

(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
2015 年 7 月 2 日(02.07.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/098477 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/36 (2006.01) *C09D 167/00* (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/082408
- (22) 国際出願日: 2014 年 12 月 8 日(08.12.2014)
- (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 2013-271325 2013 年 12 月 27 日(27.12.2013) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁
目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 澤本 恵子(SAWAMOTO, Keiko); 〒
5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東
レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 高田 育
(TAKADA, Yasushi); 〒5208558 滋賀県大津市園山
1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内
Shiga (JP). 阿部 悠(ABE, Yu); 〒5208558 滋賀県大
津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀
事業場内 Shiga (JP). 尾形 雅美(OGATA, Masami);
〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号

東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 太田
一善(OTA, Kazuyoshi); 〒5208558 滋賀県大津市園
山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場
内 Shiga (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

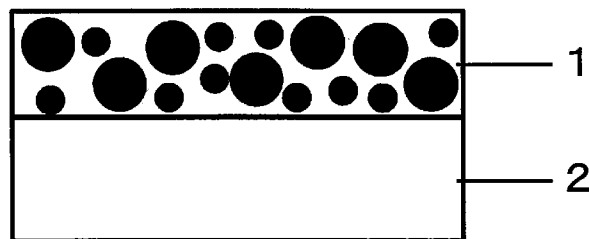
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, 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: MULTILAYER POLYESTER FILM

(54) 発明の名称: 積層ポリエステルフィルム

【図1】



(57) Abstract: A multilayer polyester film which has a resin layer (X) on at least one surface of a polyester film, and which is characterized in that: the resin layer (X) comprises an acrylic structure (A), a urethane structure (B) and a naphthalene structure (C), but does not comprise a carbodiimide structure (G); and the spectral reflectance change (ΔR) between before and after a boiling test on the resin layer (X) side is from 0% to 2% (inclusive). The present invention provides a multilayer polyester film which exhibits excellent transparency and excellent suppression of iris-like patterns (interference patterns) (excellent visibility) in cases where a hard coat layer is laminated thereon, while having excellent initial adhesiveness to a hard coat layer, excellent adhesion at high temperatures and high humidities (wet heat-resistant adhesiveness) and excellent adhesiveness in cases where the film is immersed in boiling water (boiling-resistant adhesiveness). In addition, this multilayer polyester film exhibits excellent hot water-resistant transparency in cases where the film is immersed in hot water.

(57) 要約: ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、樹脂層 (X) を有した積層ポリエステルフィルムであって、前記樹脂層 (X) が、アクリル構造 (A) とウレタン (B) と、ナフタレン構造 (C) を含み、カルボジイミド構造 (G) を含まず、前記樹脂層 (X) 側の煮沸処理試験前後の分光反射率の変化量 ΔR が 0% 以上 2% 以下であることを特徴とする積層ポリエステルフィルム。透明性、ハードコート層を積層した際の虹彩状模様 (干渉縞) の抑制 (視認性) に優れ、かつ、ハードコート層との初期接着性、高温高湿下での密着性 (耐湿熱接着性)、沸騰水へ浸漬した際の接着性 (耐煮沸接着性) に優れ、さらには熱水へ浸漬した際の耐熱水透明性に優れる積層ポリエステルフィルムを提供する。

WO 2015/098477 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 積層ポリエステルフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、樹脂層を有する積層ポリエステルフィルムに関する。さらに詳しくは、透明性、ハードコート層を積層した際の虹彩状模様（干渉縞）の抑制（視認性）に優れ、かつ、ハードコート層との初期接着性、高温高湿下での接着性（耐湿熱接着性）、沸騰水へ浸漬した際の接着性（耐煮沸接着性）、UV照射後の接着性（耐UV接着性）に優れ、さらには熱水へ浸漬した際の透明性の悪化（白化）抑制（耐熱水透明性）、オリゴマー抑制性に優れる積層ポリエステルフィルムを提供することにある。

背景技術

[0002] 表示材料の代表として、画像表示装置の画面に設けられ、画面を押した位置により所定の指示を情報処理装置に与えるタッチパネルが知られている。タッチパネルを備えた画像表示装置をはじめとした多くの画像表示装置では、その最表面に傷付き防止のためのハードコートフィルムが設けられている。近年、携帯電話、ノート型パソコンや携帯情報端末（PDA）などの画像表示装置が、屋外で利用される機会が多くなっている。カーナビをはじめとした屋外用途の画像表示装置に用いられるハードコートフィルムは、紫外線に長時間晒されても、ハードコート層と基材フィルムとの剥がれを生じない特性（耐UV接着性）が必要である。

[0003] また、近年では浴室などで携帯用機器を使用する場面も増えており、携帯電話、中でもタッチパネルを有する携帯電話などの携帯用機器に用いられるハードコートフィルムにおいて、高温高湿下における接着性（耐湿熱接着性）が強く求められている。そのような用途に用いるハードコートフィルムは、85℃、85%RHの環境下において250時間から500時間保持した後においても接着性を維持する耐湿熱接着性が求められている。近年では、

より過酷な条件である沸騰水（１００℃）で煮沸した後においても接着性を維持する耐煮沸接着性が求められてきている。このように過酷な環境下における接着性を満たし、かつ外観変化もなく、ハードコート層を積層した際の虹彩状模様（干渉縞）の抑制（視認性）に優れた積層ポリエステルフィルムの要求が高まってきている。

[0004] さらに、基材であるポリエステルフィルムの加工工程において、高温の熱処理を施した場合、また表示装置を高温高湿下に長時間保管した場合に、ポリエステルフィルムからのオリゴマーの析出が起こり、透過率の低下、視認性が悪化する問題があったため、更なるオリゴマーの析出抑制（オリゴマー抑制性）が求められている。

[0005] そのため、従来からポリエステルフィルム表面に種々の方法で易接着性を与える方法が検討されている。例えばフィルム表面にアクリル変性ポリウレタンをプライマー層として設ける方法（特許文献１）、共重合ポリエステル樹脂とイソシアネート系架橋剤をプライマー層として設ける方法（特許文献２）、ポリウレタン樹脂とカルボジイミド系架橋剤をプライマー層として設ける方法（特許文献３）、アクリル・ウレタン共重合樹脂、イソシアネート系化合物、オキサゾリン系化合物、カルボジイミド系化合物からなるプライマー層を設ける方法（特許文献４）、またメラミン化合物を３０～７０％とナフタレン環を有する化合物、およびウレタン樹脂をプライマー層として設ける方法（特許文献５）などが提案されている。また、オリゴマー析出を抑制する方法として、樹脂フィルム表面にアクリル変性ポリエステルを用いて塗膜を設ける方法（特許文献６、７）、特定の官能基を有する樹脂や鉱油、架橋剤等の添加物を樹脂層に添加する方法（特許文献８、９）などが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献１：特開２０００－２２９３９４号公報

特許文献２：特開２００３－４９１３５号公報

特許文献3：特開2001-79994号公報

特許文献4：国際公開第2007/032295号パンフレット

特許文献5：特許第4916339号公報

特許文献6：国際公開第2011/122209号パンフレット

特許文献7：特開2003-012841号公報

特許文献8：特開2006-281498号公報

特許文献9：特開2002-127621号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 特許文献1では、紫外線硬化型インキとの初期接着性に優れるものの、耐湿熱環境下での接着性や、耐煮沸接着性が得られないなどの問題が発生しやすい。
- [0008] また特許文献2に記載の方法では、耐湿熱接着性の一定の向上効果は認められるものの、UV硬化型樹脂、中でもプリズムレンズ層を構成する無溶媒型UV硬化型樹脂などとの接着性が不十分である。
- [0009] 特許文献3、特許文献4に記載の方法では、初期接着性に加えて、耐湿熱接着性が良化するものの樹脂自体の屈折率が低いため、視認性（干渉縞）が不十分となる問題があった。
- [0010] また特許文献5に記載の方法では、ナフタレン環を有する化合物により屈折率の低下を抑制し視認性を向上させ、初期接着性も向上させているものの、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性については不十分となる問題があった。さらに、特許文献5に記載の方法では、メラミン化合物を多く含むため、生産工程においてメラミン化合物の揮発による工程汚染が問題となったり、メラミン化合物が架橋反応によって人体に有害なホルムアルデヒドを生成するといった問題があった。
- [0011] また、特許文献6、7のように、フィルム表面に一定の温度以上のガラス転移点を有するアクリル変性ポリエステルを設ける方法は、オリゴマー析出抑制効果は得られるものの、積層体との接着性の問題があった。

[0012] また、特許文献 8、9 のように、鉱油や架橋剤等の添加物を用いる場合は、樹脂層形成時や製膜時に、経時で樹脂層表面へ添加剤自体がブリードアウトしてしまい、オリゴマーが析出する場合と同様に、フィルムの白化やフィルムの搬送工程の汚染などを引き起こしてしまう問題があった。

[0013] 上述したとおり、従来の技術では、干渉縞の抑制（視認性）と、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性、さらには耐 UV 接着性をすべて満たすことはできていなかった。また、従来の技術では、耐熱水透明性、オリゴマー抑制性を満たすことはできていなかった。

[0014] そこで、本発明の目的は上記した欠点を解消せしめ、初期の接着性のみならず、特に耐湿熱接着性や耐煮沸接着性、耐 UV 接着性にも優れ、さらには耐熱水透明性、オリゴマー抑制性に優れた積層ポリエステルフィルムを提供することを目的とするものである。また、メラミン化合物を少量、あるいは全く含有しない場合でも上記の優れた特性を有する積層ポリエステルフィルムを提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明に係る積層ポリエステルフィルムは、次の構成を有するものである。

（１）ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、樹脂層（X）を有する積層ポリエステルフィルムであって、前記樹脂層（X）が、アクリル構造（A）とウレタン構造（B）と、ナフタレン構造（C）を含み、カルボジイミド構造（G）を含まず、前記樹脂層（X）側の煮沸処理試験前後の分光反射率の変化量 ΔR が 0 % 以上 2 % 以下であることを特徴とする積層ポリエステルフィルム。

（２）前記樹脂層（X）の表面ゼータ電位が -20 mV 以上であることを特徴とする積層ポリエステルフィルム。

（３）前記樹脂層（X）側の波長 450 nm 以上 650 nm 以下の波長範囲における分光反射率の最小値が、4.5 % 以上 6.0 % 以下であることを特徴とする（１）または（２）に記載の積層ポリエステルフィルム。

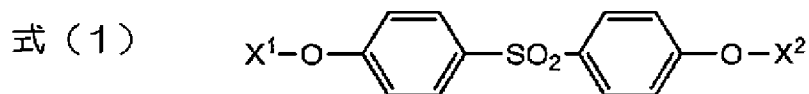
(4) 前記樹脂層 (X) が、アクリル・ウレタン共重合樹脂 (a) と、ナフタレン骨格を有するポリエステル樹脂 (b) と、イソシアネート化合物 (c) と、オキサゾリン化合物 (d) を含む塗料組成物を用いて形成された層であることを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかに記載の積層ポリエステルフィルム。

(5) 前記樹脂層 (X) のアクリル・ウレタン共重合樹脂 (a) を含む凝集体の分散指数が 5 以下であり、かつ、前記塗料組成物中のアクリル・ウレタン共重合樹脂 (a) の割合が 3 重量%以上であることを特徴とする (4) に記載の積層ポリエステルフィルム。

(6) 前記ポリエステル樹脂 (b) が、スルホン酸金属塩基を含有する芳香族ジカルボン酸成分を、ポリエステルの全ジカルボン酸成分に対し 1 ~ 30 モル%含有する共重合ポリエステル樹脂であることを特徴とする (4) または (5) のいずれかに記載の積層ポリエステルフィルム。

(7) 前記ポリエステル樹脂 (b) が、下記式 (1) で表されるジオール成分を含むことを特徴とする (4) ~ (6) のいずれかに記載の積層ポリエステルフィルム。

[0016] [化1]



[0017] (式中、 X^1 、 X^2 : $-(C_nH_{2n}O)_m-H$ ($n=2$ 以上 4 以下、 $m=1$ 以上 15 以下の整数) を表す。)

(8) 前記塗料組成物中のアクリル・ウレタン共重合樹脂 (a) と、ポリエステル樹脂 (b) の固形分重量比が、40/60 ~ 5/95 であることを特徴とする (4) ~ (7) のいずれかに記載の積層ポリエステルフィルム。

(9) 前記塗料組成物において、アクリル・ウレタン共重合樹脂 (a) とポリエステル樹脂 (b) の固形分重量の合計を 100 重量部としたとき、イソシアネート化合物 (c) を固形分重量で 3 ~ 20 重量部、オキサゾリン化合物 (d) を固形分重量で 20 ~ 50 重量部含むことを特徴とする (8) に記

載の積層ポリエステルフィルム。

(10) 前記塗料組成物が、アクリル・ウレタン共重合樹脂(a)とポリエステル樹脂(b)の固形分重量の合計を100重量部としたとき、さらにメラミン化合物(e)を5～30重量部含むことを特徴とする(9)に記載の積層ポリエステルフィルム。

発明の効果

[0018] 本発明の積層ポリエステルフィルムは、透明性、ハードコート層を積層した際の虹彩状模様(干渉縞)の抑制(視認性)に優れるのみならず、ハードコート層との初期接着性、高温高湿下での接着性(耐湿熱接着性)、沸騰水へ浸漬した際の接着性(耐煮沸接着性)、UV照射後の接着性(耐UV接着性)に優れ、さらには熱水へ浸漬した際の透明性の悪化(白化)抑制(耐熱水透明性)、オリゴマー抑制性にも優れるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]分散指数が大きい積層ポリエステルフィルムを模式的に示す断面図である。

[図2]分散指数が小さい積層ポリエステルフィルムを模式的に示す断面図である。

[図3]分散指数が小さい積層ポリエステルフィルムを模式的に示す断面図である。

[図4]積層ポリエステルフィルムの断面観察を行う面を模式的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の積層ポリエステルフィルムについて詳細に説明する。

[0021] 本発明の積層ポリエステルフィルムには、基材となるポリエステルフィルムを有し、そのポリエステルフィルムの少なくとも片面に、樹脂層(X)を有する。

(1) ポリエステルフィルム

本発明において基材となるポリエステルフィルムを構成するポリエステル

とは、エステル結合を主鎖の主要な結合鎖とする高分子の総称である。好ましいポリエステルとしては、エチレンテレフタレート、エチレン-2, 6-ナフタレート、ブチレンテレフタレート、プロピレンテレフタレート、および1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレートなどから選ばれた少なくとも1種の構成樹脂を主要構成樹脂とするものが挙げられる。これら構成樹脂は、1種のみ用いても2種以上併用しても良い。上述したポリエステルの極限粘度（25℃のo-クロロフェノール中で測定）は、0.4～1.2 dl/gが好ましく、より好ましくは0.5～0.8 dl/gの範囲にあるものが本発明を実施する上で好適である。

[0022] なお、ポリエステル中には、各種添加剤、例えば、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、有機の易滑剤、顔料、染料、有機または無機の微粒子、充填剤、帯電防止剤、核剤および架橋剤などがその特性を悪化させない程度に添加されていても良い。

[0023] また、上記のポリエステルフィルムとして、二軸配向ポリエステルフィルムを用いることが好ましい。ここで、「二軸配向」とは、広角X線回折で二軸配向のパターンを示すものをいう。二軸配向ポリエステルフィルムは、一般に、未延伸状態のポリエステルシートをシート長手方向及び幅方向に各々2.5～5倍程度延伸し、その後、熱処理を施すことにより得ることができる。

[0024] また、ポリエステルフィルムは、ポリエステルフィルム自身が2層以上の積層構造体であっても良い。本発明のポリエステルフィルムにおいて好ましい積層構造体としては、例えば、内層部と表層部とを有する複合体フィルムであって、内層部に実質的に粒子を含有せず、表層部のみに粒子を含有させた層を設けた複合体フィルムを挙げることができる。また、内層部と表層部を構成するポリエステルが同種であっても異種であっても良い。

[0025] ポリエステルフィルムの厚みは特に限定されるものではなく、用途や種類に応じて適宜選択されるが、機械的強度、ハンドリング性などの点から、通常は好ましくは10～500 μm、より好ましくは38～250 μm、最も

好ましくは75～150 μ mである。また、ポリエステルフィルムは、共押出しによる複合フィルムであっても良いし、得られたフィルムを各種の方法で張り合わせたフィルムであっても良い。

(2) 樹脂層 (X)

本発明の積層ポリエステルフィルムは、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、樹脂層 (X) を有する積層ポリエステルフィルムであって、前記樹脂層 (X) が、アクリル構造 (A) とウレタン構造 (B) と、ナフタレン構造 (C) を含み、カルボジイミド構造 (G) を含まず、前記樹脂層 (X) 側の煮沸処理試験前後の分光反射率の変化量 ΔR が0%以上2%以下であることを特徴とする積層ポリエステルフィルムである。

上記本発明の積層ポリエステルフィルムは、透明性、ハードコート層を積層した際の虹彩状模様 (干渉縞) の抑制 (視認性) に優れ、かつ、ハードコート層との初期接着性、高温高湿下での密着性 (耐湿熱接着性)、沸騰水へ浸漬した際の接着性 (耐煮沸接着性)、UV照射後の接着性 (耐UV接着性) に優れ、さらには熱水へ浸漬した際の透明性の悪化 (白化) 抑制 (耐熱水透明性)、オリゴマー抑制性に優れる。

本発明の前記樹脂層 (X) は、アクリル構造 (A) とウレタン構造 (B) を含むことで、ハードコート層との初期接着性、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性、耐UV接着性と汎用接着性を付与することができる。また、前記樹脂層 (X) に高屈折構造であるナフタレン構造 (C) を含むことで、樹脂層 (X) の屈折率をポリエステルフィルムの屈折率と、一般的なハードコートの屈折率との中間値にすることができるため、ハードコート層を積層した際の干渉縞を抑制をすることができる。一方、樹脂層 (X) からカルボジイミド構造 (G) を除くことで、熱水へ浸漬した際の耐熱水透明性を維持することができる。

[0026] 本発明の積層ポリエステルフィルムは、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、樹脂層 (X) を有する積層ポリエステルフィルムであって、該樹脂層 (X) がアクリル・ウレタン共重合樹脂 (a) と、ナフタレン骨格を有

するポリエステル樹脂（b）と、イソシアネート化合物（c）と、オキサゾリン化合物（d）を含む塗料組成物を用いて形成された層であることが好ましい。

[0027] ここで、本発明における煮沸処理試験前後の分光反射率の変化量 ΔR とは、沸騰水（100℃）へ積層ポリエステルフィルムを5時間浸漬させる煮沸処理試験を行った際、積層ポリエステルの樹脂層（X）側から分光反射率を測定したときの、煮沸処理試験前後の分光反射率の変化量の絶対値（%）を表すものである。

[0028] なお、煮沸処理試験前の分光反射率（%）、煮沸処理試験後の分光反射率（%）は、後述する「（8）煮沸処理試験前後の分光反射率の変化量 ΔR の評価方法」に基づいて求められものである。 ΔR は、煮沸試験処理前の分光反射率（%）から、煮沸処理試験後の平均分光反射率（%）を差し引いた変化量の絶対値（ $\Delta R = | \text{煮沸試験処理前の平均分光反射率} - \text{煮沸試験処理後の平均分光反射率} |$ ）（%）として求められる。

[0029] 煮沸処理試験前後の分光反射率の変化量 ΔR は、0%以上2%以下であることが必要であり、より好ましくは0%以上1.8%以下、さらに好ましくは0%以上1.5%以下であり、0%に近いほど好ましい。

[0030] 前記樹脂層（X）側から測定したときの煮沸処理試験前後の分光反射率の変化量 ΔR が0%以上2%以下とすることで、本発明の積層ポリエステルフィルムは、透明性、ハードコート層を積層した際の虹彩状模様（干渉縞）の抑制（視認性）に優れ、かつ、ハードコート層との初期接着性、耐湿熱接着性に優れ、さらに驚くべきことに、沸騰水へ浸漬した際の接着性（耐煮沸接着性）発現することができる。

[0031] この理由としては、次のように推定している。樹脂層（X）側から測定したときの分光反射率の変化は、樹脂層（X）の組成が変化することによる屈折率の変化により起こる。そのため、煮沸処理試験前後で分光反射率が変化するということは、煮沸処理試験により樹脂層（X）の屈折率が変化していることを意味する。つまり、樹脂層（X）の組成が変化したことを示してい

る。煮沸処理試験による樹脂層（X）の組成変化としては、樹脂層（X）の組成成分の煮沸水への流出や、煮沸水の樹脂層（X）への浸入が考えられる。煮沸処理試験前後の分光反射率の変化量 ΔR が0%以上2%以下の場合、煮沸処理試験による樹脂層（X）の組成変化が少ないため、高温高湿下あるいは沸騰水への浸漬後でも優れた耐湿熱接着性、耐煮沸接着性を発現することができる。

[0032] 一方、煮沸処理試験前後の分光反射率の変化量 ΔR が2%を超える場合には、煮沸処理試験による樹脂層（X）の組成変化が大きいため、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性の低下が起こる。

[0033] 本発明では、煮沸処理試験前後の分光反射率の変化量 ΔR が0%以上2%以下となる樹脂層（X）を形成する手法としては、樹脂層（X）のアクリル・ウレタン共重合樹脂（a）を含む凝集体の分散指数を5以下とすることで、煮沸処理試験前後の分光反射率の変化量 ΔR が0%以上2%以下となる樹脂層（X）を形成することができる。

また、本発明の樹脂層（X）は表面ゼータ電位が -20 mV 以上であることが好ましい。

[0034] 樹脂層（X）の表面ゼータ電位を -20 mV 以上にすることで、樹脂層（X）表面の極性を低減し、樹脂層（X）への水の浸入や吸着を抑制することができるため、優れた耐湿熱接着性、耐煮沸接着性を発現することができる。

[0035] 尚、樹脂層（X）の表面ゼータ電位を -20 mV 以上に調整するための方法は特に限定されない。表面ゼータ電位を調整する方法としては、樹脂層（X）中に含まれる樹脂の構造や化学構造の組成比を調整する方法や、コロナ処理、プラズマ処理などの放電処理やフレイム処理などの物理処理、酸処理やアルカリ処理などの化学的処理を行い、樹脂層（X）の表面にカルボキシル基、ヒドロキシル基等のアニオン性官能基を導入する方法、樹脂層（X）にコロナ処理、プラズマ処理などの放電処理を施す方法等が好ましい。

[0036] 本発明の積層ポリエステルフィルムは、樹脂層（X）がアクリル・ウレタ

ン共重合樹脂（a）と、ナフタレン骨格を有するポリエステル樹脂（b）と、イソシアネート化合物（c）と、オキサゾリン化合物（d）を含む塗料組成物を用いて形成された層であり、前記層（X）のアクリル・ウレタン共重合樹脂（a）を含む凝集体の分散指数が5以下である積層ポリエステルフィルムであることが好ましく、3以下であることがより好ましい。本発明における分散指数とは、透過型電子顕微鏡（TEM）を用い樹脂層（X）の断面を観察したときに、特定の面積に観察される、大きさが40nm以上のアクリル・ウレタン共重合樹脂（a）を含む凝集体の平均個数を表す。倍率を2万倍とし、その視野面積（Z方向×X方向：500nm×1200nm）に観察されるアクリル・ウレタン共重合樹脂（a）を含む大きさが40nm以上の凝集体の個数を計測した。得られた凝集体の個数を、下記式により、所定の面積（120000nm²）あたりの個数に換算する。

（観察された大きさが40nm以上の凝集体の個数）×120000／視野面積における樹脂層（X）の占める面積

この観察を10視野について実施し、所定の面積あたりに存在するアクリル・ウレタン共重合樹脂（a）を含む凝集体の平均個数を算出し、小数点第1位の数を四捨五入した値を分散指数とした。ここで、凝集体の大きさとは、凝集体の最大の径（つまり、凝集体の長径であり、凝集体中の最も長い径を示す）を表し、内部に空洞を有する凝集体の場合も同様に、凝集体の最大の径を表す。

[0037] 分散指数は、0以上の整数を表す。本発明における分散指数は、5以下であることが好ましく、より好ましくは3以下である。

[0038] 樹脂層（X）の分散指数を確認するためには、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた該層（X）の断面構造を観察することによって判定できる。

[0039] まず、樹脂層（X）の断面観察について説明する。

[0040] 積層ポリエステルフィルムについて、RuO₄染色超薄膜切片法により該層（X）の断面の試料を作製する。得られた試料の断面を、加速電圧が100kV、倍率が2万倍で、観察される視野面積（Z方向×X方向：500nm

×1200nm) について観察すると、例えば図1～図3のような構造を確認することができる。

[0041] ここで樹脂層(X)の断面観察とは、図4でいうX-Z面の断面観察を意味する。ここで、RuO₄による染色は、アクリル骨格を有する部分の染色が可能である。

[0042] 例えば、樹脂層(X)がナフタレン骨格を有するポリエステル樹脂(b)と、イソシアネート化合物(c)およびオキサゾリン化合物(d)のみからなる積層ポリエステルフィルムについて、同様に試料作成を行い、断面を観察した場合、RuO₄により染色されるアクリル・ウレタン共重合樹脂(a)を含まないため、黒色部は観察されない。一方、樹脂層(X)がアクリル・ウレタン共重合樹脂(a)のみからなる積層ポリエステルフィルムについて、同様に試料作成を行い、断面を観察した場合、RuO₄により染色されるアクリル・ウレタン共重合樹脂(a)しか存在しないため、樹脂層(X)全体が黒色部となる。この結果から、黒色部はアクリル・ウレタン共重合樹脂(a)を含む部分と判断できる。

[0043] 該層(X)が、図1のような海島構造を有している場合、図2、図3の構造に比べ、該層(X)の厚み方向における黒色部(例えば、アクリル・ウレタン共重合樹脂)の島の個数が多いため、分散指数が大きくなる。一方で、図2、図3の構造の場合は、黒色部の島の個数が少ないため、分散指数が小さくなる。

[0044] 前述の方法によって観察される分散指数が5を超える場合は、樹脂層(X)は均一な分散構造を形成していないと判断した。一方、分散指数が5以下となる場合、樹脂層(X)は均一な分散構造を形成していると判断した。

[0045] 樹脂層(X)が、アクリル・ウレタン共重合樹脂(a)と、ナフタレン骨格を有するポリエステル樹脂(b)と、イソシアネート化合物(c)と、オキサゾリン化合物(d)を含む塗料組成物を用いて形成された層であり、前記層(X)のアクリル・ウレタン共重合樹脂(a)を含む凝集体の分散指数が5以下であることが好ましく、より好ましくは5以下、さらには2以下が

好ましい。本範囲とすることにより、本発明の積層ポリエステルフィルムは、透明性、ハードコート層を積層した際の虹彩状模様（干渉縞）の抑制（視認性）により優れ、かつ、ハードコート層との初期接着性、耐湿熱接着性により優れ、さらに驚くべきことに、沸騰水へ浸漬した際の接着性（耐煮沸接着性）、UV照射後の接着性（耐UV接着性）も発現することができるため好ましい。

[0046] この理由としては、次のように推定している。アクリル・ウレタン共重合樹脂（a）が、図2、図3のような分散指数が5以下の均一な分散構造を形成すると、ハードコート層と接着性に優れるアクリル・ウレタン共重合樹脂（a）が樹脂層（X）表面にも分布することとなる。また、ハードコート層との接着性に優れるイソシアネート化合物（c）と、オキサゾリン化合物（d）も同様に、該層（X）表面にも分布することとなる。その結果、ハードコート層と該層（X）との相互作用が大きくなり、ハードコート層との接着力が大幅に向上することに加え、積層されたハードコート層を剥離する力がかかった場合に、面内における接着力が均一であるため、局所的に応力が集中することなく分散されることとなり、優れた耐湿熱接着性、耐煮沸接着性、耐UV接着性を発現することができる。また、樹脂層（X）中でアクリル・ウレタン共重合樹脂（a）が均一な分散構造を形成すると、屈折率の低いアクリル・ウレタン共重合樹脂（a）が局所的に集まることがなくなるため、該層（X）中での屈折率も均一となり、厚み方向に均一な屈折率を有する該層（X）を形成することができる。その結果、ハードコート層を積層した際に、虹彩状模様（干渉縞）の抑制（視認性）にも優れるため好ましい。

[0047] 一方、分散指数が5を超える場合には、相互の樹脂の分散不良により透明性の低下、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性、耐UV接着性の低下が起こる。

[0048] 本発明では、樹脂層（X）において、分散指数が5以下となる均一な分散構造を形成するための手法としては、例えば、以下に記すように、ナフタレン骨格を有するポリエステル樹脂（b）が、スルホン酸金属塩基を含有する芳香族ジカルボン酸成分をポリエステルの全ジカルボン酸成分に対し、1～

30モル%含有する共重合ポリエステル樹脂を用い、塗料組成物中の(a)～(d)の各樹脂の比率をある一定の範囲とすることで、樹脂層(X)は分散指数5以下の構造を形成することができる。

[0049] また、本発明の積層ポリエステルフィルムは、樹脂層(X)側の、波長450nm以上650nm以下の波長範囲における分光反射率の最小値が、4.5%以上6.0%以下であることが好ましい。

[0050] この理由としては、人間の視細胞の吸収波長が450nm以上650nm以下の範囲にあり、この波長範囲において分光反射率の最小値が、4.5%以上6.0%以下であると、ハードコート層を積層した際の虹彩状模様(干渉斑)が見えにくくなるためである。

[0051] 本発明では、樹脂層(X)側の、波長450nm以上650nm以下の波長範囲における分光反射率の最小値が、4.5%以上6.0%以下となる積層ポリエステルフィルムを形成するための手法としては、例えば、ナフタレン骨格を有するポリエステル樹脂(b)が、スルホン酸金属塩基を含有する芳香族ジカルボン酸成分をポリエステルの全ジカルボン酸成分に対し、1～30モル%含有する共重合ポリエステル樹脂を用い、塗料組成物中の(a)～(d)の各樹脂の比率をある一定の範囲とすることで、該層(X)側の、波長450nm以上650nm以下の波長範囲における分光反射率の最小値が、4.5%以上6.0%以下である積層ポリエステルフィルムを形成することができる。

[0052] この理由としては、例えば、ナフタレン骨格を有するポリエステル樹脂(b)が、スルホン酸金属塩基を含有する芳香族ジカルボン酸成分をポリエステルの全ジカルボン酸成分に対し、1～30モル%含有する共重合ポリエステル樹脂を用いると、アクリル・ウレタン共重合樹脂(a)および他の樹脂との相溶性が向上し、均一な分散構造を形成することが可能となる。その結果、樹脂層(X)中での屈折率も均一となり、該樹脂層(X)側の、波長450nm以上650nm以下の波長範囲における分光反射率の最小値が、4.5%以上6.0%以下である積層ポリエステルフィルムを形成することが

できる。この反射率の範囲とすることで、ハードコート層を積層した場合に、光学干渉の原理より、虹彩状模様（干渉縞）の抑制（視認性）が可能となるため好ましい。

[0053] この理由について詳細を下記する。虹彩状模様の抑制は、樹脂層（X）の屈折率と膜厚を制御することで可能となる。樹脂層（X）の屈折率を、基材のポリエステルフィルムと、積層するハードコート層の屈折率の相乗平均の値の屈折率とした場合が、最も虹彩状模様の抑制することができる。例えば、ハードコート層がアクリル樹脂、基材のポリエステルフィルムがポリエチレンテレフタレートからなる場合、ハードコート層の屈折率は1.52、基材のポリエステルフィルムの屈折率は1.65であるため、虹彩状模様の抑制するための最適な樹脂層（X）の屈折率は、それらの相乗平均である1.58となる。塗膜の屈折率と波長450nm以上650nm以下の波長範囲における反射率には相関関係があるため、樹脂層（X）の波長450nm以上650nm以下の波長範囲における分光反射率の最小値が、4.5%以上6.0%以下である積層ポリエステルフィルムとすることで、虹彩状模様の抑制が可能となる。

[0054] さらに、本発明の積層ポリエステルフィルムでは、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、アクリル・ウレタン共重合樹脂（a）と、ポリエステル樹脂（b）の固形分重量比が40/60～5/95である塗料組成物を塗布して、樹脂層（X）を形成せしめて得られる積層ポリエステルフィルムであると、積層ポリエステルフィルムとハードコート層との接着性が良好となるため好ましい。また、前記塗料組成物中のアクリル・ウレタン共重合樹脂（a）と、ポリエステル樹脂（b）の固形分重量の合計を100重量部としたとき、イソシアネート化合物（c）を固形分重量で3～20重量部、オキサゾリン化合物（d）を固形分重量で20～50重量部含む塗料組成物を塗布して、樹脂層（X）を形成せしめて得られる積層ポリエステルフィルムであると、樹脂層（X）のアクリル・ウレタン共重合樹脂（a）の分散指数が5以下となる均一な分散構造を有する積層ポリエステルフィルムを形成する

ことができ、積層ポリエステルフィルムの耐湿熱接着性や耐煮沸接着性、耐UV接着性が良好となるため好ましい。

[0055] 上記の結果、樹脂層は高い透明性、ハードコート層との接着性、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性、耐UV接着性、さらにはハードコート層を積層した際に優れた干渉縞の抑制（視認性）を発現することが可能となる。

[0056] さらに本発明の積層ポリエステルフィルムは、熱水へ浸漬した際の透明性の悪化（白化）抑制（耐熱水透明性）にも優れる。耐熱水透明性は、煮沸処理試験前後のフィルムヘイズ変化量 ΔH_z によって評価することができる。煮沸処理試験前後のフィルムヘイズ変化量 ΔH_z とは、積層ポリエステルフィルムを100℃の熱水に浸漬させる煮沸処理試験前後のフィルムヘイズの変化量を表す。具体的には、煮沸処理試験後の積層ポリエステルフィルムのヘイズ値から煮沸処理試験前の積層ポリエステルフィルムのヘイズ値を差し引いた値が、煮沸処理試験前後のフィルムヘイズ変化量 ΔH_z （ $\Delta H_z =$ 煮沸処理後のフィルムヘイズ－煮沸処理試験前のフィルムヘイズ）を表す。詳細な測定方法は後述する。本発明では、煮沸処理試験前後のフィルムヘイズ変化量 ΔH_z が5.0%未満であるフィルムを、耐熱水透明性に優れるフィルムであるとする。

[0057] 煮沸処理試験前後のフィルムヘイズ変化量 ΔH_z を5.0%未満とすることにより、高温高湿などの過酷な環境下で長時間使用した場合でも、透明性の悪化を抑制できる積層ポリエステルフィルムとすることができる。煮沸処理試験前後のフィルムヘイズ変化量 ΔH_z は、4.5%未満であることがより好ましい。煮沸処理試験前後のフィルムヘイズ変化量 ΔH_z が5.0%未満となる積層ポリエステルフィルムを得るための手法としては、例えば、樹脂層（X）を形成せしめる塗料組成物中にオキサゾリン化合物（d）を用いること、塗料組成物中の（a）～（d）の樹脂や化合物の比率をある一定の範囲とする方法、またそれらの方法を組み合わせる方法などが挙げられる。

[0058] この理由として、次のようなメカニズムを推定している。これまでの検討から、樹脂層を有する積層ポリエステルフィルムについて、煮沸処理試験を

行くと樹脂層表面に微細なボイドが生成し、積層ポリエステルフィルムのヘイズが上昇することを確認している。このボイド生成量の増加と共にヘイズが上昇し、接着性が低下することから、接着性に寄与する架橋成分の未反応成分が、煮沸処理試験により流出すると考えている。オキサゾリン化合物（d）を用いた場合は、ナフタレン骨格を有するポリエステル樹脂（b）および他の樹脂との相溶性が向上し、均一な分散構造を有する樹脂層を形成することが可能となり、また、特に架橋度の高い樹脂層を形成することができるため、煮沸処理試験において、オキサゾリン化合物、またはその未反応成分が流出しにくく、その結果ボイドの生成が抑制され、ヘイズ変化量を大幅に抑制できるものと考えている。

[0059] また、本発明の積層ポリエステルフィルムは、高温下でのオリゴマーの析出抑制（オリゴマー抑制性）にも優れる。オリゴマー抑制性は、高温加熱処理前後のフィルムヘイズ変化量（加熱後 ΔH_z ）によって評価することができる。高温加熱処理前後のフィルムヘイズ変化量（加熱後 ΔH_z ）とは、積層ポリエステルフィルムを150℃で加熱処理をし、その前後でのフィルムヘイズの変化量を表す。具体的には、加熱処理後の積層ポリエステルフィルムのヘイズ値から、加熱処理前の積層ポリエステルフィルムのヘイズ値を差し引いた値が、高温加熱処理前後のフィルムヘイズ変化量（加熱後 ΔH_z ）（加熱後 $\Delta H_z = \text{加熱処理後のフィルムヘイズ} - \text{加熱処理前のフィルムヘイズ}$ ）を表す。詳細な測定方法は後述する。本発明では、加熱処理前後のフィルムヘイズ変化量（加熱後 ΔH_z ）が2.5%未満であるフィルムを、オリゴマー抑制性に優れるフィルムであるとする。

[0060] 加熱処理前後のフィルムヘイズ変化量（加熱後 ΔH_z ）を2.5%未満とすることにより、基材のポリエステルフィルムの加工工程において高温熱処理を施した場合でも、透明性の悪化、視認性の悪化を抑制できる積層ポリエステルフィルムとすることができる。加熱処理前後のフィルムヘイズ変化量（加熱後 ΔH_z ）は、2.0%未満であることがより好ましい。加熱処理前後のフィルムヘイズ変化量（加熱後 ΔH_z ）が2.5%未満となる積層ポリ

エステルフィルムを得るための手法としては、例えば、樹脂層（X）を形成せしめる塗料組成物中にオキサゾリン化合物（d）を用いること、塗料組成物中の（a）～（d）の樹脂や化合物の比率をある一定の範囲とする方法、またそれらの方法を組み合わせる方法などが挙げられる。

[0061] この理由として、次のようなメカニズムを推定している。オリゴマー抑制性は、ナフタレン骨格を有するポリエステル樹脂（b）とオキサゾリン化合物（d）が反応し、架橋することによって発現する。樹脂層（X）を形成せしめる塗料組成物中にオキサゾリン化合物（d）を用いたり、塗料組成物中の（a）～（d）の樹脂や化合物の比率をある一定の範囲にした場合、ナフタレン骨格を有するポリエステル樹脂（b）とオキサゾリン化合物（d）が速やかに反応し、架橋度の高い樹脂層を形成することができるため、高温加熱処理において、オリゴマーが拡散しにくくなり、フィルムヘイズ変化量を大幅に抑制できるものと考えている。

[0062] ここで、塗料組成物中に、例えば式（2）で示されるカルボジイミド構造（G）を含むカルボジイミド化合物（g）などを追加した場合、ナフタレン骨格を有するポリエステル樹脂（b）と、イソシアネート化合物（c）やオキサゾリン化合物（d）、メラミン化合物（e）との反応が阻害されるため、架橋度の高い樹脂層を形成することができず、オリゴマー抑制性が悪化するため好ましくない。

[0063] [化2]



[0064] 以下、本発明の積層ポリエステルフィルムにて用いられるアクリル・ウレタン共重合樹脂（a）、ナフタレン骨格を有するポリエステル樹脂（b）、イソシアネート化合物（c）、オキサゾリン化合物（d）、およびメラミン化合物（e）について説明する。

[0065] （1）アクリル・ウレタン共重合樹脂（a）

本発明の積層ポリエステルフィルムにおけるアクリル・ウレタン共重合樹脂（a）とは、アクリル樹脂とウレタン樹脂が共重合された樹脂であれば特

に限定されない。

[0066] 本発明で用いられるアクリル樹脂とは、後述するアクリルモノマーと必要に応じて他種モノマーを、乳化重合、懸濁重合などの公知のアクリル樹脂の重合方法によって共重合させることで得られる樹脂を表す。

[0067] アクリル・ウレタン共重合樹脂（a）に用いるアクリルモノマーとしては、例えばアルキルアクリレート（アルキル基としてはメチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシルなど）、アルキルメタクリレート（アルキル基としてはメチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシルなど）、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシ基含有モノマー、アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチルメタクリルアミド、*N*，*N*-ジメチロールアクリルアミド、*N*-メトキシメチルアクリルアミド、*N*-メトキシメチルメタクリルアミド、*N*-ブトキシメチルアクリルアミド、*N*-フェニルアクリルアミドなどのアミド基含有モノマー、*N*，*N*-ジエチルアミノエチルアクリレート、*N*，*N*-ジエチルアミノエチルメタクリレートなどのアミノ基含有モノマー、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのグリシジル基含有モノマー、アクリル酸、メタクリル酸およびそれらの塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩など）などのカルボキシル基またはその塩を含有するモノマーなどを挙げることができる。

[0068] アクリル樹脂は、アクリルモノマーを1種または2種以上用いて重合させることにより得られるが、アクリルモノマー以外のモノマーを併用する場合、全モノマー中、アクリルモノマーの割合が50重量%以上、さらには70重量%以上となることが接着性の観点から好ましい。

[0069] また、本発明で用いられるウレタン樹脂とは、ポリヒドロキシ化合物とポ

リイソシアネート化合物を、乳化重合、懸濁重合などの公知のウレタン樹脂の重合方法によって反応させることで得られる樹脂を表す。

[0070] ポリヒドロキシ化合物としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン・プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、テトラメチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリカプトラクトン、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリヘキサメチレンセバケート、ポリテトラメチレンアジペート、ポリテトラメチレンセバケート、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ポリカーボネートジオール、グリセリンなどを挙げることができる。

[0071] ポリイソシアネート化合物としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートとトリメチレンプロパンの付加物、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールエタンの付加物などを用いることができる。

[0072] 樹脂層(X)を形成させる方法として後述するインラインコート法に適用する場合には、アクリル・ウレタン共重合樹脂(a)は、水に溶解、あるいは分散するものが好ましい。アクリル・ウレタン共重合樹脂の水への親和性を高める手法としては、例えばポリヒドロキシ化合物の1つとしてカルボン酸基含有ポリヒドロキシ化合物や水酸基含有カルボン酸を用いることが挙げられる。カルボン酸基含有ポリヒドロキシ化合物としては、例えばジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、ジメチロール吉草酸、トリメリット酸ビス(エチレングリコール)エステルなどを用いることができる。水酸基含有カルボン酸としては、例えば3-ヒドロキシプロピオン酸、 γ -ヒドロキシ酪酸、p-(2-ヒドロキシエチル)安息香酸、リンゴ酸などを用いることができる。

[0073] また、アクリル・ウレタン共重合樹脂の水への親和性を高めるその他の手

法として、ウレタン樹脂にスルホン酸塩基を導入する手法が挙げられる。例えば、ポリヒドロキシ化合物、ポリイソシアネート化合物および鎖延長剤からプレポリマーを生成させ、これに末端イソシアネート基と反応しうるアミノ基または水酸基とスルホン酸塩基または硫酸半エステル塩基とを分子内に有する化合物を添加、反応させ、最終的に分子内にスルホン酸塩基または硫酸半エステル塩基を有するウレタン樹脂を得る方法である。末端イソシアネート基と反応しうるアミノ基または水酸基とスルホン酸塩基を有する化合物としては、例えば、アミノメタンスルホン酸、2-アミノエタンスルホン酸、2-アミノ-5-メチルベンゼン-2-スルホン酸、 β -ヒドロキシエタンスルホン酸ナトリウム、脂肪族第1級アミン化合物のプロパンサルトン、ブタンサルトン付加生成物などを用いることができ、好ましくは脂肪族第1級アミン化合物のプロパンサルトン付加物である。

[0074] アクリル・ウレタン共重合樹脂(a)は、アクリル樹脂をスキン層とし、ウレタン樹脂をコア層とするアクリル・ウレタン共重合樹脂であると、ハードコート層との接着性に優れるために好ましい。中でもウレタン樹脂からなるコア層が、完全にアクリル樹脂からなるスキン層によって包み込まれた状態ではなく、コア層が露出した形態を有しているものが好ましい。該コア層がスキン層によって完全に包み込まれた状態の場合、樹脂層(X)がアクリル樹脂の特徴のみを有する表面状態となり、コア層由来のウレタン樹脂の特徴を有する表面状態を得ることができにくくなるためハードコート層との接着性の点では好ましくない。一方、該コア層がスキン層によって包み込まれていない状態、すなわち、両者が分離している状態は、単にアクリル樹脂とウレタン樹脂を混合した状態である。すると、一般的には樹脂の表面エネルギーが小さいアクリル樹脂が樹脂層(X)の空気側である表面に選択的に配位する。その結果、樹脂層(X)の表面はアクリル樹脂の特徴のみを有するため、ハードコート層との接着性の点では好ましくない。

[0075] コア・スキン構造を有するアクリル・ウレタン共重合樹脂(a)を得る一つの例を示す。まず重合体樹脂のコア部分を形成するウレタン樹脂モノマー

、乳化剤、重合開始剤および水系溶媒を用いて第一段乳化重合を行う。次に第一段乳化重合が実質的に終了した後、スキン部分を形成するアクリルモノマーと重合開始剤を添加し、第二段乳化重合を行う。この二段階反応によって、コア・スキン構造を有するアクリル・ウレタン共重合樹脂を得ることができる。この際、生成する共重合樹脂をコア層とスキン構造の2層構造とするためには、第二段乳化重合において、乳化剤を新しいコアを形成しない程度の量にとどめ、第一段乳化重合で形成されたウレタン樹脂からなるコア表面において重合が進行するようにする方法が有用である。

[0076] アクリル・ウレタン共重合樹脂（a）の製造方法は次の方法が挙げられるが、この方法により得られる物に限定して解釈されるべきものではない。例えばウレタン樹脂の水分散液中に少量の分散剤と重合開始剤を添加し、一定温度に保ちながらアクリルモノマーを攪拌しながら徐々に添加する。その後必要に応じて温度を上昇させ一定時間反応を続け、アクリルモノマーの重合を完結させ、アクリル・ウレタン共重合樹脂の水分散体を得る方法である。

[0077] 塗料組成物中のアクリル・ウレタン共重合樹脂（a）の含有量は、塗料組成物中の樹脂の固形分の全重量に対して、3重量%以上であることが好ましい。アクリル・ウレタン共重合樹脂（a）の含有量が3重量%未満の場合は、接着性と干渉縞の抑制を両立することができない場合がある。塗料組成物中の樹脂の固形分の全重量に対して、3重量%以上25重量%以下が好ましく、4重量%以上20重量%以下であることが更に好ましい。特に好ましくは5重量%以上10重量%以下である。

[0078] アクリル・ウレタン共重合樹脂（a）中のアクリル樹脂のガラス転移温度（ガラス転移温度は以降「T_g」と称する）は20℃以上が好ましく、40℃以上であることがより好ましい。アクリル樹脂のT_gが20℃以上であると、室温保管時のブロッキング性が向上するので好ましい。

[0079] また、アクリル・ウレタン共重合樹脂（a）中のアクリル樹脂とウレタン樹脂の割合（アクリル樹脂／ウレタン樹脂）は、重量比で、10／90～70／30が好ましく、20／80～50／50であることが更に好ましい。

この範囲外となると、積層ポリエステルフィルムとハードコート層との接着性が悪化することがある。アクリル樹脂とウレタン樹脂の重量比は、アクリル・ウレタン共重合樹脂（a）の製造時の原料の配合量を調整することによって所望の値とすることができる。

[0080] さらに、塗料組成物中におけるアクリル・ウレタン共重合樹脂（a）とポリエステル樹脂（b）の固形分重量比は、40／60～5／95であると、積層ポリエステルフィルムとハードコート層との接着性が良好となるため好ましい。より好ましくは、30／70～10／90である。

[0081] （2）ナフタレン骨格を有するポリエステル樹脂（b）

本発明におけるナフタレン骨格を有するポリエステル樹脂（b）とは、エステル結合を主鎖の主要な結合鎖とするポリエステル樹脂中にナフタレン骨格を有する樹脂である。

[0082] ナフタレン骨格を有するポリエステル樹脂を得る方法としては、例えば、ナフタレン環に置換基として水酸基を2つ以上導入したジオール成分あるいは多価水酸基成分、あるいはカルボン酸基またはカルボン酸のエステル形成性誘導体を2つ以上導入したジカルボン酸成分あるいは多価カルボン酸成分をポリエステル樹脂原料として用いる方法がある。ポリエステル樹脂の安定性の観点から、ナフタレン環にカルボン酸基を2つ導入したジカルボン酸成分をポリエステル樹脂原料として用いてナフタレン骨格を有するポリエステル樹脂を得ることが好ましい。カルボン酸基を2つ導入したナフタレン骨格としては、例えば、2，6－ナフタレンジカルボン酸、2，3－ナフタレンジカルボン酸、1，4－ナフタレンジカルボン酸、1，5－ナフタレンジカルボン酸、および2，7－ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、また、2，6－ナフタレンジカルボン酸ジメチル、2，6－ナフタレンジカルボン酸ジエチル、1，4－ナフタレンジカルボン酸ジメチル、1，4－ナフタレンジカルボン酸ジエチル等の芳香族ジカルボン酸のエステル形成性誘導体が挙げられる。この中でも、2，6－ナフタレンジカルボン酸、2，6－ナフタレンジカルボン酸のエステル形成性誘導体が、屈折率、他の樹脂

との分散性の点から特に好ましい。

[0083] このようなナフタレン骨格を有するジカルボン酸成分が、全ジカルボン酸成分の30モル%以上、より好ましくは35モル%以上、さらに好ましくは40モル%以上を占めるポリエステルを用いることが視認性を向上させることができるため好ましい。

[0084] また、ナフタレン骨格を含有するポリエステル樹脂（b）の構成成分として、ナフタレン骨格を有しない、例えば、下記のような多価カルボン酸および多価ヒドロキシ化合物を併用しても良い。すなわち、多価カルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、フタル酸、4、4'-ジフェニルカルボン酸、1、4-シクロヘキサンジカルボン酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、5-ソジウムスルホイソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、グルタル酸、コハク酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水フタル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、トリメリット酸モノカリウム塩およびそれらのエステル形成性誘導体などを用いることができ、多価ヒドロキシ化合物としては、エチレングリコール、1，2-プロピレングリコール、1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキサジオール、2-メチル-1，5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1，4-シクロヘキサンジメタノール、p-キシリレングリコール、ビスフェノールA-エチレングリコール付加物、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリテトラメチレンオキシドグリコール、ジメチロールプロピオン酸、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジメチロールエチルスルホン酸ナトリウム、ジメチロールプロピオン酸カリウムなどが挙げられる。

[0085] さらに、本発明におけるポリエステル樹脂（b）は、スルホン酸金属塩基を含有する芳香族ジカルボン酸成分をポリエステルの全ジカルボン酸成分に対し1～30モル%有する共重合ポリエステル樹脂であることが好ましい。

1 モル%未満の場合、ポリエステル樹脂が水溶性を示さなくなる場合があり、アクリル・ウレタン共重合樹脂（a）、イソシアネート化合物（c）、およびオキサゾリン化合物（d）との相溶性も低下するため、樹脂層（X）の均一性、透明性が低下する場合がある。また、30モル%を超える場合には、他の樹脂との分散性が低下し、透明性や、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性に劣りやすくなる。

[0086] スルホン酸金属塩基を含有する芳香族ジカルボン酸成分としては、例えば、スルホフタル酸のアルカリ金属塩、スルホイソフタル酸のアルカリ金属塩、スルホテレフタル酸のアルカリ金属塩、スルホフタル酸のアルカリ土類金属塩、スルホイソフタル酸のアルカリ土類金属塩、スルホテレフタル酸のアルカリ土類金属塩、スルホー2, 6-ナフタレンジカルボン酸のアルカリ金属塩、スルホー2, 3-ナフタレンジカルボン酸のアルカリ金属塩、スルホー1, 4-ナフタレンジカルボン酸のアルカリ金属塩、スルホー2, 6-ナフタレンジカルボン酸のアルカリ土類金属塩、スルホー2, 3-ナフタレンジカルボン酸のアルカリ土類金属塩、スルホー1, 4-ナフタレンジカルボン酸のアルカリ土類金属塩などのスルホン酸塩基を有する化合物が挙げられる。

[0087] また、上記以外のスルホン酸金属塩基を含有する芳香族ジカルボン酸成分としては、例えば、スルホフタル酸ジメチルのアルカリ金属塩、スルホイソフタル酸ジメチルのアルカリ金属塩、スルホテレフタル酸ジメチルのアルカリ金属塩、スルホフタル酸ジメチルのアルカリ土類金属塩、スルホイソフタル酸ジメチルのアルカリ土類金属塩、スルホテレフタル酸ジメチルのアルカリ土類金属塩、スルホー2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルのアルカリ金属塩、スルホー2, 3-ナフタレンジカルボン酸ジメチルのアルカリ金属塩、スルホー1, 4-ナフタレンジカルボン酸ジメチルのアルカリ金属塩、スルホー2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルのアルカリ土類金属塩、スルホー2, 3-ナフタレンジカルボン酸ジメチルのアルカリ土類金属塩、スルホー1, 4-ナフタレンジカルボン酸ジメチルのアルカリ土類金属塩

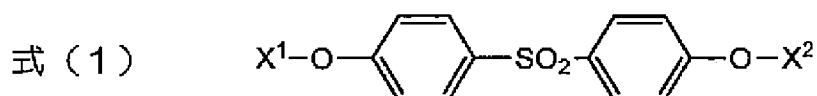
などのスルホン酸塩基を有する芳香族ジカルボン酸のエステル形成性誘導体の塩が挙げられる。

[0088] これらの中ではスルホイソフタル酸のアルカリ金属塩、スルホイソフタル酸のアルカリ土類金属塩、スルホイソフタル酸のエステル形成性誘導体のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩が特に好ましい。

[0089] 前記のスルホフタル酸ジメチルのアルカリ金属塩の具体例としては、5-スルホフタル酸ジメチルリチウム、5-スルホフタル酸ジメチルナトリウム、5-スルホフタル酸ジメチルカリウム、5-スルホフタル酸ジメチルセシウムが挙げられ、前記のスルホフタル酸ジメチルのアルカリ土類金属塩の具体例としては、ビス(5-スルホフタル酸ジメチル)マグネシウム、ビス(5-スルホフタル酸ジメチル)カルシウム、ビス(5-スルホフタル酸ジメチル)バリウムなどが挙げられる。具体的な例示を省略するが、スルホイソフタル酸ジメチルやスルホテレフタル酸ジメチルのアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩についても同様である。

[0090] さらに、本発明におけるポリエステル樹脂(b)は、ポリエステル樹脂のジオール成分として下記式(1)で表されるジオール成分を含むと、他の樹脂との分散性が向上し、また視認性が向上するため好ましい。下記式(1)は、屈折率の高いS元素を有するビスフェノールS骨格を有しているため、ポリエステル樹脂(b)の屈折率を高くすることができる。一方、式(1)と類似の構造を有するビスフェノールAをはじめとするビスフェノール化合物をジオール成分として用いても、式(1)で表されるジオール成分を用いた時に比べて、他の樹脂との分散性向上効果や、視認性向上効果は劣る。

[0091] [化3]



[0092] ここで、 X^1 、 X^2 ： $-(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m\text{-H}$ $n=2$ 以上4以下、 $m=1$ 以上15以下の整数を表す。ここで、 X^1 、 X^2 を構成するオキシアルキレン単位は炭素数2以上4以下のもので、これにはオキシエチレン単位、オキシプロ

ピレン単位、オキシブチレン単位及び／またはオキシテトラメチレン単位が含まれるが、オキシエチレン単位及び／またはオキシプロピレン単位（ $n = 2$ または 3 ）であることが好ましい。また、オキシアルキレン基の繰返し数（ m ）は、 1 以上 15 以下とすることが好ましく、 1 以上 4 以下とするのがより好ましく、 1 または 2 とするのがさらに好ましい。

[0093] 本発明におけるポリエステル樹脂（ b ）は、式（ 1 ）で表されるジオール成分をポリエステルの全ジオール成分に対し、 5 モル％以上 50 モル％以下含有する共重合ポリエステル樹脂であることが好ましい。より好ましくは 10 モル％以上 40 モル％以下含有する共重合ポリエステル樹脂である。

[0094] また、ポリエステル樹脂（ b ）は、上記式（ 1 ）以外のジオール成分として、下記式（ 3 ）で示されるジオール化合物を、少なくとも 1 種含むことが好ましい。

[0095] [化4]



[0096] （ただし、 $\text{X}^3 : -(\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{O})_y-$ 、 $x = 2$ 以上 10 以下、 $y = 1$ 以上 4 以下の整数を表す。）

炭素数 2 以上 10 以下（ $x = 2$ 以上 10 以下）のアルカンジオールとしては、例えば、エチレングリコール、 $1, 3$ -プロパンジオール、 $1, 4$ -ブタンジオール、 $1, 6$ -ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、 $1, 8$ -オクタンジオール、 $1, 10$ -デカンジオールなどが上げられるが、なかでも $1, 3$ -プロパンジオール、 $1, 4$ -ブタンジオール（ $x = 2$ または 3 ）が好ましい。またオキシアルキレン基の繰返し数である y は 1 以上 4 以下であることが好ましく、 1 以上 3 以下がより好ましい。本発明におけるポリエステル樹脂（ b ）は、式（ 3 ）で表されるジオール成分をポリエステルの全ジオール成分に対し、 5 モル％以上 50 モル％以下含有する共重合ポリエステル樹脂であることが好ましい。より好ましくは 10 モル％以上 40 モル％以下含有する共重合ポリエステル樹脂である。このようなオキシアルキレン基を有することでポリエステル樹脂（ b ）の親水性が向上し、他の樹

脂との分散性を向上することができるためより好ましい。

[0097] また、本発明に用いるポリエステル樹脂（b）の固有粘度は、特に限定されないが、接着性の点で0.3 dl/g以上2.0 dl/g以下であることが好ましく、0.4 dl/g以上1.0 dl/g以下であることがより好ましい。本発明における固有粘度は、ポリエステル樹脂0.3 gをフェノール／テトラクロロエタン＝40／60（重量比）の混合溶媒25 ml中に溶解し、キャノンフェンス型粘度計を用いて35℃で測定した値である。

[0098] さらに、本発明にかかるポリエステル樹脂（b）は、屈折率が1.58以上、好ましくは1.61以上1.65以下であることが好ましい。本発明において屈折率は、ミニホットプレスを用いて、ポリエステル樹脂を厚さ0.5 mmの樹脂プレートに成形し、アッペ屈折率計を用いて25℃で測定した値である。測定には中間液としてモノブロモナフタレンを用いる。

[0099] 本発明の積層ポリエステルフィルムにおいて、該ポリエステル樹脂（b）は、以下の製造方法によって製造することができる。例えば、ナフタレン骨格を有するジカルボン酸成分として、ナフタレンジカルボン酸ジメチルと、スルホン酸金属塩基を含有する芳香族ジカルボン酸成分として、5-スルホイソフタル酸ジメチルナトリウムと、式（1）で表されるジオール成分として、ビスフェノールS 1モルに対してエチレンオキサイド2モルを付加した化合物と、式（3）で表されるジオール成分として、エチレングリコールとを、公知の重合触媒の存在下でエステル交換反応させた後、高温高真空化に低分子化合物を留去しながら重縮合反応させるエステル交換－重縮合反応によって製造する方法、ナフタレン骨格を有するジカルボン酸成分としてのナフタレンジカルボン酸ジメチルと、スルホン酸金属塩基を含有する芳香族ジカルボン酸成分としての5-スルホイソフタル酸ジメチルナトリウムと、式（1）で表されるジオール成分としてのビスフェノールS 1モルに対してエチレンオキサイド2モルを付加した化合物と、式（3）で表されるジオール成分としてのエチレングリコールとを、公知の重合触媒の存在下でエステル交換反応させた後、高温高真空下に低分子量化合物を留去しながら重縮合反

応及び解重合反応させるエステル交換－重縮合－解重合反応によって製造する方法、ナフタレン骨格を有するジカルボン酸成分としてのナフタレンジカルボン酸ジメチルと、スルホン酸金属塩基を含有する芳香族ジカルボン酸成分としての5－スルホイソフタル酸ジメチルナトリウムと、式（１）で表されるジオール成分としてのビスフェノールＳ１モルに対してエチレンオキサイド２モルを付加した化合物と、式（３）で表されるジオール成分としてのエチレングリコールとを、公知の重合触媒の存在下で高温高真空下に低分子量化合物を留去しながら重縮合反応によって製造する方法などが挙げられる。

[0100] この際、反応触媒として、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、マンガン、コバルト、亜鉛、アンチモン、ゲルマニウム、チタン化合物などを用いることができる。

[0101] ポリエステル樹脂（ｂ）のＴｇは、０℃以上１３０℃以下であることが好ましく、より好ましくは１０～８５℃である。Ｔｇが０℃未満では、例えば、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性が劣ったり、樹脂層（Ｘ）同士が固着するブロッキング現象が発生したりし、逆に１３０℃を超える場合、樹脂の安定性や水分散性が劣る場合があるので好ましくない。

[0102] （３）イソシアネート化合物（ｃ）

本発明におけるイソシアネート化合物（ｃ）とは、次に述べるイソシアネート化合物（ｃ）、または次に述べるイソシアネート化合物（ｃ）に由来する構造を含む化合物を意味する。

[0103] イソシアネート化合物（ｃ）としては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレン－１，６－ジイソシアネート、１，６－ジイソシアネートヘキサン、トリレンジイソシアネートとヘキサントリオールの付加物、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、ポリオール変性ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、イソホロンジイ

ソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、3, 3'-ビトリレン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、メタフェニレンジイソシアネートなどを用いることができる。特に、ポリエステル樹脂やアクリル樹脂などのポリマーの末端や側鎖に、複数個のイソシアネート基を有する、高分子型のイソシアネート化合物を用いると、該層（X）の強靱性が高まるため、好ましく用いることができる。

[0104] 樹脂層（X）を形成させる方法として後述するインラインコート法に適用する場合、イソシアネート化合物（c）は水分散体であることが好ましい。特に、塗料組成物のポットライフの点から、イソシアネート基をブロック剤などでマスクしたブロックイソシアネート系化合物などが特に好ましい。ブロック剤の架橋反応としては、塗布後の乾燥工程の熱によって、該ブロック剤が揮散し、イソシアネート基が露出し、架橋反応を起こすシステムが知られている。また、該イソシアネート基は単官能タイプでも多官能タイプでも良いが、多官能タイプのブロックポリイソシアネート系化合物の方が、該層（X）の架橋密度が向上し、ハードコート層との耐湿熱接着性、耐煮沸接着性が優れるため好ましい。

[0105] ブロックイソシアネート基を2基以上有する低分子または高分子化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネート3モル付加物、ポリビニルイソシアネート、ビニルイソシアネート共重合体、ポリウレタン末端ジイソシアネート、トリレンジイソシアネートのメチルエチルケトンオキシムブロック体、ヘキサメチレンジイソシアネートの次亜硫酸ソーダブロック体、ポリウレタン末端ジイソシアネートのメチルエチルケトンオキシムブロック体、トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネート3モル付加物へのフェノールブロック体などを用いることができる。

[0106] 塗料組成物中のアクリル・ウレタン共重合樹脂（a）とポリエステル樹脂（b）の合計を100重量部としたとき、イソシアネート化合物（c）を3

重量部以上20重量部以下含むことが好ましく、より好ましくは4重量部以上18重量部以下、さらに好ましくは5重量部以上16重量部以下である。

[0107] イソシアネート化合物(c)の含有量を上記範囲とし、かつ、オキサゾリン化合物(d)の含有量の合計を所定の範囲とすることで、樹脂層(X)は、高い透明性、湿熱接着性、耐煮沸接着性、優れた視認性を発現することができる。塗料組成物中のイソシアネート化合物(c)の含有量が3重量部未満の場合、ハードコート層との接着性に劣る。また、20重量部を超えると、積層ポリエステルフィルムの透明性が悪化するほか、樹脂層の屈折率が低下し、ハードコート層を積層した際の視認性に劣る。

[0108] (4) オキサゾリン化合物(d)

本発明におけるオキサゾリン化合物(d)としては、オキサゾリン基またはオキサジン基を1分子当たり少なくとも1つ以上有するものであれば特に限定されないが、付加重合性オキサゾリン基含有モノマーを単独で重合、もしくは他のモノマーとともに重合した高分子型が好ましい。高分子型のオキサゾリン化合物を用いることで、本発明の該層(X)を熱可塑性樹脂フィルム上に設け、積層ポリエステルフィルムとしたときに、該層(X)の可撓性や強靱性、耐水性、耐溶剤性が高まるためである。

[0109] 付加重合性オキサゾリン基含有モノマーとしては、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリンを挙げることができる。これらは、1種で使用してもよく、2種以上の混合物を使用してもよい。これらの中でも、2-イソプロペニル-2-オキサゾリンが工業的にも入手しやすく好適である。他のモノマーは、付加重合性オキサゾリン基含有モノマーと共重合可能なモノマーであれば制限なく、例えばアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート(アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシ

ル基、シクロヘキシル基)等の(メタ)クリル酸エステル類やアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、スチレンスルホン酸及びその塩(ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、第三級アミン塩等)等の不飽和カルボン酸類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル類;アクリルアミド、メタクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド、N、N-ジアルキルアクリルアミド、N、N-ジアルキルメタクリレート(アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等)等の不飽和アミド類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸のエステル部にポリアルキレンオキシドを付加させたものの等のビニルエステル類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、エチレン、プロピレン等の α -オレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等の含ハロゲン α 、 β -不飽和モノマー類、スチレン、 α -メチルスチレン、等の α 、 β -不飽和芳香族モノマー等を挙げることができ、これらの1種または2種以上のモノマーを使用することができる。

[0110] オキサゾリン化合物(d)の含有量は、塗料組成物中の(a)および(b)の含有量を100重量部としたとき、20~50重量部であることが好ましい。20~50重量部の範囲であると、本発明の樹脂層(X)をポリエステルフィルム上に設け、積層ポリエステルフィルムとしたときに、高い耐湿熱接着性や耐UV接着性、耐煮沸接着性、さらにはオリゴマー抑制性を積層ポリエステルフィルムに付与することができる。

[0111] (5)メラミン化合物(e)

本発明の樹脂層(X)は、さらにメラミン化合物(e)を含有している塗料組成物を用いて形成された層であっても良い。

[0112] メラミン化合物(e)としては、特に限定されるものではないが、親水化の点でメラミンとホルムアルデヒドを縮合して得られるメチロールメラミン

誘導体に、低級アルコールとしてメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等を脱水縮合反応させてエーテル化した化合物などが挙げられる。

[0113] メチロール化メラミン誘導体としては、例えばモノメチロールメラミン、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミンを挙げることができる。

[0114] 本発明の樹脂層（X）が、メラミン化合物（e）を含有している塗料組成物を用いて形成された層であると、接着性を良好に出来るため好ましいが、塗料組成物中にメラミン化合物を多く含むと、生産工程においてメラミン化合物の揮発による工程汚染が問題となったり、メラミン化合物が架橋反応によって人体に有害なホルムアルデヒドを生成するという問題が生じる。そのため、メラミン化合物（e）の含有量は、塗料組成物中の（a）および（b）の含有量を100重量部としたとき、30重量部以下であることが好ましい。より好ましくは、5重量部以上30重量部以下であり、特に好ましくは10重量部以上25重量部以下である。

[0115] メラミン化合物（e）を5重量部以上30重量部以下、用いると本発明の該層（X）をポリエステルフィルム上に設け、積層ポリエステルフィルムとしたときに、積層ポリエステルフィルムとハードコート層との接着性をより良好なものにすることができる。

[0116] （6）樹脂層（X）の形成方法

本発明における樹脂層（X）は、前述した基材となるポリエステルフィルムの少なくとも片面に、上述したアクリル・ウレタン共重合樹脂（a）、ポリエステル樹脂（b）、イソシアネート化合物（c）、オキサゾリン化合物（d）を含む塗料組成物を用いて形成された層である。ここで「用いて形成された」とは、基材となるポリエステルフィルムの少なくとも片面に、アクリル・ウレタン共重合樹脂（a）、ポリエステル樹脂（b）、イソシアネート化合物（c）、オキサゾリン化合物（d）、並びに必要に応じてメラミン

化合物（e）を含む混合物を含む塗料組成物が、基材フィルム上に層状に形成され、必要に応じて硬化あるいは架橋処理がなされることをいう。具体例を挙げれば、前記アクリル・ウレタン共重合樹脂（a）、ポリエステル樹脂（b）、イソシアネート化合物（c）、オキサゾリン化合物（d）、並びに必要に応じてメラミン化合物（e）と、必要に応じて溶媒や界面活性剤などを含む塗液をポリエステルフィルム上へ塗布し、必要に応じて溶媒を乾燥、また必要に応じて硬化あるいは架橋処理させることによって、ポリエステルフィルム上に樹脂層（X）を形成することができる。

[0117] また、本発明では、溶媒として水系溶媒（f）を用いることが好ましい。水系溶媒を用いることで、乾燥工程での溶媒の急激な蒸発を抑制でき、均一な樹脂層（X）を形成できるだけでなく、環境負荷の点で優れているためである。

[0118] ここで、水系溶媒（f）とは水、または水とメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類など水に可溶である有機溶媒が任意の比率で混合させているものを指す。水系溶媒を用いることで、乾燥工程での溶媒の急激な蒸発を抑制でき、均一な樹脂層を形成できる。また、環境負荷の点においても優れている。

[0119] 上記塗料組成物のポリエステルフィルム上への塗布方法はインラインコート法、オフコート法のどちらでも用いることができるが、好ましくはインラインコート法である。

[0120] インラインコート法とは、ポリエステルフィルムの製造の工程内で塗布を行う方法である。具体的には、ポリエステル樹脂を溶融押し出ししてから二軸延伸後熱処理して巻き上げるまでの任意の段階で塗布を行う方法を指し、通常は、溶融押し出し後・急冷して得られる、実質的に非晶状態の未延伸（未配向）ポリエステルフィルム（以降「Aフィルム」と称する）、その後に長手方向に延伸された一軸延伸（一軸配向）ポリエステルフィルム（以降「B

フィルム」と称する)、またはさらに幅方向に延伸された熱処理前の二軸延伸(二軸配向)ポリエステルフィルム(以降「Cフィルム」と称する)のいずれかのフィルムに塗布する。

[0121] 本発明では、結晶配向が完了する前の上記Aフィルム、Bフィルム、またはCフィルムのいずれかのポリエステルフィルムに、塗料組成物を塗布し、その後、該ポリエステルフィルムを一軸又は二軸に延伸し、溶媒の沸点より高い温度で熱処理を施しポリエステルフィルムの結晶配向を完了させるとともに樹脂層(X)を設ける方法を採用することが好ましい。かかる方法によれば、ポリエステルフィルムの製膜と、塗料組成物の塗布乾燥(すなわち、樹脂層(X)の形成)を同時に行うことができるために製造コスト上のメリットがある。また、塗布後に延伸を行うために樹脂層(X)の厚みをより薄くすることが容易である。樹脂層(X)の厚みは、視認性の観点から光学干渉を打ち消すことができる厚みであることが好ましく、50nm以上200nm以下、より好ましくは60nm以上150nm以下、さらに好ましくは70nm以上130nm以下である。

[0122] 中でも、長手方向に一軸延伸されたフィルム(Bフィルム)に、塗料組成物を塗布し、その後、幅方向に延伸し、熱処理する方法が優れている。未延伸フィルムに塗布した後、二軸延伸する方法に比べ、延伸工程が1回少ないため、延伸による樹脂層(X)の欠陥や亀裂が発生しづらく、透明性や平滑性に優れた樹脂層(X)を形成できるためである。

[0123] 一方、オフラインコート法とは、上記Aフィルムを一軸又は二軸に延伸し、熱処理を施しポリエステルフィルムの結晶配向を完了させた後のフィルム、またはAフィルムに、フィルムの製膜工程とは別工程で塗料組成物を塗布する方法である。

[0124] 本発明において樹脂層(X)は、上述した種々の利点から、インラインコート法により設けられることが好ましい。

[0125] よって、本発明において好ましい樹脂層(X)の形成方法は、水系溶媒(f)を用いた水系塗料組成物を、ポリエステルフィルム上にインラインコー

ト法を用いて塗布し、乾燥することによって形成する方法である。またより好ましくは、一軸延伸後のBフィルムに塗料組成物をインラインコートする方法である。さらに塗液中の塗料組成物の固形分濃度は5重量%以下であることが好ましい。固形分濃度が5%以下とすることにより、塗料組成物に良好な塗布性を付与でき、透明かつ均一な樹脂層を有する積層ポリエステルフィルムを製造することができる。

[0126] (7) 水系溶媒 (f) を用いた塗料組成物を含む塗液の調製方法

水系溶媒 (f) を用いた塗料組成物は、必要に応じて水分散化または水溶化したアクリル・ウレタン共重合樹脂 (a)、ポリエステル樹脂 (b)、イソシアネート化合物 (c)、オキサゾリン化合物 (d) の水系化合物および水系溶媒 (f) を任意の順番で所望の固形分重量比で混合、攪拌することで作製することができる。

[0127] 次いで、必要に応じてメラミン化合物 (e) を上記塗料組成物に任意の順番で所望の固形分重量比で混合、攪拌することで作製することができる。

[0128] 混合、攪拌する方法は、容器を手で振って行ったり、マグネチックスターラーや攪拌羽根を用いたり、超音波照射、振動分散などを行うことができる。

[0129] また必要に応じて易滑剤や無機粒子、有機粒子、界面活性剤、酸化防止剤などの各種添加剤を、塗料組成物により設けた樹脂層の特性を悪化させない程度に添加しても良い。

[0130] (8) 塗布方式

ポリエステルフィルムへの塗料組成物の塗布方式は、公知の塗布方式、例えばバーコート法、リバースコート法、グラビアコート法、ダイコート法、ブレードコート法等の任意の方式を用いることができる。

[0131] (9) 積層ポリエステルフィルム製造方法

次に、本発明の積層ポリエステルフィルムの製造方法について、ポリエステルフィルムにポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略す）フィルムを用いた場合を例にして説明するが、当然これに限定されるものではない

。まず、PETのペレットを十分に真空乾燥した後、押出機に供給し、約280℃でシート状に熔融押し出し、冷却固化せしめて未延伸（未配向）PETフィルム（Aフィルム）を作製する。このフィルムを80～120℃に加熱したロールで長手方向に2.5～5.0倍延伸して一軸配向PETフィルム（Bフィルム）を得る。このBフィルムの片面に所定の濃度に調製した本発明の塗料組成物を塗布する。この時、塗布前にPETフィルムの塗布面にコロナ放電処理等の表面処理を行っても良い。コロナ放電処理等の表面処理を行うことで、塗料組成物のPETフィルムへの濡れ性を向上させ、塗料組成物のはじきを防止し、均一な塗布厚みを達成することができる。

[0132] 塗布後、PETフィルムの端部をクリップで把持して80～130℃の熱処理ゾーン（予熱ゾーン）へ導き、塗料組成物の溶媒を乾燥させる。乾燥後幅方向に1.1～5.0倍延伸する。引き続き160～240℃の熱処理ゾーン（熱固定ゾーン）へ導き1～30秒間の熱処理を行い、結晶配向を完了させる。

[0133] この熱処理工程（熱固定工程）で、必要に応じて幅方向、あるいは長手方向に3～15%の弛緩処理を施しても良い。かくして得られた積層ポリエステルフィルムは透明かつハードコート層との接着性、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性、ハードコート層を積層させた際の視認性に優れた積層ポリエステルフィルムとなる。

[特性の測定方法および効果の評価方法]

（1）透明性の評価方法

透明性は、初期ヘイズ（%）により評価した。ヘイズの測定は、常態（温度23℃、相対湿度65%）において、積層ポリエステルフィルムを1時間放置した後、日本電色工業（株）製濁度計「NDH5000」を用いて行った。3回測定した平均値を、その積層ポリエステルフィルムの初期ヘイズとした。透明性は、ヘイズの値により、4段階評価を行った。Cは実用上問題のあるレベル、Bは実用レベルであり、SとAのものは良好とした。

S：1.0%未満

A : 1. 0%以上 2. 0%未満

B : 2. 0%以上 3. 0%未満

C : 3. 0%以上。

[0134] (2) ハードコート層との接着性の評価方法

(2-1) 初期接着性の評価方法

積層ポリエステルフィルムの樹脂層 (X) の表面上に、下記の割合で混合したUV硬化樹脂を、バーコーターを用いて硬化後のUV硬化樹脂層の膜厚が $2\mu\text{m}$ となるように均一に塗布した。

・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート : 60重量部

(日本化薬(株)製“カヤラッド”(登録商標) DPHA)

・ペンタエリスエリトールトリアクリレート : 40重量部

(日本化薬(株)製“カヤラッド”(登録商標) PETA)

・光重合開始剤(長瀬産業(株)社製“イルガキュア”(登録商標) 184)
): 3重量部

・メチルエチルケトン : 100重量部

次いで、UV硬化樹脂層の表面から9cmの高さにセットした120W/cmの照射強度を有する集光型高圧水銀灯(アイグラフィックス(株)製H03-L31)で、積算照射強度が $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ となるように紫外線を照射し、硬化させ、積層ポリエステルフィルム上にハードコート層が積層されたハードコート積層ポリエステルフィルムを得た。得られたハードコート積層ポリエステルフィルムのハードコート積層面に、 1mm^2 のクロスカットを100個入れ、セロテープ(登録商標)(ニチバン(株)製CT405AP)を貼り付け、ハンドローラーで $1.5\text{kg}/\text{cm}^2$ の荷重で押し付けた後、ハードコート積層ポリエステルフィルムに対して90度方向に急速に剥離した。接着性は残存したクロスカットの個数により、4段階評価を行った。残存したクロスカットの個数は、3回実施した平均値とした。Cは実用上問題のあるレベル、Bは実用レベルであり、SとAのものは良好とした。

S : 100個残存

A : 80 ~ 99 個残存

B : 50 ~ 79 個残存

C : 0 ~ 50 個未満残存。

[0135] (2-2) 耐湿熱接着性の評価方法

(2-1) と同様の方法でハードコート積層ポリエステルフィルムを得た。得られたハードコート積層ポリエステルフィルムを、温度 85℃、相対湿度 85% の恒温恒湿槽中に 240 時間放置し、その後常態 (23℃、相対湿度 65%) で 1 時間乾燥させ、湿熱接着試験用ハードコート積層サンプルを得た。得られた湿熱接着試験用ハードコート積層サンプルについて、(2-1) と同様の方法で接着性評価を行い、4 段階評価を行った。残存したクロスカットの個数は、3 回実施した平均値とした。C は実用上問題のあるレベル、B は実用レベルであり、S と A のものは良好とした。

[0136] (2-3) 耐煮沸接着性の評価方法

上記 UV 硬化樹脂を (2-1) の評価と同様に積層ポリエステルフィルムの樹脂層表面に塗布、硬化させ耐煮沸接着性評価サンプルを得た。次に耐煮沸接着性評価サンプルを 10cm × 10cm の大きさに切り出し、それぞれクリップに固定し吊り下げた状態にした後、ビーカーに準備した純水からなる沸騰した湯 (100℃) の中に積層ポリエステルフィルム全面が浸漬する状態で 18 時間入れた。その後、耐煮沸接着性評価サンプルを取り出し常態 (23℃、相対湿度 65%) にて 1 時間乾燥させ、耐煮沸接着性試験用ハードコート積層サンプルを得た。得られた耐煮沸接着性試験用ハードコート積層サンプルについて、(2-1) と同様の方法で接着性評価を行い、4 段階評価を行った。残存したクロスカットの個数は、3 回実施した平均値とした。C は実用上問題のあるレベル、B は実用レベルであり、S と A のものは良好とした。

[0137] (2-4) 耐 UV 接着性の評価方法

UV 硬化樹脂を (2-1) の評価と同様に積層ポリエステルフィルムの樹脂層 (X) の表面に塗布、硬化させ耐 UV 接着性試験用サンプルを得た。そ

の後（２－１）と同様に積算照射強度が 500 mJ/cm^2 となるように紫外線を照射し、合計の積算照射強度が 1500 mJ/cm^2 となるまで合計３回繰り返した。得られた耐UV接着性試験用ハードコート積層サンプルについて、（２－１）と同様の方法で接着性評価を行い、４段階評価を行った。Cは実用上問題のあるレベル、Bは実用レベルであり、SとAのものは良好とした。

[0138] （３）耐熱水透明性の評価方法

耐熱水透明性は、熱水への積層ポリエステルフィルム浸漬前後のヘイズ変化量（ ΔH_z ）（％）により評価した。積層ポリエステルフィルムを $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の大きさに切り出し、クリップに固定し吊り下げた状態にした後、ビーカーに準備した純水からなる沸騰した湯（ 100°C ）の中に積層ポリエステルフィルム全面が浸漬する状態で１時間入れた。その後、積層ポリエステルフィルムを取り出し常態（ 23°C 、相対湿度 65% ）にて１時間乾燥させ、耐熱水透明性試験用サンプルを得た。ここで、ポリエステルフィルムの片面にのみ樹脂層（X）を有するサンプルの場合は、樹脂層と反対にあるポリエステルフィルムの面を、アセトンを含ませた不織布（小津産業（株）製、ハイゼガーゼNT-4）にて拭き取り、さらに常態で１時間放置乾燥させ、樹脂層とは反対にあるポリエステルフィルム面から析出したオリゴマーを除去し、耐熱水透明性試験用サンプルとした。

[0139] 得られた耐熱水透明性試験用サンプルについて、（１）と同様の方法で透明性評価を行い、得られた値を煮沸試験処理後ヘイズ（％）とした。この値から、煮沸試験処理前ヘイズ（％）（初期ヘイズ）を差し引いた値を煮沸試験処理前後のフィルムヘイズ変化量 ΔH_z （ $\Delta H_z = \text{煮沸試験処理後ヘイズ} - \text{煮沸試験処理前ヘイズ}$ ）として、耐熱水透明性評価を行い、４段階評価を行なった。Cは実用上問題のあるレベル、Bは実用レベルであり、SとAのものは良好とした。

S：3.0％未満

A：3.0％以上5.0％未満

B : 5. 0 %以上 6. 0 %未満

C : 6. 0 %以上。

[0140] (4) 視認性（干渉縞）の評価方法

(2-1) と同様の方法にて、積層ポリエステルフィルム上に厚み $2\ \mu\text{m}$ のハードコート層が積層されたハードコートフィルムを得た。次いで、得られたハードコートフィルムから、 $8\ \text{cm}$ （ハードコートフィルム幅方向） $\times$ $10\ \text{cm}$ （ハードコートフィルム長手方向）の大きさのサンプルを切り出し、ハードコート層の反対面に黒色光沢テープ（ヤマト（株）製 ビニールテープ No. 200-50-21 : 黒）を、気泡を噛み込まないように張り合わせた。

[0141] このサンプルを暗室にて3波長蛍光灯（松下電器産業（株）製 3波長形昼白色（F・L 15EX-N 15W））の直下 $30\ \text{cm}$ に置き、視角を変えながら目視により干渉斑の程度を観察し、以下の評価を行った。A以上のものを良好とした。

S : 干渉斑がほぼ見えない

A : 干渉斑がわずかに見える

B : 弱い干渉斑が見える

C : 干渉斑が強い。

[0142] (5) 樹脂層（X）の膜厚の評価方法

積層ポリエステルフィルムについて、 RuO_4 染色超薄膜切片方法により試料を作製した。得られた試料の断面について、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて観察することにより、積層ポリエステルフィルム上の樹脂層（X）の厚みを測定した。樹脂層（X）の厚みは、TEMにより20万倍の倍率で撮影した画像から樹脂層の厚みを読み取った。20点の樹脂層厚みを測定し、その平均値を樹脂層（X）の膜厚（nm）とした。

・測定装置：透過型電子顕微鏡（日立（株）製 H-7100FA型）。

[0143] (6) 分光反射率の評価方法

A4カットサイズに裁断したフィルムシートを縦横それぞれ3分割し、合

計 9 点を測定サンプルとして用いた。長辺側を長手方向とした。分光反射率の測定は、測定面（該樹脂層（X））の裏面に 50 mm 幅の黒色光沢テープ（ヤマト（株）製 ビニールテープ No. 200-50-21：黒）を、気泡を噛みこまないようにサンプルとテープの長手方向を合わせて貼り合わせた後、4 cm 角のサンプル片に切り出し、分光光度計（島津製作所（株）製 UV2450）に入射角 5° での分光反射率を測定した。サンプルを測定器にセットする方向は、測定器の正面に向かって前後の方向にサンプルの長手方向を合わせた。なお反射率を基準化するため、標準反射板として付属の Al_2O_3 板を用いた。樹脂層（X）を有する面側の分光反射率を、450 nm 以上 650 nm 以下の波長範囲について測定し、樹脂層（X）側の波長 450 nm 以上 650 nm 以下の波長範囲における分光反射率の最小値（％）を求めた。測定は、4 cm 角に切り出したサンプル片 9 点について実施し、9 点の平均値より求めた。

[0144] （7）分散指数の評価方法（透過型電子顕微鏡（TEM）の断面写真による判定）

積層ポリエステルフィルムについて、 RuO_4 染色超薄膜切片法により樹脂層（X）表面の試料を作製する。得られた試料の断面を、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて下記条件で断面写真を得た。得られた断面写真において、その視野面積（Z 方向×X 方向：500 nm×1200 nm）に観察される大きさが 40 nm 以上のアクリル・ウレタン共重合樹脂（a）を含む凝集体の個数を観察し、得られた凝集体の個数を、下記式により、所定の面積（120000 nm²）あたりの個数に換算する。

（観察された大きさが 40 nm 以上の凝集体の個数）×120000／視野面積における樹脂層（X）の占める面積

その観察を 10 視野について実施し、所定の面積あたりに観察される凝集体の平均個数の小数点第 1 位の数値を四捨五入し、分散指数とした。分散指数は、0 以上の整数を表す。本発明における分散指数は、5 以下であることを良好とした。

[0145] ・測定装置：透過型電子顕微鏡（日立（株）製 H-7100FA型）

・測定条件：加速電圧 100kV

・倍率 : 2万倍。

[0146] （８）煮沸処理試験前後の分光反射率の変化量 ΔR の評価方法

煮沸処理試験前の分光反射率（％）は、（６）分光反射率の評価方法に記載の方法と同様にして、樹脂層（X）側の波長400nm以上800nm以下の波長範囲について分光反射率を測定し、その平均値として求めた。

[0147] また、煮沸処理試験後の分光反射率（％）は、以下の方法により求めた。

すなわち、積層ポリエステルフィルムを10cm×10cmの大きさに9サンプル切り出し、クリップに固定し吊り下げた状態にした後、ビーカーに準備した純水からなる沸騰した湯（100℃）の中に積層ポリエステルフィルム全面が浸漬する状態で5時間煮沸（煮沸処理試験）した。その後、積層ポリエステルフィルムを取り出し常態（23℃、相対湿度65％）にて1時間乾燥させ、煮沸処理試験後の分光反射率測定用サンプルを得た。

[0148] 得られた煮沸処理試験後の分光反射率測定用サンプルについて、測定面（該樹脂層（X））の裏面に50mm幅の黒色光沢テープ（ヤマト（株）製ビニールテープNo. 200-50-21：黒）を、気泡を噛みこまないように貼り合わせた後、4cm角のサンプル片に切り出し、分光光度計（島津製作所（株）製 UV2450）にて、入射角5°で、400nm以上800nm以下の波長範囲について分光反射率を測定した。波長400nm以上800nm以下の波長範囲の平均値を、煮沸処理試験後の分光反射率（％）とし、4cm角に切り出したサンプル片9点の平均値として求めた。

[0149] 上記により得られた煮沸処理試験前の平均分光反射率（％）から、煮沸試験処理後の分光反射率の平均値（％）を差し引いた値の絶対値を、煮沸処理試験前後の分光反射率の変化量 ΔR （ $\Delta R = | \text{煮沸試験処理前の分光反射率} - \text{煮沸試験処理後の分光反射率} |$ ）（％）とした。煮沸処理試験前後の分光反射率の変化量 ΔR は、0％以上2％以下を良好とした。

[0150] （９）加熱処理評価（加熱後 ΔH_z ）

積層フィルムサンプルを金属枠に4辺で固定し、150℃（風量ゲージ「7」）に設定したエスベック（株）製熱風オーブン「HIGH-TEMPERATURE PHH-200」に金属枠に固定したサンプルを熱風オーブン内の床に対して垂直に立てて入れ1時間加熱し、その後室温にて1時間放置した。ここでポリエステルフィルムの片側にのみ樹脂層を形成させた積層フィルムサンプルは、樹脂層と反対面にあるポリエステルフィルムの面を、アセトンを含ませた不織布（小津産業（株）性、ハイゼガーゼNT-4）にて拭き取り、さらにアセトンで流し常態で40時間放置乾燥させ、樹脂層とは反対にあるポリエステルフィルム面から析出したオリゴマーを除去した。その後、サンプルを前項（1）に記載の初期ヘイズ評価方法により加熱後のヘイズ値を測定し、熱処理前後の樹脂層片面のヘイズ値の差を加熱後 ΔH_z 値として評価した。またポリエステルフィルム両面に樹脂層を形成させた積層フィルムサンプルは熱風オーブンでの加熱後、サンプルを常態で40時間放置したのち前項（1）に記載の初期ヘイズ評価方法により加熱後のヘイズ値を測定し、加熱処理前後のヘイズ値の差を半分（50％）にした値を樹脂層片面のヘイズ値の差とし、これを加熱後 ΔH_z 値として評価した。測定は、合計10回測定した平均値をサンプルのヘイズ値とした。

<加熱後 ΔH_z 値>

S：2.0％未満

A：2.0％以上2.5％未満

B：2.5％以上～3.0％未満

C：3.0％以上

なお、加熱処理評価はA以上を良好とした。

（10）樹脂層（X）の表面ゼータ電位測定

まず積層ポリエステルフィルムを、固体表面ゼータ電位測定用セルのサイズに合うように3cm×1cmにサンプリングし、測定面が積層ポリエステルフィルムの樹脂層（X）面になるように、ゼータ電位計（大塚電子（株）製、ELS Z-1000、Flat Surface Cell使用）にセ

ットし、溶媒として水（温度：25℃、屈折率：1.3328、粘度：0.8878（cP）、誘電率：78.3）で3回測定を行い、Smoluchowskiの式によって算出された値の3回の平均値をゼータ電位の値とした。

実施例

[0151] 本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明する。ただし、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

[0152] また、アクリル・ウレタン共重合樹脂、ナフタレン骨格を有するポリエステル樹脂の合成法を参考例に示す。

[0153] （参考例1）

アクリル・ウレタン共重合樹脂（a-1）の水分散体の調製

窒素ガス雰囲気下かつ常温（25℃）下で、容器1に、ポリエステル系ウレタン樹脂（DIC（株）製“ハイドラン”（登録商標）AP-40（F））66重量部、メタクリル酸メチル35重量部、アクリル酸エチル29重量部、N-メチロールアクリルアミド2重量部を仕込み、溶液1を得た。次いで乳化剤（ADEKA（株）製“リアソープ”ER-30）を7重量部加え、更に溶液の固形分が50重量%となるように水を添加し、溶液2を得た。常温（25℃）下で、容器2に、水30重量部を添加し、60℃に昇温した。その後攪拌しながら、溶液2を3時間かけて、容器2へ連続滴下せしめた。更に同時に5重量%過硫酸カリウム水溶液3重量部を、容器2へ連続滴下せしめた。滴下終了後、更に2時間攪拌した後、25℃まで冷却し、反応を終了させ、アクリル・ウレタン共重合樹脂（a-1）水分散体を得た。なお、得られたアクリル・ウレタン共重合樹脂（a-1）水分散体の固形分濃度は30重量%である。

[0154] 以下参考例2～13において、ジカルボン酸成分、ジオール成分の組成比率は、全ジカルボン酸成分、全ジオール成分を100モル%としたときの値を示す。また、参考例2～13において、全ジカルボン酸成分と全ジオール成分のモル比は、1：1とした。

[0155] (参考例2)

ナフタレン骨格を有するポリエステル樹脂 (b-1) の水分散体の調製

下記の共重合組成からなるポリエステル樹脂の水分散体

<共重合成分>

(ジカルボン酸成分)

2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル : 88
モル%

5-スルホイソフタル酸ジメチルナトリウム : 12
モル%

(ジオール成分)

ビスフェノールS 1 モルに対してエチレンオキサイド 2 モルを付加した化合物 : 86 モル%

1, 3-プロパンジオール : 14
モル%。

[0156] (参考例3)

ナフタレン骨格を有し、スルホン酸金属塩基を含有する芳香族ジカルボン酸成分を有するポリエステル樹脂 (b-2) の水分散体の調製

下記の共重合組成からなるポリエステル樹脂の水分散体

<共重合成分>

(ジカルボン酸成分)

2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル : 99
モル%

5-スルホイソフタル酸ジメチルナトリウム : 1
モル%

(ジオール成分)

ビスフェノールS 1 モルに対してエチレンオキサイド 2 モルを付加した化合物 : 86 モル%

1, 3-プロパンジオール : 14

モル%。

[0157] (参考例4)

ナフタレン骨格を有し、スルホン酸金属塩基を含有する芳香族ジカルボン酸成分を有するポリエステル樹脂 (b-3) の水分散体の調製

下記の共重合組成からなるポリエステル樹脂の水分散体

<共重合成分>

(ジカルボン酸成分)

2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル : 85

モル%

5-スルホイソフタル酸ジメチルナトリウム : 15

モル%

(ジオール成分)

ビスフェノールS 1モルに対してエチレンオキサイド2モルを付加した化合物 : 86モル%

1, 3-プロパンジオール : 14

モル%。

[0158] (参考例5)

ナフタレン骨格を有し、スルホン酸金属塩基を含有する芳香族ジカルボン酸成分を有するポリエステル樹脂 (b-4) の水分散体の調製

下記の共重合組成からなるポリエステル樹脂の水分散体

<共重合成分>

(ジカルボン酸成分)

2, 6-ナフタレンジカルボン酸 : 85

モル%

5-スルホイソフタル酸ジメチルナトリウム : 15

モル%

(ジオール成分)

ビスフェノールS 1モルに対してエチレンオキサイド2モルを付加した化

合物 : 86 モル%

1, 3-プロパンジオール : 14

モル%。

[0159] (参考例 6)

ナフタレン骨格を有し、スルホン酸金属塩基を含有する芳香族ジカルボン酸成分を有するポリエステル樹脂 (b-5) の水分散体の調製

下記の共重合組成からなるポリエステル樹脂の水分散体

<共重合成分>

(ジカルボン酸成分)

2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル : 65

モル%

5-スルホイソフタル酸ジメチルナトリウム : 35

モル%

(ジオール成分)

ビスフェノール S 1 モルに対してエチレンオキサイド 2 モルを付加した化合物 : 86 モル%

1, 8-オクタジオール : 14

モル%。

[0160] (参考例 7)

ナフタレン骨格を有し、スルホン酸金属塩基を含有する芳香族ジカルボン酸成分を有しないポリエステル樹脂 (b-6) の水分散体の調製

下記の共重合組成からなるポリエステル樹脂の水分散体

<共重合成分>

(ジカルボン酸成分)

2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル : 88

モル%

トリメリット酸 : 12

モル%

(ジオール成分)

ビスフェノール S 1 モルに対してエチレンオキサイド 2 モルを付加した化合物 : 86 モル%

エチレングリコール : 14
モル%。

[0161] (参考例 8)

ナフタレン骨格を有し、さらにビスフェノール S 骨格を有するポリエステル樹脂 (b-7) の水分散体の調製

下記の共重合組成からなるポリエステル樹脂の水分散体

<共重合成分>

(ジカルボン酸成分)

2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル : 88
モル%

5-スルホイソフタル酸ジメチルナトリウム : 12
モル%

(ジオール成分)

ビスフェノール S 1 モルに対してプロピレンオキサイド 2 モルを付加した化合物 : 86 モル%

エチレングリコール : 14
モル%。

[0162] (参考例 9)

ナフタレン骨格を有し、さらにビスフェノール S 骨格を有するエステル樹脂 (b-8) の水分散体の調製

下記の共重合組成からなるポリエステル樹脂の水分散体

<共重合成分>

(ジカルボン酸成分)

2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル : 88
モル%

5-スルホイソフタル酸ジメチルナトリウム : 12
モル%

(ジオール成分)

ビスフェノール S 1 モルに対してプロピレンオキサイド 10 モルを付加した化合物 : 50 モル%

エチレングリコール : 50
モル%。

[0163] (参考例 10)

ナフタレン骨格を有し、さらにビスフェノール A 骨格を有するポリエステル樹脂 (b-9) の水分散体の調製

下記の共重合組成からなるポリエステル樹脂の水分散体
<共重合成分>

(ジカルボン酸成分)

2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル : 85
モル%

5-スルホイソフタル酸ジメチルリチウム : 15
モル%

(ジオール成分)

ビスフェノール A 1 モルに対してエチレンオキサイド 2 モルを付加した化合物 : 86 モル%

エチレングリコール : 14
モル%。

[0164] (参考例 11)

ナフタレン骨格を有し、ビスフェノール A 骨格を有するポリエステル樹脂 (b-10) の水分散体の調製

下記の共重合組成からなるポリエステル樹脂の水分散体
<共重合成分>

(ジカルボン酸成分)

2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル : 85
モル%

5-スルホイソフタル酸ジメチルナトリウム : 15
モル%

(ジオール成分)

ビスフェノールA 1モルに対してプロピレンオキサイド10モルを付加した化合物 : 86モル%

エチレングリコール : 14
モル%。

[0165] (参考例12)

ナフタレン骨格を有しないポリエステル樹脂(b-11)の水分散体の調製

下記の共重合組成からなるポリエステル樹脂の水分散体

<共重合成分>

(ジカルボン酸成分)

イソフタル酸 : 88
モル%

5-スルホイソフタル酸ジメチルナトリウム : 12
モル%

(ジオール成分)

ビスフェノールS 1モルに対してエチレンオキサイド2モルを付加した化合物 : 86モル%

エチレングリコール : 14
モル%。

[0166] (参考例13)

ナフタレン骨格を有しないポリエステル樹脂(b-12)の水分散体の調製

下記の共重合組成からなるポリエステル樹脂の水分散体

＜共重合成分＞

（ジカルボン酸成分）

テレフタル酸 : 88
モル％

５－スルホイソフタル酸ジメチルナトリウム : 12
モル％

（ジオール成分）

ビスフェノール S 1 モルに対してエチレンオキサイド 2 モルを付加した化合物 : 86 モル％

エチレングリコール : 14
モル％。

[0167] （実施例 1）

塗料組成物を次の通り調製した。

アクリル・ウレタン共重合樹脂（a）の水分散体：山南合成化学（株）製 “サンナロン” WG-658（固形分濃度 30 重量％）

ポリエステル樹脂（b）の水分散体：ポリエステル樹脂（b-1）（固形分濃度 15 重量％）

イソシアネート化合物（c）の水分散体：第一工業製薬（株）製 “エラストロン”（登録商標）E-37（固形分濃度 28 重量％）

オキサゾリン化合物（d-1）の水分散体：（株）日本触媒製 “エポクロス” WS-500（固形分濃度 40 重量％）

水系溶媒（f）：純水

上記した（a）～（d）を固形分重量比で、（a）／（b）／（c）／（d）＝15／85／10／40 となるように、かつ塗料組成物の固形分濃度が 8.5 重量％となるように（f）を混合し濃度調整した。このときの塗料組成物中の樹脂組成を表 1-1 に示した。

[0168] 次いで、実質的に粒子を含有しない PET ペレット（固有粘度 0.63 dl / g）を十分に真空乾燥した後、押し出し機に供給し 285℃で熔融し、

T字型口金よりシート状に押し出し、静電印加キャスト法を用いて表面温度25℃の鏡面キャストイングドラムに巻き付けて冷却固化せしめた。この未延伸フィルムを90℃に加熱して長手方向に3.4倍延伸し、一軸延伸フィルム（Bフィルム）とした。このフィルムに空气中でコロナ放電処理を施した。

[0169] 次に水系溶媒に濃度調整した塗料組成物を一軸延伸フィルムのコロナ放電処理面にバーコートを用いて塗布した。水系溶媒に濃度調整した塗料組成物を塗布した一軸延伸フィルムの幅方向両端部をクリップで把持して予熱ゾーンに導き、雰囲気温度75℃とした後、引き続いてラジエーションヒーターを用いて雰囲気温度を110℃とし、次いで雰囲気温度を90℃として、水系溶媒に濃度調整した塗料組成物を乾燥させ、樹脂層（X）を形成せしめた。引き続き連続的に120℃の加熱ゾーン（延伸ゾーン）で幅方向に3.5倍延伸し、続いて230℃の熱処理ゾーン（熱固定ゾーン）で20秒間熱処理を施し、結晶配向の完了した積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムにおいてPETフィルムの厚みは100 μ mであった。また、樹脂層（X）は、塗料組成物の組成からアクリル構造（A）とウレタン構造（B）と、ナフタレン構造（C）を含み、カルボジイミド構造（D）を含まない組成である。

[0170] 得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表2-1に示す。ヘイズが低く透明性に優れ、ハードコート層との初期接着性、耐湿熱接着性に優れ、さらに煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR が小さく、耐煮沸接着性、耐UV接着性、耐熱水透明性、オリゴマー抑制性、視認性が良好であった。

[0171] （実施例2～3）

下記のメラミン化合物（e）を用い、（e）の固形分重量比を表1-1に記載の数値に変更した以外は、実施例1と同様の方法で、積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表2-1に示す。実施例1と比較して、メラミン化合物を含有したことで、煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR が小さくなり、耐煮沸接着性、耐UV接着性に優れ

、同等の優れた透明性、初期接着性、耐湿熱接着性、耐熱水透明性、オリゴマー抑制性、視認性を示した。

- [0172] メラミン化合物（e）の水分散体：三和ケミカル（株）製“ニカラック”（登録商標） MW 1 2 L F（固形分濃度：71重量%）
（実施例4）

メラミン化合物（e）の固形分重量比を表1-1に記載の数値に変更した以外は、実施例3と同様の方法で、積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表2-1に示す。実施例3と比較して、メラミン化合物（e）の含有量を増量したことで、初期ヘイズが若干高く、煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR 、分散指数が若干大きくなり、透明性、耐煮沸接着性、耐UV接着性が若干低下したものの良好であり、同等の初期接着性、耐湿熱接着性、耐熱水透明性、オリゴマー抑制性、視認性を示した。

- [0173] （実施例5）

ポリエステル化合物（b）として、ポリエステル樹脂（b-2）を用いた以外は、実施例3と同様の方法で、積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表2-1に示す。

- [0174] 実施例3と比較して、スルホン酸金属塩基を含有する芳香族ジカルボン酸成分の含有量が少ないポリエステル樹脂（b-2）を用いたことで、初期ヘイズが若干高く、煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR 、分散指数が若干大きくなり、透明性、耐煮沸接着性、耐UV接着性、耐熱水透明性が若干低下したものの良好であり、同等の初期接着性、耐湿熱接着性、オリゴマー抑制性、視認性を示した。

- [0175] （実施例6～7）

ポリエステル化合物（b）としてポリエステル樹脂（b-3）（実施例6）、ポリエステル樹脂（b-4）（実施例7）を用いた以外は、実施例3と同様の方法で、積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表2-1に示す。実施例3と比較して、スルホン酸金

属塩基を含有する芳香族ジカルボン酸成分の含有量が多いポリエステル樹脂を用いたことで、初期ヘイズが若干低く、煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR は同等であるが、分散指数がより小さくなり、同等の優れた初期接着性、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性、耐UV接着性、耐熱水透明性、オリゴマー抑制性、視認性を示した。

[0176] (実施例8)

ポリエステル化合物(b)としてポリエステル樹脂(b-5)を用いた以外は、実施例3と同様の方法で、積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表2-1に示す。実施例3と比較して、スルホン酸金属塩基を含有する芳香族ジカルボン酸成分の含有量が多いポリエステル樹脂を用いたことで、初期ヘイズが若干高く、煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR 、分散指数がより大きくなり、透明性、視認性、初期接着性、耐煮沸接着性、耐UV接着性、耐熱水透明性、オリゴマー抑制性が若干劣るものの良好であった。

[0177] (実施例9)

ポリエステル化合物(b)として、ポリエステル樹脂(b-6)を用いた以外は、実施例3と同様の方法で、積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表2-1に示す。実施例3と比較して、スルホン酸金属塩基を含有する芳香族ジカルボン酸成分を含まないポリエステル樹脂を用いたことで、初期ヘイズが若干高く、煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR 、分散指数がより大きくなり、透明性、視認性、初期接着性、耐煮沸接着性、耐UV接着性、耐熱水透明性、オリゴマー性が若干劣るものの良好であった。

[0178] (実施例10~11)

ポリエステル化合物(b)として、ポリエステル樹脂(b-7)(実施例10)、ポリエステル樹脂(b-8)(実施例11)を用いた以外は、実施例3と同様の方法で、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0179] 得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表2-1に示す。実施例3

と比較して、異なるビスフェノール S の骨格を有するポリエステル樹脂を用いたことで、オリゴマー抑制性が若干低下したものの、良好であり、煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR は小さく、同等の優れた初期接着性、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性、耐 UV 接着性、耐熱水透明性、視認性を示した。

[0180] (実施例 1 2)

イソシアネート化合物 (c) の固形分重量比を表 1-1 に記載の数値に変更した以外は、実施例 3 と同様の方法で、積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表 2-1 に示す。実施例 3 と比較して、イソシアネート化合物 (c) の含有量を減量したことで、煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR が若干大きくなり、初期接着性、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性、耐 UV 接着性、耐熱水透明性が若干低下したものの、同等の透明性、オリゴマー抑制性、視認性を示した。

[0181] (実施例 1 3 ~ 1 4)

イソシアネート化合物 (c) の固形分重量比を表 1-1 に記載の数値に変更した以外は、実施例 3 と同様の方法で、積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表 2-1 に示す。実施例 3 と比較して、イソシアネート化合物 (c) の含有量を増量したことで、同等の透明性、優れた初期接着性、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性、耐 UV 接着性、耐熱水透明性、オリゴマー抑制性、視認性を示した。

[0182] (実施例 1 5)

オキサゾリン化合物 (d) の固形分重量比を表 1-1 に記載の数値に変更した以外は、実施例 3 と同様の方法で、積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表 2-1 に示す。実施例 3 と比較して、オキサゾリン化合物 (d) の含有量を減量したことで、煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR が若干増加し、初期接着性、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性、耐 UV 接着性、オリゴマー抑制性が若干低下したものの良好であり、同等の透明性、視認性、耐熱水透明性を示した。

[0183] (実施例 1 6)

オキサゾリン化合物（d）の固形分重量比を表1-1に記載の数値に変更した以外は、実施例3と同様の方法で、積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表2-1に示す。実施例3と比較して、オキサゾリン化合物（d）の含有量を増量したことで、同等の優れた透明性、初期接着性、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性、耐UV接着性、視認性、耐熱水透明性、オリゴマー抑制性を示した。

[0184] （実施例17）

オキサゾリン化合物（d）として下記のオキサゾリン化合物（d-2）を用いた以外は、実施例3と同様の方法で、積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表2-1に示す。実施例3と比較して、末端構造および重合度が異なるオキサゾリン化合物（d-2）を用いても、同等の透明性、初期接着性、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性、耐UV接着性、視認性、耐熱水透明性、オリゴマー抑制性を示した。

[0185] オキサゾリン化合物（d-2）の水分散体：（株）日本触媒製“エポクロス”WS-700（固形分濃度40重量%）

（実施例18～19）

アクリル・ウレタン共重合樹脂（a）とポリエステル樹脂（b）の固形分重量比を表1-1に記載の数値に変更した以外は、実施例3と同様の方法で、積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表2-1に示す。実施例3と比較して、アクリル・ウレタン共重合樹脂（a）／ポリエステル樹脂（b）＝40／60（実施例18）、アクリル・ウレタン共重合樹脂（a）／ポリエステル樹脂（b）＝30／70（実施例19）としたことで、煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR 、分散指数が若干大きくなり、反射率が若干減少し、ヘイズが若干増加したものの良好であった。また、耐煮沸接着性、耐UV接着性、オリゴマー抑制性、視認性は若干低下したものの良好であり、同等の初期接着性、耐湿熱接着性、耐熱水透明性を示した。

[0186] （実施例20）

アクリル・ウレタン共重合樹脂（a）とポリエステル樹脂（b）の固形分重量比を表1-1に記載の数値に変更した以外は、実施例3と同様の方法で、積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表2-1に示す。実施例3と比較して、アクリル・ウレタン共重合樹脂（a）／ポリエステル樹脂（b）＝20／80とした場合も、煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR とオリゴマー抑制性が若干増加したものの、同等の透明性、優れた初期接着性、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性、耐UV接着性、耐熱水透明性、視認性を示した。

[0187] （実施例21）

アクリル・ウレタン共重合樹脂（a）とポリエステル樹脂（b）の固形分重量比を表1-2に記載の数値に変更した以外は、実施例3と同様の方法で、積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表2-2に示す。実施例3と比較して、アクリル・ウレタン共重合樹脂（a）／ポリエステル樹脂（b）＝5／95としたことで、分散指数が若干小さくなり、ヘイズが若干低下し、反射率が若干大きくなり、透明性、オリゴマー抑制性は良好であった。また、煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR が若干増加したため、初期接着性、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性、耐UV接着性、耐熱水透明性、視認性は若干低下したものの良好であった。

[0188] （実施例22）

イソシアネート化合物（c）の固形分重量比が表1-2に記載の数値に調整した以外は、実施例3と同様の方法で積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表2-2に示す。実施例3と比較して、イソシアネート化合物（c）の含有量が少なくなったことにより、透明性、視認性、オリゴマー抑制性に優れ、煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR が若干増加したために、初期接着性、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性、耐UV接着性、耐熱水透明性が若干低下したものの良好であった。

[0189] （実施例23）

イソシアネート化合物（c）の固形分重量比が表1-2に記載の数値に調

整した以外は、実施例 3 と同様の方法で積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表 2-2 に示す。実施例 3 と比較して、イソシアネート化合物 (c) の含有量が多くなったことにより、ヘイズが若干増加し、透明性、オリゴマー抑制性が若干低下したものの良好であった。また煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR は同等であったため、同等の初期接着性、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性、耐 UV 接着性、耐熱水透明性を示した。

[0190] (実施例 2 4)

オキサゾリン化合物 (d) の固形分重量比が表 1-2 に記載の数値に調整した以外は、実施例 3 と同様の方法で積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表 2-2 に示す。実施例 3 と比較して、オキサゾリン化合物 (d) の含有量が少なくなったことにより、オリゴマー抑制性が若干低下したものの良好であり、また、煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR が若干増加したため、初期接着性、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性、耐 UV 接着性、耐熱水透明性が若干低下したものの良好であった。

[0191] (実施例 2 5)

オキサゾリン化合物 (d) の固形分重量比が表 1-2 に記載の数値に調整した以外は、実施例 3 と同様の方法で積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表 2-2 に示す。実施例 3 と比較して、オキサゾリン化合物 (d) の含有量が多くなったことにより、ヘイズが若干増加し、透明性が若干低下したものの良好であった。また、煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR は同等であったため、同等の初期接着性、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性、耐 UV 接着性、耐熱水透明性、オリゴマー抑制性を示した。

[0192] (実施例 2 6)

メラミン化合物 (e) の固形分重量比が表 1-2 に記載の数値に調整した以外は、実施例 3 と同様の方法で積層ポリエステルフィルムを得た。得られ

た積層ポリエステルフィルムの特性等を表 2-2 に示す。実施例 3 と比較して、メラミン化合物 (e) の含有量が少なくなったことにより、同等の優れた透明性、初期接着性、耐湿熱接着性、オリゴマー抑制性を示した。また煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR が若干増加したために、耐煮沸接着性、耐 UV 接着性、耐熱水透明性が若干低下したものの良好であった。

[0193] (実施例 27)

メラミン化合物 (e) の固形分重量比が表 1-2 に記載の数値に調整した以外は、実施例 3 と同様の方法で積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表 2-2 に示す。実施例 3 と比較して、メラミン化合物 (e) の含有量が多くなったことにより、分散指数が若干大きくなり、ヘイズが若干高くなったものの良好であった。また煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR が若干大きくなり、耐煮沸接着性、耐 UV 接着性が若干低下したものの良好であった。

[0194] (実施例 28)

ポリエステル化合物 (b) として、ポリエステル樹脂 (b-9) を用いた以外は、実施例 3 と同様の方法で、積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表 2-2 に示す。実施例 3 と比較して、ビスフェノール A の骨格を有するポリエステル樹脂を用いたことで、初期ヘイズが若干高く、煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR 、分散指数が若干大きく、反射率が小さくなり、透明性、視認性、耐煮沸接着性、耐 UV 接着性、オリゴマー抑制性が若干低下したものの、同等の優れた初期接着性、耐湿熱接着性を示した。

[0195] (実施例 29)

ポリエステル化合物 (b) として、ポリエステル樹脂 (b-10) を用いた以外は、実施例 3 と同様の方法で、積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表 2-2 に示す。実施例 3 と比較して、ビスフェノール A の骨格を有するポリエステル樹脂を用いたことで、初期ヘイズが若干高く、煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR 、分散指数

、オリゴマー抑制性が若干高く、反射率が小さくなり、透明性、視認性、耐煮沸接着性、耐UV接着性が若干低下したものの、同等の優れた初期接着性、耐湿熱接着性を示した。

[0196] (実施例30)

ポリエステル化合物(b)として、ポリエステル樹脂(b-2)を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表2-2に示す。

[0197] 実施例1と比較して、スルホン酸金属塩基を含有する芳香族ジカルボン酸成分の含有量が少ないポリエステル樹脂(b-2)を用いたことで、初期ヘイズが若干高く、分散指数が若干大きくなり、透明性、耐煮沸接着性、耐UV接着性、耐熱水透明性、オリゴマー抑制性が若干低下したものの良好であり、煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR に優れ、同等の初期接着性、耐湿熱接着性、視認性を示した。

[0198] (実施例31~33)

ポリエステル化合物(b)として、ポリエステル樹脂(b-2)を用い、アクリル・ウレタン共重合樹脂(a)とポリエステル樹脂(b)の固形分重量比を表1-2に記載の数値に変更した以外は、実施例3と同様の方法で、積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表2-2に示す。実施例3と比較して、スルホン酸金属塩基を含有する芳香族ジカルボン酸成分の含有量が少ないポリエステル樹脂(b-2)を用いて、さらに、アクリル・ウレタン共重合樹脂(a)／ポリエステル樹脂(b) = 40／60(実施例31)、アクリル・ウレタン共重合樹脂(a)／ポリエステル樹脂(b) = 30／70(実施例32)、アクリル・ウレタン共重合樹脂(a)／ポリエステル樹脂(b) = 20／80(実施例33)としたことで、分散指数が若干大きくなり、反射率が若干減少し、ヘイズが若干増加し、オリゴマー抑制性が若干低下したものの良好であった。また、煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR が若干大きくなり、耐煮沸接着性、耐UV接着性、視認性は若干低下したものの良好であり、同等の初期接着性、

耐湿熱接着性、耐熱水透明性を示した。

[0199] (実施例 3 4)

樹脂層 (X) の膜厚を変更した以外は、実施例 3 と同様の方法で、積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表 2-2 に示す。実施例 3 と比較して、樹脂層 (X) の膜厚を減少させたことで、反射率が低下し、視認性が若干低下し、オリゴマー抑制性が若干低下したものの良好であり、同等の初期接着性、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性、耐 UV 接着性、耐熱水透明性を示した。

[0200] (比較例 1)

(a) ~ (e) の固形分重量比を表 1-3 に記載の数値に調整した以外は、実施例 1 と同様の方法で積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表 2-3 に示す。比較例 1 の積層ポリエステルフィルムは、アクリル・ウレタン共重合樹脂を含まないことで、実施例 1 と比較して、同等の優れた透明性、オリゴマー抑制性を示すものの、煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR 、初期接着性、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性、耐 UV 接着性、視認性において性能が劣るものであった。

[0201] (比較例 2 ~ 3)

(a) ~ (e) の固形分重量比を表 1-3 に記載の数値に調整した以外は、実施例 3 と同様の方法で積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表 2-3 に示す。比較例 2、3 の積層ポリエステルフィルムは、ナフタレン骨格を有するポリエステル樹脂 (b) を含まないことで、実施例 3 と比較して、同等の優れた煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR 、透明性、初期接着性、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性、耐 UV 接着性、オリゴマー抑制性を示すものの、視認性において性能が劣るものであった。

[0202] (比較例 4 ~ 5)

(a) ~ (e) の固形分重量比を表に記載の数値に調整した以外は、実施例 3 と同様の方法で積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエ

ステルフィルムの特性等を表 2-3 に示す。

[0203] 比較例 4 の積層ポリエステルフィルムは、イソシアネート化合物 (c) を含まないことで、実施例 3 と比較して、同等の優れた透明性、良好な視認性、オリゴマー抑制性を示すものの、煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR 、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性、耐 UV 接着性において性能が劣るものであった。

[0204] また、比較例 5 の積層ポリエステルフィルムは、オキサゾリン化合物 (d) を含まないことで、実施例 3 と比較して、同等の優れた透明性、良好な視認性を示すものの、煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR 、初期接着性、耐湿熱接着性、耐煮沸接着性、耐 UV 接着性、耐熱水透明性、オリゴマー抑制性において性能が劣るものであった。

[0205] (比較例 6 ~ 9)

アクリル・ウレタン共重合樹脂 (a) とポリエステル樹脂 (b) の固形分重量比を表 1-3 に記載の数値に変更した以外は、実施例 3 と同様の方法で、積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表 2-3 に示す。

[0206] 比較例 6 の積層ポリエステルフィルムは、実施例 3 と比較して、アクリル・ウレタン共重合樹脂 (a) / ポリエステル樹脂 (b) = 50 / 50 としたことで、分散指数が 7 と大きくなり、ヘイズが若干増加し、反射率が小さくなった。また、同等の優れた初期接着性、耐湿熱接着性を示すものの、煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR 、耐煮沸接着性、耐 UV 接着性、耐熱水透明性、オリゴマー抑制性、視認性に劣るものであった。

[0207] 比較例 7 の積層ポリエステルフィルムは、実施例 3 と比較して、アクリル・ウレタン共重合樹脂 (a) / ポリエステル樹脂 (b) = 60 / 40 としたことで、分散指数が 10 と大きくなり、反射率が低下し、ヘイズが増加し、透明性が劣るものとなった。また、同等の初期接着性、耐湿熱接着性を示すものの、煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR 、耐煮沸接着性、耐 UV 接着性、耐熱水透明性、オリゴマー抑制性、視認性に劣るものであった。

[0208] 比較例 8 の積層ポリエステルフィルムは、実施例 3 と比較して、アクリル・ウレタン共重合樹脂 (a) / ポリエステル樹脂 (b) = 80 / 20 としたことで、分散指数が 1.5 と大きくなり、反射率が低下し、ヘイズが増加し、透明性が劣るものとなった。また、同等の初期接着性、耐湿熱接着性を示すものの、煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR 、耐煮沸接着性、耐 UV 接着性、耐熱水透明性、オリゴマー抑制性、視認性に劣るものであった。

[0209] 比較例 9 の積層ポリエステルフィルムは、アクリル・ウレタン共重合樹脂 (a) / ポリエステル樹脂 (b) = 90 / 10 としたことで、分散指数が 2.0 と大きくなり、反射率が低下し、ヘイズが増加し、透明性が劣るものとなった。また、同等の初期接着性、耐湿熱接着性を示すものの、煮沸処理試験前後の反射率変化量 ΔR 、耐煮沸接着性、耐 UV 接着性、耐熱水透明性、オリゴマー抑制性、視認性に劣るものであった。

(比較例 10 ~ 11)

下記のカルボジイミド化合物 (g) を用い、(g) の固形分重量比を表 1-3 に記載の数値に変更した以外は、実施例 3 と同様の方法で、積層ポリエステルフィルムを得た。得られた積層ポリエステルフィルムの特性等を表 2-3 に示す。実施例 3 と比較して、カルボジイミド化合物を含有したことで、実施例 3 と比較して、透明性、初期接着性、耐湿熱接着性、耐熱水透明性、視認性は同等であったが、ポリエステル樹脂 (b) と、イソシアネート化合物 (c) やオキサゾリン化合物 (d)、メラミン化合物 (e) との反応が阻害されるため、架橋度の高い樹脂層を形成することができず、オリゴマー抑制性に劣るものであった。

カルボジイミド化合物 (g) の水分散体：日清紡ケミカル（株）“カルボジライト” V-04（固形分濃度 40 重量%）

[0210]

[表1-1]

【表1-1】	塗料組成物中の樹脂組成物の組成						
	塗料組成物中の固形分重量比					ナフタレン 骨格を有する ポリエステル 樹脂の樹脂種	オキサゾリン 化合物(d) の種類
	アクリル・ ウレタン 共重合 樹脂(a)	ナフタレン 骨格を有する ポリエステル 樹脂(b)	イソシア ネート 化合物(c)	オキサゾリン 化合物(d)	メラミン 化合 物(e)		
実施例1	15	85	10	40	—	b-1	d-1
実施例2	15	85	10	40	5	b-1	d-1
実施例3	15	85	10	40	15	b-1	d-1
実施例4	15	85	10	40	30	b-1	d-1
実施例5	15	85	10	40	15	b-2	d-1
実施例6	15	85	10	40	15	b-3	d-1
実施例7	15	85	10	40	15	b-4	d-1
実施例8	15	85	10	40	15	b-5	d-1
実施例9	15	85	10	40	15	b-6	d-1
実施例10	15	85	10	40	15	b-7	d-1
実施例11	15	85	10	40	15	b-8	d-1
実施例12	15	85	3	40	15	b-1	d-1
実施例13	15	85	15	40	15	b-1	d-1
実施例14	15	85	20	40	15	b-1	d-1
実施例15	15	85	10	20	15	b-1	d-1
実施例16	15	85	10	50	15	b-1	d-1
実施例17	15	85	10	40	15	b-1	d-2
実施例18	40	60	10	40	15	b-1	d-1
実施例19	30	70	10	40	15	b-1	d-1
実施例20	20	80	10	40	15	b-1	d-1

[0211]

[表1-2]

【表1-2】	塗料組成物中の樹脂組成物の組成						
	塗料組成物中の固形分重量比						オキサゾリン化合物(d)の種類
	アクリル・ウレタン共重合樹脂(a)	ナフタレン骨格を有するポリエステル樹脂(b)	イソシアネート化合物(c)	オキサゾリン化合物(d)	メラミン化合物(e)	ナフタレン骨格を有するポリエステル樹脂(b)の樹脂種	
実施例21	5	95	10	40	15	b-1	d-1
実施例22	15	85	1	40	15	b-1	d-1
実施例23	15	85	25	40	15	b-1	d-1
実施例24	15	85	10	15	15	b-1	d-1
実施例25	15	85	10	55	15	b-1	d-1
実施例26	15	85	10	40	1	b-1	d-1
実施例27	15	85	10	40	35	b-1	d-1
実施例28	15	85	10	40	15	b-9	d-1
実施例29	15	85	10	40	15	b-10	d-1
実施例30	15	85	10	40	—	b-2	d-1
実施例31	40	60	10	40	15	b-2	d-1
実施例32	30	70	10	40	15	b-2	d-1
実施例33	20	80	10	40	15	b-2	d-1
実施例34	15	85	10	40	15	b-1	d-1

[0212]

[表1-3]

【表1-3】	塗料組成物中の樹脂組成物の組成								
	塗料組成物中の固形分重量比						ナフタレン 骨格を有する ポリエス テル樹脂(b) の樹脂種	ナフタレン 骨格を有しない ポリエステル 樹脂の樹脂種	オキサゾリン 化合物(d) の種類
	アクリル・ ウレタン 共重合 樹脂(a)	ナフタレン 骨格を有する ポリエステル 樹脂(b)	ナフタレン 骨格を有し ないポリエス テル樹脂	インシア ネート 化合物(c)	オキサゾリン 化合物(d)	メラミン 化合 物(e)	カルボジイミ ド 化合物(g)		
比較例1	-	100	-	10	40	-	-	-	d-1
比較例2	-	-	100	10	40	15	-	b-11	d-1
比較例3	15	-	85	10	40	15	-	b-12	d-1
比較例4	15	85	-	-	40	15	-	b-1	d-1
比較例5	15	85	-	10	-	15	-	b-1	d-1
比較例6	50	50	-	10	40	15	-	b-1	d-1
比較例7	60	40	-	10	40	15	-	b-1	d-1
比較例8	80	20	-	10	40	15	-	b-1	d-1
比較例9	90	10	-	10	40	15	-	b-1	d-1
比較例10	15	85	-	10	40	15	10	b-1	d-1
比較例11	15	85	-	10	40	15	30	b-1	d-1

[0213]

[表2-1]

【表2-1】	積層フィルム特性									
	煮沸処理試験前後の分光反射率の変化量 ΔR (%)	ゼータ電位 (mV)	分散指数	樹脂層(X)側の波長450nm以下の波長範囲における分光反射率の最小値 (%)	樹脂層(X)の膜厚 (nm)	透明性 (%)	積層体との接着性			
							初期 接着性	耐湿熱 接着性	耐煮沸 接着性	耐UV 接着性
実施例1	1.4	-5.1	1	5.2	95	S 0.9	S 100	S 100	A 85	A 85
実施例2	1.3	-5.2	1	5.3	95	S 0.9	S 100	S 100	A 90	A 90
実施例3	1.3	-5.5	2	5.5	95	S 1.0	S 100	S 100	S 100	S 100
実施例4	1.6	-12.4	3	5.6	95	A 1.2	S 100	S 100	A 90	S 100
実施例5	1.5	-6.0	4	5.5	95	A 1.4	S 100	S 100	A 80	S 100
実施例6	1.4	-5.3	1	5.5	95	S 0.9	S 100	S 100	S 100	S 100
実施例7	1.4	-5.5	1	5.5	95	S 0.9	S 100	S 100	S 100	S 100
実施例8	1.7	-7.4	5	5.3	95	A 1.5	A 95	A 95	A 80	A 80
実施例9	1.6	-8.3	5	5.3	95	A 1.5	A 95	A 95	A 80	A 80
実施例10	1.4	-5.4	2	5.5	95	S 1.0	S 100	S 100	S 100	S 100
実施例11	1.5	-5.6	2	5.5	95	S 1.0	S 100	S 100	S 100	S 100
実施例12	1.7	-5.4	2	5.5	95	S 1.0	A 95	A 90	A 85	S 100
実施例13	1.5	-5.5	2	5.5	95	S 1.0	S 100	S 100	S 100	S 100
実施例14	1.5	-10.0	2	5.5	95	S 1.0	S 100	S 100	S 100	S 100
実施例15	1.7	-5.0	2	5.5	95	S 1.0	A 90	A 85	A 80	A 80
実施例16	1.5	-13.6	2	5.5	95	S 1.0	S 100	S 100	S 100	S 100
実施例17	1.3	-6.2	2	5.5	95	S 1.0	S 100	S 100	S 100	S 100
実施例18	1.7	-16.6	4	4.7	95	A 1.4	S 100	S 100	A 80	A 80
実施例19	1.9	-13.5	3	5.2	95	A 1.3	S 100	S 100	A 90	A 90
実施例20	1.7	-7.4	2	5.6	95	S 1.0	S 100	S 100	S 100	S 100

干渉縞

オリゴマー抑制性

耐熱水透過性

加熱後
 ΔHz
(%) ΔHz
(%)耐UV
接着性耐煮沸
接着性耐湿熱
接着性初期
接着性透明性
(%)樹脂層(X)の膜厚
(nm)樹脂層(X)側の波長450nm以下の波長範囲における分光反射率の最小値
(%)

分散指数

ゼータ電位
(mV)煮沸処理試験前後の分光反射率の変化量
 ΔR
(%)

[0214] [表2-2]

【表2-2】

積層フィルム特性												
煮沸処理試験前後の分光反射率の変化量 ΔR (%)	ゼータ電位 (mV)	分散指数	樹脂層(X)側の波長450nm以下の波長範囲における分光反射率の最小値 (%)	樹脂層(X)の膜厚 (nm)	透明性 (%)	積層体との接着性				耐熱水 透明性	オリゴマー抑制性	干渉縞
						初期 接着性	耐湿熱 接着性	耐煮沸 接着性	耐UV 接着性			
実施例21	1.8	-5.1	1	6	95	S 0.9	A 90	A 85	A 85	S 2.3	S 0.9	A
実施例22	1.9	-6.0	2	5.5	95	S 1.0	A 90	A 90	A 80	A 3.2	S 1.2	S
実施例23	1.5	-14.7	2	5.5	95	A 1.2	S 100	S 100	S 100	S 2.2	S 1.1	S
実施例24	1.9	-6.6	2	5.5	95	S 1.0	A 80	A 80	A 80	A 3.2	A 2.0	S
実施例25	1.4	-18.6	2	5.5	95	A 1.2	S 100	S 100	S 100	S 1.7	S 1.0	S
実施例26	1.8	-14.3	1	5.3	95	S 0.9	S 100	S 100	A 80	A 3.3	S 0.9	A
実施例27	1.7	-18.6	4	5.6	95	A 1.2	S 100	S 100	A 90	S 2.1	S 1.2	S
実施例28	1.7	-5.7	5	5.1	95	A 1.5	S 100	S 100	A 90	S 2.2	S 1.5	A
実施例29	1.8	-6.8	5	4.8	95	A 1.5	S 100	S 100	A 90	S 2.2	S 1.5	A
実施例30	1.4	-8.5	6	5.1	95	A 1.4	S 100	S 100	A 85	S 2.3	S 1.2	A
実施例31	1.9	-17.0	7	4.7	95	A 1.4	S 100	S 100	A 80	S 2.5	A 2.3	A
実施例32	1.7	-13.7	7	5.2	95	A 1.5	S 100	S 100	A 90	S 2.2	A 2.0	A
実施例33	1.6	-7.3	8	5.6	95	A 1.5	S 100	S 100	S 100	S 2.2	S 1.4	A
実施例34	1.3	-5.9	2	5.5	75	S 1.0	S 100	S 100	S 100	S 1.5	A 2.1	A

[0215] [表2-3]

【表2-3】	積層フィルム特性												
	煮沸処理試験前後の分光反射率の変化量 ΔR (%)	ゼータ電位 (mV)	分散指数	樹脂層(X)側の波長450nm以上650nm以下の波長範囲における分光反射率の最小値 (%)	樹脂層(X)の膜厚 (nm)	透明性 (%)	積層体との接着性				耐熱水 透明性	オリゴマー抑制性	干渉縞
							初期 接着性	耐湿熱 接着性	耐煮沸 接着性	耐UV 接着性			
比較例1	2.3	-6	0	6.3	95	S 0.8	A 95	B 75	B 70	B 70	B 5.5	S 0.9	C
比較例2	1.8	-6.6	0	4.1	95	S 0.8	S 100	S 100	S 100	S 100	A 4.1	S 0.9	C
比較例3	1.8	-7.4	1	4.1	95	S 0.8	S 100	S 100	S 100	S 100	A 4.2	S 0.8	C
比較例4	2.5	-5.2	1	5.5	95	S 0.8	A 90	B 75	B 70	B 70	B 5.8	S 1.0	A
比較例5	2.8	-5.2	1	5.5	95	S 0.8	A 80	B 55	B 50	B 50	C 6.4	C 3.1	A
比較例6	2.7	-17.3	7	4.5	95	A 1.6	S 100	S 100	A 80	A 80	B 5.4	B 2.7	B
比較例7	3.1	-19.6	10	4.4	95	B 2.1	S 100	S 100	B 70	B 70	B 5.6	B 2.8	B
比較例8	3.4	-21.6	15	4.3	95	B 2.5	S 100	S 100	B 60	B 60	B 5.6	C 3.1	C
比較例9	3.5	-24.8	20	4.2	95	C 3.0	S 100	S 100	B 50	B 50	B 5.7	C 3.3	C
比較例10	1.5	-22.3	2	5.5	95	S 1.0	S 100	S 100	S 100	S 100	A 2.7	B 2.7	S
比較例11	1.8	-28.4	2	5.4	95	S 1.0	S 100	S 100	S 100	S 100	A 1.2	C 3.9	S

産業上の利用可能性

[0216] 本発明は初期の接着性のみならず、特に耐湿熱接着性や耐煮沸接着性、耐熱水透明性にも優れ、かつハードコート層を積層した際の干渉縞の抑制性に優れた樹脂層を有する積層ポリエステルフィルムに関するものであり、各種ディスプレイ用途の光学用易接着フィルムや、自動車や建築物の窓ガラスなどの工業用、建材用等へ用いられるハードコートフィルム用の易接着フィルム、またインク等の各種積層物との接着性に優れた易接着フィルムへ利用可能である。

符号の説明

- [0217] 1 樹脂層 (X)
2 ポリエステルフィルム
3 X方向
4 Y方向
5 Z方向

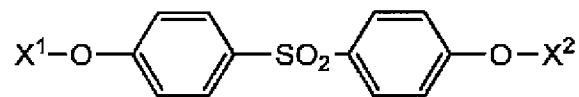
請求の範囲

- [請求項1] ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、
樹脂層（X）を有する積層ポリエステルフィルムであって、
前記樹脂層（X）が、
アクリル構造（A）とウレタン構造（B）と、ナフタレン構造（C）
を含み、
カルボジイミド構造（G）を含まず、
前記樹脂層（X）側の煮沸処理試験前後の分光反射率の変化量 ΔR が
0%以上2%以下であることを特徴とする積層ポリエステルフィルム
。
- [請求項2] 前記樹脂層（X）の表面ゼータ電位が -20 mV 以上である請求項1
に記載の積層ポリエステルフィルム。
- [請求項3] 前記樹脂層（X）側の波長 450 nm 以上 650 nm 以下の波長範囲
における分光反射率の最小値が、4.5%以上6.0%以下であるこ
とを特徴とする請求項1または2に記載の積層ポリエステルフィルム
。
- [請求項4] 前記樹脂層（X）が、
アクリル・ウレタン共重合樹脂（a）と、
ナフタレン骨格を有するポリエステル樹脂（b）と、
イソシアネート化合物（c）と、
オキサゾリン化合物（d）を含む塗料組成物を用いて形成された層で
あることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の積層ポリエス
テルフィルム。
- [請求項5] 前記樹脂層（X）のアクリル・ウレタン共重合樹脂（a）を含む凝集
体の分散指数が5以下であり、
かつ、前記塗料組成物中のアクリル・ウレタン共重合樹脂（a）の割
合が3重量%以上であることを特徴とする請求項4に記載の積層ポリ
エステルフィルム。

- [請求項6] 前記ポリエステル樹脂（b）が、スルホン酸金属塩基を含有する芳香族ジカルボン酸成分を、ポリエステルの全ジカルボン酸成分に対し1～30モル％含有する共重合ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項4または5のいずれかに記載の積層ポリエステルフィルム。
- [請求項7] 前記ポリエステル樹脂（b）が、下記式（1）で表されるジオール成分を含むことを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の積層ポリエステルフィルム。

[化1]

式（1）

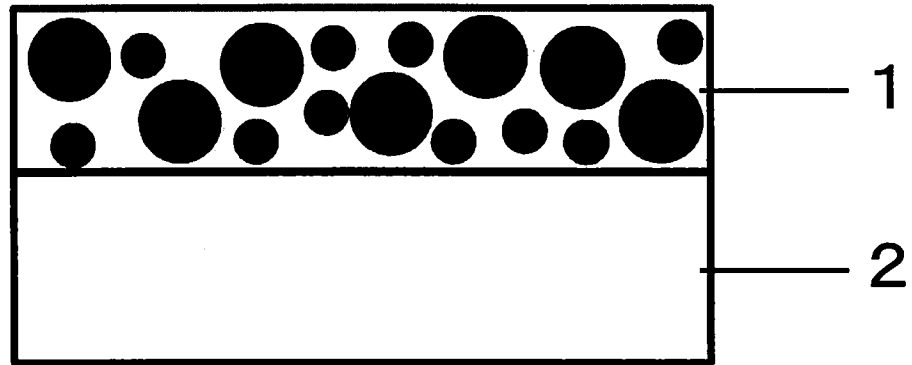


（式中、 X^1 、 X^2 ： $-(C_nH_{2n}O)_m-H$ （ $n=2$ 以上4以下、 $m=1$ 以上15以下の整数）を表す。）

- [請求項8] 前記塗料組成物中のアクリル・ウレタン共重合樹脂（a）と、ポリエステル樹脂（b）の固形分重量比が、40／60～5／95であることを特徴とする請求項4～7のいずれかに記載の積層ポリエステルフィルム。
- [請求項9] 前記塗料組成物において、アクリル・ウレタン共重合樹脂（a）とポリエステル樹脂（b）の固形分重量の合計を100重量部としたとき、
 イソシアネート化合物（c）を固形分重量で3～20重量部、
 オキサゾリン化合物（d）を固形分重量で20～50重量部含むことを特徴とする請求項8に記載の積層ポリエステルフィルム。
- [請求項10] 前記塗料組成物が、アクリル・ウレタン共重合樹脂（a）とポリエステル樹脂（b）の固形分重量の合計を100重量部としたとき、さらにメラミン化合物（e）を5～30重量部含むことを特徴とする請求項9に記載の積層ポリエステルフィルム。

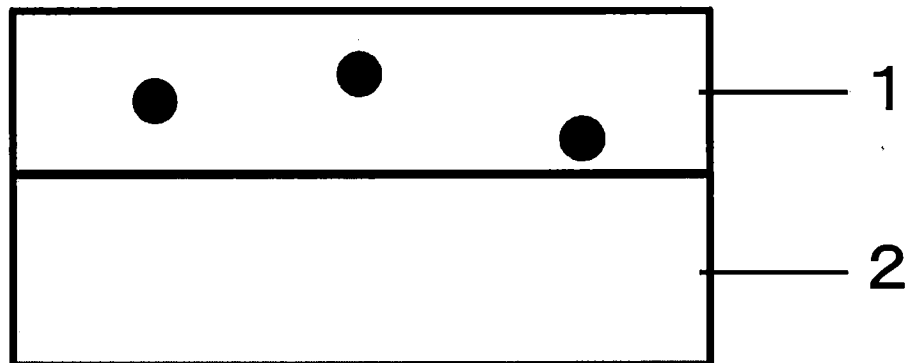
[図1]

【図1】



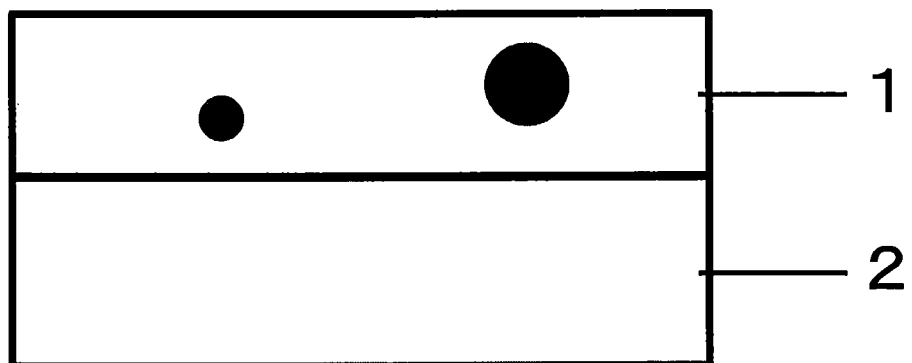
[図2]

【図2】



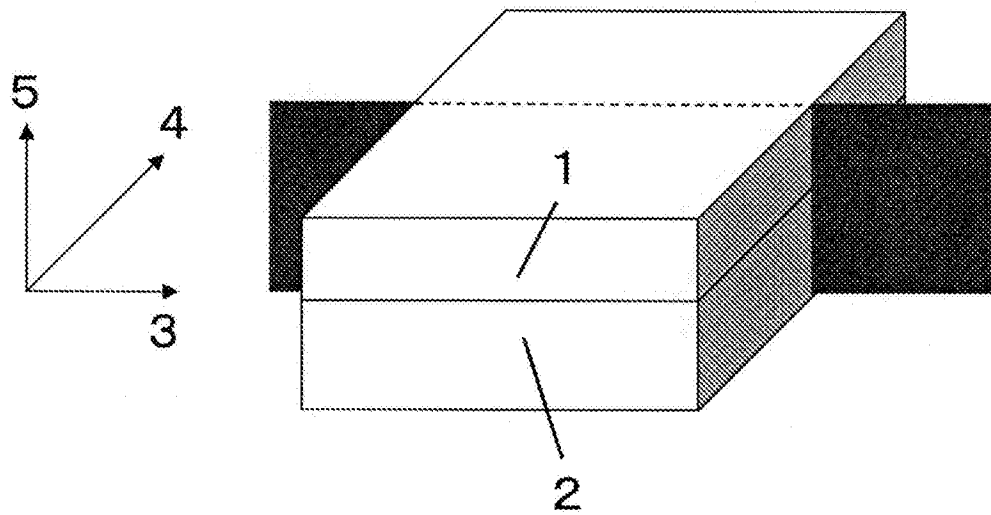
[図3]

【図3】



[図4]

【図4】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/082408

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/36(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D167/00(2006.01)i, C09D175/04(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10, C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, C08J7/04-7/06

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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	JP 2009-234009 A (Toray Industries, Inc.), 15 October 2009 (15.10.2009), claim 1; paragraphs [0010], [0021], [0038] to [0043], [0052], [0071], [0073]; examples (Family: none)	1-10
Y	WO 2012/020722 A1 (Toray Industries, Inc.), 16 February 2012 (16.02.2012), claims; paragraphs [0012], [0013] & CN 103079825 A & KR 10-2013-0133159 A & TW 201210823 A	1-10
Y	JP 2012-187823 A (Toray Industries, Inc.), 04 October 2012 (04.10.2012), claims; paragraphs [0001], [0019] to [0020], [0068], [0070] to [0071]; examples (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
27 February 2015 (27.02.15)

Date of mailing of the international search report
10 March 2015 (10.03.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/082408

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/152173 A1 (Mitsubishi Plastics, Inc.), 08 December 2011 (08.12.2011), claims 1, 5; paragraphs [0003], [0024] to [0026], [0029] to [0030], [0035], [0037], [0056]; examples & US 2013/0108864 A1 & EP 2578400 A1 & CN 102905899 A & KR 10-2013-0097072 A	1-10
Y	WO 2013/115123 A1 (Toray Industries, Inc.), 08 August 2013 (08.08.2013), paragraph [0034] & CN 104067354 A & TW 201346406 A	2
Y	JP 07-009633 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 13 January 1995 (13.01.1995), paragraph [0022] (Family: none)	5
Y	JP 04-348941 A (Toray Industries, Inc.), 03 December 1992 (03.12.1992), claims; paragraph [0011] (Family: none)	7
A	WO 2007/032295 A1 (Toray Industries, Inc.), 22 March 2007 (22.03.2007), entire text & US 2010/0239868 A1 & EP 1942132 A1 & CN 101300294 A & KR 10-2008-0050484 A & TW 406762 B	1-10
A	JP 2002-053687 A (Teijin Ltd.), 19 February 2002 (19.02.2002), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B27/36(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D167/00(2006.01)i, C09D175/04(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（I P C））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10, C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, C08J7/04-7/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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	JP 2009-234009 A（東レ株式会社）2009.10.15 請求項 1, 【0010】, 【0021】, 【0038】-【0043】, 【0052】, 【0071】, 【0073】, 実施例 (ファミリーなし)	1-10
Y	WO 2012/020722 A1（東レ株式会社）2012.02.16 請求の範囲, 【0012】, 【0013】 & CN 103079825 A & KR 10-2013-0133159 A & TW 201210823 A	1-10

☒ 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

2 7 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

岸 進

4 S

3 5 4 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-187823 A (東レ株式会社) 2012. 10. 04 特許請求の範囲, 【0001】, 【0019】-【0020】, 【0068】, 【0070】-【0071】, 実施例 (ファミリーなし)	1-10
Y	WO 2011/152173 A1 (三菱樹脂株式会社) 2011. 12. 08 請求項 1, 5, [0003], [0024]-[0026], [0029]-[0030], [0035], [0037], [0056], 実施例 & US 2013/0108864 A1 & EP 2578400 A1 & CN 102905899 A & KR 10-2013-0097072 A	1-10
Y	WO 2013/115123 A1 (東レ株式会社) 2013. 08. 08 [0034] & CN 104067354 A & TW 201346406 A	2
Y	JP 07-009633 A (旭化成工業株式会社) 1995. 01. 13 【0022】 (ファミリーなし)	5
Y	JP 04-348941 A (東レ株式会社) 1992. 12. 03 特許請求の範囲, 【0011】 (ファミリーなし)	7
A	WO 2007/032295 A1 (東レ株式会社) 2007. 03. 22 全文 & US 2010/0239868 A1 & EP 1942132 A1 & CN 101300294 A & KR 10-2008-0050484 A & TW 406762 B	1-10
A	JP 2002-053687 A (帝人株式会社) 2002. 02. 19 全文 (ファミリーなし)	1-10