

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年3月9日 (09.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/025344 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08G 63/85, B32B 27/36
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/015692
- (22) 国際出願日: 2005年8月30日 (30.08.2005)
- (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2004-249448 2004年8月30日 (30.08.2004) JP
 特願2004-263444 2004年9月10日 (10.09.2004) JP
 特願2004-263445 2004年9月10日 (10.09.2004) JP
 特願2004-263446 2004年9月10日 (10.09.2004) JP
 特願2004-369007 2004年12月21日 (21.12.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学ポリエステルフィルム株式会社 (MITSUBISHI POLYESTER FILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝四丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 加苗 (SUZUKI, Kanae) [JP/JP]; 〒5210234 滋賀県米原市井之口347番地 三菱化学ポリエステルフィルム株式会社中央研究所内 Shiga (JP). 三木 崇利 (MIKI, Takatoshi) [JP/JP]; 〒5210234 滋賀県米原市井之口347番地 三菱化学ポリエステルフィルム株式会社中央研究所内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 岡田 数彦 (OKADA, Kazuhiko); 〒1020073 東京都千代田区九段北一丁目10番1号 九段勸業ビル6階 岡田国際特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: POLYESTER FILMS FOR RELEASE

(54) 発明の名称: 離型用ポリエステルフィルム

(57) Abstract: A polyester film for release, a polyester film for liquid-crystal display protection and release, a polyester film for protective-film use, and a polyester film for optical-film use which each has a polyester layer containing a titanium compound and a phosphorus compound in amounts satisfying both of the following relationships (1) and (2); and a polyester film for release film use which has a polyester layer containing a titanium compound and a phosphorus compound in amounts satisfying both of the following relationships (1) and (2) and in which the fluctuations in orientation angle are 3°/500 mm or smaller. $0 < W_{Ti} \leq 20$ (1) $1 \leq W_p \leq 300$ (2) [In the relationships, W_{Ti} indicates the content of titanium element in the polyester layer (ppm) and W_p indicates the content of phosphorus element in the polyester layer (ppm).]

(57) 要約:

本発明は、下記式(1)及び(2)を同時に満足する量のチタン化合物およびリン化合物を含むポリエステル層を有する離型用ポリエステルフィルム、液晶表示板保護離型用ポリエステルフィルム、保護フィルム用ポリエステルフィルム及び光学フィルム用ポリエステルフィルムと、下記式(1)及び(2)を同時に満足する量のチタン化合物およびリン化合物を含むポリエステル層を有し、フィルム内における配向角の変動が3度/500mm以下である離型フィルム用ポリエステルフィルムに関する。

$$0 < W_{Ti} \leq 20 \dots (1)$$

$$1 \leq W_p \leq 300 \dots (2)$$

(上記式中、 W_{Ti} はポリエステル層中のチタン元素含有量 (ppm)、 W_p はポリエステル層中のリン元素含有量 (ppm)を示す)



WO 2006/025344 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

離型用ポリエステルフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、離型用ポリエステルフィルムに関し、詳しくは、セラミック離型用など各種用途に使用することが出来、オリゴマー析出量特に高温の加工条件下でもフィルム表面に析出してくるオリゴマー量が極めて少なく、偏光板、位相差板などの液晶表示板保護用に使用することが出来、透明性良好で、液晶偏光板やディスプレイ用など、光学用途に使用する保護フィルムに適し、光学用フィルムとして使用した場合に、特に外観に優れ、偏光板のクロスニコル法による検査において、精度ある検査を実施できるような離型用ポリエステルフィルムに関する。

背景技術

[0002] ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートに代表されるポリエステルフィルムは、機械的強度、寸法安定性、平坦性、耐熱性、耐薬品性、光学特性などに優れた特性を有し、コストパフォーマンスに優れるため、各種の用途において使用されている。しかし、その用途が多様化するにつれて、フィルムの加工条件や使用条件が多様化し、ポリエステルフィルムを加熱処理した際にフィルム表面に内部から滲出してきたオリゴマーが析出してしまいう問題が出てきている。フィルム表面へのオリゴマー析出が激しい場合、フィルムの加工時にオリゴマーが工程内に付着して汚染したり、高度な透明性が必要な用途に使用できなくなったりする等、種々の問題が生じている。

[0003] 従来、オリゴマーの析出を防止する方法としては、固相重合により原料中に含まれるオリゴマーの低減を図ったり(例えば、特許文献1参照)、また、末端封鎖剤を使用してポリエステルフィルムの耐加水分解性を向上させたりすること等が行われてきた。しかしながら、固相重合した原料であっても、フィルムの製造条件によっては、加熱によりオリゴマーが副生する等の理由で効果が見られない等、フィルム表面へのオリゴマーの析出防止を満足するところまでは至っていない。さらに、異物の少ないクリーンなフィルムの要求が高まっているなかで、ポリエステル原料熔融時にファインなフィル

ターを通すことが通例となっており、ポリエステル原料中に含まれるオリゴマーの量が十分低減されるまで固相重合すると、オリゴマーの低減と同時にポリマーの重合度も上がるため、フィルム製造の際にフィルター圧力が増大し、押出機への負担が大きくなったり、フィルター交換頻度が増大したりする等、生産性の悪化を招いてしまう。また、末端封止剤を使用した場合は、末端封止剤に起因する異物の発生、ポリマーの着色、固相重合性の悪化などの恐れがある。

[0004] 従来、ポリエステルフィルムを基材とする離型フィルムが、液晶表示板保護用、セラミック離型用など各種用途に使用されている。離型フィルムは、粘着剤、接着剤、貼薬剤などの粘着面保護フィルムとして、あるいはウレタン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂など硬化性樹脂のシート、あるいはセラミックシートを成形するためのキャリアシートとして使用され、その量が拡大しつつある。離型フィルム使用上の問題点として、高温下、離型層表面または離型層が設けられていない面に析出するオリゴマーが製造工程内において各種不具合を生じることが上げられる。例えば、セラミック離型用途の製造工程は、離型面にセラミックスラリーを塗布した後、乾燥工程を経てグリーンシートが離型フィルムに積層した状態でロール状に巻き取られる工程などから成り、スラリー塗布後の乾燥工程に於いて、オリゴマーが析出するものと考えられる。離型層表面に析出するオリゴマーは離型面と接するグリーンシート表面に転着し、オリゴマーが付着したグリーンシートを使用して、例えばセラミック積層コンデンサーを製造する場合、グリーンシート同士を積層する際にシート間接着力が低下する等の不具合を生じる場合がある。また、離型層が設けられていない面に析出するオリゴマーは搬送用ロールのロール表面に転着し、さらに加工を継続すると、オリゴマーがロール表面に堆積し、ロール汚れが発生する。近年、生産性向上に伴う製造コストの低減を図ることを目的として、製造工程における高速化に伴い、特に乾燥工程における乾燥温度をより高く設定する傾向にあり、上述のオリゴマーがより析出しやすい状況になっている。

[0005] 従来、ポリエステルフィルムを基材とする離型フィルムが、液晶表示板保護用、セラミック離型用など各種用途に使用されている。離型フィルム使用上の問題点として、高温下、離型層表面または離型層が設けられていない面に析出するオリゴマーが製

造工程内において各種不具合を生じることが上げられる。

- [0006] 離型フィルムが、例えば液晶表示板保護用として使用された場合、その製造工程は粘着剤層を介して離型フィルムと偏光基材が張り合わされてロール状に巻き取られる工程などからなり、粘着剤塗布後の乾燥工程において、オリゴマーが析出するものと考えられる。離型層表面に析出するオリゴマーは張り合わせている相手方粘着剤層表面へ転着し、オリゴマーの付着した粘着剤層付きの偏光基材をガラス基板と張り合わせてLCDを製造した場合、得られるLCDの輝度が低下する等の不具合を生じる場合がある。近年LCDの視認性向上を目的として表示画面の輝度をより高くする傾向にあり、上記不具合が深刻な問題となっている。
- [0007] さらに、離型フィルムにおいては用途上、透明性が要求される場合があり、その一例として偏光板、位相差板製造時の検査工程が挙げられ、その検査工程においては、目視あるいは拡大鏡使用による欠陥品の流出防止対策が講じられているのが現状であるが、離型フィルムの透明性が不十分な場合には、製品に混入している異物を見落としやすくなるために、欠陥品の流出率が増加するという問題を抱えている。
- [0008] 従来、液晶偏光板用やブラウン管、PDP等のディスプレイ用など、光学用途の保護用に、ポリエステルフィルムが使用されているが、これらにおいてもフィルム特性に関しての要求が厳しくなっている。例えば、保護フィルムとして使用する場合、フィルム表面のオリゴマー等の異物の存在により、外観上の不具合となる場合がある。
- [0009] 特に最近では、透明タッチパネル用、液晶表示装置に使用されるプリズムシート用のベースフィルムやブラウン管、LCD、PDP等の、いわゆるフラットディスプレイの全面パネルガラス表面貼り付け用に、帯電防止、反射防止、電磁波シールド等の機能層を設けた保護フィルムのベースフィルム用など各種光学用途に広く使用されているがポリエステルフィルムは傷がつきやすいため、外観や工学的特性が損なわれやすいという欠点がある。
- [0010] 当該用途においては、表面に傷が入るのを防止するために、活性エネルギー線硬化樹脂層をフィルム面に設けて使われるのが一般的である。また、活性エネルギー線硬化樹脂層との密着性を高めるため、光学用ポリエステルフィルムには活性エネルギー線硬化樹脂層との易接着層を設ける方法が好適に使用されるが、易接着層

の影響により、オリゴマーが表面に析出しやすくなる傾向があり、加工工程における熱履歴によっては、オリゴマー起因の、透明性の悪化や、塗布膜とポリエステルとの密着性不具合が生じ問題となっている。

- [0011] また、最近需要が増えている、携帯情報端末(PDA)用においては、軽量小型化と高機能化を両立するために導電回路の精密化が著しく、ベースフィルムにおいても、活性エネルギー線硬化樹脂層加工前あるいは加工後のアニール処理による寸法安定性の向上が必須となっており、同時にフィルム表面へのオリゴマー析出による外観不良が問題となっている。
- [0012] 近年、携帯電話やパーソナルコンピューターの急速な普及に伴い、従来型のディスプレイであるCRTに比べ、薄型軽量化、低消費電力、高画質化が可能である液晶ディスプレイ(LCD)の需要が著しく伸びつつあり、LCDの大画面化についてもその技術の成長は著しい。LCDの大画面化の1例として、最近では例えば30インチ以上の大型TV用途にLCDが使用されている。大画面化されたLCDにおいては、LCD内に組み込まれたバックライトの輝度を上げることや、輝度を向上させるフィルムを液晶ユニット内に組み込むこと等により、大画面で明るいLCDとする場合が多い。
- [0013] 離型フィルムが、例えば液晶表示板保護用として使用された場合、その製造工程は粘着剤層を介して離型フィルムと偏光基材が張り合わされてロール状に巻き取られる工程などからなり、粘着剤塗布後の乾燥工程において、オリゴマーが析出するものと考えられる。離型層表面に析出するオリゴマーは張り合わせている相手方粘着剤層表面へ転着し、オリゴマーの付着した粘着剤層付きの偏光基材をガラス基板と張り合わせてLCDを製造した場合、得られるLCDの輝度が低下する等の不具合を生じる場合がある。
- [0014] 近年LCDの視認性向上を目的として表示画面の輝度をより高くする傾向にあり、上記不具合が深刻な問題となっている。また、このようにいわゆる高輝度タイプのLCDでは、ディスプレイ中に存在する小さな輝点が問題となる場合が多く、ディスプレイ中に組み込まれる偏光板、位相差板または位相差偏光板といった構成部材においては、これまでの低輝度タイプのLCDでは問題にならなかったような微少なサイズの異物が問題となってきており、製造工程における異物の混入を防ぐ一方で、万一異物

が混入した場合であっても欠陥として確実に認知できるような検査性の向上も重要となってきた。

[0015] 例えば偏光板の欠陥検査としては、クロスニコル法による目視検査が一般的であり、さらに例えば40インチ以上の大型TV用途に使用する偏光板などでは、クロスニコル法を利用した自動異物検査器による検査も実施されつつある、このクロスニコル法は2枚の偏光板をその配向主軸を直交させて消光状態とし、異物や欠陥があればそこが輝点として現れるので、目視による欠陥検査が出来るという方法である。ここで、偏光板には粘着剤層を介して離型層を設置したポリエステルフィルムが使用されており、2枚の偏光板の間に離型ポリエステルフィルムが挟み込まれた状態でクロスニコル検査を実施するが、一般に、離型ポリエステルフィルムをこれに使用した場合には、クロスニコル法の検査の障害となり、異物の混入や欠陥を見逃しやすくなるという不具合が生じる場合がある。

[0016] これらに関し、2枚の偏光板の間にポリエステルフィルムを挟み込んだ際、リタレーション値がある範囲内である場合に検査性が向上するといったもの(特許文献2参照)が開示されているが、これらを使用しても、欠陥を確実に見いだすための検査を実施する場合には、問題となる場合がある。

[0017] さらに、離型フィルムの透明性が不十分な場合には、製品に混入している異物を見落としやすくなるために、欠陥品の流出率が増加するという問題を抱えている。

[0018] 特許文献1:特開2003-119271号公報

特許文献2:特開2000-338327号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0019] 本発明は、上記の実情に鑑みなされたものであり、その目的は、(1)セラミック離型用など各種用途に使用することが出来る、オリゴマー析出量が極めて少ない、離型用ポリエステルフィルムを提供すること、(2)偏光板、位相差板などの液晶表示板保護用に使用することが出来る、オリゴマー析出量が極めて少ない、透明性良好な離型用ポリエステルフィルムを提供すること、(3)オリゴマーの析出が少ない、特に液晶偏光板やディスプレイ用など、光学用途に使用する保護フィルムに適したポリエステ

ルフィルムを提供すること、(4) 高温の加工条件下でもフィルム表面に析出してくるオリゴマーが極めて少ない、光学用フィルムとして使用した場合に、特に外観に優れるフィルムを提供すること、(5) 例えば、偏光板のクロスニコル法による検査において、精度ある検査を実施できるような離型フィルム用ポリエステルフィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0020] 上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討した結果、チタン化合物およびリン化合物を特定量含有するポリエステル層を有するポリエステルフィルムにより上記課題が達成出来ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0021] 本発明の第1の要旨は、下記式(1)及び(2)を同時に満足する量のチタン化合物およびリン化合物を含むポリエステル層を有することを特徴とする離型用ポリエステルフィルムに存する。

[0022] [数1]

$$0 < W_{Ti} \leq 20 \quad \dots (1)$$

$$1 \leq W_P \leq 300 \quad \dots (2)$$

[0023] (上記式中、 W_{Ti} はポリエステル層中のチタン元素含有量(ppm)、 W_P はポリエステル層中のリン元素含有量(ppm)を示す)

[0024] 本発明の第2の要旨は、下記式(1)及び(2)を同時に満足する量のチタン化合物およびリン化合物を含むポリエステル層を有することを特徴とする液晶表示板保護離型用ポリエステルフィルムに存する。

[0025] [数2]

$$0 < W_{Ti} \leq 20 \quad \dots (1)$$

$$1 \leq W_P \leq 300 \quad \dots (2)$$

[0026] (上記式中、 W_{Ti} はポリエステル層中のチタン元素含有量(ppm)、 W_P はポリエステル層中のリン元素含有量(ppm)を示す)

[0027] 本発明の第3の要旨は、下記式(1)及び(2)を同時に満足する量のチタン化合物およびリン化合物を含むポリエステル層を有することを特徴とする保護フィルム用ポリエステルフィルムに存する。

[0028] [数3]

$$0 < W_{Ti} \leq 20 \quad \dots (1)$$

$$1 \leq W_P \leq 300 \quad \dots (2)$$

[0029] (上記式中、 W_{Ti} はポリエステル層中のチタン元素含有量(ppm)、 W_P はポリエステル層中のリン元素含有量(ppm)を示す)

[0030] 本発明の第4の要旨は、下記式(1)及び(2)を同時に満足する量のチタン化合物およびリン化合物を含むポリエステル層を有することを特徴とする光学フィルム用ポリエステルフィルムに存する。

[0031] [数4]

$$0 < W_{Ti} \leq 20 \quad \dots (1)$$

$$1 \leq W_P \leq 300 \quad \dots (2)$$

[0032] (上記式中、 W_{Ti} はポリエステル層中のチタン元素含有量(ppm)、 W_P はポリエステル層中のリン元素含有量(ppm)を示す)

[0033] 下記式(1)及び(2)を同時に満足する量のチタン化合物およびリン化合物を含むポリエステル層を有し、フィルム内における配向角の変動が3度/500mm以下であることを特徴とする離型フィルム用ポリエステルフィルムに存する。

[0034] [数5]

$$W_{Ti} \leq 20 \quad \dots (1)$$

$$1 \leq W_P \leq 300 \quad \dots (2)$$

[0035] (上記式中、 W_{Ti} はポリエステル層中のチタン元素含有量(ppm)、 W_P はポリエステル層中のリン元素含有量(ppm)を示す)

発明の効果

[0036] 本発明の離型用ポリエステルフィルムによれば、セラミック離型用など各種用途に使用することが出来、オリゴマー析出量特に高温の加工条件下でもフィルム表面に析出してくるオリゴマー量が極めて少なく、偏光板、位相差板などの液晶表示板保護用に使用することが出来、透明性良好で、液晶偏光板やディスプレイ用など、光学用途に使用する保護フィルムに適し、光学用フィルムとして使用した場合に、特に外観に優れ、偏光板のクロスニコル法による検査において、精度ある検査を実施できる。

発明を実施するための最良の形態

[0037] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の第1～5の要旨に記載のポリエステルフィルムとは、押出口金から溶融押出される、いわゆる押出法により押し出した溶融ポリエステルシートを冷却した後、必要に応じ、延伸したフィルムである。なお、以下の記載において特にことわらない限り、「第1～5の要旨に記載のポリエステルフィルム」を単にポリエステルフィルム又はフィルムと略記する。

[0038] 本発明のフィルムを構成するポリエステルとは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとを重縮合させて得られるものである。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などが挙げられ、脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。代表的なポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート(PEN)等が例示される。また、使用するポリエステルは、ホモポリエステルであっても共重合ポリエステルであってもよい。共重合ポリエステルの場合は、30モル%以下の第三成分を含有した共重合体であればよい。

[0039] かかる共重合ポリエステルのジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、フタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸およびオキシカルボン酸(例えば、P-オキシ安息香酸など)等から選ばれる一種または二種以上が挙げられ、グリコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール等から選ばれる一種または二種以上が挙げられる。

[0040] 本発明のポリエステルフィルムの少なくとも一層中には、チタン化合物およびリン化合物の双方を含有する必要がある。本発明のフィルムの少なくとも一つの層中のチタン元素含有量は、20ppm以下である必要があり、好ましくは10ppm以下であり、下限は通常1ppmであるが、好ましくは2ppmである。チタン化合物の含有量が多すぎると、ポリエステルの溶融押出する工程でオリゴマーが副生し、低オリゴマーで高度な透明性を有するフィルムを得ることが出来ない。また、チタン元素を全く含まない場合

、ポリエステル原料製造時の生産性が劣り、目的の重合度に達したポリエステル原料を得られない。一方、リン元素量は、1ppm以上であることが必要であり、好ましくは5ppm以上であり、上限は300ppm、好ましくは200ppm、さらに好ましくは100ppmである。上記したチタン化合物を特定量含有するとともに、リン化合物を含有させることにより、含有オリゴマーの低減に対して著しい効果を発揮できる。リン化合物の含有量が多すぎると、ゲル化が起こり、異物となってフィルムの品質を低下させる原因となることがある。本発明においては、チタン化合物、リン化合物を上記した範囲で含有する場合、オリゴマーの副生も防止でき、本発明の効果が高度に得られる。

[0041] また、上記チタン化合物およびリン化合物を含有する層中には、アンチモン元素を含まないことが好ましく、通常は100ppm以下、好ましくは60ppm以下、最も好ましくは実質的に含まない、すなわち10ppm以下である。アンチモン元素の量が多すぎると、熔融押出する際に上記リン化合物によって還元され、凝集して異物の原因となったり、フィルムが黒ずみ、透明性が損なわれたりする恐れがある。

[0042] 本発明のポリエステルフィルム中、チタン化合物およびリン化合物を前述の範囲内で含む層を構成するポリエステルは、熔融重合反応で得られたものであってもよいが、熔融重合後、チップ化したポリエステルの固相重合して得られた原料を使用すれば、原料中に含まれるオリゴマー量が低減できるので好ましく使用される。

[0043] 本発明のポリエステルフィルム中、チタン化合物およびリン化合物を前述の範囲内で含む層中に含まれるオリゴマー量は、0.7重量%以下が好ましく、さらに好ましくは0.5重量%以下、特に好ましくは0.3重量%以下である。当該ポリエステル層中のオリゴマー量が少ない場合、本発明のポリエステルフィルム中に含まれるオリゴマー量の低減、また、フィルム表面へのオリゴマー析出防止効果が特に高度に発揮される。

[0044] 本発明においては、通常のオリゴマー含有量のポリエステルからなる層の少なくとも片側の表面に、かかるオリゴマー含有量の少ないポリエステルの共押出積層した構造を有するフィルムであってもよく、かかる構造を有する場合、本発明で得られるオリゴマー析出の抑制効果を高度に発揮できる。

[0045] 本発明においては、フィルムを180℃で10分間加熱処理したときの、フィルム表面

へのオリゴマー析出量が、通常 $5.0\text{mg}/\text{m}^2$ 以下であり、好ましくは $3.0\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは $1.0\text{mg}/\text{m}^2$ 以下である。また、本発明においては、フィルムにメチルエチルケトンを塗布して乾燥し、 180°C で10分間熱処理した後のフィルム表面のオリゴマー量が $5.0\text{mg}/\text{m}^2$ 以下であり、好ましくは $3.0\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは $1.0\text{mg}/\text{m}^2$ 以下である。ここでいうオリゴマー量とは、後述する方法で測定した環状三量体量(ポリエステル起因オリゴマー)を指す。フィルム表面でのオリゴマー析出量が $5.0\text{mg}/\text{m}^2$ を超える場合は、フィルムヘーズの悪化や、塗布工程内でフィルムと接触する搬送ロールにオリゴマーが付着堆積する等の問題が発生する。

[0046] 本発明のフィルムを 180°C で60分間熱処理した後のフィルムヘーズ(H)と熱処理前のフィルムヘーズ(H_0)の差(ΔH)は、好ましくは 5.0% 以下であり、さらに好ましくは 3.0% 以下、特に好ましくは 1.0% 以下である。 ΔH が 5.0% を超える場合は、高度な透明性を必要とする分野には使用できない等、用途が限定されてしまう恐れがある。

[0047] 本発明で得られるポリエステルには、本発明の要旨を損なわない範囲で、耐候剤、耐光剤、帯電防止剤、潤滑剤、遮光剤、抗酸化剤、蛍光増白剤、マット化剤、熱安定剤、および染料、顔料などの着色剤などを配合してもよい。また、必要に応じ、フィルムの滑り性や耐摩耗性を改良する目的などのために、ポリエステルに対し、不活性な無機または有機の微粒子などを配合することも出来る。

[0048] フィルム中に配合する粒子としては、酸化ケイ素、アルミナ、炭酸カルシウム、カオリン、酸化チタン及び特公昭59-5216号公報に記載されているような架橋高分子微粉体などを挙げることが出来る。これらの粒子は、単独あるいは2成分以上を同時に使用してもよい。そしてその含有量は、通常1重量%以下、好ましくは $0.01\sim 1$ 重量%、さらに好ましくは $0.02\sim 0.5$ 重量%の範囲である。粒子の含有量が少ない場合には、フィルム表面が平坦化し、フィルム製造工程における巻き特性が劣る傾向がある。また、粒子の含有量が1重量%を超える場合には、フィルム表面の粗面化の度合いが大きくなりすぎて透明性が損なわれることがある。

[0049] ポリエステルフィルム中に含有される粒子の平均粒径は、特に限定されるものではないが、通常 $0.02\sim 5\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.02\sim 3\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.02\sim 2\ \mu\text{m}$

mの範囲である。粒径が $0.02\ \mu\text{m}$ 未満の場合には、フィルム表面が平坦化し、フィルム製造工程における巻き特性が劣る傾向がある。また、粒径が $5\ \mu\text{m}$ を超える場合には、フィルム表面の粗面化の度合いが大きくなりすぎて、フィルムの透明性が損なわれることがある。一方、フィルムの透明性を向上させるため、2層以上の積層フィルムとした場合、表層のみに粒子を配合する方法も好ましく採用される。この場合の表層とは、少なくとも表裏どちらか1層であり、もちろん表裏両層に粒子を配合することも考えられる。

- [0050] 本発明において、ポリエステルに粒子を配合する方法としては、特に限定されるものではなく、公知の方法を採用し得る。例えば、ポリエステルを製造する任意の段階において添加することが出来るが、好ましくはエステル化の段階、もしくはエステル交換反応終了後重縮合反応開始前の段階でエチレングリコール等に分散させたスラリーとして添加し重縮合反応を進めてもよい。またベント付き混練押出機を使用し、エチレングリコール又は水などに分散させた粒子のスラリーとポリエステル原料とをブレンドする方法、または、混練押出機を使用し、乾燥させた粒子とポリエステル原料とをブレンドする方法などによって行われる。
- [0051] 本発明の第1、第2及び第5の要旨に記載のフィルムの厚みは、フィルムとして製膜可能な範囲で有れば特に限定されるものではないが、通常 $4\sim 50\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $9\sim 38\ \mu\text{m}$ の範囲である。また、チタン元素およびリン元素を含む層の厚みは、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、さらに好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以上である。
- [0052] 本発明の第3の要旨に記載のフィルムの厚みは、フィルムとして製膜可能な範囲で有れば特に限定されるものではないが、保護フィルムとして使用するに際し、適度な腰の強さを保有できるという点で、 $24\ \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $30\ \mu\text{m}$ 以上である。
- [0053] 本発明の第4の要旨に記載のフィルムの厚みは、フィルムとして製膜可能な範囲で有れば特に限定されるものではないが、通常 $50\sim 300\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $75\ \mu\text{m}\sim 250\ \mu\text{m}$ である。フィルム厚みが $50\ \mu\text{m}$ 未満の場合、フィルムの腰がないため枚葉状に打ち抜き後1枚毎に実施される最終検査やディスプレイへの貼り付け時の作業性が悪くなる傾向があり、 $300\ \mu\text{m}$ より厚いとその剛性のため作業性が悪化することがある。

。また、チタン元素およびリン元素を含む層の厚みは、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、さらに好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以上である。

[0054] 本発明が積層フィルムとして製膜された場合、チタン元素およびリン元素を含む層は少なくとも最外層にあることが好ましく、どちらか片側、両最外層、また内層にも概層がある場合が考えられる。

[0055] 次に本発明のフィルムの製造方法に関して具体的に説明するが、本発明の要旨を満足する限り、本発明は以下の例示に特に限定されるものではない。まず、本発明で使用するポリエステル製の製造方法の好ましい例について説明するが、本発明は必ずしもこれに限定されない。ここではポリエステルとしてポリエチレンテレフタレートを使用した例を示すが、使用するポリエステルにより製造条件は異なる。常法に従って、テレフタル酸とエチレングリコールからエステル化し、又は、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールをエステル交換により、ビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレート(BHT)を得る。次にこのBHT重合槽に移送し、減圧しながら温度を上昇させ、最終的に真空下で 280°C に加熱して重合反応を進め、ポリエステルを得る。

[0056] 本発明で使用するポリエステルの極限粘度は、通常 $0.40\sim 0.90$ 、好ましくは 0.45 から 0.80 、さらに好ましくは $0.50\sim 0.70$ の範囲である。極限粘度が 0.40 未満では、フィルムの機械的強度が弱くなる傾向があり、極限粘度が 0.90 を超える場合は、熔融粘度が高くなり、押出機に負荷がかかたり、製造コストがかかたりする等の問題が生じる場合がある。

[0057] 次に例えば上記のようにして得、公知の手法により乾燥したポリエステルチップを熔融押出装置に供給し、それぞれのポリマーの融点以上である温度に加熱し熔融する。次いで、熔融したポリマーをダイから押し出し、回転冷却ドラム上でガラス転移温度以下の温度になるように急冷固化し、実質的に非晶状態の未配向シートを得る。この場合、シートの平面性を向上させるため、シートと回転冷却ドラムとの密着性を高めることが好ましく、本発明においては静電印加密着法および／または液体塗布密着法が好ましく採用される。本発明においては、このようにして得られたシートを2軸方向に延伸してフィルム化する。

延伸条件について具体的に述べると、前記未延伸シートを好ましくは縦方向に $70\sim$

145℃で2～6倍に延伸し、縦1軸延伸フィルムとした後、横方向に90～160℃で2～6倍延伸を行い、150～240℃で1～600秒間熱処理を行うことが好ましい。さらにこの際、熱処理の最高温度ゾーン及び／又は熱処理出口のクーリングゾーンにおいて、縦方向および／または横方向に0.1～20%弛緩する方法が好ましい。また、必要に応じて再縦延伸、再横延伸を付加することも可能である。さらに、前記の未延伸シートを面積倍率が10～40倍になるように同時二軸延伸を行うことも可能である。

- [0058] 延伸工程中にフィルム表面を処理する、いわゆるインラインコーティングを施すことも出来る。それは以下に限定するものではないが、例えば、1段目の延伸が終了して、2段目の延伸前に、帯電防止性、滑り性、接着性などの改良、2次加工性改良などの目的で、水溶液、水系エマルジョン、水系スラリー等によるコーティング処理を施すことが出来る。
- [0059] 本発明の第5の要旨に記載のポリエステルフィルムは、本発明の効果を損なわない範囲であれば、その要求特性に応じて必要な特性、例えば帯電防止性、耐候性および表面硬度の向上のため、必要に応じて縦延伸終了後、横延伸のテンター入り口前にコートをしてテンター内で乾燥する、いわゆるインラインコートを行ってもよい。また、フィルム製造後にオフラインコートで各種のコートを行ってもよい。このようなコートは片面、両面のいずれでもよい。コーティングの材料としてはオフラインコーティングの場合は水系および／または溶媒系のいずれでもよいが、インラインコーティングの場合は水系または水分散系が好ましい。
- [0060] 本発明の第1～5の要旨に記載のポリエステルフィルムに離型層を設置する場合、離型層を構成する材料は離型性を有するものであれば特に限定されるものではなく、硬化型シリコーン樹脂を主成分とするタイプでもよいし、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂などの有機樹脂とのグラフト重合などによる変性シリコーンタイプ等を使用してもよい。それらの中でも、硬化型シリコーン樹脂を主成分とした場合に離型性が良好な点でよい。
- [0061] 硬化型シリコーン樹脂の種類としては、溶剤付加型・溶剤縮合型・溶剤紫外線硬化型、無溶剤付加型・無溶剤縮合型・無溶剤紫外線硬化型・無溶剤電子線硬化型などいずれの硬化反応タイプでも使用することが出来る。

実施例

[0062] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。以下の実施例において、実施例1-1~1-4及び参考例1-1~1-3は本発明の第1の要旨に記載の発明を、実施例2-1~2-5及び参考例2-1~2-3は本発明の第2の要旨に記載の発明を、実施例3-1~3-5及び参考例3-1~3-3は本発明の第3の要旨に記載の発明を、実施例4-1~4-5及び参考例4-1~4-3は本発明の第4の要旨に記載の発明を、実施例5-1~5-4及び参考例5-1~5-3は本発明の第5の要旨に記載の発明をそれぞれ説明するものである。なお、実施例および比較例中「部」とあるのは「重量部」を示す。また、本発明で使用した測定法は次の通りである。

[0063] (1) ポリエステルの極限粘度の測定:

ポリエステルに非相溶な他のポリマー成分および顔料を除去したポリエステル1gを精秤し、フェノール/テトラクロロエタン=50/50(重量比)の混合溶媒100mlを加えて溶解させ、30℃で測定した。

[0064] (2) 平均粒径(d50):

(株)島津製作所社製遠心沈降式粒度分布測定装置SA-CP3型を使用してストークスの抵抗則にもとづく沈降法によって粒子の大きさを測定した。

[0065] (3) ポリエステルフィルム層中のオリゴマー(環状三量体)含有量:

所定量のポリエステル層をクロロホルム/1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール(混合比:3/2)混合溶液に溶解した後、クロロホルム/メタノール(混合比:2/1)で再析出して濾過し、線状ポリエチレンテレフタレートを除いた後、次いで得られた濾液中の溶媒を、エバポレータを使用して蒸発させ、得られた析出物を所定量のDMFに溶解させた。得られたDMFを、液体クロマトグラフィー(島津LC-7A)に供給してポリエステル中に含まれるオリゴマー(環状三量体)量を求め、この値を測定に使用したポリエステル量で割って、ポリエステルフィルム中に含まれるオリゴマー(環状三量体)量とした。液体クロマトグラフィーで求めるオリゴマー(環状三量体)量は、標準試料ピーク面積と測定試料ピーク面積のピーク面積比より求めた(絶対検量線法)。標準試料の作成は、予め分取したオリゴマー(環状三量体)を秤量し、

秤量したDMF(ジメチルホルムアミド)に溶解して作成した。なお、液体クロマトグラフの条件は下記の通りとした。

[0066] [表1]

移動相A：アセトニトリル
移動相B：2%酢酸水溶液
カラム：三菱化学(株)製 MCI GEL ODS 1HU
カラム温度：40℃
流速：1ml/分
検出波長：254nm

[0067] (4) 溶剤処理後のフィルム表面オリゴマー量：

ポリエステルフィルム表面にメチルエチルケトンを塗布し、窒素雰囲気下、120℃の熱風循環オーブンにて1分間乾燥した後、このフィルムを窒素雰囲気下、180℃の熱風循環オーブンにてポリエステルフィルムを10分間処理した。熱処理後のポリエステルフィルムの表面をDMFと3分間接触させ、表面に析出したオリゴマーを溶解させた。かかる操作は、例えばポリオレフィン等合成樹脂製食品容器包装などに関する自主基準において、溶出試験の中の片面溶出法に使用する溶出用器具に記載されている方法が採用できる。次いで得られたDMFを必要に応じて希釈などの方法で濃度を調整し、液体クロマトグラフィー(島津LC-7A)に供給してDMF中のオリゴマー量を求め、この値を、DMFを接触させたフィルム面積で割って、フィルム表面オリゴマー量(mg/m^2)とした。DMF中のオリゴマー量は、標準試料ピーク面積と測定試料ピーク面積のピーク面積比より求めた(絶対検量線法)。

[0068] 標準試料の作成は、予め分取したオリゴマー(環状三量体)を秤量し、秤量したDMF(ジメチルホルムアミド)に溶解して作成した。標準試料の濃度は、0.001~0.01mg/mlの範囲が好ましい。液体クロマトグラフの条件は下記の通りとした。

[0069] [表2]

移動相A：アセトニトリル

移動相B：2%酢酸水溶液

カラム：三菱化学（株）製 MCI GEL ODS 1HU

カラム温度：40℃

流速：1ml/分

検出波長：254nm

[0070] (5) フィルムヘーズ (H_0 、 H 、 ΔH):

窒素雰囲気下、180℃のオーブンで60分間放置し、熱処理を行ったポリエステルフィルムをJIS-K7105に準じ、日本電色工業社製積分球式濁度計NDH-20Dにより、フィルムの濁度 (H) を測定した。前述の熱処理前後のフィルムヘーズの差 (ΔH) については、(H) から、熱処理前のポリエステルフィルムの濁度 (H_0) を差し引いて求めた。

[0071] (6) フィルム中金属元素およびリン元素量の定量:

蛍光X線分析装置((株)島津製作所社製型式「XRF-1500」)を使用して、下記表1に示す条件下で、フィルムFP法により単枚測定でフィルム中の元素量を求めた。なお、本方法での検出限界は、通常1ppm程度である。

[0072] [表3]

	S b	T i	P
X線管ターゲット	R h 4. 0 k W	R h 4. 0 k W	R h 4. 0 k W
電圧 (k V)	4 0	4 0	4 0
電流 (mA)	9 5	9 5	9 5
分光結晶	L i F	L i F	G e
検出器	F P C	F P C	F P C
2 θ (d e g)	1 1 7. 3 4	8 6. 1 4	1 4 1. 0 3
測定時間 (秒)	4 0. 0	4 0. 0	4 0. 0
2点バックグラウンド 各2秒			

[0073] (7) フィルム内における配向角の変動の測定:

ポリエステルフィルムの幅方向に対して、中心となる位置より、両端に向かって、500mm毎の位置と、最両端よりサンプルを切り出し、それぞれ王子計測器社製の自動

複屈折率計 (KOBRA-21ADH) によりフィルム幅方向500mm毎の配向角の変動を求めた。なお、最両端の位置を含む配向角の変動を算出する際、サンプル位置間500mmに満たない場合は、比例計算にて500mm毎の配向角の変動を算出する。続いてフィルム長手方向について、3m長を切り出し、フィルム幅方向に対して中心となる位置から長手方向に500mm毎(含両端)、計7箇所より、サンプルを切り出し、配向角を求めた。このようにして幅方向、長手方向での500mm毎の配向角の変動を求め、最大の変動値をそれぞれフィルムの配向角の変動とした。また、測定の際にはすべてのサンプルにおいて配向角の基準軸を同一とすることが重要であり、基準軸については任意に決定できる。

[0074] (8)クロスニコル下での目視検査性:

得られたポリエステルフィルムを使用して硬化型シリコーン樹脂(信越化学製「KS-779H」)100部、硬化剤(信越化学製「CAT-PL-8」)1部、メチルエチルケトン(MEK)/トルエン混合溶媒系2200部よりなる離型剤を塗工量が $0.1\text{g}/\text{mm}^2$ になるように塗布して170°Cで10秒間の乾燥を行い、離型フィルムを得た後、離型フィルムの幅方向が、偏光フィルムの配向軸と平行となるように、粘着剤を介して離型フィルムを偏光フィルムに密着させ偏光板とし、密着させた離型フィルム上に配向軸がフィルム幅方向と直交するように検査用の偏光板を重ね合わせ、偏光板側より白色光を照射し、検査用の偏光板より10人の検査員がそれぞれ目視にて観察し、クロスニコル下での目視検査性を下記基準に従い評価した。なお、測定の際には、得られたポリエステルフィルムの端部からフィルム幅方向に、フィルム幅に対して10、50、90%の位置に相当する箇所よりそれぞれA4サイズのサンプルを切り出して実施した。

[0075] [表4]

<クロスニコル下での目視検査性 判定基準>

(検査性良好) ◎>○>△>×>×× (検査性不良)

上記判定基準中、△以上のものが実使用上問題なく使用できるレベルである。

[0076] (9)異物認知性:

硬化型シリコーン樹脂(信越化学製「KS-779H」)100部、硬化剤(信越化学製「CAT-PL-8」)1部、メチルエチルケトン(MEK)/トルエン混合溶媒系2200部よ

りなる離型剤を塗工量が $0.1\text{g}/\text{mm}^2$ になるようにポリエステル片面に塗布して 170°C で10秒間の乾燥を行い、離型フィルムを得た後、離型フィルムの幅方向が偏光フィルムの配向軸と平行となるように、公知のアクリル系粘着剤を介して離型フィルムを偏光フィルムに密着させ離型フィルム付きの偏光板を作成した。ここで上記偏光板を作成する際、粘着剤と偏光フィルムとの間に $50\mu\text{m}$ 以上の大きさを持つ黒色の金属粉(異物)を $50\text{個}/\text{m}^2$ となるように混入させた。このようにして得られた異物を混入させた偏光板離型フィルム上に配向軸が離型フィルム幅方向と直交するように検査用の偏光板を重ね合わせ、偏光板側より白色光を照射し、検査用の偏光板より10人の検査員がそれぞれ目視にて観察し、粘着剤と偏光フィルムとの間に混入させた異物を見いだせるかどうかを下記分類にて評価した。なお、測定の際には、得られたフィルムの中央部と両端部の計3箇所のフィルムを使用して評価し、目視検査性が最も良好であった箇所の結果を持って、そのフィルムの異物認知性とした。

[0077] [表5]

<異物認知性 分類基準>

(異物認知性良好) ◎>○>△>× (異物認知性不良)

上記判定基準中、○以上のものが実使用上問題なく使用できるレベルである。

[0078] <ポリエステル(A0)および(A1)の製造>

テレフタル酸ジメチル100重量部とエチレングリコール60重量部とを出発原料とし、触媒としてテトラブトキシチタネートを加えて反応器にとり、反応開始温度を 150°C とし、メタノールの留去とともに徐々に反応温度を上昇させ、3時間後に 230°C とした。4時間後、実質的にエステル交換反応を終了させた。この反応混合物を重縮合槽に移し、平均粒子径 $2.5\mu\text{m}$ のシリカ粒子のエチレングリコールスラリーを、粒子のポリエステルに対する含有量が0.06重量%となるように添加し、4時間重縮合反応を行った。

すなわち、温度を 230°C から徐々に昇温し 280°C とした。一方、圧力は常圧より徐々に減じ、最終的には 0.3mmHg とした。反応開始後、反応槽の攪拌動力の変化により、極限粘度0.55に相当する時点で反応を停止し、窒素加圧下ポリマーを吐出させ、ポリエステルのチップ(A0)を得た。極限粘度は0.55であった。得られたポリエステ

ルチップを真空下220°Cで固相重合し、極限粘度0.65のポリエステル(A1)を得た。

[0079] <ポリエステル(B1)の製造>

テレフタル酸ジメチル100重量部とエチレングリコール60重量部とを出発原料とし、触媒として酢酸マグネシウム・四水塩を加えて反応器にとり、反応開始温度を150°Cとし、メタノールの留去とともに徐々に反応温度を上昇させ、3時間後に230°Cとした。4時間後、実質的にエステル交換反応を終了させた。この反応混合物を重縮合槽に移し、正リン酸を添加した後、二酸化ゲルマニウムを加えて、4時間重縮合反応を行った。すなわち、温度を230°Cから徐々に昇温し280°Cとした。一方、圧力は常圧より徐々に減じ、最終的には0.3mmHgとした。反応開始後、反応槽の攪拌動力の変化により、極限粘度0.63に相当する時点で反応を停止し、窒素加圧下ポリマーを吐出させ、ポリエステル(B1)のチップを得た。ポリエステル(B1)の極限粘度は0.63であった。

[0080] 実施例1-1:

ポリエステル(A1)チップ及び、ポリエステル(B1)チップをそれぞれ95重量部、5重量部の割合でブレンドした原料を、ベント付き二軸押出機により、290°Cで熔融押出し、静電印加密着法を使用して表面温度を40°Cに設定した冷却ロール上で冷却固化して未延伸シートを得た。次いで、83°Cで縦方向に3.7倍延伸した後、テンターに導き、110°Cで横方向に3.9倍延伸し、さらに220°Cで熱処理を行い、厚さ25 μ mのポリエステルフィルムを得た。得られたフィルム中のオリゴマー量は0.64重量%、アンチモン、チタン、リン元素含有量は、それぞれ0ppm(検出下限値以下)、5ppm、50ppmであった。以下、各実施例、参考例にて得られたフィルム中のオリゴマー量、アンチモン、チタン、リン元素含有量および評価結果は下記表6及び7にまとめて示す。

[0081] 実施例1-2:

実施例1-1において、得られたポリエステル(A0)チップを、ポリエステル(A1)チップと同様な方法で、固相重合の時間を変えることにより、極限粘度0.68のポリエステル(A2)チップを得た。実施例1において、使用したポリエステル(A1)チップの代

わりに、ポリエステル(A2)チップを使用した以外は、実施例1-1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。

[0082] 実施例1-3:

実施例1-1において、使用したポリエステル(A1)チップ及びポリエステル(B1)チップを95重量部、5重量部の割合でブレンドした原料の代わりに、ポリエステル(A1)チップのみを使用した以外は、実施例1-1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。

[0083] 実施例1-4:

実施例1-3において、使用したポリエステル(A1)チップの代わりに、ポリエステル(A2)チップを使用した以外は、実施例1-3と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。

[0084] 参考例1-1:

ポリエステル(B1)の製造において、正リン酸の添加量を変えた以外は、実施例1-1と同様の方法で極限粘度0.62のポリエステル(B2)チップを得た。実施例1において、使用したポリエステル(A1)チップ、ポリエステル(B1)チップの代わりに、ポリエステル(A2)チップおよびポリエステル(B2)チップを使用した以外は、実施例1-1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムにおいては、ゲル化物が原因と思われる異物が発生し、フィルムの品質としてやや劣るものであったため、限定された高度な用途には使用できないというレベルであった。

[0085] 参考例1-2:

ポリエステル(A0)の製造において、テトラブトキシチタネートの添加量を変えた以外は、実施例1-1と同様の方法で極限粘度0.56のポリエステル(A4)チップを得た。実施例1-1において、使用したポリエステル(A1)チップの代わりに、ポリエステル(A4)チップを使用した以外は、実施例1-1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。

[0086] 参考例1-3:

テレフタル酸ジメチル100重量部とエチレングリコール60重量部とを出発原料とし、触媒として酢酸マグネシウム四水塩を加えて反応器にとり、反応開始温度を150℃と

し、メタノールの留去とともに徐々に反応温度を上昇させ、3時間後に230℃とした。4時間後、実質的にエステル交換反応を終了させた。この反応混合物にエチルアシッドフォスフェートを添加した後、重縮合槽に移し、平均粒子径2.5 μmのシリカ粒子のエチレングリコールスラリーを、粒子のポリエステルに対する含有量が0.06重量%となるように添加し三酸化アンチモンを加えて、4時間重縮合反応を行った。すなわち、温度を230℃から徐々に昇温し280℃とした。一方、圧力は常圧より徐々に減じ、最終的には0.3mmHgとした。反応開始後、反応槽の攪拌動力の変化により、極限粘度0.63に相当する時点で反応を停止し、窒素加圧下ポリマーを吐出させ、ポリエステルのチップを得た。この、ポリエステルの極限粘度は0.63であった。得られたポリエステルチップを真空下220℃で固相重合し、極限粘度0.67のポリエステル(C)を得た。

[0087] ポリエステル(C)を、ベント付き二軸押出機により、290℃で熔融押出し、静電印加密着法を使用して表面温度を40℃に設定した冷却ロール上で冷却固化して未延伸シートを得た。次いで、83℃で縦方向に3.7倍延伸した後、テンターに導き、110℃で横方向に3.9倍延伸し、さらに220℃で熱処理を行い、厚さ25 μmのポリエステルフィルムを得た。

[0088] [表6]

	フィルム中 オリゴマー量 [w t %]	S b 含有量 [p p m]	T i 含有量 [p p m]	P 含有量 [p p m]
実施例 1-1	0.64	0	5	50
実施例 1-2	0.32	0	5	50
実施例 1-3	0.63	0	5	5
実施例 1-4	0.31	0	5	5
参考例 1-1	0.82	0	5	350
参考例 1-2	0.86	0	30	50
参考例 1-3	0.45	300	0	120

[0089] [表7]

	溶剤処理後の表面 オリゴマー量 [mg/m ²]	ΔH
実施例1-1	0.35	0.63
実施例1-2	0.10	0.18
実施例1-3	0.68	1.40
実施例1-4	0.68	0.91
参考例1-1	5.24	9.46
参考例1-2	5.33	6.97
参考例1-3	2.03	5.21

[0090] 実施例2-1:

ポリエステル(A1)チップ及び、ポリエステル(B1)チップをそれぞれ95重量部、5重量部の割合でブレンドした原料を、ベント付き二軸押出機により、290℃で熔融押出し、静電印加密着法を使用して表面温度を40℃に設定した冷却ロール上で冷却固化して未延伸シートを得た。次いで、83℃で縦方向に3.7倍延伸した後、テンターに導き、110℃で横方向に3.9倍延伸し、さらに220℃で熱処理を行い、厚さ25 μmのポリエステルフィルムを得た。得られたフィルム中のオリゴマー量は0.64重量%、アンチモン、チタン、リン元素含有量は、それぞれ0ppm(検出下限値以下)、5ppm、50ppmであった。以下、各実施例、比較例にて得られたフィルム中のオリゴマー量、アンチモン、チタン、リン元素含有量および評価結果は下記表8及び9にまとめて示す。

[0091] 実施例2-2:

実施例2-1において、得られたポリエステル(A0)チップを、ポリエステル(A1)チップと同様な方法で、固相重合の時間を変えることにより、極限粘度0.67のポリエステル(A2)チップを得た。実施例1において、使用したポリエステル(A1)チップの代わりに、ポリエステル(A2)チップを使用した以外は、実施例2-1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。

[0092] 実施例2-3:

実施例2-1において、得られたポリエステル(A0)チップを、ポリエステル(A1)チップと同様な方法で、固相重合の時間を変えることにより、極限粘度0.68のポリエステル(A3)チップを得た。実施例1において、使用したポリエステル(A1)チップの代わりに、ポリエステル(A3)チップを使用した以外は、実施例2-1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。

[0093] 実施例2-4:

実施例2-1において、使用したポリエステル(A1)チップ及びポリエステル(B1)チップを95重量部、5重量部の割合でブレンドした原料の代わりに、ポリエステル(A1)チップのみを使用した以外は、実施例2-1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。

[0094] 実施例2-5:

実施例2-4において、使用したポリエステル(A1)チップの代わりに、ポリエステル(A2)チップを使用した以外は、実施例2-4と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。

[0095] 参考例2-1:

ポリエステル(B1)の製造において、正リン酸の添加量を変えた以外は、当該製造法と同様の方法で極限粘度0.62のポリエステル(B2)チップを得た。実施例2-1において、使用したポリエステル(A1)チップ、ポリエステル(B1)チップの代わりに、ポリエステル(A2)チップ及びポリエステル(B2)チップを使用した以外は、実施例2-1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムにおいては、ゲル化物が原因と思われる異物が発生し、フィルムの品質としてやや劣るものであったため、限定された高度な用途には使用できないというレベルであった。

[0096] 参考例2-2:

ポリエステル(A0)の製造において、テトラブトキシチタネートの添加量を変えた以外は、当該製造法と同様の方法で極限粘度0.56のポリエステル(A4)チップを得た。実施例2-1において、使用したポリエステル(A1)チップの代わりに、ポリエステル(A4)チップを使用した以外は、実施例2-1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。

[0097] 参考例2-3:

テレフタル酸ジメチル100重量部とエチレングリコール60重量部とを出発原料とし、触媒として酢酸マグネシウム四水塩を加えて反応器にとり、反応開始温度を150℃とし、メタノールの留去とともに徐々に反応温度を上昇させ、3時間後に230℃とした。4時間後、実質的にエステル交換反応を終了させた。この反応混合物にエチルアシッドフォスフェートを添加した後、重縮合槽に移し、平均粒子径2.5 μmのシリカ粒子のエチレングリコールスラリーを、粒子のポリエステルに対する含有量が0.06重量%となるように添加し三酸化アンチモンを加えて、4時間重縮合反応を行った。すなわち、温度を230℃から徐々に昇温し280℃とした。一方、圧力は常圧より徐々に減じ、最終的には0.3mmHgとした。反応開始後、反応槽の攪拌動力の変化により、極限粘度0.63に相当する時点で反応を停止し、窒素加圧下ポリマーを吐出させ、ポリエステルチップを得た。この、ポリエステルの極限粘度は0.63であった。得られたポリエステルチップを真空下220℃で固相重合し、極限粘度0.67のポリエステル(C)を得た。

[0098] ポリエステル(C)を、ベント付き二軸押出機により、290℃で熔融押出し、静電印加密着法を使用して表面温度を40℃に設定した冷却ロール上で冷却固化して未延伸シートを得た。次いで、83℃で縦方向に3.7倍延伸した後、テンターに導き、110℃で横方向に3.9倍延伸し、さらに220℃で熱処理を行い、厚さ25 μmのポリエステルフィルムを得た。

[0099] [表8]

	フィルム中 オリゴマー量 [w t %]	S b 含有量 [p p m]	T i 含有量 [p p m]	P 含有量 [p p m]
実施例 2-1	0.64	0	5	50
実施例 2-2	0.47	0	5	50
実施例 2-3	0.32	0	5	50
実施例 2-4	0.63	0	5	5
実施例 2-5	0.31	0	5	5
参考例 2-1	0.82	0	5	350
参考例 2-2	0.86	0	30	50
参考例 2-3	0.45	300	0	120

[0100] [表9]

	溶剤処理後の表面 オリゴマー量 [m g / m ²]	ΔH
実施例 2-1	0.35	0.63
実施例 2-2	0.28	0.49
実施例 2-3	0.10	0.18
実施例 2-4	0.68	1.40
実施例 2-5	0.68	0.91
参考例 2-1	5.24	9.46
参考例 2-2	5.33	6.97
参考例 2-3	2.03	5.21

[0101] 実施例3-1:

ポリエステル(A1)チップ及び、ポリエステル(B1)チップをそれぞれ95重量部、5重量部の割合でブレンドした原料を、ベント付き二軸押出機により、290℃で熔融押し出し、静電印加密着法を使用して表面温度を40℃に設定した冷却ロール上で冷却固化して未延伸シートを得た。次いで、83℃で縦方向に3.7倍延伸した後、テンターに導き、110℃で横方向に3.9倍延伸し、さらに220℃で熱処理を行い、厚さ38 μ

mのポリエステルフィルムを得た。得られたフィルム中のオリゴマー量は0.64重量%、アンチモン、チタン、リン元素含有量は、それぞれ0ppm(検出下限値以下)、5ppm、50ppmであった。以下、各実施例、比較例にて得られたフィルム中のオリゴマー量、アンチモン、チタン、リン元素含有量および評価結果は下記表10及び11にまとめて示す。

[0102] 実施例3-2:

実施例3-1において、得られたポリエステル(A0)チップを、ポリエステル(A1)チップと同様な方法で、固相重合の時間を変えることにより、極限粘度0.67のポリエステル(A2)チップを得た。実施例3-1において、使用したポリエステル(A1)チップの代わりに、ポリエステル(A2)チップを使用した以外は、実施例3-1と同様な方法でポリエステルフィルムを得た。

[0103] 実施例3-3:

実施例3-1において、得られたポリエステル(A0)チップを、ポリエステル(A1)チップと同様な方法で、固相重合の時間を変えることにより、極限粘度0.68のポリエステル(A3)チップを得た。実施例1において、使用したポリエステル(A1)チップの代わりに、ポリエステル(A3)チップを使用した以外は、実施例3-1と同様な方法でポリエステルフィルムを得た。

[0104] 実施例3-4:

実施例3-1において、使用したポリエステル(A1)チップ及びポリエステル(B1)チップを95重量部、5重量部の割合でブレンドした原料の代わりに、ポリエステル(A1)チップのみを使用した以外は、実施例3-1と同様な方法でポリエステルフィルムを得た。

[0105] 実施例3-5:

実施例3-4において、使用したポリエステル(A1)チップの代わりに、ポリエステル(A2)チップを使用した以外は、実施例3-4と同様な方法でポリエステルフィルムを得た。

[0106] 参考例3-1:

ポリエステル(B1)の製造において、正リン酸の添加量を変えた以外は、当該製造

法と同様の方法で極限粘度0.62のポリエステル(B2)チップを得た。実施例3-1において、使用したポリエステル(A1)チップ、ポリエステル(B1)チップの代わりに、ポリエステル(A2)チップ及びポリエステル(B2)チップを使用した以外は、実施例3-1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムにおいては、ゲル化物が原因と思われる異物が発生し、フィルムの品質としてやや劣るものであったため、限定された高度な用途には使用できないというレベルであった。

[0107] 参考例3-2:

ポリエステル(A0)の製造において、テトラブトキシタネートの添加量を変えた以外は、当該製造法と同様の方法で極限粘度0.56のポリエステル(A4)チップを得た。実施例3-1において、使用したポリエステル(A1)チップの代わりに、ポリエステル(A4)チップを使用した以外は、実施例3-1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。

[0108] 参考例3-3:

テレフタル酸ジメチル100重量部とエチレングリコール60重量部とを出発原料とし、触媒として酢酸マグネシウム四水塩を加えて反応器にとり、反応開始温度を150℃とし、メタノールの留去とともに徐々に反応温度を上昇させ、3時間後に230℃とした。4時間後、実質的にエステル交換反応を終了させた。この反応混合物にエチルアシッドフォスフェートを添加した後、重縮合槽に移し、平均粒子径2.5 μ mのシリカ粒子のエチレングリコールスラリーを、粒子のポリエステルに対する含有量が0.06重量%となるように添加し三酸化アンチモンを加えて、4時間重縮合反応を行った。すなわち、温度を230℃から徐々に昇温し280℃とした。一方、圧力は常圧より徐々に減じ、最終的には0.3mmHgとした。反応開始後、反応槽の攪拌動力の変化により、極限粘度0.63に相当する時点で反応を停止し、窒素加圧下ポリマーを吐出させ、ポリエステルのチップを得た。この、ポリエステルの極限粘度は0.63であった。得られたポリエステルチップを真空下220℃で固相重合し、極限粘度0.67のポリエステル(C)を得た。

[0109] ポリエステル(C)を、ベント付き二軸押出機により、290℃で熔融押出し、静電印加密着法を使用して表面温度を40℃に設定した冷却ロール上で冷却固化して未延伸

シートを得た。次いで、83℃で縦方向に3.7倍延伸した後、テンターに導き、110℃で横方向に3.9倍延伸し、さらに220℃で熱処理を行い、厚さ38 μ mのポリエステルフィルムを得た。

[0110] [表10]

	フィルム中 オリゴマー量 [wt %]	S b 含有量 [ppm]	T i 含有量 [ppm]	P 含有量 [ppm]
実施例3-1	0.64	0	5	50
実施例3-2	0.47	0	5	50
実施例3-3	0.32	0	5	50
実施例3-4	0.63	0	5	5
実施例3-5	0.31	0	5	5
参考例3-1	0.82	0	5	350
参考例3-2	0.86	0	30	50
参考例3-3	0.45	300	0	120

[0111] [表11]

	溶剤処理後の表面 オリゴマー量 [mg/m ²]	ΔH
実施例3-1	0.35	0.63
実施例3-2	0.28	0.49
実施例3-3	0.10	0.18
実施例3-4	0.68	1.40
実施例3-5	0.68	0.91
参考例3-1	5.24	9.46
参考例3-2	5.33	6.97
参考例3-3	2.03	5.21

[0112] 実施例4-1:

ポリエステル(A1)チップ及び、ポリエステル(B1)チップをそれぞれ95重量部、5重

量部の割合でブレンドした原料を、ベント付き二軸押出機により、290℃で熔融押し出し、静電印加密着法を使用して表面温度を40℃に設定した冷却ロール上で冷却固化して未延伸シートを得た。次いで、83℃で縦方向に3.7倍延伸した後、テンターに導き、110℃で横方向に3.9倍延伸し、さらに220℃で熱処理を行い、厚さ125 μ mのポリエステルフィルムを得た。得られたフィルム中のオリゴマー量は0.64重量%、アンチモン、チタン、リン元素含有量は、それぞれ0ppm(検出下限値以下)、5ppm、50ppmであった。以下、各実施例、比較例にて得られたフィルム中のオリゴマー量、アンチモン、チタン、リン元素含有量および評価結果は下記表12及び13にまとめて示す。

[0113] 実施例4-2:

実施例4-1において、得られたポリエステル(A0)チップを、ポリエステル(A1)チップと同様な方法で、固相重合の時間を変えることにより、極限粘度0.67のポリエステル(A2)チップを得た。実施例4-1において、使用したポリエステル(A1)チップの代わりに、ポリエステル(A2)チップを使用した以外は、実施例4-1と同様な方法でポリエステルフィルムを得た。

[0114] 実施例4-3:

実施例4-1において、得られたポリエステル(A0)チップを、ポリエステル(A1)チップと同様な方法で、固相重合の時間を変えることにより、極限粘度0.68のポリエステル(A3)チップを得た。実施例4-1において、使用したポリエステル(A1)チップの代わりに、ポリエステル(A3)チップを使用した以外は、実施例4-1と同様な方法でポリエステルフィルムを得た。

[0115] 実施例4-4:

実施例4-1において、使用したポリエステル(A1)チップ及びポリエステル(B1)チップを95重量部、5重量部の割合でブレンドした原料の代わりに、ポリエステル(A1)チップのみを使用した以外は、実施例4-1と同様な方法でポリエステルフィルムを得た。

[0116] 実施例4-5:

実施例4-4において、使用したポリエステル(A1)チップの代わりに、ポリエステル

(A2)チップを使用した以外は、実施例4-4と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。

[0117] 参考例4-1:

ポリエステル(B1)の製造において、正リン酸の添加量を変えた以外は、当該製造法と同様の方法で極限粘度0.62のポリエステル(B2)チップを得た。実施例4-1において、使用したポリエステル(A1)チップ、ポリエステル(B1)チップの代わりに、ポリエステル(A2)チップ及びポリエステル(B2)チップを使用した以外は、実施例4-1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムにおいては、ゲル化物が原因と思われる異物が発生し、フィルムの品質としてやや劣るものであったため、限定された高度な用途には使用できないというレベルであった。

[0118] 参考例4-2:

ポリエステル(A0)の製造において、テトラブトキシチタネートの添加量を変えた以外は、当該製造法と同様の方法で極限粘度0.56のポリエステル(A4)チップを得た。実施例4-1において、使用したポリエステル(A1)チップの代わりに、ポリエステル(A4)チップを使用した以外は、実施例4-1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。

[0119] 参考例4-3:

テレフタル酸ジメチル100重量部とエチレングリコール60重量部とを出発原料とし、触媒として酢酸マグネシウム四水塩を加えて反応器にとり、反応開始温度を150°Cとし、メタノールの留去とともに徐々に反応温度を上昇させ、3時間後に230°Cとした。4時間後、実質的にエステル交換反応を終了させた。この反応混合物にエチルアシッドフォスフェートを添加した後、重縮合槽に移し、平均粒子径2.5 μ mのシリカ粒子のエチレングリコールスラリーを、粒子のポリエステルに対する含有量が0.06重量%となるように添加し三酸化アンチモンを加えて、4時間重縮合反応を行った。すなわち、温度を230°Cから徐々に昇温し280°Cとした。一方、圧力は常圧より徐々に減じ、最終的には0.3mmHgとした。反応開始後、反応槽の攪拌動力の変化により、極限粘度0.63に相当する時点で反応を停止し、窒素加圧下ポリマーを吐出させ、ポリエステルのチップを得た。この、ポリエステルの極限粘度は0.63であった。得られた

ポリエステルチップを真空下220℃で固相重合し、極限粘度0.67のポリエステル(C)を得た。

[0120] ポリエステル(C)を、ベント付き二軸押出機により、290℃で熔融押出し、静電印加密着法を使用して表面温度を40℃に設定した冷却ロール上で冷却固化して未延伸シートを得た。次いで、83℃で縦方向に3.7倍延伸した後、テンターに導き、110℃で横方向に3.9倍延伸し、さらに220℃で熱処理を行い、厚さ125 μ mのポリエステルフィルムを得た。

[0121] [表12]

	フィルム中 オリゴマー量 [wt %]	S b含有量 [ppm]	T i含有量 [ppm]	P含有量 [ppm]
実施例4-1	0.64	0	5	50
実施例4-2	0.47	0	5	50
実施例4-3	0.32	0	5	50
実施例4-4	0.63	0	5	5
実施例4-5	0.31	0	5	5
参考例4-1	0.82	0	5	350
参考例4-2	0.86	0	30	50
参考例4-3	0.45	300	0	120

[0122] [表13]

	溶剤処理後の表面 オリゴマー量 [mg/m ²]	ΔH
実施例4-1	0.35	0.63
実施例4-2	0.28	0.49
実施例4-3	0.10	0.18
実施例4-4	0.68	1.40
実施例4-5	0.68	0.91
参考例4-1	5.24	9.46
参考例4-2	5.33	6.97
参考例4-3	2.03	5.21

[0123] 実施例5-1:

ポリエステル(A1)チップ及び、ポリエステル(B1)チップをそれぞれ95重量部、5重量部の割合でブレンドした原料を、ベント付き二軸押出機により、290℃で熔融押し出し、静電印加密着法を使用して表面温度を40℃に設定した冷却ロール上で冷却固化して未延伸シートを得た。次いで、90℃で縦方向に2.8倍延伸した後、テンターに導き、120℃で横方向に5.4倍延伸し、さらに200℃で熱処理を行い、その後180℃で幅方向に10%の弛緩を加え、幅3000mm、厚さ38μmのポリエステルフィルムを得た。得られたフィルム中のオリゴマー量は0.64重量%、アンチモン、チタン、リン元素含有量は、それぞれ0ppm(検出下限値以下)、5ppm、50ppmであった。以下、各実施例、比較例にて得られたフィルムの情報は、下記表14及び表15にまとめて示す。

[0124] 実施例5-2:

実施例5-1において、得られたポリエステル(A0)チップを、ポリエステル(A1)チップと同様な方法で、固相重合の時間を変えることにより、極限粘度0.64のポリエステル(A2)チップを得た。実施例5-1において、使用したポリエステル(A1)チップの代わりに、ポリエステル(A2)チップを使用した以外は、実施例5-1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。

[0125] 実施例5-3:

実施例5-1において、得られたポリエステル(A0)チップを、ポリエステル(A1)チップと同様な方法で、固相重合の時間を変えることにより、極限粘度0.67のポリエステル(A3)チップを得た。実施例5-1において、使用したポリエステル(A1)チップの代わりに、ポリエステル(A3)チップを使用した以外は、実施例5-1と同様な方法でポリエステルフィルムを得た。

[0126] 実施例5-4:

実施例5-1において、使用したポリエステル(A1)チップ及びポリエステル(B1)チップを95重量部、5重量部の割合でブレンドした原料の代わりに、ポリエステル(A2)チップのみを使用した以外は、実施例5-1と同様な方法でポリエステルフィルムを得た。

[0127] 参考例5-1:

ポリエステル(B1)の製造において、正リン酸の添加量を変えた以外は、当該製造法と同様な方法で極限粘度0.62のポリエステル(B2)チップを得た。

[0128] ポリエステル(A2)チップ及び、ポリエステル(B2)チップをそれぞれ95重量部、5重量部の割合でブレンドした原料を、ベント付き二軸押出機により、290℃で熔融押し出し、静電印加密着法を使用して表面温度を40℃に設定した冷却ロール上で冷却固化して未延伸シートを得た。次いで、90℃で縦方向に3.3倍延伸した後、テンターに導き、130℃で横方向に4.2倍延伸し、さらに220℃で熱処理を行い、その後180℃で幅方向に10%の弛緩を加え、幅3000mm、厚さ38 μ mのポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムにおいては、ゲル化物が原因と思われる異物が発生し、フィルムの品質としてやや劣るものであったため、限定された高度な用途には使用できないというレベルであった。

[0129] 参考例5-2:

ポリエステル(A0)の製造において、テトラブトキシチタネートの添加量を変えた以外は、当該製造法と同様な方法で極限粘度0.56のポリエステル(A4)チップを得た。比較例1において、使用したポリエステル(A2)チップ及び、ポリエステル(B2)チップの代わりに、ポリエステル(A4)チップ及び、ポリエステル(B1)チップを使用した以

外は、参考例5-1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。

[0130] 参考例5-3:

テレフタル酸ジメチル100重量部とエチレングリコール60重量部とを出発原料とし、触媒として酢酸マグネシウム四水塩を加えて反応器にとり、反応開始温度を150℃とし、メタノールの留去とともに徐々に反応温度を上昇させ、3時間後に230℃とした。4時間後、実質的にエステル交換反応を終了させた。この反応混合物にエチルアシッドフォスフェートを添加した後、重縮合槽に移し、平均粒子径2.5 μmのシリカ粒子のエチレングリコールスラリーを、粒子のポリエステルに対する含有量が0.06重量%となるように添加し三酸化アンチモンを加えて、4時間重縮合反応を行った。すなわち、温度を230℃から徐々に昇温し280℃とした。一方、圧力は常圧より徐々に減じ、最終的には0.3mmHgとした。反応開始後、反応槽の攪拌動力の変化により、極限粘度0.63に相当する時点で反応を停止し、窒素加圧下ポリマーを吐出させ、ポリエステルのチップ(C0)を得た。この、ポリエステルの極限粘度は0.63であった。実施例1において、使用したポリエステル(A1)チップ及びポリエステル(B1)チップを95重量部、5重量部の割合でブレンドした原料の代わりに、ポリエステル(C0)チップのみを使用した以外は、実施例1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。

[0131] 参考例5-4:

参考例5-3で得られたポリエステル(C0)を真空下220℃で固相重合し、極限粘度0.85のポリエステル(C1)を得た。実施例5-1において、使用したポリエステル(A1)チップ及びポリエステル(B1)チップを95重量部、5重量部の割合でブレンドした原料の代わりに、ポリエステル(C1)チップのみを使用した以外は、実施例5-1と同様の方法でポリエステルフィルムを得ようとしたが、熔融押出時にフィルター圧力が増大し、押出機に過負荷がかかりフィルム化することが出来なかった。

[0132] [表14]

		実施例 5-1	実施例 5-2	実施例 5-3	実施例 5-4
原料配合比	wt%	A1/B1= 95/5	A2/B1= 95/5	A3/B1=9 5/5	A2=100
縦延伸倍率	—	2.8	2.8	2.8	2.8
縦延伸温度	℃	90	90	90	90
横延伸倍率	—	5.4	5.4	5.4	5.4
横延伸温度	℃	120	120	120	120
主結晶温度	℃	200	200	200	200
Sb含有量	ppm	0	0	0	0
Ti含有量		5	5	5	5
P含有量		50	50	50	50
フィルム中オリゴマー量	wt%	0.64	0.47	0.32	0.63
フィルム表面オリゴマー量	mg/m ²	0.35	0.28	0.10	0.68
ΔH	%	0.63	0.49	0.18	1.40
配向角の変動	度/500mm	1.6	1.4	1.3	2.1
目視検査性	—	◎	◎	◎	○
異物認知性	—	◎	◎	◎	○

[0133] [表15]

		参考例 5-1	参考例 5-2	参考例 5-3	参考例 5-4
原料配合比	wt%	A2/B2= 95/5	A4/B1= 95/5	C0=100	C1=100
縦延伸倍率	—	3.3	3.3	2.8	フィルム化できず
縦延伸温度	℃	90	90	90	
横延伸倍率	—	4.2	4.2	5.4	
横延伸温度	℃	130	130	120	
主結晶温度	℃	220	220	200	
Sb含有量	ppm	0	0	300	
Ti含有量		5	30	0	
P含有量		350	50	120	
フィルム中樹脂量	wt%	0.82	0.86	0.89	
フィルム表面樹脂量	mg/m ²	5.24	5.33	9.97	
ΔH	%	9.46	6.97	10.22	
配向角の変動	度/500mm	5.7	7.1	1.5	
目視検査性	—	×	×	◎	
異物認知性	—	×	×	×	

[0134] 以上、現時点において、最も実践的であり、且つ、好ましいと思われる実施形態に関連して本発明を説明したが、本発明は、本願明細書中に開示された実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲および明細書全体から読みとれる発明の要旨或いは思想に反しない範囲で適宜変更可能であり、その様な変更を伴う場合も本発明の技術的範囲であると理解されなければならない。なお、本出願は、2004年8月30日付で出願された日本特許出願(特願2004-249448号)、2004年9月10日付で出願された日本特許出願(特願2004-263444号)、2004年9月10日付で出願された日本特許出願(特願2004-263445号)、2004年9月10日付で出願された日本特許出願(特願2004-263446号)、2004年12月21日付で出願された日本特許出願(特願2004-369007号)に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

- [1] 下記式(1)及び(2)を同時に満足する量のチタン化合物およびリン化合物を含むポリエステル層を有することを特徴とする離型用ポリエステルフィルム。

[数1]

$$0 < W_{Ti} \leq 20 \quad \dots (1)$$

$$1 \leq W_P \leq 300 \quad \dots (2)$$

(上記式中、 W_{Ti} はポリエステル層中のチタン元素含有量(ppm)、 W_P はポリエステル層中のリン元素含有量(ppm)を示す)

- [2] 下記式(1)及び(2)を同時に満足する量のチタン化合物およびリン化合物を含むポリエステル層を有することを特徴とする液晶表示板保護離型用ポリエステルフィルム。

[数2]

$$0 < W_{Ti} \leq 20 \quad \dots (1)$$

$$1 \leq W_P \leq 300 \quad \dots (2)$$

(上記式中、 W_{Ti} はポリエステル層中のチタン元素含有量(ppm)、 W_P はポリエステル層中のリン元素含有量(ppm)を示す)

- [3] 下記式(1)及び(2)を同時に満足する量のチタン化合物およびリン化合物を含むポリエステル層を有することを特徴とする保護フィルム用ポリエステルフィルム。

[数3]

$$0 < W_{Ti} \leq 20 \quad \dots (1)$$

$$1 \leq W_P \leq 300 \quad \dots (2)$$

(上記式中、 W_{Ti} はポリエステル層中のチタン元素含有量(ppm)、 W_P はポリエステル層中のリン元素含有量(ppm)を示す)

- [4] 下記式(1)及び(2)を同時に満足する量のチタン化合物およびリン化合物を含むポリエステル層を有することを特徴とする光学フィルム用ポリエステルフィルム。

[数4]

$$0 < W_{Ti} \leq 20 \quad \dots (1)$$

$$1 \leq W_P \leq 300 \quad \dots (2)$$

(上記式中、 W_{Ti} はポリエステル層中のチタン元素含有量(ppm)、 W_P はポリエステル層中のリン元素含有量(ppm)を示す)

- [5] 下記式(1)及び(2)を同時に満足する量のチタン化合物およびリン化合物を含むポリエステル層を有し、フィルム内における配向角の変動が3度/500mm以下であることを特徴とする離型フィルム用ポリエステルフィルム。

[数5]

$$W_{Ti} \leq 20 \quad \dots (1)$$

$$1 \leq W_P \leq 300 \quad \dots (2)$$

(上記式中、 W_{Ti} はポリエステル層中のチタン元素含有量(ppm)、 W_P はポリエステル層中のリン元素含有量(ppm)を示す)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015692

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C08G63/85, B32B27/36		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ C08G63/00-91		
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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
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 2004-210992 A (Teijin Ltd.), 29 July, 2004 (29.07.04), Claims 1, 4, 5 (Family: none)	1-5
A	JP 2003-276142 A (Teijin Dupont Film Kabushiki Kaisha), 30 September, 2003 (30.09.03), Claims 1, 11 (Family: none)	1-5
A	JP 8-188704 A (Teijin Ltd.), 23 July, 1996 (23.07.96), Claim 1; Par. No. [0001] (Family: none)	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 September, 2005 (15.09.05)		Date of mailing of the international search report 04 October, 2005 (04.10.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08G63/85, B32B27/36

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.⁷ C08G63/00-91

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
A	JP2004-210992 A (帝人株式会社) 2004.07.29、【請求項1】、【請求項4】、【請求項5】 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2003-276142 A (帝人デュポンフィルム株式会社) 2003.09.30、【請求項1】、【請求項11】 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 8-188704 A (帝人株式会社) 1996.07.23、【請求項1】、段落【0001】 (ファミリーなし)	1-5

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
15.09.2005

国際調査報告の発送日 04.10.2005

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)
 森川 聡
 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J 9268

第IV欄 要約 (第1ページの5の続き)

本発明は、下記式(1)及び(2)を同時に満足する量のチタン化合物およびリン化合物を含むポリエステル層を有する離型用ポリエステルフィルム、液晶表示板保護離型用ポリエステルフィルム、保護フィルム用ポリエステルフィルム及び光学フィルム用ポリエステルフィルムと、下記式(1)及び(2)を同時に満足する量のチタン化合物およびリン化合物を含むポリエステル層を有し、フィルム内における配向角の変動が3度/500mm以下である離型フィルム用ポリエステルフィルムに関する。

$$0 < W_{Ti} \leq 20 \dots (1)$$

$$1 \leq W_p \leq 300 \dots (2)$$

(上記式中、 W_{Ti} はポリエステル層中のチタン元素含有量(ppm)、 W_p はポリエステル層中のリン元素含有量(ppm)を示す)