

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-143893

(P2012-143893A)

(43) 公開日 平成24年8月2日(2012. 8. 2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 9 C 55/12 (2006.01)	B 2 9 C 55/12	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18 (2006.01)	C 0 8 J 5/18 C F D	4 F 2 1 0
B 2 9 K 7/00 (2006.01)	B 2 9 K 7:00	
B 2 9 K 67/00 (2006.01)	B 2 9 K 67:00	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2011-2041 (P2011-2041)	(71) 出願人	000004503
(22) 出願日	平成23年1月7日 (2011.1.7)		ユニチカ株式会社
			兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
		(72) 発明者	木原 澄人
			京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチ
			カ株式会社宇治事業所内
		Fターム(参考)	4F071 AA43 AA46 AA88 AG27 AG33
			BA01 BB06 BB08 BC01 BC10
			BC12 BC13
			4F210 AA24 AG01 AH54 AM25 AM26
			AM30 AR14 QC06 QD03 QD16
			QD17

(54) 【発明の名称】 二軸延伸ポリエステルフィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】二軸延伸ポリエステルフィルムを製造するために使用するテンター内でフィルムを熱処理するに際して、フィルムから揮散したオリゴマーを他ゾーンにおいてフィルムへ付着することを低減させる方法を提供する。

【解決手段】少なくとも1方向に延伸を行うテンターを用いて二軸延伸ポリエステルフィルムを製造する方法において、テンター内の200℃以下のゾーンのオリゴマー濃度を0.2mg/m³以下にする二軸延伸ポリエステルフィルムの製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 方向に延伸を行うテンターを用いて二軸延伸ポリエステルフィルムを製造する方法において、テンター内の 200℃以下のゾーンのオリゴマー濃度を 0.2 mg/m^3 以下にする二軸延伸ポリエステルフィルムの製造方法。

【請求項 2】

テンター内において、200℃よりも高い温度のゾーンと 200℃以下のゾーンの間にエアナイフを導入することを特徴とする請求項 1 記載の二軸延伸ポリエステルフィルムの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二軸延伸ポリエステルフィルム製造方法に関し、特にテンター内で発生するオリゴマーに基づく欠点を低減するための二軸延伸ポリエステルフィルムの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に、二軸延伸ポリエステルフィルムは、未延伸シートを長手方向に延伸し、その一軸延伸フィルムをテンターを用いて幅方向に延伸した後に高温で熱処理することにより製造される。また、テンター内で同時二軸延伸する方法も知られている。テンターは一般に、予熱ゾーン、延伸ゾーン、熱処理ゾーンに内部が区画され、各ゾーンに対して熱風循環経路が設けられ、ゾーン毎に循環熱風の温度がコントロールできるように設計されている。

20

【0003】

テンターを用いたポリエステルフィルム製造方法において、テンター内は高温となるため、フィルムからオリゴマー等の低分子量物（以後、オリゴマーと言う）が揮散する。このオリゴマーがフィルムに付着すると、製品欠点の原因となるので、フィルムへの付着を極力抑える必要がある。

【0004】

そこで、各ゾーンにフィルターを設置することで発生したオリゴマーを含む異物をフィルタリングする方法が提案されている（例えば特許文献 1）。しかし、異物によってフィルターが短期間で目詰まりするため、交換の作業とコストの両面で不利である。

30

【0005】

また、熱処理ゾーンの熱風循環経路に白金触媒を導入することで、オリゴマーを系外に排出することなく燃焼処理する方法が提案されている（例えば、特許文献 2）。しかし、発生するオリゴマーを完全に処理することは難しく、熱処理ゾーン以降でオリゴマーが付着する可能性がある。さらに、白金触媒は、フィルムに含まれる原料樹脂の重合触媒や添加剤などによって不活化してしまい、除去効率が低下する問題がある。そして、不活化するたびに触媒を更新すると生産コスト上がってしまう。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開昭 61-118227 号公報

【特許文献 2】特開平 11-342535 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、二軸延伸ポリエステルフィルムを製造するために使用するテンター内でフィルムを熱処理するに際して、フィルムから揮散したオリゴマーを他ゾーンにおいて

50

フィルムへ付着することを低減させるとともに、生産コストを抑えた二軸延伸ポリエステルフィルムの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、200℃よりも高い温度のゾーンではオリゴマーの発生量が多く、200℃以下のゾーンではオリゴマーがほとんど発生しないことを利用して、テンター全体にオリゴマー対策を施工する必要なく、200℃よりも高い温度のゾーンで発生したオリゴマーを200℃以下のゾーンに流出しないようにして、200℃以下のオリゴマー濃度を 0.2 mg/m^3 以下にすることで、オリゴマーのフィルムへの付着を効率的に軽減できることを突き止め、本発明に到達した。

10

【0009】

すなわち、本発明は、第一に、少なくとも1方向に延伸を行うテンターを用いて二軸延伸ポリエステルフィルムを製造する方法において、テンター内の200℃以下のゾーンのオリゴマー濃度を 0.2 mg/m^3 以下にする二軸延伸ポリエステルフィルムの製造方法であり、第二には、テンター内において、200℃よりも高い温度のゾーンと200℃以下のゾーンの間にエアナイフを導入することを特徴とする前記二軸延伸ポリエステルフィルムの製造方法である。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、効率的に、オリゴマーのフィルムへの付着を低減させることができる。特に、触媒のような短期間で更新する必要がなく、既存のテンターのにおいて部分的な改造だけで済むので工業的に有利である。さらに、エアナイフを導入することによって、他ゾーンへオリゴマーを流出を抑制してオリゴマー濃度の制御を行うと、よりいっそう効果的にオリゴマーのフィルムへの付着を抑制することができる。

20

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムの製造方法は、少なくとも1方向に延伸を行うテンターを用いて二軸延伸ポリエステルフィルムを製造する方法において、200℃以下のゾーンのオリゴマー濃度は、 0.2 mg/m^3 以下とする必要があり、好ましくは 0.1 mg/m^3 以下、より好ましくは 0.05 mg/m^3 以下にする。

30

【0012】

テンター内の200℃よりも高い温度のゾーンにおいて、オリゴマーはガス状態で存在するため、フィルムに付着も問題にならない。しかし、テンター内の200℃以下のゾーンの雰囲気下でオリゴマーガス濃度が 0.2 mg/m^3 以上となると、ガス状態のオリゴマーが凝集固化して、フィルムに付着しやすいことを突き止めた。

オリゴマー濃度の下限は特に制限されないが、 0.05 mg/m^3 以下に低減する必要はない。オリゴマー濃度を 0.05 mg/m^3 以下に低減させても、フィルムへのオリゴマーの影響が小さい。また、 0.05 mg/m^3 以下の薄い濃度を正確に測定することには技術的な困難性をともなうことがある。

【0013】

40

本発明において、200℃以下のゾーンのオリゴマー濃度を所定の範囲にするための手段は特に限定されるものではないが、特に、エアナイフを設置することが好ましい。従来から各ゾーン間にフィルム近傍まで区切るような遮蔽板が取り付け、ゾーン間の区画をしている。遮蔽板の存在により、ゾーン間の温度管理は十分になされている。しかしながら、本発明者の観察により、200℃よりも高い温度のゾーンで発生したオリゴマーは、走行フィルムの随伴流によって200℃以下のゾーンに流出していることがわかった。そこで、エアナイフと呼ばれるエア配管のスリットから高圧エア吹き付ける装置を導入するエアナイフを設置することで、オリゴマーのゾーン間の流出を防止できることを見出した。

すなわち、本発明においては、テンター内の200℃以下のゾーンのオリゴマー濃度を

50

低減するために、テンター内の200℃よりも高い温度のゾーンと200℃以下ゾーンの間にエアナイフを導入することが好ましい。

【0014】

上記エアナイフは、フィルムの上側と下側に1基ずつ設置して1セットとする。1セットのみとすることも可能だが、フィルム長手方向に近接して2セット以上設置することが好ましい。

【0015】

また、上記エアナイフの風向きは、テンター内の200℃よりも高い温度のゾーンに向ける方向に調節する必要がある、例えば、200℃よりも高い温度のゾーンの熱処理ゾーンと熱処理ゾーン後の200℃以下の冷却ゾーンの間に設置する場合は、フィルム流れ方向に逆らう方向になる。角度は厳密に決められていないが、水平に対して30°～60°の範囲に調節する。

【0016】

また、エアナイフの風速は、オリゴマー含有熱風が200℃以下のゾーンに極力流入しない風速であれば特に限定されないが、具体的には、およそ風速5～30m/分の範囲になる。

また、エアナイフの風の給気元は、熱風循環経路から分岐したオリゴマー含有熱風でも良いが、オリゴマー成分を含まない外気を再加熱した熱風を用いる方が好ましい。

【0017】

本発明において、熱処理ゾーンの一部の熱風をテンター外に排出し、系外のオリゴマーを含有しない外気を再加熱してテンター内に戻す給排気機構を併用することができる。その際には、熱処理ゾーンの熱風を排出し、テンター内に戻すオリゴマーを含有しない熱風は、200℃以下のゾーンに戻すのが好ましい。

【0018】

(二軸延伸フィルム)

本発明において、二軸延伸ポリエステルフィルムを構成するポリエステル樹脂としては、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、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、およびこれらの混合物などが挙げられる。

【0019】

前記ポリエステル樹脂からなるフィルムは、優れた成形性、加工性、力学特性、ガスバリア性などの優れた性能を有している。フィルムの厚みは特に限定されないが、5～500μmの範囲が好ましい。

【0020】

本発明の製造方法において、二軸延伸処理を施す前の未延伸フィルムは、公知の方法で得ることができる。例えば上述のポリエステル樹脂を押出機で加熱、熔融してTダイより押出し、冷却ロールなどにより冷却固化させて未延伸フィルムを得るか、もしくは円形ダイより押出して水冷あるいは空冷により固化させて未延伸フィルムを得る。

【0021】

また、延伸処理を行うには、未延伸フィルムを一旦巻き取った後、または未延伸フィルム製造から連続して、同時二軸延伸法または逐次二軸延伸法により延伸する方法が好ましい。フィルムの機械的特性や厚み均一性などの性能面からは、Tダイによるフラット式製膜法とテンター延伸法を組み合わせる方法が好ましい。

【実施例】

【0022】

以下、実施例に基づき本発明をより詳細に説明する。

実施例および比較例における測定方法は次の通りである。

【0023】

(オリゴマー欠点数の評価)

二軸延伸フィルムを光学式異物検査装置(ヒューテック製 MaxEye. next 80)に通して、幅方向に1m、長手方向に10,000mの面積10,000m²の範囲

10

20

30

40

50

を検査した。この検査範囲において検知された面積平均径 $0.2\text{ mm}\phi$ 以上の全ての異物について、顕微ATR法にてATRクリスタルと異物を接触させ赤外スペクトルを測定し、得られた赤外線吸収スペクトルにおいて 1690 cm^{-1} のカルボン酸 $\text{C}=\text{O}$ 起因の吸収と 1720 cm^{-1} のエステル結合 $\text{C}=\text{O}$ 起因の吸収が見られる異物を「オリゴマー欠点」とし、計数した。

【0024】

(オリゴマー濃度測定)

オリゴマーガス濃度測定は、以下の(1)～(5)に示す手順にて行った。

(1) 所定のテンターゾーンの壁に穴を開け、その中にステンレスパイプを通した。そのステンレスパイプの一端を熱風循環系内に入れ、他端はテンター外に設置したガス洗浄瓶(ムエンケ式)に接続した。ガス洗浄瓶には、オリゴマー成分を溶解するためのエチレングリコールで満たした。

(2) 流量計付き吸引ポンプを用いて、ガス洗浄瓶内にテンターゾーン内のオリゴマー含有空気を流入させ、エチレングリコールにオリゴマー成分を溶解した。

(3) 採取ガス量を 10 m^3 捕集後、洗浄瓶内のエチレングリコールを回収し、また、ガス洗浄瓶ならびにステンレスパイプの内壁面についたオリゴマー成分もエチレングリコールにて回収した。

(4) 回収したオリゴマー成分を溶解したエチレングリコールは、HPLC用アセトニトリルでメスアップを行い、孔径 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ のディスクフィルターでろ過し、測定溶液とした。

(5) 測定溶液は、表1の条件に従ってHPLC測定に供した。得られた全てのスペクトルの合計ピークエリアを、ジメチルテレフタレート(DMT)の検量線を用いてDMT濃度に換算し、これをオリゴマー濃度とした。

【0025】

【表1】

HPLC測定条件

装置	Hewlett Packard 社製 HP1100 HPLC system
カラム	Waters BONDASPHERE $5\text{ }\mu\text{m}$ C18 $3.9\times 150\text{ mm}$ (温度) 40°C
検出器	UV 254nm
注入量	$20.0\text{ }\mu\text{L}$
溶離液	HPLC 用アセトニトリル / 超純水 オリゴマーには多くの成分が含まれているため、15/85 ～ 100 / 0 体積比にて濃度勾配を設けた。(流量 1.0 mL/min 、保持時間 90 分)

【0026】

実施例1

極限粘度 0.69 dl/g のポリエチレンテレフタレートを押出機にて溶融したのち、Tダイより押し出し、表面温度を 20°C に温調した冷却ドラム上に静電印加法で密着させて急冷して厚さ $500\text{ }\mu\text{m}$ の未延伸フィルムを得た。

続いて 90°C に温調した予熱ロール群で予熱した後、 90°C に温調した延伸ロール間で周速を変化させて4.0倍に縦延伸し、厚さ $125\text{ }\mu\text{m}$ の縦延伸フィルムを得た。

続いて縦延伸フィルムをテンター式延伸機に導き、予熱温度 90°C 、延伸温度 120°C で5倍に横延伸し、続いて 245°C で熱処理を行い、 200°C で横方向に3%の弛緩処理を行った。

テンターから出たフィルムは、フィルム速度 150 m/min で巻き取った。こうして厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。

テンター内において、エアーナイフは、熱処理ゾーン(温度 245°C)と熱処理ゾーン後の 200°C 以下となるゾーンの区画の間に1基設置した。オリゴマーガス濃度を熱処理

ゾーン後の 200℃以下になるゾーンで測定した。

得られた二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムについて、オリゴマー欠点数を測定した。

【0027】

実施例 2

実施例 1 記載の熱処理ゾーンにおいて給排気を積極的に実施したことを除いて、実施例 1 と同様に二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムを得た。その際、実施例 1 同様にオリゴマーガス濃度を熱処理ゾーン後の 200℃以下になるゾーンで測定した。

【0028】

比較例 1

実施例 1 において、エアナイフを取外したことを除いて、実施例 1 と同様に二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムを得た。その際、実施例 1 同様にオリゴマーガス濃度を熱処理ゾーン後の 200℃以下になるゾーンで測定した。

【0029】

比較例 2

実施例 1 記載のエアナイフを取外して、かつ、熱処理ゾーンにおいて給排気を積極的に実施したことを除いて、実施例 1 と同様に二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムを得た。その際、実施例 1 同様にオリゴマーガス濃度を熱処理ゾーン後の 200℃以下になるゾーンで測定した。

【0030】

実施例 1、2 および比較例 1、2 におけるオリゴマー濃度とオリゴマー欠点数を表 2 に示した。

【0031】

【表 2】

	フィルム冷却ゾーンの オリゴマー濃度 (mg/m ³)	二軸延伸フィルムの オリゴマー欠点数 (/10,000m ²)
実施例 1	0.16	5
実施例 2	0.06	2
比較例 1	2.74	36
比較例 2	1.01	17

10

20

30