



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202337977 A

(43) 公開日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 01 日

(21) 申請案號：111145495

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 11 月 28 日

(51) Int. Cl. :

*C08J5/18 (2006.01)**B29C55/02 (2006.01)**B32B27/34 (2006.01)**H01L27/32 (2006.01)**H01L51/50 (2006.01)**H05B33/02 (2006.01)**B29K77/00 (2006.01)*

(30) 優先權：2021/12/02 日本

2021-196275

(71) 申請人：日商尤尼吉可股份有限公司 (日本) UNITIKA LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：山根周平 YAMANE, SHUHEI (JP)；岡部貴史 OKABE, TAKASHI (JP)

(74) 代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 0 頁

(54) 名稱

熱塑性樹脂膜

(57) 摘要

本發明之熱塑性樹脂膜，係霧度為 13% 以下，且該熱塑性樹脂膜係藉由環剛度測試儀 (Loop Stiffness Tester) 所測定之膜面的至少 1 個方向之環剛度值為 140mN/cm 以上。

A thermoplastic resin film has a haze of 13% or less, and is characterized by a loop stiffness value of 140 mN/cm or more in at least one direction of the film plane when measured by a Loop Stiffness Tester.

【發明摘要】

【中文發明名稱】 熱塑性樹脂膜

【英文發明名稱】 THERMOPLASTIC RESIN FILM

【中文】

本發明之熱塑性樹脂膜，係霧度為 13% 以下，且該熱塑性樹脂膜係藉由環剛度測試儀(Loop Stiffness Tester)所測定之膜面的至少 1 個方向之環剛度值為 140mN/cm 以上。

【英文】

A thermoplastic resin film has a haze of 13% or less, and is characterized by a loop stiffness value of 140 mN/cm or more in at least one direction of the film plane when measured by a Loop Stiffness Tester.

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

本案無圖式。

【特徵化學式】 無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 熱塑性樹脂膜

【英文發明名稱】 THERMOPLASTIC RESIN FILM

【技術領域】

【0001】 本發明係有關一種透明性、耐彎曲性優異，並具有充分的彎曲剛性作為支撐基板的熱塑性樹脂膜。

【先前技術】

【0002】 以往，有機 EL 顯示器、或以 LED 元件作為背光光源之液晶顯示器等之圖像顯示裝置，係已使用起玻璃作為安裝 LED 元件的基板。但，近年來，玻璃基板係伴隨上述裝置之大畫面化的重量增加、或伴隨薄膜化的破損等之問題變得嚴重起來。

因此，要求採用一種更輕量且柔軟、以及亦容易加工成型的塑膠基板。柔軟的塑膠基板係可實現能彎曲或捲曲收納的可撓性顯示器，且預見今後會更普及擴大。

又，在近年之 LED 顯示器的廣泛普及之中，例如，底部發射方式等之在基板側使光穿透的形式之顯示器需求日漸增加，因此，在 LED 安裝基板亦被要求透明性。

【0003】 在專利文獻 1 中揭示一種可適合使用在可撓性的圖像顯示裝置中之耐彎曲性優異的熱塑性樹脂膜。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻 1] 日本特開 2019-099626 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0005】 然而，在專利文獻 1 所揭示的熱塑性樹脂膜之耐彎曲性優異，卻有彎曲剛性不足之情形，在搭載 LED 元件之圖像顯示裝置中，有時裝置整體不筆直而彎曲變形，而損及作為圖像顯示裝置之美觀性。

本發明之課題在於提供一種作為光學膜具有非常優異的透明性，以及作為支撐基板具有充分的彎曲剛性之膜。

[解決課題的手段]

【0006】 本發明人等為了解決前述問題，累積致力研究的結果，發現在控制膜製造時之延伸倍率或溫度等的條件而製造出之熱塑性樹脂膜可解決上述問題，終於完成本發明。

亦即，本發明之要旨係如下述。

【0007】 本發明之霧度為 13% 以下的熱塑性樹脂膜，係藉由環剛度測試儀(Loop Stiffness Tester)所測定之膜面的至少 1 個方向之環剛度值為 140mN/cm 以上。

若依據本發明之熱塑性樹脂膜，較佳係厚度為 40 μ m 以上。

若依據本發明之熱塑性樹脂膜，較佳係構成熱塑性樹脂膜之熱塑性樹脂的玻璃轉移溫度為 60 $^{\circ}$ C 以上。

若依據本發明之熱塑性樹脂膜，較佳係表層之結晶度為 0.1 以上。

若依據本發明之熱塑性樹脂膜，較佳係熱塑性樹脂為半芳香族聚醯胺。

若依據本發明之熱塑性樹脂膜，較佳係在以摺疊(Clamshell)型彎曲試驗機實施的彎折試驗中，破裂產生試驗次數為 40 萬次以上。

若依據本發明之熱塑性樹脂膜，較佳係含有 0.01 至 0.4 質量%之微粒。

若依據本發明之熱塑性樹脂膜，較佳係依據 JIS K7125 測定出的動摩擦係數為 0.8 以下者。

本發明之積層體，係在上述熱塑性樹脂膜的至少單面積層易接著層而成者。

本發明之 LED 安裝基板，係使用上述積層體者。

本發明之可撓性 LED 顯示器，係使用上述 LED 安裝基板者。

本發明之熱塑性樹脂膜的製造方法，其係包含使熱塑性樹脂之未延伸膜經雙軸延伸之後，進行冷卻處理之步驟。

[發明效果]

【0008】本發明之熱塑性樹脂膜因作為光學膜具有非常優異的透明性，以及作為支撐基板具有充分的彎曲剛性，故可適合使用來作為可撓性 LED 顯示器之 LED 安裝基板、有機 EL 等之光學基板、可撓性印刷電路板、可撓性扁平電纜等電子基板材料、可撓性印刷電路用覆蓋膜等。

【實施方式】

[用以實施發明之形態]

【0009】本發明之熱塑性樹脂膜係霧度為 13%以下，且該熱塑性樹脂膜係藉由環剛度測試儀(Loop Stiffness Tester)所測定之膜面的至少 1 個方向之環剛度值為 140mN/cm 以上。

【0010】 <熱塑性樹脂>

構成本發明之膜的樹脂必須為熱塑性樹脂。因屬於熱塑性樹脂膜而容易成膜，又，可提高對於彎曲的耐久性。

構成膜的熱塑性樹脂較佳係聚醯胺樹脂，更佳係半芳香族聚醯胺樹脂。半芳香族聚醯胺係使芳香族二羧酸成分(例如，對苯二甲酸、間苯二甲酸、苯二甲酸、萘二羧酸)與脂肪族二胺成分經聚縮合而成者。

【0011】構成半芳香族聚醯胺樹脂的芳香族二羧酸成分較佳係含有 60 莫耳%以上之對苯二甲酸，更佳係含有 70 莫耳%以上，又更佳係含有 85 莫耳%以上。對苯二甲酸之含量未達 60 莫耳%時，所得之膜會有耐熱性、低吸水性降低之情形。

作為對苯二甲酸以外之芳香族二羧酸成分係可列舉例如：間苯二甲酸、萘二羧酸(1,2-體、1,3-體、1,4-體、1,5-體、1,6-體、1,7-體、1,8-體、2,3-體、2,6-體、2,7-體)。

半芳香族聚醯胺係在無損本發明之效果的範圍內，可含有芳香族二羧酸成分以外之二羧酸成分作為二羧酸成分。作為其他二羧酸係可列舉例如：乙二酸、丙二酸、丁二酸、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。

【0012】脂肪族二胺成分較佳係含有碳數 6 至 12 之脂肪族二胺作為主成分，更佳係含有碳數 9 至 12 之脂肪族二胺作為主成分，又更佳係含有碳數 9 或 10 之脂肪族二胺作為主成分。

在脂肪族二胺成分中之碳數 6 至 12 的脂肪族二胺之含量較佳係以 60 莫耳%以上，更佳係 75 莫耳%以上，又更佳係 90 莫耳%以上。若碳數 6 至 12 之脂肪族二胺的含量為 60 莫耳%以上，所得之膜係可兼具耐熱性與生產性。碳數 6 至 12 之脂肪族二胺係可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。又，併用 2 種以上時，含量係設為該等之合計。

【0013】作為碳數為 6 至 12 之脂肪族二胺係可列舉 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、1,12-十二烷二胺之直鏈狀脂肪族二胺；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-庚二胺等分支鏈狀脂肪族二胺。

【0014】作為碳數為 6 至 12 之脂肪族二胺以外的脂肪族二胺係可列舉 1,4-丁二胺、1,5-戊二胺等直鏈狀脂肪族二胺。

【0015】半芳香族聚醯胺係在無損本發明之效果的範圍內，可含有脂肪族二胺成分以外之二胺成分作為二胺成分。其他二胺成分係可列舉例如：異佛酮二胺、降莢烷二甲基胺、三環癸烷二甲基胺等脂環式二胺、間二甲苯二胺、對二甲苯二胺、間苯二胺、對苯二胺等芳香族二胺。

【0016】半芳香族聚醯胺係在無損本發明之效果的範圍內，可使 ϵ -己內醯胺、 ζ -庚內醯胺、 η -辛內醯胺、 ω -月桂醯胺等內醯胺類共聚合。

【0017】構成半芳香族聚醯胺的單體之種類及共聚合比率較佳係以所得到的半芳香族聚醯胺之融點(T_m)成為 270 至 350°C 之範圍的方式進行選擇。半芳香族聚醯胺若 T_m 為前述範圍，可有效地抑制加工成膜時之熱分解。若 T_m 未達 270°C，所得之膜係有耐熱性不足之情形。另一方面，若 T_m 超過 350°C，會有在膜製造時因引發熱分解之情形。

【0018】半芳香族聚醯胺之極限黏度較佳係 0.8 至 2.0dL/g，更佳係 0.9 至 1.8dL/g。半芳香族聚醯胺若極限黏度為 0.8dL/g 以上，雖可製作機械強度優異之膜，但若超過 2.0dL/g，則有難以生產膜之情形。

【0019】半芳香族聚醯胺係可含有聚合觸媒或封端劑。作為封端劑係可列舉例如：乙酸、月桂酸、苯甲酸、辛基胺、環己基胺、苯胺。又，作為聚合觸媒係可列舉例如：磷酸、亞磷酸、次磷酸、或該等之鹽等。

【0020】<熱塑性樹脂膜>

本發明之熱塑性樹脂膜係必須在膜面之至少 1 個方向的環剛度值為 140mN/cm 以上者，較佳係 145mN/cm 以上，更佳係 150mN/cm 以上。熱塑性樹脂膜係藉由環剛度值為 140mN/cm 以上，作為支撐基板具有充分的膜之彎曲剛性，在使用來作為 LED 安裝基板之圖像顯示裝置中係美觀性優異。

【0021】又，本發明之熱塑性樹脂膜係必須依據 JIS K7105 所測定的霧度為 13%以下者，較佳係 10%以下，更佳係 5%以下。熱塑性樹脂膜若霧度超過 13%，辨識性變差。熱塑性樹脂膜係藉由霧度為 13%以下，辨識性優異，例如，使用來作為底部發射方式之顯示器的基板時，可經由基板而充分地取出 LED 元件等之光源。再者，顯示器大型化，為高精細化且像

素增加，即使開口率下降，亦仍保持實用上的光萃取效率，可直接作為基板材料使用。另一方面，若為底部發射方式，可更提高光萃取效率。

【0022】本發明之熱塑性樹脂膜之厚度較佳係 $40\mu\text{m}$ 以上，更佳係 $45\mu\text{m}$ 以上，又更佳係 $70\mu\text{m}$ 以上，特佳係 $75\mu\text{m}$ 以上。熱塑性樹脂膜係藉由厚度為 $40\mu\text{m}$ 以上，可防止搭載有 LED 元件時之積層體整體的彎曲變形。抑制如此積層體的彎曲變形係不僅確保單純作為基板材料之平面性，構成顯示器時，亦可使光萃取效率均勻化，再者係可使大型顯示器之畫面明亮且無斑點者。

又，熱塑性樹脂膜之厚度較佳係 $200\mu\text{m}$ 以下，更佳係 $160\mu\text{m}$ 以下，又更佳係 $90\mu\text{m}$ 以下。熱塑性樹脂膜係藉由厚度為 $200\mu\text{m}$ 以下，以卷至卷之加工的操作性變得容易，以及應用於圖像顯示裝置時，可抑制圖像顯示裝置整體之厚度的增加。

【0023】構成本發明之熱塑性樹脂膜的熱塑性樹脂之玻璃轉移溫度較佳係 60°C 以上，更佳係 100°C 以上。熱塑性樹脂膜係藉由玻璃轉移溫度為 60°C 以上，可承受在製作 LED 安裝基板時之加工溫度，再者係可防止因 LED 光源之發熱所造成的熱膨脹或變形。再者係在構成顯示器時，可確保長期耐久性，且提升品質保持之可靠性，又，與前述彎曲變形抑制相關，可使光萃取效率均勻化，再者係可使大型顯示器之畫面成為明亮且無斑點者。

【0024】本發明之熱塑性樹脂膜的表層較佳係藉由紅外分光法所得到的結晶度為 0.1 以上，更佳係 0.15 以上，又更佳係 0.2 以上。若表層之結

晶度未達 0.1，熱塑性樹脂膜之彎曲剛性變低，且使用該膜之 LED 安裝基板有時欠缺美觀性。

另一方面，熱塑性樹脂膜之表層的結晶度較佳係 0.4 以下，更佳係 0.3 以下，又更佳係 0.25 以下。若表層之結晶度超過 0.4，熱塑性樹脂膜會有霧度變高，且辨識性變差之情形。

又，本發明之結晶度係以紅外分光 ATR 法使用鑽石稜鏡測定來求得。亦即，在所得的紅外線光譜中，在 1100 至 1250cm^{-1} 之範圍的峰之中，使存在於低波長側的峰面積設為 P1(源自結晶之峰)，使存在於高波長側的峰面積設為 P2(源自非晶部分之峰)，並使以 $P1/(P1+P2)$ 求得之面積比作為結晶度。

【0025】本發明之熱塑性樹脂膜在摺疊型彎曲試驗機實施的彎折試驗中，破裂發生試驗次數較佳係 40 萬次以上，更佳係 45 萬次以上，又更佳係 50 萬次以上。熱塑性樹脂膜係在破裂發生試驗次數為 40 萬次以上，亦可承受應用於可折疊型顯示器等時之長期使用。

【0026】本發明之熱塑性樹脂膜依據 JIS K7125 而測定出的動摩擦係數較佳係 0.8 以下，更佳係 0.7 以下，又更佳係 0.5 以下。熱塑性樹脂膜係在動摩擦係數為 0.8 以下，可有效地抑制在輾輸送時在輾與膜之間產生的擦傷等在加工時產生的傷痕。

【0027】本發明之熱塑性樹脂膜係在 $250^{\circ}\text{C}\times 5$ 分鐘條件下所測定之薄膜的長度方向之熱收縮率 S_{MD} 及寬度方向之熱收縮率 S_{TD} 較佳係分別為 -1.0 至 1.5%，更佳係 -0.8 至 1.3%，又更佳係 -0.6 至 1.0%。熱塑性樹脂膜係藉由熱收縮率為 1.5% 以下，尺寸穩定性會提高，且耐熱性優異。另一方

面，熱塑性樹脂膜之熱收縮率若超過 1.5%，在高溫下加工時，因尺寸變化變大，會有加工問題產生之情形。

【0028】本發明之熱塑性樹脂膜係依據 JIS K7127 而測定出的長度方向之拉伸強度較佳係 110MPa 以上，更佳係 130MPa 以上，又更佳係 140MPa 以上。又，寬度方向之拉伸強度較佳係 200MPa 以上，更佳係 220MPa 以上，又更佳係 230MPa 以上。熱塑性樹脂膜係在拉伸強度為上述範圍內，在成形、加工時不易產生破裂等。

【0029】本發明之熱塑性樹脂膜係為了更提升其各種特性，在不犧牲作為膜之各種特性的範圍內，依需要而可含有潤滑劑、鈦等之顏料或染料等著色劑、著色抑制劑、熱穩定劑、受阻酚、磷酸酯或亞磷酸酯等抗氧化劑、苯并三唑系化合物等耐候性改良劑、溴系或磷系之阻燃劑、塑化劑、離型劑、滑石等強化劑、改質劑、抗靜電劑、紫外線吸收劑、防霧劑、各種聚合物樹脂等添加劑。

【0030】使平滑性成為良好者之潤滑劑係可列舉例如：二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、碳酸鈣、高嶺土、硫酸鋇等無機系粒子。又，作為有機系粒子，可列舉例如：丙烯酸系樹脂粒子、三聚氰胺樹脂粒子、聚矽氧樹脂粒子、交聯聚苯乙烯粒子等。其中，就在基材膜中之分散性、操作性良好之點而言，較佳係二氧化矽粒子、丙烯酸系樹脂粒子。

【0031】從平滑性及彎曲剛性之觀點而言，本發明之熱塑性樹脂膜較佳係含有作為潤滑劑之微粒子。在熱塑性樹脂膜中之微粒子的含量較佳係 0.01 至 0.4 質量%，更佳係 0.05 至 0.3 質量%，又更佳係 0.1 至 0.3 質量%。

【0032】從薄膜之平滑性的觀點而言，微粒子較佳係平均粒徑大者，較佳係 $0.010\mu\text{m}$ 以上，更佳係 $0.5\mu\text{m}$ 以上，又更佳係 $1.0\mu\text{m}$ 以上。

另一方面，從膜之透明性或彎曲剛性的觀點而言，較佳係平均粒徑小者，較佳係 $5.0\mu\text{m}$ 以下，更佳係 $4.0\mu\text{m}$ 以下，又更佳係 $3.0\mu\text{m}$ 以下。若微粒子之平均粒徑較小，在與構成膜的樹脂之間產生的空隙變小，故熱塑性樹脂膜成為透明性及彎曲剛性優異者。又，因微粒子不易滑落，故較佳係粒徑小者。

本發明之熱塑性樹脂膜係可併用 2 種以上平均粒徑相異的微粒子，藉由併用，可調整平滑性、透明性、彎曲剛性之均衡性。

【0033】可使用各種方法作為在熱塑性樹脂膜中含有上述添加劑之方法。其代表性的方法係可列舉如下述之方法。

- (A) 熱塑性樹脂聚合時進行添加的方法
- (B) 直接添加於熱塑性樹脂，準備經熔融捏合而成的塑粒之母料法
- (C) 在製膜時直接添加於熱塑性樹脂，以擠壓機進行熔融捏合之方法
- (D) 在製膜時直接添加於擠壓機，並進行熔融捏合之方法

【0034】〈熱塑性樹脂膜之製造方法〉

本發明之熱塑性樹脂膜係例如，可藉由控制膜延伸時之倍率、或在隨後的溫度等的製造條件，而提高膜之結晶度的方法來製造。

【0035】(熱塑性樹脂)

作為用以製造熱塑性樹脂膜之熱塑性樹脂，係可適合使用市售品。如此市售品例如，在半芳香族聚醯胺樹脂係可列舉 KURARAY 公司製「GENESTAR(註冊商標)」、UNITIKA 公司製「ZECOT(註冊商標)」、三

菱工程塑膠公司製「RENY(註冊商標)」、三井化學公司製「ARLEN(註冊商標)」、BASF 公司製「ULTRAMID(註冊商標)」等，聚醯胺 6 樹脂係可列舉三菱樹脂公司製「NOVAMID 1022(註冊商標)」或 UNITIKA 公司製「A1030BRF(註冊商標)」等。

【0036】又，半芳香族聚醯胺係可使用已知作為製造結晶性聚醯胺之方法的方法而製造。可列舉例如：以醯氯與二胺成分作為原料之溶液聚合法或界面聚合法(A 法)、或者以二羧酸成分與二胺成分作為原料而製作低聚合物，將該低聚合物藉由熔融聚合或固相聚合進行高分子量化之方法(B 法)；以二羧酸成分與二胺成分作為原料而生成鹽及低聚合物之破碎混合物，將此進行固相聚合之方法(C 法)；以二羧酸成分與二胺成分作為原料而生成鹽，將此進行固相聚合之方法(D 法)等。其中，較佳係 C 法及 D 法，更佳係 D 法。相較於 B 法，C 法及 D 法可在低溫生成鹽及低聚合物之破碎混合物或鹽，又，在鹽及低聚合物之破碎混合物、或鹽之生成時不需要大量之水。因此，可降低凝膠狀體之發生，並可降低魚眼。

【0037】在 B 法係例如，可使藉由一次混合二胺成分、二羧酸成分及聚合觸媒所調製出的尼龍鹽在 200 至 250°C 之溫度進行加熱聚合，以獲得低聚合物。低聚合物之極限黏度較佳係 0.1 至 0.6dL/g。藉由使低聚合物之極限黏度設為該範圍，繼而，在固相聚合或熔融聚合中，具有優點係不產生在二羧酸成分中的羧基與在二胺成分中之胺基的莫耳均衡之失衡，而可加速聚合速度。若低聚合物之極限黏度未達 0.1dL/g，會有聚合時間變長，生產性變差之情形。另一方面，若超過 0.6dL/g，則有所得的半芳香族聚醯胺會著色之情形。

低聚合物之固相聚合較佳係在減壓下或惰性氣體流通下進行。又，固相聚合之溫度較佳係 200 至 280°C。藉由使固相聚合之溫度設為該範圍，可抑制所得的半芳香族聚醯胺之著色及凝膠化。若固相聚合之溫度未達 200°C，則因聚合時間變長，會有生產性變差之情形。另一方面，若超過 280°C，在所得到的半芳香族聚醯胺中，會有發生著色及凝膠化之情形。

低聚合物之熔融聚合較佳係在 350°C 以下之溫度下進行。若聚合溫度超過 350°C，會有促進半芳香族聚醯胺之分解或熱劣化之情形。因此，從如此半芳香族聚醯胺所得之膜會有強度及外觀變差之情形。又，在上述之熔融聚合中亦包含使用熔融擠壓機之熔融聚合。

【0038】 在 C 法係例如，攪拌混合由熔融狀態之脂肪族二胺與固體之芳香族二羧酸所構成的懸濁液，而獲得混合液。接著，在該混合液中，在最後生成之半芳香族聚醯胺的未達融點之溫度，進行經芳香族二羧酸與脂肪族二胺之反應所產生的鹽之生成反應、及經所生成的鹽之聚合所進行的低聚合物之生成反應，而獲得鹽及低聚合物之混合物。此時，可一邊反應一邊進行破碎，可在反應後暫時取出後進行破碎。繼而，使所得到的反應生成物在最後生成之半芳香族聚醯胺的未達融點之溫度進行固相聚合，提高分子量至預定之分子量，而獲得半芳香族聚醯胺。固相聚合較佳係在聚合溫度 180 至 270°C、以反應時間 0.5 至 10 小時在氮氣等惰性氣體氣流中進行。

【0039】 在 D 法係例如，將芳香族二羧酸粉末預先加熱至脂肪族二胺之融點以上、且芳香族二羧酸之融點以下之溫度，在該溫度之芳香族二羧酸粉末，以保持芳香族二羧酸之粉末的狀態，實質上不含有水，而添加脂

肪族二胺製作鹽。而且，在最後生成所得到的鹽之半芳香族聚醯胺的未達融點之溫度下進行固相聚合，提高分子量至預定之分子量，而獲得半芳香族聚醯胺。固相聚合較佳係在聚合溫度 180 至 270°C、以反應時間 0.5 至 10 小時在氬氣等惰性氣體氣流中進行

【0040】半芳香族聚醯胺膜之原料可為上述初始原料間之混合者，又，製造半芳香族聚醯胺膜時生成的非標準膜、或作為切邊產生之廢料混合物、或在該廢料混合物中加入初始原料而調製成者。此等混合係可在公知裝置進行乾式混合之方法、使用單軸或雙軸之擠壓機而熔融捏合並進行混合的捏合法等公知方法來進行。

【0041】(擠壓)

在製造本發明的熱塑性樹脂膜之方法中，使用於雙軸延伸步驟之熱塑性樹脂的未延伸膜係將熱塑性樹脂在擠壓機內在 280 至 340°C 之溫度下熔融混合 3 至 15 分鐘後，經由 T 模而擠壓成薄片狀，將該薄片狀物密接於溫度調節至 30 至 40°C 的冷卻輥上而進行冷卻來製造。

【0042】(延伸)

在製造本發明之熱塑性樹脂膜的方法中，對未延伸膜進行雙軸延伸，藉由延伸使熱塑性樹脂定向結晶化。

延伸方法並無特別限定，惟可使用平面式逐次雙軸延伸法、平面式同時雙軸延伸法、管體式法等。其中，因可獲得厚度精度良好之膜，故以平面式逐次雙軸延伸法、平面式同時雙軸延伸法為最適合。

用以採用平面式同時雙軸延伸法之延伸裝置係可列舉例如：螺桿式擴幅器、縮放(Pantograph)式擴幅器、線性馬達驅動夾具式擴幅器。

【0043】 延伸倍率較佳係在長度方向為 2.0 至 3.5 倍，在寬度方向為 2.0 至 4.0 倍，更佳係在長度方向為 2.0 至 3.0 倍，在寬度方向為 2.0 至 3.5 倍。

若長度方向之延伸倍率超過 3.5 倍，所得到的延伸膜會有過度結晶，寬度方向之延伸性降低之情形。又，完成寬度方向之延伸時，所得之延伸膜會有容易引起延伸斑，或厚度精度降低，或長度方向之拉伸強度降低，或透明性降低之情形。

另一方面，若寬度方向之延伸倍率超過 4.0 倍，會有透明性降低，熱收縮率變高，尺寸穩定性降低，甚至拉伸強度降低之情形。

若長度方向以及寬度方向之延伸倍率未達 2.0 倍，所得到的延伸膜會有環剛度值或拉伸強度降低，且容易引起延伸斑，並產生厚度斑或平面性降低之情形。

【0044】 延伸速度較佳係長度方向與寬度方向之延伸變形速度之任一者為超過 400%/分鐘，更佳係 800 至 12000%/分鐘，又更佳係 1200 至 6000%/分鐘。若變形速度為 400%/分鐘以下，在延伸之中途會有結晶生長，膜破裂之情形，相反地若變形速度過快，則未延伸膜會有無法因應變形而破裂之情形。

延伸溫度較佳係熱塑性樹脂之玻璃轉移溫度(T_g)以上，更佳係超過 T_g ，且為($T_g + 50^\circ\text{C}$)以下。若延伸溫度未達 T_g ，則膜容易破裂，而無法穩定地進行製造，相反地，若超過($T_g + 50^\circ\text{C}$)，會有在膜中產生延伸斑之情形。

【0045】 (熱固定)

熱塑性樹脂膜在進行上述延伸後，較佳係以延伸時使用之夾具握持膜，便直接進行熱固定處理。藉由進行熱固定處理，所得之膜不會產生熱損失的斑，可減少熱收縮率。熱固定處理溫度較佳係 260 至 280°C，更佳係 263 至 278°C，又更佳係 265 至 275°C。若熱固定處理溫度未達 260°C，所得之膜的熱收縮率變高。若熱固定處理溫度超過 280°C，所得之膜的拉伸強度降低，容易產生因熱損失而產生的皺褶所致的外觀不佳，視情況在熱固定處理時引起破裂，而難以獲得雙軸延伸膜。

【0046】作為熱固定處理方法係可列舉例如：噴吹熱風之方法、照射紅外線之方法、照射微波之方法等公知方法。其中，因可均勻且精度佳地加熱，故較佳係噴吹熱風之方法。

【0047】(鬆弛)

進行熱固定處理後之膜在夾具握持之期間，可直接在與熱固定處理溫度相同的溫度下進行鬆弛處理。藉由進行鬆弛處理，可獲得熱收縮率降低，且尺寸穩定性經提高之膜。鬆弛率在長度方向較佳係 10.0%以下，在寬度方向較佳係 1.0 至 12.0%。若長度方向之鬆弛率超過 10.0%，會有在膜出現鬆弛之情形。

【0048】(冷卻)

作為適合製造本發明之熱塑性樹脂膜的手法之一，可列舉將進行熱固定處理之後的膜、或者、進行熱鬆弛處理時經熱鬆弛處理後之膜，以夾具握持直接以低於上述熱固定處理或熱鬆弛處理的溫度之溫度進行冷卻處理的方法。藉由進行冷卻處理，防止溫度從熱固定處理或熱鬆弛處理之高溫，

急遽地降至室溫(驟冷)，可提高所得熱塑性樹脂膜之結晶度，並提高彎曲剛性。

亦即，本案發明之熱塑性樹脂膜的製造方法係必須包含使熱塑性樹脂之未延伸膜經雙軸延伸之後，進行冷卻處理之步驟。

冷卻處理溫度較佳係 110℃ 以上，更佳係 120℃ 以上。另一方面，冷卻處理溫度較佳係 150℃ 以下，更佳係 140℃ 以下。冷卻處理溫度超過 150℃ 時，冷卻處理溫度與室溫之溫度差變大，在隨後的步驟經驟冷至室溫。其結果，無法充分提高所得熱塑性樹脂膜之結晶度。

亦即，本發明之熱塑性樹脂膜係在前述預定之冷卻處理溫度下，藉由保持一定時間，容易使本發明之熱塑性樹脂膜的結晶度成為較佳者。保持時間較佳係 0.5 至 25 秒鐘，更佳係 1 至 20 秒鐘，又更佳係 2 至 15 秒鐘。

【0049】又，在製造本發明之熱塑性樹脂膜的裝置中，係對缸筒、桶體之熔融部、計量部、單管、過濾器、T 模等之表面，為了防止樹脂之滯留，較佳係施予減少其表面粗糙度的處理。減少表面粗糙度的方法係可列舉例如：以極性低的物質進行改質之方法。或者，可列舉在其表面蒸鍍氮化矽或類鑽石碳的方法。

【0050】所得到的熱塑性樹脂膜係可形成單片，亦可藉由捲繞於捲輥形成膜卷之形態。從利用於各種用途時之生產性的觀點而言，較佳係形成膜卷之形態。成為膜卷時，可裁切成所需寬度。

【0051】 <積層體>

熱塑性樹脂膜可為由 1 種之層所構成的單層之膜，亦可為積層 2 種以上之層而成的多層構造。作成多層構造時，例如，在 2 層構造之膜係可使

2 層之任意 1 層中含有潤滑劑，在 3 層構造之膜係可使位於 3 層中兩表面的層中分別含有潤滑劑。含有之潤滑劑的種類、含量係可分別獨立地設計。藉由成為如此之多層構造，可獨立地控制熱塑性樹脂膜之各別的面之表面粗糙度。

【0052】熱塑性樹脂膜之至少一表面係為了與其他材料之接著性良好，可積層易接著層，或施予電暈處理、電漿處理、酸處理、火焰處理等。

【0053】構成易接著層之樹脂並無特別限定，可使用各種樹脂。作為樹脂係可列舉例如：聚醯胺系樹脂、聚胺基甲酸酯系樹脂、聚酯系樹脂、丙烯酸系樹脂、環氧系樹脂等，其中，因與各種功能層之接著性優異，故較佳係聚醯胺系樹脂、聚酯系樹脂、聚胺基甲酸酯系樹脂、丙烯酸系樹脂，再者，從耐熱性之觀點而言，更佳係聚醯胺系樹脂、聚胺基甲酸酯系樹脂、丙烯酸系樹脂。

【0054】(聚醯胺系樹脂)

構成易接著層之聚醯胺系樹脂並無特別限定，可列舉脂肪族聚醯胺、脂環族聚醯胺、芳香族聚醯胺等。芳香族聚醯胺係包含半芳香族聚醯胺、全芳香族聚醯胺(聚芳醯胺)。又，從與使用來作為基材之半芳香族聚醯胺的接著性提升之觀點而言，亦可使用同種之半芳香族聚醯胺作為易接著層。在此等聚醯胺系樹脂之中，從耐熱性與接著性之均衡性優異的觀點而言，較佳係二聚物酸系聚醯胺。又，為了形成易接著層，可使用聚醯胺樹脂之水分散體。

市售之聚醯胺樹脂水性分散體係可列舉例如：SEPOLSION PA-150、PA-200(住友精化公司製)。

【0055】(聚胺基甲酸酯系樹脂)

作為構成易接著層之聚胺基甲酸酯系樹脂並無特別限定，可列舉聚酯系胺基甲酸酯樹脂、聚醚系胺基甲酸酯樹脂、聚碳酸酯系胺基甲酸酯樹脂等各種胺基甲酸酯系樹脂。從基材膜與功能層之密著性的提升或在水中之分散性提升之觀點而言，聚胺基甲酸酯系樹脂係可使具有磺基之化合物或具有羧基之化合物共聚合。為了形成易接著層，可使用聚胺基甲酸酯樹脂之水分散體。

市售之聚胺基甲酸酯樹脂水性分散體係可列舉例如：HYDRAN 系列(DIC 公司製)、SUPERFLEX 系列(第一工業製藥公司製)、TAKELAC 系列(三井化學公司製)、ADEKABON TITER 系列(ADEKA 公司製)、UCOAT (三洋化成工業公司製)等。

【0056】(聚酯系樹脂)

構成易接著層的聚酯系樹脂並無特別限定，可列舉由多元酸成分與多元醇成分所構成，並以公知之聚合方法所製造者。多元酸成分或多元醇成分可僅使用 1 種，亦可併用 2 種以上。又，為了形成易接著層，可使用聚酯樹脂之水分散體。

市售之聚酯樹脂水性分散體係可列舉例如：ELITEL KA-5034、KZA-0134、KZA-3556(任一者皆為 UNITIKA 公司製)、PLASCOAT Z-730、RZ-142(任一者皆為互應化學工業公司製)等。

【0057】(丙烯酸系樹脂)

構成易接著層之丙烯酸系樹脂並無特別限定，係以丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯等作為主成分，將苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、

丙烯腈等乙烯基化合物及作為官能基單體之丙烯酸、甲基丙烯酸、依康酸、丙烯醯胺、經甲基丙烯醯胺、丙烯酸經基乙酯、甲基丙烯酸經基乙酯等經共聚合者。為了形成易接著層，可使用丙烯酸樹脂之水性分散體。

市售之丙烯酸樹脂水性分散體係可列舉 NIKASOL 系列(日本 CARBIDE 公司製)、NANOCRYL 系列、LIOCRYL 系列(任一者皆為 TOYOCEM 公司製)、ULTRASOL 系列(AICA 工業公司製)、BONCOAT 系列(DIC 公司製)等。

【0058】 在本發明之熱塑性樹脂膜係可積層金屬或其氧化物等無機物、其他種聚合物、紙、織布、不織布、木材等。

【0059】 <用途>

在本發明之熱塑性樹脂膜的至少單面積層上述易接著層而成的積層體係可使用於 LED 安裝基板，又，LED 安裝基板係可使用於可撓性 LED 顯示器。

再者，本發明之熱塑性樹脂膜因具有耐熱性，同時尺寸穩定性優異，故可使用於各種電子材料、光學構件或其他用途。

具體而言，係可使用來作為醫藥品之包裝材料；殺菌蒸煮包(retort)食品等食品之包裝材料；半導體封裝體等電子零件的包裝材料；馬達、變壓器、電纜等用的電性絕緣材料；電容用途等用之介電體材料；卡帶、適於數位數據儲存的數據保存用磁帶、錄影帶等磁帶用材料；太陽能電池基板、液晶板、導電性膜、顯示機器等用之保護板；可撓性印刷電路用之基板、可撓性扁平電纜等電子基板材料；可撓性印刷電路用之覆蓋膜、耐熱掩罩用膠帶、工業用工程膠帶等耐熱膠帶；耐熱條碼標籤；耐熱反射器；絕緣

膠帶；各種離型膜；耐熱基膜；照相軟片；成形用材料；農業用材料；醫療用材料；土木、建築用材料；濾膜等、家庭用、工業材料用之膜。

再者，本發明之熱塑性樹脂膜因上述特性，亦即，耐熱性、尺寸穩定性、透明性優異，故可使用於行動機器等之顯示器材料、顯示裝置等之用途。具體而言，係可使用來作為在液晶、有機 EL 等各種顯示器等的光學基板、偏光板、相位差板等各種功能材的基膜、發光元件、顯示裝置的保護、密封膜。

[實施例]

【0060】 以下，藉由實施例，具體地說明本發明。

1. 評定方法

【0061】 (1) 熱塑性樹脂之極限黏度

在濃硫酸中，在 30°C 下，依下列之式求出在 0.05、0.1、0.2、0.4g/dL 的各濃度下之樹脂的固有黏度(η_{inh})，以此外插於濃度 0 之值作為極限黏度 $[\eta]$ 。

$$\eta_{inh} = [\ln(t_1/t_0)]/c$$

[式中， η_{inh} 係表示固有黏度(dL/g)， t_0 係表示溶劑之流下時間(秒)， t_1 係表示樹脂溶液之流下時間(秒)， c 係表示溶液中之樹脂的濃度(g/dL)。]

【0062】 (2) 熱塑性樹脂之融點、玻璃轉移溫度

使用示差掃描型熱量計裝置(PERKIN ELMER 公司製 DSC-7)，使熱塑性樹脂在氮氣環境下以 10°C/分鐘從 20°C 升溫至 350°C，並保持 5 分鐘(1st Scan)後，以 100°C/分鐘從 350°C 冷卻至 20°C 並保持 5 分鐘。再者，以 10°C/分鐘從 20°C 再升溫至 350°C 之過程(2nd Scan)的玻璃轉移溫度作

為熱塑性樹脂之 T_g 。同樣地，以 2nd Scan 觀測到的結晶融解峰之峰頂溫度作為 T_m 。

【0063】 (3) 熱塑性樹脂膜之結晶度

對於進行延伸所得到的熱塑性樹脂膜之表背面，使用紅外分光光度計(日本分光公司製紅外分光光度計 FT/IR-6100)，進行 FT-IR ATR 測定。ATR 稜鏡係以鑽石，入射角為 45° ，以分析能 4cm^{-1} 、累積次數 128 次之條件進行測定。結晶度係在 1100 至 1250cm^{-1} 之範圍的峰中，以存在於低波長側的峰面積作為 P1(源自結晶化之峰)，以存在於高波長側的峰面積作為 P2(源自於非晶部分之峰)，以 $P1/(P1 + P2)$ 求出的面積比作為結晶度。

【0064】 (4) 熱塑性樹脂膜之霧度

依據 JIS K7105，使用日本電色公司製霧度計(NDH 2000)，測定熱塑性樹脂膜之霧度。

【0065】 (5) 熱塑性樹脂膜之動摩擦係數

依據 JIS K7125，測定熱塑性樹脂膜之動摩擦係數。

【0066】 (6) 熱塑性樹脂膜之熱收縮率

對熱塑性樹脂膜之長度方向及寬度方向，分別切出條狀之試驗片(寬度 10mm ×長度 100mm)。對所得到的試驗片，分別在 250°C 環境下處理 5 分鐘之後，測定在溫度 23°C 、濕度 50%RH 放置 2 小時後之長度方向的尺寸，依下述式，而求出長度方向之試驗片的熱收縮率 S_{MD} 及寬度方向之試驗片的熱收縮率 S_{TD} 。

$$\text{熱收縮率(\%)} = [\{ \text{原長度} - \text{處理後長度} \} / \text{原長度}] \times 100$$

【0067】 (7) 熱塑性樹脂膜之拉伸強度

依據 JIS K7127，測定熱塑性樹脂膜之長度方向及寬度方向的拉伸強度。

【0068】 (8) 熱塑性樹脂膜之環剛度值

將熱塑性樹脂膜在溫度 23℃、濕度 50%RH 環境下調濕 1 日之後，朝任意之方向切出試驗片(寬度 10mm×長度 200mm)，使用東洋精機股份有限公司製環剛度測試器 DA，測定環剛度值。環長為 60mm，壓碎量為 15mm，壓縮速度係以 3.3mm/s 之條件測定，以 n=5 之平均值作為環剛度值。

【0069】 (9) 熱塑性樹脂膜之彈性評定

將熱塑性樹脂膜切成寬度 20mm×長度 120mm，在經切出的試驗片之表面使銅箔以濺鍍法進行積層而獲得金屬積層體。在所得到的金屬積層體之金屬箔表面，形成圖案化成配線圖型之形狀的蝕刻掩模。隨後藉由浸漬液去除未被覆於蝕刻掩模之處的金屬箔，繼而，以鹼性剝離液去除蝕刻掩模。最後，在所得的配線圖型形狀之金屬箔上將 LED 元件藉由焊接加工而接合，製作簡易的 LED 安裝模組。以試料的前端凸出 100mm 的方式固定於水平的固定盤上，測定來自固定盤面之前端部的鬆弛量，依下述基準進行彈性評定。實用上較佳係 A 至 C，更佳係 A、B，又更佳係 A。

A：25mm 以下

B：大於 25mm 且在 30mm 以下

C：大於 30mm 且在 35mm 以下

D：大於 35mm

【0070】 (10) 耐彎曲性

將切成 30mm×200mm 的試驗片在溫度 20℃、濕度 65%RH 下充分進行狀態調整之後，安裝於摺疊型彎曲試驗機(YUASA SYSTEM 機器公司製、DR11MR-CS-m 型)。在前述環境下，以彎曲半徑 1.0mm、彎曲角度 0°至 180°、試驗速度 60r/min 之條件分別以 n=5 實施彎曲試驗。試驗次數 30 萬次、35 萬次、40 萬次...及每 5 萬次取出試驗片，以目視確認進行破裂或如何，有破裂之情形，係記載此時之試驗次數並結束試驗。未破裂的情形係繼續彎曲試驗。在 50 萬次即結束全部試驗，未破裂之試驗片係依據下述基準以目視分別評定白化、彎曲痕跡，記載最低的評定結果。

<白化>

- ：彎曲部未變白。
- △：彎曲部之透明性降低。
- x：彎曲部變白。

<彎曲痕跡>

- ：無彎曲痕跡。
- △：出現彎曲皺摺。
- x：有彎曲痕跡。

【0071】 2. 原材料

(1) 熱塑性樹脂

熱塑性樹脂 A：

使用依下述方法製造者。

將對苯二甲酸(TA)3289 質量份、1,9-壬二胺(NDA)2533 質量份、2-甲基-1,8-辛二胺(MODA)633 質量份、苯甲酸(BA)48.9 質量份、次磷酸鈉一

水合物 6.5 質量份(相對於前述聚醯胺原料 4 者之合計為 0.1 質量%)及蒸餾水 2200 質量份置入反應釜中，經氮氣取代。此等原料的莫耳比(TA/BA/NDA/MODA)為 99/2/80/20。

在 100°C 下攪拌反應釜之內容物 30 分鐘後，以 2 小時將內部溫度升溫至 210°C。此時，反應釜之內部升壓至 2.12MPa(22kg/cm²)。直接繼續反應 1 小時之後，升溫至 230°C，隨後在 230°C 下保持溫度 2 小時，徐緩地去除水蒸氣而一邊將壓力保持於 2.12MPa(22kg/cm²)一邊反應。其次，以 30 分鐘將壓力降低至 0.98MPa(10kg/cm²)，再反應 1 小時，獲得預聚物。將此在 100°C 之溫度、減壓下乾燥 12 小時之後，粉碎至 2mm 以下之大小。

然後，經粉碎的預聚物在溫度 230°C、壓力 13.3Pa(0.1mmHg)之條件下進行固相聚合 10 小時而得到聚合物。將此供給至雙軸擠壓機(日本製鋼所公司製 TEX44C)，在缸筒溫度 320°C 之條件下進行熔融捏合並擠壓，進行冷卻、切割，製造熱塑性樹脂 A 之塑粒。熱塑性樹脂 A 之融點為 290，玻璃轉移溫度為 125°C，極限黏度為 1.17dL/g。

【0072】熱塑性樹脂 B：

使用依下述方法製造者。

將對苯二甲酸(TA)489 質量份、1,10-癸烷二胺(DDA)507 質量份、苯甲酸(BA)2.8 質量份、次磷酸鈉一水合物 1.0 質量份(相對於前述聚醯胺原料 3 者之合計為 0.1 質量%)及蒸餾水 1000 質量份置入反應釜中，經氮氣取代。此等原料的莫耳比(TA/BA/DDA)為 99/2/100。

在 80°C 下以每分鐘 28 轉攪拌反應釜之內容物 0.5 小時後，升溫至 230°C。隨後在 230°C 下加熱 3 小時。然後經冷卻，取出反應生成物。

粉碎該反應生成物之後，在乾燥機中，在氮氣流、220°C下加熱 5 小時，進行固相聚合而得到聚合物。將此供給至雙軸擠壓機(日本製鋼所公司製 TEX44C)，在缸筒溫度 320°C之條件下進行熔融捏合並擠壓，進行冷卻、切割，製造熱塑性樹脂 B 之塑粒。熱塑性樹脂 B 之融點為 316°C，玻璃轉移溫度為 150°C，極限黏度為 1.24dL/g。

【0073】熱塑性樹脂 C：

聚醯胺 6 樹脂(UNITIKA 公司製、A1030BRF、單體含量 1.0%以下、融點 223°C、玻璃轉移溫度 52°C、極限黏度 3.10dL/g)

熱塑性樹脂 D：

聚對苯二甲酸乙二酯樹脂(日本酯公司製、UT-CBR、融點 255°C、玻璃轉移溫度 78°C、極限黏度 0.67dL/g)

【0074】(2) 微粒子

使用依下述方法製作之含有二氧化矽 2 質量%的母片(M1)至(M13)。

・母片(M1)

將熱塑性樹脂 A 98 質量份、及二氧化矽 As(TOSOH・SILICA 公司製、NIPGEL AZ-204、平均粒徑 1.7 μ m)2 質量份進行熔融捏合。

・母片(M2)

將熱塑性樹脂 A 98 質量份、及二氧化矽 Bs(TOSOH・SILICA 公司製、NIPGEL AZ-200、平均粒徑 2.0 μ m)2 質量份進行熔融捏合。

・母片(M3)

將熱塑性樹脂 A 98 質量份、及二氧化矽 Cs(FUJI SILYSIA CHEMICAL 公司製、平均粒徑 2.3 μ m)2 質量份 進行熔融捏合。

- 母片(M4)

將熱塑性樹脂 A 98 質量份、二氧化矽 As 1 質量份、及二氧化矽 Bs1 質量份進行熔融捏合。

- 母片(M5)

將熱塑性樹脂 A 98 質量份、及丙烯酸 Da(ENEOS LC 公司製、NMB-0220C、平均粒徑 2.0 μ m)2 質量份進行熔融捏合。

- 母片(M6)

將熱塑性樹脂 A 98 質量份、及丙烯酸 Ea(ENEOS LC 公司製、NMB-0320C、平均粒徑 3.0 μ m)2 質量份進行熔融捏合。

- 母片(M7)

將熱塑性樹脂 A 98 質量份、丙烯酸 Da 1 質量份、及丙烯酸 Ea 1 質量份進行熔融捏合。

- 母片(M8)

將熱塑性樹脂 A 98 質量份、及丙烯酸 Fa(ENEOS LC 公司製、NMB-0520C、平均粒徑 5.0 μ m)2 質量份進行熔融捏合。

- 母片(M9)

將熱塑性樹脂 A 98 質量份、丙烯酸 Da 1 質量份、及丙烯酸 Fa 1 質量份進行熔融捏合。

- 母片(M10)

將熱塑性樹脂 B 98 質量份、及丙烯酸 Da 2 質量份進行熔融捏合。

- 母片(M11)

將熱塑性樹脂 C 98 質量份、及丙烯酸 As 2 質量份進行熔融捏合。

• 母片(M12)

將熱塑性樹脂 D 98 質量份、及丙烯酸 As 2 質量份進行熔融捏合。

• 母片(M13)

將熱塑性樹脂 D 98 質量份、丙烯酸 Ea 1 質量份及丙烯酸 Fa 1 質量份進行熔融捏合。

【0075】 (3) 受阻酚系熱穩定劑

GA : 3,9-雙[2-{ 3-(3-第三-丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯基氧基 }-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷(住友化學公司製 SUMILIZER GA-80、熱分解溫度 392°C)

【0076】 實施例 1

相對於熱塑性樹脂 A100 質量份，以成為 GA 0.2 質量份、二氧化矽 As 0.1 質量份之方式，將熱塑性樹脂 A、GA、母片(M1)進行混合。

將該混合物投入缸筒溫度設定於 320°C 之 65mm 單軸擠壓機並熔融，以設定於 320°C 之 T 模擠壓成片狀，在設定於表面溫度 40°C 之冷卻輥上靜電接觸並冷卻，得到厚度 650 μ m 之實質上無定向的未延伸膜。

然後，一邊以夾具握持該未延伸膜之兩端，一邊導入至擴幅器方式逐次雙軸延伸機，進行逐次雙軸延伸。延伸條件係預熱部溫度為 155°C、延伸部溫度為 150°C、長度方向及寬度方向之延伸變形速度為 3200%/分鐘、長度方向及寬度方向之延伸倍率分別為 3.0 倍、3.3 倍。延伸後，在 280°C 下進行 5 秒之熱固定處理，僅朝寬度方向以 3.0%之鬆弛率進行鬆弛處理，在溫度 130°C 下冷卻處理 3 秒鐘，獲得厚度 75 μ m 之熱塑性樹脂膜。所得熱塑性樹脂膜之膜特性呈示於表 1 中。

【0077】 實施例 2 至 28、比較例 1 至 7

除了如表 1、2 記載之方式變更熱塑性樹脂之種類、微粒子之種類及含量、未延伸膜之厚度、延伸倍率、冷卻處理溫度以外，其餘係以與實施例 1 為相同方式而得到熱塑性樹脂膜。又，在比較例 1 係不進行冷卻處理。

【0078】 實施例 29

相對於熱塑性樹脂 C 100 質量份，以二氧化矽 As 成為 0.1 質量份之方式，將熱塑性樹脂 C、母片(M11)進行混合。

將該混合物投入缸筒溫度設定於 240°C 之 65mm 單軸擠壓機並熔融，供給至設定於 240°C 之 T 模而吐出成片狀，藉由纏繞於溫度調整至 20°C 之金屬鼓，進行冷卻並捲繞而製造厚度 780 μ m 之實質上無定向的未延伸膜。

然後，一邊以夾具握持該未延伸膜之兩端，一邊導入至擴幅器方式逐次雙軸延伸機，進行逐次雙軸延伸。延伸條件係預熱部溫度為 65°C、延伸部溫度為 96°C、長度方向及寬度方向之延伸變形速度為 3200%/分鐘、長度方向及寬度方向之延伸倍率分別為 2.8 倍、3.7 倍。延伸後，在 202°C 下進行 5 秒之熱固定處理，朝寬度方向以 3.0%之鬆弛率進行鬆弛處理，在溫度 130°C 下冷卻處理 3 秒鐘，得到厚度 75 μ m 之熱塑性樹脂膜。

【0079】 實施例 30

相對於熱塑性樹脂 D 100 質量份，以二氧化矽 As 成為 0.1 質量份之方式，將熱塑性樹脂 C、母片(M12)進行混合。

將該混合物投入缸筒溫度設定於 280°C 之 65mm 單軸擠壓機並熔融，供給至設定於 280°C 之 T 模而吐出成片狀，藉由纏繞於溫度調整至 20°C 之金屬鼓，進行冷卻並捲繞而製造厚度 780 μ m 之實質上無定向的未延伸膜。

然後，一邊以夾具握持該未延伸膜之兩端，一邊導入至擴幅器方式逐次雙軸延伸機，進行逐次雙軸延伸。延伸條件係預熱部溫度為 75°C、延伸部溫度為 85°C、長度方向及寬度方向之延伸變形速度為 3200%/分鐘、長度方向及寬度方向之延伸倍率分別為 2.8 倍、3.7 倍。延伸後，在 243°C 下進行 5 秒之熱固定處理，朝寬度方向以 3.0% 之鬆弛率進行鬆弛處理，在溫度 130°C 下冷卻處理 3 秒鐘，得到厚度 75 μ m 之熱塑性樹脂膜。

【0080】 實施例 31

除了如表 2 記載之方式變更微粒子之種類及含量、未延伸膜之厚度以外，其餘係以與實施例 30 為相同方式而得到熱塑性樹脂膜。

【0081】 實施例 32

除了朝寬度方向以 3.0% 之鬆弛率進行鬆弛處理，以及，朝長度方向以 1.0% 之鬆弛率進行以外，其餘係與實施例 1 為相同方式而得到熱塑性樹脂膜。

【0082】 將熱塑性樹脂膜之構成、膜之製造條件、及所得熱塑性樹脂膜之特性呈示於表 1、2 中。

【0083】 [表 1]

	熱塑性樹脂膜之構成				熱塑性樹脂膜的製造條件				熱塑性樹脂膜之物性											
	樹脂的種類	微粒子		未延伸膜厚度 μm	延伸倍率		冷卻處理溫度 °C	厚度 μm	環剛度 值	結晶度	霧度	動摩擦係數	熱收縮率		拉伸強度		彈性評定	耐彎曲性		
		種類	粒徑 μm		含量 %	MD							TD	面倍率	MD	TD		MD	TD	MD
1	A	As	1.7	0.1	3	3.3	9.9	130	75	145	0.2	9	0.8	0.9	0.3	158	269	A	50	○
2	A	As	1.7	0.1	3	3.3	9.9	115	75	141	0.1	8	0.8	1.0	0.5	165	273	B	50	○
3	A	As	1.7	0.1	3	3.3	9.9	145	75	142	0.1	8	0.8	0.8	0.2	169	259	B	50	○
4	A	As	1.7	0.1	3.3	3.3	10.9	130	75	147	0.2	12	0.8	1.2	0.3	178	279	A	50	○
5	A	As	1.7	0.1	3.3	3.3	10.9	115	75	144	0.2	10	0.8	1.4	0.4	174	263	B	50	○
6	A	As	1.7	0.1	3	4.0	12.0	130	75	148	0.2	13	0.8	0.8	0.8	160	280	B	50	○
7	A	As	1.7	0.1	3	4.0	12.0	115	75	144	0.2	10	0.8	1.0	1.1	158	283	C	50	○
8	A	As	1.7	0.2	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	3	3.3	9.9	130	100	209	0.2	12	0.8	1.0	0.3	177	260	A	50	△
10	A	Bs	2.0	0.1	3	3.3	9.9	130	75	140	0.2	12	0.7	0.9	0.2	163	274	C	50	○
11	A	As	1.7	0.05	3	3.3	9.9	130	75	142	0.2	10	0.7	1.0	0.3	156	266	C	50	○
12	A	Bs	2.0	0.05	3	3.3	9.9	130	75	147	0.2	13	0.6	1.2	0.7	142	238	C	50	○
13	A	Cs	2.3	0.1	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	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	3	3.3	9.9	115	75	146	0.2	1	0.9	1.0	0.5	168	258	B	50	○
16	A	Da	2.0	0.3	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	3	3.3	9.9	130	75	158	0.2	10	0.5	0.9	0.3	134	221	A	50	△
18	A	Ea	3.0	0.1	3	3.3	9.9	130	75	148	0.2	3	0.8	0.9	0.3	171	279	B	50	○
19	A	Ea	3.0	0.2	3	3.3	9.9	130	75	151	0.2	5	0.6	0.8	0.3	165	267	A	50	○
20	A	Da	2.0	0.05	3	3.3	9.9	130	75	149	0.2	3	0.8	0.8	0.4	157	260	B	50	○
		Ea	3.0	0.05																

實施例

【0084】 [表 2]

	熱塑性樹脂膜之構成				熱塑性樹脂膜的製造條件					熱塑性樹脂膜之物理性											
	樹脂的種類	微粒子		未延伸膜厚度 μm	延伸倍率		冷卻處理溫度 °C	厚度 μm	環剛度值 mN/cm	結晶度	霧度	動摩擦係數	熱收縮率		拉伸強度		彈性評定	耐彎曲性			
		種類	粒徑 μm		含量 %	MD							TD	面倍率	MD	TD		MPa	MPa	試驗次數	50萬次後目視評定
21	A	Fa	5.0	0.1	650	3	3.3	9.9	130	75	146	0.2	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	0.2	6	0.6	0.8	0.1	157	256	B	50	○
23	A	Da	2.0	0.05	650	3	3.3	9.9	130	75	149	0.2	1.5	0.6	0.8	0.2	166	279	B	50	○
24	A	Da	2.0	0.1	650	3	3.3	9.9	130	75	153	0.2	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	0.2	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	0.2	11	0.8	1.1	0.2	166	262	A	50	x
27	A	---	---	0	650	3	3.3	9.9	130	75	140	0.2	0.8	無法測定	0.9	0.3	166	241	B	50	△
28	B	Da	2.0	0.1	650	3	3.3	9.9	130	75	142	0.2	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	0.2	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	3.0	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	0.2	9	0.8	0.6	0.3	160	264	A	50	○
1	A	Cs	2.3	0.1	740	3	3.3	9.9	無	75	135	0.1	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	0.1	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	0.1	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	0.1	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	0.1	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	0.3	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	0.2	20	0.8	1.1	0.3	178	266	A	50	x

實施例

比較例

【0085】 實施例 1 至 32 之熱塑性樹脂膜係滿足在本發明規定的特性值之全部，霧度低且透明性優異，環剛度值高，且具有充分的彈性，又耐彎曲性亦優異者。

比較例 1 至 5 之熱塑性樹脂膜之環剛度值低、且比較例 6 至 7 之熱塑性樹脂膜之霧度較差。

又，比較例 1 係以與舉出作為先前技術文獻之專利文獻 1(實施例 12)的成膜、延伸為相同之條件所得到的熱塑性樹脂膜，但不進行延伸、熱固定後之冷卻處理，故結晶度為 0.06，環剛度值未達 140mN/cm。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種熱塑性樹脂膜，係霧度為 13%以下，該熱塑性樹脂膜係藉由環剛度測試儀(Loop Stiffness Tester)所測定之膜面的至少 1 個方向之環剛度值為 140mN/cm 以上。

【請求項2】 如請求項 1 所述之熱塑性樹脂膜，其厚度為 40 μ m 以上。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述之熱塑性樹脂膜，其中，構成熱塑性樹脂膜之熱塑性樹脂的玻璃轉移溫度為 60 $^{\circ}$ C 以上。

【請求項4】 如請求項 1 至 3 中任一項所述之熱塑性樹脂膜，其中，表層之結晶度為 0.1 以上。

【請求項5】 如請求項 1 至 4 中任一項所述之熱塑性樹脂膜，其中，熱塑性樹脂為半芳香族聚醯胺。

【請求項6】 如請求項 1 至 5 中任一項所述之熱塑性樹脂膜，其係在以摺疊(Clamshell)型彎曲試驗機實施的彎折試驗中，破裂產生試驗次數為 40 萬次以上。

【請求項7】 如請求項 1 至 6 中任一項所述之熱塑性樹脂膜，其含有 0.01 至 0.4 質量%之微粒。

【請求項8】 如請求項 1 至 7 中任一項所述之熱塑性樹脂膜，其中，依據 JIS K7125 測定出的動摩擦係數為 0.8 以下。

【請求項9】 一種積層體，係在請求項 1 至 8 中任一項所述之熱塑性樹脂膜的至少單面積層易接著層而成者。

【請求項10】 一種 LED 安裝基板，係使用請求項 9 所述之積層體。

【請求項11】 一種可撓性 LED 顯示器，係使用請求項 10 所述之 LED 安裝基板。

【請求項12】 一種熱塑性樹脂膜之製造方法，其係用以製造請求項 1 至 8 中任一項所述之熱塑性樹脂膜，且包含使熱塑性樹脂之未延伸膜經雙軸延伸之後，進行冷卻處理之步驟。