

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-207366
(P2008-207366A)

(43) 公開日 平成20年9月11日(2008.9.11)

(51) Int.Cl.			F I	テーマコード (参考)
B29C	41/26	(2006.01)	B29C 41/26	4D019
C08J	5/18	(2006.01)	C08J 5/18	CEP
B01D	37/02	(2006.01)	B01D 37/02	G
B01D	39/14	(2006.01)	B01D 37/02	H
B01D	39/18	(2006.01)	B01D 39/14	Z

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-43990 (P2007-43990)
(22) 出願日 平成19年2月23日 (2007.2.23)

(71) 出願人 306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布2丁目26番30号
(74) 代理人 100075281
弁理士 小林 和憲
(74) 代理人 100095234
弁理士 飯嶋 茂
(74) 代理人 100117536
弁理士 小林 英了
(72) 発明者 西村 琢郎
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内
(72) 発明者 山崎 英数
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

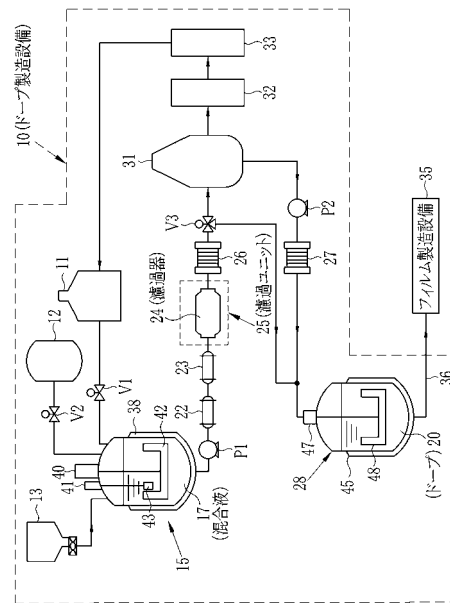
(54) 【発明の名称】 セルロースエステルフィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 支持体上に不溶解物が析出して汚れが発生するのを抑制する。

【解決手段】 混合タンク15の中にホッパ13及び添加剤タンク12、溶剤タンク11からセルロースアシレート、添加剤、溶剤を適宜適量送る。溶剤はそのpHがドープ20の濃度がアルカリ性となるように水酸化ナトリウム水溶液で調節されている。加熱装置22により混合液17を加熱してドープ20とした後、濾過器24に送り、表面に酸性の官能基を持つ多孔質の濾材に通過させる。ドープ20中のCa²⁺やMg²⁺を含むアルカリ土類金属イオンが濾材の表面に引き付けられ、捕捉される。ドープ20中ではCa²⁺やMg²⁺等のアルカリ土類金属イオンとCOO⁻とが反応し粗大な金属塩が生成する。第1濾過装置26でドープ20を濾過し金属塩を捕捉する。不溶解物を除去した高純度のドープ20を用いることでフィルム製造設備35では支持体表面の汚れの発生が抑制される。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セルロースエステル、溶剤及び添加剤を混合してドーブとするドーブ調製工程と、
表面に酸性の官能基を持つ多孔質の濾材に前記ドーブを通過させてアルカリ土類金属イオンを捕捉する濾過工程と、

走行する支持体上に濾過後のドーブを流延して流延膜を形成する流延膜形成工程と、
前記支持体から剥ぎ取った流延膜を乾燥してフィルムとする乾燥工程とを有することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 2】

前記ドーブ調製工程では、前記ドーブの温度が前記混合時のドーブの温度よりも 3 5
以内で高くなるように前記ドーブを加熱することを特徴とする請求項 1 に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

10

【請求項 3】

前記濾過工程の後のドーブを複数の孔を有する濾過部材で濾過することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 4】

前記官能基はスルホン基であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 いずれか 1 つに記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 5】

前記濾材は、セルロース系の濾紙であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 いずれか 1
つに記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

20

【請求項 6】

前記濾材は、ステンレス製であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 いずれか 1 つに記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 7】

前記官能基の総数のうち、前記スルホン基で置換されている割合が 1 0 % 以上 9 5 % 以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 6 いずれか 1 つに記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 8】

前記濾材は、表面にスルホン基を持つ濾過助剤を有することを特徴とする請求項 1 ない
し 7 いずれか 1 つに記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

30

【請求項 9】

前記濾材は、表面にカルボキシル基を持つ濾過助剤を有することを特徴とする請求項 1
ないし 7 いずれか 1 つに記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 10】

前記濾過助剤は、珪藻土或いはセルロース系化合物からの派生物であることを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 11】

前記濾過助剤は、表面に持つ官能基の総数のうち、前記スルホン基或いはカルボキシル基で置換されている割合が 1 0 % 以上 9 5 % 以下であることを特徴とする請求項 8 ないし
1 0 いずれか 1 つに記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

40

【請求項 12】

前記ドーブに水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液のうち少なくとも 1 つを含有させて、前記水素イオン指数を調整することを特徴とする請求項 1 ないし 1 1 いずれか 1
つに記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セルロースエステルフィルムの製造方法に関するものである。

【背景技術】

50

【0002】

ポリマーフィルムは、透明度が高く、軽量かつ小型・薄型化が実現できる他、取り扱い性や成形性に優れる等の理由から偏光板の保護フィルムや、位相差フィルム、反射防止フィルム等の光学フィルムとして利用されている。中でも、ポリマーとしてセルロースエステル、特にセルロースアシレートを使用したセルロースアシレートフィルムは、透明度が非常に高いため、その需要が増大している。

【0003】

セルロースエステルフィルムは、一般的に溶液製膜方法で作られている。溶液製膜方法とは、セルロースエステルと微粒子等の添加剤と溶剤とを含むドープを、支持体上に流延して流延膜を形成した後、この流延膜を支持体から剥ぎ取り、乾燥してフィルムとする。上記の支持体としては、耐久性や耐熱性に優れる等の利点からステンレス製の流延バンドや流延ドラムが一般的に使用される。溶液製膜方法は、透明度が高く、光学特性に優れるフィルムを得ることができるので、光学フィルムを製造するには好適である。

10

【0004】

ところで、溶液製膜方法では、連続して製膜していると、支持体の表面に汚れが発生する。この汚れが流延膜に転写すると、フィルムに光学ムラが生じたり、平面性が低下する等して問題である。このため、溶液製膜方法では、定期的に支持体の表面を清掃する必要がある。そこで、支持体の表面を清掃する方法としては、例えば、特許文献1には、有機溶剤を浸した布等で支持体等の表面に生じた汚れを拭き取ることで、汚れによる諸問題を解決する方法が提案されている。

20

【0005】

また、上記の汚れは、ドープに含まれる不溶解物が析出したものと考えられている。不溶解物としては、例えば、微粒子の凝集物が挙げられる。このため、支持体上に発生する汚れの発生を抑制するには、ドープ中の不溶解物を出来る限り低減することが好ましい。そこで、例えば、特許文献2には、不活性な微粒子である濾過助剤を分散させたドープを多孔質の濾材に通過させて、濾材の上に濾過助剤と不溶解物との堆積層を形成することにより不溶解物を除去する方法が提案されている。この他に、例えば、特許文献3では、濾過助剤として作用する酸性物質を含有させたドープを多孔質濾材で濾過することにより、多孔質濾材の目詰まりを抑制しながら不溶解物を除去する方法が提案されている。

30

【特許文献1】特開2003-001654号公報

【特許文献2】特開2004-107629号公報

【特許文献3】特開2004-155191号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1では、支持体上等に発生した汚れを拭き取る際にフィルムの製造を中断しなければならないので、フィルムを製造する際の生産性が低下するという問題がある。また、支持体上に汚れが析出するのを抑制する方法であるとはいえない。一方、特許文献2、3の方法では、濾材の孔や空隙を有する堆積層を使用するため、サイズが大きい微粒子の凝集物等を効果的に捕捉することはできる。しかしながら、最近では、リントー綿やバルブ綿から抽出されるセルロース等の天然素材を原料としたセルロースエステルに含まれる Ca^{2+} や Mg^{2+} 等のアルカリ土類金属イオン、この金属イオンとドープ原料の添加剤に起因する COO^- 等の有機酸とが反応して生成した金属塩等が不溶解物であることが分かっているが、 Ca^{2+} や Mg^{2+} のようにサイズが小さい不溶解物を捕捉することが困難であるため、支持体上に汚れが発生するのを抑制する有効な方法であるとは言い難い。

40

【0007】

本発明は、天然素材から精製されるセルロースエステル、特にセルロースアシレートを使用してフィルムを製造する場合、ドープを製造する工程において Ca^{2+} や Mg^{2+} 等のようなアルカリ土類金属を効率良くかつ効果的に捕捉して除去することで、支持体上に

50

不溶解物が析出して汚れが発生するのを抑制することができるセルロースエステルフィルムの製造方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明のセルロースエステルフィルムの製造方法は、セルロースエステル、溶剤及び添加剤を混合してドープとするドープ調製工程と、表面に酸性の官能基を持つ多孔質の濾材にドープを通過させてアルカリ土類金属イオンを捕捉する濾過工程と、走行する支持体上に濾過後のドープを流延して流延膜を形成する流延膜形成工程と、支持体から剥ぎ取った流延膜を乾燥してフィルムとする乾燥工程とを有することが好ましい。

【0009】

ドープ調製工程では、ドープの温度が混合時のドープの温度よりも35℃以内で高くなるようにドープを加熱することが好ましい。

【0010】

濾過工程の後のドープを複数の孔を有する濾過部材で濾過することが好ましい。官能基はスルホン基であることが好ましい。濾材は、セルロース系の濾紙であることが好ましい。濾材は、ステンレス製であることが好ましい。なお、官能基の総数のうち、スルホン基で置換されている割合が10%以上95%以下であることが好ましい。

【0011】

濾材は、表面にスルホン基を持つ濾過助剤を有することが好ましい。濾材は、表面にカルボキシル基を持つ濾過助剤を有することが好ましい。

【0012】

濾過助剤は、珪藻土或いはセルロース系化合物からの派生物であることが好ましい。また、濾過助剤は、表面に持つ官能基の総数のうち、スルホン基或いはカルボキシル基で置換されている割合が10%以上95%以下であることが好ましい。

【0013】

また、ドープに水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液のうち少なくとも1つを含有させて、水素イオン指数を調整することが好ましい。

【発明の効果】

【0014】

本発明では、ドープを製造する工程において、表面をスルホン化した多孔質のフィルタや、スルホン基やカルボキシル基を有する濾過助剤を使用することで、 Ca^{2+} や Mg^{2+} 等の微小なアルカリ土類金属イオンを含む不溶解物を効率良くかつ効果的に捕捉することができる。また、アルカリ性にして上記のアルカリ土類金属イオンを金属塩としたドープを濾過装置で濾過することにより、サイズの大きな不溶解物も効率良く捕捉することができる。以上により、支持体上に不溶解物が析出して汚れが発生するのを抑制することができるので、透明度が高く、光学特性に優れるセルロースエステルフィルムを連続的に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明に係るセルロースエステルフィルムの製造方法について、実施形態を示しながら説明する。ただし、ここに示す形態は本発明に係る一例であり、本発明を限定するものではない。また、以下の説明では、説明の便宜上、ドープ原料を混合した後の溶液を混合物及びドープと称する。これらは、溶剤に対するセルロースエステル及び添加剤の溶解度の違いにより分類しており、混合物と対比してドープの溶解度は高い。

【0016】

図1に示すように、本実施形態で用いるドープ製造設備10には、ドープ原料である溶剤を貯留する溶剤タンク11と、予め添加剤を溶剤と混合した添加剤溶液を貯留する添加剤タンク12と、フィルムの主原料であるポリマーを貯留するホッパ13と、各種ドープ原料を混合して混合液17を調製するための混合タンク15と、混合液17を加熱してドープ20とする加熱装置22と、加熱後のドープ20の温度を調整する温調装置23と、

10

20

30

40

50

本発明を実施するための濾過器 24 を有する濾過ユニット 25 と、第 1、第 2 濾過装置 26、27 と、ドープ 20 を貯留するためのストックタンク 28 とが備えられている。

【0017】

この他にも、ドープ製造設備 10 には、ドープ 20 を濃縮して濃度を調整するためのフラッシュ装置 31 と、フラッシュ装置 31 の内部で発生した揮発溶剤を回収する回収装置 32 と、回収した溶剤を再生する再生装置 33 とが備えられている。なお、ストックタンク 28 には、片端がフィルム製造設備 35 に繋がっている配管 36 が接続されており、この配管 36 を介してドープ製造設備 10 とフィルム製造設備 35 とが連結されている。

【0018】

次に、各装置の詳細について説明する。混合タンク 15 には、その外面を包み込むようにして配されたジャケット 38 と、モータ 40、41 により回転する第 1 攪拌機 42、第 2 攪拌機 43 とが取り付けられている。本実施形態では、第 1 攪拌機 42 として、アンカー翼を有するタイプを使用し、第 2 攪拌機 43 として、ディゾルバータイプの偏芯型攪拌機を使用する。

10

【0019】

加熱装置 22 は、内部温度を制御することが可能なジャケットを有する。ここで、混合液 17 の溶解度を高める上では、内部を加圧することができる加圧機能とを備える配管を用いることが好ましい。

【0020】

第 1、第 2 濾過装置 26、27 の内部には、ドープ中の不溶解物を除去するための孔が複数形成された多孔質の濾紙が取り付けられている。濾紙は、特に限定されるものではなく、材質はステンレス等の金属でも良いし、セルロース系等の有機物でも良い。また、濾紙に形成されている孔の平均孔径は、微細な不溶解物を除去して高精度の濾過を行なうためにも 100 μm 以下であることが好ましい。ただし、平均孔径が小さすぎると、濾過に要する時間が長くなり濾過効率が低下するので好ましくない。一方で、平均孔径が大きすぎると、ドープ 20 中に含まれる微細な不溶解物を捕捉することが難しい。

20

【0021】

ストックタンク 28 には、その外面を包み込むように設けられたジャケット 45 と、モータ 47 により回転し、ドープ 20 を攪拌するための攪拌機 48 とが取り付けられている。混合タンク 15 と同様に、ジャケット 45 に温度が調整された伝熱媒体を送り、循環又は保持することで、ストックタンク 28 の内部温度を所望の範囲で調整する。

30

【0022】

なお、ドープ製造設備 10 で使用する各種装置及び部材は、耐食性や耐熱性に優れる等の利点からステンレス製の配管で接続されている。また、設備内の適当な箇所には、各種原料や混合液 17、或いはドープ 20 を適宜送液するためのポンプ P1、P2 や、バルブ V1 ~ V3 が取り付けられている。ポンプやバルブは、必要に応じて設置すれば良く特に限定されない。

【0023】

上記のドープ製造設備 10 により流延用ドープを製造する方法について説明する。

【0024】

溶剤タンク 11 及び添加剤タンク 12 から、バルブ V1、V2 を開けて所定量の溶剤及び添加剤溶液を混合タンク 15 に送る。また、ホッパ 13 からはポリマーとしてセルロースアシレート混合タンク 15 に送る。次に、第 1 攪拌機 39 及び第 2 攪拌機 40 を適宜選択し回転させて、混合タンク 15 中の各種ドープ原料を攪拌する。このとき、ジャケット 38 に温度を調整した伝熱媒体を送液した後、これを循環させて、混合タンク 15 の内部温度を -10 ~ 55 の範囲内で略一定となるように調整する。このように内部温度を調整した混合タンク 15 では、各攪拌機を適宜選択しながら回転させることにより各種ドープ原料を効率良くかつ効果的に攪拌して、十分に混合された混合液 17 を得ることができる。

40

【0025】

50

混合タンク 15 に各種ドープ原料を送液する順番及び添加させるタイミングは、特に限定されるものではない。本実施形態では、ポリマー、溶剤、添加剤を同時に混合したが、溶剤とポリマーとを混合して混合物を調製した後、この混合物に添加剤を添加し、攪拌することで混合液を調製することも可能である。添加剤は、必ずしも溶剤と混合した状態の添加剤溶液として使用する必要はなく、例えば、添加剤が常温で液体の場合には、手を加えずに、そのままの状態で使用しても良いし、添加剤が固体の場合には、ホッパ等を用いて添加させても良く、添加剤の形態に応じて適宜添加方法は変更することができる。

【0026】

ポンプ P1 を用いて混合タンク 15 より混合液 17 を抜き出して加熱装置 22 へ送る。加熱装置 22 により加圧状態で混合液 17 を加熱する。加熱時の混合液 17 の温度は 0 ~ 97 の範囲で略一定とする。これにより、熱ダメージを受けることなく混合液 17 はその溶解度が高められてドープ 20 となる。なお、加熱装置 22 による加熱とは、混合タンク 15 から送られてきた混合液 17 の温度を上昇させることとし、混合液 17 を室温以上の温度に加熱するという意味ではない。例えば、加熱装置 22 により -7 の混合液 17 を 0 にする場合もある。

10

【0027】

本実施形態では、混合液 17 中の固形分の溶解度を高める方法として加熱装置 22 を用いる加熱溶解法を採用したが、本方法に替えて、冷却装置を用いて混合液 17 を冷却し、内部の固形分を溶剤に溶解させる冷却溶解法を適用することもできる。このとき、混合液 17 は -100 ~ -10 に冷却させればよい。加熱溶解法及び冷却溶解法を、各ドープ原料の性能や形態等に応じて適宜選択して実施することにより、混合液 17 の溶解度を効率良く制御することができる。なお、上記の方法は、どちらか一方を適用しても良いし、同時に行なっても良い。

20

【0028】

次に、濾過ユニット 25 を使用してドープ 20 を濾過する。濾過ユニット 25 を構成する濾過器 24 の内部には、図 2 に示すように、表面に酸性の官能基であるスルホン基が導入された多孔質の濾材 24a が入れられている。濾材 24a は、表面に酸性の官能基であるスルホン基が導入されているセルロース系の繊維からなる濾紙や、ステンレス製の多孔質板が好ましく用いられる。例えば、スルホン基を有するセルロース系の濾紙は、東洋濾紙製 #63 等の市販品として容易に入手することができる。濾材 24a は、微小な不溶解物を取り除くことができるように平均孔径が 5 μm 以上 800 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは、10 μm 以上 50 μm 以下である。ただし、濾材 24a の孔の大きさや、設置数、設置形態等は特に限定されるものではなく、捕捉したい不溶解物の大きさや濾過効率等を考慮しながら適宜選択すれば良い。

30

【0029】

濾材 24a の表面に持つ官能基の総数のうちスルホン基で置換されている割合は 10% 以上 95% 以下であることが好ましい。上記の官能基は、表面をスルホン化することを目的として予め導入される水酸基等が挙げられ、この水酸基をスルホン基で置換することでスルホン化処理が行なわれる。なお、スルホン基の導入されている割合が高い程、不溶解物を捕捉する効果に優れるが、濾材 24a の製造コストが高くなるので、設備コストの増大を招くおそれがある。したがって、濾過効率や製造コスト等を考慮しながら上記範囲内で適宜選択する。

40

【0030】

濾材 24a には、水素イオン指数 pH が 8 以上 14 以下のドープ 20 を供する。ドープ 20 に対して水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液のうち少なくとも 1 つを含ませ、各化合物の添加量を適宜調節することによりドープ 20 を所定の範囲でアルカリ性に行なうことができる。ドープ 20 の pH 値は、市販の pH 計で容易に測定することができる。ドープ 20 中には、微粒子の凝集物等を含む不溶解物 50 の他に、アルカリ土類金属である Ca^{2+} や Mg^{2+} 等の金属イオン 51、52 が混在している。上記の様にドープ 20 をアルカリ性とするれば、金属イオン 51、52 と添加剤等に起因する COO^- との反応が

50

促進され、金属イオンよりも粗大なCa塩やMg塩等の金属塩が不溶解物53として生成する。このため、後の工程で多孔質の濾材を有する第1濾過装置26を用いて濾過すると、不溶解物50、53を効率良くかつ効果的に捕捉することができるので高純度のドープ20を得ることができる。なお、上記の化合物を添加するタイミングは、ドープ20を濾材24aに通過させる前であれば良く、特に限定はされない。本実施形態では、混合液17を調製する際に、水酸化ナトリウム溶液を添加してドープ20のpHを所定の範囲になるよう調整する。

【0031】

濾過効率を向上させるには、濾材24aに通過させるドープ20の温度を抑えることが有効である。具体的には、溶解度向上を目的として加熱する際の温度を、ドープ原料を混合した時の液温よりも高い温度としながら、その差を35以内に抑えることが好ましい。本実施形態では、加熱装置22による加熱条件を好適に調節する。なお、加熱装置22の下流に温度計(図示しない)を設置してドープ20の液温を測定し、この測定値に基づいて加熱装置22を調節すれば、より好適にドープ20の温度を制御することができる。これによりドープ20の状態(例えば、pHなど)が好適に保持されるため、アルカリ土類金属をはじめとしてドラム汚れの原因物質を効果的に濾過で除去することができる。ドープ20の溶解度を高める上で加熱は重要であるが、アルカリ土類金属を含む汚れ原因物質を捕捉する点では、混合後、加熱しないことが好ましい。

10

【0032】

濾材24aの表面にはスルホン基が導入されているので、ドープ20に残っている未反応の Ca^{2+} や Mg^{2+} 等の微小な金属イオン51、52や、サイズの小さい不溶解物50は化学的な力により濾材24aの表面に引き付けられる。これにより、濾材24aの孔を小さくすることなく、捕捉するのが困難であった金属イオン51、52のような微細な不溶解物を、濾過効率を低下させることなく効果的に捕捉することが可能である。

20

【0033】

本発明では、表面にスルホン基やカルボキシル基を持つ微粒子を濾過助剤として用いた濾材161を使用しても良い。濾過助剤が表面に持つ官能基の総数のうち、スルホン基またはカルボキシル基で置換されている割合が10%以上95%以下であることが好ましい。これにより、濾過効率の低下を招くことなく高精度の濾過を実現することができる。上記の濾過助剤は、珪藻土或いはセルロース系化合物からの派生物であることが好ましい。珪藻土から派生した濾過助剤は、真珠石の派生物であるパーライト等の濾過助剤と比べて、耐久性に優れる等の特徴を有している。また、セルロース系化合物から派生した濾過助剤は、純植物繊維であること、非常に微細な繊維構造を有すること等から、人体や環境に対する安全性に優れる等の特徴を有する。

30

【0034】

図3に示すように濾過ユニット55は、濾過助剤を有する濾材161を利用した一例である。濾過ユニット55は、ドープ20を送り込むタンク56と、互いに同形である濾過器57a、57bと、各濾過器の切り替えを行うための切替器58と、各濾過器から送り出されるドープ20の流量を測定するための流量計59と、タンク56内のドープ20に濾過助剤分散液を供給するための濾過助剤供給タンク60とが備えられている。タンク56は特に限定されるものではなく、本実施形態ではストックタンク28と同じタンクを用いる。また、濾過助剤分散液とは、予め所定の溶剤中に濾過助剤を分散させた液である。この溶剤は、ドープ20に対する相溶性の観点からドープ原料と同じ溶剤を用いることが好ましい。なお、本形態は、図1のドープ製造設備10中の濾過ユニットの構成を変更するだけで容易に実現することができる。また、図3においてドープ製造設備10と同じ装置には同符号を付し、説明は省略する。

40

【0035】

ポンプP5で流量を調整しながら、温調装置23からドープ20をタンク56へ送り、更に、適量の濾過助剤分散液を濾過助剤供給タンク60からタンク56へ送る。ポンプP5の流量は流量計59の測定値に応じて調整する。タンク56では、モータで回転する攪

50

拌機を使用してドープ20と濾過助剤分散液とを混合することで、ドープ20の中に濾過助剤を均一に分散させた液を調製する。

【0036】

タンク56の内部温度は、ジャケットに流入させる伝熱媒体の温度を調整して、常圧におけるドープ20の(沸点-20)以上沸点以下とすると、ドープ20中に溶解していた空気を脱法する効果が得られるので好ましい。また、

【0037】

切替器58により任意に選択した濾過器の中にタンク56内のドープ20を送る。本実施形態では、濾過器57aを用いる場合を示す。図4に示すように、濾過器57aの内部には多孔質孔の濾材161が入れている。濾材161としては、例えば、市販されている濾紙、濾布、焼結金属等が挙げられる。図4の矢印方向に流れるドープ20のうち、濾材161の孔よりも大きい濾過助剤162や不溶解物50は濾材161の表面に堆積するので、サイズの異なる物質がランダムに堆積した多孔質層163が形成される。

10

【0038】

濾過助剤162の表面にはスルホン基やカルボキシル基等が導入されているので、ドープ20に含まれる Ca^{2+} や Mg^{2+} 等の金属イオン51、52が濾材161の表面に引き付けられる。これにより金属イオンのような微小な不溶解物を効果的に捕捉することができるので、この後に得られる濾液は高純度である。また、多孔質層163と濾材161とで段階的にドープ20を濾過するために、濾過器57aの濾過抵抗を上昇させずに使用寿命を延ばすことも可能となる。濾過助剤に関しては、特開2004-107629号公報に記載されており、この記載も本発明に適用することができる。

20

【0039】

濾過助剤を使用する方法は特に限定されるものではなく、例えば、予め濾過助剤を堆積させた濾材を使用する方法が挙げられる。ただし、本方法では、多孔質層の空隙率が低くなるので、予め濾過助剤を分散させたドープを多孔質材に通過させることで堆積させる方法が好ましい。また、濾過助剤は、不溶解物の捕捉効果を向上させるために濾材の孔より大きく、かつこの条件の中で出来る限り微細な粒子を用いることが好ましい。好ましくは、その平均孔径が $10\mu m$ 以上 $100\mu m$ 以下の濾過助剤を使用する。なお、微細な濾過助剤を用いるほど、濾過速度の遅延を招くおそれがあるので、濾過効率や濾過速度等を考慮しながら適宜選択する。

30

【0040】

本実施形態のように、並列に配した複数の濾過器を切替器58で適宜選択しながら作業を行うと、例えば、どちらか一方の濾材の孔が詰まって濾過効率が低下する場合にも、他方の濾過器に切り替えて作業を行うことで、濾過処理に係る作業効率の低下を防止することができる。なお、濾過器の設置数は特に限定されるものではなく、3機以上を並列させても良い。

【0041】

金属イオンを除去したドープ20を第1濾過装置26に送る。第1濾過装置26としては、平均孔径が $100\mu m$ 以下の濾紙を備えるタイプを使用する。これにより、ドープ20に含まれる不溶解物50、53を捕捉することができる。この後、ドープ20の濃度が所望の値を満たす場合には、ドープ20をストックタンク28へ送り、貯留する。ストックタンク28では、モータ47で攪拌機48を常時回転させて、ドープ20の中に異物が凝集するのを抑制しながら、流延に供するまでの間、均一な状態を保持する。

40

【0042】

ところで、上記の様に、混合液17から所望の濃度のドープ20を調製する方法では、所望とするドープ20の濃度が高いほど調製に要する時間が長くなり、製造時間や製造コストの増大を引き起こす。そこで、本実施形態では、目的とする濃度よりも低濃度のドープ20を調製した後、所望の濃度となるように濃縮させることで、短時間のうちに所望のドープ20を調製する方法を採用し、以下に、その説明を行う。

【0043】

50

先ず、所望の濃度よりも低濃度のドーブ20を調製する。ドーブ20の調製方法は、上述した一連の方法を用いれば良く、ここでは説明を割愛する。そして、第1濾過装置26で濾過した後のドーブ20を、バルブV2を開けてフラッシュ装置31に送る。フラッシュ装置31では、ドーブ20に含まれる溶剤の一部を蒸発させてドーブ20を濃縮する。これにより、容易かつ短時間のうちに所望の濃度のドーブ20を得ることができる。

【0044】

フラッシュ装置31でドーブ20を濃縮させているときに発生する溶剤ガスは、凝縮器(図示しない)により凝縮液化し、回収装置32で回収する。その後、再生装置33を用いることで、混合液17の調製に用いることができる溶剤として再生することができる。この再生溶剤をドーブの調製に用いると、原料コストの削減を行なうことができる。濃縮したドーブ20は、ポンプP2によりフラッシュ装置31から抜き出してから、第2濾過装置27を用いて濾過する。第2濾過装置27では、効率良くかつ効果的にドーブ20中の不溶解物を除去するために、ドーブ20の温度を0~200とすることが好ましい。そして、不溶解物を除去したドーブ20は、ストックタンク28へ送り、流延に供するまでの間、ここで攪拌しながら貯留する。

10

【0045】

なお、第1、第2濾過装置26、27によりドーブ20を濾過する際には、濾過流量を50L/時以上とすることが好ましい。これにより、各濾過装置に過度の負担をかけることなく、ドーブ20中の不溶解物を効率良くかつ効果的に除去することができる。

【0046】

フラッシュ装置31を用いる場合には、濃縮後のドーブ20の中に濃縮時に発生した気泡が多く含まれていることが懸念される。このようなドーブ20を流延に供すると、気泡を含有する流延膜が形成されるためドーブ20中の気泡は流延前に出来る限り除去することが好ましい。そこで、フラッシュ装置31から抜き出した後のドーブ20に、泡抜き処理を施すと、容易かつ効果的に気泡を除去することができる。ただし、泡抜き処理の方法は、特に限定されるものではなく、周知の方法を適用することができる。なお、本実施形態では、抜き出した直後のドーブ20に超音波を照射することで泡抜き処理を行う。

20

【0047】

金属イオンを除去する方法としては、ドーブに接するように配された電極体を使用し、この電極体に電圧を印加して電界強度を持たせる方法も好適に用いることができる。電極体は、金属製のメッシュフィルタを使用することが好ましい。このような電極体にドーブを通過させると、電界強度を持つ電極体で金属イオンを捕捉して除去することができる。

30

【0048】

次に、上記のドーブ20を用いてフィルムを製造する方法について、実施形態の一例を示しながら具体的に説明する。

【0049】

図5に示すように、本実施形態で用いるフィルム製造設備35には、走行する支持体上に流延膜62を形成するための流延室63と、支持体から剥ぎ取った流延膜62を搬送する間に乾燥させるための渡り部65と、テナ67と、フィルム68の両側端部を切除するための耳切装置69と、フィルム68の乾燥を十分に促進させるための乾燥室70と、フィルム68を冷却するための冷却室72と、フィルム68の帯電圧を調整するための強制除電装置74と、フィルム68にナーリングを付与するためのナーリング付与ローラ76と、フィルム68をロール状に巻き取るための巻取室77等が備えられている。なお、配管を介して接続されるドーブ製造設備10とフィルム製造設備35との間には、ストックタンク28から送り出すドーブ20の流量を調整するためのポンプP3と、流延前にドーブ20を濾過するための濾過装置78とが取り付けられている。

40

【0050】

流延室63には、流延前のドーブ20を送り込むフィードブロック80が備えられている。このフィードブロック80の内部にはドーブ20の流路が形成されている。この流路の配置を調整することで、所望の構造の流延膜62を形成することができる。本実施形態

50

では、単層の流延膜 6 2 を形成するため、フィードブロック 8 0 の内部には 1 本の流路が形成されているが、例えば、複数種のドーブを使用して、基層と、この基層の両面に外層とを有する複層構造の流延膜を形成する場合には、内部に所望の配置となるよう形成された 3 本の流路を有するフィードブロックを使用すれば良い。

【 0 0 5 1 】

また、ドーブ 2 0 の吐出口を有する流延ダイ 8 1 と、支持体である流延ドラム 8 2 と、流延ドラム 8 2 の表面温度を調整するために使用する冷媒を供給するための冷媒供給装置 8 3 と、支持体から剥ぎ取る際に流延膜 6 2 を支持するための剥取ローラ 8 4 と、流延室 6 3 の内部に浮遊する溶剤ガスを凝縮液化するための凝縮器（コンデンサ）8 5 と、液化した溶剤を回収するための回収装置 8 6 と、流延室 6 3 の内部温度を調整するための温調装置 8 7 とが備えられている。

10

【 0 0 5 2 】

流延ダイ 8 1 には、流延ダイ 8 1 の吐出口近傍を減圧するための減圧チャンバ 8 9 が取り付けられている。なお、この減圧チャンバ 8 9 は、その内部温度を所定の範囲で保持することができるジャケット（図示しない）を備えている形態を使用し、ドーブの流延時には内部温度を略一定となるように調整することが好ましい。流延ドラム 8 2 には、連続回転を可能とする駆動装置（図示しない）が取り付けられている。そして、流延膜 6 2 を形成する際には、この駆動装置により回転数を制御しながら、流延ドラム 8 2 を連続回転させる。また、流延ドラム 8 2 の内部には、冷却溶媒（冷媒）の流路（図示しない）が形成されており、この流路の中に冷媒供給装置 8 3 から冷媒を供給して循環又は通過させること

20

【 0 0 5 3 】

渡り部 6 5 には、流延膜 6 2 を支持し、搬送するための複数のパスローラ 6 5 a と、流延膜 6 2 を乾燥するために、温度を調整した乾燥風を供給する乾燥装置 6 5 b とが備えられている。

【 0 0 5 4 】

テナ 6 7 は、流延膜 6 2 の搬送路に沿った両側に、複数のピンを有するピンプレートが取り付けられた 1 対のチェーン（図示しない）と、乾燥風を供給するための乾燥装置（図示しない）とが備えられており、流延膜 6 2 の両側端部をピンで突き刺し固定した後、テナ 6 7 内を搬送する間に、乾燥風を吹き付けて流延膜 6 2 を乾燥させる。

30

【 0 0 5 5 】

耳切装置 6 9 には、切断したフィルム 6 8 の両側端部をチップとして粉碎するためのクラッシャ 9 0 が接続されている。また、乾燥室 7 0 の内部には、フィルム 6 8 を巻き掛けて搬送するための複数のローラ 9 3 と、乾燥室 7 0 の内部に浮遊する溶剤ガスを吸着回収するための吸着回収装置 9 4 と、乾燥室 7 0 の内部温度を調整するための温度調整装置 9 5 とが備えられている。そして、巻取室 7 7 には、プレスローラ 9 7 でフィルム 6 8 に押し圧を加えながらフィルム 6 8 を巻き取るための巻取ローラ 9 8 が備えられている。

【 0 0 5 6 】

次に、上記のフィルム製造設備 3 5 を用いてフィルムを製造する流れを具体的に説明する。

40

【 0 0 5 7 】

先ず、ドーブ製造設備 1 0 で調製したドーブ 2 0 を、ポンプ P 3 を用いて濾過装置 7 8 に送って濾過した後、フィードブロック 8 0 を介して流延ダイ 8 1 へと送る。そして、表面が所定の温度範囲内に冷却され、常時回転している流延ドラム 8 2 の上に、流延ダイ 8 1 の吐出口からドーブ 2 0 を流延する。このとき、流延ドラム 8 2 の表面温度は、その内部に形成された流路の中に冷媒供給装置 8 4 から所定の温度に調整した冷媒を送り込み、循環又は通過させることで、 -40 以上 30 以下とされる。

【 0 0 5 8 】

表面が冷却されている流延ドラム 8 2 の上に到達したドーブ 2 0 は冷却されて、ゲル状の流延膜 6 2 となる。ここで、流延ドラム 8 2 の表面温度とドーブ 2 0 の温度との差を小

50

さくすると、ドーブ20を短時間のうちに効率良くかつ効果的に冷却させることができる。そのため、流延時のドーブ20の温度は-10~55の範囲内とすることが好ましい。また、流延室63の内部温度は、温調装置87により常時-10~57の範囲で略一定に調整することが好ましい。なお、本実施形態では、内部に冷媒を流して表面温度を-5に調整した流延ドラム82の上に35のドーブを流延して流延膜62を形成する。

【0059】

ドーブ20の流延量は、所望とする流延膜62の厚み等を考慮しながら適宜選択すれば良いが、短時間のうちに製膜することができること、また、透明度が高く、所望の光学特性を確保したフィルム68を製膜することを目的として、フィルム68の膜厚が20~150 μm となるように調整することが好ましい。より好ましくは、フィルム68の膜厚が25~100 μm 程度となるようにすることである。

10

【0060】

平面性に優れる流延膜62を形成するために、流延ドラム82の速度変動は3%以下とすることが好ましく、流延ダイ81の直下での流延ドラム82の上下方向の位置変動が500 μm 以下となるように調整することが好ましい。また、ドーブを流延している間は、減圧チャンバ89により流延中のドーブの後方を(大気圧-2000Pa)以上(大気圧-10Pa)以下で減圧することが好ましい。これにより、流延中のドーブに凹凸が生じる原因となる同伴風の流れを低減し、かつ流延中のドーブを適度に後方へと引っ張ることで、波うち等を抑制しながらドーブを流延することができるため、平面性に優れる流延膜62を形成することができる。なお、減圧チャンバ89は、内部温度を調整することができる温度調整機能を有するものが好ましく、ドーブの流延時には、その内部温度を常時略一定となるように調整することが好ましい。減圧チャンバ89の内部温度は特に限定されるものではないが、ドーブ中に含まれる溶剤の凝縮点以上であることが好ましい。

20

【0061】

流延ドラム82上の流延膜62は、時間の経過によりいっそう冷却されるためゲル化が進行する。その結果、剥ぎ取り可能な程度の自己支持性を持つようになる。また、本実施形態では、流延膜62を形成している間、流延膜62から蒸発して流延室63の内部に浮遊する溶剤を凝縮機35で凝縮液化させた後、回収装置36により回収する。これにより、浮遊する溶剤が流延膜62の表面に付着して、その平面性が低下するのを防ぐことができる。なお、回収装置36には再生装置(図示しない)を接続させて、回収した溶剤を再生する。この再生溶剤をドーブの調製用として使用すると、原料コストの低減を図ることができる。

30

【0062】

自己支持性を持った流延膜62を剥取ローラ84で支持しながら搬送方向に引張ることで、流延バンド82より剥ぎ取る。次に、剥ぎ取った流延膜62を渡り部65に送り、複数のパスローラ65aで支持しながら搬送する。渡り部65では、渡り部65の出口付近に配されるパスローラ65aの回転速度を渡り部65の入口付近に配されるパスローラ65aよりも速くすることが好ましい。この場合、流延膜62の搬送方向に張力が付与されるので、流延膜62を搬送方向に対して容易に延伸することが可能となる。また、渡り部65では、乾燥装置65bから所望の温度に調整した乾燥風を供給する。これにより、乾燥ムラを発生させることなく流延膜62を均一に乾燥することができる。なお、乾燥風の温度は特に限定されるものではなく、20以上250以下の範囲で略一定とすることが好ましい。ただし、使用するポリマーや添加剤等の種類や製造速度等を考慮しながら上記の範囲で適宜決定すれば良い。

40

【0063】

乾燥を促進させた流延膜62をテナ67に送る。テナ67では、その入口付近の所定の位置で流延膜62の両側端部をピンで突き刺し、固定した後、レールに従って走行するチェーンの動きに応じて流延膜62を搬送する。この間、図示しない乾燥装置から乾燥風が供給され流延膜62の乾燥が進められる。流延膜62を構成するポリマーや添加剤等に熱ダメージを与えずに流延膜62を乾燥する上で、上記の乾燥風の温度は120以上

50

180 以下とすることが好ましい。

【0064】

フィルム68を耳切装置69へ送り、その両側端部を切断する。これによりピンによる傷等を除去することができるので平面性に優れるフィルム68を得ることができる。また、フィルム68の両側端部を切除する処理は省略することもできるが、テナタを使用した後から製品とするまでのいずれかの工程で行うことが好ましい。なお、切除する回数や設置個数等も特に限定されるものではなく、製造条件等に応じて適宜選択すれば良い。

【0065】

次に、フィルム68を乾燥室70に送る。乾燥室70は、温度調整装置95で内部温度を調整する。このため、複数のローラ93でフィルム68を巻き掛けながら搬送する間に、その乾燥を十分に促進させることができる。なお、乾燥室70の内部温度は特に限定されるものではないが、フィルム68を構成するポリマーに熱ダメージを与えずに、かつ溶剤を効果的に蒸発させることを目的として、フィルム68の膜面温度が60 以上145

以下となるように調整することが好ましい。膜面温度は、フィルム68の搬送路近傍であり、その中央付近に温度計を設けて測定することで把握することができる。

【0066】

本実施形態では、乾燥室70に吸着回収装置94を接続して、乾燥時にフィルム68から蒸発する溶剤ガスを回収する。この回収した溶剤ガスは、溶剤成分を除去してから再度、乾燥室70に乾燥風として供給すると、製造コストの削減に繋がるエネルギーコストの低減を図ることができる。また、耳切装置69と乾燥室70との間に予備乾燥室(図示しない)を設けてフィルム68を予備乾燥すると、乾燥室70においてフィルム68の膜面温度が急激に上昇して形状変化が発生するのを抑制することができるので好ましい。

【0067】

十分に乾燥したフィルム68を冷却室72に送る。冷却室72では、最終的に略室温となるようにフィルム68を徐々に冷却する。これにより、急激な温度変化によりしわやつれ等が発生するのを抑制しながらフィルム68を略室温とすることができる。なお、フィルム68を冷却する方法は、自然冷却でも良いし、冷却室72に温度調整装置を取り付けて冷却しても良く、特に限定されるものではない。なお、乾燥室70と冷却室72との間に調湿室(図示しない)を設けて、フィルム68を調湿した後に冷却室72へ送ると、フィルム68の表面にしわ等が生じている場合には、しわを効果的に伸ばして矯正することができるので好ましい。

【0068】

略室温としたフィルム68を強制除電装置74に送る。これにより、フィルム68の帯電圧を所定の範囲(例えば、-3~+3kV)とすることができる。なお、本実施形態では、1台の強制除電装置74を冷却室72の下流側に設置しているが、設置数及び設置箇所は特に限定されるものではない。また、フィルム68の両側端部には、ナーリング付与ローラ76を用いてエンボス加工を施し、ナーリングを付与する。

【0069】

最後に、フィルム68を巻取室77に送る。そして、プレスローラ97で巻き取り時の張力を調整しながらフィルム68を巻取ローラ98に巻き取る。巻き取り時には、巻取開始時から終了時までの間で徐々に張力を変化させることが好ましい。また、巻き取られるフィルム68の長さは、搬送方向に少なくとも100m以上とすることが好ましく、幅方向が1400~1800mmであることが好ましい。ただし、本発明は、1800mmより大きい場合にも効果を得ることができる。更に、完成したフィルム68の厚みは、20~500 μ mであることが好ましい。より好ましくは、厚みが30~300 μ mであり、特に好ましくは、35~200 μ mである。なお、完成したフィルム68の膜厚が15~100 μ mであるような薄いフィルムを製造する際にも、本発明は効果を発揮する。

【0070】

流延膜62やフィルム68の乾燥具合は、その残留溶剤量を目安として把握することができる。残留溶剤量は、残留溶剤量を測定したい対象物をサンプルとし、このサンプルの

10

20

30

40

50

重量を x 、サンプルを完全に乾燥した後の重量を y とするとき、 $\{(x - y) / y\} \times 100$ で算出される乾量基準での値とする。なお、複数の溶剤を同時に使用する場合には、それらの溶剤の総和から残留溶剤量を算出する。

【0071】

なお、流延ダイ 81 は、その形状や材質、大きさ等は特に限定されるものではないが、流延するドーブの幅を略均一に保持するために、コートハンガー型のものを用いることが好ましい。その幅は、安全に所望の幅を有する流延膜を形成することを目的として、最終製品となるフィルム 68 の幅に対して、1.1 ~ 2.0 倍程度のものを用いることが好ましい。更に、その材質は、耐久性、耐熱性、耐腐食性等の観点から、析出硬化型のステンレス鋼を用いることが好ましい。更には、ジクロロメタンやメタノール、水の混合用液に 3 ヶ月浸漬させても気液界面にピitting (孔開き) が生じない耐腐食性を有するものが好ましい。ただし、耐腐食性の観点から、電解質水溶液での強制腐食試験で SUS 316 製と略同等の耐腐食性を有するものも好適に用いることができる。また、熱ダメージを抑制するために、熱膨張率が 2×10^{-5} ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) 以下である素材を用いることが好ましく、平面性に優れる流延膜を形成するために、流延ダイ 81 の表面は研磨されて凹凸が低減されているものを用いることが好ましい。

10

【0072】

また、流延ダイ 81 におけるドーブの吐出口の先端には、耐摩耗性の向上等を目的として、硬化膜が形成されていることが好ましい。硬化膜の形成方法は、特に限定されるものではないが、例えば、セラミックスコーティングやハードクロムめっき、窒化処理等が挙げられる。ここで、硬化膜としてセラミックスを用いる場合には、研削加工が可能であること、気孔率が低いこと、更には、脆性及び耐腐食性に優れること、流延ダイ 81 に対して密着度は高いが、一方でドーブに対しては密着度が低いこと等の条件を満たすものが好ましい。具体的には、タングステン・カーバイド (WC) や Al_2O_3 、 TiN 、 Cr_2O_3 等が挙げられるが、中でも、WC を用いることが好ましい。なお、WC のコーティングは公知の溶射法により行うことができる。

20

【0073】

吐出口の端に溶剤供給装置 (図示しない) を取り付けて、流延するドーブ 20 を可溶化させる溶剤を流延ビードの両端部や吐出口と外気との両気液界面に供給することが好ましい。これにより、吐出口から吐出されるドーブ 20 が、局所的に乾燥して固化するのを防止することができるので、安定した流延ビードを形成することができるため、流延膜 62 に発生する凹凸を低減することができる。また、ドーブ 20 の固化物が異物として流延ビードや流延膜 62 に含有するおそれも解消することができるため、透明度の高いフィルム 68 を得ることができる。なお、上記の溶剤としては、ドーブ 20 を溶解することができる組成の化合物であれば良く、特に限定されるものではないが、例えば、ジクロロメタンを 86.5 重量部と、メタノールを 13 重量部と、 n -ブタノールを 0.5 重量部とを混合した混合物が挙げられる。そして、上記のような混合物を供給する際には、脈動率が 5% 以下のポンプを用いて、その供給量が吐出口の端部の片側ごとに 0.1 ~ 1.0 mL / 分の範囲となるように供給することが好ましい。

30

【0074】

本実施形態では、支持体として流延ドラムを使用する形態を示したが、特に限定されるものではなく、例えば、1 対の駆動ローラに巻き掛けられ無端で走行する流延バンド等を用いることもできる。本発明は、支持体の幅や材質等に関して特に限定されるものではないが、過不足なく安定した流延膜を形成させるために、支持体の幅はドーブの流延幅に対して 1.1 ~ 2.0 倍程度が好ましく、その材質は、耐腐食性等の観点からステンレス製であることが好ましく、十分な耐腐食性と強度とを有する SUS 316 製であることがより好ましい。更に、平面性に優れる流延膜を形成させるために、できる限り表面が研磨されたものが好ましい。

40

【0075】

なお、テナ 67 は、固定手段としてクリップを備えるクリップ型テナを使用するこ

50

ともできる。ただし、本実施形態のようにドープ20を冷却ゲル化して形成した流延膜62は、比較的残留溶剂量が多く不安定であるため、クリップ型テンタを用いると、流延膜62の両側端部をクリップで挟持することが難しい。その点、ピン型テンタを用いると、流延膜62の両側端部をピンで突き刺すことで固定することができるので、安定して搬送することができる。また、延伸させる方向に係らず流延膜62に張力を付与している間は、乾燥温度の違いによって延伸の程度に差が生じるのを防止するために、乾燥温度を略一定とすることが好ましい。

【0076】

次に、本発明に係る各種ドープ原料について、具体的に説明する。

【0077】

本発明のドープは、セルロースエステルと、溶剤と、添加剤とを混合したものである。セルロースエステルとしては、例えば、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアシレートブチレート等のセルロースの低級脂肪酸エステルを挙げることができる。中でも、セルロースアシレートを用いることが好ましく、特に、トリアセチルセルロース(TAC)を使用することが好ましい。これにより、透明度の高いセルロースエステルフィルムを得ることができる。また、本実施形態では、トリアセチルセルロース(TAC)を用いる。なお、TACを用いる場合には、TACの90重量%以上が0.1~4mmの粒子であることが好ましい。

【0078】

セルロースアシレートとしては、より透明度の高いフィルムを得るためにも、セルロースの水酸基へのアシル基の置換度が下記式(a)~(c)の全てを満足するものが好ましい。ただし、下記式中のA及びBは、セルロースの水酸基中の水素原子に対するアシル基の置換度を表わす。なお、Aはアセチル基の置換度であり、Bは炭素数が3~22のアシル基の置換度である。

$$(a) \quad 2.5 \leq A + B \leq 3.0$$

$$(b) \quad 0 \leq A \leq 3.0$$

$$(c) \quad 0 \leq B \leq 2.9$$

【0079】

セルロースを構成する-1,4結合しているグルコース単位は、2位、3位及び6位に遊離の水酸基を有している。セルロースアシレートは、これらの水酸基の一部又は全部を炭素数が2以上のアシル基によりエステル化した重合体(ポリマー)である。アシル置換度は、2位、3位及び6位それぞれについて、セルロースの水酸基がエステル化している割合を意味する。なお、100%のエステル化の場合を置換度1とする。

【0080】

全アシル化置換度、すなわち、 $DS2 + DS3 + DS6$ の値は、2.00~3.00が好ましく、より好ましくは2.22~2.90であり、特に好ましくは2.40~2.88である。また、 $DS6 / (DS2 + DS3 + DS6)$ の値は、0.28以上が好ましく、より好ましくは0.30以上であり、特に好ましくは0.31~0.34である。ここで、DS2は、グルコース単位における2位の水酸基の水素がアシル基によって置換されている割合であり、DS3は、グルコース単位における3位の水酸基の水素がアシル基によって置換されている割合であり、DS6は、グルコース単位において、6位の水酸基の水素がアシル基によって置換されている割合である。

【0081】

セルロースアシレートに用いられるアシル基は1種類だけでも良いし、2種類以上のアシル基が使用されていても良い。なお、2種類以上のアシル基を用いるときには、その1つがアセチル基であることが好ましい。2位、3位及び6位の水酸基がアセチル基により置換されている度合いの総和をDSAとし、2位、3位及び6位の水酸基がアセチル基以外のアシル基によって置換されている度合いの総和をDSBとすると、 $DSA + DSB$ の値は、2.22~2.90であることが好ましく、特に好ましくは2.40~2.88である。

10

20

30

40

50

【0082】

また、DSBは0.30以上であることが好ましく、特に好ましくは0.7以上である。更に、DSBは、その20%以上が6位水酸基の置換基であることが好ましく、より好ましくは25%以上であり、30%以上がさらに好ましく、33%以上であることが特に好ましい。更に、セルロースアシレートの6位におけるDSA + DSBの値が0.75以上であり、さらに好ましくは、0.80以上であり、特に0.85以上であるセルロースアシレートも好ましい。このようなセルロースアシレートを用いると、非常に溶解性に優れたドーブを調製することができる。なお、上記のようなセルロースアシレートを用いる場合には、非塩素系溶剤を使用すると、非常に優れた溶解性を有し、低粘度であり、かつ濾過性に優れたドーブを調製することができる。

10

【0083】

セルロースアシレートの原料であるセルロースは、リントー綿、バルブ綿のどちらから得られたものでも良いが、リントー綿から得られたものが好ましい。

【0084】

本発明におけるセルロースアシレートの炭素数が2以上のアシル基としては、脂肪族基でもアリアル基でも良く、特に限定はされない。例えば、セルロースのアルキルカルボニルエステル、アルケニルカルボニルエステル、芳香族カルボニルエステル、芳香族アルキルカルボニルエステル等が挙げられる。更に、それぞれが置換された基を有していても良い。これらの好ましい例としては、プロピオニル基、ブタノイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、デカノイル基、ドデカノイル基、トリデカノイル基、テトラデカノイル基、ヘキサデカノイル基、オクタデカノイル基、*i*so-ブタノイル基、*t*-ブタノイル基、シクロヘキサンカルボニル基、オレオイル基、ベンゾイル基、ナフチルカルボニル基、シンナモイル基等が挙げられる。中でも、プロピオニル基、ブタノイル基、ドデカノイル基、オクタデカノイル基、*t*-ブタノイル基、オレオイル基、ベンゾイル基、ナフチルカルボニル基、シンナモイル基等がより好ましく、特に好ましくは、プロピオニル基、ブタノイル基である。

20

【0085】

本発明で使用することができるセルロースアシレートの詳細については、特開2005-104148号公報の[0140]段落から[0195]段落に記載されており、これらの記載も本発明に適用することができる。

30

【0086】

ドーブ原料のうち溶剤としては、使用するセルロースエステルを溶解することができる有機化合物を用いることが好ましい。なお、本発明においてドーブとは、セルロースエステルを溶剤に溶解又は分散させた混合物を意味するため、セルロースエステルとの溶解性が低い溶剤も使用することができる。好適に用いることができる溶剤としては、例えば、ベンゼンやトルエン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタンやクロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、メタノールやエタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、ジエチレングリコール等のアルコール、アセトンやメチルエチルケトン等のケトン、酢酸メチルや酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル、テトラヒドロフランやメチルセロソルブ等のエーテル等が挙げられる。これらの中から2種類以上の溶剤を選択し、混合した混合溶剤を使用しても良い。

40

【0087】

上記の溶剤の中でも、疎水性の溶剤を使用することが好ましい。疎水性溶剤としてはジクロロメタンがもっとも好ましい。また、上記のハロゲン化炭化水素としては、炭素原子数1~7のものが好ましく用いられる。更に、セルロースエステルとの相溶性や、支持体から剥ぎ取る流延膜の剥ぎ取る易さの指標である剥ぎ取り性、フィルムの機械強度、光学特性等の観点から、ジクロロメタンに炭素数が1~5のアルコールを1種ないしは、数種類混合させたものを用いることが好ましい。アルコールの含有量は、溶剤全体に対して2~25重量%が好ましく、5~20重量%がより好ましい。アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール等が

50

挙げられ、中でも、メタノール、エタノール、n-ブタノール、或いはこれらの混合物を用いることが好ましい。

【0088】

最近、環境に対する影響を最小限に抑えるため、ジクロロメタンを使用しない溶剤組成も提案されている。この目的に対しては、炭素数が4~12のエーテル、炭素数が3~12のケトン、炭素数が3~12のエステルが好ましく、これらを適宜混合して用いることが好ましい。これらの化合物は環状構造を有していても良いし、エーテル、ケトン及びエステルの官能基、すなわち、-O-、-CO-、及び-COO-のいずれかを2つ以上有する化合物も溶剤として用いることができる。その他にも、溶剤は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していても良い。なお、2種類以上の官能基を有する場合には、その炭素数がいずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であれば良く、特に限定はされない。

10

【0089】

ドーブには、目的に応じて可塑剤、紫外線吸収剤(UV剤)、劣化防止剤、滑り剤、剥離促進剤等の公知である各種添加剤を添加させても良い。例えば、上記のうち可塑剤としては、トリフェニルフィスフェート、ピフェニルジフェニルフォスフェート等のリン酸エステル系可塑剤や、ジエチルフタレート等のフタル酸エステル系可塑剤、及びポリエステルポリウレタンエラストマー等の公知の各種可塑剤を用いることができる。

【0090】

また、ドーブには、フィルム同士の接着を防止したり、屈折率を調整したりする目的で微粒子を添加させることが好ましい。この微粒子としては、二酸化ケイ素誘導体を用いることが好ましい。本発明における二酸化ケイ素誘導体とは、二酸化ケイ素や、三次元の網状構造を有するシリコン樹脂も含まれる。このような二酸化ケイ素誘導体は、その表面がアルキル化処理されたものを使用することが好ましい。アルキル化処理のような疎水化処理が施されている微粒子は、溶剤に対する分散性に優れるため、微粒子同士が凝集することなくドーブを調製し、更には、フィルムを製造することができるので、面状欠陥が少なく、透明度の高いフィルムを製造することが可能となる。

20

【0091】

上記の様に、表面にアルキル化処理された微粒子としては、例えば、表面にオクチル基が導入された二酸化ケイ素誘導体として市販されているアエロジルR805(日本アエロジル(株)製)等を使用することができる。なお、微粒子を添加させる効果を確保しつつ、透明度の高いフィルムを得るためにも、ドーブの固形分に対する微粒子の含有量は0.2%以下となるようにすることが好ましい。更に、微粒子が光の通過を阻害させないように、その平均粒径は1.0µm以下であることが好ましく、より好ましくは0.3~1.0µmであり、特に好ましくは、0.4~0.8µmである。

30

【0092】

先に説明した通り、本発明では、透明度の高いセルロースエステルフィルムを得るためにもセルロースエステルとしてTACを利用してドーブを調製することが好ましい。この場合、溶剤や添加剤等を混合した後のドーブの全量に対して、TACを含有する割合が5~40重量%であることが好ましい。より好ましくは、TACを含有する割合が15~30重量%であり、特に好ましくは17~25重量%である。また、添加剤(主に可塑剤)を含有させる割合は、ドーブ中に含まれるセルロースエステルやその他添加剤等を含めた固形分全体に対して、1~20重量%とすることが好ましい。

40

【0093】

溶剤、可塑剤、紫外線吸収剤、劣化防止剤、滑り剤、剥離促進剤、光学異方性コントロール剤、レタレーション制御剤、染料、剥離剤等の各種添加剤及び微粒子については、特開2005-104148号公報の[0196]段落から[0516]段落に詳細に記載されており、これらの記載も本発明に適用することができる。また、TACを利用したドーブの製造方法、例えば、素材、原料、添加剤の溶解方法及び添加方法、濾過方法、脱泡等についても同様に、特開2005-104148号公報の[0517]段落から[06

50

16] 段落に詳細に記載されており、これらの記載も本発明に適用することができる。

【0094】

前述したように、本発明は、1種類のドーブを用いて単層のフィルムを製造する場合にも、基層と、基層の両面に接するように配される外層とを有する複層構造のフィルムを製造する場合にも、適用することができ、優れた効果を得ることができる。なお、複数のドーブを共に流延する共流延の方法は、特に限定されるものではなく、所望の複層構造となるように流路が形成されたフィードブロックや流延ダイを用いて、所望数のドーブを同時に流延させても良いし、使用するドーブと同数の流延ダイを用意し、これらのうち、支持体に接するドーブを流延するための流延ダイを上流に配し、続けて、基層用ダイ、最下流側に他方の表層用ダイを配列させて、各ドーブを支持体上に逐次に流延させても良い。また、上記の流延方法を組み合わせ使用しても良い。

10

【0095】

流延ダイ、減圧室、支持体等の構造、共流延、剥離法、延伸、各工程の乾燥条件、ハンドリング方法、カール、平面性矯正後の巻取方法から、溶剤回収方法、フィルム回収方法まで、特開2005-104148号公報の[0617]段落から[0889]段落に詳しく記述されており、これらの記載も本発明に適用することができる。

【0096】

完成したフィルムの性能や、カールの度合い、厚み、及びこれらの測定法は、特開2005-104148号公報の[1073]段落から[1087]段落に記載されており、これらの記載も本発明に適用することができる。

20

【0097】

完成したフィルムを光学フィルムとして利用する場合、少なくとも一方の面を表面処理すると、その他の光学部材と貼り合わせる際の接着性を向上させることができるため好ましい。表面処理としては、例えば、真空グロー放電処理、大気圧プラズマ放電処理、紫外線照射処理、コロナ放電処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理等が挙げられ、これらの中から少なくとも1つの処理を行うことが好ましい。

【0098】

また、本発明で得られるフィルムをベースとして、その両面或いは一方の面に所望の機能性層を設けると、機能性フィルムとして用いることができる。機能性層としては、例えば、帯電防止層、硬化樹脂層、反射防止層、易接着層、防眩層、光学補償層等が挙げられ、これらのうち、少なくとも1層を設けることが好ましい。例えば、反射防止層を設けると、液晶表示装置等の画像反射防止効果を得ることができる機能性フィルムの反射防止フィルムを得ることができる。上記の機能性層は、界面活性剤や滑り剤、マット剤、帯電防止剤等の添加剤のうち少なくとも1種を含んでいることが好ましく、その場合の含有量は、 $0.1 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ であることが好ましい。なお、フィルムに各種機能を付与するための機能性層や形成方法等は、特開2005-104148号公報の[0890]段落から[1072]段落に詳細に記載されており、これらの記載も本発明に適用することができる。

30

【0099】

本発明により得られるフィルムは、透明度やレタレーション値が高く、湿度依存性が低い。そのため、特に、偏光板の位相差フィルムとして好適に用いることができるが、偏光板の表面を保護するための保護フィルムとしても利用することができる。本発明のセルロースエステルフィルムの具体的用途に関しては、特開2005-104148号公報において、例えば、[1088]段落から[1265]段落には、液晶表示装置として、TN型、STN型、VA型、OCB型、反射型、その他の例が詳しく記載されており、この記載も本発明に適用させることができる。

40

【0100】

以下、本発明について行なった実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例及び比較例に限定されるものではない。

【実施例1】

50

【0101】

下記の各種ドーブ原料を混合してドーブ20を調製した。

〔ドーブ原料〕

セルローストリアセテート	100	重量部	
ジクロロメタン	320	重量部	
メタノール	83	重量部	
1-ブタノール	3	重量部	
可塑剤A	7.6	重量部	
可塑剤B	3.8	重量部	
UV剤a	0.7	重量部	10
UV剤b	0.3	重量部	
クエン酸エステル混合物	0.006	重量部	
微粒子	0.05	重量部	

【0102】

上記のセルローストリアセテートは、置換度2.84、粘度平均重合度306、含水率0.2重量%、ジクロロメタン溶液中の6重量%の粘度315 mPa・s、平均粒子径1.5 mm、標準偏差0.5 mmの粉体であり、可塑剤Aは、トリフェニルフォスフェートであり、可塑剤Bは、ジフェニルフォスフェートであり、UV剤aは、2(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾールであり、UV剤bは、2(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-アミルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾールであり、クエン酸エステル化合物はクエン酸とモノエチルエステルとジエチルエステルとトリエチルエステルとの混合物であり、微粒子は平均粒径が15 nm、モース硬度が約7の二酸化ケイ素である。また、ドーブ20の調製時には、レタデーション制御剤(N-N-ジ-m-トルイル-N-P-メトキシフェニル-1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリアミン)をフィルムとしたときの全重量に対して4.0重量%となるように添加した。

【0103】

〔ドーブの製造〕

ドーブ製造設備10により上記のドーブ原料からドーブ20を調製した。最初に、溶剤タンク11及び添加剤タンク12から、パルプV1、V2をそれぞれ開けて、適量の溶剤及び添加剤溶液を混合タンク15へ送った。溶剤タンク11中の溶剤は、予め、上記の各溶剤を混合したものに水酸化ナトリウム水溶液を添加して、調製するドーブのpHが8となるようにpH調節されている。また、混合タンク15の中にホッパ13から適量のセルロースアシレートを送った。混合タンク15において、第1攪拌機40及び第2攪拌機41を適宜選択し回転させて各種ドーブ原料を攪拌し、混合液17を調製した。このとき、混合タンク15は、ジャケット38に温度を調整した伝熱媒体を送った後、循環させることで35に保持した。また、混合タンク15からポンプP1により混合液17を抜き出した後、加熱装置22によりドーブ20を70に加熱した。この後、温調装置23によりドーブ20を略室温とした。

【0104】

次に、濾過器24を使用してドーブ20を濾過した。濾過器24は、図2に示すように、表面に存在する官能基のうちスルホン基で置換されている割合が70%であるセルロース系の多孔質濾紙を濾材24aとして使用した。

【0105】

金属イオンを除去したドーブ20を、平均孔径が100 μm以下の濾紙を備える第1濾過装置26により濾過した。パルプV2を開けて、ドーブ20をフラッシュ装置31に送った後、ドーブ20に含まれる溶剤の一部を蒸発させて濃縮した。これにより、短時間のうちに所望の濃度のドーブ20を得た。濃縮したドーブ20は、ポンプP2によりフラッシュ装置31から抜き出してから、第2濾過装置27を用いて濾過した後、ドーブ20をストックタンク28へ送って、流延に供するまでの間、攪拌しながら貯留した。

【0106】

〔フィルムの製造〕

フィルム製造設備35によりフィルムを製造した。まず、ドープ製造設備10から、ポンプP3により流量を調整しながら適量のドープ20をフィードブロック80、流延ダイ81へと続けて送った。流延ダイ81は、幅が1.8mのスリットからなる吐出口と内部温度を調整するためのジャケット(図示しない)とを有する形態を用いて、流延するドープ20の温度が36となるように内部温度をした。また、フィードブロック80や、ドープ20の流路である配管等は、温度調整機能を有する装置を用いることにより、その内部温度を全て36に保温した。

【0107】

連続して回転し、表面が-5に冷却された流延ドラム82の上に向かって、上記の吐出口からドープ20を吐出した。ドープ20の吐出量は、乾燥後のフィルム68の厚みが80 μ mとなるようにした。流延ドラム82は、駆動装置(図示しない)により回転数を制御することができるSUS316製のドラムを用いて、流延ダイ81の吐出口の直下に設置した。また、製膜時には、流延ドラム82の回転速度を100m/minとし、温調装置87により流延室63の内部温度を常時35とした。そして、流延ドラム82の表面でドープ20を冷却ゲル化することでゲル状の流延膜62を形成した。自己支持性を持つまで流延膜62のゲル化が進行した後、剥取ローラ84で支持しながら流延膜62に対して、その搬送方向に張力を付与し流延ドラム82から剥ぎ取った。

【0108】

流延膜62を渡り部65に送り、複数のパスローラ65aで支持しながら搬送する間に、乾燥装置65bから40に調整した乾燥風を送り出して流延膜62を乾燥した。次に、流延膜62をテナ67に送る。テナ67の入口付近で、流延膜62の両側端部をピンで突き刺し固定した後、搬送する間に、乾燥装置(図示しない)から乾燥風を送り、残留溶剂量が1重量%になるまで流延膜62を乾燥した。

【0109】

テナ67の出口から30秒以内にNT型カッタを備える耳切装置69を設けて、フィルム68をその両側端部から内側に向かって50mmの位置で切断した。なお、切断したフィルム68の両側端部は、カッターブロー(図示しない)によりクラッシャ90に送り、平均80mm²程度のチップに粉碎した。

【0110】

本実施例では、耳切装置69と乾燥室70との間に予備乾燥室(図示しない)を設け、100の乾燥風を供給し、乾燥室70で高温乾燥する前のフィルム68を予備加熱することで、急激な温度上昇に伴いフィルム68に変形が生じるのを抑制した。次に、フィルム68を乾燥室70へ送り、複数のローラ93に巻き掛け搬送する間に、フィルム68を約10分間乾燥した。乾燥室70では、温度調整装置95から温度を調整した乾燥風を供給して、フィルム68の膜面温度が140 \pm 40となるようにした。なお、膜面温度は、フィルム68の搬送路の真上でありその表面の近傍に設けた温度計を用いて測定した。また、乾燥室70では、活性炭からなる吸着剤と乾燥室素からなる脱着剤とを有する吸着回収装置94を用いて、その内部に浮遊する溶剤ガスを回収し、更に、溶剤ガスに含まれる水分量が0.3重量%以下になるまで水分を除去した。

【0111】

乾燥室70と冷却室72との間に調湿室(図示しない)を設けて、フィルム68に対して、温度50、露点20の空気を給気した後、フィルム68に対して直接、90、湿度70%の空気をあてて調湿することで、フィルム68に発生しているカール等の矯正を行った。次に、フィルム68を冷却室72に送り、30以下になるまで徐々に冷却した後、強制除電装置74でフィルム68の帯電圧を常時-3~+3kVとし、更に、ナーリング付与ローラ76でフィルム68の両側端部にナーリングの付与を行い平面の凹凸等を矯正した。なお、ナーリングの付与時には、フィルム68にナーリングを付与する幅を10mmとし、凹凸の高さがフィルム68の平均厚みよりも平均して12 μ m高くなるよ

10

20

30

40

50

うにナーリング付与ローラによる押し圧を調整しながら、フィルム68の片側からエンボス加工を行った。

【0112】

最後に、巻取室77の内部に設置されている巻取ローラ98(169mm)を用いてフィルム68を巻き取った。このとき、フィルム68の巻き始めの張力を300N/mとし、巻き終わりを200N/mとし、プレスローラ97によりフィルム68に対して50N/mの押し圧を付与しながら巻き取った。以上により完成したフィルム68は、膜厚が80μmであった。なお、全製膜工程を通じて、流延膜62やフィルム68の平均乾燥速度を20重量%/分とした。

【0113】

製膜開始から100時間経過したときの流延ドラム82の表面の反射度を下記の方法により算出して、本発明の効果を評価した。

【0114】

〔支持体の反射度〕

図6に示すように、流延ドラム82の表面近傍に、流延膜62を剥ぎ取った後の流延ドラム82の表面にハロゲン光を照射する光源130と、流延ドラム82の表面からの反射光強度を測定するイメージセンサ131(竹中電子製IMS512)とを設けて、入射角 $\theta_1 = 20^\circ$ としたときの反射角 θ_2 における製膜開始前の反射光強度 X_0 、製膜開始から100時間経過後の反射光強度、 X_{100} をそれぞれ測定した。そして、各測定値を下記式(1)に代入して製膜開始から100時間経過後での流延ドラム82の反射度を求め、この値の代表から流延ドラム82の汚れの発生度を評価した。この反射度が100に近いほど、流延ドラム82の表面には不溶解物の析出による汚れが発生していないことを意味し、その一方で、反射度が60%未満から0に近づくほど、流延ドラム82の表面に不溶解物の析出により発生した汚れの量が多いことを意味する。

支持体の反射度(%) = $X_{100} / X_0 \times 100 \dots (1)$

【0115】

実施例1では、製膜開始から100時間経過後の流延ドラム82の反射度は90%であり、長時間、連続してフィルムを製造したにも係らず汚れの発生を十分に抑制することができた。

【実施例2】

【0116】

実施例2では、表面に存在する総官能基のうちスルホン基で置換されている割合が50%の濾材24aを使用し、溶剤タンク11中にて、ドープ20のpHが5となるように水酸化ナトリウム水溶液を使用して溶剤のpHを調節した以外は、全て実施例1と同様にフィルムを製造した。そして、100時間経過後の流延ドラム82の反射度を算出したところ85%であり、汚れの発生を十分に抑制しながら長時間、連続してフィルムを製造することができた。

【実施例3】

【0117】

実施例3では、表面に存在する総官能基のうちスルホン基で置換されている割合が10%の濾材24aを使用し、溶剤タンク11中にて、ドープ20のpHが5となるように水酸化ナトリウム水溶液を使用して溶剤のpHを調節した以外は、全て実施例1と同様にフィルムを製造した。そして、100時間経過後の流延ドラム82の反射度を算出したところ80%であり、汚れの発生を十分に抑制しながら長時間、連続してフィルムを製造することができた。

【実施例4】

【0118】

実施例4では、表面に存在する総官能基のうちスルホン基で置換されている割合が10%のステンレス製の多孔質金属板を濾材24aとして使用し、溶剤タンク11中にて、ドープ20のpHが5となるように水酸化ナトリウム水溶液を使用して溶剤のpHを調節し

10

20

30

40

50

た以外は全て実施例 1 と同様にフィルムを製造した。そして、100 時間経過後の流延ドラム 82 の反射度を算出したところ 75 % であり、汚れの発生を十分に抑制しながら長時間、連続してフィルムを製造することができた。

【実施例 5】

【0119】

実施例 5 では、図 3 に示す濾過ユニット 55 を設けて濾過助剤を使用し、溶剤タンク 11 中にて、ドープ 20 の pH が 5 となるように水酸化ナトリウム水溶液を使用して溶剤の pH を調節した以外は、全て実施例 1 と同様にフィルムを製造した。濾過助剤としては、珪藻土からの派生物であり、表面の総官能基のうちスルホン基で置換した割合が 10 % の珪藻土ケーキ濾過助剤を使用した。そして、100 時間経過後の流延ドラム 82 の反射度を算出したところ 75 % であり、汚れの発生を十分に抑制しながら長時間、連続してフィルムを製造することができた。

10

【実施例 6】

【0120】

実施例 6 では、図 3 に示す濾過ユニット 55 を設けて濾過助剤を使用し、溶剤タンク 11 中にて、ドープ 20 の pH が 5 となるように水酸化ナトリウム水溶液を使用して溶剤の pH を調節した以外は、全て実施例 1 と同様にフィルムを製造した。濾過助剤としては、珪藻土からの派生物であり、表面の総官能基のうちスルホン基で置換した割合が 50 % の珪藻土ケーキ濾過助剤を使用した。そして、100 時間経過後の流延ドラム 82 の反射度を算出したところ 80 % であり、汚れの発生を十分に抑制しながら長時間、連続してフィルムを製造することができた。

20

【実施例 7】

【0121】

実施例 7 では、図 3 に示す濾過ユニット 55 を設けて濾過助剤を使用し、溶剤タンク 11 中にて、ドープ 20 の pH が 5 となるように水酸化ナトリウム水溶液を使用して溶剤の pH を調節した以外は、全て実施例 1 と同様にフィルムを製造した。濾過助剤としては、珪藻土からの派生物であり、表面の総官能基のうちスルホン基で置換した割合が 70 % の珪藻土ケーキ濾過助剤を使用した。そして、100 時間経過後の流延ドラム 82 の反射度を算出したところ 85 % であり、汚れの発生を十分に抑制しながら長時間、連続してフィルムを製造することができた。

30

【実施例 8】

【0122】

実施例 8 では、図 3 に示す濾過ユニット 55 を設けて濾過助剤を使用し、溶剤タンク 11 中にて、ドープ 20 の pH が 5 となるように水酸化ナトリウム水溶液を使用して溶剤の pH を調節した以外は、全て実施例 1 と同様にフィルムを製造した。濾過助剤としては、珪藻土からの派生物であり、表面の総官能基のうちカルボキシル基で置換した割合が 10 % の珪藻土ケーキ濾過助剤を使用した。そして、100 時間経過後の流延ドラム 82 の反射度を算出したところ 65 % であり、汚れの発生を抑制しながら長時間、連続してフィルムを製造することができた。

40

【実施例 9】

【0123】

実施例 9 では、図 3 に示す濾過ユニット 55 を設けて濾過助剤を使用し、溶剤タンク 11 中にて、ドープ 20 の pH が 5 となるように水酸化ナトリウム水溶液を使用して溶剤の pH を調節した以外は、全て実施例 1 と同様にフィルムを製造した。濾過助剤としては、珪藻土からの派生物であり、表面の総官能基のうちカルボキシル基で置換した割合が 50 % の珪藻土ケーキ濾過助剤を使用した。そして、100 時間経過後の流延ドラム 82 の反射度を算出したところ 70 % であり、汚れの発生を抑制しながら長時間、連続してフィルムを製造することができた。

【実施例 10】

【0124】

50

実施例 10 では、図 3 に示す濾過ユニット 55 を設けて濾過助剤を使用し、溶剤タンク 11 中にて、ドープ 20 の pH が 5 となるように水酸化ナトリウム水溶液を使用して溶剤の pH を調節した以外は、全て実施例 1 と同様にフィルムを製造した。濾過助剤としては、珪藻土からの派生物であり、表面の総官能基のうちカルボキシル基で置換した割合が 70 % の珪藻土ケーキ濾過助剤を使用した。そして、100 時間経過後の流延ドラム 82 の反射度を算出したところ 75 % であり、汚れの発生を十分に抑制しながら長時間、連続してフィルムを製造することができた。

【実施例 11】

【0125】

実施例 11 では、図 3 に示す濾過ユニット 55 を設けて濾過助剤を使用し、溶剤タンク 11 中にて、ドープ 20 の pH が 5 となるように水酸化ナトリウム水溶液を使用して溶剤の pH を調節した以外は、全て実施例 1 と同様にフィルムを製造した。濾過助剤としては、セルロース系化合物からの派生物であり、表面の総官能基のうちスルホン基で置換した割合が 50 % のセルロース系ケーキ濾過助剤を使用した。そして、100 時間経過後の流延ドラム 82 の反射度を算出したところ 81 % であり、汚れの発生を十分に抑制しながら長時間、連続してフィルムを製造することができた。

10

【実施例 12】

【0126】

実施例 12 では、図 3 に示す濾過ユニット 55 を設けて濾過助剤を使用し、溶剤タンク 11 中にて、ドープ 20 の pH が 5 となるように水酸化ナトリウム水溶液を使用して溶剤の pH を調節した以外は、全て実施例 1 と同様にフィルムを製造した。また、濾過助剤としては、珪藻土からの派生物であり、表面の総官能基のうちカルボキシル基で置換した割合が 50 % の珪藻土ケーキ濾過助剤を使用した。そして、100 時間経過後の流延ドラム 82 の反射度を算出したところ 73 % であり、汚れの発生を十分に抑制しながら長時間、連続してフィルムを製造することができた。

20

【実施例 13】

【0127】

実施例 13 では、流延ドラム 82 の表面における汚れの発生が十分に抑制できていた実施例 1 の条件のうち、ドープの pH を調製する溶液として水酸化ナトリウム水溶液の代替に水酸化カリウム水溶液を使用した以外は、全て実施例 1 と同様にフィルムを製造した。その結果、100 時間経過後の流延ドラム 82 の反射度を算出したところ 90 % であり、汚れの発生を十分に抑制しながら長時間、連続してフィルムを製造することができた。

30

【実施例 14】

【0128】

実施例 14 では、実施例 1 の条件のうち、加熱装置 22 においてドープ 20 を 35 のまま加熱せずにフィルムを製造した以外は全て実施例 1 と同様にした。その結果、100 時間経過後の流延ドラム 82 の反射度を算出したところ 94 % であり、汚れの発生を抑制しながら長時間、連続してフィルムを製造することができた。

40

【0129】

〔比較例 1〕

比較例 1 では、スルホン化されていないセルロース系の濾紙（アドバンテック東洋製）を濾材 24a として使用し、pH が 7 のドープ 20 を濾材 24a に送り込む以外は、全て実施例 1 と同様にフィルムを製造した。そして、100 時間経過後の流延ドラム 82 の反射度を算出したところ 50 % であり、流延ドラム 82 の表面への汚れの発生を抑制することができなかった。

【0130】

〔比較例 2〕

比較例 2 では、スルホン化されていないセルロース系の濾紙（アドバンテック東洋製）を濾材 24a として使用し、pH が 5 のドープ 20 を濾材 24a に送り込む以外は、全て

50

実施例 1 と同様にフィルムを製造した。そして、100 時間経過後の流延ドラム 8 2 の反射度を算出したところ 70 % であり、流延ドラム 8 2 の表面への汚れの発生を抑制することができた。

【0131】

〔比較例 3〕

比較例 3 では、スルホン化されていない珪藻土からの派生物である珪藻土ケーキ濾過助剤を使用し、pH が 5 のドープ 2 0 を濾材 2 4 a に送り込む以外は、全て実施例 1 と同様にフィルムを製造した。そして、100 時間経過後の流延ドラム 8 2 の反射度を算出したところ 55 % であり、流延ドラム 8 2 の表面における汚れの発生を抑制することができな

10

【0132】

〔比較例 4〕

比較例 4 では、表面に存在する総官能基のうちスルホン基で置換されている割合が 50 % の濾材 2 4 a を使用し、また、水酸化ナトリウム水溶液の添加量を調節してドープ 2 0 の pH を 5 とした以外は、全て実施例 1 と同様にフィルムを製造した。そして、100 時間経過後の流延ドラム 8 2 の反射度を算出したところ 56 % であり、流延ドラムの表面における汚れの発生を抑制することができな

20

【0133】

各評価の結果から、天然資源を原料とするセルロースアシレート等を使用してフィルムを製造する場合に、本発明のように表面にスルホン基等の酸性を示す官能基を有する多孔質板や濾過助剤を濾材として使用し、この濾材に水素イオン指数である pH を 8 以上 14 以下としたドープを通過させると、金属イオンや金属塩等をはじめとするドープ中のあらゆる大きさの不溶解物を効率良くかつ効果的に捕捉することができるので、不溶解物が除去されたドープを得ることができる。そして、このようなドープを流延に供すると、長時間、連続して製膜を行う場合でも、支持体上に不溶解物が析出して汚れが発生するのが抑制されるので、高生産性を維持しながら優れた光学特性を有するフィルムを製造することができることを確認した。

【図面の簡単な説明】

【0134】

【図 1】本発明に係わるドープ製造設備の概略図である。

30

【図 2】本発明に係る濾材を用いて行なわれるドープの濾過の説明図である。

【図 3】本発明に係るドープの濾過を行なうドープ製造設備の別形態の概略図である。

【図 4】本発明に係る濾材を用いて行われるドープの濾過の一例の説明図である。

【図 5】本実施形態で用いるフィルム製造設備の概略図である。

【図 6】流延ドラム表面における反射度の測定に係る説明図である。

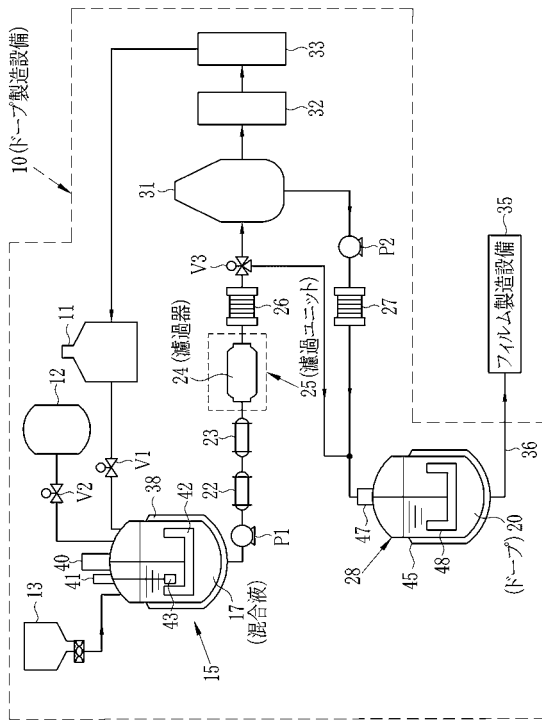
【符号の説明】

【0135】

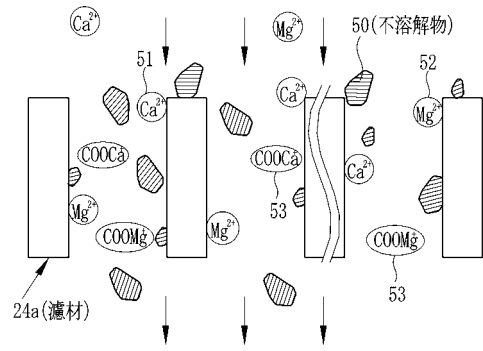
- 10 ドープ製造設備
- 20 ドープ
- 24 濾過器
- 24 a 濾材
- 25、55 濾過ユニット
- 32 流延ドラム
- 161 濾材
- 162 濾過助剤
- 163 多孔質層

40

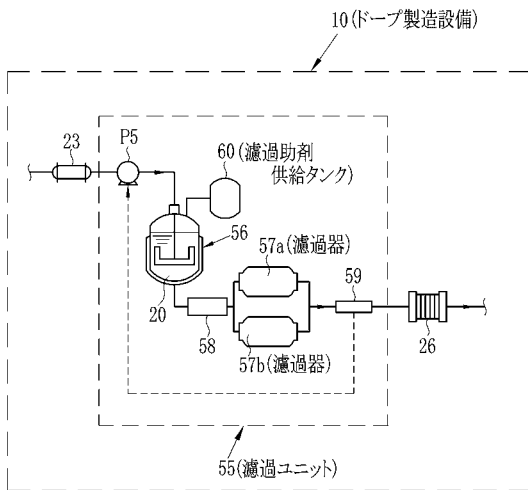
【 図 1 】



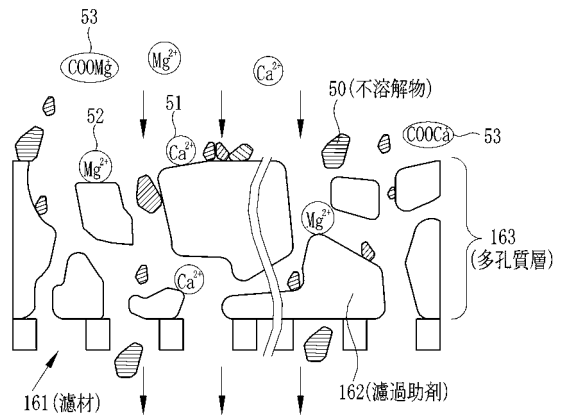
【 図 2 】



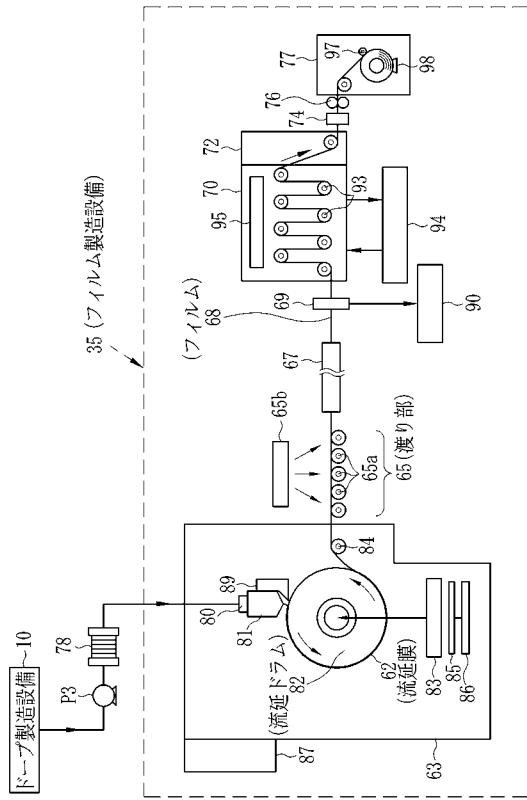
【 図 3 】



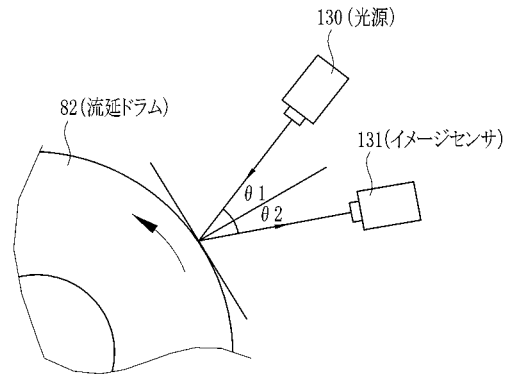
【 図 4 】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		テーマコード(参考)
B 0 1 D	39/20	(2006.01)	B 0 1 D	39/18	
B 2 9 K	1/00	(2006.01)	B 0 1 D	39/20	A
B 2 9 L	7/00	(2006.01)	B 2 9 K	1:00	
			B 2 9 L	7:00	

Fターム(参考) 4D019 AA03 BA02 BA12 BB05 BB06 BC04
 4D066 CA02 CA17
 4F071 AA09 AB17 AF30 AH16 BA03 BA07 BB02 BC01
 4F205 AA01 AB16 AC05 AG01 AH73 AM32 GA07 GB02 GC02 GE06
 GE24 GE29 GF24 GN22 GN29