(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2004-526273
(P2004-526273A)
(43)公表日　平成16年8月26日(2004.8.26)

(51)Int.Cl.[7]	F I			テーマコード（参考）
G11B 7/24	G11B	7/24	535E	4F204
B29C 43/24	G11B	7/24	526G	4F207
B29C 47/04	G11B	7/24	534C	5D029
B29C 47/14	G11B	7/24	535C	
G02B 1/04	B29C	43/24		

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 38 頁）　最終頁に続く

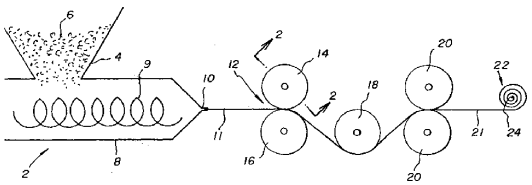
(21)出願番号　特願2002-565774(P2002-565774)
(86)(22)出願日　平成13年11月13日(2001.11.13)
(85)翻訳文提出日　平成15年8月15日(2003.8.15)
(86)国際出願番号　PCT/US2001/047788
(87)国際公開番号　WO2002/066234
(87)国際公開日　平成14年8月29日(2002.8.29)
(31)優先権主張番号　09/785,390
(32)優先日　平成13年2月16日(2001.2.16)
(33)優先権主張国　米国(US)

(71)出願人　390041542
ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
ＧＥＮＥＲＡＬ　ＥＬＥＣＴＲＩＣ　ＣＯＭＰＡＮＹ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタデイ、リバーロード、１番
(74)代理人　100093908
弁理士　松本　研一
(74)代理人　100105588
弁理士　小倉　博
(74)代理人　100106541
弁理士　伊藤　信和

最終頁に続く

(54)【発明の名称】低複屈折プラスチックフィルム及びシートの製造装置

(57)【要約】
【課題】
連続押出法を用いて、光学媒体用途向けの低複屈折、低応力及び１以上艶出し面を有する熱可塑性樹脂フィルム並びに非光学用途向けの低応力フィルムを製造するための装置。
【解決手段】
この装置は、カレンダーロールスタック状の新規なカレンダーロールからなり、その１以上のロールが、内側スチールシェルと、内側スチールロール上の弾性カバーと、２層以上の多層金属スリーブ外側カバーとからなる。この金属スリーブは３層からなるのが好ましい。多層外側スリーブの内層はニッケルが好ましく、中間層は銅が好ましく、外層は高度艶出し加工面を有するクロムが好ましい。この方法で製造されたフィルムは、リターデーション値（複屈折×厚さ）が約１００ナノメートル未満であり、表面粗さが約４マイクロインチ未満である。この方法はかかるフィルムやシートを製造するための連続押出法であり、さらなる仕上げ処理を要しない。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
１以上の面が高度艶出し加工され、光学媒体用途に適した低複屈折及び低応力の透明又は半透明熱可塑性樹脂フィルムであって、当該フィルムが約１００ナノメートル未満のリターデーション値を有し、かつ高度艶出し加工面が約４マイクロインチ未満の粗さを有する、熱可塑性樹脂フィルム。
【請求項２】
当該熱可塑性樹脂フィルムが約０．００１～約０．０６０インチの厚さを有する、請求項１記載の熱可塑性樹脂フィルム。
【請求項３】
当該熱可塑性樹脂フィルムの両面が高度艶出し加工されている、請求項１記載の熱可塑性樹脂フィルム。
【請求項４】
当該熱可塑性樹脂フィルムがビスフェノール－Ａから製造された芳香族ポリカーボネートフィルムである、請求項１記載の熱可塑性樹脂フィルム。
【請求項５】
前記リターデーション値が約２０ｎｍ未満である、請求項１記載の熱可塑性樹脂フィルム。
【請求項６】
１以上の高度艶出し加工面が約０．５～約２．０マイクロインチ未満の粗さを有する、請求項１記載の熱可塑性樹脂フィルム。
【請求項７】
４マイクロインチ未満の粗さを有する１以上の高度艶出し加工面を有する、非光学用途向けの低応力不透明熱可塑性樹脂フィルム。
【請求項８】
当該フィルムが約０．００１～約０．０６０インチの厚さを有する、請求項７記載の熱可塑性樹脂フィルム。
【請求項９】
１以上の高度艶出し加工面が約０．５～約２．０マイクロインチ未満の粗さを有する、請求項７記載の熱可塑性樹脂フィルム。
【請求項１０】
当該熱可塑性樹脂フィルムの両面が高度艶出し加工されている、請求項７記載の熱可塑性樹脂フィルム。
【請求項１１】
１以上の面の粗さが約４マイクロインチ未満で、リターデーション値が約１００ナノメートル未満である光学媒体用途向けの低複屈折、低応力の透明又は半透明熱可塑性樹脂フィルムを製造するための連続フィルム押出方法であって、当該方法が、溶融熱可塑性樹脂フィルムを押出す段階と、溶融熱可塑性樹脂フィルムを、少なくとも１本のカレンダーロールが仕上げロールである２本の対向するカレンダーロール間の開口に通す段階と、次いで高温の熱可塑性樹脂フィルムを熱可塑性樹脂フィルムの固化温度未満の温度に冷却する段階とを含んでなり、上記仕上げロールが、内側スチールシェルと、内側スチールを覆う中間弾性カバーと、２層以上からなる金属層金属スリーブ外側カバーとからなる複合構造体である、方法。
【請求項１２】
冷却された熱可塑性樹脂フィルムが約０．００１～約０．０６０インチの厚さを有する、請求項１１記載の方法。
【請求項１３】
熱可塑性樹脂フィルムの１以上の面が約０．５～約２．０マイクロインチ未満の粗さを有する、請求項１１記載の方法。
【請求項１４】

製造される熱可塑性樹脂フィルムが非光学媒体用途向けの不透明熱可塑性樹脂フィルムである、請求項１１記載の方法。
【請求項１５】
２本の対向するカレンダーロールが、低複屈折、低応力の熱可塑性樹脂フィルムの製造に使用される仕上げロールであり、熱可塑性樹脂フィルムの両面が約４マイクロインチ未満の粗さを有する、請求項１１記載の方法。
【請求項１６】
熱可塑性樹脂フィルムの両面が約０．５～約２．０マイクロインチの粗さを有する、請求項１５記載の方法。
【請求項１７】
前記構造体が、内側金属シェルと２層以上の外側多層金属スリーブとを含んでおり、それらの間に、内側金属シェルを覆う中間弾性カバーを有する、請求項１１記載の仕上げロール。
【請求項１８】
前記中間弾性カバーが、熱可塑性樹脂フィルムにおける流れにより生じた応力を低減するため、外側多層金属スリーブの表面の変形を可能にする十分な弾性を有しており、弾性カバーが約５０～約１５０デュロメーターの硬度を有する、請求項１７記載の仕上げロール。
【請求項１９】
外側多層金属スリーブが中間弾性カバーに合わせて屈曲し得る、請求項１７記載の仕上げロール。
【請求項２０】
多層金属スリーブの外層が、約４マイクロインチ未満の表面粗さに艶出し加工することができ、破損せずに屈曲することができる、請求項１７記載の仕上げロール。
【請求項２１】
多層外側金属スリーブの内層がニッケルからなる、請求項１７記載の仕上げロール。
【請求項２２】
多層外側金属スリーブの外側金属層がクロムからなる、請求項１７記載の仕上げロール。
【請求項２３】
多層外側金属スリーブが３層からなる、請求項１７記載の仕上げロール。
【請求項２４】
３層外側金属スリーブがニッケルからなる内層と、銅からなる中間層と、クロムからなる外層からなる、請求項２３記載の仕上げロール。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、高度鏡面加工され、光学媒体用途向けに適した低複屈折及び／又は低応力のプラスチックフィルム又はシート、並びに非光学用途向けの低応力フィルムのいずれかを、連続押出法を用いて製造する装置に関する。光学媒体用途としては、コンパクトディスク（ＣＤ）、ディジタルビデオディスク（ＤＶＤ）、液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）、その他低い複屈折、低い応力及び高度の艶出し面をもつ透明基板が必要とされる光学媒体用途などが挙げられる。非光学用途としては、自動車ダッシュボードオーバーレイのような用途に用いられる低応力フィルム又はシート、その他厳しいグラフィックスレジストレーションが要求される不透明フィルム又はシート用途が挙げられる。不透明フィルムやシートでは複屈折は測定不能である。
【０００２】
さらに具体的には、本発明は、１本以上の仕上げロールの構造が内側スチールシェル、それを覆う弾性カバー及び多層金属スリーブ外側カバーからなるカレンダー又はプロセス仕上げロールスタックに関する。本発明のロール構造を用いて製造されるフィルム又はシートは低複屈折、低応力を有しており、その１以上の面は高度艶出し加工され（つまり、そ

の表面は４マイクロインチ以下の低い粗さを有する）、かかるフィルム又はシートは光学媒体用途に適しているし、或いは非光学用途向けの不透明フィルム又はシートに適している。かかるフィルム又はシートは一段階の連続押出法で製造される。

【背景技術】

【０００３】

現在、ポリカーボネートはＣＤのような光学媒体用途向けのポリマー材料として使用されており、射出成形で製造されている。この方法には比較的時間と費用がかかる。加えて、将来的に高情報密度を達成するのに必要とされる非常に低い複屈折のＣＤを製造するのは困難である。今日製造されているＣＤのリターデーション値は２５～３０ｎｍ（ナノメートル）である。なお、リターデーション値は複屈折に厚さを乗じた値である。応力及び複屈折はＣＤの射出成形につきものである。金型が充填される際にメルトが内部金型壁で凝固し始め、その凝固に伴うディスクの収縮を補うため追加のメルトが金型キャビティーに導入されるためである。不透明フィルム又はシートでは、複屈折は測定できないが、厳しいグラフィックスレジストレーション（０．４ｍｍ／ＭＡＸ）が要求される乗り物、コンピューターハウジングなどの用途では低い応力が望まれる。

【０００４】

複屈折は、直交する２方向に偏光した光で測定される屈折率の差として定義される。これは分子配向の結果として生じ、複屈折の測定はポリマーの配向を調べる最も一般的な方法である。これは補償法又は透過法によるリターデーション（位相差）距離の測定で求められる。主光軸が鎖に沿っていると正の複屈折が得られ、鎖を横切っていると負の複屈折が得られる。直交座標系では、３つの複屈折があり、その２つは独立である。例えば、Δｘｙ＝$n_x - n_y$はｘ軸とｙ軸に沿った屈折率の差である。一軸配向では、これらの一方だけ配向を説明できる。従って、均一で均質なポリカーボネートを得るには、複屈折（屈折率の差）が低いほど生成物のポリマー組成は均質性が高く、生成物の特性は均一となる。これは、レーザーによる読取りの歪みが最小又はゼロでなければならないＣＤ、ＤＶＤ又はＬＣＤでは臨界的である。複屈折が低いほど、ポリマーの均質性及びレーザーの歪みのばらつきが少ない。

【０００５】

光学材料に関するもう一つのパラメーターは、ガラス状態の材料の応力光学係数Ｃｇである。これは小さな短冊状試験片やディスクのような成形品で測定できる。複屈折は上述の方法で測定することができる。ある応力が短冊状試験片にかかったとき、複屈折がある量Ｂだけ変化する。応力光学係数（単位Ｂｒｅｗｓｔｅｒ）は次式で与えられる。

【０００６】

Ｂ＝Ｃｇδ

応力光学係数（Ｃｇ）は約７０Ｂｒｅｗｓｔｅｒ以下であるべきである。

【０００７】

情報記録密度の増大を始めとする光情報記録媒体の改良は極めて望ましく、かかる改良が達成されれば読取り専用（ＲＯＭ）、追記型、書換型、ディジタルバーサタイル及び光磁気（ＭＯ）ディスクのような既存及び新しいコンピューター技術が改良されると期待される。

【０００８】

ＣＤ－ＲＯＭ技術の場合、読取られる情報はビスフェノールＡ（ＢＰＡ）ポリカーボネートのような成形可能な透明プラスチック材料に直接刻まれる。情報はポリマー表面にエンボス加工した浅いピットの形態で記録される。表面は反射性金属膜でコートされ、ピットの位置と長さで表されたデジタル情報は低出力（５ｍＷ）集束レーザービームで光学的に読取られる。ユーザーはディスクから情報（デジタルデータ）を引出すことだけができ、データの変更又は追加は一切できない。つまり、「読取り」は可能であるが、情報の「書込み」や「消去」はできない。

【０００９】

追記型（ＷＯＲＭ）ドライブの動作原理は、集束レーザービーム（２０～４０ｍＷ）を用

いてディスクの薄膜に恒久的な跡を付けることである。情報は、例えば反射率や吸光度のようなディスクの光学的性質の変化として読取られる。こうした変化は様々な形態をとることができ、「ホールバーニング」は蒸発、溶融又は剥離（レーザーアブレーションとも呼ばれる。）による材料（通常はテルルの薄膜）の除去であり、バブル又はピット形成は表面（通常は金属反射体のポリマーオーバーコート）の変形を伴う。

【００１０】

ＣＤ－ＲＯＭ及びＷＯＲＭフォーマットは成功裡に開発され、特定の用途には十分適しているが、コンピューター産業では消去可能な光記録媒体（ＥＯＤ）に関心が集中している。ＥＯＤには、相変化型（ＰＣ）と光磁気型（ＭＯ）の２つのタイプがある。

【００１１】

一般に、非晶質材料がＭＯ記録に用いられており、「グレインノイズ」（つまり、多結晶質薄膜内の結晶粒のランダムな配向に起因する反射光の偏光面の疑似バラツキ）がないので、ＭＯ記録で極めて有利である。ビットの書込みは磁場の存在下でキュリー点Ｔｃ以上に加熱・冷却することで行われ、このプロセスは熱磁気書込みとして知られる。薄膜はまず結晶化温度以上に加熱して結晶化される。大半の材料では、結晶化温度はガラス転移温度に近い。薄膜を短い高出力集束レーザーパルスで加熱すると、薄膜を溶融して非晶質状態にクエンチすることができる。非晶質スポットはデジタル「１」すなわち１ビットの情報を表すことができる。情報の読取りは、同じレーザーを低出力に設定してスキャンし、反射率をモニターすることによって行われる。

【００１２】

ＷＯＲＭ及びＥＯＤ技術の場合、記録層は透明な非干渉性シールド層で環境から隔てられる。かかる「リードスルー」光情報記録用途に選択される材料は、成形性、延性、具体的用途に適した丈夫さ、高温又は高湿度暴露時の変形耐性など個々の物性又はその組合せに卓越していなければならない。かかる材料は、記録デバイスから情報を取出したり追加する際に媒体を通過するレーザー光との干渉が最小限であるべきである。

【００１３】

ＤＶＤや短期又は長期情報保存用の高密度データディスクのような新技術に適合すべく光情報記録媒体における情報記録密度が増大するのに伴って、光情報記録デバイスの透明プラスチック成分に対する設計要件は次第に厳しくなっている。次第に短波長化しつつある現在及び将来の「読取・書込」波長で低い複屈折を示す材料が、光情報記録デバイス分野での多大な研究の対象とされている。

【００１４】

ポリマー材料から成形した製品の複屈折は成分ポリマー鎖の配向及び変形に関連している。複屈折には、ポリマー材料の構造及び物性、ポリマー材料の分子配向の程度、及び加工ポリマー材料の熱応力を始めとする幾つかの原因がある。例えば、成形光学製品の複屈折は、そのポリマー成分の分子構造と、熱応力及びポリマー鎖の配向を生じる可能性のある製造時の加工条件（例えば金型充填及び冷却時に加わる力）とによってある程度定まる。

【００１５】

そこで、ディスクで観察される複屈折は、固有の複屈折を左右する分子構造と、熱応力及びポリマー鎖の配向を生じる可能性のある加工条件とで決まる。具体的には、観察される複屈折は典型的には固有の複屈折に加えて光ディスクなどの製品の成形時に導入された複屈折の関数である。光ディスクで観察される複屈折は、通例、以下で詳しく説明する「面内複屈折」又はＩＢＲと呼ばれる測定値を用いて定量化される。

【００１６】

成形光ディスクでは、ＩＢＲは次の通り定義される。

【００１７】

$$IBR=(n_r-n_\theta)d=\Delta n_{r\theta}d \qquad (3)$$

式中、n_r及びn_θはディスクの円柱座標軸ｒ及びθに沿った屈折率であり、n_rは半径方向に偏光した光ビームで観察される屈折率であり、n_θはディスクの平面に対してアジマス方向に偏光した光の屈折率である。ディスクの厚さはｄで示される。ＩＢＲはデフォー

カスマージンを支配しており、ＩＢＲの低減は機械的補正の不可能な諸問題の軽減につながる。ＩＢＲは最終光ディスクの特性の一つである。ＩＢＲは正式には「リターデーション」と呼ばれ、ナノメートルの単位を有する。

【００１８】

ＤＶＤ記録型及び書換型材料のような高い記録密度が必要とされる用途では、光学製品の製造に用いたポリマー材料の低複屈折及び低吸水率という性質が一段と重要性を増す。高情報記録密度化を達成するには、コンパクトディスクのような光学製品をレーザービームが通過するときの干渉が最小限となるように低い複屈折が必要とされる。

【００１９】

ＤＶＤ記録型及び書換型材料用の材料では、低い面内複屈折（特に好ましくは約±４０ｎｍシングルパス未満）、優れた溝構造複製性（特にスタンパーの約９０％超）及びＢＰＡポリカーボネートに比べて低減した吸水性が必要とされる。

【００２０】

高情報記録密度用途（特にＤＶＤ記録型及び書換型材料）に必要とされる別の重要な特性はディスクの平坦度である。ディスクの平坦度は、射出成形プロセス直後のポリカーボネート基板の平坦度のみならず、高湿度環境暴露時の基板の寸法安定性に依存する。吸湿性が高すぎるとディスクが歪み、転じて信頼性の低下につながることが知られている。ディスクの大部分はポリマー材料からなるので、ディスクの平坦度はポリマー材料の吸水性の低さ及びポリマー材料中への水の拡散速度の低さに依存する。さらに、射出成形での高品質ディスクの生産には、ポリマーが容易に加工できなければならない。

【００２１】

ディスクを切出すことができる幅４～８フィートの連続プラスチックウェブを１０～６０フィート／分のスピードで製造できる連続フィルム押出法によって、光学媒体用向けのディスク用のフィルム及びシートを製造できれば明らかな経済的利点がある。メルトをスロットダイに通して押出し、磨き金属ローラー上に付着させて固化させる押出キャスティング法では低複屈折のフィルムを製造することはできるが、フィルム上面の平滑度は十分でない。一方、極めて均一で表面の滑らかなフィルムを製造するため、第二の磨き金属ロールを追加してその２本のロール間にニップを形成し、プラスチックが固化する際にその両面を圧延する押出カレンダー法が広く用いられている。しかし、剛性ロール間のニップにおける流れは極めて高い応力を誘起し、かかるフィルムは数百～数千ナノメートルのリターデーション値をもつようになる。弾性エラストマー製のカバーを一方のロールに設けて応力の低減したテクスチャー付フィルムが製造されているが、テクスチャーは光学媒体用途には許容できない。

【００２２】

米国特許第３７５６７６０号には、メルトをカレンダーニップに送る際に押出ダイからの押出物の不均一性に適応してこれを滑らかにするため、ゴムでカバーされたローラーにニッケルの単一金属外側スリーブを設けたものを使用することが教示されている。フィルムの応力及び複屈折を制御するためこれを如何に用いるかは開示されていない。さらに、かかるスリーブは脆すぎて実用的でない。

【００２３】

米国特許第５０７６９８７号には、光学品質の押出フィルムを製造するため、フィルムを磨き弾性ローラーと高光沢スチールローラーとの間でカレンダーに付して、高光沢面と艶消し面とを有するフィルムを製造すること、又はその艶消し面をコーティングして両面が高い光沢を有するフィルムを製造することが開示されている。

【００２４】

米国特許第５１４９４８１号には、滑らかにした上側ロールと下側ロールとのロールギャップにシート又はフィルムを押出す際に、上側ロールの温度をプラスチックのガラス転移温度未満とし、下側ロールをプラスチックのシート又はフィルムの可塑状態領域内の温度に維持することが開示されている。

【００２５】

米国特許第５２４２７４２号は、複屈折が５０ｎｍ未満、好ましくは２０ｎｍ未満のシート又はフィルムが開示されている点を除いては、米国特許第５１４９４８１号と同様である。

【００２６】

米国特許第４９２５３７９号には、ポリウレタンの軟化点よりも高い温度で押出及びプレスすることによって、１以上の層がポリウレタン層であるプラスチックシートを製造する方法が開示されている。

【００２７】

米国特許第５２８６４３６号は、米国特許第５２４２７４２号の分割であり、複屈折が５０ｎｍ以下で、表面粗さが小さく、厚さのばらつきの少ないシート又はフィルムがクレームされている。

【００２８】

以上の文献には、本発明の特定の仕上げロールについても、連続押出法による低複屈折・低応力で高度艶出し加工されたフィルム又はシートについても開示されていない。

【特許文献１】

米国特許第３７５６７６０号

【特許文献２】

米国特許第５０７６９８７号

【特許文献３】

米国特許第５１４９４８１号

【特許文献４】

米国特許第５２４２７４２号

【特許文献５】

米国特許第４９２５３７９号

【特許文献６】

米国特許第５２８６４３６号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００２９】

そこで、本発明の一つの目的は、１以上の面が高度に表面艶出し加工された低複屈折・低応力の熱可塑性樹脂フィルム又はシートを製造することである。

【００３０】

本発明の別の目的は、１以上の面が高度に表面艶出し加工された低複屈折・低応力の熱可塑性樹脂フィルム又はシートを製造するための手段を提供することである。

【００３１】

本発明のさらに別の目的は、光学媒体用途に適した低複屈折の透明フィルム又はシートを提供することである。

【００３２】

さらに、本発明のもう一つ別の目的は、高度に表面艶出し加工された低複屈折・低応力の透明熱可塑性樹脂フィルム又はシートを製造する一段階連続押出法を提供することである。

【００３３】

以上その他の目的は本発明に関する以下の説明から明らかとなろう。

【課題を解決するための手段】

【００３４】

本発明は、光学媒体用途向けの熱可塑性樹脂フィルムもしくはシート又は非光学用途向けの不透明フィルムもしくはシートを製造する際の生成物、装置及び方法に関する。高度に表面艶出し加工された低複屈折の熱可塑性樹脂フィルム又はシートを製造するための装置はカレンダーロールスタックを有しており、その１本以上のロールは本発明の製品を得るため特定の新規な構成をしている。また、本発明の生成物を製造する一段階連続押出法の

生成物は、高度艶出し加工された低複屈折・低応力の透明フィルムもしくはシート又は高度艶出し加工された低応力の不透明フィルムもしくはシートである。

【００３５】

意外なことに、今回見出した本発明の新規な構造のカレンダーロールは、内側金属シェル、内側金属シェルを覆う中間弾性エラストマーカバー、及び多層金属スリーブ外側カバーからなる３要素以上のカレンダーロール構造からなる。この多層金属スリーブ外側カバーは２層以上、好ましくは３層の金属スリーブ外側カバーからなる。本発明の新規なカレンダーロール及び対向するカレンダーロールはカレンダーニップ又はギャップを形成し、その間に熱可塑性のフィルム又はシートを連続的に押出す。本方法は、連続フィルム又はシート押出法とも呼ばれる。本明細書で用いる「フィルム」及び「シート」という用語は互換的に用いられ、最終厚さが約０．００１～約０．０６０インチの熱可塑性材料をいうが、最終用途によっては、所望に応じてさらに厚くしてもよい。

【発明を実施するための最良の形態】

【００３６】

本発明は、生成物及び、特に透明又は半透明の光学媒体用途向けの熱可塑性樹脂フィルムを製造するための方法装置からなるが、ここでいう生成物とは、１以上の面が約４マイクロインチ未満の低い粗さを有する高度艶出し加工面である低複屈折・低応力のフィルムをいう。本方法は、熱可塑性樹脂メルトを押出す段階、高温の熱可塑性樹脂メルトを、カレンダーロールのニップ又はギャップに通す段階（ここで、少なくとも１本のカレンダーロールは本発明の仕上げロールであるのが好ましく、対向するカレンダーロールは標準的なクロムめっきスチールロールでよい）、熱可塑性樹脂フィルムをそのガラス転移温度未満の温度に冷却する段階、冷却した熱可塑性樹脂フィルムを、好ましくはそのフィルムをロールに巻き取るための巻取り機に送る段階からなる。この方法及び装置は、かかるフィルムが乗り物、コンピューターハウジング、通信などに用いられる他の用途向けの低応力非光学不透明フィルムの製造にも適している。

【００３７】

１以上の仕上げロールを有するカレンダーロールスタックとして本発明を説明するが、カレンダーロールスタックは本発明の新規な仕上げカレンダーロールを２本以上有していてもよい。本発明の仕上げロールは、内側スチールシェル、内側スチールシェルを覆う中間弾性エラストマーカバー、及び多層金属スリーブ外側カバーからなる複合構造体である。弾性カバーはどんなタイプの弾性カバーでもよいが、通例は、約５０～約１５０デュロメーターの硬度（ショアーＡ）を有する厚さ約１／８～約１インチのシリコーン系ゴムであるが、弾性カバーはＥＰＤＭ（エチレンプロピレンジアミンモノマー）系のゴムであってもよい。弾性中間層は、高複屈折及び高応力の熱可塑性樹脂フィルムを生じかねない流れ誘起応力を大幅に低減するため、弾性カバーが外側多層金属スリーブカバーの変形を許容する程度に弾性であるべきである。弾性カバーは、好ましくは連続使用の最高温度が約６００°Ｆであるべきである。

【００３８】

外側多層金属スリーブは通例全厚が約０．００５～約０．０２０インチであり、その下にある弾性中間カバーに合わせて屈曲することが可能である。外側多層金属スリーブは２層以上のスリーブでよいが、好ましくは３層以上のスリーブである。好ましい３層外側カバーの外層は、好ましくは４マイクロインチ未満、特に２マイクロインチ未満の粗さ、さらには１マイクロインチ未満の粗さの滑らかな仕上がりにまで磨き加工することができる厚さ約０．０００２～約０．００２インチの高密度クロム外層からなるのが好ましい。クロムめっきとクロミウムめっきという用語は互換的に用いられ、酸化可能な金属上に電気分解で堆積させることができるクロムの薄層をいう。０．００２インチ未満のクロム層の厚さは屈曲時の歪みを低減し、そのためクロムは割れたり破損したりしない。金属製多層外側金属スリーブの内層は通例、その製造、取扱い及びローラー上への設置時のスリーブの機械的完全性のため厚さ約０．００２～約０．０１０インチのニッケル又はＭｏｎｅｌ４００（ニッケル６７重量％及び銅３０重量％）のようなニッケル基合金であり、硬度値

が約２２０Ｖｉｃｋｅｒｓであるのが好ましい。ニッケルはその多孔性が低く表面が滑らかであることから、多層外側スリーブの内層として好ましい。外層と内層の間の中央層又は中間層は通例約０．００５～約０．０２０インチの厚さ、好ましくは約０．００１～約０．００５インチの厚さの銅であり、これは比較的軟らかく、延性で可撓性であり、同様に屈曲時にクロム層の歪みを大幅に低減し、破損を防止する。また、クロムとニッケルの双方に良好な接着性も示す。ニッケル又はニッケル基合金は、室温でクロムよりも脆性が低いことから使用される。本発明の新規なローラーは、弾性と磨き面とを同時に提供し、そのため、光学媒体用途に適した高度艶出し加工された低複屈折・低応力のフィルムを製造することができる。

【００３９】

内層が好ましくはニッケル基合金で、外層が好ましくはクロムである２層外側金属スリーブも使用することができる。内層は厚さが約０．０１４インチで、外層は約０．００１５インチの厚さであろう。

【００４０】

本発明の生成物の製造に使用できる熱可塑性材料としては、特に限定されないが、芳香族ポリカーボネート、ポリエステルカーボネートコポリマーのような芳香族ポリカーボネートのコポリマー、これらのブレンド、及びこれらと最終用途に応じた他のポリマーとのブレンドがある。好ましくは熱可塑性材料は芳香族ポリカーボネート樹脂であり、ポリカーボネート樹脂の例は米国特許第４３５１９２０号（援用により本明細書の内容の一部をなす）に記載されている。これらは芳香族ジヒドロキシ化合物と塩化カルボニルの反応で得られる。その他のポリカーボネート樹脂は、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートのようなカーボネート前駆体との反応によって得ることができる。好ましい芳香族ジヒドロキシ化合物は２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン（つまりビスフェノール－Ａ）である。ポリエステルカーボネートは、ジヒドロキシフェノールと、カーボネート前駆体と、テレフタル酸もしくはイソフタル酸又はテレフタル酸とイソフタル酸の混合物のようなジカルボン酸との反応によって得られる。場合により、ある量のグリコールも反応体として使用できる。

【００４１】

本発明を実施することによって製造される透明又は半透明のフィルムは低い複屈折・低い応力を有しており、その１以上の面が高度艶出し加工されている。フィルムのリターデーション値、すなわち複屈折×厚さは１００ｎｍ以下、好ましくは約２０ｎｍ未満、特に約１５ｎｍ未満である。リターデーション値が１００ｎｍを超えると、フィルムは高い複屈折と高い応力値をもつようになるが、これらはいずれも、透明又は半透明の光学用途及び高い応力が許容できない不透明フィルムに適さないので、本発明の最終フィルム生成物として望ましくない。高度艶出し加工された熱可塑性樹脂フィルムの表面は約４マイクロインチ未満の粗さであり、好ましくは約０．５～約２．０マイクロインチの粗さである。また、透明フィルムはヘイズが１％未満である。

【００４２】

本発明の実施によって製造される不透明フィルムは、１以上の面が艶出し加工面である低応力フィルムである。このフィルムは不透明であるので、複屈折は測定できない。しかし、低応力フィルムは、前記のような用途、即ち、オンロード及びオフロード車、コンピューターハウジング、通信装置及びグラフィックスレジストレーション用に低応力の不透明フィルムが要求される他の用途に極めて望ましい。

【００４３】

本発明のフィルムの製造方法は、熱可塑性樹脂をスクリュー押出機に供給し、樹脂をそのガラス転移温度（Ｔｇ）よりも高温に加熱して熱可塑性樹脂の粘稠なメルトを生じせ、粘稠な熱可塑性樹脂メルトを加圧下で押出機のダイオリフィス（一般にスロットである。）に通して溶融熱可塑性樹脂の連続フィルム（押出物）を形成し、押出物を一対のカレンダーロール系のニップ又はギャップに通して最終フィルムを形成することからなる。

【００４４】

好ましくは、カレンダーロールの１本のロールが本発明の複合ロールであり、内側スチールシェル、それを覆う弾性カバー、及びその弾性カバーを覆う多層金属スリーブ外側カバーからなる。

【００４５】

カレンダーロールは垂直に重なったスタック形態で示されているが、カレンダーロールは水平面内、又は垂直の９０°から水平の０°までの任意の角度の平面内にあってもよい。カレンダーロールがある平面の角度は本発明にとって重大なものではない。本発明で重要なことは、本発明の仕上げロールの構造である。

【００４６】

図１は本発明の連続法の概略図であり、本発明で使用する装置は押出機２を有しており、供給ホッパー４を介して熱可塑性樹脂６が押出機２のバレル８に供給される。押出機は熱可塑性樹脂６を溶融するのに十分な温度に加熱され、この温度は熱可塑性樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）を超える温度である。溶融した熱可塑性樹脂はスクリュー９により押出機２を通ってフィルムダイオリフィス１０まで前進させられる。押出された熱可塑性樹脂メルト１１はロール１４と１６によって形成されたニップ又はギャップ１２を通り、ロール１８を回り、プルロール２０を通る。低複屈折・低応力及び高度艶出し加工面を有する仕上がったフィルム２１は巻き取り機２２によりロールコア２４上に巻き取られる。

【００４７】

図２は、本発明の新規な仕上げロールであるロール１４の拡大断面図Ａ－Ａ’である。仕上げロール１４は内側スチールシェル３０、中間弾性カバー２８、及び外側多層スリーブ２６からなる。

【００４８】

図３は、仕上げロール１４、特に多層外側金属スリーブの３要素構造を示すＢ－Ｂ’断面図である。この多層外側金属スリーブは３層外側スリーブとして示して説明するが、３層より少なくても３層より多くてもよい。内側スチールシェル３０は中間弾性カバー２８で覆われており、この中間弾性カバー２８は外側多層スリーブ２６で覆われている。外側多層スリーブ２６は３層からなるものとして示されており、内層３６はニッケルであり得、中間層３４は銅であり得、外層３２はクロムであり得る。

【００４９】

以下の実施例は、上述した本発明の原理を応用する方法を当業者に示すためにのみ挙げるものである。この実施例は特許請求の範囲を限定するものではない。

【実施例１】

【００５０】

本発明に従い、長さ５５インチ、直径１２インチのカレンダーロールを構築した。弾性カバーはシリコーンゴムで、厚さ３／８インチ、硬度７０デュロメーターであった。中間外側多層スリーブは０．００５インチのニッケル、０．００９インチの銅、及び０．００１５インチのクロムであった。クロムは約２～４マイクロインチの表面粗さまで磨いた。ロールの内側シェルはスチールであった。押出したプラスチックはメルトフローインデックスが約６のポリカーボネートであり、慣用の単軸式押出機で慣用のフィルムダイを通して押出した。ラインスピードは１９ｆｐｍ、ニップロードは１００ｐｌｉ、ロール温度は２４５°Ｆ、プルロール振幅は１．６（ウェブ張力に比例）であった。平均リターデーション値１４ｎｍ、標準偏差１．８ｎｍの４－ｆｔ幅、０．０１０インチ厚さのフィルム約２５０００フィートが生成した。比較として、慣用のカレンダー法で製造した厚さ０．０１０インチの艶出しポリカーボネートのような市販の「高品質」仕上げの通例の試料はリターデーションが３２５～５００ｎｍであった。

【００５１】

本発明について詳細に記載し説明してきたが、これらは例示にすぎず、限定のためのものではない。本発明の技術的思想及び技術的範囲は特許請求の範囲によって規定される。

【図面の簡単な説明】

【００５２】

【図１】本発明の熱可塑性樹脂フィルムを製造するためにカレンダー仕上げロールスタックを通して熱可塑性樹脂メルトを押出す押出機を示す概略図である。
【図２】本発明の新規なカレンダーロールの概略拡大断面図Ａ－Ａ’である。
【図３】本発明の新規なカレンダーロールの成分部品の概略拡大断面図Ｂ－Ｂ’である。
【符号の説明】
【００５３】
２　押出機
６　熱可塑性樹脂
１１　熱可塑性樹脂メルト
１２　ニップ又はギャップ
１４　本発明の仕上げロール
２６　外側多層スリーブ
２８　中間弾性カバー
３０　内側スチールシェル
３２　外層
３４　中間層
３６　内層

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
29 August 2002 (29.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/066234 A2

(51) International Patent Classification⁷: B29C 59/04

(21) International Application Number: PCT/US01/47788

(22) International Filing Date:
13 November 2001 (13.11.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/785,390 16 February 2001 (16.02.2001) US

(71) Applicant: GENERAL ELECTRIC COMPANY [US/US]; 1 River Road, Schenectady, NY 12345 (US).

(72) Inventors: BOURNE, Robert Allan; 449 Roosevelt Drive, Mount Vernon, IN 47620 (US). COYLE, Dennis Joseph; 3 Horseshoe Turn, Clifton Park, NY 12065-6742 (US). LILLY, Kenneth Lee; 2415M Fox Sedge Way, West Chester, OH 45069 (US). MORROW, Robert, James, Jr.; 3130 Seibert Lane, Mount Vernon, IN 47620 (US). SCHENK, Brian, Scott; 11909 Rutledge Drive, Evansville, IN 47712 (US). WILDEMAN, Russell Wayne; 1819 Sassafras Drive, Evansville, IN 47712 (US).

(74) Agents: HARRINGTON, E., Mark; Harrington & Smith, LLP, 1809 Black Rock Turnpike, Fairfield, CT 06432-3504 et al. (US).

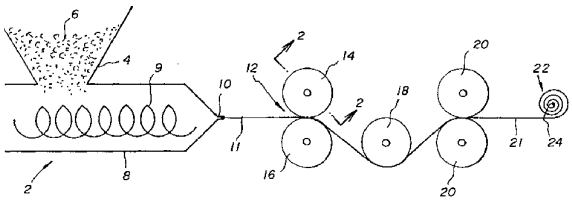
(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: APPARATUS FOR PRODUCING LOW BIREFRINGENCE PLASTIC FILM AND SHEET



(57) Abstract: An apparatus for producing a thermoplastic film having low-birefringent, low stress and at least one polished surface for optical media applications as well as low stress film for non-optical applications using a continuous extrusion process. The apparatus consists of a novel calendering roll in a calendering roll stack wherein, at least one roll consists of an inner steel shell, a resilient covering over the inner steel roll and a multi-layer metal sleeve outer covering of at least two layers. The metal sleeve preferably consists of three layers. The inner layer of the multi-layer outer sleeve is preferably nickel, the intermediate layer is preferably copper and the outer layer is preferably chrome with a highly polished surface. The film produced by the process has a retardation value (birefringence times thickness) of less than about 100 nanometers and a surface roughness of less than about 4 microinches. The process is a continuous extrusion process for producing such film or sheet and does not require any further finishing operations.

WO 02/066234 A2

APPARATUS FOR PRODUCING LOW BIREFRINGENCE PLASTIC FILM AND SHEET

BACKGROUND OF THE INVENTION

The invention relates to an apparatus for producing low-birefringent and/or low stress plastic film or sheet having a high surface-polish and is suitable for optical media applications as well as low stress film for non optical applications either one using a continuous extrusion process. Optical media applications include such items as compact discs (CD), digital video discs (DVD), liquid crystal displays (LCD) or any other optical media applications which require a transparent substrate with low birefringence low stress and a high surface-polish. Non optical applications using low stress film or sheet for use in such applications as automobile dash board overlays or other uses for opaque film or sheet which require tight graphics registration. Birefringence is not measurable in opaque film or sheet.

More particularly, this invention relates to a particular calendering or process finishing roll stack wherein the structure of at least one of the finishing rolls is comprised of an inner steel shell, a resilient covering thereover and a multi layer metal sleeve outer covering. Film or sheet produced using the roll structure of this invention has low-birefringence, low stress and is highly polished on at least one surface i.e. a surface having a low roughness of 4 microinches or less which film or sheet is suitable for optical media applications or opaque film or sheet for such other non optical applications. Such film or sheet is produced in a one step continuous extrusion process.

Currently, polycarbonate is used as the polymeric material for optical media applications such as CD's and are made by injecting molding. The process is relatively slow and expensive. In addition, it is difficult to produce CD's of very low-birefringence which will be required to reach higher data densities in the future. CD's currently produced today have a retardation value of 25 - 30 nm. (nanometers), which is birefringence times thickness. Stress and birefringence are inherent in injection

molding CD's because the melt starts to solidify on the inside mold wall as the mold is filling, and then additional melt is forced into the mold cavity to compensate for shrinkage of the disc as it solidifies. In opaque film or sheet, birefringence is not measurable but low stress is wanted for applications in vehicles, computer housings, etc. that require tight (0.4mm/MAX) graphics registration.

Birefringence is defined as the difference between the refractive indices along two perpendicular directions as measured with polarized light along these directions. It results from molecular orientation, and the measurement of birefringence is the most common method of characterising polymer orientation. It is determined by measurement of the retardation distance by either a compensation or a transmission method. Positive birefringence results when the principal optic axis lies along the chain; negative birefringence when transverse to the chain. In cartesian coordinates there are three birefringences, two being independent. Thus $\Delta xy = n_x - n_y$, the differences in refractive indices along the x and y axes. Uniaxial orientation only requires one of these to describe the orientation. Therefore, in order to obtain a uniform homogeneous polycarbonate, the lower the birefringence (the differences between the refractive indices) the more homogeneous the polymer composition of the product and thus the more uniform properties of the product. This is critical, particular on CD's, DVD's or LCD wherein the Laser read out must have minimal or zero distortion. The lower birefringence, the less is the variation in polymer homogeninity and Laser distortion.

Another parameter for optical materials is Cg which is the stress-optical coefficient of material in the glassy state. It can be measured with a molded part such as a small bar or disc. Birefringence can be measured by the method described above. When a stress is applied to the bar, the birefringence will change by an amount B. The stress-optical coefficient, which has units of Brewsters, is given by:

$$B = Cg\,\delta$$

The stress-optical coefficient (Cg) should be less than or equal to about 70 Brewsters.

Improvements in optical data storage media, including increased data storage density, are highly desirable, and achievement of such improvements is expected to improve well established and new computer technology such as read only (ROM), write once, rewritable, digital versatile and magneto-optical (MO) disks.

In the case of CD ROM technology, the information to be read is imprinted directly into a moldable, transparent plastic material, such as bisphenol A (BPA) polycarbonate. The information is stored in the form of shallow pits embossed in a polymer surface. The surface is coated with a reflective metallic film, and the digital information, represented by the position and length of the pits, is read optically with a focused low power (5mW) laser beam. The user can only extract information (digital data) from the disk without changing or adding any data. Thus, it is possible to "read" but not to "write" or "erase" information.

The operating principle is a write once read many (WORM) drive is to use a focused laser beam (20-40mW) to make a permanent mark on a thin film on a disk. The information is then read out as a change in the optical properties of the disk, e.g., reflectivity or absorbance. These changes can take various forms: "hole burning" is the removal of material, typically a thin film of tellurium, by evaporation, melting or spalling (sometimes referred to as laser ablation); bubble or pit formation involves deformation of the surface, usually of a polymer overcoat of a metal reflector.

Although the CD-ROM and WORM formats have been successfully developed and are well suited for particular applications, the computer industry is focusing on erasable media for optical storage (EODs). There are two types of EODs: phase change (PC) and magneto-optic (MO).

Generally, amorphous materials are used for MO storage and have a distinct advantage in MO storage as they do not suffer from "grain noise", spurious variations in the plane of polarization of reflected light caused by randomness in the orientation of grains in a polycrystalline film. Bits are written by heating above the Curie point, T_c, and cooling in the presence of a magnetic field, a process known as

thermomagnetic writing. In the phase-change material, information is stored in regions that are different phases, typically amorphous and crystalline. The film is initially crystallized by heating it above the crystallization temperature. In most of these materials, the crystallization temperature is close to the glass transition temperature. When the film is heated with a short, high power focused laser pulse, the film can be melted and quenched to the amorphous state. The amorphized spot can represent a digital "1" or a bit of information. The information is read by scanning it with the same laser, set at a lower power, and monitoring the reflectivity.

In the case of WORM and EOD technology, the recording layer is separated from the environment by a transparent, non-interfering shielding layer. Materials selected for such "read through" optical data storage applications must have outstanding physical properties, such as moldability, ductility, a level of robustness compatible with particular use, resistance to deformation when exposed to high heat or high humidity, either alone or in combination. The materials should also interfere minimally with the passage of laser light through the medium when information is being retrieved from or added to the storage device.

As data storage densities are increased in optical data storage media to accommodate newer technologies, such as DVD and higher density data disks for short or long term data archives, the design requirements for the transparent plastic component of the optical data storage devices have become increasingly stringent. Materials displaying lower birefringence at current, and in the future progressively shorter "reading and writing" wavelengths have been the object of intense efforts in the field of optical data storage devices.

Birefringence in an article molded from polymeric material is related to orientation and deformation of its constituent polymer chains. Birefringence has several sources, including the structure and physical properties of the polymer material, the degree of molecular orientation in the polymer material and thermal stresses in the processed polymer material. For example, the birefringence of a molded optical article is determined, in part, by the molecular structure of its constituent

polymer and the processing conditions, such as the forces applied during mold filling and cooling, used in its fabrication which can create thermal stresses and orientation of the polymer chains.

The observed birefringence of a disk is therefore determined by the molecular structure, which determines the intrinsic birefringence, and the processing conditions, which can create thermal stresses and orientation of the polymer chains. Specifically, the observed birefringence is typically a function of the intrinsic birefringence and the birefringence introduced upon molding articles, such as optical disks. The observed birefringence of an optical disk is typically quantified using a measurement termed "in-plane birefringence" or IBR, which is described more fully below.

For a molded optical disk, the IBR is defined as:

$$IBR=(n_r - n_\theta)d=\Delta n_{r\theta}d \quad (3)$$

where n_r and n_θ are the refractive indices along the r and θ cylindrical axes of the disk; n_r is the index of refraction seen by a light beam polarized along the radial direction, and n_θ is the index of refraction for light polarized azimuthally to the plane of the disk. The thickness of the disk is given by d. The IBR governs the defocusing margin, and reduction of IBR will lead to the alleviation of problems which are not correctable mechanically. IBR is a property of the finished optical disk. It is formally called a "retardation" and has units of nanometers.

In applications requiring higher storage density, such as DVD recordable and rewritable material, the properties of low birefringence and low water absorption in the polymer material from which the optical article is fabricated become even more critical. In order to achieve higher data storage density, low birefringence is necessary so as to minimally interfere with the laser beam as it passes through the optical article, for example a compact disk.

Materials for DVD recordable and rewritable material require low in-plane birefringence, in particular preferably less than about +/- 40 nm single pass; excellent

replication of the grooved structure, in particular greater than about 90% of stamper; and reduced water uptake as compared to BPA polycarbonate.

Another critical property needed for high data storage density applications, in particular DVD recordable and rewritable material, is disk flatness. The disk flatness is dependent upon the flatness of the polycarbonate substrate immediately after the injection molding process as well as the dimensional stability of the substrate upon exposure to high humidity environments. It is known that excessive moisture absorption results in disk skewing which in turn leads to reduced reliability. Since the bulk of the disk is comprised of the polymer material, the flatness of the disk depends on the low water solubility and low rate of water diffusion into the polymeric material. In addition, the polymer should be easily processed in order to product high quality disks through injection molding.

There is a distinct economic advantage of producing said film and sheet for discs for optical media applications via a continuous film extrusion process, whereby a continuous plastic web of 4 –8 feet wide could be produced at speeds of 10-60 feet/minute from which discs could be cut out. Extrusion casting, where a melt is extruded through a slot die and deposited on a polished metal roller to solidify, can produce low -birefringence films but the top surface of the film is not smooth enough. Extrusion calendering, on the other hand, whereby a second polished metal roll is added to form a nip between the two rolls to squeeze the plastic on both sides as is solidifies, is widely used to produce very uniform and smooth-surface films. However, the flow in the nip between rigid rolls induces very high stresses and such films have retardation values of hundreds to thousands of nanometers. A resilient elastomeric cover has been put on one of the rolls to produce textured films that have lower stress, but the texture is unacceptable for optical media applications.

U.S. Patent 3,756, 760 teaches the use of a single metal outer sleeve of nickel over a rubber-covered roller to accommodate and smooth the non-uniformity of the extrudate from an extrusion die upon delivering melt to the calendering nip. It does

not disclose how to use this to control stress in the film and birefringence. In addition, such a sleeve is too fragile to be of practical use.

U.S. Patent 5,076,987 discloses producing optical quality extrusion film by calendering the film between a ground elastic roller and a high gloss steel roller to produce a film having a high gloss surface and a matte surface, or producing a film having a high gloss on both surfaces, by coating the matte surface.

U.S. Patent 5,149,481 discloses extruding a sheet or film into the roll gap of a smoothed upper roll and a lower roll wherein the temperature of the upper roll is below the glass transition temperature of the plastic and the lower roll is maintained at a temperature in the plastic state domain of the plastic sheet or film.

U.S. Patent 5,242,742 is similar to U.S. Patent 5,149,481 except that it discloses a sheet or film having a birefringence of less than 50 nm and preferably less than 20 nm.

U.S. Patent 4,925,379 discloses a process for producing a plastic sheet, wherein at least one layer is a polyurethane layer, by extrusion and pressing at a temperature higher than the softening point of the polyurethane.

U.S. Patent 5,286,436 is a division of U.S. Patent 5,242,742 and claims a sheet or film having a birefringence equal to or less than 50 nm, a low surface roughness and low variation in thickness.

All of the above references do not disclose or teach the particular finishing roll of the instant invention or a low birefringence, low stress highly polished film or sheet by a continuous extrusion process.

Accordingly, it is an object of this invention to produce a low birefringence, low stress, highly surface polished thermoplastic film or sheet on at least one surface thereof.

Another object of this invention is to provide means for producing a low birefringence, low stress, highly surface polished thermoplastic film or sheet on at least one surface thereof.

Still another object of this invention is provide a low birefringence transparent film or sheet suitable for optical media applications.

Yet, another object of the invention is to provide a one step continuous extrusion process for producing a low birefringence, low stress, highly surface polished transparent thermoplastic film or sheet.

These and other objects will become apparent from the following description of this invention.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention is directed to products, apparatus and process for preparing thermoplastic film or sheet for optical media applications or non optical applications in the case of opaque film or sheet. The apparatus for producing a low birefringence, highly surface polished thermoplastic film or sheet comprises a calendering roll stack wherein at least one roll being of a particular novel construction in order to produce the product of this invention as well as a one step continuous extrusion process for producing the product of this invention which product is a low birefringence, low stress, highly polished transparent film or sheet or a low stress highly polished opaque film or sheet.

It has been surprisingly discovered that the novel structure of the calendering roll of this invention comprises at least a three component calendering roll structure comprised of an inner metal shell, an intermediate resilient elastomeric cover over the inner metal shell and a multi-layer metal sleeve outer covering. The multi-layer metal sleeve outer covering comprises at least two layers and preferably a three layer metal sleeve outer covering. The novel calendering roll of this invention and an opposing calendering roll form a calendering nip or gap through which thermoplastic film or

sheet is continuously extruded. This process is also known as a continuous film or sheet extrusion process. As used herein, the terms "film" and "sheet" are used interchangeably and refer to thermoplastic material having a final thickness of about 0.001 to about 0.060 inches but may be thicker, if so desired, depending on the final application.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a schematic view of an extruder illustrating the extrusion of a thermoplastic melt through a calendering finishing roll stack for producing the thermoplastic film of this invention.

Fig. 2 is an enlarged sectional schematic section A-A'of the novel calendering roll of this invention.

Fig. 3 is an enlarged sectional schematic section B-B' of the component parts of the novel calendering roll of the invention.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention comprises products, and process apparatus for producing thermoplastic film particularly for transparent or translucent optical media applications wherein the product is a film of low birefringence, low stress and a highly polished surface on at least one surface thereof having a low roughness of less than about 4 microinches. The process comprises the steps of extruding a thermoplastic melt, passing the hot thermoplastic melt through the nip or gap of calendering rolls wherein at least one calendering roll is preferably the finishing roll of this invention, and the opposing calendering roll maybe a standard chrome plated steel roll, cooling the thermoplastic film to below its glass transition temperature and forwarding the cooled thermoplastic film, preferably, to a winder for winding the film in a roll. The process and apparatus are also suitable for producing low stress non optical opaque film for other applications wherein such film is used in vehicles, computer housings, telecommunications, etc.

While the invention is described as at least one finishing roll of a calendering roll stack, the calendering roll stack may be comprised of at least two of the novel finishing calendering rolls of this invention. The finishing roll of this invention is a multi component structure comprised of an inner steel shell, an intermediate resilient elastomeric covering over the inner steel shell and a multi layer metal sleeve outer covering. The resilient covering may be any type of resilient covering but is typically a silicone based rubber of about 1/8 inch to about 1 inch in thickness nay have a hardness of about 50 to about 150 durometer (Shore A), or the resilient covering may be an EPDM (ethylene propylene diamine monomer) based rubber. The resilient intermediate layer should be resilient to the extent that the resilient cover allows deformation of the outer multi-layer metal sleeve covering in order to greatly reduce the flow-induced stress which would lead to high birefringence and high stress thermoplastic film. The resilient covering should preferably have a maximum temperature rating for continuous use of about 600° F.

The outer multi-layer metal sleeve is typically about 0.005 inches to about 0.020 inches in total thickness which permits flexing to match the resilient intermediate cover underneath. The outer multi-layer metal sleeve may be a two or more layer sleeve but is preferably at least a three layer sleeve. The outer layer of the preferably three-layer outer covering preferably comprises a high density chrome outer layer of about 0.0002 to about 0.002 inches thick that can be polished to a smooth finish preferably a roughness of less than 4 microinches and more particularly less than 2 microinches and even more particularly less than 1 mircro-inch roughness. Chrome plating and chromium plating are used interchangeably to describe a thin layer of chromium which may be deposited by electrolysis on an oxidizable metal. The chrome layer thickness of less than 0.002 inch reduces the strain during flexing so the chrome will not crack and fail. The inner layer of the metal multi-layer outer metal sleeve is typically nickel or nickel based alloy such as Monel 400, which is 67 weight % nickel and 30 weight % copper, of about 0.002 to about 0.010 inches thick for mechanical integrity of the sleeve during it's manufacturing, handling and installation on the roller and preferably has a hardness rating of about 220 Vickers.

Nickel is preferred for the inner layer of the multi-layer outer sleeve because of its low porosity and smooth surface. The middle layer or intermediate layer between the outer and inner layer thereof is typically copper of about 0.005 to about 0.020 inches thick and preferably about 0.001 to about 0.005 inches thick, which is relatively soft, ductile and flexible which also greatly reduces the strain on the chrome layer during flexing and prevents failure. It also exhibits good adhesion to both chrome and nickel. Nickel or nickel based alloys are employed as they are less brittle than chrome at room temperature. The novel roller of this invention provides both resiliency and surface polish at the same time and thus is able to produce low birefringence, low stress, highly polished film suitable for optical media applications.

A two layer outer metal sleeve may also be employed wherein the inner layer is preferably a nickel based alloy and the outer layer is preferably chrome. The inner layer would have thickness of about 0.014 inches and the outer layer of about 0.0015 inches thick.

The thermoplastic material that may be employed in producing the product of this invention, includes without limitation, aromatic polycarbonate, copolymers of an aromatic polycarbonate such as polyester carbonate copolymer, blends thereof, and blends thereof with other polymers depending on the end use application. Preferably the thermoplastic material is an aromatic polycarbonate resin and examples of polycarbonate resins are described in U.S. Patent 4,351, 920 which is incorporated herein by reference. They are obtained by the reaction of an aromatic dihydroxy compound with a carbonyl chloride. Other polycarbonate resins may be obtained by the reaction of an aromatic dihydroxy compound with a carbonate precursor such as a diaryl carbonate. A preferred aromatic dihydroxy compound is 2,2-bis(4-hydroxy phenyl) propane (i.e. Bisphenol-A). The polyester carbonate is obtained by the reaction of a dihydroxy phenol, a carbonate precursor and dicarboxylic acid such as terephthalic acid or isophthalic acid or a mixture of terephthalic and isophthalic acid. Optionally, an amount of a glycol may also be used as a reactant.

The transparent or translucent film produced by the practice of the invention has a low birefringence, a low stress and is highly polished on at least one surface thereof. The retardation value of the film i.e. birefringence times thickness is 100 nm or less and is preferably less than about 20 nm and more particularly less than about 15 nm. If the retardation value is over 100 nm the film has a high birefringence and a high stress value both of which are not wanted in the final film product of this invention since it would not be suitable for transparent or translucent optical applications and for opaque films where high stress is unacceptable. The surface of the highly polished thermoplastic film is less than about 4 microinches in roughness and preferably about 0.5 to about 2.0 microinchs in roughness. The transparent film also has less than 1% haze.

Opaque films produced in the practice of this invention are low stress films having a polished surface on at least one surface thereof. Since the films are opaque, birefringence is not measurable. However, low stress film is greatly desired for such applications as recited above, namely, on road and off road vehicles, computer housings, telecommunication equipment and such other application requiring low stress opaque film for graphics registration.

The process of producing the film of this invention comprises feeding a thermoplastic resin to a screw extruder, heating the resin to above its glass transition temperature (Tg) producing a viscous melt of thermoplastic resin, passing the viscous thermoplastic melt under pressure through the die orifice of the extruder which die orifice is generally a slot forming a continuous film of molten thermoplastic resin (extrudate), passing the extrudate through the nip or gap of a pair of a calendering roll system to form the finished film.

Preferably one roll of the calendering rolls is the multi component roll of this invention and is comprised of an inner steel shell, a resilient covering thereover and a multi-layer metal sleeve outer covering over the resilient covering.

While the calendering rolls are shown in a vertical stacking configuration, the calendering rolls may lie in a horizontal plane or in a plane at any angle of from 90° vertical to 0° horizontal. The angle of the plane at which the calendering rolls lie is not critical to the invention. The criticality of this invention lies in the structure of the finishing roll of this invention.

Fig. 1 is a schematic drawing of the continuous process of this invention and the apparatus employed herein illustrating extruder 2 with feed hopper 4 and through which thermoplastic resin 6 is fed to barrel 8 of extruder 2. The extruder is heated to a temperature sufficient to melt thermoplastic resin 6 which temperature is above the glass transition temperature (Tg) of the thermoplastic resin. The melted thermoplastic resin is advanced through extruder 2 by screw 9 to film die orifice 10. The extruded thermoplastic melt 11 is passed through nip or gap 12 formed by rolls 14 and 16, around roll 18 through pull rolls 20. Finished film 21, having a low birefringence, low stress and a highly polished surface, is wound on to roll core 24, by winder 22.

Fig. 2 is an enlarged cross sectional view A-A' of roll 14 which is the novel finishing roll of this invention. Finishing roll 14 comprises inner steel shell 30, intermediate resilient cover 28 and outer multi-layer sleeve 26.

Fig. 3 is cross section of B-B' illustrating the three component structure of finishing roll 14 and in particular the multi-layer outer metal sleeve. While the multi-layer outer metal sleeve is illustrated and described as a three layer outer sleeve, it may consist of less than three or more than three layers. Inner steel shell 30 is covered by intermediate resilient cover 28, which is covered by outer multi-layer sleeve 26. Outer multi-layer sleeve 26 is illustrated as consisting of three layers, inner layer 36, which may be nickel, intermediate layer 34, which may be copper, and outer layer 32, which may be chrome.

The following example is provided merely to show one skilled in the art how to apply the principals of this invention as discussed herein. This example is not intended to limit the scope of the claims appended to this invention.

EXAMPLE I

A 55-inch long by 12-inch diameter calendering roll was constructed according to the present invention. The resilient cover was silicone rubber, 3/8-inch thick and 70 durometer hardness. The intermediate outer multi-layer sleeve was 0.005 inches of nickel, 0.009 inches of copper, and 0.0015 inches of chrome. The chrome was polished to approximately 2 - 4 microinch surface roughness. The inner shell of the roll was steel. The plastic extruded was polycarbonate of a melt flow index of approximately 6, extruded by a conventional single-screw extruder through a conventional film die. Line speed was 19 fpm, nip load was 100 pli, roll temperature 245°f and pull roll amps 1.6 (proportional to web tension). Approximately 25,000 feet of 4-ft wide 0.010 inch thick film was produced having an average retardation value of 14 nm and a standard deviation of 1.8 nm. For comparison, typical samples of commercial "high quality" polish, such as polished polycarbonate 0.010 inches thick, produced by the conventional calendering process have retardations of 325-500 nm.

Although the present invention has been described and illustrated in detail, it is clearly understood that the same is by way of illustration and example only and is not to be taken by way of limitation; the spirit an scope of the present invention being limited only in terms of the appended claims.

WHAT IS CLAIMED

1. A low birefringence and low stress transparent or translucent thermoplastic film which is highly polished on at least one surface which film is suitable for optical media applications and which film has a retardation value of less than about 100 nanometers and wherein the highly polished surface has a roughness of less than about 4 microinches.

2. The thermoplastic film of claim 1, wherein the thermoplastic film has a thickness of about 0.001 to about 0.060 inches.

3. The thermoplastic film of claim 1 wherein both surfaces of the thermoplastic film are highly polished.

4. The thermoplastic film of claim 1, wherein the thermoplastic film is an aromatic polycarbonate film prepared from Bisphenol-A

5. The thermoplastic film of claim 1, wherein the retardation value is less than about 20 nm.

6. The thermoplastic film of claim 1, wherein at least one highly polished surface has a roughness of about 0.5 to about 2.0 microinches.

7. A low stress opaque thermoplastic film for non optical applications wherein the thermoplastic film has at least one highly polished surface having a roughness of less than 4 microinches.

8. The thermoplastic film of claim 7 wherein the film has a thickness of about 0.001 to about 0.060 inches.

9. The thermoplastic film of claim 7 wherein at least one highly polished surface has a roughness of about 0.5 to about 2.0 microinches.

10. The thermoplastic film of claim 7 wherein both surfaces of the thermoplastic film are highly polished.

11. A continuous film extrusion process for producing a transparent or translucent thermoplastic film for optical media applications having a low birefringence, low stress and wherein at least one surface of the film has a roughness of less than about 4 microinches and a retardation value of less than about 100 nanometers, which process comprises the steps of extruding a molten thermoplastic film, passing the molten thermoplastic film through an opening between two opposing calendering rolls wherein at least one calendering roll is a finishing roll and subsequently cooling the hot thermoplastic film to a temperature below its solidification temperature of the thermoplastic film, said finishing roll is a multi component structure comprised of an inner steel shell, an intermediate resilient covering over the inner steel and a metal layer metal sleeve outer covering comprised of at least two layers.

12. The process of claim 11, wherein the cooled thermoplastic film has a thickness of about 0.001 to about 0.060 inches.

13. The process of claim 11 wherein at least one surface of the thermoplastic film has a roughness of about 0.5 to about 2.0 microinches.

14. The process of claim 11 wherein the thermoplastic film produced thereby is an opaque thermoplastic film for non optical media applications.

15. The process of claim 11 wherein the 2 opposing calendering rolls are finishing rolls used to produce a thermoplastic film of low birefringence, low stress and wherein both surfaces of the thermoplastic film have a roughness of less than about 4 microinches.

16. The process of claim 15 wherein both surfaces of the thermoplastic film have a roughness of about 0.5 to about 2.0 microinches.

17. The finishing roll of claim 11 wherein the structure comprises an inner metal shell and an outer multi layer metal sleeve of at least two layers and having interdisposed there between an intermediate resilient cover over said inner metal shell.

18. The finishing roll of claim 17, wherein the intermediate resilient cover has sufficient resiliency to allow for deformation of the surface of the outer multi-layer metal sleeve in order to reduce flow induced stress in the thermoplastic film, said resilient cover having a hardness of about 50 to about 150 durometers.

19. The finishing roll of claim 17 wherein the outer multi-layer metal sleeve is capable of flexing to match the intermediate resilient cover.

20. The finishing roll of claim 17, wherein the outer layer of the multi-layer metal sleeve is capable of being polished to a surface roughness of less than about 4 microinches and is capable of flexing without failing.

21. The finishing roll of claim 17, wherein the inner layer of the multi-layer outer metal sleeve is comprised of nickel.

22. The finishing roll of claim 17, wherein the outer metal layer of the multi-layer outer metal sleeve is comprised of chrome.

23. The finishing roll of claim 17 wherein the multi-layer outer metal sleeve is comprised of 3 layers.

24. The finishing roll of claim 23 wherein the 3 layer outer metal sleeve is comprised of an inner layer comprised of nickel, an intermediate layer comprised of copper and an outer layer comprised of chrome.

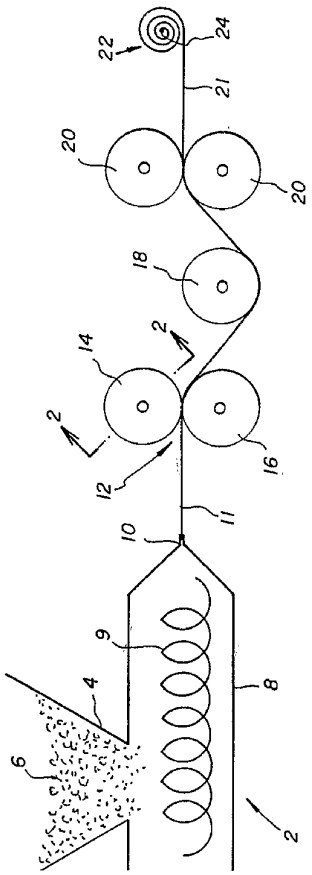


FIG. 1

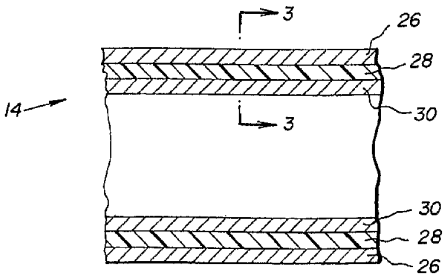


FIG. 2

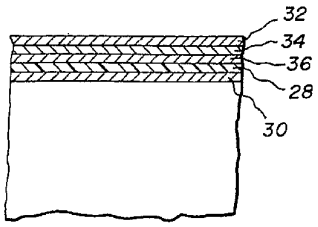


FIG. 3

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
29 August 2002 (29.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/066234 A3

(51) International Patent Classification⁷: B29C 59/04, 43/46

(21) International Application Number: PCT/US01/47788

(22) International Filing Date:
13 November 2001 (13.11.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/785,390 16 February 2001 (16.02.2001) US

(71) Applicant: **GENERAL ELECTRIC COMPANY** [US/US]; 1 River Road, Schenectady, NY 12345 (US).

(72) Inventors: **BOURNE, Robert Allan**; 449 Roosevelt Drive, Mount Vernon, IN 47620 (US). **COYLE, Dennis Joseph**; 3 Horseshoe Turn, Clifton Park, NY 12065-6742 (US). **LILLY, Kenneth Lee**; 2415M Fox Sedge Way, West Chester, OH 45069 (US). **MORROW, Robert, James, Jr.**; 3130 Seibert Lane, Mount Vernon, IN 47620 (US). **SCHENK, Brian, Scott**; 11909 Rutledge Drive, Evansville, IN 47712 (US). **WILDEMAN, Russell Wayne**; 1819 Sassafras Drive, Evansville, IN 47712 (US).

(74) Agents: **HARRINGTON, E., Mark**; Harrington & Smith, LLP, 1809 Black Rock Turnpike, Fairfield, CT 06432-3504 et al. (US).

(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

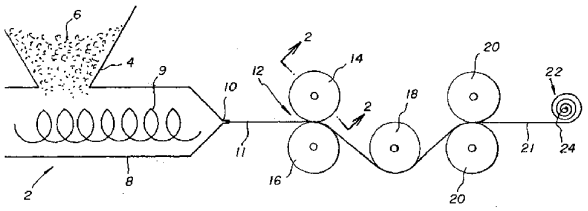
(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— *with international search report*

(88) Date of publication of the international search report:
30 January 2003

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: APPARATUS FOR PRODUCING LOW BIREFRINGENCE PLASTIC FILM AND SHEET



(57) Abstract: An apparatus for producing a thermoplastic film (21) having low-birefringent, low stress and at least one polished surface for optical media applications as well as low stress film for non-optical applications using a continuous extrusion process. The apparatus consists of a novel calendering roll (14) in a calendering roll stack (14, 16) wherein, at least one roll (14) consists of an inner steel shell (30), a resilient covering (28) over the inner steel roll (30) and a multi-layer metal sleeve outer covering (26) of at least two layers (36, 34, 32). The metal sleeve preferably consists of three layers (36, 34, 42). The inner layer (36) of the multi-layer outer sleeve (26) is preferably nickel, the intermediate layer (34) is preferably copper and the outer layer (32) is preferably chrome with a highly polished surface. The film produced by the process has a retardation value (birefringence times thickness) of less than about 100 nanometers and a surface roughness of less than about 4 microinches. The process is a continuous extrusion process for producing such film or sheet and does not require any further finishing operations.

WO 02/066234 A3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No
PCT/US 01/47788

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B29C59/04 B29C43/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B29C D21G B21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 916 475 A (GEN ELECTRIC) 19 May 1999 (1999-05-19)	1-10
Y	page 2, line 21-24 page 3, line 4 - line 7 page 3, line 22, paragraph 18 - line 27	11-16
X	EP 0 999 031 A (ROHM & HAAS) 10 May 2000 (2000-05-10) column 14, line 46 - line 50 column 15, line 25 - line 31	1-10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 191 (M-1245), 8 May 1992 (1992-05-08) & JP 04 027522 A (TORAY IND INC), 30 January 1992 (1992-01-30) abstract	1

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C. [X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 September 2002	09.10.02
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Attalla, G

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No
PCT/US 01/47788

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 240 666 A (LEHMANN ROLF ET AL) 31 August 1993 (1993-08-31)	17-22
Y	column 5, line 32 - line 36 column 5, line 48 - line 50 column 6, line 47 - line 59 column 6, line 64 -column 7, line 8; figure 1	11-16
A	EP 0 716 911 A (TAISEI KAKO CO) 19 June 1996 (1996-06-19) page 4, line 20 - line 22; figure 1B	17
A	EP 0 165 750 A (BRUMMER M MASCH & WERKZEUGBAU) 27 December 1985 (1985-12-27) page 2, line 17 -page 3, line 6	17
A	US 3 503 242 A (POLAKOWSKI NATALIS H) 31 March 1970 (1970-03-31) column 1, line 31 - line 35 column 2, line 58 - line 70	17

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 01/47788

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (1)) (July 1998)

International Application No. PCT/US 01 47788

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1-10

Film having optical retardation and surface roughness within a specified range.

2. Claims: 11-24

Extrusion and calendering process for obtaining a thermoplastic film with specified optical retardation and surface roughness and finishing roll for use in such a process.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intern al Application No
PCT/US 01/47788

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)			Publication date
EP 0916475	A	19-05-1999	CN	1220207	A	23-06-1999
			EP	0916475	A1	19-05-1999
			JP	11227043	A	24-08-1999
			SG	75890	A1	24-10-2000
EP 0999031	A	10-05-2000	US	6270863	B1	07-08-2001
			CN	1253067	A	17-05-2000
			EP	0999031	A2	10-05-2000
			JP	2000141454	A	23-05-2000
			TW	452538	B	01-09-2001
JP 04027522	A	30-01-1992	NONE			
US 5240666	A	31-08-1993	CH	682893	A5	15-12-1993
			AT	143429	T	15-10-1996
			CA	2086007	A1	04-11-1992
			DE	4125613	A1	05-11-1992
			DE	4126232	A1	12-11-1992
			DE	59207239	D1	31-10-1996
			WO	9219809	A1	12-11-1992
			EP	0537315	A1	21-04-1993
			FI	921554	A	04-11-1992
			FI	925440	A	30-11-1992
			IT	1255300	B	31-10-1995
			US	5393290	A	28-02-1995
EP 0716911	A	19-06-1996	CA	2165267	A1	17-06-1996
			EP	0716911	A2	19-06-1996
			JP	8224772	A	03-09-1996
			US	5952017	A	14-09-1999
EP 0165750	A	27-12-1985	DE	3421800	C1	17-04-1986
			BR	8502802	A	18-02-1986
			EP	0165750	A2	27-12-1985
			JP	61043526	A	03-03-1986
US 3503242	A	31-03-1970	NONE			

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI	テーマコード（参考）
// Ｂ２９Ｋ 69:00	Ｂ２９Ｃ 47/04	
Ｂ２９Ｌ 7:00	Ｂ２９Ｃ 47/14	
Ｂ２９Ｌ 9:00	Ｇ０２Ｂ 1/04	
Ｂ２９Ｌ 11:00	Ｂ２９Ｋ 69:00	
	Ｂ２９Ｌ 7:00	
	Ｂ２９Ｌ 9:00	
	Ｂ２９Ｌ 11:00	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 ボーン，ロバート・アラン
アメリカ合衆国、４７６２０、インディアナ州、マウント・バーノン、ルーズベルト・ドライブ、４４９番
(72)発明者 コイル，デニス・ジョセフ
アメリカ合衆国、１２０６５－６７４２、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、ホースシュー・ターン、３番
(72)発明者 リリー，ケネス・リー
アメリカ合衆国、４５０６９、オハイオ州、ウエスト・チェスター、フォックス・セッジ・ウェイ、２４１５エム（番地なし）
(72)発明者 モロウ，ロバート・ジェームズ，ジュニア
アメリカ合衆国、４７６２０、インディアナ州、マウント・バーノン、シーバート・レーン、３１３０番
(72)発明者 シェンク，ブライアン・スコット
アメリカ合衆国、４７７１２、インディアナ州、エバンスビル、ラトレッジ・ドライブ、１１９０９番
(72)発明者 ワイルドマン，ラッセル・ウェイン
アメリカ合衆国、４７７１２、インディアナ州、エバンスビル、サッサフラス・ドライブ、１８１９番

Ｆターム(参考) 4F204 AA28 AF14 AG01 AG21 AG26 AH79 FA06 FB02 FN01 FN06 FN11 FQ31
4F207 AA28 AF14 AG01 AG03 AH79 AR12 AR13 KA01 KA17 KB22 KK65 KM16
5D029 KA07 LA03 LB07 LC07 LC08 LC14