(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3653948号
(P3653948)
(45)発行日　平成17年6月2日(2005.6.2)　(24)登録日　平成17年3月11日(2005.3.11)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08L 67/00	C08L 67/00
B32B 27/36	B32B 27/36
C08K 3/32	C08K 3/32
H01G 4/18	H01G 4/18　330A

請求項の数 4　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平9-260011
(22)出願日　平成9年9月25日(1997.9.25)
(65)公開番号　特開平11-92637
(43)公開日　平成11年4月6日(1999.4.6)
審査請求日　平成15年1月20日(2003.1.20)

(73)特許権者　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目２番１号
(72)発明者　清水　有三
滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社滋賀事業場内
(72)発明者　上田　隆司
滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社滋賀事業場内
(72)発明者　筑木　稔博
滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社滋賀事業場内

審査官　森川　聡

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリエステル組成物およびそれからなるフィルム

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
平均粒子径が０．０１～１０μｍ、ＢＥＴ比表面積が５０～５００m^2／ｇ、粒子径の相対標準偏差が０．５以下であるヒドロキシアパタイト粒子を含有し、金属化合物とリン化合物とのモル比（Ｍ／Ｐ）が以下に示す式を満足し、かつ溶融比抵抗値が０．０１～１０^{9}Ω・ｃｍ以上であるポリエステル組成物」
０．０１≦Ｍ／Ｐ≦５
（ただし、Ｍはポリエステル組成物中に含有される金属元素量（ｐｐｍ）から換算した金属化合物のモル数であり、Ｐはポリエステル組成物中に含有されるリン元素量（ｐｐｍ）から換算したリン化合物のモル数を示す。）
【請求項２】
請求項１に記載のポリエステル組成物からなるフィルム。
【請求項３】
請求項２に記載のフィルムからなる層が少なくとも１層配置されてなる積層ポリエステルフィルム。
【請求項４】
請求項２または３に記載のフィルムからなるコンデンサー用フィルム。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】

本発明はポリエステル組成物およびそれからなるフィルムに関するものであり、詳しくはヒドロキシアパタイト粒子を含有したポリエステル組成物及びそれからなるフィルムに関するものである。さらに詳しくは、粒子分散性に優れ、溶融比抵抗値の大きいポリエステル組成物および滑り性、耐摩耗性さらには電気特性に優れたポリエステル組成物からなるフィルムに関するものである。さらに詳しくは、磁気記録媒体用、コンデンサー用、食品包装用、一般工業用などに好適なポリエステル組成物およびフィルムに関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルは優れた物理的、化学的特性を有しているために、ポリエステル中に無機粒子などの微粒子を含有させることによって、繊維、フィルム、その他の成形品として広く使用されている。これらの成形品の中で、フィルムは磁気記録媒体用、コンデンサー用、食品包装用、一般工業用等として使用されているが、これらの加工製品の取扱い性、品質特性向上のため、あるいはフィルムを製造する際、もしくはその加工工程における工程通過性の要請上、フィルムの表面に適度の凹凸を形成させ、フィルムあるいは加工製品に滑り性や耐摩耗性を付与することが知られている。例えば、特開昭４９－４２７５２号公報では、リン酸カルシウム粒子を含有したフィルムによって滑り性を向上せしめることが開示されている。

【０００３】

一方、特にコンデンサー用に使用するフィルムは、上述の滑り性付与とともに、電気特性、例えば耐電圧特性および絶縁抵抗特性などを向上せしめる方法が知られている。

【０００４】

例えば、特公昭５３－２１７１２号公報ではコンデンサー用ポリエチレンテレフタレートフィルムに適したポリエステルの製造法として、ホスホン酸系のリン化合物と無機粒子とを併用添加する方法、特開昭５８－６５７４４号公報ではコンデンサーフィルム用のポリエステルとして、特定の金属元素とＰ元素を特定量比で含有するポリエステルにケイ素含有不活性無機粒子を配合する方法、また特開昭６０－２３０３０６号公報では金属元素含有化合物とリン元素含有化合物を特定割合で混合してなるコンデンサー用フィルムが開示されている。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来の方法では、得られるフィルムの滑り性、耐摩耗性および電気特性の点でコンデンサー、磁気記録媒体用等として必ずしも十分な性能を満足できるものではなかった。特に近年磁気テープ分野では、従来にも増して高画質、高密度化が進み、従来の方法によって得られるポリエステルフィルムよりも、高度の滑り性、耐摩耗性の要求が強く求められるようになってきている。

【０００６】

一方、コンデンサーフィルムとした場合には、ある程度、電気特性は改良されるものの、近年では、フィルムの厚さが薄くなるとともに、高度の耐電圧特性および絶縁抵抗特性が強く求められるようになってきている。

【０００７】

本発明は、かかる課題を解決し、滑り性、耐摩耗性、電気特性に優れたポリエステルフィルムを提供することを目的とする。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

前記した本発明の目的は、平均粒子径が０．０１～１０μｍ、ＢＥＴ比表面積が５０～５００m^2／ｇ、粒子径の相対標準偏差が０．５以下であるヒドロキシアパタイト粒子を含有し、金属化合物とリン化合物とのモル比（Ｍ／Ｐ）が以下に示す式を満足し、かつ溶融比抵抗値が０．０１～10^9Ω・ｃｍ以上であるポリエステル組成物」

０．０１≦Ｍ／Ｐ≦５

（ただし、Ｍはポリエステル組成物中に含有される金属元素量（ｐｐｍ）から換算した金属化合物のモル数であり、Ｐはポリエステル組成物中に含有されるリン元素量（ｐｐｍ）から換算したリン化合物のモル数を示す。）
によって達成できる。

【０００９】

【発明の実施の形態】

本発明のポリエステルはジカルボン酸成分とグリコール成分から構成されたものであり、例えばジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体とグリコールとのエステル化もしくはエステル交換反応ならびに引続く重縮合反応によって製造される。ポリエステルの種類についてはフィルムなどの成形品に成形しうるものであれば特に限定されない。フィルムなどの成形品に成形しうる好適なポリエステルとしてはジカルボン酸成分として芳香族ジカルボン酸を使用したものがよく、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン－ｐ－オキシベンゾエート、ポリエチレン－１，２－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、ポリエチレン－１，２－ビス（フェノキシ）エタン－４，４′－ジカルボキシレート、ポリエチレン－２，６－ナフタレンカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート等が挙げられ、中でもポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン－２，６－ナフタレンカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレートが好ましい。

【００１０】

もちろんこれらのポリエステルはホモポリエステルであっても、コポリエステルであってもよく、その際の共重合成分としては上記したポリエステルを構成する酸成分およびグリコール成分以外の芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸および脂環族ジカルボン酸等の酸成分、芳香族グリコール、脂肪族グリコールおよび脂環族グリコール等のグリコール成分を挙げることができる。例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、フタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、５－ナトリウムスルホイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、デカリンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸を挙げることができる。また、グリコール成分としてはエチレングリコール，１，４－ブタンジオール，１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、１，６－ヘキサンジオール、１，１０－デカンジオール等の脂肪族グリコール、１，２－シクロヘキサンジメタノール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、水素化ビスフェノールＡ等の脂環族グリコールなどを挙げることができる。上記した酸成分、グリコール成分は、一種のみ用いてもよく、二種以上を併用してもよい。また、これらの共重合成分は、ポリエステルを製造する際に副生するものであってもよい。

【００１１】

本発明のポリエステルは、ヒドロキシアパタイト粒子を含有する。

【００１２】

本発明で用いるヒドロキシアパタイト粒子は、リン酸カルシウム塩を主たる成分とする。化学組成式は、$Ca_5(PO_4)_3 \cdot OH$で代表されるが、これに限定されるものでない。本発明の目的を阻害しない範囲で該粒子に不純物が含有されていてもかまわない。

【００１３】

本発明のヒドロキシアパタイト粒子の平均粒子径は、滑り性、耐摩耗性、電気特性などの点から０．０１～１０μｍであり、好ましくは、０．０２～５μｍ、より好ましくは０．０５～３μｍ、特に好ましくは０．１～２μｍである。平均粒子径が０．０１μｍ未満であると、滑り性、耐摩耗性に劣り、１０μｍを超えると、耐摩耗性、電気特性に劣る。

【００１４】

さらに該粒子のＢＥＴ比表面積は、電気特性の点から５０～５００m^2／ｇであり、好ましくは、６０～４００m^2／ｇ、より好ましくは７０～３５０m^2／ｇ、特に好ましくは８０～３００m^2／ｇである。粒子の比表面積が５０m^2／ｇ未満あるいは５００m^2／ｇを

越えるとフィルムの電気特性に劣る。

【００１５】

また、該粒子の粒径の相対標準偏差としては、フィルムの平滑性、電気特性の点から０．５以下であり、好ましくは０．３以下、より好ましくは０．２以下である。粒径の相対標準偏差が０．５を超えるとフィルムの平滑性、電気特性に劣る。

【００１６】

本発明のヒドロキシアパタイト粒子のポリエステル中の含有量は、特に限定されるものではないが、滑り性、耐摩耗性、電気特性の点から、好ましくは０．００１～１０重量％であり、より好ましくは０．００５～５重量％、さらに好ましくは０．０１～３重量％、特に好ましくは０．０５～２重量％である。粒子の含有量が０．００１重量％未満であったり、１０重量％を超えると、滑り性、耐摩耗性、電気特性を兼ね備えたフィルムを得ることができない場合がある。

【００１７】

本発明のポリエステルにヒドロキシアパタイト粒子を含有せしめる方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、(1) ヒドロキシアパタイト粒子とポリエステルとを直接、あるいは予めブレンダー、ミキサーなどで混合した後、通常の一軸、二軸押出し機を用いて溶融混練する方法、(2) ヒドロキシアパタイト粒子とポリエステルとを直接、あるいは予めブレンダー、ミキサーなどで混合した後、通常のベント式の一軸、二軸押出し機を用いて溶融混練する方法、(3) ポリエステルの製造反応工程でヒドロキシアパタイト粒子を添加する方法などを挙げることができる。中でもヒドロキシアパタイト粒子の粒子分散性、得られるフィルムの品質安定性などの点から、(2) 又は(3) の方法によってヒドロキシアパタイト粒子をポリエステルに含有せしめることが好ましい。

【００１８】

本発明のポリエステル組成物は、電気特性の点から、溶融比抵抗値が０．０１×１０^{9}Ω・ｃｍ以上であり、この値が大きいほど電気特性に優れる。溶融比抵抗値の好ましい値は０．１×１０^{9}Ω・ｃｍ以上、より好ましくは１×１０^{9}Ω・ｃｍ以上、さらに好ましくは２×１０^{9}Ω・ｃｍ以上、特に好ましくは３×１０^{9}Ω・ｃｍ以上である。溶融比抵抗値が０．０１×１０^{9}Ω・ｃｍ未満であると、フィルムにした際の電気特性に劣る。

【００１９】

ポリエステル組成物の溶融比抵抗値を０．０１×１０^{9}Ω・ｃｍ以上とする方法は、特に限定されるものではなく、例えば、(1) ポリエステル中に金属元素およびリン元素を含有せしめ、それらの金属、リン元素量を適宜変更する方法、(2) ヒドロキシアパタイト粒子以外の微粒子を含有せしめる方法、(3) さらには、本発明のヒドロキシアパタイト粒子の粒子径、含有量を変更する方法などを挙げることができる。この中では(1) の方法が好ましい。

【００２０】

例えば、ポリエステル中に金属元素およびリン元素を含有せしめる方法は、特に限定されるものではない。金属元素を含有せしめる方法としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属、および亜鉛、マンガン、亜鉛等の金属元素を含有する化合物、具体的には、酢酸リチウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸マンガン等のモノカルボン酸のグリコール可溶塩化合物、塩化リチウム、塩化マンガン等の塩化物などをポリエステル製造時の反応系内に反応触媒・添加剤として添加・配合する方法などを挙げることができる。

【００２１】

また、リン元素を含有せしめる方法としては、例えばリン酸、亜リン酸、ホスホン酸もしくはこれらのエステル等のリン元素を含有する化合物をポリエステル製造時の反応系内に添加・配合する方法などを挙げることができる。

【００２２】

この際、ポリエステル組成物中に含有する金属元素量は、特に限定されないが、好ましくは、１０ｐｐｍ以上であり、より好ましくは５５ｐｐｍ以上、さらに好ましくは６０ｐｐ

m以上、特に好ましくは１００ｐｐｍ以上である。
【００２３】
さらにポリエステル組成物中に含有するリン元素量は、好ましくは１０ｐｐｍ以上、より好ましくは２０ｐｐｍ以上、さらに好ましくは５０ｐｐｍ以上、特に好ましくは１００ｐｐｍ以上である。金属元素含有量およびリン元素含有量がいずれも１０ｐｐｍ未満であると、たとえポリエステル組成物の溶融比抵抗値が０．０１×10^9Ω・ｃｍ以上であっても、得られるフィルムは耐摩耗性、電気特性に劣る場合がある。
【００２４】
また、ポリエステル組成物中に含有する金属化合物とリン化合物とのモル比（Ｍ／Ｐ）は、特に限定されないが、好ましくはモル比が下記式を満足することで、さらに耐摩耗性、電気特性に優れたフィルムを得ることができる。
【００２５】
０．０１≦Ｍ／Ｐ≦５
（ここで、Ｍはポリエステル組成物中に含有される金属元素量（ｐｐｍ）から換算した金属化合物のモル数を示す。また、Ｐはポリエステル組成物中に含有されるリン元素量（ｐｐｍ）から換算したリン化合物のモル数を示す。）
【００２６】
上記モル比のより好ましい範囲は０．０５≦Ｍ／Ｐ≦３であり、さらに好ましい範囲は０．１≦Ｍ／Ｐ≦２であり、特に好ましい範囲は０．１≦Ｍ／Ｐ≦１．５である。
【００２７】
なお、この場合のＭは、上述した金属化合物中、例えばアルカリ金属化合物の価数は１価であり、アルカリ土類金属、亜鉛、またはマンガン化合物は、２価の金属化合物である。本発明におけるＭは２価の金属化合物を基準としてＭ／Ｐで示されるモル比を規定するものであるため、価数が異なる金属化合物を用いる場合にはその価数を考慮して計算される。従って、例えばアルカリ金属化合物を使用した場合には、アルカリ金属のモル数に０．５を乗じた値をＭとしてＭ／Ｐが計算される。
【００２８】
また、本発明のポリエステル組成物中の金属元素含有量およびリン元素含有量は、次の方法で求めることができる。
【００２９】
［金属元素量およびリン元素量測定用サンプルの調製］
ポリエステル組成物を１０倍量のｏ－クロロフェノールで、１５０℃、２時間溶解し、得られた溶解液を、分離用超遠心機を用い、遠心力２２０００Ｇで６０分間遠心分離を行う。分離後、沈降物が混入しないように上澄液を採取する。得られた上澄液中のｏ－クロロフェノールを真空乾燥によって除去する。
【００３０】
［金属元素含有量およびリン元素含有量］
得られた上澄物中のポリエステルから後に定義する方法で、金属元素量およびリン元素量を求め、この値をポリエステル組成物中の金属元素含有量およびリン元素含有量とし、さらにこれらの量から上述したＭ／Ｐを求めた。
【００３１】
本発明は上述したように、特定の粒子径、比表面積を有するヒドロキシアパタイト粒子を含有するポリエステル組成物であって、かつポリエステル組成物の溶融比抵抗値を特定化することで、滑り性はもちろんこと、耐摩耗性に優れ、さらには電気特性をも格段に向上せしめたフィルムを得ることができるのである。
【００３２】
本発明のポリエステル組成物からフィルムを得る方法は特に限定されるものではないが、例えば溶融押出しによってシート状あるいはその後延伸することでフィルムを製造することができる。
【００３３】

本発明のポリエステル組成物からなるフィルムの具体的な製造方法を説明すると、ポリエステル組成物を乾燥後、溶融押出しして、未延伸シートとし、続いて二軸延伸、熱処理し、フィルムにする。二軸延伸は縦、横逐次延伸あるいは二軸同時延伸のいずれでもよく、延伸倍率は特に限定されるものではないが通常は縦、横それぞれ２．０～５．０倍が適当である。また、二軸延伸後、さらに縦、横方向のいずれかに再延伸してもよい。この際、本発明のポリエステル組成物と各種のポリエステルと混合してヒドロキシアパタイト粒子の含有量を目的に応じて適宜変更することができる。また、混合する各種のポリエステルは本発明のポリエステル組成物のベースとなるポリエステルと同一であっても、異なっていてもよい。

【００３４】

上述の方法でポリエステル組成物から本発明のフィルムを得ることができる。本発明のフィルムは特に限定されないが、磁気記録媒体用、コンデンサー用、食品包装用、一般工業用等のフィルムを得るためのヒドロキシアパタイト粒子の含有量としては、０．０００１～５重量％が好ましく、より好ましくは０．０００１～２重量％、さらに好ましくは０．００５～１重量％である。ヒドロキシアパタイト粒子の含有量が０．０００１未満であると、得られるフィルムの滑り性に劣る場合がある。一方、無機粒子の含有量が５重量％を越えると、得られるフィルムの耐摩耗性、電気特性に劣る場合がある。

【００３５】

また、本発明のフィルムは単層フィルムであってもよいが耐摩耗性、電気特性の点から、ヒドロキシアパタイト粒子を含有するポリエステル組成物からなるフィルム層（Ａ層とする）を少なくとも１層有する積層フィルムとしてもよい。Ａ層の厚みは特に限定されないが、耐摩耗性、電気特性の点から０．０１～３μｍが好ましく、より好ましくは０．０５～２μｍ、さらに好ましくは０．１～１．５μｍ、特に好ましくは０．１～１μｍである。

【００３６】

さらに、積層フィルムのＡ層厚みｔとＡ層に含有するヒドロキシアパタイト粒子の平均粒子径ｄの関係は、特に限定されないが、好ましくは０．２ｄ≦ｔ≦１０ｄであり、より好ましくは０．３ｄ≦ｔ≦５ｄであり、さらに好ましくは０．５ｄ≦ｔ≦３ｄである。

【００３７】

なお、本発明のポリエステル組成物およびフィルムには、他の熱可塑性樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等、また各種の添加剤、例えばカルボジイミド、エポキシ化合物などの末端封鎖剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、界面活性剤、顔料、蛍光増白剤等、さらに、二酸化チタン、乾式法あるいは湿式法、コロイド状シリカなどの二酸化珪素、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等の無機粒子、あるいは例えばアクリル酸類、スチレンなどを構成成分とする有機粒子も必要に応じて適宜含有していてもよい。

【００３８】

さらに、本発明のポリエステルフィルムは、フィルムの接着性のために、その少なくとも片面に易接着層を設けてもよい。易接着層の種類については特に限定されるものではなく、例えばアクリル酸、メチルメタクリレート、メチルアクリレートなどを用いて調整されるアクリル系樹脂、イソフタル酸、アジピン酸、エチレングリコール、ポリエチレングリコールなどと、ジイソシアネートとから調整されるポリウレタン系樹脂、テレフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、５－スルホイソフタル酸の金属塩、イソフタル酸、アジピン酸、エチレングリコール、ポリエチレングリコールなどを用いて調整されるポリエステル系樹脂等を挙げることができ、これらの中でも水分散または水溶性樹脂が接着性、取扱い性の点から好ましい。ポリエステルフィルムの少なくとも片面に易接着層を設ける方法は特に限定されるものではないが、例えばポリエステルフィルムの製造工程中で、上述したアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂等の水分散または水溶液を従来公知のリバースコート法、グラビアコート法、ダイコート法、ワイアーバー法などを用いて塗布することが好ましい。また、易接着層の厚みは特に限定されるものではな

いが、接着性の点から、０．００１～５μｍの範囲が好ましく、より好ましくは０．０１～２μｍ、さらには０．０５～０．５μｍが好ましい。

【００３９】

【実施例】

以下本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。

【００４０】

実施例中の特性は次のようにして測定した。

【００４１】

Ａ．粒子の平均粒子径、相対標準偏差

ポリエステル組成物およびフィルム断面を透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）を用い、１万倍以上の倍率で観察する。ＴＥＭの切片厚さは約１００ｎｍとし、場所を変え１００視野以上測定する。粒子の平均径ｄは重量平均径（等価円相当径）から求める。粒径の相対標準偏差σは次式で定義される。

【００４２】

【数１】

$$\sigma = \{\Sigma (d_i - d)^2 / N\}^{1/2} / d \qquad (i = 1 \text{ から } N)$$

【００４３】

Ｂ．粒子の比表面積

カンタクローム社製オートソーブ－１を使用し、ＢＥＴ法により比表面積を測定する。

【００４４】

Ｃ．ポリエステル組成物中の金属元素含有量、リン元素含有量

ポリエステル組成物中の金属元素含有量およびリン元素含有量は、次の方法で求めた。

【００４５】

（ａ）金属元素含有量およびリン元素含有量測定用サンプルの調製

ポリエステル組成物を１０倍量のｏ－クロロフェノールで、１５０℃、２時間溶解し、得られた溶解液を、分離用超遠心機を用い、遠心力２２０００Ｇで６０分間遠心分離を行う。分離後、沈降物が混入しないように上澄液を採取する。得られた上澄液中のｏ－クロロフェノールを真空乾燥によって除去する。

【００４６】

（ｂ）金属元素含有量およびリン元素含有量

上述した方法によって得たポリエステル組成物から分離した上澄液中のポリエステルを酸で湿式分解し、金属元素量は原子吸光法によって測定した。またリン元素量はリン－モリブデン酸ブルー比色法で測定した。

【００４７】

Ｄ．ポリエステル組成物の固有粘度

ｏ－クロロフェノール溶媒を用い、２５℃で測定した。

【００４８】

Ｅ．ポリエステル組成物中の粒子分散性

粒子分散性は、ポリエステル組成物を透過型電子顕微鏡観察によって判定した。

【００４９】

○：凝集粒子あるいは粗大粒子は観察されない。

△：凝集粒子あるいは粗大粒子がわずかに観察される。

×：凝集粒子あるいは粗大粒子が多く観察される。

【００５０】

Ｆ．ポリエステル組成物の溶融比抵抗値

図１に示す溶融抵抗測定装置を用いて測定される。一対の電極６を挿入した容器に被測定物質であるポリエステル組成物５を入れる。この容器を加熱体４中に浸す。ポリエステル

組成物５をN_2ガス雰囲気下温度２８０℃で溶融貯留し、直流電圧発生装置１から電圧を印加する。この時の電流計２および電圧計３の指示値および電極面積、電極間距離により、次式に従い溶融比抵抗値を求める。

【００５１】

ρ＝Ｖ×Ｓ／Ｉ×Ｄ

ρ：溶融比抵抗値（Ω・ｃｍ）

Ｖ：印加電圧（Ｖ）

Ｓ：電極の面積（cm^2）

Ｉ：測定電流（Ａ）

Ｄ：電極間距離（ｃｍ）

【００５２】

Ｇ．フィルムの耐摩耗性

フィルムを１／２インチ幅にスリットしたものをテープ走行性試験機を使用してガイドピン（表面粗度Ｒａ１００ｎｍ）上を走行させる（走行速度３００ｍ／分、走行回数１回、巻き付け角６０°、走行張力６０ｇ）。この時フィルムに入った傷を顕微鏡で観察し、耐摩耗性を判定した。幅２．５ｕｍ以上の傷がテープ幅あたり３本未満は○、３～１０本未満は△、８本以上は×と判定した。

【００５３】

Ｈ．フィルムの絶縁破壊電圧

交流耐圧試験器を用い、ＪＩＳ－Ｃ－２３１８に準じて測定した。

【００５４】

実施例１

テレフタル酸ジメチル１００重量部とエチレングリコール７０重量部とを酢酸カルシウム・１水和物０．０９重量部を触媒として常法に従いエステル交換反応を行った。エステル交換反応終了後、三酸化アンチモン０．０３重量部、リン化合物としてジメチルフェニルホスホネート０．１重量部、亜リン酸０．０４重量部を添加し、次いでヒドロキシアパタイト粒子のエチレングリコールスラリーを粒子として０．６重量部となるように添加した。引き続いて常法に従い重縮合反応を行い、固有粘度０．６２ｄｌ／ｇのポリエステル組成物を得た。得られたポリエステル組成物の特性を表１，２に示した。Ｃａ含有量は２００ｐｐｍ、リン含有量２００ｐｐｍであり、ポリエステル組成物の溶融比抵抗値は5×10^9Ω・ｃｍ、さらにポリエステル組成物中のヒドロキシアパタイト粒子の分散性も極めて良好であった。

【００５５】

一方、得られたポリエステル組成物を十分乾燥した後、押出し機に供給して２８５℃で溶融し、Ｔ型口金よりシート状に押し出し、３０℃の冷却ドラムで冷却固化せしめ未延伸フィルムを得た。次いで未延伸フィルムを９５℃に加熱して縦方向に３．５倍延伸し、さらに１００℃に加熱して横方向に３．６倍延伸し、２００℃で加熱処理して、厚さ１２μｍのフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表２に示した。耐摩耗性は、幅２．５ｕｍ以上の傷がテープ幅あたり２本と良好であり、またフィルムの絶縁破壊電圧は６２０Ｖ／μｍと優れていた。

【００５６】

比較例１

ヒドロキシアパタイト粒子を変更した以外は実施例１と同様の方法でポリエステル組成物及びフィルムを得た。得られたポリエステル組成物およびフィルムの特性を表１，２に示した。フィルムは耐摩耗性に劣り、絶縁破壊電圧も低いものであった。

【００５７】

実施例２～４，比較例２～４

粒子の種類、粒子径、含有量および使用金属化合物、リン化合物の種類、量を変更した以外は実施例１と同様の方法で、溶融比抵抗値の異なる粒子含有ポリエステル組成物およびフィルムを得た。特性結果を表１，２に示した。

【００５８】
実施例２～４は、本発明の範囲内で、フィルムの耐摩耗性、絶縁破壊電圧ともに良好であった。
【００５９】
比較例２～４は、本発明の範囲外で、得られたフィルムの耐摩耗性に劣り、絶縁破壊電圧も低いものであった。
【００６０】
実施例５
エステル交換反応触媒として、酢酸マグネシウム・４水和物、リン化合物としてリン酸を使用した以外は実施例１と同様の方法でヒドロキシアパタイト粒子含有ポリエステル組成物を得た。得られたポリエステル組成物の特性を表１，２に示した。
【００６１】
一方、得られたポリエステル組成物と実質的に粒子を含有しないポリエチレンテレフタレートをそれぞれ別々に十分乾燥した後に、それぞれ押出し機に供給して２８５℃で溶融し、互いに隣接したダイから共押出して、積層、融着させ、冷却固化せしめ未延伸積層フィルムを得た。次いで未延伸フィルムを９５℃に加熱して縦方向に３．５倍延伸し、さらに１００℃に加熱して横方向に３．６倍延伸し、２００℃で加熱処理して、内層が実質的に粒子を含有しないポリエステル層１０μｍ、両外層がそれぞれヒドロキシアパタイト粒子含有ポリエステル層１μｍの三層積層フィルムを得た。得られたフィルムの特性を表２に示した。耐摩耗性、絶縁破壊電圧ともに良好であった。
【００６２】
【表１】

【表２】

ポリエステル組成物特性								
	粒子						金属元素含有量	リン元素含有量
	種類	平均粒子径（μm）	粒径標準偏差	BET比表面積（m^2／g）	含有量（wt％）		（ppm）	（ppm）
実施例１	ﾋﾄﾞﾛｷｼｱﾊﾟﾀｲﾄ	０．６	０．２	１３０	０．４		Ｃａ ２００	２００
実施例２	ﾋﾄﾞﾛｷｼｱﾊﾟﾀｲﾄ	１．０	０．３	１３５	０．４		Ｃａ ２００	２５０
実施例３	ﾋﾄﾞﾛｷｼｱﾊﾟﾀｲﾄ	１．５	０．１	１４０	０．１		Ｃａ ２００	２００
実施例４	ﾋﾄﾞﾛｷｼｱﾊﾟﾀｲﾄ	０．１	０．２	１５０	０．６		Ｍｎ ８０	９０
実施例５	ﾋﾄﾞﾛｷｼｱﾊﾟﾀｲﾄ	０．６	０．２	１１５	０．４		Ｍｇ ９０	８０
比較例１	ﾋﾄﾞﾛｷｼｱﾊﾟﾀｲﾄ	０．６	０．２	２０	０．４		Ｃａ ２００	１６０
比較例２	ﾋﾄﾞﾛｷｼｱﾊﾟﾀｲﾄ	０．６	０．６	３０	０．４		Ｃａ ２００	１７０
比較例３	ﾋﾄﾞﾛｷｼｱﾊﾟﾀｲﾄ	０．６	０．２	１３０	０．４		Ｍｇ １０００	１９０
比較例４	炭酸カルシウム	０．６	０．２	２０	０．４		Ｃａ ２００	１５０

	ポリエステル組成物特性			フィルム特性	
	M／P	溶融比抵抗（Ω・cm）	粒子分散性	耐摩耗性	絶縁破壊電圧（V／μm）
実施例１	0.78	5×10^{9}	○	○	620
実施例２	0.62	5×10^{9}	○	○	600
実施例３	0.78	4×10^{9}	○	○	610
実施例４	0.50	3×10^{9}	○	○	600
実施例５	1.44	2×10^{9}	○	○	605
比較例１	0.97	5×10^{8}	△	△	520
比較例２	0.91	1×10^{9}	△	×	510
比較例３	6.04	5×10^{6}	×	×	485
比較例４	1.03	1×10^{8}	△	×	490

【００６３】

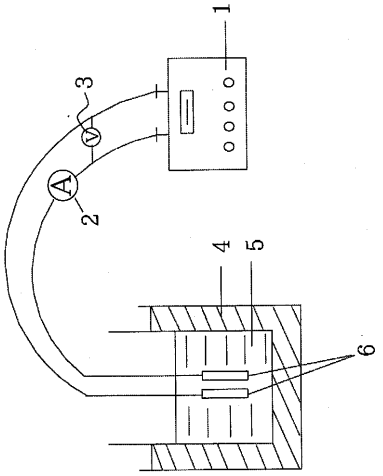
【発明の効果】

本発明は上述したように、特定の粒子径、比表面積を有するヒドロキシアパタイト粒子を含有するポリエステル組成物であって、かつポリエステル組成物の溶融比抵抗値を特定化することで、滑り性、耐摩耗性に優れ、さらには電気特性をも格段に向上せしめたフィルムを得ることができる。該フィルムは、磁気記録媒体用、コンデンサー用、食品包装用、一般工業用などの用途に好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】溶融比抵抗測定装置を示す。

【図１】



フロントページの続き

(56)参考文献　米国特許第０４４５６７２３（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08J 5/18
C08L 67/00- 67/04
WPI/L(QUESTEL)