

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 10 月 5 日 (05.10.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/104126 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/36 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/306230

(22) 国際出願日: 2006 年 3 月 28 日 (28.03.2006)

(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2005-093158 2005 年 3 月 28 日 (28.03.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).

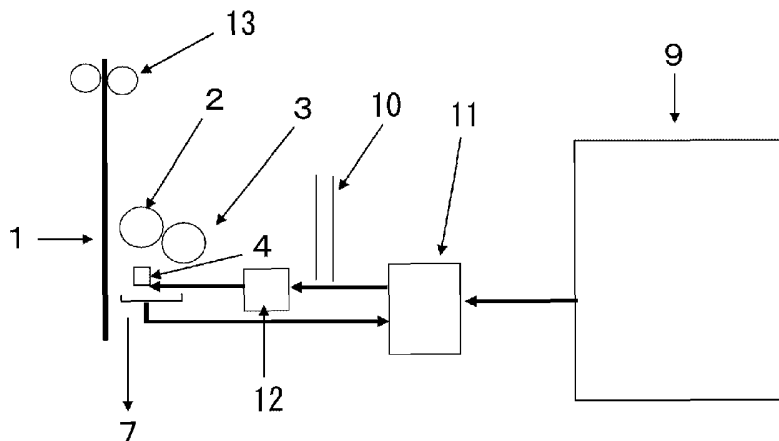
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 水野 直樹 (MIZUNO, Naoki) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 フィルム開発研究所 堅田フィルムセンター内 Shiga (JP). 岩出 茂則 (IWADE, Shigenori) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 フィルム開発研究所 堅田フィルムセンター内 Shiga (JP). 多喜 博 (TAKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 フィルム開発研究所 堅田フィルムセンター内 Shiga (JP). 森重 地加男 (MORISHIGE, Chikao) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 フィルム開発研究所 堅田フィルムセンター内 Shiga (JP). 西野 泰弘 (NISHINO, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 東洋紡績株式会社 本社内 Osaka (JP). 野瀬 克彦 (NOSE, Katsuhiko)

[続葉有]

(54) Title: LAMINATED THERMOPLASTIC RESIN FILM ROLL AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 積層熱可塑性樹脂フィルムロールおよびその製造方法



(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a laminated thermoplastic resin film roll having fewer optical defects and a process for the production of the roll. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A laminated thermoplastic resin film roll which is a roll-shaped product of a laminated film obtained by forming a coating layer comprising a resin component containing a copolyester resin or both a copolyester resin and a polyurethane resin and particles on at least one side of a thermoplastic resin film substrate, characterized in that the number of contained foreign particles which are 0.3 mm or above in length and are made mainly of both the above resin component and the above particles is 30/100m² or below; and a process for the production of the roll, which comprises filtering the copolyester resin solution to be used in preparing a coating fluid for the formation of a coating layer with a filter having a precision (particle size) of 0.5 μm to 10 μm under the conditions of solution temperature of 15°C or above but below 35°C, heating the filtrate to a temperature of 50°C or above but below 70°C, and then filtering the resulting filtrate with a filter having a precision (particle size) of 0.5 μm to 10 μm under the conditions of 15°C or above but below 35°C.

(57) 要約: 【課題】 光学欠点の少ない積層熱可塑性樹脂フィルムロール及びその製造方法を提供する。【解決手段】 熱可塑性樹脂フィルムを基材とし、該基材の少なくとも片面に共重合ポリエステル樹脂又は共重合ポリエステル樹脂とポリウレタ

[続葉有]

WO 2006/104126 A1



[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目
2番8号 東洋紡績株式会社 本社内 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, 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, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, 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).

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。

ン系樹脂とを含む樹脂成分、及び粒子を含有する被覆層を設けてなる積層フィルムのロール状物であって、被覆層樹脂成分と粒子を主成分とする長径0.3mm以上の異物の含有量が30個/100m²以下であることを特徴とする積層熱可塑性樹脂フィルムロールであり、その製造方法としては、塗布工程において塗布液調整に供する共重合ポリエステル樹脂の溶液を、液温度15℃以上35℃未満の条件下で濾過粒子サイズ0.5μm以上10μm以下のフィルターで濾過し、50℃以上70℃未満に加熱した後、さらに15℃以上35℃未満の条件下で濾過粒子サイズ0.5μm以上10μm以下のフィルターで濾過して処理する。

明 細 書

積層熱可塑性樹脂フィルムロールおよびその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、ディスプレイ関連用途に主として用いられる、反射防止フィルム、光拡散シート、プリズムシート、赤外線吸収フィルム、電磁波シールドフィルム、透明導電性フィルム、防眩フィルムなどの各種機能層（ハードコート層、光拡散層、プリズム層、赤外線吸収層、電磁波シールド層、透明導電層、防眩層など）との密着性に優れ、さらに、被覆層樹脂成分と粒子とを主成分とする異物による光学欠点が少なく、優れた透明性を有する積層熱可塑性樹脂フィルムロールに関するものである。

背景技術

- [0002] 一般に、液晶ディスプレイ(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)等のディスプレイの部材に用いられる光学機能性フィルムの基材には、ポリエチレンテレフタレート(PET)、アクリル系ポリマー、ポリカーボネート(PC)、トリアセチルセルロース(TAC)、ポリオレフィン等からなる透明フィルムが用いられている。これらの基材フィルムを各種光学機能フィルムに用いる場合には、基材フィルムに、各種用途に応じた機能層が積層される。例えば、表面の傷つきを防止する保護膜(ハードコート層)、外光の映り込みを防止する反射防止層(AR層)、光の集光や拡散に用いられるプリズム層、輝度を向上する光拡散層等の機能層が挙げられる。これらの基材の中でも、特に、二軸配向ポリエステルフィルムは、優れた透明性、寸法安定性、耐薬品性の点から、各種光学機能性フィルムの基材として広く使用されている。
- [0003] 一般に、二軸配向ポリエステルフィルムや二軸配向ポリアミドフィルムのような二軸配向熱可塑性フィルムの場合、フィルム表面は高度に結晶配向しているため、各種塗料、接着剤、インキなどとの密着性に乏しいという欠点がある。このため、従来から二軸配向熱可塑性樹脂フィルム表面に種々の方法で易接着性を付与する方法が提案されてきた。
- [0004] また、ポリオレフィンフィルムのような極性基を有しないフィルムでは、各種塗料、接着剤、インキなどとの密着性が非常に乏しいため、事前にコロナ放電処理、火焰処理な

どの物理的处理や化学处理を行った後、フィルム表面に種々の方法で易接着性を付与する方法が提案されてきた。

[0005] 例えば、基材の熱可塑性樹脂フィルムの表面に、ポリエステル、アクリル、ポリウレタン、アクリルグラフトポリエステルなどの各種樹脂を被覆層の主たる構成成分とし、塗布法によって基材フィルムに前記被覆層を設けることにより、基材フィルムに易接着性を付与する方法が一般的に知られている。この塗布法の中でも、結晶配向が完了する前の熱可塑性樹脂フィルムに、直接又は必要に応じてコロナ放電処理を施してから、前記樹脂の溶液または樹脂を分散媒で分散させた分散体を含む水性塗布液を基材フィルムに塗工し、乾燥後、少なくとも一軸方向に延伸し、次いで熱処理を施して、熱可塑性樹脂フィルムの結晶配向を完了させる方法（いわゆる、インラインコート法）や、熱可塑性樹脂フィルムの製造後、該フィルムに水系または溶剤系の塗布液を塗布後、乾燥する方法（いわゆる、オフラインコート法）が工業的に広く実施されている。

[0006] 特に、二軸配向ポリエステルフィルムは、プリズムレンズやハードコート等を使用されるアクリル系樹脂を主成分とするコート剤との密着性が悪く、これを改善するためにポリエステルフィルムの表面にポリウレタン系樹脂等よりなる被覆層を形成したものが各種提案されている（例えば、特許文献1を参照）。しかし、前記ポリウレタン系樹脂よりなる被覆層を形成したものは、ハードコート層などの機能層との密着力は向上するものの、基材であるポリエステルフィルムとの密着力が十分でなく、結果的に被覆層と機能層との界面の密着性が不十分となるという問題があった。さらに、埃等の異物や易滑性付与を目的とした粒子の凝集物が、被覆層内や被覆層表面に混入または付着することがあり、光学欠点となることが多くあった。

[0007] また、インラインコート法によって、二軸配向ポリエチレンテレフタレートからなる基体フィルム上に、ポリエステル樹脂とポリウレタン系樹脂を主たる構成成分とする樹脂組成物層を設け、基材ポリエステルフィルムとインキ等の機能層との密着性の向上を図る方法が提案されている（例えば、特許文献2を参照）。具体的には、縦方向に一軸延伸されたポリエステルフィルムに、共重合ポリエステル樹脂とポリウレタン系樹脂（＝20／80；質量％）を含む水分散性塗布液を塗布後、テンターに導き、乾燥、横延

伸後、220℃で熱固定して易接着性二軸配向ポリエステルフィルムを得ている。しかしながら、特許文献2記載の方法では、密着性は改善されるものの、埃等の異物や易滑性付与を目的とした粒子の凝集物が、被覆層内や被覆層表面に混入または附着することがあり、光学欠点となることが多くあった。

[0008] 光学欠点は、積層フィルムの透明性が向上し、ヘイズが小さくなる程、顕著に目立つため、特許文献1及び特許文献2記載のフィルムを特に光学用基材フィルムとして用いた場合、著しく品位に劣り、実用特性を満足できるものではない。

[0009] さらに、近年、特に光学フィルムにおいては、軽量化、低コスト化のため一枚のシートの両面に別々の機能を付与した複合機能を有する高付加価値フィルムが要求されるようになってきている。例えば、片面に傷つき防止機能、防汚機能の他、光拡散機能、反対面に集光機能、近赤外線吸収機能、電磁波遮断機能等複数の機能を有するような複合機能フィルムである。このような複合機能フィルムは、加工度が高いものとなるため、大きさ0.3mm以上と比較的大きく、発生頻度の小さい、例えば100m²当たり数十個程度の欠点であっても、その経済的損失は極めて大きなものとなるので、その改善が強く要求されている。また、ディスプレイ等の大型化に伴い、同様の欠点発生頻度であっても、製品不良率は大幅に大きくなり、その改善が強く要望されてきている。

[0010] 本出願人は、基材フィルム製膜時の溶融樹脂及び樹脂組成物積層のための塗布液について高精度な濾過処理を行い、二軸配向ポリエチレンテレフタレートからなる基材フィルム上に、ポリエステル樹脂とポリウレタン系樹脂、および適度な粒径の無機粒子を添加した樹脂組成物層を設けた、光学用基材フィルムとして極めて重要な特性である透明性を維持しつつ、市場からの要求レベルの密着性を十分満足することができ、且つ、光学欠点の少ない積層ポリエステルフィルムを提案した(例えば、特許文献3、4を参照)。具体的には、濾過粒子サイズ(初期濾過効率95%)15 μ mのステンレス製焼結濾材にて濾過処理されたポリエチレンテレフタレート樹脂を用いて得られた縦方向に一軸延伸されたポリエステルフィルムに、共重合ポリエステル樹脂、ポリウレタン系樹脂(=20/80;質量%)及び平均粒径の異なる2種類のシリカ粒子を含む水分散性塗布液を、濾過粒子サイズ(初期濾過効率95%)25 μ mのフェルト

型ポリプロピレン製濾材で濾過した後、塗布し、テンターに導き、乾燥、横延伸後、240℃で熱固定して得た易接着性二軸配向ポリエステルフィルムを開示した。これらの特許文献3及び4で得られた易接着性二軸配向ポリエステルフィルムは、優れた密着性及び、透明性を有し、且つ異物、スクラッチキズ等の光学欠点も大幅に改善され、従来要求されていた特性を満足するものであった。しかしながら、前述のように、近年の低コスト化、ディスプレイの大画面化に伴い、発生頻度が小さくとも比較的大きい(0.3mm以上)光学欠点は許容できないという現在の市場の要求品質には、十分に対応できるものではなくなってきた。

- [0011] また、本出願人は、密着性の均一性を改善するために、被覆層の塗布量の変動を低減した易接着フィルムロールに関する発明を提案した(例えば、特許文献5を参照)。具体的には、縦方向に一軸延伸されたポリエステルフィルムに、ポリエステル樹脂とポリウレタン系樹脂(=50/50;質量%)、平均粒径1.4 μm のシリカ粒子、及びフッ素系界面活性剤を含む水分散性塗布液を、塗布後乾燥炉で120℃にて乾燥して横延伸した後、220℃で熱固定した、易接着性二軸配向ポリエステルフィルムを開示した。得られたフィルムロールは、優れた密着性をフィルムロール全体で均一に有するものであり、市場からの要求レベルを満足するものであった。しかしながら、この方法によっても、前記の大きさ0.3mm以上と比較的大きく、発生頻度の小さい光学欠点に対する現在の市場の要求品質に、十分に対応できるものではなくなってきた。
- [0012] また、特許文献6では、共重合ポリエステル樹脂を主成分とする塗布液を、濾過精度0.2 μm から3 μm のポリプロピレン製のフィルターで濾過して塗布液中の凝集物を除き、フィルムスピードのおよそ1.2倍の周速で逆回転するグラビアロールを用いて塗布筋の低減を図っている。しかしながら、この方法によっても前記発生頻度の小さい光学欠点に対する現在の市場の要求品質に、十分に対応できるものではなくなってきた。
- [0013] そして、上記の光学欠点の発生原因については不明であり、塗布液に対していかに高精度な濾過処理を行っても、濾過処理のみでは光学欠点を低減できるものではなかった。

特許文献1:特開平6-340049号公報

特許文献2:特公昭64-6025号公報

特許文献3:特開2000-323271号公報

特許文献4:特開2000-246855号公報

特許文献5:特開2004-10669号公報

特許文献6:特開2002-172362号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0014] 上記従来技術の問題点に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、光学欠点の少ない積層熱可塑性樹脂フィルムロール及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0015] 本発明者等は、大きさ0.3mm以上と比較的大きく、発生頻度の小さい光学欠点の発生原因及びその発生防止手段について鋭意研究を重ねた結果、本発明を成し得るに至った。
- [0016] 一般に、基材フィルムの片面若しくは両面に被覆層を積層するコート方式としては、リバースロール・コート法、グラビア・コート法、キス・コート法、ロールブラッシュ法、スプレーコート法、エアナイフコート法、ワイヤーバーコート法、ドクターブレード法、含浸・コート法およびカーテン・コート法などが挙げられ、中でも均一な被覆層厚みで平滑な塗布面が得られやすく、機能性コーティングに適した、リバースロール・コート法、グラビア・コート法、キス・コート法、ドクター法が、特に光学用基材フィルム等の高度な品位を要求される用途に多用されている。これらのコート方式ではロール上あるいは基材フィルム上の余分な塗布液を掻きおとすために、例えば図1に示すようにドクターブレード6が設置される。このような装置において、前記のような長径0.3mm以上の大きさを有し、発生頻度の小さい光学欠点の発生原因は以下のように推察される。
- [0017] 前記ドクターブレード6に、塗布液中に含まれる樹脂成分や粒子を主として含む固形物が堆積し、これら固形物が一定以上の堆積量になった時、ドクターブレードから脱落し、これがコーターロールを介してあるいは直接、基材フィルムに付着して前記の

重大な光学欠点が発生する。すなわち、塗布液に対しては実用的な範囲においていかに高精度な濾過処理を行っても、濾過処理のみでは、コーターのドクターブレード6に塗布液の樹脂成分及び粒子を主成分とする固形物の析出を、低減することはできなかったのである。また、特に、塗布液中に含まれる樹脂成分に低分子量成分が多く含まれる時に、発生頻度が増加することが判明した。

[0018] 本発明は、従来、濾過処理のみでは避けられなかった樹脂成分のドクターブレードへの析出を、共重合ポリエステル樹脂について高度な精製処理を施すことによって低減し、その結果、発生頻度は小さいが重大な光学欠点と成りうる光学欠点の低減を達成した。

[0019] すなわち、前記の課題は、以下の解決手段により達成することができる。

[0020] 第1の発明は、熱可塑性樹脂フィルムを基材とし、該基材の少なくとも片面に共重合ポリエステル樹脂又は共重合ポリエステル樹脂とポリウレタン系樹脂とを含む樹脂成分、及び粒子を含有する被覆層を設けてなる積層フィルムのロール状物であって、被覆層樹脂成分と粒子を主成分とする長径0.3mm以上の異物の含有量が30個/100m²以下であることを特徴とする、積層熱可塑性樹脂フィルムロールである。

[0021] 第2の発明は、巻き長が1500m以上であり、幅が0.5m以上である第1の発明に記載のフィルムロールである。

[0022] 第3の発明は、被覆層に含有される粒子が、酸化珪素からなる粒子であることを特徴とする、第1の発明又は第2の発明に記載の積層熱可塑性樹脂フィルムロールである。

[0023] 第4の発明は、熱可塑性樹脂フィルム基材中には実質的に粒子を含有しないことを特徴とする、第1の発明から第3の発明のいずれかに記載の積層熱可塑性樹脂フィルムロールである。

[0024] 第5の発明は、共重合ポリエステル樹脂が、低分子量成分の含有量の少ない共重合ポリエステル樹脂であることを特徴とする、第1の発明から第4の発明のいずれかに記載の積層熱可塑性樹脂フィルムロールである。

[0025] 第6の発明は、共重合ポリエステル樹脂が、共重合ポリエステル樹脂の溶液を、液温度15℃以上、35℃未満の条件下で濾過粒子サイズ0.5μm以上、10μm以下の

フィルターで濾過し、50℃以上、70℃未満に加温した後、さらに15℃以上、35℃未満の条件下で濾過粒子サイズ0.5 μ m以上、10 μ m以下のフィルターで濾過して精製して得られたものであることを特徴とする、第5の発明に記載の積層熱可塑性樹脂フィルムロールである。

[0026] 第7の発明は、共重合ポリエステル樹脂又は共重合ポリエステル樹脂とポリウレタン系樹脂とを含む樹脂成分及び粒子を含む塗布液を、走行する熱可塑性樹脂フィルムの片面または両面に塗布する塗布工程、塗布層を乾燥する乾燥工程、次いで少なくとも一軸方向に延伸する延伸工程、さらに延伸された塗布フィルムを熱固定処理する熱固定処理工程を経て形成させてなる積層熱可塑性樹脂フィルムロールの製造方法であって、共重合ポリエステル樹脂が、共重合ポリエステル樹脂の溶液を、液温度15℃以上、35℃未満の条件下で濾過粒子サイズ0.5 μ m以上、10 μ m以下のフィルターで濾過し、50℃以上、70℃未満に加温した後、さらに15℃以上、35℃未満の条件下で濾過粒子サイズ0.5 μ m以上、10 μ m以下のフィルターで濾過して処理して得られたものであることを特徴とする、積層熱可塑性樹脂フィルムロールの製造方法である。

[0027] 第8の発明は、共重合ポリエステル樹脂又は共重合ポリエステル樹脂とポリウレタン系樹脂とを含む樹脂成分及び粒子を含む塗布液を、走行する熱可塑性樹脂フィルムの片面または両面に塗布する塗布工程、塗布層を乾燥する乾燥工程、次いで少なくとも一軸方向に延伸する延伸工程、さらに延伸された塗布フィルムを熱固定処理する熱固定処理工程を含み、共重合ポリエステル樹脂が、共重合ポリエステル樹脂の溶液を、液温度15℃以上、35℃未満の条件下で濾過粒子サイズ0.5 μ m以上、10 μ m以下のフィルターで濾過し、50℃以上、70℃未満に加温した後、さらに15℃以上、35℃未満の条件下で濾過粒子サイズ0.5 μ m以上、10 μ m以下のフィルターで濾過して処理して得られたものであることを特徴とする、第1の発明から第5の発明のいずれかに記載の積層熱可塑性樹脂フィルムロールの製造方法である。

[0028] 第9の発明は、塗布工程が、リバースロール・コート法、グラビア・コート法、キス・コート法、オフセットコート法又はこれらの方法の組み合わせにより行われる、第8の発明に記載の製造方法である。

- [0029] 第10の発明は、塗布工程において、塗布装置に、表面粗度が0.1S以下、真円度が5/1000mm以下のアプレーションロール、及びメタリングロールを用いることを特徴とする第8の発明又は第9の発明に記載の製造方法である。

発明の効果

- [0030] 本発明の積層熱可塑性樹脂フィルムロールは、光学欠点が少なく、また、密着性に優れかつ均質な面質が維持されており、特に光学機能性フィルム又はシートの基材フィルム用途において有用である。また、本発明の製造方法によれば、かかる積層熱可塑性樹脂フィルムロールを効果的に製造することができる。

図面の簡単な説明

- [0031] [図1]本発明の積層熱可塑性樹脂フィルムにおける被覆層形成のための塗布装置の概略図である。
- [図2]本発明の積層熱可塑性樹脂フィルムにおける被覆層形成のための塗布装置の調合タンク、循環用タンク、コーターの配置図である。

符号の説明

- [0032] 1 基材フィルム2 アプリケーターロール3 メタリングロール4 ファウンテンダイ5 塗布液ガイド板6 ドクターブレード7 塗布液受け皿8 コーターカバー9 調合用タンク10 脱泡用分岐配管11 循環用タンク12 フィルター13 ピンチロール

発明を実施するための最良の形態

- [0033] 以下、本発明の実施の形態を説明する。
- [0034] 本発明は、熱可塑性樹脂フィルムを基材とし、該基材の少なくとも片面に共重合ポリエステル樹脂又は共重合ポリエステル樹脂とポリウレタン系樹脂とを含む樹脂成分、及び粒子を含有する被覆層を設けてなる積層フィルムのロール状物であって、被覆層樹脂成分と粒子を主成分とする長径0.3mm以上の異物の含有量が30個/100m²以下であることを特徴とする、積層熱可塑性樹脂フィルムロールである。
- [0035] (基材) 本発明において、基材となる熱可塑性樹脂フィルムとは、熱可塑性樹脂を溶融押出し又は溶液押出しして得た未配向シートを、必要に応じ、長手方向又は幅方向の一軸方向に延伸し、あるいは二軸方向に逐次二軸延伸又は同時二軸延伸し

、熱固定処理を施したフィルムである。

- [0036] 当該熱可塑性樹脂フィルムは、本発明の目的を損なわない範囲で、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、紫外線照射処理、電子線照射処理、オゾン処理などの表面活性化処理が施されてもよい。
- [0037] 基材として用いる熱可塑性樹脂フィルムの厚さは、30～300 μm の範囲で、使用する用途の規格に応じて任意に決めることができる。熱可塑性樹脂フィルムの厚みの上限は、250 μm が好ましく、特に好ましくは200 μm である。一方、フィルム厚みの下限は、50 μm が好ましく、特に好ましくは75 μm である。フィルム厚みが30 μm 未満では、剛性や機械的強度が不十分となりやすい。一方、フィルム厚みが300 μm を超えると、フィルム中に存在する異物の絶対量が増加するため、光学欠点となる頻度が高くなる。また、フィルムを所定の幅に切断する際のスリット性も悪化し、製造コストが高くなる。さらに、剛性が強くなるため、長尺のフィルムをロール状に巻き取ることが困難になりやすい。
- [0038] 熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリメチルペンテン(TPX)などのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート(PEN)、ポリプロピレンテレフタレート(PTT)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)などのポリエステル樹脂、ナイロン6、ナイロン4、ナイロン66、ナイロン12などのポリアミド(PA)樹脂、ポリイミド(PI)、ポリアミドイミド(PAI)、ポリエーテルサルフォン(PES)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリカーボネート(PC)、ポリアリレート(PAR)、セルロースプロピオネート、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリエーテルイミド(PEI)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、ポリフェニレンオキサイド、ポリスチレン(PS)、シンジオタクチックポリスチレン、ノルボルネン系ポリマーなどが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は、共重合成成分を少量含む共重合体であつてもよい。また、これらの熱可塑性樹脂は、単独で使用する以外に、他の熱可塑性樹脂を1種以上ブレンドして使用してもよい。
- [0039] これらの熱可塑性樹脂の中でも、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、ポリプロピレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート、シンジオタク

チックポリスチレン、ノルボルネン系ポリマー、ポリカーボネート、ポリアリレートなどが好適である。また、ポリエステルやポリアミドのような極性官能基を有する樹脂は、被覆層との密着性の観点から好ましい。特に基材には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート又はこれらの樹脂の構成成分を主成分とする共重合体が好適に用いられるが、ポリエチレンテレフタレートから形成された二軸配向フィルムが最も好適である。

[0040] 熱可塑性樹脂フィルムを形成する樹脂としてポリエステル共重合体を用いる場合、例えば、そのカルボン酸成分としてはアジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、及び2, 6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、トリメリット酸及びピロメリット酸等の多官能カルボン酸等が用いられる。また、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、1, 4-ブタンジオール、プロピレングリコール及びネオペンチルグリコール等の脂肪酸グリコール; p-キシレングリコール等の芳香族グリコール; 1, 4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール; 平均分子量が150~20000のポリエチレングリコール等が用いられる。共重合体組成比の一例としては、ポリエチレンテレフタレートを構成するモノマー成分に、他のコモノマー成分を20モル%未満(コモノマー成分がカルボン酸成分である場合には、全カルボン酸成分中。コモノマー成分がグリコール成分である場合も同様)添加するのが好ましい。20モル%以上ではフィルム強度、透明性、耐熱性が劣る場合がある。上記のカルボン酸成分とグリコール成分とを所定量調合して、触媒に、例えば、アルカリ土類金属化合物、マンガン化合物、コバルト化合物、アルミニウム化合物、アンチモン化合物、チタン化合物、チタン/ケイ素複合酸化物、ゲルマニウム化合物などを使用して、ポリエステル共重合体が製造される。

[0041] また、基材を製造するにあたり、前記熱可塑性樹脂に本発明の効果を妨げない範囲で、触媒やそれ以外にも各種の添加剤を配合することができる。添加剤としては、例えば、無機粒子、耐熱性高分子粒子、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、リン化合物、帯電防止剤、UV吸収剤、耐光剤、難燃剤、熱安定剤、酸化防止剤、ゲル化防止剤、界面活性剤等が挙げられる。

[0042] 前記の無機粒子、耐熱性高分子粒子は、熱可塑性樹脂フィルムの製造時やロール

状に巻取る際、巻出す際のハンドリング性(滑り性、走行性、ブロッキング性、巻取り時の随伴空気の空気抜け性など)の点から、フィルム表面に適度な表面凹凸を付与するために用いられる。

- [0043] 無機粒子としては、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、非晶性シリカ、結晶性のガラスファイバー、カオリン、タルク、二酸化チタン、アルミナ、シリカーアルミナ複合酸化物粒子、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、マイカなどが挙げられる。また、耐熱性高分子粒子としては、架橋ポリスチレン粒子、架橋アクリル系樹脂粒子、架橋メタクリル酸メチル系粒子、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド縮合物粒子、メラミン・ホルムアルデヒド縮合物粒子、ポリテトラフルオロエチレン粒子などが挙げられる。
- [0044] 基材フィルムとしてポリエステルフィルムを用いる場合、前記の粒子の中でも、シリカ粒子が、ポリエステル樹脂と屈折率が比較的近く高い透明性を得やすいため、透明性が強く要求される用途では最も好適である。また、熱可塑性樹脂フィルム中に含有させる粒子は1種類を使用しても複数種を併用してもよい。
- [0045] 前記の粒子の種類、平均粒径、添加量は、透明性とハンドリング性とのバランスの点から用途に応じて決めればよく、特に、平均粒径は $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ 、フィルム中の粒子含有量は $0.01 \sim 5.0$ 質量%の範囲で決めればよい。また、本発明の積層熱可塑性樹脂フィルムを、透明性が高度に要求される用途に使用する場合、基材の熱可塑性樹脂フィルム中には、透明性を低下させる原因となる粒子を実質的に含有させず(すなわち、基材に粒子を配合しない)、被覆層に粒子を含有させる構成とすることが好ましい。「基材の熱可塑性樹脂フィルム中には、粒子が実質的に含有されていない」とは、例えば無機粒子の場合、ケイ光X線分析で無機元素を定量した場合に 50ppm 以下、好ましくは 10ppm 以下、最も好ましくは検出限界以下となる含有量を意味する。これは積極的に粒子を基材フィルム中に添加させなくても、外来異物由来のコンタミ成分などが混入する場合があるためである。
- [0046] また、本発明で基材として使用する熱可塑性樹脂フィルムの層構成は単層でもよいし、単層では得られない機能を付与するために積層構造とすることもできる。積層構造とする場合には、共押出法が好適である。

- [0047] 基材の熱可塑性樹脂フィルム製造方法としては、例えば、次の方法が挙げられる。粒子を含有した又は実質的に含有していない熱可塑性樹脂のペレットを十分に真空乾燥した後、押出し機に供給し、熔融温度以上でシート状に熔融押出しし、冷却固化せしめて未配向熱可塑性樹脂シートを製膜する。この際、熔融樹脂が任意の場所で、樹脂中に含まれる異物を除去するために高精度濾過を行う。得られた未配向シートを、ガラス転移点以上に加熱したロールで長手方向に2.5～5.0倍延伸して、一軸配向熱可塑性樹脂フィルムを得る。
- [0048] さらに、熱可塑性樹脂フィルムの原料としてポリエステルを用いた場合を代表例として、基材フィルムを得るための製造方法について、以下で詳しく説明する。
- [0049] 基材フィルム原料として用いるポリエステルペレットの固有粘度は、0.45～0.7dl/gの範囲が好ましい。より好ましくは、機械的強度、製膜安定性の点から、固有粘度が0.50dl～0.7dl/g、さらに好ましくは0.55～0.7dl/g、最も好ましくは0.60～0.7dl/gである。固有粘度が0.45dl/g未満であると、フィルム製造時に破断が発生しやすくなり生産性が低下する他、熱収縮特性が低下する傾向がある。一方、固有粘度が0.7dl/gを超えると、濾圧上昇が大きく高精度濾過が困難となり、生産性が低下する。
- [0050] また、光学機能性フィルムまたはシートに用いる場合には、光学欠点の原因となる、原料のポリエステル中に含まれている異物を除去することが好ましい。ポリエステル中の異物を除去するために、熔融押出しの際に熔融樹脂が約280℃に保たれた任意の場所で高精度濾過を行う。熔融樹脂の高精度濾過に用いられる濾材は、特に限定はされないが、ステンレス焼結体の濾材の場合のSi、Ti、Sb、Ge、Cuを主成分とする凝集物、及び高融点有機物が除去性能に優れ好適である。
- [0051] 熔融樹脂の高精度濾過に用いる濾材の濾過粒子サイズ(初期濾過効率:95%)は、15 μ m以下が好ましい。濾材の濾過粒子サイズが15 μ mを超えると、20 μ m以上の異物の除去が不十分となりやすい。濾過粒子サイズ(初期濾過効率:95%)が15 μ m以下の濾材を使用して熔融樹脂の高精度濾過を行うことにより生産性が低下する場合があるが、光学欠点の少ないフィルムを得るには極めて重要である。
- [0052] 熔融樹脂の押出し工程において、濾材を通過する微細な異物であっても、シート状

熔融物の冷却工程において異物の周囲で結晶化が進み、これが配向工程において配向の不均一性を引き起こし、微小な厚みの差異を生じせしめレンズ状態となる箇所が生じる。ここでは、レンズがあるかの様に光が屈折又は散乱し、肉眼で観察した時には実際の異物より大きく見えるようになる。この微小な厚みの差は、凸部の高さと同部の深さの差として観測することができ、凸部の高さが $1\mu\text{m}$ 以上で、凸部に隣接する凹部の深さが $0.5\mu\text{m}$ 以上であると、レンズ効果により、大きさが $20\mu\text{m}$ の形状の物でも肉眼的には $50\mu\text{m}$ 以上の大きさとして認識され、さらには $100\mu\text{m}$ 以上の大きさの光学欠点として認識される場合もある。

- [0053] 高透明なフィルム(特にヘイズ1.5%未満のフィルム)を得るためには、基材フィルム中に粒子を含有させないことが好ましいが、粒子含有量が少なく透明性が高いほど、微小な凹凸による光学欠点はより鮮明となる傾向にある。
- [0054] また、厚手のフィルムの表面は薄手のフィルムより急冷となりにくく、結晶化が進む傾向にあるため、未配向シート製造時にフィルム全体を急冷することが必要となる。未配向シートを冷却する方法としては、熔融樹脂を回転冷却ドラム上にファウンテンダイのスリット部からシート状に押し出し、シート状熔融物を回転冷却ドラムに密着させながら、急冷してシートとする方法が好適である。この未配向シートのエア面(冷却ドラムと接触する面との反対面)を冷却する方法としては、高速気流を吹きつけて冷却する方法が有効である。
- [0055] 得られた未配向シートを、ガラス転移点以上に加熱したロールで長手方向に2.5～5.0倍延伸して、一軸配向熱可塑性樹脂フィルム(本例ではポリエステルフィルム)を得る。
- [0056] (共重合ポリエステル樹脂) 本発明の被覆層に用いる共重合ポリエステル樹脂は、芳香族ジカルボン酸成分と、グリコール成分としてエチレングリコール及び分岐したグリコールとを構成成分とすることが好ましい。前記の分岐したグリコール成分とは、例えば、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-イソプロピル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-n-ヘキシル-1,3-プロパンジオール、2,

2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-n-ブチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-n-ヘキシル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジ-n-ブチル-1, 3-プロパンジオール、2-n-ブチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、及び2, 2-ジ-n-ヘキシル-1, 3-プロパンジオールなどが挙げられる。

- [0057] 前記の分岐したグリコール成分のモル比は、全グリコール成分に対し、下限が10モル%であることが好ましく、特に好ましくは20モル%である。一方、上限は80モル%であることが好ましく、さらに好ましくは70モル%、特に好ましくは60モル%である。また、必要に応じて、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、ヘキサジオールまたは1, 4-シクロヘキサジメタノールなどを併用してもよい。
- [0058] 芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸およびイソフタル酸が最も好ましい。全ジカルボン酸成分に対し、10モル%以下の範囲で、他の芳香族ジカルボン酸、特に、ジフェニルカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸を加えて共重合させてもよい。
- [0059] 共重合ポリエステルを製造するに際し、アンチモン化合物、アルミニウム化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物等の重合触媒を用いることができる。
- [0060] 本発明で被覆層の樹脂成分として使用する共重合ポリエステル樹脂は、水溶性または水分散が可能な樹脂を使用することが好ましい。そのために、前記ジカルボン酸成分の他に、ポリエステルに水分散性を付与させるため、5-スルホイソフタル酸類又はそのアルカリ金属塩を、全ジカルボン酸成分に対し1~10モル%の範囲で使用するのが好ましく、その例としては、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸および5-(4-スルホフェノキシ)イソフタル酸又はそれらのアルカリ金属塩などを挙げることができる。
- [0061] 一般に、共重合ポリエステル樹脂には、芳香族ジカルボン酸成分(例えば、テレフタル酸)とエチレングリコールの3量体、同5量体、同6量体、芳香族ジカルボン酸成分(例えば、テレフタル酸)と分岐したグリコール(例えば、ネオペンチルグリコール)の4量体等の低分子量成分が多く含まれるが、この低分子量成分と粒子凝集物、その他

場合により共重合ポリエステルの重合触媒から生成される金属酸化物、金属水酸化物等が混合物としてアプリーターロールあるいはメタリングロール上で乾燥、固化してドクターブレード表面に析出し、さらにこれがドクターブレードから脱落し、コーターロールを介してあるいは直接基材フィルムに付着して前記の重大な光学欠点が発生するものと推察される。よって、塗布液中の共重合ポリエステル樹脂の低分子量成分（6量体以下の成分）の含有量を低減させ、それにより、ドクターブレードへの固形物の析出を低減させることが本発明が規定する光学欠点の少ない熱可塑性樹脂フィルムロールを得る上で重要である。

- [0062] そこで、本発明においては、共重合ポリエステル樹脂として、低分子量成分の含有量を低減させたものを用いる。共重合ポリエステル樹脂の低分子量成分の含有量を低減させる方法には特に制限はないが、共重合ポリエステル樹脂を溶媒に溶解させて溶液化し、当該溶液を液温度15℃以上、35℃未満の条件下で濾過粒子サイズ0.5 μm 以上、10 μm 以下のフィルターで濾過し、次いで50℃以上、70℃未満に加熱した後、さらに15℃以上、35℃未満の条件下で濾過粒子サイズ0.5 μm 以上、10 μm 以下のフィルターで濾過する方法が好ましい。
- [0063] 共重合ポリエステル樹脂を溶媒に溶解させて溶液化する際の溶媒としては、共重合ポリエステル樹脂が溶解する限り特に制限はなく、例えば、水溶性または水分散性のポリエステル樹脂については、水、エタノール、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類が好適に使用でき、水、イソプロピルアルコールが最も好ましい。
- [0064] 溶液化は、例えば、共重合ポリエステル樹脂に溶媒を加えて攪拌し、固形分濃度20～40質量%、好ましくは25～35質量%の共重合ポリエステル樹脂溶液とする。この溶液は、このまま静置し、粗大なオリゴマー凝集物を沈降させる。静置時間としては、5～20日間が好ましく、静置時の温度は35℃未満が好ましい。35℃以上では低分子量樹脂成分の沈降が十分に行われない場合がある。この静置したものより、その上澄み液の好ましくは約10分の9を取り出し、濾過に用いる。上澄み液は、濾過の前に、水又は水と有機溶剤（例、エタノール、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール）との混合溶媒で、5cps以上、15cps未満の溶液粘度になるま

で希釈される。15cps以上では後述する濾過工程でのフィルター及びポンプへ負荷が大きくなり、処理効率に劣るため好ましくない。また5cps未満では希釈倍率が大きくなり、濾過処理量が不必要に大きくなるため好ましくない。ここでいう溶液粘度とは、東京計器社製B型粘度計(BL式)No. 1アダプター使用時の25℃における値である。

[0065] この希釈した液について、精密濾過処理する。精密濾過処理により、静置期間中に生成したオリゴマー凝集物及び、添加されている場合には共重合ポリエステルの重合触媒である金属分(金属酸化物、金属水酸化物の結晶物等)が除去される。当該精密濾過に使用される濾材は、濾過性能として濾過粒子サイズ(初期濾過効率:95%)が10 μ m以下、0.5 μ m以上であり、好ましくは5 μ m以下、1 μ m以上である。当該範囲内で濾過性能が異なる2種以上のフィルターを組み合わせる用いることがさらに好ましい。濾過粒子サイズが10 μ mを超えると、粗大オリゴマー凝集物の除去が不十分となりやすい。濾過性能が0.5 μ m未満の場合、必要な粒子凝集体までもが除去され、本来要求されている易滑性、耐ブロッキング性が低下する場合があるため好ましくない。濾過性能が異なるフィルターを組み合わせる用いる場合、濾過粒子サイズの大きいフィルターから順次細かいフィルターとするのが効果的である。塗布液を精密濾過するための濾材のタイプは、上記性能を有していれば特に限定はなく、例えば、フィラメント型、フェルト型、メッシュ型が挙げられる。塗布液を精密濾過するための濾材の材質は、上記性能を有しかつ塗布液に悪影響を及ぼさない限り特に限定はなく、例えば、ステンレス鋼、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン等が挙げられる。濾過時の共重合ポリエステル溶液の液温度は15℃以上、35℃未満、好ましくは20℃以上、35℃未満である。35℃以上ではオリゴマーが溶解してその除去が不十分となり、15℃より低いと、液粘度が高くなり、濾過効率が低下するため好ましくない。フィルターを通過する濾過回数は2回以上、好ましくは5回以上、さらに好ましくは20回以上である。濾過回数に上限はないが、効率を考慮すると最大でも、50回程度でよい。

[0066] ついで、この共重合ポリエステル溶液の濾液を50℃以上、70℃未満、好ましくは55℃以上、65℃未満まで加温し、濾過処理では除去困難な小さい低分子量樹脂成分

及び触媒金属化合物を溶解させる。50℃未満では、低分子量物及び触媒金属化合物を十分に溶解させることができない。70℃以上では、共重合ポリエステル成分の変質が起こりやすく好ましくない。この時、溶液の温度を均一に保つために、必要に応じて攪拌することが好ましい。加温時間は1時間以上、3時間未満が好ましい。1時間未満では十分な効果が得られない。また3時間以上では共重合ポリエステル樹脂が変質する可能性があるため好ましくない。

[0067] その後、温度を下げ、静置して微細な低分子量成分を沈降させて再び精密濾過処理を行う。この再濾過処理により、再度生成した低分子量成分の凝集物、及び触媒金属化合物結晶物が除去されるのである。静置時間としては、2～10時間が好ましく、静置時の温度は30℃未満が好ましい。再濾過処理に用いるフィルターの濾過粒子サイズ(初期濾過効率:95%)の上限は10 μ m、好ましくは3 μ mであり、下限は0.5 μ m、好ましくは1 μ mである。濾過温度は、塗布時に好ましい液温度に近い温度、具体的には15℃以上、35℃未満であり、20℃以上、35℃未満が好ましい。また、フィルターを通過する濾過回数は2回以上、好ましくは5回以上、さらに好ましくは20回以上である。濾過回数に上限はないが、効率を考慮すると最大でも、50回程度でよい。

[0068] 共重合ポリエステル樹脂の低分子量成分の含有量が低減されていることの確認は、上記加熱濾過処理した共重合ポリエステル樹脂溶液のヘイズを測定することにより、行うことができる。具体的には、10mm(石英セルの光路長)のセルを用いてヘイズメーター(日本電色社製モデルTNDH2000)により上記共重合ポリエステル樹脂溶液のヘイズを測定し、ヘイズが5%以下であれば低分子量成分の含有量が低減されていると判断できる。

[0069] その他、共重合ポリエステル樹脂の低分子量成分を低減させる手段としては、液体クロマトグラフィーによる分取等が挙げられる。

[0070] 以上に例示されたような精製処理等により得られる、低分子量成分の含有量が少ない共重合ポリエステル樹脂を塗布工程に用いることにより、効果的に、本発明が規定する光学欠点の少ない熱可塑性樹脂フィルムロールが得られる。

[0071] (ポリウレタン樹脂) 本発明の積層熱可塑性樹脂フィルムの被覆層に用いるポリウレ

タン系樹脂は、特に限定されないが、水溶性または水分散が可能な樹脂を使用することが好ましく、例としては、ブロック型イソシアネート基を含有する樹脂であって、末端イソシアネート基を親水性基で封鎖(以下ブロックともいう)した、熱反応型の水溶性ウレタンなどが挙げられる。上記イソシアネート基を親水性基で封鎖するためのブロック化剤としては、重亜硫酸塩類及びスルホン酸基を含有したフェノール類、アルコール類、ラクタム類、オキシム類及び活性メチレン化合物類等が挙げられる。ブロック化されたイソシアネート基はウレタンプレポリマーを親水化あるいは水溶化する。フィルム製造時の乾燥あるいは熱セット過程で、上記ポリウレタン樹脂に熱エネルギーが与えられると、ブロック化剤がイソシアネート基からはずれるため、上記ポリウレタン樹脂は自己架橋した編み目に、混合した水分散性共重合ポリエステル樹脂を固定化するとともに、上記共重合ポリエステル樹脂の末端基等とも反応する。塗布液調整中の樹脂は、親水性であるために耐水性が悪いが、塗布、乾燥、熱セットして熱反応が完了すると、ウレタン樹脂の親水基すなわちブロック化剤がはずれるため、耐水性が良好な塗膜が得られる。上記ブロック化剤の内、フィルム製造工程における熱処理温度、熱処理時間でブロック化剤がイソシアネート基からはずれる点、及び工業的に入手可能な点から、重亜硫酸塩類が最も好ましい。

- [0072] 上記樹脂において使用される、ウレタンプレポリマーの化学組成としては、(1)分子内に2個以上の活性水素原子を有する有機ポリイソシアネート、又は分子内に少なくとも2個の活性水素原子を有する分子量が200～20,000の化合物、(2)分子内に2個以上のイソシアネート基を有する有機ポリイソシアネート、あるいは、(3)分子内に少なくとも2個の活性水素原子を有する鎖伸長剤を反応せしめて得られる、末端イソシアネート基を有する化合物である。
- [0073] 上記(1)の化合物として一般に知られているのは、末端又は分子中に2個以上のヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基又はメルカプト基を含むものであり、特に好ましい化合物としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール等が挙げられる。ポリエーテルポリオールとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシド類、スチレンオキシド、エピクロルヒドリン等を重合した化合物、又はそれら2種以上をランダム共重合若しくはブ

ロック共重合した化合物、あるいはそれらと多価アルコールとの付加重合を行って得られた化合物がある。

- [0074] ポリエステルポリオール及びポリエーテルエステルポリオールとしては、主として直鎖状又は分岐状の化合物が挙げられる。コハク酸、アジピン酸、フタル酸、無水マレイン酸等の多価の飽和若しくは不飽和カルボン酸、又はこれらカルボン酸の無水物等と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン等の多価の飽和若しくは不飽和のアルコール類、比較的分子量のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレンエーテルグリコール類、又はそれらアルコール類の混合物とを縮合することにより得ることができる。
- [0075] さらにポリエステルポリオールとしては、ラクトン類及びヒドロキシ酸類から得られるポリエステル類を、また、ポリエーテルエステルポリオールとしては、あらかじめ製造されたポリエステル類にエチレンオキシド又はプロピレンオキシド等を付加せしめたポリエーテルエステル類を使用することもできる。
- [0076] 上記(2)の有機ポリイソシアネートとしては、トルイレンジイソシアネートの異性体類、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類、キシリレンジイソシアネート等の芳香族脂肪族ジイソシアネート類、イソホロンジイソシアネート及び4, 4-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート及び2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類、又はこれらの化合物を単一若しくは複数でトリメチロールプロパン等とあらかじめ付加させたポリイソシアネート類等が挙げられる。
- [0077] 上記(3)の少なくとも2個の活性水素を有する鎖伸長剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール及び1, 6-ヘキサジオール等のグリコール類；グリセリン、トリメチロールプロパン及びペンタエリスリトール等の多価アルコール類；エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン及びピペラジン等のジアミン類；モノエタノールアミン及びジエタノールアミン等のアミノアルコール類；チオジエチレングリコール等のチオジグリコール類；又は水等が挙げられる。

- [0078] ウレタンプレポリマーを合成するには通常、上記鎖伸長剤を用いた一段式又は多段式イソシアネート重付加方法により、150℃以下、好ましくは70～120℃の温度において、5分ないし数時間反応させる。活性水素原子に対するイソシアネート基のモル比は、1以上であれば自由に選べるが、得られるウレタンプレポリマー中に遊離のイソシアネート基が残存することが必要である。さらに、遊離のイソシアネート基の含有量は10質量%以下であればよいが、ブロック化された後のウレタンポリマー水溶液の安定性を考慮すると、7質量%以下であることが好ましい。
- [0079] 得られた上記ウレタンプレポリマーは、上記ブロック化剤(好ましくは重亜硫酸塩)を用いてブロック化を行う。ブロック化剤水溶液と混合し、約5分～1時間、よく攪拌しながら反応を進行させる。反応温度は60℃以下とするのが好ましい。その後、水で希釈して適当な濃度にして、熱反応型水溶性ウレタン組成物とする。該組成物は使用する際、適当な濃度および粘度に調製するが、通常80～200℃前後に加熱すると、ブロック化剤が解離し、活性なイソシアネート基が再生するために、プレポリマーの分子内又は分子間で起こる重付加反応によってポリウレタン重合体が生成し、また他の官能基への付加を起こす性質を有するようになる。
- [0080] 上記に説明した熱反応型の水溶性ウレタンの1例としては、第一工業製薬(株)製の「エラストロン(登録商標)」が代表的に例示される。エラストロンは、重亜硫酸ソーダによってイソシアネート基をブロックしたものであり、分子末端に強力な親水性を有するカルバモイルスルホネート基が存在するため、水溶性となっている。
- [0081] 本発明の積層熱可塑性樹脂フィルムの被覆層に用いる樹脂成分は、拡散層やプリズムレンズ、ハードコート層形成に用いられるアクリル系樹脂や各種インキとの密着性の観点から、共重合ポリエステル樹脂とポリウレタン系樹脂を併用することが好ましい。共重合ポリエステル樹脂単独でも、ポリエステル系基材フィルムとの密着性は十分であるが、プリズムレンズやハードコートに用いられるアクリル系樹脂との密着性に劣るおそれがあり、また、共重合ポリエステル樹脂は比較的脆い樹脂であるため、カッティング時の衝撃に対し凝集破壊を発生しやすい。一方、ポリウレタン系樹脂単独では、ハードコート層や拡散層、アクリレート系樹脂との密着性には比較的優れるが、ポリエステル系基材フィルムとの密着性に劣り、また耐ブロッキング性に劣る。

- [0082] 共重合ポリエステル樹脂とポリウレタン系樹脂とを併用する場合、その配合比は適宜選定することができる。例えば本発明で使用される共重合ポリエステル樹脂とポリウレタン樹脂を混合して塗布液を調製する場合、共重合ポリエステル樹脂((A)とする)とポリウレタン樹脂((B)とする)の固形分質量比は(A):(B)=7:3~3:7が好ましく、更に好ましくは6:4~4:6の範囲である。共重合ポリエステル樹脂の固形分質量比が上記範囲より大きいと、被覆層が脆くなりアクリレート系のハードコート層や拡散層形成後の加工工程においては、高速カッティングに耐える密着性が得られない場合がある。共重合ポリエステル樹脂の固形分質量比が上記範囲より小さいと、基材である熱可塑性樹脂フィルムへの塗布性及び密着性、耐ブロッキング性が低下するおそれがあり、好ましくない。なお、塗布液の好ましい実施態様は、製造方法のところで説明する。
- [0083] (粒子) 被覆層に粒子を含有させ、被覆層表面に適切な凹凸を形成させることで、滑り性、巻き取り性、耐スクラッチ性が付与される。このため、基材中に粒子を含有させる必要がなく、高透明性を保持することができる。
- [0084] 粒子としては、共重合ポリエステル樹脂又はポリウレタン系樹脂との親和性が高い粒子が好ましく、その両者に対する親和性に、どちらかの相に偏在する程度の差があることが好ましい。相分離した樹脂の一方に粒子を偏在させることによって、粒子が適度に集まり、比較的少ない粒子の添加で、すなわちヘイズを大幅に上昇させることなく、優れた耐ブロッキング性を得ることができるのである。
- [0085] 被覆層に含有させる粒子としては、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、非晶性シリカ、結晶性のガラスフィラー、カオリン、タルク、二酸化チタン、アルミナ、シリカーアルミナ複合酸化物粒子、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、マイカなどの無機粒子;架橋ポリスチレン粒子、架橋アクリル系樹脂粒子、架橋メタクリル酸メチル系粒子、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド縮合物粒子、メラミン・ホルムアルデヒド縮合物粒子、ポリテトラフルオロエチレン粒子などの耐熱性高分子粒子が挙げられる。
- [0086] これらの粒子の中でも、酸化珪素からなる粒子(特に、シリカ粒子)が次の点から好適である。第1の利点は、被覆層の樹脂成分と屈折率が比較的近いため、高透明のフ

ィルムを得やすいという点である。第2の利点は、当該粒子は相分離したポリウレタン系樹脂相に偏在しやすいという特徴があり、被覆層表面に存在するポリウレタン系樹脂相の耐ブロッキング性に劣るという、ポリウレタン系樹脂固有の性質を補完することができる点である。これは、当該粒子とポリウレタン系樹脂との表面エネルギーが共重合ポリエステル樹脂よりも近く、親和性が高いためと考えられる。

- [0087] また、粒子の形状は特に限定されないが、易滑性を付与する点からは、球状に近い粒子が好ましい。
- [0088] 被覆層中の粒子の含有量は、被覆層に対して20質量%以下とすることが好ましく、さらに好ましくは15質量%以下、特に好ましくは10質量%以下にする。被覆層中の粒子の含有量が20質量%を超えると、透明性が悪化し、フィルムの密着性も不十分となりやすい。一方、粒子の含有量の下限は、被覆層に対して好ましくは0.1質量%、さらに好ましくは1質量%、特に好ましくは3質量%とする。
- [0089] また、被覆層中には平均粒径の異なる粒子を2種類以上含有させてもよい。また、同種の粒子で平均粒径の異なるものを含有させてもよい。いずれにしても、粒子の平均粒径、および総含有量を前記の範囲内にすればよい。
- [0090] また、粒子の平均粒径は、通常、20～150nmが好ましく、さらに好ましくは40～60nmである。平均粒径が20nm未満であると、十分な耐ブロッキング性を得ることが困難な他、耐スクラッチ性が悪化する傾向がある。一方、粒子の平均粒径が150nmを超えると、ヘイズが上昇し且つ、粒子が脱落しやすくなるため好ましくない。
- [0091] しかし、本発明では、平均粒径が20～150nmの粒子P1のみでは、十分な耐ブロッキング性及び耐スクラッチ性が得られない場合がある。そのために、さらに耐ブロッキング性及び耐スクラッチ性を向上させるために、さらに平均粒径の大きな粒子P2を少量併用することが好ましい。平均粒径の大きな粒子P2の平均粒径は160～1000nmが好ましく、特に好ましくは200～800nmである。粒子P2の平均粒径が160nm未満の場合、耐スクラッチ性、滑り性、巻き性が悪化する場合がある。一方、粒子P2の平均粒径が1000nmを超える場合、ヘイズが高くなる傾向がある。また、粒子P2は一次粒子が凝集した凝集体粒子であることが好ましく、この場合、平均粒径は、凝集体粒子の平均粒径で考える。さらにこの場合、凝集体粒子の平均粒径と一次粒子の

平均粒径の比が、4以上であることが、耐スクラッチ性の点から好ましい。

- [0092] 2種類の粒子を用いる場合、例えば被覆層中の粒子P1(平均粒径:20~150nm)と粒子P2(平均粒径:160~1000nm)の含有量比(P1/P2)を5~30とし、かつ粒子P2の含有量を被覆層の固形分に対し0.1~1質量%とする。2種類の特定粒径の粒子の含有量を前記範囲に制御することは、被覆層表面の三次元中心面平均表面粗さを適正化し、透明性と、ハンドリング性や耐ブロッキング性を両立させる上で好適である。被覆層に対し、粒子P2の含有量が1質量%を超えると、ヘイズの上昇が著しくなる傾向がある。
- [0093] 前記粒子の平均粒径の測定は次の方法により行う。電子顕微鏡で粒子の写真を撮り、最も小さい粒子1個の大きさが2~5mmとなるような倍率で、300~500個の粒子の最大径を測定し、その平均値を平均粒径とする。また、積層フィルムの被覆層中の粒子の平均粒径を求める場合は、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、倍率12万倍で積層フィルムの断面を撮影し、被覆層の断面に存在する粒子の最大径を測定することができる。粒子P2が凝集体粒子であった場合の平均粒径は、積層フィルムの被覆層の断面を、光学顕微鏡を用いて倍率200倍で300~500個撮影し、それらの凝集体粒子の最大径を測定する。
- [0094] (異物) 従来の積層熱可塑性樹脂フィルムには、当該フィルム製造のための塗布液の濾過処理のみでは決して除けない、発生頻度は小さいが長径0.3mm以上の異物による光学欠点が存在し、この光学欠点の発生原因は不明であった。そして、異物の成分もまた不明であった。しかし、本発明者らは、この光学欠点の発生原因が、当該フィルム製造のための塗工装置のドクターブレードに、塗布液中に含まれる樹脂成分(特に、共重合ポリエステル樹脂の低分子量成分)や粒子を主に含み、さらに場合によっては金属成分を含む固形物が堆積し、これら固形物が一定以上の堆積量になった時、ドクターブレードから脱落し、これがコーターロールを介してあるいは直接基材フィルムに付着することにあることに想到し、同時に、異物の成分にも想到したのである。
- [0095] 従って、本発明でいう異物は、被覆層樹脂成分及び粒子を主成分とするものであることを必須とする。これにより、埃等の濾過処理により除かれる不純物や、主に粒子の

凝集物のみからなる異物とは区別される。

- [0096] 被覆層樹脂成分とは、上記の被覆層に用いられる共重合ポリエステル樹脂(単独使用時)又は共重合ポリエステル樹脂とポリウレタン系樹脂(併用時)のことをいうが、特に、共重合ポリエステル樹脂の低分子量成分のことをいう。粒子とは、上記の被覆層に用いられる粒子のことをいう。
- [0097] また、本発明でいう異物は、被覆層樹脂成分及び粒子からなるが、場合により、その他の成分として、共重合ポリエステルの重合触媒から生成される金属酸化物、金属水酸化物等の金属成分等を含有する。
- [0098] 異物の長径は0.3mm以上であるが、ここで長径とは、異物の断面をとり、異物の断面の外周の任意の2点間の距離を測定した場合に、最大となるその2点間の距離をいう。
- [0099] 本発明の積層熱可塑性樹脂フィルムロールは、長径0.3mm以上の、被覆層樹脂成分及び粒子を主成分とする異物を30個/100m²以下含有するものであり、好ましくは当該異物を20個/100m²以下、より好ましくは10個/100m²以下含有するものである。当該異物がフィルムロール中に全く存在しないことが最も好ましい。
- [0100] 本発明の積層熱可塑性樹脂フィルムロールが、レンズフィルムや拡散板等の光学用基材フィルム用途であった場合、通常、フィルム厚さが100μm以上の比較的厚手のフィルムにおいても少なくとも1000m以上、時には2000m以上のフィルム長さのロールとしてプリズム層や拡散層の積層工程に供される。従って、本発明においては、フィルムロールが長尺であることを考慮し、フィルムロールの巻き長が1500mを超える場合には、「被覆層樹脂成分及び粒子を主成分とする異物を30個/100m²以下含有する」については、最後に被覆層が形成された部分(被覆層形成のための塗布液が最後に塗られた部分)から、フィルムロール長手方向100m分のフィルムを取り除き、それ以後長さ100m²毎に7点測定した場合において、7点のうちの被覆層樹脂成分と粒子を主成分とする長径0.3mm以上の異物の最大個数が30個/100m²以下であればよい。被覆層形成のための塗布工程において、時間が経過するほどドクターブレードに塗布液中に含まれる樹脂成分や粒子を主として含む固形物が堆積するために、遅い時間に塗布された部分ほど、異物が発

生しやすいためである。

- [0101] 本発明において被覆層には、本発明の効果を妨げない限りにおいて、触媒(無機物質、塩類、有機物質、アルカリ性物質、酸性物質および含金属有機化合物等)、帯電防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、顔料、有機フィラーおよび潤粒子等の種々の添加剤が含有されていても良い。
- [0102] 本発明の積層熱可塑性樹脂フィルムロールのヘイズは1.5%以下であることが、透明性が高度に要求される光学機能性フィルムまたはシートの基材フィルムとして使用する際に、重要である。前記のヘイズは1.0%以下であることがさらに好ましい。ヘイズが1.5%を超えると、フィルムをLCD用のレンズフィルムや、バックライト用基材フィルム等に用いた場合、画面の鮮明度が低下するので好ましくない。本発明の積層熱可塑性樹脂フィルムのヘイズを1.5%以下にするためには、基材フィルム中に粒子を含有させない(配合しない)ことが好ましい。
- [0103] 本発明の積層熱可塑性樹脂フィルムロールを、光学機能性フィルムまたはシート用の基材用途に使用する場合、フィルムの被覆層表面の三次元中心面平均表面粗さ(SRa)は、0.002~0.01 μm と平滑であることが好ましい。SRaの上限は、透明性の点から、0.008 μm がより好ましく、特に好ましくは0.006 μm である。一方、SRaの下限は、滑り性や巻き性などのハンドリング性、耐スクラッチ性の点から、0.0025 μm がより好ましく、特に好ましくは0.0030 μm である。被覆層のSRaが0.002 μm 未満の平滑な表面では、耐ブロッキング性、滑り性や巻き性などのハンドリング性、耐スクラッチ性が低下し、好ましくない。一方、被覆層のSRaが0.01 μm を超えると、ヘイズが上昇して透明性が悪化するため、光学機能性フィルムまたはシート用の基材フィルムとしては好ましくない。
- [0104] 本発明の積層熱可塑性樹脂フィルムロールのフィルム厚みは、用途によって適宜決定されるが、30.2~300.2 μm が好ましく、より好ましくは50.2~250.2 μm である。フィルム厚みが30.2 μm 未満では、剛性が不十分となり好ましくない。一方、フィルム厚みが300.2 μm を超えると、フィルム中に存在する光学欠点となる異物が増加する可能性が高くなり、また、コスト高となるため好ましくない。
- [0105] 被覆層の厚みとしては0.005~0.2 μm が好ましく、より好ましくは0.008~0.15

μm である。被覆層の厚みは、被覆層の断面をマイクロームで切断し、電子顕微鏡で観察することにより測定できるが、被覆層が柔らかい場合、切断時に変形する場合がある。簡便的には、塗布量が既知であれば、被覆層の密度から厚み換算することができる。例えば、被覆層の密度が $1\text{g}/\text{cm}^3$ の場合、塗布量が $1\text{g}/\text{m}^2$ であれば、厚みは $1\mu\text{m}$ に相当する。被覆層の密度は、被覆層を構成する樹脂、粒子の種類からそれぞれの材料の密度を求め、各材料の密度に材料の質量比を乗じ、その和を求めることで被覆層の厚みを推定することができる。

- [0106] 本発明の積層熱可塑性樹脂フィルムロールの巻き長及び幅は、当該フィルムロールの用途により適宜決定される。フィルムロールの巻き長は 1500m 以上が好ましく、より好ましくは 1800m 以上である。また、巻き長の上限としては 5000m が好ましい。また、フィルムロールの幅は 0.5m 以上であることが好ましく、より好ましくは 0.8m である。なお、フィルムロールの幅の上限としては 2.0m が好ましい。
- [0107] 本発明の積層熱可塑性樹脂フィルムロールは、通常、巻き取りコアに巻き取られるが、巻き取りコアの径、素材には特に制限がなく、通常、一般に使用される3インチ、6インチ、8インチなど紙管やプラスチックや金属からなるコアを使用できる。
- [0108] (製造方法) 共重合ポリエステル樹脂又は共重合ポリエステル樹脂とポリウレタン系樹脂とを含む樹脂成分及び粒子を含む塗布液を、走行する熱可塑性樹脂フィルムの片面または両面に塗布する塗布工程、塗布層を乾燥する乾燥工程、次いで少なくとも一軸方向に延伸する延伸工程、さらに延伸された塗布フィルムを熱固定処理する熱固定処理工程を含み、塗布工程において塗布液調整に供する共重合ポリエステル樹脂が、共重合ポリエステル樹脂の溶液を、液温度 15°C 以上、 35°C 未満の条件下で濾過粒子サイズ $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下のフィルターで濾過し、 50°C 以上、 70°C 未満に加温した後、さらに 15°C 以上、 35°C 未満の条件下で濾過粒子サイズ $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下のフィルターで濾過して処理して得られたものである方法によって製造され、当該製造方法は本発明の一部を構成する(当該製造方法を以下、本発明の製造方法ともいう)。
- [0109] 優れた密着性を有し、本発明が規定する光学欠点の少ない積層熱可塑性樹脂フィルムの製造は、通常の、被覆層形成のために調合された塗布液を単に濾過処理を

行い、塗布液中の凝集物、異物の低減を行うのみでは達成できず、塗布液を調合する際に原材料である共重合ポリエステル樹脂を、予め高精度な精製処理することにより、初めて達成される。

- [0110] (塗布工程) 塗布工程は、該フィルムの製造工程中に塗布するインラインコート法により実施することが好ましく、例えば、走行する基材フィルムの片面、若しくは両面に、上記共重合ポリエステル又は上記共重合ポリエステル樹脂と上記ポリウレタン系樹脂を含む樹脂成分、及び上記粒子を含む塗布液を連続的に塗布する。結晶配向が完了する前の基材フィルムに塗布することがより好ましい。塗布方法は例えば、リバースロール・コート法、グラビア・コート法、キス・コート法、オフセットコート法などが挙げられ、これらの方法を単独であるいは組み合わせて行うことができる。これらの塗布方法はロール上の余分な塗布液をドクターブレードで掻き落とす機構を有しており、塗布斑の少ない均質な塗布面を得るには好適である。本発明においては、面質の観点からリバースキスロール・コート法を用いるのが好ましい。
- [0111] 本発明において、被覆層形成のための塗布液は、水性塗布液とするのが環境上及び安全上の観点から好ましい。よって、本発明に用いる共重合ポリエステル樹脂及びポリウレタン系樹脂は、水溶性又は水分散性であることが好ましい。
- [0112] 塗布液は、溶媒中に、攪拌下、樹脂を分散化または溶解させ、次いで、粒子、必要に応じて界面活性剤、各種添加剤を添加し、所望する固形分濃度にまで希釈して調製する。
- [0113] 本発明において、塗布液に用いる溶媒は、樹脂を溶解する液だけではなく、樹脂を粒子状に分散させるために用いる分散媒も広義的に含むものであり、有機溶媒、水性溶媒等の各種溶媒を用いることができ、上記の観点から水性溶媒が好ましい。
- [0114] 塗布液に用いる溶剤は、水に、エタノール、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類を、全塗布液に占める割合が30～50質量%の範囲で混合した溶媒が好ましい。また、アルコール類の混合量が10質量%未満である場合には、アルコール類以外の有機溶剤を溶解可能な範囲で混合してもよい。ただし、塗布液中、アルコール類とその他の有機溶剤との合計量は、50質量%未満とする。アルコール類の混合量(その他の有機溶剤を用いる場合には、アルコール類と当該有機溶

剤の合計量)が50質量%未満であれば、塗布乾燥時に乾燥性が向上するとともに、水単独の場合と比較して塗布層の外観が向上するという利点がある。有機溶媒の添加量が、全溶媒に対し50質量%以上の場合には、前記ドクターブレードへの固形物の析出が多くなる傾向にある。また、溶媒の蒸発速度が速くなり、塗工中に塗布液の濃度変化が起こりやすくなる。その結果、塗布液の粘度が上昇して、塗工性が低下するために、塗布膜の外観不良を起こす場合がある。さらに、有機溶媒の揮発により、火災などの危険性も高くなる。また、有機溶媒の添加量が全溶媒に対し30質量%未満では、塗布液中に気泡が混入しやすくなる傾向にあり、結果として塗布面に筋状の欠点が発生しやすくなるため好ましくない。本発明では塗布工程において前記混合溶媒濃度のバランスが大きくずれないようにすることが好ましい。

- [0115] 塗布液を調合するに際し、共重合ポリエステル樹脂は、低分子量成分の含有量が少ないものを用いるが、共重合ポリエステル樹脂の低分子量成分の含有量を低減させるためには、前記の方法、すなわち、共重合ポリエステル樹脂を溶媒に溶解させて溶液化し、当該溶液を液温度15℃以上、35℃未満の条件下で濾過粒子サイズ0.5 μ m以上、10 μ m以下のフィルターで濾過し、次いで50℃以上、70℃未満に加温した後、さらに15℃以上、35℃未満の条件下で濾過粒子サイズ0.5 μ m以上、10 μ m以下のフィルターで濾過して処理する方法を用い、得られる濾液は、そのまま塗布液調製に供してよい。
- [0116] 粒子を調合中の液に添加する際には、予め粒子を水、または有機溶媒に2質量%以上、25質量%未満の濃度の分散液として添加する方法が好ましい。調合中の液に直接粒子を添加した場合、均一な分散が困難となり、結果として、粒子凝集体が核となり、ドクターブレードへの固形物の析出が多くなるのである。粒子の分散液を作製する際、攪拌機を用いて十分分散させることが好ましい。攪拌機としては例えば粉体溶解機(T. K. ホモジェッターM型)が挙げられ、分散条件は分散液10kgに対し回転数5000rpm以上、好ましくは10000rpm以上、攪拌時間30分以上、好ましくは60分以上である。
- [0117] 上記水性塗布液を基材フィルム表面に塗布する際には、該フィルムへの濡れ性を上げ、塗布液を均一に塗布するために、界面活性剤を用いること好ましい。界面活性

剤の種類は、良好な塗布性が得られるものであれば特に限定されず、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤等を好適に使用することができ、微量の添加で良好な塗布性を得るには、フッ素系界面活性剤が特に好適である。界面活性剤の添加量は、ハードコート層や拡散層の密着性を阻害せず、良好な塗布性が得られる範囲であれば適宜選択することができ、塗布液に対し0.01～0.18質量%配合することが好ましく、より好ましくは0.02～0.1質量%配合する。添加量が0.01質量%未満であると、良好な塗布性が得られないおそれがあり、0.18質量%を超えると、塗布液中に含まれる粒子が凝集しやすくなるため、異物の発生頻度が上昇するおそれがある。また、フッ素系界面活性剤の場合には、純水に対する臨界ミセル濃度から、その30倍以下が好適である。臨界ミセル濃度の30倍以上では、塗布液中に含まれる粒子が凝集しやすくなるため、塗布筋が発生しやすく、さらに得られた積層フィルムのヘイズ上昇に繋がり、特に光学用基材フィルムとしては好ましくない。また、界面活性剤成分がブリードアウトし、密着性に悪影響を及ぼす場合もある。臨界ミセル濃度以下では良好な塗布性が得られない場合があるため好ましくない。

[0118] また塗布液のpHを調節するために、pH調整剤としてアルカリ性物質あるいは酸性物質を添加してもよい。pH調整剤としては密着性、耐ブロッキング性、塗布性に悪影響を及ぼさないもの又は影響が無視できる程度であるものであれば特に限定されないが、例示すれば、pHを上昇させる場合は重曹、炭酸ナトリウム、下げる場合は酢酸等が挙げられる。本発明の塗布液の好ましいpHは4以上、8未満の範囲が好ましい。pH4未満では被覆層表面に共重合ポリエステル成分が偏析しやすくなる傾向にあり、ハードコートフィルムにおけるハードコート層や拡散板における拡散層、プリズムシートにおけるプリズム層に対して十分な密着性が得られない場合がある。pHが8以上では粒子の種類によっては凝集が起こりやすくなり、ヘイズが上昇するため好ましくない。

[0119] 塗布液には、熱架橋反応を促進させるため、触媒を添加しても良く、例えば、無機物質、塩類、有機物質、アルカリ性物質、酸性物質および含金属有機化合物等、種々の化学物質が触媒に用いられる。

[0120] さらに塗布液には、易接着性を消失しない限りにおいて、帯電防止剤、紫外線吸収

剤、可塑剤、抗菌剤、光酸化触媒、顔料、有機フィラーおよび潤滑剤等の種々の添加剤を混合してもよい。

[0121] 塗布液中の固形分濃度は、30質量%以下であることが好ましく、特に好ましくは10質量%以下である。固形分濃度の下限は1質量%が好ましく、さらに好ましくは3質量%、特に好ましくは5質量%である。

[0122] 塗布液は、塗布液の樹脂成分及び粒子を均一に分散させるため、また、粗大な粒子凝集物及び工程内埃等の異物を除去するために、精密濾過することが好ましい。塗布液を精密濾過するための濾材は、濾過粒子サイズ(初期濾過効率:95%)が25 μ m以下であることが好ましく、さらに好ましくは濾過性能10 μ m以下の濾材である。最も好ましくは濾過性能の異なるフィルターを組み合わせる方法である。濾過粒子サイズが25 μ mを超える濾材を用いた場合、粗大凝集物の除去が不十分となりやすい。そのため、濾過で除去できなかった粗大凝集物は、塗布乾燥後の一軸延伸又は二軸延伸工程での延伸応力により広がって、100 μ m以上の凝集物として認識され、光学欠点の原因となりやすい。ただし、濾過性能が0.5 μ m以下の場合、必要な粒子凝集体までも除去され、本来要求されている易滑性、耐ブロッキング性が低下する場合があるため好ましくない。実用的には、塗布液のフィルター濾過粒子サイズの下限は5 μ mとするのが、フィルター目詰まりを発生させる頻度も少なく、易滑性、耐ブロッキング性を保持しやすく、さらに塗布液に不必要に剪断力をかけないためにも好適である。塗布液を精密濾過するための濾材のタイプは、上記性能を有していれば特に限定はなく、例えば、フィラメント型、フェルト型、メッシュ型が挙げられる。塗布液を精密濾過するための濾材の材質は、上記性能を有しかつ塗布液に悪影響を及ぼさない限り特に限定はなく、例えば、ステンレス、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン等が挙げられる。

[0123] 本発明における被覆層の塗工方法は前述の方法であれば特に限定されないが、アプリケーションロールに基材フィルムを水平または垂直など種々な配置により接触させて、塗布液が形成するメニスカスにより、アプリケーションロール上の塗布液を基材フィルムに転写させる方法が好ましい。特に光学用途用の積層フィルムの製造においては、走行する基材フィルムとアプリケーションロールの接線の下流側に生じる僅かに液

溜まりに含まれる気泡を素早く取り除くために、図1に見るように基材フィルムを垂直に走行させる方法が好ましい。さらに基材フィルムを垂直方向に走行させる方式では両面同時に塗工することが容易となり好適である。

- [0124] 本発明の製造方法を詳細に説明するために、リバーススキコート法を例に挙げ説明する。リバーススキコート法とは、図1に示すようにフィルム走行方向と逆回転するアプリケーションローラー2とメタリングロール3を用い、走行するフィルム1にアプリケーションローラー2を接触させ、塗布液をフィルム1に転写させることによって塗布する方法である。
- [0125] 塗布液をコーターに供給する塗布液タンクは、図2に見るように調合用タンク9と調合用タンク9より容量の小さい循環用タンク11とに分けて配置し、循環用タンク11とコーターとの間でのみ塗布液を循環させるのが好ましい。循環用タンク11を設けない場合は、塗布液の消費によりタンク内の液量が減少した場合に、コーター間での塗布液の循環回数が増加して溶媒のバランスが変動しやすくなる他、粒子の粗大な凝集物が発生しやすくなるので好ましくない。一方、受け皿7の容量に対して循環用タンク11の容量を大きくすることが混合溶媒濃度バランスを安定化させる上で効果的であり、具体的には塗布液の受け皿7の容量を1とした時、循環用タンク11の容量の比は1:10以上、好ましくは1:50以上にするのがよい。1:10より循環用タンク11の容量が小さいと、混合溶媒濃度バランスの変動が大きくなりやすく、好ましくない。さらに好ましくは循環用タンク11の容量と調合用タンク9の容量の比を1:10以上、好ましくは1:20以上にする。この時、循環用タンク11の容量が、稼働中は常に一定になるように調合用タンク9から循環用タンク11に塗布液を供給するのが好ましい。
- [0126] 塗布液中の気泡による塗布筋の発生を防止するために、脱泡を行うことが好ましい。脱泡は例えば、塗布液に極力空気を巻き込まないようにする手段と、微量に存在する塗布液中の空気を除去する手段により行う。
- [0127] 塗布液に極力空気を巻き込まないようにする手段とは、ファウンテンダイ4及びメタリングロール3からドクターブレード6によって掻き取られた塗布液が、直接受け皿7に落下し、この衝撃で空気が混入することを防止するために、図1に見るように、ファウンテンダイ4とドクターブレード6にガイド板5を設置し、塗布液がこのガイド板5に沿っ

て滑らかに受け皿7に流れ込むようにした手段である。また、微量に存在する塗布液中の空気を除去する手段とは、塗布液を循環用タンク11からファウンテンダイ4に供給する配管の途中に、図2に見るように、上方に伸びる冷却装置(図示しない)を有する分岐配管10を設け、この配管から塗布液中に含まれる空気を除去する手段である。この分岐配管10の出口の温度を、冷却装置によって20℃以下、好ましくは10℃以下にすることにより、揮発性の高い溶媒の揮散を抑制でき、塗布液の混合溶媒のバランスの変化を小さくできるのである。尚、この分岐配管10の出口の高さは、塗布液流出を防止するため、及び十分な冷却効果を得るべく、塗布液循環タンクの液面より少なくとも10cm以上とすることが好ましく、さらに好ましくは20cm以上とする。液体の脱気方法として、減圧脱気による空気の除去が行われる場合があるが、本発明では、混合溶媒のバランスがくずれやすくなるため好ましくない。

[0128] 特に、混合溶媒として、水とイソプロピルアルコールを用いた場合は、水に比べイソプロピルアルコールの方が蒸発速度が大きく、混合溶媒のバランスがくずれるおそれがあるため、さらに塗布液中の混合溶媒濃度バランスの安定化策を講じることが好ましい。混合溶媒濃度バランスの安定化策を具体的に例示すると、アプリケーションロール2、メタリングロール3、塗布液受け皿7を含む装置に、図1に示すように溶媒揮散防止カバー8を設け、溶媒揮散防止カバー8の内部をイソプロピルアルコールの飽和蒸気圧に近づける工夫を施すことが効果的である。溶媒揮散防止カバー8を設けない場合には、ロール長が1000mを超えてくると、異物が増加する傾向にある。構造上完全に密閉することは困難であるが、開放部を小さくすることによって、特にアプリケーションロール3上の塗布液の溶媒濃度バランスの安定性は大幅に向上する。なお、混合溶媒濃度バランス策は上記に限られない。

[0129] ファウンテンダイ4に供給される塗布液の温度、アプリケーションロール2及びメタリングロール3の表面温度は10℃以上、30℃未満とするのが好ましい。塗布液の温度が30℃以上では塗布液が変質しやすく好ましくない。10℃未満では塗布液の粘度が高くなり、ウネスジが発生しやすい。また、それぞれの温度の差は10℃より大きくならないことが均一な品質を得る上で好ましい。また、アプリケーションロール2及びメタリングロール3の表面温度、特にメタリングロール3の表面温度が30℃以上では、ロール表

面が乾燥しやすくなり、結果としてドクターブレード6への固形物の析出が多くなってしまう。

- [0130] 走行するフィルム1にアプリケーターロール2を接触させて、塗布液がフィルム1に転写されるが、フィルム走行速度としては、特に制限はされないが、10m/分～100m/分が好ましく、20m/分～80m/分がより好ましい。10m/分未満では生産性が低下し、製造コストが高くなる。100m/分を超えると塗布液に気泡が混入しやすくなるだけでなく、塗布斑が発生しやすくなる。
- [0131] リバースコート法において、アプリケーターロール2はフィルム走行方向に対して逆回転するが、アプリケーターロールの周速としては、フィルム走行速度(F)とアプリケーターロールの周速(A)の比(以下A/F比と記す)として1.00～1.30が好ましく、1.02～1.20がより好ましい。前記のA/F比が1.00未満では塗布液の転写不良が発生しやすくなり、1.30を超えると塗布斑が発生しやすくなる。
- [0132] リバースコート法において、ロールの直径はアプリケーターロール2およびメタリングロール3ともに10cm～50cmであることが好ましく、アプリケーターロール2/メタリングロール3の直径比は0.5～2の範囲であることが好ましい。
- [0133] 塗布時においては、前述のようにロールが乾くと固形物がドクターブレード6に析出するため、ロールが乾かないようにすることが重要であるが、さらにドクターブレードカスの発生を抑制するために、使用するロールは硬質クロムメッキ処理がなされ、且つ、表面粗度0.3S以下の鏡面加工されたロールを用いることが好ましい。この表面粗度は、より好ましくは0.2S以下、より好ましくは0.1S以下である。0.3Sを超えると、ドクターブレードカスが発生しやすい。
- [0134] また、ドクターブレード6のメタリングロール3への接圧の下限は、通常20gf/cm(0.20N/cm)、好ましくは30gf/cm(0.29N/cm)、上限は、通常100gf/cm(0.98N/cm)、好ましくは80gf/cm(0.78N/cm)である。20gf/cm(0.20N/cm)未満ではメタリングロール3上の塗布液の掻き取り効果が不足し、結果として塗布斑が発生しやすくなる。また100gf/cm(0.98N/cm)を超えると固形物がドクターブレード6に析出しやすくなるため、好ましくない。
- [0135] ドクターブレード6の材質はポリエチレン、ポリエステル、ポリアセタール等の樹脂製で

も良く、ステンレス鋼、スエーデン鋼等の金属製やセラミック製でも良いが、スリット後に研磨処理がなされ、真直性の高いものが好ましい。

[0136] また、塗布装置のロールの精度(真円度と円筒度)を向上させることによってもドクターブレード6とこれに接するロール3の接圧を安定させることができ、ドクターブレード6への固形物析出を低減する上で有効である。本発明においては、現在入手できる技術でロール精度(真円度と円筒度)を向上させることにより、長さ方向の塗膜厚さのバラツキを最小幅にできることから、具体的には、ロール精度(真円度と円筒度)を5/1000mm以下にすることが好ましい。ここでいうロール精度に関する真円度とは、JIS B 0621で示されているように、記録式真円度測定器を用いて決定された最小領域法による二つの同心円の各半径の差で表され、その単位はmmである。また、円筒度は、ロールを定盤上に置いた測微器付きスタンドを軸線方向に移動して、円筒上面に測定子を当てた状態で、全長にわたって種々の測定平面中で測定を実施し、そのときの読みの最大差の1/2で表され、その単位はmmである。

[0137] 塗布液の未乾燥時の塗布量(以下、ウェット塗布量と略す)は、 $2\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $10\text{g}/\text{m}^2$ 未満とすることが好ましい。ウェット塗布量が $2\text{g}/\text{m}^2$ 未満で、設計の最終的な被覆層の塗布量(乾燥後、延伸前のフィルム単位面積当りの固形分質量)を得ようとする、塗布液の固形分濃度を高くする必要がある。塗布液の固形分濃度を高くすると、塗布液の粘度が高くなるため、筋状の塗布斑が発生しやすい。一方、ウェット塗布量が $10\text{g}/\text{m}^2$ 以上では、乾燥炉内の乾燥風の影響を受けやすく、塗布斑が発生しやすい。また、最終的な被覆層の塗布量(乾燥後、延伸前のフィルム単位面積当りの固形分質量)は、 $0.005\sim 0.2\text{g}/\text{m}^2$ に管理することが好ましく、より好ましくは $0.008\sim 0.15\text{g}/\text{m}^2$ に管理する。塗布量が $0.005\text{g}/\text{m}^2$ 未満では十分な密着性が得られにくい。なお、埃の付着による欠点を防止するために、クリーン度がクラス5000以下のクリーンな環境下で塗布液を塗布することが好ましい。当該塗布量の塗布液が塗布されたフィルムは、配向および熱固定のためにテンターに導かれ、そこで加熱されて、熱架橋反応により安定な被膜を形成し、積層熱可塑性樹脂フィルムとなる。

[0138] また、塗工時のフィルムテンションを $4000\sim 10000\text{N}/\text{原反幅}$ (原反幅は $1\sim 2\text{m}$)

にするのがよく、フィルムテンションが当該範囲内にあると、工業的規模でフィルムの平面性が保持され(テンションはフィルムの厚さにより異なり、比較的薄いフィルムはより低いテンションを掛けることで平面性が保持される)、アプリーターロールと基材フィルムの局所的接触が防止でき、さらに塗布液の転写量がフィルムの長さ方向で均一となる効果が得られる。10000N/原反幅を超えると、フィルム原反が変形し、アプリーターロールと基材フィルムに局所的に接圧の高い部分ができ、キズが発生しやすくなるため好ましくない。4000N/原反幅未満においても、塗工時のフィルムの平面性が不十分となり、アプリーターロールと基材フィルムの局所的接触によるキズが発生しやすくなる他、フィルムの蛇行も発生することがあり、さらに塗布液の転写量がフィルムの長さ方向で不均一となる。また、フィルムのウェット塗布量が大きく変動することにより、塗膜厚さのバラツキもより大きくなるため好ましくない。

- [0139] 塗工時のフィルムの平面性を向上させる手段としては、コーターと乾燥炉の間で、フィルムの幅方向の両端にそれぞれ一对のピンチロールで両面を挟む方法も有効である。
- [0140] (乾燥工程) 塗布後の乾燥工程において、乾燥炉では、温度を120℃以上150℃未満に維持しながら、0.1～5秒間乾燥させることが好ましい。乾燥時間は、さらに好ましくは0.5～3秒である。乾燥時間が0.1秒間未満では、塗膜の乾燥が不十分となり、乾燥工程から横延伸工程までの間に配置されたロールを通過する際に、該ロールを乾燥不十分な塗布面で汚染する傾向がある。一方、乾燥時間が5秒間を超えると、基材フィルムの結晶化が起こりやすくなり、横延伸時に破断が発生する頻度が増える。
- [0141] 前記の乾燥炉で、120℃以上150℃未満の温度で塗膜を乾燥した後、被覆層を有する積層フィルムを直ちに室温近くまで冷却することが好ましい。前記積層フィルムの表面温度が100℃以上の高温のまま乾燥炉を出て、室温近くのロールに積層フィルムが接触した場合、フィルムの収縮によってキズが発生しやすくなる。
- [0142] 乾燥炉において、乾燥風からの埃の混入を防止するために、HEPAフィルターで清浄化した空気を用いることが好ましい。この際に用いるHEPAフィルターは、公称濾過精度0.5 μ m以上の埃を95%以上カットする性能を有するフィルターを用いること

が好ましい。

- [0143] 乾燥工程における乾燥及び冷却条件は、炉の温度および時間の条件を順次変えた、いわゆる1～8段程度の乾燥ゾーン(実際には、乾燥するためのゾーンと冷却するためのゾーンからなる)が配列された、好ましくは3～6段程度の多段乾燥を採用することが、適正な乾燥方法の一実施態様である。この乾燥工程における各段(ゾーン)の決定は、分散液の濃度、塗布量、塗布された走行フィルムの走行速度、熱風の温度、風速、風量などの諸条件を考慮して、製造現場で適宜、適正值を決めることができる。
- [0144] 例を示すと、塗布液を、一軸配向熱可塑性樹脂フィルムの片面または両面に塗布し、コーター真上に配置した多段の乾燥炉で乾燥する場合、次の方法が好適である。
- [0145] 例えば、4段階で乾燥する場合には、4つの乾燥ゾーンに分かれた乾燥炉にて乾燥を行う。具体的には、第1乾燥ゾーンでは、温度125～140℃で0.1～4秒間、第2乾燥ゾーンでは、温度55～100℃で0.1～4秒間、第3乾燥ゾーンでは、温度35～55℃で0.1～4秒間、第4乾燥ゾーンでは、温度25～35℃で0.1～4秒間、乾燥させる方法が挙げられる。
- [0146] 前記の乾燥条件の数値範囲は、塗布液の固形分濃度により多少の変動があり、この設定例に限定されるものではないが、乾燥のための風量にも各段階で変化をもたせることが重要である。風量の例を示すと、第1乾燥ゾーンでは、乾燥風の風速を20～50m/秒、乾燥風の給気風量を100～150m³/秒、排気風量を150～200m³/秒に設定する。第2乾燥ゾーンから第4乾燥ゾーンまでは、給気風量を60～140m³/秒、排気風量を100～180m³/秒に設定する。いずれの乾燥ゾーンにおいても、コーター側に乾燥風が流れないように設定する。
- [0147] (延伸工程) 乾燥後、フィルムの端部をクリップで把持して、通常、80～180℃(好ましくは100～140℃)に加熱され、風速が10～20m/秒である熱風ゾーンに導き、幅方向に2～6倍(好ましくは2.5～5.0倍)に延伸する。さらに別方向に延伸を行ってもよい。
- [0148] (熱固定処理工程) 引き続き、通常、220～240℃、好ましくは225℃～235℃の熱

処理ゾーンに導き、通常1～20秒間の熱処理を行い、結晶配向を完了させる。220℃未満では、得られた積層フィルムの熱収縮率が大きくなり好ましくない。また、240℃を超えると、ハードコート層や拡散層に対する密着性が低下する場合がある。この工程中で、必要に応じて、幅方向あるいは長手方向に1～12%の弛緩処理を施してもよい。

- [0149] 一般に横延伸工程、熱固定工程、冷却工程は、温度の均一化を目的として10～30ゾーンに分割され、それぞれのゾーンについてそれぞれ温度制御がなされている。特に横延伸ゾーン後半から熱固定最高温度設定ゾーンにおいても、段階的に昇温させ、温度の均一化させることが幅方向の均一熱収縮率の均一なフィルムを得る上で好ましい。
- [0150] かくして得られる積層フィルムが、巻き取り機等によって常法によりロール化されることによって、本発明の積層熱可塑性樹脂フィルムロールが製造される。当該フィルムロールは、スリッター等により適当な幅に裁断されてもよい。
- [0151] 得られた積層熱可塑性樹脂フィルムロールから巻き出されるフィルムは、易接着性に優れ、優れた光学特性を有し、且つ塗布筋の少ないという特徴を有しており、プリズムレンズシート用ベースフィルムやAR(アンチリフレクション)フィルム用ベースフィルム等に好適に使用できる。

実施例

- [0152] 次に、本発明の積層熱可塑性樹脂フィルムの製造方法について、ポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略称する)基材を例にして説明するが、当然これに限定されるものではない。また、実施例における、特性の評価は下記の方法によった。
- [0153] (1)欠点検出方法 実施例及び比較例で得られた製品フィルムロールから取り出した幅1m、長さ100mのサンプルフィルムロールを、暗室内で垂直方向に垂らした。この時、製品フィルムロールの表層100mは取り除き、続く100mをサンプルとした。次いでフィルム背面の全面に光沢の無い黒色の布を配置し、前面(被覆層面)からブロマライト(VIDEO LIGHT VLG301 100V 300W LPL社製)を用い、積層フィルムを巻き出しながらフィルム面に対し約10° から45° の範囲で該ブロマライトの角度を変えながらフィルム正面から観察し、評価面積100m²について長径0.3mm以

上の光学欠点を、拡大率10倍のスケール付きルーペ(PEAK社製SCALE LUPE $\times 10$)を用いて検出し、マーキングを行った(製品フィルムロールの幅が1m未満であっても評価面積が 100m^2 であればよい)。さらにハケ(コクヨ社製TZ-4021N)を用いて欠点部を軽く払い、埃付着ではないことを確認した上でメチルエチルケトンを含浸させたキムワイプ(WIPRS S200:クレシア社製)を用いて欠点部を擦り、消失した欠点の数を求め、 100m^2 当たりの欠点数とした(この場合の溶剤は、被覆層を溶解し得るものであれば特に限定されない)。また、フィルム長さ方向に長さ100mずつ7点測定する場合は、巻き長さ1500m以上のフィルムロールからの巻き出し後、100mの部分を取り除き、100mの試料を採取し、同様にして連続した100mの長さのフィルム試料を7点採取し、各試料について長径0.3mm以上の光学欠点数を数え、その最大欠点数を巻き長さ1500mのフィルムロールにおける 100m^2 当たりの最大欠点数とした。(製品フィルムロールの幅が1m未満であっても各試料の評価面積が 100m^2 であればよい)

- [0154] (実施例1) (1) 塗布液の調合 本発明に用いる塗布液を以下の方法に従って調製した。ジメチルテレフタレート95質量部、ジメチルイソフタレート95質量部、エチレングリコール35質量部、ネオペンチルグリコール145質量部、酢酸亜鉛0.1質量部および三酸化アンチモン0.1質量部を反応容器に仕込み、 180°C で3時間かけてエステル交換反応を行った。次に、5-ナトリウムスルホイソフタル酸6.0質量部を添加し、 240°C で1時間かけてエステル化反応を行った後、 250°C で減圧下($10\sim 0.2\text{mmHg}$)、2時間かけて重縮合反応を行い、数平均分子量19,500、軟化点 60°C の共重合ポリエステル樹脂(A)を得た。得られた共重合ポリエステル樹脂(A)の30質量%水分散液を10日間静置し、その上澄み液の約10分の9を取り出し、塗布液調合に供した。この共重合ポリエステル樹脂(A)の水分散液を、液温度 25°C の条件下で濾過粒子サイズ $5\mu\text{m}$ のフェルト型フィルターで循環回数5回になるまで濾過(濾過工程1-1と記す)し、さらに濾過粒子サイズ $1\mu\text{m}$ のフェルト型フィルターで循環回数30回になるまで濾過(濾過工程1-2と記す)した。次いで 60°C に加温して2時間保持した後、さらに 25°C の条件下で濾過粒子サイズ $1\mu\text{m}$ のフェルト型フィルターで循環回数5回になるまで濾過(濾過工程2と記す)した。

- [0155] 以上の処理をして得られた共重合ポリエステル樹脂(A)の水分散液を7.5質量部と重亜硫酸ソーダでブロックしたイソシアネート基を含有する自己架橋型ポリウレタン系樹脂(B)の20質量%水溶液(第一工業製薬製、エラストロン(登録商標)H-3)を11.3質量部、エラストロン用触媒(第一工業製薬製、Cat64)を0.3質量部、水を39.8質量部およびイソプロピルアルコールを37.4質量部、それぞれ混合した。さらに、フッ素系ノニオン型界面活性剤(大日本インキ化学工業製、メガファック(登録商標)F142D)の10質量%水溶液を0.6質量部、粒子P1としてコロイダルシリカ(日産化学工業製、スノーテックス(登録商標)OL;平均粒径40nm)の20質量%水分散液を2.3質量部、粒子P2として乾式法シリカ(日本アエロジル製、アエロジル(登録商標)OX50;平均粒径200nm、平均一次粒径40nm)の3.5質量%水分散液を0.5質量部添加した。前記粒子P2の3.5質量%水分散液を調合する際は、分散液10kgに対し、粉体溶解機(T. K. ホモジェッターM型)を用いて回転数10000rpmで、攪拌時間60分間攪拌した。次いで、5質量%の重曹水溶液で塗布液のpHを6.2に調整し塗布液Aとした。
- [0156] (2)積層ポリエステルフィルムの製造 原料ポリマーとして、粒子を含有していない、固有粘度が0.62dl/gのポリエチレンテレフタレート樹脂ペレットを、135℃で6時間減圧乾燥(133.3Pa)した。次いで、乾燥後のポリエチレンテレフタレート樹脂ペレットを押し出し機に供給し、約285℃でシート状に熔融押出しして、表面温度20℃に保った金属ロール上で急冷固化し、キャストフィルムを得た。なお、熔融押出しの際には濾過を行うが、濾過には、熔融樹脂中の異物を除去する濾材として、濾過粒子サイズ(初期濾過効率:95%)が15 μ mのステンレス製焼結濾材を用いた。
- [0157] 得られたキャストフィルムを、加熱されたロール群及び赤外線ヒーターで95℃に加熱し、その後周速差のあるロール群で長手方向に3.5倍延伸して一軸配向PETフィルムを得た。次いで、前記塗布液Aを濾過性能10 μ mのフェルト型フィルターにて濾過(濾過工程3)し、リバースロール法で40m/分の速度で走行する一軸配向PETフィルムの片面に塗布した。その後、コーター真上に配置した4ゾーンに分かれた乾燥炉にて、第1ゾーン温度135℃、1.0秒間、第2ゾーン温度65℃、2.2秒間、第3ゾーン温度40℃、1.8秒間、第4ゾーン温度30℃、1.8秒間として塗布面を乾燥した。ま

た、塗布量は最終的な固形分量として $0.08\text{g}/\text{m}^2$ になるようにした。

- [0158] 尚、この時の塗工条件は以下のようにした。(a)アプリーケーターロール、メタリングロールの温度共に 22°C (b)ファウンテンダイに供給される塗布液の温度: 23°C (c)メタリングロールに対するドクターブレードの接圧: $30\text{gf}/\text{cm}$ ($0.29\text{N}/\text{cm}$)
- [0159] さらに、この時の塗工においては以下のような特徴を有する塗工装置を用いた。(A)アプリーケーターロール、メタリングロール及び塗布液受け皿を含む塗布装置に溶媒揮散防止カバー設けた塗布装置を使用(B)アプリーケーターロール径 $\phi 250\text{mm}$ 、メタリングロール径 $\phi 220\text{mm}$ (C)アプリーケーターロール及びメタリングロールの真円度: $3/1000\text{mm}$ (D)アプリーケーターロール及びメタリングロールの表面粗度: 0.1S (E)ドクターブレード:材質SUS402 厚さ 0.075mm 、幅 50mm (ミラーグラフィックス社製、商品名エコブレード)(F)塗布液の受け皿の容量と循環用タンクの容量比= $1:50$ (G)循環用タンクの容量と調合用タンクの容量比= $1:40$
- [0160] 引き続き、フィルムの端部をクリップで把持しながら、温度 120°C の熱風ゾーンに導き、幅方向に4.3倍に延伸した。次に、幅方向に延伸された幅を保ったまま、第1熱固定ゾーン(温度: 200°C)、第2熱固定ゾーン(温度: 210°C)、第3熱固定ゾーン(温度: 220°C)、第4熱固定ゾーン(温度: 230°C)、第5熱固定ゾーン(温度: 210°C)第6熱固定ゾーン(温度: 170°C 、幅方向に3%の緩和処理)、第7熱固定ゾーン(温度: 120°C)を順次連続して通過させた後、フィルム両端部のコートされていない部分をトリミングし、巻き取り装置にて巻き取った。さらにこれを幅方向に4等分してスリットし、幅 1m 、フィルム長さ 1500m 、厚さ $125\mu\text{m}$ の積層ポリエステルフィルムロールを得た。
- [0161] (実施例2) 実施例1の調合において、共重合ポリエステル樹脂(A)の30質量%水分分散液の静置期間を10日間から5日間に変更し、塗布液Bとした。塗布液Bを用いた以外は実施例1と同様の方法で、幅 1m 、フィルム長さ 1500m 、厚さ $125\mu\text{m}$ の積層ポリエステルフィルムロールを得た。
- [0162] (実施例3) 実施例1の調合において、共重合ポリエステル樹脂(A)の30質量%水分分散液の加温処理前の濾過処理(濾過工程1-2)を行わず塗布液Cとした。塗布液Cを用いた以外は実施例1と同様の方法で、幅 1m 、フィルム長さ 1500m 、厚さ 125

μm の積層ポリエステルフィルムロールを得た。

- [0163] (実施例4) 実施例1の調合において、共重合ポリエステル樹脂(A)の30質量%水分散液の加温処理後の濾過処理(濾過工程2)の濾過精度を $1\mu\text{m}$ から $5\mu\text{m}$ に変更し、塗布液Dとした。塗布液Dを用いた以外は実施例1と同様の方法で、幅1m、フィルム長さ1500m、厚さ $125\mu\text{m}$ の積層ポリエステルフィルムロールを得た。
- [0164] (実施例5) 実施例1の調合において、共重合ポリエステル樹脂(A)の30質量%水分散液の加温温度を 60°C から 55°C に変更し、塗布液Eとした。塗布液Eを用いた以外は実施例1と同様の方法で、幅1m、フィルム長さ1500m、厚さ $125\mu\text{m}$ の積層ポリエステルフィルムロールを得た。
- [0165] (実施例6) 実施例1の調合において、共重合ポリエステル樹脂(A)の30質量%水分散液の加温時間を2時間から1時間に変更し、塗布液Fとした。塗布液Fを用いた以外は実施例1と同様の方法で、幅1m、フィルム長さ1500m、厚さ $125\mu\text{m}$ の積層ポリエステルフィルムロールを得た。
- [0166] (実施例7) 実施例1の塗布液の調合において、水を44.5質量部、イソプロピルアルコールを32.8質量部とし、塗布液Gとした。塗布液Gを用いた以外は実施例1と同様の方法で、幅1m、フィルム長さ1500m、厚さ $125\mu\text{m}$ の積層ポリエステルフィルムロールを得た。
- [0167] (実施例8) 実施例1の塗布液の調合において、水を35.1質量部、イソプロピルアルコールを42.1質量部とし、塗布液Hとした。塗布液Hを用いた以外は実施例1と同様の方法で、幅1m、フィルム長さ1500m、厚さ $125\mu\text{m}$ の積層ポリエステルフィルムロールを得た。
- [0168] (実施例9) 実施例1において、塗布液中の共重合ポリエステル樹脂とポリウレタン系樹脂との質量比を60/40に変更した下記の塗布液Iに変更したこと以外は、実施例1と同様の方法で、幅1m、フィルム長さ1500m、厚さ $125\mu\text{m}$ の積層ポリエステルフィルムロールを得た。
- [0169] (塗布液Iの調合) 実施例1の塗布液の調合において実施例1と同様の方法で静置、濾過処理1-1、濾過処理1-2、加温処理、及び濾過処理2を行った共重合ポリエステル樹脂(A)の30質量%水分散液を9.0質量部、実施例1で用いたポリウレタン

系樹脂(B)の20質量%水溶液を9.0質量部、エラストロン用触媒(第一工業製薬製、Cat64)を0.3質量部、水を40.6質量部、およびイソプロピルアルコールを37.3質量部、それぞれ混合した。さらに、実施例1で使用した界面活性剤水溶液を0.6質量部、粒子P1としてコロイダルシリカ(日産化学工業製、スノーテックスOL;平均粒径40nm)の20質量%水分散液を2.3質量部、粒子P2として乾式法シリカ(日本アエロジル製、アエロジルOX50;平均粒径200nm、平均一次粒径40nm)の3.5質量%水分散液を0.5質量部添加し、5質量%重曹水溶液にてpH調整して塗布液Iとした。

[0170] (実施例10) 実施例1において、塗布液中の共重合ポリエステル樹脂とポリウレタン系樹脂との質量比を40/60に変更した下記の塗布液Jに変更したこと以外は、実施例1と同様の方法で、幅1m、フィルム長さ1500m、厚さ125 μ mの積層ポリエステルフィルムロールを得た。

[0171] (塗布液Jの調合) 実施例1の塗布液の調合において実施例1と同様の方法で静置、濾過処理1-1、濾過処理1-2、加温処理、及び濾過処理2を行った共重合ポリエステル樹脂(A)の30質量%水分散液を6.0質量部、実施例1で用いたポリウレタン系樹脂(B)の20質量%水溶液を13.5質量部、エラストロン用触媒(第一工業製薬製、Cat64)を0.3質量部、水を38.9質量部、およびイソプロピルアルコールを37.5質量部、それぞれ混合した。さらに、実施例1で用いた界面活性剤の10質量%水溶液を0.6質量部、粒子Aとしてコロイダルシリカ(日産化学工業製、スノーテックスOL;平均粒径40nm)の20質量%水分散液を2.3質量部、粒子Bとして乾式法シリカ(日本アエロジル製、アエロジルOX50;平均粒径200nm、平均一次粒径40nm)の3.5質量%水分散液を0.5質量部添加し、5質量%重曹水溶液にてpHを6.2に調整して塗布液Jとした。

[0172] (実施例11) アプリケーターロール及びメタリングロールの表面粗度が0.3Sである塗布装置を用いた以外は実施例1と同様の方法で、幅1m、フィルム長さ1500m、厚さ125 μ mの積層ポリエステルフィルムロールを得た。

[0173] (実施例12) アプリケーターロール及びメタリングロールの真円度が6/1000mmである塗布装置を用いた以外は実施例1と同様の方法で、幅1m、フィルム長さ1500

m、厚さ125 μ mの積層ポリエステルフィルムロールを得た。

- [0174] (実施例13) メタリングロールに対するドクターブレードの接圧を60gf/cm (0.59 N/cm)とした以外は実施例1と同様の方法で、幅1m、フィルム長さ1500m、厚さ125 μ mの積層ポリエステルフィルムロールを得た。
- [0175] (実施例14) アプリケーターロール、メタリングロールの表面温度、及び、ファウンテンダイに供給される塗布液の温度を17℃とした以外は実施例1と同様の方法で、幅1m、フィルム長さ1500m、厚さ125 μ mの積層ポリエステルフィルムロールを得た。
- [0176] (実施例15) 実施例1において、循環用タンクとは別に調合用タンクを用いることはせず、塗布液は循環用タンクで調合し、塗布液が無くなった時点で再調合した以外は実施例1と同様の方法で、幅1m、フィルム長さ1500m、厚さ125 μ mの積層ポリエステルフィルムロールを得た。
- [0177] (比較例1) 実施例1において、共重合ポリエステル樹脂(A)の30質量%水分散液の静置期間を1日にし、また、濾過工程1及び2並びに加熱工程を行わず、さらに下記で異なる塗布装置及び方法を用いたこと以外は実施例1と同様の方法で、幅1m、フィルム長さ1500m、厚さ125 μ mの積層ポリエステルフィルムロールを得た。塗工装置(A')アプリケーターロール、メタリングロール及び塗布液受け皿を含む塗布装置に溶媒揮散防止カバー不使用(H)循環用タンクとは別に調合用タンクを用いることはせず、塗布液は循環用タンクで調合し、塗布液が無くなった時点で再調合した。(I)濾過工程3において、濾過粒子サイズ3 μ mのフェルト型フィルターを用いた。
- [0178] (比較例2) 比較例1において、濾過工程3のフェルト型フィルターの濾過粒子サイズを1 μ mに変更した以外は実施例1と同様の方法で、幅1m、フィルム長さ1500m、厚さ125 μ mの積層ポリエステルフィルムロールを得た。
- [0179] (比較例3) 塗布液の調合において、静置期間1日間、濾過処理1-1、濾過処理1-2、加温処理、及び濾過処理2を行っていない共重合ポリエステル樹脂(A)の30質量%水分散液を7.5質量部、実施例1と同様のポリウレタン樹脂(B)の20%水溶液を11.3質量部、エラストロン用触媒(第一工業製薬製:商品名 Cat64)を0.3質量部、水を40.5質量部およびイソプロピルアルコールを39.5質量部、それぞれ混合し、フッ素系ノニオン界面活性剤(メガファックF142D)の10質量%水溶液を0.6

質量部、粒子C(富士シリシア化学社製:サイリシア310、平均粒径 $1.4\mu\text{m}$)の3.5質量%水分散液を0.03質量部添加し、塗布液Lとした。尚、pH調整は行わず、pHは4.6であった。次いで、実施例1と同様に乾燥したポリエチレンテレフタレート樹脂ペレットを押し出し機に供給し、約 285°C でシート状に熔融押出して、表面温度 20°C に保った金属ロール上で急冷固化し、キャストフィルムを得た。この際、熔融樹脂の異物除去用濾材として、濾過粒子サイズ(初期濾過効率95%)が $15\mu\text{m}$ のステンレス製焼結濾材を用いた。次に、実施例1と同様に、このキャストフィルムを加熱されたロール群及び赤外線ヒーターで 95°C に加熱し、その後周速差のあるロール群で長手方向に3.5倍延伸して一軸配向PETフィルムを得た。次いで、前記塗布液を濾過粒子サイズ(初期濾過効率95%) $25\mu\text{m}$ のフェルト型ポリプロピレン製濾材で精密濾過し(濾過工程3)、リバースロール法で一軸配向PETフィルムの片面に塗布後、乾燥炉に導き温度 120°C で、3.2秒間乾燥した。また、塗布量は固形分量として $0.08\text{g}/\text{m}^2$ になるようにした。この時の乾燥炉の第一ゾーンの風速は $15\text{m}/\text{s}$ 、第二ゾーンから第四ゾーンの風速は実施例1と同様で、乾燥風の給気風量は第一ゾーンから第四ゾーンとも $70\text{m}^3/\text{s}$ とした。

- [0180] 塗布条件及び塗布装置は以下の点以外は実施例1と同様とした。(A'')アプリケーションローラー、メタリングロール及び塗布液受け皿を含む塗布装置に溶媒揮散防止カバーは設けなかった。(D')アプリケーションローラー及びメタリングロールの表面粗度: 0.3S(H')循環用タンクとは別に調合用タンクを用いることはせず、塗布液は循環用タンクで調合し、塗布液が無くなった時点で再調合した。(I')濾過工程3において、濾過粒子サイズ $25\mu\text{m}$ のフェルト型フィルターを用いた。
- [0181] 続いて、横延伸倍率を4.0倍とした以外は実施例1と同様として、幅1m、フィルム長さ1500m、厚さ $125\mu\text{m}$ の積層ポリエステルフィルムロールを得た。
- [0182] (比較例4) 実施例1において、共重合ポリエステル樹脂(A)の30質量%水分散液の加温処理を行わず塗布液Mとしたこと以外は実施例1と同様の方法で、幅1m、フィルム長さ1500m、厚さ $125\mu\text{m}$ の積層ポリエステルフィルムロールを得た。
- [0183] 各実施例及び各比較例のフィルムロールの作成条件及び評価結果を、以下の表1～3にまとめる。

[0184] [表1]

	塗布液組成							
	No.	共重合 PEs/PU 質量比	粒子P1		粒子P2		水/IPA 質量比	固形分 濃度 (質量%)
			平均 粒径 (μm)	含有量 (質量%)	平均 粒径 (μm)	含有量 (質量%)		
実施例1	A	50/50	0.04	0.45	0.2	0.02	60/40	5.3
実施例2	B	50/50	0.04	0.45	0.2	0.2	60/40	5.3
実施例3	C	50/50	0.04	0.45	0.2	0.2	60/40	5.3
実施例4	D	50/50	0.04	0.45	0.2	0.2	60/40	5.3
実施例5	E	50/50	0.04	0.45	0.2	0.2	60/40	5.3
実施例6	F	50/50	0.04	0.45	0.2	0.2	60/40	5.3
実施例7	G	50/50	0.04	0.45	0.2	0.2	65/35	5.3
実施例8	H	50/50	0.04	0.45	0.2	0.2	55/45	5.3
実施例9	I	60/40	0.04	0.45	0.2	0.2	60/40	5.3
実施例10	J	40/60	0.04	0.45	0.2	0.2	60/40	5.3
実施例11	A	50/50	0.04	0.45	0.2	0.2	60/40	5.3
実施例12	A	50/50	0.04	0.45	0.2	0.2	60/40	5.3
実施例13	A	50/50	0.04	0.45	0.2	0.2	60/40	5.3
実施例14	A	50/50	0.04	0.45	0.2	0.2	60/40	5.3
実施例15	A	50/50	0.04	0.45	0.2	0.2	60/40	5.3
比較例1	A	50/50	0.04	0.45	0.2	0.2	60/40	5.3
比較例2	A	50/50	0.04	0.45	0.2	0.2	60/40	5.3
比較例3	L	50/50	1.4	0.02	—	—	60/40	4.9
比較例4	M	50/50	0.04	0.45	0.2	0.2	60/40	5.3

[0185] [表2]

	塗布液 No.	調査条件							塗布条件	
		静置工程 共重合PEs の静置日数 (日間)	濾過工程1		加熱工程		濾過工程2 フィルター2 の濾過精度 (μm)	濾過工程3 フィルター3 の濾過精度 (μm)	ドクター ブレード の接圧 (g/cm)	塗布液 温度 ($^{\circ}\text{C}$)
			フィルター1-1 の濾過精度 (μm)	フィルター1-2 の濾過精度 (μm)	共重合PEs の加熱温度 ($^{\circ}\text{C}$)	共重合PEs の加熱時間 (hr)				
実施例1	A	10	5	1	60	2	1	10	30	23
実施例2	B	5	5	1	60	2	1	10	30	23
実施例3	C	10	5	—	60	2	1	10	30	23
実施例4	D	10	5	1	60	2	5	10	30	23
実施例5	E	10	5	2	55	2	1	10	30	23
実施例6	F	10	5	2	60	1	1	10	30	23
実施例7	G	10	5	2	60	2	1	10	30	23
実施例8	H	10	5	2	60	2	1	10	30	23
実施例9	I	10	5	2	60	2	1	10	30	23
実施例10	J	10	5	2	60	2	1	10	30	23
実施例11	A	10	5	2	60	2	1	10	30	23
実施例12	A	10	5	2	60	2	1	10	30	23
実施例13	A	10	5	2	60	2	1	10	60	23
実施例14	A	10	5	2	60	2	1	10	30	17
実施例15	A	10	5	2	60	2	1	10	30	23
比較例1	A	1	—	—	—	—	—	3	30	23
比較例2	A	1	—	—	—	—	—	1	30	23
比較例3	L	1	—	—	—	—	—	25	30	23
比較例4	M	10	5	1	—	—	—	10	30	23

[0186] [表3]

	塗布設備						特 性	
	Aロール、Mロール			溶媒揮散 防止力バ ーの有無	容量比		欠点数 (個/100m ²)	長さ1500mのフィルム ロールの最大欠点数 (個/100m ²)
	温度 (°C)	表面 粗度	真円度		受け皿／ 循環用タンク	循環用タンク ／調合用タンク		
実施例1	22	0.1S	3/1000	有	1/50	1/40	0	5
実施例2	22	0.1S	3/1000	有	1/50	1/40	1	10
実施例3	22	0.1S	3/1000	有	1/50	1/40	3	11
実施例4	22	0.1S	3/1000	有	1/50	1/40	12	21
実施例5	22	0.1S	3/1000	有	1/50	1/40	0	8
実施例6	22	0.1S	3/1000	有	1/50	1/40	0	2
実施例7	22	0.1S	3/1000	有	1/50	1/40	18	25
実施例8	22	0.1S	3/1000	有	1/50	1/40	15	25
実施例9	22	0.1S	3/1000	有	1/50	1/40	0	1
実施例10	22	0.1S	3/1000	有	1/50	1/40	0	12
実施例11	22	0.3S	3/1000	有	1/50	1/40	0	15
実施例12	22	0.1S	6/1000	有	1/50	1/40	1	8
実施例13	22	0.1S	3/1000	有	1/50	1/40	2	10
実施例14	17	0.1S	3/1000	有	1/50	1/40	1	12
実施例15	22	0.1S	3/1000	有	1/50	—	0	28
比較例1	22	0.1S	3/1000	無	1/50	—	35	85
比較例2	22	0.1S	3/1000	無	1/50	—	31	72
比較例3	22	0.3S	3/1000	無	1/50	—	31	56
比較例4	22	0.1S	3/1000	有	1/50	1/40	45	85

産業上の利用可能性

[0187] 本発明の積層熱可塑性樹脂フィルムロールは、ディスプレイ関連用途に主として用いられる、反射防止フィルム、光拡散シート、プリズムシート、赤外線吸収フィルム、電磁波シールドフィルム、透明導電性フィルム、防眩フィルムなどの各種光学機能性フィルムを製造する際の基材フィルムとして好適である。

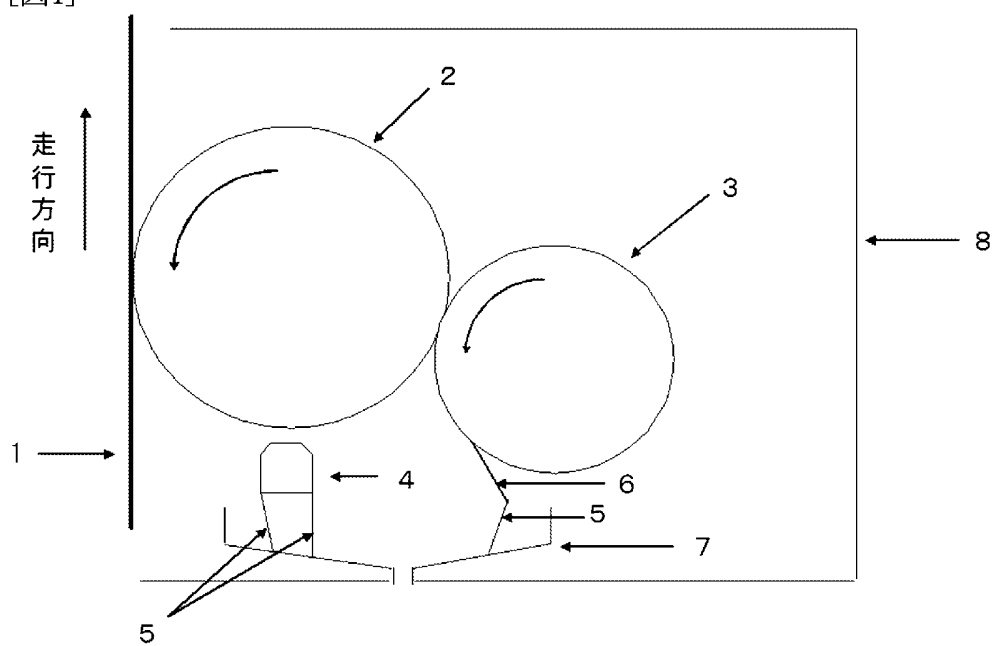
請求の範囲

- [1] 熱可塑性樹脂フィルムを基材とし、該基材の少なくとも片面に共重合ポリエステル樹脂又は共重合ポリエステル樹脂とポリウレタン系樹脂とを含む樹脂成分、及び粒子を含有する被覆層を設けてなる積層フィルムのロール状物であって、被覆層樹脂成分と粒子を主成分とする長径0.3mm以上の異物の含有量が30個/100m²以下であることを特徴とする、積層熱可塑性樹脂フィルムロール。
- [2] 巻き長が1500m以上であり、幅が0.5m以上である請求項1記載のフィルムロール。
- [3] 被覆層に含有される粒子が、酸化珪素からなる粒子であることを特徴とする、請求項1又は2記載の積層熱可塑性樹脂フィルムロール。
- [4] 熱可塑性樹脂フィルム基材中には実質的に粒子を含有しないことを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の積層熱可塑性樹脂フィルムロール。
- [5] 共重合ポリエステル樹脂が、低分子量成分の含有量の少ない共重合ポリエステル樹脂であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の積層熱可塑性樹脂フィルムロール。
- [6] 共重合ポリエステル樹脂が、共重合ポリエステル樹脂の溶液を、液温度15℃以上、35℃未満の条件下で濾過粒子サイズ0.5μm以上、10μm以下のフィルターで濾過し、50℃以上、70℃未満に加温した後、さらに15℃以上、35℃未満の条件下で濾過粒子サイズ0.5μm以上、10μm以下のフィルターで濾過して精製して得られたものであることを特徴とする、請求項5記載の積層熱可塑性樹脂フィルムロール。
- [7] 共重合ポリエステル樹脂又は共重合ポリエステル樹脂とポリウレタン系樹脂とを含む樹脂成分及び粒子を含む塗布液を、走行する熱可塑性樹脂フィルムの片面または両面に塗布する塗布工程、塗布層を乾燥する乾燥工程、次いで少なくとも一軸方向に延伸する延伸工程、さらに延伸された塗布フィルムを熱固定処理する熱固定処理工程を経て形成させてなる積層熱可塑性樹脂フィルムロールの製造方法であって、共重合ポリエステル樹脂が、共重合ポリエステル樹脂の溶液を、液温度15℃以上、35℃未満の条件下で濾過粒子サイズ0.5μm以上、10μm以下のフィルターで濾過し、50℃以上、70℃未満に加温した後、さらに15℃以上、35℃未満の条件下で濾過粒子サイズ0.5μm以上、10μm以下のフィルターで濾過して処理して得られた

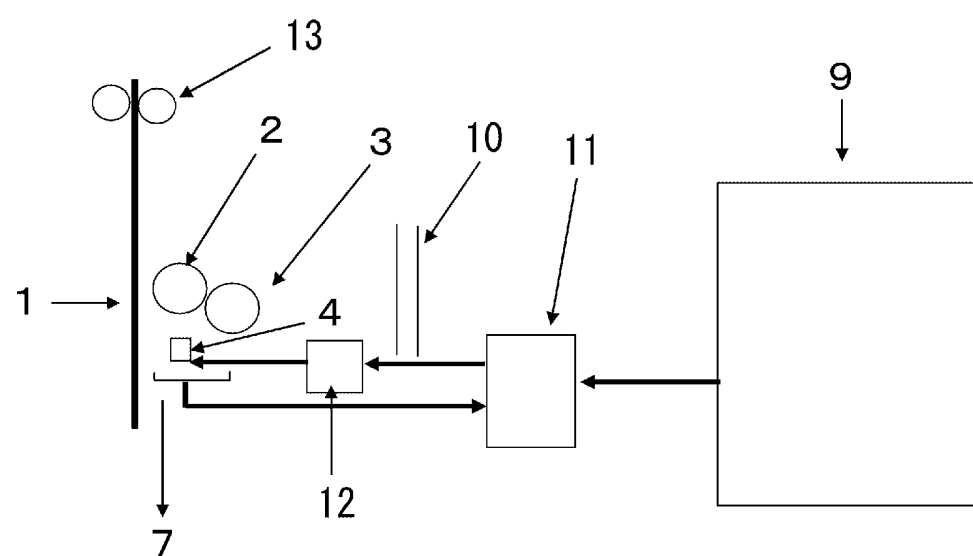
ものであることを特徴とする、積層熱可塑性樹脂フィルムロールの製造方法。

- [8] 共重合ポリエステル樹脂又は共重合ポリエステル樹脂とポリウレタン系樹脂とを含む樹脂成分及び粒子を含む塗布液を、走行する熱可塑性樹脂フィルムの片面または両面に塗布する塗布工程、塗布層を乾燥する乾燥工程、次いで少なくとも一軸方向に延伸する延伸工程、さらに延伸された塗布フィルムを熱固定処理する熱固定処理工程を含み、共重合ポリエステル樹脂が、共重合ポリエステル樹脂の溶液を、液温度15℃以上、35℃未満の条件下で濾過粒子サイズ0.5 μ m以上、10 μ m以下のフィルターで濾過し、50℃以上、70℃未満に加温した後、さらに15℃以上、35℃未満の条件下で濾過粒子サイズ0.5 μ m以上、10 μ m以下のフィルターで濾過して処理して得られたものであることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の積層熱可塑性樹脂フィルムロールの製造方法。
- [9] 塗布工程が、リバースロール・コート法、グラビア・コート法、キス・コート法、オフセットコート法又はこれらの方法の組み合わせにより行われる、請求項8記載の製造方法。
- [10] 塗布工程において、塗布装置に、表面粗度が0.1S以下、真円度が5/1000mm以下のアプリケーションロール、及びメタリングロールを用いることを特徴とする請求項8又は9記載の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/306230

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/36(2006.01), **B05D7/24**(2006.01), **C08J7/04**(2006.01)

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, B05D1/00-7/26, C08J7/04

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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 2000-229355 A (Toyobo Co., Ltd.), 22 August, 2000 (22.08.00), Claims 1 to 6; Par. Nos. [0038] to [0040] (Family: none)	6-10
A	JP 2000-246855 A (Toyobo Co., Ltd.), 12 September, 2000 (12.09.00), Claim 1; Par. Nos. [0031], [0034], [0040], [0044], [0047] (Family: none)	6-10
A	JP 11-323271 A (Toyobo Co., Ltd.), 26 November, 1999 (26.11.99), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0019], [0020], [0025] & US 2002/0098344 A1 & EP 962484 A1	6-10

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
19 June, 2006 (19.06.06)

Date of mailing of the international search report
27 June, 2006 (27.06.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/306230

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 2004-10669 A (Toyobo Co., Ltd.), 15 January, 2004 (15.01.04), Claim 1; Par. Nos. [0037], [0044] to [0048] (Family: none)	9, 10
A	JP 7-287844 A (TDK Corp.), 31 October, 1995 (31.10.95), Full text & WO 1995/015556 A1 & US 5510140 A & EP 684597 A1	6-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/306230

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: 1-5
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Although the inventions of claims 1-5 relate to products specified in the effects to be attained, the description discloses only that the products obtained by specific processes set forth in claims 6-10 satisfy as a result the above effects to be attained. (continued to extra sheet)
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/306230

Continuation of Box No.II-2 of continuation of first sheet (2)

Further, claim 5 includes a relative expression of "reduced in the content".

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B27/36(2006.01), B05D7/24(2006.01), C08J7/04(2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B1/00-43/00, B05D1/00-7/26, C08J7/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 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	JP 2000-229355 A(東洋紡績株式会社)2000.08.22, 請求項 1-6, 【0038】 — 【0040】 (ファミリーなし)	6-10
A	JP 2000-246855 A(東洋紡績株式会社)2000.09.12, 請求項 1, 【0031】, 【0034】, 【0040】, 【0044】, 【0047】 (ファミリーなし)	6-10
A	JP 11-323271 A(東洋紡績株式会社)1999.11.26, 請求項 1-4, 【0019】, 【0020】, 【0025】 & US 2002/0098344 A1 & EP 962484 A1	6-10

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日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

1 9 . 0 6 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 6 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

深草 祐一

4 S

9 5 3 7

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-10669 A(東洋紡績株式会社)2004. 01. 15, 請求項 1, 【0037】, 【0044】－【0048】(ファミリーなし)	9, 10
A	JP 7-287844 A(ティーディーケイ株式会社)1995. 10. 31, 全文 & WO 1995/015556 A1 & US 5510140 A & EP 684597 A1	6-10

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☒ 請求の範囲 1－5 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
請求の範囲 1－5に係る発明は、達成すべき結果によって物の発明を特定しようとするものであるが、明細書には請求の範囲 6－10に記載されている特定の方法によって製造した物が結果的に前記達成すべき結果を満足したことしか記載されていない。また、請求の範囲 5には、「含有量の少ない」という相対的表現が記載されている。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。