

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4169548号
(P4169548)

(45) 発行日 平成20年10月22日(2008.10.22)

(24) 登録日 平成20年8月15日(2008.8.15)

(51) Int.Cl.
B32B 27/36 (2006.01)

F1
B32B 27/36

請求項の数 6 (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2002-259716 (P2002-259716) (22) 出願日 平成14年9月5日(2002.9.5) (65) 公開番号 特開2004-98324 (P2004-98324A) (43) 公開日 平成16年4月2日(2004.4.2) 審査請求日 平成16年12月15日(2004.12.15)</p>	<p>(73) 特許権者 301020226 帝人デュボンフィルム株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 (74) 代理人 100099678 弁理士 三原 秀子 (72) 発明者 橋本 勝之 神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人デュボンフィルム株式会社 相模原 研究センター内 (72) 発明者 飯田 真 神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人デュボンフィルム株式会社 相模原 研究センター内 審査官 佐藤 健史</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層ポリエステルフィルムおよびそれを用いた積層フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

芯層は主たる繰返し単位がエチレン - 2 , 6 - ナフタレンジカルボキシレートであるポリエステルからなり、表層は融点が芯層よりも15 以上低いポリエステルからなる3層構成の多層ポリエステルフィルムであって、該多層ポリエステルフィルムとしては全光線透過率が88%以上、200 における熱収縮率が4%以下、ヘイズが1.5%以下、かつフィルム面内方向で連続製膜方向の屈折率をnMD、連続製膜方向と垂直な方向の屈折率をnTDと表した際に、 $N = (nMD + nTD) / 2$ の式により算出される面内方向平均屈折率Nが1.70以下であることを特徴とする多層ポリエステルフィルム。

【請求項2】

表層が、融点200 ~ 250 の共重合ポリエチレン - 2 , 6 - ナフタレンジカルボキシレートであるポリエステルから主としてなる層であることを特徴とする請求項1記載の多層ポリエステルフィルム。

【請求項3】

表層が、融点200 ~ 250 のイソフタル酸共重合ポリエチレン - 2 , 6 - ナフタレンジカルボキシレートであるポリエステルから主としてなる層である請求項1または2に記載の多層ポリエステルフィルム。

【請求項4】

表層が、ポリエチレン - 2 , 6 - ナフタレンジカルボキシレートに対してポリエチレンテレフタレートもしくはイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートを混合してなる

組成物であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の多層ポリエステルフィルム。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の多層ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、塗布層が設けられていることを特徴とする積層フィルム。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の多層ポリエステルフィルムまたは請求項 5 記載の積層フィルムの少なくとも片面に、ハードコート層が設けられていることを特徴とする積層フィルム。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多層ポリエステルフィルムに関し、更に詳しくは、高い光線透過率、寸法安定性に優れたポリエステルフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリエステルフィルム、特にポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートの二軸延伸フィルムは、優れた機械的性質、耐熱性、耐薬品性を有するため、磁気テープ、強磁性薄膜テープ、写真フィルム、包装用フィルム、電子部品用フィルム、電気絶縁フィルム、金属板ラミネート用フィルム、ガラスディスプレイ等の表面に貼るフィルム、各種部材の保護用フィルム等の素材として広く用いられている。

20

【0003】

ポリエステルフィルムは、近年、特に各種光学用フィルムに多く用いられ、液晶表示装置の部材のプリズムレンズシート、タッチパネル、バックライト等のベースフィルムや反射防止用フィルムのベースフィルム、プラズマディスプレイの電磁波シールドフィルム、有機 EL ディスプレイのベースフィルム、ディスプレイの防爆用ベースフィルム等の用途に用いられている。このような光学用フィルムに用いられるベースフィルムは優れた光線透過性が要求される。

【0004】

例えば特開 2001 - 174604 号公報には、プラズマディスプレイ等の前面板などに用いて、電磁波遮蔽性、反射防止性、機械特性等に優れた反射防止透明導電性積層フィルムを得るために、ポリエチレンナフタレート等の高弾性の透明基材上に、順次、ハードコート層、透明導電層、この透明導電層の屈折率と異なる屈折率を有する少なくとも 1 層の透明性反射防止層、及び最外層に形成された防汚層を設けた反射防止透明導電性積層フィルムが開示されている。すなわち、基材層としてはポリエチレンナフタレートフィルムを用いつつも、屈折率を調整した反射防止層を積層することで、光線透過性を向上させる技術が開示されている。

30

【0005】

【特許文献 1】

特開 2001 - 174604 号公報

40

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

ポリエステルフィルム、中でもポリエチレンナフタレートフィルムは耐熱性に優れているため、寸法安定性が要求されるディスプレイ用途の基板として用いられている。しかし、ポリエチレンナフタレートフィルムは寸法安定性ではポリエチレンテレフタレートよりも優れているが面方向屈折率が高く、光線透過率という面では劣る部分があった。したがって、そうした光学特性改善のために、従来は複雑な多層構成のフィルムが必要とされていた。

【0007】

本発明は、かかる従来技術の課題を解消し、高い光線透過率、寸法安定性に優れたポリエ

50

ステルフィルムを生産性良く提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の多層ポリエステルフィルムは、芯層（以下第1の層と称することがある）は主たる繰返し単位がエチレン - 2, 6 - ナフタレンジカルボキシレートであるポリエステルからなり、表層（以下第2の層と称することがある）は融点が芯層よりも15以上低いポリエステルからなる3層構成であって、該多層ポリエステルフィルムとしては全光線透過率が88%以上、200における熱収縮率が4%以下、ヘイズが1.5%以下、かつフィルム面内方向で連続製膜方向の屈折率をnMD、連続製膜方向と垂直な方向の屈折率をnTDと表した際に、 $N = (nMD + nTD) / 2$ の式により算出される面内方向平均屈折率Nが1.70以下であることを特徴とする。

10

【0009】

また本発明の積層フィルムは、そうした本発明の多層ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、塗布層やハードコート層を設けることを特徴としている。

【0010】

<第1の層>

本発明において、第1の層を構成する樹脂は、主たる繰返し単位がエチレン - 2, 6 - ナフタレンジカルボキシレートからなるポリエステルである。好ましくは、後述の第2の層を構成するポリエステルよりも融点を高度に維持できることから、ホモポリエチレン - 2, 6 - ナフタレンジカルボキシレートまたは繰返し単位の95モル%以上がエチレン - 2, 6 - ナフタレンジカルボキシレートからなる共重合ポリエチレン - 2, 6 - ナフタレンジカルボキシレートである。エチレン - 2, 6 - ナフタレンジカルボキシレートのモル数が繰返し単位の95モル%未満だと、融点が低下し、後述の第2の層を構成するポリエステルとの融点差が得られがたい。これらの中でも、融点を高度に維持できることから、ホモポリエチレン - 2, 6 - ナフタレンジカルボキシレートが好ましい。エチレン - 2, 6 - ナフタレンジカルボキシレート以外の共重合成分としては、イソフタル酸、2, 7 - ナフタレンジカルボン酸のような他の芳香族カルボン酸；アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸等の酸成分や、ブタンジオール、ヘキサンジオール等の如き脂肪族ジオール；シクロヘキサンジメタノールの如き脂環族ジオール等、グリコール成分を好ましく挙げる事ができる。

20

30

【0011】

<第2の層>

本発明において、第2の層を構成する樹脂はポリエステルである。特に2軸延伸における製膜性の観点から、結晶性ポリエステルであることが好ましい。また、前述の第1の層を構成するポリエステルよりも融点を低くできることから、繰返し単位の75~97モル%がエチレン - 2, 6 - ナフタレンジカルボキシレートからなり、3~25モル%がそれ以外からなる共重合ポリエチレン - 2, 6 - ナフタレンジカルボキシレートであることが好ましい。エチレン - 2, 6 - ナフタレンジカルボキシレートのモル数が繰返し単位の75モル%未満であるか、共重合成分のモル数が25モル%を超えると、実質的にポリマーが非晶性を示し、2軸延伸での製膜性が低下し、かつ前述の第1の層を構成するポリエステルとの組成が大きく異なり、層間の密着性が低下しやすい。他方、エチレン - 2, 6 - ナフタレンジカルボキシレートのモル数が繰返し単位の97モル%を超えるか共重合成分のモル数が3モル%未満だと、前述の第1の層を構成するポリエステルとの融点差が小さくなり、結果として、光線透過率を高くすることが困難となる。

40

【0012】

エチレン - 2, 6 - ナフタレンジカルボキシレート成分以外の共重合成分としては、イソフタル酸、2, 7 - ナフタレンジカルボン酸のような他の芳香族カルボン酸；アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸等の酸成分や、ブタンジオール、ヘキサ

50

ンジオール等の如き脂肪族ジオール；シクロヘキサンジメタノールの如き脂環族ジオール等、グリコール成分を好ましく挙げることができる。これらの中でも、比較的、延伸性を維持しながら融点を低下させやすいことからテレフタル酸またはイソフタル酸が好ましい。

【0013】

本発明において、第2の層は第1の層の融点よりも15 以上低いポリエステルである。この第2の層と第1の層との融点差を利用して、フィルム熱処理において、第2の層内の分子鎖の配向だけを緩和させ、第2の層の屈折率を低下させることができる。この熱処理において、第1の層も溶け始めてフィルムの強度が低下するのを防ぐため、第2の層と第1の層との融点差が15 以上必要である。

10

【0014】

なお第2の層を構成する樹脂の融点は、フィルムにする前の段階から低い必要はなく、延伸処理後に低くなっていれば良い。例えば、ホモポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートとそれ以外の他のポリエステルとを用意し、これらを熔融混練時にエステル交換させたものであっても良い。

【0015】

こうした融点差を確保しつつ二軸延伸製膜性に優れた特性を備えさせるために第2の層は、融点200~250 の共重合ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートであるポリエステルから主としてなる層であることが好ましい。または、融点200~250 のイソフタル酸共重合ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートであるポリエステルから主としてなる層であることが好ましい。あるいはまた、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートに対してポリエチレンテレフタレートもしくはイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートを混合してなる組成物からなる層であることが好ましい。

20

【0016】

本発明の多層ポリエステルフィルムとしては、少なくとも片面の表層が第2の層である。前述のように熱処理により第2の層は屈折率を下げることができ、それによりフィルムの透過率を向上させることができる。

【0017】

<製造方法>

本発明の多層ポリエステルフィルムは、例えば、第1の層として融点が260~270のエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートが主たる繰返し単位であるポリエステルと、第2層として第1層を構成するポリエステルよりも、延伸処理後の融点が少なくとも15 以上低い、エチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートが主たる繰返し単位であるポリエステルとを、熔融状態で交互に少なくとも2層以上重ね合わせた状態で、押出し、多層未延伸フィルム(シート状物とする工程)とする。一方、ホモポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートの融点が267 近傍であることから、第1の層用ポリエステルの融点の上限は高々270 程度である。

30

【0018】

このようにして得られた多層未延伸フィルムは、2軸方向に延伸されることが必要である。延伸温度は第1の層の樹脂のガラス転移点(Tg)からTg+50 の範囲で行うことが好ましい。延伸倍率としては、2軸延伸の場合は、面積倍率として、5~50倍である。延伸方法としては、逐次2軸延伸、同時2軸延伸、チューブラー延伸、インフレーション延伸等の公知の延伸方法が可能であるが、好ましくは逐次2軸延伸が、生産性、品質の面で有利である。本発明の最大の特徴は、このようにして延伸された多層フィルムを、第2の層用ポリエステルの融点よりも10 低い温度から、第1の層用ポリエステルの融点の範囲で熱処理して、第2の層内の分子鎖の配向を緩和させ、第2の層の屈折率を低下させることにある。熱処理の温度が、第2の層用ポリエステルの融点よりも10 を超えて低いと、第2の層内の分子鎖の配向を緩和させて屈折率を低下させる効果が不十分となり、得られる多層延伸フィルムの光線透過率が高くない。

40

50

【0019】

<フィルム>

本発明多層ポリエステルフィルムは全光線透過率が88%以上であることが必要である。全光線透過率88%以下であると透明性が悪くなり輝度が低下するためディスプレイ用として使用する事は困難である。全光線透過率はより好ましくは90%以上である。

【0020】

200における熱収縮率は4%以下である事が必要である。熱収縮率が4%を超えるとフィルム上に機能層を積層する際、あるいは体積した後に積層体にひびが入ったり、逆にシワが寄ることで積層体を破壊されるなどして十分な機能を発揮できなくなる。熱収縮率はより好ましくは2%以下、特に好ましくは1%以下である。

10

【0021】

ヘイズは1.5%以下である事が必要である。ヘイズが1.5%を超えると透明性が悪くなり輝度が低下するためディスプレイ用として使用する事は困難である。ヘイズはより好ましくは1.0%以下、特に好ましくは0.5%以下である。

【0022】

本発明フィルムは連続製膜方向の屈折率をnMD、連続製膜方向と垂直な方向の屈折率をnTDとした時、フィルム面方向平均屈折率 $N = (nMD + nTD) / 2$ が1.70以下である事が必要である。面方向平均屈折率が1.70を超えるとフィルム表面と空気層での反射率が大きくなり光線透過率が低下するため好ましくない。より好ましくは1.65以下、特に好ましくは1.60以下である。

20

【0023】

本発明多層フィルムは表層の屈折率を下げ光線透過率を上昇させることが特徴であるため、芯層が第1の層、表層が第2の層からなる3層構成体が好ましい。

【0024】

<塗布層>

本発明フィルムをディスプレイ用途等に用いる際には、ハードコート層との密着性向上を目的とした塗布層を少なくとも片面に設けることが好ましい。該塗布層は高分子バインダーと微粒子を含有したものが好ましい。

【0025】

高分子バインダーは、良好な接着性を付与する観点から、ポリエステル樹脂およびオキサゾリン基とポリアルキレンオキシド鎖とを有するアクリル樹脂の混合体であることが好ましい。高分子バインダーは、水に可溶性または分散性のものが好ましいが、多少の有機溶剤を含有する水に可溶なものも好ましく用いることができる。

30

【0026】

高分子バインダーを構成するポリエステル樹脂として、下記が多塩基酸成分とジオール成分から得られるポリエステルを用いることができる。すなわち、多価塩基成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、無水フタル酸、2、6-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、アジピン酸、セバシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ダイマー酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸を例示することができる。高分子バインダーを構成するポリエステル樹脂としては、2種以上のジカルボン酸成分を用いた共重合ポリエステルを用いることが好ましい。ポリエステル樹脂には、若干量であればマレイン酸、イタコン酸等の不飽和多塩基酸成分が、或いはp-ヒドロキシ安息香酸等の如きヒドロキシカルボン酸成分が含まれていてもよい。

40

【0027】

ポリエステル樹脂のジオール成分としては、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、ジプロピレングリコール、1、6-ヘキサンジオール、1、4-シクロヘキサンジメタノール、キシレングリコール、ジメチロールプロパン等や、ポリ(エチレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールを例示することができる。

【0028】

50

高分子バインダーのポリエステル樹脂のガラス転移点は、好ましくは40～100、更に好ましくは60～80である。この範囲であれば、優れた接着性と優れた耐傷性を得ることができる。他方、ガラス転移温度が40未満であるとフィルム同士でブロッキングが発生しやすくなり、100を超えると塗膜が硬くて脆くなり、耐傷性が悪化して好ましくない。

【0029】

高分子バインダーの構成成分として用いられることのあるオキサゾリン基とポリアルキレンオキシド鎖とを有するアクリル樹脂として、例えば以下に示すようなオキサゾリン基を有するモノマーと、ポリアルキレンオキシド鎖を有するモノマーからなるアクリル樹脂を用いることができる。

10

【0030】

オキサゾリン基を有するモノマーとしては、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-メチル-2-オキサゾリンを例示することができる。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、2-イソプロペニル-2-オキサゾリンが工業的に入手しやすく好適である。オキサゾリン基を有するアクリル樹脂を用いることにより塗布層の凝集力が向上し、ハードコートや粘着層等との密着性がより強固になる。更に、フィルム製膜工程内やハードコートの加工工程内の金属ロールに対する耐擦過性を付与することができる。

20

【0031】

ポリアルキレンオキシド鎖を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸のエステル部にポリアルキレンオキシドを付加させたものを挙げるることができる。ポリアルキレンオキシド鎖はポリメチレンオキシド、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリブチレンオキシドを挙げるることができる。ポリアルキレンオキシド鎖の繰り返し単位は3～100であることが好ましい。ポリアルキレンオキシド鎖が有するアクリル樹脂を用いることで、塗布層の高分子バインダーのポリエステル樹脂とアクリル樹脂の相溶性が、ポリアルキレンオキシド連鎖を含有しないアクリル樹脂と比較し良くなり、塗布層の透明性を向上させることができる。ポリアルキレンオキシド鎖の繰り返し単位が3未満であるとポリエステル樹脂とアクリル樹脂との相溶性が悪く塗布層の透明性が悪くなり、100を超えると塗布層の耐湿熱性が下がり、高湿度、高温下でハードコート等との密着性が悪化して好ましくない。

30

【0032】

アクリル樹脂には、その他の共重合成成分として例えば以下に例示されるモノマーを共重合することができる。即ち、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート（アルキルf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）；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシ含有モノマー；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有モノマー；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）等のカルボキシ基またはその塩を有するモノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド、N,N-ジアルキルアクリルアミド、N,N-ジアルキルメタクリレート（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）、N-アルコキシアクリルアミド、N-アルコキシメタクリルアミド、N,N-ジアルコキシアクリルアミド、N,N-ジアルコキシメタクリルアミド（アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基等）、アクリロイルモルホリン、N-メチロ

40

50

ールアクリルアミド、N - メチロールメタクリルアミド、N - フェニルアクリルアミド、N - フェニルメタクリルアミド等のアミド基を有するモノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物のモノマー；ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルトリアルコキシシラン、アルキルマレイン酸モノエステル、アルキルフマル酸モノエステル、アルキルイタコン酸モノエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニリデン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、ブタジエンである。

【0033】

塗布層を形成するポリエステル樹脂の含有割合は5～95重量%であることが好ましく、特に50～90重量%であることが好ましい。塗布層を形成するオキサゾリン基およびポリアルキレンオキシド鎖を有するアクリル樹脂の塗布層中の含有割合は50～90重量%であることが好ましく、特に10～50重量%であることが好ましい。ポリエステル樹脂が95重量%を超え、もしくはオキサゾリン基およびポリアルキレンオキシド鎖を有するアクリル樹脂が5重量%未満になると塗布層の凝集力が低下し、ハードコートや粘着剤への接着性が不十分となる場合があり、好ましくない。アクリル樹脂が90重量%を超えるとポリエステルフィルムとの密着性が低下し、ハードコートや粘着剤への接着性が不十分となる場合があり好ましくない。

10

【0034】

また塗布層を構成する微粒子としては、シリカとチタニアの複合無機粒子を用いることが好ましい。このシリカとチタニアの複合無機粒子は、任意に屈折率の調整が可能で、屈折率を容易に調整することができる。高分子バインダーの屈折率は、1.50～1.60の範囲であるため、容易に高分子バインダーと微粒子の屈折率を合せることができる。すなわち、高分子バインダーおよび微粒子の屈折率は、ともに1.50～1.60の範囲であることが好ましい。

20

【0035】

塗布層の高分子バインダーと微粒子との屈折率差が、好ましくは0.04以内、より好ましくは0.02以内、さらに好ましくは0.01以内、特に好ましくは0.005以内とする。屈折率の差が0.04を超えると高分子バインダーと微粒子の境界での屈折率の差により光が大きく散乱し、易接着層のヘイズが高くなり、透明性が悪くなる。

【0036】

微粒子の平均粒子径が40～120nmの範囲が好ましく、120nmより大きいと粒子の落脱が発生しやすくなり、40nmよりも小さいと十分な滑性、耐傷性が得られない場合があり好ましくない。微粒子の含有量は、塗布層の0.1～10重量%の範囲が好ましい。0.1重量%未満であると十分な滑性、耐傷性が得られず、10重量%を超えると塗膜の凝集力が低くなり接着性が悪化し好ましくない。

30

【0037】

塗布層には脂肪族ワックスを含有させることがフィルム表面の滑性を得られるので好ましく、含有量は好ましくは0.5～30重量%、さらに好ましくは1重量%～10重量%である。この含有量が0.5重量%未満ではフィルム表面の滑性が得られないことがあり好ましくない。30重量%を超えるとポリエステルフィルム基材への密着やハードコートや粘着剤等に対する易接着性が不足する場合があり好ましくない。

40

【0038】

脂肪族ワックスの具体例としては、カルナバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、木ロウ、ホホバ油、パームワックス、ロジン変性ワックス、オウリキュリーワックス、サトウキビワックス、エスパルトワックス、パークワックス等の植物系ワックス、ミツロウ、ラノリン、鯨ロウ、イボタロウ、セラックワックス等の動物系ワックス、モンタンワックス、オゾケライト、セレシンワックス等の鉱物系ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム等の石油系ワックス、フィッシュートロプッシュワックス、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化ポリプロピレンワックス等の合成炭化水素系ワックスを挙げることが

50

できる。就中、ハードコートや粘着剤等に対する易接着性と滑性が良好なことから、カルナバワックス、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスが特に好ましい。これらは環境負荷の低減が可能であることおよび取扱のし易さから水分散体として用いることが好ましい。

【0039】

塗布層は、滑性、耐傷性を更に向上させるために、透明性に影響を与えない程度に他の微粒子を含有してもよい。他の微粒子としては、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、ケイ酸ソーダ、水酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化錫、三酸化アンチモン、カーボンブラック、二硫化モリブデン等の無機微粒子やアクリル系架橋重合体、スチレン系架橋重合体、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、ナイロン樹脂等の有機微粒子を挙げることができる。これらのうち、水不溶性の固体物質は、水分散液中で沈降するのを避けるため、比重が3を超えない微粒子を選ぶことが好ましい。

10

【0040】

塗布層を形成する方法としては、フィルム製膜時に行われる。逐次延伸の場合、一方向に延伸した1軸配向フィルムに、水性塗液を塗布し、そのままもう一方向に延伸し熱固定する。塗工方法としてはロールコート法、グラビアコート法、ロールブラッシュ法、スプレー法、エアナイフコート法、含浸法、カーテンコート法等を単独または組み合わせて用いることができる。

20

【0041】

<ハードコート層>

本発明積層フィルムのハードコート層としては、耐薬品性、耐傷性に強い硬化性樹脂であれば特に限定しない。このような硬化性樹脂としては、電離放射線硬化型樹脂、熱硬化型樹脂、熱可塑性樹脂などがあるが、好ましくは、透明基材フィルムに対して、膜形成作業が容易で且つ鉛筆硬度を所望の値に容易に高めやすい電離放射線硬化型樹脂である。

【0042】

ハードコート層の形成に用いる電離放射線硬化型樹脂としては、アクリレート系官能基を持つものが好ましく、特にポリエステルアクリレートまたはウレタンアクリレートが好ましい。ポリエステルアクリレートは、ポリエステル系ポリオールオリゴマ のアクリレートおよび/又はメタアクリレート(以下、アクリレートとメタアクリレートとを含めて(メタ)アクリレートと称することがある)から構成される。また、前記ウレタンアクリレートは、ポリオール化合物とジイソシアネート化合物からなるオリゴマ をアクリレート化したものから構成される。なお、アクリレートを構成する単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2エチルヘキシル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレートなどがある。

30

【0043】

前記ハードコート層の硬度をさらに高めたい場合は、多官能モノマーを併用することができる。具体的な多官能モノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(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、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートなど例示できる。

40

【0044】

ハードコート層の形成に使用するポリエステル系オリゴマーとしては、アジピン酸とグリコール(エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリブチレングリコールなど)やトリオール(グリセリン、トリメチロールプロパンなど)セバシン酸とグリコールやトリオールとの縮合生成物であるポリアジペ

50

ートトリオールや、ポリセバシエートポリオールなどが例示できる。なお、上記脂肪族のジカルボン酸の一部又は全てを他の有機酸で置換してもよい。この場合、他の有機酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸または無水フタル酸などが、ハードコート層に高度の硬度を発現することから、好ましい。

【0045】

ハードコート層の形成に使用するポリウレタン系オリゴマ は、ポリイソシアネートとポリオールとの縮合生成物から得ることができる。具体的なポリイソシアネートとしては、メチレン・ビス(p フェニ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・ヘキサントリオールの付加体、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートトリメチロ ルプロパンのアダクト体、1,5 ナフチレンジイソシアネート、チオプロピルジイソシアネート、エチルベンゼン 2,4 ジイソシアネート、2,4 トリレンジイソシアネート二量体、水添キシリレンジイソシアネート、トリス(4 フェニルイソシアネート)チオフォスフェートなどが例示でき、また、具体的なポリオールとしては、ポリオキシテトラメチレングリコールなどのポリエーテル系ポリオール、ポリアジペートポリオール、ポリカーボネートポリオールなどのポリエステル系ポリオール、アクリル酸エステル類とヒドロキシエチルメタアクリレートとのコポリマーなどが例示できる。

【0046】

更に、上記の電離放射線硬化型樹脂として、紫外線硬化型樹脂を使用するときは、これらの樹脂中にアセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミフィラベンゾイルベンゾエート、アミロキシムエステルまたはチオキサントン類などを光重合開始剤として、また、n ブチルアミン、トリエチルアミン、トリn ブチルホスフィンなどを光増感剤として混合して使用するのが好ましい。

【0047】

なお、ウレタンアクリレートは、弾性や可撓性に富み、加工性(折り曲げ性)に優れる反面、表面硬度が不足し、2H以上の鉛筆硬度のものが得難い。これに対して、ポリエステルアクリレートは、ポリエステルの構成成分の選択により、極めて高い硬度のハードコート層を形成することができる。そこで、高硬度と可撓性とを両立しやすいことから、ウレタンアクリレート60~90重量部に対して、ポリエステルアクリレート40~10重量部を配合させたハードコート層が好ましい。

【0048】

前記ハードコート層を形成するのに使用する塗工液には、光沢を調整するとともに、表面の滑りを付与する目的で二次粒径が20µm以下の不活性微粒子を、樹脂成分100重量部に対して0.3~3重量部加えることが好ましい。0.3重量部以下では滑り性の向上効果が乏しく、他方、3重量部を超えると得られるハードコート層の鉛筆硬度が低下することがある。塗工液に加える不活性微粒子としては、シリカ、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウムなどの無機微粒子の他に、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリイミド、ポリアミド、ポリエチレンナフタレート、メラミン樹脂などの有機ポリマーの微粒子が例示できる。

【0049】

また、ハードコート層には、紫外線吸収剤を含有させることができる。これによって、透明基材および着色剤(特に染料系)の紫外線劣化を防止し、長期間視認性と防爆性を保持することができる。紫外線吸収剤の種類は特定されないが、前述の特定の環状イミノエステルから選ぶことが好ましい。添加量は、ハードコート層を形成する樹脂に対し、0.1~10重量%が好ましい。0.1重量%未満では紫外線劣化防止効果が小さく、10重量%を超えると耐摩耗性や耐擦傷性が低下することがある。添加方法は溶剤に分散して使用することが好ましい。

【0050】

ハードコート層を形成するための塗工方法は、ロールコート、グラビアコート、バーコート、押出しコートなど、塗液の特性や塗工量に応じて、従来それ自体公知の方法を適宜選

10

20

30

40

50

択すればよい。ハードコート層の厚みは特に限定されないが、1～15 μmの範囲が好ましい。塗液の固形分濃度は30～70重量%、さらには40～60重量%が好ましい。

【0051】

【実施例】

なお、本発明における種々の物性値および特性は以下の如くして測定されたものであり且つ定義される。

【0052】

(1) フィルム厚み

電子マイクロメータ(アンリツ(株)製K-312A型)を用いて針圧30gにてフィルム厚みを測定した。

10

【0053】

(2) 全光線透過率とヘイズ

JIS K-7105に従い、全光線透過率 T_t (%)と拡散光透過率 T_d (%)を求め、ヘイズ($(T_d/T_t) \times 100$)(%)を算出する。

全光線透過率の評価基準

: 88%以上。

x: 88%未満。

ヘイズの評価基準

: 1.5%以下。

x: 1.5%超。

20

【0054】

(3) 熱収縮率

フィルムサンプルに30cm間隔で標点をつけ、荷重をかけずに200の温度のオーブンで熱処理を実施し、熱処理後の標点間隔を測定して、下記式にて熱収縮率を算出した。

熱収縮率(%) = (熱処理前標点間距離 - 熱処理後標点間距離) / 熱処理前標点間距離 × 100

熱収縮率の評価基準

: 4%以下。

x: 4%超。

30

【0055】

(4) フィルムの面方向平均屈折率N

プリズムカブラ(Metricon社製 Model 2010)を用いて、波長473nm, 633nm, 830nmでのフィルム長手方向、幅方向の屈折率を測定する。次に得られた測定値をコーシーの分散式である次式に当てはめる。

$$n_i = a + [b / (\lambda_i)^2] + [c / (\lambda_i)^4]$$

ここで式中の λ_i は測定波長。 n_i は波長 λ_i で測定された屈折率である。

【0056】

連立方程式を解くことによって定数のa, b, cを求める。そして得られたa, b, cとの値を用いて、波長589nm(Na D線の波長)での屈折率を計算によって求め、フィルムの屈折率とする。なおフィルムの面内方向平均屈折率Nは

40

$$N = (nTD + nMD) / 2$$

によって算出した。

【0057】

(5) 融点、ガラス転移温度

サンプルを20mgサンプリングし、示差走査熱量測定装置(TAインスツルメンツ社製DSC2920)を用い、20/分の昇温速度でガラス転移点および融点を測定する。

【0058】

(6) 固有粘度

50

固有粘度（〔 〕 dl / g）は、35 の o - クロロフェノール溶液で測定した。

【0059】

表1には、実施例と比較例における第1または第2のポリエステル層の組成を示す。この表1中でのポリエステル1とポリエステル2は、次のようにして製造した。

【0060】

ポリエステル1：ナフタレン - 2, 6 - ジカルボン酸ジメチル100部、およびエチレングリコール60部を、エステル交換触媒として酢酸マンガ四水塩0.03部を使用し、150 から238 に徐々に昇温させながら120分間エステル交換反応を行なった。途中反応温度が170 に達した時点で三酸化アンチモン0.024部を添加し、エステル交換反応終了後、リン酸トリメチル（エチレングリコール中で135、5時間0.11 ~ 0.16 MPaの加圧下で加熱処理した溶液：リン酸トリメチル換算量で0.023部）を添加した。その後反応生成物を重合反応器に移し、290 まで昇温し、27 Pa以下の高真空下にて重縮合反応を行って、固有粘度が0.61 dl / gの、実質的に粒子を含有しない、ポリエチレン - 2, 6 - ナフタレンジカルボキシレートのチップを得た。

10

【0061】

ポリエステル2：メチルテレフタレート96部、エチレングリコール58部、酢酸マンガ0.038部および三酸化アンチモン0.041部を夫々反応器に仕込み、攪拌下内温が240 になるまでメタノールを留出せしめながらエステル交換反応を行い、該エステル交換反応が終了したのちトリメチルホスフェート0.097部を添加した。引き続いて、反応生成物を昇温し、最終的に高真空下280 の条件で重縮合を行って固有粘度（〔 〕）0.64のポリエチレンテレフタレートのチップを得た。

20

【0062】

[実施例1]

第1の層として組成4のチップ、第2の層として組成2のチップを用い170 × 6時間乾燥後、それぞれ押出機ホッパーに供給し、溶融温度305 で溶融し、平均目開きが17 μmのステンレス鋼細線フィルターで濾過した後、第一の層が芯層、第2の層が表層となるようにフィードブロックにて積層した後3mmのスリット状ダイを通して表面温度60 の回転冷却ドラム上で押出し、急冷して未延伸フィルムを得た。このようにして得られた未延伸フィルムを120 にて予熱し、さらに低速、高速のロール間で15mm上方より900 のIRヒーターにて加熱して縦方向に3.1倍に延伸した。続いてテンターに供給し、145 にて横方向に.3.5倍に延伸した。得られた二軸配向フィルムを235 の温度で40秒間熱固定し厚み75 μmの高透明多層ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表2に示す。高い光線透過率と寸法安定性を有するフィルムを得ることができた。

30

【0063】

[実施例2]

熱固定温度が245 である事以外は実施例1と同様にして多層ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表2に示す。高い光線透過率と寸法安定性を有するフィルムを得ることができた。

40

【0064】

[実施例3]

第2の層のポリエステルが組成3である事、熱固定温度が225 である事以外は実施例1と同様にして多層ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表2に示す。高い光線透過率と寸法安定性を有するフィルムを得ることができた。

【0065】

[比較例1]

第2の層のポリエステルが組成1である事以外は実施例1と同様にして多層ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表2に示す。寸法安定性は良好であったが、高い光線透過率を得ることができなかった。

50

【 0 0 6 6 】

[比較例 2]

第 2 の層のポリエステルが組成 1 である事、熱固定温度が 2 4 5 である事以外は実施例 1 と同様にして多層ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表 2 に示す。寸法安定性は良好であったが、高い光線透過率を得ることができなかった。

【 0 0 6 7 】

[比較例 3]

第 2 の層のポリエステルが組成 3 である事、熱固定温度が 2 1 5 である事以外は実施例 1 と同様にして多層ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表 2 に示す。光線透過率は良好であったが、寸法安定性が悪くなってしまった。

10

【 0 0 6 8 】

[比較例 4]

第 2 の層のポリエステルが組成 3 である事、熱固定温度が 2 0 5 である事以外は実施例 1 と同様にして多層ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表 2 に示す。得られたフィルムの特性を表 2 に示す。光線透過率は良好であったが、寸法安定性が悪くなってしまった。

【 0 0 6 9 】

[比較例 5]

第 1 の層、第 2 の層ともにポリエステルが組成 4 の単層である事以外は実施例 1 と同様にしてポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表 2 に示す。寸法安定性は良好であったが、高い光線透過率を得ることができなかった。

20

【 0 0 7 0 】

[比較例 6]

第 1 の層、第 2 の層ともにポリエステルが組成 5 の単層である事、熱固定温度が 2 2 0 である事以外は実施例 1 と同様にしてポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表 2 に示す。光線透過率良好であったが、寸法安定性が悪くなってしまった。

【 0 0 7 1 】

【表 1】

	フィルムの組成 (重量%)	
	ポリエステル 1 の比率	ポリエステル 2 の比率
組成 1	90	10
組成 2	80	20
組成 3	70	30
組成 4	100	0
組成 5	0	100

30

【 0 0 7 2 】

【表 2】

40

		実施例			比較例					
		1	2	3	1	2	3	4	5	6
フィルム の構成	層数	3層			3層			単層		
	第1の層の組成	組成4			組成4			組成4		
	第2の層の組成	組成2	組成3	組成3	組成1	組成3	組成3	組成4	組成5	組成5
	第1の層の融点 ℃	269			269			269		
	第2の層の融点 ℃	242	206	206	253	206	206	269	258	258
	厚み μm	75			75					
製膜 条件	面方向平均屈折率	1.638	1.639	1.632	1.731	1.689	1.633	1.676	1.754	1.660
	熱固定温度 ℃	235	245	225	235	245	215	205	235	220
評価 項目	全光線透過率 %	○	○	○	×	×	○	○	×	○
	ヘイズ %	○	○	○	○	×	○	○	○	○
	熱収縮率 %	○	○	○	○	○	×	×	○	×
総合評価		○	○	○	×	×	×	×	×	×

【0073】

【発明の効果】

本発明により高い光線透過率と寸法安定性に優れたポリエステルフィルムを生産性良く得ることができる。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-293113(JP,A)
特開2001-129948(JP,A)
特開2002-178472(JP,A)
特開2002-162518(JP,A)
特開2000-141567(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B1/00~43/00