

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年9月28日(28.09.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/163522 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/30 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/088699
- (22) 国際出願日: 2016年12月26日(26.12.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-056341 2016年3月19日(19.03.2016) JP
特願 2016-064788 2016年3月29日(29.03.2016) JP
特願 2016-071221 2016年3月31日(31.03.2016) JP
特願 2016-221595 2016年11月14日(14.11.2016) JP
- (71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中山 慧美 (NAKAYAMA, Satomi); 〒5210234 滋賀県米原市井之口347番地 三菱樹脂株式会社 ポリエステルフィルム開発センター内 Shiga (JP). 川崎 泰史 (KAWASAKI, Taishi); 〒5210234 滋賀県米原市井之口347番地 三菱樹脂株式会社 ポリエステルフィルム開発センター内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 岡田 数彦 (OKADA, Kazuhiko); 〒1020073 東京都千代田区九段北一丁目10番1号 九段勤業ビル6階 岡田国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NL, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COATED FILM

(54) 発明の名称: 塗布フィルム

(57) Abstract: Provided is a coated film in which the amount of ester cyclic trimers that separate from the film when, for example, the film is exposed to a high temperature is minimized, and in which the occurrence of defects associated with ester cyclic trimers is prevented when the film is stored, used, processed, etc. This coated film is a polyester film having a coating layer on at least one side thereof, wherein the coating layer contains an addition polymer resin having an acid radical.

(57) 要約: 例えば高温にさらされた際にフィルムから析出するエステル環状三量体を抑え、フィルム保管時、フィルム使用時、フィルム加工時等において、エステル環状三量体に伴う不具合を発生させない塗布フィルムを提供する。 ポリエステルフィルムの少なくとも片面に塗布層を有する塗布フィルムであって、前記塗布層が酸基を有する付加重合体樹脂を含有する塗布フィルム。



WO 2017/163522 A1

明 細 書

発明の名称：塗布フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、例えば高温にさらされた後もフィルムからのオリゴマー（ポリエステル低分子量成分、特にエステル環状三量体）の析出が少ない塗布フィルムに関するものである。

背景技術

[0002] ポリエステルフィルムは、透明性、寸法安定性、機械的特性、耐熱性、電気的特性などに優れ、さまざまな分野で使用されている。

[0003] 特に近年、タッチパネル等への使用が増えている、透明導電性積層体の基材として、ガラスの代わりに使用されることが増えてきている。かかる透明導電性積層体として、ポリエステルフィルムを基材とし、その上に直接、あるいはアンカー層を介して、ITO（酸化インジウムスズ）膜がスパッタリングで形成されているものがある。かかる二軸延伸ポリエステルフィルムは、加熱加工されることが一般的である。

[0004] 例えば、低熱収縮化のために、150℃で1時間放置する（特許文献1）、ITOの結晶化のために150℃で熱処理を行う（特許文献2）等の処理がある。

[0005] しかし、ポリエステルフィルムの問題として、このような高温長時間の処理にさらされると、フィルム中に含有されるエステル環状三量体が、フィルム表面に析出・結晶化することで、フィルム外観の白化による視認性の低下、後加工の欠陥、工程内や部材の汚染などが起こる。そのため、ポリエステルフィルムを基材とした透明導電性積層体の特性は、十分に満足のものとは言えない。

[0006] さらに、上述のエステル環状三量体析出防止策として、例えば、ポリエステルフィルム上にシリコーン樹脂とイソシアネート系樹脂の架橋体からなる硬化性樹脂層を設けることが提案されている（特許文献3）。しかしながら

、当該硬化性樹脂層は熱硬化により形成されるもので、膜厚が厚くイソシアネート系樹脂のブロック化剤の解離のために高温処理が必要となり、加工中にカールや、たるみが発生しやすい状況にあり、取り扱いに注意が必要である。

[0007] そのため、塗布層によるエステル環状三量体析出量の低減策を講じる場合には、従来よりも一段と高度な耐熱性を有し、かつ塗布層自体のエステル環状三量体封止性能が良好であることが必要とされる状況にある。

[0008] さらに、例えば、タッチパネルに使用されるポリエステルフィルムでは、カール防止や耐擦傷性の向上、表面硬度等の性能を向上させるために、ハードコート加工されることが多い。そのため、ハードコートとの接着性にも優れた塗布層を有するポリエステルフィルムが求められることがある。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2007-42473号公報

特許文献2：特開2007-200823号公報

特許文献3：特開2007-320144号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記実情に鑑みなされたものであって、その解決課題は、例えば高温にさらされた際にフィルムから析出するエステル環状三量体を抑え、フィルム保管時、フィルム使用時、フィルム加工時等において、エステル環状三量体に伴う不具合を発生させない塗布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

[0011] 本発明者らは、上記の課題に関して鋭意検討を重ねた結果、特定の塗布層を設けることにより、上記課題が解決されることを見だし、本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち、本発明の要旨は、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に塗

布層を有する塗布フィルムであって、前記塗布層が酸基を有する付加重合体樹脂を含有することを特徴とする塗布フィルムに存する。

発明の効果

[0013] 本発明の塗布フィルムによれば、高温長時間の処理を行っても、表面からのエステル環状三量体の析出が抑制されているために、ヘーズの上昇や異物の生成のない優れた外観の製品を得ることができ、その工業的な利用価値は高い。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の塗布フィルムを構成するポリエステルフィルムは単層構成であっても多層構成であってもよく、2層、3層構成以外にも本発明の要旨を越えない限り、4層またはそれ以上の多層であってもよく、特に限定されるものではない。2層以上の多層構成とし、それぞれの層に特徴を持たせ、多機能化を図ることが好ましい。

[0015] 前記のポリエステルは、ホモポリエステルであっても共重合ポリエステルであってもよい。ホモポリエステルの場合、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとを重縮合させて得られるものが好ましい。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などが挙げられ、脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。代表的なポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート等が例示される。一方、共重合ポリエステルの場合、ジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、フタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、オキシカルボン酸（例えば、p-オキシ安息香酸など）等の一種または二種以上が挙げられ、グリコール成分として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、4-シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール等の一種または二種以上が挙げられる。

[0016] ポリエステルの重合触媒としては、特に制限はなく、従来公知の化合物を

使用することができ、例えば、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物、マンガン化合物、アルミニウム化合物、マグネシウム化合物、カルシウム化合物等が挙げられる。この中でも、チタン化合物やゲルマニウム化合物は、触媒活性が高く、少量で重合を行うことが可能であり、フィルム中に残留する金属量が少ないことから、フィルムの透明性が高くなるため好ましい。また、アンチモン化合物は安価であることから好ましい。

[0017] 本発明においては、熱処理後のエステル環状三量体の析出量を抑えるために、エステル環状三量体の含有量が少ないポリエステルが好ましい。斯かるポリエステルの製造方法としては、種々公知の方法を用いることができ、例えば、ポリエステル製造後に固相重合する方法等が挙げられる。

[0018] ポリエステルフィルムを3層以上の構成とし、最外層にエステル環状三量体の含有量が少ないポリエステル原料を用いることにより、熱処理後のエステル環状三量体の析出量を抑える方法も可能である。

[0019] ポリエステルフィルム中には、易滑性の付与および各工程での傷発生防止を主たる目的として、粒子を配合することも可能である。粒子を配合する場合、配合する粒子の種類は、易滑性付与可能な粒子であれば特に限定されるものではなく、具体例としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、カオリン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン等の無機粒子、アクリル樹脂、スチレン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等の有機粒子等が挙げられる。さらに、ポリエステル製造工程中、触媒等の金属化合物の一部を沈殿、微分散させた析出粒子を用いることもできる。これらの中でも特に少量で効果が出やすいという点でシリカ粒子や炭酸カルシウム粒子が好ましい。

[0020] また、粒子の平均粒径は、通常 $5.0\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.01\sim 3.0\mu\text{m}$ の範囲である。平均粒径が $5.0\mu\text{m}$ を超える場合には、フィルムの表面粗度が粗くなりすぎて、後工程の種々の加工で不具合が生じる場合がある。また、上記範囲で使用することで、ヘーズが低く抑えられ、フィルム

全体として透明性を確保しやすい。

[0021] ポリエステルフィルム中の粒子含有量は、通常5重量%以下、好ましくは0.0003～1重量%、さらに好ましくは0.0005～0.5重量%の範囲である。

[0022] 使用する粒子の形状に関しても特に限定されるわけではなく、球状、塊状、棒状、扁平状等のいずれを用いてもよい。また、その硬度、比重、色等についても特に制限はない。これら一連の粒子は、必要に応じて2種類以上を併用してもよい。

[0023] ポリエステルフィルム中に粒子を添加する方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の方法を採用しうる。例えば、各層を構成するポリエステルを製造する任意の段階において添加することができるが、好ましくはエステル化もしくはエステル交換反応終了後、添加するのが良い。

[0024] なお、ポリエステルフィルム中には、上述の粒子以外に必要なに応じて従来公知の紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、熱安定剤、潤滑剤、染料、顔料等を添加することができる。

[0025] ポリエステルフィルムの厚みは、フィルムとして製膜可能な範囲であれば特に限定されるものではないが、通常10～300 μ m、好ましくは20～250 μ mの範囲である。

[0026] ポリエステルフィルムの製膜方法としては、通常知られている製膜法を採用でき、特に制限はない。例えば、二軸延伸ポリエステルフィルムを製造する場合、まず先に述べたポリエステル原料を、押出機を用いてダイから熔融押し出しし、熔融シートを冷却ロールで冷却固化して未延伸シートを得る。この場合、シートの平面性を向上させるためシートと回転冷却ドラムとの密着性を高めることが好ましく、静電印加密着法や液体塗布密着法が好ましく採用される。次に得られた未延伸シートを一方向にロールまたはテンター方式の延伸機により延伸する。延伸温度は、通常70～120℃、好ましくは80～110℃であり、延伸倍率は通常2.5～7倍、好ましくは3.0～6倍である。次いで、一段目の延伸方向と直交する方向に、通常70～17

0℃で、延伸倍率は通常2.5～7倍、好ましくは3.0～6倍で延伸する。引き続き180～270℃の温度で緊張下または30%以内の弛緩下で熱処理を行い、二軸配向フィルムを得る方法が挙げられる。上記の延伸においては、一方向の延伸を2段階以上で行う方法を採用することもできる。その場合、最終的に二方向の延伸倍率がそれぞれ上記範囲となるように行うのが好ましい。

[0027] また、同時二軸延伸法を採用することもできる。同時二軸延伸法は、前記の未延伸シートを通常70～120℃、好ましくは80～110℃で温度コントロールされた状態で機械方向および幅方向に同時に延伸し配向させる方法であり、延伸倍率としては、面積倍率で通常4～50倍、好ましくは7～35倍、さらに好ましくは10～25倍である。そして、引き続き、180～270℃の温度で緊張下または30%以内の弛緩下で熱処理を行い、延伸配向フィルムを得る。上述の延伸方式を採用する同時二軸延伸装置に関しては、スクリュウ方式、パンタグラフ方式、リニア駆動方式等、従来公知の延伸方式を採用することができる。

[0028] 次に本発明の塗布フィルムを構成する塗布層の形成について説明する。塗布層に関しては、ポリエステルフィルムの製膜工程中にフィルム表面を処理する、インラインコーティング法により設けられてもよく、一旦製造したフィルム上に系外で塗布する、オフラインコーティング法を採用してもよい。好ましくはインラインコーティング法である。

[0029] インラインコーティングは、ポリエステルフィルム製造の工程内でコーティングを行う方法であり、具体的には、ポリエステルを溶融押出ししてから延伸後熱固定して巻き上げるまでの任意の段階でコーティングを行う方法である。通常は、溶融、急冷して得られる未延伸シート、延伸された一軸延伸フィルムの何れかにコーティングする。

[0030] 以下に限定するものではないが、例えば逐次二軸延伸においては、特に長手方向（縦方向）に延伸された一軸延伸フィルムにコーティングした後に横方向に延伸する方法が優れている。かかる方法によれば、製膜と塗布層形成

を同時に行うことができるため製造コスト上のメリットがあり、また、コーティング後に延伸を行うために、塗布層の厚みを延伸倍率により変化させることもでき、オフラインコーティングに比べ、薄膜コーティングをより容易に行うことができる。

[0031] また、延伸前にフィルム上に塗布層を設けることにより、塗布層を基材フィルムと共に延伸することができ、それにより塗布層を基材フィルムに強固に密着させることができる。さらに、二軸延伸ポリエステルフィルムの製造において、クリップ等によりフィルム端部を把持しつつ延伸することで、フィルムを縦および横方向に拘束することができ、熱固定工程において、しわ等が入らず平面性を維持したまま高温をかけることができる。

[0032] それゆえ、コーティング後に施される熱処理が他の方法では達成されない高温とすることができるために、塗布層の造膜性が向上し、塗布層と基材フィルムをより強固に密着させることができ、さらには、強固な塗布層とすることができる。

[0033] 本発明における塗布層は、酸基を有する付加重合体樹脂を含有することを必須の要件とし、好ましい態様として架橋剤を含有する。ここで付加重合体樹脂とは、当業者にとって周知の通り、炭素間に二重結合を有する不飽和化合物の二重結合が開き、不飽和化合物が共有結合で結ばれて生成した重合体樹脂を意味する。斯かる付加重合の技術は、例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸メチルの製造工業で既に確立した技術である。

[0034] 本発明で使用する酸基を有する付加重合体樹脂は、好ましくは付加共重合体樹脂であり、分子内に酸基を有さない不飽和化合物から成るモノマーと分子内の1つ以上の酸基を有する不飽和化合物から成るモノマーとの付加共重合で得られる。分子内に酸基を有さない不飽和化合物から成るモノマーとしては、特に制限されないが、(メタ)アクリル酸エステル構造を有する不飽和化合物から成るモノマーが好適に使用される。この場合、分子内に酸基を有さない不飽和化合物から成るモノマーとして、更に他のモノマーを共重合

成分として併用することも出来る。

[0035] なお、前記の（メタ）アクリル酸エステル構造とは、（メタ）アクリル酸エステル又は（メタ）アクリル酸エステルに置換基が導入された誘導体を意味し、「（メタ）アクリル酸」とはアクリル酸及びメタクリル酸を意味する。

[0036] （メタ）アクリル酸エステルとしては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸－*n*－プロピル、（メタ）アクリル酸－*i*－プロピル、（メタ）アクリル酸－*n*－ブチル、（メタ）アクリル酸－*i*－ブチル、（メタ）アクリル酸－*t*－ブチル、（メタ）アクリル酸－*n*－オクチル、（メタ）アクリル酸－*i*－オクチル、（メタ）アクリル酸－*t*－オクチル、（メタ）アクリル酸－2－エチルヘキシル、等のアクリル酸および／またはメタクリル酸の炭素数1～18のアルキルエステルやその他、アクリル酸シクロヘキシル等のシクロ炭素数5～12のシクロアルキルエステル、アクリル酸ベンジル炭素数7～12のアラルキルエステルなどが挙げられる。これらの中でも加熱処理によるエステル環状三量体の析出防止効果の観点から、エステル基末端に有するアルキル基の炭素数が4以下のアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルが好適に用いられる。

[0037] 酸基を有する不飽和化合物から成るモノマーの酸基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基などが挙げられるが、加熱処理によるエステル環状三量体の析出防止効果の観点から、カルボキシル基が好ましい。なお、酸基は分子中に2つ以上あってもよい。

[0038] 酸基を有する不飽和化合物から成るモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸などのカルボン酸基を有するモノマー、スルホン酸、キシレンスルホン酸、メシチレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などのスルホン酸を有するモノマー、リン酸、二リン酸、ジメチルリン酸、ジメチルアリル二リン酸などのリン酸基を有するモノマーが挙げられる。加熱処理によるエステル環状三量体の析出防止効果の観点から、好ましくはアクリル酸またはメタクリル

酸、さらに好ましくはメタクリル酸である。

[0039] 前記の共重合成分として使用するモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドまたは(メタ)アクリロニトリル等のような種々の窒素含有化合物、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニルのような各種のビニルエステル類； γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のような種々の珪素含有重合性モノマー類；燐含有ビニル系モノマー類；塩化ビニル、塩化ビリデンのような各種のハロゲン化ビニル類；ブタジエンのような各種共役ジエン類等が挙げられる。

[0040] 付加重合の反応機構基は、開始反応、生長反応、停止反応、連鎖移動反応からなる。本発明における酸基を有する付加重合体樹脂は、既に確立した付加重合の技術、例えば、前記の反応機構における活性種としてラジカルを使用したラジカル重合に従って容易に製造することが出来る。ラジカル重合技術については、Encyclopedia of Polymer Science, John Wiley & Sons, 13, 708 (1988) に述べられている。一般的には、ラジカル重合はラジカル開始剤の存在下、温度を50℃～150℃に上げ、モノマーを溶液中で反応させる。ラジカル開始剤としてはアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリル、アゾビスイソカプトロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、t-ブチル過酸化水素などである。

[0041] 酸基を有する付加重合体樹脂中の酸基の割合は、酸基を有する不飽和化合物から成るモノマーの酸基1個当たりの割合として一般的には1モル%以上であるが、その適切な範囲は塗布層に架橋剤を併用しない場合と併用する場合とで以下のように異なる。

すなわち、酸基を有する不飽和化合物から成るモノマーの酸基1個当たりの割合は、架橋剤を併用しない場合は、通常30～90モル%、好ましくは35～70モル%、さらに好ましくは40～60モル%の範囲であり、架橋剤を併用する場合は、通常10～90モル%、好ましくは25～70モル%

、さらに好ましくは40～60モル%の範囲である。酸基を有するモノマーの割合が1モル%未満の場合は、加熱処理によるエステル環状三量体の析出を効果的に抑えられない。

酸基の割合に関する前記の規定中、「モノマーの酸基1個当たりの割合」とは、モノカルボン酸の1分子はそのまま1分子とするが、ジカルボン酸の1分子は2分子と判断することを意味する。従って、前記のモル%で規定された各数値範囲はモノカルボン酸の場合の規定であり、ジカルボン酸の場合はその1/2の数値範囲となる。

[0042] また、本発明の好ましい態様として、付加重合体樹脂が酸基と（メタ）アクリル酸エステル構造とを有する場合、（メタ）アクリル酸エステル構造の割合は、（メタ）アクリル酸エステル構造を有する不飽和化合物から成るモノマーの割合として、一般的には1モル%以上であるが、その適切な範囲は塗布層に架橋剤を併用しない場合と併用する場合とで以下のように異なる。

すなわち、架橋剤を併用しない場合は、通常は5～70モル%、好ましくは10～70モル%、さらに好ましくは25～40モル%の範囲であり、架橋剤を併用する場合は、通常5～80モル%、好ましくは10～70モル%、さらに好ましくは25～40モル%の範囲である。

[0043] 本発明における塗布層の形成には、塗布層の耐久性や塗布性向上を目的として、架橋剤を使用するのが好ましい。架橋剤としては、種々公知の架橋剤が使用できるが、例えば、メラミン化合物、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、イソシアネート系化合物、カルボジイミド系化合物、シランカップリング化合物等が挙げられる。これらの中でも加熱処理によるエステル環状三量体の析出防止効果という観点から、メラミン化合物が好適に用いられる。また、ハードコート層などの上塗り層を設ける場合の上塗り層との接着性を向上させるという観点から、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、イソシアネート系化合物、カルボジイミド系化合物が好適に用いられ、オキサゾリン化合物、イソシアネート化合物、カルボジイミド化合物が特に好適に用いられる。2種以上の架橋剤を用いる場合、よりエステル環状三量体の析出

を抑えるという観点から、メラミン化合物とオキサゾリン化合物、メラミン化合物とエポキシ化合物の組み合わせが好適に用いられる。

[0044] メラミン化合物は、化合物中にメラミン骨格を有する化合物のことであり、例えば、アルキロール化メラミン誘導体、アルキロール化メラミン誘導体に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を用いることができる。エーテル化に用いる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、イソブタノール等が好適に用いられる。また、メラミン化合物としては、単量体、あるいは2量体以上の多量体のいずれであってもよく、あるいはこれらの混合物を用いてもよい。さらに、メラミンの一部に尿素等を共縮合したものも使用できるし、メラミン化合物の反応性を上げるために触媒を使用することも可能である。

[0045] オキサゾリン化合物とは、分子内にオキサゾリン基を有する化合物であり、特にオキサゾリン基を含有する重合体が好ましく、付加重合性オキサゾリン基含有モノマー単独もしくは他のモノマーとの重合によって作成できる。付加重合性オキサゾリン基含有モノマーは、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン等を挙げることができ、これらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。これらの中でも2-イソプロペニル-2-オキサゾリンが工業的にも入手しやすく好適である。他のモノマーは、付加重合性オキサゾリン基含有モノマーと共重合可能なモノマーであれば制限なく、例えばアルキル（メタ）アクリレート（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、シクロヘキシル基）等の（メタ）アクリル酸エステル類；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、スチレンスルホン酸およびその塩（ナトリ

ウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、第三級アミン塩等)等の不飽和カルボン酸類; アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル類; (メタ) アクリルアミド、N-アルキル(メタ) アクリルアミド、N, N-ジアルキル(メタ) アクリルアミド、(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、シクロヘキシル基等)等の不飽和アミド類; 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類; メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類; エチレン、プロピレン等の α -オレフィン類; 塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等の含ハロゲン α , β -不飽和モノマー類; スチレン、 α -メチルスチレン、等の α , β -不飽和芳香族モノマー等を挙げることができ、これらの1種または2種以上のモノマーを使用することができる。

[0046] オキサゾリン化合物のオキサゾリン基量は、通常0.5~10 mmol/g、好ましくは2~9 mmol/g、さらに好ましくは4~7 mmol/gの範囲である。上記範囲で使用することで、ハードコート層等の上塗り層に対する接着性が向上し、加熱によるフィルム表面へのエステル環状三量体の析出防止にも効果的である。

[0047] エポキシ化合物とは、分子内にエポキシ基を有する化合物であり、例えば、エピクロロヒドリンとエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、ビスフェノールA等の水酸基やアミノ基との縮合物が挙げられ、ポリエポキシ化合物、ジエポキシ化合物、モノエポキシ化合物、グリシジルアミン化合物等がある。ポリエポキシ化合物としては、例えば、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアネート、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ジエポキシ化合物としては、例えば、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオール

ジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、モノエポキシ化合物としては、例えば、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、グリシジルアミン化合物としてはN, N, N', N'-テトラグリシジール-m-キシリレンジアミン、1, 3-ビス(N, N-ジグリシジルアミノ)シクロヘキサン等が挙げられる。

[0048] イソシアネート系化合物とは、イソシアネート、あるいはブロックイソシアネートに代表されるイソシアネート誘導体構造を有する化合物のことである。イソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香環を有する脂肪族イソシアネート、メチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、イソプロピリデンジシクロヘキシルジイソシアネート等の脂環族イソシアネート等が例示される。また、これらイソシアネートのビュレット化物、イソシアヌレート化物、ウレトジオン化物、カルボジイミド変性体等の重合体や誘導体も挙げられる。これらは単独で用いても、複数種併用してもよい。上記イソシアネートの中でも、紫外線による黄変を避けるために、芳香族イソシアネートよりも脂肪族イソシアネートまたは脂環族イソシアネートがより好ましい。

[0049] ブロックイソシアネートの状態で使用する場合、そのブロック剤としては

、例えば重亜硫酸塩類、フェノール、クレゾール、エチルフェノールなどのフェノール系化合物、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール、ベンジルアルコール、メタノール、エタノールなどのアルコール系化合物、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトンなどの活性メチレン系化合物、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタンなどのメルカプタン系化合物、 ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタムなどのラクタム系化合物、ジフェニルアニリン、アニリン、エチレンジイミンなどのアミン系化合物、アセトアニリド、酢酸アミドの酸アミド化合物、ホルムアルデヒド、アセトアルドオキシム、アセトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム系化合物が挙げられ、これらは単独でも2種以上の併用であってもよい。

[0050] また、イソシアネート系化合物は単体で用いてもよいし、各種ポリマーとの混合物や結合物として用いてもよい。イソシアネート系化合物の分散性や架橋性を向上させるという意味において、ポリエステル樹脂やウレタン樹脂との混合物や結合物を使用することが好ましい。

[0051] カルボジイミド系化合物とは、カルボジイミド構造を有する化合物のことであり、塗布層上に形成され得る各種の表面機能層との密着性の向上や、塗布層の耐湿熱性の向上のために用いられるものである。カルボジイミド系化合物は従来公知の技術で合成することができ、一般的には、ジイソシアネート化合物の縮合反応が用いられる。ジイソシアネート化合物としては、特に限定されるものではなく、芳香族系、脂肪族系いずれも使用することができ、具体的には、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどが挙

げられる。

[0052] カルボジイミド系化合物とは、カルボジイミド構造を有する化合物のことであり、塗布層上に形成され得る各種の表面機能層との密着性の向上や、塗布層の耐湿熱性の向上のために用いられるものである。カルボジイミド系化合物は従来公知の技術で合成することができ、一般的には、ジイソシアネート化合物の縮合反応が用いられる。ジイソシアネート化合物としては、特に限定されるものではなく、芳香族系、脂肪族系いずれも使用することができ、具体的には、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。

[0053] カルボジイミド系化合物に含有されるカルボジイミド基の含有量は、カルボジイミド当量（カルボジイミド基 1 mol を与えるためのカルボジイミド化合物の重さ [g]）で、通常 100～1000、好ましくは 250～800、さらに好ましくは 300～650 の範囲である。上記範囲で使用することで、塗膜の耐久性が向上する。

[0054] また、本発明における塗布層の形成には、塗布外観の向上、塗布層中に種々の表面機能層が形成されたときの密着性の向上等のためにポリマーを併用することも可能である。しかしながら併用した場合、量が多すぎると加熱処理によるエステル環状三量体の析出を効果的に抑えられないことがある。

[0055] ポリマーの具体例としては、酸基を有さないモノマーで構成された（メタ）アクリル酸エステル構造を含有する樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニル（ポリビニルアルコール等）、導電性ポリマー、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンイミン、メチルセルロース、ヒドロキシセルロース、でんぷん類等が挙げられる。

[0056] また、塗布層の形成にはブロッキング、滑り性改良を目的として粒子を併用することも可能である。その平均粒径は、フィルムの透明性の観点から、通常 $1.0\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以下の範囲である。また、下限は滑り性をより効果的に向上させるために、通常 $0.01\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.03\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは塗布層の膜厚よりも大きい範囲である。粒子の具体例としてはシリカ、アルミナ、カオリン、炭酸カルシウム、有機粒子等が挙げられる。それらの中でも、透明性の観点からシリカが好ましい。

[0057] さらに、本発明の主旨を損なわない範囲において、塗布層の形成には必要に応じて消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、有機系潤滑剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、発泡剤、染料、顔料等を併用することも可能である。

[0058] 塗布層中の酸基を有する付加重合体樹脂の割合は、一般的には1重量%以上であるが、その適切な範囲は塗布層に架橋剤を併用しない場合と併用する場合とで以下のように異なる。

すなわち、架橋剤を併用しない場合は、通常1重量%以上、好ましくは40～100重量%、さらに好ましくは70～100重量%の範囲であり、架橋剤を併用する場合は、通常5～95重量%、好ましくは10～70重量%、さらに好ましくは20～45重量%の範囲である。

[0059] 塗布層中の架橋剤の割合は、通常5～95重量%、好ましくは30～90重量%、さらに好ましくは55～80重量%の範囲である。架橋剤を2種以上使用し、うち1種にオキサゾリン化合物もしくはエポキシ化合物を使用する場合、オキサゾリン化合物もしくはエポキシ化合物の割合は、通常5～90重量%、好ましくは10～70重量%以下、さらに好ましくは10～40重量%の範囲である。架橋剤を2種以上使用し、うち1種にメラミン化合物を使用する場合、その割合は、通常5～90重量%、好ましくは10～70重量%、さらに好ましくは20～50重量%の範囲である。

[0060] また、塗布層の厚さは、最終的に得られるフィルム上の塗布層の厚さとし

て、通常 $0.003\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ の範囲であり、架橋剤を併用しない場合、好ましくは $0.005\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.01\sim 0.2\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.01\mu\text{m}\sim 0.08\mu\text{m}$ の範囲である。架橋剤を併用する場合、好ましくは $0.005\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.01\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.04\mu\text{m}\sim 0.09\mu\text{m}$ の範囲である。厚さが $0.003\mu\text{m}$ より薄い場合には、フィルムから析出するエステル環状三量体の量が十分に少なくなることがある。また、 $1\mu\text{m}$ より厚い場合には、塗布層の外観の悪化や、ブロッキングしやすくなるなどの問題が生じることがある。

[0061] ポリエステルフィルムに塗布液を塗布する方法としては、例えば、エアドクターコート、ブレードコート、ロッドコート、バーコート、ナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバーロールコート、トランスファロールコート、グラビアコート、キスロールコート、キャストコート、スプレイコート、カーテンコート、カレンダーコート、押出コート等従来公知の塗布方法を用いることができる。

[0062] 塗布剤のフィルムへの塗布性、接着性を改良するため、塗布前にフィルムに化学処理やコロナ放電処理、プラズマ処理等を施してもよい。

[0063] 本発明の塗布フィルムに関して、例えば、タッチパネル用等、長時間、高温雰囲気下にさらされた後であっても、高度な透明性が要求される場合がある。初期のフィルムヘーズとしては、通常 5.0% 以下、好ましくは 3.0% 以下、さらに好ましくは 1.8% 以下である。初期のフィルムヘーズが 5.0% を超える場合には、視認性が悪く、例えば、タッチパネル用等、高度な視認性が必要とされる用途に不適当となる場合がある。

[0064] かかる観点より、高度な透明性に対応するためには、熱処理（ 150°C 、 90 分間）におけるフィルムヘーズ変化量は、通常 1.0% 以下、好ましくは 0.7% 以下、さらに好ましくは $0.0\sim 0.5\%$ の範囲である。フィルムヘーズ変化量が 1.0% を超える場合には、エステル環状三量体の析出によるフィルムヘーズ上昇に伴い、視認性が低下し、例えば、タッチパネル用

等、高度な視認性が必要とされる用途に不適當となる場合がある。

[0065] また、エステル環状三量体の析出量の観点では、本発明の塗布フィルムを熱処理（150℃、90分間）により、フィルム表面からジメチルホルムアミドにより抽出されるエステル環状三量体量は、通常2.5mg/m²以下であり、好ましくは2.0mg/m²以下、さらに好ましくは1.5mg/m²以下、特に好ましくは0.0～0.5mg/m²の範囲である。2.5mg/m²を超える場合、後工程において、例えば、150℃、90分間等、高温雰囲気下で長時間の加熱処理に伴い、エステル環状三量体の析出量が多くなり、フィルムの透明性が低下する場合や、工程の汚染の懸念がある。

実施例

[0066] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例における評価方法は下記のとおりである。

[0067] (1) ポリエステルの極限粘度の測定方法：

ポリエステルに非相溶な他のポリマー成分および顔料を除去したポリエステル1gを精秤し、フェノール／テトラクロロエタン＝50／50（重量比）の混合溶媒100mlを加えて溶解させ、30℃で測定した。

[0068] (2) 平均粒径（d₅₀：μm）の測定方法：

遠心沈降式粒度分布測定装置（株式会社島津製作所社製SA-CP3型）を使用して測定した等価球形分布における積算（重量基準）50%の値を平均粒径とした。

[0069] (3) 塗布層の膜厚の測定方法：

塗布層の表面をRuO₄で染色し、エポキシ樹脂中に包埋した。その後、超薄切片法により作成した切片をRuO₄で染色し、塗布層断面をTEM（株式会社日立ハイテクノロジーズ製H-7650、加速電圧100kV）を用いて測定した。

[0070] (4) フィルムの熱処理方法：

サンプルの測定面がむき出しとなる状態でケント紙と重ねて固定し、窒素

雰囲気下で、150℃で90分間放置して熱処理を行う。

[0071] (5) フィルムヘーズの測定方法：

試料フィルムをJIS-K-7136に準じ、株式会社村上色彩技術研究所製ヘーズメーター「HM-150」により、フィルムヘーズを測定した。

[0072] (6) 加熱処理によるフィルムヘーズ変化量の測定方法：

ポリエステルフィルムの、測定したい塗布層が設けられた面とは反対側の面に、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート80重量部、2-ヒドロキシー3-フェノキシプロピルアクリレート20重量部、光重合開始剤（商品名：イルガキュア184、チバスペシャルティケミカルズ株式会社製）5重量部、メチルエチルケトン200重量部の混合塗液を乾燥膜厚が3μmになるように塗布し、紫外線を照射して硬化させハードコート層を形成した。ハードコート層を形成したフィルムのヘーズを(5)の方法で測定した。次いで(4)項の方法で加熱した後、(5)の方法でヘーズを測定した。熱処理後のヘーズと熱処理前のヘーズの差を計算し、フィルムヘーズ変化量とした。

フィルムヘーズ変化量が低いほど、高温処理によるエステル環状三量体の析出が少ないことを示し、良好である。

[0073] (7) 積層ポリエステルフィルムの表面に析出するエステル環状三量体析出量の測定：

ポリエステルフィルムを空气中、150℃で90分間加熱する。その後、熱処理をした当該フィルムを上部が開いている縦横10cm、高さ3cmになるように、測定面（塗布層）を内面として箱形の形状を作成する。次いで、上記の方法で作成した箱の中にDMF（ジメチルスルホアミド）4mlを入れて3分間放置した後、DMFを回収し、液体クロマトグラフィー（株式会社島津製作所製：LC-7A 移動相A：アセトニトリル、移動相B：2%酢酸水溶液、カラム：三菱化学株式会社製「MC1 GEL ODS 1HU」、カラム温度：40℃、流速：1ml/分、検出波長：254nm）に供給して、DMF中のエステル環状三量体量を求め、この値を、DMFを

接触させたフィルム面積で割って、フィルム表面エステル環状三量体量 (mg/m^2) とした。DMF 中のエステル環状三量体は、標準試料ピーク面積と測定試料ピーク面積のピーク面積比より求めた（絶対検量線法）。なお、標準試料の作成は、予め分取したエステル環状三量体を正確に秤量し、正確に秤量した DMF に溶解し、作成した。

[0074] 実施例および比較例において使用したポリエステルは、以下のようにして準備したものである。

＜ポリエステル（A）の製造方法＞

テレフタル酸ジメチル 100 重量部とエチレングリコール 60 重量部とを出発原料とし、触媒として酢酸マグネシウム・四水塩 0.09 重量部を反応器にとり、反応開始温度を 150℃ とし、メタノールの留去とともに徐々に反応温度を上昇させ、3 時間後に 230℃ とした。4 時間後、実質的にエステル交換反応を終了させた。この反応混合物にエチルアシッドフォスフェート 0.04 重量部を添加した後、三酸化アンチモン 0.04 重量部を加えて、4 時間重縮合反応を行った。すなわち、温度を 230℃ から徐々に昇温し 280℃ とした。一方、圧力は常圧より徐々に減じ、最終的には 0.3 mm Hg とした。反応開始後、反応槽の攪拌動力の変化により、極限粘度 0.63 に相当する時点で反応を停止し、窒素加圧下ポリマーを吐出させた。得られたポリエステル（A）の極限粘度は 0.63 であった。

[0075] ＜ポリエステル（B）の製造方法＞

ポリエステル（A）の製造方法において、エチルアシッドフォスフェート 0.04 重量部を添加後、平均粒子径 2 μm のシリカ粒子を 0.2 重量部、三酸化アンチモン 0.04 重量部を加えて、極限粘度 0.65 に相当する時点で重縮合反応を停止した以外は、ポリエステル（A）の製造方法と同様の方法を用いてポリエステル（B）を得た。得られたポリエステル（B）は、極限粘度 0.65 であった。

[0076] 塗布層を構成する化合物例は以下のとおりである。

・酸基を有する付加共重合体樹脂（IA）：

メタクリル酸／*n*-ブチルアクリレート／*n*-ブチルメタクリレート／エチルアクリレート／エチルメタクリレート＝49／14／9／24／4（モル％）で共重合したアクリル系付加共重合体樹脂

・酸基を有する付加共重合体樹脂（IB）：

メタクリル酸／エチルアクリレート／エチルメタクリレート／イソブチルメタクリレート＝37／43／7／13（モル％）で共重合したアクリル系付加共重合体樹脂

・酸基を有する付加共重合体樹脂（IC）：

アクリル酸／エチルアクリレート／エチルメタクリレート／*n*-ブチルメタクリレート／＝20／36／26／18（モル％）で共重合したアクリル系付加共重合体樹脂

・酸基を有する付加共重合体樹脂（ID）：

メタクリル酸／エチルアクリレート／*n*-ブチルメタクリレート／イソブチルメタクリレート＝3／25／32／30（モル％）で共重合したアクリル系付加共重合体樹脂

[0077] ・メラミン化合物（II）：ヘキサメトキシメチロールメラミン

・オキサゾリン化合物（IIIA）：オキサゾリン基およびポリアルキレンオキシド鎖を有するアクリルポリマー エポクロス（オキサゾリン基量＝4.5 mmol/g、株式会社日本触媒製）

・エポキシ化合物（IIIB）：ポリグリセロールポリグリシジルエーテル。

・イソシアネート系化合物（IIIC）：下記製造方法で得られたブロックポリイソシアネート

ヘキサメチレンジイソシアネート1000部を60℃で攪拌し、触媒としてテトラメチルアンモニウム・カプリエート0.1部を加えた。4時間後、リン酸0.2部を添加して反応を停止させ、イソシアヌレート型ポリイソシアネート組成物を得た。得られたイソシアヌレート型ポリイソシアネート組成物100部、数平均分子量400のメトキシポリエチレングリコール42.3部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート29.5部を

仕込み、80℃で7時間保持した。その後反応液温度を60℃に保持し、イソブタノイル酢酸メチル35.8部、マロン酸ジエチル32.2部、ナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液0.88部を添加し、4時間保持した。n-ブタノール58.9部を添加し、反応液温度80℃で2時間保持し、その後、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート0.86部を添加してブロックポリイソシアネートを得た。

・カルボジイミド化合物(IIID)：ポリカルボジイミド化合物 カルボジライト(カルボジイミド当量=600、日清紡株式会社製)

[0078] ・粒子(IV)：平均粒径0.07μmのシリカ粒子

・メラミン架橋触媒(V)：2-アミノ-2-メチルプロパノールハイドロクロライド

・アクリル樹脂(VI)：n-ブチルアクリレート／n-ブチルメタクリレート／エチルアクリレート／エチルメタクリレート=20／26／40／14(モル%)で共重合したアクリル樹脂

[0079] 実施例1：

ポリエステル(A)、(B)をそれぞれ90%、10%の割合で混合した混合原料を最外層(表層)の原料とし、ポリエステル(A)のみを中間層の原料として、2台の押出機に各々を供給し、各々285℃で熔融した後、40℃に設定した冷却ロール上に、2種3層(表層／中間層／表層=1：8：1の吐出量)の層構成で共押出し冷却固化させて未延伸シートを得た。次いで、ロール周速差を利用してフィルム温度85℃で縦方向に3.4倍延伸した後、この縦延伸フィルムの片面に、下記表1に示す塗布液1を塗布し、テンターに導き、横方向に110℃で4.3倍延伸し、235℃で熱処理を行った後、横方向に2%弛緩し、膜厚(乾燥後)が0.05μmの塗布層を有する厚さ50μmのポリエステルフィルムを得た。

[0080] 得られた塗布フィルムの加熱処理によるフィルムヘーズ変化量は小さく、エステル環状三量体の析出量も少なく良好であった。このフィルムの特性を下記表2に示す。

[0081] 実施例 2 ～ 3 8 :

実施例 1 において、塗布剤組成を表 1 に示す塗布剤組成に変更する以外は実施例 1 と同様にして製造し、塗布フィルムを得た。得られた塗布フィルムは表 2 に示すとおり、加熱処理によるフィルムヘーズ上昇値はなく、エステル環状三量体の析出量は良好であった。

[0082] 比較例 1 :

実施例 1 において、塗布層を設けないこと以外は実施例 1 と同様にして製造し、ポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムを評価したところ、表 2 に示すとおり、加熱処理によるフィルムヘーズが大きく上昇し、エステル環状三量体の析出も多いものであった。

[0083] 比較例 2 ～ 5 :

実施例 1 と同様にして製造し、ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムを評価したところフィルムヘーズが高く、熱処理によるエステル環状三量体の析出が多いものであり、工程の汚染が懸念されるものであった。

[0084]

[表1]

塗布液	IA	IB	IC	ID	II	IIIA	IIIB	IIIC	IIID	IV	V	VI
1	97	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0
2	0	97	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0
3	30	0	0	0	67	0	0	0	0	3	0	0
4	45	0	0	0	52	0	0	0	0	3	0	0
5	65	0	0	0	32	0	0	0	0	3	0	0
6	30	0	0	0	65	0	0	0	0	3	2	0
7	0	30	0	0	67	0	0	0	0	3	0	0
8	0	0	30	0	67	0	0	0	0	3	0	0
9	0	0	0	30	67	0	0	0	0	3	0	0
10	30	0	0	0	0	67	0	0	0	3	0	0
11	0	30	0	0	0	67	0	0	0	3	0	0
12	0	0	30	0	0	67	0	0	0	3	0	0
13	0	0	0	30	0	67	0	0	0	3	0	0
14	47	0	0	0	0	50	0	0	0	3	0	0
15	67	0	0	0	0	30	0	0	0	3	0	0
16	30	0	0	0	0	0	67	0	0	3	0	0
17	47	0	0	0	0	0	50	0	0	3	0	0
18	67	0	0	0	0	0	30	0	0	3	0	0
19	30	0	0	0	0	0	0	67	0	3	0	0
20	47	0	0	0	0	0	0	50	0	3	0	0
21	30	0	0	0	0	0	0	0	67	3	0	0
22	47	0	0	0	0	0	0	0	50	3	0	0
23	30	0	0	0	45	22	0	0	0	3	0	0
24	30	0	0	0	34	33	0	0	0	3	0	0
25	30	0	0	0	22	45	0	0	0	3	0	0
26	30	0	0	0	45	0	22	0	0	3	0	0
27	30	0	0	0	34	0	33	0	0	3	0	0
28	30	0	0	0	22	0	45	0	0	3	0	0
29	30	0	0	0	45	0	0	22	0	3	0	0
30	30	0	0	0	34	0	0	33	0	3	0	0
31	30	0	0	0	22	0	0	45	0	3	0	0
32	30	0	0	0	45	0	0	0	22	3	0	0
33	30	0	0	0	34	0	0	0	33	3	0	0
34	30	0	0	0	22	0	0	0	45	3	0	0
35	0	0	0	0	97	0	0	0	0	3	0	0
36	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	97
37	0	0	0	0	67	0	0	0	0	3	0	30
38	0	0	0	0	0	67	0	0	0	3	0	30

[0085]

[表2]

	塗布液	膜厚 (μm)	フィルム ヘーズ(%)	フィルムヘーズ 変化量(%)	エステル環状三量体 析出量(mg/m^2)
実施例1	1	0.05	1.1	0.3	1.2
実施例2	1	0.03	1.1	0.4	1.5
実施例3	1	0.10	1.5	0.4	2.2
実施例4	2	0.05	1.1	0.4	1.5
実施例5	3	0.05	0.8	0.1	0.3
実施例6	3	0.03	0.9	0.0	0.2
実施例7	3	0.10	0.9	0.0	0.2
実施例8	4	0.05	1.8	0.1	0.6
実施例9	5	0.05	2.5	0.6	0.8
実施例10	6	0.05	0.9	0.0	0.1
実施例11	7	0.05	0.8	0.1	0.3
実施例12	8	0.05	0.9	0.4	0.6
実施例13	9	0.05	1.0	0.5	1.0
実施例14	10	0.05	1.2	0.4	0.7
実施例15	10	0.03	1.0	0.5	1.0
実施例16	10	0.10	2.0	0.6	0.5
実施例17	11	0.05	1.5	0.6	0.7
実施例18	12	0.05	1.5	0.6	1.0
実施例19	13	0.05	2.0	0.8	1.8
実施例20	14	0.05	1.8	0.5	0.7
実施例21	15	0.05	2.2	0.9	1.5
実施例22	16	0.05	0.9	0.2	0.8
実施例23	17	0.05	0.8	0.1	1.0
実施例24	18	0.05	0.9	0.2	1.5
実施例25	19	0.05	0.8	0.3	1.8
実施例26	20	0.05	0.9	0.5	1.5
実施例27	21	0.05	0.8	0.3	2.0
実施例28	22	0.05	0.8	0.5	1.8
実施例29	23	0.05	0.9	0.1	0.2
実施例30	24	0.05	1.0	0.1	0.2
実施例31	25	0.05	0.9	0.1	0.3
実施例32	26	0.05	0.7	0.0	0.1
実施例33	27	0.05	0.7	0.1	0.1
実施例34	28	0.05	0.7	0.1	0.2
実施例35	29	0.05	0.7	0.1	0.6
実施例36	30	0.05	0.7	0.1	1.0
実施例37	31	0.05	0.8	0.2	1.0
実施例38	32	0.05	0.7	0.0	0.6
実施例39	33	0.05	0.7	0.1	1.0
実施例40	34	0.05	0.8	0.4	1.5
比較例1	—	—	0.7	2.1	6.0
比較例2	35	0.05	0.9	1.5	6.4
比較例3	36	0.05	1.2	0.6	4.5
比較例4	37	0.05	0.9	0.3	2.6
比較例5	38	0.05	1.0	0.5	2.7

産業上の利用可能性

[0086] 本発明の塗布フィルムは、高温雰囲気下にフィルムが長時間さらされる、

過酷な熱処理工程を経た後でも、フィルムヘーズの上昇が極力小さく、エステル環状三量体の析出が少ないという性能を有する。従って、例えば、透明導電性積層体の基材として好適に利用することができる。

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塗布層を有する塗布フィルムであって、前記塗布層が酸基を有する付加重合体樹脂を含有することを特徴とする塗布フィルム。
- [請求項2] 付加重合体樹脂が酸基と（メタ）アクリル酸エステル構造とを有する請求項1に記載の塗布フィルム。
- [請求項3] 付加重合体樹脂中の酸基の割合が酸基を有する不飽和化合物から成るモノマーの酸基1個当たりの割合として1モル%以上である請求項1又は2に記載の塗布フィルム。
- [請求項4] 付加重合体樹脂中の酸基がカルボキシル基である請求項1～3の何れかに記載の塗布フィルム。
- [請求項5] 塗布層が架橋剤を含有する請求項1～4の何れかに記載の塗布フィルム。
- [請求項6] 架橋剤がメラミン化合物である請求項5に記載の塗布フィルム。
- [請求項7] ヘーズが5.0%以下である請求項1～6の何れかに記載の塗布フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/088699

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/30(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, C08J7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-203097 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 16 November 2015 (16.11.2015), claim 1; paragraphs [0011], [0033], [0036], [0049] to [0050], [0092] to [0105], [0111] to [0145] (Family: none)	1-7
X	JP 2006-231658 A (Toray Industries, Inc.), 07 September 2006 (07.09.2006), paragraphs [0001], [0009], [0055], [0057], [0106] to [0111] (Family: none)	1-5, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 March 2017 (07.03.17)

Date of mailing of the international search report
28 March 2017 (28.03.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/088699

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-118499 A (Nitto Denko Corp.), 17 May 2007 (17.05.2007), paragraphs [0001], [0007], [0021], [0044], [0053], [0071] to [0080]; fig. 1 to 2 & US 2008/0213583 A1 paragraphs [0001], [0007], [0028], [0055], [0064], [0082] to [0094]; fig. 1 to 2 & WO 2007/052485 A1 & KR 10-2007-0084424 A & CN 101080321 A & TW 201101166 A & TW 200745924 A	1-5
X	WO 2014/069462 A1 (Lintec Corp.), 08 May 2014 (08.05.2014), paragraphs [0027], [0052] to [0059]; fig. 1 & TW 201432011 A	1-5
A	WO 2013/089192 A1 (Mitsui Chemicals Tohcello, Inc.), 20 June 2013 (20.06.2013), paragraphs [0010], [0017], [0071], [0096] to [0112] & US 2014/0373716 A1 paragraphs [0012], [0020], [0079], [0121] to [0135] & DE 112012005267 T & CN 103998516 A & KR 10-2014-0091576 A & TW 201341447 A	1-5
A	JP 2013-213159 A (Showa Denko Packaging Co.), 17 October 2013 (17.10.2013), paragraphs [0001] to [0003], [0069] to [0090] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B27/30(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, C08J7/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2015-203097 A（三菱樹脂株式会社）2015.11.16, [請求項1], [0011], [0033], [0036], [0049]-[0050], [0092]-[0105], [0111]-[0145]（ファミリーなし）	1-7
X	JP 2006-231658 A（東レ株式会社）2006.09.07, [0001], [0009], [0055], [0057], [0106]-[0111]（ファミリーなし）	1-5, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.03.2017

国際調査報告の発送日

28.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

鏡 宣宏

4 S

8381

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2007-118499 A (日東電工株式会社) 2007. 05. 17, [0001], [0007], [0021], [0044], [0053], [0071]-[0080], 図 1-2 & US 2008/0213583 A1, [0001], [0007], [0028], [0055], [0064], [0082]-[0094], Fig. 1-2 & WO 2007/052485 A1 & KR 10-2007-0084424 A & CN 101080321 A & TW 201101166 A & TW 200745924 A	1-5
X	WO 2014/069462 A1 (リンテック株式会社) 2014. 05. 08, [0027], [0052]-[0059], 図 1 & TW 201432011 A	1-5
A	WO 2013/089192 A1 (三井化学東セロ株式会社) 2013. 06. 20, [0010], [0017], [0071], [0096]-[0112] & US 2014/0373716 A1, [0012], [0020], [0079], [0121]-[0135] & DE 112012005267 T & CN 103998516 A & KR 10-2014-0091576 A & TW 201341447 A	1-5
A	JP 2013-213159 A (昭和電工パッケージング株式会社) 2013. 10. 17, [0001]-[0003], [0069]-[0090] (ファミリーなし)	1-7