(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年3月22日(22.03.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/052104 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 177/06 (2006.01)　*C08L 77/00* (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)　*C09J 7/02* (2006.01)
B32B 37/12 (2006.01)　*C09J 11/06* (2006.01)
C08K 5/35 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/033379

(22) 国際出願日：　2017年9月15日(15.09.2017)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2016-180081　2016年9月15日(15.09.2016)　JP

(71) 出願人: ユニチカ株式会社 (**UNITIKA LTD.**) [JP/JP]; 〒6600824 兵庫県尼崎市東本町１丁目５０番地 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 下村　碧 (**SHIMOMURA Midori**); 〒6110021 京都府宇治市宇治小桜２３番地 ユニチカ株式会社中央研究所内 Kyoto (JP). 奥村 暢康 (**OKUMURA Nobuyasu**); 〒6110021 京都府宇治市宇治小桜２３番地 ユニチカ株式会社中央研究所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人森本国際特許事務所 (**MORIMOTO INT'L PATENT OFFICE**); 〒5500004 大阪府大阪市西区靭本町１丁目１１番７号信濃橋三井ビルディング３階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2018/052104 A1

(54) **Title:** LAMINATED ARTICLE

(54) 発明の名称： 積層体

(57) **Abstract:** A laminated article in which an adhesive layer is provided to at least one surface of a resin film, wherein the laminated article is characterized in that the resin that constitutes the resin film is a semi-aromatic polyamide and/or polyimide resin, and the adhesive layer contains a crosslinking agent and a dimer acid-based polyamide resin having an amine value of less than 1.0 mg KOH/g.

(57) 要約：樹脂フィルムの少なくとも片面に接着層が設けられた積層体であり、樹脂フィルムを構成する樹脂が、半芳香族ポリアミドおよび／またはポリイミド系樹脂であって、接着層が、アミン価が１．０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満であるダイマー酸系ポリアミド樹脂と、架橋剤とを含有することを特徴とする積層体。

明　細　書

発明の名称 ： 積層体

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂フィルムと接着層とからなり、製造時や使用時に高温に晒される用途に適した、耐熱性に優れる積層体に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の小型化、軽量化、高密度化に伴い、電子機器に内蔵されるフレキシブルプリント配線板は、接着シートを使用して多層化されることが多くなっている。接着シートは、フレキシブルプリント配線板の製造においてリフローはんだ工程等の２００℃以上の高温で処理される工程を通過したり、長時間高温高湿下で晒されたり、熱履歴を繰り返し受ける環境下で用いられるため、接着シートを構成する素材自体が耐熱性を有しているだけでは十分ではなく、その接着性が前記高温環境下においても維持されることが求められる。

[0003] 特許文献１には、耐熱性樹脂フィルムであるポリイミド系樹脂フィルムを基材フィルムとし、この上に熱硬化性接着剤を積層した耐熱性接着シートが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１０－２８５４６３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で開示された耐熱性接着シートは、接着層を構成する樹脂が熱硬化性であるため、基材フィルム上で樹脂を半硬化状態とするには、実質的に１０分間の加熱が必要であり、接着シートとして用いるのに時間を要した。また、被着体との接着においても、加熱圧着するのに１時間という長時間を要するものであった。

[0006] 本発明は、耐熱性樹脂フィルム上に接着層を形成してなる積層体であって、この積層体の接着層は、短時間の熱圧着で被着体と接着することができ、被着体との接着性に優れ、高温時においても前記接着性が低下しない積層体を提供することを技術的な課題とするものである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ダイマー酸系ポリアミド樹脂を含有する接着層は、特定の樹脂から構成される樹脂フィルムに短時間で積層でき、得られた積層体は、樹脂フィルムと接着層との密着性に優れ、被着体とも短時間の工程で接着でき、被着体との接着性は、常温時および高温時のいずれにおいても優れることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明の要旨は下記の通りである。

（１）樹脂フィルムの少なくとも片面に接着層が設けられた積層体であり、樹脂フィルムを構成する樹脂が、半芳香族ポリアミドおよび／またはポリイミド系樹脂であって、

接着層が、アミン価が１．０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満であるダイマー酸系ポリアミド樹脂と、架橋剤とを含有することを特徴とする積層体。

（２）ダイマー酸系ポリアミド樹脂１００質量部に対し、架橋剤を０．５～５０質量部含有することを特徴とする（１）記載の積層体。

（３）架橋剤が、オキサゾリン化合物であることを特徴とする（１）または（２）記載の積層体。

（４）ダイマー酸系ポリアミド樹脂は、酸価が１～２０ｍｇＫＯＨ／ｇであることを特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載の積層体。

（５）上記（１）～（４）のいずれかに記載の積層体と被着体とが接着されてなる物品。

（６）被着体がハードコート層である（５）記載の物品。

（７）ヘイズが５．０％以下であることを特徴とする（５）または（６）記載の物品。

（８）前記物品がフレキシブルディスプレイ用物品であることを特徴とする（５）～（７）のいずれかに記載の物品。

（９）被着体が金属である（５）記載の物品。

（１０）前記物品がフレキシブルプリント基板またはセンサー部品であることを特徴とする（５）または（９）記載の物品。

発明の効果

[0008] 本発明の積層体は、ダイマー酸系ポリアミド樹脂と架橋剤とを含有する接着層と、特定の樹脂からなる樹脂フィルムとから構成されており、接着層を、短時間の工程で樹脂フィルムに形成させることができ、この接着層は樹脂フィルムとの密着性に優れている。

また、本発明の積層体の接着層は、短時間の熱圧着で被着体と接着することができ、常温時および高温時のいずれにおいても、被着体との接着性に優れている。具体的な被着体としては、ポリイミド等の樹脂フィルム、金属板、接着層表面に塗液を塗布して形成されたハードコート層などが挙げられる。

本発明の積層体は、樹脂フィルムの片面に接着層を設けた片面接着シート、または、樹脂フィルムの両面に接着層を設けた両面接着シートのいずれの態様でも使用することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の積層体は、樹脂フィルムの少なくとも片面に接着層が設けられたものであり、接着層は、ダイマー酸系ポリアミド樹脂と架橋剤とを含有する。

[0010] ＜ダイマー酸系ポリアミド樹脂＞

接着層を構成するダイマー酸系ポリアミド樹脂は、大きな炭化水素グループを有するため、ポリアミド樹脂として広く使用されているナイロン６、ナイロン６６、ナイロン１２などの樹脂に比べて、柔軟性に優れている。

本発明において、ダイマー酸系ポリアミド樹脂は、ジカルボン酸成分とし

てダイマー酸を含有するものであり、ダイマー酸がジカルボン酸成分全体の５０モル％以上含有することが好ましく、６０モル％以上含有することがより好ましく、７０モル％以上含有することがさらに好ましい。ダイマー酸の割合が５０モル％未満であると、ダイマー酸系ポリアミド樹脂の特性や効果を奏することが困難となり、その結果、基材である樹脂フィルムとの十分な密着性や被着体との十分な接着性が得られない場合がある。

[0011] ここでダイマー酸とは、オレイン酸やリノール酸などの炭素数１８の不飽和脂肪酸を二量化することによって得られるものであり、ダイマー酸成分の２５質量％以下であれば、単量体であるモノマー酸（炭素数１８）、三量体であるトリマー酸（炭素数５４）、炭素数２０～５４の他の重合脂肪酸を含んでもよく、さらに水素添加して不飽和度を低下させたものでもよい。ダイマー酸は、ハリダイマーシリーズ（ハリマ化成社製）、プリポールシリーズ（クローダジャパン社製）、ツノダイムシリーズ（築野食品工業社製）などとして市販されており、これらを用いることができる。

[0012] ダイマー酸系ポリアミド樹脂のジカルボン酸成分としてダイマー酸以外の成分を用いる場合は、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ピメリン酸、スベリン酸、ノナンジカルボン酸、フマル酸などを用いることが好ましく、これらを含有することにより、樹脂の軟化点や接着性などの制御が容易となる。

また、ダイマー酸系ポリアミド樹脂のジアミン成分としては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ｍ－キシレンジアミン、フェニレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピペラジンなどを用いることができ、中でもエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ｍ－キシレンジアミン、ピペラジンが好ましい。

ダイマー酸系ポリアミド樹脂を重合する際に、上記ジカルボン酸成分とジアミン成分の仕込み比を変更することによって、樹脂の重合度または酸価もしくはアミン価を制御することが可能となる。

[0013] 本発明において、ダイマー酸系ポリアミド樹脂のアミン価は、１．０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満であることが必要であり、０．７ｍｇＫＯＨ／ｇ未満であることが好ましく、０．４ｍｇＫＯＨ／ｇ未満であることがより好ましい。アミン価が１．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上のダイマー酸系ポリアミド樹脂を接着層に用いた場合、接着層の耐熱性が低下することがあり、樹脂フィルムとの密着性や、プライマーとして使用した場合にも被着体との接着性が低下することがある。

また、ダイマー酸系ポリアミド樹脂の酸価は、プライマーとして使用した場合に被着体との接着性の観点で、１～２０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましく、１～１５ｍｇＫＯＨ／ｇであることがより好ましく、３～１２ｍｇＫＯＨ／ｇであることがさらに好ましく、５～１２ｍｇＫＯＨ／ｇであることが最も好ましい。また、金属板などの被着体との接着性の観点で、１～２０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましく、１～１５ｍｇＫＯＨ／ｇであることがより好ましく、５～１２ｍｇＫＯＨ／ｇであることが最も好ましい。ダイマー酸系ポリアミド樹脂の酸価が１ｍｇＫＯＨ／ｇ未満の場合、基材である樹脂フィルムとの密着性や、被着体である樹脂フィルムや金属との接着性が不十分になることがあり、２０ｍｇＫＯＨ／ｇを超えると、基材である樹脂フィルムとの密着性が不十分になることがある。

なお、酸価とは、樹脂１ｇ中に含まれる酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウムのミリグラム数で定義されるものである。一方、アミン価とは、樹脂１ｇ中の塩基成分とモル当量となる水酸化カリウムのミリグラム数で表されるものである。いずれも、ＪＩＳ　Ｋ２５０１に記載の方法で測定される。

[0014] ダイマー酸系ポリアミド樹脂の軟化点は、７０～２５０℃であることが好ましく、８０～２４０℃であることがより好ましく、８０～２００℃であることがさらに好ましい。軟化点が７０℃未満であると、得られる接着層は、耐熱性が低くなる傾向にあり、また室温におけるタック感が高くなる傾向にある。一方、軟化点が２５０℃を超えると、得られる接着層は、接着する際

に樹脂の流動性が不十分となり、十分な接着性が得られない可能性がある。

[0015] ＜架橋剤＞

本発明における接着層は、ダイマー酸系ポリアミド樹脂と架橋剤とを含有する。ダイマー酸系ポリアミド樹脂を架橋することにより、樹脂の軟化点以上に加熱しても耐熱性を示す接着層を得ることができ、熱間接着性に優れた積層体を得ることが可能となる。

[0016] 架橋剤としては、ダイマー酸系ポリアミド樹脂同士を架橋できるものであれば、どのようなものでも使用できる。例えば、ヒドラジド化合物、イソシアネート化合物、メラミン化合物、尿素化合物、エポキシ化合物、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物や、自己架橋性を有するものや多価の配位座を有するものが挙げられ、これらの化合物を単独でまたは混合して用いることができる。中でも基材である樹脂フィルムとの密着性や、被着体である樹脂フィルムや金属との接着性の観点で、オキサゾリン化合物、カルボジイミド化合物、エポキシ化合物、イソシアネート化合物が好ましく、オキサゾリン化合物がより好ましい。

[0017] 本発明では、入手が容易であるという点から市販の架橋剤を用いてもよい。具体的には、ヒドラジド化合物として、大塚化学社製ＡＰＡシリーズ（ＡＰＡ－Ｍ９５０、ＡＰＡＭ９８０、ＡＰＡ－Ｐ２５０、ＡＰＡ－Ｐ２８０など）などが使用できる。イソシアネート化合物として、ＢＡＳＦ社製のバソナート（ＢＡＳＯＮＡＴ）ＰＬＲ８８７８、バソナートＨＷ－１００、住友バイエルウレタン社製のバイヒジュール（Ｂａｙｈｙｄｕｒ）３１００、バイヒジュールＶＰＬＳ２１５０／１などが使用できる。メラミン化合物として、三井サイテック社製サイメル３２５などが使用できる。尿素化合物として、ＤＩＣ社製のベッカミンシリーズなどが使用できる。エポキシ化合物として、ナガセケムテック社製のデナコールシリーズ（ＥＭ－１５０、ＥＭ－１０１など）、ＡＤＥＫＡ社製のアデカレジンＥＭ－０５１７、ＥＭ－０５２６、ＥＭ－０５１Ｒ、ＥＭ－１１－５０Ｂなどが使用できる。カルボジイミド化合物として、日清紡ケミカル社製のカルボジライトシリーズ（ＳＶ－

０２、Ｖ－０２、Ｖ－０２－Ｌ２、Ｖ－０４、Ｅ－０１、Ｅ－０２、Ｖ－０１、Ｖ－０３、Ｖ－０７、Ｖ－０９、Ｖ－０５）などが使用できる。オキサゾリン化合物として、日本触媒社製のエポクロスシリーズ（ＷＳ－５００、ＷＳ－７００、Ｋ－１０１０Ｅ、Ｋ－１０２０Ｅ、Ｋ－１０３０Ｅ、Ｋ－２０１０Ｅ、Ｋ－２０２０Ｅ、Ｋ－２０３０Ｅ）などが使用できる。これらは、架橋剤を含む分散体または溶液として市販されている。

[0018] ＜接着層＞

本発明における接着層は、ダイマー酸系ポリアミド樹脂および架橋剤を含有するものであり、ダイマー酸系ポリアミド樹脂１００質量部に対し、架橋剤を０．５～５０質量部含有することが好ましい。架橋剤の含有量が０．５質量部未満になると、接着層において十分な耐熱性が得難くなり、一方、５０質量部を超えると、後述する接着層形成用塗剤の液安定性や加工性などが低下したり、基材である樹脂フィルムとの密着性や、被着体である樹脂フィルムや金属との接着性、接着層としての基本性能が得難くなることがある。

[0019] 積層体における接着層の厚みは、特に限定されるものではなく、０．０１～５０μｍが好ましいが、被着体の積層方法に応じて任意に選択することができる。熱プレスにより貼り合わせる場合は、０．１～５０μｍであることが好ましく、０．５～２０μｍであることがより好ましく、１．０～１５μｍが最も好ましい。プライマー層として機能層をコーティングする場合は、０．０１～３０μｍであることが好ましく、０．０３～２０μｍであることがより好ましく、０．０５～１０μｍであることが最も好ましい。０．０１μｍ未満では、接着性が十分に発現されないことがあり、一方、５０μｍを超えると接着性が飽和し、コスト的に不利となる場合がある。

[0020] ＜樹脂フィルム＞

本発明の積層体は、ダイマー酸系ポリアミド樹脂と架橋剤とを含有する接着層が樹脂フィルムの少なくとも片面に設けられたものであり、接着層との優れた密着性を有し、高温環境下においても耐熱接着シートとして用いるために、樹脂フィルムを構成する樹脂は、半芳香族ポリアミドおよび／または

ポリイミド系樹脂であることが必要である。

[0021] 半芳香族ポリアミドは、ジカルボン酸成分とジアミン成分から構成されており、ジカルボン酸成分またはジアミン成分中に芳香族成分を有するものである。

半芳香族ポリアミドを構成するジカルボン酸成分は、テレフタル酸を主成分とすることが好ましく、テレフタル酸以外のジカルボン酸成分としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、オクタデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸や、１，４－ナフタレンジカルボン酸、１，３－ナフタレンジカルボン酸、１，２－ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。ジカルボン酸成分中のテレフタル酸の割合は、６０～１００モル％であることが好ましい。

[0022] 半芳香族ポリアミドを構成するジアミン成分は、炭素数が４～１５である脂肪族ジアミンを主成分とすることが好ましく、１，４－ブタンジアミン、１，５－ペンタンジアミン、１，６－ヘキサンジアミン、１，７－ヘプタンジアミン、１，８－オクタンジアミン、１，９－ノナンジアミン、２－メチル－１，８－オクタンジアミン、４－メチル－１，８－オクタンジアミン、１，１０－デカンジアミン、１，１１－ウンデカンジアミン、１，１２－ドデカンジアミン、１，１３－トリデカンジアミン、１，１４－テトラデカンジアミン、１，１５－ペンタデカンジアミン等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよいし、２種類以上を併用してもよい。

[0023] 前記モノマーの組み合わせで得られる半芳香族ポリアミドの中でも、耐熱性とフィルムの成形加工性との観点から、テレフタル酸のみからなる（テレフタル酸１００モル％である）ジカルボン酸成分と、１，９－ノナンジアミンと２－メチル－１，８－オクタンジアミンとを合計でジアミン成分中に６０～１００モル％含有するジアミン成分や１，１０－デカンジアミンを含有するジアミン成分からなる半芳香族ポリアミドが好ましい。

[0024] 半芳香族ポリアミドには、本発明の目的を損なわない範囲で、ε－カプロ

ラクタム、ζ－エナントラクタム、η－カプリルラクタム、ω－ラウロラクタム等のラクタム類が共重合されていてもよい。

[0025] 半芳香族ポリアミドを構成するモノマーの種類および共重合比率は、得られる半芳香族ポリアミドのＴｍ（融点）が２８０～３５０℃の範囲になるように選択されることが好ましい。半芳香族ポリアミドのＴｍを前記範囲とすることにより、樹脂フィルムに加工する際の半芳香族ポリアミドの熱分解を効率よく抑制することができる。Ｔｍが２８０℃未満であると、得られる樹脂フィルムの耐熱性が不十分となる場合がある。一方、Ｔｍが３５０℃を超えると、樹脂フィルム製造時に熱分解が起こる場合がある。

[0026] 半芳香族ポリアミドとして、市販品を好適に使用することができる。このような市販品としては、例えば、クラレ社製の「ジェネスタ（登録商標）」、ユニチカ社製「ゼコット（登録商標）」、三菱エンジニアリングプラスチック社製「レニー（登録商標）」、三井化学社製「アーレン（登録商標）」、ＢＡＳＦ社製「ウルトラミッド（登録商標）」などが挙げられる。

[0027] 半芳香族ポリアミドは、公知の任意の方法を用いて、製造することができる。例えば、酸クロライドとジアミン成分とを原料とする溶液重合法または界面重合法が挙げられる。あるいは、ジカルボン酸成分とジアミン成分とを原料としてプレポリマーを作製し、該プレポリマーを溶融重合または固相重合により高分子量化する方法が挙げられる。

[0028] さらに、ジアミン成分、ジカルボン酸成分および重合触媒と共に、必要に応じて末端封止剤を用いてもよい。末端封止剤としては、熱分解抑制や分子量増加抑制の観点から、半芳香族ポリアミドの末端におけるアミノ基またはカルボキシル基との反応性を有する単官能性の化合物であれば、特に限定されず、例えば、モノカルボン酸、モノアミン、酸無水物、モノイソシアネート、モノハロゲン化物、モノエステル類、モノアルコール類が挙げられる。

[0029] 樹脂フィルムを構成するポリイミド系樹脂は、繰り返し単位にイミド結合を含む高分子であり、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド等が挙げられる。

[0030] ポリイミド系樹脂は、公知の任意の方法で製造され、たとえば、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とがイミド結合した重合体では、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを反応させて得られるポリイミド系樹脂前駆体（ポリアミック酸）をイミド化することによって得られるものであることが好ましい。

[0031] テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、３，３′，４，４′－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，２－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン二無水物、３，３′，４，４′－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、２，２－ビス[４－（２，３－ジカルボキシフェノキシ）フェニル]プロパン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物が挙げられる。これらテトラカルボン酸二無水物は、単独で用いられてもよく、また２種以上が併用されてもよい。

ジアミン化合物としては、例えば、ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、３，４′－ジアミノジフェニルエーテル、４，４′－ジアミノジフェニルエーテル、４，４′－ジアミノジフェニルスルホン、３，３′－ジアミノジフェニルスルホン、２，２－ビス（４－アミノフェノキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－アミノフェノキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、２，４－ジアミノトルエン、２，６－ジアミノトルエン、３，３′－ジアミノジフェニルメタン、４，４′－ジアミノジフェニルメタン、４，４′－ジアミノ－２，２－ジメチルビフェニル、２，２－ビス（トリフルオロメチル）－４，４′－ジアミノビフェニルが挙げられる。これらジアミン化合物は、単独で用いられてもよく、また２種以上が併用されてもよい。

耐熱性や機械的強度、電気特性、耐薬品性に優れることから、ポリイミド

系樹脂は、テトラカルボン酸二無水物がピロメリット酸二無水物であり、ジアミン化合物が４，４′－ジアミノジフェニルエーテルである構成や、テトラカルボン酸二無水物が３，３′，４，４′－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物であり、ジアミン化合物がｐ－フェニレンジアミンである構成が好ましい。

[0032] また、ポリイミド系樹脂は、トリカルボン酸成分とジアミン成分とが、イミド結合とアミド結合した重合体であるポリアミドイミドでもよい。

トリカルボン酸成分としては、トリメリット酸、ジフェニルエーテル－３，３′，４′－トリカルボン酸、ジフェニルスルホン－３，３′，４′－トリカルボン酸、ベンゾフェノン－３，３′，４′－トリカルボン酸などが挙げられ、ジアミン成分としては、前記ポリイミド系樹脂を構成するジアミン化合物として例示したものが挙げられる。

ポリアミドイミドは、通常、無水トリメリット酸とジイソシアネートとの反応、または無水トリメリット酸クロライドとジアミンとの反応により重合した後、イミド化することにより製造することができる。

[0033] 上記した半芳香族ポリアミドやポリイミド系樹脂から、樹脂フィルムを製造する方法は、特に限定されるものではなく、押出法あるいは溶剤流延法が挙げられ、本発明の積層体を構成する樹脂フィルムは、いずれの方法で製造したものでもよい。

[0034] 樹脂フィルムは、上記樹脂から構成されることが必要であるが、本発明の効果を損なわなければ、公知の添加剤や安定剤、例えば帯電防止剤、可塑剤、滑剤、酸化防止剤などが含まれていてもよい。

また、樹脂フィルムには、接着層と積層する場合の密着性などを考慮して、表面に前処理としてコロナ処理、プラズマ処理、オゾン処理、薬品処理、溶剤処理などが施されていてもよい。

樹脂フィルムの厚みは、０．５μｍ～１．５ｍｍであることが好ましく、１５～２００μｍであることがより好ましく、２５～１００μｍであることがさらに好ましい。樹脂フィルムの厚みが、０．５μｍ未満であると、製造

が困難であり、１．５ｍｍを超えると、取扱い上困難であるため好ましくない。樹脂フィルムは未延伸フィルムでも延伸フィルムでもよい。

[0035] 積層体を構成する樹脂フィルムは、積層体の用途によって、透明性に優れることが求められる。通常、フィルムの透明性は、ヘイズと全光線透過率で表される。本発明の積層体を構成する樹脂フィルムは、ヘイズが１５％未満であることが好ましく、１０％未満であることがより好ましく、全光線透過率が、６０％以上であることが好ましく、８０％以上であることがより好ましい。

[0036] ＜積層体の製造＞

本発明の積層体は、樹脂フィルムの少なくとも片面に接着層が設けられたものであり、例えば、ダイマー酸系ポリアミド樹脂と架橋剤とを含有する接着層形成用塗剤を、樹脂フィルムに塗布、乾燥することにより製造することができる。

[0037] （接着層形成用塗剤）

接着層形成用塗剤は、ダイマー酸系ポリアミド樹脂と架橋剤とを、水性媒体または溶剤に分散または溶解したものであり、作業環境面を考慮して、水性媒体に分散させた水性分散体であることが好ましい。水性媒体は、水を主成分とする液体であり、後述する塩基性化合物や親水性有機溶剤を含有してもよい。

[0038] ダイマー酸系ポリアミド樹脂を水性媒体中に安定性よく分散させるには、塩基性化合物を用いることが好ましい。塩基性化合物を使用することによって、ダイマー酸系ポリアミド樹脂に含まれるカルボキシル基の一部または全てが中和され、カルボキシルアニオンが生成し、その電気的反発力によって、樹脂微粒子間の凝集が解れ、ダイマー酸系ポリアミド樹脂が水性媒体中に安定性よく分散する。

本発明における水性分散体は、ダイマー酸系ポリアミド樹脂中のカルボキシル基が塩基性化合物で中和されており、アルカリ性域で安定した形態を保つことができる。水性分散体のｐＨとしては、７～１３の範囲が好ましい。

塩基性化合物としては、常圧時の沸点が１８５℃未満の塩基性化合物が好ましい。

[0039] 常圧時の沸点が１８５℃未満の塩基性化合物としては、アンモニア、有機アミン化合物などのアミン類などが挙げられる。有機アミン化合物の具体例としては、トリエチルアミン、Ｎ、Ｎ－ジメチルエタノールアミン、イソプロピルアミン、イミノビスプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、３－エトキシプロピルアミン、３－ジエチルアミノプロピルアミン、ｓｅｃ－ブチルアミン、プロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、３－メトキシプロピルアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、Ｎ－メチルモルホリン、Ｎ－エチルモルホリン等を挙げることができる。常圧時の沸点が１８５℃未満の塩基性化合物として、中でもトリエチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミンが好ましい。

塩基性化合物の常圧時の沸点が１８５℃を超えると、水性塗剤を塗布して塗膜を形成する際に、乾燥によって塩基性化合物、特に有機アミン化合物を揮発させることが困難になり、衛生面や塗膜特性に悪影響を及ぼす場合がある。

[0040] 水性分散体における塩基性化合物の含有量は、樹脂固形分１００質量部に対して０．０１～１００質量部であることが好ましく、１～４０質量部がより好ましく、１～１５質量部がさらに好ましい。塩基性化合物の含有量が０．０１質量部未満では、塩基性化合物を添加する効果に乏しく、分散安定性に優れた水性分散体を得ることが困難となる。一方、塩基性化合物の含有量が１００質量部を超えると、水性分散体の着色やゲル化が生じやすくなる傾向や、エマルションのｐＨが高くなりすぎるなどの傾向がある。

[0041] 本発明において、接着層形成用塗剤として、水性分散体を用いる場合、常圧時の沸点が１８５℃以上もしくは不揮発性の水性化助剤を含有しないことが好ましい。常圧時の沸点が１８５℃以上もしくは不揮発性の水性化助剤とは、乳化剤成分または保護コロイド作用を有する化合物などを指す。つまり、本発明では、水性化助剤を使用しなくても、微小な樹脂粒子径かつ安定し

た水性分散体が得られる。水性化助剤の使用により水性分散体の安定性が直ちに低減するというわけではないので、本発明では水性化助剤の使用を妨げるものではない。本発明においては、水性分散体は、水性化助剤を必須成分とするいわゆる転相乳化法に基づく方法により得られたものとは明確に区別されるため、水性化助剤はできる限り使用しないことが好ましく、全く使用しないことが特に好ましい。ただし、水性分散体を得た後については、目的に応じて水性化助剤を積極的に使用してもよく、例えば、水性分散体を含む別の塗剤を新たに得るときなど、目的に応じて水性化助剤を添加してよいことはいうまでもない。

[0042] 乳化剤成分としては、カチオン性乳化剤、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤または両性乳化剤が挙げられ、一般に乳化重合に用いられるもののほか、界面活性剤類も含まれる。例えば、アニオン性乳化剤としては、高級アルコールの硫酸エステル塩、高級アルキルスルホン酸塩、高級カルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルサルフェート塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェート塩、ビニルスルホサクシネートなどが挙げられ、ノニオン性乳化剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレンオキサイドプロピレンオキサイドブロック共重合体、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、エチレンオキサイド－プロピレンオキサイド共重合体などのポリオキシエチレン構造を有する化合物やソルビタン誘導体などが挙げられる。そして、両性乳化剤としては、ラウリルベタイン、ラウリルジメチルアミンオキサイドなどが挙げられる。

保護コロイド作用を有する化合物としては、ポリビニルアルコール、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、変性デンプン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸およびその塩、カルボキシル基含有ポリエチレンワックス、カルボキシル基含有ポリプロピレンワックス、カル

ボキシル基含有ポリエチレン－プロピレンワックスなどの数平均分子量が通常は５０００以下の酸変性ポリオレフィンワックス類およびその塩、アクリル酸－無水マレイン酸共重合体およびその塩、スチレン－（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸共重合体、イソブチレン－無水マレイン酸交互共重合体、（メタ）アクリル酸－（メタ）アクリル酸エステル共重合体などの不飽和カルボン酸含有量が１０質量％以上のカルボキシル基含有ポリマーおよびその塩、ポリイタコン酸およびその塩、アミノ基を有する水溶性アクリル系共重合体、ゼラチン、アラビアゴム、カゼインなど、一般に微粒子の分散安定剤として用いられている化合物などが挙げられる。

[0043] 次に、ダイマー酸系ポリアミド樹脂を水性分散化する方法について説明する。上記したように、本発明の積層体における接着層は、作業環境面の観点からダイマー酸系ポリアミド樹脂を水性媒体に分散させた水性分散体を用いることが好ましいがこれに限定されるものではない。

ダイマー酸系ポリアミド樹脂の水性分散体を得るにあたっては、密閉可能な容器を用いることが好ましい。つまり、密閉可能な容器に各成分を仕込み、加熱、攪拌する手段が好ましく採用される。

具体的に、まず、所定量のダイマー酸系ポリアミド樹脂と、塩基性化合物と、水性媒体とを容器に投入する。なお、前述したように、水性媒体中に塩基性化合物や後述する親水性有機溶剤を含有させてもよいので、例えば、塩基性化合物を含有する水性媒体を用いるのであれば、別途、塩基性化合物を投入せずとも、結果的に容器中に塩基性化合物が仕込まれることになる。

次に、容器を密閉し、好ましくは７０～２８０℃、より好ましくは１００～２５０℃の温度で、加熱撹拌する。加熱攪拌時の温度が７０℃未満になると、ダイマー酸系ポリアミド樹脂の分散が進み難く、樹脂の数平均粒子径を０．５μｍ以下とすることが難しくなる傾向にあり、一方、２８０℃を超えると、ダイマー酸系ポリアミド樹脂の分子量が低下する恐れがあり、また、系の内圧が無視できない程度まで上がることがあり、いずれも好ましくない。

加熱撹拌する際は、樹脂が水性媒体中に均一に分散されるまで毎分１０～１０００回転で加熱撹拌することが好ましい。

[0044] さらに、親水性有機溶剤を併せて容器に投入してもよい。この場合の親水性有機溶剤としては、ダイマー酸系ポリアミド樹脂の粒子径をより小さくし、同時にダイマー酸系ポリアミド樹脂の水性媒体への分散をより促進する観点から、２０℃における水に対する溶解性が、好ましくは５０ｇ／Ｌ以上、より好ましく１００ｇ／Ｌ以上、さらに好ましくは６００ｇ／Ｌ以上、特に好ましくは水と任意の割合で溶解可能な親水性有機溶剤を選んで使用するとよい。また、親水性有機溶剤の沸点としては、３０～２５０℃であることが好ましく、５０～２００℃であることがより好ましい。沸点が３０℃未満になると、水性分散体の調製中に親水性有機溶剤が揮発しやすくなり、その結果、親水性有機溶剤を使用する意味が失われると共に、作業環境も低下しやすくなる。一方、２５０℃を超えると、水性分散体から親水性有機溶剤を除去することが困難となる傾向にあり、その結果、塗膜となしたとき、塗膜に有機溶剤が残留し、塗膜の耐溶剤性などを低下させることがある。

前述の塩基性化合物のときと同様、水性媒体中に親水性有機溶剤を含有させてもよいので、親水性有機溶剤を含有する水性媒体を用いるのであれば、別途、親水性有機溶剤を追加投入せずとも、結果的に容器中に親水性有機溶剤が仕込まれることになる。

[0045] 親水性有機溶剤の配合量としては、水性媒体を構成する成分（水、塩基性化合物および親水性有機溶剤を含む各種有機溶剤）の全体に対し６０質量％以下の割合で配合されるのが好ましく、１～５０質量％がより好ましく、２～４０質量％がさらに好ましく、３～３０質量％が特に好ましい。親水性有機溶剤の配合量が６０質量％を超えると、水性化の促進効果がそれ以上期待できないばかりか、場合によっては水性分散体をゲル化させる傾向にあり、好ましくない。

[0046] 親水性有機溶剤の具体例としては、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、ｓｅｃ－ブ

タノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、ｎ－アミルアルコール、イソアミルアルコール、ｓｅｃ－アミルアルコール、ｔｅｒｔ－アミルアルコール、１－エチル－１－プロパノール、２－メチル－１－ブタノール、ｎ－ヘキサノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；酢酸エチル、酢酸－ｎ－プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸－ｎ－ブチル、酢酸イソブチル、酢酸－ｓｅｃ－ブチル、酢酸－３－メトキシブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、炭酸ジエチル、炭酸ジメチルなどのエステル類；エチレングリコール、エチ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モノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどのグリコール誘導体；さらには、３－メトキシ－３－メチルブタノール、３－メトキシブタノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジアセトンアルコール、アセト酢酸エチルなどが挙げられる。

[0047] 水性化の際に配合された有機溶剤や塩基性化合物は、その一部をストリッピングと呼ばれる脱溶剤操作で、水性分散体から除くことができる。このようなストリッピングによって有機溶剤の含有量は必要に応じて０．１質量％以下まで低減することが可能である。有機溶剤の含有量が０．１質量％以下となっても、水性分散体の性能面での影響は特に確認されない。ストリッピングの方法としては、常圧または減圧下で水性分散体を攪拌しながら加熱し、有機溶剤を留去する方法を挙げることができる。この際、塩基性化合物が

完全に留去されないような温度、圧力を選択することが好ましい。また、水性媒体の一部が同時に留去されることにより、水性分散体中の固形分濃度が高くなるため、固形分濃度を適宜調整することが好ましい。

[0048] 脱溶剤操作が容易な親水性有機溶剤としては、例えば、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなどがあり、本発明では、特にエタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、テトラヒドロフランなどが好ましく用いられる。脱溶剤操作が容易な親水性有機溶剤は、一般に樹脂の水性化促進に資するところも大きいため、本発明では、好ましく用いられる。

[0049] また、水性分散体を得る際、親水性有機溶剤を含有する水性媒体中に、樹脂の分散を促進させる目的で、トルエンやシクロヘキサンなどの炭化水素系有機溶剤を、水性媒体を構成する成分の全体に対し、１０質量％以下の範囲で配合してもよい。炭化水素系有機溶剤の配合量が１０質量％を超えると、製造工程において水との分離が著しくなり、均一な水性分散体が得られない場合がある。

[0050] ダイマー酸系ポリアミド樹脂の水性分散体は、以上の方法により得ることができるが、各成分を加熱攪拌した後は、得られた水性分散体を必要に応じて室温まで冷却してもよい。無論、水性分散体は、かかる冷却過程を経ても何ら凝集することなく、安定性は当然維持される。

そして、水性分散体を冷却した後は、直ちにこれを払い出し、次なる工程に供しても基本的に何ら問題ない。しかしながら、容器内には異物や少量の未分散樹脂が稀に残っていることがあるため、水性分散体を払い出す前に、一旦濾過工程を設けることが好ましい。濾過工程としては、特に限定されないが、例えば、３００メッシュのステンレス製フィルター（線径０．０３５ｍｍ、平織）で加圧濾過（例えば空気圧０．５ＭＰａ）する手段が採用できる。

ダイマー酸系ポリアミド樹脂の水性分散体を得た後は、この水性分散体と、架橋剤を含む分散体または溶液とを適量混合することで、接着層形成用水性塗剤を得ることができる。

[0051] 他方、ダイマー酸系ポリアミド樹脂を水性媒体中に溶解して水性塗剤となす場合については、例えば、ｎ－プロパノールなどの親水性有機溶剤にポリアミド樹脂を加え、３０～１００℃の温度下で加熱攪拌することで樹脂を一旦溶解した後、これに水ならびに前述の架橋剤を含む分散体または溶液を適量添加することで、接着層形成用水性塗剤を得ることができる。

[0052] 接着層形成用塗剤は、上記のように水性塗剤であることが好ましいが、ダイマー酸系ポリアミド樹脂および架橋剤が、有機溶剤中に分散または溶解したものでもよい。

有機溶剤としては、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、ｓｅｃ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、ｎ－アミルアルコール、イソアミルアルコール、ｓｅｃ－アミルアルコール、ｔｅｒｔ－アミルアルコール、１－エチル－１－プロパノール、２－メチル－１－ブタノール、ｎ－ヘキサノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；酢酸エチル、酢酸－ｎ－プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸－ｎ－ブチル、酢酸イソブチル、酢酸－ｓｅｃ－ブチル、酢酸－３－メトキシブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、炭酸ジエチル、炭酸ジメチルなどのエステル類；エチレングリコール、エチ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モノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレング

リコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどのグリコール誘導体；さらには、３－メトキシ－３－メチルブタノール、３－メトキシブタノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジアセトンアルコール、アセト酢酸エチル、トルエン、キシレン、シクロヘキサンが挙げられ、必要に応じて、これらの有機溶剤を混合して用いてもよい。

[0053] 接着層形成用塗剤におけるダイマー酸系ポリアミド樹脂の含有量（固形分濃度）は、使用目的や保存方法などにあわせて適宜選択でき、特に限定されないが、３～４０質量％であることが好ましく、中でも１０～３５質量％であることが好ましい。接着層形成用塗剤中のダイマー酸系ポリアミド樹脂の含有量が上記範囲より少ない場合は、乾燥工程によって塗膜を形成する際に時間を要することがあり、また厚い塗膜を得難くなる傾向にある。一方、接着層形成用塗剤中のダイマー酸系ポリアミド樹脂の含有量が上記範囲より多い場合は、塗剤は保存安定性が低下しやすくなる傾向にある。

[0054] 接着層形成用塗剤の粘度は、特に限定されないが、室温でも低粘度であることが好ましい。具体的には、Ｂ型粘度計（トキメック社製、ＤＶＬ－ＢＩＩ型デジタル粘度計）を用いて２０℃下で測定した回転粘度は、２００００ｍＰａ・ｓ以下が好ましく、５０００ｍＰａ・ｓ以下がより好ましく、５００ｍＰａ・ｓ以下がさらに好ましい。接着層形成用の塗剤の粘度が２０００ｍＰａ・ｓを超えると、樹脂フィルムに塗剤を均一に塗布することが難しくなる傾向にある。

[0055] 接着層形成用塗剤には、用途に応じて、帯電防止剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、消泡剤、増粘剤、ワックス、皮張り防止剤、艶消し剤、無機または有機粒子の易滑剤などの添加剤が配合されていてもよく、特に添加剤として塩基性の材料を配合しても良好な分散安定性が維持される。

[0056] 特に、無機または有機粒子を添加した接着層形成用塗剤を、樹脂フィルムの表面に塗布、乾燥して形成される接着層は、積層体を一旦巻き取る場合な

どの易滑性や耐ブロッキング性が向上するので好ましい。添加する無機粒子としては、シリカ、コリダルシリカ、アルミナ、アルミナゾル、酸化スズ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化ネオジム、酸化ランタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化マグネシウム等が挙げられ、有機粒子としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン、シリコーン、ナイロン、アクリル、ポリアクリロニトリル、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド縮合物、メラミン・ホルムアルデヒド縮合物、スチレンジビニルベンゼン、アクリルジビニルベンゼン等が挙げられる。

[0057] （接着層の形成）

前述の樹脂フィルムに接着層を設ける方法として、二軸延伸された樹脂フィルムに対し、上記接着層形成用塗剤を塗布する方法（オフライン法）、二軸延伸前の樹脂フィルムに対し、接着層形成用塗剤を塗布した後、延伸および熱処理する方法（インライン法）が挙げられ、いずれの方法も採用できる。また、被着体となる基材に接着層を設けたものを樹脂フィルムと貼り合せることにより接着層を設ける方法や、離型フィルムなどの基材フィルムの上に接着層を形成したものを樹脂フィルムと貼り合せたのち離型フィルムを剥離することで接着層を転写させるなどの方法を採用することもできる。

[0058] 上記のように樹脂フィルムの製造工程中に接着層形成用塗剤を塗布することにより、樹脂フィルム表面の配向結晶化の程度が小さい状態で接着層形成用塗剤を塗布することができるため、樹脂フィルムと接着層との密着性が向上する。また、樹脂フィルムが緊張した状態で、接着層に、より高温の熱処理ができることで、樹脂フィルムの品位を低下させることなく、接着層の密着性を向上させることができる。熱処理温度は、樹脂フィルムの熱セット温度である２５０℃以上とすることができ、この温度において、樹脂フィルムとともに接着層中で、配向結晶化が進行する。また、形成された接着層中で、ダイマー酸系ポリアミド樹脂と架橋剤とが十分反応し、接着層は、それ自体の被膜強度が高まり、樹脂フィルムとの密着性が高まるとみられる。

さらに、樹脂フィルムの製造工程中に接着層形成用塗剤を塗布するインラ

イン法は、オフラインでの塗布に比べると、製造工程を簡略化することができるばかりか、接着層の薄膜化により、コスト面でも有利である。

[0059] 樹脂フィルムの製造において同時二軸延伸法を採用する場合には、未延伸フィルムに、接着層形成用塗剤を塗布、乾燥したのち、樹脂フィルムを構成する樹脂のＴｇ～Ｔｇより５０℃高い温度の範囲で、長手および巾方向にそれぞれ２～４倍程度の延伸倍率となるように二軸延伸する。同時二軸延伸機に導く前に、１～１．２倍程度の予備縦延伸を施しておいてもよい。

また、逐次二軸延伸法を採用する場合には、一軸方向に延伸された樹脂フィルムに、接着層形成用塗剤を塗布し、その後、樹脂フィルムを前記方向と直交する方向にさらに延伸することが、簡便さや操業上の理由から好ましい。

[0060] 接着層形成用塗剤を樹脂フィルムに塗布する方法としては、公知の方法が採用できる。例えば、グラビアロールコーティング、リバースロールコーティング、ワイヤーバーコーティング、リップコーティング、エアナイフコーティング、カーテンフローコーティング、スプレーコーティング、浸漬コーティング、はけ塗り法などが採用できる。これらの方法により樹脂フィルムの表面に均一に塗布することができる。

[0061] 接着層形成用塗剤を樹脂フィルムに塗布した後、乾燥熱処理することにより、水性媒体を除去することができ、緻密な塗膜からなる接着層を樹脂フィルムに密着させた積層体を得ることができる。

[0062] ＜積層体の使用＞

本発明の積層体は、ダイマー酸系ポリアミド樹脂と架橋剤を含有する接着層と、特定の樹脂フィルムとから構成されるため、透明性を有し、樹脂フィルムと接着層との密着性に優れ、また短時間の製造工程においても接着層は被着体との接着性に優れる。したがって、本発明の積層体は、片面接着シートとして被着体との接着や、両面接着シートとして被着体どうしの接着に使用することができ、積層体と被着体とが接着されてなる物品を製造することができる。

本発明の積層体と被着体とを接着する方法としては、特に限定されないが、具体的には、熱プレスによって貼り合わる方法、積層体の上に樹脂を溶融押出して貼り合わせる方法、積層体の上にコーティングする方法、蒸着により膜を形成する方法などが挙げられる。

[0063] 熱プレスによって貼り合わせる場合、本発明における接着層は、ダイマー酸ポリアミド樹脂を含むため、熱硬化性樹脂を含む接着層に比較して、温度、圧力、時間などの熱プレス条件を、緩やかなものとすることができる。熱プレスは、樹脂の軟化点以上であることが好ましく、特に１８０℃以上であることが好ましく、１８０～２００℃であることがより好ましい。熱プレスの時間は、１～１２０分程度が好ましく、３～６０分がより好ましく、５～３０分であることがさらに好ましい。例えば、接着剤にエポキシ樹脂を使用する際には、２００℃×２時間の条件で熱プレスを行うが、ダイマー酸ポリアミド樹脂を使用することで、熱プレスの条件を１８０℃×１５分に、低温化、短縮化が可能である。ただし、熱プレス条件は、用いる金属板、接着層、樹脂層の種類、熱プレスを行う装置の種類、能力の組合せ、あるいは得られる積層体に対し、求める特性によって、種々に変更、選択することができるため、この限りではない。

熱プレスによる貼り合わせに使用する被着体は、特に限定されないが、例えば、金属、樹脂、またはセラミックなどが挙げられる。

金属としては、銅、スズ、アルミニウム、鉛、真鍮、亜鉛、銀、クロム、チタン、白金、ガリウム、インジウム、アンチモン、モリブデン、コバルト、パラジウム、タングステン、ゲルマニウム、アンチモン及びこれらの混合物、化合物、合金などが挙げられる。

金属板の厚みは、特に限定されない。

金属の形状は特に限定されず、板状、棒状、ワイヤ状、チューブ状、フォイル上、ブロック状など、いずれの形状でもよい。

金属の成形加工の方法は特に限定されず、鋳造、塑性加工、板金成形、切削加工、冷間圧造、プレス加工、絞り加工、押出成形、ねじ切り加工など様

々な方法で成形したものが使用可能である。また、機械加工、施盤加工、ねじ切り加工、研削加工、ヤスリがけ加工などの表面処理が施されることにより、表面が、鏡面、粗面になっているものを使用できる。また、表面に、メッキ、溶射、酸化、防錆、焼入れ、塗装、コーティングなどの処理が施されていてもよい。

樹脂としてはポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリウレタン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアセタール、ポリ塩化ビニル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルファイド、ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、液晶ポリマー、ポリテトラフロロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなど挙げられる。

セラミックとしては、アルミナ、チッ化アルミ、チッ化ケイ素、ステアタイト、サイアロン、ジルコニア、炭化ケイ素、フォルステライト、コージライトなどが挙げられる。セラミックとしては、特に限定されないが、具体的には、チタン酸バリウム、窒化ホウ素、チタン酸ジルコン酸鉛、フェライト、アルミナ、フォルステライト、ジルコン、ムライト、ステアタイト、コーディエライト、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、ステアタイト、酸化亜鉛、ジルコニア、サイアロン、炭化ケイ素、フォルステライト、コージライト、イットリウム系超伝導体、ビスマス系超伝導体などが挙げられる。

[0064] 樹脂を溶融押出しして貼り合わせる積層体の被着体としては、上述した樹脂が挙げられる。

[0065] 本発明の接着層をプライマー層として使用し、積層体の上にコーティングや蒸着により形成する被着体の例としては、ハードコート層、印刷層、粘着剤層、離型層、帯電防止層、導電層、バリア層、親水層、撥水層、撥油層、紫外線吸収層、赤外線吸収層、反射防止層などの各種機能層が挙げられる。

[0066] ハードコート層としては、従来より使用されているあらゆるハードコート

層を積層することが可能であり、主として耐薬品性および／または耐傷性を有する硬化性樹脂から構成される層を積層することが好ましい。

硬化性樹脂としては、電離放射線硬化型樹脂、熱硬化型樹脂、熱可塑性樹脂などが挙げられ、接着層を設けた樹脂フィルムに対する層形成作業が容易であり、かつ鉛筆硬度を所望の値に容易に高めやすいことから、電離放射線硬化型樹脂が好ましい。

ハードコート層の形成に用いられる硬化性樹脂の具体例として、例えば、アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂、メラミン系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂等が挙げられる。析出オリゴマーのさらなる低減、干渉斑のさらなる低減、およびハードコート層と樹脂フィルムに対する接着性の観点から、アクリル系樹脂およびシリコーン系樹脂が好ましく、アクリル系樹脂がより好ましい。

[0067] アクリル系樹脂は、アクリロイル基およびメタクリロイル基などのアクリレート系官能基を持つものが好ましく、特にポリエステルアクリレートまたはウレタンアクリレートが好ましい。ポリエステルアクリレートは、ポリエステル系ポリオールのオリゴマーを（メタ）アクリレート化したものであってもよい。ウレタンアクリレートは、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物からなるウレタン系オリゴマーを（メタ）アクリレート化したものであってもよい。

なお、ポリエステルアクリレートまたはウレタンアクリレートを構成する（メタ）アクリレート化のための単量体としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、２エチルヘキシル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレートなどがある。

[0068] ポリエステルアクリレートを構成するポリエステル系ポリオールのオリゴマーとしては、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸とグリコール（例えば、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、

ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリブチレングリコールなど）および／またはトリオール（例えば、グリセリン、トリメチロールプロパンなど）との縮合生成物（例えばポリアジペートトリオール）、および、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸とグリコール（具体例は上記と同様）および／またはトリオール（具体例は上記と同様）との縮合生成物（例えばポリセバシエートポリオール）などが例示できる。なお、上記脂肪族ジカルボン酸の一部または全てを他の有機酸で置換してもよい。この場合、他の有機酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸または無水フタル酸などが、ハードコート層に高度の硬度を発現することから、好ましい。

[0069] ウレタンアクリレートを構成するポリウレタン系オリゴマーは、ポリイソシアネート化合物とポリオール化合物との縮合生成物から得ることができる。

具体的なポリイソシアネート化合物としては、メチレン・ビス（ｐ－フェニレンジイソシアネート）、ヘキサメチレンジイソシアネート・ヘキサントリオールの付加体、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートトリメチロールプロパンのアダクト体、１，５－ナフチレンジイソシアネート、チオプロピルジイソシアネート、エチルベンゼン－２，４－ジイソシアネート、２，４－トリレンジイソシアネート二量体、水添キシエイレンジイソシアネート、トリス（４－フェニルイソシアネート）チオフォスフェートなどが例示できる。

具体的なポリオール化合物としては、ポリオキシテトラメチレングリコールなどのポリエーテル系ポリオール、ポリアジペートポリオール、ポリカーボネートポリオールなどのポリエステル系ポリオール、アクリル酸エステル類とヒドロキシエチルメタアクリレートとのコポリマーなどが例示できる。

[0070] ハードコート層の硬度をさらに高める場合は、ポリエステルアクリレートまたはウレタンアクリレートとともに、多官能モノマーを併用することができる。具体的な多官能モノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ト

リプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、１，６ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートなどが例示できる。

[0071] 上記の電離放射線硬化型樹脂を、紫外線硬化型樹脂として使用するときは、これらの樹脂中にアセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミフィラベンゾイルベンゾエート、α－アミロキシムエステルまたはチオキサントン類などを光重合開始剤として、また、ｎ－ブチルアミン、トリエチルアミン、トリｎ－ブチルホスフィンなどを光増感剤として混合して使用するのが好ましい。

[0072] ウレタンアクリレートは、ハードコート層が弾性および可撓性に富み、加工性（折り曲げ性）に優れる観点から好ましい。

ポリエステルアクリレートは、ポリエステルの構成成分の選択により、極めて高い硬度のハードコート層を形成することができる観点から好ましい。

そこで、高硬度と可撓性とを両立しやすいことから、アクリル系樹脂の合計量を１００質量部としたとき、ウレタンアクリレート６０～９０質量部およびポリエステルアクリレート４０～１０質量部を配合させたアクリル系樹脂から形成されたハードコート層が好ましい。

[0073] アクリル系樹脂は市販品として入手可能であり、例えば、大日精化社製セイカビームシリーズ、ＪＳＲ社製オプスターシリーズ、日本合成化学工業社製ＵＶ硬化型ハードコート剤紫光シリーズ、横浜ゴム社製ＵＶ硬化型ハードコート剤ＨＲ３２０シリーズ、ＨＲ３３０シリーズ、ＨＲ３５０シリーズ、ＨＲ３６０シリーズ、東洋インキ社製ＵＶ硬化型機能性ハードコート剤Ｌｉｏｄｕｒａｓ・ＬＣＨシリーズ等が使用可能である。アクリル系樹脂は、単独で使用しても、複数を混合して使用しても構わない。

[0074] シリコーン系樹脂は、シリコーン樹脂上にアクリル基を共有結合により結合させたものであってもよいし、またはアルコキシシランを加水分解重縮合

させることにより得られたシラノール基を有する縮合体を含むものであってもよい。特に、後者の場合、塗布後の熱硬化等により、シラノール基がシロキサン結合に変換されて硬化膜としてハードコート層が得られる。

[0075] シリコーン系樹脂は市販品として入手可能であり、例えば、信越化学工業社製ＵＶ硬化型シリコーンハードコート剤Ｘ－１２シリーズ、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製ＵＶ硬化型シリコーンハードコート剤ＵＶＨＣシリーズ、熱硬化型シリコーンハードコート剤ＳＨＣシリーズ、東洋インキ社製ＵＶ硬化型機能性ハードコート剤Ｌｉｐｄｉｒａｓ・Ｓシリーズ等が使用可能である。シリコーン系樹脂は、単独で使用しても、複数を混合して使用しても構わない。

[0076] ハードコート層の鉛筆硬度は、用途に応じて様々な硬度であってよく、通常はＨＢ以上であり、好ましくはＨ以上、さらに好ましくは２Ｈ以上である。ハードコート層を有することにより、樹脂フィルムは、耐擦傷性が向上し、様々な用途に用いることが可能になる。ハードコート層の厚さ、材料、硬化条件などを選択することにより、硬度を制御することができる。

[0077] ハードコート層の厚さは特に限定されないが、光学的な特性を損なわない範囲で調整されるのが好ましく、１～１５μｍの範囲が好ましい。

[0078] ハードコートフィルムは、テレビのような大型ディスプレイや、携帯電話、パソコン、スマートフォンなどの小型ディスプレイなどの各種用途において、透明性に優れることが求められる。通常、フィルムの透明性は、ヘイズと全光線透過率で表される。本発明の積層体に上記のハードコート層を積層したハードコートフィルムは、ヘイズが５．０％以下であることが好ましく、より好ましくは４．０％以下であり、さらに好ましくは３．５％以下であり、全光線透過率は８０％以上が好ましく、８５％がより好ましく、９０％以上がさらに好ましい。

[0079] ハードコート層を形成する方法としては、樹脂フィルムに積層された接着層上に、ハードコート層形成用塗液を塗布し、硬化させる方法が挙げられる。

[0080] ハードコート層形成用塗液は通常、前述の硬化性樹脂を含み、所望により紫外線吸収剤、レベリング剤、消泡剤、酸化防止剤等の添加剤を含んでもよい。

[0081] ハードコート層形成用塗液として、前述の硬化性樹脂を形成するためのモノマーやオリゴマーを溶剤に溶解させたものや、水に分散させたものを使用してもよく、あるいは液状のモノマーやオリゴマーをそのまま使用してもよい。硬化性樹脂を形成するためのモノマーやオリゴマーを溶解させる溶剤として、易接着層形成用塗剤を製造において例示した有機溶剤を使用することができる。また、水に分散させる場合、易接着層形成用塗剤を製造において例示した前述の乳化剤成分を使用してもよい。

[0082] ハードコート層形成用塗液を易接着層に塗布する方法としては、公知の方法が採用できる。例えば、グラビアロールコーティング、リバースロールコーティング、ワイヤーバーコーティング、リップコーティング、エアナイフコーティング、カーテンフローコーティング、スプレーコーティング、浸漬コーティング、はけ塗り法などが採用できる。これらの方法により易接着層の表面に均一に塗布することができる。

[0083] ハードコート層形成用塗液を接着層に塗布した後、硬化性樹脂の種類に応じて、紫外線等の電離放射線を照射する方法、加熱する方法等を採用して十分に硬化することで、樹脂フィルムに積層された易接着層上にハードコート層を形成することができる。

[0084] 印刷層は、着色した顔料および／または染料とバインダ（ビヒクルともいう）を有する層であり、安定剤、光安定剤、硬化剤、架橋剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、充填材、その他等の添加剤が必要に応じて適宜添加されていてもよい。バインダとしては、ロジン、ロジンエステル、ロジン変性樹脂、シェラック、アルキッド樹脂、フェノール系樹脂、ポリ酢酸系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、アクリルまたはメタクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミノア

ルキッド系樹脂、硝化綿、ニトロセルロース、エチルセルロース、塩化ゴム、環化ゴム、あまに油、きり油、大豆油、炭化水素油などが挙げられる。

[0085] 粘着剤層を構成する粘着剤としては、通常粘着テープに用いられる粘着剤であればよく、例えば、ゴム系粘着剤、アクリル系粘着剤、シリコーン系粘着剤、ウレタン系粘着剤などが挙げられる。特に、接着性や耐熱性に優れたアクリル系粘着剤やシリコーン系粘着剤が好ましい。上記の粘着剤に対して、タッキファイヤー、酸化防止剤、その他の添加剤を配合してもよい。

[0086] 離型層を構成する離型剤としては、通常離型フィルムに用いられる離型剤であればよく、例えば、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、長鎖アルキルポリマー、ワックス、オレフィン樹脂などが挙げられる。離型層は、剥離力調整剤やオイル等の添加剤を含んでいてもよい。

[0087] 帯電防止層、導電層を構成する材料としては、通常帯電防止フィルムや導電フィルムとして使用される材料であればよく、例えば、インジウムドープ酸化物、アンチモンドープ酸化スズ、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛などの導電性金属酸化物、ポリアニリン系、ポリピロール系、ポリチオフェン系などの導電性高分子、カーボンブラックやケッチェンブラックなどの導電性カーボン、銀、銅、アルミ等の金属、界面活性剤があげられる。また、上記以外にもバインダーとして樹脂成分などを含んでいてもよい。

[0088] バリア層を構成する材料としては、通常バリアフィルムとして使用される材料であればよく、アルミニウム箔などの軟質金属箔や、アルミ蒸着、シリカ蒸着、アルミナ蒸着、シリカアルミナ二元蒸着などの蒸着層が挙げられる、また、塩化ビニリデン系樹脂、変性ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール共重合体、ＭＸＤナイロンなどからなる有機バリア層を例示することできる。

[0089] 親水層を構成する材料としては、通常親水性フィルムとして使用される材料であればよく、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールおよびアクリルなどに親水性官能基を付与したポリマーなどの親水性ポリマーを使用したものや、界面活性剤、シリカなどの無機系材料などが挙げられる。

[0090] 撥水層、撥油層を構成する材料としては、通常撥水・撥油フィルムとして使用される材料であればよく、フッ素系樹脂、ワックス、シリコーンなどが挙げられる。

[0091] 紫外線吸収層を構成する材料としては、通常紫外線吸収剤として使用される材料であればよく、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系、シアノアクリレート系、オキザリニド系、サリシレート系、ホルムアミジン系などの有機系紫外線吸収剤などが挙げられる。また、これ以外にも、酸化チタンや酸化亜鉛などの紫外線反射剤や、ヒンダードアミン系などのラジカル捕捉剤などが添加されていてもよい。

[0092] 赤外線吸収層を構成する材料としては、通常赤外線吸収剤として使用される材料であればよく、六ホウ化ランタン、セシウム酸化タングステン、シアニン色素、フタロシアニン色素、ナフタロシアニン化合物、ニッケルジチオレン錯体、スクアリウム色素、キノン系化合物、ジインモニウム化合物、アゾ化合物などが挙げられる。

[0093] 反射防止層を構成する材料としては、通常反射防止フィルムとして使用される材料であればよく、シリカなどの無機粒子や、スチレン、アクリル等の有機粒子が挙げられる。またこれら以外にもバインダ等の成分を含んでいてもよい。

[0094] 本発明の積層体は、各種被着体との接着性に優れることから、様々な用途に展開することが出来る。

例えば、本発明の積層体に金属が接着された物品は、フレキシブルプリント基板、センサー部品などに適用可能である。また、ハードコート層が接着された物品は、樹脂フィルムと接着層との密着性に優れるとともに、接着層とハードコート層との密着性は、湿熱環境下においても優れ、透明性、耐屈曲性に優れ、また、傷つきを防止するハードコート層を有しているため、次世代ディスプレイパネルの有機ＥＬを使用したフレキシブルディスプレイ用途などに使用することができる。

その他にも、本発明の積層体に各種被着体や機能層を接着することで、医

薬品包装材料、レトルト食品などの食品包装材料、半導体パッケージ用などの電子部品包装材料、モーター、トランス、ケーブルなどのための電気絶縁材料、コンデンサ用途などの誘導体材料、カセットテープ、デジタルデータストレージ向けデータ保存用磁気テープ、ビデオテープなどの磁気テープ用材料、太陽電池基板、液晶板、導電性フィルム、有機ＬＥＤ、センサーに実装するフィルム、表示機器などの保護板、ＬＥＤ実装基板、フレキシブルプリント配線板、フレキシブルフラットケーブルなどの電子基板材料、フレキシブルプリント配線用カバーレイフィルム、耐熱マスキング用テープ、工業用テープなどの耐熱粘着テープ、耐熱バーコードラベル、耐熱リフレクター、各種離型フィルム、耐熱粘着ベースフィルム、写真フィルム、成形用材料、農業用材料、医療用材料、土木、建築用材料、ろ過膜など、家庭用、産業資材用のフィルムなどとして好適に使用することが可能である。

実施例

[0095] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。なお、実施例中の各種の値の測定および評価は以下のように行った。

（１）ダイマー酸系ポリアミド樹脂

〔酸価、アミン価〕

ＪＩＳ Ｋ ２５０１に記載の方法により測定した。

[0096] 〔軟化点温度〕

樹脂１０ｍｇをサンプルとし、顕微鏡用加熱（冷却）装置ヒートステージ（リンカム社製、Ｈｅａｔｉｎｇ－Ｆｒｅｅｚｉｎｇ ＡＴＡＧＥ ＴＨ－６００型）を備えた顕微鏡を用いて、昇温速度２０℃／分の条件で測定を行い、樹脂が溶融した温度を軟化点とした。

[0097] 〔ダイマー酸含有量〕

テトラクロロエタン（d_2）中、１２０℃にて^{1}H-ＮＭＲ分析（バリアン社製、３００ＭＨｚ）を行い、求めた。

[0098] （２）水性分散体

〔固形分濃度〕

得られた水性分散体を適量秤量し、これを１５０℃で残存物（固形分）の質量が恒量に達するまで加熱し、固形分濃度を求めた。

[0099] 〔ｐＨ〕

ｐＨメータ（堀場製作所社製、Ｆ－５２）を用い、ｐＨを測定した。

[0100] 〔粘度〕

Ｂ型粘度計（トキメック社製、ＤＶＬ－ＢII型デジタル粘度計）を用い、温度２５℃における回転粘度（ｍＰａ・ｓ）を測定した。

[0101] 〔樹脂の数平均粒子径〕

水性分散体中の樹脂の数平均粒子径は、日機装社製、マイクロトラック粒度分布計ＵＰＡ１５０（ＭＯＤＥＬ　Ｎｏ．９３４０）を用いて動的光散乱法によって測定した。

[0102] （３）積層体

〔密着性〕

実施例で作製した積層体の接着層について、ＪＩＳ　Ｋ　５６００に記載の方法に従い、クロスカット法によって、セロハンテープ剥離後の残存率にて評価した。各密着性は、実用上の性能を考えた場合、残存率が８０％以上であれば問題ないと言える。

[0103] 〔全光線透過率およびヘイズ〕

実施例で得られた積層体を、濁度計（日本電飾工業社製、「ＮＤＨ２０００」）を用い、ＪＩＳ　Ｋ　７１３６に従って測定した。

[0104] （４）被着体としてポリイミドフィルムを接着した物品

（４．１）接着性

実施例で作製した、積層体にポリイミドフィルムを接着した物品から、幅２５ｍｍ、長さ１０ｃｍの測定サンプルを切り出し、引張り試験機（インテスコ社製精密万能材料試験機２０２０型）を用い、室温下、引張り速度２００ｍｍ／分の条件にてＴ型剥離試験を行うことにより剥離強度を測定し、その値の大きさで接着性を評価した。なお、測定はｎ＝５で行い、その平均値を剥離強度とした。実用上の強度として、４Ｎ／２５ｍｍ以上であることが

好ましい。

[0105] （４．２）熱間接着性

実施例で作製した、積層体にポリイミドフィルムを接着した物品から、幅２５ｍｍ、長さ１０ｃｍの測定サンプルを切り出し、引張り試験機（インテスコ社製精密万能材料試験機２０２０型）を用い、８０℃、引張速度２００ｍｍ／分の条件にてＴ型剥離試験を行うことにより剥離強度を測定し、その値の大きさで熱間接着性を評価した。なお、測定はｎ＝３で行い、その平均値を剥離強度とした。実用上の性能を考えた場合、８０℃下で測定した剥離強度は、（４．１）で測定した剥離強度の６０％以上の維持率を有していることが好ましい。

[0106] （４．３）耐ヒートサイクル性

実施例で作製した、積層体にポリイミドフィルムを接着した物品を、－２０℃で３０分、次いで２時間かけて１５０℃まで昇温後、１５０℃で３０分保持した後、再び２時間かけて－２０℃まで降温するサイクルを１サイクルとし、これを１００サイクル繰り返した。

引張り試験機（インテスコ社製精密万能材料試験機２０２０型）を用い、室温下、引張り速度２００ｍｍ／分の条件にてＴ型剥離試験を行うことにより剥離強度を測定し、その値の大きさで耐ヒートサイクル性を評価した。実用上の性能を考えた場合、ヒートサイクルを行った後の剥離強度は、（４．１）で測定した剥離強度の５０％以上の維持率を有していることが好ましい。

[0107] （５）被着体としてハードコート層を積層した物品（ハードコートフィルム）

（５．１）密着性

実施例で作製したハードコートフィルムの、樹脂フィルムと接着層との密着性、および接着層にハードコート層を積層後の積層体全体についての密着性については、ＪＩＳ　Ｋ　５６００に記載の方法に従い、クロスカット法によって、セロハンテープ剥離後の残存率にて評価した。各密着性は、実用

上の性能を考えた場合、残存率が８５％以上であれば問題ないと言える。

[0108] （５．２）耐湿熱性

ハードコートフィルムの、樹脂フィルムと接着層との耐湿熱性、および接着層とハードコート層との耐湿熱性については、積層体を恒温恒湿槽中で８０℃、９５％ＲＨの環境下４８時間放置後、室温常湿で１２時間放置し、前記（５．１）と同様の方法で密着性を求めた。密着性は、実用上の性能を考えた場合、残存率が８５％以上であれば問題ないと言える。

[0109] （５．３）耐屈曲性

ハードコートフィルム（以下、ハードコート層を形成した側の面を表面とし、その反対側面を裏面とする）を、３０ｍｍ×１００ｍｍの長方形にカットして作製したサンプルを、耐久試験機（ＤＬＤＭＬＨ－ＦＵ、ユアサシステム機器社製）に曲げ内径が５ｍｍとなるようにして取り付け、サンプルの表面の全面を１８０度折り畳む試験（裏面が外側となるように折り畳む試験）を１００００回行い、以下のように評価した。なお、実用的には評価Ａ～Ｃが求められている。

Ａ：１００００回まで、サンプルに折れ痕、割れ、白化、ハードコート層の剥がれや浮きは生じなかった。

Ｂ：５０００回までサンプルに変化はなかったが、１００００回までに、折れ痕、割れ、白化、ハードコート層の剥がれや浮きのいずれかが生じた。

Ｃ：１０００回までサンプルに変化はなかったが、５０００回までに、折れ痕、割れ、白化、ハードコート層の剥がれや浮きのいずれかが生じた。

Ｄ：５００回までサンプルに変化はなかったが、１０００回までに、折れ痕、割れ、白化、ハードコート層の剥がれや浮きのいずれかが生じた。

Ｅ：２５０回ではサンプルに変化はなかったが、５００回までに、折れ痕、割れ、白化、ハードコート層の剥がれや浮きのいずれかが生じた。

Ｆ：１００回ではサンプルに変化はなかったが、２５０回までに、折れ痕、割れ、白化、ハードコート層の剥がれや浮きのいずれかが生じた。

Ｇ：１００回までに、折れ痕、割れ、白化、ハードコート層の剥がれや浮き

のいずれかが生じた。

[0110] （５．４）全光線透過率およびヘイズ

ハードコートフィルムを、濁度計（日本電飾工業社製、「ＮＤＨ２０００」）を用い、ＪＩＳ　Ｋ　７１３６に従って測定した。

[0111] （５．５）干渉縞

ハードコートフィルムを１０ｃｍ×１５ｃｍの面積に切り出し、ハードコート層を形成した側の面とは反対の面に黒色光沢テープ（ヤマト製、ビニールテープＮｏ．２００－５黒）を貼り合わせ、ハードコート面を上面にして、３波長形昼白色蛍光灯（ナショナルパルック、Ｆ．Ｌ１５ＥＸ－Ｎ１５Ｗ）を光源として、３０～６０°の斜め上方より反射光を目視で観察した。

良：干渉縞が見られず、外観が良好。

可：干渉縞がわずかにみられるが、実用上問題のないレベルの外観。

不可：干渉縞が非常に目立ち、外観が不良。

[0112] （５．６）鉛筆硬度

ハードコートフィルムについて、鉛筆硬度をＪＩＳ　Ｋ　５６００－５－４（１９９９）に基づいて測定した（１ｋｇ荷重）。実用上の性能を考えた場合、鉛筆硬度はＨ以上であることが望ましい。

[0113] （５．７）耐スチールウール性

ハードコートフィルムを１０ｃｍ×１５ｃｍの面積に切り出し、ハードコート層表面を、＃０００００番のスチールウール（商品名：ＢＯＮＳＴＡＲ、日本スチールウール社製）を用いて、１ｋｇ／ｃｍ^{2}の荷重をかけながら、速度５０ｍｍ／ｓｅｃで３５００回往復摩擦し、その後のハードコート層表面についた傷の数を目視にて確認した。実用上の性能を考えた場合、傷は２０本未満が好ましく、１０本未満がより好ましい。

[0114] （６）被着体として金属板を積層した物品

（６．１）剥離強力

（６．１．１）ヒートサイクル試験前の剥離強力

実施例、比較例で作製した金属板積層物品Ａ、Ｂから、幅２５ｍｍ、長さ

１０ｃｍの測定用サンプルを切り出し、金属板の表面を両面テープでステンレス板に貼り合わせて固定し、樹脂フィルムを掴んで、引張試験機（インテスコ社製精密万能材料試験機２０２０型）を用い、室温下、引張速度２００ｍｍ／分の条件にてＴ型剥離試験を行い、剥離強度を測定し、その値の大きさで接着性を評価した。なお、測定サンプルを５枚採取し、その平均値をヒートサイクル試験前の剥離強力とした。

[0115] （６．１．２）ヒートサイクル試験後の剥離強力

また、金属板積層物品ＡとＢを、－２０℃で３０分、次いで２時間かけて１５０℃まで昇温後、１５０℃で３０分保持した後、再び２時間かけて－２０℃まで降温するサイクルを１サイクルとし、これを１００サイクル繰り返した。ヒートサイクル試験後の物品ＡとＢについて、上記と同様の方法で、剥離強力を測定し、ヒートサイクル試験後の接着性の評価を行った。実用上、剥離強力は、ヒートサイクル試験前後共に４Ｎ／２５ｍｍ以上であることが好ましい。

[0116] （６．２）耐熱試験後の外観

前記ヒートサイクル試験後の物品ＡとＢについて、さらに２６０℃×１５分間保持し、その後の外観を、下記判断基準で目視にて確認した。なお、この耐熱試験は、本発明の積層体が、実際に装置部品として用いられる状態、特にリフローはんだに供される状態を想定している。

最良：フクレ、剥がれが見られない。かつ積層体に外観異常が全く認められない。

良：フクレ、剥がれが見られない。ただし積層体にやや歪みが見られる。

可：フクレもしくは剥がれが見られる。

不可：フクレと剥がれ両方が見られる

[0117] ダイマー酸系ポリアミド樹脂としては、以下のＰ－１～Ｐ－５を用い、ポリオレフィン樹脂としては、Ｐ－６を用い、それぞれ、水性分散体を製造した。

〔ダイマー酸系ポリアミド樹脂Ｐ－１〕

ジカルボン酸成分として、ダイマー酸を１００モル％含有し、ジアミン成分としてエチレンジアミンを１００モル％含有し、酸価が１０．０ｍｇＫＯＨ／ｇ、アミン価が０．１ｍｇＫＯＨ／ｇ、軟化点が１５８℃であるポリアミド樹脂。

[0118] 〔ダイマー酸系ポリアミド樹脂Ｐ－２〕

ジカルボン酸成分として、ダイマー酸を８５モル％、アゼライン酸を１５モル％含有し、ジアミン成分としてピペラジンを５０モル％、エチレンジアミンを５０モル％含有し、酸価が１５．０ｍｇＫＯＨ／ｇ、アミン価が０．３ｍｇＫＯＨ／ｇ、軟化点が１１０℃であるポリアミド樹脂。

[0119] 〔ダイマー酸系ポリアミド樹脂Ｐ－３〕

ジカルボン酸成分として、ダイマー酸を１００モル％含有し、ジアミン成分としてエチレンジアミンを１００モル％含有し、酸価が２０．３ｍｇＫＯＨ／ｇ、アミン価が０．１ｍｇＫＯＨ／ｇ、軟化点が１２９℃であるポリアミド樹脂。

[0120] 〔ダイマー酸系ポリアミド樹脂Ｐ－４〕

ジカルボン酸成分として、ダイマー酸を６０モル％、アゼライン酸を４０モル％含有し、ジアミン成分としてピペラジンを５０モル％、エチレンジアミンを５０モル％含有し、酸価が１０．５ｍｇＫＯＨ／ｇ、アミン価が０．１ｍｇＫＯＨ／ｇ、軟化点が１６５℃であるポリアミド樹脂。

[0121] 〔ダイマー酸系ポリアミド樹脂Ｐ－５〕

ジカルボン酸成分として、ダイマー酸を１００モル％、ジアミン成分としてエチレンジアミンを１００モル％含有し、酸価が１０．０ｍｇＫＯＨ/ｇ、アミン価が１．０ｍｇＫＯＨ/ｇ、軟化点が１６３℃であるポリアミド樹脂。

[0122] 〔ポリオレフィン樹脂Ｐ－６〕

ポリオレフィン樹脂として、住友化学社製「ボンダインＬＸ４１１０」を用いた。

[0123] 〔ダイマー酸系ポリアミド樹脂水性分散体Ｅ－１の製造〕

撹拌機およびヒーター付きの密閉できる耐圧１リットル容ガラス容器に、

７５．０ｇのダイマー酸系ポリアミド樹脂Ｐ－１、３７．５ｇのイソプロパノール（ＩＰＡ）、３７．５ｇのテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、７．２ｇのＮ，Ｎ－ジメチルエタノールアミンおよび２１７．８ｇの蒸留水を仕込んだ。回転速度を３００ｒｐｍで撹拌しながら、系内を加熱し、１２０℃で６０分間加熱攪拌を行った。その後、撹拌しながら室温付近（約３０℃）まで冷却し、１００ｇの蒸留水を追加した後、３００メッシュのステンレス製フィルター（線径０．０３５ｍｍ、平織）でごくわずかに加圧しながらろ過した。得られた水性分散体を１Ｌナスフラスコに入れ、８０℃に加熱した湯浴につけながらエバポレーターを用いて減圧し、ＩＰＡ、ＴＨＦ、水の混合媒体約１００ｇを留去し、乳白色の均一なダイマー酸系ポリアミド樹脂水性分散体Ｅ－１を得た。Ｅ－１の固形分濃度は２０質量％、分散体中の樹脂の数平均粒子径は０．０４０μｍ、ｐＨは１０．４、粘度は３６ｍＰａ・ｓであった。

[0124] 〔ダイマー酸系ポリアミド樹脂水性分散体Ｅ－２の製造〕

撹拌機およびヒーター付きの密閉できる耐圧１リットル容ガラス容器に、７５．０ｇのダイマー酸系ポリアミド樹脂Ｐ－２、９３．８ｇのＩＰＡ、６．０ｇのＮ，Ｎ－ジメチルエタノールアミンおよび２００．３ｇの蒸留水を仕込んだ。回転速度を３００ｒｐｍで撹拌しながら、系内を加熱し、１２０℃で６０分間加熱攪拌を行った。その後、撹拌しながら室温付近（約３０℃）まで冷却し、１３０ｇの蒸留水を追加した後、３００メッシュのステンレス製フィルター（線径０．０３５ｍｍ、平織）でごくわずかに加圧しながらろ過した。得られた水性分散体を１Ｌナスフラスコに入れ、８０℃に加熱した湯浴につけながらエバポレーターを用いて減圧し、ＩＰＡ、水の混合媒体約１３０ｇを留去し、乳白色の均一なダイマー酸系ポリアミド樹脂水性分散体Ｅ－２を得た。Ｅ－２の固形分濃度は２０質量％、分散体中の樹脂の数平均粒子径は０．０５２μｍ、ｐＨは１０．６、粘度は３０ｍＰａ・ｓであった。

[0125] 〔ダイマー酸ポリアミド樹脂水性分散体Ｅ－３の製造〕

ダイマー酸系ポリアミド樹脂水性分散体Ｅ－１の製造において、樹脂Ｐ－１を樹脂Ｐ－３に変更した以外は同様の製造方法で、ダイマー酸系ポリアミド樹脂水性分散体Ｅ－３を得た。Ｅ－３の固形分濃度は２０質量％、分散体中の樹脂の数平均粒子径は０．０５８μｍ、ｐＨは１０．３、粘度は４５ｍＰａ・ｓであった。

[0126] 〔ダイマー酸ポリアミド樹脂水性分散体Ｅ－４の製造〕

撹拌機およびヒーター付きの密閉できる耐圧１リットル容ガラス容器に、１１０．０ｇのダイマー酸系ポリアミド樹脂Ｐ－４、１１０．０ｇのＩＰＡ、１１０．０ｇのＴＨＦ、９．２ｇのＮ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、１１．０gのトルエン、および１９９．８ｇの蒸留水を仕込んだ。回転速度を３００ｒｐｍで撹拌しながら、系内を加熱し、１２０℃で６０分間加熱攪拌を行った。その後、撹拌しながら室温付近（約３０℃）まで冷却し、３３０ｇの蒸留水を追加した後、３００メッシュのステンレス製フィルター（線径０．０３５ｍｍ、平織）でごくわずかに加圧しながらろ過した。得られた水性分散体を１Ｌナスフラスコに入れ、８０℃に加熱した湯浴につけながらエバポレーターを用いて減圧し、ＩＰＡ、ＴＨＦ、トルエン、水の混合媒体約３３０ｇを留去し、乳白色の均一なダイマー酸系ポリアミド樹脂水性分散体Ｅ－４を得た。Ｅ－４の固形分濃度は２０質量％、分散体中の樹脂の数平均粒子径は０．０６５μｍ、ｐＨは１０．３、粘度は８ｍＰａ・ｓであった。

[0127] 〔ダイマー酸ポリアミド樹脂水性分散体Ｅ－５〕

撹拌機およびヒーター付の密閉できる耐圧１リットル容ガラス容器に、７５．０ｇのダイマー酸系ポリアミド樹脂Ｐ－５、３７．５ｇのＩＰＡ、３７．５ｇのＴＨＦ、７．２ｇのＮ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、および２１７．８ｇの蒸留水を仕込んだ。回転速度を３００ｒｐｍで撹拌しながら、系内を加熱し、１２０℃で６０分間加熱攪拌を行った。その後、撹拌しながら室温付近（約３０℃）まで冷却し、１００ｇの蒸留水を追加した後、３００メッシュのステンレス製フィルター（線径０．０３５ｍｍ、平織）でごくわずかに加圧しながらろ過した。得られた水性分散体を１Ｌナスフラスコに

入れ、８０℃に加熱した湯浴につけながらエバポレーターを用いて減圧し、ＩＰＡ、ＴＨＦ、トルエン、水の混合媒体約１００ｇを留去し、乳白色の均一なダイマー酸系ポリアミド樹脂水性分散体Ｅ－５を得た。Ｅ－５の固形分濃度は２０質量％、分散体中の樹脂の数平均粒子径は０．０４５μｍ、ｐＨは１０．６、粘度は５ｍＰａ・ｓであった。

[0128] 〔ポリオレフィン樹脂水性分散体Ｎ－１〕

攪拌機およびヒーター付きの密閉できる耐圧１リットル容ガラス容器に、６０．０ｇのポリオレフィン樹脂Ｐ－６、２８．０ｇのＩＰＡ、１．５ｇのＴＥＡおよび２１０．５ｇの蒸留水をガラス容器内に仕込み、撹拌翼の回転速度を３００ｒｐｍとして撹拌したところ、容器底部には樹脂粒状物の沈澱は認められず、浮遊状態となっていることが確認された。そこでこの状態を保ちつつ、１０分後にヒーターの電源を入れ加熱した。そして系内温度を１４０℃に保ってさらに２０分間撹拌した。その後、水浴につけて、回転速度３００rpmのまま撹拌しつつ室温（約２５℃）まで冷却した後、３００メッシュのステンレス製フィルター（線径０．０３５㎜、平織）で加圧濾過（空気圧０．２ＭＰａ）し、乳白色の均一なポリオレフィン樹脂水性分散体Ｎ－１を得た。

[0129] 樹脂フィルムを構成する樹脂、および樹脂フィルムは下記のものを使用した。

〔半芳香族ポリアミド樹脂Ｔ－１〕

１３４３ｇの１，９－ノナンジアミン（ＮＭＤＡ）、２３７ｇの２－メチル－１，８－オクタンジアミン（ＭＯＤＡ）、１６２７ｇのテレフタル酸（ＴＰＡ）（平均粒径：８０μｍ）（ＮＭＤＡ：ＭＯＤＡ：ＴＰＡ＝８５：１５：９９、モル比）、４８．２ｇの安息香酸（ＢＡ）（ジカルボン成分とジアミン成分の総モル数に対して４．０モル％）、３．２ｇの亜リン酸（ＰＡ）（ジカルボン成分とジアミン成分の合計量に対して０．１質量％）、１１００ｇの水を反応装置に入れ、窒素置換した。さらに、８０℃で０．５時間、毎分２８回転で撹拌した後、２３０℃に昇温した。その後、２３０℃で３

時間加熱した。その後冷却し、反応物を取り出した。該反応物を粉砕した後、乾燥機中において、窒素気流下、２２０℃で５時間加熱し、固相重合してポリマーを得た。そして、シリンダー温度３２０℃の条件下で溶融混練してストランド状に押し出した。その後、冷却、切断して、ペレット状の半芳香族ポリアミド樹脂Ｔ－１を調製した。

[0130] 〔半芳香族ポリアミド樹脂フィルムＦ－１〕

１００質量部の半芳香族ポリアミド樹脂Ｔ－１、および０．２質量部の３，９－ビス［２－｛３－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ｝－１，１－ジメチルエチル］－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５．５］ウンデカン（ＧＡ）（住友化学社製、「スミライザーＧＡ－８０」、熱分解温度３９２℃）をシリンダー温度３２０℃に加熱した、スクリュー経が５０ｍｍである単軸押出機に投入して溶融して、溶融ポリマーを得た。該溶融ポリマーを金属繊維焼結フィルター（日本精線社製、「ＮＦ－１０」、絶対粒径：３０μｍ）を用いて濾過した。その後、３２０℃にしたＴダイよりフィルム状に押出し、フィルム状の溶融物とした。５０℃に設定した冷却ロール上に、該溶融物を静電印加法により密着させて冷却し、実質的に無配向の未延伸フィルム（厚さ：２５０μｍ）を得た。

次に、この未延伸フィルムの両端をクリップで把持しながら、テンター方式同時二軸延伸機（入口幅：１９３ｍｍ、出口幅：６０５ｍｍ）に導いて、同時二軸延伸をおこなった。延伸条件は、予熱部の温度が１２０℃、延伸部の温度が１３０℃、ＭＤの延伸歪み速度が２４００％／分、ＴＤの延伸歪み速度が２７６０％／分、ＭＤの延伸倍率が３．０倍、ＴＤの延伸倍率が３．３倍であった。

そして、同テンター内で、２７０℃で熱固定を行い、フィルムの幅方向に５％の弛緩処理を施し、厚さ２５μｍ、ヘイズ４．２％、全光線透過度８８．０％の二軸延伸フィルムを得た。

得られた二軸延伸半芳香族ポリアミド樹脂フィルムを樹脂フィルムＦ－１

として使用した。

[0131]〔半芳香族ポリアミド樹脂フィルムＦ－２〕

半芳香族ポリアミド樹脂Ｔ－１をナイロン６Ｔ樹脂（三井化学社製　アーレンＥ）に変更した以外は、半芳香族ポリアミド樹脂フィルムＦ－１と同様の操作でフィルムを得た。得られたナイロン６Ｔフィルムを樹脂フィルムＦ－２として使用した。

[0132]〔ポリイミド樹脂フィルムＦ－３〕

樹脂フィルムＦ－３として、ポリイミドフィルム（東レ・デュポン社製カプトン１００Ｈ、厚み２５μｍ）を使用した。

[0133]〔ポリエーテルイミド樹脂フィルムＦ－４〕

樹脂フィルムＦ－４として、ポリエーテルイミドフィルム（三菱樹脂社製スペリオＵＴ、厚み２５μｍ）を使用した。

[0134]〔半芳香族ポリアミド樹脂フィルムＦ－５〕

半芳香族ポリアミド樹脂Ｔ－１を芳香族ナイロン樹脂（ユニチカ社製　ゼコットＸＮ５００）に変更し、半芳香族ポリアミド樹脂フィルムＦ－１と同様の操作でフィルムを得た。得られた芳香族ナイロンフィルムを樹脂フィルムＦ－５として使用した。

[0135]〔透明ポリイミド樹脂フィルムＦ－６〕

樹脂フィルムＦ－６として、ポリイミドフィルム（三菱ガス社製　ネオプリムＬ－３４５０　３０μｍ、ヘイズ１．０％、全光線透過度９１．０％）を使用した。

[0136]〔ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムＦ－７〕

樹脂フィルムＦ－７として、ポリエチレンテレフタレートフィルム（ユニチカ社製　エンブレット　Ｓ-２５、厚み２５μｍ、ヘイズ４．５％、全光線透過度８８％）を使用した。

[0137]〔ナイロン６樹脂フィルムＦ－８〕

樹脂フィルムＦ－８として、ナイロン６フィルム（ユニチカ社製　エンブレムＯＮ－２５、厚み２５μｍ、ヘイズ４．０％、全光線透過度８８％）を

使用した。

[0138] 〔ナイロン６，６樹脂フィルムＦ－９〕

半芳香族ポリアミド樹脂Ｔ－１をナイロン６，６樹脂（宇部興産社製　ＵＢＥナイロン６６）に変更し、半芳香族ポリアミド樹脂フィルムＦ－１と同様の操作でフィルムを得た。得られたナイロン６，６フィルムを樹脂フィルムＦ－９として使用した。

[0139] 〔ポリエーテルエーテルケトン樹脂フィルムＦ－１０〕

樹脂フィルムＦ－１０として、ポリエーテルエーテルケトンフィルム（クラボウ社製　ＥＸＰＥＥＫ、厚み２５μｍ）を使用した。

[0140] 実施例１

ダイマー酸系ポリアミド樹脂水性分散体Ｅ－１と、オキサゾリン基含有高分子水溶液（日本触媒社製、エポクロスＷＳ－７００、固形分濃度２５質量％）とを、それぞれの固形分が１００質量部／１０質量部の割合になるように配合し、室温で５分間混合攪拌して接着層形成用塗剤を得た。

得られた塗剤を半芳香族ポリアミド樹脂フィルムＦ－１に乾燥後厚み３μｍで塗布し、１５０℃、３０秒の条件で乾燥し、積層体を得た。

（ポリイミドフィルムの接着）

得られた積層体の接着層表面に、被着体としてポリイミドフィルム（東レ・デュポン社製　カプトン１００Ｈ、厚み２５μｍ）を重ね合わせ、ヒートプレス機（シール圧０．２ＭＰａ、２００℃、１０分間）でプレスし、積層体にポリイミドフィルムを接着した物品を得た。

（ハードコート層の積層）

得られた積層体の接着層表面に、ハードコート層形成用塗液（アクリル系ハードコート樹脂（大日精化社製　セイカビームＥＸＦ０１ＢＰＨＣ））を硬化後の厚み３μｍで塗布し、低圧水銀灯ＵＶキュア装置（東芝ライテック社製　４０ｍＷ／ｃｍ　一灯式）でキュアリングを行い、積層体に被着体としてハードコート層を積層した物品（ハードコートフィルム）を得た。

（金属板の積層）

得られた積層体の接着層表面に、金属板としての電解銅箔（古河電工社製、表面ＣＴＳ処理、厚み１８μｍ）を重ね合わせ、ヒートプレス機（１８０℃、１５分間、２ＭＰａ）でプレスし、金属板、接着層、樹脂フィルムの順から構成される物品Ａ（１８０℃×１５ｍｉｎプレス品）を得た。

またヒートプレス機（２００℃、１２０分間、２ＭＰａ）でプレスし、金属板、接着層、樹脂フィルムの順から構成される物品Ｂ（２００℃×１２０ｍｉｎプレス品）を得た。

なお、実施例１Ｂにおいて、金属板として、アルミニウム箔（東洋アルミニウム社製、Ａ１Ｎ３０、厚み１５μｍ）を使用し、実施例１Ｃにおいては、ステンレス箔（日新製鋼社製、ＳＵＳ－３０４－Ｈ－ＴＡ、厚み２０μｍ）を使用した。

[0141] 実施例２～１５、比較例１～９

水性分散体の種類、架橋剤の種類と固形分量、また樹脂フィルムの種類が表１記載のものになるようにした以外は実施例１と同様の操作を行って、接着剤形成用塗剤、積層体、物品を得た。なお、実施例８、９においては、架橋剤の水溶液として、エポキシ基含有高分子水溶液（ＡＤＥＫＡ社製、アデカレジンＥＭ－０５１Ｒ、固形分濃度４９．８質量％）を使用し、実施例１０においては、架橋剤の分散体として、カルボジイミド基含有高分子分散体（日清紡ケミカル社製、カルボジライトシリーズＥ－０１、固形分濃度４０質量％）を使用した。

また、比較例８においては、水性分散体の代わりにエポキシ樹脂を使用しており、具体的には、エポキシ樹脂（三菱ケミカル社製ｊＥＲ１００１）１００部と、硬化剤としてのジアミノジフェニルスルホン（東京化成工業社製）２０部とを、メチルエチルケトン（東京化成工業株式会社製）に溶解分解させて、濃度４０％の接着剤を得た。比較例９においては、ホットメルト樹脂（テクノアルファ社製ＳＴＡＹＳＴＩＫ＃３８３）を加温後、厚み１５μｍとなるようにし、実施例１と同様にして積層体を得た。

[0142] 実施例１６

半芳香族ポリアミド樹脂Ｔ－１を、シリンダー温度を２９５℃（前段）、３２０℃（中段）および３２０℃（後段）に設定した６５ｍｍ単軸押出機に投入して溶融し、３２０℃に設定したＴダイよりフィルム状に押し出し、循環オイル温度を５０℃に設定した冷却ロール上に、静電印加法により押し付けて密着させて冷却し、厚さ２４０μｍの実質的に無配向の未延伸フィルムＡを得た。なお、冷却ロールは、表面にセラミック（Al_2O_3）を０．１５ｍｍ厚に被覆したものを用いた。また、ロール表面とフィルムとが接触する点よりも上流側にカーボンブラシを２つ並べて冷却ロールに接触させ、カーボンブラシのホルダーを接地することにより、セラミック被覆層の表面を除電した。電極には、直径０．２ｍｍのタングステン線を用い、３００Ｗ（１５ｋＶ×２０ｍＡ）の直流高圧発生装置で６．５ｋＶの電圧を印加した。

次に、実施例１記載の方法で調製した接着層形成用塗剤を、グラビアロールで８．０ｇ／ｍ^{2}となるように、未延伸フィルムＡの片面に塗布した後、未延伸フィルムＡの両端をクリップで把持しながら、テンター方式同時二軸延伸機（日立製作所社製）に導いて、予熱部温度１２５℃、延伸部温度１３０℃、縦延伸歪み速度２４００％／ｍｉｎ、横延伸歪み速度２７６０％／ｍｉｎ、縦方向延伸倍率３．０倍、横方向延伸倍率３．３倍で同時二軸延伸した。そして、同テンター内で２８５℃の熱固定を行い、フィルムの幅方向に５％の弛緩処理を施した後、均一に徐冷し、フィルム両端をクリップから解放し、耳部をトリミングして、幅０．５ｍで長さ５００ｍを巻取り、厚さ２５μｍの二軸延伸された半芳香族ポリアミドフィルム上に、厚さ１５０ｎｍの接着層が設けられた積層体を得た。

[0143] 実施例１７

実施例１６と同様にして、未延伸フィルムＡを得た。この未延伸フィルムＡをロール式縦延伸機で１０５℃の条件下、３．０倍に延伸して縦延伸フィルムＢを得た。

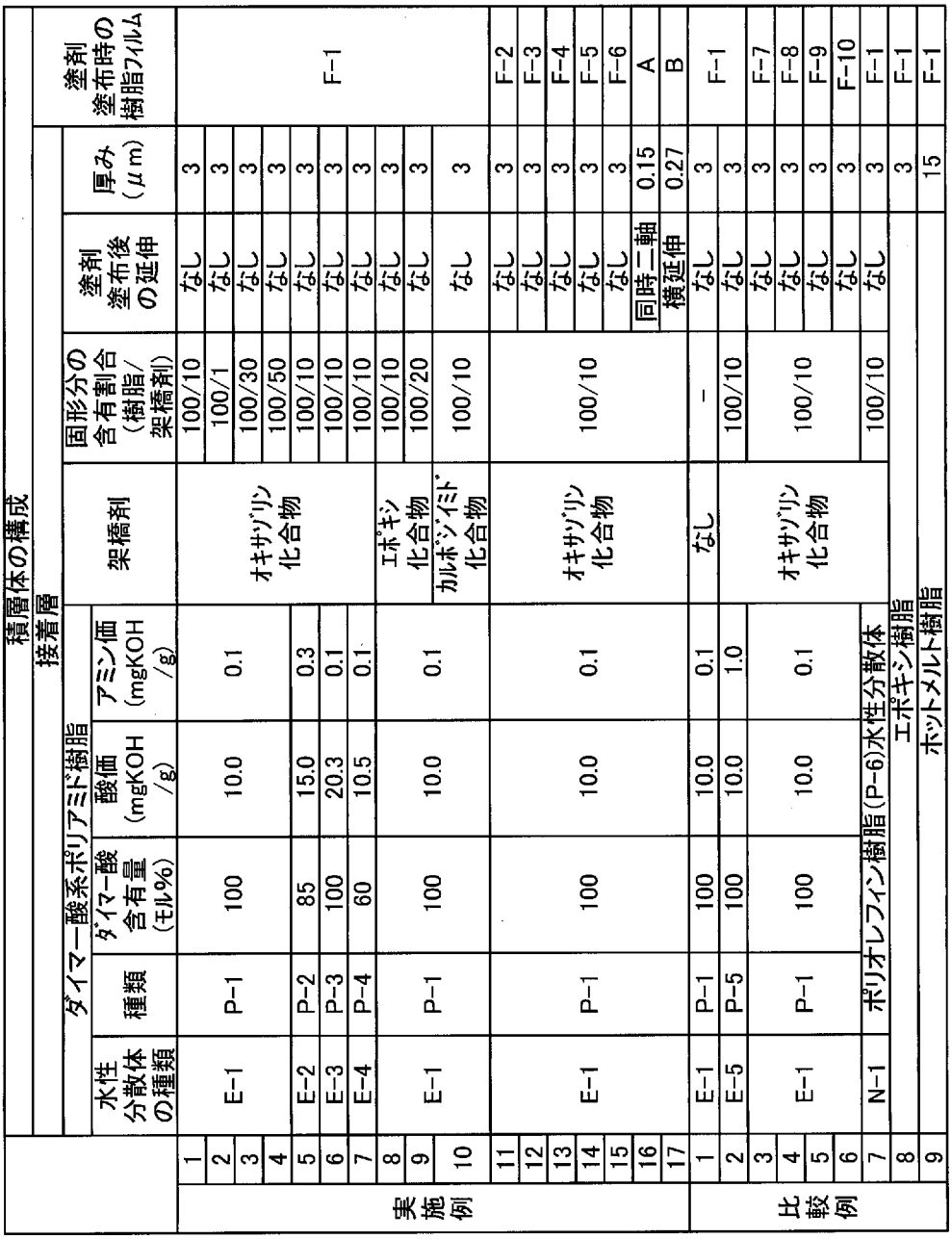
次いで、実施例１記載の方法で調製した接着層形成用塗剤を、縦延伸フィルムＢの表面にグラビアロールで６．０ｇ／ｍ^{2}となるように塗布したのち、

その後連続的にフィルムの端部をフラット式延伸機のクリップに把持させ、１４０℃の条件下、横３．３倍に延伸を施し、その後、横方向の弛緩率を５％として、２８５℃で熱固定を行い、接着層が設けられた厚さ２５μｍの積層体を得た。

[0144] 実施例、比較例の積層体における接着層の構成、樹脂フィルムの種類を表１に、得られた積層体の密着性、全光線透過率、ヘイズの評価結果、また、積層体に、被着体としてポリイミドフィルムを接着した物品の特性を表２示す。

[0145]

[表1]



		積層体の構成										
		接着層										塗剤塗布時の樹脂フィルム
		ダイマー酸系ポリアミド樹脂					架橋剤	固形分の含有割合（樹脂/架橋剤）	塗剤塗布後の延伸	厚み（μm）	
		水性分散体の種類	種類	ダイマー酸含有量（モル%）	酸価（mgKOH/g）	アミン価（mgKOH/g）					
実施例	1	E-1	P-1	100	10.0	0.1	オキサゾリン化合物	100/10	なし	3	F-1
	2							100/1	なし	3	
	3							100/30	なし	3	
	4							100/50	なし	3	
	5	E-2	P-2	85	15.0	0.3		100/10	なし	3	
	6	E-3	P-3	100	20.3	0.1		100/10	なし	3	
	7	E-4	P-4	60	10.5	0.1		100/10	なし	3	
	8	E-1	P-1	100	10.0	0.1	エポキシ化合物	100/10	なし	3	
	9							100/20	なし	3	
	10						カルボジイミド化合物	100/10	なし	3	
	11	E-1	P-1	100	10.0	0.1	オキサゾリン化合物	100/10	なし	3	F-2
	12								なし	3	F-3
	13								なし	3	F-4
	14								なし	3	F-5
	15								なし	3	F-6
	16								同時二軸	0.15	A
	17								横延伸	0.27	B
比較例	1	E-1	P-1	100	10.0	0.1	なし	–	なし	3	F-1
	2	E-5	P-5	100	10.0	1.0	オキサゾリン化合物	100/10	なし	3	
	3	E-1	P-1	100	10.0	0.1		100/10	なし	3	F-7
	4								なし	3	F-8
	5								なし	3	F-9
	6								なし	3	F-10
	7	N-1	ポリオレフィン樹脂(P-6)水性分散体					100/10	なし	3	F-1
	8	エポキシ樹脂								3	F-1
	9	ホットメルト樹脂								15	F-1

[0146]

[表2]

		積層体の特性				ポリイミドフィルム接着物品の特性					
		密着性	透明性			耐熱性				耐ヒートサイクル性	
							熱間接着性				
		残存率（%）	全光線透過度（%）	ヘイズ（%）	接着性（N/25mm）	接着性（N/25mm）	維持率（%）	接着性（N/25mm）	維持率（%）	接着性（N/25mm）	維持率（%）
実施例	1	100	87.3	4.5	6.0	5.4	90.0	4.8	80.0		
	2	97	87.7	4.3	6.5	4.0	61.5	3.5	53.8		
	3	98	87.4	4.6	5.2	4.5	86.5	4.1	78.8		
	4	97	75.4	6.5	4.5	3.3	73.3	2.7	60.0		
	5	90	87.3	4.7	4.8	4.0	83.3	3.6	75.0		
	6	83	87.1	4.4	4.5	3.5	77.8	2.8	62.2		
	7	86	87.8	4.6	4.3	3.6	83.7	2.5	58.1		
	8	97	87.5	4.5	4.5	3.0	66.7	3.1	68.9		
	9	98	87.3	4.7	4.0	2.9	72.5	2.6	65.0		
	10	98	87.3	4.6	4.3	3.2	74.4	3.0	69.8		
	11	81	87.0	4.7	4.8	3.8	79.2	3.6	75.0		
	12	85	89.1	3.5	5.4	4.4	81.5	4.2	77.8		
	13	84	87.3	4.5	4.3	3.4	79.1	3.0	69.8		
	14	100	87.2	4.4	5.8	5.4	93.1	4.6	79.3		
	15	81	90.3	1.5	4.8	3.7	77.1	3.5	72.9		
	16	100	88.5	4.0	–	–	–	–	–		
	17	100	88.1	4.1	–	–	–	–	–		
比較例	1	90	87.5	4.2	2.3	1.5	65.2	0.2	8.7		
	2	84	87.4	4.6	3.5	2.5	71.4	2.0	57.1		
	3	89	86.5	4.9	5.5	2.6	47.3	1.2	21.8		
	4	55	87.0	4.7	1.5	0.9	60.0	0.1	6.7		
	5	60	87.0	4.8	1.7	1.2	70.6	0.2	11.8		
	6	63	87.0	4.0	3.0	1.5	50.0	1.8	60.0		
	7	90	87.3	4.4	2.0	0.5	25.0	1.5	75.0		
	8	65	80.0	5.0	3.5	2.8	80.0	2.6	74.3		
	9	50	79.9	5.5	2.5	1.1	44.0	0.8	32.0		

[0147] 表１に示すように、実施例において得られた積層体は、半芳香族ポリアミドやポリイミド系樹脂からなるフィルムの少なくとも片面に、本発明で規定するダイマー酸系ポリアミド樹脂と架橋剤とからなる接着層が設けられたものであり、表２に示すように、樹脂フィルムと接着層は良好な密着性を示し、積層体の接着層にポリイミドフィルムを短時間の熱圧着工程で接着した物品は、常温時および高温時においても良好な接着性を示した。中でも、架橋剤としてオキサゾリン化合物を用いた場合に、最も接着性が良好であった。

[0148] 一方、接着層に架橋剤を含まない積層体（比較例１）は、接着層と樹脂フィルムとの密着性は良好であるが、ポリイミドフィルム接着物品は、接着性

、耐熱性が劣っていた。

接着層におけるダイマー酸系ポリアミド樹脂のアミン価が本発明で規定する範囲を超える積層体（比較例２）は、ポリイミドフィルム接着物品において、接着性に劣っていた。

また、樹脂フィルムを構成する樹脂にポリエチレンテレフタレートを用いた場合（比較例３）、耐熱性に劣っていた。

樹脂フィルムを構成する樹脂にナイロン６、ナイロン６，６、ポリエーテルエーテルケトンを用いた場合（比較例４、５、６）、密着性、接着性、耐熱性に劣っていた。

ダイマー酸系ポリアミド樹脂の代わりにポリオレフィン樹脂の水性分散体を用いて接着層を設けた積層体（比較例７）は、ポリイミドフィルム接着物品において、接着性、耐熱性に劣っていた。

ダイマー酸系ポリアミド樹脂の代わりにエポキシ樹脂接着剤を用いて接着層を設けた積層体（比較例８）は、密着性、接着性に劣っていた。

ダイマー酸系ポリアミド樹脂の代わりにホットメルト樹脂を用いて接着層を設けた積層体（比較例９）は、密着性、接着性、耐熱性に劣っていた。

[0149] 実施例、比較例における積層体に、被着体としてハードコート層を接着した物品の特性を、それぞれ表３に示す。

[0150]

[表3]

ハードコート層接着物品（ハードコートフィルム）の特性

		樹脂フィルム／接着層		積層体全体		耐屈曲性	透明性		干渉縞	耐傷性	
		密着性	耐湿熱性	密着性	耐湿熱性		全光線透過度（%）	ヘイズ（%）		鉛筆硬度	耐スチールウール性
		残存率（%）	残存率（%）	残存率（%）	残存率（%）						傷の数（本）
実施例	1	100	100	100	100	A	90.1	3.4	良	2H	0
	3	98	96	97	95	A	90.2	3.5	良	H	2
	5	97	95	97	96	A	90.1	3.7	良	H	1
	6	89	87	90	85	B	90.0	3.3	良	H	10
	15	98	97	98	97	A	91.0	1.0	良	H	1
	16	100	100	100	100	A	90.3	3.2	良	2H	0
	17	100	100	100	100	A	90.2	3.3	良	2H	0
比較例	1	95	75	84	50	E	90.4	3.0	良	H	1
	3	94	91	97	89	G	88.5	5.4	不可	2H	0
	4	55	54	50	49	C	89.0	4.3	良	–	–

–：樹脂フィルム／接着層の密着性または積層体全体の密着性が不十分なため、層間での剥離（ズレ）が起こり測定できなかった。

[0151] 表３に示すように、実施例１、３、５～６、１５や、インライン方式で形成した実施例１６、１７の積層体の接着層にハードコート層を接着した物品は、樹脂フィルムと接着層、および積層体全体で良好な密着性を示し、透明性、耐屈曲性が良好であり、ハードコート層の耐傷性も良好であった。

一方、接着層に架橋剤を含まない積層体（比較例１）の接着層にハードコ

ート層を接着した物品は、積層体全体の密着性に劣り、耐屈曲性試験ではハードコート層の剥がれや浮きが生じ耐屈曲性に劣っていた。

また、樹脂フィルムを構成する樹脂にポリエチレンテレフタレートを用いた場合（比較例３）、ハードコート層を接着した物品は、耐屈曲性試験では折れ痕、割れ、白化が生じ耐屈曲性に劣り、干渉縞が非常に目立ち外観が不良であった。

樹脂フィルムを構成する樹脂にナイロン６を用いた場合（比較例４）、接着層は樹脂フィルムとの密着性に劣っており、樹脂フィルムと接着層の層間でズレが生じ、耐傷性試験を実施できなかった。

[0152] 実施例、比較例における積層体に、被着体として金属板を接着した物品の特性を、それぞれ表４に示す。

[0153]

[表4]

		金属板接着物品の特性								
		金属板	物品A（180℃×15minプレス品）			物品B（200℃×120minプレス品）				
		金属種類	剥離強力（N/25mm）		耐熱試験後の外観	剥離強力（N/25mm）		耐熱試験後の外観
			ヒートサイクル試験前	ヒートサイクル試験後		ヒートサイクル試験前	ヒートサイクル試験後	
実施例	1A	銅	10.2	9.6	最良	11.4	10.8	最良
	1B	アルミ	9.2	8.6	最良	10.3	9.8	最良
	1C	ステンレス	8.4	7.8	最良	9.6	9.0	最良
	5	銅	8.4	6.6	良	9.6	7.8	良
	7	銅	7.8	6.6	良	9.0	7.8	良
比較例	7	銅	2.1	0.8	不可	2.3	1.1	不可
	8	銅	1.8	0.6	可	3.6	2.4	良
	9	銅	1.2	測定不可	不可	測定不可	実施できず	実施できず

[0154] 表４に示すように、実施例１、５、７の積層体の接着層に金属板を接着した物品Ａは、２００℃、１２０ｍｉｎの高温、長時間の熱圧着工程により得られた物品Ｂと比較して明らかなように、１８０℃、１５ｍｉｎという短時間の加熱圧着工程でも優れた接着性を示し、ヒートサイクル試験後においても、接着性は維持され、フクレや剥がれが生じないものであった。

一方、接着層を構成する樹脂がポリオレフィン樹脂である場合（比較例７）、接着性で劣るものであり、ヒートサイクル試験後の物品には、フクレと

剥がれ両方が見られた。

接着層を構成する樹脂がエポキシ樹脂である場合（比較例８）、金属板積層時のプレス温度が低く、プレス時間が短い物品Ａは、接着性が低く、ヒートサイクル試験後にフクレや剥がれが生じており、また、金属板積層時のプレス温度を高め、プレス時間を長くした物品Ｂは、ヒートサイクル試験後にフクレや剥がれが生じなかったが、接着性が低いものであった。

接着層がホットメルト樹脂である場合（比較例９）、接着層の耐熱性が低いため物品Ａのヒートサイクル試験後は接着層が積層体から溶け出てきたため剥離強力を測定することができず、ヒートサイクル試験後の物品には、フクレと剥がれ両方が見られた。また、金型板積層時のプレス温度を高め、プレス時間を長くした物品Ｂの作製時に接着層が積層体から溶け出てきたため、剥離強力を測定することができず、ヒートサイクル試験は実施できなかった。

請求の範囲

[請求項1] 樹脂フィルムの少なくとも片面に接着層が設けられた積層体であり、

樹脂フィルムを構成する樹脂が、半芳香族ポリアミドおよび／またはポリイミド系樹脂であって、

接着層が、アミン価が１．０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満であるダイマー酸系ポリアミド樹脂と、架橋剤とを含有することを特徴とする積層体。

[請求項2] ダイマー酸系ポリアミド樹脂１００質量部に対し、架橋剤を０．５～５０質量部含有することを特徴とする請求項１記載の積層体。

[請求項3] 架橋剤が、オキサゾリン化合物であることを特徴とする請求項１または２記載の積層体。

[請求項4] ダイマー酸系ポリアミド樹脂は、酸価が１～２０ｍｇＫＯＨ／ｇであることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の積層体。

[請求項5] 請求項１～４のいずれかに記載の積層体と被着体とが接着されてなる物品。

[請求項6] 被着体がハードコート層である請求項５記載の物品。

[請求項7] ヘイズが５．０％以下であることを特徴とする請求項５または６記載の物品。

[請求項8] 前記物品がフレキシブルディスプレイ用物品であることを特徴とする請求項５～７のいずれかに記載の物品。

[請求項9] 被着体が金属である請求項５記載の物品。

[請求項10] 前記物品がフレキシブルプリント基板またはセンサー部品であることを特徴とする請求項５または９記載の物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/033379

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C09J177/06(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, B32B37/12(2006.01)i, C08K5/35(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C09J1/00-201/10, B32B27/34, 37/12, C08K5/35, C08L77/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Japanese Published Examined Utility Model Applications	1922-1996
Japanese Published Unexamined Utility Model Applications	1971-2017
Japanese Examined Utility Model Registrations	1996-2017
Japanese Registered Utility Model Specifications	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-232413 A (UNITIKA LTD.) 29 November 2012, claims 1, 2, 4, paragraphs [0001], [0002], [0006]-[0019], [0038]-[0047], [0049], [0051], [0054], [0055], examples 1-6, 9, 11, table 1 (Family: none)	1-5, 9, 10 6-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 November 2017 (13.11.2017)	28 November 2017 (28.11.2017)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/033379

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2016/001949 A1 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 07 January 2016, claims 1, 2, 18, 19, 21, paragraphs [0001], [0028]-[0030], [0078], [0104], [0106], [0107], [0116], [0117], [0127], [0128], [0130]-[0132], [0146], [0147], [0150], [0151], [0167], [0169], tables 1, 2, 4, 5, synthesis examples 3-5, 8, 14, 19, examples 3-5, 8, 14, 19 & US 2017/0158817 A1, claims 1, 2, 18, 19, 21, paragraphs [0001], [0088]-[0094], [0177], [0219]-[0222], [0224]-[0226], [0246]-[0248], [0260]-[0266], [0282], [0283], [0291], [0293], tables 1, 2, 4, 5, synthesis examples 3-5, 8, 14, 19, examples 3-5, 8, 14, 19 & EP 3165554 A1	1, 2, 4, 5, 9, 10 6-8
A	JP 2007-321083 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 13 December 2007, entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2012-224713 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 15 November 2012, entire text (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０３３３７９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09J177/06(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, B32B37/12(2006.01)i, C08K5/35(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09J1/00-201/10, B32B27/34,37/12, C08K5/35, C08L77/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2012-232413 A (ユニチカ株式会社) 2012.11.29, 請求項 1,2,4, 段落[0001],[0002],[0006]-[0019],[0038]-[0047],[0049],[0051],[0054],[0055], 実施例 1-6,9,11, 表 1 (ファミリーなし)	1-5,9,10 6-8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１３．１１．２０１７	２８．１１．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｚ　３８３６
田澤　俊樹
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	WO 2016/001949 A1（東洋インキＳＣホールディングス株式会社） 2016.01.07，請求項 1,2,18,19,21，段落[0001],[0028]-[0030], [0078],[0104],[0106],[0107],[0116],[0117],[0127],[0128], [0130]-[0132],[0146],[0147],[0150],[0151],[0167],[0169], 表 1,2,4,5，合成例 3-5,8,14,19，実施例 3-5,8,14,19 & US 2017/0158817 A1，請求項 1,2,18,19,21，段落[0001], [0088]-[0094],[0177],[0219]-[0222],[0224]-[0226], [0246]-[0248],[0260]-[0266],[0282],[0283],[0291],[0293], 表 1,2,4,5，合成例 3-5,8,14,19，実施例 3-5,8,14,19 & EP 3165554 A1	1,2,4,5,9,10 6-8
A	JP 2007-321083 A（東洋インキ製造株式会社）2007.12.13，全文 （ファミリーなし）	1-10
A	JP 2012-224713 A（住友電気工業株式会社）2012.11.15，全文 （ファミリーなし）	1-10