



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101970552 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 06

(21) 申请号 200980109114. 7

C09D 175/14 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 02. 26

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2008-067694 2008. 03. 17 JP

JP 2001055540 A, 2001. 02. 27, 说明书
[0022]-[0024], 实施例.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 09. 15

CN 1490370 A, 2004. 04. 21, 说明书摘要, 实
施例.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/000848 2009. 02. 26

EP 0776928 A1, 1997. 06. 04, 说明书 [0023
], [0024], [0027], [0028], [0037], [0043], 实
施例.

(87) PCT申请的公布数据

W02009/116231 JA 2009. 09. 24

JP 2001200075 A, 2001. 07. 24, 说明书
[0023]-[0025], [0037], 实施例.

(73) 专利权人 三菱树脂株式会社

地址 日本东京

审查员 田野

(72) 发明人 神田俊宏 藤田真人

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限

公司 11322

代理人 邸万杰

(51) Int. Cl.

C08J 7/04 (2006. 01)

B32B 27/40 (2006. 01)

C09D 5/00 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

易粘合性聚酯膜

(57) 摘要

本发明提供一种聚酯膜,其涂布层相对于终涂剂的易粘合性优异,特别是即使在作为终涂剂使用无溶剂型的活性能量射线固化树脂而设置终涂涂布层时,涂布层、终涂涂布层、聚酯膜之间的密合性也优异。本发明的易粘合性聚酯膜的特征在于,具有涂布层,该涂布层通过在聚酯膜的单面涂布含有具有乙烯基的聚氨酯树脂的涂布液而得到。

1. 一种易粘合性膜,其特征在于:

具有涂布层,该涂布层通过涂布含有具有乙烯基的聚氨酯树脂的涂布液而得到,
其中,作为交联剂,使用噁唑啉类交联剂,

所述具有乙烯基的聚氨酯树脂以多元醇和多异氰酸酯为主要构成成分,

所述多异氰酸酯选自亚苄基二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯,

所述多元醇选自聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、聚己二酸亚乙基酯、聚己二酸亚乙基-亚丁基酯、聚己内酯、丙烯基类多元醇、碳酸酯类多元醇、蓖麻油。

易粘合性聚酯膜

技术领域

[0001] 本发明涉及具有相对于各种终涂剂的密合性优异的涂布层的聚酯膜,特别是涉及经由涂布层设置的活性能量射线固化树脂层、与基材的密合性优异的聚酯膜。

背景技术

[0002] 双轴拉伸聚酯膜的透明性、尺寸稳定性、机械特性、耐热性、电特性、气体阻碍性、耐药品性等优异,用于以包装材料、制版材料、显示材料、转印材料、窗贴材料等为代表的膜片开关或平板显示器等中使用的防反射膜、扩散片、棱镜片等光学膜、透明触摸面板等。并且,在将聚酯膜用于这样的用途中时,需要赋予耐擦伤性、防污性、防眩性等功能,采用在聚酯膜的表面上形成通过固化涂料形成有固化层的层叠膜。

[0003] 作为固化涂料,代表性的有丙烯酸类树脂、聚氨酯类树脂、氨基类树脂、醇酸类树脂、有机硅类树脂,这些树脂由于加热或者紫外线或电子射线等活性能量射线而引起的交联反应,使涂布层的硬度增加,从而发挥使其特性。利用加热的热固化型树脂,在交联中大多需要高温,反应时间也长,所以,存在发生聚酯膜的尺寸变化、平面性恶化、透明性恶化等问题。因此,活性能量射线交联型的表面固化涂料受到关注。但是,存在聚酯膜与这样的利用活性能量射线的固化层的粘合性差的问题。

[0004] 特别是近年来,作为这样的固化涂料,所谓无溶剂型的涂料的使用增加,但与溶剂稀释的涂料相比,向易粘合层的浸透、膨润效果差,容易导致粘合性不充分。

[0005] 作为改善双轴拉伸聚酯膜的粘合性的方法之一,已知在聚酯膜的表面涂布各种树脂、设置具有易粘合性能的涂布层的方法。

[0006] 例如,在专利文献 1 ~ 3 等中公开了聚酯树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂或特定的交联剂的使用等。

[0007] 另外,在专利文献 4 中公开了使用具有不饱和双键的氨基甲酸乙酯改善粘合性,利用在氨基甲酸乙酯主链中具有双键的聚氨酯形成涂布层。

[0008] 但是,在这些使用现有技术的易粘合性的涂布层中,根据终涂层的种类,有时其粘合性不充分。对于上述那样的活性能量射线固化层、特别是无溶剂型涂料,粘合性大多不充分。

[0009] 专利文献 1 :日本特开平 8-281890 号公报

[0010] 专利文献 2 :日本特开平 11-286092 号公报

[0011] 专利文献 3 :日本特开 2000-229395 号公报

[0012] 专利文献 4 :日本特开平 1-218832 号公报

发明内容

[0013] 本发明是鉴于上述实际情况而完成的,其要解决的问题在于提供一种聚酯膜,其相对于终涂剂的易粘合性优异,特别是即使在终涂剂为无溶剂型的活性能量射线固化树脂时,也具有优异的易粘合性。

[0014] 关于上述课题,本发明的发明人反复进行深入研究,结果发现通过设置含有特定种类的化合物的涂布层,能够解决上述课题,从而完成了本发明。

[0015] 即,本发明的要点在于提供一种易粘合性膜,其特征在于,具有涂布层,该涂布层通过在聚酯膜的单面涂布含有具有乙烯基的聚氨酯树脂的涂布液而得到。

[0016] 发明效果

[0017] 根据本发明,能够提供一种聚酯膜,其涂布层相对于终涂剂的易粘合性优异,特别是即使在作为终涂剂使用无溶剂型的活性能量射线固化树脂而设置终涂涂布层时,涂布层、终涂涂布层、聚酯膜之间的密合性也优异,本发明的工业价值很高。

具体实施方式

[0018] 以下,详细说明本发明。

[0019] 本发明的涂布膜的基材膜由聚酯形成。这样的聚酯是通过使对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、己二酸、癸二酸、4,4'-联苯二羧酸、1,4-环己基二羧酸那样的二羧酸或其酯与乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇那样的二醇发生熔融缩聚而制得的聚酯。由这些酸成分和二醇成分形成的聚酯,可以任意使用通常的方法制造。例如,可以采用下述方法,在芳香族二羧酸的低级烷基酯和二醇之间进行酯交换反应、或使芳香族二羧酸与二醇直接酯化,实质上形成芳香族二羧酸的双二醇酯或其低聚物,接着,在减压下进行加热使其缩聚。根据其目的,也可以使脂肪族二羧酸共聚。

[0020] 作为本发明的聚酯,代表性地可以列举聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚-2,6-萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸-1,4-环己烷二甲酯等,此外,也可以是使上述酸成分和二醇成分共聚而得到的聚酯,还可以根据需要含有其它成分或添加剂。

[0021] 以确保膜的移动性、防止发生缺陷等为目的,本发明的聚酯膜中可以含有颗粒。作为这样的颗粒,例如,可以使用二氧化硅、碳酸钙、碳酸镁、磷酸钙、高岭土、滑石、氧化铝、氧化钛、矾土(alumina)、硫酸钡、氟化钙、氟化锂、沸石、硫化钼等无机颗粒,交联高分子颗粒、草酸钙等有机颗粒,还可以使用聚酯制造工序时的析出颗粒等。

[0022] 使用的颗粒的粒径和含量可以根据膜的用途和目的选择,平均粒径通常为 $0.01 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 的范围。如果平均粒径大于 $5.0 \mu\text{m}$,就会导致膜的表面粗糙度变得过于粗糙或者颗粒容易从膜表面脱落。如果平均粒径小于 $0.01 \mu\text{m}$,表面粗糙度过小,有时不能得到充分的易润滑性。颗粒的含量相对于聚酯通常为 $0.0003 \sim 1.0$ 重量%的范围、优选为 $0.0005 \sim 0.5$ 重量%的范围。在颗粒含量小于 0.0003 重量%时,有时膜的易润滑性不充分,另一方面,在添加量大于 1.0 重量%时,有时膜的透明性不充分。另外,在特别希望确保膜的透明性、平滑性等等的情况下,也可以实质上不含颗粒。另外,也可以在膜中适当加入各种稳定剂、润滑剂、防静电剂等。

[0023] 作为本发明的膜的制膜方法,可以采用通常已知的制膜方法,没有特别限制。例如,首先,利用辊拉伸法将通过熔融挤出得到的片以 $70 \sim 145^\circ\text{C}$ 拉伸为 $2 \sim 6$ 倍,得到单轴拉伸聚酯膜。接着,在展幅机内向与之前的拉伸方向呈直角的方向以 $80 \sim 160^\circ\text{C}$ 拉伸为 $2 \sim 6$ 倍,再以 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 进行 $1 \sim 600$ 秒的热处理,从而得到膜。并且,此时优选在热处理区域和/或热处理出口的冷却区域中,向纵向和/或横向松弛 $0.1 \sim 20\%$ 的方法。

[0024] 本发明的聚酯膜为单层或多层结构。在为多层结构时,可以根据目的使表层和内层、或者两个表层或各层为不同的聚酯。

[0025] 本发明的聚酯膜至少在单面具有易粘合性的涂布层,但在膜的相反面也设有同样或其它的涂布层或功能层的聚酯膜当然也包括在本发明的概念中。

[0026] 下面,阐述本发明中在膜上设置的易粘合性的涂布层。

[0027] 在本发明中,涂布层必须含有具有乙烯基的聚氨酯树脂。所谓具有乙烯基的聚氨酯树脂是以多元醇和多异氰酸酯为主要构成成分的公知的聚氨酯树脂的一部分中具有乙烯基的树脂。

[0028] 作为本发明的具有乙烯基的聚氨酯的多异氰酸酯成分的例子,有亚苄基二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等。

[0029] 作为多元醇成分的例子,有聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇那样的聚醚类,聚己二酸亚乙基酯、聚己二酸亚乙基-亚丁基酯、聚己内酯那样的聚酯类,丙烯酸类多元醇、碳酸酯类多元醇、蓖麻油等。作为多元醇成分,通常通过凝胶渗透色谱(GPC)测得的聚苯乙烯换算的数均分子量优选为300~5000。

[0030] 在本发明中,特别是使用碳酸酯类多元醇的产品的粘合性的改善效果高。聚碳酸酯型多元醇例如可以通过二苯基碳酸酯和二元醇的反应或二烷基碳酸酯和二元醇的反应、亚烷基碳酸酯和二元醇的反应等得到。作为二元醇,有乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、3,3-二羟甲基庚烷等。

[0031] 作为链伸长剂或交联剂的例子,有乙二醇、丙二醇、丁二醇、二乙二醇、三羟甲基丙烷、胍、乙二胺、二亚乙基三胺、异佛尔酮二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二环己基甲烷、水等。

[0032] 为了在聚氨酯树脂中导入乙烯基中,可以在聚合反应各阶段中采用各种方法。例如,可以在合成预聚物时,使用具有乙烯基的树脂作为共聚成分,或者在聚合的各阶段根据需要使用具有乙烯基的二元醇或二胺、氨基醇等。具体而言,例如可以将2-羟乙基乙烯基醚、二乙二醇一乙烯基醚、4-羟丁基乙烯基醚等乙烯基醚化合物预先与一部分成分共聚。

[0033] 聚氨酯中的乙烯基含量,相对于100mol氨基甲酸酯键,通常为1mol以上、优选为5mol以上。含量小于1mol时,聚氨酯的粘合性改善效果欠缺。另一方面,虽然没有限定其上限,但即使过剩含有,也难以观察到更好的效果,并且聚氨酯树脂的机械物性变差,所以,优选为50mol以下、更优选为25mol以下。

[0034] 本发明的具有乙烯基的聚氨酯,可以以溶剂为介质,优选以水为介质。为了使聚氨酯在水中分散或溶解,有使用乳化剂的强制乳化型、在聚氨酯树脂中导入亲水性基团的自乳化型或水溶型等。特别是在聚氨酯树脂的骨架中导入离子基团而形成离聚物的自乳化类型,其液体的储存稳定性和得到的涂布层的耐水性、透明性、粘合性优异,因而优选。另外,作为导入的离子基团,可以列举羧基、磺酸、磷酸、膦酸、季铵等各种基团,优选羧基。作为在聚氨酯树脂中导入羧基的方法,可以在聚合反应各阶段中采取各种方法。例如,可以在合成预聚物时,使用具有羧基的树脂作为共聚成分,或者使用具有羧基的成分作为多元醇或

多异氰酸酯、链伸长剂等的一种成分。特别优选使用含有羧基的二元醇,利用该成分的投入量而导入所希望量的羧基的方法。例如,对于聚氨酯树脂的聚合所使用的二元醇,使二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、二-(2-羟乙基)丙酸、二-(2-羟乙基)丁酸等与其共聚。另外,该羧基优选形成利用氨、胺、碱金属类、无机碱类等中和的盐的形态。特别优选氨、三甲胺、三乙胺。这样的聚氨酯树脂,可以将涂布后的干燥工序中中和剂脱落后的羧基用作利用其它交联剂的交联反应点。

[0035] 作为易粘合膜用途,有时在设置终涂层后在高温、高湿度环境下长时间使用,除了通常的粘合性之外,有时还需求在这样条件下的粘合性的耐久性,通过该方法,涂布前的液态下的稳定性优异,并且能够改善得到的涂布层的耐久性等。

[0036] 另外,在通常的聚氨酯树脂的情况下,一旦羧基与交联剂发生反应,粘合性就会恶化,但利用本发明的含有乙烯基的聚氨酯树脂,不易发生那样的恶化。

[0037] 作为通常可以使用的交联剂,优选三聚氰胺、苯代三聚氰二胺等氨基树脂类、噁唑啉类、碳化二亚胺类、环氧类、异氰酸酯类等,特别优选能够与羧基反应的交联剂。并且也可以使用在其它聚合物骨架中共聚有上述那样的交联反应性官能团的所谓聚合物型交联剂等。这些交联剂可以同时使用多种。其中,如果涂布层中的交联密度过高,特别是相对于无溶剂型终涂树脂层的易粘合性大多会恶化。因此,必须控制使交联剂的用量不过多。由于聚合物型交联剂的交联密度不易变得过高,所以,不依赖其使用量的多少,特性容易稳定而优选。

[0038] 特别是作为本发明中使用的聚氨酯,优选由多元醇、多异氰酸酯、具有反应性氢原子的链伸长剂和至少具备 1 个与异氰酸酯基反应的基团以及阴离子性基团的化合物构成的树脂。

[0039] 在本发明中,为了防止粘连和提高润滑性,涂布层中可以含有颗粒。此时,如果含量过多,有时涂布层的透明性下降、或涂布层的连续性受到损害涂膜强度下降,并且,有时易粘合性下降。具体而言,优选为涂布层总体的 15 重量%以下、更优选为 10 重量%以下。

[0040] 作为所使用的颗粒,例如可以使用二氧化硅或矾土、氧化金属等无机颗粒、或者交联高分子颗粒等有机颗粒等。特别是从向涂布层的分散性和得到的涂膜的透明性的观点出发,优选二氧化硅颗粒。

[0041] 如果颗粒的粒径过小,难以得到防止粘连和提高润滑性的效果;如果过大,就容易发生从涂膜脱落等。作为平均粒径,优选为涂布层厚度的 1/2 ~ 10 倍左右。另外,如果粒径过大,涂布层的透明性差,所以,作为平均粒径,优选为 300nm 以下,更优选为 150nm 以下。这里所说的颗粒的平均粒径,可以利用 MICROTRAC UPA(日机装公司生产)测定颗粒的分散液的个数平均的 50% 平均粒径而得到。

[0042] 涂布层中所占的上述聚氨酯树脂的比例没有限定。这是因为可以以聚氨酯为主要成分构成涂布层,但是即使在以其它的易粘合性树脂为主要成分的涂布层中混合该聚氨酯,粘合性也会得到提高,因而可以在能够得到目的特性的范围内适当选择。但是,如果量过少,则难以得到其效果,所以,为 10% 以上、优选为 20% 以上时,效果显著。

[0043] 在用于设置易粘合性涂布层的涂布液中,根据需要可以含有上述成分以外的成分。例如,可以含有表面活性剂、其它粘合剂、消泡剂、涂布性改善剂、增粘剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、发泡剂、染料、颜料等。这些添加剂可以单独使用,也可以根据需要并用两种以

上。

[0044] 本发明的易粘合性涂布层可以通过在膜的制膜中设置涂布层的所谓联机涂敷 (inline coating) 设置,特别是可以通过在涂布后进行拉伸的涂布拉伸法设置。

[0045] 联机涂敷是在聚酯膜的制造工序中进行涂敷的方法,具体而言,在从将聚酯熔融挤出到在双轴拉伸后进行热固定并卷起的任意阶段进行涂敷。通常,对于熔融、急冷得到的实质上非晶状态的未拉伸片、此后在长度方向(纵向)拉伸的单轴拉伸膜、热固定前的双轴拉伸膜的任一种膜进行涂布。作为涂布拉伸法,在单轴拉伸膜上涂敷后向横向拉伸的方法特别优异。根据这样的方法,能够同时进行成膜和涂布层涂敷,因而具有制造成本上的优点,由于在涂敷后进行拉伸,形成薄且均匀的涂层,因而粘合性能稳定。另外,通过首先利用易粘合树脂层将双轴拉伸前的聚酯膜上覆盖,此后同时拉伸膜和涂布层,能够使基材膜和涂布层牢固地密合。另外,聚酯膜的双轴拉伸,通过利用展幅机把持膜的端部,同时向横向拉伸,膜被限制在长度/宽度方向,能够在热固定中在不形成褶皱而维持平面性的状态下施加高温。因此,由于在涂敷后实施的热处理能够达到其它方法中所不能达到的高温,所以涂布层的成膜性提高,并且,涂布层与聚酯膜牢固地密合。作为易粘合性聚酯膜,大多情况下涂布层的均匀性、成膜性的提高和涂布层与膜的密合会得到令人满意的特性。特别是在本发明中,在使聚氨酯树脂中的羧基与交联剂反应时,通过联机涂敷的高温进行交联反应,涂布层的耐久性、耐粘连性等得到提高。

[0046] 但是,本发明的聚氨酯树脂中所包含的乙烯基仅通过该热处理难以反应,结果,在涂布层中残留,这在后续工序中用于表现粘合性至关重要。在涂布层上设置活性能量射线固化树脂层时,这样的终涂剂多数情况下是自由基聚合性的树脂。可以推测本发明表现出优异的易粘合性是由于:在使该树脂层固化时产生的自由基与本发明的涂布层、以及涂布层中的乙烯基与终涂层化学结合。但是,在涂布层所具有的双键不存在于乙烯基中而存在于高分子的主链中时,可以推测由于立体位阻极难发生与终涂剂的反应,不能得到本发明的涂布层那样的效果。但是,在与乙烯基结合的一部分氢原子被立体位阻较小的其它原子或官能团取代的情况下,能够得到一定的效果。

[0047] 由于操作方面、作业环境方面、安全方面的理由,本发明中使用的涂布液优选为水溶液或水分散液,但只要以水为主要介质,没有超越本发明要点的范围,也可以含有有机溶剂。

[0048] 作为在聚酯膜上涂布涂布液的方法,例如,可以使用原崎勇次著、槿书店、1979 发行的《涂敷方式》(《コーティング方式》)一书中记载的涂布技术。具体而言,可以列举气动刮涂机、刮刀涂布机、标尺计量涂布机、刮板涂布机、挤压涂布机、含浸涂布机、逆转辊涂布机、转移辊涂布机、凹版涂布机、辊舐涂布机、涂铸机、喷涂机、帘式涂布机、压延涂布机、挤出涂布机、刮棒涂布机等那样的技术。

[0049] 另外,为了改善涂布剂向膜的涂布性、粘合性,可以在涂布前对膜实施化学处理或电晕放电处理、等离子体处理等。

[0050] 设置在聚酯膜上的涂布层的涂敷量,以最终的覆膜观察时,通常为 $0.002 \sim 1.0 \text{g}/\text{m}^2$ 、优选为 $0.005 \sim 0.5 \text{g}/\text{m}^2$ 、更优选为 $0.01 \sim 0.2 \text{g}/\text{m}^2$ 。涂敷量小于 $0.002 \text{g}/\text{m}^2$ 时,可能不能得到充分的粘合性能。大于 $1.0 \text{g}/\text{m}^2$ 的涂布层容易造成外观、透明性的恶化和膜的粘连、成本上升。

[0051] 实施例

[0052] 以下列举实施例进一步详细地说明本发明,但本发明只要不超越其要点,不被以下的实施例所限定。其中,实施例和比较例中的评价方法如下所述。

[0053] (1) 初期粘合性

[0054] 在玻璃板上滴加如下所示的活性能量射线固化树脂组合物,将聚酯膜从其上方以涂布层与活性能量射线固化树脂组合物接触的朝向重叠,利用荷重 4kg、宽 50mm 的辊将其弄平,使得固化后的厚度为 15 μm ,接着,使用 160W/cm 能量的高压汞灯,以照射距离 120mm 从膜一侧照射约 5 秒钟,进行固化,之后从玻璃板剥离膜,得到〈聚酯膜 / 易粘合性涂布层 / 活性能量射线固化树脂层〉结构的层叠膜。在得到的层叠膜的活性能量射线固化树脂层上,以 1 英寸宽度有 100 个格子的方式形成交叉锉纹,立即对同一部位实施 3 次利用 Cellotape(注册商标)进行的迅速剥离试验,通过剥离面积评价其密合性。判断基准如下。

[0055] ◎ :格子剥离个数 = 0

[0056] ○ : $1 \leq$ 格子剥离个数 ≤ 10

[0057] △ : $11 \leq$ 格子剥离个数 ≤ 20

[0058] × : $21 <$ 格子剥离个数

[0059] ×× :全部剥离

[0060] • 固化树脂组合物 :由 100 份 1,9- 壬二醇二丙烯酸酯和 4 份 CibaSpecialty Chemicals 生产的 IRGACURE 184 构成的组合物。

[0061] (2) 耐久粘合性

[0062] 将上述初期粘合性评价中使固化树脂组合物固化后的层叠膜在恒温恒湿槽中在 65°C、90% RH 的环境下放置 1000 小时后,同样进行交叉锉纹评价。

[0063] ◎ :格子剥离个数 = 0

[0064] ○ : $1 \leq$ 格子剥离个数 ≤ 10

[0065] △ : $11 \leq$ 格子剥离个数 ≤ 20

[0066] × : $21 <$ 格子剥离个数

[0067] ×× :全部剥离

[0068] 实施例、比较例中使用的聚酯原料如下所述。

[0069] (聚酯 1) :实质上不含颗粒、特性粘度为 0.66 的聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0070] (聚酯 2) :含有 0.6 重量份平均粒径为 2.5 μm 的非晶二氧化硅、特性粘度为 0.66 的聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0071] 另外,作为涂布组合物使用以下的组合物。树脂由常规方法合成,根据需要在其中分散。文中的“份”表示树脂固态成分中的重量比。

[0072] (U1) :通过下述方法得到的含有乙烯基的聚氨酯树脂的水分散体,将由 1,6- 己二醇和碳酸二乙酯形成的数均分子量为 2000 的聚碳酸酯型多元醇 380 份、由部分甲氧基化的三羟甲基丙烷和 2- 羟乙基乙烯基醚形成的含有乙烯基醚的多元醇 5.3 份、新戊二醇 10.4 份、异佛尔酮二异氰酸酯 58.4 份、二羟甲基丁酸 74.3 份构成的预聚物用三乙胺中和,并利用异佛尔酮二胺使链伸长而得到。

[0073] (U2) :羧酸水分散型的含有乙烯基的聚碳酸酯聚氨酯树脂 SPX-039 (ADEKA 公司生产)。

[0074] (U3):通过下述方法得到的含有乙烯基的聚氨酯树脂的水分散体,将由 3-甲基-1,5-戊二醇和己二酸形成的数均分子量为 3000 的聚酯型多元醇 400 份、由部分甲氧基化的三羟甲基丙烷和 2-羟乙基乙烯基醚形成的含有乙烯基醚的多元醇 8.7 份、新戊二醇 41.7 份、异佛尔酮二异氰酸酯 133 份、二羟甲基丁酸 29.7 份构成的预聚物用三乙胺中和,并利用异佛尔酮二胺使链伸长而得到。

[0075] (U4):羧酸水分散型聚碳酸酯聚氨酯树脂 Takelac W-511(三井化学聚氨酯株式会社生产)。

[0076] (U5):羧酸水分散型聚酯聚氨酯树脂 HYDRAN AP-40(大日本インキ化学工业生产)。

[0077] (U6):通过下述方法得到的主链上含有不饱和双键的聚氨酯树脂的水分散体,由马来酸酐-1,6-己二醇 350 份、聚乙二醇 150 份、2,4-甲苯二异氰酸酯 166 份、二羟甲基丙酸 15 份构成,并利用三乙胺进行中和。

[0078] (F1):平均粒径为 0.07 μm 的硅胶水分散体。

[0079] (C1):丙烯酸类树脂中分支有噁唑啉基的聚合物型交联剂 EPOCROS WS-500(日本触媒公司生产)。

[0080] (C2):甲氧基羟甲基三聚氰胺 BECKAMINE J-101(大日本インキ化学工业生产)。

[0081] (C3):聚丙三醇聚缩水甘油醚代那考尔 EX-521(NagaseChemteX 株式会社生产)。

[0082] 实施例 1

[0083] 以重量比为 95/5 混合聚酯 1 和聚酯 2,充分干燥后,以 280 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$ 加热熔融,由 T 字型模具挤出为片状,使用静电密合法,使之在表面温度为 40 ~ 50 $^{\circ}\text{C}$ 的镜面冷却滚筒上密合,使其冷却固化,制成未拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。边使该膜通过 85 $^{\circ}\text{C}$ 的加热辊群,边在长度方向拉伸 3.7 倍,得到单轴取向膜。在该单轴取向膜的单面涂布表 1 所示的涂布组合物。接着,将该膜导入展幅拉伸机,边利用其热量进行涂布组合物的干燥,边以 100 $^{\circ}\text{C}$ 在宽度方向拉伸 4.0 倍,再以 230 $^{\circ}\text{C}$ 实施热处理,得到在膜厚为 100 μm 的双轴取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上设置有 0.04g/m² 量的涂布层的涂布膜。在表 2 中表示该膜的特性。

[0084] 实施例 2 ~ 12、比较例 1 ~ 5

[0085] 在和实施例 1 同样的工序中,如表 1 中所示变更涂布液,得到在膜厚为 100 μm 基材膜上设置有表 1 所示量的涂布层的涂布膜。在表 2 中表示该膜的特性。

[0086] [表 1]

[0087]

	成分	固态成分重量比	涂布量 (g/m ²)
实施例1	U1/C1/F1	60/30/6	0.04
实施例2	U2/C1/F1	60/30/6	0.04
实施例3	U3/C1/F1	60/30/6	0.04
实施例4	U1/C1/F1	60/15/6	0.04
实施例5	U2/C1/F1	60/15/6	0.04
实施例6	U1/F1	60/6	0.04
实施例7	U2/C1/C2/F1	60/15/15/6	0.04
实施例8	U2/C1/C3/F1	60/10/10/6	0.02
实施例9	U2/F1	60/6	0.04
实施例10	U3/F1	60/6	0.04
实施例11	U1/C1/F1	60/15/6	0.09
实施例12	U2/U4/C1/F1	30/30/30/6	0.04
比较例1	U4/C1/F1	60/30/6	0.04
比较例2	U5/C1/F1	60/30/6	0.04
比较例3	U6/C1/F1	60/30/6	0.04
比较例4	U4/F1	60/6	0.04
比较例5	U5/F1	60/6	0.04

[0088] 实施例13:在和实施例1同样的工序中,不设置涂布层地得到双轴取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。以非联机利用刮棒涂布方式在该膜上涂布和实施例1同样成分比例的涂布液,使得干燥后的涂布量为0.04g/m²,以干燥器设定温度180℃热处理5秒钟,得到涂布膜。该膜的特性如表2中所示。但是,该膜在干燥器内发生膜收缩,产生褶皱,与其他实施例的膜相比平面性变差。在表2中表示其他的特性。

[0089] [表2]

[0090]

	初期粘合性	耐久粘合性
实施例1	◎	◎
实施例2	◎	◎
实施例3	○	○
实施例4	◎	△
实施例5	◎	○
实施例6	◎	×
实施例7	○	○
实施例8	◎	○
实施例9	◎	×

实施例 10	○	×
实施例 11	◎	○
实施例 12	◎	○
实施例 13	◎	○
比较例 1	△	×
比较例 2	××	××
比较例 3	×	×
比较例 4	△	××
比较例 5	××	××

[0091] 产业上的可利用性

[0092] 本发明的膜适合用作需要优异的密合性的用途中的双轴拉伸聚酯膜,对于无溶剂型的活性射线固化树脂特别适合。