(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
2011 年 2 月 24 日(24.02.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/021563 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/36 (2006.01) *B32B 27/18* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/063689

(22) 国際出願日: 2010 年 8 月 12 日(12.08.2010)

(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 2009-188230 2009 年 8 月 17 日(17.08.2009) 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]; 〒1030021 東京都中央区日本橋本石町一丁目２番２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): 西河博以 (NISHIKAWA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒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). 齋藤智久 (SAITO, Tomohisa) [JP/JP]; 〒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 九段勧業ビル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, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, 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**: POLYESTER FILM FOR MOLDING

(54) 発明の名称 : 成型用ポリエステルフィルム

(57) **Abstract**: Provided is an inexpensive polyester film which has excellent moldability, particularly moldability under a low temperature and a low pressure, has excellent solvent resistance, heat resistance, and light resistance, and imposes little environmental stress and is ideal for use in nameplates for home appliances and automobiles and in building materials. The polyester film contains a UV absorber formed from benzotriazole or cyclic imino ester and has a light transmittance of 1% or less at a wavelength of 350 nm. The polyester film is a laminated polyester film comprising a base layer B and at least one layer A adjacent to the layer B. The melting point of the base layer B (TmB) is within a range of 180ºC to 225ºC, the melting point of the layer A (TmA) is higher than the melting point of the base layer B, and the difference between said melting points (TmA - TmB) is within the range of 10ºC to 40ºC.

(57) 要約: 成型性、特に低い温度および低い圧力下での成型性に優れ、かつ耐溶剤性、耐熱性、耐光性に優れ、環境負荷の小さい、例えば家電、自動車の銘板用または建築用部材として好適に用いることのできる成型用ポリエステルフィルムを安価に提供する。 ベンゾトリアゾールまたは環状イミノエステルからなる紫外線吸収剤を含有する、波長３５０ｎｍの光線透過率が１％以下のポリエステルフィルムであって、当該ポリエステルフィルムは、ベース層Ｂと、当該層Ｂに隣接する層Ａを少なくとも１層有する積層ポリエステルフィルムであって、ベース層Ｂの融点（ＴｍＢ）が１８０～２２５℃の範囲であり、層Ａの融点（ＴｍＡ）がベース層Ｂの融点より高く、その融点の差（ＴｍＡ－ＴｍＢ）が１０～４０℃の範囲であること特徴とする成型用ポリエステルフィルム。

WO 2011/021563 A1

明　細　書

発明の名称 ： 成型用ポリエステルフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、成型性、特に低い温度および低い圧力下での成型性に優れ、かつ耐溶剤性、耐熱性、耐光性に優れ、環境負荷の小さい、例えば家電、自動車の銘板用または建築用部材として好適に用いることのできる成型用ポリエステルフィルムに関する。

背景技術

[0002] 従来、成型用シートとしては、ポリ塩化ビニルフィルムが代表的であり、加工性などの点で好ましく使用されてきたが、当該フィルムには、火災などによりフィルムが燃焼した際の有毒ガス発生の問題、可塑剤のブリードアウトなどの問題があり、近年の耐環境性のニーズにより、環境負荷の小さい新しい素材が求められてきている。

[0003] 上記要求を満足させるために、非塩素系素材としてポリエステル、ポリカーボネートおよびアクリル系樹脂よりなる未延伸シートが広い分野において使用されてきている。特にポリエステル樹脂よりなる未延伸シートは、機械的特性、透明性、経済性に優れ広く採用されている。例えばポリエチレンテレフタレートおよびそのエチレングリコール成分を別の成分に置換した実質的に未結晶のポリエステル系樹脂を構成成分とする未延伸ポリエステル系シートが開示されている（例えば、特許文献１～５）。

[0004] 上記の未延伸ポリエステルシートは、成型性やラミネート適性に関しては市場要求を満足するものではあるが、未延伸シートであるため、耐熱性や耐溶剤性が十分ではなく、市場の高度な要求を満足させるまでには至っていない。

[0005] 上記の問題を解決する方法として、二軸延伸ポリエステルフィルムを用いる方法が明示され、特に低い温度および低い圧力下での成型性に優れることが知られている（例えば、特許文献６～８）。

[0006] また、耐光性を付与する方法として、紫外線吸収剤を添加する方法が知られている（例えば、特許文献９～１１）。

[0007] 上記のポリエステルフィルムは、耐光性に関しては市場要求を満足するものではあるが、単層フィルム構成であるため、成型性と耐溶剤性の双方を満たす点で十分ではなく、市場の高度な要求を満足させるまでには至っていない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平９－１５６２６７号公報

特許文献2：特開２００１－７１６６９号公報

特許文献3：特開２００１－８０２５１号公報

特許文献4：特開２００１－１２９９５１号公報

特許文献5：特開２００２－２４９６５１号公報

特許文献6：特開昭６４－４０４００号公報

特許文献7：特開平７－１９６８２１号公報

特許文献8：特開平８－３２２７号公報

特許文献9：特開２０００－３０９６５２号公報

特許文献10：特開２００３－２１１５３８号公報

特許文献11：特開２００３－２１１６０６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 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、成型性、特に低い温度および低い圧力下での成型性に優れ、かつ耐溶剤性、耐熱性、耐光性に優れ、環境負荷の小さい、例えば家電、自動車の銘板用または建築用部材として好適に用いることのできる成型用ポリエステルフィルムを安価に提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 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いだし、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明の要旨は、ベンゾトリアゾールまたは環状イミノエステルからなる紫外線吸収剤を含有する、波長３５０ｎｍの光線透過率が１％以下のポリエステルフィルムであって、当該ポリエステルフィルムは、ベース層Ｂと、当該層Ｂに隣接する層Ａを少なくとも１層有する積層ポリエステルフィルムであって、ベース層Ｂの融点（ＴｍＢ）が１８０～２２５℃の範囲であり、層Ａの融点（ＴｍＡ）がベース層Ｂの融点より高く、その融点の差（ＴｍＡ－ＴｍＢ）が１０～４０℃の範囲であること特徴とする成型用ポリエステルフィルムに存する。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、成型性、特に低い温度および低い圧力下での成型性に優れ、かつ耐溶剤性、耐熱性、耐光性に優れ、環境負荷の小さい、例えば家電、自動車の銘板用または建築用部材として好的に用いることのできる成型用ポリエステルフィルムを安価に提供することができ、本発明の工業的価値は高い。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のフィルムを構成するポリエステルは、ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸が好ましく、これらのほかに、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの公知のジカルボン酸の一種以上を、共重合成分として含んでいてもよい。また、ジオール成分としては、エチレングリコールが好ましく、これらのほかに、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポ

リアルキレングリコール、ネオペンチルグリコールなどの公知のジオールの一種以上を、共重合成分として含んでいてもよい。

[0014] 本発明においてフィルム各層の融点を指定範囲に収めるためには上記第三成分の量を調整することが有効である。

[0015] 重合触媒としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等のアンチモン化合物やゲルマニウム化合物やチタン化合物が挙げられる。チタン化合物では、例えばテトラアルキルチタネート、テトラアリールチタネート、シュウ酸チタニル塩類、シュウ酸チタニル、チタンを含むキレート化合物、チタンのテトラカルボキシレート等であり、具体的にはテトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラフェニルチタネートまたはこれらの部分加水分解物、シュウ酸チタニルアンモニウム、シュウ酸チタニルカリウム、チタントリアセチルアセトネート等が挙げられる。

[0016] また、本発明のポリエステルフィルムには、無機粒子、有機塩粒子や架橋高分子粒子を添加することが好ましい。用いることのできる無機粒子としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸リチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、フッ化リチウム等が挙げられる。一方、有機塩粒子としては、蓚酸カルシウムやカルシウム、バリウム、亜鉛、マンガン、マグネシウム等のテレフタル酸塩等が挙げられる。また、架橋高分子粒子としては、ジビニルベンゼン、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸またはメタクリル酸のビニル系モノマーの単独または共重合体が挙げられる。その他ポリテトラフルオロエチレン、ベンゾグアナミン樹脂、熱硬化エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化性尿素樹脂、熱硬化性フェノール樹脂などの有機粒子を用いてもよい。

[0017] 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。

[0018] ポリエステル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、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の段階、もしくはエステル交換反応終了後、重縮合反応を進めてもよい。また、ベント付き混練押出機を用い、エチレングリコールまたは水などに分散させた粒子のスラリーとポリエステル原料とをブレンドする方法、または、混練押出機を用い、乾燥させた粒子とポリエステル原料とをブレンドする方法などによって行われる。

[0019] なお、本発明におけるポリエステルフィルム中には、上述の粒子以外に必要に応じて従来公知の酸化防止剤、熱安定剤、潤滑剤、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料、顔料等を添加することができる。

[0020] 本発明のフィルムは、ベンゾトリアゾールまたは環状イミノエステルからなる紫外線吸収剤を含有し、波長３５０ｎｍの光線透過率が１%以下であることが必要である。光線透過率は、好ましくは８%以下、さらに好ましくは０．６%以下である。本特性を付与することにより、特に屋外で太陽光にさらされた場合にポリエステルフィルム層が劣化することを防ぐことができる。また、使用する紫外線吸収剤には耐熱性および経済性の観点からベンゾトリアゾールまたは環状イミノエステルを用いる。

[0021] ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば、２－［２’－ヒドロキシ－５’－（メタクリロイルオキシメチル）フェニル］－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－［２’－ヒドロキシ－５’－（メタクリロイルオキシエチル）フェニル］－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－［２’－ヒドロキシ－５’－（メタクリロイルオキシプロピル）フェニル］－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－［２’－ヒドロキシ－５’－（メタクリロイルオキシヘキシル）フェニル］－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－［２’－ヒドロキシ－３’－ｔｅｒｔ－ブチル－５’－（メタクリロイルオキシエチル）フェニル］－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－［２’－ヒドロキシ－５’－ｔｅｒｔ－ブ

チルー３’ー（メタクリロイルオキシエチル）フェニル］ー２Ｈーベンゾトリアゾール、２ー［２’ーヒドロキシー５’ー（メタクリロイルオキシエチル）フェニル］ー５ークロロー２Ｈーベンゾトリアゾール、２ー［２’ーヒドロキシー５’ー（メタクリロイルオキシエチル）フェニル］ー５ーメトキシー２Ｈーベンゾトリアゾール、２ー［２’ーヒドロキシー５’ー（メタクリロイルオキシエチル）フェニル］ー５ーシアノー２Ｈーベンゾトリアゾール、２ー［２’ーヒドロキシー５’ー（メタクリロイルオキシエチル）フェニル］ー５ーｔｅｒｔーブチルー２Ｈーベンゾトリアゾール、２ー［２’ーヒドロキシー５’ー（メタクリロイルオキシエチル）フェニル］ー５ーニトロー２Ｈーベンゾトリアゾールなどが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

[0022] 環状イミノエステル系紫外線吸収剤としては、例えば、２，２’ー（１，４ーフェニレン）ビス（４Ｈー３，１ーベンズオキサジンー４ーオン）、２ーメチルー３，１ーベンゾオキサジンー４ーオン、２ーブチルー３，１ーベンゾオキサジンー４ーオン、２ーフェニルー３，１ーベンゾオキサジンー４ーオン、２ー（１ーまたは２ーナフチル）ー３，１ーベンゾオキサジンー４ーオン、２ー（４ービフェニル）ー３，１ーベンゾオキサジンー４ーオン、２ーｐーニトロフェニルー３，１ーベンゾオキサジンー４ーオン、２ーｐーベンゾイルフェニルー３，１ーベンゾオキサジンー４ーオン、２ーｐーメトキシフェニルー３，１ーベンゾオキサジンー４ーオン、２ーシクロヘキシルー３，１ーベンゾオキサジンー４ーオン、２ーｐー（またはｍー）フタルイミドフェニルー３，１ーベンゾオキサジンー４ーオン、２，２’ー（１，４ーフェニレン）ビス（４Ｈー３，１ーベンズオキサジノンー４ーオン）、２，２’ービス（３，１ーベンゾオキサジンー４ーオン）、２，２’ーエチレンビス（３，１ーベンゾオキサジンー４ーオン）、２，２’ーデカメチレンビス（３，１ーベンゾオキサジンー４ーオン）、２，２’ーｐーフェニレンビス（３，１ーベンゾオキサジンー４ーオン）、２，２’ーｍーフェニレンビス（３，１ーベンゾオキサジンー４ーオン、２，２’ー（４，４’ージフ

ェニレン）ビス（３，１－ベンゾオキサジン－４－オン、２，２’－ｍ－フェニレンビス（３，１－ベンゾオキサジン－４－オン、２，２’－（２，６－または１，５－ナフタレン）ビス（３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、２，２’－（２－メチル－ｐ－フェニレン）ビス（３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、２，２’－（２－ニトロ－ｐ－フェニレン）ビス（３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、２，２’－（２－クロロ－ｐ－フェニレン）ビス（３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、２，２’－（１，４－シクロヘキシレン）ビス（３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、１，３，５－トリ（３，１－ベンゾオキサジン－４－オン－２－イル）ベンゼン、１，３，５－トリ（３，１－ベンゾオキサジン－４－オン－２－イル）ナフタレン、２，４，６－トリ（３，１－ベンゾオキサジン－４－オン－２－イル）ナフタレン、２，８－ジメチル－４Ｈ，６Ｈ－ベンゾ（１，２－ｄ；５，４－ｄ’）ビス－（１，３）－オキサジン－４，６－ジオン、２，７－ジメチル－４Ｈ，９Ｈ－ベンゾ（１，２－ｄ；５，４－ｄ’）ビス－（１，３）－オキサジン－４，９－ジオン、２，８－ジフェニル－４Ｈ，８Ｈ－ベンゾ（１，２－ｄ；５，４－ｄ’）ビス－（１，３）－オキサジン－４，６－ジオン、２，７－ジフェニル－４Ｈ，９Ｈ－ベンゾ（１，２－ｄ；５，４－ｄ’）ビス－（１，３）－オキサジン－４，６－ジオン、６，６’－ビス（２－メチル－４Ｈ，３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、６，６’－ビス（２－エチル－４Ｈ，３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、６，６’－ビス（２－フェニル－４Ｈ，３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、６，６’－メチレンビス（２－メチル－４Ｈ，３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、６，６’－メチレンビス（２－フェニル－４Ｈ，３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、６，６’－エチレンビス（２－メチル－４Ｈ，３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、６，６’－エチレンビス（２－フェニル－４Ｈ，３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、６，６’－ブチレンビス（２－メチル－４Ｈ，３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、６，６’－ブチレンビス（２－フェニル－４Ｈ，３，１－ベンゾオキサジン－

４－オン）、６，６’－オキシビス（２－メチル－４Ｈ，３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、６，６’－オキシビス（２－フェニル－４Ｈ，３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、６，６’－スルホニルビス（２－メチル－４Ｈ，３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、６，６’－スルホニルビス（２－フェニル－４Ｈ，３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、６，６’－カルボニルビス（２－メチル－４Ｈ，３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、６，６’－カルボニルビス（２－フェニル－４Ｈ，３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、７，７’－メチレンビス（２－メチル－４Ｈ，３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、７，７’－メチレンビス（２－フェニル－４Ｈ，３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、７，７’－ビス（２－メチル－４Ｈ，３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、７，７’－エチレンビス（２－メチル－４Ｈ，３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、７，７’－オキシビス（２－メチル－４Ｈ，３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、７，７’－スルホニルビス（２－メチル－４Ｈ，３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、７，７’－カルボニルビス（２－メチル－４Ｈ，３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、６，７’－ビス（２－メチル－４Ｈ，３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、６，７’－ビス（２－フェニル－４Ｈ，３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、６，７’－メチレンビス（２－メチル－４Ｈ，３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）、および６，７’－メチレンビス（２－フェニル－４Ｈ，３，１－ベンゾオキサジン－４－オン）などが挙げられる。

[0023] 上記の紫外線吸収剤をフィルムに配合する場合は、押出工程で高温に晒されるので、紫外線吸収剤は分解開始温度が２９０℃以上の紫外線吸収剤を用いるのが製膜時の工程汚染を少なくする上で好ましい。分解開始温度が２９０℃未満の紫外線吸収剤を用いると製膜中に紫外線吸収剤の分解物が製造装置のロール群等に付着し、強いてはフィルムに再付着したり、キズをつけたりして光学的な欠陥となることがある。

[0024] 本発明のポリエステルフィルムの総厚みは、本発明のポリエステルフィル

ムが使用される用途に応じ適宜選択されるため、特に限定されないが、機械的強度、ハンドリング性および生産性などの点から、好ましくは１２～１００μｍである。

[0025] 本発明の基材として用いられるポリエステルフィルムは多層構成が必要である。少なくとも一方の外層を溶剤に強いスキン層とすることで、成型性と耐溶剤性を両立させることができる。

[0026] ３層以上の積層構造のフィルムの場合、紫外線吸収剤は、表層を構成するポリエステル層中に配合する方が、紫外線吸収効果が高く、好ましい。

[0027] 多層構成を達成するため方法に関しては特に限定されるものではないが、その経済性から溶融押出機を２台または３台以上用いる、いわゆる共押出法により、２層または３層以上のフィルムを得ることが好ましい。

[0028] 本発明において、ベース層Ｂと、Ｂ層に隣接した外層Ａを少なくとも１層有するポリエステルフィルムであって、ベース層Ｂの融点（ＴｍＢ）が１８０～２２５℃の範囲であり、層Ａの融点（ＴｍＡ）がベース層Ｂの融点より高く、その融点の差（ＴｍＡ－ＴｍＢ）が１０～４０℃あることが必要である。ベース層の融点（ＴｍＢ）が１８０℃未満の場合、高温で使用する場合に穴が開いたり破れたりするなどの現象が発生する場合が多く、耐熱性に劣る。ベース層の融点（ＴｍＢ）が２２５℃より高い場合、特に低い温度および低い圧力下でフィルムが変形せず、成型性に劣る。融点の差（ＴｍＡ－ＴｍＢ）が１０℃未満の場合、フィルムの上に表面処理を実施する際に必要な耐溶剤性を持たせた場合、フィルムの成型性に劣るなど、２つの特性を両立させることが困難である。融点の差（ＴｍＡ－ＴｍＢ）が４０℃より大きい場合、フィルムが変形した際にベース層Ｂと外層Ａの間にクラックが入り、その界面で剥離してしまうという現象が起こってしまう。

[0029] 本発明のフィルムにおいて本発明の主旨を損なわない範囲において、帯電防止層、接着層、オリゴマー析出防止層等の塗布層を設けてもよい。

[0030] 塗布層を設ける場合は、インラインコーティングにより設けられるのが好ましい。インラインコーティングは、ポリステルフイルム製造の工程内で塗

布を行う方法であり、具体的には、ポリエステルを溶融押出ししてから二軸延伸後熱固定して巻き上げるまでの任意の段階で塗布を行う方法である。通常は、溶融・急冷して得られる実質的に非晶状態の未延伸シート、その後に長手方向（縦方向）に延伸された一軸延伸フィルム、熱固定前の二軸延伸フィルムの何れかに塗布する。これらの中では、一軸延伸フィルムに塗布した後に横方向に延伸する方法が優れている。斯かる方法によれば、製膜と塗布乾燥を同時に行うことができるために製造コスト上のメリットがあり、塗布後に延伸を行うために薄膜塗布が容易であり、塗布後に施される熱処理が他の方法では達成されない高温であるために塗膜とポリエステルフィルムが強固に密着する。

[0031] 塗布層の厚さは、乾燥後の厚さとして、通常０．００１～１０μｍ、好ましくは０．０１０～５μｍ、さらに好ましくは０．０１５～２μｍである。塗布層の厚さが０．００１μｍ未満の場合は、帯電防止等の効果が十分に改良されない場合がある。塗布層の厚さが１０μｍを超える場合は、塗布層が粘着剤のような作用してロールに巻き上げたフィルム同士が相互に接着する、いわゆるブロッキングを生じることがある。

実施例

[0032] 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。

[0033] （１）極限粘度：

測定試料をフェノール／テトラクロロエタン＝５０／５０（重量部）の溶媒に溶解させて濃度ｃ＝０．０１ｇ／ｃｍ^{3}の溶液を調製し、３０℃にて溶媒との相対粘度η_rを測定し、極限粘度[η]を求めた。

[0034] （２）ポリエステル組成：

ポリエステルフィルムを重水素化トリフルオロ酢酸に溶解し、^{1}Ｈ－ＮＭＲ法で分析してイソフタル酸含有量および１，４－シクロヘキサンジメタノール含有量を求めた。

[0035] （３）厚さ：

マイクロメータにより求めた。

[0036] （４）融解ピーク温度（Ｔｍ）：

ティーエーイインスツルメント社製の示差走査熱良計「ＭＤＳＣ２９２０型」を使用し、ポリエステル樹脂約５ｍｇを０℃から３００℃まで２０℃／分の速度で昇温させた際に得られる融解に伴う吸熱ピークの温度をＴｍとした。上述の方法により得た融解ピーク温度の内、製膜したフィルムの外層（Ａ層）のみをサンプリングし測定したものの融解ピーク温度を艶消し性外層Ａ（ＴｍＡ）とし、製膜したフィルムの外層（Ａ層）を除去したフィルムから得られた融解ピーク温度をベース層Ｂの融点（ＴｍＢ）とし、融点の差＝（ＴｍＡ）－（ＴｍＢ）を求めた。

[0037] （５）３５０ｎｍ透過率：

分光光度計（島津製作所（株）製、ＵＶ－３１００ＰＣ）を用いて、波長３５０ｎｍの紫外領域における光線透過率を測定した。

[0038] （６）成型用フィルムとしての耐熱性：

ポリエステルフィルム上に離型層を形成し、縦３５ｃｍ、横２５ｃｍ、最大深さ３．０ｃｍの深さの金型を用い、ＩＲヒータで予備加熱後、金型内部に真空または圧空成型法により予備成型を実施した。予備加熱によるフィルムの融解状況より、下記基準で耐熱性の評価を行った。

○：加工温度に耐久でき、予備成型に対応できる。

△：予備成型に対応できるが、稀にフィルム軟化による膨張が発生する。

×：フィルム融解による穴あきあるいは、フィルム軟化による膨張が頻繁に発生する。

[0039] （７）成型用フィルムとしての耐溶剤性：

印刷時に起こる不良の代用評価としてポリエステルフィルム上を切り出し、トルエン中に３０秒間浸漬し、以下の基準で評価を行った。

○：浸漬前のサンプルと比較し、透明度などに変化はない。

△：浸漬前のサンプルと比較し、透明度が若干低下する。

×：浸漬前のサンプルと比較し、透明度が明らかに低下する（白化する）

。

[0040] （８）成型用フィルムとしての成型性：

上記予備成型の過程で深さの異なる金型を使用し、その金型追従性により評価を行った。

○：深さ２．０ｃｍの金型でフィルム破断、クラック発生等がなく、均一な厚さで成型される。

△：深さ２．０ｃｍの金型ではフィルム破断、クラック発生等により均一な厚さで成型できないが、深さ１．０ｃｍの金型では均一な厚さで成型できる。

×：深さ１．０ｃｍの金型でもフィルム破断、クラック発生等により均一な厚さで成型できない。

[0041] （９）界面剥離評価：

成型時に度々発生する、界面剥離の代用評価として、以下の基準により評価を行った。

すなわち、１００℃雰囲気下の引張試験をサンプルの縦方向、横方向について各５回（計１０回）評価を行い、以下の基準により評価を実施した。

○：表層のみ破断する現象は発生しない。

△：表層のみ破断する現象が１回以上、５回未満発生する。

×：表層のみ破断する現象が５回以上発生する。

[0042] （１０）耐光性評価：

サンシャインウェザーメーター（スガ試験機（株）製、ＷＥＬ－ＳＵＮ－ＨＣＬ型）を使用し、ＪＩＳ－Ｋ－６７８３ｂに準じて、得られたポリエステルフィルムに１０００時間（屋外暴露１年間に相当）照射することにより、屋外暴露促進試験を行った。その後にＪＩＳ　Ｚ８７３０に準拠し、色差（△Ｅ値）を測定した。色差（△Ｅ値）が小さい程、光照射前後における色の変化が小さい、すなわち耐光性に優れるため、下の基準により評価した。

○：△Ｅ値が２未満

△：△Ｅ値が５未満

×：△Ｅ値が５以上

[0043] 次に以下の例において使用したポリエステル原料について説明する。

＜ポリエステル１＞

ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、多価アルコール成分としてエチレングリコールを使用し、定法の溶融重合法にて極限粘度が０．６６ｄｌ／ｇとする滑剤粒径を含有しないポリエステルチップを製造した。

[0044] ＜ポリエステル２＞

ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、多価アルコール成分としてエチレングリコールを使用し、定法の溶融重合法にて極限粘度が０．６６ｄｌ／ｇとし平均粒径２．５μｍの非晶質シリカを０．６０部含有したポリエステルチップを製造した。

[0045] ＜ポリエステル３＞

ジカルボン酸成分としてイソフタル酸およびテレフタル酸、多価アルコール成分としてエチレングリコールをそれぞれ使用し、常法の溶融重縮合法で重合し平均径２．５μｍの非晶質シリカを０．５０部含有した原料チップを製造した。この原料のジカルボン酸成分中のイソフタル酸含量は１６モル%であった。

[0046] ＜ポリエステル４＞

ジカルボン酸成分としてイソフタル酸およびテレフタル酸、多価アルコール成分としてエチレングリコールをそれぞれ使用し、常法の溶融重縮合法で重合した原料チップを製造した。この原料のジカルボン酸成分中のイソフタル酸含量は２２モル%であった。

[0047] ＜ポリエステル５＞

ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、多価アルコール成分として１，４－シクロヘキサンジメタノールおよびエチレングリコールをそれぞれ使用し、常法の溶融重縮合法で重合した原料チップを製造した。この原料のジオール成分中の１，４－シクロヘキサンジメタノール含有量は３３モル%であった。

[0048] ＜ポリエステル６＞

日本サイテックインダストリー株式会社製、サイアソーブＵＶ－３６３８（ＣＡＳ番号１８６００－５９－４）１０重量%をポリエステル１に加え、押出機内で混練することによりＵＶ吸収剤含有ポリエステルチップを作製した。

[0049] ＜ポリエステル７＞

日本サイテックインダストリー株式会社製、サイアソーブＵＶ－３６３８（ＣＡＳ番号１８６００－５９－４）１０重量%をポリエステル４に加え、押出機内で混練することによりＵＶ吸収剤含有ポリエステルチップを作製した。

[0050] 実施例１：

ポリエステル３とポリエステル６を４０：６０の重量比率で配合し、押出機にて溶融させて、積層ダイの外層Ａに供給し、積層ダイの内層Ｂにはポリエステル１とポリエステル４とポリエステル５を２０：３０：５０の重量比率で供給した。外層Ａと内層Ｂの押出量比率を４：４６の割合で供給し、外層Ａ／内層Ｂ／外層Ａの構成からなる２種３層の積層ポリエステル樹脂をフィルム状に押出して、３５℃の冷却ドラム上にキャストして急冷固化した未延伸フィルムを作製した。次いで８０℃の加熱ロールで予熱した後、赤外線加熱ヒータと加熱ロールを併用して８５℃のロール間で縦方向に３．２倍延伸した後、次いでフィルム端部をクリップで把持してテンター内に導き、１１０℃の温度で加熱しつつ横方向に４．２倍延伸し、１９０℃で１０秒間の熱処理を行うと同時に幅方向に１０%弛緩を施して厚み５０μｍのポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性は表１に示す通りであった。この結果より、耐熱性、耐溶剤性、共に良好であり、成型性、界面剥離も問題なく、かつ耐光性に優れる結果が得られた。

[0051] 実施例２：

実施例１において、外層Ａに供給する原料をポリエステル２とポリエステル７を４０：６０とし、内層Ｂに供給する原料をポリエステル１：ポリエス

テル４：ポリエステル５を５：５０：４５とした以外は実施例１と同様にして厚み５０μｍのポリエステルフィルムを得た。

[0052] 実施例３：

実施例１において、外層Ａに供給する原料をポリエステル３とポリエステル６を４０：６０とした以外は実施例１と同様にして厚み５０μｍのポリエステルフィルムを得た。

[0053] 実施例４：

実施例１において、外層Ａに供給する原料をポリエステル２とポリエステル６を４０：６０とした以外は実施例１と同様にして厚み５０μｍのポリエステルフィルムを得た。

[0054] 実施例５：

実施例２において、外層Ａに供給する原料をポリエステル２とポリエステル４とポリエステル７を１０：３０：６０とした以外は実施例１と同様にして厚み５０μｍのポリエステルフィルムを得た。

[0055] 実施例６：

実施例２において、外層Ａに供給する原料をポリエステル３とポリエステル４とポリエステル６を４０：１５：４５とした以外は実施例２と同様にして厚み５０μｍのポリエステルフィルムを得た。

[0056] 比較例１：

実施例２において外層Ａに供給する原料をポリエステル１とポリエステル３を６０：４０にした以外は実施例２と同様にして厚み５０μｍのポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムは耐光性に大きく劣るものであった。

[0057] 比較例２：

実施例１において、外層Ａに供給する原料をポリエステル３とポリエステル４とポリエステル６を４０：３０：３０とした以外は実施例２と同様にして厚み５０μｍのポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムは耐光性に劣るものであった。

[0058] 比較例３：

実施例４において、内層Ｂに供給する原料をポリエステル１とポリエステル４を５５：４５にした以外は実施例４と同様にして厚み５０μｍのポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムは成型性に劣るものであった。

[0059] 比較例４：

実施例１において、外層Ａに供給する原料をポリエステル５とポリエステル７を４０：６０とし、内層Ｂに供給する原料をポリエステル５とした以外は実施例１と同様にして厚み５０μｍのポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムは耐熱性および耐溶剤性に劣るものであった。

[0060] 比較例５：

実施例４において、内層Ｂに供給する原料をポリエステル１とポリエステル４を２５：７５とした以外は実施例４と同様にして厚み５０μｍのポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムは界面剥離に劣り、実際に成型した際にも本特性が原因と考えられる破れなどが頻発した。

[0061] 比較例６：

比較例４において、内層Ｂに供給する原料をポリエステル４とポリエステル５を３０：７０とした以外は実施例４と同様にして厚み５０μｍのポリエステルフィルムを得た。比較例４と比較して耐熱性は向上したが、やはり耐溶剤性に劣るものであった。

[0062] 比較例７：

ポリエステル１とポリエステル２とポリエステル４とポリエステル６を４０：５：５０：５の重量比率で配合し、押出機にて溶融させて、単層構成からなるポリエステル樹脂をフィルム状に押出した以外は実施例１と同様にして厚み５０μｍのポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムは成型性に劣るものであった。

[0063] 比較例８：

ポリエステル３とポリエステル４とポリエステル５とポリエステル７を５：３５：５５：５の重量比率で配合し、押出機にて溶融させて、単層構成か

らなるポリエステル樹脂をフィルム状に押出した以外は実施例１と同様にして厚み５０μｍのポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムは耐溶剤性に劣るものであった。

[0064] [表1]

	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５	実施例６
ＴｍA (℃)	２４０	２１８	２３２	２５５	１９９	２１８
ＴｍB (℃)	２１８	１８７	２１８	２１８	１８７	１８７
TmA-TmB (℃)	３０	３１	１４	３７	１２	３１
350nm 透過率 (%)	０．１５	０．１５	０．１５	０．１５	０．１５	０．９０
耐熱性	○	○	○	○	△	○
耐溶剤性	○	○	○	○	△	○
成型性	○	○	△	○	○	○
界面剥離	○	○	○	△	○	○
耐光性	○	○	○	○	○	△

[0065]

[表2]

	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
TmA (℃)	218	218	254	187	254	187	226	187
TmB (℃)	187	187	229	174	209	182		
TmA-TmB (℃)	31	31	35	13	45	5	—	—
350nm 透過率 (%)	85	3	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
耐熱性	○	○	○	×	○	△	○	△
耐溶剤性	○	○	○	×	○	×	○	×
成型性	○	○	×	○	○	○	×	○
界面剥離	○	○	○	○	×	○	○	○
耐光性	×	×	○	○	○	○	○	○

産業上の利用可能性

[0066] 本発明のフィルムは、例えば、家電、自動車の銘板用または建築用部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] ベンゾトリアゾールまたは環状イミノエステルからなる紫外線吸収剤を含有する、波長３５０ｎｍの光線透過率が１%以下のポリエステルフィルムであって、当該ポリエステルフィルムは、ベース層Ｂと、当該層Ｂに隣接する層Ａを少なくとも１層有する積層ポリエステルフィルムであって、ベース層Ｂの融点（ＴｍＢ）が１８０～２２５℃の範囲であり、層Ａの融点（ＴｍＡ）がベース層Ｂの融点より高く、その融点の差（ＴｍＡ－ＴｍＢ）が１０～４０℃の範囲であること特徴とする成型用ポリエステルフィルム。

[請求項2] 分解開始温度が２９０℃以上の紫外線吸収剤を用いる請求項１に記載の成型用ポリエステルフィルム。

[請求項3] 紫外線吸収剤を含有するポリエステル層が表層を構成する請求項１又は２に記載の成型用ポリエステルフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/063689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B27/36(2006.01)i, *B32B27/18*(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

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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	JP 2008-162221 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 17 July 2008 (17.07.2008), claim 1; paragraphs [0003], [0015], [0040] to [0050] (Family: none)	1-3
Y	JP 2006-233138 A (Toyobo Co., Ltd.), 07 September 2006 (07.09.2006), paragraphs [0001], [0047] to [0048], [0051], [0149] to [0151] (Family: none)	1-3
A	JP 2004-284326 A (Toray Industries, Inc.), 14 October 2004 (14.10.2004), paragraph [0029] (Family: none)	3

☒ 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	Date of mailing of the international search report
27 October, 2010 (27.10.10)	09 November, 2010 (09.11.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/063689

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-238223 A (Tsutsunaka Plastic Industry Co., Ltd.), 05 September 2000 (05.09.2000), paragraph [0051] (Family: none)	3

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０６３６８９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B27/36(2006.01)i, B32B27/18(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

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	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０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	JP 2008-162221 A（三菱樹脂株式会社）2008.07.17,【請求項１】,【０００３】,【００１５】,【００４０】－【００５０】（ファミリーなし）	1-3
Y	JP 2006-233138 A（東洋紡績株式会社）2006.09.07,【０００１】,【００４７】－【００４８】,【００５１】,【０１４９】－【０１５１】（ファミリーなし）	1-3

☑　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 ２７．１０．２０１０	国際調査報告の発送日 ０９．１１．２０１０
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｓ　４６７６ 山本　晋也 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
A	JP 2004-284326 A（東レ株式会社）2004.10.14, 【００２９】（ファミリーなし）	3
A	JP 2000-238223 A（筒中プラスチック工業株式会社）2000.09.05, 【００５１】（ファミリーなし）	3