(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
2022年1月6日(06.01.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/004249 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/18 (2006.01) *B32B 27/40* (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01) *C08J 7/04* (2020.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/020894

(22) 国際出願日： 2021年6月1日(01.06.2021)

(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 2020-115130 2020年7月2日(02.07.2020) JP

(71) 出願人：東洋紡株式会社(**TOYOBO CO., LTD.**) [JP/JP]；〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目２番８号 Osaka (JP).

(72) 発明者：多喜 博(**TAKI Hiroshi**)；〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). ▲高▼木 紀志(**TAKAGI Noriyuki**)；〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 瀧井 功(**TAKII Isao**)；〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (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, IT, JO, JP, 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, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** MULTILAYERED POLYESTER FILM

(54) 発明の名称： 積層ポリエステルフィルム

(57) **Abstract:** [Problem] To provide a multilayered polyester film which has satisfactory bondability in all fields including the optical, packaging, and label fields and has excellent transparency (low haze) and in which the coating layer is excellent in terms of blocking resistance and anti-dusting property. [Solution] A multilayered polyester film which comprises a polyester film and, formed on at least one surface thereof, a coating layer formed from a coating fluid comprising a polyurethane resin, a polyester resin, and a crosslinking agent, and particles, the multilayered polyester film satisfying the following (1)-(4). (1) The coating thickness (d) is 0.03-1.0 μm. (2) The coating layer has, on the surface, six or more projections per mm^2 which have a height of 0.01-0.50 μm and a (minor-axis length)/(major-axis length) ratio of 0.2-0.5. (3) The ratio of the maximum recess depth (V) of the coating-layer surface to the coating thickness (d), V/d, is less than 0.6. (4) The multilayered polyester film has a haze of 2.0% or less.

(57) 要約：【課題】光学用、包装用、ラベル用などあらゆる分野での接着性が良好であり、透明性（低ヘイズ）、塗布層の耐ブロッキング性、耐粉落ち性に優れた積層ポリエステルフィルムを提供すること。【解決手段】ポリエステルフィルムの少なくとも片面にポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、架橋剤及び粒子を含む塗布液から形成された塗布層を有し、下記の（１）～（４）を満足する積層ポリエステルフィルム。（１）塗布厚み(ｄ)は０．０３μｍ以上、１．０μｍ以下 （２）塗布層表面に高さ０．０１～０．５０μｍかつ短径/長径比が０．２～０．５である突起が６個/ｍｍ^{2}以上 （３）塗布層表面の最大窪み深さ(V)と塗布厚み(d)との比（V/d）が０．６未満 （４）積層ポリエステルフィルムのヘイズが２．０％以下

WO 2022/004249 A1

明　細　書

発明の名称 ： 積層ポリエステルフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、積層ポリエステルフィルムに関する。更に詳しくは、透明性（低ヘイズ）、塗布層の耐ブロッキング性、特に塗布層の粒子の脱落性（粉落ち性）に優れ、光学用、包装用、ラベル用などあらゆる分野に最適な易接着性の塗布層を有する積層ポリエステルフィルムに関する。

従来の技術

[0002] 熱可塑性樹脂フィルム、中でもポリエステルフィルムは、機械的性質、電気的性質、寸法安定性、透明性、耐薬品性などに優れた性質を有することから磁気記録材料、包装材料、太陽電池用途、フラットディスプレイ等に用いられる反射防止フィルム、拡散シート、プリズムシート等の光学フィルム及び、ラベル印刷用フィルムなどに幅広く使用されている。しかし、ポリエステルフィルムは表面が高度に結晶配向しているため、これらの用途での加工において、各種塗料や樹脂、インクとの接着性に乏しいという欠点を有している。そのため、主に、ポリエステルフィルムの表面に各種樹脂を塗布し、易接着性能を持つ塗布層を設ける方法がよく用いられている。

[0003] また、ポリエステルフィルムの透明性（低ヘイズ）を確保するために、フィルム中に粒子含有量をできる限り低減させることも行われている。しかしながら、この様なポリエステルフィルムに易接着性能を持つ塗布層を設けた場合、ロールでの保管時に塗布層同士が接触することにより、塗布層の固着（ブロッキング性）が発生するという問題が生じることが多い。その対策として、塗布層に粒子を含有させることが知られている（特許文献１参照）。

[0004] また、ポリエステルフィルムの透明性（低ヘイズ）の点からは塗布層に含有させる粒子は最低限であることが望まれるため、粒子の粒径または含有量について種々の提案がなされてきた（特許文献２、３参照）。また、従来からの課題として、耐粉落ち性がある。ここでの粉落ちとは、加工機等のロー

ルとフィルムの塗布面が擦れて、塗布層中の粒子が削り取られて、粉となって塗布層表面から落ちるというトラブル現象をいう。粒子が脱落すれば、塗布層表面の特性が低下するだけでなく、落ちた粉がロール汚れを引き起こし、最終的には加工面へこれらの汚れが転移するため問題となる。しかしながら、近年、コストダウンまたは省エネの点から各種加工時のラインスピード向上が実施検討されている。その結果、加工機のロールとフィルムの塗布層の接触速度アップにより、従来の耐粉落ち性対策では不十分となってきている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平１０－１１９１５号公報

特許文献2：特開２０００－２４６８５５号公報

特許文献3：特開２００３－２９１２８５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、かかる従来技術の課題を背景になされたものである。すなわち、本発明の目的は、光学用、包装用、ラベル用などあらゆる分野での接着性が良好であり、透明性（低ヘイズ）、塗布層の耐ブロッキング性、耐粉落ち性に優れた積層ポリエステル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

[0007] 本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、ポリエステルフィルム基材の少なくとも一方の面に特定の組成からなる塗布層を有しており、前記塗布層表面に特定の構造を有する突起を形成させることにより、本発明の課題を解決できることを見出し、本発明の完成に至った。

[0008] 即ち、本発明は、以下の構成よりなる。

１． ポリエステルフィルムの少なくとも片面にポリウレタン樹脂、ポリエ

ステル樹脂、架橋剤及び粒子を含む塗布液から形成された塗布層を有し、下記の（１）～（４）を満足する積層ポリエステルフィルム。

（１）塗布厚み(ｄ)は０．０３μｍ以上、１．０μｍ以下

（２）塗布層表面に高さ０．０１～０．５０μｍかつ短径/長径比が０．２～０．５である突起が６個/ｍｍ^{2}以上

（３）塗布層表面の最大窪み深さ(Ｖ)と塗布厚み(d)との比（Ｖ/d）が０．６未満

（４）積層ポリエステルフィルムのヘイズが２．０％以下

２．　塗布層の粒子がフュームド金属酸化物粒子である上記第１に記載の積層ポリエステルフィルム。

３．　塗布層の架橋剤がブロックイソシアネート化合物である上記第１又は第２に記載の積層ポリエステルフィルム。

発明の効果

[0009]　本発明の積層ポリエステルフィルムは、ハードコート層、レンズ層の他、インキ等の紫外線（UV）硬化樹脂への接着性に優れるが、特に紫外線（UV）インキに対して高いレベルの接着性に優れる。本発明の積層ポリエステルフィルムは、光学用、包装用、ラベル用などあらゆる分野での接着性が良好であり、透明性（低ヘイズ）、塗布層の耐ブロッキング性、塗布層の粒子の脱落性（粉落ち性）に優れる。

発明を実施するための形態

[0010]　本発明において塗布層の厚み（ｄ）は、０．０３～１．０μｍの範囲で適宜設定することができる。但し、加工性と接着性とを両立させるには０．０３～０．８μｍの範囲が好ましく、より好ましくは０．０３～０．５μｍ、さらに好ましくは０．０５～０．３μｍである。塗布層の厚みが０．０３μｍ以上であると、接着性が良好であり好ましい。塗布層の厚みが１．０μｍ以下であると、ブロッキングを生じ難く好ましい。

[0011]　本発明において、塗布層表面に高さ０．０１～０．５０μｍかつ短径/長径比が０．２～０．５である突起が６個/ｍｍ^{2}以上であることが好ましい。突

起の高さ、短径/長径比が前記範囲内であり、突起個数が６個/ｍｍ^{2}以上の場合には、耐ブロッキング性、耐粉落ち性が良好であり好ましい。０．０１μｍ以上の高さの突起は、耐ブロッキング性を向上させて好ましい。また、突起の高さが０．５０μｍ以下であると、ヘイズが低くなる他、耐粉落ち性が良好であり好ましい。突起の高さは０．０１～０．４０μｍが好ましく、０．０１～０．３０μｍがより好ましい。突起の短径/長径比が０．２以上であると、耐ブロッキング性が良好であり好ましい。突起の短径/長径比が０．５以下であると耐粉落ち性が良好であり好ましい。突起の短径/長径比は０．２～０．４の範囲が好ましく、０．２～０．３の範囲がより好ましい。塗布層表面に高さ０．０１～０．５０μｍかつ短径/長径比が０．２～０．５である突起個数が６個/ｍｍ^{2}以上であると、耐ブロッキング性が良好であり好ましい。塗布層表面に高さ０．０１～０．５０μｍかつ短径/長径比が０．２～０．５である突起個数は多いことが好ましいが、ヘイズ抑制や耐粉落ち性の観点から、突起個数としては、６～１００個/ｍｍ^{2}が好ましく、より好ましくは６～５０個/ｍｍ^2、更に好ましくは７～３０個/ｍｍ^2、最も好ましくは７～２０個/ｍｍ^{2}である。

[0012] 本発明においては、塗布層表面の最大窪み深さ（Ｖ）と塗布厚み（ｄ）との比（Ｖ／ｄ）が０．６未満であることが好ましい。最大窪み深さ（Ｖ）と塗布厚み（ｄ）との比（Ｖ／ｄ）が０．６未満であると、耐粉落ち性が良好であり好ましい。比（Ｖ／ｄ）が０．５以下であることがより好ましく、（Ｖ／ｄ）が０．４以下であることが更に好ましい。但し、あまりに小さいと、窪み深さの意義が薄れるので、（Ｖ／ｄ）は、０．００１以上であることが好ましく、０．００３以上であることがより好ましい。

[0013] 本発明において積層ポリエステルフィルムのヘイズが２．０％以下であることが好ましいが、用途により、２．０％以下の範囲で適宜設定することが可能である。但し、レンズまたはハードコート等の光学用途には１．５％以下が好ましく、１．２％以下がより好ましい。一般に透明フィルムは、ヘイズが０％に近いことが好ましいが、０．１％以上でも構わず、０．２％以上

であっても構わない。

[0014] （ポリエステルフィルム基材）

本発明においてポリエステルフィルム基材を構成するポリエステル樹脂は、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン－２，６－ナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレートなどのほか、前記のようなポリエステル樹脂のジオール成分又はジカルボン酸成分の一部を以下のような共重合成分に置き換えた共重合ポリエステル樹脂であり、例えば、共重合成分として、ジエチレングリコール、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、ポリアルキレングリコールなどのジオール成分や、アジピン酸、セバチン酸、フタル酸、イソフタル酸、５－ナトリウムイソフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸などのジカルボン酸成分などを挙げることができる。

[0015] 本発明においてポリエステルフィルム基材のために好適に用いられるポリエステル樹脂は、主に、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン－２，６－ナフタレートから選ばれるものである。これらのポリエステル樹脂の中でも、物性とコストのバランスからポリエチレンテレフタレートが最も好ましい。また、これらのポリエステル樹脂から構成されたポリエステルフィルム基材は二軸延伸ポリエステルフィルムであることが好ましく、耐薬品性、耐熱性、機械的強度などを向上させることができる。

[0016] ポリエステル樹脂の製造の際に用いられる重縮合のための触媒としては特に限定されないが、三酸化アンチモンが安価で、かつ優れた触媒活性をもつ触媒であるため好適である。また、ゲルマニウム化合物、又はチタン化合物を用いることも好ましい。さらに好ましい重縮合触媒としては、アルミニウム及び／又はその化合物とフェノール系化合物を含有する触媒、アルミニウム及び／又はその化合物とリン化合物を含有する触媒、リン化合物のアルミニウム塩を含有する触媒が挙げられる。

[0017] また、本発明におけるポリエステルフィルム基材は、その層構成について

特に限定されるものではなく、単層のポリエステルフィルムであってもよいし、相互に成分が異なる２層構成でもよく、外層と内層を有する、少なくとも３層からなるポリエステルフィルム基材であってもよい。

[0018]（塗布層）

本発明の積層ポリエステルフィルムは、ハードコート層、レンズ層、インキ等への接着性を向上させるために、主にポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、架橋剤及び粒子から形成されている塗布層が積層されていることが好ましい。塗布層は、ポリエステルフィルムの両面に設けてもよく、ポリエステルフィルムの片面のみに設け、他方の面には異種の樹脂被覆層を設けてもよい。

[0019] 本発明の塗布層は主にポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、架橋剤及び粒子から形成されるが、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、架橋剤及びフュームド金属酸化物粒子から形成されることが好ましく、特に望ましい形態としてはポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ブロックイソシアネート系架橋剤及びフュームド金属酸化物粒子から形成されることが好ましい。

[0020] ポリウレタン樹脂及びポリエステル樹脂の合計と架橋剤は、固形分の質量比として９０／１０～１０／９０の範囲が好ましく、より好ましくは８０／２０～２０／８０の範囲であり、さらには７０／３０～３０／７０の範囲が好ましい。ポリウレタン樹脂及びポリエステル樹脂の固形分合計と架橋剤の固形分の総合計を１００質量部とするとき、架橋剤が１０質量部以上であると、耐湿熱性等の耐久性が保持されて好ましい。一方、ポリウレタン樹脂及びポリエステル樹脂の合計が前記総合計に対して１０質量部以上であると、密着性が良好であり好ましい。また、粒子は、前述のポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂及び架橋剤の総合計を１００質量部とするとき、０．１質量部～１５．０質量部含有されていることが好ましい。粒子が０．１質量部以上であると、本発明における好ましい突起個数の達成が容易となり好ましい。また、耐スクラッチ性、耐ブロッキング性が良好となり好ましい。また、逆に粒子が１５．０質量部以下含有されると、フィルムの透明性（低ヘイズ

）が良好であり好ましい。

[0021] 以下、塗布層の各組成について詳説する。

（ポリウレタン樹脂）

本願のポリウレタン樹脂とは、少なくともポリオール成分とポリイソシアネート成分、さらに必要に応じて鎖延長剤に由来するポリウレタン樹脂である。特にポリウレタン樹脂は粒子との親和性向上及び水溶性または水分散性を付与するために、分子中または側鎖に親水性基を有することが好ましい。ここでいう分子中とは前記ポリウレタン樹脂の主鎖中または末端に存在するものをいう。また、側鎖とは、分子鎖を構成する前記のようないずれかの原料成分の末端官能基数が３個以上存在することによって、合成、重合された後に枝分かれ上の分子鎖上に導入されたものである。親水性基としては、スルホン酸、ホスホン酸、カルボン酸等に代表されるアニオン性基、４級アミンに代表されるカチオン性基、オキシアルキレン基に代表されるノニオン性基を使用することができるが、本願では、粒子との親和性向上のために、特に分子中または側鎖にカルボキシル基またはオキシエチレン基を有することが好ましい。

[0022] 本発明において好ましく用いられるカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂は主にウレタンの成分としてカルボキシル基含有ポリオール成分を、オキシエチレン基を有するポリウレタン樹脂は主にオキシエチレン基含有ポリオールまたはモノオールを使用することで得られる。

[0023] かかる、カルボキシル基含有ポリオール成分としては下記のようなものが挙げられる。

比較的高分子量なもの、例えば、カルボキシル基含有ポリアルキレングリコール、カルボキシル基含有アクリルポリオール、カルボキシル基含有ポリオレフィンポリオール、カルボキシル基含有ポリエステルポリオール等が使用することができる。また、比較的低分子量なもの、例えば、２，２－ジメチロールプロピオン酸、２，２－ジメチロールブタン酸、２，２－ジメチロール酪酸、２，２－ジメチロール吉草酸等を使用することがで

きる。カルボキシル基導入には、特に、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸が好適に使用される。

[0024] カルボキシル基を有するポリウレタン樹脂は、酸価が１０～６０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましく、酸価が２０～５０ｍｇＫＯＨ／ｇであることがより好ましい。酸価が１０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であると、粒子との親和性が良好となり、本願の突起形成が容易であり好ましい。また、ポリウレタン樹脂自体の親水性が良好であり、水溶性または水分散性が良好となり好ましい。逆に、酸価が６０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であると、塗布層の耐水性が良好であり、吸湿によるフィルムが相互に固着等を起こさず好ましい。ここで、本発明におけるポリウレタン樹脂ではポリウレタン樹脂の水溶性あるいは水分散性を補填するためにカルボキシル基以外の他の親水性基、例えば、水酸基、オキシアルキル基、スルホン酸、ホスホン酸、４級アミン等を性能が悪化しない範囲内で導入してもよい。

[0025] ポリウレタン樹脂中のカルボキシル基は塩基性化合物で中和されていてもよい。中和に使用する塩基性化合物としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属、有機アミン化合物が挙げられる。これらの中でも、加熱により容易にカルボキシル基と解離する有機アミン化合物が好ましい。有機アミン化合物としては、例えば、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、２－エチルヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、エチレンジアミンなどの炭素数１から２０の直鎖状、分岐状の１，２または３級アミン、モルホリン、Ｎ－アルキルモルホリン、ピリジンなどの環状アミン、モノイソプロパノールアミン、メチルエタノールアミン、メチルイソプロパノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの水酸

基含有アミンなどが挙げられる。

[0026] また、本発明におけるポリウレタン樹脂に好ましく導入されるオキシエチレン基含有ポリオール成分としては下記のようなものが挙げられる。単体の重合体であるポリエチレングリコール、他のオキシアルキレン基を有する共重合体であるポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコールコポリマー等、または他の樹脂とのブロック共重合体であるポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコールブロック共重合体、ポリエチレングリコール/ポリエステルブロック共重合体等を使用することができる。オキシエチレン基含有モノオール成分としては、上記の重合体の水酸基をアルキルエーテル基等で一部封鎖したものを使用することができる。

[0027] ポリウレタン樹脂中のオキシエチレン基の含有量は５～７０質量%の範囲であり、好ましくは１０～６５質量%の範囲であり、より好ましくは１５～６０質量%の範囲である。オキシエチレン基の含有量は５質量%以上であると、ポリウレタン樹脂と粒子の親和性が良好であり、また、ポリウレタン樹脂自体の水分散性が良好であり好ましい。一方、７０質量%以下であると、粒子の親和性が必要以上高くなりすぎず、また、塗膜の耐湿熱、耐候性が良好であり好ましい。また、ポリエチレングリコールまたはポリエチレングリコールアルキルエーテルとして使用する場合は、これらのポリオールまたはモノオールの数平均分子量としては、好ましくは３００～４０００である。より好ましくは４００～３０００、最も好ましくは５００～２０００である。３００以上であると、ポリウレタン樹脂の水分散性を向上でき好ましい。４０００以下であると、密着性、耐粉落ち性を向上でき好ましい。

[0028] 本発明におけるポリウレタン樹脂を合成、重合するために用いる主なポリオール成分には、先述のポリオキシアルキレングリコール以外にポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールを使用することが好ましい。

[0029] 本発明における前記のポリエステルポリオールまたはポリカーボネートポリオールの数平均分子量としては、好ましくは３００～５０００である。より好ましくは４００～４０００、最も好ましくは５００～３０００である。

３００以上であると、インキ密着性を向上でき好ましい。５０００以下であると、耐粉落ち性を向上でき好ましい。

[0030] 本発明のおけるポリエステルポリオールとしては、脂肪族または脂環族系であることが好ましい。そのためポリエステルポリオールのジカルボン酸成分としては、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、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸が挙げられる。また、ジオール成分としては、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、１，３－プロパンジオール、１，２－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、１，６－ヘキサンジオール、１，７－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジーオル、１，９－ノナンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族ジオールが挙げられる。これらの内、本願ではアジピン酸以上の長鎖脂肪酸とペンタンジオール以上の長鎖ジオールを主に使用することが好ましい。但し、物性を悪化させない程度であれば、３官能以上のポリカルボン酸、ポリオールまたは、不飽和系、芳香族系成分を使用してもよい。

[0031] 本発明におけるポリカーボネートポリオールとしては、脂肪族系ポリカーボネートポリオールを使用することが好ましい。脂肪族系ポリカーボネートポリオールとしては、脂肪族系ポリカーボネートジオール、脂肪族系ポリカーボネートトリオールなどが挙げられるが、好適には脂肪族系ポリカーボネートジオールを用いることができる。本発明におけるポリカーボネート構造を有するウレタン樹脂を合成、重合するために用いる脂肪族系ポリカーボネートジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、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、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，９－ノナンジオール、１，８－ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのジオー

ル類の１種または２種以上と、例えば、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、ホスゲンなどのカーボネート類を反応させることにより得られる脂肪族系ポリカーボネートジオールなどが挙げられる。

[0032] 本発明におけるポリウレタン樹脂を合成、重合するためには上記以外の他のポリオール成分も使用することができる。他のポリオール成分としては、例えば、エチレン鎖を含有しないポリエーテルポリオール、ポリオレフィンポリオール、ダイマーポリオール、シリコーンポリオールなどが挙げられる。これらの中では、前述の主なポリオールと比較的相溶性が良好なエチレン鎖を含有しないポリエーテルポリオールが好ましい。

[0033] 本発明におけるポリウレタン樹脂の合成、重合に用いるポリイソシアネートとしては、例えば、キシリレンジイソシアネート等の芳香環を含有する芳香脂肪族ジイソシアネート類、イソホロンジイソシアネート及び４，４－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、１，３－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等の脂環式ジイソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート、および２，２，４－トリメチル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類、あるいは、ジイソシアネート類から製造されたイソシアヌレート結合、ビユレット結合またはアロファネート結合含有変性ポリイソシアネート類、ジイソシアネート類を単一あるいは複数でトリメチロールプロパン等とあらかじめ付加させたポリイソシアネート類が挙げられる。前記の芳香環を含有する芳香脂肪族ジイソシアネート類よりも、脂環式ジイソシアネート類または脂肪族ジイソシアネート類等を使用した場合、黄変の問題が少なく好ましい。

[0034] 鎖延長剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール及び１，６－ヘキサンジオール等のグリコール類、グリセリン、トリメチロールプロパン、およびペンタエリスリトール等の多価アルコール類、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、およびピペラジン等のジアミン類、モノエタノールアミンおよびジエタノールアミン等のアミノアルコール類、チオジエチレングルコール等の

チオグリコール類、あるいは水が挙げられる。また、少量であれば、３官能基以上のポリオール、ポリアミン等を使用してもよい。

[0035] 本発明におけるポリウレタン樹脂は強硬性向上のため末端または側鎖にブロックイソシアネート等の反応性基を有していてもよい。

[0036] （ポリエステル樹脂）

本発明における塗布層に含有されるポリエステル樹脂は、直鎖上のものであってもよいが、より好ましくは、ジカルボン酸と、分岐構造を有するジオールまたはエーテル結合を1個以上含有するジオールとを構成成分とするポリエステル樹脂であることが好ましい。ここで言うジカルボン酸は、その主成分がテレフタル酸、イソフタル酸又は２，６－ナフタレンジカルボン酸である他アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、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等の芳香族ジカルボン酸が、挙げられる。

[0037] また、分岐構造を有するジオールとは枝分かれしたアルキル基を有するジオールであって、例えば、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール、２－メチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、２－メチル－２－ブチル－１，３－プロパンジオール、２－メチル－２－プロピル－１，３－プロパンジオール、２－メチル－２－イソプロピル－１，３－プロパンジオール、２－メチル－２－ｎ－ヘキシル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール、２－エチル－２－ｎ－ブチル－１，３－プロパンジオール、２－エチル－２－ｎ－ヘキシル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジ－ｎ－ブチル－１，３－プロパンジオール、２－ｎ－ブチル－２－プロピル－１，３－プロパンジオール、及び２，２－ジ－ｎ－ヘキシル－１，３－プロパンジオールなどが挙げられる。

[0038] さらに、エーテル結合を1個以上含有するジオールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のアルキレングリコールの縮合物、ビスフェノール類のエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。分子中のエーテル結合の個数に特

に制限はないが、ポリエステル樹脂の強度またはガラス転移点が低下するため、４個以下、さらには２個以下であることが好ましい。

[0039] ポリエステル樹脂は、上記のより好ましい態様である分岐したジオール成分またはエーテル結合を1個以上含有するジオール成分は全ポリオール成分の中に、好ましくは１０モル％以上の割合で、さらに好ましくは２０モル％以上の割合で含有されるものと言える。１０モル％以上であると、結晶性が高くなりすぎず、塗布層の接着性が保持されて好ましい。全ポリオール成分の中の先述のジオール成分上限は、好ましくは８０モル％以下であり、より好ましくは７０モル％以下である。８０モル％以下であると、副生成物であるオリゴマー濃度が増加するおそれがなく、塗布層の透明性が得られて好ましい。上述のジオール成分以外のグリコール成分としてはエチレングリコールが最も好ましい。少量であれば、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオールまたは１，４－シクロヘキサンジメタノール等のジオール類、トリエタノールプロパン、グリセリン、ジグリセリン等の分子中に水酸基が３個以上有するポリオールなどを用いても良い。

[0040] 上記ポリエステル樹脂の構成成分としてのジカルボン酸としては、テレフタル酸又はイソフタル酸であるのが最も好ましい。上記ジカルボン酸の他に、ポリエステル樹脂に水分散性を付与させるため、スルホン酸基を有するジカルボン酸成分を１～１０モル％の範囲で共重合させるのが好ましく、例えば、スルホテレフタル酸、５－スルホイソフタル酸、５－ナトリウムスルホイソフタル酸等を挙げることができる。

[0041] 本願ではポリウレタン樹脂及びポリエステル樹脂を塗布層に使用する。ポリウレタン樹脂とポリエステル樹脂の固形分の混合比率としては９０／１０～１０／９０の質量比が好ましく、８０／２０～２０／８０がより好ましい。ポリウレタン樹脂及びポリエステル樹脂の固形分の合計質量を１００質量部とするとき、ポリエステル樹脂の質量比が１０質量部以上であると、塗膜の強靭性が保持され、本願の突起及び窪み形成が容易となり、また、塗布層とポリエステルフィルム基材の密着性が良好であり好ましい。また、ポリウ

レタン樹脂の質量比が１０質量部以上であると、塗膜の延伸性が保持され、本願の突起及び窪み形成が容易となり、また、インキ等への密着性が良好となり好ましい。

[0042]（架橋剤）

本発明の架橋剤としては、既知のシソシアネート系、エポキシ系、メラミン系、オキサゾリン系、カルボジイミド系等の化合物を使用することが可能である。架橋剤を使用することにより、耐粉落ち性をさらに向上させることができる。また、架橋剤としては、ポリウレタン樹脂またはポリエステル樹脂との反応性からと、塗膜の架橋密度向上の点と粒子との親和性により本願の特定の突起を形成する点からはイソシアネート系の化合物が好ましく、特にブロックイソシアネート系の化合物が好ましい。特に、ブロックイソシアネート系の化合物とすることにより、塗液状態での安定性が向上し、ブロック化剤の組成によって架橋反応開始温度を変化させて、本願の特定の突起を形成することが容易となる点で好ましい。詳細については後述する。

[0043] ブロック化剤としては、重亜硫酸ソーダなどの重亜硫酸塩系化合物、３，５－ジメチルピラゾール、３－メチルピラゾール、４－ブロモ－３，５－ジメチルピラゾール、４－ニトロ－３，５－ジメチルピラゾールなどのピラゾール系化合物、フェノール、クレゾール等のフェノール系、メタノール、エタノール等の脂肪族アルコール系、マロン酸ジメチル、アセチルアセトン等の活性メチレン系、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等のメルカプタン系、アセトアニリド、酢酸アミド等の酸アミド系、ε － カプロラクタム、δ － バレロラクタム等のラクタム系、コハク酸イミド、マレイン酸イミド等の酸イミド系、アセトアルドオキシム、アセトンオキシム、メチルエチルケトオキシム等のオキシム系、ジフェニルアニリン、アニリン、エチレンイミン等のアミン系等のブロック化剤が挙げられる。

[0044] また、ブロックイソシアネート系架橋剤には、水溶性または水分散性のポリウレタン樹脂またはポリエステル樹脂と混合が容易な様に、親水性基を導入することが好ましい。また親水性としてはカルボキシル基またはスルホン

酸基の様なアニオン性基、オキシアルキル基の様なノニオン性基の導入が好ましい。これらの親水性基はブロックイソシアネートのベースとなるポリイソシアネートと親水性基及び水酸基またはアミン基等の反応性基を有する化合物を予め反応させておくことで作製することができる。

[0045] ブロック化剤の解離温度の上限は好ましくは２００℃であり、より好ましくは１８０℃であり、さらに好ましくは１６０℃であり、特に好ましくは１５０℃であり、最も好ましくは１２０℃である。ブロック化剤は塗布液の塗布後の乾燥工程やインラインコート法の場合はフィルム製膜工程における熱付加によりブロック化剤が解離し、再生イソシアネート基が生成される。これにより、ポリウレタン樹脂などとの架橋反応が進行し、塗膜の架橋状態が向上する。

[0046] 本発明において好ましく用いられるブロックイソシアネートの解離温度が１２０℃以下であるブロック化剤としては、前述の重亜硫酸ソーダ、３，５－ジメチルピラゾール、３－メチルピラゾール等のピラゾール系化合物、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル等のマロン酸エステル系化合物、アセトンオキシム、メチルエチルケトオキシム等のオキシム系化合物が挙げられる。なかでも、耐湿熱性、黄変の点から、オキシム系化合物、マロン酸エステル系化合物またはピラゾール系化合物が好ましい。

[0047] 前記ブロックイソシアネートは２官能以上ものが好ましく、３官能以上のブロックイソシアネートが塗膜の架橋性の点からさらに好ましい。

[0048] 本発明におけるブロックイソシアネートの前駆体である３官能以上のポリイソシアネートは、イソシアネートモノマーを導入して好適に得ることができる。例えば、２個のイソシアネート基を有する芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、又は脂環族ジイソシアネート等のイソシアネートモノマーを変性したビュレット体、イソシアヌレート体、およびアダクト体等が挙げられる。

ビュレット体とは、イソシアネートモノマーが自己縮合して形成したビュレット結合を有する自己縮合物であり、例えば、ヘキサメチレンジイソシア

ネートのビュレット体などが挙げられる。

イソシアヌレート体とは、イソシアネートモノマーの３量体であり、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートの３量体、イソホロンジイソシアネートの３量体、トリレンジイソシアネートの３量体などが挙げられる。

アダクト体とは、イソシアネートモノマーと３官能以上の低分子活性水素含有化合物とを反応させてなる、３官能以上のイソシアネート化合物をいい、例えば、トリメチロールプロパンとヘキサメチレンジイソシアネートとを反応させた化合物、トリメチロールプロパンとトリレンジイソシアネートとを反応させた化合物、トリメチロールプロパンとキシリレンジイソシアネートとを反応させた化合物、トリメチロールプロパンとイソホロンジイソシアネートとを反応させた化合物、などが挙げられる。

[0049] 前記のイソシアネートモノマーとしては、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート、４，４′－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，４′－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，２′－ジフェニルメタンジイソシアネート、１，５－ナフチレンジイソシアネート、１，４－ナフチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、４，４′－ジフェニルエーテルジイソシアネート、２－ニトロジフェニル－４，４′－ジイソシアネート、２，２′－ジフェニルプロパン－４，４′－ジイソシアネート、３，３′－ジメチルジフェニルメタン－４，４′－ジイソシアネート、４，４′－ジフェニルプロパンジイソシアネート、３，３′－ジメトキシジフェニル－４，４′－ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類、イソホロンジイソシアネート及び４，４－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、１，３－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等の脂環式ジイソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート、および２，２，４－トリメチル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類が挙げられる。透明性、耐黄変性、接着性、耐湿熱性の点から、脂肪族、脂環式イソシアネートやこれらの変性体が好ましい。

[0050] 本願においては、２種類以上の架橋剤を併用しても良い。特に２種類以上の異なったブロックイソシアネート系架橋剤を併用することで、架橋開始温度に差異を持たせることが可能となり、ある程度の架橋密度等の制御ができ、本願の性能をより向上させることができる。

[0051] また、本願では性能に影響を与えない範囲で他の樹脂と併用しても良い。併用する樹脂としては、ポリカーボネート以外のポリウレタン樹脂、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、セルロース樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアセタール樹脂等が挙げられる。

[0052] （粒子）

本発明において、塗布層表面に高さ０．０１～０．５０μmかつ短径/長径比が０．２～０．５である突起が６個/ｍｍ^{2}以上かつ塗布層表面の最大窪み深さ（Ｖ）と塗布厚み（ｄ）との比（Ｖ／ｄ）が０．６未満を達成するためには、粒子として、金属酸化物微粒子の凝集体を使用することが好ましい。詳細については後述する。

[0053] 金属酸化物微粒子の作製方法は乾式法または湿式法等でも特に問題ない。微粒子による凝集体を作製した後、本件に最適な大きさの凝集体に分散工程等により調整してもよいし、微粒子を作製した後、別途凝集操作により最適な大きさの凝集体を作製してもよい。本件に最適な大きさの凝集体を分散工程等により容易に調整できる点で、予め凝集体が作製可能な乾式法が好ましく、その中でフュームド金属酸化物を使用することが特に好ましい。金属酸化物微粒子の大きさとしては、構成する単一の微粒子とした場合は平均粒径が５～１５０ｎｍの範囲が好ましく、１０～１００ｎｍの範囲がより好ましく、さらには２０～９０ｎｍの範囲が好ましい。または、凝集体の特性値としては、BET値としては２０～５００ｍ^2/gの範囲が好ましく、２５～３００ｍ^2/gの範囲がより好ましく、さらには３０～２００ｍ^2/gの範囲が好ましい。本件で使用する粒子は、上記の特定高さ及び短径/長径比を有する突起を形成するために凝集体の平均粒径として好ましい範囲まで、調整することが好ましい。好ましい凝集体の平均粒径の範囲としては８０～６００ｎｍであり

、さらには１００～４００ｎｍの範囲が好ましく、最も好ましくは、１５０～３５０ｎｍの範囲である。また、本願の塗布層表面の最大窪み深さ（Ｖ）と塗布厚み（ｄ）との比（Ｖ／ｄ）を達成するためには、金属酸化物微粒子の表面極性としてはポリウレタン樹脂及びポリエステル樹脂への親和性の点から親水性であることが好ましい。金属酸化物微粒子の構成元素としては、特に制限はなく、一般的に粒子として使用されている酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニア、酸化ケイ素等が挙げられるが、粒子の硬度、比重及びコストの点から酸化ケイ素、すなわちシリカを使用することが好ましい。すなわち、本件においては、BET値が２０～５００m^2/gの範囲のフュームドシリカを、分散器により、平均粒径の範囲としては８０～６００ｎｍとした水等を溶媒とする分散体を使用することが好ましい。

[0054] 上記の金属酸化物微粒子の凝集体は、本発明における好ましい突起個数を達成するためには、塗布層中の粒子濃度として、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂及び架橋剤の合計の固形分を１００質量部とするとき、固形成分中０．０５～５．０質量部であることが好ましい。さらに好ましくは、０．１～４．０質量部である。また、上記の金属酸化物微粒子の凝集体以外の粒子を適正な範囲で併用しても問題ない。特に、シリカの単分散粒子として、コロイダルシリカを併用することが耐スクラッチ性を向上させるため好ましい。コロイダルシリカの平均粒径は３～１００ｎｍの範囲が好ましく、さらに、５～８０ｎｍの範囲がより好ましい。これらのコロイダルシリカの塗膜層中の粒子濃度としては、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂及び架橋剤の合計の固形分を１００質量部とするとき、固形成分中１．０～２０．０質量部であることが好ましい。さらに好ましくは、３．０～１５．０質量部である。

[0055] （添加剤）

本発明における塗布層中には、本発明の効果を阻害しない範囲において公知の添加剤、例えば界面活性剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、有機の易滑剤、顔料、染料、有機または無機の粒子、帯電防止

剤、核剤等を添加しても良い。

[0056] 本発明においては、塗布層の耐ブロッキング性をより向上させるために、塗布層に前述以外の他の粒子を添加することも好ましい態様である。本発明において塗布層中に含有させる粒子としては、例えば、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、シリカ、アルミナ、タルク、カオリン、クレーなど或いはこれらの混合物であり、更に、他の一般的無機粒子、例えばリン酸カルシウム、雲母、ヘクトライト、ジルコニア、酸化タングステン、フッ化リチウム、フッ化カルシウムその他と併用、等の無機粒子や、スチレン系、アクリル系、メラミン系、ベンゾグアナミン系、シリコーン系等の有機ポリマー系粒子等が挙げられる。

[0057] 塗布層中の他の粒子の平均粒径（走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）による個数基準の平均粒径。以下同じ）は、０．０２～２．０μｍが好ましく、さらに好ましくは０．０４～１．００μｍである。不活性粒子の平均粒径が０．０４μｍ以上であると、フィルム表面への凹凸の形成が容易となるため、フィルムの滑り性や巻き取り性などのハンドリング性がより向上し、貼り合せの際の加工性が良好であって好ましい。一方、不活性粒子の平均粒径が２．００μｍ以下であると、粒子の脱落が生じ難く好ましい。塗布層中の粒子濃度は、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂及び架橋剤の合計の固形分を１００質量部とするとき、固形成分中１～２０質量部であることが好ましい。

[0058] 他の粒子の平均粒径の測定方法は、積層ポリエステルフィルムの断面の粒子を走査型電子顕微鏡で観察を行い、粒子３０個を観察し、その平均値をもって平均粒径とする方法で行った。

[0059] 本発明の目的を満たすものであれば、他の粒子の形状は特に限定されるものでなく、球状粒子、不定形の球状でない粒子を使用できる。不定形の粒子の粒径は円相当径として計算することができる。円相当径は、観察された粒子の面積をπで除し、平方根を算出し２倍した値である。

[0060] （積層ポリエステルフィルムの製造）

本発明の積層ポリエステルフィルムの製造方法について、ポリエチレンテ

レフタレート（以下、ＰＥＴと略記する場合がある）フィルム基材を用いた例を挙げて説明するが、当然これに限定されるものではない。

[0061] ＰＥＴ樹脂を十分に真空乾燥した後、押出し機に供給し、Ｔダイから約２８０℃の溶融ＰＥＴ樹脂を回転冷却ロールにシート状に溶融押出しし、静電印加法により冷却固化して未延伸ＰＥＴシートを得る。

[0062] また、前記未延伸ＰＥＴシートは、単層構成でもよいし、共押出し法による複層構成であってもよい。また、本発明の効果を奏する範囲内であれば、これらの各層には、必要に応じて、ポリエステル樹脂中に各種添加剤を含有させることができる。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、耐光剤、ゲル化防止剤、有機湿潤剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤などが挙げられる。

[0063] また、フィルムの滑り性、巻き性、耐ブロッキング性などのハンドリング性や、耐摩耗性、耐スクラッチ性などの摩耗特性を調整するために、本発明のヘイズ範囲内であれば、また、高い鮮明度のためには、基材フィルム中への不活性粒子の含有量はできるだけ少ない方が好ましい。したがって、フィルムの表層のみに粒子を含有させた多層構成にするか、あるいは、フィルム中に実質的に粒子を含有させず、塗布層にのみ微粒子を含有させることが好ましい実施態様である。基材フィルム中またはフィルムの表層などに不活性粒子を含有させても構わない。

[0064] 得られた未延伸ＰＥＴシートを一軸延伸、もしくは二軸延伸を施すことで結晶配向化させる。例えば二軸延伸の場合は、８０～１２０℃に加熱したロールで長手方向に３．０～５．０倍に延伸して、一軸延伸ＰＥＴフィルムを得たのち、フィルムの端部をクリップで把持して、８０～１８０℃に加熱された熱風ゾーンに導き、幅方向に３．０～５．０倍に延伸する。また、一軸延伸の場合は、テンター内で未延伸ＰＥＴシートを３．０～５．０倍に延伸する。延伸後引き続き、１８０～２３０℃の熱処理ゾーンに導き、熱処理を行ない、結晶配向を完了させる。

[0065] 本願においては、先述した様に、塗布層はフィルム製造の延伸工程前の段

階、すなわち未延伸あるいは一軸延伸後のＰＥＴフィルムの少なくとも片面に、塗布液を塗布した後、延伸工程等の後工程を経て形成することが好ましい。先述した様に、塗布直後の塗布層中の金属酸化物微粒子の凝集体はＰＥＴフィルムの特定温度下での延伸工程により塗布層の樹脂成分と共に延伸されることで、本願の高さ０．０１～０．５０μmかつ短径/長径比が０．２～０．５である突起形状を達成することができる。延伸工程での温度により、塗布層の樹脂成分の延伸時の応力が低下するため、粒子の凝集体の周辺部分のみが変形し、凝集体中央部の変形が小さくすることで、特定範囲の突起高さかつ短径/長径比を有する突起の形成が可能となる。そのため、延伸倍率は３～５の範囲で設定することが好ましい。また、塗布層にポリウレタン樹脂と架橋剤、特にブロックイソシアネート系を使用することが、本発明における塗布面の窪み深さを満足するためには好ましい。すなわち、詳細な機構は不明であるが、塗布層中のポリウレタン樹脂と架橋剤の存在が粒子の凝集体の延伸時の変形による破壊を抑制し、粒子の凝集体の破壊により塗布層中から脱落することで発生する塗布層の窪みが小さく浅くなっていると想定している。

[0066] さらに、種々の架橋剤の中でも、粒子凝集体との親和性と変形性を調整する観点からは、粒子表面の水酸基等のさまざまな反応性基とウレタン基等の架橋結合を形成し、かつブロック化剤の選定により、反応開始温度を調整可能なブロックイソシアネート系架橋剤を使用することが好ましい。

[0067] 塗布液をＰＥＴフィルムに塗布するための方法は、公知の任意の方法を用いることができる。例えば、リバースロールコート法、グラビアコート法、キスコート法、ダイコーター法、ロールブラッシュ法、スプレーコート法、エアナイフコート法、ワイヤーバーコート法、パイプドクター法、含浸コート法、カーテンコート法、などが挙げられる。これらの方法を単独で、あるいは組み合わせて塗工することができる。

[0068] 本発明の積層ポリエステルフィルムのヘイズの上限は好ましくは２．０％であり、より好ましくは１．８％であり、さらに好ましくは１．５％であり

、特に好ましくは１．２％である。ヘイズが２．０％以下であると、透明性の点で好ましく、透明性が求められる光学フィルム用途へも好適に用いることができる。

実施例

[0069] 次に、実施例および比較例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。まず、以下に本発明で用いた評価方法について説明する。

[0070] （１）酸価

ポリウレタン樹脂の酸価はＪＩＳ　Ｋ１５５７－５：２００７記載の滴定滴定法により測定した。

但し、アミン等で中和処理されたカルボキシル基の場合は、高温処理によりアミン等を除去するか、予め塩酸等で処理してアミン等を遊離、除去させてから測定した。また、架橋剤の場合は予めイソシアネート等の反応性基をアミン等で反応させた後に測定を実施した。測定する樹脂が溶剤であるイソプロパノールへの溶解性が悪い場合には、代わりにN-メチルピロリドンを使用した。上記等のいずれの処理でも、対比用の測定は十分に実施した。

[0071] （２）ポリエチレングリコール含有量

ポリウレタン樹脂中のポリエチレングリコール含有量は下記方法により算出した。

トリフェニルメタンを基準物質とし、溶剤にはＤＭＳＯ－ｄ６を使用してＨ－NMRによりポリエチレングリコールの酸素原子のα位のメチレンのプロトン積分比から、ポリエチレングリコール含有量を算出した。但し、前述の方法によるポリエチレングリコール含有量算出が溶剤溶解性等により困難な場合には、十分な検証の元に実施されるのであれば、他の方法によって算出しても問題はない。

[0072] （３）粒子の平均粒径

ナノ粒子径分布測定装置(SALD-7500nano)（（株）島津製作所製）の高濃度測定ユニット(SALD-HC75）を使用して分散液の粒度分布を測定した。粒度分

布はLDR法（Light Intensity Distribution Reproduction Method, 光強度分布再現法）に基づいて計算し、計算結果からシリカでは１．５０、酸化アルミニウムでは１．７５の粒子屈折率を選択して平均粒径を決定した。

[0073] （４）塗布層厚み

積層フィルム切り出し、そのフィルムを樹脂包埋し、ウルトラミクロトームを用いて超薄切片化した。その後、日本電子製ＪＥＭ２１００透過電子顕微鏡を用いて、直接倍率２０，０００倍で観察を行い、観察したＴＥＭ画像から塗布層の厚みを測定した。

また、塗布層厚みが薄いため、上記方法で測定が困難な場合は、予め作製したケイ素元素（Ｓｉ）の検量線に基づき、蛍光Ｘ線装置を用いて測定することにより、単位面積当たりの塗布層質量を求めた。さらにその塗布層質量を、塗布層比重１．２として厚みに換算して用いた。

[0074] （５）突起個数

非接触表面形状計測システム（菱化システム社製、ＶｅｒｔＳｃａｎＲ５５０Ｈ－Ｍ１００）を用いて、塗布層表面を下記の条件で測定し、粒子解析を実施した。測定結果によりリストアップされた各突起の特性値から高さ０．０１～０．５０μｍかつ短径/長径比が０．２～０．５であるの粒子個数を求めた。測定場所を変更して計５回同様にして１画面当たりの突起個数を求めた。

計５回の突起個数の平均値を算出し、１ｍｍ^{2}当たりの突起個数に換算し、小数点２桁目を四捨五入により小数点１桁目までの突起個数を求めた。

（測定条件）

・測定モード：ＷＡＶＥモード

・対物レンズ：１０倍

・０．５×Ｔｕｂｅレンズ

・測定面積　９３６μｍ×７０２μｍ

（解析条件）

・面補正：　４次補正

・突起解析

種類　　突解析

画像補正　　なし

処理　　高さ閾値：０．０１μｍ

突起整形：なし

基準高さ：ゼロ面

[0075]（６）窪み深さ

上記の測定結果で、領域粗さパラメーターのValley [um]を求めた。上記と同様に計５回の平均値を算出した。その平均値の小数点３桁目を四捨五入することにより、小数点２桁目の数値を得て、それを窪み深さ（μｍ）とした。

[0076]（７）耐粉落ち性

実施例及び比較例で作製したフィルムを短冊状（５ｃｍ（ フィルム幅方向）×１５ｃｍ（フィルム長手方向＝機械流れ方向））にカットして試料フィルム片を作製した。この試料フィルム片を摩擦堅牢度試験機（ 大栄科学精器製作所製、クロックメーターＣ－１Ｄ）に取り付け荷重ヘッド部にアルミ箔（ 厚さ８０μｍ 、算術的平均表面粗さ０．０３μｍ ）を用い９Nの荷重下、１０往復10秒の速度で１０往復させた。黒台紙の上に得られた試料フィルム片とアルミ箔をのせ、粉落ちしているか目視で下記の様な基準で判定した。

◎ ： 黒台紙上で試料フィルム片及びアルミ箔にも白化部分がまったく確認できない。

○ ： 黒台紙上で試料フィルム片に白化部分が確認できないが、アルミ箔には白化部分が微かに確認できる。

△： 黒台紙上で試料フィルム片に白化部分が微かに確認でき、アルミ箔には白化部分が確認できる。

×： 黒台紙上で試料フィルム片及びアルミ箔にも白化部分が確認できる

。

[0077] （８）ヘイズ

得られた積層ポリエステルフィルムのヘイズはＪＩＳ Ｋ ７１３６：２０００に準拠し、濁度計（日本電色製、ＮＤＨ５０００）を用いて測定した。

[0078] （９）ブロッキング耐性

２枚のフィルム試料を塗布層面同士が対向するように重ね合わせ、９８ｋＰａの荷重を掛け、これを５０℃の雰囲気下で２４時間密着させ、放置した。その後、フィルムを剥離し、その剥離状態を下記の基準で判定した。

〇：塗布層の転移がなく軽く剥離できる。

△：塗布層は維持されているが、部分的に塗布層の表層が相手面に転移している。

×：２枚のフィルムが固着し剥離できないもの、あるいは剥離できてもフィルム基材が劈開している。

[0079] （１０）ＵＶインキとの密着性

積層ポリエステルフィルムの塗布層上に、ＵＶインキ［Ｔ＆Ｋ ＴＯＫＡ(株)製、商品名「ＢＥＳＴ ＣＵＲＥ ＵＶ１６１藍Ｓ」または「ＢＥＳＴ ＣＵＲＥ ＵＶ１６１白Ｓ」］を用いて、印刷機［(株)明製作所製、商品名「ＲＩテスター」］でインクピペット４目盛、２分割ロールにて印刷を施し、次いで、インキ層を塗布したフィルムに高圧水銀灯を用いて１００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線を照射し、紫外線硬化型インキを硬化させた。次いで、隙間間隔２ｍｍのカッターガイドを用いて、インキ層を貫通してフィルム基材に達する１００個のマス目状の切り傷をインキ層面につける。次いで、セロハン粘着テープ（ニチバン製、４０５番；２４ｍｍ幅）をマス目状の切り傷面に貼り付ける。その後、垂直にセロハン粘着テープをインキ積層フィルムのインキ層面から引き剥がして、インキ積層フィルムのインキ層面から剥がれたマス目の数を目視で数え、下記の式からインキ層とフィルム基材との密着性を求める。なお、マス目の中で部分的に剥離しているものも剥がれたマス目として数えて、下記式の様にインキ密着性を求めた。

インキ密着性（％）＝１００－（剥がれたマス目の数）

インキ密着性（％）を下記の様に区分し、◎及び○を合格とした。

◎：１００％、○：９９～９６％、△：９５～８０％、×：７９～０％

[0080] （１１）ハードコート層との密着性

積層ポリエステルフィルムの塗布層上に、UV硬化型ハードコート剤であるオプスターZ7503(荒川化学工業（株）製)を＃５ワイヤーバーを用いて塗布し、８０℃で１分間乾燥した。次いで、塗布したフィルムに高圧水銀灯を用いて１００mJ／ｃｍ^{2}の紫外線を照射し、ハードコートフィルムを得た。

次いで、隙間間隔２ｍｍのカッターガイドを用いて、ハードコート層を貫通してフィルム基材に達する１００個のマス目状の切り傷をハードコート層面につける。次いで、セロハン粘着テープ（ニチバン製、４０５番；２４ｍｍ幅）をマス目状の切り傷面に貼り付け、消しゴムでこすって完全に付着させる。その後、垂直にセロハン粘着テープをハードコート積層フィルムのハードコート層面から引き剥がして、ハードコート積層フィルムのハードコート層面から剥がれたマス目の数を目視で数え、下記の式からハードコート層とフィルム基材との密着性を求める。なお、マス目の中で部分的に剥離しているものも剥がれたマス目として数えて、下記式の様にハードコート密着性を求めた。

ハードコート密着性（％）＝１００－（剥がれたマス目の数）

ハードコート密着性（％）を下記の様に区分し、◎及び○を合格とした。

◎：１００％、○：９９～９６％、△：９５～８０％、×：７９～０％

[0081] （１２）耐湿熱性

上記（１０）及び（１１）と同様に作製したＵＶインキ塗布またはハードコート塗布フィルムを８０℃、８０％RHの環境下で塗布面を垂直にし、かつ塗布面に他のフィルム等の接触がない状態で５００時間放置した。処理後、２３℃、６５％RHの環境下に、塗布面に他のフィルム等の接触がない状態で１０分間放置した。時間経過直後に塗布面の密着性を先述と同様に評価した。

[0082]（ポリウレタン）

（ポリウレタン樹脂ＰＵ－１の重合）

撹拌機、ジムロート冷却器、窒素導入管、シリカゲル乾燥管、及び温度計を備えた４つ口フラスコに、水添m－キシリレンジイソシアネート６３．０質量部、ジメチロールプロパン酸２１．０質量部、１，６－ヘキサンジオールを１２．５質量部、数平均分子量２０００の１，６－ヘキサンジオールのポリカーボネートジオール１４７．０質量部、及び溶剤としてメチルエチルケトン１１０質量部を投入し、窒素雰囲気下、７５℃において３時間撹拌し、反応液が所定のアミン当量に達したことを確認した。次に、この反応液を４０℃にまで降温した後、トリエチルアミン１６．６質量部を添加し、ポリウレタンポリマー溶液を得た。次に、高速攪拌可能なホモディスパーを備えた反応容器に、水５００ｇを添加して、２５℃に調整して、２０００ｍｉｎ$^{-1}$で攪拌混合しながら、ポリウレタンポリマー溶液を添加して水分散した。その後、減圧下で、溶剤であるメチルエチルケトンを除去した。水で濃度調整することにより、固形分３５質量％のポリウレタン樹脂（ＰＵ－１）溶液を調製した。ポリウレタン樹脂ＰＵ－１の酸価は３６．０ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0083]（ポリウレタン樹脂ＰＵ－２の重合）

原料として水添m－キシリレンジイソシアネートを４５．０質量部、１，６－ヘキサンジオールを２０．０質量部、数平均分子量２０００のポリエチレングリコールを１４９．０質量部、トリエチルアミンを添加しなかった以外はポリウレタン樹脂ＰＵ－１と同様にして固形分３５質量％のポリウレタン樹脂（ＰＵ－２）溶液を調製した。ポリウレタン樹脂ＰＵ－２のポリエチレングリコール含有量は５４．７質量％であった。

[0084]（ポリウレタン樹脂ＰＵ－３の重合）

原料として水添ジフェニルメタンジイソシアネートを６４．５質量部、ジメチロールプロパン酸を２１．５質量部、ネオペンチルグリコールを１１．２質量部、数平均分子量２０００の１，６－ヘキサンジオールのポリカーボ

ネートジオールを１５０．５質量部、
トリエチルアミンを１７．０質量部使用した以外は、ポリウレタン樹脂ＰＵ－１と同様にして固形分３５質量％のポリウレタン樹脂（ＰＵ－３）溶液を調製した。ポリウレタン樹脂ＰＵ－３の酸価は３６．２ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0085]（ポリウレタン樹脂ＰＵ－４）

重亜硫酸ソーダでブロックしたイソシアネート基を含有する自己架橋型ポリウレタン樹脂２０％水溶液（第一工業製薬製：商品名　エラストロンＨ－３）をそのまま使用した。
ポリウレタン樹脂ＰＵ－４の酸価は０．３ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0086]（ポリウレタン樹脂ＰＵ－５の重合）

撹拌機、ジムロート冷却器、窒素導入管、シリカゲル乾燥管、及び温度計を備えた４つ口フラスコに、アジピン酸／／１，６－ヘキサンジオール／ネオペンチルグリコール（モル比：４／／２／３）の組成からなるポリエステルジオール（水酸基価：２０００ｅｑ／ｔ）１００質量部と、キシリレンジイソシアネートを４１．４質量部混合し、窒素気流下、８０～９０℃で１時間反応させた後、６０℃まで冷却し、テトラヒドロフラン７０質量部を加えて溶解し、ウレタンプレポリマー溶液（ＮＣＯ／ＯＨ比：２．２、遊離イソシアネート基：３．３０質量％）を得た。引き続き、前記のウレタンプレポリマー溶液を４０℃にし、次いで、２０質量％の重亜硫酸ナトリウム水溶液を４５．５質量部加えて激しく撹拌を行いつつ、４０～５０℃で３０分間反応させた。イソシアネート基の消失を確認した後、水で希釈し、重亜硫酸ソーダでブロックしたイソシアネート基を含有する自己架橋性の固形分２０質量％のポリウレタン樹脂（ＰＵ－５）溶液を得た。ポリウレタン樹脂ＰＵ－５の酸価は０．４ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0087]（ポリウレタン樹脂ＰＵ－６の重合）

原料として水添m－キシリレンジイソシアネートを８２．８質量部、ジメチ

ロールプロパン酸を２５．０質量部、１，６－ヘキサンジオールを２１．０質量部、数平均分子量２０００のアジピン酸と１，４－ブタンジオールからなるポリエステルジオールを１５０．０質量部、トリエチルアミンを１９．８質量部使用した以外は、ポリウレタン樹脂ＰＵ－１と同様にして固形分３５質量％のポリウレタン樹脂（ＰＵ－６）溶液を調製した。ポリウレタン樹脂ＰＵ－６の酸価は３７．７ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0088]（ポリウレタン樹脂ＰＵ－７の重合）

原料として水添m－キシリレンジイソシアネートを９０．０質量部、ジメチロールプロパン酸を２０．０質量部、１，６－ヘキサンジオールを１５．０質量部、数平均分子量５００のテレフタル酸と３－メチル-１，５－ペンタンジオールからなるポリエステルジオールを１００．０質量部、トリエチルアミンを１５．８質量部を使用した以外は、ポリウレタン樹脂ＰＵ－１と同様にして固形分３５質量％のポリウレタン樹脂（ＰＵ－７）溶液を調製した。ポリウレタン樹脂ＰＵ－７の酸価は３７．３ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0089]（ポリウレタン樹脂ＰＵ－８の重合）

原料として水添m－キシリレンジイソシアネートを３９．４質量部、１，６－ヘキサンジオールを１５．０質量部、数平均分子量２０００のポリエチレングリコールを１８０．０質量部、トリエチルアミンを添加しなかった以外はポリウレタン樹脂ＰＵ－１と同様にして固形分３５質量％のポリウレタン樹脂（ＰＵ－８）溶液を調製した。ポリウレタン樹脂ＰＵ－８のポリエチレングリコール含有量は７６．８質量％であった。

[0090]（架橋剤）

（架橋剤Ｃ－１の合成）

撹拌機、温度計、還流冷却管を備えたフラスコにヘキサメチレンジイソシアネートを原料としたイソシアヌレート構造を有するポリイソシアネート化合物（旭化成ケミカルズ製、デュラネートＴＰＡ）６６．６質量部、Ｎ－メチルピロリドン１７．５質量部に３，５－ジメチルピラゾール２１．７質量部を滴下し、窒素雰囲気下、７０℃で１時間保持した。

その後、ジメチロールプロパン酸９．０質量部を滴下した。反応液の赤外スペクトルを測定し、イソシアネート基の吸収が消失したことを確認後、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン６．３質量部を加えた。そのまま１時間攪拌後、水を適量添加して、固形分４０質量％のブロックイソシアネート系架橋剤（Ｃ－１）溶液を調製した。

[0091]（架橋剤Ｃ－２の重合）

攪拌機、温度計、還流冷却管を備えたフラスコにヘキサメチレンジイソシアネートを原料としたイソシアヌレート構造を有するポリイソシアネート化合物（旭化成ケミカルズ製、デュラネートＴＰＡ）６５．０質量部、Ｎ－メチルピロリドン１７．５質量部、３，５－ジメチルピラゾール２９．２質量部、数平均分子量５００のポリエチレングリコールモノメチルエーテル２１．９質量部を加えて、窒素雰囲気下、７０℃で２時間保持した。その後、トリメチロールプロパン４．０質量部を滴下した。反応液の赤外スペクトルを測定し、イソシアネート基の吸収が消失したことを確認後、水２８０．０質量部を加えた。水を適量添加して、固形分４０質量％のブロックポリイソシアネート系架橋剤（Ｃ－２）溶液を調製した。

[0092]（架橋剤Ｃ－３の合成）

攪拌機、温度計、還流冷却管を備えたフラスコにヘキサメチレンジイソシアネートを原料としたイソシアヌレート構造を有するポリイソシアネート化合物（旭化成ケミカルズ製、デュラネートＴＰＡ）６６．６質量部、Ｎ－メチルピロリドン１７．５質量部に2-ブタノンオキシム１９．７質量部を滴下し、窒素雰囲気下、７０℃で１時間保持した。

その後、ジメチロールプロパン酸９．０質量部を滴下した。反応液の赤外スペクトルを測定し、イソシアネート基の吸収が消失したことを確認後、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン６．３質量部を加えた。そのまま１時間攪拌後、水を適量添加して、固形分４０質量％のブロックイソシアネート系架橋剤（Ｃ－３）溶液を調製した。

[0093]（架橋剤Ｃ－４の合成）

撹拌機、温度計、還流冷却管を備えたフラスコに、水１５０．０質量部およびメトキシプロピルアルコール２５０．０質量部を仕込み、窒素雰囲気下、８０℃に加熱した。その後、メタクリル酸メチル１５０．０質量部、２－イソプロペニル－２－オキサゾリン１８０．０質量部およびメトキシポリエチレングリコールアクリレート（新中村化学（株）製、商品名：ＮＫエステルＡＭ－９０Ｇ）９０．０質量部からなる単量体混合物と、重合開始剤として２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）二塩酸塩１８．０質量部および水１７０．０質量部からなる重合開始剤溶液をそれぞれ滴下ロートから窒素雰囲気下、フラスコ内を８０℃に保持しつつ２時間かけて滴下した。滴下終了後、８０℃、５時間攪拌した後、室温まで冷却した。水を適量添加して、固形分４０質量％のオキサゾリン系架橋剤（Ｃ－４）溶液を調製した。

[0094] （ポリエステル樹脂）

（ ポリエステル樹脂ＰＥ－１の合成）

ジメチルテレフタレート ９５質量部、ジメチルイソフタレート９５質量部、エチレングリコール３５質量部、ネオペンチルグリコール１４５質量部、酢酸亜鉛０．１質量部および三酸化アンチモン０．１質量部を反応容器に仕込み、１８０℃で３時間かけてエステル交換反応を行った。次に、５－ナトリウムスルホイソフタル酸６．０質量部を添加し、２４０℃で１時間かけてエステル化反応を行った後、２５０℃で減圧下（１．３３～０．０２７ｋＰａ）、２時間かけて重縮合反応を行い、数平均分子量が１９，５００で、ガラス転移温度が６２℃である共重合ポリエステル樹脂（ＰＥ－１）を得た。得られた共重合ポリエステル樹脂（ＰＥ－１）３００質量部とブチルセロソルブ１４０質量部を１６０℃で３時間撹拌し粘稠な溶融液を得て、この溶融液に水を徐々に添加し１時間後に均一な淡白色の固形分濃度１５％のポリエステル樹脂（ＰＥ－１）溶液を調製した。

[0095] （ポリエステル樹脂ＰＥ－２の重合）

ジメチルテレフタレート９７質量部、ジメチルイソフタレート９３質量部

、エチレングリコール６８質量部、ジエチレングリコール１１６質量部、酢酸亜鉛０．１質量部および三酸化アンチモン０．１質量部を反応容器に仕込み、１８０℃で３時間かけてエステル交換反応を行った。次に、５－ナトリウムスルホイソフタル酸７．１質量部を添加し、２４０℃で１時間かけてエステル化反応を行った後、２５０℃で減圧下（１．３３～０．０２７ｋＰａ）、２時間かけて重縮合反応を行い、分子量２２０００のポリエステル樹脂（ＰＥ-２）を得た。このポリエステル樹脂３００質量部とブチルセロソルブ１４０質量部を１６０℃ で３時間撹拌し粘稠な溶融液を得て、この溶融液に水を徐々に添加し１時間後に均一な淡白色の固形分１５質量％ のポリエステル樹脂（ＰＥ－２）溶液を調製した。

[0096] （ポリエステル樹脂ＰＥ－３の重合）

２，６－ナフタレンジカルボン酸ジメチル１０５質量部、エチレングリコール５０質量部、ヘキサンジオール３６質量部、酢酸亜鉛０．１質量部および三酸化アンチモン０．１質量部を反応容器に仕込み、１８０℃で３時間かけてエステル交換反応を行った。次に、５－ナトリウムスルホイソフタル酸８．６質量部とセバシン酸８質量部を添加し、２４０℃で１時間かけてエステル化反応を行った後、２５０℃で減圧下（１．３３～０．０２７ｋＰａ）、２時間かけて重縮合反応を行い、分子量１８０００のポリエステル樹脂（ＰＥ－３）を得た。このポリエステル樹脂（ＰＥ－３）３００質量部とブチルセロソルブ１４０質量部を１６０℃ で３時間撹拌し粘稠な溶融液を得、この溶融液に水を徐々に添加し１時間後に均一な淡白色の固形分１５質量％ のポリエステル樹脂（ＰＥ－３）溶液を調製した。

[0097] （粒子）

〔粒子Ｐ－１〕

粒子（Ｐ－１）として固形分濃度４０％である平均粒径５０ｎｍのコロイダルシリカ(スノーテックスＸＬ；日産化学（株）製)を粒子（Ｐ－１）溶液としてそのまま用いた。

[0098] 〔粒子Ｐ－２〕

粒子（Ｐ－２）として平均一次粒径４０ｎｍのフュームドシリカ(Ａｅｒｏｓｉｌ　ＯＸ５０；日本アエロジル（株）製)を用いて、水を分散媒としエースホモジナイザー　ＡＭ－７（（株）日本精機製作所製）で１００００ｒｐｍ、６０ｍｉｎ分散処理することで固形分濃度５．０％の粒子（Ｐ－２）溶液を得た。平均粒径の測定結果は５００ｎｍであった。

[0099] 〔粒子Ｐ－３〕

シリカ粒子としてフュームドシリカ(レオロシールＱＳ－０９；（株）トクヤマ製)を用いて、水を分散媒としエースホモジナイザー　ＡＭ－７（（株）日本精機製作所製）で１００００ｒｐｍ、６０ｍｉｎ分散処理することで、固形分濃度５．０％の粒子（Ｐ－３）溶液を得た。平均粒径の測定結果は３００ｎｍであった。

[0100] 〔粒子Ｐ－４〕

粒子としてのフュームド酸化アルミニウム(AEROXIDE　Alu65；日本アエロジル（株）製)を用いて、水を分散媒としエースホモジナイザーＡＭ－７（（株）日本精機製作所製）で１００００ｒｐｍ、６０ｍｉｎ分散処理することで固形分濃度５．０％の粒子（Ｐ－４）溶液を得た。平均粒径の測定結果は４００ｎｍであった。

[0101] 〔粒子Ｐ－５〕

シリカ粒子として固形分濃度３０％である平均粒径４５ｎｍのコロイダルシリカ(スノーテックス３０Ｌ；日産化学（株）製)１０ｇ中に０．１ｍｏｌ塩酸液を添加して液のＰＨを５前後に調整した。この液を２４時間静置したのち、マグネチックスターラーで攪拌させつつ水で希釈して固形分濃度５．０％の粒子（Ｐ－５）溶液を得た。凝集体の平均粒径の測定結果は２００ｎｍであった。

[0102] 〔粒子Ｐ－６〕

シリカ粒子として固形分濃度４０％である平均粒径２００ｎｍのコロイダルシリカ(MP2040；日産化学（株）製)を粒子（Ｐ－６）溶液としてそのまま用いた。

[0103] 〔粒子Ｐ－７〕

シリカ粒子としてレオロシールＱＳ－０９（（株）トクヤマ製）を用いて、エースホモジナイザー　ＡＭ－７（（株）日本精機製作所製）で５０００ｒｐｍ、３０ｍｉｎ分散処理することで固形分濃度５．０％の水分散液１００ｇを得た。さらに、この水分散液を超音波分散器（ＵＨ－６００：（株）エスエムテー製）で出力６００Ｗ、周波数２０ｋＨｚにより１０ｍｉｎ処理を実施し、粒子（Ｐ－7）溶液を得た。平均粒径の測定結果は１００ｎｍであった。

[0104] （基材用ポリエステル樹脂Ｅ－１の製造）

（三酸化アンチモン溶液の調製）

三酸化アンチモン（シグマ アルドリッチ ジャパン合同会社製）をエチレングリコールとともにフラスコに仕込み、１５０℃で４時間攪拌して溶解後、室温まで冷却して、２０ｇ/ｌの三酸化アンチモンのエチレングリコール溶液を調製した。

[0105] （基材用ポリエステル樹脂Ｅ－1の重合）

攪拌機付き２リッターステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその２倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して０．３モル％加え、０．２５ＭＰａの加圧下２５０℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を行いエステル化率が約９５％のビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートおよびオリゴマーの混合物（以下ＢＨＥＴ混合物という）を得た。このＢＨＥＴ混合物に重縮合触媒として、
上記三酸化アンチモン溶液を用い、ポリエステル中の酸成分に対してアンチモン原子として０．０４モル％になるように加え、次いで、窒素雰囲気下、常圧にて２５０℃で１０分間攪拌した。その後、６０分間かけて２８０℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて１３．３Ｐａ（0.1Torr）として、さらに２８０℃、１３．３Ｐａで６８分間重縮合反応を実施して、固有粘度（ＩＶ）（溶媒：フェノール／テトラクロロエタン＝６０／４０）が０．６１ｄｌ／であり、粒子を実質上含有していないポリエステル樹脂Ｅ－１を得た。

[0106] （基材用ポリエステル樹脂Ｅ－２の製造）

（アルミニウム化合物溶液の調製例）

塩基性酢酸アルミニウム（ヒドロキシアルミニウムジアセテート；シグマアルドリッチ ジャパン合同会社製）の２０ｇ/ｌ水溶液に対して等量（容量比）のエチレングリコールをともにフラスコに仕込み、室温で６時間攪拌した後、減圧（１３３Ｐａ）下、７０～９０℃で数時間攪拌しながら系から水を留去し、２０ｇ/ｌのアルミニウム化合物のエチレングリコール溶液を調製した。

[0107] （リン化合物溶液の調製例）

リン化合物として３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジルホスホン酸ジエチル（Irganox1222（ＢＡＳＦ社製））をエチレングリコールとともにフラスコに仕込み、窒素置換下撹拌しながら液温１６０℃で２５時間加熱し、５０ｇ／ｌのリン化合物のエチレングリコール溶液を調製した。

[0108] （アルミニウム化合物の溶液とリン化合物の溶液の混合物の調製）

上記アルミニウム化合物の調製例および上記リン化合物の調製例で得られたそれぞれのエチレングリコール溶液をフラスコに仕込み、アルミニウム原子とリン原子がモル比で１：２となるように室温で混合し、１日間攪拌して触媒溶液を調製した。

[0109] （基材用ポリエステル樹脂Ｅ－２の重合）

重縮合触媒として三酸化アンチモン溶液の代わりに、前述のアルミニウム化合物の溶液とリン化合物の溶液の混合物を用いて、ポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子およびリン原子としてそれぞれ０．０１４モル％および０．０２８モル％になるように

加えた以外は、ポリエステル樹脂Ｅ－1と同様に重合した。但し、重合時間は６８分間とすることで、固有粘度（ＩＶ）が０．６１ｄｌ／であり、粒子を実質上含有していないポリエステル樹脂Ｅ－２を得た。

[0110] （実施例１）

（１）塗布液の調製

水とイソプロパノールの混合溶媒（８０／２０質量部比）に、下記の塗剤を混合し、ポリウレタン樹脂（ＰＵ－１）溶液／ポリエステル樹脂（ＰＥ－１）溶液／架橋剤（Ｃ－１）溶液の固形分質量比が２５／４５／３０、粒子（Ｐ－２）溶液と粒子（Ｐ－１）溶液が前述の樹脂及び架橋剤分の固形分１００に対してそれぞれの固形分質量比が０．５及び８になる様にして塗布液を調製した。塗布液の配合量比については表１に示す。

混合溶剤（水／イソプロパノール）	６５．６５質量部
ポリウレタン樹脂（ＰＵ－１）溶液	５．００質量部
ポリエステル樹脂（ＰＥ－１）溶液	２１．００質量部
架橋剤（Ｃ－１）溶液	５．２５質量部
粒子Ａ	
粒子（Ｐ－２）溶液	０．７０質量部
粒子Ｂ	
粒子（Ｐ－１）溶液	１．４０質量部
界面活性剤	１．００質量部
（シリコーン系、固形分濃度１０質量％）	

[0111] （２）積層ポリエステルフィルムの製造

フィルム原料ポリマーとして、ポリエステル樹脂Ｅ－1の樹脂ペレットを、１３３Ｐａの減圧下、１３５℃で６時間乾燥した。その後、押し出し機に供給し、約２８０℃でシート状に溶融押し出しして、表面温度２０℃に保った回転冷却金属ロール上で急冷密着固化させ、未延伸ＰＥＴシートを得た。

[0112] この未延伸ＰＥＴシートを加熱されたロール群及び赤外線ヒーターで１００℃に加熱し、その後周速差のあるロール群で長手方向に３．５倍延伸して、一軸延伸ＰＥＴフィルムを得た。

[0113] 次いで、前記塗布液をＰＥＴフィルムの片面に、塗布量が６．０ｇ／ｍ^{2}になるように塗布した。塗布液を乾燥後、１１０℃で幅方向に４．０倍に延伸し、フィルムの幅方向を固定した状態で、２３０℃で５秒間加熱した。さらに３％の幅方向の弛緩処理を行ない、１００μｍの積層ポリエステルフィルムを得た。評価結果を表２に示す。

[0114] （実施例２）

実施例１の塗布液を表１の実施例２の記載のように変更し、塗布量を５．０ｇ／ｍ^{2}とした以外は、実施例１と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0115] （実施例３）

実施例１の塗布液を表１の実施例３の記載のように変更した以外は、実施例１と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0116] （実施例４）

実施例１の塗布液を表１の実施例４の記載のように変更し、塗布量を８．０ｇ／ｍ^{2}とした以外は、実施例１と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0117] （実施例５）

実施例１の塗布液を表１の実施例５の記載のように変更し、塗布量を４．０ｇ／ｍ^{2}とした以外は、実施例１と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0118] （実施例６）

実施例１の塗布液を表１の実施例６の記載のように変更し、塗布量を７．０ｇ／ｍ^{2}とした以外は、実施例１と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0119] （実施例７）

実施例１の塗布液を表１の実施例７の記載のように変更し、塗布量を５．０ｇ／ｍ^{2}とした以外は、実施例１と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0120] （実施例８）

実施例１の塗布液を表１の実施例８の記載のように変更した以外は、実施例１と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0121] （実施例９）

実施例１の塗布液について、塗布液全量が２５０質量部となる様に混合溶剤の質量部を調整し、さらに塗布量を５．０ｇ／ｍ^{2}とした以外は実施例１と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0122] （実施例１０）

実施例１の塗布液を表１の実施例１０の記載のように変更した他は実施例１と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0123] （実施例１１）

実施例１の塗布液を表１の実施例１１の記載のように変更し、フィルム原料ポリマーとして、ポリエステル樹脂Ｅ－２の樹脂ペレットを使用した以外は、実施例１と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0124] （比較例１）

実施例１の塗布液を表１の比較例１の記載のように変更した以外は、実施例１と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0125] （比較例２）

実施例１の塗布液を表１の比較例２の記載のように変更した以外は、実施例１と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0126] （比較例３）

実施例１において、塗布量を５．０ｇ／ｍ^{2}とし、幅方向に２．５倍に延伸した以外は、実施例１と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0127] （比較例４）

実施例１の塗布液を表１の比較例４の記載のように変更し、塗布量を５．０ｇ／ｍ^{2}とした以外は、実施例１と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0128] （比較例５）

実施例１の塗布液を表１の比較例５の記載のように変更し、塗布量を８．０ｇ／ｍ^{2}とした以外は、実施例１と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0129] （比較例６）

実施例１の塗布液を表１の比較例６の記載のように変更し、塗布量を４．０ｇ／ｍ^{2}とした以外は、実施例１と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0130] （比較例７）

塗布液全量が１０００質量部となる様に混合溶剤の質量部を調整し、実施例１の塗布液を表１の比較例７の記載のように変更し、塗布量を２．０ｇ／ｍ^{2}とした以外は、実施例１と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0131] （比較例８）

実施例１の塗布液を表１の比較例８の記載のように変更した以外は、実施例１と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0132] （比較例９）

実施例１の塗布液を表１の比較例９の記載のように変更した以外は、実施例１と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0133] （比較例１０）

実施例１の塗布液を表１の比較例１０の記載のように変更し、塗布量を５．５ｇ／ｍ^{2}とした以外は、実施例１と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0134] 表２に各実施例、比較例の評価結果を整理する。

[0135] 表２に示すように、各実施例においては、ヘイズ、ブロッキング耐性、ＵＶインキとの密着性、ハードコート層との密着性等において満足できる結果が得られた。一方、各比較例においては、いずれかの評価項目において満足できる結果が得られなかった。

[0136]

[表1]

区分	No	樹脂、架橋剤						粒子								基材ポリエステルフィルムの原料
		ポリウレタン樹脂		ポリエステル樹脂		架橋剤		粒子A				粒子B				
		種類	配合量	種類	配合量	種類	配合量	粒子A	凝集体	配合量	平均粒径(nm)	粒子B	凝集体	配合量	平均粒径(nm)	
実施例	1	PU-1	25	PE-1	45	C-1	30	P-2	Yes	0.5	500	P-1	No	8	50	E-1
	2	PU-2	35	PE-2	25	C-2	40	P-3	Yes	0.8	300	P-1	No	8	50	E-1
	3	PU-3	30	PE-3	50	C-1	20	P-2	Yes	0.4	500	P-1	No	8	50	E-1
	4	PU-6	35	PE-1	30	C-3	35	P-2	Yes	0.6	500	P-1	No	8	50	E-1
	5	PU-1	45	PE-1	30	C-4	25	P-4	Yes	0.5	400	P-1	No	8	50	E-1
	6	PU-1	30	PE-1	55	C-1	15	P-3	Yes	0.5	300	P-1	No	8	50	E-1
	7	PU-1	55	PE-1	35	C-1	10	P-5	Yes	0.7	200	P-1	No	8	50	E-1
	8	PU-2	35	PE-1	25	C-2	40	P-3	Yes	0.8	300	P-1	No	8	50	E-1
	9	PU-1	25	PE-1	45	C-1	30	P-2	Yes	0.5	500	P-1	No	8	50	E-1
	10	PU-1	25	PE-1	45	C-1	30	P-2	Yes	0.5	500	-	-	-	-	E-1
	11	PU-1	25	PE-1	45	C-1	30	P-2	Yes	0.5	500	P-1	No	8	50	E-2
比較例	1	PU-1	25	PE-1	45	C-1	30	P-2	Yes	1.5	500	P-1	No	8	50	E-1
	2	PU-1	25	PE-1	45	C-1	30	P-2	Yes	0	500	P-1	No	8	50	E-1
	3	PU-1	25	PE-1	45	C-1	30	P-2	Yes	0.5	500	P-1	No	8	50	E-1
	4	PU-2	60	-	-	C-2	40	P-2	Yes	0.5	500	P-1	No	8	50	E-1
	5	PU-1	25	PE-1	45	C-1	30	P-6	No	0.7	200	P-1	No	8	50	E-1
	6	PU-4	80	PE-1	20	-	-	P-2	Yes	0.44	500	P-1	No	8	50	E-1
	7	PU-5	49	PE-1	51	-	-	P-2	Yes	4	500	P-1	No	8	50	E-1
	8	PU-7	25	PE-1	45	C-1	30	P-3	Yes	0.5	300	P-1	No	8	50	E-1
	9	PU-1	29	PE-1	53	C-1	18	P-7	No	0.5	100	P-1	No	8	50	E-1
	10	PU-8	35	PE-2	25	C-2	40	P-3	Yes	0.8	300	P-1	No	8	50	E-1

・樹脂、架橋剤の配合量は、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂及び架橋剤の固形分の合計を100質量部としたときの質量部で表示。
・粒子の配合量は、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂及び架橋剤の固形分の合計を100質量部としたときの質量部で表示。
・粒子の凝集体の欄は、「Yes:凝集体」、「No:凝集体ではない」をそれぞれ表す

[0137]

[表2]

区分	No	層dA(d)（μm）	突起個数（個/mm²）	窪み深さ(V)（μm）	比(V/d)（—）	ヘイズ（%）	耐ブロッキング性	耐粉落ち性	密着性(インキ)		密着性（ハードコート）	耐湿熱性（インキ）	耐湿熱性（ハードコート）
									藍	白			
実施例	1	0.10	10.5	0.03	0.30	1.1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	2	0.08	6.8	0.03	0.38	1.2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	3	0.09	8.2	0.03	0.33	0.8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	4	0.13	8.3	0.03	0.23	1.2	◎	○	○	○	◎	○	○
	5	0.07	7.4	0.03	0.43	0.9	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
	6	0.11	12.1	0.04	0.36	1.3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	7	0.08	9.5	0.04	0.50	1.2	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
	8	0.09	9.4	0.04	0.44	1.2	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
	9	0.03	6.7	0.01	0.33	1.0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	10	0.10	10.3	0.03	0.30	0.7	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	11	0.10	11.9	0.03	0.30	0.8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例	1	0.10	29.3	0.09	0.90	2.4	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎
	2	0.10	0	0.02	0.20	0.7	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	3	0.10	0	0.04	0.40	1.4	○	×	◎	◎	◎	◎	◎
	4	0.08	10.3	0.06	0.75	1.1	△	△	○	○	△	×	×
	5	0.12	40.0	0.1	0.83	1.4	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎
	6	0.07	10.9	0.05	0.71	1.2	△	△	○	△	◎	○	○
	7	0.003	2.2	0.003	1.00	0.5	◎	×	△	×	△	×	×
	8	0.09	12.8	0.07	0.78	1.2	◎	△	◎	◎	○	○	△
	9	0.10	3.4	0.03	0.30	0.7	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	10	0.08	4.5	0.05	0.63	1.0	◎	×	○	○	◎	△	○

産業上の利用可能性

[0138] 本発明によれば、光学用途、包装用途、ラベル用途などあらゆる分野において好適に使用できる積層ポリエステルフィルムの提供が可能となった。

請求の範囲

[請求項1] ポリエステルフィルムの少なくとも片面にポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、架橋剤及び粒子を含む塗布液から形成された塗布層を有し、下記の（１）～（４）を満足する積層ポリエステルフィルム。

（１）塗布厚み(ｄ)は０．０３μｍ以上、１．０μｍ以下

（２）塗布層表面に高さ０．０１～０．５０μｍかつ短径/長径比が０．２～０．５である突起が６個/ｍｍ^{2}以上

（３）塗布層表面の最大窪み深さ(V)と塗布厚み(d)との比（V/d）が０．６未満

（４）積層ポリエステルフィルムのヘイズが２．０％以下

[請求項2] 塗布層の粒子がフュームド金属酸化物粒子である請求項１に記載の積層ポリエステルフィルム。

[請求項3] 塗布層の架橋剤がブロックイソシアネート化合物である請求項１又は２に記載の積層ポリエステルフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/020894

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. B32B27/18(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, C08J7/04(2020.01)i
FI: B32B27/36, B32B27/18Z, B32B27/40, C08J7/04ACFD
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)
Int.Cl. B32B1/00-43/00, C08J7/04-7/06

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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	WO 2019/058999 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 28 March 2019 (2019-03-28), examples 1-3, 8-28, tables 2, 3	1, 3
Y	paragraph [0055]	2
Y	WO 2016/043256 A1 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 24 March 2016 (2016-03-24), paragraph [0043]	2
A	JP 2016-521220 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.) 21 July 2016 (2016-07-21), entire text, all drawings	1-3
A	JP 2011-31561 A (TOYOBO CO., LTD.) 17 February 2011 (2011-02-17), entire text, all drawings	1-3

☐ 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 30 July 2021	Date of mailing of the international search report 24 August 2021
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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/020894

WO 2019/058999 A1	28 March 2019	CN 111051404 A TW 201919907 A
WO 2016/043256 A1	24 March 2016	TW 201627407 A
JP 2016-521220 A	21 July 2016	EP 2983912 A1 CA 2908485 A CN 105209255 A MX 2015014106 A
JP 2011-31561 A	17 February 2011	TW 201111422 A CN 102497985 A

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/020894

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B 27/18(2006.01)i; B32B 27/36(2006.01)i; B32B 27/40(2006.01)i; C08J 7/04(2020.01)i
FI: B32B27/36; B32B27/18 Z; B32B27/40; C08J7/04 A CFD

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））

B32B1/00-43/00;C08J7/04-7/06

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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	WO 2019/058999 A1 (東洋紡株式会社) 28.03.2019 (2019-03-28) 実施例1-3,8-28,表2-3	1,3
Y	[0055]	2
Y	WO 2016/043256 A1 (横浜ゴム株式会社) 24.03.2016 (2016-03-24) [0043]	2
A	JP 2016-521220 A (ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー) 21.07.2016 (2016-07-21) 全文,全図	1-3
A	JP 2011-31561 A (東洋紡績株式会社) 17.02.2011 (2011-02-17) 全文,全図	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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
30.07.2021	24.08.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
磯部　洋一郎 4S 1973
電話番号 03-3581-1101 内線 3430

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/020894

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/058999	A1	28.03.2019	CN	111051404	A	
				TW	201919907	A	
WO	2016/043256	A1	24.03.2016	TW	201627407	A	
JP	2016-521220	A	21.07.2016	EP	2983912	A1	
				CA	2908485	A	
				CN	105209255	A	
				MX	2015014106	A	
JP	2011-31561	A	17.02.2011	TW	201111422	A	
				CN	102497985	A	