

(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9月22日(22.09.2022)

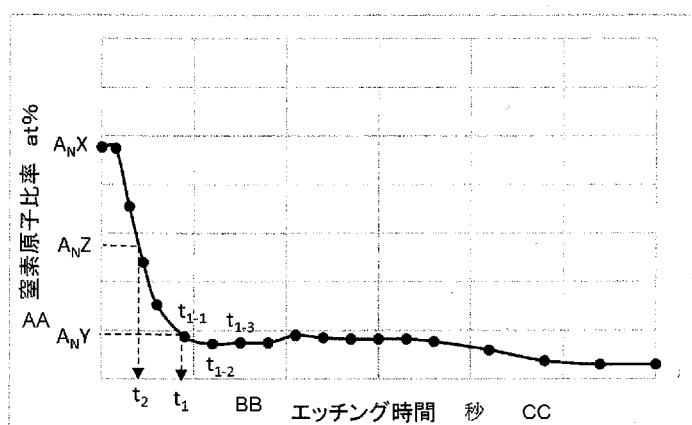


(10) 国際公開番号  
**WO 2022/196302 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*B32B 27/36* (2006.01)    *C09D 7/63* (2018.01)  
*C09D 5/00* (2006.01)    *C08J 7/043* (2020.01)  
*C09D 167/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号:                    PCT/JP2022/008029
- (22) 国際出願日:                    2022年2月25日(25.02.2022)
- (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 2021-042377    2021年3月16日(16.03.2021) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社(Toyobo Co., Ltd.)  
[JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 恵島 明紀(Ejima Akinori); 〒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). 應向量之(Oya Kazuyuki); 〒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). 山口 洋平(Yamaguchi Yohei); 〒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,

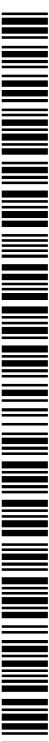
(54) Title: READILY ADHESIVE POLYESTER FILM

(54) 発明の名称: 易接着性ポリエステルフィルム



AA Nitrogen atom ratio  
BB Etching time  
CC Seconds

(57) Abstract: [Problem] To provide a readily adhesive polyester film which improves the reliability of the adhesion thereof to a functional layer such as a hardcoat layer, and to further provide a readily adhesive polyester film which is favorable for optical use. [Solution] A readily adhesive polyester film, at least one surface of which has a coating layer obtained by curing a composition containing a polyester having a polycyclic aromatic skeleton, and a crosslinking agent having one or more skeletons which are selected from among aliphatic, alicyclic and heterocyclic skeletons, wherein the values of properties pertaining to the thickness of the formed coating layer, the surface free energy of the coating layer surface of the coating layer which does not contact the polyester film, the nitrogen atom ratio on the coating layer surface



WO 2022/196302 A1

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, JM, 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))

---

and the nitrogen atom ratio in the depth direction of the coating layer satisfy a specific relationship.

- (57) 要約: 【課題】ハードコート層等の機能層との密着性の信頼性を向上した易接着性ポリエステルフィルムを提供することであり、光学用途等に好適に用いられる易接着性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、多環芳香族骨格を有するポリエステルと、脂肪族、脂環族、複素環族から選ばれる少なくとも一つの骨格を有する架橋剤を含む組成物が硬化されてなる塗布層を有する易接着性ポリエステルフィルムであって、構成される塗布層の厚み、塗布層のポリエステルフィルムと接していない側の塗布層表面の表面自由エネルギー、塗布層表面の窒素原子比率、塗布層の深さ方向における窒素原子比率に関係する特性値が、特定の関係を満足する易接着性ポリエステルフィルム。

## 明 細 書

発明の名称： 易接着性ポリエステルフィルム

### 技術分野

[0001] 本発明は、各種機能層との密着性、耐ブロッキング性、透明性に優れた易接着性ポリエステルフィルムに関する。さらに詳しくは、光学用途においても好適に用いられる易接着性ポリエステルフィルムに関する。

### 背景技術

[0002] タッチパネル、コンピューター、テレビ、液晶表示装置等のディスプレイ、装飾材等の前面には、透明なハードコート層を積層させたハードコートフィルムが使用されている。また、基材の透明プラスチックフィルムとしては、透明なポリエステルフィルムが一般的に用いられ、基材のポリエステルフィルムとハードコート層との密着性を向上させるために、これらの中間層としてポリエステルフィルム表面に易接着性を有する塗布層を設ける場合が多い。

[0003] 前記のハードコートフィルムには、温度、湿度、光に対する耐久性、透明性、耐薬品性、耐擦傷性、防汚性等が求められている。また、ディスプレイや装飾材の表面に用いられることが多いため、視認性や意匠性が要求されている。そのため、任意の角度から見たときの反射光によるぎらつきや虹彩状色彩等を抑えるため、ハードコート層の上層に、高屈折率層と低屈折率層を相互に積層した多層構造の反射防止層を設けることも一般的に行われている。

[0004] 近年、様々な骨格を有するハードコート層が開発され、その度に、基材とハードコート層との密着性が議論される。積層直後の初期密着性だけでなく、耐湿熱耐性、密着保持性、経時での密着性低下など、ハードコート層を積層したフィルムを用いた液晶テレビの長期使用に対する信頼性が求められ、種々評価耐性のある製品であることが求められる。

[0005] 従来の易接着性ポリエステルフィルムの分野にて、ナフタレンジカルボン

酸成分を用いたポリエステル樹脂を、易接着性を有する塗布層に使用した場合は、基材ポリエステルフィルムとの密着性にも優れ、好適な例として提案されている（例えば、特許文献1参照）。また、柔軟性に優れ密着性の高い樹脂としてポリカーボネート成分を有するポリウレタン樹脂を用いる方法が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

しかしながら、いずれも密着性は確認されているものの、長期保管後の密着性を担保した易接着性ポリエステルフィルムは得られていなかった。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2011-246663号公報  
特許文献2：特開2011-168053号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0007] 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、ハードコート層等の機能層との密着性の信頼性を向上した易接着性ポリエステルフィルムを提供することであり、光学用途等に好適に用いられる易接着性ポリエステルフィルムを提供することにある。
- [0008] 本発明者は、かかる目的を達成するために鋭意検討した結果、本発明に至った。

すなわち、本発明は、以下の構成によりなる。

1. ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、多環芳香族骨格を有するポリエステルと、脂肪族、脂環族、複素環族から選ばれる少なくとも一つの骨格を有する架橋剤を含む組成物が硬化されてなる塗布層を有する易接着性ポリエステルフィルムであって、

前記塗布層の厚み ( $d$  : nm) が、下記式 (1) を満たし、

前記塗布層のポリエステルフィルムと接していない塗布層表面の表面自由エネルギー ( $\gamma_s$  : mN/m) が、下記式 (2) を満たし、

X線光電子分光法（ESCA）による、塗布層表面の窒素原子比率（ $A_N$  : a t %）が、下記式（3）を満たし、

深さ方向の元素分布測定に基づく窒素元素の分布曲線において、窒素原子比率が下限値（ $A_N Y$  : a t %）になる時間  $t_1$ （秒）に対する、窒素原子比率の最大値（ $A_N X$  : a t %）と前記  $A_N Y$  との中間値（ $A_N Z$  : a t %）になる時間  $t_2$ （秒）の比（ $t_2 / t_1$ ）が、下記式（4）を満たす、易接着性ポリエステルフィルム。

$$30 \leq d \leq 200 \quad \dots \text{式 (1)}$$

$$43 \leq \gamma_s \leq 49 \quad \dots \text{式 (2)}$$

$$3.0 \leq A_N \leq 9.5 \quad \dots \text{式 (3)}$$

$$(t_2 / t_1) \times 100 \geq 40 \quad \dots \text{式 (4)}$$

2. 製膜後に前記塗布層上にハードコート層を設けた時の密着性  $X$ （%）が95%以上であり、

前記密着性  $X$  と、80℃90%RH環境で24時間放置した後に、塗布層上にハードコート層を設けた時の密着性  $Y$ （%）が、下記式（5）を満たす上記第1に記載の易接着性ポリエステルフィルム。

$$X - Y (\%) \leq 5 \quad \dots \text{式 (5)}$$

3. 前記多環芳香族骨格を有するポリエステルが、ナフタレン骨格を有するポリエステルである上記第1又は第2に記載の易接着性ポリエステルフィルム。

4. 前記脂肪族、脂環族、複素環族から選ばれる少なくとも一つの骨格を有する架橋剤が、脂肪族、脂環族、複素環族から選ばれる少なくとも一つの骨格を有するイソシアネート架橋剤である上記第1～第3のいずれかに記載の易接着性ポリエステルフィルム。

## 発明の効果

[0009] 本発明により、ハードコート層等の機能層との長時間保管後の、密着信頼性を確保した易接着性ポリエステルフィルムを提供でき、光学用途等への適用が広く可能となる。

## 図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の易接着性ポリエステルフィルムについての、E S C Aによる塗布層表面から深さ方向にエッチングする元素分布測定に基づく窒素元素の分布曲線の一例である。

[図2]実施例1の易接着性ポリエステルフィルムについての、E S C Aによる塗布層表面から深さ方向にエッチングする元素分布測定に基づく窒素元素の分布曲線の例である。

## 発明を実施するための形態

[0011] (ポリエステルフィルム)

本発明で基材として用いるポリエステルフィルムは、主としてポリエステル樹脂より構成されるフィルムである。ここで、「主としてポリエステル樹脂より構成されるフィルム」とは、ポリエステル樹脂を50質量%以上含有する樹脂組成物から形成されるフィルムであることを意味する。他のポリマー（例えば、ポリカーボネート樹脂やポリイミド樹脂など）とブレンドする場合は、ポリエステル樹脂が50質量%以上含有していることを意味し、他のモノマーと共重合する場合は、ポリエステル構造単位を50モル%以上含有することを意味する。好ましくは、ポリエステルフィルムは、ポリエステル樹脂を90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、更に好ましくは100質量%含有する。

[0012] ポリエステル樹脂の材料は特に限定されないが、ジカルボン酸成分とジオール成分とが重縮合して形成される共重合体、又は、そのブレンド樹脂を用いることができる。ジカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルスルホンカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒ

ドロイソフタル酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、3, 3-ジエチルコハク酸、グルタル酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、ダイマー酸、セバシン酸、スベリン酸、ドデカジカルボン酸等が挙げられる。

[0013] ポリエステル樹脂を構成するジオール成分としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、デカメチレングリコール、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、1, 6-ヘキサジオール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等が挙げられる。

[0014] ポリエステル樹脂を構成するジカルボン酸成分とジオール成分はそれぞれ1種又は2種以上を用いても良い。また、トリメリット酸などのその他の酸成分やトリメチロールプロパンなどのその他の水酸基成分を適宜添加しても良い。

[0015] ポリエステル樹脂としては、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどが挙げられ、これら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好ましい。また、偏光性など光学特性を制御するために、他の共重合成分や他のポリマーを含むことも好ましい態様である。ポリエステルフィルムの光学特性を制御する観点から好ましい共重合成分としては、ジエチレングリコールや側鎖にノルボルネンを有する共重合成分などを挙げることができる。

[0016] ポリエステルフィルムの滑り性、巻き性などのハンドリング性を改善するために、フィルム中に不活性粒子を含有させる場合があるが、高い透明性を保持するためには、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

ほうが好ましい。したがって、フィルムの表層にのみ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、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に積層される被覆層にのみ微粒子を含有させることが好ましい。

[0017] なお、「実質的に粒子を含有させない」とは、例えば、無機粒子の場合、蛍光X線分析で粒子に由来する元素を定量分析した際に、50ppm以下、好ましくは10ppm以下、最も好ましくは検出限界以下となる含有量を意味する。これは積極的に粒子を基材フィルム中に添加させなくても、外来異物由来のコンタミ成分や、原料樹脂あるいはフィルムの製造工程におけるラインや装置に付着した汚れが剥離して、フィルム中に不可避免的に混入する可能性があるためである。

[0018] また、ポリエステルフィルムを多層構成とする場合は、内層に不活性粒子を実質的に含有せず、最外層にのみ不活性粒子を含有する二種三層構成は、透明性と加工性を両立することが可能であり、好ましい。

[0019] 基材となるポリエステルフィルムは、単層であっても、2種以上の層が積層したものであってもよい。また、本発明の効果を奏する範囲内であれば、必要に応じて、フィルム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。フィルムが積層構成を有する場合は、必要に応じて各層の機能に応じて添加剤を含有させることも好ましい。例えば、偏光子の光劣化を防止するために、内層に紫外線吸収剤などを添加することも好ましい態様である。

[0020] ポリエステルフィルムは、常法に従って製造することができる。例えば、上記のポリエステル樹脂をフィルム状に溶融押出し、キャストイングドラムで冷却固化させてフィルムを形成させる方法等によって得られる。本発明におけるポリエステルフィルムとしては、無延伸フィルム、延伸フィルムのいずれも用いることができるが、機械強度や耐薬品性といった耐久性の点からは延伸フィルムであることが好ましい。ポリエステルフィルムが延伸フィル

ムである場合、その延伸方法は特に限定されず、縦一軸延伸法、横一軸延伸法、縦横逐次二軸延伸法、縦横同時二軸延伸法等を採用することができる。ポリエステルフィルムを延伸する場合、延伸は、後述する易接着性の塗布層を積層する前に実施してもよく、易接着性の塗布層を積層した後に実施してもよい。易接着性の塗布層を積層する前に縦又は横方向に一軸延伸し、被覆層を積層した後に、他方向に延伸することも可能である。

[0021] (塗布層)

本発明の易接着性ポリエステルフィルムは、上記のようなポリエステル製の基材フィルム上に、易接着性の塗布層が積層されているものである。塗布層中には、バインダー樹脂および添加剤を含んでいる。

[0022] 以下、塗布層の各組成について詳説する。

塗布層を構成するバインダー樹脂としては易接着性を有する樹脂であり、粒子の保持、密着性の観点から、ポリエステルが適しており、さらに本発明においては、多環芳香族骨格を有するポリエステルが最適である。これは、後述するハードコート層の組成との相性もあるが、ハードコート層の組成が、芳香族骨格を有している場合に、共役相互作用の観点からも好適である。

[0023] 多環芳香族骨格を有するポリエステルの具体例としては、ナフタレン骨格を有するポリエステル、フルオレン骨格を有するポリエステル、アントラセン骨格を有するポリエステル、フェナントレン骨格を有するポリエステル等が挙げられる。

[0024] 本発明において、塗布層を構成するバインダー樹脂として、ウレタン樹脂を含まないことが好ましい。ウレタン樹脂は、塗膜の弾性や易成形性の観点から用いられることがあるが、ウレタン樹脂によりウレア化合物が不純物として混入していることは自明であり、塗布層中に存在するウレア化合物量が多くなりすぎると、密着性の経時安定性を維持する観点から、ウレタン樹脂は含まないことが好ましい。

[0025] 前記ポリエステルは、塗布層形成用組成物に含まれる全樹脂及び架橋剤の固形分中に対して、10質量%以上90質量%以下含有されていることが好

ましい。より好ましくは15質量%以上85質量%以下である。ポリエステル樹脂の含有量が90質量%以下の場合には、高温高湿下のハードコート層等の機能層との密着性が保持されて好ましい。逆に、含有量が10質量%以上であると、常温及び高温高湿下のポリエステル基材フィルムとの密着性が保持され易く好ましい。

[0026] 本発明において、塗布層中に架橋構造を形成させるために、架橋剤を含有させることが好ましい。そして、架橋剤は、脂肪族、脂環族、複素環族から選ばれる少なくとも一つの骨格を有する架橋剤であることが好ましい。また、架橋の副反応によりウレア基を生成することができる架橋剤が適しており、具体的な架橋剤としては、イソシアネート系架橋剤およびカルボジイミド系架橋剤が挙げられる。これらの中でも、塗液の経時安定性、高温高湿処理下の密着性向上効果からイソシアネート架橋剤が好適である。さらに、本発明においては、脂肪族、脂環族、複素環族から選ばれる少なくとも一つの骨格を有するイソシアネートであることが最適である。また、架橋反応を促進させるため、塗布層形成用組成物には触媒等を必要に応じて適宜使用することができる。

[0027] 脂肪族イソシアネートの具体例としては、1,4-ジイソシアナトブタン、1,5-ペンタメチレンジイソシアネート、2-メチル-1,5-ペンタメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,12-ドデカンジイソシアネート、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、3,5,5-トリメチル-1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。

[0028] 脂環族イソシアネートの具体例としては、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、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、1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、シクロヘキシル1,4-ジイソシアネート、1,1-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、

2, 4-ヘキサヒドロトルイレンジイソシアネート、2, 6-ヘキサヒドロトルイレンジイソシアネートなどが挙げられる。

[0029] 複素環族イソシアネートの具体例としては、2, 5-ジイソシアナトチオフェン、2, 5-ビス(イソシアナトメチル)チオフェン、2, 5-ジイソシアナトテトラヒドロチオフェン、2, 5-ビス(イソシアナトメチル)テトラヒドロチオフェン、3, 4-ビス(イソシアナトメチル)テトラヒドロチオフェン、2, 5-ジイソシアナト-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(イソシアナトメチル)-1, 4-ジチアン、4, 5-ジイソシアナト-1, 3-ジチオラン、4, 5-ビス(イソシアナトメチル)-1, 3-ジチオラン、4, 5-ビス(イソシアナトメチル)-2-メチル-1, 3-ジチオラン、2, 6-ジ(イソシアネートメチル)フラン、5, 5'-メチレンビスフルフリルイソシアネート、5, 5'-イソプロピリデンビスフルフリルイソシアネート、またはジイソシアネート類の3量体であり、イソシアヌレート体と呼ばれるトリアジン環を有する2, 4, 6-トリオキソヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン-1, 3, 5-トリイルトリス(6, 1-ヘキサンジール)トリスイソシアナート、1, 3, 5-トリス[(5-イソシアナト-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキシル)メチル]-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオンなどが挙げられる。

[0030] 本発明において、芳香族骨格を有するイソシアネートは、その反応性の高さから、空気中の水分と反応しやすく、ウレア化合物の生成を必要以上に促進させるため、塗布層形成用組成物に含めないことが好ましい。さらに耐候性の観点からも、脂肪族、脂環族、複素環族の少なくとも一つの骨格を有するイソシアネートであることが好ましい。また、本願においては、ブロックイソシアネートも同様に使用することが可能であり、特に塗布剤が水系の場合はウレア化合物の生成を抑制する観点から特に好ましい。

[0031] 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、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -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、エチレンジアミン等のアミン系等のブロック化剤が挙げられる。

[0032] また、ブロックイソシアネート系架橋剤には、水系溶剤への水分散性を付与する観点から、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成することができる。

[0033] 前記架橋剤は、塗布層形成用組成物に含まれる全樹脂及び架橋剤の固形分中に、5質量%以上50質量%以下含有されていることが好ましい。より好ましくは10質量%以上45質量%以下である。更に好ましくは10質量%以上30質量%以下であり、最も好ましくは10質量%以上20質量%以下である。5質量%以上であれば、塗布層の樹脂の強度が保持され、高温高湿下での密着性が良好であり、50質量%以下であれば、塗布層の樹脂の柔軟性が保持され、常温、高温高湿下での密着性が保持されて好ましい。

[0034] 本発明の易接着性ポリエステルフィルムにおける塗布層は、多環芳香族骨格を有するポリエステルと、脂肪族、脂環族、複素環族から選ばれる少なくとも一つの骨格を有する架橋剤を含む組成物が硬化されてなることが好ましい。この組成物が硬化されてなるとの表現は、架橋剤による反応硬化後の化学組成を適切に表現することが困難であるため、このような記載としている。

[0035] (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よい。しかしながら、環境等において好ましくない物質は使用しない方が好ましい。

[0036] 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。

[0037] 塗布層中の不活性粒子の平均粒径（SEMによる個数基準の平均粒径。以下同じ）は、 $0.04 \sim 2.0 \mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ である。不活性粒子の平均粒径が $0.04 \mu\text{m}$ 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 $2.0 \mu\text{m}$ 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、樹脂分に対して $1 \sim 20$ 質量%であることが好ましい。

[0038] 本発明において塗布層の厚み（ $d : \text{nm}$ ）は、下記式（1）であることが好ましい。

$$30 \leq d \leq 200 \quad \dots \text{式 (1)}$$

この範囲内に調製したものであれば、加工性と密着性とを両立し易いため好ましい。

より好ましくは、 $50 \text{nm}$ 以上 $150 \text{nm}$ 以下であり、さらに好ましくは

70 nm以上100 nm以下である。塗布層の厚みが30 nm以上であると、密着性が良好となり好ましい。塗布層の厚みが200 nm以下であると、ブロッキングを生じ難く好ましい。

[0039] 塗布層の厚みは、透過型電子顕微鏡（TEM）にて、切り出したフィルムの断面を観察し、塗布層の厚みをランダムに10点計測した平均値を塗布層の厚みとした。

[0040] 本発明の易接着性ポリエステルフィルム表面に存在する塗布層の表面自由エネルギー（ $\gamma_s$  : mN/m）は、下記式（2）の範囲内であることが好ましい。

$$43 \leq \gamma_s \leq 49 \quad \dots \text{式 (2)}$$

この範囲内に調整したものであれば、接着信頼性が確保でき、本発明の要件を満たすことができる。

より好ましくは44 mN/m以上48 mN/m以下、さらに好ましくは45 mN/m以上47 mN/m以下である。43 mN/m以上になると、塗布層表面に偏在する偏析成分の割合が少なく、のちに塗布するハードコート層等との密着性が良く、特に、密着性の経時安定性、信頼性を確保することができ好ましい。また、49 mN/m以下になると、初期のハードコート層との密着性が高く保持され好ましい。

[0041] 本発明は、塗布層表面から内部に存在する偏析成分（主として架橋剤成分）の割合について着目したものである。

[0042] ここでいう偏析成分とは、塗布層形成用組成物中に存在する架橋剤成分が、空気中の水分などとの反応により変形したウレア化合物やウレタン化合物のことを指し、これら化合物が表面に偏在してしまうことで、ハードコート層等との密着性を低下させる要因になると見られる。

[0043] 本発明の易接着性ポリエステルフィルム表面に存在する塗布層をX線光電子分光法（ESCA）にて観察した際、全元素の合計量に対する窒素原子の量の比率（窒素原子比率 :  $A_N$  : at%）は、下記式（3）の範囲内であることが好ましい。

$$3.0 \leq A_N \leq 9.5 \quad \dots \text{式 (3)}$$

この範囲内に調整したものであれば、接着信頼性が確保できるため好ましい。

より好ましくは、5.0 at %以上9.3 at %以下、さらに好ましくは、7.0 at %以上9.0 at %以下である。3.0 at %以上にすることで、初期のハードコート層との密着性が良く好ましい。9.5 at %以下になると、ハードコート層との密着性が経時後も安定であり、密着信頼性を保持することができ好ましい。

[0044] ESCA測定にて、本発明の易接着性ポリエステルフィルムの塗布層表面から、深さ方向にエッチングし、各深さ方向位置での元素分布測定に基づく窒素元素の分布曲線を描くと、図1に示すようなスペクトルを得る（横軸：エッチング時間（秒）、縦軸：窒素原子比率（at %））。

得られた分布曲線において、窒素原子比率が下限値となる時間（ $t_1$ ）（秒）と、窒素原子比率の最大値（ $A_N X$ ）と下限値（ $A_N Y$ ）との中間値（ $A_N Z$ ）となる時間（ $t_2$ ）（秒）とした際、下記式（4）の範囲内であることが好ましい。

$$(t_2 / t_1) \times 100 \geq 40 \quad \dots \text{式 (4)}$$

$A_N Z$ における時間（ $t_2$ ）が意味するところは、最大値（ $A_N X$ ）と下限値（ $A_N Y$ ）との中間値になる地点であり、（ $t_1$ ）に対する（ $t_2$ ）の比は、深さ方向への窒素原子比率の広がりを意味する。

すなわち、深さ方向全体の広がり（ $t_1$ ）に対する（ $t_2$ ）の比は、値が大きいほど、塗布層表面からの偏析成分の偏在量の変化が緩やかであることを示す。

より好ましくは47以上、さらに好ましくは、55以上である。40以上になると、偏析成分の偏在量が少なくなるため、この影響から、密着信頼性を保持することができ好ましい。

[0045] 前記式（2）、式（3）、式（4）を満たすための方法に特に限定はないが、塗布層形成用組成物中の樹脂と架橋剤の種類と比率をコントロールする

ことで好ましく調整することができる。

[0046] そして、これら式(1)から式(4)の関係式をすべて満たす場合、透明性、ブロッキング耐性、ハードコート層等との密着性に優れ、特に、経時による密着安定性が高く、フィルムとしての信頼性の高い易接着ポリエステルフィルムを得ることができる。

[0047] 塗布層形成用組成物には、塗布時のレベリング性の向上、塗布液の脱泡を目的に界面活性剤を含有させることもできる。界面活性剤は、カチオン系、アニオン系、ノニオン系などいずれのものでも構わないが、シリコーン系、アセチレングリコール系又はフッ素系界面活性剤が好ましい。これらの界面活性剤は、蛍光灯下での虹彩状色彩の抑制効果や密着性を損なわない程度の範囲で塗布層形成用組成物に含有させることが好ましい。

[0048] 塗工方法としては、ポリエステル基材フィルム製膜時に同時に塗工する所謂インラインコーティング法、及び、ポリエステル基材フィルムを製膜後、別途コーターで塗工する所謂オフラインコーティング法のいずれも適用できるが、インラインコーティング法が効率的でより好ましい。

[0049] 塗工方法としては塗布液をポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略記する)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。

[0050] 本発明において、ポリエステルフィルム上に塗布層を設ける方法としては、溶媒、粒子、樹脂を含有する塗布液をポリエステルフィルムに塗布、乾燥する方法が挙げられる。溶媒として、水、あるいは水と有機溶剤の混合系が挙げられるが、好ましくは、環境問題の点から水単独あるいは水と水溶性の有機溶剤を混合したものが好ましい。

例えば、水溶性の有機溶剤の例としては、イソプロピルアルコール、エタ

ノール等のアルコール系、メチルエチルケトン等のケトン系、ブチルセロソルブ等のエーテル系、トリエタノールアミン等のアミン系、N-メチルピロリドン等のアミド系が挙げられる。

[0051] 塗布液の固形分濃度はバインダー樹脂の種類や溶媒の種類などにもよるが、2質量%以上であることが好ましく、4質量%以上であることがより好ましい。塗布液の固形分濃度は35質量%以下であることが好ましく、より好ましくは15質量%以下である。

[0052] 塗布後の乾燥温度についても、バインダー樹脂の種類、溶媒の種類、架橋剤の有無、固形分濃度などにもよるが、80℃以上であることが好ましく、250℃以下であることが好ましい。

[0053] (易接着性ポリエステルフィルムの製造)

本発明の易接着性ポリエステルフィルムの基材となるポリエステルフィルムは、一般的なポリエステルフィルムの製造方法に従って製造することができる。例えば、ポリエステル樹脂を溶融し、シート状に押し出し成形された無配向ポリエステルをガラス転移温度以上の温度において、ロールの速度差を利用して縦方向に延伸した後、テンターにより横方向に延伸し、熱処理を施す方法が挙げられる。

[0054] 本発明におけるポリエステルフィルムは一軸延伸フィルムであっても、二軸延伸フィルムであってもかまわないが、二軸延伸フィルムを液晶パネル前面の保護フィルムとして用いた場合、フィルム面の真上から観察しても虹状の色斑が見られないが、斜め方向から観察した時に虹状の色斑が観察される場合があるので注意が必要である。

[0055] この現象は、二軸延伸フィルムが、走行方向、幅方向、厚さ方向で異なる屈折率を有する屈折率楕円体からなり、フィルム内部での光の透過方向によりリタレーションがゼロになる(屈折率楕円体が真円に見える)方向が存在するためである。従って、液晶表示画面を斜め方向の特定の方向から観察すると、リタレーションがゼロになる点を生じる場合があり、その点を中心として虹状の色斑が同心円状に生じることとなる。そして、フィルム面の真上

(法線方向) から虹状の色斑が見える位置までの角度を $\theta$ とすると、この角度 $\theta$ は、フィルム面内の複屈折が大きいほど大きくなり、虹状の色斑は見え難くなる。二軸延伸フィルムでは角度 $\theta$ が小さくなる傾向があるため、一軸延伸フィルムのほうが虹状の色斑は見え難くなり好ましい。

[0056] しかしながら、完全な一軸性（一軸対称）フィルムでは配向方向と直行する方向の機械的強度が著しく低下するので好ましくない。本発明は、実質的に虹状の色斑を生じない範囲、または液晶表示画面に求められる視野角範囲において虹状の色斑を生じない範囲で、二軸性（二軸対象性）を有していることが好ましい。

[0057] （積層ポリエステルフィルム）

本発明の易接着性ポリエステルフィルムの塗布層上には、ハードコート層等の機能層を積層して、積層ポリエステルフィルムとして主に光学用途に好ましく用いられることができる。前記塗布層上には、電子線または紫外線硬化型アクリル樹脂またはシロキサン系熱硬化性樹脂等からなるハードコート層等を設けることができる。

[0058] 本発明の易接着性ポリエステルフィルムの塗布層上に、種々の機能層を設けることも好ましい形態である。機能層とは、写り込み防止やギラツキ抑制、虹ムラ抑制、キズ抑制などを目的として、前述のハードコート層の他、防眩層、防眩性反射防止層、反射防止層、低反射層および帯電防止層などの機能性を有する層のことをいう。機能層は、当該技術分野において公知の各種のものを使用することができ、その種類は特に制限されない。以下、各機能層について説明する。

[0059] 例えば、ハードコート層の形成には、公知のハードコート層用材料を用いることができ、特に限定されないが、乾燥、熱、化学反応、もしくは電子線、放射線、紫外線のいずれかを照射することによって重合、および／または反応する樹脂化合物を用いることができる。このような、硬化性樹脂としては、メラミン系、アクリル系、シリコーン系、ポリビニルアルコール系の硬化性樹脂が挙げられるが、高い表面硬度もしくは光学設計を得る点で光硬化

性型のアクリル系硬化性樹脂が好ましい。このようなアクリル系硬化性樹脂としては、多官能（メタ）アクリレート系モノマーやアクリレート系オリゴマーを用いることができ、アクリレート系オリゴマーの例としては、ポリエステルアクリレート系、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリエーテルアクリレート系、ポリブタジエンアクリレート系、シリコンアクリレート系などが挙げられる。これらアクリル系硬化性樹脂に反応希釈剤、光重合開始剤、増感剤などを混合することで、前記光学機能層を形成するためのコート用組成物を得ることができる。

[0060] 上記のハードコート層は、外光を散乱させる防眩機能（アンチグレア機能）を有していてもよい。防眩機能（アンチグレア機能）は、ハードコート層の表面に凹凸を形成することにより得られる。このとき、フィルムのヘイズは、理想的には0～50%であることが好ましく、より好ましくは0～40%、特に好ましくは0～30%である。もちろん、0%は理想的なもので、0.2%以上であっても構わず、0.5%以上であっても構わない。

[0061] また、屈折率の異なる層を付与し、光の透過特性を変えることで光の反射を抑制した、低反射加工（アンチリフレクション加工）を施すため、ハードコート層および機能層に屈折率を調整し、理想的には0～1.0%の反射率を実現させることが好ましく、より好ましくは、0～0.8%、特に好ましくは0～0.5%である。もちろん、0%は理想的なもので、0.05%以上であっても構わず、0.1%以上であっても構わない。

[0062] 特に、本発明に用いられるハードコート層用組成物としては、屈折率を調整するために、芳香族成分が樹脂を構成するモノマー、オリゴマーの総モル数に対して5モル%以上20モル%以下の割合で含まれる樹脂を用いることが一般的である。

[0063] 本発明の易接着性ポリエステルフィルム及びその塗布層上に機能層を積層した積層ポリエステルフィルムの用途は主に光学用フィルムの全般にわたり、プリズムレンズシート、AR（アンチリフレクション）フィルム、ハードコートフィルム、拡散板、破碎防止フィルムなどのLCDやフラットTV、

CRTなどの光学用部材のベースフィルム、プラズマディスプレイ用の前面板に部材である近赤外線吸収フィルタ、タッチパネルやエレクトロルミネセンスなどの透明導電性フィルムなどに特に好適に使用することができる。

[0064] 上述のハードコート層形成のための電子線または紫外線により硬化するアクリル樹脂としてより詳しくは、アクリレート系またはメタクリレート系の官能基を有するものであり、例えば、比較的分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエーテル樹脂、多価アルコール等について、多官能化合物の（メタ）アクリレート等のオリゴマーまたはプレポリマーおよび反応性希釈剤としてエチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート等の単官能モノマー並びに多官能モノマー、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等を含むものが使用できる。

[0065] そして、電子線または紫外線硬化型樹脂の場合には、前述の樹脂中に光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 $\alpha$ -アミロキシムエステル、テトラメチルチラウムモノサルファイド、チオキサントン類や、光増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリーn-ブチルホスフィン等を混合して用いることができる。

[0066] また、シリコン系（シロキサン系）熱硬化性樹脂は、酸または塩基触媒下においてオルガノシラン化合物を単独または2種以上混合して加水分解及び縮合反応させて製造することができる。特に、低反射用の場合においてフルオロシラン化合物を1種以上混合して加水分解及び縮合反応させることが

低屈折率性、耐汚染性などの向上においてさらに良い。

[0067] (積層ポリエステルフィルムの製造)

本発明における易接着性ポリエステルフィルムを用いた積層ポリエステルフィルムの製造方法について説明するが、説明した具体例に限定されるものではない。

[0068] 前述の易接着性ポリエステルフィルムの塗布層面に、前記の電子線または紫外線硬化型アクリル樹脂、オリゴマー、モノマーまたはシロキサン系熱硬化性樹脂を塗布する。塗布層が両面に設けられている場合は、少なくとも一方の塗布層面に塗布する。塗布液は特に希釈する必要はないが、塗布液の粘度、濡れ性、塗膜厚等の必要に応じて有機溶剤により希釈しても特に問題はない。塗布層は、前述のフィルムに前記塗布液を塗布後、必要に応じて乾燥させた後、塗布液の硬化条件に合わせて、電子線または紫外線照射及び加熱することにより塗布層を硬化させることにより、ハードコート層を形成する。

[0069] 本発明において、ハードコート層の厚みは、1～15  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。ハードコート層の厚みが1  $\mu\text{m}$ 以上であると、ハードコート層としての耐薬品性、耐擦傷性、防汚性等に対する効果が効率的に発揮されて好ましい。一方、厚みが15  $\mu\text{m}$ 以下であるとハードコート層のフレキシブル性が保たれて、亀裂等が発生するおそれがなく好ましい。

[0070] 耐傷付き性としては塗工面を黒台紙で磨耗させたとき、目視でキズが目立たないことが好ましい。前記の評価でキズが目立たなければ、ガイドロール通過時に傷が付きにくく、ハンドリング性等の観点で好ましい。

[0071] 本発明の易接着性ポリエステルフィルム及び積層ポリエステルフィルムは、主に光学用途に用いるため、高い透明性を有することが好ましい。ヘイズの下限は理想的には0%であり、0%に近いほどより好ましい。ヘイズの上限は好ましくは2%であることが好ましく、2%以下であると光線透過率が良好であり、液晶表示装置において鮮明な画像を得ることができて好ましい。ポリエステルフィルムのヘイズは、例えば、後述する方法に従って測定す

ることができる。

[0072] 易接着性ポリエステルフィルムの易接着性の塗布層上に、上記のような組成のハードコート層形成用塗布液を用い、適宜ワイヤーバー等を用いて塗布し、例えば、70℃で1分間乾燥し、溶剤を除去することができる。次いで、ハードコート層を塗布したフィルムに高圧水銀灯を用いて、例えば、300 mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し、ハードコート層を有する積層ポリエステルフィルムを得ることができる。

[0073] 易接着性の塗布層とハードコート層との密着性は、後述の測定法による評価によって得られる。製膜後の密着性Xについては、95%以上であることが好ましい。より好ましくは98%以上であり、さらに好ましくは100%である。95%以上であると、塗布層とハードコート層との密着性が十分保持された状態といえる。なお、本発明において「製膜後」とは、40℃以下の温度環境で保管し続けたものをいい、製膜から6か月以内のものをいう。

[0074] 後述の方法に従って評価する易接着性の塗布層とハードコート層との80℃、95%RH高温高湿条件下における密着性Yについては、前記同様であり、密着性は95%以上であることが好ましい。より好ましくは98%以上であり、さらに好ましくは100%である。95%以上であると、高温高湿条件下において易接着性の塗布層とハードコート層の密着性が一通り満足され、後加工工程での通過性が一通り満足する。

[0075] 本来、易接着性ポリエステルフィルムが数週間～数か月程度、通常放置される室温環境で放置された後の密着性で評価できれば望ましいが、放置測定が困難であるため、本願ではその代用メジャーとして、加速的に80℃、90%RHの高温高湿度環境下で24時間放置して評価を実施する。

[0076] 本発明の易接着性ポリエステルフィルムは、密着信頼性が高いフィルムであり、高温高湿度環境下に曝されたのちも、密着性が高いことが効果として現れる。このため、上述のX(%)とY(%)が下記式(5)を満足することとなる。

$$X - Y (\%) \leq 5 \quad \dots \text{式 (5)}$$

[0077] 式(5)の値が、5%以下であることが好ましい。より好ましくは2%以下、さらに好ましくは0%である。5%以下であると、製膜後の密着性と、湿熱処理後の密着性との差が小さく、製膜後及び湿熱処理後において、十分に密着していると言える。このことは、長時間保管しても、ハードコート層との密着性に低下しない特性と関係していると考えられる。

[0078] 本発明の易接着性ポリエステルフィルムは、種々の用途に用いることができるが、液晶表示装置に用いられる偏光板の製造工程で好ましく用いられ、偏光板を構成する偏光子の保護フィルムとして特に好ましく用いられるものである。通常、偏光子はポリビニルアルコール製のものが多く、本発明の易接着性ポリエステルフィルムは、偏光子に必要な応じてポリビニルアルコール製やそれに架橋剤等を加えた接着剤を用いて接着される。その際、本発明の易接着性ポリエステルフィルムの塗布層は、偏光子と接着する側の面ではなく、その反対面に向けて用いることがより好ましい。本発明の易接着性ポリエステルフィルムの偏光子と接着される表面には、例えば、国際公開第2012/105607号に記載されるような、ポリエステル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂及び架橋剤を含む易接着層が積層されていることが好ましい。

## 実施例

[0079] 次に、実施例、比較例、及び参考例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明は当然以下の実施例に限定されるものではない。また、本発明で用いた評価方法は以下の通りである。

[0080] (1) 平均粒径

[走査型電子顕微鏡による測定法]

上記の粒子の平均粒径の測定は下記の方法により行うことができる。粒子を走査型電子顕微鏡(SEM)で写真を撮り、最も小さい粒子1個の大きさが2~5mmとなるような倍率で、300~500個の粒子の最大径(最も離れた2点間の距離)を測定し、その平均値を平均粒径とする。本発明における塗布層中に存在する粒子の平均粒径は当該測定方法により測定できる。

## [0081] 〔動的光散乱法〕

粒子の平均粒径は、粒子やフィルムの製造時には動的散乱法により求めることもできる。ゾルを分散媒で希釈し、分散媒のパラメーターを用いてサブミクロン粒子アナライザーN4 PLUS（ベックマン・コールター社製）にて測定し、キュムラント法にて演算することで平均粒子径を得た。動的光散乱法ではゾル中の粒子の平均粒子径が観測され、粒子同士の凝集があるときは、それらの凝集粒子の平均粒子径が観測される。

## [0082] (2) 粒子の屈折率

粒子の屈折率測定は下記の方法により行うことができる。無機粒子を150℃で乾燥後、乳鉢で粉碎した粉末を、溶媒1（粒子より低屈折率のもの）に浸漬した後、溶媒2（粒子より高屈折率のもの）を少量ずつ微粒子がほぼ透明になるまで添加した。この液の屈折率をアッペの屈折計（株式会社アタゴ製アッペ屈折率計）を用いて測定した。測定は23℃、D線（波長589nm）で行われた。上記溶媒1と溶媒2は互いに混合可能なものを選定し、屈折率に応じて、例えば1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2-プロパノール、クロロホルム、四塩化炭素、トルエン、グリセリン等の溶媒が挙げられる。

## [0083] (3) 光学用易接着性ポリエステルフィルムのヘイズ

易接着性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、NDH2000）を用いて測定した。

## [0084] (4) 密着性（製膜後の密着性X）

実施例で得られたポリエステルフィルムの易接着性の塗布層上にハードコート層を形成した。ハードコート層を形成した易接着用ポリエステルフィルムをJIS-K5400-1990の8.5.1の記載に準拠し、ハードコート層と基材フィルムとの密着性を求めた。

[0085] ハードコート層形成に用いる塗布液は、以下のように調製した。

## [0086] (ハードコート層形成用塗布液Lの調製)

メチルエチルケトン

64.40質量%

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (新中村化学製A-DPH)	27.20質量%
ポリエチレングリコールジアクリレート (共栄社化学製ライトアクリレート9EG-A)	3.40質量%
ビスフェノールAジアクリレート (共栄社化学製ライトアクリレートBP-4PA)	4.00質量%
光重合開始剤 (IGM Resins B.V. 製OmniRad184)	1.00質量%

調製したハードコート塗布液L中の全樹脂中の芳香族成分は、モル比で13.3%であった。

[0087] (ハードコート層の形成)

後述する実施例で製造した易接着性ポリエステルフィルムを、20℃、65%RHの温湿度に保管し、製膜から12時間後に、易接着性の塗布層上に、上記組成のハードコート層形成用塗布液を#14ワイヤーバーを用いて塗布し、70℃で1分間乾燥し、溶剤を除去した。次いで、ハードコート層を塗布したフィルムに高圧水銀灯を用いて300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し、厚み7μmのハードコート層を有するハードコートフィルムを得た。

[0088] 密着性の具体的な測定方法は以下の通りである。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基材フィルムに達する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先述のハードコート層を形成した易接着用ポリエステルフィルムのハードコート層面から引き剥がして、ハードコート層を形成した易接着用ポリエステル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基材フィルム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る。

$$\text{密着性 (\%)} = \{1 - (\text{剥がれたマス目の数} / 100)\} \times 100$$

[0089] (5) 耐湿熱性(80℃、90%RH放置後の密着性：湿熱処理後の密着性Y)

得られた易接着性ポリエステルフィルムを、高温高湿槽中で80℃、90%RHの環境下24時間放置し、次いで、室温(20℃、65%RH)で12時間放置した。その後、前述と同様の方法でハードコート層を形成し、密着性を求めた。

[0090] (6) 易接着性ポリエステルフィルムロールの6ヶ月放置後のハードコート密着性Z

易接着性ポリエステルフィルムのフィルムロールを、温度：0℃～30℃、湿度：10%RH～80%RHの環境下に6か月間放置し、その放置後のフィルムロールからサンプル採取し、上記同様に易接着性の塗布層上にハードコート層を形成して密着性を評価した。

かかる密着性Zに基づく密着信頼性として、99%以上は◎、95%以上99%未満は○、95%未満は×とした。かかる密着性Zが95%以上の密着信頼性◎及び○を合格としている。

[0091] (7) 数平均分子量

樹脂0.03gをテトラヒドロフラン 10ml に溶かし、GPC-ALLS装置低角度光散乱光度計 LS-8000(東ソー株式会社製、テトラヒドロフラン溶媒、リファレンス：ポリスチレン)を用い、カラム温度30℃、流量1ml/分、カラム(昭和電工社製shodex KF-802、804、806)を用い、数平均分子量を測定した。

[0092] (8) 透過型電子顕微鏡による断面観察

得られた易接着性ポリエステルフィルムを1mm×10mmに切り出してエポキシ樹脂に包埋した後、ウルトラマイクロームを用いて包埋したサンプル片の短辺に対し平行な断面薄切片を作製した。次いで、この切片薄膜を四酸化ルテニウムを用いて染色したものの中から著しく損傷のない部位において、透過型電子顕微鏡(日本電子製JEM2100)を用いて、加速電圧2

00 kV、20000倍で観察した。観察した塗布層の画像から、塗布層の厚みを各水準10点計測し、その平均値を塗布層の厚みとした。

[0093] (9) 表面自由エネルギー

25℃、50%RHの条件下で接触角計（協和界面科学株式会社製：全自動接触角計 DM-701）を用いて得られた易接着性ポリエステルフィルムの塗布層面に水（液適量1.8μL）、ジヨードメタン（液適量0.9μL）の液滴を作製し、その接触角を測定した。接触角は、各液を易接着性ポリエステルフィルムに滴下後10秒後の接触角を採用した。前記方法で得られた、水、ジヨードメタンの接触角データを「北崎一畑」理論より計算し、易接着性ポリエステルフィルムの表面自由エネルギーの分散成分 $\gamma_{sd}$ 、水素結合成分 $\gamma_{sh}$ を求め、各成分を合計したものを表面自由エネルギー $\gamma_s$ とした。本計算には、本接触角計ソフトウェア（FAMAS）内の計算ソフトを用いて行った。

[0094] (10) 塗布層表面の窒素原子比率評価

表面領域の全元素の合計量に対する窒素原子の量の比率（窒素原子比率（ $A_N$ : at%））は、X線光電子分光法（ESCA）（Thermo Fisher Scientific社製 K-Alpha<sup>+</sup>）にて評価した。測定条件を以下に示す。なお、解析の際、バックグラウンドの除去はshirley法にて行った。また、 $A_N$ の算出は3箇所での測定結果の平均値とした。

測定条件

励起X線：モノクロ化Al K $\alpha$ 線

X線出力：12 kV、6 mA

光電子脱出角度：90°

スポットサイズ：400 μmφ

パスエネルギー：50 eV

ステップ：0.1 eV

## [0095] (11) 深さ方向の窒素元素分布測定

塗布層の深さ方向の元素分布測定はX線光電子分光法(ESCA)(Thermo Fisher Scientific社製 K-Alpha+)にて行った。エッチングを行うイオン源には有機材料に関して低損傷性が期待できるArクラスターを用いた。また、均一なエッチングができるようエッチング時は試料を回転させた。X線照射によるダメージを極力小さくするため、各エッチング時間でのスペクトル収集は短時間での評価が可能なsnapshotモードにて行った。また、スペクトル収集は評価の都合上、エッチング時間120秒までは30秒ごとに、以降は720秒までは60秒ごと、さらに1200秒までは120秒ごとに行った。測定条件の詳細は以下に示した。なお、解析の際、バックグラウンドの除去はshirley法にて行った。

## 測定条件

励起X線：モノクロ化Al K $\alpha$ 線

X線出力：12 kV、2.5 mA

光電子脱出角度：90°

スポットサイズ：200  $\mu$ m  $\phi$

パスエネルギー：150 eV (Snapshotモード)

イオン銃の加速電圧：6 kV

クラスターサイズ：small

エッチングレート：15 nm/min (ポリスチレン換算)※

エッチング時の試料回転：有

エッチングレートの算出には、分子量(Mn：91000；Mw/Mn=1.05)の単分散ポリスチレンをトルエン中に溶解させた後、スピコート法によりシリコンウェハー上に作製した膜厚155 nmのものを用いた。

[0096] こうして評価したデータに基づき、塗布層表面からのエッチング時間を横

軸に、全元素の合計量に対する窒素原子の量の比率（窒素原子比率）を縦軸にとり、窒素分布曲線を描いた。分布曲線の一例を図1に示す。

[0097] 図1に示される分布曲線にて、大きく変化がみられなくなった（下限となった）ときのエッチング時間（ $t_1$ ）（秒）を読み取り、窒素原子比率の最大値（ $A_N X : a t \%$ ）と下限値（ $A_N Y : a t \%$ ）との中間値（ $A_N Z : a t \%$ ）になるときのエッチング時間（ $t_2$ ）を読み取り、前述した式（4）に従い、その比を取ることで、偏析成分の偏在量を示すメジャーとした。

ここで、 $t_1$ の読み取りについては、次のように定めた。

図1横軸左端から順に、3点ずつのプロットを取り、左からそのエッチング時間を順に $t_{1-1}$ （秒）、 $t_{1-2}$ （秒）、 $t_{1-3}$ （秒）としたとき、エッチング時間（ $t_{1-1}$ ）の窒素原子比率値を $n_1$ （ $a t \%$ ）とし、次の（30秒、60秒、又は120秒後）エッチング時間（ $t_{1-2}$ ）での窒素原子比率値を $n_2$ （ $a t \%$ ）、更に次の（30秒、60秒、又は120秒後）エッチング時間（ $t_{1-3}$ ）での窒素原子比率値を $n_3$ （ $a t \%$ ）とした場合、これらの3点（ $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ ）の平均値と、 $n_1$ との差を取ったとき、次の関係式（6）を満たすかどうかを確認し、満たすまで連続する3点を順に選び続け（次の3点の $t_{1-1}$ （秒）は上記の $t_{1-2}$ （秒）に対応する）、初めて関係式（6）を満足した時の $t_{1-1}$ （秒）をエッチング時間 $t_1$ （秒）とした。

$$| n_1 - (n_1 + n_2 + n_3) / 3 | \leq 0.010 (a t \%)$$

・・・式（6）

下限値（ $A_N Y$ ）については、 $t_1$ （秒）における窒素原子比率値とした。

この下限値から、 $A_N Z$ を下記式（7）より求め、

$$A_N Z = (A_N X - A_N Y) / 2 \quad \dots \text{式（7）}$$

その時のエッチング時間を $t_2$ （秒）とした。

[0098]（塗布層用共重合ポリエステル樹脂（A）の重合）

攪拌機、温度計、および部分還流式冷却器を具備するステンレススチール

製オートクレーブに、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル342.0質量部、ジメチルテレフタレート35.0質量部、ジメチル-5-ナトリウムスルホイソフタレート35.5質量部、エチレングリコール198.6質量部、1,6-ヘキサンジオール118.2質量部、およびテトラ-*n*-ブチルチタネート0.4質量部を仕込み、160℃から220℃の温度で4時間かけてエステル交換反応を行なった。さらに、セバシン酸60.7質量部を加え、エステル化反応を行った。次いで255℃まで昇温し、反応系を徐々に減圧した後、30Paの減圧下で1時間30分反応させ、共重合ポリエステル樹脂(A)を得た。得られた共重合ポリエステル樹脂(A)は、淡黄色透明であった。共重合ポリエステル樹脂(A)の還元粘度を測定したところ、0.72dl/gであった。DSCによるガラス転移温度は40℃、数平均分子量は20000であった。

[0099] (塗布層用共重合ポリエステル樹脂(B)の重合)

攪拌機、温度計、および部分還流式冷却器を具備するステンレススチール製オートクレーブに、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル293.0質量部、ジメチルテレフタレート128.0質量部、ジメチル-5-ナトリウムスルホイソフタレート41.6質量部、エチレングリコール125.0質量部、ジエチレングリコール105.0質量部、1,6-ヘキサンジオール142.0質量部、およびテトラ-*n*-ブチルチタネート0.4質量部を仕込み、160℃から220℃の温度で4時間かけてエステル交換反応を行なった。次いで255℃まで昇温し、反応系を徐々に減圧した後、30Paの減圧下で1時間30分反応させ、共重合ポリエステル樹脂(B)を得た。得られた共重合ポリエステル樹脂(B)は、淡黄色透明であった。共重合ポリエステル樹脂(B)の還元粘度を測定したところ、0.69dl/gであった。DSCによるガラス転移温度は30℃、数平均分子量は21000であった。

[0100] (塗布層用共重合ポリエステル樹脂(C)の重合)

攪拌機、温度計、および部分還流式冷却器を具備するステンレススチール

製オートクレーブに、ジメチルテレフタレート145.6質量部、ジメチルー5-ナトリウムスルホイソフタレート14.8質量部、アゼライン酸ジメチル43.3質量部、エチレングリコール80.7質量部、9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン131.6質量部、3-メチルー1,5-ペンタンジオール70.9質量部、およびテトラ-*n*-ブチルチタネート0.4質量部を仕込み、160℃から220℃の温度で4時間かけてエステル交換反応を行なった。次いで255℃まで昇温し、反応系を徐々に減圧した後、30Paの減圧下で1時間30分反応させ、共重合ポリエステル樹脂(C)を得た。得られた共重合ポリエステル樹脂(C)は、淡黄色透明であった。共重合ポリエステル樹脂(C)の還元粘度を測定したところ、0.65dl/gであった。DSCによるガラス転移温度は40℃、数平均分子量は19000であった。

[0101] (塗布層用共重合ポリエステル樹脂(D)の重合)

ジメチルテレフタレート194.2質量部、ジメチルイソフタレート184.5質量部、ジメチルー5-ナトリウムスルホイソフタレート14.8質量部、ジエチレングリコール233.5質量部、エチレングリコール136.6質量部、およびテトラ-*n*-ブチルチタネート0.2質量部とした以外は、樹脂(A)の重合と同様にして、共重合ポリエステル樹脂(D)を得た。得られた共重合ポリエステル樹脂(D)の還元粘度を測定したところ、0.70dl/gであった。DSCによるガラス転移温度は40℃であった。

[0102] (ポリエステル水分散体(Aw)、(Bw)、(Cw)、(Dw)の調製)

攪拌機、温度計と還流装置を備えた反応器に、共重合ポリエステル樹脂(A)30質量部、エチレングリコール-*n*-ブチルエーテル15質量部を入れ、110℃で加熱、攪拌し樹脂を溶解した。樹脂が完全に溶解した後、水55質量部をポリエステル溶液に攪拌しつつ徐々に添加した。添加後、液を攪拌しつつ室温まで冷却して、固形分25.0質量%の乳白色のポリエステル樹脂(A)水分散体Aw(樹脂A溶液)を作製した。

[0103] 同様の方法で、共重合ポリエステル樹脂(B)を溶解した、ポリエステル

樹脂（B）水分散体Bw（樹脂B溶液）を作製した。

[0104] 同様の方法で、共重合ポリエステル樹脂（C）を溶解した、ポリエステル樹脂（C）水分散体Cw（樹脂C溶液）を作製した。

[0105] 同様の方法で、共重合ポリエステル樹脂（D）を溶解した、ポリエステル樹脂（D）水分散体Dw（樹脂D溶液）を作製した。

[0106] （ポリウレタン水分散体（E）の製造）

[脂肪族系ポリカーボネートポリオールを構成成分とする水分散性ポリウレタン樹脂の重合]

攪拌機、ジムロート冷却器、窒素導入管、シリカゲル乾燥管および温度計を備えた4つ口フラスコに、4，4-ジフェニルメタンジイソシアネート43.75質量部、ジメチロールブタン酸12.85質量部、数平均分子量2000のポリヘキサメチレンカーボネートジオール153.41質量部、ジブチルスズジラウレート0.03質量部および溶剤としてアセトン84.00質量部を投入し、窒素雰囲気下、75℃において3時間攪拌し、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8.77質量部を添加し、ポリウレタンプレ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450gを添加して、25℃に調整して、2000min<sup>-1</sup>で攪拌混合しながら、ポリウレタンプレポリマー溶液を添加して水分散した。その後、減圧下で、アセトンおよび水の一部を除去することにより、固形分37質量%の水溶性ポリウレタン樹脂溶液（樹脂E溶液）を調製した。得られたポリウレタン樹脂のガラス転移温度は-30℃であった。

[0107] （架橋剤Pの合成）

攪拌機、温度計、還流冷却管を備えたフラスコに、既存の方法により1，6-ヘキサメチレンジイソシアネートから作製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（NCO濃度23.1%）100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35.00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、

ジメチロールプロピオン酸 12.50 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 8.72 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水分散液（架橋剤 P 溶液）を得た。

[0108]（架橋剤 Q の合成）

攪拌機、温度計、還流冷却管を備えたフラスコに、既存の方法によりシクロヘキサンジイソシアネートから作成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（NCO 濃度 23.3%）100 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 35.00 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、ジメチロールプロピオン酸 12.50 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 8.72 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水分散液（架橋剤 Q 溶液）を得た。

[0109]（架橋剤 R の合成）

攪拌機、温度計、還流冷却管を備えたフラスコに、既存の方法により 2,5-ジイソシアナトチオフェンから作成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（NCO 濃度 23.1%）100 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 35.00 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、ジメチロールプロピオン酸 12.50 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 8.72 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水分散液（架橋剤 R 溶液）を得た。

[0110]（架橋剤 S 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168質量部とポリエチレングリコールモノメチルエーテル（平均分子量400）220質量部を仕込み、120℃で1時間、攪拌し、更に4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート26質量部とカルボジイミド化触媒として3-メチル-1-フェニル-2-フォスホレン-1-オキシド3.8質量部（全イソシアネートに対し2質量%）を加え、窒素気流下185℃で更に5時間攪拌した。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した。60℃まで放冷し、イオン交換水を567質量部加え、固形分40質量%のカルボジイミド系架橋剤（架橋剤S溶液）を得た。

[0111]（架橋剤Tの合成）

攪拌機、温度計、還流冷却管を備えたフラスコに、既存の方法により2, 4-トリレンジイソシアネートから作成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（NCO濃度22.3%）100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35.00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、ジメチロールプロピオン酸12.50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8.72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水分散液（架橋剤T溶液）を得た。

[0112]（ジルコニア粒子）

3リットルのガラス製容器に、純水2283.6gとシュウ酸二水和物403.4gとを投入し、40℃に加熱して10.72質量%シュウ酸水溶液を調製した。この水溶液を攪拌しながら、オキシ炭酸ジルコニウム粉末（ZrOCO<sub>3</sub>、AMR International Corp. 製、ZrO<sub>2</sub>に換算して39.76質量%を含有する。）495.8gを徐々に添加し30分間混合した後、90℃で30分の加熱を行った。次いで、25.0質量%

水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液（多摩化学工業（株）製）1747.2gを1時間かけて徐々に添加した。この時点で混合液はスラリー状であり、 $ZrO_2$ 換算で4.0質量%含有した。このスラリーをステンレス製オートクレーブ容器に移し替え、145℃で5時間の水熱処理を行った。この水熱処理後の生成物は、未解膠物がなく完全にゾル化した。得られたゾルは、 $ZrO_2$ として4.0質量%含有し、pH6.8、動的光散乱法による平均粒子径は19nmであった。また、ゾルを $ZrO_2$ 濃度2.0質量%に純水で調整して測定した透過率は88%であった。透過型電子顕微鏡により粒子を観察したところ、7nm前後の $ZrO_2$ 一次粒子の凝集粒子がほとんどであった。上記の水熱処理を行って得られた $ZrO_2$ 濃度4.0質量%のジルコニアゾル4000gを限外濾過装置を使用して、純水を徐々に添加しながら洗浄及び濃縮を行って、 $ZrO_2$ 濃度13.1質量%、pH4.9、 $ZrO_2$ 濃度13.1質量%のときの透過率76%のジルコニアゾル953gが得られた。得られたジルコニア系微粒子の屈折率は1.75であった。

[0113]（ジルコニアゾル）

上記の洗浄及び濃縮を行って得られた $ZrO_2$ 濃度13.1質量%のジルコニアゾル300gに20質量%クエン酸水溶液3.93g及び25質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液11.0gを添加した後、更に限外濾過装置で濃縮を行ったところ、 $ZrO_2$ 濃度30.5質量%の高濃度のジルコニアゾル129gが得られた。この得られた高濃度のジルコニアゾルは、pH9.3、動的光散乱法による平均粒子径19nmであった。また、このジルコニアゾルは沈降物がなく、50℃の条件下で1ヶ月以上安定であった。

[0114]（チタニア粒子）

四塩化チタン（大阪チタニウムテクノロジーズ（株）製）を $TiO_2$ 換算基準で7.75質量%含む四塩化チタン水溶液12.09kgと、アンモニアを15質量%含むアンモニア水（宇部興産（株）製）4.69kgとを混合し、pH9.5の白色スラリー液を調製した。次いで、このスラリーを濾過した後、純水で洗浄して、固形分含有量が10質量%の含水チタン酸ケーキ9

、87kgを得た。次に、このケーキに、過酸化水素を35質量%含む過酸化水素水（三菱瓦斯化学（株）製）11.28kgと純水20.00kgとを加えた後、80℃の温度で1時間、攪拌下で加熱し、さらに純水57.52kgを加えて、過酸化チタン酸をTiO<sub>2</sub>換算基準で1質量%含む過酸化チタン酸水溶液を98.67kg得た。この過酸化チタン酸水溶液は、透明な黄褐色でpHは8.5であった。

[0115] 次いで、前記過酸化チタン酸水溶液98.67kgに陽イオン交換樹脂（三菱化学（株）製）4.70kgを混合して、これに、スズ酸カリウム（昭和化工（株）製）をSnO<sub>2</sub>換算基準で1質量%含むスズ酸カリウム水溶液12.33kgを攪拌下で徐々に添加した。次に、カリウムイオンなどを取り込んだ陽イオン交換樹脂を分離した後、オートクレーブ（耐圧硝子工業（株）製、120L）に入れて、165℃の温度で18時間、加熱した。

[0116] （チタニアゾル）

次に、得られた混合水溶液を室温まで冷却した後、限外濾過膜装置（旭化成（株）製、ACV-3010）で濃縮して、固形分含有量が10質量%の、チタン系微粒子（以下、「P-1」という）を含む水分散ゾル9.90kgを得た。このようにして得られたゾル中に含まれる固形物を上記の方法で測定したところ、ルチル型の結晶構造を有する、チタニウムおよびスズを含む複合酸化物からなるチタン系微粒子（一次粒子）であった。さらに、このチタン系微粒子中に含まれる金属成分の含有量を測定したところ、各金属成分の酸化物換算基準で、TiO<sub>2</sub> 87.2質量%、SnO<sub>2</sub> 11.0質量%、およびK<sub>2</sub>O 1.8質量%であった。また、該混合水溶液のpHは10.0であった。さらに、前記チタン系微粒子を含む水分散ゾルは透明な乳白色であり、この水分散ゾル中に含まれる前記チタン系微粒子の平均粒子径は35nmであり、さらに100nm以上の粒子径を有する粗大粒子の分布頻度は0%であった。さらに、得られたチタン系微粒子の屈折率は2.42であった。

[0117] （ジルコニア／チタニア混合ゾル）

上記で得られたジルコニア粒子とチタニア粒子をそれぞれの比率で混合することで固形分濃度 13 質量%のジルコニア／チタニア混合ゾルを作製した。

[0118] (実施例 1)

(塗布液の調整)

下記の組成の塗布液を調整した。

水	36.47 質量部
イソプロピルアルコール	37.42 質量部
シリカゾル	1.21 質量部
(平均粒径 40 nm のシリカゾル、固形分濃度 40 質量%)	
シリカゾル	1.11 質量部
(平均粒径 450 nm のシリカゾル、固形分濃度 4 質量%)	
樹脂 A 溶液	20.06 質量部
(固形分濃度 25 質量%)	
架橋剤 P 溶液	3.14 質量部
(固形分濃度 40 質量%)	
界面活性剤	0.25 質量部
(フッ素系、固形分濃度 10 質量%)	
高沸点溶媒	0.34 質量部

[0119] (易接着性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、固有粘度 (溶媒: フェノール／テトラクロロエタン = 60/40) が 0.62 dl/g で、かつ粒子を実質上含有していない PET 樹脂ペレットを、133 Pa 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℃でシート状に熔融押し出しして、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。

[0120] 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。

[0121] 次いで、上記塗布液をロールコート法でPETフィルムの片面に塗布した後、80℃で乾燥し、最終延伸後の乾燥後の塗布量が0.12g/m<sup>2</sup>になるように調整した。引続いてテンターで、150℃で幅方向に4.0倍に延伸し、フィルムの幅方向の長さを固定した状態で、230℃で加熱し、さらに230℃で幅方向の弛緩処理を行ない、厚さ38μmの易接着性ポリエステルフィルムのフィルムロールを巻き取った。

[0122] 得られた易接着性ポリエステルフィルムの易接着性の塗布層の厚みは、80nmであり、表面自由エネルギーは、46.3mN/mとなった。

[0123] 次に、ESCAによる表面の窒素原子比率は、8.6at%となり、表面エッチングによる、深さ方向の窒素原子比率の分布曲線は図2のようになった。この結果から得られる $t_1$ と $t_2$ はそれぞれ、 $t_1 = 111$  (秒)、 $t_2 = 65$  (秒)となり式(4)から得られる値は、 $(t_2/t_1) \times 100 = 59$  (秒)となった。

[0124] 次に、易接着性ポリエステルフィルムの易接着性の塗布層上に、上述のハードコート層形成用塗布液Lを用い、上述の形成方法に従い、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0125] 得られた積層ポリエステルフィルムのハードコート層の密着性を評価したところ、密着力Xは100%となった。

[0126] さらに、得られた易接着性ポリエステルフィルムを高温高湿槽中で80℃、90RH%の環境下24時間放置し、次いで、室温で12時間放置した。その後、処理後の易接着性ポリエステルフィルムの易接着性の塗布層上に、ハードコート層形成用塗布液L用い、ハードコート層を形成し、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0127] 得られた積層ポリエステルフィルムのハードコート層の密着性を評価したところ、密着力Yは100%となった。

[0128] この結果から、式(5)から、 $X - Y = 0$  (%)となった。これら結果は、表1に記載した。

[0129] 上記易接着性ポリエステルフィルムのフィルムロールを、温度：0℃～30℃、湿度：10%RH～80%RHの環境下に6か月間放置し、その放置後のフィルムロールからサンプル採取し、上記同様に易接着性上の塗布層上にハードコート層を形成し、密着性Zを評価して、表1に記載した。

[0130] 評価の結果、かかる密着性Zは100%となり、密着信頼性が◎となり、密着信頼性において好ましいものであった。

[0131] (実施例2～3)

塗布した樹脂層の厚みを、表1記載の通りに調整したこと以外は、実施例1と同様にして、易接着性ポリエステルフィルムを得た。その結果は、表1に記載の通りである。

[0132] (実施例4)

下記の組成の塗布液を調整した以外は、実施例1と同様にして、易接着性ポリエステルフィルムを得た。

水	35.62質量部
イソプロピルアルコール	37.42質量部
シリカゾル	1.21質量部
(平均粒径40nmのシリカゾル、固形分濃度40質量%)	
シリカゾル	1.11質量部
(平均粒径450nmのシリカゾル、固形分濃度4質量%)	
樹脂A溶液	22.32質量部
(固形分濃度25質量%)	
架橋剤P溶液	1.72質量部
(固形分濃度40質量%)	
界面活性剤	0.25質量部
(フッ素系、固形分濃度10質量%)	
高沸点溶媒	0.34質量部

[0133] 得られた易接着性ポリエステルフィルムの評価については、実施例1と同様にして行い、その結果は、表1に記載の通りである。

## [0134] (実施例5)

下記の組成の塗布液を調整した以外は、実施例1と同様にして、易接着性ポリエステルフィルムを得た。

水	37.41質量部
イソプロピルアルコール	37.42質量部
シリカゾル	1.21質量部
(平均粒径40nmのシリカゾル、固形分濃度40質量%)	
シリカゾル	1.11質量部
(平均粒径450nmのシリカゾル、固形分濃度4質量%)	
樹脂A溶液	17.56質量部
(固形分濃度25質量%)	
架橋剤P溶液	4.70質量部
(固形分濃度40質量%)	
界面活性剤	0.25質量部
(フッ素系、固形分濃度10質量%)	
高沸点溶媒	0.34質量部

[0135] 得られた易接着性ポリエステルフィルムの評価については、実施例1と同様にして行い、その結果は、表1に記載の通りである。

## [0136] (実施例6)

架橋剤Q溶液を用いて塗布液を調整した以外は、実施例1と同様にして、易接着性ポリエステルフィルムを得た。得られた易接着性ポリエステルフィルムの評価については、実施例1と同様にして行い、その結果は、表1に記載の通りである。

## [0137] (実施例7)

架橋剤R溶液を用いて塗布液を調整した以外は、実施例1と同様にして、易接着性ポリエステルフィルムを得た。得られた易接着性ポリエステルフィルムの評価については、実施例1と同様にして行い、その結果は、表1に記載の通りである。

## [0138] (実施例 8)

架橋剤 S 溶液を用いて塗布液を調整した以外は、実施例 1 と同様にして、易接着性ポリエステルフィルムを得た。得られた易接着性ポリエステルフィルムの評価については、実施例 1 と同様にして行い、その結果は、表 1 に記載の通りである。

## [0139] (実施例 9)

樹脂 B 溶液を用いて塗布液を調整した以外は、実施例 1 と同様にして、易接着性ポリエステルフィルムを得た。得られた易接着性ポリエステルフィルムの評価については、実施例 1 と同様にして行い、その結果は、表 1 に記載の通りである。

## [0140] (実施例 10)

樹脂 C 溶液を用いて塗布液を調整した以外は、実施例 1 と同様にして、易接着性ポリエステルフィルムを得た。得られた易接着性ポリエステルフィルムの評価については、実施例 1 と同様にして行い、その結果は、表 1 に記載の通りである。

## [0141] (実施例 11)

下記の組成の塗布液を調整した以外は、実施例 1 と同様にして、易接着性ポリエステルフィルムを得た。

水	36.47 質量部
イソプロピルアルコール	37.42 質量部
ジルコニアゾル	1.21 質量部
シリカゾル	1.11 質量部
(平均粒径 450 nm のシリカゾル、固形分濃度 4 質量%)	
樹脂 A 溶液	20.06 質量部
(固形分濃度 2.5 質量%)	
架橋剤 P 溶液	3.14 質量部
(固形分濃度 4.0 質量%)	
界面活性剤	0.25 質量部

(フッ素系、固形分濃度 10 質量%)

高沸点溶媒 0.34 質量部

[0142] 得られた易接着性ポリエステルフィルムの評価については、実施例 1 と同様にしてい、その結果は、表 1 に記載の通りである。

[0143] (実施例 1 2)

下記の組成の塗布液を調整した以外は、実施例 1 と同様にしてい、易接着性ポリエステルフィルムを得た。

水 36.47 質量部

イソプロピルアルコール 37.42 質量部

チタニアゾル 1.21 質量部

シリカゾル 1.11 質量部

(平均粒径 450 nm のシリカゾル、固形分濃度 4 質量%)

樹脂 A 溶液 20.06 質量部

(固形分濃度 25 質量%)

架橋剤 P 溶液 3.14 質量部

(固形分濃度 40 質量%)

界面活性剤 0.25 質量部

(フッ素系、固形分濃度 10 質量%)

高沸点溶媒 0.34 質量部

[0144] 得られた易接着性ポリエステルフィルムの評価については、実施例 1 と同様にしてい、その結果は、表 1 に記載の通りである。

[0145] (実施例 1 3)

下記の組成の塗布液を調整した以外は、実施例 1 と同様にしてい、易接着性ポリエステルフィルムを得た。

水 36.47 質量部

イソプロピルアルコール 37.42 質量部

ジルコニア／チタニア混合ゾル 1.21 質量部

(ジルコニア／チタニア合計質量に対するジルコニア質量 75 質量%、

固形分濃度 1.3 質量%)

シリカゾル 1.11 質量部

(平均粒径 450 nm のシリカゾル、固形分濃度 4 質量%)

樹脂 A 溶液 20.06 質量部

(固形分濃度 2.5 質量%)

架橋剤 P 溶液 3.14 質量部

(固形分濃度 4.0 質量%)

界面活性剤 0.25 質量部

(フッ素系、固形分濃度 1.0 質量%)

高沸点溶媒 0.34 質量部

[0146] 得られた易接着性ポリエステルフィルムの評価については、実施例 1 と同様にしてい、その結果は、表 1 に記載の通りである。

[0147] (比較例 1 ~ 2)

塗布した樹脂層の厚みを、表 1 に記載の通りに調整したこと以外は、実施例 1 と同様にしてい、易接着性ポリエステルフィルムを得た。その結果は、表 1 に記載の通りである。

[0148] (比較例 3)

下記の組成の塗布液を調整した以外は、実施例 1 と同様にしてい、易接着性ポリエステルフィルムを得た。

水 38.63 質量部

イソプロピルアルコール 37.42 質量部

シリカゾル 1.21 質量部

(平均粒径 40 nm のシリカゾル、固形分濃度 4.0 質量%)

シリカゾル 1.11 質量部

(平均粒径 450 nm のシリカゾル、固形分濃度 4 質量%)

樹脂 A 溶液 14.30 質量部

(固形分濃度 2.5 質量%)

架橋剤 P 溶液 6.74 質量部

(固形分濃度 40 質量%)

界面活性剤 0.25 質量部

(フッ素系、固形分濃度 10 質量%)

高沸点溶媒 0.34 質量部

[0149] 得られた易接着性ポリエステルフィルムの評価については、実施例 1 と同様にしてい、その結果は、表 1 に記載の通りである。

[0150] (比較例 4)

下記の組成の塗布液を調整した以外は、実施例 1 と同様にしてい、易接着性ポリエステルフィルムを得た。

水 35.06 質量部

イソプロピルアルコール 37.42 質量部

シリカゾル 1.21 質量部

(平均粒径 40 nm のシリカゾル、固形分濃度 40 質量%)

シリカゾル 1.11 質量部

(平均粒径 450 nm のシリカゾル、固形分濃度 4 質量%)

樹脂 A 溶液 23.83 質量部

(固形分濃度 25 質量%)

架橋剤 P 溶液 0.78 質量部

(固形分濃度 40 質量%)

界面活性剤 0.25 質量部

(フッ素系、固形分濃度 10 質量%)

高沸点溶媒 0.34 質量部

[0151] 得られた易接着性ポリエステルフィルムの評価については、実施例 1 と同様にしてい、その結果は、表 1 に記載の通りである。

[0152] (比較例 5)

樹脂 D 溶液を用いて塗布液を調整した以外は、実施例 1 と同様にしてい、易接着性ポリエステルフィルムを得た。得られた易接着性ポリエステルフィルムの評価については、実施例 1 と同様にしてい、その結果は、表 1 に記載

の通りである。

[0153] (比較例6)

下記の組成の塗布液を調整した以外は、実施例1と同様にして、易接着性ポリエステルフィルムを得た。

水	36.80質量部
イソプロピルアルコール	37.29質量部
シリカゾル	1.33質量部
(平均粒径40nmのシリカゾル、固形分濃度40質量%)	
シリカゾル	1.23質量部
(平均粒径450nmのシリカゾル、固形分濃度4質量%)	
樹脂A溶液	13.31質量部
(固形分濃度25質量%)	
樹脂E溶液	5.99質量部
(固形分濃度37質量%)	
架橋剤P溶液	3.47質量部
(固形分濃度40質量%)	
界面活性剤	0.25質量部
(フッ素系、固形分濃度10質量%)	
高沸点溶媒	0.34質量部

[0154] 得られた易接着性ポリエステルフィルムの評価については、実施例1と同様にして行い、その結果は、表1に記載の通りである。

[0155] (比較例7)

架橋剤T溶液を用いて塗布液を調整した以外は、実施例1と同様にして、易接着性ポリエステルフィルムを得た。得られた易接着性ポリエステルフィルムの評価については、実施例1と同様にして行い、その結果は、表1に記載の通りである。

[0156]

[表1]

	樹脂 (水分散体)	架橋剤	組成比率 (質量%)		粒子	表面自由 エネルギー $\gamma_s$ (mN/m)	塗布層 厚み (nm)	ヘイズ (%)	$A_{90X}$ (at%)	$t_1$ (秒)	$t_0$ (秒)	$(t_0/t_1) \times 100$	密着性(%)				密着 信頼性
			樹脂	架橋剤									製膜後 X	湿熱 処理後 Y	X-Y	Z	
実施例1	A	P	80	20	シリカ	46.3	80	0.72	8.6	111	85	59	100	100	0	100	◎
実施例2	A	P	80	20	シリカ	46.8	40	0.96	8.7	63	32	51	100	99	1	100	◎
実施例3	A	P	80	20	シリカ	46.2	180	0.99	8.6	141	78	55	100	100	0	100	◎
実施例4	A	P	89	11	シリカ	48.1	75	0.74	8.6	66	27	41	100	100	0	100	◎
実施例5	A	P	70	30	シリカ	44.3	83	0.70	8.8	183	78	43	100	100	0	100	◎
実施例6	A	Q	80	20	シリカ	45.2	81	0.69	8.7	125	60	48	100	99	1	99	◎
実施例7	A	R	80	20	シリカ	46.8	77	0.90	8.4	122	74	61	99	98	1	97	○
実施例8	A	S	80	20	シリカ	47.2	72	0.66	4.3	138	65	47	99	96	3	98	○
実施例9	B	P	80	20	シリカ	46.3	76	0.73	8.8	119	53	45	100	99	1	99	◎
実施例10	C	P	80	20	シリカ	45.9	88	0.73	5.2	123	63	51	99	97	2	97	○
実施例11	A	P	80	20	シリコニア/シリカ	46.1	75	0.74	8.7	128	60	47	100	100	0	100	◎
実施例12	A	P	80	20	チタニア/シリカ	46.8	86	0.76	8.6	121	64	53	100	100	0	100	◎
実施例13	A	P	80	20	シリコニア/チタニア/シリカ	46.9	85	0.74	8.7	120	68	57	100	100	0	100	◎
比較例1	A	P	80	20	シリカ	47.0	250	1.41	8.8	405	155	38	83	0	83	30	x
比較例2	A	P	80	20	シリカ	46.3	25	0.20	8.3	43	15	35	30	0	30	0	x
比較例3	A	P	57	43	シリカ	40.4	88	0.73	11.0	240	82	34	100	0	100	60	x
比較例4	A	P	95	5	シリカ	50.9	84	0.79	7.3	48	18	38	87	0	87	20	x
比較例5	D	P	80	20	シリカ	41.0	77	0.72	2.3	135	44	33	90	0	90	18	x
比較例6	E/A	P	80	20	シリカ	38.6	75	0.70	7.0	125	35	29	100	0	100	5	x
比較例7	A	T	80	20	シリカ	42.3	86	0.71	8.3	163	52	32	98	0	98	23	x

組成比率(質量%)は、樹脂と架橋剤の固形分質量の和に対する、樹脂、架橋剤の各々の固形分質量の百分率で表している。

### 産業上の利用可能性

[0157] 本発明により、長時間、高温高湿環境下での放置後の密着信頼性を確保した易接着性ポリエステルフィルムを提供でき、光学用途等への適用がより容易となる。

### 符号の説明

- [0158]  $A_N X$  : 窒素原子比率の最大値 (a t %)
- $A_N Y$  : 窒素原子比率の下限值 (a t %)
- $A_N Z$  :  $A_N X$ と $A_N Y$ の中間にあたる窒素原子比率の中間値 (a t %)
- $t_1$  : 窒素原子比率が下限値に到達した時のエッチング時間 (秒)
- $t_2$  :  $A_N Z$ に対応するエッチング時間 (秒)
- $t_{1-1}$ 、 $t_{1-2}$ 、 $t_{1-3}$  : 連続する3点のエッチング時間 (秒)

## 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、多環芳香族骨格を有するポリエステルと、脂肪族、脂環族、複素環族から選ばれる少なくとも一つの骨格を有する架橋剤を含む組成物が硬化されてなる塗布層を有する易接着性ポリエステルフィルムであって、

前記塗布層の厚み ( $d$  : nm) が、下記式 (1) を満たし、

前記塗布層のポリエステルフィルムと接していない塗布層表面の表面自由エネルギー ( $\gamma_s$  : mN/m) が、下記式 (2) を満たし、

X線光電子分光法 (ESCA) による、塗布層表面の窒素原子比率 ( $A_N$  : at%) が、下記式 (3) を満たし、

深さ方向の元素分布測定に基づく窒素元素の分布曲線において、窒素原子比率が下限値 ( $A_{NY}$  : at%) になる時間  $t_1$  (秒) に対する、窒素原子比率の最大値 ( $A_{NX}$  : at%) と前記  $A_{NY}$  との中間値 ( $A_{NZ}$  : at%) になる時間  $t_2$  (秒) の比 ( $t_2/t_1$ ) が、下記式 (4) を満たす、易接着性ポリエステルフィルム。

$$30 \leq d \leq 200 \quad \dots \text{式 (1)}$$

$$43 \leq \gamma_s \leq 49 \quad \dots \text{式 (2)}$$

$$3.0 \leq A_N \leq 9.5 \quad \dots \text{式 (3)}$$

$$(t_2/t_1) \times 100 \geq 40 \quad \dots \text{式 (4)}$$

### [請求項2]

製膜後に前記塗布層上にハードコート層を設けた時の密着性  $X$  (%) が95%以上であり、

前記密着性  $X$  と、80°C90%RH環境で24時間放置した後に、塗布層上にハードコート層を設けた時の密着性  $Y$  (%) が、下記式 (5) を満たす請求項1に記載の易接着性ポリエステルフィルム。

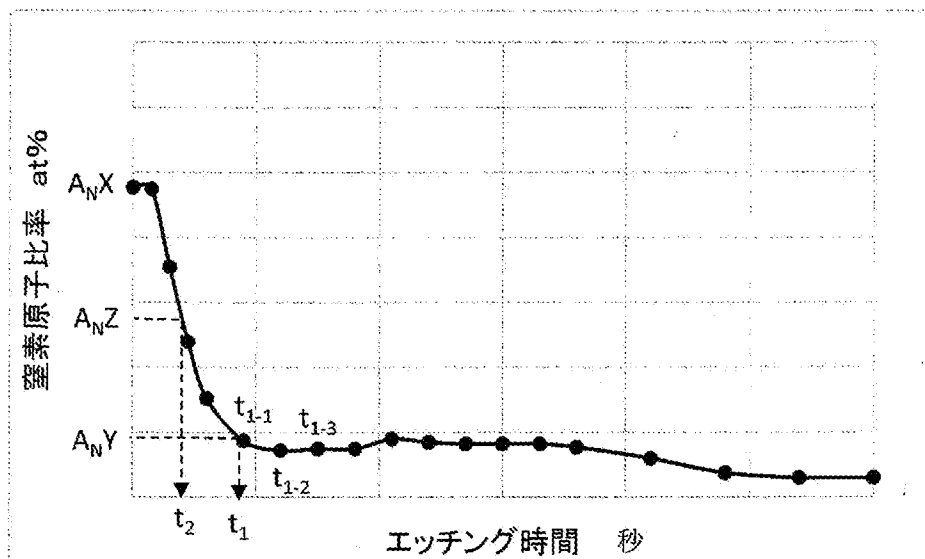
$$X - Y (\%) \leq 5 \quad \dots \text{式 (5)}$$

### [請求項3]

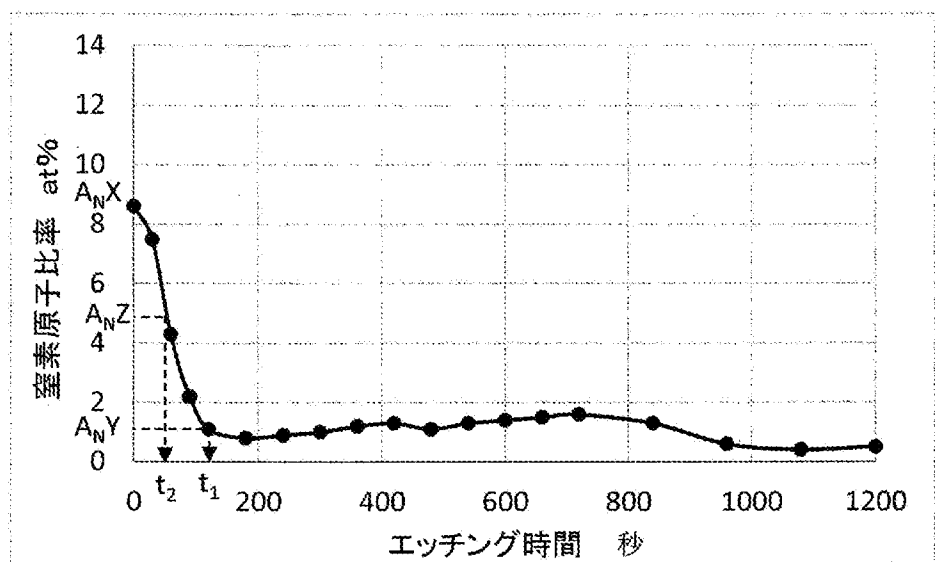
前記多環芳香族骨格を有するポリエステルが、ナフタレン骨格を有するポリエステルである請求項1又は2に記載の易接着性ポリエステルフィルム。

[請求項4] 前記脂肪族、脂環族、複素環族から選ばれる少なくとも一つの骨格を有する架橋剤が、脂肪族、脂環族、複素環族から選ばれる少なくとも一つの骨格を有するイソシアネート架橋剤である請求項1～3のいずれかに記載の易接着性ポリエステルフィルム。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2022/008029**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>B32B 27/36</i> (2006.01)i; <i>C09D 5/00</i> (2006.01)i; <i>C09D 167/00</i> (2006.01)i; <i>C09D 7/63</i> (2018.01)i; <i>C08J 7/043</i> (2020.01)i FI: B32B27/36; C09D167/00; C09D7/63; C09D5/00 D; C08J7/043 A CFD		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B27/36; C09D5/00; C09D167/00; C09D7/63; C08J7/043		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/121042 A1 (TOYOBO CO LTD) 13 September 2012 (2012-09-13) claims, paragraphs [0001], [0049]-[0050], [0070], [0088]-[0089], [0093]-[0107], [0114]-[0115], [0128]	1-4
A	JP 2011-246663 A (MITSUBISHI PLASTICS INC) 08 December 2011 (2011-12-08)	1-4
A	WO 2015/098477 A1 (TORAY INDUSTRIES) 02 July 2015 (2015-07-02)	1-4
A	JP 2011-126158 A (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 30 June 2011 (2011-06-30)	1-4
A	JP 2009-143226 A (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 02 July 2009 (2009-07-02)	1-4
A	JP 2020-63457 A (TOYOBO CO LTD) 23 April 2020 (2020-04-23)	1-4
A	WO 2021/014922 A1 (TOYOBO CO LTD) 28 January 2021 (2021-01-28)	1-4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>31 March 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>12 April 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/008029**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2012/121042	A1	13 September 2012	TW	201236870	A	
				claims			
JP	2011-246663	A	08 December 2011	US	2013/0122285	A1	
				WO	2011/152172	A1	
				EP	2578399	A1	
				CN	102905898	A	
				KR	10-2013-0085943	A	
WO	2015/098477	A1	02 July 2015	KR	10-2016-0102400	A	
				CN	105829104	A	
JP	2011-126158	A	30 June 2011	(Family: none)			
JP	2009-143226	A	02 July 2009	(Family: none)			
JP	2020-63457	A	23 April 2020	WO	2019/058999	A1	
				KR	10-2020-0027542	A	
				CN	111051404	A	
WO	2021/014922	A1	28 January 2021	TW	202108720	A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））                  B32B 27/36(2006.01)i; C09D 5/00(2006.01)i; C09D 167/00(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i;                  C08J 7/043(2020.01)i                  FI: B32B27/36; C09D167/00; C09D7/63; C09D5/00 D; C08J7/043 A CFD</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  B32B27/36; C09D5/00; C09D167/00; C09D7/63; C08J7/043</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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 2012/121042 A1（東洋紡株式会社）13.09.2012（2012-09-13） 特許請求の範囲、[0001]、[0049] - [0050]、[0070]、 [0088] - [0089]、[0093] - [0107]、[0114] - [0115]、[0128]	1-4								
A	JP 2011-246663 A（三菱樹脂株式会社）08.12.2011（2011-12-08）	1-4								
A	WO 2015/098477 A1（東レ株式会社）02.07.2015（2015-07-02）	1-4								
A	JP 2011-126158 A（東洋紡績株式会社）30.06.2011（2011-06-30）	1-4								
A	JP 2009-143226 A（東洋紡績株式会社）02.07.2009（2009-07-02）	1-4								
A	JP 2020-63457 A（東洋紡株式会社）23.04.2020（2020-04-23）	1-4								
A	WO 2021/014922 A1（東洋紡株式会社）28.01.2021（2021-01-28）	1-4								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
* 引用文献のカテゴリー	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“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</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p> <p>“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</p>									
国際調査を完了した日	31.03.2022	国際調査報告の発送日 12.04.2022								
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）  千葉 直紀 4S 3434  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/JP2022/008029

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2012/121042	A1	13.09.2012	TW	201236870	A	
Claims							
JP	2011-246663	A	08.12.2011	US	2013/0122285	A1	
				WO	2011/152172	A1	
				EP	2578399	A1	
				CN	102905898	A	
				KR	10-2013-0085943	A	
WO	2015/098477	A1	02.07.2015	KR	10-2016-0102400	A	
				CN	105829104	A	
JP	2011-126158	A	30.06.2011	(ファミリーなし)			
JP	2009-143226	A	02.07.2009	(ファミリーなし)			
JP	2020-63457	A	23.04.2020	WO	2019/058999	A1	
				KR	10-2020-0027542	A	
				CN	111051404	A	
WO	2021/014922	A1	28.01.2021	TW	202108720	A	