

(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
2012 年 9 月 20 日(20.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/124585 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/055915
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 8 日(08.03.2012)
- (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 2011-056123 2011 年 3 月 15 日(15.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒1008252 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上野友央 (UENO, Tomohiro) [JP/JP]; 〒5210234 滋賀県米原市井之口 3 4 7 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). 赤津一之 (AKATSU, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒5210234 滋賀県米原市井之口 3 4 7 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) [JP/JP]; 〒5210234 滋賀県米原市井之口 3 4 7 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: MULTILAYER POLYESTER FILM

(54) 発明の名称: 多層ポリエステルフィルム

(57) Abstract: Provided is a multilayer polyester film which, when used as a polyester film for a hard coat, does not have a lumpy texture and therefore is highly transparent, has high brightness, is rarely scratched and therefore has excellent scratch resistance, rarely undergoes unevenness caused by the interference from the hard coat, and has excellent adhesion properties. A multilayer polyester film, in which inorganic particles each having a primary particle diameter of 1.0 μm or less and a Mohs' hardness of 7 or more are contained in an amount of 0.05 wt% or more in each of both outermost layers each having a thickness of 1.5 μm or more and comprising a polyester layer, wherein a highly adhesive coat layer and a hard coat layer are arranged sequentially on at least one surface of the multilayer polyester film, the image clarity transmissivity at an optical comb width of 0.125 mm is 94% or more, and the difference in reflectivity between any peak and any bottom that are adjacent to each other becomes minimum within a wavelength range from 500 to 650 nm in a wave-like chart produced by the measurement of an absolute reflectivity of a surface of the hard coat layer.

(57) 要約: ハードコート用ポリエステルフィルムとして用いた場合、粒子感のない高透明、高輝度性かつ傷が少ない耐擦傷性を有し、ハードコートとの干渉ムラが少なく、接着性に優れる多層ポリエステルフィルムを提供する。厚みが 1.5 μm 以上のポリエステル層からなる両最外層に、一次粒径 1.0 μm 以下でモース硬度 7 以上の無機粒子をそれぞれ 0.05 重量%以上含有する多層ポリエステルフィルムであって、その少なくとも片面に易接着コート層とハードコート層を順次に有し、光学くし幅 0.125 mm における写像性透過率が 94% 以上であり、ハードコート層面の絶対反射率測定の波状チャートにおいて、隣り合う山と谷との反射率の差が波長 500 ~ 650 nm の範囲で最小値となる多層ポリエステルフィルム。

WO 2012/124585 A1

明 細 書

発明の名称：多層ポリエステルフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、多層ポリエステルフィルムに関し、詳しくは、両表面を構成するポリエステル層中に特定の粒子を含有し、ハードコート密着性、透明性、耐擦り傷性、作業性などに優れる多層ポリエステルフィルムに関するものである。

背景技術

[0002] ポリエステル系樹脂フィルム、特にポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムに代表される二軸延伸ポリエステル系フィルムは、電気特性、機械的特性、熱的特性、加工性および耐薬品性が優れていることから、包装材料、電気絶縁材料、金属絶縁材料、金属蒸着材料、製版材料、磁気記録材料、表示材料、転写材料、窓貼り材料などを始めとして多くの用途で使用されている。特に最近では、透明タッチパネル用、液晶表示装置に用いられるプリズムシート用のベースフィルムやブラウン管、LCD、PDP等のいわゆるフラットパネルディスプレイの前面パネルガラス表面貼り付け用に、帯電防止、反射防止、電磁波シールド等の機能層を設けた保護フィルムのベースフィルム用などの各種光学用途に広く用いられているが、ポリエステルフィルムは傷がつきやすいため、外観や光学的特性が損なわれやすいという欠点がある（特許文献1）。

[0003] ポリエステル系樹脂フィルムには、上述の諸特性のほかに、優れた透明性や易滑性が要求される。さらに、透明なフィルムの表面は一般的に平滑であるため、加工時に傷が入りやすく、優れた耐擦り傷製を兼ね備えることも必要とされる。透明性と平滑性の両方が要求されるため、通常添加する粒子を極力減らすか、まったく添加しないことが必要である。しかし、このようなフィルムは滑り性が悪く、巻き取れないので、少なくとも片面に易滑性・耐擦り傷性層を形成することが行われている（特許文献2）。

[0004] 上記問題の対処方法として、表面に微小な突起を有するポリエステル系樹脂フィルムが知られている。このようなフィルムでは、表面に突起を形成するために、材料となるポリエステル系樹脂中に無機または有機の微粒子が添加される（特許文献3）。フィルム中に粒子を含有させ、当該粒子によってフィルム表面に微小凹凸（微小突起）を形成し、フィルム表面の摩擦係数低減を介して耐スクラッチ性を高めるようにした技術である。このような表面に微小凹凸（突起）を形成したフィルムとして、ポリエステルにコロイド状シリカに起因する実質的に球形のシリカ粒子を含有させた二軸配向ポリエステルフィルムが知られている。

[0005] ポリエステルフィルムの最も一般的な工業的製造手法である逐次二軸延伸を施す際、縦延伸工程において、比較的軟質な非晶質である未延伸フィルムがロールとの摩擦で多数の傷を受ける。これら傷のうち特に深いものは表面にハードコートなどを設けても埋めることができず、光学的散乱要因となるため使用に耐え得ない。

[0006] 傷入りを防止あるいは緩和するために、フィルム中に各種粒子が添加されるが、これらの粒子が内部散乱要因となり、フィルムの透明性が減少するため、透明性と傷入り回避とを両立することが困難であり、用途に応じて、いずれかの特性を犠牲にせざるを得ない状況となっている。

[0007] 従来のポリエステル系樹脂フィルムは、無機または有機の微粒子による突起を有しているため、たとえば製膜時にスクラッチ傷が生じやすい。また、生じたスクラッチ傷により、光が乱反射することにより輝点となるため透明性の不良なベースフィルムになってしまい、高品質のポリエステル系樹脂フィルムは得ることが難しい。

[0008] 上記のポリエステルフィルムの表面にハードコート層を設計する際、そのアンダーコート層として設けられる易接着コート層の屈折率が低いと外光反射による干渉ムラの発生を十分に抑えられない場合がある。外光反射による干渉ムラが顕著に発生しているフィルムを、LCD、PDP、有機EL等の表示部材として使用すると、視認性の悪化による各種不具合が顕在化する傾

向にある。また、干渉ムラの顕著な発生は視認性を悪化させるばかりでなく、目の疲労や健康障害を起こす要因になることも考えられる。

[0009] そのため、易接着コート層の屈折率を高くして、干渉ムラを改善した例が知られており、例えば、易接着コート層中に屈折率の高い金属酸化物を含有させることにより、易接着コート層中の屈折率を上げる方法がある。この場合は、フィルムの透明性が低下し、低干渉フィルム用として十分な性能を発揮できない場合がある（特許文献4）。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平11-157036号公報

特許文献2：特許第4097534号公報

特許文献3：特開平3-175034号公報

特許文献4：特開2008-209681号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 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、良好な透明性および易滑性を有し、また製膜時のスクラッチ傷の発生が起こりにくく、透明性とハードコート積層時の低干渉性に優れたポリエステル系樹脂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

[0012] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、特定の構成を有するフィルムによれば、上記課題を容易に解決できることを見だし、本発明を完成するに至った。本発明は連関する複数の一群の発明から成り、各発明の要旨は次の通りである。

[0013] 第1の発明の要旨は、厚みが1.5 μm 以上のポリエステル層からなる両最外層に、一次粒径1.0 μm 以下でモース硬度7以上の無機粒子をそれぞれ0.05重量%以上含有する多層ポリエステルフィルムであって、その少

なくとも片面の最外層に易接着コート層とハードコート層を順次に有し、光学くし幅0.125mmにおける写像性透過率が94%以上であり、ハードコート層面の絶対反射率測定の波状チャートにおいて、隣り合う山と谷との反射率の差が波長500～650nmの範囲で最小値となることを特徴とする多層ポリエステルフィルムに存する。

[0014] 第2の発明の要旨は、厚みが1.5 μ m以上のポリエステル層からなる両最外層に、一次粒径1.0 μ m以下でモース硬度7以上の無機粒子をそれぞれ0.05重量%以上含有する多層ポリエステルフィルムであって、その少なくとも片面の最外層に易接着コート層とハードコート層を順次に有し、ポリエステルフィルム層の屈折率が1.50～1.70、易接着コート層の屈折率が1.40～1.70、ハードコート層の屈折率が1.30～1.80であることを特徴とする多層ポリエステルフィルムに存する。

[0015] 第3の発明の要旨は、厚みが1.5 μ m以上のポリエステル層からなる両最外層に、一次粒径1.0 μ m以下でモース硬度7以上の無機粒子をそれぞれ0.05重量%以上含有する多層ポリエステルフィルムであって、その少なくとも片面の最外層に易接着コート層とハードコート層を順次に有し、ポリエステルフィルム層の屈折率が1.50～1.70、易接着コート層の屈折率が1.40～1.70、ハードコート層の屈折率が1.30～1.80であり、そして、光学くし幅0.125mmにおける写像性透過率が94%以上であり、ハードコート層面の絶対反射率測定の波状チャートにおいて、隣り合う山と谷との反射率の差が波長500～650nmの範囲で最小値となることを特徴とする多層ポリエステルフィルムに存する。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、例えば、縦延伸工程等で発生する傷入りを顕著に抑制でき、透明性に優れたポリエステルフィルムを簡便かつ廉価に得ることができ、外光による干渉が少ない見栄えのよいフィルムをえることができるため本発明の工業的価値は高い。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明でいうポリエステルとは、1種あるいは複数のジカルボン酸と1種あるいは複数のジオールとを重縮合して得られるポリマーをいう。ジカルボン酸の例として、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸や、アジピン酸、セバシン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。ジオールの例として、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコールなどが挙げられる。本発明では、特に強度および透明性に優れ、かつ比較的廉価で各種用途で幅広く使用されるポリエチレンテレフタレート、あるいは他のエステル単位が数モル%程度共重合されたポリエステルが推奨される。

[0018] 本発明のフィルムは透明性を有するものであり、本発明で言う透明性とは、フィルムを隔てて得られる光学像が明瞭である特性を指し、実用特性指標として、フィルムヘーズおよび写像性によって評価することができる。

[0019] また、ハードコート後の干渉ムラを評価する実用特性指標として、ポリエステルフィルム表面積層部分の光学特性を絶対反射率によって評価することができる。

[0020] 一般に、ポリエステルフィルムが単体で使用されることは少なく、表面に保護のためハードコート进行けたり、ガラスなどに接着剤で貼り合わせられたりするため、表面の平滑性や耐擦り傷性などが求められる。そこで、本発明では、ポリエステルフィルムに少なくとも片面表層にハードコート積層時のハードコート面の光学特性として絶対反射率が特定の範囲であることと、写像性透過値を必須とするものである。

[0021] すなわち、ハードコート積層後の絶対反射率の波状チャートにおいて、隣り合う山と谷との反射率の差が波長500～650nmの範囲で最小値となることを必須とし、隣り合う山と谷との反射率の差は通常0.2%以下にあり、好ましくは0.1%以下となる領域が波長領域500～650nmの範囲にあることが好ましい。この波長域外の場合は、光学干渉による七色の色

ムラが発生し視認性が悪化する。当業者においては、従来目視による3波長蛍光灯下での官能評価を行っており、検査員による判定結果のバラつきが問題となっている。ここでは官能評価と良好な相関がある定量評価方法が必要とされていた。

[0022] 本発明者らは、光学設計から絶対反射率におけるリップル最小幅値を求めることで定量的な評価を行えば、従来の官能評価を良好な相関を再現することを見いだしたものである。実際に起こっている干渉ムラのメカニズムとして、人間のX、Y刺激値の最大値が500～650nmの領域にあることから、この領域における人間の視覚感度が高まることによって、干渉ムラが見えやすくなるということが予想され、反射率の最小値を設定することで、膜厚の最適化を行うことを知見した。

[0023] また、ハードコート積層後の光学くし幅0.125mmにおける写像性透過率は高いほど良く、94%以上であり、好ましくは95%以上、さらに好ましくは96%以上である。94%未満では、高い像鮮明度が求められるディスプレイ用保護シートやタッチパネル用部材としては適さず、高解像度の映像がぼやけてしまう。

[0024] 本発明のフィルムのフィルムヘーズは通常2%以下であり、好ましくは1.5%以下、さらに好ましくは0.9%以下である。フィルムヘーズが2%を超えると、拡散・プリズム・タッチパネル部材などの光学用途における十分な透明性に欠ける傾向があり、高透明ニーズ求められる光学設計部材として不十分となることがある。

[0025] 本発明の多層フィルムの表層以外の層、すなわち中間層は実質的に粒子を含有しないことが好ましい。ここで言う実質的に含有しないとは、具体的には、粒子の含有量が100ppm以下のことを指す。しかし、ヘーズへの寄与がほとんどない場合には、特に粒子含有量の制限はない。これは粒子添加の目的がロール延伸機による縦延伸工程における傷入り緩和であるため、中間層に粒子を含有させる意義がないからである。粒子の使用は些少ではあるがコストアップの要因となり、また延伸の条件によっては粒子周囲にボイド

が形成され透明性を減じる可能性がある。

[0026] 本発明の多層フィルムの両表層が含有する粒子の1次粒径は、 $1.0\mu\text{m}$ 以下であり、 $0.001\sim 0.70\mu\text{m}$ の範囲、さらには $0.01\sim 0.05\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。ここでいう1次粒径とは、非凝集性粒子においては、いわゆる平均粒径を指し、凝集性粒子においては、凝集塊を構成する微小粒子の平均粒径を指す。表層中の粒子の1次粒径が $1.0\mu\text{m}$ を超えると、粒子表面の凹凸のサイズが顕著になるため、粒子とポリエステルとの間に空隙ができる割合が増大し、比較的ポリエステルと近似した屈折率の粒子種をもってしても、当該空隙による入射光の散乱を低減することができず、フィルムが不透明となるため好ましくない。また、人による視認性において添加粒子の粒状感が確認できるため、画像鮮明性としても好ましくない。1次粒径が $0.001\mu\text{m}$ に達すると凝集性が著しくなり、高剪断の2軸押出機による溶融押出でも微分散せずに、平均粒径 $0.15\mu\text{m}$ 以上の凝集塊が多数生成してしまう可能性がある。

[0027] 本発明の多層フィルムの両表層が含有する粒子のモース硬度は7以上でなければならない。モース硬度が7未満であると、縦延伸工程における傷入り防止あるいは緩和の効果が薄く実用に耐え得ない。粒子のモース硬度は8以上であることが好ましい。本発明で用いる粒子としては、具体的には、酸化アルミニウム、シリコンカーバイド、バナジウムカーバイド、チタンカーバイド、ボロンカーバイド、ほう化タングステン、ボロンナイトライト等を挙げることができる。そして、これらの中では、工業的に入手が容易な酸化アルミニウムまたはシリコンカーバイド、酸化アルミニウムが好ましい（具体例は特開平5-128490号公報に記載がある）。

[0028] 本発明の多層フィルムの両表層中の上記特定モース硬度の粒子含有量はそれぞれ 0.05 重量%以上であり、上限は通常 5 重量%である。一般的にモース硬度が7以上の無機粒子はポリエステル樹脂よりも高価であるため、フィルムのコストを抑える上で少量添加が望ましい。しかし、耐擦傷効果を得るためには最低 0.05 重量%必要である。また、耐擦傷性を得るためには

多量に粒子を添加したほうが良いが、5重量%を超えて添加するとポリエステル樹脂中への分散不良が起こり、凝集塊が多数発生し、透明性を低下させる傾向がある。

[0029] 本発明の多層フィルムの両表層厚みは、1.5 μm 以上であり、上限は通常10 μm 以下である。両表層の厚みが1.5 μm 未満であると、当該層のコシが小さくなり、縦延伸工程における傷入り緩和効果と滑り性が減じてしまうため好ましくない。なお、前述のとおり、粒子は些少とはいえ透明性を減じる可能性があるため、可能な限り中間層の厚み比率を増し、表層は縦延伸工程における傷入り緩和に十分な機能を発揮する限り薄ければ薄いほどよいが、工業的生産では精度良く製造することのできる厚みの下限が実質的に存在するため、工業生産を想定する上では2～8 μm 程度の表層厚みが好適である。逆に10 μm 以上の厚みは透明性を損ねる可能性がある。

[0030] 本発明において、易接着コート層を設ける方法は、リバースグラビアコート、ダイレクトグラビアコート、ロールコート、ダイコート、バーコート、カーテンコート等、従来公知の塗工方式を用いることができる。

[0031] 本発明において、ポリエステルフィルム上に易接着コート層を形成する際の乾燥および硬化条件に関しては特に限定されるわけではなく、例えば、オフラインコーティングにより易接着コート層を設ける場合、通常、80～200℃で3～40秒間、好ましくは100～180℃で3～40秒間を目安として熱処理を行うのが良い。

[0032] 一方、インラインコーティングにより易接着コート層を設ける場合、通常、70～280℃で3～200秒間を目安として熱処理を行うのが良い。

[0033] また、オフラインコーティングあるいはインラインコーティングに係わらず、必要に応じて熱処理と紫外線照射等の活性エネルギー線照射とを併用してもよい。本発明における多層ポリエステルフィルムを構成するポリエステルフィルムにはあらかじめ、コロナ処理、プラズマ処理等の表面処理を施してもよい。

[0034] 以下、本発明の多層フィルムの製造方法の1例を示すが、本発明は、以下

の例に限定されるものではない。

[0035] まず、粒子を実質的に含有しないポリエステルと、粒子を含有するポリエステルとをそれぞれ別々の押出機にて溶融し、共押出ダイスで合流させ、Ｔダイより溶融押し出し、キャストドラム上にてガラス転移温度未満にまで急冷し、非晶質シートを得る。非晶質シートを、ロール延伸機を用いてガラス転移温度～ガラス転移温度＋３０℃程度の温度で縦方向に３～４倍延伸する。引き続き易滑粒子を配合した水系塗布液を塗布し、テンター延伸機に導き、塗布液を乾燥させながら横方向に３～５倍延伸する。なお、この時の延伸温度は縦延伸温度と同程度から３０℃程度高い温度までの範囲で適宜選択する。さらに、ヒートセッターにて熱固定を行い、結晶化させる。

[0036] 本発明のポリエステルフィルム表層に設けられる易接着コート層の膜厚は、通常０．０４～０．２０μm、好ましくは０．０７～０．１５μm、より好ましくは０．０８～０．１２μmの範囲である。膜厚が上記範囲より外れる場合は、ハードコート層を積層後の干渉ムラにより、著しく視認性が悪化する場合がある。また、塗布量が０．０１μm未満の場合には、塗布厚みの均一性（造膜性）が不十分な場合があり、接着性と外観を損ねることがある。一方、１μmを超えて塗布する場合には、滑り性低下、干渉ムラの悪化等の不具合を生じる場合がある。

[0037] 本発明のポリエステルフィルム表層に設けられる易接着コート層の屈折率は、通常１．４０～１．７０、好ましくは１．４５～１．６５、より好ましくは１．５０～１．６０の範囲である。通常ハードコートの屈折率が１．３０～１．８０にあり、ポリエステルフィルムの屈折率が１．５０～１．７０（延伸条件による）にあるため目的のハードコート層とポリエステルフィルムの中間値に設計することによって干渉ムラ低減をさせることができる。また、本発明における積層ポリエステルのハードコート層の膜厚や屈折率の異なる構成においては、塗布面状の向上、塗布面上にハードコート層等の種々の表面機能層が積層されたときの干渉ムラの低減、透明性や密着性の向上等のために各種のポリマーを使用することが好ましい。

[0038] ポリマーの具体例としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニル（ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体等）、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。これらの中でもハードコート層等の表面機能層との密着性向上、塗布外観向上の観点から、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂を使用することが好ましい。また、分子内にベンゼン環等の芳香族化合物を数多く含有させることができ、それにより屈折率を高くすることができるという観点からは、特にポリエステル樹脂が好ましく、密着性をより向上させるという観点からは、特にウレタン樹脂が好ましい。

[0039] ポリエステル樹脂とは、主な構成成分として例えば、下記のような多価カルボン酸および多価ヒドロキシ化合物からなるものが挙げられる。すなわち、多価カルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、フタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、2, 5-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸および、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、5-ソジウムスルホイソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、グルタル酸、コハク酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水フタル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、トリメリット酸モノカリウム塩およびそれらのエステル形成性誘導体などを用いることができ、多価ヒドロキシ化合物としては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、p-キシリレングリコール、ビスフェノールA-エチレングリコール付加物、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレン

グリコール、ポリテトラメチレンオキシドグリコール、ジメチロールプロピオン酸、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジメチロールエチルスルホン酸ナトリウム、ジメチロールプロピオン酸カリウムなどを用いることができる。これらの化合物の中から、それぞれ適宜1つ以上を選択し、常法の重縮合反応によりポリエステル樹脂を合成すればよい。塗布層の屈折率をより調整しやすいという観点から、屈折率が高い、ナフタレン環構造を有するポリエステル樹脂が好ましい。

[0040] ウレタン樹脂とは、ウレタン結合を分子内に有する高分子化合物のことである。通常ウレタン樹脂はポリオールとイソシアネートの反応により作成される。ポリオールとしては、ポリカーボネートポリオール類、ポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリオレフィンポリオール類、アクリルポリオール類が挙げられ、これらの化合物は単独で用いても、複数種用いてもよい。

[0041] ポリカーボネートポリオール類は、多価アルコール類とカーボネート化合物とから、脱アルコール反応によって得られる。多価アルコール類としては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、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-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、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、ネオペンチルグリコール、3-メチルー1, 5-ペンタンジオール、3, 3-ジメチロールヘプタン等が挙げられる。カーボネート化合物としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート等が挙げられ、これらの反応から得られるポリカーボネート系ポリオール類としては、例えば、ポリ(1, 6-ヘキシレン)カーボネート、ポリ(3-メチルー1, 5-ペンチレン)カーボネート等が挙げられる。

[0042] ポリエステルポリオール類としては、多価カルボン酸（マロン酸、コハク

酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等) またはそれらの酸無水物と多価アルコール(エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、1, 8-オクタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-ヘキシル-1, 3-プロパンジオール、シクロヘキサジオール、ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、ジメタノールベンゼン、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、アルキルジアルカノールアミン、ラクトンジオール等) の反応から得られるものが挙げられる。

[0043] ポリエーテルポリオール類としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール等が挙げられる。

[0044] 各種の上塗り層との密着性を向上させるために、上記ポリオール類の中でもポリカーボネートポリオール類およびポリエステルポリオール類がより好適に用いられる。

[0045] ウレタン樹脂を得るために使用されるポリイソシアネート化合物としては、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、トリジンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、 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ジイソシアネート、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、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、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ジイソシアネート等が例示される。これらは単独で用いても、複数種併用してもよい。

[0046] ウレタン樹脂を合成する際に鎖延長剤を使用しても良く、鎖延長剤としては、イソシアネート基と反応する活性基を2個以上有するものであれば特に制限はなく、一般的には、水酸基またはアミノ基を2個有する鎖延長剤を主に用いることができる。

[0047] 水酸基を2個有する鎖延長剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール等の脂肪族グリコール、キシリレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン等の芳香族グリコール、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレート等のエステルグリコールといったグリコール類を挙げることができる。また、アミノ基を2個有する鎖延長剤としては、例えば、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン等の芳香族ジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサレンジアミン、2,2-ジメチル-1,3-プロパレンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、トリメチルヘキサレンジアミン、2-ブチル-2-エチル-1,5-ペンタンジアミン、1,8-オクタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、1,10-デカンジアミン等の脂肪族ジアミン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジアミン、イソプロピリチンシクロヘキシル-4,4'-ジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等の脂環族ジアミン等が挙げられる。

[0048] 本発明におけるウレタン樹脂は、溶剤を媒体とするものであってもよいが、好ましくは水を媒体とするものである。ウレタン樹脂を水に分散または溶解させるには、乳化剤を用いる強制乳化型、ウレタン樹脂中に親水性基を導入する自己乳化型あるいは水溶型等がある。特に、ウレタン樹脂の骨格中にイオン基を導入しアイオノマー化した自己乳化タイプが、液の貯蔵安定性や得られる塗布層の耐水性、透明性、密着性に優れており好ましい。

また、導入するイオン基としては、カルボキシル基、スルホン酸、リン酸、ホスホン酸、第4級アンモニウム塩等、種々のものが挙げられるが、カルボキシル基が好ましい。ウレタン樹脂にカルボキシル基を導入する方法としては、重合反応の各段階の中で種々の方法が取り得る。例えば、プレポリマー合成時に、カルボキシル基を持つ樹脂を共重合成分として用いる方法や、ポリオールやポリイソシアネート、鎖延長剤などの一成分としてカルボキシル基を持つ成分を用いる方法がある。特に、カルボキシル基含有ジオールを用いて、この成分の仕込み量によって所望の量のカルボキシル基を導入する方法が好ましい。例えば、ウレタン樹脂の重合に用いるジオールに対して、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ビスー（2-ヒドロキシエチル）プロピオン酸、ビスー（2-ヒドロキシエチル）ブタン酸等を共重合させることができる。またこのカルボキシル基はアンモニア、アミン、アルカリ金属類、無機アルカリ類等で中和した塩の形にするのが好ましい。特に好ましいものは、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミンである。かかるポリウレタン樹脂は、塗布後の乾燥工程において中和剤が外れたカルボキシル基を、他の架橋剤による架橋反応点として用いることができる。これにより、塗布前の液の状態での安定性に優れる上、得られる塗布層の耐久性、耐溶剤性、耐水性、耐ブロッキング性等をさらに改善することが可能となる。

[0049] また、本発明における塗布層において、強度を向上させるために、架橋剤を併用しても良い。併用する架橋剤とは、種々公知の架橋剤を使用することができるが、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。この中でも特に、塗布層の強度が向上し、架橋度が高く屈折率が高く設計できるという観点からメラミン化合物が好ましい。

[0050] メラミン化合物とは、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。

[0051] 本発明の多層フィルムの製造において多層構造とする手段は限定されないが、透明性を減じない観点から、積層界面で界面剥離が生じる可能性の絶無である共押出法が推奨される。

[0052] 本発明の多層フィルムは、良好な滑り性を与えるのに十分な表面突起サイズ、個数となる程度に粒子を高濃度含有させると、場合によってはフィルムヘーズ値が2.0%を超えてしまう場合がある。このため透明性を減じることなく良好な滑り性を付与する手段として、縦延伸工程以降に粒子を配合した塗布液を塗布・乾燥する手法を用いる。

[0053] この場合でも、易滑粒子によって透明性が減じられないように、易滑粒子は視認性に影響しないと考えられる0.3 μm 以下の平均粒径であることが望ましい。また、小粒径粒子で十分な滑り性を付与するため、易滑粒子による表面突起を大きくしなければならないので、易接着コート層は、その乾燥厚みが易滑粒子径以下であることが好ましい。

実施例

[0054] 以下、本発明を実施例により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、本発明における各種の物性および特性の測定方法、定義は下記のとおりである。また、実施例および比較例中、「部」とあるのは、特に断らない限り「重量部」を意味する。

[0055] (1) 粒子の1次粒径 (μm) :

試料フィルムをエポキシ樹脂にて包埋し、ウルトラミクロトームでセクションを行い、得られた薄片をTEM (Hitachi製 H-7650、加速電圧100V) にて断面の観察を行う。観察される粒子像より平均粒径を求める。

[0056] (2) 平均粒径 (μm) :

TEM (Hitachi製 H-7650、加速電圧100V) を使用して易接着コート層を観察し、粒子10個の粒径の平均値を平均粒径とした。

[0057] (3) フィルム厚み (μm) :

試料フィルムをエポキシ樹脂にて包埋し、ウルトラミクロトームでセクションを行ない、得られた薄片を走査型電子顕微鏡にて断面観察を行なう。粒子が密集する領域を表層として厚みを測定し、全体の厚みから各表層の厚みを減じたものを中間層の厚みとする。

[0058] (4) 屈折率 :

ポリエステルフィルムの屈折率は、オリンパス光学工業(株)製偏光顕微鏡を用いて、ポリエステルフィルムの配向を観察し、ポリエステルフィルム面内の主配向軸の方向とTD方向(主配向軸と90°方向)を決定した。そして、JIS K7105(2004)に準じ、アッペ屈折率計(アタゴ製SL-NAB屈折率計)を用い、上記の各方向の屈折率を測定した。光源にはNaランプを用いた。

易接着コート層の屈折率は、使用する易接着コート剤をシリコンウエハー上にスピンコーターにて塗工形成した塗膜(乾燥厚み約2 μm)について、25℃の温度条件下で反射分光膜厚計(大塚電子(株)製:FE3000)で589nmの屈折率を測定した。ハードコート層の屈折率は、使用する塗

布液を用いて上記と同一の方法で測定した。

[0059] (5) 易接着コート層の膜厚：

易接着コート層の表面を RuO_4 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 RuO_4 で染色し、易接着コート層断面をTEM (Hitachi製 H-7650、加速電圧100V) を用いて測定した。

[0060] (6) ヘーズ (%)：

JIS-K7136に準じ、日本電色工業製濁度計NDH-300Aによりフィルムの内部ヘーズを測定する。

[0061] (7) 耐擦り傷：

大平理化工業製のラビングテスターを用いて、JIS K6718に規定された厚み2mmのメタクリル樹脂板を往復運動するプレートに両面粘着テープで固定する。次に5cm×5cmのガーゼを24枚重ねクッションとした試験フィルムを貼り付けたプレートをおく、そしてプレートを含めた治具の自重50gの荷重がかかった状態で試験フィルムとメタクリル板とがこすられる状態で10回往復運動をさせる。その後試験フィルムの表面に発生した長さ5mm以上の傷を蛍光灯下で目視観察する。1試料につき3回試験を行い傷の本数の平均値を求め、以下のように評価した。

○：傷の本数が5以下であり、傷つき防止性に優れる。

△：傷の本数が3を超え10以下であり、傷付き防止性がやや良い。

×：傷の本数が10を超え無数にある、傷付き防止性が不良である。

[0062] (8) 接着性：

ポリエステルフィルム（易接着コート層を積層した場合は易接着コート層側）に、TOYO INK製LIODURASシリーズ TYMシリーズ（屈折率1.45～1.55）を光学膜厚が1～5 μm になるように塗布し、100℃－2分間乾燥後、窒素雰囲気下で400mJ/cm²の紫外線により硬化した。

接着性の評価は、得られたフィルムをハードコート混合塗液剤塗布後のポ

リエステルフィルム表面を1mm間隔10本のクロスカットを入れ、その上に18mm幅のテープ（ニチバン株式会社製セロテープ（登録商標）CT-18）を貼り付け、180度の剥離角度で急激にはがした後、剥離面を観察し、下記の基準で評価した。

○：全く剥離しない。

○△：わずかに剥離する。

△：多少剥離する。

△×：かなり剥離する。

×：セロテープ（登録商標）を貼り付けた部分が完全に剥離する。

[0063] (9) 写像性（像鮮明性）：

JIS K 7105「プラスチックの光学的特性試験方法」像鮮明度に準拠して透過法により測定した。フィルム試験片はフィルム長手方向を鉛直方向として測定した。測定器にはスガ試験機社製ICM-1T型写像性測定器を用いた。光学くしは0.125mmを使用した。

[0064] (10) 反射率：

あらかじめ、ポリエステルフィルムのどちらか一方の表面もしくは両面にハードコート層を積層後、測定裏面に黒テープ（ニチバン株式会社製ビニールテープVT-50）を貼り、分光光度計（日本分光株式会社製 紫外可視分光光度計 V-570 および自動絶対反射率測定装置 AM-500N）を使用して同期モード、入射角5°、N偏光、レスポンス Fast、データ取区間隔1.0nm、バンド幅10nm、走査速度1000nm/分で易接着コート層面を波長範囲400～800nmにおける絶対反射率を測定し、測定の波状チャートにおいて、隣り合う山と谷との反射率の差が最小となる波長を評価した。

[0065] (11) 干渉ムラ：

前記の接着性の評価方法で得られたフィルムを3波長光域型蛍光灯下で目視にて、干渉ムラを観察し、下記の基準で評価した。

○：干渉ムラがない。

△：干渉ムラ少し目立つ。

×：干渉ムラ明らかに目立つ。

[0066] (ポリエステルAの製造)

・ポリエステルA：

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・4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共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した。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、三酸化アンチモン0.04重量部を加えて、4時間30分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0.3mmHgとした。反応開始後、4時間30分を経た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の固有粘度は0.65、エステル単位の99%がエチレンテレフタレート、残りはジエチレングリコールとテレフタル酸を縮合した単位であった。

[0067] ・ポリエステルB：

ポリエステルAをあらかじめ160℃で予備結晶化させた後、温度220℃の窒素雰囲気下で固相重合し、極限粘度0.78、エステル単位の99%がエチレンテレフタレート、残りはジエチレングリコールとテレフタル酸を重合した単位であった。

[0068] ・ポリエステルC：

エステル交換反応終了後に1次粒径0.05μmのアルミナ（モース硬度8）をエチレングリコールスラリーとして添加した以外はポリエステルAと同様にして、固有粘度0.65、エステル単位の99%がエチレンテレフタレート、残りはジエチレングリコールとテレフタル酸縮合エステル単位であるポリエステルCを得た。アルミナの含有率は1.5%であった。

[0069] ・ポリエステルD：

粒子種を1次粒径1.5 μm の無定形シリカ（モース硬度6）とする以外はポリエステルBと同様にしてポリエステルDを得た。シリカの含有率は0.2%であった。

[0070] ・易接着コート剤：

易接着コート層を構成する化合物は以下のとおりである。

（化合物例）

I：ポリエステル樹脂

下記組成で共重合したポリエステル樹脂の水分散体

モノマー組成：（酸成分）2,6-ナフタレンジカルボン酸／テレフタル酸／5-ナトリウムスルホイソフタル酸／／（ジオール成分）エチレングリコール／ジエチレングリコール＝78／15／7／／90／10（mol%）

[0071] II：ポリエステル樹脂

下記組成で共重合したポリエステル樹脂の水分散体

モノマー組成：（酸成分）テレフタル酸／イソフタル酸／5-ソジウムスルホイソフタル酸／／（ジオール成分）エチレングリコール／1,4-ブタンジオール／ジエチレングリコール＝56／40／4／／70／20／10（mol%）

[0072] III：ウレタン樹脂

下記の方法で得られたウレタン樹脂水性塗料を使用した。すなわち、まず、テレフタル酸664部、イソフタル酸631部、1,4-ブタンジオール472部、ネオペンチルグリコール447部から成るポリエステルポリオールを得た。次いで、得られたポリエステルポリオールに、アジピン酸321部、ジメチロールプロピオン酸268部を加え、ペンダントカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを得た。更に、上記のポリエステルポリオール1880部にヘキサメチレンジイソシアネート160部を加えてウレタン樹脂水性塗料を得た。

[0073] IV：ヘキサメトキシメチルメラミン

V : 平均粒子径 $0.07 \mu\text{m}$ のシリカゾル

[0074] ・易接着コート剤 :

ポリエステル表層の易接着コートの固形分組成は、屈折率ごとに次のように調製した。

(屈折率 $n = 1.57$)

固形分組成 (重量比) : I : II : III : IV : V = 10 : 37 : 20 : 30 : 3 とした。

(屈折率 $n = 1.59$)

固形分組成 (重量比) : I : II : III : IV : V = 35 : 10 : 22 : 30 : 3 とした。

(屈折率 $n = 1.60$)

固形分組成 (重量比) : I : III : IV : V = 40 : 20 : 37 : 3 とした。

[0075] ・ハードコート剤 :

TOYO INK 製「L I O D U R A S シリーズ TYM シリーズ」(屈折率 $n 1.45 \sim 1.55$) を光学膜厚が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ になるように塗布し、 100°C で 2 分間乾燥後、窒素雰囲気下で $400 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の紫外線により硬化して使用した。ただし、ハードコート剤の使用に際しては、フッ化マグネシウム (MgF_2) の添加量により、屈折率 n を、 1.50 、 1.53 、 1.56 に調整した。

[0076] 実施例 1 :

ポリエステル B とポリエステル C の重量比を $96 : 4$ の割合でブレンドした。ポリエステル A および上記のブレンド物を、それぞれ別の 2 軸押出機にて溶融し、ブレンド物を両表層、ポリエステル A を中間層とした時の吐出量比を $2 : 121 : 2$ の割合で T ダイより共押出した。溶融シートはキャストドラム上でガラス転移温度未満にまで急冷し、実質的に非晶質のフィルムを得た。引き続きロール延伸機にて 80°C で縦方向に 3 倍延伸を施した。その後、上記の易接着コート剤 (屈折率 $n = 1.59$) をコートし、テンター延伸機にて 100°C で横方向に 4 倍延伸を施し、さらに 220°C で熱固定を行

った後、ガラス転移温度未満にまで急冷し、全厚み $125\ \mu\text{m}$ のフィルムを得た。なお易接着コート剤は乾燥時の厚みが $0.09\ \mu\text{m}$ となるように調製した。得られたフィルムの片面にハードコート剤（屈折率 $n = 1.53$ ）を乾燥時の厚みが $3\ \mu\text{m}$ の均一な膜になるように積層させた。得られた積層フィルム諸物性を測定し、その結果を下記表 1、2 に示す。

[0077] 実施例 2 :

ポリエステル B とポリエステル C の重量比を $90 : 10$ の割合でブレンドし、ブレンド物を両表層、ポリエステル A を中間層とした時の吐出量比を $7 : 111 : 7$ の割合で T ダイより共押出した。易接着コート剤（屈折率 $n = 1.59$ ）は乾燥時の厚みが $0.09\ \mu\text{m}$ となるように調製した。その他は実施例 1 と同様にして、厚み $125\ \mu\text{m}$ のフィルムを得た。得られたフィルムの易接着コート層の片面にハードコート剤（屈折率 $n = 1.53$ ）を乾燥時の厚みが $3\ \mu\text{m}$ の均一な膜になるように積層させた。得られたフィルムの諸物性を測定し、その結果を表 1、2 に示す。

[0078] 実施例 3 :

ポリエステル B とポリエステル C の重量比を $70 : 30$ の割合でブレンドし、ブレンド物を両表層、ポリエステル A を中間層とした時の吐出量比を $7 : 111 : 7$ の割合で T ダイより共押出した。易接着コート剤（屈折率 $n = 1.56$ ）は乾燥時の厚みが $0.09\ \mu\text{m}$ となるように調製した。その他は実施例 1 と同様にして、厚み $125\ \mu\text{m}$ のフィルムを得た。得られたフィルムの易接着コート層の片面にハードコート剤（屈折率 $n = 1.50$ ）を乾燥時の厚みが $3\ \mu\text{m}$ の均一な膜になるように積層させた。得られたフィルムの諸物性を測定し、その結果を表 1、2 に示す。

[0079] 実施例 4 :

ポリエステル B とポリエステル C の重量比を $70 : 30$ の割合でブレンドし、ブレンド物を両表層、ポリエステル A を中間層とした時の吐出量比を $7 : 111 : 7$ の割合で T ダイより共押出した。易接着コート剤（屈折率 $n = 1.59$ ）は乾燥時の厚みが $0.09\ \mu\text{m}$ となるように調製した。その他は

実施例 1 と同様に、厚み $125\ \mu\text{m}$ のフィルムを得た。得られたフィルムの易接着コート層の片面にハードコート剤（屈折率 $n = 1.53$ ）を乾燥時の厚みが $3\ \mu\text{m}$ の均一な膜になるように積層させた。得られたフィルムの諸物性を測定し、その結果を表 1、2 に示す。

[0080] 実施例 5 :

ポリエステル B とポリエステル C の重量比を 70 : 30 の割合でブレンドし、ブレンド物を両表層、ポリエステル A を中間層とした時の吐出量比を 7 : 111 : 7 の割合で T ダイより共押出した。易接着コート剤（屈折率 $n = 1.61$ ）は乾燥時の厚みが $0.09\ \mu\text{m}$ となるように調製した。その他は実施例 1 と同様に、厚み $125\ \mu\text{m}$ のフィルムを得た。得られたフィルムの易接着コート層の片面にハードコート剤（屈折率 $n = 1.55$ ）を乾燥時の厚みが $3\ \mu\text{m}$ の均一な膜になるように積層させた。得られたフィルムの諸物性を測定し、その結果を表 1、2 に示す。

[0081] 実施例 6 :

ポリエステル B とポリエステル C の重量比を 70 : 30 の割合でブレンドし、ブレンド物を両表層、ポリエステル A を中間層とした時の吐出量比を 7 : 111 : 7 の割合で T ダイより共押出した。易接着コート剤（屈折率 $n = 1.59$ ）は乾燥時の厚みが $0.09\ \mu\text{m}$ となるように調製した。その他は実施例 1 と同様に、厚み $125\ \mu\text{m}$ のフィルムを得た。得られたフィルムの易接着コート層の片面にハードコート剤（屈折率 $n = 1.53$ ）を乾燥時の厚みが $5\ \mu\text{m}$ の均一な膜になるように積層させた。得られたフィルムの諸物性を測定し、その結果を表 1、2 に示す。

[0082] 比較例 1 :

ポリエステル A を中間層兼表層とし、実施例 1 と同様に、厚み $125\ \mu\text{m}$ のフィルムを得た。易接着コート剤（屈折率 $n = 1.59$ ）は乾燥時の厚みが $0.09\ \mu\text{m}$ となるように調製した。その他は実施例 1 と同様に、厚み $125\ \mu\text{m}$ のフィルムを得た。得られたフィルムの易接着コート層の片面にハードコート剤（屈折率 $n = 1.53$ ）を乾燥時の厚みが $5\ \mu\text{m}$ の均

一な膜になるように積層させた。得られたフィルムの諸物性を測定し、その結果を表 1、2 に示す。実用に耐えないものであった。

[0083] 比較例 2 :

ポリエステル B とポリエステル C の重量比を 70 : 30 の割合でブレンドし、ブレンド物を両表層、ポリエステル A を中間層とした時の吐出量比を 1 : 123 : 1 の割合で T ダイより共押出した。易接着コート剤（屈折率 $n = 1.59$ ）は乾燥時の厚みが $0.09 \mu\text{m}$ となるように調製した。その他は実施例 1 と同様にして、厚み $125 \mu\text{m}$ のフィルムを得た。得られたフィルムの易接着コート層の片面にハードコート剤（屈折率 $n = 1.53$ ）を乾燥時の厚みが $3 \mu\text{m}$ の均一な膜になるように積層させた。得られたフィルムの諸物性を測定し、その結果を表 1、2 に示す。実用に耐えないものであった。

[0084] 比較例 3 :

ポリエステル B とポリエステル C の重量比を 98 : 2 の割合でブレンドし、ブレンド物を両表層、ポリエステル A を中間層とした時の吐出量比を 5 : 115 : 5 の割合で T ダイより共押出した。易接着コート剤（屈折率 $n = 1.59$ ）は乾燥時の厚みが $0.09 \mu\text{m}$ となるように調製した。その他は実施例 1 と同様にして、厚み $125 \mu\text{m}$ のフィルムを得た。得られたフィルムの易接着コート層の片面にハードコート剤（屈折率 $n = 1.53$ ）を乾燥時の厚みが $3 \mu\text{m}$ の均一な膜になるように積層させた。得られたフィルムの諸物性を測定し、その結果を表 1、2 に示す。実用に耐えないものであった。

[0085] 比較例 4 :

ポリエステル B とポリエステル D の重量比を 92 : 8 の割合でブレンドし、ブレンド物を両表層、ポリエステル A を中間層とした時の吐出量比を 7 : 111 : 7 の割合で T ダイより共押出した。易接着コート剤（屈折率 $n = 1.59$ ）は乾燥時の厚みが $0.09 \mu\text{m}$ となるように調製した。その他は実施例 1 と同様にして、厚み $125 \mu\text{m}$ のフィルムを得た。得られたフィルムの易接着コート層の片面にハードコート剤（屈折率 $n = 1.53$ ）を乾燥時

の厚みが $3\ \mu\text{m}$ の均一な膜になるように積層させた。得られたフィルムの諸物性を測定し、その結果を表 1、2 に示す。実用に耐えないものであった。

[0086] 比較例 5 :

ポリエステル B とポリエステル C の重量比を 98 : 2 の割合でブレンドし、ブレンド物を両表層、ポリエステル A を中間層とした時の吐出量比を 7 : 111 : 7 の割合で T ダイより共押出した。易接着コート剤（屈折率 $n = 1.59$ ）は乾燥時の厚みが $0.12\ \mu\text{m}$ となるように調製した。その他は実施例 1 と同様にして、厚み $125\ \mu\text{m}$ のフィルムを得た。得られたフィルムの易接着コート層の片面にハードコート剤（屈折率 $n = 1.53$ ）を乾燥時の厚みが $3\ \mu\text{m}$ の均一な膜になるように積層させた。得られたフィルムの諸物性を測定し、その結果を表 1、2 に示す。実用に耐えないものであった。

[0087]

[表1]

	表層		表層粒子含有量 (重量%)	積層フィルム					易接着コート層		ハードコート層	
	添加粒子種			表層厚 (μm)	総厚 (μm)	表層屈折率		屈折率	膜厚 (μm)	屈折率	膜厚 (μm)	
	1次粒 径(μm)	モース 硬度				主配向軸の 方向	主配向軸と 90°方向					
実施例	1	0.05	8	0.06	2	125	1.68	1.65	1.59	0.09	1.53	3
	2	0.05	8	0.15	7	125	1.67	1.64	1.59	0.09	1.53	3
	3	0.05	8	0.45	7	125	1.66	1.64	1.57	0.09	1.5	3
	4	0.05	8	0.45	7	125	1.66	1.64	1.59	0.09	1.53	3
	5	0.05	8	0.45	7	125	1.66	1.64	1.60	0.09	1.55	3
	6	0.05	8	0.45	7	125	1.66	1.64	1.59	0.09	1.53	5
比較例	1	—	—	0	0	125	1.66	1.64	1.59	0.09	1.53	3
	2	0.05	8	0.45	1	125	1.66	1.64	1.59	0.09	1.53	3
	3	0.05	8	0.03	7	125	1.68	1.65	1.59	0.09	1.53	3
	4	1.5	6	0.02	7	125	1.67	1.64	1.59	0.09	1.53	3
	5	0.05	8	0.03	7	125	1.68	1.65	1.59	0.12	1.53	3

[0088]

[表2]

		ハードコート 積層前物性		ハードコート積層後物性			
		ヘーズ	耐擦り傷	接着性	写像性	反射率 山谷差 最小値 波長	干渉ムラ
実施例	1	0.6	△	○	97	580	○
	2	0.7	△	○	96	580	○
	3	0.7	○	○	96	580	○
	4	0.7	○	○	96	580	○
	5	0.7	○	○△	96	550	○
	6	0.7	○	○	96	580	○
比較例	1	0.5	×	○	97	580	○
	2	0.7	×	○	97	580	○
	3	0.5	×	○	96	580	○
	4	1.1	○	○	90	580	○
	5	0.6	×	○	96	690	×

産業上の利用可能性

[0089] 本発明のフィルムは、例えば、液晶表示装置の部材のプリズムレンズシート、タッチパネル、バックライト等のベースフィルムや反射防止用フィルムのベースフィルム、プラズマディスプレイの電磁波シールドフィルム、有機ELディスプレイのベースフィルム、ディスプレイ防爆用ベースフィルム等の光学用のフィルム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] 厚みが $1.5\mu\text{m}$ 以上のポリエステル層からなる両最外層に、一次粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下でモース硬度7以上の無機粒子をそれぞれ0.05重量%以上含有する多層ポリエステルフィルムであって、その少なくとも片面の最外層に易接着コート層とハードコート層を順次に有し、光学くし幅 0.125mm における写像性透過率が94%以上であり、ハードコート層面の絶対反射率測定の波状チャートにおいて、隣り合う山と谷との反射率の差が波長 $500\sim 650\text{nm}$ の範囲で最小値となることを特徴とする多層ポリエステルフィルム。
- [請求項2] 厚みが $1.5\mu\text{m}$ 以上のポリエステル層からなる両最外層に、一次粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下でモース硬度7以上の無機粒子をそれぞれ0.05重量%以上含有する多層ポリエステルフィルムであって、その少なくとも片面の最外層に易接着コート層とハードコート層を順次に有し、ポリエステルフィルム層の屈折率が $1.50\sim 1.70$ 、易接着コート層の屈折率が $1.40\sim 1.70$ 、ハードコート層の屈折率が $1.30\sim 1.80$ であることを特徴とする多層ポリエステルフィルム。
- [請求項3] 厚みが $1.5\mu\text{m}$ 以上のポリエステル層からなる両最外層に、一次粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下でモース硬度7以上の無機粒子をそれぞれ0.05重量%以上含有する多層ポリエステルフィルムであって、その少なくとも片面の最外層に易接着コート層とハードコート層を順次に有し、ポリエステルフィルム層の屈折率が $1.50\sim 1.70$ 、易接着コート層の屈折率が $1.40\sim 1.70$ 、ハードコート層の屈折率が $1.30\sim 1.80$ であり、そして、光学くし幅 0.125mm における写像性透過率が94%以上であり、ハードコート層面の絶対反射率測定の波状チャートにおいて、隣り合う山と谷との反射率の差が波長 $500\sim 650\text{nm}$ の範囲で最小値となることを特徴とする多層ポリエステルフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055915

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/36(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)

B32B27/36, G02B1/10, G02B1/11

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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.
Y A	JP 2009-214353 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 24 September 2009 (24.09.2009), claim 1; paragraphs [0009], [0022] to [0026], [0031] to [0032], [0065] to [0066], [0072] (Family: none)	2 1, 3
Y	JP 2007-334134 A (Riken Technos Corp.), 27 December 2007 (27.12.2007), claim 1; paragraphs [0001], [0005], [0017], [0027], [0028], [0046], [0070] (Family: none)	2



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

15 May, 2012 (15.05.12)

Date of mailing of the international search report

29 May, 2012 (29.05.12)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055915

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 11-157036 A (Mitsubishi Polyester Film Corp.), 15 June 1999 (15.06.1999), claim 1; paragraphs [0001], [0012], [0021], [0024] (Family: none)	2 1, 3
P, A	JP 2011-167914 A (Toyobo Co., Ltd.), 01 September 2011 (01.09.2011), claims; paragraphs [0042], [0106] (Family: none)	1, 3
P, A	JP 2011-68120 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 07 April 2011 (07.04.2011), claim 1 (Family: none)	1, 3
P, A	JP 2012-823 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 05 January 2012 (05.01.2012), claim 1 (Family: none)	1-3
A	JP 2010-214827 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 30 September 2010 (30.09.2010), claim 1; paragraph [0059] (Family: none)	1, 3
A	JP 2009-214354 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 24 September 2009 (24.09.2009), claim 1; paragraphs [0028] to [0029] (Family: none)	1, 3
A	JP 2004-223939 A (Teijin Ltd.), 12 August 2004 (12.08.2004), claim 1 (Family: none)	2
A	JP 2004-74682 A (Teijin DuPont Films Japan Ltd.), 11 March 2004 (11.03.2004), claims (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B32B27/36(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（I P C）） Int.Cl. B32B27/36, G02B1/10, G02B1/11			
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 1 9 2 2－1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1－2 0 1 2 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6－2 0 1 2 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4－2 0 1 2 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	
Y A	JP 2009-214353 A（三菱樹脂株式会社）2009.09.24, 請求項 1, 段落[0009], [0022]-[0026], [0031]-[0032], [0065]- [0066], [0072]（ファミリーなし）	2 1, 3	
Y	JP 2007-334134 A（リケンテクノス株式会社）2007.12.27, 請求項 1, 段落[0001], [0005], [0017], [0027], [0028], [0046], [0070] （ファミリーなし）	2	
☒ 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 1 5 . 0 5 . 2 0 1 2		国際調査報告の発送日 2 9 . 0 5 . 2 0 1 2	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0－8 9 1 5 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） 中尾 奈穂子 電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 4 7 4	4 S 3 9 3 8

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
Y A	JP 11-157036 A (三菱化学ポリエステルフィルム株式会社) 1999. 06. 15, 請求項 1, 段落[0001], [0012], [0021], [0024] (ファミリーなし)	2 1, 3
P, A	JP 2011-167914 A (東洋紡績株式会社) 2011. 09. 01, 特許請求の範囲, 段落[0042], [0106] (ファミリーなし)	1, 3
P, A	JP 2011-68120 A (三菱樹脂株式会社) 2011. 04. 07, 請求項 1 (ファミリーなし)	1, 3
P, A	JP 2012-823 A (三菱樹脂株式会社) 2012. 01. 05, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2010-214827 A (三菱樹脂株式会社) 2010. 09. 30, 請求項 1, 段落[0059] (ファミリーなし)	1, 3
A	JP 2009-214354 A (三菱樹脂株式会社) 2009. 09. 24, 請求項 1, 段落[0028]-[0029] (ファミリーなし)	1, 3
A	JP 2004-223939 A (帝人株式会社) 2004. 08. 12, 請求項 1 (ファミリーなし)	2
A	JP 2004-74682 A (帝人デュボンフィルム株式会社) 2004. 03. 11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3