



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1961032 B

(45) 授权公告日 2010.06.16

(21) 申请号 200580017329.8

(22) 申请日 2005.05.25

(30) 优先权数据

158974/2004 2004.05.28 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.11.28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2005/010006 2005.05.25

(87) PCT申请的公布数据

W02005/116120 JA 2005.12.08

(73) 专利权人 帝人杜邦薄膜日本有限公司

地址 日本东京都

(72) 发明人 矢野真司 小山松淳

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 孙秀武 吴娟

(51) Int. Cl.

C08J 7/04 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1043947 A, 1990.07.18, 全文.

JP 2002-127632 A, 2002.05.08, 权利要求 1
和第【0014】、【0015】、【0018】-【0019】段.

JP 2004009362 A, 2004.01.15, 权利要求 1、
5、14-18, 实施例 1.

审查员 张海成

权利要求书 1 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

积层聚酯薄膜及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种积层聚酯薄膜,其在聚酯薄膜的至少一面上设置了涂布层,该涂布层含有高分子粘合剂和平均粒径在 200 ~ 2000nm 范围的无机有机复合粒子。该薄膜具有优异的耐磨性、粘接性、透明性和光滑性,可用于光学用易粘接性薄膜。

1. 光学用积层聚酯薄膜,其特征在于,包含:

(A) 聚酯薄膜和

(B) 在聚酯薄膜(A)的至少一面上设置的涂布层,该涂布层由含有高分子粘合剂、相对于每100重量份涂布组合物为0.01~5重量份的平均粒径200~2000nm的无机有机复合粒子以及相对于涂布组合物为0.5~30重量%的脂肪族蜡的涂布组合物形成,该无机有机复合粒子是在包含无机物的微粒表面涂布有机树脂得到的,且具有0.60%以下的表面浊度值,

而总浊度值为1.5%以下。

2. 如权利要求1所述的光学用积层聚酯薄膜,其中,无机有机复合粒子的无机物是氧化物。

3. 如权利要求1所述的光学用积层聚酯薄膜,其中,无机有机复合粒子的有机物是高分子。

4. 如权利要求1所述的光学用积层聚酯薄膜,其中,无机有机复合粒子含有硅。

5. 如权利要求1所述的光学用积层聚酯薄膜,其中,高分子粘合剂是:

(a) 聚酯树脂和

(b) 具有噁唑啉基和聚环氧烷烃链的丙烯酸类树脂的混合物。

6. 如权利要求1所述的光学用积层聚酯薄膜的制造方法,其特征在于,在结晶取向结束前的聚酯薄膜的至少一面上,涂布含有高分子粘合剂、相对于每100重量份水性涂布液为0.01~5重量份的平均粒径为200~2000nm的无机有机复合粒子以及相对于水性涂布液为0.5~30重量%的脂肪族蜡的水性涂布液,该无机有机复合粒子是在包含无机物的微粒表面涂布有机树脂得到的,接着沿至少一个方向拉伸,并进行热固定,从而在拉伸后的聚酯薄膜的至少一面上形成涂布层。

7. 权利要求1所述的光学用积层聚酯薄膜作为光学用粘接性薄膜的用途。

积层聚酯薄膜及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种积层聚酯薄膜及其制造方法。更详细地说,涉及一种在聚酯薄膜的至少一面上形成涂膜的积层聚酯薄膜。

背景技术

[0002] 聚酯薄膜,特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯的双轴拉伸薄膜由于具有优异的机械性质、耐热性、耐化学药品性,所以作为磁带、强磁性薄膜带、照片薄膜、包装用薄膜、电子部件用薄膜、电绝缘薄膜、金属板积层用薄膜、贴在玻璃显示器等表面上的薄膜、各种部件的保护用薄膜等的材料而被广泛使用。

[0003] 近年来聚酯薄膜多用作各种光学用薄膜,其可以应用于液晶显示装置部件的棱镜片、触摸面板、背光照明元件等的基膜,防反射薄膜的基膜、等离子体显示器的电磁波屏蔽薄膜、有机 EL 显示器的基膜、显示器的防爆用基膜等的用途。这种用于光学用薄膜的基膜要求具有优异的透明性。另外还要求其对于棱镜层、硬膜 (hardcoat)、粘合剂、防反射处理、溅射层等具有优异的易粘接性。

[0004] 由于要求光学用衬底薄膜具有透明性,所以需要将通常添加的填料的量控制在最小限度。另外,为了提高易粘接层的粘接力,在易粘接层使用玻璃化转变温度低的树脂。这样,因为在光学用薄膜中含有最小限度量的填料,或者完全不含有填料,所以薄膜表面平坦,进而因为在易粘接层使用玻璃化转变温度低的树脂,所以当将薄膜卷曲或者使其重叠时,发生薄膜之间的粘附,薄膜之间不光滑,因此操作性变差、难以滑润,所以在制膜或加工工序中有易于给表面带来损伤的问题等。为了解决这些问题,可以在易粘接层中添加微粒,使润滑性或耐磨性提高,但易粘接层的浊度增高,透明性降低。进而,当基膜为高透明时,即使易粘接层的涂布层膜厚稍有变化,都有形成涂布缺陷、外观变得不好的情况。为了提高耐磨性或润滑性,提出了使用具有超过 200nm 粒径的微粒的方案(参考特开 2001-96696 号公报和特开 2000-229395 号公报)。但是,由于在这些技术中微粒脱落,或者薄膜的耐磨性差,所以有因为与金属辊等硬度高的物体接触而给薄膜带来损伤的问题。

[0005] 另外,由于双轴取向聚酯薄膜一般与其他的材料,例如以丙烯酸系树脂为主成分的棱镜层或硬膜的粘接性差,所以提出了在聚酯薄膜表面,积层聚酯树脂、丙烯酸类树脂或氨基树脂等易粘接层来使用的方案(参考特开平 10-119215 号公报和特开 2000-246855 号公报)。但是,形成了包含这些树脂的易粘接层的薄膜有粘接力不够的情况,例如,在 CRT 用的薄膜中,对于硬膜层的粘接良好,但对于反面的粘附层的粘接不充分,从而缺乏通用性。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于解决上述现有技术的问题,提供一种积层聚酯薄膜,其透明性、光滑性、特别是耐磨性优异,并且与在各种光学用途中使用的层的粘接力优异,涂布缺陷少。

[0007] 本发明的另一个目的在于提供制造本发明的积层聚酯薄膜的工业上有利的制造

方法。

[0008] 本发明的进一步的优点和优点通过以下的说明阐明。

[0009] 根据本发明,本发明的上述目的和优点第 1 是通过一种积层聚酯薄膜实现的,所述积层聚酯薄膜的特征在于,包含:

[0010] (A) 聚酯薄膜、和

[0011] (B) 在聚酯薄膜 (A) 的至少一面上设置的涂布层,该涂布层包含含有高分子粘合剂和平均粒径为 200 ~ 2000nm 的无机有机复合粒子的涂布组合物。

[0012] 根据本发明,本发明的上述目的和优点第 2 是通过积层聚酯薄膜的制造方法实现的,所述制造方法的特征在于,在结晶取向结束前的聚酯薄膜的至少一面上,涂布含有高分子粘合剂和平均粒径为 200 ~ 2000nm 的无机有机复合粒子的水性涂布液,接着沿至少一个方向拉伸,并进行热固定,从而在经拉伸的聚酯薄膜的至少一面上形成涂布层。

[0013] 本发明的积层聚酯薄膜优选作为光学用粘接性薄膜使用。

具体实施方式

[0014] 以下,详细地说明本发明。

[0015] [聚酯薄膜]

[0016] 构成本发明的积层聚酯薄膜的聚酯是由芳香族二元酸或者其酯形成性衍生物与二元醇或者其酯形成性衍生物合成的线状饱和聚酯。作为所述聚酯的具体例子,可以列举出例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚间苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚(对苯二甲酸-1,4-环己二甲醇酯)、聚-2,6-萘二甲酸乙二醇酯。其中,因为聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚-2,6-萘二甲酸乙二醇酯的力学性质或光学性质等的平衡性好,所以优选使用。

[0017] 聚酯也可以是包含上述各聚酯的重复结构的共聚物,也可以是例如 80 摩尔%或以上的上述聚酯与例如 20 摩尔%或以下的其他种类的树脂的混合物。

[0018] 所述聚酯可以含有着色剂、防静电剂、抗氧化剂、有机润滑剂、催化剂。从透明性的角度考虑优选不含有填料。

[0019] 聚酯薄膜可以通过以下的步骤得到,即,例如将上述聚酯熔融挤出成薄膜状,用流延鼓使其冷却固化,制成未拉伸薄膜,将该未拉伸薄膜在 $T_g \sim (T_g+60)^\circ\text{C}$ 下沿长度方向进行 1 次或者 2 次或以上的拉伸,使合计倍率为 3 倍 ~ 6 倍,根据需要,在 $T_g \sim (T_g+60)^\circ\text{C}$ 下沿宽度方向进行拉伸,使倍率为 3 倍 ~ 5 倍,根据需要进而在 $180 \sim 230^\circ\text{C}$ 的温度下进行 1 ~ 60 秒的热处理,优选在比热处理温度低 $10 \sim 20^\circ\text{C}$ 的温度下,一边使薄膜沿宽度方向收缩 0 ~ 20%,一边再进行热处理。要说明的是,将玻璃化转变温度简称为 T_g 。

[0020] 当聚酯薄膜作为液晶、硬膜、触摸面板、防眩处理、PDP 用电磁波屏蔽薄膜、有机 EL 等的支持体使用时,为了得到必要的强度,优选其厚度为 $25 \sim 300 \mu\text{m}$,特别优选为 $50 \sim 250 \mu\text{m}$ 。

[0021] [涂布层]

[0022] 本发明的积层聚酯薄膜在聚酯薄膜的至少一面上具有涂布层。该涂布层包含含有高分子粘合剂和平均粒径为 200 ~ 2000nm 的无机有机复合粒子的涂布组合物。

[0023] [高分子粘合剂]

[0024] 作为高分子粘合剂,可以列举聚酯树脂、丙烯酸类树脂、氨基树脂以及这些树脂的

混合物。

[0025] 聚酯树脂可以使用由下述多元酸成分与二元醇成分得到的聚酯。作为多元酸成分,可以列举例如对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、2,6-萘二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、己二酸、癸二酸、苯偏三酸、苯均四酸、二聚酸、5-钠磺基间苯二甲酸。聚酯树脂优选使用共聚聚酯,所述共聚聚酯使用2种或以上的二羧酸成分。在聚酯树脂中,也可以含有若干量的、例如相对于全部二羧酸成分1~5mol%的马来酸、衣康酸这样的不饱和多元酸成分,或者对羟基苯甲酸这样的羟基羧酸成分。

[0026] 二元醇成分可以列举例如乙二醇、1,4-丁二醇、二甘醇、双丙甘醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、苯二甲醇、二羟甲基丙烷等,或聚环氧乙烷二醇、聚环氧丁烷二醇。

[0027] 作为构成丙烯酸类树脂的单体,可以列举以下例示的丙烯酸类单体。作为该丙烯酸类单体,可以列举丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯(作为烷基,有甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基己基、环己基等);丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯等含有羟基的单体;丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚等含有环氧基的单体;丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸、苯乙烯磺酸及其盐(钠盐、钾盐、铵盐、叔胺盐等)等含有羧基或其盐的单体;丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-烷基丙烯酰胺、N-烷基甲基丙烯酰胺、N,N-二烷基丙烯酰胺、N,N-二烷基甲基丙烯酸酯(作为烷基,有甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基己基、环己基等)、N-烷氧基丙烯酰胺、N-烷氧基甲基丙烯酰胺、N,N-二烷氧基丙烯酰胺、N,N-二烷氧基甲基丙烯酰胺(作为烷氧基,有甲氧基、乙氧基、丁氧基、异丁氧基等)、丙烯酰基吗啉、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-苯基丙烯酰胺、N-苯基甲基丙烯酰胺等含有酰胺基的单体;马来酸酐、衣康酸酐等酸酐单体;异氰酸乙酯、异氰酸烯丙酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚、乙烯基三烷氧基硅烷、烷基马来酸单酯、烷基富马酸单酯、烷基衣康酸单酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、偏二氯乙烯、乙烯、丙烯、氯乙烯、醋酸乙烯酯、丁二烯等单体。另外,虽然列举了这些单体,但并不限于这些单体。

[0028] 丙烯酸类树脂的单体成分可以是上述单体的1种,或者也可以是2种或以上的组合。

[0029] 另外,丙烯酸类树脂可以优选使用具有噁唑啉基和聚环氧烷烃链的丙烯酸类树脂。

[0030] 作为这种丙烯酸类树脂可以列举例如以下所示的包含具有噁唑啉基的单体与具有聚环氧烷烃链的单体的丙烯酸类树脂。

[0031] 具有噁唑啉基的单体可以列举例如2-乙烯基-2-噁唑啉、2-乙烯基-4-甲基-2-噁唑啉、2-乙烯基-5-甲基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-4-甲基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-5-甲基-2-噁唑啉。可以使用这些单体中的1种,或者也可以使用这些单体中的2种或以上的混合物。在这些单体中,从工业上易于得到的角度考虑,优选使用2-异丙烯基-2-噁唑啉。通过使用具有噁唑啉基的丙烯酸类树脂,涂布层的凝集力提高,与硬膜或粘合层等的密合性变得更加坚固。进而,可以赋予其对薄膜制膜工序中或硬膜的加工工序中的金属辊的耐摩擦性。

[0032] 具有聚环氧烷烃链的单体可以列举例如在丙烯酸、甲基丙烯酸的酯部分加成聚环

氧烷烃得到的单体。聚环氧烷烃链可以列举聚甲醛、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚环氧丁烷。聚环氧烷烃链的重复单元优选为 3 ~ 100。通过使用具有聚环氧烷烃链的丙烯酸类树脂,涂布层的高分子粘合剂的聚酯树脂与丙烯酸类树脂的相溶性比不含有聚环氧烷烃链的丙烯酸类树脂好,可以提高涂布层的透明性。如果聚环氧烷烃链的重复单元小于 3,则聚酯树脂与丙烯酸类树脂的相溶性差,涂布层的透明性变差,如果大于 100,则涂布层的耐湿热性降低,在高湿、高温下,与硬膜等的密合性变差,因此不优选。

[0033] 氨基树脂由多羟基化合物、多异氰酸酯、链伸长剂、交联剂等构成。作为多羟基化合物的例子,有聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇这样的聚醚类;两末端为羟基的聚己二酸亚乙基酯、聚己二酸乙二醇丁二醇酯、聚己内酯这样的由二元醇与二羧酸进行脱水反应而制造的两末端为羟基的聚酯类;两末端为羟基的聚碳酸酯类;丙烯酸系多羟基化合物;蓖麻油等。作为多异氰酸酯的例子,可以列举甲苯二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等。作为链伸长剂或者交联剂的例子,可以列举乙二醇、丙二醇、二甘醇、三羟甲基丙烷、胍、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二环己基甲烷、水等。

[0034] 在这些化合物中,从赋予良好的粘接性的角度考虑,优选聚酯树脂与丙烯酸类树脂的混合物,特别优选聚酯树脂与具有噁唑啉基和聚环氧烷烃链的丙烯酸类树脂的混合物。优选高分子粘合剂对水具有可溶性或者分散性,也可以优选使用对含有一定量有机溶剂的水具有可溶性的高分子粘合剂。

[0035] 高分子粘合剂的聚酯树脂的玻璃化转变温度优选为 40 ~ 100℃,更优选为 60 ~ 80℃。在该范围下,可以得到优异的粘接性和优异的耐磨性。另一方面,如果玻璃化转变温度小于 40℃,则薄膜之间易发生粘连,如果超过 100℃,则涂膜变硬变脆,从而耐磨性变差,或者成膜性变差,从而涂布外观变差,因此不优选。

[0036] 构成涂布层高分子粘合剂的聚酯树脂在涂布层中含有的比例优选为 5 ~ 95 重量%,更优选 50 ~ 90 重量%。

[0037] 构成涂布层高分子粘合剂的具有噁唑啉基和聚环氧烷烃链的丙烯酸类树脂在涂布层中的含有比例优选为 5 ~ 95 重量%,更优选为 5 ~ 90 重量%,特别优选 10 ~ 50 重量%。

[0038] 如果聚酯树脂超过 95 重量%或具有噁唑啉基和聚环氧烷烃链的丙烯酸类树脂小于 5 重量%,则有涂布层的凝集力降低、对硬膜或粘合剂的粘接性不够的情况,因此不优选。如果聚酯树脂小于 5 重量%或丙烯酸类树脂超过 95 重量%,则有与聚酯薄膜的密合性降低、对硬膜或粘合剂的粘接性不够的情况,因此不优选。

[0039] [无机有机复合粒子]

[0040] 无机有机复合粒子是无机物与有机物的复合物的粒子。无机物可以使用例如氧化硅、碳酸钙、碳酸镁、氧化钙、氧化锌、氧化镁、硅酸钠、氧化铝、氧化铁、氧化锆、硫酸钡、氧化钛、氧化锡、三氧化铋、炭黑、二硫化钼。在这些无机物当中,特别优选氧化硅。

[0041] 作为有机物,从发挥涂膜固着力角度考虑,优选高分子,对于分子量、形状、组成、官能团的有无等没有特别的限定,可以使用任意的高分子。例如,可以使用丙烯酸类树脂、聚酯树脂、氨基树脂、硅树脂、氟树脂、苯并胍胺树脂、酚醛树脂、尼龙树脂。在这些有机

物中,特别优选丙烯酸类树脂。

[0042] 作为无机有机复合粒子,从得到非常好的固着力或耐磨性的角度考虑,优选含有硅元素的微粒。该微粒中优选含有 10 ~ 40 重量%的硅元素。如果微粒中的硅元素小于 10 重量%,则难以得到良好的耐磨性,如果超过 40 重量%,则难以得到良好的固着力,因此不优选。

[0043] 无机有机复合粒子例如可以通过如下方法得到,即:在包含无机物的微粒表面涂布有机树脂,或者在包含有机物的微粒表面涂布无机物,或者将无机物与有机物混合。所谓混合,是指有机物与无机物在分子水平混合的状态,或有机物进入具有细孔结构的无机粒子中的状态,或者,也可以是无机微粒进入有机物的络合结构中的状态,或者在有机物与无机物混合形成的微粒上涂布有机物或者无机物的状态。

[0044] 具体而言,无机有机复合粒子特别优选氧化硅·丙烯酸类树脂复合物、氧化硅·硅树脂复合物。

[0045] 无机有机复合粒子的形状可以是球状、针状、板状、鳞片状、破碎状等任意的粒子形状,没有特别限定,但优选球状或者接近球状形状。

[0046] 对于本发明中的无机有机复合粒子,无机物与有机物之间可以通过物理性、化学性的方式来固定。物理性固定是指例如在具有细孔结构的无机粒子中,高分子形成交联结构,从而将无机物与有机物固定的状态等。化学性固定是指有机物与无机物通过化学键固定。特别地,从粒子强度的角度考虑,优选化学性固定。

[0047] 在任何情况下,为了避免在水分散液种发生沉淀,优选比重不超过 3 的微粒。

[0048] 无机有机复合粒子的平均粒径是 200 ~ 2000nm,优选为 300 ~ 1500nm。如果平均粒径小于 200nm,则在易于造成损伤的工序中,例如对于转距高的金属辊,耐磨性不够,有在薄膜表面产生损伤的情况。如果平均粒径大于 2000nm,则薄膜表面的浊度增高,光学性质变差。

[0049] 由于涂布组合物的粒子为无机物与有机物的复合粒子,因此涂布层与粒子的凝集力增高,防止了粒子脱落。即,在本发明中,即使对于涂布层中含有平均粒径远远大于涂布层厚度的微粒的情况,如果是微粒,就不会脱落。例如,即使将含有平均粒径超过 200nm 大小的微粒用于厚度为 0.05 μ 的涂布层,微粒也没有脱落。与此相对,如果使用仅包含无机物的微粒作为微粒,则由于微粒的硬度高,可以得到具有良好耐磨性的薄膜,但是有与高分子粘合剂的相溶性不好的情况,微粒易于脱落。另外,如果使用仅包含有机物的微粒,则由于与高分子粘合剂的相溶性好,粘合剂与微粒的凝集力高,所以微粒不易脱落,但是有微粒的硬度低,不能得到足够的耐磨性的情况。

[0050] 相对于 100 重量份涂布层的涂布组合物,涂布组合物中的无机有机复合粒子的含量优选在 0.01 ~ 5 重量份的范围。如果小于 0.01 重量份,则不能得到充分的润滑性、耐磨性,如果超过 5 重量份,则涂膜的表面浊度增高,因此不优选。

[0051] [脂肪族蜡]

[0052] 涂布组合物还可以含有脂肪族蜡。含量优选为 0.5 ~ 30 重量%,更优选 1 ~ 10 重量%。在含量小于 0.5 重量%的情况下,有时不能得到薄膜表面的润滑性,因此不优选。如果超过 30 重量%,则有对于聚酯薄膜衬底的密合或对于硬膜或粘合剂等的易粘接性不足的情况,因此不优选。作为脂肪族蜡的具体例子,可以列举巴西棕榈蜡、小烛树蜡、米糠蜡、

树蜡、霍霍巴油（ホホバ油）、棕榈蜡、松香改性蜡、オウリキユリ一蜡、甘蔗蜡、西班牙草蜡、パーク蜡等植物类蜡；蜂蜡、羊毛脂、鲸蜡、虫蜡、疏松石蜡等动物类蜡；褐煤蜡、地蜡、纯地蜡等矿物类蜡；石蜡、微晶蜡、矿脂等石油类蜡；费-托合成蜡、聚乙烯蜡、氧化聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、氧化聚丙烯蜡等合成烃类蜡。其中，从与硬膜、粘合剂等的易粘接性和润滑性良好的角度考虑，特别优选巴西棕榈蜡、石蜡、聚乙烯蜡。从可以降低环境负荷以及操作简单的角度考虑，优选这些化合物以水分散体的形式使用。

[0053] [制造方法]

[0054] 在本发明中，涂布层可以通过下述方法来形成，即，通过将涂布组合物以水性涂布液的形态涂布在聚酯薄膜上来形成涂膜，然后使其固化。作为水性涂布液，优选水溶液、水分散液或者乳化液的形态。为了形成涂膜，根据需要，也可以添加上述组合物以外的其它树脂，例如防静电剂、着色剂、表面活性剂、紫外线吸收剂、交联剂。

[0055] 在形成涂膜时使用的水性涂布液的涂布组合物浓度（固态成分浓度）优选为 20 重量%或以下，更优选 1～10 重量%。如果该浓度小于 1 重量%，则对聚酯薄膜的涂布性不足，如果超过 20 重量%，则水性涂布液的稳定性或涂布层的外观变差，因此不优选。

[0056] 水性涂布液向聚酯薄膜的涂布可以在任意阶段实施，优选在聚酯薄膜的制造过程中实施，优选涂布在拉伸工序过程中、即取向结晶化结束前的聚酯薄膜上。

[0057] 这里，作为结晶取向结束前的聚酯薄膜，可以列举未拉伸薄膜、使未拉伸薄膜沿纵向或者横向的任一方向取向了的单轴取向薄膜、以低倍率沿纵向和横向这两个方向拉伸取向了的薄膜（最终沿纵向或横向再拉伸，在取向结晶化完成前的双轴拉伸薄膜）。其中优选将涂布组合物水性涂布液涂布在未拉伸薄膜或者沿一个方向取向了的单轴拉伸薄膜上，并直接实施纵向拉伸和 / 或横向拉伸和热固定来形成涂布层。

[0058] 将水性涂布液涂布在薄膜上时，为了提高涂布性，作为预处理，优选在薄膜表面实施电晕表面处理、火焰处理、等离子体处理等物理处理，或者将组合物和与其呈化学惰性的表面活性剂并用。

[0059] 上述表面活性剂具有促进水性涂布液对聚酯薄膜的润湿的功能，或提高涂布液的稳定性，可以列举例如聚氧乙烯-脂肪酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、脂肪酸金属皂、烷基硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐等阴离子型、阳离子型表面活性剂。优选每 100 重量份水性涂布液的涂布组合物中含有表面活性剂 1～10 重量份。

[0060] 优选水性涂布液的涂布量是使涂膜的厚度为 0.04～0.5 μm、优选 0.05～0.4 μm 范围这样的量。如果涂膜的厚度过薄，则粘接力不足，微粒有时会脱落，因此不优选。如果过厚，则有可能发生粘连，浊度值增高，因此不优选。

[0061] 作为涂布方法，可以使用公知的任意的涂布方法。可以单独或者组合使用例如辊涂法、凹版辊涂布法、ロールブラッシュ法、喷涂法、气刀涂胶法、浸渍法、帘流涂布法。并且，涂布层根据需要可以仅在薄膜的单面上形成，也可以在双面形成。当在双面形成涂布层时，即使将一面加工成表面平坦的硬膜等，卷绕性也良好，不发生变化，因此是优选的。

[0062] [物性]

[0063] 本发明的积层聚酯薄膜的总浊度值优选为 1.5%或以下。涂布层的表面浊度优选为 0.60%或以下，表面的摩擦系数（μs）优选为 0.4 或以下。这样的积层聚酯薄膜可以通过在聚酯薄膜上形成包含上述涂布组合物的涂布层来得到。

[0064] 根据本发明,可以得到耐磨性、透明性、粘接性和光滑性优异且涂布品质高的薄膜。

[0065] 实施例

[0066] 以下,列举实施例更详细地说明本发明。

[0067] 各种物性根据下述方法来评价。

[0068] (1) 耐磨性

[0069] 将直径为 6mm 的硬质镀铬的针固定,使切割成长为 20cm、宽为 15mm 的薄膜与针呈 90° 接触,在一定速度 (20mm/s) 下以一定的长度 (20cm) 使薄膜在针上滑动,往复 10 次,评价薄膜表面上受到损伤的程度。

[0070] 5 :完全没有损伤

[0071] 4 :0% < 相对于总面积的损伤面积 ≤ 10%

[0072] 3 :10% < 相对于总面积的损伤面积 ≤ 25%

[0073] 2 :25% < 相对于总面积的损伤面积 ≤ 50%

[0074] 1 :50% < 相对于总面积的损伤面积

[0075] (2) 浊度

[0076] • 总浊度

[0077] 根据 JIS K7136,使用日本电色工业社制的浊度测定器 (NDH-2000) 测定薄膜的浊度值。

[0078] • 表面浊度

[0079] 根据 JIS K7136,使用日本电色工业社制的浊度测定器 (NDH-2000)。测定 2 张重叠了的薄膜的浊度值,所述重叠了的薄膜的表面浊度用雪松油消除了,利用下式求出表面浊度。

[0080] (表面浊度) = (总浊度) × 2 - (2 张重叠了的薄膜的浊度值)

[0081] (3) 中心线平均表面粗糙度 (Ra)

[0082] 根据 JIS B0601,用 (株) 小坂研究所制的高精度表面粗糙度计 SE-3FAT,在针的半径为 2 μ m、荷重为 30mg、扩大倍率为 20 万倍、取样长度 (cut off) 0.08mm 的条件下绘图,从表面粗糙度曲线沿其中心线方向抽取测定长度 L 的部分,以该抽取部分的中心线作为 X 轴,以纵倍率的方向作为 Y 轴,用 $Y = f(x)$ 表示粗糙度曲线时,下式给出的数值的单位为 nm。另外,该测定将标准长度定为 1.25mm,测定 4 个,用平均值表示。

[0083]
$$Ra = (1/L) \int_0^L |f(x)| dx$$

[0084] (4) 摩擦系数 (μ s)

[0085] 根据 ASTM D1894-63,使用东洋テスト一社制的润滑性测定器,对于双面涂布的情况,测定涂膜形成面之间的静摩擦系数 (μ s),对于单面涂布的情况,测定涂膜形成面与涂膜未形成面的静摩擦系数 (μ s)。其中,滑板为玻璃板,荷重定为 1kg。

[0086] (5) 粘接性

[0087] • 硬膜

[0088] 在易粘接性聚酯薄膜的涂膜形成面上形成厚度为 10 μ m 的硬涂层,交叉划出棋盘格 (100 个 1mm² 的格),在其上贴附宽 24mm 的玻璃纸带 (ニチパン社制),以 180° 的剥离

角迅速剥离后,观察剥离面,用下述标准评价。

- [0089] 5:剥离面积小于 10% 粘接力极良好
 [0090] 4:剥离面积为 10%或以上、小于 20% 粘接力良好
 [0091] 3:剥离面积为 20%或以上、小于 30% 粘接力较好
 [0092] 2:剥离面积为 30%或以上、小于 40% 粘接力不好
 [0093] 1:剥离面积超过 40% 粘接力极为不好

[0094] • 粘合剂 (PSA)

[0095] 在易粘接性聚酯薄膜的涂膜形成面上形成厚度为 20 μm 的粘合剂 (PSA) 层,将粘合剂层面贴附在浮法玻璃上,在 23℃、65% RH 的气氛中放置 1 天,以 90° 的剥离角剥离,观察粘合剂 (PSA) 在玻璃表面上的残留状态,用下述标准评价。

[0096] 要说明的是,粘合剂 (压敏胶 (PSA:Pressure-Sensitive-Adhesive)) 使用含有氨基的丙烯酸酯共聚物 (丙烯酸成分为丙烯酸正丁酯 (86 摩尔%)、丙烯酸甲酯 (14 摩尔%))。

- [0097] 5:粘合剂 (PSA) 残留面积小于 10% 粘接力极好
 [0098] 4:粘合剂 (PSA) 残留面积为 10%或以上、小于 20% 粘接力良好
 [0099] 3:粘合剂 (PSA) 残留面积为 20%或以上、小于 30% 粘接力较好
 [0100] 2:粘合剂 (PSA) 残留面积为 30%或以上、小于 40% 粘接力不好
 [0101] 1:粘合剂 (PSA) 残留面积超过 40% 粘接力极为不好

[0102] (6) 抗粘连性

[0103] 将 2 张薄膜以涂膜形成面之间相接的方式重叠,将其在 60℃、80% RH 的气氛中放置 17 小时,施加 0.6kg/cm² 的压力,之后,进行剥离,按照下述标准利用剥离力来评价抗粘连性。

- [0104] ◎:剥离力 < 98mN/5cm 抗粘连性极好
 [0105] ○:98mN/5cm ≤ 剥离力 < 147mN/5cm 抗粘连性良好
 [0106] △:147mN/5cm ≤ 剥离力 < 196mN/5cm 抗粘连性较好
 [0107] ×:196mN/5cm ≤ 剥离力 抗粘连性不好

[0108] (7) 玻璃化转变温度

[0109] 将约 10mg 样品封装到测定用铝制盘中,装入差示量热计 (杜邦社制·V4.0B2000 型 DSC) 中,使其以 20℃ / 分钟的速度从 25℃ 升温至 300℃,在 300℃ 下保持 5 分钟后取出,立即移至冰上骤冷。将该盘再次装入差示热量计,使其以 20℃ / 分钟的速度从 25℃ 升温,测定玻璃化转变温度 (T_g: °C)。

[0110] (8) 固有粘度

[0111] 固有粘度 ([η]dl/g) 用 25℃ 的邻氯苯酚溶液测定。

[0112] (9) 涂布层厚度

[0113] 用包埋树脂固定薄膜,用切片器切割截面,用 2% 钼酸在 60℃ 下染色 2 小时,使用透射型电子显微镜 (日本电子制 JEM2010),测定涂布层的厚度。

[0114] (10) 微粒的粒径

[0115] 微粒的粒径用激光衍射式粒度分布测定装置 (SALD-7000 (株) 岛津制作所制) 测定。

[0116] (11) 综合评价

[0117] 按下述标准进行评价。

[0118] ◎: 耐磨性为 5, 表面浊度为 0.60 或以下, 摩擦系数 (μs) 为 0.3 或以下, 对硬膜和粘合剂的粘接性都为 5, 表面粗糙度 (Ra) 为 10nm 或以下, 抗粘连性为◎, 如果满足以上条件, 则评价为◎ (综合评价·极好)。

[0119] ○: 耐磨性为 4, 表面浊度为 0.60 或以下, 摩擦系数 (μs) 为 0.4 或以下, 对硬膜和粘合剂的粘接性都为 4 或以上, 表面粗糙度 (Ra) 为 10nm 或以下, 抗粘连性为◎, 如果满足以上条件, 则评价为○ (综合评价·良好)。

[0120] △: 耐磨性为 3, 表面浊度为 0.60 或以下, 摩擦系数 (μs) 为 0.4 或以下, 对硬膜和粘合剂这两者的粘接性都为 3 或以上, 表面粗糙度 (Ra) 为 10nm 或以下, 抗粘连性为△, 如果满足以上条件, 则评价为△ (综合评价·较好)。

[0121] ×: 耐磨性为 2 或以下, 表面浊度为 0.60 以上, 摩擦系数 (μs) 为 0.4 或以上, 对硬膜和粘合剂的粘接性都为 2 或以下, 表面粗糙度 (Ra) 为 10nm 或以上, 抗粘连性为×, 如果满足以上任何一个条件, 则评价为× (综合评价·不好)。

[0122] 实施例 1、2 和比较例 1~3

[0123] 将熔融聚对苯二甲酸乙二醇酯 ($[\eta] = 0.61\text{dl/g}$ 、 $T_g = 78^\circ\text{C}$) 从模头挤出, 按照常法用冷却鼓将其冷却, 制成未拉伸薄膜, 接着沿纵向拉伸 3.4 倍后, 在其两面用辊式涂布机均匀地涂布包含表 1 所示成分的涂布组合物水性涂布液 (固态成分浓度为 5%)。比较例 3 没有设置涂布层。

[0124] 然后, 将该涂布薄膜在 95°C 下干燥, 沿横向在 130°C 下拉伸 3.6 倍, 在 230°C 下使其沿宽度方向收缩 3%, 进行热固定, 得到厚度为 $100\ \mu\text{m}$ 的积层薄膜。涂布层的厚度为 $0.15\ \mu\text{m}$ 。

[0125] 实施例 3

[0126] 将熔融聚-2,6-萘二甲酸乙二醇酯 ($[\eta] = 0.65\text{dl/g}$ 、 $T_g = 121^\circ\text{C}$) 从模头挤出, 按照常法用冷却鼓将其冷却, 制成未拉伸薄膜, 接着沿纵向拉伸 3.4 倍后, 在其两面用辊式涂布机均匀地涂布包含表 1 所示成分的涂布组合物水性涂布液 (固态成分浓度为 5%)。然后, 将该涂布薄膜在 105°C 下干燥, 沿横向在 140°C 下拉伸 3.6 倍, 在 240°C 下使其沿宽度方向收缩 3%, 进行热固定, 得到厚度为 $100\ \mu\text{m}$ 的易粘接性薄膜。涂布层的厚度为 $0.15\ \mu\text{m}$ 。

[0127] 实施例 4~10 和比较例 4~6

[0128] 除了使用包含表 2 所示成分的涂布组合物水性涂布液 (固态成分浓度为 5%) 以外, 其他与实施例 1 同样操作得到积层薄膜。涂布层的厚度为 $0.15\ \mu\text{m}$ 。

[0129]

表1

涂布层	组成	实施例1	实施例2	比较例1	比较例2	实施例3	比较例3	比较例3
薄膜	聚酯1	75	75	75	75	75	75	无
	丙烯酸类树脂1	14.9	14.9	14	15	14.9	14.9	
	微粒 1	0.1	0.5			0.5	0.5	
	微粒 2			1				
	脂肪族蜡	5	5	5	5	5	5	
	润湿剂	5	5	5	5	5	5	
评价	耐磨性	4	5	2	1	5	5	1
	总浊度	0.7	0.9	0.8	0.6	0.9	0.9	0.4
	两张重叠浊度	1.1	1.3	1.2	1.0	1.3	1.3	0.7
	表面浊度	0.3	0.5	0.4	0.2	0.5	0.5	0.1
	摩擦系数 (μs)	0.35	0.28	0.49	不能测定	0.27	0.27	不能测定
	硬膜粘接性	5	5	5	5	5	5	1
综合评价	PSA 粘接性	5	5	5	5	5	5	1
	表面粗糙度 (Ra)	7	8	7	6	8	8	5
	抗粘连性	○	◎	○	x	◎	◎	◎

[0130]

表 2

涂布层	组成	实施例 4		实施例 5		实施例 6		实施例 7		实施例 8		实施例 9		实施例 10		比较例 4		比较例 5		比较例 6	
		75	14.5	75	14.5	75	14.5	75	14.5	75	14.5	75	14.5	75	14.5	75	14.5	75	14.5	75	14.5
薄膜	聚酯 1																				
	聚酯 2									89.5											
	丙烯酸类树脂 1	14.5		14.5		14.5		14.5									14.5		14.5		14.5
	丙烯酸类树脂 2											89.5									
	聚酯												89.5								
	微粒 1										0.5		0.5								
	微粒 3		0.5																		
	微粒 4			0.5																	
微粒 5				0.5																	
微粒 6							0.5										0.5				
微粒 7																					
微粒 8																					
脂肪族蜡		5		5		5		5		5		5		5		5		5		5	
润湿剂		5		5		5		5		5		5		5		5		5		5	
耐磨性	总浊度	0.9		1.0		0.7		0.9		0.6		1.0		0.7		0.9		0.9		0.9	
	两张重叠浊度	1.3		1.4		1.1		1.3		0.9		1.4		0.9		1.2		1.3		1.3	
	表面浊度	0.5		0.6		0.3		0.5		0.3		0.6		0.5		0.6		0.5		0.5	
摩擦系数 (μs)		0.38		0.39		0.35		0.32		0.30		0.29		0.31		0.45		0.39		0.42	
		5		5		5		5		5		3		4		5		5		5	
硬膜粘接性		5		5		5		5		3		5		4		5		5		5	
	PSA 粘接性	5		5		5		5		3		5		4		5		5		5	
表面粗糙度 (Ra)		8		8		8		8		8		8		8		9		8		8	
	抗粘连性	◎		◎		◎		◎		◎		◎		◎		◎		◎		◎	
综合评价		○		○		○		○		△		△		○		△		○		○	
		○		○		○		○		△		△		○		△		○		○	

[0131] 并且,在表 1 和表 2 中使用的各成分的详细情况如下。

[0132] 聚酯 1:

[0133] 酸成分由对苯二甲酸 90 摩尔% / 间苯二甲酸 5 摩尔% / 5- 钠磺基间苯二甲酸 5 摩尔% 构成, 二醇成分由乙二醇 90 摩尔% / 二甘醇 10 摩尔% 构成 ($T_g = 70^\circ\text{C}$, 平均分子量 15000)。并且, 聚酯根据特开平 06-116487 号公报的实施例 1 中所述的方法如下制造。即, 将 53 份对苯二甲酸二甲酯、3 份间苯二甲酸二甲酯、5 份 5- 钠磺基间苯二甲酸二甲酯、36 份乙二醇、3 份二甘醇装入反应器中, 向其中添加 0.05 份四丁氧基钛, 在氮气氛围下将温度控制在 230°C 进行加热, 馏去生成的甲醇, 进行酯交换反应。接着, 使反应系统的温度慢慢上升到 255°C , 将系统内减压 1mmHg, 进行缩聚反应, 从而得到聚酯。

[0134] 聚酯 2 :

[0135] 酸成分由 2,6- 萘二甲酸 65 摩尔% / 间苯二甲酸 30 摩尔% / 5- 钠磺基间苯二甲酸 5 摩尔% 构成, 二醇成分由乙二醇 90 摩尔% / 二甘醇 10 摩尔% 构成 ($T_g = 70^\circ\text{C}$, 平均分子量 15000)。并且, 聚酯 1 如下制造。即, 将 44 份 2,6- 萘二甲酸二甲酯、16 份间苯二甲酸二甲酯、4 份 5- 钠磺基间苯二甲酸二甲酯、33 份乙二醇、2 份二甘醇装入反应器中, 向其中添加 0.05 份四丁氧基钛, 在氮气氛围下将温度控制在 230°C 进行加热, 馏去生成的甲醇, 进行酯交换反应。接着, 在搅拌器的电动机转距高的聚合釜中使反应系统的温度慢慢上升到 255°C , 将系统内减压 1mmHg, 进行缩聚反应, 得到固有粘度为 0.53 的聚酯 1。将 25 份该聚酯溶解在 75 份四氢呋喃中, 在 10000 转 / 分钟的高速搅拌下向得到的溶液中滴加 75 份水, 得到乳白色的分散体, 接着, 将该分散体在 20mmHg 的减压下蒸馏, 馏去四氢呋喃。得到聚酯 2 的水分散体。

[0136] 丙烯酸类树脂 1 :

[0137] 由甲基丙烯酸甲酯 30 摩尔% / 2- 异丙烯基 -2- 噁唑啉 30 摩尔% / 聚环氧乙烷 ($n = 10$) 甲基丙烯酸酯 10 摩尔% / 丙烯酰胺 30 摩尔% 构成 ($T_g = 50^\circ\text{C}$, 分子量 370000)。并且, 丙烯酸类树脂根据特开昭 63-37167 号公报的制造例 1 ~ 3 中所述的方法如下制造。即, 在四颈烧瓶中装入 302 份离子交换水, 并在氮气气流下升温至 60°C , 接着添加 0.5 份过硫酸铵、0.2 份亚硝酸氢钠作为聚合引发剂, 进而, 用 3 小时一边调节使液体温度为 $60 \sim 70^\circ\text{C}$, 一边滴加作为单体类的 23.3 份甲基丙烯酸甲酯、22.6 份 2- 异丙烯基 -2- 噁唑啉、40.7 份聚环氧乙烷 ($n = 10$) 甲基丙烯酸酯、13.3 份丙烯酰胺的混合物。滴加结束后在同温度范围下保持 2 小时, 同时在搅拌下使反应继续进行, 接着冷却, 从而得到固态成分为 25% 的丙烯酸类树脂的水分散体。

[0138] 丙烯酸类树脂 2 :

[0139] 由甲基丙烯酸甲酯 65 摩尔% / 丙烯酸丁酯 25 摩尔% / 丙烯酸 2- 羟基乙酯 5 摩尔% / N- 羟甲基丙烯酰胺 5 摩尔% 构成 ($T_g = 45^\circ\text{C}$)。并且, 丙烯酸类树脂根据特开昭 63-37167 号公报的制造例 1 ~ 3 中所述的方法如下制造。即, 在四颈烧瓶中装入 302 份离子交换水, 使其在氮气气流中升温至 60°C , 接着添加 0.5 份过硫酸铵、0.2 份亚硫酸氢钠作为聚合引发剂, 进而, 一边调节使液体温度为 $60 \sim 70^\circ\text{C}$, 一边用 3 小时滴加作为单体类的 50.5 份甲基丙烯酸甲酯、24.9 份丙烯酸丁酯、4.5 份丙烯酸 2- 羟基乙酯、3.4 份 N- 羟甲基丙烯酰胺的混合物。滴加结束后在同温度范围下保持 2 小时, 同时在搅拌下使反应继续进行, 接着冷却, 从而得到固态成分为 25% 的丙烯酸类树脂 2 的水分散体。

[0140] 氨基酯 :

[0141] 由作为多羟基化合物成分的新戊二醇 70 重量% / 聚乙二醇 30 重量%、作为多异

氰酸酯成分的六亚甲基二异氰酸酯 20 重量%、作为封端剂的丁酮肟 5 重量%、作为赋予亲水性的成分的二羟甲基丙酸 3 重量%、作为中和成分的二乙胺 3 重量%构成,水分散后,使甲基丙烯酸 2-乙基己酯的量相对于上述成分为 30 重量%,进行乳化聚合来制作氨基树脂。该氨基树脂按固态成分重量计是 90 重量%,作为润湿剂的聚氧化乙烯十二烷基醚按固态成分重量计是 10 重量%。

[0142] 微粒 1 :

[0143] 二氧化硅·丙烯酸类复合微粒(平均粒径:1200nm)(日本触媒株式会社制商品名ソリオスター 12)

[0144] 微粒 2 :

[0145] 丙烯酸类填料(平均粒径:140nm)(日本ペイント株式会社制商品名ニツペイマイクロジェル E-6000)

[0146] 微粒 3 :

[0147] 根据特开平 10-237348 号公报的制造例 A1 ~ A6,制作任意的无机有机复合粒子。在氧化硅的芯粒子上涂布以甲基丙烯酸酯为主体的丙烯酸类树脂而形成的无机有机复合粒子(平均粒径:400nm,芯粒径:200nm)

[0148] 微粒 4 :

[0149] 根据特开平 10-237348 号公报的制造例 A1 ~ A6,制作任意的无机有机复合粒子。在以甲基丙烯酸酯和二乙烯基苯为主体的芯粒子上涂布氧化硅而形成的无机有机复合粒子(平均粒径:300nm,芯粒径:150nm)

[0150] 微粒 5 :

[0151] 根据特开平 10-237348 号公报的制造例 A1 ~ A6,使用在芯粒子上具有细孔结构的、以氧化锆为主体的粒子制作任意的无机有机复合粒子。在以氧化锆为主体的、具有细孔结构的粒子中填入以甲基丙烯酸酯为主体的丙烯酸类树脂,并进行化学性固定而形成的无机有机复合粒子(平均粒径:350nm)

[0152] 微粒 6 :

[0153] 根据特开平 10-237348 号公报的制造例 A1 ~ A6,使用在芯粒子上具有细孔结构的、以氧化钛为主体的粒子制作任意的无机有机复合粒子。在以氧化钛为主体的、具有细孔结构的粒子中填入以甲基丙烯酸酯为主体的丙烯酸类树脂,进行化学性固定而形成的无机有机复合粒子(平均粒径:350nm)

[0154] 微粒 7 :

[0155] 以甲基丙烯酸酯为主体的有机粒子 MX-200W(平均粒径:200nm)日本触媒制

[0156] 微粒 8 :

[0157] 以氧化硅为主体的无机粒子 MP-4540M(平均粒径:450nm)日产化学工业制

[0158] 脂肪族蜡 :

[0159] 聚乙烯蜡(中京油脂株式会社制商品名ポロリン H-481)润湿剂 :

[0160] 聚氧化乙烯(n=7)十二烷基醚(三洋化成株式会社制商品名ナロアクテイナー N-70)

[0161] 产业实用性

[0162] 本发明的薄膜可以应用于各种光学用途,特别是棱镜片、触摸面板、背光照明元

件、等离子体显示器、有机 EL 显示器等的基膜,或防反射薄膜的基膜或显示器的防爆用基膜。