

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-37046

(P2016-37046A)

(43) 公開日 平成28年3月22日(2016.3.22)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/36 (2006.01)	B 3 2 B 27/36	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30	A

審査請求 有 請求項の数 1 〇 L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2015-153001 (P2015-153001)	(71) 出願人	000006172
(22) 出願日	平成27年8月1日(2015.8.1)		三菱樹脂株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2014-159954 (P2014-159954)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(32) 優先日	平成26年8月6日(2014.8.6)	(72) 発明者	佐藤 崇
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		滋賀県米原市井之口 347番地 三菱樹脂株式会社 ポリエステルフィルム開発センター内
		(72) 発明者	川崎 泰史
			滋賀県米原市井之口 347番地 三菱樹脂株式会社 ポリエステルフィルム開発センター内
		Fターム(参考)	4F100 AA20A AA20B AK25B AK41A AK42A
			AK51B AT00A BA02 EH20 EH46
			EJ371 GB41 JK06 JK09 JK12
			JL11 JN01

(54) 【発明の名称】 積層ポリエステルフィルム

(57) 【要約】

【課題】 タッチパネルのITOフィルム基材等の用途に用いられる、表面硬度、耐摩耗性、塗布層とポリエステルフィルムとの密着性に優れたポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】 ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、(メタ)アクリレート化合物、(メタ)アクリロイル基を有する反応性シリカ、およびイソシアヌレート構造を有する化合物を含有する塗布液から形成された塗布層を有することを特徴とする積層ポリエステルフィルム。

【選択図】 なし

【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、(メタ)アクリレート化合物、(メタ)アクリロイル基を有する反応性シリカ、およびイソシアヌレート構造を有する化合物を含有する塗布液から形成された塗布層を有することを特徴とする積層ポリエステルフィルム。

【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、特に、タッチパネルのITOフィルム基材として好適に用いられ、表面硬度、耐摩耗性、塗布層とポリエステルフィルムとの密着性が良好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】

ポリエステルフィルムは機械的特性、寸法安定性、耐熱性、透明性、電気絶縁性、耐薬品性などに優れた特性を発現することから、建材用途、光学用途、包装用途などの分野のフィルム基材として広く使用されている。

【0003】

しかし、ポリエステルフィルムは表面硬度が低く、さらに耐摩耗性が低い。そのため、行程中や使用時に傷が付きやすいという問題点がある。

【0004】

20

前述の理由から、表面硬度、耐摩耗性を向上させる為に、ポリエステルフィルムの表面にハードコート層を設ける方法が知られている(引用文献1)。しかし、一般的にハードコート層は、ポリエステルフィルムとの密着性が低く、各種の工程中や使用時に剥離してしまうことがある。

【0005】

上記の問題を解決する為に、密着性向上を目的に、ポリエステルフィルムの表面にアクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂等のバインダーを使用した易接着層を設ける方法や(引用文献2)、コロナ処理などの表面活性化を行う方法などが知られている。また、ハードコート層に多官能アクリレートとメラミン化合物を用いることで、上記の処理を行わずにポリエステルフィルムとの密着性を向上させることができることも知られている(引用文献3)。この方法は、ポリエステルフィルムの製膜と塗布層形成を同時に行うインラインコーティング法を用いることも可能であり、上記の密着性向上方法よりも製造コストの点で優れている。しかし、上述したこれらの方法でも十分な密着性が得られない場合がある。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平11-34243号公報

【特許文献2】特開平10-166531号公報

【特許文献3】特開2006-205545号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

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、優れた表面硬度、耐摩耗性を有し、さらにポリエステルフィルムとハードコート層との密着性が良好な積層ポリエステルフィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

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

50

せるに至った。

【 0 0 0 9 】

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、(メタ)アクリレート化合物、(メタ)アクリロイル基を有する反応性シリカおよびイソシアヌレート構造を有する化合物を含有する塗布液から形成された塗布層を有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。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 0 】

本発明の積層ポリエステルフィルムによれば、表面硬度が高く、ポリエステルフィルムとの密着性が良好な積層ポリエステルフィルムを提供することができ、その工業的価値は高い。

10

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 1 】

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。

【 0 0 1 2 】

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、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、オキシカルボン酸(例えば、p-オキシ安息香酸など)等の一種または二種以上が挙げられ、グリコール成分として、エチレングリコール、ジ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、4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール等の一種または二種以上が挙げられる。

20

【 0 0 1 3 】

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、チタン化合物、ゲルマニウム化合物、アンチモン化合物、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。その中でも、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可能であり、フィルム中に残留する金属量が少ないことから、フィルムの輝度が高くなるので好ましい。さらに、ゲルマニウム化合物は高価であることから、チタン化合物を用いることがより好ましい。

30

【 0 0 1 4 】

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、ポリエステルを溶融押出する工程で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化抑制の目的で、チタン化合物の活性を下げるためにリン化合物を使用することが好ましい。リン化合物としては、ポリエステルの生産性や熱安定性を考慮すると正リン酸が好ましい。リン元素含有量は、溶融押出するポリエステル量に対して、好ましくは1~300ppm、より好ましくは3~200ppm、さらに好ましくは5~100ppmの範囲である。リン化合物の含有量が多すぎる場合は、ゲル化や異物の原因となる可能性があり、また、含有量が少なすぎる場合は、チタン化合物の活性を十分に下げることができず、黄

40

50

色味のあるフィルムとなる場合がある。

【 0 0 1 5 】

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、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可能である。紫外線吸収剤は、紫外線を吸収する化合物で、ポリエステルフィルムの製造工程で付加される熱に耐えうるものであれば特に限定されない。

【 0 0 1 6 】

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。

10

【 0 0 1 7 】

本発明のフィルムのポリエステル層中には、易滑性の付与および各工程での傷発生防止を主たる目的として、粒子を配合することも可能である。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。

20

【 0 0 1 8 】

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。

【 0 0 1 9 】

また、粒子の平均粒径は、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\sim3\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。上記の範囲で用いることで、透明性と滑り性が良好なフィルムを得ることができる。

【 0 0 2 0 】

さらにポリエステル層中の粒子含有量は、好ましくは５重量％以下、より好ましくは $0.0003\sim3$ 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フィルムの透明性が不十分な場合がある。

30

【 0 0 2 1 】

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の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。

40

【 0 0 2 2 】

なお、本発明におけるポリエステルフィルム中には、上述の粒子や紫外線吸収剤以外に、必要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。

【 0 0 2 3 】

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、好ましくは $10\sim350\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $15\sim300\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。

【 0 0 2 4 】

50

次に本発明におけるポリエステルフィルムの製造例について具体的に説明するが、以下の製造例に何ら限定されるものではない。すなわち、先に述べたポリエステル原料を乾燥したペレットを単軸押出機を用いてダイから押し出し、溶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方法が挙げられる。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は二軸方向に延伸される。その場合、まず、前記の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延伸するが、その場合、延伸温度は通常70～170であり、延伸倍率は通常3.0～7倍、好ましくは3.5～6倍である。そして、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。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。

10

20

30

40

50

【0025】

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、170～250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。

【0026】

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。下記の理由より、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。

【0027】

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、表面硬度、耐摩耗性が向上し、さらに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る。

【0028】

本発明においては、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、（メタ）アクリレート化合物、（メタ）アクリロイル基を有する反応性シリカ、およびイソシアヌレート構造を

有する化合物を含有する塗布液から形成された塗布層を有することを必須の要件とするものである。

【0029】

本発明で塗布層の形成に使用される(メタ)アクリレート化合物とは、従来公知のものをを用いることができ、特に限定されないが、単官能(メタ)アクリレート、二官能(メタ)アクリレート、三官能以上の多官能(メタ)アクリレートが挙げられる。中でも、高硬度を達成する為には、三官能以上の多官能(メタ)アクリレートが好ましい。

【0030】

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、ステアリル(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、メトキシエチレンジグリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレンジグリコール(メタ)アクリレート、フェニルフェノールエチレンオキサイド変性(メタ)アクリレート等のエチレンオキサイド変性(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リル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸等が挙げられる。

10

20

【0031】

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エチレンオキサイド変性ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFエチレンオキサイド変性ジ(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、ポリエチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレンジグリコールジ(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。

30

三官能以上の多官能(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、ジペンタエリスリトールペンタ(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、テトラメチロールメタンエチレンオキサイド変性テトラ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、-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。中でも塗布層の表面硬度、耐摩耗性向上の観点から、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートが好ましい。

40

【0032】

本発明で塗布層形成に用いられる(メタ)アクリロイル基を有する反応性シリカとは、

50

塗布層の硬度向上を目的として使用される。

【0033】

一般的に、シリカ粒子を添加すると、塗布層の透明性が低下し、添加量を制限しなければならず、硬度向上が達成できない場合がある。そこで、(メタ)アクリロイル基を有する反応性シリカを用いることで、透明性を低下することなく、塗布層の硬度向上を達成することを見出した。

【0034】

(メタ)アクリロイル基を有する反応性シリカとは、少なくとも表面の一部に、(メタ)アクリロイル基を有する化合物を有するシリカ粒子を表わす。

【0035】

シリカ粒子への(メタ)アクリロイル基を有する化合物の導入法は、従来公知の方法を使用でき、特に限定されないが、例えば(メタ)アクリロイル基を有するシランカップリング剤と、シリカ粒子表面に存在するシラノール基を反応させる方法等が挙げられる。

【0036】

(メタ)アクリロイル基を有する化合物とは、上述した本発明で塗布層の形成に使用される(メタ)アクリレート化合物と同様のものが挙げられる。

シリカ粒子としては、従来公知のもの使用でき、特に限定されないが、通常のコロイダルシリカに限らず中空シリカ、多孔質シリカなどであっても構わない。平均粒径は、好ましくは300nm以下、より好ましくは10~200nm、さらに好ましくは15~100nmである。上記の範囲で使用することで透明性、表面硬度、耐摩耗性に優れた塗布層を得ることができる。

【0037】

本発明で塗布層形成に用いられるイソシアヌレート構造を有する化合物は、塗布層とポリエステルフィルムとの密着性向上を目的として使用される。また、イソシアヌレート構造を有することで、塗布層の表面硬度、耐摩耗性を大きく低下させることなく、密着性を向上させることができる。

【0038】

イソシアヌレート構造を有する化合物とは、分子内にイソシアヌレート基を有する化合物であり、従来公知のものを使用でき特に限定されないが、例えば、イソシアネート系化合物の三量体が挙げられる。

【0039】

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 -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。これらのイソシアネートと、各種ポリマーや化合物との反応物でも良い。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。

【0040】

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、例えばマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、イソブタノイル酢酸メチル、イソブタノイル酢酸エチル、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、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

10

20

30

40

50

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、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、カプロラクタム、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。中でも、ポリエステルフィルムとの密着性向上の観点から、活性メチレン系化合物が好ましい。

【0041】

10

活性メチレン系ブロック剤としては、例えば、イソブタノイル酢酸エステル、n-プロパノイル酢酸エステル、n-ブタノイル酢酸エステル、n-ペンタノイル酢酸エステル、n-ヘキサノイル酢酸エステル、2-エチルヘプタノイル酢酸エステル、マロン酸エステル、アセト酢酸エステル、アセチルアセトン等を挙げることができる。その中でも、低湿硬化性および水存在下の貯蔵安定性に優れるという点で、イソブタノイル酢酸エステル、n-プロパノイル酢酸エステル、n-ブタノイル酢酸エステル、n-ペンタノイル酢酸エステル、n-ヘキサノイル酢酸エステル、2-エチルヘプタノイル酢酸エステルが好ましく、より好ましくは、イソブタノイル酢酸エステル、n-プロパノイル酢酸エステル、n-ペンタノイル酢酸エステルであり、さらに好ましくは、イソブタノイル酢酸エステルである。より具体的には、イソブタノイル酢酸エステルとしては、例えば、イソブタノイル酢酸メチル、イソブタノイル酢酸エチル、イソブタノイル酢酸n-プロピル、イソブタノイル酢酸イソプロピル、イソブタノイル酢酸n-ブチル、イソブタノイル酢酸イソブチル、イソブタノイル酢酸t-ブチル、イソブタノイル酢酸n-ペンチル、イソブタノイル酢酸n-ヘキシル、イソブタノイル酢酸2-エチルヘキシル、イソブタノイル酢酸フェニル、イソブタノイル酢酸ベンジル等が挙げられる。その中でも、イソブタノイル酢酸メチル、イソブタノイル酢酸エチルが好ましい。n-プロパノイル酢酸エステルとしては、例えば、n-プロパノイル酢酸メチル、n-プロパノイル酢酸エチル、n-プロパノイル酢酸イソプロピル、n-プロパノイル酢酸n-ブチル、n-プロパノイル酢酸t-ブチル等が挙げられる。その中でも、n-プロパノイル酢酸メチル、n-プロパノイル酢酸エチルが好ましい。n-ペンタノイル酢酸エステルとしては、例えば、n-ペンタノイル酢酸メチル、n-ペンタノイル酢酸エチル、n-ペンタノイル酢酸イソプロピル、n-ペンタノイル酢酸n-ブチル、n-ペンタノイル酢酸t-ブチル等が挙げられる。その中でも、n-ペンタノイル酢酸メチル、n-ペンタノイル酢酸エチルが好ましい。

20

30

【0042】

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ポリ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。

【0043】

イソシアヌレート構造を有する化合物に対するイソシアヌレート構造の割合は、好ましくは3.0重量%以上、より好ましくは4.5重量%以上、さらに好ましくは5.5重量%以上であり、その上限は20重量%である。上記の範囲で使用することで表面硬度、耐摩耗性、ポリエステルフィルムとの密着性に優れた塗布層を得ることができる。

40

【0044】

本発明のフィルムにおける塗布層形成には、塗布外観、透明性や密着性の向上等のために各種のポリマーを併用することも可能である。但し、ポリマーの配合量が多すぎると、塗布層の表面硬度、耐摩耗性が低下する場合がある。

【0045】

ポリマーの具体例としては、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニル（ポリビニルアルコール等）、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンイミ

50

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。その中でも、透明性向上の観点からアクリル樹脂が好ましい。

【0046】

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を含む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、さらにはアクリル系、メタアクリル系のモノマー以外の重合性モノマーとの共重合体、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。

10

【0047】

上記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シルマレート、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、-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；-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。

20

30

【0048】

ポリウレタン樹脂とは、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り、通常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、ポリエステルポリオール類、ポリカーボネートポリオール類、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。

【0049】

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-ヘキサンジオール、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-ヘキサンジオール、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオール、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、シクロヘキサンジオール、ビ

40

50

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、ポリカプロラクトン等のラクトン化合物の誘導体ユニットを有するもの等が挙げられる。

【0050】

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。

10

【0051】

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。

20

【0052】

ポリウレタン樹脂を得るために使用されるイソシアネート系化合物としては、上述したイソシアネート系化合物と同様のものが挙げられる。

【0053】

ポリウレタン樹脂を合成する際に鎖延長剤を使用しても良く、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。

【0054】

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ビ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、ジフェニルメタレ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レンジアミン、イソプロピリデンシクロヘキシル - 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。

30

40

【0055】

また、本発明のフィルムにおける塗布層形成には、塗布外観、透明性や塗布層の強度向上等のために、架橋剤を併用することも可能である。

【0056】

架橋剤としては、例えば、メラミン化合物、イソシアネート系化合物、オキサゾリン化合物、カルボジイミド系化合物、エポキシ化合物、シランカップリング化合物等が挙げられる。上記架橋剤の中でも、ポリエステルフィルムとの密着性向上の観点から、メラミン化合物が好ましい。

50

【0057】

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ものも使用できるし、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

【0058】

イソシアネート系化合物としては、上述したイソシアネート系化合物と同様のものが挙げられる。

【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。

20

30

【0060】

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、分子内にカルボジイミド構造を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。

40

【0061】

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、シクロヘキサレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサレ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

50

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。

【0062】

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するために、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を添加して用いてもよい。

【0063】

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 1 mol 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。

10

【0064】

エポキシ化合物としては、例えば、分子内にエポキシ基を含む化合物、そのプレポリマーおよび硬化物が挙げられる。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、グリシジル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 - ジグリシジルアミノ）シクロヘキサン等が挙げられる。

20

30

【0065】

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。

また、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（メタ）アクリロイル基を有する反応性シリカ以外の粒子を併用することもできる。

粒子の平均粒径はフィルムの透明性の観点から好ましくは 1.0 μm 以下の範囲であり、より好ましくは 0.5 μm 以下、さらに好ましくは 0.2 μm 以下の範囲である。

【0066】

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。

40

【0067】

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、顔料等を併用してもよい。

【0068】

本発明のフィルムにおけ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、（メタ）アクリレート化合物は、好ましくは 10 ~ 95 重量%、より好ましくは 30 ~ 90 重量%、さらに好ましくは 40 ~ 80 重量%の範囲である。上記の範囲を外れる場合は、表面硬度や耐摩耗性が十分でない場合がある。

50

【0069】

本発明のフィルムにおけ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、(メタ)アクリロイル基を有する反応性シリカは、好ましくは1～60重量%、より好ましくは5～45%、さらに好ましくは、10～40%の範囲であることがさらに好ましい。上記の範囲を外れる場合は、ポリエステルフィルムとの密着性や表面硬度、耐摩耗性が十分でない場合がある。

【0070】

本発明のフィルムにおけ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、イソシアヌレート構造を有する化合物は、好ましくは1～60重量%、より好ましくは5～40重量%、さらに好ましくは10～25重量%である。上記の範囲を外れる場合は、ポリエステルフィルムとの密着性や表面硬度、耐摩耗性が十分でない場合がある。

10

【0071】

本発明のフィルムにおけ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、イソシアヌレート構造を有する化合物のイソシアヌレート構造は、好ましくは0.2～12重量%、より好ましくは0.3～8重量%、さらに好ましくは0.5～5重量%の範囲である。上記の範囲を外れる場合は、ポリエステルフィルムとの密着性や表面硬度、耐摩耗性が十分でない場合がある。

【0072】

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。例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリ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、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。また、上述してきたような(メタ)アクリレート化合物、(メタ)アクリロイル基を有する反応性シリカおよびイソシアヌレート構造を有する化合物を含有する塗布液から形成された塗布層(ポリエステルフィルムに両面同一の塗布層)であってもよい。

20

【0073】

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。

【0074】

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、上述の一連の化合物を水溶液または水分散体として、固形分濃度が0.1～50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。また、本発明の主旨を損なわない範囲において、水への分散性改良、造膜性改良等を目的として、塗布液中には有機溶剤を含有していてもよい。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。

30

【0075】

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0.1～10 μ m、好ましくは0.6～3.0 μ m、より好ましくは0.8～2.0 μ mの範囲である。上記の範囲で使用することで表面硬度、耐摩耗性、ポリエステルフィルムとの密着性に優れた塗布層を得ることができる。

40

【0076】

本発明における積層ポリエステルフィルムに関して、塗布層のヘーズは好ましくは1.0%以下、より好ましくは0.5%以下、さらに好ましくは0.3%以下である。上記範囲で用いることで、各種用途に好適に用いることができる。また、塗布層のヘーズは、下記式より求めた。

【0077】

塗布層のヘーズ = (塗布層を設けたポリエステルフィルムのヘーズ) - (塗布層を設けていないポリエステルフィルムのヘーズ)

【0078】

50

本発明の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。

【0079】

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。

10

【0080】

インラインコーティングにより塗布層を設ける場合、上述の通り、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。その場合は、好ましくは60～150、さらに好ましくは70～130、より好ましくは75～120 で予熱、乾燥処理し、好ましくは70～170、より好ましくは80～160、さらに好ましくは90～140 で延伸した後、好ましくは180～270、より好ましくは190～260、さらに好ましくは200～250 で熱処理を行うのが良い。上記範囲で製膜、塗布層形成を行うことで、機械的特性が優れたポリエステルフィルムを得られると同時に、表面硬度、耐摩耗性、ポリエステルフィルムとの密着性に優れた塗布層を得ることができる。

20

【0081】

また、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。

【実施例】

【0082】

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。

【0083】

（1）ポリエステルの極限粘度の測定方法

30

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。

【0084】

（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100kV）を使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。

【0085】

（3）イソシアヌレート構造を有する化合物のイソシアヌレート構造の重量

40

^1H NMRと ^{13}C NMRの各ピークを帰属し、計算により求めた。NMR測定は化合物を減圧乾燥後、NMR（Bruker Biospin社製 AVANCEIII600）を用いて測定、または下記式より求めた。
イソシアヌレート構造を有する化合物中のイソシアヌレート基の重量/イソシアヌレート構造を有する化合物の重量×100（%）

【0086】

（4）塗布層の膜厚測定方法

積層ポリエステルフィルムをエポキシ樹脂中に包埋し、超薄切片法により塗布層の厚さ方向に切断した。塗布層断面をSEM（株式会社日立ハイテクノロジーズ製 S-4300N、加速電圧15kV）を用いて測定し、10箇所の平均値を塗布層の膜厚とした。

【0087】

50

(5) 密着性の測定方法

積層ポリエステルフィルムの塗布層にカッターナイフで5mm間隔にキズをつけ、24mm幅のテープ（ニチバン株式会社製セロテープ（登録商標）CT-24）を貼り付け、180度の剥離角度で急激にはがした（密着性1）。80×90%RH条件下で48時間処理した積層ポリエステルフィルムを同様に評価した（密着性2）。剥離面を観察し、剥離面積が5%以下ならば、5%を超え10%以下ならば、10%を超え25%以下ならば、25%を超えるならば×とした。

【0088】

(6) 鉛筆硬度の測定方法

荷重を500gにする以外はJIS K5600-5-4に準拠して測定した。

鉛筆硬度F以上が実用上好ましい範囲である。

【0089】

(7) 耐摩耗性

学振型摩擦堅牢度試験機（AB-301、テスター産業株式会社製）を用いて試験荷重200g、スチールウール#0000でフィルム表面を摩擦し（10往復）、傷が無ければ、1本～5本ならば、6本以上ならば×とし、以上であれば実用上好ましい範囲である。

【0090】

(8) 透明性

ヘーズメーター（HM-150、株式会社村上色彩技術研究所製）を使用して、JIS K7136に準拠してヘーズを測定した。透明性を判断する場合、下記で表されるヘーズ差が0.3%以下であれば実用上問題無い範囲である。

ヘーズ差 = （塗布層を設けたポリエステルフィルムのヘーズ） - （塗布層を設けていないポリエステルフィルムのヘーズ）

【0091】

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℃でエステル化反応をさせた。引き続いて、テトラブチルチタネートを生成ポリエステルに対して50ppm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0.3kPaまで減圧し、さらに80分、熔融重縮合させ、極限粘度0.63のポリエステル（A）を得た。

【0092】

< 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900ppmを窒素雰囲気下、225℃でエステル化反応をさせた。引き続いて、正リン酸を生成ポリエステルに対して3500ppm、二酸化ゲルマニウムを生成ポリエステルに対して70ppm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0.4kPaまで減圧し、さらに85分、熔融重縮合させ、極限粘度0.64のポリエステル（B）を得た。

【0093】

< 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、熔融重合前に平均粒径2μm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。

【0094】

塗布層を構成する化合物例は以下のとおりである。

10

20

30

40

50

(化合物例)

・(メタ)アクリレート化合物：(I)

ジペンタエリスリトールペンタアクリレート30重量%およびジペンタエリスリトールヘキサアクリレート70重量%の混合物100部、ポリアルキレンオキサイド系界面活性剤5部、イオン交換水230部を混合して攪拌した後、超音波分散機と高圧ホモジナイザーで処理をした水分散体

・(メタ)アクリロイル基を有する反応性シリカ粒子：(II)

表面を3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランで変性した平均粒径30nmのコロイダルシリカ

【0095】

10

・イソシアヌレート構造を有する化合物：(IIIA)

ヘキサメチレンジイソシアネート1000重量部を60 で攪拌し、触媒としてテトラメチルアンモニウム・カブリエート0.1重量部を加えた。4時間後、リン酸0.2重量部を添加して反応を停止させ、イソシアヌレート型ポリイソシアネート組成物を得た。得られたイソシアヌレート型ポリイソシアネート組成物100重量部、数平均分子量400メトキシポリエチレングリコール42.3重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート29.5重量部を仕込み、80 で7時間保持した。その後反応液温度を60 に保持し、イソブタノイル酢酸メチル35.8重量部、マロン酸ジエチル32.2重量部、ナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液0.88重量部を添加し、4時間保持した。n-ブタノール58.9重量部を添加し、反応液温度80 で2時間保持し、その後、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート0.86重量部を添加して得られたブロックポリイソシアネートであり、イソシアネート構造含有量が6.2重量%のもの

20

【0096】

・イソシアヌレート構造を有する化合物：(IIIB)

ヘキサメチレンジイソシアネート1000重量部を60 で攪拌し、触媒としてテトラメチルアンモニウム・カブリエート0.1重量部を加えた。4時間後、リン酸0.2重量部を添加して反応を停止させ、イソシアヌレート型ポリイソシアネート組成物を得た。得られたイソシアヌレート型ポリイソシアネート組成物100重量部、数平均分子量200のメトキシポリエチレングリコール42.3重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート29.5重量部を仕込み、80 で7時間保持した。その後反応液温度を60 に保持し、イソブタノイル酢酸メチル35.8重量部、マロン酸ジエチル32.2重量部、ナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液0.88重量部を添加し、4時間保持した。n-ブタノール58.9重量部を添加し、反応液温度80 で2時間保持し、その後、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート0.86重量部を添加して得られたブロックポリイソシアネートであり、イソシアネート構造含有量が6.9重量%のもの

30

【0097】

・イソシアヌレート構造を有する化合物：(IIIC)

ヘキサメチレンジイソシアネート1000重量部を60 で攪拌し、触媒としてテトラメチルアンモニウム・カブリエート0.1重量部を加えた。4時間後、リン酸0.2重量部を添加して反応を停止させ、イソシアヌレート型ポリイソシアネート組成物を得た。得られたイソシアヌレート型ポリイソシアネート組成物100重量部、数平均分子量1000のメトキシポリエチレングリコール42.3重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート29.5重量部を仕込み、80 で7時間保持した。その後反応液温度を60 に保持し、イソブタノイル酢酸メチル35.8重量部、マロン酸ジエチル32.2重量部、ナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液0.88重量部を添加し、4時間保持した。n-ブタノール58.9重量部を添加し、反応液温度80 で2時間保持し、その後、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート0.86重量部を添加して得られたブロックポリイソシアネートであり、イソシアネート構造含有量が4.7重量%のもの

40

【0098】

・反応性基を有さないシリカ粒子：(IV)

50

平均粒径 30 nm のコロイダルシリカ

【0099】

・イソシアヌレート構造を有さないイソシアネート系化合物：(VA)

トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加体（トリレンジイソシアネート：トリメチロールプロパン = 3 : 1 (mol %)）：数平均分子量が 2000 のメトキシポリエチレングリコール：N, N, N', N' - テトラキス（2 - ヒドロキシエチル）エチレンジアミン：メチルエチルケトンオキシム = 33 : 2 : 55 : 10 (mol %) から形成される水性ブロックポリイソシアネート化合物

・メラミン化合物：(VB)

ヘキサメトキシメチロールメラミン

【0100】

・オキサゾリン化合物：(VC)

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。オキサゾリン基量 = 4.5 mmol / g

・エポキシ化合物：(VD)

ポリグリセロールポリグリシジルエーテル。

・アクリル樹脂：(VI)

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 = 67 : 17 : 10 : 2 : 4 (mol %) から形成されるアクリル樹脂の水分散体（乳化剤：アニオン系界面活性剤）

【0101】

実施例 1：

ポリエステル (A)、(B)、(C) をそれぞれ 89%、5%、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 95%、5% 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両面に、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、塗布層の膜厚（乾燥後）が 0.7 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。得られたポリエステルフィルムを評価したところ、ブリズム層との密着性は良好であった。このフィルムの特性を下記表 2 に示す。

【0102】

実施例 2 ~ 11：

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 に示すとおりであり密着性、鉛筆硬度、耐摩耗性が良好であった。

【0103】

比較例 1 ~ 7：

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。でき上がった積層ポリエステルフィルムを評価したところ、表 2 に示すとおりであり、ポリエステルフィルムとの密着性、鉛筆硬度、耐摩耗性が低いものであった。

【0104】

10

20

30

40

【表 1】

塗布液	塗布剤組成(重量%)										
	I	II	IIIA	IIIB	IIIC	IV	VA	VB	VC	VD	VI
1	70	20	10	0	0	0	0	0	0	0	0
2	55	15	30	0	0	0	0	0	0	0	0
3	75	20	5	0	0	0	0	0	0	0	0
4	45	45	10	0	0	0	0	0	0	0	0
5	85	5	10	0	0	0	0	0	0	0	0
6	65	15	10	0	0	0	0	0	0	0	10
7	70	20	0	10	0	0	0	0	0	0	0
8	70	20	0	0	10	0	0	0	0	0	0
9	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	75	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	70	0	10	0	0	20	0	0	0	0	0
12	70	20	0	0	0	0	10	0	0	0	0
13	70	20	0	0	0	0	0	10	0	0	0
14	70	20	0	0	0	0	0	0	10	0	0
15	70	20	0	0	0	0	0	0	0	10	0

10

20

【 0 1 0 5 】

【表 2】

	塗布液	膜厚 (μm)	密着性 1	密着性 2	鉛筆 硬度	耐摩 耗性	へ ー ズ 差 (%)
実施例1	1	0.7	◎	◎	F	○	0.0
実施例2	1	1.0	◎	◎	H	◎	0.1
実施例3	1	2.0	◎	◎	H	◎	0.2
実施例4	1	2.5	◎	○	H	◎	0.3
実施例5	2	1.0	◎	◎	H	○	0.1
実施例6	3	1.0	◎	○	H	◎	0.1
実施例7	4	1.0	◎	◎	H	◎	0.3
実施例8	5	1.0	◎	◎	F	○	0.1
実施例9	6	1.0	◎	◎	H	○	0.1
実施例10	7	1.0	◎	◎	H	◎	0.1
実施例11	8	1.0	◎	○	F	○	0.1
比較例1	9	1.0	×	×	H	○	0.0
比較例2	10	1.0	×	×	H	◎	0.1
比較例3	11	1.0	◎	◎	H	◎	10.5
比較例4	12	1.0	○	○	HB	×	0.1
比較例5	13	1.0	◎	△	H	◎	0.1
比較例6	14	1.0	◎	◎	B	×	0.3
比較例7	15	1.0	×	×	2B	×	0.1

【産業上の利用可能性】

【0106】

本発明のフィルムは、例えば、タッチパネルのITOフィルム基材等、表面硬度、耐摩耗性、塗布層とポリエステルフィルムとの密着性が必要な用途に好適に利用することができる。

10

20

30