

(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
2017 年 10 月 5 日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/170002 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 9/00 (2006.01) B32B 27/36 (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/011307
- (22) 国際出願日: 2017 年 3 月 22 日(22.03.2017)
- (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 2016-064792 2016 年 3 月 29 日(29.03.2016) JP
特願 2016-223529 2016 年 11 月 16 日(16.11.2016) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社 (TOYOBO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 出口 章時 (DEGUCHI, Shoji); 〒9148550 福井県敦賀市東洋町 1 0 番 2 4 号 東洋紡株式会社内 Fukui (JP). 吉野 賢二 (YOSHINO, Kenji); 〒9148550 福井県敦賀市東洋町 1 0 番 2 4 号 東洋紡株式会社内 Fukui (JP).
- (74) 代理人: 植木 久一, 外 (UEKI, Kyuichi et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島 2 丁目 1 番 1 6 号 フジタ東洋紡ビル 9 階 Osaka (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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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: VOID-CONTAINING POLYESTER FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 空洞含有ポリエステル系フィルム、およびその製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a void-containing polyester film having excellent concealing properties, whiteness, and thermal dimensional stability. This void-containing polyester film includes a layer (layer A) containing voids inside thereof, the void-containing layer containing a polyester matrix resin and polypropylene dispersed resin that satisfy the following requirements (1)-(3) and also having an apparent film density in a range of 0.8-1.2 g/cm³. (1) The melt viscosity (η_1) of the polyester resin at a melt temperature of 280°C and shear rate of 121.6 sec⁻¹ is 90-400 Pa·s. (2) The melt viscosity (η_2) of the polypropylene resin at a melt temperature of 280°C and shear rate of 121.6 sec⁻¹ is 300-850 Pa·s. (3) The melt viscosity ratio (η_2/η_1) of the polyester resin and polypropylene resin at a melt temperature of 280°C and shear rate of 121.6 sec⁻¹ is 1.5-4.5.

(57) 要約: 隠蔽性、白色度、および熱寸法安定性に優れた空洞含有ポリエステル系フィルムを提供する。本発明の空洞含有ポリエステル系フィルムは、内部に空洞を含有する層 (A 層) を含み、前記空洞含有層は、下記要件 (1) ~ (3) を満たすポリエステル系マトリックス樹脂とポリプロピレン系分散樹脂とを含有すると共に、前記フィルムの見かけ密度が 0.8 ~ 1.2 g/cm³ の範囲内にある。 (1) 前記ポリエステル系樹脂の溶融温度 280°C、せん断速度 121.6 sec⁻¹ における溶融粘度 (η_1) が 90 ~ 400 Pa·s (2) 前記ポリプロピレン系樹脂の溶融温度 280°C、せん断速度 121.6 sec⁻¹ における溶融粘度 (η_2) が 300 ~ 850 Pa·s (3) 前記ポリエステル系樹脂と前記ポリプロピレン系樹脂の溶融温度 280°C、せん断速度 121.6 sec⁻¹ における溶融粘度比 (η_2/η_1) が 1.5 ~ 4.5

WO 2017/170002 A1

明 細 書

発明の名称：

空洞含有ポリエステル系フィルム、およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、空洞含有ポリエステル系フィルム、およびその製造方法に関する。詳細には、本発明は空洞発現剤としてポリプロピレン系樹脂を主に使用した場合でも、最適な大きさの空洞を含有し、軽量性だけでなく、隠蔽性、白色度、および熱寸法安定性に優れた空洞含有ポリエステル系フィルム、およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 合成樹脂を主成分とした紙代替物である合成紙は、天然紙に比べて、耐水性、吸湿寸法安定性、表面安定性などに優れており、ラベルやステッカー、ポスター、記録紙、包装材料などに数多く利用されている。合成紙の主原料としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエステル系樹脂などが用いられているが、特に、ポリエチレンテレフタレートを代表とするポリエステル系樹脂は、その優れた機械的特性、熱的特性などから、広範囲な用途に展開されている。

[0003] 紙と類似した機能を有するフィルムを得る方法としては、一般的に、微細な空洞をフィルム内部に多量に含有させる方法；平坦なフィルムにサンドブラスト処理やケミカルエッチング処理、マット化処理などの表面処理を行うことで粗面化する方法などが挙げられる。これらの中で、前者の微細な空洞をフィルム内部に多量に含有させる方法は、紙のような隠蔽性や白色度が得られるだけでなく、フィルム自体を軽量化できるため面積当たりのコストを抑えられる点や、適度な柔軟性やクッション性が得られるため印刷時における画像鮮明性が優れる点などのメリットから、数多く採用されている。

[0004] 微細な空洞をフィルム内部に発現させる方法としては、一般的に、まず、ポリエステル系樹脂からなるマトリックス中に非相溶な熱可塑性樹脂（以下

、非相溶樹脂と呼ぶ)を混合することで、ポリエステル系樹脂中に非相溶樹脂を分散させた海島構造の溶融体を得る。そして、ダイスからの押出しにより未延伸シートを形成し、少なくとも1軸方向に延伸することにより、ポリエステル系樹脂と非相溶樹脂との間での界面剥離によって、空洞を発現させる方法が挙げられる。上記非相溶樹脂は空洞発現剤とも呼ばれている。海成分であるポリエステル系樹脂に対して、島成分の非相溶樹脂の種類としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリメチルペンテン系樹脂などのポリオレフィン系樹脂；ポリスチレン系樹脂などが好ましく利用されている。

[0005] 上記方法にて得られた空洞含有ポリエステル系フィルムは、フィルム内部のポリエステル部と空洞部との界面にて光が反射することで、紙のような隠蔽性や白色度が得られる。反射効率を考慮した場合、島成分である非相溶樹脂を微分散化させ、微細な空洞を形成させた方が高い反射効率を得られることが知られている。また、微分散化による比表面積の増加により、少ない添加量で効率的に軽量化（低比重化）を図ることが可能となる。非相溶樹脂を微分散化させる方法として、界面活性剤やポリエチレングリコールなどの相溶化剤（分散剤とも呼ばれる。）を添加する方法が提案されている（例えば、特許文献1～3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特公平7－17779号公報

特許文献2：特開平8－252857号公報

特許文献3：特開2009－96999号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 前述した非相溶樹脂のうちポリプロピレン系樹脂は、空洞発現性やコストパフォーマンスの点で好ましく用いられる。しかしながら、本発明者らの検

討結果によれば、ポリプロピレン系樹脂に、界面活性剤やポリエチレングリコールなどの相溶化剤を添加した場合、以下の問題を抱えていることが判明した。

[0008] まず、ポリエステル系樹脂よりも融点の低いポリプロピレン系樹脂は、加熱延伸工程や熱固定工程でポリプロピレン系樹脂が変形し易いため、上記相溶化剤によって過度に微分散化した場合、空洞が潰れてしまうことが判明した。更に相溶化剤を添加すると、ポリエステル系樹脂とポリプロピレン系樹脂の間の界面張力が低下するため、加熱延伸時に空洞が発生し難くなることも判明した。このような問題を解決するため、例えばポリプロピレン系樹脂が変形しないように加熱延伸温度や熱固定温度を下げる手段もあるが、熱寸法安定性や製膜性が悪化するため好ましくない。そのため、安価なポリプロピレン系樹脂を空洞発現剤として用いた場合、従来のように相溶化剤を添加する微分散化技術をそのまま適用しても、空洞発現性（軽量性）、隠蔽性、熱寸法安定性に優れた空洞含有ポリエステル系フィルムを得ることは困難であった。

[0009] 更に、ポリプロピレン系樹脂に、界面活性剤やポリエチレングリコールを使用した場合、白色度、隠蔽性、製膜性などが低下するという問題がある。すなわち、界面活性剤やポリエチレングリコールは耐熱性に劣るため、ポリエステル系樹脂の溶融押出工程において熱劣化が生じ易く、得られるフィルムの白色度が低下し、場合によってはポリエステル系樹脂の劣化を促進し、製膜性が悪化するという問題がある。また、一般的に、ポリエステル系フィルムの製造における横延伸工程では、テンタークリップでフィルムを把持しており、クリップ把持部（耳部）は再利用されるか、再利用できない場合は廃棄処理されている。原料コスト低減および環境面から、耳部を回収して再利用すること好ましいが、ポリプロピレン系樹脂および界面活性剤を使用した場合、上記の押出工程だけでなく、回収工程中の熱履歴により、熱劣化が生じ易くなる。そのため、回収原料を用いた場合、フィルムの白色度や製膜性が益々低下する。

[0010] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、空洞発現剤としてポリプロピレン系樹脂を主に使用した場合でも、最適な大きさの空洞を形成でき、軽量性だけでなく、隠蔽性、白色度、および熱寸法安定性に優れた空洞含有ポリエステル系フィルムを提供することにある。更に本発明の目的は、クリップ把持部（耳部）などの回収原料を用いた場合でも、隠蔽性、白色度に優れた空洞含有ポリエステル系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

[0011] 本発明者らは、ポリプロピレン系樹脂に相溶化剤を併用した場合の上記問題点に鑑み、相溶化剤をしなくても所望とする特性を発揮し得る空洞含有ポリエステル系フィルムを提供するため、鋭意検討を行った。その結果、ポリエステル系樹脂およびポリプロピレン系樹脂の溶融粘度および溶融粘度比を特定の範囲内に調整すれば、溶融押出後で延伸前におけるポリエステル系樹脂中のポリプロピレン系樹脂の分散粒子径を適切なサイズに制御でき、加熱延伸および熱固定後においても、空洞が潰れない程度の最適な大きさの空洞が多数得られる（具体的には、フィルムの垂直断面に面積が $10 \sim 50 \mu\text{m}^2$ の空洞が 10 個以上/ $10000 \mu\text{m}^2$ 存在する）ことを見出した。その結果、本発明によれば、軽量性、隠蔽性、白色度、および熱寸法安定性に優れ、好ましくは製膜性に優れた空洞含有ポリエステル系フィルムが得られることを見出した。更に本発明によれば、クリップ把持部（耳部）などの回収原料を使用した場合でも、押出工程や回収工程における熱劣化が抑制されて、良好な隠蔽性や白色度を維持し得る空洞含有ポリエステル系フィルムが得られることを見出した。

[0012] すなわち、本発明の空洞含有ポリエステル系フィルムは、以下の構成よりなる。

項 1.

内部に空洞を含有する層（A層）を含むポリエステル系フィルムであって、

前記空洞含有層は、ポリエステル系マトリックス樹脂とポリプロピレン系

分散樹脂とを含有すると共に、前記フィルムの垂直断面を観察したとき、面積が $10 \sim 50 \mu\text{m}^2$ の空洞が 10 個以上/ $10000 \mu\text{m}^2$ 存在することを特徴とする空洞含有ポリエステル系フィルム。

項2.

前記空洞含有層は、下記要件(1)～(3)を満たすと共に、

前記フィルムの見かけ密度が $0.8 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ の範囲内にある項1に記載の空洞含有ポリエステル系フィルム。

(1) 前記ポリエステル系樹脂の溶融温度 280°C 、せん断速度 121.6 sec^{-1} における溶融粘度(η_1)が $90 \sim 400 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

(2) 前記ポリプロピレン系樹脂の溶融温度 280°C 、せん断速度 121.6 sec^{-1} における溶融粘度(η_2)が $300 \sim 850 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

(3) 前記ポリエステル系樹脂と前記ポリプロピレン系樹脂の溶融温度 280°C 、せん断速度 121.6 sec^{-1} における溶融粘度比(η_2/η_1)が $1.5 \sim 4.5$

項3.

内部に空洞を含有する層(A層)を含むポリエステル系フィルムであって、

前記空洞含有層は、下記要件(1)～(3)を満たすポリエステル系マトリックス樹脂とポリプロピレン系分散樹脂とを含有すると共に、

前記フィルムの見かけ密度が $0.8 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ の範囲内にあることを特徴とする空洞含有ポリエステル系フィルム。

(1) 前記ポリエステル系樹脂の溶融温度 280°C 、せん断速度 121.6 sec^{-1} における溶融粘度(η_1)が $90 \sim 400 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

(2) 前記ポリプロピレン系樹脂の溶融温度 280°C 、せん断速度 121.6 sec^{-1} における溶融粘度(η_2)が $300 \sim 850 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

(3) 前記ポリエステル系樹脂と前記ポリプロピレン系樹脂の溶融温度 280°C 、せん断速度 121.6 sec^{-1} における溶融粘度比(η_2/η_1)が $1.5 \sim 4.5$

項 4.

前記ポリプロピレン系樹脂の溶融粘度 (η 2) が $700 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である項 2 または 3 に記載の空洞含有ポリエステル系フィルム。

項 5.

前記 A 層は、更に前記空洞含有ポリエステル系フィルムの回収原料を 5 ～ 60 質量%含有する項 1 ～ 4 のいずれかに記載の空洞含有ポリエステル系フィルム。

項 6

前記 A 層の少なくとも片面にポリエステル系樹脂からなる層 (B 層) が積層されたものである項 1 ～ 5 のいずれかに記載の空洞含有ポリエステル系フィルム。

項 7.

前記 B 層は無機粒子を含有する項 6 に記載の空洞含有ポリエステル系フィルム。

項 8.

前記無機粒子が酸化チタンである項 7 に記載の空洞含有ポリエステル系フィルム。

項 9.

前記 A 層は相溶化剤を含有しないものである項 1 ～ 8 のいずれかに記載の空洞含有ポリエステル系フィルム。

項 10.

光学濃度が 0.55 以上 (厚み $50 \mu\text{m}$ 換算) であり、且つ、色調 b 値が 4 以下である項 1 ～ 9 のいずれかに記載の空洞含有ポリエステル系フィルム。

項 11.

150°C で 30 分間熱処理したときの長手方向および幅方向の熱収縮率がいずれも、2.0%以下である項 1 ～ 10 のいずれかに記載の空洞含有ポリエステル系フィルム。

項 1 2.

内部に空洞を含有する層（A層）を含み、見かけ密度が $0.8 \sim 1.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲内にあるポリエステル系フィルムの製造方法であって、

下記要件（1）～（3）を満たすポリエステル系マトリックス樹脂とポリプロピレン系分散樹脂とを含み、前記ポリプロピレン系分散樹脂の分散粒子径は平均円相当径で $7 \sim 13 \mu\text{m}$ である層（A層）を有するシートを溶融押出によって形成する押出工程と、

前記シートを少なくとも一軸方向に延伸する延伸工程と、
を含むことを特徴とする空洞含有ポリエステル系フィルムの製造方法。

（1）前記ポリエステル系樹脂の溶融温度 280°C 、せん断速度 121.6 sec^{-1} における溶融粘度（ η_1 ）が $90 \sim 400 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

（2）前記ポリプロピレン系樹脂の溶融温度 280°C 、せん断速度 121.6 sec^{-1} における溶融粘度（ η_2 ）が $300 \sim 850 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

（3）前記ポリエステル系樹脂と前記ポリプロピレン系樹脂の溶融温度 280°C 、せん断速度 121.6 sec^{-1} における溶融粘度比（ η_2 / η_1 ）が $1.5 \sim 4.5$

項 1 3.

内部に空洞を含有する層（A層）の少なくとも片面にポリエステル系樹脂からなる層（B層）が積層され、見かけ密度が $0.8 \sim 1.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲内にあるポリエステル系フィルムの製造方法であって、

下記要件（1）～（3）を満たすポリエステル系マトリックス樹脂とポリプロピレン系分散樹脂とを含み、前記ポリプロピレン系分散樹脂の分散粒子径は平均円相当径で $7 \sim 13 \mu\text{m}$ である層（A層）と；前記B層とを有するシートを溶融押出によって形成する押出工程と、

前記シートを少なくとも一軸方向に延伸する延伸工程と、
を含むことを特徴とする空洞含有ポリエステル系フィルムの製造方法。

（1）前記ポリエステル系樹脂の溶融温度 280°C 、せん断速度 121.6 sec^{-1} における溶融粘度（ η_1 ）が $90 \sim 400 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

(2) 前記ポリプロピレン系樹脂の溶融温度 280°C 、せん断速度 121.6 sec^{-1} における溶融粘度 (η_2) が $300 \sim 850 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

(3) 前記ポリエステル系樹脂と前記ポリプロピレン系樹脂の溶融温度 280°C 、せん断速度 121.6 sec^{-1} における溶融粘度比 (η_2 / η_1) が $1.5 \sim 4.5$

項 14.

前記延伸工程の後に、前記ポリエステル系樹脂の融点を $T_m (^{\circ}\text{C})$ としたとき、 $(T_m - 60^{\circ}\text{C}) \sim T_m$ の温度で熱固定する熱固定工程を含む項 12 または 13 に記載の空洞含有ポリエステル系フィルムの製造方法。

項 15.

前記空洞含有ポリエステル系フィルムより得られた回収原料を前記押出工程に戻し、この回収原料の割合を前記 A 層の樹脂原料 100 質量% 中 $5 \sim 60$ 質量% にする項 12 $\sim$ 14 のいずれかに記載の空洞含有ポリエステル系フィルムの製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、空洞発現剤としてポリプロピレン系樹脂を主に使用した場合でも、空洞発現性、隠蔽性、白色度、および熱寸法安定性に優れた空洞含有ポリエステル系フィルムを提供することができる。更に本発明によれば、クリップ把持部（耳部）などの回収原料を使用した場合でも、優れた隠蔽性や白色度などを維持できる空洞含有ポリエステル系フィルムを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 上述したとおり、本発明に係る空洞含有ポリエステル系フィルムの特徴部分は、下記 (i) または (ii) にある。

(i) 空洞含有層 (A 層) がポリエステル系マトリックス樹脂（以下、単にポリエステル系樹脂と呼ぶ。）とポリプロピレン系分散樹脂（以下、単にポリプロピレン系樹脂と呼ぶ。）とを含有し、前記フィルムの垂直断面を観察したとき、面積が $10 \sim 50 \mu\text{m}^2$ の空洞が 10 個以上 / $10000 \mu\text{m}^2$ 存在

すること。

(i i) 空洞含有層 (A) が、下記要件 (1) ~ (3) を満足するポリエステル系マトリックス樹脂とポリプロピレン系分散樹脂を含有すること。

(1) 前記ポリエステル系樹脂の溶融温度 280°C 、せん断速度 121.6 sec^{-1} における溶融粘度 ($\eta 1$) が $90 \sim 400 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

(2) 前記ポリプロピレン系樹脂の溶融温度 280°C 、せん断速度 121.6 sec^{-1} における溶融粘度 ($\eta 2$) が $300 \sim 850 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

(3) 前記ポリエステル系樹脂と前記ポリプロピレン系樹脂の溶融温度 280°C 、せん断速度 121.6 sec^{-1} における溶融粘度比 ($\eta 2 / \eta 1$) が $1.5 \sim 4.5$

[0015] はじめに、上記要件に到達した経緯を説明する。

[0016] 前述したとおり、一般に空洞含有ポリエステル系フィルムは、ポリエステル系樹脂を含むマトリックス中に非相溶性樹脂を分散させて製造される。更に上記フィルムの低比重化、高隠蔽性のためには、前記特許文献 1 ~ 3 に示すように、界面活性剤やポリエチレングリコールなどの相溶化剤を添加して微細な空洞を形成させる方法が一般に採用されている。

[0017] しかしながら、非相溶性樹脂として安価なポリプロピレン系樹脂を用いた場合、従来の相溶化剤添加による微分散化法では、ポリプロピレン系樹脂の融点が低い（おおむね 160°C 程度）ため、溶融押出後の加熱延伸工程や熱固定工程によりポリプロピレン系樹脂が変形して空洞が潰れてしまい、十分な軽量性（空洞発現性）や隠蔽性が得られないことが判明した。更に空洞含有ポリエステル系フィルムの製造過程で得られるクリップ把持部（耳部）などを回収原料として再利用することが望まれているが、相溶化剤使用による溶融押出工程での熱劣化、回収工程中の熱履歴による熱劣化などにより、フィルムの白色度や製膜性などが低下することが判明した。

[0018] そこで本発明者らは、発想を変えて、加熱延伸や熱固定後も空洞を保持できるように、ポリエステル系樹脂中のポリプロピレン系樹脂の粒径を最適な大きさに制御することを考えた。具体的には、従来のように相溶化剤を用い

て微分散化させる方法ではなく、ポリエステル系樹脂およびポリプロピレン系樹脂の溶融粘度や溶融粘度比を特定の範囲に調整することで、溶融押出後の加熱延伸前におけるポリプロピレン系樹脂の粒径を、空洞が潰れない程度に大きくなるように制御すれば、加熱延伸や熱固定後も空洞を保持できると考えた。

[0019] ここで、ポリエステル系樹脂とポリプロピレン系樹脂のような非相溶系ポリマーブレンドの粒子径は一般に、以下に示すWuの経験式で表されることが知られている（S. Wu, Polym. Eng. Sci., 27, 335（1987）を参照）。

[0020] [数1]

$$D = \frac{4\Gamma}{\eta_m \cdot \gamma} \left(\frac{\eta_d}{\eta_m} \right)^{\pm 0.84}$$

（D：分散径、 Γ ：界面張力、 γ ：せん断速度、 η_m ：マトリックスの界面張力、 η_d ：ドメインの界面張力）

[0021] 上記式によれば、非相溶系ポリマーブレンドの分散粒子径はマトリックス（海成分）と分散体（島成分）の溶融粘度比と関係があり、上記溶融粘度比（本発明に照らせば、ポリエステル系樹脂とポリプロピレン系樹脂の溶融粘度比： η_2 / η_1 ）を大きくすれば、ポリプロピレン系樹脂の粒子径も大きくなることが分かる。そこで本発明では、上記溶融粘度比（ η_2 / η_1 ）を調整することにより、加熱延伸や熱固定後も空洞が潰れない程度の適度な分散粒子径に制御することにした。

[0022] 従来の微分散化法は、相溶化剤の添加によって界面張力を小さくすることによって非相溶樹脂の分散粒子径を小さくする技術である点で、上記溶融粘度比を調整して、ポリプロピレン系樹脂の分散粒子径を制御する本発明とは空洞発現のための思想が全く相違する。

[0023] このように空洞を発現させて低比重化の観点からは、ポリプロピレン系樹

脂の分散粒子径は大きい程良いが、上記分散粒子径が大きくなり過ぎると、得られる空洞の個数も減少するため、反射効率が低下して、隠蔽性が低下する。そこで、本発明では、低比重化と高隠蔽性を両立させるとの観点から、ポリプロピレン系樹脂の分散粒子径を所定範囲内に制御することで、形成される空洞の大きさ（面積）および個数を制御した。

[0024] 具体的には本発明では、ポリエステル系樹脂とポリプロピレン系樹脂の溶融粘度比（ η_2 / η_1 ）を1.5～4.5の範囲に制御することにより、溶融押出後、加熱延伸前におけるポリプロピレン系樹脂の分散粒子径を平均円相当径で7～13 μm の範囲に制御し、その結果、加熱延伸および熱固定工程後において、空洞が潰れない程度の最適サイズの個数密度（具体的には、面積が10～50 μm^2 の空洞が10個以上／10000 μm^2 存在する）を有する空洞含有ポリエステル系フィルムを得た。

[0025] 以上、本発明に到達した経緯を説明した。

[0026] 次に、本発明について詳細に説明する。

[0027] （内部空洞含有層（A層）について）

本発明の空洞含有ポリエステル系フィルムは、マトリックス成分のポリエステル系フィルム中に、空洞発現剤（非相溶樹脂）であるポリプロピレン系樹脂が分散された内部空洞含有層（A層）を含む。白色度や空洞発現性の観点から、ポリエチレングリコールや界面活性剤などの相溶化剤は含まない。本発明の空洞含有ポリエステル系フィルムは、上記A層のみから構成されていても良いし、後記するようにA層の少なくとも片面にB層が積層されていても良い。

[0028] 上記A層に用いられるポリエステル系樹脂は、製膜性や白色度の観点から、下記要件（1）の溶融粘度（ η_1 ）を満足する。上記溶融粘度（ η_1 ）は、好ましくは130～350 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ である。 η_1 が90 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ よりも低い場合、得られるフィルムの白色度が低下したり、製膜性が悪化する。一方、 η_1 が400 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ よりも高い場合、溶融押出工程での混練性悪化や背圧上昇などの問題がある。

(1) ポリエステル系樹脂の溶融温度 280°C 、せん断速度 121.6 sec^{-1} における溶融粘度 ($\eta 1$) が $90 \sim 400 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

[0029] 上記A層に用いられるポリエステル系樹脂は、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオールまたはそのエステル形成性誘導体から合成される樹脂である。このようなポリエステル系樹脂の代表例としては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートなどが挙げられる。機械的特性、耐熱性、コストなどの観点から、ポリエチレンテレフタレートが好ましい。

[0030] 上記ポリエステル系樹脂は、本発明の作用を阻害しない範囲で、他の成分が共重合されていてもよい。上記共重合成分として、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4,4-ジフェニルジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸およびそのエステル形成性誘導体などのジカルボン酸成分；ジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノールなどのジオール成分が挙げられる。更に、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリオキシアルキレングリコールも挙げられる。ポリエステル系樹脂に占める上記共重合成分の含有量は、構成する繰り返し単位あたり10モル%以下が好ましく、5モル%以下がより好ましい。

[0031] 次に、A層に含まれるポリプロピレン系樹脂は、空洞発現性や製膜性の観点から、下記要件(2)の溶融粘度 ($\eta 2$) を満足する。好ましくは $350 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上、 $700 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、より好ましくは $650 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。 $\eta 2$ が $300 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ よりも低い場合、溶融押出工程でのダイスからの押出にてポリプロピレン系樹脂が変形し易くなるため、空洞を形成し難くなる。また、回収原料を使用した場合、得られるフィルムの白色度が低下する。一方、 $\eta 2$ が $850 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ よりも高い場合、溶融押出工程での混練性悪化や背圧上昇などの問題が生じる。 $\eta 2$ を、好ましくは $700 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下に制御することにより製膜性が一層向上する。

(2) ポリプロピレン系樹脂の溶融温度 280°C 、せん断速度 121.6 s

e c^{-1} における溶融粘度 ($\eta 2$) が $300 \sim 850 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

- [0032] 上記ポリプロピレン系樹脂として、結晶性ポリプロピレンが好ましく用いられる。より好ましくはプロピレン単位が95モル%以上、更に好ましくはプロピレン単位が98モル%以上の結晶性ポリプロピレンである。最も好ましくは、プロピレン単位が100モル%の結晶性ポリプロピレンホモポリマーである。
- [0033] ポリプロピレン系樹脂の含有量は、空洞発現性や製膜性の観点から、A層中の各成分（ポリエステル系樹脂および非相溶樹脂）の合計量に対して3～25質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。ポリプロピレン系樹脂の含有量が3質量%未満の場合、十分な軽量性を得るための空洞を形成できない虞がある。一方、ポリプロピレン系樹脂の含有量が25質量%を超える場合、製膜性が悪化する傾向にある。
- [0034] A層には、本発明の作用を阻害しない範囲で、ポリプロピレン系樹脂以外の、他の非相溶樹脂を空洞発現剤として含有しても良いが、少ない方が良い。A層に含まれる非相溶樹脂の合計量に対するポリプロピレン系樹脂の含有量は90質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましく、最も好ましくは100質量%である。
- [0035] 本発明の空洞含有ポリエステル系フィルムは、上記要件(3)に示すように上記ポリエステル系樹脂の溶融粘度比 ($\eta 1$) と上記ポリプロピレン系樹脂の溶融粘度比 ($\eta 2$) の溶融粘度比 ($\eta 2 / \eta 1$) が1.5～4.5の範囲を満足することが重要である。これにより、相溶化剤を使用しなくても、ポリエステル系樹脂中のポリプロピレン系樹脂の分散粒子径を制御することが可能となり、空洞が潰れない程度の最適な大きさの空洞が得られる。その結果、軽量性だけでなく、隠蔽性や白色度に優れた空洞含有ポリエステル系フィルムを提供できる。好ましくは2.0～4.0である。 $\eta 2 / \eta 1$ が1.5よりも小さい場合、空洞が潰れ易くなって面積が10～50 μm^2 の大きな空洞が得られ難くなり、十分な軽量性や隠蔽性が得られない。一方、 $\eta 2 / \eta 1$ が4.5よりも大きい場合、面積が10～50 μm^2 の大きな空洞が形

成されるが、その個数が減少するため、隠蔽性が低下する。

[0036] 上記A層には、本発明の作用を阻害しない範囲において、当該技術分野で通常用いられる添加剤を上記ポリエステル系樹脂中またはポリプロピレン系樹脂中に添加することができる。このような添加剤として、上記以外の重合体、酸化防止剤、熱安定剤、艶消し剤、顔料、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、可塑剤などが挙げられる。特に、ポリプロピレン系樹脂の酸化劣化を抑えるため、酸化防止剤、熱安定剤などを含有することが好ましい。上記酸化防止剤および熱安定剤の種類は特に限定されず、例えば、ヒンダートフェノール系、リン系、ヒンダードアミン系などが挙げられ、これらは単独で使用しても良く併用しても良い。上記酸化防止剤の添加量は、フィルム全体に対して1～50000ppmの範囲が好ましい。同様に上記熱安定剤の添加量は、フィルム全体に対して1～50000ppmの範囲が好ましい。なお、本発明では白色度に優れているため、上記添加剤のうち蛍光増白剤をフィルム中に添加しなくても良い。

[0037] 更に隠蔽性や白色度を向上させるため、ポリエステル系樹脂中またはポリプロピレン系樹脂中に、必要に応じて無機粒子を添加することができる。上記無機粒子の種類は特に限定されず、例えば、シリカ、カオリナイト、タルク、炭酸カルシウム、ゼオライト、アルミナ、硫酸バリウム、酸化チタン、硫化亜鉛などが挙げられる。これらのうち、隠蔽性や白色度を一層向上させる観点から、酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウムが好ましい。上記無機粒子は、単独で用いても良いし、二種類以上併用しても良い。上記無機粒子は、予めポリエステル系樹脂もしくはポリプロピレン系樹脂中に添加することにより、フィルム内に含有させることができる。

[0038] 上記無機粒子をポリエステル系樹脂またはポリプロピレン系樹脂に混合する方法は特に限定されず、ポリエステル系樹脂とポリプロピレン系樹脂をドライブレンドした後、そのまま製膜機に投入する方法；ポリエステル系樹脂とポリプロピレン系樹脂をドライブレンド後、一般的な種々の混練機を用いて熔融混練してマスターバッチ化する方法などが挙げられる。

[0039] 本発明の空洞含有ポリエステル系フィルムは、製膜工程で発生した耳部と呼ばれるクリップ担持部や、破断トラブルなどで生じた屑フィルムなどを回収原料としてA層に含有しても良く、回収原料を用いた場合でも良好な隠蔽性、白色度が得られる。具体的には、空洞含有ポリエステル系フィルムより得られた回収原料を押出工程に戻し、この回収原料を、白色度、製膜性などの観点から、A層の樹脂原料100質量%中5～60質量%含むことが好ましい。なお、B層中に回収原料を含有しても良いが、白色度の悪化、回収原料中のポリプロピレン系樹脂の露出などの問題があるため、含有しないことが好ましい。

[0040] (B層について)

本発明の空洞含有ポリエステル系フィルムは、上記内部空洞含有層(A層)の少なくとも片面にポリエステル系樹脂からなる層(B層)が積層された積層体であっても良い。B層に用いられるポリエステル系樹脂は無機粒子を含有しても良い。このように積層構造とすることにより、フィルムの製造工程でポリプロピレン系樹脂を含むA層が表層に露出して、ロール汚れなどの汚染を防止することができる。また、A層が回収原料を含み、B層に用いられるポリエステル系樹脂が無機粒子を含む場合、上記A層を上記B層で覆うことで、白色度の低下を防止することができる。

[0041] 上記積層体として、2層(A層/B層)、または3層(B層/A層/B層)が挙げられる。好ましくは3層である。

[0042] 本発明の空洞含有ポリエステル系フィルム層が3層からなる場合、フィルム全体の厚みに対するB層の合計厚み(両最外層を合計した厚み)の比率は、空洞発現性やポリプロピレン系樹脂の露出抑制の観点から、1～40%が好ましく、5～30%であることがより好ましい。B層の厚みが1%に満たない場合、ポリプロピレン系樹脂の露出を十分抑制できない虞がある。一方、B層の厚みが40%よりも多い場合、十分な軽量性やクッション性を得るための空洞を形成させることが難しい傾向にある。

[0043] 上記B層に含まれる無機粒子は特に限定されず、例えばシリカ、カオリナ

イト、タルク、炭酸カルシウム、ゼオライト、アルミナ、硫酸バリウム、酸化チタン、硫化亜鉛などが挙げられる。隠蔽性や白色度の観点から、酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウムが好ましく、酸化チタンがより好ましい。上記無機粒子は、単独で使用しても良く、二種類以上併用しても良い。上記無機粒子は、予めポリエステル系樹脂中に添加することにより、フィルム内に含有させることができる。

[0044] 上記B層中に含まれる無機粒子の量は特に限定されず、1～35質量%が好ましく、2～30質量%がより好ましい。無機粒子の含有量が1質量%未満の場合、隠蔽性や白色度の向上効果が発揮されない傾向にある。一方、無機粒子の含有量が35質量%より多い場合、製膜性の悪化やフィルムの機械的強度の著しい低下を招く。

[0045] (その他の層について)

本発明の空洞含有ポリエステル系フィルムは、印刷用インキやコーティング剤などの塗れ性や接着性を改良するため、上記B層の少なくとも片面に塗布層を設けることができる。上記塗布層を構成する化合物として、ポリエステル系樹脂が好ましい。但し、これに限定されず、ポリウレタン樹脂、ポリエステルウレタン樹脂、アクリル系樹脂などのような、ポリエステル系フィルムの接着性向上に有用なる化合物を用いることもできる。

[0046] 上記塗布層を設ける方法は特に限定されず、グラビアコート方式、キスコート方式、ディップ方式、スプレーコート方式、カーテンコート方式、エアナイフコート方式、ブレードコート方式、リバースロールコート方式など通常用いられている方法を適用できる。塗布する段階も特に限定されず、フィルムの延伸前に塗布する方法、縦延伸の後に塗布する方法、延伸処理の終了したフィルム表面に塗布する方法などのいずれの方法も適用可能である。

[0047] 次に、本発明に係る空洞含有ポリエステル系フィルムの製造方法について説明する。

[0048] 上記内部空洞含有層(A層)を含む本発明フィルムの製造方法は、上記要件(1)～(3)を満たすポリエステル系樹脂とポリプロピレン系樹脂とを

含み、上記ポリプロピレン系分散樹脂の分散粒子径は平均円相当径で $7 \sim 13 \mu\text{m}$ である層（A層）を有するシートを溶融押出によって形成する押出工程と、上記シートを少なくとも一軸方向に延伸する延伸工程と、を含む。好ましくは、上記延伸工程の後、上記ポリエステル系樹脂の融点を T_m ($^{\circ}\text{C}$) としたとき、 $(T_m - 60^{\circ}\text{C}) \sim T_m$ の温度で熱固定する熱固定工程を含む。

[0049] なお、上記A層の少なくとも片面にB層を有する本発明フィルム（積層）の製造方法は、上記製造方法の押出工程において、前記A層に前記B層が積層された積層体をシート状に溶融押出すること以外は、上記A層を含む製造方法と同じである。よって、以下では、これらをまとめて説明する。

[0050] 以下、各工程について説明する。

[0051] （押出工程）

上記押出工程では、前述した要件（1）～（3）を満たすポリエステル系樹脂とポリプロピレン系樹脂とを用いることが重要である。これにより、A層中のポリプロピレン系分散樹脂の分散粒子径が平均円相当径で $7 \sim 13 \mu\text{m}$ となる。好ましくは $8 \sim 12 \mu\text{m}$ である。分散粒子径が $7 \mu\text{m}$ 未満の場合、空洞が潰れ易くなって所定の空洞が得られ難く、十分な軽量性や隠蔽性が得られない。一方、分散粒子径が $13 \mu\text{m}$ よりも大きい場合、面積が $10 \sim 50 \mu\text{m}^2$ の大きな空洞が形成されるが、その個数が減少するため、隠蔽性が低下する。

[0052] 上記以外は特に限定されず、ポリエステル系フィルムの一般的な方法を適用することができる。例えば、上記原料樹脂の混合物を通常の方法で乾燥した後、T字の口金からシート状に溶融押出し、静電印加法などにより、キャストイングドラムに密着させて冷却固化すると未延伸フィルムが得られる。なお、上記分散粒子径は、溶融押出したシート状のものをキャストイングドラムで冷却固化して得られる未延伸フィルムの断面を観察して求めることができる。上記分散粒子径の詳細な測定方法は、後述する。

[0053] （延伸工程）

次いで、上記未延伸フィルムを延伸するが、当該延伸工程は特に限定されない。以下では、最も一般的に用いられる逐次二軸延伸方法、特に未延伸フィルムを長手方向に縦延伸し、次いで幅方向に横延伸する方法を例に説明するが、これに限定する趣旨でない。

[0054] まず、長手方向への縦延伸工程では、フィルムを加熱し、周速が異なる2本あるいは多数本のロール間で2.5～5.0倍に延伸する。このときの加熱手段は、加熱ロールを用いる方法でも非接触の加熱媒体を用いる方法でも良く、それらを併用しても良い。製膜性の観点から、フィルムの温度を($T_g - 10^\circ\text{C}$)～($T_g + 50^\circ\text{C}$)の範囲とすることが好ましい。 T_g はポリエステル系樹脂のガラス転移温度である。

[0055] 次いで1軸延伸フィルムをテンターに導入し、幅方向に($T_g - 10^\circ\text{C}$)～($T_m - 10^\circ\text{C}$)の温度で2.5～5倍に延伸することで2軸延伸フィルムが得られる。 T_m はポリエステル系樹脂の融点である。

[0056] (熱固定工程)

上記のようにして得られるフィルムに熱固定処理を施す。熱固定温度は、熱寸法安定性の観点から($T_m - 60^\circ\text{C}$)～ T_m の範囲で行うことが好ましい。より好ましくは、($T_m - 50^\circ\text{C}$)～($T_m - 15^\circ\text{C}$)である。上記温度を下回ると、熱寸法安定性が悪化する。上記温度を超えると、マトリックスのポリエステル系樹脂も軟化してしまう。

[0057] 本発明では、空洞含有ポリエステル系フィルムより得られた回収原料を押出工程に戻して再利用することもできる。具体的には、A層の樹脂原料100質量%中、回収原料の含有量が5～60質量%となるようにすることが好ましい。

[0058] (本発明の空洞含有ポリエステル系フィルムについて)

このようにして得られる本発明に係る空洞含有ポリエステル系フィルムは、空洞が潰れない程度の最適な大きさの空洞が多数存在する(具体的には、該フィルム表面の垂直断面において、面積が $10 \sim 50 \mu\text{m}^2$ の大きい空洞が10個以上/ $10000 \mu\text{m}^2$ 存在する)ため、低比重化および高隠蔽性を両

立することができる。好ましくは、20個以上／10000 μm^2 である。上記空洞が10個未満／10000 μm^2 の場合、十分な軽量性や隠蔽性が得られない。一方、その上限は特に限定されないが、製膜性を考慮すると、おおむね、100個以下／10000 μm^2 で程度である。なお、空洞の面積および個数の測定方法は、後述する。

[0059] 本発明に係る空洞含有ポリエステル系フィルムの見かけ密度は0.8～1.2 g/cm^3 である。好ましくは0.9～1.15 g/cm^3 である。見かけ密度が0.8 g/cm^3 未満の場合、空洞が多過ぎるため、印刷加工などの後加工時や使用時において取り扱い性が悪くなる。一方、1.2 g/cm^3 を超える場合、十分な軽量性やクッション性が得られない。なお、見かけ密度の測定方法は、後述する。

[0060] 本発明に係る空洞含有ポリエステル系フィルムの光学濃度（OD値）は0.55以上（厚み50 μm 換算）であることが好ましく、0.6以上がより好ましい。OD値が0.55未満の場合、十分な隠蔽性が得られない傾向にあり、ラベルなどに用いた場合、印刷時の画像の鮮明性が劣り、商品価値を損ねる虞がある。尚、OD値の測定方法は、後述する。

[0061] 本発明に係る空洞含有ポリエステル系フィルムの色調b値は4.0以下であることが好ましく、3.0以下であることがより好ましい。b値が4.0よりも大きい場合、白色度に劣り、ラベルなどにした場合、印刷時の鮮明性が低下して、商品価値を損ねる虞がある。

[0062] 本発明に係る空洞含有ポリエステル系フィルムは、150℃で30分間熱処理したときの長手方向および幅方向の熱収縮率がいずれも、後加工性などの観点から、2.0%以下であることが好ましく、1.8%以下であることがより好ましい。

[0063] 本発明に係る空洞含有ポリエステル系フィルムの厚みは特に限定されないが、おおむね、20～300 μm であることが好ましい。

[0064] 本発明の空洞含有ポリエステルフィルムは、低コストで、且つ、軽量性やクッション性などに優れ、隠蔽性や白色度も良好である。そのため、上記フ

ィルムは、例えばラベル、カード、包装材料などの基材として好適に用いられる。

- [0065] 本願は、2016年3月29日に出願された日本国特許出願第2016-064792号および2016年11月16日に出願された日本国特許出願第2016-223529号に基づく優先権の利益を主張するものである。2016年3月29日に出願された日本国特許出願第2016-064792号および2016年11月16日に出願された日本国特許出願第2016-223529号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

実施例

- [0066] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。但し、本発明は以下の実施例に限定されない。

- [0067] 以下の実施例および比較例における各評価項目は、次の方法で測定した。

- [0068] (1) 溶融粘度 ($\eta 1$ 、 $\eta 2$)

ポリエステル系樹脂およびポリプロピレン系樹脂の各溶融粘度は、東洋精機社製キャピログラフ1D（キャピラリー長：10mm、キャピラリー径：1mm）を用いて、溶融温度280℃、せん断速度121.6 sec⁻¹の条件下で測定した。

- [0069] (2) ポリプロピレン系樹脂の分散粒子径

A層中のポリプロピレン系樹脂の分散粒子径は、以下の手順で測定した。まず、T字の口金よりシート状に溶融押出し、静電印加法によりキャストイングドラムに密着させて30℃で冷却固化し、未延伸フィルムを得た。得られた未延伸フィルムをマイクロトームにて長手方向と平行になるように断面を切出した。次いで、(株)真空デバイス製マグネトロンスパッタ装置「MSP-1S」を用いて、放電電流40mA、処理時間30secの条件にて白金蒸着処理を行った後、日本電子株式会社製走査型電子顕微鏡「JSM-6510A」を用いて断面を観察した。得られた画像より、ポリエステル系樹脂中のポリプロピレン系樹脂の分散体を無作為に300点選択し、各分散体の面積を求め、真円に換算したときの直径の平均値を算出して分散粒子径と

した。

[0070] (3) 製膜性

2時間製膜し続けたときの破断回数に基づき、以下のように評価した。本実施例では○を製膜性に優れると評価した。

○：破断なし

△：2～3回破断

×：頻繁に破断し、製膜不可

[0071] (4) 空洞の面積および個数

A層中の空洞の面積および個数は、以下の手順で測定した。まず、得られたフィルムをミクロトームにてフィルム表面と垂直になるように断面を切出した。次いで、(株)真空デバイス製マグネトロンスパッタ装置「MS P-1 S」を用いて、放電電流40 mA、処理時間30 secの条件にて白金蒸着処理を行った後、日本電子株式会社製走査型電子顕微鏡(SEM)「JSM-6510A」を用いて倍率500倍にて断面を観察し、SEM画像を得た。次に、画像解析ソフト(WINROOF、三谷商事株式会社製)を用いて、SEM画像内のA層部分を解析範囲内とし、判別分析法による自動二値化処理にて全ての空洞を抽出した。そして、各々の空洞の面積および個数を算出し、次式より、10000 μm^2 あたりにおける面積が10～50 μm^2 の空洞の個数を求めた。測定に当たり、解析範囲内の上記A層の面積は、最低でも10000 μm^2 とした。そのため、例えば一枚のSEM画像で上記の最低面積を超えない場合は、10000 μm^2 を超えるまでSEM画像を撮影し、解析範囲とした。

10～50 μm^2 の空洞の個数 (個/10000 μm^2)

= [10～50 μm^2 の空洞の個数 (個) / 解析範囲内のA層の面積 (μm^2)] × 10⁴

[0072] (5) 見かけ密度

フィルムを5.0 cm四方の正方形に4枚切り出した試料を4枚重ね合わせて、マイクロメーターを用いて厚みの場所を変えて10点測定し、4枚重

ね合わせた総厚みの平均値を有効数字4桁で求めた。この平均値を4で除して有効数字3桁に丸め、一枚あたりの平均厚み（ $t : \mu m$ ）とした。上記試料4枚の総重量（ $w : g$ ）を、自動上皿天秤を用いて有効数字4桁で測定し、次式より見かけ密度を求めた。なお、見かけ密度は有効数字3桁に丸めた。

$$\text{見かけ密度 (g/cm}^3\text{)} = w / (5.0 \times 5.0 \times t \times 10^{-4} \times 4)$$

[0073] (6) 光学濃度（OD値）

伊原電子工業株式会社製透過濃度計「I h a c - T 5 型」を用いてOD値を測定し、フィルム厚み50 μm あたりの値に換算した。OD値が高いほど、隠蔽性が大きいことを示す。

[0074] (7) 色調b値

色調b値は、日本電色社製色差計「Z E 6 0 0 0」を用いて、J I S - Z 8 7 2 2により測定し、フィルム厚み50 μm あたりの値に換算した。色調b値が小さい程、白色度が高く、黄色味が弱いと判断される。

[0075] (8) 長手方向および幅方向の熱収縮率

長手方向および幅方向に対し、幅10 mm、長さ250 mmに切り取った試料を用意し、200 mm間隔で印を付け、5 g fの一定張力下で印の間隔（A）を測定した。次いで、フィルムを無荷重下の状態で、150℃で30分間加熱処理した後、5 g fの一定張力下で印の間隔（B）を測定し、下式より熱収縮率を求めた。

$$\text{熱収縮率 (\%)} = (A - B) / A \times 100$$

[0076] 表1に示す原料を用い、下記実施例および比較例のフィルムを作製した。

[0077] (実施例1)

[酸化チタンマスターペレット（M1）の製造]

熔融粘度200 Pa・sのポリエチレンテレフタレート樹脂50質量%に平均粒径0.3 μm （電顕法）のアナタース型二酸化チタンを50質量%混合したものをベント式2軸押出機に供給し、混練りして酸化チタン含有マスターペレット（M1）を製造した。

[0078] [未延伸フィルムの製造]

熔融粘度 $200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ のポリエチレンテレフタレート樹脂 83 質量%、および熔融粘度 $500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ のポリプロピレン樹脂 12 質量%、前記酸化チタン含有マスターペレット (M1) 5 質量%を混合して真空乾燥を施し、空洞含有ポリエステル A 層の原料とした。一方、前記酸化チタン含有マスターペレット (M1) 30 質量%と熔融粘度 $200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ のポリエチレンテレフタレート樹脂 70 質量%とをペレット混合して真空乾燥を施し、無機粒子含有ポリエステル B 層の原料とした。これらの原料を別々の押出機に供給して 280°C で熔融し、空洞含有ポリエステル A 層と無機粒子含有ポリエステル B 層とが B/A/B の順になるよう積層し、その厚み比率が $10/80/10$ となるようにフィードブロックで接合した後、Tダイから 30°C に調節された冷却ドラム上に押し出し、2種3層構成の未延伸フィルムを製造した。

[0079] [空洞含有ポリエステル系フィルムの作製]

このようにして得られた未延伸フィルムを、加熱ロールを用いて 70°C に均一加熱し、周速が異なる2対のニップロール間で3.4倍に縦延伸した。このとき、フィルムの補助加熱装置として、ニップロール中間部に金反射膜を備えた赤外線加熱ヒータ（定格 20 W/cm ）を、フィルムの両面に対向してフィルム表面から 1 cm の距離となるように設置して加熱した。このようにして得られた1軸延伸フィルムをテンターに導き、 140°C に加熱して4.0倍に横延伸し、幅固定して 240°C で熱固定処理を施し、更に 210°C で幅方向に3%緩和させることにより、厚み $50 \mu\text{m}$ の空洞含有ポリエステル系フィルムを得た (B/A/B)。実施例1の評価結果を表1に併記する。表1に示すように実施例1のフィルムは、上記要件(1)～(3)を満足する原料樹脂を用いたため、ポリプロピレン樹脂の分散粒子径が適切なサイズに制御されており、 $10 \sim 50 \mu\text{m}^2$ の大きい空洞の数も多く、見かけ密度、OD値（隠蔽性）、色調b値、熱収縮率（MD方向およびTD方向）、および製膜性は全て良好であった。

[0080] (実施例 2)

本実施例では、回収原料を使用した空洞含有ポリエステル系フィルムを作製した。詳細には、上記実施例 1 のテンターでの横延伸工程にて得られた耳部を用い、粉碎、溶融押出して回収原料を作製した。このようにして得られた回収原料を A 層に添加し、A 層の 25 質量%が上記回収原料となるように添加したこと以外は、上記実施例 1 の A 層の組成と同じになるようにポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリプロピレン樹脂及び酸化チタンマスターペレット (M1) の添加量を調整し、これを A 層の原料とした。それ以外は実施例 1 と同様にして、厚み 50 μm の空洞含有ポリエステル系フィルム (B/A/B) を得た。実施例 2 の評価結果を表 1 に併記する。実施例 2 のフィルムも実施例 1 と同様、全ての特性が良好であった。

[0081] (実施例 3)

上記実施例 2 において A 層中のポリエチレンテレフタレート樹脂を溶融粘度 132 Pa $\cdot$ s のものに変更した以外は実施例 2 と同様にして、回収原料を使用した厚み 50 μm の空洞含有ポリエステル系フィルム (B/A/B) を得た。実施例 3 の評価結果を表 1 に併記する。実施例 3 のフィルムも実施例 1、2 と同様、全ての特性が良好であった。

[0082] (実施例 4)

実施例 2 において、A 層中のポリプロピレン樹脂を溶融粘度 610 Pa $\cdot$ s のものに変更し、且つ、回収原料の添加量が 45 質量%となるように添加した以外は実施例 2 と同様にして、回収原料を使用した厚み 50 μm の空洞含有ポリエステル系フィルム (B/A/B) を得た。実施例 4 の評価結果を表 1 に併記する。実施例 4 のフィルムも実施例 1～3 と同様、全ての特性が良好であった。

[0083] (実施例 5)

実施例 2 において、A 層中のポリエチレンテレフタレート樹脂を溶融粘度 185 Pa $\cdot$ s のものに変更し、且つ、ポリプロピレン樹脂を溶融粘度 372 Pa $\cdot$ s のものに変更した以外は実施例 2 と同様にして、回収原料を使用

した厚み $50\ \mu\text{m}$ の空洞含有ポリエステル系フィルム (B/A/B) を得た。実施例 5 の評価結果を表 1 に併記する。実施例 5 の評価結果を表 1 に併記する。実施例 5 のフィルムも実施例 1～4 と同様、全ての特性が良好であった。

[0084] (実施例 6)

実施例 2 において A 層中のポリエチレンテレフタレート樹脂を溶融粘度 $310\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ のものに変更した以外は実施例 2 と同様にして、回収原料を使用した厚み $50\ \mu\text{m}$ の空洞含有ポリエステル系フィルム (B/A/B) を得た。実施例 6 の評価結果を表 1 に併記する。実施例 6 の評価結果を表 1 に併記する。実施例 6 のフィルムも実施例 1～5 と同様、全ての特性が良好であった。

[0085] (実施例 7)

実施例 2 において、A 層中のポリエチレンテレフタレート樹脂を溶融粘度 $132\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ のものに変更し、且つ、ポリプロピレン樹脂を溶融粘度 $553\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ のものに変更した以外は実施例 2 と同様にして、回収原料を使用した厚み $50\ \mu\text{m}$ の空洞含有ポリエステル系フィルムを得た (B/A/B)。実施例 7 の評価結果を表 1 に併記する。実施例 7 の評価結果を表 1 に併記する。実施例 7 のフィルムも実施例 1～6 と同様、全ての特性が良好であった。

[0086] (実施例 8)

実施例 8 では、A 層のみからなるフィルムを作製した。詳細には実施例 2 において、B 層を用いず、A 層中のポリプロピレン樹脂を溶融粘度 $759\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ のものに変更し、組成比が実施例 1 と同じになるように変更した以外は実施例 2 と同様にして、回収原料を使用した厚み $50\ \mu\text{m}$ の空洞含有ポリエステル系フィルム (A 層のみ) を得た。このとき、組成比は、実施例 1 の全層における組成比と同じになるように、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリプロピレン樹脂および酸化チタンマスターペレット (M1) の添加量を調整した。実施例 8 の評価結果を表 1 に併記する。TD 延伸時に破断が散

発した（表1の製膜性の評価△）が、破断前のサンプルを少量採取して各特性を測定したところ、製膜性以外の特性は全て良好であった。

[0087]（比較例1）

実施例2においてA層中のポリプロピレン樹脂を溶融粘度 $200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ のものに変更した以外は実施例2と同様にして、回収原料を使用した厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ の空洞含有ポリエステル系フィルム（B/A/B）を得た。比較例1の評価結果を表1に併記する。比較例1ではポリプロピレン系樹脂の溶融粘度が低く、且つ溶融粘度比が小さい原料樹脂を用いたため、分散粒子径が小さくなり、 $10\sim 50\text{ }\mu\text{m}^2$ の空洞の数が少なく、見かけ密度が大きく、隠蔽性が低下した。

[0088]（比較例2）

実施例2においてA層中のポリエチレンテレフタレート樹脂を溶融粘度 $78\text{ Pa}\cdot\text{s}$ のものに変更した以外は実施例2と同様にして、回収原料を使用した厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ の空洞含有ポリエステル系フィルム（B/A/B）の製膜を行った。TD延伸時に破断が多発したが、破断前のサンプルを少量採取し、各物性を測定した。比較例2の評価結果を表1に併記する。比較例2ではポリエチレンテレフタレート樹脂の溶融粘度が低く、且つ溶融粘度比が大きい原料樹脂を用いたため、分散粒子径が大きく、 $10\sim 50\text{ }\mu\text{m}^2$ の空洞の数が少なく、隠蔽性が低下した。

[0089]（比較例3）

実施例2において、A層中のポリエチレンテレフタレート樹脂を溶融粘度 $420\text{ Pa}\cdot\text{s}$ のものに変更し、且つ、ポリプロピレン樹脂を溶融粘度 $402\text{ Pa}\cdot\text{s}$ のものに変更した以外は実施例2と同様にして、回収原料を使用した厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ の空洞含有ポリエステル系フィルム（B/A/B）を得た。比較例3の評価結果を表1に併記する。比較例3ではポリエチレンテレフタレート樹脂の溶融粘度が高く、且つ溶融粘度比が小さい原料樹脂を用いたため、ポリプロピレン系樹脂の分散粒子径が小さくなり、 $10\sim 50\text{ }\mu\text{m}^2$ の空洞の数が少なく、見かけ密度が大きく、隠蔽性が低下した。

[0090] (比較例 4)

比較例 4 は実施例 8 と同様、A 層のみからなるフィルムを作製し、且つ、A 層に相溶化剤を添加した例である。詳細には実施例 8 において、A 層中に分散剤としてポリエチレングリコール PEG (分子量 4000) を 1 質量% 添加した以外は実施例 8 と同様にして、回収原料を使用した厚み 50 μm の空洞含有ポリエステル系フィルムを得た (A 層のみ)。TD 延伸時に破断が散発したため、破断前のサンプルを少量採取し、各特性を評価した。比較例 4 の評価結果を表 1 に併記する。比較例 4 では相溶化剤を添加したため、ポリプロピレン系樹脂の分散粒子径が小さくなり、見かけ密度が大きく、隠蔽性が低下し、色調 b 値が増加した。また、相溶化剤を添加し、ポリプロピレン系樹脂の溶融粘度が高いため、製膜性が低下した。

[0091]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
A層	PET	200	200	200	185	310	132	200	200	78	420	200
	PP	500	500	500	372	500	553	759	200	500	402	759
	溶解粘度比 (η_2/η_1)	2.5	2.5	3.8	2.0	1.6	4.2	3.8	1.0	6.4	1.0	3.8
	相溶化剤(PEG)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
B層	PET	200	200	200	200	200	200	—	200	200	200	—
分散粒子径	μm	8.7	8.8	11.3	8.4	7.5	12.2	11.5	6.0	15.0	6.2	3.3
見かけ密度	g/cm^3	1.06	1.06	1.00	1.11	1.17	0.97	0.99	1.28	0.92	1.26	1.31
OD値 (光学濃度:隠蔽性)		0.65	0.65	0.61	0.63	0.58	0.59	0.60	0.51	0.53	0.51	0.49
色調b値		1.3	1.6	1.8	1.6	1.6	1.8	2.6	2.2	2.3	1.8	4.5
10~50 μm^2 の 空洞の数	個/10000 μm^2	50	48	40	32	26	30	42	5	5	3	0
熱収縮率 (MD方向)	%	1.5	1.5	1.4	1.5	1.5	1.5	1.5	1.4	1.3	1.4	1.5
熱収縮率 (TD方向)	%	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3
製膜性		○	○	○	○	○	○	△	○	×	○	△

産業上の利用可能性

[0092] 本発明によれば、安価なポリプロピレン系樹脂を空洞発現剤として使用した場合でも、軽量性やクッション性に優れ、隠蔽性、白色度、および熱寸法安定性も良好な空洞含有ポリエステル系フィルムを提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] 内部に空洞を含有する層（A層）を含むポリエステル系フィルムであって、

前記空洞含有層は、ポリエステル系マトリックス樹脂とポリプロピレン系分散樹脂とを含有すると共に、前記フィルムの垂直断面を観察したとき、面積が $10 \sim 50 \mu\text{m}^2$ の空洞が 10 個以上/ $10000 \mu\text{m}^2$ 存在することを特徴とする空洞含有ポリエステル系フィルム。

[請求項2] 前記空洞含有層は、下記要件（1）～（3）を満たすと共に、前記フィルムの見かけ密度が $0.8 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ の範囲内にある請求項1に記載の空洞含有ポリエステル系フィルム。

（1）前記ポリエステル系樹脂の熔融温度 280°C 、せん断速度 121.6 sec^{-1} における熔融粘度（ η_1 ）が $90 \sim 400 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

（2）前記ポリプロピレン系樹脂の熔融温度 280°C 、せん断速度 121.6 sec^{-1} における熔融粘度（ η_2 ）が $300 \sim 850 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

（3）前記ポリエステル系樹脂と前記ポリプロピレン系樹脂の熔融温度 280°C 、せん断速度 121.6 sec^{-1} における熔融粘度比（ η_2/η_1 ）が $1.5 \sim 4.5$

[請求項3] 内部に空洞を含有する層（A層）を含むポリエステル系フィルムであって、

前記空洞含有層は、下記要件（1）～（3）を満たすポリエステル系マトリックス樹脂とポリプロピレン系分散樹脂とを含有すると共に、

前記フィルムの見かけ密度が $0.8 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ の範囲内にあることを特徴とする空洞含有ポリエステル系フィルム。

（1）前記ポリエステル系樹脂の熔融温度 280°C 、せん断速度 121.6 sec^{-1} における熔融粘度（ η_1 ）が $90 \sim 400 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

（2）前記ポリプロピレン系樹脂の熔融温度 280°C 、せん断速度 1

21.6 s e c⁻¹における溶融粘度 (η_2) が300～850 Pa · s

(3) 前記ポリエステル系樹脂と前記ポリプロピレン系樹脂の溶融温度280℃、せん断速度21.6 s e c⁻¹における溶融粘度比 (η_2 / η_1) が1.5～4.5

[請求項4] 前記ポリプロピレン系樹脂の溶融粘度 (η_2) が700 Pa · s 以下である請求項2または3に記載の空洞含有ポリエステル系フィルム。

[請求項5] 前記A層は、更に前記空洞含有ポリエステル系フィルムの回収原料を5～60質量%含有する請求項1～4のいずれかに記載の空洞含有ポリエステル系フィルム。

[請求項6] 前記A層の少なくとも片面にポリエステル系樹脂からなる層 (B層) が積層されたものである請求項1～5のいずれかに記載の空洞含有ポリエステル系フィルム。

[請求項7] 前記B層は無機粒子を含有する請求項6に記載の空洞含有ポリエステル系フィルム。

[請求項8] 前記無機粒子が酸化チタンである請求項7に記載の空洞含有ポリエステル系フィルム。

[請求項9] 前記A層は相溶化剤を含有しないものである請求項1～8のいずれかに記載の空洞含有ポリエステル系フィルム。

[請求項10] 光学濃度が0.55以上 (厚み50 μ m換算) であり、且つ、色調b値が4以下である請求項1～9のいずれかに記載の空洞含有ポリエステル系フィルム。

[請求項11] 150℃で30分間熱処理したときの長手方向および幅方向の熱収縮率がいずれも、2.0%以下である請求項1～10のいずれかに記載の空洞含有ポリエステル系フィルム。

[請求項12] 内部に空洞を含有する層 (A層) を含み、見かけ密度が0.8～1.2 g / c m³の範囲内にあるポリエステル系フィルムの製造方法で

あって、

下記要件（１）～（３）を満たすポリエステル系マトリックス樹脂とポリプロピレン系分散樹脂とを含み、前記ポリプロピレン系分散樹脂の分散粒子径は平均円相当径で $7 \sim 13 \mu\text{m}$ である層（Ａ層）を有するシートを熔融押出によって形成する押出工程と、

前記シートを少なくとも一軸方向に延伸する延伸工程と、
を含むことを特徴とする空洞含有ポリエステル系フィルムの製造方法。

（１）前記ポリエステル系樹脂の熔融温度 280°C 、せん断速度 121.6 sec^{-1} における熔融粘度（ η_1 ）が $90 \sim 400 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

（２）前記ポリプロピレン系樹脂の熔融温度 280°C 、せん断速度 121.6 sec^{-1} における熔融粘度（ η_2 ）が $300 \sim 850 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

（３）前記ポリエステル系樹脂と前記ポリプロピレン系樹脂の熔融温度 280°C 、せん断速度 121.6 sec^{-1} における熔融粘度比（ η_2 / η_1 ）が $1.5 \sim 4.5$

[請求項13]

内部に空洞を含有する層（Ａ層）の少なくとも片面にポリエステル系樹脂からなる層（Ｂ層）が積層され、見かけ密度が $0.8 \sim 1.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲内にあるポリエステル系フィルムの製造方法であって、

下記要件（１）～（３）を満たすポリエステル系マトリックス樹脂とポリプロピレン系分散樹脂とを含み、前記ポリプロピレン系分散樹脂の分散粒子径は平均円相当径で $7 \sim 13 \mu\text{m}$ である層（Ａ層）と；
前記Ｂ層とを有するシートを熔融押出によって形成する押出工程と、

前記シートを少なくとも一軸方向に延伸する延伸工程と、
を含むことを特徴とする空洞含有ポリエステル系フィルムの製造方法。

（１）前記ポリエステル系樹脂の熔融温度 280°C 、せん断速度 12

1. 6 sec^{-1} における溶融粘度 (η_1) が $90 \sim 400 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

(2) 前記ポリプロピレン系樹脂の溶融温度 280°C 、せん断速度 1

2 1. 6 sec^{-1} における溶融粘度 (η_2) が $300 \sim 850 \text{ Pa} \cdot$

s

(3) 前記ポリエステル系樹脂と前記ポリプロピレン系樹脂の溶融温度 280°C 、せん断速度 1 2 1. 6 sec^{-1} における溶融粘度比 (η

2 / η_1) が 1. 5 ~ 4. 5

[請求項14]

前記延伸工程の後に、

前記ポリエステル系樹脂の融点を T_m ($^\circ\text{C}$) としたとき、($T_m - 60^\circ\text{C}$) ~ T_m の温度で熱固定する熱固定工程を含む請求項 1 2 または 1 3 に記載の空洞含有ポリエステル系フィルムの製造方法。

[請求項15]

前記空洞含有ポリエステル系フィルムより得られた回収原料を前記押出工程に戻し、この回収原料の割合を前記 A 層の樹脂原料 1 0 0 質量% 中 5 ~ 6 0 質量% にする請求項 1 2 ~ 1 4 のいずれかに記載の空洞含有ポリエステル系フィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/011307

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J9/00(2006.01)i, B32B5/18(2006.01)i, 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)

C08J9/00-9/42, B32B1/00-43/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
X	JP 2003-105115 A (Toyobo Co., Ltd.), 09 April 2003 (09.04.2003), paragraphs [0038], [0041], [0058]; comparative example 3; table 1; fig. 1 (Family: none)	1, 6-7, 9, 11
X	JP 8-143692 A (Toyobo Co., Ltd.), 04 June 1996 (04.06.1996), comparative example 3; table 2; fig. 1 (Family: none)	1, 9, 11
X	JP 2000-326647 A (Toyobo Co., Ltd.), 28 November 2000 (28.11.2000), comparative example 3; table 2; fig. 1 (Family: none)	1, 9, 11

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 June 2017 (08.06.17)

Date of mailing of the international search report
20 June 2017 (20.06.17)

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/JP2017/011307

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 8-302048 A (Toyobo Co., Ltd.), 19 November 1996 (19.11.1996), (Family: none)	1-15
A	JP 2002-363322 A (Toray Industries, Inc.), 18 December 2002 (18.12.2002), (Family: none)	1-15
A	JP 2007-517924 A (Eastman Chemical Co.), 05 July 2007 (05.07.2007), & US 2005/0119359 A1 & US 2005/0118406 A1 & US 2007/0004813 A1 & WO 2005/061596 A1 & WO 2005/061628 A1 & EP 1692217 A1 & EP 1692226 A1 & KR 10-2006-0117962 A & KR 10-2006-0122881 A & CN 1886465 A & CN 1890302 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J9/00(2006.01)i, B32B5/18(2006.01)i, 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. C08J9/00-9/42, B32B1/00-43/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
X	JP 2003-105115 A（東洋紡績株式会社）2003.04.09, [0038]、[0041]、[0058]、比較例3、表1、図1 （ファミリーなし）	1, 6-7, 9, 11
X	JP 8-143692 A（東洋紡績株式会社）1996.06.04, 比較例3、表2、図1（ファミリーなし）	1, 9, 11
X	JP 2000-326647 A（東洋紡績株式会社）2000.11.28, 比較例3、表2、図1（ファミリーなし）	1, 9, 11

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

08.06.2017

国際調査報告の発送日

20.06.2017

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）

福井 弘子

4 F

5814

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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 8-302048 A (東洋紡績株式会社) 1996. 11. 19, (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2002-363322 A (東レ株式会社) 2002. 12. 18, (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2007-517924 A (イーストマン ケミカル カンパニー) 2007. 07. 05, & US 2005/0119359 A1 & US 2005/0118406 A1 & US 2007/0004813 A1 & WO 2005/061596 A1 & WO 2005/061628 A1 & EP 1692217 A1 & EP 1692226 A1 & KR 10-2006-0117962 A & KR 10-2006-0122881 A & CN 1886465 A & CN 1890302 A	1-15