(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
2020年10月8日(08.10.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/203105 A1

(51) 国際特許分類:
B29C 55/12 (2006.01)　*C08L 67/02* (2006.01)
B29K 67/00 (2006.01)　*C08J 5/18* (2006.01)
B29L 9/00 (2006.01)　*B29C 48/08* (2019.01)
B32B 9/00 (2006.01)　*B29C 48/285* (2019.01)
B32B 27/36 (2006.01)　*C08G 63/84* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2020/010429

(22) 国際出願日：　2020年3月11日(11.03.2020)

(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 2019-067526　2019年3月29日(29.03.2019)　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).

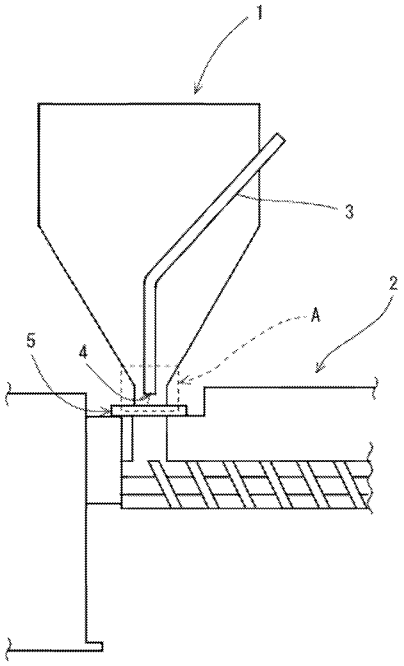
(72) 発明者: 後藤　考道 (**GOTO Takamichi**); 〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑３４４番地 東洋紡株式会社内 Aichi (JP). 玉利 昇 (**TAMARI Noboru**); 〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑３４４番地 東洋紡株式会社内 Aichi (JP). 春田 雅幸(**HARUTA Masayuki**); 〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑３４４番地 東洋紡株式会社内 Aichi (JP).

(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,

(54) **Title:** POLYESTER FILM AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称： ポリエステルフィルム及びその製造方法

[図1]



(57) **Abstract:** [Problem] To provide a biaxially stretched polyester film which has excellent unsusceptibility to pinhole formation and to bag breakage, is highly hygienic, and has low unevenness in machine-direction physical property. [Solution] A biaxially stretched polyester film characterized by comprising 60-95 mass% poly(butylene terephthalate) resin (A) and 5-40 mass% poly(ethylene terephthalate) resin (B) and satisfying all of the following (1) to (4). (1) To have a piercing strength, as measured in accordance with JIS Z 1707, of 0.6 N/μm or greater. (2) To have a degree of planar

WO 2020/203105 A1

[続葉有]

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, 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))

orientation of 0.144-0.160. (3) To have degrees of thermal shrinkage through 15-minute heating at 150°C of 0-4% for the machine direction and -1 to 3% for the transverse direction. (4) To have an antimony atom content of 7 ppm or less.

(57) 要約: 【課題】 優れた耐ピンホール性、耐破袋性を有し、かつ衛生性に優れ長手方向の物性のばらつきの少ない二軸延伸ポリエステルフィルムを提供すること。 【解決手段】 少なくともポリブチレンテレフタレート樹脂(A)を６０～９５質量%及びポリエチレンテレフタレート樹脂(B)を５～４０質量%を含み、下記(１)～(４)を同時に満足することを特徴とする二軸延伸ポリエステルフィルム。(１)ＪＩＳ Ｚ １７０７に準じて測定した突刺し強度が０．６Ｎ／μｍ以上。(２)フィルムの面配向度が０．１４４～０．１６０。(３)フィルムの１５０℃で１５分間加熱後の熱収縮率が、縦方向が０～４%、横方向が－１～３%。(４)フィルム中のアンチモン原子の含有量が７ｐｐｍ以下。

明　細　書

発明の名称 ： ポリエステルフィルム及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、食品、医薬品、工業製品等の包装分野に用いられる二軸延伸ポリエステルフィルムに及びその製造方法に関する。更に詳しくは、優れた耐ピンホール性、耐破袋性を有するだけでなく、衛生性に優れ、印刷性、加工性に優れ、巻き長の長い長尺のフィルムロールであっても長手方向の物性のばらつきの少ない二軸延伸ポリエステルフィルム及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 食品、医薬品等に用いられる包装材料は、蛋白質、油脂の酸化抑制、味、鮮度の保持、医薬品の効能維持のために、酸素や水蒸気等のガスを遮断する性質、すなわちガスバリア性を備えることが求められている。また、太陽電池や有機ＥＬ等の電子デバイスや電子部品等に使用されるガスバリア性材料は、食品等の包装材料以上に高いガスバリア性を必要とする。

[0003] 従来から、水蒸気や酸素等の各種ガスの遮断を必要とする食品用途においては、プラスチックからなる基材フィルム層の表面に、アルミニウム等からなる金属薄膜、酸化ケイ素や酸化アルミニウム等の無機酸化物からなる無機薄膜を形成したガスバリア性積層フィルムが、一般的に用いられている。

[0004] 二軸延伸ナイロンフィルムを基材フィルム層とするすることにより、内容物による耐ピンホール性が良好になったり、袋の落下時の内容物の漏れが無くなることが知られていた（例えば特許文献５）。しかし、二軸延伸ナイロンフィルムは吸湿時の寸法変化が大きく、加工工程時に吸湿によりカールしてしまったり、レトルト殺菌のような過酷な処理が施された場合に収縮により形が変形するという問題点があった。

[0005] 一方、ポリエチレンテレフタレート（以下、ＰＥＴと略記する）フィルムに酸化ケイ素や酸化アルミニウム、これらの混合物等の無機酸化物の薄膜（

無機薄膜層）を形成したものは、透明であり内容物の確認が可能であることから、広く使用されている。（例えば特許文献１及び特許文献２）

ＰＥＴフィルムは、耐熱性や寸法安定性に優れ、レトルト殺菌のような過酷な処理が施された場合にも使用し得るが、ＰＥＴフィルムは脆いため、これを使用した積層フィルムからなる袋は、落下時に袋が破れたり、穴が開いて、袋に詰められていた内容物が漏れるという課題が残されていた。

[0006] これらの問題を解決するための手段として、二軸延伸したポリブチレンテレフタレート（以下、ＰＢＴと略記する）フィルムをもちいることが検討されている。

例えば、特許文献３では、少なくともＰＢＴ樹脂、又はＰＢＴ樹脂に対してＰＥＴ樹脂を３０質量％以下の範囲で配合したポリエステル樹脂組成物を縦方向及び横方向それぞれ２．７～４．０倍同時二軸延伸することにより得られた二軸延伸ＰＢＴフィルムを基材フィルム層に使用することが知られていた。かかる技術によれば、耐屈曲ピンホール性、及び耐衝撃性を持ち、かつ優れた保香性を併せ持つ液体充填用包材が得られるというものである。

[0007] ところで、ポリエステルフィルムが多く用いられている包装用フィルムは、食品への直接接触が想定されるため、衛生性の観点から、ポリエステルフィルム中の異物が少ないことが望まれている。またポリエステルの原料を生産（重合）する工程で使用されるアンチモン触媒は　発癌性の可能性がある為、ポリエステルフィルム中のアンチモンの含有量は極力少ないか、又は含まれていない事が望ましい。

[0008] 従来、例えば特許文献４、５に記載されているように、アンチモン触媒を使用しないポリエステル原料がある。しかし、フィルム中の異物数を低下させる方法や望まれているフィルム特性については記されていない。

また、先に挙げた特許文献３のような、ＰＢＴ樹脂に対してＰＥＴ樹脂を配合したポリエステル樹脂組成物を延伸して得られるフィルムにおいても、フィルム中に含まれるアンチモン量については規定されておらず、フィルム中のアンチモン量低減や異物低減については未だ改善の余地があった。

[0009] 一方、ＰＢＴ樹脂に対してＰＥＴ樹脂を配合したポリエステル樹脂組成物からなるようなフィルムの場合では、ＰＢＴ樹脂とＰＥＴ樹脂などのその他の樹脂とを混合して成膜するのが一般的である。しかしＰＢＴ樹脂とその他の樹脂では、比重や樹脂チップの形状が異なる場合があるため、これら原料樹脂チップの偏析により、混合、押出し工程で原料比率のバラツキが生じ易く、フィルム長手方向で物性差が生じる。その結果、長尺な製品ロールの長手方向で均一な物性の製品が得られなくなるケースがあった。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平６－２７８２４０号公報、

特許文献2：特開平１１－１０７２５号公報

特許文献3：特開２０１７－０９４７４６号公報

特許文献4：特許３４６１１７５号公報

特許文献5：特許３５０６２３６号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 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、優れた耐ピンホール性、耐破袋性を有するだけでなく、衛生性に優れ、印刷性、加工性に優れ、巻き長の長い長尺のフィルムロールであっても長手方向の物性のばらつきの少ない二軸延伸ポリエステルフィルム及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らはかかる課題を解決するため鋭意検討した結果、ＰＢＴ樹脂に対してＰＥＴ樹脂を４０質量％以下の範囲で配合したポリエステル樹脂組成物を二軸延伸して得られる二軸延伸ポリエステルフィルムに用いるＰＥＴ樹脂として、アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも１種と、リン系化合物から選択される少なくとも１種を含む重合触媒を用いて製造されたものを

用い、また原料となる樹脂チップの混合に際しては、ホッパーに上方からポリブチレンテレフタレート樹脂チップを供給すると共に、ホッパー内であって押出機直上に出口を有する配管（以下、インナーパイプと称する場合がある）を通じて前記ＰＥＴ樹脂（Ｂ）のチップを供給して、両チップを混合し、溶融押し出しする事で、フィルムの長手方向で物性のばらつきが少ない、長手方向で物性の均一なフィルムを得ることができることを見出し、本発明の完成に至った。

[0013] すなわち本発明は、以下の構成からなる。

〔１〕 少なくともポリブチレンテレフタレート樹脂（Ａ）を６０～９５質量％及びポリエチレンテレフタレート樹脂（Ｂ）を５～４０質量％を含み、下記（１）～（４）を同時に満足することを特徴とする二軸延伸ポリエステルフィルム。

（１）ＪＩＳ Ｚ １７０７に準じて測定した突刺し強度が０．６Ｎ／μｍ以上。

（２）フィルムの面配向度が０．１４４～０．１６０。

（３）フィルムの１５０℃で１５分間加熱後の熱収縮率が、縦方向が０～４％、横方向が－１～３％。

（４）フィルム中のアンチモン原子の含有量が７ｐｐｍ以下。

〔２〕 前記ポリエチレンテレフタレート（Ｂ）が、重合触媒として、アルミニウム化合物から選択される少なくとも１種、及びリン化合物から選択される少なくとも１種を含有することを特徴とするポリエステル原料であることを特徴とする〔１〕に記載の二軸延伸ポリエステルフィルム。

〔３〕 フィルム１０００平方メートル当たり１ｍｍ以上の欠点数が１．０個以下であることを特徴とする、〔１〕又は〔２〕に記載の二軸延伸ポリエステルフィルム

〔４〕 縦方向にフィルムロールの表層から巻き芯まで１０００ｍ毎にサンプリングし、ＪＩＳ Ｚ １７０７に準じて測定した突刺し強度の最大値をＸｍａｘ（Ｎ／μｍ）、最小値をＸｍｉｎ（Ｎ／μｍ）、平均値をＸａｖｅ

としたときの、下記式［１］で表される突刺し強度のばらつきが２０％以下であることを特徴とする、〔１〕～〔３〕いずれかに記載の二軸延伸ポリエステルフィルム。

突刺し強度の長手方向ばらつき（％）＝１００×（Ｘｍａｘ－Ｘｍｉｎ）／Ｘａｖｅ・・・［１］

〔５〕　二軸延伸ポリエステルフィルムの少なくとも片方の面に無機薄膜層を有することを特徴とする〔１〕～〔４〕いずれかに記載のしてなるガスバリア性積層フィルム。

〔６〕　ポリエステルフィルムと無機薄膜層の間に接着層を有することを特徴とする〔５〕に記載のガスバリア性積層フィルム。

〔７〕　無機薄膜層の表面に保護層を有することを特徴とする〔５〕又は〔６〕に記載のガスバリア性積層フィルム。

〔８〕　ポリエステル原料樹脂の溶融押出し工程において、ホッパーに上方からポリブチレンテレフタレート（Ａ）の原料樹脂チップを供給すると共に、ホッパー内であって押出機直上に出口を有する配管を通じてポリエチレンテレフタレート（Ｂ）の原料樹脂チップを供給して、両チップを混合し、溶融押出しすることを特徴とする〔１〕～〔４〕いずれかに記載の二軸延伸ポリエステルフィルムの製造方法。

発明の効果

[0014]　本発明者らは、かかる技術によって、優れた耐ピンホール性、耐破袋性を有するだけでなく、衛生性に優れ、印刷性、加工性に優れ、巻き長の長い長尺のフィルムロールであっても長手方向の物性のばらつきの少ない二軸延伸ポリエステルフィルム及びその製造方法を提供することが可能となった。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図１は、本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムを製造するための原料樹脂チップの混合方法の一例を説明する為の概略図である。

[図2]図２は図１の部分拡大図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムは、ＰＢＴ樹脂（Ａ）を主たる構成成分とするものであり、ＰＢＴの含有率６０質量％以上が好ましく、さらには７０質量％以上が好ましい。６０質量％未満であると突刺し強度が低下してしまい、フィルム特性としては十分なものでなくなってしまう。

主たる構成成分として用いるＰＢＴ樹脂（Ａ）としては、ジカルボン酸成分として、テレフタル酸が９０モル％以上であることが好ましく、より好ましくは９５モル％以上であり、さらに好ましくは９８モル％以上であり最も好ましくは１００モル％である。グリコール成分として１，４－ブタンジオールが９０モル％以上であることが好ましく、より好ましくは９５モル％以上であり、さらに好ましくは９７モル％以上であり、最も好ましくは重合時に１，４－ブタンジオールのエーテル結合により生成する副生物以外は含まれないことである。

[0017] 本発明に用いるＰＢＴ樹脂の固有粘度の下限は好ましくは０．９ｄｌ／ｇであり、より好ましくは０．９５ｄｌ／ｇであり、更に好ましくは１．０ｄｌ／ｇである。

原料であるＰＢＴ樹脂の固有粘度が０．９ｄｌ／ｇ未満の場合、製膜して得られるフィルムの固有粘度が低下し、突刺し強度、衝撃強度、耐ピンホール性、又は耐破袋性などが低下するとなることがある。

ＰＢＴ樹脂の固有粘度の上限は好ましくは１．４ｄｌ／ｇである。上記を越えると延伸時の応力が高くなりすぎ、製膜性が悪化するとなることがある。固有粘度の高いＰＢＴを使用した場合、樹脂の溶融粘度が高くなるため押出し温度を高温にする必要があるが、ＰＢＴ樹脂をより高温で押出しすると分解物が出やすくなることがある。

[0018] 前記ＰＢＴ樹脂は必要に応じ、従来公知の添加剤、例えば、滑剤、安定剤、着色剤、静電防止剤、紫外線吸収剤等を含有していてもよい。

滑剤種としてはシリカ、炭酸カルシウム、アルミナなどの無機系滑剤のほか、有機系滑剤が好ましく、シリカ、炭酸カルシウムがより好ましく、中で

もシリカがヘイズを低減する点で特に好ましい。これらにより透明性と滑り性と発現することができる。

滑剤濃度の下限は好ましくは１００ｐｐｍであり、より好ましくは５００ｐｐｍであり、さらに好ましくは８００ｐｐｍである。上記未満であると基材フィルム層の滑り性が低下となることがある。滑剤濃度の上限は好ましくは２００００ｐｐｍであり、より好ましくは１００００ｐｐｍであり、さらに好ましくは１８００ｐｐｍである。上記を越えると透明性が低下となることがある。

[0019] 本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムは、上記ＰＢＴ樹脂（Ａ）のほかに力学特性や製膜性などを調整する目的でＰＥＴ樹脂（Ｂ）が添加される。

ＰＥＴの含有率としては５質量％以上が好ましい。５質量％未満であるとＰＢＴの結晶化により製膜性が低下することがある。

ＰＥＴの含有率としては４０質量％以下が好ましく、さらには３０質量％以下が好ましい。４０質量％を超えると突刺し強度が低下してしまい、フィルム特性としては十分なものでなくなってしまう。

[0020] また本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムに使用されるＰＥＴ樹脂（Ｂ）としては、重合触媒として後述するように従来使用されている三酸化アンチモン等のアンチモン化合物の重合触媒はできるだけ使用しないものであることが好ましい。

ＰＥＴ樹脂（Ｂ）を製造する際の主たる重合触媒としてアンチモン化合物を使用せず、代わりに後述するアルミニウム化合物を使用することにより、衛生性に優れ、印刷性に優れたポリエステルフィルムを得ることができる。

[0021] 次に、本発明に使用するＰＥＴ原料（Ｂ）を製造する際に使用する重合触媒について説明する。本発明に用いられる重合触媒は、エステル化を促進させる能力を有することを特徴とする重合触媒である。本発明においては、後述するように従来使用されている三酸化アンチモン等のアンチモン化合物の重合触媒はできるだけ使用しないことが好ましい。このような重合触媒としては、アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも１種と、リン系化合物か

ら選択される少なくとも１種を含む重合触媒が好ましい。

[0022] 本発明に使用するＰＥＴ樹脂（Ｂ）を合成する際に、使用する重合触媒を構成するアルミニウム化合物としては、公知のアルミニウム化合物が限定なく使用できる。

[0023] アルミニウム化合物としては、具体的には、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム及びアルミニウムアセチルアセトネート、シュウ酸アルミニウムなどの有機アルミニウム化合物及びこれらの部分加水分解物などが挙げられる。これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩及びキレート化合物が好ましく、これらの中でも酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム及びアルミニウムアセチルアセトネートがより好ましく、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム及び水酸化塩化アルミニウムがさらに好ましく、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウムが最も好ましい。

[0024] 本発明で用いるＰＥＴ樹脂（Ｂ）にかかる重合触媒に用いられるアルミニウム化合物の使用量は、アルミニウム原子として、得られるＰＥＴ樹脂（Ｂ）の全質量に対して１～８０ｐｐｍ残留するようにすることが好ましく、より好ましくは２～６０ｐｐｍであり、更に好ましくは３～５０ｐｐｍであり、特に好ましくは５～４０ｐｐｍであり、最も好ましくは１０～３０ｐｐｍである。

上記を下回ると触媒活性不良となる可能性があり、上記を超えるとアルミニウム系異物生成を引き起こす可能性がある。

アルミニウム化合物は、ポリエステル重合時に減圧環境下に置かれても、使用量のほぼ１００％が残留するので、使用量が残留量になると考えてよい。

[0025] 重合触媒に用いられるリン化合物は、特に限定されないが、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ま

しく、これらの中でもホスホン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果が特に大きく好ましい。

[0026] これらのリン化合物のうち、同一分子内にフェノール部を有するリン化合物が好ましい。フェノール構造を有するリン化合物であれば特に限定はされないが、同一分子内にフェノール部を有する、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物からなる群より選ばれる一種又は二種以上の化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらの中でも、一種又は二種以上の同一分子内にフェノール部を有するホスホン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果が特に大きく好ましい。

[0027] また、同一分子内にフェノール部を有するリン化合物としては、下記一般式［化１］、［化２］で表される化合物などが挙げられる。

[0028] [化1]



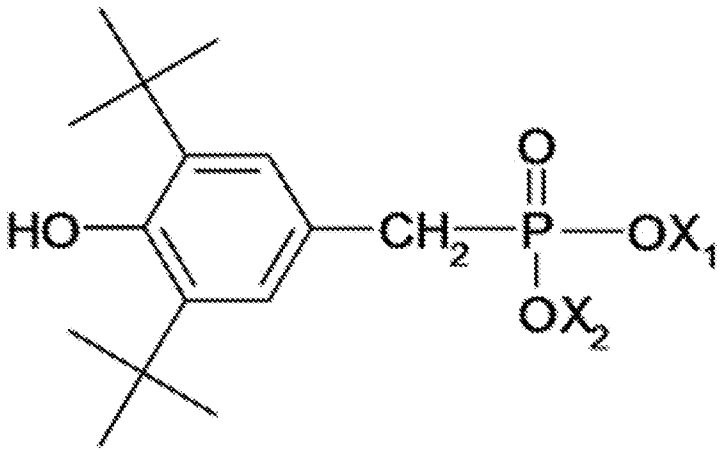
[0029] [化2]



[0030] （式［化１］～［化２］中、R^1はフェノール部を含む炭素数１～５０の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基又はアルコキシル基又はアミノ基などの置換基及びフェノール部を含む炭素数１～５０の炭化水素基を表す。R^4は、水素、炭素数１～５０の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基又はアルコキシル基又はアミノ基などの置換基を含む炭素数１～５０の炭化水素基を表す。R^2、R^3はそれぞれ独立に水素、炭素数１～５０の炭化水素基、水酸基又はアルコキシル基などの置換基を含む炭素数１～５０の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基は分岐構造やシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。R^2とR^4の末端どうしは結合していてもよい。）

[0031] 前記の同一分子内にフェノール部を有するリン化合物としては、例えば、ｐ－ヒドロキシフェニルホスホン酸、ｐ－ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチル、ｐ－ヒドロキシフェニルホスホン酸ジエチル、ｐ－ヒドロキシフェニルホスホン酸ジフェニル、ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）ホスフィン酸、ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）ホスフィン酸メチル、ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）ホスフィン酸フェニル、ｐ－ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸、ｐ－ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸メチル、ｐ－ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸フェニル、ｐ－ヒドロキシフェニルホスフィン酸、ｐ－ヒドロキシフェニルホスフィン酸メチル、ｐ－ヒドロキシフェニルホスフィン酸フェニルなどが挙げられる。その他、下記一般式［化３］で表されるリン化合物を挙げることができる。

[0032] [化3]



[0033] 式［化３］中、X_1、X_2は、それぞれ、水素、炭素数１～４のアルキル基、又は１価以上の金属を表す。

また、X_1は、金属が２価以上であって、X_2が存在しなくても良い。さらには、リン化合物に対して金属の余剰の価数に相当するアニオンが配置されていても良い。

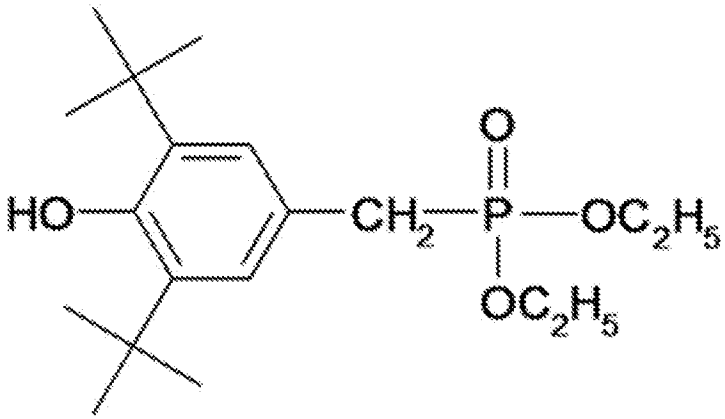
金属としては、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｍｇ、ＡＩが好ましい。

[0034] これらの同一分子内にフェノール部を有するリン化合物をポリエステルの重合時に添加することによってアルミニウム化合物の触媒活性が向上すると

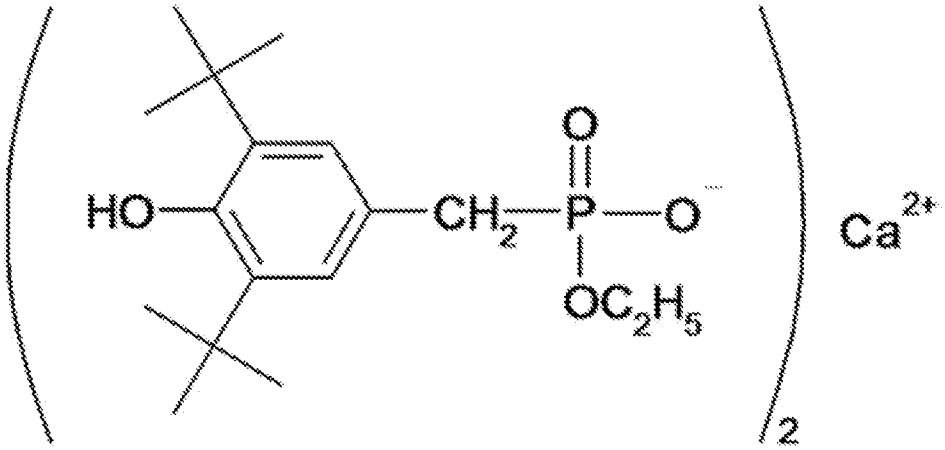
ともに、重合したポリエステル樹脂の熱安定性も向上する。

[0035] 上記の中でも、重縮合触媒として使用することが好ましいリン化合物は、化学式［化４］、化学式［化５］で表される化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。

[0036] [化4]



[0037] [化5]



[0038] 上記の化学式［化４］で示される化合物としては、Ｉｒｇａｎｏｘ１２２２（ビーエーエスエフ社製）が市販されている。また、化学式［化５］にて示される化合物としては、Ｉｒｇａｎｏｘ１４２５（ビーエーエスエフ社製）が市販されており、使用可能である。

[0039] 本発明で用いるＰＥＴ原料（Ｂ）にかかる重合触媒に用いられるリン化合物の使用量は、リン原子として、得られる原料ポリエステル樹脂の全質量に

対して１０～１００ｐｐｍ残留するようにすることが好ましく、より好ましくは１５～９０ｐｐｍであり、更に好ましくは２０～８０ｐｐｍであり、特に好ましくは２５～７０ｐｐｍであり、最も好ましくは３０～６０ｐｐｍである。

上記の上下限を超える量のリン原子が残存する場合は、重合活性を低下させる可能性がある。

リン化合物は、ポリエステル重合時に減圧環境下に置かれる際、その条件により、使用量の約１０～３０％が系外に除去される。そこで、実際は、数回の試行実験を行い、リン化合物のポリエステル中への残留率を見極めた上で、使用量を決める必要がある。

[0040] また、上記のリン化合物を使用することで、樹脂の耐熱性を向上させることができる。原因は定かではないが、リン化合物中のヒンダードフェノール部分によりポリエステル樹脂の耐熱性を向上させていると考えられる。

[0041] リン化合物の残留量が１０ｐｐｍより少なくなると、上記の耐熱性向上の効果が薄れ、結果として、本発明で用いるＰＥＴ原料（Ｂ）の耐熱性、着色改善効果が見られなくなることがある。

[0042] 本発明の効果を損なわない範囲で、触媒活性をさらに向上させるために、アンチモン化合物、チタン化合物、スズ化合物、ゲルマニウム化合物等の金属含有重縮合触媒を併用しても良い。その場合、アンチモン化合物は、得られる共重合ポリエステル樹脂の質量に対して、アンチモン原子として７ｐｐｍ以下が好ましく、ゲルマニウム化合物は、得られる共重合ポリエステル樹脂の質量に対して、ゲルマニウム原子として１０ｐｐｍ以下が好ましく、チタン化合物は、得られる共重合ポリエステル樹脂の質量に対して、チタン原子として３ｐｐｍ以下であることが好ましく、スズ化合物は、得られるポリエステル樹脂の質量に対して、スズ原子として３ｐｐｍ以下が好ましい。本発明の目的からは、これらアンチモン化合物、チタン化合物、スズ化合物、ゲルマニウム化合物等の金属含有重縮合触媒は、極力使用しないことが好ましい。

[0043] 本発明で用いるＰＥＴ原料（Ｂ）においてアルミニウム化合物に加えて少量のアルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物から選択される少なくとも１種を第２金属含有成分として共存させても良い。かかる第２金属含有成分を触媒系に共存させることは、ジエチレングリコールの生成を抑制する効果に加えて触媒活性を高め、従って反応速度をより高めた触媒成分が得られ、生産性向上に有効である。アルカリ金属、アルカリ土類金属、又はそれらの化合物を併用添加する場合、その使用量（ｍｏｌ％）は、ポリエステル樹脂を構成するジカルボン酸成分のモル数に対して、好ましくは、１×１０$^{-5}$～０．０１ｍｏｌ％である。アルカリ金属、アルカリ土類金属、又はそれらの化合物は、ポリエステル重合時に減圧環境下に置かれても、使用量のほぼ１００％が残留するので、使用量が残留量になると考えてよい。

[0044] 本発明で用いるＰＥＴ原料（Ｂ）に係る重合触媒は、重縮合反応のみならずエステル化反応及びエステル交換反応にも触媒活性を有する。テレフタル酸ジメチルなどのジカルボン酸のアルキルエステルとエチレングリコールなどのグリコールとのエステル交換反応は、通常亜鉛などのエステル交換触媒の存在下で行われるが、これらの触媒の代わりに上述したアルミニウム化合物を用いることもできる。また、これらの重合触媒は、溶融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒活性を有する。

[0045] 本発明で用いるＰＥＴ原料（Ｂ）の重合触媒は、重合反応の任意の段階で反応系に添加することができる。例えば、エステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前及び反応途中の任意の段階、重縮合反応の開始直前、あるいは重縮合反応途中の任意の段階で、反応系への添加することができる。特に、本発明に係る上述のアルミニウム化合物及びリン化合物の添加は重縮合反応の開始直前に添加することが好ましい。

[0046] 前記ＰＥＴ樹脂（Ｂ）の固有粘度は、０．５７～０．７６ｄｌ／ｇの範囲が好ましく、より好ましくは０．６０～０．７３ｄｌ／ｇであり、さらに好ましくは０．６３～０．７ｄｌ／ｇである。固有粘度が０．５７ｄｌ／ｇよりも低いと、ポリエステルフィルムを生産途中でフィルムが裂けやすくなり

（所謂破断が発生）、０．７６ｄｌ／ｇより高いと濾圧上昇が大きくなって高精度濾過フィルタを介して樹脂を押出すことが困難となりやすい。

また、前記二軸延伸ポリエステルフィルムの樹脂の固有粘度は、０．５１～０．７０ｄｌ／ｇの範囲が好ましく、より好ましくは０．５６～０．６８ｄｌ／ｇであり、さらに好ましくは０．５９～０．６５ｄｌ／ｇである。固有粘度が０．５１ｄｌ／ｇよりも低いと、ポリエステルフィルムが印刷等の加工工程で裂けやすくなり、固有粘度が０．７６ｄｌ／ｇよりも高いと、機械的特性を向上する効果が飽和状態になりやすい。

[0047] 本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムには、その特性が損なわれない範囲において各種の添加剤を添加してもよく、例えば、可塑剤、紫外線安定化剤、着色防止剤、艶消し剤、消臭剤、難燃剤、耐候剤、帯電防止剤、糸摩擦低減剤、離型剤、抗酸化剤、イオン交換剤、着色顔料等を添加することができる。これら添加剤は、二軸延伸ポリエステルフィルムに対して、５０質量％以下の範囲で添加される。

[0048] 本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムには、力学特性などを調整する目的で上記（Ａ）及び（Ｂ）以外のポリエステル樹脂を含有することができる。

上記（Ａ）及び（Ｂ）以外のポリエステル樹脂としては、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート及びポリプロピレンテレフタレートからなる群から選ばれる少なくとも１種のポリエステル樹脂、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸及びセバシン酸からなる群から選ばれる少なくとも１種のジカルボン酸が共重合されたＰＢＴ樹脂、エチレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，２－プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサンジオール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール及びポリカーボネートジオールからなる群から選ばれる少なくとも１種のジオール成分が共

重合されたＰＢＴ樹脂などが挙げられる。

[0049] これらＰＢＴ樹脂（Ａ）及びＰＥＴ樹脂（Ｂ）以外のポリエステル樹脂の添加量の上限としては、３０質量％未満が好ましく、より好ましくは２５質量％以下が好ましい。ＰＢＴ樹脂以外のポリエステル樹脂の添加量が３０質量％を超えると、ＰＢＴとしての力学特性が損なわれ、衝撃強度、耐ピンホール性、又は耐破袋性が不十分となるほか、透明性やガスバリア性が低下するなどが起こることがある。

[0050] 本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムの厚みの下限は好ましくは３μｍであり、より好ましくは５μｍであり、さらに好ましくは８μｍである。３μｍ以上であると基材フィルム層としての強度が十分となる。

本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムの厚みの上限は好ましくは１００μｍであり、より好ましくは７５μｍであり、さらに好ましくは５０μｍである。１００μｍ以下であると本発明の目的における加工がより容易となる。

[0051] 本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムの縦方向の１５０℃で１５分間加熱後の熱収縮率の上限は、好ましくは４．０％であり、より好ましくは３．０％であり、さらに好ましくは２％である。上限を越えると保護膜の形成工程や、レトルト殺菌処理のような高温処理において生じる基材フィルム層の寸法変化により無機薄膜層に割れが生じ、ガスバリア性が低下する恐れがあるばかりか、印刷などの加工時の寸法変化により、ピッチズレなどが起こることがある。

本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムの横方向の１５０℃で１５分間加熱後の熱収縮率の上限は好ましくは３．０％であり、より好ましくは２．０％であり、さらに好ましくは１％である。上限を越えると保護膜の形成工程や、レトルト殺菌処理のような高温処理において生じる基材フィルム層の寸法変化により無機薄膜層に割れが生じ、ガスバリア性が低下する恐れがあるばかりか、印刷などの加工時の幅方向の寸法変化により、ピッチズレなどが起こるとなることがある。

[0052] 本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムの縦方向の１５０℃で１５分間加熱後の熱収縮率の下限は好ましくは０％である。上記未満であってもと改善の効果がそれ以上得られない（飽和する）ほか、力学的に脆くなってしまうことがある。

本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムの横方向の１５０℃で１５分間加熱後の熱収縮率の下限は好ましくは１．０％である。上記未満であっても改善の効果がそれ以上得られない（飽和する）ほか、力学的に脆くなってしまうことがある。

[0053] 本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムの突刺し強度の下限は好ましくは０．６Ｎ／μｍである。０．６Ｎ／μｍ以上であると袋として用いる際に袋の強度が不十分となることがある。

[0054] 本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムのロールにおいて、フィルムロールを長手方向にフィルムロールの表層から巻き芯まで１００ｍ毎にサンプリングしＪＩＳ　Ｚ　１７０７に準じて測定した突刺し強度の最大値をＸｍａｘ（Ｎ）、最小値をＸｍｉｎ（Ｎ）、平均値をＸａｖｅとしたときの、下記式［１］で表される突刺し強度のばらつきは２０％以下であることが好ましく、さらに好ましくは１５％以下、最も好ましくは１０％以下である。

突刺し強度の長手方向ばらつき（％）＝１００ｘ（Ｘｍａｘ－Ｘｍｉｎ）／Ｘａｖｅ・・・［１］

フィルムロールの長手方向の突刺し強度のばらつきが２０％を超えると、ポリエステルフィルムを二次加工して製造された包装袋に品質のばらつきが生じる恐れがある。

[0055] 本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムの衝撃強度の下限は好ましくは０．０５Ｊ／μｍである。０．０５Ｊ／μｍ以上であると袋として用いる際に強度が十分となる。

本発明における基材フィルム層の衝撃強度の上限は好ましくは０．２Ｊ／μｍである。０．２Ｊ／μｍ以下でも改善の効果が最大となることがある。

[0056] 本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムの面配向度（ΔＰ）の下限は、好

ましくは０．１４４であり、より好ましくは０．１４８であり、さらに好ましくは０．１５である。上記未満であると配向が弱いため、十分な強度が得られず、耐破袋性が低下することがあるばかりか、基材フィルム層上に無機薄膜層と保護層を設けて積層フィルムとした場合に、保護膜の形成時にかかる張力と温度によって伸び易くなり、無機薄膜層が割れてしまうために、ガスバリア性が低下することがある。

[0057] 本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムの面配向度（ΔＰ）の上限は、好ましくは０．１６０であり、より好ましくは０．１５８であり、さらに好ましくは０．１５６である。上記を超えると配向強すぎて、製膜性が低下するばかりか、伸びにくくなるために耐ピンホール性が低下する恐れがある。

[0058] 本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムの厚みあたりのヘイズの上限は好ましくは０．６６％／μｍであり、より好ましくは０．６０％／μｍであり、更に好ましくは０．５３％／μｍである。０．６６％／μｍ以下である基材フィルム層に印刷を施した際に、印刷された文字や画像の品位が向上する。

[0059] また本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムには、本発明の目的を損なわない限りにおいて、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、表面粗面化処理が施されてもよく、また、公知のアンカーコート処理、印刷、装飾などが施されてもよい。

[0060] 本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムは、フィルム中のアンチモンの含有量が７ｐｐｍ以下であることが好ましい。アンチモンは発癌性が懸念される物質なので、量が少なければ少ないほど好ましく、５ｐｐｍであると好ましく、０ｐｐｍであるとより好ましい。本発明で使用している原料樹脂のアンチモンは０ｐｐｍであることが好ましいが、生産時に混入する可能性があり７ｐｐｍ以下とした。

[0061] 本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムは、１０００平方メートル当り（例えばフィルム幅５００ｍｍ、フィルム巻長２０００ｍ当たり）で１ｍｍ以上のサイズの欠点数が１個以下であることが好ましい。このように１０００

平方メートルの大面積当たりにおける１ｍｍ以上のサイズの欠点数を１個以下にまで低減することにより、印刷性が非常に良好となる。異物による欠点数が多いと、印刷でインキ抜けが生じて好ましくない。１ｍｍ以上のサイズの欠点数は少なければ少ないほど好ましく、０．５個以下がより好ましく、０．３個以下がさらに好ましく、０．１個以下が特に好ましく、０個が最も好ましい。本発明では、予期せぬトラブル時に異物が混入する可能性があり１個以下とした。

[0062] 次に、本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムを得るため製造方法を具体的に説明する。これらに限定されるものではない。

本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムを得るため製造方法は、ＰＢＴ樹脂（Ａ）チップと、ＰＥＴ樹脂（Ｂ）チップとを、ホッパーを備えた押出機に供給及び混合し、該押出機からポリエステル原料樹脂をシート状に溶融押出し、キャスティングドラム上で冷却して未延伸シートを成形する工程、成形された前記未延伸シートを長手方向に延伸する縦延伸工程、前記縦延伸後に横延伸可能な温度に予熱する予熱工程、前記長手方向と直交する幅方向に延伸する横延伸工程、前記縦延伸及び横延伸を行なった後のフィルムを加熱し結晶化させる熱固定工程、前記熱固定されたフィルムの残留歪みを除去する熱緩和工程、及び熱緩和後のフィルムを冷却する冷却工程からなる。

［未延伸シート成形工程］

まず、フィルム原料を乾燥あるいは熱風乾燥する。次いで、原料を計量、混合して押し出し機に供給し、加熱溶融して、シート状に溶融キャスティングを行う。

さらに、溶融状態の樹脂シートを、静電印加法を用いて冷却ロール（キャスティングロール）に密着させて冷却固化し、未延伸シートを得る。静電印加法とは、溶融状態の樹脂シートが回転金属ロールに接触する付近で、樹脂シートの回転金属ロールに接触した面の反対の面の近傍に設置した電極に電圧を印加することによって、樹脂シートを帯電させ、樹脂シートと回転冷却ロールを密着させる方法である。

[0063] 原料となる樹脂チップの混合に際しては、ホッパーに上方からポリブチレンテレフタレート樹脂チップを供給すると共に、ホッパー内であって押出機直上に出口を有する配管（以下、インナーパイプと称する場合がある）を通じて前記ポリエチレンテレフタレート（Ｂ）の樹脂チップを供給して、両チップを混合し、溶融押し出しする事が好ましい。ポリブチレンテレフタレート樹脂（Ａ）チップとポリエチレンテレフタレート樹脂（Ｂ）チップとを混合した状態で押出し機の上のホッパーに入れると、比重やチップの形状の異なる樹脂チップがホッパー内で原料偏析を起こす可能性があり、特にホッパーの内壁が鉛直でない箇所（斜めになっている部分）で原料偏析を起こす心配が高いが、インナーパイプを通じてホッパー内の押出機直上部にポリエチレンテレフタレート樹脂（Ｂ）をダイレクトに供給すると、比重やチップ形状が異なっていっても、原料偏斥を低減でき、ポリエステルフィルムを安定して工業生産することができる。

[0064] 具体的な混合手順の一例を図１に示す。図１は、ホッパー１を備えた押出機２と、インナーパイプ３との関係の一例を示す概略図であり、図２は前記図１のＡ部分の拡大図である。

図１，２において、ポリエチレンテレフタレート樹脂（Ｂ）などの主原料であるポリブチレンテレフタレート樹脂（Ａ）以外の樹脂のチップはインナーパイプ３を通じて供給され、主原料であるポリブチレンテレフタレート樹脂（Ａ）のチップはホッパー１の上部から供給される。そしてインナーパイプ３の出口４が押出機直上（正確には押出機２の樹脂供給口５の直上）になっているため、ポッパー内で経時とともにポリエチレンテレフタレート樹脂（Ｂ）のチップが偏析することを防止できるので、ポリエチレンテレフタレート樹脂（Ｂ）の混合比率を常に一定に保つことができる。

[0065] なお、前記インナーパイプ３の出口４の高さ（Ｈ２）は、以下の（式ａ）の関係を満足しているのが好ましく、（式ａ）及び（式ｂ）の両方の関係を満足しているのがより好ましい。

Ｈ２＜Ｈ１ （式ａ）

（式中、Ｈ１はホッパーの内壁が鉛直になっている部分の高さを示す（図２参照）。）

０．５×Ｌ／ｔａｎθ＜Ｈ２　（式ｂ）

（式中、Ｌはインナーパイプ３の出口４の内径を示す（図２参照）。θは他の樹脂チップの安息角である。）

[0066] Ｈ２の高さを０．５×Ｌ／ｔａｎθよりも大きくすることで、ポリブチレンテレフタレート樹脂（Ａ）チップ以外の樹脂がポリブチレンテレフタレート樹脂チップと混合される位置（Ｈ３；図２参照）を押出機の外部にすることができ、押出機内に空気が入って気泡が生じることを防止できる。

[0067] ポリブチレンテレフタレート樹脂（Ａ）チップ以外の樹脂の混合位置の高さＨ３＝Ｈ２－０．５×Ｌ／ｔａｎθは、０ｍより高く、２ｍ未満であるのが望ましい。０ｍより高くすることで、押出機内への空気の侵入を防止できる。また２ｍ未満にすることで、押出機までの距離を短く保つことができ、原料偏析を防止できる。高さＨ３は、好ましくは０．３ｍ以上１．７ｍ以下であり、更に好ましくは０．６ｍ以上１．４ｍ以下である。

[0068] 樹脂の加熱溶融温度の下限は好ましくは２００℃であり、より好ましくは２５０℃であり、さらに好ましくは２６０℃である。上記未満であると吐出が不安定となることがある。樹脂溶融温度の上限は好ましくは２８０℃であり、より好ましくは２７０℃である。上記を越えると樹脂の分解が進行し、フィルムが脆くなってしまう。

[0069] 溶融したポリエステル樹脂を押出し冷却ロール上にキャスティングする時に、幅方向の結晶化度の差を小さくすることが好ましい。このための具体的な方法としては、溶融したポリエステル樹脂を押出し、キャスティングする時に同一の組成の原料を多層化してキャスティングすること、またさらに冷却ロール温度を低温とすることが挙げられる。

[0070] 溶融したポリエステル樹脂を押出し、キャスティングする方法は、具体的にはＰＢＴ樹脂を６０質量％以上含む樹脂組成物を溶融して溶融流体を形成する工程（１）、形成された溶融流体をダイスから吐出し、冷却ロールに接

触させて固化させ未延伸シートを形成する工程（２）、前記未延伸シートを二軸延伸する工程（３）を少なくとも有する。

[0071] 工程（１）において、ポリエステル樹脂組成物を溶融して溶融流体を形成する方法は特に限定されないが、好適な方法としては、一軸押出機や二軸押出機を用いて加熱溶融する方法を挙げることができる。

[0072] 工程（２）において、溶融流体をダイスから吐出し、冷却ロールに接触させて固化させる。

冷却ロール温度の下限は好ましくは－１０℃である。上記未満であると結晶化抑制の効果が飽和することがある。冷却ロール温度の上限は好ましくは４０℃である。上記を越えると結晶化度が高くなりすぎて延伸が困難となることがある。冷却ロール温度の上限は好ましくは２５℃である。また冷却ロールの温度を上記の範囲とする場合、結露防止のため冷却ロール付近の環境の湿度を下げておくことが好ましい。冷却ロール表面の幅方向の温度差は少なくすることが好ましい。このとき、未延伸シートの厚みは１５～２５００μｍの範囲が好適である。

[0073] ［縦延伸及び横延伸工程］

次に延伸方法について説明する。延伸方法は、同時二軸延伸でも逐次二軸延伸でも可能であるが、突刺し強度を高めるためには、面配向度を高めておく必要があるほか、製膜速度が速く生産性が高いという点においては逐次二軸延伸が最も好ましい。

[0074] 縦延伸方向の延伸温度の下限は好ましくは５５℃であり、より好ましくは６０℃である。５５℃以上であると破断が起こりにくい。また、フィルムの縦配向度が強くなり過ぎないため、熱固定処理の際の収縮応力を抑えられ、幅方向の分子配向の歪みの少ないフィルムが得られる。縦延伸方向の延伸温度の上限は、好ましくは１００℃であり、より好ましくは９５℃である。１００℃以下であるとフィルムの配向が弱くなり過ぎないためフィルムの力学特性が低下しない。

[0075] 縦延伸方向の延伸倍率の下限は好ましくは２．８倍であり、特に好ましく

は３．０倍である。２．８倍以上であると面配向度が大きくなり、フィルムの突刺し強度が向上するほか、フィルムの厚み精度が向上する。

縦延伸方向の延伸倍率の上限は好ましくは４．３倍であり、より好ましくは４．０倍であり、特に好ましくは３．８倍である。４．３倍以下であると、フィルムの横方向の配向度が強くなり過ぎず、熱固定処理の際の収縮応力が大きくなり過ぎず、フィルムの横方向の分子配向の歪みが小さくなり、結果として縦方向の直進引裂き性が向上する。また、力学強度や厚みムラの改善の効果はこの範囲では飽和する。

[0076] 横延伸方向の延伸温度の下限は好ましくは６０℃であり、６０度以上であると破断が起こりにくくなることがある。横延伸方向の延伸温度の上限は好ましくは１００℃であり、１００℃以下であると横方向の配向度が大きくなるため力学特性が向上する。

[0077] 横延伸方向の延伸倍率の下限は好ましくは３．５倍であり、より好ましくは３．６倍であり、特に好ましくは３．７倍である。３．５倍以上であると横方向の配向度が弱くなり過ぎず、力学特性や厚みムラが向上する。横延伸方向の延伸倍率の上限は好ましくは５倍であり、より好ましくは４．５倍であり、特に好ましくは４．０倍である。５．０倍以下であると力学強度や厚みムラ改善の効果はこの範囲でも最大となる（飽和する）。

[0078] ［熱固定工程］

熱固定工程での熱固定温度の下限は好ましくは１９５℃であり、より好ましくは２００℃である。１９５℃以上であるとフィルムの熱収縮率を小さくなり、レトルト処理後においても、無機薄膜層がダメージを受けにくいため、ガスバリア性が向上する。熱固定温度の上限は好ましくは２２０℃であり、２２０度以下であると基材フィルム層が融けることがなく、脆くなり難い。

[0079] ［熱緩和部工程］

熱緩和部工程でのリラックス率の下限は好ましくは０．５％である。０．５％以上であると熱固定時に破断が起こりにくくなることがある。リラック

ス率の上限は好ましくは１０％である。１０％以下であると熱固定時の長手方向への収縮が小さくなる結果、フィルム端部の分子配向の歪みが小さくなり、直進引裂き性が向上する。また、フィルムのたるみなどが生じにくく、厚みムラが発生しにくい。

[0080] ［無機薄膜層］

本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムの表面に無機薄膜層を設けることで、ガスバリア性を付与することが出来る。

無機薄膜層は金属又は無機酸化物からなる薄膜である。無機薄膜層を形成する材料は、薄膜にできるものなら特に制限はないが、ガスバリア性の観点から、酸化ケイ素（シリカ）、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ケイ素と酸化アルミニウムとの混合物等の無機酸化物が好ましく挙げられる。特に、薄膜層の柔軟性と緻密性を両立できる点からは、酸化ケイ素と酸化アルミニウムとの複合酸化物が好ましい。この複合酸化物において、酸化ケイ素と酸化アルミニウムとの混合比は、金属分の質量比でＡｌが２０～７０質量％の範囲であることが好ましい。Ａｌ濃度が２０質量％未満であると、水蒸気バリア性が低くなる場合がある。一方、７０質量％を超えると、無機薄膜層が硬くなる傾向があり、印刷やラミネートといった二次加工の際に膜が破壊されてガスバリア性が低下する虞がある。なお、ここでいう酸化ケイ素とはＳｉＯやＳｉO_2等の各種珪素酸化物又はそれらの混合物であり、酸化アルミニウムとは、ＡｌＯやＡl_2O_3等の各種アルミニウム酸化物又はそれらの混合物である。

[0081] 無機薄膜層の膜厚は、通常１～１００ｎｍ、好ましくは５～５０ｎｍである。無機薄膜層の膜厚が１ｎｍ未満であると、満足のいくガスバリア性が得られ難くなる場合があり、一方、１００ｎｍを超えて過度に厚くしても、それに相当するガスバリア性の向上効果は得られず、耐屈曲性や製造コストの点でかえって不利となる。

[0082] 無機薄膜層を形成する方法としては、特に制限はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理蒸着法（ＰＶＤ法）

、あるいは化学蒸着法（ＣＶＤ法）等、公知の蒸着法を適宜採用すればよい。以下、無機薄膜層を形成する典型的な方法を、酸化ケイ素・酸化アルミニウム系薄膜を例に説明する。例えば、真空蒸着法を採用する場合は、蒸着原料としてSiO_2とAl_2O_3の混合物、あるいはＳｉＯ$_2$とＡｌの混合物等が好ましく用いられる。これら蒸着原料としては通常粒子が用いられるが、その際、各粒子の大きさは蒸着時の圧力が変化しない程度の大きさであることが望ましく、好ましい粒子径は１ｍｍ～５ｍｍである。加熱には、抵抗加熱、高周波誘導加熱、電子ビーム加熱、レーザー加熱などの方式を採用することができる。また、反応ガスとして酸素、窒素、水素、アルゴン、炭酸ガス、水蒸気等を導入したり、オゾン添加、イオンアシスト等の手段を用いた反応性蒸着を採用することも可能である。さらに、被蒸着体（蒸着に供する積層フィルム）にバイアスを印加したり、被蒸着体を加熱もしくは冷却するなど、成膜条件も任意に変更することができる。このような蒸着材料、反応ガス、被蒸着体のバイアス、加熱・冷却等は、スパッタリング法やＣＶＤ法を採用する場合にも同様に変更可能である。

[0083] ［接着層］

本発明のガスバイア性積層フィルムは、レトルト処理後のガスバリア性やラミネート強度を確保することを目的として、基材フィルム層と前記無機薄膜層との間に接着層を設けることができる。

基材フィルム層と前記無機薄膜層との間に設ける接着層に用いる樹脂組成物としては、ウレタン系、ポリエステル系、アクリル系、チタン系、イソシアネート系、イミン系、ポリブタジエン系等の樹脂に、エポキシ系、イソシアネート系、メラミン系等の硬化剤を添加したものが挙げられる。これらの接着層に用いる樹脂組成物は、有機官能基を少なくとも１種類以上有するシランカップリング剤を含有することが好ましい。前記有機官能基としては、アルコキシ基、アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基等が挙げられる。前記シランカップリング剤の添加によって、レトルト処理後のラミネート強度がより向上する。

[0084] 前記接着層に用いる樹脂組成物の中でも、オキサゾリン基を含有する樹脂とアクリル系樹脂及びウレタン系樹脂の混合物を用いることが好ましい。オキサゾリン基は無機薄膜との親和性が高く、また無機薄膜層形成時に発生する無機酸化物の酸素欠損部分や金属水酸化物とが反応することができ、無機薄膜層と強固な密着性を示す。また接着層中に存在する未反応のオキサゾリン基は、基材フィルム層及び接着層の加水分解により発生したカルボン酸末端と反応し、架橋を形成することができる。

[0085] 前記接着層を形成するための方法としては、特に限定されるものではなく、例えばコート法など従来公知の方法を採用することができる。コート法の中でも好適な方法としては、オフラインコート法、インラインコート法を挙げることができる。例えば基材フィルム層を製造する工程で行うインラインコート法の場合、コート時の乾燥や熱処理の条件は、コート厚みや装置の条件にもよるが、コート後直ちに直角方向の延伸工程に送入し延伸工程の予熱ゾーンあるいは延伸ゾーンで乾燥させることが好ましく、そのような場合には通常５０～２５０℃程度の温度とすることが好ましい。

コート法を用いる場合に使用する溶媒（溶剤）としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤；メタノール、エタノール等のアルコール系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコール誘導体等が挙げられる。

[0086] ［保護層］

本発明においては、前記無機薄膜層の上に保護層を有する。金属酸化物層は完全に密な膜ではなく、微小な欠損部分が点在している。金属酸化物層上に後述する特定の保護層用樹脂組成物を塗工して保護層を形成することにより、金属酸化物層の欠損部分に保護層用樹脂組成物中の樹脂が浸透し、結果としてガスバリア性が安定するという効果が得られる。加えて、保護層そのものにもガスバリア性を持つ材料を使用することで、ガスバリア性積層フィルムのガスバリア性能も大きく向上することになる。

[0087] 本発明のガスバリア性積層フィルムの無機薄膜層の表面に形成する保護層に用いる樹脂組成物としては、ウレタン系、ポリエステル系、アクリル系、チタン系、イソシアネート系、イミン系、ポリブタジエン系等の樹脂に、エポキシ系、イソシアネート系、メラミン系等の硬化剤を添加したものが挙げられる。

前記ウレタン樹脂は、ウレタン結合の極性基が無機薄膜層と相互作用するとともに、非晶部分の存在により柔軟性をも有するため、屈曲負荷がかかった際にも無機薄膜層へのダメージを抑えることができるため好ましい。

前記ウレタン樹脂の酸価は１０～６０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲内であるのが好ましい。より好ましくは１５～５５ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲内、さらに好ましくは２０～５０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲内である。ウレタン樹脂の酸価が前記範囲であると、水分散液とした際に液安定性が向上し、また保護層は高極性の無機薄膜上に均一に堆積することができるため、コート外観が良好となる。

[0088] 前記ウレタン樹脂は、ガラス転移温度（Ｔｇ）が８０℃以上であることが好ましく、より好ましくは９０℃以上である。Ｔｇを８０℃以上にすることで、湿熱処理過程（昇温～保温～降温）における分子運動による保護層の膨潤を低減できる。

[0089] 前記ウレタン樹脂は、ガスバリア性向上の面から、芳香族又は芳香脂肪族ジイソシアネート成分を主な構成成分として含有するウレタン樹脂を用いることがより好ましい。

その中でも、メタキシリレンジイソシアネート成分を含有することが特に好ましい。上記樹脂を用いることで、芳香環同士のスタッキング効果によりウレタン結合の凝集力を一層高めることができ、結果として良好なガスバリア性が得られる。

[0090] 本発明においては、ウレタン樹脂中の芳香族又は芳香脂肪族ジイソシアネートの割合を、ポリイソシアネート成分（Ｆ）１００モル％中、５０モル％以上（５０～１００モル％）の範囲とすることが好ましい。芳香族又は芳香

脂肪族ジイソシアネートの合計量の割合は、６０～１００モル％が好ましく、より好ましくは７０～１００モル％、さらに好ましくは８０～１００モル％である。このような樹脂として、三井化学株式会社から市販されている「タケラック（登録商標）ＷＰＢ」シリーズは好適に用いることが出来る。芳香族又は芳香脂肪族ジイソシアネートの合計量の割合が５０モル％未満であると、良好なガスバリア性が得られない可能性がある。

[0091] 前記ウレタン樹脂は、無機薄膜層との親和性向上の観点から、カルボン酸基（カルボキシル基）を有することが好ましい。ウレタン樹脂にカルボン酸（塩）基を導入するためには、例えば、ポリオール成分として、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等のカルボン酸基を有するポリオール化合物を共重合成分として導入すればよい。また、カルボン酸基含有ウレタン樹脂を合成後、塩形成剤により中和すれば、水分散体のウレタン樹脂を得ることができる。塩形成剤の具体例としては、アンモニア、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－ｎ－プロピルアミン、トリ－ｎ－ブチルアミン等のトリアルキルアミン類、Ｎ－メチルモルホリン、Ｎ－エチルモルホリン等のＮ－アルキルモルホリン類、Ｎ－ジメチルエタノールアミン、Ｎ－ジエチルエタノールアミン等のＮ－ジアルキルアルカノールアミン類等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

溶媒（溶剤）としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤；メタノール、エタノール等のアルコール系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコール誘導体等が挙げられる。

[0092] 以上より、本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムは、耐破袋性、耐屈曲性に優れ、かつ、基材フィルム層の上に、広幅のロールを無機薄膜層及び保護層を形成してガスバリアフィルムを製造するような場合においても、加熱搬送時に発生する筋状のシワを抑制し、幅方向のガスバリア性を均一にする

ことができる。

[0093] ［包装材料］

本発明の二軸延伸ポリエステルフィルム又はガスバリア性積層フィルムを包装材料として用いる場合には、シーラントと呼ばれるヒートシール性樹脂層を形成することが好ましい。ヒートシール性樹脂層は通常、無機薄膜層上に設けられるが、基材フィルム層の外側（接着層形成面の反対側の面）に設けることもある。ヒートシール性樹脂層の形成は、通常押出しラミネート法あるいはドライラミネート法によりなされる。ヒートシール性樹脂層を形成する熱可塑性重合体としては、シーラント接着性が充分に発現できるものであればよく、ＨＤＰＥ、ＬＤＰＥ、ＬＬＤＰＥなどのポリエチレン樹脂類、ポリプロピレン樹脂、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－α－オレフィンランダム共重合体、アイオノマー樹脂等を使用できる。

[0094] さらに、二軸延伸ポリエステルフィルム又はガスバリア性積層フィルムには、無機薄膜層又は基材フィルム層とヒートシール性樹脂層との間又はその外側に、印刷層や他のプラスチック基材及び／又は紙基材を少なくとも１層以上積層してもよい。

[0095] 前記印刷層を形成する印刷インクとしては、水性及び溶媒系の樹脂含有印刷インクが好ましく使用できる。ここで印刷インクに使用される樹脂としては、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル共重合樹脂及びこれらの混合物が例示される。印刷インクには、帯電防止剤、光線遮断剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、フィラー、着色剤、安定剤、潤滑剤、消泡剤、架橋剤、耐ブロッキング剤、酸化防止剤等の公知の添加剤を含有させてもよい。印刷層を設けるための印刷方法としては、特に限定されず、オフセット印刷法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法等の公知の印刷方法が使用できる。印刷後の溶媒の乾燥には、熱風乾燥、熱ロール乾燥、赤外線乾燥等公知の乾燥方法が使用できる。

実施例

[0096] 次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の例

に限定されるものではない。なお、フィルムの評価は次の測定法によって行った。

[0097] ［フィルムの厚み］

ＪＩＳ　Ｋ７１３０－１９９９　Ａ法に準拠し、ダイアルゲージを用いて測定した。

[0098] ［フィルムの面配向度ΔＰ］

サンプルについてＪＩＳ　Ｋ　７１４２－１９９６　Ａ法により、ナトリウムＤ線を光源としてアッベ屈折計によりフィルム長手方向の屈折率（Ｎｘ）、幅方向の屈折率（Ｎｙ）を測定し、式［２］の計算式により面配向度ΔＰを算出した。

面配向度（ΔＰ）＝（Ｎｘ＋Ｎｙ）／２－Ｎｚ　・・・［２］

[0099] ［フィルムの熱収縮率］

ポリエステルフィルムの熱収縮率は試験温度１５０℃、加熱時間１５分間とした以外は、ＪＩＳ－Ｃ－２１５１－２００６．２１に記載の寸法変化試験法で測定した。試験片は２１．１（ａ）に記載に従い使用した。

[0100] ［フィルムの突刺し強度］

得られたポリエステルフィルムを５ｃｍ角にサンプリングし、株式会社イマダ製デジタルフォースゲージ「ＺＴＳ－５００Ｎ」、電動計測スタンド「ＭＸ２－５００Ｎ」及び突刺し治具「ＴＫＳ－２５０Ｎ」を用いて、ＪＩＳ　Ｚ１７０７に準じてフィルムの突刺し強度を測定した。単位はＮ／μｍで示した。

[0101] ［長手方向の突刺し強度のばらつき］

得られたポリエステルフィルムロール（幅２０８０ｍｍ、巻き長３０，０００ｍ）について、長手方向にフィルムロールの表層から巻き芯まで１００ｍ毎にサンプリングした。

サンプリングした各フィルムについて、ＪＩＳ　Ｚ　１７０７に準じて突刺し強度を測定した。

得られた突刺し強度の最大値をＸｍａｘ（Ｎ／μｍ）、最小値をＸｍｉｎ

（Ｎ／μｍ）、平均値をＸａｖｅとし、下記式［１］で表される突刺し強度のばらつきを求めた。

突刺し強度の長手方向ばらつき（％）＝１００×（Ｘｍａｘ－Ｘｍｉｎ）／Ｘａｖｅ　・・・［１］

[0102] ［フィルムのインパクト強度］

株式会社東洋精機製作所製のインパクトテスターを用い、２３℃の雰囲気下におけるフィルムの衝撃打ち抜きに対する強度を測定した。衝撃球面は、直径１／２インチのものを用いた。単位はＪ／μｍで示した。

[0103] ［ポリエステルフィルム中の各種原子の含有量］

以下に示す方法で定量した。

（ａ）アンチモン原子

試料１ｇを硫酸／過酸化水素水の混合液で湿式分解させた。次いで、亜硝酸ナトリウムを加えてＳｂ原子をSb^{5+}とし、ブリリアングリーンを添加してＳｂとの青色錯体を生成させた。この錯体をトルエンで抽出後、吸光光度計（島津製作所製、ＵＶ－１５０－０２）を用いて、波長６２５ｎｍにおける吸光度を測定し、予め作成した検量線から、試料中のＳｂ原子の量を比色定量した。

[0104] （ｂ）リン原子

試料１ｇを、炭酸ナトリウム共存下で乾式灰化分解させる方法、あるいは硫酸／硝酸／過塩素酸の混合液又は硫酸／過酸化水素水の混合液で湿式分解させる方法によってリン化合物を正リン酸とした。次いで、１モル／Ｌの硫酸溶液中においてモリブデン酸塩を反応させてリンモリブデン酸とし、これを硫酸ヒドラジンで還元してヘテロポリ青を生成させた。吸光光度計（島津製作所製、ＵＶ－１５０－０２）により波長８３０ｎｍにおける吸光度を測定した。予め作成した検量線から、試料中のリン原子の量を定量した。

[0105] （ｃ）アルミニウム原子

試料０．１ｇを６Ｍ塩酸溶液に溶解させ一日放置した後、純水で希釈し１．２Ｍ塩酸測定用溶液とした。調製した溶液試料を高周波プラズマ発光分析に

より求めた。

[0106] ［欠点数］

幅８００ｍｍ、巻長１００００ｍ（８０００平方メートル）のフィルムロールを、巻返し機を用いて巻返した。巻返す際　ＦＵＴＥＣ社製の欠点検知機（型式　Ｆ　ＭＡＸ　ＭＲ）を用いて欠点数を調査した。そしてタテ方向又は　ヨコ方向のどちらか１つの方向で１ｍｍ以上のサイズの欠点数を求めた。全ての欠点数から式［３］により、１０００平方メートル当りの欠点数を求めた。

１０００平方メートル当りの欠点数＝全ての欠点数÷８　・・・［３］

[0107] ［印刷］

欠点検査をした８００ｍｍ、巻長１００００ｍ（８０００平方メートル）のフィルムロールを、グラビア印刷機（東谷鉄工所社製）を使用して速度１００ｍ／ｍｉｎで網点５％でグラビア印刷を実施した。このときのインキは、グラビア印刷インキ（東洋インキ社製：商品名ファインスターＲ９２墨）であり、希釈溶剤（東洋インキ社製：商品名ＳＬ３０２）で７７：２３の比率で混合したものを用いた。得られた印刷サンプルを巻返し機を用いて巻返した。巻返す際にＦＵＴＥＣ社製の欠点検知機（型式　Ｆ　ＭＡＸ　ＭＲ）を用いて印刷抜け数を調査した。そしてタテ方向又はヨコ方向のどちらか１つの方向で１ｍｍ以上のサイズの印刷抜け数を求めた。全ての印刷抜け数から［４］により、１０００平方メートル当りの欠点数を求めた。

１０００平方メートル当りの印刷抜け数＝全ての欠点数÷８　・・・［４］

[0108] 以下に実施例及び比較例で使用した原料樹脂及び塗工液の詳細を記す。

１）ＰＢＴ樹脂（Ａ）：後述する二軸延伸ポリエステルフィルムの作製において使用するポリブチレンテレフタレート樹脂は１１００－２１１ＸＧ（ＣＨＡＮＧ　ＣＨＵＮ　ＰＬＡＳＴＩＣＳ　ＣＯ．，ＬＴＤ．、固有粘度１．２８ｄｌ／ｇ）を用いた。

[0109] ２）ＰＥＴ樹脂（Ｂ）：以下の方法でアンチモン系触媒を含まないアルミニ

ウム系触媒で重合したＰＥＴ樹脂（Ｂ－１）とアンチモン系触媒で重合したＰＥＴ樹脂（Ｂ－２）を準備した。

＜重合触媒溶液の調製＞

（リン化合物のエチレングリコール溶液）

窒素導入管、冷却管を備えたフラスコに、常温常圧下、エチレングリコール２．０リットルを加えた後、窒素雰囲気下２００ｒｐｍで攪拌しながら、リン化合物として化学式（４）で表されるＩｒｇａｎｏｘ１２２２（ビーエーエスエフ社製）２００ｇを加えた。さらに２．０リットルのエチレングリコールを追加した後、ジャケット温度の設定を１９６℃に変更して昇温し、内温が１８５℃以上になった時点から６０分間還流下で攪拌した。その後加熱を止め、直ちに溶液を熱源から取り去り、窒素雰囲気下を保ったまま、３０分以内に１２０℃以下まで冷却した。

[0110] （アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液）

冷却管を備えたフラスコに、常温常圧下、純水５．０リットルを加えた後、２００ｒｐｍで攪拌しながら、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）２００ｇを純水とのスラリーとして加えた。さらに、全体として１０．０リットルとなるよう純水を追加して、常温常圧で１２時間攪拌した。その後、ジャケット温度の設定を１００．５℃に変更して昇温し、内温が９５℃以上になった時点から３時間還流下で攪拌した。攪拌を止め、室温まで放冷した。その際、未溶解粒子が見られた場合は、溶液をガラスフィルター（３Ｇ）にてろ過してアルミニウム化合物の水溶液を得た。

続いて、蒸留装置を備えたフラスコに、常温常圧下、前記アルミニウム化合物の水溶液２．０リットルとエチレングリコール２．０リットルを仕込み、２００ｒｐｍで３０分間攪拌後、均一な水／エチレングリコール混合溶液を得た。次いで、ジャケット温度の設定を１１０℃に変更して昇温し、該溶液から水を留去した。留出した水の量が２．０リットルになった時点で加熱を止め、室温まで放冷することでアルミニウム化合物のエチレングリコール溶液を得た。

[0111] （ＰＥＴ樹脂（Ｂ－１）の重合）

攪拌機、温度計、溜出用冷却機を装備した反応缶にテレフタル酸２１３０質量部、エチレングリコール１９５５質量部、トリエチルアミン０．７質量部を添加して０．３５ＭＰａの加圧下、２２０℃から２５０℃まで徐々に昇温し、溜出する水を系外に除きつつエステル化反応を行った。続いて、重合触媒溶液として前記のリン化合物のエチレングリコール溶液及びアルミニウム化合物のエチレングリコール溶液の混合溶液をポリエステル樹脂中のジカルボン酸成分に対して、リン原子として０．０４７モル％を、アルミニウム原子として０．０２１モル％となるように添加した後、１時間かけて１．３ｋＰａまで減圧初期重合を行うとともに２７０℃まで上昇し、さらに０．１３ｋＰａ以下で後期重合を行い、本発明で用いる固有粘度が０．７３ｄｌ／ｇのＰＥＴ樹脂（Ｂ－１）を得た。

[0112] （ＰＥＴ樹脂（Ｂ－２）の重合）

アルミニウム系触媒の代わりにアンチモン系触媒のSb_2O_3のエチレングリコール溶液を作製してアンチモン原子として０．０８４モル％となるように添加して前記のＰＥＴ樹脂（Ｂ－１）と同様の製造方法で本発明の比較例に用いる固有粘度０．７３ｄｌ／ｇのＰＥＴ樹脂（Ｂ－２）を得た。

[0113] ３）オキサゾリン基を有する樹脂（Ｃ）：オキサゾリン基を有する樹脂として、市販の水溶性オキサゾリン基含有アクリレート（株式会社日本触媒製「エポクロス（登録商標）ＷＳ－３００」；固形分１０％）を用意した。この樹脂のオキサゾリン基量は７．７ｍｍｏｌ／ｇであった。

[0114] ４）アクリル樹脂（Ｄ）：アクリル樹脂として、市販のアクリル酸エステル共重合体の２５質量％エマルジョン（ニチゴー・モビニール株式会社製「モビニール（登録商標）７９８０」を用意した。このアクリル樹脂（Ｂ）の酸価（理論値）は４ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0115] ５）ウレタン樹脂（Ｅ）：ウレタン樹脂として、市販のポリエステルウレタン樹脂のディスパージョン（三井化学株式会社製「タケラック（登録商標）Ｗ６０５」；固形分３０％）を用意した。このウレタン樹脂の酸価２５ｍｇ

ＫＯＨ／ｇであり、ＤＳＣで測定したガラス転移温度（Ｔｇ）は１００℃であった。また、１Ｈ－ＮＭＲにより測定したポリイソシアネート成分全体に対する芳香族又は芳香脂肪族ジイソシアネートの割合は、５５モル％であった。

[0116] ６）ウレタン樹脂（Ｆ）；：ウレタン樹脂として、市販のメタキシリレン基含有ウレタン樹脂のディスパージョン（三井化学株式会社製「タケラック（登録商標）ＷＰＢ３４１」；固形分３０％）を用意した。このウレタン樹脂の酸価２５ｍｇＫＯＨ／ｇであり、ＤＳＣで測定したガラス転移温度（Ｔｇ）は１３０℃であった。また、１Ｈ－ＮＭＲにより測定したポリイソシアネート成分全体に対する芳香族又は芳香脂肪族ジイソシアネートの割合は、８５モル％であった。

[0117] ７）接着層に用いる塗工液１

下記の配合比率で各材料を混合し、塗工液１（接着層用樹脂組成物）を作製した。

水	５４．４０質量％
イソプロパノール	２５．００質量％
オキサゾリン基含有樹脂　（Ｃ）	１５．００質量％
アクリル樹脂　（Ｄ）	３．６０質量％
ウレタン樹脂　（Ｅ）	２．００質量％

[0118] ８）保護層のコートに用いる塗工液２

下記の塗剤を混合し、塗工液２を作製した。

水	６０．００質量％
イソプロパノール	３０．００質量％
ウレタン樹脂（Ｆ）	１０．００質量％

[0119] ［ラミネート積層体の作製］

後述する実施例１～８、比較例１～４に示したガスバリア性フィルムの保護層側に、ウレタン系２液硬化型接着剤（三井化学株式会社製「タケラック（登録商標）Ａ５２５Ｓ」と「タケネート（登録商標）Ａ５０」を１３．５

：１（質量比）の割合で配合）を用いてドライラミネート法により、ヒートシール性樹脂層として厚さ７０μｍの無延伸ポリプロピレンフィルム（東洋紡株式会社製「Ｐ１１４７」）を貼り合わせ、４０℃にて４日間エージングを施すことにより、評価用のラミネート積層体を得た。なお、ウレタン系２液硬化型接着剤で形成される接着剤層の乾燥後の厚みはいずれも約４μｍであった。

[0120] ［ラミネート積層体の水蒸気透過度］

前述のラミネート積層体に対して、ＪＩＳ－Ｋ７１２９－１９９２　Ｂ法に準じて、水蒸気透過度測定装置（ＭＯＣＯＮ社製「ＰＥＲＭＡＴＲＡＮ－Ｗ１Ａ」）を用い、温度４０℃、相対湿度９０ＲＨ％の雰囲気下で、常態での水蒸気透過度を測定した。なお、水蒸気透過度の測定は、基材フィルム層側からシーラント側に水蒸気が透過する方向で行った。

[0121] ［ラミネート積層体のレトルト後の水蒸気透過度］

前述のラミネート積層体に対して、レトルト釜内で１３０℃の熱水中に３０分間保持する湿熱処理を行い、４０℃で１日間（２４時間）乾燥し、得られた湿熱処理後のラミネート積層体について上記と同様にして水蒸気透過度を測定した。

[0122] 以下に各実施例及び比較例で使用する二軸延伸ポリエステルフィルムの作製方法を記す。また、下記二軸延伸ポリエステルフィルムの物性を表１及び表２に示した。

＜実施例１＞

一軸押出機を用い、ＰＢＴ樹脂（Ａ）を８０質量％と不活性粒子として平均粒径２．４μｍのシリカ粒子を７０００ｐｐｍとなるように混合したＰＥＴ樹脂（Ｂ－１）を２０質量％配合したものを２９０℃で溶融させた後、メルトラインに導入した。ただし、ＰＥＴ樹脂（Ｂ－１）は、押出し機に入る前に偏析が起こらないように（ＰＢＴ樹脂と常に均一に配合できるするように）図１に示すようなインナーパイプを用いて供給した。

次いで２６５℃のＴ－ダイスからキャストし、２０℃の冷却ロールに静電

密着法により密着させて未延伸シートを得た。

次いで、６０℃で縦方向に２．９倍ロール延伸し、次いで、テンターに通して９０℃で横方向に４．０倍延伸し、２００℃で３秒間の緊張熱処理と１秒間９％の緩和処理を実施した後、５０℃で２秒間の冷却を行いフィルムを冷却した。

次いで、両端の把持部を１０％ずつ切断除去して厚みが１５μｍ、全幅４２００ｍｍの二軸延伸ポリエステルフィルムの全幅のロール（以下、ミルロールという）を得た。得られたミルロールをスリットして、ロール幅２０８０ｍｍ幅のスリットロール２本を採取した。

[0123] 以下に示した無機薄膜層及び保護層の形成方法でスリットした二軸延伸ポリエステルフィルムに無機薄膜層と保護層を形成してガスバリア性積層フィルムを得た。

＜無機薄膜層の形成＞

スリットしたフィルムに無機薄膜層として二酸化ケイ素と酸化アルミニウムの複合酸化物層を電子ビーム蒸着法で形成した。蒸着源としては、３ｍｍ～５ｍｍ程度の粒子状SiO_2（純度９９．９％）とAl_2O_3（純度９９．９％）とを用いた。このようにして得
られたフィルム（無機薄膜層／接着層含有フィルム）における無機薄膜層（SiO_2／Al_2O_3複合酸化物層）の膜厚は１３ｎｍであった。またこの複合酸化物層の組成は、SiO_2／Al_2O_3（質量比）＝６０／４０であった。

[0124] ＜保護層の形成＞

塗工液２をワイヤーバーコート法によって、上記の蒸着で形成された無機薄膜層上に塗布し、２００℃で１５秒乾燥させ、保護層を得た。乾燥後の塗布量は０．１９０ｇ／m^2（Ｄｒｙ固形分として）であった。

以上のようにして、基材フィルム上に接着層／無機薄膜層／保護層をこの順に備えたガスバリア性積層フィルムを作製した。

得られた二軸延伸ポリエステルフィルム及びガスバリア性積層フィルムの製膜条件、物性及び評価結果を表１に示した。

[0125] ＜実施例２～７、比較例１～３＞

二軸延伸ポリエステルフィルム２～７、及び比較例１～３の二軸延伸フィルムの製膜工程において、ＰＢＴ樹脂（Ａ）の比率、ＰＥＴ樹脂（Ｂ）の種類、縦横延伸倍率、リラックス率を表１及び表２に示した以外は、実施例１と同様に行った。

＜実施例８＞

一軸押出機を用い、ＰＢＴ樹脂（Ａ）を８０質量％とＰＥＴ樹脂（Ｂ－１）を２０質量％混合したものに、不活性粒子として平均粒径２．４μｍのシリカ粒子をシリカ濃度として混合樹脂に対して９００ｐｐｍとなるように配合したものを２９０℃で溶融させた後、メルトラインに導入した。次いで２６５℃のＴ－ダイスからキャストし、２０℃の冷却ロールに静電密着法により密着させて未延伸シートを得た。

次いで、６０℃で縦方向に２．９倍ロール延伸し、縦延伸後に接着層用樹脂組成物（塗工液１）をファウンテンバーコート法により塗布した。その後、乾燥しながらテンターに導き、次いで、テンターに通して９０℃で横方向に４．０倍延伸し、２００℃で３秒間の緊張熱処理と１秒間９％の緩和処理を実施した後、５０℃で２秒間の冷却を行った。

次いで、両端の把持部を１０％ずつ切断除去して厚みが１５μｍ、全幅４２００ｍｍの二軸延伸ポリエステルフィルムのミルロールを得た。得られたミルロールをスリットして、幅が２０８０ｍｍのスリットロール２本を採取した。実施例１と同様にして、スリットしたフィルムに無機薄膜層と保護層を形成してガスバリア性積層フィルムを得た。

得られた二軸延伸ポリエステルフィルム及びガスバリア性積層フィルムの製膜条件、物性及び評価結果を表２に示した。

[0126] ＜比較例４＞

一軸押出機を用い、ＰＢＴ樹脂（Ａ）を８０質量％と不活性粒子として平均粒径２．４μｍのシリカ粒子を７０００ｐｐｍとなるように混合したＰＥＴ樹脂（Ｂ－１）を２０質量％配合したものを２９０℃で溶融させた後、メ

ルトラインを１２エレメントのスタティックミキサーに導入した。ＰＢＴ樹脂とＰＥＴ樹脂の混合にはインナーパイプを用いず、ホッパー上部で混合した。

上記同様２６５℃のＴ－ダイスからキャストし、２０℃の冷却ロールに静電密着法により密着させて未延伸シートを得た。

次いで、６０℃で縦方向に２．９倍ロール延伸し、次いで、テンターに通して９０℃で横方向に４．０倍延伸し、２００℃で３秒間の緊張熱処理と１秒間９％の緩和処理を実施した後、５０℃で２秒間の冷却を行いフィルムを冷却した。

次いで、両端の把持部を１０％ずつ切断除去して厚みが１５μｍ、全幅４２００ｍｍの二軸延伸ポリエステルフィルムの全幅のロール（以下、ミルロールという）を得た。得られたミルロールをスリットして、ロール幅２０８０ｍｍ幅のスリットロール２本を採取した。実施例１と同様にして、スリットしたフィルムに無機薄膜層と保護層を形成してガスバリア性積層フィルムを得た。

得られた二軸延伸フィルム及びガスバリア性積層フィルムの製膜条件、物性及び評価結果を表２に示した。

[0127]

[表1]

			実施例					
			1	2	3	4	5	6
PET樹脂(A)	比率	質量%	80	95	60	80	60	80
PET樹脂(B)	(B-1):Al触媒	質量%	20	5	40	19	39	20
	(B-2):Sb触媒	質量%	0	0	0	1	1	0
不活性粒子	比率	ppm	900	900	900	900	900	900
インナーパイプ		-	あり	あり	あり	あり	あり	あり
チルロール温度		℃	20	20	20	20	20	20
MD方向延伸温度		℃	65	65	65	65	65	65
MD方向延伸倍率		倍	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	3.5
TD方向延伸温度		℃	90	90	90	90	90	90
TD方向延伸倍率		倍	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
熱固定温度		℃	200	200	200	200	200	200
TD方向リラックス率		%	9	9	9	9	9	9
接着層		-	なし	なし	なし	なし	なし	なし
厚み、μm		μm	15	15	15	15	15	15
フィルムの固有粘度		dl/g	0.93	1.11	0.70	0.93	0.70	0.93
アンチモン原子含有量		ppm	0.0	0.0	0.0	1.5	1.5	0.0
リン原子含有量		ppm	7.2	1.8	14.4	7.2	14.4	7.2
欠点数		個/1000m^2	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.1
印刷抜け数		個/1000m^2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1
MD方向熱収縮率		%	2.3	2.4	2.2	2.3	2.2	2.5
TD方向熱収縮率		%	0.27	0.25	0.25	0.27	0.25	0.25
突刺し強度	平均値(Xave)	N/μm	0.68	0.82	0.52	0.68	0.52	0.71
	最大値(Xmax)	N/μm	0.71	0.84	0.54	0.71	0.54	0.75
	最小値(Xmin)	N/μm	0.65	0.81	0.49	0.65	0.49	0.68
	長手方向ばらつき	%	9	3	10	9	10	9
面配向度		-	0.148	0.150	0.147	0.148	0.147	0.152
インパクト強度		J/μm	0.059	0.070	0.044	0.059	0.044	0.071
水蒸気透過度	常態	g/m^2・day	0.34	0.35	0.33	0.34	0.33	0.36
	レトルト後	g/m^2・day	4.1	4.3	4.1	4.1	4.1	4.4

[0128]

[表2]

			実施例		比較例			
			7	8	1	2	3	4
PBT樹脂(A)	比率	質量%	80	80	80	95	55	80
PET樹脂(B)	(B-1):Al触媒	質量%	20	20	0	0	45	20
	(B-2):Sb触媒	質量%	0	0	20	5	0	0
不活性粒子	比率	ppm	900	900	900	900	1600	900
インナーパイプ		-	あり	あり	あり	あり	あり	なし
チルロール温度		℃	20	20	20	20	15	20
MD方向延伸温度		℃	65	65	65	65	80	65
MD方向延伸倍率		倍	4	2.9	2.9	2.9	3	2.9
TD方向延伸温度		℃	90	90	90	90	90	90
TD方向延伸倍率		倍	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
熱固定温度		℃	200	200	200	200	210	200
TD方向リラックス率		%	9	9	9	9	5	9
接着層		-	なし	あり	なし	なし	なし	なし
厚み、μm		μm	15	15	15	15	15	15
フィルムの固有粘度		dl/g	0.93	0.93	0.93	1.11	0.82	0.93
アンチモン原子含有量		ppm	0.0	0.0	29.8	7.5	0.0	0.0
リン原子含有量		ppm	7.2	7.2	7.2	1.8	16.2	7.2
欠点数		個/1000m^2	0.1	0.1	2.0	1.1	0.1	0.0
印刷抜け数		個/1000m^2	0.1	0.1	1.8	1.0	0.0	0.0
MD方向熱収縮率		%	2.7	2.3	2.3	2.5	0.8	2.3
TD方向熱収縮率		%	0.25	0.27	0.27	0.27	0.20	0.27
突刺し強度	平均値(Xave)	N/μm	0.75	0.68	0.68	0.82	0.53	0.69
	最大値(Xmax)	N/μm	0.79	0.71	0.71	0.84	0.53	0.78
	最小値(Xmin)	N/μm	0.73	0.65	0.65	0.81	0.51	0.63
	長手方向ばらつき	%	8	9	9	3	3	22
面配向度		-	0.158	0.148	0.148	0.151	0.148	0.148
インパクト強度		J/μm	0.074	0.059	0.059	0.070	0.520	0.059
水蒸気透過度	常態	g/m^2・day	0.35	0.40	0.34	0.36	0.34	0.34
	レトルト後	g/m^2・day	4.5	0.50	4.1	4.4	4.3	4.1

[0129] 表１及び表２に示すように、実施例１～７の本発明の二軸延伸は、ＰＢＴ比率を本発明の範囲とし、ＰＥＴ原料としてアルミニウム化合物を重合触媒として用いたＰＥＴ樹脂を用いることで、比較例１及び２に示した従来のアンチモン化合物を重合触媒として用いたＰＥＴ樹脂と用いた場合と比べて、強度などの物性に遜色なく、耐ピンホール性に優れ、さらにはフィルム中の異物が少なく、印刷抜けの少ない二軸延伸ポリエステルフィルムを得ることが可能であった。

[0130] また、本発明によって得られた二軸延伸ポリエステルフィルムは、原料の供給にインナーパイプを用いることによって、長手方向での突刺し強度のばらつきが小さくなっていた。

実施例８では、二軸延伸ポリエステルフィルムと無機薄膜層との間に接着層を設けたため、レトルト処理後のガスバリア性が良好であった。

[0131] 比較例３は、ＰＥＴの比率を増やしているの高温で熱処理でき、寸法安定性は向上するものの、同時にＰＢＴの比率が低下するので、耐突刺し性などの力学強度が低下した。

比較例４は、原料の供給にインナーパイプを用いておらず、原料の偏析のために長手方向で原料比率の変動が大きくなるため、長手方向の突刺し強度のばらつきが大きくなっていた。

産業上の利用可能性

[0132] 本発明によれば、優れた耐ピンホール性、耐破袋性を有するだけでなく、衛生性に優れ、印刷性、加工性に優れ、巻き長の長い長尺のフィルムロールであっても長手方向の物性のばらつきの少ない二軸延伸ポリエステルフィルム及びその製造方法を提供することが可能となった。これらのフィルムは食品包装材料としてアンチモン触媒を含んでいないので衛生性に優れ、広く適用できることから、産業界に大きく寄与することが期待される。

また、食品包装の他に、医薬品や工業製品等の包装や太陽電池、電子ペーパー、有機ＥＬ素子、半導体素子等の工業用途にも広く用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 少なくともポリブチレンテレフタレート樹脂（Ａ）を６０～９５質量％及びポリエチレンテレフタレート樹脂（Ｂ）を５～４０質量％を含み、下記（１）～（４）を同時に満足することを特徴とする二軸延伸ポリエステルフィルム。

（１）ＪＩＳ　Ｚ　１７０７に準じて測定した突刺し強度が０．６Ｎ／μｍ以上。

（２）フィルムの面配向度が０．１４４～０．１６０。

（３）フィルムの１５０℃で１５分間加熱後の熱収縮率が、縦方向が０～４％、横方向が－１～３％。

（４）フィルム中のアンチモン原子の含有量が７ｐｐｍ以下。

[請求項2] ポリエチレンテレフタレート（Ｂ）が、重合触媒として、アルミニウム化合物から選択される少なくとも１種、及びリン化合物から選択される少なくとも１種を含有することを特徴とすることを特徴とする請求項１に記載の二軸延伸ポリエステルフィルム。

[請求項3] フィルム１０００平方メートル当たり１ｍｍ以上の欠点数が１．０個以下であることを特徴とする請求項１又は２に記載の二軸延伸ポリエステルフィルム。

[請求項4] 縦方向にフィルムロールの表層から巻き芯まで１０００ｍ毎にサンプリングし、ＪＩＳ　Ｚ　１７０７に準じて測定した突刺し強度の最大値をＸｍａｘ（Ｎ／μｍ）、最小値をＸｍｉｎ（Ｎ／μｍ）、平均値をＸａｖｅとしたときの、下記式［１］で表される突刺し強度のばらつきが２０％以下であることを特徴とする請求項１～３いずれかに記載の二軸延伸ポリエステルフィルム。

突刺し強度の長手方向ばらつき（％）＝１００×（Ｘｍａｘ－Ｘｍｉｎ）／Ｘａｖｅ・・・［１］

[請求項5] 二軸延伸ポリエステルフィルムの少なくとも片方の面に無機薄膜層を有することを特徴とする請求項１～４いずれかに記載のガスバリア

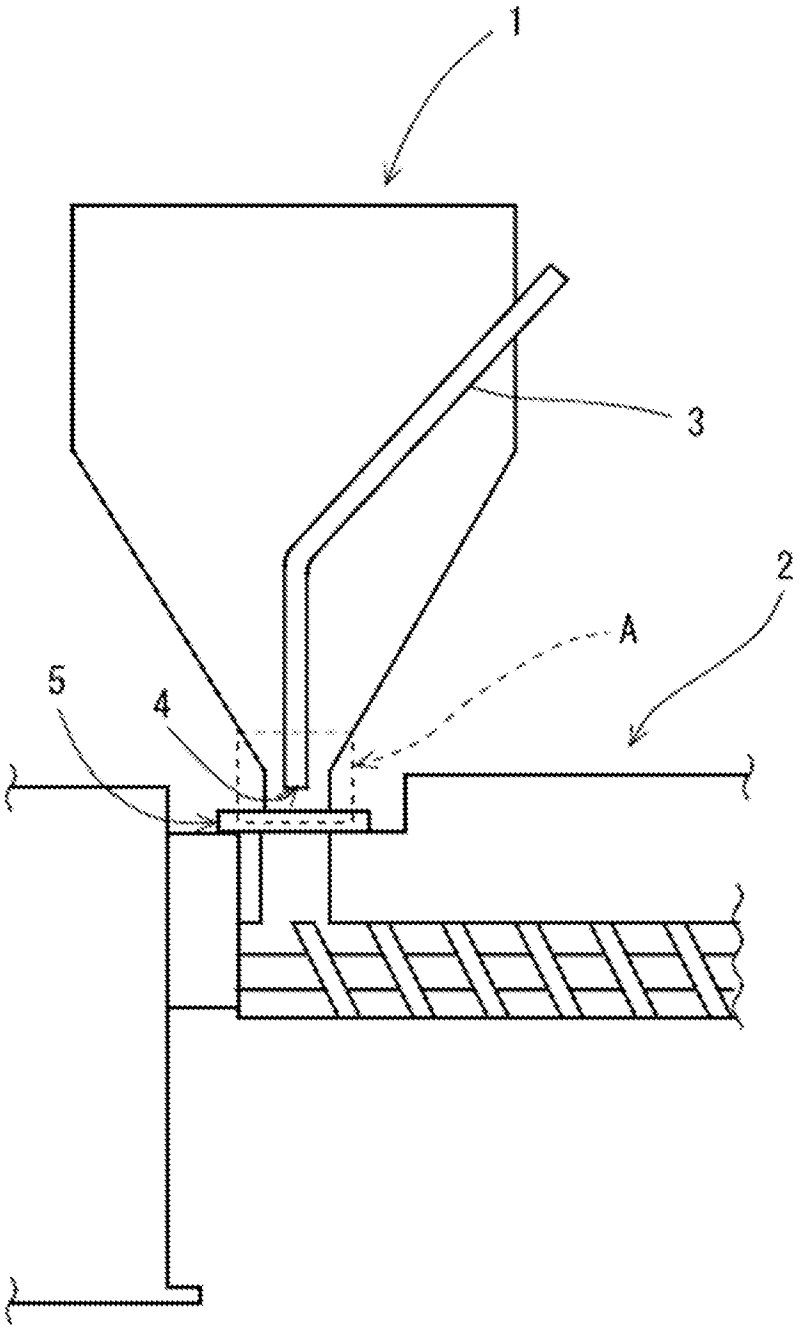
性積層フィルム。

[請求項6] 二軸延伸ポリエステルフィルムと無機薄膜層の間に接着層を有することを特徴とする請求項５に記載のガスバリア性積層フィルム。

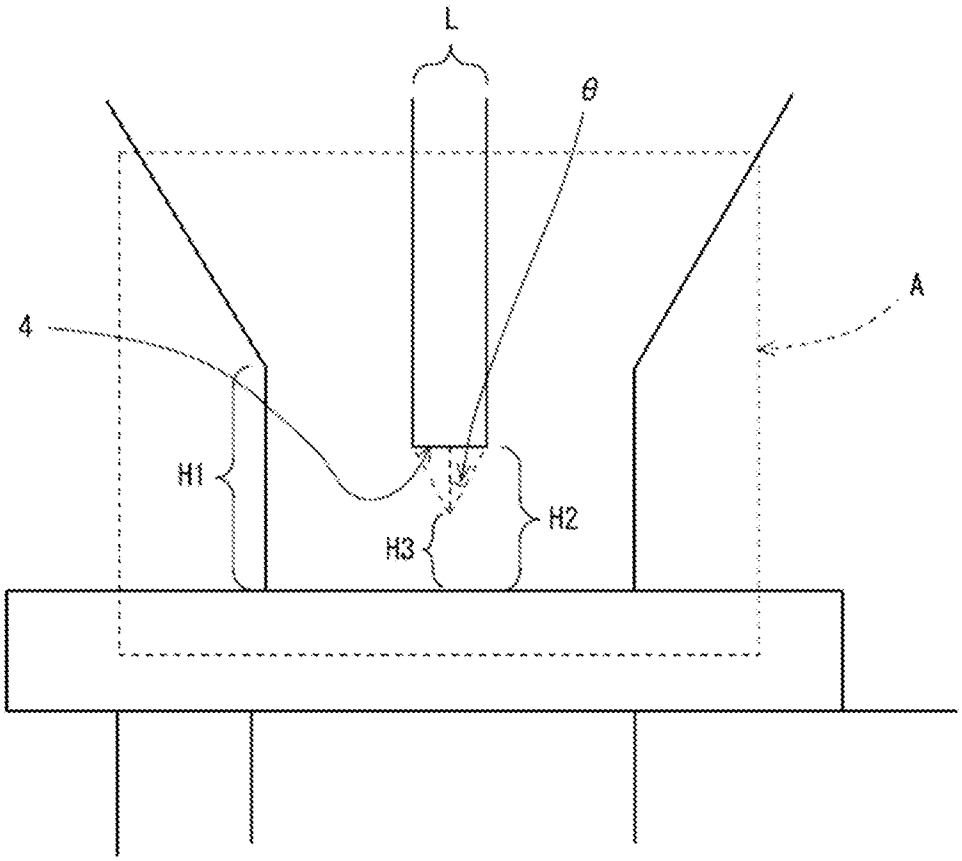
[請求項7] 無機薄膜層の表面に保護層を有することを特徴とする請求項５又は６に記載のガスバリア性積層フィルム。

[請求項8] ポリエステル原料樹脂の溶融押出し工程において、ホッパーに上方からポリブチレンテレフタレート（Ａ）の原料樹脂チップを供給すると共に、ホッパー内であって押出機直上に出口を有する配管を通じてポリエチレンテレフタレート（Ｂ）の原料樹脂チップを供給して、両チップを混合し、溶融押出しすることを特徴とする請求項１～４いずれかに記載の二軸延伸ポリエステルフィルムの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/010429

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. B29C55/12(2006.01)i, B29K67/00(2006.01)n, B29L9/00(2006.01)n, B32B9/00(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, C08L67/02(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, B29C48/08(2019.01)i, B29C48/285(2019.01)i, C08G63/84(2006.01)i
FI: B29C55/12, B32B27/36, C08L67/02, C08G63/84, B32B9/00 A, B29C48/08, B29C48/285, C08J5/18 CFD, B29K67:00, B29L9:00

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. B29C55/00-55/30, C08J5/18, B29C48/00-48/96

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 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2019/021759 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 31 January 2019, claims, paragraphs [0073]-[0124]	1-8
Y	JP 2001-131276 A (TOYOBO CO., LTD.) 15 May 2001, claims, paragraphs [0003], [0040], [0065]	1-8
Y	WO 2017/126563 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 27 July 2017, claims, paragraphs [0061], [0064], [0077]-[0136]	1-8
Y	WO 2018/062145 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 05 April 2018, claims, paragraphs [0010], [0060]	4, 7-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27.05.2020	09.06.2020
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/JP2020/010429

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2019/021759 A1	31.01.2019	JP 2018-20844 A TW 201910129 A	
JP 2001-131276 A	15.05.2001	US 2007/0149757 A1 claims, paragraphs [0005], [0035], [0058] US 7208565 B1 WO 2001/014448 A1 EP 1227117 A1 TW 572931 B CN 1373780 A	
WO 2017/126563 A1	27.07.2017	EP 3406421 A1 claims, paragraphs [0090], [0096], [0120]-[0203] CN 108472860 A KR 10-2018-0108670 A TW 201736453 A	
WO 2018/062145 A1	05.04.2018	US 2019/0210262 A1 claims, paragraphs [0046], [0113] EP 3520997 A1 KR 10-2019-0060987 A TW 201817583 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/010429

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B29C 55/12(2006.01)i; B29K 67/00(2006.01)n; B29L 9/00(2006.01)n; B32B 9/00(2006.01)i; B32B 27/36(2006.01)i; C08L 67/02(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; B29C 48/08(2019.01)i; B29C 48/285(2019.01)i; C08G 63/84(2006.01)i
FI: B29C55/12; B32B27/36; C08L67/02; C08G63/84; B32B9/00 A; B29C48/08; B29C48/285; C08J5/18 CFD; B29K67:00; B29L9:00

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））

B29C55/00-55/30, C08J5/18, B29C48/00-48/96

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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	WO 2019/021759 A1 (東洋紡株式会社) 31.01.2019 (2019-01-31) 請求の範囲, [0073]-[0124]	1-8
Y	JP 2001-131276 A (東洋紡績株式会社) 15.05.2001 (2001-05-15) 特許請求の範囲, [0003], [0040], [0065]	1-8
Y	WO 2017/126563 A1 (東洋紡株式会社) 27.07.2017 (2017-07-27) 請求の範囲, [0061], [0064], [0077]-[0136]	1-8
Y	WO 2018/062145 A1 (東洋紡株式会社) 05.04.2018 (2018-04-05) 請求の範囲, [0010], [0060]	4,7-8

☐ 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
27.05.2020	09.06.2020

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）
一宮　里枝 4R 3441
電話番号 03-3581-1101 内線 3471

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/JP2020/010429

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2019/021759 A1	31.01.2019	JP 2018-20844 A	
		TW 201910129 A	
JP 2001-131276 A	15.05.2001	US 2007/0149757 A1 特許請求の範囲，[0005]，[0035]，[0058]	
		US 7208565 B1	
		WO 2001/014448 A1	
		EP 1227117 A1	
		TW 572931 B	
		CN 1373780 A	
WO 2017/126563 A1	27.07.2017	EP 3406421 A1 特許請求の範囲，[0090]，[0096]，[0120]-[0203]	
		CN 108472860 A	
		KR 10-2018-0108670 A	
		TW 201736453 A	
WO 2018/062145 A1	05.04.2018	US 2019/0210262 A1 特許請求の範囲，[0046]，[0113]	
		EP 3520997 A1	
		KR 10-2019-0060987 A	
		TW 201817583 A	