

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4734237号
(P4734237)

(45) 発行日 平成23年7月27日(2011.7.27)

(24) 登録日 平成23年4月28日(2011.4.28)

(51) Int. Cl.		F I	
G 0 2 B	5/08	(2006.01)	G O 2 B 5/08 A
B 3 2 B	27/36	(2006.01)	B 3 2 B 27/36
B 3 2 B	7/02	(2006.01)	B 3 2 B 7/02 1 O 3

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2006-514860 (P2006-514860)	(73) 特許権者	301020226 帝人デュボンフィルム株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号
(86) (22) 出願日	平成17年6月16日(2005.6.16)	(74) 代理人	100080609 弁理士 大島 正孝
(86) 国際出願番号	PCT/JP2005/011489	(74) 代理人	100109287 弁理士 白石 泰三
(87) 国際公開番号	W02005/123385	(74) 代理人	100122404 弁理士 勝又 秀夫
(87) 国際公開日	平成17年12月29日(2005.12.29)	(72) 発明者	楠目 博 岐阜県安八郡安八町南條1357番地 帝人デュボンフィルム株式会社内
審査請求日	平成19年2月8日(2007.2.8)	(72) 発明者	小山松 淳 岐阜県安八郡安八町南條1357番地 帝人デュボンフィルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2004-179388 (P2004-179388)		最終頁に続く
(32) 優先日	平成16年6月17日(2004.6.17)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

(54) 【発明の名称】 反射板用積層フィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも2層からなる未延伸積層フィルムを準備し、ここで該未延伸積層フィルムの中の1層である表面層は平均粒径0.3~3.0 μmの不活性粒子を1~25重量%含有し且つアンチモン元素を実質的に含有しない芳香族ポリエステルからなり、該表面層以外のもう一方の層は平均粒径0.3~3.0 μmの不活性粒子を31~80重量%で含有し且つ融点220~250 の芳香族共重合ポリエステルからなり；該未延伸積層フィルムを縦延伸し、縦延伸後のフィルムを横延伸し；横延伸後のフィルムを両端を把持したまま熱固定し；次いで熱固定後のフィルム温度を常温に戻す過程で、把持しているフィルムの両端を切り落とし、温度115~150、弛緩率0.1~1.5%で縦方向に弛緩させることを特徴とする、85の熱収縮率が縦方向および横方向の直交する2方向ともに0.7%以下である反射板用積層フィルムの製造方法。

【請求項2】

上記反射板用積層フィルムの表面層の厚みが5~50 μmの範囲にある請求項1に記載の方法。

【請求項3】

上記反射板用積層フィルムの表面層以外のもう一方の層の厚みが30~230 μmの範囲にある請求項1に記載の方法。

【請求項4】

上記反射板用積層フィルムの表面層の厚み/表面層以外のもう一方の層の厚みの比が1/

20 ~ 1 / 2 の範囲にある請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

上記反射板用積層フィルムには、20 cm 四方の大きさにおいて、ハロゲンランプライト下、フィルム面から約 30 cm 離れ、斜め 45 ° の位置から目視で観察した際に、黒い筋状のものが見えない、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、反射板用積層フィルムの製造方法に関する。さらに詳しくは高い反射率を備えかつフィルムの欠陥が出難い積層フィルムの製造方法に関する。

10

【0002】

液晶ディスプレイにおいて従来、ディスプレイの背面からライトを当てるバックライト方式が採用されていたが、近年、特許文献 1 に示されるようなサイドライト方式が、薄型で均一に照明できるメリットから、広く用いられるようになってきている。このサイドライト方式とはある厚みを持ったアクリル板などのエッジより冷陰極管などの照明を当てる方式で、網点印刷のために、照明光が均一に分散され、均一な明るさをもった画面が得られる。この方式では、画面の背面でなくエッジ部に照明を設置するためバックライト方式より薄型にできる利点があるが、照明光の画面背面への逃げを防ぐ為に画面の背面に反射板を設置する必要がある。このため反射板には光の高い反射性および高い拡散性が要求される。

20

この目的に沿う液晶ディスプレイ反射板用に適したポリエステルフィルムを得る方法として、特許文献 2 には非相溶樹脂を含有せしめる方法が記載されている。この方法は比較的安価に上記フィルムを製造できる方法であるが、非相溶樹脂を添加するだけなので反射率を向上させる点で不十分であり、できあがった液晶ディスプレイの画面の明るさも不十分である。また、酸化チタンなどの不活性粒子を高濃度添加した場合には、反射効率の向上こそ期待できるが、たとえば 50 重量% 添加した場合、不活性粒子濃度が非常に高いため、破断が多発し製膜することが非常に困難である。このため反射率の向上と製膜しやすさを両立させる白色ポリエステルフィルムが必要であった。

また、従来までの白色ポリエステルフィルムには特許文献 3 や特許文献 4 に見られるように触媒として三酸化アンチモンが広く使用されているが、三酸化アンチモンは溶融されたポリエステル樹脂をダイ（口金）から出す際に、ダイに析出し易く、これが溶融された樹脂に筋状の欠陥を作り易い。殊に白色ポリエステルフィルムの場合、この筋状の欠陥部は黒っぽい筋状欠陥として観察されやすくなるため、その対策が求められていた。

30

【先行技術文献】

【0003】

【特許文献】

【特許文献 1】

特開昭 63 - 62104 号公報

【特許文献 2】

特公平 8 - 16175 号公報

40

【特許文献 3】

特開昭 63 - 137927 号公報

【特許文献 4】

特開昭 63 - 235338 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、実用上十分な可視光領域の反射性能を備え、高濃度に不活性粒子を添加しても安定して製膜でき、そしてフィルムに筋状の欠陥を作り難い、反射板用積層フィルムの製造方法を提供することにある。

50

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになる。

【0005】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、
 少なくとも2層からなる未延伸積層フィルムを準備し、ここで該未延伸積層フィルムのうち
 の1層である表面層は平均粒径0.3~3.0 μmの不活性粒子を1~25重量%含有
 し且つアンチモン元素を実質的に含有しない芳香族ポリエステルからなり、該表面層以外
 のもう一方の層は平均粒径0.3~3.0 μmの不活性粒子を31~80重量%で含有し
 且つ融点220~250の芳香族共重合ポリエステルからなり；該未延伸積層フィルム
 を縦延伸し、縦延伸後のフィルムを横延伸し；横延伸後のフィルムを両端を把持したまま
 熱固定し；次いで熱固定後のフィルム温度を常温に戻す過程で、把持しているフィルムの
 両端を切り落とし、温度115~150、弛緩率0.1~1.5%で縦方向に弛緩させる
 ことを特徴とする、85の熱収縮率が縦方向および横方向の直交する2方向ともに0.
 7%以下である反射板用積層フィルムの製造方法によって達成される。上記反射板用積層
 フィルムは、すなわち、

少なくとも2層からなる反射板用積層フィルムであって、そのうちの1層である表面層は
 平均粒径0.3~3.0 μmの不活性粒子を1~25重量%含有し且つアンチモン元素を
 実質的に含有しない芳香族ポリエステルからなり、該表面層以外のもう一方の層は平均粒
 径0.3~3.0 μmの不活性粒子を31~80重量%で含有し且つ融点220~250
 の芳香族共重合ポリエステルからなり、85の熱収縮率が縦方向および横方向の直交
 する2方向ともに0.7%以下である。

【0006】

上記積層フィルムは、少なくとも2層からなる。その内の1層は表面層であり、表面層
 はアンチモン元素を実質的に含有しない芳香族ポリエステルからなる。以下、表面層を層
 Aといい、2層のうち、表面層でないもう一方の層を層Bという。説明を簡略化するため
 である。

層Aおよび層Bに用いられる芳香族ポリエステルは、芳香族ジカルボン酸成分とジオール
 成分とから主としてなる。芳香族ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフ
 タル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸を挙げること
 ができる。ジオールとしては、例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール
 、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,6-ヘキサンジオールを挙げることができ
 る。

【0007】

層Aの芳香族ポリエステルはホモポリマーでもコポリマーでもよく、層Bの芳香族ポリ
 エステルはコポリマーである。コポリマーの場合、共重合成分としてはジカルボン酸成
 分として脂肪族ジカルボン酸を用いることができる。脂肪族ジカルボン酸としては、例え
 ばアジピン酸、セバチン酸等を挙げることができる。芳香族ポリエステルとしてはエチレ
 ンテレフタレートの主たる繰返し単位とする、ホモポリマーすなわちポリエチレンテレフ
 タレートまたはコポリマーが好ましい。コポリマーの場合、共重合成分の割合は、全ジカ
 ルボン酸成分あたり、好ましくは1~30モル%、さらに好ましくは3~25モル%、さら
 に好ましくは5~20モル%、特に好ましくは7~15モル%である。1モル%未満で
 あると不活性粒子を含有する層例えば31重量%以上の不活性粒子を含有する層が製膜で
 きないことがあり好ましくなく、30モル%を超えると熱寸法安定性に欠けたフィルムに
 なったり、製膜すらできない状況に陥る可能性があり好ましくない。

層Aおよび層Bのうち、少なくとも層Aに用いられるポリエステルは、アンチモン元素
 を実質的に含有しないことが必要である。そのためポリエステルの重合は、アンチモン化
 合物を触媒としないで行なわれる。ポリエステルの重合に使用される触媒としては、例え
 ばマンガン(Mn)化合物、チタン(Ti)化合物、ゲルマニウム(Ge)化合物のいづ
 れかを用いることが好ましい。チタン化合物としては、例えばチタンテトラブトキシド、
 酢酸チタンが挙げられる。ゲルマニウム化合物としては、例えば1)無定形酸化ゲルマニ
 ウム、2)微細な結晶性酸化ゲルマニウム、3)酸化ゲルマニウムをアルカリ金属またはア

10

20

30

40

50

ルカリ土類金属もしくはそれらの化合物の存在下にグリコールに溶解した溶液、4)酸化ゲルマニウムを水に溶解した溶液を挙げることができる。これら、ゲルマニウム化合物を触媒として用いる方法はポリエステル重合方法としては公知であるが、本発明に用いるポリエステルの製造方法として好適である。層Bに用いるポリエステルも同様の方法で製造することができる。

【0008】

ここで、アンチモン元素を実質的に含有しないとは、アンチモン元素の含有量が20 ppm以下、好ましくは15 ppm以下、さらに好ましくは10 ppm以下であることを意味する。

層Bのポリエステルの融点は、220～250である。この範囲の融点のポリエステルを用いることによって高濃度の不活性粒子を添加しても安定製膜可能なフィルムを得ることができる。

層Aおよび層Bいずれに用いられるポリエステルも、公知の各種添加剤、たとえば、酸化防止剤、帯電防止剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤が添加されていても良い。

【0009】

不活性粒子

本発明において層Aのポリエステルは、平均粒径0.3～3.0 μmの不活性粒子を1～25重量%含有する。層Bのポリエステルは、平均粒径0.3～3.0 μmの不活性粒子を31～80重量%含有する。層Aおよび層Bに含有される不活性粒子の平均粒径は、いずれも0.3～3.0 μm、好ましくは0.5～2.5 μm、さらに好ましくは0.7～2.0 μmである。平均粒径が0.3 μm未満のものは分散性が極端に悪くなり、粒子の凝集が起こるため、生産工程上のトラブルが発生し易く、フィルムに粗大突起を形成し、光沢の劣ったフィルムになる可能性があり、3.0 μmを超えるとフィルムの表面が粗くなり、光沢が低下するばかりか、適切な範囲に光沢度をコントロールすることが困難となる。また、不活性粒子の粒度分布の半値幅は0.3～3.0 μmが好ましく、更に好ましくは0.3～2.5 μmである。

また、層Aにおける上記不活性粒子の含有量は、2～23重量%がさらに好ましく、3～20重量%が特に好ましい。同様に、層Bにおける上記不活性粒子の含有量は、33～70重量%がさらに好ましく、35～55重量%が特に好ましい。

また、層Aおよび層Bの合計重量に対する不活性粒子の割合は好ましくは10～80重量%、さらに好ましくは15～70重量%、さらに好ましくは20～60重量%、特に好ましくは25～55重量%である。フィルムあたり不活性粒子の含有量が10重量%未満であると必要な反射率や白度が得られず、不活性粒子の含有量が80重量%を超えると製膜時に切断が発生しやすく好ましくない。

【0010】

不活性粒子としては、無機粒子および有機粒子のいずれを用いることもできる。有機粒子としては、例えば架橋ポリスチレン樹脂、架橋アクリル樹脂等を挙げることができる。無機粒子としては、例えば酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウムおよび二酸化珪素を挙げることができる。これらの無機粒子はいわゆる白色顔料といわれ、反射能を向上させるために好ましく用いられる。中でも特に優れた反射率を得る観点から、硫酸バリウムが特に好ましい。硫酸バリウムは板状、球状いずれの粒子形状でも良い。

酸化チタンを用いる場合、ルチル型酸化チタンは、アナターゼ型酸化チタンよりも黄変が少なく、すなわち光線を長時間ポリエステルフィルムに照射した後の黄変が少なく、色差の変化を抑制することができるので好ましい。ルチル型酸化チタンは、分散性を向上させるために、ステアリン酸等の脂肪酸およびその誘導体等を用いて処理して用いると、フィルムの光沢度を一層向上させることができるので好ましい。

ルチル型酸化チタンを用いる場合には、ポリエステルの添加する前に、精製プロセスを用いて、粒径調整、粗大粒子除去を行うことが好ましい。精製プロセスの工業的手段としては、粉碎手段としては、例えばジェットミル、ボールミルを適用することができ、分級手段としては、例えば乾式もしくは湿式の遠心分離を適用することができる。なお、これ

10

20

30

40

50

らの手段は2種以上を組み合わせ、段階的に精製しても良い。

不活性粒子は1種単独であるいは2種以上一緒に組合せて用いることができる。

【0011】

不活性粒子をポリエステルに含有させる方法としては、下記のいずれかの方法をとることが好ましい。(ア)ポリエステル合成時のエステル交換反応もしくはエステル化反応終了前に添加、もしくは重縮合反応開始前に添加する方法。(イ)ポリエステルの添加し、溶融混練する方法。(ウ)上記(ア)または(イ)の方法において不活性粒子を多量添加したマスターペレットを製造し、これらと添加剤を含有しないポリエステルとを混練して所定量の添加物を含有させる方法。(エ)上記(ウ)のマスターペレットをそのまま使用する方法。

10

前記(ア)のポリエステル合成時に添加する方法を用いる場合には、酸化チタンにおいてはグリコールに分散したスラリーとして、反応系に添加することが好ましい。

特に上記(ウ)または(エ)の方法をとることが好ましい。

本発明では、製膜時に、すなわち溶融ポリマーをフィルム化のためにスリットから吐出する前に、フィルターとして線径15 μm 以下のステンレス鋼細線よりなる平均目開き10~100 μm 、好ましくは平均目開き20~50 μm の不織布型フィルターを用い、溶融ポリマーを濾過することが好ましい。この濾過を行なうことにより、一般的には凝集して粗大凝集粒子となやすい粒子の凝集を抑えて、粗大異物の少ないフィルムを得ることができる。

【0012】

20

添加剤

層Aおよび層Bを構成するポリエステルは、添加剤として、例えば酸化アルミニウム、酸化マグネシウムやアクリル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂のような有機フィラー、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンターポリマー、オレフィン系アイオノマーのような他の樹脂、酸化防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤を本発明の範囲を逸脱しない範囲内で、必要に応じて、含有していてもよい。

蛍光増白剤は、ポリエステル組成物に対する濃度として、好ましくは0.005~0.2重量%、さらに好ましくは0.01~0.1重量%の範囲で配合されるのがよい。蛍光増白剤の添加量が0.01重量%未満では350nm付近の波長域の反射率が十分でなく、反射板とした時に照度が十分なものとならないので好ましくない。0.2重量%を越えると、蛍光増白剤の持つ特有の色が現れてしまうため好ましくない。蛍光増白剤としては、例えばOB-1(イーストマン社製)、Uvitex-MD(チバガイギー社製)、JP-Conc(日本化学工業所製)を用いることができる。また、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤等を有する塗剤を本フィルムの少なくとも片面に塗布することもできる。

30

【0013】

製膜

上記積層フィルムは、少なくとも層Aと層Bを含み、さらに他の層が積層されていてもよい。層Aと層Bは接して存在する。上記積層フィルムは、例えば、層A/層Bの2層構成、層A/層B/層Aの3層構成あるいは層A/層B/層A/層Bの4層構成であることができ、さらに、これらの構成を含む5層以上の構成であってもよい。

40

製膜上の容易さと効果を考慮すると2層あるいは層A/層B/層Aからなる3層の形態が特に良好である。またフィルムの片面または両面に、他の機能を付与するために、他の層をさらに積層した積層体としても良い。ここでいう他の層としては、例えば透明なポリエステル樹脂層、金属薄膜やハードコート層、インク受容層を用いることができる。

1つの層Aの厚みは、好ましくは6~60 μm であり、より好ましくは5~50 μm である。また、1つの層Bの厚みは、好ましくは30~230 μm であり、より好ましくは40~220 μm である。さらに、1つの層Aの厚み/1つの層Bの厚みの比は1/20~1/2が好ましく、1/18~2/5がさらに好ましい。

【0014】

50

次に、上記積層フィルムを製造する本発明方法の一例を説明する。ダイから溶融したポリマーをフィードブロックを用いた同時多層押し出し法により、積層未延伸シートを製造する。すなわち層Aを形成するポリマーの溶融物と層Bを形成するポリマーの溶融物を、フィードブロックを用いて例えば層A/層B/層Aとなるように積層し、ダイに展開して押し出しを実施する。この時、フィードブロックで積層されたポリマーは積層された形態を維持している。

ダイより押し出された未延伸シートは、キャストイングドラムで冷却固化され、未延伸フィルムとなる。この未延伸状フィルムをロール加熱、赤外線加熱等で加熱し、縦方向に延伸して縦延伸フィルムを得る。この延伸は2個以上のロールの周速差を利用して行うのが好ましい。延伸温度はポリエステルのガラス転移点(Tg)以上の温度、好ましくはTg ~ 70 高い温度とする。延伸倍率は、用途の要求特性にもよるが、縦方向、縦方向と直交する方向(以降、横方向と呼ぶ)ともに、好ましくは2.5 ~ 4.0倍、さらに好ましくは2.8 ~ 3.9倍である。2.5倍未満とするとフィルムの厚み斑が悪くなり良好なフィルムが得られず、4.0倍を超えると製膜中に破断が発生し易くなり好ましくない。

縦延伸後のフィルムは、続いて、横延伸、熱固定、熱弛緩の処理を順次施して二軸配向フィルムとするが、これら処理はフィルムを走行させながら行う。横延伸の処理はポリエステルのガラス転移点(Tg)より高い温度から始める。そしてTgより(5 ~ 70)高い温度まで昇温しながら行う。横延伸過程での昇温は連続的でも段階的(逐次的)でもよいが通常逐次的に昇温する。例えばセンターの横延伸ゾーンをフィルム走行方向に沿って複数に分け、ゾーン毎に所定温度の加熱媒体を流すことで昇温する。横延伸の倍率は、この用途の要求特性にもよるが、好ましくは2.5 ~ 4.5倍、さらに好ましくは2.8 ~ 3.9倍である。2.5倍未満であるとフィルムの厚み斑が悪くなり良好なフィルムが得られず、4.5倍を超えると製膜中に破断が発生し易くなる。

横延伸後のフィルムは両端を把持したまま、ポリエステルの融点をTm()としたとき、(Tm - 20 ~ 100) で定幅または10%以下の幅減少下で熱処理して熱収縮率を低下させるのがよい。これより高い温度であるとフィルムの平面性が悪くなり、厚み斑が大きくなり好ましくない。また、熱処理温度が(Tm - 80) より低いと熱収縮率が大きくなることもある。また、熱固定後フィルム温度を常温に戻す過程で(Tm - 20 ~ 100) 以下の領域の熱収縮量を調整する為に、把持しているフィルムの両端を切り落とし、フィルム縦方向の引き取り速度を調整し、縦方向に弛緩させることができる。弛緩させる手段としてはセンター出側のロール群の速度を調整する。弛緩させる割合として、センターのフィルムライン速度に対してロール群の速度ダウンを行い、115 ~ 150 で0.1 ~ 1.5%の速度ダウンすなわち弛緩(以降この値を弛緩率という)を実施する。より好ましくは0.2 ~ 1.2%の弛緩率、さらに好ましくは0.3 ~ 1.0%の弛緩率を実施し縦方向の熱収縮率を調整する。また、フィルム横方向は両端を切り落すまでの過程で幅減少させて、所望の熱収縮率を得ることもできる。

【0015】

このようにして得られる積層フィルムは、85 の熱収縮率が、直交する2方向ともに0.7%以下、さらに好ましくは0.6%以下、最も好ましくは0.5%以下とすることができる。2軸延伸後のフィルムの厚みは、好ましくは25 ~ 250 μm、さらに好ましくは30 ~ 220 μm、さらに好ましくは40 ~ 200 μmである。25 μm以下であると、反射率が低下し、250 μmを超えるとこれ以上厚くしても反射率の上昇が望めないことから好ましくない。

この積層フィルムは、反射板例えば液晶ディスプレイの反射板に好適に使用することができる。

以上のとおり、本発明によれば、実用上十分な可視光領域の反射性能を備え、高濃度に不活性粒子を添加しても安定して製膜でき、フィルム表面に筋状欠陥の少ない、白色の積層フィルムを提供することができる。この積層フィルムは、液晶ディスプレイや内照式電飾看板の反射板用基材として好適に用いることのできる。

【0016】

以下、実施例により本発明を詳述する。なお、各特性値は以下の方法で測定した。

【0017】

(1) フィルム厚み

フィルムサンプルをエレクトリックマイクロメーター（アンリツ製 K - 402B）にて、10点厚みを測定し、平均値をフィルムの厚みとした。

(2) 各層の厚み

サンプルを三角形に切り出し、包埋カプセルに固定後、エポキシ樹脂にて包埋した。そして、包埋されたサンプルをマイクロトーム（ULTRACUT-S）で縦方向に平行な断面を50nm厚の薄膜切片にした後、透過型電子顕微鏡を用いて、加速電圧100kVにて観察撮影し、写真から各層の厚みを測定し、平均厚みを求めた。

10

(3) 反射率

分光光度計（島津製作所製UV-3101PC）に積分球を取り付け、BaSO₄白板を100%とした時の反射率を400~700nmにわたって測定した。得られたチャートより2nm間隔で反射率を読み取った。上記の範囲内で平均値を求めた上、次の基準で判定した。

：全測定領域において反射率90%以上

：測定領域において平均反射率90%以上で1部分90%未満がある

×：全測定領域において平均反射率が90%未満

(4) 延伸性

縦方向2.9~3.4倍、横方向3.5~3.7倍に延伸して製膜し、安定に製膜できるか観察した。下記基準で評価した。

20

：1時間以上安定に製膜できる

×：1時間以内に切断が発生し、安定な製膜ができない

(5) 熱収縮率

85に設定されたオープン中でフィルムを無緊張状態で30分間保持し、加熱処理前後の標点間距離を測定し、下記式により熱収縮率（85熱収縮率）を算出した。

$$\text{熱収縮率}\% = \left(\frac{L_0 - L}{L_0} \right) \times 100$$

L₀：熱処理前の標点間距離

L：熱処理後の標点間距離

(6) ガラス転移点（T_g）、融点（T_m）

30

示差走査熱量測定装置（TA Instruments 2100 DSC）を用い、昇温速度20m/分で測定を行った。

(7) フィルム欠陥の確認

20cm四方の大きさの2軸延伸されたフィルムをハロゲンランプ下、フィルム面から約30cm離れ、斜め45°の位置から目視で観察した。

×：黒い筋状のものが見える

：黒い筋状のものが見えない

(8) 金属元素の定量測定

フィルムを240にて熔融成形して5cm、厚み3mmのプレートを作成し、蛍光X線（SII製SEA1000）にて測定した。アンチモン（Sb）元素を実質的に含まないとは、本測定での検出限界以下（例では0ppmと記す）を表す。

40

【0018】

実施例1~4

テレフタル酸ジメチル132重量部、イソフタル酸ジメチル18重量部（ポリエステルの酸成分に対して12mol%）、エチレングリコール96重量部、ジエチレングリコール3.0重量部、酢酸マンガン0.05重量部、酢酸リチウム0.012重量部を精留塔、留出コンデンサを備えたフラスコに仕込み、攪拌しながら150~235に加熱しメタノールを留出させエステル交換反応を行った。メタノールが留出した後、リン酸トリメチル0.03重量部、二酸化ゲルマニウム0.04重量部を添加し、反応物を反応器に移した。ついで攪拌しながら反応器内を徐々に0.5mmHgまで減圧するとともに290

50

まで昇温し重縮合反応を行った。得られた共重合ポリエステルは固有粘度は0.70 dl/g、融点は224、ジエチレングリコール成分量は2.5 wt%、ゲルマニウム元素量は50 ppm、リチウム元素量は5 ppmであった。このポリエステル樹脂に表1に示す不活性粒子を添加し、それぞれ280に加熱された2台の押出機に供給し、層Aポリマー、層Bポリマーを層Aと層BがA/B/Aとなるような3層フィードブロック装置を使用して合流させ、その積層状態を保持したままダイスよりシート状に成形した。さらにこのシートを表面温度25の冷却ドラムで冷却固化した未延伸フィルムを記載された温度にて加熱し長手方向(縦方向)に延伸し、25のロール群で冷却した。続いて、縦延伸したフィルムの両端をクリップで保持しながらテンターに導き120に加熱された雰囲気中で長手に垂直な方向(横方向)に延伸した。その後テンター内で表2の温度で熱固定を行い、表2に示す温度領域にて記入された縦方向の弛緩、横方向の幅入れを行い、室温まで冷やして二軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの反射板基材としての物性は表2の通りであった。

10

【0019】

実施例5～12および参考例1

酢酸マンガンを0.05重量部を酢酸チタン0.02重量部に変更する以外は実施例1～4に同様に実施し共重合ポリエステルを得た。得られた共重合ポリエステルの固有粘度は0.68 dl/g、融点は225、ジエチレングリコール成分量は2.5 wt%、チタン元素量は15 ppm、リチウム元素量は5 ppmであった。このポリエステル樹脂に表1に示す不活性粒子を添加し、表2に示すようにフィルムを作製した。

20

【0020】

比較例1

ジメチルテレフタレート85重量部、エチレングリコール60重量部とを酢酸カルシウム0.09重量部を触媒として常法に従い、エステル交換反応をせしめた後、リン化合物としてポリマーに対し0.18重量%となるようにトリメチルホスフェート10重量%含有するエチレングリコール溶液を添加し、次いで重合触媒として三酸化アンチモン0.03重量部を添加した。その後、高温減圧下にて常法に従い重縮合反応を行い極限粘度0.60のポリエチレンテレフタレートを得た。このポリエステルの固有粘度は0.65 dl/g、融点は257、ジエチレングリコール成分量は1.2 wt%、アンチモン元素量は30 ppm、カルシウム元素量は10 ppmであった。この樹脂に表1に示した不活性粒子を添加し、A、Bの層とした。表2に記載した条件にて作製した。

30

【0021】

比較例2

表1、2に示す条件を採用した他は比較例1と同様に実施した。

【0022】

比較例3、4

表1、2に示す条件を採用する他は比較例1として同様にして製膜した。延伸性能が極めて低く、製膜時の切断が多発したため、フィルムサンプルが作製できなかった。

【0023】

比較例5、6

二酸化ゲルマニウム0.04重量部を三酸化アンチモン0.04重量部に変更する以外は実施例1～4同様に共重合ポリエステル樹脂を得た。このときのアンチモン元素量は40 ppmであった。この樹脂を用いて表1、2に示す通り実施した。

40

【0024】

比較例7

比較例1の樹脂を用い、3層フィルムの表層(表面と裏面)として無機微粒子として炭酸カルシウムを14重量%添加し、芯層の樹脂としてポリエチレンテレフタレートに非相溶樹脂であるポリメチルペンテン樹脂を10重量%、ポリエチレングリコール1重量%混合し、フィルムを作製した。表1、2に示すが、筋が目立ち、反射率が劣った結果であった。

50

【 0 0 2 5 】

【表 1】

表 1

樹脂種	共重合成分		共重合%	不活性粒子	不活性粒子添加量/平均粒子径 (重量%/μm)	Tg	Tm	Sb元素
	樹脂種	共重合成分						
実施例1	PET	IPA	12	硫酸バリウム	5.0/1.2	74	225	0
実施例2	PET	IPA	12	硫酸バリウム	10.0/1.2	74	225	0
実施例3	PET	IPA	12	二酸化チタン	5.0/1.0	75	225	0
実施例4	PET	IPA	12	二酸化チタン	4.0/0.3	74	224	0
実施例5	PET	IPA	12	硫酸バリウム	3.0/0.7	74	225	0
実施例6	PET	IPA	12	硫酸バリウム	20.0/1.2	74	223	0
実施例7	PET	IPA	12	硫酸バリウム	4.0/1.2	74	225	0
実施例8	PET	IPA	12	炭酸カルシウム	7.5/1.5	75	224	0
実施例9	PET	IPA	7	二酸化ケイ素(真球)	5.0/1.2	76	239	0
実施例10	PET	NDC	12	硫酸バリウム	25/0.6	81	223	0
実施例11	PET	IPA	15	シリコーン(粒状)	5.0/1.2	71	220	0
実施例12	PET	CHDM	3	炭酸カルシウム	15/2.5	78	243	0
参 考 例 1	PET	NDC	6	炭酸カルシウム	2/1.0	79	240	0
比較例1	PET	-	-	硫酸バリウム	5.0/1.5	80	257	30
比較例2	PET	-	-	二酸化チタン	3.0/0.3	79	257	30
比較例3	PET	-	-	二酸化チタン	7.5/1.5	80	257	30
比較例4	PET	-	-	二酸化チタン	7.5/1.5	79	256	30
比較例5	PET	IPA	12	硫酸バリウム	15.0/1.2	75	224	40
比較例6	PET	IPA	12	硫酸バリウム	3.0/1.2	74	225	40
比較例7	PET	-	-	炭酸カルシウム	14/1.5	78	255	30

PET：ポリエチレンテレフタレート IPA：イソフタル酸 NDC：2,6-ナフタレンジカルボン酸

表中、不活性粒子の添加量は、ポリエステルと不活性粒子の合計重量に対する不活性粒子の割合（重量%）である。

【 0 0 2 6 】

【表 2】

表1 (つづき)

樹脂種	共重合成分		共重合%	B層ポリエステル樹脂		添加量/平均粒子径 (重量%/μm)	Tg	Tm	層構成厚み比	不活性粒子の トータル含有量 (重量%)
	共重合成分	共重合%		不活性粒子	不活性粒子					
実施例1	PET	IPA	12	硫酸ノリウム	50/1.2	74	225	A/B/A=15/70/15	36.5	
実施例2	PET	IPA	12	硫酸ノリウム	45/1.2	74	225	A/B/A=10/80/10	38.0	
実施例3	PET	IPA	12	二酸化チタン	50/1.0	75	225	A/B/A=20/60/20	32.0	
実施例4	PET	IPA	12	二酸化チタン	55/0.3	74	224	A/B/A=12/76/12	42.8	
実施例5	PET	IPA	12	硫酸ノリウム	50/0.7	74	225	A/B/A=12/76/12	38.7	
実施例6	PET	IPA	12	硫酸ノリウム	55/1.2	74	223	A/B/A=15/70/15	44.5	
実施例7	PET	IPA	12	硫酸ノリウム	51/1.2	74	225	A/B/A=15/70/15	36.9	
実施例8	PET	IPA	12	二酸化チタン	35/1.5	75	224	A/B/A=15/70/15	26.8	
実施例9	PET	IPA	7	二酸化チタン (真緑)	55/1.5	76	239	A/B/A=7/86/7	48.0	
実施例10	PET	NDC	12	硫酸ノリウム	40/1.2	81	223	A/B/A=8/84/8	37.6	
実施例11	PET	IPA	15	二酸化チタン	35/0.5	71	220	A/B/A=10/80/10	29.0	
実施例12	PET	CHDM	3	炭酸カルシウム	35/2.5	78	243	A/B/A=12/76/12	30.2	
参照例1	PET	NDC	6	炭酸カルシウム	30/1.2	79	240	A/B/A=6/88/6	26.6	
比較例1	PET	—	—	硫酸ノリウム	20/1.5	80	257	A/B/A=15/70/15	15.5	
比較例2	PET	—	—	二酸化チタン	20/0.3	79	257	A/B/A=15/70/15	14.9	
比較例3	PET	—	—	二酸化チタン	30/1.5	80	256	A/B/A=15/70/15	23.3	
比較例4	PET	—	—	二酸化チタン	50/1.5	79	257	A/B/A=15/70/15	37.3	
比較例5	PET	IPA	12	硫酸ノリウム	51/1.2	75	224	A/B/A=15/70/15	40.2	
比較例6	PET	IPA	12	硫酸ノリウム	45/1.2	74	225	A/B/A=12/76/12	34.9	
比較例7	PET	—	—	(PMX樹脂添加)		77	253	A/B/A=6/88/6	1.7	

CHDM: シクロヘキサジメタノール PMX: ポリメチルペンテン

【 0 0 2 7 】
【 表 3 】

表 2

	縦倍率	縦延伸温度 (°C)	横倍率	横延伸温度 (°C)	熱固定温度 (°C)	膨脹率/両端押し部の温度 (%)	膨入率/幅入部の温度 (%)
実施例1	2.9	95	3.7	120	210	0.5/130	2
実施例2	2.9	95	3.7	120	210	0.5/130	2
実施例3	3.4	90	3.7	120	210	0.4/120	1
実施例4	2.9	90	3.5	120	210	0.7/150	3
実施例5	2.9	95	3.7	120	210	0.5/150	3
実施例6	2.9	90	3.7	120	210	1.0/150	—
実施例7	2.9	90	3.7	120	210	0.5/120	3
実施例8	2.9	95	3.7	120	210	0.5/130	2
実施例9	3.0	90	3.8	125	200	0.5/115	2
実施例10	2.8	95	3.7	125	200	0.6/120	2
実施例11	2.9	85	3.9	115	190	0.7/140	1
実施例12	3.0	95	3.7	120	205	0.5/130	1
参考例1	3.4	90	3.5	120	210	0.8/130	2
比較例1	2.9	90	3.7	120	210	—	—
比較例2	2.9	90	3.7	120	210	0.5/130	2
比較例3	3.4	90	3.7	120	210	0.5/130	3
比較例4	3.4	90	3.7	120	210	0.5/130	3
比較例5	2.9	90	3.5	120	210	0.5/130	3
比較例6	2.9	90	3.7	120	210	0.5/130	1
比較例7	3.4	92	3.6	130	230	—	—

【 0 0 2 8 】

【 表 4 】

表2 (つづき)

	2軸延伸厚み (μm)	反射率評価	筋状の観察	85(°C)熱収縮率(%)		延伸性
				縦	横	
実施例1	150	○	○	0.1	0.1	○
実施例2	150	○	○	0.1	0.1	○
実施例3	100	○	○	0.2	0.2	○
実施例4	100	○	○	0.1	0.1	○
実施例5	170	○	○	0.2	0.1	○
実施例6	75	○	○	0.1	0.6	○
実施例7	50	○	○	0.1	0.1	○
実施例8	150	○	○	0.1	0.1	○
実施例9	188	○	○	0.2	0.1	○
実施例10	200	○	○	0.1	0.1	○
実施例11	188	○	○	0.3	0.2	○
実施例12	225	○	○	0.3	0.1	○
参考例1	200	○	○	0.1	0.1	○
比較例1	150	△	×	0.8	0.8	○
比較例2	150	△	×	0.1	0.1	○
比較例3	—	—	—	—	—	×
比較例4	—	—	—	—	—	×
比較例5	100	○	×	0.2	0.2	○
比較例6	150	○	×	0.4	0.3	○
比較例7	50	×	×	0.3	0.3	○

10

20

30

40

フロントページの続き

審査官 後藤 慎平

- (56)参考文献 特開2001-232737(JP,A)
特開2002-249564(JP,A)
特開2004-050479(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G02B 5/08