

(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2018-10821

(P2018-10821A)

(43) 公開日 平成30年1月18日(2018.1.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H05B 33/02 (2006.01)</b>	H05B 33/02	3K107
<b>B32B 27/36 (2006.01)</b>	B32B 27/36	4F071
<b>H01L 51/50 (2006.01)</b>	H05B 33/14 A	4F100
<b>C08J 5/18 (2006.01)</b>	C08J 5/18 C F D	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2016-139962 (P2016-139962)	(71) 出願人	000003159
(22) 出願日	平成28年7月15日 (2016.7.15)		東レ株式会社
			東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
		(72) 発明者	真鍋 功
			滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
			式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	塩見 篤史
			滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
			式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	大崎 陽子
			滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
			式会社滋賀事業場内
		Fターム(参考)	3K107 AA01 BB01 CC41 EE26 EE61
			FF02 FF03 FF05 FF06 FF07
			FF15
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルム及び積層ポリエステルフィルム並びに有機エレクトロルミネッセンス表示装置

(57) 【要約】

【課題】有機エレクトロルミネッセンス表示装置用として適用された際、耐屈曲性と耐傷性を両立できるポリエステルフィルムを提供することにある。

【解決手段】少なくとも片面(A面)のマルテンス硬さが $150\text{ N/mm}^2$ 以上であって、フィルムの主配向軸方向(X方向)と、X方向と直交する方向(Y方向)のMIT屈曲破断回数が5000回以上である有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルム。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

少なくとも片面（A面）のマルテンス硬さが $150\text{ N/mm}^2$ 以上であって、フィルムの主配向軸方向（X方向）と、X方向と直交する方向（Y方向）のMIT屈曲破断回数が5000回以上である有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルム。

**【請求項 2】**

少なくとも片面（A面）の面配向係数が0.16以上0.18以下である請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルム。

**【請求項 3】**

片面（A面）とその反対面（B面）の面配向係数の差の絶対値が、0.0001以上0.005以下である請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルム。

**【請求項 4】**

固有粘度が0.65以上1.0dl/g以下である請求項1～3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルム。

**【請求項 5】**

150度の熱収縮率が、フィルム主配向軸方向（X方向）および主配向軸方向と直交する方向（Y方向）ともに3%以下である請求項1～4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルム。

**【請求項 6】**

フィルムの10cm×20cm範囲における配向角のバラツキが5度以内である請求項1～5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルム。

**【請求項 7】**

請求項1～6のいずれかに記載のポリエステルフィルムの少なくとも片面に硬化性樹脂を含有する層を有する有機エレクトロルミネッセンス表示装置用積層ポリエステルフィルム。

**【請求項 8】**

前記ポリエステルフィルムと前記硬化性樹脂を含有する層の間に厚み10nm以上500nm以下である樹脂層を有し、前記樹脂層の表面自由エネルギーが38mN/m以上である請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルム。

**【請求項 9】**

請求項1～6のいずれかに記載のポリエステルフィルムの両面に硬化性樹脂を含有する層を有する請求項7または8に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用積層ポリエステルフィルム。

**【請求項 10】**

請求項7～9のいずれかに記載の積層ポリエステルフィルム及び、円偏光板を有する表示装置であって、前記積層ポリエステルフィルムと円偏光板の厚み合計が120μm以下である有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルムに関するものであり、耐屈曲性と表面硬度が高いため、有機エレクトロルミネッセンス表示装置のカバーフィルムとして特に好適に使用可能なポリエステルフィルムに関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

近年、有機発光ダイオード（Organic Light Emitting Diode）と呼ばれる自発光体を用

10

20

30

40

50

いた画像表示装置（以下、「有機エレクトロルミネッセンス表示装置」という。）の実用化が進んでいる。この有機エレクトロルミネッセンス表示装置は、従来の液晶表示装置と比較して、自発光体を用いているため、視認性、応答速度の点で優れているだけでなく、バックライトのような補助照明装置を要しないため、表示装置としての薄膜化、フレキシブル化が可能となっている。このため、折り畳みや丸めることが可能なフレキシブル表示装置の開発が加速しており、表示装置表面の傷付きを防止するカバーフィルムについても耐屈曲性が求められている。

#### 【0003】

例えば、画像表示装置向けに、耐傷性を向上させる手法として、ポリエステルフィルムを含む基材の両面にハードコート層を積層したハードコートフィルムが提案されている（例えば、特許文献1）。また、フレキシブル表示装置向けに、ポリエステルフィルムを含む可撓性を有する透明樹脂フィルムの少なくとも一方の面に反射防止層が設けられた反射防止フィルムが提案されている（例えば、特許文献2）。

#### 【先行技術文献】

##### 【特許文献】

#### 【0004】

【特許文献1】特開2015-61750号公報

【特許文献2】特開2016-75869号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0005】

しかしながら、特許文献1及び特許文献2に記載の画像表示装置向けに使用されるフィルムは、ハードコート層、反射防止層に特徴があり、基材となるポリエステルフィルムには特徴を有していないため、耐傷性と耐屈曲性の両立が不十分であり、有機エレクトロルミネッセンス表示装置用への適用は困難であった。

#### 【0006】

そこで本発明の課題は、上記した問題点を解消することにより、有機エレクトロルミネッセンス表示装置用として適用された際、耐屈曲性と耐傷性を両立できる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】

#### 【0007】

本発明は、かかる課題を解決するために、次のような手段を採用するものである。

(1) 少なくとも片面（A面）のマルテンズ硬さが $150\text{ N/mm}^2$ 以上であって、フィルムの主配向軸方向（X方向）と、X方向と直交する方向（Y方向）のMIT屈曲破断回数が5000回以上である有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルム。

(2) 少なくとも片面（A面）の面配向係数が0.16以上0.18以下である(1)に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルム。

(3) 片面（A面）とその反対面（B面）の面配向係数の差の絶対値が、0.0001以上0.005以下である(1)または(2)に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルム。

(4) 固有粘度が0.65以上1.0dl/g以下である(1)～(3)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルム。

(5) 150 での熱収縮率が、フィルム主配向軸方向（X方向）および主配向軸方向と直交す方向（Y方向）ともに3%以下である(1)～(4)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルム。

(6) フィルムの $10\text{ cm} \times 20\text{ cm}$ 範囲における配向角のバラツキが5度以内である(1)～(5)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルム。

(7) (1)～(6)のいずれかに記載のポリエステルフィルムの少なくとも片面に硬化

10

20

30

40

50

性樹脂を含有する層を有する有機エレクトロルミネッセンス表示装置用積層ポリエステルフィルム。

(8) 前記ポリエステルフィルムと前記硬化性樹脂を含有する層の間に厚み10nm以上500nm以下である樹脂層を有し、前記樹脂層の表面自由エネルギーが38mN/m以上である(7)に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルム。

(9) (1)~(6)のいずれかに記載のポリエステルの両面に硬化性樹脂を含有する層を有する(7)または(8)に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用積層ポリエステルフィルム。

(10) (7)~(9)のいずれかに記載の積層ポリエステルフィルム及び、円偏光板を有する表示装置であって、前記積層ポリエステルフィルムと円偏光板の厚み合計が120μm以下である有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、有機エレクトロルミネッセンス表示装置用として、耐屈曲性と表面硬度の高いポリエステルフィルムを提供でき、特に表示装置前面のカバーフィルムとして好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下に、本発明に係るポリエステルフィルムについて、実施の形態とともに詳細に説明する。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルムに用いられるポリエステルを与える、グリコールあるいはその誘導体としては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族ジヒドロキシ化合物、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリオキシアルキレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、スピログリコールなどの脂環族ジヒドロキシ化合物、ビスフェノールA、ビスフェノールSなどの芳香族ジヒドロキシ化合物、並びに、それらの誘導体が挙げられる。

【0010】

また、本発明に用いるポリエステルを与えるジカルボン酸あるいはその誘導体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸などの脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸、パラオキシ安息香酸などのオキシカルボン酸、並びに、それらの誘導体を挙げることができる。ジカルボン酸の誘導体としてはたとえばテレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、テレフタル酸2-ヒドロキシエチルメチルエステル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、ダイマー酸ジメチルなどのエステル化物を挙げることができる。

本発明におけるポリエステルの組成としては、グリコール単位の80mol%以上がエチレングリコール由来の構造単位であることが好ましく、さらに好ましくは85mol%以上であり、90mol%以上であれば最も好ましい。また、ジカルボン酸単位の80mol%以上がテレフタル酸由来の構造単位であることが好ましく、85mol%以上であればさらに好ましく、90mol%以上であれば最も好ましい。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルムは、耐傷性の観点から、少なくとも片面(A面)のマルテンズ硬さが150N/mm<sup>2</sup>以上である必要がある。少なくとも片面(A面)のマルテンズ硬さを150N/mm<sup>2</sup>以上とすることで、

10

20

30

40

50

フィルム表面の傷付きを抑制することができる。ここで、マルテンズ硬さとは、ナノインデントーション法により測定される値であり、圧子を試験荷重を増加しながらフィルム表面に押し込み、そのときの試験荷重のくぼみ表面積の商で定義されており、くぼみ表面積は、圧子押し込み深さより算出できる。少なくとも片面（A面）のマルテンズ硬さは $170\text{ N/mm}^2$ 以上であればより好ましく、 $180\text{ N/mm}^2$ 以上 $500\text{ N/mm}^2$ 以下であれば最も好ましい。また、A面の反対面（B面）のマルテンズ硬さにおいても $150\text{ N/mm}^2$ 以上であることが好ましい。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルムにおいて、少なくとも片面（A面）のマルテンズ硬さを $150\text{ N/mm}^2$ 以上とする方法としては、例えば、少なくとも片面（A面）の面配向係数が $0.16$ 以上 $0.18$ 以下とする方法が挙げられる。面配向係数を $0.16$ 以上 $0.18$ 以下と高く制御することで、フィルム面内の分子配向が進行するため、フィルム表面からの押し込みに対する剛性が向上し、マルテンズ硬さを $150\text{ N/mm}^2$ 以上とするのに有効である。本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルムの面配向係数は $0.163$ 以上 $0.178$ 以下であればより好ましく、 $0.165$ 以上 $0.175$ 以下であれば最も好ましい。面配向係数を $0.16$ 以上 $0.18$ 以下とする方法としては、キャスト工程で得られた未延伸ポリエステルシートを長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する、あるいは、幅方向に延伸した後、長手方向に延伸する逐次二軸延伸方法により、または、フィルムの長手方向、幅方向をほぼ同時に延伸していく同時二軸延伸方法などにより延伸を行うことで制御することができるが、かかる延伸方法における延伸倍率としては、それぞれの方向に、好ましくは、 $3.5 \sim 4.5$ 倍、さらに好ましくは $3.6 \sim 4.2$ 倍、特に好ましくは $3.7 \sim 4$ 倍が採用される。また延伸温度は、延伸ムラが生じない程度に低温とすることが好ましく、例えば、長手方向に延伸した後に、幅方向に延伸する逐次二軸延伸方法を採用する場合は、長手方向の予熱温度は $50 \sim 60$ 、延伸温度は $80 \sim 90$ とすることが好ましく、幅方向の予熱温度は $70 \sim 80$ 、延伸温度は $90 \sim 100$ とすることが好ましい。また、延伸は各方向に対して複数回行ってよい。

また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルムは、フィルムの主配向軸方向（X方向）と、X方向と直交する方向（Y方向）のMIT屈曲破断回数が $50000$ 回以上であることが必要である。フィルムの主配向軸方向（X方向）と、X方向と直交する方向（Y方向）のMIT屈曲破断回数を $50000$ 万回以上と非常に高くすることで、フィルムを繰り返し屈曲に耐えることができるため、有機エレクトロルミネッセンス表示装置のフレキシブル化に有効である。ここで、MIT屈曲破断回数とは、JISP 8115に基づいて測定することができ、繰り返し屈曲試験を行い、フィルムが破断した際の屈曲回数である。また、フィルムの主配向軸方向とは、フィルム面内において、分子が最も分極している方位のことであり、屈折率楕円体においては最も屈折率が高い方位のことを指す。X方向とY方向のMIT屈曲破断回数は $100000$ 万回以上であればより好ましく、 $300000$ 万回以上であれば最も好ましい。また、屈曲破断回数は多ければ多いほど良好な耐屈曲性を示すので好ましいが、実用的な上限としては、 $1000000$ 万回以下である。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルムにおいて、X方向とY方向のMIT屈曲破断回数を $50000$ 万回以上と非常に高い屈曲性を得るためには、繰り返し屈曲させた際の残存歪みを低減させる必要がある。このため、分子鎖の滑りを抑制する絡み合いが重要であり、例えばポリエステルフィルムの固有粘度を $0.65$ 以上 $1.0\text{ dl/g}$ 以下と高くする方法が有効である。ポリエステルフィルムの固有粘度は $0.68$ 以上 $1.0\text{ dl/g}$ 以下であればより好ましく、 $0.69$ 以上 $0.9\text{ dl/g}$ 以下であれば最も好ましい。

また、MIT屈曲破断回数を $50000$ 万回以上と高くする方法としては、片面（A面）とその反対面（B面）の面配向係数の差の絶対値が、 $0.0001$ 以上 $0.005$ 以下であることが有効である。A面とB面の面配向係数の差を上記範囲とすることで耐屈曲性が向上するメカニズムは明らかではないが、 $0.0001$ 以上 $0.005$ 以下という表裏で

10

20

30

40

50

若干の面配向差をつけることでフィルムを屈曲させた際の残存歪みが低減されるため、耐屈曲性が向上すると推定している。一方で、表裏での面配向の差が大きく過ぎると、屈曲させた際に、面配向が小さい面側に応力が集中するため破断しやすくなると推定される。A面とB面の面配向係数の差の絶対値は、0.0001以上0.004以下であればより好ましく、0.0002以上0.003以下であれば最も好ましい。A面とB面の面配向係数の差の絶対値を0.0001以上0.005以下とする方法としては、例えば、キャスト工程で未延伸ポリエステルシートを得る際に、片面とその反対面のフィルム表面の温度差をつける方法が挙げられる。具体的には、片面の冷却温度を非常に低温化し、反対面のフィルム表面温度よりも低く制御する方法もしくは、逆に片面の冷却温度を高く設定することで、反対面のフィルム表面温度よりも高く制御する方法などが挙げられるが、片面の冷却温度を高く設定し、キャスト後にフィルムを急冷する方法が好ましく用いられる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルムは、加工時の寸法安定性、表示装置としての反り抑制の観点から、150度の熱収縮率が、フィルム主配向軸方向(X方向)および主配向軸方向と直交す方向(Y方向)ともに3%以下であることが好ましい。

10

150度の熱収縮率が、X方向、Y方向ともに3%以下とすることで、硬化性樹脂を含有する層を積層する際の乾燥工程での寸法変化、表示装置とした際の反りを低減することができる。ここで、150度におけるX方向およびY方向の熱収縮率とは、フィルムをX方向およびY方向に長さ150mm×幅10mmの矩形に切り出しサンプルに100mmの間隔で標線を描き、3gの錘を吊して150度に加熱した熱風オープン内に30分間設置し加熱処理を行った前後の標線間距離の変化率を指す。150度のX方向とY方向の熱収縮率は、2.5%以下であればより好ましく、2%以下であれば最も好ましい。

20

#### 【0011】

150度の熱収縮率をX方向、Y方向ともに3%以下とする方法としては、製膜条件を調整する方法、オフアニール処理を行う方法などが挙げられるが、製膜条件としては、例えば、延伸後の熱処理を220度以上250度以下の高温とすることが好ましい。熱処理ゾーンが複数ある場合は、最も高温の熱処理ゾーンの温度が上記範囲であれば好ましい。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルムは、表示装置としての見栄えの観点から、フィルムの10cm×20cm範囲における配向角のバラツキが5度以内であることが好ましい。フィルムの10cm×20cm範囲における配向角のバラツキを5度以内とすることで、表示装置として視認した際の色むらが抑制され良好な見栄えを達成することができる。ここで、本発明において、フィルムの10cm×20cm範囲における配向角のバラツキは、フィルムサンプルの中心の主配向軸方向を基準方向とし、基準方向に対する4隅の配向角の最も大きい角度をバラツキとして評価した。フィルムの10cm×20cm範囲における配向角のバラツキは4度以内であればより好ましく、3度以内であれば最も好ましい。

30

#### 【0012】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルムにおいて、フィルムの10cm×20cm範囲における配向角のバラツキを5度以内とする方法としては、例えば、延伸後の熱処理を複数のゾーンに分けて段階的に昇温・降温する方法や、熱処理工程で幅方向に微延伸する方法が好ましく採用される。例えば熱処理前半温度を180度以上210度以下で幅方向に1%以上10%以下、好ましくは3%以上10%以下微延伸し、熱処理後半温度を200度以上240度以下で幅方向に1%以上10%以下、好ましくは3%以上10%以下微延伸する方法が挙げられる。

40

本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルムは、ハンドリング性、耐傷性、耐屈曲性の観点より、フィルム厚みは10μm以上200μm以下であることが好ましく、15μm以上100μm以下であればさらに好ましく、20μm以上50μm以下であれば最も好ましい。

本発明において、耐傷性の観点から、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に硬化性樹

50

脂を含有する層を有する積層ポリエステルフィルム構成とすることが好ましい。少なくとも片面に硬化性樹脂を含有する層を有することで、該硬化性樹脂層側からの衝撃に対する傷付き抑制効果を高めることが可能である。

ここで、硬化性樹脂とは、熱や光を照射することで架橋構造を形成し、硬化する樹脂をさす。硬化性樹脂としては特に限定されないが、熱硬化性樹脂や紫外線硬化性樹脂であることが好ましく、具体的には、有機シリコン系、ポリオール系、メラミン系、エポキシ系、多官能アクリレート系、ウレタン系、イソシアネート系、有機材料と無機材料の複合材料である有機無機ハイブリット系および硬化性のある官能基を有するシルセスキオキサン系などの樹脂が挙げられる。より好ましくは、エポキシ系、多官能アクリレート系、有機無機ハイブリット系、シルセスキオキサン系の樹脂である。更に好ましくは、多官能アクリレート系、有機無機ハイブリット系、シルセスキオキサン系の樹脂である。

10

#### 【0013】

硬化性樹脂として用いる多官能アクリレート系、シルセスキオキサン系樹脂については、多官能アクリレートモノマー、オリゴマー、ウレタンアクリレートオリゴマー、アルコキシシラン、アルコキシシラン加水分解物、アルコキシシランオリゴマー、などが好ましい。多官能アクリレートモノマーの例としては、1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する多官能アクリレート及びその変性ポリマー、具体的な例としては、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジ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テトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(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、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサンメチレンジイソシアネートウレタンポリマーなどを用いることができる。これらの単量体は1種類または2種類以上を混合して使用することができる。

20

#### 【0014】

また、本発明において、硬化性樹脂を含有する層には、1種類以上の粒子を含むことが好ましい。ここで、粒子とは無機粒子と有機粒子のどちらでもよいが、表面硬度向上には無機粒子を含有させる方が好ましい。無機粒子は特に限定されないが、金属や半金属の酸化物、珪素化物、窒化物、ホウ素化物、塩化物、炭酸塩などが挙げられる。具体的には、シリカ( $\text{SiO}_2$ )、酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化アンチモン( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )及びインジウムスズ酸化物( $\text{In}_2\text{O}_3$ )からなる群から選ばれる少なくとも1種の粒子が好ましい。また、表面硬度を向上させる目的で粒子を導入する場合、その粒子径は1nm以上300nm以下であることが好ましい。表面硬度と耐折り曲げ性がより高いレベルで両立する点で、粒子径は、より好ましくは50nm以上200nm以下であり、更に好ましくは100nm以上150nm以下である。なお、粒子には表面処理が施されたものが好ましい。ここでいう表面処理とは、粒子表面に化合物を化学結合(共有結合、水素結合イオン結合、ファンデアワールス結合、疎水結合等を含む)や吸着(物理吸着、化学吸着を含む)によって導入することをいう。

30

#### 【0015】

更に、硬化性樹脂と粒子の含有率は、質量比で、粒子/樹脂=20/80~80/20であることが好ましい。粒子/樹脂=20/80未満の場合、表面硬度が不足することがあり、80/20を超えると耐屈曲性が低下することがある。表面硬度と耐屈曲性がより高いレベルで両立することから、粒子/樹脂の質量比は30/70~70/30であることがより好ましく、40/60~60/40であることが更に好ましい。

40

#### 【0016】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用積層ポリエステルフィルムは、硬化性樹脂を含有する層の表面の平均粗さS Raが1~10nmであることが好ましい。S Raが1nm未満では、表面の滑り性が悪く、キズが付くことがあり、Raが10nmを超えると突起が削れてキズが発生することがある。平均粗さRaはキズがより付きにくくな

50

ることから 2 ~ 8 nm であることがより好ましく、3 ~ 7 nm であることが更に好ましい。硬化層表面の平均粗さ Ra を 1 ~ 10 nm とするには、前記した粒径の粒子を前記した含有量で添加することにより達成可能である。

本発明において、耐傷性向上効果をより高めるために、ポリエステルフィルムの両面に硬化性樹脂を含有する層を有する積層ポリエステルフィルムの構成とすることが好ましい。ポリエステルフィルムの両面に硬化性樹脂を含有する層を有することで、傷付き抑制効果を非常に高めることが可能である。

本発明の硬化性樹脂を含有する層は、厚みが 1 ~ 20  $\mu\text{m}$  であることが好ましい。硬化性樹脂を含有する層の厚みが 1  $\mu\text{m}$  より薄いと、十分な表面硬度が得られない場合がある。また、硬化性樹脂を含有する層の厚みが 20  $\mu\text{m}$  を超えると積層ポリエステルフィルムを折り曲げた際に、積層された硬化性樹脂を含有する層にクラックが発生することがある。硬化性樹脂を含有する層の厚みは、2  $\mu\text{m}$  以上 15  $\mu\text{m}$  以下であればより好ましく、3  $\mu\text{m}$  以上 10  $\mu\text{m}$  以下であれば最も好ましい。なお、ポリエステルフィルムの両面に硬化性樹脂を含有する層を有する構成の場合は、各面の硬化性樹脂を含有する層の厚みが、それぞれ 1 ~ 20  $\mu\text{m}$  であることが好ましい。

#### 【0017】

また、本発明の硬化性樹脂を含有する層は、1 層あるいは 2 層以上で形成されていても構わない。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用積層ポリエステルフィルムは、ポリエステルフィルムと、硬化性樹脂を含有する層の間に厚み 10 nm 以上 500 nm 以下である樹脂層を有し、該樹脂層の表面自由エネルギーが 38 mN/m 以上であることが好ましい。この厚みが 10 nm 以上 500 nm 以下である表面自由エネルギーが 38 mN/m 以上である樹脂層を有することで、ポリエステルフィルムと硬化性樹脂を含有する層との密着性が向上し、積層フィルム構成での耐屈曲性が向上する。該樹脂層の厚みは 20 nm 以上 400 nm 以下であればより好ましく、30 nm 以上 300 nm 以下であれば最も好ましい。また、該樹脂層の表面自由エネルギーは、40 mN/m 以上であればより好ましく、42 mN/m 以上であれば最も好ましい。

#### 【0018】

次に本発明のポリエステルフィルムの具体的な製造方法の例について記載するが、本発明はかかる例に限定して解釈されるものではない。

#### 【0019】

まず、ポリエステルフィルムに用いられるポリエステル樹脂として、ポリエチレンテレフタレート樹脂を乾燥、予備結晶化させた後、単軸押出機に供給し、熔融押出する。この際、樹脂温度は 265 ~ 295 に制御することが好ましい。次いで、フィルターやギャポンプを通じて、異物の除去、押出量の均整化を各々行い、Tダイより冷却ドラム上にシート状に吐出する。その際、高電圧を掛けた電極を使用して静電気で冷却ドラムと樹脂を密着させる静電印加法、キャストイングドラムと押出したポリマーシート間に水膜を設けるキャスト法、キャストイングドラム温度をポリエステル樹脂のガラス転移点 ~ (ガラス転移点 - 20) にして押出したポリマーを粘着させる方法、もしくは、これらの方法を複数組み合わせた方法により、シート状ポリマーをキャストイングドラムに密着させ、冷却固化し、未延伸フィルムを得る。これらのキャスト法の中でも、ポリエステルを使用する場合は、生産性や平面性の観点から、静電印加する方法が好ましく使用される。

#### 【0020】

キャスト工程で得られた未延伸フィルムを長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する、あるいは、幅方向に延伸した後、長手方向に延伸する逐次二軸延伸方法により、または、フィルムの長手方向、幅方向をほぼ同時に延伸していく同時二軸延伸方法などにより延伸を行うことで得ることができるが、かかる延伸方法における延伸倍率としては、それぞれの方向に、好ましくは、3.5 ~ 4.5 倍、さらに好ましくは 3.6 ~ 4.2 倍、特に好ましくは 3.7 ~ 4 倍が採用される。また延伸温度は、延伸ムラが生じない程度に低温とすることが好ましく、例えば、長手方向に延伸した後に、幅方向に延伸する逐次二軸延伸



方法を採用する場合は、長手方向の予熱温度は50～60、延伸温度は80～90とすることが好ましく、幅方向の予熱温度は70～80、延伸温度は90～100とすることが好ましい。また、延伸は各方向に対して複数回行ってよい。

#### 【0021】

また、本発明のポリエステルフィルムは、幅方向に延伸後に、フィルムの熱処理を行うことが好ましい。熱処理はオープン中、加熱したロール上など従来公知の任意の方法により行うことができる。熱処理は、180～240とすることが好ましく、最も高温の熱処理ゾーンの温度としては220以上240以下とすることが好ましい。また、熱処理は複数のゾーンに分けて段階的に昇温・降温する方法や、熱処理工程で幅方向に微延伸する方法も用いることができる。また、熱処理時間は特性を悪化させない範囲において任意とすることができ、好ましくは10～60秒間、より好ましくは15～30秒間行うのがよい。さらに、熱処理はフィルムを長手方向および/または幅方向に弛緩させて行ってもよい。

10

#### 【0022】

また、本発明のポリエステルフィルムは、硬化性樹脂を含有する層との密着性の観点から、少なくとも片面に10nm以上500nm以下であり、表面自由エネルギーが38mN/m以上である樹脂層を積層することが好ましいが、この樹脂層の形成方法としては、樹脂をフィルム表面に被覆（複合溶融押出法、ホットメルトコート法、水以外の溶媒、水溶性および/または水分散性樹脂からのインライン、オフラインコート法など）する方法や、同様組成あるいはそのブレンド品の表面積層法などが挙げられる。なかでも、配向結晶化が完了する前のフィルムの一方の面に被膜塗剤を塗布し、少なくとも一方向に延伸し、熱処理して、配向結晶化を完了させるインラインコーティング法が均一な被膜形成や工業上好ましい。また、コーティングにより樹脂層を設ける場合、樹脂層を付与する樹脂としては、特に限定されるものではないが、たとえば、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、オレフィン系樹脂、フッ素系樹脂、ビニル系樹脂、塩素系樹脂、スチレン系樹脂、各種グラフト系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹脂などを使用することができ、これらの樹脂の混合物を使用することもできる。密着性の観点からポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、またはウレタン系樹脂を用いるのが好ましい。ポリエステル樹脂を水系塗液として用いる場合には、水溶性あるいは水分散性のポリエステル樹脂が用いられるが、このような水溶性化あるいは水分散化のためには、スルホン酸塩基を含む化合物や、カルボン酸塩基を含む化合物を共重合させることが好ましい。またアクリル樹脂を水性塗液として用いる場合には、水に溶解あるいは分散された状態にする必要があり、乳化剤として界面活性剤（例えば、ポリエーテル系化合物などが挙げられるが、限定されるものではない。）を使用する場合がある。

20

30

#### 【0023】

また、本発明に用いられる樹脂層には、さらに接着性を向上させるために、樹脂に各種の架橋剤を併用することができる。架橋剤樹脂としては、メラミン系、エポキシ系、オキサゾリン系樹脂が一般に用いられる。本発明の樹脂層に含有される粒子としては、無機系粒子や有機系粒子を挙げることができるが、易滑性や耐ブロッキング性が向上するので、無機粒子がより好ましい。この無機粒子としては、シリカ、アルミナ、カオリン、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、チタンなどを用いることができる。

40

#### 【0024】

次に、本発明の積層ポリエステルフィルムの製造方法について例示する。

#### 【0025】

手法としては、ポリエステルフィルム基材上に硬化性樹脂を含有する塗剤を塗布、乾燥、硬化の順で製造することが好ましい。また、硬化性樹脂を含有する層が2層以上の層より構成される場合は、例えば硬化性樹脂Cからなる塗剤Cと硬化性樹脂Dからなる塗剤Dを逐次または同時にポリエステルフィルム基材上に塗布、乾燥、硬化の順により得られる製造方法を用いることが好ましい。ここで、逐次塗布とは、ディップコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やダイコート法などを用いて、1種

50

類の塗剤を塗布、乾燥、硬化により第1硬化層を形成した後に、1種類目とは異なる塗剤を第1硬化層の上に塗布、乾燥、硬化させることにより第2硬化層を形成する方法である。作成する硬化層の種類および数については、適宜選択可能である。もう一方の製造方法として挙げられる同時塗布とは、多層スリットダイを用いて2種類以上の塗剤を同時に塗布、乾燥、硬化を行い、一度の塗布で2層以上の硬化層を得る方法である。なお、ここでいう乾燥の方法としては伝熱乾燥、熱風による乾燥、赤外線照射による乾燥、マイクロ波照射による乾燥が挙げられ、特に限定されるものではないが、熱風照射による乾燥が好ましい。

#### 【0026】

また、ここでいう硬化の方法としては、熱による熱硬化と電子線や紫外線などの活性エネルギー線を照射することによる硬化が挙げられる。熱硬化の場合は、室温以上200以下の温度で硬化させることが好ましく、より好ましくは80以上200以下である。紫外線や電子線を照射し硬化させる場合には、酸素濃度をできるだけ低くすることが好ましく、不活性ガス雰囲気下で硬化させることが好ましい。酸素濃度が高い場合は硬化が不十分となる場合がある。また、紫外線を照射する際に用いる紫外線ランプの種類としては、例えば放電ランプ方式、フラッシュ方式、レーザー方式、無電極ランプ方式等が挙げられる。放電ランプ方式である高圧水銀灯を用いて紫外線硬化させる場合、紫外線の照度が100mW/cm<sup>2</sup>以上3,000mW/cm<sup>2</sup>以下であることが好ましく、より好ましくは200mW/cm<sup>2</sup>以上2,000mW/cm<sup>2</sup>以下である。さらに好ましくは、200mW/cm<sup>2</sup>以上1,500mW/cm<sup>2</sup>以下である。

#### 【0027】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルムは、耐屈曲性と表面硬度が高いため、有機エレクトロルミネッセンス表示装置のカバーフィルムとして特に好適に使用することができる。有機エレクトロルミネッセンス表示装置のカバーフィルムとして適用することで、表示装置のフレキシブル性を損なうことなく、表示装置表面の傷付きを防止することができる。

#### 【0028】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置は、前記積層ポリエステルフィルムと円偏光板を有する表示装置であって、前記積層ポリエステルフィルムと円偏光板の厚み合計が120μm以下であることが好ましい。前記積層ポリエステルフィルムと円偏光板の厚み合計を120μm以下とすることで、表示装置としてのフレキシブル性が高まり、折り畳みや丸めることが可能な表示装置となる。前記積層ポリエステルフィルムと偏光板の厚み合計は110μm以下であればより好ましく、100μm以下であれば最も好ましい。また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置は、前記積層ポリエステルフィルムと円偏光板と、有機エレクトロルミネッセンス素子より構成されることが好ましい。

#### 【0029】

本発明における円偏光板は、光学フィルム（/4位相差フィルム）により、有機エレクトロルミネッセンス表示装置等に適用することにより、可視光の全波長において、有機エレクトロルミネッセンス素子の金属電極の鏡面反射を遮蔽する効果を発現し、観察時の映り込みを防止できるとともに、黒色表現を向上させることができる。本発明における円偏光板は、偏光子を本発明の光学フィルム（/4位相差フィルム）と保護フィルムによって挟持されることが好ましい。偏光子は、ポリビニルアルコールフィルムを一軸延伸した後、染色するか；又はポリビニルアルコールフィルムを染色した後、一軸延伸して、好ましくはホウ素化合物で耐久性処理をさらに行って得ることができる。

#### 【0030】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の有機エレクトロルミネッセンス素子の構成は、特に限定されないが、例えば、下記(i)~(v)の層構造を有していてもよい。また、下記の発光層は、青色発光層、緑色発光層及び赤色発光層からなるものが好ましい。

#### 【0031】

以下に、有機 E L 素子の構成の代表例を示す。

- ( i ) 陽極 / 正孔注入輸送層 / 発光層 / 電子注入輸送層 / 陰極
- ( i ) 陽極 / 正孔注入輸送層 / 発光層 / 電子注入輸送層 / 陰極
- ( ii ) 陽極 / 正孔注入輸送層 / 発光層 / 正孔阻止層 / 電子注入輸送層 / 陰極
- ( iii ) 陽極 / 正孔注入輸送層 / 電子阻止層 / 発光層 / 正孔阻止層 / 電子注入輸送層 / 陰極
- ( iv ) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- ( v ) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- ( vi ) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 電子阻止層 / 発光層 / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極

10

#### 【実施例】

#### 【0032】

以下、実施例に沿って本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。なお、諸特性は以下の方法により測定した。

#### 【0033】

##### ( 1 ) フィルム厚み

フィルムの全体厚みを測定する際は、ダイヤルゲージを用いて、フィルムから切り出した試料の任意の場所 5 ヶ所の厚みを測定し、平均値を求めた。

#### 【0034】

20

##### ( 2 ) 樹脂層、硬化性樹脂を含有する層の厚み

透過型電子顕微鏡 ( T E M ) を用いて断面を観察することにより、ポリエステルフィルム上の樹脂層の厚みを測定した。樹脂層の厚みは、T E M により 2 0 万倍の倍率で撮影した画像から樹脂層の厚みを読み取った。合計で 2 0 点の樹脂層厚みを測定して平均値とした。

#### 【0035】

##### ( 3 ) 主配向軸

フィルムの任意の点において 1 0 0 m m × 1 0 0 m m の寸法でサンプルを切り出し、K S システムズ製 ( 現王子計測機器社 ) のマイクロ波分子配向計 M O A - 2 0 0 1 A ( 周波数 4 G H z ) を用い、ポリエステルフィルムの面内の主配向軸を求め、X 方向とし、X 方向と直交する方向を Y 方向とした。

30

#### 【0036】

##### ( 4 ) マルテンス硬さ

ナノインデンテーション試験機 E N T - 2 1 0 0 ( エリオニクス社製 ) を使用し、以下の条件で測定した。なお、マルテンス硬さとは、測定結果によって得られた荷重と深さ最大値 h m a x から、以下の式により算出される値である。

マルテンス硬さ  $[ N / m m ^ 2 ] = 荷重 [ \mu N ] / 2 4 . 5 \times ( 深さ最大値 h m a x ( \mu m ) ^ 2 )$

試験モード：負荷 - 除荷試験

負荷プロセス：直線

除荷プロセス：直線

圧子形状：バーコピッチ

圧子先端補正方式：田中方式

除荷フィッティング方式：直線 ( 7 0 - 9 5 )

負荷開始荷重：0 m N

負荷終了荷重：0 . 5 m N

負荷分割数：5 0 0

負荷ステップ間隔：2 0 m s e c

最大荷重保持時間：1 0 0 0 m s e c

最大保持時測定：2 0

40

50

除荷開始荷重：0.5 mN

除荷終了荷重：0 mN

除荷分割数：500

除荷ステップ間隔：20 msec

サンプリング数：1250

(5) MIT 屈曲破断回数

MIT 耐折度試験機（マイズ社製試験機 No. 702）を用い、JIS - P 8115 に準じて、長さ 110 mm（試験方向）、幅 15 mm サイズに切り出したサンプルを荷重 1000 g、屈曲角度左右 135°（R：+135°、L：-135°）、屈曲速度 175 回/分、チャック先端 R：0.38 mm で屈曲試験を行い、フィルムが破断されたときの屈曲回数を MIT 屈曲破断回数とした。なお、試験は 3 回実施し、その平均値を採用した。

【0037】

(6) 面配向係数

ナトリウム D 線（波長 589 nm）を光源として、アッペ屈折計を用いて、フィルムの長手方向の屈折率（ $n_{MD}$ ）、幅方向の屈折率（ $n_{TD}$ ）、厚み方向の屈折率（ $n_{ZD}$ ）を測定し、下記式から面配向係数（ $f_n$ ）を算出した。なお、本発明においてはフィルムの長手方向、幅方向が不明な場合は、主配向軸方向（X 方向）を幅方向、主配向軸方向と直交する方向（Y 方向）を長手方向として測定を行った。

$$f_n = (n_{MD} + n_{TD}) / 2 - n_{ZD}。$$

【0038】

(7) ポリエステルの組成

ポリエステル樹脂またはポリエステルフィルムをヘキサフルオロイソプロパノール（HFIP）に溶解し、 $^1H$ -NMR および  $^{13}C$ -NMR を用いて各モノマー残基や副生ジェチレングリコールについて含有量を定量する

(8) 固有粘度

ポリエステル樹脂およびフィルムの極限粘度は、ポリエステルをオルトクロロフェノールに溶解し、オストワルド粘度計を用いて 25℃ にて測定した。

【0039】

(9) 表面自由エネルギー

23℃、65% RH の条件下で、該条件で 24 時間調湿したフィルムサンプルについて、接触角計（協和界面化学製 CA-D 型）を使用して、水、エチレングリコール、ホルムアミド、及びヨウ化メチレンの 4 種類の測定液を用い、協和界面化学（株）製接触角計 CA-D 型を用いて、各液体の熱可塑性樹脂基材（A）層表面に対する静的接触角を求めた。それぞれの液体について得られた接触角と測定液の表面張力の各成分を下式にそれぞれ代入し、4 つの式からなる連立方程式を  $\gamma^L$ 、 $\gamma^+$ 、 $\gamma^-$  について解いた。

【0040】

$$(\gamma^L_j)^{1/2} + 2(\gamma^+_j)^{1/2} + 2(\gamma^-_j)^{1/2} = (1 + \cos \theta_j)[\gamma^L_j + 2(\gamma^+_j)^{1/2}] / 2$$

ただし、 $\gamma^L_j = \gamma^L + 2(\gamma^+_j)^{1/2}$ 、 $\gamma^-_j = \gamma^- + 2(\gamma^-_j)^{1/2}$  ここで、 $\gamma^L$ 、 $\gamma^+$ 、 $\gamma^-$  は、それぞれ、基材表面の表面自由エネルギー、長距離間力項、ルイス酸パラメーター、ルイス塩基パラメーターを、また、 $\gamma^L_j$ 、 $\gamma^+_j$ 、 $\gamma^-_j$  は、それぞれ、用いた測定液の表面自由エネルギー、長距離間力項、ルイス酸パラメーター、ルイス塩基パラメーターをあらわすものとする。

【0041】

ここで用いた各液体の表面張力は、Oss ("Fundamentals of Adhesion", L.H.Lee (Ed.), p153, Plenum Press, New York (1991)) によって提案された表 1 の値を用いた。

【0042】

(10) 150℃ 熱収縮率

フィルムを主配向軸方向（X 方向）および X 方向に直交する方向（Y 方向）にそれぞれ長さ 150 mm × 幅 10 mm の矩形に切り出しサンプルとした。サンプルに 100 mm の

10

20

30

40

50

間隔（中央部から両端に50mmの位置）で標線を描き、3gの錘を吊して150℃に加熱した熱風オープン内に30分間設置し加熱処理を行った。加熱処理後の標線間距離を測定し、加熱前後の標線間距離の変化から下記式により熱収縮率を算出した。

熱収縮率（％）＝{（加熱処理前の標線間距離）－（加熱処理後の標線間距離）}／（加熱処理前の標線間距離）×100。

#### 【0043】

（11）フィルム10cm×20cm範囲における配向角のバラツキ

フィルムの任意の点において、20cm（E方向）×30cm（F方向）のサンプルを準備し、KSシステムズ製（現王子計測機器）のマイクロ波分子配向計MOA-2001A（周波数4GHz）を用いて、サンプルの中心（G点）における主配向軸を求め、基準方向とした。続いて、20cm（E方向）×30cm（F方向）サンプルの4隅からそれぞれ、フィルム中心に向かってE方向に5cm、F方向に5cmの位置（4箇所）において、主配向軸を求め、基準方向となす角度を該位置の配向角とした。該測定位置（4箇所）を結び、G点を中心として、E方向に10cm、F方向に20cmの大きさとなり、該4箇所の測定位置での配向角の中で最も大きい角度を、フィルム10cm×20cm範囲における配向角のバラツキとした。

#### 【0044】

（12）円偏光板の作製

（円偏光板-I）

厚さ40μmのポリビニルアルコールフィルムを、一軸延伸（温度110℃、延伸倍率5倍）した。これをヨウ素0.075g、ヨウ化カリウム5g、水100gからなる水溶液に60秒間浸漬した。次いで、ヨウ化カリウム6g、ホウ酸7.5g、水100gからなる68℃の水溶液に浸漬した。これを水洗、乾燥して偏光子を得た。得られた偏光子の、一方の面に予めコロナ処理された／4位相差フィルム（環状オレフィンフィルム23μm）、他方の面に予めケン化処理を施した保護フィルム（トリアセチルセルロールフィルム25μm）を、接着剤を介して貼合せて、厚さ60μmの円偏光板を作製した。

#### 【0045】

（円偏光板-II）

ポリビニルアルコールフィルムの厚さを80μm、／4位相差フィルムの厚さを33μm、保護フィルムの厚さを40μmとし、円偏光板-Iと同様にして、厚さに95μmの円偏光板を作製した。

#### 【0046】

（13）有機エレクトロルミネッセンス表示装置の作製

本発明の積層ポリエステルフィルム／円偏光板／有機エレクトロルミネッセンスパネル（LGディスプレイ製15EL9500）を、それぞれアクリル系粘着剤（厚さ20μm）を介して有機エレクトロルミネッセンスパネル（LGディスプレイ社製 商品名15EL9500）の視認側に貼り合せて有機エレクトロルミネッセンス表示装置を作製した。

#### 【0047】

（14）耐屈曲性

本発明の積層ポリエステルフィルムと、（12）で作製した円偏光板を、アクリル系粘着剤（20μm）を介して貼り合わせたサンプルについて、U字伸縮試験器（ユアサシステム機器製DLDM-LH-FS）を用いて、幅108mm、長さ112mmに切り出したサンプルを、チルトクランプが水平状態にて、ストローク方向がサンプル長さ方向になるようにチルトクランプ端部に貼り付け、試験速度60r/min、試験ストローク60mm、面間距離3mmにて10000回屈曲し、試験後のサンプルについて、積層ポリエステルフィルム側の蛍光灯の反射光と、外観より以下の判定を行った。

A：外観変化がなく、反射光の歪みも観察されなかった。

B：外観上の変化はなかったが、反射光の歪みが観察された。

C：外観に若干の折り曲げラインが観察された。

D：外観に折り曲げラインが鮮明に観察された。

【0048】

(15) 耐傷性

本発明の積層ポリエステルフィルムと、(12)で作製した円偏光板を、アクリル系粘着剤(20 $\mu$ m)を介して貼り合わせたサンプルについて、新東科学株式会社製 HEI DON-14DRを用いて、積層ポリエステルフィルム側を測定面として、温度23、湿度65%RHにおいて下記条件にて測定した。鉛筆の硬度については、下記に示す次の順に硬いことを表し、10Bが最も柔らかく9Hが最も硬い。従って、例えば「鉛筆硬度H以上」とは、鉛筆硬度がH、2H、3H、・・・、9Hのいずれかであることを意味する。

10

【0049】

- ・加重：750g
- ・角度：45°
- ・傷付け速度：30mm/min
- ・傷付け：10mm×5本
- ・サンプル状態：ガラス板にフィルムをテープで貼り付けて実施。

【0050】

- ・鉛筆の硬度：10B(柔らかい)・・・B、HB、F、H、2H・・・9H(硬い)
- ・鉛筆硬度決定方法：5本中、3本無傷であればその硬度を有していると判断した。

20

【0051】

(例えば、Hの鉛筆を使用し5本の傷を付け処理をした後、2本の傷が確認され、次いで2Hの鉛筆を使用し5本の傷を付け処理をした後、3本の傷が確認された場合は、鉛筆硬度はHとする。また、例えば2Hの鉛筆を使用し5本の傷を付け処理をした後、観察される傷の数が2本以下である場合は、鉛筆硬度は少なくとも2H以上であると判断する。)

- A：鉛筆硬度が3H以上であった。
- B：鉛筆硬度が2H以上3H未満であった。
- C：鉛筆硬度がH以上2H未満であった。
- D：鉛筆硬度がH未満であった。

30

【0052】

(16) 反り高さ

(13)で得られた有機エレクトロルミネッセンス表示装置について、積層ポリエステルフィルム側が上面になるように水平なガラス板に置き、ガラス板面から垂直方向での4隅の浮き上がり高さを測定し、最大の高さを反り高さとし、下記の基準で評価を行った。

- A：反り高さが5mm未満であった。
- B：反り高さが5mm以上10mm未満であった。
- C：反り高さが10mm以上15mm未満であった。
- D：反り高さが15mm以上であった。

【0053】

(17) 見栄え

(13)で得られた有機エレクトロルミネッセンス表示装置について、画面に垂直な方向より観察を行い、見栄え評価を下記の基準で行った。

40

- A：画面上にムラが確認できず、シャープな黒色を得られた。
- B：画面上にムラが僅かに確認できたが、シャープな黒色を得られた。
- C：画面上にムラが僅かに確認でき、黒色鮮鋭性が低下していた。
- D：画面上にムラが確認された。

【0054】

(ポリエステルの製造)

製膜に供したポリエステル樹脂は以下のように準備した。

【0055】

50

( ポリエステル A )

ジカルボン酸成分としてテレフタル酸成分が 1 0 0 モル %、グリコール成分としてエチレングリコール成分が 1 0 0 モル %であるポリエチレンテレフタレート樹脂 ( 固有粘度 0 . 7 )。

【 0 0 5 6 】

( ポリエステル B )

ジカルボン酸成分としてテレフタル酸成分が 1 0 0 モル %、グリコール成分としてエチレングリコール成分が 1 0 0 モル %であるポリエチレンテレフタレート樹脂 ( 固有粘度 0 . 6 5 )。

【 0 0 5 7 】

( 粒子マスター )

ポリエステル B 中に平均粒子径 1 . 2  $\mu$  m の炭酸カルシウム粒子を粒子濃度 1 質量 % で含有したポリエチレンテレフタレート粒子マスター ( 固有粘度 0 . 6 5 )。

【 0 0 5 8 】

( 樹脂 P の調合 )

ポリエステルフィルムの上に積層する樹脂層は以下のように準備した。

【 0 0 5 9 】

樹脂溶液 ( a ) : 酸成分であるテレフタル酸 ( 8 8 m o l % )、5 - ナトリウムスルホイソフタル酸 ( 1 2 m o l % )、ジオール成分であるエチレングリコール ( 1 0 0 m o l %

) の酸成分とジオール成分からなるポリエステル樹脂の水溶性塗液を 7 0 重量部と、酸成分であるテレフタル酸 ( 5 0 m o l % )、イソフタル酸 ( 4 9 m o l % )、5 - ナトリウムスルホイソフタル酸 ( 1 m o l % ) とジオール成分であるエチレングリコール ( 5 5 m o l % )、ネオペンチルグリコール ( 4 4 m o l % )、ポリエチレングリコール ( 分子量 : 4 0 0 0 ) ( 1 m o l % ) の酸性分とジオール成分からなるポリエステル樹脂の水分散体 3 0 重量部を混合した溶液。

架橋剤 ( b ) : メチロール基型メラミン架橋剤

架橋剤 ( c ) : オキサゾリン基含有架橋剤

粒子 ( d ) : 粒子径 1 5 0 n m のコロダイルシリカ粒子の水分散体

粒子 ( e ) : 粒子径 3 0 0 n m のコロダイルシリカ粒子の水分散体

フッ素系界面活性剤 ( f ) : D I C ( 株 ) 製メガファック F - 4 4 4

これらを固形分重量比で ( a ) / ( b ) / ( c ) / ( d ) / ( e ) / ( f ) = 4 7 重量部 / 1 9 重量部 / 2 0 重量部 / 4 . 9 重量部 / 0 . 7 重量部 / 0 . 1 重量部で混合した。

屈折率は 1 . 5 7。

【 0 0 6 0 】

( 硬化性樹脂 Q の調合 )

粒径 1 0 0 n m のシリカ粒子 ( 日産化学工業株式会社製 オルガノシリカゾル ) と、多官能アクリレート ( 日本化薬株式会社製 K A Y A R A D P E T 3 0 ) を、質量比 5 0 : 5 0 で混合し、トルエン / M E K 混合溶媒 ( 質量比 5 0 : 5 0 ) で、希釈して硬化性樹脂を調合した。

【 0 0 6 1 】

( 実施例 1 )

ポリエステル A と粒子マスターを質量比 9 9 : 1 で混合して押出機に投入した後、2 8 0 で溶融させて、T ダイより 3 3 に温度制御した冷却ドラム上にシート状に吐出した。その際、直径 0 . 1 m m のワイヤー状電極を使用して静電印加し、冷却ドラムに密着させ未延伸シートを得た。その後、1 0 に温度制御した冷却ロールで急冷し、続いて、予熱温度 5 5、延伸温度 8 5 で長手方向に 3 . 8 倍延伸し、その後一旦冷却した。次いで、この一軸延伸フィルムの両面にコロナ放電処理を施し、フィルムの濡れ張力を 5 5 m N / m とし、そのフィルムの両面に樹脂 P を塗布し、その後、テンター式延伸機にて予熱温度 7 5、延伸温度 9 5 で幅方向に 3 . 8 倍延伸し、テンター内にて熱処理前半温度 2

10

20

30

40

50

00とし、幅方向に5%微延伸し、続いて、熱処理後半温度230にて、幅方向に3%微延伸を行い、フィルム厚み25 $\mu$ mのポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムの両面に硬化性樹脂Qを厚み5 $\mu$ mとなるように塗工し、フィルム厚み35 $\mu$ mの積層ポリエステルフィルムを得た。なお、耐傷性試験、耐屈曲性試験は円偏光板-Iを貼り合わせて評価した。

【0062】

(実施例2)

冷却ドラムの温度を35に温度制御した以外は、実施例1と同様にして、フィルム厚み25 $\mu$ mのポリエステルフィルム、フィルム厚み35 $\mu$ mの積層ポリエステルフィルムを得た。なお、耐傷性試験、耐屈曲性試験は円偏光板-Iを貼り合わせて評価した。

10

【0063】

(実施例3)

冷却ドラムの温度を40に温度制御した以外は、実施例1と同様にして、フィルム厚み25 $\mu$ mのポリエステルフィルム、フィルム厚み35 $\mu$ mの積層ポリエステルフィルムを得た。なお、耐傷性試験、耐屈曲性試験は円偏光板-Iを貼り合わせて評価した。

【0064】

(実施例4)

長手方向の延伸倍率を3.6倍、幅方向の延伸倍率を3.6倍とした以外は、実施例1と同様にしてフィルム厚み25 $\mu$ mのポリエステルフィルム、フィルム厚み35 $\mu$ mの積層ポリエステルフィルムを得た。なお、耐傷性試験、耐屈曲性試験は円偏光板-Iを貼り合わせて評価した。

20

【0065】

(実施例5)

長手方向の延伸倍率を3.5倍、幅方向の延伸倍率を3.5倍とした以外は、実施例1と同様にしてフィルム厚み25 $\mu$ mのポリエステルフィルム、フィルム厚み35 $\mu$ mの積層ポリエステルフィルムを得た。なお、耐傷性試験、耐屈曲性試験は円偏光板-Iを貼り合わせて評価した。

【0066】

(実施例6)

冷却ドラムの温度を25に温度制御し、長手方向の延伸倍率を3.4倍、幅方向の延伸倍率を3.4倍とした以外は、実施例1と同様にしてフィルム厚み25 $\mu$ mのポリエステルフィルム、フィルム厚み35 $\mu$ mの積層ポリエステルフィルムを得た。なお、耐傷性試験、耐屈曲性試験は円偏光板-Iを貼り合わせて評価した。

30

【0067】

(実施例7)

ポリエステルBと粒子マスターを質量比99:1で混合して使用した以外は実施例1と同様にして、フィルム厚み25 $\mu$ mのポリエステルフィルム、フィルム厚み35 $\mu$ mの積層ポリエステルフィルムを得た。なお、耐傷性試験、耐屈曲性試験は円偏光板-Iを貼り合わせて評価した。

【0068】

(実施例8)

フィルム両面に樹脂Pを塗工しなかった以外は実施例2と同様にして、フィルム厚み25 $\mu$ mのポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの両面にコロナ放電処理を施し、フィルムの濡れ張力を55mN/mとし、硬化性樹脂Qを厚み5 $\mu$ mとなるように塗工し、フィルム厚み35 $\mu$ mの積層ポリエステルフィルムを得た。なお、耐傷性試験、耐屈曲性試験は円偏光板-Iを貼り合わせて評価した。

【0069】

(実施例9)

実施例2と同様にしてフィルム厚み25 $\mu$ mのポリエステルフィルムを得て、その後、硬化性樹脂Qをポリエステルフィルムの片面のみに塗工し、フィルム厚み30 $\mu$ mの積層ポ

50



リエステルフィルムを得た。なお、耐傷性試験、耐屈曲性試験は円偏光板 - I を貼り合わせて評価した。

【 0 0 7 0 】

( 実施例 1 0 )

実施例 2 と同様にしてフィルム厚み 2 5  $\mu$  m のポリエステルフィルム、フィルム厚み 3 5  $\mu$  m の積層ポリエステルフィルムを得た。なお、耐傷性試験、耐屈曲性試験は円偏光板 - I I を貼り合わせて評価した。

【 0 0 7 1 】

( 実施例 1 1 )

実施例 2 と同様にしてフィルム厚み 4 5  $\mu$  m のポリエステルフィルム、フィルム厚み 5 5  $\mu$  m の積層ポリエステルフィルムを得た。なお、耐傷性試験、耐屈曲性試験は円偏光板 - I を貼り合わせて評価した。

【 0 0 7 2 】

( 実施例 1 2 )

実施例 2 と同様にしてフィルム厚み 1 9  $\mu$  m のポリエステルフィルム、フィルム厚み 2 9  $\mu$  m の積層ポリエステルフィルムを得た。なお、耐傷性試験、耐屈曲性試験は円偏光板 - I を貼り合わせて評価した。

【 0 0 7 3 】

( 実施例 1 3 )

延伸後の熱処理条件を、テンター内にて熱処理前半温度 1 7 0 とし、幅方向に 3 % 微延伸し、続いて、熱処理後半温度 1 9 0 にて、幅方向に 4 % 微延伸を行った以外は、実施例 2 と同様にしてフィルム厚み 2 5  $\mu$  m のポリエステルフィルム、フィルム厚み 3 5  $\mu$  m の積層ポリエステルフィルムを得た。なお、耐傷性試験、耐屈曲性試験は円偏光板 - I を貼り合わせて評価した。

【 0 0 7 4 】

( 実施例 1 4 )

延伸後の熱処理を、テンター内にて熱処理温度 2 3 0 で実施した以外は、実施例 2 と同様にしてフィルム厚み 2 5  $\mu$  m のポリエステルフィルム、フィルム厚み 3 5  $\mu$  m の積層ポリエステルフィルムを得た。なお、耐傷性試験、耐屈曲性試験は円偏光板 - I を貼り合わせて評価した。

【 0 0 7 5 】

( 比較例 1 )

冷却ドラム温度を 2 5 とし、長手方向の延伸倍率を 3 . 3 倍、幅方向の延伸倍率を 3 . 3 倍とし、延伸後の熱処理を、テンター内にて熱処理温度 2 3 0 で実施した以外は、実施例 6 と同様にしてフィルム厚み 2 5  $\mu$  m のポリエステルフィルム、フィルム厚み 3 5  $\mu$  m の積層ポリエステルフィルムを得た。なお、耐傷性試験、耐屈曲性試験は円偏光板 - I を貼り合わせて評価した。

【 0 0 7 6 】

( 比較例 2 )

冷却ドラム温度を 5 5 とし、その後、温度制御した冷却ロールで急冷せず、長手方向の延伸倍率を 3 . 6 倍、幅方向の延伸倍率を 3 . 6 倍とし、延伸後の熱処理を、テンター内にて熱処理温度 2 1 0 で実施した以外は、比較例 1 と同様にしてフィルム厚み 3 5  $\mu$  m のポリエステルフィルム、フィルム厚み 4 5  $\mu$  m の積層ポリエステルフィルムを得た。なお、耐傷性試験、耐屈曲性試験は円偏光板 - I を貼り合わせて評価した。

【 0 0 7 7 】

( 比較例 3 )

冷却ドラム温度を 3 3 とした以外は、比較例 1 と同様にしてフィルム厚み 2 5  $\mu$  m のポリエステルフィルム、フィルム厚み 3 5  $\mu$  m の積層ポリエステルフィルムを得た。なお、耐傷性試験、耐屈曲性試験は円偏光板 - I を貼り合わせて評価した。

【 0 0 7 8 】

10

20

30

40

50

【表 1】

	$\gamma$	$\gamma^L$	$2(\gamma^+ \gamma^-)^{1/2}$	$\gamma^+$	$\gamma^-$
水	72.8	21.8	51	25.5	25.5
エチレンジグリコール	48	29	19	1.92	47
ホルムアミド	58	39	19	2.28	39.6
ヨウ化メチレン	50.8	50.8	$\sim 0$	-	-

【 0 0 7 9 】

10

20

30

【表 2】

【表 2】		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
ポリエステル フィルム 物性	厚み	25	25	25	25	25	25
	固有粘度	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68
	マルテンス 煙さ	A 面	205	202	170	162	157
		B 面	202	175	168	160	156
	M I T 屈曲破断回数	X 方向	364362	75694	158488	84046	64781
		Y 方向	365330	77482	168471	86241	69841
	面配向係数	A 面	0.1721	0.1721	0.1664	0.1621	0.1618
		B 面	0.1718	0.1707	0.1659	0.1617	0.1618
	150℃熱収縮率	I A 面—B 面	0.0003	0.0014	0.0005	0.0004	0
		X 方向	1.8	1.7	1.6	1.6	1.4
	10cm×20cm範囲の配向角バラツキ	Y 方向	1.5	1.4	1.2	1.1	1
		度	2	2	3	3	3
	厚み	100	100	100	100	100	100
	表面自由エネルギー	46	46	46	46	46	46
	厚み	5	5	5	5	5	5
樹脂層 硬化性樹脂を 含有する層	積層面	両面	両面	両面	両面	両面	両面
	積層ポリエステルフィルム厚み	35	35	35	35	35	35
	円偏光板厚み	60	60	60	60	60	60
	耐傷性	A	A	A	B	C	C
	耐屈曲性	A	A	C	B	B	C
特性	反り	A	A	A	A	A	A
	見栄え	A	A	A	A	A	A

【表 3】

【表 3】

	実施例 7		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
	厚み	$\mu\text{m}$					
ポリエステル フィルム 物性	固有粘度	dl/g	25	25	25	55	19
	マルテンズ 硬さ	%	204	204	204	225	178
	B 面	%	200	200	200	221	174
	X 方向	回	284175	354782	354782	54862	421478
	Y 方向	回	294471	376324	376324	55987	428974
	A 面	—	0.1724	0.1721	0.1721	0.1721	0.1721
	B 面	—	0.1721	0.1707	0.1707	0.1707	0.1707
	A 面 - B 面	—	0.0003	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014
	150℃熱収縮率	%	1.8	1.7	1.7	1.7	1.7
	Y 方向	%	1.5	1.4	1.4	1.4	1.4
樹脂層	10cm×20cm範囲の配向角バラツキ	度	2	2	2	2	2
	厚み	nm	100	100	100	100	100
	表面自由エネルギー	mN/m	46	46	46	46	46
	厚み	$\mu\text{m}$	5	5	5	5	5
	積層面	—	両面	片面	両面	両面	両面
	積層ポリエステルフィルム厚み	$\mu\text{m}$	35	30	35	65	29
	円偏光板厚み	$\mu\text{m}$	60	60	95	60	60
	耐傷性	—	A	B	A	A	B
	耐屈曲性	—	B	C	C	C	A
	反り	—	A	A	A	A	A
特性	見栄え	—	A	A	A	A	A

【表 4】

【表 4】

			実施例 1 3	実施例 1 4	
ポリエステル フィルム 物性	厚み		μm	25	25
	固有粘度		dl/g	0.68	0.68
	マルテンス 硬さ	A 面	%	204	204
		B 面	%	200	200
	MIT 屈曲破断回数	X 方向	回	368451	314578
		Y 方向	回	385541	326654
	面配向係数	A 面	—	0.1721	0.1721
		B 面	—	0.1707	0.1707
		A 面－B 面	—	0.0014	0.0014
	150℃熱収縮率	X 方向	%	3.4	1.4
Y 方向		%	3.1	1	
10cm×20cm範囲の配向角バラツキ			度	2	6
樹脂層	厚み		nm	100	100
	表面自由エネルギー		mN/m	46	46
硬化性樹脂を 含有する層	厚み		μm	5	5
	積層面		—	両面	両面
特性評価 構成	積層ポリエステルフィルム厚み		μm	35	35
	円偏光板厚み		μm	60	60
特性	耐傷性		—	A	A
	耐屈曲性		—	A	A
	反り		—	C	A
	見栄え		—	A	C

10

20

30

【 0 0 8 2 】

【表 5】

【表 5】

	厚み		比較例 1	比較例 2	比較例 3
	固着粘度	$\mu\text{m}$			
ポリエステルフィルム物性	マルテンス硬さ	dl/g	0.68	0.68	0.68
	A面	%	147	189	123
	B面	%	145	188	137
	MIT	回	48965	35647	189521
	屈曲破断回数	回	49552	36559	193334
	面配向係数	A面	0.1587	0.1642	0.1594
		B面	0.1587	0.1521	0.1589
	150℃熱収縮率	A面-B面	0	0.0121	0.0005
		X方向	1.4	3.4	1.4
		Y方向	1	3.2	0.9
樹脂層	10cm×20cm範囲の配向角バラツキ	度	6	6	7
	厚み	nm	100	100	100
	表面自由エネルギー	mN/m	46	46	46
	厚み	$\mu\text{m}$	5	5	5
硬化性樹脂を含有する層	積層面	—	両面	両面	両面
	積層ポリエステルフィルム厚み	$\mu\text{m}$	35	45	35
特性評価構成	円偏光板厚み	$\mu\text{m}$	60	60	60
	耐傷性	—	D	B	D
	耐屈曲性	—	D	D	B
	反り	—	A	C	A
	見栄え	—	C	C	C
特性					

## 【産業上の利用可能性】

## 【0083】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルムは、耐屈曲性と表面硬度が高いため、有機エレクトロルミネッセンス表示装置のカバーフィルムとして特に好適に使用可能である。

10

20

30

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F071 AA44 AB21 AE17 AF14Y AF22 AH12 BA01 BB08 BC01  
4F100 AA20B AA20C AK21 AK25C AK36B AK41A AK41B BA02 BA03 BA04  
BA07 CA18B EH17A EH46B EH46C EJ38 GB41 JA03A JA06A JK08  
JK09 JK12A JK14A

专利名称(译)	聚酯薄膜和用于有机电致发光显示装置的叠层聚酯薄膜和有机电致发光显示装置		
公开(公告)号	<a href="#">JP2018010821A</a>	公开(公告)日	2018-01-18
申请号	JP2016139962	申请日	2016-07-15
[标]申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
[标]发明人	真鍋 功 塩見 篤史 大崎 陽子		
发明人	真鍋 功 塩見 篤史 大崎 陽子		
IPC分类号	H05B33/02 B32B27/36 H01L51/50 C08J5/18		
FI分类号	H05B33/02 B32B27/36 H05B33/14.A C08J5/18.CFD		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC41 3K107/EE26 3K107/EE61 3K107/FF02 3K107/FF03 3K107/FF05 3K107/FF06 3K107/FF07 3K107/FF15 4F071/AA44 4F071/AB21 4F071/AE17 4F071/AF14Y 4F071/AF22 4F071/AH12 4F071/BA01 4F071/BB08 4F071/BC01 4F100/AA20B 4F100/AA20C 4F100/AK21 4F100/AK25C 4F100/AK36B 4F100/AK41A 4F100/AK41B 4F100/BA02 4F100/BA03 4F100/BA04 4F100/BA07 4F100/CA18B 4F100/EH17A 4F100/EH46B 4F100/EH46C 4F100/EJ38 4F100/GB41 4F100/JA03A 4F100/JA06A 4F100/JK08 4F100/JK09 4F100/JK12A 4F100/JK14A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

## 摘要(译)

解决的问题：提供一种聚酯膜，当应用于有机电致发光显示装置时，该聚酯膜能够同时实现耐弯曲性和耐刮擦性。 解决方案：至少一个表面（A表面）的马氏硬度为150 N / mm<sup>2</sup>或更高，并且在膜的主取向轴方向（X方向）和与X方向正交的方向（Y方向）上具有MIT。 用于有机电致发光显示装置的聚酯膜，其弯曲断裂数为50,000或更多。 [选择图]无

(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2018-10821 (P2018-10821A)	
		(43) 公開日		平成30年1月18日 (2018.1.18)	
(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)	
H05B 33/02 (2006.01)		H05B 33/02		3K107	
B32B 27/36 (2006.01)		B32B 27/36		4F071	
H01L 51/50 (2006.01)		H05B 33/14		A 4F100	
C08J 5/18 (2006.01)		C08J 5/18		CFD	
				審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 23 頁)	
(21) 出願番号		特願2016-139962 (P2016-139962)		(71) 出願人	
(22) 出願日		平成28年7月15日 (2016.7.15)		000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号	
				(72) 発明者	
				真鍋 功 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内	
				(72) 発明者	
				塩見 篤史 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内	
				(72) 発明者	
				大崎 陽子 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内	
				Fターム (参考) 3K107 AA01 BB01 CC41 EE26 EE61 FF02 FF03 FF05 FF06 FF07 FF15	
				最終頁に続く	
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス表示装置用ポリエステルフィルム及び積層ポリエステルフィルム並びに有機エレクトロルミネッセンス表示装置					