 것이 보다 바람직하다. 또 제1 부도프(21)나 제2 부도프(22)의 점도는 20Pa·초 이상 80Pa·초 이하인 것이 바람직하고, 30Pa·초 이상 50Pa·초 이하인 것이 보다 바람직하다. 또 제1 부도프(21)의 점도와 제2 부도프(22)의 점도는 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0041] 또 주도프(20)에 포함되는 폴리머 농도는 15 중량% 이상 30 중량% 이하인 것이 바람직하고, 20 중량% 이상 25중량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 제1 부도프(21)에 포함되는 폴리머 농도는 10 중량% 이상 25중량% 이하인 것이 바람직하고, 15 중량% 이상 25중량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 19 중량% 이상 22 중량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 제2 부도프(22)에 포함되는 폴리머 농도는 10 중량% 이상 25중량% 이하인 것이 바람직하고, 15 중량% 이상 25중량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 19 중량% 이상 22 중량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0042] 응축기(36)는 유연실(12) 내의 분위기에 포함되는 용제를 응축한다. 도시하지 않은 제어부의 제어하에서, 회수장치(37)는 응축기(36)에 의해 액화된 용제를 회수하고, 유연실(12) 내의 분위기의 가스 이슬점(TR)을 소정 범위로 유지한다. 가스 이슬점이란 유연실(12) 내의 분위기에 포함되는 용제가 응축하는 온도이다. 회수된 용제는 재생장치로 재생된 후에 도프 조제용 용제로서 재이용된다. 제어부의 제어하에서, 온도조절 장치(35)는 유연실(12) 내의 분위기의 온도를 소정 범위로 유지한다.

[0043] 유연드럼(30)은 축방향이 수평이 되도록 배치되고, 축을 중심으로 회전 가능하게 되어 있다. 유연드럼(30)은 제어부의 제어하에서, 도시하지 않은 구동장치에 의해 축(30a)을 중심으로 회전한다. 유연드럼(30)의 회전에 의해, 둘레면(30b)은 소정 속도(예를 들면 50m/분 이상 200m/분 이하)로 주행한다. 유연드럼(30)에는 온도조절 장치(34)가 접속한다. 온도조절 장치(34)는 전열매체의 온도를 조절하는 온도 조절부를 내장한다. 온도조절 장치(34)는 온도 조절부 및 유연드럼(30) 내에 마련되는 유로와의 사이에서 원하는 온도로 조절된 전열매체를 순환시킨다. 이 전열매체의 순환에 의해, 유연드럼(30)의 둘레면(30b)의 온도를 원하는 온도로 유지할 수 있다.

[0044] 유연드럼(30)은 스테인리스로 제조한 것이 바람직하고, 충분한 내부식성과 강도를 가지도록 SUS316로 제조한 것이 보다 바람직하다. 유연드럼(30)의 둘레면(30b)에 실시되는 크롬 도금 처리는 비커스 경도 Hv700 이상, 막두께 2㎛ 이상의 이른바 경질 크롬 도금인 것이 바람직하다.

[0045] 주도프(20)가 저장되는 저류 탱크(40a)는 펌프(40b)를 가지는 배관(40c)에 의해, 피드 블록(25)과 연통한다. 마찬가지로 하여 제1 부도프(21)가 저장되는 저류 탱크(41a)는 펌프(41b)를 가지는 배관(41c)에 의해, 피드 블록(25)과 연통하고, 제2 부도프(22)가 저장되는 저류 탱크(42a)는 펌프(42b)를 가지는 배관(42c)에 의해, 피드 블록(25)과 연통한다.

[0046] 도 2 및 도 3에 나타낸 바와 같이, 피드 블록(25)은 배관(40c~42c)으로부터 보내진 각 도프(20~22)를 합류시켜, 적층 도프(45)를 만들고, 소정 유량의 적층 도프(45)를 유연 다이(26)에 보낸다. 그리고 유연 다이(26)는 회전하는 유연드럼(30)의 둘레면(30b)을 향해 유출구로부터 적층 도프(45)를 유출한다. 유출된 적층 도프(45)는 유연드럼(30)의 둘레면(30b) 상에 적층 유연막(29)을 형성한다.

[0047] 적층 유연막(29)은 주층과 제1 부층과 제2 부층을 가진다. 주층은 주도프(20)로 이루어진다. 제1 부층은 제1 부도프로 이루어진다. 제2 부층은 제2 부도프로 이루어진다. 제1 부층은 둘레면(30b)에 접하는 적층 유연막(29)의 표면측에 위치하고, 제2 부층은 적층 유연막(29)의 노출면에 위치하고, 주층은 제1 부층과 제2 부층 사이에 위치한다.

[0048] 유연드럼(30)은 적층 유연막(29)을 냉각한다. 냉각에 의해 겔화가 진행되고, 적층 유연막(29)은 반송이 가능한 상태가 된다. 이렇게 하여, 적층 유연막(29)은 박리 롤러(33)에 의해 유연드럼(30)으로부터 박리된 후, 습윤 필름(52)으로서 반송된다.

[0049] 도 1에 나타낸 바와 같이, 감압 챔버(47)를 유연 다이(26)에 대해 둘레면(30b)의 주행 방향의 상류측에 배치해도 된다. 감압 챔버(47)는 유연 비드의 주행 방향 상류측을 원하는 압력까지 감압한다. 도시하지 않은 제어부의 제어하에서, 감압 챔버(47)는 유연 비드의 상류측의 압력이 하류측의 압력보다 낮아지도록, 유연 비드의 주행 방향 상류측을 감압할 수 있다. 유연 비드의 상류측과 하류측의 압력차는 10Pa 이상 2000Pa 이하인 것이 바람직하다.

[0050] 유연실(12)의 하류에는 핀텐터(13), 클립텐터(14), 건조실(15), 냉각실(16) 및 권취실(17)이 순서대로 설치되어 있다. 유연실(12) 및 핀텐터(13) 사이에 마련되는 이동부(50)에는 박리 롤러(33)에 의해 박리된 습윤 필름(52)를 핀텐터(13)에 도입하는 롤러(53)가 배치된다. 도시하지 않은 송풍 장치는 롤러(53)로 반송되는 습윤 필름(52)에 소정의 바람을 쐬인다.

[0051] 핀텐터(13)는 습윤 필름(52)의 양측 가장자리부를 관통해 유지하는 다수의 핀 플레이트를 가지고, 이 핀 플레이트가 궤도 상을 주행한다. 핀 플레이트에 의해 주행하는 습윤 필름(52)에 대해 건조풍이 보내지고, 습윤 필름(52)은 건조되어 적층 필름(55)이 된다.

[0052] 클립텐터(14)는 적층 필름(55)의 폭방향 양측 가장자리부를 파지하는 다수의 클립을 가지고, 이 클립이 연신 궤도 상을 주행한다. 클립에 의해 주행하는 적층 필름(55)에 대해 건조풍이 보내지고, 적층 필름(55)에는 폭방향으로의 연신 처리와 함께 건조 처리가 실시된다. 또 클립텐터(14)는 생략해도 된다.

[0053] 핀텐터(13)의 하류에는 가장자리 절단 장치(57a)가 설치되어 있고, 클립텐터(14)의 하류에는 가장자리 절단 장치(57b)가 설치되어 있다. 가장자리 절단 장치(57a, 57b)는 적층 필름(55)의 폭방향 양측 가장자리부를 잘라낸다. 잘려진 양측 가장자리부는 송풍에 의해 크래셔(58a, 58b)에 보내지고, 파쇄되어 도프 등의 원료로서 재이용된다.

[0054] 건조실(15)에는 다수의 롤러(59)가 설치되어 있고, 이들에 적층 필름(55)이 감겨져 반송된다. 건조실(15) 내의 분위기의 온도나 습도 등은 도시하지 않은 공기조절기에 의해 조절되고 있고, 건조실(15)의 통과에 의해 적층 필름(55)의 건조 처리가 행해진다. 건조실(15)에는 흡착 회수 장치(60)가 접속되어 있고, 적층 필름(55)으로부터 증발된 용제가 흡착 회수된다.

[0055] 건조실(15)의 출구측에는 냉각실(16)이 형성되어 있고, 이 냉각실(16)에서 적층 필름(55)이 실온이 될 때까지 냉각된다. 냉각실(16)의 하류에는 강제 제전장치(제전바)(61)가 설치되어 있고, 이 강제 제전장치(61)에 의해 적층 필름(55)이 제전된다. 또 강제 제전장치(61)의 하류측에는 널링 부여 롤러(62)가 설치되어 있고, 이 널링 부여 롤러(62)에 의해 적층 필름(55)의 양측 가장자리부에 널링이 부여된다. 권취실(17)에는 프레스 롤러(63)를 가지는 권취기(64)가 설치되어 있어 있고, 적층 필름(55)이 권취심(65)에 롤형상으로 권취된다.

[0056] 권취심(65)으로부터 송출된 적층 필름(55)에 연신 처리를 실시해도 된다. 연신 처리는, 예를 들면 클립텐터(14)로 행할 수 있다.

[0057] 다음으로 도 2 및 도 3을 이용해 피드 블록(25) 및 유연 다이(26)의 상세한 것에 대하여 설명한다. 이하의 설명에 있어서, 피드 블록(25)의 폭방향을 X방향으로 하고, 피드 블록(25)의 높이 방향을 Z방향으로 하고, X방향 및 Z방향과 직교하는 방향을 Y방향으로 한다.

[0058] (피드 블록)

[0059] 피드 블록(25) 내에는 블록 형상의 피드 블록 본체(25a)를 관통하는 유로(70)가 Z방향으로 형성된다. 이에 따라, 피드 블록 본체(25a)의 상면에는 유입구가 개구되고, 피드 블록 본체(25a)의 하면에는 유출구(72)가 개구된다. 이 유입구로부터 유로(70)의 상류부분에 걸쳐, 2개의 구획 부재(73, 74)가 배치된다. 구획 부재(73, 74)는 유로(70)의 상류부분을 3개의 유로(주유로(80), 제1 부유로(81) 및 제2 부유로(82))로 나눈다. 주유로(80)는 제1 부유로(81) 및 제2 부유로(82)의 사이에 위치한다. 주유로(80)는 배관(40c)과 연통한다. 제1 부유로(81)는 배관(41c)과 연통하고, 제2 부유로(82)는 배관(42c)과 연통한다. 이렇게 하여, 유로(70) 중, 구획 부재(73, 74)의 하류측에는 합류부(85)와 적층 도프 유로(86)가 상류측으로부터 하류측을 향해 순서대로 형성된다. 이상과 같이 유로(70)는 주유로(80)와 제1 부유로(81)와 제2 부유로(82)와 합류부(85)와 적층 도프 유로(86)를 가진다.

[0060] 구획 부재(73)는 구획 블록(73a)과 베인(73b)을 가지고, 구획 부재(74)는 구획 블록(74a)과 베인(74b)을 가진다. 도 3 및 도 4에 나타낸 바와 같이, 쐐기 형상의 베인(73b)은 예각인 선단 부분이 합류부(85)를 향하도록 배치된다. 예각인 선단 부분과 반대측에 있는 베인(73b)의 단부에는 요동축(73c)이 마련된다. 베인(73b)은 요동축(73c)을 중심으로 요동 가능하게 장착되어 있다. 베인(74b)도 베인(73b)과 마찬가지로 요동축(74c)을 중심으로 요동 가능하게 장착되어 있다.

[0061] 또 도 5에 나타낸 바와 같이, 제1 부유로(81)의 출구(81e)에는 디스트리뷰션 핀(87)이 마련되고, 제2 부유로(82)의 출구(82e)에는 디스트리뷰션 핀(88)이 마련된다.

[0062] 도 4에 나타낸 바와 같이, 원주상의 디스트리뷰션 핀(87)은 축의 방향이 X방향이 되도록 배치되고, 축을 중심으로 회전운동 가능하다. 디스트리뷰션 핀(87)의 둘레면에는 둘레방향으로 커지도록 형성되는 절결홈(87a)이 형성된다. 각 디스트리뷰션 핀에 형성된 절결홈의 깊이나 X방향의 폭은 둘레방향으로 향함에 따라 점점 증가 혹은 점점 감소하고 있는 것이 바람직하다. 디스트리뷰션 핀(88)도 디스트리뷰션 핀(87)과 동일한 구조를 가진다.

[0063] 도 5에 나타낸 바와 같이, 각 디스트리뷰션 핀(87, 88)의 회전운동과 각 베인(73b, 74b)의 요동에 의해, 주유로(80)의 출구(80e)의 면적(S80), 제1 부유로(81)의 출구(81e)의 면적(S81) 및 제2 부유로(82)의 출구(82e)의 면적(S82)을 각각 독립하여 조절할 수 있다.

[0064] (유연 다이)

[0065] 도 3으로 돌아와, 유연 다이(26)는 립판(101, 102)과 한쌍의 측판(도시하지 않음)을 구비한다. X방향에 형성되는 립판(101, 102)은 이간하도록 Y방향으로 나열된다. 한쌍의 측판은 립판(101, 102)의 사이의 간극을 막도록, X방향으로 나열된다. 그리고 립판(101, 102)과 측판에 의해 둘러싸이는 부분이 슬롯(103)으로서 유연 다이(26)에 형성된다. 슬롯(103)은 피드 블록(25)의 유출구(72)와 연통하는 유입구(106) 및 적층 도프(45)를 유출하는 유출구(107)을 연통한다. 유출구(107)는 직사각형이고, X방향으로 길게 늘어난 슬릿 형상으로 형성된다.

[0066] 피드 블록(25) 및 유연 다이(26)에는 각각 도시하지 않은 온도조절부가 마련된다. 온도조절부는 피드 블록 본체(25a)나 유연 다이(26)를 구성하는 립판(101, 102)이나 측판 등의 온도를 소정 범위 내에서 조절한다. 이에 따라, 피드 블록(25) 및 유연 다이(26) 내를 유통하는 도프의 온도는 소정 범위 내에서 일정하게 유지된다. 샤크스킨고장을 막는 점에서, 피드 블록(25) 및 유연 다이(26) 내를 유통하는 도프의 온도는 30℃ 이상인 것이 바람직하다. 또 도프에 포함되는 용매의 증발을 막는 점에서, 피드 블록(25) 및 유연 다이(26) 내를 유통하는 도프의 온도는 용매의 비점 미만인 것이 바람직하다.

[0067] 제어부(109)는 각 펌프(40b~42b)와 각 요동축(73c~74c)과 디스트리뷰션 핀(87~88)을 각각 접속한다. 이에 의해, 펌프(40b~42b)는 제어부(109)의 제어하, 각 도프(20~22)를 피드 블록(25)으로 소정 체적 유량으로 송출한다. 또 베인(73b~74b) 및 디스트리뷰션 핀(87~88)은 제어부(109)의 제어하, 소정 방향이 되도록 세트된다.

[0068] 다음으로 본 발명의 작용에 대해 설명한다. 도 2 및 도 3에 나타낸 바와 같이, 제어부(109)는 베인(73b~74b) 및 디스트리뷰션 핀(87~88)을 각각 소정 위치에 세트한다. 또 제어부(109)는 펌프(40b~42b)를 통해, 각 도프

(20~22)를 각각 소정 체적 유량으로 피드 블록(25)으로 송출한다.

[0069] 도 5에 나타낸 바와 같이, 각 도프(20~22)는 각 베인(73b, 74b), 디스트리뷰션 핀(87, 88)을 통해, 합류부(85)에 송출되고, 합류부(85)에서는 각 도프(20~22)가 합류한다. 각 도프(20~22)의 합류에 의해, 각 도프(20~22)가 층을 이루는 적층 도프(45)가 만들어진다.

[0070] 적층 도프(45)에 있어서의 각 도프(20~22)의 계면 상태는 합류부(85)에 있어서의 각 도프(20~22)의 평균 유속의 차에 의한다. 그리고 주도프(20)의 평균 유속(V20), 제1 부도프(21)의 평균 유속(V21), 제2 부도프(22)의 평균 유속(V22)의 관계가 이하 식 (1) 및 (2)을 만족시키지 않는 경우에는 각 도프(20~22)의 계면은 불안정하게 된다.

[0071] 식 (1) V20<V21

[0072] 식 (2) V20<V22

[0073] 여기서, 각 평균 유속(V20~V22)은 이하의 식 (3)~(5)로 나타난다.

[0074] 식 (3) V20=Q20/S80

[0075] 식 (4) V21=Q21/S81

[0076] 식 (5) V22=Q22/S82

[0077] Q20는 합류부(85)로 송출되는 주도프(20)의 체적 유량이다. 마찬가지로 하여, Q21는 합류부(85)로 송출되는 제1 부도프(21)의 체적 유량이며, Q22는 합류부(85)로 송출되는 제2 부도프(22)의 체적 유량이다.

[0078] 본 발명에서는 제어부(109)의 제어하, 베인(73b~74b) 및 디스트리뷰션 핀(87~88)을 소정 위치에 세트하는 것에 의해, 각 유로(80~82)의 출구(80e~82e)의 면적(S80~S82)를 독립하여 조절할 수 있다. 또 제어부(109)의 제어하, 각 도프(20~22)에 대한 체적 유량(Q20~Q22)을 독립하여 소정 범위로 조절할 수 있다. 이렇게 하여, 제어부(109)에 의해, 상기 식 (1)~(2)를 만족하도록 하여, 적층 도프(45)를 만들 수 있다. 따라서 본 발명에 의하면, 각 도프(20~22)의 계면은 안정되기 때문에 두께 편차 고장을 억제할 수 있다.

[0079] 본 발명에서는 합류부(85)에 있어서, 점도가 높은 주도프의 평균 유속이 점도가 낮은 부도프의 평균 유속보다 작아지도록 하므로, 적층 도프(45)에 포함되는 폴리머 분자는 일그러지기 어렵다. 따라서 상기 식 (1) 및 (2)을 만족시키는 것에 의해, 각 도프의 계면이 안정화된다고 생각된다.

[0080] (부도프의 평균 유속(VS))-(주도프의 평균 유속(VM))로 구하는 값, 즉 (V21-V20)의 값이나 (V22-V20)의 값은 0.02m/초 이상인 것이 바람직하고, 0.05m/초 이상인 것이 보다 바람직하다. (V21-V20)의 값이나 (V22-V20)의 값이 0.02m/초 미만인 경우에는 적층 도프(45)에 있어서의 계면의 흐트러짐이 현재화되기 때문에 바람직하지 않다. (부도프의 평균 유속(VS))-(주도프의 평균 유속(VM))로 구하는 값, 즉 (V21-V20)의 값이나 (V22-V20)의 값은 0.2m/초 이하인 것이 바람직하고, 0.1m/초 이하인 것이 보다 바람직하다. (V21-V20)의 값이나 (V22-V20)의 값이 0.2m/초를 넘는 경우에는 부유로에 있어서의 압력이 커지는 결과, 유연이 곤란해지기 때문에 바람직하지 않다. (V21-V20)의 값과 (V22-V20)의 값은 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0081] 합류부(85)에 있어서, 주도프(20)와 제1 부도프(21)가 합류하는 합류 각도(Θ1)는 5° 이상 30° 이하인 것이 바람직하다. 합류부(85)에 있어서, 주도프(20)와 제2 부도프(22)가 합류하는 합류 각도(Θ2)는 5° 이상 30° 이하인 것이 바람직하다.

[0082] 상기 실시 형태에서는 피드 블록(25) 및 유연 다이(26)를 가지는 유연 장치를 이용했지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않고, 유연 장치(27) 대신에 멀티 매니폴드형의 유연 다이를 이용해도 된다.

[0083] 상기 실시 형태에서는 3층으로 이루어지는 적층 구조를 가지는 적층 유연막 및 적층 필름을 제조했지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않고, 2층, 또는 4층 이상의 적층 구조를 가지는 적층 유연막 및 적층 필름을 제조해도 된다. 적층 유연막이 2층의 적층 구조를 가지는 경우는 적층 유연막의 지지체측(표측)에 주층이 형성되어 있고, 적층 유연막의 이측에 제1 부층이 형성된다. 적층 유연막이 4층 이상의 적층 구조를 가지는 경우는 적층 유연막의 표측에 형성되는 층 및 적층 유연막의 이측에 형성되는 제1 부층 사이에 주층 및 그 외의 층이 형성된다. 또 적층 유연막의 표측에 마련되는 층이 제2 부층이어도 된다.

[0084] 상기 실시 형태에서는 지지체로서 유연드럼(30)을 이용했지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않고, 롤러가 걸쳐지고, 롤러의 회전에 의해 주행하는 유연밴드를 이용해도 된다.

[0085] 상기 실시 형태에서는 냉각에 의해 적층 유연막(29)에 자기 지지성을 발현시켰지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않고, 적층 유연막(29)에 포함되는 용제의 건조에 의해 적층 유연막(29)에 자기 지지성을 발현시켜도 된다.

[0086] 베인(73b)의 표면 중, 주유로(80)의 내벽면 및 제1 부유로(81)의 내벽면을 이루는 부분에 저마찰층을 형성해도 된다. 저마찰층의 동마찰계수는 구획 블록(73a)의 표면 중, 주유로(80)의 내벽면 및 제1 부유로(81)의 내벽면을 이루는 부분의 동마찰계수보다 낮다. 베인(74b)에도, 동일한 저마찰층을 형성해도 된다. 이러한 저마찰층을 형성하는 것에 의해, 각 도프의 계면에 있어서의 주도프 및 부도프의 유속의 차를 작게 할 수 있기 때문에 적층 필름의 두께 편차 고장을 확실히 억제할 수 있다.

[0087] 저마찰층의 두께는 5㎛ 이상 500㎛ 이하인 것이 바람직하다. 저마찰층의 동마찰계수는 0.4 이하인 것이 바람직하고, 0.2 이하인 것이 보다 바람직하다. 본 명세서에 있어서의 동마찰계수는 도요 정기 제작소 제조, 스러스트 마모 시험기를 사용해 ASTM D-1894에 규정되는 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0088] 두께 편차 방지 효과를 보다 현저하게 발휘시키기 위해, 저마찰층 표면조도(Ra)는 0.01㎛ 이상 3㎛ 이하인 것이 바람직하고, 0.01㎛ 이상 2㎛ 이하인 것이 보다 바람직하다. 표면조도(Ra)의 측정 방법은 JIS B 0001에 의한다.

[0089] 저마찰층의 경도 Hv는 350 이상인 것이 바람직하고, 600 이상인 것이 보다 바람직하다. 경도 Hv의 측정 방법은 JIS Z 2244에 의한다.

[0090] 다음으로 유연밴드를 지지체로서 가지는 용액 제막 설비(150)에 대해 설명한다. 용액 제막 설비(150)의 설명에서는 용액 제막 설비(10)와 상이한 부품이나 부재에 대해 설명하고, 용액 제막 설비(10)와 동일한 부품이나 부재에 대해서는 동일한 부호를 붙이고 그 설명은 생략한다.

[0091] 용액 제막 설비(150)는 도 6에 나타낸 바와 같이, 유연실(12)과 클립텐터(14)와 건조실(15)과 냉각실(16)과 권취실(17)을 가진다.

[0092] 유연실(12)에는 피드 블록(25) 및 적층 도프(45)(도 2 참조)를 유출하는 유연 다이(26)가 설치된다. 유연 다이(26)의 하방에는 회전 롤러(152, 153)가 마련된다. 회전 롤러(152, 153)에는 유연밴드(154)가 걸쳐진다. 유연밴드(154)의 일단과 타단이 연결되고 유연밴드(154)는 환 형상으로 되어 있다. 회전 롤러(152, 153)는 도시하지 않은 구동장치에 의해 회전하고, 이 회전에 따라 유연밴드(154)는 이동한다. 유연 다이(26)로부터 유출된 적층 도프(45)는 이동하는 유연밴드(154) 상에서 적층 유연막(29)을 형성한다.

[0093] 유연밴드(154)의 이동 속도, 즉 유연속도가 10m/분 이상 200m/분 이하로 이동할 수 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15m/분 이상 150m/분 이하이고, 가장 바람직하게는 20m/분 이상 120m/분 이하이다. 유연속도가 10m/분 미만이면 필름의 생산성이 떨어진다. 또 200m/분을 넘으면, 유연 비드가 안정적으로 형성되지 않고, 적층 유연막(29)의 면 형상이 악화될 우려가 생긴다.

[0094] 또 유연밴드(154)의 표면온도를 소정의 값으로 하기 위해, 회전 롤러(152, 153)에 온도조절 장치(34)가 장착되어 있는 것이 바람직하다. 유연밴드(154)는 그 표면온도가 -20℃~40℃로 조정 가능한 것이 바람직하다. 온도조절 장치(34)는 제어부의 제어하, 원하는 온도로 조절된 전열매체를 회전 롤러(152, 153) 내에 형성되는 유로 내를 순환시킨다. 이 전열매체의 순환에 의해, 회전 롤러(152, 153)의 온도를 원하는 온도로 유지할 수 있다.

[0095] 유연밴드(154)의 폭, 길이 두께 등은 특별히 한정되는 것은 아니다. 유연밴드(154)의 폭은, 예를 들면 적층 도프(45)의 유연폭의 1.1배 이상 2.0배 이하인 것이 바람직하다. 또 유연밴드(154)의 길이는, 예를 들면 20m 이상 200m 이하인 것이 바람직하고, 유연밴드(154)의 두께는, 예를 들면 0.5mm 이상~2.5mm 이하인 것이 바람직하다. 또 유연밴드(154)의 표면 중, 적층 도프(45)(도 2 참조)가 유연되는 표면(이하, 유연면이라고 칭한다)의 표면조도는 0.05㎛ 이하인 것이 바람직하다. 유연면은 연마되어 있는 것이 바람직하다. 유연밴드(154)는 스테인리스로 제조한 것이 바람직하고, 충분한 내부식성과 강도를 가지도록 SUS316로 제조한 것이 보다 바람직하다. 또 유연밴드(154)의 전체의 두께 편차는 0.5% 이하의 것을 이용하는 것이 바람직하다.

[0096] 또 유연실(12)에는 온도조절 장치(34, 35)와 응축기(36)와 회수 장치(37)가 구비되어 있다. 또 감압 챔버(47)(도 1 참조)를 유연 다이(26)보다 유연밴드(154)의 주행 방향 상류측에 설치해도 된다.

[0097] 또 유연실(12)은 적층 유연막(29)에 건조풍을 쐬는 송풍 장치(157~159)를 가진다. 송풍 장치(157~159)는 유연 다이(26)보다 유연밴드(154)의 주행 방향 하류측에 형성된다. 적층 유연막(29)에 건조풍이 쐬이면, 적층 유연막(29)으로부터 용제가 증발된다. 유연 다이(26)와 송풍 장치(157) 사이에 건조풍을 차단하는 래버린스 실(labyrinth seal)을 마련해도 된다. 이 래버린스 실(labyrinth seal)의 설치에 의해, 유연 직후의 적층 유연막(29)과 건조풍과의 접촉에 기인하는 적층 유연막(29)의 면 형상 변동을 억제할 수 있다. 또 유연 다이(26)와 송

풍 장치(157) 사이에 적층 유연막(29)에 급속 건조풍을 쐬는 송풍 장치(이하, 급속 건조 송풍 장치라고 칭한다)(161)를 설치해도 된다. 또 유연 다이(26)와 송풍 장치(157) 사이에 래버린스 실(labyrinth seal)을 형성하는 경우에는 래버린스 실(labyrinth seal)과 송풍 장치(157) 사이에 급속 건조 송풍 장치(161)를 설치해도 된다. 적층 유연막(29)에 급속 건조풍이 쐬이면, 적층 유연막(29)에 포함되는 용제는 건조풍이 쐬이는 경우에 비해 빠른 증발 속도로 증발된다. 이에 의해, 적층 유연막(29)의 표면에 스킨층을 형성할 수 있다. 적층 유연막(29)으로부터 용제를 증발시키는 공정의 초기 단계에 있어서, 적층 유연막(29)에 스킨층을 형성하는 것에 의해, 면 형상이 뛰어난 적층 필름(55)을 제조할 수 있다.

[0098] 건조풍이나 급속 건조풍의 송풍 방향은 적층 유연막(29)의 반송 방향이어도 되고, 적층 유연막(29)의 반송 방향과 교차하고 있어도 된다. 건조풍이나 급속 건조풍의 송풍 방향은 각 송풍 장치에 형성되는 송풍구의 위치에 따라 조절할 수 있다. 예를 들면 적층 유연막(29)의 폭방향 중앙부와 대향하도록 송풍구를 형성해도 되고, 적층 유연막(29)의 폭방향 양단부와 대향하도록 송풍구를 형성해도 된다. 또 적층 유연막(29)의 폭방향의 일방의 단부와 대향하도록 송풍구를 형성하고, 타방의 단부와 대향하도록 흡기구를 형성해도 된다.

[0099] 이동부(50)에는 송풍기(165)가 구비된다. 송풍기(165)는 롤러(53)에 의해 반송되는 적층 유연막(29)에 소정의 바람을 쐬인다. 또 이동부(50)에서는 하류측의 롤러(53)의 회전 속도를 상류측의 롤러(53)의 회전 속도보다 빠르게 하는 것에 의해 습윤 필름(52)에 인발장력을 부여시키는 것도 가능하다.

[0100] 다음으로 용액 제막 설비(150)에 있어서의 적층 필름(55)의 제조 방법의 한 예를 이하에 설명한다.

[0101] 회전 롤러(152, 153)의 구동에 의해, 유연밴드(154)는 주행한다. 유연 다이(26)는 적층 도프(45)(도 2 참조)를 유연밴드(154) 상에 연속해 유출한다. 유연 다이(26)부터 유연밴드(154)에 걸쳐, 유연 비드가 형성되고, 유연밴드(154) 상에는 적층 유연막(29)이 형성된다. 유연밴드(154) 상에 형성한 적층 유연막(29)은 유연밴드(154)의 주행에 의해, 박리 롤러(33)의 근방까지 이동한다. 급속 건조 송풍 장치(161)는 적층 유연막(29)에 급속 건조풍을 쐬인다. 적층 유연막(29)에 있어서의 급속한 용매의 증발에 의해, 적층 유연막(29)의 표면에는 스킨층이 형성된다. 송풍 장치(157~159)는 적층 유연막(29)에 건조풍을 쐬인다. 적층 유연막(29)에 있어서의 용매의 증발에 의해, 적층 유연막(29)에는 자기지지성이 발현하고, 박리 가능한 상태가 된다. 자기지지성을 가지게 된 적층 유연막(29)은 박리 롤러(33)에 의해, 유연밴드(154)로부터 박리된다.

[0102] 적층 유연막(29)의 박리시에 있어서의 잔류 용매량은 10 질량% 이상 100 질량% 이하인 것이 바람직하고, 15 질량% 이상 70 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 질량% 이상 50 질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0103] 유연실(12)로부터 송출된 습윤 필름(52)은 이동부(50)의 롤러(53)에 의해, 클립텐터(14)로 반송된다. 송풍기(165)는 소정의 바람을 습윤 필름(52)에 쐬어, 습윤 필름(52)의 건조를 진행시킨다. 이 건조에 의해, 습윤 필름(52)은 적층 필름(55)이 된다. 송풍기(165)로부터 송출되는 바람의 온도는 20℃ 이상 250℃ 이하인 것이 바람직하다.

[0104] 클립텐터(14)에 보내진 적층 필름(55)은 소정 연신 처리가 실시된 후, 가장자리 절단 장치(57b)로 보내진다. 가장자리 절단 장치(57b)는 적층 필름(55)의 가장자리를 절단한다. 가장자리가 절단된 적층 필름(55)은 건조실(15), 냉각실(16) 및 권취실(17)로 순서대로 반송된다.

[0105] 다음으로 셀룰로오스아실레이트에 대해 설명한다.

[0106] (셀룰로오스아실레이트)

[0107] 셀룰로오스아실레이트의 원료가 되는 셀룰로오스로서는 면화 린터나 목재 펄프(광엽수 펄프, 침엽수 펄프) 등이 있다. 본 발명의 셀룰로오스아실레이트는 어느 셀룰로오스로부터 얻어진 것이어도 되고, 경우에 따라 혼합해 사용해도 된다. 이러한 셀룰로오스에 대한 상세한 기재는, 예를 들면 마루자와, 우타 저, "플라스틱 재료 강좌(17) 섬유소계 수지" 일간공업신문사(1970년 발행)나 발명협회 공개기보 공기번호 2001-1745호(7페이지~8페이지)에 기재된 셀룰로오스를 이용할 수 있다.

[0108] 본 발명의 셀룰로오스아실레이트의 아실기는 1종류만이어도 되고, 혹은 2종류 이상의 아실기가 사용되고 있어도 된다. 본 발명의 셀룰로오스아실레이트는 탄소수 2~4의 아실기를 치환기로서 가지는 것이 바람직하다. 2종류 이상의 아실기를 이용할 때는 그 하나가 아세틸기인 것이 바람직하고, 탄소수 2~4의 아실기로서는 프로피오닐기 또는 부티릴기가 바람직하다. 이러한 셀룰로오스아실레이트를 용매에 용해하는 것에 의해 도프를 작성할 수 있다.

[0109] 우선, 본 발명의 셀룰로오스아실레이트를 구성하는 β-1,4 결합하고 있는 글루코오스 단위는 2위, 3위 및 6위에

유리의 수산기를 가지고 있다. 셀룰로오스아실레이트는 이러한 수산기의 일부 또는 전부를 아실기에 의해 아실화한 중합체(폴리머)이다. 아실 치환도는 2위, 3위 및 6위에 위치하는 셀룰로오스의 수산기가 아실화하고 있는 비율(각 위에 있어서의 100%의 아실화는 치환도 1)의 합계를 의미한다.

[0110] 탄소수 2 이상의 아실기로서는 지방족기여도 알릴기여도 되고 특별히 한정되지 않는다. 그것들은 예를 들면 셀룰로오스의 알킬카르보닐에스테르, 알케닐카르보닐에스테르 혹은 방향족 카르보닐에스테르, 방향족 알킬카르보닐에스테르 등이고, 각각 더 치환된 기를 가지고 있어도 된다. 이러한 바람직한 예로서는 아세틸기, 프로피오닐기, 부타노일기, 헵타노일기, 헥사노일기, 옥타노일기, 데카노일기, 도데카노일기, 트리데카노일기, 테트라데카노일기, 헥사데카노일기, 옥타데카노일기, 이소부타노일기, tert-부타노일기, 시클로헥산카르보닐기, 올레오일기, 벤조일기, 나프틸카르보닐기, 신나모일기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 아세틸기, 프로피오닐기, 부타노일기, 도데카노일기, 옥타데카노일기, tert-부타노일기, 올레오일기, 벤조일기, 나프틸카르보닐기, 신나모일기 등이 보다 바람직하고, 특히 바람직하게는 아세틸기, 프로피오닐기, 부타노일기(아실기가 탄소 원자수 2~4인 경우)이며, 보다 특히 바람직하게는 아세틸기(셀룰로오스아실레이트가 셀룰로오스아세테이트인 경우)이다.

[0111] 셀룰로오스의 아실화에 있어서, 아실화제로서는 산무수물이나 산클로라이드를 이용한 경우, 반응 용매인 유기용매로서는 유기산, 예를 들면 아세트산, 메틸렌 클로라이드 등이 사용된다.

[0112] 셀룰로오스의 아실화에 있어서의 촉매로서는 아실화제가 산무수물인 경우에는 황산과 같은 양성자성(protonic) 촉매가 바람직하게 이용되고, 아실화제가 산클로라이드(예를 들면 CH_3CH_2COCl)인 경우에는 염기성 화합물이 이용된다.

[0113] 가장 일반적인 셀룰로오스의 혼합 지방산 에스테르의 공업적 합성 방법은 셀룰로오스를 아세틸기 및 다른 아실기에 대응하는 지방산(아세트산, 프로피온산, 길초산 등) 또는 그러한 산무수물을 포함한 혼합 유기산 성분으로 아실화하는 방법이다.

[0114] 본 발명에 이용하는 셀룰로오스아실레이트는, 예를 들면 일본 특허공개공보 평 10-45804호에 기재되어 있는 방법에 의해 합성할 수 있다.

[0115] (비인산계 에스테르계의 화합물)

[0116] 본 발명의 필름의 제1 부도프 및 제2 부도프에 비인산계 에스테르계의 화합물을 포함해도 된다. 이에 따라, 제1 부층 및 제2 부층에 비인산계 에스테르계의 화합물이 포함되게 되는 결과, 본 발명의 필름의 헤이즈가 저하되는 효과를 나타낸다. 또 적층 구조의 필름 전체의 Nz팩터가 목표치에 비해 낮은 경우에는, 제1 부층 및 제2 부층을 비인산계 에스테르계의 화합물이 포함되게 하는 것에 의해, 적층 구조의 필름 전체의 Nz팩터가 목표치까지 증대하는 것과, 헤이즈가 저하하는 것을 양립시킬 수 있다. Nz팩터의 자세한 것은 후술한다.

[0117] 또 본 명세서 중, "비인산계 에스테르계의 화합물"이란 "에스테르 결합을 가지는 화합물이며, 그 에스테르결합에 기여하는 산이 인산 이외인 화합물"을 말한다. 또 상기 비인산계 에스테르계의 화합물은 저분자 화합물이어도, 폴리머여도 된다.

[0118] 본 발명의 필름에 있어서, 각 층의 각각에 비인산에스테르계의 첨가제가 포함되어도 된다. 또 저헤이즈화의 관점에서, 셀룰로오스아실레이트에 대한 그 첨가제의 비율(질량부)은 제1 부층 및 제2 부층의 것보다 주층쪽이 적은 것이 바람직하다.

[0119] 이하, 본 발명에 이용되는 비인산계 에스테르계의 화합물에 대해 설명한다.

[0120] 비인산계 에스테르계의 화합물로서는 셀룰로오스아실레이트 필름의 첨가제로서 공지의 고분자량 첨가제 및 저분자량 첨가제를 넓게 채용할 수 있다. 첨가제의 함량은 셀룰로오스아실레이트에 대해서, 1~35 질량%인 것이 바람직하고, 4~30 질량%인 것이 보다 바람직하고 10~25질량%인 것이 더 바람직하다.

[0121] 본 발명의 필름에 비인산계 에스테르계의 화합물로서 이용되는 고분자량 첨가제는 그 화합물 중에 반복 단위를 가지는 것이고, 수평균 분자량이 700~10000인 것이 바람직하다. 고분자량 첨가제는 용액 제막 방법에 있어서, 용매의 증발 속도를 빠르게 한 결과, 잔류 용매량의 저감을 효율적으로 행할 수 있다. 또 고분자량 첨가제는 기계적 성질 향상, 유연성 부여, 내흡수성 부여, 수분 투과율 저감 등의 필름 개질의 관점에서 유용한 효과를 나타낸다.

[0122] 여기서, 본 발명에 있어서의 비인산계 에스테르계의 화합물인 고분자량 첨가제의 수평균 분자량은 보다 바람직하게는 수평균 분자량 700~8000이며, 더 바람직하게는 수평균 분자량 700~5000이며, 특히 바람직하게는 수평균

분자량 1000~5000이다.

[0123] 이하, 본 발명에 이용되는 비인산계 에스테르계의 화합물인 고분자량 첨가제에 대해, 그 구체예를 들면서 상세하게 설명한다.

[0124] 비인산계 에스테르계의 화합물인 고분자계 첨가제로서는 폴리에스테르계 폴리머(지방족 폴리에스테르계 폴리머, 방향족 폴리에스테르계 폴리머 등), 폴리에스테르계 성분과 다른 성분의 공중합체 등을 들 수 있고, 지방족 폴리에스테르계 폴리머, 방향족 폴리에스테르계 폴리머, 폴리에스테르계 폴리머(지방족 폴리에스테르계 폴리머, 방향족 폴리에스테르계 폴리머 등)와 아크릴계 폴리머의 공중합체 및 폴리에스테르계 폴리머(지방족 폴리에스테르계 폴리머, 방향족 폴리에스테르계 폴리머 등)와 스티렌계 폴리머의 공중합체가 바람직하다.

[0125] 상기 지방족 폴리에스테르계 폴리머로서는 탄소수 2~20의 지방족 디카르복시산과, 탄소수 2~12의 지방족 디올, 탄소수 4~20의 알킬에테르디올로부터 선택되는 적어도 1종류 이상의 디올과의 반응에 의해 얻어지는 것을 들 수 있고, 또 반응물의 양 말단은 반응물인 채이어도 되지만, 더 모노카르복시산류나 모노알코올류 또는 페놀류를 반응시켜, 이른바 말단의 실링을 실시해도 된다. 이 말단 실링은 특히 프리한 카르복시산류를 함유시키지 않기 위해 실시되는 것이 보존성 등의 점에서 효과적이다. 본 발명의 폴리에스테르계 폴리머에 사용되는 디카르복시산은 탄소수 4~20의 지방족 디카르복시산 잔기 또는 탄소수 8~20의 방향족 디카르복시산 잔기인 것이 바람직하다.

[0126] 본 발명에서 바람직하게 이용되는 탄소수 2~20의 지방족 디카르복시산으로서는, 예를 들면 옥살산, 마론산, 숙신산, 말레인산, 푸말산, 글루탈산, 아디프산, 피메린산, 수베르산, 아젤라익산, 세바스산, 도데칸디카르복시산 및 1,4-시클로헥산디카르복시산을 들 수 있다.

[0127] 이들 중에서도 바람직한 지방족 디카르복시산으로서는 마론산, 숙신산, 말레인산, 푸말산, 글루탈산, 아디프산, 아젤라익산, 1,4-시클로헥산디카르복시산이다. 특히 바람직하게는 지방족 디카르복시산 성분으로서는 숙신산, 글루탈산, 아디프산이다.

[0128] 상기 고분자량 첨가제에 이용되는 디올은 예를 들면 탄소수 2~20의 지방족 디올, 탄소수 4~20의 알킬에테르디올로부터 선택되는 것이다.

[0129] 탄소 원자 2~20의 지방족 디올로서는 알킬디올 및 지환식 디올류를 들 수 있고, 예를 들면 에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올(네오펜틸글리콜), 2,2-디에틸-1,3-프로판디올(3,3-디메티롤펜탄), 2-n-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올(3,3-디메티롤헵탄), 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,12-옥타데칸디올 등이 있고, 이들 글리콜은 1종 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용된다.

[0130] 바람직한 지방족 디올로서는 에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올이며, 특히 바람직하게는 에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올이다.

[0131] 탄소수 4~20의 알킬에테르디올로서는 바람직하게는 폴리테트라메틸렌에테르글리콜, 폴리에틸렌에테르글리콜 및 폴리프로필렌에테르글리콜 및 이들의 조합을 들 수 있다. 그 평균 중합도는 특별히 한정되지 않지만 바람직하게는 2~20이며, 보다 바람직하게는 2~10이며, 더욱 바람직하게는 2~5이며, 특히 바람직하게는 2~4이다. 이들 예로서는 전형적으로 유용한 시판되는 폴리에테르글리콜류로서는 카보왁스(Carbowax) 레진, 플루로닉스(Pluronics) 레진 및 니악스(Niax) 레진을 들 수 있다.

[0132] 본 발명에 있어서는 특히 말단이 알킬기 혹은 방향족기로 실링된 고분자량 첨가제인 것이 바람직하다. 이는 말단을 소수성 관능기로 실링하는 것에 의해, 고온 고습에서의 경시 열화에 대해 유효하고, 에스테르기의 가수분해를 지연시키는 역할을 나타내는 것이 요인으로 되어 있다.

[0133] 본 발명의 고분자량 첨가제의 양 말단이 카르복시산이나 OH기가 되지 않도록, 모노알코올 잔기나 모노카르복시산 잔기로 보호하는 것이 바람직하다. 이 경우, 모노알코올로서는 탄소수 1~30의 치환, 무치환의 모노알코올이 바람직하고, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, 펜탄올, 이소펜탄올, 헥산올, 이소헥산올, 시클로헥실알코올, 옥탄올, 이소옥탄올, 2-에틸헥실알코올, 노닐알코올, 이소노닐알코올, tert-노닐알코올, 데칸올, 도데칸올, 도데카헥산올, 도데카옥탄올, 알릴알코올, 올레일알코올 등의 지방족 알코올, 벤질알

코올, 3-페닐프로판올 등의 치환 알코올 등을 들 수 있다.

[0134] 바람직하게 사용될 수 있는 말단 실링용 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, 이소펜탄올, 헥산올, 이소헥산올, 시클로헥실알코올, 이소옥탄올, 2-에틸헥실알코올, 이소노닐알코올, 올레일알코올, 벤질알코올이며, 특히 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소부탄올, 시클로헥실알코올, 2-에틸헥실알코올, 이소노닐알코올, 벤질알코올이다.

[0135] 또 모노카르복시산 잔기로 실링하는 경우는 모노카르복시산 잔기로서 사용되는 모노카르복시산은 탄소수 1~30의 치환, 무치환의 모노카르복시산이 바람직하다. 이들은 지방족 모노카르복시산이어도 되고 방향족환 함유 카르복시산이어도 된다. 바람직한 지방족 모노카르복시산에 대해 기술하면, 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 카프릴산, 카프로산, 데칸산, 도데칸산, 스테아르산, 올레인산을 들 수 있고, 방향족환 함유 모노카르복시산으로서는, 예를 들면 벤조산, p-tert-부틸벤조산, p-tert-아밀벤조산, 오르소톨루엔산, 메타톨루엔산, 파라톨루엔산, 디메틸벤조산, 에틸벤조산, 노말프로필벤조산, 아미노벤조산, 아세톡시벤조산 등이 있고, 이들은 각각 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

[0136] 이러한 상기 고분자량 첨가제의 합성은 통상적인 방법에 의해 상기 지방족 디카르복시산과 디올 및/또는 말단 실링용의 모노카르복시산 또는 모노알코올과의 폴리에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의한 열용융축합법이나 혹은 이들 산의 산클로라이드와 글리콜류와의 계면축합법 중 어느 방법에 의해서도 용이하게 합성할 수 있는 것이다. 이들 폴리에스테르계 첨가제에 대해서는 무라이 고이치 엮음 "첨가제 그 이론과 응용" 주식회사 사이와이쇼보, 쇼와 48년 3월 1일 초판 제 1판 발행)에 상세한 기재가 있다. 또 일본 특허공개공보 평 05-155809호, 일본 특허공개공보 평 05-155810호, 일본 특허공개공보 평 5-197073호, 일본 공개특허공보 2006-259494호, 일본 특허공개공보 평 07-330670호, 일본 공개특허공보 2006-342227호, 일본 공개특허공보 2007-003679호 각 공보 등에 기재되어 있는 소재를 이용할 수도 있다.

[0137] 상기 방향족 폴리에스테르계 폴리머는 상기 폴리에스테르 폴리머에 방향환을 가지는 모노머를 공중합하는 것에 의해 얻어진다. 방향환을 가지는 모노머로서는 탄소수 8~20의 방향족 디카르복시산, 탄소수 6~20의 방향족 디올로부터 선택되는 적어도 1종류 이상의 모노머이다.

[0138] 탄소수 8~20의 방향족 디카르복시산으로서는 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 1,5-나프탈렌디카르복시산, 1,4-나프탈렌디카르복시산, 1,8-나프탈렌디카르복시산, 2,8-나프탈렌디카르복시산 및 2,6-나프탈렌디카르복시산 등이 있다. 이들 중에서도 바람직한 방향족 디카르복시산으로서는 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산이다.

[0139] 탄소수 6~20의 방향족 디올로서는 특별히 한정되지 않지만 비스페놀 A, 1,2-히드록시벤젠, 1,3-히드록시벤젠, 1,4-히드록시벤젠, 1,4-벤젠디메탄올을 들 수 있고, 바람직하게는 비스페놀 A, 1,4-히드록시벤젠, 1,4-벤젠디메탄올이다.

[0140] 본 발명에서는 방향족 폴리에스테르계 폴리머는 상기 서술한 폴리에스테르에 방향족 디카르복시산 또는 방향족 디올의 각각의 적어도 한 종류를 조합해 이용되지만, 그 조합은 특별히 한정되는 것은 아니고, 각각의 성분을 여러 종류 조합해도 문제 없다. 본 발명에 있어서는 상기 서술한 바와 같이, 특히 말단이 알킬기 혹은 방향족기로 실링된 고분자량 첨가제인 것이 바람직하고, 실링에는 상기 서술한 방법을 사용할 수 있다.

[0141] 본 발명의 필름 중에는 상기 비인산계 에스테르계의 화합물 이외의 첨가제로서 리타데이션 조정제(리타데이션 발현제 및 리타데이션 저감제), 프탈산에스테르, 인산에스테르 등의 가소제; 자외선 흡수제; 산화 방지제; 매트제 등의 첨가제를 더할 수도 있다.

[0142] (용매)

[0143] 도프를 조제하는 용매로서는 방향족 탄화수소(예를 들면 벤젠, 톨루엔 등), 할로겐화 탄화수소(예를 들면 디클로로메탄, 클로로벤젠 등), 알코올(예를 들면 메탄올, 에탄올, n-프로판올, n-부탄올, 디에틸렌글리콜 등), 케톤(예를 들면 아세톤, 메틸에틸케톤 등), 에스테르(예를 들면 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필 등) 및 에테르(예를 들면 테트라히드로푸란, 메틸셀로솔브 등) 등을 들 수 있다. 또 본 발명에 있어서 도프란 폴리머를 용매에 용해 또는 분산시킴으로써 얻어지는 폴리머 용액 또는 분산액을 의미하고 있다.

[0144] 상기한 할로겐화 탄화수소 중에서도, 탄소 원자수 1~7의 할로겐화 탄화수소가 바람직하게 이용되고, 디클로로메탄이 가장 바람직하게 이용된다. TAC의 용해성, 유연막의 지지체로부터의 박리성, 필름의 기계적 강도 및 광학특성 등의 물성의 관점에서, 디클로로메탄 외에 탄소 원자수 1~5의 알코올을 1종 내지 여러 종류 혼합하는 것이 바람직하다. 알코올의 함유량은 용매 전체에 대해서 2~25중량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는

5~20중량%이다. 알코올로서는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올 등을 들 수 있지만, 메탄올, 에탄올, n-부탄올, 혹은 이들의 혼합물이 바람직하게 이용된다.

[0145] 최근, 환경에 대한 영향을 최소한으로 억제하는 것을 목적으로, 디클로로메탄을 사용하지 않는 용매 조성도 검토되고 있다. 이 경우에는 탄소 원자수가 4~12인 에테르, 탄소 원자수가 3~12인 케톤, 탄소 원자수가 3~12인 에스테르, 탄소수 1~12의 알코올이 바람직하고, 이들을 적당히 혼합해 이용하는 경우도 있다. 예를 들면 아세트산메틸, 아세톤, 에탄올, n-부탄올의 혼합 용매를 들 수 있다. 이들 에테르, 케톤, 에스테르 및 알코올은 환형 구조를 가지는 것이어도 된다. 또 에테르, 케톤, 에스테르 및 알코올의 관능기(즉 -O-, -CO-, -COO- 및 -OH) 중 어느 것을 2개 이상 가지는 화합물도 용매로서 이용할 수 있다.

[0146] 이하, 본 발명의 적층 필름에 대해 설명한다.

[0147] 적층 필름(55)의 두께는 30㎛ 이상 200㎛ 이하인 것이 바람직하고, 40㎛ 이상 150㎛ 이하인 것이 보다 바람직하고, 40㎛ 이상 100㎛ 이하인 것이 더 바람직하다.

[0148] 적층 필름(55)은 주층과 제1 부층과 제2 부층을 가진다. 제1 부층 및 제2 부층은 적층 필름(55)의 양 표면에 드러나도록 위치한다. 주층은 제1 부층 및 제2 부층 사이에 위치한다. 여기서, 적층 필름(55)의 주층은 주도프(20)로 이루어지는 것이고, 적층 필름(55)의 제1 부층은 제1 부도프(21)로, 그리고 적층 필름(55)의 제2 부층은 제2 부도프(22)로 이루어지는 것이다.

[0149] 주층의 평균 막두께가 30~100㎛인 것이 바람직하고, 30~80㎛인 것이 보다 바람직하고, 30~70㎛인 것이 더 바람직하다. 30㎛ 이상으로 하는 것에 의해, 웹 형상의 필름을 제작할 때의 핸들링성이 향상되어 바람직하다. 또 70㎛ 이하로 하는 것에 의해, 습도 변화에 대응하기 쉽고 광학 특성을 유지하기 쉽다.

[0150] 각 부층 중 적어도 일방의 평균 막두께는 주층의 평균 막두께의 0.2% 이상 25% 미만인 것이 바람직하다. 이에 따라 적층 필름의 박리성이 충분하게 되어, 줄무늬 형상의 얼룩, 두께 편차 혹은 광학 특성의 편차가 억제된다. 이 결과, 주층의 광학 특성을 적층 필름의 광학 특성으로서 발휘시킬 수 있다.

[0151] 본 발명의 적층 필름은 필름폭이 700mm 이상 3000mm 이하인 것이 바람직하고, 1000mm 이상 2800mm 이하인 것이 보다 바람직하고, 1500mm 이상 2500mm 이하인 것이 특히 바람직하다. 또 본 발명의 적층 필름은 필름폭이 2500mm 이상이어도 된다.

[0152] (헤이즈)

[0153] 본 발명의 적층 필름의 헤이즈는 0.20% 미만인 것이 바람직하고, 0.15% 미만인 것이 보다 바람직하고, 0.10% 미만인 것이 특히 바람직하다. 헤이즈를 0.2% 미만으로 하는 것에 의해, 액정표시장치에 장착했을 때의 콘트라스트비를 개선할 수 있다. 또 필름의 투명성이 보다 높아져, 광학 필름으로서 보다 이용하기 쉬워진다는 이점도 있다.

[0154] (Re, Rth)

[0155] 본 발명의 적층 필름에 있어서, 파장 550nm에 있어서의 면내 방향의 리타데이션(Re(550))이 파장 440nm에 있어서의 면내 방향의 리타데이션(Re(440))보다 크다. 이러한 파장 분산 특성을 가짐으로써, 본 발명의 필름을 액정표시장치에 장착했을 때에 액정 표시 화면을 흑표시한 경우의 기울기로부터 관찰했을 때의 컬러 시프트의 문제를 해결할 수 있다.

[0156] 본 발명의 적층 필름에 있어서, 파장 550nm에 있어서의 막두께 방향의 리타데이션(Rth(550))이 파장 440nm에 있어서의 막두께 방향의 리타데이션(Rth(440))보다 큰 경우가 컬러 시프트의 문제를 보다 해결하기 쉽게 하는 관점에서 바람직하다.

[0157] 또 본 발명의 적층 필름은 2축성의 광학 보상 필름인 것이 바람직하다. 여기서 광학 보상 필름이 2축성이라는 것은 광학 보상 필름의 nx, ny 및 nz(nx는 면내에 있어서의 지상축방향의 굴절률을 나타내고, ny는 면내에 있어서 nx에 직교하는 방향의 굴절률을 나타내고, nz는 nx 및 ny에 직교하는 방향의 굴절률을 나타낸다.)가 각각 모두 상이한 경우이며, 본 발명의 경우에는 nx>ny>nz인 것이 더 바람직하다. 본 발명의 필름이 2축성의 광학 특성을 나타낸다고 하는 것은 액정표시장치, 특히 VA모드 액정표시장치에 있어서의 경사 방향으로부터 관찰했을 경우의 컬러 시프트의 문제를 저감시키는데 있어서 바람직한 특성이다. 본 발명의 적층 필름에 있어서, 면내 방향의 리타데이션(Re) 및 두께 방향의 리타데이션(Rth)의 파장 분산이 가시광역의 광에 대해 장파장이 됨에 따라 커지는 것이 바람직하다. 여기서 가시광역의 광이란 구체적으로는 파장 380~780nm이며, 장파장일수록 Re 및 Rth

의 값이 큰 특성을 가지는 것이 바람직하다. 이러한 필름을 본 발명의 액정표시장치에 이용함으로써 액정표시장치를 경사 방향으로부터 보았을 경우에 있어서의 착색을 보다 경감시킬 수 있다.

[0158] 본 발명의 필름은 위상차 필름에 이용하는 경우 등에는 Re 및 Rth는 액정 셀 및 광학 필름의 설계에 의해 적당히 선택되지만, 측정 파장 590nm에 있어서 면내 방향의 리타데이션(Re)이 25nm≤|Re|≤100nm이며, 또 막두께 방향의 리타데이션(Rth)이 50nm≤|Rth|≤250nm인 것이, 위상차 필름으로서 액정표시장치용의 광학 보상에 이용하는 관점에서 바람직하다. 상기 Re는 30nm≤|Re|≤80nm인 것이 보다 바람직하고, 35nm≤|Re|≤70nm인 것이 특히 바람직하다. 상기 Rth는 70nm≤|Rth|≤240nm인 것이 보다 바람직하고, 90nm≤|Rth|≤230nm인 것이 특히 바람직하다.

[0159] 본 명세서에 있어서의 Re(λ), Rth(λ)는 각각, 파장(λ)에 있어서의 면내의 리타데이션 및 두께 방향의 리타데이션을 나타낸다. 본원 명세서에 있어서는 특별한 기재가 없을 때는 파장(λ)은 590nm로 한다. Re(λ)는 KOBRA 21 ADH(오지 계측기기(주) 제조)에 있어서 파장 λnm의 빛을 필름 법선 방향으로 입사시켜 측정된다. Rth(λ)는 상기 Re(λ)를 면내의 지상축(KOBRA 21 ADH에 의해 판단된다)를 경사축(회전축)으로 하며(지상축이 없는 경우에는 필름면 내의 임의의 방향을 회전축으로 한다)의 필름 법선 방향에 대해서 법선 방향으로부터 편측 50도까지 10도 단계로 각각 그 경사된 방향으로부터 파장 λnm의 빛을 입사시켜 전부 6점 측정하고, 그 측정된 리타데이션 값과 평균 굴절률의 가정치 및 입력된 막두께 값에 근거해 KOBRA 21 ADH가 산출한다. 또, 지상축을 경사축(회전축)으로 하여(지상축이 없는 경우에는 필름면 내의 임의의 방향을 회전축으로 한다) 임의의 2 방향으로부터 리타데이션 값을 측정하고, 그 값과 평균 굴절률의 가정치 및 입력된 막두께 값에 근거해, 이하의 식 (A-1), 식 (A-2) 및 식 (B)로부터 Re 및 Rth를 산출할 수도 있다. 여기서 평균 굴절률의 가정치는 폴리머 핸드북(JOHN WILEY & SONS, INC), 각종 광학 필름의 카탈로그의 값을 사용할 수 있다. 평균 굴절률의 값이 공지가 아닌 것에 대해서는 아베 굴절계로 측정할 수 있다. 주된 광학 필름의 평균 굴절률의 값을 이하에 예시한다: 셀룰로오스아실레이트(1.48), 시클로올레핀 폴리머(1.52), 폴리카보네이트(1.59), 폴리메틸메타크릴레이트(1.49), 폴리스티렌(1.59)이다. 이들 평균 굴절률의 가정치와 막두께를 입력함으로써, KOBRA 21 ADH는 nx, ny, nz를 산출한다. 이 산출된 nx, ny, nz로부터 Nz=(nx-nz)/(nx-ny)가 또 산출된다.

[0160] 식(A-1)

$$Re(\theta)=\left[nx-\frac{nx\cdot nz}{\sqrt{\left[ny\cdot\sin\left\{S(\theta)\right\}\right]^2+\left[ny\cdot\cos\left\{S(\theta)\right\}\right]^2}}\right]\cdot\frac{d}{\cos\left\{S(\theta)\right\}}$$

[0161]

[0162] 식(A-2)

$$S(\theta)=\left\{\sin^{-1}\left(\frac{\sin(-\theta)}{nx}\right)\right\}$$

[0163]

[0164] 여기서, 상기의 Re(Θ)는 법선 방향으로부터 각도Θ 경사한 방향에 있어서의 리타데이션 값을 나타내고, nx, ny, nz는 굴절률 타원체의 각 주축 방위의 굴절률을 나타내고, d는 필름두께를 나타낸다.

[0165] $Rth=((nx+ny)/2-nz)\times d$ 식 (B)

[0166] 상기에 있어서 광학 필름에 대해 설명했지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않고, 함유 폴리머가 상이한 복수의 층을 가지는 적층 필름에 대해 적용할 수 있다.

[0167] [실시예 1]

[0168] 다음으로 본 발명의 효과의 유무를 확인하기 위해서, 실험 1~5를 행했다. 상세한 설명은 실험 1에서 하고, 실험 2~5에 대해서는 실험 1과 동일한 조건의 개소의 설명은 생략하고, 상이한 부분만 설명한다.

[0169] (셀룰로오스아실레이트의 조제)

[0170] 표 1에 기재된 아실기의 종류, 치환도가 상이한 셀룰로오스아실레이트를 조제했다. 이들을 촉매로서 황산(셀룰로오스 100질량부에 대해 7.8 질량부)를 첨가하고, 아실치환기의 원료가 되는 카르복시산을 첨가해 40℃에서 아실화 반응을 행했다. 이 때, 카르복시산의 종류, 양을 조정함으로써 아실기의 종류, 치환도를 조정했다. 또 아실화 반응 후에 40℃에서 숙성시켰다. 또 이 숙성 후, 아세톤으로 세정하고, 셀룰로오스아실레이트 중 저분자량 성분을 제거했다. 또 표 1의 치환도 A는 아세틸기의 치환도이며, B는 다른 치환기 X의 치환도이다.

[0171] 표 1

	치환도 A	다른 치환기 X	치환도 B	전치환도 A+B
C-1	2.81	-	0.00	2.81
C-2	2.43	-	0.00	2.43

[0172] 주도프, 제1 부도프 및 제2 부도프의 성분을 이하에 나타낸다.

[0173] (주도프)

[0174] 셀룰로오스아실레이트 수지(표 1에 기재된 C-2) 100 질량부

[0175] 첨가제 A(표 2에 기재된 A-3) 19 질량부

[0176] 화합물 D(화학식 1) 4 질량부

[0177] 디클로로메탄 428 질량부

[0178] 메탄올 64 질량부

[0179] (제1 부도프)

[0180] 셀룰로오스아실레이트 수지(표 1에 기재된 C-1) 100 질량부

[0181] 첨가제 A(표 2에 기재된 A-3) 11.3 질량부

[0182] 화합물 D(화학식 1) 4 질량부

[0183] 매트제 0.13 질량부

[0184] 디클로로메탄 400 질량부

[0185] 메탄올 60 질량부

[0186] (제2 부도프)

[0187] 셀룰로오스아실레이트 수지(표 1에 기재된 C-1) 100 질량부

[0188] 첨가제 A(표 2에 기재된 A-3) 11.3 질량부

[0189] 화합물 D(화학식 1) 4 질량부

[0190] 매트제(일본 에어로실(주) 제조 AEROSIL R972 2차 평균 입자 사이즈 1.0㎛ 이하) 0.13 질량부

[0191] 디클로로메탄 400 질량부

[0192] 메탄올 60 질량부

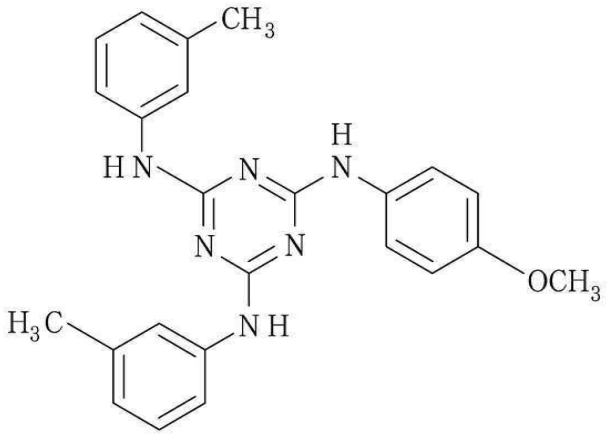
표 2

[0193]

화합물 No	디카르복시산						디올				말단
	방향족 디카르복시산		지방족 디카르복시산		디카르복시산 비(mol%)	디카르복시산 평균탄소수	지방족 디올		디올 비(mol%) E:F	지방족디올 평균탄소수	
	A	B	C	D	A:B:C:D		E	F			
A-1	TPA	-	SA	-	45:0:55:0	5.80	ED	PD	45:55	2.55	AE잔기
A-2	TPA	-	SA	-	50:0:50:0	6.00	ED	PD	45:55	2.55	AE잔기
A-3	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	PD	45:55	2.55	AE잔기
A-4	TPA	-	SA	-	65:0:35:0	6.60	ED	PD	45:55	2.55	AE잔기
A-5	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	PD	25:75	2.75	AE잔기
A-6	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	PD	10:90	2.90	AE잔기
A-7	2,6-NPA	-	SA	-	50:0:50:0	8.00	ED	PD	45:55	2.55	AE잔기
A-8	2,6-NPA	-	AA	-	50:0:50:0	9.00	ED	PD	45:55	2.55	AE잔기
A-9	TPA	PA	SA	-	45:5:50:0	6.00	ED	PD	45:55	2.55	AE잔기
A-10	TPA	PA	SA	-	40:10:50:00	6.00	ED	PD	45:55	2.55	AE잔기
A-11	TPA	-	SA	AA	50:0:30:20	6.40	ED	PD	45:55	2.55	AE잔기
A-12	TPA	-	SA	AA	50:0:20:30	6.60	ED	PD	45:55	2.55	AE잔기
A-13	TPA	-	AA	-	50:0:50:0	7.00	ED	PD	45:55	2.55	AE잔기
A-14	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	BD	25:75	3.50	AE잔기
A-15	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	CH	25:75	6.50	AE잔기
A-16	TPA	-	SA	-	45:0:55:0	5.80	ED	PD	45:55	2.55	OH기
A-17	TPA	-	SA	-	50:0:50:0	6.00	ED	PD	45:55	2.55	OH기
A-18	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	PD	45:55	2.55	OH기
A-19	TPA	-	SA	-	65:0:35:0	6.60	ED	PD	45:55	2.55	OH기
A-20	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	PD	25:75	2.75	OH기
A-21	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	PD	10:90	2.90	OH기
A-22	2,6-NPA	-	SA	-	50:0:50:0	8.00	ED	PD	25:75	2.75	OH기
A-23	2,6-NPA	-	AA	-	50:0:50:0	9.00	ED	PD	25:75	2.75	OH기
A-24	TPA	PA	SA	-	45:5:50:0	6.00	ED	PD	25:75	2.75	OH기
A-25	TPA	PA	SA	-	40:10:50:0	6.00	ED	PD	25:75	2.75	OH기
A-26	TPA	-	SA	AA	50:0:30:20	6.40	ED	PD	25:75	2.75	OH기
A-27	TPA	-	SA	AA	50:0:20:30	6.60	ED	PD	25:75	2.75	OH기
A-28	TPA	-	AA	-	50:0:50:0	7.00	ED	PD	25:75	2.75	OH기
A-29	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	BD	25:75	3.50	OH기
A-30	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	CH	25:75	6.50	OH기
A-31	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	PD	45:55	2.55	PE잔기
B-1	TPA	-	SA	-	35:0:65:0	5.40	ED	PD	45:55	2.55	AE잔기
B-2	TPA	-	SA	-	30:0:70:0	5.20	ED	PD	45:55	2.55	AE잔기
B-3	TPA	-	AA	-	35:0:65:0	6.70	ED	PD	45:55	2.55	AE잔기
B-4	2,6-NPA	-	SA	-	50:0:50:0	8.00	ED	PD	45:55	2.55	AE잔기
B-5	2,6-NPA	-	AA	-	70:0:30:0	10.20	ED	PD	45:55	2.55	AE잔기
B-6	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	-	BD	0:100	4.00	OH기
B-7	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	-	CH	0:100	8.00	OH기
B-8	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	-	100:0	2.00	OH기
B-9	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	PD	45:55	2.55	OH기
B-10	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	PD	45:55	2.55	OH기

[0194] 표 2에 있어서, "PA"는 프탈산을 나타낸다. 마찬가지로 "TPA"는 테레프탈산을, "IPA"는 이소프탈산을, "AA"는 아디프산을, "SA"는 숙신산을 나타낸다. "NPA"는 나프탈렌디카르복시산을 나타내고, "-" 전의 숫자는 카르복시산의 치환 위치를 나타낸다. 또 "PD"는 프로판디올을 나타내고, "BD"는 부탄디올을 나타내고, "CH"는 시클로헥산디메탄올을 나타낸다. 그리고 "AE잔기"는 아세틸에스테르 잔기를 "PE잔기"는 프로피오닐에스테르 잔기를 나타낸다.

[0195] [화학식 1]



[0196]

[0197] 주도프의 성분을 각각 믹싱 탱크에 투입하고, 교반해 폴리머를 용제에 용해시켰다. 그 후, 평균 구멍 직경 34㎛의 여과지, 평균 구멍 직경 10㎛의 소결금속 필터를 이용해 여과했다. 이에 따라, 주도프(20)를 조제했다. 마찬가지로 하여 제1 부도프(21)의 성분을 각각 믹싱 탱크에 투입해 제1 부도프(21)를, 제2 부도프(22)의 성분을 각각 믹싱 탱크에 투입해 제2 부도프(22)를 조제했다. 주도프(20)의 점도(μ20)는 50Pa·초였다. 제1 부도프(21)의 점도(μ21)는 30P·초이고, 제2 부도프(22)의 점도(μ22)는 30Pa·초였다.

[0198] (실험 1)

[0199] 도 6에 나타내는 용액 제막 설비(150)로 적층 필름(55)을 제조했다. 적층 도프(45)의 온도를 대략 34℃에서 대략 일정하게 되도록 조정하기 위해서, 유연 다이(26)에 재킷(도시하지 않음)을 형성해 재킷 안에 공급하는 전열매체의 온도를 조절했다. 유연밴드(154)의 주행 속도는 20m/분이었다. 온도조절 장치(34)에 의해, 유연밴드(154)의 온도는 30℃로 대략 일정해지도록 조절했다.

[0200] 제어부(109)는 베인(73b, 74b), 디스트리뷰션 핀(87, 88)을 소정의 방향으로 세트했다. 또 제어부(109)는 펌프(40b~42b)를 통해, 각 도프(20~22)를 피드 블록(25)에 소정 체적 유량으로 보냈다. 이렇게 하여, 합류부(85)에서는 각 도프(20~22)의 합류에 의해 적층 도프(45)가 만들어졌다. 합류부(85)에 있어서, 주도프(20)의 평균 유속(V20)은 0.05m/초이며, 제1 부도프(21)의 평균 유속(V21)은 0.15m/초이며, 제2 부도프(22)의 평균 유속(V22)은 0.15m/초였다. 피드 블록(25)은 적층 도프(45)를 유연 다이(26)에 보냈다.

[0201] 유연 다이(26)는 적층 도프(45)를 둘레면(30b) 상에 유출하고, 둘레면(30b) 상에 적층 유연막(29)을 형성했다. 적층 유연막(29)에 있어서, 주층의 두께는 55㎛이며, 제1 부층 및 제2 부층의 두께는 각각 2.5㎛였다. 급속 건조 송풍 장치(161)는 온도가 50℃인 급속 건조풍을 적층 유연막(29)에 쐬어, 적층 유연막(29)의 표면에 스킨층을 형성했다. 송풍 장치(157~159)는 적층 유연막(29)에 건조풍을 쐬어, 적층 유연막(29)으로부터 용매를 증발시켰다. 박리 롤러(33)를 이용해 자기지지성을 가지게 된 적층 유연막(29)을 유연밴드(154)로부터 박리했다. 적층 유연막(29)의 박리시에 있어서의 잔류 용매량은 20질량% 이상 50질량% 이하였다. 적층 유연막(29)의 박리에 의해 얻어진 습윤 필름(52)을 클립텐터(14)에 도입하고, 건조 공정을 행했다.

[0202] 건조 공정에 의해 습윤 필름(52)으로부터 적층 필름(55)을 얻었다. 다음으로 적층 필름(55)을 클립텐터(14)에 보냈다. 클립텐터(14)로는 적층 필름(55)으로부터 용제를 증발시키는 건조 공정과 함께, 적층 필름(55)을 X방향으로 연신하는 연신 공정을 행했다. 연신 공정에 있어서의 적층 필름(55)의 온도는 150℃이며, 연신 공정에 있어서의 연신율 ER(=W1/W0)은 1.2였다. W0는 연신 공정 전의 적층 필름(55)의 폭이며, W1은 연신 공정 후의 적층 필름(55)의 폭이다. 적층 필름(55)을 건조실(15)에서 건조시킨 후, 냉각실(16)을 거쳐 권취실(17)에 보냈다.

[0203] (평가)

[0204] 제조한 적층 필름(55)에 대해 이하의 평가를 행했다.

[0205] 1. 두께 편차 평가

[0206] 적층 필름(55)에 대해 두께 편차를 측정했다. 이 두께 편차 측정의 순서는 다음과 같다. 첫째, 적층 필름(55)으로부터, 대략 6cm 사방의 샘플 필름을 잘랐냈다. 둘째, 샘플 필름의 굴절률차를 두께차로 환산할 수 있는 장치

를 이용해 샘플 필름의 굴절률차를 측정했다. 이 장치로서 FX-03 FRINGEANALYZER(FUJINON(주)사 제조)를 이용했다. 셋째, 샘플 필름의 전역에 걸쳐 이 굴절률차를 측정하고, 이 평균치를 적층 필름의 두께 편차로 했다. 이와 같이 해 얻어진 두께 편차에 대해, 이하 기준으로 평가했다. 이 평가는 랭크 1~5의 5단계 평가이며, 랭크 1~3이 실용상 바람직한 레벨 혹은 문제 없는 레벨이다. 또 적층 필름의 두께는 마이크로 미터에 의해 계측된 샘플 필름의 6개소의 두께의 평균치이다. 결과는 표 3의 "평가 결과"란의 "1"란에 랭크의 숫자를 기재해 나타낸다.

[0207] 랭크 1: 두께 편차가 적층 필름(55)의 두께에 대해서 1.5% 미만이었다.

[0208] 랭크 2: 두께 편차가 적층 필름(55)의 두께에 대해서 1.5% 이상 1.8% 미만이었다.

[0209] 랭크 3: 두께 편차가 적층 필름(55)의 두께에 대해서 1.8% 이상 2.2% 미만이었다.

[0210] 랭크 4: 두께 편차가 적층 필름(55)의 두께에 대해서 2.2% 이상이었다.

[0211] 랭크 5: 적층 유연막을 형성할 수 없었기 때문에 평가가 불가능했다.

[0212] 2. 면 형상 평가

[0213] 적층 필름(55)을 눈으로 관찰하고, 이하 기준에 근거해 적층 필름(55)의 면 형상을 평가했다. 이 평가는 랭크 1~4의 4단계 평가이며, 랭크 1이 실용상 바람직한 레벨, 랭크 2가 실용상 문제 없는 레벨이다. 결과는 표 3의 "평가 결과"란의 "2"란에 랭크의 숫자를 기재해 나타낸다.

[0214] 랭크 1: 적층 필름(55)의 표면은 평활하다.

[0215] 랭크 2: 적층 필름(55)의 표면에 약한 요철을 볼 수 있고 이물은 조금 관찰되는 정도이다.

[0216] 랭크 3: 적층 필름(55)의 표면에 요철을 볼 수 있고 이물을 다수 볼 수 있다.

[0217] 랭크 4: 적층 유연막을 형성할 수 없었기 때문에 평가가 불가능했다.

[0218] (실험 2~5)

[0219] 각 조건을 표 3에 나타내는 값으로 바꾼 것 이외는 실험 1과 동일하게 하여 적층 필름(55)을 제조했다.

[0220] 표 3에는 실험 1~실험 5에 있어서의, 각 도프(20~22)의 점도(μ20~μ22), 각 도프(20~22)의 평균 유속(V20~V22), 적층 필름의 광학 특성 및 각 평가 항목에 대한 평가 결과를 나타낸다. 표 3에 있어서의 평가 결과의 번호는 각 평가 항목에 붙인 번호를 나타낸다. 또 표 중의 "*"는 적층 유연막을 형성할 수 없어 각 물성치를 측정할 수 없었던 것을 나타낸다.

표 3

[0221]

	V20 (m/초)	μ20 (Pa·초)	V21 (m/초)	μ21 (Pa·초)	V22 (m/초)	μ22 (Pa·초)	Re (nm)	Rth (nm)	평가 결과	
									1	2
실험1	0.05	50	0.15	30	0.15	30	50	110	1	1
실험2	0.05	50	0.10	30	0.10	30	50	110	2	1
실험3	0.05	50	0.07	30	0.07	30	50	110	3	1
실험4	0.05	50	0.30	30	0.30	30	*	*	5	4
실험5	0.05	50	0.05	30	0.05	30	50	110	4	1

[0222] [실시예 2]

[0223] 실시예 1에 있어서, 각 도프에 포함되는 첨가제 A를 표 2에 기재된 A-3의 화합물에서 표 2에 기재된 A-10의 화합물로 바꾼 것 이외는 실험 1~5와 동일하게 하여, 적층 필름(55)을 제조했다. 얻어진 적층 필름(55)에 대한 평가 결과는 실시예 1의 실험 1~5와 동일한 경향을 나타냈다.

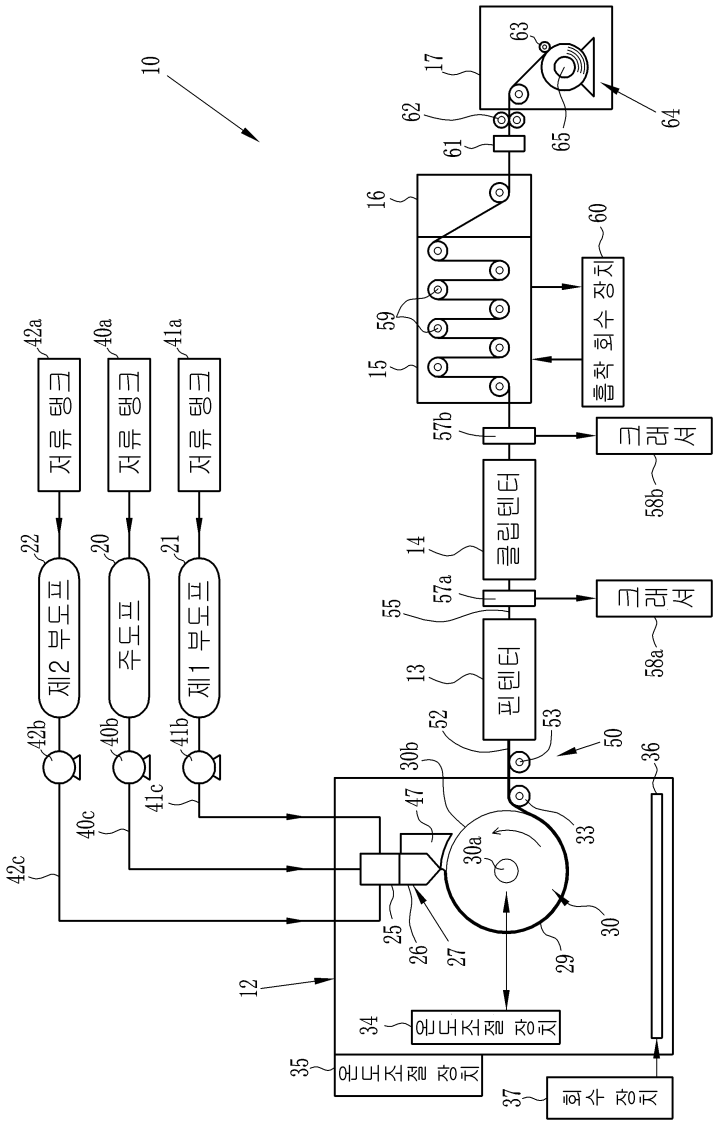
[0224] [실시예 3]

[0225] 실시예 1에 있어서, 각 도프에 포함되는 첨가제 A를 표 2에 기재된 A-3의 화합물에서 표 2에 기재된 A-24의 화합물로 바꾼 것 이외는 실험 1~5와 동일하게 하여, 적층 필름(55)을 제조했다. 얻어진 적층 필름(55)에 대한 평가 결과는 실시예 1의 실험 1~5와 동일한 경향을 나타냈다.

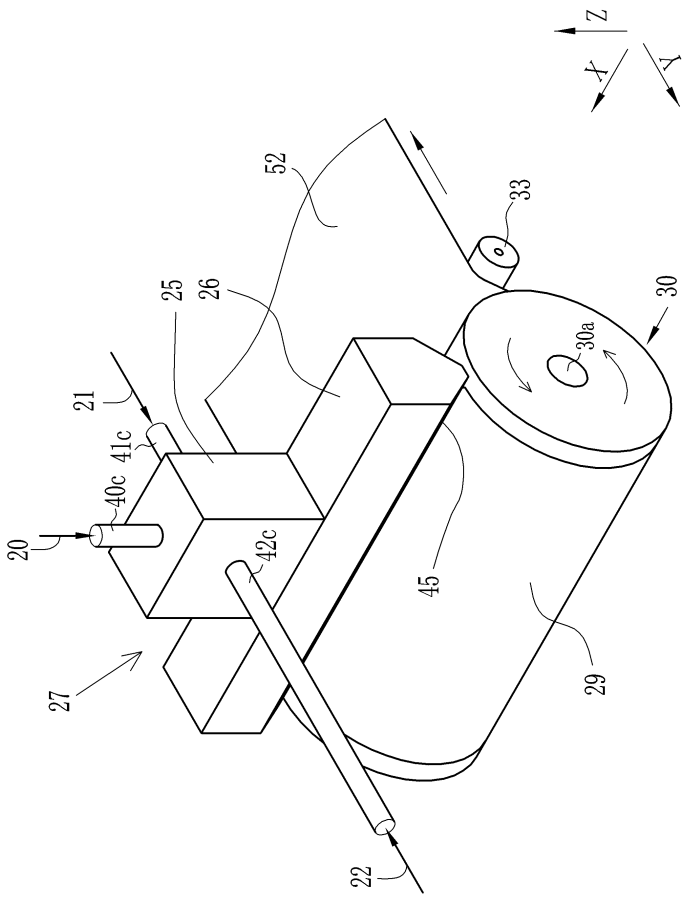
[0226] 이상으로부터, 본 발명에 의하면 두께 편차를 억제해 면 형상이 양호한 적층 필름을 제조할 수 있는 것을 알 수 있었다.

도면

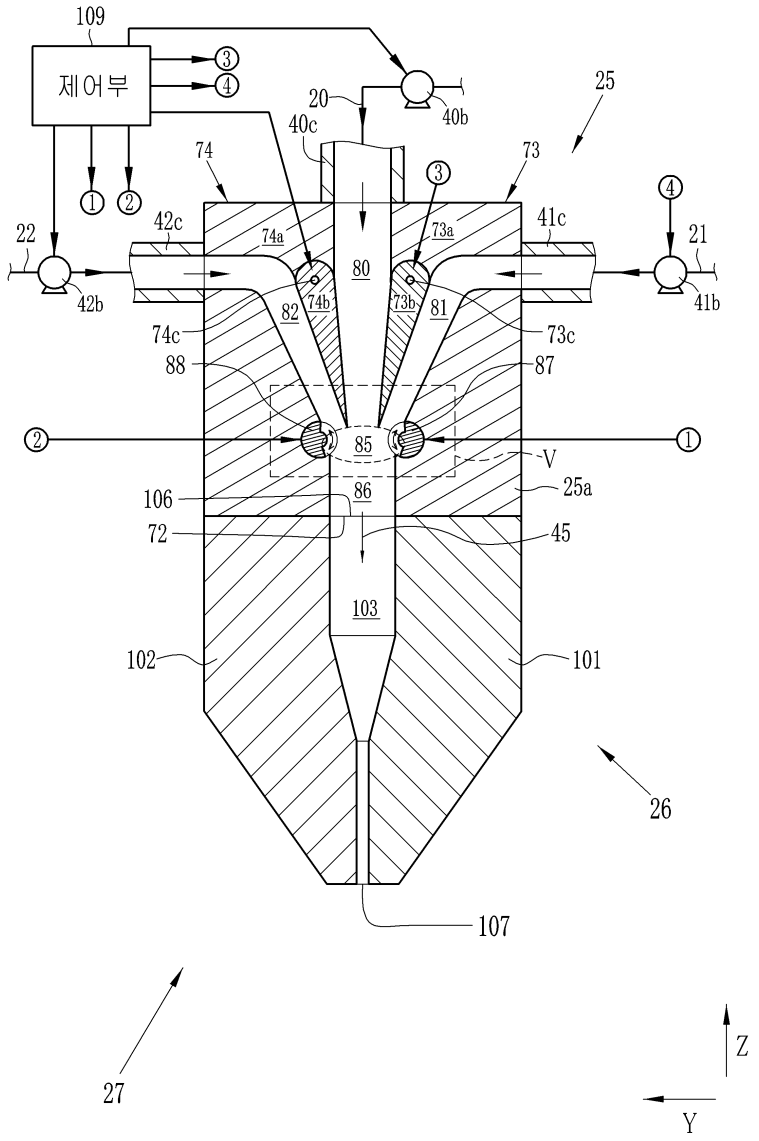
도면1



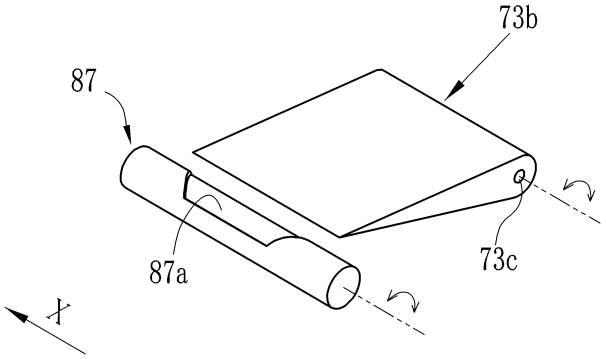
도면2



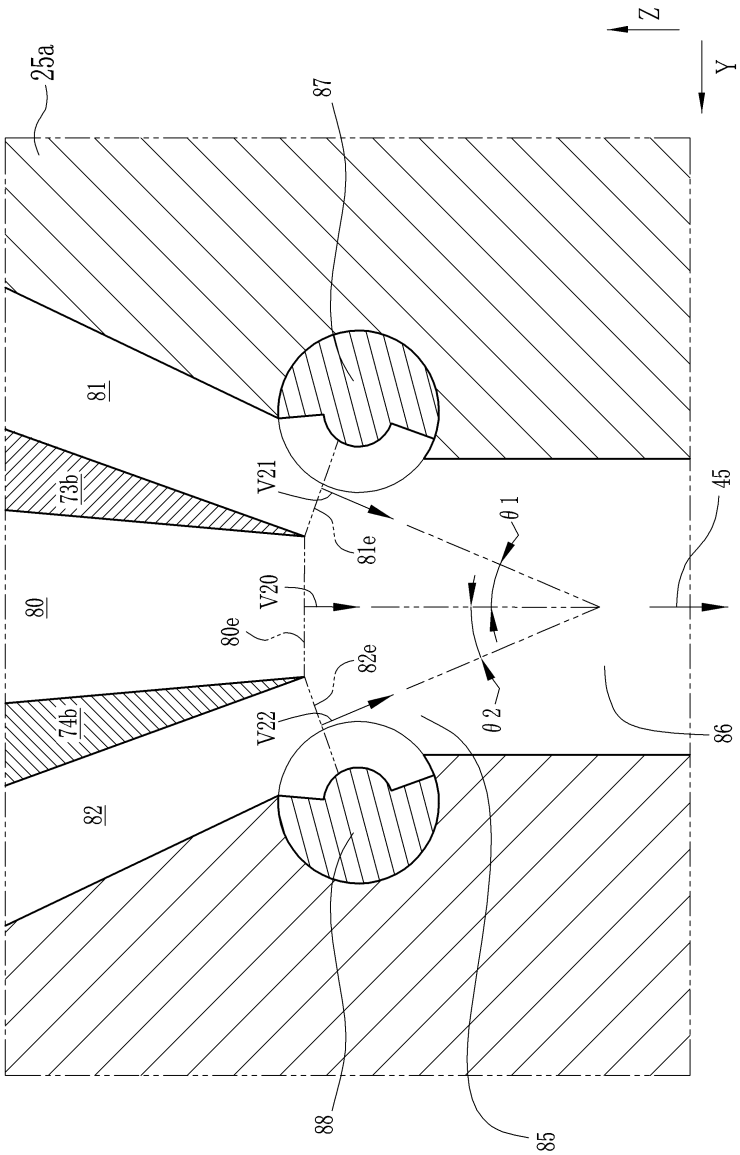
도면3


109
제어부
3
4
20
40b
25
40c
74
73
1
2
3
4
22
42c
74a
73a
41c
21
80
42b
82
74b
73b
81
41b
74c
73c
88
87
2
85
1
V
106
86
25a
72
45
103
102
101
26
107
27
Z
Y

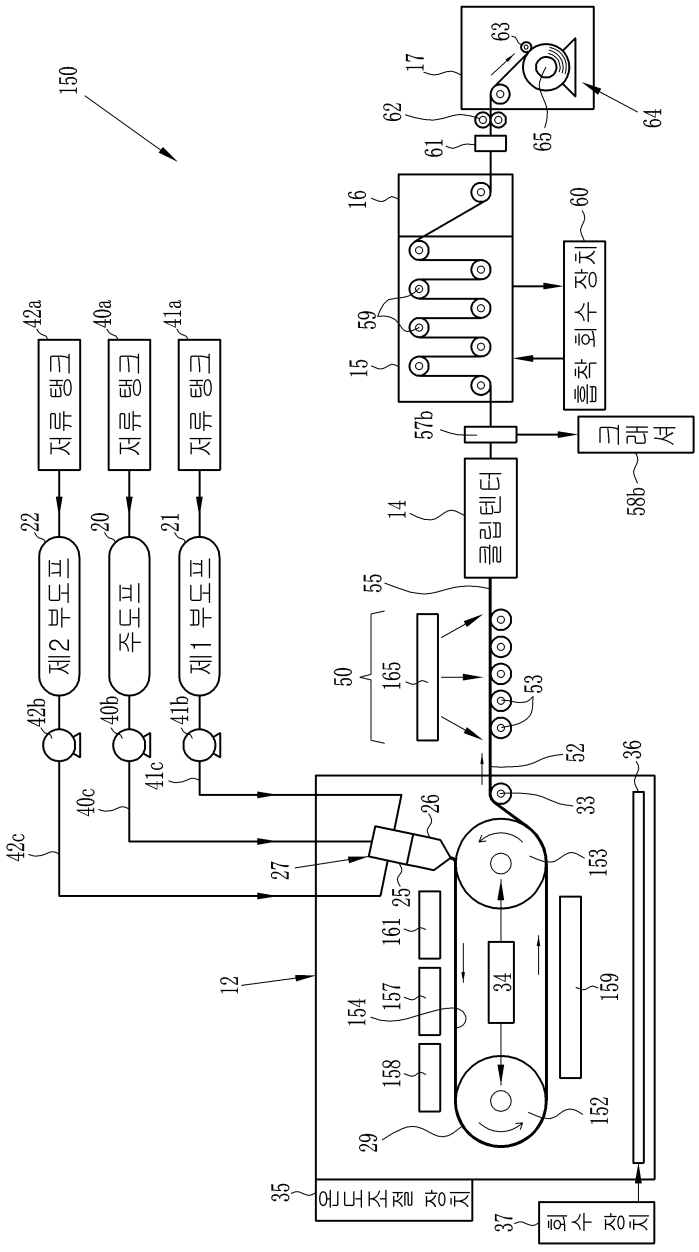
도면4


73b
87
87a
73c
X

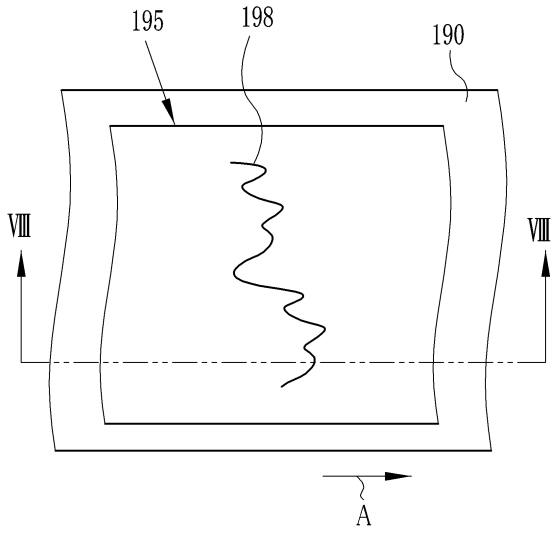
도면5



도면6


150
17
63
64
62
65
61
16
60
흡착 회수 장치
59
15
57b
크래셔
58b
14
클립텐터
55
50
165
53
52
36
33
26
27
25
153
161
12
154
157
34
159
158
152
29
35
온도조절 장치
37
회수 장치
42a
저류 탱크
40a
41a
22
제2 부도프
20
주도프
21
제1 부도프
42b
40b
41b
41c
40c
42c

도면7



도면8

