

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5373313号
(P5373313)

(45) 発行日 平成25年12月18日 (2013. 12. 18)

(24) 登録日 平成25年9月27日 (2013. 9. 27)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 27/36 (2006. 01)

B 3 2 B 27/36

G 1 1 B 5/78 (2006. 01)

G 1 1 B 5/78

G 1 1 B 5/73 (2006. 01)

G 1 1 B 5/73

C O 8 G 63/06 (2006. 01)

C O 8 G 63/06

請求項の数 8 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2008-110101 (P2008-110101)
 (22) 出願日 平成20年4月21日 (2008. 4. 21)
 (65) 公開番号 特開2009-255475 (P2009-255475A)
 (43) 公開日 平成21年11月5日 (2009. 11. 5)
 審査請求日 平成23年3月15日 (2011. 3. 15)

(73) 特許権者 000003001
 帝人株式会社
 大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号
 (74) 代理人 100169085
 弁理士 為山 太郎
 (72) 発明者 東條 光峰
 岐阜県安八郡安八町南條 1 3 5 7 番地 帝
 人デュポンフィルム株式会社内
 (72) 発明者 木下 英司
 岐阜県安八郡安八町南條 1 3 5 7 番地 帝
 人デュポンフィルム株式会社内

審査官 家城 雅美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二軸配向積層ポリエステルフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

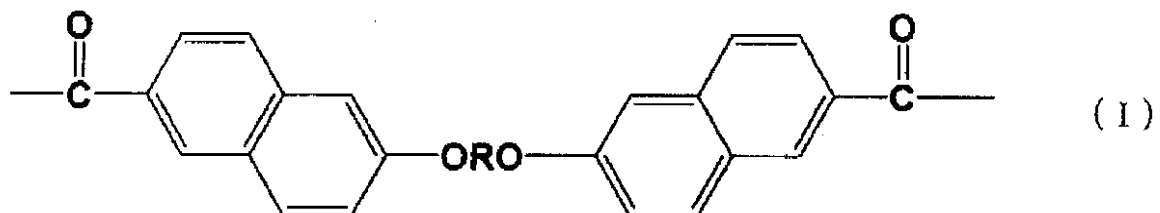
【請求項 1】

芳香族ポリエステル (A) からなるフィルム層 (A) と芳香族ポリエステル (B) からなるフィルム層 (B) とを積層した二軸配向積層フィルムであって、

下記式 (I) で表される 6, 6' - (アルキレンジオキシ) ジー 2 - ナフトエ酸成分の全酸成分に占める割合が、芳香族ポリエステル (A) は 5 モル % 未満で、芳香族ポリエステル (B) は 5 モル % 以上 50 モル % 未満 であり、

フィルムの製膜方向に沿って粘弾性測定をしたときの高温側 $\tan \delta$ のピーク温度が 135℃ 以上であることを特徴とする二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【化 1】



(上記構造式 (I) 中の R は、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基を示す。)

【請求項 2】

フィルム層 (B) の厚みが、積層フィルム全体の厚みに対して、50 ~ 95 % の範囲に

ある請求項 1 記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項 3】

二軸配向積層フィルムが、フィルム層 (B) の片面にフィルム層 (A) を積層した 2 層積層フィルムである請求項 1 記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項 4】

二軸配向積層フィルムが、フィルム層 (B) の両面にフィルム層 (A) を積層した 3 層積層フィルムである請求項 1 記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項 5】

芳香族ポリエステル (A) および (B) は、グリコール成分の 90 モル % 以上がエチレングリコール成分である請求項 1 記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

10

【請求項 6】

芳香族ポリエステル (B) は、主たる芳香族ジカルボン酸成分が、6, 6'- (アルキレンジオキシ) ジー 2-ナフトエ酸成分と 2, 6-ナフタレンジカルボン酸成分である請求項 1 記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項 7】

6, 6'- (アルキレンジオキシ) ジー 2-ナフトエ酸成分が、6, 6'- (エチレンジオキシ) ジー 2-ナフトエ酸成分である請求項 1 または 6 のいずれかに記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項 8】

二軸配向積層ポリエステルフィルムが、磁気記録媒体のベースフィルムに用いられる請求項 1 記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は 6, 6'- (アルキレンジオキシ) ジー 2-ナフトエ酸を共重合した芳香族ポリエステルを用いた二軸配向積層ポリエステルフィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレンテレフタレートやポリエチレン-2, 6-ナフタレートに代表される芳香族ポリエステルは優れた機械的特性、寸法安定性および耐熱性を有することから、フィルムなどに幅広く使用されている。特にポリエチレン-2, 6-ナフタレートは、ポリエチレンテレフタレートよりも優れた機械的特性、寸法安定性および耐熱性を有することから、それらの要求の厳しい用途、例えば高密度磁気記録媒体などのベースフィルムなどに使用されている。しかしながら、近年の高密度磁気記録媒体などでの寸法安定性の要求はますます高くなってきており、さらなる特性の向上が求められている。

30

【0003】

一方、特許文献 1~5 には 6, 6'- (アルキレンジオキシ) ジー 2-ナフトエ酸のエステル化合物であるジエチル-6, 6'- (アルキレンジオキシ) ジー 2-ナフトエートから得られるポリアルキレン-6, 6'- (アルキレンジオキシ) ジー 2-ナフトエートが提案されている。

40

【0004】

特に特許文献 3 では、ポリエチレン-6, 6'- (エチレンジオキシ) ジー 2-ナフトエートを用いたフィルムで、最大の温度膨張率を 10~35 (ppm/°C)、最大の湿度膨張率を 0~8 (ppm/%RH)、最大と最小の温度膨張率の差が 0~6.0 (ppm/°C)、そして最大と最小の湿度膨張率の差を 0~4.0 (ppm/%RH) にすることで、トラッキングズレの小さな磁気記録フレキシブルディスクが得られることを教示している。

【0005】

しかしながら、近年の磁気記録媒体などにおける記録密度向上への要求は厳しく、それに伴ってベースフィルムに求められる寸法安定性も、ポリエチレンテレフタレートはもち

50

ろん、ポリエチレンー２，６ーナフタレートや特許文献３に提示されたようなフィルムでも達成できない状況となっていた。

【０００６】

【特許文献１】特開昭６０－１３５４２８号公報

【特許文献２】特開昭６０－２２１４２０号公報

【特許文献３】特開昭６１－１４５７２４号公報

【特許文献４】特開平６－１４５３２３号公報

【特許文献５】国際公開第２００８／０１０６０７号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【０００７】

本発明の目的は、温度や湿度といった環境変化に対する寸法安定性と、高温化で荷重を負荷したときの伸びの小さい二軸配向積層ポリエステルフィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

二軸配向ポリエステルフィルムにおいて、湿度膨張係数と温度膨張係数はともにヤング率と非常に密接な関係にあり、ヤング率が高いほど一般的に低くなる。しかしながら、ヤング率はいくらかでも高められるというわけではなく、製膜性や直交する方向のヤング率確保の点から自ずと限界がある。そのため、同じヤング率ならより低い温度や湿度に対する膨張係数をもつフィルムが得られないか鋭意研究したところ、前述のポリアルキレンー６，６’ー（アルキレンジオキシ）ジエー２ーナフトエートからなるフィルムは、ヤング率が低くても低い湿度膨張係数を示すことから好適なフィルムとして考えられた。

20

【０００９】

しかしながら、前述の特許文献１～５を見ると、ポリアルキレンー６，６’ー（アルキレンジオキシ）ジエー２ーナフトエートからなるフィルムは、一方のヤング率はきわめて高くできるものの、それに直交する方向のヤング率が極めて低くなるという問題があった。また、湿度膨張係数が非常に小さいものの温度膨張係数が非常に高いという問題もあった。ちなみに、特許文献３の実施例１に開示されたフィルムを見ると、温度膨張係数は最大１６．５～１９ppm／℃と非常に高い値を示していた。

【００１０】

30

ところで、本発明者らは、６，６’ー（アルキレンジオキシ）ジエー２ーナフトエ酸成分を共重合成分として用いたとき、驚くべきことにポリアルキレンー６，６’ー（アルキレンジオキシ）ジエー２ーナフトエートとその共重合相手である芳香族ポリエステルの両方の優れた特性を兼備するフィルムが得られるとの知見を得た。

【００１１】

そこで、さらに検討を進めたところ、共重合成分として用いたためか、優れた温湿度変化に対する寸法安定性は具備するものの、通常ポリエチレンー２，６ーナフタレンジカルボキシレートフィルムでは問題とならない１２０℃程度のような高温での加工に供すると、フィルムが張力を負荷した方向に伸びやすく、その結果加工後にしわが発生したりする問題を新たに見出した。

40

【００１２】

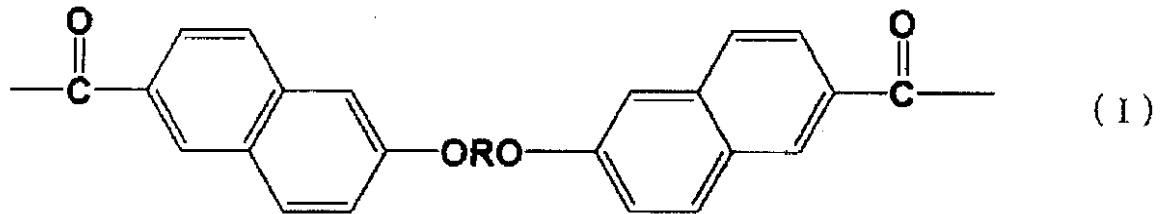
すなわち、本発明は、上記のような温湿度変化に対する優れた寸法安定性を具備させつつ高温での加工時にフィルムが伸びにくいフィルムを提供しようとして見出されたものである。

【００１３】

かくして本発明によれば、芳香族ポリエステル（Ａ）からなるフィルム層（Ａ）と芳香族ポリエステル（Ｂ）からなるフィルム層（Ｂ）とを積層した二軸配向積層フィルムであって、

下記式（Ｉ）

【化 1】



(上記構造式 (I) 中の R は、炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基を示す。) で表される 6, 6' - (アルキレンジオキシ) ジー 2 - ナフトエ酸成分の全酸成分に占める割合が、芳香族ポリエステル (A) は 5 モル % 未満で、芳香族ポリエステル (B) は 5 モル % 以上 50 モル % 未満であり、

フィルムの製膜方向に沿って粘弾性測定をしたときの高温側 $\tan \delta$ のピーク温度が 135℃ 以上である二軸配向積層ポリエステルフィルムが提供される。

【0014】

さらに本発明の好ましい態様として、フィルム層 (B) の厚みが、積層フィルム全体の厚みに対して、50 ～ 95 % の範囲にあること、二軸配向積層フィルムが、フィルム層 (B) の片面にフィルム層 (A) を積層した 2 層積層フィルムであること、二軸配向積層フィルムが、フィルム層 (B) の両面にフィルム層 (A) を積層した 3 層積層フィルムであること、芳香族ポリエステル (A) および (B) は、グリコール成分の 90 モル % 以上がエチレングリコール成分であること、芳香族ポリエステル (B) は、主たる芳香族ジカルボン酸成分が、6, 6' - (アルキレンジオキシ) ジー 2 - ナフトエ酸成分と 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸成分であること、6, 6' - (アルキレンジオキシ) ジー 2 - ナフトエ酸成分が、6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー 2 - ナフトエ酸成分であること、ならびに二軸配向積層ポリエステルフィルムが、磁気記録媒体のベースフィルムに用いられることの少なくともいずれかを具備する二軸配向積層ポリエステルフィルムも提供される。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、温湿度変化に対する寸法変化が小さく、しかも高温での加工時のフィルムの伸びを抑えられた二軸配向積層フィルムが提供される。

したがって、本発明の二軸配向積層フィルムを用いれば、しわなどの不具合を抑制しつつ、優れた温湿度変化に対する寸法安定性を有する高密度磁気記録媒体なども提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明は、芳香族ポリエステル (A) からなるフィルム層 (A) と芳香族ポリエステル (B) からなるフィルム層 (B) とを積層した二軸配向積層フィルムである。以下、芳香族ポリエステル (B)、芳香族ポリエステル (A) および二軸配向積層フィルムに分けて順次説明する。

【0017】

< 芳香族ポリエステル (B) >

本発明の特徴の一つは、フィルム層 (B) を構成する芳香族ポリエステル (B) として、芳香族ジカルボン酸成分の 5 モル % 以上 80 モル % 未満が、上記式 (I) で示される 6, 6' - (アルキレンジオキシ) ジー 2 - ナフトエ酸成分を共重合成分として用いていることである。6, 6' - (アルキレンジオキシ) ジー 2 - ナフトエ酸成分の割合が下限未満では湿度膨張係数の低減効果が発現されがたい。なお、上限は、成形性などの観点から、80 モル % 未満である。また、驚くべきことに、6, 6' - (アルキレンジオキシ) ジー 2 - ナフトエ酸成分による湿度膨張係数の低減効果は、少量で非常に効率的に発現され、50 モル % 未満でほぼ飽和状態に近づくことから 50 モル % 未満であることが好ましい。

そのような観点から好ましい6, 6'-（アルキレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸成分の共重合量の上限は、45モル%以下、さらに40モル%以下、よりさらに35モル%以下、特に30モル%以下であり、他方下限は、5モル%以上、さらに7モル%以上、よりさらに10モル%以上、特に15モル%以上である。

【0018】

このような特定量の6, 6'-（アルキレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸成分を共重合した芳香族ポリエステルを少なくとも一つのフィルム層に用いることで、温度膨張係数と湿度膨張係数の両方をともに低い成形品、例えばフィルムなどを製造することができる。

【0019】

また、前述の構造式（I）で示される6, 6'-（アルキレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸成分としては、Rの部分が炭素数1～10のアルキレン基であるものであり、好ましくは6, 6'-（エチレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸成分、6, 6'-（トリメチレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸成分および6, 6'-（ブチレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸成分などが挙げられ、これらの中でも本発明の効果の点からは、上記一般式（I）におけるRの炭素数が偶数のものが好ましく、特に6, 6'-（エチレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸成分が好ましい。

【0020】

上記6, 6'-（アルキレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸成分以外の芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸成分、イソフタル酸成分、2, 6-ナフタレンジカルボン酸成分、2, 7-ナフタレンジカルボン酸成分などが挙げられ、得られるフィルムの力学的特性の点からテレフタル酸成分、2, 6-ナフタレンジカルボン酸成分が好ましく、特に2, 6-ナフタレンジカルボン酸成分が好ましい。

【0021】

また、グリコール成分としては、エチレングリコール成分、トリメチレングリコール成分、テトラメチレングリコール成分、シクロヘキサンジメタノール成分などが挙げられ、得られるフィルムの力学的特性の点からエチレングリコール成分が好ましい。好ましいエチレングリコール成分の割合は、90～100モル%、さらに95～100モル%の範囲である。

もちろん、本発明における芳香族ポリエステル（B）も、本発明の効果을阻害しない範囲で、それ自体公知の他の共重合成分を共重合しても良い。

【0022】

つぎに、本発明における芳香族ポリエステル（B）は、熔融粘度が大きくなりやすいことから、DSCで測定した融点が、200～260℃の範囲、さらに210～255℃の範囲、特に220～253℃の範囲にあることが製膜性の点から好ましい。融点が上記上限を越えると、熔融粘度が大きく熔融押し出しして成形する際に、流動性が劣り、吐出などが不均一化しやすくなり、製膜性が低下しやすい。一方、上記下限未満になると、製膜性は優れるものの、6, 6'-（アルキレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸成分を共重合している芳香族ポリエステルの機械的特性などが損なわれやすくなる。なお、通常他の酸成分を共重合して融点を下げれば、同時に機械的特性なども低下するが、製膜性が向上するためか、驚くべきことに共重合をする芳香族ポリエステルや特許文献1～5に記載の6, 6'-（アルキレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸のエステルを主たる繰返し単位とするポリマーと同様な機械的特性などを発現することができる。

【0023】

また、本発明における6, 6'-（アルキレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸成分を共重合している芳香族ポリエステルは、DSCで測定したガラス転移温度（以下、T_gと称することがある。）が、90～120℃の範囲、さらに95～119℃の範囲、特に100～118℃の範囲にあることが、耐熱性や寸法安定性の点から好ましい。なお、このような融点やガラス転移温度は、共重合成分の種類と共重合量、そして副生物であるジアルキレングリコールの制御などによって調整できる。

10

20

30

40

50

【0024】

<芳香族ポリエステル(A)>

本発明における芳香族ポリエステル(A)は、前述の芳香族ポリエステル(B)からなるフィルム層(B)の高温での加工時に生じる伸びを抑制するためのフィルム層(A)を構成するものであり、フィルム層(B)と積層して二軸配向積層フィルムとしたときに、製膜方向における粘弾性測定での $\tan \delta$ が 135°C 以上となるものであることが必要である。

したがって、6, 6'-（アルキレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸成分の共重合量は、全酸成分のモル量を基準として、5%以下であることが必要である。

【0025】

ところで、本発明の芳香族ポリエステル(A)は、フィルム層(A)を構成するポリエステル樹脂組成物としてみたときのDSCにおける T_g （ガラス転移温度）が 110°C 以上であることが、前述の $\tan \delta$ を満足させやすいことから好ましい。好ましい芳香族ポリエステル(A)のガラス転移温度の下限は 110°C 以上、さらに 115°C 以上であり、上限は特に制限されないがフィルム層(B)と積層したときの製膜性の点から 170°C 以下、さらに 150°C 以下が好ましい。

【0026】

このような点から、具体的な芳香族ポリエステルとしては、繰り返し単位の95モル%以上がエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートからなるポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートが好ましく、さらに T_g を高くできるような成分を共重合したり、ブレンドしたものであっても良い。ところで、芳香族ポリエステル(A)はエチレンテレフタレートの主たる繰り返し単位とするポリエチレンテレフタレートであってもよい。ただし、ポリエチレンテレフタレートの場合は、前述のポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートと異なり、ホモポリマーそのものでは、前述の $\tan \delta$ を満足させるのが困難であり、ガラス転移温度を高くできる共重合成分を共重合したり、ポリエーテルイミドや液晶樹脂をブレンドすること（例えば、特開2000-355631号公報、特開2000-141475号公報および特開平11-1568号公報などを参照）などが必要である。

【0027】

つぎに、本発明における芳香族ポリエステル(A)は、DSCで測定した融点が、 $240\sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲、さらに $250\sim 290^{\circ}\text{C}$ の範囲、特に $260\sim 280^{\circ}\text{C}$ の範囲にあることが製膜性の点から好ましい。融点が上記上限を越えると、熔融粘度が大きく熔融押し出しして成形する際に、流動性が劣り、吐出などが不均一化しやすくなり、製膜性が低下しやすい。一方、上記下限未満になると、製膜性は優れるものの、加工時の伸び抑制効果が不十分となりやすい。

【0028】

<二軸配向積層ポリエステルフィルム>

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは、前述のとおり、フィルム層(A)とフィルム層(B)とを積層したものである。

本発明において、二軸配向積層ポリエステルフィルムの粘弾性測定における製膜方向の高温側 $\tan \delta$ のピーク温度は 135°C 以上であることが必要である。上記ピーク温度が下限未満では、高温での加工時の伸びの抑制効果が乏しくなる。好ましい上記ピーク温度は $140\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲、さらに $145\sim 180^{\circ}\text{C}$ の範囲である。このような高温の $\tan \delta$ のピーク温度は、6, 6'-（アルキレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸成分を多量の共重合しているフィルム層(B)の高温での加工時の伸びを抑制するために必要であり、フィルム層(A)によって発現させたものである。なお、 $\tan \delta$ のピーク温度は通常高温側にフィルム層(A)に起因するピークが、低温側にフィルム層(B)に起因するピークが現れ、このような高温側のピーク温度が存在することによって、高温での加工時の伸びを抑制することができる。また、フィルム層(A)によってこのような高温側の $\tan \delta$ のピーク温度を高く発現させるには、前述のようなポリエステル(A)の選択と製

10

20

30

40

50

膜方向の分子配向を高める、すなわちより高い延伸倍率などで延伸を行うことなどによって調整できる。

【0029】

本発明の二軸配向積層フィルムの層構成としては、フィルム層(A)ーフィルム層(B)との2層積層フィルムでも、フィルム層(A)ーフィルム層(B)ーフィルム層(A)もしくはフィルム層(B)ーフィルム層(A)ーフィルム層(B)の3層フィルムまたはさらにフィルム層(A)またはフィルム層(B)を積層した4層以上のフィルムであっても良い。もちろん、本発明の効果を損なわない範囲で、他のフィルム層を積層したり、塗膜層を設けたりしても良い。なお、芳香族ポリエステル(B)からなるフィルム層(B)は、より環境変化に対する寸法安定性を向上させる観点から、より厚いフィルム層に用いられていることが好ましい。そのような観点から、本発明の二軸配向積層フィルムは、フィルム層(B)の厚みが、二軸配向積層ポリエステルの厚みに対して、50~90%、好ましくは55~85%、さらに好ましくは60~80%の範囲にあることが好ましい。下限未満では湿度膨張係数の低減効果が乏しくなりやすく、他方上限を超えるとフィルム層(A)による加工時の伸び抑制効果が乏しくなりやすい。

10

【0030】

ところで、本発明の二軸配向積層フィルムは、走行性と平坦性とをより高度に両立させる観点から、一方の表面粗さ(Ra)が他方の表面粗さ(RaA)よりも1nm以上、好ましくは2nm以上、さらに好ましくは3nm以上大きいことが好ましい。表面粗さの差を下限以上にする事で、単層フィルムに比べ、優れた平坦性と巻取性とを高度に具備させることができる。なお、表面粗さの差の上限は、特に制限されないが、平坦な側の表面の形態を粗面側の粗い表面の転写や突き上げによって損なわれないようにする点から、8nm以下、好ましくは5nm以下、さらに好ましくは4nm以下であることが好ましい。好ましい平坦面側の表面粗さ(Ra)は1.0~7.0nm、さらに1.5~5.0nm、特に2.0~4.0nmの範囲であり、また得られる積層フィルムに優れた巻取性を具備させるために、表面粗さの粗い走行面側の表面粗さ(Ra)は5~15nm、さらに6~10nm、特に6~8nmの範囲であることが好ましい。

20

【0031】

なお、このような表面粗さの差を調整するには、それ自体公知の方法を採用でき、例えば表面粗さの粗い側の表面を形成するフィルム層に、他方の表面層を形成するフィルム層に比べより大きな粒子を含有させるかより多く粒子を含有させるか、さらに塗膜層を形成したりすればよい。

30

【0032】

本発明の二軸配向積層ポリエステルの好ましい態様について、さらに詳述する。

本発明の二軸配向積層ポリエステルのフィルムは、磁気テープなどのベースフィルムとして用いたとき、ベースフィルムが伸びないようにフィルム面方向における少なくとも一方は、ヤング率が6.0GPa以上という高いヤング率を有することが好ましい。しかも、このようにヤング率を高くすることで、より湿度膨張係数を小さくすることができる。ヤング率の上限は制限されないが、通常11GPaである。好ましいヤング率は、フィルムの長手方向が4~11GPa、さらに5~10GPa、特に5.5~9GPaの範囲であり、フィルムの幅方向が5~11GPa、さらに6~11GPa、さらに7~10GPa、特に8~10GPaの範囲である。

40

【0033】

本発明の二軸配向積層ポリエステルのフィルムは、優れた寸法安定性を発現する点から、少なくとも一方は、好ましくはフィルムの幅方向の温度膨張係数(α_t)が10ppm/°C以下であることが好ましい。フィルムの少なくとも一方における温度膨張係数が10ppm/°C以下であることで環境変化に対する優れた寸法安定性を発現することができる。なお、特許文献3の結果から、ポリアルキレン-6, 6'- α -(アルキレンジオキシ)-2-ナフタレートと共重合した場合、温度膨張係数は大きくなってしまうと予想される

50

が特定の共重合量の範囲で共重合し、かつそれを延伸することで、驚くべきことに温度膨張係数を小さくすることもできる。温度膨張係数の下限は制限されないが、通常 $-15 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ である。好ましい温度膨張係数 (α_t) は $-10 \sim 10 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 、さらに $-7 \sim 7 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 、特に $-5 \sim 5 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが、例えば磁気記録テープとしたとき、雰囲気温湿度変化による寸法変化に対して優れた寸法安定性を発現できることから好ましい。

【0034】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは、少なくとも一方向、好ましくはフィルムの幅方向における温度膨張係数の関係を満足する方向の湿度膨張係数が $3 \sim 7 \text{ ppm}/\% \text{RH}$ 、 $3 \sim 6 \text{ ppm}/\% \text{RH}$ の範囲にあることが、特に磁気記録テープにしたときの寸法安定性の点で好ましい。特に、磁気記録テープにベースフィルムに用いる場合、湿度膨張係数の小さい方向が二軸配向ポリエステルフィルムの幅方向であることが、トラックずれなどを極めて抑制できることから好ましい。なお、本発明において、フィルムの幅方向とは、フィルムの製膜方向（長手方向、縦方向と称することもある。）に直交する方向であり、横方向と称することもある。

【0035】

また、上記温度膨張係数が $10 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下の方向については、少なくとも一方向、好ましくは前述のとおり、幅方向が満足していれば良いが、それに直交する方向も寸法安定性の点からは、同様な温度膨張係数や湿度膨張係数、さらにヤング率などを満足することが好ましい。

【0036】

＜芳香族ポリエステル樹脂の製造方法＞

つぎに、本発明における6, 6'-(アルキレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸成分を共重合している芳香族ポリエステルの製造方法について、詳述する。なお、6, 6'-(アルキレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸成分を共重合していない芳香族ポリエステルは、それ自体公知の方法の製造されたものを好適に用いることができる。

【0037】

まず、6, 6'-(アルキレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸もしくはそのエステル形成性誘導体と例えば2, 6-ナフタレンジカルボン酸やテレフタル酸もしくはそれらのエステル形成性誘導体と、例えばエチレングリコールとを反応させ、ポリエステル前駆体を製造する。そして、このようにして得られたポリエステル前駆体を重合触媒の存在下で重合することで製造でき、必要に応じて固相重合などを施しても良い。このようにして得られる芳香族ポリエステルのP-クロロフェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン（重量比40/60）の混合溶媒を用いて 35°C で測定した固有粘度は、 $0.4 \sim 1.5 \text{ dl/g}$ 、さらに $0.5 \sim 1.3 \text{ dl/g}$ の範囲にあることが本発明の効果の点から好ましい。なお、前述のポリエステル前駆体を製造する工程でエチレングリコール成分は、全酸成分のモル数に対して、 $1.1 \sim 6$ 倍、さらに $2 \sim 5$ 倍、特に $3 \sim 5$ 倍用いることが生産性の点から好ましい。

【0038】

また、ポリエステルの前駆体を製造する際の反応温度としてはエチレングリコールの沸点以上で行うことが好ましく、特に $190^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲で行うことが好ましい。 190°C よりも低いと反応が十分に進行しにくく、 250°C よりも高いと副反応物であるジエチレングリコールが生成しやすい。また、反応を常圧下で行うこともできるが、さらに生産性を高めるために加圧下で反応を行ってもよい。より詳しくは、反応圧力は絶対圧力で 10 kPa 以上 200 kPa 以下、反応温度は通常 150°C 以上 250°C 以下、好ましくは 180°C 以上 230°C 以下で、反応時間10分以上10時間以下、好ましくは30分以上7時間以下行われるのが好ましい。このエステル化反応によってポリエステル前駆体としての反応物が得られる。

【0039】

ポリエステルの前駆体を製造する反応工程では、公知のエステル化もしくはエステル交

10

20

30

40

50

換反応触媒を用いてもよい。例えばアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、チタン化合物などが上げられる。

【0040】

つぎに、重縮合反応について説明する。まず、重縮合温度は得られるポリマーの融点以上でかつ230～280℃以下、より好ましくは融点より5℃以上高い温度から融点より30℃高い温度の範囲である。重縮合反応では通常30Pa以下の減圧下で行うのが好ましい。30Paより高いと重縮合反応に要する時間が長くなり且つ重合度の高い共重合芳香族ポリエステル樹脂を得ることが困難になる。

【0041】

重縮合触媒としては、少なくとも一種の金属元素を含む金属化合物が挙げられる。なお、重縮合触媒はエステル化反応においても使用することができる。金属元素としては、チタン、ゲルマニウム、アンチモン、アルミニウム、ニッケル、亜鉛、スズ、コバルト、ロジウム、イリジウム、ジルコニウム、ハフニウム、リチウム、カルシウム、マグネシウムなどが挙げられる。より好ましい金属としては、チタン、ゲルマニウム、アンチモン、アルミニウム、スズなどであり、中でも、チタン化合物はエステル化反応と重縮合反応との双方の反応で、高い活性を発揮するので特に好ましい。

【0042】

これらの触媒は単独でも、あるいは併用してもよい。かかる触媒量は、共重合芳香族ポリエステルの繰り返し単位の数に対して、0.001～0.5モル%、さらには0.005～0.2モル%が好ましい。

【0043】

具体的な重縮合触媒としてのチタン化合物としては、例えば、テトラ n -プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ n -ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ t -ブチルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラフェニルチタネート、テトラベンジルチタネート、蓚酸チタン酸リチウム、蓚酸チタン酸カリウム、蓚酸チタン酸アンモニウム、酸化チタン、チタンのオルトエステル又は縮合オルトエステル、チタンのオルトエステル又は縮合オルトエステルとヒドロキシカルボン酸からなる反応生成物、チタンのオルトエステル又は縮合オルトエステルとヒドロキシカルボン酸とリン化合物からなる反応生成物、チタンのオルトエステル又は縮合オルトエステルと少なくとも2個のヒドロキシ基を有する多価アルコール、2-ヒドロキシカルボン酸、又は塩基からなる反応生成物などが挙げられる。

【0044】

本発明におけるポリエステルには、本発明の効果を阻害しない範囲で、他の熱可塑性ポリマー、紫外線吸収剤等の安定剤、酸化防止剤、可塑剤、滑剤、難燃剤、離型剤、顔料、核剤、充填剤あるいはガラス繊維、炭素繊維、層状ケイ酸塩などを必要に応じて配合しても良い。他種熱可塑性ポリマーとしては、脂肪族ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート、ABS樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリエーテルイミド、ポリアイミドなどが挙げられる。

【0045】

<フィルムの製造方法>

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは、製膜方向と幅方向に延伸してそれぞれの方向の分子配向を高めたものであり、例えば以下のような方法で製造することが、製膜性を維持しつつ、ヤング率を向上させやすいことから好ましい。

【0046】

まず、前述の芳香族ポリエステル(A)と(B)とを原料として用意し、これを乾燥後、溶融状態、好ましくはそれぞれの層を形成するポリエステルの融点(T_m :℃)ないし(T_m+70)℃の温度でダイ内において積層してからフィルム状に押出するか、それぞれを溶融状態でシート状にダイから押出した後に積層し、急冷固化して積層未延伸フィルムとし、さらに該積層未延伸フィルムを二軸延伸する。

【0047】

なお、本発明で規定する両方向のヤング率、さらに α_t や α_h を満足させるには、その後の延伸を進行させやすくすることから、冷却ドラムによる冷却を非常に速やかに行うことが好ましい。そのような観点から、冷却ドラムの温度は、特許文献3に記載されるような80℃といった高温ではなく、20～60℃という低温で行うことが好ましい。このような低温で行うことで、未延伸フィルムの状態での結晶化が抑制され、その後の延伸をよりスムーズに行うことができる。

【0048】

二軸延伸としては、逐次二軸延伸でも同時二軸延伸でもよい。

ここでは、逐次二軸延伸で、縦延伸（フィルムの製膜方向）、横延伸（フィルムの製膜方向に直交する方向）および熱処理をこの順で行う製造方法を一例として挙げて説明する。まず、最初の縦延伸は芳香族ポリエステルAもしくは芳香族ポリエステルBのどちらか高い方のガラス転移温度（ T_g ：℃）ないし（ $T_g + 40$ ）℃の温度で、3～10倍に延伸し、次いで横方向に先の縦延伸よりも高温で（ $T_g + 10$ ）～（ $T_g + 50$ ）℃の温度で3～10倍に延伸し、さらに熱処理としてポリマーの融点以下の温度でかつ（ $T_g + 50$ ）～（ $T_g + 150$ ）℃の温度で1～20秒、さらに1～15秒熱固定処理するのが好ましい。特に、熱固定処理の温度は180～220℃、さらに好ましくは190～210℃の範囲で行うことが好ましい。なお、前述のとおり、高温側 $\tan \delta$ のピーク温度が低いときは、製膜方向の延伸倍率を高くしたり、横方向の延伸倍率を低くして、製膜方向に分子鎖を配向させやすい条件をとればよい。

【0049】

前述の説明は逐次二軸延伸について説明したが、本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは縦延伸と横延伸とを同時に行う同時二軸延伸でも製造でき、例えば先で説明した延伸倍率や延伸温度などを参考にすればよい。

【0050】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムの厚みは、用途に応じて適宜決めればよく、磁気記録テープのベースフィルムに用いる場合は、2～10 μm 、さらに3～7 μm 、特に4～6 μm の範囲が好ましい。

【0051】

本発明によれば、本発明の上記二軸配向積層ポリエステルフィルムをベースフィルムとし、その平坦面側の表面に磁性層もしくは非磁性層および磁性層がこの順で形成され、走行面側の表面にバックコート層を形成することなどで磁気記録テープとすることができる。

【実施例】

【0052】

以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。なお、本発明では、以下の方法により、その特性を測定および評価した。

【0053】

（1）固有粘度

得られたポリエステルの固有粘度はP-クロロフェノール／1，1，2，2-テトラクロロエタン（40／60重量比）の混合溶媒を用いてポリマーを溶解して35℃で測定して求めた。

【0054】

（2）ガラス転移点および融点

ガラス転移点、融点はDSC（TAインスツルメンツ株式会社製、商品名：Thermal Analyst 2100）により昇温速度20℃／minで測定した。積層フィルムの測定は各層を削り取って測定した。

【0055】

（3）共重合量

グリコール成分については、試料10mgをp-クロロフェノール：1，1，2，2-テトラクロロエタン＝3：1（容積比）混合溶液0.5mlに80℃で溶解した。イソブ

ロピルアミンを加えて、十分に混合した後に600Mの ^1H -NMR（日立電子製 JEOL A600）にて80℃で測定し、それぞれのグリコール成分量を測定した。

また、芳香族ジカルボン酸成分については、試料50mgをp-クロロフェノール：1，1，2，2-テトラクロロエタン＝3：1混合溶液0.5mlに140℃で溶解し、400M ^{13}C -NMR（日立電子 JEOL A600）にて140℃で測定し、それぞれの酸成分量を測定した。

【0056】

（4）ヤング率

得られたフィルムを試料巾10mm、長さ15cmで切り取り、チャック間100mm、引張速度10mm/分、チャート速度500mm/分の条件で万能引張試験装置（東洋ボールドウィン製、商品名：テンシロン）にて引っ張る。得られた荷重－伸び曲線の立ち上がり部の接線よりヤング率を計算した。

【0057】

（5）温度膨張係数（ α_t ）

得られたフィルムを、フィルムの製膜方向または幅方向が測定方向となるように長さ15mm、幅5mmに切り出し、真空理工製TMA3000にセットし、窒素雰囲気下（0%RH）、60℃で30分前処理し、その後室温まで降温させる。その後25℃から70℃まで2℃/minで昇温して、各温度でのサンプル長を測定し、次式より温度膨張係数（ α_t ）を算出する。なお、測定方向が切り出した試料の長手方向であり、5回測定し、その平均値を用いた。

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

ここで、上記式中の L_{40} は40℃のときのサンプル長（mm）、 L_{60} は60℃のときのサンプル長（mm）、 ΔT は20（＝60－40）℃、0.5は石英ガラスの温度膨張係数（ppm/℃）である。

【0058】

（6）湿度膨張係数（ α_h ）

得られたフィルムを、フィルムの製膜方向または幅方向が測定方向となるように長さ15mm、幅5mmに切り出し、真空理工製TMA3000にセットし、30℃の窒素雰囲気下で、湿度30%RHと湿度70%RHにおけるそれぞれのサンプルの長さを測定し、次式にて湿度膨張係数を算出する。なお、測定方向が切り出した試料の長手方向であり、5回測定し、その平均値を α_h とした。

$$\alpha_h = (L_{70} - L_{30}) / (L_{30} \times \Delta H)$$

ここで、上記式中の L_{30} は30%RHのときのサンプル長（mm）、 L_{70} は70%RHのときのサンプル長（mm）、 ΔH ：40（＝70－30）%RHである。

【0059】

（7）中心面平均粗さ（ R_a ）

Zygo社製 非接触三次元表面構造解析顕微鏡（NewView5022）を用いて測定倍率25倍、測定面積 $283\mu\text{m} \times 213\mu\text{m}$ （＝ 0.0603mm^2 ）の条件にて測定し、該粗さ計に内蔵された表面解析ソフトにより中心面平均粗さ R_a を以下の式より求めた。

【0060】

10

20

30

40

【数 1】

$$\sigma = \left(\sum_{i=1}^n (D_i - D)^2 / n \right)^{1/2} / D$$

$$D = \sum_{i=1}^n D_i / n$$

10

ただし、

 σ : 相対標準偏差 D : 数平均粒子径 (μm) D_i : 粒子径 (μm) n : 粒子個数 (個)

20

である。

Zjkは測定方法 ($283\mu\text{m}$)、それと直行する方法 ($213\mu\text{m}$) をそれぞれM分割、N分割したときの各方向のj番目、k番目の位置における2次元粗さチャート上の高さである。

【0061】

(8) 積層フィルムおよびフィルム層の厚み

積層フィルムを層間の空気を排除しながら10枚重ね、JIS規格のC2151に準拠し、(株)ミットヨ製ダイヤルゲージMDC-25Sを用いて、10枚重ね法にて厚みを測定し、1枚当たりのフィルム厚みを計算する。この測定を10回繰り返して、その平均値を1枚あたりの積層フィルム全体の厚みとした。

30

一方、フィルム層(A)およびフィルム層(B)の厚みは、フィルムの小片をエポキシ樹脂にて固定成形し、ミクロトームにて約60nmの厚みの超薄切片(フィルムの製膜方向および厚み方向に平行に切断する)を作成する。この超薄切片の試料を透過型電子顕微鏡(日立製作所製H-800型)にて観察し、フィルム層(A)とフィルム層(B)のポリマーが異なり、境界が観察できる場合はその境界をからフィルム層(A)とBの厚みを求め、境界が観察できないような同種のポリマーの場合は、不活性粒子の存在量が増加する厚みの位置を、それぞれの表面側からそれぞれ100箇所求め、それらの平均値からA層とB層の厚みを求めた。

【0062】

(9) 加工時の伸びによる塗布斑

40

幅500mmにスリットされた長さ500mのフィルムサンプルを用意し、20MPaの張力条件で、一方の表面に、下記組成の非磁性塗料、磁性塗料をダイコータで同時に、乾燥後の非磁性層および磁性層の厚みが、それぞれ1.2 μm および0.1 μm となるように膜厚を変えて塗布し、磁気配向させて120℃×30秒の条件で乾燥させる。さらに、小型テストカレンダー装置(スチールロール/ナイロンロール、5段)で、温度:70℃、線圧:200kg/cmでカレンダー処理した後、70℃、48時間キュアリングする。そして、得られた磁性層付フィルムについて、目視判定により、以下の基準で塗布斑を評価した。なお、目視判定は、フィルムの裏側に蛍光灯を設置し、磁性層の抜けによる光の漏れをカウントすることで行ない、この磁性層付フィルムを必要に応じてバックコート層などを設けた上で、幅12.65mmにスリットし、カセットに組み込みことで磁気

50

記録テープにできる。

○：塗布抜けが2個／250m² 未満

△：塗布抜けが2個／250m² 以上10個／250m² 未満

×：塗布抜けが10個／250m² 以上

【0063】

非磁性塗料の組成

- ・二酸化チタン微粒子：100重量部
- ・エスレックA（積水化学製塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体：10重量部
- ・ニッポラン2304（日本ポリウレタン製ポリウレタンエラストマ）：10重量部
- ・コロネートL（日本ポリウレタン製ポリイソシアネート）：5重量部
- ・レシチン：1重量部
- ・メチルエチルケトン：75重量部
- ・メチルイソブチルケトン：75重量部
- ・トルエン：75重量部
- ・カーボンブラック：2重量部
- ・ラウリン酸：1.5重量部

10

【0064】

磁性塗料の組成

- ・鉄（長さ：0.3μm、針状比：10／1、1800エルステッド）
：100重量部
- ・エスレックA（積水化学製塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体：10重量部
- ・ニッポラン2304（日本ポリウレタン製ポリウレタンエラストマ）：10重量部
- ・コロネートL（日本ポリウレタン製ポリイソシアネート）：5重量部
- ・レシチン：1重量部
- ・メチルエチルケトン：75重量部
- ・メチルイソブチルケトン：75重量部
- ・トルエン：75重量部
- ・カーボンブラック：2重量部
- ・ラウリン酸：1.5重量部

20

【0065】

（10）粘弾性測定

フィルムサンプルをフィルムの製膜方向（MD）に長さ35mm、幅方向（TD）に幅3mmとなるように切り、オリエンテック（株）製のバイブロン装置（DDV-01FP）を用い、荷重3g、周波数1Hzで室温から200℃まで5℃／分で昇温して、MD方向に測定する。得られたチャートよりtanδのピーク温度及びピーク強度を求める。

30

【0066】

[実施例1]

2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルとエチレングリコールとを、チタンテトラブトキシドの存在下でエステル化反応およびエステル交換反応を行い、さらに引き続いて重縮合反応を行い、グリコール成分の1.5モル％がジエチレングリコール成分であるフィルム層（A）用のポリエチレン-2,6-ナフタレート（A-1）を得た。なお、ポリエチレン-2,6-ナフタレート（A-1）には、重縮合反応前に得られる樹脂組成物の重量を基準として、平均粒径0.15μmのシリカ粒子を0.1重量％含有させた。

40

【0067】

また、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、6,6'-（エチレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸そしてエチレングリコールとを、チタンテトラブトキシドの存在下でエステル化反応およびエステル交換反応を行い、さらに引き続いて重縮合反応を行い、酸成分の73モル％が2,6-ナフタレンジカルボン酸成分、酸成分の27モル％が6,6'-（アルキレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸成分、グリコール成分の98モル％がエチレングリコール成分、グリコール成分の2モル％がジエチレングリコール成分であるフィ

50

ルム層（B）用の芳香族ポリエステル（B-1）を得た。なお、芳香族ポリエステルには、重縮合反応前に得られる樹脂組成物の重量を基準として、平均粒径0.3 μmのシリカ粒子を0.15重量%、平均粒径0.15 μmのシリカ粒子を0.10重量%含有させた。この芳香族ポリエステル（B-1）の融点は240℃、ガラス転移温度は117℃であった。

【0068】

このようにして得られた芳香族ポリエステル（A-1）と（B-1）とを、それぞれ別の押し出し機に供給して295℃で厚み比が1：2となるようダイ内で積層し、熔融状態で回転中の温度50℃の冷却ドラム上にシート状に押し出し未延伸積層フィルムとした。そして、製膜方向に沿って回転速度の異なる二組のローラー間で、上方よりIRヒーターにてフィルム表面温度が135℃になるように加熱して縦方向（製膜方向）の延伸を、延伸倍率5.3倍で行い、一軸延伸フィルムを得た。そして、この一軸延伸フィルムをステンターに導き、145℃で横方向（幅方向）に延伸倍率6.0倍で延伸し、その後190℃で5秒間熱固定処理を行い、厚さ5 μmの二軸配向積層ポリエステルフィルムを得た。

得られた二軸配向ポリエステルフィルムの特性を表2に示す。

【0069】

[実施例2]

実施例1において、含有する不活性粒子を表1に示すように変更し、B層とA層の厚み比率が1：1となるように変更する以外は、実施例1と同様な操作を繰り返して、二軸配向積層ポリエステルフィルムを得た。

得られた二軸配向ポリエステルフィルムの特性を表2に示す。

【0070】

[実施例3]

実施例1において、含有する不活性粒子を表1に示すように変更し、B層とA層の厚み比率が4：1となるように変更する以外は、実施例1と同様な操作を繰り返して、二軸配向積層ポリエステルフィルムを得た。

得られた二軸配向ポリエステルフィルムの特性を表2に示す。

【0071】

[実施例4]

実施例1において、含有する不活性粒子を表1に示すように変更する以外は、実施例1と同様な操作を繰り返して、二軸配向積層ポリエステルフィルムを得た。

得られた二軸配向ポリエステルフィルムの特性を表2に示す。

【0072】

[実施例5]

実施例1において、縦の延伸倍率を5.5倍、横の延伸倍率を5.3倍に変更する以外は、実施例1と同様な操作を繰り返して、二軸配向積層ポリエステルフィルムを得た。

得られた二軸配向ポリエステルフィルムの特性を表2に示す。

【0073】

[実施例6]

実施例1において、縦の延伸倍率を5.0倍、横の延伸倍率を7.5倍に変更する以外は、実施例1と同様な操作を繰り返して、二軸配向積層ポリエステルフィルムを得た。

得られた二軸配向ポリエステルフィルムの特性を表2に示す。

【0074】

[実施例7]

実施例1において、フィルムB層の芳香族ポリエステルを、酸成分の65モル%が2,6-ナフタレンジカルボン酸成分、酸成分の35モル%が6,6'-（アルキレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸成分であるものに変更する以外は、実施例1と同様な操作を繰り返して、二軸配向積層ポリエステルフィルムを得た。

得られた二軸配向ポリエステルフィルムの特性を表2に示す。

【0075】

[実施例 8]

実施例 1 において、フィルム B 層の芳香族ポリエステルを、酸成分の 72 モル%が 2, 6-ナフタレンジカルボン酸成分、酸成分の 18 モル%が 6, 6'- (アルキレンジオキシ) ジー 2-ナフトエ酸成分であるものに変更する以外は、実施例 1 と同様な操作を繰り返して、二軸配向積層ポリエステルフィルムを得た。

得られた二軸配向ポリエステルフィルムの特性を表 2 に示す。

【0076】

[比較例 1]

2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、6, 6'- (エチレンジオキシ) ジー 2-ナフトエ酸そしてエチレングリコールとを、チタンテトラブトキシドの存在下でエステル化反応およびエステル交換反応を行い、さらに引き続いて重縮合反応を行い、酸成分の 73 モル%が 2, 6-ナフタレンジカルボン酸成分、酸成分の 27 モル%が 6, 6'- (アルキレンジオキシ) ジー 2-ナフトエ酸成分、グリコール成分の 98 モル%がエチレングリコール成分、グリコール成分の 2 モル%がジエチレングリコール成分であるフィルム層 (A) 用の芳香族ポリエステル (A-9) を得た。なお、芳香族ポリエステルには、重縮合反応前に得られる樹脂組成物の重量を基準として、平均粒径 0.15 μm のシリカ粒子を 0.10 重量%含有させた。実施例 1 において、フィルム A 層の芳香族ポリエステルを (A-9) のポリエステルに変更し、縦の延伸倍率を 5.8 倍、横の延伸倍率を 7.7 倍、横の延伸温度を 140 $^{\circ}\text{C}$ に変更する以外は実施例 1 と同様な操作を繰り返して、二軸配向積層ポリエステルフィルムを得た。

得られた二軸配向ポリエステルフィルムの特性を表 2 に示す。

【0077】

[比較例 2]

実施例 1 において、フィルム B 層の単層フィルムと変更する以外は、実施例 1 と同様な操作を繰り返して、二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

得られた二軸配向ポリエステルフィルムの特性を表 2 に示す。

【0078】

[比較例 3]

2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルとエチレングリコールとを、チタンテトラブトキシドの存在下でエステル化反応およびエステル交換反応を行い、さらに引き続いて重縮合反応を行って、固有粘度 0.62 d l / g で、グリコール成分の 1.5 モル%がジエチレングリコール成分であるフィルム層 (A) 用のポリエチレン-2, 6-ナフタレート (B-11) を得た。なお、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート (B-11) には、重縮合反応前に得られる樹脂組成物の重量を基準として、平均粒径 0.30 μm のシリカ粒子を 0.15 重量%、平均粒径 0.15 μm のシリカ粒子を 0.10 重量%含有させた。実施例 1 において、フィルム B 層の芳香族ポリエステルを (B-11) のポリエステルに変更し、縦の延伸倍率を 5.0 倍、横の延伸倍率を 6.4 倍、横の延伸温度を 150 $^{\circ}\text{C}$ に変更する以外は実施例 1 と同様な操作を繰り返して、二軸配向積層ポリエステルフィルムを得た。

得られた二軸配向ポリエステルフィルムの特性を表 2 に示す。

【0079】

[実施例 9]

実施例 1 において、B 層と A 層の厚み比率が 1:2 となるように変更する以外は、実施例 1 と同様な操作を繰り返して、二軸配向積層ポリエステルフィルムを得た。

得られた二軸配向ポリエステルフィルムの特性を表 2 に示す。

【0080】

[比較例 4]

実施例 1 において、フィルム A 層の芳香族ポリエステルを、酸成分の 94 モル%が 2, 6-ナフタレンジカルボン酸成分、酸成分の 6 モル%が 6, 6'- (アルキレンジオキシ) ジー 2-ナフトエ酸成分であるものに変更する以外は、実施例 1 と同様な操作を繰り返

して、二軸配向積層ポリエステルフィルムを得た。

得られた二軸配向ポリエステルの特性を表 2 に示す。

【0081】

[実施例 10]

実施例 1 において、含有する不活性粒子を表 1 に示すように変更し、積層構成を表 2 に示すように A 層 / B 層 / A 層の 3 層構成で厚みの比率が 1 / 4 / 1 に変更する以外は実施例 1 と同様な操作を繰り返して、二軸配向積層ポリエステルフィルムを得た。

得られた二軸配向ポリエステルの特性を表 2 に示す。

【0082】

[実施例 11]

実施例 1 において、フィルム A 層の芳香族ポリエステルを、酸成分の 98 モル%が 2, 6-ナフタレンジカルボン酸成分、酸成分の 2 モル%が 6, 6'-（アルキレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸成分であるものに変更する以外は、実施例 1 と同様な操作を繰り返して、二軸配向積層ポリエステルフィルムを得た。

得られた二軸配向ポリエステルの特性を表 2 に示す。

【0083】

【表 1】

	フィルム層B						フィルム層A					
	粒子①			粒子②			粒子			ANA割合 mol%	Tg °C	Tm °C
	種類	平均粒径 μm	含有量 重量%	種類	平均粒径 μm	含有量 重量%	種類	平均粒径 μm	含有量 重量%			
実施例 1	シリカ	0.30	0.15	シリカ	0.15	0.10	シリカ	0.15	0.10	0	120	270
実施例 2	シリコーン	0.50	0.02	シリカ	0.10	0.15	シリカ	0.10	0.15	0	120	270
実施例 3	シリカ	0.15	0.15	シリカ	0.05	0.30	シリカ	0.05	0.30	0	120	270
実施例 4	Pst	0.30	0.07	アルミナ	0.06	0.20	アルミナ	0.06	0.20	0	120	270
実施例 5	シリカ	0.30	0.15	シリカ	0.15	0.10	シリカ	0.15	0.10	0	120	270
実施例 6	シリカ	0.30	0.15	シリカ	0.15	0.10	シリカ	0.15	0.10	0	120	270
実施例 7	シリカ	0.30	0.15	シリカ	0.15	0.10	シリカ	0.15	0.10	0	120	270
実施例 8	シリカ	0.30	0.15	シリカ	0.15	0.10	シリカ	0.15	0.10	0	120	270
比較例 1	シリカ	0.30	0.15	シリカ	0.15	0.10	シリカ	0.15	0.10	0	120	270
比較例 2	シリカ	0.30	0.15	シリカ	0.15	0.10	- (単層)					
比較例 3	シリカ	0.30	0.15	シリカ	0.15	0.10	シリカ	0.15	0.10	0	120	270
実施例 9	シリカ	0.30	0.15	シリカ	0.15	0.10	シリカ	0.15	0.10	0	120	270
比較例 4	シリカ	0.30	0.15	シリカ	0.15	0.10	シリカ	0.15	0.10	6	119	255
実施例 10	シリカ	0.30	0.15				シリカ	0.3	0.15	0	120	270
実施例 11	シリカ	0.30	0.15	シリカ	0.15	0.10	シリカ	0.15	0.10	2	120	265

【0084】

10

20

30

40

【表 2】

	フィルム厚み			フィルム特性										塗布斑
	厚み比 B層/A層	比率 B層/全層 %	全層	ヤング率(Y) GPa		湿度膨張係数(α _h) ppm/%RH		温度膨張係数(α _t) ppm/°C		表面粗さ nm		tan δ ピーク温度 °C		
				MD	TD	MD	TD	MD	TD	B面	A面			
実施例1	2/1	67	5.0	5.5	7.1	8.2	6.1	12.9	4.8	8.0	3.0	147	○	
実施例2	1/1	50	5.0	5.5	7.1	9.3	7.1	13.8	5.0	7.6	2.6	147	○	
実施例3	4/1	80	5.0	5.5	7.2	6.5	5.1	11.0	4.2	8.7	3.5	147	△	
実施例4	2/1	67	5.0	5.5	7.1	8.2	6.1	12.9	4.8	7.3	2.9	147	○	
実施例5	2/1	67	5.0	7.6	6.1	5.6	7.3	2.0	10.5	7.9	3.2	150	○	
実施例6	2/1	67	5.0	5.3	8.6	8.5	4.6	14.1	-3.7	8.1	3.1	146	○	
実施例7	2/1	67	5.0	5.5	7.1	6.0	4.9	8.1	4.7	8.6	3.2	147	○	
実施例8	2/1	67	5.0	5.5	7.1	9.5	7.5	14.0	5.1	7.5	2.8	147	○	
比較例1	2/1	67	5.0	5.8	8.5	5.6	4.4	7.5	-2.6	8.0	3.6	125	×	
比較例2	-	-	5.0	5.8	8.5	5.6	4.4	7.5	-2.6	8.2	8.1	125	×	
比較例3	2/1	67	5.0	5.5	9.5	13.5	8.6	14.0	-3.8	7.3	2.3	155	○	
実施例9	1/2	33	5.0	5.5	7.1	12.0	7.3	13.0	5.0	6.3	2.0	147	○	
比較例4	2/1	67	5.0	5.5	7.1	6.1	4.7	12.3	4.8	8.0	3.1	130	×	
実施例10	A/B/A=1/4/1	67	5.0	5.5	7.1	8.2	6.1	12.9	4.8	6.3	6.2	147	○	
実施例11	2/1	67	5.0	5.5	7.1	8.0	5.9	12.9	4.9	8.0	3.1	144	○	

【0085】

ここで、表1および表2中の、Pstは架橋ポリスチレン粒子、ANA割合は、全酸成分のモル数を基準としたときの、6,6'-（アルキレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸成分の割合を意味し、実施例10の表面粗さは冷却ドラムと接する側をB面とし、その反

10

20

30

40

50

対面をA面とした。

【産業上の利用可能性】

【0086】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは、優れた寸法安定性と高温での加工時に伸びが生じにくいことから、さまざまな用途に利用でき、特に高密度磁気記録媒体の支持体として好適に利用できる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2002/047889 (WO, A1)
国際公開第2008/010607 (WO, A1)
特開昭61-145724 (JP, A)
特開昭60-221420 (JP, A)
特開2007-268709 (JP, A)
国際公開第2008/153188 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B 1/00-43/00
C08G63/00-64/42
G11B 5/62- 5/82