

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3951361号
(P3951361)

(45) 発行日 平成19年8月1日(2007.8.1)

(24) 登録日 平成19年5月11日(2007.5.11)

(51) Int. Cl.	F I	
B 3 2 B 27/36 (2006.01)	B 3 2 B 27/36	
B 3 2 B 27/18 (2006.01)	B 3 2 B 27/18	D
C O 8 G 63/183 (2006.01)	C O 8 G 63/183	
C O 8 G 63/189 (2006.01)	C O 8 G 63/189	
C O 8 G 73/02 (2006.01)	C O 8 G 73/02	

請求項の数 2 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-153632	(73) 特許権者	000003159
(22) 出願日	平成9年6月11日(1997.6.11)		東レ株式会社
(65) 公開番号	特開平11-974		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(43) 公開日	平成11年1月6日(1999.1.6)	(72) 発明者	小島 聡史
審査請求日	平成15年7月11日(2003.7.11)		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	高田 育
			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	三村 尚
			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	佐野 健治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層ポリエステルフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、スルホン化ポリアニリンとアクリル樹脂を用いてなる積層膜が設けられ、該積層膜において、スルホン化ポリアニリンが4重量%以上、30重量%以下含まれてなり、かつ、該積層膜表面の水との接触角が60度以上85度以下であることを特徴とする積層ポリエステルフィルム。

【請求項2】

ポリエステルフィルムが、ポリエチレンテレフタレートフィルムまたはポリエチレン-2,6-ナフタレートフィルムであることを特徴とする請求項1に記載の積層ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は積層ポリエステルフィルムに関し、更に詳しくは、各種塗料やインキとの接着性や低湿度下での帯電防止性に優れると同時に、湿熱環境下においても優れた接着性を示す積層ポリエステルフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

二軸配向ポリエステルフィルムは、寸法安定性、機械的性質、耐熱性、透明性、電気的性質などに優れた性質を有することから、磁気記録材料、包装材料、電気絶縁材料、各種写

真材料、グラフィックアーツ材料などの多くの用途の基材フィルムとして広く使用されている。

【0003】

一般に、二軸配向ポリエステルフィルムは表面が高度に結晶配向しているため、各種塗料、インキとの接着性に乏しいという欠点を有している。このため、従来から、ポリエステルフィルム表面に種々の方法で接着性を与えるための検討がなされてきた。

【0004】

接着性付与の方法としては、例えば、基材ポリエステルフィルム表面のコロナ放電処理、紫外線照射処理、プラズマ処理などを行う表面活性化法、酸、アルカリ、アミン水溶液などの薬剤による表面エッチング法、フィルム表面にアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアウレタン樹脂などの各種樹脂をプライマー層として設ける方法（特開昭55-15825号公報、特開昭58-29626号公報、特開昭60-168652号公報、特開昭60-19522号公報、特開昭60-149442号公報など）などが知られている。中でも、特に、塗布によって上記プライマー層を設け接着性を付与する方法として、結晶配向が完了する前のポリエステルフィルムに上記樹脂成分を含有する塗液を塗布し、乾燥した後、延伸、熱処理を施して結晶配向を完了させる方法（インラインコート法）が、工程簡略化や製造コストの点で有力視され、当業界で行われている。

10

【0005】

また、帯電防止性を付与する目的で、ポリエステル樹脂に帯電防止剤を添加し、塗布する方法（特開昭60-141525号公報）、スチレンスルホン酸共重合体を塗布する方法（特開昭61-204240号公報）、リン酸塩基を含有する塗布層を有する積層ポリエステルフィルム（特開平7-81015号公報）、スルホン酸基を含有したポリアニリンを積層する方法（特開平7-101016号公報）などが提案されている。

20

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、前述した従来の技術では、接着性と帯電防止性を両立させることは困難であった。すなわち、ポリアウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、有機スルホン酸塩基含有ポリエステル、あるいはアクリル樹脂を用いたものは、所望の接着性が得られたとしても帯電防止効果がなく、例えば、積層ポリエステルフィルム上へ被覆層を設ける過程において、工程中のゴミが付着し、精度のよい被覆層が得られないといった問題や、被覆層を設ける後加工工程で、各種ロールなどとの摩擦による摩擦帯電や巻き出し時の剥離帯電などにより、ハンドリング性が悪くなるだけでなく、電撃による人体への影響や爆発などの危険性がある。。。

30

【0007】

この問題を解消するために、帯電防止剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩基やアルキルリン酸塩基などの低分子量化合物を基材フィルムに練り込んだり、塗剤中に配合して塗布させたりする方法は、その添加量が少ないと帯電防止性に劣り、また良好な帯電防止性を得るために添加量を多くすると、逆に低分子量化合物が表面や界面にブリードアウトしたりして接着性が悪くなる現象が発生する。

【0008】

また、スチレンスルホン酸塩基共重合体を用いる方法は、帯電防止性を高レベルに付与するため添加量を多くすると接着性が不足したり、インラインコート法に適用した場合には塗膜の亀裂が発生し、接着性のみならず帯電防止性も低下するなどの欠点がある。

40

【0009】

更に、帯電防止性と接着性を両立させるためリン酸塩基含有共重合体を用いる方法も開示されている。この方法は、積層膜表層にリン酸塩基が多く存在し、水分を吸着しやすいため、帯電防止性は優れるものの、局所的な応力、例えば、削れに弱く、接着性の点で不十分な場合が多くあり、また、イオン伝導性のため、低湿度下で帯電防止性が低下する欠点がある。

【0010】

50

これに対し、電子伝導性の帯電防止剤であるポリアニリン、ポリピロール、酸化錫アンチモンドープ系などは、一般的には低湿度下でも帯電防止性に優れるものの、上記したインラインコート法に適用した場合、該化合物に延伸追従性がないため、延伸時に亀裂を生じ、帯電防止性が得られないという問題がある。また、ポリアニリンをスルホン化などで水溶性化したものは同様に帯電防止性には優れるものの、塗膜表面の親水性が強くなり、特に、湿熱環境下における接着性が悪くなる欠点がある。

【0011】

本発明はこれらの欠点を解消せしめ、各種塗料やインキとの接着性や低湿度下での帯電防止性に優れると同時に、湿熱環境下においても優れた接着性を示す積層ポリエステルフィルムを提供することを目的とするものである。

10

【0012】

【課題を解決するための手段】

かかる目的を達成する本発明の積層ポリエステルフィルムは、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、スルホン化ポリアニリンとアクリル樹脂を用いてなる積層膜が設けられ、該積層膜において、スルホン化ポリアニリンが4重量%以上、30重量%以下含まれてなり、かつ、該積層膜表面の水との接触角が60度以上85度以下であることを特徴とするものである。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の積層ポリエステルフィルムに係るポリエステルフィルムにおいて、ポリエステルとは、エステル結合を主鎖の主要な結合とする高分子の総称であって、好ましいポリエステルとしては、エチレンテレフタレート、エチレン-2,6-ナフタレート、ブチレンテレフタレート、エチレン- α , ω -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などから選ばれた少なくとも1種の構成成分を主要構成成分とするものを用いることができる。これら構成成分は1種のみ用いても、2種以上併用してもよいが、中でも品質、経済性などを総合的に判断するとエチレンテレフタレートを主要構成成分とするポリエステルを用いることが特に好ましい。また、基材に熱が作用する用途や、被覆物として紫外線硬化型樹脂など硬化時に樹脂の収縮を伴う用途においては、耐熱性や剛性に優れたポリエチレン-2,6-ナフタレートが更に好ましい。

20

【0014】

また、これらポリエステルには、更に他のジカルボン酸成分やジオール成分が一部、好ましくは20モル%以下共重合されていてもよい。

30

【0015】

更に、このポリエステル中には、各種添加剤、例えば、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、有機の易滑剤、顔料、染料、有機または無機の微粒子、充填剤、帯電防止剤、核剤などがその特性を悪化させない程度に添加されていてもよい。

【0016】

上述したポリエステルの極限粘度(25℃のo-クロロフェノール中で測定)は、0.4~1.2dl/gが好ましく、より好ましくは0.5~0.8dl/gの範囲にあるものが本発明を実施する上で好適である。

40

【0017】

上記ポリエステルを使用したポリエステルフィルムは、積層膜が設けられた状態においては二軸配向されたものであるのが好ましい。二軸配向ポリエステルフィルムとは、一般に、未延伸状態のポリエステルシートまたはフィルムを長手方向および幅方向に各々2.5~5倍程度延伸され、その後、熱処理が施されて、結晶配向が完了されたものであり、広角X線回折で二軸配向のパターンを示すものをいう。

【0018】

ポリエステルフィルムの厚みは特に限定されるものではなく、用途に応じて適宜選択されるが、機械的強度、ハンドリング性などの点から、通常1~500 μ m、好ましくは5~300 μ mである。例えば、プリペイドカード用やICカード用などのカード用途では1

50

0 ~ 500 μm 、ラベル用途では10 ~ 250 μm 、各種印刷用リボン用途では1 ~ 50 μm などである。また、得られたフィルムを各種の方法で貼り合わせて用いることもできる。

【0019】

また、感熱転写用やインクジェット用などの受像シート用途、プリペイドカード用やICカード用などのカード用途、あるいはラベル用途などにおいては、基材フィルムとして透明タイプのポリエステルフィルムの他に、白色ポリエステルフィルムも好適に用いられる。この白色ポリエステルフィルムは、白色に着色されたポリエステルフィルムであれば特に限定されるものではなく、好ましくは白色度が85 ~ 150%、より好ましくは90 ~ 130%であり、光学濃度が好ましくは0.5 ~ 5、より好ましくは1.2 ~ 3の場合である。例えば、白色度が小さい基材フィルムを使用した場合、反対面の模様や着色が透過し表面の印刷層の美観が損なわれやすく、一方、光学濃度が小さい場合、十分な光線反射が得られず、肉眼で見た場合白さが減少する、反対面の影響を受けるなど好ましくない。

10

【0020】

このような光学濃度、白色度を得る方法は、特に限定されないが、通常は無機粒子あるいはポリエステルと非相溶の樹脂の添加により得ることができる。添加する量は特に限定されないが、無機粒子の場合、好ましくは5 ~ 35重量%、より好ましくは8 ~ 25重量%である。一方、非相溶性の樹脂を添加する場合は、好ましくは5 ~ 35体積%、より好ましくは8 ~ 25体積%である。

【0021】

該無機粒子は特に限定されないが、好ましくは平均粒径0.1 ~ 4 μm 、より好ましくは0.3 ~ 1.5 μm の無機粒子などをその代表的なものとして用いることができる。具体的には、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、酸化チタン、シリカ、アルミナ、タルク、クレーなどあるいはこれらの混合物を使用でき、これらの無機粒子は他の無機化合物、例えば、リン酸カルシウム、酸化チタン、雲母、ジルコニア、酸化タングステン、フッ化リチウム、フッ化カルシウムなどと併用されてもよい。また、上述した無機粒子の中でもモース硬度が5以下、好ましくは4以下のものを使用する場合、白色度が更に増すためより好ましい。

20

【0022】

上述のポリエステルと非相溶の樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレン-2,6-ナフタレートと混合する場合についていえば、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性オレフィン樹脂、ポリブチレンテレフタレート系樹脂、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンオキシドなどを用いることができ、当然、上述した無機粒子と併用してもよい。例えば、特に、無機粒子やポリエステルと非相溶の樹脂を混合して2軸延伸し、内部に空洞を有する、比重が0.5 ~ 1.3の白色ポリエステルフィルムは印刷特性が良好になるので好ましい。

30

【0023】

本発明に係る積層膜の構成成分であるスルホン化ポリアニリンは、該ポリアニリン分子中にスルホン酸基および/またはその塩を含んでいるものであれば特に限定されるものではない。

40

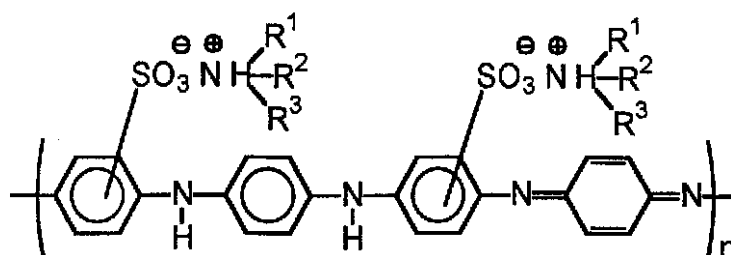
【0024】

本発明においては、スルホン化ポリアニリンの中でも、特に、下記の一般式で表される、スルホン酸基および/またはその塩が該スルホン化ポリアニリンを構成するベンゼン環に共有結合しているものが好ましい。

【0025】

【化1】

(一般式)



10

(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は水素結合または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、繰り返し単位 n は 50 ~ 2000 の整数を表す)

本発明に好適に用いることのできる上記した一般式で表されるスルホン化ポリアニリンは、「Yue, J.; Epstein, A. J., J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 2800 - 2801」、20「Yue, J.; Wang, Z. H.; Cromack, K. R.; Epstein, A. J.; MacDiarmid, A. G., J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 2665 - 2671」、20「Yue, J.; Epstein, A. J.; MacDiarmid, A. G., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1990, Vol. 189, 255 - 261」などに記載の方法に従い製造することができる。中でも、本発明に用いることのできるスルホン化ポリアニリンは、芳香族環に対して、スルホン酸基および/またはその塩がモル比で 1 / 10 ~ 6 / 10 が好ましく、より好ましくは 4 / 10 ~ 6 / 10 である。

【0026】

本発明においては、積層膜中にスルホン化ポリアニリンが、4重量%以上含まれなければならないが、該積層膜中においては、その他の積層膜の構成成分として、下記に示すような樹脂を用いることができる。

【0028】

本発明において用いることのできる樹脂としては、ポリビニルアルコール樹脂、アセタール化ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリアミド樹脂、ゼラチン、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂などである。中でも、基材フィルムとして、ポリエステルフィルムを用いる場合は、積層膜との接着性の点で、アクリル樹脂を用いることが必要である。

30

【0029】

本発明に係る積層膜の構成成分である樹脂として好ましく用いることのできるポリエステル樹脂は、主鎖あるいは側鎖にエステル結合を有するものであり、このようなポリエステル樹脂は、ジカルボン酸とジオールから重縮合して得ることができるものである。

40

【0030】

ポリエステル樹脂を構成するカルボン酸成分としては、芳香族、脂肪族、脂環族のジカルボン酸や3価以上の多価カルボン酸が使用できる。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、フタル酸、2,5-ジメチルテレフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,2-ビスフェノキシエタン-p,p'-ジカルボン酸、フェニルインダンジカルボン酸などを用いることができる。これらの芳香族ジカルボン酸は、積層膜の強度や耐熱性の点で、好ましくは全ジカルボン酸成分の30モル%以上、より好ましくは35モル%以上、最も好ましくは40モル%以上のものを用いるのがよい。脂肪族および脂環族のジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジ

50

オン酸、ダイマー酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などおよびそれらのエステル形成性誘導体を用いることができる。

【0031】

また、ポリエステル樹脂を塗液として用いる場合、ポリエステル樹脂の各種塗料やインキ接着性を向上させるため、あるいはポリエステル樹脂の水溶性化を容易にするため、スルホン酸塩基を含む化合物や、カルボン酸塩基を含む化合物を共重合することが好ましい。

【0032】

スルホン酸塩基を含む化合物としては、例えばスルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホイソフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸、スルホ-p-キシリレングリコール、2-スルホ-1,4-ビス(ヒドロキシエトキシ)ベンゼンなどのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩などを用いることができるが、これに限定されるものではない。

10

【0033】

カルボン酸塩基を含む化合物としては、例えば、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、4-メチルシクロヘキセン-1,2,3-トリカルボン酸、トリメシン酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-ペンタンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフルフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフルフリル)-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、エチレングリコールビストリメリテート、2,2',3,3'-ジフェニルテトラカルボン酸、チオフェン-2,3,4,5-テトラカルボン酸、エチレンテトラカルボン酸などのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩などを用いることができるが、これに限定されるものではない。

20

【0034】

ポリエステル樹脂のジオール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、2,4-ジメチル-2-エチルヘキサン-1,3-ジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-イソブチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-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、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール、4,4'-チオジフェノール、ビスフェノールA、4,4'-メチレンジフェノール、4,4'-(2-ノルボルニリデン)ジフェノール、4,4'-ジヒドロキシビフェノール、o-, m-, および p-ジヒドロキシベンゼン、4,4'-イソプロピリデンフェノール、4,4'-イソプロピリデンピンジオール、シクロペンタン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、ビスフェノールAなどを用いることができる。

30

40

【0035】

好ましいポリエステル樹脂としてポリエステルは、酸成分としてテレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、フェニルインダンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフルフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、セバシン酸、アジピン酸、ジオール成分としてエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、ポリエチレング

50

リコールから選ばれる共重合体などである。

【0036】

本発明に用いられるポリエステル樹脂としては、変性ポリエステル共重合体、例えば、アクリル、ウレタン、エポキシなどで変性したブロック共重合体、グラフト共重合体などを用いることも可能である。

【0037】

本発明に係る積層膜に用いられるポリエステル樹脂は、以下の製造法によって製造することができる。例えば、ジカルボン酸成分として、テレフタル酸、イソフタル酸、5 - ナトリウムスルホイソフタル酸、ジオール成分として、エチレングリコール、ネオペンチルグリコールからなるポリエステル樹脂について説明すると、テレフタル酸、イソフタル酸、5 - ナトリウムスルホイソフタル酸とエチレングリコール、ネオペンチルグリコールとを直接エステル化反応させるか、テレフタル酸、イソフタル酸、5 - ナトリウムスルホイソフタル酸およびエチレングリコール、ネオペンチルグリコールとをエステル交換反応させる第一段階と、この第一段階の反応生成物を重縮合反応させる第二段階とによって製造する方法などにより製造することができる。

10

【0038】

この際、反応触媒として、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、マンガン、コバルト、亜鉛、アンチモン、ゲルマニウム、チタン化合物などが用いられる。

【0039】

また、カルボン酸を末端および/または側鎖に多く有するポリエステル樹脂を得る方法としては、特開昭54-46294号公報、特開昭60-209073号公報、特開昭62-240318号公報、特開昭53-26828号公報、特開昭53-26829号公報、特開昭53-98336号公報、特開昭56-116718号公報、特開昭61-124684号公報、特開昭62-240318号公報などに記載の3価以上の多価カルボン酸を共重合した樹脂により製造することができるが、むしろこれら以外の方法であってもよい。

20

【0040】

また、本発明に係る積層膜のポリエステル樹脂の固有粘度は特に限定されないが、接着性の点で0.3 dl/g以上であることが好ましく、より好ましくは0.35 dl/g以上、最も好ましくは0.4 dl/g以上であることである。

30

【0041】

本発明においては、ポリエステル樹脂のガラス転移点(以下、「Tg」と略称する)は、-10以上110以下とすることが好ましく、より好ましくは0以上100以下、最も好ましくは15以上90以下である。Tgが-10より低くなると、積層膜同士の重ね合わせによるブロッキングや積層膜と基材ポリエステルフィルムとのブロッキングなどが発生しやすくなり、110を超える場合は、基材フィルムへの塗布性が悪くなる傾向がある。

【0042】

本発明に係る積層膜の構成成分であるアクリル樹脂は、該アクリル樹脂を構成するモノマー成分として、例えば、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート(アルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ラウリル基、ステアリル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基など)、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシ基含有モノマー、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N,N-ジメチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-フェニルアクリルアミドなどのアミド基含有モノマー、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレートなどのアミノ基

40

50

含有モノマー、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基含有モノマー、アクリル酸、メタクリル酸およびそれらの塩（アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩など）などのカルボキシル基またはその塩を含有するモノマーなどを用いることができ、これらは1種もしくは2種以上を用いて共重合される。さらに、これらは他種のモノマーと併用することができる。

【0043】

他種のモノマーとしては、例えば、アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有モノマー、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸およびそれらの塩（リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩など）などのスルホン酸基またはその塩を含有するモノマー、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸およびそれらの塩（リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩など）などのカルボキシル基またはその塩を含有するモノマー、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物を含有するモノマー、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、スチレン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルトリスアルコキシシラン、アルキルマレイン酸モノエステル、アルキルフマル酸モノエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アルキルイタコン酸モノエステル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、塩化ビニルなどを用いることができる。

10

【0044】

また、用いることができるアクリル樹脂としては、変性ポリエステル共重合体、例えば、アクリル、ウレタン、エポキシなどで変性したブロック共重合体、グラフト共重合体なども可能である。

20

【0045】

本発明において用いられるアクリル樹脂のTgは、特に限定されるものではないが、好ましくは0以上70以下、より好ましくは10以上60以下である。Tgが低いアクリル樹脂を用いる場合はブロックしやすい傾向があり、高すぎる場合は、横延伸時に亀裂を生じることがあり好ましくない。

【0046】

また、該アクリル樹脂の分子量は10万以上が好ましく、より好ましくは30万以上とするのが各種塗料やインキとの接着性の点で望ましい。

【0047】

本発明において用いられる好ましいアクリル樹脂としては、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、グリシジルメタクリレート、アクリル酸から選ばれる共重合体などである。

30

【0048】

本発明の積層ポリエステルフィルムを製造するに際しては、結晶配向が完了する前のポリエステルフィルムに積層膜形成塗液を塗布し、延伸、熱処理を施すことにより得るものであるが、該方法をとることにより、高温での熱処理が可能になり、また、より均一で薄膜の積層膜を得ることができる。上記方法によって積層膜を形成する場合には、アクリル樹脂は水に溶解、乳化、あるいは懸濁し得る水系のものが環境汚染や防爆性の点で好ましい。このような水系アクリル樹脂は、親水性基を有するモノマー（アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、ビニルスルホン酸およびその塩など）との共重合や反応性乳化剤や界面活性剤を用いた乳化重合、懸濁重合、ソープフリー重合などの方法によって作成することができる。

40

【0049】

本発明に係る積層膜の構成成分である樹脂として好ましく用いることのできるポリウレタン樹脂は、分子構造中にウレタン結合を有するものであれば特に限定されるものではなく、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物より得られる反応生成物をその基本骨格とするものであり、必要に応じて鎖延長剤や架橋剤などを用いることができる。

【0050】

50

用いられるポリオール化合物としては、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリアセタールジオールなどであり、それらの中でもポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールが好ましい。

【0051】

ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、シクロヘキサジメタノールなど、あるいはこれらの混合物と有機ジカルボン酸、例えば、飽和脂肪酸（アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸など）、不飽和脂肪酸（マレイン酸、フマル酸など）、芳香族酸（テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸など）、脂環族ジカルボン酸およびこれらの混合物、無水物などを反応

10

【0052】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロルヒドリン、オキサシクロブタン、置換オキサシクロブタンあるいはテトラヒドロフランなどの開環重合もしくは共重合によって得られる末端に水酸基を有する重合体もしくは共重合体またはこれらの混合物などを用いることができる。ジヒドロキシ化合物の分子量は適宜選択できるが、通常、700～5000の範囲が好ましい。

【0053】

このジヒドロキシ化合物と反応させるポリイソシアネートとしては、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,8-オクタメチレンジイソシアネート、1,10-デカメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネートなど、あるいはこれらの混合物を用いることができる。

20

【0054】

鎖延長剤あるいは架橋剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ヒドラジン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミンなどを用いることができる。

30

【0055】

本発明においては、積層膜中にスルホン化ポリアニリンが、4重量%以上含まれている必要がある。その理由は、4重量%未満では帯電防止性が発現しないからである。更に、本発明者らの知見によれば、スルホン化ポリアニリンが30重量%より多く含まれてなる積層膜を形成しようとした場合、塗布層の延伸追従性が不足し、塗布層に亀裂が発生し、帯電防止性が発現しにくくなる傾向がある。以上のことから、該積層膜においては、スルホン化ポリアニリンと樹脂の固形分重量比は5/95～30/70であり、より好ましくは10/90～25/75、最も好ましくは10/90～20/80であり、上記範囲とすることで、所望の帯電防止性が得られ、かつ、接着性も満足することができるものである。

40

【0056】

なお、本発明においては、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に帯電防止性を有する積層膜が設けられるが、ここで帯電防止性とは、表面比抵抗が、23、相対湿度30%において、 $5 \times 10^{12} / \Omega$ 以下であることを意味するものであり、好ましくは $1 \times 10^{12} / \Omega$ 以下、より好ましくは $5 \times 10^{11} / \Omega$ 以下を意味するものである。すなわち、本発明者らの知見によれば、帯電防止性は、 $5 \times 10^{11} / \Omega$ 以下とすること、また、その下限は $1 \times 10^3 / \Omega$ 程度までとするのが最も好ましい。

【0057】

また、本発明に係る積層膜においては、積層膜表面の水との接触角が60度以上、85度

50

以下でなければならぬ。その理由は、水との接触角が60度未満の場合には、積層膜の親水性が強すぎ、各種塗料やインキとの接着性が得られず、また、85度より大きいときは積層膜の疎水性が強すぎ、同様に各種塗料やインキとの接着性が得られないからである。更に、本発明者らの知見によれば、水との接触角は、好ましくは65度以上、80度以下、より好ましくは70度以上75度以下のものが、各種塗料やインキとの接着性をより向上させると同時に、湿熱下での接着性を良好なものとすることができ、好適である。

【0058】

本発明に係る積層膜においては、上述したスルホン化ポリアニリンと樹脂に、架橋剤を添加することにより、各種塗料やインキとの接着性を向上させることができるので好適である。

10

【0059】

本発明に用いられる架橋剤は特に限定されるものではないが、メチロール化あるいはアルキロール化した尿素系、メラミン系、アクリルアミド系、ポリアミド系樹脂、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、オキサゾリン系化合物、アジリジン化合物、各種シランカップリング剤、各種チタネート系カップリング剤などを用いることができる。中でも、メラミン系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤の添加が接着性向上の点で好ましく、特に、メラミン系架橋剤の添加により、湿熱下での接着性が飛躍的に向上することも見出したものである。

【0060】

用いられるメラミン系架橋剤は、特に限定されないが、メラミン、メラミンとホルムアルデヒドを縮合して得られるメチロール化メラミン誘導体、メチロール化メラミンに低級アルコールを反応させて部分的あるいは完全にエーテル化した化合物、およびこれらの混合物などを用いることができる。また、メラミン系架橋剤としては単量体、2量体以上の多量体からなる縮合物、あるいはこれらの混合物などを用いることができる。エーテル化に使用する低級アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、イソブタノールなどを用いることができる。官能基としては、イミノ基、メチロール基、あるいはメトキシメチル基やプトキシメチル基などのアルコキシメチル基を1分子中に有するもので、イミノ基型メチル化メラミン樹脂、メチロール基型メラミン樹脂、メチロール基型メチル化メラミン樹脂、完全アルキル型メチル化メラミン樹脂などである。その中でもメチロール化メラミン樹脂が最も好ましい。更に、メラミン系架橋剤の熱硬化を促進するため、例えば、*p*-トルエンスルホン酸などの酸性触媒を用いてもよい。

20

30

【0061】

架橋剤を添加する場合は、スルホン化ポリアニリンと樹脂の合計100重量部に対し、0.5~20重量部が好ましく、より好ましくは1~15重量部、最も好ましくは2~10重量部である。

【0062】

また、積層膜中には本発明の効果を損なわない範囲内で、他の樹脂、例えば、本発明に用いられる上述したポリエステル樹脂以外のポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂などが配合されていてもよい。

40

【0063】

さらに、積層膜中には本発明の効果が損なわれない範囲内で各種の添加剤、例えば、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、有機の易滑剤、顔料、染料、有機または無機の微粒子、充填剤、帯電防止剤、核剤などが配合されていてもよい。

【0064】

特に、積層膜中に無機粒子を添加したものは、易滑性や耐ブロッキング性が向上するのでさらに好ましい。

【0065】

この場合、添加する無機粒子としては、シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、アルミナ

50

ゾル、カオリン、タルク、マイカ、炭酸カルシウムなどを用いることができる。用いられる無機粒子は、平均粒径 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $0.08 \sim 2 \mu\text{m}$ であり、積層膜中の樹脂に対する混合比は特に限定されないが、固形分重量比で $0.05 \sim 8$ 重量部が好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 3$ 重量部である。

【0066】

積層膜の厚みは特に限定されないが、通常は $0.02 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $0.03 \sim 2 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $0.05 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。積層膜の厚みが薄すぎると各種塗料やインキとの接着性不良や帯電防止性不良となる場合がある。

【0067】

本発明の積層ポリエステルフィルムを製造するに際しては、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、スルホン化ポリアニリンを4重量%以上含まれてなる積層膜が形成され、かつ、該積層膜表面の水との接触角が 60 度以上 85 度以下であれば特に限定されるものではないが、積層膜を設けるのに好ましい方法としては、ポリエステルフィルムの製造工程中の縦延伸行程と横延伸行程の間で、積層膜形成塗液を塗布し、基材フィルムと共に延伸、熱処理する方法が最も好適である。例えば、溶融押し出しされた結晶配向のポリエステルフィルムを長手方向に $2.5 \sim 5$ 倍程度延伸し、一軸延伸されたフィルムに連続的に塗液を塗布する。塗布されたフィルムは段階的に加熱されたゾーンを通過しつつ乾燥され、幅方向に $2.5 \sim 5$ 倍程度延伸される。更に、連続的に $150 \sim 250$ の加熱ゾーンに導かれ結晶配向を完了させる方法（インラインコート法）によって得ることができる。この場合に用いる塗布液は環境汚染や防爆性の点で水系のものが好ましい。

【0068】

本発明においては、塗液を塗布する前に、基材フィルムの表面（上記例の場合、一軸延伸フィルム）にコロナ放電処理などを施し、該表面の濡れ張力を、好ましくは 47mN/m 以上、より好ましくは 50mN/m 以上とするのが、積層膜のポリエステルフィルムとの接着性を向上させることができるので好ましく用いることができる。

【0069】

ポリエステルフィルム上への積層膜形成塗液の塗布方法は各種の塗布方法、例えば、リバーコート法、グラビアコート法、ロッドコート法、バーコート法、ダイコート法などを用いることができるが、特に、バーコート法が広幅塗布に対応しやすい点で好適に用いられる。

【0070】

更に、本発明においては、塗布後の積層膜、特に乾燥する前の積層膜に、静電印加法により電荷をかけておくことが好ましい。特に、直流電圧の印加、本発明においては正電荷を積層膜にかけておくと帯電防止性と水との接触角、すなわち、帯電防止性と接着性とのバランスがよくなる。これは、積層膜中で、アニオン樹脂であるスルホン化ポリアニリンが正電荷により表面側に偏在化するためではないかと考えている。

【0071】

積層膜への静電印加の方法は特に限定されるものではないが、例えば、正電荷をかけたワイヤーを積層膜上に設ける方法、バーコート法での塗布時のバーに正電荷をかける方法、あるいは上記両者の組み合わせなどを用いることが可能である。

【0072】

次に、本発明の積層ポリエステルフィルムの製造方法について、ポリエチレンテレフタレート（以下、「PET」と略称する）を基材フィルムとした例について説明するが、これに限定されるものではない。

【0073】

本発明の上述した各種塗料やインキとの接着性や低湿度下での帯電防止性に優れると同時に、湿熱環境下での接着性にも優れた積層ポリエステルフィルムは、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、スルホン化ポリアニリンを含む積層膜を設けることにより製造することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 4 】

より具体的には、例えば、極限粘度 $0.5 \sim 0.8 \text{ dl/g}$ の PET ペレットを真空乾燥した後、押し出し機に供給し、 $260 \sim 300$ で溶融し、T字型口金よりシート状に押し出し、静電印加キャスト法を用いて表面温度 $10 \sim 60$ の鏡面キャストドラムに巻き付けて、冷却固化せしめて未延伸 PET フィルムを作成した。この未延伸フィルムを $70 \sim 120$ に加熱されたロール間で縦方向（フィルムの進行方向）に $2.5 \sim 5$ 倍延伸する。このフィルムの少なくとも片面にコロナ放電処理を施してあるポリエステル該表面の濡れ張力を 47 mN/m 以上とし、その処理面に本発明に係る積層膜形成塗液を塗布し、静電印加法により電荷をかけた。塗布されたフィルムをクリップで把持して $70 \sim 150$ に加熱された熱風ゾーンに導き、乾燥した後、幅方向に $2.5 \sim 5$ 倍延伸し、引き続き $160 \sim 250$ の熱処理ゾーンに導き、 $1 \sim 30$ 秒間の熱処理を行い、結晶配向を完了させた。この熱処理工程中で必要に応じて幅方向あるいは長手方向に $3 \sim 12\%$ の弛緩処理を施してもよい。二軸延伸は、縦、横逐次延伸あるいは同時二軸延伸のいずれでもよく、また縦、横延伸後、縦、横いずれかの方向に再延伸してもよい。また、ポリエステルフィルムの厚みは特に限定されるものではないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましく用いられる。この場合に用いられる塗液は環境汚染や防爆性の点で水系が好ましい。

10

【 0 0 7 5 】

なお、上記例において、積層膜が設けられる基材フィルムにもスルホン化ポリアニリンを含有させることができる。この場合は、積層膜と基材フィルムとの接着性が向上する、積層ポリエステルフィルムの易滑性が向上するなどの効果がある。スルホン化ポリアニリンを含有させる場合には、その添加量が 5 重量%以上 20 重量%未満であるのが、接着性、易滑性の点で好ましい。もちろん、スルホン化ポリアニリンは、基材フィルム上に設ける積層膜形成組成物（本発明の積層ポリエステルフィルムの再生ペレットなどを含む）であってもよい。

20

【 0 0 7 6 】

このようにして得られた積層ポリエステルフィルムは、各種塗料やインキとの接着性や低湿度下での帯電防止性に優れると同時に、湿熱環境下での接着性にも優れたものとなり、各種の帯電防止易接着機能を必要とする用途、例えば、磁気記録媒体用途、ICカード用途、プリペイドカード用途、OHP用途、グラフィック用途、ラベル用途、リボン用途、包装用途など、広範な用途に適用可能である。

30

【 0 0 7 7 】

【 特性の測定方法および効果の評価方法 】

本発明における特性の測定方法および効果の評価方法は次の通りである。

【 0 0 7 8 】

(1) 積層膜の厚み

(株)日立製作所製透過型電子顕微鏡 HU - 12 型を用い、積層膜を設けた積層ポリエステルフィルムの断面を観察した写真から求めた。厚みは測定視野内の 30 個の平均値とした。

【 0 0 7 9 】

(2) 接着性 - 1

“ダイフェラコート” CAD 4301 (大日精化工業(株)製) 100 重量部に “スミジュール” N - 75 (住友バイエル(株)製) 1 重量部を加え、パーコータを用いて塗布し、 100 で 5 分間乾燥し、積層膜上に $8 \mu\text{m}$ 厚みとした。

40

【 0 0 8 0 】

塗料乾燥膜に 1 mm^2 のクロスカットを 100 個入れ、日東電工(株)製ポリエステル粘着テープをその上に貼り付け、ゴムローラーを用いて、荷重 19.6 N で 3 往復させ、押し付けた後、 90 度方向に剥離し、塗料乾燥膜の残存した個数により 4 段階評価 (: 100 、 : $80 \sim 99$ 、 : $50 \sim 79$ 、 x : $0 \sim 49$) した。()、() を接着性良好とした。

【 0 0 8 1 】

50

(3) 接着性 - 2

紫外線硬化型インキとして“FLASH DRY”(FD-OL墨)(東洋インキ製造(株)製)を用い、ロールコート法で積層膜上に2 μ m厚みに塗布した。その後、照射強度80W/cmの紫外線ランプを用い、照射距離(ランプとインキ面の距離)9cmで5秒間照射し、紫外線硬化型インキを硬化させた。接着性評価は以下の方法で行った。

【0082】

インキ硬化膜に1mm²のクロスカットを100個入れ、ニチバン(株)製セロハンテープをその上に貼り付け、ゴムローラーを用いて、荷重19.6Nで3往復させ、押し付けた後、90度方向に剥離し、インキ硬化膜の残存した個数により4段階評価(○:100、△:80~99、◇:50~79、×:0~49)した。(○)、(△)を接着性良好とした。

10

【0083】

(4) 湿熱環境下での接着性

上記(3)と同様にして得たインキ硬化膜を設けた積層ポリエステルフィルムを、60、相対湿度80%の恒温恒湿槽中に24時間放置し、取り出した後のインキ硬化膜の接着性を上記(3)と同様の評価を行った。

【0084】

(5) 帯電防止性

サンプルを、23、相対湿度30%で24時間放置した後、その環境下においてデジタル超高抵抗/微小電流計R8340A(アドバンテスト(株)製)を用いて、印加電圧1000V、10秒間印加後、積層膜の表面比抵抗を測定した。5 \times 10¹²以下を帯電防止性良好とした。

20

【0085】

(6) 水との接触角

サンプルを23、相対湿度65%の環境下において接触角計CA-D型(協和界面化学(株)製)を用いて、純水1.0 \times 10⁻³cm³を滴下し、積層膜表面の水滴との接触角を測定し、10回測定した平均値を測定値とした。

【0086】

【実施例】

次に、実施例に基づいて本発明を説明するが、必ずしもこれに限定されるものではない。

30

【0087】

参考例1

平均粒径0.4 μ mのコロイダルシリカを0.015重量%、および平均粒径1.5 μ mのコロイダルシリカを0.005重量%含有するPETペレット(極限粘度0.63dl/g)を十分に真空乾燥した後、押し出し機に供給し285で熔融し、T字型口金よりシート状に押し出し、静電印加キャスト法を用いて表面温度25の鏡面キャストイングドラムに巻き付けて冷却固化せしめた。この未延伸フィルムを95に加熱して長手方向に3.5倍延伸し、一軸延伸フィルムとした。このフィルムに空気中でコロナ放電処理を施し、基材フィルムの濡れ張力を52mN/mとし、その処理面に下記の積層膜形成塗液を塗布し、静電印加法により正電荷(10kV)をかけた。塗布された一軸延伸フィルムをクリップで把持しながら予熱ゾーンに導き、110で乾燥後、引き続き連続的に125の加熱ゾーンで幅方向に3.5倍延伸し、更に225の加熱ゾーンで熱処理を施し、結晶配向の完了した積層PETフィルムを得た。このとき、基材PETフィルム厚みが100 μ m、積層膜の厚みが0.08 μ mであった。結果は表1に示すとおり、帯電防止性とインキとの接着性が良好であった。

40

【0088】

「積層膜形成塗液」

(A): スルホン化ポリアニリン

塩酸による酸性水溶液中で、モノマーとしてアニリンを溶解し、重合原液とする。また、酸化剤として過硫酸アンモニウムを上記アニリンと同モル程度溶解した酸化剤水溶液を調

50

製し、これを上記重合原液中に徐々に滴下しよく攪拌し、スルホン化ポリアニリン前駆体を合成する。

【0089】

この前駆体 0.5 g を 40 ml の発煙硫酸に溶解し、常態下で 2 時間攪拌し、スルホン化反応を行う。この液を、200 ml のメタノール溶液に、10 ~ 20 の範囲で温度をコントロールしながら、約 20 分間かけて滴下し、その後、100 ml のアセトンを滴下する。得られた緑色の沈殿物をメタノール溶液を用いて、その洗浄液が pH = 7 を示すまでよく洗浄する。これを 24 時間真空乾燥する。更に、これを 0.1 M の水酸化アンモニウム水溶液に溶解し、スルホン化ポリアニリンの水系塗液を得た。

【0090】

(B) : 樹脂

・酸成分

テレフタル酸	72 モル%
イソフタル酸	3 モル%
セバチン酸	15 モル%
5 - ナトリウムスルホイソフタル酸	10 モル%

・ジオール成分

エチレングリコール	75 モル%
ネオペンチルグリコール	25 モル%

上記酸成分とジオール成分からなるポリエステル樹脂 (ガラス転移点 : 36) の水系塗液。 20

【0091】

上記のスルホン化ポリアニリン (A) の水系塗液とポリエステル樹脂 (B) の水系塗液を、(A) / (B) = 10 / 90 (固形分重量比) で混合し、積層膜形成塗液とした。

【0092】

参考例 2

参考例 1 の積層膜形成塗液で、混合比を (A) / (B) = 20 / 80 (固形分重量比) とした以外は、実施例 1 と同様にして積層 PET フィルムを得た。結果を表 1 に示す。

【0093】

比較例 1

参考例 1 の積層膜形成塗液で、スルホン化ポリアニリン (A) を添加せずに用いた以外は、参考例 1 と同様にして積層 PET フィルムを得た。結果は表 1 に示す通り帯電防止性が悪い。 30

【0094】

実施例 3

参考例 1 の積層膜形成塗液で、樹脂 (B) を下記の共重合アクリル樹脂とした以外は、参考例 1 と同様にして積層 PET フィルムを得た。結果を表 1 に示す。

(B) : 樹脂 ・メチルメタクリレート 62 重量% ・エチルアクリレート 35 重量%
・アクリル酸 2 重量% ・N - メチロールアクリルアミド 1 重量% 上記モノマー成分からなる共重合アクリル樹脂 (ガラス転移点 : 42) の水系エマルジョン。 40

【0095】

実施例 4

実施例 3 の積層膜形成塗液で、混合比を (A) / (B) = 5 / 95 (固形分重量比) とした以外は、実施例 3 と同様にして積層 PET フィルムを得た。結果を表 1 に示す。

【0096】

実施例 5

実施例 3 の積層膜形成塗液で、混合比を (A) / (B) = 20 / 80 (固形分重量比) とした以外は、実施例 3 と同様にして積層 PET フィルムを得た。結果を表 1 に示す。

【0097】

実施例 6

10

20

30

40

50

実施例 3 の積層膜形成塗液で、混合比を (A) / (B) = 3 0 / 7 0 (固形分重量比) とした以外は、実施例 3 と同様にして積層 P E T フィルムを得た。結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 8 】

比較例 2

実施例 3 の積層膜形成塗液で、混合比を (A) / (B) = 3 / 9 7 (固形分重量比) とした以外は、実施例 3 と同様にして積層 P E T フィルムを得た。結果は表 1 に示す通り帯電防止性が悪い。

【 0 0 9 9 】

比較例 3

実施例 3 の積層膜形成塗液で、混合比を (A) / (B) = 4 0 / 6 0 (固形分重量比) とした以外は、実施例 3 と同様にして積層 P E T フィルムを得た。結果は表 1 に示すとおり、帯電防止性は良好であるが、接着性が悪い。

【 0 1 0 0 】

比較例 4

実施例 3 の積層膜形成塗液で、樹脂 (B) を添加せずに用いた以外は、実施例 3 と同様にして積層 P E T フィルムを得た。結果は表 1 に示す通り、水との接触角が小さく、その結果接着性が悪い。

【 0 1 0 1 】

比較例 5

実施例 3 の積層膜形成塗液で、スルホン化ポリアニリン (A) の代わりに、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いた以外は、実施例 3 と同様にして積層 P E T フィルムを得た。結果は表 1 に示す通り、帯電防止性が悪い。

【 0 1 0 2 】

実施例 7

実施例 3 の積層膜形成塗液で、架橋剤としてメチロール化メラミン系架橋剤を、(A) と (B) の合計 1 0 0 重量部に対して、固形分重量比で 2 重量部添加して用いた以外は、実施例 3 と同様にして積層 P E T フィルムを得た。結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 3 】

実施例 8

実施例 3 の積層膜形成塗液で、架橋剤としてオキサゾリン系架橋剤を、(A) と (B) の合計 1 0 0 重量部に対して、固形分重量比で 5 重量部添加して用いた以外は、実施例 3 と同様にして積層 P E T フィルムを得た。結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 4 】

実施例 9

実施例 5 で、積層膜の厚みを 0 . 0 4 μ m となるようにした以外は、実施例 5 と同様にして積層 P E T フィルムを得た。結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 5 】

実施例 1 0

実施例 4 で、積層膜の厚みを 0 . 1 6 μ m となるようにした以外は、実施例 4 と同様にして積層 P E T フィルムを得た。結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 6 】

実施例 1 1

実施例 5 の積層膜形成塗液で、樹脂 (B) として、実施例 1 で用いたポリエステル樹脂 3 0 重量部と実施例 3 で用いた共重合アクリル樹脂 5 0 重量部からなる混合物を用いた以外は、実施例 5 と同様にして積層 P E T フィルムを得た。結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 7 】

実施例 1 2

実施例 3 において、ポリエステルフィルムをポリエチレンテレフタレートフィルムからポリエチレン - 2 , 6 - ナフタレート (以下、「 P E N 」と略称する) フィルムに変えた以外は実施例 1 と同様にして積層 P E N フィルムを得た。結果を表 2 に示す。

10

20

30

40

50

【0108】

実施例13

基材フィルムとして、実施例3で得られた積層PETフィルムを粉碎しペレット化したものを、ポリエチレンテレフタレートに20重量%添加し、熔融押し出しした以外は、実施例3と同様にして積層PETフィルムを得た。結果を表2に示す。

【0109】

実施例14

平均粒径0.2 μ mの二酸化チタンを14重量%、および平均粒径1 μ mのシリカを0.5重量%含有するPETペレット(極限粘度0.63dl/g)を十分に真空乾燥した後、押し出し機に供給し285 $^{\circ}$ Cで熔融し、T字型口金よりシート状に押し出し、静電印加キャスト法を用いて表面温度25 $^{\circ}$ Cの鏡面キャストドラムに巻き付けて冷却固化せしめた。この未延伸フィルムを95 $^{\circ}$ Cに加熱して長手方向に3.2倍延伸し、一軸延伸フィルムとした。このフィルムに空气中でコロナ放電処理を施し、基材フィルムの濡れ張力を52mN/mとし、その処理面に実施例3と同様の積層膜形成塗液を塗布し、静電印加法により正電荷(10kV)をかけた。塗布された一軸延伸フィルムをクリップで把持しながら予熱ゾーンに導き、110 $^{\circ}$ Cで乾燥後、引き続き連続的に125 $^{\circ}$ Cの加熱ゾーンで幅方向に3.2倍延伸し、更に230 $^{\circ}$ Cの加熱ゾーンで熱処理を施し、結晶配向の完了した積層膜を設けた白色積層PETフィルムを得た。このとき、基材白色PETフィルムの厚みが100 μ m、光学濃度が1.5、白色度が85%、積層膜の厚みが0.08 μ mであった。結果を表2に示す。

10

20

【0110】

実施例15

予めポリブチレンテレフタレートとポリテトラメチレングリコール(分子量4000)との重量比が1対1となるように、ポリブチレンテレフタレートの重合時にポリテトラメチレングリコールを添加することによって製造したポリブチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコール共重合体を1重量%、およびポリメチルペンテン(三井石油化学(株)製、“TPX”DX820)5重量%を含有するPETペレット(極限粘度0.63dl/g)を十分に真空乾燥した後、285 $^{\circ}$ Cに加熱された押し出し機Aに供給する。また、上記と同じPETペレットを十分に真空乾燥した後、285 $^{\circ}$ Cに加熱された押し出し機Bに供給する。押し出し機A、Bより押し出されたポリマをB/A/Bの3層構成となるように共押し出しにより積層し、T字型口金よりシート状に押し出し、静電印加キャスト法を用いて表面温度25 $^{\circ}$ Cの鏡面キャストドラムに巻き付けて冷却固化せしめた。この未延伸フィルムを95 $^{\circ}$ Cに加熱して長手方向に3.2倍延伸し、一軸延伸フィルムとした。このフィルムに空气中でコロナ放電処理を施し、基材フィルムの濡れ張力を52mN/mとし、その処理面に実施例3と同様の積層膜形成塗液を塗布し、静電印加法により正電荷(10kV)をかけた。塗布された一軸延伸フィルムをクリップで把持しながら予熱ゾーンに導き、110 $^{\circ}$ Cで乾燥後、引き続き連続的に125 $^{\circ}$ Cの加熱ゾーンで幅方向に3.2倍延伸し、更に230 $^{\circ}$ Cの加熱ゾーンで熱処理を施し、結晶配向の完了した積層膜を設けた白色積層PETフィルムを得た。このとき、基材白色PETフィルム厚みが50 μ m(厚み比はB/A/B=5/90/5)、光学濃度が1.2、白色度が70%、積層膜の厚みが0.08 μ mであった。結果を表2に示す。

30

40

【0111】

【表1】

	積層膜形成塗液 混合比 (A) / (B) (固形分重量比)	水との 接触角 (度)	帯電防止性	接着性		
			表面比抵抗 (Ω/\square)	1	2	湿熱
参考例 1	10 / 90	64.8	1×10^{11}	◎	○	○
参考例 2	20 / 80	61.6	7×10^9	◎	○	○
比較例 1	0 / 100	66.2	4×10^{16}	◎	○	◎
実施例 3	10 / 90	74.6	4×10^{10}	○	◎	◎
実施例 4	5 / 95	73.2	9×10^{11}	◎	◎	◎
実施例 5	20 / 80	77.4	2×10^{10}	○	◎	◎
実施例 6	30 / 70	77.4	1×10^{12}	○	○	○
比較例 2	3 / 97	72.0	2×10^{15}	◎	◎	◎
比較例 3	40 / 60	58.6	1×10^{14}	×	△	△
比較例 4	100 / 0	16.0	3×10^{14}	×	×	×
比較例 5	10 / 90	62.2	2×10^{16}	○	△	×

10

20

30

【0112】

【発明の効果】

本発明の積層ポリエステルフィルムは、ポリエステルフィルム基材の少なくとも片面に、スルホン化ポリアニリンを特定量含んだ積層膜を形成し、該積層膜表面の水との接触角を60度以上85度以下とすることにより、各種塗料やインキとの接着性や低湿度下での帯電防止性に優れると同時に、湿熱環境下でも接着性に優れた効果を発現するものである。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 8 L 101/00 (2006.01) C 0 8 L 101/00

(56) 参考文献 特開平 0 7 - 1 0 1 0 1 6 (J P , A)
特開平 0 9 - 0 2 2 1 3 8 (J P , A)
特開平 0 9 - 0 7 1 0 7 4 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B名)

B32B 27/36
B32B 27/18
C08G 63/183
C08G 63/189
C08G 73/02
C08L 101/00
C08L 79/02