(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3595602号
(P3595602)
(45)発行日　平成16年12月2日(2004.12.2)　(24)登録日　平成16年9月10日(2004.9.10)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08L 67/02	C08L 67/02
C08J 5/18	C08J 5/18 CFD
C08K 5/521	C08K 5/521

請求項の数 1　(全 6 頁)

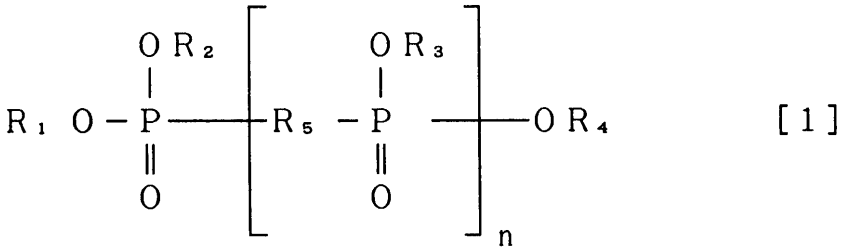
(21)出願番号　特願平7-99492
(22)出願日　平成7年4月3日(1995.4.3)
(65)公開番号　特開平8-269305
(43)公開日　平成8年10月15日(1996.10.15)
審査請求日　平成14年4月3日(2002.4.3)

(73)特許権者　000006035
三菱レイヨン株式会社
東京都港区港南一丁目６番４１号
(74)代理人　100069497
弁理士　吉沢　敏夫
(72)発明者　石渡　修二
愛知県豊橋市牛川通四丁目１番地の２　三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
(72)発明者　吉田　純
愛知県豊橋市牛川通四丁目１番地の２　三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
(72)発明者　倉地　与志也
愛知県豊橋市牛川通四丁目１番地の２　三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】難燃性ポリエステルフィルム

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも１種のジカルボン酸成分またはそのエステル形成性誘導体と、少なくとも１種のジオール成分からなるポリエステル重合体であって、下記一般式［１］で示されるリン化合物をリン原子含有量として５００～３５０００ｐｐｍの範囲で含有するポリエステル樹脂からなり、かつ、厚さ５０μｍ以下のフィルムとしたときの曇度が１０％以下で有することを特徴とする難燃性ポリエステル収縮フィルム。
【化１】



［１］

（式中　R_1～R_4は、１価のアルキル基、又はアリール基、R_5は、２価のフェノキシ基、ｎは、９～１００までの整数を表す。）
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】

本発明は、優れた難燃性を有するポリエステルフィルム、さらに詳しくは曇度が小さいため透明性が良好である難燃性ポリエステルフィルムに関する。

【０００２】

【従来の技術】

ポリ塩化ビニルやポリスチレン、ポリオレフィンに代表されるフィルムは、容器類、釣竿、コンデンサー、棒状蛍光灯等の標示、保護、結束、商品付加価値向上等に用いられる他、本やノート等の集積包装や密着包装に用いられてきた。しかし、これらのフィルムを構成する樹脂は、耐熱性、耐候性、耐薬品性等において難点があり、近年これらの問題を解決できるポリエステルフィルムが使用されるようになってきた。

【０００３】

ポリエステル樹脂は、耐熱性、耐薬品性以外にも機械的性質、電気的特性に優れていることから、電気部品の絶縁材料としても適している。さらに、これらの電気絶縁部品においては、安全性の面から難燃性を要求されており、また被覆等に使用される熱収縮フィルムについても難燃性が要求されることが多くなってきている。

【０００４】

ポリエステル樹脂を難燃化する方法としては、テトラブロモビスフェノールＡのポリカーボネートオリゴマー等のハロゲン系、三酸化アンチモンのような無機系、トリフェニルフォスフェートのようなリン系等の難燃剤の添加が一般に行われてきた。しかし、ハロゲン系や無機系の難燃剤の添加は、難燃効果は大きいものの、フィルム用途としては着色が大きかったり透明性を損ねるなど、あるいは有毒ガス発生等の環境問題があり使用は難しかった。また、リン系の難燃剤でも従来使用されてきたものは、透明性に優れるものの耐熱性が劣るため成形加工に耐えられないものや、取扱が難しいものが殆んどで十分な性能とはいえなかった。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような着色や透明性等の問題点を解決した難燃性ポリエステルフィルムを提供することを目的としたものである。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

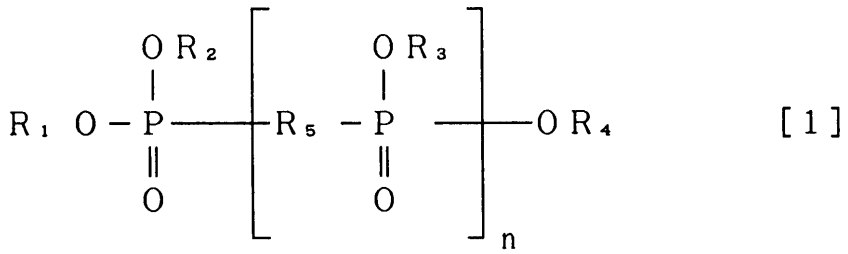
本発明者らは、上述した課題を解決すべく鋭意検討した結果、一般式［１］で示されるリン化合物を添加したポリエステルフィルムが難燃効果に優れ、かつ、透明性、着色等に大きな影響を与えないことを見い出し本発明に到達した。

【０００７】

すなわち、本発明は、少なくとも１種のジカルボン酸成分またはそのエステル形成性誘導体と、少なくとも１種のジオール成分からなるポリエステル重合体であって、下記一般式［１］で示されるリン化合物をリン原子含有量として５００～３５０００ｐｐｍの範囲で含有するポリエステル樹脂からなり、かつ、厚さ５０μｍ以下のフィルムとしたときの曇度が１０％以下で有ることを特徴とする難燃性ポリエステル収縮フィルムにある。

【０００８】

【化２】



［１］

（式中　R_1～R_4は、１価のアルキル基、又はアリール基、R_5は、２価のフェノキシ基、ｎは、９～１００までの整数を表す。）

【０００９】

本発明の難燃性フィルムの構成成分であるポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸またはその誘導体を主成分とし、ジオール成分としてエチレングリコールを主成分とするものである。また、このポリエステルは共重合成分として、ジカルボン酸成分に飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらの誘導体、イソフタル酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテル－４，４－ジカルボン酸等が挙げられ、ジオール成分にジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、ポリエチレングリコール等を用いたものであってもよい。

【００１０】

ここにテレフタル酸の誘導体としては、テレフタル酸のジアルキルエステル、ジアリールエステル等が挙げられる。また、飽和脂肪族ジカルボン酸としては、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、シュウ酸、コハク酸等が挙げられ、その誘導体としては、これら飽和脂肪族ジカルボン酸のジアルキルエステル、ジアリールエステル等が挙げられる。

【００１１】

本発明の難燃性ポリエステルフィルムを熱収縮性フィルムとする場合には、飽和脂肪族ジカルボン酸をポリエステル樹脂の全ジカルボン酸成分中２～１０モル％含有することが好ましい。飽和脂肪族ジカルボン酸が２モル％未満のポリエステル共重合体から得られるフィルムは、低温での収縮率が小さく、収縮斑が起こりやすいため好ましくない。一方、飽和脂肪族ジカルボン酸が１０モル％を超えたポリエステル共重合体は、ガラス転移点、および融点もしくは軟化点が著しく低下するために、フィルムを得る際の成形性が悪く、また、得られるフィルムも耐熱性や機械的強度が悪くなるので好ましくない。

【００１２】

ポリエステルの重合度は、特に制限されるものではないが、フィルム原反の成形性から、フェノール／１，１，２，２－テトラクロルエタン＝重量比１／１の混合溶媒に試料を溶解させ２５℃で測定した固有粘度が０．４０～１．２０ｄｌ／ｇが好ましい。

【００１３】

本発明で使用する前記化２の一般式［１］で示されるリン化合物は、式中R_1，R_2，R_3，R_4としては具体的にはメチル、エチル基等の炭素数１～６のアルキル基、またはフェニル、トリル、キシリル、ナフチル等のアリール基であるものが好ましい例として挙げられる。またR_5としてはレゾルシン、ピロカテキン、ヒドロキノン、オルシン、ビスフェノールＡ、ビスナフトール等の２価のフェノキシ基が挙げられる。

【００１４】

この一般式［１］で示されるリン化合物のポリエステルへの添加量は、リン原子含有量として５００～３５０００ｐｐｍの範囲で含有するのが好ましく、とくに１０００～１００００ｐｐｍの範囲が好ましい。リン原子含有量が５００ｐｐｍ未満の場合、ポリエステル重合体から得られるフィルムは難燃性が十分でなく、また、３５０００ｐｐｍを超えて含有するポリエステル重合体から得られるフィルムは機械的性質が劣るため好ましくない。

【００１５】

本発明の難燃性ポリエステルフィルムは、厚さ５０μｍ以下のフィルムとしたときの曇度は１０％以下であることが好ましい。曇度が１０％を超えるものは従来用途の代替としては透明性が十分でないため好ましくない。

【００１６】

本発明において、難燃性フィルムを製造する際の一般式［１］で示されるリン化合物の添加方法には特に限定はなく、エステル化やエステル交換反応前にあらかじめ添加しておいて良いし、あるいは重合前に添加しても良い。また、フィルム成形前のポリエステルとドライブレンドすることもできる。

【００１７】

さらに、本発明に使用されるポリエステル重合体を製造するに際し、必要に応じて酸化安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、滑剤等の添加剤を配合することができる。

【００１８】

また、フィルム化に当りポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンオキサイド、ポリオキシメチレン、ポリメチルメタクリレート等の他の樹脂をポリエステルに配合することができる。

【００１９】

本発明において使用されるポリエステルの極限粘度は、重合条件を適宜変更することにより調整することができる。例えば、重合組成、重合温度、重合触媒量や種類、反応停止撹はんトルク等を変更することで目的とするポリエステル樹脂を得られる。

【００２０】

本発明における難燃性ポリエステルフィルムは、例えば、以下の方式により製造することができる。まず、乾燥された、所定量の上記リン化合物を含むポリエステル樹脂を製膜機によりＴダイから押し出し、キャスト法あるいはカレンダー法等により原反フィルムを形成する。ついで、この原反フィルムをガラス転移温度により１０～２０℃程高い温度に加熱し、１方向に２～５倍、好ましくは３～４倍に延伸することにより目的とするポリエステルフィルムが得られる。

【００２１】

熱収縮フィルムとする場合は、収縮時の寸法安定性の面から、１軸のみの延伸が好ましいが該延伸方向と直角な方向の強度不足、あるいは延伸方向の引き裂き強度の低下を防ぐ目的で、該延伸方向と直角な方向に２倍未満の延伸を行うことができる。

【００２２】

本発明の難燃性ポリエステルフィルムの厚さは特に限定されるものではないが、一般には１～６００μｍの範囲である。

【００２３】

【実施例】

以下に本発明を実施例に基づいて説明する。

（実施例１～４）

表１に示したジカルボン酸成分と、ジオール成分からなるポリエステル重合体を真空下、５５℃で１０時間加熱、撹拌しながら１２０℃で１２時間乾燥を行った。その後、このポリエステル重合体１００重量部とレゾルシンビスジフェニルフォスフェートの縮合重合体（重合度１０）を、表１に示す通りにドライブレンドし、４０ｍｍφの押出機に投入して溶融し、１８５℃に設定したＴ型ダイから押出し、次いで４０℃に保ったキャスティングローラーにて冷却して未延伸原反フィルムを得た。

【００２４】

この原反フィルムを、まず６０℃にてＭＤ方向に１．３倍延伸し、続いて９０℃でＴＤ方向に５倍の延伸を行い、厚さ４０μｍの難燃性ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの収縮率測定と燃焼性、曇度の測定結果を表１に実施例１－４として示した。

【００２５】

（比較例１～４）

表１に示したポリエステル重合体を難燃剤を用いない例と、用いた例夫々２例を、以下実施例と同様にして未延伸原反フィルムを得た。この原反フィルムを実施例と同条件で延伸しポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの収縮測定結果を表１に比較例１～４として示した。

【００２６】

以上、実施例及び比較例によって得たフィルムの熱収縮率、燃焼性、曇度及び色調の測定結果を一括して表１に示した。各項目の測定は以下のようにして行った。

【表１】

		樹脂組成※ （モル%）					難燃剤※※			熱収縮率(%)					難燃性	曇度	色調
		ジカルボン酸				ジオール	（重量部）			3秒後	5秒後	10秒後	15秒後	30秒後			
		TPA	IPA	SA	AA	EG	A	B	C						sec	%	b値
実施例	1	80	15	5		100	2			46	49	52	54	56	43	2.3	1.2
	2	80	15	5		100	5			47	50	53	55	57	17	3.6	1.2
	3	80	15	5		100	10			48	52	54	56	58	4	5.5	1.5
	4	80	15		5	100	5			49	52	55	56	57	20	3.8	1.3
比較例	1	80	15	5		100				45	49	52	54	56	火消えず	2.3	0.9
	2	80	15	5		100		5		49	51	53	55	57	108	3.9	5.3
	3	80	15	5		100			5	39	42	45	47	48	67	13	3.8
	4	100				100				3	3	3	3	3	火消えず	2.2	0.8

※樹脂組成 TPA テレフタル酸
IPA イソフタル酸
SA セバシン酸
AA アジピン酸
EG エチレングリコール

※※難燃剤 A レゾルシンビスフェニルフォスフェート縮合重合体
B トリフェニルフォスフェート
C 三酸化アンチモン

【００２７】
［燃焼性］
１２．５ｃｍ×１．２５ｃｍの大きさのポリエステルフィルムを長手方向が下を向くように垂直に下げ、長さ２ｃｍのライター火をフィルム下端より５秒間着火した後の燃焼時間、及び再び５秒間着火した後の燃焼時間を測定した。これをそれぞれのサンプルにつき５回ずつ行い、５回分の燃焼時間の合計を示した。
【００２８】
［熱収縮率］
１００ｍｍ×１００ｍｍの大きさのポリエステルフィルムを、８０℃のウォーターバス中に無荷重で３，５，１０，１５，３０秒浸漬し、フィルムの延伸方向（ＴＤ方向）について、収縮前の長さ（L_0 ）と収縮後の長さ（Ｌ）を測定し、次式により求めた。
【００２９】
【数１】

$$\text{熱収縮率}\ (\%) = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100$$

【００３０】
［曇度］
ポリエステルフィルムについて東京電色製ヘイズメーターにより測定した。
【００３１】
［色調］
ポリエステルフィルムについてスガ試験機製色差計によりｂ値を測定した。
【００３２】
【発明の効果】
本発明の難燃性ポリエステルフィルムは、透明性、色調を大きく変化することがない上に十分な難燃性を有する。

フロントページの続き

(72)発明者　徳水　眞
愛知県豊橋市牛川通四丁目１番地の２　三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
(72)発明者　田中　清介
愛知県豊橋市牛川通四丁目１番地の２　三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
(72)発明者　塚田　裕行
愛知県豊橋市牛川通四丁目１番地の２　三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

審査官　森川　聡

(56)参考文献　特開平０７－０４９５４８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－２０２２４０（ＪＰ，Ａ）
特公昭５１－０１９８５８（ＪＰ，Ｂ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
C08L 67/00- 67/02