

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 12 月 16 日 (16.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/108408 A1

- (51) 国際特許分類: B32B 27/00 (74) 代理人: 岩見 知典 (IWAMI, Tomonori); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社知的財産部内 Shiga (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007599
- (22) 国際出願日: 2004 年 6 月 2 日 (02.06.2004) (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (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2003-159030 2003 年 6 月 4 日 (04.06.2003) JP
特願2003-313569 2003 年 9 月 5 日 (05.09.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 長田 俊一 (OSADA, Shunichi) [JP/JP]; 〒5200005 滋賀県大津市高砂町 2-1 2-3 0 3 Shiga (JP). 榎山 知枝 (MAKIYAMA, Chie) [JP/JP]; 〒5200844 滋賀県大津市国分 1 丁目 5 0 2-7-2 0 3 Shiga (JP). 細川 博文 (HOSOKAWA, Hirofumi) [JP/JP]; 〒1920362 東京都八王子市松木 1 3-9-1 0 5 Tokyo (JP). 恒川 哲也 (TSUNEKAWA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒5202102 滋賀県大津市松が丘 5 丁目 9-1 Shiga (JP).
- (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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MULTILAYER FILM AND BIAXIALLY ORIENTED POLYESTER FILM

(54) 発明の名称: 積層フィルムおよび二軸配向ポリエステルフィルム

(57) Abstract: Disclosed is a multilayer film comprising 50 or more layers each of which is composed of a thermoplastic resin and has a thickness of less than 30 nm. Also disclosed is a biaxially oriented film which has a density of 1-1.4 g/cm³, a thermal shrinkage rate of -2 to 2% in the longitudinal direction at 180°C, and an elongation at break of 100-1,000% at least in one direction. These films have solved conventional problems, and thus are highly rigid and excellent in dimensional stability at high temperatures, formability over wide temperature range, and transparency after heating.

(57) 要約: 従来達しえなかった高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れ、さらに加熱後の透明性や、広い温度範囲での成形加工性にも優れたフィルムを提供するという課題を、熱可塑性樹脂からなる厚みが 30 nm 未満である層を 50 層以上含む積層フィルムまたは、密度が 1~1.4 g/cm³ であり、180°C における長手方向の熱収縮率が -2~2%、かつ、少なくとも一方向の破断伸びが 100~1000% である二軸配向ポリエステルフィルムによって達成した。



WO 2004/108408 A1

明 細 書

積層フィルムおよび二軸配向ポリエステルフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、積層フィルムおよび二軸配向ポリエステルフィルムに関するものである。

背景技術

[0002] 熱可塑性樹脂フィルムは、包装材料をはじめ、ラベル・グラフィック・OHP・離型・インクリボン・電気絶縁・感熱孔版・スタンピングなどの種々の工業材料や、オーディオ・ビデオ・データストレージなどの磁気材料などとして幅広く利用されている。これらの用途においては、一般に、フィルムは支持体として用いられており、印刷、蒸着、スパッタ、メッキ、ラミネート、コーティングなどの種々の表面加工が施される。このため、ハンドリングの観点から、支持体となるフィルムは、適度な剛性を有することが重要である。また、加熱下で精度良く加工を施すためには、高温下で寸法安定性が優れていることも重要である。

[0003] 一方、フィルムは、真空成形、真空圧空成形、プラグアシスト真空圧空成形、プレス成形、インモールド成形など種々の方法で成形されて用いられることも多い。すなわち、一見、剛性や寸法安定性とは両立することが困難であると考えられる高い成形加工性も同時に要求される。近年、より高精細な印刷や光沢感のある外観を有しながら、これまで以上に複雑な形状や深い形状を有する成形が多岐にわたる用途で求められるようになってきている。

[0004] 特許文献1には、高温下での寸法安定性に優れ、成形加工性や表面加工特性にも優れたフィルムが開示されている。しかしながら、近年、印刷加工工程等において、より高温で利用されるようになっており、これら従来のフィルムでは対応できないという問題があった。また、幅方向の熱収縮率は、フィルム製造工程で比較的容易に低下させ得るものの、長手方向の熱収縮率を低下させることは困難であるという問題があった。

[0005] 一方、熱可塑性樹脂を多層に積層したフィルムは種々提案されており、例えば、耐引裂性に優れた、多層に積層したフィルムを、ガラス表面に貼りつけることにより、ガ

ラスの破損および飛散を大幅に防止できるもの(特許文献2、特許文献4)、屈折率の異なる樹脂層を交互に多層に積層することより、選択的に特定の波長を反射するフィルム(特許文献5〜9)等が存在する。

[0006] しかし、これらのフィルムは高温下での寸法安定性が不十分であったり、成形加工性についても満足すべきものではなかった。

特許文献1:特開2003-11217号公報

特許文献2:米国特許5604019号

特許文献3:特開平10-76620号公報

特許文献4:特開平3-41401号公報

特許文献5:特開平4-295804号公報

特許文献6:WO95/17303公報

特許文献7:特開平11-188810号公報

特許文献8:特開2000-141567号公報

特許文献9:特開2000-329935号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は上記した背景技術の問題点に鑑み、高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れ、広い温度範囲での成形加工性にも優れたフィルムを提供することを課題とするものである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するため、本発明の積層フィルムは以下の構成からなる。

(1)熱可塑性樹脂からなる厚みが30nm未満である層を50層以上含む積層フィルム。

(2)少なくとも2種類の熱可塑性樹脂からなる上記(1)に記載の積層フィルム。

(3)二軸延伸フィルムである上記(1)または(2)に記載の積層フィルム。

(4)密度が $1\sim 1.4\text{g}/\text{cm}^3$ であり、 180°C における長手方向の熱収縮率が $-2\sim 2\%$ 、かつ、少なくとも一方向の破断伸度が $100\sim 1000\%$ である二軸配向ポリエステルフィルム。

- (5) 上記(4)の二軸延伸ポリエステルフィルムからなる積層フィルム。
- (6) 2種類以上の熱可塑性樹脂が厚み方向に50層以上積層された上記(4)または(5)に記載の積層フィルム。
- (7) 少なくとも結晶構造の異なる2種類の結晶性樹脂からなる上記(1)〜(3)、(5)、(6)のいずれかに記載の積層フィルム。
- (8) 層の中に周期構造が存在する上記(1)〜(3)、(5)〜(7)のいずれかに記載の積層フィルム。
- (9) 層の厚みが、その層を構成する樹脂の結晶サイズの0.1〜8倍である上記(1)〜(3)、(5)〜(8)のいずれかに記載の積層フィルム。
- (10) 結晶融解熱量が8J/g以上であるピークを二つ以上有する上記(1)〜(3)、(5)〜(9)のいずれかに記載の積層フィルム。
- (11) 積層数が1000層以上であり、かつ積層精度が50%以下である上記(1)〜(3)、(5)〜(10)のいずれかに記載の積層フィルム。
- (12) 少なくとも1方向の室温下における伸度-応力特性が下記式(1)を満たす上記(1)〜(3)、(5)〜(11)のいずれかに記載の積層フィルム。

[0009] $0.9 \leq \sigma_2 / \sigma_1 \leq 1.2$ 式(1)

σ_1 : 伸度50%時の応力(MPa)

σ_2 : 伸度100%時の応力(MPa)

- (13) 少なくとも1方向の室温下における伸度-応力特性が下記式(2)〜(4)を満たす上記(1)〜(3)、(5)〜(12)のいずれかに記載の積層フィルム。

[0010] $\sigma_1 \leq 120$ 式(2)

$\sigma_2 \leq 140$ 式(3)

$\sigma_3 \leq 110$ 式(4)

σ_1 : 伸度50%時の応力(MPa)

σ_2 : 伸度100%時の応力(MPa)

σ_3 : 降伏点応力(MPa)

- (14) フィルム長手方向とフィルム幅方向との平均ヤング率が3〜5GPaである上記(1)〜(3)、(5)〜(13)のいずれかに記載の積層フィルム。

(15) 熱可塑性樹脂Aからなる層と熱可塑性樹脂Bからなる層によって形成される50層以上の積層フィルムであって、動的粘弾性測定における α 緩和温度が、(熱可塑性樹脂Bの α 緩和温度+10)°C-(熱可塑性樹脂Aの α 緩和温度-10)°Cの間に観察され、かつ融点が2つ以上存在する上記(1)-(3)、(5)-(14)のいずれかに記載の積層フィルム。

(16) 熱膨張係数が110ppm以下である上記(1)-(3)、(5)-(15)のいずれかに記載の積層フィルム。

(17) 加熱試験後のヘイズ上昇値が15%以下である上記(1)-(3)、(5)-(16)のいずれかに記載の積層フィルム。

(18) 小角X線散乱測定において、end方向および/またはedge方向において、スポット状の散乱が観察される上記(1)-(3)、(5)-(17)のいずれかに記載の積層フィルム。

(19) 熱可塑性樹脂Aおよび/または熱可塑性樹脂Bの、融点と降温結晶化温度の差(ΔT_m)が、60°C以下である上記(1)-(3)、(5)-(18)のいずれかに記載の積層フィルム。

(20) 加熱試験後のヘイズ上昇値が5%以下であり、熱可塑性樹脂Aからなる層と熱可塑性樹脂Bからなる層によって形成される500層以上の積層フィルムであって、動的粘弾性測定における α 緩和温度が、(熱可塑性樹脂Bの α 緩和温度+10)°C-(熱可塑性樹脂Aの α 緩和温度-10)°Cの間に観察され、少なくとも1方向の室温下における伸度-応力特性が下記式(1)を満たす上記(1)-(3)、(5)-(19)のいずれかに記載の積層フィルム。

[0011] $0.9 \leq \sigma_2 / \sigma_1 \leq 1.2$ 式(1)

σ_1 : 伸度50%時の応力(MPa)

σ_2 : 伸度100%時の応力(MPa)

(21) フィルムの厚みが1 μ m以上600 μ m以下である上記(1)-(3)、(5)-(20)のいずれかに記載の積層フィルム。

(22) 上記(1)-(3)、(5)-(21)のいずれかに記載の積層フィルムを用いた成形体。

(23) 上記(1)～(3)、(5)～(21)のいずれかに記載の積層フィルムを用いた転写箔。

(24) 上記(1)～(3)、(5)～(21)のいずれかに記載の積層フィルムを用いたリチウムイオン電池外装材。

発明の効果

- [0012] 本発明の積層フィルムは、熱可塑性樹脂からなる厚みが30nm未満である層を50層以上含むことを特徴とする積層フィルムであるので、高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れ、さらには成形加工性にも優れるものである。
- [0013] また、本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、密度が $1-1.4\text{g/cm}^3$ であり、かつ180℃における長手方向の熱収縮率が $-2-2\%$ 、かつ、少なくとも一方向の破断伸度が100～1000%であることを特徴とするので、高剛性でかつ高温下での寸法安定性にも優れ、さらには成形加工性にも富むものである。
- [0014] また、熱可塑性樹脂Aからなる層と、熱可塑性樹脂Bからなる層によって形成される50層以上の積層フィルムであって、動的粘弾性測定における積層フィルムの α 緩和の温度が、(熱可塑性樹脂Bの α 緩和温度+10)℃～(熱可塑性樹脂Aの α 緩和温度-10)℃の間に少なくとも観察され、かつ融点が2つ以上存在することにより、さらに加熱後の透明性にも優れるものである。
- [0015] またフィルムの熱膨張係数が110ppm以下とすることにより、高温下での寸法安定性に優れ、高温下での高精度な成形が可能となるものである。
- [0016] さらに、加熱試験後のヘイズ上昇値が15%以下とすることにより、加熱後の透明性に優れ、成形体とした場合に、光沢のある外観の優れたものとなるものである。

発明を実施するための最良の形態

- [0017] 本発明の積層フィルムは、熱可塑性樹脂からなり、厚みが30nm未満である層を50層以上含む。好ましくは、厚みが30nm未満である層を500層以上含むことであり、さらに好ましくは1000層以上含むことである。厚みが30nm未満の場合、フィル中における界面体積の飛躍的増大、分子数十個分や微結晶数個分オーダーでの位置規制、分子間相互作用の増大などの作用を及ぼすサイズ効果が働くこととなる。このため、従来の方法では達成しえなかった結晶部および非晶部の微細構造を制御するこ

とが可能になり、熱可塑性樹脂本来の特徴を損なうことなく、高温下での寸法安定性を飛躍的に向上できる。また、層厚みが30nm未満である層が50層以上であることにより、フィルム中に占める微細構造制御が達成された部位の割合が十分となり、高温下での寸法安定性および成形加工性の効果が発現しやすくなる。また、フィルム厚みが薄くなりすぎることによるハンドリング性の低下が起きにくくなる。また、500層以上の場合には高温下での寸法安定性がより向上する。さらに、1200層以上の場合には、高温下での寸法安定性と成形加工性がより向上する。また、上限値は特に限定されないが、50000層以下であることが好ましい。また、層厚みは、より好ましくは15nm未満である。15nm未満の場合、さらに高温下での寸法安定性が向上する。

[0018] 本発明における熱可塑性樹脂としては、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテンなどのポリオレフィン樹脂、ナイロン6、ナイロン66などのポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンサキシネート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、アクリル樹脂、ポリグリコール酸樹脂、ポリ乳酸樹脂などを用いることができる。この中で、強度・耐熱性・透明性の観点から、特にポリエステルであることがより好ましい。

[0019] 本発明における熱可塑性樹脂として好ましいポリエステルとは、ジカルボン酸成分とジオール成分との重縮合体のことを言う。ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、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、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、シクロヘキサレンジカルボン酸などが挙げられ、またこれらのエステル誘導体も含まれる。グリコール成分としては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、2, 2-ビス(4'-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。ポリエステル樹脂の中でも、ポリエチレン-2, 6-ナフタレートやポリエチレンテレフタレートが好ましく、ポリ

エチレンテレフタレートがさらに好ましい。またこれらの熱可塑性樹脂は、ホモ樹脂であつてもよく、共重合または2種類以上のブレンドであつてもよい。また、各層中には、例えば、酸化防止剤、帯電防止剤、結晶核剤、無機粒子、有機粒子、減粘剤、熱安定剤、滑剤、赤外線吸収剤、紫外線吸収剤などの添加剤が添加されていてもよい。

[0020] 本発明の積層フィルムは、少なくとも2種類の熱可塑性樹脂からなることが好ましい。少なくとも2種類の熱可塑性樹脂からなると、本発明のように30nm未満である層を50層以上含んでなる場合に、異なる熱可塑性樹脂の層間で相互作用を及ぼしあう領域が多くなるために、高温下での寸法安定性と成形加工性がさらに向上するようになるためである。

[0021] 本発明の積層フィルムは、二軸延伸されていることが好ましい。二軸延伸されたフィルムは、高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れるためである。

[0022] また、本発明の第二の態様である二軸配向ポリエステルフィルムは、密度が $1-1.4\text{g}/\text{cm}^3$ であることが重要である。密度をこの範囲内とすることによって、寸法安定性と成形加工性を両立することができる。また、密度が $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ を越えると、成形材として使用した場合に、その総重量が重くなってしまうために問題となることがある。密度のより好ましい範囲は、 $1.2-1.39\text{g}/\text{cm}^3$ 、最も好ましい範囲は、 $1.3-1.39\text{g}/\text{cm}^3$ である。

[0023] また、この場合、 180°C における長手方向の熱収縮率は $-2-2\%$ とすることが重要である。この長手方向の熱収縮率は、一般的な二軸配向ポリエステルフィルム成形方法である通常の逐次2軸延伸法において、低下させることが困難な物性である。本発明で開示する方法などを用いて、熱収縮率を $-2-2\%$ とすることにより、高温熱寸法安定性の要求される用途において非常に優れた特性を有するフィルムとなる。この 180°C における長手方向熱収縮率のより好ましい範囲は $-1-1.9\%$ 、最も好ましい範囲は $-0.2-1.6\%$ である。

[0024] また、この場合、少なくとも一方向の破断伸度は、 $100-1000\%$ であることが重要である。破断伸度が 100% 未満では、成形加工時にフィルム破れなどが発生して収率が低下したり、所望の成形材料を得ることが著しく困難となる。また、破断伸度を 100% よりも大きくすることはポリエステルの性質上、実質的に困難である。破断伸度

のより好ましい範囲は、200〜600%、最も好ましい範囲は220〜400%である。また、長手方向または幅方向の破断伸度が、100〜1000%であると好ましい。

[0025] また、本発明の第二の態様である二軸配向ポリエステルフィルムは、積層フィルムであることが好ましい。積層フィルムとすることにより、高剛性でかつ高い寸法安定性をより達成しやすくなる。さらに、第二の態様である二軸配向ポリエステルフィルムは、2種類以上の熱可塑性樹脂が厚み方向に50層以上積層されていることが好ましい。こうすることにより、高温下での寸法安定性と成形加工性がより得られやすくなるようになる。より好ましくは500層以上、最も好ましくは、1200層以上である。また、上限は、製膜性の観点から、500000層未満が好ましい。

[0026] 本発明の積層フィルムの積層構造としては、熱可塑性樹脂Aを主成分とする層と熱可塑性樹脂Bを主成分とする層とを厚み方向に規則的に積層した構造を有していることが好ましい。すなわち、本発明においては、積層フィルム中の熱可塑性樹脂Aを主成分とする層と熱可塑性樹脂Bを主成分とする層とが厚み方向に規則正しく積層されていることが好ましく、特に交互に積層された構造を有することが好ましい。なお、熱可塑性樹脂Aを主成分とする層と熱可塑性樹脂Bを主成分とする層以外の層についてはその積層の順序については特に限定されるものではない。また、熱可塑性樹脂A、熱可塑性樹脂B、熱可塑性樹脂Cの3種からなる場合には、A(BCA)_n、A(BCBA)_n、A(BABCBA)_nなどの規則的順序で積層されることがより好ましい。ここでnは繰り返しの単位数であり、例えばA(BCA)_nにおいてn=3の場合、厚み方向にABCABCABCAの順序で積層されているものを表す。

[0027] 本発明のフィルムは、少なくとも結晶構造の異なる2種類の結晶性樹脂からなることがさらに好ましい。ここで、結晶性樹脂とは、使用される状態にて広角X線回折計などのX構造解析手法を用いて評価した際に、結晶構造が認められる樹脂のことをいう。また、結晶構造が異なるとは、使用される状態にて広角X線回折計などのX線構造解析手法を用いて評価した際に、結晶格子定数が異なるとされる状態を言う。異なる結晶構造をもつ2種類の結晶性樹脂が含まれている場合、本発明の第一の態様である30nm未満の層形成がなされると、層内および層間で特異な結晶形成がなされるため、高温下での寸法安定性と成形性の向上が一層達成されやすくなる。このような結

晶性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテンなどのポリオレフィン樹脂、ナイロン6、ナイロン66などのポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチルサクシネート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリグリコール酸樹脂、ポリ乳酸樹脂などが挙げられる。またこれらの熱可塑性樹脂としてはホモ樹脂であってもよく、共重合または2種類以上のブレンドであってもよい。

[0028] 本発明において、2種類の結晶性樹脂AおよびBを用いる場合には、結晶性樹脂Aの結晶性樹脂Bに対する重量比率は、20wt%以上80wt%以下であることが好ましい。より好ましくは、35wt%以上65wt%以下である。20wt%未満の場合、一方の結晶制御が十分でなく、高温下での寸法安定性の効果が低減する場合がある。また、80wt%より大きい場合も同様である。

[0029] 本発明のフィルムでは、熱可塑性樹脂A、Bとして結晶性熱可塑性樹脂を選択する場合には、両者の融点差が20℃以上となることが本発明の効果が得られやすくなるために好ましい。より好ましくは、15℃以上、最も好ましくは20℃以上である。一方、融点差は、好ましくは100（より好ましくは60、更に好ましくは50）℃以下である。

[0030] 本発明の積層フィルムでは、構成する層の中に周期構造が存在することが好ましい。例えば、2種類の結晶性樹脂AおよびBからなる積層フィルムの場合には、結晶性樹脂Aからなる層および結晶性樹脂Bからなる層の両方に周期構造が存在することが好ましい。このような周期構造は、フィルムを超薄切片とし、染色技術を併用して透過型顕微鏡にて高倍率（10000倍～500000倍）で観察される。ここで、構成する層の中の周期構造とは、透過型電子顕微鏡などにより高倍率で観察・撮影した際に、得られた画像において層中に明暗のコントラストが交互に存在する状態をいう。これは、結晶部と非晶部が規則的に分離した結果、周期構造が存在するようになったものと考えられる。このような結晶部と非晶部の規則的かつ明確な分離により、結晶部が結節点として作用するため、より高い寸法安定性を得られるようになるものである。また、分離した非晶部は秩序度が非常に低いために、成形加工性にとって重要な伸度をより高く発現できるようになる。

- [0031] 本発明の積層フィルムは、構成する層の平均的な厚みが各層を構成する樹脂の結晶サイズの0.1〜8倍であることが好ましい。より好ましくは1〜5倍の範囲である。ここで結晶サイズとは、広角X線回折計にて測定を行い、断面方向の面の $2\theta/\theta$ 強度データのうち、半値幅からScherrerの式を用いて計算されるものをいう。また、この際、結晶性樹脂Aおよび結晶性樹脂Bのピークが重なる場合は、ピーク分離手法をもちいて各々の結晶サイズを求めることが好ましい。このように、構成する層の厚みを結晶サイズに近い範囲内で制御することにより、層内の結晶形成のみならず層間の結晶形成にも相互作用を及ぼすため、より高い寸法安定性が得られるようになる。また、1〜5倍になると更に高い寸法安定性が得られる。一方、上記下限値未満の場合には、実質的に結晶生成が抑制されるため、寸法安定性向上の効果が得られにくくなる場合がある。また、上記上限値より大きい場合には、相互作用が低減するため寸法安定性の効果が減少するとともに、成形加工性も不十分になりやすくなる場合がある。
- [0032] 本発明では、フィルムをDSC測定した際、結晶融解熱量が 8J/g 以上であるピークを二つ以上有することが好ましい。より好ましくは、 12J/g 以上である。さらに好ましくは、 15J/g 以上である。上限は特に限定されないが、好ましくは 100J/g 以下である。結晶融解熱量が 8J/g 以上であるピークを二つ以上有する場合は、熱可塑性樹脂Aおよび熱可塑性樹脂Bの十分な結晶化が進行しており、より高温下での寸法安定性がより向上するためである。このように結晶融解熱量が 8J/g 以上であるピークを二つ以上有するようには、少なくとも2種類以上の結晶性樹脂からなり、その結晶性樹脂それぞれのフィルム中における割合が20wt%以上80wt%以下にすることが好ましい。
- [0033] 本発明の積層フィルムは、積層数が1000層以上であり、かつ積層精度が50%以下であることが好ましい。ここで、積層精度とは、積層フィルムを構成する層において、最も厚みの厚い層の厚みから最も厚みの薄い層厚みを引いたものを、平均の層厚みで除し、100を乗じたものをいう。より好ましくは積層精度が40%以下であり、さらに好ましくは20%以下である。積層精度が50%より大きくなると、場合によっては積層むらのために高温下での寸法安定性向上の効果が得られなくなることがあるとともに、成形加工性も不良となることもある。一方、積層精度が50%以下になると、緻密

な構造制御が達成され、層内に結晶と非晶が完全に分離した周期構造が存在するようになり、より高い高温下での寸法安定性が得られるようになるものである。また積層精度が20%以下になると、寸法安定性が向上しながら剛性的に優れたフィルムになる。

[0034] 本発明のフィルムは、少なくとも室温(25℃)における一方向の伸度-応力特性が下記式(1)および/または(2)〜(4)を満たすことが好ましい。

[0035] $0.9 \leq \sigma_2 / \sigma_1 \leq 1.2$ 式(1)

$\sigma_1 \leq 120$ 式(2)

$\sigma_2 \leq 140$ 式(3)

$\sigma_3 \leq 110$ 式(4)

σ_1 : 伸度50%時の応力(MPa)

σ_2 : 伸度100%時の応力(MPa)

σ_3 : 降伏点応力(MPa)

伸度-応力特性が上記式を満たす場合、低応力で変形しかつ大変形にも追従できるため、成形加工性に優れたフィルムとなるため好ましい。式(1)〜(4)について、より好ましくは、以下式(1a)〜(4a)の通り、

$0.92 \leq \sigma_2 / \sigma_1 \leq 1.17$ 式(1a)

$30 \leq \sigma_1 \leq 110$ 式(2a)

$40 \leq \sigma_2 \leq 110$ 式(3a)

$50 \leq \sigma_3 \leq 100$ 式(4a)

であり、更に好ましくは、以下式(1b)〜(4b)の通り、

$0.95 \leq \sigma_2 / \sigma_1 \leq 1.16$ 式(1b)

$60 \leq \sigma_1 \leq 100$ 式(2b)

$70 \leq \sigma_2 \leq 100$ 式(3b)

$80 \leq \sigma_3 \leq 90$ 式(4b)

である。また、フィルムの長手方向または幅方向の伸度-応力特性が式(1)および/または(2)〜(4)を満たしていることがより好ましい。

[0036] 本発明のフィルムは、長手方向と幅方向の平均ヤング率が3〜5GPaであることが

好ましい。このようなフィルムは、適度な剛性を有するために加工工程でのハンドリング性に優れ、且つ、成形加工性にも優れたものとなる。平均ヤング率のより好ましい範囲は3.2〜4.8GPa、さらに好ましい範囲は3.4〜4.2GPaである。

- [0037] 本発明のフィルムには、易滑層、易接着層、粘着層、反射防止膜、ハードコート層、近赤外線遮蔽層、電磁波遮蔽層、帯電防止層、導電層、防汚層、結露防止層、印刷層などが内部や表層に形成されていてもよい。これらの層としては、特に限定されず各種の従来から知られている技術等を用いることができる。
- [0038] 本発明のフィルムは、熱機械試験機を用い、物性値の評価方法(2)に記載の方法にて測定した際、少なくとも長手方向の180℃における変形率が−1%以上3%以下であることが好ましい。より好ましくは、−0.3%以上1.5%以下である。すなわち、このようなフィルムは高温下での寸法安定性に優れたフィルムと言えるものであり、従来は制御することが困難であった長手方向の寸法安定性を、層間で相互作用を高めた結果、層間で相互作用を及ぼす結晶部が結節点として作用し、非晶部が極めて緩和した構造とすることによって、大幅に向上したものである。一方、変形率が−1.0%未満の場合は収縮が大きく、成形加工の際に高度な寸法安定性を達成しにくくなる。また、変形率が3%より大きい場合には、膨張量が大きいために、同様の状態となる。また、さらに好ましくは長手方向および幅方向の両方で180℃における変形率が−1%以上3%以下であることが好ましい。
- [0039] 本発明のフィルムは、少なくとも一方向の降伏点応力が100MPa以下であり、かつ破断伸度が180%以上であることがさらにこのましい。このようなフィルムは、低応力で変形しかつ大変形にも追従できるため、成形加工性に優れたフィルムといえる。より好ましくは、少なくとも一方向の破断伸度が200%以上である。破断伸度が180%未満の場合、大変形を要求される成形加工ではフィルム切れが生じるため好ましくない。また、好ましくはフィルムの長手方向または幅方向の降伏点応力が100MPa以下であり、かつ破断伸度が180%以上である。
- [0040] 本発明のフィルムは、動的粘弾性測定における積層フィルムの α 緩和温度が、(熱可塑性樹脂Bの α 緩和温度+10)℃〜(熱可塑性樹脂Aの α 緩和温度−10)℃の間に観察され、かつ融点が2つ以上存在することが好ましい。 α 緩和温度がこのよう

な範囲となるためには、厚みが30nm未満で熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bからなる層が50層以上積層されていることが好ましい。ここで、 α 緩和温度の高い方を熱可塑性樹脂Aと定める。本発明の積層フィルムは、本来動的粘弾性測定において異なる α 緩和温度をもつ熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bを積層しているにもかかわらず、長手方向および幅方向には十分巨視的な形状を有しているが、非常に微細なナノオーダーの層厚み形状となるため、積層フィルム自体の α 緩和温度は、(熱可塑性樹脂Bの α 緩和温度+10)°Cー(熱可塑性樹脂Aの α 緩和温度-10)°Cの間に単一の樹脂であるかのように一つ観察される。これに対し、DSCによる融点測定においては、熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂B個々の融点のピークが存在し、それぞれの樹脂の熱的性質が損なわれないことが重要である。このような場合に結晶部および非晶部の微細構造制御が達成され、各熱可塑性樹脂の特徴を損なうことなく、高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れ、さらに加熱後の透明性や広い温度範囲での成形加工性にも優れたフィルムを得ることができる。ここで、本発明における α 緩和とは、動的粘弾性測定において、フィルム非晶部の比較的長い分子鎖の運動に起因するものであり、延伸フィルムのガラス転移温度に相当するものである(村上謙吉著「レオロジー基礎論」132頁、産業図書株式会社出版、1991年5月30日出版)。本発明積層フィルムの α 緩和温度は、より好ましくは(熱可塑性樹脂Bの α 緩和温度+12)°Cー(熱可塑性樹脂Aの α 緩和温度-12)°Cである。この場合上述の効果のうち加熱後の透明性がさらに向上するため好ましい。 α 緩和温度をこのような温度範囲にするためには、例えば積層フィルム内での熱可塑性樹脂Aの重量比率を20wt%ー80wt%にすることが挙げられる。またさらに好ましくは(熱可塑性樹脂Bの α 緩和温度+15)°Cー(熱可塑性樹脂Aの α 緩和温度-15)°Cである。この場合上述の効果のうち高温下での寸法安定性と加熱後の透明性がさらに向上するため、より好ましい。 α 緩和温度をこのような温度範囲にするためには、例えばフィルム内の熱可塑性樹脂Aの重量比率を35wt%ー65wt%にすることが挙げられる。熱可塑性樹脂Aの重量比率が20wt%未満の場合、一方の結晶制御が十分でなく、高温下での寸法安定性の効果が低減する場合がある。また80wt%より大きい場合も同様である。

[0041] 本発明に用いる熱可塑性樹脂は特に限定されるものではないが、熱可塑性樹脂A

の融点が熱可塑性樹脂Bの融点より5°C以上高いことが好ましい。このような樹脂を用いると、30nm未満の層が50層以上である場合、両樹脂の結晶からなるラメラの周期構造が層内に形成されるため、高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れ、さらに加熱後の透明性や広い温度範囲での成形加工性にも優れたフィルムが得られるため好ましい。融点に5°C以上差がある2種類の熱可塑性樹脂は特に限定されるものではないが、熱可塑性樹脂Aをポリエチレンテレフタレートとした場合には、熱可塑性樹脂Bには次のような樹脂が好ましく用いられる。例えばポリブチレンテレフタレートやポリプロピレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテンなどのポリオレフィン樹脂、ナイロン6やナイロン66などのポリアミド樹脂、またポリエチレンテレフタレートにイソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、シクロヘキサジカルボン酸などを共重合したものが挙げられるが、これらに限られるものではない。

- [0042] また、熱可塑性樹脂Aおよび熱可塑性樹脂Bに起因する α 緩和以外に、第3の熱可塑性樹脂や各種添加剤に起因する α 緩和および／または融点のピークが観察されてもよい。
- [0043] 本発明のフィルムは、雰囲気温度を50°Cから65°Cまで変化させたときの長手方向および／または幅方向の熱膨張係数が110ppm以下であることが好ましい。より好ましくは100ppm以下である。110ppm以下の膨張の場合、加工時等に問題なく使用することができる。さらに延伸倍率を高め、フィルムの配向を高めることで100ppm以下とすることができ、この場合ではさらに膨張の影響が少なく寸法安定性が向上するため好ましい。熱膨張係数の下限は特に定めるものではなく、低いほど好ましい。特に限定されないが、一般的には90ppm程度である。また熱膨張係数が110ppmより高いと、高温下での寸法安定性が低下し、たるみが発生したり皺が入りやすくなるため好ましくない。
- [0044] 本発明のフィルムは、210°Cの雰囲気中で30分加熱試験を実施した後のヘイズ上昇値が15%以下であることが好ましい。ここでいうヘイズの上昇値とは、加熱後のヘイズ(%)と加熱前のヘイズ(%)の差である。より好ましくは10%以下、さらに好ましくは5%以下、最も好ましくは2%以下である。例えば、動的粘弾性測定における積層

フィルムの α 緩和温度が、(熱可塑性樹脂Bの α 緩和温度+10)°Cー(熱可塑性樹脂Aの α 緩和温度-10)°Cの間に観察され、かつ融点が2つ以上存在するようにし、熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bを50層以上積層することにより、ヘイズ上昇値を15%以下にすることができる。この場合、光線の透過性の観点から成形体等に用いるのに適している。さらにフィルム製膜時の熱処理温度を熱可塑性樹脂Bの T_m (融点)以下(ここで融点は熱可塑性樹脂A>熱可塑性樹脂Bとする)にすることにより、ヘイズ上昇値を10%以下にすることができ、この場合透過光の散乱がより少なくなり、成形体としたとき外観が白く濁って見えないことがないため好ましい。ここで T_m とは、DSCにて試料を一定速度で昇温したとき、融解による吸熱が最も大きくなる温度のことである。また、積層精度を30%以下にすることにより、ヘイズ上昇値を5%以下にすることができ、この場合透過光の散乱がさらに少なく、透明性に優れたフィルムを得ることができ、成形体とした場合、光沢のあるものとなるため好ましい。積層精度を30%以下にするためには、製膜時に異なる種類の熱可塑性樹脂を積層させる装置として200層〜2000層のスリットを有し、かつそのスリットの加工精度が $\pm 10 \mu m$ 以下であるフィードブロックとを用いることが好ましく、加えて積層数を増加させるために用いるスタティックミキサーは、その流路長 L が次に示す式に当てはまるものであることが好ましい。すなわち $L \geq Q / (40 \sqrt{A})$ である(ここで L :スタティックミキサーの流路長[m]、 Q :ポリマー押出量[t/h]、 A :総流路断面積[m²]である)。またさらに製膜時の熱可塑性樹脂Bの T_m 以下とし、なおかつ上述のような、フィードブロックおよびスタティックミキサーを用いた場合には、ヘイズ上昇値を2%以下にすることができ、この場合透過光の散乱が非常に少なく、透明性に非常に優れたフィルムを得ることができ、成形体とした場合さらに光沢感のあるものとなるため好ましい。ヘイズ上昇値の下限は特に定めるものではなく、上昇値が低いほど散乱が少なくなるため好ましい。

[0045] 本発明のフィルムは、小角X線散乱測定において、end方向および／あるいはedge方向において、スポット状の散乱が観察されることが好ましい。本発明において、スポット状の散乱とは、ラメラ構造の厚みが大きいということを指している。このような構造とするためには、厚みが30nm未満の層を50層以上とすることが好ましく、またさらに長手方向と幅方向の物性の差が少なくなるように、延伸倍率を調整することがより

好ましい。このような場合、隣り合う層との相互作用が強まり、高温下での寸法安定性と成形性を向上させるため好ましい。

[0046] 本発明のフィルムは、熱可塑性樹脂Aもしくは熱可塑性樹脂Bの ΔT_m が 60°C 以下であることが好ましい。ここでいう ΔT_m とはDSCにて求まる、融点 T_m と降温結晶化温度 T_{mc} の差である。降温結晶化温度 T_{mc} とは、融点以上まで昇温して熱履歴を取り去った試料を一定速度で降温した時に、結晶化による放熱が最も大きくなる温度のことである。熱可塑性樹脂Aもしくは熱可塑性樹脂Bの ΔT_m が 60°C 以下で、30 nm未満の層が50層以上含まれる場合であれば、層内で両樹脂の結晶からなるラメラの周期構造が形成されるために適切な結晶化速度となり、高温下での寸法安定性と成形性が向上するためさらに好ましい。

[0047] 本発明のフィルムは、その厚みが $1\ \mu\text{m}$ 以上 $600\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。厚みが $1\ \mu\text{m}$ より小さい場合、皺が入りやすいなどハンドリング性が悪くなるため好ましくなく、さらに積層数が1000層以上の場合には1層あたりの厚みが小さくなりすぎるため好ましくない。また $600\ \mu\text{m}$ より大きい場合製膜が困難であったり、層の数が多くなりすぎるため生産効率が悪くなったり、厚みが大きすぎるため加工時等にハンドリング性が悪くなることがある。

[0048] 本発明のフィルムは、長手方向と幅方向の物性の差が小さく、縦横にバランス化されていることが好ましい。具体的には長手方向の破断伸度(%)と幅方向の破断伸度(%)の値の差が50%以内である。このようにすることにより、高温下での寸法安定性や広い温度範囲での成形加工性が向上するだけでなく、加熱後の透明性も優れたフィルムを得ることができるため好ましい。物性をバランス化させることは常識的に好ましいことではあるが、本発明の積層フィルムの場合、分子オーダーに近いナノオーダーの特異な層構造を形成しているために、延伸挙動も従来とは異なり、非常にネッキング延伸になりやすく、物性のバランスをコントロールしにくいという課題があった。これを解決するため種々検討した結果、未延伸フィルムの幅方向の厚みにおいて、フィルムエッジ部分の厚みがフィルム中心部分の厚みの2.5倍以内であることが好ましいことを見出したものである。未延伸フィルムがこのような厚みである場合、物性のバランスをコントロールしやすく、かつ二軸延伸後の幅方向の厚みムラが少なく、製

膜性が良好となるため好ましい。また延伸前に施す予熱工程の時間は20秒以内であることが好ましい。予熱時間が20秒より長いとフィルム of 結晶化が進み、延伸性が悪くなるため好ましくない。さらに縦延伸および横延伸時の予熱工程で予熱温度と延伸温度は、熱可塑性樹脂Aのガラス転移温度と熱可塑性樹脂Bのガラス転移温度の間の温度とすることが好ましく、延伸倍率は、2.8倍〜3.5倍の間とすることが好ましい。このような延伸条件で製膜した場合、熱可塑性樹脂Aおよび熱可塑性樹脂B両方の樹脂の結晶化が制御されるため、加熱後の透明性が優れたフィルムになるとともに、長手方向・幅方向の配向が同程度となり縦横にバランス化されるため、高温下での寸法安定性や広い温度範囲での成形加工性が向上するものである。一方、従来の積層フィルムではこのような温度条件で延伸すると、破れが多発するなどの問題があった。本発明の構成とすることにより、このような温度条件や未延伸フィルム条件で延伸が可能となったものである。

- [0049] 次に、本発明の積層フィルムまたは二軸配向ポリエステルフィルムの好ましい製造方法として、2種類の熱可塑性樹脂を多層に積層する方法を例示するが、本発明は、この製造方法に何等限定されるものではない。
- [0050] 熱可塑性樹脂Aおよび熱可塑性樹脂Bをペレットなどの形態で用意する。ペレットを、必要に応じて、事前乾燥を熱風中あるいは真空下で行い、押出機に供給する。押出機内において、融点以上に加熱溶融された樹脂を、ギヤポンプ等で樹脂の押出量を均一化し、フィルタ等を介して異物や変性した樹脂をろ過する。さらに、樹脂をダイにて目的の形状に成形された後、吐出する。
- [0051] 多層フィルムを得るための方法としては、2台以上の押出機を用いて異なる流路から送り出された熱可塑性樹脂を、マルチマニホールドダイやフィールドブロックやスタティックミキサー等を用いて多層に積層する方法等を使用することができる。また、これらを任意に組み合わせても良い。ここで本発明の効果を効率よく得るためには、500層以上のフィールドブロックを少なくとも用いることが好ましい。また、さらにこのフィールドブロック部での圧力損失が3MPa以上10MPa以下であることがより好ましい。500層以上のフィールドブロックを用いると、本発明の好ましい態様である積層精度が50%以下であり層数が1000層以上である積層フィルムを得られるようになり好ましい。ま

た、さらにフィードブロック部での圧力損失が3MPa以上10MPa以下であると、積層精度が40%以下であり層数が1000以上である積層フィルムを得られやすくなりより好ましい。また、さらに 10s^{-1} における溶融粘度と 100s^{-1} における溶融粘度の差が1000poise以下であると、積層精度20%以下であり層数が1000以上である積層フィルムを得られやすくなる。

[0052] ダイから吐出された多層に積層されたシートは、キャストイングドラム等の冷却体上に押し出され、冷却固化され、キャストイングフィルムが得られる。この際、ワイヤー状、テープ状、針状あるいはナイフ状等の電極を用いて、静電気力によりキャストイングドラム等の冷却体に密着させ急冷固化させる方法や、スリット状、スポット状の装置からエアを吹き出してキャストイングドラム等の冷却体に密着させ急冷固化させる方法が好ましい。このようにして得られたキャストイングフィルムは、必要に応じて二軸延伸することが好ましい。二軸延伸とは、縦方向(=フィルムの長手方向)および横方向(=フィルムの幅方向)に延伸することをいう。二軸延伸されたフィルムは、高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れるため好ましい。延伸は、逐次二軸延伸しても良いし、同時に二方向に延伸してもよい。また、さらに縦および／または横方向に再延伸を行ってもよい。

[0053] ここで、縦方向への延伸とは、フィルムに長手方向の分子配向を与えるための延伸を言い、通常は、ロールの周速差により施される。この延伸は1段階で行ってもよく、また、複数本のロール対を使用して多段階に行っても良い。延伸の倍率としては樹脂の種類により異なるが、通常、2〜15倍が好ましく、積層フィルムを構成する樹脂の過半量がポリエチレンテレフタレートを用いた場合には、2〜7倍が特に好ましく用いられる。さらに長手方向と幅方向の物性の差を小さくして、寸法安定性や成形性を向上させたい場合には、2.8倍〜3.5倍が好ましく用いられる。また、延伸温度としては積層フィルムを構成する樹脂のガラス転移温度〜ガラス転移温度+100℃が好ましい。また長手方向と幅方向の物性の差を小さくして、寸法安定性や成形性を向上させたい場合には、熱可塑性樹脂Aのガラス転移温度と熱可塑性樹脂Bのガラス転移温度の間の温度で予熱・延伸することが好ましい。

[0054] このようにして得られた一軸延伸されたフィルムに、必要に応じてコロナ処理やフレ

ーム処理、プラズマ処理などの表面処理を施した後、易滑性、易接着性、帯電防止性などの機能をインラインコーティングにより付与してもよい。

[0055] また、横方向の延伸とは、フィルムに幅方向の配向を与えるための延伸を言い、通常は、テンターを用いて、フィルムの両端をクリップで把持しながら搬送して、幅方向に延伸する。延伸の倍率としては樹脂の種類により異なるが、通常、2〜15倍が好ましく、積層フィルムを構成する樹脂の過半量がポリエチレンテレフタレートを用いた場合には、2〜7倍が特に好ましく用いられる。さらに長手方向と幅方向の物性の差を小さくして、寸法安定性や成形性を向上させたい場合には、2.8倍〜3.5倍が好ましく用いられる。また、延伸温度としては積層フィルムを構成する樹脂のガラス転移温度〜ガラス転移温度+120℃が好ましい。さらに長手方向と幅方向の物性の差を小さくして、寸法安定性や成形性を向上させたい場合には、熱可塑性樹脂Aのガラス転移温度と熱可塑性樹脂Bのガラス転移温度の間の温度で予熱・延伸することが好ましい。

[0056] こうして二軸延伸されたフィルムは、平面性、寸法安定性を付与するために、テンター内で延伸温度以上融点以下の熱処理を行うのが好ましい。より好ましくは熱可塑性樹脂Aの融点以下、熱可塑性樹脂Bの融点以上（ここでは熱可塑性樹脂Aの融点>熱可塑性樹脂Bの融点）である。このように熱可塑性樹脂Aの融点以下、熱可塑性樹脂Bの融点以上で熱処理された場合、前述の層内に周期構造が形成されるようになり、より高い寸法安定性と成形加工性が得られるようになるものである。また、さらに好ましくは結晶性樹脂Aの融点以下結晶性樹脂Bの融点以上（ここでは結晶性樹脂Aの融点>結晶性樹脂Bの融点）での熱処理を行った後、A・B両者の融点以下の温度で熱処理を行うように、2段階の温度で行うことが好ましい。2段目の熱処理温度は、1段目の熱処理温度より20℃以上、好ましくは30℃以上低いことが好ましい。このように2段階の熱処理温度にて熱処理を行うことにより、より高温熱寸法安定性と成形加工性が得られるようになるものである。こうして二軸延伸されたフィルムは、平面性、寸法安定性を付与するために、テンター内で延伸温度以上融点以下の熱処理を行うのが好ましい。このようにして熱処理された後、均一に徐冷後、室温まで冷やして巻き取られる。また、必要に応じて、熱処理から徐冷の際に弛緩処理などを併用し

でもよい。

- [0057] そして、このようにして得られた本発明の積層フィルムまたは二軸配向ポリエステルフィルムは、成形体として、各種成形加工などに好適に用いられる。加工方法は特に限定されないが、例えば表面加工、エンボス加工、サンドマット加工、絞り加工、真空成形、真空圧空成形、インモールドラミ、冷間延伸、インモールドスタンピング、インサート成形などの易成形性が求められる加工方法において、製品または支持体として用いられるとき、必要な形状に成形加工できるものである。
- [0058] また、本発明のフィルムは転写箔の材料として好適である。転写箔は、ベースフィルム上に剥離層・インキ・接着層などが重なった構成であり、熱や圧力を用いて成形済み製品もしくは成形と同時に絵柄を転写する際に用いられるものである。本発明の積層フィルムは、広い温度範囲での成形加工性に優れるため、転写箔のベースフィルムとして用いて、複雑な形状の製品に絵柄を転写するのに好適である。
- [0059] さらに本発明のフィルムはリチウムイオン電池等の外装材として好適である。リチウムイオン電池の外装材用途においては、深いしぼり比での成形が要求され、その構成としてはポリプロピレンフィルム、アルミ箔に加え、ナイロンフィルム、PETフィルムなどを貼り合わせたものとなっている。本発明の積層フィルムは、従来に比べて深いしぼりや複雑な形状にも加工でき、さらに高剛性であり透明性が高く外観の点で優れ、耐薬品性にも優れる特徴を有している。よって本発明の積層フィルムを未延伸ポリプロピレンフィルム、アルミ箔と貼り合わせてリチウムイオン電池の外装材として好適に用いることができる。
- [0060] 本発明のフィルムは、金属、木材、紙、樹脂などに密着させ、貼り合わせて用いることができる。さらに詳しくは、これらの素材表面に印刷等により絵柄層または着色層を設けた後に、熱接着または接着剤を介して貼り合わせて用いたり、本発明のフィルムに印刷等により絵柄層または着色層を設け、その絵柄層または着色層側を各種板材に貼り合わせて用いることができる。
- [0061] ここで接着剤としては、例えば、ユリア樹脂系接着剤、メラミン樹脂系接着剤、フェノール樹脂系接着剤、 α -オレフィン樹脂系接着剤、水性高分子とイソシアネートの混合物による接着剤、エポキシ系接着剤、溶液型酢酸ビニル樹脂系接着剤、エマルジョ

ン型酢酸ビニル樹脂系接着剤、アクリルエマルジョン系接着剤、ホットメルト接着剤、シアノアクリレート系接着剤、ポリウレタン系接着剤、クロロプレンゴム系接着剤、ニトリルゴム系接着剤、SBR系接着剤、変性ゴムエマルジョン系接着剤、エチレン共重合樹脂系接着剤、レゾルシン系接着剤、天然ゴム系接着剤、セルロース系接着剤、でんぷん質糊料、デキストリン等が挙げられる。

[0062] 本発明のフィルムは、転写インモールドなどにも好適に用いることが可能である。さらに詳しくは、フィルム／離型層／トップ層（ハードコート層）／印刷層／接着層などの構成に加工したシートの上に樹脂を流し込み、フィルム／離型層をはがすことにより、印刷と部材の成形を同時に行う用途などには好適にもちいることができる。

[0063] また、同様にインJECTIONモールドデコレーションなどの成形用途にも好適である。ここで転写インモールド、またはインJECTIONモールドデコレーションに用いる樹脂としては、ABS、アクリル、ポリカーボネートなどがフィルムとの接着性・密着性が良好であるため好ましく用いることができる。

[0064] 本発明のフィルムには、エンボス加工、印刷などの各種表面加工を施して成形に使用することができ、たとえば、フィルムに印刷した後、鋼板に貼り合わせ、折り曲げ加工、圧縮加工など目的に応じた成形を行い、家具、建材（壁材など）、住宅機器、電子機器（スイッチなど）の表面材料および内層の基材として好適に使用することができる。

実施例

[0065] 本発明に使用した物性値の評価法を記載する。

（物性値の評価法）

（1）積層厚み、積層数、積層精度

フィルムの層構成は、ミクロトームを用いて断面を切り出したサンプルについて、電子顕微鏡観察により求めた。すなわち、透過型電子顕微鏡HU-12型（（株）日立製作所製）を用い、フィルムの断面を3000〜200000倍に拡大観察し、断面写真を撮影、層構成および各層厚みを測定した。また、積層精度は、積層フィルムを構成する層において、最も厚みの厚い層の厚みから最も厚みの薄い層の厚みの差を、平均層厚みで除し、100を乗じたものとした。また平均層厚みは、同一組成の層から無作為

に抽出した30層の厚みの平均値を採用した。なお、層構成を明確にするためにRuO₄染色法にて染色を行った。

(2) 寸法安定性

寸法安定性は、熱機械試験機セイコーインスツルメンツ(株)社製(EXTRA6000 & TMA/SS6000)を用いて、定加重モードにて伸び量を評価した。評価は以下の条件で行い、180℃における変形量を寸法安定性とした。なお、変形量がマイナスの場合、収縮をあらわし、変形量がプラスの場合、伸びを示しているものである。また、n数は3回とし、その平均値を採用した。

温度条件: 開始30℃→(昇温速度: 10℃/min.)→終了250℃

荷重 : 0.0294N

試料形状: 長さ20mm 幅4mm (チャック間距離 15mm)

(3) 破断伸度、降伏点応力、応力、ヤング率

降伏点応力、破断伸度は、インストロンタイプの引張試験機(オリエンテック株式会社製フィルム強伸度自動測定装置“テンシロンAMF/RTA-100”)を用いて、25℃、65%RHの環境下にてJIS-K7127(1989年制定)に従って測定した。フィルム長手方向およびフィルム幅方向それぞれについて、幅10mmの試料フィルムを、試長間100mm、引張り速度200mm/分の条件で引張り、破断伸度・降伏点応力・応力・ヤング率を求めた。なお、n数は5回とし、その平均値を採用した。

(4) 結晶サイズ

結晶サイズとは、広角X線回折計(理学電機(株)社製)にて以下の条件にて測定を行い、断面方向の面の $2\theta/\theta$ 強度データのうち、半値幅からScherrerの式を用いて計算されるものである。また、この際、結晶性樹脂Aおよび結晶性樹脂Bのピークが重なる場合は、ピーク分離手法をもちいて各々の結晶サイズを求めた。

X線発生装置 理学電機(株)社製 4036A2型

X線源: CuK α 線(Niフィルター使用)

出力 : 40kV 20mA

ゴニオメーター 理学電機(株)社製

スリット系: 2mm ϕ -1° -1°

検出器 : シンチレーションカウンター

計数記録装置 理学電機(株)社製 RAD-C型

測定条件 スキャン方法: $2\theta / \theta$ ステップスキャン

測定範囲 : $2\theta = 5 \sim 60^\circ$

ステップ : 0.05°

積算時間 : 2秒

< Scherrerの式 >

$$L = K \lambda / (\beta_0 \times \cos \theta_B)$$

L: 結晶サイズ[nm]

K: 定数 (=1.0)

λ : X線の波長 (=0.15418nm)

θ_B : ブラッグ角

$$\beta_0 = (\beta_E^2 - \beta_I^2)^{1/2}$$

β_E : 半値幅(実測値)

β_I : 装置定数 (= 1.046×10^{-2})

(5) 融点、結晶融解熱量、降温結晶化温度

示差熱量分析(DSC)を用い、JIS-K-7122(1987年)に従って測定・算出した。

装置: セイコー電子工業(株)製”ロボットDSC-RDC220”

データ解析”ディスクセッションSSC/5200”

サンプル質量: 5mg

昇温速度: $20^\circ\text{C}/\text{分}$

(6) 固有粘度

オルトクロロフェノール中、 25°C で測定した溶液粘度から、算出した。また、溶液粘度はオストワルド粘度計を用いて測定した。単位は[dl/g]で示した。なお、n数は3回とし、その平均値を採用した。

(7) 密度

JIS-K-7112(1980年改訂)の密度勾配管法により、臭化ナトリウム水溶液を用いてフィルムの密度を測定した。

(8) 熱収縮率

フィルムサンプル標線間を100mmにとり、フィルムを10mm巾に切断し、フィルムサンプルを長さ方向に吊し、0.0294Nの荷重を長さ方向に加えて、180℃の熱風を用い30分間加熱した後、標線間の長さを測定し、フィルムの収縮量を原寸法に対する割合として百分率で表した。

(9) 印刷加工性

高さ25mm、巾200mm×長さ180mmで転写インモールド成形を行い(n数=3)、下記の通り判定した。B級以上を合格とした。

A級:印刷面も斑がなく鮮明で良好である。

B級:部分的に印刷斑が若干あるが、問題ないレベルである。

C級:破れが認められたり、印刷斑が顕著であり、実用に耐えない。

(10) 動的粘弾性

動的粘弾性はセイコーインスツルメンツ(株)社製EXSTRA6000&DMS6100を用いて評価した。長手方向について、昇温速度2℃/minで-150℃から220℃まで昇温し、その $\tan \delta$ から α 緩和のピーク温度を読みとり、 α 緩和温度とした。周波数は1Hz、試料形状は長さ20mm、幅10mmとした。

(11) 熱膨張係数

熱膨張係数は、熱機械試験機セイコーインスツルメンツ(株)社製EXTAR6000&TMA/SS6000を用いて評価した。試料は長さ20mm、幅4mmとし、長手方向、幅方向それぞれについて、定荷重伸び量試験機のチャック間(距離L=15mm)にフィルムを把持した。昇温速度10℃/minで30℃から150℃まで昇温し、続いて降温速度10℃/minで150℃から30℃まで降温した。この降温過程での65℃から50℃までの変形量を平均傾きから求めた。測定中の荷重は0.0294Nに一定になるようにした。

(12) ヘイズ

25℃、相対湿度65%において、フィルムを2時間放置した後、スガ試験機(株)製全自動直読ヘイズコンピューター「HGM-2DP」を用いて、ヘイズを測定した。3回の測定値の平均値を該サンプルのヘイズとした。また加熱試験後のヘイズの上昇値

を測定する方法としては、試料を収縮変形しないように金属製の枠に貼りつけ、210℃に設定したTABAI製ギアオープンGHPS-222中で30分間加熱し取り出した。この加熱後の試料のヘイズを上述の方法で測定し、加熱試験後のヘイズ上昇値を求めた。

加熱後のヘイズ上昇値＝加熱後のヘイズ(%)－ 加熱前のヘイズ(%)

(13) 小角X線散乱測定による結晶構造

理学電機(株)社製X線発生装置RU-200を用いて行った。X線源はCuK α 線(Niフィルター使用)、出力50kV 200mA、スリット系0.5mm ϕ 、カメラ半径405mm、露出時間60minとした。得られた結果を表2に示す。

(14) 真空成形テスト

真空成形装置SANWA KOGYO PLAVAC TYPE FB-7を用いてテストした。193℃に加熱した試料に、深さ15mm、直径50mmの円柱状のカップを押し当て、さらにカップ内の空気を一瞬で抜き取って真空にした。このとき試料がカップの形状に追従して変形するものは、成形性が高いと判断し、Aとした。また試料がカップに追従して変形するものの、角部分が十分に成形されないものをBとした。さらに試料がカップに追従せず、ほとんど変形しないものは成形性が低いと判断し、Cとした。

(15) 成形加工性

直径6.3cmの円筒金型を180℃に加熱後フィルムに押し込み、絞り比0.6で成形を行い、下記の通り判定した。B級以上が合格である。

A: 均一に成形され、成形体も弛みがない。

B: 一部偏肉した部分があるが、全体としては均一に成形され、成形後の弛みもない。

C: 明らかに不均一に成形されており、表面の荒れが認められる。

[0066] (実施例1)

熱可塑性樹脂Aとして、固有粘度0.65のポリエチレンテレフタレート(PET)を用いた。またポリエステルBとして固有粘度1.2のポリブチレンテレフタレート(PBT)である東レ社製トレコン1200Sを用いた。これら熱可塑性樹脂AおよびBは、それぞれ乾燥した後、押出機に供給した。

[0067] 熱可塑性樹脂AおよびBは、それぞれ、押出機にて280℃の溶融状態とし、ギヤポンプおよびフィルタを介した後、601層のフィードブロック(圧力損失 6MPa)にて合流させた。合流した熱可塑性樹脂AおよびBは、流路形状がスクエアーのスタティックミキサーに供給し、ポリエステルAが601層、ポリエステルBが600層からなる厚み方向に交互に積層された構造とし、両表層部分がポリエステルAとなった。ここで、積層厚み比(=重量比)が $A/B=1$ になるよう、吐出量にて調整した。このようにして得られた計1201層からなる積層体をTダイに供給しシート状に成形した後、静電印加しながら、表面温度20℃に保たれたキャストイングドラム上で急冷固化した。

[0068] 得られたキャストフィルムは、80℃に設定したロール群で加熱し、縦方向に3.3倍延伸した。この一軸延伸フィルムをテンターに導き、80℃の熱風で予熱後、横方向に4.0倍延伸した。延伸したフィルムは、そのまま、テンター内で235℃の熱風にて熱処理を行い、つづいて5%の弛緩処理を施し、室温まで徐冷後、巻き取った。得られたフィルムの厚みは、15 μm であった。得られた積層フィルムの平均的な層厚みは12nmであり、層厚み30nm未満の層が1000層以上存在しており、高剛性でかつ高温下での寸法安定性にすぐ優れ、また成形加工性に優れたフィルムであった。得られた結果を表1に示す。

[0069] (実施例2)

実施例1と同様の装置・条件で、計301層からなる積層フィルムを得た。但し、積層装置には圧力損失が4MPaの301層のフィードブロックのみを用い、積層フィルムの厚みは6 μm とした。得られた積層フィルムの平均的な層厚みは20nmであり、層厚み30nm未満の層が250層以上存在しており、高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れ、また成形加工性にも優れたフィルムであった。得られた結果は表1に示す。

[0070] (実施例3)

実施例2と同様の装置・条件で、計301層からなる積層フィルムを得た。但し、積層装置には圧力損失が1MPaの76層のフィードブロックと流路形状がスクエアーのスタティックミキサーを用いた。積層フィルムの厚みは6 μm とした。得られた積層フィルムの平均的な層厚みは20nmであり、層厚み30nm未満の層が62層存在しており、高

剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れ、また成形加工性にも優れたフィルムであった。得られた結果は表1に示す。

[0071] (実施例4)

実施例1と同様の装置・条件で、計1201層からなる積層フィルムを得た。但し、熱可塑性樹脂Bとして固有粘度0.68のポリエチレンイソフタレート(PEI)を用いた。得られた積層フィルムの平均的な層厚みは12nmであり、層厚み30nm未満の層が1000層以上存在しており、高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れ、また成形加工性にも優れたフィルムであった。得られた結果は表1に示す。

[0072] (実施例5)

実施例1と同様の装置・条件で、計1201層からなる積層フィルムを得た。但し、熱可塑性樹脂Bとして固有粘度1.4のポリプロピレンテレフタレート(PPT)であるDuPont社製のSORONA P90Dを用いた。得られた積層フィルムの平均的な層厚みは12nmであり、層厚み30nm未満の層が1000層以上存在しており、高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れ、また成形加工性にも優れたフィルムであった。得られた結果は表2に示す。

[0073] (実施例6)

実施例1と同様の装置・条件で、計1201層からなる積層フィルムを得た。但し、熱可塑性樹脂Bとして固有粘度0.8のシクロヘキサジメタノール30mol共重合ポリエチレンテレフタレート(PE・CHDM/T)であるイーストマン・ケミカル社製のPETG6763を用い、90℃に設定したロール群で加熱し、縦方向に3.3倍延伸した。この一軸延伸フィルムをテンターに導き、100℃の熱風で予熱後、横方向に4.0倍延伸した。延伸したフィルムは、そのまま、テンター内で235℃の熱風にて熱処理を行い、つづいて5%の弛緩処理を施し、室温まで徐冷後、巻き取った。得られた積層フィルムの平均的な層厚みは12nmであり、層厚み30nm未満の層が1000層以上存在しており、高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れ、また成形加工性にも優れたフィルムであった。得られた結果は表2に示す。

[0074] (実施例7)

実施例1と同様の装置・条件で、計1201層からなる積層フィルムを得た。但し、製

膜速度を調整してフィルムの厚みを $32\mu\text{m}$ とした。得られた積層フィルムの平均的な層厚みは 27nm であり、層厚み 30nm 未満の層が 1000 層以上存在しており、高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れ、また成形加工性にも優れたフィルムであった。得られた結果は表2に示す。

[0075] (実施例8)

実施例1と同様の装置・条件で、計 1201 層からなる積層フィルムを得た。但し、積層厚みが $A/B=8/2$ になるように、熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bの吐出量を調整した。得られた積層フィルムの厚みは $15\mu\text{m}$ であり、熱可塑性樹脂Aの平均的な層厚みは 20nm であり、熱可塑性樹脂Bの平均的な層厚みは 5nm であった。また、層厚み 30nm 未満の層が 1000 層以上存在しており、高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れ、また成形加工性にも優れたフィルムであった。得られた結果は表3に示す。

[0076] (実施例9)

実施例1と同様の装置・条件で、計 1201 層からなる積層フィルムを得た。但し、積層厚みが $A/B=4/6$ になるように、熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bの吐出量を調整した。得られた積層フィルムの厚みは $15\mu\text{m}$ であり、熱可塑性樹脂Aの平均的な層厚みは 10nm であり、熱可塑性樹脂Bの平均的な層厚みは 15nm であった。また、層厚み 30nm 未満の層が 1000 層以上存在しており、高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れ、また成形加工性にも優れたフィルムであった。得られた結果は表3に示す。

[0077] (実施例10)

実施例1と同様の装置・条件で、計 1201 層からなる積層フィルムを得た。但し、積層装置には圧力損失が 1MPa の 301 層のフィードブロックとスタティックミキサーを用いた。得られた積層フィルムの平均的な層厚みは 12nm であり、層厚み 30nm 未満の層が 810 層存在しており、高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れ、また成形加工性にも優れたフィルムであった。得られた結果は表3に示す。

[0078] (実施例11)

実施例1と同様の装置・条件で、計 1201 層からなる積層フィルムを得た。但し、熱

処理の温度を190℃とした。得られたフィルムの厚みは、15 μ mであった。得られた積層フィルムの平均的な層厚みは12nmであり、層厚み30nm未満の層が1000層以上存在しており、高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れ、また成形加工性にも優れたフィルムであった。得られた結果を表3に示す。

[0079] (実施例12)

実施例1と同様の装置・条件で、計4001層からなる積層フィルムを得た。但し、積層装置には圧力損失が8MPaの1001層のフィードブロックと流路形状がスクエアーのスタティックミキサーを用いた。得られたフィルムの厚みは、12 μ mであった。得られた積層フィルムの平均的な層厚みは3nmであり、層厚み30nm未満の層が3000層以上存在しており、高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れ、また成形加工性にも優れたフィルムであった。得られた結果を表4に示す。

[0080] (比較例1)

熱可塑性樹脂Aとして、固有粘度0.65のポリエチレンテレフタレート(PET)を用いた。この熱可塑性樹脂Aを乾燥した後、押出機に供給した。

熱可塑性樹脂Aは、押出機にて280℃の熔融状態とし、ギヤポンプおよびフィルタを介した後、Tダイに供給しシート状に成形した後、静電印加しながら、表面温度20℃に保たれたキャストイングドラム上で急冷固化した。

得られたキャストフィルムは、90℃に設定したロール群で加熱し、縦方向に3.5倍延伸した。この一軸延伸フィルムをテンターに導き、100℃の熱風で予熱後、横方向に4.8倍延伸した。延伸したフィルムは、そのまま、テンター内で235℃の熱風にて熱処理を行い、つづいて5%の弛緩処理を施し、室温まで徐冷後、巻き取った。得られたフィルムの厚みは、15 μ mであった。本フィルムは、高温下での寸法安定性と成形加工性が不適であった。得られた結果を表4に示す。

[0081] (比較例2)

実施例3と同様の装置・条件で、計301層からなる積層フィルムを得た。但し、積層フィルムの厚みは10 μ mとした。得られた積層フィルムの平均的な層厚みは33nmであり、層厚み30nm未満の層は41層存在していた。本フィルムは、高温下での寸法安定性と成形加工性が不十分であった。得られた結果を表4に示す。

[0082] (比較例3)

実施例2と同様の装置・条件で、計301層からなる積層フィルムを得た。但し、積層フィルムの厚みは $15\mu\text{m}$ とした。得られた積層フィルムの平均的な層厚みは50nmであり、層厚み30nm未満の層は存在していなかった。本フィルムは高温下での寸法安定性と成形加工性が不適であった。得られた結果を表4に示す。

[0083] (実施例13)

熱可塑性樹脂Aとして、固有粘度0.65、融点 260°C のポリエチレンテレフタレート(PET)を用いた。またポリエステルBとして固有粘度1.2、融点 240°C のポリブチレンテレフタレート(PBT)である東レ社製トレコン1200Sを用いた。これら熱可塑性樹脂AおよびBは、それぞれ乾燥した後、押出機に供給した。

[0084] 熱可塑性樹脂AおよびBは、それぞれ、押出機にて 280°C の熔融状態とし、ギャボンおよびフィルタを介した後、251層のフィードブロック(圧力損失 6MPa)にて合流させた。合流した熱可塑性樹脂AおよびBは、流路形状がスクエアーのスタティックミキサーに供給し、ポリエステルAが501層、ポリエステルBが500層からなる厚み方向に交互に積層された構造とし、両表層部分がポリエステルAとなった。ここで、積層厚み比(=重量比)が $A/B=1$ になるよう、吐出量にて調整した。このようにして得られた計1001層からなる積層体をTダイに供給しシート状に成形した後、静電印加しながら、表面温度 20°C に保たれたキャストイングドラム上で急冷固化した。

[0085] 得られたキャストフィルムは、 90°C に設定したロール群で加熱し、縦方向に3倍延伸した。この一軸延伸フィルムをテンターに導き、 95°C の熱風で予熱後、横方向に4.2倍延伸した。延伸したフィルムは、そのまま、テンター内で 235°C の熱風にて熱処理1を行い、その後 200°C の熱風にて熱処理2を行い、室温まで徐冷後、巻き取った。得られたフィルムの厚みは、 $12\mu\text{m}$ であった。なお、積層精度は20%以下であった(他の実施例も同様)。得られた積層フィルムの平均層厚みは12nmであり、高温熱寸法安定性に優れ、また成形加工性にも優れたフィルムであった。得られた結果を表5に示す。

[0086] (実施例14)

積層数を変更したこと以外は、実施例13と同様に二軸配向ポリエステルフィルムを

得た。ここで、スクエアーミキサーの段数を調整して、2001層積層フィルムとした。得られた積層フィルムの平均的な層厚みは6nmであり、高温熱寸法安定性に優れ、また成形加工性にも優れたフィルムであった。得られた結果を表5に示す。

[0087] (参考例1)

積層数305層のフィードブロック(圧力損失3MPa)を用い、スクエアーのスタティックミキサーを使用しなかったこと以外は、実施例13と同様の装置・条件で製膜し、計305層からなる積層フィルムを得た。但し、積層フィルムの厚みは12 μ mとした。得られた積層フィルムの平均的な層厚みは40nmであり、高温熱寸法安定性に優れ、また成形加工性にも優れたフィルムであった。得られた結果を表5に示す。

[0088] (参考例2)

積層装置として積層数39層のフィードブロック(圧力損失3MPa)とスクエアーミキサーを用いたこと以外は、実施例13と同様の装置・条件で製膜し、計305層からなる積層フィルムを得た。但し、積層フィルムの厚みは12 μ mとした。得られた積層フィルムの平均的な層厚みは40nmであり、高温熱寸法安定性に優れ、また成形加工性にも優れたフィルムであった。得られた結果を表6に示す。

[0089] (実施例15)

熱可塑性樹脂Bとして固有粘度0.68、融点220℃のポリエチレンイソフタレート(PEI)を用いたこと以外は、実施例13と同様の装置・条件で、計1001層からなる積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの平均的な層厚みは12nmであり、高温熱寸法安定性に優れ、また成形加工性にも優れたフィルムであった。得られた結果を表6に示す。

[0090] (実施例16)

熱可塑性樹脂Bとして固有粘度1.4、融点240℃のポリブチレン(テレフタレート/イソフタレート)共重合体(PBT/I)を用いたこと以外は、実施例13と同様の装置・条件で、計1001層からなる積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの平均的な層厚みは12nmであり、高温熱寸法安定性に優れ、また成形加工性にも優れたフィルムであった。得られた結果は表6に示す。

[0091] (実施例17)

積層比を表6の様に変更したこと以外は、実施例13と同様にしてフィルムを得た。得られた積層フィルムの平均的な層厚みはA層10nm／B層14nmであり、高温熱寸法安定性に優れ、また成形加工性にも優れたフィルムであった。

[0092] (比較例4)

熱可塑性樹脂Aとして、固有粘度0.65のポリエチレンテレフタレート(PET)を用いた。この熱可塑性樹脂Aを乾燥した後、押出機に供給した。

熱可塑性樹脂Aは、押出機にて280℃の熔融状態とし、ギヤポンプおよびフィルタを介した後、Tダイに供給しシート状に成形した後、静電印加しながら、表面温度20℃に保たれたキャストイングドラム上で急冷固化した。

得られたキャストフィルムは、90℃に設定したロール群で加熱し、縦方向に3倍延伸した。この一軸延伸フィルムをテンターに導き、95℃の熱風で予熱後、横方向に4.2倍延伸した。延伸したフィルムは、そのまま、テンター内で235℃の熱風にて熱処理1を行い、その後200℃の熱風にて熱処理2を行い、室温まで徐冷後、巻き取った。得られたフィルムの厚みは、12 μ mであった。本フィルムは、密度、熱収縮率が本発明の範囲外となっており、高温熱寸法安定性と成形加工性が不適なものしか得られなかった。結果を表7に示す。

[0093] (比較例5)

熱可塑性樹脂Aとして、固有粘度0.62のポリ-2,6-ナフタレンテレフタレート(PEN)を用いた以外は、比較例4と同様とし、表7に示す条件にて製膜しフィルムを得た。得られたフィルムは、破断伸度が本発明の範囲外となっており、成形性に劣ったものしか得られなかった。

[0094] (比較例6)

熱処理工程の温度を表7に示した条件に変更したこと以外は、参考例2と同様に製膜しフィルムを得た。得られたフィルムは、熱収縮率が本発明の範囲外となっており、印刷加工性・成形性に劣ったものしか得られなかった。

[0095] (実施例18)

熱可塑性樹脂Aとして、融点 T_m 255℃、降温結晶化温度 T_{mc} 192℃、固有粘度0.65のポリエチレンテレフタレート(PET)である東レ社製F20Sを用いた。この樹脂

は、比較例1と同様の延伸条件および熱処理条件でPET単体の二軸延伸フィルムとしたとき、動的粘弾性測定における α 緩和温度が118℃に観察された。また熱可塑性樹脂Bとして融点 T_m 223℃、降温結晶化温度 T_{mc} 168℃、固有粘度1.2のポリブチレンテレフタレート(PBT)である東レ社製トレコン1200Sを用いた。この樹脂は、本実施例と同様の延伸条件および熱処理条件でPBT単体の二軸延伸フィルムとしたとき、動的粘弾性測定における α 緩和温度が49℃に観察された。ただし本発明で用いたPBTは融点が223℃であるため熱処理条件を235℃とするとフィルムが融解する問題があった。このためPBTの両表面にPETの層を積層し、PET/PBT/PETという3層の構成にして製膜し、 α 緩和温度を測定した。これらの熱可塑性樹脂は、それぞれ乾燥した後、押出機に供給した。

[0096] 熱可塑性樹脂AおよびBは、それぞれ、押出機にて280℃の熔融状態とし、ギャボンおよびフィルタを介した後、177層のフィードブロック(圧力損失3MPa)にて合流させた。合流した熱可塑性樹脂AおよびBは、スタティックミキサーに供給して、スクエア状の流路にて3回分割・結合され、PETが705層、PBTが704層からなる厚み方向に交互に積層された構造とし、両表層部分がPETとなった。ここで、積層厚み比(=重量比)がA/B=1になるよう、吐出量にて調整した。このようにして得られた計1409層からなる積層体をTダイに供給しシート状に成形した後、静電印加しながら、表面温度20℃に保たれたキャストイングドラム上で急冷固化した。この時キャストイングフィルムは幅方向の厚みにおいて、フィルムエッジ部分の厚みがフィルム中心部分の厚みの2.3倍となるようにした。

得られたキャストフィルムは、60℃に設定したロール群で10秒間予熱し、さらに70℃に設定したロール群で加熱し、縦方向に3倍延伸した。この一軸延伸フィルムをテンターに導き、70℃の熱風で予熱後、横方向に3.2倍延伸した。延伸したフィルムは、そのまま、テンター内で235℃の熱風にて熱処理を行い、つづいて5%の弛緩処理を施し、室温まで徐冷後、巻き取った。得られたフィルムの厚みは、12 μ mであり、層厚み30nm未満の層が1200層以上存在していた。得られたフィルムは高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れ、さらに加熱後の透明性や、広い温度範囲での成形加工性にも優れたフィルムであった。得られた結果を表8に示す。なお、小角X線

散乱の形状は表12に示すようにスポット状であった。

[0097] (実施例19)

スクエア状流路のスタティックミキサーにて分割・結合される回数が2回であること以外は、実施例18と同様の装置・条件で、計705層からなる積層フィルムを得た。積層フィルムの厚みは12 μ mであり、層厚み30nm未満の層が600層以上存在していた。得られたフィルムは高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れ、さらに加熱後の透明性や、広い温度範囲での成形加工性にも優れたフィルムであった。得られた結果を表8に示す。

[0098] (実施例20)

スクエア状流路のスタティックミキサーにて分割・結合される回数が1回であること以外は実施例18と同様の装置・条件で、計353層からなる積層フィルムを得た。積層フィルムの厚みは12 μ mであり、層厚み30nm未満の層は93層であった。とした。得られたフィルムは高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れ、さらに加熱後の透明性や、広い温度範囲での成形加工性にも優れたフィルムであった。得られた結果を表8に示す。

[0099] (実施例21)

実施例18と同様の装置・条件で、計1409層からなる積層フィルムを得た。但し、製膜速度を調整してフィルム厚みを25 μ mとした。層厚み30nm未満の層は、1200層以上存在していた。得られたフィルムは高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れ、さらに加熱後の透明性や、広い温度範囲での成形加工性にも優れたフィルムであった。得られた結果を表9に示す。

[0100] (実施例22)

実施例18と同様の装置・条件で、計1409層からなる積層フィルムを得た。但し、製膜速度を調整してフィルム厚みを40 μ mとした。層厚み30nm未満の層は、1000層以上存在していた。得られたフィルムは高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れ、さらに加熱後の透明性や、広い温度範囲での成形加工性にも優れたフィルムであった。得られた結果を表9に示す。

[0101] (実施例23)

実施例18と同様の装置・条件で、計1409層からなる積層フィルムを得た。但し、それぞれの熱可塑性樹脂の層厚みが $A:B=3:1$ になるように調整し、フィルム厚みは $11\mu\text{m}$ とした。層厚み30nm未満の層は、1200層以上存在していた。得られたフィルムは高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れ、さらに加熱後の透明性や、広い温度範囲での成形加工性にも優れたフィルムであった。得られた結果を表9に示す。

[0102] (実施例24)

実施例18と同様の装置・条件で、計1409層からなる積層フィルムを得た。但し、それぞれの熱可塑性樹脂の層厚みが $A:B=2:3$ となるように調整し、フィルム厚みは $12\mu\text{m}$ とした。層厚み30nm未満の層は、1200層以上存在していた。得られたフィルムは高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れ、さらに加熱後の透明性や、広い温度範囲での成形加工性にも優れたフィルムであった。得られた結果を表10に示す。

[0103] (実施例25)

実施例18と同様の装置・条件で、計1409層からなる積層フィルムを得た。但し延伸後に行う熱処理温度は 210°C とした。フィルム厚みは $12\mu\text{m}$ であり、層厚み30nm未満の層は、1200層以上存在していた。得られたフィルムは高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れ、さらに加熱後の透明性や、広い温度範囲での成形加工性にも優れたフィルムであった。得られた結果を表10に示す。

[0104] (実施例26)

705層でかつスリットの加工精度が $\pm 5\mu\text{m}$ のフィードブロック(圧力損失3MPa)を用い、またスタティックミキサーは、その流路長 L が次の式を満たすものを用い、かつ分割・結合される回数が1回であること以外は実施例18と同様の装置・条件で、計1409層からなるフィルムを得た。ここでスクエアミキサーは $0.7L=Q/40\sqrt{A}$ (L :スタティックミキサーの流路長[m]、 Q :ポリマー押出量[t/h]、 A :総流路断面積[m²])を満たしていた。フィルム厚みは $12\mu\text{m}$ であり、層厚み30nm未満の層は、1200層以上存在していた。得られたフィルムは高剛性でかつ高温下での寸法安定性、広い温度範囲での成形加工性に優れ、また加熱後の透明性がさらに優れたフィルムであった。得られた結果を表10に示す。

[0105] (実施例27)

実施例26と同様の装置・条件で計1409層からなる積層フィルムを得た。但し延伸後に行う熱処理温度は210℃とした。フィルム厚みは12 μ mであり、層厚み30nm未満の層は、1200層以上存在していた。得られたフィルムは高剛性でかつ高温下での寸法安定性、広い温度範囲での成形加工性に優れ、また加熱後の透明性が非常に優れたフィルムであった。得られた結果を表11に示す。

[0106] (実施例28)

熱可塑性樹脂Aとして融点 T_m 255℃、降温結晶化温度 T_{mc} 192℃、固有粘度0.65のPETである東レ社製F20Sを用い、熱可塑性樹脂Bとして融点 T_m が229℃のDuPont社製ポリプロピレンテレフタレート(PPT)を用いたこと以外は実施例1と同様の装置・条件で、計1409層からなる積層フィルムを得た。なおここで用いたPPT樹脂は実施例18と同様の延伸条件および熱処理条件でPPT単体の二軸延伸フィルムとしたとき、動的粘弾性測定における α 緩和温度が58℃に観察されるものである。ただし本発明で用いたPPTは融点が192℃であるため、熱処理温度を235℃とするとフィルムが融解する問題がある。このためPPTの両表面にPETの層を積層し、PET/PPT/PETという3層の構成にして製膜し、 α 緩和温度を測定した。フィルム厚みは12 μ mであり、層厚み30nm未満の層は、1200層以上存在していた。得られたフィルムは高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れ、さらに加熱後の透明性や、広い温度範囲での成形加工性にも優れたフィルムであった。得られた結果を表11に示す。

[0107] (比較例7)

熱可塑性樹脂Aとして、融点 T_m 255℃、降温結晶化温度 T_{mc} 192℃、固有粘度0.65のPETである東レ社製F20Sを用いた。この熱可塑性樹脂Aを乾燥した後、押出機に供給した。

熱可塑性樹脂Aは、押出機にて280℃の熔融状態とし、ギヤポンプおよびフィルタを介した後、Tダイに供給しシート状に成形した後、静電印加しながら、表面温度20℃に保たれたキャストイングドラム上で急冷固化した。

得られたキャストフィルムは、85℃に設定したロール群で予熱し、さらに90℃に設定

したロール群で加熱し、縦方向に3.3倍延伸した。この一軸延伸フィルムをテンターに導き、100℃の熱風で予熱後、横方向に4.0倍延伸した。延伸したフィルムは、そのまま、テンター内で235℃の熱風にて熱処理を行い、つづいて5%の弛緩処理を施し、室温まで徐冷後、巻き取った。得られたフィルムの厚みは、15 μm であった。本フィルムは、高温下での寸法安定性と成形加工性が不適であった。得られた結果を表11に示す。

[0108] (比較例8)

フィードブロック(圧力損失1MPa)が41層で、スタティックミキサーを用いないこと以外は実施例18と同様の装置・条件で、計41層からなる積層フィルムを得た。フィルム厚みは12 μm であり、層厚み30nm未満の層は存在しなかった。得られた積層フィルムは、高温下での寸法安定性や加熱後の透明性、さらに成形加工性が不十分であった。得られた結果を表11に示す。なお、小角X線散乱の形状は、表12に示すように層線状の散乱も認められた。

[0109] [表1]

表1		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
熱可塑性樹脂A		PET	PET	PET	PET
熱可塑性樹脂B		PBT	PBT	PBT	PEI
積層数		1201	301	301	1201
積層比	(A/B)	1	1	1	1
平均層厚み		12nm	20nm	20nm	12nm
積層精度		20%	18%	66%	40%
微結晶サイズ	熱可塑性樹脂A	4.6nm	5nm	5.6nm	4.8nm
	熱可塑性樹脂B	5.1nm	5nm	5.6nm	4.9nm
層内周期構造		有り	有り	有り	有り
結晶融解熱量	熱可塑性樹脂A	24J/g	24J/g	24J/g	24J/g
	熱可塑性樹脂B	18J/g	16J/g	15J/g	12J/g
寸法安定性	(長手方向)	0.30%	-0.20%	-0.90%	-0.20%
	(幅方向)	0.00%	-0.20%	-1.00%	-0.20%
降伏点応力	(長手方向)	85MPa	85MPa	85MPa	90MPa
	(幅方向)	85MPa	85MPa	85MPa	90MPa
破断点伸度	(長手方向)	230%	210%	200%	200%
	(幅方向)	200%	190%	180%	180%
ヤング率	(長手方向)	3.5GPa	3.5GPa	3.5GPa	3.8GPa
	(幅方向)	4.8GPa	4.8GPa	4.8GPa	4.8GPa

[0110] [表2]

表2

		実施例5	実施例6	実施例7
熱可塑性樹脂A		PET	PET	PET
熱可塑性樹脂B		PPT	PE・CHDM/T	PBT
積層数		1201	1201	1201
積層比	(A/B)	1	1	1
平均層厚み		12nm	12nm	27nm
積層精度		30%	20%	25%
微結晶サイズ	熱可塑性樹脂A	4.8nm	4.6nm	4.6nm
	熱可塑性樹脂B	5.0nm	検出できず	4.8nm
層内周期構造		有り	無し	有り
結晶融解熱量	熱可塑性樹脂A	24J/g	24J/g	24J/g
	熱可塑性樹脂B	18J/g	0J/g	12J/g
寸法安定性	(長手方向)	0.60%	-0.80%	-0.30%
	(幅方向)	-0.10%	-0.90%	-0.50%
降伏点応力	(長手方向)	80MPa	80MPa	90MPa
	(幅方向)	80MPa	80MPa	90MPa
破断点伸度	(長手方向)	210%	200%	210%
	(幅方向)	200%	180%	130%
ヤング率	(長手方向)	3.5GPa	3.0GPa	3.8GPa
	(幅方向)	4.8GPa	4.0GPa	4.8GPa

[0111] [表3]

表3

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
熱可塑性樹脂A	PET	PET	PET	PET
熱可塑性樹脂B	PBT	PBT	PBT	PBT
積層数	1201	1201	1201	1201
積層比 (A/B)	8/2	4/6	1	1
平均層厚み	20nm/5nm	10nm/15nm	12nm	12nm
積層精度	25%	25%	69%	20%
微結晶サイズ	熱可塑性樹脂A 熱可塑性樹脂B	4.5nm 5nm	5nm 5nm	3.6nm 4nm
層内周期構造	無し	有り	無し	無し
結晶融解熱量	熱可塑性樹脂A 熱可塑性樹脂B	20J/g 21J/g	24J/g 15J/g	24J/g 14J/g
寸法安定性	(長手方向) (幅方向)	0.50% 0.20%	-0.80% -0.90%	-1.00% -1.50%
降伏点応力	(長手方向) (幅方向)	80MPa 80MPa	85MPa 85MPa	85MPa 85MPa
破断点伸度	(長手方向) (幅方向)	270% 180%	190% 180%	180% 110%
ヤング率	(長手方向) (幅方向)	3.3GPa 4.7GPa	3.5GPa 4.8GPa	3.2GPa 4.1GPa

[0112] [表4]

表4

		実施例12	比較例1	比較例2	比較例3
熱可塑性樹脂A		PET	PET	PET	PET
熱可塑性樹脂B		PBT	—	PBT	PBT
積層数		4001	1	301	301
積層比	(A/B)	1	—	1	1
平均層厚み		3nm	—	33nm	50nm
積層精度		45%	—	61%	20%
微結晶サイズ	熱可塑性樹脂A	4.6nm	5nm	5nm	5nm
	熱可塑性樹脂B	4nm	—	5nm	5nm
層内周期構造		有り	無し	無し	無し
結晶融解熱量	熱可塑性樹脂A	24J/g	43J/g	24J/g	24J/g
	熱可塑性樹脂B	20J/g	—	12J/g	12J/g
寸法安定性	(長手方向)	0.10%	−1.80%	−1.50%	−1.80%
	(幅方向)	−0.10%	−1.50%	−1.30%	−1.50%
降伏点応力	(長手方向)	75MPa	130MPa	90MPa	100MPa
	(幅方向)	80MPa	135MPa	95MPa	100MPa
破断点伸度	(長手方向)	250%	110%	160%	150%
	(幅方向)	220%	70%	100%	100%
ヤング率	(長手方向)	3.7GPa	4GPa	3.3GPa	3.3GPa
	(幅方向)	4.7GPa	5GPa	4.7GPa	4.7GPa

[0113] [表5]

表5

		実施例13	実施例14	参考例1
熱可塑性樹脂A		PET	PET	PET
熱可塑性樹脂B		PBT	PBT	PBT
積層数		1001	2001	305
積層比	(A/B)	1/1	1/1	1/1
縦延伸	倍率	3倍	3倍	3倍
	温度	90°C	90°C	90°C
横延伸	倍率	4.2倍	4.2倍	4.2倍
	温度	95°C	95°C	95°C
熱処理温度1		235°C	235°C	235°C
熱処理温度2		200°C	200°C	200°C
フィルム厚み		12 μ m	12 μ m	12 μ m
平均層厚み		12nm	6nm	40nm
密度		1.358g/cm ³	1.356g/cm ³	1.359g/cm ³
180°C熱収縮率	(長手方向)	0.9%	0.9%	1.6%
	(幅方向)	2.8%	2.7%	2.8%
破断伸度	(長手方向)	210%	205%	160%
	(幅方向)	120%	115%	105%
降伏点応力	(長手方向)	85MPa	80MPa	90MPa
	(幅方向)	90MPa	90MPa	95MPa
伸度50%時の応力 (σ_1)	(長手方向)	70MPa	65MPa	90MPa
	(幅方向)	120MPa	120MPa	140MPa
伸度100%時の応力	(長手方向)	70MPa	65MPa	105MPa
	(幅方向)	140MPa	140MPa	170MPa
σ_2/σ_1	(長手方向)	1	1	1.17
	(幅方向)	1.17	1.17	1.21
ヤング率	(長手方向)	3.0GPa	3.0GPa	3.1GPa
	(幅方向)	3.8GPa	3.7GPa	3.8GPa
	(平均)	3.4GPa	3.4GPa	3.5GPa
成形加工性		A	A	A
印刷加工性		A	A	B

[0114] [表6]

表6

		参考例2	実施例15	実施例16	実施例17
熱可塑性樹脂A		PET	PET	PET	PET
熱可塑性樹脂B		PBT	PEI	PBT/I	PBT
積層数		305	1001	1001	1001
積層比	(A/B)	1/1	1/1	1/1	2/3
縦延伸	倍率	3倍	3倍	3倍	3倍
	温度	90°C	90°C	90°C	90°C
横延伸	倍率	4.2倍	4.2倍	4倍	4.2倍
	温度	95°C	95°C	95°C	95°C
熱処理温度1		235°C	235°C	235°C	235°C
熱処理温度2		200°C	200°C	200°C	200°C
フィルム厚み		12 μ m	12 μ m	12 μ m	12 μ m
平均層厚み		40nm	12nm	12nm	10nm/14nm
密度		1.358g/cm ³	1.367g/cm ³	1.345g/cm ³	1.353g/cm ³
180°C熱収縮率	(長手方向)	1.9%	1.2%	1.4%	-0.2%
	(幅方向)	2.8%	3.2%	2.9%	3.4%
破断伸度	(長手方向)	155%	135%	225%	240%
	(幅方向)	105%	70%	140%	130%
降伏点応力	(長手方向)	95MPa	85MPa	90MPa	80MPa
	(幅方向)	95MPa	95MPa	85MPa	85MPa
伸度50%時の応力 (σ_1)	(長手方向)	95MPa	95MPa	70MPa	65MPa
	(幅方向)	145MPa	160MPa	110MPa	120MPa
伸度100%時の応力	(長手方向)	110MPa	110MPa	80MPa	65MPa
	(幅方向)	175MPa	-	130MPa	140MPa
σ_2/σ_1	(長手方向)	1.16	1.16	1.14	1
	(幅方向)	1.21	-	1.18	1.17
ヤング率	(長手方向)	3GPa	3.8GPa	3.5GPa	2.9GPa
	(幅方向)	3.7GPa	4.6GPa	4.1GPa	3.7GPa
	(平均)	3.4GPa	4.2GPa	3.8GPa	3.3GPa
成形加工性		A	A	A	A
印刷加工性		B	B	B	A

[0115] [表7]

表7

		比較例4	比較例5	比較例6
熱可塑性樹脂A		PET	PEN	PET
熱可塑性樹脂B		-	-	PBT
積層数		1	1	305
積層比	(A/B)	-	-	1/1
縦延伸	倍率	3倍	5倍	3倍
	温度	90°C	135°C	90°C
横延伸	倍率	4.2倍	4.5倍	4.2倍
	温度	95°C	135°C	95°C
熱処理温度1		235°C	240°C	235°C
熱処理温度2		200°C	205°C	235°C
フィルム厚み		12 μ m	12 μ m	12 μ m
平均層厚み		-	-	40nm
密度		1.401g/cm ³	1.357g/cm ³	1.368g/cm ³
180°C熱収縮率	(長手方向)	2.8%	1.8%	2.5%
	(幅方向)	3.3%	2.2%	3.2%
破断伸度	(長手方向)	160%	85%	140%
	(幅方向)	110%	80%	100%
降伏点応力	(長手方向)	120MPa	160MPa	105MPa
	(幅方向)	125MPa	175MPa	115MPa
伸度50%時の応力 ($\sigma 1$)	(長手方向)	130MPa	180MPa	100MPa
	(幅方向)	235MPa	340MPa	155MPa
伸度100%時の応力	(長手方向)	155MPa	-	120MPa
	(幅方向)	300MPa	-	190MPa
$\sigma 2 / \sigma 1$	(長手方向)	1.24	-	1.2
	(幅方向)	1.28	-	1.23
ヤング率	(長手方向)	3.8GPa	6.9GPa	3GPa
	(幅方向)	4.8GPa	7GPa	3.7GPa
	(平均)	4.3GPa	7GPa	3.4GPa
成形加工性		B	C	B
印刷加工性		C	C	C

[0116] [表8]

表8

		実施例18	実施例19	実施例20
層数		1409	705	353
フィードブロックの層数		177	177	177
スタティックミキサーで 分割・結合する回数		3	2	1
熱可塑性樹脂A		PET	PET	PET
熱可塑性樹脂B		PBT	PBT	PBT
積層比A:B		1:1	1:1	1:1
平均層厚み A/B(nm)		9/9	17/17	33/33
縦延伸	温度(°C)	70	70	70
	倍率	3	3	3
横延伸	温度(°C)	70	70	70
	倍率	3.2	3.2	3.2
熱処理温度	(°C)	235	235	235
厚み	(μ m)	12	12	12
α 緩和温度	(°C)	97	95	98
融点Tm	(°C)	223	223	223
		254	254	254
熱膨張係数 (ppm)	長手方向	88	89	89
	幅方向	88	89	90
ヘイズ上昇値	(%)	13.0	13.0	14.5
小角X線散乱の形状		スポット状	スポット状	スポット状
破断伸度 (%)	長手方向	210	200	190
	幅方向	220	180	130
真空成形テスト		A	A	B
密度 (g/cm ³)		1.360	1.360	1.361
180°C熱収縮率 (%)	長手方向	1.5	1.5	1.7
	幅方向	1.5	1.5	1.7
降伏点応力 (MPa)	長手方向	88	88	88
	幅方向	85	86	85
伸度50%時の応力 (σ_1)	長手方向	80	80	80
	幅方向	75	75	75
伸度100%時の応力 (σ_2)	長手方向	88	88	88
	幅方向	85	85	85
ヤング率 (MPa)	長手方向	3.6	3.6	3.6
	幅方向	3.5	3.5	3.5
	平均	3.6	3.6	3.6

[0117] [表9]

表9

		実施例21	実施例22	実施例23
層数		1409	1409	1409
フィードブロックの層数		177	177	177
スタティックミキサーで 分割・結合する回数		3	3	3
熱可塑性樹脂A		PET	PET	PET
熱可塑性樹脂B		PBT	PBT	PBT
積層比A:B		1:1	1:1	3:1
平均層厚み A/B(nm)		18/18	28/28	12/4
縦延伸	温度(°C)	70	70	70
	倍率	3	3	3
横延伸	温度(°C)	70	70	70
	倍率	3.2	3.2	3.2
熱処理温度	(°C)	235	235	235
厚み	(μ m)	25	40	12
α 緩和温度	(°C)	97	96	107
融点Tm	(°C)	223	223	223
		254	254	254
熱膨張係数 (ppm)	長手方向	88	88	55
	幅方向	88	88	56
ヘイズ上昇値	(%)	12.0	11.5	12.0
小角X線散乱の形状		スポット状	スポット状	スポット状
破断伸度 (%)	長手方向	230	220	190
	幅方向	230	225	200
真空成形テスト		A	A	A
密度 (g/cm ³)		1.361	1.361	1.368
180°C熱収縮率 (%)	長手方向	1.4	1.4	2.0
	幅方向	1.4	1.4	0.5
降伏点応力 (MPa)	長手方向	90	90	100
	幅方向	86	86	90
伸度50%時の応力 (σ_1)	長手方向	80	80	110
	幅方向	85	85	110
伸度100%時の応力 (σ_2)	長手方向	88	88	125
	幅方向	95	95	130
ヤング率 (MPa)	長手方向	3.6	3.6	4.0
	幅方向	3.7	3.7	4.1
	平均	3.7	3.7	4.1

[0118] [表10]

表10

		実施例24	実施例25	実施例26
層数		1409	1409	1409
フィードブロックの層数		177	177	705
スタティックミキサーで 分割・結合する回数		3	3	1
熱可塑性樹脂A		PET	PET	PET
熱可塑性樹脂B		PBT	PBT	PBT
積層比A:B		2:3	1:1	1:1
平均層厚み A/B(nm)		7/10	9/9	9/9
縦延伸	温度(°C)	70	70	70
	倍率	3	3	3
横延伸	温度(°C)	70	70	70
	倍率	3.2	3.2	3.2
熱処理温度 (°C)		235	210	235
厚み (μm)		12	12	12
α 緩和温度 (°C)		84	97	97
融点Tm (°C)		223	233	223
		254	254	254
熱膨張係数 (ppm)	長手方向	95	84	86
	幅方向	96	85	86
ヘイズ上昇値 (%)		14.0	3.0	4.9
小角X線散乱の形状		スポット状	スポット状	スポット状
破断伸度 (%)	長手方向	200	190	220
	幅方向	205	180	220
真空成形テスト		A	A	A
密度 (g/cm ³)		1.358	1.350	1.360
180°C熱収縮率 (%)	長手方向	0.5	1.9	1.5
	幅方向	2.5	2.5	1.5
降伏点応力 (MPa)	長手方向	86	78	88
	幅方向	84	78	85
伸度50%時の応力 ($\sigma 1$)	長手方向	75	85	80
	幅方向	90	90	75
伸度100%時の応力 ($\sigma 2$)	長手方向	75	100	88
	幅方向	105	110	85
ヤング率 (MPa)	長手方向	3.6	3.3	3.6
	幅方向	3.4	3.4	3.5
	平均	3.5	3.4	3.6

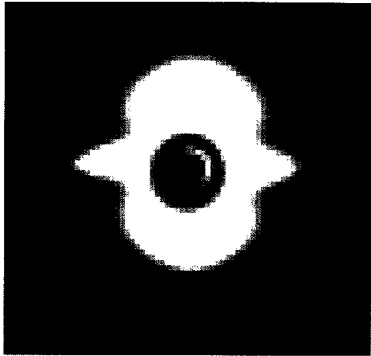
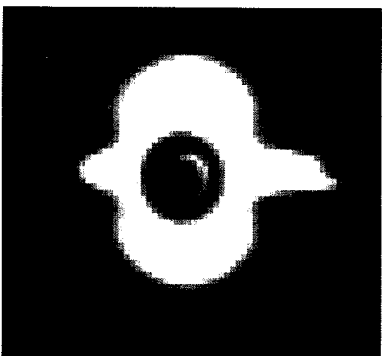
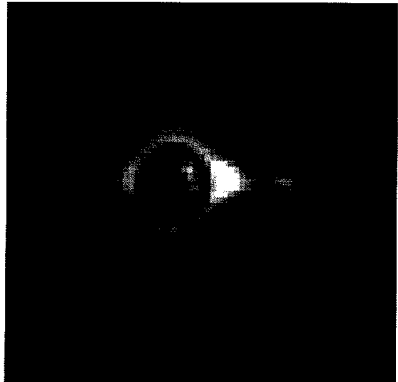
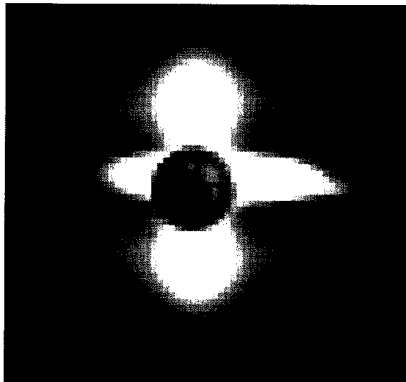
[0119] [表11]

表11

		実施例27	実施例28	比較例7	比較例8
層数		1409	1409	—	41
フィードブロックの層数		705	177	—	41
スタティックミキサーで 分割・結合する回数		1	3	—	—
熱可塑性樹脂A		PET	PET	PET	PET
熱可塑性樹脂B		PBT	PPT	—	PBT
積層比A:B		1:1	1:1	—	1:1
平均層厚み A/B(nm)		9/9	9/9	—	291/291
縦延伸	温度(°C)	70	70	90	70
	倍率	3	3	3.3	3
横延伸	温度(°C)	70	70	100	70
	倍率	3.2	3.2	4	3.2
熱処理温度		(°C)	210	235	235
厚み		(μm)	12	12	12
α 緩和温度		(°C)	97	103	119
融点Tm	(°C)	223	223	255	222
		254	253		254
熱膨張係数 (ppm)	長手方向	83	60	30	120
	幅方向	84	63	35	119
ヘイズ上昇値		(%)	1.5	10.0	0.5
小角X線散乱の形状		スポット状	スポット状	層線状	層線状
破断伸度 (%)	長手方向	200	190	175	170
	幅方向	205	150	120	115
真空成形テスト		A	A	C	C
密度 (g/cm^3)		1.350	1.358	1.401	1.362
180°C熱収縮率 (%)	長手方向	2.0	1.0	2.8	2.7
	幅方向	2.5	1.5	2.8	3.5
降伏点応力 (MPa)	長手方向	78	82	120	110
	幅方向	78	82	125	110
伸度50%時の応力 (σ_1)	長手方向	85	110	120	120
	幅方向	85	130	235	125
伸度100%時の応力 (σ_2)	長手方向	100	120	155	160
	幅方向	110	155	300	160
ヤング率 (MPa)	長手方向	3.3	3.8	3.8	3.7
	幅方向	3.4	4.2	4.8	3.7
	平均	3.4	4.0	4.3	3.7

[0120] [表12]

表 1 2

	E d g e	E n d
実 施 例 20		
比 較 例 8		

産業上の利用可能性

- [0121] 本発明によれば、高剛性でかつ高温下での寸法安定性に優れ、さらには成形加工性にも優れるフィルムが得られた。
- [0122] また、加熱後の透明性にも優れるものである。
- [0123] またフィルムの熱膨張係数を制御することにより、高温下での寸法安定性に優れ、高温下での高精度な成形が可能となった。
- [0124] さらに、加熱試験後のヘイズ上昇値が制御することにより、加熱後の透明性に優れ、成形体とした場合光沢のある外観の優れたフィルムを得ることができた。
- [0125] 従って、本発明によれば、高温熱寸法安定性に優れ、且つ成形加工性にも優れた積層フィルムまたは二軸配向ポリエステルフィルムが得られ、特に成形体や転写箔、リチウムイオン電池の外装材などに好適に用いることができる。

請求の範囲

- [1] 熱可塑性樹脂からなる厚みが30nm未満である層を50層以上含む積層フィルム。
- [2] 少なくとも2種類の熱可塑性樹脂からなる請求項1に記載の積層フィルム。
- [3] 二軸延伸フィルムである請求項1に記載の積層フィルム。
- [4] 密度が $1 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ であり、 180°C における長手方向の熱収縮率が $-2 \sim 2\%$ 、かつ、少なくとも一方向の破断伸度が $100 \sim 1000\%$ である二軸配向ポリエステルフィルム。
- [5] 請求項4記載の二軸延伸ポリエステルフィルムからなる積層フィルム。
- [6] 2種類以上の熱可塑性樹脂が厚み方向に50層以上積層された請求項5に記載の積層フィルム。
- [7] 少なくとも結晶構造の異なる2種類の結晶性樹脂からなる請求項1または請求項5に記載の積層フィルム。
- [8] 層の中に周期構造が存在する請求項1または請求項5に記載の積層フィルム。
- [9] 層の厚みが、その層を構成する樹脂の結晶サイズの $0.1 \sim 8$ 倍である請求項1または請求項5に記載の積層フィルム。
- [10] 結晶融解熱量が 8 J/g 以上であるピークを二つ以上有する請求項1または請求項5に記載の積層フィルム。
- [11] 積層数が1000層以上であり、かつ積層精度が 50% 以下である請求項1または5に記載の積層フィルム。
- [12] 少なくとも1方向の室温下における伸度-応力特性が下記式(1)を満たす請求項1または5に記載の積層フィルム。

$$0.9 \leq \sigma_2 / \sigma_1 \leq 1.2 \quad \text{式(1)}$$

$$\sigma_1: \text{伸度}50\% \text{時の応力 (MPa)}$$

$$\sigma_2: \text{伸度}100\% \text{時の応力 (MPa)}$$
- [13] 少なくとも1方向の室温下における伸度-応力特性が下記式(2)～(4)を満たす請求項1または5に記載の積層フィルム。

$$\sigma_1 \leq 120 \quad \text{式(2)}$$

$$\sigma_2 \leq 140 \quad \text{式(3)}$$

$$\sigma_3 \leq 110 \quad \text{式(4)}$$

σ_1 : 伸度50%時の応力(MPa)

σ_2 : 伸度100%時の応力(MPa)

σ_3 : 降伏点応力(MPa)

- [14] フィルム長手方向とフィルム幅方向との平均ヤング率が3〜5GPaである請求項1または5に記載の積層フィルム。
- [15] 熱可塑性樹脂Aからなる層と熱可塑性樹脂Bからなる層によって形成される50層以上の積層フィルムであって、動的粘弾性測定における α 緩和温度が、(熱可塑性樹脂Bの α 緩和温度+10)℃〜(熱可塑性樹脂Aの α 緩和温度−10)℃の間に観察され、かつ融点が2つ以上存在する請求項1または5に記載の積層フィルム。
- [16] 熱膨張係数が110ppm以下である請求項1または5に記載の積層フィルム。
- [17] 加熱試験後のヘイズ上昇値が15%以下である請求項1または5に記載の積層フィルム。
- [18] 小角X線散乱測定において、end方向および／またはedge方向において、スポット状の散乱が観察される請求項1または5に記載の積層フィルム。
- [19] 熱可塑性樹脂Aおよび／または熱可塑性樹脂Bの、融点と降温結晶化温度の差(ΔT_m)が、60℃以下である請求項1または5に記載の積層フィルム。
- [20] 加熱試験後のヘイズ上昇値が5%以下であり、熱可塑性樹脂Aからなる層と熱可塑性樹脂Bからなる層によって形成される500層以上の積層フィルムであって、動的粘弾性測定における α 緩和温度が、(熱可塑性樹脂Bの α 緩和温度+10)℃〜(熱可塑性樹脂Aの α 緩和温度−10)℃の間に観察され、少なくとも1方向の室温下における伸度−応力特性が下記式(1)を満たす請求項1または5に記載の積層フィルム。

$$0.9 \leq \sigma_2 / \sigma_1 \leq 1.2 \quad \text{式(1)}$$

σ_1 : 伸度50%時の応力(MPa)

σ_2 : 伸度100%時の応力(MPa)

- [21] フィルムの厚みが1 μ m以上600 μ m以下である請求項1または5に記載の積層フィルム。
- [22] 請求項1または請求項5に記載の積層フィルムを用いた成形体。

- [23] 請求項1または請求項5に記載の積層フィルムを用いた転写箔。
- [24] 請求項1または請求項5に記載の積層フィルムを用いたリチウムイオン電池外装材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007599

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ B32B27/00

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)
Int.Cl.⁷ B32B27/00-27/42Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-112355 A (Teijin Dupont Film Kabushiki Kaisha), 15 April, 2003 (15.04.03), Page 1, Claims; Par. Nos. [0023], [0027] (Family: none)	1-3, 21-22
A	JP 2003-112355 A (Teijin Dupont Film Kabushiki Kaisha), 15 April, 2003 (15.04.03), Page 1, Claims; Par. Nos. [0023], [0027] (Family: none)	4-20, 23-24

☐ 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
31 August, 2004 (31.08.04)Date of mailing of the international search report
28 September, 2004 (28.09.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ B 32 B 27/00		
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)) Int. Cl ⁷ B 32 B 27/00-27/42		
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 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年		
国際調査で使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)		
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 請求の範囲の番号
X	J P 2003-112355 A (帝人デュポンフィルム株式会社) 2003.04.15、第1頁、特許請求の範囲、段落0023、段落0027 (ファミリーなし)	1-3, 21-22
A	J P 2003-112355 A (帝人デュポンフィルム株式会社) 2003.04.15、第1頁、特許請求の範囲、段落0023、段落0027 (ファミリーなし)	4-20, 23-24
☐ 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。		
* 引用文献のカテゴリー 「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 「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 「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) 「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日の後に公表された文献 「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「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 「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 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 31.08.2004	国際調査報告の発送日 28.9.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐野 健治	4 S 7722
電話番号 03-3581-1101 内線 3430		