

新写真システム用PENベースのプラズマおよびBTA処理の生産技術開発

龍田 純隆* , 玉置 宏行** , 舟橋 進一*** , 名和野 隆*** , 境 隆志****

Production-scale Plasma and BTA Treatments of PEN Base for Advanced Photo System

Sumitaka TATSUTA* , Hiroyuki TAMAKI** , Shinichi FUNABASHI*** ,
Takashi NAWANO*** and Takashi SAKAI****

Abstract

Since the Advanced Photo System (APS) pursues ultimate compactness, it requires thinner, but stronger base film with high resistibility against core set curling. For that purpose, the BTA heat treatment which comprises of annealing PEN film at the temperature just below the glass transition point for more than 24 hours is known being effective. However, two major technologies had remained unsolved for reaching the production level. One is the heat treatment production technology by which flatness deterioration such as wrinkle or dent never occurs even in up to around 3000m long rolls. The other is the low temperature surface modification technology for adhesion with which the BTA-treated film is never heated to temperatures near the glass transition point of PEN thus keeping all the advantages caused by the BTA treatment unchanged.

Prior to the present technological development for the PEN base, Fuji had already had technologies of vacuum plasma treatment in 80s. Further, in the exploration of new base material as a substitute for TAC in the late 80s, Fuji had developed the production technology of BTA treatment. These two proprietary technologies were effectively applied to APS film; i. e. the former is utilized for the surface treatment prior to the low temperature sub-coating of APS film, and the latter is adjusted to the PEN characteristics.

Along with the determination of the scale up law from the lab to production scale with careful verification, a new structure of plasma electrode was invented to achieve a stable, high power discharge. Based on the experiences with polyester film rolls processed at about 120 followed by heat relaxation by BTA, every defect forming mechanism was elucidated and solved to realize non-defect PEN base for the APS.

1. 研究開発の背景と目標

富士フィルム, イーストマン・コダック, キヤノン, ニコン, ミノルタの5社が規格を開発し, 1996年4月に全世界で一斉に発売されたAPS (Advanced Photo System) は, フィルムの小型化・カートリッジ化, 撮影

済みフィルムのカートリッジ保存などにより, 使いやすさやデジタルイメージング適合性の向上などを図り, 写真の新しい楽しみ方と新たな利便性を創造する製品開発を可能にすることを目的として規格開発されたものである。

本誌投稿論文 (受理1998年10月9日)

* 富士写真フィルム (株) 富士宮研究所
〒418-8666 静岡県富士宮市大中里200

* Fujinomiya Research Laboratories
Fuji Photo Film Co., Ltd.
Ohnakazato, Fujinomiya, Shizuoka 418-8666, Japan

** 富士写真フィルム (株) 富士宮工場第三製造部
〒418-8666 静岡県富士宮市大中里200

** Production Dept.No.3
Fuji Photo Film Co.,Ltd.
Ohnakazato, Fujinomiya, Shizuoka 418-8666, Japan

*** 富士写真フィルム (株) 生産技術部
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

*** Production Engineering & Development Div.
Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

**** 富士写真フィルム (株) 足柄工場第一製造部
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

**** Production Div. No.1
Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

APSは画質を満足させながらもフィルムの極限までの小型化をねらっており、この実現のため、フィルムの支持体であるベースについては、薄く・強く・巻癖のつかない物が必須となった。このニーズは従来、35mmフィルムなどに使われていたTAC (トリアセチルセルロース) では到底実現できないレベルであり、新規ベースの探索の結果、高Tg (軟化温度) を有するPEN (ポリエチレンナフタレート) を用い、これに巻癖がつかないようにTg (PENの場合、120) 直下の温度で長時間 (数日) 熱処理アニーリング (Below Tg Annealing : BTA) したものを使用することがAPSの基本構成として決定された。

APSの規格は、規格開発会社であってもライセンス開始までは内容は機密であり、1994年5月にAPSの規格、基本構成がライセンスされた後、1996年4月の発売に向けて、この規格、基本構成を満足するベースを具体的に工業化・大量生産するための生産技術開発、すなわち、

- (1) 3000m級の長尺ベースの平面性を損わずにBTA処理する生産技術
- (2) BTAにより巻癖を低減した効果を後工程の下塗りでの昇温で消失 (Tg温度である120 を一瞬たりとも越えると、効果が消失してしまう) させないための低温密着技術の開発が重要な課題となった。

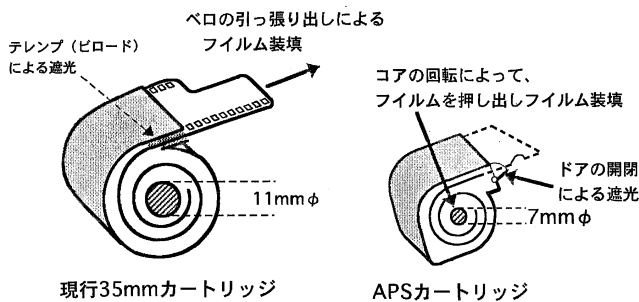


Fig. 1 Comparison of the cartridge structure and size of conventional 35mm film with APS film

2. 研究開発の経緯

富士フィルムでは1980年代にレントゲンフィルムなどに使用されているPET (ポリエチレンテレフタレート) ベースの次世代下塗法として真空プラズマ表面処理の実用化要素技術開発をしており、これが、APS用ベースに対する低温下塗のための前処理として有効に活用できた。また、1980年代後半より有機溶剤製膜である従来型35mmフィルム用TACの代替ベースの探索を進め、この中で、BTA処理の生産要素技術開発を進めていた。

今回、この2つの独創的生産技術を実用可能とし、APSフィルム用ベースの効率的な工業生産を可能とした。



3. 研究開発の内容と特徴

3.1 真空プラズマ表面処理

真空タンクの中の電極間に約3000Vの電圧をかけると、ちょうど雷の稲妻のような放電が発生するが、この雰囲気は電子、イオン、活性分子の混在した低温プラズマと呼ばれる。真空プラズマ表面処理とは、この雰囲気の中にプラスチックフィルムを短時間 (1-2秒) さらすだけで、その表面が親水性になったり、密着性が上がったりすることを利用して、さまざまな塗布物を強固にフィルム上に密着させようという手法である。

写真フィルムはアルカリや酸の液で現像、定着をするため、空気中の乾燥した状態のドライ膜だけでなく、ぶよぶよに膨潤したウエット乳剤膜の密着も十分に確保しなければならない。このための放電処理条件を見い出せたことが最初の大きなポイントであった。Fig. 2は放電処理時間とこの両密着の関係を示したものである。処理強度を変化させる他の条件因子を横軸に持ってもこの相対的關係は変わらず、ドライとウエットの密着の両立は困難を極めた。この関係を唯一、打開できたのが、放電雰囲気さらす前のフィルムの予熱であった。フィルムを予熱しておくことにより、Fig. 2のドライ密着のカーブを左へ寄せることが可能となり、ドライとウエットの密着の両立ができたのである。

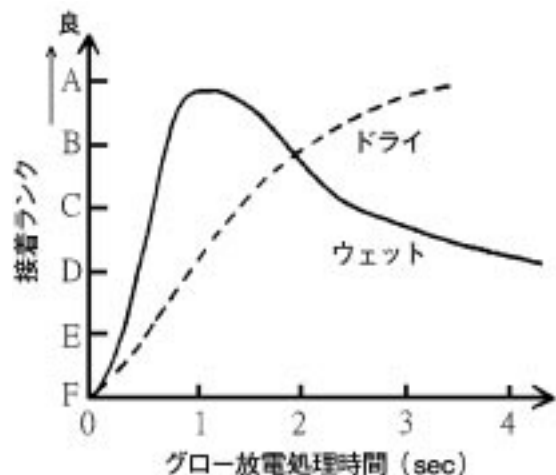




Fig. 2 Adhesion of gelatin film to plasma treated PET base

このようにプラズマという不可解な雰囲気下での処理を工業生産に持って行くには、品質保証の上でも密着力向上の理論的バックグラウンドを確立することが重要であり、この研究の中で独創的表面解析技術や密着理論を構築し、多くの学会で報告してきた。たとえば、表面解析技術の一例をTable 1とFig. 3に示すが、Table 1は、ポリマーの特定の官能基に選択的に反応、結合し、かつ分子中にESCA感度の高い無機元素を有する試薬を表面処理した支持体に作用させた後、その無機元素をESCAでとらえることにより、表面に生成した官能基を推定しようというものである。Fig. 3にその測定例を示す。このラベル化ESCA法については、学会での発表後、現在では広く世界で極表面解析手法として利用されている。

一方、このような変化の生じた表面に対し、塗膜の力学特性がその密着性に大きく影響することを見出し、最終的にFig. 4に示すごとく界面力 (Wa) と塗膜の弾性率 (E) で普遍的にこの系の密着が支配されることを明らかにした。図中の各点より上の物性の組み合わせなら、十分なドライ密着が得られるということを示し

Table 1 Reaction Selectivity of Reagents

Reagent	Polymer Functional Group Element	PAA	PET	PVA
		-COOH	>C=O	-OH
AgNO ₃	Ag	100	17	36
H ₂ NHN-  -Cl	Cl	38	100	11
OCN-  -Cl	Cl	5	26	100

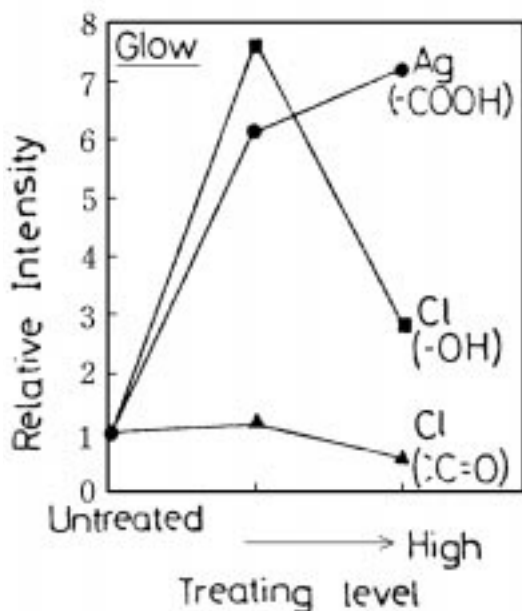


Fig. 3 Functional groups induced onto the surface

たものである。この密着のcritical curveを描くことにより、任意の塗膜に対して必要な表面処理のレベル設計が可能となり、また、品質保証のよりどころとすることもできた。また、ウエット密着に対しては水では切れない化学的な結合数が支配していることを、Fig. 5に示すごとく拡大ラベル化ESCA法により明らかにした。

次に、放電処理設備については小幅での条件把握から、スケールアップの問題点抽出のための広幅パイロット機の製作を経て製造機建設へと進めたが、当初から、スケールアップのし易さ、将来のスピードアップへの増設のし易さなどを考慮し、Fig. 6に示すような丸棒電極群構造を考案し、これで条件づくりを行った。一般には平行平板電極が知られていたが、それに比較してこの構造は上記の利点の他、両面同時処理が可能であったり、電極のメンテナンスが容易であったりとさまざまな利点を有している。

小幅からパイロットスケールへの研究の中で、性能的には比較的容易に再現性は得られたが、長時間のランニング適性という意味では多くの問題点が発生した。

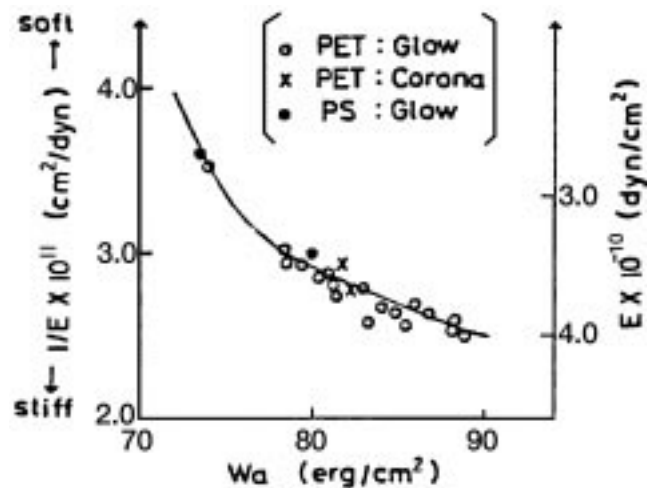


Fig. 4 Critical curve of adhesion

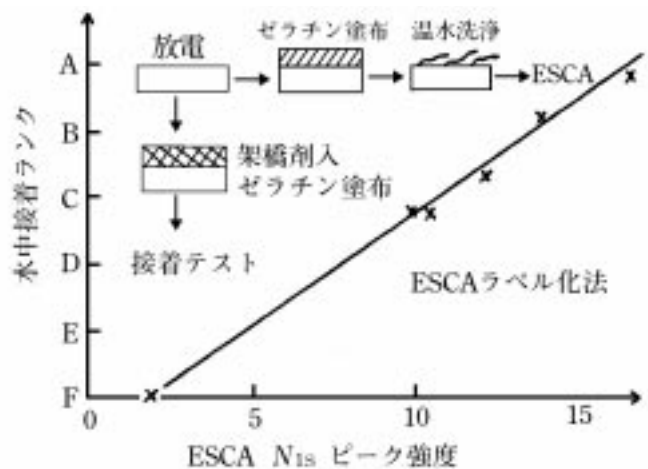


Fig. 5 Expanded labeled-ESCA method

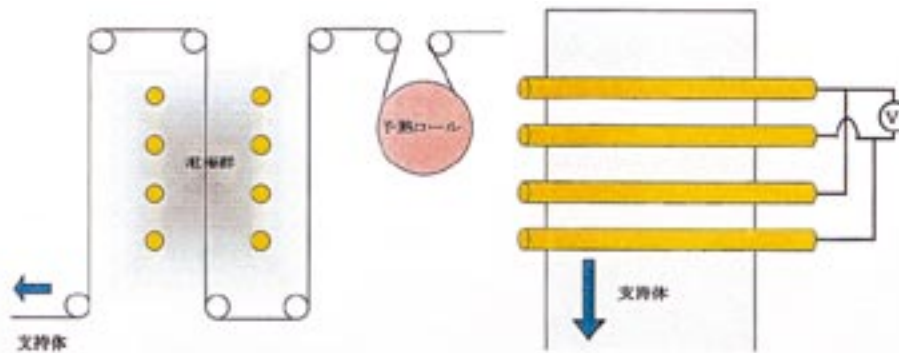


Fig. 6 Arrangement of rod electrodes

たとえば、長時間のランニングで電極がたわんできたり、電極表面が面荒れし、異常放電が発生したり、電極表面から金属の針状結晶が白ヒゲ状に発生したりという問題である。これらについては、電極の水冷化、電極材質の選択、電極の結線部の構造などの改良により、いずれも問題点を克服して最終的にはFig. 7に示すごとくきわめて安定な放電を長時間持続させることに成功した。実際、1996年4月の製造開始以来現在まで、ノートラブルで稼働を続けている。

3.2 BTA処理技術

APS用ベースのもう一つの重要技術であるBTA処理に関しては、幅1m以上、3000m級の長尺ロールフィルムベースに対して、PENの軟化温度である120℃近辺で1日以上熱処理をするという基本仕様を工業的にいかに実現するか、その技術開発に注力した。

従来からプラスチックフィルム上の塗工物の硬化反応を促進するなどの目的では、ロール状のフィルムを熱処理室のチェーンラックにかけて搬送しながら長時



Fig. 7 Stable discharge

間熱処理するような方法は一般に行われていたが、せいぜい40 - 60℃くらいの比較的低温で、支持体フィルムは軟化しない温度であり、また、化学反応促進の目的のため数度程度の温度ゆらぎは問題にならないケースに限られていた。

APS用ベースフィルムに必要なBTA処理はこれとは異なり、支持体PENフィルムの高分子鎖の熱的再配列安定化を図るものであり、そのため、PENの軟化温度である120℃ぎりぎりの温度で24時間以上、しかもたった1℃の温度揺らぎも許されない状態で熱処理しなくてはならない。これを工業的に実用技術とするには、下記の3つの課題を解決するブレークスルーが必要となった。

- a. 長尺に巻かれたフィルムを軟化温度近傍で加熱すると、フィルムの自重によるロール上部の窪み・下部の弛み、昇温過程での熱膨張・熱収縮（これは同時進行する）によるフィルム同士の摩擦などによりさまざまな平面性の故障が発生すること
- b. いきなり、長尺ロールを120℃の熱処理室に入れても、ロールの内側（巻芯近傍）まで120℃になるには、それだけでも1日以上かかってしまうこと
- c. 大きな熱処理室中をチェーンラックで搬送している間に、処理室内の温度分布を必然的に拾ってしまい、熱処理を1℃以内のゆらぎに抑えることは不可能と思われること

平面性が悪化する状態をFig. 8に示す。

上記問題点を解決するために当社では、1ロールごとの厳密な温度管理が必要であるとの基本概念で、温度管理、送風機構、ロール保持形態、ロールの巻付け方などに種々の工夫を凝らし、最終的には全長にわたってほとんど平面性の故障の発生しない熱処理技術を開発できた。この処理によりAPSフィルムは極限まで小さなカートリッジに収納されているにもかかわらず、いつまでも巻癖がつかず、カメラや現像処理機での走行性においてまったく問題を起こしていない。Fig. 9には、従来のTACやPET、BTAしないIPENを同じ大きさのカートリッジに収納した後、カーベキューに相当する環境経時させたものの巻癖の写真を示す。A-PENと表示されているのが本BTA処理したフィルムであり、その効果の大きさが判る。

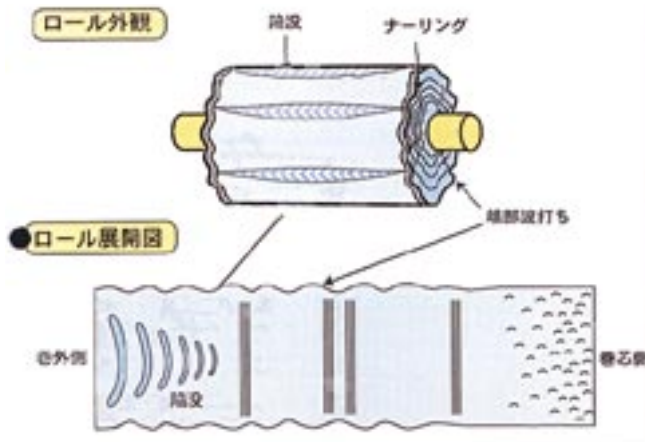


Fig. 8 Various damages of flatness generated by BTA treatment in early days

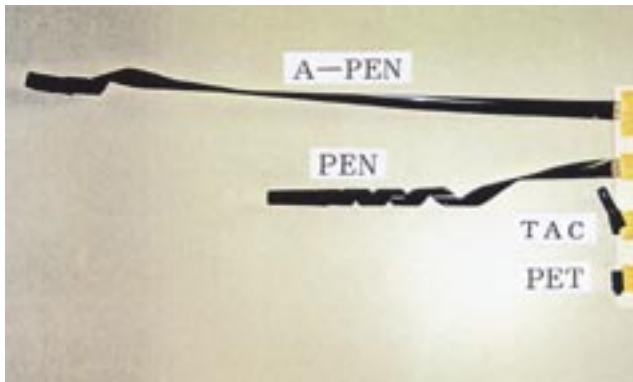


Fig. 9 Comparison of core set curling of various films and effect of BTA-ed A-PEN

4. 研究開発の成果

当社は本生産技術により、1996年4月にAPSフィルムの発売ができ、APSフィルムは現在ではフィルム販売量の2割近くを占めるようになっている。

また、本生産技術は、ラボスケールの知見を工業レベルの規模で実現させたところに価値が高く、今後、異分野においても広く応用展開されて行くであろう。

5. 学会発表

本研究開発に関し、学術発表10件、国内特許出願36件、国外特許出願10件を行っている。主なものは以下の通りである

- (1) S.Tatsuta, " The Influence of interfacial force and mechanical properties of materials on adhesion. "; Second international conference on mechanical behavior of materials, Aug. 1976.
- (2) T.Ohmichi, H.Tamaki, H.Kawasaki, S.Tatsuta, " Chemical characterization of surface-activated polymer films using ESCA technique. " International symposium on physicochemical aspects of polymer surfaces, Aug. 23-28, 1981
- (3) 龍田純隆, " 塗膜接着における界面力と力学物性の競合関係 " 日本接着協会紙, 20 (5), 17-25 (1984)

6. 今後の展望

本プラズマおよびBTA処理の生産技術が成功したことによって、超小型のフィルムを用いた新写真システム (APS) を市場に送り出すことができた。

APSのコンセプトは写真という最高画質の原情報をユーザーが簡単に、かつS/N比を損なうことなくデジタル化する手段を提供するものともいえる。すなわち、『アナログとデジタルをつなぐ夢の架け橋』と言い換えることができる。

フィルム、カメラを極限まで小型化してもなおかつ従来35mmフィルムに勝るとも劣らない高密度画像情報が記録でき、電池感覚、CD感覚でカメラや電子機器にポンと入れれば、撮影、読み出しができるカートリッジ収録方式をとっている。後の加工は、ユーザーの好みに従ってアナログ画像としても、デジタル画像としても自由自在に楽しんでいただければいいのである。このようなフィルムの実現により、今後、市場では今までできなかったさまざまな利用機器が創出されてきて新たなイメージングの世界が切り開かれていくものと確信する。