

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4651911号

(P4651911)

(45) 発行日 平成23年3月16日(2011.3.16)

(24) 登録日 平成22年12月24日(2010.12.24)

(51) Int.Cl. F 1
B 3 2 B 27/36 (2006.01)
B 3 2 B 27/18 (2006.01)

B 3 2 B 27/36
 B 3 2 B 27/18 Z

請求項の数 8 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2002-585197 (P2002-585197)	(73) 特許権者	300038826
(86) (22) 出願日	平成14年4月25日(2002.4.25)		デュポン テイジン フィルムズ ユー.
(65) 公表番号	特表2004-525005 (P2004-525005A)		エス. リミテッド パートナーシップ
(43) 公表日	平成16年8月19日(2004.8.19)		アメリカ合衆国 バージニア州 2383
(86) 国際出願番号	PCT/GB2002/001910		6 チェスター 3600 ディスカバリ
(87) 国際公開番号	W02002/087873		ー ドライブ
(87) 国際公開日	平成14年11月7日(2002.11.7)	(74) 代理人	100077481
審査請求日	平成17年4月12日(2005.4.12)		弁理士 谷 義一
(31) 優先権主張番号	0110799.4	(74) 代理人	100088915
(32) 優先日	平成13年5月2日(2001.5.2)		弁理士 阿部 和夫
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(72) 発明者	ダンカン ヘンリー マッカーロン
			イギリス ティーエス9 5エヌエックス
			ノース ヨークシャー ストックスレイ
			ローズヒル ウェイ 6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層重合体フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A S T M D 1 0 0 4 - 9 4 A により、歪に対する応力のグラフプロットにおける曲線下の面積として測定される、フィルムの少なくとも1つの次元において少なくとも0.3 kg/mm²の引裂き強度を有し、かつ、少なくとも2層の配向させた非充填ポリエステル層と少なくとも2層の配向させた充填層とを含む不透明多層フィルムであって、前記非充填ポリエステル層は不透明化剤を含まず、前記充填層は、重合体材料と充填層の重合体の重さを基準に5から30質量%の範囲の量の不透明化剤とを含み、充填層と非充填層とが交互になっており、およびフィルムの透過光学濃度は少なくとも0.25であることを特徴とする不透明多層フィルム。

【請求項2】

前記非充填ポリエステル層の重合体材料が、5から30質量%の範囲の量の不透明化剤を含む層の重合体材料と同一であることを特徴とする請求項1に記載のフィルム。

【請求項3】

前記充填層が、充填層の重合体材料の10から30質量%の範囲内の不透明化剤を含むことを特徴とする請求項1または2に記載のフィルム。

【請求項4】

少なくとも0.5の透過光学濃度を有することを特徴とする請求項1から3のいずれか

一項に記載のフィルム。

【請求項5】

A S T M D 1 0 0 4－9 4 Aにより、歪に対する応力のグラフプロットにおける曲線下の面積として測定される、フィルムの少なくとも1つの次元において少なくとも0.3 k g / m m²の引裂き強度を有する不透明多層フィルムの製造方法であって、複数の重合体材料層を提供するステップであり、前記複数の層が少なくとも2層の配向させた充填重合体材料の層と、少なくとも2層の配向させた非充填ポリエステル材料の層とを含むステップと、前記複数の層の複合フィルムを形成するステップとを含み、前記充填重合体材料の層は、充填層の重合体の重さを基準に5から30質量%の範囲の量の不透明化剤を中に含有し、前記非充填ポリエステル材料の層は不透明化剤を含まず、充填層と非充填層とが交互になっており、およびフィルムの透過光学濃度は少なくとも0.25であることを特徴とする不透明多層フィルムの製造方法。

10

【請求項6】

不透明多層フィルムにおける改良される引裂き抵抗をもたらすための不透明多層フィルム構造の使用であって、前記構造は、少なくとも2層の配向させた非充填層と、少なくとも2層の配向させた充填層とを含み、前記フィルムがA S T M D 1 0 0 4－9 4 Aにより、歪に対する応力のグラフプロットにおける曲線下の面積として測定される、フィルムの少なくとも1つの次元において少なくとも0.3 k g / m m²の引裂き強度を有するように、前記充填層が重合体材料と、充填層の重合体の重さを基準に5～30質量%の範囲の量の不透明化剤とを含み、前記非充填層は、不透明化剤を含まない重合体材料の層であり、およびフィルムの透過光学濃度は少なくとも0.25であることを特徴とする不透明多層フィルム構造の使用。

20

【請求項7】

少なくとも2層の配向させた充填層を含む不透明多層フィルムの引裂き抵抗を改良する方法であって、前記フィルムがA S T M D 1 0 0 4－9 4 Aにより、歪に対する応力のグラフプロットにおける曲線下の面積として測定される、フィルムの少なくとも1つの次元において少なくとも0.3 k g / m m²の引裂き強度を有するように、当該方法が少なくとも2層の配向させた非充填層を組み込むステップを含み、前記充填層は、重合体材料と、充填層の重合体の重さを基準に5～30質量%の範囲の量の不透明化剤とを含み、前記非充填層はフィルム中に不透明化剤を含まない重合体材料の層であり、およびフィルムの透過光学濃度は少なくとも0.25であることを特徴とする不透明多層フィルムの引裂き抵抗を改良する方法。

30

【請求項8】

少なくとも2層の配向させた充填層を含む不透明多層フィルムの引裂き抵抗を改良するための、2層以上の配向させた非充填重合体材料の層の使用であって、前記フィルムがA S T M D 1 0 0 4－9 4 Aにより、歪に対する応力のグラフプロットにおける曲線下の面積として測定される、フィルムの少なくとも1つの次元において少なくとも0.3 k g / m m²の引裂き強度を有するように、前記充填層が重合体材料と充填層の重合体の重さを基準に5～30質量%の範囲の量の不透明化剤とを含み、前記非充填重合体材料の層は不透明化剤を含まず、およびフィルムの透過光学濃度は少なくとも0.25であることを特徴とする使用。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、不透明な多層重合体フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

不透明な重合体フィルムは、当該技術分野において周知であり、一般的に、紙の代替品（グラフィックアート用、展示物用、ラベル用、カード（例えば、身分証明書、スマートカード、およびクレジットカードを含む）用、およびイメージング用のフィルム）としての使用、印刷版媒体としての使用、包装における使用、およびコイルコーティングにおける使用を含む広範囲の様々な使用を有する。不透明フィルムは、一般的に、充填剤および顔料、特に白色顔料をフィルム形成性重合体中に組み込むことによって調製される。

10

【0003】

重合体フィルムの製造コストは、添加剤の量および価格、添加剤をフィルムに組み込む技術の複雑さ、および製造方法の効率を含むいくつかの要因によって影響される。不透明フィルムの製造コストは、追加成分のコストのために非充填フィルムの製造コストより当然高くなる。そのため、組み込む充填剤の量が多いほどフィルムの不透明度は比例して増加するけれども、慣用の製造方法においては、コストと不透明度との間の妥協点または均衡状態に到達するのが普通である。

【0004】

コストが増加することの他に、充填剤を組み込むことに対してはさらなる不利がある。充填剤を組み込むことは、フィルムの光透過性を調節するには便利な方法であるが、フィルムの機械的性質に有害な影響があり得る。特に、充填剤の組み込みは、フィルムの引裂き抵抗特性に悪影響を及ぼすことがあり得る。引裂き抵抗が高いことは、経済性、効率、および生産性を改善するために、製造工程において有利である。引裂き抵抗が高いことは、フィルムの一般的な取り扱いおよびフィルムの最終用途においてもまた有利である。

20

【0005】

慣用の製造方法において、充填剤の使用によって引き起こされる機械的特性に対する悪影響を補うために、より大きいフィルム厚が使用されている。充填剤がほとんどないまたは全くない透明フィルムに関して、十分な充填剤を組み込んで必要な不透明度を達成するためには、より大きいフィルム厚がまた必要とされる。フィルムが厚いほど多量のフィルム形成性重合体の使用が必要となり、それがさらに製造コストを高める。それゆえ、必要な不透明度を保持し優れた引裂き抵抗を示す厚さのより薄いフィルムが、価格に敏感な市場にとって経済的に望ましいだろう。

30

【0006】

引裂き抵抗性フィルムは、当該技術分野において知られる。ガラス部材飛散防止用の積層品として有用な、剛性の重合体材料と延性の重合体材料とが互い違いになっている層を含む、引裂き抵抗性多層フィルムが開示されている（特許文献1参照）。また、テレフタル酸ベースのポリエステルおよびナフタレンジカルボン酸ベースのポリエステルが交互になっている複数の層を含む多層ポリエステルフィルムが開示されている（特許文献2参照）。このフィルムは、増強された引張強さを有しており、特に、磁気媒体基板に有用であると述べられる。

40

【0007】

多層フィルムの調製は、様々な方法で達成することができる。2つ以上の熱可塑性材料の流れを用意するステップと、その2つ以上の流れを複数のほぼ平行な層を有する単一の流れに配列するステップと、その流れを分離し、かつ、再度組み合わせることによって層数の増加をもたらすように機械的に操作するステップと、続いてその流れを薄いシートまたはフィルムに成形するステップとを含む多層フィルムの調製方法が開示されている（特許文献3参照）。その層は、可視光透過性である樹脂材料から構成されており、その多層フィルム構造は、虹色のある外観を有する。また、透明な熱可塑性樹脂材料のほぼ平行な複数の層を含む多層の共押出し光反射性フィルムが開示されている（特許文献4参照）。

【0008】

50

流動塊に界面を発生させることによって多層フィルムを製造する方法および装置が開示されている（特許文献5参照）。この方法は、第1の複合流を少なくとも2つの分岐流に分割するステップと、その分岐流の位置を変えるステップと、1つの軸に沿って対称的に拡張するステップと、別の軸に沿って対称的に収縮させるステップと、分岐流を、第1の複合流より多数の別個の重合体材料の層を含む第2の複合流に再度組み合わせるステップとを含み、ここで前記拡張および収縮のステップは、個々の分岐流かまたは第2の複合流のいずれかで行われる。

【0009】

2. 0より大きい光学濃度を有する不透明な、好ましくは黒色の芯層およびその両面に白色の外層を有する写真用シートまたはその他のイメージング用途としての使用向けのポリエステルフィルムが開示されている（特許文献6参照）。

10

【0010】

5 質量%より多い顔料を含有する少なくとも1つのポリエステル層と、実質的に顔料を含まない少なくとも1つのポリエステル層とを有しており、ここで顔料のない層（単数または複数）対着色層（単数または複数）のそれぞれの厚さの比が少なくとも1である不透明な多層フィルムが開示されている（特許文献7参照）。このフィルムは、全体的な顔料含有量を最小にし、同時に、高い不透明度および優れた機械特性（3%伸び、5%伸びおよび破断点伸びにおけるモジュラス、引張強度、引張力）を提供すると述べられる。

【0011】

【特許文献1】欧州特許第0592284号明細書

20

【特許文献2】米国特許第5,759,467号明細書

【特許文献3】米国特許第3,647,612号明細書

【特許文献4】欧州特許第0426636号明細書

【特許文献5】欧州特許第0492894号明細書

【特許文献6】国際公開第98/06587号パンフレット

【特許文献7】欧州特許出願公開第0933199号明細書

【特許文献8】欧州特許出願公開第0592284号明細書

【特許文献9】米国特許第3,565,985号明細書

【特許文献10】米国特許第3,051,453号明細書

【特許文献11】米国特許第3,741,253号明細書

30

【特許文献12】米国特許第4,684,679号明細書

【特許文献13】米国特許第4,812,498号明細書

【特許文献14】米国特許第4,681,905号明細書

【特許文献15】米国特許第4,446,262号明細書

【特許文献16】米国特許第5,251,064号明細書

【特許文献17】米国特許第5,264,539号明細書

【特許文献18】米国特許第3,244,708号明細書

【特許文献19】米国特許第3,843,371号明細書

【特許文献20】米国特許第4,619,956号明細書

【特許文献21】米国特許第5,288,778号明細書

40

【特許文献22】国際公開第94/05645号パンフレット

【特許文献23】欧州特許出願公開第0006686号明細書

【特許文献24】欧州特許出願公開第0031202号明細書

【特許文献25】欧州特許出願公開第0031203号明細書

【特許文献26】欧州特許出願公開第0076582号明細書

【特許文献27】欧州特許出願公開第0408197号明細書

【特許文献28】米国特許第5,925,428号明細書

【特許文献29】米国特許第5,882,798号明細書

【特許文献30】欧州特許出願公開第0429179号明細書

【非特許文献1】Nazarenko et al, SPE Inc., Tech. Papers Vol 42, p1587, 1996

50

【非特許文献2】Handbook of Fillers for Plastics, H S Katz, J V Milewski. Van Nostrand Publishers, New York (1987)

【非特許文献3】Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Third Edition, John Wiley & Sons, Volume 23, Pages 615 to 627

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の一般的な目的は、フィルムの製造効率とフィルムの所望の特性とのバランスに影響を与えて改良することである。それゆえ、本発明の1つの目的は、所望の特性を維持または改良すると同時に、フィルムの製造コストを低減することである。本発明のさらなる目的は、製造コストを増大させずにフィルムの性能を高めることである。特に、製造することが経済的であり、改良される引裂き抵抗を有する不透明フィルムを提供することが本発明の目的である。本発明のさらなる目的は、必要な不透明度を保持し、そしてまた、引裂き抵抗を保持または改良すると同時に、不透明フィルムの厚さを低減することである。本発明のさらなる目的は、所与の厚さに対して増大する不透明度を有しており、同時に、引裂き抵抗を保持または改良し、それによって製造の効率を保持または改良するフィルムを提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明によれば、不透明化剤を実質的に含まない少なくとも2層の重合体材料の非充填層と、少なくとも2層の重合体材料の充填層とを含む多層基板または構造の使用であって、前記充填層は、不透明高充填重合体フィルムの引裂き抵抗の改良をもたらすために少なくとも5質量%の不透明化剤を含むことを特徴とする使用が提供される。

20

【0014】

本発明のさらなる態様によれば、不透明化剤を実質的に含まない少なくとも2層のポリエステル材料の非充填層と、少なくとも2層の重合体材料の充填層とを含む不透明な多層フィルムであって、前記充填層は、少なくとも5質量%の不透明化剤を含むことを特徴とする不透明な多層フィルムが提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

簡潔のために、「非充填層」の用語は、本明細書では実質的に不透明化剤（または充填剤）を含まない重合体材料層のことを指し、「充填層」の用語は、本明細書では少なくとも5質量%の不透明化剤を含む重合体材料層のことを指す。

30

【0016】

本明細書で使用する場合、充填剤の質量%が示す意味は、別に特記しない限り、フィルムの全重量または所与の層の全重量（すなわち、フィルムまたは層を形成する重合体材料と充填剤とを加えた重量）に対する充填剤の重量を指す。

【0017】

所与の不透明度に対して、本明細書に記載される多層フィルムは、多層構造を持たないフィルムと比較して、全体としてフィルム中の充填剤の量を減少させることが可能となる。それゆえ、所与の不透明度に対して、本明細書に記載される多層フィルムは、充填される単層フィルムと比較して充填剤の量を減少させることが可能となる。一般に、充填剤が異なると、所与の充填剤濃度に対して異なる度合いの不透明度を引き起こす。

40

【0018】

本明細書に記載されるフィルムは、優れた不透明度および予想外に改良される引裂き抵抗を示す。該フィルムは、慣用の不透明フィルムの不透明度を保持しつつ、より少ない充填剤の使用を可能にし、かつ生産することがより経済的である。引裂き抵抗における予想外の利点は、

(i) 所与の不透明度および引裂き抵抗に対して、より薄いフィルムを生産することができること、または、

50

(i i) 所与の不透明度およびフィルム厚さに対して、改良される引裂き抵抗を有するフィルムを、高い製造効率で生産することができること、または、

(i i i) 所与の厚さおよび引裂き抵抗に対して、フィルムの不透明度を増大させること、すなわち、フィルムの引裂き抵抗の低下または製造効率への悪影響なしに、フィルム中の充填剤量、したがって不透明度を増大させることができることを意味する。

【 0 0 1 9 】

1つの実施形態において、多層フィルムは、全体としてのフィルム中に、不透明度が同等の単層フィルム中の充填剤量の、好ましくは約90%未満、好ましくは約80%未満、好ましくは約70%未満、および好ましくは約60%未満の充填剤量を含む。上記のように、このようなフィルムは、引裂き抵抗および製造効率に悪影響を及ぼすことなく、所与の不透明度に対してフィルム厚さを減少させることが可能である。この実施形態において、多層フィルム中の充填剤の総量は、フィルムの重量で、好ましくは約18%未満、好ましくは約16%未満、好ましくは約12%未満、好ましくは約8%未満、および好ましくは約4%未満である。上記のように、充填剤が異なると、異なる度合いの不透明度を提供する。この実施形態において、充填剤が硫酸バリウムである場合、フィルム中の充填剤の総量は、フィルムの重量で約18%未満、好ましくは約16%未満、および好ましくは12%未満である。例えば、充填剤が、二酸化チタンまたはポリプロピレンである場合は、充填剤の総量は、約16%未満、好ましくは12%未満、好ましくは8%未満、および好ましくは4%未満である。

【 0 0 2 0 】

別の実施形態において、多層フィルムは、全体としてのフィルム中に、引裂き抵抗が同等の単層フィルム中の充填剤量の、少なくとも110%、好ましくは少なくとも120%、好ましくは少なくとも130%、および好ましくは少なくとも140%の充填剤量を含む。上記のように、このようなフィルムは、引裂き抵抗および製造効率に悪影響を及ぼすことなく、所与のフィルム厚さに対して不透明度を増大させることが可能である。この実施形態において、多層フィルム中の充填剤の総量は、フィルムの重量で約15%より多く、好ましくは約20%より多く、好ましくは約22%より多く、および好ましくは約25%より多くすることができる。例えば、硫酸バリウムの充填剤について、フィルム中の充填剤の総量は、22%より多くすることができ、好ましくは25%以上にすることができる。

【 0 0 2 1 】

不透明化剤は、充填層中に、充填層の重合体材料の重量で、少なくとも5%、好ましくは少なくとも10%、およびより好ましくは少なくとも15%のレベルで存在する。好ましくは、充填層中の不透明化剤の量は、充填層の重合体材料の重量で30%以下、好ましくは25%以下である。

【 0 0 2 2 】

本明細書に記載されるフィルムの引裂き特性は、2つのパラメータ、すなわち、「最大荷重」および「引裂き強度」を使用して特徴付けられる。

【 0 0 2 3 】

最大荷重は、フィルムの引裂きを開始するために必要な力の測定値、すなわち、引裂きの開始における荷重であり、ASTM D1004-94A (Graves引裂き試験(Graves Tear Test))により測定される。このパラメータは、ASTM D1004-94Aにおいて初期引裂き抵抗と呼ばれ、ニュートンまたはキログラム重で表される。最大荷重(Graves引裂き試験において初期引裂き抵抗と呼ばれる)は、一般に、フィルム厚の増加と共に増大する。そのため、公平な比較のためには、同様の厚さを有するフィルムを試験するか、または、検討中のフィルムタイプについて、厚さと最大荷重との間の定量的関係を最初に測定するかのいずれかが重要である。本研究において、最大荷重が厚さに厳密に比例して変化し、かつ、厚さが50から125 μm の範囲にある充填ポリエステルフィルムを比較するのにGraves引裂き試験を確実に使用することができることを

示すデータが収集された。従って、本明細書においては、 $80\text{ }\mu\text{m}$ の基準厚に標準化した後の、最大荷重の測定値を報告する。フィルムは、 $80\text{ }\mu\text{m}$ のフィルム厚において、少なくとも 3.0 kgf (29.42 N)、好ましくは少なくとも 3.5 kgf (34.32 N)、そしてより好ましくは少なくとも 4.0 kgf (39.23 N)の最大荷重を示すのが好ましい。

【0024】

引裂き強度は、特許文献8に記載されるように、フィルムのGraves面積(Graves Area)として測定される。Graves面積は、Graves引裂き試験(ASTM D1004-94A)にかけられる(すなわち、Graves引裂き試験用に特別に形作られるフィルムサンプルが、一定速度で離れて移動する向かい合うジョーの間に固定されて引裂き応力を小面積に集中させるという試験中の)フィルムの歪に対する応力のグラフプロットにおける曲線下の面積を数学的に積分することによって得られる。応力は、記録される荷重を試験サンプルのノッチ形状に向き合うフィルムの初期断面積で除算したものとして定義される。歪は、試験中に生じるジョー間の距離の変化(Δl)対ジョーの初期の離間距離(l)の比として定義される。すなわち、歪は、 $\Delta l/l$ である。

10

【0025】

したがって、引裂き強度は、フィルムを破壊させるのに必要な全エネルギーの測定値、すなわち、破壊前にエネルギーを吸収するフィルムの能力とみなすことができる。相対的に大きい引裂き強度値を有するフィルムは、相対的に小さい引裂き強度値を有するフィルムと比較して、破壊を引き起こすためにより多くの総エネルギー量を必要とすることは理解できよう。引裂き強度は、試験がフィルムの縦方向で行われるかまたは横方向で行われるかによって変化することがある。

20

【0026】

本明細書に記載される多層フィルムは、少なくとも 0.3 kg/mm^2 、好ましくは少なくとも 0.6 kg/mm^2 、そしてより好ましくは少なくとも 0.9 kg/mm^2 に等しいフィルム的一方または両方の次元における引裂き強度を示すことが好ましい。

【0027】

不透明多層フィルムは、少なくとも5層、好ましくは少なくとも6層、および好ましくは7層以上を含むことが好ましい。フィルム中の層の総数は、一般に、所望のフィルム厚および製造のしやすさによって制限される。一般的には、フィルムは、100層未満である。1つの実施形態において、フィルムは、50層未満である。層の数は、フィルムの目標とする厚さおよび目標とする不透明度によって調節することができる。所与のフィルム厚に関して、層の数は、例えば、各層の厚さおよび充填剤の粒径に依存する。例えば、平均粒径が直径で $1\text{ }\mu\text{m}$ の充填剤および厚さが $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の各層を含む $20\text{ }\mu\text{m}$ の厚さのフィルムでは、層の数は、約40を超えることはないはずである。

30

【0028】

好ましくは、フィルムは、交互になっている充填層と非充填層とを含んでいる。すなわち、2つの非充填層の間に充填層が配置され、2つの充填層の間に非充填層が配置される。

【0029】

好ましい実施形態において、フィルムの最も外側の2つの層は同じタイプの層であって、好ましくは充填層である。外側の層が同じタイプである場合、フィルム全体にわたって各非充填層が充填層に隣接するように、フィルム中には奇数の層が存在することが好ましい。

40

【0030】

フィルムは、例えば、多層構造 $(BA)_n$ 、 $(BA)_nB$ または $(AB)_nA$ を有することができ、ここで、Aは非充填層を表し、Bは充填層を表し、かつ、 n は少なくとも2、好ましくは少なくとも3、好ましくは少なくとも4の整数である。好ましくは、フィルムは、構造 $(BA)_nB$ を有しており、好ましくは、 n は少なくとも3、好ましくは少なくとも4である。

50

【0031】

各層の厚さおよびフィルム全体の厚さは、本発明の範疇内の広い範囲にわたって変化させることができる。実際のフィルムの厚さは、所望の取り扱い特性によってのみ制限される。実際の有用な下限は、フィルムが薄過ぎて容易に取り扱えないか、またはもはや十分な引裂き抵抗がないところであり、一方、有用な上限は、フィルムが過剰に硬くなり、加工が困難になり過ぎるところである。

【0032】

本明細書に記載される多層フィルムの全体の厚さは、約5 μm から約350 μm 、好ましくは約5 μm から約200 μm の範囲であることが好ましい。1つの実施形態において、フィルムの厚さは、好ましくは約5 μm から約100 μm 、より好ましくは約5 μm から約50 μm 、より好ましくは約5 μm から約20 μm 、そして特には約12 μm から約20 μm である。別の実施形態において、フィルムの厚さは、約50 μm から約125 μm の範囲内である。個々の層の厚さもまた、広い範囲にわたって変化させることができるが、一定または減少するフィルムの厚さにおいて、層の数が増えると各層の厚さは減少することが理解される。各充填層は、一般的には、少なくとも約0.1 μm 、1つの実施形態では少なくとも約0.5 μm の平均厚を有する。各層の厚さは同であってもよいが、充填層が非充填層より厚い、すなわち、充填層の厚さ対非充填層の厚さの比が1:1より大きいことが好ましい。充填層の厚さと非充填層の厚さの比は、約99:1から約0.05:1、好ましくは約50:1から約0.05:1の範囲が適当であり、好ましくは、約10:1から約1:1である。

【0033】

2つのタイプの層、すなわち、非充填層と充填層のそれぞれは、他のタイプの層の引張り弾性率の $\pm 25\%$ 、好ましくは $\pm 15\%$ 、より好ましくは $\pm 5\%$ 内である引張弾性率を有する。1つの実施形態において、2つのタイプの層は、実質的に同じ引張弾性率を有する。各層の重合体材料は、1380 MPaより大きい、好ましくは2000 MPaより大きい、好ましくは2070 MPaより大きい、好ましくは2760 MPaより大きい、および好ましくは3000 MPaより大きい引張弾性率を有することが好ましい。

【0034】

多層フィルムのそれぞれの層は、フィルム形成性材料、特に、1つまたは複数のジカルボン酸またはその低級アルキル（炭素原子6個まで）ジエステル（例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,5-, 2,6-または2,7-ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸または1,2-ビス-p-カルボキシフェノキシエタン（任意選択的にピバル酸のようなモノカルボン酸を含む））を、1つまたは複数のグリコール（特に脂肪族グリコールまたは脂環式グリコール、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、および1,4-シクロヘキサジメタノール）と縮合することによって得ることができる合成線状ポリエステルのようなポリエステルから形成することができる。脂肪族グリコールが好ましい。ポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレンナフタレートが、好ましいポリエステルである。ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

【0035】

本発明の好ましい実施形態において、多層フィルムの各タイプの層は、同じ材料、好ましくは同じポリエステルを含む。様々な層を構成する材料は、融点の低い材料を劣化させることを避けるために同じ温度で加工可能であり、かつ、類似した溶融粘度を有することが好ましい。したがって、滞留時間および加工温度は、各層の材料の特性によって調整されなければならないであろう。また、層は、結晶性および／または半結晶質のポリエステル材料を含むことが好ましい。

【0036】

多層フィルムの形成は、当該技術分野において知られる技術によって実施することができる。しかしながら、好都合なことに、複合フィルムの形成は、それぞれのフィルム形成

層が多重オリフィスダイの独立したオリフィスを通して、その後まだ溶融状態の層を一体にする同時共押出しによるか、または、好ましくは、それぞれのフィルム形成層の材料の溶融流がダイのマニホールドに導かれるチャンネル内で最初に一体にされ、その後、混合することなく層流の条件下で、ダイのオリフィスから一緒に押出される単一チャンネルの共押し出しによるか、のいずれかの共押し出しによって実施される。

【0037】

このような技術の1つが、Schrenkらの特許文献9に開示されている。多層フィルムの製造において、個々の層が層流条件下で合流し、完全な多層フィルムを提供するマルチマニホールドダイまたはフィードブロック法のいずれかによる溶融共押し出しを使用することができる。より詳細には、流動可能な状態における各層の材料の別個の流れは、それぞれに、予め決められる数のより小さな副流に分けられる。次いでこれらのより小さい流れは、予め決められる層のパターンにおいて組み合わせられ、流動可能な状態におけるこれらの材料の層配列を形成する。それぞれの層は、配列の中で隣接する層と密に接触する。この配列は、一般に、高く積重ねた層を含んでおり、これは次いで圧縮されてその高さは減少する。マルチマニホールドダイ法では、積重ねの圧縮の間、フィルム幅は一定のままであり、一方、フィードブロック法では、その幅は広げられる。いずれの場合も、比較的薄くて幅広のフィルムが得られる。また、層多重化装置(layer multipliers)を使用することもでき、これは、得られるフィルムを複数の個々のサブフィルムに分け、続いてそれらサブフィルムを次々に積み重ねて最終的なフィルムの層数を増加させるものである。

【0038】

1つの実施形態において、多層フィルムの調製は、特許文献10(Re. 28, 072として再発行)に記載され、図1に示される方法に従って実施される。該特許は、2つの重合体からの3つの別個の層(BAB)を含む共押し出される溶融物の流れを分けて、引き続き5つの別個の層(BABAB)の積重ねとして再度組み合わせる方法を報告する。この方法は、より高次の層構造を含む単一の溶融物の流れをもたらすために繰り返すことができ、これは次にフィルムのような成形品へと押出すことができる。さらに、最近の報告は、7程度の数の層多重化装置を共押し出しの溶融工程に直列に組み込んだ後、対称的な多層構造を製造できることを確認している(非特許文献1参照)。

【0039】

下記実施例で記載されるフィルムは、特許文献10に記載される方法に従って調製された。3層(BAB)を含む共押し出し溶融物を、2つまたは3つの層多重化装置のいずれかに通して加工した。次に、得られる多層の溶融物を、スロットダイを通じて誘導し、薄いフィルムになるようにキャストしてクエンチした。

【0040】

さらなる実施形態においては、多層フィルムの調製は、図2および以下に記載するように、共押し出される重合体材料の別個の層を含む複合流についての層多重化装置を使用して実施することができる。図2中、z軸は第1の複合流の流れの方向であり、x軸は層界面の横方向の次元に沿って第1の複合流の横断方向に伸び、そしてy軸は第1の複合流の層の厚さ方向における層界面から垂直に伸びる。

【0041】

- (1) 共押し出される重合体材料の別個の層を含む第1の複合流を、層間の界面がx-zの面となるようにx方向に拡張し、
- (2) その第1の複合流を、x軸に沿って複数の分岐流に分割し、
- (3) その分岐流は、それらがz軸に沿って流れるにつれて、それらがy軸に沿って積み重ねられるように再配向させ、
- (4) その分岐流を、再度組み合わせて第2の複合流を形成し、
- (5) その第2の複合流を、y軸に沿って収縮させる。

【0042】

異なる重合体が共押し出しのブロック内で組み合わせられた後に、層多重化装置が配置される。その溶融物は、層多重化装置を離れた後、ダイを通過し、その後、所望の結晶化度を

有するフィルムに製造される。該方法は、第1の複合流を提供するために、必要に応じて押出機を何台も使用して実行することができる。第1の複合流は、直列または並列に配置される2つ以上の層多重化装置を使用して層の多重化を受けさせることもできる。

【0043】

多層フィルムの組み合わせにおいて、ラミネーション、コーティングまたは押出しコーティングのような他の製造技術を使用することができる。例えば、ラミネーションにおいて、光学特性の必要な差異を有する複数の予め形成された層を、温度および／または圧力の下（例えば、加熱ラミネートローラーまたは加熱プレスを使用して）1つにまとめて、隣接する層を互いに接着させる。また、1つまたは複数の予め形成された層の上に、1つまたは複数の層を連続してキャストすることによってフィルムを製造することもできる。押出しコーティングは、多層フィルムの選択される層を前処理することが望ましい場合または材料が容易に共押出しできない場合に、上記の溶融共押出しよりも好適であり得る。押出しコーティングにおいて、第1の層は、キャストウェブ(cast web)、1軸配向フィルムまたは2軸配向フィルムのいずれかの上に押出され、後続の層は、先に提供される層の上に順次コートされる。特許文献11にこの方法の具体例がある。

10

【0044】

多層フィルムの製造において、上記方法の技術の任意の組合せを採用することができる。例えば、3つ以上の押出機の使用および2つ以上の共押出しフィルムのラミネーションを使用することができる。

【0045】

多層フィルム中のそれぞれのタイプの層を、1軸に配向させてもよいが、機械的および物理的特性の満足のいく組合せを達成するために、フィルム面に互いに垂直な2つの方向に引っ張ることによって2軸に配向させるのが好ましい。配向は、配向フィルムを製造するための当該技術分野において知られる任意の方法、例えば、チューブラ法またはフラットフィルム法により実施することができる。

20

【0046】

チューブラ法において、熱可塑性ポリエステルのチューブを押出し、続いてそれをクエンチし、再加熱した後、内側からのガス圧によって膨らませて横方向の配向を誘起させ、かつ、縦方向の配向を誘起させる速度で引くことによって同時2軸配向を実施することができる。

30

【0047】

好ましいフラットフィルム法において、層を形成する重合体をスロットダイに通して押出し、重合体がアモルファス状態にクエンチされることを確実にするために冷却キャストイングドラム上で素早くクエンチする。続いて、重合体のガラス転移温度より高い温度で、クエンチした押出物を少なくとも1つの方向に延伸することによって配向を実施する。クエンチされたフラットな押出物を、最初は1つの方向、通常は縦方向、すなわち、フィルム延伸機を通じて前進方向に、そして次に横方向に延伸することによって、順次的配向を実施することが可能である。押出物の前進方向への延伸は、一連の回転ロールの上、または、2対のニップロールの間で都合よく実施され、次いで、横方向の延伸をステンタ装置中で実施する。延伸は、ポリエステルの性質によって決定される程度まで実施され、例えば、ポリエチレンテレフタレートは、通常、配向フィルムの寸法が、延伸方向（1方向またはそれぞれの方向）における元の寸法の2から5倍、より好ましくは2.5から4.5倍となるように延伸される。配向が1方向にのみ必要とされる場合、より大きい延伸比（例えば、約8倍まで）を使用できる。縦方向と横方向で同じ程度に延伸する必要はないが、均衡の取れた特性を望む場合はその方が好ましい。

40

【0048】

延伸されたフィルムは、ポリエステルの結晶化を誘起させるために、寸法拘束下、ポリエステルのガラス転移温度より高くその融点より低い温度でヒートセットすることにより、寸法的に安定化させることができ、そしてそれを行うのが好ましい。フィルムの収縮が重要ではない場合の用途において、フィルムは、比較的低い温度でヒートセットしてよく

50

、または、全くヒートセットしなくてもよい。一方、フィルムをヒートセットする温度が高くなると、フィルムの引裂き抵抗が変化することがある。そのため、実際のヒートセットの温度と時間とは、フィルムの組成およびその意図される用途によって変わるが、フィルムの引裂き抵抗特性を実質的に劣化させるように選択されるべきでない。これらの制約内で、ヒートセットの温度は、約135℃から235℃、好ましくは約180℃から235℃が一般的に望ましい。

【0049】

本発明の不透明多層フィルムは、高度に充填されており、透過光学濃度（TOD）が、少なくとも0.25、より好ましくは少なくとも0.5、特には少なくとも0.75、理想的には少なくとも1.0を示すことが好ましい。1つの実施形態において、TODは、0.1から3.0、より好ましくは0.25から2.5、より好ましくは0.5から2.0、そして特には0.75から1.25の範囲内である。フィルムは、充填層の重合体ブレンド中に有効量の不透明化剤を組み込むことによって不透明にさせられる。適当な不透明化剤は、以下で記載されるような、不相容性樹脂充填剤、粒子状無機充填剤または2つ以上のこのような充填剤の混合物を含む。

10

【0050】

不透明フィルムの表面は、本明細書で記述されるように測定して、60から120、より好ましくは80から110、特には90から105、とりわけ95から100の範囲の白色度を示すことが好ましい。

【0051】

20

フィルムの外側表面が、つや消し面であり、好ましくは、60度光沢度が、本明細書で記述されるように測定して、60%未満、より好ましくは5%から55%、特には20%から50%、そしてとりわけ35%から45%の範囲を示すときに、特に改良された美的外観が生じる。

【0052】

「不相容性樹脂」とは、フィルムの押出しおよび製造中に会う最高温度において、融解しないか、または、重合体と実質的に不混和性である樹脂を意味する。不相容性樹脂の存在は、通常、空隙のある層をもたらし、それはその層が、少なくともある割合の分離した独立気泡を含有する気泡構造を有することを意味する。適当な不相容性樹脂は、ポリアミドおよびオレフィン重合体、特に分子中に6個までの炭素原子を含有するモノ- α -オレフィンの単独重合体または共重合体を含む。好ましい材料としては、低密度または高密度オレフィン単独重合体、特に、ポリエチレン、ポリプロピレンもしくはポリ-4-メチルペンテン-1、オレフィン共重合体、特に、エチレン-プロピレン共重合体、または、2つ以上のそれらの混合物を含む。ランダム共重合体、ブロック共重合体またはグラフト共重合体を使用することができる。

30

【0053】

粒子状無機充填剤としては、慣用の無機充填剤、そして特にアルミナ、シリカ（特に沈降シリカまたは珪藻シリカおよびシリカゲル）、およびチタニアのような金属酸化物またはメタロイド酸化物、焼成チャイナクレ、並びに、カルシウムおよびバリウムの炭酸塩、および硫酸塩のようなアルカリ金属塩を含む。粒子状無機充填剤は、空隙をつくるタイプののものであってもよく、空隙をつくらないタイプののものであってもよい。適当な粒子状無機充填剤は、均質であってよく、二酸化チタンまたは硫酸バリウム単独のような単一の充填剤材料または化合物から本質的になるものでよい。あるいはまた、少なくとも充填剤のある部分は、不均一なものであってもよく、主な充填剤材料が追加の変性成分と会合していてもよい。例えば、主な充填剤粒子を、顔料、石けん、界面活性剤、カップリング剤のような表面変性剤またはその他の変性剤で処理して、充填剤がポリエステルと相容する度合いを促進または変えることができる。

40

【0054】

好ましい粒子状無機充填剤は、硫酸バリウム、二酸化チタンおよびシリカ、特に、硫酸バリウムおよび二酸化チタンを含む。

50

【0055】

硫酸バリウム粒子は、天然鉱石（バライト）から直接、または、合成沈降（例えば、非特許文献2参照）により、例えば、バリウム塩溶液と硫酸ナトリウム溶液との間の沈殿反応によって、誘導することができる。合成 BaSO_4 は、一般に、天然鉱石から誘導されるものより純度が高く、それ自体は通常 $> 98.5\%$ である。硫酸バリウムは、細分されるべきである。バライトは、平均直径の大きさが、約 $11\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ または $3\mu\text{m}$ のものが一般的に入手できる。合成 BaSO_4 の平均直径は、通常それより小さく、一般的に約 $3\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ または $0.7\mu\text{m}$ の値である。

【0056】

二酸化チタン粒子は、アナターゼ型またはルチル型の結晶形態を有してもよい。二酸化チタン粒子は、過半数の部分、より好ましくは、少なくとも 60 質量%、特には少なくとも 80 質量%、そしてとりわけ、ほぼ 100 質量% がルチルで構成されることが好ましい。粒子は、標準的な方法、例えば、塩化物法または硫酸塩法によって調製することができる。二酸化チタン粒子を、好ましくは、アルミニウム、ケイ素、亜鉛、マグネシウム、またはこれらの混合物のような無機酸化物でコートすることができる。コーティングは、さらに、適当には 8 から 30 個、好ましくは 12 から 24 個の炭素原子を有する、脂肪酸および、好ましくはアルコールのような有機化合物（単数または複数）を含むことが好ましい。ポリジメチルシロキサンまたはポリメチル水素シロキサンのようなポリジオルガノシロキサンまたはポリオルガノハイドロジェンシロキサンが、適当な有機化合物である。コーティングは、水性懸濁液中で二酸化チタン粒子に適当に適用される。無機酸化物は、水性懸濁液中で、アルミン酸ナトリウム、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、ケイ酸、またはケイ酸ナトリウムのような水溶性化合物から沈殿させられる。二酸化チタン粒子上のコーティング層は、二酸化チタンの重量を基準として、無機酸化物が好ましくは 1 から 12 質量% の範囲内、および有機化合物が好ましくは 0.5 から 3 質量% の範囲内である。

【0057】

無機充填剤は、細分されるべきであり、その体積分布中央粒径（粒子全体の体積の 50% に相当する球相当径であり、粒子の体積% と直径に関する累積分布曲線上で読み取れ、しばしば「 $D(v, 0.5)$ 」値と呼ばれる。）が、好ましくは 0.01 から $5\mu\text{m}$ 、より好ましくは 0.05 から $5\mu\text{m}$ 、より好ましくは 0.05 から $1.5\mu\text{m}$ 、より好ましくは 0.15 から $1.2\mu\text{m}$ 、そして特には 0.15 から $0.5\mu\text{m}$ の範囲内である。

【0058】

理想的には、最大粒子は、充填層の厚さを超える大きさを有するべきではない。過剰に大きな粒子の存在は、目障りな「スペckル」を示すフィルム、すなわち、フィルム中の個々の充填剤粒子の存在を裸眼で識別できるフィルムを生じさせることがあり得る。このような大きさを越える粒子は、当該技術分野において知られる篩い分け法により除去することができる。好ましい実施形態において、粒径は、無機充填剤粒子のサイズ分布の関数として制御される。好ましくはそのサイズ分布は、標準偏差が、 $D(v, 0.5)$ 値の 4 倍、好ましくは $D(v, 0.5)$ 値の 3 倍、そして最も好ましくは $D(v, 0.5)$ 値の 2 倍を超えないようなものである。無機充填剤粒子が、 $0.5\mu\text{m}$ の $D(v, 0.5)$ の測定値を有する場合の例として、粒子の 99% が $D(v, 0.5)$ 値の 3 倍の標準偏差内にあることを基準とすると、充填剤粒子の 99% が、 $6.5\mu\text{m}$ を超えない（この数字は、 $0.5\mu\text{m} + 3 \times SD$ のように計算される。ただし、 $SD = 4 \times 0.5\mu\text{m}$ ）、好ましくは、充填剤粒子の 99% が、 $5.0\mu\text{m}$ を超えない（ $0.5\mu\text{m} + 3 \times SD$ 、ただし、 $SD = 3 \times 0.5\mu\text{m}$ ）、そして最も好ましくは、充填剤粒子の 99% が、 $3.5\mu\text{m}$ を超えない（ $0.5\mu\text{m} + 3 \times SD$ 、ただし、 $SD = 2 \times 0.5\mu\text{m}$ ）ことが好ましい。

【0059】

充填剤粒子の粒径は、電子顕微鏡、コールタカウンタ、沈降分析、静的または動的光散乱法によって測定することができる。レーザ光回折に基づく技術が好ましい。中央粒径は、選択される粒径より下の粒子体積の百分率を表す累積分布曲線をプロットし、 50 番目

10

20

30

40

50

の百分位数を測ることによって測定されることができる。

【0060】

ポリエステルフィルムの層は、必要な場合は、重合体フィルムの製造で慣用的に使用されるその他の添加剤もまた含有することができる。例えば、染料、顔料、空隙剤、潤滑剤、酸化防止剤、ブロッキング防止剤、界面活性剤、スリップ助剤、光沢改良剤、分解剤前駆体(prodegradants)、難燃剤、紫外線安定剤、粘度調整剤、分散安定剤のような薬剤を適宜組み込むことができる。

【0061】

好ましい実施形態において、多層フィルムの少なくとも1つ、好ましくは、少なくとも外側の層が、1つまたは複数のUV吸収剤を含む。そのUV吸収剤（単数または複数）は、本発明の多層フィルムの調製で使用されるその他の材料と相容性のある、当業者に知られているものであってよい。

10

【0062】

原則として、本発明においては、任意の有機または無機のUV吸収剤、特に、ポリエステルとの使用に適するものを用いることができる。適当な例は、非特許文献3に開示されている有機UV吸収剤を含む。UV吸収剤の具体例としては、ベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類（例えば、特許文献12～14を参照）、ベンゾオキサジノン類（例えば、特許文献15～17を参照）、およびトリアジン類（例えば、特許文献18～22を参照）を含む。上記文献の教示は、参照により本明細書に組み込まれる。UV吸収剤は、不揮発性であり、かつ、製品の過剰な黄変を引き起こさないことが好ましい。

20

【0063】

本発明の1つの実施形態において、UV吸収剤は、層を形成するポリエステルの分子鎖中に、化学的に組み込むことができる。好ましいUV安定性のポリエステルは、例えば、その教示を参照により本明細書に組み込まれる特許文献23～26に記述されるように、ポリエステル中にベンゾフェノン類を組み込むことによって製造される。

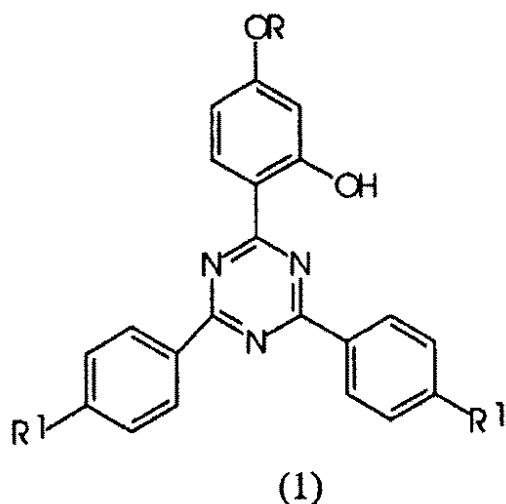
【0064】

本発明の好ましい実施形態において、UV吸収剤は、1つまたは複数のトリアジン、より好ましくはヒドロキシフェニルトリアジン類、そして特には式1のヒドロキシフェニルトリアジン化合物を含む。

【0065】

30

【化1】



40

【0066】

式中、Rは、水素、C₁～C₁₈のアルキル、ハロゲンもしくはC₁～C₁₂のアルコキシで置換されるC₂～C₆のアルキルであるか、またはベンジルであり、かつ、R¹は、水素またはメチルである。Rは、好ましくは、C₁～C₁₂のアルキルまたはベンジル、より好ましくはC₃～C₆のアルキル、そして特にはヘキシルである。R¹は、好ましくは水素である

50

。とりわけ好ましいUV吸収剤は、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-(ヘキシル)オキシフェノールであり、これは、Ciba-Additives社からTinuvin(商標)1577FFとして市販されている。さらなる好ましいUV吸収剤の例は、ベンジリデンマロン酸エステル(Sandoz社からSanduvor(商標)PR-25として市販されている)、および、ベンゾオキサジノン(Cytec社からCyasorb(商標)3638として市販されている)である。

【0067】

適当な無機UV吸収剤は、酸化亜鉛または二酸化チタンのような金属酸化物粒子を含む。本明細書で既に記載されたような二酸化チタン粒子が、特に好ましい。

【0068】

層中に組み込まれるUV吸収剤の量は、一般的に、その層の重合体の重量に対して、0.1質量%から10質量%、より好ましくは0.5質量%から9質量%、より好ましくは1.2質量%から8質量%、特に2質量%から6質量%、そしてとりわけ3.2質量%から5.5質量%の範囲内である。本発明の1つの実施形態において、有機UV吸収剤(好ましくはトリアジン)および無機UV吸収剤(好ましくは二酸化チタン)の両方が存在する。無機対有機のUV吸収剤の重量比は、好ましくは、0.5:1から10:1、より好ましくは1:1から5:1、そして特に1.5:1から2.5:1の範囲内である。

【0069】

層の組成物成分は、慣用の方法で混ぜ合わせることができる。例えば、層の重合体が誘導される単量体反応物と混合することにより、または、成分を、タンブルブレンドもしくはドライブレンドによって、または押出機中で組み合わせて、その後冷却し、通常は顆粒またはチップに粉碎することによって重合体と混合してもよい。マスターバッチ技術も使用することができる。

【0070】

粒子状充填剤の存在は、一般に、製造中のフィルムの巻き取り性も改善する。しかしながら、巻き取り性を増大させるために、フィルムは、「スリップコーティング」を備えることもできる。適当なスリップコーティングは、例えば、その開示を参照により本明細書に組み込む特許文献27に記載されるような、任意選択的に架橋剤をさらに含むアクリルおよび/またはメタクリル重合体樹脂の不連続層であってもよい。別のスリップコーティングは、例えば、その開示を参照により本明細書に組み込む特許文献28および29に開示されているケイ酸カリウムコーティングを含むことができる。

【0071】

多層フィルムはまた、インク受容性コーティングを備えることができる。インク受容性コーティングは、インクのフィルムに対する接着性を改良し、表面に容易に塗布できるインクの限界を拡大させる。インク受容性コーティングは、当業者に周知の任意のそのようなコーティングであってもよい。例えば、インク受容性コーティングは、その開示を参照により本明細書に組み込む特許文献30に開示されているコーティングのようなアクリル成分および架橋成分(例えば、メラミンホルムアルデヒド)を含むことができる。

【0072】

本発明のさらなる態様によれば、重合体材料の複数の層を提供するステップであり、前記複数の層が、少なくとも5質量%の不透明化剤の中に含有する充填重合体材料の少なくとも2つの層と、不透明化剤を実質的に含まない非充填ポリエステル材料の少なくとも2つの層とを含むステップと、前記複数の層の複合フィルムを形成するステップとを含む不透明な引裂き抵抗性フィルムを製造する方法が提供される。

【0073】

本発明のさらなる態様によれば、重合体材料の少なくとも2層の充填層を含む不透明な多層フィルムの引裂き抵抗を改良するための、不透明化剤を実質的に含まない2層以上の非充填重合体材料の層の使用であって、前記充填層が少なくとも5質量%の不透明化剤を含む使用が提供される。

【0074】

本発明のさらなる態様によれば、少なくとも2層の重合体材料の充填層を含む不透明多層重合体フィルムの引裂き抵抗を改良する手段であって、前記充填層は、少なくとも5質量%の不透明化剤を含み、フィルム中に不透明化剤を実質的に含まない少なくとも2層の重合体材料の非充填層を組み込むステップを含む手段が提供される。

【0075】

本発明の不透明な重合体フィルムは、一般に、紙の代替品（グラフィックアート用、展示物用、ラベル用、カード（例えば、身分証明書、スマートカード、およびクレジットカードを含む）用、およびイメージング用フィルム）としての使用、印刷媒体としての使用、包装における使用、およびコイルコーティングにおける使用を含む広範囲の用途を有する。そのフィルムはまた、金属缶、特にスズ缶の内面壁にラミネートするのに有益である。そのフィルムは、より薄い厚さの不透明な引裂き抵抗性フィルムを必要とする用途、特に、ラベルおよび包装用途においてとりわけ有用である。上記のように、より薄い厚さは、価格に敏感な市場にコストの節減を提供し、そしてこのことは包装用途で特に重要である。そのフィルムはまた、高い引裂き抵抗を有するフィルム製品を必要とする用途でとりわけ有用である。

【0076】

本発明を、次の図を参照することにより説明する。

【0077】

図1は、特許文献10に開示される、多層フィルムを製造するために使用される層多重化配列の概略図である。図1に示されるように、3層の溶融流が、左側から装置に入り右側から装置を出る。溶融流の断面図を、挿入図(a)から(e)として示す。挿入図(a)の点線A-Aの位置が、装置の概略図に示される。挿入図(b)、(c)、および(d)それぞれについても同様の部分がB-B、C-C、D-Dとして示される。このように、挿入図(a)から(e)は、層多重化処理の間の様々な段階での多層の共押出しされる溶融流の構造の断面図を示す。挿入図(a)について述べると、層の多重化がされる3層の複合溶融物の流れは、最初の多重化装置に入る前に図のように存在する。溶融流は、次に、それぞれ(a)、(b)、および(c)の段階で、連続的に分割され、圧縮され、再結合される。繰り返しの処理が示され、これは、9層の複合流をもたらし、次にその複合流はダイに移される。さらに処理を繰り返せば17層を有する構造が得られる。

【0078】

図2は、多層フィルムを製造するために使用することができる層多重化装置の概略図である。

【0079】

図2について述べると、2層の複合溶融流(1)を、共押出しブロック(2)に通し、次に4つのレーンの層多重化装置(3)に通す。次いで重合体材料は、ダイ(4)に通し、8層の複合流(5)を提供する。

【0080】

図3Bから3Dおよび図4Aから4Dは、以下の実施例で説明されるように作製したフィルムを分析することで得られた試験データのグラフである。図3Bから3Dおよび4Aから4Dのさらなる検討を以下に提供する。

【0081】

フィルムのある種の特性を測定するために、以下の試験法を使用することができる。

(i) フィルムの透過光学濃度(TOD)を、BYK Gardner Inc. の Hazegard Systemを透過モードで使用し、ASTM D1003-97に準じて測定する。

(ii) 白色層の外側表面の $L^*a^*b^*$ 色座標値(CIE(1976))および白色度を、ASTM D313に記載される原理に基づくColorgard System 2000、Model/45(Pacific Scientific社製)を使用して測定する。

(iii) フィルム表面の60度光沢度は、Dr Lange Reflectome

10

20

30

40

50

ter REFO 3 (ドイツ国デュッセルドルフのDr Bruno Lange, GmbHから入手)を使用し、DIN 67530に準じて測定する。

(iv) 縦方向および横方向の両方におけるフィルムの最大荷重および引裂き強度を、Graves引裂き試験(ASTM D1004-94A)を使用し、そして本明細書に記載されるように測定した。

(v) 引張り弾性率および引張り伸びを、ASTM D882-88に準じて測定できる。

【0082】

本発明を、以下の実施例を参照することによりさらに説明する。

【実施例】

10

【0083】

フィルムを以下の材料により、標準的なフラットフィルム押出し法およびステンタ法を使用して製造した。

【0084】

重合体「A」：0.63±0.02の固有粘度(IV)を有するポリエチレンテレフタレート(PET)

重合体「B」：0.63±0.02のIVを有する20質量%の硫酸バリウム充填剤を含有するPET

ブレンド1：重合体B100%

ブレンド2：重合体B80%、重合体A20%

20

ブレンド3：重合体B70%、重合体A30%

ブレンド4：重合体B60%、重合体A40%

ブレンド5：重合体B50%、重合体A50%

【0085】

重合体AおよびBを、それぞれ多層フィルムの非充填層と充填層とを作製するために使用した。ブレンド1から5を、多層フィルムと比較するために調製される単層フィルムを作製するために使用した。

【0086】

2つの別の押出機が、溶融状態の重合体を、共押出しインジェクタブロック(injector block)を通して共通の溶融物チャネルに供給する溶融共押出しシステムを使用した。そのインジェクションブロックの特徴は、2つの重合体溶融物の流れが、共通の溶融物の管に導入されて、該管内において別個の層のままであることである。

30

【0087】

共押出し溶融物は、溶融物チャネル内で重合体溶融物の分離層の数を増加させるように、流れを分割し再度組み合わせることが可能なシステムを通過させた。3層からなる最初の流れから重合体の多数の層を生成する方法は、上記のように特許文献10で開示されている技術と類似する。比較例を提供するためにそれぞれの押出機によって同一の重合体を溶融物系に供給する場合、単一の重合体または単層の重合体を加工処理した。

【0088】

溶融された重合体を、その後フラットフィルムダイを通して押出し、回転する冷えたチルロール上に溶融物のカーテンとしてキャストした。その後、キャストフィルムを、いくつかのさらなる加工処理段階にかけた。そのフィルムを延伸段階に通し、そこでその材料に90℃で前進方向すなわち縦方向に2.9~3.1の延伸比を課した。次に、横向きすなわち横方向の延伸比3.2を、110℃の温度でテンター法によって適用し、そして最終的に2軸配向されたフィルムを、220℃付近の温度でのヒートセット段階において結晶化させた。

40

【0089】

表1は、フィルム製造の工程条件および生成したフィルムの特性を示す。本発明の多層フィルムの特徴を評価するために、一連の対応する厚さの単層フィルムもまた比較のために調製した。光学濃度および最大荷重のデータは、80μmのフィルムに規格化されてい

50

る。

【0090】

表1に示される光学濃度および引裂き抵抗のデータはまた、図3Bから3Dおよび図4Aから4Dに示される。図3Bから3Dにおいて、光学濃度が、充填剤濃度の関数としてプロットされる。図4Aから4Dにおいて、引裂き強度が、充填剤濃度の関数としてプロットされる。

【0091】

図4Aは、比較例1から4の多層フィルムについての引裂き強度のデータおよび単層の比較例5から7についてのデータを示す。

【0092】

図3Bおよび図4Bは、実施例1から5（9層）および単層の比較例8から10についての不透明度および引裂き強度を示す。

【0093】

図3Cおよび図4Cは、実施例6から9（17層）および単層の比較例12から14についての不透明度および引裂き強度を示す。

【0094】

図3Dおよび図4Dは、実施例10から13（17層）および単層の比較例15から17についての不透明度および引裂き強度を示す。

【0095】

図3Bから3Dは、充填剤の所与の充填量に対して、本発明による多層フィルムが、対応する充填剤の充填量を有する単層フィルムと比較して、改良された光学濃度を発揮することを示す。

【0096】

図4Bから4Dは、充填剤の所与の充填量に対して、本発明による多層フィルムが、対応する充填剤の充填量を有する単層フィルムと比較して、意外にも大きな引裂き強度を発揮することを示す。図4Aは、この効果が3層フィルムについては示されず、これは単層フィルムと同じように機能することを示す。

【0097】

本発明のフィルムのその他の利点は、このデータのさらなる分析によって明らかとなる。

【0098】

最も高度に充填された単層フィルムの不透明度に釣り合わせるためには、多層フィルムが約1.02の光学濃度を発揮しなければならないことが図3Bから明らかである。単層フィルムでこれを達成するために必要な充填剤の充填量は、およそ19%であるが、本発明による多層フィルムについては、この光学濃度は、わずかに約16%の充填剤を使用するのみで達成することができる。

【0099】

したがって、所与の光学濃度に対して、本発明の多層フィルムは、従来技術の単層フィルムより製造するのにより経済的である。

【0100】

そのうえ、釣り合う不透明度を有するこれら2つのフィルムの引裂き強度を比較すると（図4B参照）、多層フィルム（約16%の充填剤）は、約0.42 kg/mm²の引裂き強度を発揮し、これは、0.26 kg/mm²の引裂き強度を有する同等の不透明度の単層フィルム（約19%の充填剤）の強度のほぼ2倍である。

【0101】

10

20

30

40

【表 1】

1

フィルム	層数	フィルム構造 および組成	供給速度*		延伸比 (前進方向×横方向)	フィルム厚さ (μm)	充填剤総量 (%)	光学歪度 (標準化値)	Graves引裂き試験			
			流れ1 Kg/時間						最大荷重 (kgf)	TD	引裂き強度 (kg/mm ²)	
			流れ1 Kg/時間	流れ2 Kg/時間								
比較例1	3	BAB	93	40	2.9×3.2	81	12.9	-	3.52	-	0.466	-
比較例2	3	BAB	72	48	2.9×3.2	76	11.3	-	3.78	-	0.497	-
比較例3	3	BAB	60	60	2.9×3.2	86	9.6	-	3.85	-	0.611	-
比較例4	3	BAB	50	75	2.9×3.2	92	7.9	-	3.99	-	0.657	-
比較例5	1	単層: ブレンド5	72	48	2.9×3.2	61	10.5	-	3.94	-	0.542	-
比較例6	1	単層: ブレンド2	72	48	2.9×3.2	90	16.2	-	3.76	-	0.411	-
比較例7	1	単層: ブレンド1	72	48	2.9×3.2	76	19.6	-	3.11	-	0.24	-
実施例1	9	(BA) ₈ B	149	40	3.1×3.2	79.9	16.1	1.05	-	-	-	-
実施例2	9	(BA) ₈ B	93	40	3.1×3.2	75.7	15.7	0.95	3.602	-	0.418	-
実施例3	9	(BA) ₈ B	71	48	3.1×3.2	78.8	13.1	0.85	4.019	-	0.615	-
実施例4	9	(BA) ₈ B	59	60	3.1×3.2	85.5	11.1	0.76	3.873	-	0.687	-
実施例5	9	(BA) ₈ B	50	75	3.1×3.2	75.1	8.6	0.75	3.937	-	0.937	-
比較例8	1	単層: ブレンド5	72	48	3.1×3.2	76.9	9.4	0.55	3.661	-	0.536	-
比較例9	1	単層: ブレンド4	72	48	3.1×3.2	75.4	11.1	0.65	3.522	-	0.494	-
比較例10	1	単層: ブレンド2	72	48	3.1×3.2	81.1	14.7	0.71	3.399	-	0.382	-
比較例11	1	単層: ブレンド1	72	48	3.1×3.2	81.1	18.7	1.02	3.264	-	0.262	-
実施例6	17	(BA) ₈ B	109	50	3.1×3.2	95.33	19.3	0.99	3.022	2.769	0.257	0.291
実施例7	17	(BA) ₈ B	90	56	3.1×3.2	81.3	17.9	1.07	3.354	3.091	0.294	0.321
実施例8	17	(BA) ₈ B	80	60	3.1×3.2	100.8	17.2	0.88	2.935	2.743	0.353	0.35
実施例9	17	(BA) ₈ B	70	65	3.1×3.2	83.7	11.6	0.86	3.329	3.122	0.508	0.401
比較例12	1	単層: ブレンド5	72	48	3.1×3.2	79.7	10.9	0.82	3.537	3.459	0.344	0.377
比較例13	1	単層: ブレンド3	72	48	3.1×3.2	87.8	15.4	0.86	3.248	2.837	0.244	0.25
比較例14	1	単層: ブレンド1	72	48	3.1×3.2	81.3	21.4	1.13	2.872	2.517	0.177	0.179
実施例10	17	(BA) ₈ B	109	50	2.9×3.2	93.2	19.3	0.90	3.588	3.285	0.311	0.329
実施例11	17	(BA) ₈ B	90	56	2.9×3.2	83.7	17.9	0.96	3.558	3.294	0.327	0.339
実施例12	17	(BA) ₈ B	80	60	2.9×3.2	107.1	17.2	0.77	3.838	3.273	0.435	0.402
実施例13	17	(BA) ₈ B	70	65	2.9×3.2	87.8	11.6	0.77	3.688	3.366	0.662	0.57
比較例15	1	単層: ブレンド5	72	48	2.9×3.2	81.9	10.9	0.49	4.053	3.535	0.538	0.419
比較例16	1	単層: ブレンド3	72	48	2.9×3.2	86.5	15.4	0.74	3.794	3.413	0.36	0.296
比較例17	1	単層: ブレンド1	72	48	2.9×3.2	76.2	21.4	1.07	3.521	3.205	0.237	0.208

* 流れ1および流れ2は、それぞれ重合体BおよびAを運ぶ。単層フィルムを製造する場合は、流れ1と2は、同じ重合体を運ぶ。

なお、ここで本発明の好ましい実施態様を以下に記載する。

1. ASTM D1004-94Aにより、歪に対する応力のグラフプロットにおける曲線下の面積として測定される、フィルムの少なくとも1つの次元において少なくとも0.3 kg/mm²の引裂き強度を有し、かつ、不透明化剤を実質的に含まない少なくとも2層の非充填ポリエステル層と、少なくとも2層の重合体材料の充填層とを含む不透明多層

10

20

30

40

50

フィルムであって、前記充填層が少なくとも5質量%の不透明化剤を含み、充填層と非充填層とが交互になっていることを特徴とする不透明多層フィルム。

2. 前記充填層の重合体材料が、ポリエステルであることを特徴とする前記1.に記載のフィルム。

3. 不透明化剤を実質的に含まない層の重合体材料が、少なくとも5質量%の不透明化剤を含む層の重合体材料と同一であることを特徴とする前記1.に記載のフィルム。

4. 層の重合体材料が、ポリエチレンテレフタレートであることを特徴とする前記1.から3.のいずれか一項に記載のフィルム。

5. 前記不透明化剤が、無機粒子充填剤であることを特徴とする前記1.から4.のいずれか一項に記載のフィルム。

6. 前記不透明化剤が硫酸バリウムであることを特徴とする前記1.から5.のいずれか一項に記載のフィルム。

7. 前記充填層が、充填層の重合体材料の10から30質量%の範囲内の不透明化剤を含むことを特徴とする前記1.から6.のいずれか一項に記載のフィルム。

8. 多層構造(BA)_nBを有し、式中、Aは非充填層を表し、Bは充填層を表し、nは少なくとも2であることを特徴とする前記1.から7.のいずれか一項に記載のフィルム。

9. nが少なくとも3であることを特徴とする前記8.に記載のフィルム。

10. 層の総数が7以上であることを特徴とする前記1.から9.のいずれか一項に記載のフィルム。

11. 少なくとも0.5の透過光学濃度を有することを特徴とする前記1.から10.のいずれか一項に記載のフィルム。

12. ASTM D1004-94Aにより、歪に対する応力のグラフプロットにおける曲線下の面積として測定される、フィルムの少なくとも1つの次元において少なくとも0.3kg/mm²の引裂き強度を有する不透明な引裂き抵抗性フィルムの製造方法であって、複数の重合体材料層を提供するステップであり、前記複数の層が少なくとも5質量%の不透明化剤の中に含有する少なくとも2層の充填重合体材料の層と、不透明化剤を実質的に含まない少なくとも2層の非充填ポリエステル材料の層とを含むステップと、前記複数の層の複合フィルムを形成するステップとを含み、充填層と非充填層とが交互になっていることを特徴とする不透明な引裂き抵抗性フィルムの製造方法。

13. 不透明化剤を実質的に含まない少なくとも2層の重合体材料の非充填層と、少なくとも2層の重合体材料の充填層とを含む多層フィルム構造の使用であって、前記フィルムがASTM D1004-94Aにより、歪に対する応力のグラフプロットにおける曲線下の面積として測定される、フィルムの少なくとも1つの次元において少なくとも0.3kg/mm²の引裂き強度を有するように、不透明重合体フィルムにおける改良される引裂き抵抗をもたらすために、前記充填層が少なくとも5質量%の不透明化剤を含むことを特徴とする多層フィルム構造の使用。

14. 少なくとも2層の重合体材料の充填層を含む不透明多層重合体フィルムの引裂き抵抗を改良する手段であって、前記フィルムがASTM D1004-94Aにより、歪に対する応力のグラフプロットにおける曲線下の面積として測定される、フィルムの少なくとも1つの次元において少なくとも0.3kg/mm²の引裂き強度を有するように、前記充填層が少なくとも5質量%の不透明化剤を含み、フィルム中に不透明化剤を実質的に含まない少なくとも2層の重合体材料の非充填層を組み込むステップを含むことを特徴とする不透明多層重合体フィルムの引裂き抵抗を改良する手段。

15. 少なくとも2層の重合体材料の充填層を含む不透明多層フィルムの引裂き抵抗を改良するための、不透明化剤を実質的に含まない2層以上の非充填重合体材料の層の使用であって、前記フィルムがASTM D1004-94Aにより、歪に対する応力のグラフプロットにおける曲線下の面積として測定される、フィルムの少なくとも1つの次元において少なくとも0.3kg/mm²の引裂き強度を有するように、前記充填層が少なくとも5質量%の不透明化剤を含むことを特徴とする使用。

10

20

30

40

50

16. 前記多層フィルムが、前記1. から11. のいずれか一項に記載のフィルムであることを特徴とする、前記12. から15. のいずれか一項に記載の使用、方法または手段。

【図面の簡単な説明】

【0102】

【図1】多層フィルムを製造するために使用される層多重化配列の概略図である。

【図2】多層フィルムを製造するために使用することができる層多重化装置の概略図である。

【図3B】作製したフィルムを分析することによって得られた試験データを示すグラフである。

10

【図3C】作製したフィルムを分析することによって得られた試験データを示すグラフである。

【図3D】作製したフィルムを分析することによって得られた試験データを示すグラフである。

【図4A】作製したフィルムを分析することによって得られた試験データを示すグラフである。

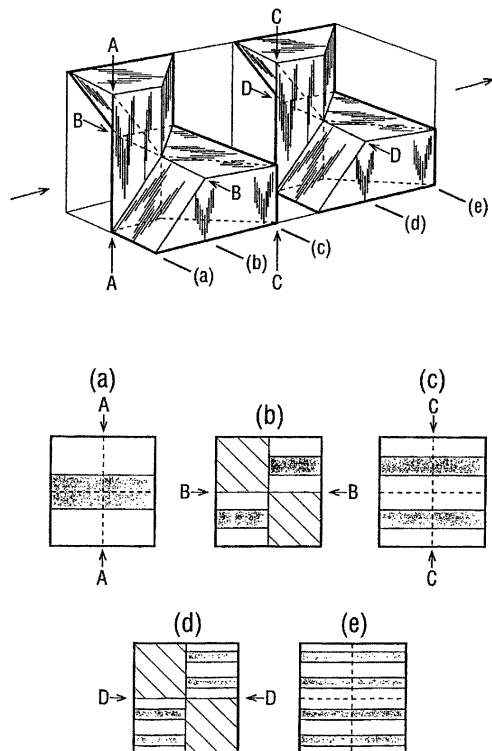
【図4B】作製したフィルムを分析することによって得られた試験データを示すグラフである。

【図4C】作製したフィルムを分析することによって得られた試験データを示すグラフである。

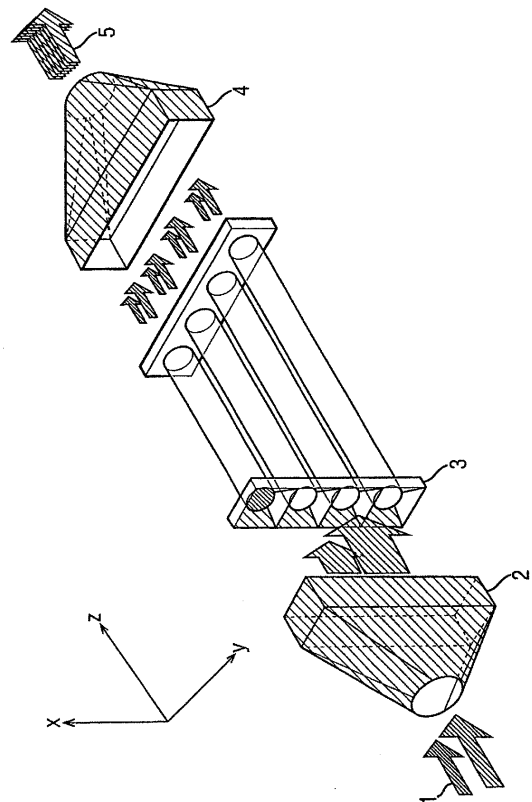
20

【図4D】作製したフィルムを分析することによって得られた試験データを示すグラフである。

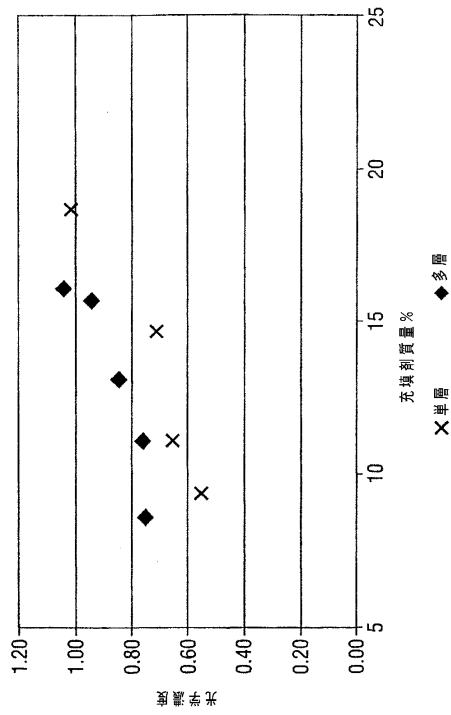
【図1】



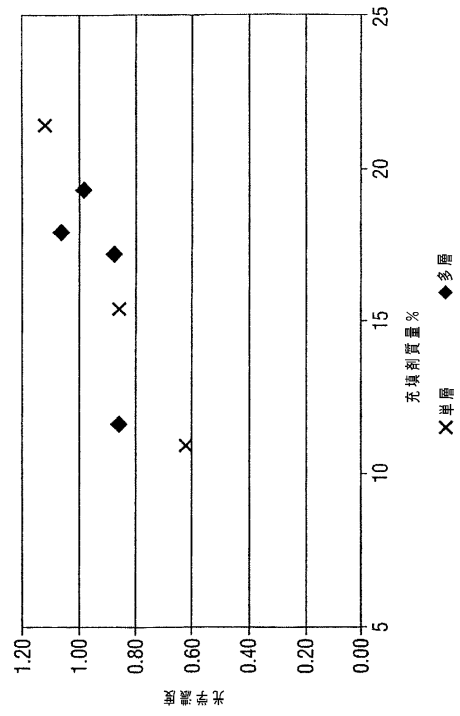
【図2】



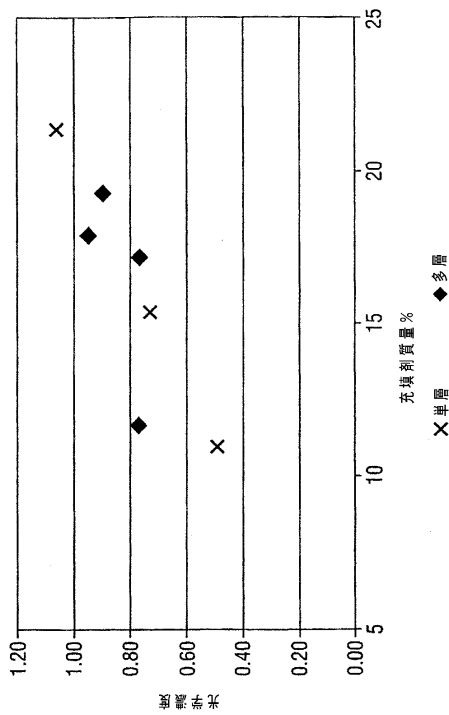
【図 3 B】



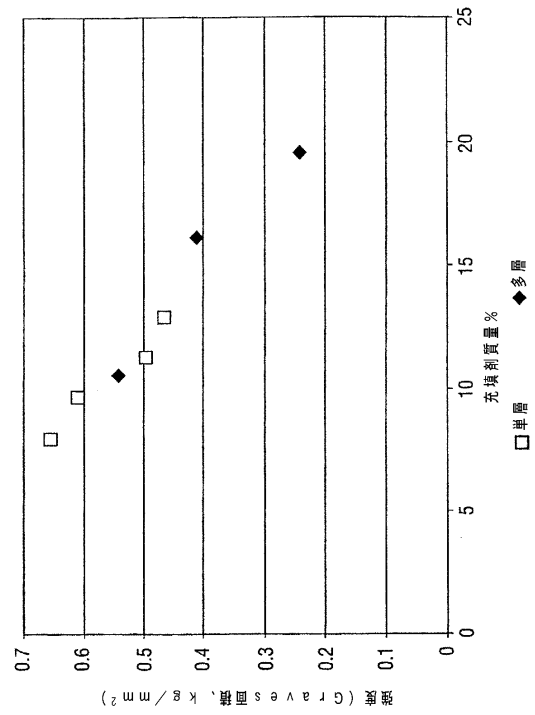
【図 3 C】



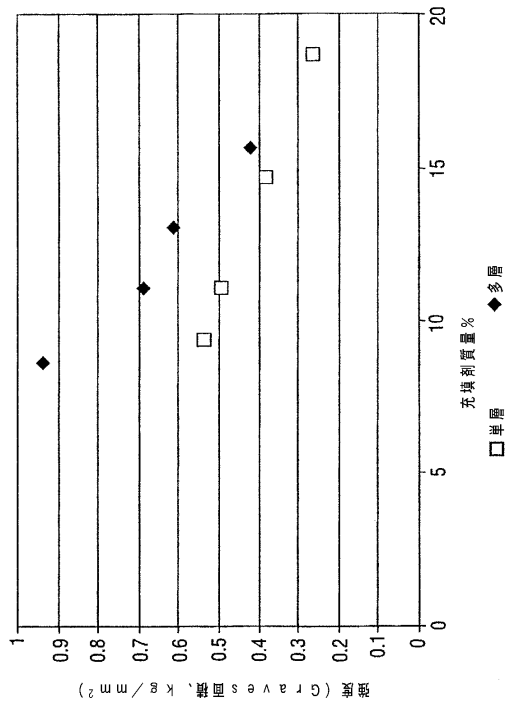
【図 3 D】



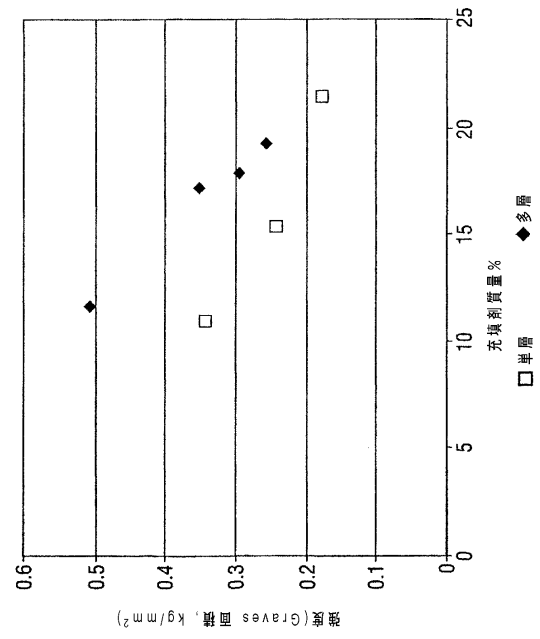
【図 4 A】



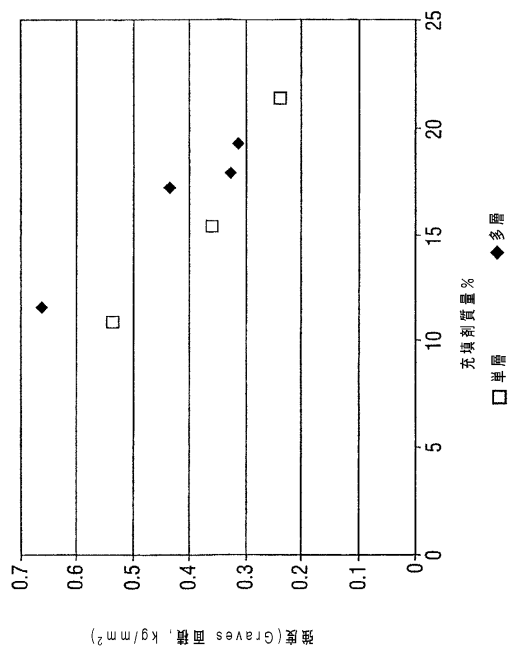
【図 4 B】



【図 4 C】



【図 4 D】



フロントページの続き

(72)発明者 ジュリア エリザベス フレンド
イギリス ティーエス16 9イーティ ヨークシャー ストックトン-オン-ティーズ イーグ
ルズクリフ ブルックウッド ウェイ 5

審査官 岸 進

(56)参考文献 国際公開第00/030865 (WO, A1)
特開平06-190995 (JP, A)
特開平06-226939 (JP, A)
特表2001-511716 (JP, A)
特表2002-500971 (JP, A)
特開2002-001891 (JP, A)
特開2002-146056 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B 1/00-43/00
B42D15/00-15/10
G06K19/00-19/18