



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116194518 A

(43) 申请公布日 2023.05.30

(21) 申请号 202180063462.6

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(22) 申请日 2021.09.27

专利代理师 李渊茹 段承恩

(30) 优先权数据

2020-168233 2020.10.05 JP

(51) Int. Cl.

G08J 5/18 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.03.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/035275 2021.09.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/075101 JA 2022.04.14

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 冈田一马 大仓正寿 辰喜利海

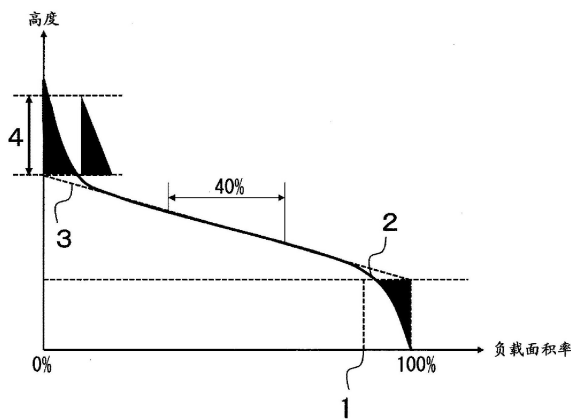
权利要求书1页 说明书20页 附图1页

(54) 发明名称

膜、叠层体及树脂组合物膜的制造方法

(57) 摘要

一种膜,在将偏度 S_{sk} 为-5以上且0以下、负载面积率 S_{mr2} 为70%以上且98%以下、并且突出部峰高度 S_{pk} 为1nm以上且100nm以下的面设为A面时,其至少一面为A面。提供不具有粗大突起、具有规定的凹陷结构、脱模性、刚性、耐热性优异的膜。



1. 一种膜, 在将偏度 S_{sk} 为-5以上且0以下、负载面积率 S_{mr2} 为70%以上且98%以下、并且突出部峰高度 S_{pk} 为1nm以上且100nm以下的面设为A面时, 其至少一面为A面。

2. 根据权利要求1所述的膜, 所述A面的最大谷深度 S_v 为20nm以上且400nm以下。

3. 根据权利要求1或2所述的膜, 其一个表面与另一个表面的动摩擦系数 μ_d 为0.20以上且0.80以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的膜, 其130℃下的膜MD方向的杨氏模量为100MPa以上且200MPa以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的膜, 在用差示扫描量热计DSC从30℃升温到260℃时, 其在160℃以上具有熔融峰。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的膜, 其在130℃下加热了10分钟后的内部雾度为0.01%以上且1.5%以下。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的膜, 所述A面的表面自由能为15mN/m以上且35mN/m以下。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的膜, 具有所述A面的表层以烯烃系树脂作为主成分。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的膜, 其包含烯烃系弹性体树脂、和聚丙烯嵌段共聚物中的至少一者。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的膜, 其被用于工序膜。

11. 一种叠层体, 其在权利要求1~10中任一项所述的膜的所述A面上具有树脂组合物层。

12. 一种树脂组合物膜的制造方法, 其至少依次具有以下工序1~工序3,

工序1: 在权利要求1~10中任一项所述的膜的所述A面涂布包含树脂组合物的涂布剂的工序,

工序2: 将所述包含树脂组合物的涂布剂固化而形成树脂组合物层, 制成叠层体的工序,

工序3: 从所述叠层体剥离树脂组合物层, 获得树脂组合物膜的工序。

膜、叠层体及树脂组合物膜的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及脱模性、刚性、耐热性优异的膜、叠层体以及树脂组合物膜的制造方法。

背景技术

[0002] 膜在包装用途、表面保护用途、其它构件的制造工序中的支持用途、卫生用品、农业用品、建筑用品、医疗用品、电容器等各种用途中被使用。其中，表面保护用途、支持用途中被使用的膜(以下，有时称为表面保护膜、支持膜。)由于在光学构件、电子材料等的制造工序中被利用，因此被称为工序膜。近年来，随着光学构件、电子材料的特性高度化、高品质化的要求提高，这样的工序膜所要求的要求特性、要求品质也提高了。

[0003] 特别是，在使用支持膜而制作面向光学用途的树脂组合物膜的情况下，支持膜的表面形状要求高度的控制。例如在专利文献1中，记载了通过在支持膜表面形成相分离结构使其转印，从而改良光学膜的防眩性而抑制了晃眼的例子。

[0004] 此外，从抑制凹痕转印的观点考虑，对支持膜要求表面平滑性，但在表面平滑性过高的情况下，有时在支持膜上形成的树脂组合物膜的易滑性变低，由于由表面的削刮引起的异物的产生、褶皱等，从而品质方面差。例如，在专利文献2中记载了通过在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜的表面添加微细的粒子，控制为特定的表面粗糙度，从而改善光学膜的易滑性，使缺陷少的例子。

[0005] 此外，在专利文献3中，记载了通过在将聚合物熔融挤出后的流延工序中控制为特定的设备、条件，从而将膜表面的谷部的深度、谷侧空隙体积抑制得低，提高了高温耐电压特性的例子。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2018-173546号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2005-307038号公报

[0010] 专利文献3:日本专利第6115687号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 然而，在上述专利文献1所记载的方法中，有时使其转印了的树脂组合物膜表面的凹凸结构大，光学特性、品质差。此外，在专利文献2所记载的方法中，有使其转印了的树脂组合物膜的表面的突起高度低、易滑性不充分的问题。此外，在专利文献3所记载的方法中，有时表面的突起高度高，使其转印了的树脂组合物膜表面的凹陷深度大，光学特性、品质差。因此，本发明的课题是解决上述问题。即，提供在作为树脂组合物膜的制造工序中的工序膜而使用时，能够兼顾所得的树脂组合物膜的光学特性、品质提高与操作性的膜。

[0013] 用于解决课题的方法

- [0014] 为了解决上述课题,本发明的膜具有以下构成。即,
- [0015] 一种膜,在将偏度 S_{sk} 为-5以上且0以下、负载面积率 S_{mr2} 为70%以上且98%以下、并且突出部峰高度 S_{pk} 为1nm以上且100nm以下的面设为A面时,其至少一面为A面。
- [0016] 本发明的叠层体具有以下构成。即,
- [0017] 一种叠层体,在上述膜的上述A面上具有树脂组合物层。
- [0018] 本发明的树脂组合物膜的制造方法具有以下构成。即,
- [0019] 一种树脂组合物膜的制造方法,其至少依次具有以下工序1~3。
- [0020] 工序1:在上述膜的上述A面涂布包含树脂组合物的涂布剂的工序
- [0021] 工序2:将上述包含树脂组合物的涂布剂固化而形成树脂组合物层,制成叠层体的工序
- [0022] 工序3:从上述叠层体剥离树脂组合物层,获得树脂组合物膜的工序。
- [0023] 本发明的膜优选上述A面的最大谷深度 S_v 为20nm以上且400nm以下。
- [0024] 本发明的膜优选一个表面与另一个表面的动摩擦系数 μ_d 为0.20以上且0.80以下。
- [0025] 本发明的膜优选130℃下的膜MD方向的杨氏模量为100MPa以上且200MPa以下。
- [0026] 本发明的膜优选在用差示扫描量热计DSC从30℃升温到260℃时,在160℃以上具有熔融峰。
- [0027] 本发明的膜优选在130℃下加热了10分钟后的内部雾度为0.01%以上且1.5%以下。
- [0028] 本发明的膜优选上述A面的表面自由能为15mN/m以上且35mN/m以下。
- [0029] 本发明的膜优选具有上述A面的表层以烯烃系树脂作为主成分。
- [0030] 本发明的膜优选包含烯烃系弹性体树脂和聚丙烯嵌段共聚物中的至少一者。
- [0031] 本发明的膜优选被用于工序膜。
- [0032] 发明的效果
- [0033] 通过本发明,可以提供在作为树脂组合物膜的制造工序中的工序膜而使用时,能够兼顾所得的树脂组合物膜的光学特性、品质提高与操作性的膜。此外,本发明的膜由于耐热性、脱模性也优异,因此本发明的膜可以广泛适合作为工业材料用膜、特别是保护膜、支持膜等工序膜而使用。

附图说明

- [0034] 图1为示意性显示负载面积率 S_{mr2} 、突出部峰高度 S_{pk} 的图。

具体实施方式

- [0035] 本发明的膜在将偏度 S_{sk} 为-5以上且0以下、负载面积率 S_{mr2} 为70%以上且98%以下、并且突出部峰高度 S_{pk} 为1nm以上且100nm以下的面设为A面时,其至少一面为A面。膜通过在至少一面具有A面,从而可以提高在该A面上涂布包含树脂组合物的涂布剂,将其固化,剥离而获得的树脂组合物膜的平滑性和操作性。另外,以下,关于偏度 S_{sk} 、负载面积率 S_{mr2} 和突出部峰高度 S_{pk} ,有时分别简称为 S_{sk} 、 S_{mr2} 和 S_{pk} 。

- [0036] S_{sk} 为ISO25178-2:2012所规定的参数,也被称为偏斜度。另外,该测定条件的详细内容示于实施例中。通常,一般认为在 $S_{sk} > 0$ 的情况下细的峰多,在 $S_{sk} < 0$ 的情况下细的谷

多。大多数的工业用膜为了确保易滑性,在膜表面具有突起结构,在该突起结构之间具有凹陷结构的膜非常少有。关于本发明的膜,相对于突起结构(峰),凹陷结构(谷)多是重要的,与Ssk为0以下对应。

[0037] 在Ssk大于0的情况下,膜表面显示与凹陷结构相比突起结构多。因此,例如在作为支持膜而使用时,有时被转印于在膜上涂布包含树脂组合物的涂布剂,将其固化、剥离而获得的树脂组合物膜的突起少,所得的树脂组合物膜的易滑性不足,操作性差。另一方面,在Ssk小于-5的情况下,表示膜表面的突起极端少。因此,有时在膜的制膜中,此外,作为支持膜而进行加工时的易滑性低,操作性降低。

[0038] 为了使Ssk为-5以上且0以下,可举出例如,使膜的原料组成为后述的范围,此外,使制膜条件为后述的范围的方法。特别是,除作为主成分的树脂以外,使膜中含有烯烃系弹性体树脂和聚丙烯嵌段共聚物中的至少一者,在作为主成分的树脂中形成的烯烃系弹性体树脂和聚丙烯嵌段共聚物的软化温度以上的温度下进行初期纵向拉伸,然后,在作为膜的主成分的树脂的软化温度以上的温度下进行纵向二段拉伸,从而可以使Ssk小。

[0039] 在本发明的膜中,从在向A面上涂布包含树脂组合物的涂布剂,将其固化、剥离而获得的树脂组合物膜转印形成突起的观点考虑,A面的偏度Ssk优选为-0.001以下,更优选为-0.01以下。此外,从使通过上述方法而获得的树脂组合物膜的突起高度高、提高操作性的观点考虑,A面的Ssk优选为-3以上,更优选为-1.5以上,进一步优选为-0.5以上。

[0040] Smr2为ISO25178-2:2012中规定的参数,其详细的测定条件示于实施例。如作为示意性地显示负载面积率Smr2、突出部峰高度Spk的图的图1所示那样,Smr2(符号1)是指,在关于粗糙度曲线(符号2)的负载曲线的中央部分中,将使负载面积率Smr的差 Δ Smr为40%而引出的负载曲线的割线成为最缓的倾斜的直线设为等价直线(符号3)、将等价直线在负载面积率0%与100%的位置与纵轴相交的二个高度位置之间作为核心部时,负载曲线与突出谷部和核心部的边界线相交的点的负载面积率,表示突出谷部的存在比例。另外,负载曲线为关于面的负载曲线,由切断水平相对于负载面积率的函数表示。

[0041] 通常,Smr2的值越大,则表示核心谷部越小,膜表面的凹陷越微细,Smr2的值越小,则表示核心谷部越大,膜表面的凹陷越粗大。在Smr2大于98%的情况下,膜表面的凹陷深度变得不充分。因此,例如在作为支持膜而使用时,有时被转印于在膜上涂布包含树脂组合物的涂布剂,将其固化、剥离而获得的树脂组合物膜的突起的高度变低,所得的树脂组合物膜的易滑性不足,操作性差。另一方面,在Smr2小于70%的情况下,核心谷部极端大,平坦的核心部少,膜的面成为起伏那样的形状。因此,例如在如上所述作为支持膜而使用时,有时损害所得的树脂组合物膜的透明性。

[0042] 为了使Smr2为70%以上,可举出例如,增加膜中的烯烃系弹性体的树脂量、使用软化温度更低的烯烃系弹性体、此外使纵向拉伸时的初期纵向拉伸倍率高、使初期纵向拉伸温度低温化。

[0043] 在本发明的膜中,从在向A面上涂布包含树脂组合物的涂布剂,将其固化、剥离而获得的树脂组合物膜上转印形成适度的高度的突起,提高操作性的观点考虑,A面的Smr2优选为95%以下,更优选为92%以下。此外,从通过上述方法而获得的树脂组合物膜的平滑性的观点考虑,A面的Smr2优选为80%以上,更优选为85%以上。

[0044] Spk为ISO25178-2:2012中规定的参数,详细的测定条件示于实施例。如作为示

意性地显示负载面积率 S_{mr2} 、突出部峰高度 S_{pk} 的图的图1所示那样, S_{pk} (符号4)为在关于粗糙度曲线(符号2)的负载曲线的中央部分中,将使负载面积率 S_{mr} 的差 ΔS_{mr} 为40%而引出的负载曲线的割线成为最缓的倾斜的直线设为等价直线(符号3),将等价直线在负载面积率为0%和100%的位置与纵轴相交的二个高度位置之间设为核心部时的、位于核心部之上的突出部峰部的平均高度。

[0045] 在 S_{pk} 高于100nm的情况下,膜表面的突起变得粗大。因此,例如在作为支持膜而使用时,有时在向膜上涂布包含树脂组合物的涂布剂,将其固化、剥离而获得的树脂组合物膜上形成粗大的凹陷,在剥离树脂组合物膜时成为剥离不良的起点,发生剥离不良而破膜。

[0046] 为了使 S_{pk} 为1nm以上且100nm以下,例如,可以使用使膜的原料组成为后述范围,此外,使制膜条件为后述范围的方法。特别是,通过含有支链状聚丙烯树脂从而使在流延时形成的球晶小、使挤出温度和流延鼓的温度低而提高流延时的冷却、提高纵/横向拉伸时的预热温度而将拉伸在低温下以高倍率均匀地进行高倍率拉伸,通过上述这些方法从而使 S_{pk} 的值低。

[0047] 在本发明的膜中,从提高在A面上涂布包含树脂组合物的涂布剂,将其固化、剥离而获得的树脂组合物膜的平滑性的观点考虑,A面的 S_{pk} 优选为70nm以下,更优选为50nm以下,进一步优选为30nm以下。此外,A面的 S_{pk} 越低越优选,但从实现可能性的观点考虑,下限为1nm。

[0048] 本发明的膜,从在作为支持膜而使用时兼顾所得的树脂组合物膜的平滑性和操作性的观点考虑,A面的最大谷深度 S_v (以下,有时简称为 S_v)优选为20nm以上且400nm以下。从树脂组合物膜的平滑性的观点考虑,A面的 S_v 更优选为300nm以下,进一步优选为250nm以下。此外,从树脂组合物膜的操作性的观点考虑,A面的 S_v 更优选为30nm以上,进一步优选为40nm以上,特别优选为50nm以上。 S_v 为ISO25178-2:2012中规定的参数,表示距表面的平均面(高度为平均值的面,相当于基线。)的最深坑的深度。另外,其详细的测定条件示于实施例中。

[0049] 在 S_v 为20nm以上的情况下,可以抑制A面的凹陷深度过度变低。因此,例如如上所述在作为支持膜而使用时,在所得的树脂组合物膜形成充分的高度的突起,树脂组合物膜的易滑性和操作性提高。另一方面,在A面的 S_v 为400nm以下的情况下,可以抑制A面的凹陷的大小。因此,例如在作为支持膜而使用时,可以在向膜的A面上涂布包含树脂组合物的涂布剂,将其固化、剥离而获得的树脂组合物膜上不形成粗大的凹陷,提高树脂组合物膜的平滑性。此外,支持膜的透明性也优异,在与被粘物贴合了的状态下利用缺陷检查机进行检查时的不良状况也被减轻。

[0050] 为了使 S_v 为20nm以上且400nm以下,例如,可以使用使膜的原料组成为后述范围,此外,使制膜条件为后述范围的方法。特别是,通过降低烯烃系弹性体树脂和聚丙烯嵌段共聚物的粘度、将烯烃系弹性体树脂和聚丙烯嵌段共聚物与作为各层原料的主成分的树脂预先复合而使橡胶域微分散化,从而可以使 S_v 小。

[0051] 本发明的膜,从品质提高的观点考虑,优选一个表面与另一个表面的动摩擦系数 μ_d (以下,有时简称为 μ_d)为0.20以上且0.80以下。从上述观点考虑,一个表面与另一个表面的 μ_d 更优选为0.70以下,进一步优选为0.60以下。此外,一个表面与另一个表面的 μ_d 越低则越优选,下限没有特别限制,但从实现可能性的观点考虑为0.20左右。通过使 μ_d 为0.80以

下,从而膜的易滑性提高,因此膜输送时的褶皱、刮刮异物的发生被抑制,品质提高。

[0052] 为了使一个表面与另一个表面的 μd 为0.20以上且0.80以下,例如,可以使用使膜的原料组成为后述范围,此外,使制膜条件为后述范围的方法。特别是,通过包含支链状聚丙烯树脂,使在流延时形成的球晶小,从而在拉伸后的膜表面形成微细突起是有效果的。此时,通过增加支链状聚丙烯树脂的量,从而可以降低一个表面与另一个表面的 μd 。

[0053] 本发明的膜有时在膜上涂布包含树脂组合物的涂布剂,在130℃左右的高温烘箱中被干燥。从减轻在这样的高温烘箱中褶皱的产生的观点考虑,优选130℃下的膜MD方向的杨氏模量(以下,有时简称为MD方向的杨氏模量)为100MPa以上且200MPa以下。从上述观点考虑,MD方向的杨氏模量更优选为120MPa以上,进一步优选为140MPa以上。130℃下的膜MD方向的杨氏模量越高越优选,没有特别限制,但在实现可能性方面,200MPa是上限。另外,所谓膜MD方向,是指与将膜制膜的方向平行的方向,在其它表达中也称为制膜方向、长度方向。此外,所谓膜TD方向,是指在膜面内与膜MD方向正交的方向,在其它表达中也被称为宽度方向。另外,杨氏模量可以通过在130℃下加热1分钟后,使拉伸速度为300mm/分钟而进行膜的拉伸试验来测定,详细的测定条件后述。

[0054] 另外,在膜MD方向不明的情况下,将膜的主取向方向的正交方向设为MD方向。这里,所谓主取向方向,是指在膜面内,在将任意的方向设为0°的情况下,在相对于该任意的方向每5°地形成0°~175°的角度的各个方向测定了杨氏模量时,显示最高值的方向。在膜MD方向的杨氏模量为100MPa以上的情况下,例如,在作为支持膜而使用时,涂布包含树脂组合物的涂布剂,在高温的工序中固化时,能够抑制膜的拉伸,与此相伴的褶皱的产生也被减轻。

[0055] 为了使130℃下的膜MD方向的杨氏模量为100MPa以上且200MPa以下,可以使用使膜的原料组成为后述范围,此外,使制膜条件为后述范围的方法。特别是,使用结晶度高的原料,此外,提高纵/横向拉伸时的预热温度,将拉伸在低温下以高倍率均匀地进行高倍率拉伸是有效果的。

[0056] 本发明的膜,从提高耐热性的观点考虑,优选在用差示扫描量热计DSC从30℃升温到260℃时,在160℃以上具有熔融峰,更优选在165℃以上具有熔融峰,进一步优选在168℃以上具有熔融峰。熔融峰温度越高越优选,上限没有特别限制,但实质上220℃成为上限。这里所谓“在160℃以上具有熔融峰”,除了熔融峰为一个并且该熔融峰为160℃以上的情况以外,也包含熔融峰为多个,且其中至少一个包含于160℃以上的范围的情况。

[0057] 在160℃以上具有熔融峰的情况下,例如在作为支持膜而使用时,在涂布了包含树脂组合物的涂布剂后在高温的工序中将其固化时,可以减轻膜的破膜、平面性恶化。为了使熔融峰温度为160℃以上,可以使用使膜的原料组成为后述范围,此外,使制膜条件为后述范围的方法。特别是,在膜内层使用高熔点的树脂,提高内层的耐热性是有效果的。

[0058] 本发明的膜,从透明性的观点考虑,优选在130℃下加热10分钟后的内部雾度(以下,有时简称为雾度)为0.01%以上且1.5%以下。从上述观点考虑,在130℃下加热10分钟后的雾度更优选为1.0%以下,进一步优选为0.7%以下。在130℃下加热10分钟后的雾度越低越优选,没有特别限制,但从实现可能性的观点考虑为0.01%。另外,雾度可以用公知的雾度计测定,其详细的测定条件示于实施例中。

[0059] 通过在130℃下加热10分钟后的雾度为1.5%以下,从而例如,在作为支持膜而使

用的情况下,即使在通过上述那样的施加高温热的输送工序后,也保持支持膜的透明性,在与被粘物贴合了的状态下利用缺陷检查机进行检查时的不良状况被减轻。本发明的膜有时含有抗氧化剂等各种添加剂,这样的膜特别是例如如果施加130℃以上的高温的热,则其中的抗氧化剂等添加剂渗出到膜表面而易于损害透明性。因此,对于这样的膜,特别是,使雾度为上述范围的优点大。

[0060] 为了使在130℃下加热10分钟后的雾度为0.01%以上且1.5%以下,例如可以使用使膜的原料组成为后述范围,此外,使制膜条件为后述范围的方法。特别是,通过含有支链状聚丙烯树脂、使在流延时形成的球晶小、将挤出温度和流延鼓的温度低温化而提高流延时的冷却、提高纵/横向拉伸时的预热温度而在低温下进行拉伸,从而均匀地拉伸是有效果的。此外,使用立构规整性高、并且冷二甲苯可溶部(CXS)低的原料而提高结晶性、此外,在纵、横向拉伸后进行热处理和松弛也是有效果的。

[0061] 本发明的膜,从使在作为支持膜使用时形成于A层表面的树脂组合物膜的剥离容易的观点考虑,优选A面的表面自由能为15mN/m以上且35mN/m以下。从上述观点考虑,A面的表面自由能更优选为32mN/m以下,进一步优选为29mN/m以下。表面自由能越低,则脱模性越好,是优选的,但从实现可能性的观点考虑15mN/m为下限。通过表面自由能为35mN/m以下,从而例如,在作为支持膜而使用的情况下,在A面上涂覆包含树脂组合物的涂布剂,在固化后剥离而获得树脂组合物膜时,树脂组合物膜的剥离变得顺利,剥离时的破膜、剥离痕的产生被减轻。另外,表面自由能可以使用水、乙二醇、甲酰胺、和二碘甲烷这4种液体作为测定液,用公知的接触角计进行测定,其详细的测定条件示于实施例中。

[0062] 为了使A面的表面自由能为15mN/m以上且35mN/m以下,例如可以使用使膜的原料组成为后述范围,此外,使制膜条件为后述范围的方法。特别是,使与A面接触的膜表层(在单层构成的情况下为膜本身,以下相同)的主成分为聚烯烃树脂、在A面设置具有脱模性的涂布层也是有效果的,但从对树脂组合物膜的成分移动、成本的观点考虑,更优选使与A面接触的膜表层的主成分为聚烯烃树脂。

[0063] 本发明的膜的厚度根据用途而被适当调整,没有特别限定,但从操作性的观点考虑,0.5μm以上且100μm以下是优选的。作为脱模膜使用时的厚度的上限更优选为60μm以下,进一步优选为50μm以下,最优选为40μm以下。下限更优选为4μm以上,进一步优选为8μm以上,最优选为11μm以上。厚度在不使其它物性降低的范围内,能够通过挤出机的螺杆转速、未拉伸片的宽度、制膜速度、拉伸倍率等来调整。

[0064] 接下来对本发明的膜的原料进行说明,但不一定限于此。

[0065] 构成本发明的膜的成分没有特别限定,但优选主要的构成成分为热塑性树脂。作为热塑性树脂,除了后述聚丙烯树脂以外,还可举出例如,聚苯乙烯(PS)树脂、苯乙烯系弹性体树脂、聚甲基戊烯(PMP)树脂、环状烯烃(COP)树脂、和环状烯烃/共聚物(COC)树脂等聚烯烃树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)树脂、和聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)树脂等聚酯树脂、聚砜(PSU)树脂、聚醚砜(PES)树脂、和聚苯基砜(PPSU)树脂等聚砜树脂、聚苯硫醚(PPS)树脂、聚苯硫醚酮树脂、聚苯硫醚砜树脂、聚苯硫醚酮砜树脂等聚亚芳基硫醚树脂、聚醚酮(PEK)树脂、聚醚醚酮(PEEK)树脂、聚醚酮酮(PEKK)树脂、聚醚醚酮酮(PEEKK)树脂、聚醚酮醚酮酮(PEKEKK)树脂等聚芳基醚酮树脂、聚四氟乙烯(PTFE)树脂(也称为四氟乙烯树脂)、聚四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)树脂

(也称为四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物树脂)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)树脂(也称为四氟乙烯-六氟丙烯共聚物树脂)、四氟乙烯-乙烯共聚物(ETFE)树脂(也称为四氟乙烯-乙烯共聚物树脂)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)树脂(也称为三氟氯乙烯树脂)、聚1,1-二氟乙烯(PVDE)树脂(也称为1,1-二氟乙烯树脂)、1,1-二氟乙烯/四氟乙烯/六氟苈共聚物树脂等氟树脂、聚缩醛树脂、液晶聚合物(LCP)树脂、聚碳酸酯(PC)树脂、聚芳酯(PAR)树脂、丙烯酸系树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂(PMMA)、聚氨酯树脂(PU)、聚氨酯丙烯酸酯树脂、纤维素、纤维素衍生物(例如,乙酰纤维素、羧基甲基纤维素、羟基乙基纤维素、羟基丙基甲基纤维素等)、石油树脂、萘烯树脂、萘酚树脂、低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、直链状低密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯、低结晶性或非晶性的乙烯/ α -烯烃共聚物、乙烯/丙烯/二烯三元共聚物结晶性聚丙烯、聚丙烯、丙烯/乙烯共聚物(无规共聚物和/或嵌段共聚物)、丙烯/ α -烯烃共聚物、丙烯/乙烯/ α -烯烃共聚物、聚丁烯、4-甲基-1-戊烯/ α -烯烃共聚物、乙烯/(甲基)丙烯酸乙酯共聚物、乙烯/(甲基)丙烯酸甲酯共聚物、乙烯/(甲基)丙烯酸正丁酯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物等。这些原料也可以使用改性体、衍生物、和与其它化合物的共聚物。此外,这些原料可以单独使用,也可以混合使用2种以上。从将Ssk调整为0以下的观点考虑,优选使用双轴拉伸容易的聚烯烃树脂、聚酯树脂,为了在拉伸前制作平均域直径为5 μ m以下的微相分离结构,优选含有至少1组彼此不相容的成分。

[0066] 此外,在本发明的膜中,在不损害本发明的目的的范围内也可以含有各种添加剂,例如耐候剂、透明化剂、结晶成核剂、抗氧化剂、热稳定剂、滑动剂、抗静电剂、防粘连剂、填充剂、粘度调节剂、着色防止剂、流平剂、表面活性剂、脱模剂等。

[0067] 本发明的膜,从脱模性、成本的观点考虑,优选具有A面的表层以烯烃系树脂作为主成分。出于提高脱模性的目的,有时使有机硅树脂等具有脱模性的树脂被覆于PET膜等,但在与被粘物贴合而剥离时,有时有机硅树脂等树脂成分移动到被粘物,被污染。另一方面,烯烃系树脂虽然脱模性比较低,但是移动到被粘物的情况极其低,因此优选用于具有A面的表层。在本发明中所谓“具有A面的表层”,在膜为叠层构成的情况下是指A面侧的最表层,在膜为单层构成的情况下是指膜本身。所谓“具有A面的表层以烯烃系树脂作为主成分”,是指烯烃系树脂在构成具有A面的表层的全部成分中所占的比例超过50质量%且100质量%以下(以下,关于“主成分”,也可以同样地解释)。另外,在膜为叠层构成、并且两面为A面的情况下,只要具有A面的表层的至少一者满足上述要件则可以视为“具有A面的表层以烯烃系树脂作为主成分”。具有A面的表层中的烯烃系树脂的含量更优选为90质量%以上且100质量%以下,进一步优选为95质量%以上且100质量%以下,更加优选为96质量%以上且100质量%以下,特别优选为97质量%以上且100质量%以下,最优选为98质量%以上且100质量%以下。

[0068] 这里所谓烯烃系树脂,是指在将构成树脂的全部构成单元设为100摩尔%时,包含超过50摩尔%且100摩尔%以下的烯烃单元的树脂。作为烯烃系树脂的具体例,可举出聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚甲基戊烯和它们的共聚物等。另外,在包含多种烯烃系树脂的情况下,烯烃系树脂的含量是将全部烯烃系树脂加起来而算出的。即,除了包含超过50质量%的1种烯烃系树脂的情况以外,可以将各个烯烃系树脂虽然不满50质量%,但如果将全部烯烃树脂加起来则超过50质量%的情况也视为“以烯烃系树脂作为主成分”。

[0069] 从脱模性、柔软性、成本的观点考虑,本发明的膜优选不仅具有A面的表层而且作

为膜整体也以烯烃系树脂作为主成分。在构成膜的全部成分中所占的烯烃系树脂量更优选为90质量%以上且100质量%以下,进一步优选为95质量%以上且100质量%以下,更进一步优选为96质量%以上且100质量%以下,特别优选为97质量%以上且100质量%以下,最优选为98质量%以上且100质量%以下。作为烯烃系树脂的具体例,可举出聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚丁烯树脂、聚甲基戊烯树脂和它们的共聚物等。

[0070] 关于本发明的膜,从透明性、耐热性的观点考虑,优选构成膜的树脂中包含的聚丙烯树脂的含量为95质量%以上且100质量%以下。从上述观点考虑,更优选为96质量%以上,进一步优选为97质量%以上,特别优选为98质量%以上。这里所谓聚丙烯树脂,是指在将构成树脂的全部构成单元设为100摩尔%时,包含超过50摩尔%且100摩尔%以下的丙烯单元的树脂。

[0071] 本发明的膜中的具有A面的表层进一步优选以聚丙烯树脂作为主成分,并且聚乙烯树脂的含量在层整体中为3质量%以下。从膜的品质的观点考虑,具有A面的表层中的聚乙烯树脂的含量更优选为2质量%以下,进一步优选为1质量%以下,最优选为0.5质量%以下。消光粗面的聚丙烯膜通过将聚丙烯树脂与聚乙烯树脂掺混从而形成粗面表面的情况多。然而,在该方法中,有时起因于聚乙烯树脂的鱼眼变多、有时由膜表面削刮引起的异物增加等、有时品质恶化,因此优选将具有A面的表层中的聚乙烯树脂的含量抑制在上述范围内。

[0072] 从抑制A面表面的粗大突起的形成,并且,形成规定的深度的凹陷结构的观点考虑,本发明的膜优选包含聚丙烯树脂、支链状聚丙烯树脂、低结晶性聚烯烃树脂、聚甲基戊烯树脂和含有橡胶域的树脂之中的、至少二种以上树脂。

[0073] 本发明的膜中的聚丙烯树脂(以下,有时称为聚丙烯树脂A)的熔点优选为155℃以上,更优选为160℃以上,进一步优选为163℃以上,最优选为165℃以上。通过聚丙烯树脂的熔点为155℃以上,从而制成膜时的耐热性提高。因此,例如在作为脱模膜而使用的情况下,在与被粘物贴合后从施加热的工序通过时,膜的软化、其附带的向张力方向的伸长被减轻,因此能够抑制被粘物的变形。

[0074] 作为聚丙烯树脂A,优选为直链状聚丙烯树脂。

[0075] 此外,作为聚丙烯树脂A,更优选230℃、21.18N荷重下的熔体流动速率(MFR)为1~10g/10分钟,更优选为1~8g/10分钟,特别优选为2~5g/10分钟。通过使用这样的聚丙烯树脂,从而制膜性、膜的强度提高。为了使熔体流动速率(MFR)为1~10g/10分钟或上述优选的值,优选采用调整聚合时的氢气浓度的方法、适当进行催化剂和/或助催化剂的选定、组成的选定的方法等。

[0076] 在不损害本发明的目的的范围,聚丙烯树脂A可以含有由其它不饱和烃形成的共聚成分(共聚单元)等。作为这样的共聚成分,可举出例如乙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基戊烯-1、3-甲基丁烯-1、1-己烯、4-甲基戊烯-1、5-乙基己烯-1、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、乙烯基环己烯、苯乙烯、烯丙基苯、环戊烯、降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯等。从尺寸稳定性方面考虑,共聚量为1摩尔%以下。此外,在聚丙烯树脂A中,在不损害本发明的效果的范围内,也可以掺混含有丙烯成分和上述共聚成分等的树脂。

[0077] 已知本发明的膜中的支链状聚丙烯树脂(以下,有时称为支链状聚丙烯树脂B)对直链状的聚丙烯树脂显示成核剂作用,通过将熔融挤出后的流延膜的球晶微细化,从而可

以抑制拉伸后的膜的粗大突起的形成。

[0078] 在包含支链状聚丙烯树脂B的情况下,关于该层中的支链状聚丙烯树脂B的含量,在将该层的全部构成成分设为100质量%时,支链状聚丙烯树脂B的含量的上限更优选为50质量%以下,进一步优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下,最优选为25质量%以下。此外,支链状聚丙烯树脂B的含量的下限更优选为0.1质量%以上,进一步优选为1质量%以上,进一步优选为4质量%以上,最优选为10质量%以上。

[0079] 从挤出稳定性的观点考虑,在230℃、21.18N荷重下测定的支链状聚丙烯树脂B的MFR为0.5g/10分钟以上且9g/10分钟以下是优选的。在相同条件下测定的支链状聚丙烯树脂B的MFR的下限更优选为2g/10分钟的范围,进一步优选为6g/10分钟以上。为了使支链状聚丙烯树脂B的MFR为0.5g/10分钟以上且9g/10分钟以下或上述优选的值,优选采用调整聚合时的氢气浓度的方法、适当进行催化剂和/或助催化剂的选定、组成的选定的方法等。

[0080] 从拉伸均匀性的观点考虑,支链状聚丙烯树脂B的熔融张力为3gf以上且40gf以下是优选的。熔融张力的下限更优选为4gf,进一步优选为6gf。上限更优选为30gf,进一步优选为25gf。为了使熔融张力为上述值,采用控制平均分子量、分子量分布、聚丙烯树脂中的支化度的方法等。特别是,在具有长链支链的情况下,可以飞跃性地提高熔融张力,通过调整长链支链的分子链、支化度,可以调整为优选的值。

[0081] 虽然市售齐格勒纳塔催化剂系、金属茂系催化剂系等多种支链状聚丙烯树脂B,但更优选为低分子量成分、高分子量成分少,分子量分布窄的金属茂催化剂系。

[0082] 本发明的膜通过含有低结晶性聚烯烃树脂(以下,低结晶性聚烯烃树脂C),从而可以降低熔融挤出后的流延膜的结晶性,结果,可以抑制拉伸后的膜的粗大突起的形成。低结晶性聚烯烃树脂C优选与聚丙烯树脂A相比,聚合物的分子结构的立构规整性低,和/或结晶性低。作为降低结晶性的手段,可举出例如与共聚单体的共聚等。关于低结晶性聚烯烃树脂,虽然不具有熔点的树脂也成为对象,但在具有熔点的树脂的情况下,低结晶性聚烯烃树脂C的熔点优选低于聚丙烯树脂A,进一步优选为50℃以上且135℃以下,更优选为60℃以上且130℃以下,进一步优选为60℃以上且120℃以下,最优选为60℃以上且100℃以下。此外,也优选制成在至少一个表层含有熔点为50℃以上且135℃以下或上述优选的范围的低结晶性聚烯烃树脂的叠层膜。

[0083] 在输送预热/拉伸辊时,从不发生膜表面的熔融、对辊的粘着的观点考虑,低结晶性聚烯烃树脂C的熔点优选为50℃以上。此外,从在拉伸时将膜表面部分地熔融而粗面化的观点考虑,低结晶性聚烯烃树脂C的熔点优选为135℃以下。在膜为叠层构成,且至少一个表层包含低结晶性聚烯烃树脂C的情况下,关于包含低结晶性聚烯烃树脂C的表层中的低结晶性聚烯烃树脂C的含量,在将该层的全部构成成分设为100质量%时,低结晶性聚烯烃树脂C的含量的上限更优选为80质量%以下,进一步优选为70质量%以下,进一步优选为40质量%以下,最优选为25质量%以下。此外,低结晶性聚烯烃树脂C的含量的下限更优选为5质量%以上,进一步优选为15质量%以上,最优选为20质量%以上。作为低结晶性聚烯烃树脂C,优选为与聚丙烯树脂A相容的低结晶性聚丙烯树脂,可举出丙烯与 α -烯烃的共聚物、立构规整性低的聚丙烯树脂。例如,可以适当选择作为聚丙烯无规共聚物的日本ポリプロ(株)制“ウインテック”(注册商标)、作为低立构规整性聚丙烯树脂的出光兴产(株)制“エルモーデュ”(注册商标)等市售品而使用。

[0084] 本发明的膜优选含有橡胶域形成树脂(以下,有时称为橡胶域形成树脂D)。这里,所谓橡胶域形成树脂,是指通过掺混于聚丙烯树脂A,从而在膜中可以形成橡胶域的树脂。作为一例,可例示如聚丙烯嵌段共聚物那样内包了橡胶域的树脂、不与聚丙烯树脂A完全相容而在聚丙烯树脂A的基体中形成橡胶域的热塑性弹性体等。通过为这样的形态,从而在纵向拉伸时橡胶域与基体树脂相比被大幅地拉伸,因此可以在膜表面形成凹陷结构。橡胶域形成树脂D只要是在膜中可以形成橡胶域的树脂,就没有特别限定,但优选为热塑性弹性体和聚丙烯嵌段共聚物中的至少一者,但从与聚丙烯树脂A的亲合性高考虑,特别优选为聚烯烃系的热塑性弹性体。特别是,所谓热塑性弹性体,是指具有如果施加热则软化而显示流动性,如果冷却则恢复到橡胶状的性质的弹性体。橡胶域形成树脂D的优选的维卡软化温度的上限优选为130℃以下,更优选为122℃以下,进一步优选为110℃以下。维卡软化温度的下限优选为50℃以上,更优选为65℃以上,进一步优选为80℃以上,最优选为90℃以上。

[0085] 在包含橡胶域形成树脂D的情况下,关于含有橡胶域形成树脂的层中的橡胶域形成树脂D的含量,在将该层的全部构成成分设为100质量%时,橡胶域形成树脂D的含量的上限更优选为35质量%以下,进一步优选为25质量%以下,进一步优选为17质量%以下,最优选为12质量%以下。此外,橡胶域形成树脂D的含量的下限更优选为1质量%以上,进一步优选为4质量%以上,进一步优选为6质量%以上,最优选为8质量%以上。

[0086] 在本发明的膜所使用的聚丙烯树脂A、支链状聚丙烯树脂B、低结晶性聚烯烃树脂C、橡胶域形成树脂D中,在不损害本发明的目的的范围内也可以含有各种添加剂,例如结晶成核剂、抗氧化剂、热稳定剂、滑动剂、抗静电剂、防粘连剂、填充剂、粘度调节剂、着色防止剂等。

[0087] 它们之中,抗氧化剂的种类和添加量的选定从抗氧化剂的渗出的观点考虑是重要的。即,作为这样的抗氧化剂,优选为具有立体位阻性的酚系抗氧化剂,其中的至少1种为分子量500以上的高分子量型的抗氧化剂。作为其具体例,可举出各种,例如优选与2,6-二-叔丁基-对甲酚(BHT:分子量220.4)一起并用1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)苯(例如,BASF社制“Irganox”(注册商标)1330:分子量775.2)或四[亚甲基-3(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷(例如,BASF社制“Irganox”(注册商标)1010:分子量1,177.7)等。

[0088] 本发明的膜所使用的聚丙烯树脂A中,在不违背本发明的目的的范围内,可以添加结晶成核剂。作为具体例,可例示 α 晶成核剂(二亚苄基山梨糖醇类、苯甲酸钠等)、 β 晶成核剂(1,2-羟基硬脂酸钾、苯甲酸镁、N,N'-二环己基-2,6-萘二甲酰胺等酰胺系化合物、喹吡啶酮系化合物等)等。其中,上述不同种的成核剂的过剩的添加有时引起拉伸性的降低、空隙形成等所造成的透明性、强度的降低,因此优选在将聚丙烯树脂A设为100质量份时,添加量通常为0.5质量份以下,优选为0.1质量份以下,进一步优选为0.05质量份以下。

[0089] 优选在本发明的膜中的具有A面的表层(在单层构成的情况下为膜本身),不包含有机粒子和无机粒子。聚丙烯树脂由于与有机粒子、无机粒子的亲和性低,因此有时粒子脱落而污染工序、制品,此外,有时由于硬度高的粒子从而形成粗大突起而凹凸转印于光学用构件的树脂层,有时在作为显示器构件等要求高品质的制品的保护膜、支持膜而使用时成为障碍。

[0090] 本发明的膜优选在使用了上述树脂的基础上进行双轴拉伸。作为双轴拉伸的方

法,可以通过吹胀同时双轴拉伸法、拉幅机同时双轴拉伸法、拉幅机逐次双轴拉伸法中的任一者来获得,其中,在控制制膜稳定性、厚度均匀性、膜的高刚性和尺寸稳定性方面,优选采用拉幅机逐次双轴拉伸法。

[0091] 接下来以一部分方案作为例子说明本发明的膜的制造方法的一方案,但本发明的膜的制造方法不一定限定于此。

[0092] 首先,以聚丙烯树脂A成为50质量份、支链状聚丙烯树脂B成为20质量份、低结晶性聚烯烃树脂C成为20质量份、橡胶域形成树脂D成为10质量份的方式从计量料斗供给到双螺杆挤出机,在260℃下进行熔融混炼而条状地从模头排出。将排出了的树脂组合物在25℃的水槽中冷却固化,切割为薄片状,获得了表层(I)用的树脂组合物。将表层(I)用的树脂组合物供给到单螺杆的单螺杆挤出机,将A1与B1以95:5(质量比)干式掺混而供给到内层(II)用的单螺杆的单螺杆熔融挤出机,分别在200~280℃,更优选在220~280℃,进一步优选在240~270℃下进行熔融挤出。进而,利用设置在聚合物管的中途的过滤器将异物、改性聚合物等除去后,利用多歧管型的复合T型模以成为I层/II层/I层的2种3层构成的方式叠层,在流延鼓上排出,获得具有I层/II层/I层的层构成的叠层未拉伸片。此时,叠层厚度比优选为1/8/1~1/60/1的范围。

[0093] 此外,流延鼓的表面温度优选为10~45℃,更优选为15~35℃,进一步优选为15~25℃。此外,可以为I层/II层的2种2层叠层构成,但在该情况下使I层侧与流延鼓密合。作为向流延鼓的密合方法,可以使用静电施加法、利用了水的表面张力的密合方法、气刀法、压辊法、水中流延法等之中的任一方法,但优选为平面性良好并且能够进行表面粗糙度的控制的气刀法。气刀的空气温度优选为10℃~30℃,吹出空气速度优选为130m/s~150m/s。此外,为了不使膜的振动发生,也优选以空气流到制膜下游侧的方式适当调整气刀的位置。

[0094] 所得的未拉伸片被导入到纵向拉伸工序。在纵向拉伸工序中,通过为以低温并且低倍率进行了初期纵向拉伸后,然后,以高温并且高倍率进行纵向拉伸的二段拉伸,从而可以在I层的表面有效率地形成凹陷结构。首先作为初期纵向拉伸,通过在比橡胶域形成树脂D的软化温度高的温度下预热而进行低倍拉伸,从而可以将橡胶域有效果地与基体树脂相比大幅地拉伸,可以在膜表面形成凹陷结构。该初期纵向拉伸优选使未拉伸片与保持为80℃以上且130℃以下、优选为90℃以上且120℃以下、进一步优选为100℃以上且110℃以下的多个金属辊接触进行预热,在设置了圆周速度差的辊间沿长度方向以1.1倍~3.0倍、优选为1.3倍~2.5倍进行拉伸。

[0095] 然后,通过在比初期纵向拉伸温度高的温度下,以高倍率进行纵向拉伸,从而获得纵向单轴拉伸膜由于使横向拉伸稳定化,使雾度低,因此是优选的。更具体而言,优选与高于初期纵向拉伸的预热温度、并且被保持于110℃以上且150℃以下、优选为115℃以上且140℃以下、进一步优选为120℃以上且140℃以下的金属辊接触进行预热,在设置了圆周速度差的辊间将片进行拉伸。作为二段拉伸总的拉伸倍率优选为3.5倍~7倍,更优选为4.5倍~5.5倍,进一步优选为4.5倍~5.0倍。如果总的拉伸倍率小于3倍,则有时所得的膜的取向变弱,强度降低。

[0096] 接着,将纵向单轴拉伸膜导到拉幅机,将膜的端部用夹具夹持而预热后,沿宽度方向横向拉伸到7倍~13倍。通过将纵向单轴拉伸膜在低温下预热,进行横向拉伸,从而不破坏在膜表面形成了的凹陷结构是重要的。因此,预热和拉伸温度为120℃~175℃,优选为

120℃~165℃,更优选为140℃~160℃。此外,特别优选相对于预热温度,拉伸温度低,相对于预热温度优选低3℃以上,更优选低5℃以上,进一步优选低10℃以上。

[0097] 在接下来的热处理和松弛处理工序中,在用夹具将宽度方向拉紧夹持的状态下沿宽度方向以2%~20%、更优选以5%~18%、进一步优选以8%~15%的松弛率给予松弛,同时在140℃以上且175℃以下,优选在140℃以上且小于170℃,更优选在150℃以上且小于170℃,进一步优选在160℃以上且小于170℃的温度下热定形。然后,在用夹具将宽度方向拉紧夹持的状态下经过80℃~100℃下的冷却工序而导向拉幅机的外侧,将膜宽度方向两端部的夹具释放,在卷绕工序中将膜边缘部切开,将膜制品卷卷绕。通过在上述条件下进行热定形,从而可以使膜内的残余应力缓和,使热收缩率降低。

[0098] 如以上那样操作而获得的膜可以在包装用膜、表面保护膜、支持膜、卫生用品、农业用品、建筑用品、医疗用品、电容器用膜等各种工业用途中使用,但特别是由于不具有粗大突起、具有规定的凹陷结构、脱模性、刚性、耐热性、易滑性优异,因此可以优选用于工序膜用途。这里所谓工序膜,包含在输送时对膜进行保护的保护膜、在制造树脂组合物膜时作为支持体而使用的支持膜、在支持膜上成型树脂组合物膜时覆盖树脂组合物膜的不成为支持膜的一面的覆盖膜。

[0099] 接下来,对本发明的叠层体和本发明的树脂组合物膜的制造方法进行说明。本发明的叠层体在本发明的膜的A面上具有树脂组合物层。本发明的膜由于不具有粗大突起,具有规定的凹陷结构,脱模性、刚性、耐热性优异,因此可以使通过制成在该A面上形成了树脂组合物层的叠层体,从而将树脂组合物层剥离而获得的树脂组合物膜的制造容易。此外,本发明的树脂组合物膜的制造方法至少依次具有以下工序1~3。工序1:在权利要求1~10中任一项所述的膜的上述A面涂布包含树脂组合物的涂布剂的工序。工序2:将包含上述树脂组合物的涂布剂固化而形成树脂组合物层,制成叠层体的工序。工序3:从上述叠层体剥离树脂组合物层,获得树脂组合物膜的工序。

[0100] 以下,以制造聚氨酯丙烯酸酯膜的方法作为一例说明本发明的树脂组合物膜的制造方法的例子,但不一定限定于此。

[0101] 将通过上述方法而获得的膜卷绕而制成的卷导入到棒式涂布机,将由混合了市售的氨基甲酸酯丙烯酸酯(25℃下的粘度600,000mPa·s,重均分子量 M_w 1,600,玻璃化转变温度10℃)50质量份、市售的甲基乙基酮50质量份、和市售的1-羟基环己基苯基酮3质量份的树脂组合物构成的涂布剂以成为膜厚1 μ m以上且100 μ m以下的方式涂布于膜的A面。将其导入到热风干燥机中,在50℃以上且150℃以下加热而将溶剂除去。接着,在氮气气氛下使用UV灯照射紫外线,使膜上的涂布剂固化,获得由聚氨酯丙烯酸酯形成的树脂组合物层和膜所制成的叠层体。将上述叠层体卷绕而获得将在膜的A面上具有上述树脂组合物层的叠层体卷绕而成的卷。通过从该叠层体卷将叠层体卷出而从膜上剥离树脂组合物层,从而可以获得由聚氨酯丙烯酸酯形成的树脂组合物膜。

[0102] 作为其它树脂组合物膜的例子,可举出由纤维素乙酸酯丙酸酯形成的树脂组合物膜。将由混合了市售的纤维素乙酸酯丙酸酯(乙酰基取代度+丙酰基取代度=2.5,重均分子量=180,000, M_w/M_n =3.0)100质量份、磷酸三苯酯8质量份、乙基邻苯二甲酰乙基乙醇酸酯2质量份、二氯甲烷360质量份、乙醇60质量份、チヌビン(Tinuvin)109(チバ・ジャパン(株)制)0.5质量份、和チヌビン171(チバ・ジャパン(株)制)0.5质量份的涂布剂以成为膜

厚 $1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下的方式涂布于膜的A面。将其导入到热风干燥机,在 10°C 以上且 50°C 以下加热而将溶剂除去,使膜上的涂布剂固化,获得由纤维素乙酸酯丙酸酯形成的树脂组合物层和膜所构成的叠层体。将上述叠层体卷绕而获得将在膜的A面上具有上述树脂组合物层的叠层体卷绕而成的卷。从该叠层体卷将叠层体卷出而从膜上剥离树脂组合物层,从而可以获得由纤维素乙酸酯丙酸酯形成的树脂组合物膜。

[0103] 进一步作为另一例,也可举出由聚醚酰亚胺形成的树脂组合物膜。将混合了市售的聚醚酰亚胺树脂(SABIC社制,商品名“ULTEM”(注册商标)1010,维卡软化点温度 215°C)15质量份、和N-甲基-2-吡咯烷酮85质量份的涂布剂以成为膜厚 $1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下的方式涂布于膜的A面。将其导入到热风干燥机中,在 50°C 以上且 150°C 以下加热而将溶剂除去,使膜上的涂布剂固化,获得由聚醚酰亚胺形成的树脂组合物层和膜所构成的叠层体。将上述叠层体卷绕而获得将在膜的A面上具有上述树脂组合物层的叠层体卷绕而成的卷。从该叠层体卷卷出叠层体而从膜上剥离树脂组合物层,从而可以获得由聚醚酰亚胺形成的树脂组合物膜。

[0104] 实施例

[0105] 以下,通过实施例详细地说明本发明。另外,各特性的评价方法、膜的制造所使用的树脂等如下所述。

[0106] (各特性的评价方法)

[0107] (1)膜厚度

[0108] 使用厚度测微计(アンリツ(株)制)进行了测定。具体而言,将膜取样为 10cm 见方,测定任意地选定了的5点的厚度而求出平均值,将所得的值设为膜厚度。

[0109] (2)偏度 S_{sk} 、负载面积率 S_{mr2} 、突出部峰高度 S_{pk} 、最大谷深度 S_v

[0110] 各参数按照ISO25178(2012)测定而算出。其中,测定使用扫描型白色干涉显微镜“VS1540”((株)日立ハイテクサイエンス制,测定条件和装置构成后述。)而进行。此外,通过附属的解析软件将拍摄画面进行补充处理(完全补充),利用多项式4次近似而进行了面校正后,用中值滤波器(3×3 像素)进行了处理,将其作为测定了的电磁表面(electromagnetic surface)。此外,S-滤波器(S-filter)的S-滤波器嵌套指数(S-Filter Nesting Index)设为0.445。测定对切成 $5\text{cm}\times 5\text{cm}$ 的正方形形状的膜的两面进行。将对角线的交叉点设为第1点的测定点(点1),将从开始点起朝向4个某各角而相距 1cm 的位置沿顺时针分别设为点2、点3、点4、点5,将点2与点3连结而得的线段的中点设为点6,将点3与点4连接而得的线段的中点设为点7,将点4与点5连接而得的线段的中点设为点8,将点5与点2连接而得的线段的中点设为点9,确定点1~点9合计9处的测定点,在各测定点进行了测定。从测定结果按照上述步骤而求出各测定位置的 S_{sk} 、 S_{mr2} 、 S_{pk} 、 S_v ,关于各个参数,采用从9个所得的值除去第1、第2大的值与第8、第9大的值后的5个值的平均值作为膜的 S_{sk} 、 S_{mr2} 、 S_{pk} 、 S_v 。在表2中,记载了膜A面的 S_{sk} 、 S_{mr2} 、 S_{pk} 、 S_v 的值。在膜的两面为A面的情况下,记载了关于 S_{pk} 低的面面的值。关于不具有A面的膜,记载了关于 S_{pk} 低的面面的值。此外,关于不具有A面、且两面的 S_{pk} 相等的膜,记载了 S_{sk} 的值小的面面的值。

[0111] <测定条件和装置构成>

[0112] 物镜:10x

[0113] 镜筒:1x

[0114] 可变焦距透镜:1x

[0115] 波长滤波器:530nm白色

[0116] 测定模式:Wave

[0117] 测定软件:VS-Measure 10.0.4.0

[0118] 解析软件:VS-Viewer10.0.3.0

[0119] 测定区域:561.1 μ m \times 561.5 μ m

[0120] 像素数:1,024 \times 1,024。

[0121] (3) 一个表面与另一个表面的动摩擦系数 μ d

[0122] 将膜切为宽度6.5cm、长度12cm,使用东洋精机工业(株)制滑动试验机,按照JIS K 7125(1999),在25 $^{\circ}$ C、65%RH下测定。另外,测定将主取向正交方向设为测定方向,并且将不同的面彼此重叠而进行。将相同测定对一个样品进行5次,算出所得的值的平均值,设为该样品的动摩擦系数(μ d)。

[0123] (4) 130 $^{\circ}$ C下的杨氏模量

[0124] 130 $^{\circ}$ C下的杨氏模量使用(株)オリエンテック制膜强伸度测定装置(AMF/RTA-100),向被加热为130 $^{\circ}$ C的烘箱中连夹盘一起投入,加热了1分钟后,使拉伸速度为300mm/分钟而进行了膜的拉伸试验。将膜切出为测定方向(主取向轴正交方向):25cm、与测定方向成直角的方向:1cm的长方形尺寸,以原长100mm、拉伸速度300mm/分钟进行伸长,按照JIS Z1702(1994)中规定的方法测定。

[0125] (5) 熔融峰温度

[0126] 将膜、或原料5mg作为试样而取到铝制的盘中,使用差示扫描量热计(セイコー電子工業(株)制RDC220)进行了测定。在氮气气氛下从20 $^{\circ}$ C以10 $^{\circ}$ C/分钟升温到260 $^{\circ}$ C,保持5分钟,然后,从260 $^{\circ}$ C以10 $^{\circ}$ C/分钟降温到20 $^{\circ}$ C,再次从20 $^{\circ}$ C以10 $^{\circ}$ C/分钟升温(第二次运行)到260 $^{\circ}$ C,将此时观测到的出现在最高温侧的熔融曲线的顶上的温度设为熔融峰温度。

[0127] (6) 加热处理后的内部雾度

[0128] 将膜切为宽度3.0cm、长度6.0cm而将试验片夹入纸中,在荷重为零的状态下在被保温为130 $^{\circ}$ C的烘箱内加热10分钟后取出,在室温下冷却后,作为样品。在测定中,使用了スガ試験機(株)制雾度计(HGM-2DP)。由在用四氢化萘填充了的光路长度1cm的石英池中插入样品而测定时的测定值求出加热处理后的内部雾度。

[0129] (7) 涂覆于膜、固化、剥离而获得的树脂组合物膜的易滑性评价

[0130] 在切为21cm \times 30cm的膜的A面,将由混合了市售的氨基甲酸酯丙烯酸酯(25 $^{\circ}$ C下的粘度600,000mPa \cdot s、重均分子量Mw1,600、玻璃化转变温度10 $^{\circ}$ C)50质量份、市售的甲基乙基酮50质量份、和市售的1-羟基环己基苯基酮3质量份的树脂组合物构成的涂布剂以成为膜厚45 μ m的方式进行了涂布。将其导入到热风干燥机,在80 $^{\circ}$ C下加热而将溶剂除去。接着,在氮气气氛下使用UV灯而照射紫外线,使膜上的涂布剂固化后,将树脂组合物层剥离而获得了由聚氨酯丙烯酸酯形成的树脂组合物膜。在膜的两面为A面的情况下,在Spk低的面涂布上述涂布剂并通过同样的步骤而获得了树脂组合物膜。关于不具有A面的膜,在Spk低的面涂布上述涂布剂并通过同样的步骤而获得了树脂组合物膜。此外,关于不具有A面、两面的Spk相等的膜,在Ssk的值小的面涂布上述涂布剂并通过同样的步骤而获得了树脂组合物膜。将其重复5次,获得了5片树脂组合物膜。使用东洋精机工业(株)制滑动试验机,按照JIS

K 7125(1999),以在荷重200g、25℃、65%RH下获得的树脂组合物的与膜接触的面彼此接触的方式重叠,通过(3)所记载的方法测定了使树脂组合物膜的长度方向彼此摩擦时的动摩擦系数 μ_d 。样品设为宽度80mm、长度200mm的长方形,切出5组(10片)。在切出样品时,从1个树脂组合物膜切出1组,不使用距树脂组合物膜的端部为2cm的区域。进行5次测定,采用平均值作为树脂组合物膜的动摩擦系数 μ_d 的值。基于树脂组合物膜的动摩擦系数 μ_d 的值,按照以下基准而评价了树脂组合物膜的易滑性(膜的滑动性赋予效果)。

[0131] 优: μ_d 为0.50以下。

[0132] 良: μ_d 大于0.50且为0.55以下。

[0133] 合格: μ_d 大于0.55且为0.60以下。

[0134] 不合格: μ_d 大于0.60。

[0135] (8)涂覆于膜(film)、固化、剥离而获得的树脂组合物膜的透明性评价

[0136] 通过(7)所记载的方法而获得了2片树脂组合物膜。将所得的树脂组合物膜取样为宽度100mm、长度100mm的正方形,将树脂组合物膜的与膜(film)相接触的面设为P面,将另一个面设为Q面时,以P面与Q面接触的方式重叠,将其用2片丙烯酸板(宽度100mm、长度100mm)夹着,施加3kg的荷重,在23℃的气氛下静置了24小时。在24小时后,通过目视而观察与P面接触了的Q面,按照以下基准而评价了工序膜的平滑化效果。

[0137] 优:干净,与施加荷重前同等。

[0138] 良:在刚释放荷重后,确认弱的凹凸,但在10分钟后看不到凹凸。

[0139] 合格:在释放荷重后经过10分钟后,也确认到弱的凹凸。

[0140] 不合格:确认到强的凹凸的转印。

[0141] (9)表面自由能

[0142] 作为测定液,使用水、乙二醇、甲酰胺、和二碘甲烷这4种液体,使用协和界面科学(株)制接触角计CA-D型,求出各液体相对于膜A面的静态接触角。另外,静态接触角将各液体滴加到膜A面后30秒后测定。将关于各个液体而获得的接触角与测定液的表面张力的各成分分别代入到下式,将由以下式子构成的联立方程式对 γ_{Sd} 、 γ_{Sp} 、 γ_{Sh} 求解。在膜的两面具有A面的情况下,对 γ_{Sp} 低的面进行了评价。关于不具有A面的膜,对 γ_{Sp} 低的面进行了评价。此外,关于不具有A面、两面的 γ_{Sp} 相等的膜,对 γ_{Ssk} 的值小的面进行了评价。

$$[\text{0143}] \quad (\gamma_{Sd} \cdot \gamma_{Ld})^{1/2} + (\gamma_{Sp} \cdot \gamma_{Lp})^{1/2} + (\gamma_{Sh} \cdot \gamma_{Lh})^{1/2} = \gamma_L (1 + \cos\theta) / 2$$

[0144] 其中, $\gamma_S = \gamma_{Sd} + \gamma_{Sp} + \gamma_{Sh}$

[0145] $\gamma_L = \gamma_{Ld} + \gamma_{Lp} + \gamma_{Lh}$

[0146] γ_S 、 γ_{Sd} 、 γ_{Sp} 、 γ_{Sh} 分别表示膜表面的表面自由能、分散力成分、极性力成分、氢键成分,此外, γ_L 、 γ_{Ld} 、 γ_{Lp} 、 γ_{Lh} 表示所使用的测定液各表面自由能、分散力成分、极性力成分、氢键成分。这里,所使用的各液体的表面张力使用了由Panzer(J. Panzer, J. Colloid Interface Sci., 44, 142(1973))提出的值。

[0147] (10)维卡软化温度

[0148] 制作将各原料压制成型为3mm厚的试验样品,使用热变形试验机((株)安田精机制作所制“148-6连型”),按照ASTM D1525而评价了各原料的维卡软化温度。

[0149] (膜的制造所使用的树脂等)

[0150] A1:聚丙烯树脂((株)プライムポリマー制, MFR:3.0g/10分钟,熔点:164℃)

- [0151] A2:聚丙烯树脂(住友化学(株)制,MFR:7.5g/10分钟,熔点:163℃)
- [0152] A3:聚丙烯树脂((株)プライムポリマー制,MFR:3.0g/10分钟,熔点161℃)
- [0153] A4:聚丙烯树脂((株)プライムポリマー制,MFR:4.0g/10分钟,熔点166℃)
- [0154] B1:支链状聚丙烯树脂(日本ポリプロ(株)制“WAYMAX”(注册商标)MFX6,MFR:3.0g/10分钟)
- [0155] B2:支链状聚丙烯树脂(日本ポリプロ(株)制“WAYMAX”(注册商标)MFX3,MFR:8.0g/10分钟)
- [0156] B3:支链状聚丙烯树脂(ボレアリス社制“Daploy”(注册商标)WB140HMS,MFR:2.1g/10分钟)
- [0157] C1:无规聚丙烯树脂(日本ポリプロ(株)制“WINTEC”(注册商标)WFW4M,MFR:7.0g/10分钟,熔点135℃)C2:聚丙烯树脂(出光兴产(株)制,“L-MODU”(注册商标)S901熔点80℃)
- [0158] D1:热塑性弹性体树脂(日本ポリプロ(株)制“WELNEX”(注册商标)RFX4V,维卡软化温度:100℃)
- [0159] D2:嵌段聚丙烯树脂(住友化学(株)制“ノーブレン”(注册商标)AW564,维卡软化温度:101℃)
- [0160] D3:热塑性弹性体树脂(日本ポリプロ(株)制“WELNEX”(注册商标)RFX4VM,维卡软化温度:115℃)
- [0161] D4:热塑性弹性体树脂(三井化学(株)制“タフマー”(注册商标)XM7070,维卡软化温度:67℃)
- [0162] 聚酯A:通过以下步骤而获得的特性粘度0.68的聚酯树脂
- [0163] 步骤:将对苯二甲酸二甲酯100质量份和乙二醇60质量份作为起始原料,作为催化剂将乙酸镁·四水合物0.09质量份取到反应器中,使反应开始温度为150℃,与甲醇的蒸馏除去一起缓慢使反应温度上升,在3小时后变为230℃。在4小时后,实质上使酯交换反应结束。在该反应混合物中添加了酸式磷酸乙酯0.04质量份后,加入三氧化铋0.04质量份,进行了4小时缩聚反应。即,将温度从230℃缓慢升温而为280℃。另一方面,压力从常压缓慢降低,最终变为0.3mmHg。在反应开始后,通过反应槽的搅拌动力的变化,在相当于特性粘度0.68的时刻停止反应,在氮气加压下使聚合物排出。
- [0164] 聚酯B:通过以下步骤而获得的特性粘度0.67的聚酯树脂
- [0165] 步骤:在聚酯A的制造方法中,添加磷酸乙酯0.04质量份后,加入分散于乙二醇的平均粒径0.7 μ m、粒径分布值1.70的合成碳酸钙粒子0.3质量份、三氧化铋0.04质量份,在相当于特性粘度0.66的时刻停止了缩聚反应,除此以外,使用了与聚酯A的制造方法同样的方法。
- [0166] 聚酯C:通过以下步骤而获得的特性粘度0.67的聚酯树脂
- [0167] 步骤:在聚酯B的制造方法中,使添加的粒子为平均粒径1.4 μ m、粒径分布值2.5的无定形二氧化硅粒子,使添加量为0.1份,除此以外,使用了与聚酯B的制造方法同样的方法。
- [0168] (实施例1)
- [0169] 以A1成为50质量份、B1成为20质量份、作为低结晶性聚烯烃树脂的C1成为20质量份、作为橡胶域形成树脂的D1成为10质量份的方式从计量料斗供给到双螺杆挤出机,在260

℃下进行熔融混炼而条状地从模头排出。将排出了的树脂组合物在25℃的水槽中冷却固化,切割为薄片状,获得了表层(I)用的树脂组合物。将表层(I)用的树脂组合物供给到单螺杆的单螺杆挤出机,将A1与B1以95:5(质量比)干式掺混而供给到内层(II)用的单螺杆的单螺杆熔融挤出机,分别在260℃下进行了熔融挤出。接着用20 μ m截止的烧结过滤器从熔融了的各树脂组合物将异物除去后,利用进料块型的复合T型模将表层(I)/内层(II)/表层(I)以1/24/1的厚度比叠层,使其排出到将表面温度控制为20℃的流延鼓,通过气刀使其与流延鼓密合。然后,使压空空气喷射到流延鼓上的片的与流延鼓面相反侧的面而冷却,获得了未拉伸片。接着,将该未拉伸片用陶瓷辊预热到90℃,在设置了圆周速度差的90℃的辊间沿长度方向进行了1.3倍的初期拉伸(另外,将向长度方向的拉伸有时称为纵向拉伸)。接着,将初期拉伸后的膜预热到140℃,以倍率3.5倍进行了第2段的纵向拉伸。接下来将纵向拉伸后的膜的宽度方向两端部用夹具夹持而导入到拉幅机式拉伸机,在160℃下预热3秒后,在150℃下沿宽度方向拉伸到9.8倍,一边沿宽度方向给予10%的松弛一边在165℃下进行了热处理。然后经过100℃的冷却工序将膜导向拉幅机的外侧,将膜宽度方向两端部的夹具释放,将膜卷绕于芯,获得了厚度12 μ m的双轴取向聚丙烯膜。将所得的双轴取向聚丙烯膜的物性和评价结果示于表1中。

[0170]

表1

组成	实施例1		实施例2		实施例3		实施例4		实施例5		实施例6		实施例7		比较例1		比较例2		比较例3		比较例4		比较例5		比较例6		比较例7			
	50	95	55	100	65	70	69.8	60	100	70	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
表层(I)	A1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	A2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	A3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	A4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
内层(II)	B1	20	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	B2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	B3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	C1	20	—	30	—	20	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
聚酯A	D1	10	5	—	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	D2	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	D3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	D4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
聚酯C	A1	95	95	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	A4	—	—	95	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	B1	5	5	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	B2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
制膜条件	流延鼓温度	90	115	85	88	125	92	80	92	140	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	纵向拉伸(第1)	1.3	1.1	1.4	1.4	1.2	1.5	2	1.2	4.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	纵向拉伸(第2)	3.5	4.5	3.0	3.6	3.4	3.0	2.2	3.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	横向往拉伸	150	165	155	149	163	152	152	152	155	167	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
膜厚度	热拉伸	165	162	172	166	173	148	152	164	160	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	热处理	10	10	12	11	16	12	13	10	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	干燥	12	13	11	11.5	22	12	18	12	18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	热收缩率	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
膜性能	厚度Ssk	90	96	86	82	76	94	93	93	68	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	负载面率Smr2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	突出部高度Spk	10	53	35	92	67	48	72	13	120	73	8	112	21	300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	最大谷深度Sv	65	18	160	280	350	37	240	15	310	430	28	460	12	180	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
膜物理性能	弹性模量E	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	130℃下的MD方向的物理模量	140	170	100	130	90	105	125	160	110	320	80	105	220	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	膜的熔点	169	172	168	166	164	158	167	173	164	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	加热处理后的内部雾度	0.5	1.1	0.8	1.6	0.2	0.4	0.7	0.3	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
膜表面性能	表面自由能	28	28	31	27	28	33	29	33	27	43	44	27	31	37	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	树脂组合物膜的易滑性	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	树脂组合物膜的透明性	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	膜厚度	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[0171] (实施例2~4、6~7、比较例1、2、4、6)

[0172] 使各层的组成、层构成、叠层比、和制膜条件如表1那样,除此以外,与实施例1同样地操作,获得了表1的厚度的膜。将所得的膜的物性和评价结果一并示于表1中。另外,膜厚度的调整通过挤出时的排出量的调整而进行。

[0173] (实施例5)

[0174] 作为原料,将65质量份上述聚丙烯原料A1、20质量份上述低结晶性聚烯烃原料C1、15质量份上述含有橡胶域的原料D1进行干式掺混而供给到单层用的单螺杆的单螺杆熔融挤出机,在260℃下进行熔融挤出,用20μm截止的烧结过滤器将异物除去后,排出到将表面温度控制为20℃的流延鼓,通过气刀使其与流延鼓密合。然后,使压空空气喷射到流延鼓上的片的非冷却鼓面而冷却,获得了未拉伸片。接着,将该片用陶瓷辊预热到125℃,在设置了

圆周速度差的125℃的辊间沿膜的长度方向进行了1.2倍初期拉伸。接着,预热到138℃,以3.4倍进行了第2段的纵向拉伸。接下来将端部用夹具夹持而导入到拉幅机式拉伸机,在168℃下预热3秒后,在163℃下拉伸到7.5倍,一边沿宽度方向给予16%的松弛一边在173℃下进行了热处理。然后经过100℃的冷却工序而导向拉幅机的外侧,将膜端部的夹具释放,将膜卷绕于芯,获得了厚度22μm的单层膜。将所得的膜的物性和评价结果一并示于表1中。

[0175] (比较例3)

[0176] 将侧链具有聚合性不饱和基的丙烯酸系树脂5.65质量份、纤维素乙酸酯丙酸酯1.2质量份、多官能丙烯酸系UV固化性化合物4质量份、丙烯酸系UV固化性化合物2.77质量份、光引发剂0.53质量份溶解于甲基乙基酮(MEK)25质量份与1-丁醇12.15质量份的混合溶剂中,调制出涂覆液X。然后,在双轴拉伸PET膜的进行了易粘接表面处理的一面,通过线棒式涂布法而涂布涂覆液X,在95℃的温度下干燥2分钟,形成厚度7μm的涂布层,进一步,照射来自高压水银灯(アイグラフィックス(株)制)的紫外线约10秒(照射累计光量约400mJ/cm²),进行UV固化处理,从而获得了膜。将所得的膜的物性和评价结果一并示于表1中。

[0177] (比较例5)

[0178] 将70质量份的A3和30质量份的D1干式掺混而调制出混合原料颗粒。将混合原料颗粒从料斗投入到单螺杆挤出机A进行熔融,从单层模头作为单层树脂层而挤出。将被挤出的树脂层在控制为35℃的冷却鼓上一边以气刀的空气压按压一边使其冷却固化,获得了900μm厚的无拉伸膜。相对于所得的无拉伸膜,使用ブルックナー社制间歇式双轴拉伸机“KAROIV”进行了同时双轴拉伸。作为拉伸条件,使用以下装置设定和无拉伸膜的拉伸倍率,获得了总厚度为约100μm的膜。将所得的膜的物性和评价结果一并示于表1中。

[0179] 装置设定:作为设定温度的预热温度165℃,预热时间2分钟,拉伸温度(纵向拉伸温度和横向拉伸温度)165℃,拉伸速度100%/秒。

[0180] 无拉伸膜的拉伸、热处理条件:沿纵向以3.3倍、沿横向以3.3倍进行同时双轴拉伸后,在设定温度170℃的烘箱内,将纵向缓和直到3倍,将横向缓和直到3倍,然后热定形了20秒。

[0181] (比较例7)

[0182] 将无水氯化镁、癸烷、2-乙基己醇混合,在加热了的溶液中添加邻苯二甲酸酐,进一步搅拌。在将上述溶液冷却后,滴加到冷却到-20℃的四氯化钛中。接着,将上述混合物升温,加入邻苯二甲酸二异丁酯而进行了搅拌后,通过过滤而获得了固体。将所得的固体用癸烷和己烷洗涤,获得了丙烯聚合所使用的钛催化剂。

[0183] 使用上述钛催化剂、和作为助催化剂的三乙基铝、作为链转移剂的氢进行了丙烯聚合。所得的生成物失活后,用丙烯单体充分地进行洗涤,获得了聚丙烯树脂。该聚丙烯树脂的MFR为2.5g/10分钟,内消旋五单元组分率(mmmm)为0.980。

[0184] 在所得的聚丙烯树脂99.7质量%中以作为抗氧化剂的BHT成为0.1质量%、同样地作为抗氧化剂的Irganox-1010成为0.2质量%的方式添加后,在260℃的温度下混炼、制粒,获得了聚丙烯树脂组合物。

[0185] 将上述聚丙烯树脂组合物100质量%供给到单螺杆的熔融挤出机,在250℃下进行熔融挤出,用25μm截止的烧结过滤器进行了异物除去。另外,在挤出时的T型模中施加的剪切速度为300秒⁻¹。使从T型模排出的熔融聚丙烯树脂组合物在4个连续的流延鼓上密合而获

得了熔融片。此时,连续的流延鼓的直径相同,从装置上游起设为CD1、CD2、CD3、CD4,制成流延片的各个面与各个流延鼓交替接触那样的膜通路(film pass)。CD1和CD2的表面温度为30℃,CD3和CD4的表面温度为90℃。此外,CD1、CD2、CD3、CD4的各个流延鼓与熔融片密合了的时间分别为0.4秒。为了使片在作为最初的流延鼓的CD1上密合,使用了气刀和端部点式空气。此时,气刀的空气温度以成为30℃的方式进行了温度调整。进一步,流延工序的气氛温度也温度调整为30℃。接着,使用加热了的辊将流延片预热,在以膜温度成为145℃的方式加热后,沿长度方向进行了5.5倍拉伸。此时的长度方向的拉伸速度为2,000,000%/分钟,颈缩率为98%。接下来将端部用夹具夹持而在155℃下沿宽度方向以拉伸速度30,000%/分钟进行了10倍拉伸。进一步,在158℃下进行7秒的热处理,沿宽度方向进行了12%的松弛。然后,在缓慢冷却直到室温后对膜的一面以 $25\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 的处理强度实施电晕放电处理,将用夹具夹持了的膜的耳部切割而除去。另外,将与CD1相接的面且进行了电晕放电处理的面设为A面,将另一方与CD2相接的面且电晕放电未处理面设为B面。将除去了端部的膜用卷绕机卷绕,获得了厚度 $2.5\mu\text{m}$ 的双轴取向聚丙烯膜。

[0186] 另外,实施例5和比较例5、7为单层构成,因此表层(I)、内层(II)的区别不存在,但在表1中比较例5、7的膜的组成记载于表层(I)的栏中。

[0187] 产业可利用性

[0188] 本发明的膜可以在包装用膜、表面保护膜、支持膜、卫生用品、农业用品、建筑用品、医疗用品、电容器用膜等各种工业用途中使用,特别是由于不具有粗大突起、具有规定的凹陷结构、脱模性、刚性、耐热性优异,因此可以作为支持膜(特别是树脂组合物膜的制造工序中的工序膜)而优选使用。

[0189] 符号的说明

[0190] 1:Smr2

[0191] 2:粗糙度曲线

[0192] 3:等价直线

[0193] 4:Spk。

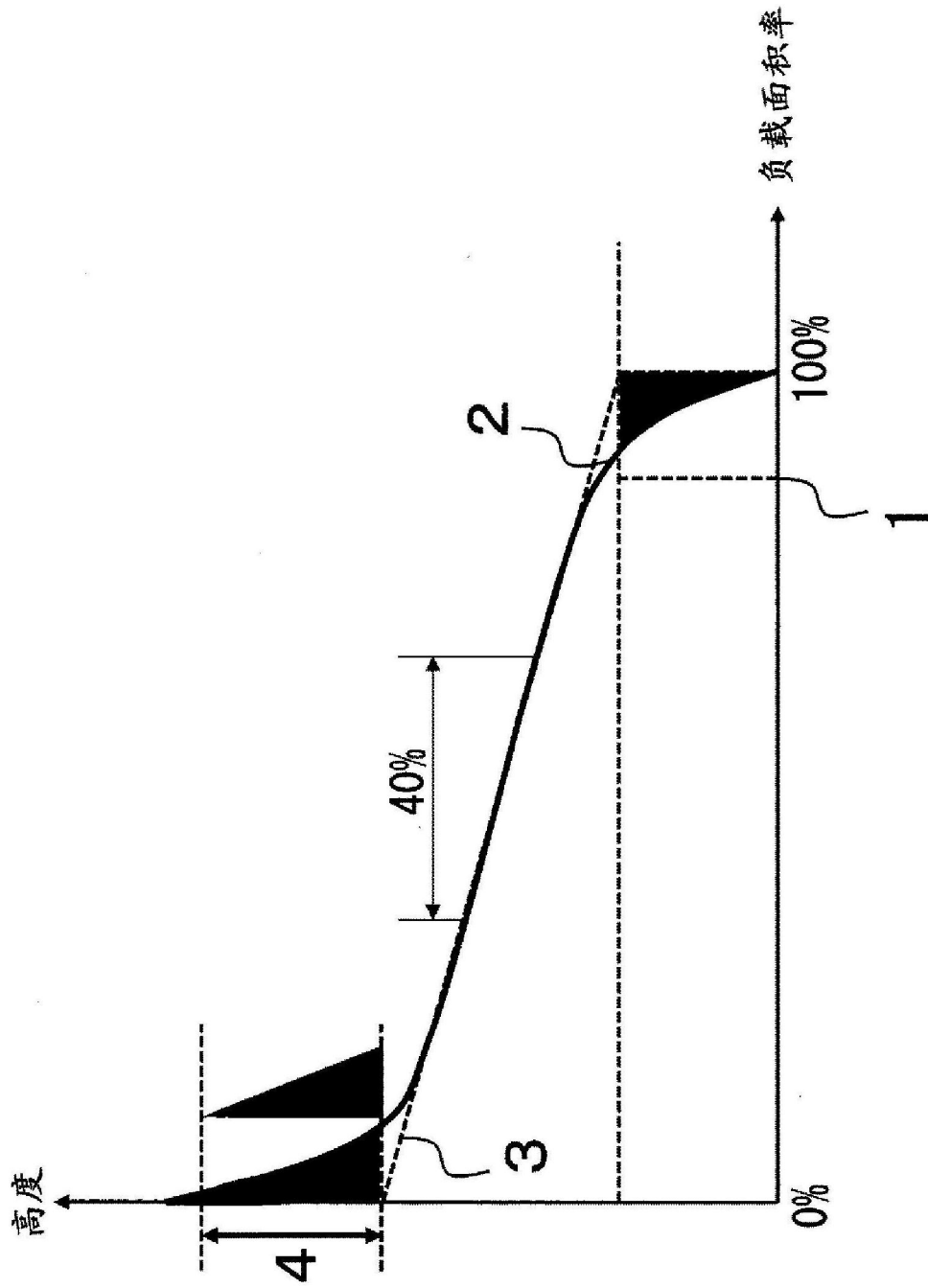


图1