(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118339219 A
(43)申请公布日 2024.07.12

(21)申请号 202280079529.X
(22)申请日 2022.11.25
(30)优先权数据
2021-196275 2021.12.02 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.05.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/043504 2022.11.25
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/100757 JA 2023.06.08
(71)申请人 尤尼吉可株式会社
地址 日本
(72)发明人 山根周平 冈部贵史
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
专利代理师 李书慧
(51)Int.Cl.
C08J 5/18(2006.01)
C09D 5/00(2006.01)
C09D 201/00(2006.01)
G09F 9/30(2006.01)
G09F 9/33(2006.01)

权利要求书1页 说明书17页

(54)发明名称

热塑性树脂膜

(57)摘要

一种热塑性树脂膜,其特征在于,是雾度为13%以下的热塑性树脂膜,利用环刚度试验机测定的在膜面的至少一个方向的环刚度值为140mN/cm以上。

CN 118339219 A

1.一种热塑性树脂膜,其特征在于,是雾度为13%以下的热塑性树脂膜,利用环刚度试验机测定的在膜面的至少一个方向的环刚度值为140mN/cm以上。

2.根据权利要求1所述的热塑性树脂膜,其特征在于,厚度为40μm以上。

3.根据权利要求1或2所述的热塑性树脂膜,其特征在于,构成热塑性树脂膜的热塑性树脂的玻璃化转变温度为60℃以上。

4.根据权利要求1~3中任一项所述的热塑性树脂膜,其特征在于,表层的结晶度为0.1以上。

5.根据权利要求1~4中任一项所述的热塑性树脂膜,其特征在于,热塑性树脂为半芳香族聚酰胺。

6.根据权利要求1~5中任一项所述的热塑性树脂膜,其特征在于,在利用折叠式弯曲试验机实施的弯折试验中,产生破裂的试验次数为40万次以上。

7.根据权利要求1~6中任一项所述的热塑性树脂膜,其特征在于,含有0.01~0.4质量%的微粒。

8.根据权利要求1~7中任一项所述的热塑性树脂膜,其特征在于,基于JIS K7125测定的动摩擦系数为0.8以下。

9.一种层叠体,是在权利要求1~8中任一项所述的热塑性树脂膜的至少单面层叠易粘接层而成的。

10.一种LED安装基板,使用了权利要求9所述的层叠体。

11.一种柔性LED显示器,使用了权利要求10所述的LED安装基板。

12.一种热塑性树脂膜的制造方法,其特征在于,用于制造权利要求1~8中任一项所述的热塑性树脂膜,

包括对热塑性树脂的未拉伸膜进行双轴拉伸后进行冷却处理的工序。

热塑性树脂膜

技术领域

[0001] 本发明涉及透明性、耐弯曲性优异、并且作为支承基板具有充分的弯曲刚性的热塑性树脂膜。

背景技术

[0002] 以往,在将有机EL显示器或LED元件作为背光光源的液晶显示器等图像显示装置中,作为安装LED元件的基板,一直使用玻璃。但是,近年来,玻璃基板的伴随上述装置的大画面化的重量增大、伴随薄膜化的破损等问题越来越严重。

[0003] 因此,要求采用更轻型且柔软、同时成型加工也容易的塑料基板。柔软的塑料基板可实现能弯曲或卷曲收纳的柔性显示器,预见今后会扩大普及。

[0004] 另外,在近年来的LED显示器的广泛普及中,例如底发光方式等使光透射基板侧的形式的显示器的需求增加,因此对LED安装基板也要求透明性。

[0005] 在专利文献1中公开了一种可适合在柔性的图像显示装置中使用的耐弯曲性优异的热塑性树脂膜。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2019-099626号公报

发明内容

[0009] 然而,专利文献1中公开的热塑性树脂膜的耐弯曲性虽优异,但有弯曲刚性不充分的情况,在搭载有LED元件的图像显示装置中,有时装置整体不笔直而弯曲变形,损害作为图像显示装置的美观性。

[0010] 本发明的课题在于提供一种作为光学膜具有充分优异的透明性且作为支承基板具有充分的弯曲刚性的膜。

[0011] 本发明人等为了解决上述课题反复进行了深入研究,结果发现通过控制膜制造时的拉伸倍率、温度等条件而制造的热塑性树脂膜能够解决上述课题,从而完成了本发明。

[0012] 即,本发明的主旨如下所述。

[0013] 本发明的雾度为13%以下的热塑性树脂膜,其特征在于,利用环刚度试验机测定的在膜面的至少一个方向的环刚度值为140mN/cm以上。

[0014] 根据本发明的热塑性树脂膜,厚度优选为40μm以上。

[0015] 根据本发明的热塑性树脂膜,构成热塑性树脂膜的热塑性树脂的玻璃化转变温度优选为60℃以上。

[0016] 根据本发明的热塑性树脂膜,表层的结晶度优选为0.1以上。

[0017] 根据本发明的热塑性树脂膜,热塑性树脂优选为半芳香族聚酰胺。

[0018] 根据本发明的热塑性树脂膜,在利用折叠式弯曲试验机实施的弯折试验中,产生破裂的试验次数优选为40万次以上。

[0019] 根据本发明的热塑性树脂膜,优选含有0.01～0.4质量%的微粒。

[0020] 根据本发明的热塑性树脂膜,基于JIS K7125测定的动摩擦系数优选为0.8以下。

[0021] 本发明的层叠体是在上述的热塑性树脂膜的至少单面层叠易粘接层而成的。

[0022] 本发明的LED安装基板使用上述层叠体。

[0023] 本发明的柔性LED显示器使用上述的LED安装基板。

[0024] 本发明的热塑性树脂膜的制造方法包括在对热塑性树脂的未拉伸膜进行双轴拉伸后进行冷却处理的工序。

[0025] 本发明的热塑性树脂膜因作为光学膜具有充分的透明性且作为支承基板具有充分的弯曲刚性,所以可适用作柔性LED显示器的LED安装基板、有机EL等的光学基板、柔性印刷配线板、柔性扁平电缆等的电子基板材料、柔性印刷配线用覆盖膜等。

具体实施方式

[0026] 本发明的热塑性树脂膜的特征在于,是雾度为13%以下的热塑性树脂膜,利用环刚度试验机(Loop Stiffness Tester)测定的在膜面的至少一个方向的环刚度值为140mN/cm以上。

[0027] ＜热塑性树脂＞

[0028] 构成本发明的膜的树脂必须为热塑性树脂。通过为热塑性树脂膜,从而膜的成型容易,另外,能够提高对弯曲的耐久性。

[0029] 构成膜的热塑性树脂优选为聚酰胺树脂,更优选为半芳香族聚酰胺树脂。半芳香族聚酰胺是使芳香族二羧酸成分(例如,对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二甲酸)与脂肪族二胺成分缩聚而成的。

[0030] 构成半芳香族聚酰胺树脂的芳香族二羧酸成分优选含有60摩尔%以上的对苯二甲酸,更优选含有70摩尔%以上的对苯二甲酸,进一步优选含有85摩尔%以上的对苯二甲酸。对苯二甲酸的含量低于60摩尔%时,得到的膜有时耐热性、低吸水性下降。

[0031] 作为除对苯二甲酸以外的芳香族二羧酸成分,例如,可举出间苯二甲酸、萘二甲酸(1,2-体、1,3-体、1,4-体、1,5-体、1,6-体、1,7-体、1,8-体、2,3-体、2,6-体、2,7-体)。

[0032] 在不损害本发明的效果的范围内,半芳香族聚酰胺可以含有除芳香族二羧酸成分以外的二羧酸成分作为二羧酸成分。作为其它的二羧酸,例如,可举出草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、十二烷二酸、十四烷二酸、十八烷二酸等脂肪族二羧酸。

[0033] 脂肪族二胺成分优选含有碳原子数6～12的脂肪族二胺作为主成分,更优选含有碳原子数9～12的脂肪族二胺作为主成分,进一步优选含有碳原子数9或10的脂肪族二胺作为主成分。

[0034] 脂肪族二胺成分中的碳原子数6～12的脂肪族二胺的含量优选为60摩尔%以上,更优选为75摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上。如果碳原子数6～12的脂肪族二胺的含量为60摩尔%以上,则得到的膜能够兼具耐热性和生产率。碳原子数6～12的脂肪族二胺可以单独使用1种,也可以并用2种以上。应予说明,并用2种以上时,含量为它们的合计。

[0035] 作为碳原子数为6～12的脂肪族二胺,可举出1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺的直链状脂肪族二胺,2-甲基-1,8-辛二胺、4-甲基-1,8-辛二胺、5-甲基-1,9-壬二胺、2,2,4-/2,4,4-三甲基-1,

6-己二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、2-甲基-1,6-己二胺、2-甲基-1,7-庚二胺等支链状脂肪族二胺。

[0036] 作为除碳原子数为6～12的脂肪族二胺以外的脂肪族二胺,可举出1,4-丁二胺、1,5-戊二胺等直链状脂肪族二胺。

[0037] 在不损害本发明的效果的范围内,半芳香族聚酰胺可以含有除脂肪族二胺成分以外的二胺成分作为二胺成分。作为其它的二胺成分,例如,可举出异佛尔酮二胺、降冰片烷二甲胺、三环癸烷二甲胺等脂环式二胺,间二甲苯二胺、对二甲苯二胺、间苯二甲胺、对苯二甲胺等芳香族二胺。

[0038] 在不损害本发明的效果的范围内,半芳香族聚酰胺可使ε-己内酰胺、ζ-庚内酰胺、η-辛内酰胺、ω-月桂内酰胺等内酰胺类共聚。

[0039] 构成半芳香族聚酰胺的单体的种类和共聚比率优选以得到的半芳香族聚酰胺的熔点(Tm)成为270～350℃的范围的方式选择。如果半芳香族聚酰胺的Tm为上述范围,则能够高效地抑制在膜加工时的热分解。如果Tm小于270℃,则得到的膜有时耐热性不充分。另一方面,如果Tm超过350℃,则有时在膜制造时发生热分解。

[0040] 半芳香族聚酰胺的特性粘度优选为0.8～2.0dL/g,更优选为0.9～1.8dL/g。如果半芳香族聚酰胺的特性粘度为0.8dL/g以上,则能够制作机械强度优异的膜,但如果超过2.0dL/g,则难以生产膜。

[0041] 半芳香族聚酰胺可以包含聚合催化剂、封端剂。作为封端剂,例如,可举出乙酸、月桂酸、苯甲酸、辛胺、环己胺、苯胺。另外,作为聚合催化剂,例如,可举出磷酸、亚磷酸、次磷酸或者它们的盐等。

[0042] ＜热塑性树脂膜＞

[0043] 本发明的热塑性树脂膜在膜面的至少一个方向的环刚度值必须为140mN/cm以上,优选为145mN/cm以上,更优选为150mN/cm以上。通过使热塑性树脂膜的环刚度值为140mN/cm以上,从而作为支承基板具有充分的膜的弯曲刚性,在作为LED安装基板使用的图像显示装置中,美观性优异。

[0044] 另外,对本发明的热塑性树脂膜基于JIS K7105所测定的雾度必须为13％以下,优选为10％以下,更优选为5％以下。如果热塑性树脂膜的雾度超过13％,则视认性差。通过使热塑性树脂膜的雾度为13％以下,从而视认性优异,例如,用作底发光方式的显示器中的基板时,可以使LED元件等的光源通过基板而充分导出。并且,即便在显示器大型化、高精细化且像素数增加、开口率下降的情况下,也能够在保持实用的光导出效率的状态下用作基板材料。另一方面,如果为顶发光方式,则能够进一步提高光导出效率。

[0045] 本发明的热塑性树脂膜的厚度优选为40μm以上,更优选为45μm以上,进一步优选为70μm以上,特别优选为75μm以上。通过使热塑性树脂膜的厚度为40μm以上,能够防止搭载LED元件时的层叠体整体的挠曲。抑制这样的层叠体的挠曲不仅确保单纯作为基板材料的平面性,而且在构成显示器时,能够使光导出效率均匀化,并且能够使大型显示器的画面明亮且没有不均。

[0046] 另外,热塑性树脂膜的厚度优选为200μm以下,更优选为160μm以下,进一步优选为90μm以下。通过使热塑性树脂膜的厚度为200μm以下,从而卷对卷中的加工操作变得容易,并且在用于图像显示装置时,能够抑制图像显示装置整体的厚度增加。

[0047] 构成本发明的热塑性树脂膜的热塑性树脂的玻璃化转变温度优选为60℃以上,更优选为100℃以上。通过使热塑性树脂膜的玻璃化转变温度为60℃以上,能够承受制作LED安装基板时的加工温度,并且能够防止因LED光源的发热所致的热膨胀、变形。此外,在构成显示器时,能够确保长期耐久性,提高保持品质的可靠性,另外,与上述抑制挠曲相关,能够使光导出效率均匀化,并且能够使大型显示器的画面明亮且没有不均。

[0048] 本发明的热塑性树脂膜的表层利用红外光谱法得到的结晶度优选为0.1以上,更优选为0.15以上,进一步优选为0.2以上。如果表层的结晶度小于0.1,则有时热塑性树脂膜的弯曲刚性变低,使用该膜的LED安装基板的美观性不足。

[0049] 另一方面,热塑性树脂膜的表层的结晶度优选为0.4以下,更优选为0.3以下,进一步优选为0.25以下。如果表层的结晶度超过0.4,则有时热塑性树脂膜的雾度变高,视认性差。

[0050] 应予说明,本发明的结晶度是通过红外光谱ATR法使用金刚石棱镜测定而求出的。即,在得到的红外光谱中,在处于1100～1250cm^{-1}的范围内的峰中,将存在于低波长侧的峰面积设为P1(来自结晶化的峰),将存在于高波长侧的峰面积设为P2(来自非晶部分的峰),将由P1/(P1+P2)求出的面积比作为结晶度。

[0051] 本发明的热塑性树脂膜在用折叠式(Clamshell-type)弯曲试验机实施的弯折试验中,产生破裂的试验次数优选为40万次以上,更优选为45万次以上,进一步优选为50万次以上。通过使热塑性树脂膜的产生破裂的试验次数为40万次以上,从而可承受应用于可折叠显示器等时的长期使用。

[0052] 本发明的热塑性树脂膜基于JIS K7125所测定的动摩擦系数优选为0.8以下,更优选为0.7以下,进一步优选为0.5以下。通过使热塑性树脂膜的动摩擦系数为0.8以下,从而能够有效地抑制辊搬运时在辊与膜之间产生的擦伤等加工时产生的损伤。

[0053] 本发明的热塑性树脂膜在250℃×5分钟条件下所测定的膜的长度方向的热收缩率S_{MD}和宽度方向的热收缩率S_{TD}分别优选为-1.0～1.5%,更优选为-0.8～1.3%,进一步优选为-0.6～1.0%。通过使热塑性树脂膜的热收缩率为1.5%以下,从而尺寸稳定性提高,耐热性优异。另一方面,如果热塑性树脂膜的热收缩率超过1.5%,则在高温下加工时,尺寸变化大,因此有时产生加工故障。

[0054] 本发明的热塑性树脂膜基于JIS K7127所测定的长度方向的拉伸强度优选为110MPa以上,更优选为130MPa以上,进一步优选为140MPa以上。另外,宽度方向的拉伸强度优选为200MPa以上,更优选为220MPa以上,进一步优选为230MPa以上。通过使热塑性树脂膜的拉伸强度为上述范围内,从而在成型、加工时不易发生破裂等。

[0055] 对于本发明的热塑性树脂膜,为了进一步提高其各特性,在不损害作为膜的各特性的范围内,根据需要,可以含有:润滑剂、钛等颜料或染料等着色剂、着色防止剂、热稳定剂、受阻酚、磷酸酯或亚磷酸酯等抗氧化剂、苯并三唑系化合物等耐候性改善剂、溴系或磷系的阻燃剂、增塑剂、脱模剂、滑石等强化剂、改性剂、抗静电剂、紫外线吸收剂、防雾剂、各种聚合物树脂等添加剂。

[0056] 作为使润滑性良好的润滑剂,例如,可举出二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、碳酸钙、高岭土、硫酸钡等无机系粒子。另外,作为有机系粒子,例如,可举出丙烯酸系树脂粒子、三聚氰胺树脂粒子、有机硅树脂粒子、交联聚苯乙烯粒子等。其中,从在基材膜中的分散性、操

作良好的观点考虑,优选二氧化硅粒子、丙烯酸系树脂粒子。

[0057] 从润滑性和弯曲刚性的观点考虑,本发明的热塑性树脂膜优选含有作为润滑剂的微粒。热塑性树脂膜中的微粒的含量优选为0.01～0.4质量%,更优选为0.05～0.3质量%,进一步优选为0.1～0.3质量%。

[0058] 从膜的润滑性的观点考虑,优选微粒的平均粒径大,优选为0.010μm以上,更优选为0.5μm以上,进一步优选为1.0μm以上。

[0059] 另一方面,从膜的透明性、弯曲刚性的观点考虑,优选平均粒径小,优选为5.0μm以下,更优选为4.0μm以下,进一步优选为3.0μm以下。如果微粒的平均粒径小,则在与构成膜的树脂之间产生的空隙变小,因此热塑性树脂膜的透明性、弯曲刚性优异。另外,粒径小,则微粒不易滑落,故而优选。

[0060] 本发明的热塑性树脂膜可以并用2种以上的平均粒径不同的微粒,通过并用,能够调整润滑性、透明性、弯曲刚性的平衡。

[0061] 作为使热塑性树脂膜中含有上述添加剂的方法,可以使用各种方法。作为其代表方法,可举出如上所述的方法。

[0062] (A)在热塑性树脂的聚合时进行添加的方法

[0063] (B)直接添加到热塑性树脂中,准备经熔融混炼的颗粒的母粒法

[0064] (C)在膜制膜时直接添加到热塑性树脂中,用挤出机进行熔融混炼的方法

[0065] (D)在膜制膜时直接添加到挤出机中进行熔融混炼的方法

[0066] <热塑性树脂膜的制造方法>

[0067] 本发明的热塑性树脂膜例如可以通过控制膜拉伸时的倍率、其后的温度等制造条件而提高膜的结晶度的方法来制造。

[0068] (热塑性树脂)

[0069] 作为用于制造热塑性树脂膜的热塑性树脂,可优选使用市售品。作为这样的市售品,例如,在半芳香族聚酰胺树脂中,可举出KURARAY公司制“Genestar(注册商标)”、尤尼吉可公司制“XecoT(注册商标)”、三菱工程塑料公司制“Reny(注册商标)”、三井化学公司制“Arlen(注册商标)”、BASF公司制“Ultramid(注册商标)”等,作为聚酰胺6树脂、可举出三菱树脂公司制“NOVAMID1022(注册商标)”、尤尼吉可公司制“A1030BRF(注册商标)”等。

[0070] 另外,半芳香族聚酰胺可以使用作为制造结晶性聚酰胺的方法已知的方法来制造。例如,可举出:以酰氯和二胺成分为原料的溶液聚合法或界面聚合法(A法);或者以二羧酸成分和二胺成分为原料制作低聚物,通过熔融聚合或固相聚合使该低聚物高分子量化的方法(B法);以二羧酸成分和二胺成分为原料而生成盐和低聚物的粉碎混合物并对其进行固相聚合的方法(C法);以二羧酸成分和二胺成分为原料而生成盐并对其进行固相聚合的方法(D法)等。其中,优选C法和D法,更优选D法。C法和D法与B法相比,能够在低温下生成盐和低聚物的粉碎混合物或盐,另外,在盐和低聚物的粉碎混合物或盐的生成时不需要大量的水。因此,能够减少凝胶状体的产生,能够减少鱼眼。

[0071] 在B法中,例如,可以通过将一次性混合二胺成分、二羧酸成分和聚合催化剂而制备的尼龙盐在200～250℃的温度下进行加热聚合而获得低聚物。低聚物的特性粘度优选为0.1～0.6dL/g。通过使低聚物的特性粘度为该范围,具有如下的优点:在接下来的固相聚合或熔融聚合中,不会发生二羧酸成分中的羧基与二胺成分中的氨基的摩尔平衡的失衡,能

够加快聚合速度。如果低聚物的特性粘度低于0.1dL/g,则聚合时间变长,有时生产率差。另一方面,如果超过0.6dL/g,则有时得到的半芳香族聚酰胺着色。

[0072] 低聚物的固相聚合优选在减压下或非活性气体流通下进行。

[0073] 另外,固相聚合的温度优选为200～280℃。通过使固相聚合的温度为该范围,能够抑制得到的半芳香族聚酰胺的着色、凝胶化。如果固相聚合的温度低于200℃,则聚合时间变长,因此有时生产率差。另一方面,如果超过280℃,则有时在得到的半芳香族聚酰胺中发现着色、凝胶化。

[0074] 低聚物的熔融聚合优选在350℃以下的温度进行。如果聚合温度超过350℃,则有时促进半芳香族聚酰胺的分解或热劣化。因此,由这样的半芳香族聚酰胺得到的膜有时强度或外观差。应予说明,上述的熔融聚合中,也包括使用熔融挤出机的熔融聚合。

[0075] 在C法中,例如,对由熔融状态的脂肪族二胺和固体的芳香族二羧酸构成的悬浮液进行搅拌混合而得到混合液。然后,在该混合液中,在低于最终生成的半芳香族聚酰胺的熔点的温度下,进行由芳香族二羧酸与脂肪族二胺的反应生成盐的反应以及基于所生成的盐的聚合生成低聚物的反应,从而得到盐和低聚物的混合物。该情况下,可以一边进行反应一边进行粉碎,也可以在反应后暂时取出后进行粉碎。然后,使得到的反应产物在低于最终生成的半芳香族聚酰胺的熔点的温度下进行固相聚合,高分子量化至规定的分子量,得到半芳香族聚酰胺。固相聚合优选以聚合温度180～270℃、反应时间0.5～10小时、在氮气等非活性气体气流中进行。

[0076] 在D法中,例如,将芳香族二羧酸粉末预先加热至脂肪族二胺的熔点以上且芳香族二羧酸的熔点以下的温度,在该温度的芳香族二羧酸粉末中,以保持芳香族二羧酸的粉末的状态、即实质上不含有水的方式,添加脂肪族二胺而制作盐。然后,使得到的盐在低于最终生成的半芳香族聚酰胺的熔点的温度下进行固相聚合,高分子量化至规定的分子量,得到半芳香族聚酰胺。固相聚合优选以聚合温度180～270℃、反应时间0.5～10小时、在氮气等非活性气体气流中进行。

[0077] 半芳香族聚酰胺膜的原料可以为使上述新原料彼此混合而成的原料,另外,可以为制造半芳香族聚酰胺膜时生成的非标准膜、作为边角料产生的废料混合物、在该废料混合物中加入新原料而制备的原料。这些混合可以通过用公知的装置进行干混的方法、使用单轴或双轴的挤出机进行熔融混炼、混合的混入法等公知的方法进行。

[0078] (挤出)

[0079] 在制造本发明的热塑性树脂膜的方法中,双轴拉伸工序中使用的热塑性树脂的未拉伸膜可以通过下述方式制造:将热塑性树脂在挤出机内以280～340℃的温度熔融混合3～15分钟后,使其通过T型模头而挤出成片状,使该片状物密合于调温至30～40℃的冷却辊上进行冷却。

[0080] (拉伸)

[0081] 在制造本发明的热塑性树脂膜的方法中,对未拉伸膜进行双轴拉伸,通过拉伸使热塑性树脂进行取向结晶化。

[0082] 拉伸方法没有特别限定,可以使用平膜式逐次双轴拉伸法、平膜式同时双轴拉伸法、管膜法等。其中,从可获得厚度精度良好的膜的角度出发,最优选平膜式逐次双轴拉伸法、平膜式同时双轴拉伸法。

[0083] 作为用于采用平膜式同时双轴拉伸法的拉伸装置,例如,可举出螺杆式拉幅机、缩放式拉幅机、线性马达驱动夹具式拉幅机。

[0084] 拉伸倍率在长度方向优选为2.0～3.5倍,在宽度方向优选为2.0～4.0倍,在长度方向更优选为2.0～3.0倍,在宽度方向更优选为2.0～3.5倍。

[0085] 如果长度方向的拉伸倍率超过3.5倍,则得到的拉伸膜过度进行结晶化,有时宽度方向的拉伸性下降。另外即便在能够进行宽度方向的拉伸的情况下,有时得到的拉伸膜也容易引起拉伸不均,厚度精度下降,或者长度方向的拉伸强度下降,透明性下降。

[0086] 另一方面,如果宽度方向的拉伸倍率超过4.0倍,则有时透明性下降,热收缩率变高,尺寸稳定性下降,进而拉伸强度下降。

[0087] 如果长度方向和宽度方向的拉伸倍率均小于2.0倍,则有时得到的拉伸膜的环刚度值或拉伸强度下降,另外,容易引起拉伸不均,产生厚度不均,或者平面性下降。

[0088] 对于拉伸速度,优选长度方向和宽度方向的拉伸变形速度均超过400%/分钟,更优选为800～12000%/分钟,进一步优选为1200～6000%/分钟。如果变形速度为400%/分钟以下,则有时在拉伸的中途结晶生长,膜破裂,相反如果变形速度过快,则有时未拉伸膜无法追随变形而发生破裂。

[0089] 拉伸温度优选为热塑性树脂的玻璃化转变温度(Tg)以上,更优选超过Tg且为(Tg+50℃)以下。如果拉伸温度低于Tg,则膜容易破裂,无法进行稳定的制造,相反如果超过(Tg+50℃),则有时膜产生拉伸不均。

[0090] (热固定)

[0091] 热塑性树脂膜优选在进行上述拉伸后,在用拉伸时使用的夹具把持膜的状态下进行热固定处理。通过进行热固定处理,得到的膜能够在不发生受热不均的情况下减少热收缩率。热固定处理温度优选为260～280℃,更优选为263～278℃,进一步优选为265～275℃。如果热固定处理温度低于260℃,则得到的膜的热收缩率变高。如果热固定处理温度超过280℃,则得到的膜的拉伸强度下降,容易发生由受热皱褶所致的外观不良,根据情况在热固定处理时发生破裂,难以得到双轴拉伸膜。

[0092] 作为热固定处理方法,例如,可举出吹热风的方法、照射红外线的方法、照射微波的方法等公知的方法。其中,从能够均匀且高精度地加热的角度出发,优选吹热风的方法。

[0093] (弛缓)

[0094] 对进行过热固定处理后的膜在被夹具把持的状态下以与热固定处理温度相同的温度进行弛缓处理。通过进行弛缓处理,从而热收缩率减少,能够得到尺寸稳定性提高的膜。弛缓率在长度方向优选为10.0%以下,在宽度方向优选为1.0～12.0%。如果长度方向的弛缓率超过10.0%,则有时膜出现松弛。

[0095] (冷却)

[0096] 作为适合制造本发明的热塑性树脂膜的方法之一,可举出下述方法:对进行过热固定处理后的膜、或者进行热弛缓处理时进行过热弛缓处理后的膜在被夹具把持的状态下以低于上述热固定处理或热弛缓处理的温度的温度进行冷却处理。通过进行冷却处理,能够防止温度从热固定处理或热弛缓处理的高温急剧下降到室温(快速冷却),能够提高得到的热塑性树脂膜的结晶度,提高弯曲刚性。

[0097] 即,本申请发明的热塑性树脂膜的制造方法必须包括在对热塑性树脂的未拉伸膜

进行双轴拉伸后进行冷却处理的工序。

[0098] 冷却处理温度优选为110℃以上,更优选为120℃以上。另一方面,冷却处理温度优选为150℃以下,更优选为140℃以下。冷却处理温度超过150℃时,冷却处理温度与室温的温度差变大,在其后的工序中快速冷却至室温。其结果,无法充分提高得到的热塑性树脂膜的结晶度。

[0099] 即,通过将本发明的热塑性树脂膜在上述规定的冷却处理温度下保持一定时间,容易使本发明的热塑性树脂膜的结晶度成为优选的值。保持时间优选为0.5～25秒,更优选为1～20秒,进一步优选为2～15秒。

[0100] 应予说明,在制造本发明的热塑性树脂膜的装置中,为了防止树脂的滞留,优选对料筒、机筒的熔融部、计量部、单管、过滤器、T型模头等的表面实施减小其表面的粗糙度的处理。作为减小表面的粗糙度的方法,例如,可举出用极性低的物质进行改性的方法。或者可举出在其表面蒸镀氮化硅或类金刚石碳的方法。

[0101] 对得到的热塑性树脂膜可以进行单张处理,也可以通过卷绕于卷绕辊而形成膜卷的形态。从用于各种用途时的生产率的观点考虑,优选为膜卷的形态。制成膜卷时,可以裁切成所需的宽度。

[0102] ＜层叠体＞

[0103] 热塑性树脂膜可以为由1种层构成的单层膜,也可以为层叠2种以上的层而成的多层结构。制成多层结构时,例如在2层结构的膜中,可以使2层中的任意1层含有润滑剂,在3层结构的膜中,可以使3层中位于两表面的层分别含有润滑剂。所含的润滑剂的种类、含量可以分别独立地设计。通过成为这样的多层结构,能够独立地控制热塑性树脂膜的各个面的表面粗糙度。

[0104] 为了与其它材料的粘接性良好,可以对热塑性树脂膜的至少一个表面层叠易粘接层,或者实施电晕处理、等离子体处理、酸处理、火焰处理等。

[0105] 构成易粘接层的树脂没有特别限定,可以使用各种树脂。作为树脂,例如,可举出聚酰胺系树脂、聚氨酯系树脂、聚酯系树脂、丙烯酸系树脂、环氧系树脂等,其中从与各种功能层的粘接性优异的角度出发,优选聚酰胺系树脂、聚酯系树脂、聚氨酯系树脂、丙烯酸系树脂,进一步从耐热性的观点考虑,更优选聚酰胺系树脂、聚氨酯系树脂、丙烯酸系树脂。

[0106] (聚酰胺系树脂)

[0107] 作为构成易粘接层的聚酰胺系树脂,没有特别限定,可举出脂肪族聚酰胺、脂环族聚酰胺、芳香族聚酰胺等。芳香族聚酰胺包含半芳香族聚酰胺、全芳香族聚酰胺(聚芳香酰胺)。应予说明,从提高与用作基材的半芳香族聚酰胺的粘接性的观点考虑,也可以使用同种的半芳香族聚酰胺作为易粘接层。在这些聚酰胺系树脂中,从耐热性与粘接性的平衡优异的观点考虑,优选二聚酸系聚酰胺。另外,为了形成易粘接层,可以使用聚酰胺树脂的水分散体。

[0108] 作为市售的聚酰胺树脂水性分散体,例如,可举出SEPOLSION PA-150、PA-200(住友精化公司制)。

[0109] (聚氨酯系树脂)

[0110] 作为构成易粘接层的聚氨酯系树脂,没有特别限定,可举出聚酯系氨基甲酸酯树脂、聚醚系氨基甲酸酯树脂、聚碳酸酯系氨基甲酸酯树脂等各种氨基甲酸酯系树脂。从提高

基材膜与功能层的密合性、提高在水中的分散性的观点考虑,聚氨酯系树脂可以使具有磺基的化合物或具有羧基的化合物共聚。为了形成易粘接层,可以使用聚氨酯树脂的水分散体。

[0111] 作为市售的聚氨酯树脂水性分散体,例如,可举出HYDRAN系列(DIC公司制)、SUPERFLEX系列(第一工业制药公司制)、TAKELAC系列(三井化学公司制)、Adeka Bontiter系列(ADEKA公司制)、UCOAT(三洋化成工业公司制)等。

[0112] (聚酯系树脂)

[0113] 构成易粘接层的聚酯系树脂没有特别限定,可举出由多元酸成分和多元醇成分构成、通过公知的聚合方法制造的树脂。多元酸成分或多元醇成分可以仅使用1种,也可以并用2种以上。另外,为了形成易粘接层,可以使用聚酯树脂的水分散体。

[0114] 作为市售的聚酯树脂水性分散体,例如,可举出ELITEL KA-5034、KZA-0134、KZA-3556(均为尤尼吉可公司制)、PLASCOAT Z-730、RZ-142(均为互应化学工业公司制)等。

[0115] (丙烯酸系树脂)

[0116] 构成易粘接层的丙烯酸系树脂没有特别限定,是将丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基已酯等作为主成分,使苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈等乙烯基化合物以及作为官能团单体的丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丙烯酰胺、羟甲基丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯等共聚而成的树脂。为了形成易粘接层,可以使用丙烯酸树脂的水性分散体。

[0117] 作为市售的丙烯酸树脂水性分散体,可举出NIKASOL系列(NIPPON CARBIDE公司制)、NANOCRYL系列、LIOCRYL系列(均为TOYOCHEM公司制)、Ultrasol系列(Aica Kogyo公司制)、BONCOAT系列(DIC公司制)等。

[0118] 在本发明的热塑性树脂膜可以层叠金属或其氧化物等无机物、其它种类聚合物、纸、织物、无纺布、木材等。

[0119] <用途>

[0120] 在本发明的热塑性树脂膜的至少单面层叠上述易粘接层而成的层叠体可用于LED安装基板,另外,LED安装基板可用于柔性LED显示器。

[0121] 此外,本发明的热塑性树脂膜由于具有耐热性且尺寸稳定性优异,所以可用于各种电子材料、光学部件、其它的用途。

[0122] 具体而言,可以用作:医药品的包装材料;蒸煮(retort)食品等食品的包装材料;半导体封装等电子部件的包装材料;用于马达、变压器、电缆等的电绝缘材料;用于电容器用途等的电介质材料;盒式录音带、面向数字数据存储的数据保存用磁带、录像带等磁带用材料;太阳能电池基板、液晶板、导电性膜、用于显示设备等的保护板;柔性印刷配线用的基板、柔性扁平电缆等电子基板材料;柔性印刷配线用的覆盖膜、耐热掩蔽用胶带、工业用工程胶带等耐热胶带;耐热条形码标签;耐热反射器;绝缘胶带;各种脱模膜;耐热基膜;照片膜;成型用材料;农业用材料;医疗用材料;土木、建筑用材料;过滤膜等家庭用、产业资材用的膜。

[0123] 此外,本发明的热塑性树脂膜由于上述特性,即耐热性、尺寸稳定性、透明性优异,所以可用于移动设备等中的显示器材料、显示装置等用途。具体而言,可用作液晶、有机EL等各种显示器等中的光学基板、偏振片、相位差板等各种功能材的基材膜、发光元件、显示

装置中的保护、密封膜。

[0124] 实施例

[0125] 以下,通过实施例对本发明进行具体说明。

[0126] 1.评价方法

[0127] (1)热塑性树脂的特性粘度

[0128] 由下式求出在浓硫酸中于30℃在0.05、0.1、0.2、0.4g/dL的各浓度下的树脂的固有粘度(ηinh),用将其外插于浓度0而得的值作为特性粘度[η]。

[0129] ηinh=[ln(t1/t0)]/c

[0130] 〔式中,ηinh表示固有粘度(dL/g),t0表示溶剂的流下时间(秒),t1表示树脂溶液的流下时间(秒),c表示溶液中的树脂的浓度(g/dL)。〕

[0131] (2)热塑性树脂的熔点、玻璃化转变温度

[0132] 使用差示扫描量热仪(PerkinElmer公司制DSC-7),将热塑性树脂在氮气氛下以10℃/分钟从20℃升温至350℃并保持5分钟(第一次扫描)后,以100℃/分钟从350℃冷却至20℃并保持5分钟。进一步以10℃/分钟从20℃再升温至350℃(第二次扫描),将该过程中的玻璃化转变温度作为热塑性树脂的Tg。同样地,将第二次扫描中观测的晶体熔融峰的峰顶温度作为Tm。

[0133] (3)热塑性树脂膜的结晶度

[0134] 使用红外分光光度计(日本分光公司制红外分光光度计FT/IR-6100),对经拉伸而得的热塑性树脂膜的表面和背面进行FT-IR ATR测定。在ATR棱镜为金刚石、入射角为45°、分辨率4cm^{-1}、累积次数128次的条件下测定。结晶度如下求出:在处于1100~1250cm^{-1}的范围的峰中,将存在于低波长侧的峰面积设为P1(来自结晶化的峰),将存在于高波长侧的峰面积设为P2(来自非晶部分的峰),将由P1/(P1+P2)求出的面积比作为结晶度。

[0135] (4)热塑性树脂膜的雾度

[0136] 基于JIS K7105,使用日本电色公司制雾度计(NDH 2000),测定热塑性树脂膜的雾度。

[0137] (5)热塑性树脂膜的动摩擦系数

[0138] 基于JIS K7125,测定热塑性树脂膜的动摩擦系数。

[0139] (6)热塑性树脂膜的热收缩率

[0140] 对热塑性树脂膜的长度方向和宽度方向,分别切下条状的试验片(宽度10mm×长度100mm)。对得到的试验片分别在250℃气氛下处理5分钟后,测定在温度23℃、湿度50%RH下放置2小时后的长度方向的尺寸,由下式求出长度方向的试验片的热收缩率S_{MD}和宽度方向的试验片的热收缩率S_{TD}。

[0141] 热收缩率(%)=[{原长度-处理后长度}/原长度]×100

[0142] (7)热塑性树脂膜的拉伸强度

[0143] 基于JIS K7127,测定热塑性树脂膜的长度方向和宽度方向的拉伸强度。

[0144] (8)热塑性树脂膜的环刚度值

[0145] 将热塑性树脂膜在温度23℃、湿度50%RH环境下调湿1日后,在任意的方向切下试验片(宽度10mm×长度200mm),使用东洋精机株式会公司制环刚度试验机DA,测定环刚度值。在环长为60mm、压碎量为15mm、压缩速度为3.3mm/s的条件下进行测定,将n=5的平均值

作为环刚度值。

[0146] (9)热塑性树脂膜的弹性评价

[0147] 将热塑性树脂膜切成宽度20mm×长度120mm,在切下的试验片的表面用溅射法层叠铜箔而得到金属层叠体。在得到的金属层叠体的金属箔表面形成图案化成配线图案的形状的蚀刻掩模。

[0148] 其后,利用浸渍液除去未被蚀刻掩模覆盖的部位的金属箔,接着用碱性的剥离液除去蚀刻掩模。最后,通过焊接加工在得到的配线图案形状的金属箔上接合LED元件,制作简易的LED安装模组。以试样的前端凸出100mm的方式固定于水平的平台上,测定前端部距平台面的挠曲量,根据下述基准进行弹性评价。实用上优选A～C,更优选A、B,进一步优选A。

[0149] A:25mm以下

[0150] B:大于25mm且为30mm以下

[0151] C:大于30mm且为35mm以下

[0152] D:大于35mm

[0153] (10)耐弯曲性

[0154] 将切成30mm×200mm的试验片在温度20℃、湿度65%RH下充分进行状态调整后,安装于折叠式弯曲试验机(YUASASYSTEM公司制,DR11MR-CS-m型)。在上述气氛下,在弯曲半径1.0mm、弯曲角度0°～180°、试验速度60r/min的条件下分别以n=5实施弯曲试验。试验次数每30万次、35万次、40万次……每5万次取出试验片,通过目视观察来确认是否破裂,破裂的情况下记载此时的试验次数并结束试验。未破裂的情况下继续弯曲试验。在50万次时结束全部的试验,对于未破裂的试验片,根据下述基准通过目视观察分别评价白化、弯曲痕迹,记载最低的评价结果。

[0155] <白化>

[0156] ○:弯曲部未变白。

[0157] △:弯曲部的透明性下降。

[0158] ×:弯曲部变白。

[0159] <弯曲痕迹>

[0160] ○:没有残留弯曲痕迹。

[0161] △:出现弯曲褶皱。

[0162] ×:残留了弯曲痕迹。

[0163] 2.原材料

[0164] (1)热塑性树脂

[0165] 热塑性树脂A:

[0166] 使用通过下述的方法制造的热塑性树脂。

[0167] 将对苯二甲酸(TA)3289质量份、1,9-壬二胺(NDA)2533质量份、2-甲基-1,8-辛二胺(MODA)633质量份、苯甲酸(BA)48.9质量份、次磷酸钠一水合物6.5质量份(相对于上述的聚酰胺原料四者的合计为0.1质量%)和蒸馏水2200质量份放入反应釜中,进行氮置换。这些原料的摩尔比(TA/BA/NDA/MODA)为99/2/80/20。

[0168] 将反应釜的内容物在100℃搅拌30分钟后,用2小时将内部温度升温至210℃。此时,反应釜的内部升压至2.12MPa(22kg/cm^2)。该状态下继续反应1小时后,升温至230℃,其

后在230℃保持温度2小时,缓慢地去除水蒸气,在将压力保持为2.12MPa(22kg/cm^2)下进行反应。接下来,用30分钟使压力下降至0.98MPa(10kg/cm^2),进一步反应1小时,得到预聚物。将其在100℃的温度、减压下干燥12小时后,粉碎至2mm以下的大小。

[0169] 接下来,将粉碎的预聚物在温度230℃、压力13.3Pa(0.1mmHg)的条件下固相聚合10小时而得到聚合物。将其供给到双轴挤出机(日本制钢所公司制TEX44C)中,在料筒温度320℃的条件下进行熔融混炼,然后挤出、冷却、切断,制造热塑性树脂A的颗粒。热塑性树脂A的熔点为290,玻璃化转变温度为125℃,特性粘度为1.17dL/g。

[0170] 热塑性树脂B:

[0171] 使用通过下述的方法制造的热塑性树脂。

[0172] 将对苯二甲酸(TA)489质量份、1,10-癸二胺(DDA)507质量份、苯甲酸(BA)2.8质量份、次磷酸钠一水合物1.0质量份(相对于上述的聚酰胺原料三者的合计为0.1质量%)和蒸馏水1000质量份放入反应釜中,进行氮置换。这些原料的摩尔比(TA/BA/DDA)为99/2/100。

[0173] 在80℃以每分钟28转搅拌反应釜的内容物0.5小时后,升温至230℃。其后,在230℃加热3小时。其后冷却,取出反应产物。

[0174] 将该反应产物粉碎后,在干燥机中,在氮气流下,以220℃加热5小时,进行固相聚合而得到聚合物。将其供给到双轴挤出机(日本制钢所公司制TEX44C)中,在料筒温度320℃的条件下进行熔融混炼,然后挤出、冷却、切断,制造热塑性树脂B的颗粒。热塑性树脂B的熔点为316℃,玻璃化转变温度为150℃,特性粘度为1.24dL/g。

[0175] 热塑性树脂C:

[0176] 聚酰胺6树脂(尤尼吉可公司制,A1030BRF,单体含量1.0%以下,熔点223℃,玻璃化转变温度52℃,特性粘度3.10dL/g)

[0177] 热塑性树脂D:

[0178] 聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂(日本酯公司制,UT-CBR,熔点255℃,玻璃化转变温度78℃,特性粘度0.67dL/g)

[0179] (2)微粒

[0180] 使用通过下述的方法制作的含有2质量%的二氧化硅的母片(M1)~(M13)。

[0181] ·母片(M1)

[0182] 对热塑性树脂A98质量份和二氧化硅As(Tosoh Silica公司制,NIPGEL AZ-204,平均粒径1.7μm)2质量份进行熔融混炼。

[0183] ·母片(M2)

[0184] 对热塑性树脂A98质量份和二氧化硅Bs(Tosoh Silica公司制,NIPGEL AZ-200,平均粒径2.0μm)2质量份进行熔融混炼。

[0185] ·母片(M3)

[0186] 对热塑性树脂A98质量份和二氧化硅Cs(FUJI SILYSIACHEMICAL公司制,平均粒径2.3μm)2质量份进行熔融混炼。

[0187] ·母片(M4)

[0188] 对热塑性树脂A98质量份和二氧化硅As1质量份、二氧化硅Bs1质量份进行熔融混炼。

[0189] ·母片(M5)

[0190] 对热塑性树脂A98质量份和丙烯酸Da(ENEOS LC公司制,NMB-0220C,平均粒径2.0μm)2质量份进行熔融混炼。

[0191] •母片(M6)

[0192] 对热塑性树脂A98质量份和丙烯酸Ea(ENEOS LC公司制,NMB-0320C,平均粒径3.0μm)2质量份进行熔融混炼。

[0193] •母片(M7)

[0194] 对热塑性树脂A98质量份和丙烯酸Da1质量份、丙烯酸Ea1质量份进行熔融混炼。

[0195] •母片(M8)

[0196] 对热塑性树脂A98质量份和丙烯酸Fa(ENEOS LC公司制,NMB-0520C,平均粒径5.0μm)2质量份进行熔融混炼。

[0197] •母片(M9)

[0198] 对热塑性树脂A98质量份和丙烯酸Da1质量份、丙烯酸Fa1质量份进行熔融混炼。

[0199] •母片(M10)

[0200] 对热塑性树脂B98质量份和丙烯酸Da2质量份进行熔融混炼。

[0201] •母片(M11)

[0202] 对热塑性树脂C98质量份和丙烯酸As2质量份进行熔融混炼。

[0203] •母片(M12)

[0204] 对热塑性树脂D98质量份和丙烯酸As2质量份进行熔融混炼。

[0205] •母片(M13)

[0206] 对热塑性树脂D98质量份和丙烯酸Ea1质量份、丙烯酸Fa1质量份进行熔融混炼。

[0207] (3)受阻酚系热稳定剂

[0208] GA:3,9-双[2-{3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷(住友化学公司制SUMILIZER GA-80,热分解温度392℃)

[0209] 实施例1

[0210] 以相对于热塑性树脂A100质量份,GA成为0.2质量份,二氧化硅As成为0.1质量份的方式,将热塑性树脂A、GA和母片(M1)混合。

[0211] 将该混合物投入料筒温度设定为320℃的65mm单轴挤出机中进行熔融,从设定为320℃的T型模头中挤出成片状,使其静电密合于设定为表面温度40℃的冷却辊上进行冷却,得到厚度650μm的实质上无取向的未拉伸膜。

[0212] 接下来,一边用夹具把持该未拉伸膜的两端,一边导入拉幅机方式逐次双轴拉伸机,进行逐次双轴拉伸。拉伸条件是:预热部温度为155℃,拉伸部温度为150℃,长度方向和宽度方向的拉伸变形速度为3200%/分钟,长度方向和宽度方向的拉伸倍率分别为3.0倍、3.3倍。拉伸后,在280℃进行5秒的热固定处理,仅在宽度方向以3.0%的弛缓率进行弛缓处理,在温度130℃冷却处理3秒,得到厚度75μm的热塑性树脂膜。将得到的热塑性树脂膜的膜特性示于表1。

[0213] 实施例2～28、比较例1～7

[0214] 如表1、2所记载那样变更热塑性树脂的种类、微粒的种类和含量、未拉伸膜的厚度、拉伸倍率、冷却处理温度,除此之外,与实施例1同样地得到热塑性树脂膜。应予说明,在比较例1中没有进行冷却处理。

[0215] 实施例29

[0216] 以相对于热塑性树脂C100质量份,二氧化硅As成为0.1质量份的方式,将热塑性树脂C和母片(M11)混合。

[0217] 将该混合物投入料筒温度设定为240℃的65mm单轴挤出机中进行熔融,供给到设定为240℃的T型模头中后挤出成片状,卷绕于温度调整为20℃的金属鼓,进行冷却、卷绕,由此制造厚度780μm的实质上无取向的未拉伸膜。

[0218] 接下来,一边用夹具把持该未拉伸膜的两端,一边导入拉幅机方式逐次双轴拉伸机,进行逐次双轴拉伸。拉伸条件是:预热部温度为65℃,拉伸部温度为96℃,长度方向和宽度方向的拉伸变形速度为3200%/分钟,长度方向和宽度方向的拉伸倍率分别为2.8倍、3.7倍。拉伸后,在202℃进行5秒的热固定处理,在宽度方向以3.0%的弛缓率进行弛缓处理,在温度130℃冷却处理3秒,得到厚度75μm的热塑性树脂膜。

[0219] 实施例30

[0220] 以相对于热塑性树脂D100质量份,二氧化硅As成为0.1质量份的方式,将热塑性树脂C和母片(M12)混合。

[0221] 将该混合物投入料筒温度设定为280℃的65mm单轴挤出机中进行熔融,供给到设定为280℃的T型模头中后挤出成片状,卷绕于温度调整为20℃的金属鼓,进行冷却、卷绕,由此得到厚度780μm的实质上无取向的未拉伸膜。

[0222] 接下来,一边用夹具把持该未拉伸膜的两端,一边导入拉幅机方式逐次双轴拉伸机,进行逐次双轴拉伸。拉伸条件是:预热部温度为75℃,拉伸部温度为85℃,长度方向和宽度方向的拉伸变形速度为3200%/分钟,长度方向和宽度方向的拉伸倍率分别为2.8倍、3.7倍。拉伸后,在243℃进行5秒的热固定处理,在宽度方向以3.0%的弛缓率进行弛缓处理,在温度130℃冷却处理3秒,得到厚度75μm的热塑性树脂膜。

[0223] 实施例31

[0224] 如表2记载那样变更微粒的种类和含量、未拉伸膜的厚度,除此之外,与实施例30同样地得到热塑性树脂膜。

[0225] 实施例32

[0226] 在宽度方向以3.0%的弛缓率进行弛缓处理,同时在长度方向以1.0%的弛缓率进行弛缓处理,除此之外,与实施例1同样地得到热塑性树脂膜。

[0227] 将热塑性树脂膜的构成、膜的制造条件和得到的热塑性树脂膜的特性示于表1、2。

[0228]

[表1]

	热塑性树脂膜的构成					热塑性树脂膜的制造条件						热塑性树脂膜的物性												
	树脂的种类	微粒			未拉伸膜厚度	拉伸倍率			冷却处理温度	厚度	环刚度值	结晶度	雾度	动摩擦系数	热收缩率		拉伸强度		弹性评价	耐弯曲性		
		种类	粒径	含量		MD	TD	面倍率							MD	TD	MD	TD		试验次数	50万次后目视观察评价
			μm	%	μm	倍	倍	倍	℃	μm	mN/cm	——	%	——	%	%	MPa	MPa	——	万次	
实施例 1	A	As	1.7	0.1	650	3	3.3	9.9	130	75	145	0.18	9	0.8	0.9	0.3	158	269	A	50	○
2	A	As	1.7	0.1	650	3	3.3	9.9	115	75	141	0.13	8	0.8	1.0	0.5	165	273	B	50	○
3	A	As	1.7	0.1	650	3	3.3	9.9	145	75	142	0.12	8	0.8	0.8	0.2	169	259	B	50	○
4	A	As	1.7	0.1	710	3.3	3.3	10.9	130	75	147	0.24	12	0.8	1.2	0.3	178	279	A	50	○
5	A	As	1.7	0.1	710	3.3	3.3	10.9	115	75	144	0.15	10	0.8	1.4	0.4	174	263	B	50	○
6	A	As	1.7	0.1	690	3	4.0	12.0	130	75	148	0.21	13	0.8	0.8	0.8	160	280	B	50	○
7	A	As	1.7	0.1	690	3	4.0	12.0	115	75	144	0.15	10	0.8	1.0	1.1	158	283	C	50	○
8	A	As	1.7	0.2	650	3	3.3	9.9	130	75	147	0.2	13	0.6	1.0	0.2	165	279	B	50	○
9	A	As	1.7	0.1	870	3	3.3	9.9	130	100	209	0.21	12	0.8	1.0	0.3	177	260	A	50	△
10	A	Bs	2.0	0.1	650	3	3.3	9.9	130	75	140	0.19	12	0.7	0.9	0.2	163	274	C	50	○
11	A	As Bs	1.7 2.0	0.05 0.05	650	3	3.3	9.9	130	75	142	0.2	10	0.7	1.0	0.3	156	266	C	50	○
12	A	Cs	2.3	0.1	740	3	3.3	9.9	130	75	147	0.2	13	0.6	1.2	0.7	142	238	C	50	○
13	A	Da	2.0	0.1	610	3	3.3	9.9	130	70	140	0.2	3	0.8	1.0	0.4	159	266	C	50	○
14	A	Da	2.0	0.1	650	3	3.3	9.9	130	75	150	0.2	2	0.9	0.8	0.3	165	264	A	50	○
15	A	Da	2.0	0.1	650	3	3.3	9.9	115	75	146	0.15	1	0.9	1.0	0.5	168	258	B	50	○
16	A	Da	2.0	0.3	650	3	3.3	9.9	130	75	152	0.2	6	0.6	0.8	0.3	165	277	A	50	○
17	A	Da	2.0	0.5	650	3	3.3	9.9	130	75	158	0.19	10	0.5	0.9	0.3	134	221	A	50	△
18	A	Ea	3.0	0.1	650	3	3.3	9.9	130	75	148	0.21	3	0.8	0.9	0.3	171	279	B	50	○
19	A	Ea	3.0	0.2	650	3	3.3	9.9	130	75	151	0.2	5	0.6	0.8	0.3	165	267	A	50	○
20	A	Da Ea	2.0 3.0	0.05 0.05	650	3	3.3	9.9	130	75	149	0.2	3	0.8	0.8	0.4	157	260	B	50	○

[0229]

[表2]

		热塑性树脂膜的构成				热塑性树脂膜的制造条件					热塑性树脂膜的物性														耐弯曲性	
		树脂的种类	微粒			未拉伸膜厚度	拉伸倍率			冷却处理温度	厚度	环刚度值	结晶度	雾度	动摩擦系数	热收缩率		拉伸强度		弹性评价	试验次数	50万次后目视观察评价
			种类	粒径	含量		MD	TD	面倍率							MD	TD	MD	TD			
				μm	%	μm	倍	倍	倍	℃	μm	mN/cm	---	%	---	%	%	MPa	MPa	---	万次	
实施例	21	A	Fa	5.0	0.1	650	3	3.3	9.9	130	75	146	0.19	3	0.7	0.9	0.3	171	263	B	50	○
	22	A	Fa	5.0	0.2	650	3	3.3	9.9	130	75	149	0.19	6	0.6	0.8	0.1	157	256	B	50	○
	23	A	Da Fa	2.0 5.0	0.05 0.05	650	3	3.3	9.9	130	75	149	0.21	1.5	0.6	0.8	0.2	166	279	B	50	○
	24	A	Da Fa	2.0 5.0	0.1 0.1	650	3	3.3	9.9	130	75	153	0.19	2.5	0.4	0.7	0.2	157	274	A	50	○
	25	A	Da	2.0	0.1	870	3	3.3	9.9	130	100	221	0.19	5	0.8	1.1	0.1	171	256	A	50	△
	26	A	Da	2.0	0.1	1300	3	3.3	9.9	130	150	302	0.19	11	0.8	1.1	0.2	166	262	A	50	×
	27	A	---	---	0	650	3	3.3	9.9	130	75	140	0.2	0.8	无法测定	0.9	0.3	166	241	B	50	△
	28	B	Da	2.0	0.1	650	3	3.3	9.9	130	75	142	0.18	7	0.9	0.3	0.1	161	263	B	45	---
	29	C	As	1.7	0.1	780	2.8	3.7	10.4	130	75	140	0.21	9	0.8	---	---	242	268	C	40	---
	30	D	As	1.7	0.1	780	2.8	3.7	10.4	130	75	155	---	5	0.8	---	---	215	251	A	30	---
	31	D	Ea Fa	3.0 5.0	0.1 0.1	420	2.8	3.7	10.4	130	40	141	---	3	0.3	---	---	187	222	C	30	---
	32	A	As	1.7	0.1	650	3	3.3	9.9	130	75	144	0.17	9	0.8	0.6	0.3	160	264	A	50	○
比较例	1	A	Cs	2.3	0.1	740	3	3.3	9.9	无	75	135	0.06	10	0.6	1.3	0.7	148	244	D	50	○
	2	A	As	1.7	0.1	650	3	3.3	9.9	100	75	138	0.07	6	0.8	0.9	0.3	163	255	D	50	○
	3	A	As	1.7	0.1	610	3	3.3	9.9	100	70	121	0.09	8	0.8	1.1	0.6	169	271	D	50	○
	4	A	As	1.7	0.1	650	3	3.3	9.9	160	75	138	0.05	7	0.8	0.8	0.3	166	275	D	50	○
	5	A	As	1.7	0.1	510	1.8	3.3	5.9	130	75	135	0.06	4	0.8	0.6	0.5	105	251	D	50	○
	6	A	As	1.7	0.1	760	3	4.4	13.2	130	75	150	0.27	18	0.8	1.1	1.6	159	287	B	50	○
	7	A	As	1.7	0.1	1300	3	3.3	9.9	130	150	289	0.19	20	0.8	1.1	0.3	178	266	A	50	×

[0230] 实施例1～32的热塑性树脂膜满足本发明中规定的全部特性值,雾度低,透明性优异,环刚度值高,具有充分的弹性,并且耐弯曲性也优异。

[0231] 比较例1～5的热塑性树脂膜的环刚度值低,比较例6～7的热塑性树脂膜的雾度差。

[0232] 应予说明,比较例1是在与作为现有技术文献举出的专利文献1(实施例12)的制

膜、拉伸同样的条件下得到的热塑性树脂膜,但没有进行拉伸、热固定后的冷却处理,因此结晶度为0.06,环刚度值小于140mN/cm。