

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年10月9日(09.10.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/162761 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/051476
- (22) 国際出願日: 2014年1月24日(24.01.2014)
- (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 2013-080022 2013年4月6日(06.04.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒1008252 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 川崎 陽一 (KAWASAKI, Yoichi); 〒5210234 滋賀県米原市井之口347番地 三菱樹脂株式会社 ポリエステルフィルム開発センター内 Shiga (JP). 神田 俊宏 (KODA, Toshihiro); 〒5210234 滋賀県米原市井之口347番地 三菱樹脂株式会社 ポリエステルフィルム開発センター内 Shiga (JP). 川崎 泰史 (KAWASAKI, Taishi); 〒5210234 滋賀県米原市井之口347番地 三菱樹脂株式会社 ポリエステルフィルム開発センター内 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 九段勤業ビル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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: APPLIED FILM

(54) 発明の名称: 塗布フィルム

(57) Abstract: The present invention provides a coating film having exceptional characteristics, the coating film allowing the precipitating of oligomers from the surface of a film to be suppressed to a high extent; e.g., under exposure to high temperatures; and, when the film is stored, used, processed, etc., preventing any incidence of adverse events owing to the oligomers (ester cyclic trimers). A coating film having a coating layer formed from a coating liquid containing a multivalent aldehyde compound, the coating layer being formed on at least one surface of a single-layer polyester film containing 0.7% by weight or less of ester cyclic trimers or a multi-layer polyester film having a polyester surface layer containing 0.7% by weight or less of ester cyclic trimers.

(57) 要約: 例えば、高温にさらされた際に、フィルムの表面から析出するオリゴマーを高度に抑えることができ、フィルムを保管する時、フィルムを使用する時、フィルムを加工する時等において、オリゴマー(エステル環状三量体)に伴う不具合を発生させない、優れた特性を有する塗布フィルムを提供する。エステル環状三量体含有量が0.7重量%以下の単層ポリエステルフィルム又はエステル環状三量体含有量が0.7重量%以下のポリエステル表層を有する多層ポリエステルフィルムの少なくとも片面に多価アルデヒド系化合物を含有する塗布液から形成された塗布層を有する塗布フィルム。



WO 2014/162761 A1

明 細 書

発明の名称 : 塗布フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、塗布フィルムに関し、詳しくは、ポリエステルフィルムを基材とし、例えば高温にさらされた後もオリゴマーの析出が少ない塗布フィルムに関するものである。

背景技術

[0002] ポリエステルフィルムは、透明性、寸法安定性、機械的特性、耐熱性、電気的特性などに優れ、さまざまな分野で使用されている。

[0003] 特に近年、タッチパネル等に使用が増えている、透明導電性積層体の基材として、ガラスの代わりに使用されることが増えてきている。かかる透明導電性積層体として、ポリエステルフィルムを基材とし、その上に直接、あるいはアンカー層を介して、ITO（酸化インジウムスズ）膜がスパッタリングで形成されているものがある。かかる二軸延伸ポリエステルフィルムは、加熱加工されることが一般的である。

[0004] 例えば、低熱収縮化のために、150℃で1時間放置する（特許文献1）、ITOの結晶化のために150℃で熱処理を行う（特許文献2）等の処理がある。

[0005] しかし、ポリエステルフィルムの問題として、このような高温長時間の処理にさらされると、フィルム中に含有されるオリゴマー（ポリエステルの低分子量成分、特にエステル環状三量体）が、フィルム表面に析出・結晶化することで、フィルム外観の白化による視認性の低下、後加工の欠陥、工程内や部材の汚染などが起こる。そのため、ポリエステルフィルムを基材とした透明導電性積層体の特性は、十分に満足のものとは言えない。

[0006] さらに、上述のオリゴマー析出防止策として、例えば、ポリエステルフィルム上にシリコン樹脂とイソシアネート系樹脂の架橋体からなる硬化性樹脂層を設けることが提案されている（特許文献3）。しかしながら、当該硬

化性樹脂層は熱硬化により形成されるもので、イソシアネート系樹脂のブロック化剤の解離のために高温処理が必要となり、加工中にカールや、たるみが発生しやすい状況にあり、取り扱いに注意が必要である。

[0007] そのため、塗布層によるオリゴマー析出量の低減策を講じる場合には、従来よりも一段と高度な耐熱性を有し、かつ塗布層自体のオリゴマー析出防止性能が良好であることが必要とされる状況にある。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2007-42473号公報

特許文献2：特開2007-200823号公報

特許文献3：特開2007-320144号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記実情に鑑みなされたものであって、その解決課題は、光学部材用の製品として加工した後でも、光学特性・視認性に優れた光学用塗布フィルムを提供することにある。具体的には、例えば、150℃条件下での長時間の熱処理や、高い張力がかかる条件下でのスパッタリング工程や、高温高湿雰囲気下での耐久性試験など、過酷な条件下での工程を経た後であっても、フィルムヘーズの上昇が小さく抑えられ、光学部材用の製品として加工した後でも光学特性・視認性に優れた光学用塗布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

[0010] 本発明者らは、上記の課題に関して鋭意検討を重ねた結果、特定構成のポリエステルフィルムによれば、上記課題が解決されることを見だし、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明の要旨は、エステル環状三量体含有量が0.7重量%以下の単層ポリエステルフィルム又はエステル環状三量体含有量が0.7重量

%以下のポリエステル表層を有する多層ポリエステルフィルムの少なくとも片面に多価アルデヒド系化合物を含有する塗布液から形成された塗布層を有することを特徴とする塗布フィルムに存する。

発明の効果

- [0012] 本発明によれば、更に高度なオリゴマー析出防止のために、エステル環状三量体含有量が少ないポリエステル層と、特定の塗布層の形成との組み合わせにより、極めてエステル環状三量体の析出が少なくなる効果が得られる。また、高温長時間の処理を行っても、表面からのオリゴマー析出が抑制されているために、ヘーズの上昇や異物の生成のない優れた外観の製品を得ることができ、その工業的な利用価値は高い。

発明を実施するための形態

- [0013] 本発明の塗布フィルムの基材フィルムはポリエステルからなる。ポリエステルは、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、1, 4-シクロヘキシルジカルボン酸のようなジカルボン酸またはそのエステルとエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、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のようなグリコールとを熔融重縮合させて製造される。これらの酸成分とグリコール成分とからなるポリエステルは、通常行われている方法を任意に使用して製造することができる。

- [0014] 例えば、先ず、芳香族ジカルボン酸の低級アルキルエステルとグリコールとの間でエステル交換反応をさせるか、あるいは芳香族ジカルボン酸とグリコールとを直接エステル化させるかして、実質的に芳香族ジカルボン酸のビスグリコールエステル、またはその低重合体を形成させ、次いで、これを減圧下、加熱して重縮合させる方法が採用される。その目的に応じ、脂肪族ジカルボン酸を共重合しても構わない。

- [0015] ポリエステルとしては、代表的には、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレン-2, 6-ナフタレート、ポリ-1, 4-シクロヘキサンジメチレ

ンテレフタレート等が挙げられるが、その他に上記の酸成分やグリコール成分を共重合したポリエステルであってもよく、必要に応じて他の成分や添加剤を含有していてもよい。

[0016] ポリエステルの重合触媒としては、特に制限はなく、従来公知の化合物を使用することができ、例えば、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物、マンガン化合物、アルミニウム化合物、マグネシウム化合物、カルシウム化合物等が挙げられる。この中でも、アンチモン化合物は安価で触媒活性が高いという利点がある。また、チタン化合物やゲルマニウム化合物は触媒活性が高く、少量で重合を行うことが可能であり、フィルム中に残留する金属量が少ないことから、フィルムの輝度が高くなるため好ましい。さらに、ゲルマニウム化合物は高価であることから、チタン化合物を用いることがより好ましい。

[0017] 本発明においては、熱処理後のエステル環状三量体の析出量を抑えるために、エステル環状三量体含有量が0.7重量%以下の単層ポリエステルフィルム又はエステル環状三量体含有量が0.7重量%以下のポリエステル表層を有する多層ポリエステルフィルムを必須の要件とする。

[0018] ポリエステルフィルム中に含まれるエステル環状三量体の含有量は、一般的な製造方法では約1重量%である。本発明の塗布フィルムでは、エステル環状三量体の含有量を前記のような態様で0.7重量%以下と規定することによりフィルム表面へのエステル環状三量体析出防止効果が特に高度に発揮される。エステル環状三量体の含有量が0.7重量%を超えると、長時間の高温処理や、過酷な条件下での加工工程で使用される際、フィルムヘーズの悪化や、加工工程内でフィルムと接触する搬送ロールにエステル環状三量体が付着堆積する等の問題が発生する。

[0019] 本発明におけるエステル環状三量体含有量は、好ましくは0.6重量%以下、特に好ましくは0.5重量%以下である。エステル環状三量体の含有量が少ないポリエステルの製造方法としては、種々公知の方法を用いることができ、例えば、ポリエステル製造後に固相重合する方法が挙げられる。そし

て、エステル環状三量体含有量は、固相重合時間を長くすることにより低減化することが出来る。

[0020] エステル環状三量体含有量の低減化されたポリエステルはコストが高いため、エステル環状三量体含有量の0.7重量%以下の調整はポリマーブレンドによって行うのが有利である。この場合、エステル環状三量体含有量が0.7重量%以下のポリエステルを使用するのが好ましく、そのブレンド量は、通常70重量%以上、好ましくは80重量%以上である。ポリマーブレンドに使用するポリエステルのエステル環状三量体含有量の下限値は、コストの観点から、通常0.1重量%、好ましくは0.2重量%である。

[0021] ポリエステルフィルムは、単層構成であっても多層構成であってもよいが、多層構成の場合は、表層のみにエステル環状三量体含有量が0.7重量%以下のポリエステルを使用すればよいのでコスト的に有利であり、また、表層と内層、あるいは両表層や各層を目的に応じ異なるポリエステルとすることができる。

[0022] ポリエステルフィルムを例えば2種3層の多層構成とし、多層ポリエステルフィルムの各表層にエステル環状三量体の含有量が少ないポリエステル原料を用いた設計をすることで、熱処理後のエステル環状三量体を抑えることができる。

[0023] また、多層ポリエステルフィルムのエステル環状三量体含有量が0.7重量%以下のポリエステル層の膜厚は厚い方がポリエステルフィルムからのエステル環状三量体の析出が効果的に抑えられる。0.7重量%以下のポリエステル層の膜厚は好ましくは1.5 μm 以上であり、より好ましくは2.0 μm 以上、特に好ましくは2.5 μm 以上である。0.7重量%以下のポリエステル層の膜厚が1.5 μm 未満の場合、150 $^{\circ}\text{C}$ 条件下での長時間の熱処理や、高い張力がかかる条件下でのスパッタリング工程や、高温高湿雰囲気下での耐久性試験など、過酷な条件下での加工工程で使用される際、フィルムヘーズが大きく上昇し、製品として加工した後に光学特性・視認性の面で光学部材用としては適さない場合がある。

- [0024] ポリエステルフィルムには、フィルムの走行性を確保したり、キズが入ることを防いだりする等の目的で粒子を含有させることができる。このような粒子としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム、カオリン、タルク、酸化アルミニウム、酸化チタン、アルミナ、硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、ゼオライト、硫化モリブデン等の無機粒子、架橋高分子粒子、シュウ酸カルシウム等の有機粒子、さらに、ポリエステル製造工程中、触媒等の金属化合物の一部を沈殿、微分散させた析出粒子を用いることもできる。
- [0025] 一方、使用する粒子の形状に関しても特に限定されるわけではなく、球状、塊状、棒状、扁平状等のいずれを用いてもよい。また、その硬度、比重、色等についても特に制限はない。これら一連の粒子は、必要に応じて2種類以上を併用してもよい。
- [0026] 用いる粒子の粒径や含有量はフィルムの用途や目的に応じて選択されるが、平均粒径（ d_{50} ）に関しては、通常 $3\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.02\mu\text{m}$ ～ $2.8\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.03\mu\text{m}$ ～ $2.5\mu\text{m}$ の範囲である。平均粒径が $3\mu\text{m}$ を超えるとフィルムの表面粗度が粗くなりすぎたり、粒子がフィルム表面から脱落しやすくなったりする。
- [0027] 粒子含有量については、粒子を含有するポリエステル層に対し、通常3重量%以下、好ましくは 0.0003 ～ 1.0 重量%、より好ましくは 0.0005 ～ 0.5 重量%の範囲である。粒子が無い場合、あるいは少ない場合は、フィルムの透明性が高くなり、良好なフィルムとなるが、易滑性が不十分となる場合があるため、塗布層中に粒子を入れることにより、易滑性を向上させる等の工夫が必要な場合がある。また、粒子含有量が3重量%を超えて添加する場合にはフィルムの透明性が不十分な場合がある。
- [0028] ポリエステル層中に粒子を添加する方法としては、特に限定されず、従来公知の方法を採用しうる。例えば、各層を構成する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できるが、好ましくはエステル化もしくはエステル交換反応終了後、添加するのが良い。

- [0029] なお、ポリエステルフィルム中には、上述の粒子以外に必要なに応じて従来公知の酸化防止剤、熱安定性剤、潤滑剤、染料、顔料等を添加することができる。
- [0030] ポリエステルフィルムの厚みは、フィルムとして製膜可能な範囲であれば特に限定されないが、通常10～300 μm 、好ましくは15～250 μm 、より好ましくは20～200 μm の範囲である。
- [0031] なお、本発明の塗布フィルムのヘーズは10%以下であることが好ましい。より好ましくは5%以下、さらに好ましくは4%以下である。塗布フィルムのヘーズが10%を超える場合は、光学フィルム用途においては、外観上使用しがたくなる場合がある。
- [0032] フィルムの製膜方法としては、通常知られている製膜法を採用でき、特に制限はない。例えば、先ず、溶融押出によって得られたシートを、ロール延伸法により、70～145 $^{\circ}\text{C}$ で2～6倍に延伸して、一軸延伸ポリエステルフィルムを得、次いで、テンター内で先の延伸方向とは直角方向に80～160 $^{\circ}\text{C}$ で2～6倍に延伸し、さらに、150～250 $^{\circ}\text{C}$ で1～600秒間熱処理を行うことでフィルムが得られる。さらにこの際、熱処理のゾーンおよび／また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20%以内の弛緩を行う方法が好ましい。
- [0033] 塗布層は、製膜したフィルムに後から塗布層を設ける、いわゆるオフラインコーティングと、フィルムの製膜中に塗布層を設ける、いわゆるインラインコーティングのいずれでも設けることができる。好ましくはインラインコーティング、特に塗布後に延伸を行う塗布延伸法により設けられることが好ましい。
- [0034] インラインコーティングは、ポリエステルフィルム製造の工程内でコーティングを行う方法であり、具体的には、ポリエステルを溶融押出ししてから延伸後熱固定して巻き上げるまでの任意の段階でコーティングを行う方法である。通常は、溶融・急冷して得られる実質的に非晶状態の未延伸シート、延伸された一軸延伸フィルム、熱固定前の二軸延伸フィルム、熱固定後で巻

上前のフィルムの何れかにコーティングする。以下に限定するものではないが、例えば逐次二軸延伸においては、特に長手方向（縦方向）に延伸された一軸延伸フィルムにコーティングした後に横方向に延伸する方法が優れている。かかる方法によれば、製膜と塗布層塗設を同時に行うことができるため製造コスト上のメリットがあり、コーティング後に延伸を行うために、薄膜で均一なコーティングとなるために塗布層の特性が安定する。また、二軸延伸される前のポリエステルフィルム上を、先ず、塗布層を構成する樹脂層で被覆し、その後フィルムと塗布層を同時に延伸することで、基材フィルムと塗布層が強固に密着することになる。また、ポリエステルフィルムの二軸延伸は、テンタークリップ等によりフィルム端部を把持しつつ横方向に延伸することで、フィルムが長手／横手方向に拘束されており、熱固定において、しわ等が入らず平面性を維持したまま高温をかけることができる。それゆえ、コーティング後に施される熱処理が他の方法では達成されない高温とすることができるために、塗布層の造膜性が向上し、また塗布層とポリエステルフィルムが強固に密着する。塗布層を設けたポリエステルフィルムとして、塗布層の均一性、造膜性の向上および塗布層とフィルムの密着は好ましい特性を生む場合が多い。

[0035] 塗布延伸法の場合、用いる塗布液は、取扱い上、作業環境上、安全上の理由から水溶液または水分散液であることが望ましいが、水を主たる媒体としており、本発明の要旨を越えない範囲であれば、有機溶剤を含有していてもよい。

[0036] 本発明の塗布フィルムは、多価アルデヒド系化合物を含有する塗布液から形成された塗布層を必須の要件とする。なお、塗布液中には、その他の成分を含有していても構わない。

[0037] 多価アルデヒド系化合物とは、1分子内に2つ以上のアルデヒド基、またはアルデヒド基から誘導される官能基を有する化合物のことであり、例えば、グリオキサール、グルタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、シクロヘキサンジアルデヒド、トリシクロデカンジアルデヒド、ノルボルナンジアル

デヒド、スベルアルデヒド等の多価アルデヒド化合物や、それらのアルデヒド基が反応して（保護されて）アセタール化した化合物、チオアセタール化した化合物、シリルエーテル化した化合物、イミン、イミニウム塩やエナミン等の窒素化した化合物等が挙げられる。

[0038] 多価アルデヒド系化合物は不安定な場合があり、アルデヒド基を反応させた（保護した）形態で用いることが好ましい。コーティングする場合における安定性や反応性を考慮して、水酸基含有化合物と反応させた形態、特に多価アルコール化合物が好ましく、その中でもアルデヒド基と反応したときに環状構造を形成するタイプがより好ましい。

[0039] 多価アルコール化合物としては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、グリセリン等の多価アルコール類、グルコースやガラクトース等の糖類等が挙げられ、その中でも塗布性を考慮すると糖類が好ましい。

[0040] また多価アルデヒド系化合物としては、塗布層の強度や塗布外観を考慮すると、脂肪族多価アルデヒド化合物、またはその誘導体が好ましく、その中でも特に分子量のわりにアルデヒド官能基量が多くなるグリオキサールがより好ましい。

[0041] すなわち、好ましい多価アルデヒド系化合物の形態は、グリオキサールに多価アルコール化合物を反応させたタイプであり、その中でも特に、グリオキサールに糖類を反応させた化合物である。

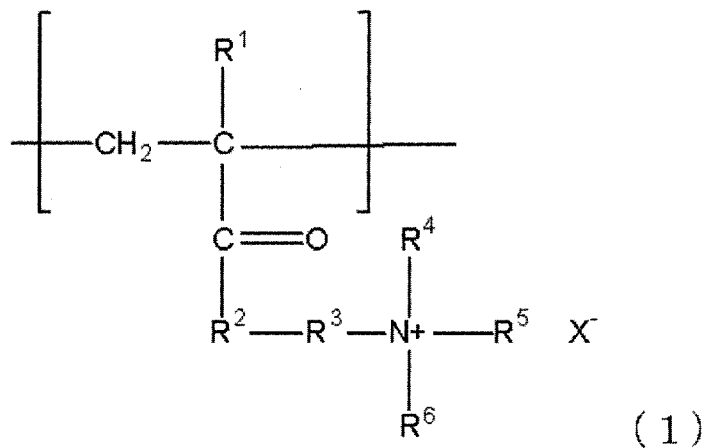
[0042] 塗布層の形成には、加熱によるフィルム表面へのエステル環状三量体の析出防止や、塗布層の耐久性や塗布性向上の観点から、アンモニウム基含有ポリマー、ポリビニルアルコールや架橋剤を併用することが好ましい。これらの中でも更に高度なエステル環状三量体析出防止のために、アンモニウム基含有ポリマーを併用することが好ましい。

[0043] すなわち、本発明のより好ましい形態としては、多価アルデヒド系化合物とアンモニウム基含有ポリマー、ポリビニルアルコール、および架橋剤の群から選ばれる少なくとも一種の化合物とを含有する塗布液から形成された塗布層を有する塗布フィルムである。

[0044] アンモニウム基含有ポリマーとは、分子内にアンモニウム基を有する高分子化合物を指し、例えば、アンモニウム基と不飽和性二重結合を有する単量体を成分として含む重合体を用いることができる。

[0045] かかる重合体の具体的な例としては、例えば下記式（1）または下記式（2）で示される構成要素を繰返し単位として有する重合体が挙げられる。これらの単独重合体や共重合体、さらに、その他の複数の成分を共重合していても構わない。

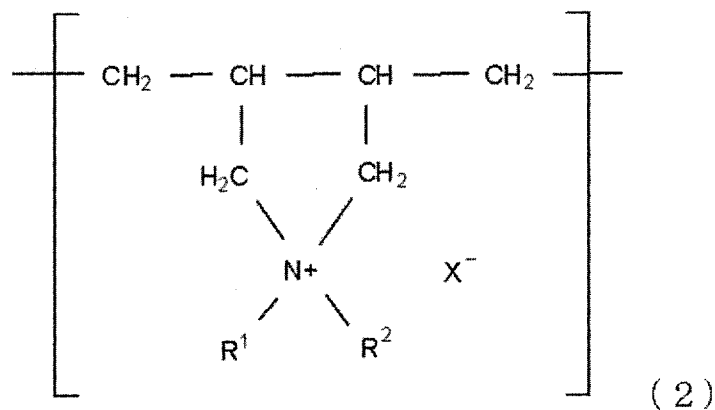
[0046] [化1]



[0047] 上記式（1）中、 R^2 は $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ 、 R^3 はアルキレン基、または式（2）の構造を成立しうるその他の構造、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれが、水素原子、アルキル基、フェニル基等であり、これらのアルキル基、フェニル基が以下に示す基で置換されていてもよい。置換可能な基は、例えば、ヒドロキシ基、アミド基、エステル基、アルコキシ基、フェノキシ基、ナフトキシ基、チオアルコキシ基、チオフェノキシ基、シクロアルキル基、トリアルキルアンモニウムアルキル基、シアノ基、ハロゲンである。

[0048]

[化2]



[0049] 上記式(2)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、フェニル基等であり、これらのアルキル基、フェニル基が以下に示す基で置換されていてもよい。置換可能な基は、例えば、ヒドロキシ基、アミド基、エステル基、アルコキシ基、フェノキシ基、ナフトキシ基、チオアルコキシ基、チオフェノキシ基、シクロアルキル基、トリアルキルアンモニウムアルキル基、シアノ基、ハロゲンである。また、 R^1 および R^2 は化学的に結合していてもよく、例えば、 $-(\text{CH}_2)_m-$ ($m=2\sim 5$ の整数)、 $-\text{CH}(\text{C}\text{H}_3)\text{CH}(\text{C}\text{H}_3)-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}=\text{C}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{C}\text{H}_2)_2-$ などが挙げられる。

[0050] 上記式(1)および(2)中の X^- は本発明の要旨を損なわない範囲で適宜選択することができる。例えば、ハロゲンイオン、スルホナート、ホスファート、ニトラート、アルキルスルホナート、カルボキシラートが挙げられる。

[0051] 式1で示される構成要素を持つ重合体は、得られる塗布層の透明性に優れ好ましい。ただし塗布延伸法においては、耐熱性に劣る場合があり、塗布延伸法に用いる場合、 X^- はハロゲンではないことが好ましい。

[0052] 式2で示される構成要素や、その他のアンモニウム塩基が高分子骨格内にある化合物は、耐熱性に優れており好ましい。

[0053] また、式1ないし式2で示される構成要素と、ポリエチレングリコール含

有（メタ）アクリレートとが共重合されているポリマーは、構造が柔軟となり、塗布延伸の際には、均一性に優れた塗布層が得られ好ましい。

[0054] あるいは、ポリエチレングリコール含有（メタ）アクリレートポリマーを、塗布液中に含有して塗布することでも、同様に均一性に優れた塗布層を得ることができる。

[0055] かかるポリエチレングリコール含有（メタ）アクリレートとしては具体的には、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート（ポリエチレングリコール単位の重合度は4～14の範囲が好ましい。）、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート、ポリ（エチレングリコール-テトラメチレングリコール）ジアクリレート、ポリ（プロピレングリコール-テトラメチレングリコール）ジアクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコール-ポリブチレングリコールモノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート、オクトキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、オクトキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ラウロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ラウロキシポリエチレングリコールモノアクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノアクリレート、アリロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、アリロキシポリエチレングリコールモノアクリレート等を出発原料とする重合体が例示される。

[0056] また、アンモニウム基含有ポリマーの数平均分子量は1000～500000、好ましくは2000～350000、さらに好ましくは5000～200000である。分子量が1000未満の場合は塗膜の強度が弱かったり、耐熱安定性に劣ったりする場合がある。また分子量が500000を超え

る場合は、塗布液の粘度が高くなり、取扱い性や塗布性が悪化する場合がある。

[0057] ポリビニルアルコールとしては、部分的にアセタール化やブラチラール化等された変成化合物も含め、従来公知のポリビニルアルコールを使用することができる。ポリビニルアルコールの重合度は特に限定されないが、通常100以上、好ましくは300~40000の範囲である。重合度が100未満の場合、塗布層の耐水性が低下する場合がある。また、ポリビニルアルコールのケン化度は特に限定されないが、通常70モル%以上、好ましくは70~99.9モル%の範囲、より好ましくは80~97モル%、特に好ましくは86~95モル%であるポリ酢酸ビニルケン化物が実用上用いられる。

[0058] 架橋剤とは、種々公知の架橋剤が使用でき、例えば、メラミン化合物、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、イソシアネート系化合物、カルボジイミド系化合物、シランカップリング化合物等が挙げられる。これらの中でも特に表面機能層を設ける用途に用いる場合、耐久密着性が向上するという観点から、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、イソシアネート系化合物、カルボジイミド系化合物が好適に用いられる。ただし、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、イソシアネート系化合物、カルボジイミド系化合物を併用すると、エステル環状三量体の析出防止が劣る場合がある。また、加熱によるフィルム表面へのエステル環状三量体の析出防止や、塗布層の耐久性や塗布性向上という観点からはメラミン化合物が好適に用いられる。

[0059] メラミン化合物としては、例えば、アルキロール化メラミン誘導体、アルキロール化メラミン誘導体にアルコールを反応させて部分的あるいは完全にエーテル化した化合物、およびこれらの混合物を用いることができる。エーテル化に用いるアルコールとしては、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、n-ブタノール、イソブタノール等が好適に用いられる。また、メラミン化合物としては、単量体、あるいは2量体以上の多量体のいずれであってもよく、あるいはこれらの混合物を用いてもよい。さらに、メラミンの一部に尿素等を共縮合したものも使用できるし、メラミ

ン化合物の反応性を上げるために触媒を使用することも可能である。

[0060] オキサゾリン化合物としては、特にオキサゾリン基を含有する重合体が好ましく、付加重合性オキサゾリン基含有モノマー単独もしくは他のモノマーとの重合によって作成できる。付加重合性オキサゾリン基含有モノマーは、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-オキサゾリン等を挙げることができ、これらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。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(メタ)アクリレート(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)アクリル酸エステル類；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およびその塩(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；(メタ)アクリルアミド、*N*-アルキル(メタ)アクリルアミド、*N,N*-ジアルキル(メタ)アクリルアミド、(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。

[0061] 塗布層中に含有されるオキサゾリン化合物のオキサゾリン基量は、通常0.5～10 mmol/g、好ましくは3～9 mmol/g、より好ましくは5～8 mmol/gの範囲である。上記範囲で使用することで、塗膜の耐久性が向上する。

[0062] エポキシ化合物としては、例えば、エピクロロヒドリンとエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、ビスフェノールA等の水酸基やアミノ基との縮合物が挙げられ、ポリエポキシ化合物、ジエポキシ化合物、モノエポキシ化合物、グリシジルアミン化合物等がある。ポリエポキシ化合物としては、例えば、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアネート、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ジエポキシ化合物としては、例えば、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、モノエポキシ化合物としては、例えば、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、グリシジルアミン化合物としてはN,N,N',N'-テトラグリシジール-m-キシリレンジアミン、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノ)シクロヘキサン等が挙げられる。

[0063] イソシアネート系化合物とは、イソシアネート、あるいはブロックイソシアネートに代表されるイソシアネート誘導体構造を有する化合物のことである。イソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート、フェニレン

ジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート、 α 、 α 、 α' 、 α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香環を有する脂肪族イソシアネート、メチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチ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等の脂肪族イソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、イソプロピリデンジシクロヘキシルジイソシアネート等の脂環族イソシアネート等が例示される。また、これらイソシアネートのビュレット化物、イソシアヌレート化物、ウレトジオン化物、カルボジイミド変性体等の重合体や誘導体も挙げられる。これらは単独で用いても、複数種併用してもよい。上記イソシアネートの中でも、紫外線による黄変を避けるために、芳香族イソシアネートよりも脂肪族イソシアネートまたは脂環族イソシアネートがより好ましい。

[0064] ブロックイソシアネートの状態で使用する場合、そのブロック剤としては、例えば重亜硫酸塩類、フェノール、クレゾール、エチルフェノールなどのフェノール系化合物、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール、ベンジルアルコール、メタノール、エタノールなどのアルコール系化合物、イソブタノイル酢酸メチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトンなどの活性メチレン系化合物、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタンなどのメルカプタン系化合物、 ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタムなどのラクタム系化合物、ジフェニルアニリン、アニリン、エチレンジイミンなどのアミン系化合物、アセトアニリド、酢酸アミドの酸アミド化合物、ホルムアルデヒド、アセトアルドオキシム、アセトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム系化合物が挙げられ、これらは単独でも2種以上の併用であってもよい。

[0065] また、イソシアネート系化合物は単体で用いてもよいし、各種ポリマーと

の混合物や結合物として用いてもよい。イソシアネート系化合物の分散性や架橋性を向上させるという意味において、ポリエステル樹脂やウレタン樹脂との混合物や結合物を使用することが好ましい。

[0066] カルボジイミド系化合物としては、より良好な密着性等のために、分子内に2つ以上有するポリカルボジイミド系化合物がより好ましい。

[0067] カルボジイミド系化合物は従来公知の技術で合成することができ、一般的には、ジイソシアネート化合物の縮合反応が用いられる。ジイソシアネート化合物としては、特に限定されず、芳香族系、脂肪族系いずれも使用することができ、具体的には、トリレンジイソシアネート、キシ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、フェレンジイソシアネート、ナフタ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、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。

[0068] カルボジイミド系化合物に含有されるカルボジイミド基の含有量は、カルボジイミド当量（カルボジイミド基1molを与えるためのカルボジイミド化合物の重さ[g]）で、通常100～1000、好ましくは250～800、より好ましくは300～700の範囲である。上記範囲で使用することで、塗膜の耐久性が向上する。

[0069] さらに本発明の効果を消失させない範囲において、ポリカルボジイミド系化合物の水溶性や水分散性を向上するために、界面活性剤を添加することや、ポリアルキレンオキシド、ジアルキルアミノアルコールの四級アンモニウム塩、ヒドロキシアルキルスルホン酸塩などの親水性モノマーを添加して用いてもよい。

[0070] なお、これら架橋剤は、乾燥過程や、製膜過程において、反応させて塗布層の性能を向上させる設計で用いている。できあがった塗布層中には、これら架橋剤の未反応物、反応後の化合物、あるいはそれらの混合物が存在して

いるものと推測できる。

- [0071] かかる架橋成分を含有する場合、同時に架橋を促進するための成分、例えば架橋触媒などを併用することができる。
- [0072] また、塗布層の形成には、塗布外観の向上、塗布層中に種々の表面機能層が形成されたときの密着性の向上等のためにポリマーを併用することも可能である。
- [0073] ポリマーの具体例としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、導電性ポリマー、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンイミン、メチルセルロース、ヒロキシセルロース、でんぷん類等が挙げられる。これらの中でも、種々の表面機能層との密着性向上の観点からは、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂を使用することが好ましい。
- [0074] また、塗布層の形成にはブロッキング、滑り性改良を目的として粒子を併用することも可能である。その平均粒径はフィルムの透明性の観点から好ましくは $1.0\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.2\ \mu\text{m}$ 以下の範囲である。また、下限は滑り性をより効果的に向上させるために、好ましくは $0.005\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.01\ \mu\text{m}$ 以上である。粒子の具体例としてはシリカ、アルミナ、カオリン、炭酸カルシウム、有機粒子等が挙げられる。その中でも透明性の観点からシリカが好ましい。
- [0075] さらに本発明の主旨を損なわない範囲において、塗布層の形成には必要に応じて消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、有機系潤滑剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、発泡剤、染料、顔料等を併用することも可能である。
- [0076] 多価アルデヒド系化合物の割合は、塗布液中の全不揮発成分に対する割合として、通常 $1\sim 50$ 重量%、好ましくは $2\sim 30$ 重量%の範囲である。割合が上記範囲を外れる場合、加熱後のエステル環状三量体の析出を効果的に抑えることができない場合や塗布外観が悪化する場合がある。
- [0077] アンモニウム基含有ポリマーの割合は、塗布液中の全不揮発成分に対する割合として、通常 $5\sim 80$ 重量%、好ましくは $10\sim 70$ 重量%の範囲であ

る。割合が上記範囲を外れる場合、加熱後のエステル環状三量体の析出を効果的に抑えることができない場合や得られる塗膜の均一性が悪化する場合がある。

[0078] ポリビニルアルコールの割合は、塗布液中の全不揮発成分に対する割合として、通常5～80重量%、好ましくは10～35重量%の範囲である。割合が上記範囲を外れる場合、加熱後のエステル環状三量体の析出を効果的に抑えることができない場合や塗布外観が悪化する場合がある。

[0079] 架橋剤の割合は、塗布液中の全不揮発成分に対する割合として、通常5～80重量%、好ましくは10～50重量%の範囲である。割合が上記範囲を外れる場合、加熱後のエステル環状三量体の析出を効果的に抑えることができない場合や塗布外観が悪化する場合がある。

[0080] また、塗布層の厚さは、最終的に得られるフィルム上の塗布層の厚さとして、通常0.003 μm ～1 μm の範囲であり、好ましくは0.005 μm ～0.5 μm 、さらに好ましくは0.01 μm ～0.2 μm の範囲である。厚さが0.003 μm より薄い場合には、フィルムから析出するエステル環状三量体量が十分に少なくなることがある。また1 μm より厚い場合には、塗布層の外観の悪化や、ブロッキングしやすくなるなどの問題が生じることがある。

[0081] ポリエステルフィルムに塗布液を塗布する方法としては、例えば、エアドクターコート、ブレードコート、ロッドコート、バーコート、ナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバーロールコート、トランスファロールコート、グラビアコート、キスロールコート、キャストコート、スプレイコート、カーテンコート、カレンダーコート、押出コート等従来公知の塗布方法を用いることができる。

[0082] 塗布剤のフィルムへの塗布性、密着性を改良するため、塗布前にフィルムに化学処理やコロナ放電処理、プラズマ処理等を施してもよい。

[0083] 本発明の塗布フィルムに関して、例えば、タッチパネル用等、長時間、高温雰囲気下にさらされた後であっても、高度な透明性が要求される場合があ

る。かかる観点より、高度な透明性に対応するため、熱処理（180℃、90分間）におけるフィルムヘーズ変化量（ ΔH ）は、好ましくは0.5%以下、より好ましくは0.4%以下、さらに好ましくは0.3%以下である。 ΔH が0.5%を超える場合には、エステル環状三量体の析出によるフィルムヘーズ上昇に伴い、視認性が低下し、例えば、タッチパネル用等、高度な視認性が必要とされる用途に不適當となる場合がある。

[0084] また、エステル環状三量体の析出量の観点では、本発明の塗布フィルムを熱処理（180℃、90分間）により、フィルム表面からジメチルホルムアミドにより抽出されるエステル環状三量体量は、好ましくは0.6mg/m²以下であり、より好ましくは0.4mg/m²以下、さらに好ましくは0.3mg/m²以下である。0.6mg/m²を超える場合、後工程において、例えば、180℃、90分間等、高温雰囲気下で長時間の加熱処理に伴い、エステル環状三量体の析出量が多くなり、フィルムの透明性が低下する場合や、工程の汚染の懸念がある。

実施例

[0085] 以下に実施例を挙げて本発明を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。なお、実施例および比較例における評価方法は下記のとおりである。

[0086] (1) ポリエステルの固有粘度の測定方法：

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。

[0087] (2) 平均粒径（ d_{50} ： μm ）の測定方法：

遠心沈降式粒度分布測定装置（株式会社島津製作所社製SA-CP3型）を使用して測定した等価球形分布における積算（重量基準）50%の値を平均粒径とした。

[0088] (3) ポリエステル原料に含有される含有エステル環状三量体の測定方法：

ポリエステル原料を約200mg秤量し、クロロホルム/HFIP（ヘキサフルオロ-2-イソプロパノール）の比率3：2の混合溶媒2mlに溶解さ

せる。溶解後、クロロホルム 20 ml を追加した後、メタノール 10 ml を少しずつ加える。沈殿物を濾過により除去し、更に、沈殿物をクロロホルム／メタノールの比率 2 : 1 の混合溶媒で洗浄し、濾液・洗浄液を回収し、エバポレーターにより濃縮、その後、乾固させる。乾固物を DMF（ジメチルホルムアミド）25 ml に溶解後、この溶液を液体クロマトグラフィー（株式会社島津製作所製「LC-7A」）に供給して、DMF 中のエステル環状三量体量を求め、この値をクロロホルム／HFIP 混合溶媒に溶解させたポリエステル原料量で割って、含有エステル環状三量体量（重量％）とする。DMF 中のエステル環状三量体量は、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）。

[0089] 標準試料の作成は、予め分取したエステル環状三量体を正確に秤量し、正確に秤量した DMF に溶解し作成した。

[0090] なお、液体クロマトグラフの条件は下記のとおりとした。

移動相 A : アセトニトリル

移動相 B : 2% 酢酸水溶液

カラム : 三菱化学株式会社製「MC1 GEL ODS 1HU」

カラム温度 : 40℃

流速 : 1 ml / 分

検出波長 : 254 nm

[0091] (4) ポリエステルフィルム中に含有される含有エステル環状三量体の算出方法 :

前記 (3) の方法で得られたポリエステル原料に含有される含有エステル環状三量体量を基に算出した。

[0092] (5) 塗布層厚さ :

包埋樹脂でフィルムを固定し断面をマイクロームで切断し、2% オスミウム酸で 60℃、2 時間染色して試料を調整した。得られた試料を、透過型電子顕微鏡（日本電子株式会社製 JEM 2010）で観察し、塗布層の厚みを測定した。フィルムの計 15 箇所を測定し、数値の大きい方から 3 点と、小

さい方から3点を除いた9点の平均を塗布層厚みとする。

[0093] (6) フィルムの熱処理方法：

サンプルの測定面がむき出しとなる状態でケント紙と重ねて固定し、窒素雰囲気下で、180℃で90分間放置して熱処理を行う。

[0094] (7) フィルムヘーズの測定：

試料フィルムをJIS-K-7136に準じ、株式会社村上色彩技術研究所製ヘーズメーター「HM-150」により、フィルムヘーズを測定した。

[0095] (8) 加熱処理によるフィルムヘーズ上昇 (ΔH) の測定：

まず、試料フィルムの塗布層が設けられた面とは反対側の面に下記塗布剤組成からなる塗布剤を、硬化後の厚さが3 μm になるように塗布し、80℃に設定した熱風乾燥式オーブンにて1分間乾燥させた。次いで、120W/cmのエネルギーの高圧水銀灯を使用し、照射距離100mmにて約7秒間照射し、110mJ/cm²で硬化を行って、フィルム上に活性エネルギー線硬化樹脂層を設けた積層フィルムを得た。

(塗布剤組成)

紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂（日本合成化学工業株式会社製「紫光7600B」）と、光重合開始剤（チバスペシャルティケミカルズ株式会社製「Irgacure 651」）を、重量比で100/5で混合、メチルエチルケトンで濃度30重量%に希釈したものを使用した。

得られた試料のヘーズを前記(7)項の方法で測定した（ヘーズ1）。

次いで、試料の活性エネルギー線硬化樹脂層と反対の面を測定面として、前記(6)項の方法で加熱した後、(7)の方法でヘーズを測定した（ヘーズ2）。

$$\Delta H = (\text{ヘーズ2}) - (\text{ヘーズ1})$$

ΔH が低いほど、高温処理によるオリゴマーの析出が少ないことを示し、良好である。

[0096] (9) 塗布フィルムの表面に析出するエステル環状三量体析出量の測定：

ポリエステルフィルムを空气中、180℃で90分間加熱する。その後、

熱処理をした当該フィルムを上部が開いている縦横10cm、高さ3cmになるように、測定面（塗布層）を内面として箱形の形状を作成する。次いで、上記の方法で作成した箱の中にDMF（ジメチルスルホアミド）4mlを入れて3分間放置した後、DMFを回収する。回収したDMFを液体クロマトグラフィー（株式会社島津製作所製：LC-7A）に供給して、DMF中のエステル環状三量体量を求め、この値を、DMFを接触させたフィルム面積で割って、フィルム表面に析出するエステル環状三量体量（mg/m²）とした。なお、DMF中のエステル環状三量体量は上記（3）ポリエステル原料に含有される含有オリゴマー量の測定方法に記載の絶対検量線法に従い算出した。

[0097] 実施例および比較例において使用したポリエステルは、以下のようにして準備したものである。

<ポリエステル（A）の製造方法>

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0.09重量部を反応器にとり、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0.04部を添加した後、三酸化アンチモン0.04部を加えて、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た。得られたポリエステル（A）の極限粘度は0.63、エステル環状三量体の含有量は0.97重量%であった。

[0098] <ポリエステル（B）の製造方法>

ポリエステル（A）を、予め160℃で予備結晶化させた後、温度220℃の窒素雰囲気下で固相重合し、極限粘度0.75、エステル環状三量体の

含有量が0.46重量%のポリエステル（B）を得た。

[0099] <ポリエステル（C）の製造方法>

テレフタル酸ジメチル100重量部、エチレングリコール60重量部、エチルアシッドフォスフェートを生成ポリエステルに対して30ppm、触媒として酢酸マグネシウム・四水和物を生成ポリエステルに対して100ppmを窒素雰囲気下、260℃でエステル化反応をさせた。引き続き、テトラブチルチタネートを生成ポリエステルに対して50ppm添加し、2時間30分かけて280℃まで昇温すると共に、絶対圧力0.3kPaまで減圧し、さらに80分、熔融重縮合させ、極限粘度0.61のポリエステル（A）エステル環状三量体の含有量が1.02重量%のポリエステル（C）を得た。

[0100] <ポリエステル（D）の製造方法>

ポリエステル（C）を、予め160℃で予備結晶化させた後、温度210℃の窒素雰囲気下で固相重合し、極限粘度0.72、エステル環状三量体の含有量が0.50重量%のポリエステル（D）を得た。

[0101] <ポリエステル（E）の製造方法>

ポリエステル1の製造方法において、エチルアシッドフォスフェート0.04部を添加後、エチレングリコールに分散させた平均粒子径（ d_{50} ）が $1.6\mu\text{m}$ のシリカ粒子を0.5部、三酸化アンチモン0.04部を加えて、極限粘度0.65に相当する時点で重縮合反応を停止した以外は、ポリエステル1の製造方法と同様の方法を用いてポリエステル（C）を得た。得られたポリエステル（C）は、極限粘度0.65、エステル環状三量体の含有量は0.82重量%であった。

[0102] また、塗布液に含有する組成物としては以下を用いた。

（A1）：グリオキサールに無水グルコースを反応させた多価アルデヒド系化合物（B1）：対イオンがメチルスルホネートである、2-（トリメチルアミノ）エチルメタクリレート／エチルメタクリレート／ブチルメタクリレート／ポリエチレングリコール含有モノアクリレートが、重量比で75／1

2 / 15 / 30である共重合ポリマー 数平均分子量が150000

(B2) : 対イオンがメチルスルホネートである、2-ヒドロキシ3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩ポリマー。数平均分子量が130000

(B3) : けん化度=88モル%、重合度500のポリビニルアルコール

(B4) : けん化度=93モル%、アセトアセチル基含有ポリビニルアルコール

(B5) : 数平均分子量が20000の、ポリエチレングリコール含有モノアクリレートポリマー

(C1) : ヘキサメトキシメチロールメラミン

(C2) : 下記方法で合成したブロックポリイソシアネート

ヘキサメチレンジイソシアネート1000部を60℃で攪拌し、触媒としてテトラメチルアンモニウム・カプリエート0.1部を加えた。4時間後、リン酸0.2部を添加して反応を停止させ、イソシアヌレート型ポリイソシアネート組成物を得た。得られたイソシアヌレート型ポリイソシアネート組成物100部、数平均分子量400のメトキシポリエチレングリコール42.3部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート29.5部を仕込み、80℃で7時間保持した。その後反応液温度を60℃に保持し、イソブタノイル酢酸メチル35.8部、マロン酸ジエチル32.2部、ナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液0.88部を添加し、4時間保持した。n-ブタノール58.9部を添加し、反応液温度80℃で2時間保持し、その後、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート0.86部を添加して得られたブロックポリイソシアネート

(C3) : オキサゾリン基及びポリアルキレンオキシド鎖を有するアクリルポリマー (オキサゾリン基量=7.7mmol/g)

(C4) : ポリグリセロールポリグリシジルエーテル

(F1) : 平均粒径0.07μmのシリカ粒子

(F2) : 平均粒径0.02μmのアルミナ変性シリカ粒子

[0103] 実施例 1 :

ポリエステル (B)、(E) を重量比で 80/20 でブレンドしたものを表層、ポリエステル (A) のみのものを中間層の原料として、二台の押出機にそれぞれを供給し、285℃に加熱溶融した後、A層を最外層(表層)、B層を中間層として、2種3層(A/B/A)で厚み構成比がA/B/A=4/117/4になるよう共押し、静電密着法を用いて表面温度40~50℃の鏡面冷却ドラムに密着させながら冷却固化させて、未延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを作成した。このフィルムを85℃の加熱ロール群を通過させながら、ロール周速差を利用して縦方向に3.4倍延伸した後、この縦延伸フィルムの片面に、下記表1に示す水系の塗布液1を塗布し、テンター延伸機に導き、100℃で横方向に4.0倍延伸し、さらに230℃で熱処理を施した後、横方向に2%の弛緩処理を行い、塗布層の膜厚(乾燥後)が0.02μmの塗布層を有するフィルム厚みが125μmの二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムを得た。

[0104] 得られたポリエステルフィルムの加熱処理によるフィルムヘーズ上昇値(ΔH)は小さく、エステル環状三量体の析出量も少なく良好であった。このフィルムの特性を下記表3に示す。

[0105] 実施例 2~13 :

実施例1において、塗布剤組成を表1に示す塗布剤組成に変更する以外は実施例1と同様にして製造し、ポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムは表3に示す特性を有し、加熱処理によるフィルムヘーズ上昇値(ΔH)は小さく、エステル環状三量体の析出量は少なく、良好であった。

[0106] 実施例 14 :

実施例1において、厚み構成比をA/B/A=5/178/5にし、ポリエステルフィルムの厚みを188μmに変更した以外は、実施例1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムの特性を表3に示す。

[0107] 実施例 15 :

実施例 1 において、厚み構成比を $A/B/A = 2.5/45/2.5$ にし、ポリエステルフィルムの厚みを $50\ \mu\text{m}$ に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムの特性を表 3 に示す。

[0108] 実施例 16 :

実施例 1 において、厚み構成比を $A/B/A = 2.5/45/2.5$ にし、ポリエステルフィルムの厚みを $50\ \mu\text{m}$ に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムの特性を表 3 に示す。

[0109] 実施例 17 :

ポリエステル (A)、(E) を重量比で $80/20$ でブレンドしたものを表層、ポリエステル (D) のみのものを中間層の原料として、二台の押出機にそれぞれを供給し、 285°C に加熱溶融した後、A 層を最外層 (表層)、B 層を中間層として、2 種 3 層 ($A/B/A$) で厚み構成比が $A/B/A = 1.5/22/1.5$ になるよう共押出し、静電密着法を用いて表面温度 $40\sim 50^\circ\text{C}$ の鏡面冷却ドラムに密着させながら冷却固化させて、未延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを作成した。このフィルムを 85°C の加熱ロール群を通過させながら、ロール周速差を利用して縦方向に 3.4 倍延伸した後、この縦延伸フィルムの片面に、下記表 1 に示す水系の塗布液 1 を塗布し、テンター延伸機に導き、 100°C で横方向に 4.0 倍延伸し、さらに 230°C で熱処理を施した後、横方向に 2% の弛緩処理を行い、塗布層の膜厚 (乾燥後) が $0.02\ \mu\text{m}$ の塗布層を有するフィルム厚みが $25\ \mu\text{m}$ の二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムを得た。

[0110] 実施例 18 :

ポリエステル (D)、(E) を重量比で $80/20$ でブレンドしたものを表層、ポリエステル (D) のみのものを中間層の原料として、二台の押出機にそれぞれを供給し、 285°C に加熱溶融した後、A 層を最外層 (表層)、

B層を中間層として、2種3層（A／B／A）で厚み構成比がA／B／A＝1.5／2.2／1.5になるよう共押出し、静電密着法を用いて表面温度40～50℃の鏡面冷却ドラムに密着させながら冷却固化させて、未延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを作成した。このフィルムを85℃の加熱ロール群を通過させながら、ロール周速差を利用して縦方向に3.4倍延伸した後、この縦延伸フィルムの片面に、下記表1に示す水系の塗布液1を塗布し、テンター延伸機に導き、100℃で横方向に4.0倍延伸し、さらに230℃で熱処理を施した後、横方向に2%の弛緩処理を行い、塗布層の膜厚（乾燥後）が0.02μmの塗布層を有するフィルム厚みが25μmの二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムを得た。

[0111] 実施例19、20：

実施例18において、塗布剤組成を表1に示す塗布剤組成に変更する以外は実施例1と同様にして製造し、ポリエステルフィルムを得た。

[0112] 比較例1～7：

実施例1において、塗布剤組成を表1に示す塗布剤組成に変更する以外は実施例1と同様にして製造し、ポリエステルフィルムを得た。得られた塗布フィルムを評価したところ、表3に示すとおり、加熱処理によるフィルムヘーズが大きく上昇し、エステル環状三量体の析出も多いものであった。

[0113] 比較例8：

実施例1において、A層の原料として、ポリエステル（A）、（E）を、それぞれ80%、20%の割合で混合した混合原料に変更した以外は、実施例1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られた塗布フィルムを評価したところ、表3に示すとおり、加熱処理によるフィルムヘーズが大きく上昇し、エステル環状三量体の析出も多いものであった。

[0114] 比較例9：

比較例8において、厚み構成比をA／B／A＝2.5／4.5／2.5にし、ポリエステルフィルムの厚みを50μmに変更した以外は、比較例9と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムの

特性を表3に示す。

[0115] 比較例10：

ポリエステル(C)、(E)を重量比で80/20でブレンドしたものを表層、ポリエステル(C)のみのもを中間層の原料として、二台の押出機にそれぞれを供給し、285℃に加熱溶融した後、A層を最外層(表層)、B層を中間層として、2種3層(A/B/A)で厚み構成比がA/B/A=1.5/2.2/1.5になるよう共押し、静電密着法を用いて表面温度40~50℃の鏡面冷却ドラムに密着させながら冷却固化させて、未延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを作成した。このフィルムを85℃の加熱ロール群を通過させながら、ロール周速差を利用して縦方向に3.4倍延伸した後、この縦延伸フィルムの片面に、下記表1に示す水系の塗布液1を塗布し、テンター延伸機に導き、100℃で横方向に4.0倍延伸し、さらに230℃で熱処理を施した後、横方向に2%の弛緩処理を行い、塗布層の膜厚(乾燥後)が0.02μmの塗布層を有するフィルム厚みが25μmの二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムを得た。

[0116] 比較例11：

実施例1において、塗布層を設けないこと以外は実施例1と同様にして製造し、ポリエステルフィルムを得た。得られた塗布フィルムを評価したところ、熱処理によるフィルムヘーズが大きく上昇し、エステル環状三量体の析出も多いものであり、工程の汚染や、加熱後の白化による視認性の悪化が懸念されるものであった。

[0117]

[表1]

塗布液	不揮発成分における塗布剤組成(%)											
	A1	B1	B2	B3	B4	B5	C1	C2	C3	C4	F1	F2
1	2	35	0	15	0	0	38	0	0	0	0	10
2	5	35	0	20	0	0	35	0	0	0	0	5
3	30	30	0	10	0	0	25	0	0	0	0	5
4	10	20	0	10	0	0	55	0	0	0	0	5
5	5	70	0	10	0	0	10	0	0	0	0	5
6	5	0	25	15	0	10	35	0	0	0	0	10
7	5	45	0	0	0	0	40	0	0	0	0	10
8	5	0	0	85	0	0	0	0	0	0	10	0
9	5	0	0	15	0	0	75	0	0	0	5	0
10	5	0	0	0	40	0	25	0	25	0	5	0
11	5	0	0	0	0	0	70	20	0	0	0	5
12	3	0	0	0	0	0	40	0	32	20	5	0
13	90	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0
14	0	35	0	15	0	0	40	0	0	0	0	10
15	0	20	0	20	0	0	55	0	0	0	0	5
16	0	0	25	20	0	10	35	0	0	0	0	10
17	0	0	0	90	0	0	0	0	0	0	10	0
18	0	0	0	15	0	0	80	0	0	0	5	0
19	0	0	0	0	40	0	30	0	25	0	5	0
20	0	0	0	0	0	0	70	25	0	0	0	5

[0118]

[表2]

	フィルム 厚さ (μm)	A層		B層		厚み構成比			塗 布 液	膜厚 (μm)
		原料	イソテル 環状 三量体 (重量%)	原料	イソテル 環状 三量体 (重量%)	A	B	A		
実施例1	125	B/E	0.53	A	0.97	4	117	4	1	0.02
実施例2	125	B/E	0.53	A	0.97	4	117	4	2	0.02
実施例3	125	B/E	0.53	A	0.97	4	117	4	2	0.10
実施例4	125	B/E	0.53	A	0.97	4	117	4	3	0.02
実施例5	125	B/E	0.53	A	0.97	4	117	4	4	0.02
実施例6	125	B/E	0.53	A	0.97	4	117	4	5	0.02
実施例7	125	B/E	0.53	A	0.97	4	117	4	6	0.02
実施例8	125	B/E	0.53	A	0.97	4	117	4	7	0.02
実施例9	125	B/E	0.53	A	0.97	4	117	4	8	0.02
実施例10	125	B/E	0.53	A	0.97	4	117	4	9	0.04
実施例11	125	B/E	0.53	A	0.97	4	117	4	10	0.04
実施例12	125	B/E	0.53	A	0.97	4	117	4	11	0.05
実施例13	125	B/E	0.53	A	0.97	4	117	4	12	0.05
実施例14	188	B/E	0.53	A	0.97	5	178	5	1	0.02
実施例15	50	B/E	0.53	A	0.97	2.5	45	2.5	1	0.02
実施例16	25	B/E	0.53	A	0.97	1.5	22	1.5	1	0.02
実施例17	25	A/E	0.94	D	0.50	1.5	22	1.5	1	0.02
実施例18	25	D/E	0.56	D	0.50	1.5	22	1.5	1	0.02
実施例19	25	D/E	0.56	D	0.50	1.5	22	1.5	3	0.02
実施例20	25	D/E	0.56	D	0.50	1.5	22	1.5	13	0.01
比較例1	125	B/E	0.53	A	0.97	4	117	4	14	0.02
比較例2	125	B/E	0.53	A	0.97	4	117	4	15	0.02
比較例3	125	B/E	0.53	A	0.97	4	117	4	16	0.02
比較例4	125	B/E	0.53	A	0.97	4	117	4	17	0.02
比較例5	125	B/E	0.53	A	0.97	4	117	4	18	0.04
比較例6	125	B/E	0.53	A	0.97	4	117	4	19	0.04
比較例7	125	B/E	0.53	A	0.97	4	117	4	20	0.05
比較例8	125	A/E	0.94	A	0.97	4	117	4	1	0.02
比較例9	50	A/E	0.94	A	0.97	2.5	45	2.5	1	0.02
比較例10	25	C/E	0.98	C	1.02	1.5	22	1.5	1	0.02
比較例11	125	B/E	0.53	A	0.97	4	117	4	-	-

[0119]

[表3]

	フィルム ヘーズ (%)	ヘーズ 上昇 ΔH (%)	エステル 環状三量体 析出量 (mg/m ²)
実施例1	1.3	0.1	0.3
実施例2	1.3	0.0	0.3
実施例3	2.8	0.0	0.1
実施例4	2.1	0.1	0.2
実施例5	1.3	0.1	0.2
実施例6	1.2	0.1	0.1
実施例7	1.3	0.1	0.3
実施例8	1.4	0.2	0.3
実施例9	1.3	0.5	0.6
実施例10	1.4	0.4	0.5
実施例11	1.4	0.2	0.4
実施例12	1.3	0.4	0.6
実施例13	1.3	0.2	0.4
実施例14	1.5	0.1	0.2
実施例15	1.1	0.1	0.3
実施例16	1.0	0.2	0.3
実施例17	1.0	0.1	0.3
実施例18	0.9	0.0	0.1
実施例19	1.5	0.0	0.1
実施例20	1.3	0.5	0.6
比較例1	1.3	0.6	0.7
比較例2	1.2	0.7	0.8
比較例3	1.3	0.6	0.7
比較例4	1.4	1.1	1.2
比較例5	1.3	1.0	1.1
比較例6	1.4	1.0	1.0
比較例7	1.4	0.9	1.3
比較例8	1.3	0.6	0.7
比較例9	1.0	0.7	0.7
比較例10	1.0	0.6	0.7
比較例11	1.0	1.8	2.3

産業上の利用可能性

[0120] 本発明の塗布フィルムは、高温雰囲気下にフィルムが長時間さらされる、過酷な熱処理工程を経た後でも、フィルムヘーズの上昇が極力小さく、エス

テル環状三量体の析出が少ないという性能を必要とする用途における塗布フィルムとして、例えば透明導電性積層体の基材として、好適に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] エステル環状三量体含有量が0.7重量%以下の単層ポリエステルフィルム又はエステル環状三量体含有量が0.7重量%以下のポリエステル表層を有する多層ポリエステルフィルムの少なくとも片面に多価アルデヒド系化合物を含有する塗布液から形成された塗布層を有することを特徴とする塗布フィルム。
- [請求項2] 単層ポリエステルフィルム又は多層ポリエステルフィルムの厚みが10～300 μm であり、多層ポリエステルフィルムの表層の膜厚が1.5 μm 以上である請求項1に記載の塗布フィルム。
- [請求項3] ポリエステルフィルムの多層構成が2種3層である請求項1又は2に記載の塗布フィルム。
- [請求項4] 多価アルデヒド系化合物が多価アルデヒド化合物と多価アルコール化合物とのアセタール化反応物である請求項1～3の何れかに記載の塗布フィルム。
- [請求項5] 多価アルデヒド系化合物の割合が塗布液中の全不揮発成分に対する割合として1～50重量%の範囲である請求項1～4の何れかに記載の塗布フィルム。
- [請求項6] 塗布液が更にアンモニウム基含有ポリマー、ポリビニルアルコール、および架橋剤の群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含有する請求項1～5の何れかに記載の塗布フィルム。
- [請求項7] アンモニウム基含有ポリマー、ポリビニルアルコール、架橋剤の各割合が塗布液中の全不揮発成分に対する割合として5～80重量%の範囲である請求項6に記載の塗布フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051476

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/36(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, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-230442 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 17 November 2011 (17.11.2011), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2007-327065 A (Mitsubishi Polyester Film Corp.), 20 December 2007 (20.12.2007), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2001-162748 A (Mitsubishi Polyester Film Corp.), 19 June 2001 (19.06.2001), entire text (Family: none)	1-7

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
04 March, 2014 (04.03.14)

Date of mailing of the international search report
25 March, 2014 (25.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051476

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-201172 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 13 October 2011 (13.10.2011), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2012-25850 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 09 February 2012 (09.02.2012), entire text & WO 2012/011342 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B27/36(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B1/00-43/00, C08J 7/04-7/06

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-230442 A (三菱樹脂株式会社) 2011. 11. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2007-327065 A (三菱化学ポリエステルフィルム株式会社) 2007. 12. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2001-162748 A (三菱化学ポリエステルフィルム株式会社) 2001. 06. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-7

 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

04. 03. 2014

国際調査報告の発送日

25. 03. 2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
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)

相田 元

4 S

3647

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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
A	JP 2011-201172 A (三菱樹脂株式会社) 2011. 10. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2012-25850 A (三菱樹脂株式会社) 2012. 02. 09, 全文 & WO 2012/011342 A1	1-7