

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6713583号
(P6713583)

(45) 発行日 令和2年6月24日 (2020.6.24)

(24) 登録日 令和2年6月5日 (2020.6.5)

(51) Int. Cl. F I
B 3 2 B 23/08 (2006.01) B 3 2 B 23/08
C 0 9 J 7/35 (2018.01) C 0 9 J 7/35
G 0 2 B 5/30 (2006.01) G 0 2 B 5/30

請求項の数 9 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2019-517677 (P2019-517677)	(73) 特許権者	000002901
(86) (22) 出願日	平成30年5月9日 (2018.5.9)		株式会社ダイセル
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/018003		大阪府大阪市北区大深町3番1号
(87) 国際公開番号	W02018/207845	(74) 代理人	110000556
(87) 国際公開日	平成30年11月15日 (2018.11.15)		特許業務法人 有古特許事務所
審査請求日	令和1年8月26日 (2019.8.26)	(72) 発明者	橋爪 知弘
(31) 優先権主張番号	特願2017-95466 (P2017-95466)		東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内
(32) 優先日	平成29年5月12日 (2017.5.12)	(72) 発明者	重松 雅人
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内
		(72) 発明者	高野 友吾
			東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シート、シートの製造方法及び貼り付け方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セルロース系材料からなる層（ただし、セロファンを除く。）と、熱可塑性エラストマーからなる層とを含む積層体からなり、
 前記熱可塑性エラストマーが、前記熱可塑性エラストマーを構成する分子中にエントロピー弾性を有するゴム成分と塑性変形を防止するための分子拘束成分の両成分を共有するものであり、
 前記熱可塑性エラストマーが、ウレタン系エラストマー又はアミド系エラストマーである、シート。

【請求項2】

前記セルロース系材料からなる層と、前記熱可塑性エラストマーからなる層との二層の積層体からなる、請求項1に記載のシート。

【請求項3】

前記セルロース系材料が、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、メチルセルロース、エチルセルロース及びヒドロキシエチルセルロースよりなる群から選択された少なくとも1種を含有する、請求項1または2に記載のシート。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項に記載のシートの製造方法であって、
 セルロース系材料の溶液を流延する工程と、

10

20

前記流延したセルロース系材料を乾燥する工程と、
前記乾燥の後、前記流延したセルロース系材料の上に熱可塑性エラストマーの溶液を流延する工程を有する、シートの製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のシートの製造方法であって、
セルロース系材料からなる層の表面に、熱可塑性エラストマーの融液または溶液をコーティングする工程を有する、シートの製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のシートの製造方法であって、
セルロース系材料からなる層と、熱可塑性エラストマーからなる層とを重ねる工程と、
前記セルロース系材料からなる層と前記熱可塑性エラストマーからなる層とを加熱圧着する工程を有する、シートの製造方法。

10

【請求項 7】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のシートの前記熱可塑性エラストマーからなる層の表面に、さらに樹脂フィルムを積層し加熱圧着する工程を有する、シートの製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のシートの貼り付け方法であって、
熱可塑性エラストマーからなる層の表面を、被貼付体に加熱圧着して貼り付ける、シートの貼り付け方法。

【請求項 9】

20

前記熱可塑性エラストマーからなる層に、さらに前記セルロース系材料からなる層が積層した積層体からなり、
前記セルロース系材料が、セルロースアセテートである、請求項 2 に記載のシート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シート、シートの製造方法及び貼り付け方法に関する。

【背景技術】

【0002】

セルロース系材料、特にセルロースアセテートは、液晶表示装置において、偏光子を保護する保護膜の材料として主に用いられてきた。セルロース系材料からなるセルロース系フィルムを保護膜として偏光子に張り合わせる方法として、従来、アルカリ処理により、セルロース系フィルムの表面部分のエステル基をケン化してOH基とした後、水系接着剤を介して偏光子と張り合わせる方法；セルロース系フィルムに、UVを照射することで重合反応が起きるモノマー組成物を塗布し、その塗布面に偏光子を密着させた上でUVを照射して張り合わせる方法；シート状の感圧接着剤（PSAとも呼ばれる）をセルロース系フィルムと偏光子との間に積層し、圧力を加えることで張り合わせる方法などが知られている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0003】

【特許文献 1】特開 2004 - 109657 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 082226 号公報

【特許文献 3】特開 2016 - 173581 号公報

【特許文献 4】特開 2016 - 048361 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来のアルカリ処理によりセルロース系フィルム表面をケン化したのち、水系接着剤を用いて偏光子と張り合わせる方法では、ケン化処理時間を適切に調節しても、フィルム表

50

面のケン化処理に伴ってフィルムがカールする現象がおき、平坦な状態で扱うことが困難である。また、水系接着剤の乾燥は、セルロース系フィルムを水系接着剤の水分が透過することで進行するため、乾燥に長時間を必要とする。

【0005】

次に、UVを照射することで重合反応が起きるモノマー組成物をセルロース系材料に塗布し、UVを照射して偏光子と張り合わせる方法では、モノマー組成物を光から遮断して調液、保存及び塗布する必要がある、これらの保存や塗布時の遮光状態が不十分であると接着不良を起こす。

【0006】

そして、感圧接着剤を用いる方法では、セルロース系フィルムと張り合わせる相手材を正確に位置合わせする際に、フィルムの湾曲等によりフィルムの一部が意図せず相手材と触れ、部分的に接着してしまうことが少なからず起きる。部分的に接着した場合、再剥離しても、接着剤が残ったり、セルロース系フィルムや相手材が破損することがある。従来方法における問題の解決のため、セルロース系フィルムを偏光子などの相手材を密着させた後、熱を加えることで接着することを検討した。

【0007】

本発明は、優れた透明性と加熱圧着による優れた接着性を有するセルロース系シートを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の第一は、セルロース系材料からなる層と、熱可塑性エラストマーからなる層とを含む積層体からなり、前記熱可塑性エラストマーが、前記熱可塑性エラストマーを構成する分子中にエントロピー弾性を有するゴム成分と塑性変形を防止するための分子拘束成分の両成分を共有するものである、シートに関する。

【0009】

前記シートは、前記セルロース系材料からなる層と、前記熱可塑性エラストマーからなる層との二層の積層体からなることが好ましい。

【0010】

前記シートは、前記セルロース系材料が、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、メチルセルロース、エチルセルロース及びヒドロキシエチルセルロースよりなる群から選択された少なくとも1種を含有することが好ましい。

【0011】

本発明の第二は、前記シートの製造方法であって、セルロース系材料の溶液を流延する工程と、前記流延したセルロース系材料を乾燥する工程と、前記乾燥の後、前記流延したセルロース系材料の上に熱可塑性エラストマーの溶液を流延する工程を有する、シートの製造方法に関する。

【0012】

本発明の第三は、前記シートの製造方法であって、セルロース系材料からなる層の表面に、熱可塑性エラストマーの融液または溶液をコーティングする工程を有する、シートの製造方法に関する。

【0013】

本発明の第四は、前記シートの製造方法であって、セルロース系材料からなる層と、熱可塑性エラストマーからなる層とを重ねる工程と、前記セルロース系材料からなる層と前記熱可塑性エラストマーからなる層とを加熱圧着する工程を有する、シートの製造方法に関する。

【0014】

本発明の第五は、前記シートの前記熱可塑性エラストマーからなる層の表面に、さらに樹脂フィルムを積層し加熱圧着する工程を有する、シートの製造方法に関する。

【0015】

10

20

30

40

50

本発明の第六は、前記シートの貼り付け方法であって、熱可塑性エラストマーからなる層の表面を、被貼付体に加熱圧着して貼り付ける、シートの貼り付け方法に関する。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、優れた透明性と加熱圧着による優れた接着性を有するセルロース系シートを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

〔シート〕

本開示のシートは、セルロース系材料からなる層と、熱可塑性エラストマーからなる層とを含む積層体からなる。また、セルロース系材料からなる層と、熱可塑性エラストマーからなる層との間に他の層を有していてもよく、有していなくてもよい。

10

【0018】

本開示のシートによれば、シートをケン化処理すること、接着剤を塗布すること、また接着剤を塗布した後、接着剤に含まれる水分を乾燥するための十分な乾燥時間を確保することなく、相手材に接着できる。また、熱や光などの外部刺激に対して敏感で異常接着し得るようなUV接着剤を用いることなく、相手材に接着できる。また、本開示のシートは、加熱圧着による優れた接着性を有するので、貼り合わせる相手材を密着させ位置あわせを行うことも可能である。

【0019】

20

本開示のシートは、セルロース系材料からなる層と、熱可塑性エラストマーからなる層との二層の積層体からなることが好ましい。特に優れた透明性と加熱圧着による優れた接着性を有するためである。

【0020】

本開示のシートの透明性は、液晶表示装置における、偏光子の保護膜として用いる場合に、液晶表示装置としての透過光量を十分に確保できるため、光線透過率として85%以上が好ましく、90%以上がより好ましい。100%が最も好ましいが、セルロース系材料と空気との屈折率差による透過率低下は避けられないため、95%以下であってよい。ここで、光線透過率は、380 - 780 nmの波長の光線の透過率の平均値である。

【0021】

30

また、本開示のシートの弾性率は、0.5 GPa以上5.0 GPa以下が好ましく、1.0 GPa以上4.0 GPa以下がより好ましく、1.0 GPa以上3.5 GPa以下がさらに好ましい。弾性率が低すぎると、シートが十分な強度を保つことができず、外部からの力に対して容易にシートが伸び縮みしやすくなり、弾性率が高すぎると、相手材と張り合わせる際の取扱性に劣る。弾性率は、JIS K 7127に準拠した方法により得られる。

【0022】

〔セルロース系材料からなる層〕

セルロース系材料からなる層は、セルロース系材料を主成分とする層をいう。セルロース系材料からなる層は、セルロース系材料の他、添加剤等を含有してもよい。ここで、主成分とは、セルロース系材料からなる層の重量に対して、50重量%以上の成分をいう。

40

【0023】

セルロース系材料からなる層において、セルロース系材料は、50重量%以上が好ましく、65重量%以上がより好ましく、75重量%以上がさらに好ましく、85重量%以上が最も好ましい。上限は特に限定されるものではなく、100重量%以下であってよい。

【0024】

セルロース系材料としては、セルロース、セルロースエステル及びセルロースエーテル等が挙げられる。

【0025】

セルロースとしては、綿花、パルプ、バクテリアセルロース、及び再生セルロースなど

50

が挙げられる。また、これらは、シート状に加工されていてもよく、粉末セルロースもしくは微結晶セルロースに加工されていてもよい。

【 0 0 2 6 】

セルロースをシート状に加工したものとしては、水に分散した綿花、パルプ、バクテリアセルロースなどを抄紙して得られる紙、再生セルロースをシート状に加工したセロハンなどが挙げられる。なお、紙にはナノセルロースを抄紙したものも含まれる。

【 0 0 2 7 】

セルロースエステルとしては、特に限定されるものではなく、脂肪族有機酸エステルまたは芳香族有機酸エステルであってよい。脂肪族有機酸エステルとしては、例えば、C 1 - 2 4 有機酸エステルが挙げられ、より具体的には、セルロースジアセテート及びセルローストリアセテートなどのセルロースアセテート；セルロースプロピオネート；セルロースブチレート；セルロースアセテートプロピオネート並びにセルロースアセテートブチレートなどが挙げられる。芳香族有機酸エステルとしては、例えば、C 7 - 1 2 芳香族カルボン酸エステルが挙げられ、より具体的には、セルロースフタレート及びセルロースベンゾエートなどが挙げられる。

【 0 0 2 8 】

セルロースエーテルとしては、特に限定されるものではない。セルロースエーテルとしては、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどが挙げられる。

【 0 0 2 9 】

また、脂肪族有機酸エステル、芳香族有機酸エステル、及びセルロースエーテルのうちから選択された少なくとも2つ以上の組み合わせであっても良く、セルロースアセテートベンゾエート、セルロースプロピオネートベンゾエート、メチルセルロースアセテート、メチルセルロースベンゾエート、エチルセルロースアセテート、エチルセルロースベンゾエート、ヒドロキシエチルセルロースアセテート、ヒドロキシエチルセルロースベンゾエートなども挙げられる。

【 0 0 3 0 】

セルロースエステル及びセルロースエーテルは、シート状に加工されていてもよい。これらをシート状に加工する方法としては、セルロースエステル及び／またはセルロースエーテルが可溶性溶媒に溶解し、流延した後乾燥する溶媒流延法；セルロースエステル及び／またはセルロースエーテルを加熱溶融し、プレスあるいはTダイからの押し出し等による溶融製膜方法；などが挙げられる。

【 0 0 3 1 】

セルロース系材料としては、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、メチルセルロース、エチルセルロース及びヒドロキシエチルセルロースよりなる群から選択された少なくとも1種を含有することが好ましい。得られるシートが特に優れた透明性を有するためである。

【 0 0 3 2 】

セルロース系材料として、セルロースアセテートを用いる場合、そのアセチル置換度は、1 . 5 0 以上2 . 9 6 以下であることが好ましい。得られるシートが特に優れた透明性を有するためである。なお、アセチル置換度は、A S T M : D - 8 1 7 - 9 1 (セルロースアセテートなどの試験方法)における酢化度の測定法に準じて求めた酢化度を次式で換算することにより求められる。これは、最も一般的なセルロースアセテートの置換度の求め方である。

$$D S = 1 6 2 . 1 4 \times A V \times 0 . 0 1 / (6 0 . 0 5 2 - 4 2 . 0 3 7 \times A V \times 0 . 0 1)$$

D S : アセチル置換度

A V : 酢化度 (%)

【 0 0 3 3 】

セルロース系材料からなる層が添加剤を含有する場合、添加剤としては公知のものを

いることができる。公知の添加剤としては、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、可塑剤、熱安定剤、光学特性調整剤、蛍光増白剤及び難燃剤等が挙げられる。

【0034】

また、セルロース系材料からなる層の厚みは、 $2\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $15\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $15\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。これにより、得られるシートの弾性率をより好適なものとすることができる。

【0035】

[熱可塑性エラストマーからなる層]

熱可塑性エラストマーからなる層は、熱可塑性エラストマーを主成分とする層をいう。熱可塑性エラストマーからなる層は、熱可塑性エラストマーの他、添加剤等を含含有してもよい。ここで、主成分とは、熱可塑性エラストマーからなる層の重量に対して、50重量%以上の成分をいう。

10

【0036】

熱可塑性エラストマーは、その熱可塑性エラストマーを構成する分子中にエントロピー弾性を有するゴム成分と塑性変形を防止するための分子拘束成分の両成分を共有するものをいう。熱可塑性エラストマーとしては、特に、分子中にエントロピー弾性を有するゴム成分をソフトセグメント、及び塑性変形を防止するための分子拘束成分をハードセグメントとし、このソフトセグメント及びハードセグメントからなる共重合物が挙げられる。

【0037】

熱可塑性エラストマーとしては、ブタジエン系エラストマー、スチレン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、エステル系エラストマー及びアミド系エラストマーなどが挙げられる。

20

【0038】

ブタジエン系エラストマーとしては、ハードセグメントがポリブタジエン、ソフトセグメントがポリエーテル又はポリエステルからなる共重合物；ハードセグメント、ソフトセグメント共にポリブタジエンからなり、結晶化度を調整することでエラストマーとしての機能を持たせたもの；等が挙げられる。

【0039】

スチレン系エラストマーとしては、ハードセグメントがポリスチレン、ソフトセグメントがポリブタジエン、ポリイソブレン又はこれらの水添物からなる共重合物が挙げられる。特に、ソフトセグメントがポリブタジエンである場合には、スチレンブタジエン系エラストマーと称する。

30

【0040】

ウレタン系エラストマーとしては、ハードセグメントがウレタン構造、ソフトセグメントがポリエステル又はポリエーテルからなる共重合物が挙げられる。

【0041】

エステル系エラストマーとしては、ハードセグメントがポリエステル、ソフトセグメントがポリエーテル又はポリエステルからなる共重合物が挙げられる。

【0042】

アミド系エラストマーとしては、ハードセグメントがポリアミド、ソフトセグメントがポリエーテル又はポリエステルからなる共重合物が挙げられる。

40

【0043】

さらに、熱可塑性エラストマーは、例えば、以下1)~5)の要件を全て備えるものであることが好ましい。1)2種類以上のモノマーからなる共重合物。2)少なくともハードセグメント-ソフトセグメント-ハードセグメントと3つのブロックを有する共重合物。3)ハードセグメントのガラス転移点とソフトセグメントのガラス転移点が異なり、ハードセグメントのガラス転移点ソフトセグメントのガラス転移点よりも高温である。4)ソフトセグメントのガラス転移点は25 未満である。5)ハードセグメントのガラス転移点は80 以上である。

【0044】

50

ハードセグメントのガラス転移点は80以上が好ましく、100以上がより好ましく、120以上がさらに好ましい。80未満である場合は、加熱圧着する前のシートの熱可塑性エラストマーからなる層がタック性（接着能力）を示すことになってしまう。ガラス転移点の上限は、特に制約はないが、例えば、160以下であってよい。

【0045】

ソフトセグメントのガラス転移点は25未満が好ましく、よりシートの接着性が向上するため、10未満がより好ましく、0未満がさらに好ましい。ガラス転移点が25以上となる場合には、加熱圧着した後のシートのタック性（接着能力）が不十分となる。

【0046】

また、熱可塑性エラストマーからなる層の厚みは、2 μ m以上500 μ m以下が好ましく、15 μ m以上150 μ m以下がより好ましく、15 μ m以上50 μ m以下がさらに好ましい。これにより、得られるシートの接着性をより好適なものとすることができる。

【0047】

〔シートの製造（流延）〕

本開示のシートの製造方法の第一は、セルロース系材料の溶液を流延する工程と、前記流延したセルロース系材料を乾燥する工程と、前記乾燥の後、前記流延したセルロース系材料の上に熱可塑性エラストマーの溶液を流延する工程を有するものである。

【0048】

（セルロース系材料の溶液）

セルロース系材料の溶液は、セルロース系材料を溶媒に溶解または分散して得られるドープである。セルロース系材料及び溶媒の他に、必要に応じて可塑剤等の他の添加剤を含んでもよい。

【0049】

溶媒は、セルロース系材料、添加剤等を同時に溶解又は分散するものであれば、特に限定されない。例えば、ジクロロメタン等の塩素系有機溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、スルホラン、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-ヘキサフルオロ-1-プロパノール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、及びニトロエタン等の非塩素系有機溶媒が挙げられる。

【0050】

セルロース系材料の溶液には、上記有機溶媒の他に、溶媒中1~40重量%となるよう炭素原子数1~4の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アルコールを含有させることが好ましい。溶液中にアルコールを含有させることで、膜状物がゲル化し、支持体からの剥離が容易になる。

【0051】

炭素原子数1~4の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、及びtert-ブタノールを挙げることができる。これらのうち、溶液の安定性が得られ、乾燥性に優れることから、メタノールが好ましい。

【0052】

セルロース系材料の溶液におけるセルロース系材料の量は、得られる溶液中10~40重量%含まれることが好ましく、10~30重量%がさらに好ましい。

【0053】

（セルロース系材料の溶液の流延）

セルロース系材料の溶液を、支持体上の流延位置に、コートハンガーダイ及びTダイ等

10

20

30

40

50

の加圧ダイ；アプリーケーター等を用いて流延する。支持体は、ガラスまたは金属支持体が好ましい。

【 0 0 5 4 】

（セルロース系材料の乾燥）

流延したセルロース系材料の乾燥は、支持体上に流延されたセルロース系材料の溶液中の溶媒を支持体上で蒸発させる。溶媒を蒸発させる方法としては、例えば、セルロース系材料の溶液の液面側から風を吹く方法；支持体の裏面から液体を媒体として加熱する方法；輻射熱により表裏から伝熱する方法；及び大気中に静置する方法等が挙げられる。また、これらの方法を組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 5 5 】

10

支持体上で溶媒を蒸発させる方法としては、シート表面の平滑性が得やすいことから、大気中に静置する方法が好ましく、10～30の雰囲気下で乾燥させることがより好ましい。

【 0 0 5 6 】

溶媒が完全に蒸発しないよう、具体的には、例えば、セルロース系材料の濃度が40重量%以上80重量%以下の範囲まで溶媒を蒸発させることが好ましい。セルロース系材料からなる層上に他の層を形成する場合、他の層との接着性に優れ、得られるシートが弾性に優れるためである。

【 0 0 5 7 】

（熱可塑性エラストマーの溶液）

20

熱可塑性エラストマーの溶液は、熱可塑性エラストマーを溶媒に溶解して得られる。熱可塑性エラストマー及び溶媒の他に、必要に応じて可塑剤等の他の添加剤を含んでもよい。

【 0 0 5 8 】

溶媒は、上述のセルロース系材料の溶液における溶媒と同じものを用いることができる。流延したセルロース系材料の上に熱可塑性エラストマーの溶液を流延する工程においては、セルロース系材料の溶液を流延する工程で用いたものと同じ組成からなる溶媒を用いることが好ましい。

【 0 0 5 9 】

熱可塑性エラストマーの溶液における熱可塑性エラストマーの量は、得られる溶液中10～40重量%含まれることが好ましく、10～30重量%がさらに好ましい。

30

【 0 0 6 0 】

（熱可塑性エラストマーの溶液の流延）

熱可塑性エラストマーの溶液を、流延したセルロース系材料の上に、コートハンガーダイ及びTダイ等の加圧ダイ；アプリーケーター等を用いて流延する。

【 0 0 6 1 】

（積層体の乾燥）

熱可塑性エラストマーの溶液を、流延したセルロース系材料の上に流延して得られる積層体の乾燥は、積層体の溶媒を支持体上で蒸発させた後、支持体から積層体を剥離してさらに乾燥することが好ましい。

40

【 0 0 6 2 】

支持体上で溶媒を蒸発させる方法としては、流延したセルロース系材料の乾燥と同様に、例えば、熱可塑性エラストマーの溶液の液面側から風を吹く方法；支持体の裏面から液体を媒体として加熱する方法；輻射熱により表裏から伝熱する方法；及び大気中に静置する方法等が挙げられる。これらの方法を組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 6 3 】

支持体上で溶媒を蒸発させる方法としては、シート表面の平滑性が得やすいことから、大気中に静置する方法が好ましく、10～30の雰囲気下で乾燥させることがより好ましい。

【 0 0 6 4 】

50

支持体から積層体を剥離して乾燥する方法としては、例えば、熱可塑性エラストマーの溶液の液面側から風を吹く方法；輻射熱により表裏から伝熱する方法；及び大気中に静置する方法等が挙げられる。これらの方法を組み合わせて用いてもよい。

【0065】

〔シートの製造（コーティング）〕

本開示のシートの製造方法の第二は、セルロース系材料からなる層の表面に、熱可塑性エラストマーの融液または溶液をコーティングする工程を有するものである。

【0066】

（セルロース系材料からなる層）

セルロース系材料からなる層は、セルロース系材料の溶液を流延して乾燥する溶媒流延法、またはセルロース系材料を加熱して熔融液を流延して冷却する熔融流延法等により得ることができる。これらは、セルロース系材料の他に、必要に応じて可塑剤等の他の添加剤を含んでもよい。

10

【0067】

（熱可塑性エラストマーの融液）

熱可塑性エラストマーの融液は、熱可塑性エラストマーの融点以上の熱を加えることによって得られるものである。熱可塑性エラストマーの他に、必要に応じて可塑剤等の他の添加剤を含んでもよい。

【0068】

（熱可塑性エラストマーの溶液）

熱可塑性エラストマーの溶液は、上述のとおり、熱可塑性エラストマーを溶媒に溶解または分散して得られるドープである。熱可塑性エラストマー及び溶媒の他に、必要に応じて可塑剤等の他の添加剤を含んでもよい。

20

【0069】

熱可塑性エラストマーの溶液における熱可塑性エラストマーの量は、得られる溶液中5～40重量％含まれることが好ましく、8～30重量％がさらに好ましい。

【0070】

（コーティング）

セルロース系材料からなる層の表面に、熱可塑性エラストマーの融液または溶液をコーティングする方法としては、慣用の方法を利用でき、例えば、コーター法（コートハンガーダイ及びTダイ等の加圧ダイ、アプリケーター、並びにバーコーター等を用いることができる）、ディップ法、スプレー法、及びスピナー法などが挙げられる。

30

【0071】

（積層体の冷却）

セルロース系材料からなる層の表面に、熱可塑性エラストマーの融液をコーティングした場合、支持体上で融液を冷却する。融液を冷却する方法としては、特に限定されない。例えば、大気中に静置してもよいし、冷却水等で冷却させる水冷方式や、冷却用の空気を用いて冷却する空冷方式を用いてもよい。

【0072】

（積層体の乾燥）

セルロース系材料からなる層の表面に、熱可塑性エラストマーの溶液をコーティングした場合、熱可塑性エラストマーの溶液の溶媒を支持体上で蒸発させて乾燥することが好ましい。

40

【0073】

支持体上で溶媒を蒸発させる方法としては、例えば、熱可塑性エラストマーの溶液の液面側から風を吹く方法；支持体の裏面から液体を媒体として加熱する方法；輻射熱により表裏から伝熱する方法；及び大気中に静置する方法等が挙げられる。これらの方法を組み合わせて用いてもよい。

【0074】

支持体上で溶媒を蒸発させる方法としては、シート表面の平滑性が得やすいことから、

50

大気中に静置する方法が好ましく、10～30の雰囲気下で乾燥させることがより好ましい。

【0075】

[シートの製造(圧着)]

本開示のシートの製造方法の第三は、セルロース系材料からなる層と、熱可塑性エラストマーからなる層とを重ねる工程と、前記セルロース系材料からなる層と前記熱可塑性エラストマーからなる層とを加熱圧着する工程を有するものである。

【0076】

(セルロース系材料からなる層)

セルロース系材料からなる層は、セルロース系材料の溶液を流延して乾燥する溶媒流延法、またはセルロース系材料を加熱して熔融液を流延して冷却する熔融流延法等により得ることができる。これらは、セルロース系材料の他に、必要に応じて可塑剤等の他の添加剤を含んでもよい。

【0077】

(熱可塑性エラストマーからなる層)

熱可塑性エラストマーからなる層は、熱可塑性エラストマーの溶液を流延して乾燥する溶媒流延法、または熱可塑性エラストマーを加熱して熔融液を流延して冷却する熔融流延法等により得ることができる。

【0078】

セルロース系材料からなる層と熱可塑性エラストマーからなる層との加熱圧着における温度及び圧力の範囲は、例えば次のとおりである。温度の範囲としては、50以上200以下が好ましく、80以上150以下がより好ましい。圧力の範囲としては、1kg/cm²以上50kg/cm²以下が好ましく、2kg/cm²以上10kg/cm²以上がより好ましい。温度及び圧力を同時に付与する場合の時間は、0.5分間以上30分間以下が好ましく、1分間以上10分間以下が好ましい。

【0079】

[シートの貼り付け]

本開示のシートは、上述のとおり、優れた透明性と加熱圧着による優れた接着性を有するという優れた効果を奏するところ、当該シートの熱可塑性エラストマーからなる層を、相手材である被貼付体に加熱圧着して貼り付けることができる。本開示のシートと被貼付体との加熱圧着における温度及び圧力の範囲は、例えば次のとおりである。温度の範囲としては、熱可塑性エラストマーのハードセグメントのガラス転移点以上に加熱することが好ましい。上限としては、例えば200以下である。圧力の範囲としては、1kg/cm²以上50kg/cm²以下であってよく、2kg/cm²以上10kg/cm²以下であってよい。温度及び圧力を同時に付与する場合の時間は、0.5分間以上30分間以下が好ましく、1分間以上10分間以下が好ましい。

【0080】

本開示のシートは、例えば、特に偏光子の保護膜等の液晶表示装置に用いるフィルムとして十分な接着性を得るため、被貼付体に対する接着性は、0.01N以上が好ましく、0.02N以上がより好ましく、0.1N以上がさらに好ましく、0.5N以上が最も好ましい。より値が高い方が好ましく、上限は特に限定されるものではないが、例えば、被貼付体として、セルロースアセテートのシートを用いるような場合等に、25N以下であってもよい。接着性は、後述のとおり、AND社製の万能材料試験機“テンシロンRTF1350”を用いて測定することにより得られる。

【0081】

このような優れた接着性は、以下の作用により得ることができる。本開示のシートの接着性は、投錨効果とエラストマーの静電的な接着性の高さにより得られる。熱可塑性エラストマーのハードセグメントのガラス転移点以上に本開示のシートを加熱し、被貼付体と圧着することで、軟化したエラストマーは被貼付体表面の微細な凹凸にも追従して、本開示のシートと被貼付体が隙間無く接着する。そして、冷却により再びハード

10

20

30

40

50

セグメントが結晶化することで固着する。これにより接着性が得られると考えられる。

【0082】

本開示のシートは、食品包装材料；OHPシート；クリアファイル；フラットパネルディスプレイ用光学フィルムなどに使用可能であるが、他の材料と接着した積層物として用いることが望ましい。他の材料としては、本開示のシートが接着できるものであれば特に限定されないが、酢酸ビニル、ポリビニルアルコール及びPMMA（ポリメチルメタクリレート）などの極性の高い高分子からなる樹脂フィルムその他、セルロース系材料、PET（ポリエチレンテレフタレート）、シクロオレフィンポリマー等からなる樹脂フィルム；ガラス、コンクリート、アルミニウム、鉄、ステンレスなどの無機物などが挙げられる。特にヨウ素で着色したポリビニルアルコールの少なくとも片側をセルロース系材料と接着した接着物は、液晶ディスプレイ用の偏光板として有用である。セルロース系材料からなる層に紫外線吸収剤をブレンドしたフィルム；セルロース系材料からなる層にキラル液晶層をコーティングしたフィルムをガラスに接着したものは、窓ガラスの紫外線吸収シート、選択波長反射フィルムとして有用である。

10

【0083】

このとき、本開示のシートの優れた透明性と加熱圧着による優れた接着性を発揮することができる被貼付体としては、特に樹脂フィルムが挙げられる。このとき、前記熱可塑性エラストマーからなる層の表面に、さらに樹脂フィルムを積層し加熱圧着する工程によれば、本開示のシートの優れた透明性と加熱圧着による優れた接着性を活かすことができる。

20

【実施例】

【0084】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によりその技術的範囲が限定されるものではない。

【0085】

後述する実施例および比較例に記載の各物性は、以下の方法で評価した。

【0086】

<弾性率>

弾性率は、JIS K 7127に準じた方法で求めることができる。まず、得られたシートを長さ150mm、幅15mmに切り出して試料とした。各試料を23℃、相対湿度50%の環境に一晩放置した後、AND社製の万能材料試験機“テンシロンRTF1350”を用い、チャック間長さ100mm、引張速度20mm/分で延伸させ、初期の傾きから弾性率（GPa）を算出した。

30

【0087】

<接着性>

得られたシートを3cm×17cmに切り出して試料とした。これを同じく3cm×17cmに切り出したセルロースアセテートのシートと重ね合わせ、180℃、2MPa（約20kg/cm²）の条件で10分間プレスし、積層シートを得た。積層シートを長さ150mm、幅15mmに切り出し、各試料を23℃、相対湿度50%の環境に一晩放置した後、フィルム端部を15mm剥離しチャック間長さ25mmで上下に固定し、速度300mm/分で剥離し、剥離時の荷重を測定した。荷重が上昇する測定初期の測定値、及び荷重が急激に降下する測定終期の測定値を除く、中央部分の荷重の平均を接着性（N）として評価した。その平均を接着性（N）として評価した。試験には、弾性率の測定と同様に上記万能材料試験機を用いた。

40

【0088】

<光線透過率>

島津製作所紫外可視分光光度計UV1700を用いて、380-780nmの波長の光線の透過率を測定し、その0.5nm毎の平均を光線透過率（%）とした。

【0089】

<実施例1>

50

(セルロース系材料の溶液の調製)

デュラン瓶に、セルロース系材料としてセルロースアセテート 100 重量部、メタノール 180 重量部、ジクロロメタン 720 重量部加え、一晚室温で攪拌しセルロースアセテート溶液を得た。

【0090】

(熱可塑性エラストマーの溶液の調製)

デュラン瓶に、熱可塑性エラストマーとして JSR (株) スチレンブタジエン系エラストマー TR2250 (熱可塑性エラストマー A) 100 重量部、メタノール 180 重量部、ジクロロメタン 720 重量部加え、一晚室温で攪拌し熱可塑性エラストマー溶液を得た。

10

【0091】

(積層体の作製)

アセチル置換度が 2.85 のセルロースアセテート溶液を、ガラス板上に流し、アプリケーションで流延した。室温で静置して 5 分間乾燥した後、ガラス板上のセルロースアセテート溶液の上に、熱可塑性エラストマー溶液をアプリケーションで積層した。室温で静置して 20 分間乾燥させ、ガラス板からシートを剥離し、さらに 80 で 20 分間乾燥させ、シートを得た。得られたシートの各層の厚み、弾性率、接着性、及び光線透過率の評価を行った結果を表 1 に示す。

【0092】

セルロース系材料からなる層の厚みは、熱可塑性エラストマーが未積層のセルロースアセテートシートの厚みであり、熱可塑性エラストマーの厚みは、積層体全体の厚みから、熱可塑性エラストマーが未積層のセルロースアセテートシートの厚みを減算することで算出した値である。これらの厚みは、いずれも接触式厚み計によって測定した。以下の実施例及び比較例においても同様である。

20

【0093】

また、セルロースアセテート溶液を 5 分間室温で乾燥させた際のガラス板重量を測定した結果、熱可塑性エラストマー溶液積層時のセルロースアセテートの濃度は約 45 重量%であった。

【0094】

<実施例 2>

熱可塑性エラストマーとして熱可塑性エラストマー A 100 重量部に代えて、50 重量部とした以外は、実施例 1 と同じ条件で、シートを得、各評価を行なった。得られたシートの各層の厚み、弾性率、接着性、及び光線透過率の評価を行った結果を表 1 に示す。

30

【0095】

<実施例 3>

熱可塑性エラストマーとして熱可塑性エラストマー A に代えて、ダイセルエボニック (株) ナイロン 12 系エラストマー E40-S4 (熱可塑性エラストマー B) とした以外は、実施例 1 と同じ条件で、シートを得、各評価を行なった。得られたシートの各層の厚み、弾性率、接着性、及び光線透過率の評価を行った結果を表 1 に示す。

40

【0096】

<実施例 4>

(熱可塑性エラストマーの溶液の調製)

熱可塑性エラストマーとして DIC コベストロポリマー (株) ウレタン系エラストマー T1180 (熱可塑性エラストマー C) 150 重量部、テトラヒドロフラン 850 重量部加え、一晚 60 で攪拌し熱可塑性エラストマー溶液を得た。

【0097】

(積層体の作製)

セルロースアセテートシートをガラス板上に固定し、熱可塑性エラストマー溶液をアプリケーションで積層した。室温で静置して 30 秒間乾燥させ、ガラス板からシートを剥離し、さらに 100 で 10 分間乾燥させ、シートを得た。得られたシートの各層の厚み、弾

50

性率、接着性、及び光線透過率の評価を行った結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 8 】

< 実施例 5 >

(熱可塑性エラストマーの溶液の調製)

熱可塑性エラストマーとして熱可塑性エラストマー C に代えて、BASF ジャパン (株) ウレタン系エラストマー NY 5 8 5 (熱可塑性エラストマー D) とした以外は、実施例 4 と同じ条件で、熱可塑性エラストマー溶液を得た。

【 0 0 9 9 】

(積層体の作製)

さらに実施例 4 と同様にして、シートを得た。得られたシートの各層の厚み、弾性率、接着性、及び光線透過率の評価を行った結果を表 1 に示す。

10

【 0 1 0 0 】

< 実施例 6 >

(熱可塑性エラストマーの溶液の調製)

熱可塑性エラストマーとして熱可塑性エラストマー D を押し出し機に投入し、200 にて加熱溶融し、Tダイよりセルロースアセテートシート上に押し出し、積層体として金属製キャストロールで挟み込み冷却しながら 10 m / 分の速度で連続的に引き取り、シートを得、各評価を行った。得られたシートの各層の厚み、弾性率、接着性、及び光線透過率の評価を行った結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 1 】

< 実施例 7 >

熱可塑性エラストマーとして熱可塑性エラストマー D を押し出し機に投入し、200 にて加熱溶融し、Tダイよりセルロースアセテートシート上に押し出し、積層体とし、もう一方のエラストマー面上にさらにセルロースアセテートシートを積層し、金属製キャストロールで挟み込み冷却しながら 10 m / 分の速度で連続的に引き取り、シートを得た。

20

【 0 1 0 2 】

< 比較例 1 >

(セルロース系材料の溶液の調製)

デュラン瓶に、セルロース系材料としてセルロースアセテート 100 重量部、メタノール 180 重量部、ジクロロメタン 720 重量部加え、一晚室温で攪拌しセルロースアセテート溶液を得た。

30

【 0 1 0 3 】

(セルロースアセテートシートの作製)

アセチル置換度が 2 . 8 5 のセルロースアセテート溶液を、ガラス板上に流し、アプリケーションで流延した。室温で静置して 20 分間乾燥させ、ガラス板からシートを剥離し、さらに 80 で 20 分乾燥させ、セルロースアセテートシートを得た。得られたシートの各層の厚み、弾性率、接着性、及び光線透過率の評価を行った結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 4 】

【表 1】

	セルロース系材料		熱可塑性エラストマー		弾性率 (GPa)	接着性 (N)	光線透過率 (%)
	種類	厚み(μm)	種類	厚み(μm)			
実施例1	セルロースアセテート	80	A	30	2.9	0.5	90
実施例2	セルロースアセテート	80	A	15	3.4	0.5	91
実施例3	セルロースアセテート	80	B	30	3.1	0.8	91
実施例4	セルロースアセテート	80	C	30	3.0	0.9	91
実施例5	セルロースアセテート	80	D	30	3.1	1.0	91
実施例6	セルロースアセテート	80	D	30	3.1	1.0	91
比較例1	セルロースアセテート	80	無	0	3.8	無	92

10

【0105】

表 1 に示されるように、実施例 1 - 6 のシートは、光線透過率が 90 % 以上と液晶表示装置としての透過光量を十分に確保でき、また、加熱圧着によって得られる接着性が 0 . 5 N 以上と、例えば、偏光子の保護膜等として液晶表示装置の組み立てに耐えうるために十分なものであることが分かる。

フロントページの続き

審査官 春日 淳一

(56)参考文献 国際公開第2011/083809(WO, A1)

特開平9-59577(JP, A)

特開2015-203064(JP, A)

特開2008-12675(JP, A)

特開2014-125567(JP, A)

特開2004-299346(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B1/00-43/00

C09J7/00-7/50

G02B5/30