(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102153768 B
(45)授权公告日 2015.03.11

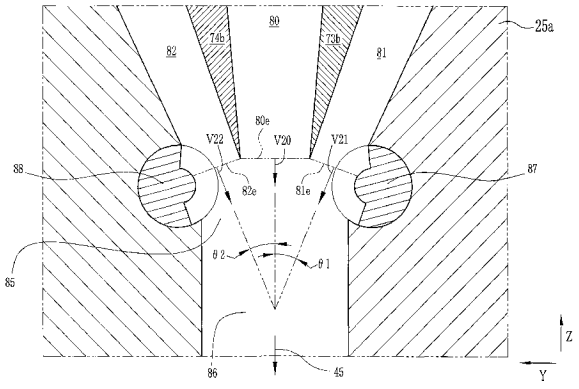
(21)申请号 201110036605.2
(22)申请日 2011.01.31
(30)优先权数据
025244/2010 2010.02.08 JP
(73)专利权人 富士胶片株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 中村直贵
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
代理人 陈萍
(51)Int.Cl.
C08J 5/18(2006.01)
C08L 1/10(2006.01)
B32B 37/00(2006.01)
(56)对比文件
JP 特开 2009-073146 A,2009.04.09, 说明书第 11-82 段，说明书附图 1.
审查员 刘央央
权利要求书2页 说明书22页 附图7页

(54)发明名称

流延装置及方法、以及溶液制膜方法

(57)摘要

本发明提供一种流延装置及方法、以及溶液制膜方法，其中，进料头主体上设置流道。在流道中上游侧的部分配设叶片。叶片将流道的上游侧部分分割成流道。在比叶片更靠下游侧的流道上，从上游侧朝向下游侧依次设置合流部及层叠浓液流道。主浓液以平均速度 V20 从出口向合流部流动。第 1 副浓液以平均速度 V21 从出口向合流部流动，并且第 2 副浓液以平均速度 V22 从出口向合流部流动。在合流部中各浓液进行合流。控制部以 V21 ＞ V20、V22 ＞ V20 的方式控制各部。合流部中制作分别由各浓液形成层的层叠浓液。



CN 102153768 B

1. 一种流延装置，其为嵌段状，并且主浓液与粘度低于所述主浓液的副浓液同时向支撑体流出而形成层叠流延膜，其特征在于，具备：

流道，在其内流动主浓液与副浓液，所述流道以可贯穿的形式形成，所述主浓液与所述副浓液含有互不相同的聚合物，在所述支撑体上的由所述副浓液构成的副层上重叠有由所述主浓液构成的主层，所述流道具有主流道、副流道、合流部，所述主浓液在所述主流道内流动，所述副浓液在所述副流道内流动，所述合流部使从所述主流道流出的所述主浓液与从所述副流道流出的所述副浓液合流而制作由所述主浓液与所述副浓液形成层的层叠浓液；及

控制部，从所述主流道与所述副流道向所述合流部送出所述主浓液与所述副浓液，所述控制部在所述合流部中以所述主浓液的平均流速 VM 以低于所述副浓液的平均流速 VS 方式送出，(所述副浓液的所述平均流速 VS)-(所述主浓液的所述平均流速 VM) 的值在 0.02m/ 秒以上 0.2m/ 秒以下。

2. 如权利要求 1 所述的流延装置，其特征在于，具备：

第 1 所述副浓液所流通的第 1 所述副流道、及第 2 所述副浓液所流通的第 2 所述副流道，所述合流部使从所述主流道流出的所述主浓液、从所述第 1 副流道流出的所述第 1 副浓液、及从所述第 2 副流道流出的所述第 2 副浓液合流，所述层叠流延膜中，从所述支撑体侧依次重叠由所述第 1 副浓液构成的第 1 副层、所述主层、及由所述第 2 副浓液构成的第 2 副层。

3. 如权利要求 1 所述的流延装置，其特征在于，

在分别将所述主流道的出口的面积与所述副流道的出口的面积设为 S、分别将所述主浓液供给至所述主流道的体积流量与所述副浓液供给至所述副流道的体积流量设为 Q 时，分别以 Q/S 表示所述主浓液与所述副浓液的平均流速。

4. 如权利要求 1 所述的流延装置，其特征在于，

所述聚合物为纤维素酰化物，所述主浓液所含的聚合物中的酰基的总酰基取代度 Z1 满足公式 (1)，所述副浓液所含的聚合物中的酰基的总酰基取代度 Z2 满足公式 (2)。

公式 (1) $2.0 < Z1 < 2.7$

公式 (2) $2.7 < Z2$

5. 一种流延方法，该方法包括如下步骤：

(A) 送出步骤，分别独立送出包含主聚合物的主浓液、和包含与所述主聚合物不同的副聚合物且粘度低于所述主浓液的副浓液；

(B) 合流步骤，使经过所述 A 步骤的所述主浓液与所述副浓液合流，从而制作由所述主浓液与所述副浓液形成层的层叠浓液；及

(C) 膜形成步骤，使所述层叠浓液向所述支撑体上游动而在所述支撑体上形成层叠流延膜，所述层叠流延膜在所述支撑体上的由所述副浓液构成的副层上重叠由所述主浓液构成的主层，其中

在所述 A 步骤中，以所述合流部中的所述主浓液的平均流速 VM 低于所述合流部中的所述副浓液的平均流速 VS 的方式送出所述主浓液与所述副浓液，(所述副浓液的所述平均流速 VS)-(所述主浓液的所述平均流速 VM) 的值在 0.02m/ 秒以上 0.2m/ 秒以下。

6. 如权利要求 5 所述的流延方法，其特征在于，

在所述 A 步骤中，分别独立送出粘度低于所述主浓液的第 1 副浓液及第 2 副浓液；在所述 B 步骤中，使经过所述 A 步骤的所述主浓液、所述第 1 副浓液、及所述第 2 副浓液合流而制作所述层叠浓液，在所述 C 步骤中，形成所述层叠流延膜，所述层叠流延膜从所述支撑体侧依次重叠由所述第 1 副浓液构成的第 1 副层、所述主层、及由所述第 2 副浓液构成的第 2 副层。

7. 如权利要求 5 所述的流延方法，其特征在于，

在将所述主浓液所流通的主流道的出口与所述副浓液所流通的副流道的出口的各面积设为 S、分别将所述主浓液供给至所述主流道的体积流量与所述副浓液供给至所述副流道的体积流量设为 Q 时，分别以 Q/S 表示所述主浓液与所述副浓液的平均流速。

8. 如权利要求 5 所述的流延方法，其特征在于，

所述聚合物为纤维素酰化物，所述主浓液所含的聚合物中的酰基的总酰基取代度 Z1 满足公式 (1)，所述副浓液所含的聚合物中的酰基的总酰基取代度 Z2 满足公式 (2)。

公式 (1) $2.0 < Z1 < 2.7$

公式 (2) $2.7 < Z2$

9. 一种溶液制膜方法，该方法具备如下步骤：

(A) 送出步骤，分别独立送出包含主聚合物的主浓液、和包含与所述主聚合物不同的副聚合物且粘度低于所述主浓液的副浓液；

(B) 合流步骤，使经过所述 A 步骤的所述主浓液与所述副浓液合流，从而制作由所述主浓液与所述副浓液形成层的层叠浓液；

(C) 膜形成步骤，使所述层叠浓液向所述支撑体上游动而在所述支撑体上形成层叠流延膜，所述层叠流延膜在所述支撑体上的由所述副浓液构成的副层上重叠由所述主浓液构成的主层；

(D) 剥离步骤，从所述支撑体剥离所述层叠流延膜；及

(E) 干燥步骤，对剥离的所述层叠流延膜进行干燥，其中，

在所述 A 步骤中，以所述合流部中的所述主浓液的平均流速 VM 低于所述合流部中的所述副浓液的平均流速 VS 的方式送出所述主浓液与所述副浓液，(所述副浓液的所述平均流速 VS)-(所述主浓液的所述平均流速 VM) 的值在 0.02m/ 秒以上 0.2m/ 秒以下。

流延装置及方法、以及溶液制膜方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种形成具有多个层的层叠流延膜的流延装置及方法，以及制作层叠膜的溶液制膜方法。尤其涉及一种形成各层所含的聚合物互不相同的层叠流延膜的流延装置及方法、以及制作各层所含的聚合物互不相同的层叠膜的溶液制膜方法。

背景技术

[0002] 聚合物膜（以下称为膜）轻量且容易成型。因而具有透光性的膜作为光学膜而广泛利用。其中，使用纤维素酰化物等的纤维素酯系膜使用于以照片感光用膜为代表的偏光板的保护膜或相位差膜等光学膜。偏光板的保护膜或相位差膜为近几年市场需求扩大的液晶显示装置的结构部件。

[0003] 作为膜的主要制造方法有熔融挤出方法和溶液制膜方法。熔融挤出方法为使聚合物熔融后由挤出机挤出而制造膜的方法。熔融挤出方法具有生产率高且设备成本也比较低等的特点。但是除了难以调整膜的厚度之外，还容易发生在膜上产生细微条纹的不良现象。另一方面，溶液制膜方法为由包含聚合物与溶剂的聚合物溶液（以下称为浓液）制造膜的方法。具体而言，为如下方法：使浓液在支撑体上游动，且在支撑体上形成流延膜。其次，流延膜成可运输状态后，将该流延膜从支撑体剥下作为湿润膜。并且，使溶剂从该湿润膜中蒸发而作为膜。溶液制膜方法与熔融挤出方法相比更容易调节膜的厚度，容易使膜表面的状态良好。并且，溶液制膜方法能够得到含少量杂质的膜。因此，光学膜主要以溶液制膜方法制造。

[0004] 若使用溶液制膜方法制造膜，则有时发生在膜的表面产生微小凹凸的不良现象。该不良现象为常说的鲨皮不良现象。可知该鲨皮不良现象通过制膜速度的增大或流延时的浓液温度成一定值以下而显著地发生。所谓制膜速度为支撑体的行进速度。

[0005] 另外，从支撑体剥离流延膜时，流延膜的部分残留在支撑体的不良现象（以下称为剥离残留不良现象）就成问题。可以认为剥离残留不良现象是由浓液中所含的聚合物分子及支撑体表面上的原子或分子的相互作用（例如化学键合）引起的现象。若发生剥离残留不良现象，则为了除掉残留物需要暂时停止溶液制膜方法。其结果导致生产效率下降。由此可知，剥离残留不良现象通过支撑体的行进速度的增大或流延时浓液的聚合物浓度的增大而显著地发生。

[0006] 作为抑制鲨皮不良现象或剥离残留不良现象的方法，例如有记载于日本专利公开2009-066943号公报的方法。该方法为如下方法：流延以往使用的浓液（以下，称为主浓液）的同时，流延聚合物浓度低于主浓液的浓液（以下，称为副浓液），从而在支撑体上形成层叠流延膜。层叠流延膜为由包含主浓液的主层及包含副浓液的副层形成层的膜。在日本专利公开2009-066943号公报的层叠流延膜中，从支撑体侧依次重叠第1副层、主层及第2副层。第2副层暴露于层叠流延膜的表侧面。第1副层由第1副浓液构成。主层由主浓液构成。第2副层由第2副浓液构成。根据这种方法，由形成第2副层的第2副浓液的粘度低，所以能够抑制鲨皮不良现象。并且，因位于层叠流延膜的支撑体侧的面的第1副层中的聚

合物浓度低，所以能够抑制剥离残留不良现象。这样，可制造出依次重叠第 1 副层、主层、及第 2 副层的层叠膜。

[0007] 但是，根据膜所需的光学特性，作为主层所含的聚合物不得不采用从支撑体的剥离性低的聚合物。这时，若从支撑体的剥离性低的聚合物也包含于第 1 副层中，则导致层叠流延膜的剥离性降低。这时，作为第 1 副浓液所含的聚合物需要采用从支撑体的剥离性高于主浓液所含的聚合物的聚合物。

[0008] 但是，如图 7 及图 8 所示，若使所含有的聚合物不同的多个浓液同时在由箭头线 A 表示的行进方向（以下称为 A 方向）行进的支撑体 190 上游动，则导致在形成于支撑体 190 上的层叠流延膜 195 中多发厚度不均 198。该厚度不均 198 起因于由主浓液构成的主层 200 与由第 1 副浓液构成的第 1 副层 201 的界面的不稳定化。界面的不稳定化是指形成主层 200 的主浓液的一部分进入到第 1 副层 201 的现象。另外，除了主浓液及第 1 副浓液之外，还使包含与主浓液不同的聚合物的第 2 副浓液在向 A 方向行进的支撑体 190 上同时流动时，形成主层 200 的主浓液的一部分进入到由第 2 副浓液构成的第 2 副层 202。其结果发生厚度不均。并且即使将已发生厚度不均的层叠流延膜 195 直接导入至干燥工序，最终得到的层叠膜中也残留厚度不均。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于，提供一种形成具有包含互不相同的聚合物的层的层叠流延膜的流延装置及流延方法、以及制作层叠膜的溶液制膜方法。

[0010] 本发明的流延装置，其为嵌段状且将主浓液与粘度低于所述主浓液的副浓液同时向支撑体流出而形成层叠流延膜，该流延装置的特征在于，具备流道与控制部。其中，主浓液与副浓液在流道内流动。该流道以贯穿的形式形成。所述主浓液和所述副浓液含有互不相同的聚合物。在所述支撑体上的由所述副浓液构成的副层上重叠由所述主浓液构成的主层。所述流道具有主流道、副流道及合流部。所述主浓液在所述主流道内流动。所述副浓液在所述副流道内流动。所述合流部使从所述主流道流出的所述主浓液与从所述副流道流出的所述副浓液合流而制作由所述主浓液与所述副浓液形成层的层叠浓液。控制部从所述主流道与所述副流道向所述合流部送出所述主浓液与所述副浓液。所述控制部在所述合流部中以所述主浓液的平均流速 VM 低于所述副浓液的平均流速 VS 的方式送出。

[0011] 该流延装置优选具备第 1 所述副流道与第 2 所述副流道。第 1 所述副浓液在第 1 副流道内流动。第 2 所述副浓液在第 2 所述副流道内流动。所述合流部使从所述主流道流出的所述主浓液、从所述第 1 副流道流出的所述第 1 副浓液、及从所述第 2 副流道流出的所述第 2 副浓液合流。所述层叠流延膜中，从所述支撑体侧依次重叠由所述第 1 副浓液构成的第 1 副层、所述主层及由所述第 2 副浓液构成的第 2 副层。

[0012] 分别将所述主流道的出口的面积与所述副流道的出口的面积设为 S。分别将所述主浓液供给至所述主流道的体积流量与所述副浓液供给至所述副流道的体积流量设为 Q。这时优选分别以 Q/S 表示所述主浓液与所述副浓液的平均流速。

[0013] 优选（所述副浓液的所述平均流速 VS)-(所述主浓液的所述平均流速 VM) 的值在 0.02m/ 秒以上 0.2m/ 秒以下。

[0014] 优选所述聚合物为纤维素酰化物，所述主浓液所含的聚合物中的酰基的总酰基

取代度 Z1 满足公式 (1)，所述副浓液所含的聚合物中的酰基的总酰基取代度 Z2 满足公式 (2)。

[0015] 公式 (1) $2.0 < Z1 < 2.7$

[0016] 公式 (2) $2.7 < Z2$

[0017] 本发明的流延方法的特征在于，具备送出步骤 (A 步骤)、合流步骤 (B 步骤) 及膜形成步骤 (C 步骤)。A 步骤中，分别独立送出包含主聚合物的主浓液、和包含与所述主聚合物不同的副聚合物且粘度低于所述主浓液的副浓液。B 步骤中，使经过所述 A 步骤的所述主浓液与所述副浓液合流，从而制作由所述主浓液与所述副浓液形成层的层叠浓液。C 步骤中，使所述层叠浓液向所述支撑体上游动而在所述支撑体上形成层叠流延膜，所述层叠流延膜在所述支撑体上的由所述副浓液构成的副层上重叠由所述主浓液构成的主层，在此，在所述 A 步骤中，以所述合流部中的所述主浓液的平均流速 VM 低于所述合流部中的所述副浓液的平均流速 VS 的方式送出所述主浓液与所述副浓液。

[0018] 该流延方法中，优选在所述 A 步骤中分别独立送出粘度低于所述主浓液的第 1 副浓液及第 2 副浓液。优选在所述 B 步骤中，使经过所述 A 步骤的所述主浓液、所述第 1 副浓液、及所述第 2 副浓液合流，从而制作所述层叠浓液。优选在所述 C 步骤中，形成从所述支撑体侧依次重叠由所述第 1 副浓液构成的第 1 副层、所述主层及由所述第 2 副浓液构成的第 2 副层的所述层叠流延膜。

[0019] 将所述主浓液所流通的主流道的出口与所述副浓液所流通的副流道的出口的各面积设为 S。分别将所述主浓液供给至所述主流道的体积流量与所述副浓液供给至所述副流道的体积流量设为 Q。这时优选分别以 Q/S 表示所述主浓液与所述副浓液的平均流速。

[0020] 所述 A 步骤中优选，以 (所述副浓液的所述平均流速 VS)-(所述主浓液的所述平均流速 VM) 的值成为 0.02m/ 秒以上 0.2m/ 秒以下的方式送出所述主浓液与所述副浓液。

[0021] 优选所述聚合物为纤维素酰化物，所述主浓液所含的聚合物中的酰基的总酰基取代度 Z1 满足公式 (1)，所述副浓液所含的聚合物中的酰基的总酰基取代度 Z2 满足公式 (2)。

[0022] 公式 (1)$2.0 < Z1 < 2.7$

[0023] 公式 (2)$2.7 < Z2$

[0024] 本发明的溶液制膜方法的特征在于，具备送出步骤 (A 步骤)、合流步骤 (B 步骤)、膜形成步骤 (C 步骤)、剥离步骤 (D 步骤) 及干燥步骤 (E 步骤)。A 步骤中，分别独立送出包含主聚合物的主浓液、和包含与所述主聚合物不同的副聚合物且粘度低于所述主浓液的副浓液。B 步骤中，使经过 A 步骤的所述主浓液与所述副浓液合流而制作由所述主浓液与所述副浓液形成层的层叠浓液。C 步骤中，使所述层叠浓液向所述支撑体上游动而在所述支撑体上形成层叠流延膜，所述层叠流延膜在所述支撑体上的由所述副浓液构成的副层上重叠由所述主浓液构成的主层。D 步骤中，从所述支撑体剥离所述层叠流延膜。E 步骤中，对剥离的所述层叠流延膜进行干燥。其中，在所述 A 步骤中，以所述合流部中的所述主浓液的平均流速 VM 低于所述合流部中的所述副浓液的平均流速 VS 的方式送出所述主浓液与所述副浓液。

[0025] 发明的效果为：

[0026] 本发明在通过高粘度的主浓液与低粘度的副浓液的合流制作由各浓液形成层的

层叠浓液的合流部中，主浓液的平均流速低于副浓液的平均流速。因此，包含不同聚合物的浓液之间的界面稳定。因而，根据本发明，可制造出即防止由界面的不稳定化引起的厚度不均，而且表面形状良好，具有期望的特性的层叠结构光学膜。

附图说明

[0027] 本领域技术人员通过参照附图并阅读优选实施例的详细说明，可以容易理解上述目的及优点。

[0028] 图 1 是表示第 1 溶液制膜设备的简要的说明图。

[0029] 图 2 是设置于流延室内的流延装置的简要的立体图。

[0030] 图 3 为 YZ 平面上的进料头及流延模的剖视图。

[0031] 图 4 是表示叶片及分配针的简要的立体图。

[0032] 图 5 为 YZ 平面上的合流部附近的剖视图。

[0033] 图 6 是表示第 2 溶液制膜设备的简要的说明图。

[0034] 图 7 是表示发生厚度不均的层叠流延膜的简要的俯视图。

[0035] 图 8 是表示发生厚度不均的层叠流延膜的简要的剖视图。

具体实施方式

[0036] （溶液制膜设备）

[0037] 如图 1 所示，溶液制膜设备 10 具有流延室 12、针板拉幅机 13、夹子拉幅机 14、干燥室 15、冷却室 16 及卷取室 17。

[0038] 流延室 12 具备有流延装置 27、流延滚筒 30、剥离辊 33、调温装置 34、35、冷凝器（电容器）36 及回收装置 37。流延装置 27 具有进料头 25 及流延模 26。进料头 25 由包含聚合物及溶剂的 3 种浓液制作后述层叠浓液。3 种浓液即为主浓液 20、第 1 副浓液 21 及第 2 副浓液 22。流延模 26 使层叠浓液流出。流延滚筒 30 为层叠浓液的支撑体，由层叠浓液形成层叠流延膜 29。剥离辊 33 从流延滚筒 30 剥离层叠流延膜 29。

[0039] 第 1 副浓液 21 所含的的聚合物（以下称为第 1 副聚合物）与主浓液 20 所含的聚合物（以下称为主聚合物）不同。第 2 副浓液 22 所含的聚合物（以下称为第 2 副聚合物）可以与主聚合物不同，也可以相同。另外，第 2 副聚合物可以与第 1 副聚合物相同，也可以不同。

[0040] 优选主聚合物及第 1 副聚合物为纤维素酰化物。并且，主聚合物及第 1 副聚合物为纤维素酰化物时，优选主聚合物中的酰基的总酰基取代度 Z1 低于第 1 副聚合物中的酰基的总酰基取代度 Z2。尤其是，主聚合物中的酰基的总酰基取代度 Z1 满足公式 (1)，第 1 副聚合物中的酰基的总酰基取代度 Z2 满足公式 (2)。对各聚合物的详细说明后述。

[0041] 公式 (1) $2.0 < Z1 < 2.7$

[0042] 公式 (2) $2.7 < Z2$

[0043] 从延迟的波长分散性的观点考虑，优选用于主聚合物的纤维素酰化物的乙酰基的取代度 X1 及碳数 3 以上的酰基的取代度的总计 Y1 满足下述公式 (3) 及 (4)。另外，X1 与 Y1 在与所述公式 (1) 的所述 Z1 之间成立 $X1+Y1 = Z1$ 的关系。

[0044] 公式 (3) $1.0 < X1 < 2.7$

[0045] 公式 (4)$0 \leqslant Y1 < 1.5$

[0046] 从延迟的波长分散性的观点考虑，优选用于第 1 聚合物的纤维素酰化物的乙酰基的取代度 X2 及碳数 3 以上的酰基的取代度的总计 Y2 满足下述公式 (5) 及 (6)。另外，X2 与 Y2 在与所述公式 (2) 的 Z2 之间成立 X2+Y2 = Z2 的关系。

[0047] 公式 (5)$1.2 < X2 < 3.0$

[0048] 公式 (6)$0 \leqslant Y2 < 1.5$

[0049] 第 1 副浓液 21 的粘度低于主浓液 20，第 2 副浓液 22 的粘度低于主浓液 20。各浓液 20 ～ 22 的粘度可根据 JIS K 7117 求出。各浓液的粘度没有特别的限定，但例如主浓液 20 的粘度优选 40Pa·秒以上 150Pa·秒以下，更优选 50Pa·秒以上 100Pa·秒以下。并且，第 1 副浓液 21 或第 2 副浓液 22 的粘度优选 20Pa·秒以上 80Pa·秒以下，更优选 30Pa·秒以上 50Pa·秒以下。另外，第 1 副浓液 21 的粘度与第 2 副浓液 22 的粘度可以相等，也可以不同。

[0050] 另外，主浓液 20 所含的聚合物浓度优选 15 重量％以上 30 重量％以下，更优选 20 重量％以上 25 重量％以下。第 1 副浓液 21 所含的聚合物浓度优选 10 重量％以上 25 重量％以下，更优选 15 重量％以上 25 重量％以下，尤其优选 19 重量％以上 22 重量％以下。第 2 副浓液 22 所含的聚合物浓度优选 10 重量％以上 25 重量％以下，更优选 15 重量％以上 25 重量％以下，尤其优选 19 重量％以上 22 重量％以下。

[0051] 冷凝器 36 对流延室 12 内的气氛中所含的溶剂进行冷凝。在未图示的控制部的控制下，回收装置 37 回收通过冷凝器 36 液化的溶剂，将流延室 12 内的气氛的气体露点 TR 保持在预定的范围内。气体露点是指流延室 12 内的气氛中所含的溶剂进行冷凝的温度。所回收的溶剂通过再生装置再生后，作为浓液调制用溶剂再利用。在控制部的控制下，调温装置 35 将流延室 12 内的气氛的温度保持在预定的范围内。

[0052] 流延滚筒 30 以轴向成级别的方式配设，并且以轴为中心旋转自如。流延滚筒 30 在控制部的控制下，通过未图示的驱动装置以轴 30a 为中心旋转。通过流延滚筒 30 的旋转，周面 30b 以预定的速度（例如 50m/ 分钟以上 200m/ 分钟以下）行进。流延滚筒 30 上连接调温装置 34。调温装置 34 中内置有调节传热介质的温度的温度调节部。调温装置 34 使调节至期望温度的传热介质在温度调节部及设置于流延滚筒 30 内的流道之间循环。通过该传热介质的循环可将流延滚筒 30 的周面 30b 的温度保持成期望的温度。

[0053] 流延滚筒 30 优选为不锈钢制，更优选为 SUS316 制使之具有充分的耐腐蚀性与强度。在流延滚筒 30 的周面 30b 中实施的镀铬处理优选为维氏硬度 Hv700 以上、膜厚 2μm 以上的所谓的镀硬质铬。

[0054] 储藏主浓液 20 的储藏罐 40a 通过具有泵 40b 的配管 40c 与进料头 25 连通。同样，储藏第 1 副浓液 21 的储藏罐 41a 通过具有泵 41b 的配管 41c 与进料头 25 连通，储藏第 2 副浓液 22 的储藏罐 42a 通过具有泵 42b 的配管 42c 与进料头 25 连通。

[0055] 如图 2 及图 3 所示，进料头 25 使从配管 40c ～ 42c 送出的各浓液 20 ～ 22 合流而制作层叠浓液 45，并将预定流量的层叠浓液 45 送至流延模 26。并且，流延模 26 朝向旋转的流延滚筒 30 的周面 30b 从流出口流出层叠浓液 45。流出的层叠浓液 45 在流延滚筒 30 的周面 30b 上形成层叠流延膜 29。

[0056] 层叠流延膜 29 具有主层、第 1 副层及第 2 副层。主层由主浓液 20 构成。第 1 副

层由第 1 副浓液构成。第 2 副层由第 2 副浓液构成。第 1 副层位于与周面 30b 相接触的层叠流延膜 29 的表面侧，第 2 副层位于层叠流延膜 29 的暴露面，主层位于第 1 副层与第 2 副层之间。

[0057] 流延滚筒 30 对层叠流延膜 29 进行冷却。通过冷却进行凝胶化，层叠流延膜 29 成可运输状态。这样层叠流延膜 29 通过剥离辊 33 从流延滚筒 30 剥离后，作为湿润膜 52 运输。

[0058] 如图 1 所示，也可以将减压室 47 相对流延模 26 配置于周面 30b 的行进方向的上游侧。减压室 47 将流延液珠的行进方向上游侧减压至期望的压力。在未图示的控制部的控制下，减压室 47 能够以流延液珠的上游侧的压力低于下游侧的压力的方式对流延液珠的行进方向上游侧进行减压。流延液珠的上游侧与下游侧的压力差优选为 10Pa 以上 2000Pa 以下。

[0059] 流延室 12 的下游依次设置有针板拉幅机 13、夹子拉幅机 14、干燥室 15、冷却室 16、及卷取室 17。设置在流延室 12 及针板拉幅机 13 之间的转送部 50 中配设有将通过剥离辊 33 剥离的湿润膜 52 导入至针板拉幅机 13 的辊 53。未图示的送风装置向由辊 53 运输的湿润膜 52 吹送预定的风。

[0060] 针板拉幅机 13 具有贯穿并保持湿润膜 52 的两侧缘部的多个针板，该针板在轨道上行进。对通过针板行进的湿润膜 52 送出干燥风，湿润膜 52 干燥并成为层叠膜 55。

[0061] 夹子拉幅机 14 具有把持层叠膜 55 的宽度方向两侧缘部的多个夹子，该夹子在拉伸轨道上行进。对通过夹子行进的层叠膜 55 送出干燥风，对层叠膜 55 实施朝宽度方向的拉伸处理的同时，实施干燥处理。另外，也可以省略夹子拉幅机 14。

[0062] 针板拉幅机 13 的下游设置有切边装置 57a，夹子拉幅机 14 的下游设置有切边装置 57b。切边装置 57a、57b 切开层叠膜 55 的宽度方向两侧缘部。切开的两侧缘部通过送风送至破碎机 58a、58b 破碎后，作为浓液等的原料再利用。

[0063] 干燥室 15 设置有多个辊 59，层叠膜 55 卷绕在这些辊上而被运输。干燥室 15 内的气氛的温度或湿度等通过未图示的空调机调节，根据通过干燥室 15 来进行层叠膜 55 的干燥处理。干燥室 15 连接有吸附回收装置 60，吸附回收从层叠膜 55 蒸发的溶剂。

[0064] 干燥室 15 的出口侧设置有冷却室 16，在该冷却室 16 中层叠膜 55 冷却至室温。冷却室 16 的下游设置有强制除电装置（除静电棒）61，层叠膜 55 通过该强制除电装置 61 除电。并且，强制除电装置 61 的下游侧设置有滚花赋予辊 62，通过该滚花赋予辊 62 向层叠膜 55 的两侧缘部赋予滚花。卷取室 17 设置有具有压辊 63 的卷取机 64，层叠膜 55 以辊状卷取于卷心 65 上。

[0065] 也可以对从卷心 65 送出的层叠膜 55 实施拉伸处理。拉伸处理例如可由夹子拉幅机 14 进行。

[0066] 下面，使用图 2 及图 3 对进料头 25 及流延模 26 进行详细说明。在以下的说明中，将进料头 25 的宽幅方向设成 X 方向，进料头 25 的高度方向设成 Z 方向，与 X 方向及 Z 方向正交的方向设成 Y 方向。

[0067] （进料头）

[0068] 在进料头 25 内在 Z 方向上设置贯穿嵌段状进料头主体 25a 的流道 70。由此，进料头主体 25a 的上面开口有流入口，进料头主体 25a 的下面开口有流出口 72。遍及该流入口

至流道 70 的上游部分配设有 2 个隔开部件 73、74。隔开部件 73、74 将流道 70 的上游部分分割成 3 个流道（主流道 80、第 1 副流道 81 及第 2 副流道 82）。主流道 80 位于第 1 副流道 81 及第 2 副流道 82 之间。主流道 80 与配管 40c 连通。第 1 副流道 81 与配管 41c 连通，第 2 副流道 82 与配管 42c 连通。这样流道 70 中，在隔开部件 73、74 的下游侧，从上游侧朝向下游侧依次设置合流部 85 与层叠浓液流道 86。如以上所述，流道 70 具有主流道 80、第 1 副流道 81、第 2 副流道 82、合流部 85 及层叠浓液流道 86。

[0069] 隔开部件 73 具有隔开嵌段 73a 和叶片 73b，隔开部件 74 具有隔开嵌段 74a 和叶片 74b。如图 3 及图 4 所示，楔状的叶片 73b 配设成锐角的前端部分朝向合流部 85。位于锐角的前端部分的相反侧的叶片 73b 的端部设置摆动轴 73c。叶片 73b 以摆动轴 73c 为中心摆动自如地安装。叶片 74b 也与叶片 73b 相同，以摆动轴 74c 为中心摆动自如地安装。

[0070] 另外，如图 5 所示，在第 1 副流道 81 的出口 81e 设置分配针 87，在第 2 副流道 82 的出口 82e 设置分配针 88。

[0071] 如图 4 所示，圆柱状分配针 87 配设成轴的方向成 X 方向，并以轴为中心回转自如。在分配针 87 的周面设置以向周向拉伸的方式形成的切口槽 87a。设置于各分配针的切口槽的深度或 X 方向的宽度优选随周向递增或递减。分配针 88 也具有与分配针 87 相同的结构。

[0072] 如图 5 所示，可通过各分配针 87、88 的回转与各叶片 73b、74b 的摆动分别独立地调节主流道 80 的出口 80e 的面积 S80、第 1 副流道 81 的出口 81e 的面积 S81 及第 2 副流道 82 的出口 82e 的面积 S82。

[0073] （流延模）

[0074] 回到图 3，流延模 26 具备模唇板 101、102 与 1 对侧板（未图示）。设置于 X 方向的模唇板 101、102 以离间的方式排列在 Y 方向上。1 对侧板排列在 X 方向上，以使堵塞模唇板 101、102 之间的间隙。并且，由模唇板 101、102 和侧板包围的部分作为夹缝 103 形成于流延模 26。狭缝 103 使与进料头 25 的流出口 72 连通的流入口 106 及流出层叠浓液 45 的流出口 107 连通。流出口 107 为矩形，并形成为向 X 方向长长延伸的狭缝状。

[0075] 在进料头 25 及流延模 26 分别设置未图示的调温部。调温部在预定的范围内对进料头主体 25a 或构成流延模 26 的模唇板 101、102 或侧板等的温度进行调节。由此，在进料头 25 及流延模 26 中流通的浓液的温度在预定的范围内保持成恒定。从防止鲨皮不良现象这一点来看，在进料头 25 及流延模 26 中流通的浓液的温度优选在 30℃以上。另外，从防止浓液所含的溶媒的蒸发这一点来看，在进料头 25 及流延模 26 中流通的浓液的温度优选不到溶媒的沸点。

[0076] 控制部 109 分别连接各泵 40b ～ 42b、各摆动轴 73c ～ 74c、分配针 87 ～ 88。由此，泵 40b ～ 42b 在控制部 109 的控制下以预定的体积流量向进料头 25 送出各浓液 20 ～ 22。另外，叶片 73b ～ 74b 及分配针 87 ～ 88 在控制部 109 的控制下，组设成预定的朝向。

[0077] 下面，对本发明的作用进行说明。如图 2 及图 3 所示，控制部 109 分别将叶片 73b ～ 74b 及分配针 87 ～ 88 组设于预定的位置。另外，控制部 109 通过泵 40b ～ 42b 分别以预定的体积流量向进料头 25 送出各浓液 20 ～ 22。

[0078] 如图 5 所示，各浓液 20 ～ 22 通过各叶片 73b、74b 和分配针 87、88 向合流部 85 送出，各浓液 20 ～ 22 在合流部 85 中合流。通过各浓液 20 ～ 22 的合流，制作由各浓液 20 ～

22 形成层的层叠浓液 45。

[0079] 层叠浓液 45 中的各浓液 20 ～ 22 的界面的状态基于合流部 85 中的各浓液 20 ～ 22 的平均流速之差。并且，当主浓液 20 的平均流速 V20、第 1 副浓液 21 的平均流速 V21、第 2 副浓液 22 的平均流速 V22 的关系不满足以下公式 (1) 及 (2) 时，各浓液 20 ～ 22 的界面就会不稳定化。

[0080] 公式 (1)V20 ＜ V21

[0081] 公式 (2)V20 ＜ V22

[0082] 其中，各平均流速 V20 ～ V22 由以下公式 (3) ～ (5) 表示。

[0083] 公式 (3)V20 ＝ Q20/S80

[0084] 公式 (4)V21 ＝ Q21/S81

[0085] 公式 (5)V22 ＝ Q22/S82

[0086] Q20 为送出至合流部 85 的主浓液 20 的体积流量。同样，Q21 为送出至合流部 85 的第 1 副浓液 21 的体积流量，Q22 为送出至合流部 85 的第 2 副浓液 22 的体积流量。

[0087] 在本发明中，通过在控制部 109 的控制下，将叶片 73b ～ 74b 及分配针 87 ～ 88 组设于预定位置，可独立地调节各流道 80 ～ 82 的出口 80e ～ 82e 的面积 S80 ～ S82。另外，在控制部 109 的控制下，可将关于各浓液 20 ～ 22 的体积流量 Q20 ～ Q22 独立地调节至预定的范围。这样可通过控制部 109 使之满足上述公式 (1) ～ (2) 来制作层叠浓液 45。因此，根据本发明，由于各浓液 20 ～ 22 的界面稳定，因此可抑制厚度不均的不良现象。

[0088] 本发明中，在合流部 85 中，由于使粘度高的主浓液的平均流速小于粘度低的副浓液的平均流速，因此层叠浓液 45 所含的聚合物分子很难形变。从而，可以认为各浓液的界面通过满足上述公式 (1) 及 (2) 稳定化。

[0089] 以 (副浓液的平均流速 VS)-(主浓液的平均流速 VM) 求出的值，即 (V21-V20) 的值或 (V22-V20) 的值优选在 0.02m/ 秒以上，更优选在 0.05m/ 秒以上。当 (V21-V20) 的值或 (V22-V20) 的值为 0.02m/ 秒以下时，层叠浓液 45 中的界面的紊乱显著化，因此不优选。以 (副浓液的平均流速 VS)-(主浓液的平均流速 VM) 求出的值，即 (V21-V20) 的值或 (V22-V20) 的值优选在 0.2m/ 秒以下，更优选在 0.1m/ 秒以下。当 (V21-V20) 的值或 (V22-V20) 的值超过 0.1m/ 秒时，副流道中的压力变大，结果难以流延，因此不优选。(V21-V20) 的值和 (V22-V20) 的值可以相等，也可以不同。

[0090] 在合流部 85 中，主浓液 20 与第 1 副浓液 21 合流的合流角度 θ1 优选 5° 以上 30° 以下。在合流部 85 中，主浓液 20 与第 2 副浓液 22 合流的合流角度 θ2 优选 5° 以上 30° 以下。

[0091] 上述实施方式中，使用了具有进料头 25 及流延模 26 的流延装置，但本发明不限定于此，也可以使用多流道型流延模代替流延装置 27。

[0092] 上述实施方式中，制造了具有由 3 层构成的层叠结构的层叠流延膜及层叠膜，但是本发明不限定于此，也可以制造具有 2 层或 4 层以上层叠结构的层叠流延膜及层叠膜。当层叠流延膜具有 2 层层叠结构时，在层叠流延膜的支撑体侧 (表侧) 设置主层，在层叠流延膜的里侧设置第 1 副层。当层叠流延膜具有 4 层以上层叠结构时，在设置于层叠流延膜的表侧的层及设置于层叠流延膜的里侧的第 1 副层之间设置主层及其他层。另外，设置于层叠流延膜的表侧的层可以为第 2 副层。

[0093] 上述实施方式中，使用了流延滚筒 30 作为支撑体，但本发明不限定于此，也可以使用架设于辊上并通过辊的旋转而行进的流延带。

[0094] 上述实施方式中，使层叠流延膜 29 通过冷却显现自支撑性，但本发明不限定于此，还可以通过层叠流延膜 29 所含的溶剂的干燥来使层叠流延膜 29 显现自支撑性。

[0095] 可以在叶片 73b 的表面中形成主流道 80 的内壁面及第 1 副流道 81 的内壁面的部分设置低摩擦层。低摩擦层的动摩擦系数低于隔开嵌段 73a 的表面中形成主流道 80 的内壁面及第 1 副流道 81 的内壁面的部分的动摩擦系数。叶片 74b 中也可以设置相同的低摩擦层。通过设置这种低摩擦层，可使各浓液的界面处的主浓液及副浓液的流速差变小，因此能够可靠地抑制层叠膜的厚度不均不良现象。

[0096] 低摩擦层的厚度优选 5μm 以上 500μm 以下。低摩擦层的动摩擦系数优选为 0.4 以下，更优选为 0.2 以下。本说明书中的动摩擦系数可以使用东洋精机制作所株式会社制推力磨损试验机并按照 ASTM D-1894 中规定的的方法测定。

[0097] 为了使防止厚度不均的效果更显著地发挥，低摩擦层表面粗糙度 Ra 优选 0.01μm 以上 3μm 以下，更优选 0.01μm 以上 2μm 以下。表面粗糙度 Ra 的测定方法基于 JIS B 0001。

[0098] 低摩擦层的硬度 Hv 优选为 350 以上，更优选为 600 以上。硬度 Hv 的测定方法基于 JIS Z 2244。

[0099] 下面，对将流延带作为支撑体具有的溶液制膜设备 150 进行说明。溶液制膜设备 150 的说明中，对与溶液制膜设备 10 不同的零件或部件进行说明，对与溶液制膜设备 10 相同的零件或部件附加相同符号而省略其说明。

[0100] 如图 6 所示，溶液制膜设备 150 具有流延室 12、夹子拉幅机 14、干燥室 15、冷却室 16、及卷取室 17。

[0101] 在流延室 12 设置进料头 25 及流出层叠浓液 45（参照图 2）的流延模 26。在流延模 26 的下方设置旋转辊 152、153。在旋转辊 152、153 架设流延带 154。流延带 154 的一端与另一端连结，流延带 154 成环状。旋转辊 152、153 通过未图示的驱动装置旋转，流延带 154 随着该旋转移动。从流延模 26 流出的层叠浓液 45 在移动的流延带 154 上形成层叠流延膜 29。

[0102] 优选能以 10m/ 分钟以上 200m/ 分钟以下的流延带 154 的移动速度，即流延速度移动，更优选 15m/ 分钟以上 150m/ 分钟以下，最优选 20m/ 分钟以上 120m/ 分钟以下。若流延速度 10m/ 分钟以下，则膜的生产率差。另外，若超过 200m/ 分钟，则不能稳定地形成流延液珠，产生层叠流延膜 29 的表面形状恶化的顾虑。

[0103] 另外，为了将流延带 154 的表面温度设为预定值，优选在旋转辊 152、153 安装调温装置 34。流延带 154 优选其表面温度可调整为 -20℃～ 40℃。调温装置 34 在控制部的控制下，使调节至预定温度的传热介质在设置于旋转辊 152、153 内的流道中循环。通过该传热介质的循环，能够将旋转辊 152、153 的温度保持为期望的温度。

[0104] 流延带 154 的宽度、长度、厚度等不特别限定。流延带 154 的宽度例如优选在层叠浓液 45 的流延宽度 1.1 倍以上 2.0 倍以下。另外，流延带 154 的长度例如优选 20m 以上 200m 以下，流延带 154 的厚度例如优选 0.5mm ～ 2.5mm 以下。另外，在流延带 154 的表面中，流延层叠浓液 45（参照图 2）的表面（以下称为流延面）的表面粗糙度优选在 0.05μm

以下。优选研磨流延面。流延带 154 优选为不锈钢制，更优选为 SUS316 制使之具有充分的耐腐蚀性与强度。另外，优选使用流延带 154 整体的厚度不均在 0.5％以下的流延带。

[0105] 另外，流延室 12 具备有调温装置 34、35、冷凝器 36 及回收装置 37。另外，也可以将减压室 47（参照图 1）设置于比流延模 26 更靠流延带 154 的行进方向上游侧。

[0106] 并且，流延室 12 具有向层叠流延膜 29 吹送干燥风的送风装置 157 ～ 159。送风装置 157 ～ 159 设置于比流延模 26 更靠流延带 154 的行进方向下游侧。若干燥风向层叠流延膜 29 吹送，则溶剂从层叠流延膜 29 蒸发。也可以在流延模 26 与送风装置 157 之间设置用于遮挡干燥风的迷宫式密封。可通过该迷宫式密封的设置，抑制由刚流延后的层叠流延膜 29 与干燥风的接触引起的层叠流延膜 29 的表面形状的变动。另外，也可以在流延模 26 与送风装置 157 之间设置向层叠流延膜 29 吹送急速干燥风的送风装置（以下称为急速干燥送风装置）161。另外，当在流延模 26 与送风装置 157 之间设置迷宫式密封时，也可以在迷宫式密封与送风装置 157 之间设置急速干燥送风装置 161。若急速干燥风向层叠流延膜 29 吹送，则层叠流延膜 29 所含的溶剂与吹送干燥风时相比，以更快的蒸发速度蒸发。由此，可在层叠流延膜 29 的表面形成表层。可通过在使溶剂从层叠流延膜 29 蒸发的工序的初始阶段中，在层叠流延膜 29 设置表层来制造出表面形状优异的层叠膜 55。

[0107] 干燥风或急速干燥风的送风方向可以是层叠流延膜 29 的运输方向，也可以与层叠流延膜 29 的运输方向交差。干燥风或急速干燥风的送风方向可通过设置于各送风装置的送风口的位置来调节。例如，可以以与层叠流延膜 29 的宽度方向中央部对置的方式设置送风口，也可以以与层叠流延膜 29 的宽度方向两端部对置的方式设置送风口。另外，可以以与层叠流延膜 29 的宽度方向的一方的端部对置的方式设置送风口，也可以以与另一方的端部对置的方式设置吸气口。

[0108] 转送部 50 具备送风机 165。送风机 165 向通过辊 53 运输的层叠流延膜 29 吹送预定的风。另外，转送部 50 中也可通过使下游侧的辊 53 的转速快于上游侧的辊 53 的转速，对湿润膜 52 赋予拉伸张力。

[0109] 接着，以下对溶液制膜设备 150 中的层叠膜 55 的制造方法的一例进行说明。

[0110] 流延带 154 通过旋转辊 152、153 的驱动行进。流延模 26 在流延带 154 上连续流出层叠浓液 45（参照图 2）。遍及流延模 26 至流延带 154 形成流延液珠，在流延带 154 上形成层叠流延膜 29。形成于流延带 154 上的层叠流延膜 29 通过流延带 154 的行进移动至剥离辊 33 的附近。急速干燥送风装置 161 向层叠流延膜 29 吹送急速干燥风。通过层叠流延膜 29 中的急速的溶媒蒸发，在层叠流延膜 29 的表面形成表层。送风装置 157 ～ 159 向层叠流延膜 29 吹送干燥风。通过层叠流延膜 29 中的溶媒的蒸发，在层叠流延膜 29 显现自支撑性，成可剥离的状态。成为具有自支撑性的层叠流延膜 29 通过剥离辊 33 从流延带 154 剥离。

[0111] 层叠流延膜 29 剥离时的残留溶媒量优选 10 质量％以上 100 质量％以下，更优选 15 质量％以上 70 质量％以下，尤其优选 20 质量％以上 50 质量％以下。

[0112] 从流延室 12 送出的湿润膜 52 通过转送部 50 的辊 53 运输至夹子拉幅机 14。送风机 165 向湿润膜 52 吹送预定的风，进行湿润膜 52 的干燥。湿润膜 52 通过该干燥成为层叠膜 55。从送风机 165 送出的风的温度优选为 20℃以上 250℃以下。

[0113] 送至夹子拉幅机 14 的层叠膜 55 在实施预定的拉伸处理后，送至切边装置 57b。切

边装置 57b 切割层叠膜 55 的边部。切割边部的层叠膜 55 依次运输至干燥室 15、冷却室 16 及卷取室 17。

[0114] 接着对纤维素酰化物进行说明。

[0115] （纤维素酰化物）

[0116] 作为成纤维素酰化物原料的纤维素，有棉绒或木浆（阔叶树浆料、针叶树浆料）等。本发明的纤维素酰化物可以由任何纤维素得到，根据情况也可以混合而使用。对这些纤维素的详细的记载可使用记载于丸泽、宇田编写的《塑料材料讲座（17）纤维素系树脂》日刊工业新闻社（1970 年发行）或发明协会公开技术报告公开技术号码 2001-1745 号（7 页～ 8 页）的纤维素。

[0117] 本发明的纤维素酰化物的酰基也可以仅为 1 种，或者也可以使用 2 种以上的酰基也可以。本发明的纤维素酰化物优选将碳数 2 ～ 4 的酰基作为取代基具有。使用 2 种以上酰基时，优选其中 1 个为乙酰基，作为碳数 2 ～ 4 的酰基优选为丙酰基或丁酰基。通过将这些纤维素酰化物溶解于溶媒中而能够作出浓液。

[0118] 首先，构成本发明的纤维素酰化物的进行 β-1,4 键合的葡萄糖单位具有游离至 2 位、3 位及 6 位的羟基。纤维素酰化物是将这些羟基的一部分或全部通过酰基酰化的聚合体（聚合物）。酰基取代度是指位于 2 位、3 位及 6 位的纤维素的羟基酰化的比例（各位中的 100％的酰化为取代度 1）的总计。

[0119] 作为碳数 2 以上的酰基，可以是脂肪族基也可以是烯丙基，不特别限定。这些例如为纤维素的烷基羰基酯、烯基羰基酯或芳香族羰基酯、芳香族烷基羰基酯等，也可以分别具有进一步被取代的基团。作为这些优选的例子，可以举出乙酰基、丙酰基、丁酰基、庚酰基、己酰基、辛酰基、癸酰基、十二烷酰基、十三烷酰基、十四烷酰基、十六烷酰基、十八烷酰基、异丁酰基、叔丁酰基、环己烷基羰基、油酰基、苯甲酰基、萘羰基、肉桂酰基等。其中，优选乙酰基、丙酰基、丁酰基、十二烷酰基、十八烷酰基、叔丁酰基、油酰基、苯甲酰基、萘羰基、肉桂酰基等，尤其优选乙酰基、丙酰基、丁酰基（酰基为碳原子数 2 ～ 4 时），进一步尤其优选乙酰基（纤维素酰化物为纤维素醋酸时）。

[0120] 在纤维素的酰化中，当作为酰化剂使用酸酐或酰氯时，作为反应溶媒即有机溶媒使用有机酸，例如乙酸、二氯甲烷等。

[0121] 作为纤维素的酰化中的催化剂，当酰化剂为酸酐时，优选使用如硫酸的质子性催化剂，当酰化剂为酰氯（例如 CH_3CH_2COCl）时，使用碱性化合物。

[0122] 最一般的纤维素的混合脂肪酸酯的工业性合成方法为，以与乙酰基及其他酰基对应的脂肪酸（乙酸、丙酸、戊酸）或包含这些酸酐的混合有机酸成分对纤维素进行酰化的方法。

[0123] 本发明中使用的纤维素酰化物例如可根据记载于日本专利公开平 10-45804 号公报的方法而合成。

[0124] （非磷酸系酯类化合物）

[0125] 在本发明的膜的第 1 副浓液及第 2 副浓液中也可以包含非磷酸系酯类化合物。有此，在第 1 副层及第 2 副层中包含非磷酸系酯类化合物，结果得到本发明的膜的雾度降低之类的效果。另外，当层叠结构的膜整体的 Nz 因子低于目标值时，通过将第 1 副层及第 2 副层设成包含非磷酸系酯类化合物，可以兼顾层叠结构的膜整体的 Nz 因子增大至目标值以

及雾度的降低。对 Nz 因子的说明在后面进行详细叙述。

[0126] 另外，本说明书中，“非磷酸系酯类化合物”是指“具有酯键合的化合物，即有助于该酯键合的酸为磷酸以外的化合物”。另外，所述非磷酸系酯类化合物可以为低分子化合物，也可以为聚合物。

[0127] 本发明的膜中，可以分别在各层中含有非磷酸酯类添加剂。另外，从低雾度化的观点考虑，优选主层中的该添加剂对纤维素酰化物的比例（质量份）少于第 1 副层及第 2 副层。

[0128] 以下，对本发明中使用的非磷酸系酯类化合物进行说明。

[0129] 作为非磷酸系酯类化合物，可广泛采用周知的高分子量添加剂及低分子量添加剂作为纤维素酰化物膜的添加剂。添加剂的含量相对纤维素酰化物优选为 1 ～ 35 质量%，更优选为 4 ～ 30 质量%，进一步优选为 10 ～ 25 质量%。

[0130] 在本发明的膜中作为非磷酸系酯类化合物使用的高分子量添加剂是在其化合物中具有重复单位的添加剂，优选数均分子量为 700 ～ 10000 的添加剂。高分子量添加剂在溶液制膜方法中加速溶媒的蒸发速度，结果可有效地进行残留溶媒量的降低。并且，高分子量添加剂在提高机械性质、赋予柔软性、赋予耐吸水性、降低水分透过率等的膜改质的观点上，显示出有用的效果。

[0131] 其中，作为本发明中的非磷酸系酯类化合物的高分子量添加剂的数均分子量，更优选为数均分子量 700 ～ 8000，进一步优选为数均分子量 700 ～ 5000，尤其优选为数均分子量 1000 ～ 5000。

[0132] 以下，对本发明中使用的非磷酸系酯类化合物的高分子量添加剂，举出其具体例进行详细说明。

[0133] 作为非磷酸系酯类化合物即高分子系添加剂，可以举出聚酯系聚合物（脂肪族聚酯系聚合物、芳香族聚酯系聚合物等）、聚酯系成分与其他成分的共聚物等，优选脂肪族聚酯系聚合物、芳香族聚酯系聚合物、聚酯系聚合物（脂肪族聚酯系聚合物、芳香族聚酯系聚合物等）与丙烯系聚合物的共聚物及聚酯系聚合物（脂肪族聚酯系聚合物、芳香族聚酯系聚合物等）与苯乙烯系聚合物的共聚物。

[0134] 作为所述脂肪族聚酯系聚合物可以举出根据碳数 2 ～ 20 的脂肪族二羧酸与选自碳数 2 ～ 12 的脂肪族二醇、碳数 4 ～ 20 的烷基苯醚二醇中的至少 1 种以上的二醇的反应而得到的聚合物，并且反应物的两末端可以是反应物本身，但也可以使一元羧酸类或一元醇类或酚类发生反应而实施所谓末端的密封。该末端密封尤其为了使其不含有自由羧酸类而实施，但在保存性等方面有效。本发明的聚酯系聚合物中使用的二羧酸优选为碳数 4 ～ 20 的脂肪族二羧酸残基或碳数 8 ～ 20 的芳香族二羧酸残基。

[0135] 作为在本发明中优选使用的碳数 2 ～ 20 的脂肪族二羧酸，例如可以举出草酸、丙二酸、琥珀酸、马来酸、富马酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸及 1,4- 环己烷二羧酸。

[0136] 其中，作为脂肪族二羧酸，优选为丙二酸、琥珀酸、马来酸、富马酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、1,4- 环己烷二羧酸。作为脂肪族二羧酸成分尤其优选为琥珀酸、戊二酸、己二酸。

[0137] 所述高分子量添加剂中利用的二醇为例如选自碳数 2 ～ 20 的脂肪族二醇、碳数

4 ～ 20 的烷基醚二醇中的二醇。

[0138] 作为碳数 2 ～ 20 的脂肪族二醇可以举出烷基二醇及脂环式二醇类，例如为乙二醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丙二醇、1,2- 丁二醇、1,3- 丁二醇、2- 甲基 -1,3- 丙二醇，1,4- 丁二醇，1,5- 戊二醇、2,2- 二甲基 -1,3- 丙二醇（新戊二醇）、2,2- 二乙基 -1,3 丙二醇 (3,3- 二羟甲基戊烷）、2-n- 丁基 -2- 乙基 -1,3- 丙二醇 (3,3- 二羟甲基戊烷）、3- 甲基 -1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇、2- 乙基 -1,3- 己二醇、2- 甲基 -1,8- 辛二醇、1,9- 壬二醇、1,10- 癸二醇、1,12- 十八烷二醇等，这些二醇作为 1 种或 2 种以上的混合物使用。

[0139] 作为优选的脂肪族二醇，为乙二醇、1,2- 丙二醇，1,3- 丙二醇、1,2- 丁二醇、1,3- 丁二醇、2- 甲基 -1,3- 丙二醇，1,4- 丁二醇，1,5- 戊二醇、3- 甲基 -1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、1,4- 环己二醇、1,4- 环己二甲醇、尤其优选为乙二醇、1,2- 丙二醇，1,3- 丙二醇、1,2- 丁二醇、1,3- 丁二醇、1,4- 丁二醇，1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、1,4- 环己二醇、1,4- 环己二甲醇。

[0140] 作为碳数 4 ～ 20 的烷基二醇醚，优选举出聚四氢呋喃、聚乙烯二醇醚及聚丙烯二醇醚以及它们的组合。其平均聚合度没有特别限定，但优选为 2 ～ 20，更优选为 2 ～ 10，进一步为 2 ～ 5，尤其优选为 2 ～ 4。作为它们的例子，作为典型的有用市售聚醚二元醇类可以举出聚二醇 (Carbowax) 树脂、普流罗尼类 (Pluronics) 树脂及 Niax(Niax) 树脂。

[0141] 在本发明中，尤其优选为末端由烷基或芳香族基密封的高分子量添加剂。这主要是因为，通过由疏水性官能团密封末端对高温高湿下的经时劣化有效，并显示迟延烷基的水解的作用。

[0142] 优选由一元醇残基或一元羧酸残基保护，以免本发明的高分子量添加剂的两末端成为羧酸或 OH 基。这时，作为一元醇优选碳数 1 ～ 30 的取代、无取代的一元醇，可以举出甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、戊醇、异戊醇、己醇、异己醇、环己醇、辛醇、异辛醇、2- 乙基己醇、壬醇、异壬醇、叔壬醇、正癸醇、十二醇、十二己醇、十二辛醇、烯丙醇、油醇等脂肪族醇、苄醇、3- 苯丙醇等取代醇等。

[0143] 可优选使用的末端密封用醇为，甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、界丁醇、己醇、异己醇、环己醇、异辛醇、2- 乙基己醇、异壬醇、油醇、苄醇，尤其优选为甲醇、乙醇、丙醇、异丁醇、环己醇、2- 乙基己醇、异壬醇、苄醇。

[0144] 另外，由一元羧酸残基密封时，作为一元羧酸残基使用的一元羧酸优选为碳数 1 ～ 30 的取代、无取代一元羧酸。这些可以为脂肪族一元羧酸，也可以为含芳香族环羧酸。若对优选的脂肪族一元羧酸进行记述，则可以举出乙酸、丙酸、丁酸、辛酸、己酸、癸酸、十二烷酸、硬脂酸、油酸，作为含芳香族环一元羧酸，例如有苯甲酸、对叔丁基苯甲酸、对叔戊基苯甲酸、邻甲苯甲酸、间甲苯甲酸、对甲苯甲酸、二甲基苯甲酸、乙基苯甲酸、正丙基苯甲酸、氨基苯甲酸、乙酰氧基苯甲酸等，这些可分别使用 1 种或 2 种以上。

[0145] 这种所述高分子量添加剂的合成可通过常用方法得到，也可以通过如下方法容易合成，即基于上述脂肪族二羧酸与二醇和 / 或末端密封用的一元羧酸或一元醇的聚酯化反应或酯交换反应的热熔缩聚法或者这些酸的酰氯与二醇类的界面缩聚法中的任一种。对这些聚酯系添加剂在村井孝一编著的《添加剂其理论与应用》（幸书房株式会社、昭和 48 年 3 月 1 日初版第 1 版发行）中有详细的记载。另外，也可利用记载于日本专利公开平

05-155809 号、日本专利公开平 05-155810 号、日本专利公开平 5-197073 号、日本专利公开 2006-259494 号、日本专利公开平 07-330670 号、日本专利公开 2006-342227 号、日本专利公开 2007-003679 号各公报等的材料。

[0146] 所述芳香族聚酯系聚合物通过在所述聚酯聚合物共聚具有芳香环的单体而得到。作为具有芳香环的单体为选自碳数 8 ～ 20 的芳香族二羧酸、碳数 6 ～ 20 的芳香族二醇中的至少 1 种以上的单体。

[0147] 作为碳数 8 ～ 20 的芳香族二羧酸有，邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、1，5- 萘二羧酸、1，4- 萘二羧酸、1，8- 萘二羧酸、2，8- 萘二羧酸及 2，6- 萘二羧酸等。其中，作为优选的芳香族二羧酸为邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸。

[0148] 作为碳数 6 ～ 20 的芳香族二醇没有特别的限定，但可以举出双酚 A、1，2- 酚、1，3- 酚、1，4- 酚、1，4- 苯二甲醇，其中优选为双酚 A、1，4- 酚、1，4- 苯二甲醇。

[0149] 本发明中芳香族聚酯系聚合物在所述聚酯中组合各个芳香族二羧酸或芳香族二醇的至少 1 种而使用，但其组合没有特别限定，但组合多种各个成分也没问题。本发明中，如前述尤其优选为末端由烷基或芳香族基密封的高分子量添加剂，密封时可使用所述的方法。

[0150] 本发明的膜中，作为所述非磷酸系酯类化合物以外的添加剂可添加延迟调整剂（延迟表现剂及延迟降低剂）、邻苯二甲酸酯、磷酸酯等增塑剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、及去光剂等添加剂。

[0151] （溶媒）

[0152] 作为调制浓液的溶剂可以举出芳香族烃（例如，苯、甲苯等）、卤化烃（例如，二氯甲烷、氯苯等）、醇（例如，甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、二甘醇等）、酮（例如，丙酮、甲乙酮等）、酯（例如，乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯等）及醚（例如，四氢呋喃、甲基溶纤剂等）等。另外，在本发明中，浓液是指通过使聚合物溶解或分散于溶媒中而得到的聚合物溶液或分散液。

[0153] 上述卤化烃中，优选使用碳原子数 1 ～ 7 的卤化烃，最优选使用二氯甲烷。以 TAC 的溶解性、流延膜从支撑体的剥离性、膜的机械强度及光学特性等的物理性能的观点考虑，除二氯甲烷之外优选混合 1 种乃至数种碳原子数 1 ～ 5 的醇。醇的含量相对于溶媒整体优选为 2 ～ 25 重量%，更优选为 5%～ 20 重量%。作为醇可以举出甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇等，但优选使用甲醇、乙醇、正丁醇或它们的混合物。

[0154] 最近以将对环境的影响控制到最小限度为目的，对不使用二氯甲烷的溶媒组合也进行讨论。这时优选为碳原子数 4 ～ 12 的醚、碳原子数 3 ～ 12 的酮、碳原子数 3 ～ 12 的酯、碳原子数 1 ～ 12 的醇，有时还适当混合这些来使用。例如，可举出乙酸甲酯、丙酮、乙醇、正丁醇的混合溶媒。这些醚、酮、酯及醇可以具有环状结构。而且，具有 2 个以上醚、酮、酯及醇的官能团（即，-O-、-CO-、-COO- 及 -OH）中的任 2 种以上的化合物也可用作溶媒。

[0155] 以下，对本发明的层叠膜进行说明。

[0156] 层叠膜 55 的厚度优选 30μm 以上 200μm 以下，更优选 40μm 以上 150μm 以下，进一步优选 40μm 以上 100μm 以下。

[0157] 层叠膜 55 具有主层、第 1 副层、及第 2 副层。第 1 副层及第 2 副层以暴露的形式位于层叠膜 55 的两表面。主层位于第 1 副层及第 2 副层之间。其中，层叠膜 55 的主层由

主浓液 20 构成，层叠膜 55 的第 1 副层由第 1 副浓液 21 构成，并且层叠膜 55 的第 2 副层由第 2 副浓液 22 构成。

[0158] 主层的平均膜厚优选为 30 ～ 100μm，更优选为 30 ～ 80μm，进一步更优选为 30 ～ 70μm。优选通过设成 30μm 以上来提高制作网状膜时的运输适用性。另外通设过成 70μm 以下，容易对应湿度变化且容易维持光学特性。

[0159] 各副层中至少一方的平均膜厚优选主层的平均膜厚的 0.2％以上小于 25％。由此层叠膜的剥离性变得充分，抑制条纹状的不均、厚度不均或光学特性的不平衡。其结果可使主层的光学特性作为层叠膜的光学特性发挥。

[0160] 本发明的层叠膜的膜宽度优选为 700mm 以上 3000mm 以下，更优选 1000mm 以上 2800mm 以下，尤其优选 1500mm 以上 2500mm 以下。另外，本发明的层叠膜的膜宽度也可以为 2500mm 以上。

[0161] （雾度）

[0162] 本发明的层叠膜的雾度优选小于 0.20％，更优选小于 0.15％，尤其优选小于 0.10％。通过将雾度设为小于 0.2％，以可改善插入于液晶显示装置时的对比度比。另外，还有膜的透明性变得更高其可容易用作光学膜之类的优点。

[0163] (Re、Rth)

[0164] 在本发明的层叠膜中，波长 550nm 中的面内方向的延迟 Re(550) 大于波长 440nm 中的面内方向的延迟 Re(440)。通过具有这种波长分散特性，在将本发明的膜插入于本发明的液晶显示装置时，可以解决显示黑屏液晶显示画面时从斜面观察时的彩色位移的问题。

[0165] 在本发明的层叠膜中，波长 550nm 中的膜厚方向的延迟 Rth(550) 大于波长 440nm 中的膜厚方向的延迟 Rth(440)，但是从更容易解决彩色位移问题的观点考虑是优选的。

[0166] 另外，优选本发明的层叠膜为双轴性光学补偿膜。其中，光学补偿膜为双轴性是指，光学补偿膜的 nx、ny 及 nz(nx 表示面内的慢轴方向的折射率，ny 表示在面内与 nx 正交的方向的折射率，nz 表示与 nx 及 ny 正交的方向的折射率。）各自均为不同时，本发明的情况中进一步优选 nx ＞ ny ＞ nz。本发明的膜表示双轴性的光学特性是指在降低液晶显示装置尤其是 VA 模式液晶显示装置中的从斜面观察时的彩色位移问题方面优选的特性。本发明的层叠膜中，优选面内方向的延迟 Re 及厚度方向的延迟 Rth 的波长分散随着相对可视光区域的光成为长波长而变大。其中，具体而言可视光区域的光优选为波长 380 ～ 780nm，具有越是长波 Re 及 Rht 的值大的特性。通过将这种膜使用于本发明的液晶显示装置中，可进一步减轻从倾斜方面观察液晶显示装置时的色斑。

[0167] 当本发明的膜用于相位差膜等时，Re 及 Rth 可通过液晶组件及光学膜的设计适当选择，但在测定波长 590nm 中面内方向的延迟 Re 为 25nm ≤ |Re| ≤ 100nm，并且，膜厚方向的延迟 Rth 为 50nm ≤ |Rth| ≤ 250nm，但是从作为相位差膜用于液晶显示装置用的光学补偿的观点来考虑是优选的。所述 Re 更优选为 30nm ≤ |Re| ≤ 80nm，尤其优选为 35nm ≤ |Re| ≤ 70nm。所述 Rth 更优选为 70nm ≤ |Rth| ≤ 240nm，尤其优选为 90nm ≤ |Rth| ≤ 230nm。

[0168] 本说明书中的 Re(λ)、Rth(λ) 分别表示波长 λ 中的面内的延迟及厚度方向的延迟。在申请本说明书中没有特别记载时，波长 λ 设为 590nm。Re(λ) 在 KOBRA 21ADH(王子计测设备株式会社制造) 中将波长 λnm 的光向膜的法线方向入射而进行测定。关于

Rth(λ)，相对于以面内的慢轴（通过 KOBRA 21ADH 判断）为倾斜轴（旋转轴）的（没有慢轴时，将膜面内的任意方向设成旋转轴）膜法线方向，从法线方向至一侧 50 度以 10 度步骤分别从其倾斜的方向入射波长 λnm 的光而全部进行 6 点测定所述 Re(λ)，并基于其测定的延迟值与平均折射率的假定值及输入的膜厚值计算 KOBRA 21ADH。另外，还可以将慢轴作为倾斜轴（旋转轴）（没行慢轴时，将膜面内的任意方向设成旋转轴），从任意的 2 个方向测定延迟值，基于其值与平均折射率的假定值及输入的膜厚值，通过以下公式 (A-1)，公式 (A-2) 及公式 (B) 计算 Re 及 Rth。其中，平均折射率的假定值可使用聚合物手册 (JOHN WILEY&SONS，INC)、各种光学膜的目录的值。对未知平均折射率的值可由阿贝折射仪测定。将主要的光学膜的平均折射率的值如下例示：纤维素酰化物 (1.48)、环烯聚合物 (1.52)、聚碳酸酯 (1.59)、聚甲基丙烯酸甲酯 (1.49)、聚苯乙烯 (1.59)。通过输入这些平均折射率的假定值与膜厚，KOBRA 21ADH 计算 nx、ny、nz。通过该计算出的 nx、ny、nz 进一步计算出 Nz = (nx-nz)/(nx-ny)。

[0169] [数 1]

[0170]

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

[0171] …式 (A-1)

[0172] $$S(\theta)=\left\{\sin^{-1}\left(\frac{\sin(-\theta)}{nx}\right)\right\}$$…式 (A-2)

[0173] 其中，上述的 Re(θ) 表示从法线方向倾斜角度 θ 的方向的延迟值，nx、ny、nz 表示折射率椭球的各主轴方位的折射率，d 表示膜厚。

[0174] Rth = ((nx+ny)/2-nz)×d 公式 (B)

[0175] 上述中，对光学膜进行了说明，但本发明不限定于此，可应用具有含有聚合物不同的多层的层叠膜。

[0176] [实施例 1]

[0177] 接着为了确认本发明效果的有无，进行了实验 1 ～ 5。详细的说明在实验 1 中进行，对实验 2 ～ 5，省略与实验 1 相同条件的部分说明，仅说明不同的部分。

[0178] （纤维素酰化物的调制）

[0179] 调制记载于表 1 的酰基的种类、取代度不同的纤维素酰化物。关于该调制，添加硫酸（相对于纤维素 100 质量份为 7.8 质量份）作为催化剂，添加成为酰基取代基的原料的羧酸并以 40℃进行酰化反应。这时，通过调整羧酸的种类、量来调整酰基的种类、取代度。另外，在酰化反应之后以 40℃进行熟化。并且，该熟化之后，用丙酮清洗，去除纤维素酰化物中的低分子量成分。另外，表 1 的取代度 A 为乙酰基的取代度，B 为其他取代基 X 的取代度。

[0180] [表 1]

[0181]

	取代度A	其它取代基X	取代度B	总取代度 A+B
C-1	2.81	-	0.00	2.81
C-2	2.43	-	0.00	2.43

[0182] 主浓液、第 1 副浓液、及第 2 副浓液的成分示出如下。

[0183] （主浓液）

[0184] 纤维素酰化物树脂（记载于表 1 的 C-2） 100 质量份

[0185] 添加剂 A（记载于表 2 的 A-3） 19 质量份

[0186] 化合物 D（化 1） 4 质量份

[0187] 二氯甲烷 428 质量份

[0188] 甲醇 64 质量份

[0189] （第 1 副浓液）

[0190] 纤维素酰化物树脂（记载于表 1 的 C-1） 100 质量份

[0191] 添加剂 A（记载于表 2 的 A-3） 11.3 质量份

[0192] 化合物 D（化 1） 4 质量份

[0193] 去光剂 0.13 质量份

[0194] 二氯甲烷 400 质量份

[0195] 甲醇 60 质量份

[0196] （第 2 副浓液）

[0197] 纤维素酰化物树脂（记载于表 1 的 C-1） 100 质量份

[0198] 添加剂 A（记载于表 2 的 A-3） 11.3 质量份

[0199] 化合物 D（化 1） 4 质量份

[0200] 去光剂（日本 AEROSIL 株式会社制 AEROSIL R9722 次平均颗粒大小 1.0μm 以下）0.13 质量份

[0201] 二氯甲烷 400 质量份

[0202] 甲醇 60 质量份

[0203] [表 2]

[0204]

化合物No	二羧酸						二醇				末端
	芳香族二羧酸		脂肪族二羧酸		二羧酸比（mol%）	二羧酸平均碳数	脂肪族二醇		二醇比（mol%）	脂肪族二醇平均碳数	
	A	B	C	D	A：B：C：D		E	F	E：F		
A-1	TPA	-	SA	-	45:0:55:0	5.80	ED	PD	45:55	2.55	AE残基
A-2	TPA	-	SA	-	50:0:50:0	6.00	ED	PD	45:55	2.55	AE残基
A-3	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	PD	45:55	2.55	AE残基
A-4	TPA	-	SA	-	65:0:35:0	6.60	ED	PD	45:55	2.55	AE残基
A-5	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	PD	25:75	2.75	AE残基
A-6	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	PD	10:90	2.90	AE残基
A-7	2，6-NPA	-	SA	-	50:0:50:0	8.00	ED	PD	45:55	2.55	AE残基
A-8	2，6-NPA	-	AA	-	50:0:50:0	9.00	ED	PD	45:55	2.55	AE残基
A-9	TPA	PA	SA	-	45:5:50:0	6.00	ED	PD	45:55	2.55	AE残基
A-10	TPA	PA	SA	-	40:10:50:0	6.00	ED	PD	45:55	2.55	AE残基
A-11	TPA	-	SA	AA	50:0:30:20	6.40	ED	PD	45:55	2.55	AE残基
A-12	TPA	-	SA	AA	50:0:20:30	6.60	ED	PD	45:55	2.55	AE残基
A-13	TPA	-	AA	-	50:0:50:0	7.00	ED	PD	45:55	2.55	AE残基
A-14	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	BD	25:75	3.50	AE残基
A-15	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	CH	25:75	6.50	AE残基
A-16	TPA	-	SA	-	45:0:55:0	5.80	ED	PD	45:55	2.55	OH基
A-17	TPA	-	SA	-	50:0:50:0	6.00	ED	PD	45:55	2.55	OH基
A-18	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	PD	45:55	2.55	OH基
A-19	TPA	-	SA	-	65:0:35:0	6.60	ED	PD	45:55	2.55	OH基
A-20	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	PD	25:75	2.75	OH基
A-21	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	PD	10:90	2.90	OH基

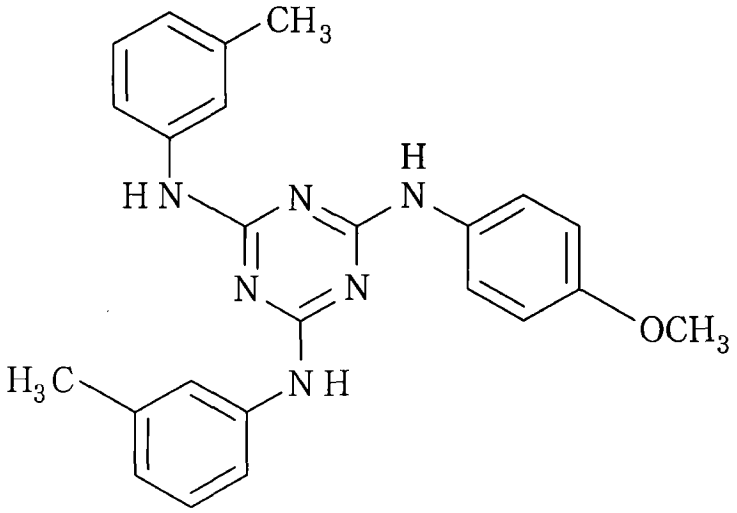
[0205]

A-22	2，6-NPA	-	SA	-	50:0:50:0	8.00	ED	PD	25:75	2.75	OH基
A-23	2，6-NPA	-	AA	-	50:0:50:0	9.00	ED	PD	25:75	2.75	OH基
A-24	TPA	PA	SA	-	45:5:50:0	6.00	ED	PD	25:75	2.75	OH基
A-25	TPA	PA	SA	-	40:10:50:0	6.00	ED	PD	25:75	2.75	OH基
A-26	TPA	-	SA	AA	50:0:30:20	6.40	ED	PD	25:75	2.75	OH基
A-27	TPA	-	SA	AA	50:0:20:30	6.60	ED	PD	25:75	2.75	OH基
A-28	TPA	-	AA	-	50:0:50:0	7.00	ED	PD	25:75	2.75	OH基
A-29	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	BD	25:75	3.50	OH基
A-30	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	CH	25:75	6.50	OH基
A-31	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	PD	45:55	2.55	PE残基
B-1	TPA	-	SA	-	35:0:65:0	5.40	ED	PD	45:55	2.55	AE残基
B-2	TPA	-	SA	-	30:0:70:0	5.20	ED	PD	45:55	2.55	AE残基
B-3	TPA	-	AA	-	35:0:65:0	6.70	ED	PD	45:55	2.55	AE残基
B-4	2，6-NPA	-	SA	-	50:0:50:0	8.00	ED	PD	45:55	2.55	AE残基
B-5	2，6-NPA	-	AA	-	70:0:30:0	10.20	ED	PD	45:55	2.55	AE残基
B-6	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	-	BD	0:100	4.00	OH基
B-7	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	-	CH	0:100	8.00	OH基
B-8	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	-	100:0	2.00	OH基
B-9	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	PD	45:55	2.55	OH基
B-10	TPA	-	SA	-	55:0:45:0	6.20	ED	PD	45:55	2.55	OH基

[0206] 在表 2 中，“PA”表示苯二甲酸。同样“TPA”表示对苯二甲酸，“IPA”表示异苯二甲酸，“AA”表示己二酸，“SA”表示琥珀酸。“NPA”表示萘二羧酸，“-”的前面的数字表示羧酸的取代位置。另外，“PD”表示丙二醇，“BD”表示丁二醇，“CH”表示环己烷二甲醇。并且，“AE 残基”表示乙酰酯残基，“PE 残基”表示丙酰酯残基。

[0207] [化 1]

[0208]



[0209] 分别将主浓液的成分投入混合罐内进行搅拌使聚合物溶解于溶剂。其后，使用平均孔径 34μm 的过滤纸、平均孔径 10μm 的烧结金属滤光器过滤。由此调制主浓液 20。以同样的方法，分别将第 1 副浓液 21 的成分投入混合罐来调制第 1 副浓液 21，分别将第 2 副浓液 22 的成分投入混合罐来调制第 2 副浓液 22。主浓液 20 的粘度 μ20 为 50Pa·秒。第 1 副浓液 21 的粘度 μ21 为 30Pa·秒，第 2 副浓液 22 的粘度 μ22 为 30Pa·秒。

[0210] （实验 1）

[0211] 在如图 6 所示的溶液制膜设备 150 中制造层叠膜 55。为了将层叠浓液 45 的温度调整为大致 34℃而成为大致一定，在流延模 26 设置封套（未图示）并调节供给至封套内的传热介质的温度。流延带 154 的行进速度为 20m/ 分钟。通过调温装置 34，流延带 154 的温度可调节为 30℃而成为大致一定。

[0212] 控制部 109 朝向预定方向组设叶片 73b、74b、分配针 87、88。另外，控制部 109 通过泵 40b ～ 42b 以预定的体积流量将各浓液 20 ～ 22 送至进料头 25。这样，在合流部 85 中，通过各浓液 20 ～ 22 的合流制作层叠浓液 45。在合流部 85 中，主浓液 20 的平均流速 V20 为 0.05m/ 秒，第 1 副浓液 21 的平均流速 V21 为 0.15m/ 秒，第 2 副浓液 22 的平均流速 V22 为 0.15m/ 秒，进料头 25 将层叠浓液 45 送至流延模 26。

[0213] 流延模 26 将层叠浓液 45 流出至周面 30b 而在周面 30b 上形成层叠流延膜 29。在层叠流延膜 29 中，主层的厚度为 55μm，第 1 副层及第 2 副层的厚度分别为 2.5μm。急速干燥送风装置 161 将温度为 50℃的急速干燥风向层叠流延膜 29 吹送，并在层叠流延膜 29 的表面形成表层。送风装置 157 ～ 159 将干燥风向层叠流延膜 29 吹送使溶媒从层叠流延膜 29 蒸发。利用剥离辊 33 从流延带 154 剥离成为具有自支撑性的层叠流延膜 29。层叠流延膜 29 的剥离时的残留溶媒量为 20 质量％以上 50 质量％以下。将通过层叠流延膜 29 的剥离而得到的湿润膜 52 导入至夹子拉幅机 14，进行干燥工序。

[0214] 通过干燥工序从湿润膜 52 得到层叠膜 55。其次，将层叠膜 55 送至夹子拉幅机 14。在夹子拉幅机 14 中同时进行使溶剂从层叠膜 55 蒸发的干燥工序和向 X 方向拉伸层叠膜 55 的拉伸工序。拉伸工序中的层叠膜 55 的温度为 150℃，拉伸工序中的拉伸率 ER（＝W1/W0）为 1.2。W0 为进行拉伸工序前的层叠膜 55 的宽度，W1 为进行拉伸工序后的层叠膜 55 的宽度。在干燥室 15 干燥后经由冷却室 16 而将层叠膜 55 送至卷取室 17。

[0215] （评价）

[0216] 对制造出的层叠膜 55 进行如下评价。

[0217] 1. 厚度不均评价

[0218] 对层叠膜 55 进行厚度不均测定。该厚度不均测定的顺序如下。第 1，从层叠膜 55 切出大致 6cm 四方行的样片膜。第 2，使用可将样片膜的折射率差换算成厚度差的装置测定样片膜的折射率差。作为该装置，使用 FX-03FRINGEANALYZER(FUJINON 株式会社制)。第 3，测定遍及样片膜的整体区域的该折射率差，且将该平均值设为层叠膜的厚度不均。对通过这样的方法而得到的厚度不均以如下基准进行评价。该评价为等级 1 ～ 5 的 5 阶段评价，等级 1 ～ 3 为实用方面优选的级别或没有问题的级别。另外，层叠膜的厚度为通过测微计测的样片膜的 6 处的厚度平均值。记载等级的数字而将结果示于表 3 的“评价结果”栏的“1”栏中。

[0219] 等级 1 :厚度不均相对于层叠膜 55 的厚度为小于 1.5%。

[0220] 等级 2 :厚度不均相对于层叠膜 55 的厚度为 1.5%以上小于 1.8%。

[0221] 等级 3 :厚度不均相对于层叠膜 55 的厚度为 1.8%以上小于 2.2%。

[0222] 等级 4 :厚度不均相对于层叠膜 55 的厚度为 2.2%以上。

[0223] 等级 5 :由于未能形成层叠流延膜，因此不能进行评价。

[0224] 2. 表面形状评价

[0225] 用肉眼观察层叠膜 55 并根据以下基准，评价层叠膜 55 的表面形状。该评价为等级 1 ～ 4 的 4 阶段评价，等级 1 为实用方面优选的级别，等级 2 为实用方面没有问题的级别。记载等级的数字而将结果示于表 3 的“评价结果”栏的“2”栏中。

[0226] 等级 1 :层叠膜 55 的表面平滑。

[0227] 等级 2 :在层叠膜 55 的表面看见微弱的凹凸，稍微观察到杂质的程度。

[0228] 等级 3 :在层叠膜 55 的表面看见凹凸，看见多个杂质。

[0229] 等级 4 :由于未能形成层叠流延膜，因此不能进行评价。

[0230] (实验 2 ～ 5)

[0231] 除了将各条件替换成示于表 3 的值以外，与实验 1 相同的方式制造层叠膜 55。

[0232] 在表 3 示出对实验 1 ～实验 5 中的各浓液 20 ～ 22 的粘度 μ20 ～ μ22、各浓液 20 ～ 22 的平均流速 V20 ～ V22、层叠膜的光学特性及格评价项目的评价结果。表 3 中的评价结果的序号表示赋予在各评价项目的序号。另外，表中的“*”表示由于未能形成层叠流延膜而未能测定各物性值的情况。

[0233] [表 3]

[0234]

	V20 (m / 秒)	μ 20 (Pa·秒)	V21 (m / 秒)	μ 21 (Pa·秒)	V22 (m / 秒)	μ 22 (Pa·秒)	Re (nm)	Rth (nm)	评价结果	
									1	2
实验1	0.05	50	0.15	30	0.15	30	50	110	1	1
实验2	0.05	50	0.10	30	0.10	30	50	110	2	1
实验3	0.05	50	0.07	30	0.07	30	50	110	3	1
实验4	0.05	50	0.30	30	0.30	30	*	*	5	4
实验5	0.05	50	0.05	30	0.05	30	50	110	4	1

[0235] [实施例 2]

[0236] 在实施例 1 中，除了将各浓液所含的添加剂 A，从记载于表 2 的 A-3 的化合物替换成记载于表 2 的 A-10 的化合物以外，与实验 1 ～ 5 相同的方式制造层叠膜 55。关于所得到的层叠膜 55 的评价结果表示成显示于与实施例 1 的实验 1 ～ 5 相同的倾向。

[0237] [实施例 3]

[0238] 在实施例 1 中，除了将各浓液所含的添加剂 A，从记载于表 2 的 A-3 的化合物替换成记载于表 2 的 A-24 的化合物以外，与实验 1 ～ 5 相同的方式制造层叠膜 55。关于所得到的层叠膜 55 的评价结果显示出与实施例 1 的实验 1 ～ 5 相同的倾向。

[0239] 从以上可知，根据本发明可制造抑制厚度不均且表面形状良好的层叠膜。

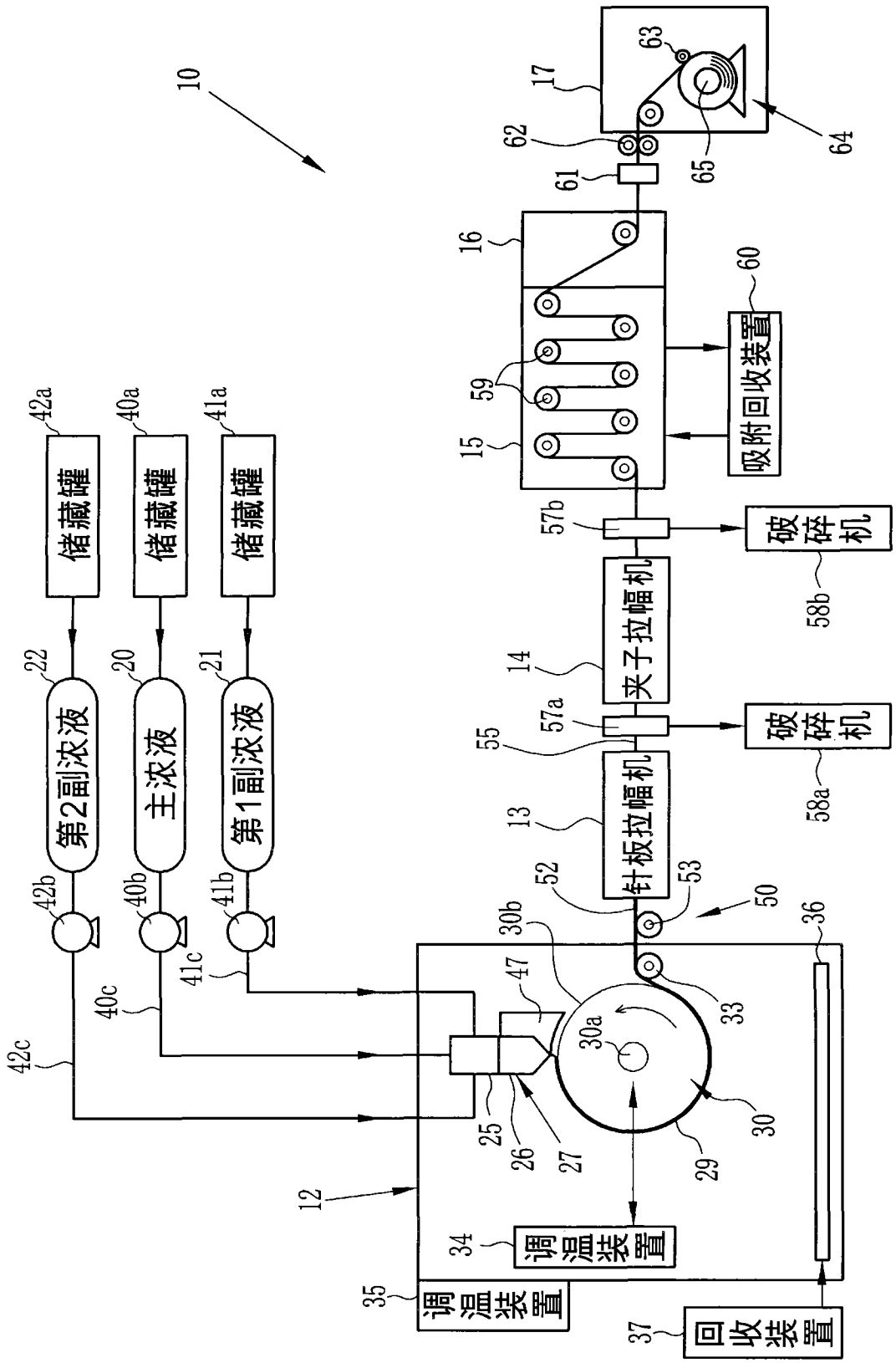

10
17
63
62
64
61
65
16
60
59
吸附回收装置
15
57b
破碎机
58b
夹子拉幅机
14
57a
破碎机
58a
55
针板拉幅机
13
52
53
50
30b
36
47
33
30a
30
29
25
26
27
12
34
调温装置
35
调温装置
37
回收装置
42a
储藏罐
40a
储藏罐
41a
储藏罐
22
第2副浓液
20
主浓液
21
第1副浓液
42b
40b
41b
41c
40c
42c

图 1

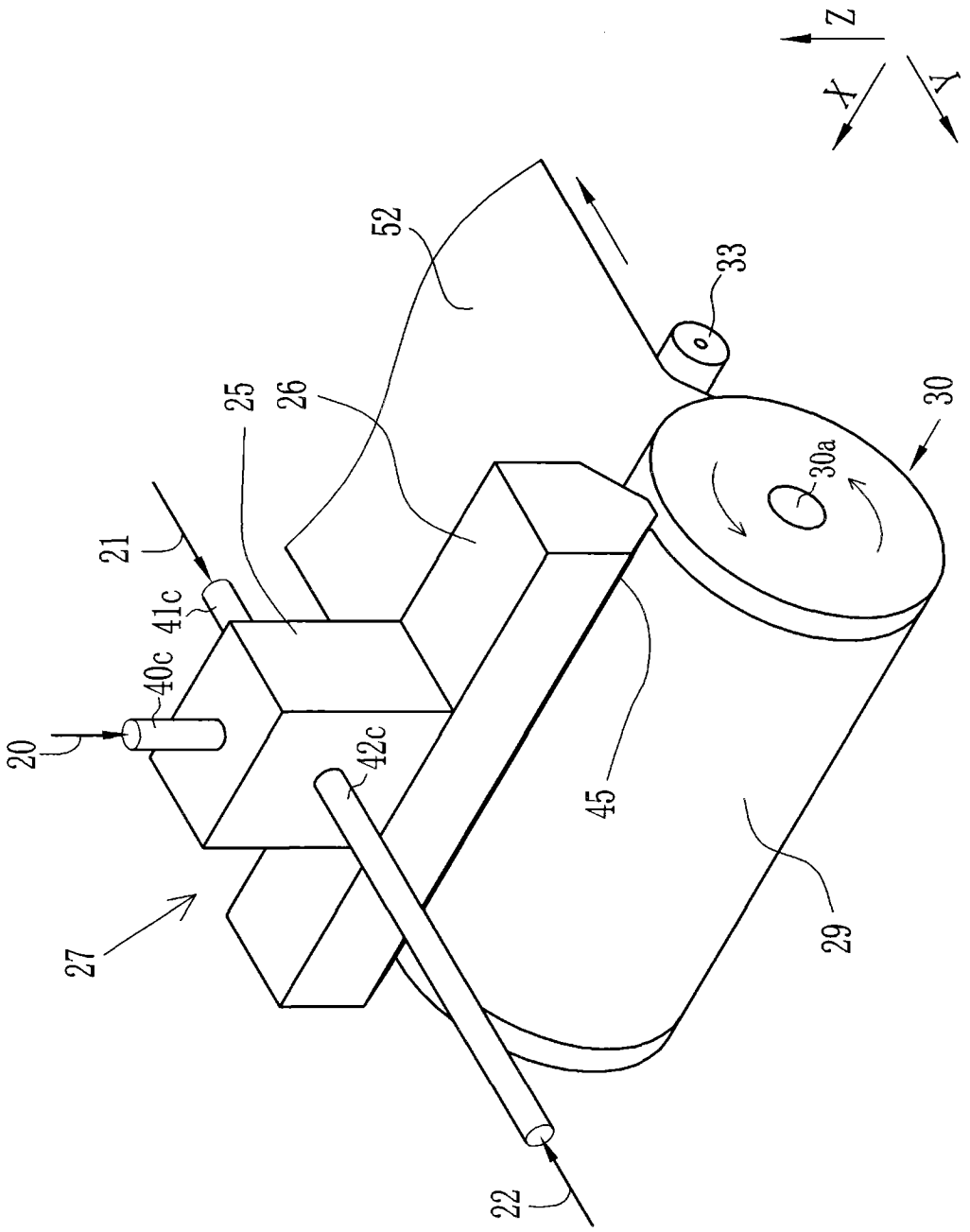


图 2

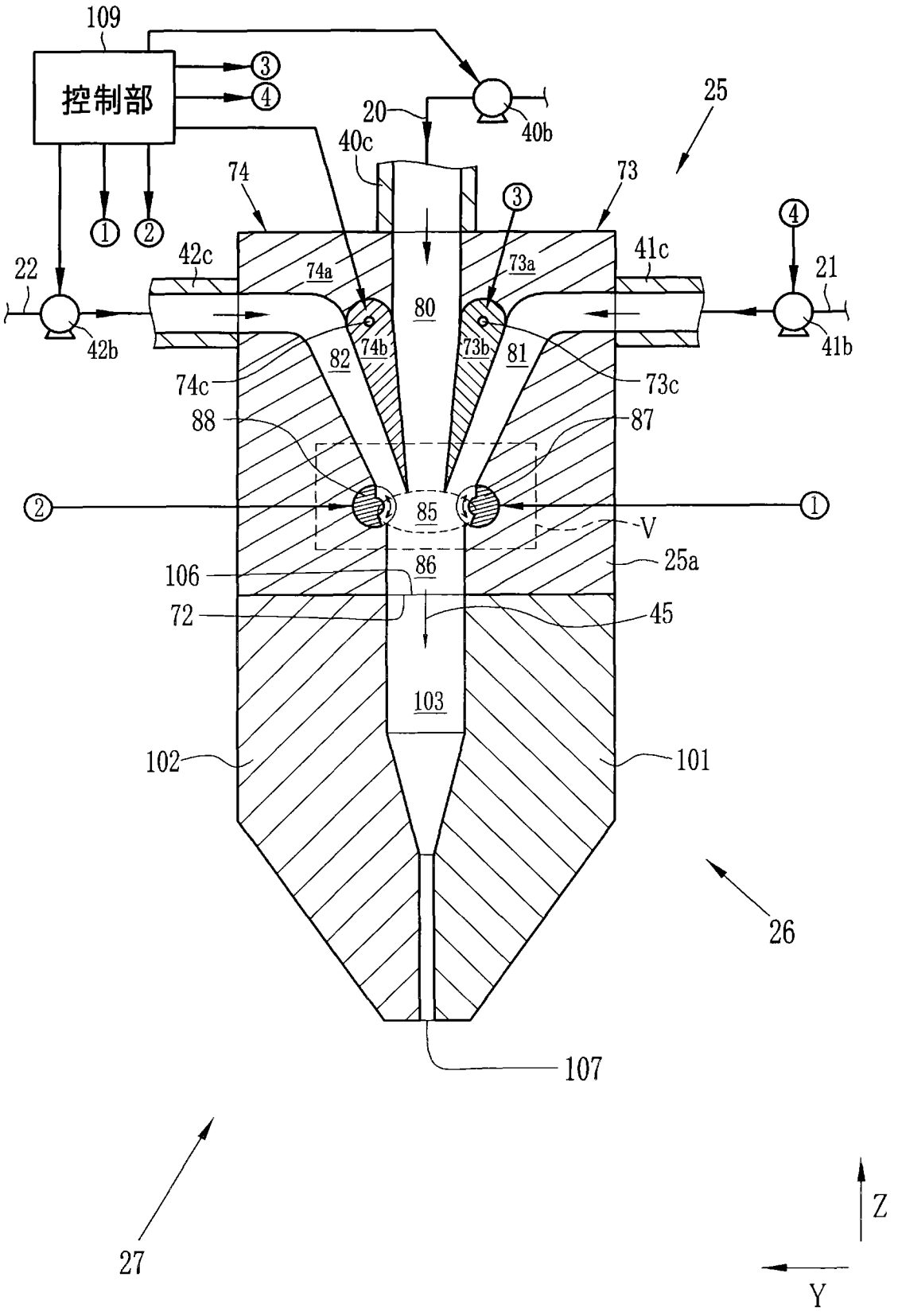

109
控制部
③
④
①
②
20
40b
40c
25
74
73
③
④
22
42c
74a
73a
41c
21
80
42b
82
74b
73b
81
41b
74c
73c
88
87
②
85
①
V
106
86
25a
72
45
103
102
101
26
107
27
Z
Y

图 3

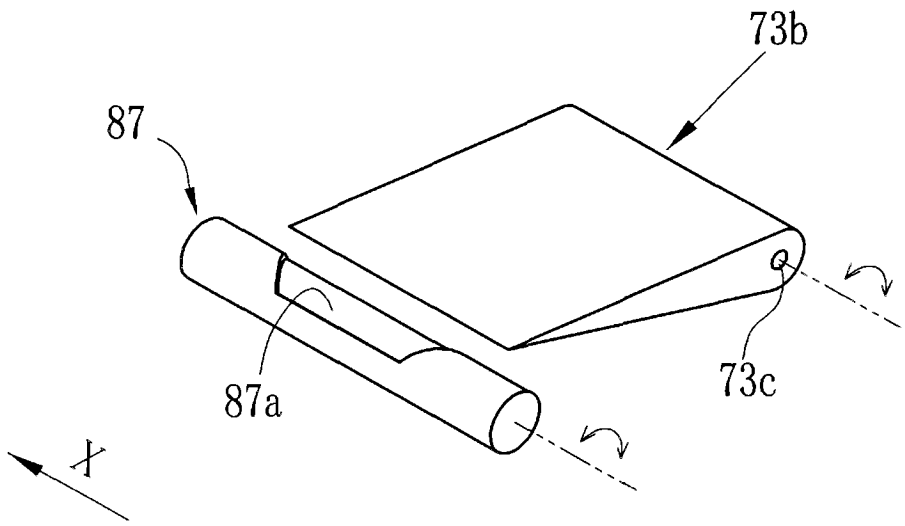


图 4

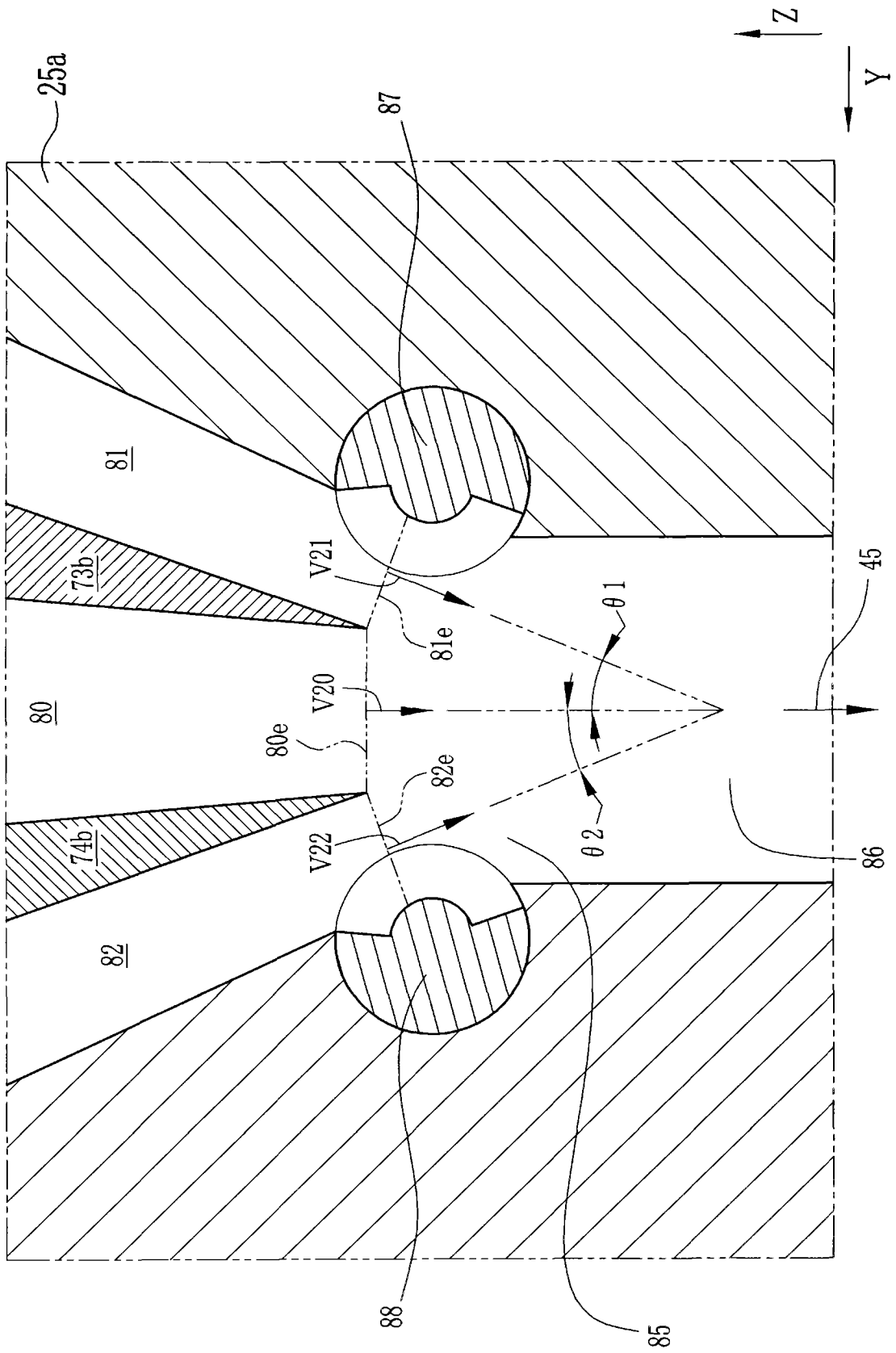


图 5

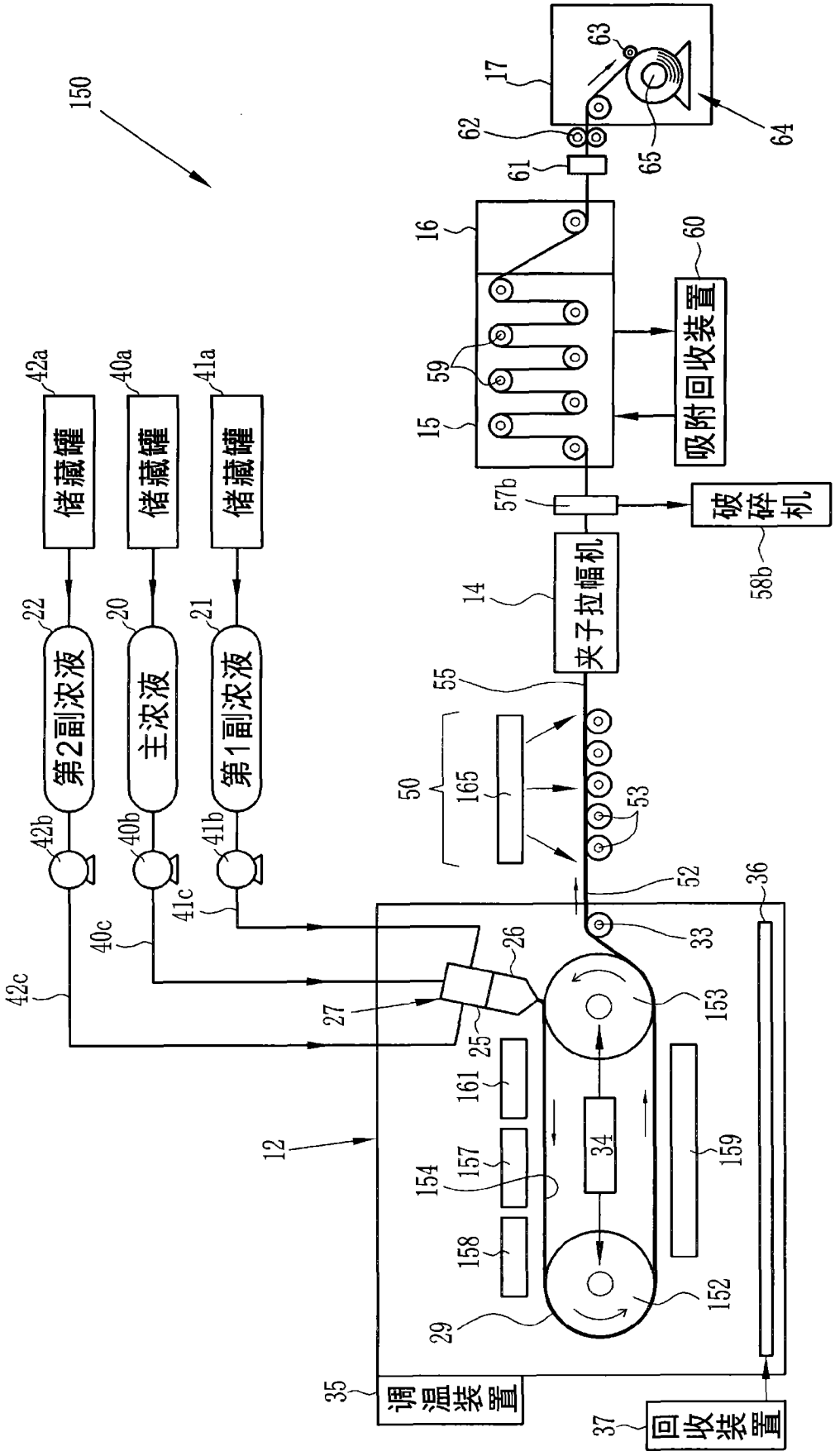

150
17
63
62
61
65
64
16
60
吸附回收装置
59
15
57b
破碎机
58b
14
夹子拉幅机
55
50
165
53
52
36
33
42a
40a
41a
储藏罐
储藏罐
储藏罐
22
20
21
第2副浓液
主浓液
第1副浓液
42b
40b
41b
41c
40c
42c
26
27
25
153
161
157
154
158
34
159
152
29
12
35
调温装置
37
回收装置

图 6

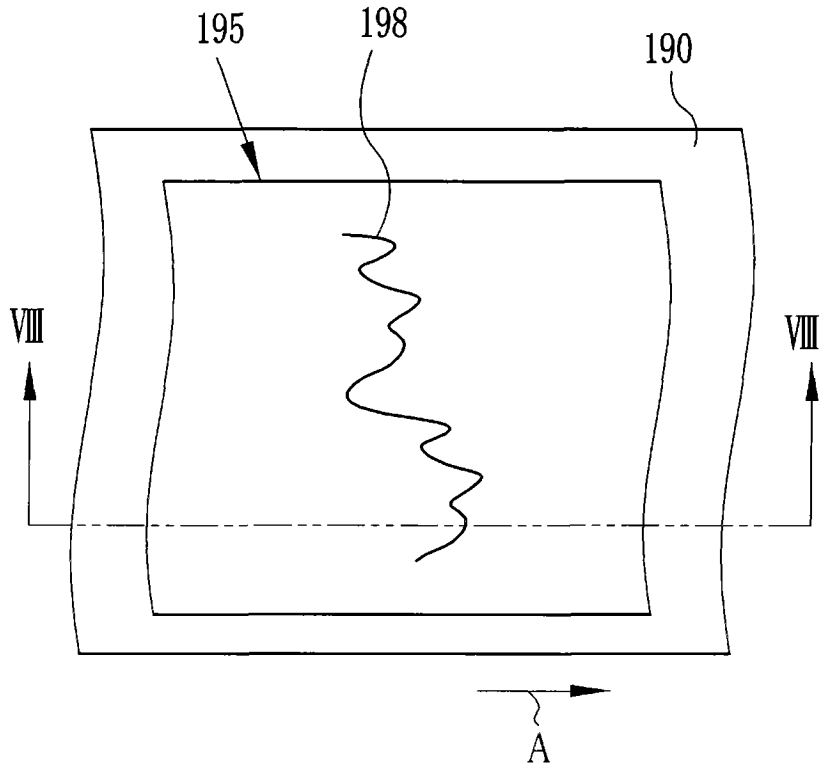


图 7

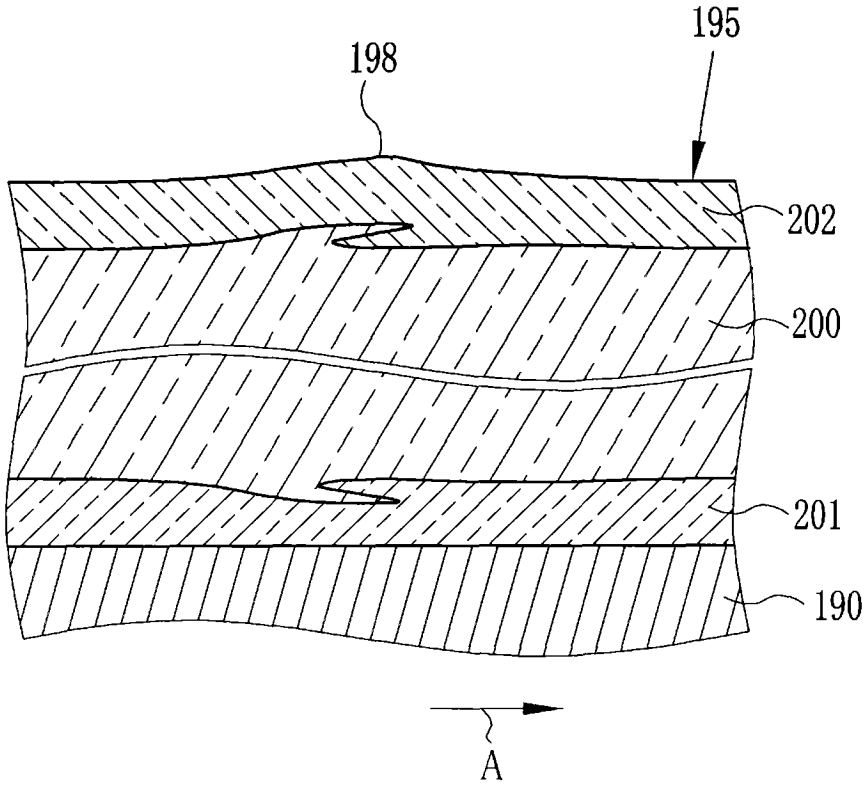


图 8