

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 12 月 18 日(18.12.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/199844 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) *B32B 27/36* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/064396
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 30 日(30.05.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-121571 2013 年 6 月 10 日(10.06.2013) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 沢見亮(SAWAMI, Ryo); 〒5032395 岐阜県安八郡神戸町大字安次 9 0 0 番地の 1 東レ株式会社 岐阜工場内 Gifu (JP). 松永篤(MAT-SUNAGA, Atsushi); 〒5032395 岐阜県安八郡神戸町大字安次 9 0 0 番地の 1 東レ株式会社 岐阜工場内 Gifu (JP). 森下健太(MORISHITA, Kenta); 〒5032395 岐阜県安八郡神戸町大字安次 9 0 0 番地の 1 東レ株式会社 岐阜工場内 Gifu (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FILM LAMINATE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: フィルム積層体およびその製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a film laminate which exhibits excellent durability at low cost and for which there is no deterioration in properties even in harsh environments such as high temperature and high humidity environments, or environments in which coolants, oils and the like coexist. Also provided is a method for producing this film laminate. This film laminate is obtained by directly laminating a poly(phenylene sulfide) film on at least one surface of a poly(ethylene terephthalate) film, has a minute endothermic peak temperature (Tmeta) of 210-235°C as determined by differential scanning calorimetry (DSC), has a tensile strength of 150 MPa or higher, and has a resistance to flexing, as determined by means of a flexing test, of 20 flexes or more.

(57) 要約: 本発明は、高温・高湿などの過酷な環境や冷媒・オイルなどが共存する環境下でも特性が劣化しない、低コストで耐久性に優れたフィルム積層体およびその製造方法を提供する。本発明に係るフィルム積層体は、ポリエチレンテレフタレートフィルムの少なくとも片側表面にポリフェニレンサルファイドフィルムが直接積層された積層体であって、該積層体の示差走査熱量測定(DSC)により求められる微小吸熱ピーク温度(Tmeta)(°C)が210°C以上235°C以下であり、かつ該積層体の引張り強さが150MPa以上、もみ試験による耐もみ回数が20回以上である。

WO 2014/199844 A1

明 細 書

発明の名称：フィルム積層体およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、高温高湿などの過酷な環境や冷媒・オイルなどが共存する環境下で使用されるフィルム積層体およびその製造方法に関するものである。さらに詳しくはポリフェニレンサルファイドフィルムとポリエチレンテレフタレートフィルムを用いた積層体であり、特にモーターの電気絶縁に好適に用いることが出来るフィルム積層体およびその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 電気自動車やハイブリッド自動車の駆動モーターや、コンプレッサー用モーター（業務用や家庭用、車載用エアコン用途）の絶縁材として、従来から特性バランスに優れたポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムや、更に耐熱性、耐薬品性などの特性を高めたポリフェニレンサルファイド（PPS）フィルム、あるいはこれらを積層したフィルムが用いられてきた。

[0003] 近年、モーターの小型化、高出力化の検討が進んでいることに加えて、エアコン等のコンプレッサー用モーターに関しては冷媒変更により作動温度の上昇や、自動車用モーターに関してはATF（オートマチックトランスミッション）オイルを直接モーターの冷却に使用する方式の普及により、モーターに用いられる絶縁フィルムに対しては、高温・高湿環境下における耐久性やフィルムに直接触れる冷媒やオイルに対する耐久性の向上が要求されている。それと同時に製品の普及につれて製造コスト低減の要請も高く、安価でかつ耐久性に優れた絶縁体に対する要請があり、種々の検討がなされている。

[0004] 例えば比較的安価なポリエステルフィルムに耐久性が優れたポリフェニレンサルファイドフィルムを積層した積層体の検討がなされており、特許文献1にはポリエチレンテレフタレートフィルムの両面にポリフェニレンサルフ

アイドフィルムが接着剤を介して積層された積層体が、特許文献2にはポリエステルフィルムとポリフェニレンスルフィドフィルムが共押出により積層された積層体が開示されている。また上記とは異なる構成として、特許文献3にはポリパラフェニレンサルファイドからなる層がそれよりも融点が20℃以上低いポリフェニレンサルファイドから成る層を介して熱融着された積層体が、特許文献4にはアラミド紙とポリフェニレンサルファイドフィルムを接着剤無しで積層した積層体が検討されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平10-86306号公報
特許文献2：特開昭62-255142号公報
特許文献3：特開2013-6377号公報
特許文献4：特開2010-30222号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 特許文献1の様に接着剤を用いた積層方法では、接着剤の耐久性が低下するという課題や、接着層が冷媒やオイル中に溶けだして界面の接着力が落ちたり、コンプレッサーがつまり動作不良を起こすなどの問題があった。また、特許文献2の様に共押出し法による積層方法を実施した場合は、フィルム層間の接合力が弱く加工性に劣るという問題があった。
- [0007] また、特許文献3に示されているポリパラフェニレンサルファイドからなる層が、それよりも融点が20℃以上低いポリフェニレンサルファイドから成る層を介して熱融着された積層体や特許文献4に記載のあるアラミド紙とポリフェニレンサルファイドフィルムの積層体について、前者はモーター加工時において積層体が割れ易く、後者はアラミド紙の剥がれや毛羽などが発生しやすい等の問題で生産性が悪く、また、高価なポリフェニレンサルファイドフィルムを全層に使用していることやあるいはアラミド紙を使用するこ

とによる製造コスト上昇の問題があった。

[0008] 本発明の目的は、かかる従来技術の問題点に鑑み、高温高湿などの過酷な環境や冷媒・オイルなどが共存する環境下でも特性が劣化せず、かつ打ち抜き・折り曲げ・挿入といった加工工程での割れなどが発生しない、低コストで、耐久性と加工性の両方に優れたフィルム積層体およびその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、かかる課題を解決するために、次のような手段を用いるものである。

(1) . 少なくともポリエチレンテレフタレートフィルムの片側表面にポリフェニレンサルファイドフィルムが直接積層された積層体であって、該積層体の示差走査熱量測定 (DSC) により求められる微小吸熱ピーク温度 (T_{meta}) (°C) が 210°C 以上 235°C 以下であり、かつ該積層体の引張り強さが 150MPa 以上、もみ試験による耐もみ回数が 20 回以上であるフィルム積層体。

(2) . 前記積層体中のポリエチレンテレフタレートフィルムの 1 枚当たりの厚みが $38\mu\text{m}$ 以上 $350\mu\text{m}$ 以下、ポリフェニレンサルファイドフィルムの 1 枚当たりの厚みが $9\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下、ポリエチレンテレフタレートフィルム層の総厚み (a) とポリフェニレンサルファイドフィルム層の総厚み (b) の厚み比 (a) / (b) が 1 以上 30 以下である (1) に記載のフィルム積層体

(3) . 125°C $100\% \text{RH}$ 36 時間処理後の強度保持率が 40% 以上である (1) または (2) に記載のフィルム積層体

(4) . 前記積層体中のポリエチレンテレフタレートフィルムの X 線回折により測定される面配向度 X_i が 15.0 以上 20.0 以下である (1) ~ (3) のいずれかに記載のフィルム積層体。

(5) . 少なくとも片側表面をプラズマ処理したポリエチレンテレフタレートフィルムと、少なくとも片側表面をプラズマ処理したポリフェニレンサル

ファイドフィルムを、プラズマ処理側表面同士を向かい合う様に積層し、 215°C 以上 250°C 以下の温度にて、一對の加圧ロールにて線圧 10 N/cm 以上 300 N/cm 以下の圧力下で、フィルムを走行させながら直接接合する積層体の製造方法であって、当該一對の加圧ロールでの接合時の積層体の引取り張力 T を、 $1.0 \times F_m$ (N/m幅) 以上、 $3.0 \times F_m$ (N/m幅) 以下とするフィルム積層体の製造方法。

ここで、 F_m は貼合せ構成における接合前のポリエチレンテレフタレートフィルムの 30°C から接合温度の範囲における長手方向の収縮応力の最大値 F_{me} (N/m幅)と接合前のポリフェニレンサルファイドフィルムの 30°C から接合温度の範囲における長手方向の収縮応力の最大値 F_{ms} (N/m幅)との総和である。

(6) 前記積層前のポリエチレンテレフタレートフィルムにおけるポリエステルの固有粘度 (IV) が 0.65 以上、末端カルボキシル基量が 25 当量/ t 以下であるポリエチレンテレフタレートフィルムからなる(5)に記載のフィルム積層体の製造方法。

(7) 前記積層前のポリエチレンテレフタレートフィルムの微小吸熱ピーク温度 (T_{meta}) ($^{\circ}\text{C}$) が、 150°C 以上 210°C 未満、X線回折により測定される面配向度 X_i が 8.0 以下である(5)または(6)に記載のフィルム積層体の製造方法。

(8) . 少なくともポリエチレンテレフタレートフィルム又はポリフェニレンサルファイドフィルムのどちらか一方において、接合面側の表面粗さ (SR_a) が 25 nm 以下であるポリエチレンテレフタレート又はポリフェニレンサルファイドフィルムを接合させてなる(5)～(7)のいずれかに記載のフィルム積層体の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、高温高湿などの過酷な環境や冷媒・オイルなどが共存する環境下でも特性が劣化しない、低コストで耐久性に優れたフィルム積層体およびその製造方法を提供することが可能となる。

発明を実施するための形態

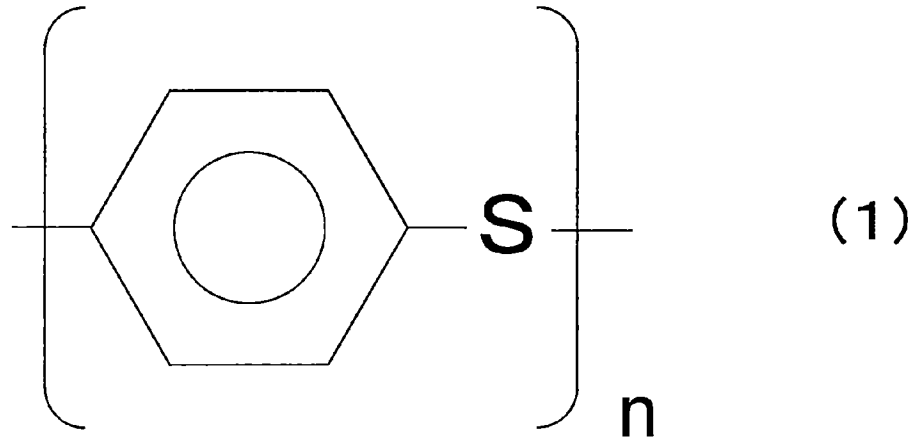
[0011] 本発明の積層体は少なくともポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムの片側表面にポリフェニレンサルファイド（PPS）フィルムが直接積層された積層体である。PETフィルムは特性と製造コストのバランスに優れているが、耐湿熱性や耐オイル・耐冷媒特性に難があり、使用環境が制限される場合があるが、少なくとも片側表面に、耐湿熱性や耐オイル・耐冷媒特性が非常に優れているPPSフィルムを積層することにより、飛躍的に性能を向上することが可能となる。ただし、PETフィルムとPPSフィルムを接着剤を用いて積層した場合は、使用環境下にて接着剤が冷媒やオイル中にしみ出すことで、コンプレッサーなどの他の部材に影響を及ぼすため、接着剤層などを用いずに直接積層することが必要となる。

[0012] 本発明の積層体を使用されるPETフィルムは、エチレンテレフタレート構成からなるエステル結合を主鎖の主要な結合鎖とするポリエチレンテレフタレート樹脂を主成分として成るフィルムのことである。前記PETフィルムを構成する樹脂はエチレンテレフタレート構成成分が80モル%以上含まれていることが品質、経済性などを総合的に判断すると好ましいが、本発明の効果を損なわない範囲で、例えばエチレン-2,6-ナフタレート、ブチレンテレフタレート、エチレン- α , β -ビス（2-クロロフェノキシ）エタン-4,4'-ジカルボキシレート等の構成成分が20モル%以下の範囲で共重合されていてもよい。

本発明の積層体を使用されるPPSフィルムは、例えば下記化学式1で示されるパラフェニレンサルファイド単位を、85モル%以上含有する樹脂を主成分として成るフィルムのことであり、パラフェニレンサルファイド単位の含有量は好ましくは90モル%以上、更には97%以上であることが、耐熱性や耐冷媒・耐オイル性の観点で好ましい。パラフェニレンサルファイド以外の構成成分としては、フェニレンサルファイド成分を含有する構成が好ましく、例えば、メタフェニレンサルファイド単位、ピフェニレンサルファイド単位、ピフェニレンエーテルサルファイド単位、フェニレンスルホンサル

ファイド単位、フェニレンカルボニルサルファイド単位や分子中に分岐鎖を導入するために、例えば 1, 2, 4-トリクロロベンゼンを用いることで、3官能化した成分を導入することなどが挙げられる。

[0013] [化1]



[0014] 本発明のPETフィルムやPPSフィルムを構成する樹脂中には、各種添加剤、例えば、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、有機の易滑剤、顔料、染料、有機または無機の微粒子、充填剤、帯電防止剤、核剤、架橋剤などがその特性を悪化させない程度に添加されていてもよい。

[0015] 本発明におけるPETフィルムやPPSフィルムは二軸配向フィルムであることが機械強度の向上、熱安定性の向上、耐薬品性の向上、電気特性の向上など、フィルムの機能として必要な主要特性が発現されるため好ましい。ここで言う「二軸配向」とは、広角X線回折で二軸配向のパターンを示すものをいう。二軸配向ポリエステルフィルムは、一般に、未延伸状態のポリエステルシートをシート長手方向および幅方向に各々2.5～5.0倍程度延伸し、その後、熱処理を施し、結晶配向を完了させることにより得ることができる。なお、長手方向と幅方向の延伸は、それぞれ個別に順次実施するいわゆる逐次二軸延伸法であっても、同時に実施する同時二軸延伸法であってもよい。

[0016] 本発明の積層体において、積層体の示差走査熱量測定(DSC)により求められる微小吸熱ピーク温度(T_{meta}) (°C) が210°C以上235°C

以下である事が必要で、好ましくは、 220°C 以上 230°C 以下である。 T_{meta} 値はPETフィルムとPPSフィルム接合時の熱履歴を示す指標であり、 T_{meta} 値が高いほど高温での接合処理が実施されたことを示す。 T_{meta} 値が 210°C 未満である場合はPETフィルムとPPSフィルム間の接合力が弱くなるため積層体の加工性が劣り、 T_{meta} 値が 230°C を越える場合は接合力は強くなるが加工時の熱によるPETフィルムの配向低下が生じるため、積層体の耐加水分解性が悪化する。

[0017] 本発明の積層体において、X線回折により求められる結晶粒子径(χ_c)が 5.5 nm 以上 6.7 nm 以下であることが好ましい。結晶粒子径(χ_c)が 6.7 nm を越える場合は、結晶化が進みすぎるため耐湿熱性が悪化する傾向となり、結晶粒子径(χ_c)が 5.5 nm 未満である場合は結晶化が不十分となるため耐もみ回数が低下する場合がある。

[0018] 本発明の積層体において、積層体のもみ試験による耐もみ回数が20回以上であることが必要であり、好ましくは30回以上である。耐もみ回数が20回未満である場合は、例えばモーター絶縁用として使用した場合の折り曲げ加工やモーターへの挿入作業時にフィルムが割れる等の加工性が低下したり、加工できた場合もPETフィルム層とPPSフィルム層の層間やPETフィルム内部に微小な劈開状の内部クラックが発生しやすく、そこに水分などが吸着することで耐加水分解性が悪化することがある。

[0019] 本発明の積層体において、積層体の引張り強さが 150 MPa 以上であることが必要であり、好ましくは 160 MPa 以上である。積層体の引張り強さが 150 MPa 未満である場合は、積層体の耐加水分解性が悪化する。PETフィルムとPPSフィルムの接合時にフィルムの分子配向が維持できなくなると引張り強さが低下すると同時に、分子運動の自由度が増加し、これがPETフィルム層の耐加水分解速度を加速させると考えられる。

[0020] 本発明の積層体、PETフィルムとPPSフィルムを直接接合するにあたり、両フィルムの接合力と積層体の耐加水分解性は、基本的に相反する特性となっており、接合力と耐加水分解性の両立はこれまでは非常に困難であっ

た。つまり、接合力を上げるために高温、高線圧でのラミネートを実施すると分子配向が低下し耐加水分解性が悪化する。分子配向を維持するために低温、低線圧でのラミネートを実施した場合は、接合力が低下し加工性が悪化する。本発明では、これらを両立する条件を鋭意検討した結果、上述の様に、積層体における $T_{me t a}$ 値、耐もみ回数、引張り強さを上述の範囲とすることで、積層体としての加工性（耐座屈性）と耐加水分解性が両立可能となった。

[0021] 本発明において、積層体の $T_{me t a}$ 値、耐もみ回数、引張り強さを上述の範囲とする方法として以下に好ましい例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0022] 本発明において、少なくとも片側表面をプラズマ処理したポリエチレンテレフタレートフィルムと、少なくとも片側表面をプラズマ処理したポリフェニレンサルファイドフィルムを、プラズマ処理側表面同士を向かい合う様に積層し、加熱加圧条件下で接合することが好ましい。プラズマによる表面処理を実施することで、PETフィルムとPPSフィルム間の接合力を高めるため好ましい。プラズマ処理においては常圧または低圧、高温、低温各種条件を組み合わせたプラズマ処理が挙げられるが、本発明においては、特にPETフィルム層の配向度の低下を抑止するために比較的低温で熱融着加工できる各種ガス下での低温プラズマ処理が特に好ましい。ここでいう低温プラズマ処理とは、フィルム表面を、電極間に直流または交流の高電圧を印加することによって開始維持する放電にさらすことによってなされる処理で、該処理時の圧力や処理装置、放電形式なども適宜選定することが可能であり特に限定されることはないが、圧力0.1 Pa以上1330 Pa以下、さらに好ましくは1 Pa以上266 Pa以下の範囲にて、処理強度50 W・min/m²以上5000 W・min/m²以下の範囲でグロー放電処理を実施することが好ましい方法として挙げられる。また、処理雰囲気はアルゴン（Ar）、ヘリウム（He）、窒素（N₂）、酸素（O₂）、空気、二酸化炭素（CO₂）、水蒸気（H₂O）などが一般的に用いられるが、水蒸気含有雰囲気下である

場合は処理効率がよく特に好ましい。また水蒸気は、 Ar 、 He 、 N_2 、 O_2 、空気、 CO_2 などの別のガスで希釈してもよい。

[0023] 本発明においては、フィルム接合面における酸素原子（ O ）と炭素原子（ C ）との組成比（ O/C ）が2.5～20%の範囲で、理論値よりも大きくなっていることにより良好な接合力を得ることができる。ここで組成比とは、二軸配向層表面をXPS（X線電子光分光法）で測定した炭素原子数（ C ）と酸素原子数（ O ）との比（ O/C ）をいう。また理論値とは、二軸配向層を構成する樹脂組成における組成比で、例えばPETフィルムの場合は（ $C_{10}O_4H_8$ ） n であるから、組成比の理論値は、 $4/10=0.4000$ となる。通常フィルム表面には炭化水素系のものが極微量付着しているため、実測値は理論値より小さいとされる。ここで、上記の理論値を100にしたときの（ O/C ）が2.5～20%の範囲で理論値より大きい、言い換えれば理論値の102.5%～120%の範囲にあれば良好な熱融着性を得ることができる。

[0024] 本発明の製造方法において、上記プラズマ表面処理を施したPETフィルムとPPSフィルムを210℃以上250℃以下、より好ましくは230℃以上245℃以下の温度にて、一对の加圧ロールにて線圧10N/cm以上300N/cm以下の圧力、より好ましくは30N/cm以上270N/cm以下で、フィルムを走行させながら直接接合する方法が好ましい。温度が210℃未満である場合は T_m や χ_c が低くなりフィルム間の接合力が低下する傾向があり、温度が250℃以上である場合はPETフィルムの分子配向が低くなり耐加水分解性が低下する傾向がある。また、線圧が10N/cm未満である場合はフィルム間の接合力が低下する傾向があり、300N/cmを越える場合はPETフィルムが白化したり、幅方向での線圧のムラが発生し外観が悪化する場合がある。一对の加圧ロールは、下段の回転ロールの位置を固定させて上面から積層させるそれぞれのフィルムを上段のフィルム面へと駆動可能な回転ロールで加圧し、搬送させながら加圧させることができる。これらの駆動においては、上段および下段の両方から対向

加圧させてもよいし、一方のみからの加圧であってもよい。ロール種としては、金属製、SUS製、ロール表面をゴム弾性体とする態様が上げられる。ロール表面に用いられるゴム弾性体の硬度は50度以上80度以下が好ましく、この範囲であることによってフィルム積層体の強度保持率を維持しやすいからである。しかし、加圧条件を上昇させるとゴム弾性体の性質によっては、熱を付与しながら加圧させるため、熱と圧力の影響によって変形や破損、亀裂等を生じさせない金属ロール同士の組み合わせを使用することがより好ましい。これらの不良は、フィルム積層体の密着性を左右させる場合があるからである。本発明における一对の加圧ロールは、金属ロールとゴムロールの組み合わせ、もしくは金属ロール同士の組み合わせが好ましく用いられる。金属ロールとゴムロールの組み合わせを用いる場合、これらの不良を生じさせないために、線圧は 10 N/cm 以上 50 N/cm 以下が好ましく、 30 N/cm 以上 50 N/cm 以下がより好ましく、金属ロール同士の組み合わせの場合には、上述したゴム弾性体のような破損等は生じないので、上記範囲内で適宜調整すれば良い。本発明において、一对の加圧ロールでの接合時の積層体の引取り張力 T を、 $1.0 \times F_m$ (N/mm幅) 以上、 $3.0 \times F_m$ (N/mm幅) 以下とすることが好ましい。なお、 F_m は貼合せ構成におけるフィルム積層体を構成するそれぞれのフィルムにおいて、接合前のポリエチレンテレフタレートフィルムの 30°C から接合温度の範囲における長手方向の収縮応力の最大値 F_{me} (N/mm幅)と接合前のポリアリーレンスルフィドフィルムの 30°C から接合温度の範囲における長手方向の収縮応力の最大値 F_{ms} (N/mm幅)のフィルム積層体を構成する全てのフィルムの総和である。PETフィルムが熱接合時に配向低下することを防止し、かつ積層体における平面性やシワ発生防止を行うため、接合時の温度、線圧に加えて、引き取り張力を上記の範囲に制御することが重要となってくる。引取り張力 T が $1.0 \times F_m$ (N/mm幅) 未満である場合は、フィルムの配向維持が困難となり引張り強さが低下したり、また耐湿熱性が悪化する傾向があり、 $3.0 \times F_m$ (N/mm幅) を越える場合は、接合時にフィルム

にシワが入りやすく外観が悪化したり、またシワの部分におけるフィルム間の接合力が低下したり、更にラミネート工程での速度制御が不安定となる場合がある。なお、本発明において上記一対の加圧ロールを用いた接合工程は 1 回の実施でも良いし、本発明の特性を損ねない範囲において、複数回実施してもよい。一度接合した積層体を再度 1 回目とは加圧ロールとの接触面が逆の方向になるように巻出し、再度接合処理を施す方法が、接合力を高めかつ接合時の加圧ロール接触面による特性の差異発生を防止するためには好ましい。

[0025] 本発明の積層体においては、上述のように P E T フィルムの配向を維持しながら P E T フィルムと P P S フィルムを強固に接合させ、耐加水分解性、耐冷媒・耐オイル性特性に優れた P P S フィルム層で P E T フィルム層を保護することが必要であるが、さらに P E T フィルムそのものの耐加水分解性を向上させることが積層体全体の耐加水分解性を向上させるため好ましい。P E T フィルムの耐加水分解性を向上するという観点で、本発明の積層体は、固有粘度（ IV ）が 0.65 以上、末端カルボキシル基量が 25 当量/t 以下である P E T フィルムを積層してなるフィルム積層体であることが好ましく、また微小吸熱ピーク温度（ $T_{me t a}$ ）（ $^{\circ}C$ ）が 150 $^{\circ}C$ 以上 210 $^{\circ}C$ 未満であり、かつ該積層体の X 線回折により測定される面配向度 X_i が 8.0 以下である P E T フィルムからなる積層体であることが好ましい。

[0026] ポリエチレンテレフタレート樹脂は結晶性の樹脂であり、さらに、かかる結晶性ポリエステルを二軸延伸して得られる P E T フィルム中には、配向によりポリエステルが結晶化した部分（以下、配向結晶部とする）と非晶部が存在する。ここで、非晶部は、結晶部、配向結晶部に比べて密度が低く、平均の分子間距離が大きい状態にあると考えられる。ポリエステルフィルムが湿熱雰囲気下に曝された場合、水分（水蒸気）は、密度の低いこの非晶部の分子間を通して内部に進出し、非晶部を可塑化させ分子の運動性を高める。また、水分（水蒸気）は、ポリエステルのカルボキシル基末端のプロトンを反応触媒として、分子運動性の高まった非晶部の加水分解を促進する。加

水分解され、低分子量化したポリエステルは、分子運動性が更に高まり、加水分解が進行すると共に結晶化が進む。これが繰り返される結果、フィルムの脆化が進行し、最終的には僅かな衝撃でも破断に至る状態となる。ポリエステルのカルボキシル基末端のプロトンを反応触媒として加水分解反応が進むため、ポリエステルフィルムを構成するポリエステル樹脂中の末端カルボキシル基量が少ないほど耐加水分解性が向上すると考えられる。末端カルボキシル基量は好ましくは20当量/t以下、さらには13当量/t以下であり、さらに好ましくは、10当量/t以下であることが好ましい。下限値は特に限定されないが、実質的にはポリマーの特性上、1当量/t以下とすることは困難である。

[0027] 本発明において、積層体を構成するPETフィルムの固有粘度(IV)が0.65未満である場合は、PET分子鎖が短くなるため耐湿熱環境下での分子運動性が高まり易かったり、末端部分が増えることで耐加水分解性が悪化しやすい。固有粘度(IV)は、PET樹脂製造時に固相重合を行うと前述の末端カルボキシル基量を低下させ、かつ固有粘度(IV)を上記の範囲に調整することが容易となるため好ましい。なお、ポリエステル樹脂を熔融製膜する際の熔融状態において、残存する水分による加水分解や熱分解が進行するため、フィルム原料として用いるPET樹脂の固有粘度(IV)は、PETフィルムの固有粘度(IV)の目標値よりも高くすることが好ましい。ただし、PET樹脂の固有粘度(IV)を上げるためには、ポリエステル樹脂製造時の固相重合の時間を長くしたり、触媒添加量を増やす必要があり、ポリエステル樹脂の着色や特性の悪化につながる場合がある。そのため、PET樹脂の固有粘度(IV)は、PETフィルムの固有粘度(IV)の目標値よりも高くするとしてもその差は小さい方が好ましく、PETフィルムの固有粘度(IV)の目標値よりも0.05~0.15高くすることが好ましい。PET樹脂をフィルムに熔融押出製膜する前に、PET樹脂を減圧下にて加熱する等の方法にてあらかじめPET樹脂中の水分量を50ppm以下とすることや、フィルムに熔融押出製膜する時のPET樹脂の温度をPE

T樹脂の融点 (T_m) + 30℃以下として、さらに押出機先端から口金までの樹脂の溶融時間を5分未満、さらには3分未満とすることによって、PET樹脂の溶融製膜時の加水分解や熱分解を抑制して固有粘度 (IV) の低下を少なくし、安定して耐加水分解性の良いPETフィルムを得ることが可能となる。PETフィルムの固有粘度 (IV) はさらに好ましくは0.68以上である。また、耐加水分解や熱分解の観点からすれば上限値は特に限定されないが、特に1.0を越えるとフィルムの製膜時に溶融押出することが難しく製膜性が悪化するため実質的にフィルムを得ることが困難となり、好ましくは、0.8以下である。

[0028] 本発明において、積層体を構成するPETフィルムの示差走査熱量測定 (DSC) により求められる微小吸熱ピーク温度 (T_{meta}) は、フィルム製造工程における熱処理工程においてフィルムに付与した熱量に応じて発現する値であり、高いほど熱処理が高温・長時間実施されたことを示している。熱処理工程は、2軸配向されたフィルムに熱を与えフィルム中のPET分子の結晶化度を高め、熱安定性等を付与する工程であるが、分子中の結晶成長と同時に非晶成分の一部の分子規則性が緩和される。非晶部の配向が緩和されることで、フィルムの耐湿熱性が悪化するため、より高い耐湿熱性を得るためには T_{meta} を上述の範囲に制御することが好ましい。 T_{meta} が150℃未満である場合は結晶化の進行が不十分となり、熱安定性や耐薬品性に劣る傾向となり、 T_{meta} が210℃を越える場合は、耐湿熱性が悪化する傾向となる。 T_{meta} は、好ましくは160℃以上190℃以下である。 T_{meta} を上記範囲にするための方法は特に限定されないが、160℃以上210℃以下の温度にて5秒以上60秒以下熱処理することが好ましい。

[0029] また、積層体を構成するPETフィルムの面配向度 X_i は分子配向性と関連がある指標であり、値が小さいほど分子差配向が強いことを示している。前述の通りPETフィルムが湿熱雰囲気下に曝された場合、水分 (水蒸気) は密度の低い非晶部の分子間を通して内部に進入し、非晶部を可塑化させ分

子の運動性を高めるが、分子配向が強い場合は非晶部の運動性が制限されるため、湿熱環境下での耐久性を向上させることが可能となる。より高い耐湿熱性を得るためには積層前のPETフィルムの面配向度 X_i を8.0以下とすることが好ましく、さらに好ましくは7.0以下である。PETフィルムの面配向度 X_i を上記の範囲にするための方法は特には限定されないが、好ましくは、長手方向に延伸速度2,000%/秒~10,000%/秒にて3.0~4.5倍延伸する工程を有すること、幅方向に3.5~4.5倍延伸し、かつ幅方向延伸工程の中間点での延伸量が幅方向延伸工程終了時の延伸量の60~80%とする工程を有すること、さらに前述の様に160℃以上210℃以下の温度にて5秒以上60秒以下熱処理する工程を有することが挙げられる。

[0030] 本発明の積層体において、少なくともポリエチレンテレフタレートフィルム又はポリフェニレンサルファイドフィルムどちらか一方において、接合面側の表面粗さ(SRa)が25nm以下であるポリエチレンテレフタレート又はポリフェニレンサルファイドフィルムを接合させてなることがフィルム間の接合力を向上させるため好ましい。熱と圧力をかけてPETフィルムとPPSフィルムを直接接合させるが、接合のメカニズムとしては、初期状態ではPETフィルム表面の分子とPPSフィルムの表面の分子同士が近接する事で分子間力およびクーロン力により接合し、その後経時で近接した分子同士の結合が分子間力およびクーロン力から化学結合に移行することで最終的に強固な接合力を発現すると考えられる。接合面のフィルム表面粗さが平滑であることで、フィルムの表面を形成する分子が近接しやすくなり、分子間力やクーロン力が向上すると共に、化学結合へ移行しやすい状態になるため接合力が向上すると推定される。また、PETフィルムとPPSフィルムの接合面が共に表面粗さ(SRa)が25nm以下であることが、さらに好ましい。

[0031] 本発明の積層体の構成において、積層体中のポリエチレンテレフタレートフィルムの1枚当たりの厚みが38 μ m以上350 μ m以下、ポリフェニレ

ンサルファイドフィルムの1枚当たりの厚みが $9\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下、ポリエチレンテレフタレートフィルム層の総厚み(a)とポリフェニレンサルファイドフィルム層の総厚み(b)の厚み比(a)/(b)が1以上30以下であることが好ましい。PETフィルムの厚みが $38\mu\text{m}$ 未満である場合は、積層体の剛性度が低下することで加工性が悪化する傾向があり、また $350\mu\text{m}$ を越えると、積層体の剛性が高くなりすぎたり、加工時にPETフィルムの内層が劈開し、加工性が悪化する傾向がある。また、PPSフィルムの厚みが $9\mu\text{m}$ 未満である場合は、PPSの層が薄くなりすぎるため、耐湿熱性や耐冷媒・耐オイル性が低下する傾向があり、 $25\mu\text{m}$ を越えるとPETフィルムとPPSフィルム間の接合力が低下する傾向がある。また、厚み比(a)/(b)が1未満である場合は、積層体中のPPSフィルムの占める割合が高くなることから、製造コストの観点で不利となり、30を越える場合は、PPSフィルムの割合が低くなりすぎること、耐湿熱性や耐冷媒・耐オイル性が低下する傾向がある。

[0032] 本発明の積層体において、 125°C $100\%\text{RH}$ 36時間処理後の強度保持率が40%以上であることが好ましく、さらには50%以上、特に70%以上であることが好ましい。強度保持率が40%未満である場合は、積層体の長期での耐久性が劣る傾向があり好ましくない。耐湿熱性を保持し強度保持率を高い状態に維持するための方法としては、上述した手法を用いることが好適である。

実施例

[0033] [物性の測定法]

以下、実施例により本発明の構成、効果をさらに具体的に説明する。なお、本発明は下記実施例に限定されるものではない。各実施例の記述に先立ち、各種物性の測定方法を記載する。

[0034] (1) 引張り強さ

フィルム積層体から幅10mm、長さ250mmの測定用試料を積層体の長手方向が長さ方向になるように採取した。定速緊張形引張試験機にて引張り

速度 200 mm/分、初期長 100 mm で試料長さ方向に引張り、フィルムが破断したときの引張り荷重値を試料の試験前の積層体の断面積で除した値 (MPa) を算出した。なお測定は各試料 5 回ずつ行い、5 回の平均値を引張り強さとした。

なお、長手方向が特定できない場合は、積層体面内の超音波伝導速度を、野村商事 (株) 製 SONIC SHEET TESTER SST-4000 にて測定し、最も速度の速い方向を長手方向とみなす。

[0035] (2) 微小吸熱ピーク温度 (T_{meta})

積層前のフィルムおよびフィルム積層体を示差走査熱量計 (TA Instruments 社製 DSC Q100) により、20°C/分の昇温速度にて 30°C ~ 300°C の範囲で測定を実施した。この測定により得られた示差走査熱量測定チャートにおける PET 結晶融解ピーク前の微小吸熱ピーク温度をそれぞれの T_{meta} (°C) とした。なお T_{meta} は PET フィルムに対する熱処理温度の履歴として出現する。

[0036] (3) PET フィルムの固有粘度 (IV)

オルトクロロフェノール 100 mL にポリエステル樹脂又はポリエステルフィルムを溶解させ (溶液濃度 $C = 1.2 \text{ g/mL}$)、その溶液の 25°C での粘度をオストワルド粘度計を用いて測定した。また、同様に溶媒の粘度を測定した。得られた溶液粘度、溶媒粘度を用いて、下記式 (C) により、 $[\eta]$ を算出し、得られた値でもって固有粘度 (IV) とした。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K [\eta]^2 \cdot C \quad \cdots \text{式 (C)}$$

(ここで、 $\eta_{sp} = (\text{溶液粘度} / \text{溶媒粘度}) - 1$ 、 K はハギンス定数 (0.343 とする)

である。)

[0037] (4) 末端カルボキシル基量

Maulice の方法 (文献 M. J. Maulice, F. Huizinga, Anal. Chim. Acta, 22 363 (1960)) に準じて、以下の方法にて測定した。

ポリエステル樹脂または積層前のポリエステルフィルム 2 g を α -クレゾール／クロロホルム（重量比 7／3）50 mL に温度 80℃ にて溶解し、0.05 N の KOH／メタノール溶液によって滴定し、末端カルボキシル基濃度を測定し、当量／ポリエステル 1 t の値で示した。なお、滴定時の指示薬はフェノールレッドを用いて、黄緑色から淡紅色に変化したところを滴定の終点とした。

[0038] (5) もみ試験による耐もみ回数

フィルム積層体から幅 10 mm、長さ 200 mm の測定用試料を積層体の長手方向が長さ方向になるように採取した。切り出した試料をスコット耐揉摩耗試験機（東洋精機製）を用いて、原長（チャック間距離）30 mm、ストローク 50 mm、荷重 4.5 kg の条件にて耐もみ回数（PET フィルム内部での劈開もしくは、PET フィルム層と PPS フィルム層の層間での剥離が発生するまでの回数）を測定した。なお、耐もみ回数についてはそれぞれ $N = 5$ で測定した平均値とし、以下基準で評価した。なお、A は良好、B は実用範囲であり、A、B は合格、C は不合格である。

[0039] A：耐もみ回数が 30 回以上

B：耐もみ回数が 20 回以上 30 回未満

C：耐もみ回数が 20 回未満。

[0040] (6) PET、PPS フィルムの厚さ

積層前の PET フィルムおよび PPS フィルムを JIS C 2151（2006）に記載のマイクロメータ法を用いて測定した。

[0041] (7) 積層体における各層のフィルム厚さ

ミクロトームで切り出したフィルム積層体の断面を光学顕微鏡（100 倍）または走査型電子顕微鏡（1000 倍）で観察、写真を撮影し、その断面写真の寸法から積層体の全体厚さ及び各層の厚さを実測した。同様の測定を積層体の任意の 5 箇所で行い、平均値を積層体の全体厚さ及び各層の厚さとした。

[0042] (8) フィルム積層体の平均結晶粒子径（ χc ）

フィルム積層体を回折式X線装置 PHILIPS社 Compact X-ray Diffractometer System PW1840、光源にCuのK α 線（波長0.1542nm）を用い、下記条件にて回折強度を測定した。

走査範囲 18～32°

走査速度 0.05°/秒

加速電圧 35 kV

管球電流 15 mA

平均結晶粒子径 (χ_c) は (100) 面に相当する $2\theta = 26^\circ$ 近辺の最大ピークの半価幅 (rad)、から $\chi_c = 0.9\lambda / \beta \cos\theta$ にて算出した。

λ : X線の波長 (nm)、 β : 最大ピークの半価幅 (rad)、 θ : 最大ピークの回折角

(9) PETフィルムの面配向度 (X_i)

積層前のPETフィルムを回折式X線装置 PHILIPS社 Compact X-ray Diffractometer System PW1840、光源にCuのK α 線（波長0.1542nm）を用い、下記条件にて回折強度を測定した。

走査範囲 18～32°

走査速度 0.05°/秒

加速電圧 35 kV

管球電流 15 mA

面配向度 (X_i) は、(110) 面に相当する $2\theta = 23^\circ$ 近辺の最大ピーク強度を (100) 面に相当する $2\theta = 26^\circ$ 近辺の最大ピークで除して100倍した値とした。

[0043] (10) フィルムの表面粗さ (S Ra)

積層前のポリエチレンテレフタレートフィルムおよびポリフェニレンサルファイドフィルムの表面をそれぞれ3次元表面粗さ計（小坂研究所製、ET4000AK）を用い、次の条件で触針法により測定を行った。なお、表面粗さ (S Ra) は、粗さ曲面の高さと粗さ曲面の中心面の高さの差をとり、その絶対値の平均値を表したものである。

針径	2 μ m R
針圧	1 0 m g
測定長	5 0 0 μ m
縦倍率	2 0 0 0 0 倍
C U T O F F	2 5 0 μ m
測定速度	1 0 0 μ m / s
測定間隔	5 μ m
記録本数	8 0 本
ヒステリシス幅	± 6.25 n m
基準面積	0.1 m m ² 。

[0044] (1 1) フィルムの収縮応力

積層前のポリエチレンテレフタレートフィルムおよびポリフェニレンサルファイドフィルムをそれぞれ、TMA（エスアイアイ・ナノテクノロジー製 TMA / S S 6 1 0 0）を用い、次の条件にてフィルム長手方向の収縮応力を測定した。

試料サイズ 2 m m 幅 $\times$ 1 0 m m 長（応力オーバーとなる場合は 1 m m 幅 $\times$ 1 0 m m 長）

測定範囲 2 0 $^{\circ}$ C $\sim$ 2 5 0 $^{\circ}$ C

昇温速度 5 $^{\circ}$ C / 分

測定雰囲気 N₂（1 0 0 m L / 分）

得られた応力チャートから、3 0 $^{\circ}$ C $\sim$ 接合温度間の最大値を読みとり試料幅で割り返すことで、試料の収縮応力最大値を求めた。なお、それぞれの接合条件に関して、P E T フィルムの収縮応力最大値を F m e（N / m 幅）、P P S フィルムの収縮応力最大値を F m s（N / m 幅）、積層体構成での合計（例えば P P S / P E T / P P S の 3 層構成である場合は、F m e + 2 $\times$ F m s）を F m（N / m 幅）とした。

[0045] (1 2) 耐座屈性

日特エンジニアリング製スロットセル挿入機を用いて、幅 4 0 m m、長さ

165mmの積層体をスロットライナー形状に加工し、48スロットのモーターステーターに挿入する。続いて、日特エンジニアリング製コイル巻線機を用いて、スロット断面積に占めるコイル断面積の割合である占積率が65%になるように分布巻方式でコイルを巻き、日特エンジニアリング製コイル・ウェッジ挿入機を用いて、前記コイルをモーターステーターに挿入し、幅10mm、長さ160mmの積層体をウェッジ形状に加工し、モーターステーターに挿入する。この際、座屈が発生したスロットライナー、ウェッジを不良品とし、不良品発生率を次の基準で評価した。なお、加工個数はモーターとして5台、スロットライナー、ウェッジとして各240個ずつとする。なお、Aは良好、Bは実用範囲であり、A、Bは合格、Cは不合格である。

A：不良率が1%以下

B：不良率が1%を超え5%以下

C：不良率が5%を超える。

[0046] (13) 強度保持率（耐湿熱性）

フィルム積層体から幅10mm、長さ250mmの測定用試料を積層体の長手方向が長さ方向になるように採取した。切り出した試料を高度加速寿命試験装置EHS-221（エスペック社製）にて、温度125℃、湿度100RH%の環境下にて規定時間（36時間）処理を実施した。上記処理前および処理後のフィルムの強度を定速緊張形引張試験機を用いて、原長（チャック間距離）100mm、引っ張り速度200mm/分の条件にて測定した。なお、破断強度についてはそれぞれN=5で測定した平均値とした。得られたフィルム強度について処理後の破断強度を処理前の破断強度で除した値を耐湿熱評価における強度保持率として、以下基準で評価した。なお、Sは非常に良好、Aは良好、Bは実用範囲であり、S、A、Bは合格、Cは不合格である。

[0047] S：強度保持率が70%以上

A：強度保持率が50%以上70%未満

B：強度保持率が30%以上50%未満

C：強度保持率が30%未満。

[0048] [参考例1] PET樹脂ペレット1の調製

テレフタル酸ジメチル100質量部とエチレングリコール60質量部を窒素雰囲気下、温度260℃にて混合した。その後温度を225℃へ降下させ、酢酸カルシウム0.08質量部、三酸化アンチモン0.029質量部を添加後攪拌しながら、更にエチレングリコール16.9質量部を2時間かけて徐々に添加しメタノールを留出させ、エステル交換反応を終了した。次いで、酢酸リチウム0.16質量部、リン酸トリメチル0.11質量部を添加し、重合反応槽へ移行した。次に、重合反応を最終到達温度285℃、圧力13Paの減圧下で行い、固有粘度0.54、末端カルボキシル基数18当量/tのポリエステルを得た。該ポリエステルは各辺2mm×4mm×4mmの直方体に切断し、さらに、160℃で6時間乾燥、結晶化させたのち、圧力65Paの減圧条件下にて220℃、20時間の固相重合を行い、固有粘度(IV)0.80、カルボキシル基末端基量10当量/t、融点260℃のPET樹脂ペレット1を得た。

[0049] [参考例2] PET樹脂ペレット2の調製

テレフタル酸ジメチル100質量部とエチレングリコール38.4質量部を窒素雰囲気下、温度260℃にて混合した。その後温度を225℃へ降下させ、酢酸マンガン4水和物0.068質量部、三酸化アンチモン0.029質量部を添加後攪拌しながら、更にエチレングリコール16.9質量部を2時間かけて徐々に添加しメタノールを留出させ、エステル交換反応を終了した。次いで、リン酸0.015質量部を添加し、重合反応槽へ移行した。次に、重合反応を最終到達温度285℃、圧力13Paの減圧下で行い、固有粘度0.55、末端カルボキシル基量16.5当量/tのポリエステルを得た。該ポリエステルは各辺2mm×4mm×4mmの直方体に切断し、さらに、160℃で6時間乾燥、結晶化させたのち、圧力65Paの減圧条件下にて220℃、20時間の固相重合を行い、固有粘度(IV)0.82、末端カルボキシル基量9.5当量/t、融点260℃のPET樹脂ペレット

2を得た。

[0050] [参考例3] PET樹脂ペレット3の調製

重合反応時間を調整し、固有粘度（IV）0.65とし、固相重合を実施しなかった以外は請求項1と同様の方法にて、固有粘度（IV）0.65、末端カルボキシル基量22当量/t、融点259℃のPET樹脂ペレット3を得た。

[0051] [参考例4] PET樹脂ペレット4の調製

固相重合時間を12時間に調整した以外は参考例1と同様の方法にて、固有粘度（IV）0.72、末端カルボキシル基量13当量/t、融点260℃のPET樹脂ペレット4を得た。

[0052] [参考例5] 二酸化珪素粒子含有PET樹脂ペレット5の調整

参考例2で調整したPET樹脂1に、平均粒径3.0μmの二酸化珪素5重量%を添加し均一に分散配合して、280℃の温度にて30mmφ2軸押出機によりガット状に押出した後に切断し、固有粘度（IV）0.77、末端カルボキシル基量12当量/t、二酸化珪素含有PET樹脂ペレット5を得た。

[0053] [参考例6] PPS樹脂ペレット1の調製

オートクレーブに100モル部の硫化ナトリウム9水塩、45モル部の酢酸ナトリウムおよび259モル部のN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を仕込み、攪拌しながら徐々に220℃の温度まで昇温して、含有されている水分を蒸留により除去した。脱水の終了した系内に、主成分モノマとして101モル部のp-ジクロロベンゼン、副成分として0.2モル部の1,2,4-トリクロロベンゼンを52モル部のNMPとともに添加し、170℃の温度で窒素を3kg/cm²で加圧封入後、昇温し260℃の温度にて4時間重合した。重合終了後冷却し、蒸留水中にポリマーを沈殿させ、150メッシュ目開きを有する金網によって、小塊状ポリマーを採取した。このようにして得られた小塊状ポリマーを90℃の蒸留水により5回洗浄した後、減圧下120℃の温度にて乾燥して、融点が280℃のPPS原末を得た。得ら

れたPPS原末320℃の温度にて30mmφ2軸押出機によりガット状に押出した後切断し、PPS樹脂ペレット1を得た。

[0054] [参考例7] 炭酸カルシウム粒子含有PPS樹脂ペレット2の調製

参考例4で調整したPPS樹脂1に、平均粒径1.0μmの炭酸カルシウム粉末7重量%を添加し均一に分散配合して、320℃の温度にて30mmφ2軸押出機によりガット状に押出した後切断し、炭酸カルシウム粒子含有PPS樹脂ペレット2を得た。

[0055] [実施例1]

(1) 二軸配向PETフィルムの製造

参考例1で得られたPET樹脂ペレット1を真空中160℃で6時間乾燥した後、押出機に供給し295℃で溶融押出を行った。ステンレス鋼繊維を焼結圧縮した平均目開き60μmのフィルターで濾過した後、T字型口金よりシート状に押し出し、静電印加キャスト法を用いて表面温度20℃の鏡面キャストイングドラムに巻き付けて冷却固化せしめた。なお、この時、押出機先端から口金までの樹脂の溶融時間は2分であり、さらにキャストイングドラムの反対面から温度10℃の冷風を長手方向に12段設置した間隙2mmのスリットノズルから風速20m/sでフィルムに吹き付け、両面から冷却を実施した。この未延伸フィルムを予熱ロールにて80℃に予熱後、ラジエーションヒーターを用いて90℃まで加熱しつつロール間の周速差を利用して長手方向に3.3倍延伸し、引き続き冷却ロールにて25℃まで冷却し、一軸配向フィルムとした。次いで、一軸配向フィルムの幅方向両端部をクリップで把持してオープン中にて雰囲気温度110℃で予熱し、引き続き連続的に120℃の延伸ゾーンで幅方向に3.7倍延伸した。得られた二軸配向フィルムを引き続き215℃の加熱ゾーンで10秒間熱処理を実施後、215℃から160℃まで冷却しながら幅方向に向かい合うクリップの間隔を縮めることで5.0%の弛緩処理を施した。その後オープンにて100℃まで冷却後フィルム幅方向両端部を把持しているクリップを離間することでオープンからフィルムを取り出し、幅方向両端部を切断除去し、搬送ロールに

て搬送後に巻き取り厚さ $188\ \mu\text{m}$ の二軸配向PETフィルム1を得た。得られたフィルムの特性を表2に示す。

[0056] (2) 二軸配向PPSフィルムの製造

参考例6で得られたPPS樹脂ペレット1と参考例7で得られた炭酸カルシウム粒子含有PPS樹脂ペレット2を重量比90:10で混合し、回転式真空乾燥機を用いて3mmHgの減圧下にて180℃の温度で4時間乾燥後に、押出機に供給し310℃で熔融押出を行った。ステンレス鋼繊維を焼結圧縮した平均目開き $14\ \mu\text{m}$ のフィルターで濾過した後、T字型口金よりシート状に押し出し、静電印加キャスト法を用いて表面温度25℃の鏡面キャストドラムに巻き付けて冷却固化せしめた。この未延伸フィルムを予熱ロールにて92℃に予熱後、ラジエーションヒーターを用いて105℃まで加熱しつつロール間の周速差を利用して長手方向に3.7倍延伸し、引き続き冷却ロールにて25℃まで冷却し、一軸配向フィルムとした。次いで、一軸配向フィルムの幅方向両端部をクリップで把持してオープン中にて雰囲気温度100℃で予熱し、引き続き連続的に100℃の延伸ゾーンで幅方向に3.4倍延伸した。得られた二軸配向フィルムを引き続き260℃の加熱ゾーンで6秒間熱処理を実施後、260℃から200℃まで冷却しながら幅方向に向かい合うクリップの間隔を縮めることで5.0%の弛緩処理を施した。その後オープンにて115℃まで冷却後、フィルム幅方向両端部を把持しているクリップを離間することでオープンからフィルムを取り出し、幅方向両端部を切断除去し、搬送ロールにて搬送後に巻き取り厚さ $16\ \mu\text{m}$ の二軸配向PPSフィルム1を得た。得られたPPSフィルムの特性を表3に示す。

[0057] (3) PETフィルムおよびPPSフィルムの低温プラズマ処理

上記で得られた二軸配向PETフィルム1の両面に低温プラズマ処理を以下の方法、条件で施した。内部電極方式の低温プラズマ処理装置で、処理ガスにArを用い、圧力は40Pa、処理速度は1m/分、処理強度（印加電圧／（処理速度×電極幅）で計算した値）は500W・min/m²とした。

該低温プラズマ処理表面の（O/C）は、理論値比10%大きい値であった。

[0058] 上記で得られた二軸配向PPSフィルム1の片側表面に上記と同様の低温プラズマ処理を実施した。低温プラズマ処理表面の（O/C）は、理論値比10%大きい値であった。

[0059] （4）PETフィルムとPPSフィルムの接合

上記で得られた表面プラズマ処理二軸配向PETフィルムの両側表面に、表面プラズマ処理二軸配向PPSフィルムのプラズマ処理面をPETフィルム側に来る様にフィルムを巻きだして重ね、ロールラミネーターにてロール表面温度230℃の1対の金属ロールとゴムロールの組み合わせにて、線圧40N/cm、引き取り張力800N/m幅の条件にて接合を実施した。得られた積層体を巻き出し、もう一度ロールラミネーターにてロール表面温度230℃の1対のロールにて、線圧40N/cm幅、引き取り張力800N/m幅の条件にて接合を実施した。この後40℃にて72時間エージング処理を施し、PPS/PET/PPS構成の厚み240μmの3層積層体を得た。得られた積層体の特性を表5-1に示す。PETフィルムとPPSフィルムが強固に接着されており、もみ試験における耐もみ回数も32回と良好であり、かつ耐湿熱性の指標である強度保持率も78%と非常に良好な特性であり、接着性と耐久性を両立した優れたフィルムであった。

[0060] [実施例2～33、比較例1～8、比較例10]

PETフィルムの製造条件および特性を表2に、PPSフィルムの製造条件および特性を表3に、PETフィルムとPPSフィルムの接合条件を表4-1、表4-2の通りとした以外は実施例1に従いPPSフィルム/PETフィルムの積層体を得た。得られた積層体の特性を表5-1、表5-2に示す。

[0061] [比較例9]

参考例1で得られたPET樹脂ペレット1を真空中160℃で6時間乾燥した後、押出機Aに供給し295℃で熔融押出した。また、参考例6で得ら

れたPPS樹脂ペレット1と参考例7で得られた炭酸カルシウム粒子含有PPS樹脂ペレット2を重量比90:10で混合し、回転式真空乾燥機を用いて3mmHgの減圧下にて180℃の温度で4時間乾燥後に、押出機Bに供給し310℃で熔融押出した。押出機Aから押出されたPET樹脂はステンレス鋼繊維を焼結圧縮した平均目開き60μmのフィルターにて濾過を実施し、押出機Bから押出されたPPS樹脂はステンレス鋼繊維を焼結圧縮した平均目開き60μmのフィルターにて濾過を実施した後に、フィードブロックにて厚さ方向にPPS/PET/PPSとなるように厚さ方向に3層に積層し、引き続きT字型口金よりシート状に押し出し、静電印加キャスト法を用いて表面温度20℃の鏡面キャストドラムに巻き付けて冷却固化せしめた。なお、この時キャストドラムの反対面から温度10℃の冷風を長手方向に12段設置した間隙2mmのスリットノズルから風速20m/sでフィルムに吹き付け、両面から冷却を実施した。また、PET樹脂側の押出機先端から口金までの樹脂の熔融時間は2分であった。得られた未延伸フィルムを予熱ロールにて90℃に予熱後、ラジエーションヒーターを用いて103℃まで加熱しつつロール間の周速差を利用して長手方向に3.3倍延伸し、引き続き冷却ロールにて25℃まで冷却し、一軸配向フィルムとした。次いで、一軸配向フィルムの幅方向両端部をクリップで把持してオープン中にて雰囲気温度110℃で予熱し、引き続き連続的に120℃の延伸ゾーンで幅方向に3.4倍延伸した。得られた二軸配向フィルムを引き続き225℃の加熱ゾーンで10秒間熱処理を実施後、215℃から160℃まで冷却しながら幅方向に向かい合うクリップの間隔を縮めることで5.0%の弛緩処理を施した。その後オープンにて100℃まで冷却後フィルム幅方向両端部を把持しているクリップを離間することでオープンからフィルムを取り出し、幅方向両端部を切断除去し、搬送ロールにて搬送後に巻き取り、厚さ246μm (PPS層/PET層/PPS層=18μm/210μm/18μm)の積層体を得た。得られた積層体の特性を表5-2に示す。【結果のまとめ】

積層体の $T_{m e t a}$ が 210°C 以上 235°C 以下、結晶粒子系が 5.5 以上 6.7 以下、引張強さが 150MPa 以上かつ耐もみ回数が 20 回以上である場合に、相反する耐座屈性（加工性）と強度保持率（耐湿熱性）を両立することが可能となった。前記、耐座屈性（加工性）と耐湿熱性を両立可能となる積層体の製造方法としては、PET フィルムと PPS フィルムをプラズマ処理側表面同士を向かい合う様に積層し、 215°C 以上 250°C 以下の温度にて、一对の加圧ロールにて線圧 10N/cm 以上 300N/cm 以下の圧力下で、フィルムを走行させながら直接接合し、さらに接合時の積層体の引取り張力 T を $1.0 \times F_m$ (N/m 幅) 以上、 $3.0 \times F_m$ (N/m 幅) 以下とする方法を適用することで、安定して達成することが可能となった。

[0062] さらに、PET フィルムの固有粘度が 0.65 以上、末端カルボキシル基量が 25 当量/t 未満の PET フィルムを使用した場合は、そうでない場合（実施例 15, 16）と比較し強度保持率（耐湿熱性）が良好であり、また PET フィルムの面配向度 X_i が 8.0 以下、 $T_{m e t a}$ 値が 150°C 以上 210°C 未満の PET フィルムを使用した場合も、そうでない場合（実施例 19）と比較して強度保持率（耐湿熱性）が良好であった。PPS フィルムと PET フィルムの界面の接合状態に加えて、PET フィルムを構成する樹脂の組成やフィルム中の分子配向状態が積層後の耐湿熱性に影響を与えていると考えられ、接合時に PET フィルム層の樹脂特性と配向状態を維持しながら、PPS フィルムと PET フィルムの界面を十分な強度にて接合することが耐座屈性（加工性）と耐湿熱性を両立するために必要となると考えられる。また、PPS フィルムと PET フィルムの界面接合力を上げる方法として、接合面の表面粗さを低減した実施例 20～22 では接合力（耐もみ回数）が増加しており、接合温度や線圧をダウンした場合でも良好な特性を維持していた。平滑な表面とすることで、分子レベルで表面同士が近接しやすくなったためと推定される。加圧ロールを金属ロール同士の組み合わせとし線圧を上げた場合（実施例 30～33）も接合力（耐もみ回数）が増加する結

果となった。

[0063] 一方、接合時の温度が低すぎるため $T_{m e t a}$ 値が 210°C 未満であり、比較例 1, 3 は耐もみ回数が低く耐座屈性（加工性）に劣っており、一方、接合時の温度が高すぎるため $T_{m e t a}$ 値が 235°C を越え、さらに引張り強さが 150MPa 未満である比較例 2, 4 は強度保持率（耐湿熱性）が劣っていた。また、接合時の張力が低すぎるため引張り強さが 150MPa 未満となった比較例 5 については、強度保持率（耐湿熱性）が劣っており、これはフィルムの配向維持が困難であったためと考えられる。線圧が低すぎる比較例 6 については、界面の接合力が弱く（耐もみ回数が低く）、耐座屈性（加工性）が劣っていた。また、厚み構成として PPS フィルムが厚い比較例 7 や PET フィルムが厚い比較例 8 では界面の接合力が劣り、耐座屈性（加工性）が低下した。さらに共押出法により積層を実施した比較例 9 においては、PET 層と PPS 層間の接合力が不十分であり、層間が剥離してしまうため耐もみ回数が低く耐座屈性が不十分であると同時に、強度保持率も不十分な結果であった。PET と PPS 界面の接合力が不足しているため、耐加水分解試験において PET と PPS 界面に水が進入しやすくなったため、積層体の強度保持率が低下したと推定される。また、 $T_{m e t a}$ が 210°C を超える PET フィルムを 215°C を下回る温度にて積層した場合（比較例 10）、積層体の $T_{m e t a}$ は 210°C 以上 235°C 以下を満足するが、積層時の熱量が不十分であり、PET フィルムと PPS フィルムの界面接合力が低下するため、耐もみ回数が低く耐座屈性が不十分であった。

[0064]

[表1]

【表1】

	特性		その他
	固有粘度 (IV)	末端カルボキシル 基量 (当量/t)	
PET樹脂ペレット1	0.80	10	
PET樹脂ペレット2	0.82	9.5	
PET樹脂ペレット3	0.65	22	
PET樹脂ペレット4	0.72	13	
PET樹脂ペレット5	0.77	12	二酸化珪素粒子5重量%含有

[0065]

[表2]

【表2】

	原料		製造条件					フィルム特性									
	種類	混率 (重量%)	長手方向延伸		幅方向延伸		熱処理 時間	厚さ (μm)	表面粗さ S _{Ra} (nm)	T _{meta} (°C)	面配向度 X _i	固有粘度 (dV)	求弾カルボ キシル基量 (当量/t)	引張強さ			
			温度 (°C)	倍率 (倍)	温度 (°C)	倍率 (倍)								最大値 (N/m幅)	最大値 での温度 (°C)		
PETフィルム1	PET樹脂ペレット1	100	90	3.3	120	3.7	215	10	188	70	206	6.6	0.70	12.0	230	525	220
PETフィルム2	PET樹脂ペレット1	100	90	3.3	120	3.7	215	4	38	66	202	7.4	0.70	12.2	260	100	220
PETフィルム3	PET樹脂ペレット1	100	90	3.3	120	3.7	215	5	50	68	203	7.3	0.71	11.9	260	145	220
PETフィルム4	PET樹脂ペレット1	100	90	3.1	120	3.5	215	12	250	70	207	6.5	0.70	12.0	220	700	221
PETフィルム5	PET樹脂ペレット1	100	90	2.9	120	3.3	215	16	350	72	208	6.8	0.70	12.1	210	970	222
PETフィルム6	PET樹脂ペレット1	100	90	2.8	120	3.3	215	19	400	75	210	6.9	0.71	11.8	200	1030	219
PETフィルム7	PET樹脂ペレット3	100	90	3.3	120	3.7	215	10	188	71	205	6.6	0.60	26.0	220	480	221
PETフィルム8	PET樹脂ペレット4	100	90	3.3	120	3.7	215	10	188	70	206	6.5	0.65	15.5	225	500	220
PETフィルム9	PET樹脂ペレット1	100	90	3.3	120	3.7	230	10	188	73	225	7.0	0.69	12.2	215	375	223
PETフィルム10	PET樹脂ペレット1	100	90	3.3	120	3.7	185	10	188	68	178	5.6	0.70	12.0	245	970	198
PETフィルム11	PET樹脂ペレット1	100	90	2.9	120	3.3	230	10	188	71	225	8.1	0.70	11.8	200	380	223
PETフィルム12	PET樹脂ペレット2 PET樹脂ペレット5	99.7 0.3	90	3.3	120	3.7	215	10	188	20	205	6.5	0.71	10.8	230	530	220
PETフィルム13	PET樹脂ペレット2 PET樹脂ペレット5	99.7 0.3	90	3.3	120	3.7	185	10	188	18	177	5.6	0.72	10.5	248	990	196

[0066] [表3]

【表3】

	原料		フィルム特性			
	種類	湿率 (重量%)	厚さ (μm)	表面粗さ SRa (nm)	引張強さ (MPa)	収縮応力 最大値 (N/m幅) 最大値 での温度 ($^{\circ}\text{C}$)
PPSフィルム1	PPS樹脂ペレット1	95	16	35	240	250
	PPS樹脂ペレット2	5				
PPSフィルム2	PPS樹脂ペレット1	95	6	33	250	250
	PPS樹脂ペレット2	5				
PPSフィルム3	PPS樹脂ペレット1	95	9	37	250	250
	PPS樹脂ペレット2	5				
PPSフィルム4	PPS樹脂ペレット1	95	25	36	245	250
	PPS樹脂ペレット2	5				
PPSフィルム5	PPS樹脂ペレット1	95	38	33	250	250
	PPS樹脂ペレット2	5				
PPSフィルム6	PPS樹脂ペレット1	95	50	33	255	250
	PPS樹脂ペレット2	5				
PPSフィルム7	PPS樹脂ペレット1	99	16	18	240	250
	PPS樹脂ペレット2	1				

[0067]

[表4-1]

【表4-1】

	構成				構成	接合条件							
	PETフィルム		PPSフィルム			線圧 (N/cm)	加圧ロール 組み合わせ	引取り張力 T (N/m幅)	T/Fm	収縮応力 Fm (N/m幅)	収縮応力 Fme (N/m幅)	収縮応力 Fms (N/m幅)	
	種類	厚さ (μm)	種類	厚さ (μm)									
実施例1	PETフィルム1	188	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	230	40	金属／ゴム	800	1.5	539	525	7
実施例2	PETフィルム1	188	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	220	40	金属／ゴム	800	1.5	529	525	2
実施例3	PETフィルム1	188	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	225	40	金属／ゴム	800	1.5	531	525	3
実施例4	PETフィルム1	188	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	235	40	金属／ゴム	800	1.4	555	525	15
実施例5	PETフィルム1	188	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	240	40	金属／ゴム	800	1.4	575	525	25
実施例6	PETフィルム1	188	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	245	40	金属／ゴム	800	1.3	615	525	45
実施例7	PETフィルム3	50	PPSフィルム3	9	PPS/PET/PPS	235	40	金属／ゴム	300	1.9	161	145	8
実施例8	PETフィルム3	50	PPSフィルム3	9	PPS/PET/PPS	215	40	金属／ゴム	300	2.0	147	145	1
実施例9	PETフィルム1	188	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	230	30	金属／ゴム	800	1.5	539	525	7
実施例10	PETフィルム1	188	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	230	50	金属／ゴム	800	1.5	539	525	7
実施例11	PETフィルム1	188	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	230	40	金属／ゴム	500	0.9	539	525	7
実施例12	PETフィルム1	188	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	230	40	金属／ゴム	600	1.1	539	525	7
実施例13	PETフィルム1	188	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	230	40	金属／ゴム	1500	2.8	539	525	7
実施例14	PETフィルム1	188	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	230	40	金属／ゴム	2000	3.7	539	525	7
実施例15	PETフィルム7	188	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	230	40	金属／ゴム	800	1.6	494	480	7
実施例16	PETフィルム8	188	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	230	40	金属／ゴム	800	1.6	514	500	7
実施例17	PETフィルム9	188	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	230	40	金属／ゴム	800	2.1	389	375	7
実施例18	PETフィルム10	188	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	230	40	金属／ゴム	1200	1.2	984	970	7
実施例19	PETフィルム11	188	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	230	40	金属／ゴム	800	2.0	394	380	7
実施例20	PETフィルム12	188	PPSフィルム7	16	PPS/PET/PPS	230	40	金属／ゴム	800	1.5	544	530	7

[0068] [表4-2]

【表4-2】

	構成				構成	接合条件							
	PETフィルム		PPSフィルム			線圧 (N/cm)	加圧ロール 組み合わせ	引取り張力 T (N/m幅)	T/Fm	収縮応力 Fm (N/m幅)	収縮応力 Fme (N/m幅)	収縮応力 Fms (N/m幅)	
	種類	厚さ (μm)	種類	厚さ (μm)									
実施例21	PETフィルム12	188	PPSフィルム7	16	PPS/PET/PPS	220	10	金属/ゴム	800	1.5	534	530	2
実施例22	PETフィルム13	188	PPSフィルム7	16	PPS/PET/PPS	230	40	金属/ゴム	1500	1.5	1004	990	7
実施例23	PETフィルム2	38	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	230	40	金属/ゴム	250	2.2	114	100	7
実施例24	PETフィルム3	50	PPSフィルム4	25	PPS/PET/PPS	230	40	金属/ゴム	250	1.5	162	140	11
実施例25	PETフィルム4	250	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	230	40	金属/ゴム	800	1.1	714	700	7
実施例26	PETフィルム4	250	PPSフィルム3	9	PPS/PET	225	40	金属/ゴム	800	1.1	703	700	3
実施例27	PETフィルム5	350	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	230	40	金属/ゴム	1200	1.2	964	950	7
実施例28	PETフィルム1	188	PPSフィルム5	38	PPS/PET/PPS	230	40	金属/ゴム	800	1.4	559	525	17
実施例29	PETフィルム1	188	PPSフィルム2	6	PPS/PET/PPS	230	40	金属/ゴム	800	1.5	529	525	2
実施例30	PETフィルム1	188	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	230	150	金属/金属	800	1.5	539	525	7
実施例31	PETフィルム1	188	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	230	250	金属/金属	800	1.5	539	525	7
実施例32	PETフィルム1	188	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	220	250	金属/金属	800	1.5	529	525	2
実施例33	PETフィルム1	188	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	230	300	金属/金属	800	1.5	539	525	7
比較例1	PETフィルム1	188	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	215	40	金属/ゴム	800	1.7	464	450	7
比較例2	PETフィルム1	188	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	255	40	金属/ゴム	800	1.2	645	525	60
比較例3	PETフィルム3	50	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	210	40	金属/ゴム	250	2.2	112	110	1
比較例4	PETフィルム3	50	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	240	40	金属/ゴム	250	1.3	190	140	25
比較例5	PETフィルム1	188	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	230	40	金属/ゴム	400	0.7	539	525	7
比較例6	PETフィルム1	188	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	230	5	金属/ゴム	800	1.5	539	525	7
比較例7	PETフィルム1	188	PPSフィルム6	50	PPS/PET/PPS	230	40	金属/ゴム	800	1.4	569	525	22
比較例8	PETフィルム6	400	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	230	40	金属/ゴム	1500	1.3	1114	1100	7
比較例10	PETフィルム9	188	PPSフィルム1	16	PPS/PET/PPS	210	40	金属/ゴム	450	1.5	297	295	1

[0069] [表5-1]

【表5-1】

	T _{meta} (°C)	χ _c (nm)	引張り強さ (MPa)	PET、PPSの 厚さ比 (a)/(b)	積層体の 総厚み (μm)	PETフィルム 層の厚さ (μm/枚)	PPSフィルム 層の厚さ (μm/枚)	耐もみ回数 (回)	耐圧屈性	強度保持率 (%)	備 考
実施例1	226	5.8	159	6.2	244	210	17	32	A	78	S
実施例2	215	5.7	165	6.1	243	209	17	30	A	73	S
実施例3	221	6.1	166	6.2	244	210	17	30	A	77	S
実施例4	229	6.2	161	6.2	245	211	17	32	A	82	S
実施例5	231	6.5	156	6.2	244	210	17	35	A	59	A
実施例6	235	6.7	151	6.2	245	211	17	37	A	47	B
実施例7	230	6.3	174	2.8	76	56	10	25	B	66	A
実施例8	210	5.9	192	2.8	75	55	10	20	B	61	A
実施例9	225	5.8	160	6.2	244	210	17	29	B	70	S
実施例10	227	5.8	158	6.2	244	210	17	35	A	80	S
実施例11	226	5.9	152	6.2	245	211	17	35	A	49	B
実施例12	226	5.8	154	6.2	244	210	17	34	A	63	A
実施例13	226	5.6	164	6.1	242	208	17	29	B	80	S
実施例14	226	5.5	168	6.1	241	207	17	27	B	83	S
実施例15	225	6.2	152	6.0	239	205	17	38	A	41	B
実施例16	224	6.0	155	6.0	239	205	17	43	A	51	A
実施例17	223	5.9	163	5.9	236	202	17	39	A	55	A
実施例18	222	5.6	205	6.0	239	205	17	25	B	79	S
実施例19	223	5.7	158	6.0	237	203	17	51	A	45	B
実施例20	222	5.8	170	6.0	239	205	17	53	A	77	S

[0070] [表5-2]

【表5-2】

	T _{meta} (°C)	χ _c (nm)	引張り強さ (MPa)	PET、PPSの 厚さ比 (a)/(b)	積層体の 総厚み (μm)	PETフィルム 層の厚さ (μm/枚)	PPSフィルム 層の厚さ (μm/枚)	耐もみ回数 (回)	対座屈性	強度保持率 (%)	備 考
実施例21	211	5.6	182	6.3	233	201	16	51	A	95	S
実施例22	221	5.6	208	6.0	239	205	17	45	A	97	S
実施例23	228	6.6	191	1.2	76	42	17	112	A	65	A
実施例24	228	6.5	185	1.1	107	55	26	108	A	73	S
実施例25	221	5.9	161	8.0	306	272	17	32	A	63	A
実施例26	216	5.7	164	27.0	280	270	10	27	B	52	A
実施例27	218	5.6	159	11.2	414	380	17	23	B	43	B
実施例28	222	5.9	185	2.6	285	205	40	30	A	72	S
実施例29	222	5.8	164	6.0	239	205	17	40	A	42	B
実施例30	226	5.8	158	6.1	242	208	17	42	A	77	S
実施例31	226	5.9	157	6.0	239	205	17	47	A	74	S
実施例32	215	5.8	163	6.1	240	206	17	39	A	80	S
実施例33	226	5.9	155	6.0	239	205	17	49	A	71	S 薄い白化有り
比較例1	205	5.4	160	6.3	232	200	16	19	C	69	A
比較例2	245	6.9	139	6.3	263	227	18	39	A	3	C
比較例3	205	5.4	185	1.6	84	52	16	17	C	65	A
比較例4	236	7.0	145	1.8	95	61	17	28	B	9	C
比較例5	226	6.0	141	6.2	258	222	18	33	A	19	C シフト有り
比較例6	226	5.6	193	6.0	239	205	17	15	C	55	A
比較例7	215	5.5	187	1.9	306	200	53	8	C	77	S
比較例8	212	5.6	158	12.8	469	435	17	12	C	35	C
比較例9	218	5.8	185	5.8	246	210	18	3	C	38	C
比較例10	225	6.1	160	12.3	228	196	16	9	C	59	A

産業上の利用可能性

[0071] 本発明に係る積層体およびその製造方法によれば、高温高湿などの過酷な

環境や冷媒・オイルなどが共存する環境下でも特性が劣化しない、低コストで耐久性に優れたフィルム積層体を得ることが可能となるため、モーター、基盤など各種絶縁材料として好適に使用することができる。特に、使用時に高温高湿環境、冷媒・オイルなどにさらされる環境で使用される、エアコン等のコンプレッサーモーターや自動車などの駆動モーターに使用される絶縁材料に好適である。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくともポリエチレンテレフタレートフィルムの片側表面にポリフェニレンサルファイドフィルムが直接積層された積層体であって、該積層体の示差走査熱量測定（DSC）により求められる微小吸熱ピーク温度（ T_{melt} ）（℃）が210℃以上235℃以下であり、かつ該積層体の引張り強さが150MPa以上、もみ試験による耐もみ回数が20回以上であるフィルム積層体。
- [請求項2] 前記積層体中のポリエチレンテレフタレートフィルムの1枚当たりの厚みが38 μ m以上350 μ m以下、ポリフェニレンサルファイドフィルムの1枚当たりの厚みが9 μ m以上25 μ m以下、ポリエチレンテレフタレートフィルム層の総厚み（a）とポリフェニレンサルファイドフィルム層の総厚み（b）の厚み比（a）／（b）が1以上30以下である請求項1に記載のフィルム積層体
- [請求項3] 125℃100%RH36時間処理後の強度保持率が40%以上である請求項1または2に記載のフィルム積層体
- [請求項4] 少なくとも片側表面をプラズマ処理したポリエチレンテレフタレートフィルムと、少なくとも片側表面をプラズマ処理したポリフェニレンサルファイドフィルムを、プラズマ処理側表面同士を向かい合う様に積層し、215℃以上250℃以下の温度にて、一對の加圧ロールにて線圧10N／cm以上300N／cm以下の圧力下で、フィルムを走行させながら直接接合する積層体の製造方法であって、当該一對の加圧ロールでの接合時の積層体の引取り張力Tを、 $1.0 \times F_m$ （N／m幅）以上、 $3.0 \times F_m$ （N／m幅）以下とするフィルム積層体の製造方法。
- ここで、 F_m は貼合せ構成における接合前のポリエチレンテレフタレートフィルムの30℃から接合温度の範囲における長手方向の収縮応力の最大値 F_{me} （N／m幅）と接合前のポリフェニレンサルファイドフィルムの30℃から接合温度の範囲における長手方向の収縮応力

の最大値 F_{ms} (N/m幅) との総和である。

- [請求項5] 前記積層前のポリエチレンテレフタレートフィルムにおけるポリエステルの固有粘度 (IV) が 0.65 以上、末端カルボキシル基量が 25 当量/t 以下であるポリエチレンテレフタレートフィルムからなる請求項 4 に記載のフィルム積層体の製造方法。
- [請求項6] 前記積層前のポリエチレンテレフタレートフィルムの微小吸熱ピーク温度 (T_{meta}) (°C) が、150°C 以上 210°C 未満、X 線回折により測定される面配向度 X_i が 8.0 以下である請求項 4 または請求項 5 に記載のフィルム積層体の製造方法。
- [請求項7] 少なくともポリエチレンテレフタレートフィルム又はポリフェニレンサルファイドフィルムのどちらか一方において、接合面側の表面粗さ (SR_a) が 25 nm 以下であるポリエチレンテレフタレート又はポリフェニレンサルファイドフィルムを接合させてなる請求項 4～6 のいずれかに記載のフィルム積層体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/064396

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/00(2006.01) i, B32B27/36(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Thomson Innovation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-329580 A (Toray Industries, Inc.), 02 December 2005 (02.12.2005), claim 1; paragraph [0001]; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2000-218738 A (Toray Industries, Inc.), 08 August 2000 (08.08.2000), claims; paragraph [0001]; examples (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 August, 2014 (11.08.14)

Date of mailing of the international search report
19 August, 2014 (19.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B27/00(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B1/00-43/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Thomson Innovation

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-329580 A（東レ株式会社）2005. 12. 02, 【請求項1】、【0001】、【実施例】 （ファミリーなし）	1 - 7
A	JP 2000-218738 A（東レ株式会社）2000. 08. 08, 【特許請求の範囲】、【0001】、【実施例】 （ファミリーなし）	1 - 7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

長谷川 大輔

4 S

4 7 7 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3474