

(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7月27日(27.07.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/126299 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/36 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)
B32B 23/20 (2006.01) C09J 201/00 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/088728
- (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 2016-007625 2016年1月19日(19.01.2016) JP
特願 2016-070695 2016年3月31日(31.03.2016) JP
特願 2016-244289 2016年12月16日(16.12.2016) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 横山 広樹(YOKOYAMA, Hiroki); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 孤島 永周(KOJIMA, Norichika); 〒2500193 神奈川県南足柄

市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 松浦 祐依(MATSUURA, Yui); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 成川 義亮(NARUKAWA, Yoshiaki); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 藤原 祐介(FUJIHARA, Yusuke); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

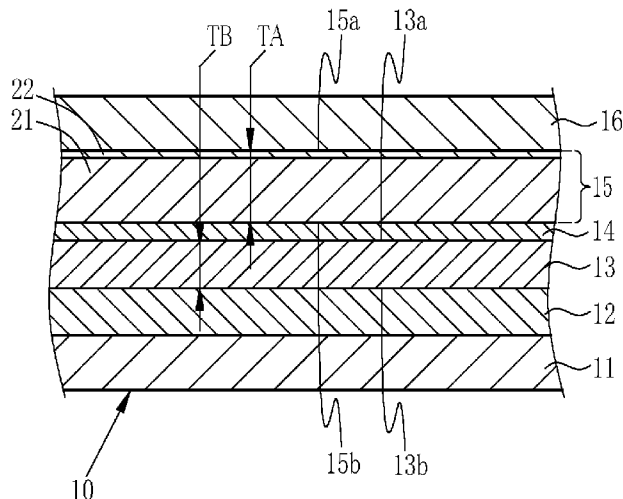
(74) 代理人: 特許業務法人 小林国際特許事務所 (KYORITSU INSTITUTE); 〒1700004 東京都豊島区北大塚2丁目25番1号 アミックス大塚ビル2階 Tokyo (JP).

(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, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,

[続葉有]

(54) Title: FILM LAMINATE

(54) 発明の名称: フィルム積層体



(57) Abstract: Provided is a film laminate which is reduced in the thickness. This film laminate is provided with a PET film, a TAC film that is provided on a first PET surface of the PET film, and an adhesive layer that is provided on a second PET surface of the PET film. If TA is the thickness of the TAC film and TB is the thickness of the PET film, this film laminate satisfies the following conditions 1-4. $20\ \mu\text{m} \leq \text{TA} + \text{TB} \leq 100\ \mu\text{m}$ Condition 1 $10\ \mu\text{m} \leq \text{TA} \leq 60\ \mu\text{m}$ Condition 2 $10\ \mu\text{m} \leq \text{TB} \leq 80\ \mu\text{m}$ Condition 3 $0.1 \leq \text{TB}/\text{TA} \leq 3.0$ Condition 4

(57) 要約: 厚みを抑えたフィルム積層体を提供する。フィルム積層体は、PETフィルムと、PETフィルムの第1PET面に設けられたTACフィルムと、PETフィルムの第2PET面に設けられた粘着層とを備える。TACフィルムの厚みをTAとし、PETフィルムの厚みをTBとすると、フィルム積層体は以下の条件1~4を満たす。 $20\ \mu\text{m} \leq \text{TA} + \text{TB} \leq 100\ \mu\text{m}$ ・・・条件1 $10\ \mu\text{m} \leq \text{TA} \leq 60\ \mu\text{m}$ ・・・条件2 $10\ \mu\text{m} \leq \text{TB} \leq 80\ \mu\text{m}$ ・・・条件3 $0.1 \leq \text{TB}/\text{TA} \leq 3.0$ ・・・条件4

WO 2017/126299 A1



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))

明 細 書

発明の名称：フィルム積層体

技術分野

[0001] 本発明は、フィルム積層体に関するものである。

背景技術

[0002] 窓ガラスなどに貼られて用いられるウィンドウフィルムとして、飛散防止フィルムと、遮熱フィルムと、紫外線カットフィルムと、防曇フィルムなどが知られている。こうしたウィンドウフィルムは、透明なポリマーフィルムの一方のフィルム面に粘着剤からなる粘着層が設けられており、ガラスなどの貼り付け対象物に対する粘着層の粘着機能により貼り付けられる。

[0003] 上記防曇フィルムは、結露による曇りを防止するものであり、例えば、窓ガラスの他に、浴室などの鏡、及び冷凍ショーケースのガラスなどに貼られて用いられる。防曇フィルムとしては、親水化処理としてのけん化処理が施されたセルロースアシレートフィルムがあるが、セルロースアシレートフィルムは水によって膨潤してしまう。このことから、通常この種のフィルムの貼り付け手法である水に濡らすことによる貼り付けを行った際に伸縮し、そのため部分的に剥がれてしまうことがある。

[0004] そこで、防曇処理が施されたセルロースアシレート（セルロース脂肪酸エステル）フィルムと、ポリエチレンテレフタレートフィルムと、粘着剤とを備え、ポリエチレンテレフタレートフィルムの厚みが $120\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下の範囲内である防曇フィルムが例えば特開2000-043203号公報において提案されている。ポリエチレンテレフタレートは非膨潤性樹脂フィルムの一例として用いられており、この防曇フィルムは、ポリエチレンテレフタレートフィルムの厚みを $120\mu\text{m}$ 以上とすることで、貼り付けたガラスからの剥がれを抑えている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特開 2000-043203 号公報に記載される防曇フィルムは、ポリエチレンテレフタレートフィルムの厚みが大きいため、防曇フィルムとしての重量が大きくなる。そして、ビルの窓、及び浴室の鏡などに貼り付ける場合などのように面積が大きくなるほど、重みは増すので施工性が悪くなる。施工性が悪くなる例としては、ガラスまたは鏡に対する位置合わせから貼り付けまでの間に、防曇フィルムが重いために防曇フィルムを押さええている作業者の人数を増やさねばならなくなることが挙げられる。また、防曇フィルムを窓に張り付ける場合には、防曇フィルムを予めガラスよりも大きくカットしておき、ガラスに貼り付けてから、ガラスをはめてある窓枠の内縁に沿ってカッタなどで余分な縁部を切除する。このような切除の際に、ポリエチレンテレフタレートフィルムの厚みが大きくなるほど防曇フィルムの厚みは増すので、迅速かつ的確な切除が難しくなることがある。このような例も作業性が悪いことの一例である。

[0006] そこで本発明は、厚みを抑えたフィルム積層体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するために、本発明のフィルム積層体は、ポリエステルフィルムと、セルロースアシレートフィルムと、粘着層とを備える。セルロースアシレートフィルムは、ポリエステルフィルムの方のフィルム面に設けられている。粘着層は、ポリエステルフィルムの他方のフィルム面に設けられている。フィルム積層体は、セルロースアシレートフィルムの厚みを T_A とし、ポリエステルフィルムの厚みを T_B とするときに、以下の条件 1 と条件 2 と条件 3 と条件 4 とをすべて満たす。

$$20\mu\text{m} \leq T_A + T_B \leq 100\mu\text{m} \cdots \text{条件 1}$$

$$10\mu\text{m} \leq T_A \leq 60\mu\text{m} \cdots \text{条件 2}$$

$$10\mu\text{m} \leq T_B \leq 80\mu\text{m} \cdots \text{条件 3}$$

$$0.1 \leq T_B / T_A \leq 3.0 \cdots \text{条件 4}$$

[0008] 湿度変化に対する膨張率が、大きくても 7.0×10^{-4} であることが好まし

い。貼り付け対象物に対する粘着力が、少なくとも $10\text{ N}/25\text{ mm}$ であることが好ましい。

[0009] ポリエステルフィルムを形成しているポリエステルはポリエチレンテレフタレートであることが好ましい。セルロースアシレートフィルムを形成しているセルロースアシレートはセルローストリアセテートであることが好ましい。

[0010] セルロースアシレートフィルムは、ポリエステルフィルム側と反対側のフィルム面に、けん化されたセルロースアシレートを含むけん化層を有し、けん化層の表面に純水を滴下してから 15 秒後の接触角が 20° 以下であり、けん化層の表面のアシル基量を X とし、セルロースアシレートフィルムのポリエステルフィルム側のフィルム面のアシル基量を Y とするときに、 X/Y で求めるアシル基割合が 0.7 以下であることが好ましい。

[0011] セルロースアシレートフィルムは接着層を介しポリエステルフィルムの一方向のフィルム面に設けられていることが好ましい。接着層は、アクリル系粘着剤により形成されていることが好ましい。アクリル系粘着剤は、温度が 25°C 、相対湿度が 85% の空気中における平衡含水率が 0.1% 以上 1.0% 以下の範囲内であることが好ましい。

発明の効果

[0012] 本発明のフィルム積層体は、厚みが抑えられている。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明を実施したフィルム積層体の断面概略図である。

発明を実施するための形態

[0014] 図1に示すフィルム積層体10は、結露による曇りを防ぐウィンドウフィルム、すなわち防曇フィルムであり、窓ガラスに貼り付けて使用することができる他、冷凍ショーケースのガラス、または、浴室あるいは洗面化粧台の鏡などに貼り付けて使用することができる。なお、この例のフィルム積層体10は、ガラスまたは鏡などに衝撃が与えられた際の割れ抑制機能及び飛散防止機能と、例えば夏場の日照による室内の温度の上昇を抑える遮熱機能と

、例えば冬場の室外への放熱を抑制する断熱機能も有する。フィルム積層体 10 は、図 1 に示すように、セパレータ 11、粘着層 12、ポリエチレンテレフタレート（以下、PET と称する）フィルム 13、接着層 14、トリアセチルセルロース（セルローストリアセテート、以下TAC と称する）フィルム 15、保護材 16 が、この順で重なった複層構造のフィルムである。この例では、フィルム積層体 10 は長尺であり、後述のようにロール状に巻かれた状態とされるが、目的とする形状及び大きさのシート状であってもよい。

[0015] フィルム積層体 10 は、貼り付けの際にセパレータ 11 及び保護材 16 が除去され、粘着層 12 と PET フィルム 13 と接着層 14 と TAC フィルム 15 とからなるフィルム部分がガラスまたは鏡に貼られた状態になる。セパレータ 11 は、使用前のフィルム積層体 10 の粘着層 12 が貼り付け対象物（以下、被着物と称する）以外のものに触れた際に貼り付いてしまうことを防止するためのものであり、貼り付け前に剥離され、フィルム積層体 10 から除去される。このセパレータ 11 により、例えば、ロール状に巻かれている場合に重なったフィルム積層体 10 同士の貼り付き、及び／または、シート状にされたフィルム積層体 10 の被着物以外のものへの貼り付きが防止される。セパレータ 11 の素材は、特に限定されないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、PET のうちいずれかひとつが好ましく、本実施形態では PET を用いている。

[0016] 保護材 16 は、使用前のフィルム積層体 10 を保護するためのものであり、使用中、すなわち被着物に貼り付けられた状態で用いられている間において外表面として露出する TAC フィルム 15 の一方のフィルム面（以下、第 1 TAC 面と称する）15a を、フィルム積層体 10 の保管及び／または輸送、貼り付けの際の汚染及び／または損傷から保護する。この例のフィルム積層体 10 は、貼り付けの際に被着物に当てられ、一般にスキージ（squeegee）と呼ばれるプレート状（板状）の押し当て部材を、保護材 16 側から押圧した状態で移動させることで、被着物に貼り付けられる。このような貼り付

け時におけるスキージの接触による損傷からも、TACフィルム15の第1TAC面15aは保護材16によって保護される。保護材16は、貼り付け後に剥離され、フィルム積層体10から除去される。保護材16の素材は、特に限定されないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、PETのうちいずれかひとつが好ましく、本実施形態ではポリエチレンを用いている。保護材16は、TACフィルム15の第1TAC面15aの耐傷性及び／または防汚性などに応じて適宜設けられるものである。したがって、フィルム積層体10は保護材16を備えない場合もある。

[0017] 粘着層12は、被着物に対する粘着機能を担うものである。本実施形態の粘着層12は、水で濡らして粘着するものであるが、水は必ずしも付与しなくてもよく、粘着層12は水が無くても一定の粘着力を発現するものとしてある。水は粘着層12と、被着物の表面とのいずれに付与してもよく、両方に付与することがより好ましい。水は界面活性剤（例えば、市販の中性洗剤）を含んでいることがより好ましい。なお、本明細書中において「粘着」とは、接着の一種であり、被着物に貼り付けた後一定時間経過しても貼り付いている力（粘着力）の変化が小さく、必要に応じて剥離することが可能であることを意味する。粘着層12は、アクリル系粘着剤、シリコーン系粘着剤、ゴム系粘着剤のいずれかひとつで形成されていることが好ましく、本実施形態ではアクリル系粘着剤を用いている。なお、粘着層12の厚みは、特に限定されず、本実施形態では25 μ mとしている。

[0018] TACフィルム15は、虹むらを抑制し、かつ、結露による曇りを防止するためのものである。虹むらは、光が照射された際に、フィルム面における光の反射と、入射光の各フィルム面における屈折とにより起こる光干渉現象であり、虹のような複数色の色むらとして認められるものである。TACフィルム15は、PETフィルム13の一方のフィルム面（以下、第1PET面と称する）13aに設けられ、この例では、接着層14を介して設けられている。TACフィルム15は、ベース21とけん化層22とを有する2層構造となっており、ベース21がPETフィルム13側となるように配され

ている。前述のように保護材 16 は貼り付け後の剥離により除去されるので、けん化層 22 は、使用中のフィルム積層体 10 において露出する外表面を成す。

[0019] TAC フィルム 15 は、セルロースアシレートにより形成されているセルロースアシレートフィルムの一例であり、セルロースアシレートとしての TAC により形成されている。より具体的には、ベース 21 が TAC により形成されており、けん化層 22 がけん化された TAC により形成されている。セルロースアシレートフィルムは、この例のような 2 層構造に限定されず、ベース 21 のみの単層構造であってもよいし、または、3 層以上の複層構造であってもよい。例えば、本実施形態ではけん化層 22 がベース 21 の一方のベース面にのみ設けられているが、これに限られず、他方のベース面にも設けられていてよい。また、けん化層 22 を設けてあるベース 21 の他方のベース面には、接着層 14 との剥がれにくさを向上させる目的でコロナ放電処理などの処理がされてあっても良い。TAC フィルム 15 が無い場合には虹むらが認められるが、フィルム積層体 10 は PET フィルム 13 の外側に TAC フィルム 15 が設けられているから虹むらが抑制され、かつ、TAC フィルム 15 はけん化層 22 を有するから、結露による曇りが防止される。

[0020] ベース 21 は TAC フィルム 15 のフィルム本体であり、虹むらを抑制するためのものである。ベース 21 は、けん化層 22 を支持する支持体としても機能する。ベース 21 は、けん化されたセルロースアシレート（この例では TAC）を非含有としている。

[0021] 用いることができるセルロースアシレートについて、詳細を以下に説明する。セルロースアシレートは、セルロースのヒドロキシ基をカルボン酸でエステル化している割合、つまりアシル基の置換度（以下、アシル基置換度と称する）が下記式（1）～（3）の全てを満足するものが特に好ましい。なお、（1）～（3）において、A 及び B はともにアシル基置換度であり、A におけるアシル基はアセチル基であり、B におけるアシル基は炭素原子数が 3～22 のものである。

$$2.4 \leq A + B \leq 3.0 \cdots (1)$$

$$0 \leq A \leq 3.0 \cdots (2)$$

$$0 \leq B \leq 2.9 \cdots (3)$$

[0022] セルロースを構成し、 β -1, 4結合しているグルコース単位は、2位、3位及び6位にヒドロキシ基を有している。セルロースアシレートは、このようなセルロースのヒドロキシ基の一部または全部がエステル化されて、ヒドロキシ基の水素が炭素数2以上のアシル基に置換されたポリマーである。なお、グルコース単位中のひとつのヒドロキシ基のエステル化が100%されていると置換度は1であるので、セルロースアシレートの場合には、2位、3位及び6位のヒドロキシ基がそれぞれ100%エステル化されていると置換度は3となる。

[0023] ここで、グルコース単位で2位のアシル基置換度をDS2、3位のアシル基置換度をDS3、6位のアシル基置換度をDS6として「DS2+DS3+DS6」で求められる全アシル基置換度は2.00~3.00であることが好ましく、本実施形態では2.86である。

[0024] アシル基は1種類だけでもよいし、2種類以上であってもよい。アシル基が2種類以上である場合には、そのひとつがアセチル基であることが好ましい。2位、3位、及び6位のヒドロキシ基の水素のアセチル基による置換度の総和をDSAとし、2位、3位、及び6位におけるアセチル基以外のアシル基による置換度の総和をDSBとするとき、「DSA+DSB」の値は、2.2~2.86であることが好ましく、2.40~2.80であることが特に好ましい。DSBは1.50以上であることが好ましく、1.7以上であることが特に好ましい。そして、DSBは、その28%以上が6位ヒドロキシ基の置換であることが好ましいが、より好ましくは30%以上、さらに好ましくは31%以上、特に好ましくは32%以上が6位ヒドロキシ基の置換であることが好ましい。また、セルロースアシレートの6位の「DSA+DSB」の値が0.75以上であることが好ましく、0.80以上であることがより好ましく、0.85以上であることが特に好ましい。

- [0025] 炭素数が2以上であるアシル基としては、脂肪族基でもアリール基でもよく、特に限定されない。例えばセルロースのアルキルカルボニルエステル、アルケニルカルボニルエステルあるいは芳香族カルボニルエステル、芳香族アルキルカルボニルエステルなどがあり、これらは、それぞれさらに置換された基を有していてもよい。プロピオニル基、ブタノイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、デカノイル基、ドデカノイル基、トリデカノイル基、テトラデカノイル基、ヘキサデカノイル基、オクタデカノイル基、i s o -ブタノイル基、t -ブタノイル基、シクロヘキサンカルボニル基、オレオイル基、ベンゾイル基、ナフチルカルボニル基、シンナモイル基などを挙げることが出来る。これらの中でも、プロピオニル基、ブタノイル基、ドデカノイル基、オクタデカノイル基、t -ブタノイル基、オレオイル基、ベンゾイル基、ナフチルカルボニル基、シンナモイル基などがより好ましく、プロピオニル基、ブタノイル基が特に好ましい。
- [0026] ベース21には、TACの他に、可塑剤、紫外線吸収剤、劣化防止剤等の各種添加剤が含まれていてもよい。
- [0027] ベース21は、分子量が500未満の可塑剤の質量が、ベース21のセルロースアシレートの質量に対して、多くても4%、すなわち4%以下に抑えられていることが好ましい。すなわち、ベース21におけるセルロースアシレートの質量をMAとし、ベース21における分子量が500未満の可塑剤の質量をMBとするときに、ベース21は、 $(MB/MA) \times 100$ で求める質量割合（単位；%）が4%以下であることが好ましい。この質量割合が4%以下であることにより、4%よりも大きい場合に比べて、分子量が500未満である可塑剤が第1TAC面15aに析出することが抑えられ、かつ、結露による曇りを長期間防止する性能（以下、長期防曇性と称する）がより確実に発現する。このベース21は、後述のようにけん化処理によってけん化されなかった残部であるのでTACフィルム15の材料となる後述のTAC材と同じ組成とされている。分子量が500未満の可塑剤は、けん化処理における後述のアシル基割合の低減を妨げる、第1TAC面15aにおけ

る15秒後接触角が高くなる等の原因になる。しかし、TACフィルム15において(MB/MA)×100で求める質量割合(単位；%)が4%以下に小さく抑えられていることにより、4%よりも大きい場合に比べて、けん化処理によるアシル基割合の低減と15秒後接触角の低下との少なくともいずれか一方がより確実になる。なお、15秒後接触角は、純水を滴下してから15秒後における接触角である。接触角は、液滴法により求めることができる。なお、上記分子量は、元素分析、液体クロマトグラフィ、ガスクロマトグラフィ、NMR (nuclear magnetic resonance、核磁気共鳴)、IR (Infrared Spectroscopy、赤外分光分析)などの一般的な化学物質の分子量決定手法にて決めることができる分子量であり、本実施形態では、ガスクロマトグラフィによる標準物質との比較で求めている。分子量が500未満の可塑剤としては、トリフェニルフォスフェート(TPP)と、ビスフェニルジフェニルフォスフェート(BDP)などが挙げられる。

[0028] ベース21には、ジカルボン酸とジオールとのエステル結合が含まれる繰り返し単位をもち、分子量が500以上10000以下の範囲内であるエステルオリゴマーを可塑剤として含むことが好ましく、本実施形態のベース21もこれを含んでいる。この分子量は、エステルオリゴマーが前述の500未満の分子量の可塑剤と異なり分子量の分布をもつため、GPC (Gel Permeation Chromatography、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)による重量平均分子量と数平均分子量、末端官能基量測定、浸透圧測定による数平均分子量測定法、粘度測定による粘度平均分子量などのいずれかにより求めることができる。本実施形態では、末端官能基測定による数平均分子量測定法により求めている。分子量が500以上10000以下の範囲内であるエステルオリゴマーを可塑剤として用いることにより、フィルム積層体10は、被着物へ貼り付ける際の、貼り付けやすさと貼り直しやすさなどといったいわゆる取り扱い性が確実に向上する。また、可塑剤として上記のエステルオリゴマーを用いることにより、分子量が500未満である一般的な可塑剤モノマーを用いた場合に比べて、第1TAC面15aにおける析出がより確実

に抑えられ、第1 T A C面15 aにおける15秒後接触角が低下しやすくなり長期防曇性がより確実に発現する。エステルオリゴマーの分子量が大きいほど長期防曇性が良く、分子量が小さいほどセルロースアシレートとの相溶性がよいため、エステルオリゴマーの分子量は、分子量700以上5000以下の範囲内がより好ましく、900以上3000以下の範囲内がさらに好ましい。

[0029] 上記のジカルボン酸は、炭素数が2以上10以下の範囲内である脂肪族ジカルボン酸であることがより好ましい。上記のジオールは、炭素数が2以上10以下の範囲内である脂肪族ジオールであることがより好ましい。これは、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとを用いることにより、フィルム積層体10に柔軟性を付与することができ、後述の15秒後接触角の低減を阻害する分解物が生成しにくいからである。脂肪族カルボン酸としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。脂肪族ジオールとしては、エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール（ネオペンチルグリコール）、1,4-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。本実施形態ではエステルとしてアジピン酸とエタンジオールによるエステルオリゴマー（末端水酸基定量法による数平均分子量が約1000である）を用いている。

[0030] ところで、特開2000-043203号公報に記載される防曇フィルムは、結露が常時生じる窓あるいは浴室の鏡などに用いた場合には、白く濁る場合がある。これは高湿で水の多い環境に防曇フィルムがさらされた場合に、セルロースアシレートフィルムとPETフィルムとの間の接着層が白く濁ることによるものであり、セルロースアシレートフィルムが水を多く含む場

合に顕在化することがわかった。白濁によって窓あるいは鏡の視認性が悪化する、白濁部分がむらとなり外観が悪くなるといった問題が生じる。そこで、フィルム積層体 10 においては、上記の白濁を抑制するために、ベース 21 が含水率を低く抑える添加剤を含むことが好ましい。ベース 21 の含水率を低く抑える添加剤としては、トリフェニルフォスフェート (TPP) と、ビフェニルジフェニルフォスフェート (BDP) と、分子量が 500 以上 10000 以下の範囲内であり、末端ヒドロキシ基と酸基との少なくともいずれか一方がモノカルボン酸またはモノアルコールなどにより封止されたエステルオリゴマーと、ジカルボン酸としてフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸を含むエステルオリゴマー等などがあげられる。これらの添加剤を、添加量を調整したうえでベース 21 に含ませることにより、ベース 21 の含水率が低く抑えられ、その結果、フィルム積層体 10 の白濁が抑制される。この際の後述する初期防曇性と前述の長期防曇性とはけん化処理の条件を調整すること等により付与することができる。

[0031] けん化層 22 は、初期防曇性と長期防曇性との機能を担うものである。初期防曇性は、瞬間的な結露を防止する性能である。けん化層 22 は、第 1 TAC 面 15a をなす。けん化層 22 は、前述の通り、けん化されたセルロースアシレート、この例ではけん化された TAC を含む。

[0032] 第 1 TAC 面 15a のアシル基量を X とし、TAC フィルム 15 の他方のフィルム面（以下、第 2 TAC 面と称する）15b のアシル基量を Y とするときに、 X/Y により求めるアシル基割合は 0.7 以下であり、本実施形態では例えば 0.3 としている。アシル基割合が小さいほど、第 2 TAC 面 15b に対して第 1 TAC 面 15a はアシル基が少なく、セルロースアシレートフィルムのけん化処理において、より多くのアシル基がけん化され、親水基になったことを意味する。

[0033] アシル基割合は、初期防曇性と関係がある。具体的には、アシル基割合が小さいほど、初期防曇性が良い。例えば、縦軸を初期防曇性とし、横軸をアシル基割合としたグラフにおいて、初期防曇性とアシル基との関係は概ね直

線になる。アシル基割合が0.7以下、すなわち0以上0.7以下の範囲内であることにより、0.7よりも大きい場合に比べて、優れた初期防曇性を発現する。アシル基割合は、0.01以上0.6以下の範囲内であることがより好ましく、0.05以上0.5以下の範囲内であることがさらに好ましい。

[0034] アシル基量Xとアシル基量Yとは、フーリエ変換赤外分光法（F T - I R , Fourier Transform Infrared Spectroscopy、以下F T - I Rと称する）の全反射測定（A T R , Attenuated Total Reflection）法（以下、A T R法と称する）によって求められるアシル基のスペクトル強度として求める。具体的には、セルロースアシレートのアシル基のシグナルのスペクトル強度を、セルロース系ポリマーの共通シグナルのスペクトル強度により補正（規格化）する。本実施形態ではセルロースアシレートとしてT A Cを用いているのでアシル基はアセチル基であり、アセチル基のシグナルは 1210 cm^{-1} である。セルロース系ポリマーの共通シグナルは 1030 cm^{-1} とすることが好ましい。そして、補正して得られたセルロースアシレートのアシル基のシグナルのスペクトル強度を、アシル基量X、アシル基量Yとして求める。このように、アシル基量Xとアシル基量Yとは、アシル基の数に置き換えられる指標である。

[0035] F T - I RのA T R法は、周知のように測定試料に対して光を侵入させ、スペクトル強度を求める方法であり、得られるスペクトル強度は、測定試料の厳格な意味での表面のものではない。一般的なF T - I RのA T R法での一手法である、ダイヤモンドプリズムを用い、測定角度を45度にして実施した場合には、測定試料の表面からの光の侵入深さは約 $2\sim3\text{ }\mu\text{m}$ である。本実施形態のけん化層22は後述のように非常に薄いため、光の侵入深さが $2\text{ }\mu\text{m}$ よりも深くなるほど、けん化層22について求めるアシル基量としての信頼性が薄れる。そこで、第1 T A C面15aから深さ $2\text{ }\mu\text{m}$ の範囲のスペクトル強度を、アシル基量Xとして求めることが好ましく、本実施形態でも光の侵入深さを $2\text{ }\mu\text{m}$ に設定して、第1 T A C面15aから $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の

範囲のスペクトル強度をアシル基量Xとしている。

[0036] 同様に、第2 T A C面1 5 bから深さ2 μ mの範囲のスペクトル強度を、アシル基量Yとして求めることが好ましく、本実施形態でもそのようにしている。第2 T A C面1 5 bにもけん化層を設けている場合には、ベース2 1の厚み方向の中央においてアシル基量を求め、これをアシル基量Yとして用いることが、簡易性の観点と、ベース2 1について求めるアシル基量としての信頼性の観点とから好ましい。第2 T A C面1 5 bにおけるアシル基量Yを上記の方法により求めることが困難な場合には、ベース2 1をメチレンクロライド及び／またはクロロホルム等に溶解し、この溶液からフィルムを形成し、このフィルムのフィルム面におけるアシル基量をIRにより求める等、他の手法により求めてもよい。

[0037] 1 5秒後接触角は長期防曇性と関係がある。具体的には、接触角が2 0度を下回ると特に長期防曇性が良い傾向を示す。より具体的には、長期防曇性は、1 5秒後接触角が2 0度以下になるところで急激に良化し、2 0度以下では良好な長期防曇性を示す傾向がある。1 5秒後接触角は、第1 T A C面1 5 aに親水性成分が十分存在することを示す特性であり、このように第1 T A C面1 5 aに親水性成分が多い場合には、第1 T A C面1 5 aに結露した水滴が十分濡れ広がった状態を維持できるため、長期防曇性に効果を示すものと考えられる。第1 T A C面1 5 aは、1 5秒後接触角が2 0°以下とされており、本実施形態では例えば1 3°である。1 5秒後接触角は、長期防曇性と関係するが、1 5秒後接触角を2 0°以下とするためには上記アシル基割合が0. 7以下となるように第1 T A C面1 5 aのアシル基量Xを制御する。1 5秒後接触角は5°以上2 0°以下の範囲内であることが好ましく、8°以上2 0°以下の範囲内であることがより好ましく、1 0°以上1 8°以下の範囲内であることがさらに好ましい。なお、純水を滴下してからの時間を考慮して接触角を求め、この時間が1 5秒後である1 5秒後接触角にすることで、長期防曇性に優れたT A Cフィルム1 5が得られる。1 5秒後接触角はフィルム面の水との親和性を示す特性である。水に対する接触角

の測定においては、けん化層 2 2 の表面に極わずかな厚みをもって膜状に形成された親水性部分（以下、親水性膜と称する）の内部へ純水がしみこんだり、親水性膜内部からフィルム成分が出てくるなどの現象が純水の滴下後の時間経過とともに生じるが、測定を滴下後 1 5 秒にすることによりフィルム面の長期防曇性に対応する親水性を測定できることを見出した。

[0038] 1 5 秒後接触角は、調湿（湿度調整）した後のフィルム積層体 1 0 について測定することが好ましく、調湿の処理条件は、温度が 2 3℃以上 2 8℃以下の範囲内であり、相対湿度が 5 5 %以上 6 5 %以下の範囲内である雰囲気下とすることが好ましく、調湿の時間を 1 時間以上とすることがより好ましい。本実施形態では温度が 2 5℃、相対湿度が 6 0 %の雰囲気下で 1 時間調湿している。この調湿処理は、フィルム積層体 1 0 全体を調湿してもよいが、少なくともけん化層 2 2 を調湿すれば足りる。なお、本明細書中において、相対湿度について「% R H」の単位で記載する場合もあるが、上記の「%」と同じ意味である。

[0039] また、けん化層 2 2 の厚みを所定の範囲内にすることにより、初期防曇性と長期防曇性とをより確実に両立することができる。具体的には以下の通りである。アシル基割合と厚みけん化層 2 2 の厚みとには相関性があり、けん化層 2 2 の厚みは、アシル基割合が小さくなるほど大きくなる。初期防曇性は、前述のようにアシル基割合が小さいほど良いから、けん化層 2 2 の厚みが大きいほど良くなる。

[0040] また、けん化層 2 2 の厚みが 0（ゼロ）から大きくなるに従い、1 5 秒後接触角は漸減するが、ある程度以上にけん化層 2 2 の厚みが大きくなると漸増するようになる。この漸増は、けん化層 2 2 の厚みを大きくするために後述のけん化の条件を強くすると、1 5 秒後接触角を低減している前述の親水性膜が減少すること、もしくはけん化層 2 2 の厚みが大きすぎることにより水を保持することができる保持領域が大きくなりすぎて、水が第 1 T A C 面 1 5 a よりも内部に入り込んでいくことが理由として考えられる。長期防曇性は前述のように 1 5 秒後接触角が 2 0° 以下であることで発現するから、

15秒後接触角の漸増領域において 20° と対応する厚みを上限値として、けん化層22の厚みを設定することが好ましい。これにより、初期防曇性に加えて、長期防曇性がより確実に確保される。

[0041] 以上のことから、けん化層22の厚みは、初期防曇性と長期防曇性とをより確実に発現するために、 $1\mu\text{m}$ 以上 $6\mu\text{m}$ 以下の範囲内であることが好ましく、本実施形態では $2\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ の範囲内としている。すなわち、けん化層22の厚みが $1\mu\text{m}$ 以上であることにより、 $1\mu\text{m}$ 未満である場合に比べて初期防曇性がより確実になり、 $6\mu\text{m}$ 以下であることにより、 $6\mu\text{m}$ より大きい場合に比べて長期防曇性がより確実になる。

[0042] なお、けん化層22の厚みは、本実施形態では以下の方法で求めている。フィルム積層体10からサンプリングした試料を、ジクロロメタンに24時間浸漬する。この浸漬において溶け残った試料を乾燥し、乾燥した試料の厚みを3回測定する。3つの測定値の平均を、けん化層22の厚みとする。

[0043] 接着層14は、TACフィルム15とPETフィルム13とを接着させるためのものである。接着層14は、酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル系粘着剤、シリコン系粘着剤、ゴム系粘着剤のいずれかひとつにより形成されていることが好ましく、本実施形態ではアクリル系粘着剤を用いている。アクリル系粘着剤は、接着層14の強度及び高温高湿の環境下における耐久性と、フィルム積層体10の透明性及びコストとの観点において好ましい。アクリル系粘着剤は、温度が 25°C 、相対湿度が85%の空気中における平衡含水率が0.1%以上1.0%以下の範囲内であることが特に好ましい。平衡含水率とは、周知のように、一定の温度及び湿度の空気中において材料中の水分量がその雰囲気中で平衡に達した状態における含水率である。本実施形態において平衡含水率は、以下の方法で求めている。すなわち、測定対象のサンプル（接着層14を形成するための上記の各樹脂及び／または各粘着剤）を、測定用基材（例えばPETから形成されたフィルム状の基材）上に塗布し、接着層14を形成する場合と同様の条件下で乾燥及び／または加熱することにより塗膜を形成する。形成した塗膜を、

25℃、相対湿度80%の環境下で24時間以上調湿した後に、カールフィッシャー水分計（AQ-2200、平沼産業社製）を用いて測定し、塗膜中の水分の質量を、形成した塗膜の質量で除することにより、平衡含水率を求める。なお、接着層14の厚みは、特に限定されず、本実施形態では10μmとしている。本明細書において「接着」とは、前述の「粘着」を含み、単純に、貼り付ける対象物同士（本実施形態においてはTACフィルム15とPETフィルム13）が一体の状態に貼り付くことを意味する。

[0044] 接着層14にアクリル系粘着剤を用いる場合には、フィルム積層体10が防曇フィルムとして使用される高温高湿環境下において、水分がTACフィルム15を透過し接着層14が含水することによる白濁と粘着力の低下とを抑制できるアクリル系粘着剤が好ましい。その手法としては、アクリル系粘着剤に用いるアクリルポリマーの重合成分において親水性成分として水酸基を含有するモノマーを一定比率含有しポリマー自体の親水性を向上させること、及び／または、架橋剤を添加し親水性を高めつつ架橋させることなどが好ましい。そして本実施形態では、接着層14のTACフィルム15と反対側の面にPETフィルム13を有するから、接着層14の白濁がより確実に抑えられる。このようなアクリル系粘着剤に用いるアクリルポリマーとしては、炭素数が1～18である（メタ）アクリル酸エステルと、親水性成分として水酸基を有するビニルモノマーまたは（メタ）アクリル酸誘導体とからなる共重合体等が上げられる。炭素数1～18の（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸s-ブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸イソペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸デシ

ル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシルなどがあげられる。水酸基を有するビニルモノマーや(メタ)アクリル酸誘導体としては(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル、ビニルアルコール、アリルアルコールなどのヒドロキシル基(水酸基)含有モノマーなどがあげられる。これらのアクリルポリマーにおける親水性成分の割合は、炭素数が1~18である(メタ)アクリル酸エステル100質量部に対して、5~50質量部が好ましく、10~30質量部がより好ましい。ヒドロキシル基を有する親水性成分の量が一定以上であることにより、高温環境下でのフィルム積層体10の白濁がより確実に抑制される。また、粘着力及び凝集力等の点より、ヒドロキシル基を有する親水性成分は、炭素数が1~18である(メタ)アクリル酸エステル100質量部に対して50質量部以下であること好ましい。なおこれらのアクリルポリマー中に、他のビニルモノマー及び/または極性基含有モノマーを共重合することもできる。なお、本明細書において、「~」を用いて表記する数値の範囲は、「~」の前後の数値を含む。

[0045] また、アクリルポリマーに対して、架橋剤を配合させて架橋することにより、TACフィルム15及びPETフィルム13との粘着力及び高温高湿下での白濁がより確実に抑制される。このような架橋剤としては、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、金属キレート架橋剤、アジリジン架橋剤などが挙げられ、特に分子内に2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート系架橋剤が好ましい。イソシアネート化合物系架橋剤の例としては、トリレンジイソシアネート(TDIと表記する場合がある)、クロルフェニ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、テトラメチレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイ

ソシアネートなどが挙げられ、特にヘキサメチレンジイソシアネートが好ましい。架橋剤は、アクリルポリマー１００質量部に対して０．５～２０質量部が好ましく、１～１５質量部がより好ましく、２～１０質量部が特に好ましい。また、接着層１４は、目的とする用途に応じた透明性などの所期の性能を損なわない範囲で、各種添加剤を含んでいてもよい。このような添加剤としては、ロジン誘導体樹脂、ポリテルペン樹脂、油溶性フェノール樹脂などの粘着付与剤と、可塑剤と、充填剤と、酸化防止剤と、界面活性剤と、着色剤と、シランカップリング剤と、無機系硬化助触媒と、紫外線吸収剤などが挙げられる。

[0046] PETフィルム１３は、貼り付けの際及び使用中におけるTACフィルム１５の吸水を抑制するためのものである。前述の粘着層１２は、このPETフィルム１３の他方のフィルム面（以下、第２PET面と称する）１３ｂに設けられている。なお、この吸水は、液体の水を吸収することと、気体の水（すなわち水蒸気）を吸収することとの両方を意味する。PETフィルム１３は、ポリエステルにより形成されているポリエステルフィルムの一例であり、ポリエステルとしてのPETにより形成されている。ポリエステルは、PETに限定されない。ポリエステルとしては、PET、ポリエチレンナフタレート（以下、PENと称する）、ポリブチレンテレフタレート（略称は「PBT」）等が好ましく、PET、PENがより好ましく、PETが特に好ましい。PETフィルム１３が無い場合には、TACフィルム１５は貼り付けの際と使用中とにおいて吸水し、これにより膨張してしまう。しかし、フィルム積層体１０はPETフィルム１３を備えるから、TACフィルム１５の吸水が抑えられ、これによって膨張が抑制される。なお、本実施形態においては第１PET面１３ａと第２PET面１３ｂとのいずれにも特別な処理を施していない。しかし、接着層１４との剥がれにくさを向上させる目的で第１PET面１３ａに、及び／または、粘着層１２との剥がれにくさを向上させる目的で第２PET面１３ｂに、コロナ放電処理などの処理がされてあってもよい。

[0047] ここで、TACフィルム15の厚みをTA（単位は μm ）とし、PETフィルム13の厚みをTB（単位は μm ）とし、使用に供されるフィルム部分、すなわちこの例では粘着層12とPETフィルム13と接着層14とTACフィルム15とからなるフィルム部分の厚みをTT（単位は μm ）とする。フィルム積層体10は、例えば、厚みTAと厚みTBとの和（以下厚み和と称する）であるTA+TBが $56\mu\text{m}$ であり、厚みTAが $40\mu\text{m}$ であり、厚みTBが $16\mu\text{m}$ であり、厚みTBを厚みTAで除した比（以下、厚み比と称する）TB/TAが0.4とされている。

[0048] ただし、厚み和TA+TB、厚みTA、厚みTB、厚み比TB/TAとは上記に限られず、フィルム積層体10は、厚み和TA+TBが $20\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の範囲内である条件下で、厚みTAが $10\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下の範囲内、厚みTBが $10\mu\text{m}$ 以上 $80\mu\text{m}$ 以下の範囲内、厚み比TB/TAが0.1以上3.0以下の範囲内であればよい。すなわち、フィルム積層体10は、以下の条件1と条件2と条件3と条件4とをすべて満たせばよい。

$$20\mu\text{m} \leq \text{TA} + \text{TB} \leq 100\mu\text{m} \cdots \text{条件1}$$

$$10\mu\text{m} \leq \text{TA} \leq 60\mu\text{m} \cdots \text{条件2}$$

$$10\mu\text{m} \leq \text{TB} \leq 80\mu\text{m} \cdots \text{条件3}$$

$$0.1 \leq \text{TB} / \text{TA} \leq 3.0 \cdots \text{条件4}$$

[0049] フィルム積層体10は、条件1を満たすので厚みが小さく抑えられている。これによって、窓に張り付ける場合のカッタなどによる余分な縁部の切除も迅速かつ的確に行われる。また、貼り付けの際には、保護材16の重量が加わっていても重量が小さいので作業者の人数が少なく抑えられる。このようにフィルム積層体10は作業性に優れる。厚み和TA+TBは、 $30\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の範囲内であることがより好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以上 $80\mu\text{m}$ 以下の範囲内であることがさらに好ましい。すなわち、条件1は、 $30\mu\text{m} \leq \text{TA} + \text{TB} \leq 100\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $50\mu\text{m} \leq \text{TA} + \text{TB} \leq 80\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

[0050] 厚みT Aが10 μ m以上であるからフィルム積層体10は虹むらが確実に抑制され、60 μ m以下であるからT A Cフィルム15が吸水した場合でもその吸水量は制限される。厚みT Aは20 μ m以上60 μ m以下の範囲内であることがより好ましく、25 μ m以上50 μ m以下の範囲内であることがさらに好ましい。すなわち、条件2は、 $20 \mu\text{m} \leq T A \leq 60 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $25 \mu\text{m} \leq T A \leq 50 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。なお、厚みT Aが10 μ m未満であるT A Cフィルム15を製造することは、現在の技術では難易度が高く現実的に困難であるから、厚みT Aの下限は10 μ mである。フィルム積層体10の白濁を抑制する観点では、厚みT Aは、上記範囲内において小さいほど好ましい。これは、T A Cフィルム15、特にベース21の吸水量が低く抑えられるからである。

[0051] 厚みT Bが80 μ m以下であるからフィルム積層体10の厚みが過度に大きくなり、10 μ m以上であるから、貼り付けの際に水が使用される場合でも、P E Tフィルム13が防水層として十分に機能し、T A Cフィルム15への吸水が抑えられる。これにより、フィルム積層体10は膨張が小さく抑えられる。厚みT Bは10 μ m以上60 μ m以下の範囲内であることがより好ましく、15 μ m以上50 μ m以下の範囲内であることがさらに好ましい。すなわち、条件3は、 $10 \mu\text{m} \leq T B \leq 60 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $15 \mu\text{m} \leq T B \leq 50 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。なお、厚みT Bが10 μ m未満のP E Tフィルム13を用いてフィルム積層体10を製造することは、後述の製造方法において、安定した搬送性確保の観点で技術的難易度が高く、現在の技術では現実的に困難であるから、厚みT Bの下限は10 μ mである。

[0052] 厚みT Aと厚みT Bとは、互いに貼り合わせる前のT A Cフィルム15とP E Tフィルム13とのそれぞれに、触針を接触させて直接的に厚みを測定する方法と、非接触のレーザーにより厚みを測定する機器を用いて測定する方法とのいずれかにより求めることができる。本実施形態では、互いに貼り合わせる前のT A Cフィルム15とP E Tフィルム13とのそれぞれについて

て、市販の厚み測定機器（Film Thickness Tester, アンリツ株式会社製 型式：KG-601B）、及び／または、F20 膜厚測定システム、フィルメトリクス株式会社）などを用いて測定している。ただし、厚みTAと厚みTBの測定方法は上記の測定機器のみに限定されない。フィルム積層体10からTACフィルム15の厚みTAとPETフィルム13の厚みTBとを求める方法としては、例えば、ガラスナイフなどを用いてフィルム積層体10を切断し、切断により露出した切断面を光学顕微鏡により観察し、観察画像において厚みTAと厚みTBを測定するなどの方法がある。

[0053] 厚み比TB/TAが0.1以上3.0以下の範囲内であるから、厚みTBが80μm以下であっても、TACフィルム15が吸水した場合にTACフィルム15とPETフィルム13との変形しようとする力のバランスがとられる。この結果、フィルム積層体10は、カールすることが抑制され、被着物からの部分的な浮き上がりも抑えられる。この部分的な浮き上がりは、ウィンドウフィルムなどの各種フィルムにおいて、そのフィルムの周縁の粘着層12と被着物との間に、空気が入り込み、トンネル状に空洞部分が発生する現象である。厚み比TB/TAは0.2以上3.0以下の範囲内であることがより好ましく、0.2以上2.5以下の範囲内であることがさらに好ましい。すなわち、条件4は、 $0.2 \leq TB/TA \leq 3.0$ であることがより好ましく、 $0.2 \leq TB/TA \leq 2.5$ であることがさらに好ましい。

[0054] フィルム積層体10のセパレータ11と保護材16とを除いた、使用に供されるフィルム部分、すなわち、この例では粘着層12とPETフィルム13と接着層14とTACフィルム15とから構成されるフィルム部分は、湿度変化に対する膨張率が大きくても 7.0×10^{-4} である、すなわち 7.0×10^{-4} 以下であることが好ましく、本実施形態では 6.3×10^{-4} である。湿度変化に対する膨張率が 7.0×10^{-4} 以下である場合には、 7.0×10^{-4} より大きい場合に比べて、フィルム積層体10のカール、及び／または被着物からの部分的なはがれが、より確実に生じにくい。湿度変化に対する膨張

率は、大きくても 6.5×10^{-4} 、すなわち 6.5×10^{-4} 以下であることがより好ましく、大きくても 6.0×10^{-4} 、すなわち 6.0×10^{-4} 以下であることがさらに好ましい。

[0055] 湿度変化に対する膨張率は、以下の方法により求めることができる。まず、フィルム積層体 10 から $3 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ の長方形のサンプルを切り出す。このサンプルを温度が 25°C 、相対湿度が $50\% \text{ RH}$ の雰囲気中に晒した後に、長辺方向の寸法 L_0 （単位は mm ）を測定する。その後、雰囲気の状態を温度 25°C 、相対湿度 $80\% \text{ RH}$ に急激に変化させ、変化開始から 2 分経過した時点のサンプルについて、長辺方向の寸法 L_1 （単位は mm ）を測定する。 $(L_1 - L_0) / L_0$ の式により求める値を、湿度変化に対する膨張率とする。湿度変化に対する膨張率は、厚み T_A と、厚み T_B と、厚み比 T_B / T_A との少なくともいずれかひとつを調節することにより調整することができる。

[0056] フィルム積層体 10 のセパレータ 11 と保護材 16 とを除いた、使用に供されるフィルム部分、すなわち、この例では粘着層 12 と PET フィルム 13 と接着層 14 と TAC フィルム 15 とから構成されるフィルム部分は、粘着力が少なくとも $10 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ であること、すなわち $10 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上であることが好ましく、 $15 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上であることがより好ましく、 $20 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上であることがさらに好ましく、本実施形態では $26 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ である。粘着力が $10 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上であることで、 $10 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ より小さい場合と比べて、フィルム積層体 10 は使用中に被着物から剥がれることがより確実に防止される。粘着力が $15 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上であることにより、 $15 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ より小さい場合に比べて、貼り付けの際のカール、及び／または被着物からの部分的な剥がれがより生じにくい。粘着力が $20 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上であることにより、 $20 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ より小さい場合と比べて、フィルム積層体 10 のカール及び／または被着物からの部分的な剥がれがより確実に生じにくい。

[0057] 粘着力は、日本工業規格 JIS Z 0237 により求めることができる。

具体的には以下である。まず、フィルム積層体 10 から幅が 25 mm、長さが 150 mm の長方形のサンプルを切り出す。上記の粘着力の単位における分母の「25 mm」は、このサンプルの幅に対応したものである。このサンプルの長手方向における一方の端縁から 100 mm の長さの範囲をガラス板に貼り付ける。なお、この貼り付け範囲の粘着層 12 とガラス板との両方に、界面活性剤を微量含む水を付与して、貼り付けた。このようにガラス板に貼り付けた状態のサンプルを、温度 25℃、相対湿度 50%RH の環境下に 3 日以上置くことにより乾燥する。乾燥後、サンプルの長手方向における他方の端縁側を、サンプルが長手方向に伸びる方向に速度 300 mm/分の速度で引っ張り、サンプルがガラス板から剥がれるときの力を測定し、これを粘着力とする。粘着力は、粘着層 12 の素材、粘着層の厚み、厚み比 TB/TA との少なくともいずれかひとつを調節することにより調整することができる。

[0058] フィルム積層体 10 は、本実施形態では長尺に製造されているから、所望の大きさのシート状にカットされて使用に供される。

[0059] フィルム積層体 10 は、予めセパレータ 11 と PET フィルム 13 と TAC フィルム 15 と保護材 16 とをそれぞれつくり、これらを積層させて製造することができる。以下、製造方法について説明するが、この製造方法は一例であり、これに限定されない。

[0060] TAC フィルム 15 は、セルロースアシレートとしての TAC から形成されている単層構造のフィルム材（以下、TAC 材と称する）をけん化することによりつくられる。TAC 材は、この例では、TAC を含むポリマー溶液（以下、ドープと称する）を支持体へ流延して流延膜を形成し、支持体から流延膜を剥がして乾燥することにより長尺につくっている。長尺の TAC 材の一方の材料面にけん化液としてのアルカリ溶液を塗布し、塗布された TAC 材を加熱し、水で洗浄することにより TAC フィルム 15 が得られる。けん化液にはイソプロピルアルコールを含有させている。けん化液の塗布によるけん化処理によると、けん化液中への浸漬によるけん化処理に比べて、厚

みがより小さく、かつ、アシル基割合がより確実に0.7以下になる。したがって、厚みTAが条件2のように小さくても、確実に防曇性が発現する。けん化層22は、塗布と加熱とによるけん化処理によってTACがけん化され、層状に形成された領域である。ベース21は、TAC材のうち、けん化されなかった非けん化部分、すなわちけん化層22を除く残部である。したがって、前述のアシル基量Yは、けん化前のTAC材の厚み方向における任意の2 μ mの範囲のアシル基量に等しい。

[0061] 15秒後接触角と、アシル基割合と、けん化層22の厚みとはけん化液におけるイソプロピルアルコール量及び／またはアルカリ量を増減することにより調節することができる。ベース21の可塑剤の種類と量とは、TAC材をつくるための上記ドープの処方により調整することができる。

[0062] 周知の溶融押し出し法によりつくられた長尺のPETフィルム13を長手方向に搬送し、搬送中のPETフィルム13の第1PET面13aに、接着層14を形成する塗布液（以下、接着用塗布液と称する）を塗布し、その後、この塗膜を乾燥する。この乾燥処理は、例えば、乾燥した気体（例えば空気）が内部へ供給されるチャンバを乾燥装置として用い、このチャンバ内を通過させることにより行う。乾燥した気体は、例えば40℃などに加熱してもよい。塗膜の乾燥処理を経て形成された接着層14に対し、上記のTACフィルム15を長手方向に搬送しながら重ね合わせる。重ね合わせは、TACフィルム15と接着層14が形成されているPETフィルム13とを、互いに対向した状態に配されている一対のニップローラの間案内し、この一対のニップローラの周面による押圧により行う。本実施形態では、この重ね合わせ後、PETフィルム13と接着層14とTACフィルム15とを備える積層部材をロール状に巻き取っているが、巻き取ることなく、次工程であるセパレータ11との重ね合わせの工程に供してもよい。なお、接着用塗布液に使用する溶媒は、酢酸エチル、トルエン、アルコール、水等の少なくともひとつを含むことが好ましく、本実施形態では酢酸エチルを溶媒の成分として用いている。

[0063] 長尺のセパレータ 1 1 を長手方向に搬送し、搬送中のセパレータ 1 1 の一方の表面に、粘着層 1 2 を形成する塗布液（以下、粘着用塗布液と称する）を塗布し、その後、この塗膜を乾燥する。この乾燥処理は、例えば、乾燥した気体（例えば空気）が内部へ供給されるチャンバを乾燥装置として用い、このチャンバ内を通過させることにより行う。ここで用いる乾燥した気体も、前述の乾燥した気体と同様に、加熱してもよい。塗膜の乾燥処理を経て形成された粘着層 1 2 に対し、PET フィルム 1 3 と接着層 1 4 と TAC フィルム 1 5 とを備える積層部材を、長手方向に搬送しながら重ね合わせる。重ね合わせは、第 2 PET 面 1 3 b が粘着層 1 2 に接する状態に、TAC フィルム 1 5 と接着層 1 4 と PET フィルム 1 3 との積層部材と、粘着層 1 2 とセパレータ 1 1 との積層部材とを、互いに対向した状態に配されている一対のニップローラの間に案内し、この一対のニップローラの周面による押圧により行う。この重ね合わせ後、セパレータ 1 1 と粘着層 1 2 と PET フィルム 1 3 と接着層 1 4 と TAC フィルム 1 5 とを備える積層部材をロール状に巻き取ってロールにする。なお、粘着用塗布液に使用する溶媒は、酢酸エチル、トルエン等の少なくともひとつを含むことが好ましく、本実施形態では酢酸エチルを溶媒の成分として用いている。

[0064] 上記のようにして得られたロールを、エイジング（aging）工程に供する。エイジング工程は、粘着層 1 2 の粘着力を安定的に発現させる工程であり、ロールを、例えば温度 25℃、相対湿度 50%RH の雰囲気下に静置する。エイジング工程を経たロールから積層部材を引き出す。引き出した積層部材を一対のニップローラの間に、別途送られてくる長尺の保護材 1 6 とともに案内することにより保護材 1 6 と重ね合わせ、これにより、フィルム積層体 1 0 が得られる。保護材 1 6 と重ね合わせた後などに、所定の幅となるように各側部を切除する切除工程があってもよい。得られたフィルム積層体 1 0 は、ロール状に巻き取ってもよいし、所定の大きさ、形にカットしてもよい。本実施形態では長尺に得られたフィルム積層体 1 0 をロール状に巻き取っている。

実施例

[0065] [実施例1]～[実施例4]

溶液製膜方法により、ドープから厚みが異なる2種のTAC材をつくった。下記の処方Aからなる組成物を密閉容器に投入し、常圧下で40℃に保温しながら攪拌することにより完全に溶解させ、これによりドープをつくった。TACの原料はリントーである。TACは、アシル基置換度が2.86、粘度平均重合度が320である。微粒子は、R972（日本アエロジル（株）製）である。この微粒子は、ジクロロメタンとメタノールとの混合物である溶剤にTACを溶解した溶液に、予め混合することにより分散した。そして、この分散液を、上記の密閉容器に投入し、下記処方の組成物とした。静置後、ろ紙（No. 63、アドバンテック東洋（株）製）を使用してこの液を30℃に保持した状態で濾過し、脱泡操作を施した後、ドープを得た。

[0066] <処方A>

TAC	100質量部
ジクロロメタン	635質量部
メタノール	125質量部
可塑剤	15質量部
微粒子	1.3質量部

[0067] 可塑剤としてはエステルとしてアジピン酸とエタンジオールによるエステルオリゴマーを用いた。このエステルオリゴマーの分子量は末端水酸基定量法による数平均分子量で約1000であった。

[0068] 30℃に温度調整された処方Aのドープを、支持体上に流延した。支持体は、ステンレス製の無端のベルトである。流延膜に対して、形成直後から100℃の温風をあてることにより乾燥し、形成してから120秒後に、150N/mの剥離張力で流延膜を支持体から剥離し、TAC材を長尺に形成した。剥離位置における支持体の温度は10℃とした。剥離時における流延膜の残留溶媒量は100質量%であった。

[0069] 剥離したTAC材を、搬送路に配した多数のロールにより長手方向におけ

る張力を100N/mにした状態で搬送しながら、乾燥した。乾燥は、80℃に設定された第1乾燥ゾーンを5分間搬送させた後、さらに120℃に設定された第2乾燥ゾーンにおいて10分間搬送させることにより、行った。乾燥後、TAC材をロール状に巻き取ることにより、TAC材ロールを得た。TAC材の幅は1.5m、TAC材ロールにおける巻長は2000mであった。巻き取り時のTAC材の残留溶媒量は0.3%であった。

[0070] 得られたTAC材をけん化することにより、TACフィルム15を製造した。TACフィルム15は、具体的には以下の方法で製造した。TAC材をTAC材ロールから巻き出して搬送し、搬送路に設けた塗布装置によりけん化液をTAC材の一方の表面に塗布した。けん化液の処方は以下である。なお、下記の処方において、%は質量での百分率である。

水酸化カリウム (KOH)	3.3%
イソプロピルアルコール	88%
水	3%
プロピレングリコール	5%
界面活性剤	0.04%

[0071] けん化液が塗布されたTAC材を、搬送路に設けてある加熱室に案内し、搬送しながら加熱した。このTAC材を、その後、水が収容されている水槽に送って水で洗浄した。けん化は、TAC材の表面の温度を約55℃に約1分間保持することにより行った。このようにして得られた長尺のTACフィルム15は、アシル基割合が0.7であり、15秒後接触角が20°であった。15秒後接触角と、アシル基割合との各求め方は前述の通りである。厚みTAは、接触式厚み計を用いて幅方向0.5mm間隔で測定した値の平均値であり、表1に示す。

[0072] 得られたTACフィルム15を、前述の方法でセパレータ11、PETフィルム13、保護材16と重ね、4種のフィルム積層体10を製造し、実施例1～4とした。なお、用いたPETフィルム13は、厚みTBが異なる2種であり、各実施例での厚みTBは表1に示す。各フィルム積層体10につ

いて、厚み比 $T B / T A$ などは、表 1 に示す。接着層 14 は市販のアクリル系粘着剤（綜研化学製 S K 1 4 7 8）を用いることにより形成した。

[0073] 得られたフィルム積層体 10 について、虹むらと、縁部の切除し易さと、カールによる剥がれと、部分的な浮き上がりとを下記の評価方法及び基準で評価した。

[0074] (1) 虹むら

フィルム積層体 10 をガラス板に貼り付けた。貼り付けた状態でガラス板側から蛍光灯を用いて光を照射し、目視により観察し、以下の基準で評価した。

合格；色むらが確認されなかった。

不合格；色むらが確認された。

[0075] (2) 縁部の切除し易さ

窓枠にはめ込まれたガラス板を被着物として用いた。このガラス板よりも大きなフィルム積層体 10 を準備した。ガラス板と、セパレータ 11 を剥離したフィルム積層体 10 の粘着層 12 とを、界面活性剤を微量に溶かした水で十分に濡らし、フィルム積層体 10 をガラス板に対してガラス板の周縁からはみ出すように位置合わせした。その後、窓枠の内縁に沿ってフィルム積層体 10 の余分な縁部を、カッタを用いて切除した。切除のし易さについて、以下の基準で評価した。なお、下記の「1 度の切除作業」とは、複層フィルム 10 に差し込んだカッタを所定方向に 1 度移動させることにより切断する作業である。A と B とは合格、C と D とは不合格である。

A；1 度の切除作業でスムーズに切除できた

B；カッタに抵抗を感じるものの 1 度の切除作業で切除できた

C；カッタを強めに押付けなければ 1 度の切除作業では切除できなかった

D；1 度の切除作業では切除できず、切除には複数回の切除作業を要した

[0076] (3) カールによる剥がれ

被着物としてのガラス板と、セパレータ 11 を剥離したフィルム積層体 10 の粘着層 12 とを、界面活性剤を微量に溶かした水で十分に濡らし、フィルム積層体 10 をガラス板にスキージを用いて貼り付け、以下の基準で評価した。なお、水に溶かした界面活性剤は、中性洗剤である。A と B とは合格、C と D とは不合格である。

A ; カールの発生なく、問題なく貼り付けられた。

B : 四辺の一部がわずかにカールしたが、カールした部分はスキージによる貼り付け作業にて貼り付いた

C ; 四辺の一部がカールし、カールした部分はスキージによる貼り付け作業を繰り返さなければ貼りつかなかった。

D ; 四辺の一部がカールし、カールした部分はスキージによる繰り返しの貼り付け作業をしても剥がれてきた。

[0077] (4) 部分的な浮き上がり

被着物としてのガラス板と、セパレータ 11 を剥離したフィルム積層体 10 の粘着層 12 とを、界面活性剤を微量に溶かした水で十分に濡らし、フィルム積層体 10 をガラス板にスキージを用いて貼り付けた。貼り付け後、保護材 16 を剥離し、以下の基準で評価した。A と B とは合格、C と D とは不合格である。

A ; いずれの箇所からも浮き上がりが発生しなかった。

B : ごく小さな浮き上がりが発生したものの、浮き上がりは経時で消失した。

C ; 周縁の一部に小さな浮き上がりが発生し、貼り付けた中央部まで広がることはなかったものの、浮き上がり部分はフィルム積層体を押さえつけなければ貼りつかなかった。

D ; 周縁の一部で浮き上がりが発生し、この浮き上がりがトンネル状の空洞部としてフィルム積層体の中央部まで広がった。

[0078]

[表1]

	TAC フィルムの 厚み TA (μm)	PET フィルムの 厚み TB (μm)	厚み 和 TA+TB (μm)	厚み 比 TB/TA	湿度変化に 対する膨張 率 (—)	粘着力 (N/25mm)	評価結果			
							虹むら	縁部の 切除し易さ	カール による剥 がれ	部分的な 浮き上がり
実施例 1	40	16	56	0.4	6.3×10^{-4}	15.0	合格	A	A	B
実施例 2	40	16	56	0.4	6.3×10^{-4}	26.0	合格	A	A	A
実施例 3	40	50	90	1.25	2.8×10^{-4}	15.0	合格	B	A	A
実施例 4	60	16	76	0.27	3.1×10^{-4}	14.5	合格	A	A	A
比較例 1	108	16	124	0.15	4.4×10^{-4}	17.0	合格	C	A	B
比較例 2	40	100	140	2.5	2.8×10^{-4}	15.0	合格	C	A	A
比較例 3	108	—	108	—	7.6×10^{-4}	13.0	合格	C	B	C
比較例 4	40	—	40	—	13.0×10^{-4}	9.0	合格	A	C	C
比較例 5	—	100	100	—	0.19×10^{-4}	11.0	不合格	B	A	A
比較例 6	70	150	220	2.1	2.8×10^{-4}	15.0	合格	D	A	A

[0079] [比較例 1] ～ [比較例 6]

上記の各実施例と異なる層構造を有する 6 種類のフィルム積層体を製造し、比較例 1 ～ 6 とした。各フィルム積層体については表 1 に示す。なお、TAC フィルム 15 が設けられていない場合と PET フィルム 13 が設けられていない場合とには、表 1 においてはそれぞれ「TAC フィルムの厚み」欄と「PET フィルムの厚み」欄とに「—」と記載し、「厚み比」欄にも「—」と記載する。

[0080] 得られたフィルム積層体につき、虹むらと、縁部の切除し易さと、カールによる剥がれと、部分的な浮き上がりとを、それぞれ実施例と同じ方法及び基準で評価した。これらの結果は表 1 に示す。

[0081] [実施例 5] ～ [実施例 8]

下記の処方 B からなる組成物を密閉容器に投入し、実施例 1 ～ 4 と同様の方法によりドープをつくった。用いた TAC 及び微粒子は実施例 1 ～ 4 で用

いたものとそれぞれ同じである。処方BのドープからTAC材をつくった。

[0082] <処方B>

TAC	100質量部
ジクロロメタン	635質量部
メタノール	125質量部
可塑剤	12質量部
微粒子	1.3質量部

[0083] 可塑剤としてはエステルとしてフタル酸とエタンジオールによるエステルオリゴマーであり、かつ、末端ヒドロキシ基を酢酸封止したものをを用いた。このエステルオリゴマーの分子量は末端封止する前の末端水酸基定量法による数平均分子量で約750であった。

[0084] 接着層14を形成するための接着用塗布液を2種類つくった。そのうち一方を接着用塗布液Aとし、他方を接着用塗布液Bとする。接着用塗布液Aは以下の方法でつくった。冷却管と、窒素導入管と、温度計と、攪拌装置とを備えた反応容器に、アクリル酸イソオクチル100質量部と、アクリル酸10質量部と、アクリル酸2-ヒドロキシエチル0.085質量部と、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4質量部とを、酢酸エチルと共に加えることにより溶液を調製した。次いで、この溶液に窒素ガスを吹き込みながら攪拌し、60℃で4時間反応させることにより、重量平均分子量175万のアクリル系ポリマーを含有する溶液を得た。さらに、このアクリル系ポリマーを含有する溶液に、酢酸エチルを加えて固形分濃度を30%に調整したアクリル系ポリマー溶液を得た。上記の重量平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）法により求めた。

[0085] 上記のアクリル系ポリマー溶液の固形分100質量部に対して、イソシアネート基を有する化合物を主成分とする架橋剤（日本ポリウレタン（株）製，商品名「コロネート（登録商標）L」）2.0重量部と、シランカップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製，商品名「KMB-403」）0.02重量部とをこの順に配合し

、接着用塗布液Aを調製した。この接着用塗布液AをPETフィルム13の第2PET面13bに均一に塗布してから乾燥することにより、アクリル系粘着剤を含む接着層14を形成した。形成した接着層14について温度25℃、相対湿度80%RHの空气中で24時間調湿した後の含水率を平衡含水率として測定したところ0.1%であった。

[0086] 接着用塗布液Bは以下の方法でつくった。冷却管と、窒素導入管と、温度計と、攪拌装置とを備えた反応容器に、アクリル酸n-ブチル100質量部と、アクリル酸2-ヒドロキシエチル20質量部と、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4質量部とを、酢酸エチルと共に加えることにより溶液を調製した。次いで、この溶液に窒素ガスを吹き込みながら攪拌し、60℃で4時間反応させることにより、重量平均分子量80万のアクリル系ポリマーa1を含有する溶液を得た。同様の方法でアクリル酸t-ブチル100重量部とアクリル酸2-ヒドロキシエチル10質量部からなる重量平均分子量1万のポリマーa2を得た。アクリル系ポリマーa1を100質量部、上記ポリマーa2を20質量部となるよう混合し、さらに架橋剤としてヘキサメチレンジイソシアネートを10質量部添加し、トルエン、酢酸エチルを加えて固形分濃度を30%に調整した接着用塗布液Bを得た。この接着用塗布液BをPETフィルム13の第2PET面13bに均一に塗布してから乾燥することにより、アクリル系粘着剤を含む接着層14を形成した。形成した接着層14について温度25℃、相対湿度80%RHの空气中で24時間調湿した後の含水率を平衡含水率として測定したところ0.3%であった。

[0087] 接着層14の形成には上記の接着用塗布液Aまたは接着用塗布液Bを用い、かつ、処方Aまたは処方Bのドープから得られたTAC材を用いて、実施例1～4と同様の方法によりフィルム積層体を製造し、実施例5～8とした。表2の「TAC材の種類」欄には、処方Aのドープを用いた場合にはAと記載し、処方Bのドープを用いた場合にはBと記載する。表2の「接着層」欄には、接着用塗布液Aを用いて接着層14を形成した場合にはAと記載し、接着用塗布液Bを用いて接着層14を形成した場合にはBと記載する。

[0088] 実施例 5 ～ 8 で得られたフィルム積層体 10 について、実施例 1 ～ 4 と同様の方法及び基準により、虹むらと、縁部の切除し易さと、カールによる剥がれと、部分的な浮き上がり、白濁との評価を実施した。評価結果は表 2 に示す。白濁は、以下の方法及び基準で評価した。

[0089] (5) 白濁

フィルム積層体 10 をガラス板に貼り付けた。貼り付けた状態で、45℃に温度を保持した湯浴の液面上に 8 時間静置後、温度が 25℃、相対湿度が 60%RH の室内環境に取り出し、白濁を目視で観察することにより、以下の基準で評価した。下記の「クリア」とは白い濁りが確認されず透明であることを意味する。なお、斜めから見る場合の方が、正面から見る場合に比べて白く濁って見えるから、以下の基準の C 及び D においては、正面から見る場合のみを評価基準としており、斜めから見る観察は行わなかった。

A ; 正面と斜めとから見た場合に、いずれの場合もクリアに見える。

B ; 正面から見た場合にはクリアだが、斜めから見ると白く濁って見える。

C ; 正面から見て白く濁って見える。

D ; 正面から見て強く白く濁って見える。

[0090]

[表2]

	TAC材の種類	接着層	TACフィルムの厚み TA (μm)	PETフィルムの厚み TB (μm)	厚み 和 TA+TB (μm)	厚み 比 TB/TA	湿度変化に対する膨張率 (—)	粘着力 (N/25mm)	評価結果				
									虹むら	白濁	縁部の切除し易さ	カールによる剥がれ	部分的な浮き上がり
実施例 5	A	A	40	16	56	0.4	6.3×10^{-4}	15.0	合格	B	A	A	B
実施例 6	B	A	40	16	56	0.4	5.5×10^{-4}	15.0	合格	A	A	A	B
実施例 7	A	A	25	16	41	0.64	4.1×10^{-4}	15.0	合格	A	A	A	A
実施例 8	A	B	40	16	56	0.4	6.3×10^{-4}	15.0	合格	A	A	A	B
比較例 7	A	A	108	16	124	0.15	4.4×10^{-4}	15.0	合格	C	C	A	B
比較例 8	A	B	40	—	40	—	13.0×10^{-4}	4.0	合格	C	A	C	C

[0091] [比較例 7] ～ [比較例 8]

実施例 5 ～ 8 と異なる層構造を有するフィルム積層体を製造し、比較例 7 及び比較例 8 とした。これらのフィルム積層体については表 2 に示す。

[0092] 得られたフィルム積層体につき、虹むらと、縁部の切除し易さと、カールによる剥がれと、部分的な浮き上がり、白濁とを、実施例 5 ～ 8 と同じ方法及び基準で評価した。これらの結果は表 2 に示す。

請求の範囲

- [請求項1] ポリエステルフィルムと、
 前記ポリエステルフィルムの一方のフィルム面に設けられたセルロースアシレートフィルムと、
 前記ポリエステルフィルムの他方のフィルム面に設けられた粘着層と、
 を備え、
 前記セルロースアシレートフィルムの厚みを T_A とし、前記ポリエステルフィルムの厚みを T_B とするときに、以下の条件1と条件2と条件3と条件4とをすべて満たすフィルム積層体。
 $20\mu\text{m} \leq T_A + T_B \leq 100\mu\text{m}$... 条件1
 $10\mu\text{m} \leq T_A \leq 60\mu\text{m}$... 条件2
 $10\mu\text{m} \leq T_B \leq 80\mu\text{m}$... 条件3
 $0.1 \leq T_B / T_A \leq 3.0$... 条件4
- [請求項2] 湿度変化に対する膨張率が、大きくても 7.0×10^{-4} である請求項1に記載のフィルム積層体。
- [請求項3] 貼り付け対象物に対する粘着力が、少なくとも $10\text{N} / 25\text{mm}$ である請求項1または2に記載のフィルム積層体。
- [請求項4] 前記ポリエステルフィルムを形成しているポリエステルはポリエチレンテレフタレートである請求項1ないし3のいずれか1項に記載のフィルム積層体。
- [請求項5] 前記セルロースアシレートフィルムを形成しているセルロースアシレートはセルローストリアセテートである請求項1ないし4のいずれか1項に記載のフィルム積層体。
- [請求項6] 前記セルロースアシレートフィルムは、前記ポリエステルフィルム側と反対側のフィルム面に、けん化されたセルロースアシレートを含むけん化層を有し、
 前記けん化層の表面に純水を滴下してから15秒後の接触角が20

° 以下であり、

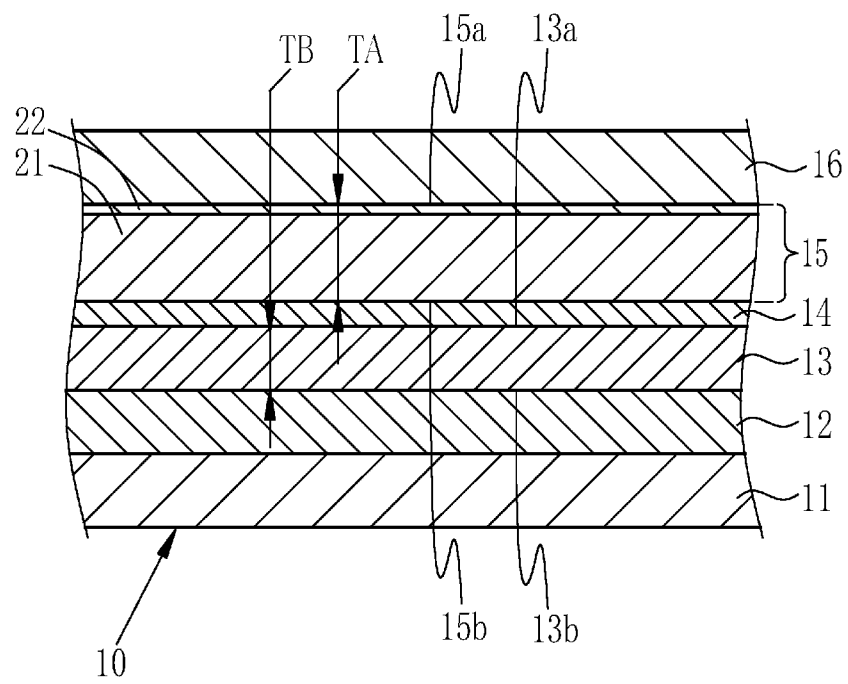
前記けん化層の表面のアシル基量を X とし、前記セルロースアシレートフィルムの前記ポリエステルフィルム側のフィルム面のアシル基量を Y とするときに、 X/Y で求めるアシル基割合が 0.7 以下である請求項1ないし5のいずれか1項に記載のフィルム積層体。

[請求項7] 前記セルロースアシレートフィルムは接着層を介して前記ポリエステルフィルム的一方のフィルム面に設けられている請求項1ないし6のいずれか1項に記載のフィルム積層体。

[請求項8] 前記接着層は、アクリル系粘着剤により形成されている請求項7に記載のフィルム積層体。

[請求項9] 前記アクリル系粘着剤は、温度が 25°C 、相対湿度が 85% の空気中における平衡含水率が 0.1% 以上 1.0% 以下の範囲内である請求項8に記載のフィルム積層体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/088728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/36(2006.01)i, B32B23/20(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J201/00(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, C09J7/02, C09J201/00

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	1996-2017
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 2013-134336 A (Fujifilm Corp.), 08 July 2013 (08.07.2013), claims; paragraphs [0015], [0107] to [0108] & US 2014/0293201 A1 claims; paragraphs [0032], [0148] to [0149] & KR 10-2014-0109434 A	1-2, 4
X Y	JP 63-246237 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 13 October 1988 (13.10.1988), page 2, lower right column, lines 9 to 21; page 3, upper left column, lines 11 to 13; page 3, lower left column, lines 5 to 16; example 1 (Family: none)	1-5, 7-9 6

☒ 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
09 March 2017 (09.03.17)

Date of mailing of the international search report
21 March 2017 (21.03.17)

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/JP2016/088728

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 58-17137 Y2 (Toyo Cloth Co., Ltd.), 02 February 1983 (02.02.1983), page 5, lines 7 to 18 (Family: none)	6 1-5, 7-9
A	JP 6-190972 A (Tsutsunaka Plastic Industry Co., Ltd.), 12 July 1994 (12.07.1994), (Family: none)	1-9
A	JP 60-101042 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 05 June 1985 (05.06.1985), (Family: none)	1-9
A	JP 5-184244 A (Kabushiki Kaisha Nippon Polytec), 27 July 1993 (27.07.1993), (Family: none)	1-9
A	JP 60-100914 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 04 June 1985 (04.06.1985), (Family: none)	1-9
A	JP 4-158723 A (Kabushiki Kaisha Nippon Polytec), 01 June 1992 (01.06.1992), (Family: none)	1-9
A	JP 62-18253 A (Kabushiki Kaisha Nippon Polytec), 27 January 1987 (27.01.1987), (Family: none)	1-9

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, B32B23/20(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J201/00(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, C09J7/02, C09J201/00			
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 1971-2017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 2013-134336 A (富士フイルム株式会社) 2013.07.08, 【特許請求の範囲】、【0015】、【0107】～【0108】 & US 2014/0293201 A1, Claims, [0032], [0148]～[0149] & KR 10-2014-0109434 A	1-2, 4	
X Y	JP 63-246237 A (住友化学工業株式会社) 1988.10.13, 第2頁右下欄第9行～第21行、第3頁左上欄第11行～第13 行、第3頁左下欄第5行～第16行、実施例1 (ファミリーなし)]	1-5, 7-9 6	
☒ 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 09.03.2017		国際調査報告の発送日 21.03.2017	
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) 福井 弘子	4S 5814
		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
Y A	JP 58-17137 Y2 (東洋クロス株式会社) 1983. 02. 02, 第 5 頁第 7 行 ～第 1 8 行 (ファミリーなし)	6 1-5, 7-9
A	JP 6-190972 A (筒中プラスチック工業株式会社) 1994. 07. 12, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 60-101042 A (三菱レイヨン株式会社) 1985. 06. 05, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 5-184244 A (株式会社日本ポリテック) 1993. 07. 27, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 60-100914 A (三菱レイヨン株式会社) 1985. 06. 04, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 4-158723 A (株式会社日本ポリテック) 1992. 06. 01, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 62-18253 A (株式会社日本ポリテック) 1987. 01. 27 (ファミリーなし)	1-9