

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 13 日(13.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/169309 A1

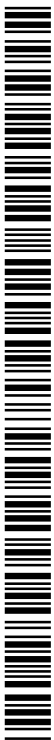
- (51) 国際特許分類:
C08J 7/04 (2006.01) *B32B 27/36* (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/061969
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 10 日(10.05.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-126814 2011 年 6 月 7 日(07.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒1008252 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川崎泰史 (KAWASAKI, Taishi) [JP/JP]; 〒5210234 滋賀県米原市井之口 3 4 7 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 Shiga (JP). 木村秀孝 (KIMURA, Hidetaka) [JP/JP]; 〒5210234 滋賀県米原市井之口 3 4 7 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 Shiga (JP). 藤田真人 (FUJITA, Masato) [JP/JP]; 〒5210234 滋賀県米原市井之口 3 4 7 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 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 岡田数彦 (OKADA, Kazuhiko); 〒1020073 東京都千代田区九段北一丁目 1 0 番 1 号 九段勤業ビル 6 階 岡田国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COATED FILM

(54) 発明の名称: 塗布フィルム

(57) Abstract: Provided is a coated film which is suitable for use in applications where good visibility and adhesion with respect to a hard coat layer or the like are required, while having good adhesion to a conductive layer, for example, for use as a transparent conductive film such as a transparent electrode for touch panels, an electromagnetic shielding film and the like. A coated film which comprises: a first coating layer that is formed on one surface of a polyester film using a coating liquid that contains a metal chelate compound; and a second coating layer that is formed on the other surface of the polyester film using a coating liquid that contains a metal oxide and two or more kinds of crosslinking agents. The absolute reflectance of the second coating layer has one minimum value within the wavelength range of 400-800 nm, and the minimum value of the absolute reflectance is 4.0% or more.

(57) 要約: 導電層との密着性が良好で、ハードコート層等に対して良好な視認性や密着性を有することが求められる用途、例えば、タッチパネル等の透明電極や電磁波シールドフィルム等の透明導電フィルムにおいて好適に利用することができる塗布フィルムを提供する。ポリエステルフィルムの一方向の面に、金属キレート化合物を含有する塗布液から形成された第 1 塗布層を有し、他方の面に、金属酸化物および 2 種類以上の架橋剤を含有する塗布液から形成され、絶対反射率が波長 400~800 nm の範囲で極小値を 1 つ有し、当該極小値における絶対反射率が 4.0% 以上である第 2 塗布層を有する塗布フィルム。



WO 2012/169309 A1

明 細 書

発明の名称：塗布フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、塗布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電磁波シールドフィルム等、導電層との密着性および外光反射による干渉ムラの軽減が求められる用途に好適な塗布フィルムに関するものである。

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に用いられ、タッチパネル等の透明電極や電磁波シールドフィルム等の透明導電フィルムの基材としても用いられている。透明導電フィルムとしては、ITO（インジウムスズオキサイド）等を真空蒸着やスパッタリング等のドライプロセスによって形成される手法が従来主流である。しかしながら、ドライプロセスは真空化することが必要であり、また、加工速度が遅く生産性が低いという欠点がある。また、これらプロセスで形成されたITOフィルムは、屈曲性が十分でないことから、後加工工程や打ち抜き工程時にクラック等が発生して表面抵抗が十分に出ない欠陥が生じるという問題もある。

[0003] これらドライプロセスの欠点を克服するため、ウェットプロセス（導電材料液を塗布する方法）により透明導電層を形成する方法が提案されている（特許文献1）。ウェットプロセスは真空化する必要もなく、また加工速度を速くすることができるため、生産性を向上させることが可能である。また、屈曲性に優れるため、クラック等の発生が抑えられるという利点もある。

[0004] ウェットプロセスの例としては、ポリチオフェン等の透明導電ポリマーが挙げられる（特許文献1）。表面抵抗を低くするために種々検討がなされているが、十分に下げることができない場合もある。一方で、近年、新しい材料として金属ナノワイヤーが紹介されており、金属ナノワイヤーは透明導電ポリマーに比べ低い表面抵抗を出すことができる（特許文献2、3）。しか

しながら、金属を使用することもあり、後加工せずにポリエステルフィルムと十分な密着性を出すことが困難である。

[0005] ところで、透明導電フィルムの導電層を形成する側とは反対側には、傷つき防止、表面硬度等の性能を向上させるために、ハードコート加工されることが多い。基材として用いるポリエステルフィルムとハードコート層との密着性を向上させるために、中間層として易接着の塗布層が設けられる場合が一般的である。そのため、ポリエステルフィルム、易接着の塗布層、ハードコート層の3層の屈折率を考慮しないと干渉ムラが発生してしまう。

[0006] 干渉ムラのあるフィルムをタッチパネル等のディスプレイに使用すると、視認性の悪いものになってしまい、使用しづらいものになってしまう。そのため干渉ムラ対策をすることが求められている。一般的には、干渉ムラを軽減させるための塗布層の屈折率は、基材のポリエステルフィルムの屈折率とハードコート層の屈折率の相乗平均付近と考えられ、この辺りの屈折率に調整することが理想的である。ポリエステルの屈折率が高いため、一般的には塗布層の屈折率を高く設計する必要がある。

[0007] 塗布層の屈折率を高くして、干渉ムラを改善した例としては、例えば、塗布層中に屈折率の高い金属キレート化合物と樹脂とを組み合わせる方法がある（特許文献4）。しかしながら、金属キレート化合物を使用する場合は、耐湿熱処理をするとハードコート層との密着性が低下する場合がある。一般的に用いられる高屈折率材料はハードコート層等の表面機能層との密着性に劣るため、高屈折率材料と組み合わせても効果的に密着性を向上することができる塗布層が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2006-294455号公報

特許文献2：特開2004-196923号公報

特許文献3：特開2009-215594号公報

特許文献4：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

- [0009] 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、導電層との密着性に優れ、かつ、外光反射による干渉ムラの軽減とハードコート層等の各種の表面機能層との密着性に優れた塗布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

- [0010] 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塗布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。
- [0011] すなわち、本発明の要旨は、ポリエステルフィルム的一方の面に、金属キレート化合物を含有する塗布液から形成された第1塗布層を有し、他方の面に、金属酸化物および2種類以上の架橋剤を含有する塗布液から形成され、絶対反射率が波長400～800nmの範囲で極小値を1つ有し、当該極小値における絶対反射率が4.0%以上である第2塗布層を有することを特徴とする塗布フィルムに存する。

発明の効果

- [0012] 本発明によれば、導電層との密着性に優れ、ハードコート層等の種々の表面機能層を積層した際に外光反射による干渉ムラが少なく、種々の表面機能層との密着性に優れ、例えば、導電層／基材フィルム／ハードコート層等の表面機能層という構成を形成するための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

- [0013] 本発明の塗布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。

- [0014] 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-シクロヘキサン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-シクロヘキサンジメタノール、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。
- [0015] 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。
- [0016] 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のが好ましい。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。
- [0017] 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。

- [0018] ポリエステルフィルム中には、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が好ましい。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。
- [0019] 粒子の形状は、特に限定されるず、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。
- [0020] また、粒子の平均粒径は、通常0.01～5 μm 、好ましくは0.01～3 μm である。平均粒径が0.01 μm 未満の場合には、易滑性を十分に付与できなかつたり、粒子が凝集して、分散性が不十分となり、フィルムの透明性を低下させたりする場合がある。一方、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表面機能層等を塗設させる場合等に不具合が生じる場合がある。
- [0021] 粒子の含有量は、通常5重量%未満、好ましくは0.0003～3重量%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。
- [0022] ポリエステルフィルム中に粒子を配合する方法としては、特に限定されず、従来公知の方法を採用しうる。例えば、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。

- [0023] また、ベント付き混練押出機を用い、エチレングリコールまたは水などに分散させた粒子のスラリーとポリエステル原料とをブレンドする方法、または、混練押出機を用い、乾燥させた粒子とポリエステル原料とをブレンドする方法などによって行われる。
- [0024] なお、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。
- [0025] 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10～300 μ m、好ましくは25～250 μ mである。
- [0026] 次に、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使用し、ダイから押し出された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好ましい。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。
- [0027] また、ポリエステルフィルムの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。

[0028] 次に、本発明の塗布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。製膜と同時に塗布が可能であるため、製造が安価に対応可能であることから、インラインコーティングが好ましく用いられる。

[0029] 例えば、逐次二軸延伸においては、特に縦延伸が終了した横延伸前にコーティング処理を施すことができる。インラインコーティングによりポリエステルフィルム上に塗布層が設けられる場合には、製膜と同時に塗布が可能になると共に、延伸後のポリエステルフィルムの熱処理工程で、塗布層を高温で処理することができるため、塗布層上に形成され得る各種の表面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。また、延伸前にコーティングを行う場合は、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。すなわち、インラインコーティング、特に延伸前のコーティングにより、ポリエステルフィルムとして好適なフィルムを製造することができる。

[0030] 本発明においては、ポリエステルフィルム的一方の面に、金属キレート化合物を含有する塗布液から形成された第1塗布層を有し、他方の面に、金属酸化物および2種類以上の架橋剤を含有する塗布液から形成され、絶対反射率が波長400～800nmの範囲で極小値を1つ有し、当該極小値におけ

る絶対反射率が4.0%以上である第2塗布層を有することを必須の要件とするものである。

[0031] 第1塗布層は、導電層との密着性を向上させるための塗布層であり、特に、銀ナノワイヤー等、金属ナノワイヤーなどの導電性金属材料を含む導電層との密着性を向上させるために使用することができる。

[0032] 本発明者らは、未処理のポリエステルフィルムでは、金属ナノワイヤーなどの導電性金属材料を含む導電層との密着性が悪いことを突き止め、密着性改良のためにポリエステルフィルムの表面改質のためのコロナ処理、あるいは塗布による各種の有機樹脂層を検討した。しかし、密着性の大きな向上は見られなかった。そこで、金属化合物を含む導電層との密着には有機樹脂のみでは対応できないと考え、塗布層に金属化合物を存在させる方法を考えた。有機樹脂と金属化合物との組み合わせ、特に、金属化合物として、金属キレート化合物を組み合わせることにより、密着性が向上することを見出した。

[0033] 金属キレート化合物の具体例としては、例えば、チタントリエタノールアミネート、チタンラクテート、チタンアセチルアセトナト等のチタンキレート化合物、ジルコニウムアセチルアセトナト等のジルコニウムキレート化合物、アルミニウムアセチルアセトナト等のアルミニウムキレート化合物、コバルトアセチルアセトナト等のコバルトキレート化合物等が挙げられる。これらの中でも特に、塗布外観、密着性の観点から、チタンキレート化合物が好ましく、特に好ましくは、チタントリエタノールアミネート、チタンラクテートである。

[0034] 金属キレート化合物は、2種類以上組み合わせて使用してもよい。特に、塗布外観を考慮した場合、金属キレート化合物を2種類以上組み合わせて使用することがより好ましい場合がある。それゆえ、最良の形態は、チタントリエタノールアミネートとチタンラクテートを組み合わせることである。

[0035] また、第1塗布層の形成には、密着性を向上させるために、金属キレート化合物以外に、有機金属化合物、金属アシレート、金属アルコキシド等、金

属元素を有する有機化合物を併用してもよい。

[0036] 第1塗布層の密着性をより向上させ、良好な透明性、塗布外観にするために、ポリマーを併用することが好ましい。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、ポリウレタン樹脂、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンイミン、セルロース、でんぷん類等が挙げられる。これらの中でも密着性向上の観点から、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂が挙げられ、特にポリエステル樹脂がポリエステルフィルムとの相性もよく好適に用いられる。

[0037] ポリエステル樹脂の主な構成成分としては、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-シクロヘキサンジメタノール、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、ジメチロールプロピオン酸、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジメチロールエチルスルホ

ン酸ナトリウム、ジメチロー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。

[0038] また、本発明の要旨を損なわない範囲において、第1塗布層の形成に、各種の架橋剤や、塗布層の固着性、滑り性改良を目的として粒子を併用することも可能である。

[0039] 第2塗布層は、ハードコート層等の表面機能層形成後、外光による干渉ムラが軽減される設計で、かつ表面機能層との密着性を向上させるために設けられるものである。

[0040] 第2塗布層の形成に使用する金属酸化物は、主に塗布層の屈折率調整のために使用される。特に塗布層中に使用する樹脂の屈折率が低いために、高い屈折率を有する金属酸化物を使用することが好ましく、屈折率として1.7以上のものを使用することが好ましい。金属酸化物の具体例としては、例えば、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化スズ、酸化イットリウム、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化亜鉛、アンチモンチンオキサイド、インジウムチンオキサイド等が挙げられ、これらは、2種類以上使用しても良い。これらの中でも酸化ジルコニウムや酸化チタンがより好適に用いられ、特に、耐候性の観点から酸化ジルコニウムがより好適に用いられる。

[0041] 金属酸化物は、使用形態によっては密着性が低下する懸念があるため、粒子の状態で使用することが好ましく、また、その平均粒径は透明性の観点から、通常100nm以下、好ましくは50nm以下、更に好ましくは25nm以下である。

[0042] 2種類以上の架橋剤は塗布層上に設けられるハードコート層等の表面機能層との密着性を向上させるために使用される。本発明者らは、1種類の架橋剤でも密着性を向上させることができることを見いだしたが、2種類以上の架橋剤を併用することにより、さらに密着性を向上させることができ、特に湿熱試験後の密着性を改善できることを見いだした。

[0043] 架橋剤としては、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、カルボジイミド化合物、シランカップリング化合物等が挙げられる。これら架橋剤の中でも密着性が良好であるという観点において、特にオキサゾリン化合物あるいはエポキシ化合物を使用することが好ましく、さらに好ましくはオキサゾリン化合物とエポキシ化合物を併用することである。

[0044] オキサゾリン化合物としては、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得ることができる。付加重合性オキサゾリン基含有モノマーとしては、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 α -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 α 、 β -不飽和モノマー類；スチレン、 α -メチルスチレン、等の α 、 β -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。

[0045] エポキシ化合物としては、例えば、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エピクロロヒドリン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'-テトラグリシジール-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。

[0046] メラミン化合物としては、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。

[0047] 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、 α 、 α 、 α' 、 α' -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ビュレット化物、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。

[0048] 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、 δ -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。

[0049] また、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。

[0050] カルボジイミド化合物は、特に、塗布層上に形成され得るハードコート層等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。カルボジイミド化合物としては、分子内に2つ以上のカルボジイミドやカルボジイミド誘導体構造を有するポリカルボジイミド化合物が好ましい。

[0051] カルボジイミド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、フェニ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。

[0052] 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の親水性モノマーを添加して用いてもよい。

[0053] なお、前記の架橋剤は、乾燥過程や製膜過程で反応させることにより、塗布層の性能を向上させる設計で使用される。従って、得られた塗布層中には、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。

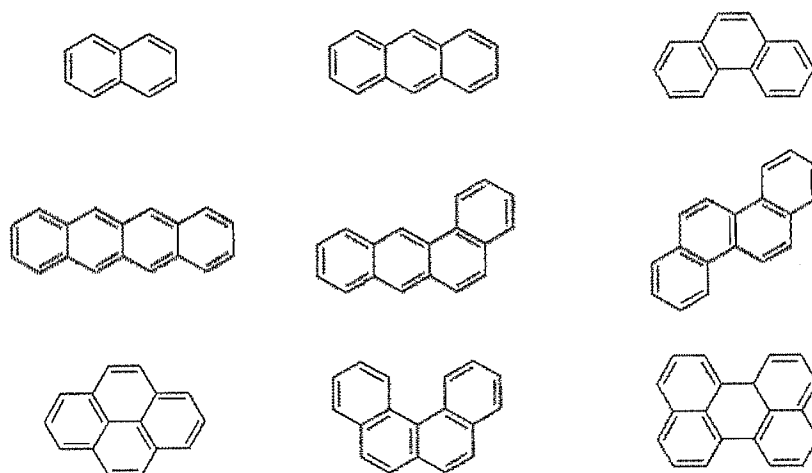
[0054] 第2塗布層の形成には、塗布外観の向上、塗布面上にハードコート層等の種々の表面機能層が積層されたときの干渉ムラの低減、透明性や密着性の向上等のために各種のポリマーを使用することが好ましい。

[0055] 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、ポリ塩化ビニル、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。これらの中でもハードコート層等の表面機能層との密着性向上、塗布外観向上の観点から、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂を使用することが好ましい。また、分子内にベンゼン環等の芳香族化合物を数多く含有させることができ、それにより屈折率を高くすることができるという観点から、特にポリエステル樹脂が好ましい。

[0056] また、さらに塗布層の屈折率をより調整しやすくするため、下記式で例示されるような、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナフトセン、ベンゾ[a]アントラセン、ベンゾ[a]フェナントレン、ピレン、ベンゾ[c]フェナントレン、ペリレン等の縮合多環式芳香族構造を有する化合物を併用することが好ましい。

[0057]

[化1]



[0058] ポリエステルフィルム上への塗布性を考慮すると、縮合多環式芳香族構造を有する化合物は、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等の高分子化合物が好ましい。特にポリエステル樹脂にはより多くの縮合多環式芳香族構造を導入することができるためより好ましい。

[0059] 縮合多環式芳香族構造をポリエステル樹脂に組み込む方法としては、例えば、縮合多環式芳香族構造に置換基として水酸基を2つあるいはそれ以上導入してジオール成分あるいは多価水酸基成分とするか、あるいはカルボン酸基を2つあるいはそれ以上導入してジカルボン酸成分あるいは多価カルボン酸成分として合成する方法がある。

[0060] 塗布フィルム製造工程において、着色がしにくいという点で、塗布層に含有する縮合多環式芳香族構造はナフタレン骨格を有する化合物が好ましい。また、塗布層上に形成される各種表面機能層との密着性や、透明性が良好であるという点で、ポリエステル構成成分としてナフタレン骨格を組み込んだ樹脂が好適に用いられる。当該ナフタレン骨格としては、代表的なものとして、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が挙げられる。

[0061] なお、縮合多環式芳香族構造には、水酸基やカルボン酸基以外にも、硫黄元素を含有する置換基、フェニル基等の芳香族置換基、ハロゲン元素基等を導入することにより、屈折率の向上が期待でき、塗布性や密着性の観点から

、アルキル基、エステル基、アミド基、スルホン酸基、カルボン酸基、水酸基等の置換基を導入してもよい。

[0062] また、第2塗布層中には、塗布層の固着性、滑り性改良を目的として上述の金属酸化物以外の粒子を含有させてもよい。その平均粒径は、フィルムの透明性の観点から、通常1.0 μm 以下、好ましくは0.5 μm 以下、更に好ましくは0.2 μm 以下である。粒子の具体例としては、シリカ、アルミナ、カオリン、炭酸カルシウム、有機粒子等が挙げられる。

[0063] さらに本発明の主旨を損なわない範囲において、第1塗布層および第2塗布層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、顔料等が含有されてもよい。

[0064] 第1塗布層を形成する塗布液中の全不揮発成分に対する金属キレート化合物の割合は、通常5～80重量%、好ましくは10～70重量%、さらに好ましくは20～60重量%である。金属キレート化合物の量が5重量%未満の場合は密着性が十分でない場合があり、80重量%を超える場合は、透明性や塗布外観が悪化する場合がある。

[0065] 第2塗布層を形成する塗布液中の全不揮発成分に対する金属酸化物の割合は、通常3～70重量%、好ましくは5～50重量%、さらに好ましくは5～40重量%の、特に好ましくは8～30重量%である。金属酸化物の量が3重量%未満の場合は塗布層の屈折率を十分に高くすることができないことにより、干渉ムラが軽減されない場合があり、70重量%を超える場合は、塗布層の透明性が悪化する場合がある。

[0066] 第2塗布層を形成する塗布液中の全不揮発成分に対する2種類以上の架橋剤の割合は、通常2～80重量%、好ましくは4～60重量%、さらに好ましくは10～40重量%である。これらの範囲より外れる場合は、ハードコート層等の表面機能層との密着性が低下する可能性が懸念される場合、塗布外観が悪化する場合、ハードコート層等の表面機能層形成後の干渉ムラにより、視認性が良くない場合がある。

- [0067] 架橋剤としてオキサゾリン化合物を使用する場合、塗布液中の全不揮発成分に対するその割合は、通常1～50重量%、好ましくは1～30重量%、さらに好ましくは3～20重量%である。1重量%未満の場合、ハードコート層等の表面機能層との密着性が低下する可能性が懸念され、50重量%を超える場合、塗布層の屈折率が低くなることにより、ハードコート層等の表面機能層形成後の干渉ムラにより、視認性が良くない場合がある。
- [0068] 架橋剤としてエポキシ化合物を使用する場合、塗布液中の全不揮発成分に対するその割合は、通常1～50重量%、好ましくは3～30重量%、さらに好ましくは5～20重量%である。これらの範囲より外れる場合は、ハードコート層等の表面機能層との密着性が低下する可能性が懸念される場合や、塗布外観が悪化する場合がある。
- [0069] 縮合多環式芳香族構造を有する化合物中の縮合多環式芳香族構造の占める割合は、通常5～80重量%、好ましくは10～60重量%である。また、縮合多環式芳香族構造を有する化合物を使用する場合、塗布液中の全不揮発成分に対するその割合は、通常5～80重量%、好ましくは5～70重量%、さらに好ましくは10～50重量%である。これらの範囲で使用することにより、塗布層の屈折率の調整が容易となり、ハードコート層等の表面機能層を形成後の干渉ムラの軽減がしやすくなる。なお、縮合多環式芳香族構造の割合は、例えば、適当な溶剤または温水で塗布層を溶解抽出し、クロマトグラフィーで分取し、NMRやIRで構造を解析、さらに熱分解GC-MS（ガスクロマトグラフィー質量分析）や光学的な分析等で解析することにより求めることができる。
- [0070] 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。
- [0071] 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塗布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

において、水への分散性改良、造膜性改良等を目的として、塗布液中には少量の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。

[0072] 第1塗布層の膜厚は、通常0.002～1.0 μ m、好ましくは0.03～0.5 μ m、より好ましくは0.05～0.3 μ mの範囲である。膜厚が上記範囲より外れる場合は、密着性や塗布外観が悪化する場合がある。

[0073] 第2塗布層の膜厚は、通常0.04～0.20 μ m、好ましくは0.07～0.15 μ mの範囲である。膜厚が上記範囲より外れる場合は、表面機能層を積層後の干渉ムラにより、視認性が悪化する場合がある。

[0074] 塗布層を設ける方法は、バースグラビアコート、ダイレクトグラビアコート、ロールコート、ダイコート、バーコート、カーテンコート等、従来公知の塗工方式を用いることができる。

[0075] 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。

[0076] 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、70～280℃で3～200秒間を目安として熱処理を行うのが良い。

[0077] 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。本発明の塗布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。

[0078] 本発明における第2塗布層は干渉ムラの発生を抑制するために、屈折率の調整がされたものであり、その屈折率(1.55～1.65)は、基材のポリエステルフィルム(屈折率:1.60～1.70)とハードコート層等の表面機能層(屈折率が1.45～1.65)の相乗平均付近に設計したものである。塗布層の屈折率と塗布層の反射率は密接な関係がある。本発明の絶対反射率は、横軸に波長、縦軸に反射率を示すグラフを描き、反射率の極小

値が波長400～800 nmの範囲に1つである必要があり、その極小値は4.0%以上である。本発明の絶対反射率の範囲においては、その極小値が同じ波長に現れるならば、極小値の反射率は、屈折率が高い場合は高い値となり、屈折率が低い場合は低い値となる。好ましくは波長500～700 nmの範囲に極小値を1つ有する。また、その極小値の値は、好ましくは4.0～6.5%、より好ましくは4.5～6.2%である。

[0079] 波長400～800 nmの範囲にある極小値が1つではない場合、また、極小値の絶対反射率が上記の値を外れる場合は、ハードコート層等の表面機能層を形成後に干渉ムラが発生し、フィルムの視認性が低下する場合がある。

[0080] 本発明の塗布フィルムには、塗布層の上にハードコート層等の表面機能層を設けるのが一般的である。ハードコート層に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、紫外線硬化性の多官能（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。

[0081] 紫外線硬化性の多官能（メタ）アクリレートを含む組成物としては特に限定されるものでない。例えば、公知の紫外線硬化性の多官能（メタ）アクリレートを一種類以上混合したもの、紫外線硬化性ハードコート材として市販されているもの、或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、その他の成分を更に添加したものをを用いることができる。

[0082] 紫外線硬化性の多官能（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、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（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、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ビス（3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ）ヘキサン

等の多官能アルコールの（メタ）アクリル誘導体や、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、そしてポリウレタン（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0083] 紫外線硬化性の多官能（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。

[0084] 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。なお、塗布層の上に形成される表面機能層の屈折率は、前述の通り、一般的に 1.45～1.65 である。

実施例

[0085] 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。

[0086] (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 1 g 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 100 ml を加えて溶解させ、30℃で測定した。

[0087] (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。

[0088] (3) 塗布層の膜厚測定方法：

塗布層の表面を RuO₄ 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。

[0089] （４）第１塗布層の密着性の評価方法（密着性１）：

ポリエステルフィルムの第１塗布層側に、短軸長さ50～100nm、長軸長さ10～40 μm の銀ナノワイヤーを含む水分散体を塗布し100℃で2分間乾燥し、銀ナノワイヤーを含む導電層を形成した。得られたフィルム上に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30%未満ならばA、30%以上50%未満ならB、50%以上ならばCとした。

[0090] （５）ポリエステルフィルムにおける塗布層表面からの絶対反射率の評価方法：

あらかじめ、ポリエステルフィルムの測定裏面に黒テープ（ニチバン株式会社製ビニールテープ「VT-50」）を貼り、分光光度計（日本分光株式会社製 紫外可視分光光度計「V-570」および自動絶対反射率測定装置「ARM-500N」）を使用して同期モード、入射角5°、N偏光、レスポンス Fast、データ取区間隔1.0nm、バンド幅10nm、走査速度1000nm/分で塗布層面を波長範囲300～800nmの絶対反射率を測定し、その極小値における波長（ボトム波長）と反射率を評価した。

[0091] （６）干渉ムラの評価方法：

ポリエステルフィルムの第２塗布層側に、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート72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18重量部、五酸化アンチモン10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製）1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 μm 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。得られたフィルムを3波長光域型蛍光灯下で目視にて、干渉ムラを観察し、干渉ムラが確認で

きないものをA、薄くまばらな干渉ムラが確認されるものをB、薄い線状の干渉ムラが確認できるものをC、明瞭な干渉ムラが確認されるものをDとした。

[0092] (7) 第2塗布層の密着性の評価方法（密着性2）：

より厳しい密着性の評価を行うために、上記（5）の評価で使用したハードコート液から五酸化アンチモンを除いた材料で検討した。すなわち、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、チバススペシャルティケミカル製）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 μ 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100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3%未満ならばA、3%以上10%未満ならばB、10%以上50%未満ならばC、50%以上ならばDとした。

[0093] 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重量部とエチレングリコール60重量部とを出発原料とし、触媒として酢酸マグネシウム・四水塩0.09重量部を反応器にとり、反応開始温度を150℃とし、メタノールの留去とともに徐々に反応温度を上昇させ、3時間後に230℃とした。4時間後、実質的にエステル交換反応を終了させた。この反応混合物にエチルアシッドフォスフェート0.04重量部を添加した後、三酸化アンチモン0.04重量部を加えて、4時間重縮合反応を行った。すなわち、温度を230℃から徐々に昇温し280℃とした。一方、圧力は常圧より徐々に減じ、最終的には0.3mmHgとした。反応開始後、反応槽の攪拌動力の変化により、極限粘度0.6

3に相当する時点で反応を停止し、窒素加圧下ポリマーを吐出させた。得られたポリエステル(A)の極限粘度は0.63であった。

[0094] <ポリエステル(B)の製造方法>

ポリエステル(A)の製造方法において、エチルアシッドフォスフェート0.04重量部を添加後、平均粒径1.6 μ mのエチレングリコールに分散させたシリカ粒子を0.2重量部、三酸化アンチモン0.04重量部を加えて、極限粘度0.65に相当する時点で重縮合反応を停止した以外は、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(B)を得た。得られたポリエステル(B)は、極限粘度0.65であった。

[0095] 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)

- ・金属キレート化合物(IA) : チタントリエタノールアミネート
- ・金属キレート化合物(IB) : チタンラクテート

[0096] ・金属酸化物(IIA) : 平均粒径15nmの酸化ジルコニウム粒子
・金属酸化物(IIB) : 平均粒径15nmの酸化チタン粒子

[0097] ・オキサゾリン化合物(IIIA) :

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WS-500」(株式会社日本触媒製、1-メトキシ-2-プロパノール溶剤約38重量%を含有するタイプ)

・オキサゾリン化合物(IIIB) :

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WS-700」(株式会社日本触媒製、VOCフリータイプ)

[0098] ・エポキシ化合物(IVA) :

ポリグリセロールポリグリシジルエーテルである「デナコールEX-521」(ナガセケムテックス株式会社製)。

・エポキシ化合物(IVB) :

エポキシ樹脂である「デナコールEX-1410」(ナガセケムテックス株式会社製)。

[0099] ・縮合多環式芳香族構造を有するポリエステル樹脂 (VA) :

下記組成で共重合したポリエステル樹脂の水分散体

モノマー組成: (酸成分) 2, 6-ナフタレンジカルボン酸/5-ソジウムスルホイソフタル酸// (ジオール成分) エチレングリコール/ジエチレングリコール=92/8//80/20 (mol%)

・ポリエステル樹脂 (VB) :

下記組成で共重合したポリエステル樹脂の水分散体

モノマー組成: (酸成分) テレフタル酸/イソフタル酸/5-ソジウムスルホイソフタル酸// (ジオール成分) エチレングリコール/1, 4-ブタンジオール/ジエチレングリコール=56/40/4//70/20/10 (mol%)

・アクリル樹脂 (VC) : 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)

・ウレタン樹脂 (VD) :

カルボン酸水分散型ポリエステルポリウレタン樹脂である「ハイドラン A P-4」(DIC株式会社製)

[0100] ・ヘキサメトキシメチルメラミン (VI)

[0101] ・粒子 (VIIA) : 平均粒径 0.07 μm のシリカ粒子

・粒子 (VIIB) : 平均粒径 0.15 μm のシリカ粒子

[0102] 実施例 1 :

ポリエステル (A)、(B) をそれぞれ 90%、10% 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) 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 A 1 を塗布し（第 1 塗布層の形成）、反対面に下記表 2 に示す塗布液 B 1 を塗布し（第 2 塗布層の形成）、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、第 1 塗布層および第 2 塗布層の膜厚（乾燥後）が 0.10 μm の塗布層を有する厚さ 100 μm のポリエステルフィルムを得た。

[0103] 得られたポリエステルフィルムを評価したところ、銀ナノワイヤーを含む導電層との密着性は良好であった。また、第 2 塗布層の絶対反射率を測定したところ、極小値は 600 nm で、その反射率は 5.0% であり、ハードコート層を形成後のフィルムには明瞭な干渉ムラはなく、また密着性も良好であった。このフィルムの特性を下記表 3 に示す。

[0104] 実施例 2 ～ 28 :

実施例 1 において、塗布剤組成を表 1 および表 2 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、第 1 塗布層および第 2 塗布層の密着性は良好であり、第 2 塗布層は高い反射率を有し、干渉ムラレベルも良好なものであった。

[0105] 比較例 1 ～ 6 :

実施例 1 において、塗布剤組成を表 1 および表 2 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。得られた塗布フィルムを評価したところ、表 4 に示すとおり、明瞭な干渉ムラが観察できる場合、密着性が劣る場合が見られた。

[0106] 比較例 7 :

実施例 1 において、第 1 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。得られた塗布フィルムを評価したところ、表 4 に示すとおり、銀ナノワイヤーを含む導電層との密着性が劣るものであった。

[0107]

[表1]

塗布液	塗布剤組成 (重量%)					
	IA	IB	VA	VB	VD	VIIA
A1	30	15	0	32	20	3
A2	30	15	0	52	0	3
A3	30	15	20	32	0	3
A4	40	15	0	42	0	3
A5	20	5	0	72	0	3
C1	0	0	0	97	0	3

[0108] [表2]

塗布液	塗布剤組成 (重量%)												
	IIA	IIB	IIIA	IIIB	IVA	IVB	VA	VB	VC	VD	VI	VIIA	VIIIB
B1	5	0	15	0	10	0	20	50	0	0	0	0	0
B2	8	0	10	0	10	0	20	52	0	0	0	0	0
B3	10	0	5	0	10	0	35	40	0	0	0	0	0
B4	10	0	5	0	0	10	35	40	0	0	0	0	0
B5	10	0	10	0	5	0	40	35	0	0	0	0	0
B6	10	0	0	10	5	0	40	35	0	0	0	0	0
B7	10	0	0	10	10	0	10	60	0	0	0	0	0
B8	10	0	5	0	5	0	10	70	0	0	0	0	0
B9	10	0	20	0	20	0	10	40	0	0	0	0	0
B10	15	0	10	0	10	0	15	50	0	0	0	0	0
B11	20	0	15	0	10	0	15	40	0	0	0	0	0
B12	30	0	10	0	10	0	10	40	0	0	0	0	0
B13	10	0	15	0	20	0	45	0	10	0	0	0	0
B14	10	0	10	0	15	0	35	0	0	30	0	0	0
B15	10	0	3	0	10	0	30	27	0	20	0	0	0
B16	10	0	5	0	10	0	15	57	0	0	0	3	0
B17	10	0	5	0	10	0	15	59	0	0	0	0	1
B18	10	0	20	0	20	0	0	50	0	0	0	0	0
B19	0	10	15	0	15	0	15	45	0	0	0	0	0
C2	0	0	20	0	20	0	0	60	0	0	0	0	0
C3	10	0	0	0	5	0	10	75	0	0	0	0	0
C4	10	0	5	0	0	0	10	75	0	0	0	0	0
C5	10	0	0	0	0	0	10	70	0	0	10	0	0
C6	10	0	0	0	0	0	10	60	0	0	20	0	0

[0109]

[表3]

	第1塗布層			第2塗布層					
	塗布液	膜厚 (μ m)	密着性 1	塗布液	膜厚 (μ m)	ボトム波長 (nm)	絶対反射率 極小値 (%)	干渉ムラ	密着性 2
実施例1	A1	0.10	A	B3	0.10	600	5.0	A	A
実施例2	A2	0.06	A	B3	0.10	600	5.0	A	A
実施例3	A2	0.10	A	B3	0.10	600	5.0	A	A
実施例4	A2	0.15	A	B3	0.10	600	5.0	A	A
実施例5	A3	0.10	A	B3	0.10	600	5.0	A	A
実施例6	A4	0.10	A	B3	0.10	600	5.0	A	A
実施例7	A5	0.10	A	B3	0.10	600	5.0	A	A
実施例8	A2	0.10	A	B1	0.10	600	4.2	B	A
実施例9	A2	0.10	A	B2	0.10	600	4.5	A	A
実施例10	A2	0.10	A	B3	0.08	550	5.0	A	A
実施例11	A2	0.10	A	B3	0.10	600	5.0	A	A
実施例12	A2	0.10	A	B3	0.12	670	4.9	A	A
実施例13	A2	0.10	A	B4	0.10	600	5.0	A	A
実施例14	A2	0.10	A	B5	0.10	600	4.8	A	A
実施例15	A2	0.10	A	B6	0.10	600	4.8	A	A
実施例16	A2	0.10	A	B7	0.10	590	4.6	A	A
実施例17	A2	0.10	A	B8	0.10	590	4.6	A	A
実施例18	A2	0.10	A	B9	0.10	580	4.5	A	A
実施例19	A2	0.10	A	B10	0.10	590	4.8	A	A
実施例20	A2	0.10	A	B11	0.10	600	4.8	A	A
実施例21	A2	0.10	A	B12	0.10	600	5.4	A	A
実施例22	A2	0.10	A	B13	0.10	580	4.6	A	A
実施例23	A2	0.10	A	B14	0.10	590	4.7	A	A
実施例24	A2	0.10	A	B15	0.10	600	4.8	A	A
実施例25	A2	0.10	A	B16	0.10	590	4.7	A	A
実施例26	A2	0.10	A	B17	0.10	590	4.7	A	A
実施例27	A2	0.10	A	B18	0.10	580	4.3	B	A
実施例28	A2	0.10	A	B19	0.10	590	4.7	A	A

[0110]

[表4]

	第1塗布層			第2塗布層					
	塗布液	膜厚 (μm)	密着性 11	塗布液	膜厚 (μm)	ボトム 波長 (nm)	絶対 反射率 極小値 (%)	干渉 ムラ	密着性 2
比較例1	C1	0.10	C	B3	0.10	600	5.0	A	A
比較例2	A2	0.10	A	C2	0.10	580	3.8	D	A
比較例3	A2	0.10	A	C3	0.10	600	4.8	A	C
比較例4	A2	0.10	A	C4	0.10	600	4.6	A	B
比較例5	A2	0.10	A	C5	0.10	600	4.8	A	D
比較例7	—	—	C	B3	0.10	600	5.0	A	A

産業上の利用可能性

[0111] 本発明の塗布フィルムは、例えば、タッチパネル等の透明電極や電磁波シールドフィルム等、導電層との密着性およびハードコート層等の表面機能層との密着性および視認性を重視する用途に好適に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリエステルフィルムの一方向の面に、金属キレート化合物を含有する塗布液から形成された第1塗布層を有し、他方の面に、金属酸化物および2種類以上の架橋剤を含有する塗布液から形成され、絶対反射率が波長400～800nmの範囲で極小値を1つ有し、当該極小値における絶対反射率が4.0%以上である第2塗布層を有することを特徴とする塗布フィルム。
- [請求項2] 第1塗布層を形成する塗布液中の金属キレート化合物がチタンキレート化合物である請求項1に記載の塗布フィルム。
- [請求項3] 第2塗布層を形成する塗布液中の金属酸化物が酸化ジルコニウムまたは酸化チタンである請求項1又は2に記載の塗布フィルム。
- [請求項4] 第2塗布層を形成する塗布液中の架橋剤の1種がオキサゾリン化合物またはエポキシ化合物である請求項1～3のいずれかに記載の塗布フィルム。
- [請求項5] 第1塗布層を形成する塗布液中の全不揮発成分に対する金属キレート化合物の割合が5～80重量%、第2塗布層を形成する塗布液中の全不揮発成分に対する金属酸化物の割合が3～70重量%、2種類以上の架橋剤の割合が2～80重量%である請求項1～4のいずれかに記載の塗布フィルム。
- [請求項6] 第2塗布層を形成する塗布液が更に縮合多環式芳香族構造を有する化合物を含有し、塗布液中の全不揮発成分に対するその割合が5～80重量%である請求項1～5のいずれかに記載の塗布フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061969

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J7/04(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J7/04-7/06, B32B1/00-43/00, B05D1/00-7/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/116231 A1 (Mitsubishi Plastics, Inc.), 24 September 2009 (24.09.2009), paragraphs [0001], [0002], [0010], [0020], [0031], [0045] to [0054]; table 1 & EP 2256151 A1 paragraphs [0001], [0002], [0010], [0020], [0031], [0045] to [0054]; table 1 & US 2011/0045291 A1 & JP 2009-221359 A	1-6
A	JP 2010-089310 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 22 April 2010 (22.04.2010), claims 1, 2; paragraphs [0001], [0043], [0051], [0052], [0070], [0075], [0087], [0088], [0110] to [0125]; tables 1, 2 (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 July, 2012 (24.07.12)

Date of mailing of the international search report
07 August, 2012 (07.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061969

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-206831 A (Toyobo Co., Ltd.), 10 August 2006 (10.08.2006), claim 1; paragraphs [0001], [0022] to [0025] (Family: none)	1-6
A	WO 2010/134416 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 25 November 2010 (25.11.2010), claims 1 to 4; paragraphs [0001], [0025] to [0027], [0042] to [0044] & JP 2011-5854 A	1-6
A	JP 2008-169277 A (Teijin DuPont Films Japan Ltd.), 24 July 2008 (24.07.2008), claim 1; paragraphs [0008], [0017] to [0019] (Family: none)	1-6
A	JP 2005-107093 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 21 April 2005 (21.04.2005), claims 1 to 5; paragraphs [0015], [0032] to [0034], [0056] to [0058] (Family: none)	1-6
P,A	WO 2011/135994 A1 (Mitsubishi Plastics, Inc.), 03 November 2011 (03.11.2011), claims 1 to 5 & JP 2011-230437 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08J7/04(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08J7/04-7/06, B32B1/00-43/00, B05D1/00-7/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2009/116231 A1 (三菱樹脂株式会社) 2009.09.24, [0001], [0002], [0010], [0020], [0031], [0045] - [0054], 表 1 & EP 2256151 A1, [0001], [0002], [0010], [0020], [0031], [0045] - [0054], Table 1 & US 2011/0045291 A1 & JP 2009-221359 A	1-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

4 S

4 8 7 2

▲吉▼澤 英一

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-089310 A (三菱樹脂株式会社) 2010. 04. 22, 請求項 1, 2, 【0001】, 【0043】, 【0051】, 【0052】, 【0070】, 【0075】, 【0087】, 【0088】, 【0110】－【0125】, 表 1, 2 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2006-206831 A (東洋紡績株式会社) 2006. 08. 10, 請求項 1, 【0001】, 【0022】－【0025】 (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2010/134416 A1 (東洋紡績株式会社) 2010. 11. 25, 請求項 1-4, 【0001】, 【0025】－【0027】, 【0042】－【0044】 & JP 2011-5854 A	1-6
A	JP 2008-169277 A (帝人デュポンフィルム株式会社) 2008. 07. 24, 請求項 1, 【0008】, 【0017】－【0019】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2005-107093 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2005. 04. 21, 請求項 1-5, 【0015】, 【0032】－【0034】, 【0056】－【0058】 (ファミリーなし)	1-6
P, A	WO 2011/135994 A1 (三菱樹脂株式会社) 2011. 11. 03, 請求項 1-5 & JP 2011-230437 A	1-6