

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4293159号  
(P4293159)

(45) 発行日 平成21年7月8日(2009.7.8)

(24) 登録日 平成21年4月17日(2009.4.17)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>B 2 9 C</b>	<b>41/24</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 9 C 41/24
<b>B 2 9 C</b>	<b>41/46</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 9 C 41/46
B 2 9 K	1/00	(2006.01)	B 2 9 K 1:00
B 2 9 L	7/00	(2006.01)	B 2 9 L 7:00

請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2005-142377 (P2005-142377)	(73) 特許権者	000001270
(22) 出願日	平成17年5月16日 (2005.5.16)		コニカミノルタホールディングス株式会社
(62) 分割の表示	特願平9-313417の分割		東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
原出願日	平成9年11月14日 (1997.11.14)	(72) 発明者	矢島 孝敏
(65) 公開番号	特開2005-262890 (P2005-262890A)		東京都八王子市石川町2970番地コニカ
(43) 公開日	平成17年9月29日 (2005.9.29)		ミノルタオプト株式会社内
審査請求日	平成17年5月17日 (2005.5.17)		審査官 一宮 里枝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】セルローストリアセテートフィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数の冷却ロールを装備した冷却工程を有する溶液流延製膜装置を用いてセルローストリアセテートフィルムを作製するにあたり、ウェブが該冷却工程の直ぐ前にある、テンターで幅保持しながら収縮を押さえて乾燥する方法を有する乾燥工程を経た後に、該ウェブを該複数の冷却ロールに巻き回しながら搬送しつつ冷却し、前記冷却工程は、Wをウェブ幅(mm)、bを前記冷却ロール間のフリースパンの長さ(mm)とした時に、Wとbの関係が $W/b \geq 5$ となる様に設定し、ウェブを冷却することを特徴とするセルローストリアセテートフィルムの製造方法。

【請求項2】

前記乾燥工程は、ロール群を引き回して乾燥する方法を有することを特徴とする請求項1に記載のセルローストリアセテートフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はハロゲン化銀写真感光材料や液晶画像表示装置等に有用なセルローストリアセテートフィルムの製造方法に関し、特に平面性が良好なセルローストリアセテートフィルムの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

セルローストリアセテートフィルムは、その透明性と光学的等方性から、写真ハロゲン化銀写真感光材料用の支持体や液晶表示装置の偏光板の保護フィルム、カラーフィルターなどに用いられる。

【0003】

セルローストリアセテートフィルムの溶液流延製膜装置について図1及び図2で概略的に説明する。一般的に、溶液流延製膜装置は、セルローストリアセテートの有機溶媒溶液（ドープと呼ぶ）をダイ2から支持体3上に流延しドープ膜（乾燥が進みウェブ1となる）とし、支持体3が約1周したところの剥離点4でウェブを剥離し、次いでロール群6のある乾燥装置5あるいはテンター8などを通して乾燥し、更に、乾燥装置5で乾燥してセルローストリアセテートフィルムを製造する装置である。

10

【0004】

ところで、上記溶液流延製膜装置を用いてセルローストリアセテートフィルムを製膜する溶液流延製膜法は、ウェブ中に残存する溶媒を蒸発させることが必要であり、高速製膜化するためには、乾燥速度を速めることが必要であった。このため、従来から乾燥温度を高くすることにより対応してきたが、乾燥温度を高くすると、セルローストリアセテートフィルムの平面性が劣化するという問題があった。すなわち、ウェブを乾燥工程で搬送する際、搬送方向に搬送張力を受けて幅方向に圧縮力が生ずるが、高温で乾燥すると高温によりウェブの弾性率が急激に低下してウェブを幅方向に寄せるような力による変形により、搬送方向に連続的な縦シワあるいは縦ツレが発生する。この様なセルローストリアセテートフィルムを写真用支持体として用いると、写真乳剤層の厚みむらを引き起こし実用に耐え得るものとはならなかった。

20

【0005】

このような観点から、特許文献1、特許文献2、特許文献3には、平面性矯正工程を設けて、連続的シワを矯正する方法が提案されている。ところがこれらの方法は、いずれも平面性矯正工程という新たな工程を必要とし、設備が大型化してしまうという問題があった。さらに平面性を矯正するためには、ウェブの軟化する温度まで再度高温に加熱することが必要であり、ウェブ中からの可塑剤の揮発が多くなり過ぎ、可塑剤の析出によるロールやオープン内壁などの汚れやウェブ面への付着の問題があった。

【特許文献1】特開平6-278149号公報

【特許文献2】特開平4-286611号公報

【特許文献3】特開平4-152125号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、本発明の目的は、上記の様な問題がなく、高速化するために高温乾燥を行って製膜しても、縦シワあるいは縦ツレのない平面性に優れたセルローストリアセテートフィルムの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の上記課題は以下の構成により達成される。

40

【0008】

(請求項1) 複数の冷却ロールを装備した冷却工程を有する溶液流延製膜装置を用いてセルローストリアセテートフィルムを作製するにあたり、ウェブが該冷却工程の直ぐ前にある、テンターで幅保持しながら収縮を押さえ乾燥する方法を有する乾燥工程を経た後に、該ウェブを該複数の冷却ロールに巻き回しながら搬送しつつ冷却し、前記冷却工程は、 $W$ をウェブ幅(mm)、 $b$ を前記冷却ロール間のフリースパンの長さ(mm)とした時に、 $W$ と $b$ の関係が $W/b \geq 5$ となる様に設定し、ウェブを冷却することを特徴とするセルローストリアセテートフィルムの製造方法。

【0009】

(請求項2) 前記乾燥工程は、ロール群を引き回して乾燥する方法を有することを特徴と

50

する請求項 1 に記載のセルローストリアセテートフィルムの製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明により、高速化するために高温乾燥を行って製膜しても、縦シワあるいは縦ツレのない平面性に優れたセルローストリアセテートフィルムの製造方法を提供することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0012】

ここで、本発明で用いる用語の定義しておく。

【0013】

ドープとは、セルローストリアセテート及び可塑剤等を有機溶媒に溶解したセルローストリアセテート溶液をいう。

【0014】

ウェブとは、ドープをダイを通して支持体上に流延し、支持体上で膜となったドープをドープ膜といい、ドープ膜は支持体上で直ぐ乾燥が始まり固さを増していくが、このドープ膜をウェブと呼ぶこととする。剥離点で剥離してから、最終的乾燥したセルローストリアセテートフィルムに仕上がる前までをウェブということとする。溶媒含有率がどのくらいからドープ膜で、またウェブやフィルムはどのくらいからそう呼ぶのかという区別はつきにくいので、曖昧さを残したままでドープ膜、ウェブあるいはセルローストリアセテートフィルムとを使い分けることにする。

【0015】

以下、本発明を詳述する。

【0016】

本発明は冷却工程を有する溶液流延製膜装置により平面性の優れたセルローストリアセテートフィルムを作製する方法であり、ウェブが冷却工程の前にある、テンターによる搬送とローラ搬送の組み合わせからなる乾燥工程の最終温度を経た後、該ウェブを複数の冷却ロール群を有する該冷却工程を巻き回し搬送しつつ冷却することによって平面性の優れたセルローストリアセテートフィルムを得る方法である。

【0017】

一般に、上記のように、セルローストリアセテートフィルムの溶液流延製膜装置は、大まかに言うと、図 1 または図 2 に示したように、流延するダイ 2 (流延工程)、エンドレスに走行する支持体 3、ロール群 6 を有する乾燥装置 (乾燥工程) 5 あるいは 5 及び / またはテンター 8 等の乾燥装置 (乾燥工程)、巻き取り装置等を有している。

【0018】

本発明は、一般的な装置の他に冷却工程を有している溶液流延製膜装置を用いて平面性の優れたセルローストリアセテートフィルムを製造する方法であり、これを工程的に説明すると、図 3 で示すように、ダイ 2 からドープを支持体 3 上に流延し、支持体 3 がほぼ一周する所の剥離点 4 でウェブ 1 を剥離し、テンター 8 を通して乾燥させ、乾燥装置 5 でロール群 6 によるローラ搬送を経た後乾燥したのち、冷却装置 (冷却工程) 9 に装備されている複数の冷却ロール 10 に巻き回しつつ搬送しながら冷却して平面性の優れたセルローストリアセテートフィルムを得るものである。

【0019】

本発明に用いる冷却ロールは図 4 に示すような同一平面上に配置されていたり、図 5 または図 6 に示すような二つの平面 (あるいは複数平面) に配置されている。なお、11 は冷却装置の出入りのガイドロールである。前記冷却ロールの本数はウェブの溶媒含有率、製膜速度、フィルム膜厚、ウェブ温度、冷却ロール温度、冷却温度差等によって決まるもので、適宜に本数を選べばよく、5 本 ~ 40 本あれば目的を達するが、10 本 ~ 30

10

20

30

40

50

本が冷却効率、設備の大きさ、設備のコスト等から好ましい。冷却ロールの直径は5～30cmが好ましく、ウェブの接触カーブ、片面の接触時間、作製コスト等から10～20cmのものがより好ましい。ウェブを冷却ロールに抱かせる角度は出来るだけ大きい方が冷却効率が良いので好ましい。ウェブが接触している冷却ロールから離れ、次のロールに接触するまでの距離をフリースパンというが、フリースパンは出来るだけ短い方が冷却効率がよく、冷却ロール上での温度とフリースパンでの温度との間に差が生じない方が好ましく、図6よりも、図4や図5のような冷却ロールに抱かれ続けているのが好ましい。特にウェブの幅がより広くなると、ウェブのフリーの状態は出来るだけ少ない方がよく、ウェブの幅をW(mm)とし、フリースパンの長さをb(mm)とした時、 $W/b \leq 5$ なる領域が好ましい。冷却ロールの冷却方法は冷却ロール内部に所定の温度の液体を循環させても、内蔵の熱源によって温度を保ってもよい。また、冷却ロール上から所定の温度の風を吹き付けてもよい。冷却ロールの温度は乾燥の最高温度以下から0までの範囲で、ロール毎に温度に差を付けても、数本毎同一温度にしなから徐々に温度を下げてよい。

#### 【0020】

ウェブが前記乾燥工程を経てから、冷却工程に導入される間に温度が下がり過ぎると平面性を改善し難くなるので、本発明においては、該乾燥装置の最終温度より該ウェブの温度が10℃低くならない内に、該ウェブを前記冷却工程で冷却を開始することが好ましい。

#### 【0021】

また、冷却装置内でのウェブの温度降下が小さいと平面性の改良にはつながり難いので、本発明では、該冷却工程内で、ウェブの温度を10℃以上降下させるのが好ましい。

#### 【0022】

本発明の冷却装置内でのウェブの冷却処理時間は、冷却ロールの本数、冷却ロールの温度、全冷却距離、製膜速度、ウェブの温度等により異なるが、2秒以上10分以下が好ましく、この範囲内で処理することによって、平面性の優れたセルローストリアセテートフィルムを得ることが出来る。2秒以下だと、平面性改良効果もほとんどなく、また10分以上では装置が大型になりコストが掛かり過ぎる。

#### 【0023】

本発明においては、乾燥工程を経た後に、冷却工程を通すことが重要であって、冷却工程を通した後に、再び乾燥工程の様なより高い温度にウェブを曝すことは好ましくない。

#### 【0024】

図7は下引装置と冷却装置を有する溶液流延製膜装置の概略断面図である。12は下引装置、13は下引塗布機、14は下引乾燥装置である。

#### 【0025】

本発明においては、下引工程を有する溶液流延製膜装置を用いる場合、下引工程後の乾燥工程を経た後に、冷却工程にてウェブを冷却することが好ましく、冷却後下引塗設後の乾燥工程を通してウェブが再び高い温度に曝されることは好ましくない。また下引工程では有機溶媒を含有する溶液を塗布するため、ウェブの剛性が一旦小さくなり(軟らかくなり)平面性が劣化する可能性があるため、下引工程の後の乾燥工程で十分ウェブを乾燥することが好ましく、その後にウェブを冷却することが好ましい。

#### 【0026】

本発明に係わるセルローストリアセテートフィルムの製造方法全般について説明する。

#### 【0027】

本発明に用いられるドーブは、セルローストリアセテートと有機溶媒を主成分とするセルローストリアセテート溶液であって、本発明に使用するセルローストリアセテートは、57.0%以上62.0%以下の範囲の酢化度を持っていることが好ましく、さらに好ましくは59.0%以上62.0%以下である。またセルローストリアセテートの重量平均重合度は200以上600以下が好ましく、さらに重量平均重合度が250以上400以下であることが好ましい。セルローストリアセテートの酢化度や重量平均重合度をこの範囲にすることにより、機械的強度、寸法安定性の良好なフィルムを得ることができる。

10

20

30

40

50

## 【0028】

本発明に用いられるドーブの有機溶媒としては、セルローストリアセテートを単独であるいは他の溶媒と混合して溶解できる溶媒であれば特に制限はなく、例えばメチレンクロライド、エチレンクロライド等のハロゲン化炭化水素類、酢酸メチル、アセト酢酸メチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ニトロメタン、ニトロプロパンなどのニトロ化合物、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン等の環状ジエーテル化合物、2,2,2-トリフルオロエタノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールなどの炭素数2~10のフッ化アルコール等を挙げることができる。これらの中で、特にセルローストリアセテートに対して溶解性が高く、かつ沸点が低く乾燥負荷の少ないメチレンクロライド、1,3-ジオキソラン、2,2,2-トリフルオロエタノール、アセトン、酢酸メチル等が好ましい。もちろんこれらの溶媒は混合して用いてもよい。上記有機溶媒には、さらに貧溶媒（セルローストリアセテートを単独では溶解せず、膨潤するか溶解しない溶媒）を混合してもよい。つまり、あらかじめ貧溶媒によりセルロースエステルを湿潤状態または膨潤状態になるまで処理することで、良溶媒への溶解性を向上させることができる。さらに良溶媒と貧溶媒を併用したドーブを支持体上に流延したドーブ膜は、溶媒を多く含んだ状態でも膜の機械的強度が強く、支持体のベルトやドラム上からウェブを早く剥離出来る。貧溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、s-ブタノール、t-ブタノール、シクロヘキサノールなどの炭素数が1から6の低級アルコール、シクロヘキサン、などを挙げることができる。中でもメタノール、エタノール、n-ブタノール、シクロヘキサンが好ましい。良溶媒と貧溶媒を併用する場合、良溶媒の割合は全溶媒に対して60質量%以上、さらに75質量%以上95質量%以下が好ましい。

10

20

## 【0029】

本発明のドーブには、フィルムの機械的強度を向上するために、またフィルムの耐水性を増すために可塑剤を添加することが好ましい。可塑剤としては、リン酸エステル、カルボン酸エステル、グリコール酸エステルなどが好ましく用いられる。リン酸エステルの例としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルピフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェートなどがあり、カルボン酸エステルの例としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジエチルヘキシルフタレート、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルトリブチル、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、トリメリット酸エステルなどがあり、グリコール酸エステルの例としては、トリアセチン、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレートなどがある。中でもトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリブチルホスフェート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジエチルヘキシルフタレート、トリアセチン、エチルフタリルエチルグリコレートが好ましい。特にトリフェニルホスフェート、ジエチルフタレート、エチルフタリルエチルグリコレートが好ましい。これらの可塑剤は1種でもよいし2種以上併用してもよい。可塑剤の添加量はセルローストリアセテートフィルムに対して5質量%以上30質量%以下、特に8質量%以上16質量%以下が好ましい。可塑剤の添加量がこの範囲を超えるとブリードアウトが発生する場合があります。少ないと機械的強度が改良されない場合がある。これらの化合物は、ドーブの調製の際に、セルローストリアセテートや溶媒と共に添加してもよいし、溶液調製中や調製後に添加してもよい。

30

40

## 【0030】

本発明に使用するドーブは、通常の方法により調製してよく、セルローストリアセテートおよび溶媒を容器に入れ、常温で、あるいは溶媒が沸騰しない温度条件下で攪拌混合することにより得られる。攪拌混合は、容器内部の液膜残りのないような装置、方式である

50

ことが好ましい。また容器内には窒素ガスなどの不活性ガスで充満させて分解を抑制してもよい。必要により、加圧容器などを用いて加圧条件下で攪拌混合してもよい。溶液中のセルローストリアセテートの濃度は5質量%以上50質量%以下、特に10質量%以上40質量%以下が好ましい。セルローストリアセレート溶液の粘度は、製膜の際、流延可能な範囲であればよく、通常50 p s から2000 p s の範囲に調製される。

【0031】

本発明に係わるドープを流量が精密に送液出来るギヤポンプ等でダイに送り、支持体に流延する。支持体としては、表面研磨により鏡面化したステンレスベルト、あるいは鋳物のドラムを表面を精密に仕上げた後クロム等のメッキを施した鏡面仕上げされたドラムが好ましく用いられる。

10

【0032】

支持体がベルトの場合は裏面から液体による伝熱や風による伝熱とを行うことが出来る。流延直後のウエブの含有溶媒を早く蒸発させるには、特公昭61-39890号公報に記載されているような方法でベルトの裏面に熱液体を接触させて効率良く伝熱する方法は本発明に特に有用である。ベルトの表面からの加熱は、ウエブの表面を荒らさない程度に伝熱効率を高めるべくパンチ板やスリット板からウエブ表面に風量の多い熱風を当てるのが好ましい。

【0033】

ドラムの場合には、ドラムの内側に精密に張り巡らせたパイプに熱液体を通し伝熱する方法が好ましい。しかし、このドラムにおいては、剥離させるまでの時間を早めるためには、ドラムの直径を大きくしなければならぬという欠点があるが、この方法も本発明では使用出来る。これに対して小さな-10位に冷却したドラムに流延してドープ膜を固化させ、溶媒を多く含んだ状態で早く剥離する方法がある。この方法は剥離後両面から急激に乾燥させるので、平面性を損なう虞があるが、注意深く乾燥させることによって、本発明でも用いることが出来る。

20

【0034】

流延する際の支持体温度としては、使用する溶媒によって異なるが、-10~70が好ましく、小さなドラムの場合には-10~5が特に好ましく、ベルトの場合には5~溶媒の沸点より1低い温度以下が好ましい。

【0035】

ベルト上での乾燥温度は、溶媒の沸点より1低い温度~沸点より30高い温度位の範囲で乾燥させるのがよい。

30

【0036】

高速で製膜出来る他の方法は、特公昭60-39890号公報に記載されているような、ベルト支持体上の別位置の二基のダイから全膜厚の例えば1/2づつ流延することによって、ウエブをベルト上で乾燥を早める方法もあり、本方法は本発明では好ましく用いられる。

【0037】

剥離点におけるウエブの好ましい溶媒含有率は冷却した小さなドラムの場合には、500質量%~200質量%が好ましく、ベルトの場合には、250質量%~50質量%が好ましい。

40

【0038】

乾燥工程では、テンターで幅保持しながら収縮を押さえて乾燥する方法が本発明において用いられる。ロール群を有する乾燥装置ではロール群を引き回して乾燥する方法も本発明では有用である。ロール群乾燥やテンターによる乾燥は色々組み合わせて行ってもよい。乾燥工程での乾燥温度は、30~200の範囲で行うのが好ましいが、特に最高乾燥温度はドープ溶媒の種類によって異なり、その溶媒の沸点より100高い温度位が好ましい。

【0039】

これら流延から後乾燥までの工程は、空気雰囲気下で行ってもよいし窒素ガスなどの不

50

活性ガス雰囲気下で行ってもよい。

【0040】

最終的な溶媒含有率は2.0質量%以下が好ましく、さらに1.0質量%以下が好ましい。乾燥時間は、フィルムの溶媒含有率が上記の範囲になるように設定するのがよい。

【0041】

仕上りのセルローストリアセテートフィルムの厚さは、乾燥後の厚さで20～250 μmの範囲が好ましく、40～125 μmの範囲が最も好ましい。

【0042】

ここで、ウェブの溶媒含有率は下記の式で表され、測定するウェブの質量をAとし、115で1時間乾燥したウェブの質量をBとすると、

溶媒含有率(質量%) =  $\{(A - B) / B\} \times 100$ である。

【0043】

なお、ウェブの温度の測定は、下記の如き赤外線温度計で計測した。(メーカー：キーエンス(株)、型番：IT2-60、品名：ポイントマーカー付きハンディ赤外線温度計)

【実施例】

【0044】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0045】

フィルム平面性の評価

平坦な机の上に黒紙を貼り、その上に大きさ100 cm × 40 cmの試料フィルムを置き、斜め上方に配置した3本の蛍光灯をフィルムに映して蛍光灯の曲がり具合でランク付けした。尚、評価におけるランク付けは、写真用フィルムとしての実用性に基づいて決定されており、ランクB以上であることが好ましい。

【0046】

A：蛍光灯が3本とも真っ直ぐに見える。

【0047】

B：蛍光灯が若干曲がって見えるところがある。

【0048】

C：蛍光灯が曲がって見える。

【0049】

D：蛍光灯が大きく曲がって見える。

【0050】

塗布ムラ(縦シワと縦ツレを見る)

各フィルムに下記の処方の下引層とバック層を、図7に示したような下引装置12を用いて塗布乾燥させ、下引面に下記染料入りのゼラチン溶液を塗布乾燥させた。なお、下引層塗設済みの試料の場合は、下引塗布を省略して行った。

【0051】

(下引塗布液)

酢酸ビニル：無水マレイン酸交互共重合体	3 g
アセトン	810 g
イソプロパノール	150 g

(バック層塗布液)

酸化スズ：酸化アンチモン複合微粒子(平均粒径0.05 μm)	14 g
セルロースジアセテート	6 g
アセトン	800 g
シクロヘキサノン	200 g

(ゼラチン塗布液)

ゼラチン	4 g
------	-----

10

20

30

40

50

水	1 0 0 g
メチルバイオレット (染料)	0 . 2 g
サポニン	0 . 1 g

各試料をシャーカステンの上に乗せ、塗布ムラを下記のように評価した。

【 0 0 5 2 】

- A : ムラがなく非常にスムーズである
- B : 細かいムラが若干ある
- C : ややムラがあるような感じ
- D : はっきりとムラが見える
- E : 非常に大きなムラが見える。

10

【 0 0 5 3 】

実施例 1

セルローストリアセテート (酢化度 6 1 . 0 %) 1 0 0 質量部、トリフェニルフォスフェート 1 2 質量部、メチレンクロライド 3 6 0 質量部、エタノール 4 0 質量部からなるセルローストリアセテート溶液 (ドープ) を調製し、図 7 に示すようなベルト型の溶液流延製膜装置を用いて製膜した。ドープをダイ 2 から、3 0 m / m i n の速さで走行している支持体 3 (流延位置で 3 0 に制御される) に流延し、流延したドープが乾燥されたウェブの溶媒含有率が 1 0 0 質量%になるまで乾燥して剥離点 4 でウェブ 1 を支持体 3 から剥離した。その後、オープン内を 1 0 0 に温度制御した乾燥装置 5 に送り、ロール群 6 で搬送しつつ乾燥し、続いてテンター 8 で幅保持をしながら乾燥し、ついで下引装置 1 2 の下引塗布機 1 3 を用いて、ハロゲン化銀乳剤層を塗布出来るように、下引層を塗布し、さらにオープン内を 1 2 0 に温度制御した乾燥装置 5 に送り、同様に乾燥を続けた。1 1 5 になったウェブを冷却装置 9 の冷却ロール 1 0 に巻回し搬送しながら冷却した。冷却ロール 1 0 は、直径 2 0 0 m m で、全部で 2 0 本、同一平面上に配列されており、4 本ずつ 1 組の温度にそれぞれブロック分けして制御し、最初のブロックの冷却ロールは 8 5 、第 2 のブロックの冷却ロールは 6 5 、第 3 部ブロックの冷却ロールは 5 5 、第 4 のブロックの冷却ロールは 4 5 、そして第 5 ブロックの冷却ロールは 3 0 とした。ウェブの冷却ロールの巻き回しは図 4 のようにフリースパンをゼロ (W / b は である) にして半円ずつの巻き回しとした。ウェブ 1 が冷却装置 9 を出たからは、2 5 の部屋を通り室温まで冷やして巻き取り、幅 2 m、膜厚 1 2 0 μ m のセルローストリアセテートフィルムを得た。得られたセルローストリアセテートフィルム中の溶媒含有率は 0 . 8 質量%であった。

20

30

【 0 0 5 4 】

実施例 2 ~ 4

実施例 1 において、冷却装置の複数の冷却ロールを図 6 のように二平面上に配置し、ウェブの冷却ロール間のフリースパンの長さをそれぞれ 5 0 m m、2 0 0 m m、3 0 0 m m に変更した以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【 0 0 5 5 】

実施例 5 ~ 7

実施例 2 において、乾燥装置から冷却装置へ導入するまでの時間を変化させて、冷却装置へウェブを導入する時のウェブの温度をそれぞれ 1 1 0 、1 0 5 、1 0 0 とした以外は実施例 2 と同様にして行った。

40

【 0 0 5 6 】

実施例 8

実施例 2 において、乾燥装置での制御温度を 1 1 0 とし、冷却装置へ導入する時のウェブ温度を 1 0 0 とした以外は、実施例 2 と同様にして行った。

【 0 0 5 7 】

実施例 9

実施例 2 において、乾燥装置での制御温度を 1 0 0 とし、冷却装置へ導入する時のウェブ温度を 9 0 とした以外は、実施例 2 と同様にして行った。

50

## 【 0 0 5 8 】

## 実施例 1 0

実施例 2 において、冷却ロールの温度を全て 1 0 0 とした以外は、実施例 2 と同様にして行った。

## 【 0 0 5 9 】

## 実施例 1 1

実施例 8 において、冷却ロールの温度を第 1 及び第 2 ブロックの冷却ロールを 9 5 、第 3 から第 5 ブロックの冷却ロールを 9 0 とした以外は、実施例 8 と同様にして行った。

## 【 0 0 6 0 】

## 実施例 1 2

実施例 9 において、冷却ロールの温度を第 1 及び第 2 ブロックの冷却ロールを 8 5 、第 3 から第 5 ブロックの冷却ロールを 8 0 とした以外は、実施例 9 と同様にして行った。

## 【 0 0 6 1 】

## 実施例 1 3

実施例 2 において、支持体の走行速度を 7 0 m / m i n とし、冷却ロールの温度を第 1 ブロックの冷却ロールを 8 5 、第 2 ブロックの冷却ロールを 3 0 とし、第 3 ブロック以降の冷却ロールを使用せずにパスさせた以外は、実施例 2 と同様に行い、膜厚 8 0  $\mu$  m のセルローストリアセテートフィルムを得た。得られたセルローストリアセテートフィルム中の溶媒含有率は 0 . 8 質量%であった。

## 【 0 0 6 2 】

## 実施例 1 4

実施例 1 3 において、乾燥装置での制御温度を 1 1 0 、冷却装置へ導入する時のウェブの温度を 1 0 5 とし、更に冷却ロールの温度を第 1 ブロックの冷却ロールを 9 5 とした以外は、実施例 1 3 と同様にして行った。

## 【 0 0 6 3 】

## 実施例 1 5

実施例 2 において、支持体の走行速度を 7 0 m / m i n とし、更に下引装置、下引乾燥機を使用しなかった他は実施例 2 と同様にして行い、膜厚 8 0  $\mu$  m のセルローストリアセテートフィルムを得た。得られたセルローストリアセテートフィルム中の溶媒含有率は 0 . 4 質量%であった。

## 【 0 0 6 4 】

## 比較例 1

実施例 1 で冷却装置を用いなかった以外は実施例 1 と同様にして行った。

## 【 0 0 6 5 】

## 比較例 2

実施例 1 のウェブを冷却装置で冷却した後、再び 1 0 0 の温度の乾燥工程を通した他は実施例 1 と同様にして行った。

## 【 0 0 6 6 】

得られたセルローストリアセテートフィルムの平面性及び縦ツレを評価する塗布ムラの評価を行い、その結果を表 1 に示した。

## 【 0 0 6 7 】

10

20

30

40

【 表 1 】

	乾燥工程 最終温度(A) °C	冷却工程挿入時 ウェーブ温度(B) °C	冷却工程出口で のウェーブ温度(C) °C	A-B °C	B-C °C	冷却ロール 接触時間 秒	w/b	厚み μm	平面性 ランク	塗布ムラ ランク	
実施例 1	120	115	30	5	85	12.56	—	120	A	A	
実施例 2	120	115	30	5	85	12.56	∞	120	A	A	
実施例 3	120	115	30	5	85	12.56	40	120	A	A	
実施例 4	120	115	30	5	85	12.56	10	120	A	A	
実施例 5	120	110	30	10	80	12.56	6.6	120	B	B	
実施例 6	120	105	30	15	75	12.56	40	120	A	A	
実施例 7	120	100	30	20	70	12.56	40	120	B	B	
実施例 8	110	100	30	10	70	12.56	40	120	B	B	
実施例 9	100	90	30	10	60	12.56	40	120	A	A	
実施例 10	120	110	100	10	10	12.56	40	120	A	A	
実施例 11	110	100	90	10	10	12.56	40	120	B	B	
実施例 12	100	90	80	10	10	12.56	40	120	A	A	
実施例 13	120	115	50	5	65	2.15	40	80	A	A	
実施例 14	110	105	55	5	50	2.15	40	80	A	A	
実施例 15	120	115	30	5	85	12.56	40	80	A	A	
比較例 1	120	冷却工程使用せず									
比較例 2	実施例 1 で得られたウェーブを再度100°Cの乾燥工程に通しそのまま巻き取った										

【 0 0 6 8 】

( 結果 )

冷却装置を用いなかった比較例 1 は平面性、塗布ムラともに非常に悪く、比較例 2 では冷却後に再び乾燥工程を通したことによって平面性、塗布ムラ共に劣化したのに対し、本

10

20

30

40

50

発明により得られたセルローストリアセテートフィルムの平面性、塗布ムラはいずれも良好な結果が得られた。また、本発明では、従来の加熱ロールを用いた平面性矯正方法に見られるような可塑剤等のロール汚れは認められず、セルローストリアセテートフィルム品質に何ら影響はなかった。

【図面の簡単な説明】

【0069】

【図1】溶液流延製膜装置の概略断面図。

【図2】テンターを有する溶液流延製膜装置の概略断面図。

【図3】テンターと冷却装置を有する溶液流延製膜装置の概略断面図。

【図4】一平面上に配置された冷却ロール群を装備した冷却装置の概略断面図。

10

【図5】二平面に配置された冷却ロール群を装備した冷却装置の概略断面図。

【図6】フリースパンを有し、二平面に配置された冷却ロール群を装備した冷却装置の概略断面図。

【図7】テンター、下引装置及び冷却装置を有する溶液流延製膜装置の概略断面図。

【符号の説明】

【0070】

1 ウェブ

2 ダイ

3 支持体

4 剥離点

20

5、5 乾燥装置

6 ロール(群)

7 乾燥風

8 テンター

9 冷却装置

10 冷却ロール

11 ガイドロール

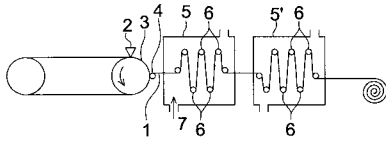
12 下引装置

13 下引塗布機

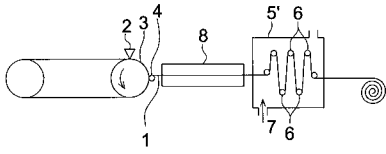
14 下引乾燥装置

30

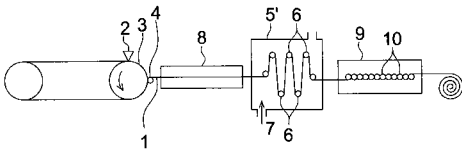
【 図 1 】



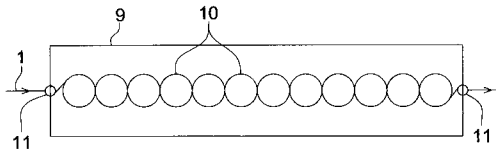
【 図 2 】



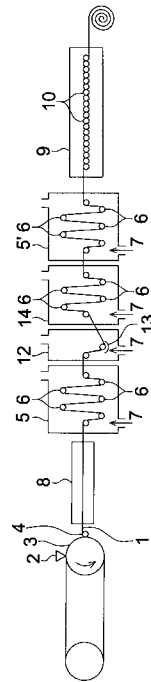
【 図 3 】



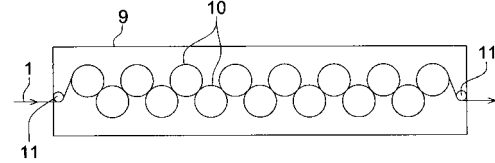
【 図 4 】



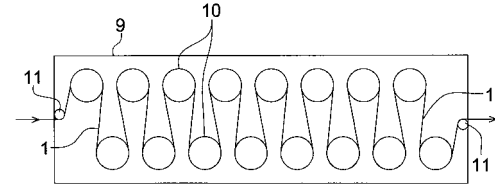
【 図 7 】



【 図 5 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平04 - 286611 (JP, A)  
特開平09 - 225953 (JP, A)  
特開平09 - 207151 (JP, A)  
特開平09 - 057772 (JP, A)  
特開平06 - 278149 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C 41/00 - 41/52