

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97102141

※申請日期：97年01月18日

※IPC分類：6084 63/189 (2006.01)

608J 5/18 (2006.01)

608L 67/10 (2006.01)

608K 3/36 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 聚酯，其組成物及其薄膜
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 帝人股份有限公司

(英) TEIJIN LIMITED

代表人：(中) 1. 長島徹

(英) 1. NAGASHIMA, TORU

地 址：(中) 日本國大阪府大阪市中央區南本町一丁目六番七號

(英) 6-7, Minamihommachi 1-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0054 Japan

國籍：(中英) 日本

JAPAN

三、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 木下英司

(英) KINOSHITA, EIJI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 岸野友行

(英) KISHINO, TOMOYUKI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 河野一輝

(英) KOHNO, KAZUTERU

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

4. 姓 名：(中) 小川達也

(英) OGAWA, TATSUYA

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

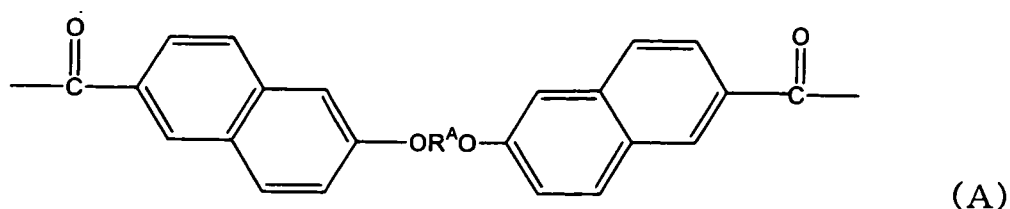
- | | | | |
|-------|--------------|---------------|--|
| 1. 日本 | ； 2007/02/05 | ； 2007-025455 | ☒ 有主張優先權 |
| 2. 日本 | ； 2007/02/05 | ； 2007-025456 | ☒ 有主張優先權 |
| 3. 日本 | ； 2007/02/05 | ； 2007-025457 | ☒ 有主張優先權 |
| 4. 日本 | ； 2007/07/02 | ； 2007-173801 | ☒ 有主張優先權 |

五、中文發明摘要

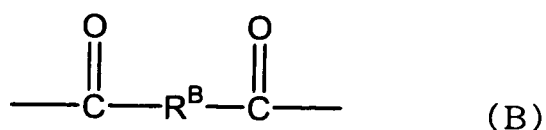
發明之名稱：聚酯，其組成物及其薄膜

本發明之目的為，提供對溫度及濕度具有優良尺寸安定性之聚酯薄膜。

本發明為，含有二羧酸成份及二元醇成份之聚酯中，
 (i) 二羧酸成份含有 5 莫耳%以上但未達 50 莫耳%之下述式 (A) 及超過 50 莫耳%，但 95 莫耳%以下之下述式 (B) 所示重覆單位，

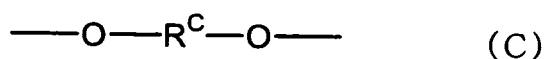


(式 (A) 中， R^A 為碳數 2 至 10 之伸烷基)



(式 (B) 中， R^B 為伸苯基或萘二基)

(ii) 二元醇成份含有 90 至 100 莫耳%之下述式 (C) 所示重覆單位



(式 (C) 中， R^C 為碳數 2 至 10 之伸烷基)
 之聚酯及其薄膜。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關共聚合 6,6'-（伸烷基二氧基）二-2-萘酸之聚酯，含有其之組成物及薄膜。

【先前技術】

以聚對苯二甲酸乙二醇酯及聚伸乙基-2,6-萘二羧酸酯為代表之芳香族聚酯因具有優良的機械特性、尺寸安定性及耐熱性而被廣泛使用於薄膜等。特別是聚伸乙基-2,6-萘二羧酸酯具有比聚對苯二甲酸乙二醇酯更優良的機械特性、尺寸安定性及耐熱性，而被使用於嚴格要求該特性，例如高密度磁性記錄媒體等之基礎薄膜等。但隨著近年來對高密度磁性記錄媒體等要求之尺寸安定性逐步提高，而需求更進一步提升該特性。

又，專利文獻1至4曾提案，由酸成份主要為 6,6'-（伸乙基二氧基）二-2-萘酸，及二元醇成份之酯單位形成的聚酯。該文獻中曾揭示結晶性的熔點為 294℃ 之聚酯。

但此等文獻所揭示之聚酯具有非常高之熔點及結晶性，故形成薄膜等時，熔融狀態下將缺乏流動性而有擠壓不均勻化，及擠壓後既使延伸以促進結晶化時也會因高倍率延伸而破裂等之問題。

又，專利文獻3曾揭示，由酸成份主要為 6,6'-（伸乙基二氧基）二-2-萘酸，及二元醇成份之酯單位形成的聚酯軟碟。該軟碟的最大溫度膨脹率（ α_t ）為 10 至 35（ $\times 10^{-6}/$

℃)，最大濕度膨脹率（ α_h ）為0至8.0（ $\times 10^{-6}/\%RH$ ），最大與最小之溫度膨脹率（ α_t ）的差為0至6.0（ $\times 10^{-6}/^\circ C$ ），最大與最小之濕度膨脹率（ α_h ）的差為0至4.0（ $\times 10^{-6}/\%RH$ ）。

其實施例中曾揭示，最大之溫度膨脹率（ α_t ）為19（ $\times 10^{-6}/^\circ C$ ），最小之溫度膨脹率（ α_t ）為16.5（ $\times 10^{-6}/^\circ C$ ），最大之濕度膨脹率（ α_h ）為6（ $\times 10^{-6}/\%RH$ ），最小之濕度膨脹率（ α_h ）為4.5（ $\times 10^{-6}/\%RH$ ）的薄膜。

但近年來隨著嚴格要求磁性記錄媒體等提升記錄密度，而要求基礎薄膜之尺寸安定性下，無論聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚伸乙基-2,6-萘二羧酸酯，乃至於專利文獻3所揭之薄膜也無法達成該項要求。

（專利文獻1） 特開昭60-135428號公報

（專利文獻2） 特開昭60-221420號公報

（專利文獻3） 特開昭61-145724號公報

（專利文獻4） 特開昭6-145323號公報

【發明內容】

發明之揭示

本發明之目的為，提供可形成尺寸安定性優良之薄膜的聚酯。

又本發明之目的為，提供具有優良尺寸安定性，特別是對溫度及濕度等環境變化之尺寸安定性的聚酯薄膜。

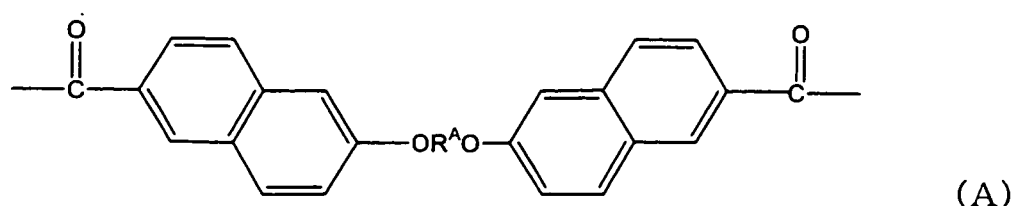
聚酯薄膜中，溫度膨脹係數（ α_t ）及濕度膨脹係數

(α_h) 對楊氏率均具有非常密切關係。一般楊氏率較高時 α_t 及 α_h 會較低。但楊氏率無法無限制提高，就確保製膜性及直交方向之楊氏率觀點會自然設限。

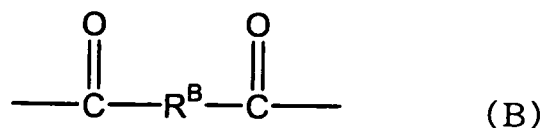
由具有主要酸成份為 6,6'- (伸烷基二氧基) 二-2-萘酸 (以下簡稱為 ANA) 之二羧酸成份的聚酯形成之薄膜雖具有無關楊氏率之低 α_h ，但會有 α_t 非常高之缺點。特別是專利文獻 3 之實施例 1 所揭示的薄膜中， α_t 最大為 $19 (\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$ 且最小為 $16.5 (\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$ ，故無關楊氏率下具有非常高之 α_t 。

因此本發明者為了提供 α_t 及 α_h 較低之薄膜而專心檢討後發現，使二羧酸成份為對苯二甲酸、萘二羧酸等之聚酯，共聚合一定量之 ANA 而得的聚酯可具有優良製膜性，且該共聚合聚酯可形成具有優良外觀及機械強度之薄膜，又，所得之薄膜可具有 ANA 特性之低 α_h 值，及具有低 α_t 值，而完成本發明。

即，本發明為，含有二羧酸成份及二元醇成份之聚酯中，(i) 二羧酸成份含有 5 莫耳%以上但未達 50 莫耳%之下述式 (A) 及超過 50 莫耳%但 95 莫耳%以下之下述式 (B) 所示重覆單位，

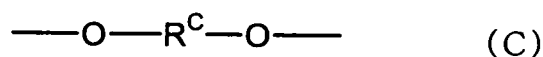


(式 (A) 中， R^A 為碳數 2 至 10 之伸烷基)



(式 (B) 中, R^{B} 為伸苯基或萘二基)

(ii) 二元醇成份含有 90 至 100 莫耳 % 之下述式 (C) 所示重覆單位



(式 (C) 中, R^{C} 為碳數 2 至 10 之伸烷基)
之聚酯。

又本發明係包含, 含有前述聚酯之薄膜。另外本發明係包含, 含有前述聚酯及平均粒徑 0.05 至 5 μm 之粒子的組成物。

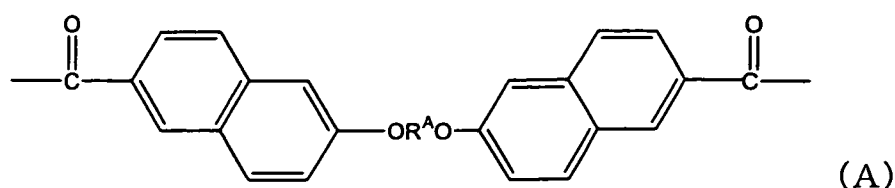
[聚酯]

本發明之聚酯為, 含有二羧酸成份及二元醇成份。

[二羧酸成份]

二羧酸成份為, 含有 5 莫耳 % 以上但未達 50 莫耳 % 之下述式 (A) 及超過 50 莫耳 % 但 95 莫耳 % 以下之下述式 (B) 所示重覆單位。

(式 (A))



式 (A) 中， R^A 為碳數 2 至 10 之伸烷基。該伸烷基如，伸乙基、伸丙基、異伸丙基、三伸甲基、四伸甲基、六伸甲基、八伸甲基等。

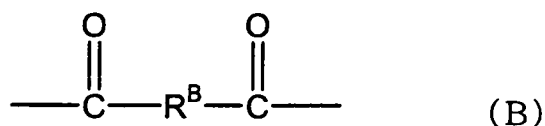
式 (A) 所示重覆單位之含量的上限較佳為 45 莫耳%，又以 40 莫耳% 為佳，更佳為 35 莫耳%，特佳為 30 莫耳%。下限較佳為 5 莫耳%，又以 7 莫耳% 為佳，更佳為 10 莫耳%，特佳為 15 莫耳%。因此式 (A) 所示重覆單位之含量較佳為 5 至 45 莫耳%，又以 7 至 40 莫耳% 為佳，更佳為 10 至 35 莫耳%，特佳為 15 至 30 莫耳%。

式 (A) 所示之重覆單位較佳為，來自 6,6'- (伸乙基二氧基) 二-2-萘酸、6,6'- (三伸甲基二氧基) 二-2-萘酸及 6,6'- (伸丁基二氧基) 二-2-萘酸之單位。其中又以式 (A) 中 R^A 之碳數為偶數之物為佳，特佳為來自 6,6'- (伸乙基二氧基) 二-2-萘酸之單位。

本發明之聚酯的特徵為，二羧酸成份含有 5 莫耳% 以上但未達 50 莫耳% 之式 (A) 所示單位。式 (A) 所示單位之比率未達該下限值時，將難發現因共聚合而降低濕度膨脹係數 (α_h) 之效果等。又少於上限值時易得到降低溫度膨脹係數 (α_t) 之優點。藉由式 (A) 所示單位降低濕度膨脹係數 (α_h) 之效果，既使少量也非常有效。使用含

有式 (A) 所示重覆單位之聚酯，可得溫度膨脹係數 (α_t) 及濕度膨脹係數 (α_h) 雙方均低值之成形品，例如薄膜等。

(式 (B))

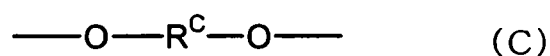


式 (B) 中， R^B 為伸苯基或萘二基。式 (B) 所示重覆單位如，來自對苯二甲酸、間苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、2,7-萘二羧酸之單位，或其組合物。

[二元醇成份]

二元醇成份為，含有90至100莫耳%之下述式 (C) 所示重覆單位。式 (C) 所示重覆單位之含量較佳為95至100莫耳%，更佳為98至100莫耳%。

(式 (C))



式 (C) 中， R^C 為碳數2至10之伸烷基。 R^C 之伸烷基如，伸乙基、伸丙基、異伸丙基、三伸甲基、四伸甲基、六伸甲基、八伸甲基等。其中式 (C) 所示二元醇成份較佳為來自乙二醇、三甲二醇、四甲二醇、環己烷二甲醇等之

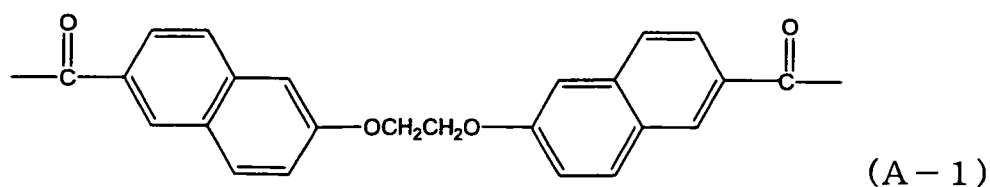
單位。二元醇成份來自乙二醇之單位的含量較佳為90莫耳%以上，更佳為90至100莫耳%，特佳為95至100莫耳%，最佳為98至100莫耳%。

二元醇成份可含有式(C)所示二元醇成份以外之其他二元醇成份。其他二元醇成份之含量較佳為0至10莫耳%，更佳為0至5莫耳%，特佳為0至2莫耳%。其他二元醇成份如，式(C)之二元醇成份例示。例如，式(C)之二元醇成份為來自乙二醇之單位時，其他二元醇成份可為來自乙二醇之單位以外的單位。

由式(A)所示重覆單位及式(C)所示重覆單位構成之酯單位(- (A) - (C) -)的含量較佳為，全部重覆單位之5莫耳%以上但未達50莫耳%，更佳為5至45莫耳%，特佳為10至40莫耳%。

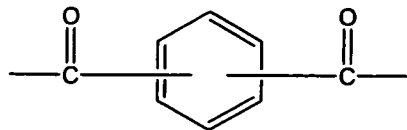
其他酯單位較佳如，聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丙二醇酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯等聚對苯二甲酸烷二醇酯單位、聚伸乙基-2,6-萘二羧酸酯、聚三伸甲基-2,6-萘二羧酸酯、聚伸丁基-2,6-萘二羧酸酯等聚伸烷基-2,6-萘二羧酸酯單位。其中就機械特性等觀點較佳為對苯二甲酸乙二醇酯單位及伸乙基-2,6-萘二羧酸酯單位，特佳為伸乙基-2,6-萘二羧酸酯單位。

因此較佳為，式(A)所示重覆單位為下述式(A-1)



之聚酯。

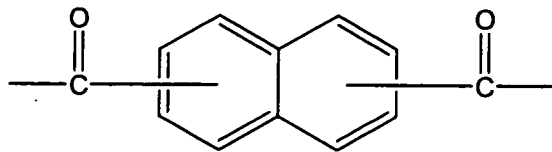
又以二羧酸成份含有 10 至 40 莫耳 % 之式 (A) 及 90 至 60 莫耳 % 之下述式 (B-1)



(B-1)

所示重覆單位之聚酯為佳。

又較佳為，二羧酸成份為 5 至 45 莫耳 % 之式 (A) 及 95 至 55 莫耳 % 之下述式 (B-2)



(B-2)

所示重覆單位之聚酯。

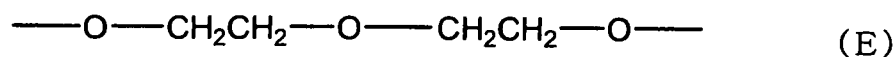
本發明之聚酯使用 P-氯苯酚 / 1,1,2,2-四氯乙烷 (重量比 40/60) 的混合溶劑，於 35℃ 下測得之固有黏度為 0.4 至 3，較佳為 0.4 至 1.5 dl/g，更佳為 0.5 至 1.2 dl/g。

本發明之聚酯的熔點為 200 至 260℃，較佳為 205 至 255℃，更佳為 210 至 250℃。熔點係以 DSC 測定。熔點超過該上限時，熔融擠壓成形時流動性較差，且吐出等易不均勻化。又，未達該下限時雖具有優良製膜性，但易損害聚酯所持有之機械特性等。

一般共聚物之熔點比單獨聚合物低，會傾向降低機械強度。但本發明之聚酯為，含有式（A）之單位及式（B）之單位的共聚物，因此比較具有式（A）之單位的單獨聚合物，可具有熔點低但機械強度為相同程度之優良特性。

本發明之聚酯以DSC測得的玻璃化溫度（以下稱為 T_g ）較佳為80至120℃，更佳為82至118℃，特佳為85至118℃。 T_g 為該範圍時可得具有優良耐熱性及尺寸安定性之薄膜。熔點及玻璃化溫度可由共聚合成份之種類及共聚合量，以及控制副產物二烷二醇等而調整。

本發明之聚酯中，以全部二元醇成份之莫耳數為基準下，下述式（E）所示重覆單位之含量較佳為5莫耳%以下，更佳為3莫耳%以下，特佳為2莫耳%以下。



聚合物骨架含有式（E）所示之重覆單位時，會成為主鏈喪失剛直性、降低機械特性及耐熱性之原因。又式（E）所示之重覆單位係由二元醇成份間之反應，或聚合物末端之羥基末端間的反應生成。式（E）所示重覆單位之含量可由核磁共振裝置測定。

本發明之聚酯的末端羧基濃度較佳為200 eq/ton以下，更佳為0.1至150 eq/ton，特佳為0.1至100 eq/ton。

本發明之聚酯又以鹼金屬含量為300 ppm以下為佳。

本發明之聚酯於不妨礙本發明效果的範圍內，可與其

本身已知之其他共聚成份共聚合，又可摻混聚醚鹽亞胺及液晶性樹脂等。

[聚 酯 之 製 造 方 法]

本發明之聚酯可由下述方法製造。例如使含有 6,6'-（伸烷基二氧基）二-2-萘酸（以下簡稱爲 ANA）及萘二羧酸、對苯二甲酸或其酯形成性衍生物之二羧酸成份，與乙二醇等二元醇成份反應以製造聚酯先驅物。其次於存在聚合觸媒下聚合所得之聚酯先驅物而得。其後必要時可實施固相聚合等。

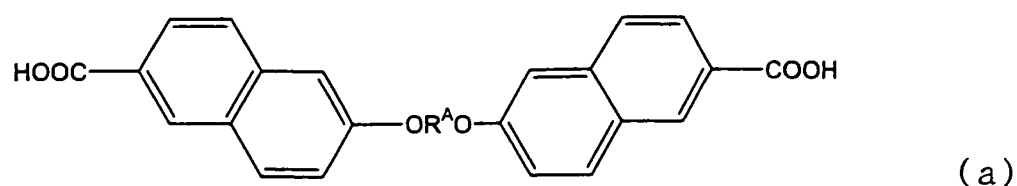
本發明之芳香族聚酯可由，（i）使二羧酸成份與二元醇成份反應，得聚酯先驅物之第1步驟，及（ii）存在聚合觸媒下聚合聚酯先驅物之第2步驟製造。

[第 1 步 驟]

第1步驟爲，使二羧酸成份與二元醇成份反應，得聚酯先驅物之步驟。

（二 羧 酸 成 份）

二羧酸成份可爲，含有下述式（a）



所示化合物。

式中， R^A 為碳數2至10之伸烷基。該伸烷基如，伸乙基、異伸丙基、三伸甲基、四伸甲基、六伸甲基、八伸甲基等。

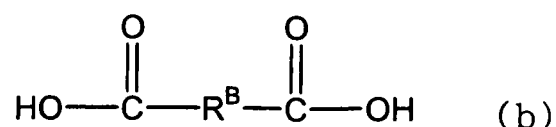
二羧酸成份中式(a)所示化合物之含量為5莫耳%以上但未達50莫耳%，較佳為5至45莫耳%，更佳為10至40莫耳%。

式(a)所示之化合物會因製造時使用鹼金屬，而含有鹼金屬之不純物。芳香族聚酯含有鹼金屬時會使其色相變差，因此又以減少原料式(a)所示化合物之鹼金屬量為佳。

減少鹼金屬量可以下述方法進行。例如，使式(a)所示化合物成為胺鹽或銨鹽後，藉由酸析或加熱以分解該鹽下可減少鹼金屬量。又，可於存在乙醇等水溶性有機溶劑下對式(a)所示化合物進行酸析，以減少鹼金屬量。又，將式(a)所示化合物懸浮於水中，以80至300℃反應後重覆操作酸析下可減少鹼金屬量。

原料式(a)所示化合物之鹼金屬含量較佳為5至200 ppm，更佳為5至100 ppm，特佳為5至50 ppm。

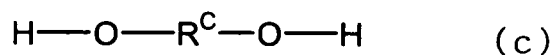
二羧酸成份可為，含有下述式(b)所示之化合物。式(b)所示化合物之含量為超過50莫耳%但95莫耳%以下。



式 (b) 中， R^B 為伸苯基或萘二基。式 (b) 所示化合物如，對苯二甲酸、間苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、2,7-萘二羧酸或其混合物等。

(二元醇成份)

二元醇成份可為，含有下述式 (c) 所示之化合物。



式 (c) 所示化合物之含量為 90 至 100 莫耳%，較佳為 95 至 100 莫耳%，更佳為 98 至 100 莫耳%。

式 (c) 中， R^C 為碳數 2 至 10 之伸烷基。 R^C 之伸烷基如，伸乙基、伸丙基、異伸丙基、三伸甲基、四伸甲基、六伸甲基、八伸甲基等。式 (c) 所示重覆單位如，來自乙二醇、三甲二醇、四甲二醇、環己烷二甲醇等之單位。

二元醇成份中來自乙二醇之單位的含量較佳為 90 莫耳%以上，更佳為 90 至 100 莫耳%，特佳為 95 至 100 莫耳%。

二元醇成份可含有式 (c) 所示化合物以外之其他二元醇成份。該其他二元醇成份之含量較佳為 0 至 10 莫耳%，更佳為 0 至 5 莫耳%，特佳為 0 至 2 莫耳%。其他二元醇成份如，式 (c) 之二元醇成份例示。例如，式 (c) 之二元醇成份為乙二醇時，其他二元醇成份可為乙二醇以外之二元醇成份。

製造芳香族聚酯時於無損本發明目的、效果之範圍內，除了二羧酸成份及二元醇成份外可另使用其他共聚合成份。其他共聚合成如，乙醇酸、p-羥基安息香酸、p-β-羥基乙氧基安息香酸等羥基羧酸、及烷氧基羧酸、硬脂醇、苧醇、硬脂酸、山萣酸、安息香酸、t-丁基安息香酸、苯醯安息香酸等單官能成份，及丙三羧酸、偏苯三酸、均苯三酸、均苯四酸、萘四羧酸、沒食子酸、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、甘油、季戊四醇、糖酯等三官能以上之多官能成份等。

第1步驟為，將芳香族二羧酸酯化而得聚酯先驅物之步驟。反應又於二元醇成份之沸點以上進行為佳。因此反應溫度較佳為150至250℃，更佳為190至250℃，特佳為180至230℃。低於150℃時將無法充分進行酯化反應，高於250℃時會生成副產物二乙二醇等二元醇成份而不宜。

又可於常壓下進行反應，但於加壓下進行反應時易進行酯化反應，因此較佳於高溫高壓下進行酯化反應。反應壓力較佳為，絕對壓力下10至200 kPa，更佳為20至150 kPa。

反應時間較佳為10分鐘至10小時，更佳為30分鐘至7小時。該酯化反應可得聚酯先驅物用之反應物。

結束酯化反應時酯化率較佳為85%以上，更佳為90%以上。酯化率低於85%時會階段性停止酯化反應，而使其後進行聚縮合反應時無法得到具有所希望之聚合度、末端羥基濃度的聚酯。

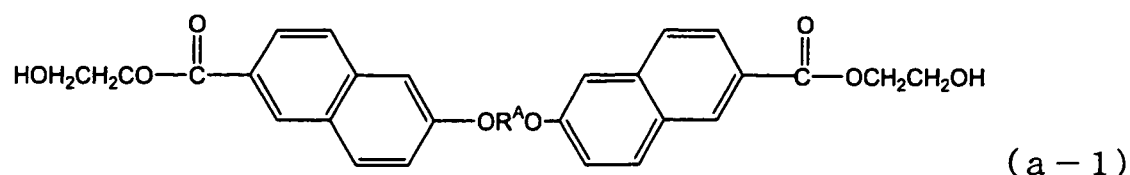
酯化率（%）係指由下述式算出之值。又，酯化率係使用核磁共振分光法定量。

$$\text{酯化率（\%）} = \frac{\text{酯化之羧基數}}{\text{酯化前之全部羧基數}} \times 100$$

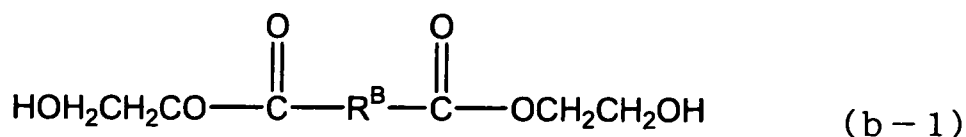
二元醇成份之含量對二羧酸成份1莫耳較佳為1.1至6莫耳，更佳為2至5莫耳，特佳為3至5莫耳。又式（a）所示化合物對乙二醇之溶解性較低，故考量溶解性時又以調節乙二醇成份之含量為佳。

所使用之觸媒可為已知的酯化或酯交換反應觸媒。例如鹼金屬化合物、鹼土類金屬化合物、鈦化合物等。觸媒較佳如，四-n-丁基鈦酸酯、四異丙基鈦酸酯，其加水分解等之有機鈦化合物。

第1步驟可得聚酯先驅物。該聚酯先驅物如，下述式（a-1）所示化合物。式中， R^A 同式（a）。



又所使用之二羧酸為式（b）所示化合物，所使用之二元醇為乙二醇時，聚酯先驅物中可含有下述式（b-1）所示化合物。式中， R^B 同式（b）。



第1步驟中，係藉由含式（a）所示之6,6'-（伸烷基二氧基）二-2-萘酸的二羧酸成份與二元醇成份之反應，生成聚酯先驅物，因此可得反應副產物例如式（E）所示之二乙二醇成份的含量較少，且末端羧基之含量較少的芳香族聚酯。又可得鹼金屬含量較少之芳香族聚酯。結果可得具有優良耐熱性、色相之芳香族聚酯。

如專利文獻1至4所示使用6,6'-（伸烷基二氧基）二-2-萘酸之酯（ANA-酯）與烷二醇的酯交換反應之方法時，易大量產生副產物二烷二醇成份等。因此爲了抑制因副產物而降低物性，又以採用前述般使乙二醇量爲上述範圍下，進行ANA與二元醇之酯化反應的方法爲佳。該ANA係不經由其酯化合物而直接與二元醇反應，故可減少反應副產物二乙二醇等副產物之含量。

本發明之態樣中，第1步驟主要係使式（a）所示化合物酯化，故所得聚酯先驅物中可添加式（b-1）所示化合物。

[第2步驟]

第2步驟爲，存在聚合觸媒下將第1步驟所得之聚酯先驅物聚縮合的步驟。

聚縮合觸媒可爲，含有至少1種金屬元素之金屬化合

物。又酯化反應可使用聚縮合觸媒。金屬元素如，鈦、銻、銻、鋁、鎳、鋅、錫、鈷、鉬、鉍、鎳、鉛、鋰、鈣、鎂等。較佳之金屬可為鈦、銻、銻、鋁、錫等，其中又以鈦化合物可於酯化反應及聚縮合反應雙方之反應中發揮高活性而特佳。

適用為聚縮合觸媒之鈦化合物的具體例如，四-*n*-丙基鈦酸酯、四異丙基鈦酸酯、四-*n*-丁基鈦酸酯、四異丁基鈦酸酯、四-*tert*-丁基鈦酸酯、四環己基鈦酸酯、四苯基鈦酸酯、四苄基鈦酸酯、草酸鈦酸鋰、草酸鈦酸鉀、草酸鈦酸銨、氧化鈦、鈦之原酸酯或縮合原酸酯、由鈦之原酸酯或縮合原酸酯與羥基羧酸形成的反應生成物、由鈦之原酸酯或縮合原酸酯與羥基羧酸及磷化合物形成的反應生成物，由鈦之原酸酯或縮合原酸酯與具有至少2個羥基之多價醇、2-羥基羧酸或鹼形成的反應生成物等。

銻化合物如，三氧化銻、五氧化銻、乙酸銻、銻糖苷等。銻化合物如，二氧化銻、四氧化銻、氫氧化銻、草酸銻、銻四乙氧化物、銻四-*n*-丁氧化物等。

鋁化合物如，甲酸鋁、乙酸鋁、鹼性乙酸鋁、丙酸鋁、草酸鋁、丙烯酸鋁、月桂酸鋁、硬脂酸鋁、安息香酸鋁、三氯乙酸鋁、乳酸鋁、酒石酸鋁、檸檬酸鋁、水楊酸鋁等羧酸鹽、氯化鋁、氫氧化鋁、氫氧化氯化鋁、碳酸鋁、磷酸鋁、麟酸鋁等無機酸鹽、鋁甲氧化物、鋁乙氧化物、鋁-*n*-丙氧化物、鋁異丙氧化物、鋁-*n*-丁氧化物、鋁-*tert*-丁氧化物等鋁烷氧化物、鋁乙醯丙銅酸酯、鋁乙醯乙酸酯

、鋁乙基乙醯乙酸酯、鋁乙基乙醯乙酸酯二異丙氧化物等鋁螯合化合物、三甲基鋁、三乙基鋁等有機鋁化合物或其部分加水分解物、氧化鋁等。

此等鋁化合物中又以羧酸鹽、無機酸鹽或螯合化合物為佳，其中特佳為鹼性乙酸鋁、乳酸鋁、氯化鋁、氫氧化鋁、氫氧化氯化鋁或鋁乙醯丙酮酸酯。所使用之鹼性乙酸鋁可為，以硼酸等添加劑安定化之物。

此等觸媒可單獨或併用。該觸媒量對聚酯之重覆單位的莫耳數較佳為0.01至0.5莫耳%，更佳為0.05至0.2莫耳%。

聚縮合溫度較佳為，所得聚合物之熔點以上但280℃以下，更佳為比熔點高5℃以上至比熔點高30℃之溫度範圍。聚縮合反應一般又於30 Pa以下之減壓下進行為佳。高於30 Pa時會拉長聚縮合反應所需時間且難得到聚合度較高之聚酯。

[固相聚合]

再將所得聚酯固相聚合時，可得高聚合度之芳香族聚酯。本發明含有式(A)所示重覆單位之聚酯，可具有比聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚對苯二甲酸三乙二醇酯等更高之熔融黏度。為了降低熔融黏度而提高聚合溫度時易使聚合物鏈熱惡化。又，提高熔融黏度會減緩反應所生成之副產物的擴散速度，而需長時間提升聚合度。因此僅藉由熔融聚合係

難再進一步提升聚合度。故較佳為藉由固相聚合提升至所希望之聚合度。

將熔融聚合法所得之預聚物粉粒化或片化時，可以低於熔點之溫度加熱進行固相聚合，因此可有效率提升至所希望之聚合度。但就極力抑制產生粉觀點，又以片化為佳。固相聚合較佳於減壓下，或氮、二氧化碳、氬等不活性氣流下進行。

預聚物之固有黏度較佳為 0.4 至 1.5 dl/g，更佳為 0.5 至 1.3 dl/g，特佳為 0.6 至 1.0 dl/g。未達 0.4 dl/g 之預聚物會因片物間的接觸或衝擊而產生粉，且需長時間的固相聚合而不宜。又，固有黏度超過 1.5 dl/g 時，熔融聚合時需備有特殊之反應裝置，且需較大攪拌能量而不宜。

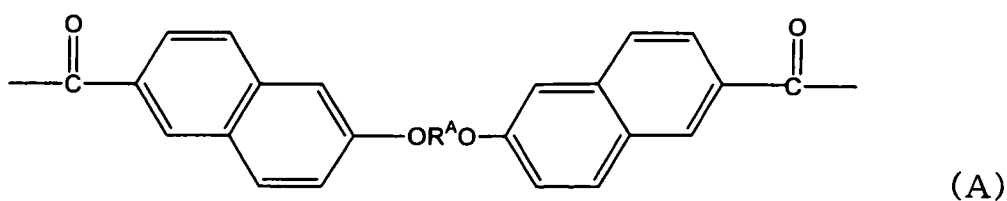
必要時又以，進行固相聚合前於不活性氣體下，水蒸氣氣體下或含水蒸氣之不活性氣體下將預聚物粒子加熱，而對預聚物粒子實施結晶化處理為佳。該結晶化處理後，再以高溫實施熱處理時，可以更高之溫度進行固相聚合。固相聚合可於所得之聚酯的固有黏度成為 0.7 至 3 dl/g 之條件下進行。固有黏度小於 0.7 時進行固相聚合之意義將減輕。相反地固有黏度過大時，會因熔融黏度過高而降低成形性。因此固相聚縮合較佳為，以所得聚酯之固有黏度可成為 1.0 至 2.5 dl/g，特佳為 1.3 至 1.8 dl/g 之條件進行。

[聚 酯 (N)]

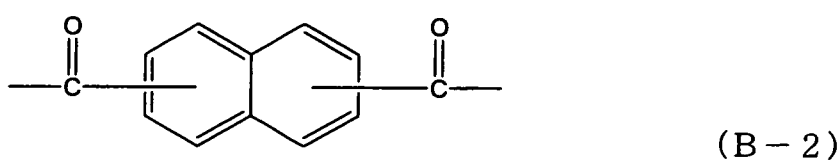
本發明之聚酯中，又以下述聚酯 (N) 為佳。聚酯 (

N) 可具有優良延伸性尺寸安定安定性。本發明之特徵為，組合具有優良尺寸安定性但熔點及結晶性較高而缺乏流動性之式 (A) 所示單位，以及非液晶性之式 (B-2) 所示單位，而得具有優良尺寸安定性及成形性之聚酯。

聚酯 (N) 為，含有二羧酸成份及二元醇成份之聚酯中，(i) 二羧酸成份含有 5 莫耳 % 以上但未達 50 莫耳 % 之下述式 (A)，及超過 50 莫耳 % 但 95 莫耳 % 以下之下述式 (B-2) 所示重覆單位，



(式 (A) 中， R^A 同前述)



(ii) 二元醇成份之 90 莫耳 % 以上為乙二醇殘基，

(iii) 使用 P-氯苯酚 / 1,1,2,2-四氯乙烷 (重量比 40/60) 之混合溶劑於 35°C 下測得的固有黏度為 0.4 至 3。

二羧酸成份中式 (A) 所示之重覆單位的比率較佳為 45 莫耳 % 以下，更佳為 40 莫耳 % 以下，特佳為 35 莫耳 % 以下。二羧酸成份中式 (B-2) 所示之重覆單位的比率較佳為

55莫耳%以上，更佳為60莫耳%以上，特佳為65莫耳%以上。

聚酯（N）於不妨礙本發明之效果下，二羧酸成份可含有其他之芳香族二羧酸殘基，例如對苯二甲酸殘基、酞酸殘基、間苯二甲酸殘基、1,4-伸苯基二氧基二羧酸殘基、1,3-伸苯基二氧基二乙酸殘基、4,4'-二苯基二羧酸殘基、4,4'-二苯基醚二羧酸殘基、4,4'-二苯基酮二羧酸殘基、4,4'-二苯氧基乙烷二羧酸殘基、4,4'-二苯基砜二羧酸殘基或2,7-萘二羧酸殘基等。

乙二醇殘基之比率較佳為90至100莫耳%，更佳為95至100莫耳%之範圍。乙二醇以外之二元醇成份可含有異丙二醇殘基、三甲二醇殘基、四甲二醇殘基、六甲二醇殘基、八甲二醇殘基、二乙二醇殘基等。

聚酯（N）就製膜性觀點，由DSC測得之熔點較佳為195至260℃，更佳為200至260℃。熔點超過該上限時，熔融擠壓成形時之流動性較差，且吐出等將無均勻化。又未達該下限時雖具有優良製膜性，但易損害聚伸乙基-2,6-萘二羧酸酯所持有之機械特性等。

聚酯（N）又以一旦以340℃熔融後，冰浴急冷下所得非晶體之XRD測定中， 2θ 之5至10°範圍內無法觀察到波峰而為佳。

聚酯（N）較佳為，DSC測定下以升溫速度20℃/min升溫至320℃後，以10℃/min冷卻時120℃至220℃之範圍內可觀測到0至1點吸熱峰。即較佳為，無法觀察到吸熱峰

，或僅觀察到1點吸熱峰。

聚酯（N）由DSC測得之玻璃化溫度（ T_g ）較佳為105至120℃，更佳為110至120℃。 T_g 為該範圍時可得良好之耐熱性及尺寸安定性。聚伸乙基-2,6-萘二羧酸酯之單獨聚合物的 T_g 為118℃，但導入共聚成份之式（A）所示單位時，即使共聚合率未達50莫耳%也可具有105℃以上之 T_g 。

聚酯（N）較佳為，反應副產物二烷二醇成份未達10 mol%。聚合物中殘存二烷二醇，或聚合物骨架中含有二烷二醇般醚成份時，會喪失主鏈之剛直性而成為降低機械特性及耐熱性之原因。已知該類二烷二醇成份係由二元醇成份間之反應，或聚合物末端之羥基末端間的反應而生成，又二元醇成份為乙二醇時會生成二乙二醇。因此希望將該類二烷二醇抑制於未達10 mol%，較佳為7 mol%以下。二烷二醇之含量可由核磁共振裝置測得。

聚酯（N）由NMR測得之末端羧基濃度較佳為200當量/噸以下，更佳為100當量/噸以下。增加末端羧基濃度時會增加吸水率，及因羧基之酸觸媒作用而增加加水分解性。末端羧基濃度較低之聚酯（N）可由，例如，6,6'-（伸乙基二氧基）二-2-萘酸不經由其酯化合物而直接與二元醇反應而得。

[薄膜]

本發明之薄膜為，含有前述之聚酯。本發明之薄膜可

由，將前述之聚酯熔融製膜後擠壓成片狀而得。又前述之聚酯具有熔融時優良之流動性，其後優良之結晶性及製膜性，因此可得厚度均勻之薄膜。又本發明之薄膜可具有，含有 6,6'-（伸烷基二氧基）二-2-萘酸以外之芳香族二羧酸的芳香族聚酯所持有之優良機械特性。

本發明中，薄膜之面方向係指直交於薄膜厚度之面的方向。薄膜之製膜方向（縱方向）稱為 Machine Direction (MD)。薄膜之寬方向（橫方向）係指直交於薄膜之製膜方向（MD）的方向，稱為 Transverse Direction (TD)。

（溫度膨脹係數： α_t ）

本發明之薄膜較佳為，薄膜面方向中至少一方向之溫度膨脹係數（ α_t ）為 $14 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，又以 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下為佳，更佳為 $7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，特佳為 $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下之範圍。溫度膨脹係數（ α_t ）為該範圍時，將本發明之薄膜使用於例如磁性記錄帶時，就來自環境之溫濕度變化的尺寸變化性，可發現優良的尺寸安定性。

本發明之薄膜面方向中至少一方之溫度膨脹係數（ α_t ）的下限較佳為 $-15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，又以 $-10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 為佳，更佳為 $-7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，特佳為 $-5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

本發明之薄膜較佳為，薄膜面方向中寬方向之溫度膨脹係數（ α_t ）為 $14 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，又以 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下為佳，更佳為 $7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，特佳為 $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下。本發明之薄膜面方向中寬方向之溫度膨脹係數（ α_t ）的下限較

佳為 $-15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，又以 $-10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 為佳，更佳為 $-7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，特佳為 $-5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

合併本發明之薄膜中具有一定溫度膨脹係數 (α_t) 的方向與要求尺寸安定性之方向，可形成對環境變化具有優良尺寸安定性之薄膜。

推測專利文獻3中共聚合聚伸烷基-6,6'- (伸烷基二氧基) 二-2-萘酸酯時，會增加所得聚酯薄膜之溫度膨脹係數 (α_t)。但本發明係使用具有特定共聚合比之聚酯再延伸，因此可減小溫度膨脹係數 (α_t)。

(濕度膨脹係數： α_h)

本發明之薄膜較佳為，薄膜面方向中至少一方向之濕度膨脹係數 (α_h) 為1至 $7 \times 10^{-6}/\% \text{RH}$ 。

面方向中至少一方向之濕度膨脹係數 (α_h) 的上限較佳為 $7 \times 10^{-6}/\% \text{RH}$ ，更佳為 $6 \times 10^{-6}/\% \text{RH}$ 。 α_h 為該範圍時，作為磁性記錄帶用時可得良好之尺寸安定性。

該一方向較佳為，溫度膨脹係數 (α_t) 為 $14 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下之方向。

其下限並無特別限制，就製膜性等觀點可為 $1 \times 10^{-6}/\% \text{RH}$ 。特別是使用於磁性記錄帶之基礎薄膜時，符合 α_h 之方向係為雙軸定向聚酯薄膜之寬方向，因此使用於磁性記錄帶時又以極力抑制軌道產生等為佳。

(楊氏率： Y)

本發明之薄膜較佳爲，薄膜面方向中至少一方向之楊氏率（ Y ）爲4.5 GPa以上，更佳爲6 GPa以上。本發明之薄膜面方向中至少一方向之楊氏率（ Y ）的上限較佳爲12 GPa。

本發明之薄膜面方向中至少一方向之楊氏率較佳爲5至11 GPa，更佳爲6至10 GPa，特佳爲7至10 GPa之範圍。超出該範圍時，將難達成前述之 α_t 及 α_h ，且機械特性將不足。楊氏率可由前述共聚合之組成及延伸而調整。該一方向較佳爲，溫度膨脹係數（ α_t ）爲 $14 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下之方向。

溫度膨脹係數（ α_t ）爲 14×10^{-6} 以下之方向可爲至少一方向，較佳如前述係寬方向符合，但同時就直交於其之方向的尺寸安定性觀點，又以具有同樣的溫度膨脹係數（ α_t ）及濕度膨脹係數（ α_h ），且符合楊氏率爲佳。

即，本發明之薄膜較佳爲，薄膜面方向中直行之雙方向的楊氏率（ Y ）同爲5 GPa以上。

（ Y 與 α_h 之關係）

本發明之薄膜較佳爲，薄膜面方向中至少一方向之楊氏率（ Y ）與溫度膨脹係數（ α_t ）符合下述式（1）。

$$\alpha_h < -1.2Y + 17 \quad (1)$$

（式（1）中， α_h 之單位爲 $\times 10^{-6}/\%RH$ ， Y 之單位爲GPa）

該一方向較佳爲，溫度膨脹係數（ α_t ）爲 $14 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下之方向。聚酯薄膜不符合上述式（1）之關係時，對楊氏率同等於先前由聚對苯二甲酸乙二醇酯及聚伸乙基-2,6-萘二羧酸酯形成之薄膜而言，其 α_h 尚不足，因此無法充分發現藉由共聚合聚伸烷基-6,6'-(伸烷基二氧基)-2,2-萘酸酯而降低濕度膨脹之效果。

上述式（1）之係數「-1.2」係由，本申請說明書之比較例1至3所記載的聚伸乙基-2,6-萘二羧酸酯薄膜之楊氏率與 α_h 的關係導出之值。因共聚合6,6'-(伸烷基二氧基)-2,2-萘酸之芳香族聚酯易得更大的楊氏率，故較佳爲聚伸乙基-2,6-萘二羧酸酯。

爲了減小對楊氏率之濕度膨脹係數（ α_h ），又以共聚合聚對苯二甲酸乙二醇酯爲佳。濕度膨脹係數（ α_h ）與楊氏率（Y）之關係更佳爲下述式（1'），特佳爲下述式（1''）。

$$\alpha_h < -1.2Y + 16.5 \quad (1')$$

$$\alpha_h < -1.2Y + 16.0 \quad (1'')$$

又， α_h 之下限並無特別限制，但一般如下述式（1'''）所示。

$$\alpha_h < -1.2Y + 12.0 \quad (1''')$$

上述般之楊氏率， α_t 、 α_h 可由共聚合之組成及後述之延伸而調整。

本發明之薄膜可使用於磁性記錄媒體之基礎薄膜上。又本發明之薄膜可使用於磁性記錄媒體為線性記錄方式之高密度磁性記錄帶上。即，具有基礎薄膜，其單面上形成非磁性層及磁性層且另一面上形成硬罩層的磁性記錄帶中，可以本發明之聚酯薄膜作為基礎薄膜用。

[製造薄膜之方法]

本發明之薄膜為，延伸製膜方向（MD）及寬方向（TD）以提高各方向之分子定向。例如以下述方法製造本發明之薄膜時，可維持製膜性且易降低 α_t 、 α_h 而為佳。即，本發明之薄膜可由，熔融擠壓本發明之聚酯後冷卻再延伸而得。

（擠壓步驟）

首先，將本發明之聚酯乾燥後，再供給加熱為該聚酯之熔點（ T_m ：℃）至（ T_m+50 ）℃之溫度的擠壓機，熔融後例如利用T模等模頭擠壓為片狀之步驟。

（冷卻步驟）

以冷卻轉筒等回轉該擠出之片狀物而急冷固化，得未延伸薄膜之步驟。

為了達成本發明所規定之 α_t 、 α_h 及楊氏率等，需使

其後易進行延伸，而就該觀點又以利用冷卻轉筒非常快速冷卻為佳。又就該觀點較佳為，不以專利文獻3所記載之 80°C 高溫，而以 20 至 60°C 之低溫進行。以該低溫進行時可抑制未延伸薄膜之狀態下的結晶化，而能更平順進行其後之延伸步驟。

（延伸步驟）

將所得之未延伸薄膜雙軸延伸的步驟。雙軸延伸可為逐次之雙軸延伸或同時雙軸延伸。下面將舉依序進行縱延伸、橫延伸及熱處理之製造方法例說明逐次之雙軸延伸。首先最初之縱延伸為，以芳香族聚酯之玻璃化溫度（ T_g ： $^{\circ}\text{C}$ ）至（ T_g+40 ） $^{\circ}\text{C}$ 之溫度延伸3至10倍，較佳為3至8倍，其次以比先前之縱延伸更高之溫度（ T_g+10 ）至（ T_g+50 ） $^{\circ}\text{C}$ ，將橫方向延伸3至8倍，其後較佳以聚合物之熔點以下的溫度且（ T_g+50 ）至（ T_g+150 ） $^{\circ}\text{C}$ 之溫度進行1至20秒，又以1至15秒為佳之熱固定處理的熱處理。

本發明之聚酯薄膜因共聚合6,6'-（伸烷基二氧基）二-2-萘酸成份，故相同延伸倍率下會傾向降低極富延伸性之反面的楊氏率，因此為了得到目的之楊氏率而需以較高延伸倍率延伸。一般提高延伸倍率會損害製膜安定性，但因本發明共聚合6,6'-（伸烷基二氧基）二-2-萘酸成份，故延伸性非常高而無該問題產生。

本發明之聚酯可由，同時進行縱延伸及橫延伸之同時雙軸延伸步驟而得。其條件可參考前述之延伸倍率及延伸

溫度等。

又，本發明之聚酯薄膜為層合薄膜時，可於模頭內層合2種以上之熔融聚酯後，再擠壓為薄膜狀。又可由模頭擠出2種以上之熔融聚酯後層合，再急冷固化以形成層合未延伸薄膜。擠壓溫度較佳為各聚酯之熔點（ T_m ：℃）至（ T_m+70 ）℃之溫度。

其次以同前述單層薄膜時之方法進行雙軸延伸及熱處理。又，設置塗佈層時較佳為，將所需之塗佈液塗佈於未延伸薄膜或單軸延伸薄膜之單面或雙面後，以同前述單層薄膜時之方法進行雙軸延伸及熱處理。

以本發明之聚酯薄膜為基礎薄膜，依序於其單面上形成非磁性層及磁性層後，於另一面形成硬罩層可得磁性記錄帶。

[組成物]

本發明係包含，含有前述含有一定量之式（A）所示酸成份的聚酯，及平均粒徑 0.05 至 $5\mu m$ 之粒子的組成物。

本發明之組成物因延伸時應力非常小，故即使以高倍率延伸也可得空隙小之薄膜，又所得薄膜之溫度膨脹係數（ α_t ）不會增加且可減小濕度膨脹係數（ α_h ）。本發明之組成物中聚酯同前述。

粒子之平均粒徑為 $0.05\mu m$ 以上，較佳為 $0.07\mu m$ 以上，更佳為 $0.1\mu m$ 以上，特佳為 $0.15\mu m$ 以上。平均粒徑未達該下限時，會因粒子非常小而難對空隙產生影響性，且

難充分發現作為薄膜用等時提升行走性及卷取性之效果。又，平均粒徑為 $5\mu\text{m}$ 以下，較佳為 $3\mu\text{m}$ 以下。特別是作為磁性記錄媒體用時，平均粒徑之上限較佳為 $1\mu\text{m}$ 。粒子之平均粒徑為該範圍時可提升所得成形品之處理性。

因此粒子之平均粒徑較佳為 0.05 至 $5\mu\text{m}$ ，更佳為 0.07 至 $5\mu\text{m}$ ，特佳為 0.1 至 $3\mu\text{m}$ 。平均粒徑係指，使用掃描型電子顯微鏡觀察時 1000 個粒子之面積當量直徑（ d ）的平均值。

本發明之組成物中以樹脂組成物之重量為基準下，前述粒子之含量較佳為 0.01 重量%以上，更佳為 0.05 重量%以上，特佳為 0.1 重量%以上。含量未達該下限時，會因粒子數太少而難對空隙產生影響性，且難充分發現作為薄膜用時提升行走性及卷取性之效果。含量之上限為 50 重量%以下，較佳為 10 重量%以下。特別是作為磁性記錄媒體用之薄膜用時，較佳為 1 重量%以下。粒子含量為該範圍時可提升所得成形品之處理性。因此以組成物之重量為基準的粒子含量較佳為 0.01 至 50 重量%，更佳為 0.05 至 10 重量%。

粒子之體積形狀係數（ f ）較佳為 0.4 至 $\pi/6$ ，更佳為 0.5 至 $\pi/6$ 。體積形狀係數（ f ）為該下限以上時，即使粒子之配置狀況不同也易整合突起物之形狀。因可使所得突起物均勻化，故例如作為摩擦係數相同之薄膜用時，可形成表面粗糙度較小之薄膜，而易使平坦性及層構造高度併立。又，一般體積形狀係數（ f ）愈大時粒子形狀愈靠近球狀，因此會減少聚合物與粒子之界面而易產生空隙，但

如前述般本發明係採用延伸應力較小之聚合物，故即使使用該近似球之粒子也可抑制空隙而使突起物均勻化。

本發明之組成物含有前述具有一定體積形狀係數（ f ）之粒子時，作為薄膜用可具有優良搬運性及表面平坦性。

體積形狀係數（ f ）係以下述方法求取。即，使用掃描型電子顯微鏡觀察1000個粒子，求取投影面最大徑（ D ）及面積當量直徑（ d ）。使用各個粒子之面積當量直徑（ d ）算出粒子形狀換算為球狀時之體積（ V ）後，以下述式計算各自粒子之體積形狀係數，再以其平均值為體積形狀係數（ f ）。

$$f = V / D^3$$

體積形狀係數（ f ）係表示粒子形狀之物，又 $\pi/6$ 之粒子形狀為球（真球）狀。即，實質上體積形狀係數（ f ）為0.4至 $\pi/6$ 之物為球狀至真球狀，且包含橄欖球般之橢圓球。

粒子如，有機高分子粒子、金屬氧化物、金屬碳酸鹽、金屬硫酸鹽、碳、黏土礦物等。

有機高分子粒子如，聚矽氧烷樹脂、交聯聚苯乙烯、交聯丙烯酸樹脂、三聚氰胺一甲醛樹脂、芳香族聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、交聯聚酯等。金屬氧化物如，氧化鋁、二氧化鈦、二氧化矽、氧化鎂、氧

化鋅、氧化鋯等。金屬碳酸鹽如，碳酸鎂、碳酸鈣等。金屬硫酸鹽如，硫酸鈣、硫酸鋇等。碳如，碳黑、石墨、金剛石等。黏土礦物如，高嶺土、滑石、皂土等。

又可為，以粒子狀態添加的芯及殼使用不同材料之芯殼型等複合粒子的外部添加粒子，及利用觸媒等析出形成之內部析出粒子等。

其中就前述之體積形狀係數（ f ）等觀點，較佳為聚矽氧烷樹脂、交聯丙烯酸樹脂、交聯聚酯、交聯聚苯乙烯等有機高分子粒子及二氧化矽群中所選出至少1種之粒子。特佳為聚矽氧烷樹脂、交聯聚苯乙烯及二氧化矽群中所選出至少1種之粒子。當然可併用2種以上。

粒子又以二氧化矽粒子及有機高分子粒子群中所選出至少1種之粒子為佳。又，粒子更佳為聚矽氧烷樹脂粒子及交聯聚苯乙烯粒子群中所選出之至少1種。

又，本發明之組成物可含有上述般粒子，且粒子不限制為單成份系，可為併用2種以上之多成份系。

粒子較佳為單獨分散型粒子。雖然所含之粒子為凝聚粒子及多孔質粒子時易抑制空隙，但聚合物中粒徑易偏差。即，本發明之組成物雖具有優良的空隙抑制效果，而無空隙問題，但為了同前述之體積形狀係數（ f ），使薄膜等用時搬運性及表面平坦性併立，又以單獨分散型粒子為佳。又，該單獨分散型粒子係指大半的一次粒子，較佳為對全部一次粒子數為60%以上之一次粒子，直接以一次粒子分散於聚合物中的粒子。

粒子加入聚酯之添加方法並無特別限制，可採用其本身已知之添加方法。例如於聚合反應階段以二元醇淤漿狀態添加粒子的方法，或使用混練擠壓機將粒子熔融混練於所得聚酯中之方法等。就粒子之分散性觀點，較佳為於聚合反應階段以二元醇淤漿狀態添加粒子，製作含有高濃度之聚酯組成物的粒子主聚合物後，以不含粒子之聚酯稀釋該粒子主聚合物而得之物。

本發明之組成物於不妨礙本發明效果之範圍內，必要時可添加其他熱塑性聚合物、紫外線吸收劑等安定劑、防氧化劑、可塑劑、滑劑、難燃劑、離模劑、顏料、核劑、填充劑或玻璃纖維、碳纖維、層狀矽酸鹽等。其他熱塑性聚合物如，脂肪族聚酯系樹脂、聚醯胺系樹脂、聚碳酸酯、ABS樹脂、聚甲基甲基丙烯酸酯、聚醯胺系彈性體、聚酯系彈性體、聚醚醯亞胺、聚醯亞胺等。

【實施方式】

下面將舉實施例及比較例具體說明本發明。又，本發明係以下述方法測定及評估其特性。

(1) 固有黏度

所得聚酯之固有黏度係由，使用P-氯苯酚/四氯乙烷（40/60重量比）之混合溶劑溶解聚合物後，以35℃測定求取。

(2) 玻璃化點及熔點

玻璃化點及熔點係使用 DSC (TA 因斯滋股份公司製, 商品名: Thermal Analyst 2100) 以升溫速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 測定。

(3) 共聚合量

(二元醇成份)

80°C 下將試料 10 mg 溶解於 P-氯苯酚: 重四氯乙烷 = 3 : 1 (容積比) 混合溶液 0.5 ml 後加入異丙基胺, 充分混合後使用 600M 之 ^1H -NMR (日立電子製 JEOL A600) 以 80°C 測定, 以測定各自之二元醇成份量。

(酸成份)

140°C 下將試料 50 mg 溶解於 P-氯苯酚: 重四氯乙烷 = 3 : 1 (容積比) 混合溶液 0.5 ml 後, 使用 400M ^{13}C -NMR (日立電子製 JEOL A600) 以 140°C 測定, 以測定各自之酸成份量。

(4) 楊氏率

將所得薄膜切成寬 10 mm、長 15 cm 試料後, 使用萬能拉伸試驗裝置 (東洋保得溫製, 商品名: 丹西隆), 以固定間隔 100 mm、拉伸速度 10 mm/分、移動速度 500 mm/分之條件進行拉伸。再由所得荷重-延伸曲線之上升部的接線計算楊氏率。

(5) 溫度膨脹係數 (α_t)

以薄膜之寬方向為測定方向將所得薄膜切成長 15 mm 及寬 5 mm 後，安置於真空理工製 TMA3000 中，氮氣下以 (0%RH)、60℃ 處理 30 分鐘，再降溫至室溫。其後以 2℃/min 由 25℃ 升溫至 70℃，並測定各溫度下樣品長度，再以下述式算出溫度膨脹係數 (α_t)。又，測定方向為切出之試料的長度方向，測定 5 次後使用其平均值。

$$\alpha_t = \{(L^{60} - L^{40})\} / (L^{40} \times \Delta T) + 0.5$$

上述式中， L^{40} 為 40℃ 時之樣品長度 (mm)， L^{60} 為 60℃ 時之樣品長度 (mm)， ΔT 為 20 (=60-40)℃，0.5 為石英玻璃之溫度膨脹係數 (α_t) ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)。

(6) 濕度膨脹係數 (α_h)

以薄膜之寬方向為測定方向將所得薄膜切成長 15 mm、寬 5 mm 後，安置於真空理工製 TMA3000 中，30℃ 之氮氣下以濕度 30%RH 及濕度 70%RH 各自測定樣品長度，再以下述式算出濕度膨脹係數 (α_h)。又，測定方向為切出之試料的長度方向，測定 5 次後以其平均值為 α_h 。

$$\alpha_h = (L^{70} - L^{30}) / (L^{30} \times \Delta HT)$$

上述式中， L^{30} 為30%RH時之樣品長度（mm）， L^{70} 為70%RH時之樣品長度（mm）， $\Delta H: 40 (=70-30) \%RH$ 。

（7）粒子之平均粒徑（ μm ）、單一分散指數、體積形狀係數（ f ）

將聚酯組成物投入擠壓機後，由模頭以300℃之熔融狀態擠出，得厚1 mm之未延伸片物。以其為試料將其固定於掃描型電子顯微鏡用試料台上，使用日本電子（股）製濺射裝置（JFC-1100型離子蝕刻裝置）以下述條件對試料表面實施離子蝕刻處理。該條件為，將試料設置於玻璃罩內，再將真空度提升至約 10^{-3} Torr（0.133 Pa）之真空狀態，以電壓0.25 kV、電流12.5 mA實施約10分鐘離子蝕刻。又使用同一裝置對試料表面實施金濺射後，使用掃描型電子顯微鏡以5,000至10,000倍觀察，再以日本調節器（股）製路歇斯500求取1000個粒子之投影面最大徑（ D ）（ μm ）及面積當量直徑（ d ）。其後以粒子1000個之面積當量直徑（ d ）的平均值為平均粒徑。又，使用每個粒子之面積當量直徑（ d ）算出換算為粒子形狀為球形時之體積（ V ）（ μm^3 ），再以下述式計算各自粒子之體積形狀係數，其後以其平均值為體積形狀係數（ f ）。

$$f = V / D^3$$

又，判斷粒子是否為單獨分散型之方式為，上述1000

個粒子中直接以一次粒子狀分散之一次粒子個數為600個以上時視為單獨分散型粒子。另外未加入聚酯組成物前之粒子的平均粒徑係直接以未進行離子蝕刻之粒子進行相同測定而得。

(8) 粒子含量

選用無法溶解已溶解於聚酯之粒子的溶劑，對聚酯組成物進行溶解處理後，由聚酯離心分離粒子，再以對聚酯組成物之全體重量的粒子重量比率（重量%）作為粒子含量。

(9) 測定空隙比

將試料薄膜小片固定於掃描型電子顯微鏡用試料台上，使用日本電子（股）製濺射裝置（JFC-1100型離子蝕刻裝置）以下述條件對薄膜表面實施離子蝕刻。該條件為，將試料設置於玻璃罩內，再將真空度提升至約 10^{-3} Torr（0.133 Pa）之真空狀態，以電壓0.25 kV、電流12.5 mA實施約10分鐘離子蝕刻。又使用同一裝置對薄膜表面實施金濺射後，使用掃描型電子顯微鏡以20,000倍觀察後，以日本調節器（股）製路歇斯500對所得畫像進行畫像解析處理，再萃取粒子周圍可利用空隙確認境界之物，其後求取每個粒子之粒子面積及空隙面積，再由下述定義算出空隙比。

空隙比 = (粒子面積 + 空隙面積) / 粒子面積

對 100 個粒子實施該測定後，以其平均值為空隙比。
空隙比愈小，代表空隙愈小而判斷為良好。

(10) 酯化率

酯化率係由 600 MHz 之 $^1\text{H-NMR}$ (日本電子股份公司製 JEOL A-600) 測定。

表中之 TA 為對苯二甲酸成份，NA 為 2,6-萘二羧酸成份，ENA 為 6,6'- (伸乙基二氧基) 二-2-萘酸成份，EG 為乙二醇成份，DEG 為二乙二醇成份。

實施例 1

(聚酯，TA (65) / ENA (35))

存在鈦四丁氧化物下對對苯二甲酸二甲酯、6,6'- (伸乙基二氧基) 二-2-萘酸及乙二醇進行酯化反應及酯交換反應後，再進行聚縮合反應得聚酯。所得聚酯為，固有黏度 0.73 dl/g 下酸成份之 65 莫耳 % 為對苯二甲酸成份、酸成份之 35 莫耳 % 為 6,6'- (伸乙基二氧基) 二-2-萘酸成份、二元醇成份之 98.5 莫耳 % 為乙二醇成份及 1.5 莫耳 % 為二乙二醇成份。

又，聚酯於聚縮合反應前，以所得樹脂組成物之重量為基準下，含有 0.2 重量 % 的平均粒徑 $0.5\ \mu\text{m}$ 之二氧化矽粒子。該聚酯之熔點為 233°C ，玻璃化溫度為 91°C 。

(製 膜)

將上述所得之聚酯供給擠壓機後，290℃下由模頭以熔融狀態擠壓於回轉中溫度40℃之冷卻轉筒上，得片狀未延伸薄膜。其次沿著製膜方向於回轉速度不同之二組滾軸間，利用上方之IR加熱器將薄膜表面溫度加熱至110℃下，以延伸倍率4.0倍延伸製膜方向（MD）後，得單軸延伸薄膜。接著將該單軸延伸薄膜導入拉幅器中，120℃下以延伸倍率4.5倍延伸寬方向（TD），其後以210℃熱固定處理3秒，得厚10 μ m之雙軸延伸薄膜。所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表1所示。

實施例 2

(聚 酯 ， TA (80) / ENA (20))

存在鈦四丁氧化物下對對苯二甲酸二甲酯、6,6'-(伸乙基二氧基)二-2-萘酸及乙二醇進行酯化反應及酯交換反應後，再進行聚縮合反應得聚酯。所得聚酯為，固有黏度0.68 dl/g下酸成份之80莫耳%為對苯二甲酸、酸成份之20莫耳%為6,6'-(伸乙基二氧基)二-2-萘酸成份、二元醇成份之98莫耳%為乙二醇成份及2莫耳%為二乙二醇成份。

又，聚酯於聚縮合反應前，以所得樹脂組成物之重量為基準下，含有0.2重量%的平均粒徑0.5 μ m之二氧化矽粒子。該芳香族聚酯之熔點為230℃，玻璃化溫度為85℃。

（製膜）

將所得聚酯供給擠壓機後，290℃下由模頭以熔融狀態擠壓於回轉中溫度30℃之冷卻轉筒上，得片狀未延伸薄膜。其次沿著製膜方向（MD）於回轉速度不同之二組滾軸間，利用上方之IR加熱器將薄膜表面溫度加熱至105℃下，以延伸倍率5.0倍延伸製膜方向（MD）後，得單軸延伸薄膜。接著將該單軸延伸薄膜導入拉幅器中，115℃下以延伸倍率5.0倍延伸寬方向（TD），其後以210℃熱固定處理3秒，得厚10 μm之雙軸延伸薄膜。所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表1所示。

實施例3

（聚酯，NA（73）/ENA（27））

存在鈦四丁氧化物下對2,6-萘二羧酸二甲酯、6,6'-（伸乙基二氧基）二-2-萘酸及乙二醇進行酯化反應及酯交換反應後，再進行聚縮合反應得聚酯。

所得聚酯為，固有黏度0.78 dl/g下酸成份之73莫耳%為2,6-萘二羧酸成份、酸成份之27莫耳%為6,6'-（伸乙基二氧基）二-2-萘酸成份、二元醇成份之98.5莫耳%為乙二醇成份及1.5莫耳%為二乙二醇成份。

聚酯於聚縮合反應前，以所得樹脂組成物之重量為基準下，含有0.2重量%的平均粒徑0.5 μm之二氧化矽粒子。該聚酯之熔點為240℃，玻璃化溫度為112℃。

(製 膜)

將所得聚酯供給擠壓機後，300℃下由模頭以熔融狀態擠壓於回轉中溫度45℃之冷卻轉筒上，得片狀未延伸薄膜。其次沿著製膜方向（MD）於回轉速度不同之二組滾軸間，利用上方之IR加熱器將薄膜表面溫度加熱至130℃下，以延伸倍率4.0倍延伸製膜方向（MD）後，得單軸延伸薄膜。接著將該單軸延伸薄膜導入拉幅器中，140℃下以延伸倍率6.0倍延伸寬方向（TD），其後以200℃熱固定處理10秒，得厚7 μ m之雙軸延伸薄膜。所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表1所示。

實施例 4

(聚 酯 ， NA (94) /ENA (6))

存在鈦四丁氧化物下對2,6-萘二羧酸二甲酯、6,6'-(伸乙基二氧基)-2-萘酸及乙二醇進行酯化反應及酯交換反應後，再進行聚縮合反應得聚酯。所得聚酯為，固有黏度0.81 dl/g下酸成份之94莫耳%為2,6-萘二羧酸成份、酸成份之6莫耳%為6,6'-(伸乙基二氧基)-2-萘酸成份、二元醇成份之99莫耳%為乙二醇成份及1莫耳%為二乙二醇成份。

又，聚酯於聚縮合反應前，以所得樹脂組成物之重量為基準下，含有0.2重量%的平均粒徑0.5 μ m之二氧化矽粒子。該聚酯之熔點為255℃，玻璃化溫度為117℃。

(製 膜)

將所得聚酯供給擠壓機後，300℃下由模頭以熔融狀態擠壓於回轉中溫度55℃之冷卻轉筒上，得片狀未延伸薄膜。其次沿著製膜方向於回轉速度不同之二組滾軸間，利用上方之IR加熱器將薄膜表面溫度加熱至135℃下，以延伸倍率3.0倍延伸製膜方向（MD）後，得單軸延伸薄膜。接著將該單軸延伸薄膜導入拉幅器中，135℃下以延伸倍率5.0倍延伸寬方向（TD），其後以200℃熱固定處理10秒，得厚10 μ m之雙軸延伸薄膜。所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表1所示。

實施例 5

除了變更爲製膜方向之延伸溫度140℃，製膜方向之延伸倍率5.0倍、寬方向之延伸溫度140℃、寬方向之延伸倍率4.2倍及熱固定處理溫度210℃外，其他同實施例4之操作，得厚10 μ m之雙軸延伸薄膜。

所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表1所示。又所得薄膜爲，寬方向之楊氏率極低、作爲磁性記錄媒體用時會增加寬方向之尺寸變化，且對寬方向施加張力時極易延伸之物。

實施例 6

(聚 酯 ， NA (57) /ENA (43))

存在鈦四丁氧化物下對2,6-萘二羧酸二甲酯、6,6'- (

伸乙基二氧基)二-2-萘酸及乙二醇進行酯化反應及酯交換反應後，再進行聚縮合反應得聚酯。

所得聚酯為，固有黏度 0.78 dl/g 下酸成份之 57 莫耳 % 為 2,6-萘二羧酸成份、酸成份之 43 莫耳 % 為 6,6'-(伸乙基二氧基)二-2-萘酸成份、二元醇成份之 98.5 莫耳 % 為乙二醇成份及 1.5 莫耳 % 為二乙二醇成份。

聚酯於聚縮合反應前，以所得樹脂組成物之重量為基準下，含有 0.2 重量 % 的平均粒徑 $0.5\ \mu\text{m}$ 之二氧化矽粒子。該聚酯之熔點為 253°C ，玻璃化溫度為 116°C 。

(製膜)

將所得聚酯供給擠壓機後， 300°C 下由模頭以熔融狀態擠壓於回轉中溫度 45°C 之冷卻轉筒上，得片狀未延伸薄膜。其次沿著製膜方向 (MD) 於回轉速度不同之二組滾軸間，利用上方之 IR 加熱器將薄膜表面溫度加熱至 140°C 下，以延伸倍率 4.5 倍延伸製膜方向 (MD) 後，得單軸延伸薄膜。接著將該單軸延伸薄膜導入拉幅器中， 140°C 下以延伸倍率 5.2 倍延伸寬方向 (TD)，其後以 200°C 熱固定處理 5 秒，得厚 $10\ \mu\text{m}$ 之雙軸延伸薄膜。所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表 1 所示。

比較例 1

(聚酯，NA (100))

存在鈦四丁氧化物下對 2,6-萘二羧酸二甲酯及乙二醇

進行酯化反應及酯交換反應後，再進行聚縮合反應，得聚酯。所得聚酯為，固有黏度 0.62 dl/g 下二元醇成份之 1.5 莫耳 % 為二乙二醇成份。

又，聚酯於聚縮合反應前，以所得樹脂組成物之重量為基準下，含有 0.2 重量 % 的平均粒徑 $0.5\ \mu\text{m}$ 之二氧化矽粒子。所得聚酯之熔點為 270°C ，玻璃化溫度為 120°C 。

(製膜)

將所得聚酯供給擠壓機後， 300°C 下由模頭以熔融狀態擠壓於回轉中溫度 60°C 之冷卻轉筒上，得片狀未延伸薄膜。其次沿著製膜方向於回轉速度不同之二組滾軸間，利用上方之 IR 加熱器將薄膜表面溫度加熱至 140°C 下，以延伸倍率 3.0 倍延伸製膜方向 (MD)，得單軸延伸薄膜。接著將該單軸延伸薄膜導入拉幅器中， 140°C 下以延伸倍率 4.3 倍延伸寬方向 (TD)，其後以 200°C 熱固定處理 10 秒，得厚 $10\ \mu\text{m}$ 之雙軸延伸薄膜。所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表 1 所示。

比較例 2

除了變更為製膜方向之延伸溫度 140°C 、製膜方向之延伸倍率 4.0 倍、寬方向之延伸溫度 140°C 、寬方向之延伸倍率 4.0 倍及熱固定處理溫度 200°C 外，其他同比較例 1 之操作，得雙軸延伸薄膜。所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表 1 所示。

比較例 3

除了變更爲製膜方向之延伸溫度 140°C 、製膜方向之延伸倍率 4.5 倍、寬方向之延伸溫度 140°C 、寬方向之延伸倍率 3.4 倍及熱固定處理溫度 200°C 外，其他同比較例 1 之操作，得雙軸延伸薄膜。所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表 1 所示。

表 1

	聚 合 物					楊氏率(Y)		濕度膨脹係數(α h)		溫度膨脹係數(α t)		
	酸成份		二元醇成份	固有黏度	熔點	Tg	MD	TD	MD	TD	MD	TD
	種類(莫耳%)	種類(莫耳數%)	dl/g	℃	℃	℃	GPa	GPa	$\times 10^{-6}\%$ RH	$\times 10^{-6}\%$ RH	$\times 10^{-6}\%$ ℃	$\times 10^{-6}\%$ ℃
實施例 1	TA(65)/ENA(35)	EG(98.5)/DEG(1.5)	0.73	233	91	2.7	8.0	6.4	3.5	62.8	2.9	
實施例 2	TA(80)/ENA(20)	EG(98)/DEG(2)	0.68	230	85	4.9	4.8	7.9	8.0	10.6	13.8	
實施例 3	NA(73)/ENA(27)	EG(98.5)/DEG(1.5)	0.78	240	112	3.9	8.3	6.3	4.3	16.4	-3.5	
實施例 4	NA(94)/ENA(6)	EG(99)/DEG(1)	0.81	255	117	5.7	7.5	9.4	6.4	9.6	-4.2	
實施例 5	NA(94)/ENA(6)	EG(99)/DEG(1)	0.81	255	117	8.3	5.0	5.0	10.7	-2.5	14.6	
實施例 6	NA(57)/ENA(43)	EG(98.5)/DEG(1.5)	0.78	253	116	5.0	6.0	5.1	4.8	12.3	8.7	
比較例 1	NA(100)	EG(98.5)/DEG(1.5)	0.62	270	120	5.5	9.5	13.5	8.6	14.6	-3.8	
比較例 2	NA(100)	EG(98.5)/DEG(1.5)	0.62	270	120	7.1	7.3	11.5	10.5	7.1	4.5	
比較例 3	NA(100)	EG(98.5)/DEG(1.5)	0.62	270	120	9.2	5.7	9.2	13.5	-2.0	13.5	

實施例 7

(聚酯，NA (73) /ENA (27))

存在鈦四丁氧化物下對 2,6-萘二羧酸二甲酯、6,6'-(伸乙基二氧基) 二-2-萘酸及乙二醇進行酯化反應及酯交換反應後，再進行聚縮合反應，得聚酯。

所得聚酯為，固有黏度 0.66 dl/g 下酸成份之 73 莫耳 % 為 2,6-萘二羧酸成份、酸成份之 27 莫耳 % 為 6,6'-(伸乙基二氧基) 二-2-萘酸成份、二元醇成份之 98 莫耳 % 為乙二醇成份及 2 莫耳 % 為二乙二醇成份。

又，聚酯於聚縮合反應前，以所得樹脂組成物之重量為基準下，含有 0.2 重量 % 的平均粒徑 $0.5\ \mu\text{m}$ 之二氧化矽粒子。該聚酯之熔點為 240°C ，玻璃化溫度為 117°C 。

(製膜)

將所得聚酯供給擠壓機後， 290°C 下由模頭以熔融狀態擠壓於回轉中溫度 50°C 之冷卻轉筒上，得片狀未延伸薄膜。其次沿著製膜方向於回轉速度不同之二組滾軸間，利用上方之 IR 加熱器將薄膜表面溫度加熱至 135°C 下，以延伸倍率 6.2 倍延伸製膜方向 (MD)，得單軸延伸薄膜。接著將該單軸延伸薄膜導入拉幅器中， 140°C 下以延伸倍率 6.3 倍延伸寬方向 (TD)，其後以 200°C 熱固定處理 10 秒，得厚 $6\ \mu\text{m}$ 之雙軸延伸薄膜。所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表 2 所示。

實施例 8

除了變更爲製膜方向之延伸溫度 135℃、製膜方向之延伸倍率 5.3 倍、寬方向之延伸溫度 135℃、寬方向之延伸倍率 5.8 倍及熱固定處理溫度 210℃ 外，其他同實施例 7 之操作，得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表 2 所示。

實施例 9

(聚酯，NA (94) /ENA (6))

存在鈦四丁氧化物下對 2,6-萘二羧酸二甲酯、6,6'-(伸乙基二氧基) 二-2-萘酸及乙二醇進行酯化反應及酯交換反應後，再進行聚縮合反應，得聚酯。所得聚酯爲，固有黏度 0.72 dl/g 下酸成份之 94 莫耳 % 爲 2,6-萘二羧酸成份、酸成份之 6 莫耳 % 爲 6,6'-(伸乙基二氧基) 二-2-萘酸成份、二元醇成份之 99 莫耳 % 爲乙二醇成份及 1 莫耳 % 爲二乙二醇成份。

又，聚酯於聚縮合反應前，以所得樹脂組成物之重量爲基準下，含有 0.2 重量 % 的平均粒徑 0.4 μ m 之二氧化矽粒子。該聚酯之熔點爲 255℃，玻璃化溫度爲 119℃。

(製膜)

將所得聚酯供給擠壓機後，290℃ 下由模頭以熔融狀態擠壓於回轉中溫度 60℃ 之冷卻轉筒上，得片狀未延伸薄膜。其次沿著製膜方向於回轉速度不同之二組滾軸間，利用上方之 IR 加熱器將薄膜表面溫度加熱至 140℃ 下，以延

伸倍率 5.3 倍延伸製膜方向 (MD) 後，得單軸延伸薄膜。接著將該單軸延伸薄膜導入拉幅器中，140℃ 下以延伸倍率 4.0 倍延伸寬方向 (TD)，其後以 200℃ 熱固定處理 10 秒，得厚 8 μ m 之雙軸延伸薄膜。所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表 2 所示。

實施例 10

除了變更爲製膜方向之延伸溫度 135℃、製膜方向之延伸倍率 3.0 倍、寬方向之延伸溫度 135℃、寬方向之延伸倍率 5.0 倍及熱固定處理溫度 210℃ 外，其他同實施例 9 之操作，得雙軸延伸薄膜。所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表 2 所示。

實施例 11

(聚酯，NA (80) /ENA (20))

存在鈦四丁氧化物下對 2,6-萘二羧酸二甲酯、6,6'-(伸乙基二氧基) 二-2-萘酸及乙二醇進行酯化反應及酯交換反應後，再進行聚縮合反應得聚酯。

所得聚酯爲，固有黏度 0.77 dl/g 下酸成份之 80 莫耳 % 爲 2,6-萘二羧酸成份、酸成份之 20 莫耳 % 爲 6,6'-(伸乙基二氧基) 二-2-萘酸成份、二元醇成份之 99 莫耳 % 爲乙二醇成份及 1 莫耳 % 爲二乙二醇成份。

又，聚酯於聚縮合反應前，以所得樹脂組成物之重量爲基準下，含有 0.1 重量 % 的平均粒徑 0.4 μ m 之二氧化矽粒

子。該聚酯之熔點為 252°C ，玻璃化溫度為 116°C 。

（製膜）

將所得聚酯供給擠壓機後， 290°C 下由模頭以熔融狀態擠壓於回轉中溫度 50°C 之冷卻轉筒上，得片狀未延伸薄膜。其次沿著製膜方向於回轉速度不同之二組滾軸間，利用上方之IR加熱器將薄膜表面溫度加熱至 135°C 下，以延伸倍率5.5倍延伸製膜方向（MD）後，得單軸延伸薄膜。接著將該單軸延伸薄膜導入拉幅器中， 140°C 下以延伸倍率4.3倍延伸寬方向（TD），其後以 210°C 熱固定處理10秒，得厚 $6\mu\text{m}$ 之雙軸延伸薄膜。所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表2所示。

實施例 12

（聚酯，NA（65）/ENA（35））

存在鈦四丁氧化物下對2,6-萘二羧酸二甲酯、6,6'-（伸乙基二氧基）二-2-萘酸及乙二醇進行酯化反應及酯交換反應後，再進行聚縮合反應，得聚酯。

所得聚酯為，固有黏度 0.77 dl/g 下酸成份之65莫耳%為2,6-萘二羧酸成份、酸成份之35莫耳%為6,6'-（伸乙基二氧基）二-2-萘酸成份、二元醇成份之98莫耳%為乙二醇成份及2莫耳%為二乙二醇成份。

又，聚酯於聚縮合反應前，以所得樹脂組成物之重量為基準下，含有0.1重量%的平均粒徑 $0.4\mu\text{m}$ 的二氧化矽粒

子。該聚酯之熔點為 247°C ，玻璃化溫度為 116°C 。

（製膜）

將所得聚酯供給擠壓機後， 290°C 下由模頭以熔融狀態擠壓於回轉中溫度 50°C 之冷卻轉筒上，得片狀未延伸薄膜。其次沿著製膜方向於回轉速度不同之二組滾軸間，利用上方之IR加熱器將薄膜表面溫度加熱至 140°C 下，以延伸倍率5.5倍延伸製膜方向（MD）後，得單軸延伸薄膜。接著將該單軸延伸薄膜導入拉幅器中， 140°C 下以延伸倍率6.0倍延伸寬方向（TD），其後以 210°C 熱固定處理10秒，得厚 $7\mu\text{m}$ 之雙軸延伸薄膜。所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表2所示。

實施例13

除了變更為製膜方向之延伸溫度 135°C 、製膜方向之延伸倍率4.8倍、寬方向之延伸溫度 135°C 、寬方向之延伸倍率6.7倍及熱固定處理溫度 190°C 外，其他同實施例7之操作，得雙軸延伸薄膜。所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表2所示。

表 2

	聚 合 物						楊氏率(Y)			濕度膨脹係數(α h)			溫度膨脹係數(α t)		
	酸成份	二元醇成份	固有黏度	熔點	Tg	MD	TD	比	MD	TD	MD	TD	MD	TD	TD
	種類(莫耳數)	種類(莫耳數)	dl/g	°C	°C	GPa	GPa	-	$\times 10^{-6}/\%RH$	$\times 10^{-6}/\%RH$	$\times 10^{-6}/^{\circ}C$	$\times 10^{-6}/^{\circ}C$	$\times 10^{-6}/^{\circ}C$	$\times 10^{-6}/^{\circ}C$	$\times 10^{-6}/^{\circ}C$
實施例 7	NA(73)/ENA(27)	EG(98)/DEG(2)	0.66	240	117	6.7	6.4	1.0	5.0	5.3	4.7	6.1	4.7	6.1	6.1
實施例 8	NA(73)/ENA(27)	EG(98)/DEG(2)	0.66	240	117	5.5	7.1	1.3	5.5	4.4	9.7	4.7	9.7	4.7	4.7
實施例 9	NA(94)/ENA(6)	EG(99)/DEG(1)	0.72	255	119	7.3	6.4	1.2	6.7	7.6	6.2	2.5	6.2	2.5	2.5
實施例 10	NA(94)/ENA(6)	EG(99)/DEG(1)	0.72	255	119	5.7	7.5	1.3	9.4	6.4	9.5	-4.2	9.5	-4.2	-4.2
實施例 11	NA(80)/ENA(20)	EG(99)/DEG(1)	0.77	252	116	7.0	5.7	1.2	5.6	9.4	6.5	11.6	6.5	11.6	11.6
實施例 12	NA(65)/ENA(35)	EG(98)/DEG(2)	0.77	247	116	5.5	8.4	1.5	5.0	3.8	10.5	0.1	10.5	0.1	0.1
實施例 13	NA(73)/ENA(27)	EG(98)/DEG(2)	0.66	240	117	5.3	9.0	1.6	6.7	4.3	8.7	-3.1	8.7	-3.1	-3.1

實施例 14

(聚酯，NA (73) /ENA (27))

存在鈦四丁氧化物下對 2,6-萘二羧酸二甲酯、6,6'-(伸乙基二氧基) 二-2-萘酸及乙二醇進行酯化反應及酯交換反應後，再進行聚縮合反應，得聚酯。

所得聚酯為，固有黏度 0.66 dl/g 下酸成份之 73 莫耳 % 為 2,6-萘二羧酸成份、酸成份之 27 莫耳 % 為 6,6'-(伸乙基二氧基) 二-2-萘酸成份、二元醇成份之 98 莫耳 % 為乙二醇成份及 2 莫耳 % 為二乙二醇成份。

又，該聚酯於聚縮合反應前，以乙二醇淤漿狀態下得到該含量之樹脂組成物的重量為基準下，添加 0.1 重量 % 之體積形狀係數 (f) 為 0.51 之平均粒徑 $0.28\ \mu\text{m}$ 的二氧化矽粒子。該聚酯之熔點為 240°C ，玻璃化溫度為 117°C ，且聚合物中之二氧化矽為，60% 以上粒子係直接以一次粒子分散之單獨分散型粒子。

(製膜)

將所得聚酯供給擠壓機後， 290°C 下由模頭以熔融狀態擠壓於回轉中溫度 50°C 之冷卻轉筒上，得片狀未延伸薄膜。其次沿著製膜方向於回轉速度不同之二組滾軸間，利用上方之 IR 加熱器將薄膜表面溫度加熱至 135°C 下，以延伸倍率 4.8 倍延伸製膜方向 (MD) 後，得單軸延伸薄膜。接著將該單軸延伸薄膜導入拉幅器中， 140°C 下以延伸倍率 7.7 倍延伸寬方向 (TD)，其後以 200°C 熱固定處理 10 秒

，得厚 $6\ \mu\text{m}$ 之雙軸延伸薄膜。所得聚酯組成物及雙軸定向聚酯薄膜之特性如表 3 所示。

實施例 15

除了以體積形狀係數（ f ）為 0.50 之平均粒徑 $0.5\ \mu\text{m}$ 的聚矽氧烷粒子取代二氧化矽粒子，及添加量變更為 0.07 重量 % 外，其他同實施例 14 之操作。又，聚合物中之聚矽氧烷粒子為，60% 以上之粒子係直接以一次粒子分散之單獨分散型粒子。所得聚酯組成物及雙軸定向聚酯薄膜之特性如表 3 所示。

實施例 16

除了以體積形狀係數（ f ）為 0.48 之平均粒徑 $0.7\ \mu\text{m}$ 的交聯聚苯乙烯粒子取代二氧化矽粒子，及添加量變更為 0.05 重量 % 外，其他同實施例 14 之操作。聚合物中之交聯聚苯乙烯粒子為，60% 以上之粒子係直接以一次粒子分散之單獨分散型粒子。所得聚酯組成物及雙軸定向聚酯薄膜之特性如表 3 所示。

實施例 17

除了以體積形狀係數（ f ）為 0.51 之平均粒徑 $0.12\ \mu\text{m}$ 的二氧化矽粒子取代實施例 14 之二氧化矽粒子，及添加量變更為 0.5 重量 % 外，其他同實施例 14 之操作。聚合物中之二氧化矽粒子為，60% 以上之粒子係直接以一次粒子分散

之單獨分散型粒子。所得聚酯組成物及雙軸定向聚酯薄膜之特性如表3所示。

實施例 18

(聚酯，NA (94) /ENA (6))

存在鈦四丁氧化物下對2,6-萘二羧酸二甲酯、6,6'-(伸乙基二氧基)二-2-萘酸及乙二醇進行酯化反應及酯交換反應後，再進行聚縮合反應得聚酯。

所得聚酯為，固有黏度0.72 dl/g下酸成份之94莫耳%為2,6-萘二羧酸成份、酸成份之6莫耳%為6,6'-(伸乙基二氧基)二-2-萘酸成份、二元醇成份之99莫耳%為乙二醇成份及1莫耳%為二乙二醇成份。

又，該聚酯於聚縮合反應前，以乙二醇淤漿狀態下得到該含量之樹脂組成物的重量為基準下，添加0.1重量%之體積形狀係數(f)為0.51之平均粒徑 $0.28\mu\text{m}$ 的二氧化矽粒子。該聚酯之熔點為 255°C ，玻璃化溫度為 119°C ，且聚合物中之二氧化矽為，60%以上粒子係直接以一次粒子分散之單獨分散型粒子。

(製膜)

將所得聚酯供給擠壓機後， 290°C 下由模頭以熔融狀態擠壓於回轉中溫度 60°C 之冷卻轉筒上，得片狀未延伸薄膜。其次沿著製膜方向於回轉速度不同之二組滾軸間，利用上方之IR加熱器將薄膜表面溫度加熱至 140°C 下，以延

伸倍率 5.3 倍延伸製膜方向後，得單軸延伸薄膜。接著將該單軸延伸薄膜導入拉幅器中，140℃ 下以延伸倍率 4.0 倍延伸寬方向（TD），其後以 200℃ 熱固定處理 10 秒，得厚 8 μm 之雙軸延伸薄膜。所得聚酯組成物及雙軸定向聚酯薄膜之特性如表 3 所示。

實施例 19

（聚酯，NA（80）/ENA（20））

存在鈦四丁氧化物下對 2,6-萘二羧酸二甲酯、6,6'-（伸乙基二氧基）二-2-萘酸及乙二醇進行酯化反應及酯交換反應後，再進行聚縮合反應得聚酯。

所得聚酯為，固有黏度 0.77 dl/g 下酸成份之 80 莫耳 % 為 2,6-萘二羧酸成份、酸成份之 20 莫耳 % 為 6,6'-（伸乙基二氧基）二-2-萘酸成份、二元醇成份之 99 莫耳 % 為乙二醇成份及 1 莫耳 % 為二乙二醇成份。

又，該聚酯於聚縮合反應前，以乙二醇淤漿狀態下得到該含量之樹脂組成物的重量為基準下，添加 0.1 重量 % 之體積形狀係數（f）為 0.51 之平均粒徑 0.28 μm 的二氧化矽粒子。該聚酯之熔點為 252℃，玻璃化溫度為 116℃，且聚合物中之二氧化矽粒子為，60% 以上粒子係直接以一次粒子分散之單獨分散型粒子。

（製膜）

將所得聚酯供給擠壓機後，290℃ 下由模頭以熔融狀

態擠壓於回轉中溫度 50℃ 之冷卻轉筒上，得片狀未延伸薄膜。其次沿著製膜方向於回轉速度不同之二組滾軸間，利用上方之 IR 加熱器將薄膜表面溫度加熱至 135℃ 下，以延伸倍率 5.5 倍延伸製膜方向（MD）後，得單軸延伸薄膜。接著將該單軸延伸薄膜導入拉幅器中，140℃ 下以延伸倍率 4.3 倍延伸寬方向（TD），其後以 210℃ 熱固定處理 10 秒，得厚 6 μ m 之雙軸延伸薄膜。所得聚酯組成物及雙軸定向聚酯薄膜之特性如表 3 所示。

實施例 20

（聚酯，NA（65）/ENA（35））

存在鈦四丁氧化物下對 2,6-萘二羧酸二甲酯、6,6'-（伸乙基二氧基）二-2-萘酸及乙二醇進行酯化反應及酯交換反應後，再進行聚縮合反應得聚酯。

所得聚酯為，固有黏度 0.77 dl/g 下酸成份之 65 莫耳 % 為 2,6-萘二羧酸成份、酸成份之 35 莫耳 % 為 6,6'-（伸乙基二氧基）二-2-萘酸成份、二元醇成份之 98 莫耳 % 為乙二醇成份及 2 莫耳 % 為二乙二醇成份。

又，該聚酯於聚縮合反應前，以乙二醇淤漿狀態下得到該含量之樹脂組成物的重量為基準下，添加 0.1 重量 % 之體積形狀係數（f）為 0.51 之平均粒徑 0.28 μ m 的二氧化矽粒子。該聚酯之熔點為 247℃，玻璃化溫度為 116℃，且聚合物中之二氧化矽粒子為，60% 以上之粒子係直接以一次粒子分散之單獨分散型粒子。

(製 膜)

將所得聚酯供給擠壓機後，290℃下由模頭以熔融狀態擠壓於回轉中溫度50℃之冷卻轉筒上，得片狀未延伸薄膜。其次沿著製膜方向於回轉速度不同之二組滾軸間，利用上方之IR加熱器將薄膜表面溫度加熱至140℃下，以延伸倍率5.5倍延伸製膜方向(MD)後，得單軸延伸薄膜。接著將該單軸延伸薄膜導入拉幅器中，140℃下以延伸倍率6.0倍延伸寬方向(TD)，其後以210℃熱固定處理10秒，得厚7 μ m之雙軸延伸薄膜。所得聚酯組成物及雙軸定向聚酯薄膜之特性如表3所示。

實施例 21

(聚 酯 ， TA (65) / ENA (35))

存在鈦四丁氧化物下對對苯二甲酸二甲酯、6,6'-(伸乙基二氧基)二-2-萘酸及乙二醇進行酯化反應及酯交換反應後，再進行聚縮合反應，得聚酯。所得聚酯為，固有黏度0.73 dl/g下酸成份之65莫耳%為對苯二甲酸成份、酸成份之35莫耳%為6,6'-(伸乙基二氧基)二-2-萘酸成份、二元醇成份之98.5莫耳%為乙二醇成份及1.5莫耳%為二乙二醇成份。

又，該聚酯於聚縮合反應前，以乙二醇淤漿狀態下得到該含量之樹脂組成物的重量為基準下，添加0.1重量%之體積形狀係數(f)為0.51之平均粒徑0.28 μ m的二氧化矽

粒子。該聚酯之熔點為 233°C ，玻璃化溫度為 91°C ，且聚合物中之二氧化矽粒子為，60%以上粒子係直接以一次粒子分散之單獨分散型粒子。

(製膜)

將所得聚酯供給擠壓機後， 290°C 下由模頭以熔融狀態擠壓於回轉中溫度 40°C 之冷卻轉筒上，得片狀未延伸薄膜。其次沿著製膜方向於回轉速度不同之二組滾軸間，利用上方之IR加熱器將薄膜表面溫度加熱至 110°C 下，以延伸倍率4.0倍延伸製膜方向(MD)後，得單軸延伸薄膜。接著將該單軸延伸薄膜導入拉幅器中， 120°C 下以延伸倍率4.5倍延伸寬方向(TD)，其後以 210°C 熱固定處理3秒，得厚 $10\mu\text{m}$ 之雙軸延伸薄膜。所得聚酯組成物及雙軸定向聚酯薄膜之特性如表3所示。

實施例 22

(聚酯，TA(80)/ENA(20))

存在鈦四丁氧化物下對對苯二甲酸二甲酯、6,6'-(伸乙基二氧基)二-2-萘酸及乙二醇進行酯化反應及酯交換反應後，再進行聚縮合反應得聚酯。

所得聚酯為，固有黏度 0.68 dl/g 下酸成份之80莫耳%為對苯二甲酸成份、酸成份之20莫耳%為6,6'-(伸乙基二氧基)二-2-萘酸成份、二元醇成份之98莫耳%為乙二醇成份及2莫耳%為二乙二醇成份。

又，該聚酯於聚縮合反應前，以乙二醇淤漿狀態下得到該含量之樹脂組成物的重量為基準下，添加0.1重量%之體積形狀係數（f）為0.51之平均粒徑 $0.28\mu\text{m}$ 的二氧化矽粒子。該聚酯之熔點為 230°C ，玻璃化溫度為 85°C ，且聚合物中之二氧化矽粒子為，60%以上粒子係直接以一次粒子分散之單獨分散型粒子。

（製膜）

將所得聚酯供給擠壓機後， 290°C 下由模頭以熔融狀態擠壓於回轉中溫度 30°C 之冷卻轉筒上，得片狀未延伸薄膜。其次沿著製膜方向於回轉速度不同之二組滾軸間，利用上方之IR加熱器將薄膜表面溫度加熱至 105°C 下，以延伸倍率5.0倍延伸製膜方向（MD），得單軸延伸薄膜。接著將該單軸延伸薄膜導入拉幅器中， 115°C 下以延伸倍率5.0倍延伸寬方向（TD），其後以 210°C 熱固定處理3秒，得厚 $10\mu\text{m}$ 之雙軸延伸薄膜。所得聚酯組成物及雙軸定向聚酯薄膜之特性如表3所示。

比較例 4

（聚酯，NA（100））

存在鈦四丁氧化物下對2,6-萘二羧酸二甲酯及乙二醇進行酯化反應及酯交換反應後，再進行聚縮合反應，得聚酯。所得聚酯為，固有黏度 0.62 dl/g 下二元醇成份之1.5莫耳%為二乙二醇成份。

又，該聚酯於聚縮合反應前，以乙二醇淤漿狀態下得到該含量之樹脂組成物的重量為基準下，添加 0.1 重量 % 之體積形狀係數（f）為 0.51 之平均粒徑 $0.28\ \mu\text{m}$ 的二氧化矽粒子。該聚酯之熔點為 270°C ，玻璃化溫度為 120°C ，且聚合物中之二氧化矽粒子為，60% 以上之粒子係直接以一次粒子分散之單獨分散型粒子。

（製膜）

將所得聚酯供給擠壓機後， 300°C 下由模頭以熔融狀態擠壓於回轉中溫度 60°C 之冷卻轉筒上，得片狀未延伸薄膜。其次沿著製膜方向於回轉速度不同之二組滾軸間，利用上方之 IR 加熱器將薄膜表面溫度加熱至 140°C 下，以延伸倍率 3.0 倍延伸製膜方向（MD），得單軸延伸薄膜。接著將該單軸延伸薄膜導入拉幅器中， 140°C 下以延伸倍率 4.3 倍延伸寬方向（TD），其後以 200°C 熱固定處理 10 秒，得厚 $10\ \mu\text{m}$ 之雙軸延伸薄膜。所得聚酯組成物及雙軸定向聚酯薄膜之特性如表 3 所示。

比較例 5

除了變更為製膜方向之延伸溫度 140°C 、製膜方向之延伸倍率 4.0 倍、寬方向之延伸溫度 140°C 、寬方向之延伸倍率 5.5 倍及熱固定處理溫度 200°C 外，其他同比較例 4 之操作，得雙軸延伸薄膜。所得聚酯組成物及雙軸定向聚酯薄膜之特性如表 3 所示。

比較例 6

除了變更爲製膜方向之延伸溫度 140°C 、製膜方向之延伸倍率 4.5 倍、寬方向之延伸溫度 140°C 、寬方向之延伸倍率 3.4 倍及熱固定處理溫度 200°C 外，其他同比較例 4 之操作，得雙軸延伸薄膜。所得聚酯組成物及雙軸定向聚酯薄膜之特性如表 3 所示。

表 3

	聚合物		粒子				楊氏率		α_h	α_t	空隙 比
	酸成份	二元醇成份	種類	f	平均粒徑 μm	含量 重量%	MD GPa	TD GPa	TD $\times 10^{-6} \% RH$	TD $\times 10^{-6} ^\circ C$	
	種類(莫耳數)	種類(莫耳數)	-	-							-
實施例 14	NA(73)/ENA(27)	EG(98)/DEG(2)	二氧化矽	0.51	0.28	0.1	5.5	9.5	3.6	-4.2	1.6
實施例 15	NA(73)/ENA(27)	EG(98)/DEG(2)	聚矽氧烷	0.5	05	0.07	5.5	9.5	3.6	-4.2	1.5
實施例 16	NA(73)/ENA(27)	EG(98)/DEG(2)	交聯聚苯乙烯	0.48	0.7	0.05	5.5	9.5	3.6	-4.2	1.4
實施例 17	NA(73)/ENA(27)	EG(98)/DEG(2)	二氧化矽	0.51	0.12	0.5	5.5	9.5	3.6	-4.2	1.6
實施例 18	NA(94)/ENA(6)	EG(99)/DEG(1)	二氧化矽	0.51	0.28	0.1	7.3	6.4	7.6	2.5	2.8
實施例 19	NA(80)/ENA(20)	EG(99)/DEG(1)	二氧化矽	0.51	0.28	0.1	7.0	5.7	9.4	11.6	1.4
實施例 20	NA(65)/ENA(35)	EG(98)/DEG(2)	二氧化矽	0.51	0.28	0.1	5.5	8.4	3.8	0.1	1.5
實施例 21	TA(65)/ENA(35)	EG(98.5)/DEG(1.5)	二氧化矽	0.51	0.28	0.1	2.7	8.0	3.5	2.9	1.2
實施例 22	TA(80)/ENA(20)	EG(98)/DEG(2)	二氧化矽	0.51	0.28	0.1	4.9	4.8	8.0	13.8	1.4
比較例 4	NA(100)	EG(98.5)/DEG(1.5)	二氧化矽	0.51	0.28	0.1	5.5	9.5	8.6	-3.8	3.0
比較例 5	NA(100)	EG(98.5)/DEG(1.5)	二氧化矽	0.51	0.28	0.1	5.5	8.0	10.0	-1.0	5.1
比較例 6	NA(100)	EG(98.5)/DEG(1.5)	二氧化矽	0.51	0.28	0.1	9.2	5.7	13.5	13.5	3.6

實施例 23

存在鈦四丁氧化物下對 2,6-萘二羧酸二甲酯、6,6'-(伸乙基二氧基)-2-萘酸及乙二醇進行酯化反應及酯交換反應後，再進行聚縮合反應，得固有黏度 0.66 dl/g 下酸成份之 73 莫耳 % 為 2,6-萘二羧酸成份、酸成份之 27 莫耳 % 為 6,6'-(伸乙基二氧基)-2-萘酸成份、二元醇成份之 98 莫耳 % 為乙二醇成份及 2 莫耳 % 為二乙二醇成份的芳香族聚酯。又，該芳香族聚酯於聚縮合反應前，以所得樹脂組成物的重量為基準下，含有 0.2 重量 % 之平均粒徑 $0.5\ \mu\text{m}$ 的二氧化矽粒子。該芳香族聚酯之熔點為 240°C ，玻璃化溫度為 117°C 。

將所得芳香族聚酯供給擠壓機後， 290°C 下由模頭以熔融狀態擠壓於回轉中溫度 50°C 之冷卻轉筒上，得片狀未延伸薄膜。其次沿著製膜方向於回轉速度不同之二組滾軸間，利用上方之 IR 加熱器將薄膜表面溫度加熱至 130°C 下，以延伸倍率 4.5 倍延伸縱方向（製膜方向），得單軸延伸薄膜。接著將該單軸延伸薄膜導入拉幅器中， 130°C 下以延伸倍率 7.5 倍延伸橫方向（寬方向），其後以 180°C 熱固定處理 10 秒，得厚 $5\ \mu\text{m}$ 之雙軸延伸薄膜。所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表 4 所示。

實施例 24

除了變更為延伸縱方向（製膜方向）之延伸倍率 5.7 倍、延伸橫方向（寬方向）之延伸倍率 7.7 倍及 190°C 下熱

固定10秒，又使所得薄膜之厚度為 $5\mu\text{m}$ 變更未延伸薄膜之厚度外，其他同實施例23之操作。所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表4所示。

實施例 25

除了變更爲延伸縱方向（製膜方向）之延伸倍率6.0倍、延伸橫方向（寬方向）之延伸倍率8.5倍及 195°C 下熱固定10秒，又使所得薄膜之厚度 $4.5\mu\text{m}$ 變更未延伸薄膜之厚度外，其他同實施例23之操作。所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表4所示。

實施例 26

存在鈦四丁氧化物下對2,6-萘二羧酸二甲酯、6,6'-（伸乙基二氧基）二-2-萘酸及乙二醇進行酯化反應及酯交換反應後，再進行聚縮合反應，得固有黏度 0.66 dl/g 下酸成份之76莫耳%爲2,6-萘二羧酸成份、酸成份之24莫耳%爲6,6'-（伸乙基二氧基）二-2-萘酸成份、二元醇成份之98莫耳%爲乙二醇成份及2莫耳%爲二乙二醇成份的芳香族聚酯。又，該芳香族聚酯於聚縮合反應前，以所得樹脂組成物的重量爲基準下，含有0.2重量%之平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ 的二氧化矽粒子。該芳香族聚酯之熔點爲 243°C ，玻璃化溫度爲 117°C 。

將所得芳香族聚酯供給擠壓機後， 290°C 下由模頭以熔融狀態擠壓於回轉中溫度 50°C 之冷卻轉筒上，得片狀未

延伸薄膜。其次沿著製膜方向於回轉速度不同之二組滾軸間，利用上方之IR加熱器將薄膜表面溫度加熱至130℃下，以延伸倍率6.0倍延伸縱方向（製膜方向），得單軸延伸薄膜。接著將該單軸延伸薄膜導入拉幅器中，130℃下以延伸倍率8.4倍延伸橫方向（寬方向），其後以195℃熱固定處理10秒，得厚4.5 μm 之雙軸延伸薄膜。

所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表4所示。

實施例 27

存在鈦四丁氧化物下對2,6-萘二羧酸二甲酯、6,6'-(伸乙基二氧基)-2-萘酸及乙二醇進行酯化反應及酯交換反應後，再進行聚縮合反應，得固有黏度0.66 dl/g下酸成份之82莫耳%為2,6-萘二羧酸成份、酸成份之18莫耳%為6,6'-(伸乙基二氧基)-2-萘酸成份、二元醇成份之98莫耳%為乙二醇成份及2莫耳%為二乙二醇成份的芳香族聚酯。又，該芳香族聚酯於聚縮合反應前，以所得樹脂組成物之重量為基準下，含有0.2重量%之平均粒徑0.5 μm 的二氧化矽粒子。該芳香族聚酯之熔點為249℃，玻璃化溫度為118℃。

將所得芳香族聚酯供給擠壓機後，290℃下由模頭以熔融狀態擠壓於回轉中溫度50℃之冷卻轉筒上，得片狀未延伸薄膜。其次沿著製膜方向於回轉速度不同之二組滾軸間，利用上方之IR加熱器將薄膜表面溫度加熱至135℃下，以延伸倍率5.0倍延伸縱方向（製膜方向），得單軸延

伸薄膜。接著將該單軸延伸薄膜導入拉幅器中，135℃下以延伸倍率8.4倍延伸橫方向（寬方向），其後以203℃熱固定處理10秒，得厚5 μ m之雙軸延伸薄膜。所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表4所示。

實施例 28

除了變更爲延伸縱方向（製膜方向）之延伸倍率4.9倍、延伸橫方向（寬方向）之延伸倍率8.0倍及203℃下熱固定10秒，又使所得薄膜之厚度爲5 μ m變更未延伸薄膜之厚度外，其他同實施例27之操作。所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表4所示。

實施例 29

除了變更爲延伸縱方向（製膜方向）之延伸倍率5.0倍、延伸橫方向（寬方向）之延伸倍率7.6倍及203℃下熱固定10秒，又使所得薄膜之厚度爲4.5 μ m變更未延伸薄膜之厚度外，其他同實施例27之操作。所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表4所示。

實施例 30

除了變更爲延伸縱方向（製膜方向）之延伸倍率5.0倍、延伸橫方向（寬方向）之延伸倍率7.9倍及203℃下熱固定10秒，又使所得薄膜之厚度爲5.0 μ m變更未延伸薄膜之厚度外，其他同實施例27之操作。

所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表4所示。

實施例 31

存在鈦四丁氧化物下對2,6-萘二羧酸二甲酯、6,6'-(伸乙基二氧基)-2-萘酸及乙二醇進行酯化反應及酯交換反應後，再進行聚縮合反應，得固有黏度0.66 dl/g下酸成份之85莫耳%為2,6-萘二羧酸成份、酸成份之15莫耳%為6,6'-(伸乙基二氧基)-2-萘酸成份、二元醇成份之98莫耳%為乙二醇成份及2莫耳%為二乙二醇成份的芳香族聚酯。又，該芳香族聚酯於聚縮合反應前，以所得樹脂組成物之重量為基準下，含有0.2重量%之平均粒徑 $0.5\ \mu\text{m}$ 的二氧化矽粒子。該芳香族聚酯之熔點為 252°C ，玻璃化溫度為 118°C 。

將所得芳香族聚酯供給擠壓機後， 290°C 下由模頭以熔融狀態擠壓於回轉中溫度 55°C 之冷卻轉筒上，得片狀未延伸薄膜。其次沿著製膜方向於回轉速度不同之二組滾軸間，利用上方之IR加熱器將薄膜表面溫度加熱至 135°C 下，以延伸倍率5.0倍延伸縱方向（製膜方向），得單軸延伸薄膜。接著將該單軸延伸薄膜導入拉幅器中， 140°C 下以延伸倍率8.1倍延伸橫方向（寬方向），其後以 205°C 熱固定處理10秒，得厚 $4.5\ \mu\text{m}$ 之雙軸延伸薄膜。

所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表4所示。

實施例 32

除了變更爲延伸縱方向（製膜方向）之延伸倍率 5.3 倍、延伸橫方向（寬方向）之延伸倍率 8.0 倍及 205℃ 下熱固定 10 秒，又使所得薄膜之厚度爲 $5\mu\text{m}$ 變更未延伸薄膜之厚度外，其他同實施例 31 之操作。所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表 4 所示。

表 4

	聚 合 物					楊氏率(Y)			濕度膨脹係數(α h)		溫度膨脹係數(α t)	
	酸成份	二元醇成份	固有黏度	熔點	Tg	MD	TD	比	MD	TD	MD	TD
	種類(莫耳數)	種類(莫耳數)	dl/g	°C	°C	GPa	GPa	-	$\times 10^{-6}\%$ RH	$\times 10^{-6}\%$ RH	$\times 10^{-6}\%$ C	$\times 10^{-6}\%$ C
實施例 23	NA(73)/ENA(27)	EG(98)/DEG(2)	0.54	240	117	5.2	9.9	1.9	6.4	3.9	10.0	-4.3
實施例 24	NA(73)/ENA(27)	EG(98)/DEG(2)	0.54	240	117	6.1	8.5	1.4	5.8	4.5	7.2	0.0
實施例 25	NA(73)/ENA(27)	EG(98)/DEG(2)	0.53	240	117	5.7	9.6	1.7	6.0	4.0	8.5	-3.4
實施例 26	NA(76)/ENA(24)	EG(98)/DEG(2)	0.52	240	117	5.8	8.5	1.5	6.9	5.1	8.2	0.0
實施例 27	NA(82)/ENA(18)	EG(98)/DEG(2)	0.55	249	117	5.8	9.7	1.7	8.4	5.5	8.2	-3.7
實施例 28	NA(82)/ENA(18)	EG(98)/DEG(2)	0.53	249	117	5.8	10.2	1.8	8.4	5.1	8.2	-5.2
實施例 29	NA(82)/ENA(18)	EG(98)/DEG(2)	0.54	249	117	5.8	8.9	1.5	8.4	5.9	8.2	-1.2
實施例 30	NA(82)/ENA(18)	EG(98)/DEG(2)	0.55	249	117	6.1	9.4	1.5	8.0	5.6	7.2	-2.8
實施例 31	NA(85)/ENA(15)	EG(98)/DEG(2)	0.55	252	118	5.8	9.7	1.7	9.2	5.9	8.2	-3.7
實施例 32	NA(85)/ENA(15)	EG(98)/DEG(2)	0.55	252	118	6.3	8.4	1.3	8.6	6.6	6.6	0.3

參考例 1 製造雙 (β - 羥基乙基) 6,6'- (伸乙基二氧基) 二 -2-萘酸

將 6,6'- (伸乙基二氧基) 二 -2-萘酸 100 重量份、乙二醇 62 重量份及四 -n-丁基鈦酸鹽 0.085 重量份放入 1L 附有攪拌機、氮氣導入口之高壓鍋中，氮取代後施加氮壓 0.2 MPa 下以溫度 230℃ 進行 6 小時。反應後過濾析出之結晶再以甲醇洗淨。洗淨後以 120℃ 真空乾燥，得雙 (β - 羥基乙基) 6,6'- (伸乙基二氧基) 二 -2-萘酸 115 重量份。該物之酯化度為 96%，熔點為 240℃。

實施例 33 NA (87.4) /ENA (12.6)

將參考例 1 所得之雙 (β - 羥基乙基) 6,6'- (伸乙基二氧基) 二 -2-萘酸 100 重量份、2,6-雙 (羥基乙氧基羰基) 萘 352 重量份、四 -n-丁基鈦酸酯 0.09 重量份放入附精餾塔之反應器中，氮氣下以 270℃ 融解後緩緩減壓至 500 mmHg，約攪拌反應 20 分鐘後將聚合溫度升至 320℃。其次再將系內緩緩減壓至 0.2 mmHg，約攪拌反應 20 分鐘後，得萘二羧酸成份為 87.4 莫耳%、6,6'- (伸乙基二氧基) 二 -2-萘酸成份為 12.6 莫耳%之共聚合聚伸乙基 -2,6-萘酸酯。所得聚合物之固有黏度為 0.98，玻璃化溫度為 115℃，熔點為 238℃。所得聚合物之物性如表 5 及表 6 所示。

所得共聚合聚伸乙基 -2,6-萘酸酯於 XRD 測定中， 2θ 之值 5 至 10° 的範圍內未觀察到波峰 (圖 1)。又，所得共聚合聚伸乙基 -2,6-萘酸酯於 DSC 測定中，以升溫速度 20℃

/min升溫至320℃後，以10℃/min冷卻時120℃至220℃之範圍內未觀察到吸熱峰（圖2）。

實施例 34 NA（69.5）/ENA（30.5）

除了6,6'-（伸乙基二氧基）二-2-萘酸為100重量份、2,6-雙（羥基乙氧基羰基）萘為145重量份外，其他同實施例1，得萘二羧酸成份為69.5莫耳%、6,6'-（伸乙基二氧基）二-2-萘酸成份為30.5莫耳%之共聚合聚伸乙基-2,6-萘酸酯。所得聚合物之物性如表5及表6所示。所得共聚合聚伸乙基-2,6-萘酸酯於XRD測定中， 2θ 之值5至10°的範圍內未觀察到波峰。又所得共聚合聚伸乙基-2,6-萘酸酯於DSC測定中，以升溫速度20℃/min升溫至320℃後，以10℃/min冷卻時，觀測到1點吸熱峰（圖3）。

實施例 35 NA（62.3）/ENA（37.7）

除了6,6'-（伸乙基二氧基）二-2-萘酸為100重量份、2,6-雙（羥基乙氧基羰基）萘為93重量份外，其他同實施例33得萘二羧酸成份為62.3莫耳%、6,6'-（伸乙基二氧基）二-2-萘酸成份為37.7莫耳%之共聚合聚伸乙基-2,6-萘酸酯。所得聚合物之物性如表5及表6所示。所得共聚合聚伸乙基-2,6-萘酸酯於XRD測定中， 2θ 之值5至10°的範圍內未觀察到波峰。又所得共聚合聚伸乙基-2,6-萘酸酯於DSC測定中，以升溫速度20℃/min升溫至320℃後，以10℃/min冷卻時各自觀測到1點主峰及1點微小峰之吸熱峰（圖4）。

表 5

	共聚合量 NMR mol%	η sp/c	DSC							
			Tg (°C)	Tm		冷卻時之吸熱峰 1		冷卻時之吸熱峰 2		
				(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	
實施例 33	87.4	0.62	115	238	2.306	-	-	-	-	
實施例 34	69.5	0.87	114	222	38.32	192.06	10.47	-	-	
實施例 35	62.3	0.98	117	230	29.54	193.41	18.53	166.31	微小	

表 6

	NMR		
	COOH末端量	OH末端量	DEG
	(eq/Ton)	(eq/Ton)	mol%
實施例33	微量	89.4	6
實施例34	73.5	34.5	7.2
實施例35	43.2	44.6	5.3

實施例 36 NA (73) /ENA (27)

除了 6,6'- (伸乙基二氧基) 二 -2-萘酸 爲 100 重量份、2,6-雙 (羥基乙氧基羰基) 萘 爲 168 重量份外，其他同實施例 1 得 萘二羧酸成份 爲 73 莫耳 %、6,6'- (伸乙基二氧基) 二 -2-萘酸成份 爲 27 莫耳 % 之共聚合聚伸乙基 -2,6-萘酸酯。

將所得共聚合聚伸乙基 -2,6-萘酸酯供給擠壓機後，290℃ 下由模頭以熔融狀態擠壓於回轉中溫度 40℃ 之冷卻轉筒上，得片狀未延伸薄膜。其次沿著製膜方向於回轉速度不同之二組滾軸間，利用上方之 IR 加熱器將薄膜表面溫度加熱至 140℃ 下，以表中所記載之延伸倍率延伸縱方向（製膜方向）。接著 140℃ 下延伸橫方向（寬方向）以求取至破裂之最大延伸倍率（但測得之最大延伸倍率爲 6 倍，以上無法測定）。又，以小於至破裂之最大延伸倍率的延伸倍率延伸橫方向（寬方向），得厚 8 μ m 之薄膜後，由實質之縱橫延伸倍率求取面倍率。185℃ 下熱固定 10 秒後，所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表 7 所示。

比較例 7 NA (100)

存在鈦四丁氧化物下對 2,6-萘二羧酸二甲酯及乙二醇進行酯化反應及酯交換反應後，再進行聚縮合反應，得固有黏度 0.62 dl/g 下二元醇之 1.5 莫耳 % 爲二乙二醇的聚伸乙基-2,6-萘酸酯。同實施例 36 以表 7 所記載之延伸倍率延伸，得雙軸定向聚酯薄膜，所得雙軸定向聚酯薄膜之特性如表 7 所示。

表 7

		實施例 36			比較例 7		
成份量	(莫耳%)	73			100		
η sp/c		0.9			0.8		
Tg	(°C)	114			120		
Tm	(°C)	220			270		
縱延伸倍率	(倍)	4.2	5.1	6.0	3.2	3.0	3.5
橫取大延伸倍率	(倍)	6.0	5.8	5.6	4.9	4.4	3.3
橫延伸倍率	(倍)	5.0	4.7	4.0	3.8	3.4	2.9
面實倍率		21.0	24.0	24.0	12.2	10.2	10.2
熱固定溫度	(°C)	185	185	185	200	200	200
楊氏率(MD)	GPa	555	616	678	546	551	679
楊氏率(TD)	GPa	950	677	608	858	676	599
α t (TD)	$\times 10^{-6}/\%RH$	-4.26	3.94	6.48	0.03	4.4	8.22
α h (TD)	$\times 10^{-6}/^{\circ}C$	4.0	5.4	6.4	9.4	10.4	12.0

實施例 37 至 39

同實施例 33 得 萘二羧酸成份為表 8 中之莫耳 % 的共聚合
聚伸乙基 -2,6-萘酸酯後，同實施例 36 得厚 8 至 10 μ m 之薄
膜，再進行雙軸延伸薄膜之製膜至評估，結果如表 8 所示

。

表 8

		實施例 37			實施例 38			實施例 39		
成份量	(莫耳%)	80			65			57		
η sp/c		0.90			0.92			0.95		
Tg	(°C)	115			113			111		
Tm	(°C)	227			225			233		
縱延伸倍率	(倍)	4.2	5.1	6.0	3.8	4.5	5.8	3.5	4.5	5.5
橫取大延伸倍率	(倍)	6.0	5.8	5.6	6.0	6.0	6.0	6.0	5.9	4.4
橫延伸倍率	(倍)	5.0	4.7	4.0	7.8	8.0	9.3	6.7	6.3	6.5
面實倍率		21.0	24.0	24.0	29.6	36.0	53.9	23.5	28.4	35.8
熱固定溫度	(°C)	190	190	190	205	205	205	195	195	195
楊氏率(MD)	GPa	578	581	830	387	422	423	353	434	537
楊氏率(TD)	GPa	844	669	536	1209	1231	971	951	967	492
α t (TD)	$\times 10^{-6}\%$ RH	1.31	8.26	15.08	-7.33	-5.05	-5.38	-5.61	-2.95	12.59
α h (TD)	$\times 10^{-6}\%$ C	6.2	8.1	8.6	2.4	2.5	2.9	3.3	3.2	5.2

發明之效果

本發明之聚酯可形成具有優良機械強度及尺寸安定性之薄膜。本發明之聚酯因具有優良製膜性，故可成為具有優良物性之薄膜的原料。

本發明之薄膜具有較低的溫度膨脹係數（ α_t ）及濕度膨脹係數（ α_h ），因此對溫度及濕度等環境變化具有優良尺寸安定性。本發明之薄膜因具有較高之楊氏率，故機械強度優良。

產業上利用可能性

本發明之薄膜因具有優良尺寸安定性，故適用於高密度磁性記錄媒體之基礎薄膜等要求尺寸安定性的用途。

又，本發明之聚酯、聚酯組成物及薄膜非限用為磁性記錄媒體之基礎薄膜，也可適用於要求對環境變化具有尺寸安定性之用途上，例如熱線反射薄膜、太陽電池、液晶等顯示裝置之反射板、偏光板及其保護膜的光學用薄膜，或撓性顯示器、附透明導電（半導體膜）層之薄膜、撓性印刷基板等回路基板用薄膜、燃料電池及電容器之電絕緣用薄膜，又，因具有優良延伸性故可貼合金屬等成形，且適用為嵌模復刻般成形加工用薄膜。

【圖式簡單說明】

圖1為，實施例33之共聚合聚伸乙基-2,6-萘酸酯的XRD測定圖表。

圖 2 爲，實施例 33 之共聚合聚伸乙基-2,6-萘酸酯的 DSC 測定圖表。

圖 3 爲，實施例 34 之共聚合聚伸乙基-2,6-萘酸酯的 DSC 測定圖表。

圖 4 爲，實施例 35 之共聚合聚伸乙基-2,6-萘酸酯的 DSC 測定圖表。

十、申請專利範圍

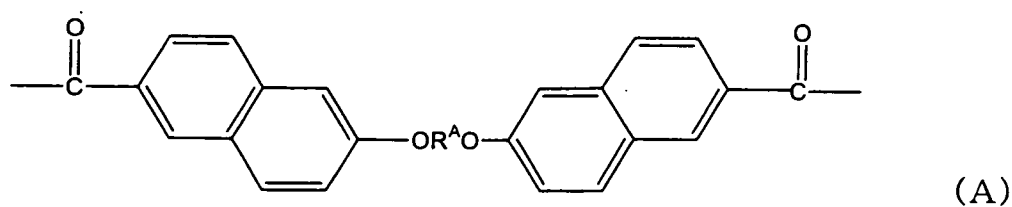
第 97102141 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

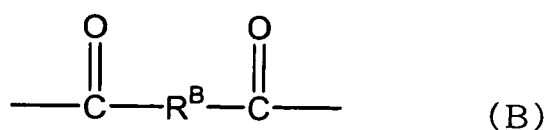
R1-4

民國 99 年 修正 21 日修正
年 月 日 補正

1. 一種聚酯，其為含有二羧酸成份及二元醇成份，又
- (i) 二羧酸成份含有 5 莫耳%以上、未達 50 莫耳%之下述式 (A) 及超過 50 莫耳%、95 莫耳%以下之下述式 (B) 所示重覆單位，

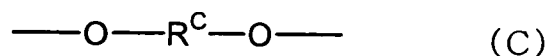


(式 (A) 中， R^A 為碳數 2 至 10 之伸烷基)



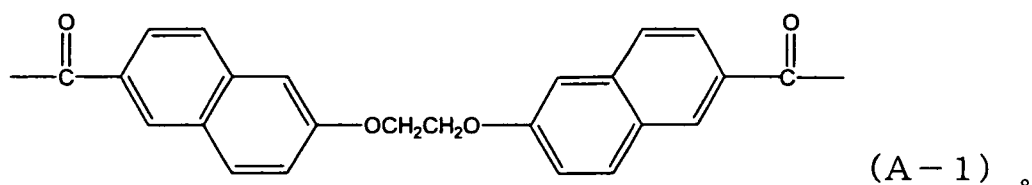
(式 (B) 中， R^B 為伸苯基或萘二基)

- (ii) 二元醇成份含有 90 至 100 莫耳%之下述式 (C) 所示重覆單位

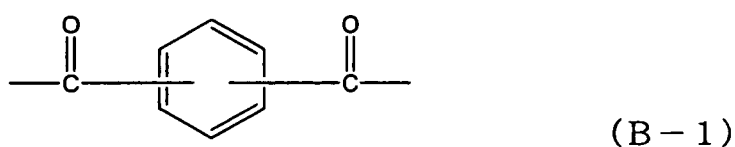


(式 (C) 中， R^C 為碳數 2 至 10 之伸烷基)。

2.如申請專利範圍第1項之聚酯，其中式（A）所示之重覆單位為下述式（A-1），

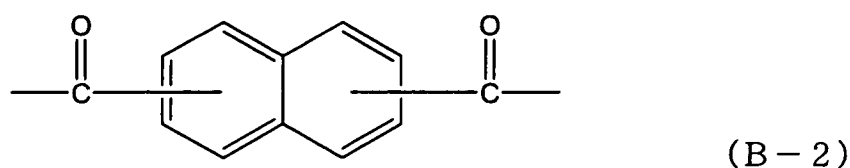


3.如申請專利範圍第1項之聚酯，其中二羧酸成份含有10至40莫耳%之式（A）及90至60莫耳%之下述式（B-1）



所示重覆單位。

4.如申請專利範圍第1項之聚酯，其中二羧酸成份含有5至45莫耳%之式（A）及95至55莫耳%之下述式（B-2）



所示重覆單位。

5.如申請專利範圍第1項之聚酯，其中使用P-氯苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷（重量比40/60）之混合溶劑，於35℃下測得之固有黏度為0.4至3。

6.如申請專利範圍第1項之聚酯，其中熔點為200至

260℃ 的範圍。

7.如申請專利範圍第4項之聚酯，其中340℃下一旦熔融後以冰浴急冷而得之非晶體的XRD測定中，於 2θ 之5至10°的範圍內未觀察到波峰。

8.如申請專利範圍第4項之聚酯，其中DSC測定時以升溫速度20℃/min升溫至320℃後，以10℃/min冷卻時於120℃至220℃之範圍內觀測到0至1點吸熱峰。

9.一種薄膜，其為含有如申請專利範圍第1項之聚酯。

10.如申請專利範圍第9項之薄膜，其中薄膜面方向中至少一方向之楊氏率（Y）為4.5 GPa以上。

11.如申請專利範圍第9項之薄膜，其中薄膜面方向中至少一方向之楊氏率（Y）為6 GPa以上。

12.如申請專利範圍第9項之薄膜，其中薄膜面方向中直行之2方向之楊氏率（Y）因為5 GPa以上。

13.如申請專利範圍第9項之薄膜，其中薄膜面方向中至少一方向之溫度膨脹係數（ α_t ）為 $14 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

14.如申請專利範圍第9項之薄膜，其中薄膜面方向中至少一方向之溫度膨脹係數（ α_t ）為 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

15.如申請專利範圍第9項之薄膜，其中薄膜面方向中寬方向之溫度膨脹係數（ α_t ）為 $14 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

16.如申請專利範圍第9項之薄膜，其中薄膜面方向中寬方向之溫度膨脹係數（ α_t ）為 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

17.如申請專利範圍第9項之薄膜，其中薄膜面方向中

至少一方向之濕度膨脹係數 (α_h) 為 1 至 $7 \times 10^{-6}/\%RH$ 。

18.如申請專利範圍第9項之薄膜，其中薄膜面方向中至少一方向之楊氏率 (Y) 與濕度膨脹係數 (α_h) 符合下述式 (1)，

$$\alpha_h < -1.2Y + 17 \quad (1)$$

(式 (1) 中， α_h 之單位為 $10^{-6}/\%RH$ ， Y 之單位為 GPa)

19.如申請專利範圍第9項之薄膜，其係作為磁性記錄媒體之基礎薄膜用。

20.如申請專利範圍第19項之薄膜，其中磁性記錄媒體為線性記錄方式之高密度磁性記錄帶。

21.一種組成物，其為含有如申請專利範圍第1項之聚酯及平均粒徑 0.05 至 $5 \mu m$ 之粒子。

22.如申請專利範圍第21項之組成物，其中以組成物之重量為基準的粒子含量為 0.01 至 50 重量%。

23.如申請專利範圍第21項之組成物，其中粒子之體積形狀係數為 0.4 至 $\pi/6$ 的範圍。

24.如申請專利範圍第21項之組成物，其中粒子為二氧化矽粒子及有機高分子粒子群中所選出至少一種之粒子。

25.如申請專利範圍第21項之組成物，其中粒子為聚矽氧烷樹脂粒子及交聯聚苯乙烯粒子群中所選出之至少一種。

769053

圖 1

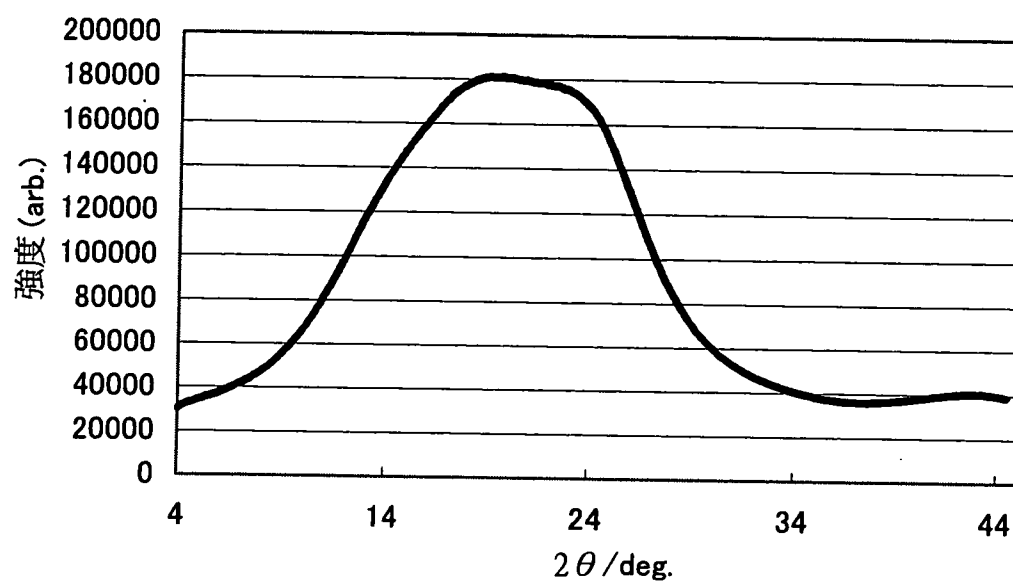


圖2

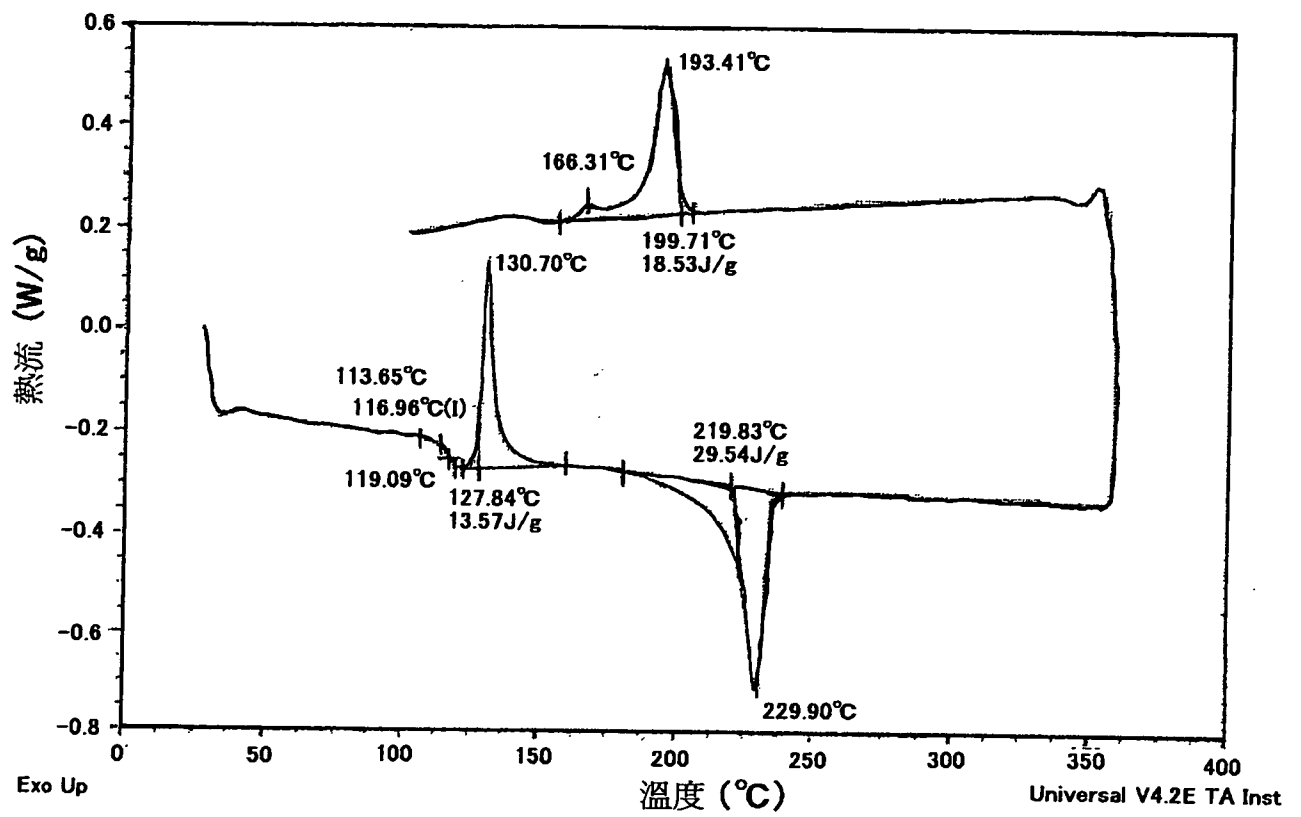


圖 3

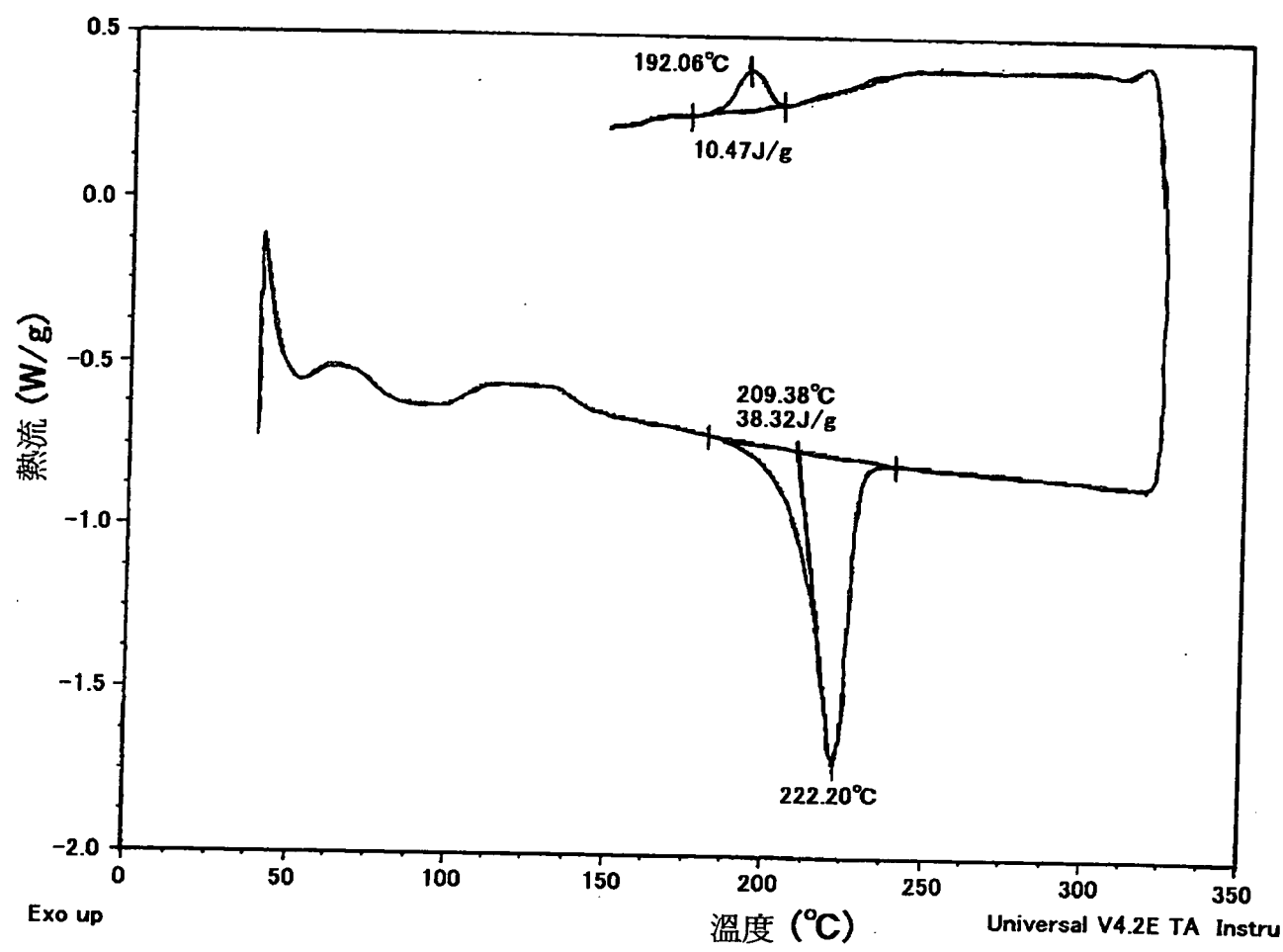


圖4

