

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3575552号

(P3575552)

(45) 発行日 平成16年10月13日(2004.10.13)

(24) 登録日 平成16年7月16日(2004.7.16)

(51) Int.Cl.⁷

C08J 9/00

// C08L 67:02

F I

C08J 9/00 C F D A

C08L 67:02

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平5-268932	(73) 特許権者	000003160
(22) 出願日	平成5年10月27日(1993.10.27)		東洋紡績株式会社
(65) 公開番号	特開平7-118432		大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(43) 公開日	平成7年5月9日(1995.5.9)	(72) 発明者	伊藤 勝也
審査請求日	平成12年10月27日(2000.10.27)		滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
前置審査		(72) 発明者	佐々木 靖
			滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
		(72) 発明者	鈴木 利武
			滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
		審査官	内田 靖恵
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル系フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエステル、無機粒子、及び延伸性改良剤を混合押出しし、少なくとも1軸に配向してなるポリエステルフィルム（但し、ポリオレフィン樹脂は含有しない）において、該フィルムは厚さが40 μm以下、見かけ密度が1.0 g/cm³以上、かつ光線透過率が30%以下であり、前記延伸性改良剤はポリアルキレングリコールおよび/またはその誘導体であり、フィルム全体に対して0.05～5重量%含有し、かつ該無機粒子を該ポリエステルに対して3～40重量%含有することを特徴とするポリエステル系フィルム。

【請求項2】

前記フィルムは厚みが30 μm以下であることを特徴とする請求項1記載のポリエステル系フィルム。

【請求項3】

前記フィルムは光線透過率が20%以下であることを特徴とする請求項1または2記載のポリエステル系フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、薄くても隠蔽性、生産性、製膜性に優れたポリエステルフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

合成樹脂を主原料とした紙代替物である合成紙は、天然紙に比べて、耐水性、吸湿寸法安定性、表面安定性、印刷の光沢性と鮮明性、機械的強度などに優れている。近年、これらの長所を活かした用途展開が進められている。ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレンなどを主原料とした紙と類似した機能を有するフィルムを得る方法として、微細な空洞をフィルム内部に多量に含有させる方法には、フィルム自体を軽量化できる点や適度な柔軟性を付与できて、鮮明な印刷や転写が可能になるという利点がある。微細な空洞をフィルム内部に生成させる方法として、従来たとえば、ポリエステルと相溶しないポリマーを押出機で熔融混練し、ポリエステル中に該ポリマーを微粒子に分散させたシートを得て更に該シートを延伸することによって微粒子の周囲に空洞を発生させる方法が開示されている。これまでの空洞含有フィルムは、薄くなるにつれ隠蔽性やフィルム強度といった特性や製膜性などが悪化することが問題であった。

10

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、前記の欠点を解消した、薄くても隠蔽性やフィルム強度、製膜性、生産性などに優れた基材を提供せんとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、ポリエステル、無機粒子、及び延伸性改良剤を混合押出しし、少なくとも1軸に配向してなるポリエステルフィルム（但し、ポリオレフィン樹脂は含有しない）において、該フィルムは厚さが $40\mu\text{m}$ 以下、見かけ密度が $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、かつ光線透過率が30%以下であり、前記延伸性改良剤はポリアルキレングリコールおよび/またはその誘導体であり、フィルム全体に対して0.05～5重量%含有し、かつ該無機粒子を該ポリエステルに対して3～40重量%含有することを特徴とするポリエステル系フィルムに関する。

20

【0005】

本発明におけるポリエステルとは、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸のごとき芳香族ジカルボン酸又はそのエステルとエチレングリコール、ジエチレングリコール、1、4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールのごときグリコールとを重縮合させて製造されるポリエステルである。これらのポリエステルは芳香族ジカルボン酸とグリコールとを直接反応させてからほか、芳香族ジカルボン酸のアルキルエステルとグリコールとをエステル交換反応させた後重縮合させるか、あるいは芳香族ジカルボン酸のジグリコールエステルを重縮合させるなどの方法によって製造させる。かかるポリエステルの代表例としてはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンブチレンテレフタレートあるいはポリエチレン-2、6-ナフタレートなどが挙げられる。このポリエステルはホモポリマーであってもよく、第三成分を共重合したものであっても良い。いずれにしても本発明においては、エチレンテレフタレート単位、ブチレンテレフタレート単位あるいはエチレン-2、6-ナフタレート単位が70モル%以上、好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上であるポリエステルが好ましい。

30

【0006】

本発明において特に重要な点は、無機粒子がポリエステル中に存在しているにもかかわらず厚さが $40\mu\text{m}$ 以下と薄くできることにある。通常プラスチックフィルムに隠蔽性を付与する、つまり光線透過率を下げる手段としては、内部の空洞を多数発現させる、フィルムの表層に顔料、染料を塗布する、内部に無機粒子を多数含有させるなどの方法がある。しかし、隠蔽性をより向上させるために空洞や無機粒子の含有量をより増加させると、フィルムの強度低下があり製膜が安定して実施できないことが問題となる。また顔料の塗布量を増加させると、顔料の脱落といったことが問題となる。そこでこれらの問題が生じないように隠蔽性を向上させる方法としては、無機粒子をフィルム内部に多数含有しても延伸性を確保することである。

40

【0007】

通常の空洞含有ポリエステルフィルムの場合、添加した二酸化チタンや炭酸カルシウム、

50

二酸化珪素、硫酸バリウムなどの無機粒子はすべてマトリクスであるポリエステル中に存在する。そのため無機粒子の添加量を増加させるとポリエステルと無機粒子の間に生じる界面が増加し、フィルムの引っ張り強度や製膜性の低下といったことが起こりやすくなる。これは厚さ40 μm 以下のフィルムでは特に顕著に生じる問題である。

【0008】

よってこれらを解決する手段の一つとして無機粒子の表面をアルミニウムや珪素、亜鉛などを含む無機物で処理しポリエステルとの親和性を上げる方法や積層フィルムにおいてその表層に多量に添加する方法がこれまで開示されている。しかしこれらの方法では、厚さ40 μm 以下、好ましくは30 μm 以下で光線透過率30%以下を達成するほど無機粒子を多量に含有し、かつフィルム強度、表面強度や製膜性を維持することは不可能である。それは無機粒子の表面エネルギーが高いため、空洞発現剤よりも表面エネルギーの高いポリエステルとの親和性が高いためである。

そこで本発明に至る手段としては、隠蔽性を向上させるために無機粒子の添加量を増加させ、かつ延伸性改良剤を混合することがあげられる。これにより無機粒子の含有量を増加させてもフィルム強度、製膜性などの問題がなくなる。ここでは延伸改良剤としてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレングリコールおよび/またはその誘導体および/または共重合体などがあげられる。誘導体としては、末端基を他の結合で封鎖したもの、ジカルボン酸との反応によりポリエステル化したもの等が挙げられる。これらの中でポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール共重合体及びこれらをジオール化したポリエステルあるいは共重合ポリエステルが特に好適である。該ポリエチレングリコールおよび/またはその誘導体の分子量は200~20万、好ましくは1000~5万のものが好適である。また添加量はフィルム全体に対して、0.05~5重量%、好ましくは0.1~1重量%である。0.05重量%未満では延伸が困難になり、5重量%を越えるとフィルムに腰がなくなり印刷などの加工性が悪くなる。

【0009】

本発明に用いられる無機粒子は特に限定されるものではない。例としては二酸化チタンや炭酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化珪素、酸化アルミニウム、タルク、カオリンなどが挙げられる。またこれらの無機粒子は必要に応じて表面処理をしても構わない。その処理剤としては酸化アルミニウム、二酸化珪素、酸化亜鉛、シリコン系樹脂、シロキサン系樹脂、フッ素系樹脂、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤、ポリオールやポリビニルピリジンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明においては好ましくは内部に多数の空洞を含有することである。この空洞を含有する方法は、特に限定されるものではないが、好ましくは内部にポリエステルに非相溶の熱可塑性樹脂(空洞発現剤)を混合、溶融、押出して得られた未延伸シートを少なくとも1軸に配向することにより、ポリエステルと空洞発現剤との界面が剥離し、内部に多数の空洞を得る方法である。この空洞発現剤は、上記したポリエステルに非相溶性のものでなければならない。具体的には、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂、ポリアミド系樹脂などがあげられる。特にポリスチレン系樹脂が好ましい。

【0010】

前記の該ポリエステルと該ポリエステルに非相溶性の熱可塑性樹脂を混合させた重合体混合物は、たとえば、各樹脂のチップを混合し押出機内で溶融混練した後、押出して固化することによって得られる方法や、あらかじめ混練機によって両樹脂を混練したものを更に押出機より溶融押出して固化する方法や、ポリエステルの重合工程においてポリエステルに非相溶性の熱可塑性樹脂を添加し、かくはん分散して得たチップを溶融押出して固化する方法などによっても得られる。固化して得られた重合体(未延伸シート)は通常、無配向もしくは弱い配向状態のものである。また、ポリエステルに非相溶性の熱可塑性樹脂はポリエステル中に、球状もしくは楕円球状、もしくは糸状など様々な形状で分散した形態をとって存在する。

10

20

30

40

50

【0011】

前記の該ポリエステルと該ポリエステルに非相溶性の熱可塑性樹脂を混合させた重合体混合物は、たとえば、各樹脂のチップを混合し押出機内で溶融混練した後、押出して固化することによって得られる方法や、あらかじめ混練機によって両樹脂を混練したものを更に押出機より溶融押出して固化する方法や、ポリエステルの重合工程においてポリエステルの非相溶性の熱可塑性樹脂を添加し、かくはん分散して得たチップを溶融押出して固化する方法などによっても得られる。

該重合体混合物には、用途に応じて着色剤、耐光剤、蛍光剤、帯電防止剤などを添加することも可能である。得られた重合体混合物は、更に速度差をもったロール間での延伸（ロール延伸）やクリップに把持して拡げていくことによる延伸（テンター延伸）や空気圧によって拡げることによる延伸（インフレーション延伸）などによって少なくとも1軸に配向処理する。配向処理することにより、ポリエステルと空洞発現剤の界面で剥離が起こり空洞が発現する。

10

【0012】

したがってポリエステルの混合させる該ポリエステルの非相溶性の熱可塑性樹脂の量は、目的とする空洞の量によって異なってくるが、重合体混合物全体に対して3重量%～40重量%、好ましくは8重量%～20重量%である。3重量%未満では、空洞の生成量を多くすることに限界があり、目的の柔軟性や軽量性や描画性が得られない。逆に、40重量%を超えると、ポリエステルフィルムの持つ耐熱性や強度が著しく損なわれる。

該重合体混合物を配向処理する条件は、空洞の生成と密接に関係する。したがって本目的を達成するための条件はたとえば、もっとも一般的に行われている逐次2軸延伸工程を例に挙げると、該重合体混合物の連続シートを長手方向にロール延伸した後に、幅方向にテンター延伸する逐次2軸延伸法の場合以下になる。ロール延伸においては多数の空洞を発生させるため温度をポリエステルの2軸延伸温度+30以下、倍率を1.2～5倍とするのが好ましい。テンター延伸においては破断せずに安定製膜するため温度を100～140、倍率を1.2～5倍とするのが好ましい。延伸後の熱処理条件を以下に述べる方法で実施することが望ましい。熱処理は延伸終了後、200以上、好ましくは220以上、さらに好ましくは230以上で行わなくてはならない。また、このときに3～8%緩和させながら熱固定を行わなくてはならない。200未満または3%未満では150の熱収縮率が2%未満、好ましくは1.7%未満、さらに好ましくは1.5%未満の空洞含有フィルムは得られない。

20

30

全体の平均空洞率は、40体積%以下、好ましくは30体積%以下が好適であり、平均空洞率が40体積%以上の空洞含有フィルムはそれ自体延伸工程での破断が多発するため製造しにくく、できたフィルムも表面の強度や引っ張り強度などが不十分となり好ましくない。

【0013】

本発明のフィルムは、見かけ密度が 1.0 g/cm^3 以上である。 0.7 g/cm^3 未満では腰がなく印刷などの加工性が悪くなる。 1.3 g/cm^3 を超えると描画性が不良になり、用途によっては問題となる。

本発明のフィルムは光線透過率が30%以下であり、好ましくは25%以下、より好ましくは20%以下、特により好ましくは17%以下である。30%を超えると裏が透けて見えるためである。特にこのことは $40 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以下の薄いものにおいていえることだが、それ以上の厚みのものでも構わない。本発明のフィルムは白色度が75以上、好ましくは80以上なくてはならない。75未満では高級感の乏しいものである。

40

【0014】

本発明のフィルムは後加工などを考慮すると引っ張り強度は縦、横方向とも各々 11 Kg/mm^2 以上が好ましい。

本発明においては、表層と中心層を積層したいわゆる複合フィルムとしても構わない。その方法は特に限定されるものではない。しかし生産性を考慮すると、表層と中心層の原料

50

は別々の押出機から押出し、1つのダイスに導き未延伸シートを得た後、少なくとも1軸に配向させる、いわゆる共押出法による積層がもっとも好ましい。この場合B層に設ける熱可塑性樹脂は特に限定されるものではなく具体的には、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂、ポリアミド系樹脂などがあげられる。しかし、本発明においてはポリエステル系樹脂が好ましい。また、必要に応じて無機粒子を含有しても構わない。またポリアルキレングリコールおよび/またはその誘導体はA層のみまたはB層のみまたはA層およびB層の両方に添加することが可能である。この場合A層に添加することにより表面の接着性や水の濡れ性などを向上させることが可能となる。

さらにフィルム表面に塗布層を設けることによって、インキやコーティング剤などの塗れ性や接着性が改良される。該塗布層を構成する化合物としては、ポリエステル系樹脂が好ましいが、この他にも、ポリウレタン樹脂、ポリエステルウレタン樹脂、アクリル系樹脂などの通常のポリエステルフィルムの接着性を向上させる手段として開示させている化合物が適用可能である。また塗布層を設ける方法としては、グラビアコート方式、キスコート方式、ディップ方式、スプレイコート方式、カーテンコート方式、エアナイフコート方式、ブレードコート方式、リバースロールコート方式など通常用いられている方法が適用できる。塗布する段階としては、配向処理を行う前の混合重合体物表面にあらかじめ塗布する方法、1軸方向に配向した空洞含有フィルム表面に塗布し、それを更に直角方向に配向させる方法、配向処理の終了したフィルム表面に塗布する方法などのいずれの方法も可能である。

かくして得られたフィルムは、特に薄くしても隠蔽性が良好で腰が強く表面強度やへき開に対する強度が優れているため、本発明の空洞含有ポリエステル系フィルムを機材として用いた場合、ラベル、ポスター、カード、記録用紙、包装材料、ビデオプリンター受像紙、バーコードラベル、バーコードプリンター受像紙、感熱記録紙、地図、無塵紙、表示板、白板、電子白板、印画紙、化粧紙、壁紙、紙幣、離型紙、折り紙、カレンダー、磁気カード、トレーシング紙、伝票、配送伝票、感圧記録紙、複写用紙、臨床検査紙、パラボラアンテナ反射板、ハンディープリンター用紙、グラフ用紙、製図用紙などに用いることができる。

【0015】

実施例

次に本発明の実施例を示す。

1) ポリエステルの固有粘度

ポリエステルをフェノール(6重量部)とテトラクロロエタン(4重量部)の混合溶媒に溶解し、30℃で測定した。

【0016】

2) ポリスチレン系樹脂のメルトフローインデックス

JIS-K7210に準じて200℃、荷重5kgで測定した。

【0017】

3) 密度

フィルムを5.00cm×5.00cmの正方形に正確に切り出し、その厚みを50点測定し、平均厚みをtμmとし、その重さを0.1mgまで測定しwgとし、下式によって計算した。

【0018】

【数1】

$$\text{密度 (g/cm}^3\text{)} = w / (5 \times 5 \times t) \times 10000$$

【0019】

4) フィルムの平均空洞率

下式によって計算した。

【 0 0 2 0 】

【数 2】

$$\text{空洞含有率 (体積\%)} = 100 \times (1 - \text{真比容積} / \text{見かけ比容積})$$

ただし、

【 0 0 2 1 】

【数 3】

10

$$\text{真比容積} = x_1/d_1 + x_2/d_2 + x_3/d_3 + \cdots + x_i/d_i + \cdots$$

【 0 0 2 2 】

【数 4】

$$\text{見かけ比容積} = 1 / \text{フィルムの見かけ比重}$$

20

上式における x_i は i 成分の重量分率、 d_i は i 成分の真比重を表す。

実施例中の計算において用いた真比重の値は、ポリエチレンテレフタレート 1.40、一般用ポリスチレン 1.05、アナターゼ型二酸化チタン 4.2 を用いた。

【 0 0 2 3 】

5) 光線透過率

JIS - K 6714 に準じ、ポイック積分球式 H・T・R メーター（日本精密光学製）を用い、フィルムの光線透過率を測定した。この値が小さいほど隠蔽性が高い。

【 0 0 2 4 】

6) フィルムの引張強度

JIS - C 2318 に基づきおこなった。

30

【 0 0 2 5 】

7) 白色度

JIS - L 1015 - 1981 - B 法により、日本電色工業（株）Z - 1001DP を用いて行った。

【 0 0 2 6 】

8) 熱収縮率

フィルムを幅 10mm、長さ 250mm とり、200mm 間隔で印をつけ 5g の一定張力下で固定し印の間隔 A を測る。続いて、無張力下で 30 分間、150 の雰囲気中のオーブンにいた後の印の間隔 B を求め、以下の式により熱収縮率とした。

【 0 0 2 7 】

40

【数 5】

$$\text{熱収縮率 (\%)} = (A - B) / A \times 100$$

【 0 0 2 8 】

9) 色調

見た目が白色であるものを「白」、黄色っぽく見えるものを「黄」と示した。

【 0 0 2 9 】

実施例 1

50

原料として固有粘度 0.62 のポリエチレンテレフタレート樹脂 71.5 重量% にメルトフローレート 2.0 g / 10 分の一般用ポリスチレン 15 重量%、平均粒径 0.3 μm のアナターゼ型二酸化チタンを 13 重量%、分子量 5000 のポリエチレングリコール 0.5 重量% を混合し、2 軸スクリュウ押出機で T - ダイスより 290 で熔融押出し、静電氣的に冷却回転ロールに密着固化し未延伸シートを得た。引き続き該未延伸シートをロール延伸機で 85 で 3.5 倍縦延伸を行い、引き続きテンターで 130 で 3.5 倍横延伸したあと 235 で 4 % 緩和させながら熱処理し、内部に多数の空洞を含有する厚さ 25 μm のポリエステルフィルムを得た。

【0030】

比較例 1、2

実施例 1 において、ポリエチレングリコールの量を 0 および 10 重量% とした以外は全く同様の方法において空洞含有ポリエステルフィルムを得た。

【0031】

実施例 2

原料としてポリエチレンテレフタレートを 79.5 重量%、ポリエチレングリコールを 0.5 重量%、二酸化チタンを 20 重量% とした以外は実施例 1 と全く同様の方法においてポリエステルフィルムを得た。

【0032】

実施例 3 原料として固有粘度 0.62 のポリエチレンテレフタレート樹脂 84.5 重量%、メルトフローインデックス 2.0 g / 10 分一般用ポリスチレン 15 重量%、平均粒径 0.3 μm のアナターゼ型二酸化チタンを 5 重量%、分子量 5000 のポリエチレングリコールを 0.5 重量% を A 層の原料とし、B 層の原料としてポリエチレンテレフタレート樹脂 59.5 重量%、アナターゼ型二酸化チタンを 40 重量%、分子量 5000 のポリエチレングリコールを 0.5 重量% を各々別の 2 軸スクリュウ押出機に投入して行った以外は実施例 1 と全く同様の方法において空洞含有ポリエステル系フィルムを得た。厚みは B / A / B = 2 / 21 / 2 μm であった。

【0033】

【発明の効果】

本発明のポリエステルフィルムは、従来のフィルムに比べ、薄くても隠ぺい性が高いという効果がある。

従って本発明の空洞含有ポリエステルフィルムはラベル、ポスター、記録紙、包装用材料、感熱記録材、印画紙などのきわめて広い分野で使用できる。

【0034】

【表 1】

	密度 (g/cm^3)	平均空洞 含有率 (%)	光線 透過率	白色度	引張 強度 (kg/mm^2)	熱収縮率 (%)	色調
実施例 1	1.16	20	17	77	11/12	1.0/0.5	白
比較例 1	製膜できず						
比較例 2	1.26	10	25	72	6/6	0.7/0.2	黄
実施例 2	1.55	3	19	81	13/13	1.1/0.6	白
実施例 3	1.18	20	15	82	13/13	0.9/0.5	白

10

20

30

40

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平04 - 278392 (JP, A)
特開平05 - 138844 (JP, A)
特開平05 - 194773 (JP, A)
特開平04 - 153232 (JP, A)
特開平06 - 009811 (JP, A)
特開平05 - 329970 (JP, A)
特開平07 - 118433 (JP, A)
特開平07 - 118434 (JP, A)
特開平03 - 076727 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08J 9/00