

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6773151号
(P6773151)

(45) 発行日 令和2年10月21日(2020.10.21)

(24) 登録日 令和2年10月5日(2020.10.5)

(51) Int.Cl.	F 1
B 3 2 B 27/36 (2006.01)	B 3 2 B 27/36
B 3 2 B 7/023 (2019.01)	B 3 2 B 7/023
B 0 5 D 7/04 (2006.01)	B 0 5 D 7/04
B 0 5 D 3/02 (2006.01)	B 0 5 D 3/02 Z
B 0 5 D 5/06 (2006.01)	B 0 5 D 5/06 1 0 4 Z
請求項の数 14 (全 21 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2019-29234 (P2019-29234)	(73) 特許権者	000006035
(22) 出願日	平成31年2月21日(2019.2.21)		三菱ケミカル株式会社
(62) 分割の表示	特願2015-153069 (P2015-153069) の分割		東京都千代田区丸の内1-1-1
原出願日	平成27年8月3日(2015.8.3)	(74) 代理人	110000707
(65) 公開番号	特開2019-81381 (P2019-81381A)		特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所
(43) 公開日	令和1年5月30日(2019.5.30)	(72) 発明者	東條 好晃
審査請求日	平成31年2月21日(2019.2.21)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三 菱ケミカル株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2015-143520 (P2015-143520)	(72) 発明者	川崎 泰史
(32) 優先日	平成27年7月18日(2015.7.18)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三 菱ケミカル株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	審査官	團野 克也
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 積層ポリエステルフィルムおよび製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエステルフィルムの少なくとも片面に塗布層を有し、当該ポリエステルフィルムは、多層構成であり、少なくとも当該塗布層側の表層に粒子を配合してあり、当該塗布層表面は、算術平均粗さ(Sa)が25nm以上、60nm以下となる微細な凹凸が存在し、下記測定方法によるヘーズ値の低下量が1.0%以上であることを特徴とする積層ポリエステルフィルム。

測定方法：機能層として、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート80重量部、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート20重量部、光重合開始剤(商品名：イルガキュア184、チバスペシャルティケミカルズ株式会社製)5重量部、メチルエチルケトン200重量部の混合塗液を乾燥膜厚が2μmになるように前記塗布層上に塗布し、紫外線を照射して硬化させたハードコート層を形成し、JIS K 7136に準拠してヘーズ値を測定し、機能層を形成する前の積層ポリエステルフィルムのヘーズ値からの差を計算する。

【請求項2】

ポリエステルフィルムの少なくとも片面に塗布層を有し、当該ポリエステルフィルムは、多層構成であり、少なくとも当該塗布層側の表層に粒子を配合してあり、当該塗布層表面は、算術平均粗さ(Sa)が25nm以上、60nm以下となる微細な凹凸が存在し、下記測定方法によるヘーズ値の低下量が1.0%以上であることにより、機能層の加工・

未加工の判別機能を有することを特徴とする積層ポリエステルフィルム。

測定方法：機能層として、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート80重量部、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート20重量部、光重合開始剤（商品名：イルガキュア184、チバスペシャルティケミカルズ株式会社製）5重量部、メチルエチルケトン200重量部の混合塗液を乾燥膜厚が2 μ mになるように前記塗布層上に塗布し、紫外線を照射して硬化させたハードコート層を形成し、JIS K 7136に準拠してヘーズ値を測定し、機能層を形成する前の積層ポリエステルフィルムのヘーズ値からの差を計算する。

【請求項3】

ポリエステルフィルムの少なくとも片面に塗布層を有し、当該ポリエステルフィルムは、多層構成であり、少なくとも当該塗布層側の表層に粒子を配合してあり、当該塗布層表面は、算術平均粗さ(Sa)が25nm以上、60nm以下となる微細な凹凸が存在し、当該塗布層上にハードコート層を有し、当該塗布層上に当該ハードコート層を形成した際に、ヘーズ値が1.0%以上低下することを特徴とする積層ポリエステルフィルム。

【請求項4】

前記塗布層上に機能層を有する請求項1または2に記載の積層ポリエステルフィルム。

【請求項5】

前記機能層がハードコート層である請求項4に記載の積層ポリエステルフィルム。

【請求項6】

前記ハードコート層が、活性エネルギー線硬化性の(メタ)アクリレートを含む組成物の重合硬化物である請求項5に記載の積層ポリエステルフィルム。

【請求項7】

前記塗布層の表面高さ分布のとがり(Sku)が12以下である請求項1または2に記載の積層ポリエステルフィルム。

【請求項8】

前記塗布層が、架橋剤を併用して形成された層である請求項1～7のいずれかに記載の積層ポリエステルフィルム。

【請求項9】

前記塗布層が、粒子を含有する請求項1～8のいずれかに記載の積層ポリエステルフィルム。

【請求項10】

前記塗布層が、アクリル樹脂またはウレタン樹脂を含有する請求項1～9のいずれかに記載の積層ポリエステルフィルム。

【請求項11】

請求項1～10のいずれかに記載の積層ポリエステルフィルムを用いてなる透明電極。

【請求項12】

請求項1～11のいずれかに記載の積層ポリエステルフィルムを用いてなる成型用フィルム。

【請求項13】

多層構成であり、少なくとも片側の表層に粒子を配合してあるポリエステルフィルムの該少なくとも片側の表層表面に、フィルム製造の工程内でインラインコーティングにより塗布層を形成し、当該塗布層および当該ポリエステルフィルムを少なくとも一方に延伸する工程を有し、当該塗布層表面は、算術平均粗さ(Sa)が25nm以上、60nm以下となる微細な凹凸が存在し、当該塗布層上に機能層としてハードコート層を形成した際に、ヘーズ値が1.0%以上低下することを特徴とする積層ポリエステルフィルムの製造方法。

【請求項14】

多層構成であり、少なくとも片側の表層に粒子を配合してあるポリエステルフィルムの該少なくとも片側の表層表面に、100～180の熱処理を経て塗布層を形成する工程

10

20

30

40

50

を有し、当該塗布層表面は、算術平均粗さ（ S_a ）が25nm以上、60nm以下となる微細な凹凸が存在し、当該塗布層上に機能層としてハードコート層を形成した際に、ヘーズ値が1.0%以上低下することを特徴とする積層ポリエステルフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層ポリエステルフィルムに関するものであり、例えば、タッチパネル等の透明電極や成型用フィルム等、ハードコート層等の機能層を形成する用途において、機能層の加工・未加工の区別を付けやすくするために好適な積層ポリエステルフィルムに関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

近年、ポリエステルフィルムは、各種の光学用フィルムや成型用フィルムに多く用いられ、各種ディスプレイ等の部材であるタッチパネル等の透明電極、反射防止フィルム、プリズムシート、光拡散シート、電磁波シールドフィルムや、インモールド転写フィルム、インモールドラベルフィルム等の用途に用いられている。これらの部材に用いられるベースフィルムには優れた透明性、視認性が要求される。

【0003】

そのため、これらの用途に用いられるフィルムは高い透明性を有するものが一般的である。ところが、透明性が高いために、各種の機能層を形成した加工後のフィルムと、加工する前の未加工フィルムとの区別を容易に付けることができず、特に枚葉形態にしたときに加工品と未加工品を間違える可能性がある。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2005-97571号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記実情に鑑みなされたものであって、その解決課題は、ハードコート層等の機能層を形成する用途において、機能層の加工・未加工の区別を付けやすくすることができる、優れた積層ポリエステルフィルムを提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記実情に鑑み、鋭意検討した結果、特定の構成からなる積層ポリエステルフィルムを用いれば、上述の課題を容易に解決できることを知見し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

すなわち、本発明の要旨は、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に塗布層を有し、当該塗布層表面の算術平均粗さ（ S_a ）が25nm以上となる微細な凹凸が当該塗布層上に存在し、当該塗布層上に機能層を形成した際に、ヘーズ値が1.0%以上低下することを特徴とする積層ポリエステルフィルムに存する。

40

【発明の効果】

【0008】

本発明の積層ポリエステルフィルムによれば、ハードコート層等の種々の機能層を形成することにより、ヘーズが大きく下がり、機能層の加工・未加工の区別を付けやすくすることができる基材フィルムを提供することができ、その工業的価値は高い。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明における積層ポリエステルフィルムを構成するポリエステルフィルムは単層構成

50

であっても多層構成であってもよく、2層、3層構成以外にも本発明の要旨を越えない限り、4層またはそれ以上の多層であってもよく、特に限定されるものではない。

【0010】

本発明において使用するポリエステルは、ホモポリエステルであっても共重合ポリエステルであってもよい。ホモポリエステルからなる場合、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとを重縮合させて得られるものが好ましい。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などが挙げられ、脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。代表的なポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート等が例示される。一方、共重合ポリエステルのジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、フタル酸、

10

【0011】

ポリエステルの重合触媒としては、特に制限はなく、従来公知の化合物を使用することができ、例えば、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物、マンガン化合物、アルミニウム化合物、マグネシウム化合物、カルシウム化合物等が挙げられる。この中でも、チタン化合物やゲルマニウム化合物は触媒活性が高く、少量で重合を行うことが

20

【0012】

チタン化合物を用いたポリエステルの場合、チタン元素含有量は、好ましくは50ppm以下、より好ましくは1~20ppm、さらに好ましくは2~10ppmの範囲である。チタン化合物の含有量が多すぎる場合は、ポリエステルの劣化が促進され黄色味が強いフィルムとなる場合があり、また、含有量が少なすぎる場合は、重合効率が悪くコストアップや十分な強度を有するフィルムが得られない場合がある。また、チタン化合物によるポリエステルを用いる場合、溶融押出する工程での劣

30

【0013】

本発明のポリエステルフィルム中にはフィルムの耐候性の向上、タッチパネル等に用いられる液晶ディスプレイの液晶等の劣化防止のために、紫外線吸収剤を含有させることも

40

【0014】

紫外線吸収剤としては、有機系紫外線吸収剤と無機系紫外線吸収剤があるが、透明性の観点からは有機系紫外線吸収剤が好ましい。有機系紫外線吸収剤としては、特に限定されないが、例えば、環状イミノエステル系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系などが挙げられる。耐久性の観点からは環状イミノエステル系、ベンゾトリアゾール系がより好ましい。また、紫外線吸収剤を2種類以上併用して用いることも可能である。

【0015】

本発明のフィルムのポリエステルの層中には、易滑性の付与および各工程での傷発生防止

50

を主たる目的として、粒子を配合することも可能である。粒子を配合する場合、配合する粒子の種類は、易滑性付与可能な粒子であれば特に限定されるものではなく、具体例としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、カオリン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン等の無機粒子、アクリル樹脂、スチレン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等の有機粒子等が挙げられる。さらに、ポリエステル製造工程中、触媒等の金属化合物の一部を沈殿、微分散させた析出粒子を用いることもできる。これらの中でも特に少量で効果が出やすいという点でシリカ粒子が好ましい。

【0016】

また、粒子の平均粒径は、通常5 μm 以下、好ましくは0.01~3 μm の範囲である。平均粒径が5 μm を超える場合には、フィルムの表面粗度が粗くなりすぎて、後工程において種々の機能層等を形成させる場合等に不具合が生じる場合がある。

【0017】

さらにポリエステル層中の粒子含有量は、通常5重量%未満、好ましくは0.0003~3重量%の範囲である。粒子が無い場合、あるいは少ない場合は、フィルムの透明性が高くなり、良好なフィルムとなるが、滑り性が不十分となる場合があるため、塗布層中に粒子を入れることにより、滑り性を向上させる等の工夫が必要な場合がある。また、粒子含有量が5重量%を超えて添加する場合には機能層を形成してもヘーズが十分に下がりず、フィルムの透明性が不十分な場合がある。

【0018】

使用する粒子の形状に関しても特に限定されるわけではなく、球状、塊状、棒状、扁平状等のいずれを用いてもよい。また、その硬度、比重、色等についても特に制限はない。これら一連の粒子は、必要に応じて2種類以上を併用してもよい。

【0019】

ポリエステル層中に粒子を添加する方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の方法を採用しうる。例えば、各層を構成するポリエステルを製造する任意の段階において添加することができるが、好ましくはエステル化もしくはエステル交換反応終了後、添加するのが良い。

【0020】

なお、本発明におけるポリエステルフィルム中には、上述の粒子以外に必要なに応じて従来公知の酸化防止剤、帯電防止剤、熱安定剤、潤滑剤、染料、顔料等を添加することができる。

【0021】

本発明におけるポリエステルフィルムの厚みは、フィルムとして製膜可能な範囲であれば特に限定されるものではないが、通常10~350 μm 、好ましくは20~300 μm の範囲である。

【0022】

本発明のフィルムの製膜方法としては、通常知られている製膜法を採用でき、特に制限はない。例えば、二軸延伸ポリエステルフィルムを製造する場合、まず先に述べたポリエステル原料を、押出機を用いてダイから熔融押し出しし、熔融シートを冷却ロールで冷却固化して未延伸シートを得る。この場合、シートの平面性を向上させるためシートと回転冷却ドラムとの密着性を高めることが好ましく、静電印加密着法や液体塗布密着法が好ましく採用される。次に得られた未延伸シートを一方向にロールまたはテンター方式の延伸機により延伸する。延伸温度は、通常70~120、好ましくは80~110であり、延伸倍率は通常2.5~7倍、好ましくは3.0~6倍である。次いで、一段目の延伸方向と直交する方向に、通常70~170で、延伸倍率は通常2.5~7倍、好ましくは3.0~6倍で延伸する。引き続き180~270の温度で緊張下または30%以内の弛緩下で熱処理を行い、二軸配向フィルムを得る方法が挙げられる。上記の延伸においては、一方向の延伸を2段階以上で行う方法を採用することもできる。その場合、最終的

10

20

30

40

50

に二方向の延伸倍率がそれぞれ上記範囲となるように行うのが好ましい。

【0023】

また、本発明においては積層ポリエステルフィルムを構成するポリエステルフィルム製造に関しては同時二軸延伸法を採用することもできる。同時二軸延伸法は、前記の未延伸シートを通常70～120、好ましくは80～110で温度コントロールされた状態で機械方向および幅方向に同時に延伸し配向させる方法であり、延伸倍率としては、面積倍率で4～50倍、好ましくは7～35倍、さらに好ましくは10～25倍である。そして、引き続き、170～270の温度で緊張下または30%以内の弛緩下で熱処理を行い、延伸配向フィルムを得る。上述の延伸方式を採用する同時二軸延伸装置に関しては、スクリー方式、パンタグラフ方式、リニア駆動方式等、従来公知の延伸方式を採用することができる。

10

【0024】

次に本発明における積層ポリエステルフィルムを構成する塗布層の形成について説明する。塗布層に関しては、ポリエステルフィルムの製膜工程中にフィルム表面を処理する、インラインコーティングにより設けられてもよく、一旦製造したフィルム上に系外で塗布する、オフラインコーティングを採用してもよい。より好ましくはインラインコーティングにより形成されるものである。

【0025】

インラインコーティングは、ポリエステルフィルム製造の工程内でコーティングを行う方法であり、具体的には、ポリエステルを溶融押出ししてから延伸後熱固定して巻き上げるまでの任意の段階でコーティングを行う方法である。通常は、溶融、急冷して得られる未延伸シート、延伸された一軸延伸フィルム、熱固定前の二軸延伸フィルム、熱固定後で巻上前のフィルムの何れかにコーティングする。以下に限定するものではないが、例えば逐次二軸延伸においては、特に長手方向（縦方向）に延伸された一軸延伸フィルムにコーティングした後に横方向に延伸する方法が優れている。かかる方法によれば、製膜と塗布層形成を同時に行うことができるため製造コスト上のメリットがあり、また、コーティング後に延伸を行うために、塗布層の厚みを延伸倍率により変化させることもでき、オフラインコーティングに比べ、薄膜コーティングをより容易に行うことができる。また、延伸前にフィルム上に塗布層を設けることにより、塗布層を基材フィルムと共に延伸することができ、それにより塗布層を基材フィルムに強固に密着させることができる。さらに、二軸延伸ポリエステルフィルムの製造において、クリップ等によりフィルム端部を把持しつつ延伸することで、フィルムを縦および横方向に拘束することができ、熱固定工程において、しわ等が入らず平面性を維持したまま高温をかけることができる。それゆえ、塗布後に施される熱処理が他の方法では達成されない高温とすることができるために、塗布層の造膜性が向上し、塗布層と基材フィルムをより強固に密着させることができ、さらには、強固な塗布層とすることができ、塗布層上に形成され得る各種の機能層との密着性や耐湿熱性等の性能を向上させることができる。

20

30

【0026】

本発明においては、塗布層を有し、当該塗布層上に機能層を形成した際に、表面の算術平均粗さ(Sa)が25nm以上となる微細な凹凸が存在する塗布層を有し、当該塗布層上に機能層を形成した際に、ヘーズ値が1.0%以上低下することを必須の要件とするものである。

40

【0027】

本発明のフィルムは、ハードコート層等の機能層を形成後にヘーズが低下することで、機能層の加工・未加工の区別を付けやすくする設計である。

【0028】

塗布層上に機能層を形成した際に、ヘーズ値を1.0%以上低下させるためには、基材のポリエステルフィルムや塗布層により形成された表面凹凸を、機能層の形成により低減させるという手法が効果的である。表面凹凸の形成は、前記、フィルムヘーズの調整と同様、基材のポリエステルフィルムの設計や塗布層の設計の双方から可能である。基材のポ

50

リエステルフィルムの設計で調整する場合は、例えば、多層構成にして、ポリエステルフィルムの中層よりも塗布層側（機能層を形成する側）の最表ポリエステルフィルム層に粒子を含有させる方法が、表面凹凸を形成しやすいために好ましい。また、基材の設計による調整より、機能層と直接接触する、つまり本発明の積層ポリエステルフィルムの最表層となる塗布層の設計による調整を主として表面凹凸を形成する手法が、機能層を形成した際のヘーズ低下が効率的となるためにより好ましい。

【0029】

本発明では、3次元粗さパラメータにおいて、塗布層表面の算術平均粗さ（ Sa ）が25nm以上の範囲であることを必須とするものである。

【0030】

具体的に説明すると、算術平均粗さ（ Sa ）とは、二次元の Ra を三次元に拡張したもので、表面形状曲面と平均面で囲まれた部分の体積を測定面積で割ったものであり、以下の式から求められる。表面を XY 面、高さ方向を Z 軸とした時、 A ：定義された領域（画像全体とする）、 $Z(x, y)$ ：画像点 (x, y) の高さ 0 の面からの高さとなると、下記式で示される。

【0031】

【数1】

$$Sa = \frac{1}{A} \iint_A |z(x, y)| dx dy$$

【0032】

また、好ましい形態として、表面高さ分布とがり（ Sk_u ）が1.2以下であるものとする。

【0033】

表面高さ分布とがり（ Sk_u ）とは、表面形状曲面の鋭さの尺度で、表面高さ分布の広がり特徴づけるもので、次式で定義される。

【0034】

【数2】

$$Sk_u = \frac{1}{Sq^4} \left[\frac{1}{A} \iint_A z^4(x, y) dx dy \right]$$

【0035】

上記式中、 Sq とは、二次元の Rq （ RMS ）を三次元に拡張したものであり、これは統計学で標準偏差を表している。表面形状曲面と平均面との距離を二乗した曲面と、平均面によりはさまれる部分の体積を測定面積で割った後に平方根を求めた二乗平均平方根偏差であり、以下の式から求めることができる。

【0036】

【数3】

$$Sq = \sqrt{\frac{1}{A} \iint_A z^2(x, y) dx dy}$$

【0037】

なお、 Sk_u が3の時が正規分布であることを表し、この数値が小さくなるにしたがって、表面高さ分布がなだらかな形状をしており、数値が大きくなるに従って突起がシャープであることを表す。

【0038】

機能層によりヘーズが低下する表面凹凸を形成する方法としては、例えば、塗布層自体に凹凸をつける方法や、粒子を含有させる方法が挙げられる。

【0039】

塗布層自体に凹凸をつける方法としては、例えば、アニオン性とカチオン性のポリマー同士を混合させて塗布層を形成する方法や、ガラス転移温度（ Tg ）の高いポリマーを塗布して、フィルム延伸工程を経て塗布層を形成する方法が挙げられる。アニオン性とカチオン性のポリマー同士を混合させて塗布層を形成する方法が効果的に表面凹凸を形成する

10

20

30

40

50

ことができるため好ましい。

【0040】

塗布層に粒子を含有させる方法の場合、含有する粒子量が多くなるにつれて塗布層から粒子の脱落が起きやすくなることがあるため、塗布層自体に凹凸をつける方法が好ましい。また、塗布層表面に凹凸をつけることで、表面積が増えるため、機能層との密着性向上にも寄与できるという効果もある。

【0041】

本発明のポリエステルフィルムの塗布層に用いられるポリマーのTgとしては、通常は50以上、好ましくは60～150の範囲、より好ましくは70～130の範囲である。上記の範囲のポリマーを使用することで、フィルムの延伸工程により塗布層自体に凹凸が形成され、ヘーズの高いフィルムを得ることができる。

10

【0042】

塗布層表面に凹凸を形成するためには、各種のポリマーを使用することができ、ポリマーとしては従来公知のポリマーを使用することができる。ポリマーの具体例としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニル（ポリビニルアルコール、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体等）、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンイミン、メチルセルロース、ヒドロキシセルロース、でんぷん類等が挙げられる。これらの中でも、塗布層表面の凹凸の形成、ハードコート層等の機能層との密着性向上、塗布外観向上の観点から、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂を使用することがより好ましい。様々な機能層との密着性が良いという観点に置いて、アクリル樹脂、ウレタン樹脂を使用することがより好ましい。

20

【0043】

アクリル樹脂とは、アクリル系、メタアクリル系のモノマーに代表されるような、炭素-炭素二重結合を持つ重合性モノマーからなる重合体である。これらは、単独重合体あるいは共重合体いずれでも差し支えない。また、それら重合体と他のポリマー（例えばポリエステル、ポリウレタン等）との共重合体も含まれる。例えば、ブロック共重合体、グラフト共重合体である。あるいは、ポリエステル溶液、またはポリエステル分散液中で炭素-炭素二重結合を持つ重合性モノマーを重合して得られたポリマー（場合によってはポリマーの混合物）も含まれる。同様にポリウレタン溶液、ポリウレタン分散液中で炭素-炭素二重結合を持つ重合性モノマーを重合して得られたポリマー（場合によってはポリマーの混合物）も含まれる。同様にして他のポリマー溶液、または分散液中で炭素-炭素二重結合を持つ重合性モノマーを重合して得られたポリマー（場合によってはポリマー混合物）も含まれる。また、密着性をより向上させるために、ヒドロキシル基、アミノ基を含有することも可能である。

30

【0044】

上記炭素-炭素二重結合を持つ重合性モノマーとしては、特に限定はしないが、特に代表的な化合物としては、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸のような各種カルボキシル基含有モノマー類、およびそれらの塩；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、モノブチルヒドロキルフマレート、モノブチルヒドロキシイタコネートのような各種の水酸基含有モノマー類；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレートのような各種の（メタ）アクリル酸エステル類；（メタ）アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドまたは（メタ）アクリロニトリル等のような種々の窒素含有化合物；スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエンのような各種スチレン誘導体、プロピオン酸ビニルのような各種のビニルエステル類； α -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のような種々の珪素含有重合性モノマー類；燐含有ビニル系モノマー類；塩化ビニル、塩化ビリデンのような各種のハロゲン化ビニル類；ブタジエンのような各種共役ジエン類が挙げられる。

40

50

【0045】

ウレタン樹脂とは、ウレタン結合を分子内に有する高分子化合物のことである。通常ウレタン樹脂はポリオールとイソシアネートの反応により作成される。ポリオールとしては、ポリカーボネートポリオール類、ポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリオレフィンポリオール類、アクリルポリオール類が挙げられ、これらの化合物は単独で用いても、複数種用いてもよい。

【0046】

ポリカーボネートポリオール類は、多価アルコール類とカーボネート化合物とから、脱アルコール反応によって得られる。多価アルコール類としては、エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、ネオペンチルグリコール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、3, 3 - ジメチロールヘプタン等が挙げられる。カーボネート化合物としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート等が挙げられ、これらの反応から得られるポリカーボネート系ポリオール類としては、例えば、ポリ(1, 6 - ヘキシレン)カーボネート、ポリ(3 - メチル - 1, 5 - ペンチレン)カーボネート等が挙げられる。

【0047】

ポリエステルポリオール類としては、多価カルボン酸(マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等)またはそれらの酸無水物と多価アルコール(エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6 - ヘキサジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール、2 - メチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 8 - オクタンジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ヘキサジオール、1, 9 - ノナンジオール、2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - ブチル - 2 - ヘキシル - 1, 3 - プロパンジオール、シクロヘキサジオール、ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、ジメタノールベンゼン、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、アルキルジアルカノールアミン、ラクトンジオール等)の反応から得られるものが挙げられる。

【0048】

ポリエーテルポリオール類としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール等が挙げられる。

【0049】

各種の機能層との密着性を向上させるために、上記ポリオール類の中でもポリカーボネートポリオール類およびポリエステルポリオール類がより好適に用いられる。

【0050】

ウレタン樹脂を得るために使用されるポリイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、 C_6H_4 、 C_6H_2 、 C_6H_3 - テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香環を有する脂肪族ジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシア

10

20

30

40

50

ネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシルジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート等が例示される。これらは単独で用いても、複数種併用してもよい。

【0051】

ウレタン樹脂を合成する際に鎖延長剤を使用してもよく、鎖延長剤としては、イソシアネート基と反応する活性基を2個以上有するものであれば特に制限はなく、一般的には、水酸基またはアミノ基を2個有する鎖延長剤を主に用いることができる。

【0052】

水酸基を2個有する鎖延長剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール等の脂肪族グリコール、キシリレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン等の芳香族グリコール、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレート等のエステルグリコールといったグリコール類を挙げることができる。また、アミノ基を2個有する鎖延長剤としては、例えば、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン等の芳香族ジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサレンジアミン、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、トリメチルヘキサレンジアミン、2-ブチル-2-エチル-1,5-ペンタンジアミン、1,8-オクタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、1,10-デカンジアミン等の脂肪族ジアミン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジアミン、イソプロピリチンシクロヘキシル-4,4'-ジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等の脂環族ジアミン等が挙げられる。

【0053】

本発明におけるウレタン樹脂は、溶剤を媒体とするものであってもよいが、好ましくは水を媒体とするものである。ウレタン樹脂を水に分散または溶解させるには、乳化剤を用いる強制乳化型、ウレタン樹脂中に親水性基を導入する自己乳化型あるいは水溶型等がある。特に、ウレタン樹脂の構造中にイオン基を導入しアイオノマー化した自己乳化タイプが、液の貯蔵安定性や得られる塗布層の耐水性、透明性、密着性に優れており好ましい。

【0054】

また、導入するイオン基としては、カルボキシル基、スルホン酸、リン酸、ホスホン酸、第4級アンモニウム塩等、種々のものが挙げられるが、カルボキシル基が好ましい。ウレタン樹脂にカルボキシル基を導入する方法としては、重合反応の各段階の中で種々の方法が取り得る。例えば、プレポリマー合成時に、カルボキシル基を持つ樹脂を共重成分として用いる方法や、ポリオールやポリイソシアネート、鎖延長剤などの一成分としてカルボキシル基を持つ成分を用いる方法がある。特に、カルボキシル基含有ジオールを用いて、この成分の仕込み量によって所望の量のカルボキシル基を導入する方法が好ましい。例えば、ウレタン樹脂の重合に用いるジオールに対して、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ビス-(2-ヒドロキシエチル)プロピオン酸、ビス-(2-ヒドロキシエチル)ブタン酸等を共重合させることができる。またこのカルボキシル基はアンモニア、アミン、アルカリ金属類、無機アルカリ類等で中和した塩の形にするのが好ましい。特に好ましいものは、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミンである。かかるポリウレタン樹脂は、塗布後の乾燥工程において中和剤が外れたカルボキシル基を、他の架橋剤による架橋反応点として用いることが出来る。これにより、塗布前の液の状態での安定性に優れる上、得られる塗布層の耐久性、耐溶剤性、耐水性、耐ブロッキング性等をさらに改善することが可能となる。

【0055】

ポリエステル樹脂とは、主な構成成分として例えば、下記のような多価カルボン酸および多価ヒドロキシ化合物からなるものが挙げられる。すなわち、多価カルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、フタル酸、4,4'-ジフェニルジカ

10

20

30

40

50

ルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸および、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、5-ソジウムスルホイソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、グルタル酸、コハク酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水フタル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、トリメリット酸モノカリウム塩およびそれらのエステル形成性誘導体などを用いることができ、多価ヒドロキシ化合物としては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、p-キシリレングリコール、ビスフェノールA-エチレングリコール付加物、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリテトラメチレンオキシドグリコール、ジメチロ-ルプロピオン酸、グリセリン、トリメチロ-ルプロパン、ジメチロ-ルエチルスルホン酸ナトリウム、ジメチロ-ルプロピオン酸カリウムなどを用いることができる。これらの化合物の中から、それぞれ適宜1つ以上を選択し、常法の重縮合反応によりポリエステル樹脂を合成すればよい。

【0056】

アクリル樹脂とは、アクリル系、メタアクリル系のモノマーに代表されるような、炭素-炭素二重結合を持つ重合性モノマーからなる重合体である。これらは、単独重合体あるいは共重合体いずれでも差し支えない。また、それら重合体と他のポリマー（例えばポリエステル、ポリウレタン等）との共重合体も含まれる。例えば、ブロック共重合体、グラフト共重合体である。あるいは、ポリエステル溶液、またはポリエステル分散液中で炭素-炭素二重結合を持つ重合性モノマーを重合して得られたポリマー（場合によってはポリマーの混合物）も含まれる。同様にポリウレタン溶液、ポリウレタン分散液中で炭素-炭素二重結合を持つ重合性モノマーを重合して得られたポリマー（場合によってはポリマーの混合物）も含まれる。同様にして他のポリマー溶液、または分散液中で炭素-炭素二重結合を持つ重合性モノマーを重合して得られたポリマー（場合によってはポリマー混合物）も含まれる。また、密着性をより向上させるために、ヒドロキシル基、アミノ基を含有することも可能である。

【0057】

上記炭素-炭素二重結合を持つ重合性モノマーとしては、特に限定はしないが、特に代表的な化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸のような各種カルボキシル基含有モノマー類、およびそれらの塩；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、モノブチルヒドロキルフマレート、モノブチルヒドロキシイタコネートのような各種の水酸基含有モノマー類；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレートのような各種の（メタ）アクリル酸エステル類；（メタ）アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドまたは（メタ）アクリロニトリル等のような種々の窒素含有化合物；スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエンのような各種スチレン誘導体、プロピオン酸ビニルのような各種のビニルエステル類； α -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のような種々の珪素含有重合性モノマー類；燐含有ビニル系モノマー類；塩化ビニル、塩化ビリデンのような各種のハロゲン化ビニル類；ブタジエンのような各種共役ジエン類が挙げられる。

【0058】

また、塗布層の強度を向上させるために、架橋剤を併用することも可能である。架橋剤とは従来公知の材料を使用することができ、例えば、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、メラミン化合物、イソシアネート系化合物、カルボジイミド系化合物、シランカップ

10

20

30

40

50

リング化合物等が挙げられる。また、より機能層との密着性を向上させる等のために、2種類以上の架橋剤を併用することも可能である。密着性が良好であるという観点において、上記中でもオキサゾリン化合物、エポキシ化合物、メラミン化合物、イソシアネート系化合物、カルボジイミド系化合物が好ましく、特にオキサゾリン化合物、エポキシ化合物、メラミン化合物、イソシアネート系化合物、カルボジイミド系化合物から選ばれる2種類以上の架橋剤を併用することで格段に密着性が向上するためにより好ましい。また、塗布層の強度を高くするという観点においては、メラミン化合物がより好ましい。

【0059】

オキサゾリン化合物とは、分子内にオキサゾリン基を有する化合物であり、特にオキサゾリン基を含有する重合体が好ましく、付加重合性オキサゾリン基含有モノマー単独もしくは他のモノマーとの重合によって作成できる。付加重合性オキサゾリン基含有モノマーは、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン等を挙げることができ、これらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。これらの中でも2-イソプロペニル-2-オキサゾリンが工業的にも入手しやすく好適である。他のモノマーは、付加重合性オキサゾリン基含有モノマーと共重合可能なモノマーであれば制限なく、例えばアルキル(メタ)アクリレート(アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基)等の(メタ)アクリル酸エステル類；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、スチレンスルホン酸およびその塩(ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、第三級アミン塩等)等の不飽和カルボン酸類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；(メタ)アクリルアミド、*N*-アルキル(メタ)アクリルアミド、*N,N*-ジアルキル(メタ)アクリルアミド、(アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等)等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；エチレン、プロピレン等の-オレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等の含ハロゲン、-不飽和モノマー類；スチレン、-メチルスチレン、等の、-不飽和芳香族モノマー等を挙げることができ、これらの1種または2種以上のモノマーを使用することができる。

【0060】

オキサゾリン化合物に含有されるオキサゾリン基の含有量は、オキサゾリン基量で、通常0.5~10mmol/g、好ましくは1~9mmol/g、より好ましくは3~8mmol/g、さらに好ましくは4~6mmol/gの範囲である。上記範囲での使用が、各種の機能層への密着性が向上し好ましい。

【0061】

エポキシ化合物とは、分子内にエポキシ基を有する化合物であり、例えば、エピクロロヒドリンとエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、ビスフェノールA等の水酸基やアミノ基との縮合物が挙げられ、ポリエポキシ化合物、ジエポキシ化合物、モノエポキシ化合物、グリシジルアミン化合物等がある。ポリエポキシ化合物としては、例えば、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアネート、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ジエポキシ化合物としては、例えば、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシ

ジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、モノエポキシ化合物としては、例えば、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、グリシジリアミン化合物としてはN,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、1,3-ビス(N,N-ジグリシジリアミノ)シクロヘキササン等が挙げられる。

【0062】

メラミン化合物とは、化合物中にメラミン骨格を有する化合物のことであり、例えば、アルキロール化メラミン誘導体、アルキロール化メラミン誘導体にアルコールを反応させて部分的あるいは完全にエーテル化した化合物、およびこれらの混合物を用いることができる。エーテル化に用いるアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、イソブタノール等が好適に用いられる。また、メラミン化合物としては、単量体、あるいは2量体以上の多量体のいずれであってもよく、あるいはこれらの混合物を用いてもよい。さらに、メラミンの一部に尿素等を共縮合したのも使用できるし、メラミン化合物の反応性を上げるために触媒を使用することも可能である。

10

【0063】

イソシアネート系化合物とは、イソシアネート、あるいはブロックイソシアネートに代表されるイソシアネート誘導体構造を有する化合物のことである。イソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート、 C_6H_4 、 C_6H_2 、 C_6H_3 -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香環を有する脂肪族イソシアネート、メチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、イソプロピリデンジシクロヘキシルジイソシアネート等の脂環族イソシアネート等が例示される。また、これらイソシアネートのピュレット化物、イソシアヌレート化物、ウレトジオン化物、カルボジイミド変性体等の重合体や誘導体も挙げられる。これらは単独で用いても、複数種併用してもよい。上記イソシアネートの中でも、紫外線による黄変を避けるために、芳香族イソシアネートよりも脂肪族イソシアネートまたは脂環族イソシアネートがより好ましい。

20

30

【0064】

ブロックイソシアネートの状態で使用する場合、そのブロック剤としては、例えば重亜硫酸塩類、フェノール、クレゾール、エチルフェノールなどのフェノール系化合物、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール、ベンジルアルコール、メタノール、エタノールなどのアルコール系化合物、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトンなどの活性メチレン系化合物、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタンなどのメルカプタン系化合物、 ϵ -カプロラクタム、 γ -バレロラクタムなどのラクタム系化合物、ジフェニルアニリン、アニリン、エチレンイミンなどのアミン系化合物、アセトアニリド、酢酸アミドの酸アミド化合物、ホルムアルデヒド、アセトアルドオキシム、アセトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム系化合物が挙げられ、これらは単独でも2種以上の併用であってもよい。これらの中でも特に機能層との密着性が向上しやすいという観点から活性メチレン系化合物であることが好ましい。

40

【0065】

また、本発明におけるイソシアネート系化合物は単体で用いてもよいし、各種ポリマーとの混合物や結合物として用いてもよい。イソシアネート系化合物の分散性や架橋性を向上させるという意味において、ポリエステル樹脂やウレタン樹脂との混合物や結合物を使用することが好ましい。

【0066】

50

カルボジイミド系化合物とは、カルボジイミド構造を有する化合物のことであり、塗布層上に形成され得る各種の表面機能層との密着性の向上や、塗布層の耐湿熱性の向上のために用いられるものである。カルボジイミド系化合物は、分子内にカルボジイミド、あるいはカルボジイミド誘導体構造を1つ以上有する化合物であるが、より良好な密着性等のために、分子内に2つ以上有するポリカルボジイミド系化合物がより好ましい。

【0067】

カルボジイミド系化合物は従来公知の技術で合成することができ、一般的には、ジイソシアネート化合物の縮合反応が用いられる。ジイソシアネート化合物としては、特に限定されるものではなく、芳香族系、脂肪族系いずれも使用することができ、具体的には、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、フェレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。

10

【0068】

さらに本発明の効果を消失させない範囲において、ポリカルボジイミド系化合物の水溶性や水分散性を向上させるために、界面活性剤を添加することや、ポリアルキレンオキシド、ジアルキルアミノアルコールの四級アンモニウム塩、ヒドロキシアルキルスルホン酸塩などの親水性モノマーを添加して用いてもよい。

20

【0069】

カルボジイミド系化合物に含有されるカルボジイミド基の含有量は、カルボジイミド当量(カルボジイミド基1molを与えるためのカルボジイミド化合物の重さ[g])で、通常100~1000、好ましくは250~800、より好ましくは300~700、さらに好ましくは350~650の範囲である。上記範囲での使用が、各種の機能層への密着性が向上し好ましい。

【0070】

なお、これら架橋剤は、乾燥過程や、製膜過程において、反応させて塗布層の性能を向上させる設計で用いている。できあがった塗布層中には、これら架橋剤の未反応物、反応後の化合物、あるいはそれらの混合物が存在しているものと推測できる。

30

【0071】

本発明のポリエステルフィルムの塗布層には、滑り性やブロッキングを改良するために、塗布層の形成に粒子を併用することが好ましい。粒子の平均粒径は好ましくは0.001 μm ~1.0 μm 、より好ましくは0.005 μm ~0.5 μm 、さらに好ましくは0.01 μm ~0.2 μm の範囲である。

【0072】

使用する粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化金属等の無機粒子、あるいは架橋高分子粒子等の有機粒子等を挙げることができる。特に、塗布層への分散性の観点からは、シリカ粒子が好適である。

【0073】

さらに本発明の主旨を損なわない範囲において、塗布層の形成には必要に応じて消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、有機系潤滑剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、発泡剤、染料、顔料等を併用することも可能である。

40

【0074】

本発明における積層ポリエステルフィルムを構成する塗布層を形成する塗布液中の全不揮発成分に対する割合として、ポリマーは、好ましくは97重量%以下、より好ましくは20~95重量%の範囲、さらに好ましくは30~90重量%の範囲である。上記範囲で使用することにより、塗布層表面の凹凸の形成に効果がある。

【0075】

本発明における積層ポリエステルフィルムを構成する塗布層を形成する塗布液中の全不

50

揮発成分に対する割合として、架橋剤は、好ましくは45重量%以下、より好ましくは3~35重量%の範囲、さらに好ましくは5~25重量%の範囲である。上記範囲で使用することにより、塗布層表面の凹凸の形成に加え、強固な塗布層を得ることができる。

【0076】

本発明のポリエステルフィルムにおいて、上述した塗布層を設けた面と反対側の面にも塗布層を設けることも可能である。反対側の面に形成する塗布層の成分としては、従来公知のものを使用することができる。例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等のポリマー、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、イソシアネート系化合物、カルボジイミド系化合物、メラミン化合物等の架橋剤等が挙げられ、これらの材料を単独で用いてもよいし、複数種を併用して用いてもよい。

10

【0077】

塗布層中の成分の分析は、例えば、TOF-SIMS、ESCA、蛍光X線等の分析によって行うことができる。

【0078】

塗布層の形成に関して、上述の一連の化合物を溶液または溶媒の分散体として、固形分濃度が0.1~80重量%程度を目安に調整した塗布液をポリエステルフィルム上に塗布する要領にて積層ポリエステルフィルムを製造するのが好ましい。特にインラインコーティングによって塗布層を設ける場合は、水溶液または水分散体であることがより好ましいが、水への分散性改良、造膜性改良等を目的として、塗布液中には少量の有機溶剤を含有していてもよい。また、有機溶剤は1種類のみでもよく、適宜、2種類以上を使用してもよい。

20

【0079】

本発明における積層ポリエステルフィルムに関して、ポリエステルフィルム上に設けられる塗布層の膜厚は、通常0.001~1 μ m、好ましくは0.01~0.5 μ m、より好ましくは0.03~0.2 μ mの範囲である。膜厚が上記範囲より外れる場合は、塗布外観の悪化や機能層との密着性が悪化する場合がある。

【0080】

本発明のフィルムにおいて、塗布層を形成する方法としては、例えば、グラビアコート、リバースロールコート、ダイコート、エアドクターコート、ブレードコート、ロッドコート、バーコート、カーテンコート、ナイフコート、トランスファロールコート、スクイズコート、含浸コート、キスコート、スプレーコート、カレンダーコート、押出コート等、従来公知の塗工方式を用いることができる。

30

【0081】

本発明において、ポリエステルフィルム上に塗布層を形成する際の乾燥および硬化条件に関しては特に限定されるわけではなく、例えば、オフラインコーティングにより塗布層を設ける場合、通常、80~200 で3~40秒間、好ましくは100~180 で3~40秒間を目安として熱処理を行うのが良い。

【0082】

一方、インラインコーティングにより塗布層を設ける場合、通常、70~270 で3~200秒間を目安として熱処理を行うのが良い。

40

【0083】

また、オフラインコーティングあるいはインラインコーティングに係わらず、必要に応じて熱処理と紫外線照射等の活性エネルギー線照射とを併用してもよい。本発明における積層ポリエステルフィルムを構成するポリエステルフィルムにはあらかじめ、コロナ処理、プラズマ処理等の表面処理を施してもよい。

【0084】

本発明のポリエステルフィルムの塗布層上に機能層を形成することによるヘーズ値の低下量は、好ましくは1.0%以上、より好ましくは3.0%以上、さらに好ましくは5.0%以上、特に好ましくは8.0%以上、最も好ましくは10%以上の範囲である。上記範囲の設定とすることで、会議室、作業室、検査室等のさまざまな場所やフィルムの見方

50

による機能層の加工・未加工の区別を付けやすくなる。

【0085】

本発明のポリエステルフィルムのヘーズは、好ましくは3.0%以上、より好ましくは5.0%以上、さらに好ましくは10%以上、特に好ましくは12%以上の範囲である。ヘーズを上記範囲にすることで、機能層の加工・未加工の区別をより付けやすくすることができる。

【0086】

本発明のポリエステルフィルムの塗布層に形成される凹凸の、算術平均粗さ(Sa)は25nm以上であることが必須であり、好ましくは35nm以上、より好ましくは42nm以上、さらに好ましくは46nm以上の範囲である。好ましい範囲の上限としては、60nmである。また、表面高さ分布のとりがり(Sku)は、好ましくは12以下、より好ましくは9以下、さらに好ましくは6以下、特に好ましくは4以下の範囲である。好ましい範囲の下限としては、Skuは1である。上記範囲の設定とすることで、塗布層表面の凹凸の形成により、ヘーズの高いフィルムを得ることができる。

【0087】

本発明のポリエステルフィルムには、塗布層の上に機能層を形成するのが一般的である。機能層としては、例えば、ハードコート層、光拡散層、プリズム層、マイクロレンズ層、インキ層、粘着剤層、接着剤層等、各種の機能を付与するために設けられる層のことである。機能層としては、塗布層の上に形成した際にヘーズが下がれば特に限定はされないが、通常、ヘーズがあまり高くないことが好ましく、機能層のみのヘーズとして、好ましくは8.0%以下、より好ましくは3.0%以下、さらに好ましくは1.0%以下、特に好ましくは0.5%以下の範囲である。また機能層の厚みとしては、同様に、塗布層の上に形成した際にヘーズが下がれば特に限定はされないが、好ましくは0.1~50μm、より好ましくは1~15μm、さらに好ましくは1~8μmの範囲である。

【0088】

機能層の一例として、例えばハードコート層の場合、使用される材料としては、特に限定されないが、例えば、単官能(メタ)アクリレート、多官能(メタ)アクリレート、テトラエトキシシラン等の反応性珪素化合物等の硬化物が挙げられる。これらのうち生産性及び硬度の両立の観点より、活性エネルギー線硬化性の(メタ)アクリレートを含む組成物の重合硬化物であることが特に好ましい。

【0089】

活性エネルギー線硬化性の(メタ)アクリレートを含む組成物は特に限定されるものではない。例えば、公知の活性エネルギー線硬化性の単官能(メタ)アクリレート、二官能(メタ)アクリレート、多官能(メタ)アクリレートを一種以上混合したもの、活性エネルギー線硬化性ハードコート用樹脂材として市販されているもの、あるいはこれら以外に本実施形態の目的を損なわない範囲において、その他の成分をさらに添加したものをを用いることができる。

【0090】

活性エネルギー線硬化性の単官能(メタ)アクリレートとしては、特に限定されるものではないが、例えばメチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等のアルキル(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、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシプロピル(メタ)アクリレート、エトキシプロピル(メタ)アクリレート等のアルコキシアルキル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等の芳香族(メタ)アクリレート、ジアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレー

10

20

30

40

50

ト、フェノキシポリエチレングリール(メタ)アクリレート、フェニルフェノールエチレンオキシド変性(メタ)アクリレート等のエチレンオキシド変性(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフルル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸等が挙げられる。

【0091】

活性エネルギー線硬化性の二官能(メタ)アクリレートとしては、特に限定されるものではないが、例えば1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート等のアルカンジオールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキシド変性ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFエチレンオキシド変性ジ(メタ)アクリレート等のビスフェノール変性ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ウレタンジ(メタ)アクリレート、エポキシジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

10

【0092】

活性エネルギー線硬化性の多官能(メタ)アクリレートとしては、特に限定されるものではないが、例えばジペンタエリスリトールヘキサ(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、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(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、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性トリ(メタ)アクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性トリス(アクロキシエチル)イソシアヌレート等のイソシアヌル酸変性トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ペンタエリスリトールトリアクリレートトルエンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー等のウレタンアクリレート等が挙げられる。

20

【0093】

活性エネルギー線硬化性の(メタ)アクリレートを含む組成物に含まれるその他の成分は特に限定されるものではない。例えば、無機又は有機の微粒子、重合開始剤、重合禁止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、分散剤、界面活性剤、光安定剤及びレベリング剤等が挙げられる。また、ウェットコーティング法において成膜後乾燥させる場合には、任意の量の溶媒を添加することができる。

30

【0094】

ハードコート層の形成方法は、有機材料を用いた場合にはロールコート法、ダイコート法等の一般的なウェットコート法が採用される。形成されたハードコート層には必要に応じて加熱や紫外線、電子線等の活性エネルギー線照射を施し、硬化反応を行うことができる。

【実施例】

【0095】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。また、本発明で用いた測定法および評価方法は次のとおりである。

40

【0096】

(1) ポリエステルの極限粘度の測定方法

ポリエステルに非相溶な他のポリマー成分および顔料を除去したポリエステル1gを精秤し、フェノール/テトラクロロエタン=50/50(重量比)の混合溶媒100mlを加えて溶解させ、30℃で測定した。

【0097】

(2) 平均粒径の測定方法

TEM(株式会社日立ハイテクノロジーズ製 H-7650、加速電圧100V)を使

50

用して塗布層を観察し、粒子10個の粒径の平均値を平均粒径とした。

【0098】

(3) 塗布層の膜厚測定方法

塗布層の表面を RuO_4 で染色し、エポキシ樹脂中に包埋した。その後、超薄切片法により作成した切片を RuO_4 で染色し、塗布層断面をTEM(株式会社日立ハイテクノロジーズ製 H-7650、加速電圧100V)を用いて測定した。なお、膜厚は粒子の部分を含まない箇所を測定した。

【0099】

(4) ヘーズの測定方法

株式会社村上色彩技術研究所製ヘーズメーター HM-150を使用して、JIS K 10
7136で測定した。

【0100】

(5) 機能層を形成した際のヘーズの低下量の測定方法

機能層として、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート80重量部、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート20重量部、光重合開始剤(商品名:イルガキュア184、チバスペシャルティケミカルズ株式会社製)5重量部、メチルエチルケトン200重量部の混合塗液を乾燥膜厚が $2\mu\text{m}$ になるように塗布し、紫外線を照射して硬化させたハードコート層(当該層のヘーズは0.1%)を形成し、(4)による方法でヘーズを測定し、機能層を形成する前の積層ポリエステルフィルムのヘーズからの差を計算した。

【0101】

(6) 機能層加工前後の判別性評価方法

前述(5)の機能層を形成する前と形成した後の $20\text{cm} \times 20\text{cm}$ フィルムの差を観察した。観察の仕方としては、両手にそれぞれ、ハードコート層が形成されていないフィルムとハードコート層が形成されたフィルムを持ち、蛍光灯下で観察した場合の両者の差を確認した。差が瞬時に判別できる場合を、3秒間の観察で容易に判別できる場合を、じっくり見ると判別できる場合を、判別しづらい、またはできない場合を \times とした。

【0102】

(7) 算術平均表面粗さ(Sa)、表面高さ分布のとがり(Sku)

表面の3次元表面粗さは、オリンパス社のレーザー顕微鏡「LEXTOOLS-400 30
0」を用い、レーザー検出方式にて、 $260\mu\text{m} \times 260\mu\text{m}$ の領域における表面形状と面粗さの測定を行った。

【0103】

(8) 塗布層の密着性の評価方法

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート80重量部、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート20重量部、光重合開始剤(商品名:イルガキュア184、チバスペシャルティケミカルズ株式会社製)5重量部、メチルエチルケトン200重量部の混合塗液を乾燥膜厚が $5\mu\text{m}$ になるように塗布し、紫外線を照射して硬化させハードコート層を形成した。得られたフィルムに対して、80、90%RHの環境下で50時間後、 10×10 のクロスカットをして、その上に18mm幅のテープ(ニチバン株式会社製セロテープ(登録商標)CT-18)を貼り付け、180度の剥離角度で急激にはがした後の剥離面を観察し、剥離面積が10%未満ならば、10%以上30%未満ならば、30%以上ならば \times とした。

【0104】

実施例および比較例において使用したポリエステルは、以下のようにして準備したものである。

<ポリエステル(A)の製造方法>

テレフタル酸ジメチル100重量部、エチレングリコール60重量部、エチルアシッドフォスフェートを生成ポリエステルに対して30ppm、触媒として酢酸マグネシウム・四水和物を生成ポリエステルに対して100ppmを窒素雰囲気下、 260°C でエステル 50

化反応をさせた。引き続き、テトラブチルチタネートを生成ポリエステルに対して50 ppm添加し、2時間30分かけて280℃まで昇温すると共に、絶対圧力0.3 kPaまで減圧し、さらに80分、溶融重縮合させ、極限粘度0.63のポリエステル(A)を得た。

【0105】

<ポリエステル(B)の製造方法>

テレフタル酸ジメチル100重量部、エチレングリコール60重量部、触媒として酢酸マグネシウム・四水和物を生成ポリエステルに対して900 ppmを窒素雰囲気下、225℃でエステル化反応をさせた。引き続き、正リン酸を生成ポリエステルに対して3500 ppm、二酸化ゲルマニウムを生成ポリエステルに対して70 ppm添加し、2時間30分かけて280℃まで昇温すると共に、絶対圧力0.4 kPaまで減圧し、さらに85分、溶融重縮合させ、極限粘度0.64のポリエステル(B)を得た。

10

【0106】

<ポリエステル(C)の製造方法>

ポリエステル(A)の製造方法において、溶融重合前に平均粒径2 μmのシリカ粒子を0.3重量部添加する以外はポリエステル(A)の製造方法と同様の方法を用いてポリエステル(C)を得た。

【0107】

塗布層を構成する化合物例は以下のとおりである。

(化合物例)

20

【0108】

・アクリル樹脂：(IA) 下記組成で重合したアクリル樹脂の水分散体

エチルアクリレート/n-ブチルアクリレート/メチルメタクリレート/N-メチロールアクリルアミド/アクリル酸=65/21/10/2/2(重量%)の乳化重合体(乳化剤：アニオン系界面活性剤)

【0109】

・ウレタン樹脂(IB)

水添ジフェニルメタンジイソシアネートユニット：末端OH変性ポリヘキサメチレンカーボネートユニット：ジオキシエチルジメチルアンモニウム塩ユニット=30：57：13(mol%)から形成されるカーボネート系ウレタン樹脂水分散体。

30

【0110】

・オキサゾリン化合物：(IIA)

オキサゾリン基及びポリアルキレンオキシド鎖を有するアクリルポリマー エポクロス(オキサゾリン基量=4.5 mmol/g、株式会社日本触媒製)

【0111】

・エポキシ化合物：(IIB) ポリグリセロールポリグリシジルエーテル

【0112】

・メラミン化合物：(IIC) ヘキサメトキシメチロールメラミン

【0113】

・粒子：(IV) 平均粒径0.07 μmのシリカ粒子

40

【0114】

実施例1：

ポリエステル(A)、(B)、(C)をそれぞれ91%、3%、6%の割合で混合した混合原料を最外層(表層)の原料とし、ポリエステル(A)、(B)をそれぞれ97%、3%の割合で混合した混合原料を中間層の原料として、2台の押出機に各々を供給し、各々285℃で溶融した後、40℃に設定した冷却ロール上に、2種3層(表層/中間層/表層=1:18:1の吐出量)の層構成で共押し出し冷却固化させて未延伸シートを得た。次いで、ロール周速差を利用してフィルム温度85℃で縦方向に3.4倍延伸した後、この縦延伸フィルムの片面に、下記表1に示す塗布液1を塗布し、テンターに導き、横方向に120℃で4.0倍延伸し、225℃で熱処理を行った後、横方向に2%弛緩し、塗布

50

層の膜厚（乾燥後）が0.10 μmの塗布層を有する厚さ125 μmのポリエステルフィルムを得た。

【0115】

得られたポリエステルフィルムを評価したところ、ヘーズは7.2%と高く、ヘーズ低下量も6.6%であり、機能層が形成されていないフィルムと機能層が形成されたフィルムの判別性は良好であった。このフィルムの特性を下記表2に示す。

【0116】

実施例2～9：

実施例1において、塗布剤組成を表1に示す塗布剤組成に変更する以外は実施例1と同様にして製造し、ポリエステルフィルムを得た。でき上がったポリエステルフィルムは表2に示すとおり、機能層が形成されていないフィルムと機能層が形成されたフィルムの判別性は良好であった。

【0117】

比較例1：

実施例1において、塗布層を設けなかったこと以外は実施例1と同様にして製造し、ポリエステルフィルムを得た。でき上がったポリエステルフィルムを評価したところ、下記表2に示すとおり、機能層が形成されていないフィルムと機能層が形成されたフィルムの判別性が劣る結果であった。

【0118】

比較例2～3：

実施例1において、塗布剤組成を表1に示す塗布剤組成に変更する以外は実施例1と同様にして製造し、ポリエステルフィルムを得た。でき上がったポリエステルフィルムを評価したところ、下記表2に示すとおり、機能層が形成されていないフィルムと機能層が形成されたフィルムの判別性は十分なものではなかった。

【0119】

【表1】

塗布液	不揮発性成分による塗布剤組成(重量%)					
	IA	IB	IIA	IIIB	IIIC	IV
1	97	0	0	0	0	3
2	77	20	0	0	0	3
3	52	45	0	0	0	3
4	67	20	10	0	0	3
5	62	20	10	5	0	3
6	62	20	10	0	5	3
7	47	20	30	0	0	3
8	47	0	50	0	0	3
9	0	47	50	0	0	3

【0120】

【表2】

	塗布液	塗布膜厚(μm)	ヘーズ(%)	ヘーズ低下量(%)	Sa(nm)	Sku	判別性	密着性
実施例1	1	0.10	7.2	6.6	35	9	◎	△
実施例2	1	0.08	5.1	4.5	31	10	○	△
実施例3	1	0.15	10.1	9.5	41	6	◎	△
実施例4	2	0.10	11.0	10.4	43	5	◎	○
実施例5	3	0.10	12.8	12.2	46	4	◎	○
実施例6	4	0.10	8.6	8.0	38	8	◎	○
実施例7	5	0.10	7.0	6.4	36	8	◎	○
実施例8	6	0.10	6.5	5.9	34	9	◎	○
実施例9	7	0.10	2.2	1.6	25	12	△	○
比較例1	—	—	0.6	0.0	20	29	×	×
比較例2	8	0.10	0.7	0.1	22	14	×	○
比較例3	9	0.10	1.4	0.8	24	13	×	○

【産業上の利用可能性】

【0121】

本発明のフィルムは、例えば、タッチパネル等の透明電極や成型用フィルム等、ハードコート層等の機能層を形成する用途において、機能層の加工・未加工の区別を付けやすくしたい用途において、好適に利用することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 8 J 7/00 (2006.01) C 0 8 J 7/00 3 0 1
C 0 8 J 7/04 (2020.01) C 0 8 J 7/04 C F D B

(56) 参考文献 特許第 6 4 8 5 2 7 4 (J P , B 2)
国際公開第 2 0 0 8 / 1 4 6 9 3 5 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 0 8 / 0 4 4 3 9 8 (W O , A 1)
特開 2 0 0 8 - 1 6 9 2 7 7 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)
I P C B 0 5 D 1 / 0 0 - 7 / 2 6
B 2 9 C 7 1 / 0 4
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
C 0 8 J 7 / 0 0 - 7 / 1 8