

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-136792

(P2015-136792A)

(43) 公開日 平成27年7月30日(2015.7.30)

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

F1
B32B 27/36

テーマコード (参考)
4F100

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2014-7669 (P2014-7669)
(22) 出願日 平成26年1月20日 (2014.1.20)

(71) 出願人 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 西河 博以
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 川崎 陽一
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 井崎 公裕
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

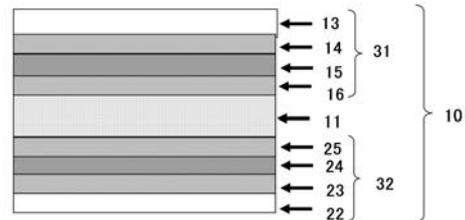
(54) 【発明の名称】 積層体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】耐擦傷性、可撓性に優れた高硬度の硬質表面を有するとともに、湿熱処理後の視認性、異物検知性、ハードコート密着性、耐衝撃性、カール性、成形性良好な積層体を提供する。

【解決手段】面配向 (P) が 0 . 0 5 ~ 0 . 1 5 であり、厚みが 1 2 5 ~ 3 5 0 μ m である、両面に塗布層を有するポリエステルフィルムを粘着剤層の両面に有し、露出する塗布層両面に厚み (乾燥後) が 2 ~ 1 0 0 μ m のハードコート層を有する積層体であり、当該積層体の全光線透過率が 9 0 % 以上であり、 8 5 % R H 雰囲気下、 1 0 0 時間の湿熱処理前後における積層体のフィルムヘーズ変化率 (H) が 1 . 5 % 以下である積層体。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

面配向 (P) が 0 . 0 5 ~ 0 . 1 5 であり、厚みが 1 2 5 ~ 3 5 0 μm である、両面に塗布層を有するポリエステルフィルムを粘着剤層の両面に有し、露出する塗布層両面に厚み (乾燥後) が 2 ~ 1 0 0 μm のハードコート層を有する積層体であり、当該積層体の全光線透過率が 9 0 % 以上であり、8 5 % R H 雰囲気下、1 0 0 時間の湿熱処理前後における積層体のフィルムヘーズ変化率 (H) が 1 . 5 % 以下であることを特徴とする積層体。

【請求項 2】

粘着剤層面側の塗布層が、不揮発成分として、架橋剤を 7 0 重量 % 以上含有する塗布液から形成されたものである請求項 1 記載の積層体。

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、車載用、建材用、光学用 (例えば、ディスプレイ表面保護用) などの各分野において、特に曲面ガラスの代替を目的とし、耐擦傷性、可撓性に優れた高硬度の硬質表面を有するとともに、湿熱処理後の視認性、異物検知性、ハードコート密着性、耐衝撃性、カール性、成形性良好な積層体に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

従来、液晶ディスプレイ、有機 EL ディスプレイ等の画像表示装置における画像表示面は、使用時に傷がつかないように、耐擦傷性を付与することが要求される。そのため、基材フィルム表面にハードコート層を積層したハードコートフィルムを用いることにより、画像表示装置の画像表示面の耐擦傷性を向上させている場合がある。

20

【0003】

基材フィルムにハードコート層を積層する方法として、基材フィルム上に、熱硬化性樹脂または紫外線硬化性樹脂等の光重合性樹脂を用いて、より硬い樹脂層を形成する方法など、種々の方法が提案されている。また、ハードコート層の種類によっては、ポリエステルフィルム同士を貼り合わせた際に積層体としての可撓性が不足して、フィルム積層体を折り曲げた際にハードコート層に割れが生じることがある (例えば、特許文献 1) 。

30

【0004】

電子部品用途に使用されるガラス代替として、ポリエステルフィルム積層体の使用を想定した場合には、恒温恒湿 (例えば、8 5 % R H 等) の雰囲気下において、必要な特性が安定していることを確認するために信頼性試験を行うのが一般的である。

【0005】

この場合、粘着剤層を介して、ポリエステルフィルムを貼り合わせた積層体構成においては、前記湿熱処理後、ポリエステルフィルム中の低分子量物、オリゴマー (主としてエステル環状三量体) が析出、結晶化することに起因する、フィルムヘーズ上昇に伴い、視認性が低下することがある。

【0006】

このため、オリゴマー析出防止策を講じる場合、例えば、特許文献 2 に記載されているオリゴマー析出防止層をポリエステルフィルム表面に積層した場合、オリゴマー析出は抑制される反面、機能層との密着性、例えば、ハードコート層との密着性には乏しい状況にある。

40

【0007】

一方、通常、汎用的に使用されているハードコート層用の易接着層 (例えば、特許文献 3) をポリエステルフィルム上に積層した場合、ハードコート層に対する密着性は良好な反面、オリゴマーの析出防止効果が不十分である。そのため、ポリエステルフィルム積層体の構成部材として使用する場合、湿熱処理後のポリエステルフィルムのオリゴマー析出防止と、ハードコート層に対する密着性という、相反する特性を高度なレベルで両立させ

50

た塗布層が必要とされている。

【0008】

また、近年、ディスプレイ用途などにおいては、製品の多様化に伴い、意匠性に特徴を持たせた製品設計が行われる場合があった。例えば、ディスプレイ構成部材として、曲面ガラスを使用する場合に、ポリエステルフィルム積層体による代替を考えた場合、当該積層体の成形性が不十分な場合には、所望する曲率を有する成形加工が困難になることがある。一方、積層体の成形加工は可能であっても、経時（例えば、24時間後）とともに積層体が成形前の、元の形状に復元することもある。

【0009】

そのため、ポリエステルフィルムを構成部材とする積層体においては、ポリエステルフィルム自体の有する適度な剛性と良好な成形性という、相反する特性を高度なレベルで両立させることが必要とされている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2013-35210号公報

【特許文献2】特許第5236586号

【特許文献3】特開2010-89307号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0011】

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、例えば、耐擦傷性、可撓性に優れた高硬度の硬質表面を有するとともに、湿熱処理後の視認性、異物検知性、ハードコート密着性、耐衝撃性、カール性、成形性良好な積層体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、上記実状に鑑み、鋭意検討した結果、特定の構成からなる積層体によれば、上記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。

【0013】

30

すなわち、本発明の要旨は、面配向（ P ）が $0.05 \sim 0.15$ であり、厚みが $125 \sim 350 \mu\text{m}$ である、両面に塗布層を有するポリエステルフィルムを粘着剤層の両面に有し、露出する塗布層両面に厚み（乾燥後）が $2 \sim 100 \mu\text{m}$ のハードコート層を有する積層体であり、当該積層体の全光線透過率が90%以上であり、85%RH雰囲気下、100時間の湿熱処理前後における積層体のフィルムヘーズ変化率（ H ）が1.5%以下であることを特徴とする積層体に存する。

【発明の効果】

【0014】

本発明は積層体に関し、例えば、曲面ガラスの代替として、耐擦傷性、可撓性に優れた高硬度の硬質表面を有するとともに、湿熱処理後の視認性、紫外線吸収性能、ハードコート密着性、耐衝撃性、成形性良好な積層体として好適であり、その工業的価値は高い。

40

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の積層体の一例を示す概略断面図

【図2】本発明の積層体の成形性評価に使用する金型の形状を示す模式図

【図3】本発明の積層体の成形性評価に使用する金型の形状を示す模式的断面図

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明における、積層体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積層構成であってもよく、例えば、2層、3層構成以外にも本発明の要旨を超えない限り、4層

50

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。

【0017】

本発明に使用するポリエステルは、一般的なジカルボン酸構成単位とジオール構成単位とからなる樹脂であり、ジカルボン酸構成単位に適したモノマーとしては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2-メチルテレフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、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、ピフェニルジカルボン酸、テトラレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、および、これらのエステル形成性誘導体、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサレンジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸、ペンタシクロドデカンジカルボン酸等の飽和脂環族ジカルボン酸、および、これらのエステル形成性誘導体などが例示される。

10

【0018】

ジオール構成単位に適したモノマーとしては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族ジオール類やポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどのポリエーテル化合物類、また、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,2-デカヒドロナフタレンジメタノール、1,3-デカヒドロナフタレンジメタノール、1,4-デカヒドロナフタレンジメタノール、1,5-デカヒドロナフタレンジメタノール、1,6-デカヒドロナフタレンジメタノール、2,7-デカヒドロナフタレンジメタノール、テトラレンジメタノール、ノルボルネンジメタノール、トリシクロドデカンジメタノール、ペンタシクロドデカンジメタノールなどの脂環族ジオール類、さらに、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビスフェノール、メチレンビスフェノール(ビスフェノールF)、4,4'-シクロヘキシリデンビスフェノール(ビスフェノールZ)、4,4'-スルホニルビスフェノール(ビスフェノールS)などのビスフェノール類、および、前記ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物が挙げられる。加えて、ヒドロキノン、レゾルシン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルベンゾフェノンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物、および、前記芳香族ジヒドロキシ化合物のアルキレンオキシド付加物などや環状アセタール骨格を有するジオールなどが例示される。

20

30

【0019】

上記のポリエステルにおいて、ジカルボン酸構成単位として芳香族ジカルボン酸、および、これらのエステル形成性誘導体が汎用性の観点から好ましく、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸類、または、それらのエステル形成性誘導体が好適である。全ジカルボン酸成分に対するテレフタル酸、および/または、イソフタル酸、および/または、ナフタレンジカルボン酸類の配合割合は、他のポリエステル系樹脂と混合する場合の相溶性などの観点から70mol%以上、好ましくは85mol%以上、特に好ましくは95mol%以上が好ましい。

40

【0020】

また、上記のポリエステルにおいて、ジオール構成単位としては、汎用性の観点から、エチレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族ジオール類が好ましく、分岐状脂肪族グリコールであるネオペンチルグリコールと脂環族グリコールである1,4-シクロヘキサジメタノールの適用が透明性、成形性の観点から好ましく、全ジオール成分中に10~60mol%が好ましく、15~50mol%が特に好ましい。さらに、これらのジオール構成単位に加えて、1,3-プロパンジオールや1,4-ブタンジオールを適用することが成形性の観点から望ましく、全ジオール成分中に70mol%以上が好ましく、特に好ましくは90mol%以上が好ましい。

50

【0021】

また、前記ポリエステルは、本発明の主旨を損なわない範囲でブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール等のモノアルコール類やトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の3価以上の多価アルコール、安息香酸、プロピオン酸、酪酸などのモノカルボン酸を原料モノマーとして用いることができる。

【0022】

好ましい実施形態において、本発明のポリエステルフィルムは共重合ポリエステル樹脂である。共重合ポリエステルは、上述のようなポリエステルに第三成分を共重合成分として共重合した共重合ポリエステルまたは2種類以上のホモポリエステルをブレンドして得ることができる。共重合ポリエステル樹脂フィルムの弾性率を制御する観点から、例えば、テレフタル酸およびエチレングリコールを主成分とする場合は、それ以外の第三成分を好ましくは3~50mol%、より好ましくは4~30mol%、さらに好ましくは5~20mol%含むことが好ましい。

10

【0023】

前記第三成分に関しては、特に限定されるわけではないが、ジカルボン酸成分としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸、ペンタシクロデカンジカルボン酸等の飽和脂環族ジカルボン酸、および、これらのエステル形成性誘導体などが挙げられ、これらから選択される1種以上を適宜選択して使用することができる。

20

【0024】

同様に第三成分として用いられる好適なジオール成分としては、トリメチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオールが挙げられ、これらから成る群より選択される1種以上を適宜選択して使用することができる。また、分岐状脂肪族グリコールであるネオペンチルグリコールや脂環族グリコールである1,4-シクロヘキサジメタノールを使用することもできる。さらに、これらのジオール構成単位に加えて、1,3-プロパンジオールや1,4-ブタンジオールを適用することが成形性の観点から望ましい。

30

【0025】

本発明においてポリエステルフィルムに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(PET)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、1,4-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。何れにしても本発明でいうポリエステルとは、通常60mol%以上、好ましくは80mol%以上がエチレンテレフタレート単位であるポリエチレンテレフタレート等であるポリエステルを指す。

40

【0026】

本発明において、ポリエステル層中には易滑性付与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

50

アルミニウム、酸化チタン等の粒子が挙げられる。また、特公昭59-5216号公報、特開昭59-217755号公報等に記載されている耐熱性有機粒子を用いてもよい。その他の耐熱性有機粒子の例として、熱硬化性尿素樹脂、熱硬化性フェノール樹脂、熱硬化性エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等が挙げられる。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。

【0027】

一方、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。

【0028】

ポリエステルフィルム中に含有される粒子の平均粒径は、0.2~3.0 μm の範囲であるのが好ましい。平均粒径が0.2 μm 未満の場合には、フィルム表面が平坦化し、フィルム製造工程における巻き特性が劣る場合がある。一方、平均粒径が3.0 μm を超える場合には、フィルム中に含まれる粒子起因の輝点発生により、視認性を重視する用途に適応困難になる場合がある。

【0029】

さらに、ポリエステル層中の粒子含有量は、通常、0.001~5重量%、好ましくは0.005~3重量%の範囲である。粒子含有量が0.001重量%未満の場合には、フィルムの易滑性が不十分な場合があり、一方、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。

【0030】

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を製造する任意の段階において添加することができるが、好ましくはエステル化の段階、もしくはエステル交換反応終了後、重縮合反応を進めてもよい。

【0031】

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。

【0032】

本発明の両面塗布フィルムを構成する基材のポリエステルフィルム中には耐候性を必要とする用途に対応するため、紫外線吸収剤を含有するのが好ましい。紫外線吸収剤は、紫外線吸収能を有する化合物で、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るものであれば特に限定されない。

【0033】

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。

【0034】

ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤としては、下記に限定されるものではないが、例えば、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシメチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシプロピル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシヘキシル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチル-3'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾ

10

20

30

40

50

ール、2 - [2' - ヒドロキシ - 5' - (メタクリロイルオキシエチル)フェニル] - 5 - クロロ - 2H - ベンゾトリアゾール、2 - [2' - ヒドロキシ - 5' - (メタクリロイルオキシエチル)フェニル] - 5 - メトキシ - 2H - ベンゾトリアゾール、2 - [2' - ドロキシ - 5' - (メタクリロイルオキシエチル)フェニル] - 5 - シアノ - 2H - ベンゾトリアゾール、2 - [2' - ヒドロキシ - 5' - (メタクリロイルオキシエチル)フェニル] - 5 - tert - ブチル - 2H - ベンゾトリアゾール、2 - [2' - ヒドロキシ - 5' - (メタクリロイルオキシエチル)フェニル] - 5 - ニトロ - 2H - ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

【0035】

環状イミノエステル系の紫外線吸収剤としては、下記に限定されるものではないが、例えば、2 - メチル - 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン、2 - ブチル - 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン、2 - フェニル - 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン、2 - (1 - または 2 - ナフチル) - 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン、2 - (4 - ビフェニル) - 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン、2 - p - ニトロフェニル - 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン、2 - m - ニトロフェニル - 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン、2 - p - ベンゾイルフェニル - 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン、2 - p - メトキシフェニル - 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン、2 - o - メトキシフェニル - 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン、2 - シクロヘキシル - 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン、2 - p - (または m -) フタルイミドフェニル - 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン、N - フェニル - 4 - (3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン - 2 - イル) フタルイミド、N - ベンゾイル - 4 - (3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン - 2 - イル) アニリン、N - ベンゾイル - N - メチル - 4 - (3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン - 2 - イル) アニリン、2 - (p - (N - メチルカルボニル)フェニル) - 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン、2, 2' - ビス(3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン)、2, 2' - エチレンビス(3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン)、2, 2' - テトラメチレンビス(3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン)、2, 2' - デカメチレンビス(3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン)、2, 2' - p - フェニレンビス(3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン)、2, 2' - m - フェニレンビス(3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン)、2, 2' - (4, 4' - ジフェニレン)ビス(3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン)、2, 2' - (2, 6 - または 1, 5 - ナフチレン)ビス(3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン)、2, 2' - (2 - メチル - p - フェニレン)ビス(3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン)、2, 2' - (2 - ニトロ - p - フェニレン)ビス(3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン)、2, 2' - (2 - クロロ - p - フェニレン)ビス(3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン)、2, 2' - (1, 4 - シクロヘキシレン)ビス(3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン)、1, 3, 5 - トリ(3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン - 2 - イル)ベンゼン、1, 3, 5 - トリ(3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン - 2 - イル)ナフタレン、2, 4, 6 - トリ(3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン - 2 - イル)ナフタレン、2, 8 - ジメチル - 4H, 6H - ベンゾ(1, 2 - d; 5, 4 - d')ビス(1, 3) - オキサジン - 4, 6 - ジオン、2, 7 - ジメチル - 4H, 9H - ベンゾ(1, 2 - d; 4, 5 - d')ビス(1, 3) - オキサジン - 4, 9 - ジオン、2, 8 - ジフェニル - 4H, 8H - ベンゾ(1, 2 - d; 5, 4 - d')ビス(1, 3) - オキサジン - 4, 6 - ジオン、2, 7 - ジフェニル - 4H, 9H - ベンゾ(1, 2 - d; 4, 5 - d')ビス(1, 3) - オキサジン - 4, 6 - ジオン、6, 6' - ビス(2 - メチル - 4H, 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン)、6, 6' - ビス(2 - エチル - 4H, 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン)、6, 6' - ビス(2 - フェニル - 4H, 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン)、6, 6' - メチレンビス(2 - メチル - 4H, 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン)、6, 6' - メチレンビス(2 - フェニル - 4H, 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン)、6, 6' - エチレンビス(2 - メチル - 4H, 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン)、6, 6' - エチレンビス(2 - フェニル - 4H, 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン)、6, 6' - ブチレンビス(2 - メチル - 4H, 3, 1

10

20

30

40

50

-ベンゾオキサジン-4-オン)、6,6'-ブチレンビス(2-フェニル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6,6'-オキシビス(2-メチル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6,6'-オキシビス(2-フェニル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6,6'-スルホニルビス(2-メチル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6,6'-スルホニルビス(2-フェニル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6,6'-カルボニルビス(2-メチル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7,7'-メチレンビス(2-メチル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7,7'-メチレンビス(2-フェニル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7,7'-ビス(2-メチル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7,7'-エチレンビス(2-メチル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7,7'-オキシビス(2-メチル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7,7'-スルホニルビス(2-メチル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7,7'-カルボニルビス(2-メチル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6,7'-ビス(2-メチル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6,7'-ビス(2-フェニル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6,7'-チレンビス(2-メチル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6,7'-メチレンビス(2-フェニル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)などが挙げられる。

10

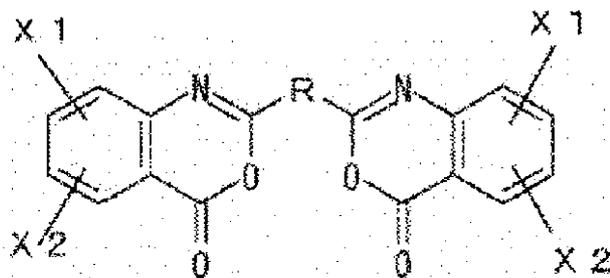
20

【0036】

上記化合物のうち、色調を考慮した場合、黄色味が付きにくいベンゾオキサジノン系の化合物が好適に用いられ、その例としては、下記の式(1)で表されるものがより好適に用いられる。

【0037】

【化1】



(1)

30

【0038】

上記式中、Rは2価の芳香族炭化水素基を表しX1およびX2はそれぞれ独立して水素または以下の官能基群から選ばれるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0039】

官能基群：アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、アルコキシル基、アリールオキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、エステル基、ニトロ基上記構造式で表される化合物の中でも、本発明においては、2,2-(1,4-フェニレン)ビス[4H-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン]が特に好ましい。

40

【0040】

本発明の両面塗布フィルムを構成するポリエステルフィルムは、紫外線吸収剤を通常、0.10~5.0重量%、好ましくは0.2~3.0重量%の範囲で含有するものである。紫外線吸収剤が0.10重量%未満の場合は、ポリエステルフィルムを透過する紫外線によって、フィルタ中の色素が劣化することがあり、5.0重量%を超える量の紫外線吸収剤を含有させた場合は、表面に紫外線吸収剤がブリードアウトし、接着性低下等、表面機能性の悪化を招くおそれがある。

50

【0041】

本発明の両面塗布フィルムを構成するポリエステルフィルムは、波長380nmの光線透過率について、2.0%以下が好ましく、より好ましくは1.0%以下である。波長380nmの光線透過率が2.0%より大きくなると、建材用等、屋外での使用において、特に紫外線吸収性能を必要とする際に対応困難になる場合がある。

【0042】

また、本発明における両面塗布フィルムの全光線透過率は90%以上であることが、透明性を特に必要とされる用途に対応可能になるために好ましく、さらに好ましくは92%以上である。全光線透過率が90%未満の場合、透明性が不十分となり、例えば、ガラス代替用等、特に視認性を重視する用途に対応困難となる場合がある。

10

【0043】

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。

【0044】

本発明のポリエステルフィルム積層体を構成する、両面塗布フィルムの厚みは、フィルムとして製膜可能な範囲であって、125~350 μ mである必要があり、好ましくは188~300 μ mの範囲である。

【0045】

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。

20

【0046】

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

30

【0047】

また、本発明におけ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70~120、好ましくは80~110で温度コントロールされた状態で機械方向および幅方向に同時に延伸し配向させる方法で、延伸倍率としては、面積倍率で4~50倍、好ましくは7~35倍、さらに好ましくは10~25倍である。そして、引き続き、170~250の温度で緊張下または30%以内の弛緩下で熱処理を行い、延伸配向フィルムを得る。上述の延伸方式を採用する同時二軸延伸装置に関しては、スクリー方式、パンタグラフ方式、リニア駆動方式等、従来から公知の延伸方式を採用することができる。

40

【0048】

さらに上述のポリエステルフィルムの延伸工程中にフィルム表面を処理する、いわゆる塗布延伸法(インラインコーティング)を施すことができる。塗布延伸法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、延伸と同時に塗布が可能になると共に塗布層の厚みを延伸倍率に応じて薄くすることができ、ポリエステルフィルムとして好適なフィルムを製造できる。

【0049】

50

本発明における両面塗布フィルムを構成する塗布層は、ハードコート層と良好な密着性を有し、かつ、高温高湿下（例えば、85、85%RH）における湿熱処理後においてもフィルムヘーズの上昇が極力小さいことが好ましい。

【0050】

本発明の積層体を構成する塗布層は、不揮発成分として、70重量%以上の架橋剤を含有する塗布液から形成された塗布層を有することが好ましい。なお、塗布液中には、本発明の主旨を損なわない範囲において、その他の成分を含有していても構わない。

【0051】

架橋剤とは、種々公知の架橋剤が使用でき、例えば、オキサゾリン化合物、メラミン化合物、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。これらの中でも特に、塗布層上に機能層を設ける用途に用いる場合、耐久密着性が向上するという観点から、オキサゾリン化合物が好適に用いられる。また、加熱によるフィルム表面へのエステル環状三量体の析出防止や、塗布層の耐久性や塗布性向上という観点からはメラミン化合物が好適に用いられる。

【0052】

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-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、これらの中から1種または2種以上の混合物を使用することができる。これらの中でも2-イソプロペニル-2-オキサゾリンが工業的にも入手しやすく好適である。他のモノマーは、付加重合性オキサゾリン基含有モノマーと共重合可能なモノマーであれば制限なく、例えばアルキル(メタ)アクリレート(アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基)等の(メタ)アクリル酸エステル類；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、スチレンスルホン酸およびその塩(ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、第三級アミン塩等)等の不飽和カルボン酸類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；(メタ)アクリルアミド、N-アルキル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド、(アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等)等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；エチレン、プロピレン等の-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、-不飽和モノマー類；スチレン、-メチルスチレン、等の、-不飽和芳香族モノマー等を挙げることができ、これらの中から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。

【0053】

本発明における両面塗布フィルムを構成する塗布層を形成する塗布液中に含有されるオキサゾリン化合物のオキサゾリン基量は、通常0.5~10mmol/g、好ましくは3~9mmol/g、より好ましくは5~8mmol/gの範囲である。上記範囲に使用することで、塗膜の耐久性が向上する。

【0054】

メラミン化合物とは、化合物中にメラミン構造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

10

20

30

40

50

、メラミン化合物としては、単量体、あるいは2量体以上の多量体のいずれであってもよく、あるいはこれらの混合物を用いてもよい。さらに、メラミンの一部に尿素等を共縮合したものも使用できるし、メラミン化合物の反応性を上げるために触媒を使用することも可能である。

【0055】

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

20

【0056】

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 , ω -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

【0057】

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、イソブタノイル酢酸メチル、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、 γ -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

50

【0058】

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。

【0059】

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。

【0060】

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。

【0061】

カルボジイミド系化合物に含有されるカルボジイミド基の含有量は、カルボジイミド当量（カルボジイミド基1molを与えるためのカルボジイミド化合物の重さ[g]）で、通常100～1000、好ましくは250～700、より好ましくは300～500の範囲である。上記範囲で使用することで、塗膜の耐久性が向上する。

【0062】

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。

【0063】

これらの架橋剤は単独でも2種類以上の併用でもあってもよいが、2種類以上組合せることにより、両立が困難であった機能層との密着性と加熱後のオリゴマー（エステル環状三量体）の析出防止性を向上させることを見出した。その中でも、特に機能層との密着性を向上させられるオキサゾリン化合物と、加熱後のオリゴマー（エステル環状三量体）の析出防止性が良好なメラミン化合物との組合せが最適であり、好ましい。

【0064】

また、本発明者らは、機能層との密着性をより向上させるためには、3種類の架橋剤を組み合わせることが有効であることを知見した。3種類以上の架橋剤の組合せとしては、架橋剤の1つとしてはメラミン化合物を選択することが好適であり、メラミン化合物との組合せる相手方の架橋剤としては、オキサゾリン化合物とエポキシ化合物、カルボジイミド系化合物とエポキシ化合物が特に好ましい。

【0065】

かかる架橋剤を含有する場合、同時に架橋を促進するための成分、例えば架橋触媒などを併用することができる。

【0066】

また、本発明の塗布層の形成には、塗布外観の向上や塗布層上に機能層が形成されたときの密着性の向上等のために、本発明の主旨を損なわない範囲において、バインダーポリマーを併用することも可能である。

【0067】

本発明における塗布層を構成するバインダーポリマーとは、高分子化合物安全性評価フ

10

20

30

40

50

ロースキーム（昭和60年11月 化学物質審議会主催）に準じて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定による数平均分子量（ M_n ）が1000以上の高分子化合物で、かつ造膜性を有するものと定義する。

【0068】

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等）、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレインミン、メチルセルロース、ヒロキシセルロース、でんぶん類等が挙げられる。これらの中でも、種々の表面機能層との密着性向上の観点からは、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。ただし、含有量が多くなると、加熱後のエステル環状三量体の析出防止性が悪化する場合があります。通常30重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下である。塗布層中に占める割合が、上記範囲を超える場合、加熱後のオリゴマー（エステル環状三量体）の析出抑制効果が不十分となる場合がある。

10

【0069】

また、塗布層の形成にはブロッキング、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。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 $1.0\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以下の範囲である。また、下限は滑り性をより効果的に向上させるために、好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.03\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは塗布層の膜厚よりも大きい範囲である。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。

20

【0070】

さらに本発明の主旨を損なわない範囲において、塗布層の形成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、顔料等を併用することも可能である。

【0071】

本発明における両面塗布フィルムを構成する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、架橋剤の割合は、70重量%以上であるのが好ましい。さらに好ましくは80重量%以上、最も好ましくは90重量%以上である。架橋剤の割合が70重量%未満の場合、ポリエステルフィルム加熱後、オリゴマー（エステル環状三量体）の析出抑制が困難な場合がある。

30

【0072】

加熱処理後のオリゴマー（エステル環状三量体）析出防止の観点から、架橋剤の一つにメラミンを選択する場合、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、メラミンの割合は、通常5～95重量%の範囲、好ましくは15～80重量%の範囲、特に好ましくは30～65重量%の範囲である。架橋剤の割合が上記範囲を外れる場合、加熱後のエステル環状三量体の析出抑制が不十分となる、あるいは、塗布外観が悪化する場合がある。

【0073】

また、両面塗布フィルムの塗布層の厚さ（乾燥後）として、通常 $0.003\sim 1\mu\text{m}$ の範囲であり、好ましくは $0.005\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.01\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ の範囲である。厚さが $0.003\mu\text{m}$ より薄い場合には、フィルムから析出するエステル環状三量体量が十分に少なくなることがある。また $1\mu\text{m}$ より厚い場合には、塗布層の外観悪化や、ブロッキング性低下などの不具合を生じる場合がある。

40

【0074】

ポリエステルフィルムに塗布液を塗布する方法としては、例えば、エアドクターコート、ブレードコート、ロッドコート、パーコート、ナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファロールコート、グラビアコート、キスロールコート、キャストコート、スプレイコート、カーテンコート、カレンダコート、押出コート等、従来公知の塗布方法を用いることができる。

50

【0075】

塗布剤のフィルムへの塗布性、密着性を改良するため、塗布前にフィルムに化学処理やコロナ放電処理、プラズマ処理等を施してもよい。

【0076】

塗布層中の各種成分の分析は、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。

【0077】

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。

10

【0078】

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。

【0079】

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。

20

【0080】

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。

【0081】

かくして得られた両面塗布フィルムの面配向(P)については、本発明における積層体構成にした後の成形性を良好とするために0.05～0.15の範囲であることを必須の要件とするものである。Pに関して、このましくは0.05～0.13の範囲である。Pが0.05未満の場合、積層体の成形性は良好である反面、フィルム製膜時、破断が多発する等の生産性が低下するようになり、積層体の構成部材として不適となる。一方、Pが0.15をこえる場合、積層体が、所望する成形性を得るのが困難になる。

30

【0082】

本発明の両面塗布フィルムにおいては、一方の塗布層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およ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。

40

【0083】

紫外線硬化性の多官能(メタ)アクリレートを含む組成物としては特に限定されるものではない。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1種類以上混合したもの、紫外線硬化性ハードコート剤として市販されているもの、ある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、その他の成分をさらに添加したものをを用いることができる。

【0084】

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

50

メチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(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、そしてウレタン(メタ)アクリレート等が挙げられる。成形性の観点より、ウレタン(メタ)アクリレートを主成分とするのが、本発明の用途上、好ましい。

【0085】

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、無機または有機の微粒子、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、光安定剤およ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製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。

10

【0086】

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。

【0087】

ハードコート層の塗布厚み(乾燥後)については、耐擦傷性、耐衝撃性、可撓性を考慮して、2~100 μm の範囲である必要がある。好ましくは5~90 μm 、さらに好ましくは10~80 μm の範囲がよい。塗布厚み(乾燥後)が2 μm 未満の場合、耐擦傷性、耐衝撃性が不十分になる。一方、100 μm を超える場合には可撓性が不十分となる。

20

【0088】

また、両面塗布フィルムには、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】

かくして得られた両面塗布フィルムのフィルム内部ヘーズは例えば、ガラス代替用を想定した場合には、0.6%以下であるのが好ましく、さらに好ましくは0.4%以下である。当該範囲が0.6%を越える場合には、ポリエステルフィルム積層体を通して、光を透過させた際に視認性に乏しい等の不具合を生じるようになる。

30

【0090】

本発明において、両面塗布フィルムに関して、前記フィルム内部ヘーズを0.6%以下におさえるための具体的手法として、例えば、両面塗布フィルムにおいて、積層構成のポリエステルフィルムを使用する場合には、中間層の粒子含有量を実質的に0%に抑えると共に、表層の粒子量を表層のポリエステル層厚みを極力薄くした状態で粒子含有量を多くするのが、より高度な透明性を有する両面塗布フィルムが得られる点で好ましい。

【0091】

次に本発明における積層体を構成する粘着剤層について、以下に説明する。本発明における粘着剤層とは粘着性を有する材料から構成される層を意味し、本発明における主旨を損なわない範囲において、従来から公知の材料を用いることができる。具体例の一つとして、アクリル系粘着剤を使用する場合について、以下に説明する。

40

【0092】

本発明において、アクリル系粘着剤とは、アクリル系モノマーを必須の単量体(モノマー)成分として形成されるアクリル系ポリマーをベースポリマーとして含有する粘着剤層のことを意味する。当該アクリル系ポリマーは、直鎖または分岐鎖状のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルおよび/または(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルを必須のモノマー成分として(さらに好ましくは、主たるモノマー成分として)形成されるアクリル系ポリマーであることが好ましい。さらに、アクリル系ポリマーは、直鎖または分岐鎖状のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルコキシアルキルエステルを必須のモノマー成分として形成されたアク

50

リル系ポリマーであることが特に好ましい。すなわち、本発明の粘着剤層は、直鎖または分岐鎖状のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルコキシアルキルエステルを必須のモノマー成分として形成されたアクリル系粘着剤層であることが特に好ましい。

【0093】

また、本発明の粘着剤層におけるベースポリマーであるアクリル系ポリマーを形成するモノマー成分には、さらに、極性基含有単量体、多官能性単量体やその他の共重合性単量体が共重合モノマー成分として含まれていてもよい。

【0094】

なお、上記の「(メタ)アクリル」とは、「アクリル」および/または「メタクリル」を表し、他も同様である。また、特に限定されないが、ベースポリマーであるアクリル系ポリマーの本発明の粘着剤層中の含有量は、粘着剤層の総重量(100重量%)に対して、60重量%以上が好ましく、さらに好ましくは80重量%以上である。

【0095】

上記アクリル系ポリマーを形成する必須のモノマー成分として、直鎖または分岐鎖状のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル(以下、単に「(メタ)アクリル酸アルキルエステル」と略記する場合がある)を好適に用いることができる。上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルの具体例として、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸s-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸イソペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸ノナデシル、(メタ)アクリル酸エイコシルなどのアルキル基の炭素数が1~20の(メタ)アクリル酸アルキルエステル等が例示される。また、(メタ)アクリル酸アルキルエステルは単独、または2種以上を併用してもよい。中でも、アルキル基の炭素数が2~14の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、より好ましくはアルキル基の炭素数が2~10の(メタ)アクリル酸アルキルエステルである。特に、アクリル酸2-エチルヘキシル(2EHA)が好ましい。

【0096】

また、上記のアクリル系ポリマーを形成する必須のモノマー成分(さらに好ましくは、主たるモノマー成分)としては、(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル[アルコキシアルキル(メタ)アクリレート]も好適に用いることができる。特に好ましくは、アクリル酸アルコキシアルキルエステル[アルコキシアルキルアクリレート]である。(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、特に限定されないが、例えば、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸メトキシトリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸3-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-エトキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸4-エトキシブチルなどが挙げられる。上記(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルは単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。これらの中でも、アクリル酸2-メトキシエチル(2MEA)が好ましい。

【0097】

なお、上記のアクリル系ポリマーを形成する必須のモノマー成分[(メタ)アクリル酸アルキルエステルおよび/または(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル]の含有量は、粘着剤層の接着性の観点から、アクリル系ポリマーを形成するモノマー成分全量

10

20

30

40

50

(100重量%)に対して、5重量%以上(例えば、5~100重量%)が好ましく、より好ましくは5~95重量%である。なお、モノマー成分として、(メタ)アクリル酸アルキルエステルおよび(メタ)アクリル酸アルコキシアリルエステルの両方が用いられている場合は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの含有量と(メタ)アクリル酸アルコキシアリルエステルの含有量の合計量(合計含有量)が上記の範囲を満たせばよい。

【0098】

上記の中でも、アクリル系ポリマーを形成する必須のモノマー成分として、(メタ)アクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルコキシアリルエステルの両方が用いられることが好ましい。その場合には、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの含有量は、アクリル系ポリマーを形成するモノマー成分全量(100重量%)に対して、5~95重量%が好ましく、より好ましくは10~90重量%、さらに好ましくは65~80重量%、最も好ましくは65~75重量%である。含有量が95重量%を超えると接着性が低下する場合があります、5重量%未満では粘着剤層の弾性率が高くなりすぎる場合がある。また、アクリル酸アルコキシアリルエステルの含有量は、アクリル系ポリマーを形成するモノマー成分全量(100重量%)に対して、10~45重量%が好ましく、より好ましくは10~40重量%、さらに好ましくは20~35重量%である。当該含有量が45重量%を超えると粘着剤層の弾性率が高くなりすぎる場合があり、10重量%未満では接着性が低下する場合があります。

【0099】

上記の極性基含有単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イソクロトン酸などのカルボキシル基含有単量体またはその無水物(無水マレイン酸など)；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアリル、ビニルアルコール、アリルアルコールなどのヒドロキシル基(水酸基)含有単量体；(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミドなどのアミド基含有単量体；(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸t-ブチルアミノエチルなどのアミノ基含有単量体；(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸メチルグリシジルなどのグリシジル基含有単量体；アクリロニトリルやメタクリロニトリルなどのシアノ基含有単量体；N-ビニル-2-ピロリドン、(メタ)アクリロイルモルホリンの他、N-ビニルピリジン、N-ビニルペリドン、N-ビニルピリミジン、N-ビニルペラジン、N-ビニルピロール、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルオキサゾール等の複素環含有ビニル系単量体；ビニルスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸基含有単量体；2-ヒドロキシエチルアクリロイルフォスフェートなどのリン酸基含有単量体；シクロヘキシルマレイミド、イソプロピルマレイミドなどのイミド基含有単量体；2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどのイソシアネート基含有単量体などが挙げられる。上記極性基含有単量体は単独でまたは2種以上組み合わせ使用することができる。極性基含有単量体としては、上記の中でも、カルボキシル基含有単量体またはその酸無水物、ヒドロキシル基含有単量体、アミノ基含有単量体、アミド基含有単量体、複素環含有ビニル系単量体が好ましく、特に好ましくはアクリル酸(AA)、アクリル酸4-ヒドロキシブチル(4HBA)、N-ビニル-2-ピロリドン(NVP)、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド(HEAA)である。

【0100】

上記の極性基含有単量体の含有量は、アクリル系ポリマーを形成するモノマー成分100重量%に対して、15重量%以下が好ましい。15重量%を超える場合、粘着剤層の凝集力が高くなりすぎ、その結果、貯蔵弾性率(23)が高くなりすぎて、応力緩和性が低下する場合があります。0.01重量%未満の場合、接着性が低下する場合があります。

【0101】

上記の中でも、特にヒドロキシル基含有単量体の含有量は、アクリル系ポリマーを形成するモノマー成分100重量%に対して、5重量%以下が好ましい。当該含有量が5重量%を超えると粘着剤層の凝集力が高くなりすぎ、貯蔵弾性率(23)が高くなりすぎて、応力緩和性が低下する場合がある。ヒドロキシル基含有単量体以外の極性基含有単量体(特に、カルボキシル基含有単量体、アミド基含有単量体、アミノ基含有単量体、複素環含有ビニル系単量体)の含有量は、アクリル系ポリマーを形成するモノマー成分100重量%に対して、15重量%以下が好ましい。当該含有量が15重量%を超えると粘着剤層の凝集力が高くなりすぎ、貯蔵弾性率(23)が高くなりすぎて、応力緩和性が低下する場合がある。

10

【0102】

上記の多官能性単量体としては、例えば、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(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、ペンタエリスリトールジ(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、トリメチロールプロパントリ(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、アリル(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレートなどが挙げられる。上記多官能性単量体は単独でまたは2種以上組み合わせで使用することができる。多官能性単量体としては、上記の中でも、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート(TMP(T)A)が好ましい。

20

【0103】

上記多官能性単量体の含有量は、アクリル系ポリマーを形成するモノマー成分全量100重量%に対して0.5重量%以下が好ましい。当該含有量が0.5重量%を超えると、例えば、粘着剤層の凝集力が高くなりすぎ、応力緩和性が低下する場合がある。

【0104】

また、上記の極性基含有単量体や多官能性単量体以外の共重合性単量体(その他の共重合性単量体)としては、例えば、シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等の脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルやフェニル(メタ)アクリレート等の芳香族炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルなどの前述の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルや極性基含有単量体や多官能性単量体以外の(メタ)アクリル酸エステル; 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類; スチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物; エチレン、ブタジエン、イソプレン、イソブチレンなどのオレフィンまたはジエン類; ビニルアルキルエーテルなどのビニルエーテル類; 塩化ビニルなどが挙げられる。

30

【0105】

上記アクリル系ポリマーは、上記のモノマー成分を従来公知あるいは慣用の重合方法により重合して調製することができる。アクリル系ポリマーの重合方法としては、例えば、溶液重合方法、乳化重合方法、塊状重合方法や活性エネルギー線照射による重合方法(活性エネルギー線重合方法)などが挙げられる。上記の中でも透明性、耐水性、製造コスト等の点で、溶液重合方法、活性エネルギー線重合方法が好ましく、特に比較的厚い粘着剤層を形成する場合には、活性エネルギー線重合(光重合と称する場合がある)方法が好ましく、中でも、紫外線照射による紫外線重合方法が好ましい。

40

【0106】

上記の活性エネルギー線重合(光重合)に際して照射される活性エネルギー線として、例えば、線、線、線、中性子線、電子線などの電離性放射線や、紫外線などが挙げられ、中でも、紫外線が本発明の用途上、好適である。また、活性エネルギー線の照射エネルギー、照射時間、照射方法などは本発明の主旨を損なわない範囲であれば、特に限定

50

されるわけではない。

【0107】

また、前記溶液重合に際しては、各種の一般的な溶剤を用いることができる。このような溶剤としては、酢酸エチル、酢酸 n - ブチル等のエステル類；トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類；n - ヘキサン、n - ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類などの有機溶剤が挙げられる。溶剤は単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0108】

上記のアクリル系ポリマーの調製に際しては、重合反応の種類に応じて、熱重合開始剤や光重合開始剤（光開始剤）などの重合開始剤を用いることができる。重合開始剤は単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

10

【0109】

上記光重合開始剤としては、特に制限されず、例えば、ベンゾインエーテル系光重合開始剤、アセトフェノン系光重合開始剤、 α -ケトール系光重合開始剤、芳香族スルホニルクロリド系光重合開始剤、光活性オキシム系光重合開始剤、ベンゾイン系光重合開始剤、ベンジル系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤、ケタール系光重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤などを用いることができる。光重合開始剤の使用量に関しては、特に限定されるわけではないが、例えば、アクリル系ポリマーを形成するモノマー成分全量100重量部に対して0.01～0.2重量部の範囲が好ましい。

20

【0110】

ベンゾインエーテル系光重合開始剤の具体例として、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、アニソールメチルエーテルなどが挙げられる。アセトフェノン系光重合開始剤としては、例えば、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-(α -ブチル)ジクロロアセトフェノンなどが挙げられる。 α -ケトール系光重合開始剤としては、例えば、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノン、1-[4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル]-2-メチルプロパン-1-オンなどが挙げられる。芳香族スルホニルクロリド系光重合開始剤の具体例としては、2-ナフタレンスルホニルクロライドなどが挙げられる。光活性オキシム系光重合開始剤としては、例えば、1-フェニル-1,1-プロパンジオン-2-(α -エトキシカルボニル)-オキシムなどが挙げられる。ベンゾイン系光重合開始剤には、例えば、ベンゾインなどが含まれる。ベンジル系光重合開始剤には、例えば、ベンジルなどが含まれる。ベンゾフェノン系光重合開始剤の具体例として、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ポリビニルベンゾフェノン、 α -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどが例示される。ケタール系光重合開始剤の具体例として、ベンジルジメチルケタールなどが含まれる。チオキサントン系光重合開始剤の具体例として、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、ドデシルチオキサントンなどが含まれる。

30

40

【0111】

上記熱重合開始剤の具体例として、アゾ系重合開始剤〔例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸)ジメチル、4,4'-アゾビス-4-シアノバレリアン酸、アゾビスイソバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二硫酸塩、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロ

50

ライドなど]、過氧化物系重合開始剤(例えば、ジベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルマレートなど)、レドックス系重合開始剤などが挙げられる。熱重合開始剤の使用量としては、本発明の主旨を損なわない範囲特に制限されず、従来、熱重合開始剤として利用可能な範囲であればよい。

【0112】

本発明の粘着剤層には、必要に応じて、架橋剤、架橋促進剤、粘着付与剤(例えば、ロジン誘導体樹脂、ポリテルペン樹脂、石油樹脂、油溶性フェノール樹脂など)、老化防止剤、充填剤、着色剤(顔料や染料など)、紫外線吸収剤、酸化防止剤、連鎖移動剤、可塑剤、軟化剤、界面活性剤、帯電防止剤等を本発明の特性を損なわない範囲で必要に応じて用いることができる。

10

【0113】

上記架橋剤は、粘着剤層のベースポリマーを架橋することにより、粘着剤層のゲル分率をコントロールすることができる。架橋剤としては、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、メラミン系架橋剤、過氧化物系架橋剤の他、尿素系架橋剤、金属アルコキシド系架橋剤、金属キレート系架橋剤、金属塩系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、アミン系架橋剤などが挙げられ、イソシアネート系架橋剤やエポキシ系架橋剤を好適に用いることができる。架橋剤は単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0114】

本発明における積層体の粘着剤層厚み(乾燥後)としては、通常25~200 μm の範囲であり、好ましくは25 μm ~100 μm の範囲である。粘着剤層の厚みが25 μm 以下の場合、所望する粘着力を得るのが困難な場合がある。一方、粘着剤層厚みが200 μm をこえる場合には、粘着剤層の硬化が不十分になり、作業性低下等の不具合を生じる場合がある。

20

【0115】

かくして得られた、積層体に関して、例えば、タッチパネル用等、長時間、高温雰囲気下にさらされた後であっても、高度な透明性が必要とされる。かかる観点より、積層体の全光線透過率は90%以上である必要がある。全光線透過率に関して、好ましくは92%以上がよい。積層体の全光線透過率が90%未満の場合、視認性が不十分となり、例えば、曲面ガラスの代替用途への適用が困難になる。さらに、積層体における、フィルムヘーズは1.5%以下であるのが好ましく、さらに好ましくは1.3%以下である。フィルムヘーズが1.5%未満の場合、例えば、ガラス代替用途など、特に高度な視認性を必要とする用途に適用困難になる場合がある。

30

【0116】

また、積層体においては、電子部品用途への適用を考慮して、85、85%RH雰囲気下で100時間、湿熱処理する前後におけるフィルムヘーズ変化量(H)は、1.5%以下である必要がある。Hに関して、好ましくは0.7%以下、さらに好ましくは0.3%以下である。Hが1.5%を超える場合には、オリゴマー(エステル環状三量体)の析出によるフィルムヘーズ上昇に伴い、視認性が低下し、例えば、タッチパネル用等、高度な視認性が必要とされる光学用途に対応困難となる。

40

【0117】

本発明における積層体のフィルム厚みは耐衝撃性、取扱い性を考慮して、300~900 μm の範囲であるのが好ましい。さらに好ましくは400~700 μm の範囲がよい。フィルム厚みが300 μm 未満の場合には、耐衝撃性が不足する場合があり、一方、900 μm を超える場合には、取扱い時の作業性が低下する等の不具合を生じる場合がある。

【実施例】

【0118】

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は次のとおりである。

50

【0119】

(1) ポリエステルの固有粘度 (dl/g) の測定

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

【0120】

(2) 平均粒径 (d50)

島津製作所製遠心沈降式粒度分布測定装置 (SA-CP3型) を用いて測定した等価球形分布における積算体積分率 50% の粒径を平均粒径 d50 とした。

【0121】

(3) ポリエステルフィルムのフィルム内部ヘーズ測定

試料フィルムを用いて、JIS-K-7136 に準拠したスガ試験株式会社製ヘーズメーター装置 (型式: HZ-2) を用いて、エタノール溶液を充填したガラス製セルのヘーズ値を 0% とし、試料フィルムの試験片を同セル中に浸漬した状態で、フィルム内部ヘーズを測定した。

【0122】

(4) フィルムヘーズの測定

測定用試料フィルム (および積層体) を JIS-K-7136 に準じ、株式会社村上色彩技術研究所製ヘーズメーター「HM-150」により、フィルムヘーズを測定した。

【0123】

(5) フィルムの厚み斑

試料フィルムを用いて、横延伸方向に 3 m、縦延伸方向に 5 cm の長さの連続したテープ状サンプルを巻き取り、フィルム厚み連続測定機 (アンリツ株式会社製) にてフィルムの厚みを測定し、レコーダーに記録する。チャートより、厚みの最大値 (dmax)、最小値 (dmin)、平均値 (d) を求め、下記式にて厚み斑 (%) を算出した。なお、横延伸方向の長さが 3 m に満たない場合は、つなぎ合せて行う。なお、つないだ部分については上記データ解析から除外する。測定は 3 回行い、その平均値を求め、下記判定基準により判定を行った。

$$\text{厚み斑}(\%) = ((d_{\max} - d_{\min}) / d) \times 100$$

(判定基準)

: 厚み斑が 3% 以下

x: 厚み斑が 3% を超える

【0124】

(6) 面配向係数 (P)

試料フィルムを用いて、JIS K 7142-1996 5.1 (A法) により、ナトリウム D 線を光源とし、アッペ屈折計によりフィルム長手方向の屈折率 (nx)、幅方向の屈折率 (ny)、厚み方向の屈折率 (nz) を測定し、下記式によって面配向係数 (P) を算出した。

$$P = (n_x + n_y) / 2 - n_z$$

【0125】

(7) 湿熱処理前後における、積層体のフィルムヘーズ変化率 (H) の測定 (実用特性代用評価)

実施例および比較例で得られた、各積層体において、恒温恒湿槽中、85、85%RH 雰囲気下において 100 時間放置した後、(4) 項の方法でフィルムヘーズを測定した (ヘーズ 1)。同じサンプルで未処理の状態のフィルムヘーズ (ヘーズ 2) との差を持って、H を算出した。

$$H = (\text{ヘーズ}1) - (\text{ヘーズ}2)$$

H が低いほど、湿熱処理によるオリゴマーの析出が少なく、良好であることを示す。

(判定基準)

: H が 0.3% 以下であり、特に視認性良好

10

20

30

40

50

- : Hが0.3%を超えて、0.7%以下であり、良好
- : Hが0.7%を超えて、1.5%以下である（実用上、問題になる場合がある）
- x: Hが1.5%を超える（実用上、問題になるレベル）

【0126】

(8) ハードコート層の密着性評価

得られた積層体のハードコート層表面を用いて、100個の升目状の切り傷を、隙間間隔1mmのカッターガイドを用いて付けた。次いで、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）を升目上の切り傷面に貼り付け、2.0kgのローラーを20往復して完全に付着させた後、180度の剥離角度で急激に剥がした後の剥離面を観察し、下記判定基準により判定を行った。

（判定基準）

- : 剥離面積が5%未満
- : 剥離面積が5%以上20%未満
- : 剥離面積が20%以上50%未満
- x: 剥離面積が50%以上

【0127】

(9) 積層体の異物検知性評価（実用特性代用評価）

実施例、比較例の各積層体作製の際に、粘着剤組成物作製時に50 μ m以上のサイズの黒色金属粉（異物）を50個/m²になるように混入し、積層体を作製した。次に、得られた積層体の第1両面塗布フィルム側および第2両面塗布フィルム側の各々より、貼り合わせたままの状態でもHIROX社製デジタルマイクロスコープ（型式：KH-7700）により、粘着剤層の異物観察を行い、下記判定基準により判定を行った。

（判定基準）

- : 積層体構成で、粘着剤層中の異物検査が可能であり、検査が容易（実用上、問題ないレベル）
- x: 積層体構成では粘着剤層の異物検査が困難（実用上、問題あるレベル）

【0128】

(10) 積層体の湿熱処理後の視認性評価（オリゴマー封止性の代用評価）

実施例、比較例の各積層体を用いて恒温槽中にて、85%RHの雰囲気下で100時間放置した後、積層体状態で、粘着剤層の観察の可否について、下記判定基準により、判定を行った。

（判定基準）

- : 積層体構成で、粘着剤層の検査をすることが可能であり、検査が容易（実用上、問題ないレベル）
- x: フィルムヘーズが上昇しているため、積層体構成では粘着剤層の検査が困難（実用上、問題あるレベル）

【0129】

(11) 積層体のハードコート層表面の耐擦傷性評価（実用特性代用評価）

太平理化工業社専用治具（5cm×7cm, 500g）にシート状コットン（旭化成社製ベンコット）を巻き付け、第1ハードコートフィルム、第2ハードコートフィルムのハードコート層表面を30往復（15cm長の範囲）した。その後、擦った箇所を三波長蛍光灯下、目視観察し、下記判定基準により、判定を行った。

（判定基準）

- : キズ発生頻度が3本以下
 - x: キズ発生頻度が3本を超える
- は実用上、問題ないレベル

【0130】

(12) 積層体のカール性評価（実用特性代用評価）

積層体を一片が10cmの正方形になるように切り出して、測定用試料とした後、この試料を150℃に設定した熱風式循環炉内で、60分間熱処理する。次に試料を水平な台

10

20

30

40

50

に置き、水平面から浮き上がった四隅の高さを測定し、この平均値をカール値とした。

(判定基準)

：カール値が3 mm以下(実用上、問題ないレベル)

x：カール値が3 mmを越える(実用上、問題あるレベル)

上記判定により、熱処理後の積層体平面性評価を行うことで、より、高精度なフィルム積層体をえることが可能となる。

【0131】

(13) 積層体の紫外線吸収性能評価(実用特性代用評価)

積層体を用いて、分光光度計(株式会社島津製作所製UV-3100PC型)により、スキャン速度を低速、サンプリングピッチを2 nm、波長300~700 nm領域で連続的に光線透過率を測定し、380 nm波長での光線透過率を測定した。

10

【0132】

(14) 積層体の可撓性評価(実用特性代用評価)

積層体を、直径80 mmの円筒に巻き付けて評価し、巻付けた後にハードコート層のクラックや剥離の有無を観察し、下記判定基準により、判定を行った。

(判定基準)

：ハードコート層のクラックや剥離がない(実用上、問題ないレベル)

x：ハードコート層のクラックや剥離が観察される(実用上、問題あるレベル)

【0133】

(15) 積層体の耐衝撃性評価(実用特性代用評価)

JIS K 5600-5-3に基づいて1/4インチの鉄球を取り付けたデュボン式衝撃試験機を用いて行った。試料台に試験用フィルム積層体を置き、50 cmの高さから500 gの重りを落下させた後、試験片のハードコート層表面を観察し、下記判定基準により判定を行った。

20

(判定基準)

：ハードコート層表面にわずかな白化が確認される(実用上、問題ないレベル)

：ハードコート層表面に微細なクラックが確認される(実用上、問題になる場合があるレベル)

x：ハードコート層表面にクラックが確認される(実用上、問題あるレベル)

【0134】

(16) 積層体の成形性評価(実用特性代用評価)

積層体を用いて、幅7 cm、長さ14 cm、高さ2 cmで両端にR(曲率半径)が、各5 mm、10 mm、15 mmである、SUS製の3種類の金型表面に実施例および比較例で得られた各積層体を貼りあわせ、その積層体表面を被覆するように、SUS製の金型(厚み5 mm)をとりつけた。次に、積層体を介して、前記凹凸の金型をとりつけた状態のまま、120、15分間、20 kg/cm²の圧力下、加熱加圧成形を行った。取り出した各積層体につき、下記判定基準により、判定を行った。

30

(判定基準)

：成形性が良好であり、積層体を成形後、24時間経過しても形状が復元せず、成形後の形状を維持する(実用上、問題ないレベル)

40

：成形性が良好であり、積層体を成形後、24時間経過すると、わずかに形状が復元する傾向にあるが、実用上、問題ないレベルである

x：成形性が不良であり、金型に積層体が追従しないか、または、積層体を成形後、24時間経過すると成形前の形状に復元する、あるいは積層体表面のハードコート層にクラックが発生する(実用上、問題あるレベル)

【0135】

(17) 総合評価(実用特性代用評価)

実施例および比較例において製造した、積層体を用いて、湿熱処理後の視認性、異物検知性、ハードコート密着性、耐衝撃性、可撓性、カール性、成形性、耐擦傷性の各評価項目につき、下記判定基準により総合評価を行った。

50

(判定基準)

：湿熱処理後の視認性、異物検知性、ハードコート密着性、耐衝撃性、可撓性、カール性、成形性、耐擦傷性の全てが (実用上、問題ないレベル)

：湿熱処理後の視認性、異物検知性、ハードコート密着性、耐衝撃性、可撓性、カール性、成形性、耐擦傷性の内、少なくとも一つが (実用上、問題になる場合があるレベル)

×：湿熱処理後の視認性、異物検知性、ハードコート密着性、耐衝撃性、可撓性、カール性、成形性、耐擦傷性の内、少なくとも一つが× (実用上、問題あるレベル)

【0136】

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。

10

ポリエステルの製造

製造例1 (ポリエステルA1)

ジメチルテレフタレート100部、エチレングリコール60部および酢酸マグネシウム・4水塩0.09部を反応器にとり、加熱昇温すると共にメタノールを留去し、エステル交換反応を行い、反応開始から4時間を要して230に昇温し、実質的にエステル交換反応を終了した。次いで、エチレングリコールスラリーエチルアシッドフォスフェート0.04部、三酸化アンチモン0.03部を添加した後、100分で温度を280、圧力を15mmHgに達せしめ、以後も徐々に圧力を減じ、最終的に0.3mmHgとした。4時間後、系内を常圧に戻し、固有粘度0.61 (dl/g)のポリエステルA1を得た。

20

【0137】

製造例2 (ポリエステルA2)

ポリエステル(A1)の製造方法において、エチルアシッドフォスフェートを添加後、平均粒径が2.3μmのシリカ粒子をポリエステルに対する含有量が0.3重量%となるように添加した以外は、ポリエステル(A)の製造方法と同様の方法を用いて固有粘度は0.62 (dl/g)のポリエステルA2を得た。

【0138】

製造例3 (ポリエステルA3)

ポリエステル(A1)をベント付き二軸押出機に供して、紫外線吸収剤として2,2-(1,4-フェニレン)ビス[4H-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン] (CYTEC社製 CYASORB UV-3638 分子量369 ベンゾオキサジノン系)を10重量%濃度となるように供給して溶融混練りしてチップ化を行い、紫外線吸収剤マスターバッチポリエステル(A3)を作製した。得られたポリエステル(A5)の極限粘度は、0.59 (dl/g)であった。

30

【0139】

製造例4 (ポリエステルA4)

出発原料をテレフタル酸ジメチル100重量部とエチレングリコール54重量部と1,4-シクロヘキサジメタノール25重量部とし、触媒としてテトラブチルチタネート0.011重量部を反応器にとり、反応開始温度を150とし、メタノールの留去とともに徐々に反応温度を上昇させ、3時間後に230とし、さらに1時間反応を継続した。その後、温度を230から徐々に昇温すると共に圧力を常圧より徐々に減じ、最終的に温度を280、圧力を0.3mmHgとした。反応開始後、反応槽の攪拌動力の変化により、極限粘度0.68 (dl/g)に相当する時点で反応を停止し、窒素加圧下ポリマーを吐出させた。得られたポリエステル(A4)の極限粘度は0.68 (dl/g)、1,4-シクロヘキサジメタノール(以下、CHDMと略記する場合がある。)の含有量は33モル%であった。

40

【0140】

製造例5 (ポリエステルA5)

ジカルボン酸成分としてイソフタル酸およびテレフタル酸、多価アルコール成分として

50

エチレングリコールをそれぞれ使用し、定法の溶融重縮合法で製造したものを使用した。この原料のジカルボン酸成分中、イソフタル酸（以下、IPAと略記する場合がある。）の含有量は22モル%であった。

【0141】

製造例6（ポリエステルフィルムF1の製造）

ポリエステルA1、A2、A5をそれぞれ20%、10%、70%の割合でブレンドした原料を表層原料とし、ポリエステルA1、A3、A4、A5を40%、2%、28%、30%の原料を中間層の原料として、2台のベント付き押出機に供給し、290 で溶融押出した後、静電印加密着法を用いて表面温度を40 に設定した冷却ロール上で冷却固化して厚さ約3000 μm の無定形フィルムを得た。このフィルムを85 で縦方向に3

10

・1倍延伸した。その後、下記塗布液からなる塗布層を塗布厚み（乾燥後）が0.04g/m²になるように両面に塗布した後、フィルムをテンターに導き、110 で横方向に3

・8倍延伸し、185 で熱処理して、厚さ250 μm （厚み構成比 = 7 μm / 236 μm / 7 μm ）のポリエステルフィルムF1を得た。

【0142】

また、塗布液に含有する組成物としては以下を用いた。

(A1) : ヘキサメトキシメチロールメラミン

(A2) : オキサゾリン化合物であるエポクロス（株式会社日本触媒製）オキサゾリン基量7.7mmol/g

(A3) : オキサゾリン化合物であるエポクロス（株式会社日本触媒製）オキサゾリン基量4.5mmol/g

(A4) : ポリグリセロールポリグリシジルエーテル

(A5) : 下記方法で合成したブロックポリイソシアネート

20

【0143】

ヘキサメチレンジイソシアネート1000部を60 で攪拌し、触媒としてテトラメチルアンモニウム・カブリエート0.1部を加えた。4時間後、リン酸0.2部を添加して反応を停止させ、イソシアヌレート型ポリイソシアネート組成物を得た。得られたイソシアヌレート型ポリイソシアネート組成物100部、数平均分子量400のメトキシポリエチレングリコール42.3部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート29.5部を仕込み、80 で7時間保持した。その後反応液温度を60 に保持し、イソブ

30

タノイル酢酸メチル35.8部、マロン酸ジエチル32.2部、ナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液0.88部を添加し、4時間保持した。n-ブタノール58.9部を添加し、反応液温度80 で2時間保持し、その後、2-エチルヘキシルアシッドホス

フェート0.86部を添加して得られたブロックポリイソシアネート

(A6) : ポリカルボジイミド系化合物であるカルボジライト（日清紡ケミカル株式会社製）。カルボジイミド当量340

(B1) : 下記の組成で重合した、ガラス転移点が40 のアクリル樹脂水分散体
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

40

化剤：アニオン系界面活性剤）
(B2) : テレフタル酸315重量部、イソフタル酸299重量部、エチレングリコール74重量部、およびジエチレングリコール265重量部を成分とするポリエステルポリオールを（B2a）としたとき、（B2a）953重量部、イソホロンジイソシアネート267重量部、エチレングリコール56重量部、およびジメチロールプロピオン酸67重量部を構成成分としたポリエステルポリウレタンをアンモニアで中和して水分散させたもの（濃度23%、25 での粘度30mPa·s）

(C1) : メラミン架橋触媒である、2-アミノ-2-メチルプロパノールハイドロクロライド

(F1) : 平均粒径0.07 μm のシリカ粒子

【0144】

50

製造例 7 (ポリエステルフィルム F 2 の製造) ~ 製造例 3 9 (ポリエステルフィルム F 3 4 の製造)

製造例 6 において、ポリエステルの種類、厚み、原料の配合比率、塗布層の種類、熱固定温度が異なる以外は製造例 6 と同様にして製造し、ポリエステルフィルムを得た。

実施例 1 :

【 0 1 4 5 】

第 1 両面塗布フィルムとして、ポリエステルフィルム F 1 を使用し、第 2 両面塗布フィルムとして、ポリエステルフィルム F 1 を使用した。ポリエステルフィルム F 1 の一方の塗布層上に下記ハードコート剤組成から構成されるハードコート層を塗布厚み (乾燥後) が 3 0 μ m になるように塗布、乾燥して、ハードコートフィルムを得た。一方の塗布層表面上に下記塗布剤組成からなる塗布剤を、硬化後の厚さが 1 0 μ m になるように塗布し、8 0 に設定した熱風乾燥式オープンにて 1 分間乾燥させた。次いで、1 2 0 W / c m のエネルギーの高圧水銀灯を使用し、照射距離 5 0 m m にて、3 0 0 m J / c m ² で硬化を行って、フィルム上に活性エネルギー線硬化樹脂層を設けたハードコートフィルムを得た。

10

《 塗布剤組成 》

日本合成化学工業株式会社製 紫光 7 6 5 0 B (ウレタンアクリレート含有)、チバスペシャルティケミカルズ株式会社製 I r g a c u r e 6 5 1 を、重量比で 1 0 0 / 5 で混合、メチルエチルケトンで濃度 3 0 重量 % に希釈したものを使用した。

20

< 積層体の製造 >

得られた第 2 ハードコートフィルムの塗布層表面に、離型フィルム (軽剥離) を剥離し、下記アクリル系粘着剤組成物から構成される粘着シートを貼り合わせた。次に、離型フィルム (重剥離) を剥離して、露出した粘着シート表面に第 1 ハードコートフィルムの塗布層面を貼りあわせ、積層体を得た。

【 0 1 4 6 】

なお、使用する粘着シートは、あらかじめ、下記に示す光学用透明粘着シート (O C A : O p t i c a l C l e a r A d h e s i v e) 構成で保管しているものを使用した。具体的には、下記粘着剤層形成組成物からなる塗布液を重剥離タイプの離型フィルム (三菱樹脂製 ダイアホイル M R V 7 5 (V 0 8)) の離型層表面に塗布後、1 0 0 、5 分間熱処理し、塗布量 (乾燥後) が 2 5 μ m の粘着層を得た。その後、軽剥離タイプの離型フィルム (三菱樹脂製 ダイアホイル M R E 3 8) を露出する粘着層表面に貼りあわせ、離型フィルム (軽剥離) / 粘着層 / 離型フィルム (重剥離) の構成からなる O C A を得た。

30

< アクリル系粘着剤層形成用組成物 >

(モノマー配合組成)

アクリル酸 2 - エチルヘキシル	7 0 重量 %
アクリル酸 2 - メトキシエチル	2 9 重量 %
アクリル酸 4 - ヒドロキシブチル	1 重量 %

上記モノマー組成 1 0 0 重量部に対して、日本ポリウレタン製コロネート L を 0 . 1 部添加し、アクリル系粘着剤層形成用組成物を得た。

40

【 0 1 4 7 】

実施例 2 ~ 2 8 :

実施例 1 において、塗布液組成、ポリエステルフィルムの組み合わせ、ハードコート層の塗布厚み (乾燥後) を変更する以外は、実施例 1 と同様にして製造し、積層体を得た。

比較例 1 :

実施例 1 において、ポリエステルフィルム F 1 をポリエステルフィルム F 2 9 (両面に塗布層を設けない) に変更する以外は実施例 1 と同様にして製造し、積層体を得た。

【 0 1 4 8 】

比較例 2 :

実施例 1 において、ハードコート層の塗布厚み (乾燥後) を 1 1 0 μ m に変更する以外

50

は実施例 1 と同様にして製造し、積層体を得た。

【 0 1 4 9 】

比較例 3 :

実施例 1 において、ハードコート層の塗布厚み（乾燥後）を $1 \mu\text{m}$ に変更する以外は実施例 1 と同様にして製造し、積層体を得た。

【 0 1 5 0 】

比較例 4 :

実施例 1 において、一方の露出する塗布層上のみ、ハードコート層を設ける以外は実施例 1 と同様にして製造し、ポリエステルフィルム積層体を得た。得られた積層体は粘着剤層を中心に、左右非対称な構造のためか、カール評価において、より大きくカールする状況にあった。

10

比較例 5 :

実施例 1 において、ポリエステルフィルム F 1 をポリエステルフィルム F 2 7 に変更する以外は実施例 1 と同様にして製造し、積層体を得た。ポリエステルフィルム F 2 7 を製膜する段階でフィルム結晶化が進行し、フィルムヘーズが上昇したため、同フィルムを構成部材として使用したので、ガラス代替用には適用困難であった。

【 0 1 5 1 】

比較例 6 ~ 8 :

実施例 1 において、塗布層の種類を変更する以外は実施例 1 と同様にして製造し、積層体を得た。

20

【 0 1 5 2 】

比較例 9 :

実施例 1 において、ポリエステルフィルム F 1 をポリエステルフィルム F 2 8 に変更する以外は実施例 1 と同様にして製造し、積層体を得た。

【 0 1 5 3 】

比較例 1 0 :

実施例 1 において、ポリエステルフィルム F 1 をポリエステルフィルム F 3 0 に変更する以外は実施例 1 と同様にして製造し、積層体を得た。得られた積層体においては、厚みむらが大きいうえに、ポリエステルフィルム F 3 0 を用いたため、カールが大きくなりやすく、ガラス代替用には適用困難であった。

30

【 0 1 5 4 】

比較例 1 1 :

実施例 1 において、ポリエステルフィルム F 1 をポリエステルフィルム F 3 1 に変更する以外は実施例 1 と同様にして製造し、積層体を得た。

上記実施例および比較例で得られた各積層体の特性を下記表 1 ~ 表 9 にまとめて示す。

【 0 1 5 5 】

【表 1】

		F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
表層 (重量%)	ポリエステルA1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	ポリエステルA2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	ポリエステルA3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステルA4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステルA5	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
中間層 (重量%)	ポリエステルA1	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	ポリエステルA2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステルA3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ポリエステルA4	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
	ポリエステルA5	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
厚み構成 (表層/中間層/表層) (μm)		7/236/7	7/236/7	7/236/7	7/236/7	7/236/7	7/236/7	7/236/7	7/236/7	7/236/7	7/236/7
縦延伸温度($^{\circ}\text{C}$)		80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
縦延伸倍率		3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
横延伸温度($^{\circ}\text{C}$)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
横延伸倍率		3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
熱固定温度($^{\circ}\text{C}$)		185	185	185	185	185	185	185	185	185	185
塗布層の種類		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
フィルム厚み(μm)		250	250	250	250	250	250	250	250	250	250

10

【0156】

【表 2】

		F11	F12	F13	F14	F15	F16	F17	F18	F19	F20
表層 (重量%)	ポリエステルA1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	ポリエステルA2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	ポリエステルA3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステルA4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステルA5	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
中間層 (重量%)	ポリエステルA1	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	ポリエステルA2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステルA3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ポリエステルA4	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
	ポリエステルA5	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
厚み構成 (表層/中間層/表層) (μm)		7/236/7	7/236/7	7/236/7	7/236/7	7/236/7	7/236/7	7/236/7	7/236/7	7/236/7	7/236/7
縦延伸温度($^{\circ}\text{C}$)		80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
縦延伸倍率		3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
横延伸温度($^{\circ}\text{C}$)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
横延伸倍率		3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
熱固定温度($^{\circ}\text{C}$)		185	185	185	185	185	185	185	185	185	185
塗布層の種類		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
フィルム厚み(μm)		250	250	250	250	250	250	250	250	250	250

20

30

【0157】

【表 3】

		F21	F22	F23	F24	F25	F26	F27	F28	F29
表層 (重量%)	ポリエステルA1	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	ポリエステルA2	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	ポリエステルA3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステルA4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステルA5	70	70	70	70	70	70	70	70	70
中間層 (重量%)	ポリエステルA1	40	40	40	40	42	40	40	40	40
	ポリエステルA2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステルA3	2	2	2	2	0	2	2	2	2
	ポリエステルA4	28	28	28	28	28	28	28	28	28
	ポリエステルA5	30	30	30	30	30	30	30	30	30
厚み構成 (表層/中間層/表層) (μm)		7/236/7	7/236/7	7/236/7	7/236/7	7/236/7	7/174/7	10/380/10	7/86/7	7/236/7
縦延伸温度($^{\circ}\text{C}$)		80	80	80	80	80	80	80	80	80
縦延伸倍率		3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
横延伸温度($^{\circ}\text{C}$)		100	100	100	100	100	100	100	100	100
横延伸倍率		3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
熱固定温度($^{\circ}\text{C}$)		185	185	185	185	185	185	185	185	185
塗布層の種類		21	22	23	24	1	1	1	1	—
フィルム厚み(μm)		250	250	250	250	250	188	400	100	250

40

【0158】

【表 4】

		F30	F31	F32	F33	F34
表層 (重量%)	ポリエステルA1	0	90	70	80	85
	ポリエステルA2	10	10	10	10	10
	ポリエステルA3	0	0	0	0	0
	ポリエステルA4	0	0	0	0	0
	ポリエステルA5	90	0	20	10	5
中間層 (重量%)	ポリエステルA1	0	98	78	88	93
	ポリエステルA2	0	0	0	0	0
	ポリエステルA3	2	2	2	2	2
	ポリエステルA4	18	0	10	5	0
	ポリエステルA5	80	0	10	5	5
厚み構成 (表層/中間層/表層) (μm)		7/236/7	7/236/7	7/236/7	7/236/7	7/236/7
縦延伸温度($^{\circ}\text{C}$)		80	85	80	80	80
縦延伸倍率		3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
横延伸温度($^{\circ}\text{C}$)		100	110	100	100	100
横延伸倍率		3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
熱固定温度($^{\circ}\text{C}$)		185	225	190	200	210
塗布層の種類		1	1	1	1	1
フィルム厚み(μm)		250	250	250	250	250

10

20

【0159】

【表 5】

塗布液	不揮発成分における塗布剤組成 (%)									
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	B1	B2	C1	F1
1	35	30	0	30	0	0	0	0	0	5
2	55	30	0	10	0	0	0	0	0	5
3	52	30	0	10	0	0	0	0	3	5
4	35	50	0	10	0	0	0	0	0	5
5	35	0	0	30	0	30	0	0	0	5
6	50	35	0	0	10	0	0	0	0	5
7	50	25	0	0	0	20	0	0	0	5
8	60	0	0	20	15	0	0	0	0	5
9	35	30	0	20	0	0	10	0	0	5
10	35	30	0	10	0	0	20	0	0	5
11	35	30	0	0	0	0	30	0	0	5
12	35	30	0	20	0	0	0	10	0	5
13	35	30	0	10	0	0	0	20	0	5
14	25	20	0	10	0	0	40	0	0	5
15	25	20	0	0	0	0	50	0	0	5
16	25	30	0	0	0	0	0	40	0	5
17	50	0	45	0	0	0	0	0	0	5
18	60	35	0	0	0	0	0	0	0	5
19	35	60	0	0	0	0	0	0	0	5
20	0	50	0	45	0	0	0	0	0	5
21	0	95	0	0	0	0	0	0	0	5
22	95	0	0	0	0	0	0	0	0	5
23	85	0	0	0	10	0	0	0	0	5
24	85	0	0	0	7	0	0	0	3	5

30

40

【0160】

【表 6】

	HC層 厚み (μm)	第1両面塗布フィルム									粘着剤層 厚み (μm)
		フィルム 種類	厚み (μm)	塗布液	塗布層 厚み (μm)	フィルム へズ (%)	フィルム 内部 へズ (%)	全光線 透過率 (%)	ΔP	フィルム 厚み斑	
実施例1	30	F1	250	1	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
実施例2	30	F2	250	2	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
実施例3	30	F3	250	3	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
実施例4	30	F4	250	4	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
実施例5	30	F5	250	5	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
実施例6	30	F6	250	6	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
実施例7	30	F7	250	7	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
実施例8	30	F8	250	8	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
実施例9	30	F9	250	9	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
実施例10	30	F10	250	10	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
実施例11	30	F11	250	11	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
実施例12	30	F12	250	12	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
実施例13	30	F13	250	13	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
実施例14	30	F17	250	17	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
実施例15	30	F18	250	18	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
実施例16	30	F19	250	19	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
実施例17	30	F20	250	20	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
実施例18	30	F21	250	21	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
実施例19	30	F22	250	22	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
実施例20	30	F23	250	23	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
実施例21	30	F24	250	24	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
実施例22	30	F25	250	1	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
実施例23	30	F26	188	1	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
実施例24	60	F1	250	1	0.04	1.2	0.5	92	0.06	○	25
実施例25	90	F1	250	1	0.04	1.2	0.5	92	0.06	○	25
実施例26	30	F32	250	1	0.04	1.1	0.5	92	0.09	○	25
実施例27	30	F33	250	1	0.04	1.3	0.5	92	0.12	○	25
実施例28	30	F34	250	1	0.04	1.3	0.5	92	0.14	○	25
比較例1	30	F29	250	—	0.04	1.2	0.5	92	0.06	○	25
比較例2	110	F1	250	1	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
比較例3	1	F1	250	1	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
比較例4	30	F1	250	1	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
比較例5	30	F27	400	1	0.04	2.8	2.1	87	0.06	○	25
比較例6	30	F14	250	14	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
比較例7	30	F15	250	15	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
比較例8	30	F16	250	16	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
比較例9	30	F28	100	1	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	25
比較例10	30	F30	250	1	0.04	1.1	0.5	92	0.04	×	25
比較例11	30	F31	250	1	1.4	1.1	0.4	92	0.16	○	25

【 0 1 6 1 】

【表 7】

	第2両面塗布フィルム									HC層 厚み (μm)
	フィルム 種類	厚み (μm)	塗布液	塗布層 厚み (μm)	フィルム ヘーズ (%)	フィルム 内部 ヘーズ (%)	全光線 透過率 (%)	ΔP	フィルム 厚み斑	
実施例1	F1	250	1	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
実施例2	F2	250	2	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
実施例3	F3	250	3	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
実施例4	F4	250	4	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
実施例5	F5	250	5	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
実施例6	F6	250	6	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
実施例7	F7	250	7	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
実施例8	F8	250	8	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
実施例9	F9	250	9	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
実施例10	F10	250	10	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
実施例11	F11	250	11	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
実施例12	F12	250	12	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
実施例13	F13	250	13	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
実施例14	F17	250	17	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
実施例15	F18	250	18	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
実施例16	F19	250	19	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
実施例17	F20	250	20	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
実施例18	F21	250	21	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
実施例19	F22	250	22	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
実施例20	F23	250	23	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
実施例21	F24	250	24	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
実施例22	F25	250	1	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
実施例23	F26	188	1	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
実施例24	F1	250	1	0.04	1.2	0.5	92	0.06	○	60
実施例25	F1	250	1	0.04	1.2	0.5	92	0.06	○	90
実施例26	F32	250	1	0.04	1.1	0.5	92	0.09	○	30
実施例27	F33	250	1	0.04	1.3	0.5	92	0.12	○	30
実施例28	F34	250	1	0.04	1.3	0.5	92	0.14	○	30
比較例1	F29	250	—	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
比較例2	F1	250	1	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	110
比較例3	F1	250	1	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	1
比較例4	F1	250	1	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	—
比較例5	F27	400	1	0.04	2.8	2.1	87	0.06	○	30
比較例6	F14	250	14	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
比較例7	F15	250	15	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
比較例8	F16	250	16	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
比較例9	F28	100	1	0.04	1.1	0.5	92	0.06	○	30
比較例10	F30	250	1	0.04	1.1	0.5	92	0.04	×	30
比較例11	F31	250	1	0.04	1.4	0.4	92	0.16	○	30

【 0 1 6 2 】

【表 8】

	積層体				
	厚み (μm)	フィルム ヘーズ (%)	ΔH (%)	全光線 透過率 (%)	380nmでの 光線透過率 (%)
実施例1	585	1.2	0.1	91	0.2
実施例2	585	1.2	0.1	91	0.2
実施例3	585	1.2	0.1	91	0.2
実施例4	585	1.2	0.1	91	0.2
実施例5	585	1.2	0.2	91	0.2
実施例6	585	1.2	0.4	91	0.2
実施例7	585	1.2	0.2	91	0.2
実施例8	585	1.2	0.5	91	0.2
実施例9	585	1.2	0.3	91	0.2
実施例10	585	1.2	0.5	91	0.2
実施例11	585	1.2	0.8	91	0.2
実施例12	585	1.2	0.3	91	0.2
実施例13	585	1.2	0.4	91	0.2
実施例14	585	1.2	1.0	91	0.2
実施例15	585	1.2	0.1	91	0.2
実施例16	585	1.2	0.1	91	0.2
実施例17	585	1.2	0.2	91	0.2
実施例18	585	1.2	1.0	91	0.2
実施例19	585	1.2	0.9	91	0.2
実施例20	585	1.2	0.5	91	0.2
実施例21	585	1.2	0.4	91	0.2
実施例22	585	1.2	0.1	91	8.4
実施例23	461	1.2	0.1	91	0.2
実施例24	645	1.3	0.1	90	0.2
実施例25	705	1.3	0.1	90	0.2
実施例26	585	1.2	0.1	91	0.2
実施例27	585	1.2	0.1	91	0.2
実施例28	585	1.2	0.1	91	0.2
比較例1	585	1.2	2.0	91	0.2
比較例2	745	1.2	0.2	91	0.2
比較例3	527	1.2	0.2	91	0.2
比較例4	555	1.2	0.2	91	0.2
比較例5	885	4.3	0.2	88	0.2
比較例6	585	1.2	1.6	90	0.2
比較例7	585	1.2	1.7	91	0.2
比較例8	585	1.2	2.0	91	0.2
比較例9	285	1.2	0.2	91	0.2
比較例10	585	1.2	0.1	91	0.2
比較例11	585	1.2	0.1	91	0.2

【 0 1 6 3 】

10

20

30

40

【表 9】

	積層体										
	湿熱 処理後の 視認性	異物 検知性	ハードコート層の 接着性	耐 衝撃性	可撓性	カール性	成形性			耐 擦傷性	総合 評価
							R=5mm	R=10mm	R=15mm		
実施例1	◎	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例2	◎	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例3	◎	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例4	◎	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例5	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例7	◎	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例9	◎	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例10	○	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例11	△	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	△
実施例12	◎	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例13	○	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例14	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
実施例15	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例16	◎	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例17	◎	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例18	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
実施例19	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
実施例20	○	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例21	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例22	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
実施例23	◎	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例24	◎	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例25	◎	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例26	◎	○	◎	○	○	○	△	○	○	○	△
実施例27	◎	○	◎	○	○	○	△	○	○	○	△
実施例28	◎	○	◎	○	○	○	△	△	○	○	△
比較例1	×	○	×	○	○	○	○	○	○	○	×
比較例2	◎	○	◎	○	×	○	○	○	○	○	×
比較例3	◎	○	◎	×	○	○	○	○	○	×	×
比較例4	◎	○	◎	○	○	×	○	○	○	○	×
比較例5	◎	×	◎	◎	○	○	○	○	○	○	×
比較例6	×	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	×
比較例7	×	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	×
比較例8	×	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	×
比較例9	◎	○	◎	×	○	○	○	○	○	○	×
比較例10	◎	○	◎	○	○	×	○	○	○	○	×
比較例11	◎	○	◎	○	○	○	×	×	×	○	×

【産業上の利用可能性】

【0164】

本発明は積層体に関し、詳しくは、車載用、建材用、光学用、例えば、ディスプレイ表面保護用などの各分野において、特に曲面ガラスの代替を目的とし、耐擦傷性、可撓性に優れた高硬度の硬質表面を有するとともに、湿熱処理後の視認性、異物検知性、ハードコート密着性、耐衝撃性、カール性、成形性良好な積層体を提供する。

【符号の説明】

【0165】

- 10 積層体
- 11 粘着剤層
- 31 第1ハードコートフィルム

10

20

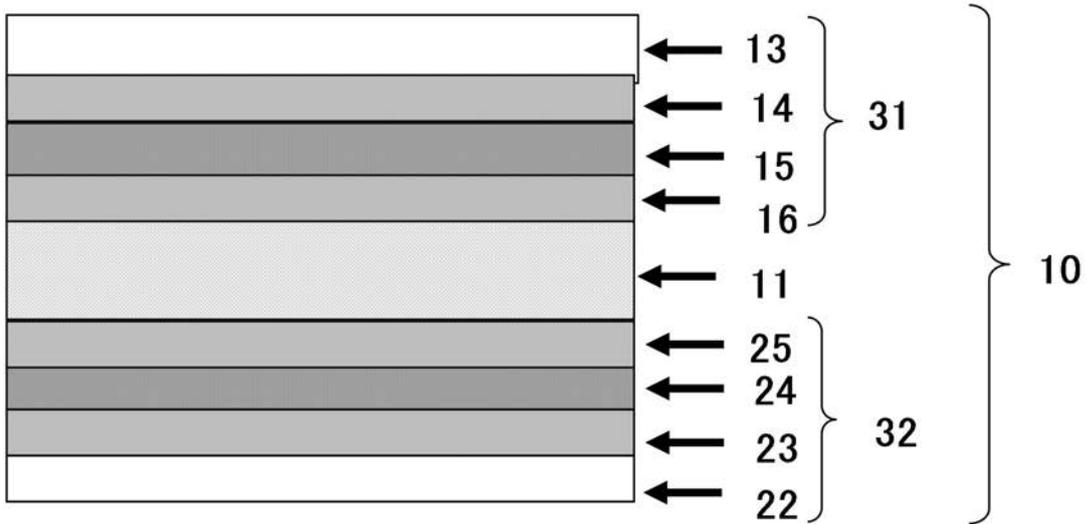
30

40

50

- 1 3 ハードコート層
- 1 4 塗布層
- 1 5 第 1 ポリエステルフィルム基材
- 1 6 塗布層
- 3 2 第 2 ハードコートフィルム
- 2 2 ハードコート層
- 2 3 塗布層
- 2 4 第 2 ポリエステルフィルム基材
- 2 5 塗布層

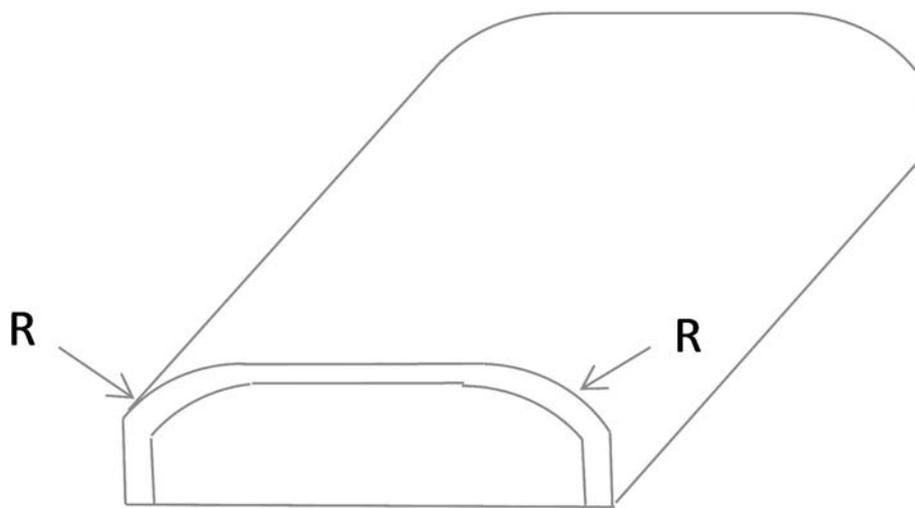
【 図 1 】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AK25 AK41C BA05 BA07 BA10A BA10D CA02B CA02C CB00D EH462
EH46C EJ08 EJ54 GB07 GB31 JK10 JK12A JK17 JL04 JL11
JN01