



(10) 申请公布号 CN 120187781 A

(43) 申请公布日 2025.06.20

(21) 申请号 202380081125.9

(22) 申请日 2023.12.07

(30) 优先权数据

2022-198591 2022.12.13 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.05.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/043818 2023.12.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/128122 JA 2024.06.20

(71) 申请人 株式会社可乐丽

地址 日本

(72) 发明人 谷口仁聪 野本祐作 大泽侑史

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 满凤 金龙河

(51) Int.Cl.

G08J 5/18 (2006.01)

B29C 55/04 (2006.01)

B29C 55/12 (2006.01)

G08F 8/48 (2006.01)

权利要求书1页 说明书23页 附图2页

(54) 发明名称

拉伸膜及其制造方法、光学膜和装饰膜

(57) 摘要

本发明提供厚度均匀性、耐冲击性、相对于温度的尺寸稳定性和涂布适应性良好的拉伸膜及其制造方法。本发明的拉伸膜包含含有戊二酰亚胺单元和甲基丙烯酸甲酯单元的戊二酰亚胺树脂(G),戊二酰亚胺树脂(G)的以戊二酰亚胺单元的含量相对于戊二酰亚胺单元与甲基丙烯酸甲酯单元的合计量的比例定义的戊二酰亚胺环化率(R)为50~90质量%,玻璃化转变温度(Tg)[°C]与戊二酰亚胺环化率(R)[质量%]之积(Tg·R)为7500~15000,膜的单轴伸长粘度的应变硬化度(K)为0.50~3.00。

1. 一种拉伸膜,其是包含含有戊二酰亚胺单元和甲基丙烯酸甲酯单元的戊二酰亚胺树脂(G)的拉伸膜,其中,

戊二酰亚胺树脂(G)的以戊二酰亚胺单元的含量相对于戊二酰亚胺单元与甲基丙烯酸甲酯单元的合计量的比例定义的戊二酰亚胺环化率(R)为50~90质量%,玻璃化转变温度(Tg)[°C]与戊二酰亚胺环化率(R)[质量%]之积(Tg·R)为7500~15000,通过下述测定方法求出的膜的单轴伸长粘度的应变硬化度(K)为0.50~3.00,

[单轴伸长粘度的应变硬化度(K)的测定方法]

将戊二酰亚胺树脂(G)压制成型,得到厚度为200 μm 的膜,使用单轴伸长粘度测定装置,在190°C、恒定应变速率模式下,在应变速率为0.1 秒^{-1} 的低应变速率条件和应变速率为10.0 秒^{-1} 的高应变速率条件这两个条件下,测定所述膜的单轴伸长粘度(λ),求出所述高应变速率条件的单轴伸长粘度(λ_{exp})相对于所述低应变速率条件的单轴伸长粘度(λ_1)的比($\lambda_{\text{exp}}/\lambda_1$)作为非线性参数(λ_n),进而求出 λ_n 的自然对数($\ln(\lambda_n)$),对使所述高应变速率条件的伸长应变(ϵ) 在0.7~2.0的范围内以至少0.04的幅度变化时的伸长应变(ϵ)与 $\ln(\lambda_n)$ 的关系进行绘图,通过最小二乘法求出下述式(A)所示的一次近似直线关系式,求出该式的斜率作为单轴伸长粘度的应变硬化度(K),

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

2. 根据权利要求1所述的拉伸膜,其中,戊二酰亚胺树脂(G)还含有芳香族乙烯基单体单元。

3. 根据权利要求2所述的拉伸膜,其中,所述芳香族乙烯基单体单元包含选自由苯乙烯单元和 α -甲基苯乙烯单元组成的组中的至少一种苯乙烯类单体单元。

4. 一种光学膜,其包含权利要求1~3中任一项所述的拉伸膜。

5. 一种装饰膜,其包含权利要求1~3中任一项所述的拉伸膜。

6. 权利要求1~3中任一项所述的拉伸膜的制造方法,其具有:

准备包含戊二酰亚胺树脂(G)的膜坯的工序(S1);以及

对所述膜坯进行单轴拉伸或双轴拉伸的工序(S2)。

7. 根据权利要求6所述的拉伸膜的制造方法,其中,工序(S2)中的拉伸温度为戊二酰亚胺树脂(G)的玻璃化转变温度(Tg)+10°C~戊二酰亚胺树脂(G)的玻璃化转变温度(Tg)+55°C。

8. 根据权利要求7所述的拉伸膜的制造方法,其中,所述拉伸温度为戊二酰亚胺树脂(G)的玻璃化转变温度(Tg)+20°C~戊二酰亚胺树脂(G)的玻璃化转变温度(Tg)+55°C。

9. 根据权利要求6所述的拉伸膜的制造方法,其中,在工序(S2)中,拉伸方向的拉伸倍率为2.0~4.0倍。

10. 根据权利要求9所述的拉伸膜的制造方法,其中,所述拉伸倍率为2.2~4.0倍。

拉伸膜及其制造方法、光学膜和装饰膜

技术领域

[0001] 本发明涉及拉伸膜及其制造方法、光学膜和装饰膜。

背景技术

[0002] 液晶显示装置中使用偏振片保护膜等各种树脂膜。以往,偏振片保护膜主要使用三醋酸纤维素(TAC)膜。然而,TAC膜的透湿度高,特别是在薄膜的情况下,有可能导致偏振片的品质降低。作为代替TAC膜的新的偏振片保护膜,正在研究以戊二酰亚胺树脂为主要成分的非晶性热塑性树脂膜。该膜在不实施特殊处理的情况下,存在若膜的厚度变薄则会变脆而机械物性降低的倾向,因此通常实施拉伸处理作为提高韧性的处理。

[0003] 作为本发明的关联技术,可列举专利文献1~4。

[0004] 虽然没有关于具体的用途的记载,但专利文献1中公开了将由含有20摩尔%以上的戊二酰亚胺单元和甲基丙烯酸甲酯单元等(甲基)丙烯酸烷基酯单元的戊二酰亚胺树脂构成的膜在比该树脂的玻璃化转变温度高2~50°C的温度范围内拉伸至1.2~5.0倍的范围而得到的拉伸膜(权利要求1、段落0007、0012、[实施例]项等)。

[0005] 在专利文献2中,作为适合作为偏振片保护膜的光学膜,公开了包含具有戊二酰亚胺单元和甲基丙烯酸甲酯单元等(甲基)丙烯酸烷基酯单元、并且酰亚胺化率为30~90%、酸值为0.01~0.2mmol/g的酰亚胺化树脂组合物的拉伸膜(权利要求1、2、4、6等)。

[0006] 专利文献3涉及包含戊二酰亚胺树脂等丙烯酸类树脂的拉伸膜的制造方法,公开了包括将未拉伸膜在比该膜的玻璃化转变温度低5°C以上的温度下进行拉伸的第一轴的拉伸工序、以及在该膜的玻璃化转变温度以上且该膜的玻璃化转变温度+10°C以内的温度下进行拉伸的第二轴的拉伸工序的拉伸膜的制造方法(权利要求1、3等)。

[0007] 专利文献4涉及包含戊二酰亚胺树脂等丙烯酸类树脂和丙烯酸类橡胶粒子的拉伸膜的制造方法,公开了拉伸工序中的拉伸温度为 $T_g+20^{\circ}\text{C} \sim T_g+55^{\circ}\text{C}$ 的拉伸膜的制造方法(权利要求1、6等)。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开平6-297558号公报

[0011] 专利文献2:日本特开2010-254742号公报

[0012] 专利文献3:日本特开2010-240986号公报

[0013] 专利文献4:日本特开2021-192106号公报

发明内容

[0014] 发明所要解决的问题

[0015] 本发明人进行了研究,结果获知,戊二酰亚胺树脂有时因聚合物组成等而拉伸性变差、无法稳定地制造厚度均匀性良好的拉伸膜,有时因拉伸倍率而发生断裂。如果存在厚度不均,则有可能由于存在厚度薄的部分而耐冲击性降低。

[0016] 专利文献4中公开的拉伸膜包含丙烯酸类橡胶粒子。丙烯酸类橡胶粒子等橡胶成分的添加能够改善耐冲击性等机械物性,但存在拉伸膜的相对于温度的尺寸稳定性变差、高温环境下的收缩率增大的倾向。

[0017] 通常,有时在包含热塑性树脂的膜坯或拉伸膜上形成硬涂层等涂布层。包含戊二酰亚胺树脂的膜优选具有在其上形成涂布层时不产生翘曲或卷曲等外观不良、能够密合性良好地形成涂布层的良好的涂布适应性。

[0018] 专利文献1~4中,对于戊二酰亚胺树脂的单轴伸长粘度特性等流变特性的优化没有记载。

[0019] 本发明是鉴于上述情况而完成的,目的在于提供厚度均匀性、耐冲击性、相对于温度的尺寸稳定性和涂布适应性良好的拉伸膜及其制造方法。

[0020] 用于解决问题的方法

[0021] 本发明人进行了深入研究,结果发现,具有特定的单轴伸长粘度特性的戊二酰亚胺树脂的拉伸性优良,从而完成了本发明。

[0022] 本发明提供以下的[1]~[10]的拉伸膜及其制造方法、光学膜和装饰膜。

[0023] [1]一种拉伸膜,其是包含含有戊二酰亚胺单元和甲基丙烯酸甲酯单元的戊二酰亚胺树脂(G)的拉伸膜,其中,戊二酰亚胺树脂(G)的以戊二酰亚胺单元的含量相对于戊二酰亚胺单元与甲基丙烯酸甲酯单元的合计量的比例定义的戊二酰亚胺环化率(R)为50~90质量%,玻璃化转变温度(Tg) [°C]与戊二酰亚胺环化率(R) [质量%]之积(Tg·R)为7500~15000,通过下述测定方法求出的膜的单轴伸长粘度的应变硬化度(K)为0.50~3.00。

[0024] [单轴伸长粘度的应变硬化度(K)的测定方法]

[0025] 将戊二酰亚胺树脂(G)压制成型,得到厚度为200 μm 的膜。使用单轴伸长粘度测定装置,在190°C、恒定应变速率模式下,在应变速率为0.1 秒^{-1} 的低应变速率条件和应变速率为10.0 秒^{-1} 的高应变速率条件这两个条件下,测定上述膜的单轴伸长粘度(λ)。求出上述高应变速率条件的单轴伸长粘度(λ_{exp})相对于上述低应变速率条件的单轴伸长粘度(λ_1)的比($\lambda_{\text{exp}}/\lambda_1$)作为非线性参数(λ_n)。进而求出 λ_n 的自然对数($\ln(\lambda_n)$)。对使上述高应变速率条件的伸长应变(ϵ) 在0.7~2.0的范围内以至少0.04的幅度变化时的伸长应变(ϵ)与 $\ln(\lambda_n)$ 的关系进行绘图,通过最小二乘法求出下述式(A)所示的一次近似直线关系式,求出该式的斜率作为单轴伸长粘度的应变硬化度(K)。

[0026] $\ln(\lambda_n) = K\epsilon + b \cdots (A)$

[0027] [2]根据[1]的拉伸膜,其中,戊二酰亚胺树脂(G)还含有芳香族乙烯基单体单元。

[0028] [3]根据[2]的拉伸膜,其中,上述芳香族乙烯基单体单元包含选自由苯乙烯单元和 α -甲基苯乙烯单元组成的组中的至少一种苯乙烯类单体单元。

[0029] [4]一种光学膜,其包含[1]~[3]中任一项的拉伸膜。

[0030] [5]一种装饰膜,其包含[1]~[3]中任一项的拉伸膜。

[0031] [6][1]~[3]中任一项的拉伸膜的制造方法,其具有:准备包含戊二酰亚胺树脂(G)的膜坯的工序(S1);以及对上述膜坯进行单轴拉伸或双轴拉伸的工序(S2)。

[0032] [7]根据[6]的拉伸膜的制造方法,其中,工序(S2)中的拉伸温度为戊二酰亚胺树脂(G)的玻璃化转变温度(Tg)+10°C~戊二酰亚胺树脂(G)的玻璃化转变温度(Tg)+55°C。

[0033] [8]根据[7]的拉伸膜的制造方法,其中,上述拉伸温度为戊二酰亚胺树脂(G)的玻

璃化转变温度(T_g)+20℃～戊二酰亚胺树脂(G)的玻璃化转变温度(T_g)+55℃。

[0034] [9]根据[6]～[8]中任一项的拉伸膜的制造方法,其中,在工序(S2)中,拉伸方向的拉伸倍率为2.0～4.0倍。

[0035] [10]根据[9]的拉伸膜的制造方法,其中,上述拉伸倍率为2.2～4.0倍。

[0036] 发明效果

[0037] 根据本发明,能够提供厚度均匀性、耐冲击性、相对于温度的尺寸稳定性和涂布适应性良好的拉伸膜及其制造方法。

附图说明

[0038] 图1是示出在[实施例]项中对伸长应变(ε)与ln(λ_n)的关系进行绘图而得到的一次近似直线关系式的例子图。

[0039] 图2是厚度均匀性的评价方法的说明图。

具体实施方式

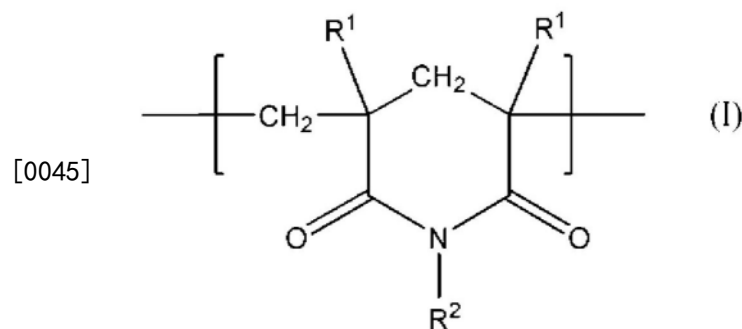
[0040] 通常,对于薄膜成型体,根据厚度使用“膜”和“片”等术语,但它们之间没有明确的区别。本说明书中所述的“膜”包括“片”。

[0041] [拉伸膜]

[0042] 本发明的拉伸膜包含戊二酰亚胺树脂(G),所述戊二酰亚胺树脂(G)含有戊二酰亚胺(GI)单元和甲基丙烯酸甲酯(MMA)单元,并且相对于戊二酰亚胺单元与甲基丙烯酸甲酯单元的合计量,戊二酰亚胺单元的含量为50～90质量%。

[0043] (戊二酰亚胺树脂(G))

[0044] 戊二酰亚胺(GI)可以为下述通式(I)所示的单元。



[0046] 式(I)中,2个R¹各自独立地为氢原子或甲基,优选2个R¹均为甲基。R²为氢原子或碳原子数1～18的烷基、碳原子数3～12的环烷基、或者包含芳香环的碳原子数6～15的有机基团,优选为甲基、正丁基、环己基或苄基,更优选为甲基、正丁基或苄基,特别优选为甲基。

[0047] 本说明书中,戊二酰亚胺环化率(R) [质量%]被定义为戊二酰亚胺树脂(G)中戊二酰亚胺单元的含量 [质量%] 相对于戊二酰亚胺单元与甲基丙烯酸甲酯单元的合计量100质量%的比例。

[0048] 由于能够得到厚度均匀性、耐冲击性、尺寸稳定性和涂布适应性良好的拉伸膜,因此,戊二酰亚胺树脂(G)的戊二酰亚胺环化率(R)为50～90质量%。下限值优选为55质量%、更优选为58质量%、特别优选为60质量%,上限值优选为88质量%、更优选为86质量%。

- [0049] 戊二酰亚胺环化率(R) [质量%]可以通过后述[实施例]项中记载的方法进行测定。
- [0050] 戊二酰亚胺树脂(G)通过下述测定方法求出的膜的单轴伸长粘度的应变硬化度(K)为0.50~3.00。下限值优选为0.55、更优选为0.58、特别优选为0.60,上限值优选为2.80、更优选为2.50、进一步优选为2.00、特别优选为1.50、最优选为1.00。
- [0051] <单轴伸长粘度的应变硬化度(K)的测定方法>
- [0052] 将戊二酰亚胺树脂(G)压制成型,得到厚度为200 μm 的膜。使用单轴伸长粘度测定装置,在190 $^{\circ}\text{C}$ 、恒定应变速率模式下,在应变速率为0.1 秒^{-1} 的低应变速率条件和应变速率为10.0 秒^{-1} 的高应变速率条件这两个条件下,测定上述膜的单轴伸长粘度(λ)。求出上述高应变速率条件的单轴伸长粘度(λ_{exp})相对于上述低应变速率条件的单轴伸长粘度(λ_1)的比($\lambda_{\text{exp}}/\lambda_1$)作为非线性参数(λ_n)。进而求出 λ_n 的自然对数($\ln(\lambda_n)$)。对使上述高应变速率条件的伸长应变(ϵ) 在0.7~2.0的范围内以至少0.04的幅度变化时的伸长应变(ϵ)与 $\ln(\lambda_n)$ 的关系进行绘图,通过最小二乘法求出下述式(A)所示的一次近似直线关系式,求出该式的斜率作为单轴伸长粘度的应变硬化度(K)。
- [0053] $\ln(\lambda_n) = K\epsilon + b \cdots (A)$
- [0054] 单轴伸长粘度的应变硬化度(K)的具体测定方法参照后述[实施例]项。
- [0055] 单轴伸长粘度的应变硬化度(K)是表示应变硬化性的程度的参数。包含显示出应变硬化性的树脂的膜可以在拉伸时产生弹性而均匀地变形。就包含单轴伸长粘度的应变硬化度(K)为上述范围内的戊二酰亚胺树脂(G)的膜而言,在恒定应变速率模式下使应变增加时,单轴伸长粘度增加的非线性大,可观察到相对于应变的增加而单轴伸长粘度的急剧增加。该戊二酰亚胺树脂(G)相对于单轴伸长粘度的应变硬化度(K)小于上述下限值的戊二酰亚胺树脂而言,拉伸性优良,因此,通过使用该戊二酰亚胺树脂(G),能够稳定地制造厚度均匀性良好的拉伸膜。
- [0056] 而且,单轴伸长粘度的应变硬化度(K)为上述范围内的戊二酰亚胺树脂(G)相对于单轴伸长粘度的应变硬化度(K)小于上述下限值的戊二酰亚胺树脂而言,可以具有玻璃化转变温度(Tg)高、膜的润湿张力高的特性。
- [0057] 戊二酰亚胺树脂(G)的拉伸性优良,玻璃化转变温度(Tg)高,因此,通过使用戊二酰亚胺树脂(G),即使在较高的拉伸温度和/或较高的拉伸倍率的条件下,膜也不会断裂,能够稳定地制造厚度均匀性良好的拉伸膜。
- [0058] 包含戊二酰亚胺树脂(G)的拉伸膜的厚度均匀性良好,因此,能够不存在局部厚度薄的部分而耐冲击性良好。
- [0059] 通常,丙烯酸类橡胶粒子等橡胶成分的添加能够提高膜的耐冲击性等机械物性,但存在膜的尺寸稳定性变差、高温环境下的收缩率增大的倾向。
- [0060] 包含戊二酰亚胺树脂(G)的拉伸膜即使不包含丙烯酸类橡胶粒子等橡胶成分,也可以耐冲击性良好。戊二酰亚胺树脂(G)的玻璃化转变温度(Tg)高,无需添加丙烯酸类橡胶粒子等橡胶成分,因此,通过使用戊二酰亚胺树脂(G),能够提供相对于温度的尺寸稳定性良好的拉伸膜。
- [0061] 根据用途,有时在膜坯或拉伸膜上形成硬涂层等涂布层。包含戊二酰亚胺树脂(G)的膜(膜坯或拉伸膜)的玻璃化转变温度(Tg)高,相对于温度的尺寸稳定性良好,因此,在其上形成涂布层时,即使在干燥工序和固化工序等中暴露于高温,也能够抑制翘曲或卷曲等

外观不良的产生。包含戊二酰亚胺树脂(G)的膜(膜坯或拉伸膜)由于表面的润湿张力高,因此能够在其上密合性良好地形成涂布层。即,包含戊二酰亚胺树脂(G)的拉伸膜可以具有良好的涂布适应性。

[0062] 戊二酰亚胺树脂(G)可以根据需要包含除戊二酰亚胺单元和甲基丙烯酸甲酯单元以外的1种以上其他可共聚的乙烯基类单体单元。在需要耐热性、流动性、光学性和与其他树脂的相容性等特性的情况下,作为乙烯基类单体单元,优选选自除甲基丙烯酸甲酯单元以外的(甲基)丙烯酸酯单体单元、芳香族乙烯基单体单元和氰化乙烯基单体单元组成的组中的至少1种,其中,优选芳香族乙烯基单体单元。

[0063] 在本说明书中,“(甲基)丙烯…”是丙烯…和甲基丙烯…的总称,对于(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯腈等而言也相同。

[0064] 作为(甲基)丙烯酸酯单体,从耐热性、流动性、热稳定性和生产率等观点出发,可以列举丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸环己酯和(甲基)丙烯酸苯酯等。其中,优选丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯和(甲基)丙烯酸正丁酯等,更优选丙烯酸甲酯和(甲基)丙烯酸乙酯等。

[0065] 从耐热性和热稳定性的观点出发,戊二酰亚胺树脂(G)中的除甲基丙烯酸甲酯单元以外的(甲基)丙烯酸酯单体单元的含量(两种以上的情况下为合计量)优选为0~20质量%。上限值更优选为10质量%。

[0066] 作为芳香族乙烯基单体,从耐热性、流动性、热稳定性和生产率等观点出发,可以列举苯乙烯(St)、 α -甲基苯乙烯(α MSt)、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯或对甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,5-二甲基苯乙烯、3,4-二甲基苯乙烯、3,5-二甲基苯乙烯、邻乙基苯乙烯、间乙基苯乙烯或对乙基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、1-乙基萘、2-乙基萘、1,1-二苯基乙烯、异丙基甲苯、异丙基乙基苯、异丙基丙基苯、异丙基丙基苯、异丙基丁基苯、异丙基苄基苯、异丙基己基苯和异丙基辛基苯等。其中,优选苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和对甲基苯乙烯等,更优选苯乙烯和 α -甲基苯乙烯等,从生产率和耐热性的观点出发,特别优选 α -甲基苯乙烯等。

[0067] 从耐热性和热稳定性的观点出发,戊二酰亚胺树脂(G)中的芳香族乙烯基单体单元的含量(两种以上的情况下为合计量)优选为0~40质量%。上限值更优选为30质量%,特别优选为25质量%。

[0068] 作为氰化乙烯基单体,从耐热性、流动性、热稳定性、耐化学药品性和生产率等观点出发,可以列举(甲基)丙烯腈和偏二氰乙烯等。其中,从获得的容易性和赋予耐化学药品性的观点出发,优选丙烯腈等。

[0069] 从耐热性和热稳定性的观点出发,戊二酰亚胺树脂(G)中的氰化乙烯基单体单元的含量(两种以上的情况下为合计量)优选为0~20质量%。上限值更优选为10质量%。

[0070] 戊二酰亚胺树脂(G)可以包含1种以上除上述以外的乙烯基类单体单元。作为除上述以外的乙烯基类单体,可以列举(甲基)丙烯酰胺等酰胺类、各种多官能单体等。

[0071] 从耐热性和热稳定性的观点出发,戊二酰亚胺树脂(G)中的除(甲基)丙烯酸酯单体单元、芳香族乙烯基单体单元和氰化乙烯基单体单元以外的乙烯基类单体单元的含量(两种以上的情况下为合计量)优选为0~20质量%。上限值更优选为10质量%。

[0072] 戊二酰亚胺树脂(G)的重均分子量(Mw)优选为40000~250000,更优选为50000~200000,特别优选为55000~180000。Mw为上述下限值以上时,本发明的拉伸膜的强度和韧性等提高。Mw为上述上限值以下时,戊二酰亚胺树脂(G)的熔融流动性提高,包含戊二酰亚胺树脂(G)的膜坯的膜成形性提高。

[0073] 戊二酰亚胺树脂(G)的分子量分布(重均分子量(Mw)/数均分子量(Mn))优选为1.6~3.0,更优选为1.7~2.8,特别优选为1.8~2.5。分子量分布为上述范围内时,包含戊二酰亚胺树脂(G)的膜坯的膜成形性提高。

[0074] 在本说明书中,只要没有特别说明,则“重均分子量(Mw)”是通过凝胶渗透色谱(GPC)法求出的标准聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)换算的重均分子量。同样地,“数均分子量(Mn)”是通过GPC法求出的标准聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的数均分子量。

[0075] 戊二酰亚胺树脂(G)的酸值优选为0.01~0.30mmol/g,更优选为0.05~0.28mmol/g。酸值是与戊二酰亚胺树脂(G)中的羧酸单元和羧酸酐单元的含量成比例的值。酸值例如可以通过日本特开2005-23272号公报中记载的方法算出。酸值在上述范围内时,耐热性、机械物性和成形加工性的平衡变得良好。

[0076] 戊二酰亚胺树脂(G)的玻璃化转变温度(Tg)的下限值优选为135℃,更优选为138℃,特别优选为140℃,最优选为145℃。Tg的上限值没有特别限制,优选为170℃,更优选为165℃,特别优选为160℃,最优选为155℃。

[0077] 在本说明书中,只要没有特别说明,则“玻璃化转变温度(Tg)”是依据JIS K7121测定的值。具体的测定方法参照后述[实施例]项。

[0078] 戊二酰亚胺树脂(G)的玻璃化转变温度(Tg)[℃]与戊二酰亚胺环化率(R)[质量%]之积(Tg·R)为7500~15000。下限值优选为7600,更优选为7700,进一步优选为7800,特别优选为8000,最优选为8500。上限值优选为14500,更优选为14000,进一步优选为13500,进一步优选为13000,特别优选为12000,最优选为10000。

[0079] 认为要使戊二酰亚胺树脂(G)具有良好的拉伸性,玻璃化转变温度(Tg)与戊二酰亚胺环化率(R)的平衡是重要的。通常,戊二酰亚胺树脂(G)存在戊二酰亚胺环化率(R)越高则玻璃化转变温度(Tg)越高的倾向。但是,随着玻璃化转变温度(Tg)的上升,拉伸所需的温度上升,因此,拉伸时酰亚胺环化部分无法充分地取向等,拉伸性有可能受到不良影响。Tg·R值为上述范围内的戊二酰亚胺树脂(G)相对于Tg·R值小于上述下限值的戊二酰亚胺树脂而言,主要是氢键之类的分子间力在拉伸时以适当的强度与邻近分子适当地作用,因此能够具有高的拉伸性。

[0080] Tg·R值为上述范围内的戊二酰亚胺树脂(G)还能够具有膜的润湿张力高的特性。包含Tg·R值为上述范围内的戊二酰亚胺树脂(G)的拉伸膜能够具有良好的涂布适应性。

[0081] 戊二酰亚胺树脂(G)的熔体流动速率(MFR)优选为0.3~20g/10分钟。MFR的下限值更优选为0.4g/10分钟,特别优选为0.5g/10分钟。MFR的上限值更优选为15g/10分钟,特别优选为10g/10分钟,最优选为5g/10分钟。MFR在上述范围内时,加热熔融成形的稳定性良好。

[0082] 在本说明书中,只要没有特别说明,则“MFR”是依据JIS K7210测定的值。具体的测定方法参照后述[实施例]项。

[0083] 包含戊二酰亚胺树脂(G)的膜(膜坯或拉伸膜)的表面的润湿张力高,即使不实施

特殊的表面处理,也可以为例如38mN/m以上或39mN/m以上。上限值可以为例如50mN/m、45mN/m或40mN/m。润湿张力为上述下限值以上时,包含戊二酰亚胺树脂(G)的膜与各种涂布层的密合性(粘接强度)提高。

[0084] 由于包含戊二酰亚胺树脂(G)的膜的表面的润湿张力高,因此无需为了调整润湿张力而进行特殊的表面处理,但也可以对膜的表面实施电晕放电处理、臭氧吹送、紫外线照射、火焰处理、化学药品处理等公知的表面处理。

[0085] 本说明书中,“润湿张力”可以依据JIS K6768进行测定。具体的测定方法参照后述[实施例]项。

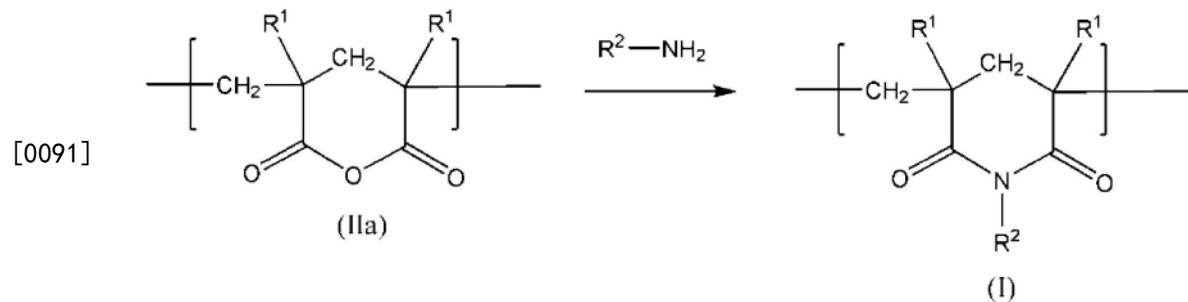
[0086] 戊二酰亚胺树脂(G)可以通过国际公开第2005/108438号、日本特开2010-254742号公报、日本特开2008-273140号公报和日本特开2008-274187号公报等中记载的公知方法来制造。

[0087] 作为第一制造方法,可以列举包括对具有彼此相邻的2个甲基丙烯酸甲酯单元的前体树脂添加酰亚胺化剂而使其反应的酰亚胺环化反应步骤的方法。

[0088] 作为酰亚胺化剂,可以列举:氨;甲胺(也称为单甲胺)、乙胺、二乙胺、正丙胺、异丙胺、正丁胺、异丁胺、叔丁胺和正己胺等含脂肪族烃基的胺;苯胺、甲苯胺、三氯苯胺和N-甲基苯胺等含芳香族烃基的胺;环己胺和N-甲基环己胺等含脂环式烃基的胺;脲、1,3-二甲基脲、1,3-二乙基脲和1,3-二丙基脲等脲类化合物等。其中,优选甲胺等。

[0089] 酰亚胺环化反应步骤中,有时甲基丙烯酸甲酯单元的一部分被水解而变为羧基。这种情况下,优选通过使用公知的酯化剂的酯化反应使羧基恢复为原来的甲基丙烯酸甲酯单元。作为酯化剂,可以列举碳酸二甲酯和乙酸三甲酯等。在该反应中,也可以组合使用三甲胺、三乙胺和三丁胺等叔胺作为催化剂。

[0090] 作为第二制造方法,可以列举对具有下述式(IIa)所示的酸酐单元(戊二酸酐单元)的前体树脂添加通式 R^2NH_2 所示的酰亚胺化剂而使其反应的方法。



[0092] (式中, R^1 、 R^2 如前述定义。)

[0093] 在上述第一、第二制造方法中,作为前体树脂与酰亚胺化剂的反应方式,可以列举:使用挤出机等将前体树脂熔融、向其中加入酰亚胺化剂进行反应的连续式;以及使用能够溶解前体树脂且对酰亚胺化反应呈不反应性的溶剂制备前体树脂溶液、向其中加入酰亚胺化剂进行反应的间歇式。

[0094] 在连续式中,例如可以从挤出机的原料投入部投入前体树脂,使该前体树脂熔融、并充满机筒内后,使用加料泵将酰亚胺化剂注入挤出机中,在挤出机中进行酰亚胺化反应。

[0095] 在挤出机的机筒中,将从酰亚胺化剂的注入位置至树脂排出口(模头部)之间的区域也称为“挤出机中的反应区”。

[0096] 作为挤出机,可以列举单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、多螺杆挤出机以及它们的组合等,从促进酰亚胺化剂相对于前体树脂的混合的观点出发,优选双螺杆挤出机等。作为双螺杆挤出机的方式,可以列举非啮合型同向旋转式、啮合型同向旋转式、非啮合型异向旋转式和啮合型异向旋转式等。啮合型同向旋转式能够高速旋转,从促进酰亚胺化剂相对于前体树脂的混合的观点出发是优选的。

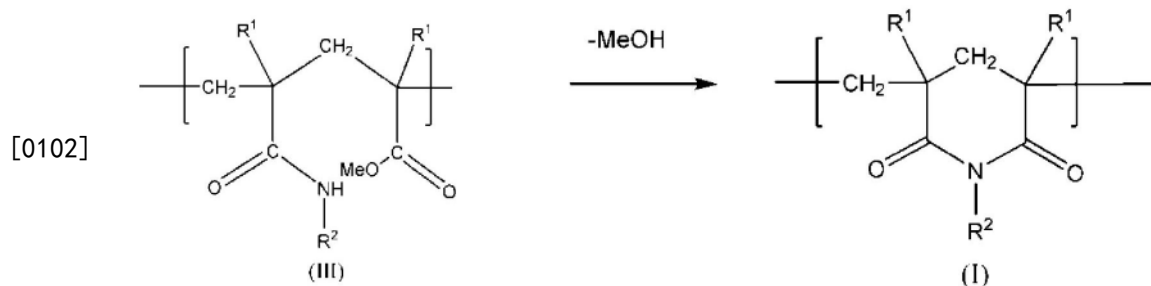
[0097] 从酰亚胺化反应良好地进行、稳定地得到所期望的特性的戊二酰亚胺树脂(G)的方面出发,挤出机中的反应区的树脂温度(也称为反应温度)优选为180~300℃、更优选为200~290℃,在挤出机的反应区内的反应时间优选为10~600秒、更优选为30~300秒。

[0098] 挤出机内的树脂压力优选为大气压~50MPa,更优选为1MPa~30MPa。

[0099] 为了除去未反应的酰亚胺化剂和甲醇等副产物,优选挤出机具有能够减压至大气压以下的排气孔。

[0100] 也可以优选使用卧式双轴反应装置(例如,住友重机械工业公司制的“Bivolac”)和立式双轴搅拌槽(例如,住友重机械工业公司制的“Superblend”)等应对高粘度的反应装置来代替挤出机。

[0101] 作为第三制造方法,可以列举包括具有下述式(III)所示的单元的共聚物的分子内环化反应步骤的方法。在该方法中,为了促进分子内环化反应,优选在适当温度的加热下进行反应。



[0103] (式中, R^1 、 R^2 如前述定义。Me表示甲基。)

[0104] (任选成分)

[0105] 本发明的拉伸膜可以仅由戊二酰亚胺树脂(G)构成,可以根据需要在不损害本发明的效果的范围内包含1种以上任选成分。

[0106] 本发明的拉伸膜中的戊二酰亚胺树脂(G)的含量没有特别限制,优选为90~100质量%。下限值更优选为95质量%。

[0107] <其他聚合物>

[0108] 本发明的拉伸膜可以包含除戊二酰亚胺树脂(G)以外的1种以上其他聚合物作为任选成分。作为其他聚合物,可以列举:聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯-1、聚-4-甲基戊烯-1和聚降冰片烯等聚烯烃树脂;乙烯类共聚物;聚苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物(MS树脂)、苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA树脂)、苯乙烯-马来酸酐-甲基丙烯酸甲酯共聚物(SMM树脂)、高抗冲聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS树脂)、ABS树脂、AES树脂、AAS树脂、ACS树脂和MBS树脂等苯乙烯类树脂;聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯树脂;尼龙6、尼龙66和聚酰胺弹性体等聚酰胺;聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙烯醇、乙烯-乙烯醇共聚物、聚缩醛、聚偏二氟乙烯、聚氨酯、苯氧基树脂、改性聚苯醚、聚苯硫醚和有机硅改性树

脂;有机硅橡胶;丙烯酸类多层共聚物弹性体;甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段-丙烯酸正丁酯聚合物嵌段的二嵌段共聚物和三嵌段共聚物等丙烯酸类热塑性弹性体;SEPS、SEBS和SIS等苯乙烯类热塑性弹性体;IR、EPR和EPDM等烯烃类橡胶等。

[0109] 通常,丙烯酸类橡胶粒子等橡胶成分的添加能够提高膜的耐冲击性等机械物性,但存在膜的尺寸稳定性变差、高温环境下的收缩率增大的倾向。如上所述,包含戊二酰亚胺树脂(G)的拉伸膜即使不含丙烯酸类橡胶粒子等橡胶成分,也可以耐冲击性良好。本发明的拉伸膜中的丙烯酸类橡胶粒子等橡胶成分(两种以上的情况下为合计量)的含量优选为0~10质量%,更优选为0~5质量%,特别优选为0质量%。

[0110] 本发明的拉伸膜中的其他聚合物的含量(两种以上的情况下为合计量)优选为0~10质量%,更优选为0~5质量%,特别优选为0质量%。

[0111] 本发明的拉伸膜可以包含填料作为任选成分。作为填料,可以列举碳酸钙、滑石、炭黑、氧化钛、二氧化硅、粘土、硫酸钡和碳酸镁。戊二酰亚胺树脂(G)中的填料的含量(两种以上的情况下为合计量)优选为0~3质量%。上限值更优选为1.5质量%。

[0112] 本发明的拉伸膜可以包含抗氧化剂、抗热劣化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、润滑剂、脱模剂、高分子加工助剂、抗静电剂、阻燃剂、染料、有机色素、颜料、光扩散剂、消光剂和荧光体等1种以上除上述以外的其他添加剂作为任选成分。

[0113] 从抑制外观不良等观点出发,本发明的拉伸膜中的除填料以外的添加剂的合计量(两种以上的情况下为合计量)优选为0~7质量%。上限值更优选为5质量%,特别优选为4质量%。

[0114] [拉伸膜的制造方法]

[0115] 本发明的拉伸膜的制造方法具有:准备包含戊二酰亚胺树脂(G)的膜坯(也称为未拉伸膜)的工序(S1);以及对上述膜坯进行单轴拉伸或双轴拉伸的工序(S2)。

[0116] (工序(S1))

[0117] 工序(S1)可以是膜坯的制造工序。作为膜坯的制造方法,可以列举熔融制膜法和溶液制膜法,从生产率的观点出发,优选熔融制膜法。作为熔融制膜法,可以列举吹胀法、挤出法、压延法和切削法等,优选挤出法。在挤出法中,优选T型模头法。

[0118] 以下,对T型模头法进行说明。

[0119] 包含戊二酰亚胺树脂(G)且根据需要包含1种以上任选成分的膜坯用树脂材料使用挤出机进行熔融混炼,从具有宽幅的排出口的T型模头以熔融状态挤出。作为挤出机,可以列举单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、多螺杆挤出机以及它们的组合等。

[0120] 树脂材料的熔融温度为比戊二酰亚胺树脂(G)的玻璃化转变温度(T_g)高的温度,优选为180~350℃,更优选为200~300℃,特别优选为200~280℃,最优选为210~270℃。从抑制着色的观点出发,优选在使用排气孔减压下或氮气流下进行熔融混炼。

[0121] 为了除去异物,优选在挤出前使用过滤器对熔融树脂进行熔融过滤。通过使用熔融过滤后的熔融树脂进行制膜,能够得到异物和凝胶所引起的缺陷少的膜坯。过滤器的滤材可以根据使用温度、粘度和过滤精度等适当选择。例如可以列举:由玻璃纤维等构成的无纺布;含浸酚醛树脂的纤维素制的片状物;金属纤维无纺布烧结片状物;金属粉末烧结片状物;金属网;以及它们的组合等。其中,从耐热性和耐久性的观点出发,优选层叠两张以上金属纤维无纺布烧结片状物而成的过滤器。过滤器的过滤精度没有特别限制,优选为30μm以

下,更优选为15 μm 以下,特别优选为5 μm 以下。

[0122] 为了提高膜的厚度精度,可以在挤出成型生产线上设置齿轮泵来进行制膜。

[0123] 从T型模头以膜状挤出的熔融状态的树脂可以使用两个以上冷却辊进行冷却。作为冷却辊,可以列举金属刚性辊和金属弹性辊等。

[0124] 金属刚性辊是由不锈钢等金属构成的不具有弹性的辊,可以列举钻孔辊和螺旋辊等。从能够制成表面平滑性高的膜坯方面出发,金属刚性辊的表面优选为镜面。

[0125] 金属弹性辊是在外周部具备由金属制薄膜构成的弹性外筒的辊。金属弹性辊例如包括由不锈钢等构成的金属制轴辊、覆盖该轴辊的外周面的由不锈钢等构成的金属制薄膜(弹性外筒)、以及封入这些轴辊和金属制薄膜(弹性外筒)之间的流体,能够通过流体的存在而显示出弹性。作为流体,可以列举水和油等。

[0126] 金属弹性辊的金属制薄膜的厚度没有特别限制,优选为约2mm~约8 mm。金属制薄膜优选具有弯曲性和挠性等,优选为没有焊缝部的无缝结构。具备这样的金属制薄膜的金属弹性辊的耐久性优良,并且只要将金属制薄膜镜面化就能够进行与通常的镜面辊同样的处理,能够制成表面平滑性高的膜坯。

[0127] 冷却后得到的膜坯被牵引辊牵引。以上的挤出、冷却和牵引的工序连续地实施。

[0128] 溶液制膜法为如下方法:向包含戊二酰亚胺树脂(G)且根据需要包含1种以上任选成分的膜坯用树脂材料中加入有机溶剂而得到树脂溶液,将该溶液流延在支撑体上,进行加热干燥,制成膜坯。

[0129] 作为有机溶剂,没有特别限制,可以列举:二氯甲烷和三氯乙烷等卤代烃系溶剂;二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺等极性高的非卤素系溶剂;甲苯、二甲苯和苯甲醚等芳香族系溶剂;二氧杂环己烷、二氧戊环、四氢呋喃和吡喃等环状醚系溶剂;甲乙酮等酮系溶剂;它们的组合等。其中,从容易溶解戊二酰亚胺树脂(G)、沸点低的方面出发,优选二氯甲烷和三氯乙烷等卤代烃系溶剂等。

[0130] 关于有机溶剂的使用量,只要能够将戊二酰亚胺树脂(G)溶解至可充分地进行流延的程度,则可以设为任意的量。需要说明的是,本说明书中,“溶解”是指树脂以可充分地进行流延的程度的均匀状态存在于溶剂中的状态。不一定需要溶质完全溶解于溶剂中。溶液中的树脂浓度优选为1~90质量%,更优选为5~70质量%,特别优选为10~50质量%。

[0131] 作为支撑体,没有特别限制,可以列举不锈钢制的环形带、由聚酰亚胺和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等形成的树脂膜等。

[0132] 膜坯的厚度没有特别限制,例如优选为10~500 μm 。

[0133] 从得到厚度均匀性良好的拉伸膜方面出发,膜坯的厚度分布优选为平均值 $\pm 10\%$ 以内、更优选为平均值 $\pm 5\%$ 以内、特别优选为平均值 $\pm 3\%$ 以内。

[0134] 膜坯的厚度分布可以通过与后述[实施例]项中记载的“拉伸膜的厚度均匀性”同样的方法进行评价。

[0135] 作为工序(S1)的膜坯的制造工序和工序(S2)可以连续地实施,也可以不连续地实施。

[0136] (工序(S2))

[0137] 工序(S2)可以利用公知方法实施,优选可以依次具有预热工序(也称为加热工序)、拉伸工序、热定型工序和冷却工序。可以在热定型工序与冷却工序之间实施松弛工序。

这些工序可以连续地实施,也可以不连续地实施。通过工序(S2),膜的耐热性和机械强度提高,能够得到耐热性、耐冲击性和操作性等良好的膜。

[0138] 预热工序是将膜坯预热至拉伸工序的温度的工序。

[0139] 拉伸工序中的拉伸方法没有特别限制,可以列举单轴拉伸法、同时双轴拉伸法、逐次双轴拉伸法和管状拉伸法等,优选同时双轴拉伸法和逐次双轴拉伸法等。

[0140] 拉伸工序中的拉伸温度优选为戊二酰亚胺树脂(G)的玻璃化转变温度(T_g)+10°C ~ 戊二酰亚胺树脂(G)的玻璃化转变温度(T_g)+55°C,更优选为戊二酰亚胺树脂(G)的玻璃化转变温度(T_g)+20°C ~ 戊二酰亚胺树脂(G)的玻璃化转变温度(T_g)+55°C。

[0141] 拉伸工序中,拉伸方向的拉伸倍率优选为2.0~4.0倍、更优选为2.2~4.0倍。此处所述的“拉伸方向”为膜的长度方向(膜的行进方向、MD(Machine Direction))或膜的宽度方向(与膜的行进方向垂直的方向、TD(Transverse Direction))。双轴拉伸法中,各拉伸方向的拉伸倍率优选为2.0~4.0倍、更优选为2.2~4.0倍。

[0142] 以下,对双轴拉伸法的优选方式进行说明。

[0143] 作为同时双轴拉伸装置,通常使用拉幅机。在该装置中,将膜的宽度方向的两端部通过一对拉幅机夹具把持,在长度方向和宽度方向上同时拉伸。各个拉幅机夹具包括沿着膜的宽度方向的一端部行进的伸缩自如的缩放机构和设置于该缩放机构并把持膜的一端部的两个以上夹子。在各个拉幅机夹具中,通过增大相邻的两个夹子的间隔距离,膜的长度方向(膜的行进方向、MD)被拉伸。通过增大一对拉幅机夹具的间隔距离,膜的宽度方向(与膜的行进方向垂直的方向,TD)被拉伸。一对拉幅机夹具的间隔距离可以通过它们行进的一对轨道的间隔距离来调整。

[0144] 在对长度LB(mm)、宽度WB(mm)的膜花费T(分钟)的时间进行拉伸而得到长度LA(mm)、宽度WA(mm)的双轴拉伸膜的情况下,长度方向的拉伸速度(%/分钟)由式:[(LA-LB)/LB/T]×100表示,宽度方向的拉伸速度(%/分钟)由式:[(WA-WB)/WB/T]×100表示。

[0145] 使用拉幅机的情况下,长度方向的拉伸速度和宽度方向的拉伸速度由下述式表示。

[0146] [长度方向的拉伸速度(%/分钟)]= {[拉伸后的彼此相邻的2个夹子的间隔距离(mm)]-[拉伸前的彼此相邻的2个夹子的间隔距离(mm)]/[拉伸前的彼此相邻的2个夹子的间隔距离(mm)]/[拉伸所需的时间(分钟)]}×100

[0147] [宽度方向的拉伸速度(%/分钟)]= {[拉伸后的一对拉幅机夹具的间隔距离]-[拉伸前的一对拉幅机夹具的间隔距离]}/[拉伸前的一对拉幅机夹具的间隔距离]/[拉伸所需的时间(分钟)]}×100

[0148] 在逐次二次拉伸中,分别单独地逐次进行长度方向和宽度方向的拉伸。长度方向的拉伸例如可以利用一对输送用辊间的输送速度差来进行。此时,长度方向的拉伸速度由下述式表示。

[0149] [长度方向的拉伸速度(%/分钟)]= {[牵引侧辊的圆周速度(m/分钟)]-[运送侧辊的圆周速度(m/分钟)]}/[运送侧辊的圆周速度(m/分钟)]/[一对辊间的通过时间(分钟)]}×100

[0150] 宽度方向的拉伸通常使用拉幅机。使用拉幅机的膜的宽度方向的拉伸方法和拉伸速度与同时双轴拉伸相同。

[0151] 在同时双轴拉伸法的情况下,若增大拉伸速度,则容易发生破裂,生产率降低,因此,拉伸速度优选为50~5000%/分钟,更优选为100~3000%/分钟。在逐次双轴拉伸法的情况下,拉伸速度在各拉伸方向上可以相同也可以不同,优选为100~5000%/分钟,更优选为100~3000%/分钟,特别优选为500~1000%/分钟。

[0152] 在任一拉伸法中,以戊二酰亚胺树脂(G)的玻璃化转变温度(T_g)为基准,拉伸温度均优选为(T_g+10℃)~(T_g+55℃)。下限值优选为T_g+15℃,更优选为T_g+20℃,上限值优选为T_g+40℃,更优选为T_g+30℃。

[0153] 拉伸倍率在长度方向和宽度方向上均优选为2.0~4.0倍。下限值更优选为2.2倍,特别优选为2.3倍,最优选为2.4倍。上限值更优选为3.5倍,特别优选为3.0倍。

[0154] 拉伸温度和拉伸倍率在上述范围内时,在拉伸时不会发生膜的断裂,能够稳定地制造拉伸膜,能够提高耐热性和机械强度。

[0155] 拉伸工序后得到的拉伸膜的厚度优选为10~50μm,更优选为15~45μm,特别优选为20~40μm。

[0156] 热定型工序是将拉伸工序后得到的拉伸膜在规定的温度范围条件下以约束膜的至少一个方向的两端的状态在一定的温度范围内保持规定时间的工序。通过实施热定型工序,能够得到耐热性和机械强度的提高效果。

[0157] 松弛工序是将拉伸膜松弛的工序。

[0158] 长度方向的松弛率(%)由下述式表示。

[0159] [长度方向的松弛率(%)]= $\{([松弛前的膜的长度(cm)]-[松弛后的膜的长度(cm)])/[松弛后的膜的长度(cm)]\} \times 100$

[0160] 同样地,宽度方向的松弛率(%)由下述式表示。

[0161] [宽度方向的松弛率(%)]= $\{([松弛前的膜的宽度(cm)]-[松弛后的膜的宽度(cm)])/[松弛后的膜的宽度(cm)]\} \times 100$

[0162] 通过实施松弛工序,有时能够减小拉伸膜的热收缩、提高尺寸稳定性。可以在长度方向和宽度方向这两个方向上进行松弛,也可以仅在想要减小热收缩量的方向上进行松弛。

[0163] 关于松弛工序中的松弛率,相对于即将实施松弛工序之前的拉伸膜,长度方向和宽度方向均优选为5~10%。

[0164] 冷却工序是将拉伸膜冷却至常温(20~25℃)的工序。

[0165] 然后,可以根据需要实施除去拉伸膜的宽度方向的两端部的修整工序。最后,根据需要,实施将拉伸膜卷取到卷取辊上的卷取工序。本发明的拉伸膜由于热收缩小、尺寸稳定性优良,因此能够抑制卷皱、卷绕偏移和卷紧等,能够没有问题地实施卷取。

[0166] 如上操作,制造双轴拉伸膜。

[0167] [层叠膜和层叠体]

[0168] 本发明可以提供具有上述本发明的拉伸膜和1个以上其他层的层叠膜。

[0169] 本发明可以提供具有各种基材和上述本发明的拉伸膜的层叠体。

[0170] 本发明的拉伸膜例如可以在其至少一个表面上具有用于贴合其他膜或基材的粘合层或粘接层,可以以带有粘合层或粘接层的拉伸膜的形态使用。

[0171] 本发明的拉伸膜例如可以在其至少一个表面上具有1个以上涂布层的带涂布层

的拉伸膜的形态使用。

[0172] 作为涂布层,可以列举硬涂层(也称为耐擦伤性层)、低反射性层、防雾层、防反射(antireflection)层、防眩光(antiglare)层、防指纹层、透明导电层、电磁波屏蔽层和阻气层等各种功能层。涂布层的形成时机没有特别限制,可以在对膜坯形成涂布层后实施拉伸工序,也可以对得到的拉伸膜形成涂布层。涂布层可以通过涂布法等形成。

[0173] 由于包含戊二酰亚胺树脂(G)的膜(膜坯或拉伸膜)的表面的润湿张力高,因此,虽然没有特别需要,但为了提高涂布层的密合性,可以在包含戊二酰亚胺树脂(G)的膜与涂布层之间设置包含无机微粒的易粘接层、底涂层和锚固层等密合性提高层。

[0174] 硬涂层(耐擦伤性层)和低反射性层可以为固化被膜。

[0175] 作为固化被膜的材料,可以列举无机类、有机类、有机无机类和有机硅类等,从生产率的观点出发,优选有机类和有机无机类。

[0176] 无机类固化被膜例如可以通过将 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 和 ZrO_2 等金属氧化物等无机材料利用真空蒸镀和溅射等气相成膜进行成膜来形成。

[0177] 有机类固化被膜例如可以通过涂布包含三聚氰胺类树脂、醇酸类树脂、氨基甲酸酯类树脂和丙烯酸类树脂等树脂的涂料并进行加热固化、或者涂布包含多官能丙烯酸类树脂的涂料并进行紫外线固化来形成。

[0178] 有机无机类固化被膜例如可以通过涂布包含表面导入了光聚合反应性官能团的二氧化硅超微粒子等无机超微粒子 and 固化性有机成分的紫外线固化性硬涂涂料、利用紫外线照射使固化性有机成分与无机超微粒子的光聚合反应性官能团进行聚合反应来形成。在该方法中,得到无机超微粒子以与有机基体化学键合的状态分散在有机基体中的网眼状的交联涂膜。

[0179] 有机硅类固化被膜例如可以通过使碳官能基烷氧基硅烷、烷基三烷氧基硅烷和四烷氧基硅烷等部分水解物、或者在它们中配合胶体二氧化硅而得到的材料缩聚来形成。

[0180] 在上述方法中,作为材料的涂布方法,可列举浸涂、凹版辊涂等各种辊涂、流涂、刮棒涂布、刮板涂布、喷涂、模涂和刮条涂布等。

[0181] 防雾层例如可以通过利用公知方法涂布包含由二氧化硅、三聚氰胺树脂和丙烯酸类树脂等构成的微粒的固化性组合物并进行固化(热固化或光固化)来形成。

[0182] 作为防反射层,例如可以列举:由金属氧化物、金属氟化物、金属硅化物、金属硼化物、金属氮化物、金属硫化物和它们的组合等构成的无机层;使用了丙烯酸树脂与氟树脂的组合等折射率不同的两种以上树脂的单层结构或层叠结构的树脂层;包含无机类化合物与有机类化合物的复合微粒的薄层等。

[0183] 包含戊二酰亚胺树脂(G)的膜(膜坯或拉伸膜)的热收缩小,相对于温度的尺寸稳定性优良,因此,在其上形成涂布层时,即使在干燥工序和固化工序等中暴露于高温,也能够抑制翘曲或卷曲等外观不良的产生。包含戊二酰亚胺树脂(G)的膜(膜坯或拉伸膜)由于表面的润湿张力高,因此能够在其上密合性良好地形成涂布层。

[0184] 本发明的拉伸膜例如可以与其他任意的树脂膜层叠而以层叠膜的形态使用。本发明的拉伸膜的热收缩小,相对于温度的尺寸稳定性优良,因此,在与其他树脂膜层叠时能够抑制膜的翘曲或卷曲等的产生。

[0185] 本发明的拉伸膜例如可以贴合在金属和木材等非树脂材料上以层叠体的形态使

用。本发明的拉伸膜的热收缩小,相对于温度的尺寸稳定性优良,因此,在贴合在非树脂材料上时能够抑制温度变化所导致的膜的剥离。

[0186] 如以上说明的那样,根据本发明,能够提供厚度均匀性、耐冲击性、相对于温度的尺寸稳定性和涂布适应性良好的拉伸膜及其制造方法。

[0187] [用途]

[0188] 作为本发明的拉伸膜的用途,没有特别限制。

[0189] 作为优选的用途,可以列举偏振片保护膜、1/4波长板、1/2波长板、视角控制膜、液晶光学补偿膜、液晶保护板、便携用信息终端的表面材料、便携用信息终端的显示窗保护膜、各种显示器中使用的导光膜、表面涂布有银纳米线或碳纳米管的透明导电膜以及各种显示器的前面板等的光学膜。

[0190] 上述中,适合于偏振片保护膜等。通过在公知的偏振片(例如,在拉伸处理后的聚乙烯醇中添加碘而得到的偏振片等)上贴合偏振片保护膜,可以得到偏振板。可以根据需要,在该偏振板上进一步贴合各种光学膜。这样的偏振板可以用于各种显示器(液晶显示器和有机EL显示器等)等各种制品。

[0191] 作为其他适合的用途,可以列举装饰膜。在装饰膜上进行印刷的情况下或者在使用粘接剂在装饰膜上层叠其他膜的情况下等,从溶剂成分的挥发或粘接力提高等目的出发,优选在约80℃的温度下进行热风干燥。通过使用热收缩小且尺寸稳定性优良的本发明的拉伸膜作为装饰膜,能够抑制上述热风干燥工序中的膜的热收缩,能够抑制热收缩所导致的位置偏移等制品不良。

[0192] 本发明的拉伸膜除了上述用途以外,还适合于红外线截止膜、防盗膜、防飞散膜、太阳能电池的背板、挠性太阳能电池用前板、收缩膜和模内标签用膜等。

[0193] 实施例

[0194] 对本发明的实施例和比较例进行说明。

[0195] [评价项目和评价方法]

[0196] 评价项目和评价方法如下所述。

[0197] (重均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn))

[0198] 重均分子量(Mw)和分子量分布(重均分子量(Mw)/数均分子量(Mn))通过GPC(凝胶渗透色谱)求出。作为测定装置,使用东曹株式会社制造的GPC装置“HLC-8320”。作为分离柱,使用将东曹公司制造的“TSKguardcolumnSuperHZ-H”、“TSKgelH2M-M”和“TSKgelSuperHZ4000”串联连接而成的柱。作为检测器,使用差示折射率检测器(RI检测器)。使测定对象树脂4mg溶解于四氢呋喃5ml中而制备试样溶液。将柱温箱的温度设定为40℃。使用四氢呋喃作为洗脱液,将洗脱液流量设为0.35 ml/分钟,将试样溶液20 μ l注入装置内,测定色谱图。进行分子量在400~500000范围内的标准聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)10点的GPC测定,制作示出保留时间与分子量的关系的标准曲线。基于该校准曲线,由测定对象树脂的色谱图求出标准PMMA换算的Mw和Mw/Mn。测定条件如下所述。

[0199] (戊二酰亚胺环化率(R)[质量%])与Tg·R值)

[0200] 使用核磁共振装置(Bruker公司制“ULTRA SHIELD 400 PLUS”),进行戊二酰亚胺树脂的¹H-NMR测定。

[0201] 使测定对象树脂0.04g溶解于氘代氯仿0.55 ml中而制备试样溶液,在室温环境

下、累计次数64次的条件下测定¹H-NMR谱,确定下述2个峰。

[0202] 归属于戊二酰亚胺的N-R²所键合的质子的峰($\delta=3.0 \sim 3.3\text{ppm}$ 附近),归属于甲基丙烯酸甲酯的O-CH₃质子的峰($\delta=3.5 \sim 3.8\text{ppm}$ 附近)。

[0203] 由上述2个峰的积分值求出试样中的戊二酰亚胺单元与甲基丙烯酸甲酯单元的摩尔比,求出下述式所示的戊二酰亚胺环化率[摩尔%]。

[0204] [戊二酰亚胺环化率][摩尔%]=[(戊二酰亚胺单元的摩尔数) / (甲基丙烯酸甲酯单元的摩尔数+戊二酰亚胺单元的摩尔数)] × 100

[0205] 使用各单体单元的分子量,将“摩尔%”换算为“质量%”而求出戊二酰亚胺环化率(R)[质量%]。

[0206] 对于戊二酰亚胺树脂(G)或(GC),求出由后述方法测定的玻璃化转变温度(T_g)[°C]与戊二酰亚胺环化率(R)[质量%]之积(T_g · R)。

[0207] (玻璃化转变温度(T_g))

[0208] 玻璃化转变温度(T_g)依据JIS K7121使用差示扫描量热测定装置(岛津制作所公司制“DSC-50”)进行测定。将测定对象树脂10mg放入铝盘中,设置于上述装置中。进行30分钟以上的氮气置换后,在10ml/分钟的氮气流中,暂时以20°C/分钟的速度从室温(20 ~ 25°C)升温至230°C,保持5分钟,冷却至室温(1次扫描)。接着,以10°C/分钟的速度升温至230°C(2次扫描),测定DSC曲线。将由通过二次扫描得到的DSC曲线求出的中间点玻璃化转变温度作为玻璃化转变温度(T_g)。

[0209] (熔体流动速率(MFR))

[0210] 熔体流动速率(MFR)依据JIS K7210在230°C、3.8kg载荷的条件下进行测定。

[0211] (单轴伸长粘度的应变硬化度(K))

[0212] 将测定对象树脂压制成型,得到厚度为200μm的膜,切出18mm × 10mm的试验片。使用旋转式流变仪(TA Instruments公司制“DHR-2”),在190°C(待机时间30秒)、恒定应变速率模式下,在低应变速率条件(应变速率0.1秒⁻¹)和高应变速率条件(应变速率10.0秒⁻¹)这2个条件下使试验片单轴伸长变形。在各测定时间(t)测定试验片的截面积(S)和载荷,算出单轴伸长粘度(λ)。需要说明的是,某一测定时间(t)下的试验片的截面积(S)也可以由试验片的初始截面积(S₀)和应变速率(γ)基于式: $S_0 \times \exp(-\gamma t)$ 算出。

[0213] 在各测定时间(t),求出高应变速率条件的单轴伸长粘度(λ_{exp})相对于低应变速率条件的单轴伸长粘度(λ_1)的比($\lambda_{\text{exp}}/\lambda_1$)作为非线性参数(λ_n)。进而求出 λ_n 的自然对数($\ln(\lambda_n)$)。

[0214] 对使高应变速率条件的伸长应变(ϵ) 在0.7 ~ 2.0的范围内以至少0.04的幅度变化时的伸长应变(ϵ)与 $\ln(\lambda_n)$ 的关系进行绘图,通过最小二乘法求出下述式(A)所示的一次近似直线关系式,求出该式的斜率作为单轴伸长粘度的应变硬化度(K)。

[0215] $\ln(\lambda_n) = K\epsilon + b \cdots (A)$

[0216] (润湿张力)

[0217] 将测定对象树脂压制成型,得到厚度为3mm的片。使用润湿张力试验用混合液(和光纯药工业公司制),在23°C、相对湿度50%的条件下,依据JIS K6768测定润湿张力。

[0218] (厚度均匀性)

[0219] 从拉伸膜上切出180 mm × 180 mm的试验片,用数显千分尺测定图2中黑点所示的9

个部位的厚度,求出最大厚度、最小厚度和平均厚度。图2是试验片的示意平面图,符号S表示试验片,符号MP表示测定部位。算出下述式所示的厚度不均度,按照以下的基准评价厚度均匀性。

[0220] [厚度不均度] (%) = [(最大厚度 - 最小厚度) / (平均厚度)] × 100

[0221] <判定基准>

[0222] 优:厚度不均度小于30%,

[0223] 良:厚度不均度为30%以上且小于50%,

[0224] 合格:厚度不均度为50%以上且小于70%,

[0225] 不良:厚度不均度为70%以上。

[0226] (耐冲击性)

[0227] 使用膜冲击试验机(安田精机制作所公司制“No.181”),测定拉伸膜的破坏所需的能量。用该数据除以膜的厚度而求出每单位厚度的破坏能量,按照以下的基准评价耐冲击性。

[0228] <判定基准>

[0229] 优:破坏能量为2.2J/mm以上,

[0230] 良:破坏能量为1.7J/mm以上且小于2.2J/mm,

[0231] 合格:破坏能量为1.2J/mm以上且小于1.7J/mm,

[0232] 不良:破坏能量小于1.2J/mm。

[0233] (尺寸稳定性)

[0234] 从拉伸膜上切出长20mm×宽5mm的试验片。在此,试验片的长度方向设为与膜坯的宽度方向(TD)平行的方向。

[0235] 用一对膜夹头把持试验片的长度方向的两端部(从两端边起5mm的部分)。此时,将一对膜夹头的间隔距离设为10mm。利用一对膜夹头对拉伸膜施加拉伸载荷2g,将其安装于应力/应变控制型热机械分析装置(TMA)。

[0236] 在如上所述设置了试验片的状态下,将试验片以2℃/分钟的升温速度从25℃升温至85℃,进而在85℃下加热保持30分钟。之后立即测定试验片的长度(L85)。

[0237] 在如上所述设置试验片的状态下,测定将试验片在从25℃至45℃以2℃/分钟的升温速度升温至45℃的时刻的试验片的长度(L45)。

[0238] 求出L85-L45的绝对值(|L85-L45|、 $\Delta L > 0$)作为 ΔL ,算出由下述式表示的变形率(%)。按照以下的基准评价尺寸稳定性。

[0239] [变形率] (%) = [ΔL (mm) / 10 (mm)] × 100

[0240] <判定基准>

[0241] 优:变形率为0.5%以下,

[0242] 良:变形率大于0.5%且为1.5%以下,

[0243] 不良:变形率大于1.5%。

[0244] (涂布适应性)

[0245] 向由甲基异丁基酮70质量份和异丙醇30质量份构成的混合溶剂中,加入氨基甲酸酯丙烯酸酯类树脂(日本化药公司制“DPHA-40H”)35质量份、光自由基聚合引发剂(BASF公司制“Irgacure 184”)1.75质量份,使其溶解,制备硬涂层用溶液。

[0246] 使用棒涂机#6在拉伸膜的一个表面上涂布上述硬涂层用溶液,静置10分钟后,在80℃下干燥5分钟。使用高压汞灯对该膜照射累积光量300mJ/cm²的紫外线,使涂布膜固化,形成厚度为6μm的硬涂层。

[0247] 目视观察所得到的带硬涂层的拉伸膜的外观,评价有无膜的翘曲和/或卷曲的产生。

[0248] 将得到的带硬涂层的拉伸膜在温度23℃、相对湿度50%的条件下静置6小时后,进行依据JIS K5400 3.5的棋盘格试验作为密合性试验。使用棋盘格剥离试验夹具,将硬涂层交叉切割为1mm²的棋盘格100个。在其上贴附依据JIS Z1522的25mm宽的透明胶带,使用木板整体均匀地按压。然后,沿180°方向剥离透明胶带。目视数出100个棋盘格中未剥离而残留的个数。在各例中,实施共计5次该试验,求出残留的格的个数的平均值。

[0249] 按照以下的基准评价涂布适应性。

[0250] <判定基准>

[0251] 优:残留的棋盘格的个数为70~100个,并且没有产生膜的翘曲和卷曲。

[0252] 良:残留的棋盘格的个数为70~100个,但产生了膜的翘曲和/或卷曲。

[0253] 不良:残留的棋盘格的个数为69个以下,并且产生了膜的翘曲和/或卷曲。

[0254] [材料]

[0255] 所使用的材料如下所述。

[0256] (甲基丙烯酸类树脂)

[0257] (PM1) 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、可乐丽公司制“PARAPET”、Mw=98000、Mw/Mn=1.9、MMA单元量=100质量%、Tg=120℃、MFR=2.6g/10分钟。

[0258] 对于甲基丙烯酸类树脂(PM1),将对拉伸应变(ϵ)与 $\ln(\lambda_n)$ 的关系进行绘图而得到的一次近似直线关系式示于图1。甲基丙烯酸类树脂(PM1)的单轴伸长粘度的应变硬化度(K)为0.03。

[0259] (PM2)

[0260] 向带搅拌机的高压釜中投入纯化后的甲基丙烯酸甲酯(MMA)68.0质量份、 α -甲基苯乙烯(α MSt)28.0质量份、苯乙烯(St)7.0质量份、2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)(AIBN)0.05质量份和正辛硫醇(n-OM)0.01质量份,使其均匀地溶解而得到聚合原料。向该聚合原料中吹入氮气,使溶解氧浓度为3ppm。

[0261] 接着,准备具备盐水冷却冷凝器的连续流通式槽型反应器,将其内部用氮气置换。向该反应器内以使平均停留时间达到3小时的方式以一定流量连续地供给上述聚合原料,在聚合温度140℃下进行本体聚合,从反应器连续地排出含有甲基丙烯酸类树脂的液体。需要说明的是,反应器内的压力通过与盐水冷却冷凝器连接的压力调节阀进行调节。聚合转化率为35%。

[0262] 接着,将从反应器排出的液体加热至210℃,供给至调整为230℃的双螺杆挤出机。分离除去以未反应单体为主要成分的挥发成分。将树脂挤出成股线状,用造粒机切割,得到甲基丙烯酸类树脂(PM2)(MMA/ α MSt/St共聚物)的颗粒。所得到的甲基丙烯酸类树脂的组成和物性如下所述。

[0263] Mw=85000、Mw/Mn=1.7、MMA单元量/ α MSt单元量/St单元量=76质量%/16质量%/8质量%、Tg=124℃、MFR=8.8g/10分钟。

[0264] [制造例(PE1)]

[0265] 准备具有输送部、熔融混炼部、脱挥部和排出部、并且将螺杆转速设定为150 rpm和将温度设定为210~270℃的双螺杆挤出机(日本制钢公司制“TEX30 α -77AW-3V”)。向该双螺杆挤出机的输送部以15kg/小时的流量供给作为前体树脂的甲基丙烯酸类树脂(PM1),从双螺杆挤出机的添加剂供给口注入作为酰亚胺化剂的戊二酰亚胺环化率(R)为表1所示的值的添加量的单甲胺。在包含捏合块的熔融混炼部内,使甲基丙烯酸类树脂(PM1)与单甲胺反应。在脱挥部中,使副产物和过量的单甲胺从所得到的熔融树脂挥发,并通过两个以上排气孔排出。

[0266] 从设置于双螺杆挤出机的排出部的末端的模头将熔融树脂以股线状挤出,在水槽中冷却,用造粒机切割,得到颗粒状的戊二酰亚胺树脂(G-1)。

[0267] 对于所得到的戊二酰亚胺树脂(G-1),将对拉伸应变(ϵ)与 $\ln(\lambda_n)$ 的关系进行绘图而得到的一次近似直线关系式示于图1。戊二酰亚胺树脂(G-1)的单轴伸长粘度的应变硬化度(K)为0.96。

[0268] 将前体树脂的种类、以及所得到的戊二酰亚胺树脂(G-1)的聚合物组成和聚合物物性示于表1中。

[0269] [制造例(PE2)、(PE3)、(PE7)]

[0270] 变更单甲胺的添加量,除此以外,与制造例(PE1)同样地操作,得到戊二酰亚胺树脂(G-2)、(GC-3)、(GC-7)。将前体树脂的种类、以及所得到的戊二酰亚胺树脂的聚合物组成和聚合物物性示于表1中。戊二酰亚胺树脂(GC)表示比较用的戊二酰亚胺树脂。

[0271] [制造例(PE4)~(PE6)]

[0272] 使用甲基丙烯酸类树脂(PM2)作为前体树脂,变更单甲胺的添加量,除此以外,与制造例(PE1)同样地操作,得到戊二酰亚胺树脂(G-4)、(GC-5)、(GC-6)。将前体树脂的种类、以及所得到的戊二酰亚胺树脂的聚合物组成和聚合物物性示于表1中。

[0273]

[表1]

制造例		PE1	PE2	PE3	PE4	PE5	PE6	PE7
戊二酰亚胺树脂 (G) 或 (GC)		G-1	G-2	GC-3	G-4	GC-5	GC-6	GC-7
前体树脂	甲基丙烯酸类树脂 (PM)	PM1	PM1	PM1	PM2	PM2	PM2	PM1
聚合物组成	MMA单元的含量	14	44	65	30	52	42	50
	αMSt单元的含量	0	0	0	16	16	16	0
	St单元的含量	0	0	0	8	8	8	0
	GI单元的含量	86	56	35	46	24	34	50
	戊二酰亚胺环化率 (R)	86	56	35	60	31	44	50
Mw	92,000	93,300	97,400	88,100	91,900	91,900	91,900	94,800
Mw/Mn	1.9	1.9	1.9	2.0	2.0	2.0	2.0	1.9
Tg	152	139	131	145	137	141	141	137
单轴伸长粘度的应变硬化度 (K)	0.96	0.62	0.39	0.60	0.44	0.49	0.49	0.56
MFR	0.6	1.2	1.6	2.0	3.1	2.6	2.6	1.3
润湿张力	39	38	37	39	37	37	37	37
Tg·R	13072	7784	4585	8700	4247	5204	5204	6850

[0274] [实施例(E1)]

[0275] 将戊二酰亚胺树脂 (G-1) 在90℃下干燥12小时。使用20mm φ 单螺杆挤出机 (OCS公

司制),在树脂温度260℃下,将戊二酰亚胺树脂(G-1)从150mm宽的T型模头挤出,用表面温度110℃的辊牵引,得到宽110mm、厚160 μ m的膜坯。

[0276] 从得到的膜坯上切出90mm \times 90mm的试验片,使用缩放式双轴拉伸试验机(东洋精机公司制),在玻璃化转变温度(T_g)+10℃的拉伸温度下进行逐次双轴拉伸。对于任一拉伸方向,拉伸速度均设为400%/分钟,拉伸倍率均设为2.0倍。拉伸后的面积相对于拉伸前的面积为4.0倍。将逐次双轴拉伸结束后的膜用2分钟冷却至100℃以下,从试验机中取出。如上操作,得到厚度为40 μ m的双轴拉伸膜。

[0277] 将主要的制造条件和评价结果示于表2中。在表2、表3的各例中,表中未记载的条件为共通条件。表中,“2.0 \times 2.0”表示各拉伸方向的拉伸倍率为2.0倍,“2.5 \times 2.5”表示各拉伸方向的拉伸倍率为2.5倍。

[0278] [实施例(E2)~(E7)、比较例(EC1)、(EC2)、(EC4)~(EC7)]

[0279] 除了将制造条件如表2或表3所示进行变更以外,与实施例(E1)同样地操作,得到膜坯和拉伸膜。将评价结果示于表2、表3中。

[0280] [比较例(EC3)]

[0281] 除了将制造条件如表3所示进行变更以外,与比较例(EC1)同样地操作,虽然想要得到拉伸膜,但在双轴拉伸时膜坯断裂,无法得到拉伸膜。将评价结果示于表3中。

[0282]

[表2]

实施例	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
戊二酰亚胺树脂(G)	G-1	G-1	G-1	G-2	G-2	G-4	G-4
膜坯的厚度(μm)	160	160	160	160	160	160	160
拉伸膜							
拉伸温度(°C)	Tg+10	Tg+25	Tg+25	Tg+10	Tg+25	Tg+10	Tg+25
拉伸倍率(倍)	2.0×2.0	2.0×2.0	2.5×2.5	2.0×2.0	2.0×2.0	2.0×2.0	2.0×2.0
双轴拉伸膜的膜厚(μm)	40	40	25	40	40	40	40
厚度均匀性	优	良	良	优	合格	优	合格
耐冲击性	合格	优	优	合格	优	合格	优
尺寸稳定性	良	优	良	良	优	良	优
涂布适应性	良	优	优	良	优	良	优

[0283]

[表3]

比较例	EC1	EC2	EC3	EC4	EC5	EC6	EC7
戊二酰亚胺树脂 (GC)	GC-3	GC-3	GC-3	GC-5	GC-5	GC-6	GC-7
膜坯的膜厚 (μm)	160	160	160	160	160	160	160
拉伸膜							
拉伸温度 (°C)	Tg+10	Tg+25	Tg+10	Tg+10	Tg+25	Tg+25	Tg+25
拉伸倍率 (倍)	2.0×2.0	2.0×2.0	2.5×2.5	2.0×2.0	2.0×2.0	2.0×2.0	2.0×2.0
双轴拉伸膜的膜厚 (μm)	40	40	断裂	40	40	40	40
厚度均匀性	良	不良		良	不良	不良	不良
耐冲击性	不良	良		不良	良	良	良
尺寸稳定性	良	优		良	优	优	优
涂布适应性	不良	不良		不良	不良	不良	不良

[0284] [结果的总结]

[0285] 如表1所示,就戊二酰亚胺环化率 (R) 为50 ~ 90质量%、玻璃化转变温度 (Tg) [°C] 与

戊二酰亚胺环化率(R) [质量%]之积($T_g \cdot R$)为7500~15000的戊二酰亚胺树脂(G)而言,玻璃化转变温度(T_g)高,单轴伸长粘度的应变硬化度(K) (单轴伸长粘度的非线性)大,拉伸性优良,膜的表面的润湿张力高。

[0286] 如表2所示,使用了具有上述特性的戊二酰亚胺树脂(G)的实施例(E1)~(E7)中,稳定地得到了厚度均匀性良好的拉伸膜。在将拉伸温度提高至 $T_g+25^\circ\text{C}$ 的实施例(E2)、(E5)、(E7)、以及将拉伸温度提高至 $T_g+25^\circ\text{C}$ 且将拉伸倍率提高至2.5倍 \times 2.5倍的实施例(E3)中,也在不发生膜断裂的情况下得到了厚度均匀性良好的拉伸膜。这些事实表示能够稳定地制造拉伸膜,在工业上极其有利。

[0287] 实施例(E1)~(E7)中得到的拉伸膜的厚度均匀性良好,因此耐冲击性也良好。由于戊二酰亚胺树脂(G)的玻璃化转变温度(T_g)高,因此实施例(E1)~(E7)中得到的拉伸膜的尺寸稳定性也良好。

[0288] 由于戊二酰亚胺树脂(G)的玻璃化转变温度(T_g)高、膜的表面的润湿张力高,因此实施例(E1)~(E7)中得到的拉伸膜的涂布适应性也良好。

[0289] 实施例(E1)~(E7)中得到的拉伸膜适合作为光学膜和装饰膜等。

[0290] 就戊二酰亚胺环化率(R)小于50质量%的比较用的戊二酰亚胺树脂(GC)而言,单轴伸长粘度的非线性不充分,拉伸性不良。使用了这样的特性的戊二酰亚胺树脂(GC)的比较例(EC1)~(EC6)中,无法制造特性良好的拉伸膜。

[0291] 比较例(EC1)、(EC4)中得到的拉伸膜的耐冲击性不良。可推测取向不充分。

[0292] 在将拉伸倍率提高至2.5倍 \times 2.5倍比较例(EC3)中,膜断裂。

[0293] 将拉伸温度提高至 $T_g+25^\circ\text{C}$ 的比较例(EC2)、(EC5)、(EC6)中得到的拉伸膜的厚度均匀性不良。

[0294] 玻璃化转变温度(T_g) [$^\circ\text{C}$]与戊二酰亚胺环化率(R) [质量%]之积($T_g \cdot R$)小于7500的比较用的戊二酰亚胺树脂(GC)的膜的表面的润湿张力低。就使用了这样的特性的戊二酰亚胺树脂(GC)的比较例(EC1)~(EC7)中得到的拉伸膜而言,润湿张力均不充分,涂布适应性均不良。

[0295] 本发明并不限于上述实施方式和实施例,只要不脱离本发明的主旨,则可以进行设计变更。

[0296] 本申请主张以在2022年12月13日申请的日本申请特愿2022-198591号为基础的优先权,将其公开的全部内容引入本发明。

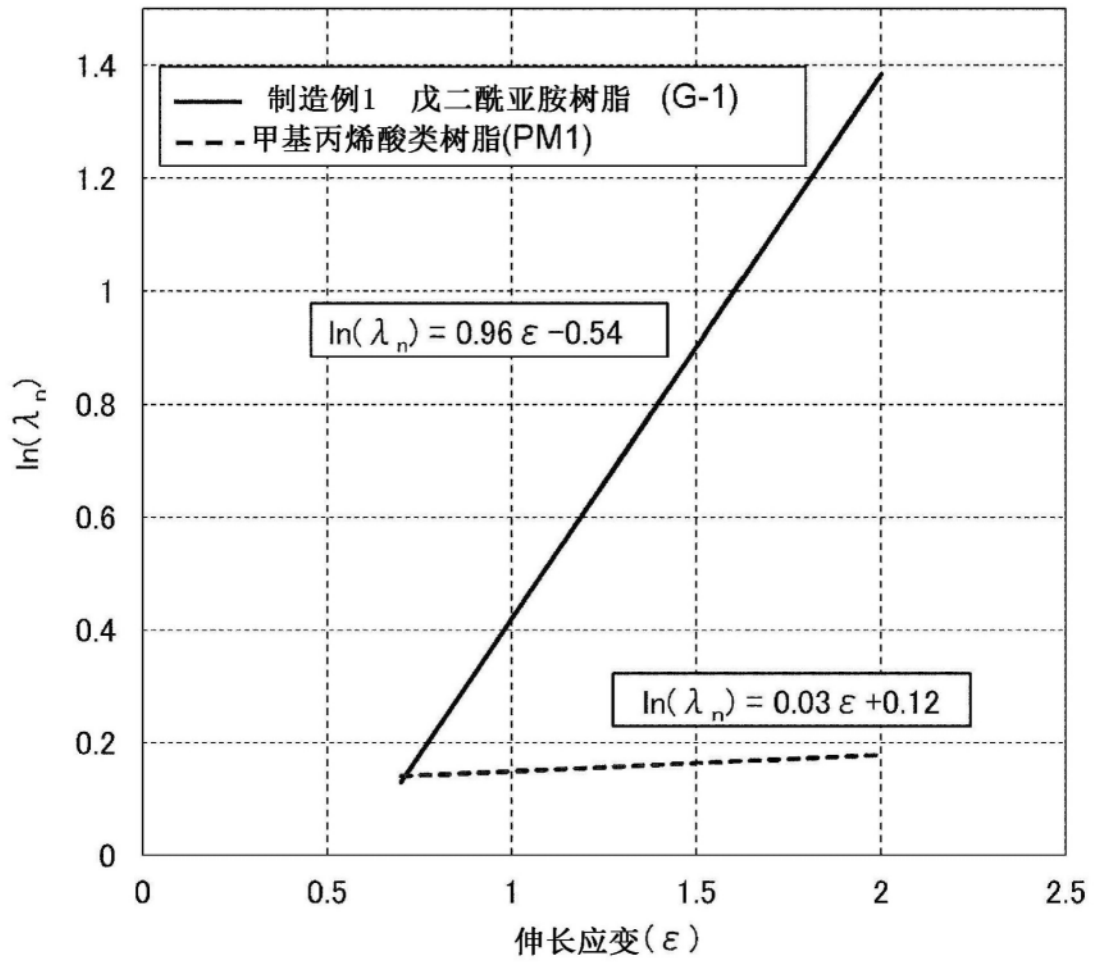


图1

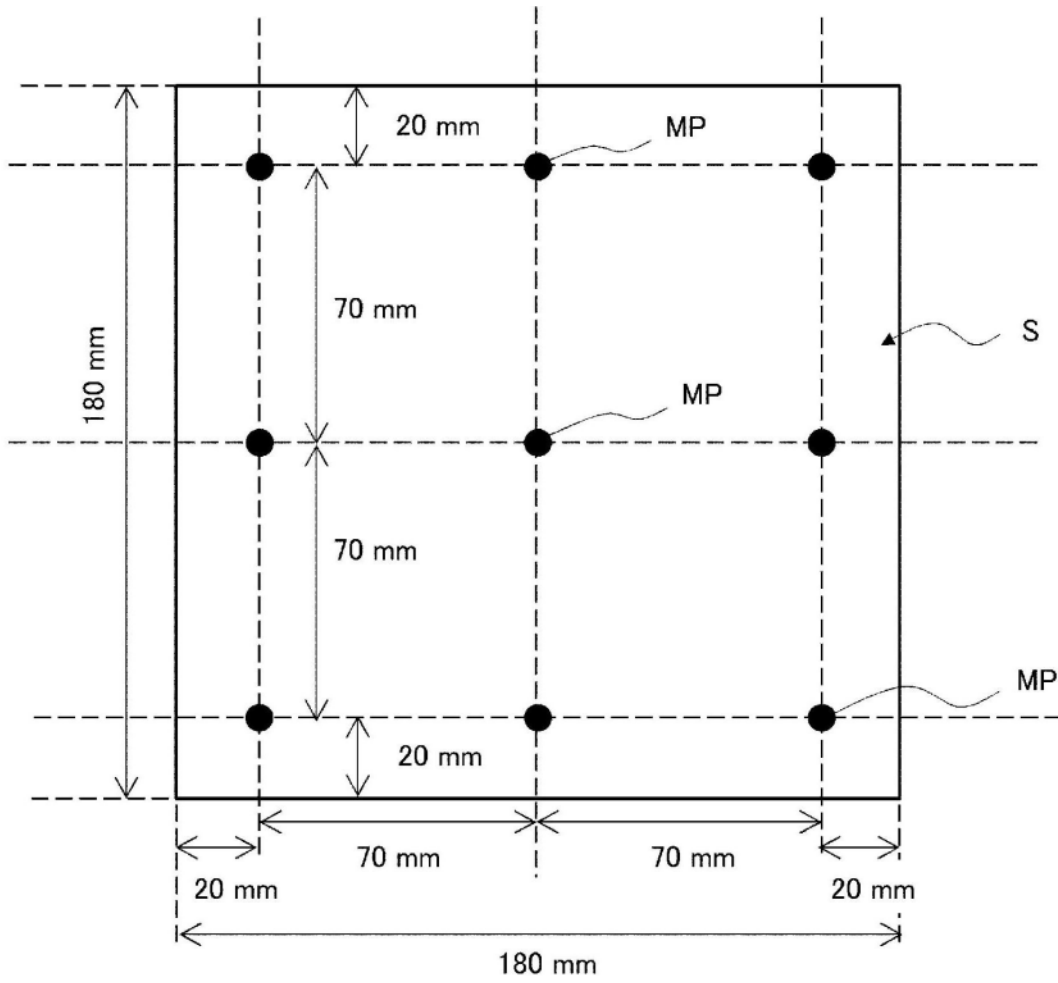


图2