

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7365569号
(P7365569)

(45)発行日 令和5年10月20日(2023.10.20)

(24)登録日 令和5年10月12日(2023.10.12)

(51)国際特許分類	F I
B 2 9 C 48/88 (2019.01)	B 2 9 C 48/88
B 2 9 C 48/08 (2019.01)	B 2 9 C 48/08
B 2 9 C 55/12 (2006.01)	B 2 9 C 55/12
C 0 8 J 5/18 (2006.01)	C 0 8 J 5/18
B 2 9 K 67/00 (2006.01)	B 2 9 K 67:00

C F D
請求項の数 5 (全22頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2020-532064(P2020-532064)	(73)特許権者	000003160 東洋紡株式会社 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号
(86)(22)出願日	令和2年2月5日(2020.2.5)	(74)代理人	110000729 弁理士法人ユニアス国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/004362	(72)発明者	玉利 昇 愛知県犬山市大字木津字前畠344番地
(87)国際公開番号	WO2020/175064	(72)発明者	東洋紡株式会社内
(87)国際公開日	令和2年9月3日(2020.9.3)	(72)発明者	後藤 考道 愛知県犬山市大字木津字前畠344番地
審査請求日	令和4年10月4日(2022.10.4)	(72)発明者	東洋紡株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2019-32400(P2019-32400)	(72)発明者	春田 雅幸 愛知県犬山市大字木津字前畠344番地
(32)優先日	平成31年2月26日(2019.2.26)	(72)発明者	東洋紡株式会社内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	審査官	高 村 憲司 最終頁に続く
(31)優先権主張番号	特願2019-138219(P2019-138219)		
(32)優先日	令和1年7月26日(2019.7.26)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
(31)優先権主張番号	特願2019-144668(P2019-144668)		
	最終頁に続く		

(54)【発明の名称】 二軸配向ポリエステルフィルム、及び、二軸配向ポリエステルフィルムの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリブチレンテレフタレート樹脂(A)を75~100質量%含有するポリエステル樹脂組成物を含み、

下記要件(1)~(4)を満たすことを特徴とする二軸配向ポリエステルフィルム。

(1) JIS-Z1707に準じた突き刺し試験で測定した二軸配向ポリエステルフィルムの突き刺し強度が0.50N/μm以上。

(2) 二軸配向ポリエステルフィルムの幅方向において、左右の端からそれぞれ中央部に向かって10mmの位置でサンプリングをし、それぞれJIS-K7112に準じて測定した密度のうち最も高い方の値が1.40g/cm³以下。

(3) 二軸配向ポリエステルフィルムの固有粘度が0.7dL/g以上。

(4) 二軸配向ポリエステルフィルムの幅方向において、左右の端からそれぞれ中央部に向かって10mmの位置でサンプリングをし、それぞれフーリエ変換型赤外分光法スペクトル強度における全反射法を用いて得られる $1450 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ のピークの吸収強度Aと $1410 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ のピークの吸収強度Bとの比A/Bを求めたとき、最も高い値が0.62以下。

【請求項2】

前記ポリエステル樹脂組成物は、ポリブチレンテレフタレート樹脂(A)以外のポリエステル樹脂(B)を含有することを特徴とする請求項1に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項 3】

二軸配向ポリエステルフィルムの面配向度 P が 0.145 ~ 0.160 であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項 4】

二軸配向ポリエステルフィルム製造用の樹脂組成物を冷却ロールにキャストして未延伸シートを形成する工程 A と、

前記冷却ロール上の前記未延伸シートに風を吹き付ける工程 B とを有し、

前記工程 B は、未延伸シート全幅を 100 % としたとき、中央に吹き付ける風の温度を X 、両方の端部に吹き付けられる温度を Y としたときに、前記 X が 15 以下であり、且つ、前記 Y が前記 X よりも低い温度であり、

前記端部は、少なくとも端縁から 10 % 以内の領域を含むことを特徴とする二軸配向ポリエステルフィルムの製造方法。

【請求項 5】

前記 Y は、10 以下であることを特徴とする請求項 4 に記載の二軸配向ポリエステルフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、二軸配向ポリエステルフィルム、及び、二軸配向ポリエステルフィルムの製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

ポリブチレンテレフタレート（以下、ポリブチレンテレフタレートを PBT と略す）樹脂は、ポリエチレンテレフタレート（以下、ポリエチレンテレフタレートを PET と略す）樹脂より耐衝撃性が優れることから、食品包装用フィルム、真空断熱材の外装材、絞り成形用フィルム、缶の内袋用フィルムなどの分野においても応用が検討されている。

【0003】

例えば、特許文献 1 では、PET 樹脂に対して PBT 樹脂を 40 ~ 80 重量 % とし、長手方向および幅方向の引張弾性率を 2.3 ~ 3.5 GPa とすることで缶の内袋用ポリエステルフィルムとして好適に用いられることができると開示されている。

【0004】

特許文献 2 では、4 方向（0 °（長手方向）、45 °、90 °（幅方向）、135 °）の引張破断強度がそれぞれ 215 MPa 以上、228 MPa 以上、240 MPa 以上および 221 MPa 以上であり、かつ 4 方向（0 °（長手方向）、45 °、90 °（幅方向）、135 °）の引張破断強度のうち、最大値と最小値との比が 1.12 以下である、PBT 樹脂からなる二軸延伸フィルムが開示されている。また、当該二軸延伸フィルムを基材層として用い、外側から基材層 ガスバリア層 シーラント層の構成からなる包材が開示されている。そして、当該包材の、5 × 40 % RH 条件下で 1000 回屈曲した際のピンホール数を 3 個以下とすることで、保香性に優れた液体充填用包材として好適に用いられることができると開示されている。

【0005】

特許文献 3 では、PBT 樹脂が 60 質量 % 以上であり、長手方向および幅方向の降伏応力が 70 MPa 以上、破断強度が 160 MPa 以上、破断伸度が 100 % 以上とすることでナイロンフィルムやその他柔軟フィルム用途に好適に用いられると開示されている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0006】****【文献】特許第 6195765 号公報**

特許第 6347499 号公報

10

20

30

40

50

特許第5994864号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

PBT樹脂は結晶化速度が速いため、キャスト時にも結晶化が進行する。特に、キャストして得られるフィルムの端部は、製造上の理由で中央部に比較して厚くなる傾向にある。そのため、キャストして得られるフィルムの端部において、結晶化はより顕著となる。

上記の特許文献1、3ではキャスト時に冷却ロールによる急冷処理は行っているが、フィルム中央部と端部で同じ冷却条件であるため、厚みの厚い端部は中央部と比較すると徐冷状態となり、結晶化がより進行する。そのため、その後に続く延伸工程で端部の延伸応力が大きくなり、破断につながりやすいと推測される。また特許文献2では冷却水が20

と比較的高温であるため、冷却が不十分で結晶化が進行しているものと推測され、その後に続く延伸工程で延伸応力が大きくなり破断につながりやすいものと推測される。

【0008】

本発明は、上述した課題に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、良好な耐破袋性を有し、且つ、製膜性に優れる二軸配向ポリエステルフィルムを提供することにある。また、当該二軸配向ポリエステルフィルムを得ることが可能な二軸配向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】

【0009】

本発明者らは、二軸配向ポリエステルフィルムについて鋭意検討を行った。その結果、下記構成を採用することにより、良好な耐破袋性を有し、且つ、製膜性に優れる二軸配向ポリエステルフィルムが得られること見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち、本発明に係る二軸配向ポリエステルフィルムは、ポリブチレンテレフタレート樹脂(A)を75～100質量%含有するポリエステル樹脂組成物を含み、

下記要件(1)～(3)を満たすことを特徴とする。

(1) JIS-Z1707に準じた突き刺し試験で測定した二軸配向ポリエステルフィルムの突き刺し強度が0.50N/μm以上。

(2) 二軸配向ポリエステルフィルムの幅方向において、左右の端からそれぞれ中央部に向かって10mmの位置でサンプリングをし、それぞれJIS-K7112に準じて測定した密度のうち最も高い方の値が1.40g/cm³以下。

(3) 二軸配向ポリエステルフィルムの固有粘度が0.7d1/g以上。

【0011】

前記構成によれば、ポリブチレンテレフタレート樹脂(A)を75質量%以上含有するポリエステル樹脂組成物を含むため、突き刺し強度を向上させることができ、耐破袋性を良好なものとすることができます。

また、前記突き刺し強度が0.50N/μm以上であるため、耐破袋性を良好なものとすることができます。

また、前記密度が、1.4g/cm³以下であるため、端部の結晶化が抑制されている。その結果、当該二軸配向ポリエステルフィルムを製造する際の延伸工程における端部での過度な応力を抑制することができ、製膜性を良好とすることができます。

また、前記固有粘度が0.7d1/g以上であるため、二軸配向ポリエステルフィルム製造用の樹脂組成物を冷却ロールにキャストして未延伸シートを得る際に、未延伸シートの結晶化を抑制することができ、特に厚みの厚い端部の降伏応力が高くなりすぎないようになります。その結果、延伸工程において破断し難くすることができます。

【0012】

なお、本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、製造後(キャスト及び延伸処理後)のフィルム、すなわち、スリット処理等のされていないフィルム(ミルロールの状態での

10

20

30

40

50

フィルム)を想定している。ただし、本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、ポリブチレンテレフタレート樹脂(A)を75~100質量%含有するポリエステル樹脂組成物を含み、上記要件(1)~(3)を満たす限り、フィルムの形態は特に限定されず、例えば、スリット処理等により小ロールとされたフィルムや、枚葉のフィルムも含まれる。

【0013】

前記構成において、前記ポリエステル樹脂組成物は、ポリブチレンテレフタレート樹脂(A)以外のポリエステル樹脂(B)を含有することが好ましい。

【0014】

前記ポリエステル樹脂組成物が、ポリブチレンテレフタレート樹脂(A)以外のポリエステル樹脂(B)を含有すると、二軸延伸を行う時の製膜性や得られたフィルムの力学特性を調整することができる。

10

【0015】

前記構成においては、二軸配向ポリエステルフィルムの幅方向において、左右の端からそれぞれ中央部に向かって10mmの位置でサンプリングをし、それぞれフーリエ変換型赤外分光法スペクトル強度における全反射法を用いて得られる $1450 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ のピークの吸収強度Aと $1410 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ のピークの吸収強度Bとの比A/Bを求めたとき、最も高い値が0.62以下であることが好ましい。

【0016】

前記吸収強度AはPBTのI型結晶のメチレン基に由来する吸収であり、前記吸収強度Bはベンゼン環の炭素結合に由来する吸収であり、吸収強度比A/Bの値は配向係数を示し、配向係数が小さいほど結晶性が低く、高いほど結晶性が高いことを示す。

20

前記比A/Bの最も高い値が0.62以下であると、結晶性が高くなりすぎないため、延伸時の応力が抑制され、破断し難くなる。

【0017】

前記構成においては、二軸配向ポリエステルフィルムの面配向度Pが0.145~0.160であることが好ましい。

【0018】

前記面配向度Pが0.145以上であると、面配向が好適に高く、突き刺し強度が充分となり、耐破袋性により優れる。

前記面配向度Pが0.160以下であると、熱収縮率を低く維持することができ、熱安定性をより良好なものとすることができます。

30

【0019】

また、本発明に係る二軸配向ポリエステルフィルムの製造方法は、二軸配向ポリエステルフィルム製造用の樹脂組成物を冷却ロールにキャストして未延伸シートを形成する工程Aと、

前記冷却ロール上の前記未延伸シートに風を吹き付ける工程Bとを有し、

前記工程Bは、未延伸シート全幅を100%としたとき、中央に吹き付ける風の温度をX、両方の端部に吹き付けられる温度をYとしたときに、前記Xが15以下であり、且つ、前記Yが前記Xよりも低い温度であり、

前記端部は、少なくとも端縁から10%以内の領域を含むことを特徴とする。

40

【0020】

前記構成によれば、冷却ロール上の未延伸シートに15以下の風を吹き付け、未延伸シートのB面(冷却ロールに接した面とは反対の面)を急冷することによって、結晶化度を小さくし、製膜性を良好とすることができます。

また、未延伸シートの端部の厚みは、中央部よりも厚い場合が多い。そこで、端部(少なくとも端縁から10%以内の領域)を中央よりも強く急冷することにより、端部を中央部相当に結晶化を抑制し、製膜性を良好とすることができます。

【0021】

前記構成において、前記Yは、10以下であることが好ましい。前記Yが、10以下であると、未延伸シートのB面端部の結晶化度が高くなりすぎず、製膜性がより良好と

50

なる。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、良好な耐破袋性を有し、且つ、製膜性に優れる二軸配向ポリエステルフィルムを提供することができる。また、当該二軸配向ポリエステルフィルムを得ることが可能な二軸配向ポリエステルフィルムの製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】冷却ロール上の未延伸シートのB面にマルチダクトからの冷却風を吹き付ける方法を説明するための正面模式図である。

10

【図2】図1の側面図である。

【図3】マルチダクトの一例を示す底面図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明の実施形態について説明する。

【0025】

本実施形態に係る二軸配向ポリエステルフィルムは、

ポリブチレンテレフタレート樹脂(A)を75～100質量%含有するポリエステル樹脂組成物を含み、

下記要件(1)～(3)を満たすことを特徴とする二軸配向ポリエステルフィルム。

(1) JIS-Z1707に準じた突き刺し試験で測定した二軸配向ポリエステルフィルムの突き刺し強度が0.50N/μm以上。

20

(2) 二軸配向ポリエステルフィルムの幅方向において、左右の端からそれぞれ中央部に向かって10mmの位置でサンプリングをし、それぞれJIS-K7112に準じて測定した密度のうち最も高い方の値が1.40g/cm³以下。

(3) 二軸配向ポリエステルフィルムの固有粘度が0.7d1/g以上。

【0026】

【二軸配向ポリエステルフィルムの組成】

前記ポリエステル樹脂組成物は、PBT樹脂(A)を主たる構成成分とするものであり、前記ポリエステル樹脂組成物におけるPBT樹脂(A)の含有率は75質量%以上である。好ましくは85質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上である。75質量%以上とすることにより、突刺し強度を充分なものとすることができる、耐破袋性を向上させることができる。

30

主たる構成成分として用いるPBT樹脂(A)は、ジカルボン酸成分として、テレフタル酸が90モル%以上であることが好ましく、より好ましくは95モル%以上であり、さらに好ましくは98モル%以上であり最も好ましくは100モル%である。グリコール成分として1,4-ブタンジオールが90モル%以上であることが好ましく、より好ましくは95モル%以上である。

【0027】

前記PBT樹脂(A)の固有粘度の下限は好ましくは0.80d1/gであり、より好ましくは0.95d1/gであり、更に好ましくは1.0d1/gである。PBT樹脂(A)の固有粘度を0.80d1/g以上とすることで、製膜して得られるフィルムの固有粘度を高くすることができ、耐破袋性や製膜性を向上させることができる。

40

前記PBT樹脂(A)の固有粘度の上限は好ましくは1.3d1/gである。1.3d1/g以下とすることにより、フィルム延伸時の応力が高くなりすぎることを抑制し、製膜性を良好とすることができます。さらには、固有粘度の高いPBT樹脂を使用した場合、樹脂の溶融粘度が高くなるため押し出し温度を高温にする必要があるが、固有粘度が1.3d1/g以下のPBT樹脂(A)を用いることにより、高温押し出しなくてもよくなり、分解物の発生を抑制することができます。

【0028】

50

前記ポリエステル樹脂組成物は二軸延伸を行う時の製膜性や得られたフィルムの力学特性を調整する目的で PBT 樹脂 (A) 以外のポリエステル樹脂 (B) を含有することが好ましい。

前記ポリエステル樹脂 (B) としては、PET、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、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、又はイソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸及びセバシン酸からなる郡から選択される少なくとも 1 種のジカルボン酸が共重合された PBT 樹脂、エチレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサンジオール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール及びポリカーボネートからなる郡から選択される少なくとも 1 種のジオール成分が共重合された PBT 樹脂、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸及びセバシン酸からなる郡から選択される少なくとも 1 種のジカルボン酸が共重合された PBT 樹脂、若しくは 1, 3 - ブタンジオール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサンジオール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール及びポリカーボネートからなる郡から選択される少なくとも 1 種のジオール成分が共重合された PET 樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の樹脂が挙げられる。

【0029】

中でも PET を主成分とする樹脂は融点が高く耐熱性に優れ、PBT 樹脂との相溶性が良く透明性に優れるので、PET 樹脂又は共重合された PET 樹脂が好ましく、特に PET 樹脂が好ましい。

【0030】

前記ポリエステル樹脂 (B) の添加量としては、前記ポリエステル樹脂組成物全体に対して 25 質量 % 以下が好ましく、20 質量 % 以下がより好ましく、さらに好ましくは 15 質量 % 以下であり、特に好ましくは 10 質量 % 以下である。前記ポリエステル樹脂 (B) の添加量が 25 質量 % 以下であると、突き刺し強度をより高めることができ、耐破袋性により優れる。また、透明性を高く保つことができる。

前記ポリエステル樹脂 (B) の添加量は、前記ポリエステル樹脂組成物全体に対して 0 質量 % 以上、5 質量 % 以上、10 質量 % 以上等とすることができます。

【0031】

前記ポリエステル樹脂 (B) の固有粘度の下限は好ましくは 0.5 d1 / g であり、より好ましくは 0.6 d1 / g であり、更に好ましくは 0.8 d1 / g である。前記ポリエステル樹脂 (B) の固有粘度の上限は好ましくは 1.3 d1 / g である。前記ポリエステル樹脂 (B) の固有粘度を上記数値範囲内とすることにより、PBT 樹脂 (A) とより良好に混合することが可能となる。

【0032】

前記二軸配向ポリエステルフィルムは、前記ポリエステル樹脂組成物とは別に、従来公知の添加剤、例えば、滑剤、安定剤、着色剤、酸化防止剤、静電防止剤、紫外線吸収剤等を含有していてもよい。

【0033】

前記二軸配向ポリエステルフィルム全体を 100 質量 % としたとき、前記ポリエステル樹脂組成物の含有量は、99.5 質量 % 以上が好ましく、99.6 質量 % 以上がより好ましく、99.7 質量 % 以上がさらに好ましい。

前記ポリエステル樹脂組成物の含有量は、前記二軸配向ポリエステルフィルム全体を 100 質量 % としたとき、100 質量 % 以下が好ましく、99.9 質量 % 以下がより好ましく、99.8 質量 % 以下がさらに好ましい。

【0034】

10

20

30

40

50

前記滑剤は、フィルムの動摩擦係数を調整することができるものであり、シリカ、炭酸カルシウム、アルミナなどの無機系滑剤、有機系滑剤が挙げられる。シリカ、炭酸カルシウムがより好ましく、中でもシリカがヘイズを低減する点で特に好ましい。これらにより透明性と滑り性と発現することができる。

【0035】

前記二軸配向ポリエステルフィルムにおける滑剤の含有量の下限は好ましくは100質量ppmであり、より好ましくは800質量ppmである。100質量ppm以上することにより、滑り性を向上させることができる。

前記滑剤の含有量の上限は好ましくは20000質量ppmであり、より好ましくは10000質量ppmであり、特に好ましくは18000質量ppmである。20000質量ppm以下とすることにより、透明性を維持することができる。

【0036】

[二軸配向ポリエステルフィルムの特性]

上述したように、前記二軸配向ポリエステルフィルムは、下記要件(1)を満たす。

(1) JIS-Z1707に準じた突き刺し試験で測定した二軸配向ポリエステルフィルムの突き刺し強度が0.50N/μm以上。

前記突き刺し強度は、好ましくは0.55N/μm以上あり、さらに好ましくは0.60N/μm以上である。前記突き刺し強度が0.50N/μm以上であるため、耐破袋性を良好なものとすることができます。

また、前記突き刺し強度は、好ましくは0.90N/μm以下であり、より好ましくは0.85N/μm以下であり、さらに好ましくは0.80N/μm以下である。0.9N/μm以下であると、熱収縮率が抑制され、熱安定性により優れる。

なお、本明細書において、「突き刺し強度が0.50N/μm以上」とは、二軸配向ポリエステルフィルムのどの部分においても「突き刺し強度が0.50N/μm以上」であることをいう。

【0037】

また、上述したように、前記二軸配向ポリエステルフィルムは、下記要件(2)を満たす。

(2) 二軸配向ポリエステルフィルムの幅方向において、左右の端からそれぞれ中央部に向かって10mmの位置でサンプリングをし、それぞれJIS-K7112に準じて測定した密度のうち最も高い方の値が1.40g/cm³以下。

前記密度(前記密度のうち最も高い方の値)は、好ましくは1.39g/cm³であり、さらに好ましくは1.38g/cm³である。前記密度が1.4g/cm³以下であるため、端部の結晶化が抑制されている。その結果、当該二軸配向ポリエステルフィルムを製造する際の延伸工程における端部での過度な応力を抑制することができ、製膜性を良好とすることができます。

また、前記密度は、好ましくは1.28g/cm³以上であり、より好ましくは1.29g/cm³以上であり、さらに好ましくは1.30g/cm³以上である。1.28g/cm³以上であると、結晶性が適度に高く、力学強度がより良好となる。

なお、端部の密度(左右の端からそれぞれ中央部に向かって10mmの位置でサンプリングをした部分の密度)が、1.4g/cm³以下であれば、当然にサンプリング箇所よりも中央部側の密度は、1.4g/cm³以下を満たすことになる。

【0038】

また、上述したように、前記二軸配向ポリエステルフィルムは、下記要件(3)を満たす。

(3) 二軸配向ポリエステルフィルムの固有粘度が0.7d1/g以上。

前記固有粘度は、好ましくは0.75d1/g以上であり、さらに好ましくは0.80d1/g以上である。前記固有粘度が0.7d1/g以上であるため、二軸配向ポリエステルフィルム製造用の樹脂組成物を冷却ロールにキャストして未延伸シートを得る際に、未延伸シートの結晶化を抑制することができ、特に厚みの厚い端部の降伏応力が高くなり

10

20

30

40

50

すぎないようにすることができる。その結果、延伸工程において破断し難くすることができる。

また、前記固有粘度は、好ましくは 1.20 dL/g 以下であり、より好ましくは 1.15 dL/g 以下であり、さらに好ましくは 1.10 dL/g 以下である。前記固有粘度が 1.20 dL/g 以下であると、延伸時の応力が高くなりすぎず、製膜性がより良好となる。

【0039】

前記二軸配向ポリエステルフィルムは、二軸配向ポリエステルフィルムの幅方向において、左右の端からそれぞれ中央部に向かって 10 mm の位置でサンプリングをし、それぞれフーリエ変換型赤外分光法スペクトル強度における全反射法を用いて得られる $1450 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ のピークの吸収強度 A と $1410 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ のピークの吸収強度 Bとの比 A / B を求めたとき、最も高い値が 0.62 以下であることが好ましい。

前記比 A / B (前記比 A / B の最も高い値) は、より好ましくは 0.61 以下であり、さらに好ましくは 0.60 以下である。前記比 A / B が 0.62 以下であると、結晶性が高くなりすぎないため、延伸時の応力が抑制され、破断し難くなる。

前記比 A / B は、好ましくは 0.52 以上であり、より好ましくは 0.53 以上であり、さらに好ましくは 0.54 以上である。 0.52 以上であると、結晶性が低すぎず、力学強度がより良好なものとなる。

なお、二軸配向ポリエステルフィルムの B 面の比 A / B が、 0.62 以下であれば、当然に F 面の比 A / B も 0.62 以下を満たすことになる。

【0040】

前記二軸配向ポリエステルフィルムは、面配向度 P が $0.145 \sim 0.160$ であることが好ましい。前記面配向度 P は、より好ましくは 0.1455 以上であり、さらに好ましくは 0.146 以上である。 0.145 以上であると面配向が好適に高く、突き刺し強度が充分となり、耐破袋性により優れる。

前記面配向度 P は、より好ましくは 0.157 以下であり、さらに好ましくは 0.154 以下である。 0.160 以下であると、熱収縮率を低く維持することができ、熱安定性をより良好なものとすることができます。

【0041】

前記二軸配向ポリエステルフィルムの MD 方向における 150 で 15 分間加熱後の熱収縮率の下限は 0.5% が好ましい。より好ましくは 0.8% であり、さらに好ましくは 1.2% である。 0.5% 以上であると、突き刺し強度を高めることができ、耐破袋性を高く維持できる。

前記二軸配向ポリエステルフィルムの MD 方向における 150 で 15 分間加熱後の熱収縮率の上限は 3.5% が好ましい。より好ましくは 3.0% であり、さらに好ましくは 2.5% である。 3.5% 以下であると、後加工で熱を加えた際にフィルムが大きく縮んでしまうことを抑制でき、加工がより容易となる。

【0042】

前記二軸配向ポリエステルフィルムの厚みの下限は $5 \mu\text{m}$ が好ましい。より好ましくは $7 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $9 \mu\text{m}$ である。 $5 \mu\text{m}$ 以上であると、フィルムとしての強度を充分なものとすることができます。

前記二軸配向ポリエステルフィルムの厚みの上限は $40 \mu\text{m}$ が好ましい。より好ましくは $30 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $20 \mu\text{m}$ である。

【0043】

前記二軸配向ポリエステルフィルムは、フィルム全域に亘って同一組成であることが好ましい。

【0044】

前記二軸配向ポリエステルフィルムには、印刷層を積層していてもよい。

印刷層を形成する印刷インクとしては、水性及び溶媒系の樹脂含有印刷インクが好ましく使用できる。ここで印刷インクに使用される樹脂としては、アクリル系樹脂、ウレタン

10

20

30

40

50

系樹脂、ポリエステル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル共重合樹脂及びこれらの混合物が例示される。印刷インクには、帯電防止剤、光線遮断剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、フィラー、着色剤、安定剤、潤滑剤、消泡剤、架橋剤、耐ブロッキング剤、酸化防止剤等の公知の添加剤を含有させてもよい。

【0045】

印刷層を設けるための印刷方法としては、特に限定されず、オフセット印刷法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法等の公知の印刷方法が使用できる。印刷後の溶媒の乾燥には、熱風乾燥、熱ロール乾燥、赤外線乾燥等公知の乾燥方法が使用できる。

【0046】

また、前記二軸配向ポリエステルフィルムには、本発明の目的を損なわない限りにおいて、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、表面粗面化処理が施されてもよく、また、公知のアンカーコート処理、印刷、装飾などが施されてもよい。

【0047】

前記二軸配向ポリエステルフィルムの少なくとも片面に無機薄膜層やアルミ箔のような金属箔などのガスバリア層を設けることができる。

【0048】

ガスバリア層として無機薄膜層を用いる場合の無機薄膜層としては、金属又は無機酸化物からなる薄膜である。無機薄膜層を形成する材料は、薄膜にできるものなら特に制限はないが、ガスバリア性の観点から、酸化ケイ素（シリカ）、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ケイ素と酸化アルミニウムとの混合物等の無機酸化物が好ましく挙げられる。特に、薄膜層の柔軟性と緻密性を両立できる点からは、酸化ケイ素と酸化アルミニウムとの複合酸化物が好ましい。

【0049】

この複合酸化物において、酸化ケイ素と酸化アルミニウムとの混合比は、金属分の重量比でAlが20～70%の範囲であることが好ましい。Al濃度を20%以上であると、水蒸気ガスバリア性をより高くすることができる。一方、70%以下であると、無機薄膜層を柔らかくすることができ、印刷やラミネートといった二次加工の際に膜が破壊されてガスバリア性が低下することを抑制することができる。なお、ここでいう酸化ケイ素とはSiOやSiO₂等の各種珪素酸化物又はそれらの混合物であり、酸化アルミニウムとは、Al₂O₃等の各種アルミニウム酸化物又はそれらの混合物である。

【0050】

無機薄膜層の膜厚は、通常1～100nm、好ましくは5～50nmである。無機薄膜層の膜厚が1nm以上であると、より満足のいくガスバリア性が得られやすくなる。一方、100nm以下であると、耐屈曲性や製造コストの点で有利となる。

【0051】

無機薄膜層を形成する方法としては、特に制限はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理蒸着法（PVD法）、あるいは化学蒸着法（CVD法）等、公知の蒸着法を適宜採用すればよい。以下、無機薄膜層を形成する典型的な方法を、酸化ケイ素・酸化アルミニウム系薄膜を例に説明する。例えば、真空蒸着法を採用する場合は、蒸着原料としてSiO₂とAl₂O₃の混合物、あるいはSiO₂とAlの混合物等が好ましく用いられる。これら蒸着原料としては通常粒子が用いられるが、その際、各粒子の大きさは蒸着時の圧力が変化しない程度の大きさであることが望ましく、好ましい粒子径は1mm～5mmである。加熱には、抵抗加熱、高周波誘導加熱、電子ビーム加熱、レーザー加熱などの方式を採用することができる。また、反応ガスとして酸素、窒素、水素、アルゴン、炭酸ガス、水蒸気等を導入したり、オゾン添加、イオンアシスト等の手段を用いた反応性蒸着を採用することも可能である。さらに、被蒸着体（蒸着に供する積層フィルム）にバイアスを印加したり、被蒸着体を加熱もしくは冷却するなど、成膜条件も任意に変更することができる。このような蒸着材料、反応ガス、被蒸着体のバイアス、加熱・冷却等は、スパッタリング法やCVD法を採用する場合にも同様に変更可能である。さらに、上記無機薄膜層上に印刷層を積層していくてもよい。

10

20

30

40

50

【0052】

本実施形態においては、前記ガスバリア層の上に保護層を設けることが好ましい。金属酸化物からなるガスバリア層は完全に密な膜ではなく、微小な欠損部分が点在している。金属酸化物層上に後述する特定の保護層用樹脂組成物を塗工して保護層を形成することにより、金属酸化物層の欠損部分に保護層用樹脂組成物中の樹脂が浸透し、結果としてガスバリア性が安定するという効果が得られる。加えて、保護層そのものにもガスバリア性を持つ材料を使用することで、積層フィルムのガスバリア性能も大きく向上することになる。

【0053】

前記保護層としては、ウレタン系、ポリエステル系、アクリル系、チタン系、イソシアネート系、イミン系、ポリブタジエン系等の樹脂に、エポキシ系、イソシアネート系、メラミン系等の硬化剤を添加したものが挙げられる。保護層を形成させる際に使用する溶媒（溶剤）としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤；メタノール、エタノール等のアルコール系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコール誘導体等が挙げられる。

10

【0054】

前記のウレタン樹脂は、ウレタン結合の極性基が無機薄膜層と相互作用するとともに、非晶部分の存在により柔軟性をも有するため、屈曲負荷がかかった際にも無機薄膜層へのダメージを抑えることができるため好ましい。

ウレタン樹脂の酸価は10～60mg KOH/gの範囲内であるのが好ましい。より好ましくは15～55mg KOH/gの範囲内、さらに好ましくは20～50mg KOH/gの範囲内である。ウレタン樹脂の酸価が前記範囲であると、水分散液とした際に液安定性が向上し、また保護層は高極性の無機薄膜上に均一に堆積することができるため、コート外観が良好となる。

20

【0055】

前記のウレタン樹脂は、ガラス転移温度（Tg）が80以上であることが好ましく、より好ましくは90以上である。Tgを80以上にすることで、湿熱処理過程（昇温～保温～降温）における分子運動による保護層の膨潤を低減できる。

【0056】

前記のウレタン樹脂は、ガスバリア性向上の面から、芳香族又は芳香脂肪族ジイソシアネート成分を主な構成成分として含有するウレタン樹脂を用いることがより好ましい。

30

その中でも、メタキシリレンジイソシアネート成分を含有することが特に好ましい。上記樹脂を用いることで、芳香環同士のスタッキング効果によりウレタン結合の凝集力を一層高めることができ、結果として良好なガスバリア性が得られる。

【0057】

本実施形態においては、ウレタン樹脂中の芳香族又は芳香脂肪族ジイソシアネートの割合を、ポリイソシアネート成分100モル%中、50モル%以上（50～100モル%）の範囲とすることが好ましい。芳香族又は芳香脂肪族ジイソシアネートの合計量の割合は、60～100モル%が好ましく、より好ましくは70～100モル%、さらに好ましくは80～100モル%である。このような樹脂として、三井化学株式会社から市販されている「タケラック（登録商標）WPB」シリーズは好適に用いることができる。芳香族又は芳香脂肪族ジイソシアネートの合計量の割合が50モル%以上であると、より良好なガスバリア性が得られる。

40

【0058】

前記ウレタン樹脂は、無機薄膜層との親和性向上の観点から、カルボン酸基（カルボキシル基）を有することが好ましい。ウレタン樹脂にカルボン酸（塩）基を導入するためには、例えば、ポリオール成分として、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等のカルボン酸基を有するポリオール化合物を共重合成分として導入すればよい。また、カルボン酸基含有ウレタン樹脂を合成後、塩形成剤により中和すれば、水分散体のウレタン樹脂を得ることができる。塩形成剤の具体例としては、アンモニア、トリメチルアミン

50

、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン等のトリアルキルアミン類、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン等のN-アルキルモルホリン類、N-ジメチルエタノールアミン、N-ジエチルエタノールアミン等のN-ジアルキルアルカノールアミン類等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 5 9 】

前記二軸配向ポリエステルフィルムには他素材の層を積層しても良く、その方法として、二軸配向ポリエステルフィルムを作製後に貼り合わせるか、製膜中に貼り合わせることができる。

【 0 0 6 0 】

前記二軸配向ポリエステルフィルムは、例えば、前記二軸配向ポリエステルフィルムに無機蒸着層を設け、更にシーラントと呼ばれるヒートシール性樹脂層（シーラント層ともいう）を形成し、包装材料として使用することができる。ヒートシール性樹脂層の形成は、通常、押出しラミネート法あるいはドライラミネート法によりなされる。ヒートシール性樹脂層を形成する熱可塑性重合体としては、シーラント接着性が充分に発現できるものであればよく、HDPE、LDPE、LLDPEなどのポリエチレン樹脂類、ポリプロピレン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン- -オレフィンランダム共重合体、アイオノマー樹脂等を使用できる。

【 0 0 6 1 】

シーラント層は、単層フィルムであってもよく、多層フィルムであってもよく、必要とされる機能に応じて選択すればよい。例えば、防湿性を付与する点では、エチレン - 環状オレフィン共重合体やポリメチルペンテン等の樹脂を介在させた多層フィルムが使用できる。また、シーラント層は、難燃剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、酸化防止剤、光安定剤、粘着付与剤等の各種添加剤が配合されてもよい。

シーラント層の厚さは、10~100μmが好ましく、20~60μmがより好ましい。

【 0 0 6 2 】

前記二軸配向ポリエステルフィルムは、食品、医薬品、工業製品等の包装分野に用いることができる。特に、前記二軸配向ポリエステルフィルムは、包装用積層体の基材フィルム（基材層）として使用することができる。包装用積層体の層構成としては、／で層の境界を表わすと、例えば、基材層／ガスバリア層／保護層、基材層／ガスバリア層／保護層／接着剤層／シーラント層、基材層／ガスバリア層／保護層／接着剤層／樹脂層／接着剤層／シーラント層、基材層／接着剤層／樹脂層／ガスバリア層／保護層／接着剤層／シーラント層、基材層／ガスバリア層／保護層／印刷層／接着剤層／シーラント層、基材層／印刷層／ガスバリア層／保護層／接着剤層／シーラント層、基材層／ガスバリア層／保護層／接着剤層／樹脂層／印刷層／接着剤層／シーラント層、基材層／接着剤層／樹脂層／印刷層／ガスバリア層／保護層／接着剤層／シーラント層、基材層／印刷層／ガスバリア層／保護層／接着剤層／樹脂層／接着剤層／シーラント層、基材層／接着剤層／樹脂層／ガスバリア層／保護層／接着剤層／シーラント層、基材層／接着剤層／樹脂層／ガスバリア層／保護層／印刷層／接着剤層／シーラント層、等が挙げられる。

〔 0 0 6 3 〕

前記二軸配向ポリエステルフィルムを用いた積層体は、包装製品、各種ラベル材料、蓋材、シート成型品、ラミネートチューブ等の用途に好適に使用することができる。特に、包装用袋（例えば、ピロー袋、スタンディングパウチや4方パウチ等のパウチ）に用いられる。積層体の厚さは、その用途に応じて、適宜決定することができる。例えば、5～500μm、好ましくは10～300μm程度の厚みのフィルムないしシート状の形態で用いられる。

【 0 0 6 4 】

[二軸配向ポリエステルフィルムの製造方法]

前記二軸配向ポリエステルフィルムを得るための好適な方法として、幅方向の厚み精度の観点からTダイ方式が好ましい。インフレーション方式ではその製造方法に起因して延

伸倍率が上がりにくく、幅方向の厚み不良が生じ易い。

また前記二軸配向ポリエステルフィルムを得るための好適な方法として、溶融ポリエスティル樹脂組成物を冷却ロールにキャストする時に、従来はスタティックミキサーなどで同一組成の樹脂を8層以上に多層化することによって結晶化を抑えて均一な未延伸シートを得る方法が提案されているが、設備の簡便さや保守性の面から以下に記載する均質な未延伸シートを得るキャスト方法で、溶融押出しする際に8層未満の積層にすることが好ましい。積層数は3層以下が更に好ましい。設備のメンテナンスの面では、単層が最も好ましい。フィルムの表面の特性を改善したい場合は、2種2層、2種3層、あるいは3種3層の層構成が好ましい。

PBT樹脂は結晶化速度が速いため、得られる未延伸シートの固有粘度の下限は好ましくは0.70 d1/gであり、より好ましくは0.75 d1/gであり、さらに好ましくは0.80 d1/gであり、特に好ましくは0.90 d1/gである。0.70 d1/g以上であると、キャスト時の結晶化が抑制され、未延伸シートの降伏応力が低くなる。特に厚みの厚い端部の降伏応力を低くなる。その結果延伸時に破断が生じ難くなる傾向となる。

得られる未延伸シートの固有粘度の上限は好ましくは1.2 d1/gであり、さらに好ましくは1.1 d1/gである。1.2 d1/g以下であると、延伸時の応力が高くなりすぎず、製膜性がより良好となる。

【0065】

ダイス温度の下限は好ましくは240であり、より好ましくは245であり、特に好ましくは250である。240以上であると、吐出がより安定し、厚みをより均一とすることができます。

また、240以上であると、樹脂の溶融押出し工程内で滞留したPET樹脂が未溶融物となってフィルム中に混入し、フィルムの品位を損ねてしまうことを防止することができます。樹脂溶融温度の上限は好ましくは280であり、より好ましくは275であり、最も好ましくは270である。280以下であると、樹脂の分解を抑制することができ、フィルムが脆くなってしまうことを防止することができる。また、キャスト時の結晶化の進行を抑制することができ、製膜性をより良好とすることができます。

ダイス温度の上限は好ましくは280であり、より好ましくは275以下であり、さらに好ましくは270以下である。280以下であると、厚みが不均一となることを抑制することができる。また、樹脂の劣化が起こり、ダイリップ汚れなどで外観不良となることを抑制することができる。また、得られるフィルムの固有粘度が低下することを抑制することができる。また、キャスト時の結晶化の進行が抑制され、製膜性がより良好となる。

【0066】

樹脂の溶融押出し工程におけるスクリューの回転数の下限は好ましくは70 rpmであり、より好ましくは80 rpmであり、特に好ましくは90 rpmである。70 rpm以上であると吐出がより安定し、厚みがより均一となる。また、樹脂の混ざりがより十分となり、外観不良をより抑制することができる。

樹脂の溶融押し出し工程におけるスクリューの回転数の上限は好ましくは150 rpmであり、より好ましくは130 rpmであり、特に好ましくは110 rpmである。150 rpm以下であると、せん断発熱により溶融樹脂の分解が進行することを抑制することができ、得られるフィルムの固有粘度の低下を抑制できる。また、キャスト時の結晶化の進行が抑制され、製膜性がより良好となる。

【0067】

冷却ロール温度の上限は好ましくは40であり、より好ましくは10以下である。40以下であると、溶融したポリエステル樹脂組成物が冷却固化する際の結晶化度が高くなりすぎず、延伸がより容易となる。また、ラミネート強度を高くすることができ、耐破袋性をより良好とすることができます。

冷却ロール温度の下限は好ましくは0である。0以上であると、溶融したポリエス

10

20

30

40

50

テル樹脂組成物が冷却固化する際の結晶化抑制の効果を充分に発揮できる。また冷却ロールの温度を上記の範囲とする場合、結露防止のため冷却ロール付近の環境の湿度を下げることが好ましい。

【0068】

冷却ロール表面に溶融ポリエステル樹脂組成物をキャストした時、表面に高温の樹脂が接触するため冷却ロール表面の温度が上昇する。通常、チルロールは内部に配管を通して冷却水を流して冷却するが、充分な冷却水量を確保する、配管の配置を工夫する、配管にスラッジが付着しないようメンテナンスを行う、などして、チルロール表面の幅方向の温度差を少なくする必要がある。特に多層化（例えば、8層以上）することによって均一な未延伸シートを得る方法を用いない場合には、未延伸シートの結晶化が進みやすいので注意が必要である。

このとき、未延伸シートの厚みは15～2500μmの範囲が好適である。より好ましくは500μm以下であり、さらに好ましくは300μm以下である。

【0069】

溶融ポリエステル樹脂組成物がダイスから吐出されてから冷却ロールに触れるまでの時間（以下、接触時間ともいう）は、0.1～1.0秒の範囲内が好ましく、0.2～0.5秒の範囲内がより好ましい。前記接触時間は、（エアギャップ）/（吐出速度）により得られる値である。ここで、エアギャップは、吐出口12と冷却ロール20の面との距離をいう。

【0070】

未延伸シートの結晶化度を小さくして、延伸性（製膜性）を高める観点から、二軸配向ポリエステルフィルム製造用の樹脂組成物を冷却ロールにキャストした後（工程Aの後）、冷却ロール上の未延伸シートのB面も急冷することが好ましい。

さらに延伸性をより高めるために、未延伸シートのB面の端部を中央部よりも強く急冷することが好ましい。具体的には、未延伸シート全幅を100%としたとき、中央に吹き付ける風の温度をX、両方の端部に吹き付けられる温度をYとしたときに、前記Xが15以下であり、且つ、前記Yが前記Xよりも低い温度とすることが好ましい。未延伸シートの端部の厚みが中央部よりも厚い場合、

また、未延伸シートの端部の厚みは、中央部よりも厚い場合が多い。そこで、端部を中央部よりも強く急冷することにより、中央部相当に結晶化を抑制し、製膜性を良好とすることができる。急冷する方法は特に限定されないが、設備の簡便さや保守性の面から、マルチダクトによる冷却風を吹き付ける方法が好ましい。

前記Xは、より好ましくは5以下である。前記Xは、-5以上が好ましい。前記Xが-5以上であると、未延伸シートのB面の結晶化抑制効果が充分に得られる。

前記端部は、少なくとも端縁から10%以内の領域であることが好ましい。前記端部は、より好ましくは端縁から15%以内の領域であり、さらに好ましくは端縁から20%以内の領域であり、特に好ましくは、端縁から25%以内の領域である。

【0071】

前記Yは、10以下であることが好ましく、より好ましくは5以下である。前記Yが、10以下であると、未延伸シートのB面端部の結晶化度が高くなりすぎず、製膜性がより良好となる。前記Yは、-5以上が好ましい。前記Yが-5以上であると、未延伸シートのB面の結晶化抑制効果が充分に得られる。

【0072】

図1は、冷却ロール上の未延伸シートのB面にマルチダクトからの冷却風を吹き付ける方法を説明するための正面模式図であり、図2は、その側面図である。

図1、図2に示すように、ダイス10は、吐出口12が冷却ロール20の面に対向するように配置されている。吐出口12と冷却ロール20の面との距離（最短距離）は、特に限定されないが、一般的に、2cm～10cm程度である。

また、冷却ロール20の外周面上には、マルチダクト30が配設されている。

マルチダクト30の位置は、側面図（図2）において、冷却ロール20の中心に対し

10

20

30

40

50

、ダイス 10 の位置を 0 °としたときに、冷却ロール 20 の回転方向（図 2 では右回転方向）に対して、0 ~ 45 °の範囲に設置されていることが好ましく、10 ~ 35 °の範囲内に設置されていることがより好ましい。マルチダクト 30 が前記範囲内に配置されると、冷却ロール 20 上にキャストされる未延伸シート 40 の B 面を、キャスト後すぐに冷却することが可能となる。

また、二軸配向ポリエスチルフィルム製造用の樹脂組成物が冷却ロールにキャストされた時点（触れた時点）から、当該部分に前記風が吹き付けられるまでの時間は、2.0 秒以内が好ましく 1.0 秒以内がより好ましく、0.5 秒以内がさらに好ましい。二軸配向ポリエスチルフィルム製造用の樹脂組成物が冷却ロールにキャストされた時点（触れた時点）から、当該部分に前記風が吹き付けられるまでの時間（当該部分がマルチダクト 30 の直下に移動するまでの時間）が、2.0 秒以内であると、未延伸シート 40 の B 面を、キャスト後すぐに冷却することが可能となる。10

【0073】

マルチダクト 30 の横幅（図 1 における左右方向の長さ）は、キャストされる未延伸シート 40 の幅以上となるものであることが好ましい。マルチダクト 30 の横幅を、キャストされる未延伸シート 40 の幅以上とすることにより、未延伸シート 40 の B 面の端部まで充分に結晶化抑制効果が得られやすくなる。

【0074】

マルチダクト 30 は、未延伸シート全幅を 100 %としたとき、中央部に吹き付ける風の温度と、左端部 20 % の部分及び右端部 20 % の部分に吹き付けられる温度とを異らせることができる構成であることが好ましい。具体的には、マルチダクト 30 の吹き出し口を仕切り板等により複数に分割された構成とし、各吹き出し口から異なる温度の風を吹き出す方法が挙げられる。吹き出し口の分割の態様は特に限定されず、均等に分割されていてもよく、各吹き出し口ごとに幅が異なっていてもよい。20

【0075】

マルチダクトの一例を図 3 に示す。図 3 は、マルチダクトの一例を示す底面図（冷却ロール面側から見た図）である。本実施形態に係るマルチダクト 30 では、未延伸シート 40 と同じ幅となるように横幅が設定されており（図 2 ）、図 3 に示すように、マルチダクト 30 の吹き出し口が仕切り板 32 により 5 分割されている。具体的に、マルチダクト 30 の吹き出し口は、図 3 の左側から右側に向かって順に吹き出し口 31-1 ~ 吹き出し口 31-5 に分割されている。30

【0076】

マルチダクト 30 の縦幅（図 1 における上下方向の長さ）は、30 cm 以上 80 cm 以下であることが好ましく、50 cm 以上 60 cm 以下であることがより好ましい。

また、冷却ロール 20 上において未延伸シート 40 が移動する速度は、20 m / 分 ~ 100 m / 分であることが好ましく、40 m / 分 ~ 80 m / 分であることがより好ましい。

マルチダクト 30 の縦幅を前記数値範囲内とし、未延伸シート 40 の速度を前記数値範囲内とすることにより、好適な量の冷却風を未延伸シート 40 の B 面に吹き付けることができる。

【0077】

マルチダクト 30 の冷却ロール 20 からの高さの上限は 20 cm 以下であり、より好ましくは 10 cm 以下である。20 cm 以下であると冷却効率が向上し、未延伸シート 40 の端部の結晶化抑制効果が充分に得られる。

マルチダクト 30 の冷却ロール 20 からの高さの下限は特に制限されないが、未延伸シート 40 に接触しない範囲が望ましい。

【0078】

マルチダクト 30 からの冷却風の風速の上限は好ましくは 200 m / min であり、より好ましくは 180 m / min 以下である。200 m / min 以下であると、溶融したシート形成用樹脂組成物をキャストする際の接地点が冷却風によりぶれることを抑制することができる。40

冷却風の風速の下限は 5.0 m / min が好ましい。5.0 m / min 以上であると、未延伸シート 4.0 の端部の結晶化抑制効果が充分に得られる。

【0079】

上述した中でも、本実施形態に係る二軸配向ポリエスチルフィルムの製造方法は、二軸配向ポリエスチルフィルム製造用の樹脂組成物を冷却ロールにキャストして未延伸シートを形成する工程 A と、

前記冷却ロール上の前記未延伸シートに風を吹き付ける工程 B とを有し、

前記工程 B は、未延伸シート全幅を 100 % としたとき、中央に吹き付ける風の温度を X、両方の端部に吹き付けられる温度を Y としたときに、前記 X が 15 以下であり、且つ、前記 Y が前記 X よりも低い温度であり、

前記端部は、少なくとも端縁から 10 % 以内の領域を含むことが好ましい。

【0080】

次に延伸方法について説明する。延伸方法は、同時二軸延伸でも逐次二軸延伸でも可能であり、特に限定されない。

【0081】

長手方向（以下、MD 方向ともいう）の延伸温度の下限は好ましくは 5.5 であり、より好ましくは 6.0 である。5.5 以上であると、破断をより抑制することができる。また、縦方向の配向が強くなりすぎると防ぎ、MD 方向の熱収縮率が大きくなることを抑制することができる。MD 方向の延伸温度の上限は好ましくは 10.0 であり、より好ましくは 9.5 である。10.0 以下であると、配向を充分に持たせることができ、力学特性をより高めることができる。

【0082】

MD 方向の延伸倍率の下限は好ましくは 2.5 倍であり、特に好ましくは 2.7 倍である。2.5 倍以上であると、配向を充分に持たせることができ、力学特性をより高めることができる。また、2.5 倍以上であると、厚みムラを抑制することができ、フィルムロールの弛みを防止することができる。

MD 方向の延伸倍率の上限は好ましくは 3.8 倍であり、より好ましくは 3.6 倍であり、特に好ましくは 3.4 倍である。3.8 倍以下であると、力学強度や厚みムラ改善の効果が充分に得られる。

【0083】

幅方向（以下、TD 方向ともいう）の延伸温度の下限は好ましくは 5.5 であり、より好ましくは 6.0 である。5.5 以上であると、破断を起こりにくくすることができる。また、横方向の配向が強くなりすぎると防ぎ、TD 方向の熱収縮率が大きくなることを抑制することができる。

TD 方向の延伸温度の上限は好ましくは 10.0 であり、より好ましくは 9.5 である。10.0 以下であると、配向を充分に持たせることができ、力学特性をより高めることができます。

【0084】

TD 方向の延伸倍率の下限は好ましくは 3.5 倍であり、より好ましくは 3.6 倍であり、特に好ましくは 3.7 倍である。3.5 倍以上であると幅方向の配向度を大きくすることができ、力学強度を高くすることができる。

TD 方向の延伸倍率の上限は好ましくは 5.0 倍であり、より好ましくは 4.6 倍であり、特に好ましくは 4.3 倍である。5.0 倍以下であると、力学強度や厚みムラ改善の効果が充分得られる。

【0085】

熱固定温度の下限は好ましくは 170 であり、より好ましくは 180 である。170 以上であると熱収縮率をより小さくすることができる。

熱固定温度の上限は好ましくは 220 である。220 以下であると、フィルムが融けてしまうことや、突き刺し強度が低下することを抑制することができる。

【0086】

10

20

30

40

50

リラックス率の下限は好ましくは 0.5 % である。 0.5 % 以上であると TD 方向の熱収縮率を低く保つことができる。

リラックス率の上限は好ましくは 10 % である。 10 % 以下であるとたるみなどが生じることを防止でき、平面性を向上させることができる。

【0087】

リラックス工程の温度の下限は好ましくは 130 であり、より好ましくは 150 である。 130 以上であるとリラックスを行った際にフィルムが十分に縮み、熱収縮率低減効果を十分に得ることが可能となる。

リラックス工程温度の上限は好ましくは 190 であり、より好ましくは 170 である。 190 以下であると、シワ等によりフィルムの平面性の悪化が生じることを抑制することができる。

【0088】

以上、本実施形態に係る二軸配向ポリエステルフィルムの製造方法を説明した。

【実施例】

【0089】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではない。なお、フィルムの評価は次の測定法によって行った。

[フィルムの厚み]

JIS K 7130-1999 A 法に準拠し、ダイアルゲージを用いて測定した。

【0090】

[フィルムの突き刺し強度]

実施例、比較例で作製したフィルムから、フィルム幅方向の中央位置および左右の端からそれぞれ中央部に向かって 10 mm の位置を中心とする縦 5 mm × 横 5 mm のサンプルをそれぞれ切り出した。

ポリエステルフィルムの突き刺し強度は、JIS-Z 1707 に記載の試験法で測定した値を下式により 1 μm 換算で算出した。

$$\text{突き刺し強度 (N / μm)} = \text{突き刺し強度実測値 / フィルムの厚み}$$

【0091】

[フーリエ変換型赤外分光法 (全反射法)]

実施例、比較例で作製したフィルムから、フィルム幅方向の左右の端部から中央部に向かって 10 mm の位置を中心とする縦 5 mm × 横 5 mm のサンプルをそれぞれ切り出した。

Varian 社製の Varian 3100 FT-IR を用い、媒質結晶をダイヤモンドとしてフィルム表層に密着させ、MD 方向に平行に光を入射しつつ、全反射法によってスペクトル強度を測定した。分光器の分解能は 4 cm^{-1} 、スペクトル積算回数は 64 回として測定した。スペクトル強度は各波数での吸光度とする。下式により算出した。測定は A、B 面について行った。

$$\text{吸光度比 (A / B)} = \text{吸光度 A (} 1450 \pm 10 \text{ cm}^{-1} \text{ のピークのスペクトル強度)} / \text{吸光度 B (} 1410 \pm 10 \text{ cm}^{-1} \text{ のピークのスペクトル強度)}$$

【0092】

[フィルムの面配向度 P]

実施例、比較例で作製したフィルムから、フィルム幅方向の中央位置、および、左右の端からそれぞれ中央部に向かって 10 mm の位置を中心とする縦 5 mm × 横 5 mm のサンプルをそれぞれ切り出した。

サンプルについて JIS K 7142-1996 A 法により、ナトリウム D 線を光源として接触液としてジヨードメタンを用いてアッベ屈折率計によりフィルム長手方向の屈折率 (N_x)、幅方向の屈折率 (N_y)、厚み方向の屈折率 (N_z) を測定し、下式により P を算出した。

$$\text{面配向度 (P)} = [(N_x + N_y) / 2] - N_z$$

【0093】

[フィルムの固有粘度]

10

20

30

40

50

実施例、比較例で作製したフィルムから、フィルム幅方向の中央位置、および、左右の端からそれぞれ中央部に向かって10mmの位置を中心とする縦5mm×横5mmのサンプルをそれぞれ切り出した。

サンプルについて、固有粘度は(株)紫山科学機器製作所社製、自動粘度測定装置「SS-600-L1」を使用して測定した。溶媒液としては、p-クロロフェノール/1,1',2,2-テトラクロロエタン=6/4(質量比)の混合液を使用した。

【0094】

[フィルムの密度]

実施例、比較例で作製したフィルムから、フィルム幅方向の左右の端部から中央部に向かって10mmの位置を中心とする縦5mm×横5mmのサンプルを切り出した。

サンプルの密度について、JIS K 7112のD法(密度勾配法)により測定した。測定条件は、以下の通りとした。表1には、左端、右端の2つのサンプルのうち、測定値が最も高い方を示した。

<測定条件>

勾配液: 硝酸カルシウム四水和物

勾配管内の温度: 30

サンプルサイズ: 5mm×5mm

浸漬時間: 16時間

【0095】

[評価用ラミネート積層体の作製]

ポリエステルフィルムのB面側にウレタン系2液効果型接着剤(三井化学株式会社製「タケラック(登録商標)A525S」と「タケネート(登録商標)A50」を13.5:1(質量比)の割合で配合)を用いてドライラミネート法により、ヒートシール性樹脂層として厚さ70μmの無延伸ポリプロピレンフィルム(東洋紡株式会社製「P1147」)を貼り合わせ、40℃にて4日間エージングを施すことにより、ラミネート積層体を得た。なお、ウレタン系2液硬化型接着剤で形成される接着剤層の乾燥後の厚みはいずれも約4μmであった。

【0096】

[評価用レトルト処理済み製袋品の作製]

前記のラミネート積層体の幅方向の中央位置、および左右の端からそれぞれ中央部に向かって30cmの位置を中心とする縦15cm×横15cmのサンプルをそれぞれ切り出した。

切り出したサンプルについて、シーラントが内側になるように2枚を重ね合わせ、3方を160℃のシール温度、シール幅1.0cmにてヒートシールすることで内寸13cmの3方シール袋を得た。

なお、前記3方シール袋としては、中央位置から切り出した2枚を貼り合わせもの、左側から切り出した2枚を貼り合わせもの、右側から切り出した2枚を貼り合わせものを作製した。

得られた3方シール袋に水250mLを充填した後、ヒートシールにて4方目の口を閉じ、水が充填された4方シール袋を作製した。

得られた水が充填された4方シール袋を、130℃の熱水中に30分間浸漬してレトルト処理済みの袋を得た。

【0097】

[耐破袋性の評価]

前記のレトルト処理済みの水が充填された袋を室温5℃、相対湿度35%の環境下、高さ100cmの位置からコンクリート板の上に袋の面を水平にして10回落下させ、繰り返して袋の面を垂直にして10回落下させ、破れが発生しなかった袋の割合を算出した。なお、試験に用いた袋の数は水平方向、垂直方向ともに20個ずつとした。

【0098】

[製膜性の評価]

10

20

30

40

50

各実施例、比較例のフィルムの作製時に、30分以上破断無く、連続製膜が可能であった場合を○、30分以内に少なくとも1回破断が生じた場合を×として評価した。

【0099】

[実施例1]

一軸押出機を用い、PBT樹脂（テレフタル酸//ブタンジオール=100//100（モル%）からなる固有粘度1.28d1/g）とPET樹脂（テレフタル酸//エチレンジリコール=100//100（モル%）からなる固有粘度0.62d1/g、シリカ粒子配合）を含む二軸配向ポリエスチルフィルム製造用の樹脂組成物を290で溶融させた後、250のT-ダイスからキャストし、10の冷却ロールに静電密着法により密着させながら、B面にマルチダクトから冷風を吹き付けて未延伸シートを得た。得られた未延伸シートの幅は、160cmであった。マルチダクトは図1に示すような構造であり、吹き出し口31-1、31-5（以下、吹き出し口1、5ともいう）より10の冷風を吹き付け、吹き出し口31-2～31-4（以下、吹き出し口2～4ともいう）から15の冷風を吹き付けた。

本実施例では、吹き出し口1、5の幅は、それぞれ40cm、吹き出し口2～4の横幅は、それぞれ32cmとした。

未延伸シートのうち、左右の端からそれぞれ中央部に向かって32cmの位置までは、吹き出し口1又は吹き出し口5からの風が吹き付けられ、それよりも中央部側は、吹き出し口2～4からの風が吹き付けられた。

この際、マルチダクトの縦幅は、50cmであり、未延伸シートの移動速度は、60m/分であった。

また、二軸配向ポリエスチルフィルム製造用の樹脂組成物が冷却ロールにキャストされた時点（触れた時点）から、当該部分に風が吹き付けられるまでの時間は、0.5秒であった。

なお、二軸配向ポリエスチルフィルム製造用の樹脂組成物中のシリカ粒子の含有量は、二軸配向ポリエスチルフィルム製造用の樹脂組成物を全体（100質量%）としたときにシリカ濃度として0.16質量%である。

【0100】

次いで、得られた未延伸シートを70の温度で長手方向（MD方向）に3.3倍で延伸し、次いで、テンターに通して80で幅方向（TD方向）に4.0倍で延伸し、200で3秒間の熱固定処理と1秒間9%の緩和処理を実施して、厚さ15μmの二軸配向ポリエスチルフィルムを得た。二軸配向ポリエスチルフィルム製造用の樹脂組成、および、製膜条件を表1に示した。また、得られたフィルムの物性及び評価結果を表1に示した。

【0101】

[実施例2-4]

樹脂組成を表1に記載したとおり変えた以外は実施例1と同様に製膜して、厚さ15μmの二軸配向ポリエスチルフィルムを得た。得られたフィルムの物性及び評価結果を表1に示した。

【0102】

[実施例5]

ダイス温度を表1に記載したとおり変えた以外は実施例1と同様に製膜して、厚さ15μmの二軸配向ポリエスチルフィルムを得た。得られたフィルムの物性及び評価結果を表1に示した。

【0103】

[実施例6]

熱処理温度を表1に記載したとおり変えた以外は実施例1と同様に製膜して、厚さ15μmの二軸配向ポリエスチルフィルムを得た。得られたフィルムの物性及び評価結果を表1に示した。

【0104】

10

20

30

40

50

[実施例 7]

樹脂組成を表 1 に記載したとおり変えた以外は実施例 6 と同様に製膜して、厚さ 15 μ m の二軸配向ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの物性及び評価結果を表 1 に示した。

【0105】

[比較例 1]

マルチダクトの吹き出し口 1、5 の冷風温度を表 1 に記載した温度に変更したこと以外は実施例 1 と同様に製膜して、厚さ 15 μ m の二軸配向ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムはフィルム端部の密度が大きく結晶性差が大きいため、製膜性が不良であった。

10

【0106】

[比較例 2]

溶融樹脂のダイスから冷却ロールに接触する時間を表 1 に記載した時間に変更したこと以外は実施例 1 と同様に製膜して、厚さ 15 μ m の二軸配向ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムはフィルム端部の密度が大きく結晶性差が大きいため、製膜性が不良であった。

【0107】

[比較例 3]

ダイス温度を表 1 に記載した温度に変更したこと以外は実施例 1 と同様に製膜して、厚さ 15 μ m の二軸配向ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムはフィルムの固有粘度が低く、フィルム端部の密度が大きく結晶性差が大きいため、製膜性が不良であったばかりか突き刺し強度が低いため、耐破袋性が不良であった。

20

【0108】

[比較例 4]

熱処理温度を表 1 に記載した温度に変更したこと以外は実施例 1 と同様に製膜して、厚さ 15 μ m の二軸配向ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムは突き刺し強度が低いため、耐破袋性が不良であった。

【0109】

[比較例 5]

樹脂組成を表 1 に記載した比率に変更したこと以外は実施例 1 と同様に製膜して、厚さ 15 μ m の二軸配向ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムは突き刺し強度が低いため、耐破袋性が不良であった。

30

【0110】

[比較例 6]

樹脂組成を表 1 に記載した比率に変更したこと、および、マルチダクトの吹き出し口 1、5 の冷風温度を表 1 に記載した温度に変更したこと以外は実施例 1 と同様に製膜して、厚さ 15 μ m の二軸配向ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムはフィルム端部の密度が大きく結晶性差が大きいため、製膜性が不良であった。

【0111】

[比較例 7]

実施例 1 において、マルチダクトによる未延伸フィルム B 面の冷却を行わなかった以外は実施例 1 と同様に二軸延伸フィルムを製膜して、厚さ 15 μ m の二軸配向ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムはフィルム端部の密度が大きく結晶性差が大きいため、製膜性が不良であった。

40

【0112】

50

【表 1】

		実施例							比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	
樹脂組成	PBT (質量部)	80	85	90	100	80	85	80	80	80	80	80	70	100	80	
	PET (質量部)	20	15	10	0	20	20	15	20	20	20	20	30	0	20	
押出条件	ダブル温度(℃)	250	250	250	250	260	250	250	250	280	250	250	250	250	270	
	接触時間(秒)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
キャスト条件	吹き出し口1、2～4温度(℃)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	20	—	
	吹き出し口1、5温度(℃)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	20	—	
延伸条件	MD延伸倍率(-)	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.6	3.3	3.3	3.3	3.5	3.6	
	TD延伸倍率(-)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	3.5	3.8	
熟成条件	温度(℃)	200	200	200	200	200	210	210	200	200	200	220	200	200	170	
	フィルムの固有粘度(dL/g)	0.82	0.85	0.88	0.89	0.74	0.82	0.85	0.85	0.83	0.67	0.80	0.84	0.91	0.73	
フィルム最大密度(g/cm ³)	1.332	1.343	1.355	1.399	1.351	1.317	1.331	1.412	1.411	1.413	1.320	1.340	1.401	1.411	—	
ATR法FTIR最大吸収強度比 B面(-)	0.581	0.592	0.601	0.613	0.577	0.582	0.581	0.633	0.632	0.644	0.591	0.577	0.643	0.633	—	
	左端位置	0.580	0.590	0.598	0.613	0.577	0.581	0.581	0.656	0.655	0.666	0.580	0.599	0.687	0.699	
中央位置	0.146	0.147	0.148	0.154	0.143	0.145	0.145	0.146	0.145	0.146	0.140	0.143	0.151	0.154	—	
右端位置	0.147	0.149	0.150	0.157	0.146	0.147	0.148	0.149	0.146	0.143	0.142	0.143	0.154	0.158	—	
左端位置	0.148	0.149	0.151	0.155	0.148	0.147	0.149	0.150	0.146	0.142	0.143	0.143	0.155	0.158	—	
中央位置	0.53	0.61	0.62	0.71	0.50	0.51	0.61	0.55	0.52	0.44	0.46	0.49	0.65	0.72	—	
右端位置	0.56	0.63	0.66	0.75	0.52	0.54	0.61	0.59	0.54	0.46	0.48	0.49	0.68	0.77	—	
左端位置	0.57	0.61	0.62	0.75	0.55	0.56	0.62	0.58	0.55	0.45	0.48	0.49	0.66	0.76	—	
製膜性	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	×	○	×	—	
耐破壊性(残存率%)	中央位置	80	100	100	80	80	90	90	80	90	50	50	70	100	100	
	右端位置	80	90	100	100	90	100	100	100	100	60	50	60	70	50	
	左端位置	90	90	100	100	100	100	100	100	100	60	50	60	60	50	

【符号の説明】

【0 1 1 3】

1 0 ダイス

1 2 吐出口

2 0 冷却ロール

3 0 マルチダクト

3 1 (3 1 - 1 、 3 1 - 2 、 3 1 - 3 、 3 1 - 4 、 3 1 - 5) 吹き出し口

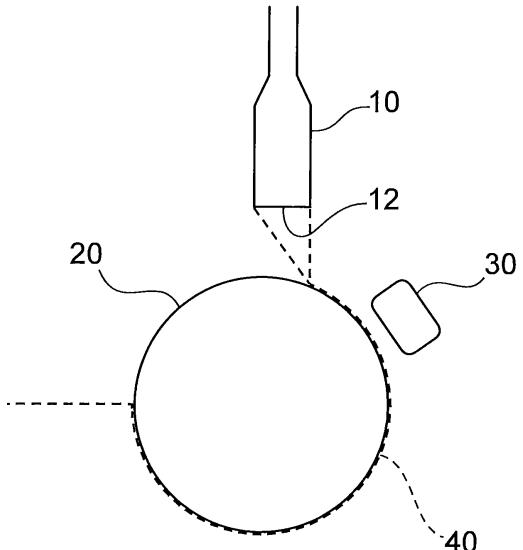
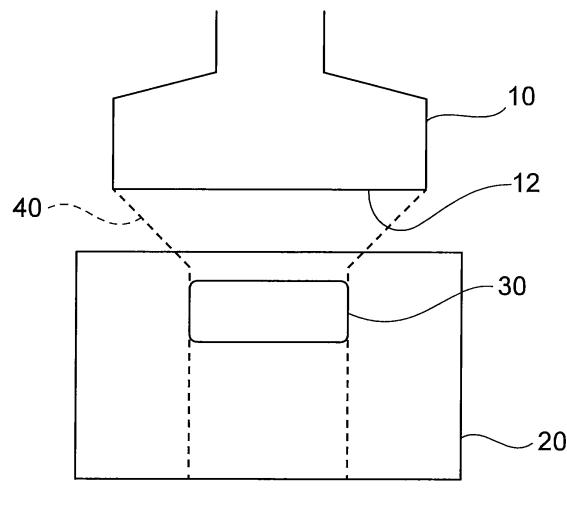
3 2 仕切り板

4 0 未延伸シート

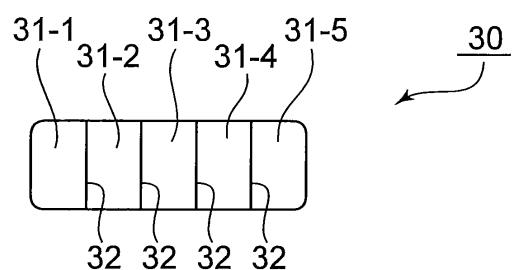
【図面】

【図1】

【図2】



【図3】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
B 2 9 L 7/00 (2006.01) B 2 9 L 7:00

(32)優先日 令和1年8月6日(2019.8.6)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(56)参考文献 国際公開第2018/179726 (WO, A1)
国際公開第2013/172214 (WO, A1)
特開2007-185898 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
B 2 9 C 4 8 / 0 0 - 4 8 / 9 6