

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-146902

(P2013-146902A)

(43) 公開日 平成25年8月1日(2013.8.1)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
B 2 9 C 55/16 (2006.01)		B 2 9 C 55/16	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18 (2006.01)		C 0 8 J 5/18	4 F 2 1 0
B 2 9 K 25/00 (2006.01)		B 2 9 K 25:00	
B 2 9 L 7/00 (2006.01)		B 2 9 L 7:00	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2012-8320 (P2012-8320)	(71) 出願人	000001096
(22) 出願日	平成24年1月18日 (2012.1.18)		倉敷紡績株式会社
			岡山県倉敷市本町7番1号
		(74) 代理人	100100158
			弁理士 鮫島 睦
		(74) 代理人	100068526
			弁理士 田村 恭生
		(74) 代理人	100103115
			弁理士 北原 康廣
		(72) 発明者	中野 正志
			大阪府大阪市中央区久太郎町2丁目4番3
			1号 倉敷紡績株式会社大阪本社内
		(72) 発明者	西川 高宏
			大阪府寝屋川市下木田町14番5号 倉敷
			紡績株式会社技術研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラスチックフィルムおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】耐熱寸法安定性および耐熱変形性に十分に優れたシンジオタクチックポリスチレン系樹脂含有プラスチックフィルムおよびその製造方法を提供すること。

【解決手段】シンジオタクチックポリスチレン系樹脂を含有する二軸配向プラスチックフィルムであって、引張荷重5 g f / 2 mm幅および昇温速度10℃/分の条件下で50℃から100℃まで昇温したときの熱膨張率が80 ppm/℃以下であり、180℃での熱収縮率の絶対値が3.0%以下であるプラスチックフィルム。シンジオタクチックポリスチレン系樹脂を含有する前駆体フィルムを製造した後、該前駆体フィルムに対して少なくとも熱処理工程を含む同時二軸延伸工程を実施するプラスチックフィルムの製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シンジオタクチックポリスチレン系樹脂を含有する二軸配向プラスチックフィルムであって、

引張荷重 5 g f / 2 mm 幅および昇温速度 1 0 °C / 分の条件下で 5 0 °C から 1 0 0 °C ま
で昇温したときの熱膨張率が 8 0 p p m / °C 以下であり、

1 8 0 °C での熱収縮率の絶対値が 3 . 0 % 以下であるプラスチックフィルム。

【請求項 2】

熱膨張率が 7 0 p p m / °C 以下であり、

熱収縮率の絶対値が 2 . 5 % 以下である請求項 1 に記載のプラスチックフィルム。

10

【請求項 3】

熱膨張率の M D 方向と T D 方向との差の絶対値が 5 0 p p m / °C 以下であり、

熱収縮率の M D 方向と T D 方向との差の絶対値が 2 . 0 % 以下である請求項 1 または 2
に記載のプラスチックフィルム。

【請求項 4】

二軸配向プラスチックフィルムが、前記シンジオタクチックポリスチレン系樹脂を含有
するフィルムを、同時二軸延伸処理の後、熱処理を行う工程に供してなる請求項 1 ~ 3 の
いずれかに記載のプラスチックフィルム。

【請求項 5】

1 0 % 以上の引張伸び率を有する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のプラスチックフィル
ム。

20

【請求項 6】

1 5 0 °C 以上のガラス転移温度を有する請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のプラスチック
フィルム。

【請求項 7】

耐熱フィルムとして使用される請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のプラスチックフィルム
。

【請求項 8】

シンジオタクチックポリスチレン系樹脂がシンジオタクチックポリスチレンである請求
項 1 ~ 7 のいずれかに記載のプラスチックフィルム。

30

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のプラスチックフィルムの製造方法であって、

シンジオタクチックポリスチレン系樹脂を含有する前駆体フィルムを製造した後、該前
駆体フィルムに対して少なくとも熱処理工程を含む同時二軸延伸工程を実施するプラステ
ックフィルムの製造方法。

【請求項 10】

前記同時二軸延伸工程の前後でフィルムのガラス転移温度を 5 0 °C 以上、上昇させる請
求項 9 に記載のプラスチックフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明はプラスチックフィルム、特に耐熱性プラスチックフィルム、およびその製造方
法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器、半導体、太陽電池等の分野において、プラスチックフィルムと金属箔
との積層技術、プラスチックフィルムへの蒸着技術やスパッタリング技術、プラスチック
フィルムとセラミックとの積層技術、プラスチックフィルムへの各種樹脂のコーティング
技術や積層技術といった複合化技術が盛んであり、複雑化の傾向にある。得られた積層品
等の複合体は、そのまま製品として用いられる場合もあれば、当該複合体からプラステッ

50

クフィルムを、いわゆる工程フィルム（離型フィルム）として剥離・除去して得られたものが製品として用いられる場合もある。このようにプラスチックフィルムの用途は多岐にわたっている。

【0003】

プラスチックフィルムには一般的に熱が付与される場合が多く、より高い温度が付与される場合が増えている。さらに近年の高性能化ニーズに伴い、プラスチックフィルムに求められる耐熱性は厳しくなっている。具体的には、例えば金属箔の積層時において熱によりプラスチックフィルムに溶融変形が起こらないように、プラスチックフィルムには良好な耐熱変形性が求められている。さらに、たとえ良好な耐熱変形性を有していても、熱によりプラスチックフィルムに寸法変動（熱膨張および／または熱収縮）が起こると、積層体全体として反りが生じるため、プラスチックフィルムには良好な耐熱寸法安定性も求められている。

10

【0004】

また例えば、プラスチックフィルムを工程フィルムとしてプレス成形時の融着防止のために金型と被成形材料との間に介在させて使用する場合、当該フィルムに寸法変動が起こると、金型成形面の凹凸が十分に転写されないため、当該工程フィルムには特に良好な耐熱寸法安定性が求められている。この場合、当該工程フィルムの伸び率が悪いと、工程フィルムがプレス成形時に被成形材料の変形に追従できず、破れが起こり、金型と被成形材料との融着を有効に防止できないため、良好な引張伸び率も求められている。

20

【0005】

寸法安定性に優れたプラスチックフィルムの一例として、シンジオタクチックポリスチレン系フィルムが知られている。例えば、特許文献1には、シンジオタクチックポリスチレン系フィルムよりなる未延伸非晶のフィルムに対して、特定の逐次二軸延伸を行うことにより、縦方向と横方向における、機械的強度や熱収縮率のバランスに優れたシンジオタクチックポリスチレン系フィルムを製造する技術が開示されている。

【0006】

しかしながら、上記の技術では、十分な耐熱寸法安定性を達成することができず、例えば得られたフィルムを工程フィルムとしてプレス成形時に使用した場合、金型成形面の凹凸を精度よく転写できなかった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平9-201873号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、耐熱寸法安定性および耐熱変形性に十分に優れ、良好な引張伸び率を有するプラスチックフィルムおよび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】

【0009】

本発明は、シンジオタクチックポリスチレン系樹脂を含有する二軸配向プラスチックフィルムであって、

40

引張荷重5gf/2mm幅および昇温速度10℃/分の条件下で50℃から100℃まで昇温したときの熱膨張率が80ppm/℃以下であり、

180℃での熱収縮率の絶対値が3.0%以下であるプラスチックフィルムに関する。

【0010】

本発明はまた、シンジオタクチックポリスチレン系樹脂を含有する前駆体フィルムを製造した後、該前駆体フィルムに対して少なくとも熱処理工程を含む同時二軸延伸工程を実施するプラスチックフィルムの製造方法に関する。

【発明の効果】

50

【0011】

本発明のプラスチックフィルムは耐熱寸法安定性および耐熱変形性に十分に優れ、良好な引張伸び率を有する。このため、本発明のプラスチックフィルムを特に工程フィルムとしてプレス成形時に使用した場合、金型成形面の凹凸形状、平面形状を十分に精度よく転写できる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明にプラスチックフィルムを離型用フィルムとして評価したときの評価方法を説明するための概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明に係るプラスチックフィルムはシンジオタクチックポリスチレン系樹脂を含有する二軸配向フィルムである。二軸配向とは、当該フィルムを構成するポリマー分子が当該フィルムの面内方向において、主として、互いに異なる2方向、好ましくは略直角をなす2方向で配向していることを意味するものであり、例えば後述する同時二軸延伸により達成することができる。本発明においてはシンジオタクチックポリスチレン系樹脂を含有するフィルムを同時二軸延伸で二軸配向フィルムとすることにより、二軸配向していないフィルムおよび逐次二軸延伸による二軸配向フィルムと比較して、十分に優れた耐熱寸法安定性および耐熱変形性が発現し、引張伸び率を向上させることができる。

【0014】

本明細書中、耐熱寸法安定性とは、フィルムを加熱しても、フィルムの膨張および収縮が十分に防止されるフィルム特性を意味するものとする。

耐熱変形性とは、フィルムを加熱しても、フィルムの溶融変形が十分に防止されるフィルム特性を意味するものとする。

【0015】

<シンジオタクチックポリスチレン系樹脂>

本発明のプラスチックフィルムに含有されるシンジオタクチックポリスチレン系樹脂（以下、単に「SPS系樹脂」という）は、いわゆるシンジオタクチック構造を有するスチレン系ポリマーである。シンジオタクチック構造とは、立体化学構造がシンジオタクチック構造、即ち、炭素－炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基または置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を意味するものである。

【0016】

SPS系樹脂のタクティシティー（立体規則性）は同位体炭素による核磁気共鳴法（ ^{13}C -NMR法）により定量することができる。 ^{13}C -NMR法により測定されるSPS系樹脂のタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば、2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができる。本発明におけるSPS系樹脂は、通常、ラセミダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはラセミトリアッドで60%以上、好ましくは75%以上、若しくはラセミペンタッドで30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するスチレン系ポリマーである。

【0017】

SPS系樹脂としてのスチレン系ポリマーの種類としては、ポリスチレン、ポリ（アルキルスチレン）、ポリ（ハロゲン化スチレン）、ポリ（ハロゲン化アルキルスチレン）、ポリ（アルコキシスチレン）、ポリ（ビニル安息香酸エステル）、これらの水素化重合体等及びこれらの混合物、又はこれらを主成分とする共重合体が挙げられる。

【0018】

ポリ（アルキルスチレン）としては、ポリ（メチルスチレン）、ポリ（エチルスチレン）、ポリ（イソプロピルスチレン）、ポリ（ターシャリーブチルスチレン）、ポリ（フェニルスチレン）、ポリ（ビニルナフタレン）、ポリ（ビニルスチレン）等が挙げられる。

ポリ（ハロゲン化スチレン）としては、ポリ（クロロスチレン）、ポリ（ブロモスチレ

10

20

30

40

50

ン)、ポリ(フルオロスチレン)等が挙げられる。

ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)としては、ポリ(クロロメチルスチレン)等が挙げられる。

ポリ(アルコキシスチレン)としては、ポリ(メトキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレン)等が挙げられる。

【0019】

本発明に係るプラスチックフィルムを構成するSPS系樹脂の重量平均分子量は、10,000~3,000,000、好ましくは30,000~1,500,000、特に好ましくは50,000~500,000である。SPS系樹脂のガラス転移温度は60~140℃、好ましくは70~130℃である。SPS系樹脂の融点は200~320℃、好ましくは220~280℃である。

10

【0020】

本明細書中、樹脂のガラス転移温度および融点はJIS K7121に従って測定された値を用いている。

【0021】

SPS系樹脂は市販品として入手することもできるし、公知の方法によって製造することもできる。

SPS系樹脂は例えば、出光興産(株)社製「ザレック」(142ZE、300ZC、130ZC、90ZC)等として入手できる。

【0022】

プラスチックフィルム中、SPS系樹脂は上記した範囲内で、タクティシティー(ラセミダイアッド、ラセミトリアッドまたはラセミペンタッド)、種類、ガラス転移温度および/または融点異なる2種類以上のSPS系樹脂が含有されてもよい。

20

【0023】

本発明のプラスチックフィルムは、耐熱寸法安定性、耐熱変形性および製膜性に悪影響を与えない範囲で、上記SPS系樹脂以外に、他のポリマーを含有してもよい。

【0024】

他のポリマーの具体例としては、例えば、前記SPS系樹脂以外のポリスチレン系樹脂、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(SBR)、水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SEBS)等のポリスチレン系合成ゴム；ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリトリメチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂；ポリフェニレンサルファイト；ポリアリレート；ポリエーテルサルホン；ポリフェニレンエーテル等が挙げられる。

30

【0025】

前記SPS系樹脂以外のポリスチレン系樹脂とは、いわゆるアイソタクチックポリスチレン系樹脂およびアタクチックポリスチレン系樹脂を包含して意味するものである。

【0026】

プラスチックフィルム中の全ポリマー成分に対するSPS系樹脂の含有割合は、耐熱寸法安定性および耐熱変形性のさらなる向上の観点から、60重量%以上が好ましく、より好ましくは80重量%以上であり、最も好ましくは100重量%である。2種類以上のSPS系樹脂が含有される場合、それらの合計割合が上記範囲内であればよい。

40

【0027】

<添加剤>

プラスチックフィルムは上記したポリマー以外に、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、帯電防止剤、無機フィラー、着色剤、結晶核剤、難燃剤等の添加剤を含有してもよい。

【0028】

着色剤はプラスチックフィルムの分野で使用される任意の顔料および染料が使用できる。着色剤の含有割合は本発明の目的が達成される限り特に制限されず、例えば、ポリマー

50

成分に対して1～30重量%が好適である。

【0029】

＜プラスチックフィルムの製造方法＞

本発明のプラスチックフィルムは以下の方法により製造できる。

例えば、前記SPSならびに所望により含有される他のポリマーおよび添加剤を所定の割合で混合し、溶融・混練して前駆体フィルムを製造した後、得られた前駆体フィルムに対して少なくとも熱処理工程を含む二軸延伸工程を実施する。

【0030】

前駆体フィルムの製造方法は公知の方法を採用できる。例えば、所望の成分からなる混合物を押出機により溶融・混練し、混練物をTダイより押し出した後、冷却すればよい。

【0031】

前駆体フィルムの厚みは特に制限されるものではなく、例えば、20～2000 μm であり、好ましくは30～1000 μm である。

【0032】

二軸延伸工程は、二軸延伸を行った後、熱処理を行う工程である。このような二軸延伸工程によって、フィルムのガラス転移温度を上昇させたり、熱膨張率を減少させたり、熱収縮率の絶対値を減少させることができる。

【0033】

二軸延伸は、MD方向およびTD方向について延伸を行う。延伸方式は、逐次二軸延伸方式と同時二軸延伸方式があるが、同時二軸延伸方式を行う。同時二軸延伸の代わりに、MD方向もしくはTD方向のうち一方の方向に延伸を行った後、他方の方向に延伸を行う逐次二軸延伸を行うと、最初に延伸を行った方向の熱膨張率の減少幅が小さくなり、かつ熱収縮率も悪くなり耐熱寸法安定性が低下する。二軸延伸の代わりに、一軸延伸を行うと、延伸していない方向の熱膨張率が減少せず、耐熱寸法安定性が低下する。本明細書中、MD方向とは、いわゆる流れ方向であって、押出機からの前駆体フィルムの引き取り方向（縦方向）を意味するものとする。TD方向とは、いわゆる幅方向であって、当該MD方向に対する直交方向を意味するものとする。

【0034】

二軸延伸を行うに際して、延伸倍率、延伸温度および延伸速度は本発明の目的が達成される限り特に制限されるものではないが、以下の範囲とする。耐熱寸法安定性、熱収縮率がより一層、向上するためである。

【0035】

延伸倍率は、MD方向およびTD方向ともに2.0倍以上の破断が起こらない範囲内であり、特に2.0～5.0が好ましく、より好ましくは2.2～4.0倍である。MD方向およびTD方向の延伸倍率は近似していることが好ましい。具体的には、MD方向の延伸倍率を P_{MD} 、TD方向の延伸倍率を P_{TD} としたとき、「 $P_{TD} - P_{MD}$ 」は-0.6～+0.6が好ましく、より好ましくは-0.3～+0.3である。なお、MD方向の延伸倍率は延伸直前のMD方向長さに基づく倍率である。TD方向の延伸倍率は延伸直前のTD方向長さに基づく倍率である。

【0036】

延伸倍率を上記範囲内で調整することにより熱膨張率の減少幅を制御することができる。例えば、所定方向の延伸倍率を増大させると、当該方向の熱膨張率の減少幅は大きくなる。

【0037】

延伸温度は、当該フィルムを構成するポリマー成分のガラス転移温度を T_{gp} （ $^{\circ}\text{C}$ ）としたとき、 T_{gp} 以上、 $T_{gp} + 30^{\circ}\text{C}$ 以下であり、耐熱寸法安定性のさらなる向上の観点から好ましくは T_{gp} $^{\circ}\text{C}$ 以上、 $T_{gp} + 25^{\circ}\text{C}$ 以下である。なお、延伸温度は、延伸を行う雰囲気温度である。ポリマー成分が2種類以上のポリマーからなる場合、ポリマー成分の T_{gp} は、各ポリマーのガラス転移温度に当該ポリマーの含有比率を乗じた値の和である。

10

20

30

40

50

【0038】

延伸温度を上記範囲内で調整することにより熱膨張率の減少幅を制御することができる。例えば、延伸温度を低くすると、熱膨張率の減少幅は大きくなる。

【0039】

延伸速度は、MD方向およびTD方向ともに50～10000%/分であり、好ましくは100～5000%/分、より好ましくは100～3000%/分である。

延伸速度とは、 $\{(\text{延伸後寸法}/\text{延伸前寸法}) - 1\} \times 100 (\%) / \text{延伸時間で算出される値である。}$

【0040】

延伸速度を上記範囲内で調整することにより熱膨張率の減少幅を制御することができる。例えば、延伸速度を大きくすると、熱膨張率の減少幅は大きくなる。

10

【0041】

熱処理は、延伸フィルムを延伸温度以上の温度で保持することにより、ポリマー分子の配向を固定する処理である。熱処理温度は、当該フィルムを構成するポリマー成分のガラス転移温度を T_{g_p} (°C)、融点を T_{m_p} (°C)としたとき、 $T_{g_p} + 70^\circ\text{C}$ 以上、 T_{m_p} 以下であり、耐熱寸法安定性および耐熱変形性のさらなる向上の観点から好ましくは $T_{g_p} + 75^\circ\text{C}$ 以上、 $T_{m_p} - 20^\circ\text{C}$ 以下である。なお、熱処理温度は、フィルム保持を行う雰囲気温度である。ポリマー成分が2種類以上のポリマーからなる場合、ポリマー成分の T_{m_p} は、各ポリマーの融点に当該ポリマーの含有比率を乗じた値の和である。

【0042】

20

熱処理温度を上記範囲内で調整することにより熱収縮率絶対値を制御することができる。例えば、熱処理温度を高くすると、熱収縮率絶対値は小さくなる。

【0043】

熱処理は、二軸延伸処理時の張力を維持したまま熱処理を行う緊張式熱処理を実施してもよいし、当該処理と同時に当該張力を弛緩させて熱処理を行う弛緩式熱処理を実施してもよいし、または当該張力を維持して熱処理（第1熱処理）を行った後、当該張力を弛緩させて熱処理（第2熱処理）を行う複合式熱処理を実施してもよい。好ましくは弛緩式熱処理を実施する。熱処理を上記いずれの方式で実施するに際しても、熱処理温度は前記範囲内に設定される。

【0044】

30

熱処理を上記した弛緩式または複合式で行う場合、熱収縮率の絶対値の低減、耐熱寸法安定性および耐熱変形性のさらなる向上、フィルムの平坦性の観点から、弛緩倍率はMD方向およびTD方向ともに0.8～1.00倍が好ましく、より好ましくは0.85～1.00倍、最も好ましくは0.90～0.98倍である。MD方向およびTD方向の弛緩倍率は近似していることが好ましい。具体的には、MD方向の弛緩倍率を Q_{MD} 、TD方向の弛緩倍率を Q_{TD} としたとき、「 $Q_{TD} - Q_{MD}$ 」は-0.1～+0.1が好ましく、より好ましくは-0.05～+0.05であり、最も好ましくは-0.02～+0.02である。なお、MD方向の弛緩倍率は延伸直後のMD方向長さに基づく倍率である。TD方向の弛緩倍率は延伸直後のTD方向長さに基づく倍率である。

【0045】

40

弛緩倍率を上記範囲内で調整することにより熱収縮率絶対値を制御することができる。例えば、所定方向の弛緩倍率を低減すると、当該方向の熱収縮率絶対値の減少幅は大きくなる。

【0046】

<プラスチックフィルム>

本発明のプラスチックフィルムの厚みは特に制限されるものではなく、例えば、10～150 μm であり、好ましくは12～125 μm である。

【0047】

本発明のプラスチックフィルムには著しく優れた耐熱寸法安定性および耐熱変形性が発現する。その結果、本発明のプラスチックフィルムを耐熱フィルムとして使用し、例えば

50

当該フィルム上に高温条件下で積層を行った場合においても、反りや溶融変形を十分に防止することができる。

【0048】

耐熱寸法安定性について詳しくは、本発明のプラスチックフィルムは、例えば、熱膨張率および熱収縮率がそれぞれ特定の範囲内である。

【0049】

具体的には、引張荷重 5 g f / 2 mm 幅および昇温速度 10 °C / 分の条件下で 50 °C から 100 °C まで昇温したときの熱膨張率は 80 ppm / °C 以下であり、好ましくは 70 ppm / °C 以下、より好ましくは 60 ppm / °C 以下、最も好ましくは 50 ppm / °C 以下である。熱膨張率は、MD 方向および TD 方向のいずれの方向についても、上記範囲内である。熱膨張率が大きすぎると、耐熱寸法安定性が低下し、積層時の反りを十分に防止できない。特にプレス成形用工程フィルムとして使用された場合、金型の成形面を十分に転写させることができない。本発明のプラスチックフィルムの熱膨張率は通常は、1 ~ 80 ppm / °C、好ましくは 5 ~ 70 ppm / °C、より好ましくは 10 ~ 60 ppm / °C、最も好ましくは 15 ~ 50 ppm / °C である。

10

【0050】

熱膨張率について、積層時の反りをより一層十分に防止する観点から好ましくは、熱膨張率の MD 方向と TD 方向との差の絶対値は 50 ppm / °C 以下であり、より好ましくは 40 ppm / °C 以下、さらに好ましくは 20 ppm / °C 以下である。

【0051】

本明細書中、熱膨張率は、試験片 (2 mm × 25 mm) を長手方向が鉛直方向になるように吊り下げて、該試験片の下端に 5 g f / 2 mm 幅の引張荷重を印加し、雰囲気温度を昇温速度 10 °C / 分で 50 °C から 100 °C まで昇温したときの熱膨張率である。熱膨張率は、引張方向が MD 方向の場合および TD 方向の場合について測定され、具体的には後述する方法により測定される。熱膨張率の値は正の値が膨張を意味し、負の値が収縮を意味する。

20

【0052】

180 °C での熱収縮率の絶対値は 3.0 % 以下であり、好ましくは 2.5 % 以下、より好ましくは 2.0 % 以下である。熱収縮率の絶対値は、MD 方向および TD 方向のいずれの方向についても、上記範囲内である。熱収縮率の絶対値が大きすぎると、耐熱寸法安定性が低下し、積層時の反りを十分に防止できない。特にプレス成形用工程フィルムとして使用された場合、金型の成形面を十分に転写させることができない。

30

【0053】

熱収縮率について、積層時の反りをより一層十分に防止したり、プレス成形用工程フィルムとして使用された場合、金型の成形面を十分に転写させるという観点から好ましくは、熱収縮率の MD 方向と TD 方向との差の絶対値は 2.5 % 以下であり、より好ましくは 2.0 % 以下、さらに好ましくは 1.0 % 以下、最も好ましくは 0.5 % 以下である。

【0054】

本明細書中、熱収縮率は、試験片 (200 mm × 200 mm) を雰囲気温度 180 °C で 30 分間放置したときの MD 方向および TD 方向の各方向における熱収縮率であり、具体的には後述する方法により測定される。熱収縮率の値は正の値が収縮を意味し、負の値が膨張を意味する。

40

【0055】

耐熱変形性について具体的には、本発明のプラスチックフィルムのガラス転移温度は 150 °C 以上、好ましくは 160 °C 以上、より好ましくは 170 °C 以上である。

本発明のプラスチックフィルムはその製造過程において、特に前記した熱処理工程を含む二軸延伸工程の前後で、フィルムのガラス転移温度が 50 °C 以上上昇し、好ましくは 60 °C 以上、より好ましくは 70 °C 以上上昇している。

なお、本発明のプラスチックフィルムのガラス転移温度は、250 °C 程度までであるが、特にそれに限定されない。また、ガラス転移温度の上昇温度幅は 120 °C 程度までであ

50

るが、特にそれに限定されるものではない。

本明細書中、プラスチックフィルムのガラス転移温度はJ I S C 6 4 8 1 : 1 9 9 6「5. 1 7. 1 T M A 法」に基づいて測定された値を用いている。

【0056】

また本発明のプラスチックフィルムは良好な引張伸び率を有する。具体的には本発明のプラスチックフィルムの引張伸び率は10%以上、特に15%以上であり、好ましくは20%以上である。本発明のプラスチックフィルムにおける引張伸び率の上限値は通常、300%、特に200%である。

【0057】

本明細書中、引張伸び率はJ I S K 7 1 2 7に基づいて測定された値を用いている。

10

【0058】

本発明のプラスチックフィルムは耐熱フィルムとして有用である。

耐熱フィルムとは、例えば80℃以上、特に150℃以上の高温条件下で使用されるために、当該高温条件下であっても、耐熱寸法安定性および耐熱変形性等の耐熱性が要求されるフィルムである。耐熱フィルムとして、例えば、積層用耐熱フィルム、離型用耐熱フィルム、貼着用耐熱フィルム等が挙げられる。

【0059】

積層用耐熱フィルムとは、自己の表面に他の層が積層・一体化されて使用されるフィルムであって、積層時に高温条件に曝されるために耐熱性を要するフィルムである。他の層としては、例えば、金属層、セラミックス層、樹脂層等が挙げられる。

20

積層用耐熱フィルムは、例えば、電子機器等のフレキシブルプリント基板、フレキシブル太陽電池、太陽電池用バックシートを製造する際に使用される基材フィルム等として有用である。

【0060】

具体的には、例えば本発明のプラスチックフィルムをプリント基板の基材フィルムとして使用する場合、当該フィルムの上には、ドライラミネート法、蒸着法またはスパッタリング法等により、例えば80~200℃の高温条件下で配線用金属層が形成される。このような用途においても、本発明のプラスチックフィルムは、寸法変動および変形が十分に防止されるので、積層体の反りを十分に防止でき、当該フィルムと金属層との剥離も十分に防止できる。

30

【0061】

離型用耐熱フィルムは、いわゆる工程フィルムとも呼ばれるフィルムであり、所定の処理工程で被処理材料の保護または別材料の支持を目的として利用される一方で、最終的には剥離・除去されるフィルムである。例えば、離型用耐熱フィルムは、当該フィルムを熱プレス成形時に金型と被成形材料との間に介在させることにより、被成形材料の保護層として利用される。また例えば、離型用耐熱フィルムは、当該フィルムの上に層を形成することにより、当該層の支持層として利用される。離型用耐熱フィルムは、プレス成形工程、層の形成工程およびその後の工程において熱が付与されるので、寸法変動および変形を防止するために耐熱性が必要とされる。離型用耐熱フィルムは、例えば、プレス成形用工程フィルム、樹脂膜形成用工程フィルム、セラミック薄膜形成用工程フィルム、金属薄膜形成用工程フィルム等として有用である。

40

【0062】

具体的には、本発明のプラスチックフィルムをプレス成形用工程フィルムとして使用する場合、当該フィルムを金型と被成形材料との間に介在させることにより、金型と被成形材料との融着を防止しながらも、金型の成形面を精度よく転写させることができる。特に本発明のプレス成形用工程フィルムは寸法変動および変形が十分に防止されるので、例えば金型成形面に深さ1mmの凹凸がある場合でも、当該成形面を精度よく転写させることができる。

【0063】

被成形材料を構成するプラスチックの種類は特に制限されず、例えば、エポキシ樹脂、

50

フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルキド樹脂、ポリミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂等が使用可能である。

プレス時の金型温度、圧力および処理時間はプラスチック成形の分野で公知の条件が使用可能である。例えば、プレス時の金型温度は通常、80～200℃である。プレス圧は通常、1～150 kg/cm²である。プレス時間は通常、0.5～60分間である。

【0064】

また具体的には、本発明のプラスチックフィルムを金属薄膜形成用工程フィルムとして使用する場合、当該フィルムの上には、プリント基板の基材フィルムとして使用する場合と同様に、例えば80～200℃の高温条件下で金属層が形成される。このような用途においても、本発明のプラスチックフィルムは、寸法変動および変形が十分に防止され、積層体の反りを十分に防止できるので、金属層の形成時において十分に均一な厚みの金属層を形成できる。

10

【0065】

貼着用耐熱フィルムは、例えば80～200℃の高温条件下で使用される粘着テープの基材フィルムとして有用である。

具体的には、例えば本発明のプラスチックフィルムを耐熱用粘着テープの基材フィルムとして使用する場合、本発明のプラスチックフィルムは寸法変動、強度低下および変形が十分に防止されるので、貼り合わせ品の反りや、粘着テープの剥離を十分に防止できる。

【実施例】

【0066】

20

実施例／比較例

表1および表2に記載の成分を押出機により樹脂温度280℃でTダイより溶融押し出した後、冷却し、前駆体フィルムを得た。前駆体フィルムを、表1および表2に記載の条件で延伸および熱処理を行った。熱処理は所定の温度および弛緩倍率にて弛緩式熱処理を行った。

同時二軸延伸は、MD方向およびTD方向について同時に延伸した。

逐次二軸延伸は、MD方向で延伸した後、TD方向で延伸した。

一軸延伸は、MD方向のみについて延伸した。

比較例1では、延伸処理も熱処理も行わなかった。

比較例2では、延伸処理は行わず、熱処理のみを行った。

30

【0067】

S P Sはシンジオタクチックポリスチレン「ザレック142ZE」（出光興産（株）社製、ガラス転移温度95℃、融点247℃）を使用した。

【0068】

熱膨張率

熱機械測定装置（Q400EM；TA INSTRUMENTS社）を用い、試験片（フィルム；2mm×25mm）を、該試験片の長手方向が鉛直方向になるように吊り下げ、該試験片の下端に5gf/2mm幅の引張荷重を印加した。その後、雰囲気温度を昇温速度10℃/分で昇温し、50℃から100℃までの寸法変化を1℃あたりの変化量に換算し、熱膨張率 R_1 を測定した。熱膨張率は引張方向がMD方向およびTD方向の場合について測定した。熱膨張率 R_1 について正の値は膨張したことを意味する。

40

◎； $R_1 \leq 60 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ （最良）；

○； $60 \text{ ppm}/^\circ\text{C} < R_1 \leq 70 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ （良）；

△； $70 \text{ ppm}/^\circ\text{C} < R_1 \leq 80 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ （実用上問題なし）；

×； $80 \text{ ppm}/^\circ\text{C} < R_1$ （実用上問題あり）。

【0069】

熱収縮率

まず、長さ150mmの2本の直線をそれぞれ、MD方向およびTD方向に対して平行に、かつ互いに中点で交わるように、試験片（フィルム；200mm×200mm）上に描いた。この試験片を、標準状態（温度23℃×湿度50%）に2時間放置し、その後試

50

験前の直線の長さを測定した。続いて180℃の雰囲気設定された熱風循環式オーブン内で一角を支持した宙吊り状態にて30分間放置した後、取り出して、標準状態に2時間放置冷却した。その後各方向の直線の長さを測定し、試験前の長さからの変化量を求め、当該試験前の長さに対する変化量の割合として熱収縮率 R_2 を求めた。熱収縮率 R_2 について正の値は収縮したことを意味する。

- ◎； R_2 の絶対値 $\leq 2.0\%$ （最良）；
- ； $2.0\% < R_2$ の絶対値 $\leq 2.5\%$ （良）；
- △； $2.5\% < R_2$ の絶対値 $\leq 3.0\%$ （実用上問題なし）；
- ×； $3.0\% < R_2$ の絶対値（実用上問題あり）。

【0070】

離型用フィルム評価

エポキシ樹脂フレークを熱プレス成形するに際し、得られたフィルムを工程フィルムとして用いた。

詳しくは、図1に示すように、エポキシ樹脂フレーク1を上下金型2, 3により熱プレス成形するに際し、フレーク1と金型2, 3との間にフィルム4を介在させた。フィルム4は金型より外側で把持し固定した。金型2, 3の成形面にはそれぞれ凹部と凸部が形成されており、当該凹部と凸部とがプレス時において嵌合するようになっていた。プレス時において、金型2, 3の接近はスペーサー5により制限された。プレス条件は以下の通りであった。金型2, 3の温度；150℃、プレス圧；100 kg/cm²、プレスクリアランス2 mm、プレス時間；10分間、凹部の深さ（凸部の高さ）；1 mm。

プレス成形後、成形体を取り出し、放置冷却した後、フィルム4を成形体から剥離した。成形体の表面に転写された転写面を目視により観察し、転写性について評価した。

- ◎；転写面には金型の凹凸形状および平面形状がそのまま良好に転写されていた；
- △；転写面に転写された凹凸形状および／または平面形状が完全ではないものの、実用上問題のない範囲内であった；
- ×；転写面に転写された凹凸形状および／または平面形状は十分でなく、シワの転写も見られ、実用上問題があった。

【0071】

引張伸び率

JIS K7127に従って引張伸び率を測定した。引張伸び率が10%未満では、離型用フィルムの評価時において破断が発生した。

- ◎； $20\% \leq$ 引張伸び率（最良）；
- ； $15\% \leq$ 引張伸び率 $< 20\%$ （良）；
- △； $10\% \leq$ 引張伸び率 $< 15\%$ （実用上問題なし）；および
- ×；引張伸び率 $< 10\%$ 。

【0072】

ガラス転移温度（T_g）

JIS C6481：1996「5.17.1 TMA法」に従ってガラス転移温度を測定した。詳しくは、熱機械測定装置（Q400EM；TA INSTRUMENTS社）により、試験片（フィルム；2 mm×25 mm）を、引張荷重5 gf/2 mm幅および昇温速度10℃/分の条件下で昇温し、T_gを測定した。T_gは引張方向がMD方向およびTD方向の場合について測定し、それらの平均値で示した。T_gの測定は、最終的に得られたフィルムおよび延伸直前のフィルムについて行い、上昇幅（℃）を求めた。

- ・最終的に得られたフィルムのT_g
 - ◎； $170^\circ\text{C} \leq T_g$ （最良）；
 - ； $160 \leq T_g < 170^\circ\text{C}$ （良）；
 - △； $150 \leq T_g < 160^\circ\text{C}$ （実用上問題なし）；および
 - ×； $T_g < 150^\circ\text{C}$ 。
- ・上昇幅
 - ◎； $70^\circ\text{C} \leq$ 上昇幅（最良）；

10

20

30

40

50

- ：60 ≤ 上昇幅 < 70 °C（良）；
 △：50 ≤ 上昇幅 < 60 °C（実用上問題なし）；および
 ×：上昇幅 < 50 °C。

【0073】

耐熱変形性

150 °Cの雰囲気設定された熱風循環式オープン内にフィルム（100 mm × 100 mm）を10分間放置し、そのとき、フィルムに起こる変形を目視で判断した。

- ◎：変形は全く認められなかった；
 △：変形がわずかに認められたものの実用上問題なかった；および
 ×：変形が明らかに認められた。

【0074】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
SPS		100	100	100	100	100
延伸方法		同時 二軸延伸	同時 二軸延伸	同時 二軸延伸	同時 二軸延伸	同時 二軸延伸
延伸温度(°C)		115	115	115	115	115
延伸倍率(MD × TD)		3.3 × 3.4	3.3 × 3.4	3.3 × 3.4	3.8 × 2.9	3.3 × 3.4
延伸速度(%/分)		500	500	500	500	50
熱処理温度		215	215	215	215	215
弛緩倍率(MD × TD)		0.92 × 0.92	0.97 × 0.97	1.0 × 1.0	1.0 × 0.95	0.95 × 0.95
最終厚み(μm)		50	50	50	50	50
熱膨張率 (ppm/°C)	MD	45◎	39◎	36◎	23◎	75△
	TD	43◎	41◎	37◎	72△	77△
熱収縮率 (%)	MD	+0.8◎	+1.4◎	+2.1○	+2.8△	+0.4◎
	TD	+0.7◎	+1.6◎	+2.1○	+0.7◎	+0.4◎
離型フィルム評価		◎	◎	△	△	△
引張伸び(%)		20◎	20◎	20◎	15○	10△
ガラス転移 温度(°C)	延伸前	112	112	112	112	112
	延伸後	199◎	200◎	200◎	199◎	198◎
	上昇幅	87◎	88◎	88◎	87◎	86◎
耐熱変形性		◎	◎	◎	△	◎

【0075】

10

20

30

【表 2】

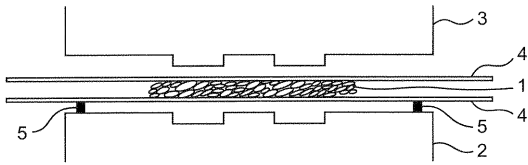
		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
SPS		100	100	100	100	100	100	100
延伸方法		—	—	同時 二軸延伸	同時 二軸延伸	一軸 延伸	逐次 二軸延伸	逐次 二軸延伸
延伸温度(°C)		—	—	135	115	115	MD115 TD115	MD95 TD90
延伸倍率(MD×TD)		—	—	3.3×3.4	3.3×3.4	3.8×1.0	3.3×3.3	3.4×3.3
延伸速度(%/分)		—	—	500	500	500	500	100
熱処理温度		—	180	215	160	215	215	215
弛緩倍率(MD×TD)		—	1.0×1.0	0.95×0.95	0.95×0.95	1.0×1.0	1.0×0.95	1.0×0.95
最終厚み(μm)		50	50	50	50	50	50	50
熱膨張率 (ppm/°C)	MD	88×	83×	83×	30◎	22◎	81×	40◎
	TD	100×	89×	81×	28◎	110×	45◎	30◎
熱収縮率 (%)	MD	+5.0×	+2.7△	+0.8◎	+10.5×	+3.5×	+3.1×	+5.3×
	TD	+4.5×	-1.6◎	+0.8◎	+10.2×	+0.8◎	+1.3◎	+3.8×
離型フィルム評価		×	×	×	×	×	×	×
引張伸び(%)		<5×	<5×	10△	20◎	10△	15○	15○
ガラス転移 温度(°C)	延伸前	112	112	112	112	112	112	112
	延伸後	—	123×	192◎	※	145×	198◎	198◎
	上昇幅	—	11×	80◎	—	33×	86◎	86◎
耐熱変形性		×	×	◎	×	×	△	△

※熱収縮が大きいいため測定できなかった。

10

20

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 小田川 友彦

大阪府大阪市中央区久太郎町 2 丁目 4 番 3 1 号 倉敷紡績株式会社大阪本社内

(72)発明者 安田 晴紀

大阪府寝屋川市下木田町 1 4 番 5 号 倉敷紡績株式会社技術研究所内

F ターム(参考) 4F071 AA22 AF15 AF45Y AF61Y AF62Y AG28 AH12 AH16 BA01 BB06
BB08

4F210 AA13A AG01 AH33 AR06 AR12 QC07 QG01 QW05 QW12