

(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2017-170657

(P2017-170657A)

(43) 公開日 平成29年9月28日(2017.9.28)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>B 3 2 B 27/36 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/36	4 F 1 0 0
<b>B 3 2 B 7/02 (2006.01)</b>	B 3 2 B 7/02 1 0 5	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2016-56338 (P2016-56338)  
 (22) 出願日 平成28年3月19日 (2016.3.19)

(71) 出願人 000006035  
 三菱ケミカル株式会社  
 東京都千代田区丸の内1-1-1

(72) 発明者 鈴木 智博  
 滋賀県米原市井之口 347番地 三菱樹  
 脂株式会社 ポリエステルフィルム開発セ  
 ンター内

(72) 発明者 西河 博以  
 滋賀県米原市井之口 347番地 三菱樹  
 脂株式会社 ポリエステルフィルム開発セ  
 ンター内

(72) 発明者 服部 雄太  
 滋賀県米原市井之口 347番地 三菱樹  
 脂株式会社 ポリエステルフィルム開発セ  
 ンター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層ポリエステルフィルム

(57) 【要約】

【課題】 加工不具合が生じにくく、生産性やコストパフォーマンスに優れたポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】 両外層および内層の少なくとも3層構成からなり、一方の外層(A層)はポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレートの主たる成分とする層であり、内層(B層)はポリエチレンテレフタレートの主たる成分とする層であり、150 で30分間熱処理された時のフィルム長さ方向(MD)の収縮率が1.0%以下であることを特徴とする積層ポリエステルフィルム。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

両外層および内層の少なくとも 3 層構成からなり、一方の外層（A 層）はポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレートの主たる成分とする層であり、内層（B 層）はポリエチレンテレフタレートの主たる成分とする層であり、150 で 30 分間熱処理された時のフィルム長さ方向（MD）の収縮率が 1.0% 以下であることを特徴とする積層ポリエステルフィルム。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、しわやたるみ、カールといった加工不具合が生じにくく、生産性やコストパフォーマンスに優れ、加熱収縮率が低いポリエステルフィルムに関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

従来、ポリエステルフィルム、特にポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートの二軸延伸フィルムは、優れた機械的強度、寸法安定性、平坦性、耐熱性、耐薬品性、光学特性等を有しており、強磁性薄膜テープ、写真フィルム、包装用フィルム、電子部品用フィルム、金属ラミネートフィルム、液晶ディスプレイ用フィルム、太陽電池裏面保護フィルム、タッチパネル式表示装置の透明導電性フィルムのベースフィルム、液晶表示装置に用いられるプリズムシート用のベースフィルム、各種部材の保護用フィルム等の素材として広く用いられている。

**【0003】**

一般に、これらの部材は、ポリエステルフィルム単独で用いられることはなく、アクリル樹脂、オレフィン樹脂、アルミニウム箔などの、ポリエステル以外の組成からなるフィルムと貼りあわせたり、インキを塗布したりする加工工程を経ることにより得られる。

**【0004】**

ポリエステルフィルムの加熱収縮率が高い場合、加工後の部材にポリエステルフィルムの加熱収縮率由来の残留応力が働きやすい。その結果、貼りあわせ後の部材の端部がカールしたり、デラミネーションのような不具合が起きたり、部材の寸法変化が起きたりする。その不具合を軽減するため、ポリエステルフィルムの加熱収縮率を低下させることが望まれている。

**【0005】**

特許文献 1 には、ポリエステルフィルム製膜後にオフラインアニールを行うことで加熱収縮率を低減することが記載されている。しかしながら、この方法は、コスト上好ましくなく、加工工程が一つ増えるため歩留りも低下する。特許文献 2 には、ポリエステルフィルム二軸延伸時に弛緩ゾーンを設けることで、ポリエステルフィルムの加熱収縮率を下げる発明が記載されている。この方法によれば、コストを上げることなく、加熱収縮率を下げるのが可能であるが、ポリエステルフィルムにしわやたるみが生じやすく、外観上好ましくないという欠点がある。

**【0006】**

そこで、高い結晶性を有するポリエステル樹脂フィルムにおいて、適切な製膜条件のもと、延伸、熱固定処理をおこなうことによって、高い寸法安定性を実現することができる。

**【0007】**

しかしながら、高い結晶性を有するポリエステル樹脂については、結晶化速度が早いことから、例えば、高倍率での延伸が困難であったり、フィルム連続製膜性に劣り破断が多発したりするなど、取扱いが非常に難しく、改良が急務である。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0008】**

10

20

30

40

50

【特許文献1】特開2011-155110号公報

【特許文献2】特開2012-094699号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記実状に鑑みなされたものであって、その解決課題は、しわやたるみ、カールといった加工不具合が生じにくく、生産性やコストパフォーマンスに優れた、加熱収縮率の低い二軸配向ポリエステルフィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、特定のポリエステルフィルムによれば、上記課題が容易に解決できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち、本発明の要旨は、両外層および内層の少なくとも3層構成からなり、一方の外層（A層）はポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレートの主たる成分とする層であり、内層（B層）はポリエチレンテレフタレートの主たる成分とする層であり、150で30分間熱処理された時のフィルム長さ方向（MD）の収縮率が1.0%以下であることを特徴とする積層ポリエステルフィルムに存する。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、加工不具合が生じにくく、生産性やコストパフォーマンスに優れたポリエステルフィルムを提供することができ、本発明の工業的価値は高い。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以後、一方の外層（A層）を構成するポリエステルをポリエステル（A）、内層（B層）を構成するポリエステルをポリエステル（B）と称する。

【0014】

本発明でいうポリエステルフィルムとは、いわゆる押出法に従い、押出口金から熔融押出されたシートを延伸したフィルムである。

【0015】

本発明のフィルムを構成するポリエステル（A）およびポリエステル（B）とは、ジカルボン酸と、ジオールとからあるいはヒドロキシカルボン酸から重縮合によって得られるエステル基を含むポリマーを指す。ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸等を、ジオールとしては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ポリエチレングリコール等を、ヒドロキシカルボン酸としては、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸等をそれぞれ例示することができるが、これらに限定されない。

【0016】

上述の化合物を適宜組み合わせ、重縮合させることで本発明におけるポリエステル（A）およびポリエステル（B）を得ることができる。なお、上記共重合成分に限らず、多官能の共重合成分などを含んでも構わない。

【0017】

ここで、本発明の積層ポリエステルフィルムにおいて、一方の外層（A層）を構成するポリエステル（A）は、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレートの主たる成分とするポリエステルである。ここで、主たる成分とはジオール成分の通常90モル%以上がシクロヘキシレンジメタノール成分であり、ジカルボン酸成分の通常85モル%以上がテレフタル酸成分であるものである。また、ジオール成分の95モル%以上がシクロヘキシレンジメタノール成分であり、ジカルボン酸成分の95モル%以上がテレフタル酸成分で

10

20

30

40

50

あることが好ましい。

【0018】

ポリエステル(A)において、ジオール成分中のシクロヘキシレンジメタノール成分が90モル%未満および/またはジカルボン酸成分中のテレフタル酸成分が85モル%未満の場合、外層(A層)を構成するポリエステル(A)の結晶性が低くなる傾向があり、延伸後にフィルムを熱処理する際に十分に結晶化が進行せず、寸法安定性が低下することがある。

【0019】

本発明の積層ポリエステルフィルムにおいて、ポリエステル(A)の極限粘度[d l / g]は、0.60以上が好ましく、0.70以上がさらに好ましい。極限粘度が0.60 10  
未満の場合、結晶化速度が早いことから延伸加工性や透明性が低下する傾向がある。上限については特に設けないが、生産性の観点から1.0以下が現実的である。

【0020】

本発明の積層ポリエステルフィルムにおいて、内層(B層)を構成するポリエステル(B)は、ポリエチレンテレフタレートの主たる成分とするポリエステルである。ここで、主たる成分とはジオール成分の通常95モル%以上がエチレングリコール成分であり、ジカルボン酸成分の通常95モル%以上がテレフタル酸成分であるものである。

【0021】

ポリエステル(B)において、ジオール成分中のエチレングリコール成分が95モル% 20  
未満および/またはジカルボン酸成分中のテレフタル酸成分が95モル%未満の場合、内層(B層)を構成するポリエステル(B)の結晶性が低くなり、延伸後にフィルムを熱処理する際に十分に結晶化が進行せず、寸法安定性が低下することがある。

【0022】

本発明の積層ポリエステルフィルムにおいて、ポリエステル(B)の極限粘度[d l / g]は、0.50以上が好ましく、0.60以上がさらに好ましい。極限粘度が0.50 30  
未満の場合、破断が生じやすくなり生産性が低下する傾向がある。上限については特に設けないが、生産性の観点から1.0以下が現実的である。

【0023】

本発明におけるポリエステルフィルムには、取り扱いを容易にするために粒子を含有させてもよい。本発明で用いる粒子の例としては、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、シリカ、カオリン、タルク、二酸化チタン、アルミナ、硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、ゼオライト、硫化モリブデン等の無機粒子や、架橋高分子粒子、シュウ酸カルシウム等の有機粒子を挙げることができる。また粒子を添加する方法としては、原料とするポリエステル中に粒子を含有させて添加する方法、押出機に直接添加する方法等を挙げることができ、このうちいずれか一方の方法を採用してもよく、2つの方法を併用してもよい。

【0024】

使用する粒子の平均粒径は0.1~5 $\mu$ mを満足するのが好ましく、さらに好ましくは0.5~3 $\mu$ mの範囲である。平均粒径が0.1 $\mu$ m未満の場合には、粒子が凝集しやすく、分散性が不十分となることがあり、一方、5 $\mu$ mを超える場合には、フィルムの表面 40  
粗度が粗くなりすぎて、後工程において不具合を生じることがある。

【0025】

さらにポリエステル中の粒子含有量は、0.01~5重量%を満足するのが好ましく、さらに好ましくは0.01~3重量%の範囲である。粒子含有量が0.01重量%未満の場合には、フィルムの易滑性が不十分になる場合があり、一方、5重量%を超えて添加する場合にはフィルム表面の平滑性が不十分になる場合がある。

【0026】

ポリエステルに粒子を添加する方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の方法を採用しうる。例えば、ポリエステルの製造する任意の段階において添加することができるが、好ましくはエステル化の段階、もしくはエステル交換反応終了後、重縮合反 50

応を進めてもよい。また、ベント付き混練押出機を用い、エチレングリコールまたは水などに分散させた粒子のスラリーとポリエステル原料とをブレンドする方法、または、混練押出機を用い、乾燥させた粒子とポリエステル原料とをブレンドする方法などによって行われる。

**【 0 0 2 7 】**

本発明のポリエスエルフィルムは、150 で30分間熱処理された時のフィルム長さ方向(MD)の収縮率が1.0%以下であり、好ましくは0.7%以下、さらに好ましくは0.4%以下である。ポリエステルフィルムの加熱収縮率が1.0%を超える場合、すなわち、フィルムがより収縮する状態であると、アクリル樹脂、オレフィン樹脂、アルミニウム箔などの、ポリエステル以外の組成からなるフィルムと貼り合わせたり、インキを塗布したりする乾燥工程において収縮し、しわやたるみ、カールといった加工不具合が発生しやすくなる。

10

**【 0 0 2 8 】**

本発明のポリエステルフィルムのヘーズは、通常4.0%以下、好ましくは3.0%以下である。ヘーズが4.0%より大きい場合には、フィルムの透明度が低下し、例えば、タッチパネル用等、高度な視認性が必要とされる用途に不相当となる場合がある。

**【 0 0 2 9 】**

本発明のポリエスエルフィルムは、例えば、タッチパネル用等、長時間、高温雰囲気下にさらされることにより、フィルム表面にエステル環状三量体が析出してくる場合がある。本発明における積層ポリエステルフィルムを熱処理(150、90分間)により、フィルム表面からジメチルホルムアミドにより抽出されるエステル環状三量体量は、通常0.3mg/m<sup>2</sup>以下であり、好ましくは0.1mg/m<sup>2</sup>以下である。0.3mg/m<sup>2</sup>を超える場合、後工程において、例えば、150、90分間等、高温雰囲気下で長時間の加熱処理に伴い、エステル環状三量体の析出量が多くなり、フィルムの透明性が低下することがある。

20

**【 0 0 3 0 】**

本発明により得られる積層ポリエステルフィルムの厚みは、フィルムとして製膜可能な範囲であれば特に限定されるものではないが、通常1~500μm、好ましくは12~250μm、さらに好ましくは20~125μmの範囲である。

**【 0 0 3 1 】**

本発明により得られる積層ポリエステルフィルムは、そのフィルム厚さに対して、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレートの主たる成分とする外層(A層)ともう一方の外層(A層であっても、A層とは異なる組成のC層であってもよい)の厚さの和は、通常15%以上であり、25%以上であることが好ましい。両外層の厚さの和が、フィルム厚さに対して15%未満である場合、加熱収縮率が低下しにくくなり、寸法安定性が低下することがある。また、フィルム厚さに対して、両外層の厚さの和が67%以上である場合、高倍率での延伸が困難となったり、フィルム連続製膜性が劣ったりして、破断が多発する場合がある。

30

**【 0 0 3 2 】**

本発明では、必要に応じて他にも添加剤を加えてもよい。このような添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤、安定剤、潤滑剤、架橋剤、ブロッキング防止剤、酸化防止剤、染料、顔料、などが挙げられる。

40

**【 0 0 3 3 】**

本発明においては、公知の手法により乾燥したポリエステルチップを溶融押出装置に供給し、それぞれのポリマーの融点以上である温度に加熱し溶融する。次いで、溶融したポリマーをダイから押し出し、回転冷却ドラム上でガラス転移点以下の温度になるように急冷固化し、実質的に非晶状態の未配向シートを得る。この場合、シートの平面性を向上させるため、シートと回転冷却ドラムとの密着性を高めることが好ましく、本発明においては静電印加密着法および/または液体塗布密着法が好ましく採用される。次に得られた未延伸シートは二軸方向に延伸される。

50

## 【0034】

その場合、まず、前記の未延伸シートを一方向にロールまたはテンター方式の延伸機により延伸する。延伸温度は、通常70～140、好ましくは80～120であり、延伸倍率は通常2.0～6.0倍、好ましくは2.5～5.0倍である。次いで、一段目の延伸方向と直交する方向に延伸する。延伸温度は通常90～150であり、延伸倍率は通常2.0～7.0倍、好ましくは3.0～6.0倍である。そして、引き続き180～280の温度で緊張下または30%以内の弛緩下で熱処理を行い、二軸配向フィルムを得る。

## 【0035】

さらに、ハードコート層などの機能層を設ける製造工程において、高度なレベルで寸法安定性が良好なフィルムが必要とされる場合があり、それらの用途に対応する場合、例えば、縦延伸倍率は2.8～3.5倍に、横延伸温度については130～150に、熱固定温度については、230～270を満足することが好ましい。この条件で製膜することで、フィルム長さ方向(MD)に十分な配向結晶化を実現でき、かつ、収縮応力を抑制、緩和することができるため、フィルムの寸法安定性を向上させることができる。

10

## 【0036】

上記の延伸においては、一方向の延伸を2段階以上で行う方法を採用することもできる。その場合、最終的に二方向の延伸倍率がそれぞれ上記範囲となるように行うのが好ましい。また、同時二軸延伸を行うことも可能である。同時二軸延伸法としては前記の未延伸シートを通常70～140、好ましくは80～120で温度コントロールされた状態で縦方向(あるいは機械方向)および横方向(あるいは幅方向)に同時に延伸し配向させる方法で、延伸倍率としては、面積倍率で4～50倍、好ましくは7～35倍、さらに好ましくは10～25倍である。そして、引き続き、180～280の温度で緊張下または30%以内の弛緩下で熱処理を行い、延伸配向フィルムを得る。

20

## 【0037】

上述の延伸方式を使用する同時二軸延伸装置に関しては、スクリュー方式、パンタグラフ方式、リニア駆動式等、従来公知の延伸方式を採用することができる。「スクリュー方式」はスクリューの溝にクリップを乗せてクリップ間隔を広げていく方式である。

## 【0038】

「パンタグラフ方式」はパンタグラフを用いてクリップ間隔を広げていく方式である。「リニアモーター方式」はリニアモーター原理を応用し、クリップを個々に制御可能な方式でクリップ間隔を任意に調整することができる利点を有する。

30

## 【0039】

さらに同時二軸延伸に関しては二段階以上に分割して行ってもよく、その場合、延伸場所は一つのテンター内で行ってもよいし、複数のテンターを併用してもよい。同時二軸延伸法としては、前記の未延伸シートを通常70～140、好ましくは80～120で温度コントロールされた状態で機械方向および幅方向に同時に延伸し配向させる方法で、延伸倍率としては、面積倍率で4～50倍、好ましくは7～35倍、さらに好ましくは10～25倍である。そして、引き続き、180～280の温度で緊張下または30%以内の弛緩下で熱処理を行い、延伸配向フィルムを得る。

40

## 【0040】

本発明のポリエステルフィルムは、塗布層を設けても構わない。すなわち、上述のポリエステルフィルムの延伸工程中にフィルム表面を処理する、いわゆる塗布延伸法(インラインコーティング)を施しても構わない。

## 【0041】

また、塗布層は、帯電防止剤、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、発泡剤、染料、顔料などを含有していてもよい。

## 【0042】

塗布剤の塗布方法としては、リバースロールコーター、グラビアコーター、ロッドコーター、エアドクターコーターまたはこれら以外の塗布装置を使用することができる。

50

## 【0043】

なお、塗布剤のフィルムへの塗布性や接着性を改良するため、塗布前にフィルムに化学処理や放電処理を施してもよい。また、表面特性をさらに改良するため、塗布層形成後に放電処理を施してもよい。

## 【0044】

塗布層の厚みは、最終的な乾燥厚さとして、通常 $0.02 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.03 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の範囲である。塗布層の厚さが $0.02 \mu\text{m}$ 未満の場合は、本発明の効果が十分に発揮されない恐れがある。塗布層の厚さが $0.5 \mu\text{m}$ を超える場合は、フィルムが相互に固着しやすくなったり、特にフィルムの高強度化のために塗布処理フィルムを再延伸する場合は、工程中のロールに粘着しやすくなったりする傾向がある。上記の固着の問題は、特にフィルムの両面に同一の塗布層を形成する場合に顕著に現れる。

10

## 【0045】

なお、必要に応じて、フィルムの製造後にコートするオフラインコートと呼ばれる方法でコートしてもよい。コーティングの材料としては、オフラインコートの場合は水系および/または溶剤系いずれでもよい。

## 【実施例】

## 【0046】

以下、実施例および比較例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその趣旨を越えない限り、以下の例に限定されるものではない。なお、フィルムの諸物性の測定および評価方法を以下に示す。

20

## 【0047】

(1) 極限粘度 $[d l / g]$ 

測定試料 $1 \text{ g}$ を精秤し、フェノール/テトラクロロエタン $=50/50$  (重量部)の溶媒に溶解させて濃度 $c=0.01 \text{ g/cm}^3$ の溶液を調製し、 $30^\circ\text{C}$ にて溶媒との相対粘度 $r$ を測定し、極限粘度 $: I V [d l / g]$ を求めた。なお、Huggins定数を $0.33$ として算出した。

## 【0048】

(2) 融点 $T_m [^\circ\text{C}]$ 

JIS K7121 (2012年)に準じて、示差走査熱量計(DSC)を用いて、加熱速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ での昇温過程における融点 $T_m$ を測定した。具体的には、サンプルパンに樹脂サンプルを $5 \text{ mg}$ 秤量し、サンプルを $25^\circ\text{C}$ から $320^\circ\text{C}$ まで $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の加熱速度で加熱し、その状態で3分間保持し、次いで $25^\circ\text{C}$ になるように急冷した(1st RUN)。引き続き、再度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の加熱速度で $320^\circ\text{C}$ まで昇温させた(2nd RUN)の昇温過程における融点 $T_m$ を測定値とした。

30

## 【0049】

(3) 結晶融解エンタルピー  $H_m [J / g]$ 

JIS K7121 (2012年)に準じて、示差走査熱量計(DSC)を用いて、加熱速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ での昇温過程における結晶融解エンタルピー  $H_m$ を測定した。具体的には、サンプルパンに樹脂サンプルを $5 \text{ mg}$ 秤量し、サンプルを $25^\circ\text{C}$ から $320^\circ\text{C}$ まで $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の加熱速度で加熱し、その状態で3分間保持し、次いで $25^\circ\text{C}$ になるように急冷した(1st RUN)。引き続き、再度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の加熱速度で $320^\circ\text{C}$ まで昇温させた(2nd RUN)の昇温過程における結晶融解エンタルピー  $H_m$ を測定値とした。

40

## 【0050】

(4) 平均粒径 ( $d_{50} : \mu\text{m}$ ) の測定方法

遠心沈降式粒度分布測定装置(株式会社島津製作所社製SA-CP3型)を使用して測定した等価球形分布における積算(重量基準)50%の値を平均粒径とした。

## 【0051】

## (5) フィルムヘーズの測定

試料フィルムをJIS-K-7136に準じ、株式会社村上色彩技術研究所製ヘーズメ

50

ーター「HM-150」により、フィルムヘーズを測定した。

【0052】

(6) 加熱収縮率 [%]

無張力状態で150 雰囲気中30分間、熱処理しその前後のサンプルの長さを測定することにより次式にて計算した。評価は、長手方向(MD)に対して検討した。

$$\text{加熱収縮率}(\%) = (L1 - L0) / L0 \times 100$$

(上記式中、L1は熱処理前のサンプル長(mm)、L0は熱処理後のサンプル長(mm)である)

【0053】

(7) 加工不具合、平面性の評価

製造したフィルムから、長さ100mm、幅100mmのサンプルを切り出し、片側の面に下記塗布剤組成からなる塗布剤を、硬化後の厚さが3μmになるように塗布し、80に設定した熱風乾燥式オープンにて1分間乾燥させた。次いで、120W/cmのエネルギーの高圧水銀灯を使用し、照射距離100mmにて約7秒間照射し、110mJ/cm<sup>2</sup>で硬化を行って、フィルム上に活性エネルギー線硬化樹脂層を設けた積層フィルムを得た。

【0054】

《塗布剤組成》

日本合成化学工業株式会社製 紫光7600Bと、チバススペシャルティケミカルズ株式会社製 Irgacure 651を、重量比で100/5で混合、メチルエチルケトンで濃度30重量%に希釈したものを使用した。得られたフィルムサンプルを、無張力状態で150 雰囲気中30分間、熱処理した後、平坦な床の上にフィルムに両力が掛からないように広げて静置した。以下の判断基準を設けて、目視によってフィルムサンプルの評価を行った。

しわやカールが発生せず、良好である：

わずかにシワやカールの発生がみられるが、良好である：

しわやカールは発生したが、実使用上は問題ない：

しわやカールが発生し、使用できない：x

【0055】

(8) 積層ポリエステルフィルムの表面に析出するエステル環状三量体析出量の測定

ポリエステルフィルムを空气中、150 で90分間加熱する。その後、熱処理をした当該フィルムを上部が開いている縦横10cm、高さ3cmになるように、測定面(塗布層)を内面として箱形の形状を作成する。次いで、上記の方法で作成した箱の中にDMF(ジメチルスルホアミド)4mlを入れて3分間放置した後、DMFを回収する。回収したDMFを液体クロマトグラフィー(株式会社島津製作所製：LC-7A)に供給して、DMF中のエステル環状三量体量を求め、この値を、DMFを接触させたフィルム面積で割って、フィルム表面に析出するエステル環状三量体量(mg/m<sup>2</sup>)とした。なお、DMF中のエステル環状三量体量は、標準試料ピーク面積と測定試料ピーク面積のピーク面積比より求めた(絶対検量線法)。

【0056】

標準試料の作成は、あらかじめ分取したエステル環状三量体を正確に秤量し、正確に秤量したDMFに溶解し作成した。

【0057】

なお、液体クロマトグラフの条件は下記のとおりとした。

移動相A：アセトニトリル

移動相B：2%酢酸水溶液

カラム：三菱化学株式会社製「MCIGEL ODS 1HU」

カラム温度：40

流速：1ml/分

検出波長：254nm

10

20

30

40

50

## 【0058】

## (9) 総合評価

加工適性およびオリゴマー析出量を総合的に評価し、特に優れているものを、良好なものを、不十分なものを×とした。

## 【0059】

## 実施例1：

## &lt; ポリエステルチップの製造法 &gt;

## (ポリエステル(P-1)の製造方法)

第一工程として、テレフタル酸ジメチル92mol%、イソフタル酸8mol%、1、4-シクロヘキサジメタノール100mol%、触媒として酢酸マグネシウム、三酸化アンチモンを150、窒素雰囲気下で溶融後、攪拌しながら230まで3時間かけて昇温し、メタノールを留出させ、エステル交換反応を終了した。第二工程として、エステル交換反応終了後、リン酸をエチレングリコールに溶解したエチレングリコール溶液を添加した。第三工程として、重合反応を最終到達温度300、真空度0.1Torrで行い、極限粘度0.58dl/gのポリエステルを得た。第四工程として、得られたポリエステルを160で6時間乾燥、結晶化させた後、250、真空度0.3Torr、6時間の固相重合を行い、極限粘度0.80dl/g、融点 $T_m$ 270、結晶融解エンタルピー  $H_m$ 36 J/gのポリエステル(P-1)を得た。

10

## 【0060】

## (ポリエステル(P-2)の製造方法)

第一工程として、テレフタル酸ジメチル96mol%、イソフタル酸4mol%、1、4-シクロヘキサジメタノール100mol%、触媒として酢酸マグネシウム、三酸化アンチモンを150、窒素雰囲気下で溶融後、攪拌しながら230まで3時間かけて昇温し、メタノールを留出させ、エステル交換反応を終了した。第二工程として、エステル交換反応終了後、リン酸をエチレングリコールに溶解したエチレングリコール溶液を添加した。第三工程として、重合反応を最終到達温度300、真空度0.1Torrで行い、極限粘度0.58dl/gのポリエステルを得た。第四工程として、得られたポリエステルを160で6時間乾燥、結晶化させた後、250、真空度0.3Torr、5時間の固相重合を行い、極限粘度0.75dl/g、融点 $T_m$ 277、結晶融解エンタルピー  $H_m$ 40 J/gのポリエステル(P-2)を得た。

20

30

## 【0061】

## (ポリエステル(P-3)の製造方法)

ポリエステル(P-2)の製造方法において、シクロヘキサジメタノールに分散させた平均粒子径2.2 $\mu$ mのシリカ粒子を0.3部、三酸化アンチモン0.03部を加えて重合反応をおこなった以外は、ポリエステル(P-2)の製造方法と同様の方法を用いてポリエステル(P-3)を得た。

## 【0062】

## (ポリエステル(P-4)の製造方法)

第一工程として、テレフタル酸ジメチル100mol%、エチレングリコール100mol%、触媒として酢酸マグネシウム、三酸化アンチモンを150、窒素雰囲気下で溶融後、攪拌しながら230まで3時間かけて昇温し、メタノールを留出させ、エステル交換反応を終了した。第二工程として、エステル交換反応終了後、リン酸をエチレングリコールに溶解したエチレングリコール溶液を添加した。第三工程として、重合反応を最終到達温度285、真空度0.1Torrで行い、極限粘度0.54dl/gのポリエステルを得た。第四工程として、得られたポリエステルを160で6時間乾燥、結晶化させた後、230、真空度0.3Torr、8時間の固相重合を行い、極限粘度0.80dl/g、融点 $T_m$ 252、結晶融解エンタルピー  $H_m$ 32 J/gのポリエステル(P-4)を得た。

40

## 【0063】

## (ポリエステル(P-5)の製造方法)

50

ポリエステル ( P - 4 ) の製造方法において、エチレングリコールに分散させた平均粒子径 2 . 2  $\mu\text{m}$  のシリカ粒子を 0 . 3 部、三酸化アンチモン 0 . 0 3 部を加えて重合反応を行ったこと以外は、ポリエステル ( P - 4 ) の製造方法と同様の方法を用いてポリエステル ( P - 5 ) を得た。

【 0 0 6 4 】

( ポリエステルフィルムの製造 )

上記ポリエステル ( P - 1 ) 、 ( P - 3 ) を、それぞれを 9 0 % 、 1 0 % の割合で混合した原料をポリエステル ( A ) とし、ポリエステル ( P - 4 ) をポリエステル ( B ) とした。ポリエステル ( A ) 、ポリエステル ( B ) をそれぞれ別個の熔融押出機により熔融押出することで、( A / B / A ) の 2 種 3 層積層の無定形シートを得た。ついで、冷却したキャストドラム上に、シートを共押し冷却固化させて無配向シートを得た。次いで、1 0 0 にて縦方向に 2 . 8 倍延伸した後、さらにテンター内で予熱工程を経て 1 4 0 で横方向に 4 . 3 倍延伸、2 7 0 で 1 0 秒間の熱処理を行い、製膜機にて巻き取ることで厚さ 5 0  $\mu\text{m}$  ( A 層 : 1 4  $\mu\text{m}$  、 B 層 : 3 6  $\mu\text{m}$  ) のポリエステルフィルムを得た。評価結果を下記表 1 に示す。

10

【 0 0 6 5 】

実施例 2 :

実施例 1 において、ポリエステル ( A ) として、ポリエステル ( P - 2 ) 、 ( P - 3 ) をそれぞれ 9 0 % 、 1 0 % の割合で混合し、テンター内で予熱工程を経て 1 3 0 で横方向に 4 . 3 倍延伸してフィルムを得たこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリエステルフィルムを得た。評価結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 6 6 】

実施例 3 :

実施例 1 において、横方向に延伸後、2 5 0 で 1 0 秒間の熱処理を行ってフィルムを得たこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリエステルフィルムを得た。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 7 】

実施例 4 :

実施例 1 において、ポリエステル ( A ) として、ポリエステル ( P - 2 ) 、 ( P - 3 ) をそれぞれ 9 0 % 、 1 0 % の割合で混合し、1 0 0 にて縦方向に 3 . 0 倍延伸した後、さらにテンター内で予熱工程を経て 1 3 0 で横方向に 4 . 3 倍延伸、2 5 0 で 1 0 秒間の熱処理を行ってフィルムを得たこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリエステルフィルムを得た。評価結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 6 8 】

実施例 5

実施例 1 において、1 0 0 にて縦方向に 3 . 0 倍延伸した後、さらにテンター内で予熱工程を経て 1 4 0 で横方向に 4 . 3 倍延伸し、2 3 0 で 1 0 秒間の熱処理を行ってフィルムを得たこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリエステルフィルムを得た。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 9 】

実施例 6 :

実施例 1 において、1 0 0 にて縦方向に 3 . 0 倍延伸した後、さらにテンター内で予熱工程を経て 1 4 0 で横方向に 4 . 3 倍延伸し、2 5 0 で 1 0 秒間の熱処理を行ってフィルムを得たこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリエステルフィルムを得た。評価結果を表 1 に示す。

40

【 0 0 7 0 】

実施例 7

実施例 1 において、1 0 0 にて縦方向に 3 . 0 倍延伸した後、さらにテンター内で予熱工程を経て 1 4 0 で横方向に 4 . 3 倍延伸し、2 3 0 で 1 0 秒間の熱処理を行って、製膜機にて巻き取ることで厚さ 5 0  $\mu\text{m}$  ( A 層 : 8  $\mu\text{m}$  、 B 層 : 4 2  $\mu\text{m}$  ) のポリエステ

50

ルフィルムを得たこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリエステルフィルムを得た。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 1 】

比較例 1 :

実施例 1 において、ポリエステル ( B ) として、ポリエステル ( P - 1 ) を使用し、 1 0 0 にて縦方向に 3 . 0 倍延伸した後、さらにテンター内で予熱工程を経て 1 4 0 で横方向に 4 . 3 倍延伸し、 2 5 0 で 1 0 秒間の熱処理を行ってフィルムを得ようと試みたが、テンター内で破断が多発して、安定的にフィルムを得ることができなかった。結果を下記表 2 に示す。

【 0 0 7 2 】

比較例 2 :

実施例 1 において、ポリエステル ( B ) として、ポリエステル ( P - 1 ) を使用し、 1 0 0 にて縦方向に 3 . 0 倍延伸した後、さらにテンター内で予熱工程を経て 1 1 0 で横方向に 4 . 3 倍延伸し、 2 5 0 で 1 0 秒間の熱処理を行ってフィルムを得たこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリエステルフィルムを得た。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 3 】

比較例 3 :

実施例 1 において、 1 0 0 にて縦方向に 3 . 0 倍延伸した後、さらにテンター内で予熱工程を経て 1 4 0 で横方向に 4 . 3 倍延伸し、 2 5 0 で 1 0 秒間の熱処理を行って、製膜機にて巻き取ることで厚さ 5 0  $\mu\text{m}$  ( A 層 : 3  $\mu\text{m}$  , B 層 : 4 7  $\mu\text{m}$  ) のポリエステルフィルムを得たこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリエステルフィルムを得た。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 4 】

比較例 4 :

実施例 1 において、ポリエステル ( A ) として、 ( P - 4 ) 、 ( P - 5 ) をそれぞれ 9 0 % 、 1 0 % の割合で混合し、 1 0 0 にて縦方向に 3 . 0 倍延伸した後、さらにテンター内で予熱工程を経て 1 1 0 で横方向に 4 . 3 倍延伸し、 2 5 0 で 1 0 秒間の熱処理を行ってフィルムを得たこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリエステルフィルムを得た。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 5 】

比較例 5 :

実施例 1 において、ポリエステル ( A ) として、 ( P - 4 ) 、 ( P - 5 ) をそれぞれ 9 0 % 、 1 0 % の割合で混合し、テンター内で予熱工程を経て 1 1 0 で横方向に 4 . 3 倍延伸し、 2 5 0 で 1 0 秒間の熱処理を行ってフィルムを得たこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリエステルフィルムを得た。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 6 】

比較例 6 :

実施例 1 において、ポリエステル ( A ) として、 ( P - 4 ) 、 ( P - 5 ) をそれぞれ 9 0 % 、 1 0 % の割合で混合し、 1 0 0 にて縦方向に 3 . 0 倍延伸した後、さらにテンター内で予熱工程を経て 1 5 0 で横方向に 4 . 3 倍延伸し、 2 5 0 で 1 0 秒間の熱処理を行ってフィルムを得たこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリエステルフィルムを得た。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 7 】

10

20

30

40

【表 1】

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
外層 (A層) 原料配合比	重量%	P-1/P-3 90/10	P-2/P-3 90/10	P-1/P-3 90/10	P-2/P-3 90/10	P-1/P-3 90/10	P-1/P-3 90/10	P-1/P-3 90/10
内層 (B層) 原料配合比	重量%	P-4 100	P-4 100	P-4 100	P-4 100	P-4 100	P-4 100	P-4 100
層比 A/B/A	μm	7/36/7	7/36/7	7/36/7	7/36/7	7/36/7	7/36/7	4/42/4
縦延伸倍率		2.8	2.8	2.8	3.0	3.0	3.0	3.0
縦延伸温度	°C	100	100	100	100	100	100	100
横延伸倍率		4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
横延伸温度	°C	140	130	140	130	140	140	140
熱固定温度	°C	270	270	250	250	230	250	250
ヘーズ	%	1.2	1.3	0.9	1.3	0.9	1.0	0.7
加熱収縮率(MD)	%	0.4	0.3	0.6	0.6	1.0	0.8	0.9
加工適性		◎	◎	○	○	△	△	△
エステル環状 三量体析出量	mg/m <sup>2</sup>	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.2
オリゴマー 析出評価		◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
総合評価		◎	◎	◎	◎	○	○	○

10

【0078】

【表 2】

	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
外層 (A層) 原料配合比	重量%	P-1/P-3 90/10	P-1/P-3 90/10	P-1/P-3 90/10	P-4/P-5 90/10	P-4/P-5 90/10	P-4/P-5 90/10
内層 (B層) 原料配合比	重量%	P-1 100	P-1 100	P-4 100	P-4 100	P-4 100	P-4 100
層比 A/B/A	μm	7/36/7	7/36/7	1.5/47/1.5	7/36/7	7/36/7	7/36/7
縦延伸倍率		3.0	3.0	3.0	3.0	2.8	3.0
縦延伸温度	°C	100	100	100	100	100	100
横延伸倍率		4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
横延伸温度	°C	140	110	140	110	110	150
熱固定温度	°C	250	250	250	250	250	250
ヘーズ	%		1.1	0.6	0.9	0.9	0.9
加熱収縮率(MD)	%		1.4	1.1	1.3	1.1	1.3
加工適性			×	×	×	×	×
エステル環状 三量体析出量	mg/m <sup>2</sup>		0.0	0.4	8.8	10.1	9.0
オリゴマー 析出評価			◎	×	×	×	×
総合評価		×	×	×	×	×	×

20

30

【産業上の利用可能性】

【0079】

本発明のフィルムは、しわやたるみ、カールといった加工不具合が生じにくく、生産性やコストパフォーマンスに優れ、加熱加工される各種用途において好適に利用することができる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AA17 AA20 AA29 AH02 AK42A AK42B AK42C BA03 BA06 BA10A  
BA10B BA10C DE01 EH20 EJ38 GB15 GB41 JA03A JA03B JA03C  
JA04 JA06 JA11 JL02 JL08 YY00A YY00B YY00C