

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6455437号
(P6455437)

(45) 発行日 平成31年1月23日 (2019. 1. 23)

(24) 登録日 平成30年12月28日 (2018. 12. 28)

(51) Int. Cl.	F I
B 2 9 C 55/14 (2006. 01)	B 2 9 C 55/14
B 2 9 C 48/18 (2019. 01)	B 2 9 C 47/06
C 0 8 J 5/18 (2006. 01)	C 0 8 J 5/18 C F D
B 2 9 K 67/00 (2006. 01)	B 2 9 K 67:00
B 2 9 L 7/00 (2006. 01)	B 2 9 L 7:00

請求項の数 7 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-547650 (P2015-547650)	(73) 特許権者	000003160
(86) (22) 出願日	平成26年5月14日 (2014. 5. 14)		東洋紡株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/062839		大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
(87) 国際公開番号	W02015/072163	(74) 代理人	110002837
(87) 国際公開日	平成27年5月21日 (2015. 5. 21)		特許業務法人アスフィ国際特許事務所
審査請求日	平成29年3月8日 (2017. 3. 8)	(74) 代理人	100075409
(31) 優先権主張番号	特願2013-235370 (P2013-235370)		弁理士 植木 久一
(32) 優先日	平成25年11月13日 (2013. 11. 13)	(74) 代理人	100129757
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 植木 久彦
(31) 優先権主張番号	特願2013-235371 (P2013-235371)	(74) 代理人	100115082
(32) 優先日	平成25年11月13日 (2013. 11. 13)		弁理士 菅河 忠志
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100125243
			弁理士 伊藤 浩彰
		(74) 代理人	100149021
			弁理士 柴田 有佳理

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム

(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を60質量%以上含み、かつアルカリ土類金属化合物とリン化合物を含み、アルカリ土類金属原子 (M2) とリン原子 (P) の質量比 (M2/P) が1.2以上5.0以下であるポリエステル樹脂組成物からなり、フィルムの溶融比抵抗値が $0.10 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、測定周波数10 Hzでの動的粘弾性測定における $\tan \delta$ 値のピークが、MD方向、TD方向いずれも60℃以上100℃以下の範囲にあり、かつ、 $\tan \delta$ ピーク値がMD方向、TD方向いずれも0.080以上0.15以下の範囲にあることを特徴とする二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム。

【請求項 2】

前記ポリエステル樹脂組成物からなる層が、60層以上4000層以下で積層されてなることを特徴とする請求項1に記載の二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム。

【請求項 3】

前記二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムの厚み方向の屈折率が1.490以上1.540未満、面配向係数が0.128以上0.150未満であることを特徴とする請求項1または2に記載の二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム。

【請求項 4】

前記二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムの厚み方向の屈折率が1.490以上1.510未満、面配向係数が0.130以上0.150未満であることを特徴とする

請求項 3 に記載の二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム。

【請求項 5】

150℃におけるMD及びTD方向の熱収縮率が7.2%以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム。

【請求項 6】

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以外のポリエステル樹脂を含んでなることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム。

【請求項 7】

前記フィルムの固有粘度が0.80dl/g以上1.2dl/g未満であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、防湿性と耐ピンホール性、耐破袋性に優れ、特にレトルトパウチ包装や水物包装に対して特に好適に用いることのできる二軸延伸ポリエステルフィルム（具体的に二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム）およびその製造方法に関する。

【0002】

また、本発明は、従来、ナイロンフィルムやその他の柔軟なフィルムが用いられてきた用途に適した、耐衝撃性や屈曲性、力学強度のバランスに優れた二軸延伸ポリエステルフィルム（具体的に二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム）およびその製造方法にも関する。

【背景技術】

【0003】

ポリブチレンテレフタレート（以下、PBT）は、力学特性、耐衝撃性はもとより、ガスバリア性、耐薬品性に優れることから、従来よりエンジニアリングプラスチックとして用いられており、特に結晶化速度の速さ及び生産性の良さからも有用な材料として用いられている。また、その特性を活かし、コンバーティングフィルム、食品包装用フィルム、絞り成形用フィルムなどのフィルム分野においても応用が検討されている。

【0004】

例えば特許文献1には、特定の範囲の突き刺し変位を有する未延伸PBTフィルムにより、リチウムイオン電池の外装用といった絞り成形を行う用途に対して、優れた加工適性を有するという技術が開示されている。しかし、かかる従来技術は未延伸であるためPBTの配向が弱く、力学特性や耐衝撃性の観点から、本来のPBTの特性を十分に引き出せていないという問題点があった。

【0005】

また、従来より、PBTは結晶化速度が大きく、二軸延伸が困難であるとされてきた。これは、延伸過程での配向により結晶化が起こり、延伸が困難となるためである。

これに対して、PBTの本来有する特性を活かすため、二軸延伸化により面配向を高めてフィルムとしての力学特性や耐衝撃性の向上を目的とした検討が過去40年以上なされてきた。過去のPBTフィルムについての検討について幾つか考察する。

【0006】

特許文献2には、固有粘度が0.7dl/g以上のPBTをテンター同時二軸延伸することにより、力学的性質に優れたポリブチレンテレフタレートフィルムが得られるといった技術が開示されている。

【0007】

また特許文献3には、原料の固有粘度が0.7dl/g以上のPBTをチューブラー同時二軸延伸法により延伸することでフィルムの面配向度が0.07乃至0.18のポリブチレンテレフタレートフィルムが得られるという技術が開示されている。

【0008】

10

20

30

40

50

さらには特許文献4において、環状ダイより押出された未延伸原反を急冷することによりPBTの結晶化を抑制し、その後チューブラー同時二軸延伸法を用いて二軸延伸することにより、異方性が少なく、機械的性質や寸法安定性に優れる二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムを得るという技術が開示されている。

【0009】

しかし、これら同時二軸延伸法による延伸では、PBTのように結晶化の速い樹脂に対して広範囲に適用できる一方で、その製造方法に起因して厚み精度が悪く、また、面配向係数が高くないことから、得られるフィルムは突き刺し強度や衝撃強度が不十分であるといった問題があった。

また、特にチューブラー同時二軸延伸法はその製膜方法に起因して、製膜速度が上げられず、生産性に劣るといった課題があった。

10

【0010】

一方、チューブラー同時二軸延伸法と比して製膜速度が速く、生産性に優れる製膜方法としては、逐次二軸延伸法がある。しかしながら、PBTのように結晶化速度の速い樹脂の場合、一方向に延伸した場合に延伸方向と同方向に分子鎖が配列し、次に一段目と直角方向に延伸する際にこの配列が逐次解きほぐされるためにネッキングを避けることができない。このためネッキングを解消するには延伸限界まで延伸してやる必要があり、そのため破断が起こりやすくなるといった問題がある。

【0011】

また、特許文献5のように、Tダイより押出して冷却ロールにキャストするといった方法で未延伸シートを得、その後延伸するような製膜方法の場合、フィルムの表面欠点を無くし厚みの均一性を高める為には、フィルム状溶融物と回転冷却ドラムの表面との密着性を高める必要があり、これらの理由によりPBTを逐次二軸延伸することはチューブラー同時二軸延伸法を用いてPBTの二軸延伸フィルムを得ることよりもさらに困難であるといえる。

20

【0012】

逐次二軸延伸によるPBTの二軸延伸技術としては、PBTをTダイより押出した後に冷却ロールに接触させ、その後、延伸倍率を3.5倍以下としてTD方向に延伸した後、100000%/min以上の変形速度でMD方向に延伸して二軸延伸PBTフィルムを製造することにより、均一に延伸された厚みムラのないフィルムを製造するという技術が知られていた(特許文献5参照)。しかし、かかる従来技術は実施例の結果からも分かるように、MD方向の変形速度のみを大きくすることから伸び度が低く、透明性や寸法安定性に劣り、MD方向とTD方向でバランスの取れたフィルムとならないという問題点があった。

30

【0013】

上述のように、従来の二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムは、包装用材料として使用するには十分な特性(例えば、防湿性、耐ピンホール性、耐破袋性)を有していなかった。なお、本願でいう「防湿性」とは、ナイロンよりも水を吸わず、ポリエチレンテレフタレートと同様の防湿性であることを意味する。

【0014】

他方、かかる技術においては、延伸倍率が低いため、十分な強度が得られず、逐次二軸延伸法の利点を活かしきれていないばかりか、フィルム状溶融物と回転冷却ドラムの表面との密着性を高めるための施策については何ら具体的な記載が無く、そのため製膜速度を上げるのに限界が有り、生産性に課題が残るものであった。

40

【0015】

Tダイより押出してシート状物と冷却ロール表面の密着性を高める方法として、押出口金と回転冷却ドラムの間にワイヤー状の電極を設けて高電圧を印加し、未固化のシート状物面に静電気を析出させて、該シートを冷却体表面に密着させながら急冷する方法(静電密着キャスト法)が有効である。

【0016】

50

静電密着キャスト法を効果的に行うには、とりもなおさず、シート状物とドラム表面との静電密着性を高めることが必要であり、そのためには、シート状物表面にいかに多くの電荷量を析出させるかが重要である。電荷量を多くするためには、ポリエステルを改質してその比抵抗を低くすることが有効であり、多大の努力が払われている。

【0017】

ポリエステルの比抵抗を低くする方法としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）製造時に、マグネシウム原子とリン原子の原子数比が特定範囲の値となるようにマグネシウム化合物とリン化合物とを加えることで比抵抗を低くすることが開示されている（例えば特許文献6参照）。前記文献によれば、マグネシウム化合物、ナトリウム化合物及びリン化合物の添加時期を特定することで、触媒に起因する異物を減少させ、フィルム

10

【0018】

一方、PBTは、PETと比べて熔融粘度が高いために冷却ロールに対する密着性が悪く、また、PBTの製造時に使用される金属触媒は一般に少量のチタン化合物のみであることから、比抵抗値が高く、フィルムの生産性の面から静電密着性を向上させるための改質が不可欠である。

【0019】

特許文献7には、マグネシウム化合物、カリウム化合物、特定の構造を有するリン化合物を含有し、かつ各元素量を特定の量にすることで、熔融比抵抗が $1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とした食品包装フィルム用ポリエステル組成物が開示されている。当該技術によれば、微小異物が少なく、かつ良好な静電印加性、保香性を有するといったものである。

20

【0020】

しかしながら、特許文献7には、特に熔融粘度が高く、冷却ロールに対する密着性が不利なPBTに対しては具体的な記載が無いことに加え、上述したように熔融比抵抗を $1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ まで低下させるには多量の金属原子が必要となるため、着色によるフィルムの外観品位低下が問題となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0021】

【特許文献1】特開2012-77292号公報

30

【特許文献2】特開平2-16029号公報

【特許文献3】特開平5-200860号公報

【特許文献4】特開2012-146636号公報

【特許文献5】特開昭51-146572号公報

【特許文献6】特開昭59-64628号公報

【特許文献7】特許第4734973号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0022】

本発明は、かかる従来技術の課題を背景になされたものである。すなわち、本発明の第一の目的は、防湿性、耐ピンホール性、耐破袋性に優れ、特にレトルトパウチ包装や水物包装に対して特に好適に用いることのできる二軸延伸ポリエスチレンフィルムおよびその製造方法を提供することにある。

40

【0023】

本発明の第二の目的は、耐衝撃性（例えば耐破袋性）、屈曲性（例えば耐ピンホール性）、力学強度（例えばインパクト強度）のバランスに優れ、ナイロンフィルムやその他の柔軟なフィルムが用いられてきた用途に適した二軸延伸ポリブチレンテレフタレート（PBT）フィルムを得ることにある。また第三の目的は、熔融粘度の高いPBTであっても、製膜速度を速くしてもフィルムの外観品位を損なうことの無いポリブチレンテレフタレートフィルムの製造方法を提供することにある。

50

【課題を解決するための手段】

【0024】

本発明者らは、第一の目的を達成するために鋭意検討した結果、二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムの動的粘弾性測定から得られる $\tan \delta$ のピーク値及び $\tan \delta$ のピーク温度を所定範囲とすることにより、インパクト強度、防湿性、耐ピンホール性及び耐破袋性が改善されることを見出して、本発明の完成に至った。

【0025】

具体的には、上記 $\tan \delta$ のピーク値及びピーク温度を所定範囲に調節する手段としては、ポリブチレンテレフタレートを含むポリエステル樹脂組成物の熔融時に所定のスタティックミキサーを用いて当該組成物を多層化する手段、チルロール温度を所定の範囲とする手段を採用することができる。この手段により、ポリブチレンテレフタレートの結晶化度の低下及び結晶化サイズの微小化を実現し、インパクト強度、防湿性、耐ピンホール性、耐破袋性が改善されることとなる。

【0026】

他方、本発明者らは、第二及び第三の目的を達成するために、二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムの動的粘弾性測定から得られる $\tan \delta$ のピーク値及び $\tan \delta$ のピーク温度を所定範囲とすること及びフィルムの熔融比抵抗を所定範囲とすることにより、インパクト強度、防湿性、耐ピンホール性及び耐破袋性が改善されることを見出した。

【0027】

具体的には、フィルムの熔融比抵抗を所定範囲に調節する手段として、アルカリ土類金属化合物（アルカリ土類金属原子）とリン化合物（リン原子）を所定比で混合する手段を採用できる。この手段により、比抵抗を低減させて、製膜速度を速くしてもフィルムの外観品位を損なうことがなくなる。

【0028】

すなわち本発明は、ポリブチレンテレフタレートを60質量%以上含むポリエステル樹脂組成物からなり、測定周波数10Hzでの動的粘弾性測定における $\tan \delta$ 値のピークが、MD方向、TD方向いずれも60℃以上100℃以下の範囲にあり、かつ、 $\tan \delta$ ピーク値がMD方向、TD方向いずれも0.080以上0.15以下の範囲にあることを特徴とする、二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムである。

【0029】

本発明は、ポリブチレンテレフタレートを60質量%以上含むポリエステル樹脂組成物からなる二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムであって、フィルムの熔融比抵抗値が $0.10 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、測定周波数10Hzでの動的粘弾性測定における $\tan \delta$ 値のピークが、MD方向、TD方向いずれも60℃以上100℃以下の範囲にあり、かつ、 $\tan \delta$ ピーク値がMD方向、TD方向いずれも0.080以上0.15以下の範囲にあることを特徴とする二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムでもある。

【0030】

この場合において、二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムの厚み方向の屈折率が1.490以上1.540未満、面配向係数が0.128以上0.150未満であることが好適である。

【0031】

この場合において、二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムの厚み方向の屈折率が1.490以上1.510未満、面配向係数が0.130以上0.150未満であることが好適である。

【0032】

また、この場合において、150℃におけるMD及びTD方向の熱収縮率が7.2%以下であることが好適である。

【0033】

また、本発明の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以外のポリエステル樹脂を含んでなることが好適である。

【0034】

この場合において、フィルムの固有粘度が0.80dl/g以上1.2dl/g未満であることが好適である。

【0035】

この場合において、二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムが、アルカリ土類金属化合物とリン化合物を含み、アルカリ土類金属原子(M2)とリン原子(P)の質量比(M2/P)が1.2以上5.0以下でフィルム中に含有していることが好適である。

【0036】

この場合において、二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムの延伸方法が、逐次二軸延伸法であることが好適である。

【0037】

この場合において、二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムが、ポリエステル樹脂組成物を60層以上に多層化させた後にキャストイングされた未延伸シートを二軸延伸することにより得られることが好適である。

【0038】

この場合においてさらには、二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムの延伸方法が、逐次二軸延伸法であることが好適である。

【発明の効果】

【0039】

本発明により、防湿性、耐ピンホール性、耐破袋性に優れ、特にレトルトパウチ包装や水物包装に対して特に好適に用いることのできる二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムを得ることができる。

【0040】

また、本発明により、製膜速度を速くしてもフィルムの外観品位を損なうことなく、従来、ナイロンフィルムやその他の柔軟なフィルムが用いられてきた用途に適した、耐衝撃性や屈曲性、力学強度のバランスに優れた二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムを得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0041】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0042】

(二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム)

本発明に用いられるポリエステル樹脂組成物は、PBTを主たる構成成分とするものであり、PBTの含有率はポリエステル樹脂組成物100質量%中60質量%以上であり、好ましくは70質量%以上、特には75質量%以上が好ましく、最も好ましくは80質量%以上である。60質量%未満であるとインパクト強度および耐ピンホール性が低下してしまい、フィルム特性としては十分なものでなくなってしまう。

PBTの含有率は、ポリエステル樹脂組成物100質量%中100質量%以下であることが好ましく、99.9質量%以下、99.5質量%以下であることがより好ましく、99質量%以下、または98質量%以下であることがさらに好ましい。

【0043】

ポリエステル樹脂組成物の主たる構成成分として用いるPBTは、ジカルボン酸成分とグリコール成分を反応させて得られるものであれば特に限定されない。ジカルボン酸成分として、例えばテレフタル酸が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、例えば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%以上であり、さらに好ましくは97モル%以上である。PBTは、最も好ましくは重合時に1,4-ブタンジオールのエーテル結

10

20

30

40

50

合により生成する副生物以外を含まない。

【0044】

本発明に用いられるポリエステル樹脂組成物は二軸延伸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以外のポリエステル樹脂（PBTとは異なるポリエステル樹脂）を含有することができる。

PBT以外のポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンナフタレート（PBN）、ポリプロピレンテレフタレート（PPt）などのポリエステル樹脂のほか、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ピ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、セバシン酸などのジカルボン酸が共重合されたPBT樹脂や、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-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサジオール、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、ポリカーボネートジオール等のジオール成分が共重合されたPBT樹脂等が挙げられる。これらは、単独または2種以上で使用してもよい。中でも、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンアジペートブチレンテレフタレート共重合体を好適に使用することができる。

10

【0045】

これらPBT以外のポリエステル樹脂の添加量の上限としては、ポリエステル樹脂組成物100質量%中40質量%以下が好ましく、より好ましくは30質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下が好ましい。PBT以外のポリエステル樹脂の添加量が40質量%を超えると、PBTとしての力学特性が損なわれ、インパクト強度や耐破袋性が不十分となるほか、透明性が低下するなどの問題が起こることがある。

20

PBT以外のポリエステル樹脂の添加量の下限は、例えばポリエステル樹脂100質量%中0質量%であり、0.1質量%以上、0.5質量%以上、0.7質量%以上、1質量%以上、2質量%以上または3質量%以上であることも好ましい。PBT以外のポリエステル樹脂を複数使用する場合（例えばPET（A）とポリブチレンアジペートブチレンテレフタレート共重合体（B））、（A）と（B）の質量比〔（A）／（B）〕は、好ましくは5／1～1／5、より好ましくは4／1～1／4である。

【0046】

30

本発明において、二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムの溶融比抵抗は $0.10 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが必要であるが、そのために使用されるポリエステル樹脂組成物は、後記測定法による265℃での溶融比抵抗値が $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは $0.5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、さらに好ましくは $0.25 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下になるよう調整することが必要である。265℃での溶融比抵抗値が $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ を超えるポリエステル系樹脂だけを用いて前述した異常放電を避ける生産条件で、冷却ドラムへ密着性させようとした場合、溶融樹脂シートと冷却ドラムの間で局所的に空気が噛み込んだ状態で冷却される為、シート表面にピンナーバブルが生じ、好ましくない。また、ピンナーバブルの発生を抑制する為に、吐出された溶融樹脂が冷却ドラムで十分密着できる程度まで生産速度を低下させる必要が生じ、生産する費用が増大してしまう。

40

【0047】

二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムの溶融比抵抗は $0.10 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、好ましくは $0.11 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、より好ましくは $0.12 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。溶融比抵抗値が上記の値を下回ると、添加される金属化合物の割合が多くなりすぎ、着色するおそれがあるばかりか、静電気が発生しやすく、フィルムのハンドリングが悪化するおそれがある。

【0048】

溶融比抵抗値は以下の様にしてフィルムから測定することができる。例えば温度265℃で溶融した試料（フィルム）中に一對の電極板を挿入し、120Vの電圧を印加する。

50

その際の電流を測定し、下式に基づいて溶融比抵抗値 S_i ($\Omega \cdot \text{cm}$) を算出する。

$$S_i = (A / I) \times (V / i_o)$$

(式中、 A : 電極の面積 (cm^2)、 I : 電極間距離 (cm)、 V : 電圧 (V)、 i_o : 電流 (A))

【0049】

本発明において使用されるポリエステル樹脂組成物において、溶融比抵抗値を上述の範囲に制御するには、該樹脂（例えばPET）中にアルカリ土類金属化合物とリン化合物を含有させればよい。含有させる方法としてはPBTに対し、アルカリ土類金属化合物とリン化合物を含有させたポリエステル系樹脂を上述のPBT以外のポリエステル樹脂として混合するなど構わない。アルカリ土類金属化合物中のアルカリ土類金属原子（M2）は、樹脂の溶融比抵抗値を低下させる作用を有する。アルカリ土類金属化合物は、通常、多価カルボン酸類と多価アルコール類からエステルを生成する際の触媒として使用されるが、触媒としての必要量以上に積極的に添加することで、溶融比抵抗値の低下作用を発揮させることができる。具体的には、アルカリ土類金属化合物の含有量を、M2基準で好ましくは20ppm（質量基準、以下同じ）以上、より好ましくは22ppm以上、さらに好ましくは24ppm以上、さらにより好ましくは50ppm以上、特に好ましくは100ppm以上とすることが推奨される。他方、アルカリ土類金属化合物の含有量は、M2基準で好ましくは450ppm以下、より好ましくは400ppm以下、さらに好ましくは390ppm以下とすることが推奨され、これ以上使用しても、その量に見合っただけの効果は得られず、むしろ、この化合物に起因する異物の生成や着色などの弊害が大きくなる。

【0050】

好ましいアルカリ土類金属化合物の具体例としては、アルカリ土類金属の水酸化物、脂肪族ジカルボン酸塩（酢酸塩、酪酸塩など、好ましくは酢酸塩）、芳香族ジカルボン酸塩、フェノール性水酸基を有する化合物との塩（フェノールとの塩など）などが挙げられる。また、アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなど（好ましくはマグネシウム）が挙げられる。より具体的には、水酸化マグネシウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウムなどが挙げられ、中でも、酢酸マグネシウムが好ましく使用される。上記アルカリ土類金属化合物は、単独でまたは2種以上組合せて使用できる。昨今ではマグネシウムをアルカリ土類金属に含めない定義もあるようではあるが、本発明においては、旧来のマグネシウムを含む定義のアルカリ土類金属を意図している。言い換えれば、周期表IIa族の元素を意図している。

【0051】

リン化合物は、それ自体フィルムの溶融比抵抗値を低下させる作用は有しないが、アルカリ土類金属化合物、および後述するアルカリ金属化合物と組み合わせることにより、溶融比抵抗値の低下に寄与し得る。その理由は明らかではないが、リン化合物を含有させることにより、異物の生成を抑制し、電荷担体の量を増大させることができるのではないかと考えられる。リン化合物の含有量は、リン原子（P）基準で好ましくは10ppm（質量基準、以下同じ）以上、より好ましくは11ppm以上、さらに好ましくは12ppm以上、さらにより好ましくは20ppm以上、特に好ましくは50ppm以上とすることが推奨される。リン化合物の含有量が上記範囲を下回ると、溶融比抵抗値の低下効果が十分でなく、さらに、異物生成量が増加する傾向にある。

【0052】

他方、リン化合物の含有量は、P基準で好ましくは600ppm以下、より好ましくは550ppm以下、さらに好ましくは500ppm以下、さらにより好ましくは400ppm以下、特に好ましくは300ppm以下とすることが推奨され、これ以上使用しても、その量に見合うだけの効果は得られず、溶融比抵抗値の低下効果が飽和する。

【0053】

上記のリン化合物としては、リン酸類（リン酸、亜リン酸、次亜リン酸など）、及びそ

のエステル（アルキルエステル、アリアルエステルなど）、並びにアルキルホスホン酸、アリアルホスホン酸及びそれらのエステル（アルキルエステル、アリアルエステルなど）が挙げられる。好ましいリン化合物としては、リン酸、リン酸の脂肪族エステル（リン酸のアルキルエステルなど；例えば、リン酸モノメチルエステル、リン酸モノエチルエステル、リン酸モノブチルエステルなどのリン酸モノ C_{1-6} アルキルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸ジエチルエステル、リン酸ジブチルエステルなどのリン酸ジ C_{1-6} アルキルエステル、リン酸トリメチルエステル、リン酸トリエチルエステル、リン酸トリブチルエステルなどのリン酸トリ C_{1-6} アルキルエステルなど）、リン酸の芳香族エステル（リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジルなどのリン酸のモノ、ジ、またはトリ C_{6-9} アリアルエステルなど）、亜リン酸の脂肪族エステル（亜リン酸のアルキルエステルなど；例えば、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリブチルなどの亜リン酸のモノ、ジ、またはトリ C_{1-6} アルキルエステルなど）、アルキルホスホン酸（メチルホスホン酸、エチルホスホン酸などの C_{1-6} アルキルホスホン酸）、アルキルホスホン酸アルキルエステル（メチルホスホン酸ジメチル、エチルホスホン酸ジメチルなどの C_{1-6} アルキルホスホン酸のモノまたはジ C_{1-6} アルキルエステルなど）、アリアルホスホン酸アルキルエステル（フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチルなどの C_{6-9} アリアルホスホン酸のモノまたはジ C_{1-6} アルキルエステルなど）、アリアルホスホン酸アリアルエステル（フェニルホスホン酸ジフェニルなどの C_{6-9} アリアルホスホン酸のモノまたはジ C_{6-9} アリアルエステルなど）などが例示できる。特に好ましいリン化合物には、リン酸、リン酸トリアルキル（リン酸トリメチルなど）が含まれる。これらリン化合物は単独で、または2種以上組合せて使用できる。

10

20

【0054】

さらに、アルカリ土類金属化合物とリン化合物は、アルカリ土類金属原子（M2）とリン原子（P）の質量比（M2/P）として1.2以上5.0以下でフィルム中に含有させることが好ましく、より好ましくは1.3以上4.5以下、さらに好ましくは1.4以上4.0以下である。M2/P値が1.2未満では、溶融比抵抗値の低下効果が著しく減少する。他方、M2/P値が5.0を超えると、溶融比抵抗値の低下効果よりも、異物生成が促進されたり、フィルムが着色するなどの弊害が大きくなり、好ましくない。

【0055】

本発明において使用される静電密着方法は、ワイヤー状電極、もしくはバンド状電極による静電荷付与方法によるものが好ましい。針状電極は、電極表面からTダイから押出された溶融ポリエステル樹脂組成物に向かって、発生する電気の指向性が強く、異常放電が発生し易く、その事によるシートの破れ、冷却ドラムの傷の発生を防止する製造条件に制御することが困難であるので、好ましくない。

30

【0056】

本発明において使用されるワイヤー状電極の直径Φは、0.05～1.0mmが好ましく、特に0.08～0.5mmが好ましい。ワイヤー状電極の直径Φが0.05mmよりも小さいと、共振や機械振動による電極ブレを防止する為にワイヤー状電極に掛けている張力に耐えられずワイヤーが切れ、好ましくない。また、直径Φが1.0mmより大きいと、静電荷を溶融樹脂シートに効率良く、均一に加えるには、過大な電圧電流が必要となり、異常放電が極めて発生し易くなる為、好ましくない。

40

【0057】

PBT及びPBT以外のポリエステル樹脂の溶融温度の下限は好ましくは200℃であり、より好ましくは210℃であり、200℃未満であると吐出が不安定化となることがある。上記樹脂溶融温度の上限は好ましくは300℃であり、より好ましくは280℃、さらに好ましくは270℃であり、300℃を超えると樹脂の劣化が起こることがある。

【0058】

前記ポリエステル樹脂組成物は必要に応じ、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。

【0059】

50

滑剤種としてはシリカ、炭酸カルシウム、アルミナなどの無機系滑材のほか、有機系滑剤が好ましく、シリカ、炭酸カルシウムがより好ましく、特に炭酸カルシウムが好ましい。これらにより透明性と滑り性と発現することができる。

【0060】

滑剤濃度の下限は好ましくは100ppmであり、より好ましくは200ppm、さらに好ましくは300ppm、さらにより好ましくは400ppmであり、100ppm未満であると滑り性が低下となることがある。滑剤濃度の上限は好ましくは20000ppmであり、より好ましくは15000ppm、さらに好ましくは10000ppm、さらにより好ましくは5000ppmであり、20000ppmを超えると透明性が低下することがある。

10

【0061】

本発明にかかるフィルムを得るための好適な方法の一例の第一のポイントとして、キャスト時に同一の組成の原料（ポリエステル樹脂組成物）を多層化してキャストすることが挙げられる。

PBT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。このとき、多層化せずに単層でキャストした場合には、結晶の成長を抑制しうるような障壁が存在しないために、これらの結晶はサイズの大きな球晶へと成長してしまう。その結果、得られた未延伸シートの降伏応力が高くなり、二軸延伸時に破断しやすくなるばかりでなく、得られた二軸延伸フィルムの柔軟性が損なわれ、耐ピンホール性や耐破袋性が不十分なフィルムとなってしまう。

20

一方で本発明者らは同一の組成の原料（ポリエステル樹脂組成物）を多層積層することで、未延伸シートの延伸応力を低減でき、安定した二軸延伸が可能となることを見出した。

【0062】

この原因については推測であるが、同一の樹脂を積層する場合においても層の界面が存在しているものと考えられる。多層化してキャストした場合、これらの層間の界面を越えてポリマー同士が絡み合うことが少ないために、ポリマー同士の絡み合いを解きほぐすための力が低減できる、即ち、延伸時の応力が低減されるものと考えられる。また、得られた延伸フィルムについても層間を越えたポリマーの絡み合いが少ないために、伸びやすく、柔軟な特性が得られるものと考えられる。

30

【0063】

多層化により球晶のサイズまたは延伸応力を小さくするための具体的な方法として、一般的な多層化装置（多層フィードブロック、スタティックミキサー、多層マルチマニホールドなど）を用いることができ、例えば、二台以上の押出機を用いて異なる流路から送り出された熱可塑性樹脂をフィードブロックやスタティックミキサー、マルチマニホールドダイ等を用いて多層に積層する方法等を使用することができる。なお、本発明のように同一の組成（ポリエステル樹脂組成物）で多層化する場合、一台の押出機のみを用いて、押出機からダイまでのメルトラインに上述の多層化装置を導入することで本発明の目的を果たすことも可能である。

【0064】

本発明において、経済性の観点からスタティックミキサーが好適に使用される。スタティックミキサーの要素は、右要素または左要素のいずれでもよい。要素数は、例えば1以上、50以下であり、好ましくは2以上、40以下、より好ましくは4以上、30以下、さらに好ましくは6以上、25以下である。通常、スタティックミキサーを通過する樹脂等は、1つの要素を通過する毎に2分割され、その分割数Nは、 2^n （nは要素数）で示される。例えば要素数が12である場合に、分割数Nは $2^{12} = 2048$ となる。

40

【0065】

さらに本発明者らは、上述の如く同一の樹脂（ポリエステル樹脂組成物）を多層積層してキャストした未延伸シートを二軸延伸したフィルムが、多層積層を行わずにキャストし

50

て二軸延伸したフィルムと比べて、動的粘弾性測定における $\tan \delta$ ピークが高温側（60℃以上100℃以下）にシフトし、且つ $\tan \delta$ ピークの値が大きくなること（0.080以上0.15以下）を見出した。

【0066】

通常、 $\tan \delta = E'' / E'$ （損失弾性率）／ E' （貯蔵弾性率）であり、定性的には、 E'' は柔らかさ、 E' は硬さを示し、 E'' が高くなると柔らかくなり、 E' が高くなると硬くなるといった性質を示す。

【0067】

動的粘弾性測定において $\tan \delta$ ピーク温度の高温シフトとピーク値が増大することは、フィルムが柔軟かつ衝撃吸収しやすい構造となっていることを示しており、樹脂の結晶化度の低下や結晶サイズの微小化によってもたらされるものと考えられる。

具体的には、ポリブチレンテレフタレートを含むポリエステル樹脂組成物の溶融状態での多層化によりフィルムでのポリブチレンテレフタレートの結晶化度の低下及び結晶サイズの微小化が進むことから、分子運動に關与する領域部分が多くなり E'' 値が上昇して $\tan \delta$ のピーク値が上昇することとなる。

また、ポリブチレンテレフタレートを含むポリエステル樹脂組成物の溶融状態での多層化によりフィルムでの層を超えたポリマー分子間の絡み合いによる束縛が低減され、動きやすくなるため、 $\tan \delta$ のピーク温度が上昇することとなる。本発明において、 $\tan \delta$ のピーク値及びピーク温度の両方が、所定範囲を満たすことにより、柔軟性及び耐衝撃性が向上し、耐ピンホール性、耐破袋性、インパクト強度が改善されることとなる。

これにより、本発明で得られた二軸延伸フィルムは柔軟且つ耐衝撃性に優れたものであるといえる。

【0068】

本発明にかかるフィルムを得るための好適な方法の一例の第二のポイントとしてはキャスト時に未延伸シートの結晶化度を小さくすることが必要である。このための具体的な方法としては、低温でのチルロールへのキャストが挙げられる。また、チルロールに接しない面の冷却のため、タッチロールを設置して冷却効率を高めることも可能である。

【0069】

ダイ温度の下限は好ましくは200℃であり、より好ましくは210℃、さらに好ましくは220℃、さらにより好ましくは230℃、特に好ましくは240℃であり、上記未満であると吐出が安定せず、厚みが不均一となることがある。ダイ温度の上限は好ましくは320℃であり、より好ましくは315℃、さらに好ましくは310℃、さらにより好ましくは305℃、特に好ましくは300℃であり、上記を超えると厚みが不均一となるほか、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がある。

【0070】

チルロール温度の下限は好ましくは-10℃であり、より好ましくは-5℃であり、さらに好ましくは0℃であり、上記未満であると結晶化抑制の効果が飽和することがある。チルロール温度の上限は、好ましくは19℃、より好ましくは18℃であり、上記を超えると結晶化度が高くなりすぎて延伸が困難となることがある。またチルロールの温度を上記の範囲とする場合、結露防止のためチルロール付近の環境の湿度を下げておくことが好ましい。

【0071】

キャストでは、表面に高温の樹脂が接触するためチル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、十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、多層化などの方法を用いずに低温で冷却する場合には注意が必要である。

このとき、未延伸シートの厚みは15～2500 μmの範囲が好適である。

【0072】

上述における溶融されたポリエステル樹脂組成物の多層構造でのキャストは、好ましくは少なくとも60層以上4000層以下、より好ましくは250層以上3500層以下、更に好ましくは1000層以上3000層以下で行う。層数が少ないと、未延伸シートの球晶サイズが大きくなり、延伸性の改善効果が小さいのみならず得られた二軸延伸フィルムの降伏応力を下げる効果が失われる。また、多層化しない場合には、製膜性が良好でない虞がある。

【0073】

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るが、突き刺し強度を高めるためには、面配向係数を高めておく必要があり、その点においては逐次二軸延伸が好ましい。延伸の順序は、特に限定されないが、フィルムの分子配向を適切に調節する観点から縦延伸、横延伸の順序が好ましい。

10

【0074】

縦延伸方向（以下、MD）延伸温度の下限は好ましくは40℃であり、より好ましくは45℃である。40℃未満であると破断が起こりやすくなることがある。MD延伸温度の上限は好ましくは100℃であり、より好ましくは95℃である。100℃を超えると配向がかからないため力学特性が低下することがある。

【0075】

MD延伸倍率の下限は好ましくは2.5倍であり、より好ましくは3.0倍であり、特に好ましくは3.3倍である。上記未満であると配向がかからないため力学特性や厚みムラが悪くなることがある。MD延伸倍率の上限は好ましくは5倍であり、より好ましくは4.5倍であり、特に好ましくは4.0倍である。上記を超えると力学強度や厚みムラ改善の効果が飽和することがある。

20

【0076】

横延伸方向（以下、TD）延伸温度の下限は好ましくは40℃であり、より好ましくは45℃、さらに好ましくは50℃、さらにより好ましくは55℃であり、上記未満であると破断が起こりやすくなることがある。TD延伸温度の上限は好ましくは100℃であり、より好ましくは95℃、さらに好ましくは90℃、さらにより好ましくは85℃であり、上記を超えると配向がかからないため力学特性が低下することがある。

【0077】

TD延伸倍率の下限は好ましくは2.5倍であり、より好ましくは3.0倍であり、特に好ましくは3.3倍である。上記未満であると配向がかからないため力学特性や厚みムラが悪くなることがある。TD延伸倍率の上限は好ましくは5倍であり、より好ましくは4.5倍であり、特に好ましくは4.0倍である。上記を超えると力学強度や厚みムラ改善の効果が飽和することがある。

30

【0078】

TD熱固定温度の下限は好ましくは150℃であり、より好ましくは160℃、さらに好ましくは170℃であり、上記未満であると熱収縮率が大きくなり、加工時のズレや縮みが起こることがある。TD熱固定温度の上限は好ましくは250℃であり、より好ましくは240℃、さらに好ましくは230℃、さらにより好ましくは220℃であり、上記を超えるとフィルムが融けてしまうほか、融けない場合でも脆くなることがある。

40

【0079】

TDリラックス率の下限は好ましくは0.5%であり、より好ましくは1.0%、さらに好ましくは1.5%、さらにより好ましくは2.0%であり、上記未満であると熱固定時に破断が起こりやすくなることがある。TDリラックス率の上限は好ましくは10%であり、より好ましくは9.0%、さらに好ましくは8.0%であり、さらにより好ましくは7.0%であり、上記を超えるとたるみなどが生じて厚みムラが発生することがある。

【0080】

本発明の二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムでは、フィルム厚みの下限は好ましくは3μmであり、より好ましくは5μmであり、さらに好ましくは8μmである。3μm未満であるとフィルムとしての強度が不足することがある。

50

フィルム厚みの上限は好ましくは100 μm であり、より好ましくは75 μm であり、さらに好ましくは50 μm である。100 μm を超えると厚くなりすぎて本発明の目的における加工が困難となることがある。

【0081】

本発明の二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムを測定周波数10 Hzにて動的粘弾性測定した際の $\tan \delta$ のピーク温度はMD方向、TD方向のいずれも60℃以上100℃以下の範囲にあり、好ましくは65℃以上95℃以下であり、より好ましくは69℃以上90℃以下であり、さらに好ましくは70℃以上90℃以下である。

また、このときの $\tan \delta$ ピーク値は、MD方向、TD方向いずれも0.080以上0.15以下であり、好ましくは0.085以上0.14以下であり、より好ましくは0.090以上0.13以下、最も好ましくは0.091以上0.12以下である。

10

動的粘弾性測定における $\tan \delta$ ピーク温度が60℃未満、 $\tan \delta$ ピーク値が0.080未満である場合、樹脂が劣化したり、キャスト時に多層化されておらず、フィルムの固有粘度が低下したりして、フィルムの柔軟性が不足し、耐ピンホール性、耐破袋性が低下することがある。また、 $\tan \delta$ ピーク値が0.15を超える場合にはフィルムが柔らかくなりすぎ、耐衝撃性や耐破袋性が悪化する恐れがある。さらに、 $\tan \delta$ のピーク温度が100℃を超えると、フィルムが硬くなりすぎて、耐ピンホール性、耐破袋性が低下する恐れがある。

【0082】

かかる動的粘弾性測定は、例えば、ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン（株）製の動的粘弾性測定装置により測定できる。測定条件としては、測定長20 mm、変位0.25%、測定周波数10 Hz、昇温速度5℃/分、長さ40 mm×幅8 mmのサンプルが挙げられる。

20

【0083】

本発明のフィルムの面配向係数の下限は好ましくは0.128であり、より好ましくは0.129であり、さらに好ましくは0.130、さらにより好ましくは0.131、特に好ましくは0.132である。上記未満であると突き刺し強度、衝撃強度などが低下することがある。

本発明のフィルムの面配向係数の上限は好ましくは0.150であり、より好ましくは0.149である。0.150を超えると生産性の低下のほか、屈曲性などの低下が見られる場合がある。面配向係数はMD倍率、熱固定温度により、範囲内とすることが出来る。また、延伸方法として同時二軸延伸よりも逐次二軸延伸、特に、MD方向に延伸した後TD方向に延伸する逐次二軸延伸が好適である。

30

【0084】

本発明のフィルムの厚み方向の屈折率の下限は好ましくは1.490であり、より好ましくは1.491であり、さらに好ましくは1.492であり、さらにより好ましくは1.494である。上記未満であると配向が高すぎるため、シーラントとの間のラミネート強度が不十分なために、耐破袋性が低下することがある。

【0085】

本発明のフィルムの厚み方向の屈折率の上限は好ましくは1.540であり、より好ましくは1.525であり、さらに好ましくは1.520であり、さらにより好ましくは1.510、特に好ましくは1.505、最も好ましくは1.502である。上記を超えるとフィルムの分子配向が十分でなく、力学的特性が不足することがある。

40

【0086】

本発明のフィルムの固有粘度の下限は好ましくは0.80 dl/gであり、より好ましくは0.85 dl/gであり、さらに好ましくは0.9 dl/gであり、特に好ましくは0.95 dl/gであり、最も好ましくは1.0 dl/gである。上記未満であると突き刺し強度、衝撃強度、耐破袋性などが低下することがある。

フィルムの固有粘度の上限は好ましくは1.2 dl/gであり、より好ましくは1.19 dl/g、さらに好ましくは1.18 dl/g、さらにより好ましくは1.17 dl/g

50

gである。上記を超えると延伸時の応力が高くなりすぎ、製膜性が悪化することがある。

【0087】

本発明の二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムはフィルム全域に亘って同一組成の樹脂であることが好ましい。

また、本発明の二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムに他素材の層を積層して良く、その方法として、本発明の二軸延伸ポリブチレンテレフタレート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。

【0088】

本発明のフィルムのインパクト強度 ($J/\mu m$) の下限は好ましくは0.050であり、より好ましくは0.055であり、さらに好ましくは0.058であり、特に好ましくは0.060であり、最も好ましくは0.067である。上記未満であると袋として用いる際に強度が不足することがある。

10

【0089】

インパクト強度 ($J/\mu m$) の上限は好ましくは0.2であり、より好ましくは0.15、さらに好ましくは0.12、さらにより好ましくは0.10である。上記を超えると改善の効果が飽和することがある。

【0090】

本発明のフィルムのMD及びTD方向における150℃の熱収縮率(%)の下限は好ましくは0%である。上記未満であると改善の効果が飽和するほか、力学的に脆くなってしまうことがある。

20

【0091】

本発明のフィルムのMD及びTD方向における150℃の熱収縮率(%)の上限は好ましくは7.2%であり、より好ましくは7.0%であり、さらに好ましくは6.5%であり、さらにより好ましくは5.0%であり、さらに一層より好ましくは4.5%であり、特に好ましくは4.3%であり、最も好ましくは4.2%である。上記を超えると印刷などの加工時の寸法変化により、ピッチズレなどが起こることがある。

【0092】

本発明のフィルムはさらに下記フィルム特性を有することにより、包装材料、特に防湿性と耐ピンホール性、耐破袋性が要求されるレトルトパウチ包装や水物包装に対して好適に用いることができる。

30

【0093】

(二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムの製造方法)

本発明は、例えば、ポリエステル樹脂組成物を調製する工程、ポリエステル樹脂組成物を溶融する工程、溶融されたポリエステル樹脂組成物を多層化する工程、溶融され多層化されたポリエステル樹脂組成物をキャストする工程、冷却ロールと接触させて未延伸フィルムを得る工程、未延伸フィルムを縦延伸し次いで横延伸する工程、熱固定処理する工程、及び緩和処理する工程を含むポリブチレンテレフタレートフィルムの製造方法であってもよい。

【0094】

特に、本発明は、前記二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムが、前記ポリエステル樹脂組成物を60層以上に多層化させた後にキャストされた未延伸シートを二軸延伸することにより得られることを特徴とする二軸ポリブチレンテレフタレートフィルムの製造方法を包含するものである。当該方法は、ポリブチレンテレフタレートの結晶化度及び結晶サイズの低下を可能とする。上記方法において、前記二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムの延伸方法が、逐次二軸延伸法であってもよい。当該延伸方法は、配向を適切に調節することができる。

40

【0095】

具体的にポリエステル樹脂組成物を60層以上に多層化する手段としては、多層フィードブロック、スタティックミキサー、多層マルチマニホールドなどを用いる手段を採用することができる。中でも、経済性の観点から、スタティックミキサーが好適である。さら

50

にスタティックミキサーは、例えば1以上、50以下であり、好ましくは2以上、40以下、より好ましくは4以上、30以下、さらに好ましくは6以上、25以下のエレメント数を有するものを使用すればよい。層は、好ましくは60層以上4000層以下、より好ましくは100層以上3000層以下、さらに好ましくは200層以上2500層以下である。

【0096】

次いで、多層化されたポリエステル樹脂組成物をキャストするが、例えばTダイを用いて好ましくは240℃以上、310℃以下、より好ましくは250℃以上、300℃以下の温度でキャストする。この際、チルロールを用いて静電密着法を行って、ポリブチレンテレフタレート of 結晶化度及び結晶サイズを低下させて未延伸シートを得ることが好ましい。

10

【0097】

次いで、逐次二軸延伸を行うが、二軸延伸は、縦、横、両方向に好ましくは2.5倍以上、より好ましくは3.0倍以上の延伸倍率で行うことが重要である。なお、本発明で定義する延伸倍率とは、フィルムが実際に延伸された実延伸倍率のことである。この延伸倍率は各延伸工程前後での単位面積あたりの質量変化率や、格子状の倍率マーカーを未延伸フィルムに記入することによって把握することができる。縦方向または横方向のいずれかの延伸倍率が2.5倍未満の場合は、面配向係数が低くなり過ぎ、二軸延伸フィルム本来の機械的強度が得られない。また、フィルムの厚み均一性が著しく悪化する。本発明における好ましい延伸倍率の下限は2.5倍、より好ましい下限は3.0倍、さらに好ましい下限は3.3倍である。また、延伸倍率の好ましい上限は5倍、より好ましい上限は4.5倍、特に好ましい上限は4.0倍である。延伸倍率が5倍を超えると、面配向係数が高くなる。

20

【0098】

ポリブチレンテレフタレート、またはその共重合体をフィルム原料として用いる場合、その好ましい延伸温度は40℃以上100℃以下である。延伸温度（最高温度）が100℃を超える場合には、フィルムの面配向係数を0.128以上または0.130以上に制御することが困難になり、二軸配向ポリブチレンフィルムに特有の物理的特性は得られない。さらに、フィルムの厚み精度等の均一性も低下する。一方、延伸温度（最高温度）が40℃未満の場合には、フィルムの面配向係数を0.150未満に均一制御することが困難になる。なお、より好ましい延伸温度は45℃以上95℃以下、さらに好ましい延伸温度は50℃以上90℃以下である。

30

【0099】

また、フィルムの熱固定温度は150℃以上250℃以下の範囲が好ましく、熱処理時間は1秒以上100秒以下の範囲が好ましい。更には160℃以上240℃以下の処理が好ましい。250℃よりも高い温度で熱処理をした場合、配向主軸の歪みが大きくなり、熱加工時に生じるねじれやたわみ、平面性の歪みが大きくなる。熱固定温度が150℃未満の場合には、熱処理が不十分となり、その結果熱安定性が悪くなる。また、熱処理と同時にまたは熱処理後に、縦方向および／または横方向の緩和処理を施してもかまわない。

【0100】

リラックス率は好ましくは0.5%以上10%以下、より好ましくは1.0%以上9%以下、さらに好ましくは1.5%以上8%以下、さらにより好ましくは2.0%以上8%以下、特に好ましくは2.0%以上7%以下である。上記未満であると熱固定時に破断が起こりやすくなることがあり、上記を超えるとたるみなどが生じて厚みムラが発生することがある。

40

【0101】

本願は、2013年11月13日に出願された日本国特許出願第2013-235370号及び2013年11月13日に出願された日本国特許出願第2013-235371号に基づく優先権の利益を主張するものである。2013年11月13日に出願された日本国特許出願第2013-235370号及び2013年11月13日に出願された日本

50

国特許出願第2013-235371号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

【実施例】

【0102】

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く、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。なお、フィルムの評価は次の測定法によって行った。

【0103】

[製膜性]

10

二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムの製膜性を次の基準で評価した。○または△であれば、生産性が良いと判断した。

○：破断無く製膜でき、連続生産が可能であった。

△：製膜性が多少不安定で、稀に破断が発生するが、連続生産可能なレベルであった。

×：頻繁に破断が発生し、連続生産が困難であった。

【0104】

[最大CA速度]

実施例、比較例で示した樹脂組成物をTダイより押出した後に冷却ロールにキャストした。キャストする際の冷却ロールの速度を段階的に変更し、得られた未延伸シートを西田工業株式会社製偏光板を使用して、未延伸シート表面に発生するピンナーバブルを目視で観察し、ピンナーバブルが発生しない最大のキャスト速度を最大CA速度とした。

20

【0105】

[溶融比抵抗値]

温度265℃で溶融した試料（チップまたはフィルム）中に一对の電極板を挿入し、120Vの電圧を印加する。その際の電流を測定し、下式に基づいて溶融比抵抗値 S_i ($\Omega \cdot \text{cm}$)を算出する。

$$S_i = (A/I) \times (V/i_o)$$

ここで、A：電極の面積 (cm^2)、I：電極間距離 (cm)、V：電圧 (V)、 i_o ：電流 (A)である。

【0106】

30

[フィルムの固有粘度]

試料を130℃で一昼夜真空乾燥後、粉碎又は切断し、その80mgを精秤して、フェノール／テトラクロロエタン＝60／40（体積比）の混合溶液に80℃で30分間、加熱溶解した。同じ混合溶液で20mlにした後、30℃で測定した。

【0107】

[フィルム厚み]

JIS-Z-1702準拠の方法で測定した。

【0108】

[動的粘弾性試験]

ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン（株）製の動的粘弾性測定装置により測定し、測定長20mm、変位0.25%、測定周波数10Hz、昇温速度5℃/分で測定した。サンプルは、長さ40mm×幅8mmに切り出し、測定サンプルとした。また、 $\tan \delta$ の算出は、次式により行った。

40

$\tan \delta = \text{複素弾性率の虚数部} / \text{複素弾性率の実数部} (= E'' / E')$ （損失弾性率／貯蔵弾性率）

【0109】

[厚み方向の屈折率]

フィルムの屈折率は、JIS-K7142（2008）A法に準じて、接触液に1-ブロモナフタレンを用いて、アッペ屈折率計で測定した。

【0110】

50

〔面配向係数〕

ロールサンプルから幅方向で10点サンプルを採取した。そのサンプルについてJIS K 7142-1996 5.1 (A法)により、ナトリウムD線を光源としてアッペ屈折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、下記式によって面配向係数(ΔP)を算出した。なお、得られた面配向係数の平均値を面配向係数とした。

$$\Delta P = \{ (n_x + n_y) / 2 \} - n_z$$

【0111】

〔インパクト強度〕

株式会社東洋精機製作所製のインパクトテスターを用い、23℃の雰囲気下におけるフィルムの衝撃打ち抜きに対する強度を測定した。衝撃球面は、直径1/2インチのものを
10
用いた。単位はJ/μmである。

【0112】

〔熱収縮率〕

ポリエステルフィルムの熱収縮率は試験温度150℃、加熱時間15分間とした以外は、JIS-C-2318記載の寸法変化試験法で測定した。

【0113】

〔耐ピンホール性〕

本願発明にかかるフィルムを、LLDPEシーラント(東洋紡製L4102、厚み40μm)とドライラミネートしたものを20.3cm(8インチ)×27.9cm(11インチ)の大きさに切断し、その切断後の長方形テストフィルムを、温度23℃の相対湿度50%の条件下に、24時間以上放置してコンディショニングした。しかる後、その長方形テストフィルムを巻架して長さ20.32cm(8インチ)の円筒状にする。そして、その円筒状フィルム的一端を、ゲルボフレックステスター(理学工業社製、NO.901型)(MIL-B-131Cの規格に準拠)の円盤状固定ヘッドの外周に固定し、円筒状フィルム他端を、固定ヘッドと17.8cm(7インチ)隔てて対向したテスターの円盤状可動ヘッドの外周に固定した。そして、可動ヘッドを固定ヘッドの方向に、平行に対向した両ヘッドの軸に沿って7.6cm(3.5インチ)接近させる間に440°回転させ、続いて回転させることなく6.4cm(2.5インチ)直進させた後、それらの動作を逆向きに実行させて可動ヘッドを最初の位置に戻すという1サイクルの屈曲テストを、
20
1分間あたり40サイクルの速度で、連続して2000サイクル繰り返した。実施は5℃で行った。しかる後に、テストしたフィルムの固定ヘッドおよび可動ヘッドの外周に固定した部分を除く17.8cm(7インチ)×27.9cm(11インチ)内の部分に生じたピンホール数を計測した(すなわち、497cm²(77平方インチ)当たりのピンホール数を計測した)。なお、本願では、ピンホール数が9個以下であれば、耐ピンホール性は良好なものとみなすことができる。
30

【0114】

〔耐破袋性〕

本願発明にかかるフィルムを、LLDPEシーラント(東洋紡製L4102、厚み40μm)とドライラミネートしたものを15cm四方の大きさにカットし、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。
40

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

得られた4方シール袋を室温5℃、湿度35%R.H.の環境下、高さ100cmの位置からコンクリート板の上に落下させ、破れやピンホールが発生するまでの落下回数を数えた。なお、本願では、落下回数が50回以上であれば、耐破袋性は良好なものとみなすことができる。

【0115】

〔実施例1〕

一軸押出機を用い、ポリエステル樹脂組成物としてPBT（三菱エンジニアリングプラスチック製ノバデュラン5020、融点220℃）と滑剤としての炭酸カルシウムを含むマスターバッチを添加し、滑剤濃度として2000ppmとなるように配合したものを295℃で溶融させた後、メルトラインを12エレメントのスタティックミキサーに導入した。これにより、PBT溶融体の分割・積層を行い、同一の原料からなる多層溶融体を得た。295℃のT-ダイスからキャストし、15℃の冷却ロールに静電密着法により密着させて未延伸シートを得た。次いで、60℃で縦方向に3.3倍ロール延伸し、次いで、テンターに通して70℃で横方向に3.8倍延伸し、185℃で3秒間の緊張熱処理と1秒間で5.0%の緩和処理を実施した後、両端部を切断除去して厚みが12μmのPBTフィルムを得た。得られたフィルムの製膜条件、物性および評価結果を表1に示した。なお、実施例1のフィルムは、PETと同程度の防湿性を示した。

10

【0116】

[実施例2～5]

実施例1において、原料組成、製膜条件を表1に記載した通りにした以外は実施例1と同様に行った。得られたフィルムの製膜条件、物性および評価結果を表1に示す。なお、実施例2～5のフィルムは、PETと同程度の防湿性を示した。

(ecoflex: BASF社製、ポリブチレンアジペートブチレンテレフタレート共重合体)

【0117】

【表 1】

項目	単位	実施例				
		1	2	3	4	5
ポリエス テル樹脂 組成物	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT
	質量%	100	100	100	100	70
	PBT以外のポリエステル樹脂	-	-	-	-	ecoflex
	質量%	-	-	-	-	30
滑剤	炭酸カルシウム	炭酸カルシウム	炭酸カルシウム	炭酸カルシウム	炭酸カルシウム	炭酸カルシウム
	濃度	2000ppm	2000ppm	2000ppm	2000ppm	2000ppm
	℃	295	260	265	265	265
	-	有り	有り	有り	有り	有り
製膜条件	ポリエステル樹脂組成物の溶融状態での多 層化の有無	-	-	-	-	-
	スタティックミキサーのエレメント数	12	12	12	12	12
	層数(理論値)	2048	2048	2048	2048	2048
	チロール温度	15	15	15	15	15
	延伸順序	MD-TD	MD-TD	MD-TD	MD-TD	MD-TD
	MD延伸温度	60	60	60	60	60
	MD延伸倍率	3.3	3.3	3.7	3.7	3.7
	TD延伸温度	70	70	70	70	70
	TD延伸倍率	3.8	3.8	4.0	4.0	4.0
	熱固定温度	185	200	190	220	220
	リラックス率	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	製膜性	○	○	○	○	○
	フィルム厚み	12	20	12	12	12
	フィルムの固有粘度	0.85	1.13	1.01	1.02	0.97
	動的粘弾性測定	tan δピーク温度	79	73	72	76
物性	MD	81	79	70	70	74
	TD	0.135	0.129	0.100	0.090	0.120
	tan δピーク値	0.130	0.128	0.098	0.088	0.114
	TD	1.530	1.520	1.490	1.502	1.492
	厚み方向の屈折率	0.128	0.129	0.148	0.132	0.142
	面配向係数	0.052	0.058	0.090	0.080	0.075
	インバクト強度	4.10	4.05	6.20	0.11	2.30
	150℃CMD熱収縮率	4.20	4.12	7.10	0.95	2.27
	150℃CTD熱収縮率	2	0	1	9	1
	耐ピンホール性	52	62	62	193	120
	耐破袋性	回	回	回	回	回

【0118】

[比較例1～5]

一軸押出機を用い、表2記載の条件によりフィルムを得た。得られたフィルムの製膜条件、物性および評価結果を表2に示した。

【0119】

[比較例6]

代表的なインフレーション二軸延伸PBTフィルムとして市販されている関西化学工業社製PBTフィルムを使用して、表2に記載の条件によりフィルムを得た。得られたフィルムの製膜条件、物性および評価結果を表2に示す。

【0120】

[比較例7]

ポリエステル樹脂（PET樹脂）として東洋紡製エステルフィルムE5100-12 μ mを使用した以外は実施例1と同様に行った。得られたフィルムの物性および評価結果を表2に示す。

【0121】

【表2】

項目	単位	比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
ポリエステル樹脂組成物	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT
	質量%	100	100	100	40	40	100	東洋紡製E5100
	質量%	-	-	-	ecoflex	PET	-	-
	質量%	-	-	-	60	60	-	-
製膜条件	溶剤	炭酸カルシウム	炭酸カルシウム	炭酸カルシウム	炭酸カルシウム	炭酸カルシウム	炭酸カルシウム	炭酸カルシウム
	押出温度	2000ppm	2000ppm	2000ppm	2000ppm	2000ppm	2000ppm	2000ppm
	押出速度	270	305	250	265	285	-	-
	ポリエステル樹脂組成物の溶融状態での多層化の有無	無し	有り	無し	有り	有り	-	-
	スタティックミキサーのエレメント数	-	12	-	12	12	-	-
	層数(埋込値)	-	2048	-	2048	2048	-	-
	チロール温度	15	20	30	15	15	-	-
	延伸順序	MD-TD	MD-TD	TD-MD	MD-TD	MD-TD	-	-
	MD延伸速度	60	60	90	60	80	-	-
	MD延伸倍率	3.5	3.7	4.5	3.7	3.7	-	-
	TD延伸速度	70	70	60	70	70	-	-
	TD延伸倍率	4.0	4.0	2.4	4.0	4.0	-	-
物性	熱固定温度	200	185	200	200	200	-	-
	リラックス率	5.0	5.0	-	5.0	5.0	-	-
	製膜性	×	○	△	○	○	-	-
	フィルム厚み	12	12	12	12	12	15	12
	フィルムの固有粘度	0.75	0.75	0.83	0.82	0.73	-	-
	tan δ ピーク温度	65	65	58	55	85	58	58
	MD	63	63	57	52	86	58	117
	TD	0.080	0.080	0.060	0.110	0.080	0.070	0.140
	動的粘弾性測定	MD	0.076	0.058	0.110	0.078	0.071	0.138
	TD	1.491	1.491	1.549	1.492	1.490	-	1.494
	厚み方向の曲折率	0.141	0.141	0.120	0.132	0.142	-	0.160
	面配向係数	0.042	0.042	0.027	0.045	0.041	0.031	0.042
	インバクト速度	2.50	2.50	4.20	3.20	3.10	0.70	1.40
	150°CMD熱収縮率	1.50	1.50	4.60	3.31	3.22	-0.60	0.20
	150°CMD熱収縮率	11	11	8	1	25	1	30
	耐ピンホール性	5	5	2	12	2	8	1
	耐疲労性	回	回	回	回	回	回	回

【0122】

[実施例6]

(静電密着性を向上させたポリエステル樹脂の調製)

エステル化反応缶を昇温して200℃に到達した時点で、テレフタル酸[86.4質量部]及びエチレングリコール[64.4質量部]からなるスラリーを仕込み、攪拌しながら、触媒として三酸化アンチモン[0.025質量部]及びトリエチルアミン[0.16質量部]を添加した。次いで加熱昇温を行い、ゲージ圧0.34MPa、240℃の条件

で加圧エステル化反応を行った。その後、エステル化反応缶内を常圧に戻し、酢酸マグネシウム4水塩〔0.34質量部〕、次いでリン酸トリメチル〔0.042質量部〕を添加した。さらに、15分かけて260℃に昇温した後、リン酸トリメチル〔0.036質量部〕、次いで酢酸ナトリウム〔0.0036質量部〕を添加した。得られたエステル化反応生成物を重縮合反応缶に移送し、減圧下で260℃から280℃へ徐々に昇温した後、285℃で重縮合反応を行った。重縮合反応終了後、孔径5μm（初期濾過効率95%）のステンレススチール焼結体製フィルターで濾過処理を行い、得られた重縮合反応生成物をペレット化し、アルカリ土類金属原子（M2）とリン原子（P）の質量比（M2/P）2.24のPET樹脂を得た（Mg/P=385ppm/172ppm）。これをPET1とする。

10

【0123】

（フィルムの作製）

一軸押出機を用い、ポリエステル樹脂組成物としてPBT（三菱エンジニアリングプラスチック製ノバデュラン5020、融点220℃）99質量%、PET1を1質量%配合したものを295℃で熔融させた後、メルトラインを12エレメントのスタティックミキサーに導入した。これにより、PBT溶融体の分割・積層を行い、同一の原料からなる多層溶融体を得た。265℃のT-ダイスからキャストし、15℃の冷却ロールに静電密着法により密着させて未延伸シートを得た。次いで、60℃で縦方向に3.3倍ロール延伸し、次いで、テンターに通して70℃で横方向に3.8倍延伸し、185℃で3秒間の緊張熱処理と1秒間で5.0%の緩和処理を実施した後、両端部を切断除去して厚みが12μmのPBTフィルムを得た。得られたフィルムの製膜条件、物性および評価結果を表3に示す。

20

【0124】

〔実施例7～9〕

実施例6において、原料組成、製膜条件を表3に記載した二軸延伸フィルムに変えた以外は実施例6と同様に行った。得られたフィルムの製膜条件、物性および評価結果を表3に示す。

（ecoflex： BASF社製、ポリブチレンアジペートブチレンテレフタレート共重合体）

【0125】

30

【表 3】

項目	単位	実施例			
		6	7	8	9
ポリエステル樹脂組成物	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT
	質量%	99	90	90	60
	PBT以外のポリエステル樹脂	-	-	-	ecoflex
	質量%	-	-	-	30
製膜条件	PBT以外のポリエステル樹脂	PETi	PETi	PETi	PETi
	M2/P質量比	1	10	10	10
	押出温度	224	224	224	224
	℃	265	265	265	265
物性	溶融ポリエステル樹脂組成物の多層化の有無	有り	有り	有り	有り
	スタティックミキサーのエレメント数	12	12	12	12
	層数(理論値)	2048	2048	2048	2048
	チロール温度	15	15	15	15
	℃	60	60	60	60
	MD延伸速度	3.7	3.7	3.9	3.7
	MD延伸倍率	70	70	70	70
	TD延伸速度	3.8	4.0	3.9	4.0
	TD延伸倍率	185	220	220	220
	熱固定温度	5.0	5.0	5.0	5.0
	リラックス率	○	○	○	○
	製膜性	12	12	25	12
	フィルム厚み	0.80	0.175	0.175	0.16
	フィルムの溶融比抵抗	73	73	70	76
	tan δピーク温度	69.8	70	70.2	74
	動的粘弾性測定	MD	MD	MD	MD
物性	tan δピーク値	0.100	0.100	0.091	0.120
	厚み方向の屈折率	0.095	0.098	0.092	0.114
	面配向係数	1.492	1.502	1.500	1.492
	最大CA速度	0.148	0.132	0.134	0.142
	製膜速度	29.6	45.7	45.7	46.9
	インバクト強度	110	169	178	174
	150℃MD熱収縮率	0.081	0.080	0.079	0.075
	150℃TD熱収縮率	4.10	0.11	0.14	2.30
	耐ピンホール性	4.20	0.95	0.88	2.27
	耐破袋性	2	8	9	1
	回数	52	193	219	120

【0126】

【比較例 8～11】

(ポリエチレンテレフタレート樹脂の調製)

エステル化反応缶を昇温して200℃に到達した時点で、テレフタル酸〔86.4質量部〕及びエチレングリコール〔64.4質量部〕からなるスラリーを仕込み、攪拌しながら、触媒として三酸化アンチモン〔0.025質量部〕及びトリエチルアミン〔0.16質量部〕を添加した。次いで加熱昇温を行い、ゲージ圧0.34MPa、240℃の条件で加圧エステル化反応を行った。得られたエステル化反応生成物を重縮合反応缶に移送し、減圧下で260℃から280℃へ徐々に昇温した後、285℃で重縮合反応を行った。重縮合反応終了後、孔径5μm(初期濾過効率95%)のステンレススチール焼結体製フィルターで濾過処理を行い、得られた重縮合反応生成物をペレット化し、樹脂の固有粘度は0.62dl/gを作製した。これをPET2とする。

【0127】

(フィルムの作製)

一軸押出機を用い、表4記載の条件によりフィルムを得た。得られたフィルムの製膜条件、物性および評価結果を表4に示す。

【0128】

[比較例12]

東洋紡製エステルフィルムE5100-12 μ mを使用して、表4に記載の条件によりフィルムを得た。得られたフィルムの物性および評価結果を表4に示す。

【0129】

【表4】

項目		単位	比較例				
			8	9	10	11	12
ポリエステル樹脂組成物	PBT	-	PBT 100	PBT 100	PBT 50	PBT 40	PET 東洋紡製 E5100
	PBT以外のポリエステル樹脂	質量%	-	-	ecoflex	PET2	
	PBT以外のポリエステル樹脂	質量%	-	-	50	60	
	M2/P質量比	質量%	-	-	-	-	
	押出温度	°C	265	265	265	265	
製膜条件	溶融ポリエステル樹脂組成物の多層化の有無	-	無し	有り	有り	有り	
	スタティックミキサーのエレメント数	個	-	12	12	12	
	層数(理論値)	個	-	2048	2048	2048	
	チルロール温度	°C	15	15	15	15	
	MD延伸温度	°C	60	60	60	60	
	MD延伸倍率	倍	3.5	3.7	3.7	3.7	
	TD延伸温度	°C	70	70	70	70	
	TD延伸倍率	倍	4.0	4.0	4.0	4.0	
	熱固定温度	°C	200	220	200	200	
	リラックス率	%	5.0	5.0	5.0	5.0	
	製膜性	-	x	O	O	O	
	物性	フィルム厚み	μm		12	12	
フィルムの溶融比抵抗		×10 ⁸ Ω・cm		2.20	0.49	0.34	
動的粘弾性測定		tan δピーク温度	MD	65	55	85	
		TD	63	52	86		
tan δピーク値		MD	-	0.080	0.099	0.080	
		TD	-	0.076	0.100	0.078	
厚み方向の屈折率		-		1.502	1.492	1.490	
面配向係数		-		0.132	0.132	0.142	
最大CA速度		-	22	22	34	37.8	
製膜速度		m/min		81	126	140	
インパクト強度		J/μm		0.080	0.045	0.041	
150°CMD熱収縮率		%		0.11	3.20	3.10	
150°CTD熱収縮率	%		0.95	3.31	3.22		
耐ピンホール性	個		9	1	25		
耐破袋性	回		193	12	2		

【0130】

実施例6～9によれば、フィルムの溶融比抵抗値を $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とすることによって、製膜速度を速くしてもピンナーバブルの発生が無く、良好な外観品位を有する二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムが得られた。

また、これらのフィルムはインパクト強度、耐ピンホール性、耐破袋性に優れていた。

【0131】

一方、比較例9のように、フィルムの溶融比抵抗値が $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると、キャスト時の速度が低速であってもピンナーバブルが発生してしまうため、製膜速度を速くしようとした場合には優れた外観品位を有したフィルムとならない。

【産業上の利用可能性】

【0132】

本発明により、従来困難であったPBTの生産性や厚み精度に優れた逐次二軸延伸によるPBTの二軸延伸フィルムの作製が可能となった。また、得られたフィルムは防湿性、耐ピンホール性、耐破袋性に優れ、特にレトルトパウチ包装や水物包装に対して特に好適に用いることのできる二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムを得ることができ、産業界に大きく寄与することが期待される。

10

【0133】

また、本発明により、製膜速度を速くしてもフィルムの外観品位を損なうことなく、従来、ナイロンフィルムやその他の柔軟なフィルムが用いられてきた、コンバーティングフィルム、食品包装用フィルム、絞り成形用フィルムなどの用途に適した、耐衝撃性や屈曲性、力学強度のバランスに優れ、さらにはナイロンフィルムよりも耐水性に優れた二軸延伸ポリエステルフィルムを得ることができ、産業界に大きく寄与することが期待される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 9 L 9/00 (2006.01) B 2 9 L 9:00

(72)発明者 後藤 考道
愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡株式会社内

(72)発明者 中谷 伊志
滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡株式会社内

(72)発明者 池畠 良知
愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡株式会社内

審査官 ▲高▼橋 理絵

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 2 8 8 2 8 3 (J P, A)
特開 2 0 0 5 - 1 0 5 0 4 8 (J P, A)
特開 2 0 0 5 - 2 3 2 4 3 5 (J P, A)
特開 2 0 1 4 - 0 6 5 2 8 2 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
B 2 9 C 5 5 / 0 0 - 5 5 / 3 0
C 0 8 J 5 / 0 0 - 5 / 2 4