



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109791224 B

(45) 授权公告日 2021.03.30

(21) 申请号 201780060011.0  
 (22) 申请日 2017.09.27  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 109791224 A  
 (43) 申请公布日 2019.05.21  
 (30) 优先权数据  
 2016-190229 2016.09.28 JP  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2019.03.28  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/JP2017/035075 2017.09.27  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02018/062328 JA 2018.04.05  
 (73) 专利权人 三菱瓦斯化学株式会社  
 地址 日本东京都

(72) 发明人 本多荣一 吉村康明 野口敬太  
 佐竹雄一郎  
 (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 龙淳  
 (51) Int.Cl.  
 G02B 1/14 (2006.01)  
 B32B 27/36 (2006.01)  
 C08G 63/06 (2006.01)  
 C08J 5/18 (2006.01)  
 G02B 1/04 (2006.01)  
 G02B 1/113 (2006.01)  
 H01B 5/14 (2006.01)  
 审查员 赵莹

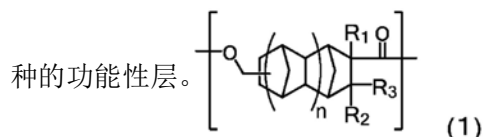
权利要求书1页 说明书19页 附图2页

## (54) 发明名称

光学用聚酯膜和透明导电性膜

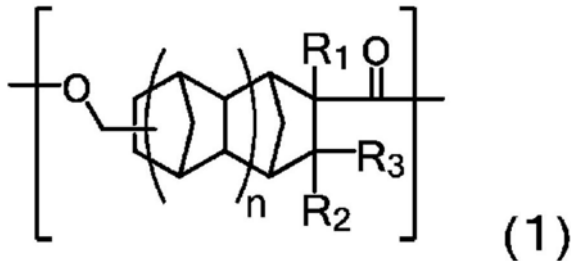
## (57) 摘要

本发明的目的在于提供一种透明性、耐热性、光学物性、密合性优异的光学用聚酯膜和透明导电性膜。该光学用聚酯膜具有：基材，其由含有下述通式(1)所示的单元(A)的聚酯树脂构成；配置于所述基材的至少一个面的选自硬涂层、透明导电层、防反射层、阻气层和粘接层中的至少1



1. 一种光学用聚酯膜, 其中,  
 具有:  
 基材, 其由含有下述通式 (1) 所示的单元 (A) 的聚酯树脂构成; 和  
 配置于所述基材的至少一个面的选自硬涂层、透明导电层、防反射层、阻气层和粘接层中的至少1种的功能性层,

所述聚酯树脂中的所述单元 (A) 的含量为76~100mol%,



在所述通式 (1) 中,  $R_1$  为氢原子、 $\text{CH}_3$  或  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R_2$  和  $R_3$  分别独立地为氢原子或  $\text{CH}_3$ ,  $n$  为1。

2. 如权利要求1所述的光学用聚酯膜, 其中,  
 所述通式 (1) 中的  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  为氢原子。

3. 如权利要求1所述的光学用聚酯膜, 其中,  
 所述聚酯树脂满足下述 (1) ~ (3),

- (1) 所述聚酯树脂的玻璃化转变温度为  $100^\circ\text{C}$  以上;
- (2) 所述聚酯树脂降温时的结晶化发热量为  $5\text{J/g}$  以下;
- (3) 所述聚酯树脂的光弹性系数的绝对值为  $40 \times 10^{-12}\text{Pa}^{-1}$  以下。

4. 一种透明导电性膜, 其中,  
 具有权利要求1~3中任一项所述的光学用聚酯膜, 所述功能性层包含透明导电层。

## 光学用聚酯膜和透明导电性膜

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种光学用聚酯膜和透明导电性膜。

### 背景技术

[0002] 通用PET具有机械性质、尺寸稳定性、透明性、耐热性等优异的性质,因此在包装材料等多种用途中作为基材膜使用。特别是,近年来,平板显示器或透明导电性膜等各种光学用膜的需求正在提高。

[0003] 在目前所研究的双轴取向聚酯膜中,由于拉伸时的聚合物双折射,作为液晶显示器或触摸面板组装时会产生干涉色,因此,存在显示画面时的品质下降的问题。

[0004] 针对这样的问题,进行了使聚酯原料的光弹性系数变小的研究(例如,参照专利文献1)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2011-52190号公报

### 发明内容

[0008] 发明所要解决的技术问题

[0009] 另一方面,在专利文献1所记载的技术中,无法充分抑制作为液晶显示器组装时的干涉色,尚有改善的余地。另外,也考虑使用应用了环烯烃聚合物的基材膜,但利用这样的基材膜,虽然可以获得良好的光学物性,但是存在表面活性低、与各种涂层的密合性差这样的问题。如上所述,无法得到以光学物性和密合性为代表的各物性良好的光学用膜。

[0010] 本发明是鉴于以上的现有技术所具有的问题点而完成的,其目的在于提供一种透明性、耐热性、光学物性、密合性优异的光学用聚酯膜和透明导电性膜。

[0011] 用于解决技术问题的技术方案

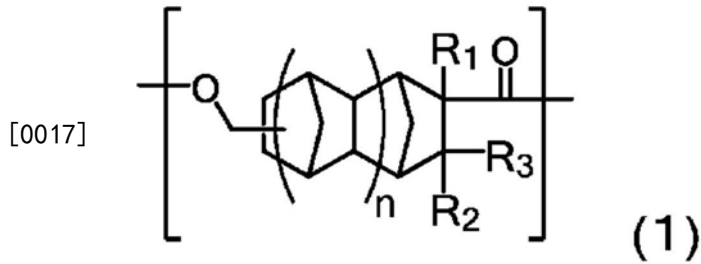
[0012] 本发明者们为了解决上述问题,反复精心研究,其结果发现,通过使用含有特定的脂环式结构作为结构单元的聚酯树脂,不仅可以表现优异的耐热性和光学特性,还可以提高与各种涂层的密合性,至此完成本发明。

[0013] 即,本发明如下所述。

[0014] [1]一种光学用聚酯膜,其中,具有:

[0015] 基材,其由含有下述通式(1)所示的单元(A)的聚酯树脂构成;和

[0016] 配置于所述基材的至少一个面的选自硬涂层、透明导电层、防反射层、阻气层和粘接层中的至少1种的功能性层。



[0018] (在上述通式(1)中,  $R_1$ 为氢原子、 $CH_3$ 或 $C_2H_5$ ,  $R_2$ 和 $R_3$ 分别独立地为氢原子或 $CH_3$ ,  $n$ 为0或1。)

[0019] [2]如[1]所述的光学用聚酯膜,其中,上述通式(1)中的 $n$ 为1。

[0020] [3]如[1]或[2]所述的光学用聚酯膜,其中,上述通式(1)中的 $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$ 为氢原子。

[0021] [4]如[1]~[3]中任一项所述的光学用聚酯膜,其中,上述聚酯树脂满足下述(1)~(3)。(1)上述聚酯树脂的玻璃化转变温度为 $100^\circ C$ 以上。(2)上述聚酯树脂降温时的结晶化发热量为 $5J/g$ 以下。(3)上述聚酯树脂的光弹性系数的绝对值为 $40 \times 10^{-12} Pa^{-1}$ 以下。

[0022] [5]一种透明导电性膜,其中,具有[1]~[4]中任一项所述的光学用聚酯膜,上述功能性层包含透明导电层。

[0023] 发明的效果

[0024] 利用本发明,能够提供一种透明性、耐热性、光学物性、密合性优异的光学用聚酯膜和透明导电性膜。

#### 附图说明

[0025] 图1表示单体合成例中得到的主反应产物的 $1H-NMR$ 测定的结果。

[0026] 图2表示单体合成例中得到的主反应产物的 $13C-NMR$ 测定的结果。

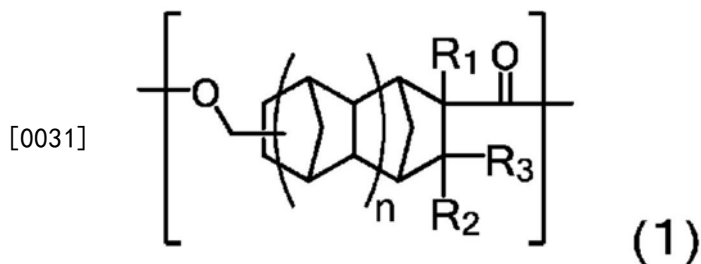
[0027] 图3表示单体合成例中得到的主反应产物的 $COSY-NMR$ 测定的结果。

#### 具体实施方式

[0028] 以下,对用于实施本发明的实施方式(以下简称为“本实施方式”)进行详细地说明。以下的本实施方式是用于对本发明进行说明的示例,并没有将本发明限定于以下的内容的意思。本发明可以在其要旨的范围内进行适当变形来实施。

[0029] <光学用聚酯膜>

[0030] 本实施方式的光学用聚酯膜具有:基材,其由含有下述通式(1)所示的单元(A)的聚酯树脂构成;和配置于所述基材的至少一个面的选自硬涂层、透明导电层、防反射层、阻气层和粘接层中的至少1种的功能性层。



[0032] (在上述通式(1)中, $R_1$ 为氢原子、 $CH_3$ 或 $C_2H_5$ , $R_2$ 和 $R_3$ 分别独立地为氢原子或 $CH_3$ , $n$ 为0或1。)

[0033] 由于本实施方式的光学用聚酯膜如上所述地构成,因此,透明性、耐热性、光学物性、密合性优异。

[0034] 另外,在本实施方式中,“耐热性优异”是指利用后述的实施例所记载的方法测得的玻璃化转变温度( $T_g$ )充分地高,“光学特性优异”是指利用后述的实施例所记载的方法测得的光弹性系数的绝对值充分地低。

[0035] 另外,在本实施方式中,严格地说,“膜”是包含以其厚度能够区分的“膜”和“片”两者的概念。

[0036] [基材]

[0037] 本实施方式的基材由上述聚酯树脂构成。本实施方式的聚酯树脂含有上述通式(1)所示的单元(A)(以下也称为“单元(A)”)、可以制成只由该单元(A)构成的均聚物,根据需要,也可以制成含有二醇单元(B)(以下也称为“单元(B)”)、以及二羧酸或其酯形成性衍生物单元(C)(以下也称为“单元(C)”)的共聚物。

[0038] 在通式(1)中, $R_1$ 优选为氢原子或 $CH_3$ , $R_2$ 和 $R_3$ 优选为氢原子。在本实施方式中,从耐热性的观点考虑,通式(1)中的 $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$ 更优选为氢原子。

[0039] 在上述通式(1)中,从进一步提高耐热性的观点考虑, $n$ 优选为1。

[0040] 在本实施方式中,如果考虑透明性、耐热性和光学特性的平衡,则聚酯树脂所具有的结构单元(A)相对于全部结构单元的含量优选为10~95mol%。上述含量为10mol%以上时,有获得充分良好的耐热性和光学特性的倾向。另外,上述含量为95mol%以下时,能够确保良好的耐热性和光学特性,并且提高成型性,因此,优选。从与上述相同的观点考虑,单元(A)的含量更优选为15~95mol%,进一步优选为20~95mol%。

[0041] 作为结构单元(B),只要是来自二醇的单元,就没有特别限定,作为其具体例子,可以列举来自乙二醇、三亚甲基二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、丙二醇、新戊二醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、1,2-十氢化萘二甲醇、1,3-十氢化萘二甲醇、1,4-十氢化萘二甲醇、1,5-十氢化萘二甲醇、1,6-十氢化萘二甲醇、2,7-十氢化萘二甲醇、四氢化萘二甲醇、降冰片烷二甲醇、三环癸烷二甲醇、五环十五烷二甲醇、降冰片烷二甲醇、环己二醇、2,2'-双(4-羟基环己基)丙烷、金刚烷二醇、9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]芴、9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)-3-甲基苯基]芴、9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)-3-苯基苯基]芴、9,9-双(2-羟基乙基)芴、苯二甲醇、3,9-双(1,1-二甲基-2-羟基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、1,4:3,6-双脱水-D-山梨糖醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇等二醇的单元。

[0042] 从获得良好的光学特性考虑,结构单元(B)优选为来自脂肪族二醇或具有Cardo结构的二醇的单元。作为这样的来自脂肪族二醇的单元,更优选来自1,4-环己烷二甲醇、乙二醇、3,9-双(1,1-二甲基-2-羟基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、1,4:3,6-双脱水-D-山梨糖醇的单元。另外,作为来自具有Cardo结构的二醇的单元,更优选来自9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]芴、9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)-3-甲基苯基]芴、9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)-3-苯基苯基]芴的单元。

[0043] 另外,这些的光学异构体可以为顺式体、反式体、它们的混合物中的任意种,没有

特别限定。

[0044] 上述的单元可以单独含有1种,也可以组合含有2种以上。

[0045] 作为结构单元(C),只要是来自二羧酸或其酯形成性衍生物的单元,就没有特别限定,作为其具体例子,可以列举:来自对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、1,3-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、2-甲基对苯二甲酸、联苯二甲酸、四氢化萘二羧酸等芳香族二羧酸和/或其衍生物的结构单元;来自琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、十二烷二羧酸、环己烷二羧酸、十氢化萘二羧酸、降冰片烷二羧酸、三环癸烷二羧酸、五环十二烷二羧酸、3,9-双(1,1-二甲基-2-羧基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、5-羧基-5-乙基-2-(1,1-二甲基-2-羧基乙基)-1,3-二噁烷、1,4:5,8-二甲桥十氢萘二甲酸、金刚烷二羧酸、二聚酸等脂肪族二羧酸和/或其衍生物的单元;来自9,9-双(羧甲基)苊、9,9-双(1-羧基乙基)苊、9,9-双(2-羧基乙基)苊、9,9-双(1-羧基丙基)苊、9,9-双(2-羧基丙基)苊、9,9-双(2-羧基-1-甲基乙基)苊、9,9-双(2-羧基-1-甲基丙基)苊、9,9-双(2-羧基丁基)苊、9,9-双(2-羧基-1-甲基丁基)苊、9,9-双(5-羧基戊基)苊等的具有Cardo结构的二羧酸和/或其衍生物的单元。

[0046] 从获得良好的光学特性考虑,结构单元(C)优选为来自脂肪族二羧酸或其酯形成性衍生物、或者具有Cardo结构的二羧酸或其酯形成性衍生物的单元。作为来自脂肪族二羧酸或其酯形成性衍生物的单元,从透明性、耐热性与光学特性的物性平衡的观点考虑,更优选来自1,4-环己烷二甲酸二甲酯的单元。另外,作为来自具有Cardo结构的二羧酸或其酯形成性衍生物的单元,从透明性、耐热性与光学特性的物性平衡的观点考虑,更优选来自9,9-双(甲氧基羰基甲基)苊、9,9-双(甲氧基羰基乙基)苊、9,9-双(甲氧基羰基丙基)苊的单元。

[0047] 另外,这些的光学异构体可以为顺式体、反式体、它们的混合物中的任意种,没有特别限定。

[0048] 上述的单元可以单独含有1种,也可以组合含有2种以上。

[0049] 在本实施方式中,聚酯树脂除了单元(A)~(C)以外,还可以含有羟基和羧酸或其酯形成性衍生物单元(A1)等的其它单元。作为单元(A1),没有特别限定,例如可以列举来自乙醇酸、乳酸、羟基丁酸、2-羟基异丁酸、羟基苯甲酸、6-羟基己酸、4-羟基环己烷羧酸等含氧酸和/或其衍生物的单元等。

[0050] 在本实施方式中,从确保充分的耐热性的观点考虑,只要具有本实施方式的效果,聚酯树脂的玻璃化转变温度(Tg)就没有特别限定,但优选为90℃以上,更优选为95℃以上,进一步优选为100℃以上。上述Tg可以利用后述的实施例所记载的方法进行测定。另外,例如通过适当调整聚酯树脂的原料单体的共聚比率等,能够将上述Tg调整至上述范围内。

[0051] 在本实施方式中,从确保充分的透明性的观点考虑,只要具有本实施方式的效果,聚酯树脂降温时的结晶化发热量就没有特别限定,但优选为5J/g以下,更优选为1J/g以下,进一步优选为0.3J/g以下。上述降温时的结晶化发热量可以利用后述的实施例所记载的方法进行测定。另外,例如通过适当调整聚酯树脂的原料单体的共聚比率等,能够将上述降温时的结晶化发热量调整至上述范围内。

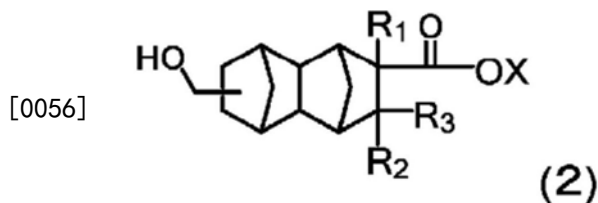
[0052] 在本实施方式中,从确保充分的光学特性的观点考虑,只要具有本实施方式的效果,由聚酯树脂构成的光学膜的光弹性系数的绝对值就没有特别限定,但优选为 $40 \times 10^{-7}$

$12\text{Pa}^{-1}$ 以下,更优选为 $35 \times 10^{-12}\text{Pa}^{-1}$ 以下,进一步优选为 $30 \times 10^{-12}\text{Pa}^{-1}$ 以下。上述光弹性系数的绝对值可以利用后述的实施例所记载的方法进行测定。另外,例如通过适当调整共聚聚酯树脂的原料单体的共聚比率等,能够将上述光弹性系数的绝对值调整至上述范围内。

[0053] 进一步,在使用本实施方式的聚酯树脂时,优选添加抗氧化剂、脱模剂、紫外线吸收剂、流动改性剂、成核剂、增强剂、染料、抗静电剂或者抗菌剂等公知的添加剂而实施。

[0054] (聚酯树脂的制造方法)

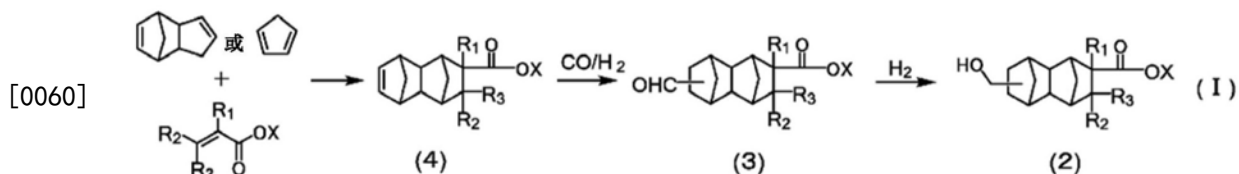
[0055] 通过将单元(A)均聚,或者通过将单元(A)~(C)相对应的各单体共聚,能够得到本实施方式的聚酯树脂。以下,对与单元(A)相对应的单体的制造方法进行说明。这样的单体例如下述通式(2)所示。



[0057] 在上述通式(2)中, $R_1$ 为氢原子、 $\text{CH}_3$ 或 $\text{C}_2\text{H}_5$ , $R_2$ 和 $R_3$ 分别独立地为氢原子或 $\text{CH}_3$ ,X为氢原子或碳原子数4以下的可以含有羟基的烃基。

[0058] 在式(2)中, $R_1$ 优选为氢原子或 $\text{CH}_3$ 。 $R_2$ 和 $R_3$ 优选为氢原子。作为上述烃基,并不受以下限定,例如可以列举甲基、乙基、丙基、丁基、乙烯基、2-羟基乙基、4-羟基丁基等。

[0059] 以二环戊二烯或者环戊二烯和具有官能团的烯烃为原料,例如经由下述式(I)所示的路线能够合成本实施方式的通式(2)所示的化合物。



[0061] (式(I)中, $R_1$ 为氢原子、 $\text{CH}_3$ 或 $\text{C}_2\text{H}_5$ , $R_2$ 和 $R_3$ 分别独立地为氢原子或 $\text{CH}_3$ ,X为氢原子或碳原子数4以下的可以含有羟基的烃基。)

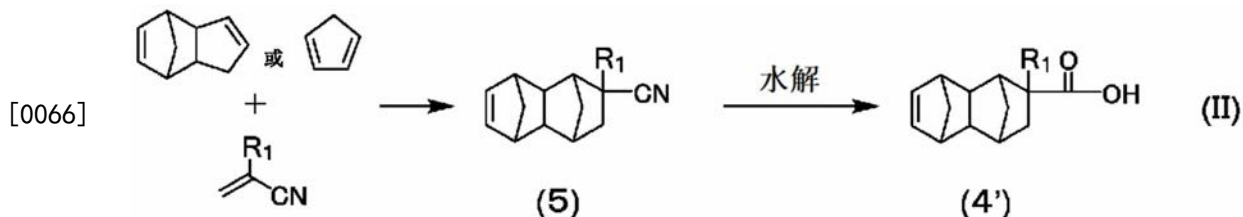
[0062] [式(I)中的通式(4)所示的碳原子数13~21的单烯烃的制造]

[0063] 例如,通过进行具有官能团的烯烃和二环戊二烯的狄尔斯-阿尔德反应等,能够制造上述通式(4)所示的碳原子数13~21的单烯烃。

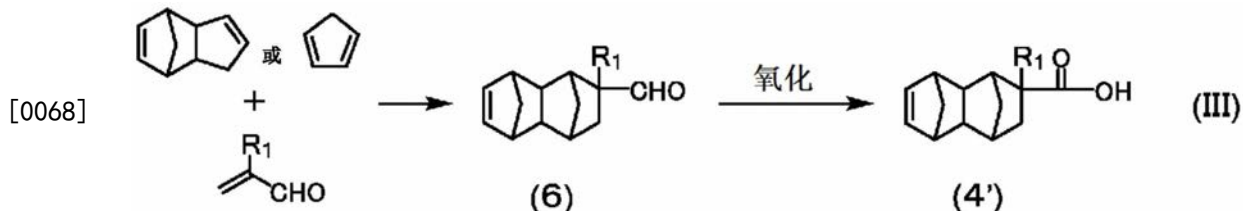
[0064] 作为用于上述狄尔斯-阿尔德反应的具有官能团的烯烃的具体例子,并不受以下限定,可以列举甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸-4-羟基丁酯、丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙烯酯、丙烯酸-2-羟基乙酯、丙烯酸-4-羟基丁酯、巴豆酸、巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯、3-甲基巴豆酸、3-甲基巴豆酸甲酯、3-甲基巴豆酸乙酯等,作为优选的烯烃,可以列举甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸-2-羟基乙酯,作为更优选的烯烃,可以列举甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯。

[0065] 进一步,作为用于上述狄尔斯-阿尔德反应的具有官能团的烯烃的例子,可以列举丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯醛、2-甲基丙烯醛。将这些烯烃作为原料时,例如经由下述式

(II)、式(III)所示的路线等,能够制造通式(4')所示的单烯烃。



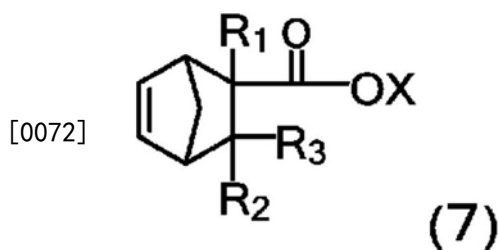
[0067] (式(II)中,  $R_1$ 为氢原子或 $CH_3$ )



[0069] (式(III)中,  $R_1$ 为氢原子或 $CH_3$ )

[0070] 用于上述狄尔斯-阿尔德反应的二环戊二烯优选高纯度的二环戊二烯,优选降低丁二烯、异戊二烯等的含量。二环戊二烯的纯度优选为90%以上,更优选为95%以上。另外,二环戊二烯有在加热条件下解聚而成为环戊二烯(所谓的单环戊二烯)的倾向,因此,也可以使用环戊二烯来代替二环戊二烯。另外,认为实质上经由下述通式(7)所示的碳原子数8~16的单烯烃(第1阶段狄尔斯-阿尔德反应产物)而生成通式(4)所示的碳原子数13~21的单烯烃,并且认为所生成的通式(7)的单烯烃作为新型的亲二烯化合物(Dienophile)与存在于反应体系内的环戊二烯(Diene)参与狄尔斯-阿尔德反应(第2阶段狄尔斯-阿尔德反应)而生成通式(4)所示的碳原子数13~21的单烯烃。

[0071] 从以上的观点考虑,例如在上述式(I)所示的反应路线中,通过适当控制第1阶段狄尔斯-阿尔德反应的反应条件,能够选择性地得到式(4)所示的碳原子数13~21的单烯烃或者式(7)所示的碳原子数8~16的单烯烃。



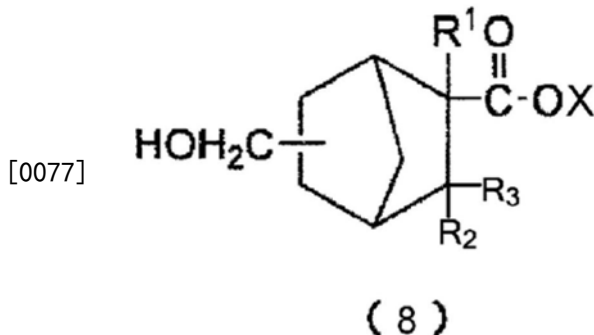
[0073] (式(7)中,  $R_1$ 表示氢原子、 $CH_3$ 或 $C_2H_5$ ,  $R_2$ 和 $R_3$ 分别独立地表示氢原子或 $CH_3$ ,  $X$ 表示氢原子或碳原子数4以下的可以含有羟基的烃基。)

[0074] 从有效地进行上述2阶段的狄尔斯-阿尔德反应,即选择性地得到式(4)所示的碳原子数13~21的单烯烃的观点考虑,在反应体系内存在环戊二烯是重要的,因此,作为反应温度,优选100℃以上,更优选120℃以上,进一步优选130℃以上。另一方面,为了选择性地得到式(7)所示的碳原子数8~16的单烯烃,作为反应温度,优选小于180℃。另外,在任意情况下,为了抑制高沸点物质的副产生,都优选以250℃以下的温度进行反应。

[0075] 通过将按照上述操作得到的式(4)所示的碳原子数13~21的单烯烃供给于后述的加氢甲酰化反应和还原反应,能够得到与式(1)中  $n=1$ 的情况相对应的单体(即,式(2)所示的化合物)。另外,通过将按照上述操作得到的式(7)所示的碳原子数8~16的单烯烃供给

于相同的加氢甲酰化反应和还原反应,能够得到与式(1)中 $n=0$ 的情况相对应的单体(即,式(8)所示的化合物)。

[0076] 另外,作为反应溶剂,也可以使用烃类、醇类、酯类等,优选碳原子数6以上的脂肪族烃类、环己烷、甲苯、二甲苯、乙苯、均三甲基苯、丙醇、丁醇等。另外,根据需要,还可以添加 $AlCl_3$ 等公知的催化剂。



[0078] (在上述式(8)中, $R_1$ 为氢原子、 $CH_3$ 或 $C_2H_5$ , $R_2$ 和 $R_3$ 分别独立地为氢原子或 $CH_3$ , $X$ 为氢原子或碳原子数4以下的可以含有羟基的烃基。)

[0079] 作为上述狄尔斯-阿尔德反应的反应方式,可以采用利用槽型反应器等间歇式、向反应条件下的槽型反应器供给基质或基质溶液的半间歇式、在反应条件下使基质类在管型反应器中流通的连续流通式等多种反应方式。

[0080] 利用上述狄尔斯-阿尔德反应得到的反应产物也可以直接用作接下来的加氢甲酰化反应的原料,还可以在利用蒸馏、提取、晶析等方法进行精制后,供于下一个工序。

[0081] [式(I)中的(3)所示的碳原子数14~22的双官能团化合物的制造]

[0082] 例如,通过使通式(4)所示的碳原子数13~21的单烯烃、一氧化碳和氢气在铑化合物、有机磷化合物的存在下进行加氢甲酰化反应等,能够制造上述式(I)中的通式(3)所示的碳原子数14~22的双官能团化合物。

[0083] 上述加氢甲酰化反应中使用的铑化合物可以是与有机磷化合物形成配合物并在一氧化碳和氢的存在下显示加氢甲酰化活性的化合物,其前体的形态没有特别限定。例如,可以将乙酰丙酮二羰基铑(以下,记为 $Rh(acac)(CO)_2$ )、 $Rh_2O_3$ 、 $Rh_4(CO)_{12}$ 、 $Rh_6(CO)_{16}$ 、 $Rh(NO_3)_3$ 等催化剂前体与有机磷化合物一起导入反应混合物中,在反应容器内形成具有催化活性的铑金属氢化物羰基磷配合物,也可以预先制备铑金属氢化物羰基磷配合物,再将其导入反应器内。作为优选的具体例子,可以列举如下的方法:使 $Rh(acac)(CO)_2$ 在溶剂的存在下与有机磷化合物反应后,与过剩的有机磷化合物一起导入反应器内,制成具有催化活性的铑-有机磷配合物。

[0084] 根据本发明者们的研究可知,可以利用极少量的铑催化剂,使通式(4)所示那样的分子量比较大的具有内烯烃的2阶段狄尔斯-阿尔德反应产物加氢甲酰化。本加氢甲酰化反应中的铑化合物的使用量相对于作为加氢甲酰化反应的基质的通式(4)所示的碳原子数13~21的单烯烃1摩尔,优选为0.1~60微摩尔,更优选为0.1~30微摩尔,进一步优选为0.2~20微摩尔,特别优选为0.5~10微摩尔。相对于碳原子数13~21的单烯烃1摩尔,铑化合物的使用量少于60微摩尔时,在实用上能够评价为可以不设置铑配合物的回收再利用设备的水准。这样,根据本实施方式,能够减轻与回收再利用设备有关的经济负担,并能够降低铑催

化剂所涉及的成本。

[0085] 在本实施方式的加氢甲酰化反应中,作为与铑化合物形成加氢甲酰化反应的催化剂的有机磷化合物,没有特别限定,例如可以列举通式 $P(-R_a)(-R_b)(-R_c)$ 所示的磷或 $P(-OR_a)(-OR_b)(-OR_c)$ 所示的亚磷酸酯。作为 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 的具体例子,并不受以下限定,可以列举能够被碳原子数1~4的烷基或烷氧基取代的芳基、或能够被碳原子数1~4的烷基或烷氧基取代的脂环式烷基等,优选使用三苯基磷、亚磷酸三苯酯。有机磷化合物的使用量相对于铑化合物中的铑原子,优选为300倍摩尔~10000倍摩尔,更优选为500倍摩尔~10000倍摩尔,进一步优选为700倍摩尔~5000倍摩尔,特别优选为900倍摩尔~2000倍摩尔。有机磷化合物的使用量为铑原子的300倍摩尔以上时,有能够充分确保作为催化活性物质的铑金属氢化物羰基磷配合物的稳定性的倾向,作为结果,有确保良好的反应性的倾向。另外,有机磷化合物的使用量为铑原子的10000倍摩尔以下时,从充分降低有机磷化合物所涉及的成本的观点考虑,优选。

[0086] 上述加氢甲酰化反应也可以不使用溶剂而进行,但通过在反应中使用惰性溶剂,能够更合适地实施。作为加氢甲酰化反应中能够使用的溶剂,只要是溶解通式(4)所示的碳原子数13~21的单烯烃、二环戊二烯或环戊二烯、上述铑化合物和上述有机磷化合物的溶剂,就没有特别限定。作为具体例子,并不受以下限定,可以列举:脂肪族烃、脂环式烃、芳香族烃等烃类;脂肪族酯、脂环式酯、芳香族酯等酯类;脂肪族醇、脂环式醇等醇类;芳香族卤化物等溶剂。这些中,优选使用烃类,其中更优选使用脂环式烃、芳香族烃。

[0087] 作为进行上述加氢甲酰化反应时的温度,优选为 $40^{\circ}\text{C}$ ~ $160^{\circ}\text{C}$ ,更优选为 $80^{\circ}\text{C}$ ~ $140^{\circ}\text{C}$ 。反应温度为 $40^{\circ}\text{C}$ 以上时,有获得充分的反应速度的倾向,并有进一步抑制作为原料的单烯烃的残留的倾向。另外,通过反应温度为 $160^{\circ}\text{C}$ 以下,有能够抑制来自原料单烯烃或反应产物的副产物的生成,并且有效地防止反应效率的下降的倾向。

[0088] 进行本实施方式的加氢甲酰化反应时,优选在利用一氧化碳(以下有时也记载为“CO”)和氢(以下有时也记载为“ $\text{H}_2$ ”)气体的加压下进行反应。此时,CO和 $\text{H}_2$ 气体可以各自独立地导入反应体系内,还可以作为预先制备的混合气体而导入反应体系内。导入反应体系内的CO和 $\text{H}_2$ 气体的摩尔比(= $\text{CO}/\text{H}_2$ )优选为0.2~5,更优选为0.5~2,进一步优选为0.8~1.2。将CO和 $\text{H}_2$ 气体的摩尔比调整至上述范围内时,有加氢甲酰化反应的反应活性和作为目标的醛的选择率变得良好的倾向。导入反应体系内的CO和 $\text{H}_2$ 气体随着反应的进行而减少,因此,如果利用预先制备的CO和 $\text{H}_2$ 的混合气体,则有时反应控制是简便的。

[0089] 作为上述加氢甲酰化反应的反应压力,优选为1~12MPa,更优选为1.2~9MPa,进一步优选为1.5~5MPa。通过反应压力为1MPa以上,有获得充分的反应速度的倾向,并有能够充分抑制作为原料的单烯烃残留的倾向。另外,通过反应压力为12MPa以下,由于不需要耐压性能优异的高价设备,因此,在经济上是有利的。特别是在以间歇式或半间歇式进行反应时,反应结束后需要将CO和 $\text{H}_2$ 气体排出并降压,越是低压,CO和 $\text{H}_2$ 气体的损失越少,因此,在经济上有利的。

[0090] 作为进行上述加氢甲酰化反应时的反应方式,优选间歇式反应或半间歇式反应。能够通过将铑化合物、有机磷化合物、上述溶剂加入反应器内,进行利用CO/ $\text{H}_2$ 气体的加压、加温等,在成为上述的反应条件后,将作为原料的单烯烃或其溶液供给至反应器内进行半间歇式反应。

[0091] 利用上述加氢甲酰化反应得到的反应产物也可以直接用作接下来的还原反应的原料,还可以在利用例如蒸馏、提取、晶析等进行精制后,供于下一个工序。

[0092] [式(2)所示的碳原子数14~22的化合物的制造]

[0093] 通过在具有氢化能力的催化剂和氢的存在下将通式(3)所示的碳原子数14~22的化合物还原,能够制造上述式(I)中的通式(2)所示的碳原子数14~22的化合物。

[0094] 在上述还原反应中,作为具有氢化能力的催化剂,优选使用包含选自铜、铬、铁、锌、铝、镍、钴和钨中的至少一种元素的催化剂。作为更优选的催化剂,除了Cu-Cr催化剂、Cu-Zn催化剂、Cu-Zn-Al 催化剂等以外,还可以列举Raney-Ni催化剂、Raney-Co催化剂等,进一步优选的催化剂为Cu-Cr催化剂、Raney-Co催化剂。

[0095] 上述氢化催化剂的使用量相对于作为基质的通式(3)所示的碳原子数14~22的化合物,为1~100质量%,优选为2~50质量%,更优选为5~30质量%。通过使催化剂使用量处于这些范围内,能够合适地实施氢化反应。催化剂使用量为1质量%以上时,反应充分进行,作为结果,有能够充分确保目标物的收率的倾向。另外,催化剂使用量为100质量%以下时,有供于反应的催化剂量与反应速度的提高效果的平衡变得良好的倾向。

[0096] 上述还原反应的反应温度优选为60~200℃,更优选为80℃~150℃。通过使反应温度成为200℃以下,有抑制副反应或分解反应的发生而能够以高的收率得到目标物的倾向。另外,通过使反应温度成为60℃以上,能够在适度的时间内结束反应,有能够避免生产率下降或目标物收率下降的倾向。

[0097] 关于上述还原反应的反应压力,作为氢分压,优选为0.5~10MPa,更优选为1~5MPa。通过使氢分压成为10MPa以下,有抑制副反应或分解反应的发生而能够以高的收率得到目标物的倾向。另外,通过使氢分压成为0.5MPa以上,能够在适度的时间内结束反应,有能够避免生产率下降或目标物收率下降的倾向。另外,还可以在还原反应中共存惰性气体(例如氮或氩)。

[0098] 在上述还原反应中,可以使用溶剂。作为用于还原反应的溶剂,可以列举脂肪族烃类、脂环式烃类、芳香族烃类、醇类等,其中优选脂环式烃类、芳香族烃类、醇类。作为其具体例子,可以列举环己烷、甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、1-丙醇等。

[0099] 作为上述还原反应的反应方式,可以采用利用槽型反应器等间歇式、向反应条件下的槽型反应器供给基质或基质溶液的半间歇式、在反应条件下使基质或基质溶液在填充有成型催化剂的管型反应器内流通的连续流通式等多种反应方式。

[0100] 利用上述还原反应得到的反应产物能够利用例如蒸馏、提取、晶析等进行精制。

[0101] 作为将本实施方式的通式(2)所示的化合物或式(8)所示的化合物作为与单元(A)相对应的单体并使其和与单元(B)~(C)相对应的各单体共聚的方法,没有特别限定,可以应用目前公知的聚酯的制造方法。例如,可以列举酯交换法、直接酯化法等熔融聚合法或溶液聚合法等。

[0102] 制造本实施方式的聚酯树脂时,可以使用通常的聚酯树脂制造时所使用的酯交换催化剂、酯化催化剂、缩聚催化剂等。作为这些催化剂,没有特别限定,例如可以列举锌、铅、铈、镉、锰、钴、锂、钠、钾、钙、镍、镁、钒、铝、钛、锑、锆、锡等金属的化合物(例如脂肪酸盐、碳酸盐、磷酸盐、氢氧化物、氯化物、氧化物、醇盐)或金属镁等。这些可以单独使用,或者组合使用两种以上。作为催化剂,上述中优选锰、钴、锌、钛、钙、锑、锆、锡的化合物,更优选锰、

钛、锑、锆、锡的化合物。这些催化剂的使用量没有特别限定，相对于聚酯树脂的原料，作为金属成分的量优选为1~1000ppm，更优选为3~750ppm，进一步优选为5~500ppm。

[0103] 上述聚合反应的反应温度根据催化剂的种类、其使用量等而变化，通常在150℃至300℃的范围内选择，如果考虑反应速度和树脂的着色，则优选为180℃~280℃。反应槽内的压力优选从大气气氛下开始最终调节至1kPa以下，更优选最终成为0.5kPa以下。

[0104] 进行上述聚合反应时，可以根据要求添加磷化合物。作为磷化合物，并不受以下限定，例如可以列举磷酸、亚磷酸、磷酸酯、亚磷酸酯等。作为磷酸酯，并不受以下限定，例如可以列举磷酸甲酯、磷酸乙酯、磷酸丁酯、磷酸苯酯、磷酸二甲酯、磷酸二乙酯、磷酸二丁酯、磷酸二苯酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三苯酯等。作为亚磷酸酯，并不受以下限定，例如可以列举亚磷酸甲酯、亚磷酸乙酯、亚磷酸丁酯、亚磷酸苯酯、亚磷酸二甲酯、亚磷酸二乙酯、亚磷酸二丁酯、亚磷酸二苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸三苯酯等。这些可以单独使用，或者组合使用两种以上。本实施方式的共聚聚酯树脂中的磷原子的浓度优选为1~500ppm，更优选为5~400ppm，进一步优选为10~200ppm。

[0105] 另外，制造本实施方式的聚酯树脂时，可以使用醚化抑制剂、热稳定剂、光稳定剂等各种稳定剂、聚合调节剂等。

[0106] 在不损害本实施方式的目的的范围内，可以向本实施方式的共聚聚酯树脂中添加抗氧化剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、增塑剂、增量剂、消光剂、干燥调节剂、抗静电剂、防沉降剂、表面活性剂、流动改进剂、干燥油、蜡类、填料、着色剂、增强剂、表面平滑剂、流平剂、固化反应促进剂、增粘剂等各种添加剂、成型助剂。

[0107] 在不损害本实施方式的所希望的效果的范围内，本实施方式的共聚聚酯树脂还可以含有本实施方式的共聚聚酯树脂以外的树脂。作为这样的树脂，没有特别限定，例如还可以含有选自本实施方式的聚酯树脂以外的聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、(甲基)丙烯酸树脂、聚酰胺树脂、聚苯乙烯树脂、环烯烃树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚树脂、氯乙烯树脂、聚苯醚树脂、聚砜树脂、聚缩醛树脂和甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚树脂中的至少1种树脂。这些可以使用各种公知的树脂，可以将1种单独加入树脂组合物中，或者将2种以上并用而加入树脂组合物中。

[0108] [基材的制造方法]

[0109] 作为本实施方式的基材的制造方法，优选厚度的均匀性优异，不产生凝胶、鱼眼、擦痕等的方法且异物的含量少的方法，例如可以列举公知的溶液浇铸法、熔融挤出法、压延法等。作为膜的拉伸方法，可以使用公知的方法，可以使用纵单轴、横单轴、多段拉伸、同时双轴拉伸等。

[0110] 拉伸加工的拉伸倍率可以为任意的条件，优选为1.1~5倍，更优选为1.2~3倍。拉伸温度相对于玻璃化转变温度(Tg)，优选为Tg-30℃~Tg+50℃的范围，更优选为Tg-20℃~Tg+30℃。

[0111] 按照上述操作得到的基材的厚度没有特别限定，可以成为1~200μm的范围，优选为10~150μm，进一步优选为15~100μm的范围。

[0112] [功能性层]

[0113] 本实施方式的光学用聚酯膜具有配置于基材的至少一个面的选自硬涂层、透明导电层、防反射层、阻气层和粘接层中的至少1种功能性层。

[0114] (硬涂层)

[0115] 为了提高表面平滑性、提高表面硬度,本实施方式的硬涂层可以形成于基材表面。该硬涂层除了基材表面以外,还可以层叠于后述的透明导电层或阻气层的表面。另外,可以在硬涂层的表面层叠阻气层、透明导电层,也可以在各层之间设置粘接层或底漆层。

[0116] 通过涂布树脂清漆并利用干燥除去溶剂,可以得到粘接层或底漆层。此时,从均匀涂布的观点考虑,优选添加有溶剂除去后具有成膜性的树脂、即固体树脂的清漆。为此,作为树脂的具体例子,可以列举:环氧二丙烯酸酯、聚氨酯二丙烯酸酯、聚酯二丙烯酸酯等所谓的丙烯酸预聚物等光固化性树脂;邻甲酚酚醛清漆型、双酚型的环氧类、聚氨酯类、丙烯酸类、尿素类、三聚氰胺类、不饱和聚酯类热固性树脂;电子束固化性树脂等。这些中,从生产率和成本的观点考虑,优选光固化性树脂。

[0117] 硬涂层的构成材料没有特别限定,可以使用一直以来使用的含有能量射线固化性树脂或热固性树脂的组合物。这些含有能量射线固化性树脂或热固性树脂的组合物可以只由有机物成分构成,也可以含无机颗粒。

[0118] 作为无机颗粒,并不受以下限定,例如可以列举胶体二氧化硅微粒等二氧化硅系颗粒、碳酸钙等碳酸盐、氧化钛等金属氧化物系颗粒等。其中,从表面修饰的容易性和易获得性的观点考虑,优选二氧化硅系颗粒,特别是从粒径容易控制的观点考虑,优选胶体二氧化硅微粒。无机颗粒的平均粒径优选为400nm以下,特别优选为100nm以下,更优选为50nm以下。

[0119] 胶体二氧化硅微粒是将平均粒径为1~400nm的范围的无水硅酸的超微颗粒分散于水或有机溶剂中的状态。这样的胶体二氧化硅微粒可以利用公知的方法制造,也可以为市售品。

[0120] 在此,作为无机颗粒,从分散性和强度等观点考虑,优选利用聚合性不饱和基团进行表面处理,作为该聚合性不饱和基团,例如可以列举(甲基)丙烯酰基、苯乙烯基、乙烯基等,特别是从反应性高且生产率优异的观点考虑,优选(甲基)丙烯酰基。

[0121] 无机颗粒的表面处理方法没有特别限定,特别优选使用具有聚合性不饱和基团的有机硅烷化合物的表面处理方法。作为该表面处理方法,例如可以利用如下的方法进行,即将无机颗粒和具有聚合性不饱和基团的有机硅烷化合物混合后,加入水解催化剂,在常温或加热下进行搅拌。在此,使无机颗粒中的分散催化剂和缩合反应中产生的水在常压或减压下共沸馏出,进行缩合反应。此时,为了促进反应,也可以使用水、酸、碱、盐等催化剂。如此,能够得到进行了表面修饰的无机颗粒。

[0122] 作为用于表面处理方法的具有聚合性不饱和基团的有机硅烷化合物,没有特别限定,例如可以列举苯乙烯基三甲氧基硅烷、苯乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(3-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、 $\beta$ -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、N- $\beta$ (氨乙基) $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- $\beta$ (氨乙基)-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷等。

[0123] 这些可以使用1种,或者并用2种以上。另外,从反应性优异的观点考虑,特别优选选自在这些化合物的环氧基或缩水甘油基上加成有(甲基)丙烯酸而得到的硅烷化合物、在氨基上迈克尔加成有含有2个(甲基)丙烯酰氧基的化合物而得到的硅烷化合物、在氨基或巯基上加成有具有(甲基)丙烯酰氧基和异氰酸酯基的化合物而得到的硅烷化合物、在异氰酸酯基上加成有具有(甲基)丙烯酰氧基的化合物而得到的硅烷化合物和3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷中的硅烷化合物。

[0124] 作为有机物成分,并不受以下限定,例如可以列举具有聚合性基团的有机化合物。作为具有该聚合性基团的有机化合物,可以列举:具有(甲基)丙烯酰基的有机化合物、具有苯乙烯基的有机化合物、具有乙烯基的有机化合物等的具有自由基聚合性基团的有机化合物;具有环氧基的有机化合物、具有氧杂环丁基(oxetanyl group)的有机化合物等的具有离子聚合性基团的有机化合物。其中,从反应性的高度、所生成的固化物的热稳定性的观点考虑,优选具有自由基聚合性基团的有机化合物,特别是从生产率的观点考虑,优选具有(甲基)丙烯酰基的有机化合物。在此,有机化合物,例如可以列举聚氨酯、环氧、聚酯、(甲基)丙烯酸酯等。

[0125] 作为具体的具有(甲基)丙烯酰基的有机化合物,并不受以下限定,例如可以列举聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、单(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸酯、单(甲基)丙烯酰胺和二(甲基)丙烯酰胺等的单~多官能(甲基)丙烯酸酯类等。

[0126] 硬涂层可以通过利用活性能量射线的照射和/或加热使含有能量射线固化性树脂或热固性树脂的组合物进行自由基聚合和/或离子聚合并固化来进行制造。

[0127] 利用自由基聚合进行固化时,优选使用聚合引发剂,作为该聚合引发剂,例如可以列举:二苯甲酮、4,4-双(二乙氨基)二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、邻苯甲酰苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮等二苯甲酮类;噻吨酮、二乙基噻吨酮、异丙基噻吨酮、氯噻吨酮等噻吨酮类;叔丁基蒽醌、2-乙基蒽醌等蒽醌类;2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、苯甲酰甲酸甲酯、1-羟基环己基苯基酮等光聚合引发剂;甲基乙基酮过氧化物、过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、过氧辛酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔丁酯、过氧化月桂酰等热聚合引发剂。这些聚合引发剂可以单独使用,也可以作为混合物使用。关于这些聚合引发剂,考虑生产率和保存稳定性等制造加工方面、着色等品质方面而选择,特别是从生产率优异的观点考虑,优选使用光聚合引发剂。

[0128] 利用离子聚合进行固化时,优选使用聚合引发剂,作为该聚合引发剂,例如可以列举芳香族重氮盐、芳香族铊盐、芳香族碘鎓盐、茂金属化合物、苯偶姻磺酸酯等。这些可以单独使用,也可以作为混合物使用。

[0129] 为了调整硬涂层的柔软性和表面硬度等物性,也可以在能量射线照射时添加不固化的树脂。具体而言,可以列举聚氨酯树脂、纤维素树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚酯树脂、丙烯酸树脂、聚氯乙烯树脂、聚乙酸乙烯酯等热塑性树脂。其中,就提高柔软性的方面而言,优选添加聚氨酯树脂、纤维素树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂等。

[0130] 作为活性能量射线的种类,例如可以列举电子束、紫外线、红外线、可见光线等公

知的活性能量射线。这些中,从通用性高且装置的成本或生产率优异的观点考虑,优选利用紫外线。作为发生该紫外线的光源,可以应用超高压汞灯、高压汞灯、中压汞灯、低压汞灯、金属卤化物灯、高频感应汞灯、UV-LED等。

[0131] 利用活性能量射线的照射进行固化时的气氛可以在氮、氩等惰性气体的气氛下,也可以在空气气氛下。这些中,从简便且低成本的观点考虑,优选在空气气氛下。

[0132] 关于固化条件,没有特别限定,例如使用活性能量射线时,优选使照射量为 $0.01\sim 10\text{J}/\text{cm}^2$ 的范围内,更优选为 $0.05\sim 5\text{J}/\text{cm}^2$ 的范围内,特别优选为 $0.1\sim 3\text{J}/\text{cm}^2$ 的范围内的值。另外,加热使其固化时,优选以 $30\sim 200^\circ\text{C}$ 的范围内的温度加热 $1\sim 180$ 分钟,更优选以 $50\sim 180^\circ\text{C}$ 的范围内的温度加热 $2\sim 120$ 分钟,进一步优选以 $80\sim 150^\circ\text{C}$ 的范围内的温度加热 $5\sim 60$ 分钟。

[0133] 作为本实施方式的硬涂层,也可以使用市售的硬涂剂。作为含有无机颗粒的市售的硬涂剂,例如可以列举JSR制造的硬涂剂DeSolite (注册商标)、Mitsubishi Rayon Co., Ltd.制造的硬涂剂RAYQUEEN(注册商标)、荒川化学工业制造的硬涂剂Beam Set(注册商标)、Adeka Corporation制造的硬涂剂Adeka Nano Hybrid Silicone FX-V等。

[0134] 在本实施方式中,将这些硬涂剂溶解在有机溶剂等中,将调整粘度后的涂布液涂布于由本实施方式的聚酯树脂构成的基材膜上,使之干燥后,利用活性能量射线的照射和/或加热使其固化,形成硬涂层。

[0135] 作为能够用于硬涂层用涂布液的有机溶剂,可以从己烷、辛烷等脂肪族烃、乙醇、1-丙醇、异丙醇、1-丁醇等醇类、乙酸乙酯、甲乙酮等中适当选择而使用。这些有机溶剂也可以根据需要多种混合使用。涂布后,需要使这些有机溶剂蒸发,因此,优选沸点为 $70\sim 200^\circ\text{C}$ 的范围。

[0136] 另外,为了获得上述硬涂层用涂布液的涂布适应性,还可以加入作用于涂布后的涂膜表面并且降低其表面张力的流平性添加剂。作为上述添加剂,可以列举氟类添加剂、硅氧烷类添加剂、丙烯酸类添加剂、炔二醇类添加剂等。

[0137] 作为上述的流平剂,也可以使用市售的添加剂。作为氟类的市售的添加剂,例如可以列举住友3M公司制造的FLUORAD FC-430、FC-170(注册商标)或DIC公司制造的MEGAFACE F177、F471(注册商标);作为硅氧烷类添加剂,可以列举BYK-Chemie公司制造的BYK-300、BYK-077(注册商标);作为丙烯酸类添加剂,可以列举BYK-Chemie公司制造的BYK-380(注册商标)或楠本化成公司制造的DISPARLON L-1984-50、L-1970(注册商标);作为炔二醇类添加剂,可以列举信越化学工业公司制造的Surfynol 61、Surfynol 485(注册商标)。这些添加剂可以单独使用,也可以混合使用。

[0138] 硬涂层的表面硬度没有特别限定,优选在基于JIS K 5400的铅笔硬度试验中显示“H”以上。

[0139] 硬涂层的厚度没有特别限定,从硬度、柔软性和生产效率的观点考虑,优选为 $0.5\sim 30\mu\text{m}$ ,更优选为 $3\sim 15\mu\text{m}$ 。

[0140] 进行硬涂的表面的表面粗糙度优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以下。通过表面粗糙度为 $0.5\mu\text{m}$ 以下,层叠于硬涂层上的其它层容易平滑地层叠,由此能够提高层叠后的层的强度,防止长期使用时的层的剥离。表面粗糙度可以利用市售的形状测定显微镜进行测定。

[0141] (透明导电层)

[0142] 本实施方式的透明导电层是由具有透明性且具有导电性的材料构成的层。作为透明导电层的透明性,可以利用总透光率进行评价,以总透光率计优选为80%以上,进一步优选为82%以上。比电阻值通常为 $1\sim 8\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 左右。通过改变所层叠的导电膜的膜厚,能够调节为与用途相对应的表面电阻值( $\Omega/\square$ ),由于ITO等导电膜在可见光短波长区域有吸收,因此,极端地增厚度时,有色调发生变化、透光率变低的倾向。优选考虑该平衡并调整透明导电层的厚度。透明导电层的膜厚例如可以在 $50\sim 4,000\text{\AA}$ 的范围内适当选择。

[0143] 另外,将本实施方式的功能性层包含透明导电层时的光学用聚酯膜特别称为“透明导电性膜”。即,本实施方式的透明导电性膜具有本实施方式的光学用聚酯膜,并且功能性层包含透明导电层。

[0144] 作为本实施方式的构成透明导电层的成分的具体例子,并不受以下限定,可以列举无机氧化物、无机氮化物或无机硫化物等无机物(例如,氧化铟锡(ITO)、氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锌、氧化钨、氮化铝、氮化硅、氮化钛、硫化镉、硫化锌、硒化锌等);由铜、金、银、铂等和含有它们的合金构成的金属纳米线、金属网和金属颗粒;石墨烯;碳纳米管。另外,还可以使用聚噻吩类、聚苯胺类、聚乙炔类的导电性聚合物。

[0145] 本实施方式的透明导电层例如可以利用蒸镀、溅射、PECVD、CatCVD、涂布或层压等公知的制膜法在基膜上形成并制造。

[0146] (阻气层)

[0147] 作为本实施方式的阻气层,并不受以下限定,例如可以列举无机膜、有机膜。作为该无机膜,例如可以列举:由氧化硅、氧化铝、氧化钽、氧化铟等金属氧化物构成的膜;由氮化硅、氮化铝、氮化钽等金属氮化物构成的膜;由氮氧化硅、氮氧化铝、氮氧化钽等金属氮氧化物构成的膜、铝膜等,作为该有机膜,例如可以列举聚乙烯醇、乙烯-乙醇共聚物、聚酰胺等。

[0148] 关于阻气层的膜厚,无机材料时优选为 $100\sim 2,000\text{\AA}$ ,有机材料时优选为 $500\sim 10,000\text{\AA}$ 。

[0149] 关于这些无机材料,可以利用溅射法、离子镀法、电阻加热法、CVD法等公知的方法进行制膜。另外,有机材料时,可以通过将其溶解于溶剂中,利用上述那样的涂布法进行涂布并干燥而制膜。

[0150] 另外,还可以在基材与阻气层之间设置粘接层或底漆层。

[0151] 另外,还可以在阻气层上层叠用于保护其的保护涂层。保护涂层优选利用与上述粘接层或底漆层相同的方法进行制膜。为了提高阻气性,还可以在保护涂层上层叠无机层。另外,保护涂层更优选由阻气性优异的材质构成,进一步优选 $23^{\circ}\text{C}$ 下测得的氧透过系数为 $0.1\text{cc}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下,或者 $40^{\circ}\text{C}$ 、90%RH下测得的水蒸气透过系数为 $1\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下。

[0152] (防反射层)

[0153] 本实施方式的防反射层可以形成于基材上,也可以形成于各层之间,还可以为最外表面。另外,防反射层可以层叠于基材的任意面,也可以层叠于两侧。另外,在本实施方式中,可以设置低折射率层,或者将高折射率层和低折射率层交替层叠。

[0154] 高折射率层是指折射率为1.80以上的层,低折射率层是指折射率为1.70以下的

层。

[0155] 作为构成高折射率层的材料,可以列举选自氧化钛、氧化锆、氧化钽、氧化锌、氧化铌、氧化钪、氧化铈、氧化钬、氧化锡和氧化铟锡中的至少1种或者2种以上的混合物。

[0156] 作为构成低折射率层的材料,可以列举氧化硅、氟化镁或氟化钙等。

[0157] 防反射层可以利用真空蒸镀法、溅射法、离子镀法、离子束辅助法等任意的方法形成。

[0158] 防反射层的厚度优选为10~500nm,更优选为50~500nm。

[0159] 高折射率层和低折射率层的层数优选分别具有2层以上。通过使高折射率层和低折射率层的层数分别成为2层以上,能够使可见光区域的波长范围内的反射率大范围变低。可以适当调整高折射率层和低折射率层的厚度,使得防反射层的厚度处于上述范围内并成为所希望的反射率。

[0160] 在本实施方式中,反射率以相对于波长550nm的光的反射率计,通常为1%以下,优选为0.5%以下,进一步优选为0.3%以下。反射率可以利用通常的分光光度计进行测定。

[0161] (粘接层)

[0162] 本实施方式的粘接层是提高基材与其它层的粘接性的层。粘接层可以通过将粘接剂溶解于溶剂中,利用涂布法进行涂布并干燥而制膜。

[0163] 作为粘接剂,优选透明性优异、双折射等小并且即使作为薄的层使用也能够充分发挥粘接力的粘接剂。作为这样的粘接剂,例如可以列举天然橡胶、合成橡胶·弹性体、氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯基烷基醚、聚丙烯酸酯、改性聚烯烃类树脂系粘接剂等、或在这些中添加有异氰酸酯等固化剂的固化型粘接剂,特别是在聚烯烃泡沫或聚酯膜的粘接剂中所使用的粘接剂中,优选固化型粘接剂。另外,可以使用将聚氨酯类树脂溶液和聚异氰酸酯树脂溶液混合的干式层压用粘接剂、苯乙烯丁二烯橡胶类粘接剂、环氧类双液固化型粘接剂,例如由环氧树脂和聚硫醇的双液构成的粘接剂、由环氧树脂和聚酰胺的双液构成的粘接剂等,特别优选溶液型粘接剂、环氧类双液固化型粘接剂,优选透明的粘接剂。根据粘接剂,通过使用适当的粘接用底漆,能够提高粘接力,使用这样的粘接剂时,优选使用粘接底漆。

[0164] 本实施方式的光学用聚酯膜除了上述的功能性层以外,还可以层叠有显示选自自修复性、防眩性和抗静电性中的1种以上的功能的层(以下也称为“其它层”)。这些可以直接层叠于基材上,也可以层叠于功能性层的与基材相反侧的表面。除了上述的层以外,还可以形成各种层,并不受以下限定,例如可以列举光扩散层、棱镜透镜层、红外线吸收层、电磁波吸收层等。

[0165] 自修复性是利用弹性恢复修复伤痕而难以划伤的功能。作为该功能,用施加了500g的负荷的黄铜刷擦过表面时,优选在3分钟以内、更优选在1分钟以内伤痕恢复。

[0166] 防眩性是利用表面的光散射抑制外来光的映入而提高可见性的功能。作为该功能,利用JIS K7136(2000)所记载的评价,雾度优选为2~50%,更优选为2~40%,特别优选为2~30%。

[0167] 抗静电性是通过使从表面剥离或擦过表面所产生的摩擦电泄漏而将其除去的功能。作为该功能的基准,JIS K6911(2006)所记载的表面电阻率优选为 $10^{11}\Omega/\square$ 以下,更优选为 $10^9\Omega/\square$ 以下。关于抗静电性的赋予,除了含有公知的抗静电剂的层以外,还可以由含

有聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺等导电性高分子的层构成。

[0168] 其它层的厚度根据其功能而不同,优选为10nm~30 $\mu$ m的范围,更优选50nm~20 $\mu$ m。处于上述范围内时,有确保充分的光学性能并充分地获得被功能性层赋予的功能的倾向。

[0169] 实施例

[0170] 以下,列举实施例对本发明进行更详细地说明,但本发明并不因这些实施例而限定其范围。

[0171] (1) 树脂组成

[0172] 利用<sup>1</sup>H-NMR测定,算出聚酯树脂中的二醇结构单元和二羧酸结构单元的比例。测定装置使用核磁共振装置(日本电子(株)制造、商品名:JNM-AL400),以400MHz进行测定。溶剂使用氘代氯仿。

[0173] (2) 玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)

[0174] 如下所述地测定聚酯树脂的玻璃化转变温度。使用差示扫描量热计((株)岛津制作所制造、商品名:DSC/TA-60WS),将聚酯树脂约10mg放入铝制非密封容器中,在氮气(50mL/分钟)气流中,以升温速度20 $^{\circ}$ C/分钟加热至280 $^{\circ}$ C,将熔融后的聚酯树脂急冷作为测定用试样。在相同的条件下测定该试样,将DSC曲线转变前后的基线的差只变化1/2的温度作为玻璃化转变温度。

[0175] (3) 降温时的结晶化发热量( $\Delta H_c$ )

[0176] 测定上述T<sub>g</sub>后,在280 $^{\circ}$ C下保持1分钟后,根据以5 $^{\circ}$ C/分钟的降温速度降温时所出现的放热峰的面积,算出聚酯树脂降温时的结晶化发热量。

[0177] (4) 铅笔硬度

[0178] 按照JIS K 5600-5-4,对于实施硬涂后的表面,以角度45度、负荷750g对该表面逐渐增加硬度并按压铅笔,将没有产生伤痕的最硬的铅笔的硬度作为铅笔硬度来进行评价。

[0179] (5) 总透光率

[0180] 关于聚酯树脂(基材)的透明性,将压制成型后的圆板(厚度3mm)作为样品,测定总透光率。测定使用色差/浊度测定仪(日本电色工业(株)制造、商品名:COH-400)。

[0181] (6) 光弹性系数(Pa<sup>-1</sup>)

[0182] 从后述的厚度100 $\mu$ m的光学膜中切出1cm $\times$ 5cm的试验片,作为测定用试样。使用椭圆偏仪(日本分光(株)制造、商品名:M220),根据波长633nm时的相对于负荷变化的双折射测定算出。

[0183] (7) 密合性

[0184] 按照JIS K5400,对于样品(光学用聚酯膜)用剃刀的刃,在每2mm间隔刻下6条切痕,制作25个棋盘格,使市售的Cellotape(注册商标)良好地密合后,以90 $^{\circ}$ 向着测试者方向突然剥离时,对涂膜剥离的格子数进行计数。对硬涂层侧和ITO层侧两者进行该试验。分别将零个的情况评价为“A”,将1~5个的情况评价为“B”,将6个以上的情况评价为“C”。

[0185] (8) 双折射

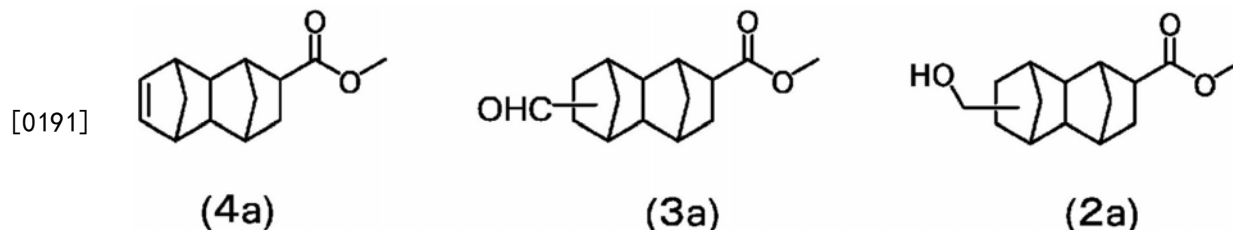
[0186] 将试验片(光学用聚酯膜)配置于正交尼科尔棱镜(Cross Nicol),放入色温5000K的灯箱中,利用目测观察有无漏光。分别将没有观察到漏光的试验片评价为“○”,将观测到漏光的试验片评价为“ $\times$ ”。

[0187] <单体合成例>

[0188] 向500mL不锈钢制反应器中加入丙烯酸甲酯173g (2.01mol)、二环戊二烯167g (1.26mol),在195℃下进行2小时反应。利用上述反应,取得含有下述式(4a)所示的单烯烃96g的反应液,将其蒸馏精制后,将一部分供于以下的反应。

[0189] 使用300mL不锈钢制反应器,使用CO/H<sub>2</sub>混合气体(CO/H<sub>2</sub>摩尔比=1)进行蒸馏精制后的式(4a)所示的单烯烃的加氢甲酰化反应。向反应器内加入式(4a)所示的单烯烃70g、甲苯140g、亚磷酸三苯酯0.50g、另外制备的Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>的甲苯溶液550μL(浓度0.003mol/L)。将利用氮和CO/H<sub>2</sub>混合气体的置换各进行3次后,利用CO/H<sub>2</sub>混合气体对体系内进行加压,以100℃、2MPa进行5小时反应。反应结束后,进行反应液的气相色谱分析,确认是含有式(3a)所示的化合物76g、式(4a)所示的单烯烃1.4g的反应液(转化率98%、选择率97%),并且在将其蒸馏精制后,将一部分供于以下的反应。

[0190] 向300mL不锈钢制反应器中添加蒸馏精制后的式(3a)所示的化合物54g、海绵钴催化剂(Nikko Rica Co.制造:R-400)7mL、甲苯109g,利用氢气对体系内进行加压,以3MPa、100℃进行9小时反应。反应后,利用孔径0.2μm的膜过滤器从所得到的浆料中过滤掉催化剂。之后,使用蒸发器蒸馏除去溶剂,利用气相色谱和GC-MS进行分析,确认了含有分子量250的式(2a)所示的主产物51g(主产物收率93%)。将其进一步蒸馏精制,取得主产物。



[0192] <产物的鉴定>

[0193] 对单体合成例中取得的成分进行NMR分析。将NMR谱示于图1~3。根据以下所示的GC-MS分析和图1~3的NMR分析的结果,确认了单体合成例中得到的主产物为上述式(2a)所示的化合物。

[0194] <分析方法>

[0195] 1) 气相色谱测定条件

[0196] ●分析装置:株式会社岛津制作所制造、毛细管气相色谱仪GC-2010 Plus

[0197] ●分析柱:GL Sciences Inc.制造、InertCap1 (30m、0.32mm I.D.、膜厚0.25μm)

[0198] ●恒温箱温度:60℃ (0.5分钟)-15℃/分钟-280℃ (4分钟)

[0199] ●检测器:FID、温度280℃

[0200] 2) GC-MS测定条件

[0201] ●分析装置:株式会社岛津制作所制造、GCMS-QP2010Plus

[0202] ●离子化电压:70eV

[0203] ●分析柱:Agilent Technologies制造、DB-1 (30m、0.32mm I.D.、膜厚1.00μm)

[0204] ●恒温箱温度:60℃ (0.5分钟)-15℃/分钟-280℃ (4分钟)

[0205] 3) NMR测定条件

[0206] ●装置:日本电子株式会社制造、JNM-ECA500 (500MHz)

[0207] ●测定模式:1H-NMR、13C-NMR、COSY-NMR

[0208] ●溶剂:CDCl<sub>3</sub>(氘代氯仿)

[0209] ●内部标准物质:四甲基硅烷

[0210] <实施例1>

[0211] 向具有分凝器、全凝器、冷阱、搅拌器、加热装置和氮气导入管的200mL的聚酯制造装置中加入通过单体合成例得到的式(2a)所示的化合物91.7g、钛酸四丁酯0.04g,在氮气氛围下升温至230℃后,保持1小时,馏出规定量的甲醇。之后,加入磷酸0.003g,缓慢地进行升温和减压,最终在270℃、0.1kPa以下进行缩聚。在成为适度的熔融粘度的时间点结束反应,得到聚酯树脂。

[0212] 测定光弹性系数的光学膜利用流延法进行制作。具体而言,将所得到的聚酯树脂溶解在二氯甲烷中,使其成为5wt%的浓度,在确认水平后的浇铸板上流延后,一边调整来自浇铸溶液的溶剂的蒸发量一边使其挥发,得到厚度100μm的透明的光学膜。对于所得到的光学膜,使用干燥机,以玻璃化转变温度以下的温度进行充分干燥后,切出5cm×1cm的样品,使用椭偏仪对光弹性系数进行评价。将各种评价结果示于表1。

[0213] 关于硬涂层,将所得到的厚度100μm的光学膜作为基材,使用棒涂机No.24将混合UV-7600B(日本合成化学工业(株)制造的聚氨酯丙烯酸酯)100质量份、乙酸乙酯100质量份、光聚合引发剂(BASF制造的Irgacure2959)4质量份而成的硬涂层涂布液涂布于基材,在90℃下干燥3分钟后,使用设定为540mJ/cm<sup>2</sup>的紫外线照射量的传输型紫外线照射装置U-0303(GS Yuasa Corporation制造、使用高压汞灯、灯输出80W/cm、传输速度3m/min),使其固化。涂层厚度为12μm。使用所制作的硬涂膜,对铅笔硬度和密合性进行评价。将结果示于表1。关于透明导电性薄膜,对于没有实施硬涂的树脂面,使用由氧化铟95质量%、氧化锡5质量%构成的靶材,在由氩气98%和氧气2%构成的0.4Pa的气氛下进行溅射,形成厚度25nm的ITO层(导电性薄膜),对ITO层的密合性和双折射进行评价。

[0214] 关于实施例2~3,除了改变表1所示的原料组成比以外,与实施例1同样地操作,制作具有基材、硬涂层和ITO层的光学用聚酯膜并进行评价。将结果示于表1。

[0215] <比较例1>

[0216] 使用厚度100μm的拉伸聚酯膜(东洋纺(株)制造;E5000),与实施例1同样地操作,制作具有基材、硬涂层和ITO层的膜,并对各种物性进行评价。将结果示于表1。

[0217] <比较例2>

[0218] 使用环烯烃聚合物(Nippon Zeon Co.,Ltd.制造;F52R),与实施例1同样地利用流延法制作光学膜作为基材,制作还形成有硬涂层和ITO层的膜,对各种物性进行评价。将结果示于表1。

[0219] [表1]

			实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2
聚酯树脂的合成							
单体添加量 ( $\times 10^{-3}$ 摩尔)	羟基羧酸	D-NHEs	91.7	85.6	76.3	—	—
	二羧酸/酯	DMCD	0	3.8	9.6		
		DMT	0	0	0		
	二醇	CHDM	0	2.9	7.1		
		EG	0	0	0		
聚酯树脂评价结果							
共聚组成 (摩尔%)	羟基羧酸单元	D-NHEs	100	90	76	—	—
	二羧酸单元	DMCD	0	5	12	—	
		DMT	0	0	0	50	
	二醇单元	CHDM	0	5	12	—	
		EG	0	0	0	50	
玻璃化转变温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)			175	162	150	81	156
降温时结晶化发热量 ( $\Delta H_c$ ) (J/g)			ND	ND	ND	20	ND
光弹性系数 ( $\times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ )			-0.4	2.6	5	88	6
总透光率 (%)			91	91	91	90	92
铅笔硬度			4H	4H	3H	4H	H
硬涂层的密合性			A	A	A	B	C
ITO 层的密合性			A	A	A	A	B
双折射			○	○	○	×	○

[0221] 另外,表中的缩略符号的意义如下所述。

[0222] D-NHEs: 十氢-1,4:5,8-二甲桥萘-2-甲氧基羰基-6(7)-甲醇

[0223] DMCD: 1,4-环己烷二甲酸二甲酯(顺式/反式=7/3)

[0224] DMT: 对苯二甲酸二甲酯

[0225] CHDM: 1,4-环己烷二甲醇(顺式/反式=3/7)

[0226] EG: 乙二醇

[0227] 本发明基于2016年9月28日申请的日本专利申请(日本特愿 2016-190229号),在此其内容作为参照而被引入。

[0228] 产业上的可利用性

[0229] 本发明的光学用聚酯膜的透明性、耐热性、光学物性和密合性优异,特别能够适用于要求这些物性的用途。

[0230] 关于本发明的光学膜的利用用途,只要是有效地利用其特性的领域,就没有特别限制,除了平板显示器、透明导电性膜以外,例如还可以适用于视角扩大膜、液晶显示装置、有机或无机的电致发光元件、等离子显示器、CRT、液晶投影仪、光学滤波器、光记录再生装置中的光拾取器光学系统、触摸面板、防反射膜等光学装置。

[0231] 即,本发明的工业意义很大。

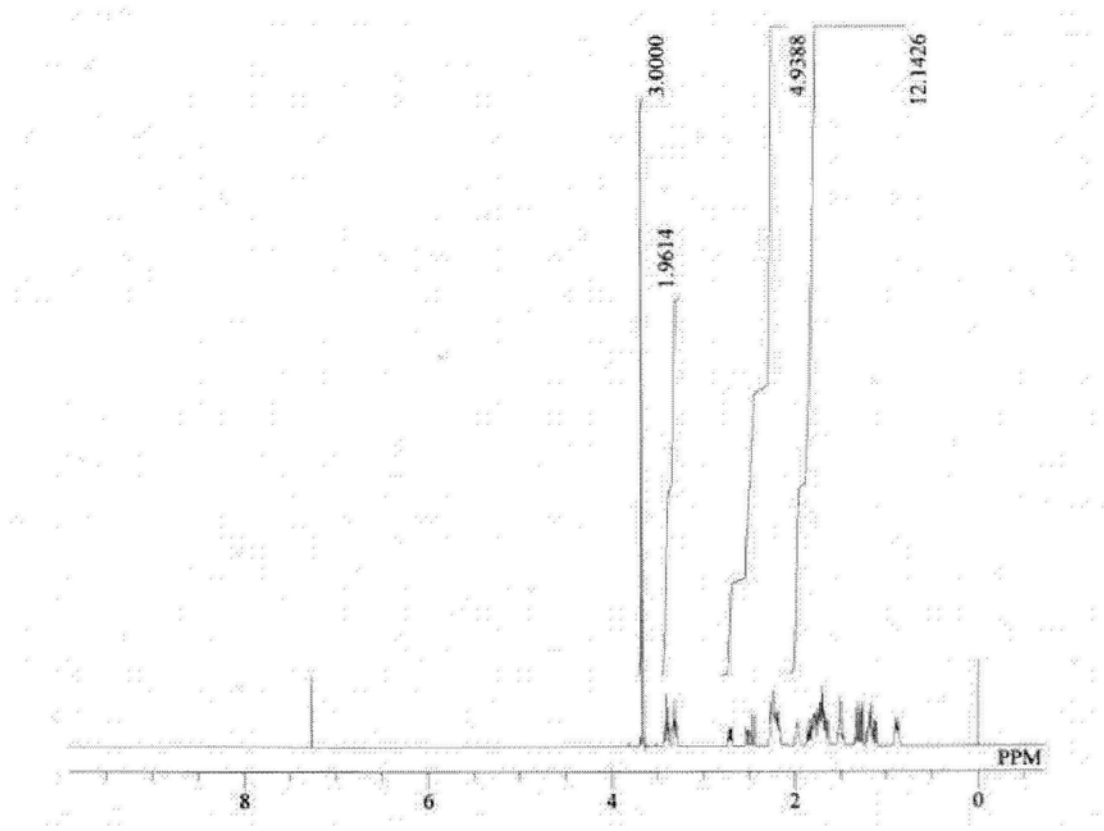


图1

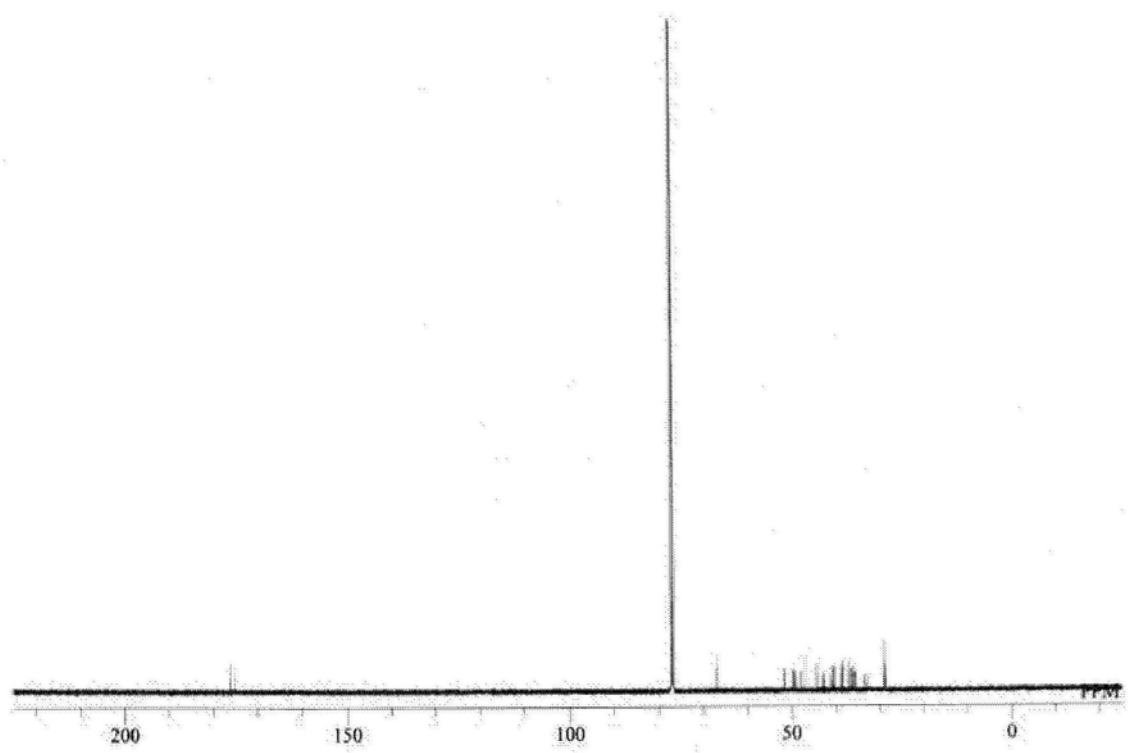


图2

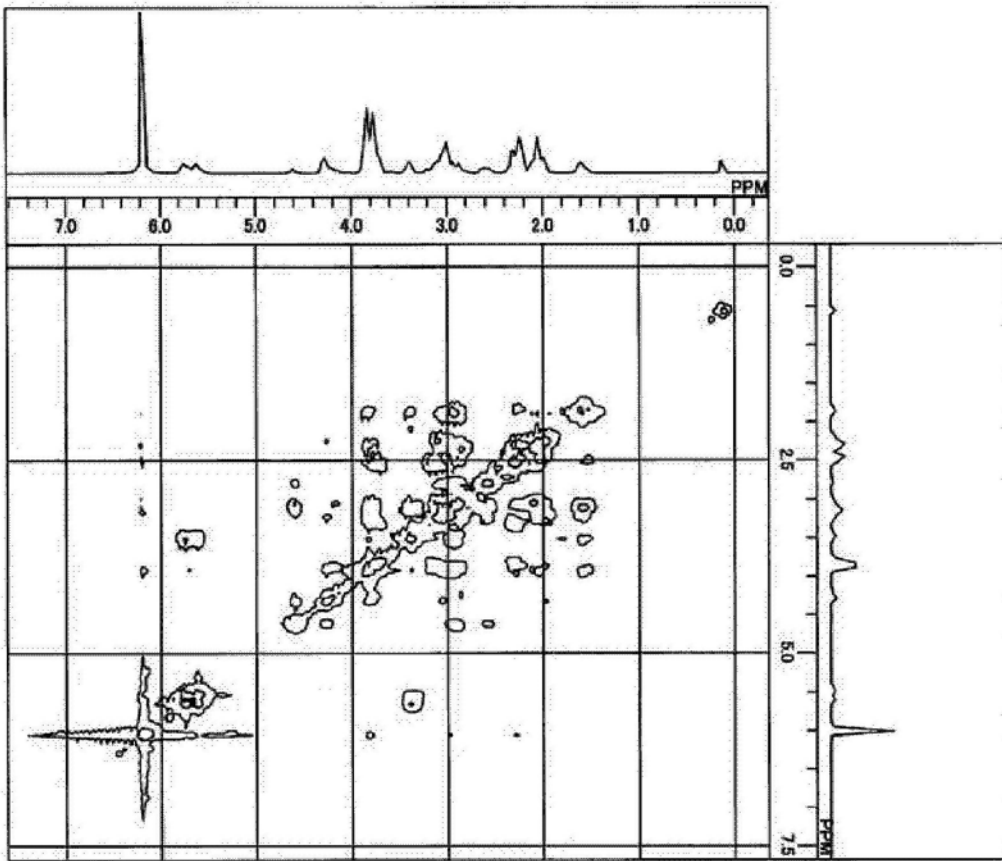


图3