

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5536718号
(P5536718)

(45) 発行日 平成26年7月2日(2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日(2014.5.9)

(51) Int.Cl.

F I

C 0 8 J 7/04 (2006.01)
B 3 2 B 27/36 (2006.01)**C 0 8 J 7/04 C F D F**
B 3 2 B 27/36

請求項の数 3 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2011-143137 (P2011-143137)
(22) 出願日 平成23年6月28日(2011.6.28)
(65) 公開番号 特開2013-10206 (P2013-10206A)
(43) 公開日 平成25年1月17日(2013.1.17)
審査請求日 平成24年1月28日(2012.1.28)(73) 特許権者 000006172
三菱樹脂株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(72) 発明者 川崎 泰史
滋賀県米原市井之口 347番地 三菱樹脂株式会社 ポリエステルフィルム開発センター内
(72) 発明者 木村 秀孝
滋賀県米原市井之口 347番地 三菱樹脂株式会社 ポリエステルフィルム開発センター内
(72) 発明者 藤田 真人
滋賀県米原市井之口 347番地 三菱樹脂株式会社 ポリエステルフィルム開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層ポリエステルフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ナジイミド化合物を含有する塗布液から形成された塗布層をポリエステルフィルムの一方の面に有し、金属酸化物、オキサゾリン化合物およびエポキシ化合物を含有する塗布液から形成された塗布層をもう一方の面に有し、後者の塗布層表面の絶対反射率が波長400～800nmの範囲で極小値を1つ有し、当該極小値における絶対反射率が4.0%以上であることを特徴とする積層ポリエステルフィルム。

【請求項2】

金属酸化物が酸化ジルコニウムまたは酸化チタンである請求項1記載の積層ポリエステルフィルム。

【請求項3】

金属酸化物および2種類以上の架橋剤を含有する塗布液から形成された塗布層中に縮合多環式芳香族化合物を含有する請求項1または2記載の積層ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層ポリエステルフィルムに関するものであり、例えば、液晶ディスプレイのバックライトユニット等に用いられる各種のシート用部材、特に液晶層との密着性や、外光反射による干渉ムラの軽減が求められる用途に好適な積層ポリエステルフィルムに関するものである。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置などのディスプレイ装置において、バックライトユニットの輝度を向上させる技術が検討されている。例えば、バックライト側に輝度向上フィルムを設ける方法が挙げられる。この輝度向上フィルムとは、バックライトからの光が入射すると所定の偏光軸の直線偏光または円偏光を透過し、他の光は反射する特性を有するものである。反射によりバックライトに戻った光は、反射板により、偏光状態が反転され、再度、輝度向上フィルムに入射し、所定の偏光軸を持つ光が透過する。このように透過しない光をリサイクルすることにより、液晶表示装置等に利用しうる光量を増やすことができ、輝度を向上させることができる。

10

【0003】

輝度向上フィルムとしては、例えば誘電体の多層薄膜や屈折率異方性が相違する薄膜フィルムの多層積層体により所定偏光軸の直線偏光を透過して他の光は反射する特性を示す直線偏光分離素子や、コレステリック液晶ポリマーの配向フィルムやその配向液晶層をフィルム基材上に支持したものにより、左回り又は右回りのいずれか一方の円偏光を透過して他の光は反射する特性を示す円偏光分離素子などが提案されている。

【0004】

コレステリック規則性を有する層の形成は、コレステリック液晶性を示す重合体を基板上に塗布し、配向させ、乾燥させる方法や、コレステリック液晶性を示す重合体のモノマーを含む液晶組成物を基板上に塗布し、配向させ、重合させる方法などが挙げられる。このような液晶組成物は従来から知られており、また、コレステリック規則性を持った樹脂層を有する円偏光分離シートは、液体の塗布および硬化という簡便な工程で製造できる等の利点がある（特許文献1、2）。しかし、ポリエステルフィルム上に設ける場合、密着性が十分でない場合があるという欠点がある。

20

【0005】

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

30

【0006】

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

【0007】

塗布層の屈折率を高くして、干渉ムラを改善した例としては、例えば、塗布層中に屈折率の高い金属キレート化合物と樹脂とを組み合わせる方法がある。この場合は、水溶液中での金属キレートの不安定さから、組み合わせによっては塗布液の安定性が十分でない場合があり、長時間の生産を行う場合、液交換作業の増加を招く可能性がある。また、金属キレート化合物を使用する場合は、耐湿熱処理をするとハードコート層との密着性が低下する場合がある（特許文献3）。また通常用いられる高屈折率材料はハードコート層等の表面機能層との密着性に劣るため、高屈折率材料と組み合わせても効果的に密着性を向上させることができる塗布層が求められている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特許第3677632号公報

50

【特許文献2】特開2009-104065号公報

【特許文献3】特開2005-97571号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記実情に鑑みなされたものであって、その解決課題は、液晶層との密着性に優れ、かつ、外光反射による干渉ムラの軽減とハードコート層等の各種の表面機能層との密着性に優れた積層ポリエステルフィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記実情に鑑み、鋭意検討した結果、特定の構成からなる積層ポリエステルフィルムを用いれば、上述の課題を容易に解決できることを知見し、本発明を完成させるに至った。

【0011】

すなわち、本発明の要旨は、ナジイミド化合物を含有する塗布液から形成された塗布層をポリエステルフィルムの一方向の面に有し、金属酸化物、オキサゾリン化合物およびエポキシ化合物を含有する塗布液から形成された塗布層をもう一方の面に有し、後者の塗布層表面の絶対反射率が波長400～800nmの範囲で極小値を1つ有し、当該極小値における絶対反射率が4.0%以上であることを特徴とする積層ポリエステルフィルムに存する。

【発明の効果】

【0012】

本発明の積層ポリエステルフィルムによれば、液晶層との密着性に優れ、ハードコート層等の種々の表面機能層を積層した際に外光反射による干渉ムラが少なく、種々の表面機能層との密着性に優れ、例えば、液晶層/基材フィルム/ハードコート層等の表面機能層という構成を形成するための基材フィルムを提供することができ、その工業的価値は高い。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明における積層ポリエステルフィルムを構成するポリエステルフィルムは単層構成であっても多層構成であってもよく、2層、3層構成以外にも本発明の要旨を越えない限り、4層またはそれ以上の多層であってもよく、特に限定されるものではない。

【0014】

本発明において使用するポリエステルは、ホモポリエステルであっても共重合ポリエステルであってもよい。ホモポリエステルからなる場合、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとを重縮合させて得られるものが好ましい。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などが挙げられ、脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。代表的なポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート等が例示される。一方、共重合ポリエステルのジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、フタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、オキシカルボン酸（例えば、p-オキシ安息香酸など）等の一種または二種以上が挙げられ、グリコール成分として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール等の一種または二種以上が挙げられる。

【0015】

ポリエステルの重合触媒としては、特に制限はなく、従来公知の化合物を使用することができ、例えば、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物、マンガン化合物、アルミニウム化合物、マグネシウム化合物、カルシウム化合物等が挙げられる。

【0016】

本発明のポリエステルフィルム中にはフィルムの耐候性の向上、液晶等の劣化防止のために、紫外線吸収剤を含有させることも可能である。紫外線吸収剤は、紫外線を吸収する化合物で、ポリエステルフィルムの製造工程で付加される熱に耐えうるものであれば特に限定されない。

【0017】

紫外線吸収剤としては、有機系紫外線吸収剤と無機系紫外線吸収剤があるが、透明性の観点からは有機系紫外線吸収剤が好ましい。有機系紫外線吸収剤としては、特に限定されないが、例えば、環状イミノエステル系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系などが挙げられる。耐久性の観点からは環状イミノエステル系、ベンゾトリアゾール系がより好ましい。また、紫外線吸収剤を2種類以上併用して用いることも可能である。

10

【0018】

本発明のフィルムのポリエステル層中には、易滑性の付与および各工程での傷発生防止を主たる目的として、粒子を配合することが好ましい。配合する粒子の種類は、易滑性付与可能な粒子であれば特に限定されるものではなく、具体例としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、カオリン、酸化アルミニウム、酸化チタン等の無機粒子、アクリル樹脂、スチレン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等の有機粒子等が挙げられる。さらに、ポリエステル製造工程中、触媒等の金属化合物の一部を沈殿、微分散させた析出粒子を用いることもできる。

【0019】

20

使用する粒子の形状に関しても特に限定されるわけではなく、球状、塊状、棒状、扁平状等のいずれを用いてもよい。また、その硬度、比重、色等についても特に制限はない。これら一連の粒子は、必要に応じて2種類以上を併用してもよい。

【0020】

また、粒子の平均粒径は、通常0.01~5 μ m、好ましくは0.01~3 μ mの範囲である。平均粒径が0.01 μ m未満の場合には、易滑性を十分に付与できなかったり、粒子が凝集して、分散性が不十分となり、フィルムの透明性を低下させたりする場合がある。一方、5 μ mを超える場合には、フィルムの表面粗度が粗くなりすぎて、後工程において種々の表面機能層等を塗設させる場合等に不具合が生じる場合がある。

【0021】

30

さらにポリエステル層中の粒子含有量は、通常5重量%未満、好ましくは0.0003~3重量%の範囲である。粒子が無い場合、あるいは少ない場合は、フィルムの透明性が高くなり、良好なフィルムとなるが、滑り性が不十分となる場合があるため、塗布層中に粒子を入れることにより、滑り性を向上させる等の工夫が必要な場合がある。また、粒子含有量が5重量%を超えて添加する場合にはフィルムの透明性が不十分な場合がある。

【0022】

ポリエステル層中に粒子を添加する方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の方法を採用しうる。例えば、各層を構成するポリエステルの製造する任意の段階において添加することができるが、好ましくはエステル化もしくはエステル交換反応終了後、添加するのが良い。

40

【0023】

また、ベント付き混練押出機を用い、エチレングリコールまたは水などに分散させた粒子のスラリーとポリエステル原料とをブレンドする方法、または、混練押出機を用い、乾燥させた粒子とポリエステル原料とをブレンドする方法などによって行われる。

【0024】

なお、本発明におけるポリエステルフィルム中には、上述の粒子以外に必要なに応じて従来公知の酸化防止剤、帯電防止剤、熱安定剤、潤滑剤、染料、顔料等を添加することができる。

【0025】

本発明におけるポリエステルフィルムの厚みは、フィルムとして製膜可能な範囲であれ

50

ば特に限定されるものではないが、通常 $10 \sim 350 \mu\text{m}$ 、好ましくは $100 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0026】

次に本発明におけるポリエステルフィルムの製造例について具体的に説明するが、以下の製造例に何ら限定されるものではない。すなわち、先に述べたポリエステル原料を使用し、ダイから押し出された熔融シートを冷却ロールで冷却固化して未延伸シートを得る方法が好ましい。この場合、シートの平面性を向上させるためシートと回転冷却ドラムとの密着性を高めることが好ましく、静電印加密着法や液体塗布密着法が好ましく採用される。次に得られた未延伸シートは二軸方向に延伸される。その場合、まず、前記の未延伸シートを一方にロールまたはテンター方式の延伸機により延伸する。延伸温度は、通常 $70 \sim 120$ 、好ましくは $80 \sim 110$ であり、延伸倍率は通常 $2.5 \sim 7$ 倍、好ましくは $3.0 \sim 6$ 倍である。次いで、一段目の延伸方向と直交する方向に延伸するが、その場合、延伸温度は通常 $70 \sim 170$ であり、延伸倍率は通常 $3.0 \sim 7$ 倍、好ましくは $3.5 \sim 6$ 倍である。そして、引き続き $180 \sim 270$ の温度で緊張下または 30% 以内の弛緩下で熱処理を行い、二軸配向フィルムを得る。上記の延伸においては、一方の延伸を２段階以上で行う方法を採用することもできる。その場合、最終的に二方向の延伸倍率がそれぞれ上記範囲となるように行うのが好ましい。

10

【0027】

また、本発明においては積層ポリエステルフィルムを構成するポリエステルフィルム製造に関しては同時二軸延伸法を採用することもできる。同時二軸延伸法は、前記の未延伸シートを通常 $70 \sim 120$ 、好ましくは $80 \sim 110$ で温度コントロールされた状態で機械方向および幅方向に同時に延伸し配向させる方法であり、延伸倍率としては、面積倍率で $4 \sim 50$ 倍、好ましくは $7 \sim 35$ 倍、さらに好ましくは $10 \sim 25$ 倍である。そして、引き続き、 $170 \sim 250$ の温度で緊張下または 30% 以内の弛緩下で熱処理を行い、延伸配向フィルムを得る。上述の延伸方式を採用する同時二軸延伸装置に関しては、スクリー方式、パンタグラフ方式、リニア駆動方式等、従来公知の延伸方式を採用することができる。

20

【0028】

次に本発明における積層ポリエステルフィルムを構成する塗布層の形成について説明する。塗布層に関しては、ポリエステルフィルムの製膜工程中にフィルム表面を処理する、インラインコーティングにより設けられてもよく、一旦製造したフィルム上に系外で塗布する、オフラインコーティングを採用してもよい。製膜と同時に塗布が可能であるため、製造が安価に対応可能であることから、インラインコーティングが好ましく用いられる。

30

【0029】

インラインコーティングについては、以下に限定するものではないが、例えば、逐次二軸延伸においては、特に縦延伸が終了した横延伸前にコーティング処理を施すことができる。インラインコーティングによりポリエステルフィルム上に塗布層が設けられる場合には、製膜と同時に塗布が可能になると共に、延伸後のポリエステルフィルムの熱処理工程で、塗布層を高温で処理することができるため、塗布層上に形成され得る各種の表面機能層との密着性や耐湿熱性等の性能を向上させることができる。また、延伸前にコーティングを行う場合は、塗布層の厚みを延伸倍率により変化させることもでき、オフラインコーティングに比べ、薄膜コーティングをより容易に行うことができる。すなわち、インラインコーティング、特に延伸前のコーティングにより、ポリエステルフィルムとして好適なフィルムを製造することができる。

40

【0030】

本発明においては、ナジイミド化合物を含有する塗布液から形成される塗布層（以下、第１塗布層と略記することがある）をポリエステルフィルム的一方の面に有し、金属酸化物および２種類以上の架橋剤を含有する塗布液から形成され、絶対反射率が波長 $400 \sim 800 \text{ nm}$ の範囲で極小値を１つ有し、当該極小値における絶対反射率が 4.0% 以上である塗布層（以下、第２塗布層と略記することがある）をもう一方の面に有することを特

50

徴とする積層ポリエステルフィルム

【 0 0 3 1 】

本発明のフィルムの第 1 塗布層は、液晶層との密着性を向上させるための塗布層であり、特にコレステリック液晶層との密着性を向上させるために使用することができる。

【 0 0 3 2 】

本発明者らは、未処理のポリエステルフィルムでは、密着性が悪いことを突き止め、密着性改良のために、塗布による各種の樹脂層を検討した。樹脂層を積層することにより、密着性は改善できたが、液晶層形成後の外観が悪化する場合があり、改善が必要であることが判明した。密着性の向上と外観という 2 つの特性をクリアするために各種の検討をおこなったところ、ナジイミド化合物を使用することで問題が解決できることを見いだした。

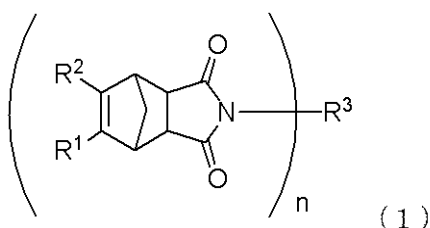
10

【 0 0 3 3 】

本発明のフィルムの第 1 塗布層にの形成に使用するナジイミド化合物とは、下記式 (1) に示すような化合物である。

【 0 0 3 4 】

【 化 1 】



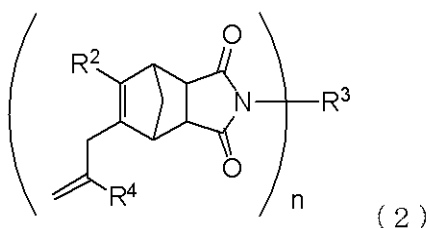
20

【 0 0 3 5 】

上記式中、 R^1 および R^2 は同一でも異なってもよく、水素原子、メチル基等のアルキル基、アルケニル基を示す。特に液晶層との密着性を向上させるために、下記式 (2) に示すようなアルケニル置換されたナジイミド化合物が好ましい。

【 0 0 3 6 】

【 化 2 】



30

【 0 0 3 7 】

上記式 (1) および (2) 中の n は 1 または 2 の整数を示す。式 (2) 中の R^4 は水素原子、メチル基等のアルキル基を示し、特に水素原子であることが好ましい。

【 0 0 3 8 】

上記式 (1) および (2) 中の R^3 は、 n が 1 であるとき、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 3 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 12 の一価の芳香族基若しくはベンジル基を示すか、または基 - [($C_q H_{2q} O$) t ($C_r H_{2r} O$) u $C_v H_{2v+1}$] (ここで q 、 r 、 v は、それぞれ 2 ~ 6 の整数を示し、 t は 0 または 1 の整数を示し、 u は 1 ~ 30 の整数を示す) もしくは基 - $C_6 H_4$ - T - $C_6 H_5$ { ここで、 T は - CH_2 -、- $C(CH_3)_2$ -、- CO -、- O -、- S -、- SO_2 - を示す } を示す。また、 n が 2 であるとき、炭素数 2 ~ 20 のアルキレン基、炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキレン基、基 - [($C_x H_{2x} O$) y ($C_z H_{2z} O$) w $C_b H_{2b}$] - (ここで、 x 、 z 、 b は、それぞれ 2 ~ 6 の整数を示し、 y は 0 または 1 の整数を示し、 w は 1 ~ 30 の整数を示す)、炭素数 6 ~ 12 の二価の芳香族基、基 - R - $C_6 H_4$ - (R') m - (ここで、 m は 0 または 1 の整数を示し、 R 、 R' は同一でも異なってい

40

50

てもよく、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基または炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキレン基を示す) もしくは基 - C₆H₄ - A - C₆H₄ - {ここで A は - CH₂ - 、 - C(CH₃)₂ - 、 - CO - 、 - O - 、 - OC₆H₄C(CH₃)₂C₆H₄O - 、 - S - 、 - SO₂ - を示す。} を示す。

【0039】

また、上記 R³ の基は、その水素原子の 1 ~ 3 個が水酸基、カルボキシ基、アミノ基、メルカプト基、カルバモイル基またはイソシアノ基で置換されていてもよい。

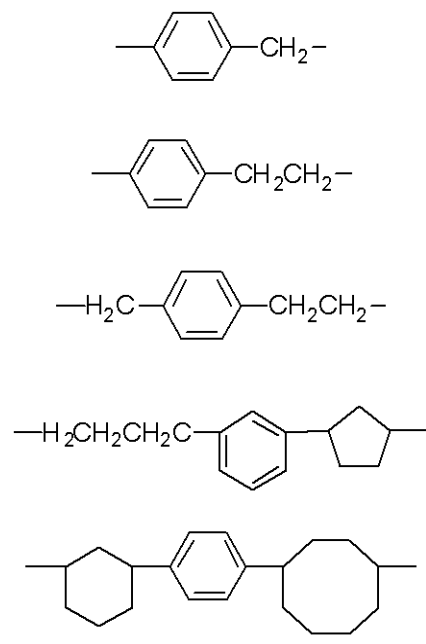
【0040】

上記式 (1) または (2) 中、n = 2 の場合の R³ で示される基 - R - C₆H₄ - (R')_m - に含まれる非対称なアルキレン・フェニレン基としては、例えば、式 (3) で表されるものが挙げられる。

10

【0041】

【化3】



(3)

20

30

【0042】

上記式 (2) で表されるアルケニル置換ナジイミドの一例は以下に示すとおりである。

【0043】

(n が 1 のもの) N - メチル - アリルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - アリル - アリルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - シクロヘキシル - アリルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - フェニル - アリルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - ベンジル - アリルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド。

【0044】

(n が 2 のもの) N , N' - エチレン - ビス (アリルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N' - ヘキサメチレン - ビス (アリルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N' - ドデカメチレン - ビス (アリルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N' - シクロヘキシレン - ビス (アリルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、1 , 2 - ビス [3' - (アリルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) プロポキシ] エタン、ビス [2' - [3'' - (アリルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) プロポキシ] エチル] エーテル、1 , 4 - ビス [3' - (アリルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) プロポキシ] ブタン

40

50

、N, N' - p - フェニレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - m - フェニレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - p - キシリレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - m - キシリレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N - [4 - (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミドエチル) フェニル] アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、2 , 2 - ビス [4 ' - [4 '' - (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェノキシ] フェニル] プロパン、ビス [4 - (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェニル] メタン、ビス [4 - (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェニル] エーテル、ビス [4 - (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェニル] スルホン。

【 0 0 4 5 】

本発明のフィルムに用いられるアルケニル置換ナジイミドはこれらに限定されない。また、これらのアルケニル置換ナジイミドは、単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよく、さらにオリゴマーとして用いても差し支えない。

【 0 0 4 6 】

また、アルケニル置換ナジイミドの反応性を向上させるために、例えば、有機過酸化物、無機過酸化物、オニウム塩、カチオン触媒、有機基含有金属化合物を硬化触媒として併用することも可能である。

【 0 0 4 7 】

さらに本発明のフィルムの第 1 塗布層の密着性をより向上させ、良好な透明性、塗布外観にするために、本発明の主旨を越えない範囲において、各種のポリマーや架橋剤を併用することも可能である。ポリマーの具体例としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンイミン、セルロース、でんぷん類等が挙げられる。これらポリマーは密着性向上には有効であるが、使用量が多い場合は、液晶層形成後の外観が悪化する場合がある。また、架橋剤としては、メラミン化合物、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、イソシアネート系化合物、カルボジイミド系化合物、シランカップリング化合物等が挙げられる。これらの中で液晶層形成後の外観が良好であるという観点から、メラミン化合物が好ましい。

【 0 0 4 8 】

メラミン化合物とは、化合物中にメラミン骨格を有する化合物のことであり、例えば、アルキロール化メラミン誘導体、アルキロール化メラミン誘導体にアルコールを反応させて部分的あるいは完全にエーテル化した化合物、およびこれらの混合物を用いることができる。エーテル化に用いるアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n - ブタノール、イソブタノール等が好適に用いられる。また、メラミン化合物としては、単量体、あるいは 2 量体以上の多量体のいずれであってもよく、あるいはこれらの混合物を用いてもよい。さらに、メラミンの一部に尿素等を共縮合したのもも使用できるし、メラミン化合物の反応性を上げるために触媒を使用することも可能である。

【 0 0 4 9 】

また、本発明の主旨を損なわない範囲において、本発明のフィルムの第 1 塗布層の形成に、塗布層の固着性、滑り性改良を目的として粒子を併用することも可能である。

【 0 0 5 0 】

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

【 0 0 5 1 】

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

【0052】

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

【0053】

本発明のフィルムにおいては、第2塗布層を形成させるための塗布液に2種類以上の架橋剤を含有するものであるが、これらは塗布層上に設けられるハードコート層等の表面機能層との密着性を向上させることができる。1種類の架橋剤でも密着性を向上させることができることを見出したが、2種類以上の架橋剤を併用することにより、さらに密着性を向上させることができ、特に湿熱試験後の密着性を改善できることを見いだした。

【0054】

本発明のフィルムの第2塗布層の形成に使用する架橋剤とは、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、メラミン化合物、イソシアネート系化合物、カルボジイミド系化合物、シランカップリング化合物等が挙げられる。これら架橋剤の中でも密着性が良好であるという観点において、特にオキサゾリン化合物あるいはエポキシ化合物を使用することが好ましく、さらに好ましくはオキサゾリン化合物とエポキシ化合物を併用することである。

【0055】

オキサゾリン化合物とは、分子内にオキサゾリン基を有する化合物であり、特にオキサゾリン基を含有する重合体が好ましく、付加重合性オキサゾリン基含有モノマー単独もしくは他のモノマーとの重合によって作成できる。付加重合性オキサゾリン基含有モノマーは、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-
30
ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-
イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-
オキサゾリン等を挙げることができ、これらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。これらの中でも2-イソプロペニル-2-オキサゾリンが工業的にも入手しやすく好適である。他のモノマーは、付加重合性オキサゾリン基含有モノマーと共重合可能なモノマーであれば制限なく、例えばアルキル(メタ)アクリレート(アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基)等の(メタ)アクリル酸エステル類；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、スチレンスルホン酸およびその塩(ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム
40
塩、第三級アミン塩等)等の不飽和カルボン酸類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；(メタ)アクリルアミド、N-アルキル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド、(アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等)等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；エチレン、プロピレン等の α -オレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等の含ハロゲン α 、 β -不飽和モノマー類；スチレン、 α -メチルスチレン、等の α 、 β -不飽和芳香族モノマー等を挙げることができ、これらの1種または2種以上のモノマーを使用することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 6 】

エポキシ化合物とは、分子内にエポキシ基を有する化合物であり、例えば、エピクロロヒドリンとエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、ビスフェノール A 等の水酸基やアミノ基との縮合物が挙げられ、ポリエポキシ化合物、ジエポキシ化合物、モノエポキシ化合物、グリシジルアミン化合物等がある。ポリエポキシ化合物としては、例えば、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアネート、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ジエポキシ化合物としては、例えば、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、モノエポキシ化合物としては、例えば、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、グリシジルアミン化合物としては N, N, N', N' - テトラグリシジル - m - キシリレンジアミン、1,3-ビス(N, N - ジグリシジルアミノ)シクロヘキサン等が挙げられる。

10

【 0 0 5 7 】

メラミン化合物とは、第 1 塗布層に使用するものと同様な化合物を使用することができる。

20

【 0 0 5 8 】

イソシアネート系化合物とは、イソシアネート、あるいはブロックイソシアネートに代表されるイソシアネート誘導体構造を有する化合物のことである。イソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート、 α , α , α' , α' - テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香環を有する脂肪族イソシアネート、メチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、イソプロピリデンジシクロヘキシルジイソシアネート等の脂環族イソシアネート等が例示される。また、これらイソシアネートのビュレット化物、イソシアヌレート化物、ウレトジオン化物、カルボジイミド変性体等の重合体や誘導体も挙げられる。これらは単独で用いても、複数種併用してもよい。上記イソシアネートの中でも、紫外線による黄変を避けるために、芳香族イソシアネートよりも脂肪族イソシアネートまたは脂環族イソシアネートがより好ましい。

30

【 0 0 5 9 】

ブロックイソシアネートの状態で使用する場合、そのブロック剤としては、例えば重亜硫酸塩類、フェノール、クレゾール、エチルフェノールなどのフェノール系化合物、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール、ベンジルアルコール、メタノール、エタノールなどのアルコール系化合物、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトンなどの活性メチレン系化合物、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタンなどのメルカプタン系化合物、 ϵ - カプロラクタム、 δ - バレロラクタムなどのラクタム系化合物、ジフェニルアニリン、アニリン、エチレンジイミンなどのアミン系化合物、アセトアニリド、酢酸アミドの酸アミド化合物、ホルムアルデヒド、アセトアルドオキシム、アセトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム系化合物が挙げられ、これらは単独でも 2 種以上の併用であってもよい。

40

【 0 0 6 0 】

50

また、本発明におけるイソシアネート系化合物は単体で用いてもよいし、各種ポリマーとの混合物や結合物として用いてもよい。イソシアネート系化合物の分散性や架橋性を向上させるという意味において、ポリエステル樹脂やウレタン樹脂との混合物や結合物を使用することが好ましい。

【0061】

カルボジイミド系化合物とは、カルボジイミド構造を有する化合物のことであり、分子内にカルボジイミド構造を1つ以上有する化合物であるが、より良好な密着性等のために、分子内に2つ以上有するポリカルボジイミド系化合物がより好ましい。

【0062】

カルボジイミド系化合物は従来公知の技術で合成することができ、一般的には、ジイソシアネート化合物の縮合反応が用いられる。ジイソシアネート化合物としては、特に限定されるものではなく、芳香族系、脂肪族系いずれも使用することができ、具体的には、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、フェレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0063】

さらに本発明の効果を消失させない範囲において、ポリカルボジイミド系化合物の水溶性や水分散性を向上するために、界面活性剤を添加することや、ポリアルキレンオキシド、ジアルキルアミノアルコールの四級アンモニウム塩、ヒドロキシアルキルスルホン酸塩などの親水性モノマーを添加して用いてもよい。

【0064】

なお、これら架橋剤は、乾燥過程や、製膜過程において、反応させて塗布層の性能を向上させる設計で用いている。できあがった塗布層中には、これら架橋剤の未反応物、反応後の化合物、あるいはそれらの混合物が存在しているものと推測できる。

【0065】

本発明のフィルムの第2塗布層における積層ポリエステルフィルムにおいて、塗布外観の向上、塗布面上にハードコート層等の種々の表面機能層が積層されたときの干渉ムラの低減、透明性や密着性の向上等のために各種のポリマーを使用することが好ましい。

【0066】

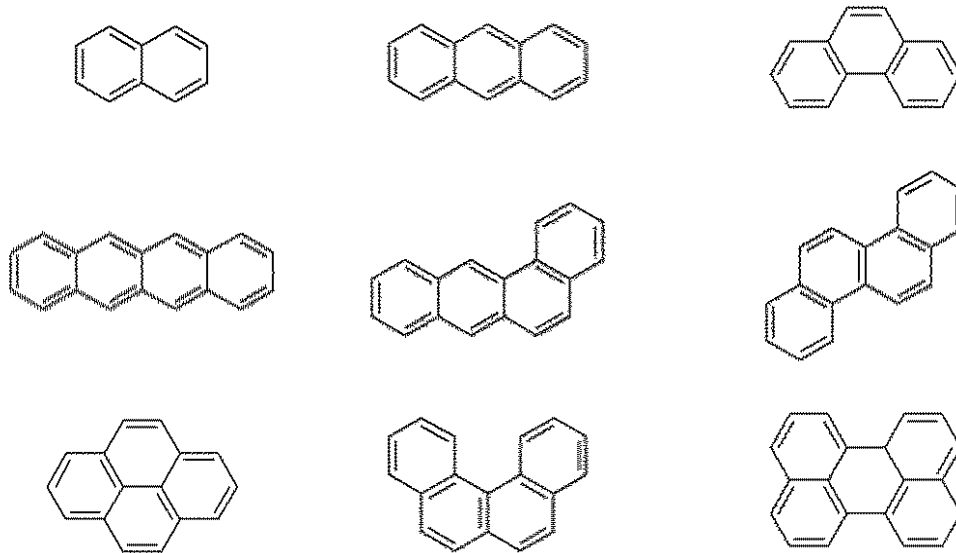
ポリマーの具体例としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニル（ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体等）、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンイミン、メチルセルロース、ヒドロキシセルロース、でんぶん類等が挙げられる。これらの中でもハードコート層等の表面機能層との密着性向上、塗布外観向上の観点から、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂を使用することが好ましい。また、分子内にベンゼン環等の芳香族化合物を数多く含有させることができ、それにより屈折率を高くすることができるという観点から、特にポリエステル樹脂が好ましい。

【0067】

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

【0068】

【化 4】



10

【0069】

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

20

【0070】

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

【0071】

積層ポリエステルフィルム製造工程において、着色がしにくいという点で、塗布層に含有する縮合多環式芳香族はナフタレン骨格を有する化合物が好ましい。また、塗布層上に形成される各種表面機能層との密着性や、透明性が良好であるという点で、ポリエステル構成成分としてナフタレン骨格を組み込んだ樹脂が好適に用いられる。当該ナフタレン骨格としては、代表的なものとして、1,5-ナフタレンジカルボン酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸が挙げられる。

30

【0072】

なお、縮合多環式芳香族には、水酸基やカルボン酸基以外にも、硫黄元素を含有する置換基、フェニル基等の芳香族置換基、ハロゲン元素基等を導入することにより、屈折率の向上が期待でき、塗布性や密着性の観点から、アルキル基、エステル基、アミド基、スルホン酸基、カルボン酸基、水酸基等の置換基を導入してもよい。

【0073】

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

40

【0074】

さらに本発明の主旨を損なわない範囲において、第1塗布層および第2塗布層には必要に応じて消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、有機系潤滑剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、発泡剤、染料、顔料等が含有されてもよい。

【0075】

本発明における積層ポリエステルフィルムを構成する第1塗布層を形成する塗布液中の

50

全不揮発成分に対する割合として、ナジイミド化合物は、通常40重量%以上、好ましくは50重量%以上、さらに好ましくは60重量%以上である。40重量%未満の場合は、液晶層との密着性が十分でない場合や、液晶層形成後の外観が悪化する場合がある。

【0076】

本発明における積層ポリエステルフィルムを構成する第2塗布層を形成する塗布液中の全不揮発成分に対する割合として、金属酸化物は、通常3～70重量%の範囲、好ましくは5～50重量%の範囲、さらに好ましくは5～40重量%の範囲、特に好ましくは8～30重量%の範囲である。金属酸化物の量が3重量%未満の場合は塗布層の屈折率を十分に高くすることができないことにより、干渉ムラが軽減されない場合があり、70重量%を超える場合は、塗布層の透明性が悪化する場合がある。

10

【0077】

本発明における積層ポリエステルフィルムを構成する第2塗布層を形成する塗布液中の全不揮発成分に対する割合として、2種類以上の架橋剤は、通常2～80重量%の範囲、より好ましくは4～60重量%の範囲、さらに好ましくは10～40重量%の範囲である。これらの範囲より外れる場合は、ハードコート層等の表面機能層との密着性が低下する可能性が懸念される場合、塗布外観が悪化する場合、ハードコート層等の表面機能層形成後の干渉ムラにより、視認性が良くない場合がある。

【0078】

架橋剤としてオキサゾリン化合物を使用する場合、第2塗布層を形成する塗布液中の全不揮発成分に対する割合として、オキサゾリン化合物の含有量は、通常1～50重量%の範囲、より好ましくは1～30重量%、さらに好ましくは3～20重量%の範囲である。1重量%未満の場合、ハードコート層等の表面機能層との密着性が低下する可能性が懸念され、50重量%を超える場合、塗布層の屈折率が低くなることにより、ハードコート層等の表面機能層形成後の干渉ムラにより、視認性が良くない場合がある。

20

【0079】

架橋剤としてエポキシ化合物を使用する場合、第2塗布層を形成する塗布液中の全不揮発成分に対する割合として、エポキシ化合物の含有量は、通常1～50重量%の範囲、より好ましくは3～30重量%の範囲、さらに好ましくは5～20重量%の範囲である。これらの範囲より外れる場合は、ハードコート層等の表面機能層との密着性が低下する可能性が懸念される場合や、塗布外観が悪化する場合がある。

30

【0080】

本発明における積層ポリエステルフィルムを構成する塗布層に用いられうる縮合多環式芳香族を有する化合物は、その化合物中で縮合多環式芳香族の占める割合は、好ましくは5～80重量%の範囲であり、より好ましくは10～60重量%の範囲である。また、塗布層を形成する塗布液中の全不揮発成分中の縮合多環式芳香族を有する化合物の含有量は、好ましくは80重量%以下の範囲、より好ましくは5～70重量%の範囲、さらに好ましくは10～50重量%の範囲である。これらの範囲で使用することにより、塗布層の屈折率の調整が容易となり、ハードコート層等の表面機能層を形成後の干渉ムラの軽減がしやすくなる。なお、縮合多環式芳香族の割合は、例えば、適当な溶剤または温水で塗布層を溶解抽出し、クロマトグラフィーで分取し、NMRやIRで構造を解析、さらに熱分解GC-MS（ガスクロマトグラフィー質量分析）や光学的な分析等で解析することにより求めることができる。

40

【0081】

塗布層中の成分の分析は、例えば、TOF-SIMS、ESCA、蛍光X線等の分析によって行うことができる。

【0082】

インラインコーティングによって塗布層を設ける場合は、上述の一連の化合物を水溶液または水分散体として、固形分濃度が0.1～50重量%程度を目安に調整した塗布液をポリエステルフィルム上に塗布する要領にて積層ポリエステルフィルムを製造するのが好ましい。また、本発明の主旨を損なわない範囲において、水への分散性改良、造膜性改良

50

等を目的として、塗布液中には少量の有機溶剤を含有していてもよい。有機溶剤は１種類のみでもよく、適宜、２種類以上を使用してもよい。

【００８３】

本発明における積層ポリエステルフィルムに関して、ポリエステルフィルム上に設けられる第１塗布層の膜厚は、通常０．００２～１．０μm、好ましくは０．００５～０．３μm、より好ましくは０．０１～０．１μmの範囲である。膜厚が上記範囲より外れる場合は、密着性や塗布外観が悪化する場合がある。

【００８４】

本発明における積層ポリエステルフィルムに関して、ポリエステルフィルム上に設けられる第２塗布層の膜厚は、通常０．０４～０．２０μm、好ましくは０．０７～０．１５μmの範囲である。膜厚が上記範囲より外れる場合は、表面機能層を積層後の干渉ムラにより、視認性が悪化する場合がある。

10

【００８５】

本発明のフィルムにおいて、塗布層を設ける方法はリバースグラビアコート、ダイレクトグラビアコート、ロールコート、ダイコート、バーコート、カーテンコート等、従来公知の塗工方式を用いることができる。

【００８６】

本発明において、ポリエステルフィルム上に塗布層を形成する際の乾燥および硬化条件に関しては特に限定されるわけではなく、例えば、オフラインコーティングにより塗布層を設ける場合、通常、８０～２００ で３～４０秒間、好ましくは１００～１８０ で３～４０秒間を目安として熱処理を行うのが良い。

20

【００８７】

一方、インラインコーティングにより塗布層を設ける場合、通常、７０～２８０ で３～２００秒間を目安として熱処理を行うのが良い。

【００８８】

また、オフラインコーティングあるいはインラインコーティングに係わらず、必要に応じて熱処理と紫外線照射等の活性エネルギー線照射とを併用してもよい。本発明における積層ポリエステルフィルムを構成するポリエステルフィルムにはあらかじめ、コロナ処理、プラズマ処理等の表面処理を施してもよい。

【００８９】

30

本発明のフィルムにおける第２塗布層は干渉ムラの発生を抑制するために、屈折率の調整がされたものであり、その屈折率は基材のポリエステルフィルムとハードコート層等の表面機能層の相乗平均付近に設計したものである。塗布層の屈折率と塗布層の反射率は密接な関係がある。本発明のフィルムの絶対反射率は、横軸に波長、縦軸に反射率を示すグラフを描き、反射率の極小値が波長４００～８００nmの範囲に１つである必要があり、その極小値は４．０％以上である。本発明の絶対反射率の範囲においては、その極小値が同じ波長に現れるならば、極小値の反射率は、屈折率が高い場合は高い値となり、屈折率が低い場合は低い値となる。

【００９０】

本発明のフィルムにおける第２塗布層の絶対反射率は、波長４００～８００nmの範囲に極小値が１つ存在、より好ましくは波長５００～７００nmの範囲に極小値が１つ存在するものである。また、その極小値の値が、好ましくは４．０～６．５％、より好ましくは４．５～６．２％の範囲である。波長４００～８００nmの範囲にある極小値が１つではない場合、また、極小値の絶対反射率が上記の値を外れる場合は、ハードコート層等の表面機能層を形成後に干渉ムラが発生し、フィルムの視認性が低下する場合がある。

40

【００９１】

本発明のポリエステルフィルムには、第１塗布層の上に液晶層、特にコレステリック液晶層を設けるのが一般的である。コレステリック液晶層を形成する材料は、特に限定されるものではなく、従来公知の材料を使用することができ、カイラルネマチック液晶や、コレステリック液晶を用いることができ、コレステリック規則性を有する材料であれば、特に

50

限定されるものではない。硬化後、光学的に安定したコレステリック液晶層を得ることができるという観点から、分子の末端に重合性官能基を有する重合性液晶材料であることが好ましい。また、上記重合性液晶材料がネマチック規則性もしくはヌメクチック規則性を有する場合には、重合性カイラル剤を用いても良い。

【0092】

本発明のポリエステルフィルムには、第2塗布層の上にハードコート層等の表面機能層を設けるのが一般的である。ハードコート層に使用される材料としては、特に限定されないが、例えば、単官能(メタ)アクリレート、多官能(メタ)アクリレート、テトラエトキシシラン等の反応性珪素化合物等の硬化物が挙げられる。これらのうち生産性及び硬度の両立の観点より、紫外線硬化性の多官能(メタ)アクリレートを含む組成物の重合硬化物であることが特に好ましい。

10

【0093】

紫外線硬化性の多官能(メタ)アクリレートを含む組成物としては特に限定されるものでない。例えば、公知の紫外線硬化性の多官能(メタ)アクリレートを一種類以上混合したもの、紫外線硬化性ハードコート材として市販されているもの、或いはこれら以外に本実施形態の目的を損なわない範囲において、その他の成分を更に添加したものをを用いることができる。

【0094】

紫外線硬化性の多官能(メタ)アクリレートとしては、特に限定されるものではないが、例えばジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ビス(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)ヘキサン等の多官能アルコールの(メタ)アクリル誘導体や、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、そしてポリウレタン(メタ)アクリレート等が挙げられる。

20

【0095】

紫外線硬化性の多官能(メタ)アクリレートを含む組成物に含まれるその他の成分は特に限定されるものではない。例えば、無機又は有機の微粒子、重合開始剤、重合禁止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、分散剤、界面活性剤、光安定剤及びレベリング剤等が挙げられる。また、ウェットコーティング法において成膜後乾燥させる場合には、任意の量の溶媒を添加することができる。

30

【0096】

ハードコート層の形成方法は、有機材料を用いた場合にはロールコート法、ダイコート法等の一般的なウェットコート法が採用される。形成されたハードコート層には必要に応じて加熱や紫外線、電子線等の活性エネルギー線照射を施し、硬化反応を行うことができる。

【実施例】

【0097】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。また、本発明で用いた測定法および評価方法は次のとおりである。

40

【0098】

(1) ポリエステルの極限粘度の測定方法

ポリエステルに非相溶な他のポリマー成分および顔料を除去したポリエステル1gを精秤し、フェノール/テトラクロロエタン=50/50(重量比)の混合溶媒100mlを加えて溶解させ、30℃で測定した。

【0099】

(2) 平均粒径の測定方法

TEM(株式会社日立ハイテクノロジーズ製 H-7650、加速電圧100V)を使用して塗布層を観察し、粒子10個の粒径の平均値を平均粒径とした。

50

【 0 1 0 0 】

(3) 塗布層の膜厚測定方法

塗布層の表面を RuO_4 で染色し、エポキシ樹脂中に包埋した。その後、超薄切片法により作成した切片を RuO_4 で染色し、塗布層断面を TEM (株式会社日立ハイテクノロジーズ製 H - 7 6 5 0、加速電圧 1 0 0 V) を用いて測定した。

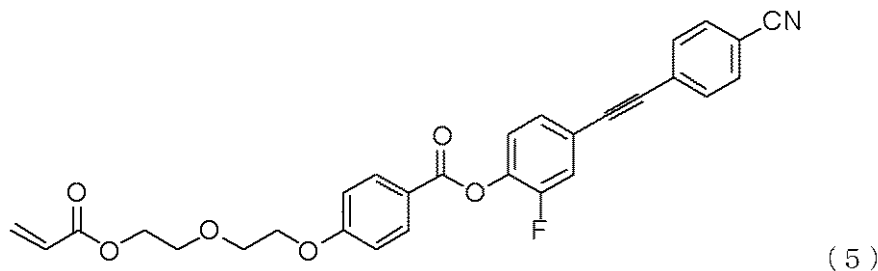
【 0 1 0 1 】

(4) 第 1 塗布層の密着性の評価方法 (密着性 1)

ポリエステルフィルムの第 1 塗布層側に、ラビング処理を行い、液晶モノマー下記式 (5) 9 2 重量部、カイラル剤 (B A S F 株式会社製 L C 7 5 6) 5 重量部、光重合開始剤 (チバスペシャルティケミカルズ株式会社製 イルガキュア 9 0 7) 3 重量部、シクロペンタノン 3 0 0 重量部の混合溶液を乾燥膜厚が $7 \mu\text{m}$ になるように塗布、乾燥し、紫外線を照射してコレステリック液晶層を形成した。得られたフィルムの上に 1 8 m m 幅のテープ (ニチバン株式会社製セロテープ (登録商標) C T - 1 8) を貼り付け、1 8 0 度の剥離角度で急激にはがした後の剥離面を観察し、剥離面積が 1 0 % 未満ならば ○、1 0 % 以上 5 0 % 未満ならば △、5 0 % 以上ならば × とした。

【 0 1 0 2 】

【 化 5 】



【 0 1 0 3 】

(5) 液晶層形成後の外観評価方法

ポリエステルフィルムの第 1 塗布層側に、上記 (4) の評価と同様に液晶層を形成したときの液晶層の外観を観察し、白化が確認されるか否かを評価した。白化が確認されないものを ○、白化が確認されるものを × とした。

【 0 1 0 4 】

(6) ポリエステルフィルムにおける第 2 塗布層表面からの絶対反射率の評価方法

あらかじめ、ポリエステルフィルムの測定裏面に黒テープ (ニチバン株式会社製ビニールテープ V T - 5 0) を貼り、分光光度計 (日本分光株式会社製 紫外可視分光光度計 V - 5 7 0 および自動絶対反射率測定装置 A R M - 5 0 0 N) を使用して同期モード、入射角 5° 、N 偏光、レスポンス F a s t、データ取区間隔 1 . 0 n m、バンド幅 1 0 n m、走査速度 1 0 0 0 m / m i n で塗布層面を波長範囲 3 0 0 ~ 8 0 0 n m の絶対反射率を測定し、その極小値における波長 (ボトム波長) と反射率を評価した。

【 0 1 0 5 】

(7) 干渉ムラの評価方法

ポリエステルフィルムの第 2 塗布層側に、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 7 2 重量部、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルアクリレート 1 8 重量部、五酸化アンチモン 1 0 重量部、光重合開始剤 (商品名: イルガキュア 1 8 4、チバスペシャルティケミカルズ株式会社製) 1 重量部、メチルエチルケトン 2 0 0 重量部の混合塗液を乾燥膜厚が $5 \mu\text{m}$ になるように塗布し、紫外線を照射して硬化させハードコート層を形成した。得られたフィルムを 3 波長光域型蛍光灯下で目視にて、干渉ムラを観察し、干渉ムラが確認できないものを △、薄くまばらな干渉ムラが確認されるものを ○、薄い線状の干渉ムラが確認できるものを △、明瞭な干渉ムラが確認されるものを × とした。

【 0 1 0 6 】

(8) 第 2 塗布層の密着性の評価方法 (密着性 2)

より厳しい密着性の評価を行うために、上記(7)の評価で使用したハードコート液から五酸化アンチモンを除いた材料で検討した。すなわち、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート80重量部、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート20重量部、光重合開始剤(商品名:イルガキュア184、チバスペシャルティケミカルズ株式会社製)5重量部、メチルエチルケトン200重量部の混合塗液を乾燥膜厚が5 μ mになるように塗布し、紫外線を照射して硬化させハードコート層を形成した。得られたフィルムに対して、80、90%RHの環境下で100時間後、10 $\times$ 10のクロスカットをして、その上に18mm幅のテープ(ニチバン株式会社製セロテープ(登録商標)CT-18)を貼り付け、180度の剥離角度で急激にはがした後の剥離面を観察し、剥離面積が3%未満ならば、3%以上10%未満なら○、10%以上50%未満なら△、50%以上ならば×とした。

10

【0107】

実施例および比較例において使用したポリエステルは、以下のようにして準備したものである。

<ポリエステル(A)の製造方法>

テレフタル酸ジメチル100重量部、エチレングリコール60重量部、エチルアシッドフォスフェートを生成ポリエステルに対して30ppm、触媒として酢酸マグネシウム・四水和物を生成ポリエステルに対して100ppmを窒素雰囲気下、260℃でエステル化反応をさせた。引き続いて、テトラブチルチタネートを生成ポリエステルに対して50ppm添加し、2時間30分かけて280℃まで昇温すると共に、絶対圧力0.3kPaまで減圧し、さらに80分、熔融重縮合させ、極限粘度0.63のポリエステル(A)を得た。

20

<ポリエステル(B)の製造方法>

テレフタル酸ジメチル100重量部、エチレングリコール60重量部、触媒として酢酸マグネシウム・四水和物を生成ポリエステルに対して900ppmを窒素雰囲気下、225℃でエステル化反応をさせた。引き続いて、正リン酸を生成ポリエステルに対して350ppm、二酸化ゲルマニウムを生成ポリエステルに対して70ppm添加し、2時間30分かけて280℃まで昇温すると共に、絶対圧力0.4kPaまで減圧し、さらに85分、熔融重縮合させ、極限粘度0.64のポリエステル(B)を得た。

30

<ポリエステル(C)の製造方法>

ポリエステル(A)の製造方法において、熔融重合前に平均粒径2 μ mのシリカ粒子を0.3重量部添加する以外はポリエステル(A)の製造方法と同様の方法を用いてポリエステル(C)を得た。

【0108】

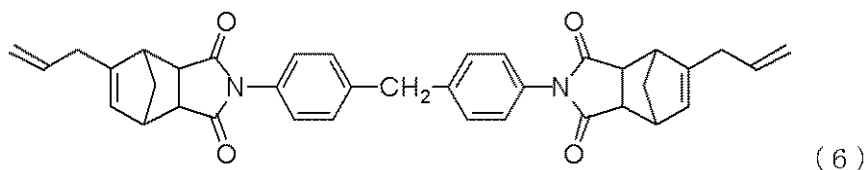
塗布層を構成する化合物例は以下のとおりである。

(化合物例)

・ナジイミド化合物:(I)下記式(6)で表される化合物を使用した。

【0109】

【化6】



40

【0110】

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

【0111】

- ・オキサゾリン化合物:(IIIA)

オキサゾリン基及びポリアルキレンオキシド鎖を有するアクリルポリマー エポクロス

50

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

・オキサゾリン化合物：(IIIB)

オキサゾリン基及びポリアルキレンオキシド鎖を有するアクリルポリマー エポクロス WS - 700 (株式会社日本触媒製、VOCフリータイプ)

【0112】

・エポキシ化合物：(IVA) ポリグリセロールポリグリシジルエーテルである、デナコール EX - 521 (ナガセケムテックス株式会社製)。

・エポキシ化合物：(IVB) エポキシ樹脂である、デナコール EX - 1410 (ナガセケムテックス株式会社製)。

10

【0113】

・縮合多環式芳香族を有するポリエステル樹脂：(VA)

下記組成で共重合したポリエステル樹脂の水分散体

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

・ポリエステル樹脂：(VB)

下記組成で共重合したポリエステル樹脂の水分散体

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

20

・アクリル樹脂：(VC) 下記組成で重合したアクリル樹脂の水分散体

エチルアクリレート / n - ブチルアクリレート / メチルメタクリレート / N - メチロールアクリルアミド / アクリル酸 = 65 / 21 / 10 / 2 / 2 (重量%) の乳化重合体 (乳化剤：アニオン系界面活性剤)

・ウレタン樹脂：(VD)

1, 6 - ヘキサンジオールとジエチルカーボネートからなる数平均分子量が 2000 のポリカーボネートポリオールを 400 部、ネオペンチルグリコールを 10.4 部、イソホロンジイソシアネート 58.4 部、ジメチロールブタン酸が 74.3 部からなるプレポリマーをトリエチルアミンで中和し、イソホロンジアミンで鎖延長して得られるウレタン樹脂の水分散体。

30

・ウレタン樹脂 (VE)

カルボン酸水分散型ポリエステルポリウレタン樹脂である、ハイドラン AP - 40 (DIC 株式会社製)

【0114】

・ヘキサメトキシメチルメラミン (VI)

【0115】

・粒子：(VIIA) 平均粒径 0.05 μm の酸性シリカ粒子

・粒子：(VIIB) 平均粒径 0.07 μm のシリカ粒子

・粒子：(VIIC) 平均粒径 0.15 μm のシリカ粒子

40

【0116】

実施例 1：

ポリエステル (A)、(B)、(C) をそれぞれ 89%、5%、6% の割合で混合した混合原料を最外層 (表層) の原料とし、ポリエステル (A)、(B) をそれぞれ 95%、5% の割合で混合した混合原料を中間層の原料として、2 台の押出機に各々を供給し、各々 285 で熔融した後、40 に設定した冷却ロール上に、2 種 3 層 (表層 / 中間層 / 表層 = 1 : 18 : 1 の吐出量) の層構成で共押し出し冷却固化させて未延伸シートを得た。次いで、ロール周速差を利用してフィルム温度 85 で縦方向に 3.4 倍延伸した後、この縦延伸フィルムの片面に、下記表 1 に示す塗布液 A1 を塗布し (第 1 塗布層の形成)、反対面に下記表 2 に示す塗布液 B3 を塗布し (第 2 塗布層の形成)、テンターに導き、横

50

方向に 1 2 0 で 3 . 7 倍延伸し、2 2 5 で熱処理を行った後、横方向に 2 % 弛緩し、第 1 塗布層の膜厚（乾燥後）が 0 . 0 5 μm 、第 2 塗布層の膜厚（乾燥後）が 0 . 1 0 μm の塗布層を有する厚さ 2 5 0 μm のポリエステルフィルムを得た。

【 0 1 1 7 】

得られたポリエステルフィルムを評価したところ、第 1 塗布層は液晶層との密着性は良好であり、また、外観も良好な結果であった。また、第 2 塗布層の絶対反射率を測定したところ、極小値は 6 0 0 nm で、その反射率は 5 . 0 % であり、ハードコート層を形成後のフィルムには明瞭な干渉ムラはなく、また密着性も良好であった。このフィルムの特性を下記表 3 に示す。

【 0 1 1 8 】

10

実施例 2 ~ 2 4 :

実施例 1 において、塗布剤組成を表 1 および表 2 に示す塗布剤組成に変更する以外は実施例 1 と同様に製造し、ポリエステルフィルムを得た。でき上がったポリエステルフィルムは表 3 に示すとおり、良好なものであった。

【 0 1 1 9 】

比較例 1 ~ 8 :

実施例 1 において、塗布剤組成を表 1 および表 2 に示す塗布剤組成に変更する、あるいは塗布層を設けないこと以外は実施例 1 と同様に製造し、ポリエステルフィルムを得た。でき上がった積層ポリエステルフィルムを評価したところ、表 4 に示すとおり、密着性が劣る場合、外観が悪い場合、表面抵抗が高く塵埃付着性が悪い場合が見られた。

20

【 0 1 2 0 】

【表 1】

塗布液	塗布剤組成（重量%）				
	I	VB	VD	VI	VIIA
A1	97	0	0	0	3
A2	67	0	0	30	3
C1	0	97	0	0	3
C2	0	0	97	0	3

30

【 0 1 2 1 】

【表 2】

塗布液	塗布剤組成（重量％）												
	IIA	IIIB	IIIA	IIIB	IVA	IVB	VA	VB	VC	VE	VI	VIIIB	VIIIC
B1	5	0	15	0	10	0	20	50	0	0	0	0	0
B2	8	0	10	0	10	0	20	52	0	0	0	0	0
B3	10	0	5	0	10	0	35	40	0	0	0	0	0
B4	10	0	5	0	0	10	35	40	0	0	0	0	0
B5	10	0	10	0	5	0	40	35	0	0	0	0	0
B6	10	0	0	10	5	0	40	35	0	0	0	0	0
B7	10	0	0	10	10	0	10	60	0	0	0	0	0
B8	10	0	5	0	5	0	10	70	0	0	0	0	0
B9	10	0	20	0	20	0	10	40	0	0	0	0	0
B10	15	0	10	0	10	0	15	50	0	0	0	0	0
B11	20	0	15	0	10	0	15	40	0	0	0	0	0
B12	30	0	10	0	10	0	10	40	0	0	0	0	0
B13	10	0	15	0	20	0	45	0	10	0	0	0	0
B14	10	0	10	0	15	0	35	0	0	30	0	0	0
B15	10	0	3	0	10	0	30	27	0	20	0	0	0
B16	10	0	5	0	10	0	15	57	0	0	0	3	0
B17	10	0	5	0	10	0	15	59	0	0	0	0	1
B18	10	0	20	0	20	0	0	50	0	0	0	0	0
B19	0	10	15	0	15	0	15	45	0	0	0	0	0
C3	0	0	20	0	20	0	0	60	0	0	0	0	0
C4	10	0	0	0	5	0	10	75	0	0	0	0	0
C5	10	0	5	0	0	0	10	75	0	0	0	0	0
C6	10	0	0	0	0	0	10	70	0	0	10	0	0
C7	10	0	0	0	0	0	10	60	0	0	20	0	0

【 0 1 2 2 】

10

20

【表 3】

	第 1 塗布層				第 2 塗布層					
	塗布液	膜厚 (μm)	密着性 1	外観	塗布液	膜厚 (μm)	ボトム波長 (nm)	絶対 反射率 極小値 (%)	干渉ムラ	密着性 2
実施例 1	A1	0.05	○	○	B3	0.10	600	5.0	◎	◎
実施例 2	A1	0.02	○	○	B3	0.10	600	5.0	◎	◎
実施例 3	A2	0.05	○	○	B3	0.10	600	5.0	◎	◎
実施例 4	A2	0.02	○	○	B3	0.10	600	5.0	◎	◎
実施例 5	A1	0.05	○	○	B1	0.10	600	4.2	○	◎
実施例 6	A1	0.05	○	○	B2	0.10	600	4.5	◎	◎
実施例 7	A1	0.05	○	○	B3	0.08	550	5.0	◎	◎
実施例 8	A1	0.05	○	○	B3	0.12	670	4.9	◎	◎
実施例 9	A1	0.05	○	○	B4	0.10	600	5.0	◎	◎
実施例 10	A1	0.05	○	○	B5	0.10	600	4.8	◎	◎
実施例 11	A1	0.05	○	○	B6	0.10	600	4.8	◎	◎
実施例 12	A1	0.05	○	○	B7	0.10	590	4.6	◎	◎
実施例 13	A1	0.05	○	○	B8	0.10	590	4.6	◎	◎
実施例 14	A1	0.05	○	○	B9	0.10	580	4.5	◎	◎
実施例 15	A1	0.05	○	○	B10	0.10	590	4.8	◎	◎
実施例 16	A1	0.05	○	○	B11	0.10	600	4.8	◎	◎
実施例 17	A1	0.05	○	○	B12	0.10	600	5.4	◎	◎
実施例 18	A1	0.05	○	○	B13	0.10	580	4.6	◎	◎
実施例 19	A1	0.05	○	○	B14	0.10	590	4.7	◎	◎
実施例 20	A1	0.05	○	○	B15	0.10	600	4.8	◎	◎
実施例 21	A1	0.05	○	○	B16	0.10	590	4.7	◎	◎
実施例 22	A1	0.05	○	○	B17	0.10	590	4.7	◎	◎
実施例 23	A1	0.05	○	○	B18	0.10	580	4.3	○	◎
実施例 24	A1	0.05	○	○	B19	0.10	590	4.7	◎	◎

【 0 1 2 3 】

【表 4】

	第 1 塗布層				第 2 塗布層					
	塗布液	膜厚 (μm)	密着性 1	外観	塗布液	膜厚 (μm)	ボトム波長 (nm)	絶対 反射率 極小値 (%)	干渉ムラ	密着性 2
比較例 1	—	—	△	○	B3	0.10	600	5.0	◎	◎
比較例 2	C1	0.05	○	×	B3	0.10	600	5.0	◎	◎
比較例 3	C2	0.05	○	×	B3	0.10	600	5.0	◎	◎
比較例 4	A1	0.05	○	○	C3	0.10	580	3.8	×	◎
比較例 5	A1	0.05	○	○	C4	0.10	600	4.8	◎	△
比較例 6	A1	0.05	○	○	C5	0.10	600	4.6	◎	○
比較例 7	A1	0.05	○	○	C6	0.10	600	4.8	◎	×
比較例 8	A1	0.05	○	○	C7	0.10	580	4.9	◎	×

10

20

30

40

50

【産業上の利用可能性】**【0124】**

本発明のフィルムは、例えば、液晶層との密着性、ハードコート層等の表面機能層との密着性および視認性を重視する用途に好適に利用することができる。

フロントページの続き

審査官 中村 勇介

(56)参考文献 特開2007-146015(JP,A)
特開2011-042177(JP,A)
特開2006-281731(JP,A)
特開2004-054161(JP,A)
国際公開第2010/143551(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B 1/00 - 43/00
C08J 7/04 - 7/06