



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114430769 A

(43) 申请公布日 2022. 05. 03

(21) 申请号 202080066283.3

(22) 申请日 2020.09.28

(30) 优先权数据

2019-177179 2019.09.27 JP

2020-064107 2020.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.03.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/036677 2020.09.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/060560 JA 2021.04.01

(71) 申请人 大日本印刷株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 小林笃弘 高坂洋介 福田贵之

本田和也 山本佳奈 小川善正

佐藤纯 古井玄 山田庆祐

川口纱绪里

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 王博 庞东成

(51) Int.Cl.

G09D 175/14 (2006.01)

G09D 151/08 (2006.01)

G02B 1/04 (2006.01)

G09F 9/33 (2006.01)

B32B 27/06 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)

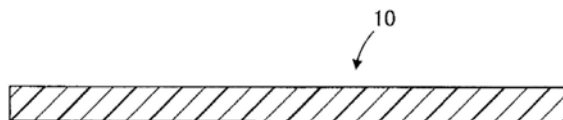
权利要求书1页 说明书30页 附图3页

(54) 发明名称

树脂层、光学膜和图像显示装置

(57) 摘要

根据本发明的一个方式,提供树脂层(10),其为用于图像显示装置的树脂层(10),其中,树脂层(10)在25°C、500Hz以上1000Hz以下的频段的剪切储能模量 G' 为30MPa以上200MPa以下,树脂层(10)的玻璃化转变温度为50°C以上。



1. 一种树脂层,其为用于图像显示装置的树脂层,其中,
所述树脂层在25℃、500Hz以上1000Hz以下的频段的剪切储能模量G'为30MPa以上200MPa以下,
所述树脂层的玻璃化转变温度为50℃以上。
2. 如权利要求1所述的树脂层,其中,膜厚为20μm以上150μm以下。
3. 一种光学膜,其为可折叠的层积结构的光学膜,
其至少具备权利要求1或2所述的树脂层。
4. 如权利要求3所述的光学膜,其进一步具备设置于所述树脂层的一个面侧的功能层。
5. 如权利要求3或4所述的光学膜,其进一步具备设置于所述树脂层的一个面侧的树脂基材。
6. 如权利要求3至5中任一项所述的光学膜,其中,对于所述光学膜而言,在23℃的环境下反复进行10万次按照所述光学膜的相向的边部的间隔为10mm的方式折叠180°的试验时,不产生裂纹或断裂。
7. 如权利要求6所述的光学膜,其中,对于所述光学膜而言,在-40℃的环境下反复进行10万次按照所述光学膜的相向的边部的间隔为10mm的方式折叠180°的试验时,不产生裂纹或断裂。
8. 一种图像显示装置,其具备:
显示元件;和
配置于相较于所述显示元件更靠近观察者侧的位置的权利要求1或2所述的树脂层或者权利要求3至7中任一项所述的光学膜。
9. 如权利要求8所述的图像显示装置,其中,所述显示元件为有机发光二极管元件。

树脂层、光学膜和图像显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂层、光学膜和图像显示装置。

背景技术

[0002] 以往,已知智能手机、平板终端等图像显示装置,但目前正在开发可折叠的图像显示装置。通常,智能手机、平板终端等都覆盖有保护玻璃,但玻璃通常虽然硬度优异,但是难以弯曲,因此在将保护玻璃用于图像显示装置的情况下,折叠时产生裂纹的可能性高。因此,对于可折叠的图像显示装置,正在研究使用由树脂构成的光学膜来代替保护玻璃(例如,参见专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2016-125063号公报

发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 在这种可折叠的图像显示装置中使用的光学膜中,有时会对光学膜的表面施加冲击,因此还要求具有耐冲击性。此处,在对光学膜的表面施加冲击时,光学膜的表面有时会凹陷。因此,目前要求在对光学膜的表面施加冲击时可抑制膜表面的凹陷的耐冲击性。

[0008] 但是,对于光学膜来说,现状是无法获得在对光学膜的表面施加冲击时可抑制膜表面的凹陷的耐冲击性。

[0009] 另外,对于图像显示装置,需要考虑在各种环境下使用。具体而言,例如不仅需要考虑到室温(例如23℃)环境下使用,还需要考虑到低温(例如-40℃)环境下使用。因此,对于图像显示装置中使用的光学膜,也不仅需要考虑到室温环境下使用,还需要考虑到低温环境下使用。

[0010] 但是,即便是在室温环境下的折叠试验中不会产生裂纹的光学膜,若在低温环境下进行折叠试验,柔软性也会受损,因此也有可能产生裂纹。

[0011] 本发明是为了解决上述问题而进行的。即,其目的在于提供一种树脂层、具备该树脂层的光学膜和图像显示装置,该树脂层具有良好的耐冲击性,并且不仅在室温环境下具有良好的折叠性,而且在低温环境下也具有良好的折叠性。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本发明包括以下方案。

[0014] [1]一种树脂层,其为用于图像显示装置的树脂层,其中,上述树脂层在25℃、500Hz以上1000Hz以下的频段的剪切储能模量 G' 为30MPa以上200MPa以下,上述树脂层的玻璃化转变温度为50℃以上。

[0015] [2]如上述[1]所述的树脂层,其中,膜厚为20 μm 以上150 μm 以下。

[0016] [3]一种光学膜,其为可折叠的层积结构的光学膜,其至少具备上述[1]或[2]所述

的树脂层。

[0017] [4]如上述[3]所述的光学膜,其进一步具备设置于上述树脂层的一个面侧的功能层。

[0018] [5]如上述[3]或[4]所述的光学膜,其进一步具备设置于上述树脂层的一个面侧的树脂基材。

[0019] [6]如上述[3]~[5]中任一项所述的光学膜,其中,对于上述光学膜而言,在23℃的环境下反复进行10万次按照上述光学膜的相向的边部的间隔为10mm的方式折叠180°的试验时,不产生裂纹或断裂。

[0020] [7]如上述[6]所述的光学膜,其中,对于上述光学膜而言,在-40℃的环境下反复进行10万次按照上述光学膜的相向的边部的间隔为10mm的方式折叠180°的试验时,不产生裂纹或断裂。

[0021] [8]一种图像显示装置,其具备:显示元件;和配置于相较于上述显示元件更靠近观察者侧的位置的上述[1]或[2]所述的树脂层或者上述[3]~[7]中任一项所述的光学膜。

[0022] [9]如上述[8]所述的图像显示装置,其中,上述显示元件为有机发光二极管元件。

[0023] 发明的效果

[0024] 根据本发明,可以提供一种树脂层、具备该树脂层的光学膜和图像显示装置,该树脂层具有良好的耐冲击性,并且不仅在室温环境下具有良好的折叠性,而且在低温环境下也具有良好的折叠性。

附图说明

[0025] 图1是实施方式的树脂层的示意性结构图。

[0026] 图2是测定剪切储能模量 G' 和玻璃化转变温度 T_g 时使用的固体剪切用夹具的示意性结构图。

[0027] 图3是实施方式的光学膜的示意性结构图。

[0028] 图4(A)~图4(C)是示意性地示出连续折叠试验的情况的图。

[0029] 图5是实施方式的其他光学膜的示意性结构图。

[0030] 图6是实施方式的图像显示装置的示意性结构图。

具体实施方式

[0031] 以下,参照附图对本发明的实施方式的树脂层、光学膜和图像显示装置进行说明。在本说明书中,“膜”、“片”等术语仅是基于呼称的不同,相互没有区别。因此,例如,“膜”也包括被称为片的构件的含义使用。图1是本实施方式的树脂层的示意性结构图,图2是测定剪切储能模量 G' 和玻璃化转变温度 T_g 时使用的固体剪切用夹具的示意性结构图,图3是本实施方式的光学膜的示意性结构图,图4(A)~图4(C)是示意性地示出连续折叠试验的情况的图,图5是本实施方式的其他光学膜的示意性结构图。

[0032] <<<树脂层>>>

[0033] 图1所示的树脂层10用于图像显示装置。本说明书中的“树脂层”是指包含树脂的单层结构的层。树脂层10由具有透光性的树脂构成,是具有冲击吸收性的层。树脂层10可以作为单一树脂层10使用,也可以组装到在树脂层10层积有后述功能层31的光学膜30或具备

后述树脂基材51的光学膜50中来使用。另外,在树脂层10可以贴附有防粘膜。

[0034] 树脂层10在25℃、500Hz以上1000Hz以下的频段的剪切储能模量 G' 为30MPa以上200MPa以下。若树脂层10的剪切储能模量 G' 为30MPa以上,则在对树脂层10的表面施加冲击时能够抑制树脂层10的表面的变形,并且能够抑制树脂层10的硬度降低。另外,若树脂层10的剪切储能模量 G' 为200MPa以下,则在室温下折叠树脂层10的情况下树脂层10不易破裂。从进一步抑制对树脂层10的表面施加冲击时的树脂层10的表面变形、并且进一步抑制树脂层10的硬度降低的方面出发,树脂层10的上述剪切储能模量 G' 的下限优选为40MPa以上、50MPa以上、或80MPa以上。树脂层10的上述剪切储能模量 G' 的上限优选为190MPa以下、180MPa以下、或150MPa以下。

[0035] 剪切储能模量 G' 可以通过动态粘弹性测定装置(DMA)进行测定。在通过动态粘弹性测定装置(DMA)测定树脂层10的剪切储能模量 G' 时,首先,将树脂层10冲切成10mm×5mm的长方形,得到样品S1(参照图2)。然后,准备2片该样品S1,安装至作为动态粘弹性测定装置(例如,产品名“Rheogel-E4000”、株式会社UBM制造)的附件的固体剪切用夹具。具体而言,如图2所示,固体剪切用夹具20具备厚度1mm的1片金属制的固体剪切板21(中板)和配置于该固体剪切板21的两侧的2个L型金属零件22(外板),在固体剪切板21与一个L型金属零件22之间夹持一个样品S,并且利用固体剪切板21与另一个L型金属零件22夹持另一个样品S1。然后,利用螺钉23紧固L型金属零件22之间,固定样品S1。接下来,将由上部夹头和下部夹头构成的拉伸试验用夹头安装至动态粘弹性测定装置(产品名“Rheogel-E4000”、株式会社UBM制造)后,将固体剪切用夹具以夹头间距离20mm安装于上部夹头与下部夹头之间。夹头间距离为上部夹头与下部夹头之间的距离。并且,将设定温度设为25℃,以2℃/min进行升温。在该状态下,一边固定固体剪切板21一边对2个L型金属零件22施加应变量1%且频率500Hz以上1000Hz以下的范围的纵向振动,并且进行25℃下的固体的动态粘弹性测定,测定树脂层10的剪切储能模量 G' 。此处,关于树脂层10在500Hz以上1000Hz以下的频段的剪切储能模量 G' ,分别对L型金属零件22施加频率为500Hz、750Hz、950Hz的纵向振动,在各个频率下测定树脂层10的剪切储能模量 G' ,求出这些剪切储能模量 G' 的算术平均值,进而重复3次该测定,对分别得到的3个算术平均值进一步进行算术平均,为所得到的值。需要说明的是,以上,设为500Hz以上1000Hz以下的频段的原因在于,该频段的频率是使物体从几十厘米的高度自由下落时树脂层10的表面变形几微米至几十微米的频率。

[0036] 树脂层10的玻璃化转变温度 T_g 为50℃以上。若树脂层10的玻璃化转变温度 T_g 为50℃以上,即便在室温(例如23℃)和低温(例如-40℃)下,树脂层10的状态也不会变化,因此能够维持良好的折叠性。树脂层10的玻璃化转变温度 T_g 的下限也可以为53℃以上、55℃以上、或60℃以上。另外,从确保耐冲击性的方面出发,树脂层10的玻璃化转变温度 T_g 的上限也可以为90℃以下。

[0037] 玻璃化转变温度 T_g 可以通过动态粘弹性测定装置(DMA)进行测定。在通过动态粘弹性测定装置(DMA)测定树脂层10的玻璃化转变温度 T_g 时,首先,将树脂层10冲切成10mm×5mm的长方形,得到样品S1。然后,准备2片该样品,与剪切储能模量 G' 同样地安装至作为动态粘弹性测定装置(例如,产品名“Rheogel-E4000”、株式会社UBM制造)的附件的固体剪切用夹具。并且,将设定温度设为-50℃,以2℃/min进行升温。在该状态下,一边固定固体剪切板一边对2个L型金属零件22施加应变量1%且频率500Hz以上1000Hz以下的范围的纵向振

动,并且每隔0.5℃进行固体的动态粘弹性测定,测定树脂层10的剪切损耗角正切 $\tan\delta$ (剪切损耗模量 G'' /剪切储能模量 G')。然后,求出剪切损耗角正切 $\tan\delta$ 的峰,将检测出该峰的温度作为玻璃化转变温度 T_g 。重复3次该测定,对分别得到的3个算术平均值进一步进行算术平均,将所得到的值作为玻璃化转变温度 T_g 。

[0038] 需要说明的是,在测定如后所述在树脂层10层积有功能层31的光学膜30的剪切储能模量 G' 、玻璃化转变温度 T_g 的情况下,当树脂层10比功能层31更柔软时,光学膜30的剪切储能模量 G' 、玻璃化转变温度 T_g 也可以视为树脂层10的剪切储能模量 G' 、玻璃化转变温度 T_g 。根据后述位移量来判断树脂层10是否比功能层31更柔软。

[0039] 在树脂层10的一个面藉由粘合层或粘接层设置有偏振片等其他膜的情况下,将其其他膜与粘合层、粘接层一起剥离后,进行剪切储能模量 G' 、玻璃化转变温度的测定。其他膜的剥离例如可以如下进行。首先,利用干燥机对藉由粘合层或粘接层在树脂层10带有其他膜的层积体进行加热,使切割器的刀尖插入被认为是树脂层10与其他膜的界面的部位,缓慢地剥离。通过重复这种加热和剥离,能够将粘合层或粘接层和其他膜剥离。需要说明的是,即便具有这种剥离工序,也不会对这些测定带来很大影响。

[0040] 树脂层10的膜厚优选为20 μm 以上150 μm 以下。若树脂层10的膜厚为20 μm 以上,则能够得到优异的耐冲击性,另外若树脂层10的膜厚为150 μm 以下,则在10万次反复折叠试验中,树脂层10不易断裂,发挥出优异的性能。树脂层10的膜厚的下限更优选为40 μm 以上、或50 μm 以上,从实现薄型化、并且加工性良好的方面出发,树脂层10的膜厚的上限更优选为120 μm 以下、100 μm 以下、80 μm 以下或60 μm 以下。

[0041] 关于树脂层10的膜厚,使用扫描透射型电子显微镜(STEM)拍摄树脂层10的截面,在其截面的图像中测定10个部位的树脂层10的膜厚,采用该10个部位的膜厚的算术平均值。

[0042] 以下记载截面照片的具体拍摄方法。首先,利用包埋树脂对切成1mm \times 10mm尺寸的树脂层进行包埋而制作块,利用一般的切片制作方法从该块切出没有孔等的均匀的、厚度为70nm以上100nm以下的切片。切片的制作例如可以使用Leica Microsystems株式会社的Ultramicrotome EM UC7等。然后,将该没有孔等的均匀切片作为测定样品。之后,使用扫描透射型电子显微镜(STEM)拍摄测定样品的截面照片。作为扫描透射型电子显微镜(STEM),可以举出株式会社日立高新技术制造的S-4800。使用上述S-4800拍摄截面照片时,将检测器设定为“TE”、加速电压设定为“30kV”、发射电流设定为“10 μA ”来进行截面观察。关于倍率,调节焦距,并一边观察是否可区分各层一边以100倍~10万倍、优选为1000倍~5万倍、进一步优选为5000倍~1万倍适当地调节对比度和亮度。需要说明的是,在使用上述S-4800拍摄截面照片时,可以进一步将光束监视光圈设定为“3”,将物镜光圈设定为“3”,并且将W.D.设定为“8mm”。在测定树脂层的膜厚时,在进行截面观察时,能够尽可能地明确观察树脂层与其他层(例如包埋树脂)的界面对比度很重要。假设对比度不足、难以看到该界面的情况下,若利用四氧化锇、四氧化钨、磷钨酸等实施染色处理,则有机层间的界面容易看到,因此也可以进行染色处理。另外,界面的对比度为高倍率时,有时难以判明。该情况下,同时也以低倍率进行观察。例如,以2000倍和1万倍、5000倍和2万倍等高低2个倍率进行观察,以两倍率求出上述算术平均值,进而将其平均值作为树脂层的膜厚。

[0043] 作为构成树脂层10的树脂,只要是上述剪切储能模量 G' 和玻璃化转变温度 T_g 满足

上述范围的树脂就没有特别限定。作为这样的树脂,可以举出电离辐射固化性化合物(电离辐射聚合性化合物)的固化物(聚合物)等。作为本说明书中的电离射线,可以举出可见光线、紫外线、X射线、电子射线、 α 射线、 β 射线和 γ 射线。作为电离辐射固化性化合物的固化物,可以举出氨基甲酸酯系树脂或硅酮系树脂等。

[0044] (氨基甲酸酯系树脂)

[0045] 氨基甲酸酯系树脂为具有氨基甲酸酯键的树脂。作为氨基甲酸酯系树脂,可以举出电离辐射固化性氨基甲酸酯系树脂组合物的固化物或热固化性氨基甲酸酯系树脂组合物的固化物等。这些之中,从得到高硬度、固化速度也快、批量生产性优异的方面出发,优选为电离辐射固化性氨基甲酸酯系树脂组合物的固化物。

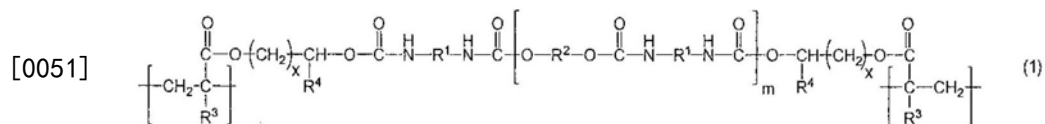
[0046] 电离辐射固化性氨基甲酸酯系树脂组合物包含氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,热固化性氨基甲酸酯系树脂包含多元醇化合物和异氰酸酯化合物。氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、多元醇化合物和异氰酸酯化合物可以为单体、低聚物和预聚物中的任一种。

[0047] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯中的(甲基)丙烯酰基的数目(官能团数)优选为2以上4以下。若氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯中的(甲基)丙烯酰基的数目小于2,则铅笔硬度有可能降低,另外若超过4,则固化收缩增大,树脂层会发生卷曲,并且弯折时树脂层有可能产生裂纹。氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯中的(甲基)丙烯酰基的数目的上限更优选为3以下。需要说明的是,“氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯”是指包括“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”两者的含义,并且,“氨基丙烯酰基”是指包括“丙烯酰基”和“甲基丙烯酰基”两者的含义。

[0048] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的重均分子量优选为1500以上20000以下。若氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的重均分子量小于1500,则耐冲击性有可能降低,另外若超过20000,则电离辐射固化性氨基甲酸酯系树脂组合物的粘度上升,涂布性有可能变差。氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的重均分子量的下限更优选为2000以上,上限更优选为15000以下。

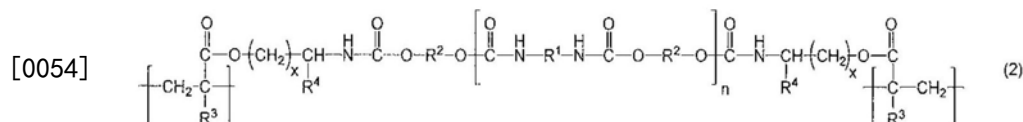
[0049] 另外,作为具有来自氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的结构的重单元,可以举出例如下述通式(1)、(2)、(3)或(4)所示的结构等。

[0050] [化1]



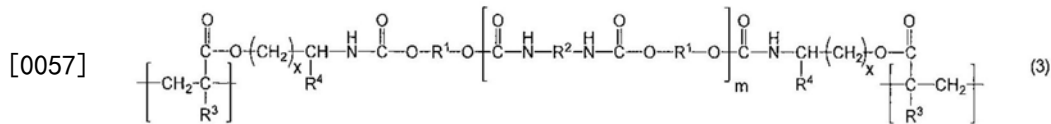
[0052] 上述通式(1)中, R^1 表示支链状烷基, R^2 表示支链状烷基或饱和环状脂肪族基团, R^3 表示氢原子或甲基, R^4 表示氢原子、甲基或乙基, m 表示0以上的整数, x 表示0~3的整数。

[0053] [化2]



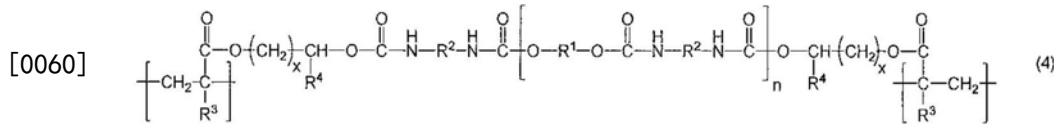
[0055] 上述通式(2)中, R^1 表示支链状烷基, R^2 表示支链状烷基或饱和环状脂肪族基团, R^3 表示氢原子或甲基, R^4 表示氢原子、甲基或乙基, n 表示1以上的整数, x 表示0~3的整数。

[0056] [化3]



[0058] 上述通式(3)中, R^1 表示支链状烷基, R^2 表示支链状烷基或饱和环状脂肪族基团, R^3 表示氢原子或甲基, R^4 表示氢原子、甲基或乙基, m 表示0以上的整数, x 表示0~3的整数。

[0059] [化4]



[0061] 上述通式(4)中, R^1 表示支链状烷基, R^2 表示支链状烷基或饱和环状脂肪族基团, R^3 表示氢原子或甲基, R^4 表示氢原子、甲基或乙基, n 表示1以上的整数, x 表示0~3的整数。

[0062] 需要说明的是,关于构成树脂层10的树脂由何种结构的高分子链(重复单元)形成,例如可以通过利用热裂解气相色谱质谱法(GC-MS)和傅利叶变换红外光谱法(FT-IR)对树脂层10进行分析来判断。特别是,热裂解GC-MS能够检测树脂层10中包含的单体单元作为单体成分,因此是有用的。

[0063] 除了树脂以外,树脂层10也可以包含紫外线吸收剂、光谱透射率调节剂、防污剂、无机颗粒和/或有机颗粒等。

[0064] <<<光学膜>>>

[0065] 图3所示的光学膜30为层积结构的膜,至少具备树脂层10。光学膜30具备树脂层10和设置于树脂层10的一个面的功能层31。本说明书中的“功能层”是指发挥出某种功能的层。功能层31为单层结构,但也可以为2层以上的多层结构。

[0066] 光学膜30在25℃、500Hz以上1000Hz以下的频段的剪切储能模量 G' 为30MPa以上200MPa以下。若光学膜30的剪切储能模量 G' 为30MPa以上,则在对光学膜30的表面30A施加冲击时能够抑制光学膜30的表面30A的变形,并且能够抑制光学膜30的硬度降低。另外,若光学膜30的剪切储能模量 G' 为200MPa以下,则在常温下折叠的情况下光学膜30不易破裂。从进一步抑制对光学膜30的表面施加冲击时的光学膜30的表面30A的变形、并且进一步抑制光学膜30的硬度降低的方面出发,光学膜30的上述剪切储能模量 G' 的下限优选为40MPa以上、50MPa以上、或80MPa以上。从进一步抑制折叠时的裂纹的方面出发,光学膜30的上述剪切储能模量 G' 的上限优选为190MPa以下、180MPa以下、或170MPa以下。光学膜30的剪切储能模量 G' 的测定通过与树脂层10的剪切储能模量 G' 的测定相同的方法来进行。

[0067] 光学膜30可折叠。具体而言,优选的是,在温度为 $23 \pm 5^\circ\text{C}$ (例如温度 23°C)和相对湿度为30%以上70%以下的环境下和温度 $-40^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ (例如温度 -40°C)的环境下分别对光学膜30反复进行10万次、20万次、50万次、或100万次如下说明的折叠试验(连续折叠试验),在该情况下光学膜30均不产生裂纹或断裂。若对光学膜30反复进行10万次连续折叠试验的情况下光学膜30产生裂纹或断裂等,则光学膜30的折叠性不充分。需要说明的是,使上述连续折叠试验的折叠次数至少为10万次来进行评价是出于下述理由。例如,若假设将光学膜组装到可折叠的智能手机中,进行折叠的频率(开闭的频率)非常高。因此,在将上述连续折叠试验的折叠次数设为例如1万次或5万次的评价中,有可能无法以实用的水平进行评价。具体而言,例如,若假设时常使用智能手机的人,假设仅在早上电车或巴士等通勤时也会开

闭智能手机5次~10次,因此假设仅1天就会开闭智能手机至少30次。因此,若假设1天开闭智能手机30次,则折叠次数为1万次的连续折叠试验是 $30\text{次}\times 365\text{天}=10950\text{次}$,即假定使用1年的试验。即,即便折叠次数为1万次的连续折叠试验的结果良好,经过1年后,光学膜也有可能产生裂纹或断裂。因此,连续折叠试验中的折叠次数为1万次的评价只能确认无法作为产品使用的水平,能够使用、但不充分的情况也会成为良好的结果而无法进行评价。因此,为了评价是否为实用的水平,上述连续折叠试验的折叠次数需要至少以10万次进行评价。连续折叠试验可以按照表面30A为外侧的方式以折叠光学膜30的方式进行,另外,也可以按照表面30A为内侧的方式以折叠光学膜30的方式进行,但无论哪种情况下,都优选光学膜30不产生裂纹或断裂。

[0068] 连续折叠试验如下进行。如图4(A)所示,在连续折叠试验中,首先,从光学膜30切出尺寸为 $30\text{mm}\times 100\text{mm}$ 的样品S2。需要说明的是,在无法从光学膜30切出尺寸为 $30\text{mm}\times 100\text{mm}$ 的样品S2时,例如,也可以将样品S2切成 $10\text{mm}\times 100\text{mm}$ 的尺寸。然后,利用平行配置的折叠耐久试验机(例如,产品名“U字型伸缩试验机DLMLH-FS”、YUASA SYSTEM株式会社制造、依据IEC62715-6-1)的固定部40、45分别固定切出的样品S2的边部S2a和与边部S2a相向的边部S2b。利用固定部40、45的固定通过在样品S2的长度方向上保持单侧约10mm的样品S2的部分来进行。其中,在样品S2比上述尺寸更小的情况下,若样品S2中的该固定所需的部分最大为约20mm,则可以通过用胶带粘贴至固定部40、45而进行测定。另外,如图4(A)所示,固定部40在水平方向上能够滑动。需要说明的是,若为上述装置,则与现有的将样品缠绕至棒上的方法等不同,不会使样品产生张力或摩擦,能够对弯曲负荷进行耐久评价,故优选。

[0069] 接着,如图4(B)所示,使固定部40以与固定部45接近的方式移动,由此将样品S2的中央部折叠而使其变形,进而如图4(C)所示,使固定部40移动至样品S2的被固定部40、45所固定的相向的2条边S2a、S2b的间隔 Φ 为10mm的位置后,使固定部40向相反方向移动,解除光学膜30的变形。

[0070] 通过如图4(A)~(C)所示那样使固定部40移动,能够将样品S2的中央部折叠 180° 。另外,使样品S2的弯曲部S2c不从固定部40、45的下端露出、并且在下述条件下进行连续折叠试验,并且对固定部40、45最接近时的间隔 Φ 进行控制,由此能够使样品S2的相向的2条边部S2a、S2b的间隔 Φ 为10mm。这种情况下,视弯曲部S2c的外径为10mm。在样品S2中,优选反复进行10万次按照样品S2的相向的边部的间隔 Φ 为10mm的方式折叠 180° 的试验时不产生裂纹或断裂,更优选反复进行10万次按照样品S2的相向的边部S2a、S2b的间隔 Φ 为8mm或6mm的方式折叠 180° 的连续折叠试验时不产生裂纹或断裂。

[0071] (折叠条件)

[0072] • 往返速度:120rpm(次/分钟)

[0073] • 弯曲角度: 180°

[0074] 对于光学膜30的表面30A(功能层31的表面31A),利用JIS K5600-5-4:1999中规定的铅笔硬度试验测定时的硬度(铅笔硬度)优选为2H以上、更优选为3H以上。铅笔硬度试验通过下述方式进行:将切成 $30\text{mm}\times 100\text{mm}$ 尺寸的光学膜30按照没有折痕、褶皱的方式利用米其邦株式会社制造的Cellotape(注册商标)固定在玻璃板上,在温度 $23\pm 5^\circ\text{C}$ 和相对湿度30%以上70%以下的环境下,对于光学膜30的表面30A,使用铅笔硬度试验机(例如,产品名“铅笔划痕涂膜硬度试验机(电动式)”、株式会社东洋精机制作所制造),一边对铅笔(例如,

产品名“Uni”、三菱铅笔株式会社制造)施加750g的载荷一边使铅笔以1mm/秒的移动速度移动,由此来进行。铅笔硬度设定为在铅笔硬度试验中光学膜的表面不产生划痕的最高硬度。需要说明的是,在测定铅笔硬度时,使用多根硬度不同的铅笔进行,每一根铅笔进行5次铅笔硬度试验,5次中4次以上光学膜的表面不产生划痕时,判断为在该硬度的铅笔下光学膜的表面不产生划痕。上述划痕是指在荧光灯下透过观察进行了铅笔硬度试验的光学膜的表面所看到的划痕。

[0075] 藉由粘合层或粘接层在光学膜30的一个面设置有偏振片等其他膜的情况下,与上述同样地,将其他膜与粘合层、粘接层一起剥离后,进行剪切储能模量 G' 、玻璃化转变温度的测定和折叠试验。

[0076] 光学膜30可以切成所期望的尺寸,也可以为卷状。在光学膜30被切成所期望的尺寸的情况下,光学膜的尺寸没有特别限制,根据图像显示装置的显示面的尺寸而适当决定。具体而言,光学膜30的尺寸例如可以为2.8英寸以上500英寸以下。关于本说明书中的“英寸”,在光学膜为四边形的情况下是指对角线的长度,在光学膜为圆形的情况下是指直径,在光学膜为椭圆形的情况下是指短径与长径之和的平均值。此处,在光学膜为四边形的情况下,求取上述英寸时的光学膜的纵横比只要作为图像显示装置的显示屏幕没有问题就没有特别限定。可以举出例如纵:横=1:1、4:3、16:10、16:9、2:1等。但是,特别是在富有设计性的车载用途或数字标牌中,不限于这样的纵横比。另外,在光学膜30的尺寸大的情况下,从任意的位置以A5尺寸(148mm×210mm)切出后,切成各测定项目的尺寸。需要说明的是,例如,在光学膜30为卷状的情况下,从光学膜30的卷导出规定的长度,从品质稳定的中心部附近的有效区域切出期望的尺寸,而并非从包含沿着卷的长度方向延伸的两端部的非有效区域切出期望的尺寸。

[0077] 光学膜30的用途没有特别限定,作为光学膜30的用途,可以举出例如智能手机、平板终端、个人计算机(PC)、可穿戴式终端、数字标牌、电视机、车载导航等图像显示装置。另外,光学膜30也适合于车载用途。也优选以上述各图像显示装置的形态用于可折叠、可卷取这样的需要柔性的用途。

[0078] 图像显示装置中的光学膜30的配置部位可以为图像显示装置的内部,但优选为图像显示装置的表面附近。在用于图像显示装置的表面附近的情况下,光学膜30作为代替保护玻璃使用的保护膜(玻璃贴膜,window film)发挥功能。

[0079] <<功能层>>

[0080] 图3所示的功能层31是作为硬涂层发挥功能的层。但是,功能层31也可以为具有其他功能的层。本说明书中的“硬涂层”是指上述铅笔硬度试验中铅笔硬度为“H”以上的层。

[0081] 在利用纳米压痕法测定功能层31的位移量时,功能层31的位移量优选为50nm以上500nm以下。若功能层31的位移量为50nm以上,则能够得到良好的硬度;若功能层31的位移量为500nm以下,则能够得到良好的折叠性能。上述利用纳米压痕法的位移量的测定能够对切成30mm×30mm尺寸的光学膜使用Bruker公司制造的“TI950 TriboIndenter”来进行。具体而言,在下述测定条件下,测定将作为上述压头的玻氏(Berkovich)压头(三棱锥、例如Bruker公司制造的TI-0039)以500 μ N垂直压入功能层的截面时的深度,将其作为位移量。此处,为了避免树脂层或功能层的侧缘的影响,将玻氏压头压入从树脂层与功能层的界面起向功能层的中央侧间隔500nm以上、并且从功能层的两侧端起分别向功能层的中央侧间隔

500nm以上的功能层的部分内。位移量可以通过后述树脂的种类或无机颗粒的含量等进行调整。

[0082] (测定条件)

[0083] • 控制方法: 载荷控制(最大载荷500 μ N)

[0084] • 提升量: 0nm

[0085] • 预加载荷(PreLoad): 0.5 μ N

[0086] • 载荷速度: 20 μ N/秒

[0087] • 保持时间: 5秒

[0088] • 卸载速度: 20 μ N/秒

[0089] • 测定温度: 23 \pm 5 $^{\circ}$ C

[0090] • 相对湿度: 30%~70%

[0091] 功能层31的膜厚优选为3 μ m以上10 μ m以下。若功能层31的膜厚为3 μ m以上, 则能够得到良好的硬度, 另外若为10 μ m以下, 则能够抑制加工性变差。在功能层为多层结构的情况下, 本说明书中的“功能层的膜厚”是指各功能层的膜厚合在一起的膜厚(总厚)。功能层31的膜厚的下限更优选为5 μ m以上, 上限更优选为8 μ m以下。功能层31的膜厚可以通过与树脂层10的膜厚相同的方法进行测定。

[0092] 功能层31优选进一步含有树脂和分散于树脂中的无机颗粒。

[0093] <树脂>

[0094] 树脂包含聚合性化合物(固化性化合物)的聚合物(固化物)。聚合性化合物是在分子内具有至少1个聚合性官能团的化合物。作为聚合性官能团, 可以举出例如(甲基)丙烯酰基、乙烯基、烯丙基等烯键式不饱和基团。

[0095] 作为聚合性化合物, 优选多官能(甲基)丙烯酸酯。作为上述多官能(甲基)丙烯酸酯, 可以举出例如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇八(甲基)丙烯酸酯、四季戊四醇十(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸三(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸二(甲基)丙烯酸酯、聚酯三(甲基)丙烯酸酯、聚酯二(甲基)丙烯酸酯、双酚二(甲基)丙烯酸酯、双甘油四(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸金刚烷基酯、二(甲基)丙烯酸异冰片酯、二环戊烷二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、或用PO、EO、己内酯等对它们进行改性而得到的物质。

[0096] 其中, 出于可适当地满足上述位移量的原因, 优选3~6官能的物质, 例如优选季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)、二季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA)、季戊四醇四丙烯酸酯(PETTA)、二季戊四醇五丙烯酸酯(DPPA)、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇八(甲基)丙烯酸酯、四季戊四醇十(甲基)丙烯酸酯等。

[0097] 需要说明的是, 为了调节硬度或组合物的粘度、改善密合性等, 可以进一步包含单官能(甲基)丙烯酸酯单体。作为上述单官能(甲基)丙烯酸酯单体, 可以举出例如丙烯酸羟乙酯(HEA)、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异硬

脂酯、琥珀酸2-丙烯酰氧基乙酯、丙烯酰吗啉、N-丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酰亚胺、丙烯酸环己酯、丙烯酸四氢呋喃酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸苯氧基乙酯和丙烯酸金刚烷基酯等。

[0098] 从提高树脂层的硬度的方面出发,上述单体的重均分子量优选小于1000、更优选为200以上800以下。另外,上述聚合性低聚物的重均分子量优选为1000以上2万以下、更优选为1000以上1万以下、进一步优选为2000以上7000以下。

[0099] <无机颗粒>

[0100] 作为无机颗粒,只要能够提高硬度就没有特别限定,从得到优异的硬度的方面出发,优选二氧化硅颗粒。二氧化硅颗粒中,优选活性二氧化硅颗粒。上述活性二氧化硅颗粒是能够与上述多官能(甲基)丙烯酸酯之间构成交联结构的二氧化硅颗粒,通过含有该活性二氧化硅颗粒,能够充分提高功能层31的硬度。

[0101] 上述活性二氧化硅颗粒优选在其表面具有反应性官能团,作为该反应性官能团,优选使用例如上述的聚合性官能团。

[0102] 作为上述活性二氧化硅颗粒,没有特别限定,可以使用现有公知的活性二氧化硅颗粒,可以举出例如日本特开2008-165040号公报中记载的活性二氧化硅颗粒等。另外,作为上述活性二氧化硅颗粒的市售品,可以举出例如MIBK-SD、MIBK-SD-MS、MIBK-SD-L、MIBK-SD-ZL(均为日产化学工业株式会社制造)、V8802、V8803(均为日挥触媒化成株式会社制造)等。

[0103] 另外,上述二氧化硅颗粒可以为球形二氧化硅颗粒,但优选为异形二氧化硅颗粒。也可以将球形二氧化硅颗粒与异形二氧化硅颗粒混合。需要说明的是,本说明书中的“球形二氧化硅颗粒”是指例如正球状、椭球状等的二氧化硅颗粒,另外,“异形二氧化硅颗粒”是指表面具有马铃薯状(截面观察时的纵横比为1.2以上40以下)的无规凹凸的形状的二氧化硅颗粒。上述异形二氧化硅颗粒由于其表面积与球形二氧化硅颗粒相比更大,因而通过含有这样的异形二氧化硅颗粒,与上述多官能(甲基)丙烯酸酯等的接触面积增大,能够提高功能层31的硬度。功能层31中含有的二氧化硅颗粒是否为异形二氧化硅颗粒可以通过利用透射型电子显微镜(TEM)或扫描透射型电子显微镜(STEM)观察功能层31的截面来确认。

[0104] 上述二氧化硅颗粒的平均粒径优选为5nm以上200nm以下。若二氧化硅颗粒的平均粒径为5nm以上,则颗粒自身的制造不会变得困难,能够抑制颗粒彼此的凝聚,并且不会难以形成异形。另一方面,若上述异形二氧化硅颗粒的平均粒径为200nm以下,则能够抑制功能层形成大的凹凸,并且还能抑制雾度的上升。在二氧化硅颗粒为球形二氧化硅颗粒的情况下,关于二氧化硅颗粒的平均粒径,由使用透射型电子显微镜(TEM)或扫描透射型电子显微镜(STEM)拍摄的颗粒的截面图像对20个颗粒的粒径进行测定,采用20个颗粒的粒径的算术平均值。另外,在二氧化硅颗粒为异形二氧化硅颗粒的情况下,关于二氧化硅颗粒的平均粒径,由使用透射型电子显微镜(TEM)或扫描透射型电子显微镜(STEM)拍摄的功能层的截面图像对颗粒的外周的2点间距离的最大值(长径)和最小值(短径)进行测定,进行平均而求出粒径,采用20个颗粒的粒径的算术平均值。

[0105] 通过控制上述无机颗粒的尺寸和混配量,能够控制功能层31的硬度(位移量)。例如,在形成功能层31的情况下,上述二氧化硅颗粒优选直径为5nm以上200nm以下,相对于上述聚合性化合物100质量份为25~60质量份。

[0106] 功能层31可以在满足上述位移量的范围内包含上述材料以外的材料,例如,作为树脂成分的材料,可以包含通过电离射线的照射而形成固化物的聚合性单体、聚合性低聚物等。作为上述聚合性单体或聚合性低聚物,可以举出例如分子中具有自由基聚合性不饱和基团的(甲基)丙烯酸酯单体、或者分子中具有自由基聚合性不饱和基团的(甲基)丙烯酸酯低聚物。作为上述分子中具有自由基聚合性不饱和基团的(甲基)丙烯酸酯单体、或者分子中具有自由基聚合性不饱和基团的(甲基)丙烯酸酯低聚物,可以举出例如氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、三聚氰胺(甲基)丙烯酸酯、聚氟代烷基(甲基)丙烯酸酯、有机硅(甲基)丙烯酸酯等单体或低聚物。这些聚合性单体或聚合性低聚物可以使用1种或将2种以上组合使用。其中,优选多官能(6官能以上)、重均分子量为1000~1万的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0107] 功能层31可以进一步包含紫外线吸收剂、光谱透射率调节剂和/或防污剂。

[0108] <<<其他光学膜>>>

[0109] 图3所示的光学膜30不具备基材,但也可以如图5所示的光学膜50那样具备基材。如图5所示,光学膜50依次具备树脂层10、树脂基材51和功能层52。树脂基材51可以与树脂层10相邻。需要说明的是,在光学膜50中,树脂层10与树脂基材51相邻,但也可以藉由粘合层贴附于树脂基材上。

[0110] 光学膜50的表面50A成为功能层52的表面52A。本说明书中,光学膜的表面以意指光学膜的单侧的面的表面来使用,与光学膜的表面相反一侧的面被称为背面,以与光学膜的表面进行区分。光学膜50的背面50B成为树脂层10中的与树脂基材51侧的面相反一侧的面。

[0111] 光学膜50在温度 $23 \pm 5^\circ\text{C}$ 和相对湿度30%以上70%以下的环境下和温度 -40°C 的环境下分别可折叠。优选的折叠次数、优选的相向边部的间隔 Φ 和连续折叠试验的条件与光学膜30相同,因此此处省去说明。

[0112] 对于光学膜50的表面50A(功能层52的表面52A),利用JIS K5600-5-4:1999中规定的铅笔硬度试验测定时的硬度(铅笔硬度)优选为2H以上、更优选为3H以上。光学膜50的铅笔硬度通过与光学膜30的铅笔硬度相同的方法进行测定。

[0113] 光学膜50的黄色指数(YI)优选为15以下。若光学膜50的YI为15以下,则能够抑制光学膜的黄色调,能够应用于要求透明性的用途中。光学膜50的黄色指数(YI)的上限更优选为10以下、5以下、或者1.5以下。黄色指数(YI)为如下算出的值:在温度为 $23 \pm 5^\circ\text{C}$ 和相对湿度为30%以上70%以下的环境下,在按照切成 $50\text{mm} \times 100\text{mm}$ 尺寸的光学膜的树脂层侧为光源侧的方式配置在分光光度计(例如,产品名“UV-2450”、岛津制作所公司制造、光源:钨灯和氙灯)内的状态下,根据由此测定的光学膜的波长 $300\text{nm} \sim 780\text{nm}$ 的透射率按照JIS Z8722:2009中记载的运算式计算色度三刺激值X、Y、Z,由三刺激值X、Y、Z按照ASTM D1925:1962中记载的运算式算出黄色指数(YI)。光学膜50的黄色指数(YI)的上限更优选为10以下。上述黄色指数(YI)如下:对一张光学膜测定三次,将测定三次而得到的值的算术平均值作为黄色指数(YI)。需要说明的是,在UV-2450下,黄色指数如下算出:在与UV-2450连接的监视器上,读取上述透射率的测定数据,在计算项目中对“YI”的项目进行确认,由此算出黄色指数。波长 $300\text{nm} \sim 780\text{nm}$ 的透射率的测定如下:在下述条件下,测定波长 $300\text{nm} \sim 780\text{nm}$ 条件下在各自前后 1nm 之间测定最低5个点的透射率,算出其平均值,由此求出。另外,如果光

谱透射率的光谱中出现波纹度,可以利用 $\Delta 5.0\text{nm}$ 进行平滑化处理。

[0114] (测定条件)

[0115] • 波长区域:300nm~780nm

[0116] • 扫描速度:高速

[0117] • 狭缝宽度:2.0

[0118] • 采样间隔:自动(0.5nm间隔)

[0119] • 照明:C

[0120] • 光源:D2和WI

[0121] • 视野: 2°

[0122] • 光源切换波长:360nm

[0123] • S/R切换:标准

[0124] • 检测器:PM

[0125] • 自动归零:扫描基线后以550nm实施

[0126] 光学膜50的总光线透射率优选为85%以上。若光学膜50的总光线透射率为85%以上,在将光学膜50用于移动终端的情况下能够得到充分的图像可见性。光学膜50的总光线透射率优选为87%以上、或90%以上。

[0127] 上述总光线透射率可以在温度为 $23\pm 5^\circ\text{C}$ 和相对湿度为30%以上70%以下的环境下使用雾度计(例如,产品名“HM-150”、株式会社村上色彩技术研究所制造)通过依据JIS K7361-1:1997的方法进行测定。关于上述总光线透射率,将光学膜切成 $50\text{mm}\times 100\text{mm}$ 的尺寸后,在没有卷曲或褶皱、并且没有指纹或灰尘等的状态下设置,对1张光学膜测定3次,采用3次测定所得到的值的算术平均值。本说明书中的“测定3次”不是对相同的部位测定3次,而是指对不同的3个部位进行测定。光学膜50中,目视的表面50A是平坦的,并且树脂层10等层积的层也是平坦的,而且膜厚的偏差也限于 $\pm 10\%$ 的范围内。因此认为,通过在切出的光学膜的不同的3个部位测定总光线透射率,大致可得到该光学膜的整个面内的总光线透射率的平均值。测定对象即使为 $1\text{m}\times 3000\text{m}$ 的长条状、即使为5英寸的智能手机程度的大小,总光线透射率的偏差也为 $\pm 10\%$ 以内。需要说明的是,在无法将光学膜切成上述尺寸的情况下,例如,HM-150的测定时的入口开口为 $20\text{mm}\phi$,因此需要直径为21mm以上的样品尺寸。因此,可以将光学膜适当切成 $22\text{mm}\times 22\text{mm}$ 以上的尺寸。在光学膜的尺寸小的情况下,在光源斑点不偏离的范围内一点一点地挪动或改变角度等而使测定点为3个部位。

[0128] 光学膜50的雾度值优选为2.0%以下。若光学膜50的上述雾度值为2.0%以下,在将光学膜50用于移动终端的情况下,能够抑制图像显示面的白化。上述雾度值更优选为1.5%以下、1.0%以下、或0.5%以下。

[0129] 上述雾度值可以在温度 $23\pm 5^\circ\text{C}$ 和相对湿度30%以上70%以下的环境下使用雾度计(例如,产品名“HM-150”、株式会社村上色彩技术研究所制造)通过依据JIS K7136:2000的方法进行测定。具体而言,雾度值通过与总光线透射率的测定方法相同的方法进行测定。

[0130] 藉由粘合层或粘接层在光学膜50的表面50A侧或背面50B侧设置有偏振片等其他膜的情况下,将其他膜与粘合层、粘接层一起剥离后,进行折叠试验、黄色指数测定、总光线透射率测定、雾度值测定等。需要说明的是,即便存在这样的剥离工序,也不会对这些试验、这些测定带来很大影响。雾度值的测定是在剥离粘合层、粘接层后进一步用醇充分擦去粘

合层或粘接层的污垢后进行的。

[0131] 作为光学膜50的用途,没有特别限定,可以举出与在光学膜30的栏中记载的用途相同的用途。

[0132] <<树脂基材>>

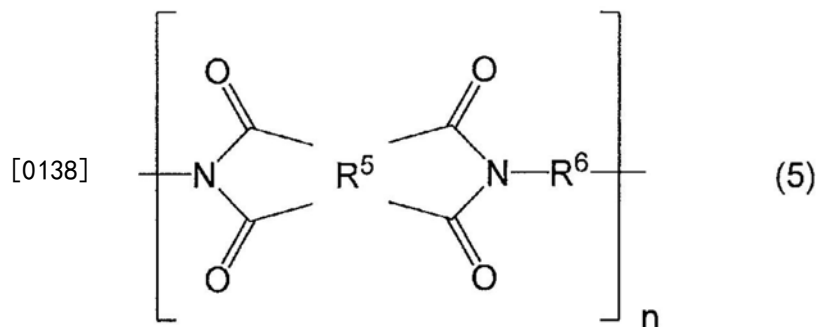
[0133] 树脂基材51具有透光性。本说明书中的“透光性”是指透过光的性质,例如,包括总光线透射率为50%以上、优选为70%以上、更优选为80%以上、特别优选为90%以上。透光性未必需要为透明,也可以为半透明。

[0134] 树脂基材51优选包含例如选自由聚酰亚胺系树脂、聚酰胺酰亚胺系树脂、聚酰胺系树脂和聚酯系树脂(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚萘二甲酸乙二醇酯树脂)组成的组中的1种以上的树脂。

[0135] 在这些树脂中,从不仅在连续折叠试验中不易产生裂纹或断裂、还具有优异的硬度和透明性、并且耐热性也优异、通过烧制还能够赋予更优异的硬度和透明性的方面出发,优选聚酰亚胺系树脂、聚酰胺系树脂或它们的混合物。

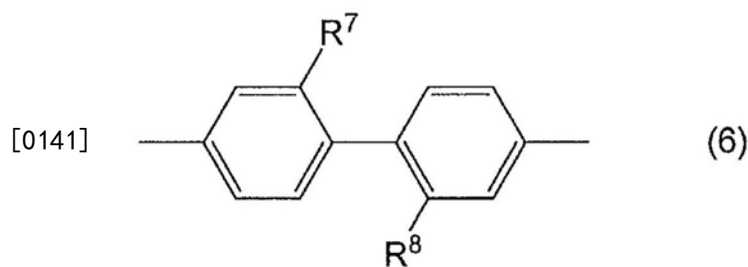
[0136] 聚酰亚胺系树脂是使四羧酸成分与二胺成分反应而得到的。作为聚酰亚胺系树脂,没有特别限定,例如,从具有优异的透光性和优异的刚性的方面出发,优选具有选自由下述通式(5)和下述通式(7)所表示的结构组成的组中的至少1种结构。

[0137] [化5]



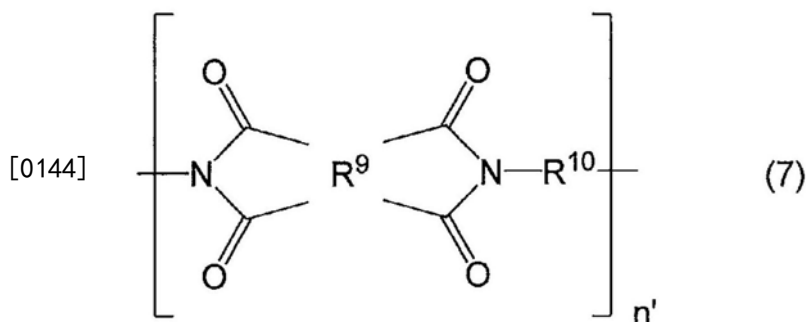
[0139] 上述通式(5)中, R^5 表示作为四羧酸残基的4价基团, R^6 表示选自由反式环己二胺残基、反式-1,4-双亚甲基环己二胺残基、4,4'-二氨基二苯砜残基、3,4'-二氨基二苯砜残基、和下述通式(6)所示的2价基团组成的组中的至少一种2价基团。 n 表示重复单元数,为1以上。本说明书中,“四羧酸残基”是指从四羧酸除去4个羧基后的残基,表示与从四羧酸二酐除去二酐结构后的残基相同的结构。另外,“二胺残基”是指从二胺除去2个氨基后的残基。

[0140] [化6]



[0142] 上述通式(6)中, R^7 和 R^8 各自独立地表示氢原子、烷基、或全氟烷基。

[0143] [化7]



[0145] 上述通式(7)中, R^9 表示选自自由环己烷四羧酸残基、环戊烷四羧酸残基、二环己烷-3,4,3',4'-四羧酸残基和4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸残基组成的组中的至少一种4价基团, R^{10} 表示作为二胺残基的2价基团。 n' 表示重复单元数,为1以上。

[0146] 上述通式(5)中的 R^5 为四羧酸残基,可以为从上述例示的四羧酸二酐除去二酐结构后的残基。作为上述通式(5)中的 R^5 ,其中,从提高透光性且提高刚性的方面出发,优选包含选自自由4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸残基、3,3',4,4'-联苯四羧酸残基、均苯四羧酸残基、2,3',3,4'-联苯四羧酸残基、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸残基、3,3',4,4'-二苯砒四羧酸残基、4,4'-氧二邻苯二甲酸残基、环己烷四羧酸残基和环戊烷四羧酸残基组成的组中的至少一种,进一步优选包含选自自由4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸残基、4,4'-氧二邻苯二甲酸残基和3,3',4,4'-二苯砒四羧酸残基组成的组中的至少一种。

[0147] R^5 中,优选包含合计为50摩尔%以上的这些优选的残基,进一步优选包含70摩尔%以上、更进一步优选包含90摩尔%以上。

[0148] 另外,作为 R^5 ,还优选将下述组A与组B混合使用,组A为选自自由3,3',4,4'-联苯四羧酸残基、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸残基和均苯四羧酸残基组成的组中的至少一种这样的适于提高刚性的四羧酸残基组,组B为选自自由4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸残基、2,3',3,4'-联苯四羧酸残基、3,3',4,4'-二苯砒四羧酸残基、4,4'-氧二邻苯二甲酸残基、环己烷四羧酸残基和环戊烷四羧酸残基组成的组中的至少一种这样的适于提高透明性的四羧酸残基组。

[0149] 该情况下,关于上述适于提高刚性的四羧酸残基组(组A)与适于提高透明性的四羧酸残基组(组B)的含有比例,相对于适于提高透明性的四羧酸残基组(组B)1摩尔,上述适于提高刚性的四羧酸残基组(组A)优选为0.05摩尔以上9摩尔以下、进一步优选为0.1摩尔以上5摩尔以下、更进一步优选为0.3摩尔以上4摩尔以下。

[0150] 作为上述通式(5)中的 R^6 ,其中,从提高透光性且提高刚性的方面出发,优选为选自自由4,4'-二氨基二苯砒残基、3,4'-二氨基二苯砒残基和上述通式(6)所示的2价基团组成的组中的至少一种2价基团,进一步优选为选自自由4,4'-二氨基二苯砒残基、3,4'-二氨基二苯砒残基、以及 R^7 和 R^8 为全氟烷基的上述通式(6)所示的2价基团组成的组中的至少一种2价基团。

[0151] 作为上述通式(7)中的 R^9 ,其中,从提高透光性且提高刚性的方面出发,优选包含4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸残基、3,3',4,4'-二苯砒四羧酸残基和氧二邻苯二甲酸残基。

[0152] R^9 中,优选包含50摩尔%以上的这些优选的残基,进一步优选包含70摩尔%以上、更进一步优选包含90摩尔%以上。

[0153] 上述通式(7)中的 R^{10} 为二胺残基,可以为从上述例示的二胺除去2个氨基后的残基。作为上述通式(3)中的 R^6 ,其中,从提高透光性且提高刚性的方面出发,优选包含选自自由2,2'-双(三氟甲基)联苯胺残基、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜残基、4,4'-二氨基二苯砜残基、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷残基、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜残基、4,4'-二氨基-2,2'-双(三氟甲基)二苯醚残基、1,4-双[4-氨基-2-(三氟甲基)苯氧基]苯残基、2,2-双[4-(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯基]六氟丙烷残基、4,4'-二氨基-2-(三氟甲基)二苯醚残基、4,4'-二氨基苯酰替苯胺残基、 N,N' -双(4-氨基苯基)对苯二甲酰胺残基和9,9-双(4-氨基苯基)芴残基组成的组中的至少一种2价基团,进一步优选包含选自自由2,2'-双(三氟甲基)联苯胺残基、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜残基和4,4'-二氨基二苯砜残基组成的组中的至少一种2价基团。

[0154] R^{10} 中,优选包含合计为50摩尔%以上的这些优选的残基,进一步优选包含70摩尔%以上、更进一步优选包含90摩尔%以上。

[0155] 另外,作为 R^{10} ,还优选将下述组C与组D混合使用,组C为选自自由双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜残基、4,4'-二氨基苯酰替苯胺残基、 N,N' -双(4-氨基苯基)对苯二甲酰胺残基、对苯二胺残基、间苯二胺残基和4,4'-二氨基二苯基甲烷残基组成的组中的至少一种这样的适于提高刚性的二胺残基组,组D为选自自由2,2'-双(三氟甲基)联苯胺残基、4,4'-二氨基二苯砜残基、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷残基、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜残基、4,4'-二氨基-2,2'-双(三氟甲基)二苯醚残基、1,4-双[4-氨基-2-(三氟甲基)苯氧基]苯残基、2,2-双[4-(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯基]六氟丙烷残基、4,4'-二氨基-2-(三氟甲基)二苯醚残基和9,9-双(4-氨基苯基)芴残基组成的组中的至少一种这样的适于提高透明性的二胺残基组。

[0156] 该情况下,关于上述适于提高刚性的二胺残基组(组C)与适于提高透明性的二胺残基组(组D)的含有比例,相对于适于提高透明性的二胺残基组(组D)1摩尔,上述适于提高刚性的二胺残基组(组C)优选为0.05摩尔以上9摩尔以下、进一步优选为0.1摩尔以上5摩尔以下、更优选为0.3摩尔以上4摩尔以下。

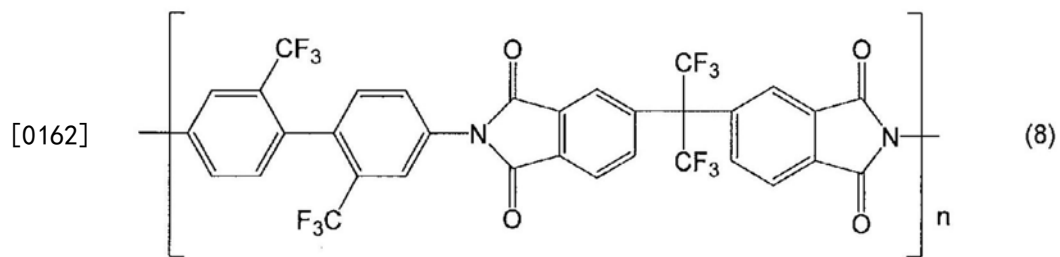
[0157] 上述通式(5)和上述通式(7)所示的结构中, n 和 n' 各自独立地表示重复单元数,为1以上。关于聚酰亚胺中的重复单元数 n ,按照显示出后述的优选玻璃化转变温度的方式根据结构适当选择即可,没有特别限定。平均重复单元数通常为10~2000、进一步优选为15~1000。

[0158] 另外,聚酰亚胺系树脂可以在其一部分中包含聚酰胺结构。作为可以包含的聚酰胺结构,可以举出例如包含偏苯三酸酐之类的三羧酸残基的聚酰胺酰亚胺结构、或包含对苯二甲酸之类的二羧酸残基的聚酰胺结构。

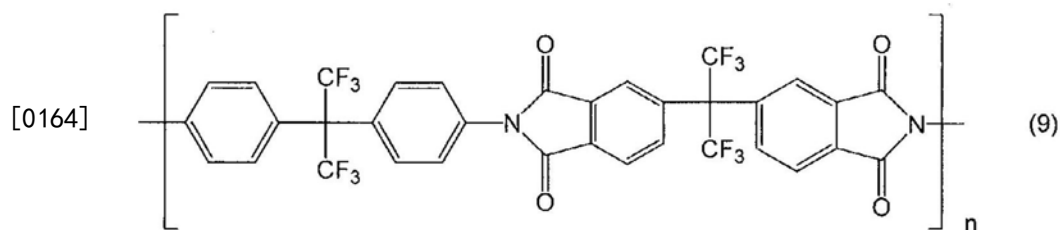
[0159] 从耐热性的方面出发,聚酰亚胺系树脂的玻璃化转变温度优选为250℃以上、进一步优选为270℃以上。另一方面,从拉伸容易性或烘烤温度降低的方面出发,玻璃化转变温度优选为400℃以下、进一步优选为380℃以下。

[0160] 作为聚酰亚胺系树脂,可以举出例如具有下述化学式所示的结构的化合物。下述化学式中, n 为重复单元,表示2以上的整数。

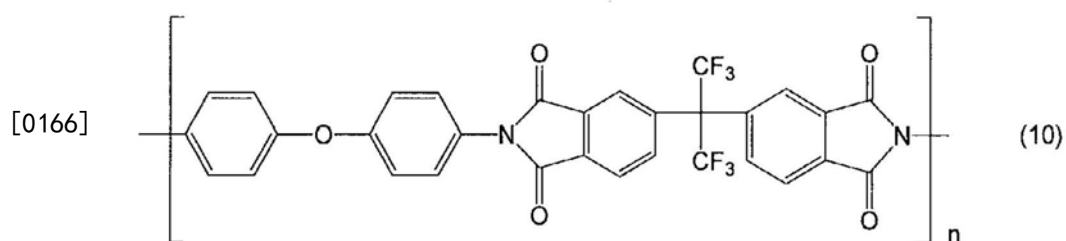
[0161] [化8]



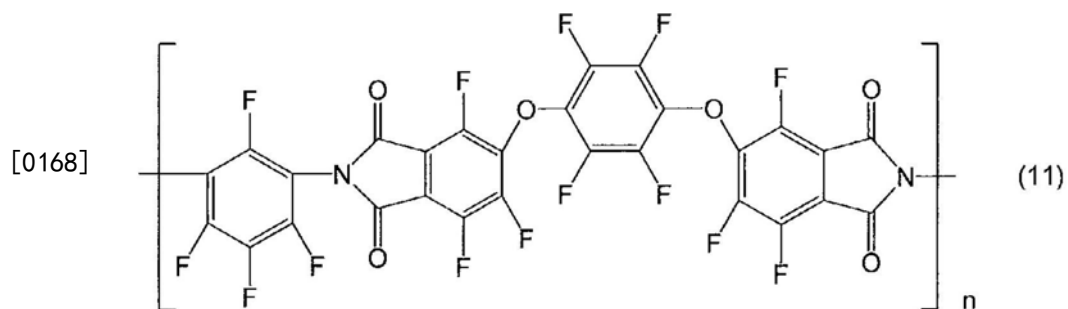
[0163] [化9]



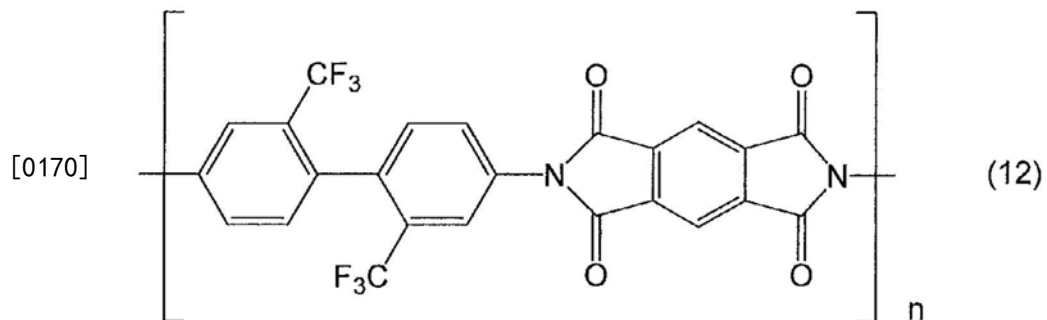
[0165] [化10]



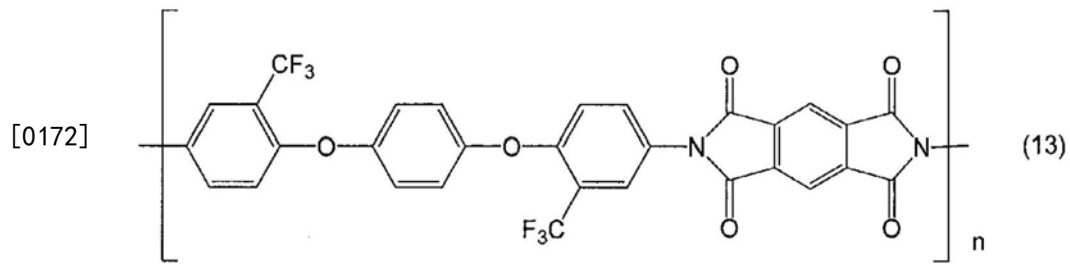
[0167] [化11]



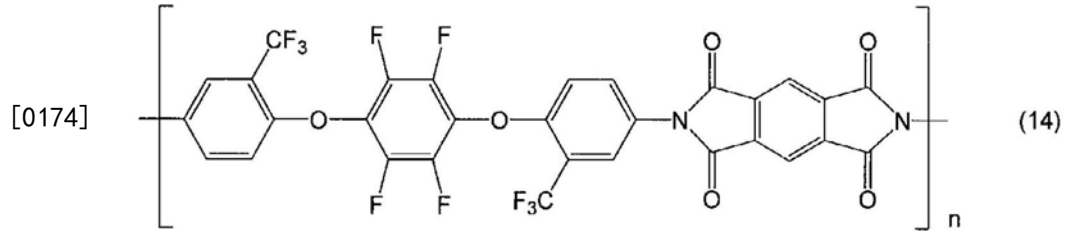
[0169] [化12]



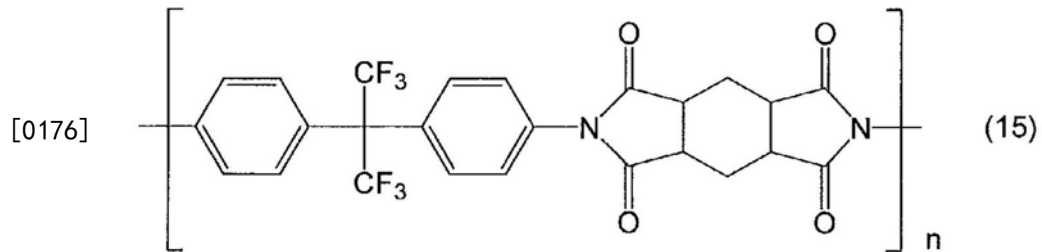
[0171] [化13]



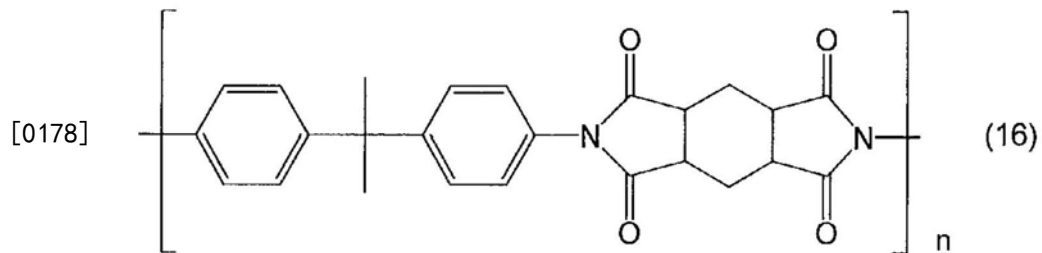
[0173] [化14]



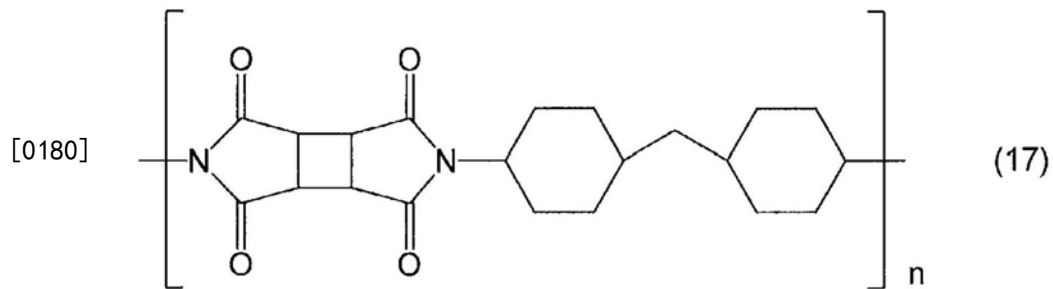
[0175] [化15]



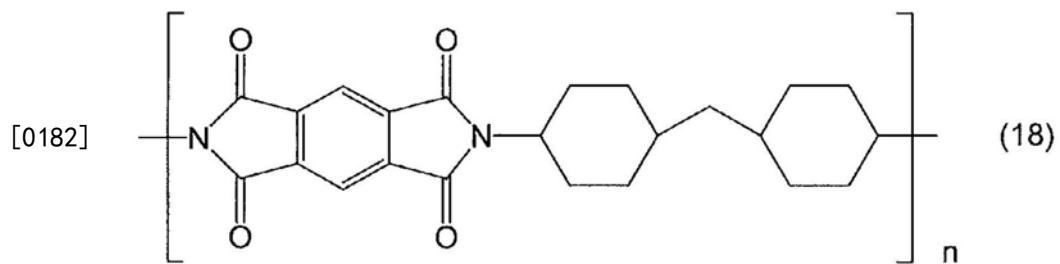
[0177] [化16]



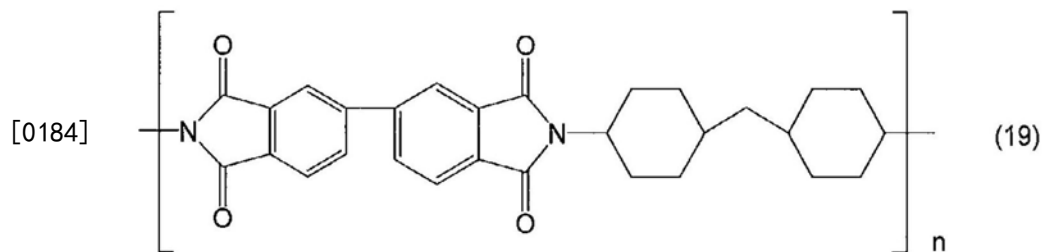
[0179] [化17]



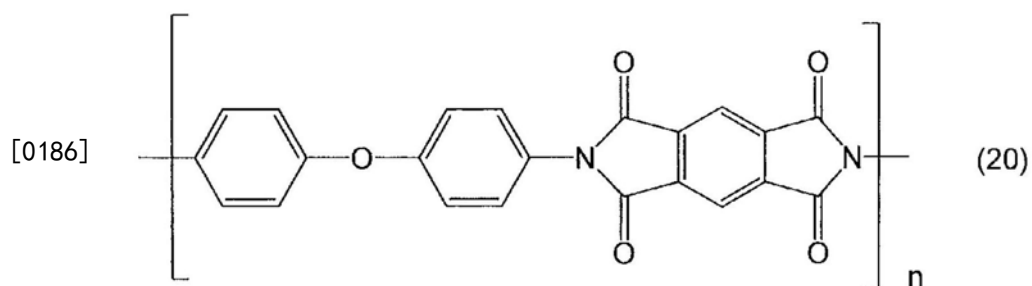
[0181] [化18]



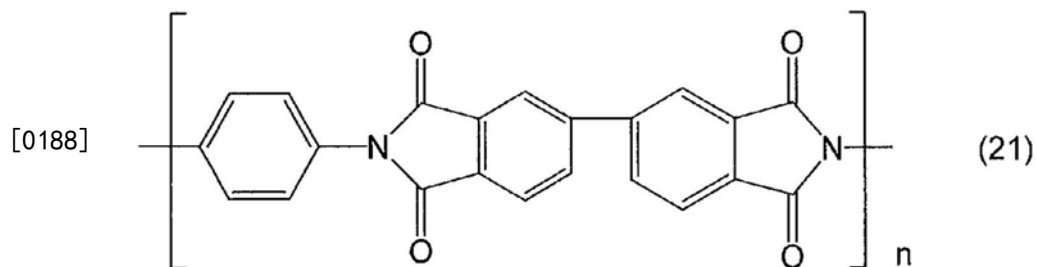
[0183] [化19]



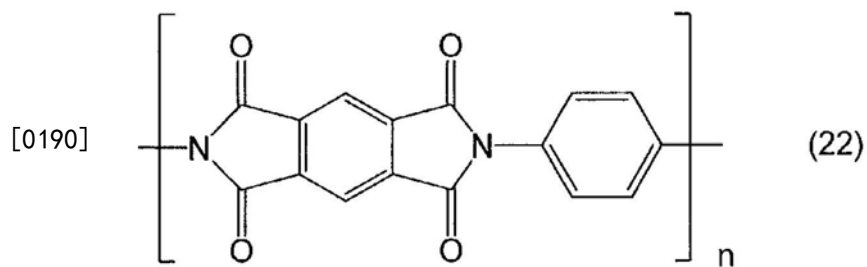
[0185] [化20]



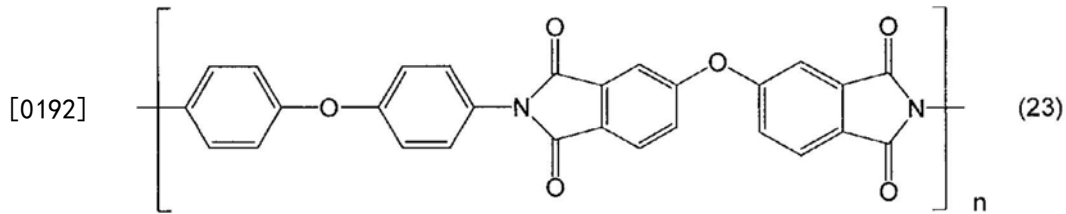
[0187] [化21]



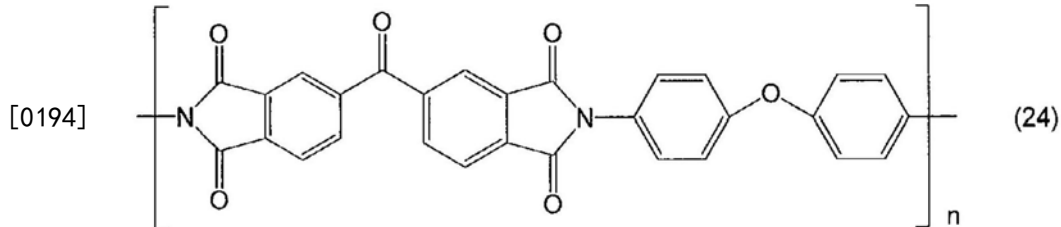
[0189] [化22]



[0191] [化23]



[0193] [化24]

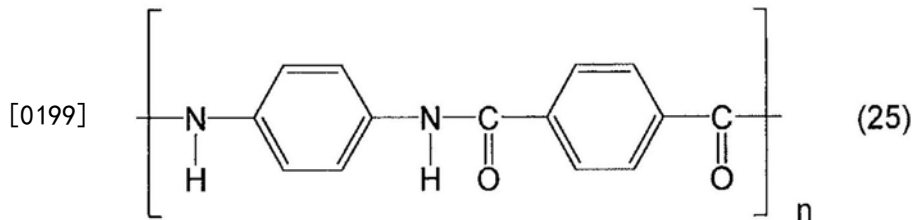


[0195] 上述聚酰亚胺系树脂中,从具有优异的透明性出发,优选具有不易发生分子内或分子间的电荷迁移的结构聚酰亚胺系树脂或聚酰胺系树脂,具体而言,可以举出上述化学式(8)~(15)等氟化聚酰亚胺系树脂、上述式(15)~(19)等具有脂环结构的聚酰亚胺系树脂。

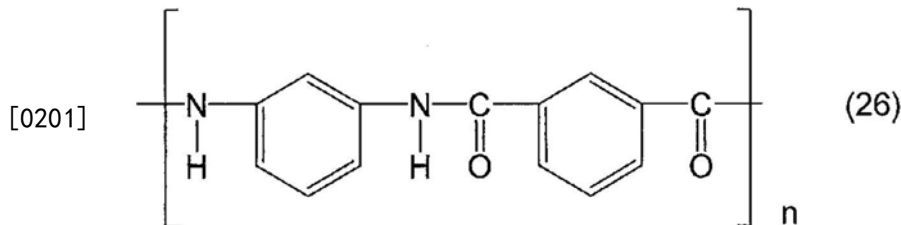
[0196] 另外,对于上述化学式(8)~(15)等的氟化聚酰亚胺系树脂,由于具有氟化的结构,因此,具有高耐热性,也不会因制造包含聚酰亚胺系树脂的聚酰亚胺膜时的热而发生着色,因此具有优异的透明性。

[0197] 聚酰胺系树脂是不仅包含脂肪族聚酰胺、还包含芳香族聚酰胺(芳族聚酰胺)的概念。作为聚酰胺系树脂,可以举出例如具有下述化学式(25)~(27)所示的骨架的化合物。需要说明的是,下式中,n为重复单元,表示2以上的整数。

[0198] [化25]



[0200] [化26]



[0202] [化27]

[0212] <<功能层>>

[0213] 功能层52与功能层31相同,因此此处省去说明。

[0214] <<<树脂层和光学膜的制造方法>>>

[0215] 树脂层10和光学膜30、50可以如下制作。首先,利用棒涂机等涂布装置将树脂层用组合物涂布到防粘膜的一个面上,形成涂膜。

[0216] <<树脂层用组合物>>

[0217] 树脂层用组合物包含电离辐射固化性化合物。除了电离辐射固化性化合物以外,树脂层用组合物也可以进一步包含溶剂和聚合引发剂。电离辐射固化性化合物在树脂层10的栏中进行了说明,因此此处省去说明。

[0218] (溶剂)

[0219] 作为上述溶剂,可以举出醇(例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、苯甲醇、PGME、乙二醇、二丙酮醇)、酮(例如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环戊酮、环己酮、庚酮、二异丁酮、二乙酮、二丙酮醇)、酯(乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、甲酸甲酯、PGMEA)、脂肪族烃(例如己烷、环己烷)、卤代烃(例如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳)、芳香族烃(例如苯、甲苯、二甲苯)、酰胺(例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮)、醚(例如二乙醚、二氧杂环己烷、四氢呋喃)、醚醇(例如1-甲氧基-2-丙醇)、碳酸酯(碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯)等。这些溶剂可以单独使用,也可以合用2种以上。其中,作为上述溶剂,从使氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯等成分以及其他添加剂溶解或分散、可适当地对树脂层用组合物进行涂布的方面出发,优选甲基异丁基酮、甲基乙基酮。

[0220] (聚合引发剂)

[0221] 聚合引发剂是通过电离射线照射被分解而产生自由基从而使聚合性化合物的聚合(交联)开始或进行的成分。

[0222] 聚合引发剂只要能够通过电离射线照射放出引发自由基聚合的物质就没有特别限定。作为聚合引发剂,没有特别限定,可以使用公知的聚合引发剂,具体例可以举出例如苯乙酮类、二苯甲酮类、米蚩苯甲酰苯甲酸酯、 α -戊酮酯、噻吨酮类、苯丙酮类、苯偶酰类、苯偶姻类、酰基氧化膦类。另外,优选混合光敏剂使用,作为其具体例,可以举出例如正丁胺、三乙胺、聚正丁基膦等。

[0223] 在形成树脂层用组合物的涂膜后,树脂层用组合物中包含溶剂时,通过利用各种公知的方法将涂膜在例如30℃以上120℃以下的温度下加热10秒~120秒而使其干燥,使溶剂蒸发。

[0224] 使涂膜干燥后,对涂膜照射紫外线等电离射线,使其固化。然后,剥离防粘膜,得到树脂层10。

[0225] 另外,在形成光学膜30的情况下,在使树脂层用组合物的涂膜干燥后,对涂膜照射紫外线等电离射线,使涂膜半固化(半固)。本说明书中的“半固化”是指若进一步照射电离射线则固化实质上进行。

[0226] 之后,利用棒涂机等涂布装置将用于形成功能层31的功能层用组合物涂布到半固化的涂膜上,形成功能层用组合物的涂膜。

[0227] <功能层用组合物>

[0228] 功能层用组合物包含聚合性化合物。除此以外,功能层用组合物可以根据需要包含紫外线吸收剂、光谱透射率调节剂、防污剂、无机颗粒、流平剂、溶剂、聚合引发剂。溶剂和聚合引发剂与树脂层用组合物相同,因此此处省去说明。

[0229] 在形成功能层用组合物的涂膜后,通过利用各种公知的方法将涂膜在例如30℃以上120℃以下的温度下加热10秒~120秒而使其干燥,使溶剂蒸发。

[0230] 使功能层用组合物的涂膜干燥后,照射紫外线等电离射线,使涂膜完全固化(全固),形成功能层31。其中,本说明书中的“完全固化”是指即使照射更多的电离射线,固化实质上也不进行。之后,剥离防粘膜,得到光学膜30。

[0231] 在形成光学膜50的情况下,在树脂基材51的一个面侧形成功能层52。功能层52可以通过与功能层31相同的方法形成。然后,在树脂基材51中的与形成有功能层52的面相反一侧的面上,与上述同样地形成树脂层10。由此,可以得到光学膜50。

[0232] 根据本实施方式,由于树脂层10在25℃、500Hz以上1000Hz以下的频段的剪切储能模量 G' 为30MPa以上200MPa以下,因此能够得到良好的耐冲击性。

[0233] 通常,剪切储能模量 G' 低的树脂由于玻璃化转变温度低,因此,即便在室温环境下柔软性良好,若处于低于玻璃化转变温度的低温环境下,也会变硬、变脆。根据本实施方式,由于树脂层10的玻璃化转变温度为50℃以上,因此能够抑制在室温环境下和低温环境下的树脂层10的状态变化。因此,不仅是在室温环境下,在低温环境下也能维持树脂层10的柔软性。由此,能够得到良好的折叠性。

[0234] <<<图像显示装置>>>

[0235] 光学膜30、50可以组装到可折叠的图像显示装置中来使用。图6是本实施方式的图像显示装置的示意结构图。如图6所示,图像显示装置60朝向观察者侧主要依次层积有收纳有电池等的壳体61、显示元件62、圆偏振片63、触控传感器64和光学膜30。在壳体61与显示元件62之间、显示元件62与圆偏振片63之间、圆偏振片63与触控传感器64之间、触控传感器64与光学膜30之间配置有具有透光性的粘合层65或粘接层,这些构件由粘合层65或粘接层相互固定。需要说明的是,粘合层65配置于壳体61与显示元件62之间、显示元件62与圆偏振片63之间、圆偏振片63与触控传感器64之间、触控传感器64与光学膜50之间,但粘合层的配置部位只要在光学膜与显示元件之间就没有特别限定。

[0236] 光学膜30按照功能层31相较于树脂层10更靠近观察者侧的方式配置。在图像显示装置60中,光学膜30的表面30A构成了图像显示装置60的表面60A。

[0237] 在图像显示装置60中,显示元件62为包含有机发光二极管元件等的有机发光二极管元件。触控传感器64配置于相较于圆偏振片63更靠近观察者侧的位置,但也可以配置于显示元件62与圆偏振片63之间。另外,触控传感器64可以为外嵌方式或内嵌方式。作为粘合层65,可以使用例如OCA(Optical Clear Adhesive,光学透明胶)。

[0238] 实施例

[0239] 为了详细地对本发明进行说明,以下举出实施例进行说明,但本发明并不限于这些记载。

[0240] <硬涂层用组合物的制备>

[0241] 首先,按照形成如下所示的组成的方式混配各成分,得到硬涂层用组合物1。

[0242] (硬涂层用组合物1)

- [0243] • 二季戊四醇五丙烯酸酯与二季戊四醇六丙烯酸酯的混合物(产品名“M403”、东亚合成株式会社制造):25质量份
- [0244] • 二季戊四醇E0改性六丙烯酸酯(产品名“A-DPH-6E”、新中村化学工业株式会社制造):25质量份
- [0245] • 异形二氧化硅颗粒(平均粒径25nm、日挥触媒化成株式会社制造):50质量份(固体成分100%换算值)
- [0246] • 聚合引发剂(1-羟基环己基苯基酮、产品名“Omnirad184”、IGM Resins B.V.公司制造):4质量份
- [0247] • 氟系流平剂(产品名“F568”、DIC株式会社制造):0.2质量份(固体成分100%换算值)
- [0248] • 甲基异丁基酮(MIBK):150质量份
- [0249] <树脂层用组合物>
- [0250] 按照形成如下所示的组成的方式混配各成分,得到树脂层用组合物。
- [0251] (树脂层用组合物1)
- [0252] • 氨基甲酸酯丙烯酸酯(产品名“UV-3310B”、三菱化学株式会社制造):90质量份
- [0253] • 丙烯酸苯氧基乙酯(产品名“Viscoat#200”、大阪有机化学工业公司制造):10质量份
- [0254] • 聚合引发剂(1-羟基环己基苯基酮、产品名“Omnirad184”、IGM Resins B.V.公司制造):5质量份
- [0255] • 甲基异丁基酮:10质量份
- [0256] (树脂层用组合物2)
- [0257] • 氨基甲酸酯丙烯酸酯(产品名“UV-3310B”、三菱化学株式会社制造):40质量份
- [0258] • 乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯(产品名“ATM-35E”、新中村化学工业株式会社制造):5质量份
- [0259] • 丙烯酸苯氧基乙酯(产品名“Viscoat#192”、大阪有机化学工业公司制造):5质量份
- [0260] • 季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯的混合物(产品名“KAYARAD PET-30”、日本化药株式会社制造):50质量份
- [0261] • 聚合引发剂(1-羟基环己基苯基酮、产品名“Omnirad184”、IGM Resins B.V.公司制造):5质量份
- [0262] • 甲基异丁基酮:10质量份
- [0263] (树脂层用组合物3)
- [0264] • 氨基甲酸酯丙烯酸酯(产品名“UV-3310B”、三菱化学株式会社制造):35质量份
- [0265] • 乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯(产品名“ATM-35E”、新中村化学工业株式会社制造):10质量份
- [0266] • 丙烯酸苯氧基乙酯(产品名“Viscoat#192”、大阪有机化学工业公司制造):5质量份
- [0267] • 季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯的混合物(产品名“KAYARAD PET-30”、日本化药株式会社制造):50质量份

- [0268] • 聚合引发剂(1-羟基环己基苯基酮、产品名“Omnirad184”、IGM Resins B.V.公司制造):5质量份
- [0269] • 甲基异丁基酮:10质量份
- [0270] (树脂层用组合物4)
- [0271] • 氨基甲酸酯丙烯酸酯(产品名“UV-3310B”、三菱化学株式会社制造):25质量份
- [0272] • 乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯(产品名“ATM-35E”、新中村化学工业株式会社制造):20质量份
- [0273] • 丙烯酸苯氧基乙酯(产品名“Viscoat#192”、大阪有机化学工业公司制造):5质量份
- [0274] • 季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯的混合物(产品名“KAYARAD PET-30”、日本化药株式会社制造):50质量份
- [0275] • 聚合引发剂(1-羟基环己基苯基酮、产品名“Omnirad184”、IGM Resins B.V.公司制造):5质量份
- [0276] • 甲基异丁基酮:10质量份
- [0277] (树脂层用组合物5)
- [0278] • 氨基甲酸酯丙烯酸酯(产品名“UV-3310B”、三菱化学株式会社制造):15质量份
- [0279] • 乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯(产品名“ATM-35E”、新中村化学工业株式会社制造):30质量份
- [0280] • 丙烯酸二环戊酯(产品名“FA-513AS”、日立化成株式会社制造):5质量份
- [0281] • 二季戊四醇六丙烯酸酯(产品名“KAYARAD DPHA”、日本化药株式会社制造):50质量份
- [0282] • 聚合引发剂(1-羟基环己基苯基酮、产品名“Omnirad184”、IGM Resins B.V.公司制造):5质量份
- [0283] • 甲基异丁基酮:10质量份
- [0284] (树脂层用组合物6)
- [0285] • 氨基甲酸酯丙烯酸酯(产品名“UV-3310B”、三菱化学株式会社制造):90质量份
- [0286] • 丙烯酸苯氧基乙酯(产品名“Viscoat#150D”、大阪有机化学工业公司制造):10质量份
- [0287] • 聚合引发剂(1-羟基环己基苯基酮、产品名“Omnirad184”、IGM Resins B.V.公司制造):5质量份
- [0288] • 甲基异丁基酮:10质量份
- [0289] (树脂层用组合物7)
- [0290] • 氨基甲酸酯丙烯酸酯(产品名“UV-3310B”、三菱化学株式会社制造):40质量份
- [0291] • 乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯(产品名“ATM-35E”、新中村化学工业株式会社制造):5质量份
- [0292] • 丙烯酸苯氧基乙酯(产品名“Viscoat#192”、大阪有机化学工业公司制造):5质量份
- [0293] • 二季戊四醇六丙烯酸酯(产品名“KAYARAD DPHA”、日本化药株式会社制造):50质量份

- [0294] • 聚合引发剂(1-羟基环己基苯基酮、产品名“Omnirad184”、IGM Resins B.V.公司制造):5质量份
- [0295] • 甲基异丁基酮:10质量份
- [0296] (树脂层用组合物8)
- [0297] • 氨基甲酸酯丙烯酸酯(产品名“UV-3310B”、三菱化学株式会社制造):30质量份
- [0298] • 乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯(产品名“ATM-35E”、新中村化学工业株式会社制造):60质量份
- [0299] • 丙烯酸二环戊酯(产品名“FA-513AS”、日立化成株式会社制造):10质量份
- [0300] • 聚合引发剂(1-羟基环己基苯基酮、产品名“Omnirad184”、IGM Resins B.V.公司制造):5质量份
- [0301] • 甲基异丁基酮:10质量份
- [0302] (树脂层用组合物9)
- [0303] • 氨基甲酸酯丙烯酸酯(产品名“UV-3310B”、三菱化学株式会社制造):80质量份
- [0304] • 乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯(产品名“ATM-35E”、新中村化学工业株式会社制造):10质量份
- [0305] • 丙烯酸苯氧基乙酯(产品名“Viscoat#192”、大阪有机化学工业公司制造):10质量份
- [0306] • 聚合引发剂(1-羟基环己基苯基酮、产品名“Omnirad184”、IGM Resins B.V.公司制造):5质量份
- [0307] • 甲基异丁基酮:10质量份
- [0308] <实施例1>
- [0309] 作为防粘膜,准备厚度50 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯基材(产品名“Cosmoshine(注册商标)A4100”、东洋纺株式会社制造),利用棒涂机在聚对苯二甲酸乙二醇酯基材的未处理面侧涂布树脂层用组合物1,形成涂膜。然后,对于所形成的涂膜,在70 $^{\circ}\text{C}$ 加热1分钟,由此使涂膜中的溶剂蒸发,使用紫外线照射装置(Fusion UV Systems Japan公司制造、光源H灯泡),在空气中按照累积光量为100 mJ/cm^2 的方式照射紫外线,使涂膜半固化(半固),形成膜厚100 μm 的由氨基甲酸酯系树脂构成的树脂层。
- [0310] 接着,利用棒涂机在半固化的涂膜的表面涂布硬涂层用组合物1,形成涂膜。之后,对于所形成的涂膜,在70 $^{\circ}\text{C}$ 加热1分钟,由此使涂膜中的溶剂蒸发,使用紫外线照射装置(Fusion UV Systems Japan公司制造、光源H灯泡),在氧浓度为200ppm以下的条件下按照累积光量为300 mJ/cm^2 的方式照射紫外线,使涂膜完全固化(全固)。由此,形成膜厚5 μm 的硬涂层。
- [0311] 之后,将树脂层从聚对苯二甲酸乙二醇酯基材剥离,由此得到由氨基甲酸酯系树脂构成的树脂层与硬涂层所形成的光学膜。
- [0312] 关于各层的膜厚,使用扫描透射型电子显微镜(STEM)(产品名“S-4800”、株式会社日立高新技术制造)对光学膜的截面进行拍摄,在其截面的图像中测定10个部位的各层的膜厚,采用该10个部位的膜厚的算术平均值。光学膜的截面照片如下拍摄。首先,利用包埋树脂对切成1 $\text{mm}\times 10\text{mm}$ 的光学膜进行包埋而制作块,利用一般的切片制作方法从该块切出没有孔等的均匀的、厚度为70 nm 以上100 nm 以下的切片。切片的制作使用Leica

Microsystems株式会社的Ultramicrotome EM UC7。然后,将该没有孔等的均匀切片作为测定样品。之后,使用扫描透射型电子显微镜(STEM)拍摄测定样品的截面照片。在拍摄各层的截面照片时,将检测器设定为“TE”、加速电压设定为“30kV”、发射电流设定为“10 μ A”来进行SEM观察。关于倍率,调节焦距,并一边观察是否可区分各层一边以100倍~10万倍适当地调节对比度和亮度。关于倍率,调节焦距,并一边观察是否可区分各层一边以5000倍~20万倍适当地调节对比度和亮度。需要说明的是,在STEM观察时,进一步将光束监视光圈设定为“3”,将物镜光圈设定为“3”,并且将W.D.设定为“8mm”。在实施例2~10和比较例1~4中,也通过与实施例1相同的方法测定各层的膜厚。

[0313] <实施例2>

[0314] 在实施例2中,代替树脂层用组合物1而使用树脂层用组合物2,除此以外与实施例1同样地得到光学膜。

[0315] <实施例3>

[0316] 在实施例3中,代替树脂层用组合物1而使用树脂层用组合物3,除此以外与实施例1同样地得到光学膜。

[0317] <实施例4>

[0318] 在实施例4中,代替树脂层用组合物1而使用树脂层用组合物4,除此以外与实施例1同样地得到光学膜。

[0319] <实施例5>

[0320] 在实施例5中,代替树脂层用组合物1而使用树脂层用组合物5,除此以外与实施例1同样地得到光学膜。

[0321] <实施例6>

[0322] 在实施例6中,使树脂层的厚度为40 μ m,除此以外与实施例2同样地得到光学膜。

[0323] <实施例7>

[0324] 在实施例7中,使树脂层的厚度为25 μ m,除此以外与实施例2同样地得到光学膜。

[0325] <实施例8>

[0326] 在实施例8中,使树脂层的厚度为75 μ m,除此以外与实施例2同样地得到光学膜。

[0327] <实施例9>

[0328] 在实施例9中,使树脂层的厚度为140 μ m,除此以外与实施例2同样地得到光学膜。

[0329] <实施例10>

[0330] 在实施例10中,使树脂层的厚度为160 μ m,除此以外与实施例2同样地得到光学膜。

[0331] <比较例1>

[0332] 在比较例1中,代替树脂层用组合物1而使用树脂层用组合物6,除此以外与实施例1同样地得到光学膜。

[0333] <比较例2>

[0334] 在比较例2中,代替树脂层用组合物1而使用树脂层用组合物7,除此以外与实施例1同样地得到光学膜。

[0335] <比较例3>

[0336] 在比较例3中,代替树脂层用组合物1而使用树脂层用组合物8,除此以外与实施例1同样地得到光学膜。

[0337] <比较例4>

[0338] 在比较例4中,代替树脂层用组合物1而使用树脂层用组合物9,除此以外与实施例1同样地得到光学膜。

[0339] <剪切储能模量 G' 测定>

[0340] 测定实施例和比较例的光学膜的剪切储能模量 G' 。具体而言,首先,将光学膜冲切成 $10\text{mm}\times 5\text{mm}$ 的长方形,作为样品。然后,准备2片该样品,安装至作为动态粘弹性测定装置(产品名“Rheogel-E4000”、株式会社UBM制造)的附件的固体剪切用夹具。具体而言,固体剪切用夹具具备厚度 1mm 的1片金属制的固体剪切板和配置于该固体剪切板的两侧的2个L型金属零件,在固体剪切板与一个L型金属零件之间夹持一个样品,并且利用固体剪切板与另一个L型金属零件夹持另一个样品。这种情况下,按照树脂层为固体剪切板侧、硬涂层为L型金属零件侧的方式夹持样品。然后,利用螺钉紧固L型金属零件之间,固定样品。接下来,将由上部夹头和下部夹头构成的拉伸试验用夹头安装至动态粘弹性测定装置(产品名“Rheogel-E4000”、株式会社UBM制造)后,将固体剪切用夹具以夹头间距离 20mm 设置于上部夹头与下部夹头之间。并且,将设定温度设为 25°C ,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 进行升温。在该状态下,一边固定固体剪切板一边对2个L型金属零件施加应变量 1% 且频率 500Hz 以上 1000Hz 以下的范围的纵向振动,并且在 25°C 下进行固体的动态粘弹性测定,测定光学膜的剪切储能模量 G' 。此处,关于光学膜在 500Hz 以上 1000Hz 以下的频段的剪切储能模量 G' ,分别对L型金属零件施加频率为 500Hz 、 750Hz 、 950Hz 的纵向振动,在各个频率下测定光学膜的剪切储能模量 G' ,求出这些剪切储能模量 G' 的算术平均值,进而重复3次该测定,对分别得到的3个算术平均值进一步进行算术平均,为所得到的值。需要说明的是,在光学膜中,由于树脂层比硬涂层更柔软,因此光学膜的剪切储能模量 G' 可以视为树脂层的剪切储能模量 G' 。

[0341] <玻璃化转变温度 T_g 测定>

[0342] 测定实施例和比较例的光学膜的玻璃化转变温度 T_g 。具体而言,首先,由光学膜得到与剪切储能模量 G' 测定中使用的样品相同尺寸的样品,将样品按照与剪切储能模量 G' 测定同样的方式安装至动态粘弹性测定装置(产品名“Rheogel-E4000”、株式会社UBM制造)。并且,将设定温度设为 -50°C ,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 进行升温。在该状态下,一边固定固体剪切板一边对2个L型金属零件施加应变量 1% 且频率 500Hz 以上 1000Hz 以下的范围的纵向振动,进行固体的动态粘弹性测定,测定光学膜的剪切损耗角正切 $\tan\delta$ 。此处,关于光学膜在 500Hz 以上 1000Hz 以下的频段的剪切损耗角正切 $\tan\delta$,对L型金属零件分别施加频率 500Hz 、 750Hz 、 950Hz 的纵向振动,在各个频率下测定光学膜的剪切损耗角正切 $\tan\delta$,由这些剪切损耗角正切 $\tan\delta$ 分别求出成为峰值的温度,求出玻璃化转变温度的算术平均值。进而,重复3次该测定,对分别得到的3个算术平均值进一步进行算术平均,为所得到的值。需要说明的是,在光学膜中,由于树脂层比硬涂层更柔软,因此光学膜的玻璃化转变温度 T_g 可以视为树脂层的玻璃化转变温度 T_g 。

[0343] <耐冲击性试验>

[0344] 使用实施例和比较例的光学膜进行耐冲击性试验。具体而言,按照硬涂层侧为上侧的方式在厚度 0.7mm 的钠玻璃的表面直接放置实施例和比较例的光学膜,使重量 100g 、直径 30mm 的铁球从高度 30cm 的位置下落至光学膜的硬涂层的表面,进行各3次耐冲击性试验。需要说明的是,在耐冲击性试验中,每次改变铁球下落的位置。然后,在耐冲击性试验后的

光学膜中,通过目视评价硬涂层的表面是否凹陷。评价结果如下。

[0345] A:在从正面和斜向对硬涂层进行观察的两种情况下,在硬涂层的表面均未确认到凹陷。

[0346] B:在从正面和斜向对硬涂层进行观察的任一情况下,在硬涂层的表面确认到凹陷,但为实用上没有问题的水平。

[0347] C:在从正面对硬涂层进行观察的情况下,在硬涂层的表面未观察到凹陷,但从斜向观察的情况下,在硬涂层的表面确认到凹陷。

[0348] D:在从正面和斜向对硬涂层进行观察的两种情况下,在硬涂层的表面均观察到明显的凹陷。

[0349] <折叠性>

[0350] 对实施例和比较例的光学膜进行连续折叠试验,评价折叠性。具体而言,首先,从光学膜切出尺寸为30mm×100mm的样品。并且,利用平行配置的折叠耐久试验机(例如,产品名“U字型伸缩试验机DLDMLH-FS”、YUASA SYSTEM株式会社制造、依据IEC62715-6-1)的固定部分分别固定切出的样品的相向的2条边部。之后,如图4(C)所示按照相向的2条边部的最小间隔 Φ 为10mm且光学膜的表面侧(硬涂层侧)为外侧的方式,在下述条件下进行10万次折叠180°的连续折叠试验,调查弯曲部是否产生了变形、裂纹或断裂。连续折叠试验分别在室温(23℃)、相对湿度50%的室温环境下和低温(-40℃)的低温环境下进行。评价基准如下。

[0351] A:在连续折叠试验中,弯曲部未产生变形、裂纹或断裂。

[0352] B:在连续折叠试验中,在弯曲部确认到实用上没有问题的水平的变形,但未产生裂纹或断裂。

[0353] C:在连续折叠试验中,在弯曲部明确地确认到变形,但未产生裂纹或断裂。

[0354] D:在连续折叠试验中,在弯曲部产生了裂纹或断裂。

[0355] <铅笔硬度>

[0356] 基于JIS K5600-5-4:1999分别测定了实施例和比较例的光学膜的表面(硬涂层的表面)的铅笔硬度。具体而言,首先,将切成30mm×100mm尺寸的光学膜按照没有折痕、褶皱的方式利用米其邦株式会社制造的Cellotape(注册商标)固定在厚度2mm的玻璃板上。然后,使用铅笔硬度试验机(产品名“铅笔划痕涂膜硬度试验机(电动式)”、株式会社东洋精机制作所制造),在温度23℃和相对湿度50%的环境下,一边对铅笔(产品名“Uni”、三菱铅笔株式会社制造)施加750g的载荷一边使铅笔以1mm/秒的速度移动。铅笔硬度设定为在铅笔硬度试验中光学膜的表面(硬涂层的表面)不产生划痕的最高硬度。需要说明的是,在测定铅笔硬度时,使用多根硬度不同的铅笔进行,每一根铅笔进行5次铅笔硬度试验,5次中4次以上在荧光灯下透过观察光学膜的表面时在光学膜的表面未看到划痕的情况下,判断为在该硬度的铅笔下光学膜的表面不产生划痕。

[0357] 以下,将结果示于表1。

[0358] [表1]

[0359]

	剪切储能模量 G' (MPa)	玻璃化转变温度 T_g (°C)	折叠性		耐冲击性	铅笔硬度
			室温	低温		
实施例 1	200	53	A	B	A	4H
实施例 2	121	86	A	A	A	3H
实施例 3	104	79	A	A	A	3H
实施例 4	73	68	A	A	B	3H
实施例 5	55	53	A	B	B	2H
实施例 6	121	86	A	A	B	3H
实施例 7	121	86	A	A	B	4H
实施例 8	121	86	A	A	A	3H
实施例 9	121	86	A	B	A	3H
实施例 10	121	86	B	B	A	2H
比较例 1	180	40	A	D	A	3H
比较例 2	250	140	D	A	A	4H
比较例 3	14	18	A	D	D	HB
比较例 4	73	39	A	D	B	H

[0360] 以下,对结果进行说明。比较例2的光学膜由于树脂层的剪切储能模量 G' 过高,因此常温的折叠性差,并且,比较例3的光学膜由于树脂层的剪切储能模量 G' 过低,因此耐冲

击性差。另外,比较例1、4的光学膜由于树脂层的玻璃化转变温度过低,因此虽然在室温环境下折叠性良好,但在低温环境下折叠性差。与此相对,实施例1~10的光学膜由于剪切储能模量 G' 为30MPa以上200MPa以下,因此耐冲击性良好,并且树脂层的玻璃化转变温度为50℃以上,因此不仅在室温环境下折叠性良好,而且在低温环境下折叠性良好。

[0361] 符号说明

[0362] 10…树脂层

[0363] 30、50…光学膜

[0364] 31…功能层

[0365] 51…树脂基材

[0366] 52…功能层

[0367] 60…图像显示装置

[0368] 62…显示元件



图1

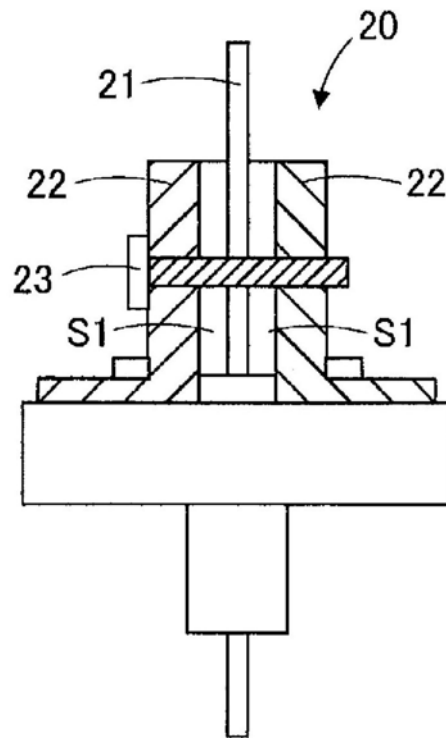


图2

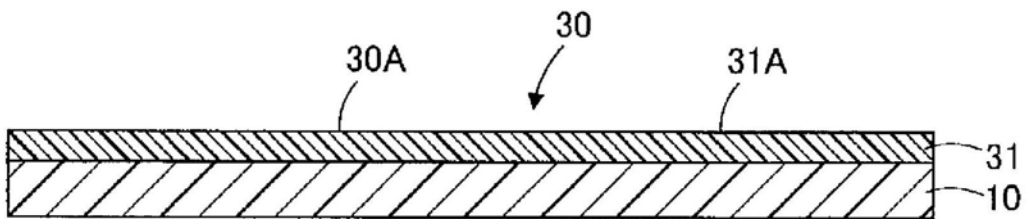
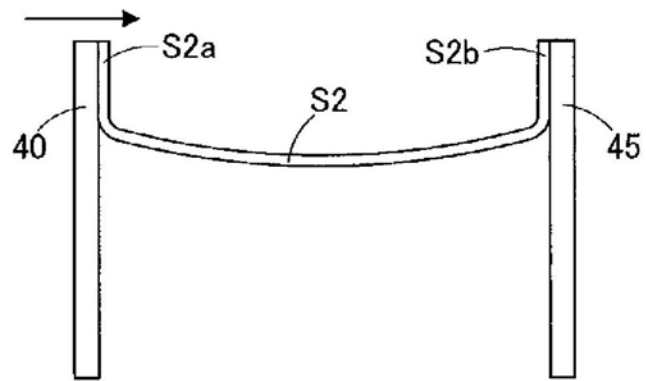
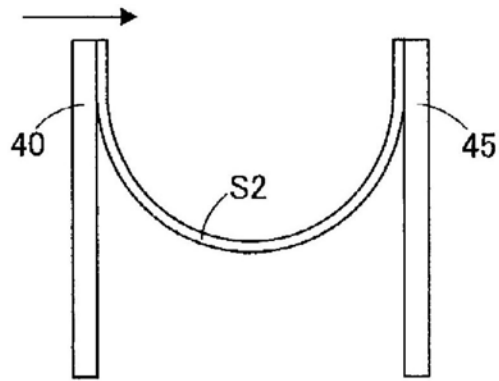


图3

(A)



(B)



(C)

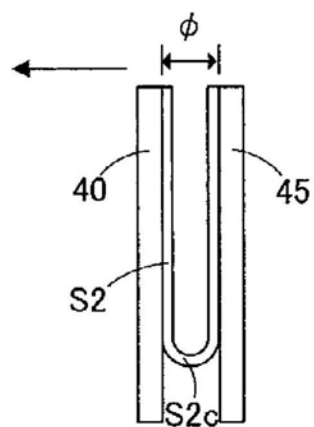


图4

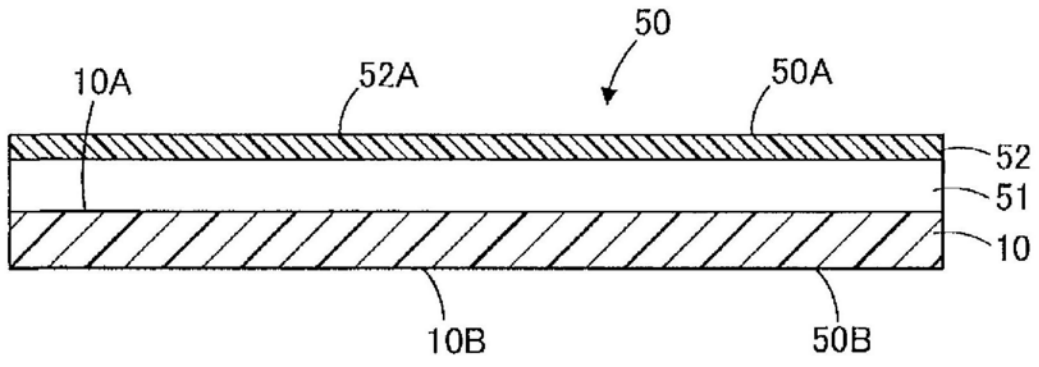


图5

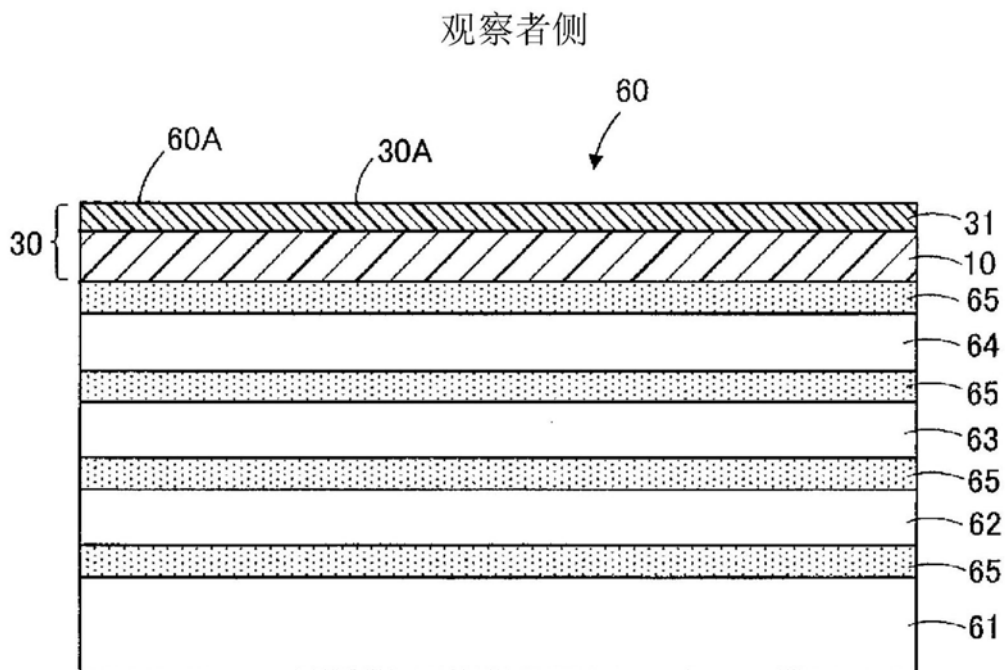


图6