

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5111640号
(P5111640)

(45) 発行日 平成25年1月9日 (2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月19日 (2012.10.19)

(51) Int.Cl.	F I
B 3 2 B 27/36 (2006.01)	B 3 2 B 27/36
C 0 8 L 67/02 (2006.01)	C 0 8 L 67/02
C 0 8 J 5/18 (2006.01)	C 0 8 J 5/18 C F D
B 2 9 C 47/06 (2006.01)	B 2 9 C 47/06

請求項の数 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2011-91930 (P2011-91930)	(73) 特許権者	300038826
(22) 出願日	平成23年4月18日 (2011.4.18)		デュポン テイジン フィルムズ ユー.
(62) 分割の表示	特願2002-510270 (P2002-510270) の分割		エス. リミテッド パートナーシップ
原出願日	平成13年6月13日 (2001.6.13)		アメリカ合衆国 バージニア州 2 3 8 3
(65) 公開番号	特開2011-189745 (P2011-189745A)		6 チェスター 3 6 0 0 ディスカバリ
(43) 公開日	平成23年9月29日 (2011.9.29)	(74) 代理人	100092093
審査請求日	平成23年4月18日 (2011.4.18)		弁理士 辻居 幸一
(31) 優先権主張番号	PCT/US00/16232	(74) 代理人	100082005
(32) 優先日	平成12年6月13日 (2000.6.13)		弁理士 熊倉 禎男
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエチレンナフタレート-ポリエチレンテレフタレート-ポリエチレンナフタレートのポリマーフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1層の総重量に基づいてポリエチレンテレフタレート (PET) を50～99.9質量%およびポリエチレンナフタレート (PEN) を0.1～50質量%含む混合物を含む第1層を含み、PENを含む第2層およびPENを含む第3層をさらに含み、並びに第1中間層および第2中間層をさらに含むポリマーフィルムであって、前記中間層の各々が層の総重量に基づいてエチレンテレフタレート単位を85質量%よりも大きく99.5質量%以下の範囲で、およびエチレンナフタレート単位を0.5質量%以上15質量%未満の範囲で含むコポリマーを含み、並びに第1中間層が第1層および第2層との間に挿入され、第2中間層が第1層および第3層との間に挿入されていることを特徴とするポリマーフィルム。

10

【請求項 2】

前記混合物がPENを0.1～30質量%含むことを特徴とする請求項1に記載のポリマーフィルム。

【請求項 3】

前記混合物がPENを0.5～15質量%含むことを特徴とする請求項1に記載のポリマーフィルム。

【請求項 4】

第1層が抗酸化剤を含むことを特徴とする請求項1に記載のポリマーフィルム。

【請求項 5】

20

有機性抽出物含有量が0.5質量%未満であることを特徴とする請求項1に記載のポリマーフィルム。

【請求項6】

前記第1層が結晶性であることを特徴とする請求項1に記載のポリマーフィルム。

【請求項7】

前記第1および／または第2中間層が結晶性であることを特徴とする請求項1に記載のポリマーフィルム。

【請求項8】

不透明であることを特徴とする請求項1に記載のポリマーフィルム。

【請求項9】

第1層の総重量に基づいてポリエチレンテレフタレート(PET)を50～99.9質量%およびポリエチレンナフタレート(PEN)を0.1～50質量%含む混合物を含む第1層を提供する工程と、PENを含む第2層およびPENを含む第3層をさらに提供する工程と、並びに第1中間層および第2中間層をさらに提供する工程とを備えるポリマーフィルムの製造方法であって、前記中間層の各々が層の総重量に基づいてエチレンテレフタレート単位を85質量%よりも大きく99.5質量%以下の範囲で、およびエチレンナフタレート単位を0.5質量%以上15質量%未満の範囲で含むコポリマーを含み、並びに第1中間層が第1層および第2層との間に挿入され、第2中間層が第1層および第3層との間に挿入されたことを特徴とする方法。

【請求項10】

前記フィルムが共押出成形によって製造されることを特徴とする請求項9に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(発明の背景)

本発明は、ポリエチレンテレフタレート(PET)を含むポリマーフィルムに関し、特に電気絶縁体として使用するフィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

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を含むフィルムは、電氣的用途などの産業用途で使用されており、前記フィルムは、例えば電動機および電気コンデンサにおいて絶縁体材料として機能する。このような電氣的用途において、ポリエステルフィルムは長期間比較的高温下に置かれる。残念ながら、市販のポリエステルフィルムは熱老化しやすく、この熱老化が、電気絶縁体としてのフィルムの能力を許容できないほど減少させる可能性がある。したがって、改善された熱老化特性を示すポリエステルフィルムに対して商業的に必要性がある。

【0003】

しかし、電気絶縁体として使用した時、熱老化における改善は、平面内層間剥離に対して増加傾向を示すポリエステルフィルムをもたらす可能性がある。理想的には、熱老化が改善され、平面内層間剥離のしにくいポリエステルフィルムが求められている。

【0004】

ポリエステルフィルムには比較的少量の低分子量有機物質、またはオリゴマーが含まれることが知られている。例えば、シールドモータを絶縁するために使用する時、このオリゴマーはポリエステルフィルムから抽出され、系のどこかに析出して問題を引き起こすこともある。

【0005】

例えばJP63-197643(Teijin Ltd)では、特に磁気記録媒体に対し、核となるPET層および外側のポリエチレンナフタレート(PEN)層を含む、混成3層ポリエステルフィルムを使用することによって、PETフィルムからオリゴマー抽出の可能性を抑えることが知られている

10

20

30

40

50

。しかし、このような混成フィルムは、PENおよびPET層の層間剥離を起こしやすい。

【0006】

さらにJP5-131602(Teijin Ltd)では、磁気媒体の適用において、層分離を防止するために、ポリエステル(A)のフィルム層およびポリエステル(B)のフィルム層との積層品の間に、ポリエステル(A)およびポリエステル(B)のコポリマーを含む層を使用することが知られている。しかし最も簡単な形態では、このような積層品は、外部環境にさらされるPETを含むフィルム層を有し、このため、このような層からオリゴマー抽出の可能性が生じる。

【0007】

驚いたことに、1つ以上の前述の問題を軽減するか、または実質的に克服するといったポリマーフィルムを発明できることが現在見出されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開昭63-197643号公報

【特許文献2】特開平5-131602号公報

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0009】

(発明の要約)

本発明により、第1層の総重量に基づいて(a)ポリエチレンテレフタレート(PET)を50~99.9質量%およびポリエチレンナフタレート(PEN)を0.1~50質量%含む混合物、または(b)エチレンテレフタレート単位を50~99.9質量%およびエチレンナフタレート単位を0.1~50質量%含むコポリマーを含む第1層を含み、PENを含む第2層およびPENを含む第3層をさらに含み、並びに第1中間層および第2中間層をさらに含むポリマーフィルムであって、前記中間層の各々が層の総重量に基づいて(a)ポリエチレンテレフタレート(PET)を50~99.9質量%およびポリエチレンナフタレート(PEN)を0.1~50質量%含む混合物、または(b)エチレンテレフタレート単位を50~99.9質量%およびエチレンナフタレート単位を0.1~50質量%含むコポリマーを含み、並びに第1中間層が第1層および第2層との間に挿入され、第2中間層が第1層および第3層との間に挿入されたポリマーフィルムを提供する。

20

【0010】

1つの実施態様において、第1層は、エチレンテレフタレート単位を50~99.9質量%およびエチレンナフタレート単位を0.1~50質量%含むコポリマーを含む。好ましくは、第1層は、層の総重量に基づいて、エチレンテレフタレート単位を70~99.9質量%およびエチレンナフタレート単位を0.1~30質量%含むコポリマーを含み、より好ましくは、エチレンテレフタレート単位を85~99.5質量%およびエチレンナフタレート単位を0.5~15質量%含むコポリマーを含む。

30

【0011】

好ましい実施態様において、層の総重量に基づいて、第1および第2中間層の1層または両層、好ましくは両層は、エチレンテレフタレート単位を50~99.9質量%およびエチレンナフタレート単位を0.1~50質量%含むコポリマーを含み、好ましくは、第1層はエチレンテレフタレート単位を70~99.9質量%およびエチレンナフタレート単位を0.1~30質量%含むコポリマーを含み、より好ましくは、エチレンテレフタレート単位を85~99.5質量%およびエチレンナフタレート単位を0.5~15質量%含むコポリマーを含む。

40

【0012】

第1層および/または第1中間層および/または第2中間層が、PENおよびPETポリマーの混合物を含む場合、好ましくは、前記混合物は、層の総重量に基づいて、PENを0.1~30質量%含み、より好ましくは、PENを0.5~15質量%含む。

【0013】

エチレンナフタレン単位またはPENが0.5質量%未満、特に0.1質量%未満であるならば、層間剥離が生じるであろう。PETの所望の特性を維持するため、および経済的理由のため

50

、層内にはエチレンナフタレート単位またはPENが50質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは15質量%以下であることが望ましく、これはほとんどの場合、所望の強度およびポリマーフィルムの他の特性を得るのに十分である。

【0014】

第1層の組成物は、第1および第2中間層の組成物と同一か、または異なってもよい。第1中間層の組成物は、第2中間層の組成物と同一か、または異なってもよいが、好ましくは同一である。

【0015】

第2層内のPENの量は、第2層内の全ポリエステルまたはポリマー材料の内の好ましくは少なくとも約95質量%、より好ましくは少なくとも約98質量%、より好ましくは少なくとも約99質量%、最も好ましくは実質的に100質量%である。

10

【0016】

第3層内のPENの量は、第3層内の全ポリエステルまたはポリマー材料の内の好ましくは少なくとも約95質量%、より好ましくは少なくとも約98質量%、より好ましくは少なくとも約99質量%、最も好ましくは実質的に100質量%である。

【0017】

1つの実施態様において、第3層および随意的に第2層もまた、本質的にPENから成る。

【発明を実施するための形態】

【0018】

(詳細な説明)

20

本明細書で記載されたポリエステルは、慣例な方法によって合成されることが可能である。一般的な方法は、直接的エステル化またはエステル交換反応、その後の重縮合を伴う。重縮合には、固相重合段階を含むことが好ましい。固相重合を、流動床、例えば窒素による流動化、または回転式真空乾燥機を使用した真空流動床で実施することができる。

【0019】

本発明によるポリエステルフィルムは、非配向性または1軸配向性であってよいが、機械的および物理的特性の十分な組み合わせを実現するために、フィルム平面において互いに垂直な2方向へ引っ張ることによる2軸配向性にすることが好ましい。ポリエステルのチューブを押出成形し、続いて冷却し、再加熱し、次いで内部ガス圧によって膨張させて横軸配向性を誘導し、および縦軸配向性を誘導する速度で引っ張ることにより、同時2軸配向を行うことができる。ポリエステル材料を平らな押出物として押出成形し、その後1方向に、および同時に互いに垂直な方向に延伸することによるテンター法で、同時2軸延伸を行うこともできる。ポリエステル材料を平らな押出物として押出成形し、その後最初に1方向に延伸し、次いでもう1方の互いに垂直な方向に延伸することによるテンター法で、逐次延伸を行うことができる。一般に、まず縦方向、すなわちフィルム延伸機を通じて前進方向に延伸し、次に横方向に延伸することが好ましい。延伸された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フィルムを、そのガラス転移温度を上回る温度、好ましくは200℃～225℃の範囲の温度で寸法拘束のもとヒートセットすることで寸法的に安定化してもよく、好ましくは安定化した方がよい。

30

【0020】

40

様々な抗酸化剤、例えば、ラジカルを捕捉するか、または過酸化物を分解することで作用する抗酸化剤を、好ましくは第1層、およびさらに第2層および/または第3層および/または第1中間層および/または第2中間層で使用できる。適切な「ラジカル捕捉」抗酸化剤には、ヒンダードフェノール、第二級芳香族アミンおよびヒンダードアミン、例えば「Tinuvin 770」(Ciba-Geigy製)が含まれる。好ましい「過酸化物分解性」抗酸化剤は、三価のリン化合物、例えば亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリアルキルなどの、ホスホナイト、亜リン酸エステル；および硫黄相乗剤(thiosynergist)、例えばチオジプロピオン酸ジラウリルなどのチオジプロピオン酸のエステルである。ヒンダードフェノール抗酸化剤が好ましく、特に好ましいヒンダードフェノールは、テトラキス-(メチレン3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェニルプロピオネート)メタンで、これは「Irganox 1010」と

50

して市販されている(Ciba-Geigy製)。他の適切な市販のヒンダードフェノールには、「Irganox 1035、1076、1098および1330」(Ciba-Geigy製)、「Santanox R」(Monsanto製)、「Cyanox」抗酸化剤(American Cyanamid製)および「Good-rite」抗酸化剤(BF Goodrich製)が含まれる。

【0021】

ポリエステルフィルム中に存在する抗酸化剤の濃度は、50ppm～5000ppmの範囲が好ましく、300ppm～1500ppmの範囲がより好ましく、400ppm～1200ppmの範囲が特に好ましく、450ppm～600ppmの範囲が極めて好ましい。2つ以上の抗酸化剤の混合物を使用してもよく、その場合それらの全濃度は前述の範囲であることが好ましい。1つの実施態様において、抗酸化剤は第1および第2および/または第3層のみに存在する。

10

【0022】

好ましくは、慣例の技法によって、特に重縮合前の直接エステル化またはエステル交換反応の開始時に、ポリエステルを誘導する反応物と混合することで、抗酸化剤のポリエステルへの混合を行うことができる。

【0023】

本発明によるフィルムを調製するために使用されたPETは、(後述した通りに測定し) 0.65～1.5、好ましくは0.7～1.5、特に0.8～1.1の固有粘度(IV)を適切に有する。0.65未満のIVは、所望する特性、例えば熱安定性を欠いたポリマーフィルムをもたらすのに対し、1.5を上回るIVは達成することが困難であり、かつ原材料の加工の難しさにおそらくつながるであろう。

20

【0024】

本発明によるフィルムを調製するために使用されたPENは、本明細書で前述した同じ理由で、0.5～1.5、好ましくは0.7～1.5、特に0.9～1.4のIVを適切に有する。

【0025】

本発明によるフィルムを調製するために使用されたPEN-PETコポリマーは、本明細書で前述した同じ理由で、0.5～1.5、好ましくは0.7～1.5、特に0.9～1.4のIVを適切に有する。

【0026】

本発明で使用されたPENおよびPETポリマー並びにPEN/PETコポリマーは、結晶性層を有するポリマーフィルムをもたらすために、結晶化可能であることが好ましい。特に、第1層は結晶性であることが好ましい。第1および/または第2中間層は結晶性であることが好ましい。第2層および第3層は結晶性であることが好ましい。

30

【0027】

本明細書の結晶性層の引用例には、部分結晶性または半結晶性ポリマー層の引用例が含まれる。1つの実施態様において、全層体積の内の少なくとも5体積%、好ましくは少なくとも10体積%、好ましくは少なくとも15体積%、好ましくは少なくとも20体積%が秩序化された結晶性領域を含み、すなわち全層体積の内の95体積%以下、好ましくは90体積%以下、好ましくは85体積%以下、好ましくは80体積%以下が非晶性領域を含む層が、本明細書のポリマー結晶性層の引用例である。他の実施態様において、示差走査熱量測定によって測定された結晶化度(本明細書で記載された通りに測定された「DSC結晶化度」)が少なくとも5%、好ましくは少なくとも10%、より好ましくは少なくとも15%、より好ましくは少なくとも20%である層に、本明細書の結晶性層の引用例を言及する。さらに他の実施態様において、X線回折によって測定された結晶化度(本明細書で記載された通りに測定された「XRD結晶化度」)が少なくとも5%、好ましくは少なくとも10%、より好ましくは少なくとも15%、より好ましくは少なくとも20%である層に、本明細書の結晶性層の引用例を言及する。

40

【0028】

熱老化への耐性、および環境にさらされる外層(第2層および第3層)の相対的に少ない有機性抽出物含有量のために、電動機または発電機の絶縁体として本発明によるポリマーフィルムは適切に使用される。層間の優れた融和性が、これらの層の層間剥離を減少させる。

50

【0029】

ASTM D882-83およびさらに後述した方法によって実施された機械的試験で、本発明のポリマーフィルムは、180℃での促進熱老化の半減期が少なくとも300時間であることが好ましい。

【0030】

本発明によるフィルム全体は、フィルム総重量に基づいて、有機性抽出物含有量が0.5質量%未満であることが好ましい。0.5質量%以上の有機性抽出物含有量は、オリゴマーなどの有機化合物の望ましくない抽出物をもたらす可能性があり、特にシールドモータを絶縁するためにポリマーフィルムを使用する時、該化合物は望ましくない場所に析出する可能性がある。

10

【0031】

本発明はさらに、第1層の総重量に基づいて(a)ポリエチレンテレフタレート(PET)を50～99.9質量%およびポリエチレンナフタレート(PEN)を0.1～50質量%含む混合物、または(b)エチレンテレフタレート単位を50～99.9質量%およびエチレンナフタレート単位を0.1～50質量%含むコポリマーを含む第1層を提供する工程と、PENを含む第2層およびPENを含む第3層をさらに提供する工程と、第1中間層および第2中間層をさらに提供する工程とを備えるポリマーフィルムの製造方法であって、前記中間層の各々が層の総重量に基づいて(a)ポリエチレンテレフタレート(PET)を50～99.9質量%およびポリエチレンナフタレート(PEN)を0.1～50質量%含む混合物、または(b)エチレンテレフタレート単位を50～99.9質量%およびエチレンナフタレート単位を0.1～50質量%含むコポリマーを含み、並びに第1中間層が第1層および第2層との間に挿入され、第2中間層が第1層および第3層との間に挿入された製造方法に関する。

20

【0032】

本発明のポリマーフィルムは不透明であることが好ましい。粒子状無機充填材などの不透明剤を混合することによって、慣例的にポリマーフィルムを不透明にする。適切な「不透明化」粒子状無機充填材には、一般的な無機顔料および充填材、特にアルミナ、チタニアなどの金属酸化物またはメタロイド酸化物、並びにカルシウムおよびバリウムの炭酸塩および硫酸塩などのアルカリ金属塩が含まれる。

【0033】

不透明化無機充填材はボイド(voiding)型および/または非ボイド(non-voiding)型であってよい。適切な無機充填材は均一で、例えば二酸化チタンまたは硫酸バリウム単独といった単一の充填材料または充填化合物から本質的に構成されてよい。あるいは、少なくとも充填材の一部は不均一であってよく、主要な充填材料を他の変性成分と結合することができる。例えば、主要な充填材粒子を表面変性剤、例えば顔料、石鹼、界面活性剤、カップリング剤または他の変性剤で処理して、充填材が基質ポリマーに適合する程度に助長または変えることができる。

30

【0034】

二酸化チタンは特に好ましい不透明化無機充填材である。

【0035】

不透明化充填材、特に二酸化チタンは細かく分割されることが望ましく、その平均粒径は0.01～10 μm、特に0.15～0.3 μmが望ましい。

40

【0036】

フィルムに混合される不透明化充填材、特に二酸化チタンの量は、ポリエステル材料内の0.05質量%～2質量%の範囲が好ましく、0.1質量%～1質量%の範囲がより好ましく、0.2質量%～0.4質量%の範囲が特に好ましい。

【0037】

不透明化無機充填材に加えて、本発明によるポリマーフィルムは、フィルム上にハンドリング特性を主に付与する粒状無機充填材を含むことができる。シリカ、珪酸塩、ガラス粉、白亜、タルク、陶土、ゼオライト、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、ジルコニアまたは炭酸カルシウムから「ハンドリング」無機充填材を選択することができる。シリカは好ま

50

しいハンドリング充填材であり、ポリエステル材料の内の0.05質量%～2質量%の範囲で存在することが好ましく、0.1質量%～1質量%の範囲がより好ましく、0.2質量%～0.4質量%の範囲が特に好ましい。

【0038】

ハンドリング充填材は、平均粒径0.1～10 μm を有するのが好ましく、1～8 μm がより好ましく、3～5 μm が特に好ましい。

【0039】

電子顕微鏡、コールターカウンタまたは沈降分析によって粒径を測定することができ、選択された粒径以下の粒子のパーセンテージを表わす累積分布曲線をプロットすることによって平均粒径を決定することができる。

10

【0040】

本発明によるポリエステルフィルムに混合された充填材粒子の実際の粒径は、30 μm を超えないことが好ましい。この大きさを超える粒子は、当業界では公知の篩い分け法によって除去することができる。しかし篩い分け操作が、選択されたサイズより大きい全粒子の排除に常に完全に成功するわけではない。したがって実際には、粒子数で99.9%のサイズが、30 μm を超えないことが望ましい。粒子の内の99.9%のサイズが、20 μm を超えないことが最も好ましい。

【0041】

慣例な方法、例えば、ポリエステルの誘導するモノマー反応物と混合することによって、またはフィルムの形成前に顆粒型またはチップ型のポリエステルとドライブレンドすることによって、1種以上の充填材のポリエステルへの混合を行うことができる。1種以上の充填材は、フィルムの種々の層のいずれかまたは全てに存在することができる。

20

【0042】

ポリエステルフィルムの総厚は、想定される用途に応じて変化させることができるが、一般的に、約0.1 μm を上回り、約500 μm を超えず、約40～約400 μm の範囲が好ましく、約125～約350 μm の範囲がより好ましい。

【0043】

第2層および第3層は、それぞれ約0.01～35 μm の厚さを有することが好ましい。0.01 μm 未満の厚さは、技術的に実現困難で、第1層および/または中間層から第2層および/または第3層を通過して望ましくない有機物質の拡散をもたらす可能性がある。第2層および/または第3層に対し35 μm を超える厚みは、熱老化または有機性抽出物に関してさらなる多くの利点をもたらすことなく、生じるポリマーフィルムを相対的に高価にするだろう。

30

【0044】

第1および第2中間層はそれぞれ、好ましくは約0.01～35 μm の厚みを有し、好ましくは0.01～15 μm 、およびより好ましくは0.01～5 μm である。0.01 μm 未満の厚さは技術的に実現困難で、第1層と第2層との間、および/または第1層と第3層との間の望ましくない層間接着力の減少をもたらす可能性がある。第1中間層および第2中間層に対し、5 μm 、特に15 μm およびとりわけ35 μm を上回る厚みは、第1層および第2層との間、および/または第1層および第3層との間の層間接着力に関してさらなる多くの利点をもたらすことなく、生じるポリマーフィルムを相対的に高価にするだろう。

40

【0045】

第1中間層および/または第2中間層のそれぞれは、第2層および第3層のそれぞれよりも薄いことが好ましい。

【0046】

本発明によるフィルムを、当業界では公知の任意の方法によって製造することができる。多層フィルムを、共押出ダイまたはマルチマニホールドダイのいずれかによって作製することができる。他に可能な方法は、接着剤貼り合わせ法(adhesive lamination)などの貼り合わせ方法である。共押出成形は好ましい方法である。

【0047】

以下の試験方法を使用した。

50

【0048】

熱老化

促進熱老化を、空気循環炉で180℃で実施した。フィルムの破断伸び(elongation to break)(ETB)率の半減期(日)を測定した。機械的試験に対しASTM D882-83を使用して%ETB値を測定した。本発明によるポリエステルフィルムは、180℃での%ETBの半減期が8日を上回ることが好ましく、10日を上回ることがより好ましい。

【0049】

固有粘度(IV)

PETポリマーのIVを、溶液粘度計により、25℃でo-クロロフェノール中にポリエステル溶液を1質量%使用することによって測定した。PENおよびPEN-PETコポリマーのIVを、溶液粘度計によって、以下の方法を使用して測定した。公知の温度および圧力で、校正されたダイを通過する予備乾燥押出物の流速を、コンピュータに接続した変換器によって測定する。コンピュータプログラムが、実験的に決定される回帰方程式から、溶融粘度値($\log_{10}$ 粘度)および対応するIV値を算出する。時間(分)に対するIVのプロットをコンピュータで作成し、分解速度を算出する。ゼロ時間へのグラフの外挿は、初期のIVおよび対応する溶融粘度を生じる。ダイオリフィスの直径は0.020インチ(0.0508cm)であり、0.80までのIVに対し284℃、およびIV>0.80に対し295℃の溶融温度を有する。

【0050】

有機性抽出物含有量

溶媒抽出法を使用して測定した。フィルム試料をソックスレー抽出器の円筒濾紙に入れ、24時間キシレンで還流して抽出した。フィルム試料を取り出し、キシレン溶液を乾燥するまで蒸発させ、抽出された有機化合物の総量を算出して、初期のフィルム試料重量のパーセンテージとして表わした。

【0051】

剥離強度試験方法

この方法は「The peeling of flexible laminates」A J Kinloch, C C Lau, J G Williams, International Journal of Fracture No. 66, 1994, p.45~70に記載されている。この文献は、可撓性積層物の剥離試験による破損の界面仕事(Interfacial Work of Fracture)(G_A)の測定に対する報告書を記載している。以下は、この文献にある剥離強度データを作成するために使用された方法の説明である。接着テープの一端がフィルムの端を超えて広がるように、接着テープをフィルムの片面に固定する。フィルムのもう1方の面を試験用ジグのベースプレートにしっかり取り付ける。剥離角度が試験中一定になるように、ジグをインストロンまたは同等の万能材料試験機に取り付ける。接着テープの自由端をインストロンのジョーに固定し、始動させると剥離試験が開始する。試験された材料に対して、ジョーの引き離し速度10mm/分および剥離角度110°を使用した。ソフトウェアパッケージを使用して G_A を算出した。本発明のフィルムに対する破損の界面仕事(G_A)は、少なくとも10J/m²、好ましくは少なくとも50J/m²、より好ましくは少なくとも100J/m²であることが望ましい。

【0052】

結晶化度

フィルムの形態を、示差走査熱量計(DSC)、例えばPerkin Elmer DSC7を使用して特徴付けることができる。したがって、公知重量(10mg)の試料を、1分あたり20℃で30~290℃まで加熱し、290℃で2分間維持して、その後1分あたり20℃で冷却した。DSCスキンの結果を、温度(x軸)に対する熱流量(mWまたはmJ/s; y軸)のグラフとしてプロットすることができる。結晶化度を、スキンの加熱部分からのデータを使用して測定する。主要な溶融転移(吸熱反応)の開始直前に測定された温度から、融解の完了が観察された直後の温度までのグラフの下方の面積を測定することによって、結晶溶融転移のための融解エンタルピーH(J/g)は算出される。試験試料の融解エンタルピーの真の値に至るために、適切であれば、DSCの試験条件下、試料に発見される加熱によって生じた余分な結晶化度の全てについて、算出されたH値を修正する。したがって、加熱による結晶化の生成に関連する発熱反

応が観察された場合、この発熱反応は、 T_{ch} (加熱による結晶化温度)または T_n (核生成温度)と称する温度でピーク値を伴って一般的に発生するが、この発熱反応のエンタルピーが、主要な溶融転移吸熱反応のエンタルピーから差し引かれて、修正されたH値を得る。次に、算出されたH(または算出および修正されたH)を、約250℃の溶融温度での100%結晶性のPETに対して決められる理論上の融解エンタルピー(H_c は120J/g)と比較する。DSC結晶化度を、 $100(H/H_c)$ のパーセンテージとして表わす。

【0053】

あるいは、フィルムの結晶化度を、X線回折(XRD)によって測定することができる。2 θ が5°~60°までのX線回折スキャンを使用し、約50ミクロン厚のフィルムにCu K- α 放射線を照射するSiemens D5000装置で測定を行った。反射幾何学(reflection geometry)(2 θ が0°での試料表面に平行な光線に対する対称的な入射および回折光線の角度)または透過幾何学(transmission geometry)(2 θ が0°での試料表面に垂直な光線に対する対称的な入射および回折光線の角度)で測定を行うことができる。非晶性フィルムは、幅広く散乱性の回折効果を示す。これはすなわち、回折された放射線の強度を2 θ に対してプロットした時、幅広くて、曲線的なグラフが得られる。ポリマー分子の秩序化された領域を含む結晶性フィルムは、より鋭くて顕著な回折効果を生じる。すなわち、2 θ に対する強度のプロットは、鋭くてはっきりとした形を示す。回折パターンの形が鋭いことは、結晶化度がより高いことを示す。

【0054】

XRD結晶化度を、フィルムのX線回折パターンから算出することができる。一般的に透過スキャンから得られたデータを使用する。カーブフィッティング法(curve-fitting procedure)、並びに全ての結晶性および非結晶性領域に関連する全結晶性領域のパーセンテージとみなされるXRD結晶化度とによって、より幅広い非結晶性の形が有すると考えられる領域と共に、鋭い結晶性の形に特徴づけられる回折パターンの領域を測定する。

【0055】

このような方法によって算出された結晶化度は、結晶化度の絶対値を与えないが、結晶化度に比例する値を生じる。

【0056】

本発明は、以下の実施例に対する引用例によってさらに例示される。全ての部およびパーセンテージは、他に指示がなければ重量による。

【実施例】

【0057】

(実施例)

3種のポリエステルを、多層構造の製造で使用した。

【0058】

ポリエステルA

水酸化ナトリウム50ppmおよびIrganox(登録商標)1010抗酸化剤500ppmの存在下、テレフタル酸をエチレングリコールと反応させて、標準的な直接エステル化反応でビス-(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびその低オリゴマーを形成した。直接エステル化反応の終了時に、リン酸安定剤300ppm、次いで三酸化アンチモン重縮合触媒500ppmを添加した。粒径4 μ mのシリカ0.3%、および粒径0.2 μ mの二酸化チタン0.3%もまたこの段階で添加した。ポリエチレンテレフタレートの固有粘度(IV)が約0.52になるまで、標準的なバッチ式重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートの固有粘度が、約0.75~0.79(ポリエステルA1)または0.90~1.0(ポリエステルA2)のいずれかになるまで、バッチ式固相重縮合方法によってポリエチレンテレフタレートをさらに重合させた。

【0059】

ポリエステルB

酢酸マンガン四水和物触媒400ppmの存在下、ジメチルナフタレートをエチレングリコールと反応させて、標準的エステル交換反応でビス-(2-ヒドロキシエチル)ナフタレートおよびその低オリゴマーをもたらした。エステル交換反応の終了時に、リン酸安定剤0.025%

、次いで三酸化アンチモン重縮合触媒0.04%および陶土0.125%を添加した。ポリエチレンナフタレート(IV)の固有粘度(IV)が約0.50~0.55(ポリエステルB1;真のPENのIV、PETに対応するIVは0.75~0.80)または0.56~0.65(ポリエステルB2;真のPENのIV、PETに対応するのは0.83~0.92)になるまで、標準的なバッチ式重縮合反応を行った。

【0060】

ポリエステルC

酢酸マンガン四水和物触媒400ppmの存在下、ジメチルナフタレートおよびジメチルテレフタレートをエチレングリコールと反応させて、標準的エステル交換反応でナフタレート基およびテレフタレート基を有するビス-(2-ヒドロキシエチル)モノマー並びにその低オリゴマーをもたらした。エステル交換反応の終了時に、リン酸安定剤0.025%、次いで三酸化アンチモン重縮合触媒0.04%を添加した。コポリマーの固有粘度(IV)が約0.60~0.65(PETに対応するIV)になるまで、標準的なバッチ式重縮合反応を行った。コポリマーの固有粘度(PETに対応)が約0.75~0.79(ポリエステルC1)または0.84~0.95(ポリエステルC2)のいずれかになるまで、バッチ式固相重縮合方法によってコポリマーをさらに重合させた。

【0061】

前記のポリエステルを様々な組み合わせで使用し、1、3または5層構造のフィルムをもたらした。単層フィルムの場合、PETの乾燥ペレットをスロットダイを通じて押出成形し、非晶性押出物を生じるように、冷却されたキャスティングドラム上で急速に冷却した。次いで、2段階方法、すなわちまず縦方向、次いで横方向に非晶性押出物を延伸することによって配向をもたらした。縦方向におけるフィルム延伸を、PETのガラス転移温度より少し高い温度で、低速ないし高速の回転ロールで実施し;次の横方向におけるフィルム延伸を、縦に引っ張る工程で使用された温度よりも僅かに高い温度でテンター法でもたらしした。縦方向および横方向のそれぞれで使用された延伸の度合は、元の長さの約3.1倍であった。2軸配向性フィルムを、寸法拘束下、約225℃でヒートセットした。

【0062】

3層フィルムを製造するために、2機の押出成形機を使用した。主要な押出成形機は、PET第1層用に使用し、共押出成形機をPEN用に使用した。他の供給装置を使用して、主要な押出成形機内でPENをPETに加えた。2種の熔融流を3層構造に変換するマルチマニホールドダイに2機の押出成形機を連結した。5層フィルムを製造するために、3機の押出成形機を使用した。主要な押出成形機を第1層用に使用し、共押出成形機を第1および第2中間層用に使用した。他の供給機を使用して、主要な押出成形機内でPENをPETに加えた。第3押出成形機をPENの第2および第3層用に使用した。熔融流を3層熔融流に変換する(フィードブロックとしても公知の)インジェクタブロックに、主要な押出成形機および共押出成形機を連結した。この熔融流および第3押出成形機からの熔融流を別々にマルチマニホールドダイに送り込み、5層フィルムを製造した。次いで3層および5層フィルムの工程は、前述の単層フィルムの工程と同一であった。フィルムの厚さは、構造全体で100 μmおよび250 μmとの間であった。

【0063】

実施例1(比較)

核層としてポリエステルA1および表面層としてポリエステルB1を使用して本明細書で示された方法によって、3層フィルムを作製した。押出成形の直前にエンゲルハルト(Engelhardt)サイドフィーダを使用して、ポリエステルB1を5%(w/w)、核のポリエステルA1に均一に混合した。フィルム全体の厚さは125 μmで、表面層の厚さはそれぞれ12 μmであった。フィルムに本明細書で記載された試験方法を行った。結果を表1に示す。

【0064】

実施例2(比較)

表面層がそれぞれ6 μm厚であること以外は実施例1に従って3層フィルムを作製した。フィルムに本明細書で記載された試験方法を行った。結果を表1に示す。

【0065】

実施例3(比較)

フィルム全体の厚さが230 μm であること以外は実施例1に従って3層フィルムを作製した。フィルムに本明細書で記載された試験方法を行った。結果を表1に示す。

【0066】

実施例4（比較）

フィルム全体の厚さが約230 μm であること、および押出成形の直前にポリエステルB1を10%、核のポリエステルA1に均一に混合すること以外は実施例3に従って3層フィルムを作製した。フィルムに本明細書で記載された試験方法を行った。

結果を表1に示す。

【0067】

実施例5（比較）

フィルム全体の厚さが200 μm で、表面層がそれぞれ17 μm 厚であること以外は実施例3に従って3層フィルムを作製した。

【0068】

実施例6

押出成形の直前に核のポリエステルA1に均一に混合されるポリエステルB1を10%有する、核層としてのポリエステルA1；外層としてのポリエステルB1；および中間層としてのポリエステルC1を、本明細書で記載された方法によって作製された5層フィルムは含む。フィルム全体の厚さは130 μm で、外層はそれぞれ約10 μm 、および中間層はそれぞれ約5 μm である。試験結果を表1に示す。

【0069】

実施例7（比較）

標準的な単層フィルムを、前述のフィルム形成条件下でポリエステルA1から作製した。単層フィルムの厚さは125 μm である。フィルムに本明細書で記載された試験方法を行った。結果を表1に示す。

【0070】

実施例8（比較）

標準的な単層フィルムを、前述のフィルム形成条件下でポリエステルA1から作製した。単層フィルムの厚さは250 μm である。フィルムに本明細書で記載された試験方法を行った。結果を表1に示す。

【0071】

実施例9（比較）

フィルム全体の厚さが約230 μm であること、およびポリエステルB1を押出成形の直前に核のポリエステルA1に均一に混合しないこと以外は実施例3に従って3層フィルムを作製した。フィルムに本明細書で記載された試験方法を行った。結果を表1に示す。

【0072】

実施例10（比較）

核層としてのポリエステルA1、外表層およびまた中間層としてのポリエステルB1を、本明細書で示された方法によって作製された5層フィルムは含む。フィルム全体の厚さは130 μm で、外層はそれぞれ約10 μm 、および中間層はそれぞれ約5 μm である。試験結果を表1に示す。

【0073】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

実施例 番号	フィルム の層数	全体の 厚さ (μm)	表面PEN層 の厚さ (μm)	第1層の PEN含有量 %(w/w)	破損の 界面仕事 G_A (J/m^2)	熱老化(%ETBの 180°Cでの 半減期(時間))	オリゴマー 濃度 (質量%)
1	3	125	12	5	> 75	566	0.40
2	3	125	6	5	> 75	559	0.39
3	3	230	12	5	> 75	423	0.26
4	3	約 230	12	10	> 75	311	0.29
5	3	約 200	17	5	100	—	—
6	5	130	10	10	167	—	—
7	1	125	N/A	N/A	N/A	272	0.5~0.6
8	1	250	N/A	N/A	N/A	222	0.5~0.6
9	3	約 230	12	0	< 10	309	0.30
10	5	130	10	0	< 10	—	—

【0074】

次に、本発明の好ましい態様を示す。

1. 第1層の総重量に基づいて(a)ポリエチレンテレフタレート(PET)を50~99.9質量%およびポリエチレンナフタレート(PEN)を0.1~50質量%含む混合物、または(b)エチレンテレフタレート単位を50~99.9質量%およびエチレンナフタレート単位を0.1~50質量%含むコポリマーを含む第1層を含み、PENを含む第2層およびPENを含む第3層をさらに含み、並びに第1中間層および第2中間層をさらに含むポリマーフィルムであって、前記中間層の各々が層の総重量に基づいて(a)ポリエチレンテレフタレート(PET)を50~99.9質量%およびポリエチレンナフタレート(PEN)を0.1~50質量%含む混合物、または(b)エチレンテレフタレート単位を50~99.9質量%およびエチレンナフタレート単位を0.1~50質量%含むコポリマーを含み、並びに第1中間層が第1層および第2層との間に挿入され、第2中間層が第1層および第3層との間に挿入されていることを特徴とするポリマーフィルム。

2. 第1層が、エチレンテレフタレート単位を50~99.9質量%およびエチレンナフタレート単位を0.1~50質量%含むコポリマーを含むことを特徴とする上記1に記載のポリマーフィルム。

3. 第1および/または第2中間層が、エチレンテレフタレート単位を50~99.9質量%およびエチレンナフタレート単位を0.1~50質量%含むコポリマーを含むことを特徴とする上記1に記載のポリマーフィルム。

4. 前記混合物がPENを0.1~30質量%、または前記コポリマーがエチレンナフタレート単位を0.1~30質量%それぞれ含むことを特徴とする上記1に記載のポリマーフィルム。

5. 前記混合物がPENを0.5~15質量%、または前記コポリマーがエチレンナフタレート単位を0.5~15質量%それぞれ含むことを特徴とする上記1に記載のポリマーフィルム。

6. 第1層が抗酸化剤を含むことを特徴とする上記1に記載のポリマーフィルム。

7. 有機性抽出物含有量が0.5質量%未満であることを特徴とする上記1に記載のポリマーフィルム。

8. 前記第1層が結晶性であることを特徴とする上記1に記載のポリマーフィルム。

9. 前記第1および/または第2中間層が結晶性であることを特徴とする上記1に記載のポリマーフィルム。

10. 不透明であることを特徴とする上記1に記載のポリマーフィルム。

1 1. 第1層の総重量に基づいて(a)ポリエチレンテレフタレート(PET)を50～99.9質量%およびポリエチレンナフタレート(PEN)を0.1～50質量%含む混合物、または(b)エチレンテレフタレート単位を50～99.9質量%およびエチレンナフタレート単位を0.1～50質量%含むコポリマーを含む第1層を提供する工程と、PENを含む第2層およびPENを含む第3層をさらに提供する工程と、並びに第1中間層および第2中間層をさらに提供する工程とを備えるポリマーフィルムの製造方法であって、前記中間層の各々が層の総重量に基づいて(a)ポリエチレンテレフタレート(PET)を50～99.9質量%およびポリエチレンナフタレート(PEN)を0.1～50質量%含む混合物または(b)エチレンテレフタレート単位を50～99.9質量%およびエチレンナフタレート単位を0.1～50質量%含むコポリマーを含み、並びに第1中間層が第1層および第2層との間に挿入され、第2中間層が第1層および第3層との間に挿入されたことを特徴とする方法。

10

1 2. 前記フィルムが共押出成形によって製造されることを特徴とする上記 1 1 に記載の方法。

フロントページの続き

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(72)発明者 クリストファー チャールズ ネイラー

イギリス ティーエス7 8ビーエル ノルフォーク ミドルズボロウ マートン ザ ウィロウ
ズ 13

(72)発明者 アントン リチャード オレク

イギリス ティーエス14 8ジェイジェイ デボン ガイズボロウ ファーンデイル ドライブ
57

審査官 奥野 剛規

(56)参考文献 特開平6-210722 (JP, A)

特開平5-131602 (JP, A)

特開2000-127322 (JP, A)

特開2000-037834 (JP, A)

特開2000-141570 (JP, A)

特開平11-058647 (JP, A)

特開平11-092577 (JP, A)

特開昭63-197643 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00

B29C 47/00-47/96

C08J 5/00- 5/24

C08L 67/00-67/08