



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I858095 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：109123308

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 07 月 10 日

(51)Int. Cl. : C08J7/04 (2020.01)

C08J5/18 (2006.01)

G02B1/14 (2015.01)

G09F9/00 (2006.01)

(30)優先權：2019/07/12 日本

2019-130036

(71)申請人：日商東洋紡股份有限公司(日本) TOYOBO CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：山口洋平 YAMAGUCHI, YOHEI (JP)；德尾宏吉 TOKUO, KOKICHI (JP)；西尾正太郎 NISHIO, SHOTARO (JP)；河合究 KAWAI, KIWAMU (JP)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

TW 201833198A

審查人員：鄭凱育

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：2 共 64 頁

(54)名稱

折疊式顯示器用硬塗膜及其用途

(57)摘要

本發明提供一種折疊部不會發生折痕或裂痕，而且受易接著樹脂層等的細微裂痕等影響所造成之彩虹狀色彩(干涉斑)的抑制效果優異的折疊式顯示器用硬塗膜。

一種折疊式顯示器用硬塗膜，係於厚度為 10 ~ 80 μ m 的聚酯薄膜之至少單面依序具有易接著樹脂層及硬塗層的硬塗膜，其中前述易接著樹脂層係由含有選自鈦化合物及鋁化合物之至少一種化合物以及聚酯樹脂的組成物硬化而成，且前述具有易接著樹脂層且積層硬塗層之前的聚酯薄膜滿足下述條件(1)~(4)。

(1)彎曲方向的折射率為 1.590 ~ 1.620

(2)折疊部之方向的折射率為 1.670 ~ 1.700

(3)厚度方向的折射率為 1.520 以下

(4)密度為 1.380g/cm³ 以上

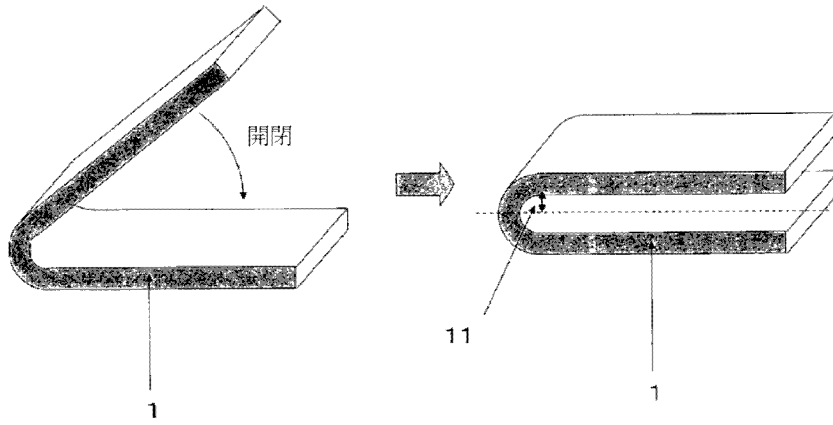
(此處，彎曲方向係指與將聚酯薄膜折疊時之折疊部正交的方向)。

指定代表圖：

符號簡單說明：

1:折疊式顯示器

11:彎曲半徑



【圖1】



I858095

【發明摘要】

【中文發明名稱】

折疊式顯示器用硬塗膜及其用途

【中文】

本發明提供一種折疊部不會發生折痕或裂痕，而且受易接著樹脂層等的細微裂痕等影響所造成之彩虹狀色彩(干涉斑)的抑制效果優異的折疊式顯示器用硬塗膜。

一種折疊式顯示器用硬塗膜，係於厚度為 $10\sim 80\mu\text{m}$ 的聚酯薄膜之至少單面依序具有易接著樹脂層及硬塗層的硬塗膜，其中前述易接著樹脂層係由含有選自鈦化合物及鋇化合物之至少一種化合物以及聚酯樹脂的組成物硬化而成，且前述具有易接著樹脂層且積層硬塗層之前的聚酯薄膜滿足下述條件(1)～(4)。

- (1)彎曲方向的折射率為 $1.590\sim 1.620$
- (2)折疊部之方向的折射率為 $1.670\sim 1.700$
- (3)厚度方向的折射率為 1.520 以下
- (4)密度為 1.380g/cm^3 以上

(此處，彎曲方向係指與將聚酯薄膜折疊時之折疊部正交的方向)。

【指定代表圖】圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

- 1:折疊式顯示器
- 11:彎曲半徑

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

折疊式顯示器用硬塗膜及其用途

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種折疊式顯示器用硬塗膜、折疊式顯示器及攜帶式終端機，係關於一種即使重複折疊也不易發生因薄膜之變形所造成的影像之紊亂的折疊式顯示器及攜帶式終端機、以及前述折疊式顯示器用硬塗膜。

【先前技術】

【0002】攜帶式終端機之薄膜輕量化進展，以智慧型手機為代表的攜帶式終端機廣泛普及。於攜帶式終端機，要求各式各樣的功能，但另一方面亦要求方便性。因此，普及的攜帶式終端機係單手可簡單操作，更由於以能收納在衣服的口袋等為前提，必須設為 6 吋左右的小畫面尺寸。

【0003】另一方面，於 7 吋～10 吋的畫面尺寸之平板終端中，不僅影像內容或音樂，而且設想商業用途、繪圖用途、閱讀等，具有高度的功能性。然而，無法以單手操作，攜帶性亦差，在方便性方面有問題。

【0004】為了達成此等，有提出接合複數的顯示器而小型化(compact)之手法(參照專利文獻 1)，但由於邊框的部分殘留，因而影像被切斷，視覺辨認性之降低成為問題而無法普及。

【0005】因此，近年來，有提出組裝有可撓性顯示器、折疊式顯示器的攜帶式終端。若為該方式，則影像不會被切斷，作為搭載有大畫面的顯示器之攜帶式終端機，方便性良好且可

攜帶。

【0006】此處，關於以往之不具有折疊構造之顯示器或攜帶式終端機，雖然其顯示器之表面可被玻璃等不具有可撓性的材料所保護，但於折疊式顯示器中，通過折疊部分而成為一面的顯示器時，必須使用具有可撓性且能保護表面的硬塗膜等。然而，於折疊式顯示器中，由於一定的相當於折疊部分之部位被重複折彎，故該部位的薄膜係隨著時間經過而變形，有使顯示器所顯示的影像變形等之問題。又，不僅表面保護膜，而且在折疊式顯示器中，於偏光板、相位差板、觸控面板基材、有機 EL 等的顯示單元之基材、背面的保護構件等各式各樣的部位使用薄膜，對於此等的薄膜，亦要求對於重複折疊的耐久性。

【0007】作為提高耐久性的手法，亦有提出部分地改變膜厚之手法(參照專利文獻 2)，但有缺乏量產性之問題。

【0008】又，亦有提出調整聚酯薄膜之彎曲方向的折射率之手法(參照專利文獻 3)，隨著彎曲方向的折射率降低，硬塗塗布時的鉛筆硬度降低，有顯示器的表面保護功能降低之問題。又，雖然若降低一方向的折射率，則折疊時的變形改善，但折疊方向的單軸配向性升高，有在折疊部發生裂痕或斷裂之問題。

【0009】另一方面，對於前述硬塗膜，亦要求視覺辨認性或設計性。因此，為了抑制從任意角度觀看時的反射光所造成的眩光或彩虹狀色彩(干涉斑)等，一般係在硬塗層之上層設置將高折射率層與低折射率層互相積層而成的多層構造之抗反射層。然而，近來，螢光燈因日光色的再現性，3 波長型成為主流，而更容易看到反射光所造成的干涉斑。再者，利用簡化抗

反射層來降低成本的要求亦逐漸變高。因此，要求不附帶抗反射層而單以硬塗膜即可盡量抑制干涉斑。

【0010】 如上所述，作為抑制干涉斑之手法，雖然提出了在聚酯薄膜上設置 1 層或 2 層的經調整折射率之光學調整層的手法，但必須考量聚酯薄膜對於重複折彎的耐久性。例如，含有過剩之金屬微粒子的光學調整層，會發生以微粒子為起點之微小裂痕所造成的干涉斑，因此尚未得到充分滿足者。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0011】

[專利文獻 1]日本特開 2010-228391 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2016-155124 號公報

[專利文獻 3]國際公開第 2018/150940 號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0012】 本發明係要解決如上述的習知顯示器之構件所具有的問題者，為了能夠提供量產性優異，在重複折彎後於折疊部分所顯示的影像中沒有發生紊亂之虞的折疊式顯示器、以及搭載有這種折疊式顯示器之攜帶式終端機，而提供一種折疊部不會發生折痕或裂痕，而且可有效果地抑制受易接著樹脂層等的細微裂痕等影響所造成之彩虹狀色彩(干涉斑)的折疊式顯示器用硬塗膜。

[用以解決課題之手段]

【0013】 亦即，本發明包含以下之構成。

1. 一種折疊式顯示器用硬塗膜，係於厚度為 10~80 μm 的

聚酯薄膜之至少單面依序具有易接著樹脂層及硬塗層的硬塗膜，其中前述易接著樹脂層係由含有選自鈦化合物及鋇化合物之至少一種化合物以及聚酯樹脂的組成物硬化而成，且前述具有易接著樹脂層且積層硬塗層之前的聚酯薄膜滿足下述條件(1)~(4)。

(1)彎曲方向的折射率為 1.590~1.620

(2)折疊部之方向的折射率為 1.670~1.700

(3)厚度方向的折射率為 1.520 以下

(4)密度為 1.380g/cm^3 以上

(此處，所謂彎曲方向，就是指與將聚酯薄膜折疊時之折疊部正交的方向)。

2. 如上述第 1 項記載之折疊式顯示器用硬塗膜，其中前述易接著樹脂層的折射率，低於前述具有易接著樹脂層且積層硬塗層之前的聚酯薄膜之彎曲方向的折射率及折疊部之方向的折射率，且高於前述硬塗層的折射率。

3. 如上述第 1 或第 2 項記載之折疊式顯示器用聚酯薄膜，其中前述易接著樹脂層的折射率滿足下述條件(5)及(6)。

(5)易接著樹脂層的折射率低於前述具有易接著樹脂層且積層硬塗層之前的聚酯薄膜之彎曲方向的折射率，其折射率之差大於 0 且為 0.07 以下

(6)易接著樹脂層的折射率低於前述具有易接著樹脂層且積層硬塗層之前的聚酯薄膜之折疊部之方向的折射率，其折射率之差為 0.080 以上 0.150 以下

4. 如上述第 1 至第 3 項中任一項記載之折疊式顯示器用聚酯薄膜，其係構成前述易接著樹脂層所含有之聚酯樹脂的二羧

酸成分與二醇成分之中，包含萘二甲酸成分作為二羧酸成分之至少一部分而成的聚酯樹脂。

5. 如上述第 1 至第 4 項記載之折疊式顯示器用硬塗膜，其中前述具有易接著樹脂層而積層硬塗層之前的聚酯薄膜的全光線穿透率為 85% 以上，霧度為 3% 以下，且最大熱收縮率為 6% 以下。

6. 如上述第 1 至第 5 項中任一項記載之折疊式顯示器用硬塗膜，其中前述硬塗層的厚度為 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 。

7. 一種折疊式顯示器，係將如第 6 項記載之折疊式顯示器用硬塗膜以使硬塗層位於表面的方式配置作為表面保護膜的折疊式顯示器，其配置有通過折疊式顯示器之折疊部分而連續的單一硬塗膜。

8. 一種攜帶式終端機，其具有上述第 7 項記載之折疊式顯示器。

[發明之效果]

【0014】使用本發明之折疊式顯示器用硬塗膜的折疊式顯示器，一方面維持量產性，一方面其硬塗膜在折疊部不發生裂痕，不發生重複折疊後的變形。再者，除了折疊部的裂痕、硬塗層與易接著樹脂層之界面的浮起、易接著樹脂層與聚酯薄膜之界面的浮起等以外，亦可有效果地抑制因細微的裂痕等而發生的彩虹狀色彩(干涉斑)，在顯示器之折疊部分不發生影像的紊亂。搭載有使用如前述硬塗膜的折疊式顯示器之攜帶式終端機，提供美麗的影像，富有功能性，攜帶性等之便利性優異。

【圖式簡單說明】

【0015】

圖 1 係用於顯示將本發明中的折疊式顯示器折疊時的彎曲半徑之示意圖。

圖 2 係用於顯示構成本發明中的折疊式顯示器用硬塗膜之聚酯薄膜的彎曲方向之示意圖。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0016】

(顯示器)

本發明所說之顯示器，一般而言係指顯示裝置，作為顯示器的種類，有 LCD、有機 EL 顯示器、無機 EL 顯示器、LED、FED 等，但較佳為具有能折彎的構造之 LCD 或有機 EL、無機 EL。尤其特佳為能減少層構成之有機 EL、無機 EL，再佳為廣色域的有機 EL。

【0017】

(折疊式顯示器)

折疊式顯示器係連續的 1 片顯示器在攜帶時能被折疊成對折等者。藉由折疊而將尺寸減半，可提高攜帶性。折疊式顯示器的彎曲半徑較佳為 5mm 以下，再佳為 3mm 以下。若彎曲半徑為 5mm 以下，則折疊狀態的薄型化變得可能。雖然彎曲半徑愈小可說是愈良好，但彎曲半徑愈小則愈容易造成折痕。彎曲半徑較佳為 0.1mm 以上，亦可為 0.5mm 以上，也可為 1mm 以上。即使彎曲半徑為 1mm，亦可在攜帶時達成實用的充分薄型化。所謂折疊時的彎曲半徑，就是測量圖 1 之示意圖之符號 11 的地方，意指折疊時的折疊部分之內側的半徑。此外，下述表面保護膜可位於折疊式顯示器的折疊外側，也可位於內側。

又，折疊式顯示器亦可三折、四折，再者亦可為被稱為捲軸式(rollable)的捲繞型，此等皆在本發明所說的折疊式顯示器之範圍內。

【0018】本發明之折疊顯示器用硬塗膜，只要是折疊式顯示器的構成構件，則可用於任意部分。以下，以有機 EL 顯示器為例，說明折疊顯示器的代表性構成與可使用本發明之硬塗膜的部分。此外，以下有時將本發明之折疊式顯示器用硬塗膜簡稱為本發明之硬塗膜。

【0019】

(折疊式有機 EL 顯示器)

作為折疊式有機 EL 顯示器的必要構成，為有機 EL 模組，但視需求可進一步設置圓偏光板、觸控面板模組、表面保護膜、背面保護膜等。

(有機 EL 模組)

有機 EL 模組之一般構成包含電極/電子輸送層/發光層/電洞輸送層/透明電極。

【0020】

(觸控面板模組)

於攜帶式終端機，較佳為具有觸控面板。使用有機 EL 顯示器時，較佳係在有機 EL 顯示器之上部或有機 EL 模組/圓偏光板之間配置觸控面板模組。觸控面板模組具有薄膜等的透明基材與配置於其上的透明電極。本發明之硬塗膜可用作該透明基材。用作觸控面板之透明基材時，較佳為設置折射率調整層。

【0021】

(圓偏光板)

圓偏光板抑制因外部光被顯示器內部的構件所反射而畫質降低。圓偏光板具有直線偏光板與相位差板。直線偏光板在偏光鏡的至少視覺辨認側之面上具有保護膜。亦可於偏光鏡之與視覺辨認側相反的面上具有保護膜，相位差板亦可直接積層於偏光鏡。相位差板係使用聚碳酸酯或環狀烯烴等具有相位差的樹脂薄膜或在樹脂薄膜上設有由液晶化合物所構成之相位差層者。本發明之硬塗膜可用作偏光鏡保護膜。此等情況下，本發明之硬塗膜的基材薄膜為聚酯薄膜時，較佳係前述聚酯薄膜的慢軸方向與偏光鏡的吸收軸方向呈平行或正交。此外，允許相對於該平行或正交偏離 10 度、較佳為 5 度以內。

【0022】

(表面保護膜)

若從上部施加衝擊至顯示器，則有機 EL 模組或觸控面板模組的電路有斷線之虞，因此於多數情況中設有表面保護膜。本發明之硬塗膜可用作該表面保護膜。表面保護膜有經併入顯示器的最表面之被稱為覆蓋窗者，或使用者自身可貼合、剝離、能交換之被稱為後貼(after)者，皆可使用本發明之硬塗膜。以硬塗層為視覺辨認側設置於折疊式顯示器的表面。此外，硬塗層亦可設置於雙面。

【0023】

(背面保護膜)

於顯示器的背面側，較佳為設置保護膜。本發明之硬塗膜可用作該背面側的保護膜。

【0024】本發明之硬塗膜，只要係用於折疊式顯示器之構成構件中被折疊之處，則亦可為上述以外者。

此等之中，本發明之硬塗膜較佳係用於覆蓋窗表面保護膜、後貼表面保護膜、觸控面板模組之基材薄膜、背面保護膜。再佳係用於覆蓋窗表面保護膜、後貼表面保護膜。

【0025】又，作為折疊式顯示器，並非上述全部用途中都必須使用本發明之硬塗膜。折疊式顯示器中，可適當根據適應性而使用以聚酯薄膜、聚醯亞胺薄膜、聚醯胺薄膜、聚醯胺-醯亞胺薄膜、聚碳酸酯薄膜、丙烯酸薄膜、三乙醯纖維素薄膜、環烯烴聚合物薄膜、聚苯硫醚薄膜、聚甲基戊烯薄膜等為基材的硬塗膜。

【0026】構成本發明之硬塗膜的基材薄膜為聚酯薄膜時，可為由 1 種以上的聚酯樹脂所構成之單層構成的薄膜，當使用 2 種以上聚酯時，可為多層構造薄膜，亦可為重複構造的超多層積層薄膜。

【0027】作為硬塗膜之基材薄膜的聚酯薄膜所使用的聚酯樹脂，例如可舉出由聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚-2,6-萘二甲酸乙二酯或以此等樹脂的構成成分為主成分之共聚物所構成之聚酯薄膜。其中，從力學性質、耐熱性、透明性、價格等之觀點來看，特佳為經延伸的聚對苯二甲酸乙二酯薄膜。

【0028】硬塗膜之基材薄膜的聚酯薄膜中使用聚酯的共聚物時，作為聚酯之二羧酸成分，例如可舉出己二酸、癸二酸等之脂肪族二羧酸；對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、2,6-萘二甲酸等之芳香族二羧酸；偏苯三酸、苯均四酸等之多官能羧酸。又，作為二醇成分，例如可舉出乙二醇、二乙二醇、1,4-丁二醇、丙二醇、新戊二醇等之脂肪酸二醇；對二甲

苯二醇等之芳香族二醇；1,4-環己烷二甲醇等之脂環族二醇；平均分子量為 150~20,000 的聚乙二醇。較佳的共聚物之共聚合成成分的質量比率係少於 20 質量%。少於 20 質量%時，可保持薄膜強度、透明性、耐熱性而較宜。

【0029】又，於硬塗膜之基材薄膜的聚酯薄膜之製造中，至少 1 種以上的樹脂顆粒之極限黏度較佳為 0.50~1.0dl/g 之範圍。若極限黏度為 0.50dl/g 以上，則所得之薄膜的耐衝擊性升高，不易發生因外部衝擊所造成的顯示器內部電路之斷線而較宜。另一方面，若極限黏度為 1.00dl/g 以下，則熔融流體的濾壓上升不過度變大，容易穩定地操作薄膜製造而較宜。

【0030】硬塗膜之基材薄膜的聚酯薄膜的厚度較佳為 10~80 μm ，再佳為 25~75 μm 。若厚度為 10 μm 以上，則看到鉛筆硬度提升效果與耐衝擊性提升效果，若厚度為 80 μm 以下，則有利於輕量化，而且可撓性、加工性或處理性等優異。

【0031】本發明之硬塗膜的表面可為平滑也可具有凹凸，但從用於顯示器的表面覆蓋用途來看，源自凹凸的光學特性降低而不宜。作為在聚酯薄膜上積層易接著樹脂層而積層硬塗層之前的狀態之霧度，較佳為 3% 以下，再佳為 2% 以下，最佳為 1% 以下。若霧度為 3% 以下，則可提高影像的視覺辨認性。霧度之下限愈小愈佳，但從穩定的生產之方面來看，較佳為 0.1% 以上，亦可為 0.3% 以上。

【0032】如前述，以使霧度降低為目的，薄膜表面的凹凸宜不太大，從處理性之觀點，為了給予某種程度的滑動性，作為形成凹凸之方法，可藉由在基材聚酯薄膜中摻合粒子，或在基材聚酯薄膜之製膜中途塗布含有粒子的塗層作為易接著樹脂

層而形成。

【0033】作為在基材聚酯薄膜中摻合粒子之方法，可採用眾所周知之方法。例如，可在製造聚酯的任意階段中添加，但較佳在酯化的階段，或在酯交換反應結束後且聚縮合反應開始前的階段，作為經分散於乙二醇等中的漿體添加，亦可進行聚縮合反應。又，可藉由使用附排氣口的揉合擠製機，摻合經分散於乙二醇或水等中的粒子之漿體與聚酯原料之方法，或使用揉合擠製機，摻合經乾燥的粒子與聚酯原料之方法等而進行。

【0034】其中，較佳為於成為聚酯原料的一部分之單體液中使凝聚體無機粒子均質分散後，將經過濾者添加至酯化反應前、酯化反應中或酯化反應後的聚酯原料之剩餘部分中之方法。藉由此方法，由於單體液為低黏度，粒子的均質分散或漿體的高精度過濾容易進行，同時於添加至原料的剩餘部分時，粒子的分散性良好，亦不易產生新的凝聚體。基於此觀點，特佳為添加至酯化反應前的低溫狀態之原料的剩餘部分。

【0035】又，預先得到含有粒子的聚酯後，藉由將其顆粒與不含粒子的顆粒揉合擠製等之方法(母料法)，可進一步減少薄膜表面的突起數。

【0036】又，在維持全光線穿透率的較佳範圍之範圍內，成為基材之聚酯薄膜可含有各種的添加劑。作為添加劑，例如可舉出抗靜電劑、UV 吸收劑、穩定劑。

【0037】聚酯薄膜在具有易接著樹脂層而不具有硬塗層之狀態下的全光線穿透率較佳為 85% 以上，再佳為 87% 以上。若為 85% 以上的穿透率，則可充分確保視覺辨認性。為了提高下述硬塗膜的全光線穿透率，前述聚酯薄膜的全光線穿透率，較

佳亦為 85% 以上。前述聚酯薄膜的全光線穿透率愈高可說是愈佳，但從穩定的生產之方面來看，較佳為 99% 以下，也可為 97% 以下。

【0038】 聚酯薄膜在具有易接著樹脂層而不具有硬塗層之狀態下於 150℃ 熱處理 30 分鐘後的最大熱收縮率較佳為 6% 以下，再佳為 5% 以下。若為 6% 以下的熱收縮率，則可抑制 HC 加工時之捲曲或起伏等的平面不良。前述熱收縮率愈低可說是愈佳，但較佳為 -1% 以上，較佳為 0% 以上。此處之負係意指加熱後膨脹，若為 -1% 以上，則平面狀態良好而較宜。

【0039】 為了將充分的鉛筆硬度賦予至本發明之折疊式顯示器用硬塗膜，聚酯薄膜在具有易接著樹脂層而不具有硬塗層之狀態下，較佳為具有以下特性。以往的基材聚酯薄膜在積層硬塗層後，於硬塗膜的鉛筆硬度之鉛筆硬度評價中，因為薄膜在厚度方向中變形而判斷鉛筆硬度會降低。於本發明中，較佳係使以下述動態超微小硬度計對於前述狀態之基材聚酯薄膜在厚度方向上所施加之試驗力卸載後的壓入深度成為特定之範圍。於使用前述基材聚酯薄膜的硬塗膜之鉛筆硬度評價中，可達成高硬度而較宜。前述狀態之基材聚酯薄膜的厚度方向之試驗力卸載後的壓入深度較佳為 1.5 μm 以下，更佳為 1.4 μm 以下，再佳為 1.3 μm 以下。若試驗力卸載後的壓入深度(施加負載後最終變形量)為 1.5 μm 以下，則於積層硬塗層後的硬塗膜之鉛筆硬度評價中，薄膜在厚度方向中不易變形，可提高鉛筆硬度。若能提高硬塗膜之鉛筆硬度，則在顯示器表面中不易發生損傷、凹陷，顯示器的視覺辨認性升高。試驗力卸載後的壓入深度愈低可說是愈良好，但於穩定的生產或效果達到飽和之觀

點上，較佳為 $0.3\mu\text{m}$ 以上，再佳為 $0.5\mu\text{m}$ 以上。

【0040】為了減少試驗力卸載後的壓入深度，針對具有易接著樹脂層而不具有硬塗層之狀態的聚酯薄膜，將厚度方向的折射率調節至 1.520 以下者係有效果的。作為使折射率成為 1.520 以下之手段，如下述，可例示在能將其他物性、彎曲方向或折疊方向的折射率控制在較佳的範圍之範圍內，調高彎曲方向或折疊方向的延伸倍率，或設定低的彎曲方向或折疊方向之延伸溫度，設定高的熱定型溫度等之條件設定。

【0041】於本發明之硬塗膜的非硬塗層面，可進行用於提高黏著劑的塗布或與硬塗層之密合性的處理。

【0042】作為表面處理之方法，例如可舉出噴砂處理、溶劑處理等所致的凹凸化處理，或電暈放電處理、電子束照射處理、電漿處理、臭氧-紫外線照射處理、火焰處理、鉻酸處理、熱風處理等之氧化處理等，可無特別限定地使用。

【0043】又，較佳係藉由易接著層等之接著性提升層來提高密著性。作為易接著層，可無特別限定地使用丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚醚樹脂等，可藉由一般的塗布手法，較佳為所謂的線內(*inline*)塗布配方而形成。

【0044】上述聚酯薄膜例如可經過下述步驟而製造：於成為聚酯原料的一部分之單體液中使無機粒子均質分散，進行過濾後，添加至聚酯原料的剩餘部分，進行聚酯之聚合的聚合步驟；及通過過濾器將該聚酯熔融擠製成片狀，將其冷卻後，進行延伸，形成基材薄膜之薄膜形成步驟。

【0045】接著，關於成為基材之聚酯薄膜的製造方法，詳細說明將聚對苯二甲酸乙二酯(以下有時記載為 PET)的顆粒當

作基材薄膜的原料之例，但不受此等所限定。又，不限定單層構成、多層構成等層數。

【0046】將 PET 的顆粒以指定的比例混合、乾燥後，供給至眾所周知的熔融積層用擠製機，從狹縫狀的模頭擠製成片狀，使其在澆鑄輥上冷卻固化，形成未延伸薄膜。單層時可為 1 台擠製機，製造多層構成的薄膜時，可使用 2 台以上的擠製機、2 層以上的多歧管或匯流區塊(例如，具有方型匯流部的匯流區塊)，將構成各最外層的複數之薄膜層予以積層，從噴嘴擠製 2 層以上的片材，在澆鑄輥上冷卻，而形成未延伸薄膜。

【0047】此情況下，於熔融擠製時，在將熔融樹脂保持在約 280°C 左右之任意場所，為了去除樹脂中所含有的異物，較佳為進行高精度過濾。熔融樹脂的高精度過濾中所用之濾材並無特別限定，但不銹鋼燒結體的濾材由於以 Si、Ti、Sb、Ge、Cu 為主成分的凝聚物及高熔點有機物之去除性能優異而較宜。

【0048】再者，濾材的過濾粒子尺寸(初期過濾效率 95%)較佳為 20 μm 以下，特佳為 15 μm 以下。若濾材的過濾粒子尺寸(初期過濾效率 95%)超過 20 μm ，則無法充分去除 20 μm 以上大小之異物。藉由使用濾材的過濾粒子尺寸(初期過濾效率 95%)為 20 μm 以下的濾材，進行熔融樹脂的高精度過濾，有生產性降低之情況，但在得到粗大粒子所造成的突起少之薄膜的方面較宜。

【0049】

(關於彎曲方向的折射率)

於本發明中，具有易接著樹脂層且積層硬塗層之前的聚酯薄膜之長度方向(機械流動方向)及寬度方向的至少任一方向之

折射率較佳為 1.590~1.620，再佳為 1.591~1.600。而且，具有易接著樹脂層且積層硬塗層之前的聚酯薄膜之彎曲方向的折射率較佳為 1.590~1.620，更佳為 1.591~1.600。此處，所謂彎曲方向，就是如圖 2 的聚酯薄膜(符號 2)上之符號 22 所示，指與折疊式顯示器之用途中設想的折疊部(符號 21)正交的方向。若長度方向及寬度方向的至少任一方向之折射率為 1.590~1.620，則重複折疊時的變形少，沒有使折疊式顯示器的畫質降低之虞而較宜。折射率更佳為 1.591~1.600。當然，其方向較佳為前述之彎曲方向。若為 1.590 以上，則在下述彎曲試驗後沒有在折疊部方向中導入裂痕之虞，當然亦不會發生斷裂，故可保持良好的顯示器之視覺辨認性。聚酯薄膜的折射率可藉由調節延伸倍率、延伸溫度而有效果地調節。又，為了調整折射率，可使用延伸方向的鬆弛步驟、多段延伸。於進行多段延伸時，較佳為比第 1 段的延伸倍率更提高第 2 段以後的延伸倍率。此外，具有易接著樹脂層且積層硬塗層之前的聚酯薄膜之折射率與連易接著樹脂層也沒有的聚酯薄膜單質之折射率的差小到可忽視的程度。

【0050】藉由在上述範圍內控制具有易接著樹脂層且積層硬塗層之前的聚酯薄膜之長度方向(機械流動方向)及寬度方向的至少任一方向的折射率，更佳為在上述範圍內控制彎曲方向的折射率，可降低在折疊時因施加至折疊內側的壓縮應力所造成的疲勞。茲認為壓縮應力所造成的疲勞主要在結晶部中發生，彎曲方向中結晶愈少愈不易疲勞。因此，茲認為藉由降低折射率，可減少彎曲方向的配向結晶量，抑制壓縮疲勞。

【0051】又，藉由降低折射率，可壓低折疊時因施加至折

疊外側的拉伸應力而發生的蠕變現象。茲認為拉伸應力所造成的疲勞主要在非晶部中發生，發生因重複施加應力所造成的分子鏈之拉齊而發生變形。可推測彎曲方向中並排的分 子鏈愈少，拉齊所造成的變形愈少。又，由於非晶部少者可抑制拉伸所造成的疲勞，故較佳為結晶化度即密度高者。

【0052】於本發明中，未延伸聚酯片在長度方向(機械流動方向)及寬度方向之至少任一方向的延伸倍率較佳為 1.2~2.0 倍，再佳為 1.7~2.0 倍。而且，該延伸方向較佳為前述彎曲方向。若延伸倍率為 1.2 倍以上，則在硬塗塗布時等之後加工中沒有變形而較宜，若延伸倍率為 2.0 倍以下，則不發生薄膜的厚度不均而較宜。延伸溫度較佳為 75~120°C，再佳為 75~105°C。此外，延伸時的加熱方法可採用熱風加熱方式、輥加熱方式、紅外加熱方式等以往習知之手段。由於使延伸溫度成為 75~120°C，可防止因上述延伸倍率的延伸所造成的厚度大幅不均。又，如前述，藉由在不發生厚度大幅不均之範圍內儘可能以低溫進行延伸，可降低厚度方向的折射率。

【0053】

(關於折疊部之方向的折射率)

與上述具有易接著樹脂層且積層硬塗層之前的聚酯薄膜之折射率為 1.590~1.620 之方向正交之方向的折射率較佳為 1.670~1.700。即，與彎曲方向正交之方向(折疊部之方向)的折射率較佳為 1.670~1.700。藉由設為 1.670~1.700，可減少在彎曲方向中折疊時的變形。藉由設為 1.700 以下，可抑制在折疊部之方向中導入裂痕或斷裂。藉由設為 1.670 以上，可提高彎曲方向的彎曲性，可提高表面硬度。更佳為 1.680~

1.695。作為調整與彎曲方向正交之方向的折射率之方法，可舉出延伸倍率、延伸預熱溫度、延伸溫度、多段延伸、薄膜鬆弛。延伸倍率較佳為 4.0~6.0 倍，更佳為 4.4~6.0。又，與彎曲方向正交之方向的延伸預熱溫度較佳為 70~110℃。於與彎曲方向正交之方向中多段延伸時，較佳為比第 1 段更提高第 2 段以後的延伸倍率。薄膜鬆弛係在機械流動方向(長度方向)、垂直方向(寬度方向)中皆可以進行 1~10%。

【0054】

(關於厚度方向的折射率)

具有易接著樹脂層且積層硬塗層之前的聚酯薄膜之厚度方向的折射率較佳為 1.520 以下。因為藉由設為 1.520 以下，即使將彎曲方向的折射率設計為較低，亦可抑制薄膜表面的硬度降低，可實現彎曲性與表面硬度之兼顧。藉由設為 1.520 以下，厚度方向之試驗力卸載後的壓入深度降低，可提高薄膜表面的硬度尤其硬塗層積層後的硬塗膜之鉛筆硬度。更佳為 1.515 以下，再佳為 1.510 以下，特佳為 1.505 以下，最佳為 1.500 以下。厚度方向的折射率宜低，但於穩定的生產之方面，較佳為 1.3 以上，進一步可為 1.4 以上。特佳為 1.410 以上。上述範圍可以說能夠藉由使延伸倍率在彎曲方向與折疊方向之兩者中增加而達成，但於將彎曲方向與寬度方向的折射率控制在較佳的範圍後，為了控制厚度方向的折射率，較佳係一邊確認製膜步驟的各步驟條件之平衡，一邊設定條件。

【0055】將厚度方向的折射率控制在前述範圍之方法，包括彎曲方向的延伸預熱溫度、延伸溫度、延伸倍率、折疊部之方向的延伸預熱溫度、延伸溫度、多段延伸、高倍率延伸或熱

定型的溫度設定。彎曲方向的延伸預熱溫度較佳為 $70^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ 。彎曲方向的延伸溫度較佳為 $75 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 。彎曲方向的延伸倍率較佳為 $1.2 \sim 2.0$ 倍，再佳為 $1.7 \sim 2.0$ 倍。藉由降低延伸溫度，以低延伸倍率進行延伸，維持著彎曲方向的彎曲性，同時可有效效果地降低厚度方向的折射率。折疊部方向的延伸預熱溫度亦較佳為 $75^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ 。延伸溫度較佳為 $75 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 。折疊部的延伸倍率較佳為 $4.0 \sim 6.0$ 倍，更佳為 $4.4 \sim 6.0$ 倍。可一邊維持或降低彎曲方向的折射率，一邊有效果地降低厚度方向的折射率。作為高倍率延伸之方法，可使用多段延伸。此情況下，比第 1 段的延伸倍率更提高第 2 段的延伸倍率，可有效效果地控制折射率而較宜。又，亦可使用於結晶化步驟後再度延伸之方式。也可使用在從延伸初期到後半為止，加快延伸速度之加速延伸。

熱定型溫度較佳為 $180 \sim 240^{\circ}\text{C}$ 。藉由進行熱定型，往延伸方向的配向結晶化進展，可降低厚度方向的折射率。

因降低厚度方向的折射率而薄膜表面的硬度升高之理由未必明確，但認為分子鏈內的苯環等之芳香族係在面方向中配向，具有抑制因施加於厚度方向的應力所造成的變形之效果。

【0056】

(關於聚酯薄膜的密度)

具有易接著樹脂層且積層硬塗層之前的聚酯薄膜之密度較佳為 $1.380\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。更佳為 $1.383\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。藉由設為 $1.380\text{g}/\text{cm}^3$ 以上而提高彎曲性，可提高薄膜表面硬度，尤其，提高積層硬塗層後的硬塗膜之鉛筆硬度。密度愈高愈佳，雖然多少亦被薄膜中有無粒子等所影響，但較佳為 $1.40\text{g}/\text{cm}^3$ 以

下。藉由將製膜時的熱定型溫度設定在 180~240℃，可使結晶化進行，有效果地增大密度。此外，具有易接著樹脂層且積層硬塗層之前的聚酯薄膜之密度與連易接著樹脂層也沒有的聚酯薄膜單質之密度的差小到可忽視的程度。

【0057】 聚酯薄膜的彎曲方向較佳為對應於長度方向(機械流動方向)。如此地，以雙軸延伸時容易降低彎曲方向的折射率，並容易提高彎曲性。即，將未延伸聚酯片在長度方向中以 1.2~2.0 倍，更佳以 1.7~2.0 倍的延伸倍率進行延伸，得到較佳的聚酯薄膜。然後，在寬度方向中以 4.0~6.0 倍，更佳以 4.4~6.0 倍的延伸倍率進行可說是較佳的態樣。

【0058】 又，於本發明中，在具有易接著樹脂層且積層硬塗層之前的聚酯薄膜中同時具備以下 4 個特性可說是特佳的態樣，

- (1)彎曲方向的折射率為 1.590~1.620
- (2)折疊部之方向的折射率為 1.670~1.700
- (3)厚度方向的折射率為 1.520 以下
- (4)密度為 1.380g/cm³ 以上

但即使為在上述較佳製造條件之範圍內的組合，也例如像彎曲方向的延伸倍率為 1.4 倍以下，折疊部之方向的延伸倍率小於 4.4 倍，且熱定型溫度為 220℃以下之組合，可能發生在各個較佳的製造條件範圍之中不能說是最好的條件之組合之情況，未必得到同時滿足上述 4 個特性之情況。此情況下，藉由將彎曲方向的延伸倍率提高至 1.7 倍以上，或將折疊部之方向的延伸倍率提高至 4.4 倍以上，或將熱定型溫度提高至 230℃左右，或降低彎曲方向及/或折疊部之方向的延伸溫度等任一條件之微調整

或彼等之組合，可使其同時滿足上述 4 個特性。

【0059】 為了調整製膜性或薄膜強度或熱尺寸穩定或外觀不良等，可採取延伸、鬆弛、熱定型、表面處理等任一製膜方式，但將薄膜的折射率與密度控制在上述較佳的範圍，在本發明中可說是特佳的態樣。藉由將折射率與密度控制在較佳的範圍，可提供適合折疊式顯示器的聚酯薄膜，其可得到比以往的薄膜更優異的耐彎曲性與表面硬度，尤其積層硬塗層後的硬塗層薄膜之高鉛筆硬度。

【0060】 具體而言，例如將 PET 的顆粒充分地真空乾燥後，供給至擠製機，在約 280°C 下熔融擠製成片狀，使其冷卻固化，形成未延伸 PET 片。以經加熱至 75~120°C 的輥，將所得之未延伸片在長度方向中延伸至 1.2~2.0 倍，更佳為延伸至 1.7~2.0 倍，得到單軸配向 PET 薄膜。再者，以夾具抓住薄膜之端部，導引至經加熱至 75~120°C 的熱風區，進行乾燥後，在寬度方向中延伸至 4.0~6.0 倍，更佳為延伸至 4.4~6.0 倍。接著，可導引至 180~240°C 的熱處理區，進行 1~60 秒的熱處理。於此熱處理步驟中，視需求可在寬度方向或長度方向中施予 0~10% 的鬆弛處理。

【0061】 聚酯薄膜的極限黏度較佳為 0.50~1.0dl/g 的範圍。若極限黏度為 0.50dl/g 以上，則耐衝擊性升高，不易發生因外部衝擊所造成的顯示器內部電路之斷線而較宜。另一方面，若極限黏度為 1.00dl/g 以下，則熔融流體的濾壓上升不會過度變大，薄膜製造穩定而較宜。

【0062】

(易接著樹脂層)

於本發明中，為了提高聚酯薄膜與硬塗層等之接著性，在聚酯薄膜上積層易接著樹脂層為較佳。易接著樹脂層可藉由所謂的線內塗布而得：可將易接著樹脂層形成用的塗布液塗布於未延伸或縱向的單軸延伸薄膜之單面或雙面後，視需求熱處理乾燥，更在未延伸的至少一方向中延伸而得。於雙軸延伸後亦可進行熱處理。最終的易接著層之塗布量較佳為管理在 $0.005 \sim 0.20 \text{ g/m}^2$ 。若塗布量為 0.005 g/m^2 以上，則得到接著性而較宜。另一方面，若塗布量為 0.20 g/m^2 以下，則得到防黏結性而較宜。

【0063】 作為易接著層之積層中使用的塗布液所含有之樹脂，例如可使用聚酯樹脂、聚醚聚胺基甲酸酯樹脂、聚酯聚胺基甲酸酯樹脂、聚碳酸酯聚胺基甲酸酯樹脂、丙烯酸樹脂等，並無特別限定，但從與聚酯薄膜之高密合性或折射率的觀點而言，較佳為包含聚酯樹脂。再佳為構成聚酯樹脂的二羧酸成分與二醇成分之中，包含可提高易接著樹脂層之折射率的萘二甲酸成分作為二羧酸成分之至少一部分而共聚合所構成的聚酯樹脂。又，亦可在易接著樹脂層所含有之黏結劑樹脂中形成交聯結構，以提升此等易接著樹脂層的密合耐久性。作為易接著層形成用塗布液中所含有的交聯劑，可舉出三聚氰胺化合物、異氰酸酯化合物、噁唑啉化合物、環氧化物、碳二亞胺化合物等，亦可摻合自交聯型的聚胺基甲酸酯樹脂等。交聯劑亦可各自混合 2 種以上使用。此等在上述線內塗布之性質上，較佳為藉由水系塗布液塗布，前述樹脂或交聯劑較佳為水溶性或水分散性的樹脂或化合物。

【0064】 易接著樹脂層所包含之聚酯樹脂，較佳係以二羧

酸成分與二醇成分(二元醇成分)為構成成分的線狀聚酯。

【0065】作為上述二羧酸成分，可例示對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、4,4'-二苯基二甲酸、1,4-環己烷二甲酸、己二酸、癸二酸、苯基茛烷二甲酸、二聚酸等。此等成分可使用兩種以上。再者，可與此等成分一起使用較少比例的馬來酸、富馬酸、衣康酸等之類的不飽和多元酸或對羥苯甲酸、對(β -羥基乙氧基)苯甲酸等之類的羥基羧酸。不飽和多元酸成分或羥基羧酸成分的比例為 10 莫耳%以下，較佳為 5 莫耳%以下。

【0066】作為上述聚酯樹脂的二羧酸成分，藉由含有源自萘二甲酸之成分，折射率增加，而變得容易控制螢光燈下的彩虹狀色彩。又，可提升耐濕熱性。當然，使聚酯含有萘二甲酸成分等的聚合步驟、共聚合步驟，可為所謂的直接聚合法，亦可為酯交換法，而萘二甲酸成分等的二羧酸成分，亦可以其酯衍生物的形態投入。

【0067】作為如上述的萘二甲酸，較佳為 2,6-萘二甲酸。上述萘二甲酸成分占構成聚酯樹脂之全二羧酸成分的比例較佳為 20 莫耳%以上，更佳為 30 莫耳%以上，再佳為 50 莫耳%以上，再更佳為 60 莫耳%以上。若為 20 莫耳%以上，則提高易接著樹脂層之折射率的效果顯著而較宜。上述萘二甲酸成分占構成聚酯樹脂之全二羧酸成分的比例亦可為 100 莫耳%，但為了易接著樹脂層的柔軟性，更佳為 95 莫耳%以下。

【0068】只要在發揮本發明之效果的範圍內，作為聚酯樹脂中的二醇成分，亦可進一步使用乙二醇、1,3-丙烷二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二乙二醇、1,4-

環己烷二甲醇、二甲苯二醇、二羥甲基丙酸、甘油、三羥甲基丙烷、聚(伸乙基氧基)二醇、聚(四亞甲基氧基)二醇、雙酚 A 的環氧烷加成物等，此等可使用 2 種以上。

【0069】又，若考量易接著樹脂層中的交聯劑重量，而有容易失去柔軟性，折彎試驗後可能在易接著樹脂層發生裂痕之虞的情況下，使聚酯樹脂中包含下式(1)所示之二羧酸成分及/或下式(2)所示之二醇成分為較佳型態之一。

(1) $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ (式中， n 為 $4 \leq n \leq 10$ 之整數)

(2) $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ (式中， n 為 $4 \leq n \leq 10$ 之整數)

【0070】如此，藉由含有具有特定長度之碳成分的二羧酸成分及/或二醇成分來賦予聚酯樹脂柔軟性，即使在折彎試驗後，亦容易保持塗布膜，而可抑制粒子凝聚物起點的裂痕等。

作為式(1)的二羧酸成分，可舉出己二酸、癸二酸、壬二酸等。又，作為式(2)的二醇成分，可舉出 1,4-丁二醇、1,6-己二醇等。

【0071】聚酯樹脂可使用溶解或分散於水、或水溶性有機溶劑(例如，包含小於 50 質量%的醇、烷基賽路蘇、酮系、醚系之水溶液)或有機溶劑(例如，甲苯、乙酸乙酯等)者。

【0072】將聚酯樹脂作為水系塗液使用的情況下，可使用水溶性或水分散性的聚酯樹脂，但為了這種水溶性化或水分散化，較佳係使包含磺酸鹽基之化合物或包含羧酸鹽基之化合物進行共聚合。

【0073】聚酯樹脂的數量平均分子量，從塗膜強度、水分散簡易性等方面來看，較佳為 5000~40000。再佳為 10000~30000，特佳為 12000~25000。

【0074】聚酯樹脂之固體成分占易接著樹脂層之固體成分的含量，從調整密合性與折射率等方面來看，較佳為 20 質量%以上 90 質量%以下。再佳為 30 質量%以上 80 質量%以下。此外，聚酯樹脂可為單一者，亦可為 2 種以上之混合物。2 種以上之混合物的情況，作為聚酯樹脂成分之合計，較佳為上述組成。

【0075】

(胺基甲酸酯樹脂)

可用於易接著樹脂層的胺基甲酸酯樹脂，作為構成成分，至少包含多元醇成分、聚異氰酸酯成分，再視需求包含鏈延長劑。上述胺基甲酸酯樹脂中，此等構成成分主要為藉由胺基甲酸酯鍵進行共聚合而成的高分子化合物。包含聚碳酸酯多元醇作為胺基甲酸酯樹脂的構成成分，可使塗膜具有柔軟性，故為較佳型態之一。此外，此等胺基甲酸酯樹脂的構成成分，可藉由核磁共振分析等來特定。

【0076】

(具有聚碳酸酯骨架之聚胺基甲酸酯樹脂)

具有聚碳酸酯骨架之聚胺基甲酸酯樹脂，其構成成分的二醇成分中較佳為含有耐熱、耐水解性優異的脂肪族系聚碳酸酯多元醇。在本發明之光學用途中，從防止黃變的觀點來看，較佳為使用脂肪族系聚碳酸酯多元醇。

【0077】作為脂肪族系聚碳酸酯多元醇，可舉出脂肪族系聚碳酸酯二醇、脂肪族系聚碳酸酯三醇等，但宜使用脂肪族系聚碳酸酯二醇。作為本發明之胺基甲酸酯樹脂之構成成分的脂肪族系聚碳酸酯二醇，可舉出藉由使例如乙二醇、丙二醇、

1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、1,8-壬二醇、新戊二醇、二乙二醇、二丙二醇、1,4-環己二醇、1,4-環己烷二甲醇等的二醇類之 1 種或 2 種以上與例如碳酸二甲酯、碳酸二苯酯、碳酸仲乙酯、光氣(phosgene)等的碳酸酯類進行反應而得的脂肪族系聚碳酸酯二醇等。

【0078】作為本發明之胺基甲酸酯樹脂之構成成分的聚異氰酸酯，例如可舉出伸萘基二異氰酸酯等的芳香族脂肪族二異氰酸酯類、異佛爾酮二異氰酸酯及 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸酯基甲基)環己烷等的脂環式二異氰酸酯類、六亞甲基二異氰酸酯及 2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯等的脂肪族二異氰酸酯類、或是使單一或複數的此等化合物與三羥甲基丙烷等預先加成的聚異氰酸酯類。前述聚異氰酸酯類沒有黃變問題，而較宜作為要求高透明性的光學用途。又，所述聚異氰酸酯類，塗膜不會太過強硬，可緩和光硬化型樹脂等的收縮、膨潤所引起之應力，保持密合性而較宜。

【0079】為了賦予胺基甲酸酯樹脂水溶性，可將磺酸(鹽)基或羧酸(鹽)基導入(共聚合)至胺基甲酸酯分子骨架中。磺酸(鹽)基為強酸性，具有因其吸濕性能而難以維持耐濕性的情況，因此宜導入弱酸性的羧酸(鹽)基。又，亦可導入聚氧伸烷基等的非離子性基。

【0080】為了將羧酸(鹽)基導入至胺基甲酸酯樹脂，例如，將二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸等具有羧酸基之多元醇化合物作為共聚合成分導入，以作為多元醇成分，並藉由鹽形成劑進行中和。作為鹽形成劑的具體例，可舉出氨、三甲胺、三

乙胺、三異丙胺、三正丙胺、三正丁胺等的三烷胺類、N-甲基味啉、N-乙基味啉等的 N-烷基味啉類、N-二甲基乙醇胺、N-二乙基乙醇胺等的 N-二烷基醇胺類。此等可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

【0081】為了賦予水溶性，將具有羧酸(鹽)基之多元醇化合物作為共聚成分使用的情況下，將胺基甲酸酯樹脂的全多元醇成分設為 100 莫耳%時，胺基甲酸酯樹脂中的具有羧酸(鹽)基之多元醇化合物的組成莫耳比較佳為 3~60 莫耳%，較佳為 5~40 莫耳%。前述組成莫耳比為 3 莫耳%以上時，水分散性良好而較宜。又，前述組成莫耳比為 60 莫耳%以下時，可保持耐水性並保持耐濕熱性，故較宜。

【0082】本發明中的胺基甲酸酯樹脂之玻璃轉換溫度較佳為小於 0°C，更佳為小於 -5°C。玻璃轉換溫度小於 0°C 時，從塗布層之應力緩和的觀點來看，容易發揮適當的柔軟性而較宜。

【0083】為了使易接著樹脂層中形成交聯結構，易接著樹脂層亦可包含交聯劑而形成。藉由使其含有交聯劑，可進一步提升高溫高濕下的密合性。作為具體的交聯劑，可舉出尿素系、環氧系、三聚氰胺系、異氰酸酯系、噁唑啉系、碳二亞胺系等。此等之中，從塗液的經時穩定性、高溫高濕處理下的密合性提升效果來看，較佳為三聚氰胺系、異氰酸酯系、噁唑啉系、碳二亞胺系的交聯劑。又，為了促進交聯反應，可視需求適當使用觸媒等。

【0084】於易接著樹脂層中包含交聯劑而構成的情況，該交聯劑的含量，於塗布層的全固形成分中，較佳為 5 質量%以上 50 質量%以下。更佳為 10 質量%以上 40 質量%以下。若為 10

質量%以上，則可保持易接著樹脂層之樹脂的強度，在高溫高濕下之密合性良好，若為 40 質量%以下，則可保持塗布層之樹脂的柔軟性，可保持在常溫、高溫高濕下的重複折疊試驗後之密合性而較宜。

【0085】較佳係於本發明中的易接著樹脂層中含有選自鈦化合物、鋯化合物之至少一種化合物。硬塗膜的彩虹狀色彩(干涉斑)，據說係因為基材之聚酯薄膜的折射率(例如 1.62~1.65)與由丙烯酸樹脂等所構成之硬塗層的折射率(例如 1.52)之差較大而發生。為了使積層間的折射率差變小以防止發生干涉斑，控制易接著樹脂層的折射率，以使聚酯薄膜與易接著樹脂層的折射率差、易接著樹脂層與硬塗層的折射率差變小，此點十分重要。控制由主成分的黏結劑樹脂或粒子所構成之易接著樹脂層的折射率時，藉由使其含有折射率高的上述化合物，而變得容易控制。作為鈦化合物，例如可舉出水溶性的鈦螯合物或水溶性的鈦鹽化物、氧化鈦、氯化鈦等，其中較宜使用二氧化鈦(titania)。作為鋯化合物，例如可舉出水溶性的鋯螯合物或水溶性的鋯鹽化物、乙酸鋯、氫氧化鋯、氧化鋯等，其中，較宜使用二氧化鋯(zirconia)。前述折射率高的化合物為粒子狀者亦為較佳。

【0086】二氧化鋯等的金屬氧化物粒子的平均粒徑較佳為 5nm 以上 150nm 以下。再佳為 10nm 以上 100nm 以下，再更佳為 30nm 以上 70nm 以下。

【0087】藉由將金屬氧化物微粒子的平均粒徑設計在上述範圍，可降低薄膜霧度。又，粒子狀的金屬化合物，為了得到重複折疊時的緩衝效果，期望將其粒徑設計成低於易接著樹脂

層的膜厚，且較佳為不易發生粒子凝聚的粒徑。若抑制粒子凝聚，則折疊時不會成為易接著樹脂層之裂痕等的起點而較宜。

【0088】粒子狀金屬化合物的添加量較佳係相對於易接著樹脂層設計為 0.1 質量%濃度以上且小於 15 質量%濃度，以達到在易接著樹脂層之折疊時的緩衝效果，而且不會相反成為粒子凝聚所造成之裂痕等的起點。再者，較佳為 0.5 質量%濃度以上 14 質量%濃度以下，更佳為 1 質量%濃度以上 13 質量%濃度以下。若在該範圍內添加粒子，則易接著樹脂層中不易發生凝聚粒子，而不會發生該凝聚粒子所造成的重複折疊時在易接著樹脂層發生裂痕，因此折疊試驗後亦不易產生干涉斑而較宜。

【0089】易接著樹脂層內的粒子狀金屬化合物，較佳係在折疊部之方向的存在比例少於彎曲方向。茲認為重複折疊時發生的細微裂痕，容易發生在對厚度方向施加負載的折疊部方向，故藉由降低折疊部之方向的粒子頻率，可抑制發生裂痕。茲認為藉由降低粒子頻率，可降低粒子的凝聚比例或裂痕所傳播之頻率。各不同方向之粒子的存在比例，可藉由剖面的穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察等進行確認。

【0090】作為改變易接著樹脂層中的粒子狀金屬化合物在不同方向之存在比例的方法，較佳為利用線內塗布手法來形成。線內塗布手法中存在塗布包含易接著樹脂材料之塗布液後在至少一方向上延伸的步驟，因此認為藉由調節延伸倍率，可改變易接著樹脂層之粒子的存在比例。

【0091】為了防止凝聚，粒子狀的金屬化合物亦可併用分散劑。作為本發明中使用之分散劑，只要是可維持包含乳化液之黏結劑樹脂，又，可使下述交聯劑溶解或分散並且可使金屬

氧化物微粒子分散的聚合物化合物即可。

【0092】具體而言，可使用聚乙烯、聚丙烯酸、多羧酸、聚胺基甲酸酯等的眾所周知之聚合物分散劑。更具體而言，作為聚乙烯聚合物，可使用聚乙烯醇、聚乙烯吡咯啉酮、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯酯等及該等之共聚物，作為聚丙烯酸聚合物，可使用聚丙烯酸、聚丙烯酸鈉、聚丙烯酸銨等及該等之共聚物，作為多羧酸聚合物，可使用多羧酸、多羧酸鈉、多羧酸銨等及該等之共聚物，作為聚胺基甲酸酯聚合物，可使用聚胺基甲酸酯等及該等之共聚物等，又，亦可使用此等之共聚物或與磺酸聚合物之共聚物等。其中，作為金屬微粒子的分散劑，較佳為聚丙烯酸聚合物等的丙烯酸樹脂。

【0093】金屬氧化物粒子係其表面之一部分或全部具有分散劑的粒子為更佳。藉由使其含有分散劑，可得到抑制金屬氧化物粒子凝聚的效果。藉由使易接著樹脂層包含所述粒子，可維持塗膜的透明性，並且可期待重複折疊試驗時的應力緩和。藉由使其含有分散劑，根據塗膜的形成過程，易接著樹脂層中變得不易發生金屬氧化物粒子的凝聚，不易發生裂痕而較宜。

【0094】以丙烯酸樹脂將金屬氧化物粒子進行表面處理的方法並無特別限定，具體而言，可舉出將金屬氧化物粒子與丙烯酸樹脂預先混合之混合物添加至溶劑中後進行分散的方法；在溶劑中依序添加金屬氧化物粒子與丙烯酸樹脂並進行分散的方法等。

【0095】作為進行此等分散之裝置，可使用溶解器、高速混合機、均質混合機、揉合機、球磨機、輥磨機、混砂機、塗料振盪機(*paint shaker*)、SC磨機、環型磨機、針型磨機等。

【0096】作為添加至金屬氧化物粒子的分散劑量，以金屬氧化物粒子的質量為基準，較佳為 5 質量%濃度以上～小於 40 質量%濃度。分散劑的添加量為 5 質量%濃度以上時，在容易得到金屬氧化物粒子於易接著樹脂層中的良好分散狀態此點上較宜。分散劑的添加量為小於 40 質量%濃度之添加量時，在容易活用金屬氧化物粒子的特徵來調整易接著樹脂層之折射率此點上較宜。再者，更佳為 10 質量%濃度以上～30 質量%濃度以下的添加量。

【0097】本發明中，將易接著樹脂層的折射率設計在一定範圍內，滿足薄膜干涉原理，藉此可降低彩虹狀色彩(干涉斑)。茲認為藉由進一步將一定範圍之量的用於調整折射率之金屬化合物填充至易接著樹脂層中，具有緩衝重複折疊時對易接著樹脂層造成之損傷的效果。

【0098】可抑制彩虹狀色彩(干涉斑)的易接著樹脂層之厚度，只要調整成滿足 $2nd = \lambda b/4$ 的算式即可。此處， n 表示易接著樹脂層的折射率， d 表示易接著樹脂層的厚度， λb 表示反射光譜的底部波長，可在 450～650nm 的範圍內適當設定。

【0099】本發明中的具有易接著樹脂層之聚酯薄膜，由於成為彎曲方向與折疊部之方向的折射率不同的設計，故較佳為考量各方向後再控制易接著樹脂層的折射率。

【0100】相對於具有易接著樹脂層而積層硬塗層之前的聚酯薄膜之彎曲方向的折射率，期望將易接著樹脂層的折射率控制為較低。作為易接著樹脂層與前述彎曲方向之折射率差的範圍，較佳為大於 0 且為 0.070 以下。再佳為 0.005 以上 0.065 以下。再更佳為 0.010 以上 0.060 以下。若易接著樹脂層的折

射率低於聚酯薄膜的彎曲方向，則與積層之硬塗層的折射率差變小，可有效果地抑制彩虹狀色彩(干涉斑)而較宜。又，前述折射率差為 0.070 以下時，與聚酯薄膜的前述折射率差不會變得太大，而可有效果地抑制彩虹狀色彩(干涉斑)，故較宜。關於彎曲方向，將易接著樹脂層往內側彎曲時施加壓縮應力，往外側彎曲時施加拉伸應力，因此相較於結晶結構多的樹脂成分，較佳係以非晶結構之樹脂多的樹脂成分來設計，再佳係適當添加金屬化合物以補償折射率。

【0101】相對於具有易接著樹脂層而積層硬塗層之前的聚酯薄膜之折疊部之方向的折射率，亦期望將易接著樹脂層的折射率控制為較低。作為易接著樹脂層與前述折疊部之方向的折射率之差的範圍，較佳為 0.080 以上 0.150 以下。再佳為 0.085 以上 0.14 以下。再更佳為 0.090 以上 0.13 以下。若折射率低於聚酯薄膜的折疊部之方向，則與積層之硬塗層的折射率差變小，可有效果地抑制彩虹狀色彩(干涉斑)而較宜。又，前述折射率差為 0.150 以下時，與聚酯薄膜的前述折射率差不會變得太大，而可有效果地抑制彩虹狀色彩(干涉斑)，故較宜。

【0102】於易接著層中，為了賦予易滑性，較佳為添加粒子。微粒子之平均粒徑較佳為 $2\mu\text{m}$ 以下。若粒子之平均粒徑超過 $2\mu\text{m}$ ，則粒子變得容易從易接著層脫落。作為易接著層中所含有的粒子，例如可舉出氧化鈦、硫酸鋇、碳酸鈣、硫酸鈣、二氧化矽、氧化鋁、滑石、高嶺土、黏土、磷酸鈣、雲母、鋰膨潤石、二氧化鋯、氧化鎢、氟化鋰、氟化鈣等之無機粒子，或苯乙烯系、丙烯酸系、三聚氰胺系、苯胍吡系、聚矽氧系等之有機聚合物系粒子等。此等可單獨地添加至易接著層中，亦

可組合 2 種以上添加。於塗布層中，為了賦予適度的滑動性，特佳為使用平均粒徑 200nm 以上 700nm 以下的二氧化矽粒子。

【0103】又，作為用以賦予易滑性之粒子的添加量，相對於易接著樹脂層較佳為小於 1 質量%。若小於 1 質量%，則易接著樹脂層中存在少量比易接著樹脂層之厚度大的粒子，故在折疊時裂痕不易傳播而較宜。0.5 重量%以下為再佳態樣。

【0104】作為將塗布液塗布之方法，可與上述塗布層同樣地使用眾所周知之方法。例如可舉出逆輥塗布法、凹版塗布法、吻塗法、輥刷法、噴塗法、氣刀塗布法、線棒塗布法、管刮(pipeductor)法等，可單獨或組合此等方法進行。

【0105】

(硬塗層)

使本發明之聚酯薄膜位於折疊式顯示器之表面，作為保護顯示器的表面保護膜使用時，較佳為在其至少一表面上具有硬塗層。硬塗層較佳為位於聚酯薄膜上的顯示器表面側，在顯示器中使用。作為形成硬塗層之樹脂，可無特別限定地使用矽氧烷系、無機混成系、丙烯酸系、胺基甲酸酯丙烯酸酯系、聚酯丙烯酸酯系、環氧系等。又，亦可混合使用 2 種以上的材料，亦可添加無機填料或有機填料等之粒子。

【0106】作為形成硬塗層之樹脂，可舉出聚酯(甲基)丙烯酸酯、胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、環氧(甲基)丙烯酸酯、聚矽氧(甲基)丙烯酸酯等具有(甲基)丙烯酸酯系官能基之化合物或是含有烯丙基或乙烯基等具有不飽和雙鍵之官能基的化合物。又，為了提高硬塗層之硬度，亦可併用多官能單體。作為多官能單體，例如，可例示三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、己二

醇(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯。上述材料可單獨使用，亦可混合 2 種以上的材料使用。

【0107】使硬塗層硬化之活性能量線為紫外線時，較佳為加入光聚合起始劑。光聚合起始劑亦可為自由基聚合系、陽離子聚合系、陽離子聚合與自由基聚合之混合系，但由於反應速度快且生產性優異，特佳為自由基聚合系。作為紫外線自由基聚合起始劑的例子，可舉出烷基苯酮類、苯偶姻類、二苯甲酮類、氧化磷類、縮酮類、蔥醌類、噻噸酮類、偶氮化合物、過氧化物類、2,3-二烷基二酮化合物類、二硫化物類、氟胺化合物類或芳香族銻類、二茂鈦類、羥基乙酸苯酯類，可單獨或混合 2 種以上使用。作為進一步具體的例子，可舉出苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、對二甲基苯乙酮、對二甲胺基丙醯苯、二苯甲酮、2-氯二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、4,4'-雙二乙基胺基二苯甲酮、米其勒酮、二苯乙二酮(benzil)、苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻異丙醚、甲酸甲基苯甲醯基酯、對異丙基- α -羥基異丁基苯酮(p-isopropyl- α -hydroxy isobutylphenone)、 α -羥基異丁基苯酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1-羥基環己基苯基酮等的羰基化合物、一硫化四甲基秋蘭姆、二硫化四甲基秋蘭姆、噻噸酮、2-氯噻噸酮、2-甲基噻噸酮等的硫化物、過氧化苯甲醯、過氧化二(三級丁基)等的過氧化物。光聚合起始劑的添加量，相對於活性能量線硬化型樹脂 100 質量份，下限可在 0.1 質量份以上，更佳在 1 質量份

以上，上限可在 30 質量份以下，更佳在 20 質量份以下的範圍內使用。若添加量為 0.1 質量份以上，則可提高硬塗層的硬度而較宜。又，若添加量為 30 質量份以下，則無硬塗層黃變之虞，硬塗層之硬化亦為充分而較宜。

【0108】再者，在不阻礙硬塗層之性能的範圍內，可含有各種添加劑。作為各種添加劑，例如可舉出聚合抑制劑、交聯劑、抗靜電劑、接著性提升劑、抗氧化劑、均染劑、偶合劑、消泡劑、填充劑、溶劑、防眩劑、抗反射劑、無機填料或有機填料等。

【0109】硬塗層的折射率，從抑制硬塗膜之彩虹狀色彩(干涉斑)的觀點來看，較佳為小於易接著樹脂層的折射率。

【0110】

(硬塗層的膜厚)

硬塗層之膜厚較佳為 1~50 μm 。若為 1 μm 以上，則可充分地硬化。為了提高鉛筆硬度，再佳為 5 μm 以上。又，藉由使厚度為 50 μm 以下，可抑制硬塗層之硬化收縮所造成的捲曲，提高薄膜的處理性。

【0111】

(塗布方法)

作為硬塗層之塗布方法，可無特別限定地使用麥爾棒(Meyer bar)、凹版塗布機、模塗機、刀塗機等，可按照黏度、膜厚而適當選擇。

【0112】

(硬化條件)

作為硬塗層之硬化方法，可使用紫外線、電子束等之能量

線，或因熱所致的硬化方法等，為了減輕對於薄膜的損傷，較佳為藉由紫外線或電子束等之硬化方法。

【0113】

(鉛筆硬度)

硬塗層之鉛筆硬度較佳為 3H 以上，再佳為 4H 以上。若為 3H 以上之鉛筆硬度，則不易損傷，不使視覺辨認性降低。一般而言，硬塗層之鉛筆硬度高者為佳，但 9H 以下無妨，8H 以下亦無妨，6H 以下亦可實用上無問題地使用。

【0114】

(硬塗層的特性)

本發明中的硬塗層係可使用於以提高如上述的表面之鉛筆硬度，保護顯示器之目的，穿透率高為佳。硬塗薄膜的穿透率較佳為 85% 以上，更佳為 87% 以上，再佳為 88% 以上。若穿透率為 85% 以上，則得到充分的視覺辨認性。硬塗薄膜的全光線穿透率，一般而言愈高愈佳，但從穩定的生產之方面來看，較佳為 99% 以下，亦可為 97% 以下。又，硬塗薄膜的霧度一般而言低者為佳，較佳為 3% 以下。硬塗薄膜的霧度更佳為 2% 以下，最佳為 1% 以下。若霧度為 3% 以下，則可提高影像的視覺辨認性。霧度一般而言愈低愈佳，但從穩定的生產之方面來看，較佳為 0.1% 以上，亦可為 0.3% 以上。

【0115】於硬塗層，亦可進一步附加其他功能。例如，如上述之具有一定的鉛筆硬度之防眩層、防眩性抗反射層、抗反射層、低反射層及抗靜電層等的附加有功能性的硬塗層亦可較佳地適用於本發明。

【0116】又，作為觸控面板模組之基材薄膜使用時，亦可

設置硬塗層。使用例如 ITO 層作為觸控面板模組之透明電極層時，為了不容易看到電極圖案，較佳係在基材薄膜與透明電極層之間設置折射率調整層。此情況下，亦可使硬塗層本身兼具折射率調整層，再者，亦可另外積層折射率調整層。

[實施例]

【0117】接著，使用實施例及比較例，說明本發明。首先，下述顯示本發明之聚酯薄膜所實施的特性值之評價方法。

【0118】

(1)極限黏度

將薄膜或聚酯樹脂粉碎、乾燥後，溶解於苯酚/四氯乙烷=60/40(質量比)的混合溶劑中。對該溶液施予離心分離處理而去除無機粒子後，使用烏氏黏度計，測量 30°C 下 0.4(g/dl)的濃度之溶液的流下時間及只有溶劑的流下時間，由彼等之時間比率，使用哈金斯(Huggins)之式，設想哈金斯的常數為 0.38，算出極限黏度。

【0119】

(2)密度

依照 JIS K7112：1999 之方法(密度梯度管法)測量密度。(單位： g/cm^3)。

(3)聚酯薄膜或易接著樹脂層中的粒子之平均粒徑

以下述方法進行：以掃描式電子顯微鏡觀察薄膜之剖面的粒子，觀察 50 個粒子，取其平均值作為平均粒徑。非球狀的不規則形狀粒子之粒徑可計算等效圓直徑。等效圓直徑係將觀察之粒子的面積除以圓周率(π)，計算平方根並加倍的值。(單位因平均粒徑而異，但主要使用 nm)。

【0120】

(4)具有易接著樹脂層且積層硬塗層之前的聚酯薄膜之折射率

依據 JIS K7142：2008「塑膠的折射率測量方法(A法)」，使用阿貝折射計(ATAGO 公司製 NAR-4T，測量波長 589nm)，求出具有易接著樹脂層而積層硬塗層之前的聚酯薄膜之長度方向的折射率、寬度方向的折射率、厚度方向的折射率。

【0121】

(5)易接著樹脂層的折射率

易接著樹脂層的折射率，可藉由將使用光譜儀(產品名「UV-3150」，島津製作所製)所測量的反射光譜與從使用菲涅耳係數的薄膜之光學模型所算出的反射光譜之擬合而算出。在 PET 基材中欲測量折射率的形成有易接著樹脂層之面的相反側之面(背面，雙面形成有易接著樹脂層時為不測量折射率之側的易接著樹脂層之表面)，為了防止背面反射而貼附寬度大於測量光斑面積的黑色塑膠帶(例如，產品名「Yamato vinyl tape NO200-38-21」，YAMATO CO., LTD.製，38mm 寬度)而測量。

【0122】

(6)聚酯薄膜樣品的耐彎曲性(彎曲半徑 1.5mm)

準備寬度方向 20mm×流動方向 110mm 之大小的聚酯薄膜樣品。使用無負載 U 字伸縮試驗機(YUASA SYSTEM 機器公司製 DLDMLH-FS)，設定在彎曲半徑 1.5mm，以 1 次/秒之速度使其彎曲 20 萬次。此時，樣品係將長邊側兩端部 10mm 的位置固定，彎曲的部位為 20mm×90mm。此處，圖 1 係用於顯示將折

疊式顯示器折疊時的彎曲半徑之示意圖，考慮在其折疊態樣之內側表面上配置聚酯薄膜時，將圖 1 之符號 11 的地方設定在 1.5 mm，進行模型的彎曲試驗。彎曲處理結束後，使樣品之彎曲內側朝下，平面地放置，目視進行觀察。

○：在樣品上看不到裂痕及變形。

×：在樣品上有裂痕或折痕，水平地放置時，浮起最大高度為 5 mm 以上。

【0123】

(7) 聚酯薄膜樣品的耐彎曲性(彎曲半徑 0.5 mm)

以與上述彎曲試驗同樣之方法，設定在彎曲半徑 0.5 mm，以 1 次/秒之速度使其彎曲 20 萬次。此處，圖 1 係用於顯示將折疊式顯示器折疊時的彎曲半徑之示意圖，考慮在其折疊態樣之內側表面上配置聚酯薄膜時，將圖 1 之符號 11 的地方設定在 0.5 mm，進行模型的彎曲試驗。以數位顯微鏡(HIROX 公司製 RH8800)之 700 倍，觀察彎曲部之外側的薄膜表面，觀察有無皺褶(裂痕)。與上述之彎曲半徑 1.5 mm 的耐彎曲性目視測試不同地，進行將彎曲半徑減小至 0.5 mm 的本測試，積層或貼附硬塗層或其它構件，企圖以接近折疊式顯示器的實際使用狀態之狀態進行評價。與前述彎曲半徑 1.5 mm 之目視觀察不同地，其為用於檢測出目視難以檢測的微細缺點之容易斷裂或容易導入裂痕的缺點之測試。

○：在彎曲外側之薄膜表面沒有缺陷。

×：斷裂或在彎曲外側之薄膜表面可看到皺褶(裂痕)。

【0124】

(8) 試驗力卸載後的壓入深度

切取試料而成為約 2cm 平方，於微型蓋玻璃 18×18mm(松浪硝子 公司製)上，以接著劑 (CEMEDINE(註冊商標)Highsuper 30)固定測量面之相反面。貼附固定後，在室溫下放置 12 小時以上，然後使用動態超微小硬度計「DUH-211」(島津製作所製)，於以下條件下測量試驗力卸載後的壓入深度(μm)。

《測量條件》

試驗模式：負載-卸載試驗

使用壓頭：稜線角 115 度、三角錐壓頭

壓頭彈性模數： $1.140 \times 10^6 \text{N/mm}^2$

壓頭帕松(Poisson)比：0.07

試驗力：50mN

負載速度：4.44mN/sec

負載保持時間：2sec

卸載保持時間：0sec

【0125】

(9)全光線穿透率、霧度

將積層有易接著樹脂層之聚酯薄膜作為樣品，使用霧度計(日本電色工業公司製 NDH5000)進行測量。

【0126】

(10)最大熱收縮率

將積層有易接著樹脂層之聚酯薄膜的試料薄膜切割成縱 10mm×橫 250mm，使長邊與欲測量的方向一致，以 200mm 間隔附上記號，於 5g 的一定張力下測量記號之間隔 A。接著，將試料薄膜在無載重下於 150°C 的氣體環境之烘箱中放置 30 分鐘

後，從烘箱取出，冷卻到室溫為止。然後，於 5g 的一定張力下求出記號之間隔 B ，藉由下述式求出熱收縮率(%)。此外，上述熱收縮率係在試料薄膜的寬度方向中 3 等分的位置進行測量，將 3 點的平均值當作熱收縮率(%)。

$$\text{熱收縮率(\%)} = [(A - B) \times 100] / A$$

對於彎曲方向與折疊方向之兩方向，各自分別地以試料薄膜之縱、橫不同的方式切割，進行測量，將測量值大的方向之數據當作最大熱收縮率(%)。

【0127】

(11)硬塗層的折射率

硬塗層的折射率，可藉由使用光譜儀(產品名「UV-3150」，島津製作所製)所測量的反射光譜與從使用菲涅耳係數的多層薄膜之光學模型所算出的反射光譜之擬合而算出。硬塗層的反射率，係在未施予易接著樹脂層的厚度 $50\mu\text{m}$ 之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)基材上塗布硬塗層組成物，使其硬化而形成厚度 $1\sim 10\mu\text{m}$ 之硬塗層，在 PET 基材中形成有硬塗層之面的相反側之面(背面)，為了防止背面反射而貼附寬度大於測量光斑面積的黑色塑膠帶(例如，產品名「Yamato vinyl tape NO200-38-21」，YAMATO CO., LTD.製，38mm 寬度)而測量。

【0128】

(12)硬塗膜的干涉斑改善性(彩虹狀色彩)

將硬塗膜切割成 50mm (薄膜寬度方向) $\times 110\text{mm}$ (薄膜長度方向)的面積，作成試料薄膜。在所得之試料薄膜上與硬塗層的相反面，貼合黑色光澤膠帶(日東電工製 vinyl tape No21；

黑)。使該試料薄膜之硬塗層面為頂面，以 3 波長型晝白色 (National Palook, F.L 15EX-N 15W) 作為光源，以從斜上方以目視即可看到強烈反射的位置關係 (與光源的距離為 40 ~ 60cm，相對於薄膜面為 15 ~ 45° 的角度) 進行觀察。

【0129】將目視觀察的結果按下述基準進行分級。此外，觀察係由精通該評價的 5 人進行，將最多的等級作為評價等級。假設 2 個等級為相同數量時，採用分為 3 個等級的中心。例如，◎與○為各 2 人、△為 1 人時採用○；◎為 1 人、○與△為各 2 人時採用○；◎與△為各 2 人、○為 1 人時採用○。

◎：從所有角度觀察皆未看到彩虹狀色彩

○：在某個角度稍微看到彩虹狀色彩

△：稍微看到彩虹狀色彩

×：看到清楚的彩虹狀色彩

【0130】

(13) 硬塗膜的彎曲試驗性

使用硬塗膜，切割成寬度方向 50mm×流動方向 110mm 之大小以製作試料薄膜。使用所得之試料薄膜，以與上述彎曲試驗方法相同地，以使易接著樹脂層與硬塗層為內側的方式折疊，設定在彎曲半徑 3.0mm，以 1 次/秒之速度進行 20 萬次彎曲試驗。相對於試驗後的試料薄膜彎曲之部位，使樣品之彎曲內側朝下，平面地放置，目視進行觀察。

○：在樣品上看不到裂痕及變形。

×：在樣品上看到裂痕或折痕。

【0131】

(14) 硬塗膜之彎曲試驗後的干涉斑(彩虹狀色彩)觀察

相對於上述硬塗膜之彎曲試驗後的試料薄膜彎曲之部位，以與干涉斑改善性同樣地進行觀察。具體而言，在所得之試料薄膜上與硬塗層的相反面，貼合黑色光澤膠帶(日東電工製 vinyl tape No21；黑)。使該試料薄膜之硬塗層面為頂面，以 3 波長型晝白色(National Palook，F.L 15EX-N 15W)作為光源，以從斜上方目視即可看到強烈反射的位置關係(與光源的距離 40~60cm，相對於薄膜面為 15~45°的角度)進行觀察。將目視觀察的結果按下述基準進行分級。此外，觀察係由精通該評價的 5 人進行，將最多的等級作為評價等級。假設 2 個等級為相同數量時，採用分為 3 個等級的中心。例如，◎與○為各 2 人、△為 1 人時採用○；◎為 1 人、○與△為各 2 人時採用○；◎與△為各 2 人、○為 1 人時採用○。

◎：從所有角度觀察皆未看到彩虹狀色彩

○：在某個角度稍微看到彩虹狀色彩

△：稍微看到彩虹狀色彩

×：看到清楚的彩虹狀色彩

【0132】藉由在本測試中評價干涉斑，以檢測出因硬塗層與易接著樹脂層及聚酯薄膜層中的界面剝離或裂痕等的細微密合不良缺點而產生干涉斑為目的，實施本測試。

【0133】

(15)鉛筆硬度

將硬塗薄膜之鉛筆硬度當作樣品，依據 JIS K 5600-5-4：1999，於載重 750g、速度 1.0mm/s 下測量。本發明中將 3H 以上當作合格。

【0134】

(聚對苯二甲酸乙二酯顆粒(R1)之製備)

作為酯化反應裝置，使用由具有攪拌裝置、分餾器、原料進給口及生成物取出口之3段的完全混合槽所構成之連續酯化反應裝置，將TPA設為2噸/hr，相對於1莫耳的TPA，將EG設為2莫耳，將三氧化二銻設為相對於生成PET而言Sb原子成為160ppm之量，將此等的漿體連續供給至酯化反應裝置的第1酯化反應容器，於常壓下以平均滯留時間4小時，在255°C使其反應。接著，將上述第1酯化反應容器內的反應生成物連續地取出至系統外，供給至第2酯化反應容器，於第2酯化反應容器內，相對於生成聚合物(生成PET)，供給8質量%的從第1酯化反應容器所餾去的EG，更添加包含相對於生成PET而言Mg原子成為65ppm之量的醋酸鎂之EG溶液，與包含相對於生成PET而言P原子成為20ppm之量的TMPA之EG溶液，於常壓下以平均滯留時間1.5小時，在260°C使其反應。隨後，將上述第2酯化反應容器內的反應生成物連續地取出至系統外，供給至第3酯化反應容器，更添加包含相對於生成PET而言P原子成為20ppm之量的TMPA之EG溶液，於常壓下以平均滯留時間0.5小時，在260°C使其反應。將上述第3酯化反應容器內所生成的酯化反應生成物連續供給至3段的連續聚縮合反應裝置，進行聚縮合，更以不銹鋼燒結體之濾材(標稱過濾精度5 μ m 粒子90%會過濾掉)進行過濾，得到極限黏度0.62dl/g之聚對苯二甲酸乙二酯顆粒(R1)。

【0135】

(聚對苯二甲酸乙二酯顆粒(R2)之製備)

關於聚對苯二甲酸乙二酯顆粒(R1)之製造步驟，除了調節

第 3 酯化反應的滯留時間以外，以同樣的方法將極限黏度調整至 0.580dl/g，得到聚對苯二甲酸乙二酯顆粒(R2)。

【0136】

(聚對苯二甲酸乙二酯顆粒(R3)之製備)

使用旋轉型真空聚合裝置，將聚對苯二甲酸乙二酯顆粒(R1)在 0.5mmHg 之減壓下，在 220°C 改變時間而進行固相聚合，作成極限黏度 0.75dl/g 之聚對苯二甲酸乙二酯顆粒(R3)。

【0137】

(共聚合聚酯樹脂之聚合)

以下述方式進行易接著樹脂層形成用共聚合聚酯樹脂(a1)~(a3)之聚合。

於具備攪拌機、溫度計及部分迴流式冷卻器之不鏽鋼製高壓釜中，置入 410.3 質量份的 2,6-萘二甲酸二甲酯、46.3 的癸二酸、42.5 質量份的間苯二甲酸二甲酯 5-磺酸鈉、175.6 質量份的乙二醇、29.2 質量份的二乙二醇、204.2 質量份的 1,6-己二醇、及 0.5 質量份的鈦酸四正丁酯，在從 160°C 至 220°C，花費 4 小時進行酯交換反應。接著升溫至 255°C，使反應系統緩緩地減壓後，於 30Pa 的減壓下使其反應 1 小時 30 分鐘，得到共聚合聚酯樹脂(a1)。所得之共聚合聚酯樹脂為淡黃色透明。共聚合聚酯樹脂(a1)的組成如表 1 所示。

【0138】又，變更原料，同樣地進行操作而得到表 1 所記載之組成的共聚合聚酯樹脂(a2)、(a3)。對於此等共聚合聚酯樹脂，以 ¹H-NMR 所測量之組成及重量平均分子量的結果顯示於表 1。

【0139】表 1

組成		a 1	a 2	a 3
酸成分 (mol%)	萘二甲酸	82	0	74
	對苯二甲酸	0	47	20
	間苯二甲酸	0	46	0
	癸二酸	11	0	0
	己二酸	0	0	0
	5-間苯二甲酸鈉	7	3	6
二醇成分 (mol%)	乙二醇	55	50	84
	二乙二醇	5	0	16
	新戊二醇	0	50	0
	1,6-己二醇	40	0	0
數量平均分子量		20000	18000	18000

【0140】

(共聚合聚酯樹脂的水分散液之調製)

於具備攪拌機、溫度計及迴流裝置之反應器中，加入 25 質量份的共聚合聚酯樹脂(a1)、15 質量份的乙二醇三級丁醚，在 110℃加熱、攪拌，使樹脂溶解。樹脂完全溶解後，一邊攪拌一邊將 60 質量份的水緩緩地添加至上述聚酯溶液。添加後，一邊攪拌液體一邊冷卻至室溫，製作固體成分 25 質量%的乳白色共聚合聚酯之水分散液(Aw-1)。同樣地使用共聚合聚酯樹脂(a2)～(a3)代替共聚合聚酯樹脂(a1)，製作水分散液，作為水分散液(Aw-2)～(Aw-3)。

【0141】

(胺基甲酸酯樹脂之聚合)

於具備攪拌機、戴氏(Dimroth)冷卻器、氮氣導入管、矽膠乾燥管及溫度計之四頸燒瓶中，投入 72.96 質量份的 1,3-雙(異氰酸酯甲基)環己烷、12.60 質量份的二羥甲基丙酸、11.74 質

量份的新戊二醇、112.70 質量份的數量平均分子量 2000 之聚碳酸酯二醇、及 85.00 質量份的作為溶劑之乙腈、5.00 質量份的 N-甲基吡咯啉酮，於氮氣環境下，在 75°C 攪拌 3 小時，確認反應液到達指定的胺當量。接著，將此反應液降溫至 40°C 後，添加 9.03 質量份的三乙胺，得到聚胺基甲酸酯預聚物溶液。隨後，於具備能高速攪拌的均質機之反應容器中，添加 450g 的水，調整至 25°C，一邊以 2000min⁻¹ 攪拌混合，一邊添加異氰酸酯基末端預聚物，進行水分散。然後，於減壓下，藉由去除乙腈及水的一部分，而製備固體成分 35 質量%的水溶性聚胺基甲酸酯樹脂(B-1)。

【0142】

(自交聯型聚胺基甲酸酯系樹脂水溶液之調製)

將 100 質量份的包含己二酸、1,6-己二醇、新戊二醇(莫耳比：4/2/3)之組成的聚酯二醇(OHV：2000eq/ton)及 41.4 質量份的伸萘基二異氰酸酯混合，在氮氣流下，在 80~90°C 使其反應 1 小時後，冷卻至 60°C，加入 70 質量份的四氫呋喃進行溶解，得到胺基甲酸酯預聚物溶液(NCO/OH 比：2.2，游離異氰酸酯基：3.30 質量%)。接著，使前述胺基甲酸酯預聚物溶液為 40°C，然後，加入 45.5 質量份的 20 質量%之重亞硫酸鈉水溶液後激烈地進行攪拌，並且在 40~50°C 使其反應 30 分鐘。確認游離異氰酸酯基含量(固體成分換算)消失後，以乳化水稀釋，得到固體成分 20 質量%的以重亞硫酸鈉封端的含有異氰酸酯基之自交聯型聚胺基甲酸酯系樹脂水溶液(B-2)。

【0143】

(封端異氰酸酯化合物之聚合)

於具備攪拌機、溫度計及迴流冷卻管之燒瓶中，置入 100 質量份的以六亞甲基二異氰酸酯為原料的具有三聚異氰酸酯結構之聚異氰酸酯化合物 (Asahi Kasei Chemicals 製，DURANATETPA)、55 質量份的丙二醇單甲醚乙酸酯及 30 質量份的聚乙二醇單甲醚(平均分子量 750)，於氮氣環境下，在 70°C 保持 4 小時。之後，將反應液溫度下降至 50°C，滴入 47 質量份的甲基乙基酮肟。測量反應液的紅外部光譜，確認異氰酸酯基的吸收消失，得到固體成分 75 質量%的封端聚異氰酸酯液。

【0144】

(水分散性封端異氰酸酯之調製)

於上述所得之封端聚異氰酸酯液添加水，得到固體成分 40 質量%的封端聚異氰酸酯水分散液(C-1)。

【0145】

(水溶性碳二亞胺化合物之聚合)

於具備溫度計、氮氣導入管、迴流冷卻器、滴液漏斗及攪拌機之燒瓶中，投入 200 質量份的異佛爾酮二異氰酸酯、4 質量份的碳二亞胺化觸媒之 3-甲基-1-苯基-2-磷雜環戊烯-1-氧化物，於氮氣環境下，在 180°C 攪拌 10 小時，得到異氰酸酯末端異佛爾酮碳二亞胺(聚合度=5)。接著，使 111.2g 的所得之碳二亞胺、80g 的聚乙二醇單甲醚(分子量 400)在 100°C 反應 24 小時。於其中在 50°C 緩緩地加入水，得到固體成分 40 質量%之黃色透明的水溶性碳二亞胺化合物(C-2)。

【0146】

(三聚氰胺系交聯劑)

作為三聚氰胺系交聯劑，係使用 DIC 公司製 BECKAMINE(註冊商標)M-3(固體成分濃度 60%)(三聚氰胺系交聯劑(C-3))。

【0147】

(呔啞啞系交聯劑之聚合)

於具備溫度計、氮氣導入管、迴流冷卻器、滴液漏斗及攪拌機之燒瓶中，投入作為水性媒介的 58 質量份之離子交換水與 58 質量份之異丙醇的混合物、及 4 質量份的聚合起始劑(2,2'-偶氮雙(2-甲脒基丙烷)·二鹽酸鹽)。另一方面，於滴液漏斗中投入 16 質量份的作為具有呔啞啞基之聚合性不飽和單體的 2-異丙烯基-2-呔啞啞、32 質量份的甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯(乙二醇的平均加成莫耳數：9 莫耳，新中村化學製)及 32 質量份的甲基丙烯酸甲酯的混合物，於氮氣環境下，在 70°C 花費 1 小時滴入。滴入結束後，將反應溶液攪拌 9 小時，進行冷卻，藉此得到固體成分濃度 40 質量%的具有呔啞啞基之水溶性樹脂。

【0148】

(二氧化鋯粒子)

於 3 公升之玻璃製容器中，投入 2283.6g 的純水與 403.4g 的草酸二水合物，加熱至 40°C，製備 10.72 質量%草酸水溶液。一邊攪拌該水溶液，一邊緩緩地添加 495.8g 的碳酸氧鋯粉末($ZrOCO_3$ ，AMR International Corp.製，換算成 ZrO_2 則含有 39.76 質量%)，混合 30 分鐘後，在 90°C 進行 30 分鐘的加熱。接著，花費 1 小時緩緩地添加 1747.2g 的 25.0 質量%氫氧化四甲銨水溶液(多摩化學工業股份有限公司製)。在此時間點混合液為漿狀，在 ZrO_2 換算下含有 4.0 質量%。將該漿體轉移

至不鏽鋼製高壓釜容器，在 145°C 進行 5 小時的水熱處理。該水熱處理後的生成物沒有未膠化物而完全溶膠化。所得之溶膠，以 ZrO_2 計含有 4.0 質量%，pH6.8，平均粒徑為 19nm。又，以純水將溶膠調整為 ZrO_2 濃度 2.0 質量%所測量之穿透率為 88%。藉由穿透式電子顯微鏡觀察粒子，結果大多為 7nm 左右之 ZrO_2 一次粒子的凝聚粒子。使用超濾裝置，一邊緩緩地添加純水，一邊將 4000g 的進行上述水熱處理所得之 ZrO_2 濃度 4.0 質量%的二氧化鋯溶膠進行清洗及濃縮，得到 953g 的 ZrO_2 濃度 13.1 質量%、pH4.9、 ZrO_2 濃度 13.1 質量%時的穿透率 76% 之二氧化鋯溶膠。

【0149】 於 300g 的進行上述清洗及濃縮所得的 ZrO_2 濃度 13.1 質量%之二氧化鋯溶膠中，添加 3.93g 的 20 質量%檸檬酸水溶液及 11.0g 的 25 質量%氫氧化四甲銨水溶液後，再以超濾裝置進行濃縮，結果得到 129g 的 ZrO_2 濃度 30.5 質量%之高濃度二氧化鋯溶膠(D-1)。該所得之高濃度二氧化鋯溶膠為 pH9.3、平均粒徑 19nm。又，該二氧化鋯溶膠無沉降物，在 50°C 的條件下穩定 1 個月以上。

【0150】

(二氧化鋯水分散體)

將上述所得之二氧化鋯溶膠與聚丙烯酸分散劑(東亞合成股份有限公司製：AronA-30SL)混合，作成固體成分濃度 13 質量%的二氧化鋯水分散液。得到固體成分濃度之中 3 質量%為分散劑、10%為二氧化鋯之比率的二氧化鋯水分散液 D-1。

【0151】

(二氧化鈦粒子)

將 12.09kg 的 TiO_2 換算基準下包含 7.75 質量%之四氯化鈦(OSAKA Titanium Technologies Co., LTD.製)的四氯化鈦水溶液與 4.69kg 的包含 15 質量%之氨的氨水(宇部興產股份有限公司製)混合，製備 pH9.5 的白色漿液。接著，將該漿體過濾後，以純水進行清洗，得到 9.87kg 的固體成分含量為 10 質量%的含水鈦酸濾塊。接著，於該濾塊中加入 11.28kg 的包含 35 質量%之過氧化氫的過氧化氫水(三菱瓦斯化學股份有限公司製)與 20.00kg 的純水後，以 80°C 的溫度在攪拌下加熱 1 小時，再加入 57.52kg 的純水，得到 98.67kg 的 TiO_2 換算基準下包含 1 質量%之過氧化鈦酸的過氧化鈦酸水溶液。該過氧化鈦酸水溶液為透明黃褐色，pH 為 8.5。

【0152】接著，於 98.67kg 的前述過氧化鈦酸水溶液中，混合 4.70kg 的陽離子交換樹脂(三菱化學股份有限公司製)，並將 12.33kg 的 SnO_2 換算基準下包含 1 質量%之錫酸鉀(昭和化工股份有限公司製)的錫酸鉀水溶液在攪拌下緩緩地添加至其中。接著，將含有鉀離子等之陽離子交換樹脂分離後，放入高壓釜(耐壓硝子工業股份有限公司製，120L)，以 165°C 的溫度加熱 18 小時。

【0153】接著，將所得之混合水溶液冷卻至室溫後，以超濾膜裝置(旭化成股份有限公司製 ACV-3010)進行濃縮，得到 9.90kg 的固體成分含量為 10 質量%的包含鈦系微粒子之水分散溶膠(D-2)。以上述方法測量以此方式所得之溶膠中包含之固體成分，結果為具有金紅石型結晶結構的包含鈦及錫之複合氧化物所構成之鈦系微粒子(一次粒子)。再者，測量該鈦系微粒子中所包含之金屬成分的含量，結果各金屬成分在氧化物換算基

準下為 TiO_2 87.2 質量%、 SnO_2 11.0 質量%及 K_2O 1.8 質量%。又，該混合水溶液的 pH 為 10.0。再者，包含前述鈦系微粒子之水分散溶膠為透明的乳白色，該水分散溶膠中所包含之前述鈦系微粒子的平均粒徑為 35nm，再者，具有 100nm 以上之粒徑的粗大粒子之分布頻率為 0%。再者，所得之鈦系微粒子的折射率可視為 2.42。

【0154】

(二氧化鈦水分散體)

將上述所得之鈦系微粒子與聚丙烯酸分散劑(東亞合成股份有限公司製：AronA-30SL)混合，作成固體成分濃度 13 質量%的二氧化鈦水分散液。得到固體成分濃度之中 3 質量%為分散劑，10%為二氧化鈦之比率的二氧化鈦水分散液 D-2。

【0155】

(二氧化鋯/二氧化鈦混合分散體)

將上述所得之二氧化鋯溶膠與二氧化鈦系微粒子及聚丙烯酸分散劑(東亞合成股份有限公司製：AronA-30SL)混合，作成固體成分濃度 13 質量%的二氧化鋯/二氧化鈦混合水分散液。得到固體成分濃度之中 3 質量%為分散劑、7.5%為二氧化鋯、2.5%為二氧化鈦之比率的混合分散液 D-3。

【0156】

(二氧化矽粒子)

作為二氧化矽粒子，係使用粒徑為 40nm 且固體成分濃度為 30 質量%的膠質氧化矽作為 D-4。

【0157】

(二氧化矽粒子)

為了賦予易滑性，使用粒徑為 450nm 且固體成分濃度為 40 質量%的二氧化矽粒子作為 D-5。

【0158】

(界面活性劑)

為了提升形成易接著樹脂層時的塗膜之均染性，使用固體成分濃度為 100 質量%的聚矽氧系界面活性劑作為 E-1。

【0159】

(易接著層形成用塗布液之製備)

將下述塗劑混合，製作塗布液 P-1。

水	47.52 質量份
異丙醇	25.00 質量份
聚酯樹脂(Aw-1)	17.75 質量份
水分散性封端異氰酸酯化合物(C-1)	4.76 質量份
二氧化鋯/二氧化鈦混合水分散液(D-3)	4.88 質量份
二氧化矽粒子(D-5)	0.06 質量份
(平均粒徑 450nm 之矽溶膠、固體成分濃度 40 質量%)	
聚矽氧系界面活性劑(E-1)	0.03 質量份
(聚矽氧系、固體成分濃度 100 質量%)	

【0160】 同樣地，使各塗劑的摻合比如表 2 所示，製作塗布液 P-2 ~ P-14。

【0161】表 2

	聚酯			胺基甲酸酯		交聯劑				粒子①				粒子②	界面活性劑
	Aw-1	Aw-2	Aw-3	B-1	B-2	C-1	C-2	C-3	C-4	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	E-1
P-1	70					30						10		0.4	0.43
P-2	60					40						14		0.4	0.43
P-3	80					20						5		0.4	0.43
P-4	40			30		30						12		0.4	0.43
P-5	70						30					10		0.4	0.43
P-6		80				20						14		0.4	0.43
P-7		70						30				5	5	0.4	0.43
P-8	70								30			10		0.4	0.43
P-9	70					30				10				0.4	0.43
P-10	70					30					10			0.4	0.43
P-11			65			35						10		0.4	0.43
P-12		50			50								10	0.4	0.43
P-13			80					20					10	0.4	0.43
P-14				50		50						30		0.4	0.43

記載資料為固體成分的質量份。

【0162】

(實施例 1)

將聚對苯二甲酸乙二酯的顆粒(R1)供給至擠製機，在 285°C 熔解。以不鏽鋼燒結體的濾材(標稱過濾精度 10 μ m 粒子 95% 會過濾掉)過濾該聚合物，從噴嘴擠製成片狀後，使用靜電施加澆鑄法，使其接觸表面溫度 30°C 的澆鑄滾筒而冷卻固化，製作未延伸薄膜。使用加熱輥，在 75°C 均勻加熱該未延伸薄膜，以非接觸加熱器加熱至 85°C，進行 1.4 倍的輥延伸(縱延伸)。於所得之單軸延伸薄膜，以輥塗法將上述易接著樹脂層形成用塗布液(P-1)塗布於雙面後，在 80°C 乾燥 20 秒鐘。此外，以最終(雙軸延伸後)的乾燥後之塗布量成為 0.09g/m² 之方式調整。然後，導引至拉幅機，在 105°C 預熱後，在 95°C 橫向延伸至 4.0 倍，進行寬度固定，在 230°C 施予 5 秒鐘的熱定型，更藉由在 180°C 於寬度方向中使其鬆弛 4%，而得到厚度 50 μ m 聚對苯二甲酸乙二酯薄膜。

【0163】 使用麥爾棒，將硬塗塗布液(下述 H-1)以乾燥後的膜厚成為 10 μ m 的方式塗布於具有上述易接著樹脂層之聚對苯二甲酸乙二酯薄膜的一側之面，於 80°C 使其乾燥 1 分鐘後，照射紫外線(累積光量 200mJ/cm²)，得到硬塗膜。

【0164】

(硬塗層形成用的塗布液：H-1)

將 95 質量份的胺基甲酸酯丙烯酸酯系硬塗層劑(荒川化學工業公司製 BEAMSET (註冊商標)577、固體成分濃度 100%)、5 質量份的光聚合起始劑(BASF JAPAN 公司製 IRGACURE (註冊商標)184、固體成分濃度 100%)、0.1 質量份的均染劑

(BYK JAPAN 公司製 BYK307、固體成分濃度 100%)混合，以甲苯/MEK=1/1 的溶劑稀釋，製備固體成分濃度 40%的硬塗層形成用塗布液(H-1)。

【0165】

(實施例 2~3)

除了變更為表 3 中記載之長度方向的延伸倍率以外，與實施例 1 同樣地進行操作，得到聚酯薄膜及硬塗膜。

【0166】

(實施例 4)

除了將寬度方向的延伸倍率變更為 5.5 倍，將熱定型溫度變更為 190℃以外，與實施例 1 同樣地進行操作，得到聚酯薄膜及硬塗膜。

【0167】

(實施例 5~14)

除了如表 3 中記載地將易接著樹脂層形成用塗布液變更為 P-2~P-11 以外，與實施例 1 同樣地進行操作，得到聚酯薄膜及硬塗膜。

【0168】

(實施例 15、16)

除了如表 3 中記載地變更為下述 H-2、H-3 以代替硬塗塗布液 H-1 以外，與實施例 1 同樣地進行操作，得到聚酯薄膜及硬塗膜。

【0169】

(硬塗層形成用的塗布液：H-2)

將 30 質量份的新戊四醇三及四丙烯酸酯(東亞合成公司製

ARONIX(註冊商標)M-306、固體成分濃度 100%)、65 質量份的聚酯丙烯酸酯(東亞合成公司製 ARONIX(註冊商標)M9050、固體成分 100%)、5 質量份的光聚合起始劑(BASF JAPAN 公司製 IRGACURE (註冊商標)907、固體成分濃度 100%)、0.1 質量份的均染劑(BYK JAPAN 公司製 BYK307、固體成分濃度 100%)混合，以甲苯/MEK=1/1 的溶劑稀釋，製備濃度 40 質量%的硬塗塗布液(H-2)。

【0170】

(硬塗層形成用的塗布液：H-3)

於 100 質量份的硬塗層材料(JSR 公司製 OPSTAR(註冊商標)Z7503、濃度 75%)中添加 0.1 質量份的均染劑(BYK JAPAN 公司製 BYK307、濃度 100%)，以甲乙酮稀釋而製備固體成分濃度 40 質量%的硬塗塗布液(H-3)。

【0171】

(比較例 1)

除了不進行長度方向之延伸，僅寬度方向進行延伸而成為橫向單軸延伸以外，與實施例 1 同樣地進行操作，得到聚酯薄膜及硬塗膜。

【0172】

(比較例 2)

除了不進行長度方向之延伸，僅寬度方向進行延伸而成為橫向單軸延伸以外，與實施例 4 同樣地進行操作，得到聚酯薄膜及硬塗膜。

【0173】

(比較例 3~7)

除了將熱定型溫度變更為 220℃，成為表 1 記載之 PET 顆粒、厚度以外，與實施例 1 同樣地進行操作，得到聚酯薄膜及硬塗膜。

【0174】

(比較例 8)

除了將長度方向的延伸倍率變更為 3.4 倍以外，與實施例 1 同樣地進行操作，得到聚酯薄膜及硬塗膜。

【0175】

(比較例 9～11)

除了如表 3 中記載地將塗布液變更為 P-12～P-14 以外，與實施例 1 同樣地進行操作，得到聚酯薄膜及硬塗膜。

【0176】 評價結果顯示於表 3。

【0177】表 3

	PET 顆粒			PET 薄膜													硬塗膜										
	種類	極限黏度 (dl/g)	極限黏度 (dl/g)	易接著樹脂層	延伸倍率		長度方向延伸溫度 (°C)	寬度方向預熱溫度 (°C)	熱定型溫度 (°C)	厚度 (μm)	密度 (g/cm ³)	PET 薄膜的折射率			易接著樹脂層的折射率	彎曲半徑 1.5mm 的連續彎曲試驗	彎曲半徑 0.5mm 的連續彎曲試驗	卸載後的壓入深度 (μm)	全光線穿透率 (%)	霧度 (%)	最大熱收縮率 (%)	硬塗層	硬塗層的折射率	連續彎曲試驗前的干涉斑改善性	彎曲半徑 3.0mm 的連續彎曲試驗	連續彎曲試驗後的干涉斑改善性	鉛筆硬度
					長度方向	寬度方向						長度方向(彎曲方向)	寬度方向(折疊部的方向)	厚度方向													
實施例 1	R1	0.62	0.58	P-1	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.583	○	○	1.48	90	0.9	1.4	H-1	1.520	◎	○	◎	3H
實施例 2	R1	0.62	0.58	P-1	1.7	4.0	85	105	230	50	1.385	1.602	1.681	1.512	1.583	○	○	1.47	90	0.9	1.5	H-1	1.520	◎	○	◎	3H
實施例 3	R1	0.62	0.58	P-1	2.0	4.0	85	105	230	50	1.387	1.609	1.679	1.509	1.583	○	○	1.42	90	0.9	1.6	H-1	1.520	◎	○	◎	3H
實施例 4	R1	0.62	0.58	P-1	1.4	5.5	85	105	190	50	1.383	1.591	1.694	1.513	1.583	○	○	1.35	90	0.9	4.4	H-1	1.520	◎	○	◎	3H
實施例 5	R1	0.62	0.58	P-2	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.582	○	○	1.48	89	1.1	1.4	H-1	1.520	◎	○	◎	3H
實施例 6	R1	0.62	0.58	P-3	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.583	○	○	1.48	91	0.8	1.4	H-1	1.520	◎	○	◎	3H
實施例 7	R1	0.62	0.58	P-4	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.561	○	○	1.48	90	1.2	1.4	H-1	1.520	○	○	○	3H
實施例 8	R1	0.62	0.58	P-5	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.580	○	○	1.48	89	1.0	1.4	H-1	1.520	◎	○	◎	3H
實施例 9	R1	0.62	0.58	P-6	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.558	○	○	1.48	90	1.2	1.4	H-1	1.520	○	○	○	3H
實施例 10	R1	0.62	0.58	P-7	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.554	○	○	1.48	90	1.5	1.4	H-1	1.520	○	○	○	3H
實施例 11	R1	0.62	0.58	P-8	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.580	○	○	1.48	89	1.0	1.4	H-1	1.520	◎	○	○	3H
實施例 12	R1	0.62	0.58	P-9	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.581	○	○	1.48	89	0.9	1.4	H-1	1.520	◎	○	◎	3H
實施例 13	R1	0.62	0.58	P-10	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.588	○	○	1.48	89	1.2	1.4	H-1	1.520	◎	○	◎	3H
實施例 14	R1	0.62	0.58	P-11	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.592	○	○	1.48	90	1.5	1.4	H-1	1.520	○	○	△	3H
實施例 15	R1	0.62	0.58	P-1	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.583	○	○	1.48	90	0.9	1.4	H-2	1.530	○	○	○	3H
實施例 16	R1	0.62	0.58	P-1	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.583	○	○	1.48	90	0.9	1.4	H-3	1.510	○	○	○	3H
比較例 1	R1	0.62	0.58	P-1	1.0	4.0	-	105	220	50	1.380	1.588	1.694	1.522	1.583	○	×	1.64	91	0.9	1.4	H-1	1.520	○	×	×	1H
比較例 2	R1	0.62	0.58	P-1	1.0	5.5	-	105	190	50	1.383	1.584	1.701	1.512	1.583	○	×	1.56	91	0.9	3.7	H-1	1.520	○	×	×	2H
比較例 3	R1	0.62	0.58	P-1	1.4	4.0	85	105	220	50	1.381	1.601	1.684	1.524	1.583	○	○	1.60	91	0.8	1.8	H-1	1.520	◎	○	◎	2H
比較例 4	R1	0.62	0.58	P-1	1.4	4.0	85	105	220	25	1.381	1.591	1.676	1.530	1.583	○	○	1.62	91	0.8	1.8	H-1	1.520	◎	○	◎	2H
比較例 5	R1	0.62	0.58	P-1	1.4	4.0	85	105	220	75	1.381	1.623	1.690	1.526	1.583	×	○	1.63	91	0.8	1.8	H-1	1.520	◎	○	○	2H
比較例 6	R2	0.58	0.54	P-1	1.4	4.0	85	105	220	50	1.382	1.598	1.682	1.524	1.583	○	○	1.66	91	0.8	1.8	H-1	1.520	○	○	○	2H
比較例 7	R3	0.75	0.69	P-1	1.4	4.0	85	105	220	50	1.380	1.603	1.686	1.522	1.583	○	○	1.56	91	0.8	1.8	H-1	1.520	○	○	○	2H
比較例 8	R1	0.62	0.58	P-1	3.4	4.0	85	105	230	50	1.396	1.650	1.669	1.496	1.583	×	○	1.36	91	0.9	1.0	H-1	1.520	○	×	×	3H
比較例 9	R1	0.62	0.58	P-12	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.540	○	○	1.48	91	0.8	1.4	H-1	1.520	×	○	×	3H
比較例 10	R1	0.62	0.58	P-13	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.589	○	○	1.48	90	1.1	1.4	H-1	1.520	◎	○	×	3H
比較例 11	R1	0.62	0.58	P-14	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.557	○	○	1.48	91	1.3	1.4	H-1	1.520	○	○	×	2H

「PET 薄膜」欄的「極限黏度」、「密度」、「PET 薄膜的折射率」、「彎曲半徑 1.5mm 的連續彎曲試驗」、「彎曲半徑 0.5mm 的連續彎曲試驗」、「載重後壓入深度」、「全光線穿透率」、「霧度」、「最大熱收縮率」係 PET 薄膜上具有易接著樹脂層而不具有硬塗層之薄膜的評價結果。

【0178】如實施例 1~16，在具有易接著層之聚酯薄膜的折射率在固定範圍，且於易接著樹脂層中含有選自鈦化合物、鋯化合物之至少一種化合物以及聚酯樹脂的組成物硬化所形成的聚酯薄膜之易接著樹脂層上設有硬塗層的情況下，硬塗層的鉛筆硬度亦可滿足，連續彎曲試驗後的干涉斑改善性亦為良好。

【0179】在各實施例中，以穿透式電子顯微鏡觀察其剖面，結果易接著樹脂層內所含有之粒子，相較於長度方向的彎曲方向，寬度方向的折疊部之方向的存在比例變少。

【0180】在變更了聚酯薄膜之製膜條件的比較例 1~8 中，具有易接著樹脂層之聚酯薄膜的折射率並非最佳範圍，故無法獲得所得之硬塗膜的鉛筆硬度可滿足者。

【0181】在變更了易接著樹脂層的比較例 9 中，皆不含有鈦化合物、二氧化鋯化合物，易接著樹脂層的折射率調整不充分，故在硬塗膜的彎曲試驗前即未看到干涉斑的改善性。又，代替前述金屬化合物而加入之二氧化矽的分散性不佳，亦看到彎曲試驗後的干涉斑變差。

【0182】在變更了易接著樹脂層的比較例 10 中，雖看到彎曲試驗前的干涉斑之改善性，但代替鈦化合物、二氧化鋯化合物而加入之二氧化矽的分散性不佳，彎曲試驗後因發生易接著樹脂層的裂痕等而看到干涉斑變差。

【0183】在變更了易接著樹脂層的比較例 11 中不含聚酯樹脂，故折射率調整必須添加大量的鈦/二氧化鋯混合氧化物。其影響下，塗膜中的金屬氧化物亦發生凝聚狀態，而看到彎曲試驗後的干涉斑變差。

【0184】將各實施例、比較例之硬塗膜透過厚度 $25\mu\text{m}$ 之黏著層貼合於有機EL模組，作成相當於圖1中之彎曲半徑的半徑為 3mm 且可在整體中央部對折的智慧型手機類型的折疊式顯示器。硬塗膜配置於通過折疊部分而連續的1面顯示器之表面，並將硬塗層以位於該顯示器之表面的方式配置。使用各實施例之硬塗膜者，滿足作為可在中央部對折以攜帶的智慧型手機之動作及視覺辨認性。又，不會因外力而表面凹陷。另一方面，使用各比較例之硬塗膜的折疊式顯示器，會隨著使用頻率增加，而感覺在顯示器的折疊部發生影像變形，又，產生干涉斑而感覺視覺辨認性變差，其並非較佳者。又，確認到表面凹陷、損傷。

[產業上利用之可能性]

【0185】使用本發明之折疊式顯示器用硬塗膜的折疊式顯示器，一方面維持量產性，一方面位於折疊式顯示器之表面的硬塗膜係不發生重複折疊後的變形，因此在顯示器之折疊部分沒有發生影像的紊亂。特別是搭載有將本發明之硬塗膜用作表面保護膜之折疊式顯示器的攜帶式終端機或影像顯示裝置，提供美麗的影像，富有功能性，且攜帶性等之便利性優異。

【符號說明】

【0186】

1:折疊式顯示器

2:折疊式顯示器的表面保護膜用聚酯薄膜

11:彎曲半徑

21:折疊部

22:彎曲方向(與折疊部正交之方向)

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種折疊式顯示器用硬塗膜，係於厚度為 10 ~ 80 μm 的聚酯薄膜之至少單面依序具有易接著樹脂層及硬塗層的硬塗膜，其中前述易接著樹脂層係由含有選自鈦化合物及鋯化合物之至少一種化合物以及聚酯樹脂的組成物硬化而成，其係構成前述易接著樹脂層所含有之聚酯樹脂的二羧酸成分與二醇成分之中，包含萘二甲酸成分作為二羧酸成分之至少一部分而成的聚酯樹脂，且前述具有易接著樹脂層且積層硬塗層之前的聚酯薄膜滿足全部下述條件(1)~(4)；

(1)彎曲方向的折射率為 1.590 ~ 1.620

(2)折疊部之方向的折射率為 1.670 ~ 1.700

(3)厚度方向的折射率為 1.520 以下

(4)密度為 1.380g/cm³ 以上

(此處，彎曲方向係指與將聚酯薄膜折疊時之折疊部正交的方向)。

【請求項 2】如請求項 1 之折疊式顯示器用硬塗膜，其中前述易接著樹脂層的折射率，低於前述具有易接著樹脂層且積層硬塗層之前的聚酯薄膜之彎曲方向的折射率及折疊部之方向的折射率，且高於前述硬塗層的折射率。

【請求項 3】如請求項 1 之折疊式顯示器用聚酯薄膜，其中前述易接著樹脂層的折射率滿足下述條件(5)及(6)；

(5)易接著樹脂層的折射率低於前述具有易接著樹脂層且積層硬塗層之前的聚酯薄膜之彎曲方向的折射率，其折射率之差大於 0 且為 0.07 以下；

(6)易接著樹脂層的折射率低於前述具有易接著樹脂層且積層硬塗層之前的聚酯薄膜之折疊部之方向的折射率，其折射率之差為 0.080 以上 0.150 以下。

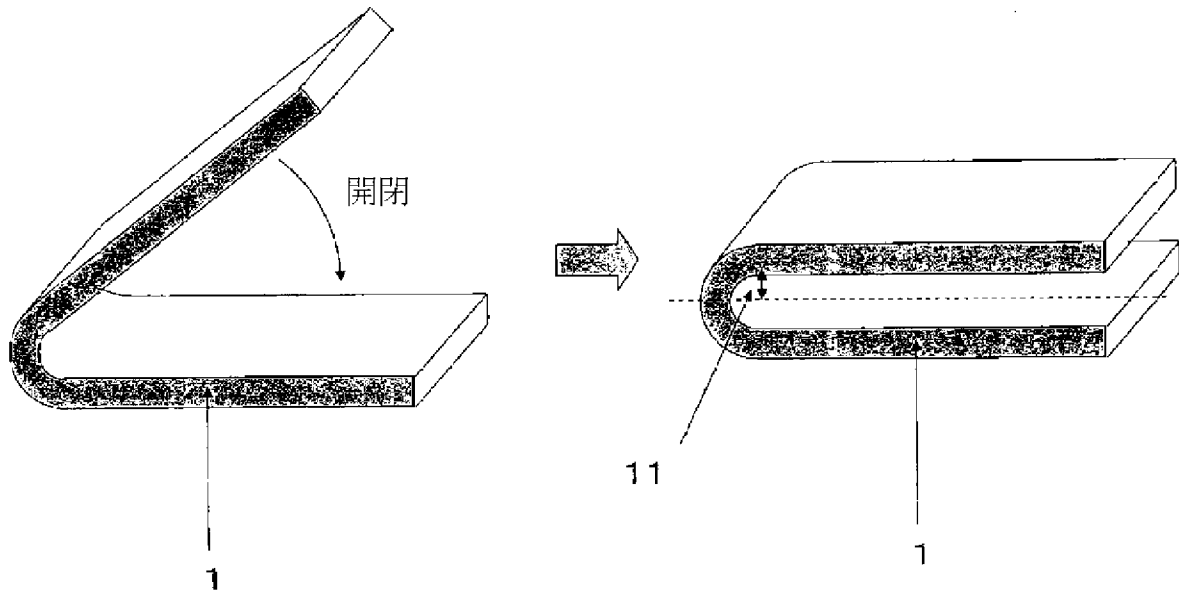
【請求項 4】如請求項 1 之折疊式顯示器用硬塗膜，其中前述具有易接著樹脂層且積層硬塗層之前的聚酯薄膜的全光線穿透率為 85%以上，霧度為 3%以下，且最大熱收縮率為 6%以下。

【請求項 5】如請求項 1 至 4 中任一項之折疊式顯示器用硬塗膜，其中前述硬塗層的厚度為 1~50 μm 。

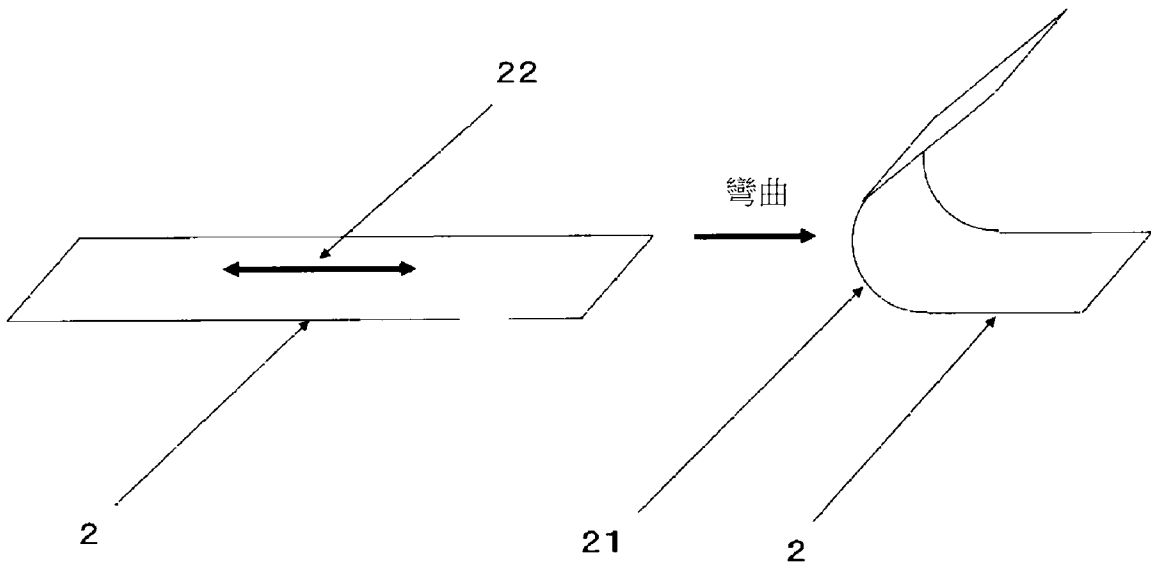
【請求項 6】一種折疊式顯示器，係將如請求項 5 之折疊式顯示器用硬塗膜以使硬塗層位於表面的方式配置作為表面保護膜的折疊式顯示器，其配置有通過折疊式顯示器之折疊部分而連續的單一硬塗膜。

【請求項 7】一種攜帶式終端機，其具有如請求項 6 之折疊式顯示器。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】