

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年5月15日 (15.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/039867 A1

- (51) 国際特許分類: B32B 27/36, 27/08 町2番地12 Shiga (JP). 前川 茂俊 (MAEKAWA, Shigetoshi) [JP/JP]; 〒569-1115 大阪府 高槻市 古曾部町1丁目9番地1 Osaka (JP). 園田 和衛 (SONODA, Kazumori) [JP/JP]; 〒520-0842 滋賀県 大津市 園山2丁目13番地1 Shiga (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/11148
- (22) 国際出願日: 2002年10月28日 (28.10.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 佐藤 謙二 (SATO, Kenji); 〒520-8558 滋賀県 大津市 園山1丁目1番1号 株式会社東レアイ・ピー・イー 滋賀支所内 Shiga (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-344432 2001年11月9日 (09.11.2001) JP (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
特願2001-379895
2001年12月13日 (13.12.2001) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長田 俊一 (OSADA, Syunichi) [JP/JP]; 〒520-0005 滋賀県 大津市 高砂 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。

(54) Title: PROTECTIVE FILM FOR GLASS

(54) 発明の名称: ガラス保護フィルム

(57) Abstract: A protective film for glass which comprises at least five layers including at least one layer comprising a polyester containing 1,4-cyclohexane dimethanol as a component; and a protective film for glass which has a multilayer structure comprising at least two types of thermoplastic resin having glass transition temperatures being different by 40°C or less, and has a face impact strength of 18 J/mm and a haze value of 3% or less. The both protective films for glass are excellent in transparency and also in tear strength and impact resistance, and thus can be suitably used for the protecting glass and also for preventing broken glass from scattering in the form of flakes.

(57) 要約:

少なくとも5層以上の層からなり、かつ少なくとも一層が1,4-シクロヘキサジメタノールを構成成分のひとつとするポリエステルを含有した層からなるガラス保護フィルム、および、ガラス転移温度の差が40℃以下である少なくとも2種類の熱可塑性樹脂から構成される多層構造を有し、面衝撃強度が18 J/mm以上、ヘイズ3%以下であるガラス保護フィルムは、透明性に優れ、かつ耐引裂性および耐衝撃性に優れたフィルムであり、ガラスの保護および破損したガラスの破片の防止に好適なフィルムである。



WO 03/039867 A1

明 細 書

ガラス保護フィルム

技術分野

本発明は、ガラス保護フィルムに関するものである。更に詳しくは、CRTディスプレイ、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機ELディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ等の表示ガラス、あるいは、公共施設、一般家屋、ビルなどの建築物や、自動車用、新幹線、電車車両の窓ガラスの保護に好適なガラス保護フィルムに関するものである。

背景技術

ガラスは、優れた光線透過性、ガスバリア性、寸法安定性等から、さまざまな用途に使用されている。ガラスは、建築物や自動車、電車車両の窓ガラスのみならず、CRTディスプレイ、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機ELディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ等に代表されるフラットディスプレイにも使用され、フラットディスプレイには、より高性能なガラスが提供されている。しかしながら、ガラスの欠点として、破損しやすい、または、破損によってガラスが飛散することが挙げられる。この問題は、薄肉化の要求が大きいフラットディスプレイの分野において顕著である。フラットディスプレイ全体の薄肉化に伴い、使用されている表示用ガラスが薄肉化し、フラットディスプレイの使用時に、ガラスが破損しやすい問題がある。

このようなガラス破損や、破損によって起こるガラス飛散の問題に対し、ガラスに熱可塑性樹脂からなるフィルムを貼りつけて防止する方法が種々提案されている。

例えば、特開平6-190997号公報には、ポリエチレンテレフタレート層とセバシン酸共重合-ポリエチレンテレフタレート層からなる多層積層

フィルムをガラス表面に貼りつけることにより、ガラスの破損および飛散を大幅に防止できることが記載されている。

しかし、特開平6-190997号公報の方法では、ガラスの飛散を防止することに効果はあるものの、多層積層フィルムを構成するセバシン酸共重合-ポリエチレンテレフタレート層のガラス転移温度が低いために、時間が経過するとともに結晶化が生じ白化することとなり、可視光線透過率が低下する現象が生じていた。また、特開平6-190997号公報の方法は、フィルムの耐引裂性向上が認められるものの、耐衝撃性向上効果が少なく、ガラスの破壊そのものを防ぐ効果はあまりないものであった。従って、特開平6-190997号公報の方法は、高い可視光線透過率が継続して求められ、かつガラスの破損そのものを防ぐ必要があるフラットディスプレイ用ガラス保護フィルムとしては使用できなかった。

発明の開示

本発明のガラス保護フィルムは、透明性に優れており、かつ耐引裂性および耐衝撃性に優れたフィルムであり、ガラスの保護および破損したガラスの破片の防止に好適なフィルムである。

本発明のガラス保護フィルムは、少なくとも5層以上の層からなり、かつ少なくとも一層が1,4-シクロヘキサジメタノールを構成成分のひとつとするポリエステルを含有した層からなるガラス保護フィルムである。

また、本発明のガラス保護フィルムの別の形態は、ガラス転移温度の差が40℃以下である少なくとも2種類の熱可塑性樹脂から構成される多層構造を有し、面衝撃強度が18 J/mm以上、ヘイズ3%以下であるガラス保護フィルムである。

本発明を実施する最良の形態

まず、本発明のガラス保護フィルムの第1の形態である少なくとも5層以上の層からなり、かつ少なくとも一層が1,4-シクロヘキサジメタノー

ルを構成成分のひとつとするポリエステルを含有した層からなるガラス保護フィルムについて説明する。

本発明の第1の形態であるガラス保護フィルムは、少なくとも5層以上の層からなり、かつ少なくとも一層が1, 4-シクロヘキサンジメタノールを構成成分のひとつとするポリエステルを含有した層からなるガラス保護フィルムである。

本発明の第1の形態であるガラス保護フィルムでは、少なくとも5層以上の層からなることが必要である。

本発明の第1の形態であるガラス保護フィルムは、少なくとも1層が、1, 4-シクロヘキサンジメタノールを構成成分のひとつとするポリエステルを含有している層である必要がある。

本発明の1, 4-シクロヘキサンジメタノールを構成成分のひとつとするポリエステルとは、ポリエステルのジオール成分が1, 4-シクロヘキサンジメタノールであるホモポリエステル、もしくは、ポリエステルのジオール成分が1, 4-シクロヘキサンジメタノールである共重合ポリエステルの構成成分のひとつとするポリエステルと定義される。

本発明の1, 4-シクロヘキサンジメタノールを構成成分のひとつとするポリエステルには、ジオール成分として、1, 4-シクロヘキサンジメタノール以外に、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタジオール、ジエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、2, 2-ビス(4'- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンなどが含有されてもよい。

少なくとも1層が、1, 4-シクロヘキサンジメタノールを構成成分のひとつとするポリエステルを含有している層である場合、剛直でかつ衝撃吸収性に優れた1, 4-シクロヘキサンジメタノールを、構成成分のひとつとするポリエステルを含有している層が、衝撃や引裂きによって生じるクラックの伝播を抑制する。その結果、耐衝撃性や耐引裂性の向上が達成できる。また、1, 4-シクロヘキサンジメタノールを構成成分のひとつとするポリエ

ステルを含有している層は、高透明であり、常温で時間がたつにしたがって白化することがほとんどないので、フィルムを通して向こう側の像を細部にわたり正確に認識できる。

また、本発明の第1の形態であるガラス保護フィルムは、好ましくは1, 4-シクロヘキサンジメタノールを構成成分のひとつとするポリエステルを含有している層が2層以上であり、さらに好ましくは3層以上である。

本発明の第1の形態であるガラス保護フィルムは、1, 4-シクロヘキサンジメタノールを構成成分のひとつとするポリエステルを含有している層以外に、熱可塑性樹脂からなる層を含むことが好ましい。

本発明の第1の形態であるガラス保護フィルムに好ましく含まれる熱可塑性樹脂からなる層の熱可塑性樹脂としては、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテンなどのポリオレフィン樹脂、ナイロン6、ナイロン66などのポリアミド樹脂、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-ナフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、アクリル樹脂などを用いることができる。この中で、強度・耐熱性・透明性の観点から、ポリエステルが好ましい。また、ポリエステル樹脂の中でも、ポリエチレン-2, 6-ナフタレートやポリエチレンテレフタレートがより好ましく、特にポリエチレンテレフタレートが好ましい。

これらの樹脂はホモ樹脂であってもよく、共重合またはブレンドであってもよい。また、これらの樹脂の中に、各種添加剤、例えば、酸化防止剤、帯電防止剤、結晶核剤、無機粒子、有機粒子、減粘剤、熱安定剤、滑剤、赤外線吸収剤、紫外線吸収剤などが添加されていてもよい。

ここでいうポリエステルとは、ジカルボン酸成分骨格とジオール成分骨格との重縮合体であるポリエステル樹脂であり、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、ポリ-1, 4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレートなどを用い

ることができる。特にポリエチレンテレフタレートは、機械特性に優れ、安価であるため、非常に多岐にわたる用途に用いることができ、好ましい。また、これらのポリエステル樹脂はホモ樹脂であってもよく、共重合体またはブレンド体でもよい。共重合しうるジカルボン酸成分としてイソフタル酸、フタル酸、1,4-ナフタレン酸、1,5-ナフタレン酸、2,6-ナフタレン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、セバシン酸、ダイマー酸が挙げられる。

また、共重合しうるグリコール成分として1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタジオール、ジエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、2,2-ビス(4'- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、1,4-シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。

本発明の第1の形態であるガラス保護フィルムは、ポリエチレンテレフタレートもしくはポリエチレンナフタレートを主たる成分とする層と、1,4-シクロヘキサンジメタノールを構成成分のひとつとする共重合ポリエステルを主たる成分とする層とが、厚み方向に交互に積層されていることが好ましい。より好ましくは、ポリエチレンテレフタレートを主たる成分とする層と、1,4-シクロヘキサンジメタノールを構成成分のひとつとする共重合ポリエステルを主たる成分とする層とが、厚み方向に交互に積層されている。このような構成の場合に、本発明の目的とする耐引裂性・耐衝撃性・高透明性を効率よく同時に達成できる。

本発明の第1の形態であるガラス保護フィルムはヘイズが3%以下であることが好ましい。より好ましくは2.5%以下であり、特に好ましくは2%以下である。ヘイズが3%より大きい場合は、例えばディスプレイ用ガラス保護フィルムのように高い透明性が求められる場合において、フィルムを通して向こう側の像を正確に細部にわたり認識する事が困難となる場合がある。

本発明の第1の形態であるガラス保護フィルムを構成する熱可塑性樹脂のガラス転移温度は、それぞれ50℃以上であることが好ましい。より好まし

くは60℃以上である。上限は特に規定されないが250℃以下が好ましく、220℃以下であることがより好ましい。熱可塑性樹脂のガラス転移温度が50℃より低い場合には、ガラス保護フィルムとして使用した際に、太陽光やディスプレイから発せられる熱により、寸法変化や変色、あるいは白化する場合がある。また、250℃以上では製膜が困難となる場合がある。

本発明の第1の形態であるガラス保護フィルムは、少なくとも1層に、1,4-シクロヘキサジメタノールを構成成分のひとつとするポリエステルを含有した層を含有することによって、耐引裂性の向上のみならず、従来技術では達成不可能であった耐衝撃性の大幅な向上、および高透明性をも同時に達成することができる。その結果、本発明のガラス保護フィルムをガラスに貼りつけた際にはガラスの破損を防止することが可能になるとともにフィルムを通して向こう側の像を細部にわたり正確に認識できることができるようになる。

次に、本発明のガラス保護フィルムの第2の形態であるガラス転移温度の差が40℃以下である少なくとも2種類の熱可塑性樹脂から構成される多層構造を有し、面衝撃強度が18J/mm以上、ヘイズ3%以下であるのガラス保護フィルムについて説明する。

本発明の第2の形態であるガラス保護フィルムは、ヘイズが3%以下であることが必要である。ヘイズは、より好ましくは2.5%以下であり、もっとも好ましくは2%以下である。ヘイズが3%より大きい場合は、ディスプレイ用ガラス保護フィルムの様に高い透明性を求められる場合において、フィルムを通して向こう側の像を細部にわたり正確に認識できない。これら、ヘイズを低下させる方法としては、例えば、樹脂中の含有粒子の量を低減させる方法、粒子の1次粒径を0.1μm以下にする方法により達成することが出来る。特に粒子の含有量は0.5重量%以下が好ましく、0.1重量%以下がより好ましい。

本発明の第2の形態のガラス保護フィルムにおいて用いられる少なくとも2種類の熱可塑性樹脂は、それらのガラス転移温度の差が40℃以下である

ことが必要である。ガラス転移温度の差は、より好ましくは 30°C 以下であり、最も好ましくは 25°C 以下である。ガラス転移温度の差を 40°C 以下にすることにより、製膜の熱処理工程においてヘイズの上昇および耐衝撃性の低下を効果的に抑制できる。

本発明の第2の形態のガラス保護フィルムを構成する熱可塑性樹脂のガラス転移温度は、それぞれ 50°C 以上であることが好ましい。熱可塑性樹脂のガラス転移温度が 50°C より低い場合には、ガラス保護フィルムとして使用した際に、太陽光やディスプレイから発せられる熱により、寸法変化や変色、あるいは白化を引き起こす場合がある。

フィルムの衝撃破壊のような破れが生じる現象において、破壊を阻止するのに有効な手段としては、破れのきっかけである初期の段階では耐面衝撃性の向上が有効であり、その後の破れ箇所の拡大においては耐引裂性の向上が有効であると考えられることから、本発明の大きなガラス破損防止およびガラス飛散防止効果を得るためには、この2つの特性の両立を得ることが必要である。

本発明の第2の形態のガラス保護フィルムは、その面衝撃強度が 18 J/mm 以上であることが必要である。面衝撃強度が 18 J/mm 未満では、ガラス保護フィルムとしての強度が不足し、ガラスの破損および破損後のガラス片の飛散を効果的に防止できない。

面衝撃強度は、より好ましくは 20 J/mm であり、特に好ましくは 25 J/mm である。特に上限は規定されないが、 100 J/mm 以下が好ましい。面衝撃強度が 100 J/mm 以下であるとガラスにフィルムを貼り付ける施工時に取り扱い性がより向上するので好ましい。

本発明では、面衝撃強度はASTM D3763に従い落錘型衝撃試験機を用いて測定した衝撃吸収エネルギーを指す。落錘型衝撃試験機としては、東洋精機（株）製グラフィックインパクトテスタが例示される。

また、面衝撃強度が 18 J/mm 以上のガラス保護フィルムは、好ましくは衝撃強度が $8\sim 40\text{ J}$ であるガラス保護フィルムである。より好ましくは

10～40 Jである。衝撃強度が40 J以上ではガラスにフィルムを貼り付ける施工時に取り扱い性が低下する場合がある。

本発明では、衝撃強度は振り子型衝撃試験機を用いて測定した衝撃吸収エネルギーを指す。振り子型衝撃試験機としては、Testing Machines Inc.社製のパンクチャーテスターが例示される。振り子型衝撃試験機は、落錘型衝撃試験機と同様にフィルムの面に対する耐衝撃性を評価する手法である。振り子型衝撃試験機のハンマー部分は50 μ m以上のフィルム厚みの厚いサンプルでも測定できるように錐形であることが好ましく、三角錐であることがより好ましく用いられる。ハンマー部分が三角錐である場合、面衝撃強度が18 J/mmのガラス保護フィルムは衝撃強度8～40 Jのガラス保護フィルムとなる場合がある。

したがって、本発明のガラス保護フィルムの第2の形態であるガラス転移温度の差が40℃以下である少なくとも2種類の熱可塑性樹脂から構成される多層構造を有し、面衝撃強度が18 J/mm以上、ヘイズ3%以下であるガラス保護フィルムは、ガラス転移温度の差が40℃以下である少なくとも2種類の熱可塑性樹脂から構成される多層構造を有し、面衝撃強度が8～40 J、ヘイズ3%以下であるガラス保護フィルムとなる場合がある。

本発明の第2の形態であるガラスフィルムで用いられる熱可塑性樹脂は、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテンなどのポリオレフィン樹脂、ナイロン6、ナイロン66などのポリアミド樹脂、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-ナフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、アクリル樹脂などが挙げられる。本発明においては、耐衝撃性、透明性、熱安定性の観点から、特にポリエステルであることが好ましく、エチレンテレフタレートまたはエチレン-2,6-ナフタレートを主たる成分とするポリエステルの場合より好ましい。特に、ポリエチレンテレフタレートは、機械特性に優れ、安価であり、非常に多岐にわたる用途に用いることができ、好まし

い。

これらの樹脂はホモ樹脂であってもよく、共重合またはブレンドであってもよい。共重合しうるジカルボン酸成分としてイソフタル酸、フタル酸、1, 4-ナフタレン酸、1, 5-ナフタレン酸、2, 6-ナフタレン酸、4, 4'-ジフェニルカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、セバシン酸、ダイマー酸が挙げられる。また、共重合しうるグリコール成分として、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタジオール、ジエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、2, 2-ビス(4'- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。

また、本発明の効果が妨げられない限り、これらの樹脂の中に、各種添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、結晶核剤、難燃剤、不活性無機粒子、有機粒子、減粘剤、熱安定剤、滑剤、赤外線吸収剤などが添加してもよい。特に機能性粒子を使用する場合は樹脂中に粒子を分散させる手法よりも、フィルム表層部にコーティング等の手法により、これらの機能を持たせた層を設けることが、ヘイズをより低減させるのに有効である。

本発明の第2の形態のガラス保護フィルムでは、本発明に使用する熱可塑性樹脂の製造方法は特に限定されない。

本発明では、ポリエチレンテレフタレートもしくはポリエチレンナフタレートを主たる成分とする層と、1, 4-シクロヘキサンジメタノールを構成成分とする共重合ポリエステルを主たる成分とする層とが、厚み方向に交互に積層されていることが好ましい。ポリエチレンテレフタレートを主たる成分とする層と、1, 4-シクロヘキサンジメタノールを構成成分とする共重合ポリエステルを主たる成分とする層とが、厚み方向に交互に積層されていることがより好ましい。このような構成の場合に、本発明の目的とする耐衝撃性、耐引裂性、高透明性を効率よく同時に達成できる。

本発明の第2の形態であるガラス保護フィルムは、少なくとも1層に1, 4-シクロヘキサンジメタノールを構成成分とするポリエステルを含有した

層を含有することが好ましい。少なくとも1層に1, 4-シクロヘキサンジメタノールを構成成分とするポリエステルを含有した層を含有することにより、耐引裂性の向上のみならず、耐衝撃性のより大幅な向上、および高透明性をも同時に達成することができる。さらに、本発明のガラス保護フィルムをガラスに貼りつけた際には、ガラスの破損の防止性能がさらに向上し、フィルムを通して向こう側の像を細部にわたり、より正確に認識できるようになる。

本発明のガラス保護フィルムは、第1の形態、第2の形態ともに、少なくとも1層に2, 2-ビス(4'-β-ヒドロキシアルコキシフェニル)プロパノールを構成成分とするポリエステルを含有した層を含有することが好ましい。少なくとも1層に2, 2-ビス(4'-β-ヒドロキシアルコキシフェニル)プロパノールを構成成分とするポリエステルを含有した層を含有することにより、耐引裂性の向上のみならず、耐衝撃性のより大幅な向上、および高透明性をも同時に達成することができる。さらに、本発明のガラス保護フィルムをガラスに貼りつけた際にはガラスの破損の防止性能がさらに向上し、フィルムを通して向こう側の像を細部にわたり、より正確に認識できるようになる。2, 2-ビス(4'-β-ヒドロキシアルコキシフェニル)プロパン構造を有する化合物としては、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物が好ましく用いられる。

本発明の第1の形態、第2の形態とも、1, 4-シクロヘキサンジメタノールを構成成分とするポリエステルにおいて、1, 4-シクロヘキサンジメタノールの共重合量は特に限定されないが、20m o l %以上50m o l %以下が好ましい。より好ましくは30m o l %以上40m o l %以下である。1, 4-シクロヘキサンジメタノールの共重合量が20m o l %以上50m o l %以下あるときに、耐引裂性の効果が著しく向上する。

本発明の第1の形態であるガラス保護フィルムの積層構成は少なくとも5層以上であることを必要とする。

また、本発明の第2の形態であるガラス保護フィルムの積層構成は少なく

とも2層である。

さらに本発明のガラス保護フィルムの積層構成は、第1の形態、第2の形態とも、8～256層が好ましく、より好ましくは16～128層であり、最も好ましくは32～128層である。8層以上の多層積層構造を有することにより、厚み方向への衝撃の伝播が妨げられ、大きなガラス破損防止効果を得ることができる。

また、本発明のガラス保護フィルムでは、第1の形態、第2の形態とも、下記式(1)を満たしていることが好ましい。

フィルム厚み : T (μm)

全層数 : L

$$1. 2 \leq T/L \leq 30 \quad (1)$$

より好ましくは $1.5 \leq T/L \leq 25$ であり、さらに好ましくは $1.8 \leq T/L \leq 20$ である。 T/L が 1.5 より少ない場合、衝撃によるクラックの伝播を十分防止できず、耐衝撃性や耐引裂性について十分な効果が得られず好ましくない。

本発明のガラス保護フィルムは、第1の形態、第2の形態とも、1,4-シクロヘキサジメタノールを構成成分のひとつとするポリエステルを含有した層の厚みは、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $25 \mu\text{m}$ 以下である。さらに好ましくは、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下である。1,4-シクロヘキサジメタノールを構成成分のひとつとするポリエステルを含有した層の厚みが、 $0.05 \mu\text{m}$ より薄い場合、十分な耐衝撃性能が得られない場合がある。また、 $30 \mu\text{m}$ 以上の場合には、十分な耐引裂性能が得られない場合がある。

本発明のガラス保護フィルムは、第1の形態、第2の形態とも、フィルム厚みが $10 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $20 \sim 400 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $50 \sim 200 \mu\text{m}$ である。フィルム厚みが $10 \mu\text{m}$ 未満であると高い耐衝撃性のフィルムを製造しにくく、また、 $500 \mu\text{m}$ より大きいと、可視光線透過率の高いフィルムを製造しにくく、ガラスにフィ

フィルムを貼り付ける施工時に取り扱い性が低下する場合があるため好ましくない。

本発明のガラス保護フィルムでは、熱可塑性樹脂により構成されるフィルムの少なくとも一方の表層に易接着層、粘着層、反射防止膜、ハードコート層を有することが好ましい。これらの層としては、特に限定されず各種の従来から知られている技術等を用いることができる。これらの層を有することにより、平面ディスプレイ等のガラスにガラス保護フィルムとして貼り付けることが可能となるほか、表面の反射による写り込みを防止できるほか、傷によりフィルムを通して向こう側の像を正確に認識する事が困難となる場合を防ぐことが可能となり好ましい。

本発明のガラス保護フィルムでは、第1の形態、第2の形態とも、フィルムのすくなくとも片面の鉛筆硬度が2H以上であることが好ましい。より好ましくは、3H以上であり、さらに好ましくは4H以上である。鉛筆硬度が2Hより小さい場合には、ガラス保護フィルムとして使用した際、フィルム表面に傷が入りやすくフィルムを通して向こう側の像を正確に認識する事が困難となる場合がある。

本発明において、フィルムのすくなくとも片面の鉛筆硬度が2H以上にする方法としては、フィルムのすくなくとも片面にハードコート層を設けることが好ましい。硬度を上げ耐擦傷性を向上させる方法としては、通常のハードコートの硬度を上げる方法により行うことが出来るが、ハードコート層の層厚みを通常より薄くして、ハードコート層割れを防止する方法が好ましく使用される。

ハードコート層を構成する成分としては特に限定されないが、1分子中にすくなくとも1個の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレート含有化合物を反応せしめてなる樹脂を含むことが好ましい。ここで、反応には、重合や共重合、変性等の概念を含む。

多官能(メタ)アクリレートの具体例としては、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレー

ト、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、 n -ブチル（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらの単量体は、1種または2種以上を混合して使用しても良い。

ハードコート層を構成する樹脂は、多官能（メタ）アクリレートのみの組み合わせからなる樹脂であっても良いし、その他の公知の反応成分を含んでも構わない。好ましくは、多官能（メタ）アクリレートを80モル%以上含んでいることである。

ハードコート層の厚さは、用途に応じて適宜選択されるが、通常0.5 μ m ~ 30 μ m、好ましくは1 ~ 8 μ mである。ハードコート層の厚さが0.5 μ m未満では表面硬度が低下傾向となり傷が付きやすくなる。また、30 μ mより大きいと、衝撃を受けたときにクラックがハードコート層を伝って伝播するために耐衝撃性が落ちやすくなる場合がある。加えて、硬化膜がもろくなりフィルムを折り曲げたときにクラックが入りやすくなる場合がある。

本発明のガラス保護フィルムとしては、第1の形態、第2の形態とも、近赤外線透過率が20%以下であることが好ましく、より好ましくは18%以下、さらに好ましくは16%以下である。近赤外線透過率が20%より大きい場合、プラズマディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ、CRTディスプレイ等のガラス保護フィルムとして用いた場合、ディスプレイから発せられる近赤外線がガラス保護フィルムを通して、リモコンスイッチ等の制御に異常をきたす可能性が生じる。

近赤外線透過率を20%以下にする方法は特に限定されないが、たとえば近赤外線吸収剤を熱可塑性樹脂中や粘着剤層中に分散するか、近赤外線遮蔽

層をガラス保護フィルム中もしくはガラス保護フィルム上に設けることなどによって達成できる。

本発明のガラス保護フィルムは、第1の形態、第2の形態とも、可視光線透過率が70%以上であることが好ましい。より好ましくは可視光線透過率が80%以上であり、最も好ましくは可視光線透過率が90%以上である。可視光線透過率が70%以下の場合には、ディスプレイ用のガラス保護フィルムとして、フィルムを通して向こう側の像を正確に認識する事が困難となる場合があるため好ましくない。

可視光線透過率を上げる方法としては特に限定されないが、たとえば多界面構造を構成する各熱可塑性樹脂間の屈折率差を小さくする方法、1種類以上の熱可塑性樹脂が島状分散する場合はその分散径を0.1 μ m以下にする方法などが好ましく用いられる。

本発明のガラス保護フィルムは、第1の形態、第2の形態とも、破断伸度が100~300%であることが好ましい。より好ましくは130~250%である。また、そのときの破断応力は120~400MPaが好ましく、150~250MPaがより好ましい。破断伸度が100~300%、破断応力が120~400MPaでは、ガラス保護フィルムの防爆性能よく、ガラスの破損および破損後のガラス片の飛散を効果的に防止できるので、好ましい。また、破断伸度が100~300%、破断応力が120~400MPaでは取り扱い性の観点から好ましい。

本発明における積層フィルムにおいては、第1の形態、第2の形態とも、各層を構成する各々のポリエステル樹脂は、ヤング率が1400MPa以上が好ましく、2000MPa以上であることがより好ましい。上限は特に規定されないが6000MPa以下のヤング率を有していることが好ましい。ヤング率が1400MPa以上であるポリエステルは外力に対し変形しにくいいため、面衝撃性の向上に有効である。また、上記範囲に満たない場合、フィルムを製膜する延伸工程において厚みむらが生じやすくなる。その結果、フィルムを通して見た像にゆがみが生じる為に好ましくない。また、600

0 MPa より大きい時は製膜時に延伸が困難となる場合がある。

また本発明では、第1の形態、第2の形態とも、長手方向および／または幅方向の引裂伝播抵抗は10 N/mm以上が好ましく、より好ましくは30 N/mm以上であり、さらに好ましくは50 N/mm以上である。引裂伝播抵抗が10 N/mm未満では、ガラス保護フィルムとしての強度が不足し、ガラスの破損および破損後のガラス片の飛散を効果的に防止できない場合がある。

本発明のガラス保護フィルムは、第1の形態、第2の形態とも、フラットディスプレイ用ガラスの前面に貼り付けて用いることができる。フラットディスプレイとは、たとえば平面CRTディスプレイ、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機ELディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ等であり、特に平面CRTディスプレイやプラズマディスプレイのガラス保護フィルムとして好適に用いられる。

本発明のガラス保護フィルムの製造方法の具体例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

本発明で用いられる熱可塑性樹脂をペレットなどの形態で用意する。ペレットは、必要に応じて、熱風中あるいは真空下で十分に乾燥させ後、固有粘度が低下しないように窒素気流下あるいは真空下で熱可塑性樹脂の融点以上の温度に加熱された熔融押出機に供給し、口金より押し出し、表面温度が熱可塑性樹脂のガラス転移点以下のキャストリングドラム上で冷却して未延伸フィルムを作る。この際、ワイヤー状、テープ状、針状あるいはナイフ状等の電極を用いて、静電気力によりキャストリングドラム等の冷却体に密着させ、急冷固化させるのが好ましい。また、熔融押出機中で異物や変質ポリマーを除去するために各種フィルター、例えば、焼結金属、多孔性セラミック、サンド、金網などの素材からなるフィルターを用いることがヘイズ低減のために好ましい。フィルターの濾過精度は、使用する不活性粒子の粒径によって適宜選択することが好ましいが、特に、ヘイズを3%以下、好ましくは2.5%以下とするためには、粒径20 μmの異物や変質ポリマーを除去できる

濾過精度のフィルター、好ましくは金網からなるフィルターを用いることが重要である。

さらに、各種フィルターを経た後、ポリマー流路にギヤポンプ等を使用し、押出量を均一化することが各層の積層斑を低減するために好ましい。

多層フィルムを得るための方法としては、2台以上の押出機を用いて異なる流路から送り出された熱可塑性樹脂を、マルチマニホールドダイやフィールドブロックやスタティックミキサー等を用いて多層に積層する方法等を使用することができる。また、これらを任意に組み合わせても良い。

次に、この未延伸フィルムをフィルム長手方向および／または幅方向に延伸してもよい。延伸方法としては、未延伸フィルムをロールやステンターを用い縦方向、横方向に逐次延伸する逐次二軸延伸法がある。また、未延伸フィルムをステンターを用い縦延伸及び横延伸を同時に行う同時二軸延伸法は、逐次二軸延伸法に比べ工程が短くなるのでコストダウンにつながり、延伸破れやロール傷が発生しにくい為、本発明のガラス保護フィルムとして特に有効である。さらに、縦横二方向に逐次延伸したフィルムを再度縦方向に延伸する、再縦延伸法は、縦方向を高強度化するのにきわめて有効である。上記再縦延伸法に続けて、再度横方向に延伸する再縦再横延伸法は、横方向にもさらに強度を付与したい場合にきわめて有効である。また、フィルムの縦方向に2段以上延伸し、引き続きフィルムの横方向に延伸を行う縦多段延伸法が本発明においては特に有効である。

本発明において、例えば、逐次二軸延伸法を用いる場合、長手方向の延伸の条件は使用する熱可塑性樹脂により異なるが、通常は2～15倍が好ましく、ポリエステル樹脂を用いた場合には2.5～10倍、さらには3.0～5倍が好ましい。また、延伸速度1000～50000%/分の速度で、延伸温度は、構成比率のもっとも高い熱可塑性樹脂のガラス転移温度 T_g 以上、(ガラス転移温度+50℃)以下が好ましく、長手方向に延伸することにより一軸配向フィルムを得る。

こうして得られた延伸フィルムの表面に、グラビアコーターやメタリング

バー等の公知のコーティング技術を用いて、コーティングを施すことにより、易接着層や易滑層、高光線透過性を付与してもよい。これらのコーティングは二軸延伸後にオフラインで施してもよいし、縦延伸の工程と横延伸の工程の間においてインラインで施してもよい。特に機能性粒子を使用する場合には、樹脂中に粒子を分散させる手法より、フィルムの表面にコーティング等の手法により塗布する手法が、全光線透過率を向上させ、ヘイズを低減させるのに有効である。

幅方向の延伸は、従来から用いられているテンターを用いて、好ましくは、延伸温度を、構成比率のもっとも高い熱可塑性樹脂のガラス転移温度 T_g 以上、(ガラス転移温度 $T_g + 80^\circ\text{C}$) 以下、より好ましくはガラス転移温度 T_g 以上、(ガラス転移温度 $T_g + 40^\circ\text{C}$) 以下の範囲とし、延伸倍率を 2.0 ~ 10 倍、より好ましくは 2.5 ~ 5 倍行えばよい。その際の延伸速度は特に限定されないが、1000 ~ 50000 %/分が好ましい。

さらに、必要に応じてこの二軸配向フィルムを再度長手方向、幅方向の少なくとも一方向に延伸を行ってもよい。この場合、再度行う縦延伸は延伸温度を構成比率のもっとも高い熱可塑性樹脂の(ガラス転移温度 $T_g + 20^\circ\text{C}$) 以上(ガラス転移温度 $+ 120^\circ\text{C}$) 以下が好ましく、より好ましくは(ガラス転移温度 $T_g + 50^\circ\text{C}$) 以上(ガラス転移温度 $+ 100^\circ\text{C}$) 以下とし、延伸倍率は 1.2 倍 ~ 2.5 倍が好ましく、1.2 倍 ~ 1.7 倍がより好ましい。また、その後に再度行う横延伸は延伸温度を構成比率のもっとも高い熱可塑性樹脂の(ガラス転移温度 $T_g + 20^\circ\text{C}$) 以上(ガラス転移温度 $T_g + 150^\circ\text{C}$) とすることが好ましく、より好ましくは(ガラス転移温度 $T_g + 50^\circ\text{C}$) 以上(ガラス転移温度 $+ 130^\circ\text{C}$) 以下の範囲とし、延伸倍率は 1.02 倍 ~ 2 倍の範囲が好ましく、1.1 倍 ~ 1.5 倍の範囲がより好ましい。

また、同時二軸延伸法により延伸する場合は、リニアモーターを利用した駆動方式によるテンターを用いて同時二軸延伸する方法が好ましい。同時二軸延伸の温度としては、構成比率の最も高い熱可塑性樹脂のガラス転移温度 T_g 以上、(ガラス転移温度 $T_g + 50^\circ\text{C}$) 以下であることが好ましい。延

伸温度がこの範囲を大きくはずれると、均一延伸ができなくなり、厚みむらやフィルム破れが生じる場合があるので、好ましくない。延伸倍率は、縦方向、横方向それぞれ3～10倍が好ましい。延伸速度としては特に限定されないが、2000～50000%/分が好ましい。

次に、熱収縮率の低減および平面性を付与するために、必要に応じて熱処理を行う。

- 長手方向および幅方向のうち少なくとも一方の破断伸度が100～300%、そのときの破断応力が120～400MPaという高い機械特性を得るためには、および熱寸法安定性を得るために熱処理条件としては、定長下、微延伸下、弛緩状態下のいずれかで、構成比率のもっとも高い熱可塑性樹脂のガラス転移温度 T_g 以上、(ガラス転移温度+100℃)以下の範囲で0.5～60秒間行うことが好適である。

本発明の効果であるとおりの低いヘイズを得るために、構成比率のもっとも高い熱可塑性樹脂の(ガラス転移温度 T_g +40℃)以上(ガラス転移温度+80℃)以下で、0.5～10秒間行うことがもっとも好適である。構成比率のもっとも高い熱可塑性樹脂の(ガラス転移温度 T_g +40℃)未満では熱収縮率が大きくなる場合があり、構成比率のもっとも高い熱可塑性樹脂の(ガラス転移点+80℃)より高いとヘイズが高く、耐衝撃性が低下する場合がある。

可視光線透過率が70%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上であるガラス保護フィルムは、フィルムの一方向の表層に反射防止膜を有することが好ましく用いられる。反射防止膜としては特に限定されず、従来から知られている技術等を用いることができる。

二軸配向し、必要により熱処理を施したフィルムは、室温まで徐冷しワインダーにて巻き取る。冷却方法は、二段階以上に分けて室温まで徐冷するのが好ましい。このとき、長手方向、幅方向に0.5～10%程度のリラックス処理を行うことは、熱寸法安定性を低減するのに有効である。冷却温度としては、一段目が(熱処理温度-20℃)以下(熱処理温度-80℃)以上

の範囲、二段目が（一段目の冷却温度－30℃）以下（一段目の冷却温度－40℃）以上の範囲が好ましいが、これに限定されない。

本発明に使用した物性値の評価法を記載する。

物性値の評価法：

（1）引裂強さおよび引裂伝播抵抗

重荷重引裂試験機（東洋精機製）を用いて、引裂強さを測定した。サンプルサイズは幅60mm 長さ70mmで、幅方向中央部に端から20mmの切れ込みを入れ、残り50mmを引き裂いたときの指示値を読みとった。また、この指示値（g）に9.8を乗じて引裂強さ（mN）を求めた。なお、この引裂強さは縦方向および横方向のそれぞれ5サンプルの試験結果を平均化したものとした。また、フィルム厚み1mmあたりの引裂強さを引裂伝播抵抗（N/mm）として求めた。

（2）全光線透過率およびヘイズ

直読式ヘイズメーター（スガ試験機器製作所）を用いて測定した。ヘイズ（%）は、拡散透過率を全光線透過率で除し、100を乗じて算出した。

（3）落球衝撃吸収エネルギー

大栄科学精機製作所製の落球試験機を用いて測定した。測定は、枠に固定したフィルムから高さ2.5m位置に設置した金属球（重量1.809Kg）を落下させ、フィルムを破断させた場合の試験フィルムの上部と下部の2点間の通過時間によりもとめた。なお、試験フィルム表面には潤滑剤「スリーボンド1804」をスプレーにて吹き付けた。なお、落球衝撃吸収エネルギーE（J）は、次式よりもとめ、5サンプルの平均値を採用した。

$$E = 1.809 \times (1/t_0^2 - 1/t^2) / 200$$

t_0 ：試験フィルムなしの際の通過時間（ms）

t_1 ：試験フィルムありの際の通過時間（ms）

（4）ガラス飛散防止試験

JIS A5759-1998 A法に従って測定した。ガラスが破損しなかった場合は、優良「◎」、破損してもガラスが飛散しなかった場合は、

良「○」、ガラスが破損しさらに飛散した場合は、不可「×」とした。その中で、優良「◎」と良「○」を合格とした。

(5) 近赤外線透過率

分光光度計MPC-3100を用いて測定した。波長800nmから波長2100nmまでの範囲の全光線透過率を測定し、近赤外線領域(800nm~1200nm)での平均光線透過率を近赤外線透過率とした。

(6) 鉛筆硬度

JIS-K5400に準じて測定した。各種硬度の鉛筆を90度の角度でフィルム層に押しあて、加重1Kgで引掻きを与えた時、傷が発生した時の鉛筆硬さで表示した。

(7) 固有粘度

オルトクロロフェノールを溶媒として用い、25℃で測定した。

(8) 層構成および層厚み

フィルムの層構成は、フィルムの断面観察より求めた。すなわち、透過型電子顕微鏡HU-12型((株)日立製作所製)を用い、フィルムの断面を3000~200000倍に拡大観察し、断面写真を撮影、層構成および各層厚みを測定した。

(9) 衝撃強度

Testing Machines inc.製の振り子型衝撃試験機を用いて測定した。測定は三角錐の形をしたハンマーを枠に固定したフィルムに垂直に衝撃を加えて破断したときのハンマー持ち上げ位置と振り上がり位置との位置エネルギーの差を指針により読みとり、この衝撃吸収エネルギーを衝撃強度(J)とした。ハンマーの形は、底面の一辺が62mm、高さが25mmの三角錐の形状であり、これに10kgの重りをつける。サンプルフィルムの打撃点からハンマー持ち上げ位置までの高さは300mmである。なお、試験は枠に貼るフィルムの向きを90°変えてそれぞれ10サンプル測定し、それらの平均値を採用した。

(10) ガラス転移温度

示差走査熱量計として、セイコー電子工業（株）製DSC RDC220、データ解析装置として同社製ディスクステーション SSC/5200を用いて測定した。ガラス転移温度 T_g （ $^{\circ}\text{C}$ ）の測定は、アルミパンにサンプル約5mgを封入し、300 $^{\circ}\text{C}$ で5分間保持、液体窒素で急冷した後、昇温速度20 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で測定した。

（11）破断応力および破断伸度

ASTM-D882に規定された次の方法に従って、インストロンタイプの引張試験機（オリエンテック（株）製フィルム強伸度自動測定装置“テンシロンAMF/RTA-100”）を用いて測定した。幅10mmの試料フィルムを、試長間100mm、引張り速度200mm/分の条件で引張る。得られた張力-歪曲線の破断点より、破断応力および破断伸度を求める。測定は25 $^{\circ}\text{C}$ 、65%RHの雰囲気下で行う。

（12）面衝撃強度

ASTM D 3763に準拠して、グラフィックインパクトテスタ（東洋精機（株）社製）を用いて測定した。錐体がフィルムを突き抜ける際の全衝撃吸収エネルギー（J）を単位厚み（1mm）で換算し、面衝撃強度（J/mm）とした。

（13）ヤング率

各層を構成する熱可塑性樹脂のヤング率は、ASTM試験方法D882-88に従って行う。サンプルフィルムは25 $^{\circ}\text{C}$ の温度に制御したキャストイングドラム上で急冷固化し、公知の静電印可装置を用いてドラムとフィルムの密着性を向上させる事により得られた未延伸フィルムを用いた。測定はインストロンタイプの引張試験機（オリエンテック（株）製フィルム強伸度自動測定装置“テンシロンAMF/RTA-100”）を用いて測定した。幅10mmの試料フィルムを、試長間100mm、引張り速度200mm/分の条件で引張り、ヤング率を求めた。

（14）強化ガラス落球試験

ガラス飛散防止試験より大きな衝撃力への耐性を検討するため、強化ガラ

ス落球試験を行った。J I S R 3 2 0 6 落球試験に準じて行った。試験は片面にフィルムを張り合わせたガラスの、フィルムを貼っていないガラス面に剛球を落下させた結果、検体数 2 に対し、2 枚とも貫通した場合を「×」とし、少なくとも 1 枚は貫通しなかった場合を「○」とし、「○」を合格とした。ガラスは厚み 5 mm のフロートガラスを使用する。剛球は直径 8 2 mm、質量 2 2 6 0 g の球を使用する。剛球の落下高さは 3 . 0 m とする。

本発明を実施例に基づいて説明する。

実施例 1

熱可塑性樹脂 A として、固有粘度 0 . 8 のポリエチレンテレフタレート（ガラス転移温度 8 1 °C、ヤング率 1 9 9 0 M P a）を用いた。また熱可塑性樹脂 B にジカルボンサン成分としてテレフタル酸をジオール成分として 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノールが 1 0 m o l % およびエチレングリコールが 9 0 m o l % 共重合された共重合ポリエステル（イーストマン・ケミカル社製 E a s t e r P E T G 9 9 2 1）（ガラス転移温度 8 2 °C、ヤング率 2 2 0 0 M P a）を用いた。これら熱可塑性樹脂 A および B は、それぞれ乾燥した後、押出機に供給した。

熱可塑性樹脂 A および B は、それぞれ、押出機にて 2 8 0 °C の熔融状態とし、ギヤポンプおよびフィルタを介した後、フィードブロックにて合流させた。合流した熱可塑性樹脂 A および B は、スタティックミキサーに供給し、熱可塑性樹脂 A が 6 5 層、熱可塑性樹脂 B が 6 4 層からなる厚み方向に交互に積層された構造とした。ここで、積層厚み比が $A / B = 5$ になるよう、吐出量にて調整した。このようにして得られた計 1 2 9 層からなる積層体を T ダイに供給しシート状に成形した後、静電印加しながら、表面温度 2 5 °C に保たれたキャストイングドラム上で急冷固化した。

得られたキャストフィルムは、9 0 °C に設定したロール群で加熱し、縦方向に 3 . 2 倍延伸後、テンターに導き、1 0 0 °C の熱風で予熱後、横方向に 3 . 3 倍延伸した。延伸したフィルムは、そのまま、テンター内で 1 5 0 °C の熱風にて熱処理を行い、室温まで徐冷後、巻き取った。得られたフィルム

の厚みは、188 μ mであった。得られた結果を表1に示す。

実施例2

熱可塑性樹脂Aが33層、熱可塑性樹脂Bが32層からなる積層フィルムとし、樹脂の吐出量を調整しフィルムの厚みが188 μ mとなるようにして、実施例1と同様の装置・条件で、計65層からなる延伸フィルムを得た。得られたフィルムの衝撃強度は14 Jであった。得られた結果を表1に示す。

実施例3

積層装置としては、33層積層フィードブロックのみを用い、熱可塑性樹脂Aが17層、熱可塑性樹脂Bが16層からなる積層フィルムとし、樹脂の吐出量を調整しフィルムの厚みが188 μ mとなるようにして、実施例1と同様の装置・条件で、計33層からなる延伸フィルムを得た。得られた結果は表1に示す。

実施例4

積層装置としては、17層積層フィードブロックのみを用い、熱可塑性樹脂Aが9層、熱可塑性樹脂Bが8層からなる積層フィルムとして、樹脂の吐出量を調整しフィルムの厚みが188 μ mとなるようにし実施例1と同様の装置・条件で、計17層からなる延伸フィルムを得た。得られたフィルムの衝撃強度は14 Jであった。得られた結果は表1に示す。

実施例5

積層装置としては、8層マルチマニホールダイのみを用い、熱可塑性樹脂Aが4層、熱可塑性樹脂Bが3層からなる積層フィルムとして、樹脂の吐出量を調整しフィルムの厚みが188 μ mとなるようにし実施例1と同様の装置・条件で、計7層からなる延伸フィルムを得た。得られた結果は表1に示す。

実施例6

熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bの積層厚み比A/Bを2とし、樹脂の吐出量を調整しフィルムの厚みが188 μ mとなるようにして、実施例2と同様の装置・条件で、計65層からなる延伸フィルムを得た。得られた結果は

表 1 に示す。

実施例 7

熱可塑性樹脂 A と熱可塑性樹脂 B の積層厚み比 A / B を 10 とし、樹脂の吐出量を調整しフィルムの厚みが 188 μ m となるようにして、実施例 2 と同様の装置・条件で、計 65 層からなる延伸フィルムを得た。得られた結果は表 1 に示す。

表 1

組成	単位		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
	熱可塑性樹脂A	樹脂名	-	PET	PET	PET	PET	PET	PET
	固有粘度	-	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	Tg	°C	81	81	81	81	81	81	81
熱可塑性樹脂B	樹脂名	-	PETG 9921	PETG 9921	PETG 9921	PETG 9921	PETG 9921	PETG 9921	PETG 9921
	Tg	°C	82	82	82	82	82	82	82
	表層	-	-	-	-	-	-	-	-
積層	積層数	-	129	65	33	17	7	65	65
	積層比 A/B	-	5	5	5	5	5	2	10
	フィルム厚み	μm	188	188	188	188	188	188	188
製膜	延伸倍率	倍	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
		倍	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
	熱処理温度	°C	150	150	150	150	150	150	150
フィルムの物性	全光線透過率	%	92	92	92	92	92	92	92
	ヘイズ	%	2	2	2	2	2	2	2
	引裂強さ	mN	9160	10020	9500	8439	5300	7366	8199
	落球衝撃吸収エネルギー	J	破断せず	破断せず	破断せず	破断せず	破断せず	破断せず	破断せず
	ガラス飛散防止試験	-	○	◎	◎	◎	◎	◎	○

Tg:ガラス転移温度 MD:フィルム長手方向 TD:フィルム幅方向

実施例 8

熱可塑性樹脂 A には、固有粘度 0.65 のポリエチレンテレフタレート（ガラス転移温度 81℃、ヤング率 1990 MPa）を用いて、実施例 2 と同様の装置・条件で、計 65 層からなる延伸フィルムを得た。得られた結果は表 2 に示す。

実施例 9

熱可塑性樹脂 B にジカルボンサン成分としてテレフタル酸をジオール成分として 1,4-シクロヘキサジメタノールが 30 mol% およびエチレングリコールが 70 mol% 共重合された共重合ポリエステル（イーストマン・ケミカル社製 Eatster PETG 6763）（ガラス転移温度 81℃、ヤング率 1700 MPa）を用いて、実施例 2 と同様の装置・条件で、計 65 層からなる延伸フィルムを得た。得られた結果は表 2 に示す。

実施例 10

熱可塑性樹脂 B にジカルボンサン成分としてテレフタル酸をジオール成分として 1,4-シクロヘキサジメタノールが 100 mol% 重合されたポリシクロヘキサジメタレート（以下 PCT と称す）（ガラス転移温度 95℃、ヤング率 1750 MPa）を用いて、実施例 2 と同様の装置・条件で、計 65 層からなる延伸フィルムを得た。得られた結果は表 2 に示す。

実施例 11

熱可塑性樹脂 B には 1,4-シクロヘキサジメタノールと、イソフタル酸が共重合された共重合ポリエステル（イーストマン・ケミカル社製 Duraster DS2010）（ガラス転移温度 89℃、ヤング率 1750 MPa）を用いて、実施例 2 と同様の装置・条件で、計 65 層からなる延伸フィルムを得た。得られた結果は表 2 に示す。

実施例 12

樹脂の吐出量を調整しフィルムの厚みが 150 μm となるようにして、実施例 2 と同様の装置・条件で、計 65 層からなる延伸フィルムを得た。得られたフィルムの衝撃強度は 14 J であった。得られた結果は表 2 に示す。

実施例 1 3

樹脂の吐出量を調整しフィルムの厚みが120 μm となるようにして、実施例 2 と同様の装置・条件で、計 6 5 層からなる延伸フィルムを得た。得られた結果は表 2 に示す。

実施例 1 4

樹脂の吐出量を調整しフィルムの厚みが100 μm となるようにして、実施例 2 と同様の装置・条件で、計 6 5 層からなる延伸フィルムを得た。得られたフィルムの衝撃強度は9 Jであった。得られた結果は表 2 に示す。

表 2

組成	熱可塑性樹脂 A	熱可塑性樹脂 B	樹脂名	単位	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
				固有効度	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET
Tg	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81
樹脂名	PETG 9921	PETG 6763	PCT	DS2010	PETG 9921	PETG 9921	PETG 9921	PETG 9921	PETG 9921	PETG 9921	PETG 9921
Tg	82	81	95	89	82	82	82	82	82	82	82
表層	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
積層数	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
積層比 A/B	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
フィルム厚み	188	188	188	188	188	188	188	188	150	120	100
MD	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
TD	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
熱処理温度	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
全光線透過率	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92
ヘイズ	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
引裂強さ	10010	12030	11937	10447	8160	6700	5341	5341	5341	5341	5341
落球衝撃吸収エネルギー	破断せず	破断せず	破断せず	破断せず	破断せず	破断せず	破断せず	破断せず	破断せず	破断せず	破断せず
ガラス飛散防止試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

Tg: ガラス転移温度 MD: フィルム長手方向 TD: フィルム幅方向

実施例 1 5

熱処理温度を 220℃ に設定して、実施例 2 と同様の装置・条件で、計 65 層からなる延伸フィルムを得た。得られた結果は表 3 に示す。

実施例 1 6

熱可塑性樹脂 A には、固有粘度 0.8 のポリエチレンテレフタレート（ガラス転移温度 81℃）に赤外線吸収剤を 1 wt % 添加したものをを用いて、実施例 2 と同様の装置・条件で、計 65 層からなる延伸フィルムを得た。得られた結果は表 3 に示す。なお、近赤外線透過率は 16% であった。

実施例 1 7

粒径 30 nm のシリカ粒子とポリエステル系樹脂からなる易接着性コーティング層をフィルム片面に設け、実施例 2 と同様の装置・条件で、計 65 層からなる延伸フィルムを得た。得られた結果は表 3 に示す。

実施例 1 8

粒径 30 nm のシリカ粒子とポリエステル/ポリウレタン系樹脂からなる易接着性コーティング層をフィルム片面に設け、実施例 2 と同様の装置・条件で、計 65 層からなる延伸フィルムを得た。得られた結果は表 3 に示す。

実施例 1 9

粒径 30 nm のシリカ粒子とアクリル系樹脂からなる易接着性コーティング層をフィルム片面に設け、実施例 2 と同様の装置・条件で、計 65 層からなる延伸フィルムを得た。得られた結果は表 3 に示す。

実施例 2 0

実施例 1 7 の計 65 層からなる延伸フィルムの片面に反射防止層および鉛筆硬度 4 H のハードコート層を設け、もう一方の片面に粘着層を設けた。得られた結果は表 3 に示す。

表 3

		単位	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
組成	熱可塑性樹脂A	樹脂名	PET	PET +赤外線 吸収剤	PET	PET	PET	PET
		固有粘度	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		Tg	81	81	81	81	81	81
	熱可塑性樹脂B	樹脂名	PETG 9921	PETG 9921	PETG 9921	PETG 9921	PETG 9921	PETG 9921
		Tg	82	82	82	82	82	82
	表層		-	-	易接着層	易接着層	易接着層	易接着層 反射防止層 ハードコート層 粘着層
積層	積層数		65	65	65	65	65	65
	積層比 A/B		5	5	5	5	5	5
	フィルム厚み	μm	188	188	188	188	188	188
製膜	延伸倍率	MD	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
		TD	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
	熱処理温度	°C	220	150	150	150	150	150
フィルムの物性	全光線透過率	%	92	90	90	90	92	88
	ハイズ	%	2	3	4	4	2	4
	引裂強さ	mN	6861	10010	10021	10029	10015	11097
	落球衝撃吸収エネルギー	J	破断せず	破断せず	破断せず	破断せず	破断せず	破断せず
	ガラス飛散防止試験		◎	◎	◎	◎	◎	◎

Tg:ガラス転移温度 MD:フィルム長手方向 TD:フィルム幅方向

比較例 1

実施例 1 と同様の装置・条件で、次の単膜フィルムを得た。すなわち、押出機は 1 台のみを使用し、フィールドブロックおよびスタティックミキサーは用いず、熱可塑性樹脂としては、固有粘度 0.8 のポリエチレンテレフタレートを用いて、単膜フィルムとした。得られたフィルムの厚みは、188 μm であった。得られた結果は表 4 に示す。

比較例 2

実施例 1 と同様の装置・条件で、次の単膜フィルムを得た。すなわち、押出機は 1 台のみを使用し、フィールドブロックおよびスタティックミキサーは用いず、熱可塑性樹脂としては、ジカルボンサン成分としてテレフタル酸をジオール成分として 1,4-シクロヘキサジメタノールが 10 mol % およびエチレングリコールが 90 mol % 共重合された共重合ポリエステル（イーストマン製 PETG 9921）を用い、単膜フィルムとした。得られたフィルムの厚みは 188 μm であった。得られた結果は表 4 に示す。

表 4

			単位	比較例1	比較例2
組成	熱可塑性樹脂A	樹脂名	-	PET	PETG 9921
		固有粘度	-	0.8	0.8
		Tg	°C	81	82
	熱可塑性樹脂B	樹脂名	-	-	-
		Tg	°C	-	-
	表層		-	-	-
積層	積層数		-	-	-
	積層比 A/B		-	-	-
	フィルム厚み		μm	188	188
製膜	延伸倍率	MD	倍	3.2	3.2
		TD	倍	3.3	3.3
	熱処理温度		°C	150	150
フィルムの物性	全光線透過率		%	92	92
	ヘイズ		%	2	2
	引裂強さ		mN	1764	1501
	落球衝撃吸収エネルギー		J	57(破断)	70(破断)
	ガラス飛散防止試験		-	×	×

Tg:ガラス転移温度 MD:フィルム長手方向 TD:フィルム幅方向

実施例 2 1

積層装置としては、7層マルチマニホールドダイのみを用い、熱可塑性樹脂Aが4層、熱可塑性樹脂Bが3層からなる積層フィルムとした以外は、実施例12と同様の装置・条件で、計7層からなる延伸フィルムを得た。ただし、樹脂の吐出量を調整しフィルムの厚みが150 μ mとなるようにした。得られたフィルムのガラス飛散防止試験の結果は合格であった。得られた結果を表5に示した。

実施例 2 2

熱可塑性樹脂Bにジカルボンサン成分としてテレフタル酸をジオール成分として1,4-シクロヘキサジメタノールが30mol%およびエチレングリコールが70mol%共重合された固有粘度0.73の共重合ポリエステルを用いた。(イーストマン製 PETG6763)

実施例3と同様にして得られた1軸延伸フィルムの両面に空気中でコロナ放電処理を施し、基材フィルムの濡れ張力を55mN/mとし、その処理面に、ポリエステル/メラミン架橋剤/平均粒径140nmのシリカ粒子からなる積層形成膜塗液を塗布した。塗布された一軸延伸フィルムをテンターに導き、100 $^{\circ}$ Cの熱風で予熱後、横方向に3.3倍延伸した。延伸したフィルムは、テンター内で150 $^{\circ}$ Cの熱風にて熱処理を行い、室温まで徐冷後、巻き取った。得られたフィルムの厚みは150 μ mであった。得られたフィルムのガラス飛散防止試験の結果は合格であった。得られたフィルムの評価結果を表5に示す。

実施例 2 3

吐出量を調整し厚みを100 μ mとした以外は実施例22と同様にして延伸フィルムを得た。得られたフィルムのガラス飛散防止試験の結果は合格であり、強化ガラス落球試験は剛球が貫通せず合格であった。得られた結果を表5に示す。

実施例 2 4

吐出量を調整し厚みを100 μ mとし、熱処理温度を230 $^{\circ}$ Cとした以外

は実施例 2 2 と同様にして延伸フィルムを得た。得られたフィルムのガラス飛散防止試験の結果は合格であった。得られた結果を表 5 に示す。

実施例 2 5

吐出量を調整し厚みを 1 0 0 μ m とし、得られたフィルムの片面に反射防止層および鉛筆硬度 4 H のハードコート層を設け、もう一方の片面に粘着層を設けた以外は実施例 2 2 と同様にして延伸フィルムを得た。得られたフィルムのガラス飛散防止試験の結果は合格であった。得られた結果を表 5 に示す。

実施例 2 6

吐出量を調整し厚みを 1 0 0 μ m とし、熱可塑性樹脂 B にジカルボン酸成分としてテレフタル酸をジオール成分としてエチレングリコール 9 0 モル% およびビスフェノール A エチレンオキサイド 1 0 モル% を用いた共重合ポリエステル（以下、PE・BPA-EO/T (1 0 m o l %) と称す) (ガラス転移温度 7 8 $^{\circ}$ C、ヤング率 1 9 0 0 M P a) を使用した以外は実施例 2 2 と同様の装置・条件で、計 3 3 層からなる厚み 1 0 0 μ m の延伸フィルムを得た。得られたフィルムのガラス飛散防止試験の結果は合格であった。得られた結果は表 5 に示す。

実施例 2 7

吐出量を調整し厚みを 1 0 0 μ m とし、熱可塑性樹脂 B にジカルボン酸成分としてテレフタル酸をジオール成分としてエチレングリコール 8 0 モル% およびビスフェノール A エチレンオキサイド 2 0 モル% を用いた共重合ポリエステル（以下、PE・BPA-EO/T (2 0 m o l %) と称す) (ガラス転移温度 7 8 $^{\circ}$ C、ヤング率 1 9 0 0 M P a) を使用した以外は実施例 2 2 と同様の装置・条件で、計 3 3 層からなる厚み 1 0 0 μ m の延伸フィルムを得た。得られたフィルムのガラス飛散防止試験の結果は合格であった。得られた結果は表 5 に示す。

表 5

組成	実施例21		実施例22		実施例23		実施例24		実施例25		実施例26		実施例27	
	樹脂名	単位	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET
熱可塑性樹脂A	固有粘度	-	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	Tg	°C	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81
熱可塑性樹脂B	樹脂名	-	PETG 9921	PETG 6763	PETG 6763	PETG 6763	PETG 6763	PETG 6763	PETG 6763	PETG 6763	PE・BPA-EO / T (10mol%)	PE・BPA-EO / T (20mol%)	PE・BPA-EO / T (20mol%)	PE・BPA-EO / T (20mol%)
	Tg	°C	82	81	81	81	81	81	81	81	79	78	78	78
表層		-	-	易接着層	易接着層	易接着層	易接着層	易接着層	易接着層 反射防止層 ハードコート層 粘着層	易接着層	易接着層	易接着層	易接着層	
積層	積層数	-	7	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	
	積層比 A/B	-	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
製膜	フィルム厚み	μm	150	150	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	延伸倍率	倍	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	
フィルム物性	熱処理温度	°C	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	
	全光線透過率	%	92	92	93	93	93	93	93	93	93	93	93	
フィルム物性	ハイズ	%	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	引裂強さ	mN	10000	26700	25000	25000	12000	25000	25000	25000	5210	6120	6120	
フィルム物性	衝撃強さ	J	13	14	14	14	14	14	14	14	13	15	15	
	面衝撃強さ	J/mm	31	30	30	30	20	27	27	25	28	28	28	

Tg:ガラス転移温度 MD:フィルム長手方向 TD:フィルム幅方向
 衝撃強さ:衝撃吸収エネルギー

比較例 3

吐出を調整しフィルム厚みを $100\ \mu\text{m}$ とし、長手方向に延伸した後フィルムの両面に空气中でコロナ放電処理を施し、基材フィルムの濡れ張力を $55\ \text{mN/m}$ とし、その処理面に、ポリエステル/メラミン架橋剤/平均粒径 $140\ \text{nm}$ のシリカ粒子からなる積層形成膜塗液を塗布した以外は比較例 1 と同様にして延伸フィルムを得た。得られたフィルムのガラス飛散防止試験の結果は不合格であり、強化ガラス落球試験は剛球が貫通し不合格であった。得られたフィルムの評価結果を表 6 に示す。

比較例 4

吐出を調整しフィルム厚みを $100\ \mu\text{m}$ とし、熱可塑性樹脂 B にジカルボン酸成分としてセバシン酸 40 モル% 及びテレフタル酸 60 モル% とジオール成分としてエチレングリコール 100 モル% を用いた共重合ポリエステル（以下、PET/S と称す）（ガラス転移温度 $2\ ^\circ\text{C}$ 、ヤング率 $85\ \text{MPa}$ ）を使用し、得られたフィルムの片面に反射防止層および鉛筆硬度 4H のハードコート層を設け、もう一方の片面に粘着層を設けた以外は実施例 22 と同様にしてフィルム厚みが $100\ \mu\text{m}$ となるフィルムを得た。得られたフィルムの強化ガラス落球試験は剛球が貫通し不合格であった。得られたフィルムの評価結果を表 6 に示す。

表 6

			単位	比較例3	比較例4
組成	熱可塑性樹脂A	樹脂名	-	PET	PET
		固有粘度	-	0.8	0.8
		Tg	°C	81	81
	熱可塑性樹脂B	樹脂名	-	-	PET/S (40mol%)
		Tg	°C	-	2
	表層		-	易接着層	易接着層 反射防止層 ハードコート層 粘着層
積層	積層数		-	-	33
	積層比 A/B		-	-	5
	フィルム厚み		μm	100	100
製膜	延伸倍率	MD	倍	3.2	3.2
		TD	倍	3.3	3.3
	熱処理温度		°C	150	150
フィルムの物性	全光線透過率		%	93	88
	ヘイズ		%	1	4
	引裂強さ		mN	1030	24000
	衝撃強度		J	5	7
	面衝撃強度		J/mm	7	17

Tg: ガラス転移温度 MD: フィルム長手方向 TD: フィルム幅方向

産業利用上の可能性

本発明のガラス保護フィルムをガラスに貼り付けた場合、高い透明性を持つとともに、ガラスに加わる大きい衝撃力にも耐えうる高い耐面衝撃性を持つ。従って、高い透明性が必要であると共に、ガラスが破損した際に大きな爆発が起きるCRTディスプレイや、高価な表示素子を守る必要のある液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機ELディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ等の表示ガラス保護フィルムとして有用である。また、台風などの天災からも、ガラスを保護し、破損しにくく、また、破損によって起こるガラス飛散を大幅に防止できるため、公共施設、一般家屋、ビルなどの建築物や、自動車用、新幹線、電車車両の窓ガラス保護フィルムとして有用である。

請 求 の 範 囲

1. 少なくとも5層以上の層からなり、かつ少なくとも一層が1, 4-シクロヘキサンジメタノールを構成成分のひとつとするポリエステルを含有した層からなることを特徴とするガラス保護フィルム。

2. ポリエチレンテレフタレートもしくはポリエチレンナフタレートを主たる成分とする層と、1, 4-シクロヘキサンジメタノールを構成成分のひとつとする共重合ポリエステルを主たる成分とする層とが、厚み方向に交互に積層されてなる請求項1に記載のガラス保護フィルム。

3. ヘイズ3%以下である請求項1に記載のガラス保護フィルム。

4. ガラス転移温度の差が40℃以下である少なくとも2種類の熱可塑性樹脂から構成される多層構造を有し、面衝撃強度が18 J/mm以上、ヘイズ3%以下であることを特徴とするガラス保護フィルム。

5. ガラス転移温度の差が40℃以下である少なくとも2種類の熱可塑性樹脂から構成される多層構造を有し、衝撃強度が8~40 J、ヘイズ3%以下であることを特徴とするガラス保護フィルム。

6. フィルムを構成する熱可塑性樹脂のガラス転移温度が50℃以上である請求項4または請求項5に記載のガラス保護フィルム。

7. 熱可塑性樹脂のうち少なくとも1種の熱可塑性樹脂が、1, 4-シクロヘキサンジメタノールを構成成分のひとつとするポリエステルを含有した層からなる請求項4または請求項5に記載のガラス保護フィルム。

8. 1, 4-シクロヘキサンジメタノールの共重合量が20 mol%以上50 mol%以下である請求項1、請求項4、請求項5のいずれかに記載のガラス保護フィルム。

9. 1, 4-シクロヘキサンジメタノールの共重合量が30 mol%以上40 mol%以下である請求項1、請求項4、請求項5のいずれかに記載のガラス保護フィルム。

10. 前記熱可塑性樹脂のうち少なくとも1種の熱可塑性樹脂が、2, 2

ービス（4'-β-ヒドロキシアルコキシフェニル）プロパン基を有する熱可塑性樹脂からなる請求項1、請求項4、請求項5のいずれかに記載のガラス保護フィルム。

11. 各層を構成する熱可塑性樹脂が1400MPa以上の引張弾性率を有している請求項1、請求項4、請求項5のいずれかに記載のガラス保護フィルム。

12. 層構造が8層以上256層以下の多層構造からなる請求項1、請求項4、請求項5のいずれかに記載のガラス保護フィルム。

13. 下記式(1)を満たす請求項1、請求項4、請求項5のいずれかに記載のガラス保護フィルム。

フィルム厚み : T (μm)

全層数 : L

$$1. \quad 2 \leq T/L \leq 30 \quad \dots \dots (1)$$

14. 1, 4-シクロヘキサンジメタノールを構成成分のひとつとするポリエステルを含有した層の厚みが、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下である請求項1、請求項4、請求項5のいずれかに記載のガラス保護フィルム。

15. フィルム厚みが $10 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 以下である請求項1、請求項4、請求項5のいずれかに記載のガラス保護フィルム。

16. 少なくとも片面に粘着層を有する請求項1、請求項4、請求項5のいずれかに記載のガラス保護フィルム。

17. 少なくとも片面に反射防止膜を有する請求項1、請求項4、請求項5のいずれかに記載のガラス保護フィルム。

18. 少なくとも片面にハードコート層を有する請求項1、請求項4、請求項5のいずれかに記載のガラス保護フィルム。

19. 少なくとも片面の鉛筆硬度が2H以上である請求項1、請求項4、請求項5のいずれかに記載のガラス保護フィルム。

20. 近赤外線透過率が20%以下である請求項1、請求項4、請求項5のいずれかに記載のガラス保護フィルム。

21. 可視光線透過率が70%以上である請求項1、請求項4、請求項5のいずれかに記載のガラス保護フィルム。

22. 可視光線透過率が80%以上である請求項1、請求項4、請求項5のいずれかに記載のガラス保護フィルム。

23. 可視光線透過率が90%以上である請求項1、請求項4、請求項5のいずれかに記載のガラス保護フィルム。

24. 長手方向および幅方向のうち少なくとも一方の破断伸度が100%~300%であり、このときの破断応力が120~400MPaである請求項1、請求項4、請求項5のいずれかに記載のガラス保護フィルム。

25. 少なくとも一方に延伸されてなる請求項1、請求項4、請求項5のいずれかに記載のガラス保護フィルム。

26. 長手方向および/または幅方向の引裂伝播抵抗が10N/mm以上である請求項1、請求項4、請求項5のいずれかに記載のガラス保護フィルム。

27. フラットディスプレイの前面に貼り付ける請求項1、請求項4、請求項5のいずれかに記載のガラス保護フィルム。

28. フラットディスプレイが平面CRTディスプレイである請求項27に記載のガラス保護フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/11148

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B32B27/36, B32B27/08

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B32B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

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 Y	JP 2000-293113 A (Teijin Ltd.), 20 October, 2000 (20.10.00), Full text; particularly, Claims; Par. Nos. [0012] to [0013], [0023], [0026] to [0028]; example 3 (Family: none)	1-9, 11-28 17-19, 27, 28
X Y	JP 2000-329935 A (Teijin Ltd.), 30 November, 2000 (30.11.00), Full text; particularly, Claims; Par. Nos. [0008], [0018]; example 4 (Family: none)	1-9, 11-28 17, 27, 28
X Y	EP 592284 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.), 13 April, 1994 (13.04.94), Full text & JP 6-190995 A & US 5427842 A	1-16, 18-26 17, 27, 28

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 document 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
10 January, 2003 (10.01.03)

Date of mailing of the international search report
28 January, 2003 (28.01.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11148

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 95/17303 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.), 29 June, 1995 (29.06.95), Full text & JP 9-506837 A & JP 9-506985 A & JP 9-506984 A & JP 9-507308 A & EP 735952 A & EP 736188 A & EP 736196 A & EP 736187 A & US 5828488 A	1-16, 20-26 17-19, 27, 28
A	EP 591055 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.), 06 April, 1994 (06.04.94), Full text & JP 6-190997 A & US 6040061 A	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11148

Box I 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.:
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:

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 II 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:

Claims 1 to 3, 7 to 9, and 14 and claims defined by referring to said claims relate to a preventive film for glass having "a layer comprising a polyester containing 1,4-cyclohexane dimethanol as a component", whereas, claims 4 to 6 and claims defined by referring to said claims relate to a protective film for glass which has a multilayer structure comprising "at least two types of thermoplastic resin having glass transition temperatures being different by 40°C or less", and therefore, the two groups of inventions have no common technical features.

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 additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B32B27/36、B32B27/08

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. Cl⁷ B32B1/00-35/00

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 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003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
X	JP 2000-293113 A (帝人株式会社) 2000. 10. 20, 全文、特に特許請求の範囲、段落【0012】～【0013】	1-9, 11-28
Y	【0023】【0026】～【0028】、実施例3 (ファミリーなし)	17-19, 27, 28
X	JP 2000-329935 A (帝人株式会社) 2000. 11. 30, 全文、特に特許請求の範囲、段落【0008】	1-9, 11-28
Y	【0018】、実施例4 (ファミリーなし)	17, 27, 28

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、一般的技术水準を示すもの
 「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 10. 01. 03

国際調査報告の発送日 28.01.03

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 芦原 ゆりか



4S 9161

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 請求の範囲の番号
X	EP 592284 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 1994. 04. 13, 全文	1-16, 18-26
Y	& JP 6-190995 A & US 5427842 A	17, 27, 28
X	WO 95/17303 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 1995. 06. 29, 全文	1-16, 20-26
Y	& JP 9-506837 A & JP 9-506985 A & JP 9-506984 A & JP 9-507308 A & EP 735952 A & EP 736188 A & EP 736196 A & EP 736187 A & US 5828488 A	17-19, 27, 28
A	EP 591055 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 1994. 04. 06, 全文 & JP 6-190997 A & US 6040061 A	1-28

第I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 _____ 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、
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II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。

請求の範囲1-3, 7-9, 14および該請求の範囲を引用する請求の範囲は、「1, 4-シクロヘキサジメタノールを構成成分のひとつとするポリエステルを含有した層」を有するガラス保護フィルムに関するものであるのに対し、請求の範囲4-6および該請求の範囲を引用する請求の範囲は、「ガラス転移温度の差が40℃以下である少なくとも2種類の熱可塑性樹脂」からなる多層構造を有するガラス保護フィルムに関するものであり、その技術的特徴が一致していない。

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なかった。