

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年6月20日(20.06.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/128122 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) B29C 55/12 (2006.01)
B29C 55/04 (2006.01) C08F 8/48 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/043818
- (22) 国際出願日: 2023年12月7日(07.12.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-198591 2022年12月13日(13.12.2022) JP
- (71) 出願人:株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津16
21番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 谷口 仁聡 (TANIGUCHI, Norito);
〒9592691 新潟県胎内市倉敷町2番28
号 株式会社クラレ内 Niigata (JP). 野本 祐
作 (NOMOTO, Yusaku); 〒9592691 新潟県胎
内市倉敷町2番28号 株式会社クラレ
内 Niigata (JP). 大澤 侑史 (OZAWA, Yushi);
〒9592691 新潟県胎内市倉敷町2番28号
株式会社クラレ内 Niigata (JP).
- (74) 代理人: 家入 健 (IEIRI Takeshi); 〒2210835 神
奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目33番
8 アーバンセンター横浜ウエスト5階 響
国際特許事務所 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: STRETCHED FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME, OPTICAL FILM, AND DECORATIVE FILM

(54) 発明の名称: 延伸フィルムとその製造方法、光学フィルム、および加飾フィルム

(57) Abstract: The present disclosure provides a stretched film that has good thickness uniformity, impact resistance, dimensional stability to temperature, and coating adaptability, and a method for producing the same. The stretched film of the present disclosure contains a glutarimide resin (G) containing a glutarimide unit and a methyl methacrylate unit. The glutarimide resin (G) has a glutarimide cyclization rate (R), defined by the ratio of the content of glutarimide units to the total amount of glutarimide units and methyl methacrylate units, of 50-90 mass%, a product (Tg·R) of the glass transition temperature (Tg) [°C] and glutarimide cyclization rate (R) [mass%] of 7,500-15,000, and a film uniaxial elongational viscosity strain hardening degree (K) of 0.50-3.00.

(57) 要約: 本開示は、厚み均一性、耐衝撃性、温度に対する寸法安定性、およびコーティング適応性が良好な延伸フィルムとその製造方法を提供する。本開示の延伸フィルムは、グルタリイミド単位とメタクリル酸メチル単位とを含むグルタリイミド樹脂 (G) を含み、グルタリイミド樹脂 (G) は、グルタリイミド単位とメタクリル酸メチル単位との合計量に対するグルタリイミド単位の含有量の割合で定義されるグルタリイミド環化率 (R) が50~90質量%であり、ガラス転移温度 (Tg) [°C] とグルタリイミド環化率 (R) [質量%] との積 (Tg・R) が7500~15000であり、フィルムの一軸伸長粘度の歪み硬化度 (K) が0.50~3.00である。

WO 2024/128122 A1

明 細 書

発明の名称：

延伸フィルムとその製造方法、光学フィルム、および加飾フィルム

技術分野

[0001] 本開示は、延伸フィルムとその製造方法、光学フィルム、および加飾フィルムに関する。

背景技術

[0002] 液晶表示装置には、偏光子保護フィルム等の各種樹脂フィルムが使用されている。従来、偏光子保護フィルムには、トリアセチルセルロース（TAC）フィルムが主に使用されている。しかしながら、TACフィルムは透湿度が高く、特に薄膜の場合、偏光子の品質低下を引き起こす恐れがある。TACフィルムに代わる新たな偏光子保護フィルムとして、グルタリイミド樹脂を主成分とする非晶性の熱可塑性樹脂フィルムが検討されている。このフィルムは、特段の処理を施さない場合、フィルムの厚さが薄くなると脆くなり機械的物性が低下する傾向にあるため、韌性を高める処理として、延伸処理を施すことが一般的である。

[0003] 本開示の関連技術として特許文献1～4が挙げられる。

具体的な用途についての記載はないが、特許文献1には、20モル%以上のグルタリイミド単位とメタクリル酸メチル単位等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル単位とを含むグルタリイミド樹脂からなるフィルムを、該樹脂のガラス転移温度より2～50℃高い温度範囲において、1.2～5.0倍の範囲に延伸して得られる延伸フィルムが開示されている（請求項1、段落0007、0012、[実施例]の項等）。

特許文献2には、偏光子保護フィルムとして好適な光学フィルムとして、グルタリイミド単位とメタクリル酸メチル単位等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル単位とを有し、イミド化率が30～90%、酸価が0.01～0.2mmol/gであるイミド化樹脂組成物を含む延伸フィルムが開示さ

れている（請求項 1、2、4、6等）。

[0004] 特許文献3は、グルタリイミド樹脂等のアクリル系樹脂を含有する延伸フィルムの製造方法に関し、未延伸フィルムを、当該フィルムのガラス転移温度より5℃低い温度以上で延伸する一軸目の延伸工程と、当該フィルムのガラス転移温以上、当該フィルムのガラス転移温度+10℃以内の温度で延伸する二軸目の延伸工程とを含む延伸フィルムの製造方法が開示されている（請求項1、3等）。

特許文献4は、グルタリイミド樹脂等のアクリル系樹脂とアクリル系ゴム粒子とを含有する延伸フィルムの製造方法に関し、延伸工程における延伸温度が $T_g + 20^\circ\text{C} \sim T_g + 55^\circ\text{C}$ である延伸フィルムの製造方法が開示されている（請求項1、6等）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平6-297558号公報
特許文献2：特開2010-254742号公報
特許文献3：特開2010-240986号公報
特許文献4：特開2021-192106号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者らが研究したところ、グルタリイミド樹脂は、ポリマー組成等によっては、延伸性が良くなく、厚み均一性が良好な延伸フィルムを安定的に製造できず、延伸倍率によっては破断する場合があることが分かった。厚みムラがあると、厚みの薄い部分の存在によって、耐衝撃性が低下する恐れがある。

特許文献4に開示の延伸フィルムは、アクリル系ゴム粒子を含む。アクリル系ゴム粒子等のゴム成分の添加は、耐衝撃性等の機械的物性は改善できるが、延伸フィルムの温度に対する寸法安定性が悪化し、高温環境下における

収縮率が增大する傾向がある。

一般的に、熱可塑性樹脂を含むフィルム原反または延伸フィルム上に、ハードコート層等のコーティング層を形成する場合がある。グルタリイミド樹脂を含むフィルムは、その上にコーティング層を形成する際に反りまたはカール等の外観不良が生じず、密着性良くコーティング層を形成できる、良好なコーティング適応性を有することが好ましい。

特許文献1～4には、グルタリイミド樹脂の一軸伸長粘度特性等のレオロジー特性の好適化について、記載がない。

[0007] 本開示は上記事情に鑑みてなされたものであり、厚み均一性、耐衝撃性、温度に対する寸法安定性、およびコーティング適応性が良好な延伸フィルムとその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の一軸伸長粘度特性を有するグルタリイミド樹脂が延伸性に優れることを見出し、本発明を完成した。

本開示は、以下の[1]～[10]の、延伸フィルムとその製造方法、光学フィルム、および加飾フィルムを提供する。

[0009] [1] グルタリイミド単位とメタクリル酸メチル単位とを含むグルタリイミド樹脂(G)を含む延伸フィルムであって、

グルタリイミド樹脂(G)は、グルタリイミド単位とメタクリル酸メチル単位との合計量に対するグルタリイミド単位の含有量の割合で定義されるグルタリイミド環化率(R)が50～90質量%であり、ガラス転移温度(T_g) [°C]とグルタリイミド環化率(R) [質量%]との積(T_g・R)が7500～15000であり、下記測定方法により求められるフィルムの一軸伸長粘度の歪み硬化度(K)が0.50～3.00である、延伸フィルム。

[一軸伸長粘度の歪み硬化度(K)の測定方法]

グルタリイミド樹脂(G)をプレス成形して、厚さ200μmのフィルムを得る。一軸伸長粘度測定装置を用いて、190℃、一定歪み速度モードに

て、歪み速度が 0.1 sec^{-1} である低歪み速度条件および歪み速度が 10.0 sec^{-1} である高歪み速度条件の2条件で、前記フィルムの一軸伸長粘度(λ)を測定する。非線形パラメーター(λ_n)として、前記低歪み速度条件の一軸伸長粘度(λ_1)に対する前記高歪み速度条件の一軸伸長粘度(λ_{exp})の比(λ_{exp}/λ_1)を求める。さらに、 λ_n の自然対数($\ln(\lambda_n)$)を求める。前記高歪み速度条件の伸長歪み(ε)を $0.7 \sim 2.0$ の範囲内で少なくとも 0.04 刻みで変化させたときの伸長歪み(ε)と $\ln(\lambda_n)$ との関係をプロットし、最小二乗法により下記式(A)で表される一次近似直線関係式を求め、この式の傾きを一軸伸長粘度の歪み硬化度(K)として求める。

$$\ln(\lambda_n) = K\varepsilon + b \dots (A)$$

[0010] [2] グルタルイミド樹脂(G)はさらに、芳香族ビニル単量体単位を含む、[1]の延伸フィルム。

[3] 前記芳香族ビニル単量体単位が、スチレン単位および α -メチルスチレン単位からなる群より選ばれる少なくとも1種のスチレン系単量体単位を含む、[2]の延伸フィルム。

[4] [1] ~ [3]のいずれかの延伸フィルムを含む、光学フィルム。

[5] [1] ~ [3]のいずれかの延伸フィルムを含む、加飾フィルム。

[0011] [6] グルタルイミド樹脂(G)を含むフィルム原反を用意する工程(S1)と、

前記フィルム原反を一軸延伸または二軸延伸する工程(S2)とを有する、[1] ~ [3]のいずれかの延伸フィルムの製造方法。

[7] 工程(S2)における延伸温度が、グルタルイミド樹脂(G)のガラス転移温度(T_g)に対して、 $+10 \sim +55^\circ\text{C}$ である、[6]の延伸フィルムの製造方法。

[8] 前記延伸温度が、グルタルイミド樹脂(G)のガラス転移温度(T_g)に対して、 $+20 \sim +55^\circ\text{C}$ である、[7]の延伸フィルムの製造方法。

[9] 工程(S2)において、延伸方向の延伸倍率が2.0~4.0倍である、[6]~[8]のいずれかの延伸フィルムの製造方法。

[10] 前記延伸倍率が2.2~4.0倍である、[9]の延伸フィルムの製造方法。

発明の効果

[0012] 本開示によれば、厚み均一性、耐衝撃性、温度に対する寸法安定性、およびコーティング適応性が良好な延伸フィルムとその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1][実施例]の項において、伸長歪み(ε)と $\ln(\lambda_n)$ との関係をプロットし、得られた一次近似直線関係式の例を示すグラフである。

[図2]厚み均一性の評価方法の説明図である。

発明を実施するための形態

[0014] 一般的に、薄膜成形体に対しては、厚みに応じて、「フィルム」および「シート」等の用語が使用されるが、これらの間に明確な区別はない。本明細書で言う「フィルム」には、「シート」が含まれるものとする。

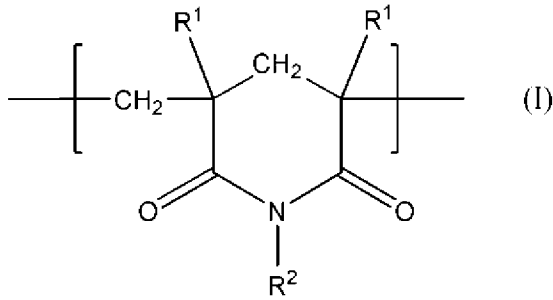
[0015] [延伸フィルム]

本開示の延伸フィルムは、グルタリイミド(GI)単位とメタクリル酸メチル(MMA)単位とを含み、グルタリイミド単位とメタクリル酸メチル単位との合計量に対するグルタリイミド単位の含有量が50~90質量%であるグルタリイミド樹脂(G)を含む。

[0016] (グルタリイミド樹脂(G))

グルタリイミド(GI)は、下記一般式(I)で表される単位であることができる。

[化1]



[0017] 式 (I) 中、2つのR¹はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基であり、2つのR¹がともにメチル基であるのが好ましい。R²は、水素原子または炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または芳香環を含む炭素数6～15の有機基であり、好ましくはメチル基、n-ブチル基、シクロヘキシル基、またはベンジル基であり、より好ましくはメチル基、n-ブチル基、またはベンジル基であり、特に好ましくはメチル基である。

[0018] 本明細書において、グルタリイミド環化率 (R) [質量%] は、グルタリイミド樹脂 (G) 中の、グルタリイミド単位とメタクリル酸メチル単位との合計量100質量%に対するグルタリイミド単位の含有量 [質量%] の割合で定義される。

厚み均一性、耐衝撃性、寸法安定性、およびコーティング適応性が良好な延伸フィルムが得られることから、グルタリイミド樹脂 (G) のグルタリイミド環化率 (R) は、50～90質量%である。下限値は、好ましくは55質量%、より好ましくは58質量%、特に好ましくは60質量%であり、上限値は、好ましくは88質量%、より好ましくは86質量%である。

グルタリイミド環化率 (R) [質量%] は、後記 [実施例] の項に記載の方法にて測定することができる。

[0019] グルタリイミド樹脂 (G) は、下記測定方法により求められるフィルムの一軸伸長粘度の歪み硬化度 (K) が0.50～3.00である。下限値は、好ましくは0.55、より好ましくは0.58、特に好ましくは0.60であり、上限値は、好ましくは2.80、より好ましくは2.50、さらに好

ましくは2.00、特に好ましくは1.50、最も好ましくは1.00である。

[0020] <一軸伸長粘度の歪み硬化度 (K) の測定方法>

グルタリイミド樹脂 (G) をプレス成形して、厚さ200 μm のフィルムを得る。一軸伸長粘度測定装置を用いて、190 $^{\circ}\text{C}$ 、一定歪み速度モードにて、歪み速度が0.1 sec^{-1} である低歪み速度条件および歪み速度が10.0 sec^{-1} である高歪み速度条件の2条件で、前記フィルムの一軸伸長粘度 (λ) を測定する。非線形パラメーター (λ_n) として、前記低歪み速度条件の一軸伸長粘度 (λ_1) に対する前記高歪み速度条件の一軸伸長粘度 (λ_{exp}) の比 (λ_{exp}/λ_1) を求める。さらに、 λ_n の自然対数 ($\ln(\lambda_n)$) を求める。前記高歪み速度条件の伸長歪み (ε) を0.7~2.0の範囲内で少なくとも0.04刻みで変化させたときの伸長歪み (ε) と $\ln(\lambda_n)$ との関係プロットし、最小二乗法により下記式 (A) で表される一次近似直線関係式を求め、この式の傾きを一軸伸長粘度の歪み硬化度 (K) として求める。

$$\ln(\lambda_n) = K\varepsilon + b \dots (A)$$

一軸伸長粘度の歪み硬化度 (K) の具体的な測定方法は、後記 [実施例] の項を参照されたい。

[0021] 一軸伸長粘度の歪み硬化度 (K) は、歪み硬化性の程度を表すパラメーターである。歪み硬化性を示す樹脂を含むフィルムは、延伸時に弾性が生じ均一に変形できる。一軸伸長粘度の歪み硬化度 (K) が上記範囲内であるグルタリイミド樹脂 (G) を含むフィルムでは、一定歪み速度モードで歪みを増加させたときに、一軸伸長粘度の増加の非線形性が大きく、歪みの増加に対して一軸伸長粘度の急激な増加が見られる。このグルタリイミド樹脂 (G) は、一軸伸長粘度の歪み硬化度 (K) が上記下限値未満であるグルタリイミド樹脂に対して、延伸性に優れるため、このグルタリイミド樹脂 (G) を用いることで、厚み均一性が良好な延伸フィルムを安定的に製造することができる。

[0022] さらに、一軸伸長粘度の歪み硬化度（K）が上記範囲内であるグルタリイミド樹脂（G）は、一軸伸長粘度の歪み硬化度（K）が上記下限値未満であるグルタリイミド樹脂に対して、ガラス転移温度（T_g）が高く、フィルムの濡れ張力が高い特性を有することができる。

[0023] グルタリイミド樹脂（G）は、延伸性に優れ、ガラス転移温度（T_g）が高いため、グルタリイミド樹脂（G）を用いることで、比較的高い延伸温度および／または比較的高い延伸倍率の条件においても、フィルムが破断することなく、厚み均一性が良好な延伸フィルムを安定的に製造することができる。

[0024] グルタリイミド樹脂（G）を含む延伸フィルムは、厚み均一性が良好であるため、局所的に厚みの薄い部分が存在することがなく、耐衝撃性が良好であることができる。

一般的に、アクリル系ゴム粒子等のゴム成分の添加は、フィルムの耐衝撃性等の機械的物性を向上できるが、フィルムの寸法安定性が悪化し、高温環境下における収縮率が増大する傾向がある。

グルタリイミド樹脂（G）を含む延伸フィルムは、アクリル系ゴム粒子等のゴム成分を含まなくても、耐衝撃性が良好であることができる。グルタリイミド樹脂（G）は、ガラス転移温度（T_g）が高く、アクリル系ゴム粒子等のゴム成分を添加する必要がないので、グルタリイミド樹脂（G）を用いることで、温度に対する寸法安定性が良好な延伸フィルムを提供できる。

[0025] 用途によっては、フィルム原反または延伸フィルム上に、ハードコート層等のコーティング層を形成する場合がある。グルタリイミド樹脂（G）を含むフィルム（フィルム原反または延伸フィルム）は、ガラス転移温度（T_g）が高く、温度に対する寸法安定性が良好であるため、その上にコーティング層を形成する際に、乾燥工程および硬化工程等において高温に曝されても、反りまたはカール等の外観不良の発生が抑制される。グルタリイミド樹脂（G）を含むフィルム（フィルム原反または延伸フィルム）は、表面の濡れ張力が高いため、その上に密着性良くコーティング層を形成できる。すなわ

ち、グルタリイミド樹脂（G）を含む延伸フィルムは、良好なコーティング適応性を有することができる。

[0026] グルタリイミド樹脂（G）は必要に応じて、グルタリイミド単位およびメタクリル酸メチル単位以外の1種以上の他の共重合可能なビニル系単量体単位を含むことができる。耐熱性、流動性、光学性、および他樹脂との相溶性等の特性が必要な場合は、ビニル系単量体単位として、メタクリル酸メチル単位以外の（メタ）アクリル酸エステル単量体単位、芳香族ビニル単量体単位、およびシアン化ビニル単量体単位からなる群より選ばれる少なくとも1種が好適であり、中でも芳香族ビニル単量体単位が好適である。

本明細書において、「（メタ）アクリル」はアクリルおよびメタクリルの総称であり、（メタ）アクリル酸および（メタ）アクリロニトリル等についても、同様である。

[0027] （メタ）アクリル酸エステル単量体としては、耐熱性、流動性、熱安定性、および生産性等の観点から、アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸sec-ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、および（メタ）アクリル酸フェニル等が挙げられる。中でも、アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、および（メタ）アクリル酸n-ブチル等が好ましく、アクリル酸メチルおよび（メタ）アクリル酸エチル等がより好ましい。

グルタリイミド樹脂（G）中のメタクリル酸メチル単位以外の（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有量（複数種の場合は、合計量）は、耐熱性および熱安定性の観点から、好ましくは0~20質量%である。上限値は、より好ましくは10質量%である。

[0028] 芳香族ビニル単量体としては、耐熱性、流動性、熱安定性、および生産性等の観点から、スチレン（St）、 α -メチルスチレン（ α MSt）、o-、m-またはp-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジ

メチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、*o*-、*m*-または*p*-エチルスチレン、*p*-*t e r t*-ブチルスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、1,1-ジフェニルエチレン、イソプロペニルトルエン、イソプロペニルエチルベンゼン、イソプロペニルプロピルベンゼン、イソプロペニルプロピルベンゼン、イソプロペニルブチルベンゼン、イソプロペニルベンジルベンゼン、イソプロペニルヘキシルベンゼン、およびイソプロペニルオクチルベンゼン等が挙げられる。中でも、スチレン、 α -メチルスチレン、および*p*-メチルスチレン等が好ましく、スチレンおよび α -メチルスチレン等がより好ましく、生産性および耐熱性の観点から、 α -メチルスチレン等が特に好ましい。

グルタルイミド樹脂（G）中の芳香族ビニル単量体単位の含有量（複数種の場合は、合計量）は、耐熱性および熱安定性の観点から、好ましくは0～40質量%である。上限値は、より好ましくは30質量%、特に好ましくは25質量%である。

[0029] シアン化ビニル単量体としては、耐熱性、流動性、熱安定性、耐薬品性、および生産性等の観点から、（メタ）アクリロニトリルおよびシアン化ビニリデン等が挙げられる。中でも、入手のし易さおよび耐薬品性付与の観点から、アクリロニトリル等が好ましい。

グルタルイミド樹脂（G）中のシアン化ビニル単量体単位の含有量（複数種の場合は、合計量）は、耐熱性および熱安定性の観点から、好ましくは0～20質量%である。上限値は、より好ましくは10質量%である。

[0030] グルタルイミド樹脂（G）は、1種以上の上記以外のビニル系単量体単位を含むことができる。上記以外のビニル系単量体としては、（メタ）アクリルアミド等のアミド類；各種多官能単量体等が挙げられる。

グルタルイミド樹脂（G）中の、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位、芳香族ビニル単量体単位、およびシアン化ビニル単量体単位以外のビニル系単量体単位の含有量（複数種の場合は、合計量）は、耐熱性および熱安定性の観点から、好ましくは0～20質量%である。上限値は、より好ましく

は10質量%である。

[0031] グルタルイミド樹脂 (G) の重量平均分子量 (Mw) は、好ましくは40,000~250,000、より好ましくは50,000~200,000、特に好ましくは55,000~180,000である。Mwが上記下限値以上であると、本開示の延伸フィルムの強度および靱性等が向上する。Mwが上記上限値以下であると、グルタルイミド樹脂 (G) の熔融流動性が向上し、グルタルイミド樹脂 (G) を含むフィルム原反のフィルム成形性が向上する。

グルタルイミド樹脂 (G) の分子量分布 (重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn)) は、好ましくは1.6~3.0、より好ましくは1.7~2.8、特に好ましくは1.8~2.5である。分子量分布が上記範囲内であると、グルタルイミド樹脂 (G) を含むフィルム原反のフィルム成形性が向上する。

本明細書において、特に明記しない限り、「重量平均分子量 (Mw)」はゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) 法により求められる標準ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 換算の重量平均分子量である。同様に、「数平均分子量 (Mn)」はGPC法により求められる標準ポリメタクリル酸メチル (PMMA) の数平均分子量である。

[0032] グルタルイミド樹脂 (G) の酸価は、好ましくは0.01~0.30 mmol/g、より好ましくは0.05~0.28 mmol/gである。酸価は、グルタルイミド樹脂 (G) 中のカルボン酸単位およびカルボン酸無水物単位の含有量に比例する値である。酸価は、例えば、特開2005-23272号公報に記載の方法によって算出できる。酸価が上記範囲内にあると、耐熱性、機械物性、および成形加工性のバランスが良好となる。

[0033] グルタルイミド樹脂 (G) のガラス転移温度 (Tg) は、下限値が、好ましくは135℃、より好ましくは138℃、特に好ましくは140℃、最も好ましくは145℃である。Tgの上限値は特に制限されず、好ましくは170℃、より好ましくは165℃、特に好ましくは160℃、最も好ましく

は155℃である。

本明細書において、特に明記しない限り、「ガラス転移温度 (T_g)」は、JIS K7121に準拠して測定される値である。具体的な測定方法は、後記 [実施例] の項を参照されたい。

[0034] グルタルイミド樹脂 (G) は、ガラス転移温度 (T_g) [℃] とグルタルイミド環化率 (R) [質量%] との積 (T_g · R) が、7500~15000である。下限値は、好ましくは7600、より好ましくは7700、さらに好ましくは7800、特に好ましくは8000、最も好ましくは8500である。上限値は、好ましくは14500、より好ましくは14000、さらに好ましくは13500、さらに好ましくは13000、特に好ましくは12000、最も好ましくは10000である。

[0035] グルタルイミド樹脂 (G) が良好な延伸性を有するには、ガラス転移温度 (T_g) とグルタルイミド環化率 (R) とのバランスが重要であると考えられる。一般的に、グルタルイミド樹脂 (G) は、グルタルイミド環化率 (R) が高い程、ガラス転移温度 (T_g) が高くなる傾向がある。ただし、ガラス転移温度 (T_g) の上昇によって延伸に必要な温度が上がるため、延伸時にイミド環化部分が十分に配向できなくなるなど、延伸性が悪影響を受ける恐れがある。T_g · R値が上記範囲内であるグルタルイミド樹脂 (G) は、T_g · R値が上記下限値未満であるグルタルイミド樹脂に対して、主に水素結合のような分子間力が延伸時に適切な強度で適切に近接分子と作用するため、高い延伸性を有することができる。

T_g · R値が上記範囲内であるグルタルイミド樹脂 (G) はまた、フィルムの濡れ張力が高い特性を有することができる。T_g · R値が上記範囲内であるグルタルイミド樹脂 (G) を含む延伸フィルムは、良好なコーティング適応性を有することができる。

[0036] グルタルイミド樹脂 (G) のメルトフローレート (MFR) は、好ましくは0.3~20g/10分である。MFRの下限値は、より好ましくは0.4g/10分、特に好ましくは0.5g/10分である。MFRの上限値は

、より好ましくは15g/10分、特に好ましくは10g/10分、最も好ましくは5g/10分である。MFRが上記範囲内にあると、加熱溶融成形の安定性が良好である。

本明細書において、特に明記しない限り、「MFR」は、JIS K 7210に準拠して測定される値である。具体的な測定方法は、後記〔実施例〕の項を参照されたい。

[0037] グルタルイミド樹脂(G)を含むフィルム(フィルム原反または延伸フィルム)の表面の濡れ張力は高く、特段の表面処理を施さなくとも、例えば、38mN/m以上、または39mN/m以上であることができる。上限値は例えば、50mN/m、45mN/m、または40mN/mであることができる。濡れ張力が上記下限値以上であると、グルタルイミド樹脂(G)を含むフィルムと各種コーティング層との密着性(接着強度)が向上する。

グルタルイミド樹脂(G)を含むフィルムの表面の濡れ張力は高いため、濡れ張力を調整するために特段の表面処理は不要であるが、フィルムの表面に対して、コロナ放電処理、オゾン吹き付け、紫外線照射、火炎処理、化学薬品処理等の公知の表面処理を施してもよい。

本明細書において、「濡れ張力」は、JIS K 6768に準拠して測定できる。具体的な測定方法は、後記〔実施例〕の項を参照されたい。

[0038] グルタルイミド樹脂(G)は、国際公開第2005/108438号、特開2010-254742号公報、特開2008-273140号公報、および特開2008-274187号公報等に記載の公知方法により製造できる。

[0039] 第1の製造方法として、互いに隣り合う2つのメタクリル酸メチル単位を有する前駆体樹脂に対して、イミド化剤を加え、反応させるイミド環化反応工程を含む方法が挙げられる。

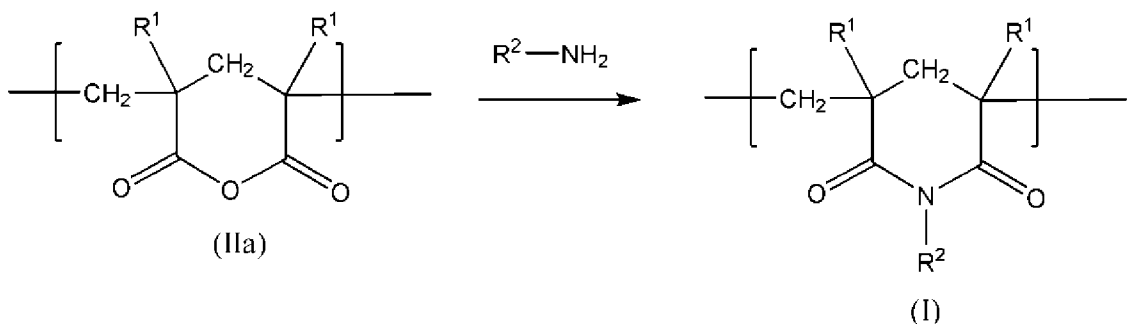
イミド化剤としては、アンモニア；メチルアミン(モノメチルアミンとも言う。)、エチルアミン、ジエチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、tert-ブチルアミ

ン、およびn-ヘキシルアミン等の脂肪族炭化水素基含有アミン；アニリン、トルイジン、トリクロロアニリン、およびn-メチルベンジルアミン等の芳香族炭化水素基含有アミン；シクロヘキシルアミン、およびn-メチルシクロヘキシルアミン等の脂環式炭化水素基含有アミン；尿素、1,3-ジメチル尿素、1,3-ジエチル尿素、および1,3-ジプロピル尿素等の尿素系化合物等が挙げられる。中でも、メチルアミン等が好ましい。

[0040] イミド環化反応工程では、メタクリル酸メチル単位の一部が加水分解されてカルボキシ基になることがある。この場合、公知のエステル化剤を用いたエステル化反応により、カルボキシ基を元のメタクリル酸メチル単位に戻すことが好ましい。エステル化剤としては、ジメチルカーボネートおよびトリメチルアセテート等が挙げられる。この反応では、トリメチルアミン、トリエチルアミン、およびトリブチルアミン等の3級アミンを、触媒として併用してもよい。

[0041] 第2の製造方法として、下記式(II a)で表される酸無水物単位(グルタル酸無水物単位)を有する前駆体樹脂に対して、一般式 R^2-NH_2 で表されるイミド化剤を加え、反応させる方法が挙げられる。

[0042] [化2]



(式中、 R^1 、 R^2 は前記に定義される通りである。)

[0043] 上記第1、第2の製造方法において、前駆体樹脂とイミド化剤との反応の方式としては、押出機等を用いて、前駆体樹脂を熔融し、これにイミド化剤を加えて反応を行う連続式、および、前駆体樹脂を溶解可能で、イミド化反応に対して非反応な溶媒を用いて、前駆体樹脂溶液を調製し、これにイミド化剤を加えて反応を行うバッチ式が挙げられる。

[0044] 連続式では、例えば、押出機の原料投入部から前駆体樹脂を投入し、この前駆体樹脂を熔融させ、シリンダ内を充満させた後、添加ポンプを用いてイミド化剤を押出機中に注入して、押出機中でイミド化反応を進行させることができる。

押出機のシリンダにおいて、イミド化剤の注入位置から樹脂吐出口（ダイス部）までの間の領域を「押出機中での反応ゾーン」とも言う。

押出機としては、単軸押出機、二軸押出機、多軸押出機、およびこれらの組合せ等が挙げられ、前駆体樹脂に対するイミド化剤の混合促進の観点から、二軸押出機等が好ましい。二軸押出機の方式としては、非噛合い型同方向回転式、噛合い型同方向回転式、非噛合い型異方向回転式、および噛合い型異方向回転式等が挙げられる。噛合い型同方向回転式は、高速回転が可能であり、前駆体樹脂に対するイミド化剤の混合促進の観点から、好ましい。

イミド化反応が良好に進行し、所望の特性のグルタリイミド樹脂（G）が安定的に得られることから、押出機中での反応ゾーンの樹脂温度（反応温度とも言う。）は、好ましくは180～300℃、より好ましくは200～290℃であり、押出機の反応ゾーン内での反応時間は、好ましくは10～600秒、より好ましくは30～300秒である。

押出機内の樹脂圧力は、好ましくは大気圧～50MPa、より好ましくは1MPa～30MPaである。

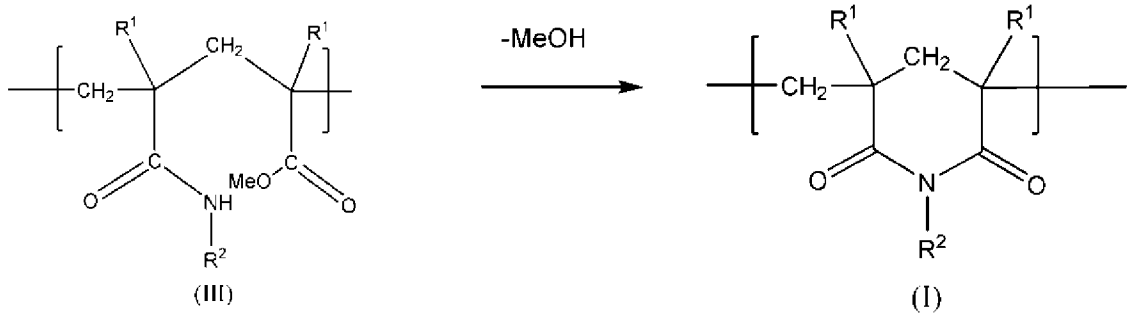
押出機は、未反応のイミド化剤およびメタノール等の副生物を除去するために、大気圧以下に減圧可能なベント孔を有することが好ましい。

[0045] 押出機の代わりに、横型二軸反応装置（例えば、住友重機械工業社製の「バイボラック」）、および縦型二軸攪拌槽（例えば、住友重機械工業社製の「スーパーブレンド」）等の高粘度対応の反応装置も好適に使用できる。

[0046] 第3の製造方法として、下記式（III）で表される単位を有する共重合体の分子内環化反応工程を含む方法が挙げられる。この方法では、分子内環化反応の促進のために、適切な温度の加熱下で反応を行うことが好ましい。

[0047]

[化3]



(式中、 R^1 、 R^2 は前記に定義される通りである。Meはメチル基を示す。)

[0048] (任意成分)

本開示の延伸フィルムは、グルタリイミド樹脂 (G) のみからなることができ、必要に応じて、本開示の効果を損なわない範囲で、1種以上の任意成分を含むことができる。

本開示の延伸フィルム中のグルタリイミド樹脂 (G) の含有量は特に制限されず、好ましくは90～100質量%である。下限値は、より好ましくは95質量%である。

[0049] <他の重合体>

本開示の延伸フィルムは、任意成分として、グルタリイミド樹脂 (G) 以外の1種以上の他の重合体を含んでいてもよい。他の重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、およびポリノルボルネン等のポリオレフィン樹脂；エチレン系アイオノマー；ポリスチレン、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体 (MS樹脂)、スチレン-無水マレイン酸共重合体 (SMA樹脂)、スチレン-無水マレイン酸-メタクリル酸メチル共重合体 (SMM樹脂)、ハイインパクトポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体 (AS樹脂)、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂、およびMBS樹脂等のスチレン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、およびポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂；ナイロン6、ナイロン66、およびポリアミドエラストマー等のポリアミド；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアセタール、ポリ

フッ化ビニリデン、ポリウレタン、フェノキシ樹脂、変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、およびシリコーン変性樹脂；シリコーンゴム；アクリル系多層共重合体エラストマー；メタクリル酸メチル重合体ブロック-アクリル酸n-ブチル重合体ブロックのジブロック共重合体、およびトリブロック共重合体等のアクリル系熱可塑性エラストマー；SEPS、SEBS、およびSIS等のスチレン系熱可塑性エラストマー；IR、EPR、およびEPDM等のオレフィン系ゴム等が挙げられる。

[0050] 一般的に、アクリル系ゴム粒子等のゴム成分の添加は、フィルムの耐衝撃性等の機械的物性を向上できるが、フィルムの寸法安定性が悪化し、高温環境下における収縮率が増大する傾向がある。上記したように、グルタリミド樹脂（G）を含む延伸フィルムは、アクリル系ゴム粒子等のゴム成分を含まなくても、耐衝撃性が良好であることができる。本開示の延伸フィルム中のアクリル系ゴム粒子等のゴム成分（複数種の場合は、合計量）の含有量は、好ましくは0～10質量%、より好ましくは0～5質量%、特に好ましくは0質量%である。

本開示の延伸フィルム中の他の重合体の含有量（複数種の場合は、合計量）は、好ましくは0～10質量%、より好ましくは0～5質量%、特に好ましくは0質量%である。

[0051] 本開示の延伸フィルムは、任意成分として、フィラーを含んでもよい。フィラーとしては、炭酸カルシウム、タルク、カーボンブラック、酸化チタン、シリカ、クレイ、硫酸バリウム、および炭酸マグネシウム等が挙げられる。グルタリミド樹脂（G）中のフィラーの含有量（複数種の場合は、合計量）は、好ましくは0～3質量%である。上限値は、より好ましくは1.5質量%である。

[0052] 本開示の延伸フィルムは、任意成分として、酸化防止剤、熱劣化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、離型剤、高分子加工助剤、帯電防止剤、難燃剤、染料、有機色素、顔料、光拡散剤、艶消し剤、および蛍光体等の、1種以上の上記以外の他の添加剤を含んでもよい。

本開示の延伸フィルム中のフィラー以外の添加剤の合計量（複数種の場合は、合計量）は、外観不良抑制等の観点から、好ましくは0～7質量%である。上限値は、より好ましくは5質量%、特に好ましくは4質量%である。

[0053] [延伸フィルムの製造方法]

本開示の延伸フィルムの製造方法は、
グルタリイミド樹脂（G）を含むフィルム原反（未延伸フィルムとも言う。）を用意する工程（S1）と、
前記フィルム原反を一軸延伸または二軸延伸する工程（S2）とを有する。

[0054] （工程（S1））

工程（S1）は、フィルム原反の製造工程であることができる。フィルム原反の製造方法としては、熔融製膜法および溶液製膜法が挙げられ、生産性の観点から熔融製膜法が好ましい。熔融製膜法としては、インフレーション法、押出法、カレンダー法、および切削法等が挙げられ、押出法が好ましい。押出法の中でも、Tダイ法が好ましい。

[0055] 以下、Tダイ法について、説明する。

グルタリイミド樹脂（G）を含み、必要に応じて1種以上の任意成分を含むフィルム原反用の樹脂材料は、押出機を用いて、熔融混練され、幅広の吐出口を有するTダイから熔融状態で押出される。押出機としては、単軸押出機、二軸押出機、多軸押出機、およびこれらの組合せ等が挙げられる。

樹脂材料の熔融温度は、グルタリイミド樹脂（G）のガラス転移温度（T_g）より高い温度であり、好ましくは180～350℃、より好ましくは200～300℃、特に好ましくは200～280℃、最も好ましくは210～270℃である。着色抑制の観点から、ベントを使用して減圧下で、または窒素気流下で、熔融混練を行うことが好ましい。

[0056] 異物除去のために、押出前に、熔融樹脂はフィルタを用いて熔融濾過することが好ましい。熔融濾過した熔融樹脂を用いて製膜することにより、異物およびゲルに起因する欠点の少ないフィルム原反が得られる。フィルタの濾

材は、使用温度、粘度、および濾過精度等により適宜選択される。例えば、グラスファイバー等からなる不織布；フェノール樹脂含浸セルロース製のシート状物；金属繊維不織布焼結シート状物；金属粉末焼結シート状物；金網；およびこれらの組合せ等が挙げられる。中でも耐熱性および耐久性の観点から、金属繊維不織布焼結シート状物を複数枚積層したフィルタが好ましい。フィルタの濾過精度は特に制限されず、好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下である。

フィルムの厚み精度を高めるために、押出成形ラインに、ギアポンプを設置して製膜を行ってもよい。

[0057] Tダイからフィルム状に押出された溶融状態の樹脂は、複数の冷却ロールを用いて冷却される。冷却ロールとしては、金属剛性ロールおよび金属弾性ロール等が挙げられる。

金属剛性ロールは、ステンレス鋼等の金属からなる弾性を有さないロールであり、ドリルドロールおよびスパイラルロール等が挙げられる。表面平滑性の高いフィルム原反を製膜できることから、金属剛性ロールの表面は、鏡面であることが好ましい。

金属弾性ロールは、外周部に金属製薄膜からなる弾性外筒を備えたロールである。金属弾性ロールは例えば、ステンレス鋼等からなる金属製軸ロールと、この軸ロールの外周面を覆うステンレス鋼等からなる金属製薄膜（弾性外筒）と、これら軸ロールおよび金属製薄膜（弾性外筒）との間に封入された流体とからなり、流体の存在により弾性を示すことができる。流体としては、水および油等が挙げられる。

金属弾性ロールの金属製薄膜の厚みは特に制限されず、好ましくは $2\sim 8\text{mm}$ 程度である。金属製薄膜は、屈曲性および可撓性等を有することが好ましく、溶接継ぎ部のないシームレス構造であるのが好ましい。このような金属製薄膜を備えた金属弾性ロールは、耐久性に優れると共に、金属製薄膜を鏡面化すれば通常の鏡面ロールと同様の取扱いができ、表面平滑性の高いフィルム原反を製膜できる。

冷却後に得られたフィルム原反は、引取りロールによって引き取られる。
以上の押出、冷却、および引取りの工程は、連続的に実施される。

[0058] 溶液製膜法は、グルタリイミド樹脂（G）を含み、必要に応じて1種以上の任意成分を含むフィルム原反用の樹脂材料に、有機溶媒を加えて樹脂溶液を得、この溶液を支持体上に流延し、加熱乾燥して、フィルム原反を製膜する方法である。

有機溶媒としては特に制限されず、塩化メチレンおよびトリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミド等の極性の高い非ハロゲン系の溶媒；トルエン、キシレン、およびアニソール等の芳香族系溶媒；ジオキサソラン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、およびピラン等の環状エーテル系溶媒；メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；これらの組合せ等が挙げられる。中でも、グルタリイミド樹脂（G）を溶解しやすく、沸点が低いことから、塩化メチレンおよびトリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等が好ましい。

有機溶媒の使用量は、キャストイングを充分に行える程度にグルタリイミド樹脂（G）を溶解し得る限り、任意の量とすることができる。なお、本明細書において、「溶解」とは、キャストイングを充分に行える程度の均一な状態で樹脂が溶媒中に存在している状態を言う。必ずしも、溶質が溶媒に完全に溶解していることを必要としない。溶液中の樹脂濃度は、好ましくは1～90質量%、より好ましくは5～70質量%、特に好ましくは10～50質量%である。

支持体としては特に制限されず、ステンレス製のエンドレスベルト；ポリイミドおよびポリエチレンテレフタレート（PET）等からなる樹脂フィルム等が挙げられる。

[0059] フィルム原反の厚みは特に制限されず、例えば、10～500 μ mが好ましい。

厚み均一性が良好な延伸フィルムが得られることから、フィルム原反の厚み分布は、平均値に対して、好ましくは $\pm 10\%$ 以内、より好ましくは ± 5

%以内、特に好ましくは±3%以内である。

フィルム原反の厚み分布は、後記〔実施例〕の項に記載の「延伸フィルムの厚み均一性」と同様の方法で、評価できる。

[0060] 工程(S1)としてのフィルム原反の製造工程と工程(S2)とは、連続的に実施してもよいし、非連続的に実施してもよい。

[0061] (工程(S2))

工程(S2)は公知方法にて実施でき、好ましくは、予熱工程(加熱工程とも言う。)、延伸工程、熱固定工程、および冷却工程を順次有することができる。熱固定工程と冷却工程との間に、弛緩工程を実施してもよい。これらの工程は、連続的に実施してもよいし、非連続的に実施してもよい。工程(S2)によって、フィルムの耐熱性および機械的強度が高まり、耐熱性、耐衝撃性、および取扱い性等が良好なフィルムを得ることができる。

[0062] 予熱工程は、フィルム原反を、延伸工程の温度に予熱する工程である。

延伸工程における延伸方法は特に制限なく、一軸延伸法、同時二軸延伸法、逐次二軸延伸法、およびチューブラー延伸法等が挙げられ、同時二軸延伸法および逐次二軸延伸法等が好ましい。

延伸工程における延伸温度は、グルタリイミド樹脂(G)のガラス転移温度(T_g)に対して、好ましくは+10~+55℃、より好ましくは+20~+55℃である。

延伸工程において、延伸方向の延伸倍率は、好ましくは2.0~4.0倍、より好ましくは2.2~4.0倍である。ここで言う「延伸方向」は、フィルムの長手方向(フィルムの進行方向、MD(Machine Direction))またはフィルムの幅方向(フィルムの進行方向に対して垂直方向、TD(Transverse Direction))である。二軸延伸法では、各延伸方向の延伸倍率が、好ましくは2.0~4.0倍、より好ましくは2.2~4.0倍である。

[0063] 以下、二軸延伸法における好ましい態様について、説明する。

同時二軸延伸装置としては、一般にテンターが用いられる。この装置では、フィルムの幅方向の両端部を一对のテンタークランプにより把持し、長手

方向および幅方向を同時に延伸する。個々のテンタークランプは、フィルムの幅方向の一端部に沿って走行する伸縮自在なパンタグラフと、このパンタグラフに設けられ、フィルム的一端部を把持する複数のクリップとを含む。個々のテンタークランプにおいて、隣接する2つのクリップの離間距離を広げることで、フィルムの長手方向（フィルムの進行方向、MD）が延伸される。一对のテンタークランプの離間距離を広げることで、フィルムの幅方向（フィルムの進行方向に対して垂直方向、TD）が延伸される。一对のテンタークランプの離間距離は、これらが走行する一对のレールの離間距離によって調整される。

[0064] 長さLB（mm）、幅WB（mm）のフィルムに対してT（分）の時間をかけて延伸して、長さLA（mm）、幅WA（mm）の二軸延伸フィルムが得られた場合、長手方向の延伸速度（%/分）は式： $[(LA - LB) / LB / T] \times 100$ で表され、幅方向の延伸速度（%/分）は式： $[(WA - WB) / WB / T] \times 100$ で表される。

[0065] テンターを用いる場合、長手方向の延伸速度および幅方向の延伸速度は、次式で表される。

[長手方向の延伸速度（%/分）] = { ([延伸後の互いに隣接する2つのクリップの離間距離（mm）] - [延伸前の互いに隣接する2つのクリップの離間距離（mm）]) / [延伸前の互いに隣接する2つのクリップの離間距離（mm）] / [延伸に要した時間（分）] } × 100、

[幅方向の延伸速度（%/分）] = { ([延伸後の一对のテンタークランプの離間距離] - [延伸前的一对のテンタークランプの離間距離]) / [延伸前的一对のテンタークランプの離間距離] / [延伸に要した時間（分）] } × 100

[0066] 逐次二次延伸では、長手方向および幅方向の延伸をそれぞれ個別に逐次行う。長手方向の延伸は、例えば一对の搬送用ロール間の搬送速度差を利用することができる。この場合、長手方向の延伸速度は、次式で表される。

[長手方向の延伸速度（%/分）] = { ([引取り側ロールの周速度（m /

分)] - [送り側ロールの周速度 (m/分)]) / [送り側ロールの周速度 (m/分)] / [一対のロール間の通過時間 (分)] } × 100

幅方向の延伸には、一般にテンターが用いられる。テンターを用いたフィルムの幅方向の延伸方法および延伸速度は、同軸二軸延伸と同様である。

[0067] 同時二軸延伸法の場合、延伸速度を大きくすると破れが発生しやすく生産性が低下するため、延伸速度は、好ましくは50～5,000%/分、より好ましくは100～3,000%/分である。逐次二軸延伸法の場合、延伸速度は各延伸方向で同一でも非同一直でもよく、好ましくは100～5,000%/分、より好ましくは100～3,000%/分、特に好ましくは500～1,000%/分である。

[0068] いずれの延伸法においても、延伸温度は、グルタリイミド樹脂 (G) のガラス転移温度 (T_g) を基準として、好ましくは (T_g + 10℃) ~ (T_g + 55℃) である。下限値は、好ましくは T_g + 15℃、より好ましくは T_g + 20℃であり、上限値は、好ましくは T_g + 40℃、より好ましくは T_g + 30℃である。

延伸倍率は長手方向および幅方向共に、好ましくは2.0～4.0倍である。下限値は、より好ましくは2.2倍、特に好ましくは2.3倍、最も好ましくは2.4倍である。上限値は、より好ましくは3.5倍、特に好ましくは3.0倍である。

延伸温度および延伸倍率が上記範囲内であると、延伸時にフィルムの破断が生じることなく、安定的に延伸フィルムを製造でき、耐熱性および機械的強度の向上が可能となる。

延伸工程後に得られる延伸フィルムの厚さは、好ましくは10～50 μm、より好ましくは15～45 μm、特に好ましくは20～40 μmである。

[0069] 熱固定工程は、延伸工程後に得られた延伸フィルムを所定の温度範囲条件にてフィルムの少なくとも一方向の両端を拘束した状態で一定の温度範囲内に所定時間保持する工程である。熱固定工程を実施することで、耐熱性および機械的強度の向上効果が得られる。

[0070] 弛緩工程は、延伸フィルムを弛緩する工程である。

長手方向の弛緩率（％）は次式で表される。

$$[\text{長手方向の弛緩率}(\%)]=\{([\text{弛緩前のフィルムの長さ}(\text{cm})]-[\text{弛緩後のフィルムの長さ}(\text{cm})])\div[\text{弛緩後のフィルムの長さ}(\text{cm})]\}\times 100$$

同様に、幅方向の弛緩率（％）は、次式で表される。

$$[\text{幅方向の弛緩率}(\%)]=\{([\text{弛緩前のフィルムの幅}(\text{cm})]-[\text{弛緩後のフィルムの幅}(\text{cm})])\div[\text{弛緩後のフィルムの幅}(\text{cm})]\}\times 100$$

[0071] 弛緩工程を実施することで、延伸フィルムの熱収縮を小さくし、寸法安定性を向上できる場合がある。長手方向と幅方向の両方向について弛緩を行ってもよいし、熱収縮量を小さくしたい方向についてのみ、弛緩を行ってもよい。

弛緩工程における弛緩率は、弛緩工程実施直前の延伸フィルムに対して長手方向および幅方向共に5～10％が好ましい。

[0072] 冷却工程は、延伸フィルムを常温（20～25℃）まで冷却する工程である。

その後、必要に応じて延伸フィルムの幅方向の両端部を除去するトリミング工程を実施してもよい。最後に、必要に応じて、延伸フィルムを巻取りロールに巻き取る巻取工程を実施する。本開示の延伸フィルムは、熱収縮が小さく寸法安定性に優れるため、巻き皺、巻きずれ、および巻き締まり等が抑制され、巻取りを問題無く実施できる。

以上のようにして、二軸延伸フィルムが製造される。

[0073] [積層フィルムおよび積層体]

本開示は、上記の本開示の延伸フィルムと1つ以上の他の層とを有する積層フィルムを提供できる。

本開示は、各種基材と、上記の本開示の延伸フィルムとを有する積層体を提供できる。

[0074] 本開示の延伸フィルムは、例えば、その少なくとも一方の表面上に、他のフィルムまたは基材を貼り合わせるための粘着層または接着層を有してもよく、粘着層または接着層付き延伸フィルムの形態で使用できる。

本開示の延伸フィルムは、例えば、その少なくとも一方の表面上に1つ以上のコーティング層を有するコーティング層付き延伸フィルムの形態で使用できる。

コーティング層としては、ハードコート層（耐擦傷性層とも言う。）、低反射性層、防曇層、反射防止（アンチリフレクション）層、眩光防止（アンチグレア）層、防指紋層、透明導電層、電磁波遮蔽層、およびガスバリア層等の各種機能層が挙げられる。コーティング層の形成タイミングは特に制限されず、フィルム原反に対してコーティング層を形成した後に延伸工程を実施してもよいし、得られた延伸フィルムに対してコーティング層を形成してもよい。コーティング層は、塗布法等により形成できる。

グルタリイミド樹脂（G）を含むフィルム（フィルム原反または延伸フィルム）の表面の濡れ張力は高いため、特に必要ないが、コーティング層の密着性を高めるために、グルタリイミド樹脂（G）を含むフィルムとコーティング層との間に、無機微粒子を含む易接着層、プライマー層、およびアンカー層等の密着性向上層を設けてもよい。

[0075] ハードコート層（耐擦傷性層）および低反射性層は、硬化被膜であることができる。

硬化被膜の材料としては、無機系、有機系、有機無機系、およびシリコン系等が挙げられ、生産性の観点から、有機系および有機無機系が好ましい。

無機系硬化被膜は例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、および ZrO_2 等の金属酸化物等の無機材料を、真空蒸着およびスパッタリング等の気相成膜で成膜することにより形成することができる。

有機系硬化被膜は例えば、メラミン系樹脂、アルキッド系樹脂、ウレタン系樹脂、およびアクリル系樹脂等の樹脂を含む塗料を塗工し加熱硬化する、

または、多官能アクリル系樹脂を含む塗料を塗工し紫外線硬化させることにより形成することができる。

有機無機系硬化被膜は例えば、表面に光重合反応性官能基が導入されたシリカ超微粒子等の無機超微粒子と硬化性有機成分とを含む紫外線硬化性ハードコート塗料を塗工し、紫外線照射により硬化性有機成分と無機超微粒子の光重合反応性官能基とを重合反応させることにより形成することができる。この方法では、無機超微粒子が、有機マトリックスと化学結合した状態で有機マトリックス中に分散した網目状の架橋塗膜が得られる。

シリコン系硬化被膜は例えば、カーボンファンクショナルアルコキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン、およびテトラアルコキシシラン等の部分加水分解物、またはこれらにコロイダルシリカを配合した材料を重縮合させることにより形成することができる。

上記方法において、材料の塗工方法としては、ディップコート、グラビアロールコート等の各種ロールコート、フローコート、ロッドコート、ブレードコート、スプレーコート、ダイコート、およびバーコート等が挙げられる。

[0076] 防曇層は、例えば、シリカ、メラミン樹脂、およびアクリル樹脂等からなる微粒子を含む硬化性組成物を、公知方法で塗工し、硬化（熱硬化または光硬化）することにより、形成できる。

反射防止層としては、例えば、金属酸化物、金属フッ化物、金属ケイ化物、金属ホウ化物、金属窒化物、金属硫化物、およびこれらの組合せ等からなる無機層；アクリル樹脂とフッ素樹脂との組合せ等の屈折率が異なる複数種の樹脂を用いた単層構造または積層構造の樹脂層；無機系化合物と有機系化合物との複合微粒子を含む薄層等が挙げられる。

[0077] グルタルイミド樹脂（G）を含むフィルム（フィルム原反または延伸フィルム）は、熱収縮が小さく、温度に対する寸法安定性に優れるため、その上にコーティング層を形成する際に、乾燥工程および硬化工程等において高温に曝されても、反りまたはカール等の外観不良の発生が抑制される。グルタ

ルイミド樹脂（G）を含むフィルム（フィルム原反または延伸フィルム）は、表面の濡れ張力が高いため、その上に密着性良くコーティング層を形成できる。

[0078] 本開示の延伸フィルムは、例えば、他の任意の樹脂フィルムと積層して、積層フィルムの形態で使用できる。本開示の延伸フィルムは、熱収縮が小さく、温度に対する寸法安定性に優れるため、他の樹脂フィルムと積層する際に、フィルムの反りまたはカール等の発生が抑制される。

本開示の延伸フィルムは、例えば、金属および木材等の非樹脂材上に貼り合わせて、積層体の形態で使用できる。本開示の延伸フィルムは、熱収縮が小さく、温度に対する寸法安定性に優れるため、非樹脂材上に貼り合わせる際に、温度変化によるフィルムの剥離が抑制される。

[0079] 以上説明したように、本開示によれば、厚み均一性、耐衝撃性、温度に対する寸法安定性、およびコーティング適応性が良好な延伸フィルムとその製造方法を提供することができる。

[0080] [用途]

本開示の延伸フィルムの用途としては、特に制限されない。

好適な用途として、偏光子保護フィルム、 $1/4$ 波長板、 $1/2$ 波長板、視野角制御フィルム、液晶光学補償フィルム、液晶保護板、携帯用情報端末の表面材、携帯用情報端末の表示窓保護フィルム、各種ディスプレイに用いられる導光フィルム、銀ナノワイヤーまたはカーボンナノチューブを表面に塗布した透明導電フィルム、および各種ディスプレイの前面板等の光学フィルムが挙げられる。

上記の中でも、偏光子保護フィルム等に好適である。公知の偏光子（例えば、延伸処理されたポリビニルアルコールにヨウ素を添加して得られた偏光子等）に、偏光子保護フィルムを貼り合わせることで、偏光板が得られる。この偏光板には、さらに必要に応じて、各種光学フィルムを貼り合わせてもよい。このような偏光板は、各種ディスプレイ（液晶ディスプレイおよび有機ELディスプレイ等）等の各種製品に用いることができる。

[0081] 他の好適な用途として、加飾フィルムが挙げられる。加飾フィルム上に印刷を行う場合、または、接着剤を用いて加飾フィルム上に他のフィルムを積層する場合等において、溶剤成分の揮発または接着力向上等の目的から、好ましくは80℃程度の温度で熱風乾燥をすることがある。加飾フィルムとして、熱収縮が小さく、寸法安定性に優れた本開示の延伸フィルムを用いることで、上記熱風乾燥の工程におけるフィルムの熱収縮を抑制でき、熱収縮による位置ずれ等の製品不良を抑制できる。

[0082] 本開示の延伸フィルムは、上記用途以外に、赤外線カットフィルム、防犯フィルム、飛散防止フィルム、太陽電池のバックシート、フレキシブル太陽電池用フロントシート、シュリンクフィルム、およびインモールドラベル用フィルム等に好適である。

実施例

[0083] 本発明に係る実施例及び比較例について説明する。

[評価項目及び評価方法]

評価項目及び評価方法は、以下の通りである。

(重量平均分子量 (Mw)、分子量分布 (Mw/Mn))

重量平均分子量 (Mw) および分子量分布 (重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn)) は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により求めた。測定装置として、東ソー社製のGPC装置「HLC-8320」を用いた。分離カラムとして、東ソー社製の「TSK guard column SuperHZ-H」と「TSK gel HZM-M」と「TSK gel SuperHZ4000」とを直列に連結したものをを用いた。検出器として、示差屈折率検出器 (RI検出器) を用いた。測定対象樹脂4mgをテトラヒドロフラン5mlに溶解させて試料溶液を調製した。カラムオーブンの温度を40℃に設定した。溶離液としてテトラヒドロフランを用い、溶離液流量を0.35ml/分とし、試料溶液20μlを装置内に注入して、クロマトグラムを測定した。分子量が400~5,000,000の範囲内にある標準ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 10点のGPC測定を行い、保

持時間と分子量との関係を示す検量線を作成した。この検量線に基づいて、測定対象樹脂のクロマトグラムから標準PMMA換算のMwおよびMw/Mnを求めた。測定条件は、以下の通りとした。

[0084] (グルタリイミド環化率 (R) [質量%] と Tg · R 値)

核磁気共鳴装置 (Bruker社製「ULTRA SHIELD 400 PLUS」) を用いて、グルタリイミド樹脂の¹H-NMR測定を行った。測定対象樹脂0.04gを重水素化クロロホルム0.55mlに溶解させて試料溶液を調製し、室温環境下、積算回数64回の条件にて¹H-NMRスペクトルを測定し、下記2つのピークを特定した。

グルタリイミドのN-R²に結合するプロトンに由来するピーク (δ = 3.0 ~ 3.3 ppm付近)、

メタクリル酸メチルのO-CH₃プロトンに由来するピーク (δ = 3.5 ~ 3.8 ppm付近)。

上記2つのピークの積分値から、試料中のグルタリイミド単位とメタクリル酸メチル単位とのモル比を求め、下記式で表されるグルタリイミド環化率 [モル%] を求めた。

$$[\text{グルタリイミド環化率}] [\text{モル}\%] = \left[\frac{(\text{グルタリイミド単位のモル数})}{(\text{メタクリル酸メチル単位のモル数} + \text{グルタリイミド単位のモル数})} \right] \times 100$$

各単量体単位の分子量を用いて、「モル%」を「質量%」に換算し、グルタリイミド環化率 (R) [質量%] を求めた。

グルタリイミド樹脂 (G) または (GC) について、後記方法にて測定されるガラス転移温度 (Tg) [°C] とグルタリイミド環化率 (R) [質量%] との積 (Tg · R) を求めた。

[0085] (ガラス転移温度 (Tg))

ガラス転移温度 (Tg) は、JIS K7121に準拠して、示差走査熱量測定装置 (島津製作所社製「DSC-50」) を用いて、測定した。測定対象樹脂10mgをアルミパンに入れ、上記装置にセットした。30分以上

窒素置換を行った後、10 ml/分の窒素気流中、一旦室温（20～25℃）から230℃まで20℃/分の速度で昇温し、5分間保持し、室温まで冷却した（1次走査）。次いで、10℃/分の速度で230℃まで昇温し（2次走査）、DSC曲線を測定した。2次走査で得られたDSC曲線から求められる中間点ガラス転移温度をガラス転移温度（T_g）とした。

[0086]（メルトフローレート（MFR））

メルトフローレート（MFR）は、JIS K7210に準拠して、230℃、3.8 kg 荷重の条件で測定した。

[0087]（一軸伸長粘度の歪み硬化度（K））

測定対象樹脂をプレス成形して、厚さ200 μmのフィルムを得、18 mm×10 mmの試験片を切り出した。回転式レオメータ（TA Instruments社製「DHR-2」）を用いて、190℃（待機時間30秒間）、一定歪み速度モードにて、低歪み速度条件（歪み速度0.1 sec⁻¹）および高歪み速度条件（歪み速度10.0 sec⁻¹）の2条件で、試験片を一軸伸長変形させた。各測定時間（t）において、試験片の断面積（S）と荷重とを測定し、一軸伸長粘度（λ）を算出した。なお、ある測定時間（t）における試験片の断面積（S）は、試験片の初期断面積（S₀）と歪み速度（γ）とから、式： $S_0 \times \exp(-\gamma t)$ に基づいて算出することもできる。

各測定時間（t）において、非線形パラメーター（λ_n）として、低歪み速度条件の一軸伸長粘度（λ₁）に対する高歪み速度条件の一軸伸長粘度（λ_{exp}）の比（λ_{exp}/λ₁）を求めた。さらに、λ_nの自然対数（ln（λ_n））を求めた。

高歪み速度条件の伸長歪み（ε）を0.7～2.0の範囲内で少なくとも0.04刻みで変化させたときの伸長歪み（ε）とln（λ_n）との関係をプロットし、最小二乗法により下記式（A）で表される一次近似直線関係式を求め、この式の傾きを一軸伸長粘度の歪み硬化度（K）として求めた。

$$\ln(\lambda_n) = K\varepsilon + b \dots (A)$$

[0088] (濡れ張力)

測定対象樹脂をプレス成形して、厚さ3mmのシートを得た。濡れ張力試験用混合液(和光純薬工業社製)を用い、23℃、相対湿度50%の条件で、JIS K6768に準拠して、濡れ張力を測定した。

[0089] (厚み均一性)

延伸フィルムから180mm×180mmの試験片を切り出し、図2に黒点で示す9箇所の厚みをデジタルマイクロメーターで測定し、最大厚み、最小厚み、および平均厚みを求めた。図2は、試験片の模式平面図であり、符合Sは試験片、符合MPは測定箇所を示す。下記式で表される厚みムラを算出し、以下の基準で厚み均一性を評価した。

$$[\text{厚みムラ}] (\%) = [(\text{最大厚み} - \text{最小厚み}) / (\text{平均厚み})] \times 100$$

<判定基準>

優：厚みムラが30%未満、

良：厚みムラが30%以上50%未満、

可：厚みムラが50%以上70%未満、

不良：厚みムラが70%以上。

[0090] (耐衝撃性)

フィルムインパクトテスター(安田精機製作所社製「No. 181」)を用いて、延伸フィルムの破壊に要するエネルギーを測定した。このデータをフィルムの厚みで除して単位厚み当たりの破壊エネルギーを求め、以下の基準で耐衝撃性を評価した。

<判定基準>

優：破壊エネルギーが2.2J/mm以上、

良：破壊エネルギーが1.7J/mm以上2.2J/mm未満、

可：破壊エネルギーが1.2J/mm以上1.7J/mm未満、

不良：破壊エネルギーが1.2J/mm未満。

[0091] (寸法安定性)

延伸フィルムから、長さ20mm×幅5mmの試験片を切り出した。ここ

で、試験片の長手方向は、フィルム原反の幅方向（TD）に対して平行方向とした。

試験片の長手方向の両端部（両端辺から5 mmの部分）を一对のフィルムチャックで把持した。このとき一对のフィルムチャックの離間距離を10 mmとした。一对のフィルムチャックによって延伸フィルムに引張荷重2 gをかけ、これを応力・歪制御型熱機械分析装置（TMA）に取り付けた。

上記のように試験片をセットした状態で、試験片を25℃から85℃まで2℃/分の昇温速度で昇温し、さらに85℃で30分間加熱保持した。その直後の試験片の長さ（L85）を測定した。

上記のように試験片をセットした状態で、試験片を25℃から45℃まで2℃/分の昇温速度の速度で45℃まで昇温した時点での試験片の長さ（L45）を測定した。

ΔL として $L85 - L45$ の絶対値（ $|L85 - L45|$ 、 $\Delta L > 0$ ）を求め、下記式で表される変形率（%）を算出した。以下の基準で寸法安定性を評価した。

$$[\text{変形率}] (\%) = [\Delta L (\text{mm}) / 10 (\text{mm})] \times 100$$

<判定基準>

優：変形率が0.5%以下、

良：変形率が0.5%超1.5%以下、

不良：変形率が1.5%超。

[0092]（コーティング適応性）

メチルイソブチルケトン70質量部とイソプロピルアルコール30質量部とからなる混合溶剤に、ウレタンアクリレート系樹脂（日本化薬社製「DPHA-40H」）35質量部、光ラジカル重合開始剤（BASF社製「イルガキュア184」）1.75質量部を加え、溶解させ、ハードコート層用溶液を調製した。

延伸フィルムの一方向の表面上に、上記ハードコート層用溶液を、バーコーター#6を用いて塗工し、10分間静置した後、80℃で5分間乾燥した。

このフィルムに対し、高圧水銀ランプを用いて、積算光量 $300\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射して、塗工膜を硬化させ、厚み $6\text{ }\mu\text{m}$ のハードコート層を形成した。

得られたハードコート層付き延伸フィルムの外観を目視観察し、フィルムの反りおよび／またはカールの発生の有無を評価した。

得られたハードコート層付き延伸フィルムを、温度 $23\text{ }^\circ\text{C}$ 、相対湿度 50% の条件下で、6時間静置した後に、密着性試験として、JIS K5400 3.5に準拠した碁盤目試験を行った。碁盤目剥離試験治具を用いて、ハードコート層を 1 mm^2 の碁盤目100個にクロスカットした。その上にJIS Z1522に準拠した 25 mm 幅のセロハンテープを貼り付け、木へらを用いて全体的に均一に押し付けた。その後、セロハンテープを 180° 方向に引き剥がした。100個の碁盤目のうち剥離せずに残存した個数を目視にて数えた。各例において、この試験を計5回実施し、残存したマス個数の平均値を求めた。

以下の基準でコーティング適応性を評価した。

<判定基準>

優：残存した碁盤目の個数が $70\sim 100$ 個であり、かつフィルムの反りおよびカールが発生しなかった。

良：残存した碁盤目の個数が $70\sim 100$ 個であるが、フィルムの反りおよび／またはカールが発生した。

不良：残存した碁盤目の個数が 69 個以下であり、かつフィルムの反りおよび／またはカールが発生した。

[0093] [材料]

用いた材料は、以下の通りである。

(メタクリル系樹脂)

(PM1) ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、クラレ社製「パラペット」、 $M_w=98,000$ 、 $M_w/M_n=1.9$ 、MMA単位量 $=100$ 質量%、 $T_g=120\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $MFR=2.6\text{ g}/10\text{ min}$ 。

メタクリル系樹脂 (PM1) について、伸長歪み (ϵ) と $\ln(\lambda_n)$ との関係プロットし、得られた一次近似直線関係式を、図1に示す。メタクリル系樹脂 (PM1) の一軸伸長粘度の歪み硬化度 (K) は0.03であった。

[0094] (PM2)

攪拌機付オートクレーブに、精製されたメタクリル酸メチル (MMA) 68.0質量部、 α -メチルスチレン (α MSt) 28.0質量部、スチレン (St) 7.0質量部、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオニトリル) (AIBN) 0.05質量部、およびn-オクチルメルカプタン (n-OM) 0.01質量部を仕込み、均一に溶解させて重合原料を得た。この重合原料中に窒素ガスを吹き込み、溶存酸素濃度を3ppmとした。

次いで、ブライン冷却凝縮器を備えた連続流通式槽型反応器を用意し、この内部を窒素ガスで置換した。この反応器内に、上記重合原料を、平均滞留時間が3時間となるように一定流量で連続的に供給し、重合温度140°Cで塊状重合させ、反応器からメタクリル系樹脂を含む液を連続的に排出した。なお、反応器内の圧力は、ブライン冷却凝縮器に接続された圧力調整弁によって調整した。重合転化率は35%であった。

次いで、反応器から排出された液を210°Cに加熱し、230°Cに調整された二軸押出機に供給した。未反応単量体を主成分とする揮発分を分離除去した。樹脂をストランド状に押し出し、ペレタイザーでカットし、メタクリル系樹脂 (PM2) (MMA/ α MSt/St共重合体) のペレットを得た。得られたメタクリル系樹脂の組成および物性は、以下の通りであった。

$M_w = 85,000$ 、 $M_w/M_n = 1.7$ 、MMA単位量/ α MSt単位量/St単位量 = 76質量%/16質量%/8質量%、 $T_g = 124^\circ\text{C}$ 、 $MF R = 8.8\text{g}/10\text{min}$ 。

[0095] [製造例 (PE1)]

輸送部、溶融混練部、脱揮部、および排出部を有し、スクリー回転数を150rpmおよび温度を210~270°Cに設定した二軸押出機 (日本製

鋼社製「TEX30 α -77AW-3V」)を用意した。この二軸押出機の輸送部に、前駆体樹脂としてメタクリル系樹脂(PM1)を15kg/hrの流量で供給し、イミド化剤としてグルタリイミド環化率(R)が表1に示す値となる添加量のモノメチルアミンを、二軸押出機の添加剤供給口から注入した。ニーディングブロックを含む溶融混練部内で、メタクリル系樹脂(PM1)とモノメチルアミンとを反応させた。得られた溶融樹脂から、脱揮部において、副生成物および過剰のモノメチルアミンを揮発させ、複数のベントを通して排出した。

二軸押出機の排出部の末端に設けられたダイスから溶融樹脂をストランド状に押し出し、水槽で冷却し、ペレタイザーでカットして、ペレット状のグルタリイミド樹脂(G-1)を得た。

得られたグルタリイミド樹脂(G-1)について、伸長歪み(ϵ)と $\ln(\lambda_n)$ との関係をプロットし、得られた一次近似直線関係式を、図1に示す。グルタリイミド樹脂(G-1)の一軸伸長粘度の歪み硬化度(K)は0.96であった。

前駆体樹脂の種類、並びに、得られたグルタリイミド樹脂(G-1)のポリマー組成およびポリマー物性を、表1に示す。

[0096] [製造例(PE2)、(PE3)、(PE7)]

モノメチルアミンの添加量を変更した以外は製造例(PE1)と同様にして、グルタリイミド樹脂(G-2)、(GC-3)、(GC-7)を得た。前駆体樹脂の種類、並びに、得られたグルタリイミド樹脂のポリマー組成およびポリマー物性を、表1に示す。グルタリイミド樹脂(GC)は、比較用のグルタリイミド樹脂を示す。

[0097] [製造例(PE4)~(PE6)]

前駆体樹脂としてメタクリル系樹脂(PM2)を用い、モノメチルアミンの添加量を変更した以外は製造例(PE1)と同様にして、グルタリイミド樹脂(G-4)、(GC-5)、(GC-6)を得た。前駆体樹脂の種類、並びに、得られたグルタリイミド樹脂のポリマー組成およびポリマー物性を

、表1に示す。

[0098] [表1]

製造例		PE1	PE2	PE3	PE4	PE5	PE6	PE7
前駆体樹脂	グルタリイミド樹脂 (G)または(GC)	G-1	G-2	GC-3	G-4	GC-5	GC-6	GC-7
	メタクリル系樹脂 (PM)	PM1	PM1	PM1	PM2	PM2	PM2	PM1
ポリマー組成	MMA単位の含有量	14	44	65	30	52	42	50
	αMSt単位の含有量	0	0	0	16	16	16	0
	St単位の含有量	0	0	0	8	8	8	0
	GI単位の含有量	86	56	35	46	24	34	50
	グルタリイミド環化率(R)	86	56	35	60	31	44	50
	Mw	92,000	93,300	97,400	88,100	91,900	91,900	94,800
	Mw/Mn	1.9	1.9	1.9	2.0	2.0	2.0	1.9
ポリマー物性	Tg	152	139	131	145	137	141	137
	一軸伸長粘度の歪み硬化度 (K)	0.96	0.62	0.39	0.60	0.44	0.49	0.56
	MFR	0.6	1.2	1.6	2.0	3.1	2.6	1.3
	濡れ張力	39	38	37	39	37	37	37
	Tg・R	13072	7784	4585	8700	4247	6204	6850

[0099] [実施例 (E 1)]

グルタリイミド樹脂 (G-1) を 90℃ で 12 時間乾燥した。20 mm φ 単軸押出機 (OCS 社製) を用いて、樹脂温度 260℃ にて、グルタリイミド樹脂 (G-1) を 150 mm 幅の T ダイから押出し、表面温度 110℃ のロールにて引取り、幅 110 mm、厚さ 160 μm のフィルム原反を得た。

得られたフィルム原反から 90 mm × 90 mm の試験片を切り出し、パンタグラフ式二軸延伸試験機 (東洋精機社製) を用いて、ガラス転移温度 (T_g) + 10℃ の延伸温度で、逐次二軸延伸を行った。いずれの延伸方向についても、延伸速度は 400% / 分とし、延伸倍率は 2.0 倍とした。延伸前の面積に対する延伸後の面積は、4.0 倍であった。逐次二軸延伸終了後のフィルムを 2 分間かけて 100℃ 以下に冷却し、試験機から取り出した。以上のようにして、厚さ 40 μm の二軸延伸フィルムを得た。

主な製造条件と評価結果を表 2 に示す。表 2、表 3 の各例において、表に不記載の条件は共通条件とした。表中、「2.0 × 2.0」は各延伸方向の延伸倍率が 2.0 倍であり、「2.5 × 2.5」は各延伸方向の延伸倍率が 2.5 倍であることを示す。

[0100] [実施例 (E 2) ~ (E 7)、比較例 (EC 1)、(EC 2)、(EC 4) ~ (EC 7)]

製造条件を表 2 または表 3 に示す通りに変更した以外は実施例 (E 1) と同様にして、フィルム原反および延伸フィルムを得た。評価結果を表 2、表 3 に示す。

[0101] [比較例 (EC 3)]

製造条件を表 3 に示す通りに変更した以外は比較例 (EC 1) と同様にして、延伸フィルムを得ようとしたが、二軸延伸時にフィルム原反が破断し、延伸フィルムを得ることができなかった。評価結果を表 3 に示す。

[0102]

[表2]

実施例	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
グルタルイミド樹脂 (G)	G-1	G-1	G-1	G-2	G-2	G-4	G-4
フィルム原反の厚み (μm)	160	160	160	160	160	160	160
延伸フィルム							
延伸温度 (°C)	Tg+10	Tg+25	Tg+25	Tg+10	Tg+25	Tg+10	Tg+25
延伸倍率 (倍)	2.0×2.0	2.0×2.0	2.5×2.5	2.0×2.0	2.0×2.0	2.0×2.0	2.0×2.0
二軸延伸フィルムの膜厚 (μm)	40	40	25	40	40	40	40
厚み均一性	優	良	良	優	可	優	可
耐衝撃性	可	優	優	可	優	可	優
寸法安定性	良	優	良	良	優	良	優
コーティング適応性	良	優	優	良	優	良	優

[0103]

[表3]

比較例	EC1	EC2	EC3	EC4	EC5	EC6	EC7	
ガルトアレイミド樹脂 (GC)	GC-3	GC-3	GC-3	GC-5	GC-5	GC-6	GC-7	
フィルム原反の膜厚 (μm)	160	160	160	160	160	160	160	
延伸フィルム								
延伸温度 (°C)	Tg+10	Tg+25	Tg+10	Tg+10	Tg+25	Tg+25	Tg+25	
延伸倍率 (倍)	2.0×2.0	2.0×2.0	2.5×2.5	2.0×2.0	2.0×2.0	2.0×2.0	2.0×2.0	
二軸延伸フィルムの膜厚 (μm)	40	40	破断	40	40	40	40	
厚み均一性	良	不良		良	不良	不良	不良	良
耐衝撃性	不良	良		不良	良	良	良	良
寸法安定性	良	優		良	優	優	優	
コーティング適応性	不良	不良		不良	不良	不良	不良	

[0104] [結果のまとめ]

表1に示すように、グルタリイミド環化率（R）が50～90質量%であり、ガラス転移温度（T_g）[°C]とグルタリイミド環化率（R）[質量%]との積（T_g・R）が7500～15000であるグルタリイミド樹脂（G）は、ガラス転移温度（T_g）が高く、一軸伸長粘度の歪み硬化度（K）（一軸伸長粘度の非線形性）が大きく、延伸性に優れ、フィルムの表面の濡れ張力が高かった。

[0105] 表2に示すように、上記特性を有するグルタリイミド樹脂（G）を用いた実施例（E1）～（E7）では、厚み均一性が良好な延伸フィルムが安定的に得られた。延伸温度をT_g+25°Cと高くした実施例（E2）、（E5）、（E7）、並びに、延伸温度をT_g+25°Cと高くし、かつ、延伸倍率を2.5倍×2.5倍と高くした実施例（E3）においても、フィルムが破断することなく、厚み均一性が良好な延伸フィルムが得られた。これらの事実は、延伸フィルムの安定的な製造が可能であり、工業的に極めて有利であることを示す。

実施例（E1）～（E7）で得られた延伸フィルムは、厚み均一性が良好であるため、耐衝撃性も良好であった。グルタリイミド樹脂（G）は、ガラス転移温度（T_g）が高いため、実施例（E1）～（E7）で得られた延伸フィルムは、寸法安定性も良好であった。

グルタリイミド樹脂（G）は、ガラス転移温度（T_g）が高く、フィルムの表面の濡れ張力が高いため、実施例（E1）～（E7）で得られた延伸フィルムは、コーティング適応性も良好であった。

実施例（E1）～（E7）で得られた延伸フィルムは、光学フィルムおよび加飾フィルム等として好適なものであった。

[0106] グルタリイミド環化率（R）が50質量%未満である比較用のグルタリイミド樹脂（GC）は、一軸伸長粘度の非線形性が不十分であり、延伸性が良くなかった。このような特性のグルタリイミド樹脂（GC）を用いた比較例（EC1）～（EC6）では、特性が良好な延伸フィルムを製造できなかつ

た。

比較例（EC1）、（EC4）で得られた延伸フィルムは、耐衝撃性が不良であった。配向が不十分であったと推察される。

延伸倍率を2.5倍×2.5倍と高くした比較例（EC3）では、フィルムが破断した。

延伸温度を $T_g + 25^\circ\text{C}$ と高くした比較例（EC2）、（EC5）、（EC6）で得られた延伸フィルムは、厚み均一性が不良であった。

ガラス転移温度（ T_g ） $[\text{C}]$ とグルタリイミド環化率（ R ） $[\text{質量}\%]$ との積（ $T_g \cdot R$ ）が7500未満である比較用のグルタリイミド樹脂（GC）は、フィルムの表面の濡れ張力が低かった。このような特性のグルタリイミド樹脂（GC）を用いた比較例（EC1）～（EC7）で得られた延伸フィルムはいずれも、濡れ張力が不十分であり、コーティング適応性が不良であった。

[0107] 本発明は上記実施形態及び実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、適宜設計変更が可能である。

[0108] この出願は、2022年12月13日に提出された日本出願特願2022-198591号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

[請求項1] グルタルイミド単位とメタクリル酸メチル単位とを含むグルタルイミド樹脂 (G) を含む延伸フィルムであって、

グルタルイミド樹脂 (G) は、グルタルイミド単位とメタクリル酸メチル単位との合計量に対するグルタルイミド単位の含有量の割合で定義されるグルタルイミド環化率 (R) が50～90質量%であり、ガラス転移温度 (T_g) [°C] とグルタルイミド環化率 (R) [質量%] との積 (T_g · R) が7500～15000であり、下記測定方法により求められるフィルムの一軸伸長粘度の歪み硬化度 (K) が0.50～3.00である、延伸フィルム。

[一軸伸長粘度の歪み硬化度 (K) の測定方法]

グルタルイミド樹脂 (G) をプレス成形して、厚さ200 μmのフィルムを得る。一軸伸長粘度測定装置を用いて、190°C、一定歪み速度モードにて、歪み速度が0.1 sec⁻¹である低歪み速度条件および歪み速度が10.0 sec⁻¹である高歪み速度条件の2条件で、前記フィルムの一軸伸長粘度 (λ) を測定する。非線形パラメーター (λ_n) として、前記低歪み速度条件の一軸伸長粘度 (λ_l) に対する前記高歪み速度条件の一軸伸長粘度 (λ_{exp}) の比 (λ_{exp}/λ_l) を求める。さらに、λ_nの自然対数 (ln (λ_n)) を求める。前記高歪み速度条件の伸長歪み (ε) を0.7～2.0の範囲内で少なくとも0.04刻みで変化させたときの伸長歪み (ε) とln (λ_n) との関係プロットし、最小二乗法により下記式 (A) で表される一次近似直線関係式を求め、この式の傾きを一軸伸長粘度の歪み硬化度 (K) として求める。

$$\ln (\lambda_n) = K \varepsilon + b \cdots (A)$$

[請求項2] グルタルイミド樹脂 (G) はさらに、芳香族ビニル単量体単位を含む、請求項1に記載の延伸フィルム。

[請求項3] 前記芳香族ビニル単量体単位が、スチレン単位およびα-メチルス

チレン単位からなる群より選ばれる少なくとも1種のスチレン系単量体単位を含む、請求項2に記載の延伸フィルム。

[請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の延伸フィルムを含む、光学フィルム。

[請求項5] 請求項1～3のいずれか1項に記載の延伸フィルムを含む、加飾フィルム。

[請求項6] グルタルイミド樹脂(G)を含むフィルム原反を用意する工程(S1)と、

前記フィルム原反を一軸延伸または二軸延伸する工程(S2)とを有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の延伸フィルムの製造方法。

[請求項7] 工程(S2)における延伸温度が、グルタルイミド樹脂(G)のガラス転移温度(T_g)に対して、+10～+55℃である、請求項6に記載の延伸フィルムの製造方法。

[請求項8] 前記延伸温度が、グルタルイミド樹脂(G)のガラス転移温度(T_g)に対して、+20～+55℃である、請求項7に記載の延伸フィルムの製造方法。

[請求項9] 工程(S2)において、延伸方向の延伸倍率が2.0～4.0倍である、請求項6に記載の延伸フィルムの製造方法。

[請求項10] 前記延伸倍率が2.2～4.0倍である、請求項9に記載の延伸フィルムの製造方法。

[図1]

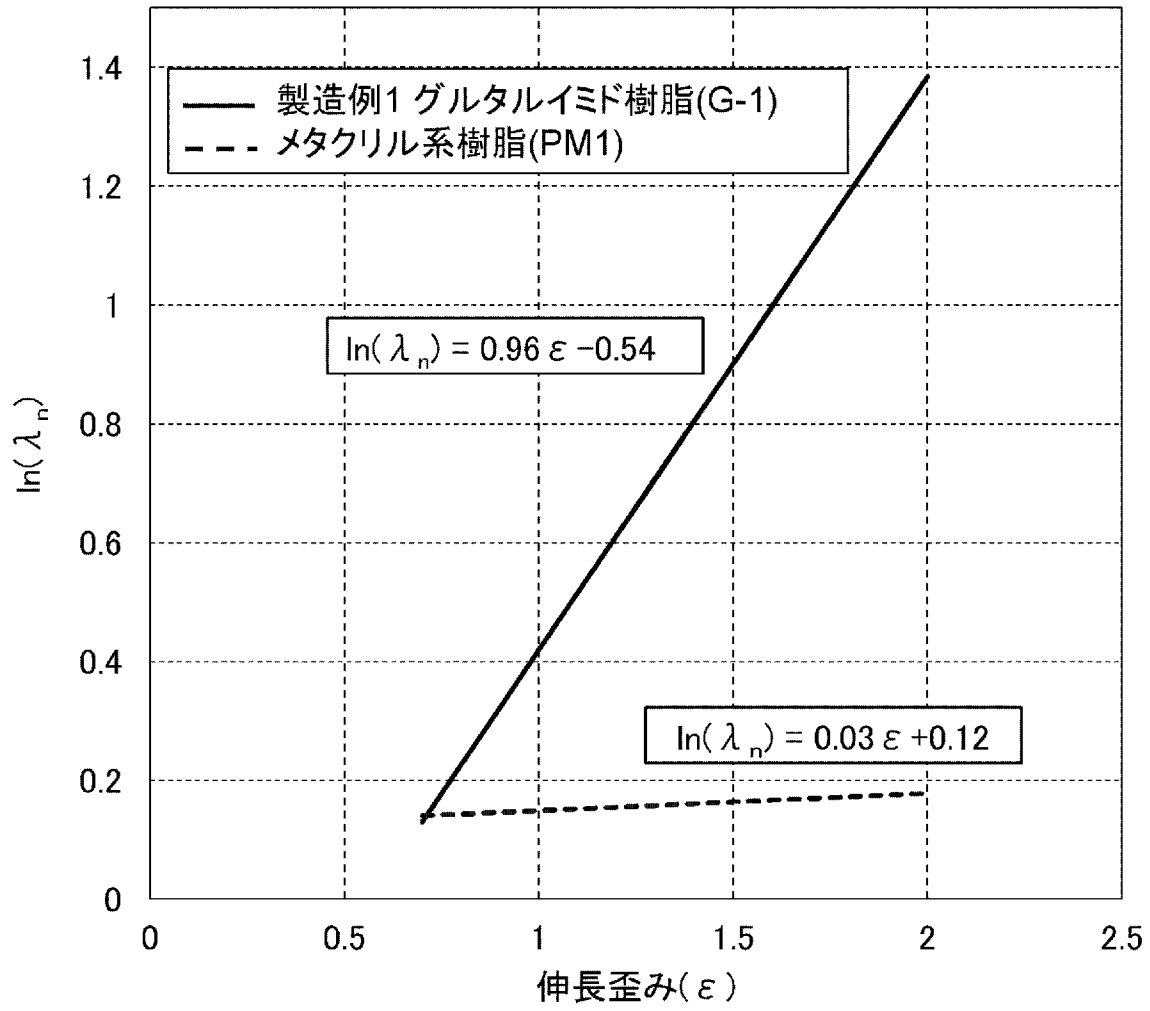


Fig. 1

[図2]

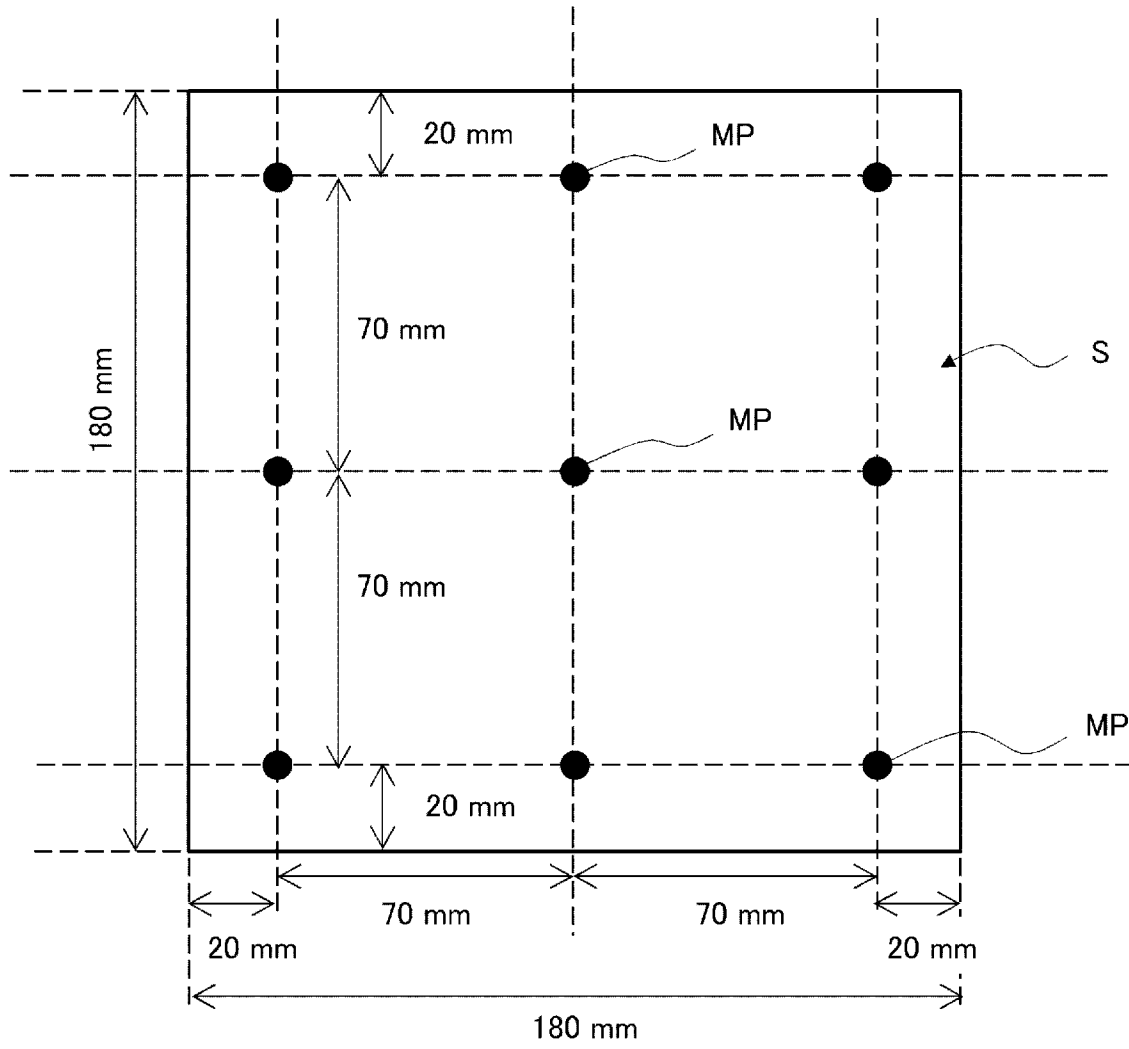


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/043818

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08J 5/18</i> (2006.01)i; <i>B29C 55/04</i> (2006.01)i; <i>B29C 55/12</i> (2006.01)i; <i>C08F 8/48</i> (2006.01)i FI: C08J5/18 CEY; B29C55/12; B29C55/04; C08F8/48		
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) C08J5/18; B29C55/04; B29C55/12; C08F8/48		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022/114194 A1 (KANEKA CORP.) 02 June 2022 (2022-06-02) claims, paragraphs [0140], [0170], [0174], [0184]-[0212], examples	1-10
X	WO 2018/168960 A1 (KANEKA CORP.) 20 September 2018 (2018-09-20) claims, paragraphs [0131]-[0133], [0140]-[0177], comparative example 8	1-10
X	JP 07-138389 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 30 May 1995 (1995-05-30) claims, paragraphs [0004], [0021], [0027]-[0041], examples	1-10
X	JP 06-256537 A (KURARAY CO., LTD.) 13 September 1994 (1994-09-13) claims, paragraphs [0027], [0032]-[0054], example 3	1, 4-10
A	WO 2012/114718 A1 (KANEKA CORP.) 30 August 2012 (2012-08-30) claims, examples	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent 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 19 February 2024		Date of mailing of the international search report 27 February 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/043818

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2022/114194	A1	02 June 2022	US 2023/0295362 A1 claims, paragraphs [0185], [0217], [0221], [0238]-[0278], examples CN 116507649 A	
WO	2018/168960	A1	20 September 2018	JP 2021-192106 A US 2020/0002491 A1 claims, paragraphs [0144]- [0146], [0153]-[0192], comparative example 8 JP 2023-9094 A CN 110267794 A KR 10-2019-0113938 A CN 114986863 A	
JP	07-138389	A	30 May 1995	(Family: none)	
JP	06-256537	A	13 September 1994	(Family: none)	
WO	2012/114718	A1	30 August 2012	US 2014/0045995 A1 claims, examples EP 2690139 A1 CN 103380175 A KR 10-2013-0140771 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 5/18(2006.01)i; B29C 55/04(2006.01)i; B29C 55/12(2006.01)i; C08F 8/48(2006.01)i FI: C08J5/18 CEY; B29C55/12; B29C55/04; C08F8/48		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08J5/18; B29C55/04; B29C55/12; C08F8/48 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2022/114194 A1 (株式会社カネカ) 02.06.2022 (2022-06-02) 特許請求の範囲、[0140]、[0170]、[0174]、[0184] - [0212]、実施例	1-10
X	WO 2018/168960 A1 (株式会社カネカ) 20.09.2018 (2018-09-20) 特許請求の範囲、[0131] - [0133]、[0140] - [0177]、 比較例 8	1-10
X	JP 07-138389 A (宇部興産株式会社) 30.05.1995 (1995-05-30) 特許請求の範囲、[0004]、[0021]、[0027] - [0041]、 実施例	1-10
X	JP 06-256537 A (株式会社クラレ) 13.09.1994 (1994-09-13) 特許請求の範囲、[0027]、[0032] - [0054]、実施例 3	1,4-10
A	WO 2012/114718 A1 (株式会社カネカ) 30.08.2012 (2012-08-30) 特許請求の範囲、実施例	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	19.02.2024	国際調査報告の発送日 27.02.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 大▲わき▼ 弘子 4F 3346 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/043818

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/114194 A1	02.06.2022	US 2023/0295362 A1 特許請求の範囲、[0185]、[0217]、[0221]、[0238] – [0278]、実施例 CN 116507649 A	
WO 2018/168960 A1	20.09.2018	JP 2021-192106 A US 2020/0002491 A1 特許請求の範囲、[0144] – [0146]、[0153] – [0192]、比較例8 JP 2023-9094 A CN 110267794 A KR 10-2019-0113938 A CN 114986863 A	
JP 07-138389 A	30.05.1995	(ファミリーなし)	
JP 06-256537 A	13.09.1994	(ファミリーなし)	
WO 2012/114718 A1	30.08.2012	US 2014/0045995 A1 特許請求の範囲、実施例 EP 2690139 A1 CN 103380175 A KR 10-2013-0140771 A	