

(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
2020年10月1日(01.10.2020)



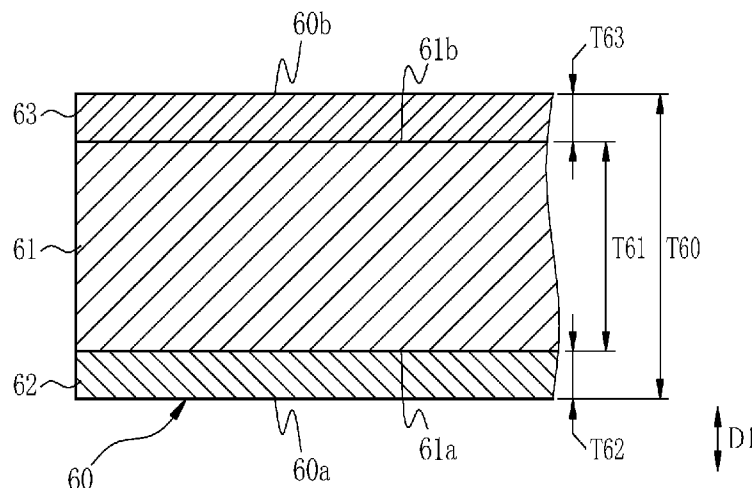
(10) 国際公開番号

WO 2020/195377 A1

- (51) 国際特許分類:
C08K 5/05 (2006.01) C08L 101/02 (2006.01)
C08K 5/11 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08L 67/03 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/006595
- (22) 国際出願日: 2020年2月19日(19.02.2020)
- (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 2019-064577 2019年3月28日(28.03.2019) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 石井 英二 (ISHII, Eiji); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 片野 祥吾 (KATANO, Shogo); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 小林国際特許事務所 (KYORITSU INSTITUTE); 〒1700004 東京都豊島区北大塚2丁目25番1号 アミックス大塚ビル2階 Tokyo (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,

(54) **Title:** RESIN COMPOSITION FOR FILM, FILM PRODUCTION METHOD, AND FILM

(54) 発明の名称: フィルム用樹脂組成物、フィルム製造方法及びフィルム



(57) **Abstract:** Provided are: a resin composition which is for a film and from which a film having good haze and/or smoothness can be produced by improving drying-promoting properties, peelability of a support body, and sticking properties between films while suppressing the occurrence of equipment trouble; a film production method; and a film. This resin composition (dope (21)) for a film contains: a resin (11) having an aromatic ring and/or an imide ring in the main chain thereof, having a glass transition temperature of 170 °C or higher, and being dissolved in a concentration of 10 mass% or more with respect to methylene chloride; a citric acid ester (12) having carboxylic residues and alcohol residues having 3 to 5 carbon atoms; the methylene chloride; and a monovalent alcohol having 1 to 3 carbon atoms.

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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))

(57) 要約: ヘーズ及び／又は平滑性が良好なフィルムを、乾燥の促進性、支持体の剥離性、及びフィルム同士の貼り付き性を改善し、設備へのトラブルの発生を抑えて製造できるフィルム用樹脂組成物、フィルム製造方法及びフィルムを提供する。主鎖に芳香族環及び／又はイミド環を有し、ガラス転移点が170℃以上、かつ、メチレンクロライドに対して質量パーセント濃度で10%以上溶解する樹脂(11)と、カルボキシル残基を有し、かつ、炭素数が3以上5以下の範囲内のアルコール残基を有するクエン酸エステル(12)と、メチレンクロライドと、炭素数が1以上3以下の範囲内の1価アルコールとを有するフィルム用樹脂組成物(ドープ(21))等による。

明 細 書

発明の名称：

フィルム用樹脂組成物、フィルム製造方法及びフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、フィルム用樹脂組成物、フィルム製造方法及びフィルムに関する。

背景技術

[0002] ポリアリレート又はポリイミドからなる樹脂は、高分子の主鎖中に芳香族環及び／又はイミド環を有することで、高いガラス転移点による耐熱性又は優れた機械強度を有する。このような特性を生かし、無機ガラスの代替として、モバイルディスプレイ材料のフレキシブル基板、カバーフィルム、又は光学補償フィルム等の用途検討がされている。光学用途では高い透明性及び平滑性が必要であり、樹脂を溶液製膜加工することが望ましい。

[0003] これらの樹脂は、ガラス転移点が高くなること、並びに高分子主鎖中の芳香族環及び／又はイミド環の比率が大きくなることによる環構造の相互作用の影響のため、溶解可能な溶剤が、高沸点のDMF (d i m e t h y l f o r m a m i d e)、DMAC (D i m e t h y l a c e t a m i d e)、又は塩素系溶剤等に限定される。このうち、溶液製膜加工をする場合は、溶剤の乾燥及び生産性の観点から、沸点が低いメチレンクロライド等が適する。

[0004] 溶液製膜加工によりポリアリレートで形成されるフィルム（以下、ポリアリレートフィルムと称する）を製造する方法は、例えば特許文献1に記載されている。特許文献1では、溶媒に塩化メチレンを使用し、特定の低級脂肪族アルコールを少量含んだポリアリレート系樹脂組成物を用いることにより、流延フィルムの支持基板からの剥離性が良好となることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平8－302162号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記従来の技術によるフィルムの製造方法においても、溶液製膜加工の際、溶媒として沸点が低いメチレンクロライドを利用している。特に、樹脂のメチレンクロライドへの溶解性を高めるために、樹脂に親水性基を付与する等の樹脂設計を行った場合は、溶液製膜装置の流延ダイの樹脂の吐出口である金属リップに樹脂が付着して固まり、取れにくくなる、金属の支持体（ベルト）から製造したフィルムを剥離させる工程にて、必要な荷重が非常に高くなる、又は樹脂とメチレンクロライドとの親和性が高くなり、製膜後のフィルムにおいて乾燥が遅くなる等の問題が発生しやすかった。この問題への対策として、アルコール添加がなされることがあった。しかし、アルコール添加により、さらに溶媒の乾燥が遅くなる、又はフィルムの貼り付き性が悪化する場合があった。

[0007] 本発明は、上記実情に鑑み、ヘーズ及び／又は平滑性が良好なフィルムを、乾燥の促進性、支持体の剥離性、及びフィルム同士の貼り付き性を改善し、設備のトラブル発生を抑えて製造できるフィルム用樹脂組成物、フィルム製造方法及びフィルム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] 上記従来例の問題点を解決するための本発明は、フィルム用樹脂組成物であって、主鎖に芳香族環及び／又はイミド環を有する樹脂であり、ガラス転移点が170℃以上であり、かつ、メチレンクロライドに対して質量パーセント濃度で10%以上溶解する樹脂と、カルボキシル残基を有し、かつ、炭素数が3以上5以下の範囲内のアルコール残基を有するクエン酸エステルと、メチレンクロライドと、炭素数が1以上3以下の範囲内の1価アルコールと、を有する。

[0009] 樹脂は、ポリアリレート又はポリイミドであることが好ましい。

[0010] クエン酸エステルは、カルボキシル残基量が、0.2以上2.9以下の範

囲内であることが好ましい。

[0011] クエン酸エステルは、クエン酸イソプロピル、クエン酸ブチル、及びクエン酸ペンチルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0012] クエン酸エステルは、樹脂100質量部に対して0.01質量部以上10質量部以下の範囲内で含まれることが好ましい。

[0013] 1価アルコールは、メチレンクロライドに対して質量パーセント濃度で10%以下の割合で含まれることが好ましい。

[0014] 表面被覆率が0.005以上0.120以下の範囲内で、トリメチルシリル基により修飾されているシリカを含むことが好ましい。

[0015] また、本発明は、フィルムの製造方法であって、上記に記載のフィルム用樹脂組成物からなるドープを、金属製の支持体に流延することにより流延膜を形成する流延工程と、流延膜を支持体から剥がすことによりフィルムを形成する剥離工程と、フィルムを乾燥する乾燥工程と、を有する。

[0016] 流延工程は、走行する支持体にドープを連続的に流延し、剥離工程は、流延膜を支持体から連続的に剥がすことが好ましい。

[0017] メチレンクロライドに1価アルコールを添加する溶媒調整工程を有することが好ましい。

[0018] 流延工程は、樹脂及びクエン酸エステルを含有する第1液と樹脂及びシリカを含有する第2液とをドープとして用い、支持体に接する状態に第1液で形成された第1層と、第1層に重なる状態に第2液で形成された第2層とを備える流延膜を形成することが好ましい。

[0019] シリカは、表面被覆率が0.005以上0.120以下の範囲内であり、かつ、トリメチルシリル基により修飾されていることが好ましい。

[0020] また、本発明は、フィルムであって、主鎖に芳香族環及び／又はイミド環を有する樹脂であり、ガラス転移点が170℃以上であり、メチレンクロライドに対して質量パーセント濃度で10%以上溶解する樹脂と、カルボキシル残基を有し、かつ、炭素数が3以上5以下の範囲内のアルコール残基を有

するクエン酸エステルと、炭素数が1以上3以下の範囲内の1価アルコールと、を有する。

[0021] フィルムの少なくとも片面において、表面から0.2 μm 以上20 μm 以下の範囲内に、表面被覆率が0.005以上0.120以下の範囲内で、トリメチルシリル基により修飾されているシリカを有することが好ましい。

[0022] 乾燥後の厚みが、10 μm 以上60 μm 以下の範囲内であることが好ましい。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、ヘーズ及び／又は平滑性が良好なフィルムを、乾燥の促進性、支持体の剥離性、及びフィルム同士の貼り付き性を改善し、設備へのトラブルの発生を抑えて製造できるフィルム用樹脂組成物、フィルム製造方法及びフィルムを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]フィルム製造設備の一例の概略図である。

[図2]フィルムの断面概略図である。

[図3]フィルム製造設備の別の例の概略図である。

[図4]流延工程の説明図である。

発明を実施するための形態

[0025] 本発明のフィルム用樹脂組成物（以下、樹脂組成物と称する）は、主鎖に芳香族環及び／又はイミド環を有する樹脂と、クエン酸エステルと、メチレンクロライドと、炭素数が1以上3以下の範囲内の1価アルコールとを有する。クエン酸エステルは、添加物であり、メチレンクロライド及び1価アルコールは、溶媒である。

[0026] 主鎖に芳香族環及び／又はイミド環を有する樹脂（以下、樹脂と称する）は、主鎖にこれらの環を有し、機械強度又は耐熱性等が優れる、いわゆるエンジニアリングプラスチックであることが好ましい。具体的には、例えば、ポリフェニレンエーテル（PPE、Polyphenylene ether）、ポリアリレート（PAR、Polyarylate）、ポリサルフォ

ン (PSF、Polysulfone)、ポリエーテルサルフォン (PES、Polyether sulfone)、ポリフェニレンサルファイド (PPS、Polyphenylene sulfide)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK、Polyether ether ketone)、ポリイミド (PI、Polyimide)、又はポリエーテルイミド (PEI、Polyetherimide) 等が挙げられる。中でも、光学用途に用いる場合は、透明性に優れるため、ポリアリレート又はポリイミドが好ましい。

[0027] 本発明において用いられるポリアリレート及びポリイミドについて説明する。ポリアリレートは、非晶ポリアリレートであり、具体的には、芳香族に直接結合したヒドロキシル基を有するジヒドロキシル化合物と、芳香族に直接結合したカルボン酸基を有するジカルボン酸化合物との重縮合物から主としてなるポリマーである。このようなジヒドロキシル化合物、又はジカルボン酸化合物は、メチレンクロライド溶解性若しくは樹脂のガラス転移点、又はフィルムとした際の物性若しくは透明性の観点から選択することができる。

[0028] このようなポリアリレートであればいずれも用いることができるが、広く使用されているビスフェノール残基及び芳香族ジカルボン酸残基を含むポリアリレートを好ましく用いることができる。より好ましくは、ビスフェノール A (2,2-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)プロパン) とテレフタル酸及び／又はイソフタル酸を含むポリアリレートである。本発明のポリアリレートにおいては、ジヒドロキシ化合物成分及び／又はジカルボン酸化合物成分を2種類以上含む共重合体であることが、メチレンクロライド溶解性の点からより好ましい。ジヒドロキシ化合物成分及び／又はジカルボン酸成分の芳香族部分に、炭化水素基、極性基、又はハロゲン基等の置換基を有することも好ましい。

[0029] 本発明に用いられるポリアリレートの分子量は、重量平均分子量で10000以上700000以下の範囲内が好ましく、15000以上50000

0以下の範囲内がより好ましい。分子量が10000以下であると、フィルムの強度を得られないおそれがあり、また、ポリアリレートにおいて親水性となりやすい分子末端の比率が高くなるため、樹脂の金属付着性が高まるおそれがある。一方、分子量が700000以上であると、メチレンクロライドへの溶解が困難となるおそれがある。なお、本明細書において、重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC、Gel Permeation Chromatography）分析により測定した値である。

[0030] 以上のようなポリアリレートとして、具体的には、フィルムとした際の物性の点等により、ユニチカ（株）製のUポリマー（登録商標）U-100又はユニファイナー（登録商標）M-2000H若しくはM-2040等を好ましく用いることができる。なお、ポリアリレートは、2種以上の混合物を用いても良い。

[0031] ポリイミドは、イミド結合を持つポリマーであり、特に、ポリマーの主鎖の繰返し単位中にイミド結合を有するイミド環を含むポリマーである。ポリイミドは、ジアミン化合物と酸無水物化合物とから形成されることが好ましい。ポリイミドとしては、芳香族ポリイミド、又は脂環族ポリイミド等を用いることができ、これらは酸無水物化合物とジアミン化合物とが連結された部分の化学構造が、芳香族又は脂環族である化合物を用いることにより適宜選択できる。芳香族、脂環族、又はそれらの結合部等を、フッ素、炭化水素、ハロゲン、又は親水性基等で置換することもできる。酸無水物化合物及びジアミン化合物は、メチレンクロライド溶解性若しくは樹脂のガラス転移点、又はフィルムとした際の物性若しくは透明性の観点から選択することができる。これらのうち脂環族ポリイミド又はフッ素置換ポリイミドは、メチレンクロライド溶解性又はフィルム透明性等の点から好ましい。

[0032] 本発明に用いられるポリイミドは、樹脂の状態でイミド化されている樹脂であることが好ましい。ポリイミドのフィルム形成方法としては、酸無水化合物とジアミン化合物とが反応したポリアミック酸をフィルム化して熱によりイミド化する方法があるが、この方法では高熱処理が必要で生産工程負荷

が大きい、ポリアミック酸の親水性成分多く樹脂の金属付着性が高い、又は熱処理後に不溶化や着色が起きやすく光学用途のフィルム加工が困難である等のおそれがある。樹脂の状態でイミド化され、メチレンクロライドへの溶解性を有するポリイミド樹脂を用いることにより、溶液流延可能で透明で平滑なフィルムを得ることができるため好ましい。

[0033] 本発明に用いられるポリイミド樹脂の分子量は、重量平均分子量で10000以上700000以下の範囲内が好ましく、50000以上500000以下の範囲内がより好ましい。分子量が10000以下であると、フィルムの強度が得られないおそれがあり、またポリイミド樹脂において親水性となりやすい分子末端の比率が高くなるため、樹脂の金属付着性が高まるおそれがある。分子量が700000以上であると、メチレンクロライドへの溶解が困難となるおそれがある。

[0034] 本発明においてこのようなポリイミドであればいずれも用いることができるが、例えば、無水ピロメリット酸無水物 (PMDA、Pyromellitic Dianhydride) と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA、4,4'-Oxydianiline) とから合成されるポリイミド、又は4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物 (6FDA、4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic Anhydride) と2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノジフェニル (TFMB又はTFDB、2,2'-bis(trifluoromethyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine) とから合成されるポリイミド等が挙げられる。より具体的には、フィルムの物性の点等により、上記の6FDA/TFMBからなるポリイミドを好ましく用いることができる。また、市販品としては、三菱瓦斯化学(株)製ネオプリム(登録商標)又は河村産業(株)製KPI-MX300F等が好ましくあげられる。なお、ポリイミドは、2種以上の混合物を用いても良い。

[0035] 樹脂のガラス転移点は、170℃以上である。好ましくは、190℃以上

であり、より好ましくは200℃以上である。170℃以上であると、フィルムとしての耐熱性が高く線熱膨張係数が低いため、無機ガラスの代替としてのフレキシブル基板又はカバーフィルム用途で有用である。溶液製膜において樹脂の溶液を後述する支持体上に流延した際、その樹脂溶液は乾燥過程で樹脂濃度が上がり、樹脂のガラス転移点が高いことで樹脂溶液の濃度がわずかに上昇したところで樹脂の分子運動性が低下し、その後の樹脂溶液からの溶剤の拡散性が低下しやすくなるが、本発明の樹脂組成物により樹脂溶液の乾燥過程において溶剤の拡散性を高め乾燥促進でき、又乾燥の遅れでフィルム表面の微細凹凸が低下することを抑えフィルム同士の貼り付き防止効果が大きいからである。このような乾燥促進効果は特に流延した樹脂溶液の空気側表面で大きく、またフィルム同士の貼り付き防止効果として後述のマット剤が含まれる場合に特に大きい。なお、本明細書において、ガラス転移点（ T_g ）は、日本工業規格JIS K 7121：2012に準拠して、（株）日立ハイテクサイエンス製 TMA7100を用いて、熱機械分析（TMA、Thermo mechanical analysis）により求めた値である。

[0036] メチレンクロライドに対して質量パーセント濃度で10%以上溶解する樹脂が好ましく用いられる。15%以上溶解する樹脂がより好ましく用いられ、20%以上溶解する樹脂がさらに好ましく用いられる。少なくとも樹脂を10%溶解すると、溶液製膜において平滑なフィルムを得ることができるからである。

[0037] 樹脂は、1種を用いてもよいし、2種以上を使用しても良い。2種以上を使用する場合は、例えば、分子量の異なる同種の樹脂、又は共重合組成の異なる同種の樹脂を、溶液の溶解性若しくは乾燥性、又はフィルムの物理特性若しくは透明性の観点から適宜選択して使用することができる。

[0038] 樹脂組成物は、後述するドープとなるが、ドープ全体における樹脂の質量割合は、樹脂の濃度が15%以上30%以下の範囲内であることが好ましく、本例では20%にしている。また、樹脂組成物における樹脂の質量割合は

、樹脂組成物 100 質量部に対して、8 質量部以上 50 質量部以下の範囲内で有することが好ましい。より好ましくは、10 質量部以上 30 質量部以下、さらに好ましくは、15 質量部以上 25 質量部以下の範囲内である。8 質量部以上であると、本発明の溶液流延において溶剤の乾燥をしやすく、50 質量部以下であると、溶液流延したフィルムの平滑性が良好である。

[0039] メチレンクロライドは、溶剤として用いる。溶剤としては、樹脂を溶解するものであれば特に限定されないが、塩素を分子内に含む溶剤（以下、塩素系溶剤と称する）が好ましい。使用できる塩素系溶剤としては、例えば、メチレンクロライド、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、又は 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンが挙げられ、本例ではメチレンクロライドを用いている。塩素系溶剤の場合、中でもメチレンクロライドの場合には、他の溶剤成分を併用することなく、単独で溶剤として使用することができ、本例でもメチレンクロライドのみを溶剤として用いている。溶剤に塩素系溶剤であるメチレンクロライドを用いているから、樹脂は、室温下であっても、ドーブとするのに十分な質量割合で溶剤に溶解する。樹脂の溶解性がよいから、透明性に優れたフィルムが得られる。

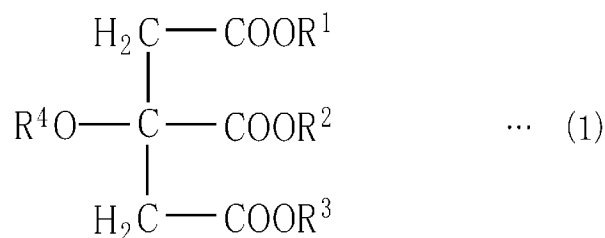
[0040] メチレンクロライドに、炭素数が 1 以上 3 以下の範囲内の 1 価アルコールを添加する。このような 1 価アルコールとしては、メタノール、エタノール、又は 1-プロパノール等を用いることができる。好ましくは、メタノールを用いる。1 価アルコールを添加することにより、特に、溶液製膜法によりフィルムを作成する場合において、樹脂組成物からなるドーブが流延ダイの金属リップに付着し固まった場合に、極端に取れにくく、フィルムにおいてスジが発生する等の面状故障の原因になるとの固着の問題、又はドーブを流延する金属の支持体（ベルト）から、フィルムを剥離させる工程にて必要な荷重が非常に高くなるとの剥取りの問題が改善される。

[0041] メチレンクロライドへの 1 価アルコールの混合割合は、メチレンクロライドと 1 価アルコールとを含む全溶剤に対して、質量割合で、0.5%以上 10%以下の範囲内であることが好ましい。より好ましくは、1%以上 5%以

下、さらに好ましくは、1%以上3%以下である。この範囲内であることにより、溶液流延したフィルムの透明性が良好である。本発明において、溶剤として添加した1価アルコールは、フィルム中の残留溶剤量として測定することができる。

[0042] 次に、クエン酸エステルについて説明する。本発明で用いるクエン酸エステルは、以下の一般式(1)で示される。式(1)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、水素(H)又は炭素数が3以上5以下の範囲内の炭化水素基であり、 R^4 は、水素(H)、カルボニル基、又はアセチル基である。本発明のクエン酸エステルは、 R^1 が水素(H)である成分を少なくとも含む。

[0043] [化1]



[0044] このようなクエン酸エステルは、例えば、クエン酸の部分エステル化反応、又はクエン酸の3置換エステルの部分加水分解反応により得られる。 R^2 及び R^3 は、クエン酸の部分エステル化反応、又はクエン酸の3置換エステルの部分加水分解反応において用いられた化合物の残基である。したがって、 R^2 及び R^3 は、アルコール残基を少なくとも含む。したがって、本発明のクエン酸エステルは、カルボキシル残基及びアルコール残基を含む。

[0045] これらのクエン酸エステルの反応において、カルボキシル残基の数は必ずしも1個、2個、又は3個でなくてもよく、上記の部分エステル化又は部分加水分解により、クエン酸のカルボキシル残基を備えていればよい。カルボキシル残基の数は、用いる添加物の全体の平均値として、0.2以上2.9以下の範囲内が好ましく、より好ましくは0.3以上2.0以下の範囲内、

特に好ましくは0.5以上1.5以下の範囲内である。クエン酸エステルのカルボキシル残基の数(量)は、例えば、日本工業規格JIS K0070-1992による化学製品の酸価測定法により酸価を求め、その酸価の測定値 $\text{mg (KOH)} / \text{g (化学製品)}$ より、添加物のカルボキシル残基量に換算する、といった方法等により求めることができる。

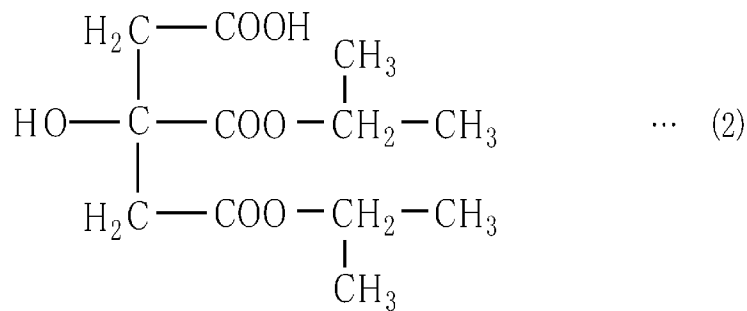
[0046] 以上のように、クエン酸エステルは、詳細には、種々の化合物の混合物となる。主な化合物としては、以下のようなものが挙げられる。例えば、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、少なくとも1つがカルボン酸基を形成し、かつ、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、少なくとも1つは炭素数が3以上5以下の範囲内の炭化水素基である。

[0047] より具体的には、式(1)において、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立して、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、*sec*-ペンチル基、又はイソペンチル基であり、イソプロピル基、*sec*-ペンチル基、又は*n*-ブチル基が更に好ましく、イソプロピル基が特に好ましい。なお、本明細書において、化合物については慣用名も使用し、*n*-は*normally*、及び*sec*-は*secondary*を表す。

[0048] クエン酸エステルの例としては、式(1)において、 R^1 及び R^4 が水素(H)、 R^2 及び R^3 がイソプロピル基である、クエン酸イソプロピル、 R^1 及び R^4 が水素(H)、 R^2 及び R^3 が*n*-ブチル基である、クエン酸ブチル、 R^1 及び R^4 が水素(H)、 R^2 及び R^3 が*sec*-ペンチル基である、クエン酸*sec*-ペンチル等が挙げられる。これらのなかでも、以下の式(2)に示すクエン酸イソプロピルが好ましい。

[0049]

[化2]



- [0050] クエン酸エステルが有するカルボキシル残基の数は、少なくとも1つであり、少なくとも1つであることにより、製造されたフィルムが、支持体からの剥離性および金属リップへの付着性が良好である。これは、クエン酸エステルのカルボキシル残基が、例えば後述のようにSUS (Steel Use Stainless、ステンレス鋼) 製の支持体を使用してフィルムを製造する場合において、支持体の表面の酸化皮膜に存在するヒドロキシル基と樹脂との相互作用を断つ又は弱める作用をもっているからと推定される。
- [0051] クエン酸エステルが有する炭素数3から5のアルコール残基は少なくとも1つであり、少なくとも1つであることにより、乾燥が促進され平滑なフィルムが得られる。炭素数3から5のアルコール残基により流延膜及びフィルムの乾燥をよりはやめるため、例えば周囲の気流、又は風の影響で膜面及びフィルム面に発生する凹凸がより抑制される。
- [0052] クエン酸エステルは、1種を用いてもよいし、2種以上を混合して用いても良い。2種以上を混合する場合は、クエン酸エステルの加水分解により混合物とされたクエン酸エステルを用いることが、混合した際のフィルムの透明性を保ちつつ支持体からの剥離性及び乾燥の促進性が付与できるため好ましい。また、クエン酸エステルは、市販されているものを使用してもよい。市販されているものとしては、東京化成(株)社製の、くえん酸イソプロピル(混合物) (Isopropyl Citrate (mixture)) 等を使用することができる。

[0053] クエン酸エステルの質量割合は、樹脂100質量部に対して、0.01質量部以上10質量部以下の範囲内であることが好ましく、本例でもこの範囲内にしている。クエン酸エステルの質量割合が0.01質量部以上であることにより、0.01質量部未満である場合に比べて、支持体からの剥離性が良好でより平滑なフィルム面のフィルムとなる。クエン酸エステルの質量割合が10質量部以下であることにより、10質量部を超える場合に比べて、白濁がより抑えられ、ヘーズ（曇り度）が良好で透明なフィルムとなる。クエン酸エステルの質量割合は、0.05質量部以上5質量部以下の範囲内であることがより好ましい。フィルムにおけるクエン酸エステルの質量割合は、フィルム用樹脂組成物（後述のドーパ21（図1参照））におけるクエン酸エステルの質量割合と概ね同じになる。

[0054] 上記のように、添加剤としてクエン酸エステルを使用することにより、添加剤によるヘーズの低下を抑えながら、アルコールを添加した場合であっても、乾燥が促進され、フィルム同士の貼り付き性が改善される。

[0055] 樹脂組成物には、メチレンクロライドと1価アルコールとからなる溶剤に、樹脂とクエン酸エステルとを添加する他に、可塑剤、紫外線吸収剤、微粒子、又は劣化防止剤等の各種添加剤が含まれていてもよい。また、剥離性を向上する公知の剥離促進剤（剥離低減剤等とも呼ばれる）を添加剤として含んでいてもよい。

[0056] 添加剤としては、微粒子であるマット剤を添加することが好ましい。マット剤は、フィルムの表面の滑り性を向上させるための添加剤である。マット剤として機能する一例はシリカ（ SiO_2 ）の微粒子である。なお、マット剤は、後述の支持体からの剥離性の向上にも寄与する。

[0057] シリカの微粒子は、TMS（*trimethylsilyl*）基により表面改質（修飾）された微粒子が好ましい。表面改質は、疎水化処理であり、通常行われているように、シリカ微粒子をHMDS（*hexamethyldisilazane*、ヘキサメチルジシラザン）、又はTMCS（*Trimethylsilylchloride*、トリメチルクロロシラン）等に

より処理する。これにより、シリカの表面のシラノール基がトリメチルシリル化され、疎水基が導入されるため疎水化処理となる。シリカにおけるトリメチルシリル基の表面被覆率は、 0.005 以上 0.120 以下の範囲内であることが好ましい。より好ましくは、 0.008 以上 0.050 以下の範囲内であり、さらに好ましくは、 0.012 以上 0.030 以下の範囲内である。表面被覆率が 0.005 以上 0.120 以下の範囲内であることにより、表面の散乱が抑制され透明性を確保でき、かつ、フィルム同士が接着することが抑制できるため好ましい。

[0058] なお、表面被覆率は、微粒子中の炭素含有率を比表面積で除して求める。すなわち、表面被覆率は、微粒子の炭素含有率を RC 、比表面積を S とするときに、 RC/S で求める。炭素含有率 RC は、燃焼法による元素分析（例えば、（株）パーキンエルマージャパン製の全自動元素分析装置）で求められる。比表面積 S は、 BET 法（ $Brunauer$ 、 $Emmett$ 、及び $Teller$ による吸着理論方法）に従い測定する。シリカの微粒子は、比表面積として $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内であることが好ましく、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内がより好ましく、 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内であることが特に好ましい。この範囲であることにより、シリカ微粒子の粒子径として透明性を確保でき、フィルム同士の接着を抑制できるため好ましい。

[0059] 次にフィルムの製造方法について説明する。フィルムの製造方法は、流延工程と、剥離工程と、乾燥工程とを有する。流延工程では、フィルム用樹脂組成物からなるドープを、金属製の支持体に流延することにより流延膜を形成する。剥離工程では、流延膜を支持体から剥がすことによりフィルムを形成する。乾燥工程では、フィルムを乾燥する。

[0060] 図1に示すフィルム製造設備20は、フィルム10を製造する設備の一例であり、この例を用いてフィルムの製造方法について説明する。フィルム製造設備20は、ドープ調製装置22と、フィルム製造装置23とを備える。ドープ調製装置22は、フィルム用樹脂組成物であるドープ21を調製する

ためのものである。ドープ調製装置 22 は、ミキシングタンク 26 と、ポンプ 27 と、フィルタ 28 と、貯留タンク 31 と、ポンプ 32 とを備え、これらが上流側からこの順に配管 33 によって接続している。

[0061] ミキシングタンク 26 は、ドープ 21 の原材料である樹脂 11 とクエン酸エステル 12 と溶剤 15 とを混合することにより、溶剤 15 に樹脂 11 及びクエン酸エステル 12 を溶解するためのものである。まず、ミキシングタンク 26 内で、メチレンクロライドと 1 価アルコールであるメタノールとを混合することにより溶剤 15 を調整する（溶媒調整工程）。溶剤 15 が入っているミキシングタンク 26 に、樹脂 11 及びクエン酸エステル 12 を添加する。

[0062] ミキシングタンク 26 に供給する樹脂 11 は、本例では粉体であるが、樹脂 11 の態様は粉体に限定されず、例えば、フレーク状、又はペレット状等でもよい。ミキシングタンク 26 には、案内されてきた樹脂 11 とクエン酸エステル 12 と溶剤 15 との混合物を攪拌する攪拌機構（図示無し）を備えており、これにより溶解を促進している。本例の攪拌機構は、ミキシングタンク内に収容された攪拌羽と、攪拌羽を回転駆動する駆動部とである。ただし攪拌機構は、樹脂 11 とクエン酸エステル 12 と溶剤 15 との混合物を攪拌する機構であれば、特に限定されない。樹脂 11 とクエン酸エステル 12 とは、ミキシングタンク 26 において溶剤 15 と混合されることにより溶剤 15 に溶解し、ドープ 21 がつくられる。クエン酸エステル 12 は、溶剤 15 に対する溶解性に優れ、また、樹脂 11 が溶剤 15 に溶解した溶液との相溶性も優れるから、透明性に優れたフィルム 10 が得られる。

[0063] 本発明のミキシングタンクに供給する樹脂 11 は、供給する前に加熱乾燥し樹脂の含水率を低減することも好ましい。本発明の樹脂は吸湿する場合があります、ポリアリレートでは、樹脂の含水率が樹脂全体に対して 1 % 以上 2 % 以下の範囲内、ポリイミドでは、含水率が 2 % 以上 4 % 以下の範囲内 % 程度となる場合がある。樹脂 11 の含水率が高いまま溶液とすると、溶液が白濁する、又はフィルムの透明性が悪化する場合があります、また、樹脂の含水率の

変動により、樹脂濃度の変動、流延時の乾燥、又は剥ぎ取り性の変動する場合がある。本発明の樹脂 11 の加熱乾燥は、加熱温度として 100℃以上 180℃以下の範囲内が好ましく、120℃以上 160℃以下の範囲内がより好ましい。加熱時間としては、5分以上 240分以下の範囲内が好ましく、20分以上 180分以下の範囲内がより好ましい。加熱乾燥後の樹脂の含水率は 1%以下とすることが好ましく、0.7%以下とすることがより好ましい。

[0064] ミキシングタンク 26 は、内部の温度を調節する温調機構（図示無し）を備えていてもよい。本例のミキシングタンク 26 も温調機構を備えており、室温（概ね 25℃以上 30℃以下の範囲内）に上記混合物の温度を保持している。用いる樹脂 11 とクエン酸エステル 12 と溶剤 15 との種類によっては、温調機構により上記混合物の温度が調節されるから、溶解が促進し、変質及び／又は発泡が抑えられる。例えば、溶剤 15 としてメチレンクロライドを用いる場合には、常圧下においては 39℃以下にすることが好ましく、これにより発泡が抑えられる。溶剤 15 としてメチレンクロライドを用いる場合において、ミキシングタンク 26 での温度は、15℃以上 39℃以下の範囲内がより好ましく、15℃以上 37℃以下の範囲内がさらに好ましく、25℃以上 35℃以下の範囲内が特に好ましい。ただし、用いる樹脂 11 とクエン酸エステル 12 と溶剤 15 との種類によっては、温度調節しなくても溶解する場合もあり、その場合には温調機構を設けなくてもよい。

[0065] 前述の各種添加剤をフィルム 10 に含有させる場合には、ミキシングタンク 26 にこれらの添加剤を案内してもよい。このように、ミキシングタンク 26 が混合するドープ 21 の原材料は、樹脂 11 とクエン酸エステル 12 と溶剤 15 とに限定されない。

[0066] 原材料によっては不純物が混入している場合もあるし、又はミキシングタンク 26 の攪拌で溶解せずに不溶解物として残っている場合もある。そこで、本例では、ドープ 21 をポンプ 27 によりミキシングタンク 26 からフィルタ 28 に送り、このフィルタ 28 によってこれらの異物を除去している。

フィルタ 28 としては、孔径が $20\ \mu\text{m}$ のろ紙（東洋濾紙（株）製 63LS）を用いているが、孔径と材質とはこの例に限定されず、フィルム 10 の用途、又は樹脂 11 とクエン酸エステル 12 と溶剤 15 との種類等に応じて決定すればよい。フィルタ 28 として用いるろ紙の孔径は、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内が好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内がより好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $25\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内がさらに好ましい。

[0067] 他のフィルタとしては、金属フィルタが挙げられ、金属フィルタの孔径は $3\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内が好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内がより好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内がさらに好ましい。このような孔径をもつ金属フィルタを使用する場合には、フィルタ 28 の下流に金属フィルタを配し、2 段階でろ過してもよい。このような段階的ろ過は、光学フィルムを製造する場合に特に有効である。

[0068] ポンプ 27 とフィルタ 28 との間に、加熱器（図示無し）を設け、この加熱器により、ミキシングタンク 26 で溶解しなかった未溶解分の溶解を促進してもよい。また、用いる樹脂 11 の種類によっては、溶剤 15 に溶解しにくい場合があるから、このような場合にも加熱器を用いてよい。例えば、溶剤 15 としてメチレンクロライドを用いる場合において、加熱器でのドープ 21 の温度は、 40°C 以上 120°C 以下の範囲内がより好ましく、 45°C 以上 90°C 以下の範囲内がさらに好ましく、 60°C 以上 90°C 以下の範囲内が特に好ましい。

[0069] フィルタ 28 でのろ過を経たドープ 21 は貯留タンク 31 へ案内され、流延に供されるまでの間、この貯留タンク 31 に貯留される。貯留タンク 31 は攪拌機構（図示無し）を備えることが好ましく、本例でも、ミキシングタンク 26 の攪拌機構と同様の構成の攪拌機構を備える。この攪拌機構により、ドープ 21 の均一性が、流延に供されるまでの間、より確実に保持される。この例では、貯留タンク 31 の個数を 1 つとしているが、複数にしてもよい。複数にする場合には、複数の貯留タンク 31 を直列接続にしてもよいし、並列接続にしてもよい。

[0070] ミキシングタンク 26 と、フィルタ 28 と、貯留タンク 31 とは、それぞれ、内部を遮光する遮光部材が設けられていることが好ましく、本例でも設けている。例えば、ミキシングタンク 26 には、上記混合物を収容するタンク本体部が遮光機能をもつ素材から形成され、かつ、タンク本体部の上部には、同様に遮光機能をもつ遮光部材としての蓋が設けられている。このような遮光部材により、樹脂 11 としてポリアリレートを使用する場合には、ポリアリレートのフリース転移が抑えられる。ポリアリレートのフリース転移をより抑制するために、フィルム製造設備 20 を構成するすべての装置及び部材に、遮光機構をもたせることが好ましい。また、原材料であるポリアリレートをミキシングタンク 26 に供するまでの保存の間も、フリース転移を抑制するために、遮光袋又は遮光缶等、遮光機能をもつ容器に入れることが好ましい。前述の紫外線吸収剤は、フリース転移を抑制する機能をもつから、添加剤として使用することが好ましい。

[0071] 配管 33 の下流端は、フィルム製造装置 23 の流延ダイ 36 に接続しており、貯留タンク 31 のドープ 21 は、ポンプ 32 により流延ダイ 36 へ送られる。単層構造のフィルム 10 を製造する場合において、流延に供するドープ 21 は、質量パーセント濃度で、樹脂 11 の濃度が 15% 以上 30% 以下の範囲内であることが好ましく、本例では 20% にしている。15% 以上とすることにより、15% 未満の場合に比べて、流延ダイ 36 から出るドープの粘度（圧損（圧力損失）に対応する）が確保されやすい。また、30% 以下とすることにより、30% よりも大きい場合に比べて、溶剤 15 がメチレンクロライドである場合には、樹脂 11 が溶剤 15 に、より確実に溶解し、ドープ 21 の白濁がより確実に防がれる。

[0072] フィルム 10 を製造する場合には、樹脂 11 がポリアリレートの場合は、ポリアリレートの濃度は、質量パーセント濃度で、15% 以上 25% 以下の範囲内であることがより好ましく、15% 以上 23% 以下の範囲内であることがさらに好ましい。なお、ドープ 21 は、ポリアリレートの濃度が 8% 以上 15% 未満の範囲内であっても、例えばギーサ（好ましくは G 型ギーサ）

を用いることにより流延することができる。樹脂 11 がポリイミドの場合は、ポリイミドの濃度は、質量パーセント濃度で、20%以上30%以下の範囲内であることがより好ましい。

[0073] 樹脂 11 の濃度は、ミキシングタンク 26 に供給する溶剤 15 と樹脂 11 との各供給量を調整することにより、調整することができる。なお、ドープ 21 の樹脂 11 の濃度は、質量パーセント濃度であり、樹脂 11 と溶剤 15 との質量和に対する樹脂 11 の質量割合である。すなわち、溶剤 15 の質量を $M15$ とし、樹脂の質量を $M11$ とするときに、 $\{M11 / (M15 + M11)\} \times 100$ で算出している。

[0074] ドープ 21 に対するクエン酸エステル 12 の質量パーセント濃度は、0.1%以上10%以下の範囲内であることが好ましく、本例でもこの範囲内にしている。ドープ 21 におけるクエン酸エステル 12 の質量パーセント濃度は、0.5%以上5.0%以下の範囲内であることがより好ましい。

[0075] フィルム製造装置 23 は、ドープ 21 からフィルム 10 を製造する。流延ユニット 37 と、テンタ 38 と、ローラ乾燥機 41 と、スリッタ 42 と、巻取機 43 とを、上流側から順に備える。流延ユニット 37 は、環状に形成された支持体としてのベルト 46 と、ベルト 46 を支持した状態で長手方向へ走行させる 1 対のローラ 47 と、流延ダイ 36 と、剥取ローラ 48 とを備える。1 対のローラ 47 の少なくとも一方は駆動機構（図示無し）により周方向に回転し、この回転により、1 対のローラ 47 に巻き掛けられたベルト 46 は長手方向へ循環走行する。流延ダイ 36 は、この例では 1 対のローラ 47 の一方の上方に配しているが、1 対のローラ 47 の一方と他方との間のベルト 46 の上方に配してもよい。

[0076] 流延ダイ 36 は、供給されてきたドープ 21 を、ベルト 46 に対向する吐出口 36a から連続的に吐出する吐出部である。走行中のベルト 46 にドープ 21 を連続的に吐出することにより、ドープ 21 はベルト 46 上で流延され、ベルト 46 上に流延膜 51 が連続的に形成される（流延工程）。図 1 においては、ドープ 21 がベルト 46 に接触することにより流延膜 51 が形成

され始める位置（以下、流延位置と称する）に、符号PCを付す。ベルト46の素材は特に限定されないが、金属が好ましく、本例では前述したSUSとしている。

[0077] 1対のローラ47は、周面温度を調節する温度コントローラ（図示せず）を備える。周面温度を調節したローラ47により、ベルト46を介して流延膜51は温度を調整される。流延膜51を加熱することにより乾燥を促進し、この乾燥により固める（ゲル化する）いわゆる乾燥ゲル化方式の場合には、ローラ47の周面温度は、例えば10℃以上30℃以下の範囲内にする。また、流延膜51を冷却することにより固めるいわゆる冷却ゲル化方式の場合には、ローラ47の周面温度を-15℃以上5℃以下の範囲内にする。こうしたゲル化により流延膜51は搬送可能な程度に固まる。

[0078] なお、支持体として、ベルト46の代わりに、ドラム（図示せず）を用いてもよい。この場合には、ドラムに駆動機構を設け、ドラムを周方向に回転させることにより、周面上に流延膜51を形成する。この場合には、ドラムの周面が、走行する支持体の表面として機能する。ドラムの素材は特に限定されないが、金属が好ましく、金属としてはSUS、特にハードクロムめっきされたSUSが好ましい。ドラムを支持体として用いる場合には、ドラムは、周面温度を調節する温度コントローラ（図示せず）を備えるものとし、ドラムの周面温度を調節することにより、流延膜51の温度を調整するとよい。乾燥ゲル化方式の場合には、支持体としてベルト46を用いることが好ましく、冷却ゲル化方式の場合には、支持体としてドラムを用いることが好ましい。

[0079] 流延ダイ36からベルト46に至るドープ21、いわゆるビードに関して、ベルト46の走行方向における上流には、減圧チャンバ（図示無し）が設けられてもよく、本例でも設けてある。この減圧チャンバは、吐出したドープ21の上流側エリアの雰囲気を吸引し、この吸引によりこのエリアを減圧する。また、ベルト46に対向する位置に、流延膜51の乾燥を促進するための送風機（図示無し）を設けてもよい。

[0080] 流延膜 51 を、テンタ 38 への搬送が可能な程度にまでベルト 46 上で固くした後に、溶剤を含む状態でベルト 46 から連続的に剥がす。これによりフィルム 10 が形成される（剥離工程）。剥取ローラ 48 は、流延膜 51 をベルト 46 から連続的に剥ぎ取るためのものである。剥取ローラ 48 は、ベルト 46 から剥がすことにより形成されたフィルム 10 を例えば下方から支持し、流延膜 51 がベルト 46 から剥がれる剥取位置 PP を一定に保持する。剥ぎ取る手法は、フィルム 10 を下流側へ引っ張る手法、あるいは、剥取ローラ 48 を周方向に回転させる手法等のいずれでもよい。

[0081] ドープ 21 には 1 価アルコールとクエン酸エステル 12 を含有させているから、ベルト 46 に形成された流延膜 51 にもクエン酸エステル 12 が含まれている。そして、クエン酸エステル 12 はカルボキシル残基を有している。そのため、ベルト 46 の表面のヒドロキシル基と樹脂 11 との相互作用に対する前述の推定作用から、流延膜 51 はベルト 46 からの剥離荷重が小さく抑えられ、その結果、流延膜 51 はなめらか（スムーズ）にベルト 46 から連続的に剥がれる。そのため、フィルム面の平滑性に優れたフィルム 10 が得られる。フィルム面が平滑であるから、光学特性に厳しい要請がある光学フィルムにも用いることができるフィルム 10 が得られる。また、本例のクエン酸エステル 12 がもつカルボキシル残基の数が 2 つである場合、1 つの場合に比べて剥離荷重がより小さく抑えられる。

[0082] クエン酸エステル 12 の質量割合は、ドープ 21 と流延膜 51 とにおいてほぼ等しい。したがって、流延膜 51 においても、クエン酸エステル 12 の質量割合が、樹脂 11 を 100 重量部とした場合に 0.01 質量部以上 10 質量部以下の範囲内となっている。0.01 質量部以上になっていることにより、0.01 質量部未満である場合に比べて、より確実に、ベルト 46 からの剥離荷重が小さく抑えられる。また、10 質量部以下であることにより、10 質量部を超えた場合に比べて、白濁がより抑えられた透明なフィルム 10 となる。

[0083] ベルト 46 からの剥ぎ取りは、乾燥ゲル化方式の場合には、例えば、流延

膜 5 1 の溶剤含有率が 1 0 質量%以上 1 0 0 質量%以下の範囲にある間に行われる。なお、本明細書においては、溶剤含有率（単位；%）は乾量基準の値であり、具体的には、溶剤 1 5 の質量を M 1 5、フィルム 1 0 の質量を M 1 0 とするとき、 $\{M 1 5 / (M 1 0 - M 1 5)\} \times 1 0 0$ で求める百分率である。冷却ゲル化方式の場合の剥ぎ取りは、例えば、流延膜 5 1 の溶剤含有率が 1 0 0 質量%以上 3 0 0 質量%以下の範囲にある間に行われる。

[0084] 流延膜 5 1 は 1 価アルコールとクエン酸エステル 1 2 を含有しており、クエン酸エステル 1 2 はカルボン酸基と炭化水素基とを備えるから、乾燥がはやめられ、剥ぎ取りまでに要する時間が短くなる。この乾燥促進作用は、流延膜 5 1 の厚み方向においてベルト 4 6 に近いほど顕著な作用として現れる。そのため、この乾燥促進作用と、ベルト 4 6 の表面のヒドロキシル基と樹脂 1 1 との相互作用に対する前述の推定作用とが相まって、ベルト 4 6 からの流延膜 5 1 の剥離荷重がより小さく抑えられる。また、乾燥促進作用により、ベルト 4 6 の走行速度をより大きくすることができるから、フィルム 1 0 の製造効率も向上する。さらにまた、乾燥促進作用により、ベルト 4 6 をより短くすることができるから、流延ユニット 3 7 の小型化も図れる。

[0085] 以上のように流延ユニット 3 7 は、ドープ 2 1 からフィルム 1 0 を形成する。ベルト 4 6 は流延位置 P C と剥取位置 P P とを循環して走行することで、ドープ 2 1 の流延と流延膜 5 1 の剥ぎ取りとが繰り返し行われる。

[0086] 流延ユニット 3 7 とテンタ 3 8 との間の搬送路には、フィルム 1 0 の乾燥をすすめるための送風機（図示無し）を配してもよい。剥ぎ取られて形成されたフィルム 1 0 は、テンタ 3 8 に案内される。テンタ 3 8 は、長尺のフィルム 1 0 の側部を把持するクリップ 5 2 と、1 対のレール（図示無し）及びチェーン（図示無し）とを備える。クリップ 5 2 の代わりに、複数のピン（図示無し）が台の上面に起立した姿勢で配され、フィルム 1 0 の側部に個々のピンを突き刺すことによりフィルム 1 0 を保持するピンプレート（図示無し）を用いてもよい。

[0087] レールはフィルム 1 0 の搬送路の側部に設置され、1 対のレールは離間し

て配される。チェーンは、原動スプロケット及び従動スプロケット（図示無し）に掛け渡され、レールに沿って移動自在に取り付けられている。クリップ52は、チェーンに所定の間隔で取り付けられており、原動スプロケットの回転により、クリップ52はレールに沿って循環移動する。クリップ52は、テナ38の入口近傍で、案内されてきたフィルム10の保持を開始し、出口に向かって移動し、出口近傍で保持を解除する。保持を解除したクリップ52は再び入口近傍に移動し、新たに案内されてきたフィルム10を保持する。このように、クリップ52は、フィルム10の各側部を把持した状態で長手方向に搬送する。

[0088] レールの軌道を変化させることにより、クリップ52の走行路を変えることができる。これにより、搬送中のフィルム10を、長手方向と交差する方向（例えば幅方向）に延伸することもできる。

[0089] テナ38には、フィルム10の搬送路の上方に送風機53が設けられている。送風機53の下面には、乾燥気体を流出する流出口（図示無し）が形成されており、通過するフィルム10に向けて乾燥気体（例えば空気）を吹き出す。送風機53からの乾燥気体の温度は、40℃以上200℃以下の範囲内が好ましい。なお、同様の構造を有する送風機を、フィルム10の搬送路の下方に設けてもよい。このようにテナ38には送風機53があるから、テナ38を通過する間もフィルム10は乾燥を進められる（第1の乾燥工程）。ただし、テナ38を設けない場合もある。

[0090] ローラ乾燥機41は、複数のローラ41aと空調機（図示無し）とを備える。複数のローラ41aはフィルム10を周面で支持する。フィルム10はローラ41aに巻き掛けられて搬送される。空調機は、ローラ乾燥機41の内部の温度や湿度等を調節する。ローラ乾燥機41の内部の温度は、80℃以上160℃以下の範囲内が好ましい。ローラ乾燥機41の内部の湿度は、相対湿度で0%以上50%以下の範囲内が好ましい。このローラ乾燥機41を通過する間もフィルム10は乾燥を進められる（第2の乾燥工程）。

[0091] 流延膜51はクエン酸エステル12を含有しているから、形成されたフィ

フィルム 10 もクエン酸エステル 12 を含有する。そのため、フィルム 10 も流延膜 51 と同様に、クエン酸エステル 12 によって乾燥が促進するから、テナタ 38 及びローラ乾燥機 41 での乾燥がよりはやくすすみ、フィルム 10 の製造効率が向上する。

[0092] スリッタ 42 は、フィルム 10 の各側端部を切除するためのものである。この切除により、フィルム 10 は、例えば目的とする製品幅にされる。なお、スリッタ 42 と同様の構成のスリッタを、他の位置に配してもよい。例えば、流延ユニット 37 とテナタ 38 との間、及び／又は、テナタ 38 とローラ乾燥機 41 との間等である。流延ユニット 37 とテナタ 38 との間に配する場合には、流延ユニット 37 からテナタ 38 へ向かうフィルム 10 の側端部を、テナタ 38 に導入される直前に切除することにより、例えばクリップ 52 による把持がより確実になる。また、テナタ 38 とローラ乾燥機との間に配する場合には、クリップ 52 による把持跡を切除することにより、ローラ 41a による搬送がより安定する。切除された側端部は、クラッシャ（図示無し）に案内され、クラッシャによりチップ状に細かくされ、新たなドープ 21 の原材料として用いてもよい。なお、前述のフリース転移を抑制するために、切除された側端部は、新たなドープ 21 の原材料として使用に供されるまでの間、遮光することが好ましい。

[0093] 巻取機 43 は、フィルム 10 をロール状に巻き取るためのものである。巻取機 43 はモータ（図示無し）を備え、巻取機 43 には、巻き芯 54 がセットされる。巻き芯 54 がモータにより回転することにより、フィルム 10 が巻き芯 54 に巻き取られる。

[0094] 巻き取られたフィルム 10 は、フィルム用樹脂組成物からなるドープ 21 から製造され、上記のような樹脂、クエン酸エステル及び 1 価アルコールを含有する。したがって、上記のようなクエン酸エステルを含有するため、前述の推定作用から、フィルム同士が張り付きにくく、貼り付き性が良好である。また、上記のようなクエン酸エステルを含有するため、フィルム自体のヘーズも良好である。

- [0095] クエン酸エステル 12 とクエン酸エステル 12 以外の各種添加剤とは、前述のように、ミキシングタンク 26 で樹脂 11 等と混合する手法に限定されない。例えば、これらの添加剤の少なくとも一部を案内する添加用の配管（図示無し）を、配管 33 に合流する状態に接続し、配管 33 において添加してもよい。その場合には、周知の静止型混合器（例えば、スルーザミキサ等）を配管 33 に設けることにより混合してもよい。
- [0096] フィルムは単層構造に限定されず、複層構造でもよい。例えば、図 2 に示すように、本発明を実施したフィルム 60 のいくつかは、3 層構造のフィルムである。複層構造の場合の層の数は、3 層に限定されず、2 層又は 4 層以上でもよい。フィルム 60 は、フィルム本体 61 として厚み方向 D1 の内部に位置する内層と、フィルム 60 の一方のフィルム面（以下、第 1 フィルム面と称する）60a を成す第 1 外層 62 と、フィルム 60 の他方のフィルム面（以下、第 2 フィルム面と称する）60b を成す第 2 外層 63 とを備える。第 1 外層 62 はフィルム本体 61 の一方の表面 61a に設けられ、第 2 外層 63 はフィルム本体 61 の他方の表面 61b に設けられている。なお、第 1 フィルム面 60a は、後述の製造方法において、ベルト 46 から剥がされたフィルム面である。複層構造が 2 層構造である場合のフィルム（図示無し）は、第 2 外層 63 が無く、フィルム本体 61 と第 1 外層 62 とから構成される。複層構造が 4 層以上の層構造である場合には、例えばフィルム本体 61 が複層に形成される。
- [0097] フィルム 60 の厚み T60 は、本例では $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の範囲内としてあるが、この範囲に限定されず、 $100\mu\text{m}$ よりも厚い場合もあるし、 $5\mu\text{m}$ よりも薄い場合もある。光学フィルムとして用いる場合の厚み T60 は $10\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下の範囲内が好ましく、例えば、モバイルディスプレイのカバーフィルム用途では、厚み T60 は $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下、イヤホン等の振動板として用いる場合の厚み T60 は $5\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下の範囲内が好ましい。なお、3 層以外の複層構造、すなわち、層数が 2 層又は 4 層以上の複層構造のフィルムの厚みについては、厚み T60 と

同様である。なお、図2において、厚みは厚み方向D1の厚みである。

- [0098] フィルム本体61の厚みT61は、第1外層62の厚みT62及び第2外層63の厚みT63と比べて、大きくしている。厚みT61は、 $3\mu\text{m}$ 以上 $92\mu\text{m}$ 以下の範囲内とすることが好ましい。厚みT62は、 $1\mu\text{m}$ 以上 $4\mu\text{m}$ 以下の範囲内が好ましく、作用を発現する範囲内においてできるだけ小さい方が好ましい。厚みT63は、 $1\mu\text{m}$ 以上 $4\mu\text{m}$ 以下の範囲内が好ましく、作用を発現する範囲内においてできるだけ小さい方が好ましい。
- [0099] フィルム60もフィルム10と同様に、樹脂11とクエン酸エステル12とを備える。具体的には以下である。フィルム本体61は、樹脂11で形成されている。フィルム本体61は、樹脂11の他に、例えば、紫外線吸収剤及び／又は劣化防止剤等を含有していてもよい。
- [0100] 第1外層62は、樹脂11とクエン酸エステル12とを含有している。第1外層62において、クエン酸エステル12の質量が樹脂11の質量に対して0.1%以上10%以下の範囲内となっていることが好ましく、この例でもこの範囲内としている。第1外層62は、樹脂11とクエン酸エステル12との他に、例えば、マット剤、劣化防止剤及び／又は紫外線吸収剤等を含有していてもよい。また、剥離性を向上する公知の剥離促進剤を添加剤として含んでいてもよい。
- [0101] 第2外層63は、樹脂11で形成されている。第2外層63は、樹脂11の他に、例えば、マット剤、劣化防止剤、及び／又は紫外線吸収剤等を含有していてもよく、本例でも上記したシリカからなるマット剤68（図3参照）を含有している。
- [0102] フィルム60を長尺に製造する場合には、第1外層62と第2外層63との少なくともいずれか一方がマット剤68を含有することが好ましい。少なくともいずれか一方がマット剤68を含有する場合には、含有する層において、マット剤68の質量割合が樹脂11の質量に対して、0.020%以上5.0%以下の範囲内であることが好ましい。0.020%以上であることにより、0.020%未満である場合に比べて、より確実にフィルム60同

士の滑り性が発現する。5.0%以下であることにより、5.0%を超えた場合に比べて、より透明なフィルム60が得られる。マット剤68の質量割合とは、樹脂11に対するマット剤68の質量割合である。すなわち、マット剤68の質量割合（単位は%）は、マット剤68の質量をM68とすると、 $(M68/M11) \times 100$ で求めている。また、光学フィルムとして用いる場合には、フィルム60全体での樹脂の質量に対して、フィルム60全体でのマット剤68の質量が0.10%以上2.0%以下の範囲内であることが好ましい。

[0103] マット剤68により、フィルムの少なくとも片面において、表面から0.2 μm 以上20 μm 以下の範囲内に、上記したシリカを有するフィルムとなる。表面から上記した範囲内の位置にマット剤68が存在する理由は、クエン酸エステルが、フィルムの乾燥の促進性を付与する効果により、マット剤が、添加される外層からフィルム全層へ拡散することを抑制し、マット剤を有する表面において乾燥初期に表面からの溶剤乾燥が促進され、樹脂濃度が高い表面層を形成することで、その後乾燥する過程でのマット剤の層内への沈降により凸部が低くなることを抑制できるためである。上記範囲内の位置にマット剤68が存在するため、フィルムの滑り性を確保できるという利点がある。

[0104] この例ではクエン酸エステル12を、第1外層62、第2外層63及びフィルム本体61のすべてに含有させているが、クエン酸エステル12は、第1外層62、フィルム本体61及び第2外層63のうち、少なくともいずれか1つに含有させてもよく、いずれか2つに含有させてもよい。クエン酸エステル12を、第1外層62と、フィルム本体61及び／又は第2外層63とに含有させる場合には、フィルム本体61と第2外層63とにおけるクエン酸エステル12の質量の和がフィルム本体61と第2外層63とにおける樹脂11の質量の和に対して0.1%以上10%以下の範囲内であることが好ましい。

[0105] 図3に示すフィルム製造設備70は、フィルム60を製造する設備の一例

であり、ドープ調製装置 7 2 と、フィルム製造装置 7 3 とを備える。なお、図 3 において、図 2 と同じ装置及び部材については、図 2 と同じ符号を付し、説明を略す。

[0106] ドープ調製装置 7 2 は、流延に供するドープ（以下、流延ドープと称する）7 5（図 4 参照）を調製するためのものである。ドープ調製装置 7 2 は、配管 3 3 が、ポンプ 3 2 の下流において、3 つの配管（以下、分岐配管と称する）3 3 a、3 3 b 及び 3 3 c に分岐しており、各分岐配管 3 3 a、3 3 b 及び 3 3 c がフィルム製造装置 7 3 の流延ダイ 7 6 に接続している以外は、ドープ調製装置 2 2 と同様に構成されている。

[0107] ミキシングタンク 2 6 には、フィルム本体 6 1 と第 1 外層 6 2 と第 2 外層 6 3 とを構成する樹脂 1 1 と、溶剤 1 5 とが案内される。樹脂 1 1 と溶剤 1 5 とはミキシングタンク 2 6 により混合され、樹脂 1 1 が溶剤 1 5 に溶解する。これにより、流延ドープ 7 5 の基剤としてのドープ（以下、基剤ドープと称する）7 8 がつくられる。基剤ドープ 7 8 は、樹脂 1 1 の濃度が、1 5 % 以上 3 0 % 以下の範囲内であることが好ましい。基剤ドープ 7 8 の樹脂の濃度は、ドープ 2 1 の樹脂の濃度と同様に、樹脂 1 1 と溶剤 1 5 との質量和に対する樹脂の質量割合である。すなわち、 $\{M11 / (M11 + M15)\} \times 100$ で算出している。

[0108] 基剤ドープ 7 8 は、ドープ 2 1 の場合と同様に、フィルタ 2 8 と貯留タンク 3 1 とを経て、配管 3 3 が分岐配管 3 3 a、3 3 b 及び 3 3 c に分岐する分岐位置 P S に達する。基剤ドープ 7 8 は、分岐位置 P S において流れが分かれ、分岐配管 3 3 a、3 3 b 及び 3 3 c のそれぞれへ案内され、第 1 外層 6 2（図 2 参照）を形成する第 1 液 8 1（図 4 参照）と、フィルム本体 6 1（図 2 参照）を形成する第 2 液 8 2（図 4 参照）と、第 2 外層 6 3（図 2 参照）を形成する第 3 液 8 3（図 4 参照）とのそれぞれに用いられる。

[0109] 分岐配管 3 3 a には、第 1 添加剤を添加するための添加配管 8 0 a が接続しており、この例の第 1 添加剤はクエン酸エステル 1 2 である。添加配管 8 0 a により分岐配管 3 3 a 内を流れる基剤ドープ 7 8 にクエン酸エステル 1

2が供給されることにより、第1液81（図4参照）がつくられる。クエン酸エステル12は、溶剤15に溶解した状態の溶液として、分岐配管33aへ供給されることが好ましい。クエン酸エステル12の供給流量は、分岐配管33aを流れる基剤ドープ78の流量と基剤ドープ78における樹脂11の濃度とに応じて設定する。これにより、クエン酸エステル12の質量割合が、第1外層62と同じである第1液81をつくる。第1外層62に、クエン酸エステル12以外の添加剤を含有させる場合には、その添加剤を含有した第1液81をつくればよいから、クエン酸エステル12の添加と同様の手法により、基剤ドープ78にその添加剤を添加すればよい。

[0110] 分岐配管33aには、溶剤15を添加するための添加配管81aが接続しており、この添加配管81aには開度を調整するバルブ（図示無し）が設けてある。溶剤15は、メチレンクロライドとメタノールとを予め混合したものである（溶剤調整工程）。溶剤調整工程については、前述したのと同様である。溶剤15の添加は、第1液81における樹脂11の濃度を下げる場合に行われる。したがって、第1液81における樹脂11の濃度を下げる調節が不要な場合には、バルブは閉状態（開度がゼロ）とし、溶剤15は添加しない。溶剤15の添加流量は、バルブの開度調整により調節され、分岐配管33aを流れる第1液81の流量及び樹脂11の濃度に応じて設定する。これにより、樹脂11の濃度が第1外層62と同じである第1液81をつくる。なお、この例では添加配管81aを分岐配管33aにおける添加配管80aの接続位置よりも下流に接続させている。ただし添加配管81aの接続位置はこの例に限定されない。例えば、添加配管81aを添加配管80aに接続させてもよい。

[0111] 分岐配管33bを流れる基剤ドープ78は、流延ダイ76へ案内され、第2液82（図4参照）として流延に供される。すなわち、分岐配管33bから流延ダイ76へ流れる基剤ドープ78は流延ドープ75として用いている。

[0112] 分岐配管33cには、第2添加剤を添加するための添加配管80bが接続

しており、この例の第2添加剤はマット剤68である。添加配管80bにより分岐配管33c内を流れる基剤ドープ78にマット剤68が供給されることにより、第3液83（図4参照）がつくられる。マット剤68は、溶剤15に分散した状態の分散液として、分岐配管33cへ供給されることが好ましい。マット剤68の供給流量は、分岐配管33cを流れる基剤ドープ78の流量と基剤ドープ78における樹脂11の濃度とに応じて設定する。これにより、マット剤68の質量割合が、第2外層63と同じである第3液83をつくる。第2外層63に、マット剤68以外の添加剤を含有させる場合には、その添加剤を含有した第3液83をつくれればよいから、マット剤68の添加と同様の手法により、基剤ドープ78にその添加剤を添加すればよい。

[0113] 分岐配管33bには、溶剤15を添加するための添加配管81bが接続しており、この添加配管81bには開度を調整するバルブ（図示無し）が設けてある。溶剤15の添加は、第3液83における樹脂11の濃度を下げる場合に行われる。したがって、第1液81における樹脂11の濃度を下げる調節が不要な場合には、バルブは閉状態（開度がゼロ）とし、溶剤15は添加しない。溶剤15の添加流量は、バルブの開度調整により調節され、分岐配管33bを流れる第3液83の流量及び樹脂11の濃度に応じて設定する。これにより、樹脂11の濃度が第2外層63と同じである第3液83をつくる。なお、この例では添加配管81bを分岐配管33bにおける添加配管80bの接続位置よりも下流に接続させている。ただし添加配管81bの接続位置はこの例に限定されない。例えば、添加配管81bを添加配管80bに接続させてもよい。

[0114] フィルム製造装置73は、流延ユニット37の代わりに流延ユニット85を備える以外は、フィルム製造装置23と同様に構成されている。流延ユニット85は、流延ダイ36の代わりに、周知の共流延用の流延ダイ76を備える以外は、流延ユニット37と同様に構成されている。流延ダイ76は、第1液81、第2液82、及び第3液83が独立して流れる第1流路、第2流路、及び第3流路（図示無し）と、これら第1流路～第3流路が合流する

合流部（図示無し）と、合流部から吐出口 7 6 a に続いて形成された第 4 流路（図示無し）とを備える。流延ダイ 7 6 は、ベルト 4 6 の走行方向において上流側から順に、第 1 流路と第 2 流路と第 3 流路とが形成されている。分岐配管 3 3 a は第 1 流路に、分岐配管 3 3 b は第 2 流路に、分岐配管 3 3 c は第 3 流路に接続する。これにより、流延ユニット 8 5 は、3 層構造の流延膜 8 6 を形成する（流延工程）。第 1 液 8 1 ～第 3 液 8 3 により形成される流延膜 8 6 の詳細は、別の図面を用いて後述する。

[0115] 流延膜 8 6 は、流延膜 5 1 と同様にベルト 4 6 から剥がされることによりフィルム 6 0 を形成する（剥離工程）。形成されたフィルム 6 0 は、テンタ 3 8 と、ローラ乾燥機 4 1 とにより乾燥し（乾燥工程）、スリッタ 4 2 により各側端部を切除された後に、巻取機 4 3 により巻き芯 5 4 にロール状に巻き取られる。

[0116] 流延工程では、図 4 に示すように、第 1 液 8 1 と第 2 液 8 2 と第 3 液 8 3 とが流延ドープ 7 5 として用いられる。ベルト 4 6 上において、第 1 液 8 1 の上に第 2 液 8 2 が重なり、第 2 液 8 2 の上に第 3 液 8 3 が重なる状態に、第 1 液 8 1 ～第 3 液 8 3 が流延される。これにより、第 1 液 8 1 で形成された第 1 層 8 6 a と、第 2 液 8 2 で形成された第 2 層 8 6 b と、第 3 液 8 3 で形成された第 3 層 8 6 c とを備える流延膜 8 6 が形成される。形成する第 1 層 8 6 a、第 2 層 8 6 b、及び第 3 層 8 6 c のそれぞれの厚みは、第 1 液 8 1 ～第 3 液 8 3 のそれぞれにおける樹脂 1 1 の濃度と、目的とする第 1 外層 6 2 とフィルム本体 6 1 と第 2 外層 6 3 との各厚みとに応じて設定する。なお、図 4 において、ベルトの走行方向は、ベルトの走行方向 D 2 の方向である。

[0117] 第 1 液 8 1 と第 3 液 8 3 とのそれぞれにおける樹脂 1 1 の濃度は、第 2 液 8 2 における樹脂 1 1 の濃度よりも低いことが好ましい。これにより、第 1 液 8 1 及び第 3 液 8 3 が第 2 液 8 2 よりも高くなるから、第 2 液 8 2 の流れが第 1 液 8 1 と第 3 液 8 3 との流れによって封じ込まれる（カプセル化効果）。このカプセル化効果は、流延膜 8 6 の膜面及びフィルム 6 0 のフィルム

面の平滑性の向上に寄与する。第2液82の樹脂11の濃度は、15%以上30%以下であることが好ましい。第1液81と第3液83とのそれぞれにおける樹脂11の濃度は、第2液82の樹脂11の濃度よりも低く、かつ、12%以上28%以下の範囲内であることが好ましい。第1液81と第3液83とのそれぞれにおける樹脂11の濃度は、13%以上25%以下の範囲内であることがより好ましく、15%以上22%以下の範囲内であることがさらに好ましい。

- [0118] この例でも、第1層86aがクエン酸エステル12を含有しているから、流延膜86のベルト46からの剥離荷重が小さく抑えられ、平滑なフィルム60が得られる。また、クエン酸エステル12の含有により、流延膜86及びフィルム60の乾燥が促進される。

実施例

- [0119] フィルム製造設備20又は70により、フィルム10又はフィルム60を製造し、実施例1～実施例19とした。ポリアリレートは、ユニチカ（株）製のUポリマー（登録商標）U-100を使用した。ポリイミドは、以下に記載したポリイミドを使用した。実施例1～実施例11は、フィルム製造設備20を用いて、樹脂11としてポリアリレートを使用し、単層構造のフィルム10を製造した。実施例12及び実施例14は、フィルム製造設備70を用いて、樹脂11としてポリアリレートを使用し、2層構造のフィルム60を製造した。実施例13は、フィルム製造設備70を用いて、樹脂11としてポリアリレートを使用し、3層構造のフィルム60を製造した。実施例15～実施例18は、フィルム製造設備10を用いて、樹脂11としてポリイミドを使用し、単層構造のフィルム10を製造した。実施例19は、フィルム製造設備70を用いて、樹脂11としてポリイミドを使用し、2層構造のフィルム60を製造した。使用した樹脂の種類は、表1「樹脂」の「種類」欄に示した。
- [0120] なお、2層構造のフィルム60は、第1外層62と本体61とで構成した（図2参照）。また、3層構造のフィルム60は、第1外層62と本体61

と第2外層63とで構成した(図2参照)。各実施例における各層の構成及び厚みは、表1の「層構成」の「厚み」欄に、フィルム60(図2参照)の第1外層62、本体61、第2外層63の順に、「第1／本体／第2」欄に示した。単層構造のフィルムの場合は、「ー」と記載した。

[0121] また、2層構造又は3層構造のフィルム60は、フィルム製造設備70において、クエン酸エステルは、ミキシングタンク26に添加することにより製造した。したがって、フィルム製造設備70において、基剤ドープ78に代えて、ドープ21を使用した。また、分岐配管33a～分岐配管33cを用い、ドープ21を材料として本体61を製造し、以下に記載するように別途調整した第3液83を材料として第1外層62及び／又は第2外層63を製造した。

[0122] ポリイミドは、次のように製造したものを使用した。窒素雰囲気下、溶媒トラップ及びフィルタを取り付けた真空ポンプが接続された反応容器に、1gのイソキノリンを投入した。次に、反応容器にγ-ブチロラクトン375g、及び2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニル(TFMB、2, 2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine)104gを投入し、攪拌して溶解させた。さらに、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物(6FDA、4, 4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride)145gを反応容器に加えた後、混合物を攪拌しつつオイルバスで昇温を開始した。80℃で6時間加熱攪拌した。その後、外温を190℃まで加熱して、イミド化に伴って発生する水をトルエンとともに共沸留去した。6時間加熱、還流及び攪拌を続けたところ、水の発生は認められなくなった。引き続きトルエンを留去しながら7時間加熱し、さらにトルエン留去後にメタノールを投入して再沈殿した。得られたポリイミドワニス中のポリイミドについて、GPC測定を行ったところ、重量平均分子量は360,000であった。また、ポリイミドのフッ素原子含有量は31.3質量%であった。Tgは335℃であった。

[0123] クエン酸エステル 1 2 として用いた化合物の種類は表 1 の「添加剤」の「種類」欄に示す。添加剤を加えないものは、表 1 の上記欄に「なし」と記載した。クエン酸エステルは、以下の化合物に水を加えた部分加水分解反応によりカルボキシル残基量を表 1 のように調整して作成した化合物（混合物）を用いた。クエン酸イソプロピルは、式（2）に記載したものを使用した。クエン酸ブチルは、東京化成工業社のクエン酸トリブチルを用いた。クエン酸ペンチルは、クエン酸と s e c -ペンチルアルコールのエステル化反応により合成した。メチレンクロライドは、（株）トクヤマ社製のメチレンクロライド、メタノールは、三菱瓦斯化学（株）社のメタノールを使用した。

[0124] フィルム製造設備 2 0 又は 7 0 に供するポリアリレートを含むドープ 2 1 は、次のように作成した。まず、ポリアリレートを加熱装置に入れ、1 4 0 °C で 2 時間加熱し、脱水のための樹脂乾燥を実施した。これにより、ポリアリレート全体を基準として、加熱前の水分が 0 . 1 8 % であったものが、0 . 0 4 % となった。次に、ミキシングタンク 2 6 内で、メチレンクロライド 1 2 8 . 3 k g とメタノール 2 . 6 k g とを混合し、溶剤 1 5 を作成した。溶剤中のメタノール比率（質量割合）は 2 % であり、容量は 1 0 0 L であった。上記の溶剤全体に対するメタノールの比率は、「溶媒」の「メタノール比率」欄に示した。溶剤 1 5 を攪拌し、クエン酸エステル 1 5 0 g を添加した。その後、ポリアリレート 2 9 . 9 k g を 2 5 分かけて投入した。これを攪拌し、ポリアリレートを溶解させた。これをドープ 2 1 として、フィルム製造設備 2 0 又は 7 0 に供した。ポリアリレートを含むドープ 2 1 の溶剤を除く各成分の質量割合は以下のとおりであった。ポリアリレートを 1 0 0 質量部とした場合のクエン酸エステルの質量割合は、表 1 の「添加剤」の「添加量」欄に記載した。ドープ 2 1 中のポリアリレートの質量割合は 1 8 . 6 % であった。

[0125] ポリアリレートを含むドープ 2 1

ポリアリレート	1 0 0 . 0 質量部
クエン酸イソプロピル	0 . 5 0 質量部

[0126] マット剤として用いた化合物の種類は表 1 の「マット剤」の「種類」欄に示す。マット剤は、TMS による疎水化処理がされたシリカを使用した。「R 9 7 2」は、日本アエロジル株式会社の A E R O S I L（登録商標）R 9 7 2 であり、表面被覆率は 0. 0 0 8、比表面積は $130\text{ m}^2/\text{g}$ であった。「N X 9 0 S」は、日本アエロジル株式会社製の A E R O S I L（登録商標）N X 9 0 S であり、表面被覆率は 0. 0 1 6、比表面積は $90\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0127] マット剤 6 8 を含むドープである第 3 液は、次のように作成した。ポリアリレートを含むドープ 2 1 に、マット剤を添加し、1 0 0 L となったものを 6 0 分攪拌した。その後、1 0 0 L をアトライター（日本コークス工業（株）製アトライター 1 5 S）で直径 3 mm のチタニアボールにより 6 0 分、1 8 0 r p m にて分散した。第 3 液の各成分の質量割合は以下のとおりであった。なお、この例ではマット剤量がポリアリレートに対して 1. 3 質量部である場合を示している。各実施例において使用した、樹脂に対するマット剤の量は、表 1 の「マット剤」の「量」欄に示した。

[0128] ポリアリレートを含む第 3 液

ポリアリレートを含むドープ 2 1	1 0 0. 0 質量部
マット剤	0. 2 4 0 質量部

[0129] フィルム製造設備 2 0 又は 7 0 に供するポリイミドを含むドープ 2 1 は、ポリアリレートを含むドープ 2 1 と同様に作成した。まず、ポリイミドを加熱装置に入れ、 140°C で 2 時間加熱し、脱水のための樹脂乾燥を実施した。これにより、ポリイミド全体を基準として、加熱前の水分が 0. 3 0 % であったものが、0. 0 4 % となった。次に、ミキシングタンク 2 6 内で、メチレンクロライド 1 2 6. 5 k g とメタノール 3. 9 k g とを混合し、溶剤 1 5 を作成した。溶剤中のメタノール比率は 3 % であり、容量は 1 0 0 L であった。溶剤 1 5 を攪拌し、クエン酸エステル 1 6 4 g を添加した。その後、ポリイミド 3 2. 7 k g を 2 5 分かけて投入した。ドープ 2 1 中のポリイミド樹脂濃度は 2 0. 0 % であった。また、マット剤を含む第 3 液も、ポリ

アリレートを含む第3液と同様に作成した。すなわち、ポリアリレートポリイミドに変えた以外は、上記と同様にして作成した。ポリイミドを含むドープ21及び第3液の各成分の質量割合は以下のとおりであった。ポリイミドについても、表1に、「樹脂」、「添加剤」、「マット剤」、「溶媒」、及び「層構成」について、ポリアリレートの場合と同様に示した。

[0130] ポリイミドを含むドープ21

ポリイミド	100.0質量部
クエン酸イソプロピル	0.5質量部

[0131] ポリイミドを含む第3液

ポリイミドを含むドープ21	100.0質量部
マット剤	0.260質量部

[0132] 流延工程、剥離工程及び乾燥工程における詳細は次のとおりであった。流延ダイ及び金属リップ（ダイリップ）は、SUS316L等からなるものを使用した。ドープ21又は第3液を、それぞれフィルタ28に通した。まず、30 μ mのフィルタを通し、次に10 μ mのフィルタを通した。流延ダイから1450cc/分でドープ21又は第3液を送液した。ベルト46は、5m/分で運転した。したがって、流延速度は5m/分であった。ベルト46は、SUS製の金属バンドであった。フィルム製造設備20により、金属バンド上で乾燥をすすめた。剥離工程において、剥離した後、乾燥工程にて、乾燥を進めた。最初50℃にて乾燥し、その後140℃で10～15分乾燥した。巻取りは、FRP（Fiber-Reinforced Plastics）製の巻き芯に、フィルムの幅800mm、フィルムの長さ500mにて、フィルムを巻き取った。

[0133] [実施例1]～[実施例11]

実施例1～実施例11は、フィルム製造設備10を用いて、樹脂11としてポリアリレートを使用し、単層構造のフィルム10を製造した。流延ドープ75として、マット剤を含まずポリアリレートを含むドープ21と、ドープ21にマット剤を含む第3液とを使用した。

[0134] [実施例 1 2] ～ [実施例 1 4]

実施例 1 2 ～ 実施例 1 4 は、フィルム製造設備 7 0 を用いて、樹脂 1 1 としてポリアリレートを使用し、2 層又は 3 層構造のフィルム 6 0 を製造した。実施例 1 2 及び実施例 1 4 は 2 層構造、実施例 1 3 は 3 層構造のフィルム 6 0 であった。流延ドープ 7 5 として、マット剤を含まずポリアリレートを含むドープ 2 1 と、ドープ 2 1 にマット剤を含む第 3 液とを使用した。

[0135] [実施例 1 5] ～ [実施例 1 8]

実施例 1 5 ～ 実施例 1 8 は、フィルム製造設備 1 0 を用いて、樹脂 1 1 としてポリイミドを使用し、単層構造のフィルム 1 0 を製造した。流延ドープ 7 5 として、ポリイミドとマット剤とを含む第 3 液を使用した。

[0136] [実施例 1 9]

実施例 1 9 は、フィルム製造設備 7 0 を用いて、樹脂 1 1 としてポリイミドを使用し、3 層構造のフィルム 6 0 を製造した。流延ドープ 7 5 として、マット剤を含まずポリイミドを含むドープ 2 1 と、ドープ 2 1 にマット剤を含む第 3 液とを使用した。

[0137] 製造されたフィルムの物性について、表 1 に記載した。表 1 において、「製膜」の「厚み」欄に、製造されたフィルムの総厚みを記載し、「層構成」の「厚み」欄に、第 1 外層 6 2 / 本体 6 1 / 第 2 外層 6 3 (図 2 参照) の順に、それぞれの厚みを記載した。第 1 外層 6 2 が支持体に接している側である。

[0138] 金属リップへのドープ 2 1 又は第 3 液の付着性と、流延膜の剥離荷重と、乾燥の促進性と、フィルム 1 0 又はフィルム 6 0 の白濁の程度、フィルムに残留するメチレンクロライドの量、フィルム同士の貼り付き性及び巻取り性につき、下記の方法及び基準で評価した。各評価結果は表 1 に示す。

[0139] 1. リップの樹脂付着性

流延ダイの金属リップ先端から、ドープ 2 1 又は第 3 液を吐出した。吐出した液は受け容器で受けた。吐出を 1 0 分連続して行い、金属リップのドープ吐出する部分としていない部分の境界(吐出液端部)の付着物を目視で観

察し、以下の基準で評価した。A、Bは合格、Cは不合格である。

A；付着物が観察されない

B；付着物が形成するが吐出中に取れる。

C；付着物があり吐出中に取れない。

[0140] 2. 剥離荷重

貯留タンク31に貯留されたドープ21から評価用のサンプルを採取した。サンプルにおけるポリアリレート又はポリイミドからなる樹脂11の質量は、溶剤15と樹脂11との質量の和に対して、20%であった。20℃に温度を調整した支持体に、サンプルを流延することにより流延膜を形成した。用いた支持体は、SUS製であった。流延膜の厚みは、乾燥することにより得られるフィルムサンプルの厚みが、各実施例で製造したフィルム10の厚みと同じになるように、設定した。形成した流延膜を、室温下に2分静置した。この静置によって流延膜は流延直後と比べて乾燥していたものの、完全には乾燥していなかった。この静置直後に、流延膜に対して、2cm幅で、カッタを用いて、切断線を13本入れた。切断線により形成した2cm幅の12個の切断片のうちのひとつ（第1の切断片）において、切断片の長手方向における一端部をクリップで把持した。そのクリップを支持体の表面と切断片とのなす角が45°となるように、クリップによって切断片の上記一端部を2cm/秒の速度で引き上げた。この引き上げに要した荷重を、ロードセル（ミネベアミツミ（株）社微小荷重小型引張圧縮型UTA-200GR）で測り、第1の切断片の剥離荷重（第1の剥離荷重）とした。その後、残りの11個の切断片について、順次、同様に、剥離荷重を求め、第2の剥離荷重～第12の剥離荷重とした。なお、第1の剥離荷重～第12の剥離荷重を求める時間間隔は、できるだけ等しくなるようにし、最終である第12の剥離荷重の測定が流延膜の形成から概ね30分経過時となるようにした。これら12個の測定結果である第1の剥離荷重から第12の剥離荷重のうち、最も大きい値を、流延膜の剥離荷重とした。

[0141] 3. 乾燥の促進性

上記の剥離荷重の評価における方法と同様に、ドープ21のサンプルを採取し、流延膜を形成した。サンプルにおける樹脂11の質量は、溶剤15と樹脂11との質量の和に対して、20%であった。また、流延膜の厚みも、上記の剥離荷重の評価における方法と同様に、設定した。形成した流延膜において、室温下に静置し、5分経過時における溶剤含有率を前述の算出式により求め、下記の基準により、乾燥の促進性として評価した。AとBとは合格であり、Cは不合格である。

A；溶剤含有率が0%以上40%以下の範囲内であった。

B；溶剤含有率が41%以上80%以下の範囲内であった。

C；溶剤含有率が81%以上150%以下の範囲内であった。

[0142] 4. ヘーズ

得られたフィルム10のヘーズを、白濁の程度として評価した。ヘーズは、日本工業規格JIS K 7136に基づき、日本電色工業（株）製のヘーズメータNDH 7000で求めた。ヘーズ10%以下は合格であり、ヘーズ10%以上は不合格である。ヘーズ5%以下はフィルムの白濁の程度として良好である。

[0143] 5. フィルムに残留するメチレンクロライドの量

測定用試料としてフィルム片をクロロホルムに約0.9%になるよう溶解し、測定用試料中のメチレンクロライド量をガスクロマトグラフィー測定により検量線法で測定した。装置はガスクロマトグラフィー（（株）島津製作所製）GC-2014を用い、分離カラムはGLサイエンス製INTERCAP1（長さ30m、内径0.32mm）を用いた。測定条件は、測定用試料を注入量0.1μLで行い、カラム温度60℃、オーブン温度プログラムは60℃から測定をスタートし、5分で120℃まで、次の5分で160℃まで昇温するステップとした。測定用試料中のメチレンクロライド量／測定用試料中のフィルム片濃度を百分率で求め、測定結果を、フィルムに残留するメチレンクロライドの残量として、表1の「メチレンクロライド残量」欄に記載した。

[0144] 6. 貼り付き性

得られたフィルム10又はフィルム60に対し、貼り付きが低減される度合いを次のようにして評価した。まず、各フィルムを7cm×7cmの正方形にカットしたものを3枚重ねた。次に、各フィルムを3枚重ねた状態で温度25℃、湿度50%の条件下で24時間調湿した後、3枚重ねたまま温度40℃、湿度20%の環境下に置いた。そして、3枚重ねた各フィルムの上に15kgのおもりを乗せて24時間放置した後、フィルムの接触面積に対するフィルム10の貼付面積の割合S（単位；%）を求めた。求めた貼付面積の割合Sを以下のA～Dの4段階で評価した。評価結果がA、B又はCにおさまれば、実用上許容の範囲内のフィルムであるため、合格とした。評価結果がDは不合格とした。

A：20%未満

B：20%以上35%未満

C：35%以上45%未満

D：45%以上

[0145] 7. 巻取り性

得られたフィルム10又はフィルム60に対し、巻取装置を用いてロール状に巻き取ることにより、巻き取り性を評価した。ここで、巻き取り性の評価とは、ベコ（フィルムの変形）、しわ等の故障が発生しない度合いの評価である。巻き取った際のフィルムロールにおけるベコ又はしわ故障の発生の度合いにより、巻き取り性を以下のA～Dの4段階で評価した。Dは不合格である。

A：ベコやしわが発生しなかった。

B：ベコやしわが発生した。

C：ベコやしわが強く発生した。

D：ベコやしわがフィルム全体に強く発生し、全長巻きとれなかった。

[0146]

[表1]

	樹脂 種類	添加剤			マテリアル		溶媒 メノール 比率 (%)	製膜 厚み (μm)	層構成		評価					
		種類	カルボキシル 残基量 (個)	添加量 (質量部)	種類	量 (質量部)			厚み 第1/本体/第2 (μm)	リップの 樹脂付着性	剥離荷重 (g/cm)	乾燥の 促進性	ヘーズ (%)	メレンクロライト 残量 (%)	貼り付き性	巻取り性
比較例1	ポリアリレート	なし	-	-	-	-	0%	100	-	C	130	B	1.4	0.20	C	C
比較例2	ポリアリレート	なし	-	-	-	-	2%	100	-	A	90	C	1.0	0.19	D	C
比較例3	ポリアリレート	なし	-	-	R972	0.5	0%	100	-	C	140	B	2.5	0.22	C	B
比較例4	ポリアリレート	なし	-	-	R972	0.5	2%	100	-	A	80	C	2.2	0.19	D	C
比較例5	ポリアリレート	クエン酸トリethyl	1.3	0.5	R972	0.5	2%	100	-	A	70	C	2.3	0.15	C	C
比較例6	ポリアリレート	ホエムK-37V	0.2	1	R972	0.5	2%	100	-	A	30	A	15	0.17	B	B
比較例7	ポリアリレート	クエン酸アセチル(2-ethyl ヘキシル)	1	1	R972	0.5	2%	100	-	A	50	B	12	0.14	C	B
実施例1	ポリアリレート	クエン酸イソブチル	0.8	0.5	-	-	2%	100	-	A	50	A	1.5	0.10	C	C
実施例2	ポリアリレート	クエン酸イソブチル	0.8	0.5	R972	0.5	2%	100	-	A	40	A	2.9	0.09	B	B
実施例3	ポリアリレート	クエン酸イソブチル	0.8	0.05	R972	0.5	2%	100	-	A	60	B	2.2	0.15	B	B
実施例4	ポリアリレート	クエン酸イソブチル	0.8	5	R972	0.5	2%	100	-	A	20	A	3.5	0.05	B	B
実施例5	ポリアリレート	クエン酸ベンチル	1	0.5	R972	0.5	2%	100	-	A	60	B	4.7	0.13	B	B
実施例6	ポリアリレート	クエン酸アリル	1.5	0.5	R972	0.5	2%	100	-	A	50	B	3.7	0.13	B	B
実施例7	ポリアリレート	クエン酸イソブチル	0.8	0.05	R972	1.3	2%	100	-	A	60	B	5.3	0.16	B	B
実施例8	ポリアリレート	クエン酸イソブチル	0.8	0.05	NX90S	1.3	2%	100	-	A	60	B	9.1	0.15	A	A
実施例9	ポリアリレート	クエン酸イソブチル	0.8	0.05	NX90S	1.3	2%	60	-	A	30	A	5.4	0.05	A	A
実施例10	ポリアリレート	クエン酸イソブチル	0.8	0.05	NX90S	1.3	2%	50	-	A	20	A	4.2	0.03	A	A
実施例11	ポリアリレート	クエン酸イソブチル	0.8	0.05	NX90S	1.3	2%	20	-	A	20	A	2.4	0.02	A	A
実施例12	ポリアリレート	クエン酸イソブチル	0.8	0.05	NX90S(外層)	1.3	2%	50	5/45/0	A	30	A	1.4	0.04	A	A
実施例13	ポリアリレート	クエン酸イソブチル	0.8	0.05	NX90S(外層)	1.3	2%	50	5/40/5	A	40	B	1.9	0.04	A	A
実施例14	ポリアリレート	クエン酸イソブチル	0.8	0.05	NX90S(外層)	1.3	2%	50	2/48/0	A	40	B	1.0	0.04	A	A
比較例8	ポリイミド	なし	-	-	R972	0.5	0%	50	-	C	200	B	1.5	5.8	C	C
比較例9	ポリイミド	なし	-	-	R972	0.5	3%	50	-	B	140	C	1.3	5.8	D	D
実施例15	ポリイミド	クエン酸イソブチル	0.8	0.5	R972	0.5	3%	50	-	B	90	B	1.5	4.80	C	B
実施例16	ポリイミド	クエン酸イソブチル	0.8	2	R972	0.5	3%	50	-	A	50	A	1.7	2.60	C	B
実施例17	ポリイミド	クエン酸イソブチル	0.8	5	R972	0.5	3%	50	-	A	40	A	1.8	2.00	C	B
実施例18	ポリイミド	クエン酸イソブチル	0.8	0.5	NX90S	1.3	3%	50	-	A	50	A	4.7	4.80	A	A
実施例19	ポリイミド	クエン酸イソブチル	0.8	0.5	NX90S(外層)	1.3	3%	50	10/40/0	A	40	A	2.5	4.80	A	A

[0147] [比較例 1] ～ [比較例 7]

表 1 に示す樹脂組成物を用い、単層構造のフィルムを作成し、比較例 1 ～ 比較例 7 とした。添加剤について、比較例 5 のクエン酸トリエチルは、ユングブントラワー・ジャパン（株）製 C I T R O F O L（登録商標）A I（クエン酸トリエチル）を使用した。比較例 6 では炭素数が 16 であるクエン酸モノグリセライドとして、理研ビタミン株式会社性のポエム（登録商標）K-37V、比較例 7 では炭素数が 8 であるクエン酸アセチル（2-エチルヘキシル）として、ユングブントラワー・ジャパン（株）製 C I T R O F O L（登録商標）A H I I を使用した。添加剤等を使用しなかった場合（比較例 1 ～ 4）は、表 1 の各欄に「-」と記載した。用いたポリアリレートを含め、その他の条件等は実施例 1 から 11 と同様であった。

[0148] [比較例 8] ～ [比較例 9]

表 1 に示す樹脂組成物を用い、単層構造のフィルムを作成し、比較例 8 ～ 比較例 9 とした。添加剤は使用しなかったため、表 1 の「添加剤」の「種類」の欄には「なし」と、「カルボキシル残基量」と「添加量」の欄に「-」と記載した。用いたポリイミドを含め、その他の条件等は実施例 15 から 18 と同様であった。

[0149] 比較例においても実施例と同様に、金属リップへのドープ 21 の付着性と、流延膜の剥離荷重と、乾燥の促進性と、フィルム 10 又はフィルム 60 の白濁の程度、フィルムに残留するメチレンクロライドの量、フィルム同士の貼り付き性及び巻取り性につき、下記の方法及び基準で評価した。各評価結果は表 1 に示す。

符号の説明

- [0150] 10, 60 フィルム
11 樹脂
12 クエン酸エステル
15 溶剤
20, 70 フィルム製造設備

- 2 1 ドープ
- 2 2, 7 2 ドープ調製装置
- 2 3, 7 3 フィルム製造装置
- 2 6 ミキシングタンク
- 2 7, 3 2 ポンプ
- 2 8 フィルタ
- 3 1 貯留タンク
- 3 3 配管
- 3 3 a ~ 3 3 c 分岐配管
- 3 6, 7 6 流延ダイ
- 3 6 a, 7 6 a 吐出口
- 3 7, 8 5 流延ユニット
- 3 8 テンタ
- 4 1 ローラ乾燥機
- 4 1 a ローラ
- 4 2 スリッタ
- 4 3 巻取機
- 4 6 ベルト
- 4 7 ローラ
- 4 8 剥取ローラ
- 5 1, 8 6 流延膜
- 5 2 クリップ
- 5 3 送風機
- 5 4 巻き芯
- 6 0 a 第1フィルム面
- 6 0 b 第2フィルム面
- 6 1 フィルム本体
- 6 1 a フィルム本体の一方の表面

- 6 1 b フィルム本体の他方の表面
- 6 2 第1外層
- 6 3 第2外層
- 6 8 マット剤
- 7 5 流延ドープ
- 7 8 基剤ドープ
- 8 0 a, 8 0 b, 8 1 a, 8 1 b 添加配管
- 8 1 第1液
- 8 2 第2液
- 8 3 第3液
- 8 6 a 第1層
- 8 6 b 第2層
- 8 6 c 第3層
- D 1 厚み方向
- D 2 ベルトの走行方向
- P C 流延位置
- P P 剥取位置
- P S 分岐位置

請求の範囲

- [請求項1] 主鎖に芳香族環及び／又はイミド環を有する樹脂であって、ガラス転移点が170℃以上であり、かつ、メチレンクロライドに対して質量パーセント濃度で10%以上溶解する樹脂と、
- カルボキシル残基を有し、かつ、炭素数が3以上5以下の範囲内のアルコール残基を有するクエン酸エステルと、
- メチレンクロライドと、
- 炭素数が1以上3以下の範囲内の1価アルコールと、
- を有するフィルム用樹脂組成物。
- [請求項2] 前記樹脂は、ポリアリレート又はポリイミドである請求項1に記載のフィルム用樹脂組成物。
- [請求項3] 前記クエン酸エステルは、カルボキシル残基量が、0.2以上2.9以下の範囲内である請求項1又は2に記載のフィルム用樹脂組成物。
- [請求項4] 前記クエン酸エステルは、クエン酸イソプロピル、クエン酸ブチル、及びクエン酸ペンチルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む請求項1ないし3のいずれか1項に記載のフィルム用樹脂組成物。
- [請求項5] 前記クエン酸エステルは、前記樹脂100質量部に対して0.01質量部以上10質量部以下の範囲内で含まれる請求項1ないし4のいずれか1項に記載のフィルム用樹脂組成物。
- [請求項6] 前記1価アルコールは、前記メチレンクロライドに対して質量パーセント濃度で10%以下の割合で含まれる請求項1ないし5のいずれか1項に記載のフィルム用樹脂組成物。
- [請求項7] 表面被覆率が0.005以上0.120以下の範囲内で、トリメチルシリル基により修飾されているシリカを含む請求項1ないし6のいずれか1項に記載のフィルム用樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項1ないし7のいずれか1項に記載のフィルム用樹脂組成物からなるドープを、金属製の支持体に流延することにより流延膜を形成

する流延工程と、

前記流延膜を前記支持体から剥がすことによりフィルムを形成する剥離工程と、

前記フィルムを乾燥する乾燥工程と、
を有するフィルムの製造方法。

[請求項9] 前記流延工程は、走行する前記支持体に前記ドープを連続的に流延し、

前記剥離工程は、前記流延膜を前記支持体から連続的に剥がす請求項8に記載のフィルムの製造方法。

[請求項10] 前記メチレンクロライドに前記1価アルコールを添加する溶媒調整工程を有する請求項8又は9に記載のフィルムの製造方法。

[請求項11] 前記流延工程は、前記樹脂及び前記クエン酸エステルを含有する第1液と前記樹脂とシリカとを含有する第2液とを前記ドープとして用い、前記支持体に接する状態に前記第1液で形成された第1層と、前記第1層に重なる状態に前記第2液で形成された第2層とを備える流延膜を形成する請求項8ないし10のいずれか1項に記載のフィルムの製造方法。

[請求項12] 前記シリカは、表面被覆率が0.005以上0.120以下の範囲内であり、かつ、トリメチルシリル基により修飾されている請求項11に記載のフィルムの製造方法。

[請求項13] 主鎖に芳香族環及び／又はイミド環を有する樹脂であって、ガラス転移点が170℃以上であり、メチレンクロライドに対して質量パーセント濃度で10%以上溶解する樹脂と、

カルボキシル残基を有し、かつ、炭素数が3以上5以下の範囲内のアルコール残基を有するクエン酸エステルと、

炭素数が1以上3以下の範囲内の1価アルコールと、
を有するフィルム。

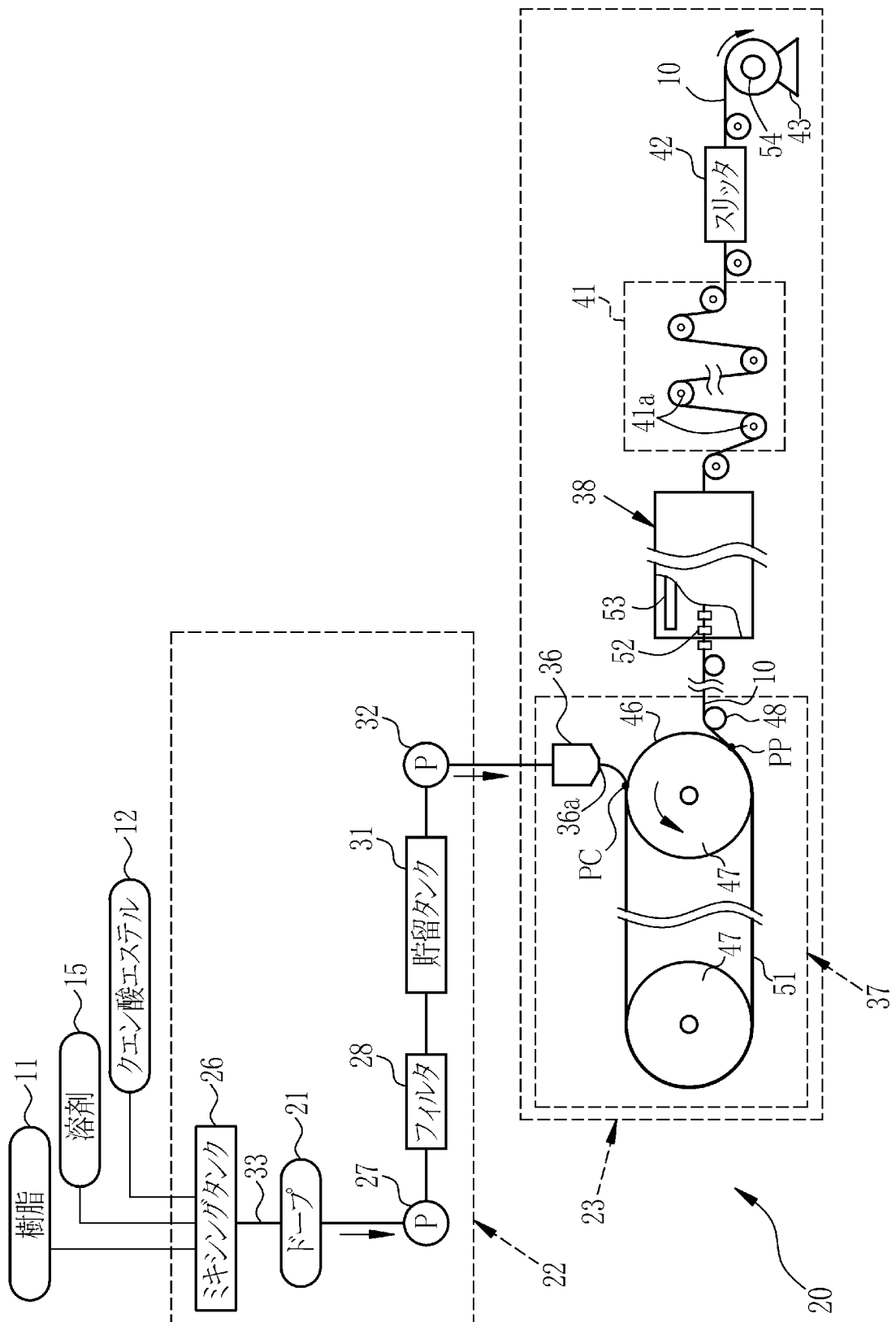
[請求項14] 前記樹脂は、ポリアリレート又はポリイミドである請求項13に記

載のフィルム。

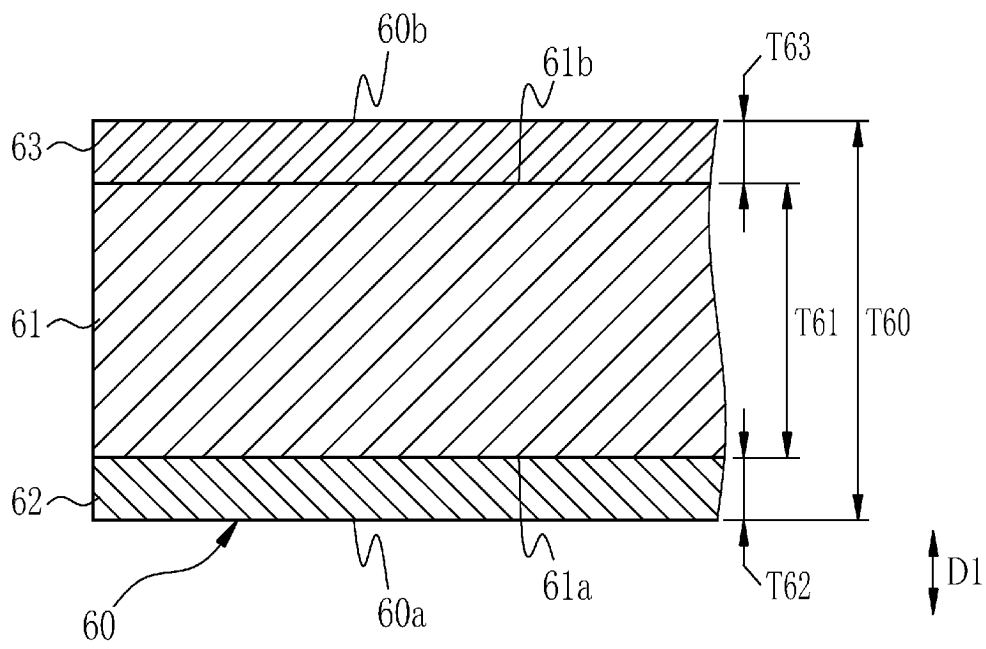
[請求項15] フィルムの少なくとも片面において、表面から $0.2\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の範囲内に、表面被覆率が 0.005 以上 0.120 以下の範囲内で、トリメチルシリル基により修飾されているシリカを有する請求項13又は14に記載のフィルム。

[請求項16] 乾燥後の厚みが、 $10\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下の範囲内である請求項13ないし15のいずれか1項に記載のフィルム。

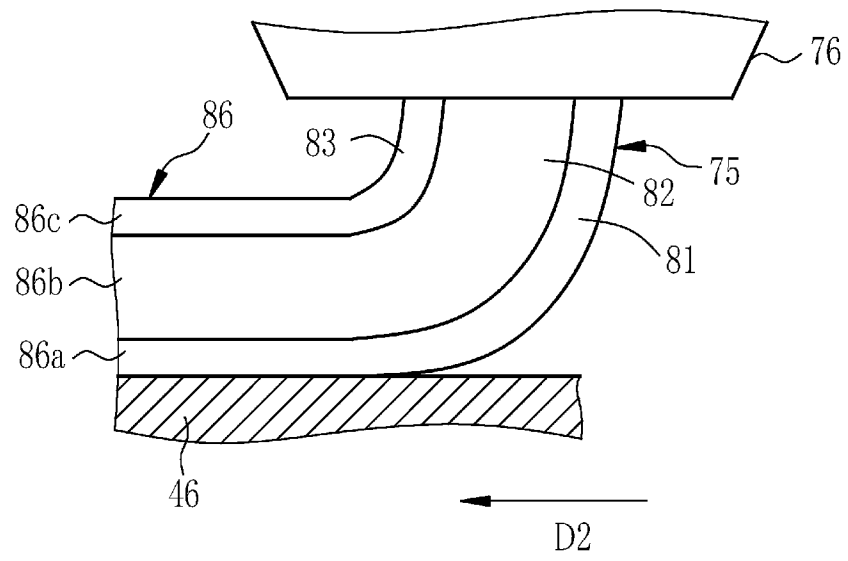
[図1]



[図2]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/006595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08K 5/05(2006.01)i; C08K 5/11(2006.01)i; C08K 9/06(2006.01)i; C08L 67/03(2006.01)i; C08L 101/02(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i

FI: C08L101/02; C08K5/11; C08K5/05; C08K3/36; C08K9/06; C08L79/08; C08L67/03; C08J5/18 CFG

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)

C08K5/05; C08K5/11; C08K9/06; C08L67/03; C08L101/02; C08L79/08; C08J5/18; C08K3/36

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/147997 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) 10.12.2009 (2009-12-10)	1-16
A	JP 2018-65259 A (KONICA MINOLTA, INC.) 26.04.2018 (2018-04-26)	1-16
A	JP 2017-187617 A (KONICA MINOLTA, INC.) 12.10.2017 (2017-10-12)	1-16
A	JP 2013-185128 A (FUJIFILM CORPORATION) 19.09.2013 (2013-09-19)	1-16
P, A	JP 2019-65103 A (FUJIFILM CORPORATION) 25.04.2019 (2019-04-25)	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

"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
23 April 2020 (23.04.2020)

Date of mailing of the international search report
12 May 2020 (12.05.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
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/JP2020/006595

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2009/147997 A1	10 Dec. 2009	JP 2009-290165 A JP 2009-290166 A TW 201006903 A	
JP 2018-65259 A	26 Apr. 2018	(Family: none)	
JP 2017-187617 A	12 Oct. 2017	(Family: none)	
JP 2013-185128 A	19 Sep. 2013	US 2013/0234360 A1 KR 10-2013-0103368 A CN 103304829 A TW 201336904 A	
JP 2019-65103 A	25 Apr. 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08K 5/05(2006.01)i; C08K 5/11(2006.01)i; C08K 9/06(2006.01)i; C08L 67/03(2006.01)i; C08L 101/02(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i FI: C08L101/02; C08K5/11; C08K5/05; C08K3/36; C08K9/06; C08L79/08; C08L67/03; C08J5/18 CFG														
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）） C08K5/05; C08K5/11; C08K9/06; C08L67/03; C08L101/02; C08L79/08; C08J5/18; C08K3/36														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2020年													
日本国実用新案登録公報	1996-2020年													
日本国登録実用新案公報	1994-2020年													
国際調査で利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） CAplus/REGISTRY (STN)														
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												
A	WO 2009/147997 A1 (新日鐵化学株式会社) 10.12.2009 (2009-12-10)	1-16												
A	JP 2018-65259 A (コニカミノルタ株式会社) 26.04.2018 (2018-04-26)	1-16												
A	JP 2017-187617 A (コニカミノルタ株式会社) 12.10.2017 (2017-10-12)	1-16												
A	JP 2013-185128 A (富士フイルム株式会社) 19.09.2013 (2013-09-19)	1-16												
P, A	JP 2019-65103 A (富士フイルム株式会社) 25.04.2019 (2019-04-25)	1-16												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 23.04.2020	国際調査報告の発送日 12.05.2020													
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） 松元 洋 4J 4166 電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

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/JP2020/006595

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2009/147997	A1	10.12.2009	JP	2009-290165	A	
				JP	2009-290166	A	
				TW	201006903	A	
JP	2018-65259	A	26.04.2018	(ファミリーなし)			
JP	2017-187617	A	12.10.2017	(ファミリーなし)			
JP	2013-185128	A	19.09.2013	US	2013/0234360	A1	
				KR	10-2013-0103368	A	
				CN	103304829	A	
				TW	201336904	A	
JP	2019-65103	A	25.04.2019	(ファミリーなし)			