

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3748672号
(P3748672)

(45) 発行日 平成18年2月22日(2006.2.22)

(24) 登録日 平成17年12月9日(2005.12.9)

(51) Int.Cl.	F I
B 6 5 H 19/28 (2006.01)	B 6 5 H 19/28
B 6 5 H 19/18 (2006.01)	B 6 5 H 19/18 Z

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平9-151705	(73) 特許権者	303046314
(22) 出願日	平成9年5月27日(1997.5.27)		旭化成ケミカルズ株式会社
(65) 公開番号	特開平10-329999		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(43) 公開日	平成10年12月15日(1998.12.15)	(74) 代理人	100103436
審査請求日	平成16年4月13日(2004.4.13)		弁理士 武井 英夫
		(74) 代理人	100068238
			弁理士 清水 猛
		(74) 代理人	100095902
			弁理士 伊藤 穰
		(74) 代理人	100108693
			弁理士 鳴井 義夫
		(72) 発明者	長沢 啓作
			宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アラミドフィルムロール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

厚みが1～9 μmで、幅方向の厚み変動が1～10%であるパラ系アラミドフィルムのロールにおいて、パラ系アラミドフィルムロールがフィルムを蛇行させつつ巻き取られたロールであり、フィルムの巻き終わり端とそれに接する下層フィルムとの間を全幅にわたり封止されてなり、かつ水分透過率が10 g/m²・24 hr・atm以下の防湿フィルム中に密封されているパラ系アラミドフィルムロール。

【請求項2】

パラ系アラミドフィルムの巻き終わり端が、それに接する下層フィルムに全幅にわたり接着されてなる請求項1記載のパラ系アラミドフィルムロール。

【請求項3】

パラ系アラミドフィルムの巻き終わり端に、水分透過率が10 g/m²・24 hr・atm以下の防湿フィルムが全幅にわたり接着され、防湿フィルムがアラミドフィルムに2回以上巻き重ねられてなる請求項1記載のパラ系アラミドフィルムロール。

【請求項4】

請求項1記載のパラ系アラミドフィルムロールの製造方法であって、製膜工程後にフィルムロールを蛇行させつつ巻き取る工程、フィルムの巻き終わり端とそれに接する下層フィルムとの間を全幅にわたり封止する工程、さらに該フィルムロールを水分透過率が10 g/m²・24 hr・atm以下の防湿フィルム中に密封する工程を含むことを特徴とするパラ系アラミドフィルムのロールの製造方法。

10

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はパラ系アラミドフィルムに関するものであり、さらに詳しくはパラ系アラミドフィルムのロール（フィルムの巻物）に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ナイロンフィルム等の吸湿性の高いフィルムのロールを、使用に供するまでの保管や輸送中の吸湿から保護するために、防湿包装する等の手段を施すことが知られている。また、比較的吸湿性の低いポリエステルフィルムでも、磁気テープ等の高精度の加工を必要とする用途に供するにおいては防湿包装することが行われている。

10

【0003】

近年その耐熱性と高い機械的性質とで注目されているパラ系アラミドフィルムは、薄手のフィルムであっても取扱上必要な剛性や耐熱性が満たされるため、感熱転写シートのベースフィルムや、高密度記録用磁気テープのベースフィルムとして活用されるに至っているが、アラミドはナイロンとポリエステルの中間の吸湿特性を持ち吸湿によるフィルムの膨張が無視できず、特に薄手のフィルムにおいては保管時にフィルムロールの変形やフィルムのしわを生じることが多い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

20

パラ系アラミドフィルムのロールの保管時の変形やしわの発生を防止するために防湿包装することが既に提案されているが、わずかの水分の進入は防ぎきれず、ロール表面のみならず内層のフィルムにまでロールの巻き方向に沿った連続した鋭いしわ（以下縦しわと称する）が発生し、加工後もしわがフィルムに付形されたまま残り、最終製品の性能不良などの原因となっている。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明はパラ系アラミドフィルムのロールにつき種々の解析、検討を積み重ね、ロールに発生する縦しわがフィルムの厚みむらが特定のものにおいてフィルムの厚みむらと不覚関わっており、ロール内層まで達する縦しわがフィルムの薄い部分に特異的に発生していることを見出すに及び、本発明を完成するに至った。

30

即ち本発明の課題は、厚みが $1 \sim 9 \mu\text{m}$ で、幅方向の厚み変動が $1 \sim 10\%$ であるパラ系アラミドフィルムのロールにおいて、パラ系アラミドフィルムロールがフィルムを蛇行させつつ巻き取られたロールであり、フィルムの巻き終わり端とそれに接する下層フィルムとの間を全幅にわたり封止されなり、かつ水分透過率が $10 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ 以下の防湿フィルム中に密封されているパラ系アラミドフィルムロールにより解決された。

【0006】

本発明が対象とするパラ系アラミドフィルムは、厚みが $1 \sim 9 \mu\text{m}$ の範囲であり、 $9 \mu\text{m}$ を超える厚みのものではフィルムの剛性が高くなるため、本発明で課題としているしわの発生が少ない。また、フィルムに幅方向のむらが平均厚みの 1% 以上ある場合に本発明の課題となる縦しわがロールの下層まで至りやすい。また、幅方向の厚みむらが 10% を超えるようなフィルムは高級用途に使用するには適さないため、本発明の対象とはならない。

40

【0007】

本発明において重要なことは、フィルムをロール状に巻き終わった最外層のフィルムの端とそれに接する下層フィルムの間から水分がフィルムの間を通過してロール内部に進入しないようにすることであり、フィルムの巻き終わり端を下層フィルムに接着剤で、または粘着テープ等で全幅にわたり接着して封止することで達成される。ここで、封止すべきフィルム末端とは、精密に最末端である必要はなく、最末端から数十cmから数mの長さでロ

50

ールの内層に入った箇所であってもよい。

【0008】

また、アラミドフィルムの巻き終わり端に水分透過率が $10 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ 以下、好ましくは $5 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ 以下の防湿フィルムを全幅にわたり接着剤で、または粘着テープなどにより接着し、その防湿フィルムをアラミドフィルムに重ねて2回以上、好ましくは5回以上巻き重ねることによっても達成される。勿論巻き重ねた防湿フィルムの巻き終わり部分を全幅にわたり接着することも好ましい実施態様である。ここで防湿フィルムの幅は、アラミドフィルムの幅と実質的に同じであれば足りるが、わずかな幅の大小は実質的に問題を生じないことが多い。

【0009】

防湿フィルムとしては、ポリアクリロニトリル系フィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリふっ化ビニリデンフィルム、パラ系アラミドフィルム等が知られるほか、ポリエチレンまたはポリプロピレンとポリ塩化ビニリデンを共押し出し法やコーティング加工法により複合したもの、セロファンにポリ塩化ビニリデンをコーティングしたもの、ポリエチレンフィルム、ポリエステルフィルム等に金属アルミニウムをラミネートしたもの等があげられる。

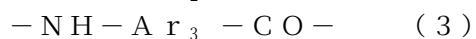
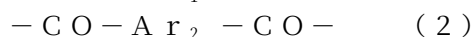
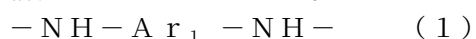
【0010】

防湿フィルムの厚みについては特に制限はないが、あまりにも薄いフィルムでは水分透過度が高くなるほか、取り扱いや輸送時に破損のおそれがあり、またあまりにも厚いものではフィルムの剛性が高くなり、防湿フィルムの密着性を損ねるため、通常 $10 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ 程度の範囲に選ばれることが多い。

フィルム端を封止された本発明のロールを、更に水分透過率が $10 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ 以下、好ましくは $5 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ 以下の防湿フィルムにより包装することは、ロール端面の吸湿を少なくするために実施される。さらにロールを防湿フィルムで包装するに当たり、生石灰等の吸湿剤やシリカゲルのごとき高性能吸収剤を同時に包装することも好ましく行われて良い。

【0011】

本発明のパラ系アラミドとは、次の構成単位からなる群より選択された単位から実質的に構成されるものである。



ここで Ar_1 、 Ar_2 、および Ar_3 は各々少なくとも1個の芳香環を含んだ2価の基であり、(1)と(2)はポリマー中に存在する場合は実質的に等モルである。

【0012】

本発明において、良好な機械的性能及び寸法安定性を確保するために、 Ar_1 、 Ar_2 、および Ar_3 は各々、パラ配向型の基である必要がある。

ここで、パラ配向型とは、芳香環における主鎖の結合方向がパラ位に位置しているか、または2つ以上の芳香環からなる残基において両端の主鎖の結合方向が同軸または平行であることを意味する。このような2価の芳香族基の代表例としては下記の化1で表される基等が挙げられる。

【0013】

【化1】

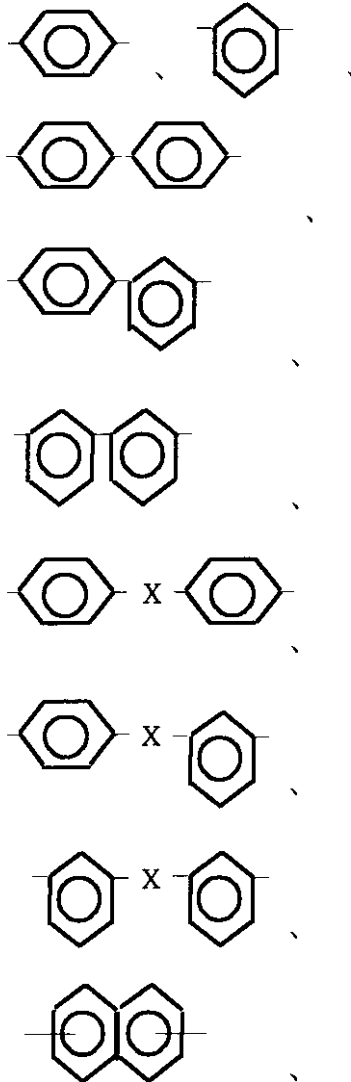
10

20

30

40

化 1



10

20

30

ここで、Xは、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ の中から選ばれる。また、これらの芳香環の水素原子の一部が、ハロゲン基、ニトロ基、スルホン基、アルキル基、アルコキシ基等で置換されていてもよい。

【0014】

Ar_1 、 Ar_2 および Ar_3 はいずれも2種以上であってもよく、また相互に同じであっても異なってもよい。

本発明に用いられるポリマーは、これまでに知られた方法により、各々の単位に対応するジアミン、ジカルボン酸、アミノカルボン酸より製造することができる。具体的には、カルボン酸基をまず酸ハライド、酸イミダゾライド、エステル等に誘導した後にアミノ基と反応させる方法を用いることができ、重合の形式もいわゆる低温溶液重合法、界面重合法、溶融重合法、固相重合法等を用いることができる。

40

本発明に用いる芳香族ポリアミドには、上記した以外の基が約10モル%以下共重合されたり、他のポリマーがブレンドされたりしていてもよい。本発明に用いられる芳香族ポリアミドとして最も代表的なものは、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド(PPTA)である。

【0015】

パラ系アラミドは融点が高く溶融成形できないため、溶媒に溶解して溶液(以下「ドープ」と称する。)を調整し、湿式法、乾式法、または乾湿式法で製膜する。有機溶剤に難溶性のPPTAでは、ポリマーを濃硫酸等の無機の強酸に溶解してドープとし、湿式法にて製膜することが行われ、例えば特開昭62-174118号公報に示されるように一旦液

50

晶状態で押し出し、光学等方化した後に凝固させる方法が好ましく用いられる。一方、例えば、クロル置換PPTA等の有機溶剤可溶な芳香族ポリアミドでは、重合時に副生する塩酸を中和して重合反応混合物をそのままドープとし、湿式法または乾式法、または乾湿式法にて製膜する方法が好ましく用いられる。

【0016】

ドープをフィルム状に成形する方法は、本発明を実施する上で特に限定されるものではなく、ダイから直接凝固浴に押し出す方法、ダイから一旦エンドレスベルト上にキャストするか、エンドレスベルト上にドクターナイフやその他の方法でドープをコーティングした後、ベルト上で溶剤を蒸発させるか、ベルトと共に凝固浴に導いて湿式凝固させる方法がある。

10

この様に製膜されたフィルムは、必要あれば重合時に副生する酸や溶解に用いた酸を中和処理した後、溶剤や無機塩等の溶解助剤を除去するために水または温水、更に必要あれば有機溶剤により洗浄される。

【0017】

洗浄されたフィルムは乾燥されるが、望むならば乾燥に先立って延伸することもできる。即ち、乾燥前の湿潤フィルムを1方向または2方向に1.01～1.4倍程度延伸することにより機械的性質を向上させることができる。

フィルムの乾燥は、通常緊張下、定長下または僅かに延伸しつつ、行うのが好ましい。このような乾燥を行う方法として、例えばテンター乾燥機や金属枠に固定して乾燥することができる。乾燥温度は、通常、100℃～300℃の範囲にとられる。

20

【0018】

乾燥フィルムは、必要あれば300℃以上、500℃以下の熱処理を受けた後、巻芯上に巻き取られてフィルムロールを形成する。ここで熱処理は、緊張下、定長下または弛緩状態で行うことができ、これらの組み合わせで2段階以上で行うこともできる。

フィルムをロール状に巻き取るに当たって、フィルムの幅方向の厚みむらによりロールに太さむらやいわゆるゲージバンドが生じることを軽減するために、フィルムを蛇行させつつ巻き取ることも好ましい実施態様である。

巻き取りに当たって、フィルムの耳を切り取り、ロールの端面を揃えることも行われてよい。

【0019】

30

本発明を実施する上で、フィルムロールの外径、フィルム幅等の寸法については何らの制限はない。また、巻芯の寸法、材質等についても本発明の効果を損ねない限り制限されるものではない。

フィルムロールは汚れなどを防止するためポリエチレンなどの汎用のフィルムや防湿フィルムにより包装されることも行われてよく、また包装に先立って、または包装された後、保護のために緩衝材等を巻き付ける等の方法を付加されることも、本発明の効果を損ねない限り許される。

フィルムロールは持ち運びなどを容易にし、また傷付きを防止する上で、段ボール箱等の収納容器に納められることも好ましい。

【0020】

40

【発明の実施の形態】

以下に実施例、比較例などにより発明の実施態様、効果を示すが、本発明はこれらに限られるものではない。また、例中の百分率等は特に示さない限り重量ベースのものである。

〔特性の測定法〕

本発明の特性値の測定法は次の通りである。

（1）厚みおよび厚み斑の測定法

フィルムの厚み斑は、デジタル電子マイクロメータ（アンリツ株式会社製K351C型）により直径2mmの測定子を用いて、フィルムの幅方向に厚みを測定し、フィルムの平均厚みは測定した全測定値の平均値で、厚み斑は最大値と最小値の差の平均厚みに対する百分率で表す。

50

(2) 強度、伸度、弾性率の測定法

強度、伸度、弾性率は、定速伸長型強伸度測定機を用い、測定長100mm、引っ張り速度50mm/分で測定したものである。

(3) 水分透過率の測定法

A S T M、F-372に準拠し、試料を40℃、90% R Hの環境下に24時間以上放置した後、同じ条件下で測定した。

【0021】

〔実施例および比較例に用いたフィルムロールの製造〕

P P T Aを、予め0.04μmのシリカ粒子をP P T Aに対し0.3%となるように超音波ホモジナイザにより分散させた99.9%濃硫酸に、ポリマー濃度が12%になるよう

10

に溶解し、P P T Aのドーブを調整した。
このP P T Aドーブをダイから10m/分の速度で移動するタンタル製のエンドレスベルト上にキャストした。次いで、ベルト上で加熱と同時に吸湿処理して、ドーブを液晶相から等方相に相転換した後、10℃の40%硫酸中にて凝固させた後、中和、水洗し、縦方向に1.1倍に延伸した後、クリップテンターにより横方向に1.1倍の延伸を施し、定長状態を保ちつつ熱風乾燥し、次いでテンターでフィルムを保持したまま430℃で熱処理した後、300mの周期で幅方向に60mm蛇行させつつ巻取機に送り、フィルムの両端部をスリットして除き、508mm幅として、5000mの長さを1ロールとして巻き取りフィルムロールを製造した。

得られたP P T Aフィルムは4.5μmの平均厚みで、幅方向に約60mmの周期で4.8%の厚みむらがあり、フィルムの物性は長尺方向、幅方向にそれぞれ、強度41、42kg/mm²、伸度14、12%、弾性率1480、1490kg/mm²であった。

20

【0022】

(参考例1)

上記のP P T Aフィルムのロールを巻き取られた直後に、酢酸セルロースをメチルエチルケトンに溶解した溶液を約2cmの幅でロール全幅にわたり塗布し、その上に巻き付けたフィルムの端部を最末端から約30cmの所を下層フィルムに接着し、フィルムの最末端は下層フィルムに中央部のみを粘着テープにより固定した。このロールをポリエチレン製の袋に入れて、袋の入り口をゴムバンドにて簡単に閉じて、20℃、60% R Hの恒温恒湿室に1週間放置した。

30

放置後のロールを取り出してロール外観、フィルムの変形につき観察したところ、ロールの表面は全面にさざ波上のしわが発生していたが、ロール表面のフィルムをはぎ取って行くと約10m除去後は全くしわが観察されなかった。

【0023】

(比較例1)

実施例のフィルム端部の接着を実施しなかったほかは全く同様にして、参考例1を繰り返した。1週間放置後のロールは、表面のさざ波上のしわに加えて約2~3mmの幅の鋭い縦しわが多数発生しており、ロール表面のフィルムをはぎ取って行ったが、数百m以上はぎ取ってもしわは解消しなかった。このしわはフィルムに長さ方向に凸状に続いており、乾燥処理などによっても解消することができなかった。

40

【0024】

(実施例1)

上記のP P T Aフィルムロールを巻き取った直後に、そのフィルム端部に両面粘着テープでポリエステルフィルムにアルミ蒸着した透湿度が1.5g/m²・24hr・atm以下であるものを接着し、P P T Aフィルムの上に更に15回、緩みがないように固く巻き付け、その末端を中央部で一ヶ所粘着テープにて固定した。

このロールを、透湿度が4.0g/m²・24hr・atmであるバリアロンCX、タイプ24L(旭化成工業株式会社製;商標、ポリ塩化ビニリデン系樹脂とポリエチレンの複合フィルム)製の袋に入れた上、入り口をヒートシールした。通常の室内に3ヶ月間放置した後、ロールを取り出し、アルミ蒸着フィルムを除去してロール外観、フィルムの変

50

形を観察したところ、全く異常は見られなかった。

【0025】

(比較例2)

実施例1においてアルミ蒸着フィルムの接着及び重ね巻きを施さず、PPTAフィルムの端部の中央部を一ヶ所にみ粘着テープにて固定した外は実施例1を繰り返した。

同様に2ヶ月放置後の観察を実施したところ、表面が全体に緩みが発生していたほか、多数の縦しわが発生しており、この縦しわはフィルムロールの内層にまで達していた。

【0026】

【発明の効果】

本発明によれば、幅方向に厚みむらのある薄手のパラ系アラミドフィルムであっても、長期保管中にロールには外観、巻き姿の不良発生がなく、フィルムにも縦しわが発生せず、また輸送中の巻きのずれや、しわの発生等がないため、フィルムを加工するに当たってのしわの発生等による工程トラブルが発生せず、また最終製品の特性や品質を低下する問題が発生しないため、高密度記録用磁気テープや、高速度、高画質印刷が要求される熱転写シート等に用いて有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 甲斐 健一

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

審査官 永石 哲也

(56)参考文献 実開昭56-072856 (JP, U)

実開昭56-072857 (JP, U)

特開平07-128808 (JP, A)

実開昭60-013386 (JP, U)

特開平06-278775 (JP, A)

特開昭57-194972 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B65H 19/00-19/30