



(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 I854963 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 11 日

(21) 申請案號：107137219

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 22 日

(51) Int. Cl. : C08J5/18 (2006.01)

C08J7/04 (2020.01)

B32B27/36 (2006.01)

B32B33/00 (2006.01)

(30) 優先權：2017/10/24 日本

2017-204969

(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：本郷有記 HONGO, YUKI (JP) ; 西尾正太郎 NISHIO, SHOTARO (JP)

(74) 代理人：王彥評；賴碧宏

(56) 參考文獻：

CN 106459460A

JP 2002-113834A

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 28 頁

(54) 名稱

可撓性顯示器之表面保護薄膜用的聚酯薄膜

(57) 摘要

在積層硬塗層的情況下便宜地提供成為高鉛筆硬度的聚酯薄膜。一種可撓性顯示器之表面保護薄膜用的聚酯薄膜，其係極限黏度為 0.60~1.0dL/g 的聚酯薄膜，利用密度法的結晶化度為 48% 以上，且利用 ATR 法的聚酯薄膜表面的結晶化度為 1.20 以上。一種使用前述聚酯薄膜的硬塗薄膜及顯示體。

## 發明摘要

**【發明名稱】**(中文/英文)

可撓性顯示器之表面保護薄膜用的聚酯薄膜

**【中文】**

[課題]

在積層硬塗層的情況下便宜地提供成爲高鉛筆硬度的聚酯薄膜。

[解決手段]

一種可撓性顯示器之表面保護薄膜用的聚酯薄膜，其係極限黏度爲 0.60~1.0dL/g 的聚酯薄膜，利用密度法的結晶化度爲 48%以上，且利用 ATR 法的聚酯薄膜表面的結晶化度爲 1.20 以上。一種使用前述聚酯薄膜的硬塗薄膜及顯示體。

**【英文】**

無。

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**無。

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

無。

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**

無。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

可撓性顯示器之表面保護薄膜用的聚酯薄膜

## 【技術領域】

【0001】本發明係關於聚酯薄膜，關於在積層硬塗層等的情況下可得到高鉛筆硬度的聚酯薄膜。

## 【先前技術】

【0002】顯示器、智慧型手機等的行動終端機器正朝向薄膜輕量化。現在，由於都使用硬質框體，因此就顯示體的保護而言，一般使用強化玻璃。另一方面，近年來偏好重視設計的顯示器。例如，偏好圓形等特殊形狀的顯示器。特別是近年來，要求以對曲面設置顯示器為目的的彎曲性的顯示器。

【0003】然而，具有彎曲性的顯示器不能使用玻璃素材，因此向來使用壓克力板等，但薄膜的壓克力板有容易刮傷、耐衝擊性差的問題。此外，雖然也有使用耐衝擊性佳且耐光性高的聚碳酸酯的情形，但昂貴，有鉛筆硬度差的問題。另一方面，聚酯薄膜便宜且耐衝擊性優異，另一方面有鉛筆硬度不充分的問題。

【0004】爲了達成這些要求，在專利文獻 1 中有人提出了高硬度且具有彎曲性的素材作為硬塗材料。然而，素材昂貴，因此有泛用性的問題，此外也有表面的耐擦傷性低的問題。

【0005】此外，如專利文獻 2，也有人提出了能夠不依賴硬塗材料地實現高鉛筆硬度的透明的聚醯亞胺材料。然而，此材料非常昂貴且有量產性的問題。

### 先前技術文獻

#### 專利文獻

#### 【0006】

專利文獻 1 日本特開 2017-008148 號公報

專利文獻 2 日本特開 2016-222797 號公報

#### 【發明內容】

#### 發明所欲解決的課題

【0007】本發明係欲解決如上所述的透明薄膜的課題的發明，欲在積層硬塗層的情況下便宜地提供成爲高鉛筆硬度的聚酯薄膜的發明。

#### 用以解決課題的手段

【0008】即，本發明係藉由以下的構成而成的。

1.一種可撓性顯示器之表面保護薄膜用的聚酯薄膜，其係極限黏度爲 0.60~1.0dL/g 的聚酯薄膜，利用密度法的結晶化度爲 48%以上，且利用 ATR 法的聚酯薄膜表面的結晶化度爲 1.20 以上。

2.如上述第 1 項的可撓性顯示器之表面保護薄膜用的聚酯薄膜，其厚度爲 25~188 $\mu\text{m}$ 。

3.如上述第 1 項或第 2 項的可撓性顯示器之表面保護薄膜用的聚酯薄膜，其中聚酯薄膜爲二軸拉伸聚酯薄膜，在前述二軸拉伸聚酯薄膜的至少一面具有易接著層。

4.一種可撓性顯示器之表面保護薄膜用的硬塗薄膜，其在如上述第 1 項至第 3 項中任一項的聚酯薄膜的至少一面具有硬塗層。

5.一種顯示體，其使用如上述第 4 項的硬塗薄膜作為表面保護薄膜。

### **發明的效果**

【0009】本發明的聚酯薄膜，在積層硬塗層等的情況下表面硬度成為比一般的聚酯薄膜高，藉由將硬塗薄膜用作顯示體的表面保護薄膜，可以提供顯示體表面的耐刮傷、耐衝擊、耐變形等性質佳，設計性也優異的顯示體。前述顯示體能夠提供漂亮的影像。

### **【圖式簡單說明】**

無。

### **【實施方式】**

#### **用以實施發明的形態**

### **【0010】**

(顯示體)

本發明中所稱的顯示體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，但較佳為可以彎折的構造的 LCD、或有機 EL、無機 EL。尤其是，更佳為使層構成變少，色域廣的有機 EL。

【0011】作為顯示體的形態，有大型螢幕、顯示器、數位電子看板、彎曲型行動終端機、個人電腦等，能夠沒有限定地使用。尤其是，較佳為用於有直接碰觸進行

操作的觸控面板功能的附觸控面板的顯示器、數位電子看板、彎曲型行動終端機、個人電腦等。而且，顯示體特佳為如下的可撓性顯示器。

#### 【0012】

(可撓性顯示器)

可撓性顯示器係成為能夠根據用途彎曲連續的 1 片顯示器的構造者，理想的是同時予以薄型、輕量化者。尤其是，除了彎折型顯示器的可折疊型顯示器、捲取型顯示器的可捲型顯示器等之外，還可舉出能夠用於類紙 (paper-like) 顯示器者等。

#### 【0013】

(聚酯薄膜)

透明薄膜有聚醯亞胺薄膜、聚酯薄膜、聚碳酸酯薄膜、丙烯酸薄膜、三醋酸纖維素薄膜、環烯烴聚合物薄膜等透光性高、霧度低的薄膜，其中較佳為耐衝擊性高、具有適度的鉛筆硬度的聚酯薄膜，特佳為能夠便宜地製造的聚對苯二甲酸乙二酯薄膜。

【0014】在本發明中，聚酯薄膜可以是包含 1 種以上的聚酯樹脂的單層構成的薄膜，在使用 2 種以上的聚酯的情況下，可以是多層構造薄膜，也可以是重複構造的超多層積層薄膜。

【0015】作為聚酯樹脂，例如，可舉出：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、或者包含以這些樹脂的構成成分作為主要成分的共聚物的聚酯薄膜。其中，從力學特性、耐熱性、透明

性、價格等方面出發，較佳為經二軸拉伸的聚酯薄膜，特佳為經二軸拉伸的聚對苯二甲酸乙二酯薄膜。

【0016】在將聚酯共聚物用於基材薄膜的情況下，作為聚酯的二羧酸成分，例如，可舉出：己二酸、癸二酸等的脂肪族二羧酸；對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、2,6-萘二甲酸等的芳香族二羧酸；偏苯三酸、均苯四酸等的多官能羧酸。此外，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、新戊二醇等的脂肪族二醇；對苯二甲醇等的芳香族二醇；1,4-環己烷二甲醇等的脂環族二醇；平均分子量為150~20,000的聚乙二醇。較佳的共聚物的共聚成分的質量比率小於20質量%。在小於20質量%的情況下，可保持薄膜強度、透明性、耐熱性而較佳。

【0017】此外，在聚酯薄膜的製造中，至少一種以上的樹脂粒料的極限黏度較佳為在0.60~1.0dl/g的範圍內。若極限黏度為0.60dl/g以上，則硬塗物加工後的鉛筆硬度提升，因而較佳。更佳為0.65dl/g以上，特佳為0.70dl/g以上。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變得過大，容易穩定地操作薄膜的製造而較佳。

【0018】不管薄膜是單層構成還是積層構成，薄膜的極限黏度較佳為0.60dl/g以上。聚酯樹脂的分子量提高，從而薄膜的彈性舉動提升，能夠有效地抑制相對於鉛筆硬度測定時的鉛筆荷重的變形，因而較佳。更佳為0.65dl/g以上，特佳為0.70dl/g以上。另一方面，極限

黏度變高，從而鉛筆硬度也提升，但有生產性降低的顧慮，因此就極限黏度為 1.00 dl/g 以下而言，能夠操作性佳地製造，因而較佳。

【0019】聚酯薄膜的厚度較佳為 25~188 $\mu\text{m}$ ，更佳為 25~125 $\mu\text{m}$  以上。若厚度為 25 $\mu\text{m}$  以上，則處理性、耐衝擊性提升而較佳，若厚度為 188 $\mu\text{m}$  以下，則除了有利於輕量化外，可撓性、加工性優異而較佳。

【0020】本發明的聚酯薄膜的表面可以是平滑的，也可以具有凹凸，但從用於顯示體表面的保護薄膜的用途出發，源自凹凸的光學特性降低是不佳的。作為霧度，較佳為 3% 以下，更佳為 2% 以下，最佳為 1% 以下。若霧度為 3% 以下的話，便能夠使影像的可視性提升。雖然霧度的下限越小越好，但可以是 0.1% 以上，也可以是 0.3% 以上。

【0021】如前所述，從使霧度降低的目的出發，較佳為薄膜表面的凹凸不太大，從處理性的觀點出發，為了給予相當程度的滑動性，作為形成凹凸的方法，能夠藉由將填料摻合於表層的聚酯樹脂層，或在製膜途中塗布加入填料的塗布層來形成。

【0022】作為將粒子摻合於基材薄膜的方法，能夠採用公知的方法。例如，能夠在製造聚酯的任意階段中添加，較佳為在酯化的階段、或者酯交換反應結束後、縮聚反應開始前的階段，以分散於乙二醇等的漿料的形式添加，可以進行縮聚反應。此外，能夠使用附通風口的混練擠出機，藉由摻混分散於乙二醇或者水等的粒子

的漿料和聚酯原料的方法；或者使用混練擠出機，摻混乾燥的粒子和聚酯原料的方法等來進行。

【0023】其中，較佳為將使凝集體無機粒子均質分散於成為聚酯原料的一部分的單體液中後，加以過濾者，添加於酯化反應前、酯化反應中或者酯化反應後的聚酯原料的殘餘部分的方法。若利用此方法，則單體液為低黏度，因此可容易地進行粒子的均質分散或漿料的高精度過濾，同時在添加於原料的殘餘部分之際，粒子的分散性良好，也很難產生新的凝集體。由這樣的觀點出發，特佳為添加於酯化反應前的低溫狀態的原料的殘餘部分。

【0024】此外，能夠藉由在得到預先含有粒子的聚酯後，將其粒料和未含有粒子的粒料進行混練擠出等的方法(母料(masterbatch)法)，來進一步使薄膜表面的突起數量變少。

【0025】此外，聚酯薄膜可以在維持總光線透射率的較佳範圍的範圍內含有各種添加劑。作為添加劑，例如，可舉出：抗靜電劑、UV吸收劑、穩定劑。

【0026】聚酯薄膜的總光線透射率較佳為85%以上，更佳為87%以上。若為85%以上的透射率的話，便能充分確保可視性。雖然聚酯薄膜的總光線透射率可說是越高越好，但可以是99%以下，也可以是97%以下。

【0027】能夠對本發明的聚酯薄膜的表面進行供使與形成硬塗層等的樹脂的緊貼性提升用的處理。

【0028】作為基於表面處理的方法，例如，可舉出：基於噴沙處理、溶劑處理等的凹凸化處理、或電暈放電處理、電子線照射處理、電漿處理、臭氧、紫外線照射處理、火燄處理、鉻酸處理、熱風處理等的氧化處理等，能夠沒有特別限定地使用。

【0029】此外，也能夠藉由易接著層等的接著提升層來使緊貼性提升。作為易接著層，能夠沒有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，能夠藉由一般的塗布手法，較佳為所謂的連線式塗布(in-line coat)手法來形成。

【0030】上述的聚酯薄膜，例如，能夠經過聚合步驟和薄膜形成步驟而製造，該聚合步驟係使無機粒子均質分散於成為聚酯原料的一部分的單體液中並進行過濾後，添加於聚酯原料的殘餘部分進行聚酯的聚合，該薄膜形成步驟係將該聚酯透過過濾器熔融擠出成薄片狀，將其冷卻後，進行拉伸，形成基材薄膜。

【0031】接著，針對二軸拉伸聚酯薄膜的製造方法，針對以聚對苯二甲酸乙二酯(以下，有記為 PET 的情況)的粒料作為基材薄膜的原料的例子詳細地進行說明，但不限於此。此外，不限定單層構成、多層構成等層數。

【0032】將 PET 的粒料以既定的比例混合、乾燥後，供給至公知的熔融積層用擠出機，從狹縫狀的模擠出成薄片狀，使其在澆鑄輥上冷卻固化，形成未拉伸薄膜。在單層的情況下可以是 1 台擠出機，在製造多層構成的薄膜的情況下，能夠使用 2 台以上的擠出機、2 層以上

的歧管或者合流塊(例如，具有方型合流部的合流塊)，將構成各最外層的複數薄膜層加以積層，從擠出嘴擠出2層以上的薄片，用澆鑄輥冷卻而形成未拉伸薄膜。

【0033】在此情況下，較佳為熔融擠出之際，在將熔融樹脂保持在約280℃左右的任意場所，為了除去樹脂中所含的異物而進行高精度過濾。熔融樹脂的高精度過濾所使用的濾材沒有特別的限定，不銹鋼燒結體的濾材係以Si、Ti、Sb、Ge、Cu為主要成分的凝集物及高熔點有機物的除去性能優異，因而較佳。

【0034】另外，濾材的過濾粒子尺寸(初期過濾效率95%)較佳為20μm以下，特佳為15μm以下。若濾材的過濾粒子尺寸(初期過濾效率95%)超過20μm，便不能充分除去20μm以上大小的異物。雖然有因使用濾材的過濾粒子尺寸(初期過濾效率95%)為20μm以下的濾材進行熔融樹脂的高精度過濾而生產性降低的情況，但在得到由粗大粒子所產生的突起少的薄膜的方面上是較佳的。

【0035】具體而言，例如，將PET的粒料充分進行真空乾燥後，供給至擠出機，在約280℃下熔融擠出為薄片狀，使其冷卻固化，形成未拉伸PET薄片。用已加熱為80~120℃的輥在長邊方向上將所得到的未拉伸薄片拉伸2.5~5.0倍，得到單軸配向PET薄膜。另外，用夾具夾持薄膜的端部，引導至已加熱為80~180℃的熱風區，乾燥後，在寬度方向上拉伸為2.5~5.0倍。然後，引導至160~250℃的熱處理區，進行1~60秒鐘的熱處理，使結晶配向完成。在此熱處理步驟中，可以根據需要，在寬度方向或者長邊方向上施加1~12%的鬆弛處理。

**【 0036】**

(結晶化度)

結晶化度主要是取決於熱處理區中對薄膜所施加的熱量。熱量係取決於製膜設備條件、製膜速度、薄膜厚度等各種條件，因此結晶化度並非僅由熱處理溫度決定，作為熱處理溫度，可說是較佳為 160~250℃，更佳為 200~240℃。藉由設為 160℃以上，能夠促進結晶化而較佳。藉由在 250℃以下進行熱處理，能夠抑制由聚酯的再熔融所產生的結晶化降低而較佳。

**【 0037】** 為了確保硬塗物加工後的充分的鉛筆硬度，較佳為利用密度法的薄膜的結晶化度為 48%以上，利用 ATR 法的薄膜表面的結晶化度為 1.20 以上。

**【 0038】** 利用密度法的聚酯薄膜的結晶化度較佳為 48%以上，更佳為 50%以上，再更佳為 52%以上。結晶化度越高越好，但能夠製造的薄膜的上限為 65%左右。

**【 0039】** 利用 ATR 法的薄膜表面的結晶化度較佳為 1.20 以上，更佳為 1.25 以上，再更佳為 1.27 以上。關於利用 ATR 法的薄膜表面的結晶化度，也是越高越好，但能夠製造的薄膜的上限為 3.0 左右。

**【 0040】**

(易接著層)

易接著層，能夠在將前述塗布液塗布在未拉伸或縱向的單軸拉伸薄膜的單面或兩面後，在 100~150℃下進行乾燥，進一步在單向或雙向上拉伸而得到。最終的易接著層的塗布量較佳為管理成 0.05~0.20g/m<sup>2</sup>。若塗布量為

0.05 g/m<sup>2</sup> 以上，便可滿足接著性而較佳。另一方面，若塗布量為 0.20 g/m<sup>2</sup> 以下，便可得到耐沾黏性而較佳。

【0041】作為易接著層所使用的樹脂，例如，能夠沒有特別限定地使用聚酯系樹脂、聚胺基甲酸酯系樹脂、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。作為易接著層的交聯劑，可舉出：三聚氰胺系、異氰酸酯系、噁唑啉系、環氧系等交聯劑。也能夠混合 2 種以上來使用。它們在連線式塗布的性質方面，較佳為藉由水系塗布液予以塗敷，前述的樹脂、交聯劑較佳為水溶性或水分散性的樹脂、化合物。

【0042】為了對易接著層賦予易滑性，較佳為添加粒子。微粒子的平均粒徑較佳為 2 μm 以下。若粒子的平均粒徑超過 2 μm，則粒子變得容易從易接著層脫落。作為易接著層中含有的粒子，例如，可舉出：氧化鈦、硫酸鋇、碳酸鈣、硫酸鈣、矽石、礬土、滑石、高嶺土、黏土、磷酸鈣、雲母、鋰蒙脫石、氧化鋯、氧化鎢、氟化鋰、氟化鈣等無機粒子，或苯乙烯系、丙烯酸系、三聚氰胺系、苯并胍胺系、矽酮系等有機聚合物系粒子等。它們可以單獨添加到易接著層中，也能夠組合 2 種以上添加。

【0043】此外，作為塗布塗布液的方法，能夠與上述塗布層同樣地使用公知的方法。例如，可舉出：逆轉輥塗布法、凹版塗布法、吻合式塗布法、輥刷法、噴霧塗布法、氣刀塗布法、繞線棒塗布法、管式刮刀(pipe doctor)法等，這些方法能夠單獨或者組合來進行。

**【 0044 】**

(硬塗層)

作為形成硬塗層的樹脂，能夠沒有特別限定地使用(甲基)丙烯酸酯系、矽氧烷系、無機混合物系、胺基甲酸酯丙烯酸酯系、聚酯丙烯酸酯系、環氧化物系等。此外，也能夠混合 2 種以上的材料使用，或添加無機填料、有機填料等的粒子。其中，較佳為(甲基)丙烯酸酯系、丙烯酸酯系樹脂，作為必要成分，較佳為分子內具有 3 個以上的反應性基的樹脂。

**【 0045 】**

(具有 3 個以上的反應性基的樹脂)

作為具有 3 個以上的反應性基的樹脂，例如，可舉出：異三聚氰酸參(2-丙烯醯氧基乙基)酯、異三聚氰酸參(3-丙烯醯氧基丙基)酯、異三聚氰酸參(2-甲基丙烯醯氧基乙基)酯、異三聚氰酸參(3-甲基丙烯醯氧基丙基)酯等的異三聚氰酸參[(甲基)丙烯醯氧基烷基]酯，還有三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、丙酸改性二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷改性三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、丙酸改性二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己內酯改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等的(甲基)丙烯酸酯。它們可以單獨使用 1 種，也可以組合 2 種以上來使用。

【0046】除此之外，也能夠使用市售品的硬塗劑等。例如，能夠沒有特別限定地使用荒川化學工業公司製的BEAMSET(註冊商標)系列、Aica 工業公司製的Aica-Aitron(註冊商標)系列、Toyo Ink 公司製的Liiodurad(註冊商標)系列等，也能夠與其他的(甲基)丙烯酸酯化合物類混合來使用。

【0047】

(光聚合引發劑)

在使用紫外線將本發明的硬塗層進行硬化的情況下，變得需要添加光聚合引發劑。作為光聚合引發劑，具體而言，可舉出：二苯甲酮、乙醯苯、苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻異丙基醚、苯偶姻異丁基醚、苯偶姻苯甲酸、苯偶姻苯甲酸甲酯、苯偶姻二甲基縮酮、2,4-二乙基氧硫吡啶、1-羥基環己基苯基酮、苄基二苄基硫醚、一硫化四甲基秋蘭姆(tetramethylthiuram monosulfide)、偶氮雙異丁腈、二苯乙二酮(benzil)、聯苄(dibenzil)、雙乙醯、 $\beta$ -氯蒽醌、(2,4,6-三甲基苄基二苄基)氧化磷、2-苯并噻唑-N,N-二乙基二硫胺甲酸酯等。較佳為可作成表面硬化性優異的2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苄基]-苄基}-2-甲基丙烷-1-酮、1-羥基-環己基-苯基-酮、2-羥基-2-甲基-1-苄基-丙烷-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苄基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮，其中特佳為2-羥基-2-甲基-1-苄基-丙烷-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苄基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮。它們可以單獨使用，也可以組合2種以上來使用。

【0048】光聚合引發劑的添加量沒有特別的限定。例如，較佳為使用相對於所使用的樹脂為 1~10 質量%左右。藉由添加 1 質量%以上，能夠得到充分的硬化性，藉由設為 10 質量%以下，能夠作成具有 3 個以上的反應性基的樹脂的含有比率高，因高交聯密度而高硬度的硬塗膜。

【0049】

(膜厚)

作為硬塗層的膜厚，較佳為 1~40 $\mu\text{m}$ 。若比 1 $\mu\text{m}$  厚的話，便可充分硬化，得到良好的鉛筆硬度。此外，能夠藉由將厚度設為 40 $\mu\text{m}$  以下來抑制由硬塗物的硬化收縮所產生的捲曲，使薄膜的處理性提升。

【0050】

(塗布方法)

作為硬塗層的塗布方法，能夠沒有特別限定地使用梅爾棒(Mayer bar)、凹版塗布、模塗布機、刀具塗布機等，能夠根據黏度、膜厚適宜選擇。乾燥溫度較佳為 60~100 $^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 60~90 $^{\circ}\text{C}$ 。若為 60 $^{\circ}\text{C}$  以上的話，便能夠在短時間內充分乾燥，若為 100 $^{\circ}\text{C}$  以下的話，則不產生聚酯薄膜的變形等而較佳。

【0051】

(硬化條件)

作為硬塗層的硬化方法，能夠使用利用紫外線、電子線等的能量線、或熱的硬化方法等，但為了減輕對薄膜的損害，較佳為紫外線、電子線等。

**【 0052】**

(紫外線)

作為紫外線燈，有高壓水銀燈、無電極燈等，能夠適宜選擇來使用。作為紫外線的累計光量，較佳為  $50\sim 500\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，更佳為  $100\sim 200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。若照射  $50\text{mJ}/\text{cm}^2$  以上的累計光量的話，便可得到充分的鉛筆硬度，若為  $500\text{mJ}/\text{cm}^2$  以下的累計光量的話，便能夠提高加工速度，經濟性提升而較佳。也能夠藉由在氮、氬、二氧化碳等惰性氣體中照射紫外線來提升硬化性，能夠適宜選擇。

**【 0053】**

(電子線)

電子線照射裝置，有區域型、掃描型等，能夠適宜選擇來使用。作為電子線的累計照射量，較佳為  $25\sim 500\text{kGy}$ ，更佳為  $50\sim 300\text{kGy}$ 。若照射  $25\text{kGy}$  以上的累計照射量的話，便可得到充分的鉛筆硬度，若為  $500\text{kGy}$  以下的話，便能夠提高加工速度，經濟性提升而較佳。較佳為在氮、氬等惰性氣體中，在氧濃度  $500\text{ppm}$  以下進行照射。藉由將氧濃度設為  $500\text{ppm}$  以下，能夠抑制臭氧產生，提升作業時的安全性。

**【 0054】**

(鉛筆硬度)

作為硬塗層的鉛筆硬度，較佳為 2H 以上，更佳為 3H 以上，特佳為 4H 以上。若為 2H 以上的鉛筆硬度的話，便不容易變形，不會使可視性降低。一般而言，較

佳為硬塗層的鉛筆硬度高，但可以是 10H 以下，也可以是 8H 以下，即使是 6H 以下，在實用上也能夠沒有問題地使用。

#### 【0055】

##### (硬塗層的種類)

本發明中的硬塗層，若為能夠用於提高如上述的表面的鉛筆硬度而進行顯示器的保護的目的者的話，便可以是附加其他功能者。例如，具有如上述的一定的鉛筆硬度的防眩層、防眩性抗反射層、抗反射層、低反射層及抗靜電層等的附加功能性的硬塗層，也可以較佳地應用在本發明中。

##### [實施例]

【0056】接著，使用實施例及比較例說明本發明的效果。首先，將本發明中使用的特性值的評價方法顯示於下文。

#### 【0057】

##### (1)極限黏度

將薄膜或者聚酯樹脂粉碎並乾燥後，溶解於酚/四氯乙烷=60/40(質量比)的混合溶媒。在對此溶液實施離心分離處理而拿掉無機粒子後，使用烏氏黏度計，在 30℃下測定濃度 0.4(g/dl)的溶液的流下時間及只有溶媒的流下時間，從這些時間比率，使用 Huggins 的公式，假設 Huggins 的常數為 0.38 而算出極限黏度。在為積層薄膜的情況下，根據積層厚度，削取薄膜的相應的聚酯層，從而評價各層單體的極限黏度。

## 【0058】

## (2)基於密度法的結晶化度

對薄膜樣品的密度進行 3 點測定，將其平均值作為結晶化度。樹脂成分係完全非晶和完全結晶的混合物，其密度如後所述，基於樣品的密度成為將構成樣品的各成分的質量的總和除以各成分的體積的總和的值的假設，推算各樹脂的結晶化度(重量比)。又，樣品的密度係按照根據 JISK-7112-1980 的方法(密度梯度管法)進行。結晶化度的計算式如下，各成分的單獨密度使用下述的值(單位：g/cm<sup>3</sup>)。

$$\text{結晶化度}(\%) = \{d_c(d - d_a) / d(d_c - d_a)\} \times 100$$

此處， $d_c$ ：完全結晶部分的密度， $d_a$ ：完全非晶部分的密度， $d$ ：試料的密度

聚對苯二甲酸乙二酯樹脂：完全非晶部分的密度( $d_a$ )=1.34、

完全結晶部分的密度( $d_c$ )=1.46

聚對萘二甲酸乙二酯樹脂：完全非晶部分的密度( $d_a$ )=1.32、

完全結晶部分的密度( $d_c$ )=1.41

## 【0059】

## (3)表面結晶化度(ATR法)

針對拉伸薄膜的一面(在將薄膜的任一面進行電暈處理的情況下，非電暈處理面)，用下述條件進行全反射紅外吸收測定(FT-IRATR測定)，由出現在 1340cm<sup>-1</sup>附近的吸收、和出現在 1410cm<sup>-1</sup>附近的吸收的強度比

( $1340\text{cm}^{-1}/1410\text{cm}^{-1}$ )算出結晶化度。此處， $1340\text{cm}^{-1}$  係由乙二醇的  $\text{CH}_2$ (反式構造)的彎曲振動(bending vibration)所產生的吸收， $1410\text{cm}^{-1}$  係與結晶、配向沒關係的吸收。

(測定裝置、條件)

FT-IR 裝置：Bio RadDIGILAB 公司製的「FTS-60A/896」

1 次反射 ATR 配件：SPECAC 公司製的「golden gate MKII」

內部反射元件：鑽石

入射角： $45^\circ$

解析度： $4\text{cm}^{-1}$

累計次數：128 次

【0060】

#### (4)鉛筆硬度

根據 JIS K 5600-5-4：1999，以荷重 750g、速度  $1.0\text{mm/s}$  進行測定，目視確認有無變形。將沒有變形者設為 OK。測定 5 次，將 OK 的評價為 4 次以上的鉛筆硬度作為測定值。

【0061】

(胺基甲酸酯樹脂的聚合)

向具備攪拌機、戴氏冷凝器(Dimroth condenser)、氮導入管、矽石凝膠乾燥管、及溫度計的四頸燒瓶，投入 1,3-雙(異氰酸酯甲基)環己烷 72.96 質量份、二羥甲基丙酸 12.60 質量份、新戊二醇 11.74 質量份、數量平均分子

量 2000 的聚碳酸酯二醇 112.70 質量份、及作為溶劑的乙腈 85.00 質量份、N-甲基吡咯酮 5.00 質量份，在氮氣環境下、在 75℃ 下攪拌 3 小時，確認反應液達到既定的胺當量。接著，將此反應液降溫至 40℃ 後，添加三乙胺 9.03 質量份，得到聚胺基甲酸酯預聚物 D 溶液。接著，向具備可高速攪拌的均質分散器的反應容器，添加水 450g，一邊調整為 25℃ 進行攪拌混合，一邊添加異氰酸酯基末端預聚物進行水分散。之後，在減壓下，除去乙腈及水的一部分，從而調製固體成分 35 質量%的水溶性聚胺基甲酸酯樹脂(A)。

#### 【0062】

(水溶性碳二亞胺化合物的聚合)

向具備溫度計、氮氣導入管、回流冷卻器、滴液漏斗、及攪拌機的燒瓶，投入異佛酮二異氰酸酯 200 質量份、碳二亞胺化觸媒的 3-甲基-1-苯基-2-磷雜環戊烯-1-氧化物(3-methyl-1-phenyl-2-phospholene-1-oxide)4 質量份，在氮氣環境下、在 180℃ 下攪拌 10 小時，得到異氰酸酯末端異佛酮碳二亞胺(聚合度=5)。接著，在 100℃ 下，使所得到的碳二亞胺 111.2g、聚乙二醇一甲基醚(分子量 400)80g 進行反應 24 小時。在 50℃ 下慢慢地向其加水，得到固體成分 40 質量%的黃色透明的水溶性碳二亞胺化合物(B)。

(易接著層塗布液的調製)

【0063】混合下述的塗劑，製作塗布液。

水	16.97 質量份
異丙醇	21.96 質量份
聚胺基甲酸酯樹脂(A)	3.27 質量份
水溶性碳二亞胺化合物(B)	1.22 質量份
粒子	0.51 質量份
(平均粒徑 40nm 的矽石溶膠，固體成分濃度 40 質量%)	
界面活性劑	0.05 質量份
(矽酮系，固體成分濃度 100 質量%)	

### 【0064】

(硬塗物塗布液 10 的調製)

混合季戊四醇三丙烯酸酯(新中村化學工業公司製，A-TMM-3，固體成分濃度 100 質量%)95 重量份、光聚合引發劑(BASF Japan 公司製，Irgacure(註冊商標)907，固體成分濃度 100%)5 重量份、勻塗劑(BYK-Chemie Japan 公司製，BYK307，固體成分濃度 100%)0.1 重量份，用甲苯/MEK=1/1 的溶媒加以稀釋，調製濃度 40%的塗布液 10。

### 【0065】

(硬塗物塗布液 11 的調製)

混合胺基甲酸酯丙烯酸酯(共榮社化學公司製，UA-306H，固體成分濃度 100%)50 重量份、季戊四醇三丙烯酸酯(新中村化學工業公司製，A-TMM-3，固體成分濃度 100 質量%)45 重量份、光聚合引發劑(BASF Japan 公司製，Irgacure(註冊商標)907，固體成分濃度 100%)5 重量份、勻塗劑(BYK-Chemie Japan 公司製，BYK307，

固體成分濃度 100%)0.1 重量份，用甲苯/MEK=1/1 的溶媒加以稀釋，調製濃度 40%的塗布液 11。

### 【0066】

(聚對苯二甲酸乙二酯粒料(a)的調製)

作為酯化反應裝置，使用由攪拌裝置、分餾器、具有原料投入口及生成物取出口的 3 段的完全混合槽所構成的連續酯化反應裝置，將 TPA 設為 2 噸/hr，相對於 TPA1 莫耳將 EG 設為 2 莫耳，相對於生成 PET 將三氧化錫設為 Sb 原子成爲 160ppm 的量，將這些漿料連續供給至酯化反應裝置的第 1 酯化反應罐，使其在常壓下、以平均滯留時間 4 小時，在 255°C 下進行反應。接著，將上述第 1 酯化反應罐內的反應生成物連續地取出至系統外而供給至第 2 酯化反應罐，相對於生成聚合物(生成 PET)將 8 質量%的從第 1 酯化反應罐所餾出的 EG 供給至第 2 酯化反應罐內，進一步添加：包含相對於生成 PET，Mg 原子成爲 65ppm 的量的醋酸鎂的 EG 溶液；和包含相對於生成 PET，P 原子成爲 20ppm 的量的 TMPA 的 EG 溶液，使其在常壓下、以平均滯留時間 1.5 小時，在 260°C 下進行反應。接著，將上述第 2 酯化反應罐內的反應生成物連續地取出至系統外而供給至第 3 酯化反應罐，進一步添加包含相對於生成 PET，P 原子成爲 20ppm 的量的 TMPA 的 EG 溶液，使其在常壓下、以平均滯留時間 0.5 小時，在 260°C 下進行反應。將在上述第 3 酯化反應罐內生成的酯化反應生成物連續地供給至 3 段的連續縮聚反應裝置，進行縮聚，進一步用不銹鋼燒結體的濾材

(公稱過濾精度 5 $\mu$ m 粒子 90%截留)進行過濾，得到極限黏度 0.58dl/g 的聚對苯二甲酸乙二酯粒料(a)。

**【0067】**

(聚對苯二甲酸乙二酯粒料(b)的調製)

針對聚對苯二甲酸乙二酯粒料(a)的製造步驟，除了調節第 3 酯化反應的滯留時間外，以同樣的方法將極限黏度調整為 0.62dl/g，得到聚對苯二甲酸乙二酯粒料(b)。

**【0068】**

(聚對苯二甲酸乙二酯粒料(c)的調製)

使用旋轉型真空聚合裝置，在 0.5mmHg 的減壓下，在 220 $^{\circ}$ C 下，將聚對苯二甲酸乙二酯粒料(a)進行固相聚合，製作極限黏度 0.67dL/g 的聚對苯二甲酸乙二酯粒料(c)。

**【0069】**

(聚對苯二甲酸乙二酯粒料(d)的調製)

使用旋轉型真空聚合裝置，在 0.5mmHg 的減壓下，在 220 $^{\circ}$ C 下，相較於前述(c)改變時間將聚對苯二甲酸乙二酯粒料(a)進行固相聚合，製作極限黏度 0.75dL/g 的聚對苯二甲酸乙二酯粒料(d)。

**【0070】**

(聚對苯二甲酸乙二酯粒料(e)的調製)

使用旋轉型真空聚合裝置，在 0.5mmHg 的減壓下，在 220 $^{\circ}$ C 下，相較於前述(c)、(d)改變時間將聚對苯二甲酸乙二酯粒料(a)進行固相聚合，製作極限黏度 0.83dL/g 的聚對苯二甲酸乙二酯粒料(e)。

**【 0071 】**

(實施例 1~5、比較例 1~3)

在 180°C 下將上述的聚對苯二甲酸乙二酯粒料(c)進行 8 小時減壓乾燥(3Torr)後，將聚對苯二甲酸乙二酯的粒料(c)分別供給至擠出機，在 285°C 下加以熔解。將此聚合物用不銹鋼燒結體的濾材(公稱過濾精度 10 $\mu$ m 粒子 95%截留)進行過濾，從擠出嘴擠出成薄片狀後，使用靜電施加澆鑄法使其接觸表面溫度 30°C 的澆鑄鼓輪而冷卻固化，製作未拉伸薄膜。在 85°C 下、在長邊方向上將此未拉伸薄膜拉伸為 3.4 倍。用輥塗布法將前述易接著層塗布液塗布在 PET 薄膜的單面後，在 80°C 下乾燥 20 秒鐘。又，以最後(二軸拉伸後)的乾燥後的塗布量成為 0.06g/m<sup>2</sup> 的方式進行調整。使用拉幅機，在 95°C 下、在寬度方向上將此單軸拉伸薄膜拉伸 4.2 倍，在 235°C 下進行熱處理 5 秒鐘，得到表 1 的實施例 1 的聚對苯二甲酸乙二酯薄膜。

**【 0072 】** 此外，使用聚對苯二甲酸乙二酯粒料(b)~(e)，藉由除了變更熱處理溫度及熱處理時間外與實施例 1 幾乎同樣的步驟來得到表 1 的實施例 2~5 及比較例 1~3 的聚對苯二甲酸乙二酯薄膜。

**【 0073 】**

(實施例 1-1)

在實施例 1 得到的聚對苯二甲酸乙二酯薄膜的易接著層上，使用梅爾棒，以乾燥後的膜厚成為 5.0 $\mu$ m 的方式塗布硬塗物塗布液 10，使其在 80°C 下乾燥 1 分鐘後，照射紫外線(累計光量 200mJ/cm<sup>2</sup>)，得到硬塗薄膜。

## 【0074】

(實施例 1-1~5-1、1-2、2-2 及比較例 1-1~3-1)

採用表 2 中記載的條件，以與實施例 1-1 同樣的方法製作硬塗薄膜。

【0075】將製作的硬塗薄膜透過厚度 25 $\mu\text{m}$  的黏著層貼合於有機 EL 模組，製作可撓性顯示器。能夠藉由硬塗薄膜保護有機 EL 模組不受外部衝擊，能夠得到良好的可視性。

【0076】表 1

	PET 粒料		PET 薄膜					
	種類	極限黏度 (dl/g)	熱處理溫度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	熱處理時間 (sec)	極限黏度 (dl/g)	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	結晶化度	
							密度法(%)	ATR 法
實施例 1	(c)	0.67	235	5	0.65	50	51	1.29
實施例 2	(c)	0.67	230	10	0.65	100	50	1.28
實施例 3	(d)	0.75	235	5	0.72	50	52	1.24
實施例 4	(e)	0.83	235	5	0.80	50	52	1.25
實施例 5	(b)	0.62	235	5	0.60	50	52	1.25
比較例 1	(c)	0.67	220	5	0.65	50	47	1.31
比較例 2	(c)	0.67	250	5	0.65	50	54	1.15
比較例 3	(a)	0.58	230	5	0.56	50	51	1.29

【0077】表 2

	基材 PET 薄膜					硬塗物		
	水準	極限黏度 (dl/g)	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	結晶化度		塗布液	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	鉛筆硬度
				密度法(%)	ATR 法			
實施例 1-1	實施例 1	0.65	50	51	1.29	10	5.0	2H
實施例 2-1	實施例 2	0.65	100	50	1.28	10	5.0	3H
實施例 2-2	實施例 2	0.65	100	50	1.28	10	12.0	4H
實施例 3-1	實施例 3	0.72	50	52	1.24	10	5.0	2H
實施例 4-1	實施例 4	0.80	50	52	1.25	10	5.0	2H
實施例 5-1	實施例 5	0.60	50	52	1.25	10	5.0	2H
實施例 1-2	實施例 1	0.65	50	51	1.29	11	5.0	2H
比較例 1-1	比較例 1	0.65	50	47	1.31	10	5.0	H
比較例 2-1	比較例 2	0.65	50	54	1.15	10	5.0	H
比較例 3-1	比較例 3	0.56	50	51	1.29	10	5.0	H

### 產業上的可利用性

【0078】若根據本發明的話，便能夠提供在積層硬塗層等的情況下表面硬度變高的聚酯薄膜，藉由將本發明的在聚酯薄膜的表面積層硬塗層的硬塗薄膜用作可撓性顯示器等顯示體的表面保護薄膜，可以提供顯示體表面的耐刮傷、耐衝擊、耐變形等性質佳，設計性也優異的顯示體。

### 【符號說明】

無。

## 申請專利範圍

1. 一種可撓性顯示器之表面保護薄膜用的聚酯薄膜，其係厚度為 25~188 $\mu\text{m}$  且極限黏度為 0.60~1.0dL/g 的聚酯薄膜，  
總光線透射率為 85% 以上，霧度為 3% 以下，  
利用密度法的結晶化度為 48% 以上 65% 以下，並且利用全反射紅外吸收測定 (FT-IR ATR 測定) 的聚酯薄膜表面的結晶化度為 1.20 以上 3.0 以下，  
且該聚酯為聚對苯二甲酸乙二酯。
2. 如請求項 1 的可撓性顯示器之表面保護薄膜用的聚酯薄膜，其中在該聚酯薄膜的至少一面具有易接著層，  
且易接著層包含聚胺基甲酸酯樹脂。
3. 一種可撓性顯示器之表面保護薄膜用的硬塗薄膜，其在如請求項 1 或 2 的聚酯薄膜的至少一面具有硬塗層。
4. 一種顯示體，其使用如請求項 3 的硬塗薄膜作為表面保護薄膜。