



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114096596 B

(45) 授权公告日 2023. 11. 03

(21) 申请号 202080050152.6  
 (22) 申请日 2020.06.30  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 114096596 A  
 (43) 申请公布日 2022.02.25  
 (30) 优先权数据  
 2019-130036 2019.07.12 JP  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2022.01.10  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/JP2020/025671 2020.06.30  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02021/010158 JA 2021.01.21  
 (73) 专利权人 东洋纺株式会社  
 地址 日本大阪府  
 (72) 发明人 山口洋平 德尾宏吉 西尾正太郎  
 河合究

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
 务所(普通合伙) 11277  
 专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.  
 G08J 7/043 (2020.01)  
 G08J 7/046 (2020.01)  
 G09D 167/00 (2006.01)  
 G09D 7/61 (2018.01)  
 G09D 7/63 (2018.01)  
 G09D 4/02 (2006.01)  
 G09D 167/06 (2006.01)  
 G02B 1/14 (2015.01)  
 G09F 9/30 (2006.01)

(56) 对比文件  
 WO 2018150940 A1, 2018.08.23  
 CN 108349228 A, 2018.07.31  
 CN 1839176 A, 2006.09.27

审查员 邹本飞

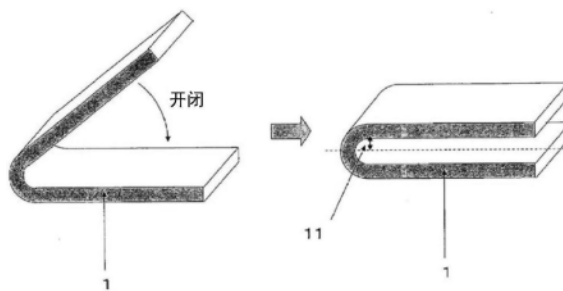
权利要求书1页 说明书30页 附图1页

## (54) 发明名称

折叠型显示器用硬涂薄膜和其用途

## (57) 摘要

[课题]提供:在折叠部不发生折痕、裂纹、进而受易粘接树脂层等的微细裂纹等影响所致的虹彩状色彩(干涉斑)的抑制效果优异的折叠型显示器用硬涂薄膜。[解决方案]一种折叠型显示器用硬涂薄膜,其是在厚度为10~80 μm的聚酯薄膜的至少单面依次具有易粘接树脂层和硬涂层的硬涂薄膜,前述易粘接树脂层是含有选自钛化合物和锆化合物中的至少一种化合物、和聚酯树脂的组合物固化而成的,且具有前述易粘接树脂层、层叠硬涂层前的聚酯薄膜满足特定范围的特性。



1. 一种折叠型显示器用硬涂薄膜,其是在厚度为10~80 $\mu\text{m}$ 的聚酯薄膜的至少单面依次具有易粘接树脂层和硬涂层的硬涂薄膜,所述易粘接树脂层是含有选自钛化合物和锆化合物中的至少一种化合物、和聚酯树脂的组合物固化而成的,所述易粘接树脂层所含有的聚酯树脂为构成聚酯树脂的二羧酸成分与二醇成分中、包含萘二羧酸成分作为二羧酸成分的至少一部分而成的聚酯树脂,且具有所述易粘接树脂层、层叠硬涂层前的聚酯薄膜满足下述条件(1)~(4),

- (1) 弯曲方向的折射率为1.590~1.620,
- (2) 折叠部的方向的折射率为1.670~1.700,
- (3) 厚度方向的折射率为1.520以下,
- (4) 密度为1.380g/cm<sup>3</sup>以上,

此处,弯曲方向是指,折叠聚酯薄膜时的与折叠部正交的方向,并且,所述易粘接树脂层的折射率满足下述条件(5)和(6),

(5) 易粘接树脂层的折射率低于具有所述易粘接树脂层、层叠硬涂层前的聚酯薄膜的弯曲方向的折射率、且其折射率之差为0.008以上且0.070以下,

(6) 易粘接树脂层的折射率低于具有所述易粘接树脂层、层叠硬涂层前的聚酯薄膜的折叠部的方向的折射率、且其折射率之差为0.080以上且0.14以下。

2. 根据权利要求1所述的折叠型显示器用硬涂薄膜,其中,所述易粘接树脂层的折射率高于所述硬涂层的折射率。

3. 根据权利要求1或2所述的折叠型显示器用硬涂薄膜,其中,具有所述易粘接树脂层、层叠硬涂层前的聚酯薄膜的总透光率为85%以上、雾度为3%以下,且最大热收缩率为6%以下。

4. 根据权利要求1或2所述的折叠型显示器用硬涂薄膜,其中,所述硬涂层的厚度为1~50 $\mu\text{m}$ 。

5. 一种折叠型显示器,其为将权利要求4所述的折叠型显示器用硬涂薄膜以使硬涂层位于表面的方式作为表面保护薄膜配置的折叠型显示器,且夹着折叠型显示器的折叠部分配置有连续的单一的硬涂薄膜。

6. 一种移动终端设备,其具有权利要求5所述的折叠型显示器。

## 折叠型显示器用硬涂薄膜和其用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及折叠型显示器用硬涂薄膜、折叠型显示器和移动终端设备,即使重复折叠也不易引起薄膜变形所导致的图像的失真的折叠型显示器、移动终端设备和前述折叠型显示器用硬涂薄膜。

### 背景技术

[0002] 移动终端设备的薄膜轻量化推进,以智能手机为代表的移动终端设备已广泛普及。对移动终端设备要求各种功能,相反地也要求便利性。因此,普及的移动终端设备中,将能以单手进行简单的操作、进一步收纳于衣服的口袋等作为前提,因此,有时需要6英寸左右的小的画面尺寸。

[0003] 另一方面,设想在7英寸~10英寸的画面尺寸的平板电脑终端中,不仅用于影像内容、音乐,还用于商务用途、绘图用途、阅读等,具有高功能性。然而,其无法以单手操作,移动性也差,在便利性方面具有课题。

[0004] 为了达成这些课题,提出了一种通过连接多个显示器而使其紧凑的方法(参照专利文献1),但由于残留有边框的部分,因此,影像被间断,可视性的降低成为问题,尚未普及。

[0005] 因此,近年来,提出了装入有柔性显示器、折叠型显示器的移动终端。通过该方式,图像不会被中断,可以作为搭载有大画面的显示器的移动终端设备来携带的便利性良好。

[0006] 此处,对于现有的不具有折叠结构的显示器、移动终端设备,其显示器的表面可以由玻璃等不具有挠性的原材料保护,但折叠型显示器中,夹着折叠部分形成一面的显示器的情况下,必须使用有挠性、且能保护表面的硬涂薄膜等。然而,折叠型显示器中,与恒定的折叠部分接触的部位被重复弯折,因此,该部位的薄膜会经时地变形,存在使显示器中显示的图像失真等问题。另外,不仅表面保护薄膜可以使用薄膜,而且折叠型显示器中,偏光板、相位差板、触摸面板基材、有机EL等显示单元的基材、背面的保护构件等各种部位也可以使用薄膜,对于这些薄膜,也要求对重复折叠的耐久性。

[0007] 作为提高耐久性的手法,还提出了部分地改变膜厚的手法(参照专利文献2),但存在缺乏量产性的问题。

[0008] 另外,还提出了调整聚酯薄膜的弯曲方向的折射率的手法(参照专利文献3),存在随着降低弯曲方向的折射率而硬涂涂布时的铅笔硬度降低,显示器的表面保护功能降低的问题。另外,如果逐渐降低单向的折射率,则折叠时的变形逐渐改善,但折叠方向的单轴取向性提高,存在在折叠部产生裂纹、或断裂的问题。

[0009] 另一方面,对于前述硬涂薄膜还要求可视性、设计性。因此,为了抑制从任意角度观察时的反射光所导致的眩光、虹彩状色彩(干涉斑)等,通常进行如下操作:在硬涂层的上层设置相互层叠有高折射率层与低折射率层的多层结构的防反射层。然而,目前,荧光灯由于日光色的重现性而3波长形成为主流,反射光所导致的干涉斑变得更容易可见。进而,利用简化防反射层来降低成本的要求也逐渐变高。因此,要求仅凭借不附带防反射层的硬涂

薄膜即可尽量抑制干涉斑。

[0010] 如前述,作为抑制干涉斑的手法,提出了在聚酯薄膜上设置1层或2层的调整了折射率的光学调整层的手法,但聚酯薄膜中,必须考虑对重复弯折的耐久性。例如,含有过剩的金属细粒的光学调整层会产生以细粒为起点的细小裂纹所导致的干涉斑,因此,得不到充分满足者。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特开2010-228391号公报

[0014] 专利文献2:日本特开2016-155124号公报

[0015] 专利文献3:国际公开第2018/150940号

## 发明内容

[0016] 发明要解决的问题

[0017] 本发明想要解决上述的以往的显示器的构件所具有的课题,为了可以提供量产性优异、不担心重复弯折后折叠部分所显示的图像中产生失真的折叠型显示器、和搭载有这种折叠型显示器的移动终端设备,本发明想要提供:在折叠部不产生折痕、裂纹、进而可以有效地抑制易粘接树脂层等的微细裂纹等所影响的虹彩状色彩(干涉斑)的折叠型显示器用硬涂薄膜。

[0018] 用于解决问题的方案

[0019] 即,本发明包含以下的构成。

[0020] 1.一种折叠型显示器用硬涂薄膜,其是在厚度为10~80 $\mu\text{m}$ 的聚酯薄膜的至少单面依次具有易粘接树脂层和硬涂层的硬涂薄膜,前述易粘接树脂层是含有选自钛化合物和锆化合物中的至少一种化合物、和聚酯树脂的组合物固化而成的,且具有前述易粘接树脂层、层叠硬涂层前的聚酯薄膜满足下述条件(1)~(4)。

[0021] (1)弯曲方向的折射率为1.590~1.620

[0022] (2)折叠部的方向的折射率为1.670~1.700

[0023] (3)厚度方向的折射率为1.520以下

[0024] (4)密度为1.380g/cm<sup>3</sup>以上

[0025] (此处,弯曲方向是指,折叠聚酯薄膜时的与折叠部正交的方向。)

[0026] 2.根据上述第1所述的折叠型显示器用硬涂薄膜,其中,前述易粘接树脂层的折射率低于具有前述易粘接树脂层、层叠硬涂层前的聚酯薄膜的弯曲方向的折射率和折叠部的方向的折射率、且高于前述硬涂层的折射率。

[0027] 3.根据上述第1或第2所述的折叠型显示器用硬涂薄膜,其中,前述易粘接树脂层的折射率满足下述条件(5)和(6)。

[0028] (5)易粘接树脂层的折射率低于具有前述易粘接树脂层、层叠硬涂层前的聚酯薄膜的弯曲方向的折射率、且其折射率之差大于0且0.07以下

[0029] (6)易粘接树脂层的折射率低于具有前述易粘接树脂层、层叠硬涂层前的聚酯薄膜的折叠部的方向的折射率、且其折射率之差为0.080以上且0.150以下

[0030] 4.根据上述第1~第3中任一项所述的折叠型显示器用硬涂薄膜,其中,前述易粘

接树脂层所含有的聚酯树脂为构成聚酯树脂的二羧酸成分与二醇成分中、包含羧二羧酸成分作为二羧酸成分的至少一部分而成的聚酯树脂。

[0031] 5. 根据上述第1~第4中任一项所述的折叠型显示器用硬涂薄膜,其中,具有前述易粘接树脂层、层叠硬涂层前的聚酯薄膜的总透光率为85%以上、雾度为3%以下,且最大热收缩率为6%以下。

[0032] 6. 根据上述第1~第5中任一项所述的折叠型显示器用硬涂薄膜,其中,前述硬涂层的厚度为1~50 $\mu\text{m}$ 。

[0033] 7. 一种折叠型显示器,其为将上述第6所述的折叠型显示器用硬涂薄膜以使硬涂层位于表面的方式作为表面保护薄膜配置的折叠型显示器,且夹着折叠型显示器的折叠部分配置有连续的单一的硬涂薄膜。

[0034] 8. 一种移动终端设备,其具有上述第7所述的折叠型显示器。

[0035] 发明的效果

[0036] 使用本发明的折叠型显示器用硬涂薄膜的折叠型显示器一方面维持量产性,一方面其硬涂薄膜在折叠部不产生裂纹,不引起重复折叠后的变形。进而,除折叠部的裂纹、硬涂与易粘接树脂层的界面的浮起、易粘接树脂层与聚酯薄膜的界面的浮起等之外,还可以有效地抑制由于微细裂纹等而发生的虹彩状色彩(干涉斑),不产生显示器的折叠部分处的图像的失真。搭载有使用了前述那样的硬涂薄膜的折叠型显示器的移动终端设备提供美丽的图像,富于功能性,移动性等便利性优异。

## 附图说明

[0037] 图1为用于示出将本发明的折叠型显示器折叠时的弯曲半径的示意图。

[0038] 图2为用于示出构成本发明中的折叠型显示器用硬涂薄膜的聚酯薄膜的弯曲方向的示意图。

## 具体实施方式

[0039] (显示器)

[0040] 本发明所说的显示器是指全部显示装置,作为显示器的种类,有LCD、有机EL显示器、无机EL显示器、LED、FED等,但优选具有能弯折的结构LCD、有机EL、无机EL。尤其是特别优选能减少层构成的有机EL、无机EL,进一步优选色域宽的有机EL。

[0041] (折叠型显示器)

[0042] 对于折叠型显示器而言,连续的1张显示器能够在移动时进行对折等折叠。通过折叠而使尺寸减半,能够改善移动性。折叠型显示器的弯曲半径优选为5mm以下,进一步优选为3mm以下。弯曲半径为5mm以下时,在折叠了的状态下的薄型化成为可能。可以说弯曲半径越小越好,但弯曲半径越小,越容易产生折痕。弯曲半径优选为0.1mm以上,可以为0.5mm以上,可以为1mm以上。即使弯曲半径为1mm,也能够实现移动时足以实用的薄型化。折叠时的弯曲半径是指,测定图1的示意图的符号11的位置所得的、折叠时的折叠部分的内侧的半径。需要说明的是,后述表面保护薄膜可以位于折叠了折叠型显示器的外侧,也可以位于内侧。

[0043] 另外,折叠型显示器也可以为三折、四折,进而也可以为所谓可卷曲的卷取型,这

些均落入在本发明中所谓折叠型显示器的范围内。

[0044] 本发明的折叠显示器用硬涂薄膜只要为折叠型显示器的构成构件就可以用于任意部分。以下中,将有机EL显示器作为例子,对折叠显示器的代表性的构成和能使用本发明的硬涂薄膜的部分进行说明。需要说明的是,以下,有时将本发明的折叠型显示器用硬涂薄膜简称为本发明的硬涂薄膜。

[0045] (折叠型有机EL显示器)

[0046] 作为折叠型有机EL显示器的必须构成,为有机EL组件,但进一步根据需要可以设置圆偏光板、触摸面板组件、表面保护薄膜、背面保护薄膜等。

[0047] (有机EL组件)

[0048] 有机EL组件的一般的构成由电极/电子传输层/发光层/空穴传输层/透明电极形成。

[0049] (触摸面板组件)

[0050] 优选移动终端设备中具有触摸面板。使用有机EL显示器的情况下,优选在有机EL显示器的上部、或有机EL组件/圆偏光板间配置触摸面板组件。触摸面板组件具有薄膜等透明基材和配置于其上的透明电极。本发明的硬涂薄膜可以用作该透明基材。用作触摸面板的透明基材的情况下,优选设置折射率调整层。

[0051] (圆偏光板)

[0052] 圆偏光板由显示器内部的构件反射外部光,抑制图像质量降低。圆偏光板具有直线偏光板和相位差板。直线偏光板在偏振片的至少可视侧的表面具有保护薄膜。也可以在偏振片的与可视侧相反的表面具有保护薄膜,还可以在偏振片上直接层叠相位差板。相位差板使用的是,聚碳酸酯、环状烯烃等具有相位差的树脂薄膜、在树脂薄膜上设有由液晶化合物形成的相位差层而成者。本发明的硬涂薄膜可以用作偏振片保护薄膜。这些情况下,本发明的硬涂薄膜的基材薄膜为聚酯薄膜的情况下,前述聚酯薄膜的慢轴方向优选变得与偏振片的吸光轴方向平行或正交。需要说明的是,允许相对于该平行或正交有10度、优选5度以内的偏差。

[0053] (表面保护薄膜)

[0054] 从上部向显示器施加冲击时,担心有机EL组件、触摸面板组件的电路断路,因此,大多情况下,设置有表面保护薄膜。本发明的硬涂薄膜用作该表面保护薄膜。表面保护薄膜有:装入至显示器的最表面的被称为覆盖窗、由使用者本身贴合、能剥离、能交换的被称为后膜,但均可以使用本发明的硬涂薄膜。使硬涂层为可视侧,设于折叠型显示器的表面。需要说明的是,硬涂层也可以设置于两面。

[0055] (背面保护薄膜)

[0056] 也优选在显示器的背面侧设置保护薄膜。本发明的硬涂薄膜可以用作该背面侧的保护薄膜。

[0057] 本发明的硬涂薄膜只要用于折叠型显示器的构成构件中折叠的部位即可,可以为上述以外者。

[0058] 这些之中,本发明的硬涂薄膜优选用于覆盖窗表面保护薄膜、后膜表面保护薄膜、触摸面板组件的基材薄膜、背面保护薄膜。进而,优选用于覆盖窗表面保护薄膜、后膜表面保护薄膜。

[0059] 另外,作为折叠型显示器,本发明的硬涂薄膜未必用于上述的全部用途。折叠型显示器中可以根据适合性适宜使用:将聚酯薄膜、聚酰亚胺薄膜、聚酰胺薄膜、聚酰胺酰亚胺薄膜、聚碳酸酯薄膜、丙烯酸类薄膜、三乙酰纤维素薄膜、环烯烃聚合物薄膜、聚苯硫醚薄膜、聚甲基戊烯薄膜等作为基材的硬涂薄膜。

[0060] 构成本发明的硬涂薄膜的基材薄膜为聚酯薄膜的情况下,可以由1种以上的聚酯树脂形成的单层构成的薄膜,使用2种以上的聚酯的情况下,可以为多层结构薄膜,也可以为重复结构的超多层叠薄膜。

[0061] 对于用作硬涂薄膜的基材薄膜的聚酯薄膜中使用的聚酯树脂,例如可以举出:由聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯、或将这些树脂的构成成分作为主成分的共聚物形成的聚酯薄膜。其中,从力学性质、耐热性、透明性、价格等方面出发,特别优选经拉伸的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜。

[0062] 用作硬涂薄膜的基材薄膜的聚酯薄膜中使用聚酯的共聚物的情况下,作为聚酯的二羧酸成分,例如可以举出己二酸、癸二酸等脂肪族二羧酸;对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,6-萘二羧酸等芳香族二羧酸;偏苯三酸、均苯四酸等多官能羧酸。另外,作为二醇成分,例如可以举出乙二醇、二乙二醇、1,4-丁二醇、丙二醇、新戊二醇等脂肪族二醇、对苯二甲醇等芳香族二醇、1,4-环己烷二甲醇等脂环族二醇、平均分子量为150~20000的聚乙二醇。优选的共聚物的共聚成分的质量比率低于20质量%。低于20质量%的情况下,保持薄膜强度、透明性、耐热性,是优选的。

[0063] 另外,用作硬涂薄膜的基材薄膜的聚酯薄膜的制造中,至少1种以上的树脂粒料的特性粘度优选为0.50~1.0dl/g的范围。特性粘度为0.50dl/g以上时,得到的薄膜的耐冲击性改善,不易产生外部冲击所导致的显示器内部电路的断路,是优选的。另一方面,特性粘度为1.00dl/g以下时,熔融流体的滤压上升不会过度变大,容易稳定地操作薄膜制造,是优选的。

[0064] 用作硬涂薄膜的基材薄膜的聚酯薄膜的厚度优选10~80 $\mu\text{m}$ 、进一步优选25~75 $\mu\text{m}$ 。厚度如果为10 $\mu\text{m}$ 以上,则可见铅笔硬度改善效果和耐冲击性改善效果,厚度如果为80 $\mu\text{m}$ 以下,则有利于轻量化,而且挠性、加工性、操作性等优异。

[0065] 本发明的硬涂薄膜的表面可以为平滑,也可以具有凹凸,但由于用于显示器的表面覆盖用途,因此,不优选由凹凸引起的光学特性降低。作为在聚酯薄膜上层叠易粘接树脂层、层叠硬涂层前的状态的雾度,优选3%以下、进一步优选2%以下、最优选1%以下。雾度为3%以下时,能够改善图像的可视性。雾度的下限越小越好,但从稳定生产的方面出发,优选为0.1%以上、可以为0.3%以上。

[0066] 如前述那样为了降低雾度,薄膜表面的凹凸不要太大为宜,但从操作性的观点出发,作为为了赋予某种程度的滑动性而形成凹凸的方法,可以通过在基材聚酯薄膜中配混颗粒、或在基材聚酯薄膜的制膜中途涂覆作为易粘接树脂层的含颗粒的涂布层,从而可以形成凹凸。

[0067] 作为在基材聚酯薄膜中配混颗粒的方法,可以采用公知的方法。例如,可以在制造聚酯的任意阶段添加,优选可以在酯化的阶段、或酯交换反应结束后且缩聚反应开始前的阶段,以分散于乙二醇等的浆料的形式添加,并推进缩聚反应。另外,可以通过如下方法等而进行:用带排气口的混炼挤出机,将分散于乙二醇或水等的颗粒的浆料与聚酯原料进行

共混的方法;或,用混炼挤出机,将干燥后的颗粒与聚酯原料进行共混的方法。

[0068] 其中,优选如下方法:将使聚集体无机颗粒均质分散于成为聚酯原料的一部分的单体溶液中后进行过滤而得到者,添加至酯化反应前、酯化反应中或酯化反应后的聚酯原料的残留部分中。根据该方法,由于单体溶液为低粘度,因此,能容易进行颗粒的均质分散、浆料的高精度的过滤,且在添加到原料的残留部分中时,颗粒的分散性良好,也不易产生新的聚集体。从上述观点出发,特别优选添加至酯化反应前的低温状态的原料的残留部分中。

[0069] 另外,通过得到预先含有颗粒的聚酯后,将该粒料和不含有颗粒的粒料进行混炼挤出等方法(母料法),可以进一步减少薄膜表面的突起数。

[0070] 另外,成为基材的聚酯薄膜可以在维持总透光率的优选范围的范围内含有各种添加剂。作为添加剂,例如可以举出抗静电剂、UV吸收剂、稳定剂。

[0071] 对于聚酯薄膜,具有易粘接树脂层且不具有硬涂层的状态下的总透光率优选85%以上、进一步优选87%以上。如果有85%以上的透光率,则可以充分确保可视性。为了提高后述的硬涂薄膜的总透光率,前述聚酯薄膜的总透光率也优选85%以上。可以说前述聚酯薄膜的总透光率越高越好,但从稳定的生产的方面出发,优选99%以下,也可以为97%以下。

[0072] 聚酯薄膜的具有易粘接树脂层且不具有硬涂层的状态下的150°C30分热处理后的最大热收缩率优选6%以下、进一步优选5%以下。如果为6%以下的热收缩率,则可以抑制HC加工时的卷曲、弯曲之类的平面不良。可以说前述最大热收缩率越低越好,但优选-1%以上、优选0%以上。此处的负号表示在加热后发生了膨胀,如果为-1%以上,则平面状态良好而优选。

[0073] 为了给本发明的折叠型显示器用硬涂薄膜提供充分的铅笔硬度,优选聚酯薄膜在具有易粘接树脂层且不具有硬涂层的状态下具有以下特性。认为,以往的基材聚酯薄膜在层叠硬涂层后,在硬涂薄膜的铅笔硬度的铅笔硬度评价中,由于薄膜会沿厚度方向变形而铅笔硬度会降低。本发明中,优选使对于前述状态的基材聚酯薄膜的基于后述的动态超微小硬度计的厚度方向的试验力卸荷后的压入深度为特定的范围。使用前述基材聚酯薄膜的硬涂薄膜的铅笔硬度评价中,可以实现高的硬度而优选。前述状态的基材聚酯薄膜的厚度方向的试验力卸荷后的压入深度优选1.5 $\mu\text{m}$ 以下、更优选1.4 $\mu\text{m}$ 以下、进一步优选1.3 $\mu\text{m}$ 以下。试验力卸荷后的压入深度(施加了载荷的最终变形量)如果为1.5 $\mu\text{m}$ 以下,则层叠硬涂层后的硬涂薄膜的铅笔硬度评价中,薄膜沿厚度方向不易变形,可以提高铅笔硬度。如果可以提高硬涂薄膜的铅笔硬度,则在显示器表面不易产生划痕、凹陷,显示器的可视性改善。可以说试验力卸荷后的压入深度越低越好,但在稳定的生产、效果逐渐饱和的方面,优选0.3 $\mu\text{m}$ 以上,进而,优选0.5 $\mu\text{m}$ 以上。

[0074] 为了减小试验力卸荷后的压入深度,对于具有易粘接树脂层且不具有硬涂层的状态的聚酯薄膜,有效的是,调节厚度方向的折射率为1.520以下。作为使折射率为1.520以下的手段,可以示例:使后述的其他物性、弯曲方向、折叠方向的折射率为能控制成优选范围的范围内、较高地调节弯曲方向、折叠方向的拉伸倍率、较低地设定弯曲方向、折叠方向的拉伸温度、较高地设定热定型温度等条件设定。

[0075] 在本发明的硬涂薄膜的非硬涂面,可以进行粘合剂的涂布、或用于改善与硬涂层的密合性的处理。



[0076] 作为基于表面处理的方法,例如可以举出喷砂处理、基于溶剂处理等的凹凸化处理、电晕放电处理、电子束照射处理、等离子体处理、臭氧·紫外线照射处理、火焰处理、铬酸处理、热风处理等氧化处理等,可以没有特别限定地使用。

[0077] 另外,优选通过易粘接树脂层等粘接性改善层来改善密合性。作为易粘接树脂层,可以没有特别限定地使用丙烯酸类树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚醚树脂等,可以通过一般的涂覆手法、优选所谓在线涂布处方而形成。

[0078] 上述聚酯薄膜例如可以经过如下工序而制造:使无机颗粒均质分散于成为聚酯原料的一部分的单体液中并过滤后,添加至聚酯原料的余量,进行聚酯的聚合的聚合工序;和,将该聚酯借助过滤器熔融挤出为片状,将其冷却后,拉伸,形成基材薄膜的薄膜形成工序。

[0079] 接着,关于成为基材的聚酯薄膜的制造方法,详细说明将聚对苯二甲酸乙二醇酯(以下,有时记作PET)的粒料作为基材薄膜的原料的例子,但不限于这些。另外,不限定单层构成、多层构成等层数。

[0080] 将PET的粒料以规定的比例进行混合并干燥后,供给至公知的熔融层叠用挤出机,从狭缝状的模具挤出成片状,在流延辊上使其冷却固化,形成未拉伸薄膜。单层的情况下,可以为1台挤出机,制造多层构成的薄膜的情况下,可以使用2台以上的挤出机、2层以上的多歧管或合流块(例如具有方型合流部的合流块),将构成各最外层的多个薄膜层进行层叠,从喷嘴挤出2层以上的片,在流延辊上进行冷却,形成未拉伸薄膜。

[0081] 上述情况下,熔融挤出时,优选在熔融树脂保持在约280℃左右的任意位置,为了去除树脂中所含的异物而进行高精度过滤。熔融树脂的高精度过滤中使用的滤材没有特别限定,不锈钢烧结体的滤材在将Si、Ti、Sb、Ge、Cu作为主成分的聚集物和高熔点有机物的去除性能方面优异,故优选。

[0082] 进而,滤材的过滤颗粒尺寸(初始过滤效率95%)优选为20 $\mu\text{m}$ 以下、特别优选为15 $\mu\text{m}$ 以下。滤材的过滤颗粒尺寸(初始过滤效率95%)超过20 $\mu\text{m}$ 时,无法充分去除20 $\mu\text{m}$ 以上的大小的异物。虽然通过使用滤材的过滤颗粒尺寸(初始过滤效率95%)为20 $\mu\text{m}$ 以下的滤材进行熔融树脂的高精度过滤,有时会降低生产率,但是,在得到粗大颗粒所产生的突起少的薄膜的方面优选。

[0083] (关于弯曲方向的折射率)

[0084] 本发明中,具有易粘接树脂层、层叠硬涂层前的聚酯薄膜在长度方向(机械流动方向)和宽度方向中的至少任一个方向上的折射率优选为1.590~1.620、进一步优选为1.591~1.600。此外,具有易粘接树脂层、层叠硬涂层前的聚酯薄膜的弯曲方向的折射率优选为1.590~1.620、更优选为1.591~1.600。此处,弯曲方向是指,如图2的聚酯薄膜(符号2)上的符号22所示,与在折叠型显示器的用途中设想的折叠部(符号21)正交的方向。长度方向和宽度方向中的至少任一个方向上的折射率为1.590~1.620时,重复折叠时的变形少,不担心折叠型显示器的画质降低,是优选的。折射率更优选为1.591~1.600。当然该方向优选为前述弯曲方向。若为1.590以上,则不担心在后述弯曲试验后沿折叠部方向产生裂纹,当然也不发生断裂,因此显示器的可视性能够保持良好。聚酯薄膜的折射率可以通过调节拉伸倍率、拉伸温度而有效地调节。另外,为了调整折射率,可以使用拉伸方向的松弛工序、多段拉伸。进行多段拉伸的情况下,优选使第2段及其后的拉伸倍率高于第1段的拉伸倍率。需

要说明的是,具有易粘接树脂层、层叠硬涂层前的聚酯薄膜的折射率与不具有易粘接树脂层的聚酯薄膜单独的折射率之差小到可忽视的程度。

[0085] 通过将具有易粘接树脂层、层叠硬涂层前的聚酯薄膜在长度方向(机械流动方向)和宽度方向中的至少任一个方向上的折射率控制在上述范围内、更优选将弯曲方向的折射率控制在上述范围内,从而能够减少在折叠时施加于折叠内侧的压缩应力所导致的疲劳。认为压缩应力所导致的疲劳主要在结晶部发生,结晶在弯曲方向上越少则越不易疲劳。因此可以认为,通过降低折射率,从而减少弯曲方向的取向结晶量,抑制了压缩疲劳。

[0086] 另外,通过降低折射率,能够抑制在折叠时因施加于折叠外侧的拉伸应力而产生的蠕变现象。认为拉伸应力所导致的疲劳主要在非晶部发生,因重复施加的应力而发生分子链的对齐,产生变形。可以推测,沿弯曲方向排列的分子链少时,对齐所导致的变形少。另外,非晶部少时,能够抑制拉伸所导致的疲劳,因此优选结晶度即密度高者。

[0087] 本发明中,对于未拉伸聚酯片,优选将长度方向(机械流动方向)和宽度方向中的至少任一个方向上的拉伸倍率设为1.2~2.0倍,进一步优选1.7~2.0倍。此外,该拉伸方向优选为前述弯曲方向。拉伸倍率为1.2倍以上时,没有硬涂物涂覆时等的后加工中的变形,故而优选,拉伸倍率为2.0倍以下时,不发生薄膜的厚度不均,故而优选。作为拉伸温度,优选75~120℃、进一步优选为75~105℃。需要说明的是,拉伸时的加热方法可以采用热风加热方式、辊加热方式、红外加热方式等以往公知的手段。通过使拉伸温度为75~120℃,从而可以防止在上述拉伸倍率下拉伸所导致的较大的厚度不均。另外,通过在不产生前述那样较大的厚度不均的范围内以尽量低的低温进行拉伸,能够降低厚度方向的折射率。

[0088] (关于折叠部的方向的折射率)

[0089] 具有上述易粘接树脂层、层叠硬涂层前的聚酯薄膜的与折射率为1.590~1.620的方向正交的方向的折射率优选为1.670~1.700。即,与弯曲方向正交的方向(折叠部的方向)的折射率优选为1.670~1.700。通过设为1.670~1.700,能够减少沿弯曲方向折叠时的变形。通过设为1.700以下,能够抑制沿折叠部的方向产生裂纹或断裂。通过设为1.670以上,能够改善弯曲方向的弯曲性,可以改善表面硬度。更优选1.680~1.695。作为调整与弯曲方向正交的方向的折射率的方法,可列举出拉伸倍率、拉伸预热温度、拉伸温度、多段拉伸、薄膜松弛。拉伸倍率优选为4.0~6.0倍、更优选为4.4~6.0。另外,与弯曲方向正交的方向的拉伸预热温度优选为70~110℃。沿与弯曲方向正交的方向进行多段拉伸的情况下,优选第2段及其后的拉伸倍率高于第1段者。薄膜松弛可以在机械流动方向(长度方向)、垂直方向(宽度方向)均进行1~10%。

[0090] (关于厚度方向的折射率)

[0091] 具有易粘接树脂层、层叠硬涂层前的聚酯薄膜的厚度方向的折射率优选1.520以下。这是由于,通过设为1.520以下,从而即使较低地设计弯曲方向的折射率,也可以抑制薄膜表面的硬度的降低,可以实现弯曲性与表面硬度的兼顾。通过设为1.520以下,厚度方向的试验力卸荷后的压入深度减小,可以改善薄膜表面的硬度、特别是层叠硬涂层后的硬涂薄膜的铅笔硬度。更优选为1.515以下、进一步优选为1.510以下、特别优选为1.505以下、最优选为1.500以下。厚度方向的折射率低是优选的,但从稳定生产的方面出发,优选为1.3以上、进而可以为1.4以上。特别优选为1.410以上。可以说上述范围能够通过使弯曲方向和折叠方向这两者的拉伸倍率都增加而实现,但是,为了将弯曲方向和宽度方向的折射率控制

在优选的范围内、且控制厚度方向的折射率,优选在确认制膜工序的各工序条件的平衡的同时进行条件设定。

[0092] 将厚度方向的折射率控制在前述范围内的方法有:弯曲方向的拉伸预热温度、拉伸温度、拉伸倍率、折叠部的方向的拉伸预热温度、拉伸温度、多段拉伸、高倍率拉伸、或热定型的温度设定。弯曲方向的拉伸预热温度优选为70℃~110℃。弯曲方向的拉伸温度优选为75~120℃。弯曲方向的拉伸倍率优选为1.2~2.0倍、进一步优选为1.7~2.0倍。通过降低拉伸温度,以低拉伸倍率进行拉伸,从而能够在维持弯曲方向的弯曲性的状态下有效地降低厚度方向的折射率。折叠部方向的拉伸预热温度也优选为75℃~110℃。拉伸温度优选为75~120℃。折叠部的拉伸倍率优选为4.0~6.0倍、更优选为4.4~6.0倍。能够维持或降低弯曲方向的折射率,同时有效地降低厚度方向的折射率。作为高倍率拉伸的方法,可以使用多段拉伸。此时,使第2段的拉伸倍率高于第1段的拉伸倍率能够有效地控制折射率,是优选的。另外,也可以使用在结晶化工序后再度拉伸的方式。也可以使用从拉伸初期到后半加快拉伸速度的加速拉伸。

[0093] 热定型温度优选为180~240℃。通过进行热定型,沿拉伸方向的取向结晶化推进,能够降低厚度方向的折射率。

[0094] 通过降低厚度方向的折射率而使薄膜表面的硬度改善的理由未必清楚,但可以认为,分子链内的苯环等芳香族沿面方向取向,具有抑制施加于厚度方向的应力所导致的变形的效果。

[0095] (关于聚酯薄膜的密度)

[0096] 具有易粘接树脂层、层叠硬涂层前的聚酯薄膜的密度优选1.380g/cm<sup>3</sup>以上。更优选1.383g/cm<sup>3</sup>以上。通过设为1.380g/cm<sup>3</sup>以上,从而可以改善弯曲性,可以改善薄膜表面硬度、特别是层叠硬涂层后的硬涂薄膜的铅笔硬度。密度越高越优选,虽然也多少取决于薄膜中的颗粒的有无等,但优选1.40g/cm<sup>3</sup>以下。通过将制膜时的热定型温度设定为180~240℃,从而可以推进结晶化,有效地增大密度。需要说明的是,具有易粘接树脂层、层叠硬涂层前的聚酯薄膜的密度与不具有易粘接树脂层的聚酯薄膜单独的密度之差小到可忽视的程度。

[0097] 聚酯薄膜的弯曲方向优选为对应于长度方向(机械流动方向)。由此,容易在双轴拉伸中降低弯曲方向的折射率,容易改善弯曲性。即,将未拉伸聚酯片沿长度方向以1.2~2.0倍、更优选1.7~2.0倍的拉伸倍率拉伸,可得到优选的聚酯薄膜。此外,沿宽度方向以4.0~6.0倍、更优选4.4~6.0倍的拉伸倍率进行拉伸可以说是优选的方式。

[0098] 另外,本发明中,使具有易粘接树脂层、层叠硬涂层前的聚酯薄膜同时具备如下4个特性可以说是特别优选的方式:

[0099] (1) 弯曲方向的折射率为1.590~1.620

[0100] (2) 折叠部的方向的折射率为1.670~1.700

[0101] (3) 厚度方向的折射率为1.520以下

[0102] (4) 密度为1.380g/cm<sup>3</sup>以上

[0103] 但是,即使是上述优选制造条件的范围内的组合,例如在弯曲方向的拉伸倍率为1.4倍以下、折叠部的方向的拉伸倍率不足4.4倍、且热定型温度为220℃以下的组合那样的、在各优选制造条件范围内不能说最佳的条件的组合的情况下,也有时未必能得到同时

满足上述4个特性的聚酯薄膜。此时,通过将弯曲方向的拉伸倍率提高至1.7倍以上、或将折叠部的方向的拉伸倍率提高至4.4倍以上、或将热定型温度提高至230℃左右、或者降低弯曲方向和/或折叠部的方向的拉伸温度等任意条件的微调或它们的组合,能够同时满足上述4个特性。

[0104] 为了调整制膜性、薄膜强度、热尺寸稳定、外观不良等,可以采取拉伸、松弛、热定型、表面处理等任意制膜方式,但将薄膜的折射率和密度控制在上述优选范围内可以说是本发明中特别优选的方式。通过将折射率和密度控制在优选范围内,能提供:适于可以得到比以往薄膜还优异的耐弯曲性和表面硬度、特别是层叠硬涂层后的硬涂薄膜的高铅笔硬度的、折叠型显示器的聚酯薄膜。

[0105] 具体而言,例如,将PET的粒料充分进行真空干燥后,供给至挤出机,以约280℃熔融挤出为片状并使其冷却固化,形成未拉伸PET片。将所得未拉伸片用加热至75~120℃的辊沿长度方向拉伸至1.2~2.0倍、更优选1.7~2.0倍,得到单轴取向PET薄膜。进而,用夹具握持薄膜的端部,导入到加热至75~120℃的热风区中干燥后,沿宽度方向拉伸至4.0~6.0倍、更优选4.4~6.0倍。接着,可以导入到180~240℃的热处理区,进行1~60秒的热处理。该热处理工序中,可以根据需要在宽度方向或长度方向上实施0~10%的松弛处理。

[0106] 聚酯薄膜的特性粘度优选0.50~1.0dl/g的范围。特性粘度如果为0.50dl/g以上,则耐冲击性改善,外部冲击所导致的显示器内部电路的断路不易发生而优选。另一方面,特性粘度如果为1.00dl/g以下,则熔融流体的滤压上升不会过度变大,薄膜制造稳定,是优选的。

[0107] (易粘接树脂层)

[0108] 本发明中,为了改善聚酯薄膜与硬涂层等的粘接性,优选在聚酯薄膜上层叠易粘接树脂层。易粘接树脂层可以通过如下的所谓在线涂布而得到:将用于形成易粘接树脂层的涂布液涂布于未拉伸或纵向的单轴拉伸薄膜的单面或两面后,根据需要进行热处理干燥,进一步沿未经拉伸的至少单向进行拉伸而得到。在双轴拉伸后也可以进行热处理。最终的易粘接层的涂布量优选管理为0.005~0.20g/m<sup>2</sup>。涂布量如果为0.005g/m<sup>2</sup>以上,则得到粘接性而优选。另一方面,涂布量如果为0.20g/m<sup>2</sup>以下,则得到耐粘连性而优选。

[0109] 作为易粘接层的层叠中使用的涂布液所含有的树脂,例如可以没有特别限定地使用聚酯树脂、聚醚聚氨酯树脂、聚酯聚氨酯树脂、聚碳酸酯聚氨酯树脂、丙烯酸类树脂等,但在与聚酯薄膜的高的密合性、折射率的方面,优选包含聚酯树脂。进一步优选的是,包含能提高易粘接树脂层的折射率的萘二羧酸成分作为构成聚酯树脂的二羧酸成分与二醇成分中、二羧酸成分的至少一部分,并共聚而构成的聚酯树脂。而且,为了改善这些易粘接树脂层的密合耐久性,可以使易粘接树脂层中含有的粘结剂树脂形成交联结构。作为易粘接层形成用涂布液中含有的交联剂,可以举出三聚氰胺化合物、异氰酸酯化合物、噁唑啉化合物、环氧化合物、碳二亚胺化合物等,也可以配混自交联型的聚氨酯树脂等。交联剂也可以分别混合2种以上而使用。它们优选在上述在线涂布的性质上利用水系涂布液而涂覆,前述树脂、交联剂优选为水溶性或水分散性的树脂、化合物。

[0110] 易粘接树脂层中所含的聚酯树脂优选为将二羧酸成分和二醇成分(二醇成分)作为构成成分的、线状聚酯。

[0111] 作为上述二羧酸成分,可以示例对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,6-萘二

羧酸、4,4-二苯基二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、己二酸、癸二酸、苯基茛满二羧酸、二聚酸等。这些成分可以使用二种以上。进而,与这些成分一起可以以较少的比率使用马来酸、富马酸、衣康酸等那样的不饱和多元酸、对羟基苯甲酸、对( $\beta$ -羟基乙氧基)苯甲酸等那样的羟基羧酸。不饱和多元酸成分、羟基羧酸成分的比率为10摩尔%以下,优选5摩尔%以下。

[0112] 通过含有源自萘二羧酸的成分作为上述聚酯树脂的二羧酸成分,从而折射率增加,变得容易控制荧光灯下的虹彩状色彩。另外,可以改善耐湿热性。使聚酯中含有萘二羧酸成分等的聚合工序、共聚工序当然可以为所谓直接聚合法也可以为酯交换法,萘二羧酸成分等二羧酸成分可以以其酯衍生物的形式投入。

[0113] 作为上述的萘二羧酸,优选2,6-萘二羧酸。上述萘二羧酸成分在构成聚酯树脂的全部二羧酸成分中所占的比率优选20摩尔%以上、更优选30摩尔%以上、进一步优选50摩尔%以上、更进一步优选60摩尔%以上。如果为20摩尔%以上,则提高易粘接树脂层的折射率的效果显著而优选。上述萘二羧酸成分在构成聚酯树脂的全部二羧酸成分中所占的比率也可以为100摩尔%,但为了易粘接树脂层的柔软性,更优选95摩尔%以下。

[0114] 只要为发挥本发明的效果的范围即可,作为聚酯树脂中的二醇成分,进而可以使用乙二醇、1,3-丙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二乙二醇、1,4-环己烷二甲醇、二甲苯二醇、二羟甲基丙酸、甘油、三羟甲基丙烷、聚(氧乙烯)二醇、聚(四亚甲基氧基)二醇、双酚A的环氧烷加成物等,它们可以使用2种以上。

[0115] 另外,如果考虑易粘接树脂层中的交联剂重量,则容易失去柔软性,担心在弯折试验后在易粘接树脂层中产生裂纹的可能性的情况下,聚酯树脂中包含下述式(1)所示的二羧酸成分和/或下述式(2)所示的二醇成分是优选方式之一。

[0116] (1)  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  (式中,  $n$  为  $4 \leq n \leq 10$  的整数)

[0117] (2)  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$  (式中,  $n$  为  $4 \leq n \leq 10$  的整数)

[0118] 如此,通过包含具有特定长度的碳成分的二羧酸成分和/或二醇成分,从而可以对聚酯树脂赋予柔软性,弯折试验后也容易保持涂布膜,可以抑制颗粒聚集物起点的裂纹等。

[0119] 作为式(1)的二羧酸成分,可以举出己二酸、癸二酸、壬二酸等。另外,作为式(2)的二醇成分,可以举出1,4-丁二醇、1,6-己二醇等。

[0120] 聚酯树脂可以使用:对水、或水溶性的有机溶剂(例如包含低于50质量%的醇、烷基溶纤剂、酮系、醚系的水溶液)或有机溶剂(例如甲苯、乙酸乙酯等)溶解或分散而成者。

[0121] 以水系涂液的形式使用聚酯树脂的情况下,使用水溶性或者水分散性的聚酯树脂,但为了这种水溶性化或者水分散化,优选使包含磺酸盐基的化合物、包含羧酸盐基的化合物共聚。

[0122] 从涂膜强度、水分散容易性等的方面出发,聚酯树脂的数均分子量优选5000~40000。进一步优选10000~30000、特别优选12000~25000。

[0123] 从密合性和调整折射率等的方面出发,树脂聚酯树脂的固体成分在易粘接树脂层的固体成分中所占的含量优选20质量%以上且90质量%以下。进一步优选30质量%以上且80质量%以下。需要说明的是,聚酯树脂可以为单一树脂,也可以为2种以上的共混物。2种以上的共混物的情况下,优选以聚酯树脂成分的总计计为上述组成。

[0124] (聚氨酯树脂)

[0125] 易粘接树脂层中能使用的聚氨酯树脂至少包含多元醇成分、多异氰酸酯成分作为

构成成分,根据需要还包含扩链剂。上述聚氨酯树脂是以这些构成成分为主、由氨基甲酸酯键共聚而成的高分子化合物。包含聚碳酸酯多元醇作为聚氨酯树脂的构成成分时,可以使涂膜具有柔软性,因此,是优选方式之一。需要说明的是,这些聚氨酯树脂的构成成分可以通过核磁共振分析等而特定。

[0126] (具有聚碳酸酯骨架的聚氨酯树脂)

[0127] 用作具有聚碳酸酯骨架的聚氨酯树脂的构成成分的二醇成分中,优选含有耐热、耐水解性优异的脂肪族系聚碳酸酯多元醇。本发明的光学用途中,从防黄变的方面出发,也优选使用脂肪族系聚碳酸酯多元醇。

[0128] 作为脂肪族系聚碳酸酯多元醇,可以举出脂肪族系聚碳酸酯二醇、脂肪族系聚碳酸酯三醇等,可以适合使用脂肪族系聚碳酸酯二醇。对于用作本发明的聚氨酯树脂的构成成分的脂肪族系聚碳酸酯二醇,例如可以举出:通过使乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、1,8-壬二醇、新戊二醇、二乙二醇、二丙二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇等二醇类的1种或2种以上、与例如碳酸二甲酯、碳酸二苯酯、碳酸亚乙酯、碳酰氯等碳酸酯类反应而得到的脂肪族系聚碳酸酯二醇等。

[0129] 对于用作本发明的聚氨酯树脂的构成成分的多异氰酸酯,例如可以举出:二甲苯二异氰酸酯等芳香族脂肪族二异氰酸酯类、异佛尔酮二异氰酸酯和4,4-二环己基甲烷二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷等脂环式二异氰酸酯类、六亚甲基二异氰酸酯、和2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族二异氰酸酯类、或者将这些化合物以单一或者多种与三羟甲基丙烷等预先加成而成的多异氰酸酯类。前述多异氰酸酯类无黄变的问题,优选作为要求高的透明性的光学用。另外,对于上述多异氰酸酯类,涂膜不过度变强硬,可以缓和光固化型树脂等的收缩、溶胀所产生的应力,保持密合性而优选。

[0130] 为了对聚氨酯树脂赋予水溶性,可以向氨基甲酸酯分子骨架中导入(共聚)磺酸(盐)基或羧酸(盐)基。磺酸(盐)基为强酸性,由于其吸湿性能力而有时难以维持耐湿性,因此,优选导入弱酸性的羧酸(盐)基。另外,也可以导入聚氧化烯基等非离子性基团。

[0131] 为了向聚氨酯树脂中导入羧酸(盐)基,例如,将作为多元醇成分的二醇甲基丙酸、二醇甲基丁酸等具有羧酸基的多元醇化合物用作共聚成分而导入,利用成盐剂进行中和。作为成盐剂的具体例,可以举出氨、三甲胺、三乙胺、三异丙胺、三正丙胺、三正丁胺等三烷基胺类、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉等N-烷基吗啉类、N-二甲基乙醇胺、N-二乙基乙醇胺等N-二烷基乙醇胺类。它们可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0132] 为了赋予水溶性,使用具有羧酸(盐)基的多元醇化合物作为共聚成分的情况下,将聚氨酯树脂的全部多元醇成分设为100摩尔%时,聚氨酯树脂中的具有羧酸(盐)基的多元醇化合物的组成摩尔比优选为3~60摩尔%、优选为5~40摩尔%。前述组成摩尔比为3摩尔%以上的情况下,水分散性良好而优选。另外,前述组成摩尔比为60摩尔%以下的情况下,保持耐水性,保持耐湿热性,故优选。

[0133] 本发明中的聚氨酯树脂的玻璃化转变温度优选低于0℃、更优选低于-5℃。玻璃化转变温度低于0℃的情况下,从涂布层的应力缓和的方面出发,容易发挥适合的柔软性而优选。

[0134] 为了在易粘接树脂层中形成交联结构,易粘接树脂层也可以包含交联剂而形成。

通过含有交联剂,从而可以进而改善高温高湿下的密合性。作为具体的交联剂,可以举出脲系、环氧系、三聚氰胺系、异氰酸酯系、噁唑啉系、碳二亚胺系等。其中,从涂液的经时稳定性、高温高湿处理下的密合性改善效果出发,优选三聚氰胺系、异氰酸酯系、噁唑啉系、碳二亚胺系的交联剂。另外,为了促进交联反应,可以根据需要适宜使用催化剂等。

[0135] 在易粘接树脂层中包含交联剂而构成的情况下,该交联剂的含量在涂布层的全部固体成分中、优选5质量%以上且50质量%以下。更优选10质量%以上且40质量%以下。如果为10质量%以上,则保持易粘接树脂层的树脂的强度,高温高湿下的密合性良好,如果为40质量%以下,则保持涂布层的树脂的柔软性,保持常温、高温高湿下的重复折叠试验后的密合性而优选。

[0136] 本发明中的易粘接树脂层中,优选含有选自钛化合物、锆化合物中的至少一种化合物。硬涂薄膜的虹彩状色彩(干涉斑)是由于基材的聚酯薄膜的折射率(例如1.62~1.65)与由丙烯酸类树脂等形成的硬涂层的折射率(例如1.52)之差大而发生的。为了减小层叠间的折射率差、防止干涉斑的发生,重要的是,以减小聚酯薄膜与易粘接树脂层的折射率差、易粘接树脂层与硬涂层的折射率差的方式,控制易粘接树脂层的折射率。控制由主成分的粘结剂树脂、颗粒形成的易粘接树脂层的折射率时,通过含有折射率高的上述化合物,从而变得容易控制。作为钛化合物,例如可以举出水溶性的钛螯合物化合物、水溶性的钛酰化物化合物、氧化钛、氯化钛等,其中,优选使用二氧化钛(钛白)。作为锆化合物,例如可以举出水溶性的锆螯合物化合物、水溶性的锆酰化物化合物、乙酸锆、氢氧化锆、氧化锆等,其中,优选使用二氧化锆(氧化锆)。前述折射率高的化合物也优选为颗粒状。

[0137] 二氧化锆等金属氧化物颗粒的平均粒径优选5nm以上且150nm以下。进一步优选10nm以上且100nm以下、更进一步优选30nm以上且70nm以下。

[0138] 通过将金属氧化物细粒的平均粒径设计为上述范围内,可以降低薄膜雾度。而且,对于颗粒状金属化合物,为了获得重复折叠时的缓冲效果,期望设计粒径低于易粘接树脂层的膜厚、且优选不易引起颗粒聚集的粒径。如果抑制颗粒聚集,则折叠时不成为易粘接树脂层的裂纹等起点而优选。

[0139] 对于颗粒状金属化合物的添加量,相对于易粘接树脂层,优选以0.1质量%浓度以上且低于15质量%浓度设计,使得获得折叠易粘接树脂层时的缓冲效果、另外相反地不成为颗粒聚集所产生的裂纹等起点。进一步优选0.5质量%浓度以上且14质量%浓度以下、更优选1质量%浓度以上且13质量%浓度以下。如果在该范围内添加颗粒,则在易粘接树脂层中不易发生聚集颗粒,不会发生由该聚集颗粒所导致的重复折叠时易粘接树脂层中产生裂纹,因此,折叠试验后也不易产生干涉斑而优选。

[0140] 易粘接树脂层内的颗粒状金属化合物优选折叠部的方向的存在比率少于弯曲方向的存在比率。认为,重复折叠时发生的微细裂纹容易在沿厚度方向施加载荷的折叠部方向发生,因此,通过减少折叠部的方向的颗粒频率,从而可以抑制裂纹的发生。认为,通过减少颗粒频率,从而可以减小颗粒的聚集比率、裂纹传播的频率。各方向的其他颗粒的存在比率可以以截面的透射型电子显微镜(TEM)观察等而确认。

[0141] 作为改变易粘接树脂层中的颗粒状金属化合物的按方向的存在比率的方法,优选基于在线涂布手法的形成。在线涂布手法中,存在有在涂覆包含易粘接树脂材料的涂布液后至少沿单向进行拉伸的工序,因此认为,通过调节拉伸倍率,从而可以改变易粘接树脂层

的颗粒的存在比率。

[0142] 对于颗粒状的金属化合物,为了防止聚集也可以并用分散剂。作为本发明中使用的分散剂,只要为可以维持由乳液形成的粘结剂树脂、另外可以使后述的交联剂溶解或者分散、且能使金属氧化物细粒分散的聚合物化合物即可。

[0143] 具体而言,可以使用聚乙烯、聚丙烯酸、聚羧酸、聚氨酯等公知的聚合物分散剂。进一步具体而言,作为聚乙烯聚合物,可以使用聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯基酯等和它们的共聚物,作为聚丙烯酸聚合物,可以使用聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸铵等和它们的共聚物,作为聚羧酸聚合物,可以使用聚羧酸、聚羧酸钠、聚羧酸铵等和它们的共聚物,作为聚氨酯聚合物,可以使用聚氨酯等和它们的共聚物等,而且也可以使用它们的共聚物、与磺酸聚合物的共聚物等。其中,作为金属细粒的分散剂,优选聚丙烯酸聚合物那样的丙烯酸类树脂。

[0144] 金属氧化物颗粒更优选为在其表面的一部分或全部具有分散剂的颗粒。通过含有分散剂,从而得到抑制金属氧化物颗粒的聚集的效果。易粘接树脂层通过含有上述颗粒,从而可以维持涂膜的透明性,且期待重复折叠试验时的应力缓和。通过含有分散剂,从而根据涂膜的形成过程而易粘接树脂层中不易产生金属氧化物颗粒的聚集,不易产生裂纹而优选。

[0145] 用丙烯酸类树脂对金属氧化物颗粒进行表面处理的方法没有特别限定,具体而言,可以举出如下方法:在溶剂中添加预先混合有金属氧化物颗粒与丙烯酸类树脂的混合物后、进行分散的方法;在溶剂中依次添加金属氧化物颗粒与丙烯酸类树脂并分散的方法;等。

[0146] 作为用于进行这些分散的装置,可以使用溶解器、高速搅拌机、均质混合器、揉合机、球磨机、辊磨机、砂磨机、油漆搅拌器(paint shaker)、SC磨、环型磨、针型磨等。

[0147] 作为在金属氧化物颗粒中添加的分散剂量,将金属氧化物颗粒的质量作为基准,优选5质量%浓度以上且低于40质量%浓度。分散剂的添加量为5质量%浓度以上的情况下,在得到易粘接树脂层中的金属氧化物颗粒良好的分散状态的方面是适合的。分散剂的添加量为低于40质量%浓度的添加量的情况下,在容易发挥金属氧化物颗粒的特征来调整易粘接树脂层的折射率的方面是适合的。进一步更优选10质量%浓度以上且30质量%浓度以下的添加量。

[0148] 本发明中,将易粘接树脂层的折射率设计为恒定的范围,满足薄膜干涉原理,从而可以减小虹彩状色彩(干涉斑)。认为,进一步将折射率调整中使用的金属化合物以恒定范围的量填充至易粘接树脂层,从而具有缓冲重复折叠时的对易粘接树脂层的损伤的效果。

[0149] 能抑制虹彩状色彩(干涉斑)的易粘接树脂层的厚度可以满足 $2nd = \lambda b/4$ 的式的方式进行调整。此处, $n$ 表示易粘接树脂层的折射率, $d$ 表示易粘接树脂层的厚度, $\lambda b$ 表示反射光谱的底波长,可以在450~650nm的范围内适宜设定。

[0150] 本发明中的具有易粘接树脂层的聚酯薄膜由于成为弯曲方向与折叠部的方向的折射率不同的设计,因此,优选考虑了各方向后进行易粘接树脂层的折射率的控制。

[0151] 期望相对于具有易粘接树脂层、层叠硬涂层前的聚酯薄膜的弯曲方向的折射率,较低地控制易粘接树脂层的折射率。作为易粘接树脂层与前述弯曲方向的折射率差的范围,优选大于0且为0.070以下。进一步优选为0.005以上且0.065以下。更进一步优选为



0.010以上且0.060以下。易粘接树脂层的折射率如果低于聚酯薄膜的弯曲方向,则与要层叠的硬涂层的折射率差变小,可以有效地抑制虹彩状色彩(干涉斑),故优选。另外,前述折射率差为0.070以下的情况下,与聚酯薄膜的前述折射率差不过度变大,可以有效地抑制虹彩状色彩(干涉斑),故优选。对于弯曲方向,使易粘接树脂层向内侧弯曲时施加压缩应力、向外侧弯曲时施加拉伸应力,因此,优选以非晶结构的树脂多于晶体结构多的树脂成分的树脂成分设计,进一步为了弥补折射率,优选添加适量的金属化合物。

[0152] 期望相对于具有易粘接树脂层、层叠硬涂层前的聚酯薄膜的折叠部的方向的折射率,也较低地控制易粘接树脂层的折射率。作为易粘接树脂层与前述折叠部的方向的折射率之差的范围,优选为0.080以上且0.150以下。进一步优选为0.085以上且0.14以下。更进一步优选为0.090以上且0.13以下。折射率如果低于聚酯薄膜的折叠部的方向的折射率,则与要层叠的硬涂层的折射率差变小,可以有效地抑制虹彩状色彩(干涉斑),故优选。而且,前述折射率差为0.150以下的情况下,与聚酯薄膜的前述折射率差不过度变大,可以有效地抑制虹彩状色彩(干涉斑),故优选。

[0153] 为了对易粘接层赋予易滑性,优选添加颗粒。细粒的平均粒径优选为2 $\mu\text{m}$ 以下。颗粒的平均粒径如果超过2 $\mu\text{m}$ ,则颗粒变得容易从易粘接层脱落。作为易粘接层中含有的颗粒,例如可以举出氧化钛、硫酸钡、碳酸钙、硫酸钙、二氧化硅、氧化铝、滑石、高岭土、粘土、磷酸钙、云母、锂蒙脱石、氧化锆、氧化钨、氟化锂、氟化钙等无机颗粒、苯乙烯系、丙烯酸类、三聚氰胺系、苯并胍胺系、有机硅系等的有机聚合物系颗粒等。它们可以单独添加至易粘接层,也可以组合2种以上而添加。为了对涂布层提供适度的滑动性,特别优选使用平均粒径200nm以上且700nm以下的二氧化硅颗粒。

[0154] 另外,作为用于赋予易滑性的颗粒的添加量,优选相对于易粘接树脂层,低于1质量%。如果低于1质量%,则在易粘接树脂层中很少地存在有比易粘接树脂层的厚度还大的颗粒,因此,折叠时裂纹不易传播而优选。0.5重量%以下是进一步优选的方式。

[0155] 作为涂布涂布液的方法,与上述涂布层同样地可以使用公知的方法。例如可以举出逆转辊/涂布法、凹版/涂布法、唇口/涂布法、辊刷法、喷涂法、气刀涂布法、线棒涂布法、管式刮刀法等,这些方法可以单独进行或者组合而进行。

[0156] (硬涂层)

[0157] 使本发明的聚酯薄膜位于折叠型显示器的表面,用作保护显示器的表面保护薄膜的情况下,优选在其至少一个表面具有硬涂层。硬涂层优选位于聚酯薄膜上的显示器表面侧而用于显示器。作为形成硬涂层的树脂,可以没有特别限定地使用硅氧烷系、无机混合物系、丙烯酸类、氨基甲酸酯丙烯酸酯系、聚酯丙烯酸酯系、环氧系等。另外,可以混合2种以上的材料而使用,也可以添加无机填料、有机填料等颗粒。

[0158] 作为形成硬涂层的树脂,可以举出聚酯(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、有机硅(甲基)丙烯酸酯等具有(甲基)丙烯酸酯系官能团的化合物、具备烯丙基、乙烯基等具有不饱和双键的官能团的化合物。另外,为了提高硬涂层的硬度,也可以并用多官能单体。作为多官能单体,例如可以示例三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、己二醇(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯。上述材料可以单独使用,也可以混合2种以上的材料而使

用。

[0159] 使硬涂层固化的活性能量射线为紫外线的情况下,优选加入光聚合引发剂。光聚合引发剂中,可以为自由基聚合系、阳离子聚合系、阳离子聚合与自由基聚合的混合系,但为了反应速度大、生产率优异,特别优选自由基聚合系。作为紫外线自由基聚合引发剂的例子,可以举出:烷基苯酮类、苯偶姻类、二苯甲酮类、氧化膦类、缩酮类、蒽醌类、噻吨酮类、偶氮化合物、过氧化物类、2,3-二烷基二酮化合物类、二硫醚化合物类、氟胺化合物类、芳香族硫类、二茂钛类、氧乙酸苯基类,可以单独使用或混合2种以上而使用。进一步作为具体例,可以举出:苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、对二甲基苯乙酮、对二甲基氨基苯丙酮、二苯甲酮、2-氯二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、4,4'-双二乙基氨基二苯甲酮、米蚩酮、苯偶酰、苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、甲基苯甲酰甲酸酯、对异丙基- $\alpha$ -羟基异丁基苯酮、 $\alpha$ -羟基异丁基苯酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1-羟基环己基苯基酮等羰基化合物、四甲基秋兰姆单硫醚、四甲基秋兰姆二硫醚、噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-甲基噻吨酮等硫化物、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物等过氧化物化合物。光聚合引发剂的添加量相对于活性能量射线固化型树脂100质量份,可以以下限为0.1质量份以上、更优选1质量份以上、上限为30质量份以下、更优选20质量份以下的范围使用。添加量如果为0.1质量份以上,则可以提高硬涂层的硬度而优选。另外,添加量如果为30质量份以下,则不担心硬涂层黄变,硬涂层的固化也充分而优选。

[0160] 在不妨碍硬涂的性能的范围内可以还含有各种添加剂。作为各种添加剂,例如可以举出阻聚剂、交联剂、抗静电剂、粘接性改善剂、抗氧化剂、流平剂、偶联剂、消泡剂、填充剂、溶剂、防眩剂、防反射剂、无机填料、有机填料等。

[0161] 从抑制硬涂薄膜的虹彩状色彩(干涉斑)的观点出发,硬涂层的折射率优选小于易粘接树脂层的折射率。

[0162] (硬涂层的膜厚)

[0163] 作为硬涂层的膜厚,优选1~50 $\mu\text{m}$ 。如果为1 $\mu\text{m}$ 以上,则可以充分固化。为了提高铅笔硬度,进一步优选为5 $\mu\text{m}$ 以上。而且,通过使厚度为50 $\mu\text{m}$ 以下,从而可以抑制硬涂的固化收缩所导致的卷曲,可以改善薄膜的操作性。

[0164] (涂布方法)

[0165] 作为硬涂层的涂布方法,可以没有特别限定地使用迈耶棒、凹版涂布机、模涂机、刮刀涂布机等,可以根据粘度、膜厚而适宜选择。

[0166] (固化条件)

[0167] 作为硬涂层的固化方法,可以使用利用紫外线、电子束等能量射线、热的固化方法等,为了减轻对薄膜的损伤,优选利用紫外线、电子束等的固化方法。

[0168] (铅笔硬度)

[0169] 作为硬涂层的铅笔硬度,优选3H以上、进一步优选4H以上。如果有3H以上的铅笔硬度,则不容易带来划痕,不使可视性降低。通常,优选硬涂层的铅笔硬度高,但可以为9H以下,也可以为8H以下,为6H以下,在实用上也可以没有问题地使用。

[0170] (硬涂层的特性)

[0171] 本发明中的硬涂层可以出于提高上述的表面的铅笔硬度而保护显示器的目的而使用,优选透光率高。作为硬涂薄膜的透光率,优选85%以上、更优选87%以上、进一步优选

88%以上。透光率如果为85%以上,则得到充分的可视性。硬涂薄膜的总透光率通常越高越优选,但从稳定的生产的方面出发,优选99%以下,也可以为97%以下。另外,硬涂薄膜的雾度通常优选低,优选3%以下。硬涂薄膜的雾度更优选2%以下、最优选1%以下。雾度如果为3%以下,则可以改善图像的可视性。雾度通常越低越好,但从稳定的生产的方面出发,优选0.1%以上,也可以为0.3%以上。

[0172] 可以对硬涂层进而附加其他功能。例如具有如上述的恒定的铅笔硬度的防眩层、防眩性防反射层、防反射层、低反射层和抗静电层等附加了功能性的硬涂层也可以优选适用于本发明。

[0173] 而且,用作触摸面板组件的基材薄膜的情况下,也可以设置硬涂层。例如使用ITO层作为触摸面板组件的透明电极层的情况下,为了不易可见电极图案,优选在基材薄膜与透明电极层之间设置折射率调整层。该情况下,硬涂层本身可以兼具折射率调整,进一步也可以另行层叠折射率调整层。

[0174] 实施例

[0175] 接着,使用实施例和比较例对本发明进行说明。首先,将本发明的聚酯薄膜中实施的特性值的评价方法示于下述。

[0176] (1)特性粘度

[0177] 将薄膜或聚酯树脂粉碎并干燥后,溶解于苯酚/四氯乙烷=60/40(质量比)的混合溶剂。对该溶液实施离心分离处理,去除无机颗粒后,用乌氏粘度计,在30℃下测定浓度0.4(g/dl)的溶液的流下时间和仅溶剂的流下时间,由它们的时间比率,用Huggins式,Huggins的常数假定为0.38,算出特性粘度。

[0178] (2)密度

[0179] 根据依据JIS K7112:1999的方法(密度梯度管法),测定密度。(单位:g/cm<sup>3</sup>)。

[0180] (3)聚酯薄膜、易粘接树脂层中的颗粒的平均粒径

[0181] 以如下方法进行:对于薄膜的截面的颗粒,用扫描型电子显微镜进行观察,观察50个颗粒,取其平均值,作为平均粒径。不是球状的不定形的颗粒的粒径可以作为圆当量直径计算。圆当量直径为将观察到的颗粒的面积除以圆周率( $\pi$ )、算出平方根使其为2倍的值。(单位也取决于平均粒径,主要使用nm)。

[0182] (4)具有易粘接树脂层、层叠硬涂层前的聚酯薄膜的折射率

[0183] 依据JIS K7142:2008“塑料的折射率测定方法(A法)”,用阿贝折射率计(ATAGO CO.,LTD.制、NAR-4T、测定波长589nm),求出具有易粘接树脂层、层叠硬涂层前的聚酯薄膜的长度方向的折射率、宽度方向的折射率、厚度方向的折射率。

[0184] (5)易粘接树脂层的折射率

[0185] 易粘接树脂层的折射率可以如下算出:用分光光度计(制品名“UV-3150”、株式会社岛津制作所制),根据测得的反射光谱与从使用菲涅耳系数的薄膜的光学模型所算出的反射光谱的拟合,从而算出。在PET基材中想要测定折射率的与形成易粘接树脂层的面相反侧的面(在背面、两面形成有易粘接树脂层的情况下,为不测定折射率的一侧的易粘接树脂层的表面)上,为了防止背面反射而粘附宽度大于测定面积的黑色聚乙烯带(例如制品名“YAMATO vinyl tape N0200-38-21”、YAMATO Inc.制、38mm宽)之后进行测定。

[0186] (6)聚酯薄膜样品的耐弯曲性(弯曲半径1.5mm)

[0187] 准备宽度方向20mm×流动方向110mm的大小的聚酯薄膜样品。用无载荷U字伸缩试验机(Yuasa System Equipment Co.,Ltd.制、DLMLH-FS),设定为弯曲半径1.5mm,以1次/秒的速度将其弯曲20万次。此时,对于样品,固定长边侧两端部10mm的位置,弯曲的部位设为20mm×90mm。此处,图1为用于示出将折叠型显示器折叠时的弯曲半径的示意图,考虑在该折叠了的形态的内侧表面配置有聚酯薄膜的情况,以将图1的符号11的位置设定为1.5mm的方式作为模型而进行了弯曲试验。弯曲处理结束后,将样品的弯曲内侧朝下地放置于平面,通过目视进行观察。

[0188] ○:样品中未能确认到裂纹和变形。

[0189] ×:样品中有裂纹或折痕,水平放置时,浮起的最大高度为5mm以上。

[0190] (7) 聚酯薄膜样品的耐弯曲性(弯曲半径0.5mm)

[0191] 通过与上述弯曲试验同样的方法,设定为弯曲半径0.5mm,以1次/秒的速度将其弯曲20万次。此处,图1为示出将折叠型显示器折叠时的弯曲半径的示意图,考虑在该折叠了的形态的内侧表面配置有聚酯薄膜的情况,以将图1的符号11的位置设定为0.5mm的方式作为模型而进行了弯曲试验。用数码显微镜(HIROX公司制RH8800)的700倍观察弯曲部的外侧的薄膜表面,观察褶皱(裂纹)的有无。通过与上述弯曲半径1.5mm的耐弯曲性目视测试相独立地,进行将弯曲半径减小至0.5mm的本测试,目的在于与层叠或粘贴有硬涂层或其它构件的折叠型显示器的实际使用状态相近的状态进行评价。其与基于前述弯曲半径1.5mm的目视观察相独立,是用于检测目视难以检测出的微细缺陷即容易断裂或容易产生裂纹的缺陷的测试。

[0192] ○:弯曲外侧的薄膜表面无缺陷。

[0193] ×:断裂、或在弯曲外侧的薄膜表面可以确认到褶皱(裂纹)。

[0194] (8) 试验力卸荷后的压入深度

[0195] 将试样切成约2cm见方,在微型盖玻璃18×18mm(Matsunami Glass IND制)上,用粘接剂(Cemedine(注册商标)Highsuper 30)固定测定面的相反面。贴附固定后,在室温下放置12小时以上,之后,用动态超微小硬度计“DUH-211”(株式会社岛津制作所制),在如下条件下,测定试验力卸荷后的压入深度(μm)。

[0196] 《测定条件》

[0197] 试验模式:载荷-卸荷试验

[0198] 使用压头:棱间角115度、三角锥压头

[0199] 压头弹性模量: $1.140 \times 10^6 \text{N/mm}^2$

[0200] 压头泊松比:0.07

[0201] 试验力:50mN

[0202] 载荷速度:4.44mN/秒

[0203] 载荷保持时间:2秒

[0204] 卸荷保持时间:0秒

[0205] (9) 总透光率、雾度

[0206] 将层叠有易粘接树脂层的聚酯薄膜作为样品,用雾度计(日本电色工业株式会社制、NDH5000)进行测定。

[0207] (10) 最大热收缩率

[0208] 将层叠有易粘接树脂层的聚酯薄膜的试样薄膜切成纵10mm×横250mm,沿着想要测定长边的方向,以200mm间隔做标记,在5g的恒定张力下测定标记的间隔A。接着,将试样薄膜在无载荷条件下、在150℃的气氛的烘箱中放置30分钟后,从烘箱取出并冷却至室温。然后,在5g的恒定张力下求出标记的间隔B,用下述式求出热收缩率(%)。需要说明的是,关于上述热收缩率,在沿试样薄膜的宽度方向3等分的位置进行测定,将3点的平均值作为热收缩率(%)。

[0209] 热收缩率(%) =  $[(A-B) \times 100] / A$

[0210] 对于弯曲方向与折叠方向双方向,分别对单独试样以薄膜的纵、横不同的方式切割并测定,将测定值大的方向的数据作为最大热收缩率(%)。

[0211] (11) 硬涂层的折射率

[0212] 硬涂层的折射率可以如下算出:用分光光度计(制品名“UV-3150”、株式会社岛津制作所制),根据测得的反射光谱与从使用菲涅耳系数的多层薄膜的光学模型所算出的反射光谱的拟合,从而算出。硬涂层的反射率是在未施加易粘接树脂层的厚度50μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材上涂布硬涂组合物,使其固化形成厚度1~10μm的硬涂层,在PET基材中的与形成有硬涂层的面相反侧的面(背面)上,为了防止背面反射而粘附宽度大于测定点面积的黑色聚乙烯带(例如制品名“YAMATO vinyl tape N0200-38-21”、YAMATO Inc.制、38mm宽)之后进行测定的。

[0213] (12) 硬涂薄膜的干涉斑改善性(虹彩状色彩)

[0214] 将硬涂薄膜切成面积50mm(薄膜宽度方向)×110mm(薄膜长度方向),制成试样薄膜。在得到的试样薄膜的与硬涂层相反面上,贴合黑色光泽带(日东电工制、Vinyl Tape No21;黑)。将该试样薄膜的硬涂面作为上表面,将3波长形日光色(National Palook、F.L 15EX-N 15W)作为光源,从斜上按照以目视反射最强可见的位置关系(距光源的距离40~60cm、相对于薄膜面为15~45°的角度)观察。

[0215] 对于以目视观察得到的结果,按照下述的基准划分等级。需要说明的是,观察以精通该评价的5人进行,将最多的等级作为评价等级。假定2个等级为相同数量的情况下,采用分成3个等级的中心。例如分别地,◎和○为各2人且△为1人的情况下采用○、◎为1人且○和△为各2人的情况下采用○、◎和△为各2人且○为1人的情况下采用○。

[0216] ◎:从所有角度的观察中均未见虹彩状色彩

[0217] ○:在某个角度稍可见虹彩状色彩

[0218] △:稍观察到虹彩状色彩

[0219] ×:观察到清晰的虹彩状色彩

[0220] (13) 硬涂薄膜的弯曲试验性

[0221] 用硬涂薄膜,切成宽度方向50mm×流动方向110mm的大小,制作试样薄膜。使用得到的试样薄膜,与上述弯曲试验方法同样地,以易粘接树脂层与硬涂层成为内侧的方式折叠,将弯曲半径设定为3.0mm,以1次/秒的速度进行20万次弯曲试验。对于试验后的试样薄膜的弯曲了的部位,使样品的弯曲内侧为下方,放置于平面,通过目视进行观察。

[0222] ○:样品中未确认到裂纹和变形。

[0223] ×:样品中观察到裂纹或折痕。

[0224] (14) 硬涂薄膜的弯曲试验后的干涉斑(虹彩状色彩)观察

[0225] 对于上述硬涂薄膜的弯曲试验后的试样薄膜的弯曲了的部位,进行与干涉斑改善性同样的观察。具体而言,在得到的试样薄膜的与硬涂层相反面上,贴合黑色光泽带(日东电工制、Vinyl Tape No21;黑)。将该试样薄膜的硬涂面作为上表面,将3波长形日光色(National Palook、F.L 15EX-N 15W)作为光源,按照从斜上以目视反射最强可见的位置关系(距光源的距离40~60cm、相对于薄膜面为15~45°的角度)观察。对于以目视观察得到的结果,按照下述的基准划分等级。需要说明的是,观察以精通该评价的5人进行,将最多的等级作为评价等级。假定2个等级为相同数量的情况下,采用分成3个等级的中心。例如分别地,◎和○为各2人且△为1人的情况下采用○、◎为1人且○和△为各2人的情况下采用○、◎和△为各2人且○为1人的情况下采用○。

[0226] ◎:从所有角度的观察均未见虹彩状色彩

[0227] ○:在某个角度稍可见虹彩状色彩

[0228] △:稍观察到虹彩状色彩

[0229] ×:观察到清晰的虹彩状色彩

[0230] 通过本试验中评价干涉斑,以检测出因硬涂层与易粘接树脂层和聚酯薄膜层处的界面剥离、裂纹等微细的密合不良坏点而产生干涉斑为目的,实施本试验。

[0231] (15) 铅笔硬度

[0232] 将硬涂薄膜的铅笔硬度作为样品,依据JIS K 5600-5-4:1999,在载荷750g、速度1.0mm/s下测定。本发明中,将3H以上记作合格。

[0233] (聚对苯二甲酸乙二醇酯粒料(R1)的制备)

[0234] 作为酯化反应装置,使用由搅拌装置、分凝器、具有原料投入口和产物取出口的3级的完全混合槽构成的连续酯化反应装置,使TPA为2吨/小时,使EG相对于TPA 1摩尔为2摩尔,使三氧化锑为Sb原子相对于生成PET成为160ppm的量,将这些浆料连续供给至酯化反应装置的第1酯化反应釜,在常压下,以平均滞留时间4小时,以255℃使其反应。接着,将上述第1酯化反应釜内的反应产物连续地取出至体系外,供给至第2酯化反应釜,向第2酯化反应釜内供给相对于生成聚合物(生成PET)为8质量%的从第1酯化反应釜蒸馏去除的EG,进而,添加包含Mg原子相对于生成PET成为65ppm的量的乙酸镁的EG溶液、和包含P原子相对于生成PET成为20ppm的量的TMPA的EG溶液,在常压下,以平均滞留时间1.5小时,以260℃使其反应。接着,将上述第2酯化反应釜内的反应产物连续地取出至体系外,供给至第3酯化反应釜,进一步添加包含P原子相对于生成PET成为20ppm的量的TMPA的EG溶液,在常压下,以平均滞留时间0.5小时,以260℃使其反应。向3级的连续缩聚反应装置中连续地供给在上述第3酯化反应釜内生成的酯化反应产物进行缩聚,进而,用不锈钢烧结体的滤材(公称过滤精度5μm颗粒90%截止)进行过滤,得到特性粘度0.62d1/g的聚对苯二甲酸乙二醇酯粒料(R1)。

[0235] (聚对苯二甲酸乙二醇酯粒料(R2)的制备)

[0236] 对于聚对苯二甲酸乙二醇酯粒料(R1)的制造工序,调节第3酯化反应的滞留时间,除此之外,以同样的方法调整特性粘度为0.580d1/g,得到聚对苯二甲酸乙二醇酯粒料(R2)。

[0237] (聚对苯二甲酸乙二醇酯粒料(R3)的制备)

[0238] 对于聚对苯二甲酸乙二醇酯粒料(R1),用旋转型真空聚合装置,在0.5mmHg的减压

下、220℃下改变时间进行固相聚合，制成特性粘度0.75dl/g的聚对苯二甲酸乙二醇酯粒料(R3)。

[0239] (共聚聚酯树脂的聚合)

[0240] 如以下进行易粘接树脂层形成用的共聚聚酯树脂(a1)～(a3)的聚合。

[0241] 在具备搅拌机、温度计和部分回流式冷凝器的不锈钢制高压釜中，投入2,6-萘二羧酸二甲酯410.3质量份、癸二酸46.3质量份、间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠42.5质量份、乙二醇175.6质量份、二乙二醇29.2质量份、1,6-己二醇204.2质量份、和钛酸四正丁酯0.5质量份，从160℃至220℃用4小时进行酯交换反应。接着，升温至255℃，将反应体系缓慢地减压后，在30Pa的减压下反应1小时30分钟，得到共聚聚酯树脂(a1)。得到的共聚聚酯树脂为淡黄色透明。共聚聚酯树脂(a1)的组成如表1所示。

[0242] 另外，变更原料，同样地得到表1中记载的组成的共聚聚酯树脂(a2)、(a3)。将对于这些共聚聚酯树脂，以<sup>1</sup>H-NMR测得的组成和重均分子量的结果示于表1。

[0243] [表1]

组成		a1	a2	a3
酸成分 (摩尔%)	萘二羧酸	82	0	74
	对苯二甲酸	0	47	20
	间苯二甲酸	0	46	0
	癸二酸	11	0	0
	己二酸	0	0	0
	间苯二甲酸5-磺酸钠	7	3	6
二醇成分 (摩尔%)	乙二醇	55	50	84
	二乙二醇	5	0	16
	新戊二醇	0	50	0
	1,6-己二醇	40	0	0
数均分子量		20000	18000	18000

[0245] (共聚聚酯树脂的水分散液的调整)

[0246] 在具备搅拌机、温度计和回流装置的反应器中，加入共聚聚酯树脂(a1)25质量份、乙二醇叔丁醚15质量份，在110℃下进行加热、搅拌，使树脂溶解。树脂完全溶解后，在上述聚酯溶液中进行搅拌的同时缓慢地添加水60质量份。添加后，将液体进行搅拌的同时冷却至室温，制作固体成分25质量%的乳白色的共聚聚酯的水分散液(Aw-1)。同样地使用共聚聚酯树脂(a2)～(a3)代替共聚聚酯树脂(a1)，制作水分散液，作为水分散液(Aw-2)～(Aw-3)。

[0247] (聚氨酯树脂的聚合)

[0248] 在具备搅拌机、蛇形冷凝器、氮气导入管、硅胶干燥管和温度计的四口烧瓶中，投入1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷72.96质量份、二羟甲基丙酸12.60质量份、新戊二醇11.74质量份、数均分子量2000的聚碳酸酯二醇112.70质量份、和作为溶剂的乙腈85.00质量份、N-甲基吡咯烷酮5.00质量份，在氮气气氛下、在75℃下搅拌3小时，确认反应液达到规定的胺当量。接着，将该反应液降温至40℃后，添加三乙胺9.03质量份，得到聚氨酯预聚物溶液。接着，在具备能高速搅拌的均质分散器的反应容器中，添加水450g，调整至25℃，边以2000分钟<sup>-1</sup>进行搅拌混合边添加异氰酸酯基末端预聚物进行水分散。之后，在减压下，将乙腈和水的一部分去除，从而制备固体成分35质量%的水溶性聚氨酯树脂(B-1)。

[0249] (自交联型聚氨酯系树脂水溶液的制备)

[0250] 将包含己二酸、1,6-己二醇、新戊二醇(摩尔比:4/2/3)的组成的聚酯二醇(OHV:2000eq/ton)100质量份、与二甲苯二异氰酸酯41.4质量份混合,在氮气气流下、在80~90℃下反应1小时后,冷却至60℃,加入四氢呋喃70质量份使其溶解,得到氨基甲酸酯预聚物溶液(NCO/OH比:2.2、游离异氰酸酯基:3.30质量%)。然后,使前述氨基甲酸酯预聚物溶液为40℃,接着,加入20质量%的亚硫酸氢钠水溶液45.5质量份,激烈地进行搅拌的同时,在40~50℃下反应30分钟。确认游离异氰酸酯基含量(固体成分换算)的消失后,用乳化水稀释,得到用固体成分20质量%的亚硫酸氢钠封端的含有异氰酸酯基的自交联型聚氨酯系树脂水溶液(B-2)。

[0251] (封端异氰酸酯化合物的聚合)

[0252] 在具备搅拌机、温度计、回流冷凝管的烧瓶中,投入以六亚甲基二异氰酸酯为原料的具有异氰脲酸酯结构的多异氰酸酯化合物(Asahi Kasei Chemicals制、Duranate TPA)100质量份、丙二醇单甲醚乙酸酯55质量份、聚乙二醇单甲醚(平均分子量750)30质量份,在氮气气氛下、在70℃下保持4小时。之后,将反应液温度降低至50℃,滴加甲乙酮肟47质量份。测定反应液的红外光谱,确认异氰酸酯基的吸收消失,得到固体成分75质量%的封端多异氰酸酯液。

[0253] (水分散性封端异氰酸酯的调整)

[0254] 在上述得到的封端多异氰酸酯液中添加水,得到固体成分40质量%的封端多异氰酸酯水分散液(C-1)。

[0255] (水溶性碳二亚胺化合物的聚合)

[0256] 在具备温度计、氮气导入管、回流冷凝器、滴液漏斗和搅拌机的烧瓶中,投入异佛尔酮二异氰酸酯200质量份、碳二亚胺化催化剂的3-甲基-1-苯基-2-磷-1-氧化物4质量份,在氮气气氛下、在180℃下搅拌10小时,得到异氰酸酯末端异佛尔酮碳二亚胺(聚合度=5)。接着,使得到的碳二亚胺111.2g、聚乙二醇单甲醚(分子量400)80g在100℃下反应24小时。在50℃下在其中缓慢地加入水,得到固体成分40质量%的黄色透明的水溶性碳二亚胺化合物(C-2)。

[0257] (三聚氰胺系交联剂)

[0258] 作为三聚氰胺系交联剂,使用DIC株式会社制Beccamine(注册商标)M-3(固体成分浓度60%)(三聚氰胺系交联剂(C-3))。

[0259] (噁唑啉系交联剂的聚合)

[0260] 在具备温度计、氮气导入管、回流冷凝器、滴液漏斗和搅拌机的烧瓶中,投入作为水性介质的离子交换水58质量份与异丙醇58质量份的混合物、和聚合引发剂(2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)/二盐酸盐)4质量份。另一方面,在滴液漏斗中,投入作为具有噁唑啉基的聚合性不饱和单体的2-异丙烯基-2-噁唑啉16质量份、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯(乙二醇的平均加成摩尔数/9摩尔、新中村化学制)32质量份、和甲基丙烯酸甲酯32质量份的混合物,在氮气气氛下、在70℃下经1小时滴加。滴加结束后,将反应溶液搅拌9小时,进行冷却,从而得到固体成分浓度40质量%的具有噁唑啉基的水溶性树脂(C-4)。

[0261] (氧化锆颗粒)

[0262] 在3升的玻璃制容器中,投入纯水2283.6g和草酸二水合物403.4g,加热至40℃,制



备10.72质量%草酸水溶液。边将该水溶液搅拌边缓慢地添加碳酸氧锆粉末( $ZrOCO_3$ 、AMR International Corp.制、换算为 $ZrO_2$ ,含有39.76质量%)495.8g,混合30分钟后,在90℃下进行30分钟的加热。接着,用1小时缓慢地添加25.0质量%四甲基氢氧化铵水溶液(多摩化学工业株式会社制)1747.2g。在该时刻下混合液为浆料状,以 $ZrO_2$ 换算含有4.0质量%。将该浆料转移至不锈钢制高压釜容器,在145℃下进行5小时的水热处理。该水热处理后的产物完全溶胶化而无未胶溶物。得到的溶胶以 $ZrO_2$ 计含有4.0质量%,pH为6.8,平均粒径为19nm。另外,将溶胶用纯水调整至 $ZrO_2$ 浓度2.0质量%而测得的透光率为88%。通过透射型电子显微镜观察颗粒,结果基本为7nm左右的 $ZrO_2$ 一次颗粒的聚集颗粒。对于进行上述水热处理而得到的 $ZrO_2$ 浓度4.0质量%的氧化锆溶胶4000g,使用超滤装置,边缓慢地添加纯水边进行清洗和浓缩,得到 $ZrO_2$ 浓度为13.1质量%、pH为4.9、 $ZrO_2$ 浓度为13.1质量%时的透光率为76%的氧化锆溶胶953g。

[0263] 在进行了上述清洗和浓缩而得到的 $ZrO_2$ 浓度13.1质量%的氧化锆溶胶300g中,添加20质量%柠檬酸水溶液3.93g和25质量%四甲基氢氧化铵水溶液11.0g后,进而在超滤装置中进行浓缩,结果得到 $ZrO_2$ 浓度为30.5质量%的高浓度的氧化锆溶胶129g(D-1)。该得到的高浓度的氧化锆溶胶的pH为9.3、平均粒径为19nm。另外,该氧化锆溶胶无沉降物,在50℃的条件下稳定1个月以上。

[0264] (氧化锆水分散体)

[0265] 将上述中得到的氧化锆溶胶与聚丙烯酸分散剂(东亚合成株式会社制:Aron A-30SL)混合,制成固体成分浓度13质量%的氧化锆水分散液。得到固体成分浓度中的3质量%为分散剂、10%为氧化锆的比率的氧化锆水分散液D-1。

[0266] (二氧化钛颗粒)

[0267] 将包含以 $TiO_2$ 换算基准计为7.75质量%的四氯化钛(Osaka Titanium technologies Co.,Ltd.制)的四氯化钛水溶液12.09kg与包含15质量%的氨的氨水(宇部兴产株式会社制)4.69kg混合,制备pH9.5的白色浆料液。接着,将该浆料过滤后,用纯水清洗,得到固体成分含量为10质量%的含水钛酸滤饼9.87kg。接着,在该滤饼中,加入包含35质量%的过氧化氢的过氧化氢水(三菱瓦斯化学株式会社制)11.28kg和纯水20.00kg,然后在80℃的温度下、在搅拌下加热1小时,进一步加入纯水57.52kg,得到包含以 $TiO_2$ 换算基准计为1质量%的过氧化钛酸的过氧化钛酸水溶液98.67kg。该过氧化钛酸水溶液为透明的黄褐色、且pH为8.5。

[0268] 接着,在前述过氧化钛酸水溶液98.67kg中混合阳离子交换树脂(Mitsubishi Chemical Corporation制)4.70kg,在搅拌下,在其中缓慢地添加包含以 $SnO_2$ 换算基准计为1质量%的锡酸钾(昭和化工株式会社制)的锡酸钾水溶液12.33kg。接着,将掺入了钾离子等的阳离子交换树脂分离后,放入高压釜(耐压硝子工业株式会社制、120L)中,在165℃的温度下加热18小时。

[0269] 接着,将得到的混合水溶液冷却至室温后,在超滤膜装置(Asahi Kasei Corporation制、ACV-3010)中浓缩,得到固体成分含量为10质量%的包含钛系细粒的水分散溶胶9.90kg(D-2)。以上述方法测定如此得到的溶胶中所含的固体物,结果为具有金红石型的晶体结构的、包含钛和锡的复合氧化物所形成的钛系细粒(一次颗粒)。进而,测定该钛系细粒中所含的金属成分的含量,结果以各金属成分的氧化物换算基准计、为 $TiO_2$  87.2质

量%、SnO<sub>2</sub> 11.0质量%、和K<sub>2</sub>O 1.8质量%。另外,该混合水溶液的pH为10.0。进而,包含前述钛系细粒的水分散溶胶为透明的乳白色,该水分散溶胶中所含的前述钛系细粒的平均粒径为35nm,进一步具有100nm以上的粒径的粗大颗粒的分布频率为0%。进而,得到的钛系细粒的折射率可以视为2.42。

[0270] (二氧化钛水分散体)

[0271] 将上述中得到的钛系细粒与聚丙烯酸分散剂(东亚合成株式会社制:Aron A-30SL)混合,制成固体成分浓度13质量%的二氧化钛水分散液。得到固体成分浓度中的3质量%为分散剂、10%为二氧化钛的比率的二氧化钛水分散液D-2。

[0272] (氧化锆/二氧化钛混合分散体)

[0273] 将上述中得到的氧化锆溶胶与二氧化钛系细粒和聚丙烯酸分散剂(东亚合成株式会社制:Aron A-30SL)混合,制成固体成分浓度13质量%的氧化锆/二氧化钛混合水分散液。得到固体成分浓度中的3质量%为分散剂、7.5%为氧化锆、2.5%为二氧化钛的比率的混合分散液D-3。

[0274] (二氧化硅颗粒)

[0275] 作为二氧化硅颗粒,使用粒径为40nm、且固体成分浓度为30质量%的胶体二氧化硅作为D-4。

[0276] (二氧化硅颗粒)

[0277] 为了赋予易滑性,使用粒径为450nm、且固体成分浓度为40质量%的二氧化硅颗粒作为D-5。

[0278] (表面活性剂)

[0279] 为了改善形成易粘接树脂层时的涂膜的流平性,使用固体成分浓度为100质量%的有机硅系的表面活性剂作为E-1。

[0280] (易粘接层形成用涂布液的制备)

[0281] 将下述涂剂混合,制作涂布液P-1。

[0282] 水 47.52质量份

[0283] 异丙醇 25.00质量份

[0284] 聚酯树脂(Aw-1) 17.75质量份

[0285] 水分散性封端异氰酸酯化合物(C-1) 4.76质量份

[0286] 氧化锆/二氧化钛混合水分散液(D-3) 4.88质量份

[0287] 二氧化硅颗粒(D-5) 0.06质量份

[0288] (平均粒径450nm的二氧化硅溶胶、固体成分浓度40质量%)

[0289] 有机硅系表面活性剂(E-1) 0.03质量份

[0290] (有机硅系、固体成分浓度100质量%)

[0291] 同样地使各涂剂的配混比如表2那样,制作涂布液P-2~P-14。

[0292] [表2]

[0293]

	聚酯			氨基甲酸酯		交联剂				颗粒①				颗粒②	表面活性剂
	Aw-1	Aw-2	Aw-3	B-1	B-2	C-1	C-2	C-3	C-4	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	E-1
P-1	70					30						10		0.4	0.43
P-2	60					40						14		0.4	0.43
P-3	80					20						5		0.4	0.43
P-4	40			30		30						12		0.4	0.43
P-5	70						30					10		0.4	0.43
P-6		80				20						14		0.4	0.43
P-7		70						30				5	5	0.4	0.43
P-8	70								30			10		0.4	0.43
P-9	70					30				10				0.4	0.43
P-10	70					30					10			0.4	0.43
P-11			65			35						10		0.4	0.43
P-12		50			50								10	0.4	0.43
P-13								20					10	0.4	0.43
P-14				50		50						30		0.4	0.43

记载的数据为固体成分的质量份。

[0294] (实施例1)

[0295] 将聚对苯二甲酸乙二醇酯的粒料(R1)供给至挤出机,以285℃进行熔解。将该聚合物用不锈钢烧结体的滤材(公称过滤精度10μm颗粒95%截止)过滤,从喷嘴挤出成片状,然后用静电施加浇注法,与表面温度30℃的流延鼓接触以进行冷却固化,制作未拉伸薄膜。用加热辊,将该未拉伸薄膜均匀加热至75℃,用非接触加热器加热至85℃,进行1.4倍的辊拉伸(纵向拉伸)。在所得单轴拉伸薄膜上,用辊涂布法在两面涂布上述易粘接树脂层形成

用涂布液(P-1),然后以80℃干燥20秒。需要说明的是,以最终(双轴拉伸后)的干燥后的涂布量为0.09g/m<sup>2</sup>的方式调整。然后,导入到拉幅机中以105℃进行预热后,以95℃横向拉伸至4.0倍,进行宽度固定,以230℃施加5秒的热定型,进而以180℃在宽度方向上进行4%松弛,从而得到厚度50μm聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜。

[0296] 用迈耶棒,在具有上述易粘接树脂层的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜的一个面上,涂布硬涂涂布液(下述的H-1)使得干燥后的膜厚成为10μm,在80℃下干燥1分钟后,照射紫外线(累积光量200mJ/cm<sup>2</sup>),得到硬涂薄膜。

[0297] (硬涂层形成用的涂布液:H-1)

[0298] 将氨基甲酸酯丙烯酸酯系硬涂剂(荒川化学工业株式会社制、BEAMSET(注册商标)577、固体成分浓度100%)95质量份、光聚合引发剂(BASF Japan株式会社、IRGACURE(注册商标)184、固体成分浓度100%)5质量份、流平剂(BYK Japan株式会社制、BYK307、固体成分浓度100%)0.1质量份混合,用甲苯/MEK=1/1的溶剂稀释,制备固体成分浓度40%的硬涂层形成用涂布液(H-1)。

[0299] (实施例2~3)

[0300] 变更为表3中记载的长度方向的拉伸倍率,除此之外,与实施例1同样地得到聚酯薄膜和硬涂薄膜。

[0301] (实施例4)

[0302] 将宽度方向的拉伸倍率变更为5.5倍、热定型温度变更为190℃,除此之外,与实施例1同样地得到聚酯薄膜和硬涂薄膜。

[0303] (实施例5~14)

[0304] 如表3中记载,将易粘接树脂层形成用涂布液变更为P-2~P-11,除此之外,与实施例1同样地得到聚酯薄膜和硬涂薄膜。

[0305] (实施例15、16)

[0306] 如表4中记载,代替硬涂涂布液H-1,变更为下述H-2、H-3,除此之外,与实施例1同样地得到聚酯薄膜和硬涂薄膜。

[0307] (硬涂层形成用的涂布液:H-2)

[0308] 将季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯(东亚合成株式会社制、Aronix(注册商标)M-306、固体成分浓度100%)30质量份、聚酯丙烯酸酯(东亚合成株式会社制、Aronix(注册商标)M9050、固体成分100%)65质量份、光聚合引发剂(BASF Japan株式会社、IRGACURE(注册商标)907、固体成分浓度100%)5质量份、流平剂(BYK Japan株式会社制、BYK307、固体成分浓度100%)0.1质量份混合,用甲苯/MEK=1/1的溶剂稀释,制备浓度40质量%的硬涂涂布液(H-2)。

[0309] (硬涂层形成用的涂布液:H-3)

[0310] 在硬涂材料(JSR公司制、Opstar(注册商标)Z7503、浓度75%)100质量份中,添加流平剂(BYK Japan株式会社制、BYK307、浓度100%)0.1质量份,用甲乙酮稀释,制备固体成分浓度40质量%的硬涂涂布液(H-3)。

[0311] (比较例1)

[0312] 不进行长度方向的拉伸,仅沿宽度方向进行拉伸,形成横向单轴拉伸,除此之外,与实施例1同样地得到聚酯薄膜和硬涂薄膜。

[0313] (比较例2)

[0314] 不进行长度方向的拉伸,仅沿宽度方向进行拉伸,形成横向单轴拉伸,除此之外,与实施例4同样地得到聚酯薄膜和硬涂薄膜。

[0315] (比较例3~7)

[0316] 将热定型温度变更为220℃,形成表1记载的PET粒料、厚度,除此之外,与实施例1同样地得到聚酯薄膜和硬涂薄膜。

[0317] (比较例8)

[0318] 将长度方向的拉伸倍率变更为3.4倍,除此之外,与实施例1同样地得到聚酯薄膜和硬涂薄膜。

[0319] (比较例9~11)

[0320] 如表3中记载,将涂布液变更为P-12~P-14,除此之外,与实施例1同样地得到聚酯薄膜和硬涂薄膜。

[0321] 将评价结果示于表3、表4。

[0322] [表3]

[0323]

PET 料		PET 薄膜																			
		特性 粘度 (dl/g)	特性 粘度 (dl/g)	易粘接 树脂层	拉伸倍率	长度 方向 拉伸 温度 (°C)	宽度 方向 拉伸 温度 (°C)	热定型 温度 (°C)	厚度 (μm)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	PET 薄膜的折射率			易粘 接树 脂层的 折射率	基于弯曲 半径1.5mm 的连续 弯曲试验	基于弯曲 半径0.5mm 的连续 弯曲试验	卸荷 后的 压入 深度 (μm)	总透 光率 (%)	雾度 (%)	最大热 收缩率 (%)	
种类	特性 粘度 (dl/g)	特性 粘度 (dl/g)		长度 方向	宽度 方向					长度 方向 (弯曲 方向)	宽度 方向 (折叠部 的方向)	厚度 方向									
实施例1	R1	0.62	0.58	P-1	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.583	○	○	1.48	90	0.9	1.4
实施例2	R1	0.62	0.58	P-1	1.7	4.0	85	105	230	50	1.385	1.602	1.681	1.512	1.583	○	○	1.47	90	0.9	1.5
实施例3	R1	0.62	0.58	P-1	2.0	4.0	85	105	230	50	1.387	1.609	1.679	1.509	1.583	○	○	1.42	90	0.9	1.6
实施例4	R1	0.62	0.58	P-1	1.4	5.5	85	105	190	50	1.383	1.591	1.694	1.513	1.583	○	○	1.35	90	0.9	1.4
实施例5	R1	0.62	0.58	P-2	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.582	○	○	1.48	89	1.1	1.4
实施例6	R1	0.62	0.58	P-3	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.583	○	○	1.48	91	0.8	1.4
实施例7	R1	0.62	0.58	P-4	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.561	○	○	1.48	90	1.2	1.4
实施例8	R1	0.62	0.58	P-5	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.580	○	○	1.48	89	1.0	1.4
实施例9	R1	0.62	0.58	P-6	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.558	○	○	1.48	90	1.2	1.4
实施例10	R1	0.62	0.58	P-7	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.554	○	○	1.48	90	1.5	1.4
实施例11	R1	0.62	0.58	P-8	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.580	○	○	1.48	89	1.0	1.4
实施例12	R1	0.62	0.58	P-9	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.581	○	○	1.48	89	0.9	1.4
实施例13	R1	0.62	0.58	P-10	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.588	○	○	1.48	89	1.2	1.4
实施例14	R1	0.62	0.58	P-11	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.592	○	○	1.48	90	1.5	1.4
实施例15	R1	0.62	0.58	P-1	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.583	○	○	1.48	90	0.9	1.4
实施例16	R1	0.62	0.58	P-1	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.583	○	○	1.48	90	0.9	1.4
比较例1	R1	0.62	0.58	P-1	1.0	4.0	-	105	220	50	1.380	1.588	1.694	1.522	1.583	○	×	1.64	91	0.9	1.4
比较例2	R1	0.62	0.58	P-1	1.0	5.5	-	105	190	50	1.383	1.584	1.701	1.512	1.583	○	×	1.56	91	0.9	3.7
比较例3	R1	0.62	0.58	P-1	1.4	4.0	85	105	220	50	1.381	1.601	1.684	1.524	1.583	○	○	1.60	91	0.8	1.8
比较例4	R1	0.62	0.58	P-1	1.4	4.0	85	105	220	25	1.381	1.591	1.676	1.530	1.583	○	○	1.62	91	0.8	1.8
比较例5	R1	0.62	0.58	P-1	1.4	4.0	85	105	220	75	1.381	1.623	1.690	1.526	1.583	○	×	1.63	91	0.8	1.8
比较例6	R2	0.58	0.54	P-1	1.4	4.0	85	105	220	50	1.382	1.598	1.662	1.524	1.583	○	○	1.66	91	0.8	1.8
比较例7	R3	0.75	0.69	P-1	1.4	4.0	85	105	220	50	1.380	1.603	1.686	1.522	1.583	○	○	1.56	91	0.8	1.8
比较例8	R1	0.62	0.58	P-1	3.4	4.0	85	105	230	50	1.396	1.650	1.689	1.496	1.583	×	○	1.36	91	0.9	1.0
比较例9	R1	0.62	0.58	P-12	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.540	○	○	1.48	91	0.8	1.4
比较例10	R1	0.62	0.58	P-13	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.589	○	○	1.48	90	1.1	1.4
比较例11	R1	0.62	0.58	P-14	1.4	4.0	85	105	230	50	1.385	1.596	1.684	1.516	1.557	○	○	1.48	91	1.3	1.4

[0324]

[表4]

“PET薄膜”栏的“特性粘度”、“密度”、“PET薄膜的折射率”、“基于弯曲半径1.5mm的连续弯曲试验”、“基于弯曲半径0.5mm的连续弯曲试验”、“卸荷后的压入深度”、“总透光率”、“雾度”和“最大热收缩率”是在PET薄膜上具有易粘接树脂层、且不具有硬涂层的薄膜的评价结果。

	硬涂薄膜					
	硬涂层	硬涂层的折射率	连续弯曲试验前的干涉斑改善性	基于弯曲半径3.0mm的连续弯曲试验	连续弯曲试验后的干涉斑改善性	铅笔硬度
实施例1	H-1	1.520	◎	○	◎	3H
实施例2	H-1	1.520	◎	○	◎	3H
实施例3	H-1	1.520	◎	○	◎	3H
实施例4	H-1	1.520	◎	○	◎	3H
实施例5	H-1	1.520	◎	○	◎	3H
实施例6	H-1	1.520	◎	○	◎	3H
实施例7	H-1	1.520	○	○	○	3H
实施例8	H-1	1.520	◎	○	◎	3H
实施例9	H-1	1.520	○	○	○	3H
实施例10	H-1	1.520	○	○	○	3H
[0325] 实施例11	H-1	1.520	◎	○	○	3H
实施例12	H-1	1.520	◎	○	◎	3H
实施例13	H-1	1.520	◎	○	◎	3H
实施例14	H-1	1.520	○	○	△	3H
实施例15	H-2	1.530	○	○	○	3H
实施例16	H-3	1.510	○	○	○	3H
比较例1	H-1	1.520	○	×	×	1H
比较例2	H-1	1.520	○	×	×	2H
比较例3	H-1	1.520	◎	○	◎	2H
比较例4	H-1	1.520	◎	○	◎	2H
比较例5	H-1	1.520	◎	○	○	2H
比较例6	H-1	1.520	○	○	○	2H
比较例7	H-1	1.520	○	○	○	2H
比较例8	H-1	1.520	○	×	×	3H
比较例9	H-1	1.520	×	○	×	3H
比较例10	H-1	1.520	◎	○	×	3H
比较例11	H-1	1.520	○	○	×	2H

[0326] 如实施例1~16那样,具有易粘接层的聚酯薄膜的折射率为恒定范围、且易粘接树脂层中含有选自钛化合物、锆化合物中的至少一种化合物和聚酯树脂的组合物固化而形成的聚酯薄膜的易粘接树脂层上设有硬涂层的情况下,也满足硬涂的铅笔硬度,连续弯曲试验后的干涉斑改善性也良好。

[0327] 各实施例中,用透射型电子显微镜观察其截面,结果易粘接树脂层内含有的颗粒在作为宽度方向的折叠部的方向的存在比率少于作为长度方向的弯曲方向的存在比率。

[0328] 变更了聚酯薄膜的制膜条件的比较例1~8中,具有易粘接树脂层的聚酯薄膜的折射率不是最佳范围,因此,得不到能满足得到的硬涂薄膜的铅笔硬度者。

[0329] 变更了易粘接树脂层的比较例9中,均不含有钛化合物、氧化锆化合物,易粘接树脂层的折射率调整不充分,因此,自硬涂薄膜的弯曲试验前就未见干涉斑的改善性。而且,代替前述金属化合物而加入的二氧化硅的分散性差,也可见弯曲试验后的干涉斑的恶化。

[0330] 变更了易粘接树脂层的比较例10中,虽然可见弯曲试验前的干涉斑的改善性,但是代替氧化锆化合物、钛化合物而加入的二氧化硅的分散性差,弯曲试验后,由于发生易粘接树脂层的裂纹等而可见干涉斑的恶化。

[0331] 变更了易粘接树脂层的比较例11中,不含有聚酯树脂,因此,为了调整折射率必须添加大量的钛/氧化锆混合氧化物。在其影响下,涂膜中的金属氧化物也发生聚集状态,可见弯曲试验后的干涉斑的恶化。

[0332] 夹着厚25 $\mu\text{m}$ 的粘合层将各实施例、比较例的硬涂薄膜贴合于有机EL组件,制成在图1中的相当于弯曲半径的半径为3mm且能在整体中央部对折的智能手机型的折叠型显示器。硬涂薄膜夹着折叠部分配置于连续的1张显示器的表面,以硬涂层位于该显示器的表面的方式配置。使用各实施例的硬涂薄膜时,满足作为在中央部对折而折叠能移动的智能机器的动作和可视性。另外,不会因外力而表面凹陷。另一方面,使用各比较例的硬涂薄膜的折叠型显示器随着使用频率增加,而感到在显示器的折叠部处产生图像的失真,另外,感到发生干涉斑而可视性变差,不太优选。另外,在表面确认到凹陷、刮痕。

[0333] 产业上的可利用性

[0334] 使用本发明的折叠型显示器用硬涂薄膜的折叠型显示器边维持量产性,边不引起重复折叠位于折叠型显示器的表面的硬涂薄膜后的变形,因此,不产生显示器的折叠部分处的图像的失真。特别是搭载有使用本发明的硬涂薄膜作为表面保护薄膜的折叠型显示器的移动终端设备或图像显示装置提供美丽的图像,富于功能性,移动性等便利性优异。

[0335] 附图标记说明

[0336] 1:折叠型显示器

[0337] 11:弯曲半径

[0338] 2:折叠型显示器的表面保护薄膜用聚酯薄膜

[0339] 21:折叠部

[0340] 22:弯曲方向(与折叠部正交的方向)



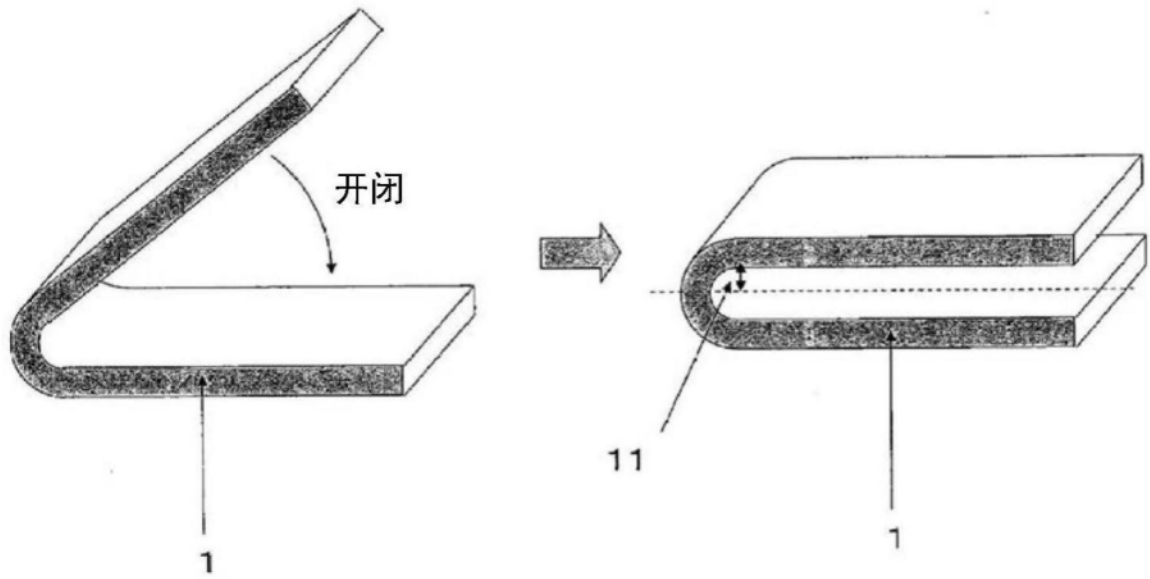


图1

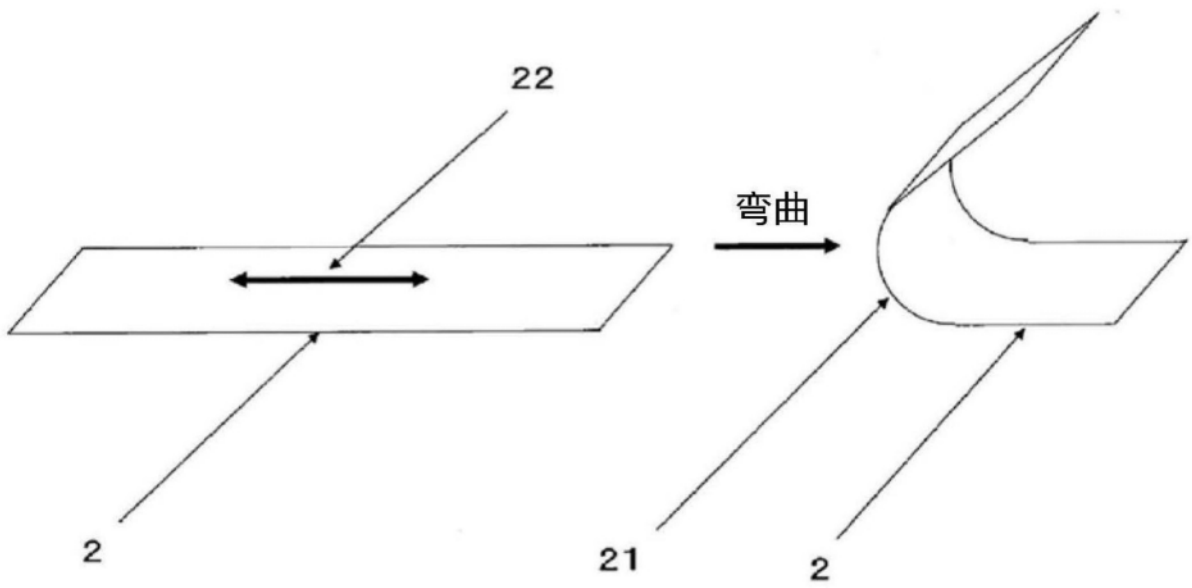


图2