

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780009123.X

[51] Int. Cl.

B29C 41/26 (2006.01)

B29C 41/50 (2006.01)

B29K 1/00 (2006.01)

B29L 7/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009年4月1日

[11] 公开号 CN 101400494A

[22] 申请日 2007.3.13

[21] 申请号 200780009123.X

[30] 优先权

[32] 2006.3.15 [33] JP [31] 071455/2006

[86] 国际申请 PCT/JP2007/055581 2007.3.13

[87] 国际公布 WO2007/119436 英 2007.10.25

[85] 进入国家阶段日期 2008.9.16

[71] 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 浜本伸夫 下河内太郎 铃木祐次

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 陈平

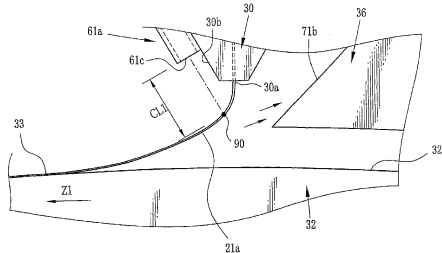
权利要求书 2 页 说明书 30 页 附图 4 页

[54] 发明名称

用于膜生产的溶液流延方法和溶液流延设备

[57] 摘要

将涂料(21)从流延模(30)流延到移动的流延鼓(32)上。所述涂料在所述流延模和所述流延鼓之间形成流道(21a)。在流延鼓的移动方向上的所述流道的下游安置喷嘴(61a, 61b), 所述喷嘴(61a, 61b)将凝固防止溶液供给到所述流道的下游表面的侧端(22b)周围。在所述流道的上游侧, 通过减压室(36)降低空气压力。因为所述流道将上游侧的空气流与下游侧的空气流隔开, 因此在来自所述上游侧的空气流中未吹送所述凝固防止溶液。



1. 一种用于聚合物膜的溶液流延方法，所述方法包括：
流延步骤，即将包含聚合物和溶剂的涂料从流延模流延到移动载体上，所述涂料在所述流延模和所述载体之间形成流道；
减压步骤，即降低在所述载体的移动方向上的所述流道的上游侧的空气压力；和
溶液供给步骤，即将凝固防止溶液从所述流延模的壁表面供给到在所述移动方向上的所述流道的下游表面的两个侧端部上，所述凝固防止溶液防止所述涂料凝固。
2. 权利要求 1 所述的溶液流延方法，其中所述载体以 80m/min 以上的速度移动，并且将在所述流道的所述上游侧的所述空气压力相对于所述流道的下游侧降低 100Pa 以上。
3. 权利要求 1 所述的溶液流延方法，其中所述载体是所述流延鼓的外围表面。
4. 权利要求1所述的溶液流延方法，其中所述溶剂和所述凝固防止溶液包含作为它们的主要组分的所述聚合物用良溶剂。
5. 权利要求 1 所述的溶液流延方法，其中所述聚合物包含酰化纤维素或环状聚烯烃。
6. 权利要求4所述的溶液流延方法，其中所述良溶剂是二氯甲烷或乙酸甲酯。
7. 一种用于聚合物膜的溶液流延设备，其包括：
移动载体；
流延模，所述流延模用于将包含聚合物和溶剂的涂料流延到所述载体上，所述涂料在所述流延模和所述载体之间形成流道；
减压室，所述减压室用于降低在所述载体的移动方向上的所述流道的上游侧的空气压力；和
溶液供给装置，所述溶液供给装置用于将凝固防止溶液从所述流延模的壁表面供给到在所述移动方向上的所述流道的下游表面的两个侧端部上，所述凝固防止溶液防止所述涂料凝固。

8. 权利要求 7 所述的溶液流延设备, 其中所述载体以 80m/min 以上的速度移动, 并且所述减压室将在所述流道的所述上游侧的所述空气压力相对于所述流道的下游侧降低 100Pa 以上。

9. 权利要求 7 所述的溶液流延设备, 其中所述载体是所述流延鼓的外围表面。

10. 权利要求 7 所述的溶液流延设备, 其中所述溶剂和所述凝固防止溶液包含作为它们的主要组分的所述聚合物用良溶剂。

11. 权利要求 7 所述的溶液流延设备, 其中所述聚合物包含酰化纤维素或环状聚烯烃。

12. 权利要求10所述的溶液流延设备, 其中所述良溶剂是二氯甲烷或乙酸甲酯。

13. 权利要求7所述的溶液流延设备, 其中所述溶液供给装置包括一对喷嘴, 所述一对喷嘴的开口位于所述流延模的所述壁表面的两个侧端部。

14. 权利要求13所述的溶液流延设备, 其中将所述开口的每一个安置成在所述喷嘴的末端和所述流道之间具有间隙CL1, 并且在所述喷嘴的中心线的延长线和所述流道的侧边之间具有间隙CL2, 所述间隙CL1和CL2在1mm至5mm的范围(range)内。

用于膜生产的溶液流延方法和溶液流延设备

技术领域

本发明涉及一种用于生产膜的溶液流延方法和溶液流延设备。

背景技术

聚合物膜(以下称为膜), 因为它们的优异光透射性、优异的挠性和变轻和变薄的能力而广泛用作光学功能膜。在这些之中, 纤维素酯如酰化纤维素的膜是耐久的, 并且几乎不导致双折射, 因此用于范围从感光膜到用于液晶显示装置(以下为LCD)的偏振滤光器中的保护膜和光学补偿膜的各种膜。

通常, 可以将这些膜的生产方法分为两类, 即熔体挤出方法和溶液流延方法。熔体挤出方法是将聚合物加热至熔融状态, 并且通过挤出装置挤出(pull out)的方法。尽管显示出良好的生产率以及较低的设备成本, 但是熔体挤出方法不适用于光学功能膜和这样的高质量膜, 原因是在这种方法中, 膜厚度得不到很精确的控制, 并且有时在膜上形成细条纹(所谓口模条纹)。相反, 与熔体挤出方法相比, 溶液流延方法生产出具有更好的光学各向同性、更好的厚度均匀性和更少的杂质的膜。因此, 通常通过溶液流延方法生产光学功能膜。

在溶液流延方法中, 首先通过将乙酸纤维素或这样的聚合物溶解在主要由二氯甲烷或乙酸甲酯组成的混合溶剂中, 制备涂料材料。将一些添加剂与涂料材料混合以制备流延涂料。将流延涂料供给到流延模中, 并且从其排出狭缝释放到流延鼓、环形带或者这样的连续移动载体上(以下为流延工序)。释放的涂料在排出狭缝和载体之间形成流道(bead), 并且在载体上变成流延膜。将流延膜通过载体以恒定的速度输送, 并且冷却或者干燥以具有自支撑性能。该流延膜从载体上被剥离, 并且变成湿膜, 所述湿膜然后被干燥(以下为干燥工序), 并且卷绕成膜产品。在流延工序中, 将凝固防止溶液供给到流延涂料的两个侧端区域上。这种溶液防止流延涂料在流

延模中的排出狭缝的侧边周围凝固。在流延工序中另外引入的是减压室，所述减压室将在载体的移动方向上的涂料的上游侧(以下为后侧)的空气压力降低至预定值，使得流道与载体紧密接触。因此，气泡和这样不需要的物质几乎不进入流延膜和载体之间。

近年来，薄的显示装置如 LCD 和有机 EL 显示器正在迅速普及，因此在膜生产过程中需要高速度的溶液流延。考虑到这种需要，日本专利公开出版物 2005-104148 公开了一种溶液流延方法，其中使用用于流道的聚合物的良溶剂和不良溶剂的液体混合物作为凝固防止溶液。被调节成含有其量比良溶剂更少的不良溶剂，这种溶液使得流道具有挠性的侧边。因而，保持流道对减压室的抽吸稳定，并且实现了高速度的溶液流延。

熟知的是溶液流延方法的持续时间取决于流延工序的速度。明显的是，如果支撑构件移动更快，则可以提高流延工序的速度。然而，当载体以高速(以 80m/min 和更快的速度)移动时，没有实现流延膜与载体的紧密接触。为了实现紧密接触，必须更多地降低在流道的后侧的空气压力。不幸的是，当所述空气压力降低 100Pa 以上时，通过这种强烈降低的空气压力吹送凝固防止溶液。所吹送的溶液的一些被作为减压室中的挡风板、室的侧壁以及支撑构件这样的组件反弹，并且到达流道的生产部分。在流道中的凝固防止溶液使流延膜的表面变形，并且甚至可能导致膜产品的表面缺陷。

因此，本发明的一个目的是提供一种溶液流延方法，所述溶液流延方法能够在不导致膜的表面缺陷的情况下实现高速溶液流延工序。

发明内容

为了实现上述目的以及其它目的，根据本发明的溶液流延方法包括流延步骤、减压步骤和溶液供给步骤。在流延步骤中，将聚合物和溶剂的涂料从流延模流延到移动载体上。沿着所述路线，涂料在模和载体之间形成流道。在减压步骤中，降低在载体的移动方向上的流道的上游侧的空气压力。在溶液供给步骤中，将凝固防止溶液供给到在载体的移动方向上的流道的下游表面的两个侧端部上。凝固防止溶液防止涂料在模上凝固。

优选载体以 80m/min 以上的速度移动，并且将在上游侧的空气压力相

对于流道的下游侧降低 100Pa 以上。

在本发明的一个优选实施方案中，所述载体是流延鼓的外围表面，并且所述溶剂和所述凝固防止溶液包含作为它们的主要组分的聚合物用良溶剂。还优选所述聚合物包含酰化纤维素或环状聚烯烃，并且良溶剂是二氯甲烷或乙酸甲酯。

根据本发明的溶液流延设备包括移动载体、流延模、减压室和溶液供给装置。减压室降低在流道的上游侧的空气压力。溶液供给装置将凝固防止溶液从流延模的壁表面供给到流道的下游表面的两个侧端部上。

优选载体以 80m/min 以上的速度移动，并且减压室使在上游侧的空气压力相对于流道的下游侧降低 100Pa 以上。

在本发明的一个优选实施方案中，所述载体是流延鼓的外围表面，并且所述溶剂和所述凝固防止溶液包含作为它们的主要组分的聚合物用良溶剂。还优选所述聚合物包含酰化纤维素或环状聚烯烃，并且良溶剂是二氯甲烷或乙酸甲酯。

另外，溶液供给装置包括一对喷嘴，所述一对喷嘴的开口位于流延模的壁表面的两个侧端区域。在这种情况下，优选将所述开口的每一个安置成间隙 CL1 和 CL2 在 1-5mm 的范围内。间隙 CL1 是喷嘴末端和流道表面之间的间隔，并且间隙 CL2 是在喷嘴的中心线的延长线和流道侧边之间的间隔。

根据本发明，流道将空气流在上游侧和下游侧之间分开，并且在气流中几乎不朝减压室吹送凝固防止溶液。因此，通过所述溶液流延方法有效率地生产出膜。本发明的效果在载体以 80m/min 以上的速度移动并且空气压力降低 100Pa 以上的高速溶液流延工序中是特别明显的。

附图简述

图 1 是根据本发明的膜生产设备的框图；

图 2 是在流延模的排出狭缝周围的侧视图；

图 3 是图示减压室的结构透视图；和

图 4 是流延模的排出狭缝周围从流延鼓的移动方向的下游侧观察的正视图。

实施本发明的最佳方式

[溶液流延方法]

参考图 1, 膜生产设备 10 包括储罐 11、流延室 12、针链拉幅机 13、夹具拉幅机 14、干燥室 15、冷却室 16 以及卷绕室 17。

储罐 11 是用于涂料 21 的容器, 即膜 20 的材料的容器, 并且配备有搅拌叶片 11b 以及夹套 11c。夹套 11c 连接到储罐 11 的外表面上, 并且将涂料 21 保持在大致恒定的温度。搅拌叶片 11b 搅拌涂料 21 以防止在涂料 21 中的聚合物的聚集。储罐 11 连接到泵 25 和过滤装置 26 上。

流延室包括: 流延涂料 21 的流延模(以下为模)30; 作为载体的流延鼓(以下为鼓)32; 被安置在鼓 32 的外围表面 32a 附近以从鼓 32 上剥离流延膜 33 的剥离辊; 以及调节流延室 12 的内部温度的温度控制器 35。另外, 减压室 35 被安置在模 30 和剥离辊 34 之间的流延鼓 32 的外围表面 32a 附近。

被安置在模 30 的末端的是从中排出涂料 21 的排出狭缝 30a。将涂料 21 从排出狭缝 30a 流延到位于排出狭缝 30a 下面的鼓 32 的外围表面 32 上。

用于模 30 的材料优选为热膨胀系数为 $2 \times 10^{-5} (\text{°C}^{-1})$ 以下的沉淀硬化不锈钢。作为选择, 模 30 可以由在使用电解质溶液的腐蚀试验中表现出与 SUS316 制造的模基本上相同的耐腐蚀性的材料制成, 和/或由具有足以在二氯甲烷、乙醇和水的混合液体中忍受 3 个月, 而在空气-液体界面没有点蚀的耐腐蚀性的材料制成。优选地, 将这些材料在铸造后留置 1 个月以上, 然后研磨成模 30。因为允许涂料 21 均匀地流动, 以这种方式制造的模 30 防止在流延膜中的条纹或其它缺陷的形成。另外, 优选将模 30 精密地精加工成表面粗糙度为 $1 \mu\text{m}$ 以下, 并且在所有方向上的平直度为 $1 \mu\text{m}/\text{m}$ 以下。在模 30 上, 在 0.5 mm 至 3.5 mm 的范围(range)内自动改变排出狭缝 30a (参见, 图 2)的间隙。模 30 具有在溶液流动侧圆化成半径为 $50 \mu\text{m}$ 以下的末端(唇末端)。还优选在模 30 内部的涂料 21 的剪切速率在 1(1/秒)至 5000(1/秒)的范围内。使用这种模 30 允许在鼓 32 的外围表面 32a 上形成平滑和均匀的流延膜 33。

模 30 在宽度方面不受特别限制, 但是应当优选为最终膜产品的 1.1-2.0

倍一样宽。还优选地，模 30 配备有温度控制器(未显示)，并且在流延工序过程中被保持在预定的温度。衣架型模适用于模 30。另外，应当优选将厚度调节螺栓(加热螺栓)沿着模 30 的宽度以一定的间隔排列，使得模 30 提供自动厚度调节功能。在这种情况下，加热螺栓根据泵(例如高精度齿轮泵) 25 的流量，形成曲线(profile)和对其产生作用。另外，加热螺栓还可以根据被安置于膜生产设备 10 中的厚度计(例如，红外线厚度计)的曲线而移动的调节程序的反馈控制下工作。应当优选调节模 30 以提供在移除膜侧边之后，在宽度方向上的厚度差为 $1\mu\text{m}$ 以下，并且沿着宽度方向的厚度变化为 $3\mu\text{m}$ 以下，优选厚度变化为 $2\mu\text{m}$ 以下的膜产品。优选模 30 可以将膜厚度精确地调节在 $\pm 1.5\mu\text{m}$ 以上的范围内。

模 30 的唇末端应当优选涂覆有硬化层。可以通过陶瓷涂覆，硬铬镀或渗氮处理形成硬化层。如果用于硬化层，陶瓷应当可磨光，孔隙率低，不易破碎，耐腐蚀性良好，与模 30 的粘附良好，并且涂料 21 与的粘附差。这样的陶瓷可以是碳化钨(WC)， Al_2O_3 ，TiN， Cr_2O_3 ，并且在这些之中特别优选为 WC。可以通过以喷涂技术形成 WC 硬化层。

鼓 32 具有基本上圆柱形或柱状的形状，并且通过驱动装置(未显示)围绕其轴 32b 旋转。因此，鼓 32 的外围表面 32a 在移动方向 Z1 上以所需的恒定速度(10-300m/min)旋转。因为镀有铬，外围表面 32a 具有足够的耐腐蚀性和足够的强度。另外，将鼓 32 连接到传热介质循环器 37 上以将外围表面 32a 保持在一定的温度。在被控制的温度的传热介质从传热介质循环器 37 流动到鼓 32 内部的通道，并且将外围表面 32a 保持在所需的温度。

如图 2 中所示，将流延工序中的涂料 21 从模 30 释放到鼓 32 的外围表面 32a 上。被释放的涂料 21 在模 30 和鼓 32 之间形成流道 21a，然后在外围表面 32a 上形成流延膜 33。通过在移动方向 Z1 上旋转的鼓 32 以恒定的速度输送这种流延膜 33。在流道 21a 的后侧，通过减压室 36 降低空气压力以稳定流道 21a。减压室 3 可以将空气压力降低 2000Pa 至 10Pa 的范围。在鼓 32 上被冷却而产生自支撑性能，流延膜 33 通过剥离辊 34 从鼓 32 上被剥离，如图 1 中所示，并且流延膜 33 变成湿膜 38。

温度控制器 35 保持在流延室 12 中的大致恒定的温度。流延室 12 的内部温度可以优选在 10-30°C 的范围内。在流延室 12 中还安置冷凝并且

收集有机溶剂蒸气的冷凝器 39 和从冷凝器 39 中回收溶剂液体的回收装置 40。将回收的溶剂通过再生装置(未显示)再生, 并且再次用作涂料溶剂。回收装置 40 应当优选将流延室 12 中的溶剂饱和温度调节在 -10°C 至 10°C 的范围内。

将流延室 12 连接到干燥用针链拉幅机 13 和夹具拉幅机 14 上。针链拉幅机 13 是具有多根固定膜的针的干燥装置, 并且将湿膜 38 转变成干燥的膜 20。夹具拉幅机 14 还是配备有多个固定膜的夹具的干燥装置。在夹具拉幅机 14 中在预定条件下被干燥并且被拉伸, 膜 20 产生所需的光学性能。应当注意夹具拉幅机 14 是任选的。

将夹具拉幅机 14 连接到切边装置 43 上以切除膜 20 的侧边。将切边装置 43 连接到粉碎机 44 上, 从而将侧边碎成小碎片。将这些碎片重新用作材料涂料。

干燥室 15 具有多根辊 47 和吸附装置 48。另外, 将干燥室 15 连接到冷却室 16 上, 所述冷却室 16 然后连接到中和装置(中和棒)49 上。在中和装置 49 的下游, 安置滚花辊 50。卷绕室 17 容纳卷绕轴 51 和压辊 52。

如图 1 和图 2 中所示, 溶液供给装置 60 由喷嘴 61a, 61b、罐 62 和管 62a, 62b 组成。将喷嘴 61a, 61b 两个均连接到模 30 的前侧表面上。这里, 前侧指在鼓 32 上的移动方向 Z1 的下游侧, 并且喷嘴 61a, 61b 位于该表面的每一个侧端部处。罐 62 容纳防止涂料 21 凝固的凝固防止溶液(以下为防止溶液), 并且配备有温度控制器(未显示)以将所述的防止溶液保持在预定的温度。管 62a, 62b 分别连接罐 62 和喷嘴 61a, 61b。管 62a, 62b 的每一根配备有球管、泵和流量计(全部未显示), 并且能够将所需量的防止溶液以所需的流量从罐 62 送到喷嘴 61a, 61b 中。

优选将防止溶液供给在流道 21a 的侧端 21b、模 30 的唇末端与周围空气的接触区域周围。在流道 21 的每个侧端, 防止溶液的量应当优选不小于 $0.1\text{ml}/\text{min}$ 并且不大于 $1.0\text{ml}/\text{min}$, 以防止杂质混入流延膜 33 中。用于喷嘴 61a, 61b 的泵应当优选具有 5%以下的脉动率(pulse rate)。

喷嘴 61a, 61b 的每一个在末端具有供给口 61c(参见, 图 2)。供给口 61c 接触模 30 的前侧壁表面 30b, 并且来自罐 62 的防止溶液从供给口 61c 出来以沿着壁表面 30 向下流动, 然后到达排出狭缝 30a 下面的流道 21a 的

侧端区域。供给口 61c 基本上是圆形的，使得防止溶液可以容易地流入到壁表面 30b 中。应当注意图 1 仅显示了喷嘴 61a，并且在壁表面 30b 的另一端还安置了喷嘴 61b。

如图 3 中所示，减压室 36 由上部 70 和下部 71 组成。上部 70 具有长方体形状，在内部带有空腔 71a，并且其上表面具有到空腔 71a 的连接孔 70b。该空腔 70a 在底部具有开口 70d。插入连接孔 70b 的是连接抽吸装置 73 的管 72(参见，图 1)。

下部 71 具有由上密封板 75、前密封板 76、一对侧密封板 77 和后密封板 78 限定的箱形形状，在内部带有空腔 71a。同样，下部 71 分别在其顶部、前面和底部具有开口 71a、71b 和 71c。在前密封板 76 和模 30 之间的间隙由填料(未显示)填充。

在空腔 71d 内部，从横向侧朝中心并且与侧密封板 77 平行地排列多个隔板 85, 86a, 86b。将隔板 85, 86a, 86b 固定到上密封板 75 和前密封板 76 上。另外，将隔板 86a 和 86b 固定在支撑板的后端上，所述支撑板保持在这些板 86a 和 86b 之间的间隔。隔板 85, 86a, 86b 在空腔 71d 中产生与在侧端区域的外围表面 32a 的移动方向 Z1 基本上相反的空气流。优选可以根据流道 21a 的宽度改变隔板 86b 的数量以在空腔 71d 中产生与移动方向 Z1 基本上相反的空气流。

将上部 70 和下部 71 连接在一起以使开口 70d 和 71a 是气密的，并且形成减压室 36。安置减压室 36 以使填料与模 30 接触，因此开口 71b 和空腔 71d, 70a 形成气密、低压的区域。

当开动抽吸装置 73 时，将空腔 70a, 71d 中的空气压力降低至预定值。随同一起的是，将在开口 71b 周围的空气压力也降低至预定值。因此，如图 2 中所示，在流道 21a 的后侧，即移动方向 Z1 上的上游侧的空气压力降低至预定值。

如图 2 和图 4 中所示，将喷嘴 61a, 61b 的每一个安置成具有间隙 CL1 和 CL2。间隙 CL1 是供给口 61c 的中心和流道 21a 上的中点 90 之间的间隔。特别是，中点 90 在供给口 61c 的中心线与流道表面的相交点或附近。间隙 CL2 是在供给口 61c 的中心线的延长线和流道 21a 的侧端 21b 之间的间隔。

接着,参考图 1 说明膜生产设备 10 的操作。将储罐 11 中的涂料 21 通过在夹套 11c 内部流动的传热介质保持在 25-35°C 的恒定温度,并且通过搅拌叶片 11b 的旋转均匀化。通过泵 25 将涂料 21 转移到过滤装置 26 中,所述过滤装置 26 从涂料 21 中移除杂质。

通过驱动装置使鼓 32 在移动方向 Z1 上以恒定的速度(80-300m/min 的范围)旋转。通过传热介质循环器 37 将鼓 32 的外围表面 32a 保持在-10°C 至 10°C 的范围内的大致恒定的温度。将在 30-35°C 的范围内的涂料 21 流延到外围表面 32a 上,涂料 21 在所述外围表面 32a 上形成流延膜 33。在鼓 32 上的流延膜 33 转变成固体(凝胶)并且产生自支撑性能。在其冷却时,流延膜 33 产生生长为晶体基体的桥(bridge),并且进行凝胶化。然后,具有自支撑性能的流延膜 33 通过剥离辊 32 从鼓 32 上被剥离,并且变成湿膜 38。通过剥离辊 32 将湿膜 38 送到针链拉幅机 13 中。

在针链拉幅机 13 中,将湿膜 38 通过沿着侧边的针固定,并且在将其输送时干燥成膜 20。将在该阶段仍含有溶剂的膜 20 送到夹具拉幅机 14 中。

夹具拉幅机 14 将膜 20 的侧边固定在可以用环形链连续移动的夹具之间。在输送并且干燥膜 20 的同时,夹具拉幅机 14 在宽度方向上拉伸膜 20。这种拉伸处理使膜 20 的分子取向,并且对膜 20 提供所需的延迟或者调节膜 20 的延迟。

从夹具拉幅机 14 中出来,膜 20 到达切边装置 43 并且切除其侧边。然后将膜 20 送到干燥室 15 和冷却室 16 中,并且在卷绕室 17 中围绕卷绕轴 51 卷绕。将膜 20 修整的侧边通过粉碎机 44 碎成碎片,并且再次用作涂料碎片。

围绕卷绕轴 52 卷绕的膜 20 应当优选在纵向(流延方向)至少 100m 长。另外,膜 20 优选宽度为 600mm 以上,并且更优选宽度在 1400-2500mm 的范围(range)内。应当注意本发明对宽度不小于 2500mm 的宽膜的生产是有效的。另外,本发明还适用于厚度为 15-100 μ m 的薄膜的生产。

如图 2 中所示,在流延工序中,从模 30 中出来的涂料 21 在排出狭缝 30a 和外围表面 32a 之间形成流道 21a。来自减压室 36 的开口 71b 的抽吸力使在流道 21a 的后侧的空气压力相对于流道 21a 的前侧降低至预定值(降

低 100Pa 以上)。因此, 即使在高速度流延工序中, 也保持流延膜 33 与鼓 32 紧密接触。该压力降低产生朝在流道 21a 的后侧的开口 71b 的空气流。

另外, 在流延工序中, 从供给口 61c 中以 0.15-0.22ml/min 的流量供给温度为 30-35°C 的防止溶液。所述的防止溶液沿着壁表面 30b 向下流动, 并且到达排出狭缝 30a 的侧端。因此, 所述的防止溶液前进到在排出狭缝 30a 周围的流道 21a 的侧端区域, 并且与流道 21a 一起流向鼓 32。此时, 在流道 21a 的后侧朝减压室 36 的空气流被模 30 和流道 21a 本身阻断。因此, 在流道 21a 前侧的防止溶液几乎不吹向减压室 36。

另外, 安置喷嘴 61a, 61b 的每一个以在供给口 61c 和流道 21a 之间保持间隙 CL1 和 CL2。这种布置防止从喷嘴 61a, 61b 中出来的防止溶液在空气流中吹送到流道 21a 的侧端 21b 周围。更明显的是, 这种喷嘴布置防止由吹送到减压室 36 中的防止溶液产生的膜表面缺陷。

间隙 CL1 应当优选不大于 5mm, 并且更优选不大于 3mm。间隙 CL2 应当优选不大于 5mm, 并且更优选不小于 1mm 但是不大于 3mm。

在本发明的溶液流延方法中, 可以通过下列方法流延涂料: 同时共流延法, 其中将两种以上的涂料同时共流延并且分层; 或者按序共流延法, 其中将几种涂料按序共流延并且分层。作为选择, 可以组合这些共流延法。同时共流延法可以使用所提供的进料头(feed block)连接的模, 或者多歧管模进行, 然而, 在周围空气侧和载体侧的层中的至少一个占膜的总厚度的 0.5-30%。另一方面, 优选在按序共流延法中, 在将涂料流延在载体上时, 高粘度涂料被低粘度涂料包围, 并且流道的外部涂料比内部涂料含有更多的醇。

喷嘴 61a, 61b 的形状不限于圆形, 而可以是椭圆形等。

另外, 可以使用在两根旋转辊之间的流延带代替鼓 32。

接着, 说明涂料 21 的成分。在本实施方案中, 使用酰化纤维素作为聚合物。优选的酰化纤维素是三乙酸纤维素(TAC)。更优选的是在纤维素结构上的羟基的酰基取代度满足下列通式(I)至(III)的三乙酸纤维素,

$$2.5 \leq A + B \leq 3.0 \quad \dots(I)$$

$$0 \leq A \leq 3.0 \quad \dots(II)$$

$$0 \leq B \leq 2.9 \quad \dots(III),$$

其中A + B表示在纤维素结构上的羟基中的氢原子的酰基取代度，而A表示乙酰基的取代度，并且B表示碳原子数为3至22的酰基的取代度。优选0.1-4mm的颗粒占TAC的90重量%以上。然而，聚合物不限于酰化纤维素，而可以是乙酸丙酸纤维素和乙酸丁酸纤维素。

在纤维素结构上的 β -1,4结合的葡萄糖单元在2、3和6位具有羟基游离基团。酰化纤维素是其中这些羟基游离基团被碳数为2以上的酰基部分或完全酯化的聚合物。酰基取代度表示在纤维素结构上的2、3和6位的每一个的酯化羟基的比率(其中取代度1表示100%酯化)。

总酰化取代度，换言之， $DS_2+DS_3+DS_6$ 之和优选在2.00至3.00的范围内，更优选为2.22至2.90，并且还优选为2.40至2.88。另外，值 $DS_6/(DS_2+DS_3+DS_6)$ 优选为不小于0.28，并且更优选不小于0.30，并且还优选在0.31至0.34的范围内。这里， DS_2 表示在葡萄糖单元中的2位的羟基中的氢的酰基取代的比率(以下为2位酰基取代度)。类似地， DS_3 表示在葡萄糖单元中的3位的羟基中的氢的酰基取代的比率(以下为3位酰基取代度)，并且 DS_6 表示在葡萄糖单元中的6位的羟基中的氢的酰基取代的比率(以下为6位酰基取代度)。

在本发明中，酰化纤维素可以由一种酰基或其两种以上组成。优选在使用两种以上的酰基时，它们中的一种是乙酰基。当乙酰基对在2、3和6位的羟基的总取代度由 DSA 表示，并且酰基对在除2、3和6位以外的位置的羟基的总取代度由 DSB 表示时，值 $DSA+DSB$ 优选在2.22至2.90的范围内，并且更优选在2.40至2.88的范围内。

DSB 优选不小于0.30，并且更优选不小于0.7。另外，优选在6位的取代基团占 DSB 不小于20%，优选不小于25%，更优选不小于30%，并且还优选不小于33%。在6位的 $DSA+DSB$ 的值优选不小于0.75，更优选不小于0.80，并且还优选不小于0.85。具有这种组成的酰化纤维素提供在涂料中的优异溶解度。特别是，如果一起使用非氯有机溶剂，则涂料的粘度变低，并且溶解度和过滤性均是优异的。

纤维素，即酰化纤维素的原料，可以由棉浆或棉绒制得。

在酰化纤维素中的碳数为2以上的酰基不受特别限制，并且可以是脂族基团或芳基。这种酰基可以是例如，纤维素的烷基羰基酯、纤维素的烯

基羰基酯、纤维素的芳族羰基酯和纤维素的芳族烷基羰基酯，并且它们的每一种可以具有另外的取代基。示例性的取代基是丙酰基、丁酰基、戊酰基、己酰基、辛酰基、癸酰基、十二碳酰基、十三碳酰基、十四碳酰基、十六碳酰基、十八碳酰基、异丁酰基、叔丁酰基、环己烷羰基、油酰基、苯甲酰基、萘基羰基和肉桂酰基。在这些之中优选的是丙酰基、丁酰基、十二碳酰基、十八酰基、叔丁酰基、油酰基、苯甲酰基、萘基羰基和肉桂酰基，并且特别优选的是丙酰基和丁酰基。

用于涂料的溶剂化合物可以是芳族烃(例如苯、甲苯等)、卤代烃(例如二氯甲烷或氯苯)、醇(例如甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇或二甘醇)、酮(例如丙酮或甲基乙基酮)和醚(例如乙酸甲酯、乙酸乙酯或乙酸丙酯)。应当理解，涂料是由溶剂和溶解或分散聚合物组成的聚合物溶液或分散溶液。

上述卤代烃优选具有1至7的碳原子数，并且非常优选这种卤代烃是二氯甲烷。考虑到TAC的溶解度、流延膜从载体上的剥离状态，以及膜产品的性能，如机械强度和光学特性，可以将一种或多种碳原子数为1至5的醇加入二氯甲烷中。相对于溶液的总量，醇的优选含量为2-25重量%，并且更优选5-20重量%。所述醇是甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇等，并且在这些之中优选的是甲醇、乙醇、正丁醇和它们的混合物。

考虑到环境影响，最近有避免将二氯甲烷用作溶剂的措施。在此情况下，所述溶剂可以由下列物质制成：碳原子数为4至12的醚、碳原子数为3至12的酮、碳原子数为3至12的酯、碳原子数为1至12的醇或它们的混合物。例如，可以将乙酸甲酯、丙酮、乙醇和正丁醇的混合物用作溶剂。上述醚、酮、酯和醇可以具有环状结构。同样，所述溶剂可以由具有两个以上的酯官能团或醇官能团(即，-O-、-CO-、-COO-和-OH)的化合物制成。

在日本专利公开出版物2005-104148的第0140至0195段中详细说明了酰化纤维素，并且这些描述可以适用于本发明。类似地，在出版物2005-104148的第0196至0516段中也详细说明了这样的添加剂，如溶剂、增塑剂、劣化抑制剂、紫外线吸收剂(UV溶液)、延迟(光学各向异性)控制剂、染料、消光剂、剥离剂以及剥离促进剂，并且这些描述可以适用于本发明。

日本专利公开出版物2005-104148在第0617至0889段也描述了这样的溶液流延方法的详情，如流延模的结构、减压室和载体，至共流延工序、

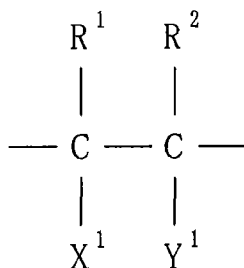
膜剥离工序、拉伸工序、膜干燥条件、膜处理方法、卷曲、在平面性矫正之后的卷绕方法、溶剂回收方法和膜回收方法的详情。这些描述也可以适用于本发明。

(环状聚烯烃)

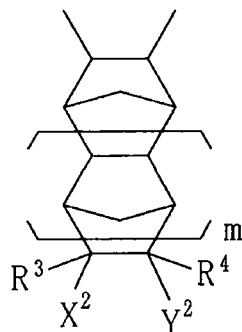
在实施方案中，上述涂料21由酰化纤维素制成。然而，本发明不限于此，并且可以使用环状聚烯烃代替酰化纤维素。

环状聚烯烃是具有环状烯烃结构的聚合物。用于本发明的适合的环状聚烯烃是降冰片烯类聚合物、单环烯烃聚合物、环状共轭二烯(giene)聚合物、乙烯基脂环烃聚合物或这些的每一种的氢化物化合物。用于本发明的适合的聚合物为：环状聚烯烃，所述环状聚烯烃是含有至少一种由下列化学式F2表示的重复单元的加成(共-)聚合物；和环聚烯烃加成(共-)聚合物，其还含有至少一种由下列化学式F1表示的重复单元。另外，含有至少一种由下列化学式F3表示的重复单元的开环(共-)聚合物也是适合的。

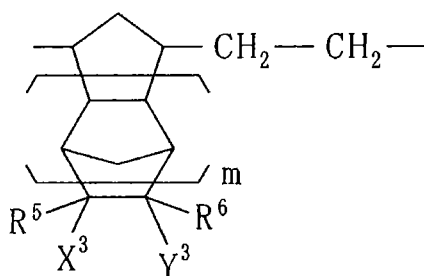
化学式 F1



化学式 F2



化学式 F3



在这些式中， m 为 0 至 4 的整数，而 R^1 至 R^6 为氢原子或碳数为 1 至 10 的烃基。 X^1 至 X^3 和 Y^1 至 Y^3 为下列中的任何一种：氢原子、碳数为 1 至 10 的烃基、碳数为 1 至 10 的卤素原子取代烃基、 $-(CH_2)_nCOOR^{11}$ 、 $-(CH_2)_nOCOR^{12}$ 、 $-(CH_2)_nNCO$ 、 $-(CH_2)_nNO_2$ 、 $-(CH_2)_nCN$ 、 $-(CH_2)_nCONR^{13}R^{14}$ 、 $-(CH_2)_nNR^{13}R^{14}$ 、 $-(CH_2)_nOZ$ 、 $-(CH_2)_nW$ 以及 $(-CO)_2O$ 或 $(-CO)_2NR^{15}$ ，其由 X^1 和 Y^1 或 X^2 和 Y^2 或 X^3 和 Y^3 的组合组成。这里， R^{11} 至 R^{15} 为氢原子或碳数为 1 至 20 的烃基， Z 为烃基或卤素取代烃基， W 为 $SiR^{16}_pD_{3-p}$ (其中 R^{16} 为碳数为 1 至 10 的烃基， D 为卤素原子 $-OCOR^{16}$ 或 $-OR^{16}$ ， p 为 0 至 10 的整数)，并且 n 为 0 至 10 的整数。

通过将高度可极化的官能团加成到 X^1 至 X^3 和 Y^1 至 Y^3 的取代基上，提高了膜朝厚度方向的延迟(Rth)，并且还容易地产生了膜的面内延迟(Re)。然后在膜生产过程中拉伸这样的膜，并且同时进一步提高了 Re 和 Rth。

如在日本专利公开出版物 10-7732、日本国家出版物 2002-504184、美国专利申请出版物 2004/0229157 A1 和国际出版物 WO2004/070463A1 中所公开，降冰片烯-类加成(共-)聚合物是通过多环不饱和降冰片烯-类化合物的加成聚合制备的。作为选择，这种加成聚合是使用多环不饱和降冰片烯-类化合物和二烯化合物进行的，所述二烯化合物由共轭二烯、非共轭二烯或直链二烯(giene)的组成。共轭二烯化合物可以是乙烯、丙烯、丁烷、丁二烯和异戊二烯。非共轭二烯化合物可以是亚乙基降冰片烯。直链二烯化合物可以是丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酰亚胺、乙酸乙烯酯和氯乙烯。降冰片烯-类加成(共-)聚合物能以具有几种玻璃(grass)化转变温度(Tg)的变体的 APEL (产品名称：

Mitsui Chemicals, Inc.)的名称商购。它们中的一些是 APL8008T(Tg: 70°C)、APL6013T(Tg: 125°C)和 APL6015T (Tg: 145°C)。同样,有降冰片烯-类加成(共-)聚合物粒料产品,如 TOPAS8007、TOPAS6013、TOPAS6015(来自 Polyplastics Co., Ltd)和 Appear3000 (来自 Ferrania S.p.A)。

降冰片烯-类氢化物聚合物化合物在日本专利公开出版物 01-240517、07-196736、60-26024、62-19801、2003-159767 和 2004-309979 中被公开,并且是通过多环不饱和化合物的加成聚合或置换开环聚合以及后续的氢化制备的。在用于本发明的优选降冰片烯-类聚合物中, R⁵ 和 R⁶ 优选是氢原子或-CH₃, X³ 和 Y³ 优选为氢原子、Cl 或-COOCH₃, 并且适当地选择其它基团。这样的降冰片烯-类聚合物能以 ARTON G 和 ARTON F (JSR 公司), 以及 ZEONOR ZF14、ZEONOR ZF16、ZEONEX 250 和 ZEONEX 280 (ZEON 公司)的名称商购, 并且这些产品可以用于本发明。

[溶剂]

溶剂不受特别限制,但是应为良溶剂,换言之,可以溶解环状聚烯烃的溶剂。优选溶剂为氯化物,如二氯甲烷或氯仿,链烃,环烃,芳烃,酯、酮和/或醚的化合物,所有这些均具有 3 至 12 的碳原子数。酯、酮和醚可以具有环状结构。碳原子数为 3 至 12 的链烃可以是己烷、辛烷、异辛烷和癸烷。碳原子数为 3 至 12 的环烃可以是环戊烷、环己烷和它们的衍生物。碳原子数为 3 至 12 的芳烃可以是苯、甲苯和二甲苯。碳原子数为 3 至 12 的酯可以是甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯和乙酸戊酯。碳原子数为 3 至 12 的酮可以是丙酮、甲基乙基酮、二乙基甲酮、二异丁基甲酮、环戊酮、环己酮和甲基环己酮。碳原子数为 3 至 12 的醚可以是二异丙基醚、二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、1,4-二噁烷、1,3-二氧戊环、四氢呋喃、苯甲醚和苯乙醚。具有两种以上的官能团的示例性有机溶剂是乙酸 2-乙氧基乙酯、2-甲氧基乙醇和 2-丁氧基(butoxy)乙醇。有机溶剂的沸点优选为 35°C 至 150°C。另外,溶剂可以是两种以上化合物的混合物,以调节涂料的干燥能力、粘度和其它性能。在这种情况下,溶剂可以含有不良溶剂。

不良溶剂是根据所用的聚合物选择的。例如，如果良溶剂是氯化物有机溶剂，则可以使用醇作为不良溶剂。所述醇可以具有直链、支链或环状结构，并且优选饱和脂族烃。而且，所述醇可以是伯、仲或叔的。这种醇是例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-甲基-2-丁醇和环己醇(cyclohexanol)。所述醇可以是氟代醇，如2-氟乙醇，2,2,2-三氟乙醇或2,2,3,3-四氟-1-丙醇。作为不良溶剂，一元醇是非常优选的，原因是它降低剥离阻力。尽管它取决于所用的良溶剂，但是考虑到干燥能力，有利的醇具有120°C以下的沸点，并且更有利的是碳数为1至6的一元醇，并且还更有利的是碳数为1至4的醇。特别是，用于环状聚烯烃涂料的优选混合溶剂是作为主要组分的二氯甲烷以及作为不良溶剂的甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇和丁醇中的一种或多种。

[添加剂和其它膜成分]

可以为了许多目的将各种添加剂和其它膜成分加入环状聚烯烃涂料中。添加剂是(1)劣化抑制剂、(2)紫外线吸收剂、(3)延迟(光学各向异性)、(4)剥离促进剂、(5)增塑剂、(6)红外线吸收剂、(7)细粒等。这些添加剂可以是固体或油状的，并且不受到它们的熔点和沸点的限制。例如，可以使用分别具有大于或等于20°C的沸点和小于或等于20°C的沸点的两种紫外线吸收剂的混合物，并且劣化抑制剂的混合物也是如此。红外线吸收剂(或红外线吸收染料)可以是在日本专利公开出版物2001-194522中公开的那些中的任何一种。另外，可以在环状聚烯烃涂料的生产工序中的任何阶段引入添加剂或者可以在涂料生产工序的末尾提供添加剂加入步骤。每一种添加剂的量不受特别限制，并且是对所需的功能适当地确定的。如果生产多层环状聚烯烃膜，则在每一层的添加剂的种类和量可以不同。

(1) 劣化抑制剂

在本发明中可以将普通的劣化抑制剂(抗氧化剂)加入到涂料中。抗氧化剂可以是酚化合物或氢醌类化合物(compound)，如2,6-二-叔丁基,4-甲基苯酚、4,4'-硫代双-(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、1,1'-双(4-羟基苯基)环己烷、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、2,5-二-叔丁基氢醌和季戊四醇基-四

[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]。还优选的是磷抗氧化剂，如三(4-甲氧基-3,5-二苯基)磷酸酯(phosphite)、三(壬基苯基)磷酸酯(phosphite)、三(2,4-二-叔丁基苯基)磷酸酯(phosphite)、双(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二磷酸酯(diphosphite)和双(2,4-二-叔丁基苯基)季戊四醇二磷酸酯(diphosphite)。相对于 100 重量份的环状聚烯烃，抗氧化剂的优选添加量为 0.05-5.0 重量份。

(2) 紫外线吸收剂

如果将成品膜用于偏振滤光器或者与液晶装置一起使用，则优选将紫外线吸收剂加入涂料中以防止偏振滤光器和液晶的降解。为了对在 370nm 以下的波长的良好吸收能力和液晶装置的良好对比度，紫外线吸收剂应当优选对 400nm 以上波长的可见光的活性较小。优选的紫外线吸收剂可以是受阻酚化合物、羟二苯甲酮(oxybenzophenone)化合物、苯并三唑化合物、水杨酸酯化合物、二苯甲酮化合物、氰基丙烯酸酯化合物和镍配盐化合物。

受阻酚化合物可以是 2,6-二-叔丁基-对-甲酚、季戊四醇基-四[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、N,N'-六亚甲基双(3,5-二-叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酰胺(hydrocinnamido))、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯偶酰)苯和三-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯偶酰)-异氰尿酸酯。苯并三唑化合物可以是 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2,2'-亚甲基双(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-(2H-苯并三唑-2-基)苯酚)、(2,4-双-(正辛硫基)-6-(4-羟基-3,5-二-叔丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪、三甘醇-双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、N,N'-六亚甲基双(3,5-二-叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酰胺)、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯偶酰)苯、2(2'-羟基-3',5'-二-叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑、(2(2'-羟基-3',5'-二-叔戊基苯基)-5-氯苯并三唑、2,6-二-叔丁基-对甲酚和季戊四醇基-四[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]。相对于环状聚烯烃的量，紫外线吸收剂的量优选在 1ppm 至 1.0% 的范围内，并且更优选在 10-1000ppm 的范围内。

(3) 延迟控制剂

可以使用具有至少两个芳环的化合物作为延迟控制剂以对膜提供所需的延迟。在需要时,相对于100重量份的环状聚烯烃,延迟控制剂的量在0.05-20重量份的范围内,并且优选在0.1-10重量份的范围内,并且还优选在0.2-5重量份的范围内,并且还更优选在0.5-2重量份的范围内。可以同时使用两种以上的延迟控制剂。优选地,延迟控制剂在250-400nm的波长具有吸收能力峰,并且对可见区几乎没有吸收能力。

在延迟控制剂中的芳环可以是芳烃环或芳族杂环。优选的芳烃环是6-元环(即,苯环)。通常芳族杂环是不饱和的。优选的芳族杂环是5-,6-和7-元环,并且更优选5-和6-元环。芳族杂环趋向于具有最大的双键数量。杂原子优选为氮原子、氧原子和硫原子,并且特别优选的是氮原子。示例性芳族杂环是呋喃环、噻吩环、吡咯环、噁唑环、异噁唑环、噻唑环、异噻唑环、咪唑环、吡唑环、呋咱(furazane)环、三唑环、吡喃环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环和1,3,5-三嗪环。优选的芳环是苯环、呋喃环、噻吩环、吡咯环、噁唑环、噻唑环、咪唑环、三唑环、吡啶环、嘧啶环、吡嗪环和1,3,5-三嗪环,并且在这些之中特别优选的是1,3,5-三嗪环。特别是,有利地使用例如在日本专利公开出版物2001-166144中公开的那种。

优选延迟控制剂含有2至20个芳环,并且更优选2至12个芳环并且还优选2至8个芳环,并且还更优选2至6个芳环。芳环形成稠环(a)、单键(b)或通过连接基团(c)结合,并且所述化合物的化学键可以是这些中的任何一种。显然这些化学键是用于芳环的,因此决不形成螺键。

(a)的稠环,换言之,两个以上芳环的稠环可以是茛环、萘环、甘菊环、芴环、菲环、蒽环、茈环、亚联苯基环、并四苯环、芘环、吲哚环、异吲哚环、苯并呋喃环、苯并噻吩环、中氮茛环、苯并噁唑环、苯并噻唑环、苯并咪唑环、苯并三唑环、嘌呤环、吲唑环、色烯环、喹啉环、异喹啉环、喹嗪环、喹唑啉环、噌啉环、喹喔啉环、2,3-二氮杂萘环、蝶啶环、咪唑环、吡啶环、菲啶环、咕吨环、吩嗪环、吩噻嗪环、吩噻噁(phenoxathiin)环、吩噻嗪环和噻蒽(thiantren)环。在这些之中特别优选的是萘环、甘菊环、吲哚环、苯并噁唑环、苯并噻唑环、苯并咪唑环、苯并三唑环和喹啉环。

单键(b)优选为相邻芳环的碳原子的键。可以通过两个以上的单键结合两个芳环,并且在两个芳环之间形成脂族环或非芳族杂环。

与单键(b)类似, 连接基团(c)也优选为相邻芳环的碳原子的键。优选的连接基团是亚烷基、亚烯基、亚炔基、-CO-、-O-、-NH-、-S-或者这些的组合。下面显示了用于连接基团的这些组合。连接基团左边和右边可以颠倒。

- c1: -CO-O-
- c2: -CO-NH-
- c3: -亚烷基-O-
- c4: -NH-CO-NH-
- c5: -NH-CO-O-
- c6: -O-CO-O-
- c7: -O-亚烷基-O-
- c8: -CO-亚烯基-
- c9: -CO-亚烯基-NH-
- c10: -CO-亚烯基-O-
- c11: -亚烷基-CO-O-亚烷基-O-CO-亚烷基-
- c12: -O-亚烷基-CO-O-亚烷基-O-CO-亚烷基-O-
- c13: -O-CO-亚烷基-CO-O-
- c14: -NH-CO-亚烯基-
- c15: -O-CO-亚烯基-

这些芳环和连接基团可以具有取代基。所述取代基可以是卤素原子(F、Cl、Br、I)、羟基、羧基、氰基、氨基、硝基、磺基、氨基甲酰基、氨磺酰基、酰脲基、烷基、烯基、炔基、脂族酰基、脂族酰氧基、烷氧基、烷氧羰基、烷氧羰基氨基、烷硫基、烷基磺酰基、脂族酰胺基、脂族磺酰胺基、脂族取代氨基、取代脂族氨基甲酰基、取代脂族氨磺酰基、取代脂族酰脲基和非芳香性杂环基。

优选的烷基具有 1 至 8 的碳原子数。与环烷基相比, 链烷基是更优选的, 并且直链烷基是特别优选的。另外, 烷基可以具有取代基, 该取代基可以是羟基、羧基、烷氧基、烷基取代的氨基。烷基(包括烷基取代的基团)可以是甲基、乙基、正丁基、正己基、2-羟基乙基、4-羧基丁基、2-甲氧基乙基和 2-二乙基氨基乙基。

优选的烯基具有 2 至 8 的碳原子数。与环烯基相比，链烯基是更优选的，并且直链烯基是特别优选的。另外，烯基可以具有这样的取代基，例如，乙烯基、烯丙基和 1-己烯基。优选的炔基具有 2 至 8 的碳原子数。与环炔基相比，链炔基是更优选的，并且直链炔基是特别优选的。另外，烯基可以具有这样的取代基，例如，乙炔基、1-丁炔基和 1-己炔基。

优选的脂族酰基具有 1 至 10 的碳原子数。这样的脂族酰基可以是乙酰基、丙酰基和丁酰基。优选的脂族酰氧基具有 1 至 10 的碳原子数。这样的脂族酰氧基可以是例如乙酰氧基。优选的烷氧基具有 1 至 8 的碳原子数。这样的脂族酰氧基可以是例如乙酰氧基。另外，烷氧基可以是含有烷氧基或这样的取代基的取代烷氧基。烷氧基(包括取代烷氧基)是例如，甲氧基、乙氧基、丁氧基和甲氧基乙氧基。优选的烷氧羰基具有 2 至 10 的碳原子数。烷氧羰基可以是例如甲氧羰基和乙氧羰基。优选的烷氧羰基氨基具有 2 至 10 的碳原子数。这种烷氧羰基氨基可以具有例如甲氧羰基氨基和乙氧羰基氨基。

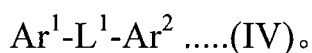
优选的烷硫基具有 1 至 12 的碳原子数。这样的烷硫基可以是甲硫基、乙硫基和辛硫基。优选的烷基磺酰基优选具有 1 至 8 的碳原子数。这样的烷基磺酰基可以是甲磺酰基和乙磺酰基。优选的脂族酰胺基具有 1 至 10 的碳原子数。这样的脂族酰胺基是例如乙酰胺基。优选的脂族磺酰胺基具有 1 至 8 的碳原子数。这样的脂族磺酰胺基可以是例如甲磺酰胺基、丁磺酰胺基和正辛磺酰胺基。优选取代脂族氨基具有 1 至 10 的碳原子数。这样的取代脂族氨基可以是例如二甲基氨基、二乙基氨基和 2-羧基乙基氨基。

优选的取代脂族氨基甲酰基具有 2 至 10 的碳原子数。这样的取代脂族氨基甲酰基可以是例如甲基氨基甲酰基和二乙基氨基甲酰基。优选的脂族取代氨磺酰基具有 1 至 8 的碳原子数。这样的取代脂族氨磺酰基可以是例如甲基氨磺酰基和二乙基氨磺酰基。优选的取代脂族酰脲基具有 2 至 10 的碳原子数。这样的取代脂族酰脲基是例如甲酰脲基。

非芳香性杂环基可以是例如，哌啶子基和吗啉代基。优选延迟控制剂具有 300 至 800 的分子量。

优选用于延迟控制剂的是具有 1,3,5-三嗪环的化合物或者具有直链分子结构的棒状化合物。直链分子结构是指棒状化合物的分子具有处于热力学最稳定的状态的直链结构。可以通过晶体结构分析或分子轨道计算找到热力学最稳定的状态。例如, 使用分子轨道计算软件(如来自 FUJITSU Limited 的 WinMOPAC2000)计算分子轨道, 并且获得产生最低的生成热的分子结构。当通过上述计算找到的处于热力学最稳定的状态中, 在主链中的键之间的角度为 140 度以上时, 可以将分子结构视为直链。

具有至少两个芳环的优选棒状化合物是由下列通式(IV)表示的化合物,



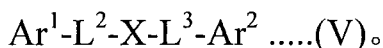
在上式(IV)中, Ar^1 和 Ar^2 是相同或不同种类的芳族基团。这些芳族基团可以是芳基(芳香性烃基)、取代的芳基、芳香性杂环基和取代的杂环基。与芳香性杂环基和取代的杂环基相比, 芳基和取代的芳基是更优选的。芳香性杂环基的杂环通常是不饱和的。优选的芳族杂环为 5-、6-和 7-元环并且 5-和 6-元环是更优选的。芳香性杂环趋向于具有最大的双键数量。杂原子优选为氮原子、氧原子和硫原子, 并且特别优选的是氮原子或硫原子。芳族基团的示例性芳环是苯环、呋喃环、噻吩环、吡咯环、噁唑环、噻唑环、咪唑环、三唑环、吡啶环或嘧啶环, 并且在这些之中特别优选的是苯环。

在式(IV)中的 L^1 为由亚烷基、亚烯基、亚炔基、-O-、-CO-或这些基团的组合组成的芳族二价(diatomic)连接基团。亚烷基可以具环状结构。优选的环亚烷基为亚环己基, 并且特别优选的是 1,4-亚环己基。对于链亚烷基, 与具有支链的亚烷基相比, 直链亚烷基是更优选的。亚烷基的碳原子数优选为 1 至 20, 更优选为 1 至 15, 更优选为 1 至 10, 还更优选为 1 至 8, 并且最优选为 1 至 6。

亚烯基和亚炔基应当更适合具有链结构, 而非环状结构。另外, 与支链结构相比, 直链结构是更优选的。亚烯基和亚炔基中的每一个的碳原子数优选为 2 至 10, 更优选为 2 至 8, 更优选为 2 至 6, 还更优选为 2 至 4, 并且最优选为 2(亚乙烯基或亚乙炔基)。亚芳基的碳原子数优选为 6 至 20,

更优选为 6 至 16, 并且还更优选为 6 至 12。优选在由式(IV)表示的分子结构中 Ar^1 和 Ar^2 分别与 L^1 形成 140 度以上的角度。

相对于棒状化合物, 由下列通式(V)表示的化合物是更优选的,

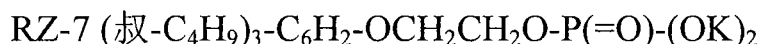
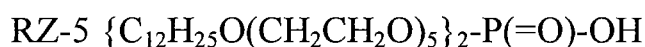
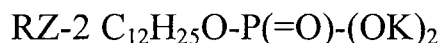
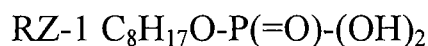


在式(V)中, Ar^1 和 Ar^2 是相同或不同种类的芳族基团。芳族基团的定义和实例与式(IV)中的那些相同。

在式(V)中的 L^2 和 L^3 中的每一个为由亚烷基、-O-、-CO-或这些基团的组合组成的二价连接基团。亚烯基应当更适合具有链结构, 而非环状结构。另外, 与支链结构相比, 直链结构是更优选的。亚烷基的碳原子数优选为 1 至 10, 更优选为 1 至 8, 更优选为 1 至 6, 还更优选为 1 至 4, 并且最优选为 1 或 2(亚甲基或亚乙基)。特别优选 L^2 和 L^3 为 -O-CO- 或 -CO-O-。在式(V)中的 X 为 1,4-亚环己基、亚乙烯基或亚乙炔基。另外, 可以使用两种以上的棒状化合物, 所述棒状化合物的每一种在溶液的紫外吸收光谱中具有 250nm 以下的最大吸收波长($\lambda_{\text{最大}}$)。相对于环状聚烯烃, 延迟控制剂的优选添加量为 0.1-30 重量%, 并且更优选的量为 0.5-20 重量%。

(4) 剥离促进剂

表面活性试剂(或所谓表面活性剂)的一些证明作为降低环状聚烯烃膜的耐剥离性的剥离促进剂是显著有效的。优选的剥离促进剂是例如, 磷酸酯表面活性剂、羧酸或羧酸盐的表面活性剂、磺酸(sulfone acid)或磺酸(sulfone acid)盐的表面活性剂以及硫酸盐表面活性剂。还优选的是氟代表表面活性剂, 其中在上述表面活性剂中结合到烃链上的部分氢原子被氟原子取代。下面是示例性剥离促进剂。



RZ-8 (异-C₉H₁₉-C₆H₄-O-(CH₂CH₂O)₅-P(=O)-(OK)(OH)

RZ-9 C₁₂H₂₅SO₃Na

RZ-10 C₁₂H₂₅OSO₃Na

RZ-11 C₁₇H₃₃COOH

RZ-12 C₁₇H₃₃COOH·N(CH₂CH₂OH)₃

RZ-13 异-C₈H₁₇-C₆H₄-O-(CH₂CH₂O)₃-(CH₂)₂SO₃Na

RZ-14 (异-C₉H₁₉)₂C₆H₃-O-(CH₂CH₂O)₃-(CH₂)₄SO₃Na

RZ-15 三异丙基萘磺酸(sulfone)钠

RZ-16 三-叔丁基萘磺酸钠

RZ-17 C₁₇H₃₃CON(CH₃)CH₂CH₂SO₃Na

RZ-18 C₁₂H₂₅-C₆H₄SO₃·NH₄

相对于环状聚烯烃，剥离促进剂的添加量优选为 0.05-5 重量%，并且更优选为 0.1-2 重量%，并且还更优选为 0.1-0.5 重量%。

(5) 增塑剂

如与乙酸纤维素相比，环状聚烯烃通常具有更小的挠性，并且一旦形成膜，它就容易在弯曲应力和剪切应力下破裂。而且，当环状聚烯烃膜被切除而变成光学产品时，被切割的边缘容易具有裂纹并且产生碎片。因为污染膜，这些碎片导致在光学产品中的光学缺陷。通过将增塑剂引入到涂料中，可以克服这种缺陷。增塑剂是例如，邻苯二甲酸酯化合物、偏苯三甲酸酯化合物、脂族二元酯化合物、正磷酸酯化合物、乙酸酯化合物、聚酯/环氧化酯化合物、蓖麻醇酸酯化合物、聚烯烃化合物和聚乙二醇化合物。

可允许的增塑剂用化合物应当优选是在室温和常压下的沸点为 200°C 以上的液体。

可允许的脂族二元酯化合物是例如，己二酸二辛酯(230°C/760mmHg(约 101080Pa))、己二酸二丁酯(145°C/4mmHg(约 532Pa))、己二酸二-2-乙基己酯(335°C/760mmHg(约 101080Pa))、己二酸二丁二醇酯(dibutyldiglycoladipate)(230-240°C/2mmHg(约 266Pa))、壬二酸二-2-乙基己酯(220-245°C/4mmHg(约 532Pa)) 以及癸二酸二-2-乙基己酯

377°C/760mmHg(约 101080Pa))。可允许的邻苯二甲酸酯化合物是例如，邻苯二甲酸二乙酯(298°C/760mmHg(约 101080Pa))、邻苯二甲酸二庚酯(235-245°C /10mmHg(约 1330Pa))、邻苯二甲酸二-正辛酯(210°C/760mmHg(约 101080Pa))以及邻苯二甲酸二异癸酯(420°C/760mmHg(约 101080Pa))。可允许的聚烯烃化合物是例如，石蜡(分均分子量为 330 至 600，熔点 45-80°C)，如正链烷、异链烷和环烷、液体石蜡(JIS K2231ISOVG8、VG15、VG32、VG68、VG100 等)、石蜡粒料(熔点 56-58°C, 58-60°C, 60-62°C 等)、氯化石蜡、低分子量聚乙烯、低分子量聚丙烯、低分子量聚异丁烯、氢化聚丁二烯、氢化聚异戊二烯和角鲨烷。

相对于环状聚烯烃，增塑剂的添加量为 0.5-40.0 重量%，优选为 1.0-30.0 重量%，更优选为 3.0-20.0 重量%。如果增塑剂的添加量小于 0.5 重量%，则几乎不提供预期的增塑效果，并且可加工性得不到提高。相反，如果添加量大于 40 重量%，则增塑剂可能在长(ling)时间之后熔析(liquate)，并且导致诸如其它组件的光学不均匀性和污染这样的问题。

(7)细粒

可以将细粒加入到上述环状聚烯烃中，以降低在膜表面的动摩擦系数，因此降低在处理膜时的膜应力。细粒不受限制，而可以是有机或无机化合物的颗粒。

优选的无机化合物是含硅化合物如二氧化硅，氧化钛，氧化锌，氧化铝，氧化钡，氧化锆，氧化锶(strongthium)，氧化铈，氧化锡，锡/铈氧化物，碳酸钙，滑石，粘土，烧结高岭土，烧结硅酸钙，水合硅酸钙，硅酸铝，硅酸镁和磷酸钙。更优选的是含硅无机化合物和含硅金属氧化物。考虑到膜的浊度消除效果，特别优选二氧化硅。可以选择这样的二氧化硅商业产品，如 AEROSIL R972, R974, R812, 200, 300, R202, OX50 和 TT600(产品名称: NIPPON AEROSIL Co., Ltd)。可以选择这样的氧化锆粒子的商业产品，如 AEROSIL R976 和 R811(产品名称: NIPPON AEROSIL Co., Ltd)。

优选的有机化合物是聚四氟乙烯，乙酸纤维素，聚苯乙烯，聚甲基丙烯酸甲酯，聚甲基丙烯酸丙酯，聚丙烯酸甲酯，聚碳酸亚乙基酯和淀粉。

还可以使用这些的化合物的碎片。另外，还可以使用通过悬浮聚合方法制备的高聚物化合物，以及通过喷雾干燥方法或分散方法制备的圆形高聚物化合物。

为了将膜雾度降低至最低，细粒的初级平均直径在 1-20000nm 的范围(range)内，优选在 1-10000nm 的范围(range)内，并且更优选在 2-1000nm 的范围(range)内，并且还优选在 5-500nm 的范围(range)内。这种初级平均直径可以由通过透射电镜显微镜测量的颗粒平均尺寸计算。因为在刚刚购买后它们通常聚集，因此应当在使用前通过已知的方法分散细粒。通过这种分散，优选将细粒的次级平均直径调节至 200-1500nm 的范围，并且更优选 300-1000nm 的范围。

相对于 100 重量份的环状聚烯烃，细粒的添加量应当优选占 0.01-0.3 重量份，并且更优选占 0.05-0.2 重量份并且还优选占 0.08-0.12 重量份。

优选添加有细粒的环状聚烯烃膜具有 2.0%以下的雾度，更优选 1.2%以下的雾度，并且还更优选 0.5%以下的雾度。添加有细粒的环状聚烯烃膜的优选动摩擦系数不大于 0.8，并且更优选不大于 0.5。可以通过使用钢珠的 JIS 或 ASTM 方法测量动摩擦系数。可以使用雾度测量装置，如 1001DP(来自 NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co., Ltd)测量雾度。

(凝固防止溶液)

接着，详细说明在涂料 21 中的凝固防止溶液(或防止溶液)。被供给到涂料 21 的两个侧端区域 21a 上的防止溶液应当由用于涂料 21 的良溶剂或良溶剂的混合物和不良溶剂组成。相对于整个混合物，不良溶剂的含量优选为 20 重量%以下，并且更优选为 13 重量%以下。然而，良溶剂和不良溶剂不限于上述。另外，所述的防止溶液应当优选含有与涂料中的良溶剂和不良溶剂相同的成分。

(良溶剂)

如果聚合物为酰化纤维素，则良溶剂为芳烃(例如苯和甲苯)、卤代烃(例如二氯甲烷和氯代苯)、酯(例如乙酸甲酯、乙酸乙酯和乙酸丙酯)，以及醚(四氢呋喃和甲基溶纤剂)。在这些之中优选的是碳原子数为 1 至 7 的卤

代烃，并且最优选为二氯甲烷。

(不良溶剂)

如果聚合物为酰化纤维素，则不良溶剂为醇(例如甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇和二甘醇)和酮(例如丙酮和甲基乙基酮)。在这些之中优选的是碳原子数为 1 至 12 的醇，并且最优选为甲醇。应当在防止溶液中的良溶剂和不良溶剂可以是几种化合物的混合物。

液体是否为聚合物的良溶剂或不良溶剂通过下列方式来判断：将聚合物与这种液体混合物混合，使得聚合物占总量的 5 重量%。如果没有不溶物质残留，那么将液体化合物认为是良溶剂。相反，如果有不溶物质残留，则将液体化合物认为是不良溶剂。

接着，将说明本发明的工作实施例。聚合物溶液(涂料)的组成和生产如下。

[组成]

将固体内含物(溶质)加入 87 重量%的二氯甲烷、2 重量%的甲醇和 1 重量%的正丁醇的混合溶剂中，所述固体内含物由 89.3 重量%的三乙酸纤维素(2.8 取代度)、7.1 重量%的增塑剂 A(磷酸三苯酯)和 3.6 重量%的增塑剂 B(磷酸联苯二苯酯)组成，然后将它们搅拌并且溶解成涂料 21。将涂料 21 的固体浓度调节为 19.3 重量%。因而，使用滤纸(#63LB, 来自 Toyo Roshi Co., Ltd)，烧结金属过滤器(06N, 来自 Nippon Seisen Co., Ltd, 公称孔径 10 μ m)和筛网过滤器过滤涂料 21，然后将其投入储罐 11 中。

[三乙酸纤维素]

上述三乙酸纤维素(TAC)含有不大于 0.1 重量%的残留乙酸酯、58ppm 的 Ca、42ppm 的 Mg、0.5ppm 的 Fe、40ppm 的游离乙酸酯，以及 15ppm 的硫酸根离子。另外，在 6 位羟基中的氢的乙酰基取代度为 0.91，并且全部乙酰基的 32.5%是对 6 位中的氢的取代。TAC 的丙酮萃取物为 8 重量%，并且其重均分子量与数均分子量的比率为 2.5。而且，TAC 具有 1.7 的黄度指数，0.08 的雾度和 93.5%的透明度。这种 TAC 由来自棉花的纤维素组

成。

[涂料的制备]

通过涂料生产设备(未显示)制备涂料 21。将上述溶剂充分混合到具有搅拌叶片的 4000 升不锈钢储罐中, 并且获得混合溶剂。在每一种溶剂材料中的水分含量不大于 0.5 重量%。然后, 将 TAC 片从加料斗中逐渐加入混合溶剂中。特别是, 将 TAC 片倒入储罐中, 并且通过两个搅拌器分散 30 分钟, 所述的两个搅拌器即以 5m/sec 旋转的溶解器型偏心搅拌器和以 1m/sec 旋转的在中心轴具有锚状叶片的锚状叶片搅拌器。温度在开始分散时为 25°C, 并且升高至 48°C。将预先制备的添加剂溶液从添加剂罐添加, 直至混合溶剂重 2000kg。当完全分散添加剂溶液时, 搅拌器立刻停止。然后使用以 0.5m/sec 旋转的搅拌器将混合溶剂再次搅拌 100 分钟, 使得 TAC 片溶胀而将混合溶剂变成溶胀液体。通过氮气将罐内部增压至 0.12MPa, 直至 TAC 片完成溶胀。在此期间, 将罐中的氧水平保持低于 2 体积%以防止爆炸。溶胀液体的水分含量为 0.3 重量%。

将这种溶胀液体送到配备有夹套的管中。夹套首先将溶胀液体加热至 50°C, 然后在 2Mpa 的压力下加热至 90°C, 并且溶胀液体完全熔化。加热操作持续 15 分钟。将熔化的液体用温度控制器冷却至 36°C, 并且通过具有公称孔径为 8 μ m 的过滤器的过滤装置引入。从而获得了涂料(以下为预浓缩涂料)。将过滤装置设定成具有 1.5MPa 的初始压力水平和 1.2MPa 的二次压力水平。因为必须忍受高温, 作为过滤器的过滤装置、外壳和管的这些组件由哈斯特洛伊耐蚀镍基合金(hastelloy) (商标), 即高耐腐蚀性的金属合金制成。另外, 过滤装置配备有其中传热介质流动以保持装置温热的夹套。

在闪蒸器中, 在常压和 80°C 下蒸发以这种方式制备的预浓缩涂料, 并且通过冷凝器收集溶剂蒸气。在通过这种闪蒸制备的涂料 21 中, 固体内含物的浓度(density)的变为 21.8 重量%。另一方面, 通过回收装置收集被回收的溶剂以随后重新用作涂料溶剂。将收集的溶剂蒸气通过再生装置再生, 并且送到储罐 11 中。以该方式, 通过冷凝器和回收装置, 将溶剂蒸馏并且脱水。安置在闪蒸器的闪蒸罐中的是在中心轴具有锚状叶片的锚

状叶片搅拌器(未显示), 所述锚状叶片搅拌器以 0.5m/sec 旋转以将被闪蒸的涂料搅拌并且消泡。在闪蒸罐中的涂料的温度为 25°C, 并且在闪蒸罐中的平均涂料保持时间为 50 分钟。这种涂料的剪切粘度在 25°C 以及 10(Sec⁻¹) 的剪切速率下为 450Pa·s。

因此, 将涂料 21 暴露在弱的超声波下以除气泡。然后通过增加空气压力的泵将涂料 21 在 1.5Mpa 下送到过滤装置中。在过滤装置中, 涂料 21 连续通过公称孔径为 10 μm 的烧结金属纤维过滤器和公称孔径为 10 μm 的烧结纤维过滤器。这些过滤器的初始空气压力分别为 1.5MPa 和 1.2Mpa, 并且两者的二次空气压力分别为 1.0Mpa 和 0.8MPa。将过滤后的涂料加热至 36°C 并且投入 2000 升不锈钢储罐 11 中。在储罐 11 中, 通过 11b 以 0.3m/sec 旋转的搅拌叶片, 恒定地搅拌涂料 21。在这方面, 在由预浓缩涂料制备涂料的过程中, 在涂料接触的位置不能发现腐蚀。

使用膜生产设备 10, 由涂料 21 生产膜 20。通过具有倒相器电机 (inverter motor) 的齿轮泵 25 供给涂料 21, 所述齿轮泵 25 被控制以将在初始侧的空气压力增加至 0.8MPa。齿轮泵 25 以 99.2% 的容积效率和 0.5% 以下的流量变化率工作。流出压力为 1.5MPa。在控制器(未显示)的控制下, 齿轮泵 25 将涂料 21 从储罐 21 经由过滤涂料 21 的过滤装置 26 送到模 30 中。

在流延工序中, 通过在模 30 上的温度控制器将流延涂料 30 及其管道基本上保持在 36°C。模 30 是为自动厚度调节功能而配备有厚度调节螺栓(加热螺栓)的衣架模, 所述厚度调节螺栓是以 20mm 的间隔排列的。这些加热螺栓能够产生根据齿轮泵 25 的流量设定的曲线, 并且允许基于膜生产设备 10 中的红外线厚度计(未显示)设定的调节程序下的反馈控制。控制模 30 以在其侧边被除去 20mm 的膜上相隔 50mm 的两个点之间实现 1 μm 以下的厚度差, 并且实现在整个膜宽度上为 3 μm/m 以下的厚度变化率。将膜的总厚度控制为 ±1.5% 以下。

模 30 由热膨胀系数为 2×10^{-5} (°C⁻¹) 以下的沉淀硬化不锈钢制成。这种模 30 表现出在腐蚀试验的电解质溶液中与 SUS316 流延模基本上相同的耐腐蚀性。由于这种耐腐蚀性, 模 30 在二氯甲烷、乙醇和水的混合液体中忍受 3 个月, 而在空气-液体界面没有点蚀。将模 30 精密地精加工成表面

粗糙度为 $1\ \mu\text{m}$ 以下, 并且在所有方向上的平直度为 $1\ \mu\text{m}/\text{m}$ 以下, 并且将狭缝间隙调节为 1.5mm 。跨过狭缝的宽度, 将在溶液流动侧的唇末端圆化成半径为 $50\ \mu\text{m}$ 以下。在模 30 中的涂料 21 的剪切速率在 $1(1/\text{秒})$ 至 $5000(1/\text{秒})$ 的范围内。模 30 的唇末端涂覆有通过喷涂技术形成的碳化钨(WC)硬化层。

载体为柱状流延鼓 32。鼓 32 具有镀覆铬、镜面精加工的外围表面 32a, 所述外围表面 32a 的表面粗糙度不大于 $0.05\ \mu\text{m}$ 。因为由 SUS316 制成, 鼓 32 具有足够的耐腐蚀性和足够的强度。在控制器(未显示)的控制下, 鼓 32 围绕轴 32b 旋转。流延速度, 或换言之, 外围表面 32b 的移动速度为约 $80\text{m}/\text{min}$ 。将鼓 32 的速度变化率控制为 0.5% 以下。另外, 保持鼓 32 的两边的位置被检测以将流延鼓 32 的曲折(threading)控制至在一次旋转中为 1.5mm 以下。将在模唇的末端和鼓 32 之间的距离变化调节至 $200\ \mu\text{m}$ 以下。将流延鼓安置于配备有压力变化抑制装置(未显示)的流延室中。

安置在鼓 32 内部的是用于改变外围表面 32a 的温度 T1 的传热介质的通道。通过传热介质循环器 37 供给这种传热介质。在即将流延涂料之前, 外围表面 32a 的温度在其中部为 0°C , 并且在外围表面 32a 的侧边之间的温差不大于 6°C 。鼓 32 应当几乎没有或应当没有表面缺陷, 并且在本实施方案中, 鼓 32 没有大于 $30\ \mu\text{m}$ 的针孔, $1\ \text{个}/\text{m}^2$ 以下的 $10\text{-}30\ \mu\text{m}$ 的针孔, 以及 $2\ \text{个}/\text{m}^2$ 以下的小于 $10\ \mu\text{m}$ 的针孔。

在干燥条件下, 将鼓 32 上的氧浓度保持为 5 体积%。为了将酶浓度保持至 5 体积%, 用氮气置换空气。另外, 安置冷凝器 39 以冷凝并且收集流延室 12 中的溶剂, 并且将冷凝器 39 的出口温度设定在 -3°C 。将模 30 附近的静压变化调节至 $\pm 1\text{Pa}$ 以下。

在模 30 的初始侧(外围表面 32a 的移动方向上的上游侧), 安置减压室 36 以降低在流道 21a 的初始侧(后侧)的空气压力。根据外围表面 32a 的速度, 控制减压室 36 以在流道 21a 的前侧和后侧之间产生 $1\text{-}5000\text{Pa}$ 的压差。在这方面, 进一步控制压差使得流道 21a 的长度为 $20\text{-}50\text{mm}$ 。减压室 36 还具有夹套(未显示)以保持减压室 36 内部的恒定温度。供给到夹套内部的是 35°C 的传热介质。另外, 减压室 36 能够将温度升高至高于在流延区域周围的气体的冷凝温度。另外, 在流道 21a 的前侧和后侧安置迷宫式密封

(未显示)。

制备由 50 重量%的二氯甲烷和 50 重量%的正丁醇组成的混合溶剂 A 作为凝固防止溶液，并且将其投入溶液供给装置 60 的罐 62 中，在此溶液被保持在 20-30°C 的温度。

安置在模 30 的两个侧端部的是供给凝固防止溶液的喷嘴 61a, 61b。将这些喷嘴 61a, 61b 的每一个安置成在供给口 61c 和位置 90 之间具有 2mm 的间隙 CL1，以及在供给口 61c 的中心线的延长线和流道 21a 的侧端 21b 之间具有 2mm 的间隙 CL2。

在膜生产设备 10 中，将涂料 21 从模 30 流延到外围表面 32a 上成 80 μm 的干燥厚度，并且形成流延膜 33。沿着所述路线，涂料 21 在排出狭缝 30a 和外围表面 32a 之间形成流道 21a。在流道 21a 的后侧，通过减压室 36 将空气压力降低至一定值。溶液供给装置 60 将凝固防止溶液输送至流道 21a 的两个侧端区域。

在流延室 12 中，通过 -3°C 的冷凝器 39 使蒸发的溶剂变成液体，并且通过回收装置 40 将其回收。将收集的溶剂调节至 0.5% 以下的水体积。另一方面，将与溶剂分离的干燥空气再次加热，并且重新用作干燥空气。将已经产生自支撑性能的流延膜通过剥离辊 34 从鼓 32 上剥离，并且变成湿膜 38。相对于鼓 32 的速度，将剥离速度(剥离辊牵拉)调节至 100.1-110% 的范围，使得可以完全剥离流延膜 33。因此，通过传送辊 63 将湿膜 38 转移到针链拉幅机 13 中，所述针链拉幅机 13 具有鼓风机以朝湿膜 38 吹送 60°C 的干燥空气。针链拉幅机 13 和夹具拉幅机 14 干燥湿膜 38 以将残留溶剂降低至一定量(5 重量%以下)，因此获得了膜 20。在该实施例中，在四种不同的空气压力水平(相对于流道 21a 的前侧，-100Pa、-150Pa、-200Pa 和-300Pa)下生产膜，并且凝固防止溶液没有被吹送到具有每一种空气压力水平的流道 21a，这导致膜 20 没有表面缺陷。

<比较例 1>

在与上述工作实施例相同的条件下实施溶液流延方法，不同之处在于喷嘴 61a, 61b 被安置成具有约 0mm 的间隙 CL1。在每一种空气压力水平的情况下，凝固防止溶液被吹送到涂料 21 中，并且导致膜 20 的表面缺陷。

<比较例 2>

在与上述工作实施例相同的条件下实施溶液流延方法，不同之处在于喷嘴 61a, 61b 被安置成具有约 0mm 的间隙 CL2。在每一种空气压力水平的情况下，凝固防止溶液被吹送到涂料 21 中，并且导致膜 20 的表面缺陷。

<比较例 3>

在与上述工作实施例相同的条件下实施溶液流延方法，不同之处在于将喷嘴 61a, 61b 安置在模 30 的侧边，使得每一个供给口 61c 可以面向流道 21 的一个侧边。在相对于流道 21a 的前侧-100Pa、-120Pa 和-150Pa 的不同空气压力水平下生产膜，并且在每一种空气压力水平下，凝固防止溶液被吹送到涂料 21 中，并且导致膜 20 的表面缺陷。特别是，在-150Pa 的空气压力水平下，表面缺陷变得最糟糕。

工作实施例和比较例 3 的结果表明，从流道 21a 的前侧供给凝固防止溶液用来防止所述溶液被源自空气减少的空气流吹送到减压室 36 中。另外，工作实施例和比较例 1 和 2 的结果表明，当将喷嘴 61a, 61b 安置成具有在一定范围内的 CL1 和 CL2 时，凝固防止溶液未被空气流捕获，也没有被吹送到减压室 36 中。如果以低速(载体以低于 80m/min 的速度移动)进行溶液流延，则空气压力并没有大大降低，因此从流道 21a 的前侧供给的防止溶液未被空气流吹送。然而，在高速(载体以 80m/min 以上的速度移动)下，必须大大降低空气压力，并且溶液的吹送是一个问题。当空气压力降低 300Pa 以上时，这个问题更严重，并且在这点上，本发明的效果是显著的。根据本发明，防止了溶液的吹送，即膜表面缺陷的原因，并且有效率地生产出膜。

工业适用性

本发明适用于生产照相胶片(films)，偏振滤光器保护膜和光学补偿膜。

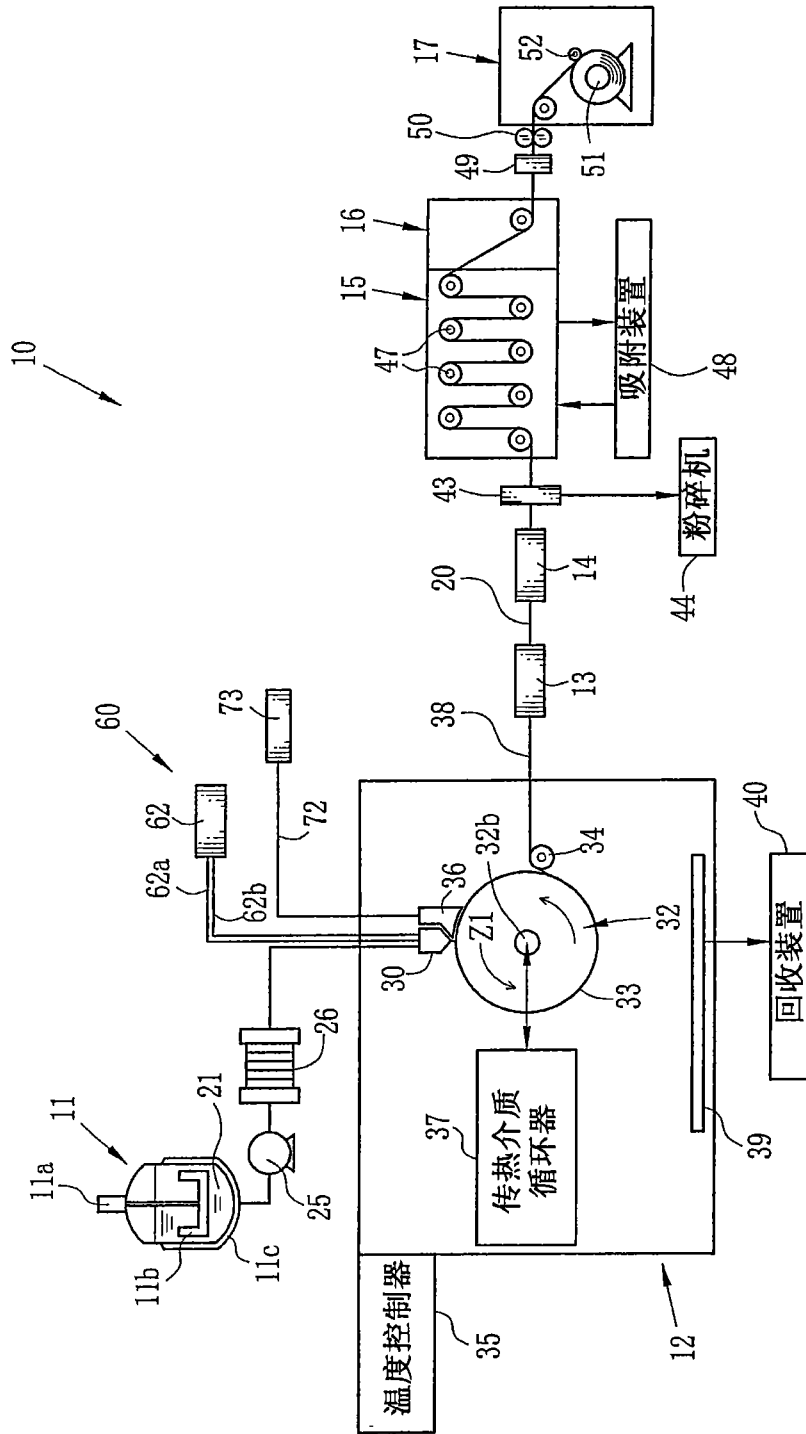


图 1

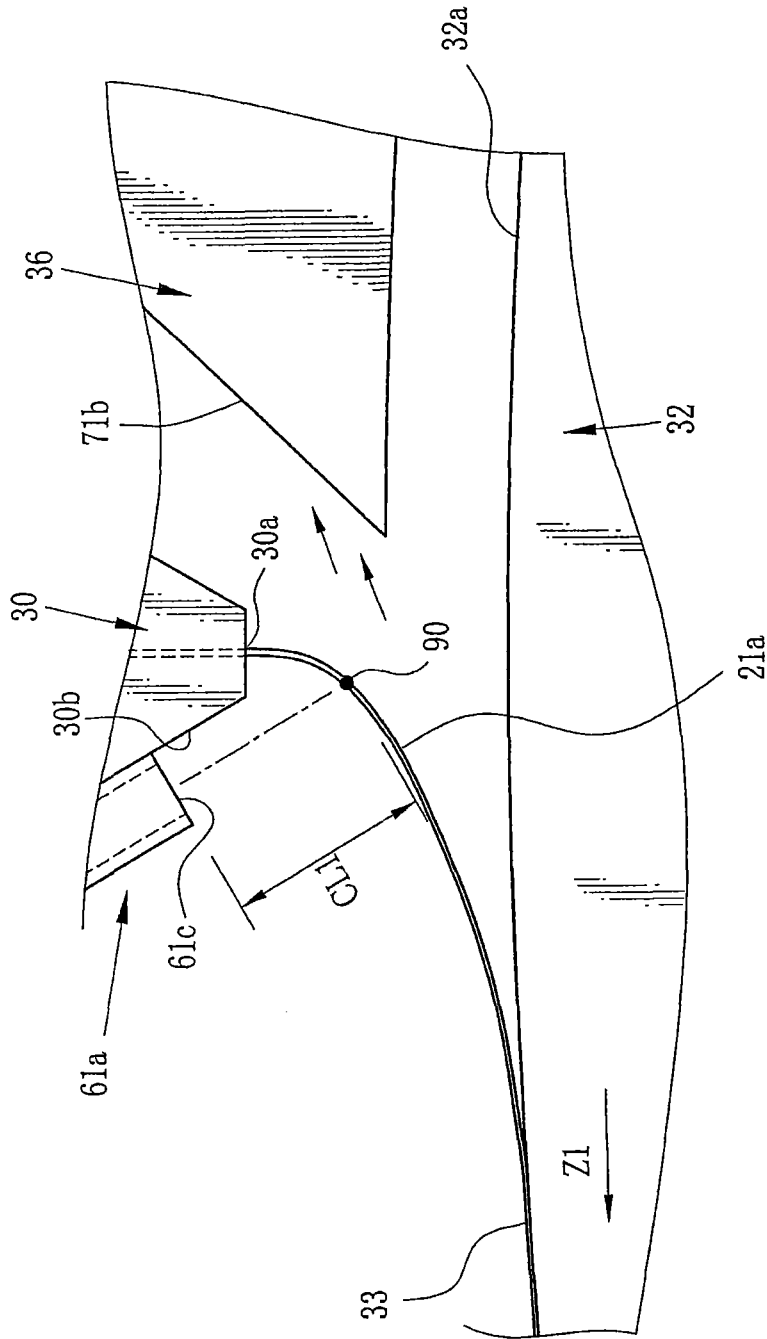


图 2

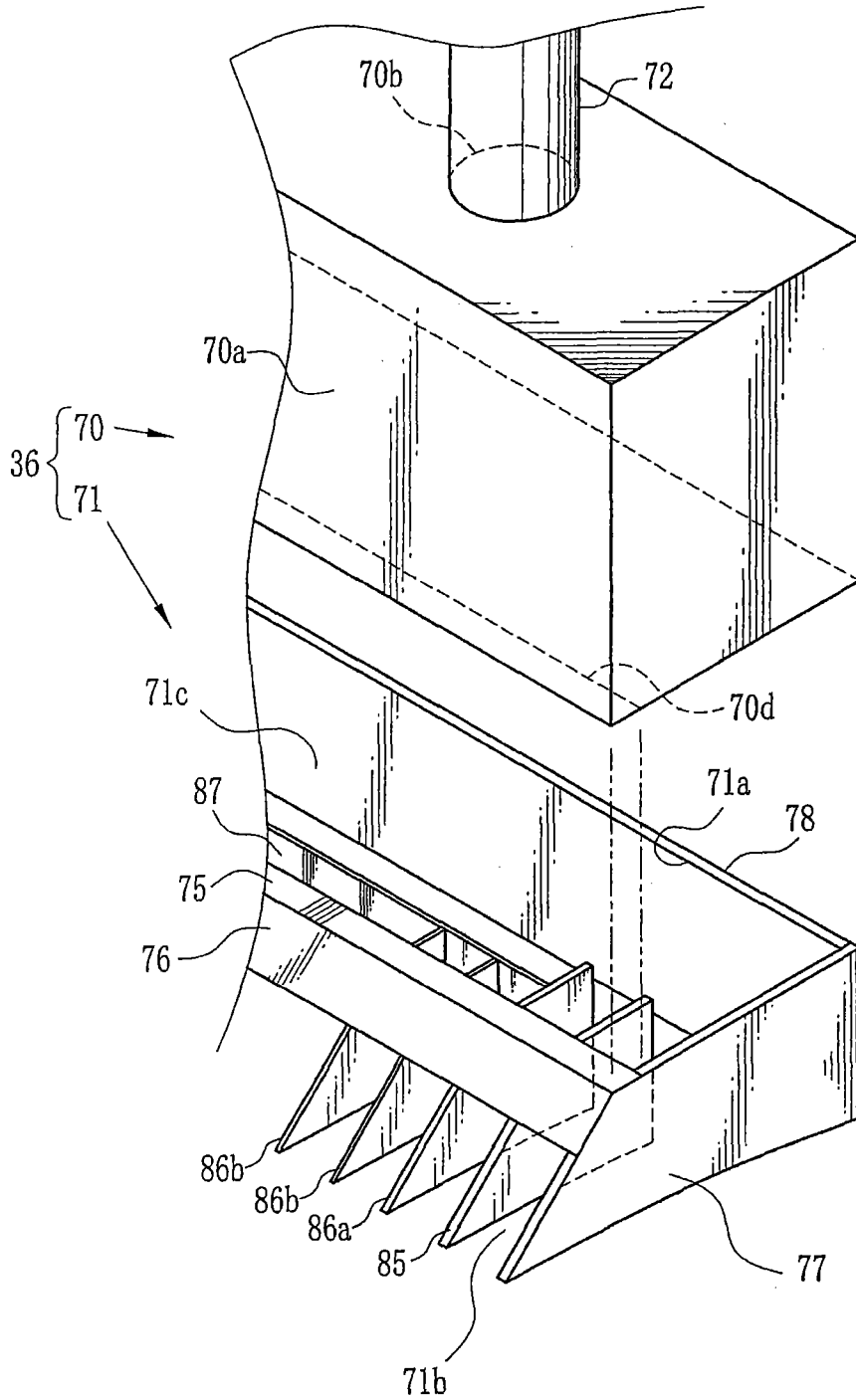


图 3

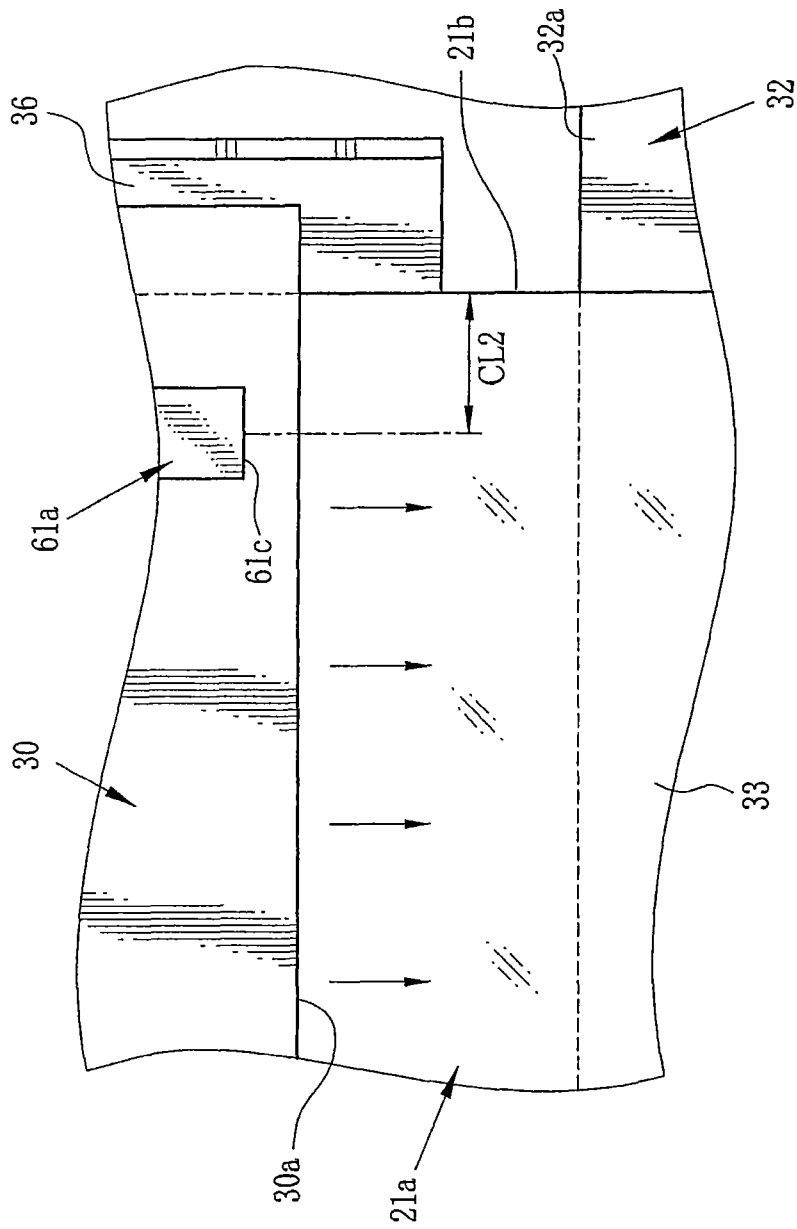


图 4