(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
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/157109 A1

(51) 国際特許分類:
B29C 55/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058129

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 24 日(24.03.2014)

(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 2013-069480 2013 年 3 月 28 日(28.03.2013) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中居　真一(NAKAI, Shinichi); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里２００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 眞木　康之(MAKI, Yasuyuki); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里２００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 鈴木　紳由(SUZUKI, Nobuyoshi); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里２００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 浜田　保弘(HAMADA, Yasuhiro); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里２００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 中島　淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 ＨＫ新宿ビル７階　太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

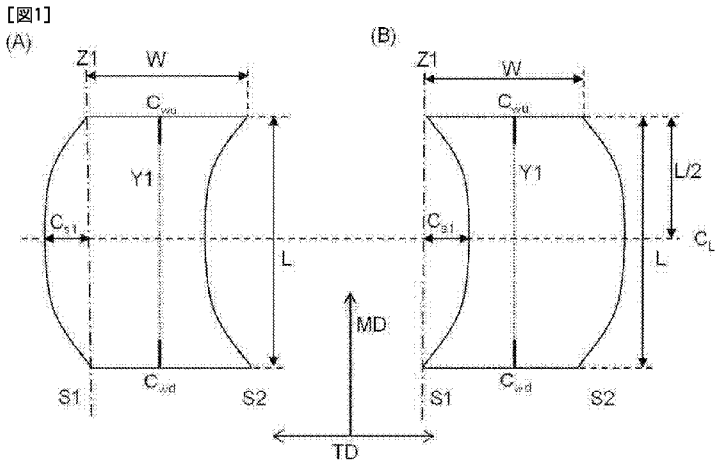
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: POLYESTER FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(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**: Provided are a polyester film that satisfies formulas (1) to (4), and a method for producing the polyester film. $W/1000 < [(S_{s1} - S_{s2})/C_{S1}/100] < 2W$ (1) $0 < (S_{s1} - S_{s2}) < 0.5$ (2) $-1 < (S_{s1} + S_{s2} + S_{CT})/3 < 3$ (3) $0 < C_{s1} < 0.2$ (4) [S_{s1} represents the machine direction thermal shrinkage rate (%) of the film at an edge having a large machine direction thermal shrinkage rate among the edges in the film width direction. S_{s2} represents the machine direction thermal shrinkage rate (%) of the film at an edge having a small machine direction thermal shrinkage rate among the edges in the film width direction. S_{CT} represents the machine direction thermal shrinkage rate (%) at the center of the film in the film width direction. C_{S1} represents the maximum value (m) of the magnitude of curvature at the edge having a large machine direction thermal shrinkage rate among the film edges in the film width direction. W represents the film width (m)].

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/157109 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

下記式（１）～（４）を満たすポリエステルフィルム、及びその製造方法。 Ｗ／１０００＜〔（Ｓ$_{s1}$－Ｓ$_{s2}$）／Ｃ$_{S1}$／１００〕＜２Ｗ　・・・（１）　０＜（Ｓ$_{s1}$－Ｓ$_{s2}$）＜０．５　・・・（２）　－１＜（Ｓ$_{s1}$＋Ｓ$_{s2}$＋Ｓ$_{CT}$）／３＜３　・・・（３）　０＜Ｃ$_{s1}$＜０．２　・・・（４）〔Ｓ$_{s1}$は、フィルム幅方向の端部のうち、ＭＤ熱収縮率が大きい側のフィルムのＭＤ熱収縮率[%]、Ｓ$_{s2}$は、フィルム幅方向の端部のうち、ＭＤ熱収縮率が小さい側のフィルムのＭＤ熱収縮率[%]、Ｓ$_{CT}$は、フィルム幅方向のフィルム中央部におけるＭＤ熱収縮率 [%]、Ｃ$_{S1}$は、フィルム幅方向のフィルム端部のうち、ＭＤ熱収縮率が大きい側の端部における湾曲の大きさの最大値[m]、Ｗは、フィルム幅[m]を表す。〕

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、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] ポリエステルは、電気絶縁用途や光学用途などの種々の用途に適用されている。そのうち、電気絶縁用途として、近年では特に、太陽電池の裏面保護用シート（いわゆるバックシート）などの太陽電池用途が注目されている。

[0003] 溶融押出後に、二軸延伸等をして得られるポリエステルフィルムは、フィルム上に機能性材料を塗布したり貼りつけたりして、機能性フィルムとして利用されることがある。このとき、ポリエステルフィルムをローラー等で搬送しながら製造すると、加熱搬送時に種々の原因で、ポリエステルフィルムにフィルムにシワや傷ができたり、フィルムが蛇行したりすることがある。

[0004] 上記状況に関連する技術として、ポリエステルフィルムの熱固定温度をＴｍ－３５～６５℃で熱固定し、１４０～１７５℃で熱弛緩処理することで、フィルムの熱収縮を低下させ、均一化し、後工程でのシワ等の故障を改良することが開示されている（例えば、特開２０１２－０９４６９９号公報参照）。

また、フィルムの搬送方向（ＭＤ；Machine Direction）の熱収縮率とＭＤに直交する方向（ＴＤ；Transverse Direction）の熱収縮率と比ＭＤ／ＴＤ熱収縮率を低くすることで、フィルムの加熱搬送性を付与することが開示されている（例えば、特開２００１－１９１４０６号公報参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１２－０９４６９９号公報

特許文献2：特開２００１－１９１４０６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特開２０１２－０９４６９９号公報および特開２００１－１９１４０６号公報は、共に、フィルムの低熱収縮化及びその均一化がシワ等の改良に効果的であることが示されているものの、シワ及び傷の抑制が不十分であった。

[0007] 本発明は、上記に鑑みなされたものであり、加熱搬送時のシワおよび傷の発生が生じにくいポリエステルフィルムおよびその製造方法を提供することを目的とし、該目的を達成することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、ポリエステルフィルムを加熱搬送したときに、ポリエステルフィルムが局所的に長くなって弛んだ箇所等でシワや傷が生じ易いとの知見、および、フィルム幅方向の端部の湾曲の大きさと、幅方向における長手方向の熱収縮率とを所定の範囲であるものは、加熱搬送時でも局所的な長さのムラが抑制されて、シワおよび傷が発生しにくいとの知見を得、かかる知見に基づいて達成されたものである。

前記課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

[0009] ＜１＞ 下記式（１）～（４）を満たすポリエステルフィルムである。

$W/1000 < [(S_{s1}-S_{s2})/C_{S1}/100] < 2W$ ・・・（１）

$0 < (S_{s1}-S_{s2}) < 0.5$ ・・・（２）

$-1 < (S_{s1}+S_{s2}+S_{CT})/3 < 3$ ・・・（３）

$0 < C_{s1} < 0.2$ ・・・（４）

[0010] 式（１）～（４）中、

S_{s1}は、ポリエステルフィルム幅方向の端部のうち、前記ポリエステルフィルム幅方向と直交する方向の１５０℃、３０分での熱収縮率が大きい側の端部における、前記ポリエステルフィルム幅方向と直交する方向の熱収縮率[%]を表し、

S_{s2}は、ポリエステルフィルム幅方向の端部のうち、前記ポリエステルフィルム幅方向と直交する方向の１５０℃、３０分での熱収縮率が小さい側の端部における、前記ポリエステルフィルム幅方向と直交する方向の熱収縮率[%

]を表す。

S_{CT}は、ポリエステルフィルム幅方向の中央部における、前記ポリエステルフィルム幅方向と直交する方向の１５０℃、３０分での熱収縮率［%]を表す。

C_{S1}は、ポリエステルフィルム幅方向の端部のうち、前記ポリエステルフィルム幅方向と直交する方向の１５０℃、３０分での熱収縮率が大きい側の端部における、湾曲の大きさの最大値[m]を表す。

Wは、ポリエステルフィルムのフィルム幅[m]を表す。

[0011] ＜２＞ さらに下記式（５）～（７）を満たす＜１＞に記載のポリエステルフィルムである。

$W/2000 < [\{S_{CT} - (S_{s1} + S_{s2})/2\}/C_{CT}/100] < W$ ・・・（５）

$-0.5 < \{S_{CT} - (S_{s1} + S_{s2})/2\} < 0.5$ ・・・（６）

$-0.2 < C_{CT} < 0.2$ ・・・（７）

[0012] 式（５）～（７）中、

S_{s1}は、式（１）等におけるS_{s1}と同義であり、ポリエステルフィルム幅方向の端部のうち、前記ポリエステルフィルム幅方向と直交する方向の１５０℃、３０分での熱収縮率が大きい側の端部における、前記ポリエステルフィルム幅方向と直交する方向の熱収縮率[%]を表す。

S_{s2}は、式（１）等におけるS_{s2}と同義であり、ポリエステルフィルム幅方向の端部のうち、前記ポリエステルフィルム幅方向と直交する方向の１５０℃、３０分での熱収縮率が大きい側の端部における、前記ポリエステルフィルム幅方向と直交する方向の熱収縮率[%]を表す。

S_{CT}は、式（３）におけるS_{CT}と同義であり、ポリエステルフィルム幅方向の中央部における、前記ポリエステルフィルム幅方向と直交する方向の１５０℃、３０分での熱収縮率［%]を表す。

C_{CT}は、ポリエステルフィルム長手方向の両端部におけるフィルム幅方向の中央を結んだ直線に沿ってポリエステルフィルムを裁断して得られる半裁ポ

リエステルフィルムの幅方向の端部における湾曲の大きさの最大値を足して２で割った値[ｍ]を表す。

Wは、式（１）におけるWと同義であり、ポリエステルフィルムのフィルム幅[ｍ]を表す。

[0013] ＜３＞ フィルム幅（Ｗ）が、０．３ｍ以上８ｍ以下である＜１＞又は＜２＞に記載のポリエステルフィルムである。

[0014] ＜４＞ フィルム幅方向における、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）で測定されるプレピーク温度のムラが０．５℃以上１０℃以下である＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載のポリエステルフィルムである。

[0015] ＜５＞ ポリエステルフィルムの固有粘度が、０．５５ｄＬ／ｇ以上０．９０ｄＬ／ｇ以下である＜１＞～＜４＞のいずれか１項に記載のポリエステルフィルム。

[0016] ＜６＞ ポリエステルフィルムの末端カルボキシ基の量が、５ｅｑ／トン以上３５ｅｑ／トン以下である＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載のポリエステルフィルム。

[0017] ＜７＞ ３官能以上の多官能モノマーに由来の構成単位の含有比率が、ポリエステルフィルム中のポリエステルの全構成単位に対して、０．００５モル％以上２．５モル％以下である＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載のポリエステルフィルム。

[0018] ＜８＞ 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ポリエステルフィルムを成形するフィルム成形工程と、

成形されたポリエステルフィルムを長手方向に縦延伸する縦延伸工程と、

縦延伸後のポリエステルフィルムを延伸可能な温度に予熱する予熱部、予熱されたポリエステルフィルムを長手方向と直交する幅方向に緊張を与えて横延伸する延伸部、縦延伸及び横延伸を行なった後のポリエステルフィルムを加熱し結晶化させて熱固定する熱固定部、熱固定されたポリエステルフィルムを加熱し、ポリエステルフィルムの緊張を緩和してフィルムの残留歪みを除去する熱緩和部、並びに、熱緩和後のポリエステルフィルムを冷却する

冷却部に、ポリエステルフィルムをこの順に搬送して、縦延伸後のポリエステルフィルムを長手方向に直交する幅方向に横延伸する横延伸工程と、を含み

熱固定部および熱緩和部の少なくとも一方において、幅方向のポリエステルフィルムの端部をヒーターにより選択的に輻射加熱し、ヒーターの表面とポリエステルフィルムの表面との最短距離を１０ｍｍ以上３００ｍｍ以下とするポリエステルフィルムの製造方法である。

[0019] ＜９＞ 輻射加熱は、セラミック製ヒーターで行う＜８＞に記載のポリエステルフィルムの製造方法である。

[0020] ＜１０＞ セラミック製ヒーターの少なくとも１つの表面温度は、３００℃以上７００℃以下である＜９＞に記載のポリエステルフィルムの製造方法である。

[0021] ＜１１＞ セラミック製ヒーターの少なくとも１つは、格子状の金属カバーで覆われている＜９＞または＜１０＞に記載のポリエステルフィルムの製造方法である。

[0022] ＜１２＞ 横延伸工程は、予熱部、延伸部、熱固定部、熱緩和部、及び冷却部を備え、予熱部においてポリエステルフィルムの幅方向の両端部を、片端部につき、少なくとも２つの把持部材を用いて把持して、予熱部から冷却部までポリエステルフィルムを搬送する２軸延伸装置を用い、

ポリエステルフィルムが把持部材から離脱するときのポリエステルフィルムの表面の温度を、４０℃～１４０℃とする＜８＞～＜１１＞のいずれか１つに記載のポリエステルフィルムの製造方法である。

[0023] ＜１３＞ ポリエステルフィルムが把持部材から離脱するときのポリエステルフィルムの表面の温度は、ポリエステルフィルムの幅方向の中央部における表面温度に対して、把持部材から幅方向に２００ｍｍ離れた位置におけるポリエステルフィルムの表面温度を１℃～２０℃低くする＜１２＞に記載のポリエステルフィルムの製造方法である。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、加熱搬送したときでも、表面に傷およびシワが生じにくいポリエステルフィルムおよびその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明におけるS_{s1}、S_{s2}、S_{CT}、C_{S1}、及びWの定義を説明するためのポリエステルフィルム模式図である。

[図2]本発明におけるC_{C1}、C_{C2}、及びC_{CT}の定義を説明するための半裁ポリエステルフィルム模式図である。

[図3]２軸延伸機の一例を上面から示す上面図である。

発明を実施するための形態

[0026] ＜ポリエステルフィルム＞

ポリエステルフィルムは、複数のポリエステルフィルムを積層したり、ポリエステルフィルム上に機能層を積層して、高機能化または複合化することがある。このようなポリエステルフィルムの加工に当たっては、通常、ロール等により搬送されながら、フィルムの加熱や延伸等がなされる。

ポリエステルフィルムが加熱搬送されるときに生じるシワや傷は、フィルムに平面性のムラ（弛みや縮み）が存在することで起きる傾向にある。フィルム上、局所的に弛んだ箇所がロール上でスリップして傷になったり、弛みが搬送中に折れて、シワになったりする。

[0027] ポリエステルフィルムの平面性のムラは、フィルムを加熱する前の未加熱のフィルムから存在する場合もあれば、加熱時の熱収縮ムラ（ある箇所が他の箇所より相対的に縮みが少なくて弛みが生じる等）により発生することもある。

未加熱のフィルムの平面性と加熱時の熱収縮率ムラを、それぞれ個別に改良する試みはあったが、不十分であった。

[0028] それに対し、ポリエステルフィルムを、後述する式（１）～（４）を満たすフィルムにすることで、具体的には、未加熱フィルムの弛んでいる箇所の熱収縮率を大きく、縮んでいる箇所の熱収縮率を小さくすることで、加熱搬送時に傷および折れシワが抑制されたフィルムとすることができる。

なお、本発明において、フィルムの平面性とは、ポリエステルフィルムの弛み及び縮みの状態をいい、フォルム中に部分的な弛みまたは部分的な縮みがないときに平面性が良いという。また、フィルムのＴＤ方向において、部分的にフィルムに弛み若しくは縮みまたはその両方がある場合、「平面性に差がある」または「平面性にムラがある」ともいう。

以下、本発明のポリエステルの詳細について説明する。

[0029] 本発明のポリエステルフィルムは、下記式（１）～（４）を満たす。

$W/1000 < [(S_{s1}-S_{s2})/C_{S1}/100] < 2W$ ・・・（１）

$0 < (S_{s1}-S_{s2}) < 0.5$ ・・・（２）

$-1 < (S_{s1}+S_{s2}+S_{CT})/3 < 3$ ・・・（３）

$0 < C_{s1} < 0.2$ ・・・（４）

[0030] 式（１）～（４）中、

S_{s1}は、フィルム幅方向の端部のうち、フィルム幅方向と直交する方向の熱収縮率（１５０℃、３０分）が大きい側のポリエステルフィルムのフィルム幅方向と直交する方向の熱収縮率[％]を表し、S_{s2}は、フィルム幅方向の端部のうち、フィルム幅方向と直交する方向の熱収縮率（１５０℃、３０分）が小さい側のポリエステルフィルムのフィルム幅方向と直交する方向の熱収縮率[％]を表す。

S_{CT}は、フィルム幅方向のフィルム中央部におけるポリエステルフィルムのフィルム幅方向と直交する方向の熱収縮率（１５０℃、３０分）[％]を表す。

C_{S1}は、フィルム幅方向のフィルム端部のうち、フィルム幅方向と直交する方向の熱収縮率（１５０℃、３０分）が大きい側の端部における湾曲の大きさの最大値[ｍ]を表す。

Ｗは、ポリエステルフィルムのフィルム幅[ｍ]を表す。

[0031] なお、本発明において、「フィルム幅方向の端部」とは、ポリエステルフィルムの幅方向の縁のみならず、縁から、ポリエステルフィルムの幅方向の全長（つまり、幅）の１０％までの領域をいう。

[0032] また、ポリエステルフィルムの製造方法は、後に詳述するが、ポリエステルフィルムは、通常、ロール等を用いて搬送し、延伸することにより得られる。このとき、フィルムの搬送方向をＭＤ（Machine Direction）方向とも称する。また、フィルムのＭＤ方向は、フィルムの長手方向とも称される。また、フィルム幅方向とは、長手方向に直交する方向である。フィルム幅方向は、フィルムを搬送しながら製造されたフィルムにおいては、ＴＤ（Transverse Direction）方向とも呼ばれる。

本発明においては、フィルム幅方向を、ＴＤまたはＴＤ方向と称し、フィルム幅方向と直交する方向を、ＭＤまたはＭＤ方向と称する。また、ＭＤ方向の熱収縮を、ＭＤ熱収縮ともいい、その割合をＭＤ熱収縮率という。従って、フィルム幅方向と直交する方向の熱収縮率は、ＭＤ熱収縮率とも表現する。

[0033] また、本発明において、熱収縮率（１５０℃、３０分）とは、次のように定義する。

ＴＤ方向３０ｍｍ、ＭＤ方向１２０ｍｍに裁断したポリエステルフィルムの試料片Ｍに、予めＭＤ方向で１００ｍｍの間隔となるように２本の基準線を入れる。試料片Ｍを、無張力下で１５０℃の加熱オーブン中に３０分間放置した後、試料片Ｍを室温まで冷却する処理を行い、２本の基準線の間隔を測定する。このときに測定される処理後の間隔をＡ〔ｍｍ〕とする。処理前の間隔１００ｍｍと、処理後の間隔Ａｍｍとから、「１００×（１００－Ａ）／１００」の式を用いて算出される数値〔％〕を、試料片ＭのＭＤ熱収縮率（Ｓ）とする。

以下、熱収縮率（１５０℃、３０分）を、単に熱収縮率とも称する。

[0034] 本発明において、ポリエステルの種類は特に制限されず、本発明で用い得るポリエステルの種類は後述するが、特に、ポリエチレンテレフタラート（Polyethylene terephthalate；PET）がよく用いられる。以下、ＰＥＴというときは、ポリエチレンテレフタラートを指す。

[0035] 従って、S_{s1}、S_{s2}、及びS_{CT}について換言すると、次のようになる。

S_{s1}及びS_{s2}は、いずれもポリエステルフィルムのＴＤ方向の端部のＭＤ熱収縮率であり、S_{s1}はＭＤ熱収縮率が大きい側のＭＤ熱収縮率[％]を表し、S_{s2}はＭＤ熱収縮率が小さい側のＭＤ熱収縮率[％]を表す。

S_{CT}は、ポリエステルフィルムのＴＤ方向の中央部におけるＭＤ熱収縮率[％]を表す。

[0036] まず、S_{s1}、S_{s2}、S_{CT}、C_{S1}、C_{CT}及びＷの関係について、図１および図２を用いて説明する。

図１（Ａ）および（Ｂ）には、それぞれ、湾曲したポリエステルフィルムが示されている。

一般に、ポリエステル原料樹脂を溶融混練し、延伸して回収されるポリエステルフィルムは、フィルムのＭＤ方向の端部のうち一方の端部を、高所に固定して吊るすと、ＴＤ方向の端部の縁が湾曲している傾向にある。

図１には、このように、高所から吊るし、フィルムに弛みが無いように張ったポリエステルフィルムの様子を模式的に示してある。

[0037] 本発明では、ポリエステルフィルムのＴＤ方向の一端におけるＭＤ熱収縮率と、他端におけるＭＤ熱収縮率とを測定したとき、測定値の大きい方の端部をＳ１とし、Ｓ１におけるＭＤ熱収縮率をS_{S1}とする。一方、測定値の小さい方の端部をＳ２とし、Ｓ２におけるＭＤ熱収縮率をS_{S2}とする。また、ポリエステルフィルムのＴＤ方向の中央部におけるＭＤ熱収縮率をS_{CT}とする。

図１（Ａ）には、ポリエステルフィルムを高所から吊るしたとき、Ｓ１側（高ＭＤ熱収縮率側）が円弧状に膨らむフィルムを示し、（Ｂ）には、Ｓ２側（低ＭＤ熱収縮率側）が円弧状に膨らむフィルムを示している。

[0038] 図１の（Ａ）及び（Ｂ）に示すポリエステルフィルムは、フィルムのＭＤ方向端部におけるフィルム幅（ＴＤ方向のフィルム全長）をＷとして示している。また、図１では、フィルムのＭＤ方向端部におけるフィルム幅Ｗの中央の位置をC_Wとし、フィルムのＭＤ方向端部のうち、高所に固定した側におけるC_WをC_{Wu}、他端側のC_WをC_{Wd}と示してある。

また、図１では、ポリエステルフィルムのＭＤ方向の全長をＬとしている。ただし、Ｌは、ポリエステルフィルムのＴＤ方向端部の縁の長さではなく、高所から吊るしたポリエステルフィルムのＭＤ方向の一方の端部から他方の端部までの距離である。C_{Wu}とC_{Wd}とを結んで得られる直線Ｙ１（図１において垂直方向に点線で示される直線）のC_{Wu}からC_{Wd}までの距離がＬとなる。

[0039] ここで、C_{Wu}とC_{Wd}とを結んだ直線（直線Ｙ１）を重力方向と平行するように合わせる。

また、ポリエステルフィルムのＳ１側で、かつ、C_{Wu}がある辺のフィルムＴＤ方向の端部を通り、重力方向と平行する直線Ｚ１（図１において、一点鎖線で表される直線）をポリエステルフィルム上に引く。次いで、直線Ｙ１の半分（Ｌ／２）の位置で、直線Ｙ１に垂直する直線C_Lを引く。

[0040] ポリエステルフィルムのＳ１側が膨らんでいる図１（Ａ）に示すポリエステルフィルムにおいては、直線C_L上の距離であって、ポリエステルフィルムのＳ１側のＴＤ方向端部から、直線Ｚ１までの距離を、C_{S1}という。

一般に、フィルムのＴＤ方向端部が円弧状に湾曲したポリエステルフィルムは、フィルムのＭＤ方向の距離の半分（直線C_Lが引かれる位置）の湾曲の大きさが最も大きい。式（１）および（４）における「フィルム幅方向のフィルム端部のうち、フィルム幅方向と直交する方向の熱収縮率（１５０℃、３０分）が大きい側の端部における湾曲の大きさの最大値[ｍ]」は、図１（Ａ）、（Ｂ）のC_{S1}として得られる数値である。

[0041] ポリエステルフィルムのＳ１側が引っ込んでいる図１（Ｂ）に示すポリエステルフィルムにおいても、C_{S1}は、直線C_L上の距離であって、ポリエステルフィルムのＳ１側のＴＤ方向端部から、直線Ｚ１までの距離として表される。

以下、幅がＷであるポリエステルフィルムの湾曲の大きさの最大値であるC_{S1}を「全幅円弧」ともいう。

なお、ポリエステルフィルムのＳ１側が円弧状に膨らんでいる場合（直線

Ｚ１が、ポリエステルフィルムの内側に引かれる場合）の円弧をプラス円弧といい、Ｓ１側が引っ込んでいる場合（直線Ｚ１が、ポリエステルフィルムの外側に引かれる場合）の円弧をマイナス円弧という。

[0042] 次に、図２について説明する。

図２は、図１に示されるポリエステルフィルムを、C_{Wu}とC_{Wd}とを結んで得られる直線Ｙ１に沿って裁断した半裁ポリエステルフィルムが示されている。図２（Ａ）には、図１（Ｂ）に示されるポリエステルフィルムの半裁ポリエステルフィルムのうち、Ｓ１側の断片が示されている。図２（Ｂ）には、図１（Ａ）に示されるポリエステルフィルムの半裁ポリエステルフィルムのうち、Ｓ２側の断片が示されている。

図１（Ａ）に示されるフィルムでは、フィルムＴＤ方向の中央に位置したC_{Wd}は、フィルムの裁断により、図２では、ＴＤ方向の端部に位置する。

C_{Wd}の位置を、図２（Ａ）ではＣ１と称し、図２（Ｂ）ではＣ２と称する。

[0043] 図２も、半裁ポリエステルフィルムを、図１のポリエステルフィルムのように、フィルムのＭＤ方向の端部のうち一方の端部を、高所に固定して吊るしたときの様子を模式的に示している。

一般に、湾曲しているフィルムにおいてC_{Wu}－C_{Wd}直線（直線Ｙ１）を裁断すると、張力を失って、元のフィルムと同様に湾曲する傾向にある。

[0044] 図２（Ａ）および（Ｂ）に示される半裁ポリエステルフィルムのＭＤ方向端部におけるフィルム幅（ＴＤ方向の全長）は、Ｗ／２である。本発明では、フィルムのＭＤ方向端部におけるＷ／２の半分の位置を、C_{W2}という。フィルムのＭＤ方向端部のうち、高所に固定した側におけるC_{W2}をC_{W2u}といい、他方の端部におけるC_{W2}をC_{W2d}という。

図２において、C_{W2u}とC_{W2d}とを結んで得られる直線Ｙ２（図２において垂直方向に点線で示される直線）のC_{W2u}からC_{W2d}までの距離はＬである。

[0045] C_{W2u}とC_{W2d}とを結んだ直線（直線Ｙ２）を重力方向と平行するように合わせる。

また、半裁ポリエステルフィルムのＣ１側で、Ｃ１を通り、重力方向と平行する直線Ｚ２（図２において、一点鎖線で表される直線）を半裁ポリエステルフィルム上に引く。次いで、直線Ｙ２の半分（Ｌ／２）の位置で、直線Ｙ２垂直する直線C_Lを引く。

[0046] 半裁ポリエステルフィルムのＣ１側が膨らんでいる図２（Ａ）に示す半裁ポリエステルフィルムにおいては、直線C_L上の距離であって、半裁ポリエステルフィルムのＣ１側のＴＤ方向端部から、直線Ｚ２までの距離を、C_{C1}という。

半裁ポリエステルフィルムのＣ２側が膨らんでいる図２（Ｂ）に示す半裁ポリエステルフィルムにおいては、直線C_L上の距離であって、半裁ポリエステルフィルムのＣ２側のＴＤ方向端部から、直線Ｚ２までの距離を、C_{C2}という。

[0047] 既述のように、一般に、フィルムのＴＤ方向端部が円弧状に湾曲したポリエステルフィルムは、フィルムのＭＤ方向の距離の半分（直線C_Lが引かれる位置）の湾曲の大きさが最も大きい。式（５）および（７）における「ポリエステルフィルム長手方向の両端部におけるポリエステルフィルム幅方向の中央を結んだ直線に沿ってポリエステルフィルムを裁断して得られる２つの半裁ポリエステルフィルムの幅方向の端部における湾曲の大きさの最大値を足して２で割った値[ｍ]」は、図２（Ａ）、（Ｂ）のC_{C1}とC_{C2}とから、「（C_{C1}＋C_{C2}）／２」として得られる数値C_{CT}である。

半裁ポリエステルフィルムについて更に説明すると、２つの半裁ポリエステルフィルムは、ポリエステルフィルムの長手方向の２つの端部において、フィルム幅方向に沿った辺の中点どうしを結んだ直線に沿ってポリエステルフィルムを裁断して得られる。

[0048] 幅がＷ／２である半裁ポリエステルフィルムの湾曲の大きさを表すC_{CT}を、「半裁円弧」ともいう。また、ポリエステルフィルムのＣ１側が円弧状に膨らんでいる場合の円弧をプラス円弧といい、Ｃ２側が膨らんでいる場合の円弧をマイナス円弧という。

[0049] 次に、式（１）～（７）について、順次説明する。

〔式（１）〕

式（１）は、下記不等号で表される。

$W/1000 < [(S_{s1}-S_{s2})/C_{S1}/100] < 2W$ ・・・（１）

以下、ＭＤ熱収縮率差「$S_{s1}-S_{s2}$」をΔＳとも表す。

式（１）は、ＭＤ方向の端部のフィルム幅がＷであるポリエステルフィルムの全幅円弧C_{S1}に対するＭＤ熱収縮率差ΔＳの割合〔（$S_{s1}-S_{s2}$）／C_{S1}／１００［％］〕がフィルム幅Ｗの１０００分の１より大きく、フィルム幅Ｗの２倍よりも小さいことを表している。

[0050] ポリエステルフィルムにおいて、ＭＤ熱収縮率差ΔＳを０とすることは、通常、困難であり、ＭＤ熱収縮率差ΔＳが０を超える場合に本発明の課題が生じ易くなる。特に、全幅円弧C_{S1}に対するＭＤ熱収縮率差ΔＳの割合がＷ／１０００より大きいポリエステルフィルムに対して本発明の効果が大きくなる。

ただし、ポリエステルフィルムにおいて、湾曲の程度が酷く、全幅円弧C_{S1}が大きいと、ＭＤ熱収縮率差ΔＳを小さくしても、加熱搬送時のシワや傷を防ぐことはできない。その限度がＷ／１０００を超える値である。

[0051] 一方、ポリエステルフィルムにおいて、全幅円弧C_{S1}に対するＭＤ熱収縮率差ΔＳの割合が大きくなることは、湾曲の程度が小さく、ΔＳが大きくなることを意味する。つまり、仮に、全幅円弧C_{S1}が小さくても、ΔＳが大きいと、加熱搬送時に、ＴＤ方向におけるＭＤ熱収縮にバラツキが生じ、フィルムの平面性に差が生じて弛み等が発生するため、加熱搬送時のシワや傷を防ぐことができなくなる。全幅円弧C_{S1}に対するＭＤ熱収縮率差ΔＳの割合がフィルム幅Ｗの２倍を超えると、加熱搬送時のシワや傷を防ぐことができなくなる。

[0052] 全幅円弧C_{S1}に対するＭＤ熱収縮率差ΔＳの割合〔（$S_{s1}-S_{s2}$）／C_{S1}／１００〕は、Ｗ／７００を超え、Ｗ／２未満であることが好ましく、Ｗ／５００を超え、Ｗ／４未満であることがより好ましく、Ｗ／４００を超え、

Ｗ／８未満であることがさらに好ましい。

[0053]〔式（２）〕

式（２）は、下記不等号で表される。

０＜（$S_{s1}-S_{s2}$）＜０．５　・・・（２）

つまり、ΔＳは０を超え０．５未満であることを表す。式（１）で説明したように、通常、ポリエステルフィルムのＭＤ熱収縮率差ΔＳを０とすることは困難であり、フィルムのＴＤ方向の一端と他端とでＭＤ熱収縮率は異なる傾向にある。また、式（１）においては、全幅円弧C_{S1}に対するＭＤ熱収縮率差ΔＳの割合を２Ｗ未満とすることを規定しているが、C_{S1}が小さくても、ΔＳが大きくなりすぎると、フィルムの加熱搬送時の平面性を良くすることができなくなる。

ΔＳは、０．０２＜ΔＳ＜０．４であることが好ましく、０．０３＜ΔＳ＜０．３であることがより好ましい。

[0054]〔式（３）〕

式（３）は、下記不等号で表される。

－１＜（$S_{s1}+S_{s2}+S_{CT}$）／３＜３　・・・（３）

「（$S_{s1}+S_{s2}+S_{CT}$）／３」は、つまり、S_{s1}とS_{s2}とS_{CT}との平均であり、以下、「（$S_{s1}+S_{s2}+S_{CT}$）／３」をS_{AV}とも表す。

ポリエステルフィルムのＴＤ方向におけるＭＤ熱収縮率は、Ｓ１側とＳ２側とのバランスのみならず、S_{s1}及びS_{s2}と、ＴＤ方向のフィルム中央部におけるＭＤ熱収縮率S_{CT}とのバランスも重要である。

ここで、「フィルム幅方向（ＴＤ方向）のフィルム中央部」とは、ポリエステルフィルムのＴＤ方向の一方の末端と他方の末端との中心の位置をＣＴとしたとき、ＣＴを中心として、ＴＤ方向およびＭＤ方向に、各々ポリエステルフィルムのＴＤ方向の全長の±１０％となる領域をいう。

[0055] S_{s1}とS_{s2}とS_{CT}との平均S_{AV}を、３未満としないと、フィルム全体としてのＭＤ熱収縮率が大きくなりすぎ、フィルムの平面性を良くすることができない。

S_{AV}は、－０．５＜S_{AV}＜２であることが好ましく、－０．２＜S_{AV}＜１．５であることがより好ましい。

[0056] 〔式（４）〕

式（４）は、下記不等号で表される。

０＜C_{s1}＜０．２　・・・（４）

式（４）は、幅がＷであるポリエステルフィルムの湾曲の大きさの最大値（全幅円弧）の範囲を規定したものである。ポリエステル原料樹脂を溶融混練し、延伸して得られるポリエステルフィルムは、一般に、フィルムＴＤ方向の縁が湾曲してしまい、全幅円弧を０とすることが難しい。全幅円弧が０．２以上となると、フィルムの加熱搬送前から既に、フィルムに大きな弛みが生じており、フィルムを加熱搬送した時に、シワおよび傷の発生を抑制することができない。

全幅円弧C_{s1}は、０．００１＜C_{s1}＜０．１であることが好ましく、０．００２＜C_{s1}＜０．０５であることがより好ましい。

[0057] 〔式（５）～式（７）〕

本発明のポリエステルフィルムは、式（１）～（４）に加え、さらに、式（５）～（７）を満たすことが好ましい。

式（５）～式（７）は、フィルム幅がＷであるポリエステルフィルムを、図１に示すC_{Wu}－C_{Wd}直線（直線Ｙ１）に沿って裁断して得られる半裁ポリエステルフィルムについての規定である。

フィルム幅がＷ／２である半裁ポリエステルフィルムについても、フィルム幅がＷであるポリエステルフィルムと同様に、フィルムの端弛み（ＴＤ方向端部における弛み）および中弛み（ＴＤ方向中央部における弛み）を制御することで、加熱搬送時のシワ及び傷を抑制し易くなる。

[0058] －式（５）－

式（５）は、下記不等号で表される。

Ｗ／２０００＜〔｛S_{CT}－（S_{s1}＋S_{s2}）／２｝／C_{CT}／１００〕＜Ｗ　・・・（５）

「｛S_{CT}－（S_{s1}＋S_{s2}）／２｝／C_{CT}／１００」が上記範囲内であることで、加熱搬送時に中央と端部で平面性に差が生じにくく、弛み等の発生が抑制されるので、シワ及び傷が生じにくい。

「｛S_{CT}－（S_{s1}＋S_{s2}）／２｝／C_{CT}／１００」は、－０．４を超え、０．４未満であることがより好ましく、－０．３を超え、０．３未満であることが更に好ましい。

[0059] －式（６）－

式（６）は、下記不等号で表される。

－０．５＜｛S_{CT}－（S_{s1}＋S_{s2}）／２｝＜０．５　・・・（６）

「｛S_{CT}－（S_{s1}＋S_{s2}）／２｝」が上記範囲内であることで、加熱搬送時に中央と端部で平面性に差が生じにくく、弛み等の発生が抑制されるので、シワ及び傷が生じにくい。

「｛S_{CT}－（S_{s1}＋S_{s2}）／２｝」は、－０．４を超え、０．４未満であることがより好ましく、－０．３を超え、０．３未満であることが更に好ましい。

[0060] －式（７）－

式（７）は、下記不等号で表される。

－０．２＜C_{CT}＜０．２　・・・（７）

C_{CT}が上記範囲内であることで、加熱搬送前の段階での弛み等が発生しにくく、シワ及び傷の発生が抑制される。

C_{CT}は、－０．１＜C_{CT}＜０．１であることがより好ましく、－０．０５＜C_{CT}＜０．０５であることが更に好ましい。

[0061] 式（１）～（７）を適用するポリエステルフィルムは、ポリエステル原料樹脂を溶融混練し、縦延伸もしくは横延伸、またはその両方を行った後のポリエステルフィルムであれば特に制限されない。例えば、延伸後に巻き取ったフィルムに式（１）～（７）を適用してもよいし、巻き取り後に半裁加工したポリエステルフィルム、オフラインで熱緩和工程を経たフィルム、下塗り工程を経てフィルム上に塗布層が形成されたフィルム等に適用してもよい

。また、ポリエステルフィルムを商品化する際に、フィルムのＴＤ方向の端部をトリミングのために裁断することがあり、その裁断前のポリエステルフィルムに適用してもよいし、裁断後のポリエステルフィルムに適用してもよい。

[0062] 以下、本発明のポリエステルフィルムにおける式（１）～（７）以外の好ましい態様について説明する。

[0063] 本発明のポリエステルフィルムのフィルム幅（フィルムのＴＤ方向の全長）Ｗは、０．３ｍ以上８ｍ以下であることが好ましい。つまり、０．３ｍ≦Ｗ≦８ｍであることが好ましい。フィルム幅が０．３ｍ以上であると、生産性が低下しにくい。一方、フィルム幅が８ｍ以下のフィルムは、取り扱い易く、ＭＤ熱収縮率および全幅円弧の大きさの制御では、加熱搬送時のシワ及び傷の発生を抑制し易い。

ポリエステルフィルムのフィルム幅Ｗは、０．５ｍ以上５ｍ以下がより好ましく、０．７ｍ以上３ｍ以下が更に好ましく、０．８ｍ以上２ｍ以下が最も好ましい。

[0064] ポリエステルフィルムは、さらに、ＴＤ方向における、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）で測定されるプレピーク温度のムラを０．５℃以上１０℃以下とすることで、より一層、加熱搬送時のシワ及び傷を抑制することができる。

ここで、ＤＳＣとは、示差走査熱量測定（Differential scanning calorimetry）であり、ＤＳＣの「プレピーク温度」とは、ポリエステルフィルムをＤＳＣ測定したときに最初に現れるピークの温度である。

ＤＳＣのプレピーク温度は、一般に、ポリエステルフィルムの二軸延伸で行われる横延伸工程中の熱固定時におけるポリエステルフィルムの最高到達膜面温度（熱固定温度）に相当する。

なお、ＤＳＣのプレピーク温度は、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）で常法により求められる値である。

[0065] また、プレピーク温度のムラは、ポリエステルフィルムのＴＤ方向に等間隔に並ぶ１１個の位置Ｐ１～Ｐ１１のフィルム片をサンプリングする。Ｐ１

～Ｐ１１におけるフィルム片についてＤＳＣ測定を行い、各プレピーク温度Ｔｐｐ１～Ｔｐｐ１１を測定し、Ｔｐｐ１～Ｔｐｐ１１中の最大値と最小値との差を、ＴＤ方向におけるＤＳＣのプレピーク温度のムラとする。以下、「ＴＤ方向におけるＤＳＣのプレピーク温度のムラ」をΔＴｐｐともいう。

[0066] ポリエステルフィルムのＴＤ方向におけるＤＳＣのプレピーク温度ムラ（ΔＴｐｐ）が０．５℃～１０℃であること、ポリエステルフィルムは、既述の式（１）～（７）を満たし易くなる。

ΔＴｐｐは、０．５℃以上７℃以下がより好ましく、０．５℃以上５℃以下が更に好ましく、０．５℃以上４℃以下が最も好ましい。

[0067] ポリエステルフィルムの固有粘度（ＩＶ；Ｉｎｔｒｉｎｓｉｃ　Ｖｉｓｃｏｓｉｔｙ）は、ポリエステルフィルムの耐加水分解性を高めて耐候性を向上させる観点から、０．５５ｄＬ／ｇ以上０．９０ｄＬ／ｇ以下であることが好ましく、０．６０ｄＬ／ｇ以上０．８０ｄＬ／ｇ以下であることがより好ましく、０．６２ｄＬ／ｇ以上０．７８ｄＬ／ｇ以下であることが更に好ましく、０．６３ｄＬ／ｇ以上０．７５ｄＬ／ｇ以下であることが最も好ましい。

[0068] ポリエステルフィルムの末端カルボキシ基の量〔末端ＣＯＯＨ量（酸価ともいう）、ＡＶ；Ａｃｉｄ　Ｖａｌｕｅ〕は、５ｅｑ／トン以上３５ｅｑ／トン以下が好ましい。末端ＣＯＯＨ量は、６ｅｑ／トン以上３０ｅｑ／トン以下がより好ましく、７ｅｑ／トン以上２８ｅｑ／トン以下が更に好ましい。

なお、本明細書中において、「ｅｑ／トン」は１トンあたりのモル当量を表す。

ＡＶは、ポリエステルをベンジルアルコール／クロロホルム（＝２／３；体積比）の混合溶液に完全溶解させ、指示薬としてフェノールレッドを用い、基準液（０．０２５Ｎ　ＫＯＨ－メタノール混合溶液）で滴定し、その適定量から算出される値である。

[0069] ポリエステルフィルムは、ジカルボン酸成分とジオール成分とを共重合さ

せて合成されるものである。ジカルボン酸成分及びジオール成分の詳細については、後述する。また、本発明のポリエステルフィルムは、カルボン酸基の数（ａ）と水酸基の数（ｂ）との合計（ａ＋ｂ）が３以上である多官能モノマー（以下、「３官能以上の多官能モノマー」又は単に「多官能モノマー」ともいう。）に由来する構成単位を含むものであることが好ましい。

本発明のポリエステルフィルムは、後述のように、例えば（Ａ）ジカルボン酸成分と（Ｂ）ジオール成分とを周知の方法でエステル化反応及び／又はエステル交換反応させることによって得ることができ、更に好ましくは、これに３官能以上の多官能モノマーを共重合させて得られる。ジカルボン酸成分、ジオール成分、及び多官能モノマー等の例示や好ましい態様などの詳細については、後述する通りである。

[0070] ～多官能モノマーに由来の構成単位～

カルボン酸基の数（ａ）と水酸基の数（ｂ）との合計（ａ＋ｂ）が３以上である多官能モノマーに由来の構成単位としては、後述するように、カルボン酸基の数（ａ）が３以上のカルボン酸並びにこれらのエステル誘導体や酸無水物等、水酸基数（ｂ）が３以上の多官能モノマー、並びに「一分子中に水酸基とカルボン酸基の両方を有し、カルボン酸基の数（ａ）と水酸基の数（ｂ）との合計（ａ＋ｂ）が３以上であるオキシ酸類」などを挙げることができる。これらの例示及び好ましい態様などの詳細については、後述する通りである。

また、カルボン酸のカルボキシ末端、又は「一分子中に水酸基とカルボン酸基の両方を有する多官能モノマー」のカルボキシ末端に、ｌ－ラクチド、ｄ－ラクチド、ヒドロキシ安息香酸などのオキシ酸類及びその誘導体、そのオキシ酸類が複数個連なったもの等を付加させたものも好適である。

これらは、一種単独で用いても、必要に応じて、複数種を併用してもよい。

[0071] 本発明のポリエステルフィルムにおいて、３官能以上の多官能モノマーに由来の構成単位の含有比率が、ポリエステルフィルム中のポリエステルの全

構成単位に対して、０．００５モル％以上２．５モル％以下であることが好ましい。多官能モノマーに由来の構成単位の含有比率は、より好ましくは０．０２０モル％以上１モル％以下であり、更に好ましくは０．０２５モル％以上１モル％以下であり、更に好ましくは０．０３５モル％以上０．５モル％以下であり、特に好ましくは０．０５モル％以上０．５モル％以下であり、最も好ましくは０．１モル％以上０．２５モル％以下である。

[0072] ポリエステルフィルム中に３官能以上の多官能モノマーに由来の構成単位が存在することで、３官能以上の多官能モノマーに由来の構成単位からポリエステル分子鎖を枝分かれされた構造が得られ、ポリエステル分子間の絡み合いを促すことができる。その結果、高温高湿環境下に曝されてポリエステル分子が加水分解し分子量が低下しても、ポリエステル分子間に絡み合いが形成されていることにより、ポリエステルフィルムの脆化が抑制され、より優れた耐候性が得られる。さらに、このような絡み合いは、熱収縮の抑制にも有効である。これは、上記のポリエステル分子の絡み合いによりポリエステル分子の運動性が低下するため、熱で分子が収縮しようとしても収縮できず、ポリエステルフィルムの熱収縮が抑制されたものと推定される。

[0073] また、３官能以上の多官能モノマーを構成単位として含むことにより、エステル化反応後の重縮合において用いられなかった官能基がポリエステルフィルム上に塗布形成される塗布層中の成分と水素結合、共有結合することで、塗布層とポリエステルフィルムとの密着性がより良好に保たれ、剥離の発生を効果的に防ぐことができる。太陽電池用バックシートに用いられるポリエステルフィルムは、易接着層などの塗布層が塗布形成された後にＥＶＡ等の封止剤と密着されるが、屋外等の風雨に曝されるような環境下に長時間置かれた場合においても、剥がれ難い良好な密着性が得られる。

[0074] したがって、３官能以上の多官能モノマーに由来の構成単位の含有比率が０．００５モル％以上であることで、耐候性、低熱収縮性、及びポリエステルフィルム上に塗布形成される塗布層との密着力がさらに向上し易い。また、３官能以上の多官能モノマーに由来の構成単位の含有比率が２．５モル％

以下であることで、３官能以上の多官能モノマーに由来の構成単位は嵩高いため、結晶形成し難くなるのが抑制される。その結果として、結晶を介して形成される低移動成分の形成を促し、加水分解性が低下するのを抑制することができる。さらに、３官能以上の多官能モノマーに由来の構成単位の嵩高さにより、フィルム表面の微細凹凸量が増えるためアンカー効果が発現しやすく、ポリエステルフィルムと該フィルム上に塗布形成される塗布層との密着が向上する。また、当該嵩高さにより、増加する自由体積（分子間の隙間）が抑制され、大きな自由体積中をポリエステル分子がすり抜けることで発生する熱収縮を抑制することができる。また、３官能以上の多官能モノマーに由来の構成単位の添加過剰に伴なうガラス転移温度（Ｔｇ）の低下も抑制され、耐候性の低下防止にも有効である。

[0075] ～末端封止剤に由来する構造部分～

本発明のポリエステルフィルムは、更に、オキサゾリン系化合物、カルボジイミド化合物、及びエポキシ化合物から選ばれる末端封止剤に由来する構造部分を有していることが好ましい。なお、「末端封止剤に由来する構造部分」とは、末端封止剤がポリエステル末端のカルボン酸と反応して末端に結合している構造をさす。

[0076] 末端封止剤がポリエステルフィルム中に含められると、末端封止剤はポリエステル末端のカルボン酸と反応し、ポリエステル末端に結合して存在するため、末端ＣＯＯＨ量（ＡＶ値）を、既述の好ましい範囲など所望とする値に安定的に維持し易くなる。すなわち、末端カルボン酸により促進されるポリエステルの加水分解が抑制され、耐候性を高く保つことができる。また、ポリエステル末端に結合して分子鎖の末端部分が嵩高くなり、フィルム表面の微細凹凸量が増えるため、アンカー効果が発現しやすくなり、ポリエステルフィルムと該フィルム上に塗布形成される塗布層との密着が向上する。さらに、末端封止剤は嵩高く、ポリエステル分子が自由体積中をすり抜けて移動するのが抑制される。その結果、分子の移動を伴なう熱収縮を抑制する効果も有する。

[0077] なお、末端封止剤とは、ポリエステルの末端のカルボキシル基と反応し、ポリエステルのカルボキシル末端量を減少させる添加剤である。

[0078] 末端封止剤は、１種単独で用いられていてもよく、２種以上を組合せて用いてもよい。

末端封止剤は、ポリエステルフィルムの質量に対して、０．１質量％以上５質量％以下の範囲で含有されていることが好ましく、より好ましくは０．３質量％以上４質量％以下であり、さらに好ましくは０．５質量％以上２質量％以下である。

ポリエステルフィルム中における末端封止剤の含有比率が０．１質量％以上であることで、塗布層との密着が良好になると共に、ＡＶ低下効果による耐候性向上を達成できる上、低熱収縮性も付与することができる。また、ポリエステルフィルム中における末端封止剤の含有比率が５質量％以下であると、塗布層との密着が良好になると共に、末端封止剤の添加によるポリエステルのガラス転移温度（Ｔｇ）の低下が抑制され、これによる耐候性の低下や熱収縮の増加を抑制することができる。これは、Ｔｇが低下した分、相対的にポリエステルの反応性が増加することで生じる加水分解性の増加を抑制したり、Ｔｇ低下で増加するポリエステル分子の運動性が増加し易くなることで生じる熱収縮が抑制されるためである。

[0079] 本発明における末端封止剤としては、カルボジイミド基、エポキシ基、又はオキサゾリン基を有する化合物が好ましい。末端封止剤の具体例としては、カルボジイミド化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン系化合物などを好適に挙げることができる。

[0080] カルボジイミド基を有するカルボジイミド化合物は、１官能性カルボジイミドと多官能性カルボジイミドがある。１官能性カルボジイミドとしては、例えば、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジメチルカルボジイミド、ジイソブチルカルボジイミド、ジオクチルカルボジイミド、ｔ－ブチルイソプロピルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイミド、ジ－ｔ－ブチルカルボジイミド及びジ－β－ナフチルカルボジイミ

ドなどが挙げられ、好ましくはジシクロヘキシルカルボジイミドやジイソプロピルカルボジイミドである。

[0081] また、多官能性カルボジイミドとしては、重合度３～１５のポリカルボジイミドが好ましい。ポリカルボジイミドは、一般に「－Ｒ－Ｎ＝Ｃ＝Ｎ－」等で表される繰り返し単位を有し、Ｒは、アルキレン、アリーレン等の２価の連結基を表す。このような繰り返し単位としては、例えば、１，５－ナフタレンカルボジイミド、４，４’－ジフェニルメタンカルボジイミド、４，４’－ジフェニルジメチルメタンカルボジイミド、１，３－フェニレンカルボジイミド、２，４－トリレンカルボジイミド、２，６－トリレンカルボジイミド、２，４－トリレンカルボジイミドと２，６－トリレンカルボジイミドの混合物、ヘキサメチレンカルボジイミド、シクロヘキサン－１，４－カルボジイミド、キシリレンカルボジイミド、イソホロンカルボジイミド、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－カルボジイミド、メチルシクロヘキサンカルボジイミド、テトラメチルキシリレンカルボジイミド、２，６－ジイソプロピルフェニルカルボジイミド及び１，３，５－トリイソプロピルベンゼン－２，４－カルボジイミドなどが挙げられる。

[0082] カルボジイミド化合物は、熱分解によるイソシアネート系ガスの発生が抑えられる点で、耐熱性の高いカルボジイミド化合物が好ましい。耐熱性を高めるためには、分子量（重合度）が高いほど好ましく、より好ましくは、カルボジイミド化合物の末端を耐熱性の高い構造にすることが好ましい。また、ポリエステル原料樹脂を溶融押出する温度を下げることで、カルボジイミド化合物による耐候性の向上効果及び熱収縮の低減効果がより効果的に得られる。

[0083] カルボジイミド化合物を用いたポリエステルフィルムは、温度３００℃で３０分間保持した際のイソシアネート系ガスの発生量が０質量％～０．０２質量％であることが好ましい。イソシアネート系ガスの発生量が０．０２質量％以下であると、ポリエステルフィルム中に気泡（ボイド）が生成され難く、したがって応力集中する部位が形成されにくいため、ポリエステルフィ

ルム内に生じやすい破壊や剥離を防ぐことができる。これにより、隣接する材料との間の密着が良好になる。

ここで、イソシアネート系ガスは、イソシアネート基をもつガスであり、例えば、ジイソプロピルフェニルイソシアネート、１，３，５－トリイソプロピルフェニルジイソシアネート、２－アミノ－１，３，５－トリイソプロピルフェニル－６－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、イソホロンジイソシアネート、及びシクロヘキシルイソシアネートなどが挙げられる。

[0084] エポキシ基を有するエポキシ化合物としては、好ましい例として、グリシジルエステル化合物やグリシジルエーテル化合物などが挙げられる。

[0085] グリシジルエステル化合物の具体例としては、安息香酸グリシジルエステル、ｔ－Ｂｕ－安息香酸グリシジルエステル、Ｐ－トルイル酸グリシジルエステル、シクロヘキサンカルボン酸グリシジルエステル、ペラルゴン酸グリシジルエステル、ステアリン酸グリシジルエステル、ラウリン酸グリシジルエステル、パルミチン酸グリシジルエステル、ベヘン酸グリシジルエステル、バーサティク酸グリシジルエステル、オレイン酸グリシジルエステル、リノール酸グリシジルエステル、リノレイン酸グリシジルエステル、ベヘノール酸グリシジルエステル、ステアロール酸グリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、ナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステル、メチルテレフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、ドデカンジオン酸ジグリシジルエステル、オクタデカンジカルボン酸ジグリシジルエステル、トリメリット酸トリグリシジルエステル及びピロメリット酸テトラグリシジルエステル等を挙げられる。

[0086] また、グリシジルエーテル化合物の具体例としては、フェニルグリシジル

エーテル、Ｏ－フェニルグリシジルエーテル、１，４－ビス（β，γ－エポキシプロポキシ）ブタン、１，６－ビス（β，γ－エポキシプロポキシ）ヘキサン、１，４－ビス（β，γ－エポキシプロポキシ）ベンゼン、１－（β，γ－エポキシプロポキシ）－２－エトキシエタン、１－（β，γ－エポキシプロポキシ）－２－ベンジルオキシエタン、２，２－ビス－［ｐ－（β，γ－エポキシプロポキシ）フェニル］プロパン及び２，２－ビス－（４－ヒドロキシフェニル）プロパンや２，２－ビス－（４－ヒドロキシフェニル）メタンなどのビスフェノールとエピクロルヒドリンの反応で得られるビスグリシジルポリエーテルなどが挙げられる。

[0087] オキサゾリン化合物としては、オキサゾリン基を有する化合物の中から適宜選択して用いることができるが、その中ではビスオキサゾリン化合物が好ましい。

ビスオキサゾリン化合物としては、例えば、２，２’－ビス（２－オキサゾリン）、２，２’－ビス（４－メチル－２－オキサゾリン）、２，２’－ビス（４，４－ジメチル－２－オキサゾリン）、２，２’－ビス（４－エチル－２－オキサゾリン）、２，２’－ビス（４，４’－ジエチル－２－オキサゾリン）、２，２’－ビス（４－プロピル－２－オキサゾリン）、２，２’－ビス（４－ブチル－２－オキサゾリン）、２，２’－ビス（４－ヘキシル－２－オキサゾリン）、２，２’－ビス（４－フェニル－２－オキサゾリン）、２，２’－ビス（４－シクロヘキシル－２－オキサゾリン）、２，２’－ビス（４－ベンジル－２－オキサゾリン）、２，２’－ｐ－フェニレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－ｍ－フェニレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－ｏ－フェニレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－ｐ－フェニレンビス（４－メチル－２－オキサゾリン）、２，２’－ｐ－フェニレンビス（４，４－ジメチル－２－オキサゾリン）、２，２’－ｍ－フェニレンビス（４－メチル－２－オキサゾリン）、２，２’－ｍ－フェニレンビス（４，４－ジメチル－２－オキサゾリン）、２，２’－エチレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－テトラメチレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－ヘキサメチレンビス

（２－オキサゾリン）、２，２’－オクタメチレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－デカメチレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－エチレンビス（４－メチル－２－オキサゾリン）、２，２’－テトラメチレンビス（４，４－ジメチル－２－オキサゾリン）、２，２’－９，９’－ジフェノキシエタンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－シクロヘキシレンビス（２－オキサゾリン）及び２，２’－ジフェニレンビス（２－オキサゾリン）等を例示することができる。これらの中では、ポリエステルとの反応性が良好で耐候性の向上効果が高い観点から、２，２’－ビス（２－オキサゾリン）が最も好ましい。

ビスオキサゾリン化合物は、本発明の効果を損なわない限り、１種単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0088] 本発明において、前述の、又は後述する、３官能以上の多官能モノマー、末端封止剤は、それぞれ一種単独で用いてもよいし、これら両方を組み合わせて用いてもよい。

[0089] 本発明のポリエステルフィルムは、式（１）～式（４）を満たすポリエステルフィルムを製造し得る方法であればいずれの方法により作製されてもよい。本発明においては、例えば、以下に示す本発明のポリエステルフィルムの製造方法により最も好適に作製することができる。

以下、本発明のポリエステルフィルムの製造方法について具体的に説明する。

[0090] ＜ポリエステルフィルムの製造方法＞

本発明のポリエステルフィルムの製造方法は、

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ポリエステルフィルムを成形するフィルム成形工程と、

成形されたポリエステルフィルムを長手方向に縦延伸する縦延伸工程と、

縦延伸後のポリエステルフィルムを延伸可能な温度に予熱する予熱部、予熱されたポリエステルフィルムを長手方向と直交する幅方向に緊張を与えて横延伸する延伸部、縦延伸及び横延伸を行なった後のポリエステルフィルム

を加熱し結晶化させて熱固定する熱固定部、熱固定されたポリエステルフィルムを加熱し、ポリエステルフィルムの緊張を緩和してフィルムの残留歪みを除去する熱緩和部、並びに、熱緩和後のポリエステルフィルムを冷却する冷却部に、ポリエステルフィルムをこの順に搬送して、縦延伸後のポリエステルフィルムを長手方向に直交する幅方向に横延伸する横延伸工程と、を含み

熱固定部および熱緩和部の少なくとも一方において、幅方向のポリエステルフィルムの端部をヒーターにより選択的に輻射加熱し、ヒーターの表面とポリエステルフィルムの表面との最短距離を１０ｍｍ以上３００ｍｍ以下とする方法である。

本発明のポリエステルフィルムの製造方法は、さらに他の工程を含んでいてもよい。

[0091] 本発明のポリエステルフィルムの製造方法、大きくは、フィルム成形工程と、縦延伸工程と、横延伸工程と、を含む。縦延伸は、ポリエステルフィルムの長手方向（ＭＤ方向）への延伸を意味し、横延伸は、ポリエステルフィルムの幅方向（ＴＤ方向）への延伸を意味する。

横延伸工程は、予熱部と、延伸部と、熱固定部と、熱緩和部と、冷却部とに分かれ、ポリエステルフィルムを各部に搬送する。

さらに、本発明のポリエステルフィルムの製造方法では、横延伸工程における熱固定部もしくは熱緩和部、または熱固定部および熱緩和部の両方において、ポリエステルフィルムのＴＤ方向端部を、フィルム表面から特定の距離だけ離したヒーターにより選択的に輻射加熱する。

[0092] ポリエステルフィルムの製造方法を上記構成とすることで、既述の式（１）～式（４）を満たすポリエステルフィルムを製造し易く、加熱搬送したときでもフィルムにシワ及び傷が生じにくいポリエステルフィルムを製造し易い。

[0093] 既述のように、従来のポリエステルフィルムの製造方法でも、シワを抑制する試みがなされているが、本発明のように、式（１）～（４）を満たすポ

リエステルを製造することはできなかった。

例えば、特許文献２として示す特開２００１－１９１４０６号公報では、次の１）と２）に示す理由から、式（１）～式（４）および式（５）～式（７）を満たすポリエステルフィルムを製造することができないと考えられる。

[0094] １）ＭＤ熱収縮率

ポリエステルフィルムのＭＤ熱収縮率は、一般に、フィルムを構成するポリエステルの結晶化度と、ＭＤ方向のポリエステル分子の緩和度合いで決まる。ポリエステルの結晶化度およびポリエステル分子の緩和度合いが進んでいるほど、ＭＤ熱収縮率は低くなる傾向にある。

通常、二軸延伸装置等の延伸装置で横延伸されるＰＥＴの場合、ＰＥＴの結晶化度およびＰＥＴ分子の緩和度合いは、延伸装置の熱固定部の温度で決まる。フィルムの熱固定温度が高いほど、ポリエステルの結晶化度は高く、ポリエステルフィルムのＭＤ熱収縮率が低くなる傾向にある。

延伸装置で横延伸および熱固定をする際、フィルムをクリップなどの把持部材で把持するが、この把持部材は、延伸装置の入口（ポリエステルフィルムが予熱部に入ったとき）から出口（ポリエステルフィルムが冷却部から離れたとき）を通じて約１００℃～１５０℃程度の温度になることが多い。フィルムの熱固定温度は、ＰＥＴの場合、通常、２００℃前後になるが、把持部材自体の温度は、熱固定温度に比べて低いため、熱が把持部材側に逃げてしまい、必然的にフィルム端部側の熱固定温度が低くなり易い。そのため、フィルムのＭＤ熱収縮率もフィルム端部が大きくなるような分布が形成され易い。

[0095] ２）ＭＤ方向のフィルム長さ分布（円弧）

ポリエステルフィルムのＭＤ方向の長さ分布は、横延伸を行う延伸装置の出口近傍における冷却の態様に依存し易い。一般に、フィルムのＭＤ方向の長さは、急冷された箇所は長くなり、徐冷された箇所は短くなる傾向にある。これは次の理由によるものと考えられる。フィルムは、冷却により収縮す

るが（熱膨張の反対の現象）、急冷されると収縮する時間が少ないため、フィルムが十分に収縮せず、結果として、ＭＤ方向のフィルム長は長くなると考えられる。逆に、フィルムは、徐冷されると、十分に収縮するため、ＭＤ方向のフィルム長が短くなると考えられる。

[0096] 上述の通り、延伸装置の把持部材の温度は１００℃～１５０℃程度であるが、これは延伸装置の冷却温度（一般に、常温～１００℃程度）に比べると比較的高温である。そのため、延伸装置の冷却部では、把持部材の温度の高さが原因で、逆にフィルム端部の温度が高くなり、フィルム中央部の冷却状況と比較して、フィルム端部の方が徐冷される傾向にある。それにより、フィルム中央部に比べてフィルム端部の方は、ＭＤ方向のフィルム長が短くなり易い。

[0097] 従来のポリエステルフィルムでは、上記の１）および２）が生じるために、フィルム中央部はフィルム端部に比べ、ＭＤ熱収縮率が小さく、ＭＤ方向のフィルム長が大きいフィルムになる傾向にある。

そうなると、フィルム中央部は、未加熱前の元のＭＤ方向のフィルム長が長い上に、加熱搬送時により縮みにくいため、より長くなり、弛みが生じてキズやシワができ易い。

従って、従来のポリエステルフィルムでは、式（１）における「〔（S_{s1}－S_{s2}）／C_{S1}／１００〕」、及び、式（５）における「〔｛S_{CT}－（S_{s1}＋S_{s2}）／２｝／C_{CT}／１００〕」が負の値となり、式（１）及び式（５）を満たさない。

[0098] なお、特開２００１－１９１４０６号公報に示される手法によれば、ポリエステルフィルムに横延伸を行った後に、更に、オフラインで熱緩和処理を行っている。この場合、熱緩和処理でフィルムに傷およびシワが生じ易く、熱緩和処理後のフィルムも、フィルムのＴＤ方向中央部は、ＴＤ方向端部に比べ、ＭＤ熱収縮率が小さく、ＭＤ方向のフィルム長が長いままの形になり易い。そのため、特開２００１－１９１４０６号公報に示される手法によって得られるポリエステルフィルムは、本発明における式（１）～（７）の要

件を満たさない。

[0099] これに対し、本発明のポリエステルフィルムの製造方法によれば、熱固定部および熱緩和部の少なくとも一方において、幅方向（ＴＤ方向）のポリエステルフィルムの端部を、ヒーターにより選択的に輻射加熱し、その際、ヒーターの表面とポリエステルフィルムの表面との最短距離を１０ｍｍ以上３００ｍｍ以下とする。それにより、フィルム端部のＭＤ熱収縮率が下がり、フィルム中央部のＭＤ熱収縮率の値に近づき、ＴＤ方向におけるＭＤ熱収縮率のバランスに均衡がとれるようになる。その結果、 １）ＭＤ熱収縮率と、２）フィルム長さ分布（円弧）の課題が解決され、得られるポリエステルフィルムは、式（１）～（４）を満たす。

[0100] 既述のように、フィルムを加熱搬送したときに、フィルムにシワおよび傷が生じるのは、フィルムが局所的に長くなって弛むためと考えられる。

本発明のポリエステルフィルムの製造方法は、加熱搬送する前のＴＤ方向のフィルム長が長い箇所（円弧が大きい箇所）のＭＤ熱収縮率を大きくしてやり、逆に短い箇所は熱収縮率を小さくして、元々長い箇所を選択的に縮ませてしまうことで、局所的な長さのムラをなくす手法である。

[0101] 以下、本発明のポリエステルフィルムの製造方法の詳細を、フィルム成形工程、縦延伸工程、及び横延伸工程の各工程について、それぞれ詳細に説明する。

[0102] 〔フィルム成形工程〕

フィルム成形工程では、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ポリエステルフィルムを成形する。

ポリエステル原料樹脂を溶融押出する方法、及びポリエステル原料樹脂については、特に限定されないが、ポリエステル原料樹脂の合成に用いる触媒や、重合方法等により固有粘度を所望の固有粘度とすることができる。

まず、ポリエステル原料樹脂について説明する。

[0103] （ポリエステル原料樹脂）

ポリエステル原料樹脂は、ポリエステルフィルムの原料となり、ポリエス

テルを含んでいる材料であれば、特に制限されず、ポリエステルのほかに、無機粒子や有機粒子のスラリーを含んでいてもよい。また、ポリエステル原料樹脂は、触媒由来のチタン元素を含んでいてもよい。

ポリエステル原料樹脂に含まれるポリエステルの種類は特に制限されない。

ジカルボン酸成分と、ジオール成分とを用いて合成してもよいし、市販のポリエステルを用いてもよい。

[0104] ポリエステルを合成する場合は、例えば、（Ａ）ジカルボン酸成分と、（Ｂ）ジオール成分とを、周知の方法でエステル化反応及び／又はエステル交換反応させることによって得ることができる。

（Ａ）ジカルボン酸成分としては、例えば、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸、エイコサンジオン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸等の脂肪族ジカルボン酸類、アダマンタンジカルボン酸、ノルボルネンジカルボン酸、イソソルビド、シクロヘキサンジカルボン酸、デカリンジカルボン酸、などの脂環族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、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、２，６－ナフタレンジカルボン酸、１，８－ナフタレンジカルボン酸、４，４’－ジフェニルジカルボン酸、４，４’－ジフェニルエーテルジカルボン酸、５－ナトリウムスルホイソフタル酸、フェニルインダンジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、フェナントレンジカルボン酸、９，９’－ビス（４－カルボキシフェニル）フルオレン酸等の芳香族ジカルボン酸などのジカルボン酸もしくはそのエステル誘導体が挙げられる。

[0105] （Ｂ）ジオール成分としては、例えば、エチレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール等の脂肪族ジオール類、シクロヘキサンジメタノール、スピログリコール、イソソルビドなどの脂環式ジオール類、ビスフェノールＡ、１，３－ベンゼンジメタノール，１，４－

ベンゼンジメタノール、９，９’－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フルオレン、などの芳香族ジオール類等のジオール化合物が挙げられる。

[0106] （Ａ）ジカルボン酸成分として、芳香族ジカルボン酸の少なくとも１種が用いられる場合が好ましい。より好ましくは、ジカルボン酸成分のうち、芳香族ジカルボン酸を主成分として含有する。芳香族ジカルボン酸以外のジカルボン酸成分を含んでもよい。このようなジカルボン酸成分としては、芳香族ジカルボン酸などのエステル誘導体等である。

なお、「主成分」とは、ジカルボン酸成分に占める芳香族ジカルボン酸の割合が８０質量％以上であることをいう。

また、（Ｂ）ジオール成分として、脂肪族ジオールの少なくとも１種が用いられる場合が好ましい。脂肪族ジオールとして、エチレングリコールを含むことができ、好ましくはエチレングリコールを主成分として含有する。

なお、主成分とは、ジオール成分に占めるエチレングリコールの割合が８０質量％以上であることをいう。

[0107] ジオール成分（例えばエチレングリコール）の使用量は、ジカルボン酸成分（特に芳香族ジカルボン酸（例えばテレフタル酸））及び必要に応じそのエステル誘導体の１モルに対して、１．０１５～１．５０モルの範囲であるのが好ましい。該使用量は、より好ましくは１．０２～１．３０モルの範囲であり、更に好ましくは１．０２５～１．１０モルの範囲である。該使用量は、１．０１５以上の範囲であると、エステル化反応が良好に進行し、１．５０モル以下の範囲であると、例えばエチレングリコールの２量化によるジエチレングリコールの副生が抑えられ、融点やガラス転移温度、結晶性、耐熱性、耐加水分解性、耐候性など多くの特性を良好に保つことができる。

[0108] 本発明におけるポリエステル原料樹脂は、カルボン酸基の数（ａ）と水酸基の数（ｂ）との合計（ａ＋ｂ）が３以上である多官能モノマーを共重合成分（３官能以上の構成成分）として含むことが好ましい。「多官能モノマーを共重合成分（３官能以上の構成成分）として含む」とは、多官能モノマーに由来の構成単位を含むことを意味する。

[0109] カルボン酸基の数（ａ）と水酸基の数（ｂ）との合計（ａ＋ｂ）が３以上である多官能モノマーに由来の構成単位としては、以下に示すカルボン酸に由来の構成単位が挙げられる。

カルボン酸基の数（ａ）が３以上のカルボン酸（多官能モノマー）の例として、３官能の芳香族カルボン酸としては、例えば、トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレントリカルボン酸、アントラセントリカルボン酸等が、３官能の脂肪族カルボン酸としては、例えば、メタントリカルボン酸、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタントリカルボン酸等が、４官能の芳香族カルボン酸としては、例えば、ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、アントラセンテトラカルボン酸、ペリレンテトラカルボン酸等が、４官能の脂肪族カルボン酸として、例えば、エタンテトラカルボン酸、エチレンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸、アダマンタンテトラカルボン酸等が、５官能以上の芳香族カルボン酸として、例えば、ベンゼンペンタカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、ナフタレンペンタカルボン酸、ナフタレンヘキサカルボン酸、ナフタレンヘプタカルボン酸、ナフタレンオクタカルボン酸、アントラセンペンタカルボン酸、アントラセンヘキサカルボン酸、アントラセンヘプタカルボン酸、アントラセンオクタカルボン酸等が、５官能以上の脂肪族カルボン酸として、例えば、エタンペンタカルボン酸、エタンヘプタカルボン酸、ブタンペンタカルボン酸、ブタンヘプタカルボン酸、シクロペンタンペンタカルボン酸、シクロヘキサンペンタカルボン酸、シクロヘキサンヘキサカルボン酸、アダマンタンペンタカルボン酸、アダマンタンヘキサカルボン酸等が挙げられる。

本発明においては、これらのエステル誘導体や酸無水物等が例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0110] また、上述のカルボン酸のカルボキシ末端に、ｌ－ラクチド、ｄ－ラクチド、ヒドロキシ安息香酸などのオキシ酸類及びその誘導体、そのオキシ酸類

が複数個連なったもの等を付加させたものも好適に用いられる。

これらは、１種単独で用いても、必要に応じて、複数種を併用してもよい。

[0111] 水酸基数（ｂ）が３以上の多官能モノマーの例として、３官能の芳香族化合物としては、例えば、トリヒドロキシベンゼン、トリヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシアントラセン、トリヒドロキシカルコン、トリヒドロキシフラボン、トリヒドロキシクマリンが、３官能の脂肪族アルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、プロパントリオールが、４官能の脂肪族アルコールとしては、例えば、ペンタエリスリトール等が挙げられる。また、上述の化合物の水酸基末端にジオール類を付加させた化合物も好ましく用いられる。

これらは、１種単独で用いても、必要に応じて、複数種を併用してもよい。

[0112] また、上記以外の他の多官能モノマーとして、一分子中に水酸基とカルボン酸基の両方を有し、カルボン酸基の数（ａ）と水酸基の数（ｂ）との合計（ａ＋ｂ）が３以上であるオキシ酸類も挙げられる。このようなオキシ酸類の例としては、ヒドロキシイソフタル酸、ヒドロキシテレフタル酸、ジヒドロキシテレフタル酸、トリヒドロキシテレフタル酸などを挙げることができる。

また、これらの多官能モノマーのカルボキシ末端に、ｌ－ラクチド、ｄ－ラクチド、ヒドロキシ安息香酸などのオキシ酸類及びその誘導体、そのオキシ酸類が複数個連なったもの等を付加させたものも好適に用いられる。

これらは、１種単独で用いても、必要に応じて、複数種を併用してもよい。

[0113] 本発明におけるポリエステル原料樹脂においては、多官能モノマーに由来の構成単位のポリエステル原料樹脂中における含有比率が、ポリエステル原料樹脂中のポリエステルの全構成単位に対して、０．００５モル％以上２．５モル％以下であることが好ましい。多官能モノマーに由来の構成単位の含

有比率は、より好ましくは０．０２０モル％以上１モル％以下であり、更に好ましくは０．０２５モル％以上１モル％以下であり、更に好ましくは０．０３５モル％以上０．５モル％以下であり、特に好ましくは０．０５モル％以上０．５モル％以下であり、最も好ましくは０．１モル％以上０．２５モル％以下である。

[0114] ポリエステル原料樹脂中に３官能以上の多官能モノマーに由来の構成単位が存在することで、上記したように、最終的にポリエステルフィルムを成形した場合において、重縮合に用いられなかった官能基がポリエステルフィルム上に塗布形成される塗布層中の成分と水素結合、共有結合することで、塗布層とポリエステルフィルムとの密着性がより良好に保たれ、剥離の発生を効果的に防ぐことができる。また、３官能以上の多官能モノマーに由来の構成単位からポリエステル分子鎖を枝分かれされた構造が得られ、ポリエステル分子間の絡み合いを促すことができる。

[0115] エステル化反応及び／又はエステル交換反応には、従来から公知の反応触媒を用いることができる。該反応触媒としては、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、亜鉛化合物、鉛化合物、マンガン化合物、コバルト化合物、アルミニウム化合物、アンチモン化合物、チタン化合物、リン化合物などを挙げることができる。通常、ポリエステルの製造方法が完結する以前の任意の段階において、重合触媒としてアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、チタン化合物を添加することが好ましい。このような方法としては、例えば、ゲルマニウム化合物を例に取ると、ゲルマニウム化合物粉体をそのまま添加することが好ましい。

[0116] 例えば、エステル化反応工程は、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとを、チタン化合物を含有する触媒の存在下で重合する。このエステル化反応工程では、触媒であるチタン化合物として、有機酸を配位子とする有機キレートチタン錯体を用いると共に、工程中に少なくとも、有機キレートチタン錯体と、マグネシウム化合物と、置換基として芳香環を有しない５価のリン酸エステルとをこの順序で添加する過程を設けて構成される。

[0117] まず初めに、芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジオールを、マグネシウム化合物及びリン化合物の添加に先立って、チタン化合物である有機キレートチタン錯体を含有する触媒と混合する。有機キレートチタン錯体等のチタン化合物は、エステル化反応に対しても高い触媒活性を持つので、エステル化反応を良好に行なわせることができる。このとき、ジカルボン酸成分及びジオール成分を混合した中にチタン化合物を加えてもよいし、ジカルボン酸成分（又はジオール成分）とチタン化合物を混合してからジオール成分（又はジカルボン酸成分）を混合してもよい。また、ジカルボン酸成分とジオール成分とチタン化合物とを同時に混合するようにしてもよい。混合は、その方法に特に制限はなく、従来公知の方法により行なうことが可能である。

[0118] より好ましいポリエステルは、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレン－２，６－ナフタレート（ＰＥＮ）であり、さらに好ましいのはＰＥＴである。さらに、ＰＥＴは、ゲルマニウム（Ｇｅ）系触媒、アンチモン（Ｓｂ）系触媒、アルミニウム（Ａｌ）系触媒、及びチタン（Ｔｉ）系触媒から選ばれる１種又は２種以上を用いて重合されるものが好ましく、より好ましくはＴｉ系触媒である。

[0119] Ｔｉ系触媒は、反応活性が高く、重合温度を低くすることができる。そのため、特に重合反応中にポリエステルが熱分解し、ＣＯＯＨが発生するのを抑制することが可能である。すなわち、Ｔｉ系触媒を用いることで、熱分解の原因となるポリエステルの末端カルボン酸の量を低減することができ、異物形成を抑制することができる。ポリエステルの末端カルボン酸の量を低減しておくことで、ポリエステルフィルムを製造した後に、ポリエステルフィルムが熱分解することを抑制することもできる。

[0120] Ｔｉ系触媒としては、酸化物、水酸化物、アルコキシド、カルボン酸塩、炭酸塩、蓚酸塩、有機キレートチタン錯体、及びハロゲン化物等が挙げられる。Ｔｉ系触媒は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、二種以上のチタン化合物を併用してもよい。

Ｔｉ系触媒の例としては、テトラ－ｎ－プロピルチタネート、テトラ－ｉ

－プロピルチタネート、テトラ－ｎ－ブチルチタネート、テトラ－ｎ－ブチルチタネートテトラマー、テトラ－ｔ－ブチルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラフェニルチタネート、テトラベンジルチタネート等のチタンアルコキシド、チタンアルコキシドの加水分解により得られるチタン酸化物、チタンアルコキシドと珪素アルコキシドもしくはジルコニウムアルコキシドとの混合物の加水分解により得られるチタン－珪素もしくはジルコニウム複合酸化物、酢酸チタン、蓚酸チタン、蓚酸チタンカリウム、蓚酸チタンナトリウム、チタン酸カリウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸－水酸化アルミニウム混合物、塩化チタン、塩化チタン－塩化アルミニウム混合物、チタンアセチルアセトナート、有機酸を配位子とする有機キレートチタン錯体、等が挙げられる。

[0121] ポリエステルを重合する際において、触媒としてチタン（Ｔｉ）化合物を、チタン元素換算値で１ｐｐｍ以上５０ｐｐｍ以下、より好ましくは２ｐｐｍ以上３０ｐｐｍ以下、さらに好ましくは３ｐｐｍ以上１５ｐｐｍ以下の範囲で用いて重合を行なうことが好ましい。この場合、ポリエステル原料樹脂には、１ｐｐｍ以上５０ｐｐｍ以下のチタン元素が含まれる。

ポリエステル原料樹脂に含まれるチタン元素の量が１ｐｐｍ以上であると、ポリエステルの重量平均分子量（Ｍｗ）が上がり、熱分解しにくい。そのため、押出機内で異物が軽減される。ポリエステル原料樹脂に含まれるチタン元素の量が５０ｐｐｍ以下であると、Ｔｉ系触媒が異物となり難く、ポリエステルフィルムの延伸の際に延伸ムラが軽減される。

[0122] ［チタン化合物］

触媒成分であるチタン化合物として、有機酸を配位子とする有機キレートチタン錯体の少なくとも１種が用いられることが好ましい。有機酸としては、例えば、クエン酸、乳酸、トリメリット酸、リンゴ酸等を挙げることができる。中でも、クエン酸又はクエン酸塩を配位子とする有機キレート錯体が好ましい。

[0123] 例えばクエン酸を配位子とするキレートチタン錯体を用いた場合、微細粒

子等の異物の発生が少なく、他のチタン化合物に比べ、重合活性と色調の良好なポリエステルが得られる。更に、クエン酸キレートチタン錯体を用いる場合でも、エステル化反応の段階で添加する方法により、エステル化反応後に添加する場合に比べ、重合活性と色調が良好で、末端カルボキシ基の少ないポリエステルが得られる。この点については、チタン触媒はエステル化反応の触媒効果もあり、エステル化段階で添加することでエステル化反応終了時におけるオリゴマー酸価が低くなり、以降の重縮合反応がより効率的に行なわれること、またクエン酸を配位子とする錯体はチタンアルコキシド等に比べて加水分解耐性が高く、エステル化反応過程において加水分解せず、本来の活性を維持したままエステル化及び重縮合反応の触媒として効果的に機能するものと推定される。

また、一般に、末端カルボキシ基量が多いほど耐加水分解性が悪化することが知られており、上記の添加方法によって末端カルボキシ基量が少なくなることで、耐加水分解性の向上が期待される。

[0124] クエン酸キレートチタン錯体としては、例えば、ジョンソン・マッセイ社製のＶＥＲＴＥＣ ＡＣ－４２０など市販品として容易に入手可能である。

[0125] 芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールは、これらが含まれたスラリーを調製し、これをエステル化反応工程に連続的に供給することにより導入することができる。

[0126] また、チタン化合物としては、有機キレートチタン錯体以外には一般に、酸化物、水酸化物、アルコキシド、カルボン酸塩、炭酸塩、蓚酸塩、及びハロゲン化物等が挙げられる。本発明の効果を損なわない範囲であれば、有機キレートチタン錯体に加えて、他のチタン化合物を併用してもよい。

このようなチタン化合物の例としては、テトラ－ｎ－プロピルチタネート、テトラ－ｉ－プロピルチタネート、テトラ－ｎ－ブチルチタネート、テトラ－ｎ－ブチルチタネートテトラマー、テトラ－ｔ－ブチルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラフェニルチタネート、テトラベンジルチタネート等のチタンアルコキシド、チタンアルコキシドの加水分解によ

り得られるチタン酸化物、チタンアルコキシドと珪素アルコキシドもしくはジルコニウムアルコキシドとの混合物の加水分解により得られるチタン－珪素もしくはジルコニウム複合酸化物、酢酸チタン、蓚酸チタン、蓚酸チタンカリウム、蓚酸チタンナトリウム、チタン酸カリウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸－水酸化アルミニウム混合物、塩化チタン、塩化チタン－塩化アルミニウム混合物、チタンアセチルアセトナート等が挙げられる。

[0127] 本発明においては、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとを、チタン化合物を含有する触媒の存在下で重合するとともに、チタン化合物の少なくとも一種が有機酸を配位子とする有機キレートチタン錯体であって、有機キレートチタン錯体とマグネシウム化合物と置換基として芳香環を有しない５価のリン酸エステルとをこの順序で添加する過程を少なくとも含むエステル化反応工程と、エステル化反応工程で生成されたエステル化反応生成物を重縮合反応させて重縮合物を生成する重縮合工程と、を設けて構成されているポリエステルの製造方法により作製されるのが好ましい。

[0128] この場合、エステル化反応の過程において、チタン化合物として有機キレートチタン錯体を存在させた中に、マグネシウム化合物を添加し、次いで特定の５価のリン化合物を添加する添加順とすることで、チタン触媒の反応活性を適度に高く保ち、マグネシウムによる静電印加特性を付与しつつ、かつ重縮合における分解反応を効果的に抑制することができるため、結果として着色が少なく、高い静電印加特性を有するとともに高温下に曝された際の黄変色が改善されたポリエステルが得られる。

これにより、重合時の着色及びその後の溶融製膜時における着色が少なくなり、従来のアンチモン（Ｓｂ）触媒系のポリエステルに比べて黄色味が軽減され、また、透明性の比較的高いゲルマニウム触媒系のポリエステルに比べて遜色のない色調、透明性を持ち、しかも耐熱性に優れたポリエステルを提供できる。また、コバルト化合物や色素などの色調調整材を用いずに高い透明性を有し、黄色味の少ないポリエステルが得られる。

[0129] このポリエステルは、透明性に関する要求の高い用途（例えば、光学用フ

ィルム、工業用リス等）に利用が可能であり、高価なゲルマニウム系触媒を用いる必要がないため、大幅なコスト低減が図れる。加えて、Ｓｂ触媒系で生じやすい触媒起因の異物の混入も回避されるため、製膜過程での故障の発生や品質不良が軽減され、得率向上による低コスト化も図ることができる。

[0130] エステル化反応させるにあたり、チタン化合物である有機キレートチタン錯体と添加剤としてマグネシウム化合物と５価のリン化合物とをこの順に添加する過程を設けることが好ましい。このとき、有機キレートチタン錯体の存在下、エステル化反応を進め、その後はマグネシウム化合物の添加を、リン化合物の添加前に開始することができる。

[0131] ［リン化合物］

５価のリン化合物として、置換基として芳香環を有しない５価のリン酸エステルの少なくとも一種が用いられる。例えば、炭素数２以下の低級アルキル基を置換基として有するリン酸エステル〔（ＯＲ）$_3$－Ｐ＝Ｏ；Ｒ＝炭素数１又は２のアルキル基〕が挙げられ、具体的には、リン酸トリメチル、リン酸トリエチルが特に好ましい。

[0132] リン化合物の添加量としては、Ｐ元素換算値が５０ｐｐｍ以上９０ｐｐｍ以下の範囲となる量が好ましい。リン化合物の量は、より好ましくは６０ｐｐｍ以上８０ｐｐｍ以下となる量であり、さらに好ましくは６０ｐｐｍ以上７５ｐｐｍ以下となる量である。

[0133] ［マグネシウム化合物］

ポリエステルにマグネシウム化合物を含めることにより、ポリエステルの静電印加性が向上する。この場合に着色がおきやすいが、本発明においては、着色を抑え、優れた色調、耐熱性が得られる。

マグネシウム化合物としては、例えば、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムアルコキシド、酢酸マグネシウム、炭酸マグネシウム等のマグネシウム塩が挙げられる。中でも、エチレングリコールへの溶解性の観点から、酢酸マグネシウムが最も好ましい。

[0134] マグネシウム化合物の添加量としては、高い静電印加性を付与するために

は、Ｍｇ元素換算値が５０ｐｐｍ以上となる量が好ましく、５０ｐｐｍ以上１００ｐｐｍ以下の範囲となる量がより好ましい。マグネシウム化合物の添加量は、静電印加性の付与の点で、好ましくは６０ｐｐｍ以上９０ｐｐｍ以下の範囲となる量であり、さらに好ましくは７０ｐｐｍ以上８０ｐｐｍ以下の範囲となる量である。

[0135] エステル化反応工程においては、触媒成分であるチタン化合物と、添加剤であるマグネシウム化合物及びリン化合物とを、下記式（ｉ）から算出される値Ｚが下記の関係式（ii）を満たすように、添加して溶融重合させる場合が特に好ましい。ここで、Ｐ含有量は芳香環を有しない５価のリン酸エステルを含むリン化合物全体に由来するリン量であり、Ｔｉ含有量は、有機キレートチタン錯体を含むＴｉ化合物全体に由来するチタン量である。このように、チタン化合物を含む触媒系でのマグネシウム化合物及びリン化合物の併用を選択し、その添加タイミング及び添加割合を制御することによって、チタン化合物の触媒活性を適度に高く維持しつつも、黄色味の少ない色調が得られ、重合反応時やその後の製膜時（溶融時）などで高温下に曝されても黄着色を生じ難い耐熱性を付与することができる。

（ｉ）Ｚ＝５×（Ｐ含有量［ｐｐｍ］／Ｐ原子量）－２×（Ｍｇ含有量［ｐｐｍ］／Ｍｇ原子量）－４×（Ｔｉ含有量［ｐｐｍ］／Ｔｉ原子量）

（ii）０≦Ｚ≦＋５．０

これは、リン化合物はチタンに作用するのみならずマグネシウム化合物とも相互作用することから、３者のバランスを定量的に表現する指標となるものである。

式（ｉ）は、反応可能な全リン量から、マグネシウムに作用するリン分を除き、チタンに作用可能なリンの量を表現したものである。値Ｚが正の場合は、チタンを阻害するリンが余剰な状況にあり、逆に負の場合はチタンを阻害するために必要なリンが不足する状況にあるといえる。反応においては、Ｔｉ、Ｍｇ、Ｐの各原子１個は等価ではないことから、式中の各々のモル数に価数を乗じて重み付けを施してある。

[0136] 本発明においては、特殊な合成等が不要であり、安価でかつ容易に入手可能なチタン化合物、リン化合物、マグネシウム化合物を用いて、反応に必要とされる反応活性を持ちながら、色調及び熱に対する着色耐性に優れたポリエステル原料樹脂を得ることができる。

[0137] 式（ii）において、重合反応性を保った状態で、色調及び熱に対する着色耐性をより高める観点から、＋１．０≦Ｚ≦＋４．０を満たす場合が好ましく、＋１．５≦Ｚ≦＋３．０を満たす場合がより好ましい。

[0138] 本発明における好ましい態様として、エステル化反応が終了する前に、芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジオールに、Ｔｉ元素換算値で１ｐｐｍ以上３０ｐｐｍ以下のクエン酸又はクエン酸塩を配位子とするキレートチタン錯体を添加後、該キレートチタン錯体の存在下に、Ｍｇ元素換算値で６０ｐｐｍ以上９０ｐｐｍ以下（より好ましくは７０ｐｐｍ以上８０ｐｐｍ以下）の弱酸のマグネシウム塩を添加し、該添加後にさらに、Ｐ元素換算値で６０ｐｐｍ以上８０ｐｐｍ以下（より好ましくは６５ｐｐｍ以上７５ｐｐｍ以下）の、芳香環を置換基として有しない５価のリン酸エステルを添加する態様が挙げられる。

[0139] 上記において、キレートチタン錯体（有機キレートチタン錯体）とマグネシウム塩（マグネシウム化合物）と５価のリン酸エステルとの各々について、それぞれ全添加量の７０質量％以上が、順序で添加される態様が好ましい。

[0140] エステル化反応は、少なくとも２個の反応器を直列に連結した多段式装置を用いて、エチレングリコールが還流する条件下で、反応によって生成した水又はアルコールを系外に除去しながら実施することができる。

[0141] また、上記したエステル化反応は、一段階で行なってもよいし、多段階に分けて行なうようにしてもよい。

エステル化反応を一段階で行なう場合、エステル化反応温度は２３０～２６０℃が好ましく、２４０～２５０℃がより好ましい。

エステル化反応を多段階に分けて行なう場合、第一反応槽のエステル化反

応の温度は２３０～２６０℃が好ましく、より好ましくは２４０～２５０℃であり、圧力は１．０～５．０ｋｇ／ｃｍ^{2}が好ましく、より好ましくは２．０～３．０ｋｇ／ｃｍ^{2}である。第二反応槽のエステル化反応の温度は２３０～２６０℃が好ましく、より好ましくは２４５～２５５℃であり、圧力は０．５～５．０ｋｇ／ｃｍ^2、より好ましくは１．０～３．０ｋｇ／ｃｍ^{2}である。さらに３段階以上に分けて実施する場合は、中間段階のエステル化反応の条件は、第一反応槽と最終反応槽の間の条件に設定するのが好ましい。

[0142] －重縮合－

重縮合は、エステル化反応で生成されたエステル化反応生成物を重縮合反応させて重縮合物を生成する。重縮合反応は、１段階で行なってもよいし、多段階に分けて行なうようにしてもよい。

[0143] エステル化反応で生成したオリゴマー等のエステル化反応生成物は、引き続いて重縮合反応に供される。この重縮合反応は、多段階の重縮合反応槽に供給することにより好適に行なうことが可能である。

[0144] 例えば、３段階の反応槽で行なう場合の重縮合反応条件は、第一反応槽は、反応温度が２５５～２８０℃、より好ましくは２６５～２７５℃であり、圧力が１００～１０ｔｏｒｒ（１３．３×１０$^{-3}$～１．３×１０$^{-3}$ＭＰａ）、より好ましくは５０～２０ｔｏｒｒ（６．６７×１０$^{-3}$～２．６７×１０$^{-3}$ＭＰａ）であって、第二反応槽は、反応温度が２６５～２８５℃、より好ましくは２７０～２８０℃であり、圧力が２０～１ｔｏｒｒ（２．６７×１０$^{-3}$～１．３３×１０$^{-4}$ＭＰａ）、より好ましくは１０～３ｔｏｒｒ（１．３３×１０$^{-3}$～４．０×１０$^{-4}$ＭＰａ）であって、最終反応槽内における第三反応槽は、反応温度が２７０～２９０℃、より好ましくは２７５～２８５℃であり、圧力が１０～０．１ｔｏｒｒ（１．３３×１０$^{-3}$～１．３３×１０$^{-5}$ＭＰａ）、より好ましくは５～０．５ｔｏｒｒ（６．６７×１０$^{-4}$～６．６７×１０$^{-5}$ＭＰａ）である態様が好ましい。

[0145] 上記のようにして合成されたポリエステル原料樹脂には、光安定化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、易滑剤（微粒子）、核剤（結晶化剤）、

結晶化阻害剤などの添加剤を更に含有させてもよい。

[0146] 本発明においては、ポリエステルフィルムの耐加水分解性の観点から、ポリエステル原料樹脂の固有粘度（ＩＶ）は、０．５５ｄＬ／ｇ以上０．９０ｄＬ／ｇ以下であることが好ましい。中でも、０．６０ｄＬ／ｇ以上０．８０ｄＬ／ｇ以下であることがより好ましく、０．６２ｄＬ／ｇ以上０．７８ｄＬ／ｇ以下であることが更に好ましく、０．６３ｄＬ／ｇ以上０．７８ｄＬ／ｇ以下であることが最も好ましい。

[0147] 固有粘度（ＩＶ）は、溶液粘度（η）と溶媒粘度（η_0）の比η_r（＝η/η_0；相対粘度）から１を引いた比粘度（$\eta_{sp}=\eta_r-1$）を濃度で割った値を濃度がゼロの状態に外挿した値である。ＩＶは、ウベローデ型粘度計を用い、ポリエステルを１，１，２，２－テトラクロルエタン／フェノール（＝２／３[質量比]）混合溶媒に溶解させ、２５℃の溶液粘度から求められる。

[0148] （溶融押出）

本発明におけるフィルム成形工程では、上記のようにして得られるポリエステル原料樹脂を溶融押出し、さらに冷却してポリエステルフィルムを成形する。

ポリエステル原料樹脂の溶融押出は、例えば、１本又は２本以上のスクリュを備えた押出機を用い、ポリエステル原料樹脂の融点以上の温度に加熱し、スクリュを回転させて溶融混練しながら行なわれる。ポリエステル原料樹脂は、加熱及びスクリュによる混練により、押出機内で溶融してメルトとなる。また、押出機内での熱分解（ポリエステルの加水分解）を抑制する観点から、押出機内を窒素置換して、ポリエステル原料樹脂の溶融押出しを行なうことが好ましい。押出機は、混練温度が低く抑えられる点で二軸押出機が好ましい。

溶融されたポリエステル原料樹脂（メルト）は、ギアポンプ、濾過器等を通して、押出ダイから押出す。押出ダイは、単に「ダイ」とも称する〔ＪＩＳ　Ｂ８６５０：２００６、ａ）押出成形機、番号１３４参照〕。

このとき、メルトは、単層で押出してもよいし、多層で押出してもよい。

[0149] ポリエステル原料樹脂には、オキサゾリン系化合物、カルボジイミド化合物、及びエポキシ化合物から選ばれる末端封止剤を含めることが好ましい。この場合、フィルム成形工程では、末端封止剤が添加されたポリエステル原料樹脂が溶融混練され、溶融混練時に末端封止剤と反応したポリエステル原料樹脂を溶融押出する。

ポリエステル原料樹脂に末端封止剤を含める工程を設けることで、耐候性が向上する上、熱収縮を低く抑えることができる。また、ポリエステルフィルムを成形した場合において、ポリエステル末端に結合して分子鎖の末端部分が嵩高くなり、フィルム表面の微細凹凸量が増えるため、アンカー効果が発現しやすくなり、ポリエステルフィルムと該フィルム上に塗布形成される塗布層との密着が向上する。

[0150] 末端封止剤の添加時期は、原料の投入から押出までの過程においてポリエステル原料樹脂と共に溶融混練される段階であれば、特に制限はないが、末端封止剤は、原料をシリンダに投入後スクリュでベント口に送られるまでの間に加えられ、原料樹脂と共に溶融混練に供されることが好ましい。例えば、溶融混練を行なうシリンダの原料投入口とベント口との間に末端封止剤を供給する供給口を設け、シリンダ内の原料樹脂に直接加えることができる。このとき、末端封止剤は、加熱混練が開始されているが完全に溶融状態に達していないポリエステル原料樹脂に加えられてもよいし、溶融状態のポリエステル原料樹脂（メルト）に加えられてもよい。

[0151] 末端封止剤のポリエステル原料樹脂に対する量としては、ポリエステル原料樹脂の全質量に対して、０．１質量％以上５質量％以下が好ましい。末端封止剤のポリエステル原料樹脂に対する好ましい量は、０．３質量％以上４質量％以下であり、さらに好ましくは０．５質量％以上２質量％以下である。

末端封止剤の含有比率が０．１質量％以上であることで、ＡＶ低下効果による耐候性向上を達成できる上、低熱収縮性及び密着性を付与することができる。また、末端封止剤の含有比率が５質量％以下であると、密着性が向上

するほか、末端封止剤の添加によるポリエステルのガラス転移温度（Ｔｇ）の低下が抑制され、これによる耐候性の低下や熱収縮の増加を抑制することができる。これは、Ｔｇが低下した分、相対的にポリエステルの反応性が増加することで生じる加水分解性の増加を抑制したり、Ｔｇ低下で増加するポリエステル分子の運動性が増加し易くなることで生じる熱収縮が抑制されるためである。

[0152] 本発明における末端封止剤としては、カルボジイミド基、エポキシ基、又はオキサゾリン基を有する化合物が好ましい。末端封止剤の具体例としては、カルボジイミド化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン系化合物などを好適に挙げることができる。

カルボジイミド化合物、エポキシ化合物、及びオキサゾリン系化合物の例示及び好ましい態様等の詳細は、「ポリエステルフィルム」の項において既述した通りである。

[0153] ダイからメルト（ポリエステル）をキャスティングドラム上に押出すことで、フィルム状に成形（キャスト処理）することができる。

キャスト処理により得られるフィルム状のポリエステル成形体の厚みは、０．１ｍｍ～５ｍｍであることが好ましく、０．２ｍｍ～４．７ｍｍであることがより好ましく、０．３ｍｍ～４．６ｍｍであることがさらに好ましい。

フィルム状のポリエステル成形体の厚みを５ｍｍ以下とすることで、メルトの蓄熱による冷却遅延を回避し、また、０．１ｍｍ以上とすることで、押出しから冷却までの間に、ポリエステル中のＯＨ基やＣＯＯＨ基がポリエステル内部に拡散され、加水分解発生の要因となるＯＨ基及びＣＯＯＨ基がポリエステル表面に露出することを抑制する。

[0154] 押出ダイから押出されたメルトを冷却する手段は、特に制限されず、メルトに冷風を当てたり、キャストドラム（冷却キャストドラム）に接触させたり、水を霧吹きすればよい。冷却手段は、１つのみ行なってもよいし、２つ以上を組み合わせて行なってもよい。

冷却手段は、上記の中でも、連続運転時のフィルム表面へのオリゴマー付着防止の観点から、冷風による冷却及びキャストドラムを用いた冷却の少なくとも一方が好ましい。さらには、押出機から押出されたメルトを冷風で冷却すると共に、メルトをキャストドラムに接触させて冷却することが特に好ましい。

[0155] また、キャストドラム等を用いて冷却されたポリエステル成形体は、剥ぎ取りロール等の剥ぎ取り部材を用いて、キャストドラム等の冷却部材から剥ぎ取られる。

[0156] 〔縦延伸工程〕

本発明の縦延伸工程では、フィルム成形工程で成形されたポリエステルフィルムを長手方向に縦延伸する。

[0157] フィルムの縦延伸は、例えば、フィルムを挟む１対のニップロールにフィルムを通して、フィルムの長手方向にフィルムを搬送しながら、フィルムの搬送方向に並べた２対以上のニップロール間で緊張を与えることにより行なうことができる。具体的には、例えば、フィルムの搬送方向上流側に１対のニップロールＡ、下流側に１対のニップロールＢを設置したとき、フィルムを搬送する際に、下流側のニップロールＢの回転速度を、上流側のニップロールＡの回転速度より速くすることで、フィルムが搬送方向（ＭＤ方向）に延伸される。なお、上流側、下流側、それぞれに、各々独立に、２対以上のニップロールを設置してもよい。また、ポリエステルフィルムの縦延伸は、上記ニップロールを備えた縦延伸装置を用いて行なってもよい。

[0158] 縦延伸工程において、ポリエステルフィルムの縦延伸倍率は、２～５倍であることが好ましく、２．５～４．５倍であることがより好ましく、２．８～４倍であることがさらに好ましい。

また、縦横の延伸倍率の積で表される面積延伸倍率は、延伸前のポリエステルフィルムの面積の６倍～１８倍が好ましく、８倍～１７．５倍であることがより好ましく、１０倍～１７倍であることがさらに好ましい。

ポリエステルフィルムの縦延伸時の温度（以下、「縦延伸温度」とも称す

る）は、ポリエステルフィルムのガラス転移温度をＴｇとするとき、Ｔｇ－２０℃以上Ｔｇ＋５０℃以下であることが好ましく、より好ましくはＴｇ－１０℃以上Ｔｇ＋４０℃以下、さらに好ましくはＴｇ℃以上Ｔｇ＋３０℃以下である。

[0159] なお、ポリエステルフィルムを加熱する手段としては、ニップロール等のロールを用いて延伸する場合は、ロール内部にヒーターや温溶媒を流すことのできる配管を設けることで、ロールに接するポリエステルフィルムを加熱することができる。また、ロールを用いない場合においても、ポリエステルフィルムに温風を吹きかけたり、ヒーター等の熱源に接触させ、又は熱源の近傍を通過させることにより、ポリエステルフィルムを加熱することができる。

[0160] 本発明のポリエステルフィルムの製造方法では、縦延伸工程とは別に、後述する横延伸工程を含む。そのため、本発明のポリエステルフィルムの製造方法では、ポリエステルフィルムを、ポリエステルフィルムの長手方向（搬送方向、ＭＤ）と、ポリエステルフィルムの長手方向と直交する方向（ＴＤ方向）との少なくとも２軸に延伸することになる。ＭＤ方向及びＴＤ方向への延伸は、それぞれ少なくとも１回ずつ行なえばよい。

なお、「ポリエステルフィルムの長手方向（搬送方向、ＭＤ）と直交する方向（ＴＤ）」とは、ポリエステルフィルムの長手方向（搬送方向、ＭＤ）と垂直（９０°）をなす方向を意図するものであるが、機械的な誤差などから実質的に長手方向（すなわち搬送方向）に対する角度が９０°とみなせる方向（例えば、ＭＤ方向に対し９０°±５°の方向）が含まれる。

[0161] ２軸延伸する方法としては、縦延伸と横延伸とを分離して行なう逐次２軸延伸方法のほか、縦延伸と横延伸を同時に行なう同時２軸延伸方法のいずれであってもよい。縦延伸と横延伸とは、各々独立に２回以上行なってもよく、縦延伸と横延伸の順序は問わない。例えば、縦延伸→横延伸、縦延伸→横延伸→縦延伸、縦延伸→縦延伸→横延伸、横延伸→縦延伸などの延伸態様が挙げられる。中でも縦延伸→横延伸が好ましい。

[0162] 〔横延伸工程〕

次に、本発明における横延伸工程について詳細に説明する。

本発明における横延伸工程は、縦延伸後のポリエステルフィルムを長手方向に直交する幅方向に横延伸する工程であるが、この横延伸を、

（ａ）縦延伸後のポリエステルフィルムを延伸可能な温度に予熱する予熱部、

（ｂ）予熱されたポリエステルフィルムを長手方向と直交する幅方向に緊張を与えて横延伸する延伸部、

（ｃ）縦延伸及び横延伸を行なった後のポリエステルフィルムを加熱し結晶化させて熱固定する熱固定部、

（ｄ）熱固定されたポリエステルフィルムを加熱し、ポリエステルフィルムの緊張を緩和してフィルムの残留歪みを除去する熱緩和部、並びに、

（ｅ）熱緩和後のポリエステルフィルムを冷却する冷却部

に、ポリエステルフィルムをこの順に搬送し、

（ｃ）熱固定部および（ｄ）熱緩和部の少なくとも一方において、ポリエステルフィルムのＴＤ方向端部をヒーターにより選択的に輻射加熱し、ヒーターの表面とポリエステルフィルムの表面との最短距離を１０ｍｍ以上３００ｍｍ以下とすることにより行う。

本発明における横延伸工程では、上記構成でポリエステルフィルムが横延伸される態様であればその具体的な手段は制限されないが、上記構成をなす各工程の処理が可能な横延伸装置又は２軸延伸機を用いて行なうことが好ましい。

[0163] －２軸延伸機－

図３に示すように、２軸延伸機１００は、１対の環状レール６０ａ及び６０ｂと、各環状レールに取り付けられ、レールに沿って移動可能な把持部材２ａ～２ｌとを備えている。環状レール６０ａ及び６０ｂは、ポリエステルフィルム２００を挟んで互いに対称配置されており、把持部材２ａ～２ｌでポリエステルフィルム２００を握持し、レールに沿って移動させることによ

りフィルム幅方向に延伸可能なようになっている。

図３は、２軸延伸機の一例を上面から示す上面図である。

[0164] ２軸延伸機１００は、ポリエステルフィルム２００を予熱する予熱部１０と、ポリエステルフィルム２００を、矢印ＭＤ方向と直交する方向である矢印ＴＤ方向に延伸してポリエステルフィルムに緊張を与える延伸部２０と、緊張が与えられたポリエステルフィルムに緊張を与えたまま加熱する熱固定部３０と、熱固定したポリエステルフィルムを加熱して熱固定したポリエステルフィルムの緊張を緩める熱緩和部４０と、熱緩和部を経たポリエステルフィルムを冷却する冷却部５０と、からなる領域で構成されている。

[0165] 環状レール６０ａには、環状レール６０ａに沿って移動可能な把持部材２ａ、２ｂ、２ｅ、２ｆ、２ｉ、及び２ｊが取り付けられており、また環状レール６０ｂには、環状レール６０ｂに沿って移動可能な把持部材２ｃ、２ｄ、２ｇ、２ｈ、２ｋ、及び２ｌが取り付けられている。把持部材２ａ、２ｂ、２ｅ、２ｆ、２ｉ、及び２ｊは、ポリエステルフィルム２００のＴＤ方向の一方の端部を把持し、把持部材２ｃ、２ｄ、２ｇ、２ｈ、２ｋ、及び２ｌは、ポリエステルフィルム２００のＴＤ方向の他方の端部を把持する。把持部材２ａ～２ｌは、一般にチャック、クリップ等と称される。

把持部材２ａ、２ｂ、２ｅ、２ｆ、２ｉ、及び２ｊは、環状レール６０ａに沿って反時計回りに移動し、把持部材２ｃ、２ｄ、２ｇ、２ｈ、２ｋ、及び２ｌは、環状レール６０ｂに沿って時計回りに移動する。

[0166] 把持部材２ａ～２ｄは、予熱部１０においてポリエステルフィルム２００の端部を把持し、握持したまま環状レール６０ａ又は６０ｂに沿って移動し、延伸部２０や、把持部材２ｅ～２ｈが位置する熱緩和部４０を経て、把持部材２ｉ～２ｌが位置する冷却部５０まで進行する。その後、把持部材２ａ及び２ｂと、把持部材２ｃ及び２ｄとは、搬送方向順に、冷却部５０のＭＤ方向下流側の端部でポリエステルフィルム２００の端部を離した後、さらに環状レール６０ａ又は６０ｂに沿って移動し、予熱部１０に戻る。このとき、ポリエステルフィルム２００は、矢印ＭＤ方向に移動して順次、予熱部１

０での予熱、延伸部２０での延伸、熱固定部３０での熱固定、熱緩和部４０での熱緩和、冷却部５０での冷却が行われ、横延伸される。把持部材２ａ～２ｌの予熱部等の各領域での移動速度が、ポリエステルフィルム２００の搬送速度となる。

[0167] 把持部材２ａ～２ｌは、各々独立に、移動速度を変化することができる。

２軸延伸機１００は、延伸部２０において、ポリエステルフィルム２００をＴＤ方向に延伸する横延伸を可能とするものであるが、把持部材２ａ～２ｌの移動速度を変化させることにより、ポリエステルフィルム２００をＭＤ方向にも延伸することができる。すなわち、２軸延伸機１００を用いて同時２軸延伸を行なうことも可能である。

[0168] ポリエステルフィルム２００のＴＤ方向の端部を把持する把持部材は、図３では２ａ～２ｌのみを図示したが、ポリエステルフィルム２００を支えるため、２軸延伸機１００は、２ａ～２ｌのほかに図示しない把持部材が取り付けられている。なお、以下において、把持部材２ａ～２ｌを「把持部材２」と総称することがある。

[0169] （ａ．予熱部）

予熱部では、縦延伸工程で縦延伸した後のポリエステルフィルムを延伸可能な温度に予熱する。

図３に示すように、予熱部１０においてポリエステルフィルム２００を予熱する。予熱部１０では、ポリエステルフィルム２００を延伸する前に予め加熱し、ポリエステルフィルム２００の横延伸を容易に行なえるようにする。

[0170] 予熱部終了点における膜面温度（以下、「予熱温度」ともいう。）は、ポリエステルフィルム２００のガラス転移温度をＴｇとするとき、Ｔｇ－１０℃～Ｔｇ＋６０℃であることが好ましく、Ｔｇ℃～Ｔｇ＋５０℃であることがより好ましい。

なお、予熱部終了点は、ポリエステルフィルム２００の予熱を終了する時点、すなわち予熱部１０の領域からポリエステルフィルム２００が離れる位

置をいう。

[0171] （ｂ．延伸部）

延伸部では、予熱部で予熱されたポリエステルフィルムを長手方向（ＭＤ方向）と直交する幅方向（ＴＤ方向）に緊張を与えて横延伸する。

図３に示すように、延伸部２０では、予熱されたポリエステルフィルム２００を、少なくともポリエステルフィルム２００の長手方向と直交するＴＤ方向に横延伸してポリエステルフィルム２００に緊張を与える。

ポリエステルフィルム２００の長手方向（搬送方向、ＭＤ）と直交する方向（ＴＤ）への延伸（横延伸）は、ポリエステルフィルム２００の長手方向（搬送方向、ＭＤ）と垂直（９０°）の角度の方向に延伸することを意図するものであるが、機械誤差の範囲の方向であってもよい。機械誤差の範囲とは、ポリエステルの長手方向（搬送方向、ＭＤ）と垂直とみなせる角度（９０°±５°）の方向である。

[0172] また、ポリエステルフィルム２００の面積延伸倍率（各延伸倍率の積）は、延伸前のポリエステルフィルム２００の面積の６倍～１８倍が好ましく、８倍～１７．５倍であることがより好ましく、１０倍～１７倍であることがさらに好ましい。

また、ポリエステルフィルム２００の横延伸時の膜面温度（以下、「横延伸温度」ともいう。）は、ポリエステルフィルム２００のガラス転移温度をＴｇとするとき、Ｔｇ－１０℃以上Ｔｇ＋１００℃以下であることが好ましく、より好ましくはＴｇ℃以上Ｔｇ＋９０℃以下、さらに好ましくはＴｇ＋１０℃以上Ｔｇ＋８０℃以下である。

[0173] 既述のように、把持部材２ａ～２ｌは、各々独立に移動速度を変化させることができる。したがって、例えば、予熱部１０における把持部材２の移動速度よりも、延伸部２０、熱固定部３０等の延伸部２０ＭＤ方向下流側における把持部材２の移動速度を速めることで、ポリエステルフィルム２００を搬送方向（ＭＤ方向）に延伸する縦延伸を併せて行なうことも可能である。

横延伸工程でのポリエステルフィルム２００の縦延伸は、延伸部２０のみ

で行なってもよいし、後述する熱固定部３０、熱緩和部４０、又は冷却部５０で行なってもよい。複数の箇所で縦延伸を行なってもよい。

[0174] （ｃ．熱固定部）

熱固定部では、既に縦延伸及び横延伸が施された後のポリエステルフィルムを加熱し結晶化させて熱固定する。

熱固定とは、延伸部２０においてポリエステルフィルム２００に緊張を与えたまま加熱し、ポリエステルを結晶化させることをいう。

[0175] 図３に示す熱固定部３０において、緊張が与えられたポリエステルフィルム２００に対し、ポリエステルフィルム２００の表面の最高到達膜面温度（本明細書中において、「熱固定温度」、「$T_{熱固定}$」ともいう。）は、１６０℃～２４０℃の範囲に制御して、フィルムを加熱することが好ましい。

熱固定温度が１６０℃以上であると、ポリエステルが結晶化し易く、ポリエステル分子を伸びた状態で固定化することができ、ポリエステルフィルムの耐加水分解性を高めることができる。また、熱固定温度が２４０℃以下であると、ポリエステル分子同士が絡み合った部分で滑りが生じにくく、ポリエステル分子が縮みにくいため、ポリエステルフィルムの耐加水分解性の低下を抑制することができる。換言すれば、熱固定温度が１６０℃～２４０℃となるように加熱することで、ポリエステル分子の結晶を配向させて、ポリエステルフィルムの耐加水分解性を高めることができる。

熱固定温度は、上記同様の理由から、１７０℃～２３０℃の範囲が好ましく、１７５℃～２２５℃の範囲がより好ましい。

なお、最高到達膜面温度（熱固定温度）は、ポリエステルフィルム２００の表面に熱電対を接触させて測定される値である。

[0176] さらに、熱固定温度を１６０℃～２４０℃に制御するとき、フィルム幅方向における最高到達膜面温度のバラツキを０．５℃以上１０．０℃以下とすることが好ましい。フィルム幅方向において、フィルムの最高到達膜面温度のバラツキが、０．５℃以上であることで、後工程での搬送時シワの点で有利であり、また、バラツキを１０．０℃以下に抑えることで、幅方向におけ

る結晶化度のバラツキが抑制される。これにより、フィルム幅方向での弛み差が軽減し、製造過程でのフィルム面への傷の発生が防止され、耐加水分解性が高められる。

上記の中では、最高到達膜面温度のバラツキは、上記と同様の理由から、０．５℃以上７．０℃以下がより好ましく、０．５℃以上５．０℃以下が更に好ましく、０．５℃以上４．０℃以下が特に好ましい。

[0177] また、熱固定時のフィルムへの加熱は、フィルムの一方の側からのみ行なってもよいし、両側から行なうようにしてもよい。例えば、フィルム成形工程で溶融押出後にキャスティングドラム上で冷却されたときには、成形されたポリエステルフィルムは一方の面とその反対側の面とで冷やされ方が異なっているため、フィルムがカールしやすくなっている。そのため、本熱固定工程での加熱を、フィルム成形工程でキャスティングドラムと接触させた面に対して行なうようにすることが好ましい。熱固定工程での加熱面をキャスティングドラムと接触させた面、すなわち冷却面とすることで、カールを解消することができる。

このとき、加熱は、熱固定工程での加熱面における加熱直後の表面温度が、加熱面と反対側の非加熱面の表面温度に比べて０．５℃以上５．０℃以下の範囲で高くなるように行なわれることが好ましい。熱固定時の加熱面の温度がその反対側の面より高く、その表裏間の温度差が０．５～５．０℃であることで、フィルムのカールがより効果的に解消される。カールの解消効果の観点からは、加熱面とその反対側の非加熱面との間の温度差は、０．７～３．０℃の範囲がより好ましく、０．８℃以上２．０℃以下が更に好ましい。

[0178] 上記のように熱固定する場合、ポリエステルフィルムの厚みが１８０μｍ以上３５０μｍ以下であるときに、カールの解消効果が大きい。フィルム厚が厚い場合、フィルムの片側からフィルムに温度変化が加えられると、フィルム厚み方向で温度分布が形成されやすく、カールが発生しやすい。例えば、フィルム成形工程で溶融押出されたポリエステルがキャストドラムに接触

されると片側から冷却される一方、その反対側の面は例えば雰囲気と接触して放熱はあるものの、一方の面とその反対面とは互いに異なる冷却が進むため、温度差が生じやすい。したがって、ポリエステルフィルムの厚みは、１８０μｍ以上であると温度差が生じやすいためカールの解消効果が見込まれ、また３５０μｍ以下であると、耐加水分解性が良好に保持される点で有利である。

[0179] また、本発明では、熱固定部３０および熱緩和部４０の少なくとも一方において、ポリエステルフィルムのＴＤ方向端部をヒーターにより選択的に輻射加熱する。かかる輻射加熱を行わないと、作製されるポリエステルフィルムのＴＤ方向におけるＭＤ熱収縮率が下がらず、ＭＤ熱収縮率の分布および平面性のムラが小さくならないため、既述の式（１）～（４）を満たすフィルムを製造することができない。

熱緩和部４０においてフィルムのＴＤ方向端部を輻射加熱するときは、熱固定部３０での輻射加熱を省略してもよいし、熱固定部３０および熱緩和部４０の両方において行ってもよい。

[0180] ポリエステルフィルムのＴＤ方向端部の加熱は、輻射加熱可能なヒーターを用いて行われ、ポリエステルフィルムのＴＤ方向の少なくとも一方の端部を選択的に加熱する。局所的なＭＤ熱収縮を抑制する観点から、ポリエステルフィルムのＴＤ方向の両方の端部を加熱することが好ましい。なお、「選択的に加熱」とは、ポリエステルフィルムの端部を含むフィルム全体を加熱するのではなく、フィルム端部を局所的に加熱することを意味する。

輻射加熱可能なヒーターとしては、例えば、赤外線ヒーターが挙げられ、特にセラミック製のヒーター（セラミックスヒーター）を用いることが好ましい。

輻射加熱可能なヒーターは１つのみ使用してもよいし、２つ以上を用いてもよい。

[0181] ポリエステルフィルムのＴＤ方向端部の加熱は、ポリエステルフィルム表面とヒーターとの最短距離を１０ｍｍ以上３００ｍｍ以下として行う。

ポリエステルフィルム表面とヒーターとの最短距離が１０ｍｍ未満であると、ヒーターピッチで温度ムラが生じ易く、３００ｍｍを超えるとフィルムに輻射熱が十分伝わりにくい。

ヒーター表面とフィルム表面の最短距離は、５０ｍｍ以上２５０ｍｍ以下であることが好ましく、８０ｍｍ以上２００ｍｍ以下であることがより好ましい。

[0182] フィルム表面とヒーター表面との距離のほか、さらに、必要に応じて、ヒーターの表面温度を調整してフィルムを加熱することが好ましい。

セラミック製ヒーターの少なくとも１つの表面温度は、３００℃以上７００℃以下であることが好ましい。表面温度が３００℃以上であることで、フィルムに輻射熱が十分に伝わり易く、７００℃以下であることで、フィルムの過加熱を抑制することができる。

セラミック製ヒーターの表面温度は、４００℃以上６５０℃以下であることがより好ましく、４５０℃以上６５０℃以下であることが更に好ましい。

[0183] セラミック製ヒーターは、格子状の金属カバーで覆われていることが好ましい。ヒーターが格子状の金属カバーで覆われていることで、破れたフィルムがヒーターに衝突して、ヒーターが破損することを防ぐことができる。カバーを構成する金属は、特に制限されず、例えば、ＳＵＳ３０４等のステンレス鋼等が挙げられる。

[0184] また、輻射加熱したときには、フィルムＴＤ方向における温度バラツキを０．７℃以上３．０℃以下の範囲に狭めることが好ましく、これによりフィルム幅方向での結晶化度のバラツキを０．５％以上～３．０％以下の範囲に軽減することができる。このようにすると、幅方向での弛み差が軽減し、傷の発生が抑制されると共に、耐加水分解性をより向上させることができる。

[0185] 熱固定部において加熱する場合、熱固定部での滞留時間を５秒以上５０秒以下とすることが好ましい。滞留時間とは、フィルムが熱固定部内で加熱されている状態が継続している時間である。滞留時間は、５秒以上であると、加熱時間に対する結晶化度変化が小さくなるため幅方向の結晶化度ムラが比

較的生じにくくなる点で有利であり、また５０秒以下であると、テンターのライン速度を極端に小さくする必要がないため生産性の点で有利である。

中でも、滞留時間は、上記同様の理由から、８秒以上４０秒以下が好ましく、１０秒以上３０秒以下がより好ましい。

[0186] 本発明においては、熱固定部および熱緩和部の少なくとも一方において、ポリエステルフィルム端部を輻射加熱するが、さらに、予熱部もしくは延伸部、または、予熱部および延伸部の両方において、フィルム端部の選択的輻射加熱を行ってもよい。

[0187] （ｄ．熱緩和部）

熱緩和部では、熱固定されたポリエステルフィルムを加熱し、ポリエステルフィルムの緊張を緩和してフィルムの残留歪みを除去する。

既述のように、本発明のポリエステルフィルムの製造方法では、熱固定部および熱緩和部の少なくとも一方において、ポリエステルフィルムのＴＤ方向端部をヒーターにより選択的に輻射加熱する。熱緩和部でのポリエステルフィルムのＴＤ方向端部の選択的輻射加熱は、熱固定部でのポリエステルフィルムのＴＤ方向端部の選択的輻射加熱と同様の方法で行えばよく、加熱温度の数値範囲および好ましい態様も同様である。

[0188] ところで、熱緩和は、熱固定されたポリエステルフィルムを加熱し、ポリエステルフィルムの緊張を緩和するものであり、熱緩和部でのポリエステルフィルムへの加熱は、次のように行うことが好ましい。

図３に示す熱緩和部４０において、ポリエステルフィルム２００の表面の最高到達膜面温度が、熱固定部３０におけるポリエステルフィルム２００の最高到達膜面温度（$T_{熱固定}$）よりも５℃以上低い温度となるように、ポリエステルフィルム２００を加熱する態様が好ましい。

以下、熱緩和時におけるポリエステルフィルム２００の表面の最高到達膜面温度を「熱緩和温度（$T_{熱緩和}$）」ともいう。

[0189] 熱緩和部４０において、熱緩和温度（$T_{熱緩和}$）を、熱固定温度（$T_{熱固定}$）よりも５℃以上低い温度（$T_{熱緩和} \leqq T_{熱固定} - 5℃$）で加熱して緊張を解く（延伸

張力を小さくする）ことで、ポリエステルフィルムの寸法安定性をより向上させることができる。

$T_{熱緩和}$が「$T_{熱固定}$－５℃」以下であると、ポリエステルフィルムの耐加水分解性により優れる。また、$T_{熱緩和}$は、寸法安定性が良好になる点で、１００℃以上であることが好ましい。

更には、$T_{熱緩和}$は、１００℃以上で、かつ$T_{熱固定}$よりも１５℃以上低い温度領域（１００℃≦$T_{熱緩和}$≦$T_{熱固定}$－１５℃）であることが好ましく、１１０℃以上で、かつ$T_{熱固定}$よりも２５℃以上低い温度領域（１１０℃≦$T_{熱緩和}$≦$T_{熱固定}$－２５℃）であることがより好ましく、１２０℃以上で、かつ$T_{熱固定}$よりも３０℃以上低い温度領域（１２０℃≦$T_{熱緩和}$≦$T_{熱固定}$－３０℃）であることが特に好ましい。

なお、$T_{熱緩和}$は、ポリエステルフィルム２００の表面に熱電対を接触させることで測定される値である。

[0190] （ｅ．冷却部）

冷却部では、熱緩和部で熱緩和した後のポリエステルフィルムを冷却する。

図３に示すように、冷却部５０では、熱緩和部４０を経たポリエステルフィルム２００が冷却される。熱固定部３０や熱緩和部４０で加熱されたポリエステルフィルム２００を冷却することにより、ポリエステルフィルム２００の形状が固定化される。

[0191] 冷却部５０におけるポリエステル２００の冷却部出口におけるポリエステルの表面（膜面）の温度（以下、「冷却温度」ともいう。）は、ポリエステルフィルム２００のガラス転移温度Ｔｇ＋５０℃よりも低いことが好ましい。具体的には、２５℃～１１０℃であることが好ましく、より好ましくは２５℃～９５℃、さらに好ましくは２５℃～８０℃である。冷却温度が上記範囲であることで、クリップ把持を解いた後にフィルムが不均一に縮むことを防止することができる。

ここで、冷却部出口とは、ポリエステル２００が冷却部５０から離れると

きの、冷却部５０の端部をいい、ポリエステルフィルム２００を把持する把持部材２（図３では、把持部材２ｊ及び２ｌ）が、ポリエステルフィルム２００を離すときの位置をいう。

[0192] 本発明のポリエステルフィルムの製造方法では、ポリエステルフィルムが把持部材から離脱するときのポリエステルフィルムの表面の温度を、４０℃以上１４０℃以下とすることが好ましい。

これはすなわち、図３において、ポリエステル２００が冷却部５０から離れるときの、冷却部５０の端部に位置するポリエステル２００の表面（膜面）の温度を４０℃～１４０℃とすることを意味する。

[0193] また、ポリエステルフィルムが把持部材から離脱するときのポリエステルフィルムの表面の温度は、ポリエステルフィルムのＴＤ方向の中央部における表面温度に対して、把持部材からＴＤ方向に２００ｍｍ離れた位置におけるポリエステルフィルムの表面温度を１℃～２０℃低くすることが好ましい。

[0194] ポリエステルフィルムのＭＤ方向のフィルム長さは、ＴＤ方向におけるフィルム端部のうち、ＭＤ熱収縮率が大きい側の端部（図１において、Ｓ１側）におけるＭＤ方向のフィルム長さを、中央部（図１において、直線Ｙ１側）に比べて、長くすることが好ましい。

そのために、ポリエステルフィルムが把持部材から離脱するときのフィルムのＴＤ方向端部の温度を、ＴＤ方向の中央部に比べて１℃～２０℃低くすることが好ましい。

ポリエステルフィルムは、延伸装置で把持部材に把持されている状態でも、ＭＤ方向に縮み易いが、把持部材から離脱させた状態の方が、張力の緊張から解放された状態になるため、より縮む傾向にある。そのため、ポリエステルフィルムが把持部材から離脱するときのフィルム温度を、ＴＤ方向の端部よりＴＤ方向の中央部が高くなるようにすることで、ＴＤ方向のフィルム中央部を選択的に縮ませ、ＴＤ方向のフィルム長さを、ＴＤ方向の中央部がＴＤ方向の端部より小さくなるようにすることが好ましい。

かかる観点から、ポリエステルフィルムが把持部材から離脱するときのポリエステルフィルムの表面の温度を４０～１４０℃の範囲で制御することが好ましい。

[0195] ポリエステルフィルムが把持部材から離脱するときのポリエステルフィルムの表面の温度が４０℃以上であることで、ＴＤ方向のフィルム端部が、ＴＤ方向のフィルム中央部より長くなりにくく、得られるポリエステルフィルムのC_{CT}が－０．２より大きくなり易くなる。一方、ポリエステルフィルムが把持部材から離脱するときのポリエステルフィルムの表面の温度が１４０℃以下であることで、得られるポリエステルフィルムのC_{CT}が０．２未満となりやすくなる。すなわち、式（７）を満たすポリエステルが得られ易くなる。

ポリエステルフィルムが把持部材から離脱するときのポリエステルフィルムの表面の温度は、５０℃以上１２０℃以下であることがより好ましく、６０℃以上１００℃以下であることが更に好ましい。

[0196] また、ポリエステルフィルムが把持部材から離脱するときのポリエステルフィルムの表面の温度は、ポリエステルフィルムの幅方向の中央部における表面温度に対して、把持部材から前記幅方向に２００ｍｍ離れた位置におけるポリエステルフィルムの表面温度を１℃～２０℃低くする。

[0197] 横延伸工程における予熱、延伸、熱固定、熱緩和、及び冷却において、ポリエステルフィルム２００を加熱し、又は冷却する温度制御手段としては、ポリエステルフィルム２００に温風や冷風を吹きかけたり、ポリエステルフィルム２００を、温度制御可能な金属板の表面に接触させ、又は金属板の近傍を通過させることが挙げられる

[0198] （フィルムの回収）

冷却工程で冷却されたポリエステルフィルム２００は、ＴＤ方向両端のクリップで握持された把持部分をカットし、ロール状に巻き取られる。

[0199] 横延伸工程においては、製造されるポリエステルフィルムの耐加水分解性及び寸法安定性を、より高めるために、次の手法により、延伸したポリエス

テルフィルムの緩和を行なうことが好ましい。

[0200] 本発明では、横延伸工程を縦延伸工程の後に行なった後、冷却部５０でＭＤ方向の緩和を行なうことが好ましい。すなわち、

予熱部１０においてポリエステルフィルム２００の幅方向（ＴＤ）の両端部を、片端部につき、少なくとも２つの把持部材を用いて把持する。例えば、ポリエステルフィルム２００の幅方向（ＴＤ）の片端部の一方を把持部材２ａ及び２ｂで把持し、他方を把持部材２ｃ及び２ｄで把持する。次いで、把持部材２ａ～２ｄを移動させることにより、予熱部１０から冷却部５０までポリエステルフィルム２００を搬送する。

[0201] かかる搬送において、予熱部１０におけるポリエステルフィルム２００の幅方向（ＴＤ方向）の片端部を把持する把持部材２ａ（２ｃ）と、把持部材２ａ（２ｃ）に隣接する他の把持部材２ｂ（２ｄ）との間隔よりも、冷却部５０におけるポリエステルフィルム２００の幅方向の片端部を把持する把持部材２ａ（２ｃ）と、把持部材２ａ（２ｃ）に隣接する他の把持部材２ｂ（２ｄ）との間隔を狭めることで、ポリエステルフィルム２００の搬送速度を小さくする。かかる手法によって、冷却部５０でＭＤ方向の緩和を行なうことができる。

[0202] ポリエステルフィルム２００のＭＤ方向の緩和は、熱固定部３０、熱緩和部４０、及び冷却部５０の少なくとも一部において行なうことができる。

上記のように、把持部材２ａ－２ｂ間の間隔、及び把持部材２ｃ－２ｄ間の間隔を、ＭＤ方向上流側よりも下流側で狭めることで、ポリエステルフィルム２００のＭＤ方向の緩和を行なうことができる。したがって、ＭＤ方向の緩和を熱固定部３０又は熱緩和部４０で行なう場合は、把持部材２ａ～２ｄが熱固定部３０又は熱緩和部４０に到達したときに、把持部材２ａ～２ｄの移動速度を遅くして、ポリエステルフィルム２００の搬送速度を小さくし、把持部材２ａ－２ｂ間の間隔、及び把持部材２ｃ－２ｄ間の間隔を、予熱部における間隔よりも狭めればよい。

[0203] ポリエステルフィルムの搬送速度と、ポリエステルフィルムの幅（フィル

ムのＴＤ方向の全長）とは、次の関係を満たしていることが好ましい。

すなわち、横延伸工程におけるポリエステルフィルムの幅が最大になるときのポリエステルフィルムの幅Ｗ１と、冷却部からポリエステルフィルムが離れる冷却部の端部におけるポリエステルフィルムの幅Ｗ２とが、下記式（Ｉ）を満たし、かつ、予熱部におけるポリエステルフィルムの搬送速度Ｓｐ１と、冷却部の端部におけるポリエステルフィルムの搬送速度Ｓｐ２とが、下記式（II）を満たすことが好ましい。

[0204] [数1]

$$2\% \leqq \frac{W1-W2}{W1} \times 100 \leqq 15\% \qquad (I)$$

$$2\% \leqq \frac{Sp1-Sp2}{Sp1} \times 100 \leqq 15\% \qquad (II)$$

[0205] ここで、「横延伸工程におけるポリエステルフィルムの幅が最大になるときのポリエステルフィルムの幅Ｗ１」は、ポリエステルフィルムが延伸部でＴＤ方向に拡幅された後の、ポリエステルフィルムのＴＤ方向の最大の長さである。

図３においては、予熱部１０における延伸前のポリエステルフィルム２００の幅Ｗ０が、延伸部２０によりポリエステルフィルム２００がＴＤ方向に拡幅されて幅Ｗ１となり、熱緩和部４０で緊張が解かれて、ポリエステルフィルム２００が冷却部５０から離れるときに幅Ｗ２となっていることが示されている。図３においては、Ｗ０＜Ｗ２＜Ｗ１の順に幅が大きい。すなわち、Ｗ１は、予熱部１０～冷却部５０に至る横延伸工程におけるポリエステルフィルム２００の最大の幅である。

図３に示すように、延伸部２０を過ぎたポリエステルフィルム２００は、その後、熱固定部３０にて、緊張が与えられたまま加熱されるため、通常、

幅Ｗ１は、熱固定部３０におけるポリエステルフィルム２００の幅（ＴＤ方向の長さ）ともいえる。

[0206] また、「ポリエステルフィルムが離れる冷却部の端部におけるポリエステルフィルムの幅Ｗ２」は、冷却部に位置し、ポリエステルフィルムを把持する把持部材（図３では、把持部材２ｊおよび２ｌ）が、ポリエステルフィルムを離すときにおけるポリエステルフィルムの幅である。

ポリエステルフィルムを把持する把持部材が、ポリエステルフィルムを離すことで、ポリエステルフィルムは、冷却部の領域から離れる。例えば、図３に示す把持部材２ｊがＰ点において、また、把持部材２ｌがＱ点において、それぞれ、ポリエステルフィルム２００を離すとき、冷却部５０の端部（ＭＤ方向の端部）は、Ｐ点とＱ点とを結んだ直線で表される。

[0207] 「予熱部におけるポリエステルフィルムの搬送速度Ｓｐ１」は、ポリエステルフィルムを把持して環状レールの縁を移動する把持部材（図３では、２ａ～２ｄ）の移動速度に相当する。

また、「冷却部の前記端部におけるポリエステルフィルムの搬送速度Ｓｐ２」は、冷却部に位置し、ポリエステルフィルムを把持する把持部材（図３では、把持部材２ｊおよび２ｌ）が、ポリエステルフィルムを離すときにおけるポリエステルフィルムの搬送速度である。図３を用いて換言すると、例えば、把持部材２ｊがＰ点において、また、把持部材２ｌがＱ点において、それぞれ、ポリエステルフィルム２００を離すとき、「冷却部５０の前記端部におけるポリエステルフィルム２００の搬送速度Ｓｐ２」は、ポリエステルフィルム２００がＰ点とＱ点とを結んだ直線を超えるときの搬送速度に相当する。さらに換言すると、「冷却部５０の前記端部におけるポリエステルフィルム２００の搬送速度Ｓｐ２」は、把持部材２ｊおよび２ｌが、ポリエステルフィルム２００を離す直前の把持部材２ｊおよび２ｌの移動速度に相当する。

[0208] 式（ｌ）は、ポリエステルフィルム２００を延伸した後、ＴＤ方向に緩和するときは、ポリエステルフィルム２００の最大の幅（ＴＤ方向の長さ）Ｗ

１が、冷却部５０において２％～１５％縮まるように緩和することが好ましいことを意味する。

式（II）は、ポリエステルフィルム２００をＭＤ方向に緩和するときは、ポリエステルフィルム２００の予熱部１０における搬送速度Ｓｐ１が、冷却部５０において２％～１５％減速するように緩和することが好ましいことを意味する。

[0209] [数2]

$$\frac{W1-W2}{W1}\times 100=\Delta W$$

$$\frac{Sp1-Sp2}{Sp1}\times 100=\Delta Sp$$

[0210] ΔＷは、ポリエステルフィルムのＴＤ方向（横方向）の緩和率を示すことから、ΔＷを「ＴＤ緩和率」とも称する。また、ΔＳｐは、ポリエステルフィルムのＭＤ方向（縦方向）の緩和率を示すことから、ΔＳｐを「ＭＤ緩和率」とも称する。

[0211] 式（Ｉ）および（II）に示すように、ΔＷおよびΔＳｐは、共に、２％～１５％（２％≦ΔＷ≦１５％、２％≦ΔＳｐ≦１５％）であることが好ましい。

ΔＷおよびΔＳｐが共に２％以上であることで、ポリエステルフィルムが式（１）～（７）を満たしやすくなり、加熱搬送時のシワおよび傷を抑制し易くなる。ΔＷおよびΔＳｐが共に１５％以下であることで、ポリエステルフィルムが延伸装置で縮みきり易く、弛みを抑制し得る。

[0212] ΔＷは、２％～１０％（２％≦ΔＷ≦１０％）であることがより好ましく、３％～８％（３％≦ΔＷ≦８％）であることがさらに好ましい。また、Δ

Ｓｐは、２％～１０％（２％≦ΔＳｐ≦１０％）であることがより好ましく、３％～８％（３％≦ΔＳｐ≦８％）であることがさらに好ましい。

[0213] ＜ポリエステルフィルムの用途＞

本発明のポリエステルフィルムは、加熱搬送されてもシワ及び傷が生じにくく、フィルム上に塗布液や機能性部材シート等を貼りつけても、塗布ムラ、シート貼り合わせ時の気泡混入等の故障を生じにくい。従って、加熱搬送して加工または成形される種々の用途に用いることができる。

例えば、光学用フィルム、電気絶縁用フィルムに好適に用いることができる。

[0214] また、本発明のポリエステルフィルムを太陽電池モジュール用のフィルムとして用いてもよい。その場合、太陽電池モジュールは、例えば、次のように構成すればよい。

太陽電池モジュールは、一般に、太陽光の光エネルギーを電気エネルギーに変換する太陽電池素子を、太陽光が入射する透明性の基板と既述の本発明のポリエステルフィルム（太陽電池用バックシート）との間に配置して構成されている。具体的な実施態様として、電気を取り出すリード配線（不図示）で接続された発電素子（太陽電池素子）をエチレン・酢酸ビニル共重合体系（ＥＶＡ系）樹脂等の封止剤で封止し、これを、ガラス等の透明基板と、本発明のポリエステルフィルム（バックシート）との間に挟んで互いに張り合わせることによって構成される態様に構成されてもよい。

[0215] 太陽電池素子の例としては、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコンなどのシリコン系、銅－インジウム－ガリウム－セレン、銅－インジウム－セレン、カドミウム－テルル、ガリウム－砒素などのIII－V族やII－VI族化合物半導体系など、各種公知の太陽電池素子を適用することができる。基板とポリエステルフィルムとの間は、例えばエチレン－酢酸ビニル共重合体等の樹脂（いわゆる封止材）で封止して構成することができる。

実施例

[0216] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨

を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は質量基準である。

[0217] ＜ポリエステル原料樹脂の合成＞

（ポリエステル原料樹脂１）

以下に示すように、テレフタル酸及びエチレングリコールを直接反応させて水を留去し、エステル化した後、減圧下で重縮合を行なう直接エステル化法を用いて、連続重合装置によりポリエステル（Ｔｉ触媒系ＰＥＴ）を得た。

[0218] （１）エステル化反応

第一エステル化反応槽に、高純度テレフタル酸４．７トンとエチレングリコール１．８トンを９０分かけて混合してスラリー形成させ、３８００ｋｇ／ｈの流量で連続的に第一エステル化反応槽に供給した。更にクエン酸がＴｉ金属に配位したクエン酸キレートチタン錯体（ＶＥＲＴＥＣ ＡＣ－４２０、ジョンソン・マッセイ社製）のエチレングリコール溶液を連続的に供給し、反応槽内温度２５０℃、攪拌下、平均滞留時間約４．３時間で反応を行なった。このとき、クエン酸キレートチタン錯体は、Ｔｉ添加量が元素換算値で９ｐｐｍとなるように連続的に添加した。このとき、得られたオリゴマーの酸価は６００当量／トンであった。なお、本明細書中において、「当量／ｔ」は１トンあたりのモル当量を表す。

[0219] この反応物を第二エステル化反応槽に移送し、攪拌下、反応槽内温度２５０℃で、平均滞留時間で１．２時間反応させ、酸価が２００当量／トンのオリゴマーを得た。第二エステル化反応槽は内部が３ゾーンに仕切られており、第２ゾーンから酢酸マグネシウムのエチレングリコール溶液を、Ｍｇ添加量が元素換算値で７５ｐｐｍになるように連続的に供給し、続いて第３ゾーンから、リン酸トリメチルのエチレングリコール溶液を、Ｐ添加量が元素換算値で６５ｐｐｍになるように連続的に供給した。

[0220] （２）重縮合反応

上記で得られたエステル化反応生成物を連続的に第一重縮合反応槽に供給

し、攪拌下、反応温度２７０℃、反応槽内圧力２０ｔｏｒｒ（２．６７×１０$^{-3}$ＭＰａ）で、平均滞留時間約１．８時間で重縮合させた。

[0221] 更に、第二重縮合反応槽に移送し、この反応槽において攪拌下、反応槽内温度２７６℃、反応槽内圧力５ｔｏｒｒ（６．６７×１０$^{-4}$ＭＰａ）で滞留時間約１．２時間の条件で反応（重縮合）させた。

[0222] 次いで、更に第三重縮合反応槽に移送し、この反応槽では、反応槽内温度２７８℃、反応槽内圧力１．５ｔｏｒｒ（２．０×１０$^{-4}$ＭＰａ）で、滞留時間１．５時間の条件で反応（重縮合）させ、反応物（ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ））を得た。

[0223] 次に、得られた反応物を、冷水にストランド状に吐出し、直ちにカッティングしてポリエステルのペレット＜断面：長径約４ｍｍ、短径約２ｍｍ、長さ：約３ｍｍ＞を作製した。

[0224] 得られたポリエステルについて、高分解能型高周波誘導結合プラズマ－質量分析（HR-ICP-MS；SIIナノテクノロジー社製AttoM）を用いて以下に示すように測定した結果、Ｔｉ＝９ｐｐｍ、Ｍｇ＝７５ｐｐｍ、Ｐ＝６０ｐｐｍであった。Ｐは当初の添加量に対して僅かに減少しているが、重合過程において揮発したものと推定される。

得られたポリマーは、ＩＶ＝０．６７、末端カルボキシ基の量（ＡＶ）＝２３当量／トン、融点＝２５７℃、溶液ヘイズ＝０．３％であった。ＩＶ及びＡＶの測定は、以下に示す方法により行なった。

[0225] ～ＩＶ及びＡＶの測定～

ポリエステル原料樹脂の固有粘度（ＩＶ）は、ポリエステル原料樹脂を、１，１，２，２－テトラクロルエタン／フェノール（＝２／３[質量比]）混合溶媒に溶解し、該混合溶媒中の２５℃での溶液粘度から求めた。

ポリエステル原料樹脂の末端ＣＯＯＨ量（ＡＶ）は、未延伸ポリエステルフィルム１をベンジルアルコール／クロロホルム（＝２／３；体積比）の混合溶液に完全溶解させ、指示薬としてフェノールレッドを用い、基準液（０．０２５Ｎ　ＫＯＨ－メタノール混合溶液）で滴定し、その適定量から算出

した。

以上のようにして、ポリエステル原料樹脂１を合成した。

[0226]（ポリエステル原料樹脂２）

ポリエステル原料樹脂１をバッチ法で固相重合を実施した。すなわち、ポリエステルのペレットを容器に投入した後、真空にして撹拌しながら、１５０℃で予備結晶化処理し、その後１９０℃で３０時間の固相重合反応を行なった。

以上のようにして、ポリエステル原料樹脂２を合成した。

[0227]（ポリエステル原料樹脂３）

二塩基酸として、２，６－ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル９７．６部（１００モル％）及び二価アルコールとしてエチレングリコール４９．６部（１００モル％）を、エステル交換槽に投入し、メタノールを留去さてエステル交換反応を進行させながら昇温させ、メタノールが理論量まで留出した時点で、反応物を重縮合槽に移して、重縮合触媒として酸化ゲルマニウム０．０１６部を添加した後、高真空に減圧しながら２９０℃まで加熱してエチレングリコールを留去した。撹拌トルクが目標値に達したところで反応を終了させ、得られたポリマーを水中に直径２．５ｍｍのストランド状にして取り出した。得られたストランド状のポリマーをチップカッターでチップ状に切断した。得られたポリマーの固有粘度（ＩＶ）は、０．６０であった。

以上のようにして、ポリエチレン－２，６－ナフタレート（ＰＥＮ）のポリエステル原料樹脂３を得た。

[0228]（ポリエステル原料樹脂４）

特開２００１－１９１４０６号公報の段落番号［００７２］（実施例１）を参考に、固有粘度（オルソクロロフェノール、３５℃）０．６５のＰＥＴのポリエステル原料樹脂４を用意した。

[0229]（実施例１）

＜未延伸ポリエステルフィルムの作製＞

－フィルム成形工程－

ポリエステル原料樹脂１を、含水率２０ｐｐｍ以下に乾燥させた後、直径５０ｍｍの１軸混練押出機のホッパーに投入した。ポリエステル原料樹脂１は、３００℃に溶融し、下記押出条件により、ギアポンプ、濾過器（孔径２０μｍ）を介し、ダイから押出した。なお、ポリエステルシートの厚さが３ｍｍとなるように、ダイのスリットの寸法を調整した。ポリエステルシートの厚さは、キャストドラムの出口に設置した自動厚み計により測定した。

[0230] このとき、溶融樹脂の押出は、圧力変動を１％、溶融樹脂の温度分布を２％とする条件にて行なった。具体的には、押出機のバレルにおける背圧を、押出機のバレル内平均圧力に対して１％高い圧力とし、押出機の配管温度を、押出機のバレル内平均温度に対して２％高い温度として加熱した。ダイから押出すにあたり、溶融樹脂を冷却用のキャストドラム上に押出し、静電印加法を用いてキャストドラムに密着させた。溶融樹脂の冷却は、キャストドラムの温度を２５℃に設定すると共に、キャストドラムに対面して設置された冷風発生装置から２５℃の冷風を吹き出して溶融樹脂にあてた。キャストドラムに対向配置された剥ぎ取りロールによって、キャストドラムから厚さ３ｍｍ、フィルム幅０．９ｍの未延伸ポリエステルフィルム（未延伸ポリエステルフィルム１）を剥離した。

[0231] 得られた未延伸ポリエステルフィルム１は、固有粘度ＩＶ＝０．６４ｄＬ／ｇ、末端カルボキシ基の量（ＡＶ）＝２５当量／トン、ガラス転移温度（Ｔｇ）＝７２℃であった。

[0232] ～ＩＶ及びＡＶの測定～

未延伸ポリエステルフィルムの固有粘度（ＩＶ）は、未延伸ポリエステルフィルムを、１，１，２，２－テトラクロルエタン／フェノール（＝２／３[質量比]）混合溶媒に溶解し、該混合溶媒中の２５℃での溶液粘度から求めた。

未延伸ポリエステルフィルムの末端ＣＯＯＨ量（ＡＶ）は、未延伸ポリエステルフィルムをベンジルアルコール／クロロホルム（＝２／３；体積比）

の混合溶液に完全溶解させ、指示薬としてフェノールレッドを用い、基準液（０．０２５Ｎ ＫＯＨ－メタノール混合溶液）で滴定し、その適定量から算出した。

[0233] ＜２軸延伸ポリエステルフィルムの作製＞

得られた未延伸ポリエステルフィルム１について、以下の方法で逐次２軸延伸することによって延伸し、厚み２５０μｍ、フィルム幅（ＴＤ方向の全長）２．５ｍの２軸延伸ポリエステルフィルム１を作製した。

[0234] －縦延伸工程－

未延伸ポリエステルフィルム１を周速の異なる２対のニップロールの間に通し、下記条件で縦方向（搬送方向）に延伸した。

予熱温度　：８０℃

縦延伸温度：９０℃

縦延伸倍率：３．１倍

縦延伸応力：１２ＭＰａ

[0235] －横延伸工程－

縦延伸したポリエステルフィルム１（縦延伸ポリエステルフィルム１）に対し、図３に示す構造を有するテンター（２軸延伸機）を用いて、下記の方法、条件にて延伸した。

[0236] （予熱部）

予熱温度を１１０℃とし、延伸可能なように加熱した。

[0237] （延伸部）

予熱された縦延伸ポリエステルフィルム１を、縦延伸した方向（長手方向）と直交するフィルム幅方向（ＴＤ方向）に下記の条件にて緊張を与え、横延伸した。

〈条件〉

・延伸温度（横延伸温度）　：１２５℃

・延伸倍率（横延伸倍率）　：４．０倍

・延伸応力（横延伸応力）：１８ＭＰａ

[0238] （熱固定部）

次いで、ポリエステルフィルムの最高到達膜面温度（熱固定温度）を下記範囲に制御して加熱し、結晶化させた。

・最高到達膜面温度（熱固定温度$T_{熱固定}$）：２２５〔℃〕

ここでの熱固定温度$T_{熱固定}$が、ＤＳＣのプレピーク温度〔℃〕である。

[0239] また、フィルム幅方向（ＴＤ方向）の両端部を、フィルム成形工程でキャストドラムと接触したキャスト面側から、セラミック製の赤外線ヒータ（ヒータ表面温度：６５０℃）で輻射加熱した。このとき、ヒーターと、ポリエステルフィルムとの距離は、１７０ｍｍとした。

[0240] （熱緩和部）

熱固定後のポリエステルフィルムを下記の温度に加熱し、フィルムの緊張を緩和した。このとき、フィルム幅方向の両端部を、熱固定と同様にキャスト面側から赤外線ヒータ（ヒータ表面温度：３５０℃）で輻射加熱した。

・熱緩和温度（$T_{熱緩和}$）：１５０℃

・熱緩和率：ＴＤ方向（ＴＤ熱緩和率；ΔＷ）＝５％

ＭＤ方向（ＭＤ熱緩和率；ΔＳｐ）＝０％

[0241] （冷却部）

次に、熱緩和後のポリエステルフィルムを、フィルムのＴＤ方向中央部の温度が８８℃、フィルムのＴＤ方向端部の温度が８０℃となる冷却温度にて冷却した。

[0242] －フィルムの回収－

冷却終了後、ポリエステルフィルムの両端を２０ｃｍずつトリミングした。その後、両端に幅１０ｍｍで押出し加工（ナーリング）を行なった後、張力２５ｋｇ／ｍで巻き取った。

[0243] 以上のようにして、厚さ２５０μｍの２軸延伸ポリエステルフィルム（ＰＥＴフィルム）を作製した。

[0244] －Ａ．測定・評価－

上記で作製した２軸延伸ポリエステルフィルムに対し、下記の測定、評価

を行なった。測定と評価の結果は下記表２に示す。

[0245] （１）２軸延伸ポリエステルフィルムの裁断

２軸延伸ポリエステルフィルムのＭＤ方向端部のうち、一端を地面から２６ｍよりも高い所に固定し、２軸延伸ポリエステルフィルムを、無張力下で吊るした。高所に固定したＭＤ方向の端部から他端までの距離が２６ｍ（図１におけるＬ＝２６ｍ）となるように、フィルムを裁断し、フィルム幅（Ｗ）が表１に示される大きさ（実施例１においてはＷ＝２．５ｍ）で、ＭＤ方向のフィルム長（Ｌ）が２６ｍとなるフィルムＦを用意した。

[0246] （２）ＴＤ方向におけるＭＤ熱収縮率

上記のようにして得たフィルムＦを裁断し、フィルムＦの、ＭＤ方向のフィルム長（Ｌ＝２６ｍ）の半分となる位置（図１の直線C_L上）におけるＴＤ方向の両端部と、ＴＤ方向中央部の試料片Ｍを作製した。なお、試料片Ｍは、ＴＤ方向３０ｍｍ、ＭＤ方向１２０ｍｍの大きさにした。

試料片Ｍに対し、ＭＤ方向で１００ｍｍの間隔となるように、２本の基準線を入れ、無張力下で１５０℃の加熱オーブン中に３０分間放置した。この放置の後、試料片Ｍを室温まで冷却して、２本の基準線の間隔を測定し、この値をＡ（単位；ｍｍ）とした。測定されたＡおよび「１００×（１００－Ａ）／１００」の式から算出された数値をＭＤ熱収縮率とした。

[0247] フィルムＦにおいてＴＤ方向端部に位置した試料片Ｍを測定して得られたＭＤ熱収縮率は、数値の大きいものをS_{S1}、数値の小さいものをS_{S2}とした。また、フィルムＦにおいてＴＤ方向の中央部に位置した試料片Ｍを測定して得られたＭＤ熱収縮率をS_{CT}とした。結果を、表２に示す。

[0248] （３）フィルムＦの全幅円弧C_{S1}、フィルムＦの半裁フィルムの半裁円弧C_{CT}の測定

測定されたＭＤ熱収縮率S_{S1}およびS_{S2}からフィルムＦのＳ１側およびＳ２側を特定し、フィルムＦの全幅円弧C_{S1}を測定した。また、フィルムＦのＭＤ方向端部の辺における中心C_{wu}およびC_{wd}を結ぶ直線（図１における直線Ｙ１）に沿って、フィルムＦを裁断し、半裁フィルムを得た。

得られた半裁フィルムの湾曲の大きさであるC_{C1}およびC_{C2}を測定した上、半裁フィルムのC_{CT}を算出した。

結果を表２に示す。

また、得られたS_{S1}、S_{S2}、S_{CT}、C_{S1}、C_{CT}及びWに基づき、式（１）～（７）を構成する要素「ΔＳ（＝S_{S1}－S_{S2}）」、「S_{AV}〔＝（S_{s1}＋S_{s2}＋S_{CT}）／３〕」、「｛S_{CT}－（S_{s1}＋S_{s2}）／２｝」、「｛S_{CT}－（S_{s1}＋S_{s2}）／２｝／C_{CT}／１００」、「W／２０００」、「W／１０００」、及び「２W」を表２に示した。

[0249] （４）厚みの測定

得られた２軸延伸ポリエステルフィルムの厚みは、以下のようにして求めた。

２軸延伸ポリエステルフィルムに対して、接触式膜厚測定計（アンリツ社製）を用い、縦延伸した方向（長手方向）に０．５ｍにわたり等間隔に５０点をサンプリングし、さらにフィルム幅方向（長手方向に直交する方向）にフィルム全幅にわたり等間隔（幅方向に５０等分）に５０点をサンプリングした後、これらの１００点の厚みを測定した。これら１００点の平均の厚みを求め、ポリエステルフィルムの厚みとした。

[0250] （５）ＤＳＣプレピーク温度ムラ（ΔＴｐｐ）

フィルムＦの、図１の直線C_L上となる位置において、ＴＤ方向の一方の端部から他方の端部の全幅に対して、等間隔で１１点をサンプリングし、試料片Ｍ２を得た。各位置の試料片Ｍ２について、ＤＳＣプレピーク温度（Ｔｐｐ）を測定した。測定された複数のＴｐｐ値の最大値と最小値の差（ΔＴｐｐ）を、ＤＳＣプレピーク温度のムラとした。

なお、ＤＳＣプレピーク温度は、株式会社島津製作所製のＤＳＣ－６０に、サンプリングした試料片Ｍ２のフィルムを所定量（２～１０ｍｇ）セットし、１０℃／ｍｉｎの昇温速度で、３００℃まで昇温して測定した。ポリエステル（ＰＥＴ）の融解ピーク手前に現れる吸熱ピークのピーク温度をＤＳＣプレピーク温度（Ｔｐｐ）として読み取った。

[0251] （６）２軸延伸ポリエステルフィルムを加熱搬送したときのシワと傷の有無判定

得られた２軸延伸ポリエステルフィルムについて、温度１７０℃、ＭＤ方向の搬送速度１．０ｍ／ｓで４０秒加熱搬送したときのフィルム表面上のシワの有無および傷の有無を、目視により観察し、下記の評価基準に従って評価した。

[0252] 〈シワの有無の評価基準〉

ＡＡ：シワの発生はほとんどみられなかった。

Ａ：シワの発生が僅かにみられたが、フィルム面は良好であった。

Ｂ：シワの発生がみられたが、実用上は支障のない程度であった。

Ｃ：シワの発生が顕著にみられた。

[0253] 〈傷の有無の評価基準〉

ＡＡ：傷の発生はほとんどみられなかった。

Ａ：傷の発生が僅かにみられたが、フィルム面は良好であった。

Ｂ：傷の発生がみられたが、実用上は支障のない程度であった。

Ｃ：傷の発生が顕著にみられた。

[0254] （実施例２～実施例１５、及び、比較例１～比較例５）

実施例１において、表１に示す条件を変更したほかは、いずれも同様にして、実施例２～実施例１５、及び、比較例１～比較例５の２軸延伸ポリエステルフィルムを得た。

また、得られた２軸延伸ポリエステルフィルムについて、実施例１の２軸延伸ポリエステルフィルムと同様の方法で、２軸延伸ポリエステルフィルムの物性評価、並びに、シワ及び傷の有無についての評価を行った。結果を表２に示す。

[0255] （比較例６）

特開２００１－１９１４０６号公報の段落番号［００７２］～［００７３］を参照して、特開２００１－１９１４０６号公報の実施例１に準拠した２軸延伸ポリエステルフィルムを得た。

得られた２軸延伸ポリエステルフィルムについて、実施例１の２軸延伸ポリエステルフィルムと同様の方法で、２軸延伸ポリエステルフィルムの物性評価、並びに、シワ及び傷の有無についての評価を行った。結果を表２に示す。

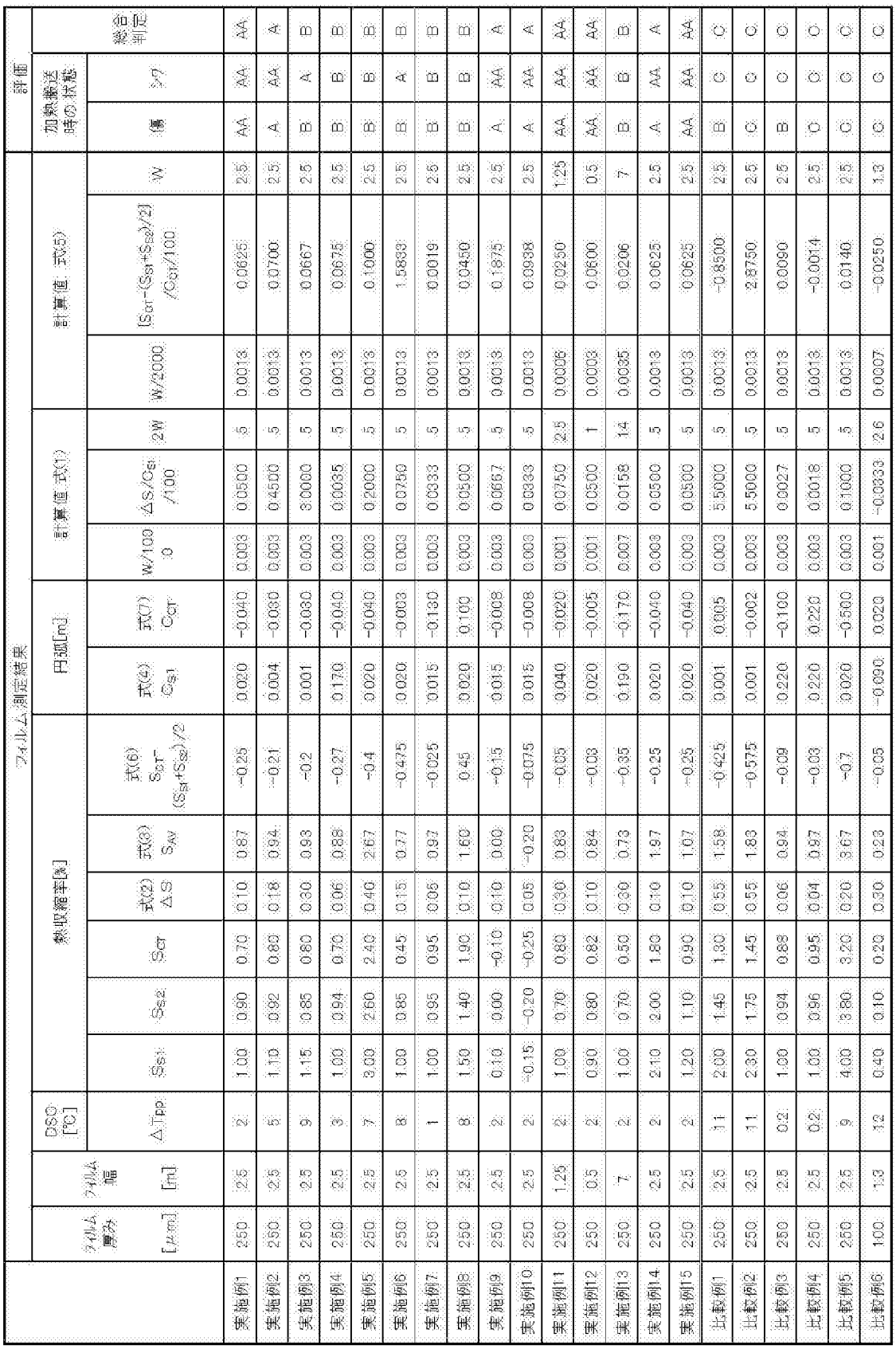
[0256]

[表1]

	ポリエステル原料			縦延伸工程	横延伸工程								製膜後のスリット加工	横延伸後オフライン熱緩和工程有無
	樹脂No.	原料種類	IV	縦延伸倍率 [倍]	横延伸倍率 [倍]	熱固定温度 [℃]	MD緩和率 ΔSp [%]	TD緩和率 ΔW [%]	輻射ヒーター ヒーター有無	フィルムとの距離 [mm]	ヒーター表面温度 [℃]	離脱温度 [℃] 中央部	離脱温度 [℃] 端部		
実施例1	樹脂1	PET	0.67	3.1	4.0	225	0	5	有	170	650	88	80	無、全幅で使用	無
実施例2	樹脂1	PET	0.67	3.1	4.0	223	0	5	有	280	350	88	80	無、全幅で使用	無
実施例3	樹脂1	PET	0.67	3.1	4.0	222	0	5	有	120	450	105	100	無、全幅で使用	無
実施例4	樹脂1	PET	0.67	3.1	4.0	225	0	5	有	170	500	130	110	無、全幅で使用	無
実施例5	樹脂1	PET	0.67	3.4	4.0	190	0	5	有	280	350	78	70	無、全幅で使用	無
実施例6	樹脂1	PET	0.67	3.1	4.0	225	0	5	有	280	350	135	120	無、全幅で使用	無
実施例7	樹脂1	PET	0.67	3.1	4.0	225	0	5	有	120	650	45	40	無、全幅で使用	無
実施例8	樹脂1	PET	0.67	3.1	4.0	205	0	5	有	30	650	136	135	無、全幅で使用	無
実施例9	樹脂1	PET	0.67	3.1	4.0	225	5	5	有	170	650	88	80	無、全幅で使用	無
実施例10	樹脂1	PET	0.67	3.1	4.0	225	5	5	有	170	650	88	80	無、全幅で使用	有
実施例11	樹脂1	PET	0.67	3.1	4.0	225	0	5	有	170	650	88	80	半裁して使用	無
実施例12	樹脂1	PET	0.67	3.1	4.0	225	0	5	有	170	650	88	80	1/5にカット	無
実施例13	樹脂1	PET	0.67	3.1	4.0	225	0	5	有	170	650	88	80	無、全幅で使用	無
実施例14	樹脂2	PET	0.75	3.4	4.2	215	0	5	有	170	650	88	80	無、全幅で使用	無
実施例15	樹脂3	PEN	0.60	3.1	4.0	225	0	5	有	170	650	98	90	無、全幅で使用	無
比較例1	樹脂1	PET	0.67	3.1	4.0	210	0	5	無	-	-	150	153	無、全幅で使用	無
比較例2	樹脂1	PET	0.67	3.1	4.0	200	0	5	無	-	-	145	151	無、全幅で使用	無
比較例3	樹脂1	PET	0.67	3.1	4.0	225	0	5	有	8	500	31	33	無、全幅で使用	無
比較例4	樹脂1	PET	0.67	3.1	4.0	225	0	5	有	8	600	30	80	無、全幅で使用	無
比較例5	樹脂1	PET	0.67	3.1	4.0	170	0	0	無	-	-	141	90	無、全幅で使用	-
比較例6	樹脂4	PET	0.65	3.1	3.9	235	0	1.5	無	-	-	110	142	半裁して使用	有

[0257]

[表2]



	フィルム測定結果																			評価		
	フィルム厚み [μm]	フィルム幅 [m]	DSC [℃] ΔTpp	熱収縮率[%] Ss1	Ss2	Scr	式(2) ΔS	式(3) S_{AV}	式(6) $S_{cr}-(S_{s1}+S_{s2})/2$	円弧[m] 式(4) C_{s1}	式(7) C_{cr}	計算値 式(1) W/1000	ΔS/Cs /100	2W	計算値 式(5) W/2000	$[S_{cr}-(S_{s1}+S_{s2})/2]/C_{cr}/100$	W	加熱搬送時のたるみ 傷	シワ	総合判定
実施例1	250	2.5	2	1.00	0.90	0.70	0.10	0.87	-0.25	0.020	-0.040	0.003	0.0500	5	0.0013	0.0625	2.5	AA	AA	AA
実施例2	250	2.5	5	1.10	0.92	0.80	0.18	0.94	-0.21	0.004	-0.030	0.003	0.4500	5	0.0013	0.0700	2.5	A	AA	A
実施例3	250	2.5	9	1.15	0.85	0.80	0.30	0.93	-0.2	0.001	-0.030	0.003	3.0000	5	0.0013	0.0667	2.5	B	A	B
実施例4	250	2.5	3	1.00	0.94	0.70	0.06	0.88	-0.27	0.170	-0.040	0.003	0.0035	5	0.0013	0.0675	2.5	B	B	B
実施例5	250	2.5	7	3.00	2.60	2.40	0.40	2.67	-0.4	0.020	-0.040	0.003	0.2000	5	0.0013	0.1000	2.5	B	B	B
実施例6	250	2.5	8	1.00	0.85	0.45	0.15	0.77	-0.475	0.020	-0.003	0.003	0.0750	5	0.0013	1.5833	2.5	B	A	B
実施例7	250	2.5	1	1.00	0.95	0.95	0.06	0.97	-0.025	0.015	-0.130	0.003	0.0333	5	0.0013	0.0019	2.5	B	B	B
実施例8	250	2.5	8	1.50	1.40	1.90	0.10	1.60	0.45	0.020	0.100	0.003	0.0500	5	0.0013	0.0450	2.5	B	B	B
実施例9	250	2.5	2	0.10	0.00	-0.10	0.10	0.00	-0.15	0.015	-0.008	0.003	0.0667	5	0.0013	0.1875	2.5	A	AA	A
実施例10	250	2.5	2	-0.15	-0.20	-0.25	0.05	-0.20	-0.075	0.015	-0.008	0.003	0.0333	5	0.0013	0.0938	2.5	A	AA	A
実施例11	250	1.25	2	1.00	0.70	0.80	0.30	0.83	-0.05	0.040	-0.020	0.001	0.0750	2.5	0.0006	0.0250	1.25	AA	AA	AA
実施例12	250	0.5	2	0.90	0.80	0.82	0.10	0.84	-0.03	0.020	-0.005	0.001	0.0500	1	0.0003	0.0600	0.5	AA	AA	AA
実施例13	250	7	2	1.00	0.70	0.50	0.30	0.73	-0.35	0.190	-0.170	0.007	0.0158	14	0.0035	0.0206	7	B	B	B
実施例14	250	2.5	2	2.10	2.00	1.80	0.10	1.97	-0.25	0.020	-0.040	0.003	0.0500	5	0.0013	0.0625	2.5	A	AA	A
実施例15	250	2.5	2	1.20	1.10	0.90	0.10	1.07	-0.25	0.020	-0.040	0.003	0.0500	5	0.0013	0.0625	2.5	AA	AA	AA
比較例1	250	2.5	11	2.00	1.45	1.30	0.55	1.58	-0.425	0.001	0.005	0.003	5.5000	5	0.0013	-0.8500	2.5	B	C	C
比較例2	250	2.5	11	2.30	1.75	1.45	0.55	1.83	-0.575	0.001	-0.002	0.003	5.5000	5	0.0013	2.8750	2.5	C	C	C
比較例3	250	2.5	0.2	1.00	0.94	0.88	0.06	0.94	-0.09	0.220	-0.100	0.003	0.0027	5	0.0013	0.0090	2.5	B	C	C
比較例4	250	2.5	0.2	1.00	0.96	0.95	0.04	0.97	-0.03	0.220	0.220	0.003	0.0018	5	0.0013	-0.0014	2.5	C	C	C
比較例5	250	2.5	9	4.00	3.80	3.20	0.20	3.67	-0.7	0.020	-0.500	0.003	0.1000	5	0.0013	0.0140	2.5	C	C	C
比較例6	100	1.3	12	0.40	0.10	0.20	0.30	0.23	-0.05	-0.090	0.020	0.001	-0.0333	2.6	0.0007	-0.0250	1.3	C	C	C

[0258] 表２に示すように、実施例では、比較例との対比において、加熱搬送時のシワおよび傷の発生が少なく抑えられていた。

[0259] ２０１３年３月２８日に出願された日本国特許出願２０１３－０６９４８０の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。本発明の例示的実施形態についての以上の記載は例示および説明の目的でされたものであり、網羅的であることあるいは発明を開示されている形態そのものに限定することを意図するものではない。明らかなことではあるが、多くの改変あるいは変更が当業者には自明である。上記実施形態は発明の原理及び実用的応用を最もうまく説明し、想定される特定の用途に適するような種々の実施形態や種々の改変と共に他の当業者が発明を理解できるようにするために選択され、記載された。本発明の範囲は以下の請求項およびその均等物によって規定されることが意図されている。

符号の説明

[0260] ２ａ～２ｌ・・・把持部材

１０・・・・・・予熱部

２０・・・・・・延伸部

３０・・・・・・熱固定部

４０・・・・・・熱緩和部

５０・・・・・・冷却部

６０・・・・・・環状レール

１００・・・・・２軸延伸機

２００・・・・・ポリエステルフィルム

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）～（４）を満たすポリエステルフィルム。

$W/1000 < [(S_{s1}-S_{s2})/C_{S1}/100] < 2W$ ・・・（１）

$0 < (S_{s1}-S_{s2}) < 0.5$ ・・・（２）

$-1 < (S_{s1}+S_{s2}+S_{CT})/3 < 3$ ・・・（３）

$0 < C_{s1} < 0.2$ ・・・（４）

〔式（１）～（４）中、

S_{s1}は、ポリエステルフィルム幅方向の端部のうち、前記ポリエステルフィルム幅方向と直交する方向の１５０℃、３０分での熱収縮率が大きい側の端部における、前記ポリエステルフィルム幅方向と直交する方向の熱収縮率[％]を表し、

S_{s2}は、ポリエステルフィルム幅方向の端部のうち、前記ポリエステルフィルム幅方向と直交する方向の１５０℃、３０分での熱収縮率が小さい側の端部における、前記ポリエステルフィルム幅方向と直交する方向の熱収縮率[％]を表す。

S_{CT}は、ポリエステルフィルム幅方向の中央部における、前記ポリエステルフィルム幅方向と直交する方向の１５０℃、３０分での熱収縮率 [％]を表す。

C_{S1}は、ポリエステルフィルム幅方向の端部のうち、前記ポリエステルフィルム幅方向と直交する方向の１５０℃、３０分での熱収縮率が大きい側の端部における、湾曲の大きさの最大値[ｍ]を表す。

Wは、ポリエステルフィルム幅[ｍ]を表す。〕

[請求項2] さらに下記式（５）～（７）を満たす請求項１に記載のポリエステルフィルム。

$W/2000 < [\{S_{CT}-(S_{s1}+S_{s2})/2\}/C_{CT}/100] < W$ ・・・（５）

$-0.5 < \{S_{CT}-(S_{s1}+S_{s2})/2\} < 0.5$ ・・・（６）

$-0.2 < C_{CT} < 0.2$ ・・・（７）

〔式（５）～（７）中、

S_{s1}は、ポリエステルフィルム幅方向の端部のうち、前記ポリエステルフィルム幅方向と直交する方向の１５０℃、３０分での熱収縮率が大きい側の端部における、前記ポリエステルフィルム幅方向と直交する方向の熱収縮率[％]を表し、

S_{s2}は、ポリエステルフィルム幅方向の端部のうち、前記ポリエステルフィルム幅方向と直交する方向の１５０℃、３０分での熱収縮率が小さい側の端部における、前記ポリエステルフィルム幅方向と直交する方向の熱収縮率[％]を表す。

S_{CT}は、ポリエステルフィルム幅方向の中央部における、前記ポリエステルフィルム幅方向と直交する方向の１５０℃、３０分での熱収縮率[％]を表す。

C_{CT}は、ポリエステルフィルム長手方向の両端部におけるポリエステルフィルム幅方向の中央を結んだ直線に沿ってポリエステルフィルムを裁断して得られる２つの半裁ポリエステルフィルムの幅方向の端部における湾曲の大きさの最大値を足して２で割った値[ｍ]を表す。

Ｗは、フィルム幅[ｍ]を表す。〕

[請求項3] 前記フィルム幅Ｗが、０．３ｍ以上８ｍ以下である請求項１または請求項２に記載のポリエステルフィルム。

[請求項4] 前記フィルム幅方向における、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）で測定されるプレピーク温度のムラが０．５℃以上１０℃以下である請求項１～請求項３のいずれか１項に記載のポリエステルフィルム。

[請求項5] ポリエステルフィルムの固有粘度が、０．５５ｄＬ／ｇ以上０．９０ｄＬ／ｇ以下である請求項１～請求項４のいずれか１項に記載のポリエステルフィルム。

[請求項6] ポリエステルフィルムの末端カルボキシ基の量が、５ｅｑ／トン以上３５ｅｑ／トン以下である請求項１～請求項５のいずれか１項に記

載のポリエステルフィルム。

[請求項7] ３官能以上の多官能モノマーに由来の構成単位の含有比率が、ポリエステルフィルム中のポリエステルの全構成単位に対して、０．００５モル％以上２．５モル％以下である請求項１～請求項６のいずれか１項に記載のポリエステルフィルム。

[請求項8] 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ポリエステルフィルムを成形するフィルム成形工程と、

成形された前記ポリエステルフィルムを長手方向に縦延伸する縦延伸工程と、

前記縦延伸後のポリエステルフィルムを延伸可能な温度に予熱する予熱部、予熱された前記ポリエステルフィルムを前記長手方向と直交する幅方向に緊張を与えて横延伸する延伸部、前記縦延伸及び前記横延伸を行なった後の前記ポリエステルフィルムを加熱し結晶化させて熱固定する熱固定部、前記熱固定されたポリエステルフィルムを加熱し、ポリエステルフィルムの緊張を緩和してフィルムの残留歪みを除去する熱緩和部、並びに、熱緩和後のポリエステルフィルムを冷却する冷却部に、前記ポリエステルフィルムをこの順に搬送して、前記縦延伸後のポリエステルフィルムを前記長手方向に直交する幅方向に横延伸する横延伸工程と、を含み

前記熱固定部および前記熱緩和部の少なくとも一方において、前記幅方向のポリエステルフィルムの端部を、ヒーターにより選択的に輻射加熱し、前記ヒーターの表面と前記ポリエステルフィルムの表面との最短距離を１０ｍｍ以上３００ｍｍ以下とするポリエステルフィルムの製造方法。

[請求項9] 前記輻射加熱は、少なくとも１つのセラミック製ヒーターで行う請求項８に記載のポリエステルフィルムの製造方法。

[請求項10] 前記セラミック製ヒーターの少なくとも１つの表面温度は、３００

℃以上７００℃以下である請求項９に記載のポリエステル樹脂フィルムの製造方法。

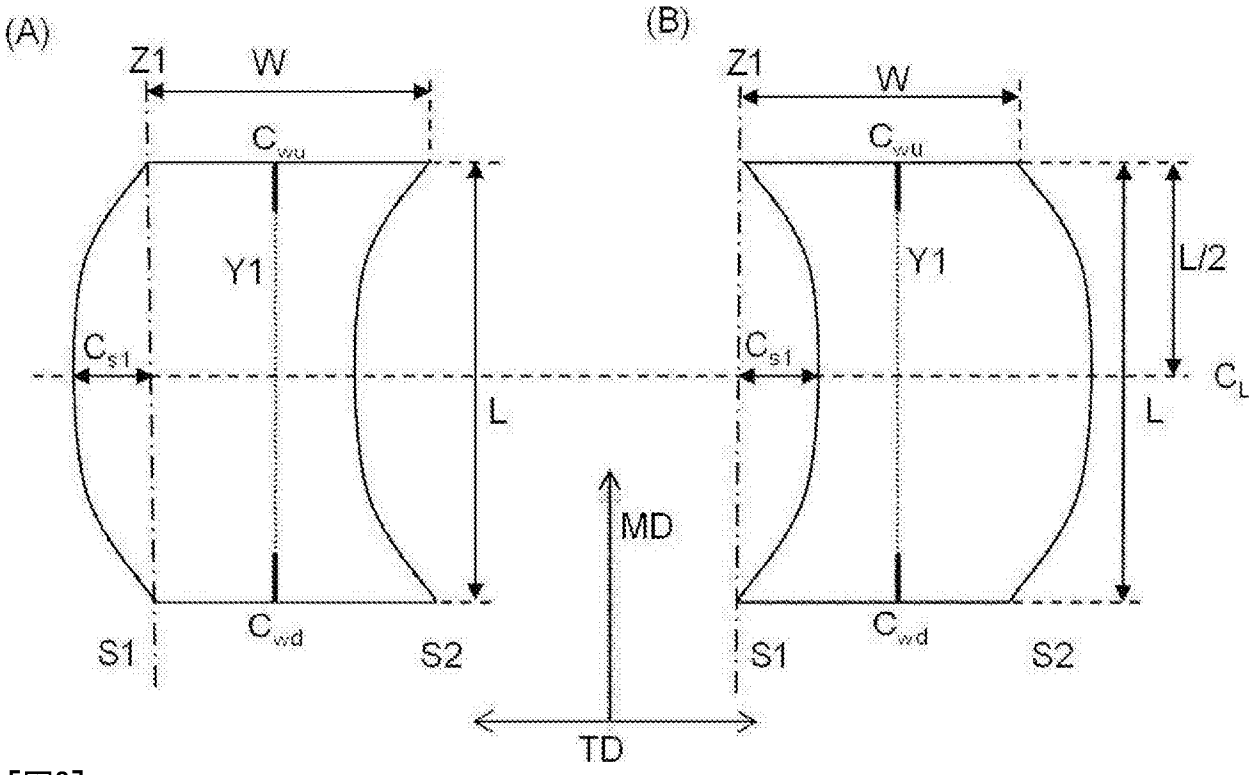
[請求項11] 前記セラミック製ヒーターの少なくとも１つは、格子状の金属カバーで覆われている請求項９または請求項１０に記載のポリエステルフィルムの製造方法。

[請求項12] 前記横延伸工程は、前記予熱部、前記延伸部、前記熱固定部、前記熱緩和部、及び前記冷却部を備え、前記予熱部において前記ポリエステルフィルムの幅方向の両端部を、片端部につき、少なくとも２つの把持部材を用いて把持して、前記予熱部から前記冷却部まで前記ポリエステルフィルムを搬送する２軸延伸装置を用い、

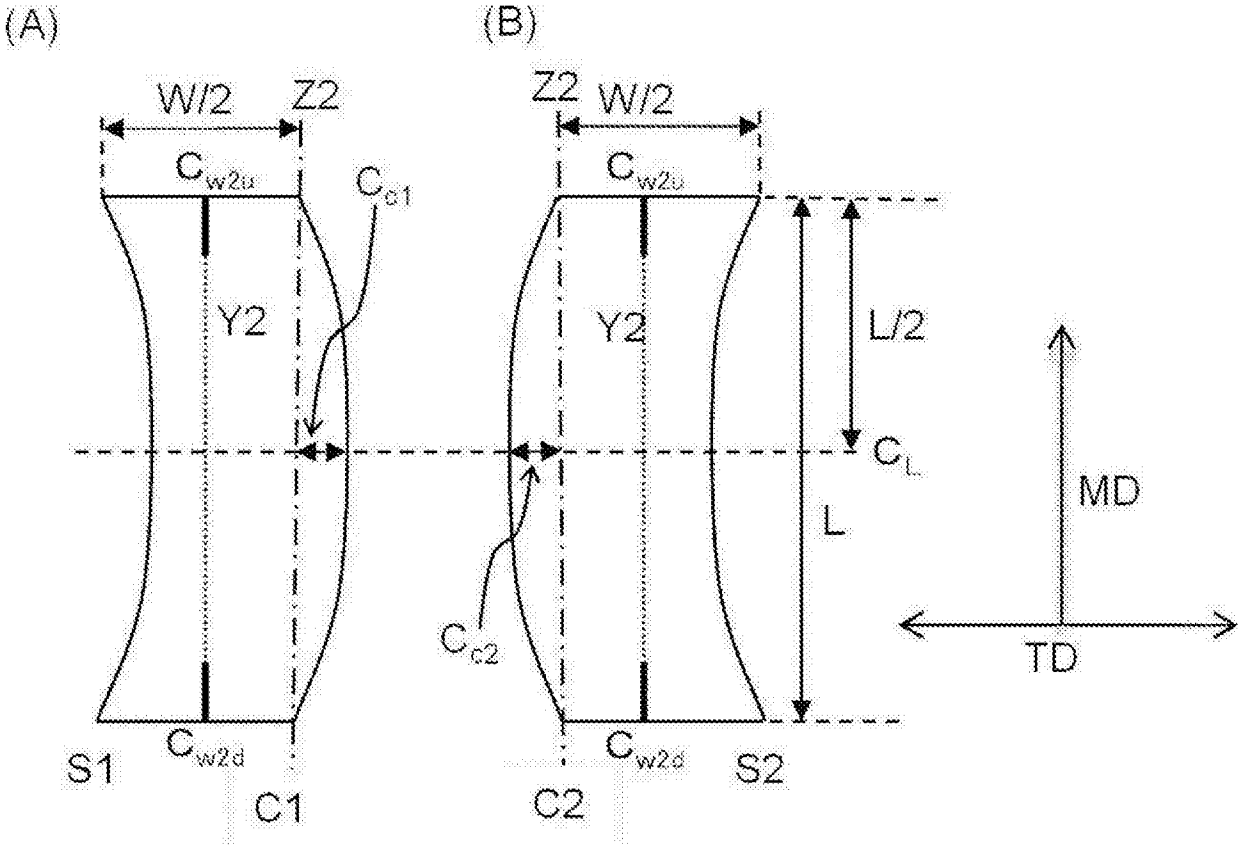
前記ポリエステルフィルムが前記把持部材から離脱するときの前記ポリエステルフィルムの表面の温度を、４０℃～１４０℃とする請求項８～請求項１１のいずれか１項に記載のポリエステルフィルムの製造方法。

[請求項13] 前記ポリエステルフィルムが前記把持部材から離脱するときの前記ポリエステルフィルムの表面の温度は、前記ポリエステルフィルムの幅方向の中央部における表面温度に対して、前記把持部材から前記幅方向に２００ｍｍ離れた位置における前記ポリエステルフィルムの表面温度を１℃～２０℃低くする請求項１２に記載のポリエステルフィルムの製造方法。

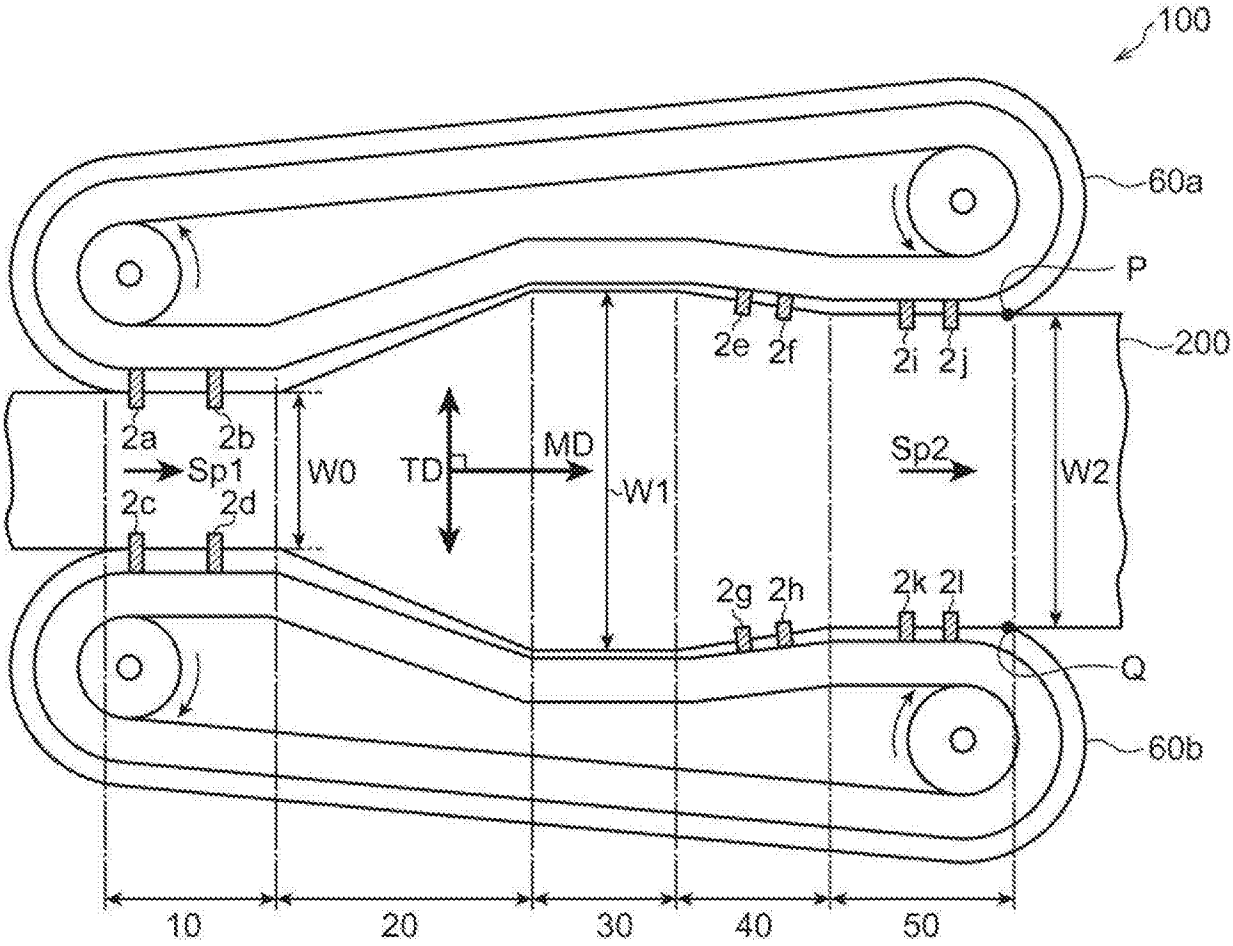
[図1]


(A)
(B)
Z1
W
C_{wu}
Y1
C_{s1}
L
L/2
C_L
MD
C_{wd}
S1
S2
TD

[図2]


(A)
(B)
W/2
Z2
C_{w2u}
C_{c1}
Y2
L/2
C_L
L
MD
C_{c2}
C_{w2d}
S1
S2
C1
C2
TD

[図3]


100
60a
P
200
2a
2b
Sp1
2c
2d
W0
TD
MD
W1
2e
2f
2i
2j
Sp2
W2
2g
2h
2k
2l
Q
60b
10
20
30
40
50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/058129

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B29C55/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B29C55/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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.
A	JP 2013-047317 A (Fujifilm Corp.), 07 March 2013 (07.03.2013), entire text & WO 2012/111531 A	1-13

☐ 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
06 June, 2014 (06.06.14)	17 June, 2014 (17.06.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５８１２９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B29C55/14(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B29C55/14

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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
Ａ	JP 2013-047317 A（富士フイルム株式会社）2013.03.07, 全文 & WO 2012/111531 A	１－１３

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０６．０６．２０１４	１７．０６．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｒ　９４４２
國方　康伸
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７１