

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6626950号
(P6626950)

(45) 発行日 令和1年12月25日(2019.12.25)

(24) 登録日 令和1年12月6日(2019.12.6)

(51) Int. Cl. F I
G 0 2 B 1/14 (2015.01) G 0 2 B 1/14
B 3 2 B 27/34 (2006.01) B 3 2 B 27/34

請求項の数 11 (全 45 頁)

(21) 出願番号	特願2018-202926 (P2018-202926)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成30年10月29日(2018.10.29)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2019-130890 (P2019-130890A)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	令和1年8月8日(2019.8.8)	(74) 代理人	100106518
審査請求日	平成30年10月31日(2018.10.31)		弁理士 松谷 道子
(31) 優先権主張番号	特願2018-12930 (P2018-12930)	(74) 代理人	100104592
(32) 優先日	平成30年1月29日(2018.1.29)		弁理士 森住 憲一
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72) 発明者	安井 未央
早期審査対象出願			愛媛県新居浜市忽開町5番1号 住友化学株式会社内
前置審査		(72) 発明者	池内 淳一
			茨城県つくば市北原6番 住友化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学積層体

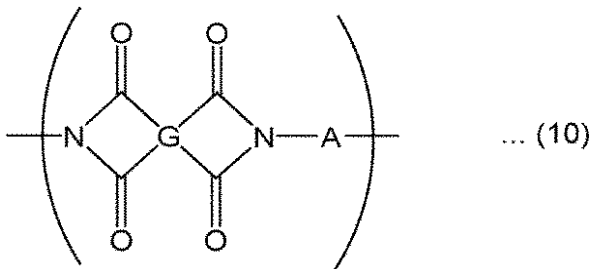
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリイミド系樹脂を含んでなる樹脂フィルムと、該樹脂フィルムの一方向の面に積層された第1ハードコート層と、該樹脂フィルムの他方向の面に接するように積層された単層の第2ハードコート層とを有する光学積層体であって、

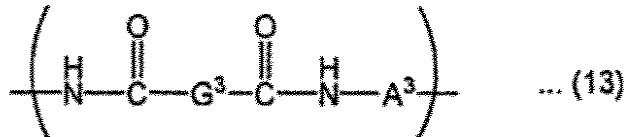
該ポリイミド系樹脂は、式(10)

【化1】



[式中、G は 4 価の有機基であり、A は 2 価の有機基である]
 で表される繰り返し構造単位、及び式(13)

【化2】



【式中、 G^3 及び A^3 は、それぞれ独立に、2 価の有機基である】

で表される繰り返し構造単位を含むポリアイミドであり、

樹脂フィルムは、ASTM規格D 2176 - 16に準拠した屈曲半径3 mmのMIT耐折疲労試験において、屈曲回数が100,000回を超え、第1ハードコート層は、オレイン酸接触角が65°以上であり、第2ハードコート層は、オレイン酸接触角が1°以上65°未満であり、第1ハードコート層の厚み及び第2ハードコート層の厚みはそれぞれ、1~10 μmである、光学積層体。

10

【請求項2】

前記樹脂フィルムは、厚み方向の断面においてナノインデントを用いて測定される押し込み硬さが350 N/mm²以上である、請求項1に記載の光学積層体。

【請求項3】

シャルピー衝撃試験による衝撃吸収エネルギーの値が100 kJ/m²以上である、請求項1又は2に記載の光学積層体。

【請求項4】

前記ポリイミド系樹脂は、ポリスチレン換算の重量平均分子量が、50,000~1,000,000である、請求項1~3のいずれかに記載の光学積層体。

20

【請求項5】

前記ポリイミド系樹脂はフッ素原子を含有する、請求項1~4のいずれかに記載の光学積層体。

【請求項6】

前記樹脂フィルムの厚みは、20~150 μmである、請求項1~5のいずれかに記載の光学積層体。

【請求項7】

前記第1ハードコート層は、フッ素含有化合物を含む硬化性組成物の硬化物である、請求項1~6のいずれかに記載の光学積層体。

30

【請求項8】

前記硬化性組成物に含まれるフッ素含有化合物の含有量は、硬化性組成物の固形分の質量に対して、0.1~5質量部である、請求項7に記載の光学積層体。

【請求項9】

第1ハードコート層の厚みと第2ハードコート層の厚みの比率は、10:7~7:10である、請求項1~8のいずれかに記載の光学積層体。

【請求項10】

黄色度は5.0以下である、請求項1~9のいずれかに記載の光学積層体。

【請求項11】

全光線透過率は80%以上である、請求項1~10のいずれかに記載の光学積層体。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、画像表示装置の前面板等として用いられる光学積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置や有機EL表示装置等の画像表示装置は、携帯電話やスマートウォッチといった種々の用途に広く活用されており、近年ではフレキシブルディスプレイの開発が進められている。このような画像表示装置の前面板として、樹脂フィルムと、該樹脂フィル

50

ムの少なくとも一方の面に積層されたハードコート層とを有する光学積層体が検討されている（例えば、国際公開第2017/014287号）。このような光学積層体は、例えば画像表示装置に含まれる偏光板等に粘着剤等を介して配置される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】国際公開第2017/014287号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、本発明者の検討によれば、該光学積層体は、視認側表面の指紋等の拭き取り性が十分でない場合があることや、光学積層体の折り曲げを繰り返し行くと、樹脂フィルムとハードコート層の界面や、ハードコート層と粘着剤等との界面などが剥離又は劣化するため、表示部の視認性が低下する場合があることがわかった。

【0005】

従って、本発明の目的は、指紋等の拭き取り性及び耐屈曲性に優れ、優れた視認性を発現できる光学積層体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、鋭意検討した結果、樹脂フィルムと、該樹脂フィルムの一方向の面に積層された第1ハードコート層と、他方の面に積層された第2ハードコート層とを有する光学積層体において、第1ハードコート層のオレイン酸接触角を 65° 以上及び第2ハードコート層のオレイン酸接触角を 1° 以上 65° 未満とし、樹脂フィルムの屈曲回数を100,000回超にするか、樹脂フィルムの押し込み硬さを 350 N/mm^2 以上とするか、又は光学積層体の衝撃吸収エネルギーの値を 100 kJ/m^2 とすれば、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

[1] ポリイミド系樹脂を含んでなる樹脂フィルムと、該樹脂フィルムの一方向の面に積層された第1ハードコート層と、他方の面に積層された第2ハードコート層とを有する光学積層体であって、樹脂フィルムは、ASTM規格D2176-16に準拠した屈曲半径3mmのMIT耐折疲労試験において、屈曲回数が100,000回を超え、第1ハードコート層は、オレイン酸接触角が 65° 以上であり、第2ハードコート層は、オレイン酸接触角が 1° 以上 65° 未満である、光学積層体。

[2] ポリイミド系樹脂を含んでなる樹脂フィルムと、該樹脂フィルムの一方向の面に積層された第1ハードコート層と、他方の面に積層された第2ハードコート層とを有する光学積層体であって、樹脂フィルムは、厚み方向の断面においてナノインデントを用いて測定される押し込み硬さが 350 N/mm^2 以上であり、第1ハードコート層は、オレイン酸接触角が 65° 以上であり、第2ハードコート層は、オレイン酸接触角が 1° 以上 65° 未満である、光学積層体。

[3] ポリイミド系樹脂を含んでなる樹脂フィルムと、該樹脂フィルムの一方向の面に積層された第1ハードコート層と、他方の面に積層された第2ハードコート層とを有する光学積層体であって、第1ハードコート層は、オレイン酸接触角が 65° 以上であり、第2ハードコート層は、オレイン酸接触角が 1° 以上 65° 未満であり、シャルピー衝撃試験による衝撃吸収エネルギーの値が 100 kJ/m^2 以上である、光学積層体。

[4] 前記ポリイミド系樹脂は、ポリスチレン換算の重量平均分子量が、50,000~1,000,000である、[1]~[3]のいずれかに記載の光学積層体。

[5] 前記ポリイミド系樹脂はフッ素原子を含有する、[1]~[4]のいずれかに記載の光学積層体。

[6] 前記樹脂フィルムの厚みは、 $20\sim 150\mu\text{m}$ である、[1]~[5]のいずれかに記載の光学積層体。

10

20

30

40

50

[7] 前記第 1 ハードコート層は、フッ素含有化合物を含む硬化性組成物の硬化物である、[1] ~ [6] のいずれかに記載の光学積層体。

[8] 前記硬化性組成物に含まれるフッ素含有化合物の含有量は、硬化性組成物の固形分の質量に対して、0.1 ~ 5 質量部である、[7] に記載の光学積層体。

[9] 第 1 ハードコート層の厚み及び第 2 ハードコート層の厚みはそれぞれ、1 ~ 15 μ m である、[1] ~ [8] のいずれかに記載の光学積層体。

[10] 第 1 ハードコート層の厚みと第 2 ハードコート層の厚みの比率は、10 : 7 ~ 7 : 10 である、[1] ~ [9] のいずれかに記載の光学積層体。

[11] 黄色度は 5.0 以下である、[1] ~ [10] のいずれかに記載の光学積層体。

[12] 全光線透過率は 80 % 以上である、[1] ~ [11] のいずれかに記載の光学積層体。 10

【発明の効果】

【0008】

本発明の光学積層体は、指紋等の拭き取り性及び耐屈曲性に優れ、優れた視認性を発現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図 1】本発明の光学積層体における層構成の一例を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】 20

本発明の光学積層体は、ポリイミド系樹脂を含んでなる樹脂フィルムと、該樹脂フィルム的一方の面に積層された第 1 ハードコート層と、他方の面に積層された第 2 ハードコート層とを有する。

【0011】

〔樹脂フィルム〕

樹脂フィルムは、ポリイミド系樹脂を含んでなる。

【0012】

本発明の一実施態様において、該樹脂フィルムは、ASTM規格 D 2176 - 16 に準拠した屈曲半径 3 mm の MIT 耐折疲労試験において、屈曲回数が 100, 000 回を超えるフィルムである。屈曲回数は、ASTM規格 D 2176 - 16 に準拠して測定でき、 30
例えば実施例に記載の方法によって測定できる。

【0013】

また、本発明の一実施態様において、該樹脂フィルムは、厚み方向の断面においてナノインデントを用いて測定される押し込み硬さが 350 N/mm^2 以上であるフィルムである。光学積層体の機械的強度を高めやすい観点から、該押し込み硬さは、好ましくは 400 N/mm^2 以上、より好ましくは 450 N/mm^2 以上、さらに好ましくは 500 N/mm^2 以上、特に好ましくは 550 N/mm^2 以上である。押し込み硬さの上限は特に限定されないが、耐屈曲性を向上させやすい観点から、好ましくは 800 N/mm^2 以下、より好ましくは 750 N/mm^2 以下、さらに好ましくは 700 N/mm^2 以下である。押し込み硬さは、ナノインデントを用いて測定される厚み方向の断面における押し込み硬さであり、例えば実施例に記載の方法によって測定できる。樹脂フィルムの屈曲回数が 100, 000 回を超える、もしくは押し込み硬さが 350 N/mm^2 以上であると、樹脂フィルムが十分な耐屈曲性を有するため、光学積層体の折り曲げを繰り返し行っても、樹脂フィルムが劣化せず、かつ樹脂フィルムと第 1 ハードコート層又は第 2 ハードコート層の界面の剥離又は劣化が抑制され、光学積層体の耐屈曲性及び視認性を向上できる。なお、本発明の光学積層体を画像表示装置に適用する場合、画像表示装置の視認側（表示部側）が第 1 ハードコート層、及び視認側とは反対側が第 2 ハードコート層となるように配置する。また、本明細書において、視認性とは目視で画像表示装置の表示部を見たとき（視認側から表示部を見たとき）の見えやすさを意味する。 40

【0014】 50

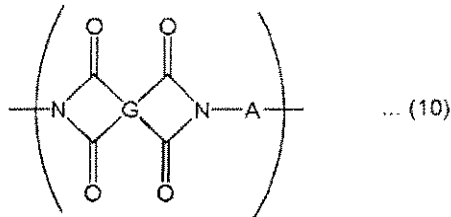
樹脂フィルムに含まれるポリイミド系樹脂とは、イミド基を含む構造単位及びアミド基を含む構造単位を主とする重合体（ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド）を意味する。ポリイミドは、イミド基を含む構造単位を有し、ポリアミドイミドは、イミド基を含む構造単位とアミド基を含む構造単位とを有し、ポリアミドは、アミド基を含む構造単位を有する。ポリイミド系樹脂の種類は、特に限定されず、得られる樹脂フィルムの屈曲回数が100,000回を超える、もしくはナノインデントを用いて測定される押し込み硬さが350N/mm²以上となるように、ポリイミド系樹脂の繰り返し構成単位の種類を適宜選択すればよい。

【0015】

本発明の一実施態様において、ポリイミド系樹脂は、例えば、テトラカルボン酸化合物とジアミン化合物とを主な原料として製造することができ、該ポリイミド系樹脂は、下記式(10)で表される繰り返し構造単位を有する。式(10)において、Gは4価の有機基であり、Aは2価の有機基である。本発明において、ポリイミド系樹脂には、G及び/又はAが異なる、2種以上の式(10)で表される構造が含まれていてもよい。

【0016】

【化1】

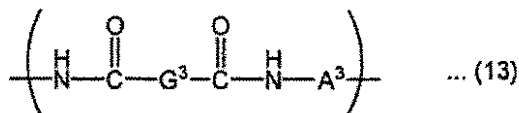
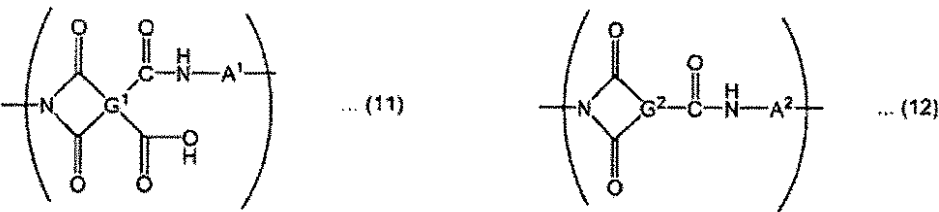


【0017】

また、ポリイミド系樹脂は、得られる樹脂フィルムの各種物性を損なわない範囲で、式(11)～式(13)で表される構造から選択される1以上の構造を含んでいてもよい。ポリイミド系樹脂は、耐屈曲性を向上しやすい観点からは、さらに式(13)で表される繰り返し構造単位を含むポリアミドイミドであることが好ましい。

【0018】

【化2】



【0019】

式(10)及び(11)中、G及びG¹は、それぞれ独立に、4価の有機基を表し、好ましくは炭素数4～40の4価の有機基を表す。前記有機基は、炭化水素基又はフッ素置換された炭化水素基で置換されていてもよく、その場合、炭化水素基及びフッ素置換された炭化水素基の炭素数は好ましくは1～8である。G及びG¹としては、式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)、式(26)、式(27)、式(28)又は式(29)で表される基；それらの式で表される基中の水素原子がメチル基、フルオロ基、クロロ基又はトリフルオロメチル基で置換された基；並びに4価の炭素数6以下の鎖式炭化水素基が例示される。

10

20

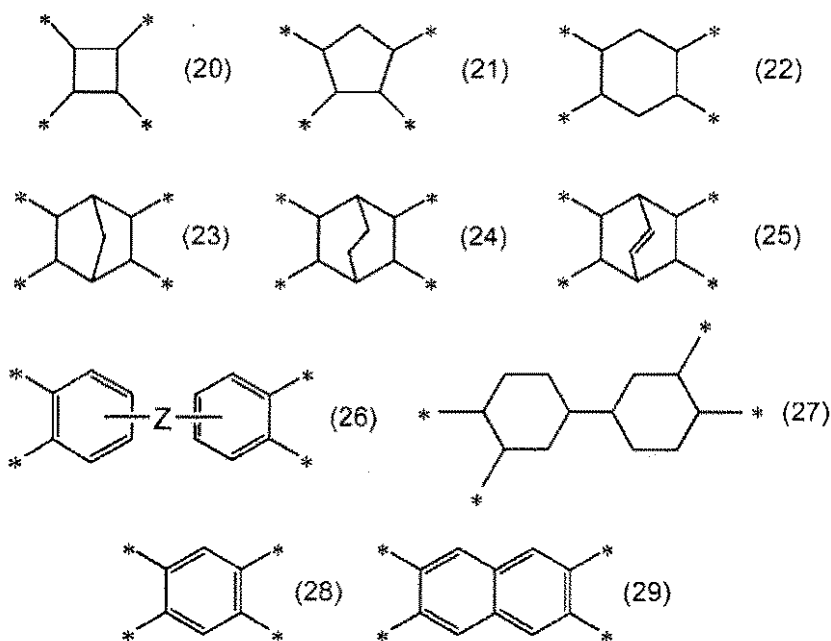
30

40

50

【 0 0 2 0 】

【 化 3 】



10

【 0 0 2 1 】

20

上記式中、*は結合手を表し、

Zは、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-Ar-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-Ar-O-$ 、 $-Ar-O-Ar-$ 、 $-Ar-CH_2-Ar-$ 、 $-Ar-C(CH_3)_2-Ar-$ 又は $-Ar-SO_2-Ar-$ を表す。Arはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数6~20のアリーレン基を表し、具体例としてはフェニレン基が挙げられる。得られる樹脂フィルムの耐屈曲性を向上しやすい観点から、 G^1 は、式(26)、式(28)及び式(29)で表される基が好ましい。

【 0 0 2 2 】

式(12)中、 G^2 は3価の有機基を表し、好ましくは有機基中の水素原子が炭化水素基又はフッ素置換された炭化水素基で置換されていてもよい有機基である。 G^2 としては、式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)、式(26)、式(27)、式(28)又は式(29)で表される基の結合手のいずれか1つが水素原子に置き換わった基、並びに3価の炭素数6以下の鎖式炭化水素基が例示される。

30

【 0 0 2 3 】

式(13)中、 G^3 は2価の有機基を表し、好ましくは有機基中の水素原子が炭化水素基又はフッ素置換された炭化水素基で置換されていてもよい有機基である。 G^3 としては、式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)、式(26)、式(27)、式(28)又は式(29)で表される基の結合手のうち、隣接しない2つが水素原子に置き換わった基、並びに炭素数6以下の鎖式炭化水素基が例示される。

40

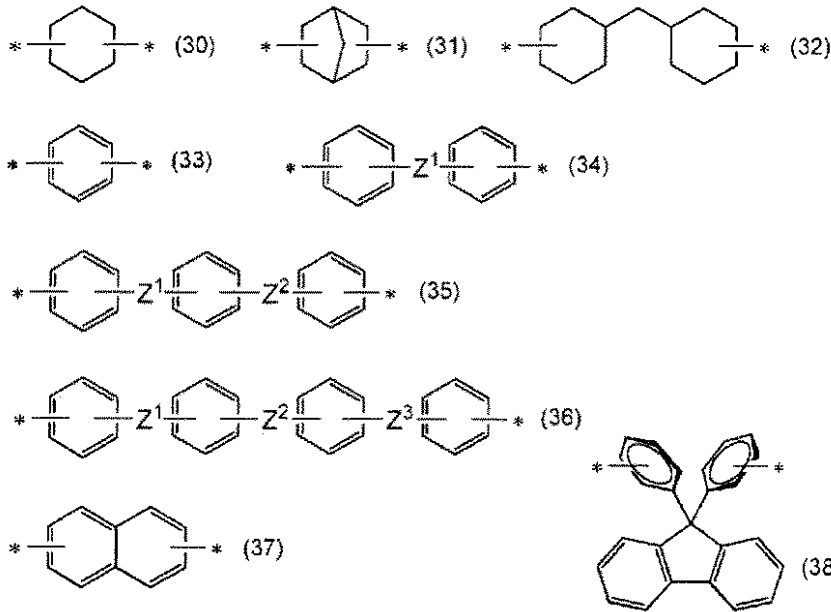
【 0 0 2 4 】

式(10)~式(13)中、A、 A^1 、 A^2 及び A^3 は、それぞれ独立に、2価の有機基を表し、好ましくは炭素数4~40の2価の有機基を表す。前記有機基は、有機基中の水素原子が炭化水素基又はフッ素置換された炭化水素基で置換されていてもよく、その場合、炭化水素基及びフッ素置換された炭化水素基の炭素数は好ましくは1~8である。A、 A^1 、 A^2 及び A^3 としては、式(30)、式(31)、式(32)、式(33)、式(34)、式(35)、式(36)、式(37)又は式(38)で表される基；それらの式で表される基中の水素原子がメチル基、フルオロ基、クロロ基又はトリフルオロメチル基で置換された基；並びに炭素数6以下の鎖式炭化水素基が例示される。

【 0 0 2 5 】

50

【化4】



10

【0026】

式(30)～式(38)中、*は結合手を表し、

Z¹、Z²及びZ³は、それぞれ独立に、単結合、-O-、-CH₂-、-CH₂-CH₂-、-CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-SO₂-又は-CO-を表す。Z¹とZ²との各環に対する結合位置、及び、Z²とZ³との各環に対する結合位置は、それぞれ、各環に対して好ましくはメタ位又はパラ位であり、より好ましくはパラ位である。

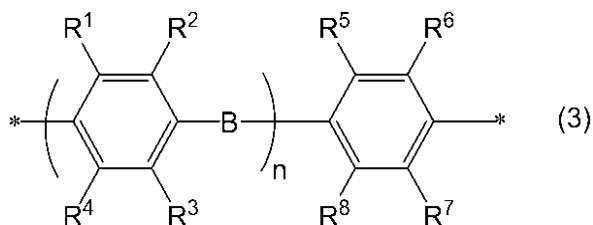
20

【0027】

本発明の一実施態様において、樹脂フィルムに含まれるポリイミド系樹脂は、複数種のG³を含み得、複数種のG³は、互いに同一であっても異なってもよい。特に、樹脂フィルムとしてポリイミド系樹脂を含む光学積層体の表面硬度及び耐屈曲性向上の観点から、G³の少なくとも一部が、式(3)

30

【化5】



[式(3)中、R¹～R⁸は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基を表し、R¹～R⁸に含まれる水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、

40

Bは、単結合、-O-、-CH₂-、-CH₂-CH₂-、-CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-SO₂-、-S-、-CO-又は-N(R⁹)-を表し、R⁹は水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12の1価の炭化水素基を表し、

nは0～4の整数であり、

*は結合手を表す]

で表される構成単位であることが好ましい。

【0028】

式(3)において、Bは、それぞれ独立に、単結合、-O-、-CH₂-、-CH₂-CH₂-、-CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-SO₂-

50

、 - S - 、 - CO - 又は - N (R ⁹) - を表し、光学積層体の耐屈曲性向上の観点から、好ましくは - O - 又は - S - を表し、より好ましくは - O - を表す。R ¹、R ²、R ³、R ⁴、R ⁵、R ⁶、R ⁷、R ⁸ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基を表す。炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、n - ペンチル基、2 - メチル - ブチル基、3 - メチルブチル基、2 - エチル - プロピル基、n - ヘキシル基等が挙げられる。また、炭素数 6 ~ 12 のアリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ピフェニル基等が挙げられる。光学積層体の表面硬度及び柔軟性の観点から、R ¹ ~ R ⁸ は、それぞれ独立に、好ましくは水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、より好ましくは水素原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表し、さらに好ましくは水素原子を表す。ここで、R ¹ ~ R ⁸ に含まれる水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

10

R ⁹ は水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 12 の 1 価の炭化水素基を表す。炭素数 1 ~ 12 の 1 価の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、n - ペンチル基、2 - メチル - ブチル基、3 - メチルブチル基、2 - エチル - プロピル基、n - ヘキシル、n - ヘプチル基、n - オクチル基、tert - オクチル基、n - ノニル基、n - デシル基等が挙げられ、これらはハロゲン原子で置換されていてもよい。前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

20

【0029】

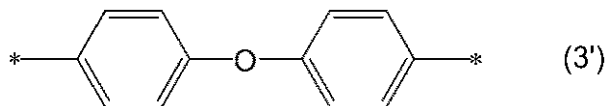
式 (3) において、n は、0 ~ 4 の範囲の整数であり、n がこの範囲内であると、光学積層体の耐屈曲性や弾性率が良好である。また、式 (3) において、n は、好ましくは 0 ~ 3 の範囲の整数、より好ましくは 0 ~ 2 の範囲の整数、さらに好ましくは 0 又は 1 であり、n がこの範囲内であると、光学積層体の耐屈曲性や弾性率が良好であると同時に、原料の入手性が比較的良好である。また、G ³ は、式 (3) で表される構成単位を 1 種又は 2 種類以上含んでいてもよく、光学積層体の弾性率及び耐屈曲性の向上、並びに黄色度 (Y I 値) 低減の観点から、特に n の値が異なる 2 種類以上の構成単位、好ましくは n の値の異なる 2 種類の構成単位を含んでいてもよい。その場合、光学積層体が高い弾性率、耐屈曲性、及び低い黄色度 (Y I 値) を発現しやすい観点から、n が 0 と 1 の構成単位を両方含むことが好ましい。

30

【0030】

本発明の好適な実施態様においては、式 (3) は、m = 0、R ¹ ~ R ⁸ が水素原子である構成単位又は式 (3') :

【化 6】



で表される構成単位であり、これらは併用することもできる。この場合、光学積層体は、高い表面硬度を発揮すると同時に、高い耐屈曲性を有することができ、黄色度を低くすることができる。

40

【0031】

本発明の好適な実施態様において、ポリイミド系樹脂の式 (10) で表される構成単位及び式 (13) で表される構成単位の合計に対して、n が 0 ~ 4 の場合の式 (3) で表される構成単位の含有量は、好ましくは 20 モル%以上、より好ましくは 30 モル%以上、さらに好ましくは 40 モル%以上、特に好ましくは 50 モル%以上、最も好ましくは 60 モル%以上であり、好ましくは 90 モル%以下、より好ましくは 85 モル%以下、さらに好ましくは 80 モル%以下である。ポリイミド系樹脂中の式 (10) で表される構成単位及び式 (13) で表される構成単位の合計に対して、n が 0 ~ 4 の場合の式 (3) で表さ

50

れる構成単位の含有量が上記の下限以上であると、光学積層体は高い表面硬度を発現できるとともに、耐屈曲性や弾性率に優れることができる。ポリイミド系樹脂中の式(10)で表される構成単位及び式(13)で表される構成単位の合計に対して、 n が0~4の場合の式(3)で表される構成単位の含有量が上記の上限以下であると、式(3)由来のアミド結合間水素結合による増粘を抑制することで、ポリイミド系樹脂ワニスの粘度を抑制することができ、樹脂フィルムの加工を容易にすることができる。

【0032】

本発明の好適な実施態様において、ポリイミド系樹脂の式(10)で表される構成単位及び式(13)で表される構成単位の合計に対して、式(3)の n が1~4で表される構成単位の含有量は、好ましくは3モル%以上、より好ましくは5モル%以上、さらに好ましくは7モル%以上、特に好ましくは9モル%以上であり、好ましくは90モル%以下、より好ましくは70モル%以下、さらに好ましくは50モル%以下、特に好ましくは30モル%以下である。ポリイミド系樹脂中の式(10)で表される構成単位及び式(13)で表される構成単位の合計に対して、式(3)の n が1~4で表される構成単位の含有量が上記の下限以上であると、光学積層体は高い表面硬度を発現できるとともに、耐屈曲性がより向上される。ポリイミド系樹脂中の式(10)で表される構成単位及び式(13)で表される構成単位の合計に対して、式(3)の n が1~4で表される構成単位が上記の上限以下であると、式(3)由来のアミド結合間水素結合による増粘を抑制することで、ポリイミド系樹脂ワニスの粘度を抑制することができ、樹脂フィルムの加工を容易にすることができる。なお、式(3)で表される構成単位の含有量は、例えば¹H-NMRを用いて測定することができ、又は原料の仕込み比から算出することもできる。

【0033】

本発明の好適な実施態様において、上記ポリイミド系樹脂の G^3 の、好ましくは5モル%以上、より好ましくは8モル%以上、さらに好ましくは10モル%以上、特に好ましくは12モル%以上が、 n が1~4の場合の式(3)で表される。ポリイミド系樹脂の G^3 の上記の下限以上が、 n が1~4の場合の式(3)で表されると、光学積層体は高い表面硬度を発現すると同時に、高い耐屈曲性を有することができる。また、ポリイミド系樹脂中の G^3 の、好ましくは90モル%以下、より好ましくは70モル%以下、さらに好ましくは50モル%以下、特に好ましくは30モル%以下が、 n が1~4の場合の式(3)で表されることが好ましい。ポリイミド系樹脂の G^3 の上記上限以下が、 n が1~4の場合の式(3)で表されると、 n が1~4の場合の式(3)由来のアミド結合間水素結合による増粘を抑制することで、ポリイミド系樹脂ワニスの粘度を抑制することができ、光学積層体の加工を容易にすることができる。

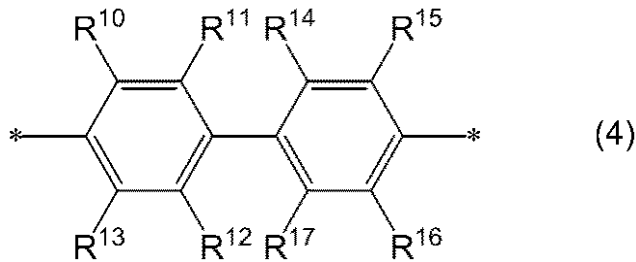
【0034】

本発明の好適な実施態様において、上記ポリイミド系樹脂中の G^3 の、好ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上、特に好ましくは70モル%以上が、 n が0~4の場合の式(3)で表される。ポリイミド系樹脂の G^3 の上記の下限値以上が、 n が0~4の場合の式(3)で表されると、光学積層体は高い表面硬度を発現すると同時に、高い耐屈曲性を有することができる。また、ポリイミド系樹脂中の G^3 の、好ましくは100モル%以下が、 n が0~4の場合の式(3)で表されることが好ましい。ポリイミド系樹脂の G^3 の上記の上限値以下が、 n が0~4の場合の式(3)で表されると、 n が0~4の場合の式(3)由来のアミド結合間水素結合による増粘を抑制することで、ポリイミド系樹脂ワニスの粘度を抑制することができ、光学積層体の加工を容易にすることができる。なお、ポリイミド系樹脂中の、式(3)で表される構成単位の比率は、例えば¹H-NMRを用いて測定することができ、又は原料の仕込み比から算出することもできる。

【0035】

本発明の好適な実施態様において、式(10)及び式(13)中の複数のA及びA³の少なくとも一部は、式(4)：

【化7】



【式(4)中、 $R^{10} \sim R^{17}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基を表し、 $R^{10} \sim R^{17}$ に含まれる水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、*は結合手を表す】

で表される構成単位である。式(10)及び(13)中の複数のA及びA³の少なくとも一部が式(4)で表される基であると、光学積層体は、高い表面硬度を発現できると同時に、高い透明性を有することができる。

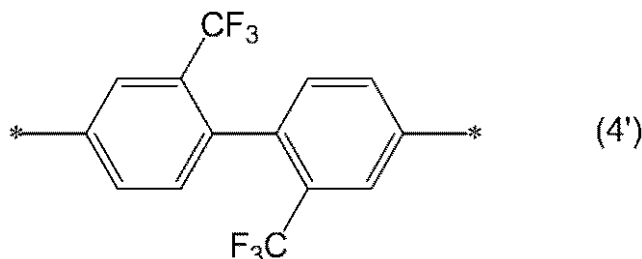
【0036】

式(4)において、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基を表す。炭素数1～6のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基としては、式(3)における炭素数1～6のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基として例示のものが挙げられる。 $R^{10} \sim R^{17}$ は、それぞれ独立に、好ましくは水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、より好ましくは水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表し、ここで、 $R^{10} \sim R^{17}$ に含まれる水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。 $R^{10} \sim R^{17}$ は、それぞれ独立に、光学積層体の表面硬度、透明性及び耐屈曲性の観点から、さらに好ましくは水素原子、メチル基、フルオロ基、クロロ基又はトリフルオロメチル基であり、特に好ましくは R^{10} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} が水素原子、 R^{11} 及び R^{17} が水素原子、メチル基、フルオロ基、クロロ基又はトリフルオロメチル基であり、特に R^{11} 及び R^{17} がメチル基又はトリフルオロメチル基であることが好ましい。

【0037】

本発明の好適な実施態様においては、式(4)で表される構成単位は式(4')：

【化8】



で表される構成単位であり、すなわち、複数のA及びA³の少なくとも一部は、式(4')で表される構成単位である。この場合、光学積層体は、高い透明性を発現すると同時に、フッ素元素を含有する骨格により該ポリイミド系樹脂の溶媒への溶解性を向上し、ポリイミド系樹脂ワニスの粘度を低く抑制することができ、樹脂フィルムの加工を容易にすることができる。

【0038】

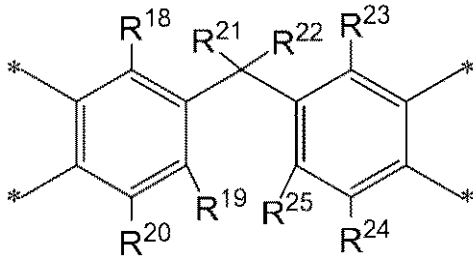
本発明の好適な実施態様において、上記ポリイミド系樹脂中のA及びA³の、好ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上、さらに好ましくは70モル%以上が式(4)、特に式(4')で表される。上記ポリイミド系樹脂における上記範囲内のA及びA³が式(4)、特に式(4')で表されると、光学積層体は、高い透明性を発現すると同時に、フッ素元素を含有する骨格により該ポリイミド系樹脂の溶媒への溶解性を向上

し、ポリイミド系樹脂ワニスの粘度を低く抑制することができ、また樹脂フィルムの加工を容易にすることができる。なお、好ましくは、上記ポリイミド系樹脂中のA及びA³の100モル%以下が式(4)、特に式(4')で表される。上記ポリイミド系樹脂中のA及びA³は式(4)、特に(4')であってもよい。上記ポリイミド系樹脂中のA及びA³の式(4)で表される構成単位の比率は、例えば¹H-NMRを用いて測定することができ、又は原料の仕込み比から算出することもできる。

【0039】

本発明の好適な実施態様において、式(10)中の複数のGの少なくとも一部は、式(5)：

【化9】



(5)

[式(5)中、R¹⁸~R²⁵は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数6~12のアリール基を表し、R¹⁸~R²⁵に含まれる水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、*は結合手を表す]

で表される構成単位である。式(10)中の複数のGの少なくとも一部が式(5)で表される基であると、光学積層体は、高い透明性を発現すると同時に、ポリイミド系樹脂の溶媒への溶解性を向上し、ポリイミド系樹脂ワニスの粘度を低く抑制することができ、また樹脂フィルムの加工を容易にすることができる。

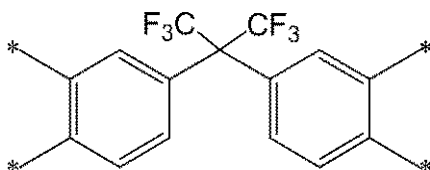
【0040】

式(5)において、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴及びR²⁵は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数6~12のアリール基を表す。炭素数1~6のアルキル基又は炭素数6~12のアリール基としては、式(3)における炭素数1~6のアルキル基又は炭素数6~12のアリール基として例示のものが挙げられる。R¹⁸~R²⁵は、それぞれ独立に、好ましくは水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を表し、より好ましくは水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を表し、ここで、R¹⁸~R²⁵に含まれる水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。R¹⁸~R²⁵は、それぞれ独立に、光学積層体の表面硬度、耐屈曲性、及び透明性を向上しやすい観点から、さらに好ましくは水素原子、メチル基、フルオロ基、クロロ基又はトリフルオロメチル基であり、よりさらに好ましくはR¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²³、R²⁴及びR²⁵が水素原子、R²¹及びR²²が水素原子、メチル基、フルオロ基、クロロ基又はトリフルオロメチル基であり、特にR²¹及びR²²がメチル基又はトリフルオロメチル基であることが好ましい。

【0041】

本発明の好適な実施態様においては、式(5)で表される構成単位は、式(5')：

【化10】



(5')

で表される構成単位であり、すなわち、複数のGの少なくとも一部は、式(5')で表される構成単位である。この場合、光学積層体は、高い透明性を有することができる。

【0042】

10

20

30

40

50

本発明の好適な実施態様において、上記ポリイミド系樹脂中のGの、好ましくは50モル%以上、より好ましくは60モル%以上、さらに好ましくは70モル%以上が式(5)、特に式(5')で表される。上記ポリイミド系樹脂における上記範囲内のGが式(5)、特に式(5')で表されると、光学積層体は高い透明性を有することができ、さらにフッ素元素を含有する骨格により該ポリイミド系樹脂の溶媒への溶解性を向上し、ポリイミド系樹脂ワニスの粘度を低く抑制することができ、また光学積層体の製造が容易である。なお、好ましくは、上記ポリイミド系樹脂中のGの100モル%以下が式(5)、特に式(5')で表される。上記ポリイミド系樹脂中のGは式(5)、特に(5')であってもよい。上記ポリイミド系樹脂中のGの式(5)で表される構成単位の比率は、例えば¹H-NMRを用いて測定することができ、又は原料の仕込み比から算出することもできる。

10

【0043】

ポリイミド系樹脂は、例えば、ジアミン化合物とテトラカルボン酸化合物(テトラカルボン酸二無水物等)との重縮合によって得ることができ、例えば、特開2006-199945号公報又は特開2008-163107号公報に記載されている方法にしたがって合成することができる。ポリイミドの市販品としては、三菱瓦斯化学(株)製ネオプリム(登録商標)、河村産業(株)製KPI-MX300F等を挙げることができる。

【0044】

本発明の好適な実施態様では、式(10)で表される繰り返し構造単位を有するポリイミドは、ジアミン化合物とテトラカルボン酸化合物とを反応させることにより得ることができ、式(10)で表される繰り返し構造単位と式(13)で表される繰り返し構造単位とを有するポリアミドイミドは、ジアミン化合物とテトラカルボン酸化合物とを反応させた後、さらにジカルボン酸化合物を反応させることで得ることができ、式(13)で表される繰り返し構造単位を有するポリアミドは、ジアミン化合物とジカルボン酸化合物とを反応させることにより得ることができる。

20

【0045】

ポリイミド系樹脂の合成に用いられるテトラカルボン酸化合物としては、芳香族テトラカルボン酸及びその無水物、好ましくはその二無水物等の芳香族テトラカルボン酸化合物；脂肪族テトラカルボン酸及びその無水物、好ましくはその二無水物等の脂肪族テトラカルボン酸化合物等が挙げられる。テトラカルボン酸化合物は、無水物の他、酸クロリド等のテトラカルボン酸化合物の誘導体であってもよく、これらは単独又は2種以上を組み合わせ使用できる。

30

【0046】

芳香族テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、非縮合多環式の芳香族テトラカルボン酸二無水物、単環式の芳香族テトラカルボン酸二無水物及び縮合多環式の芳香族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。非縮合多環式の芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDAと表記することもある)、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2'-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシフェニル)プロパン二無水物、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物(6FDAと表記することもある)、1,2'-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1'-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、4,4'-(p-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物、4,4'-(m-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物が挙げられる。また、単環式の芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、1,2,4,5

40

50

- ベンゼンテトラカルボン酸二無水物が挙げられ、縮合多環式の芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

これらの中でも、好ましくは4, 4' - オキシジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシフェニル)プロパン二無水物、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物、1, 2 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、4, 4' - (p - フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物及び4, 4' - (m - フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物が挙げられる。これらは単独で又は二種以上を組み合わせ使用できる。

【0047】

脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、環式又は非環式の脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。環式脂肪族テトラカルボン酸二無水物とは、脂環式炭化水素構造を有するテトラカルボン酸二無水物であり、その具体例としては、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物等のシクロアルカントテトラカルボン酸二無水物、ビスシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル3, 3' - 4, 4' - テトラカルボン酸二無水物及びこれらの位置異性体が挙げられる。これらは単独又は2種以上を組み合わせ使用できる。非環式脂肪族テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸二無水物及び1, 2, 3, 4 - ペンタンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。また、環式脂肪族テトラカルボン酸二無水物及び非環式脂肪族テトラカルボン酸二無水物を組み合わせ用いてもよい。

【0048】

テトラカルボン酸化合物の中でも、高透明性及び低着色性の観点から、好ましくは前記脂環式テトラカルボン酸二無水物又は非縮合多環式の芳香族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。具体例としては、4, 4' - オキシジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物及びこれらの混合物が好ましい。

【0049】

なお、本発明においてポリイミド系樹脂は、得られる透明樹脂フィルムの各種物性を損なわない範囲で、上記のポリイミド合成に用いられるテトラカルボン酸化合物に加えて、トリカルボン酸化合物及びジカルボン酸化合物をさらに組合せて使用してもよい。

【0050】

トリカルボン酸化合物としては、芳香族トリカルボン酸、脂肪族トリカルボン酸及びそれらの誘導体(例えば、酸クロリド、酸無水物等)が挙げられ、その具体例としては、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸の無水物; 2, 3, 6 - ナフタレントリカルボン酸 - 2, 3 - 無水物; フタル酸無水物と安息香酸とが単結合、-O-, -CH₂-, -C(C

10

20

30

40

50

H₃)₂ -、 - C (C F₃)₂ -、 - S O₂ - もしくはフェニレン基で連結された化合物が挙げられる。これらのトリカルボン酸化合物は単独又は2種以上を組み合わせ使用できる。

【 0 0 5 1 】

ジカルボン酸化合物としては、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸及びそれらの誘導体（例えば、酸クロリド、酸無水物等）等が挙げられ、その具体例としては、テレフタル酸；イソフタル酸；ナフタレンジカルボン酸；4，4'-ビフェニルジカルボン酸；3，3'-ビフェニルジカルボン酸；炭素数8以下である鎖式炭化水素、のジカルボン酸化合物及び2つの安息香酸が単結合、-O-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-SO₂-もしくはフェニレン基で連結された化合物、並びに、それらの酸クロリド化合物が挙げられる。これらのジカルボン酸化合物の中でも、4，4'-オキシビス安息香酸、及びそれらの酸クロリドが好ましく、テレフタロイルクロリド及び4，4'-オキシビス（ベンゾイルクロリド）がより好ましい。これらのジカルボン酸化合物は単独又は2種以上を組み合わせ使用できる。

10

【 0 0 5 2 】

ポリイミド系樹脂の合成に用いられるジアミン化合物としては、脂肪族ジアミン、芳香族ジアミン又はそれらの混合物でもよい。なお、本明細書において「芳香族ジアミン」とは、アミノ基が芳香環に直接結合しているジアミン化合物を表し、その構造の一部に脂肪族基又はその他の置換基を含んでいてもよい。芳香環は単環でも縮合環でもよく、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環及びフルオレン環等が例示されるが、これらに限定されるわけではない。これらの中でも、好ましくはベンゼン環である。また「脂肪族ジアミン」とは、アミノ基が脂肪族基に直接結合しているジアミン化合物を表し、その構造の一部に芳香環やその他の置換基を含んでいてもよい。

20

【 0 0 5 3 】

脂肪族ジアミンとしては、例えば、ヘキサメチレンジアミン等の非環式脂肪族ジアミン及び1，3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1，4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ノルボルナンジアミン、4，4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン等の環式脂肪族ジアミン等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【 0 0 5 4 】

芳香族ジアミンの具体例としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2，4-トルエンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1，5-ジアミノナフタレン、2，6-ジアミノナフタレン等の、芳香環を1つ有する芳香族ジアミン；4，4'-ジアミノジフェニルメタン、4，4'-ジアミノジフェニルプロパン、4，4'-ジアミノジフェニルエーテル、3，4'-ジアミノジフェニルエーテル、3，3'-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、3，4'-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、1，4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、1，3-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、4，4'-ジアミノジフェニルスルホン、ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、2，2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、2，2-ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、2，2'-ジメチルベンジジン、2，2'-ビス（トリフルオロメチル）-4，4'-ジアミノジフェニル（TFMBと表記することもある）、4，4'-ビス（4-アミノフェノキシ）ビフェニル、9，9-ビス（4-アミノフェニル）フルオレン、9，9-ビス（4-アミノ-3-メチルフェニル）フルオレン、9，9-ビス（4-アミノ-3-クロロフェニル）フルオレン、9，9-ビス（4-アミノ-3-フルオロフェニル）フルオレン等の、芳香環を2つ以上有する芳香族ジアミンが挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

30

40

【 0 0 5 5 】

上記ジアミン化合物の中でも、高透明性及び低着色性の観点からは、ビフェニル構造を

50

有する芳香族ジアミンからなる群から選ばれる1種以上を用いることが好ましい。

【0056】

前記ポリイミド系樹脂は、ジアミン化合物と、テトラカルボン酸化合物（酸クロリド化合物、テトラカルボン酸二無水物等のテトラカルボン酸化合物誘導体）、並びに、任意にトリカルボン酸化合物（酸クロリド化合物、トリカルボン酸無水物等のトリカルボン酸化合物誘導体）及びジカルボン酸化合物（酸クロリド化合物等のジカルボン酸化合物誘導体）からなる群より選択される少なくとも1つの化合物と、の重縮合生成物である縮合型高分子である。式（11）で表される繰り返し構造単位は、通常、ジアミン化合物及びテトラカルボン酸化合物から誘導される。式（12）で表される繰り返し構造単位は、通常、ジアミン化合物及びトリカルボン酸化合物から誘導される。式（13）で表される繰り返し構造単位は、通常、ジアミン化合物及びジカルボン酸化合物から誘導される。ジアミン化合物、テトラカルボン酸化合物、ジカルボン酸化合物、及びトリカルボン酸化合物の具体例は、上述のとおりである。

10

【0057】

ポリイミド系樹脂は、異なる複数の種類の上記の繰り返し構造単位を含む共重合体でもよい。ポリイミド系樹脂の重量平均分子量が、好ましくは50,000以上、より好ましくは100,000以上、さらに好ましくは200,000以上、特に好ましくは300,000以上であり、好ましくは1,000,000以下、より好ましくは750,000以下、さらに好ましくは600,000以下、特に好ましくは500,000以下である。ポリイミド系樹脂の重量平均分子量が上記の下限値以上であると、ポリイミド系樹脂を含んでなる樹脂フィルムの耐屈曲性が向上され、光学積層体の折り曲げを繰り返しても、優れた視認性を発現しやすい。また、ポリイミド系樹脂の重量平均分子量が上記の上限値以下であると、ポリイミド系樹脂ワニスの粘度を低く抑制することができ、また樹脂フィルムの製膜が容易であるため、加工性が良好となる。なお、本明細書において重量平均分子量は、例えばGPC測定を行い、標準ポリスチレン換算によって求めることができ、具体的には実施例に記載の方法により求めることができる。

20

【0058】

ポリイミド系樹脂は、上述のハロゲン系置換基によって導入できるハロゲン原子、好ましくはフッ素原子を含有することが好ましい。ポリイミド系樹脂がハロゲン原子、特にフッ素原子を含むことにより、樹脂フィルムの耐屈曲性を高めつつ、黄色度を低減できるため、光学積層体の視認性を向上しやすい。

30

【0059】

ポリイミド系樹脂におけるハロゲン原子の含有量は、光学積層体の黄色度の低減、すなわち、透明性を向上し、優れた視認性を発現しやすい観点から、ポリイミド系樹脂の質量を基準として、1~40質量%であることが好ましい。

【0060】

本発明において、樹脂フィルムに含まれるポリイミド系樹脂の含有量は、樹脂フィルムの質量に対して、好ましくは40質量%以上、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上であり、100質量%であってもよい。ポリイミド系樹脂の含有量が上記の下限値以上であると、樹脂フィルムの耐屈曲性が良好となり、光学積層体の折り曲げを繰り返しても、優れた視認性を発現しやすい。

40

【0061】

ポリイミド系樹脂がポリアミドイミドである場合、式（13）で表される構成単位の含有量は、式（10）で表される構成単位1モルに対して、好ましくは0.1モル以上、より好ましくは0.5モル以上、さらに好ましくは1.0モル以上、特に好ましくは1.5モル以上であり、好ましくは6.0モル以下、より好ましくは5.0モル以下、さらに好ましくは4.5モル以下である。式（13）で表される構成単位の含有量が上記下限値以上であると、光学積層体は、より高い表面硬度を発現できる。また、式（13）で表される構成単位の含有量が上記上限値以下であると、式（13）中のアミド結合間の水素結合による増粘を抑制し、ポリイミド系樹脂ワニスの粘度を低減することができ、光学積層体

50

の製造が容易である。

【0062】

本発明の光学積層体に含まれる樹脂フィルムは、無機粒子、特にシリカ粒子を含むことができる。シリカ粒子の表面は、有機基で修飾されていてもよい。シリカ粒子の平均一次粒子径は、好ましくは5 nm以上、より好ましくは10 nm以上、さらに好ましくは15 nm以上、特に好ましくは20 nm以上であり、好ましくは100 nm以下、より好ましくは80 nm以下、さらに好ましくは60 nm以下、特に好ましくは40 nm以下である。シリカ粒子の平均一次粒子径が上記範囲であると、シリカ粒子の凝集を抑制し、樹脂フィルムの黄色度等が低減されるため、視認性を向上しやすい。なお、本発明において、平均一次粒子径は、BET法により測定できる。

10

【0063】

シリカ粒子の含有量は、樹脂フィルムの質量に対して、通常0.1質量%、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上、特に好ましくは30質量%以上であり、好ましくは60質量%以下である。シリカ粒子の含有量が上記の下限値以上であると耐屈曲性をより向上しやすく、またシリカ粒子の含有量が上記の上限値以下であると、光学特性を向上、例えば黄色度を低減しやすくなる。そのため、上記範囲であると、光学積層体の折り曲げを繰り返し行っても、優れた視認性を発現しやすい。

【0064】

本発明の光学積層体に含まれる樹脂フィルムは、紫外線吸収剤をさらに含んでもよい。紫外線吸収剤としては、例えば、トリアジン系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤、及びシアノアクリレート系紫外線吸収剤などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。好適な市販の紫外線吸収剤としては、例えば、住化ケムテックス(株)製のSumisorb(登録商標) 340、(株)ADEKA製のアデカスタブ(登録商標) LA-31、及びBASFジャパン(株)製のチヌビン(登録商標) 1577等が挙げられる。紫外線吸収剤を含有すると、樹脂フィルムの劣化が抑制されるため、光学積層体の光学特性を高めやすい。紫外線吸収剤の含有量は、樹脂フィルムの質量に対して、好ましくは1~10質量%、より好ましくは3~8質量%である。紫外線吸収剤の含有量が上記範囲であると、樹脂フィルムの光学特性をより向上しやすい。

20

30

【0065】

本発明の光学フィルムは、着色剤をさらに含んでもよい。着色剤の含有量は、目的、着色剤の種類等に応じて適宜選択することができる。着色剤としてブルーイング剤を用いる場合、その含有量は、樹脂フィルムの質量に対して、好ましくは0.01 ppm以上、より好ましくは0.1 ppm以上、さらに好ましくは1 ppm以上であり、好ましくは100 ppm以下、より好ましくは50 ppm以下である。ブルーイング剤は、公知のものを適宜使用することができ、例えば、それぞれ商品名でマクロレックス(登録商標)ブルー RR(バイエル社製)、マクロレックス ブルー 3R(バイエル社製)、Sumiplast(登録商標) Viloet B(住化ケムテックス(株)社製)及びポリシンスレン(登録商標) ブルー RLS(クラリアント社製)、Diarezin Violet D、Diarezin Blue G、Diarezin Blue N(以上、三菱化学(株)製)が挙げられる。

40

【0066】

樹脂フィルムは、本発明の効果を損なわない範囲で、無機粒子、紫外線吸収剤及び着色剤以外に他の添加剤を含んでもよい。他の添加剤としては、例えば、離型剤、安定剤、難燃剤、滑剤、レベリング剤、ポリイミド系樹脂以外の樹脂が挙げられる。樹脂フィルムが他の添加剤を含む場合、他の添加剤の含有量は、樹脂フィルムの質量に対して、好ましくは0.01~20質量%、より好ましくは0.1~10質量%程度である。なお、ポリイミド系樹脂の種類や含有量、及び/又は添加剤の種類や含有量の調整により、樹脂フィルムの屈曲回数を100,000回超又は押し込み硬さを350 N/mm²以上に調整

50

してもよい。

【0067】

樹脂フィルムの厚みは、用途に応じて適宜調整されるが、好ましくは20～150 μm 、より好ましくは25～100 μm 、さらに好ましくは30～90 μm である。なお、本発明において、樹脂フィルムの厚みは、実施例に記載の方法により測定できる。

【0068】

[第1ハードコート層]

本発明の光学積層体において、第1ハードコート層は、前記樹脂フィルムの一方向面に積層され、層表面のオレイン酸接触角が65°以上である。そのため、本発明の光学積層体は、使用者が第1ハードコート層表面に触れることで付着する指紋等の汚れに対する優れた拭き取り性を有する。本明細書において、拭き取り性とは、所定量の指紋等の汚れに対して、ティッシュペーパー等の拭き取り用試験紙を用いた往復拭き取りでの拭き取り可否をいい、拭き取り性が優れるとは、所定量の指紋等の汚れに対して、拭き取り用試験紙を用いての1～4回程度の往復拭き取りで拭き取れることを意味する。

このように本発明の光学積層体は、画像表示装置の視認側に配置される第1ハードコート層表面の拭き取り性に優れ、指紋等の汚れが付着しても表示部に残存することなく容易に拭き取れるため、優れた視認性を発現することができる。

【0069】

第1ハードコート層表面のオレイン酸接触角は、好ましくは70°以上、より好ましくは75°以上である。オレイン酸接触角が上記の下限値以上であると、指紋等の拭き取り性が高まり、視認性がより向上される。

【0070】

第1ハードコート層は、層表面のオレイン酸接触角が65°以上となるものであれば、特に限定されないが、硬化性化合物を含む硬化性組成物(硬化性組成物(X))という場合がある)の硬化物であることが好ましい。

【0071】

本発明の光学積層体において、第1ハードコート層を構成する硬化性組成物(X)は、光学積層体の透明性、表面硬度、耐屈曲性及び視認性を高めやすい観点から、硬化性化合物として、多官能(メタ)アクリレート化合物を含むことが好ましい。

【0072】

多官能(メタ)アクリレート化合物は、分子内に2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物を意味する。ここで、本明細書において、用語「(メタ)アクリレート」とは、「アクリレート」又は「メタクリレート」を意味し、用語「(メタ)アクリロイル」も同様に、「アクリロイル」又は「メタクリロイル」を意味する。

多官能(メタ)アクリレート化合物は、1種類又は2種類以上の多官能(メタ)アクリレート化合物を含んでいてもよい。また、2種類以上の多官能(メタ)アクリレート化合物を含む場合、それぞれの多官能(メタ)アクリレート化合物間で、(メタ)アクリロイルオキシ基の数が同一又は異なってもよい。

【0073】

多官能(メタ)アクリレート化合物としては、例えば2官能(メタ)アクリレートモノマー、3官能(メタ)アクリレートモノマー、4官能(メタ)アクリレートモノマー、5官能以上の(メタ)アクリレートモノマー、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマー、エポキシ(メタ)アクリレートオリゴマー等が挙げられる。これらの多官能(メタ)アクリレート化合物は単独又は二種以上組合せて使用できる。これらのモノマーは、本発明の効果を損なわない範囲で組合せて用いることができ、例えば、前記2官能のモノマーと前記3官能のモノマー、前記2官能のモノマーと前記4官能のモノマー、前記3官能のモノマーと前記4官能のモノマー、前記2官能のモノマーと前記3官能のモノマーと前記4官能のモノマーや、5官能以上のモノマーを組合せることができる。

【0074】

2官能(メタ)アクリレートモノマーは、分子内に2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有するモノマーであり、その例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート及びネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等のアルキレングリコールジ(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、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(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、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート及びポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリオキシアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート；テトラフルオロエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のハロゲン置換アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート；トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート等の脂肪族ポリオールのジ(メタ)アクリレート；水添ジシクロペンタジエンジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート等の水添ジシクロペンタジエン又はトリシクロデカンジアルカノールのジ(メタ)アクリレート；1,3-ジオキサン-2,5-ジイルジ(メタ)アクリレート〔別名：ジオキサングリコールジ(メタ)アクリレート〕等のジオキサングリコール又はジオキサンジアルカノールのジ(メタ)アクリレート；ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物ジアクリレート物、ビスフェノールFエチレンオキサイド付加物ジアクリレート物等のビスフェノールA又はビスフェノールFのアルキレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート；ビスフェノールAジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物、ビスフェノールFジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物等のビスフェノールA又はビスフェノールFのエポキシジ(メタ)アクリレート；シリコーンジ(メタ)アクリレート；ヒドロキシピパリン酸ネオペンチルグリコールエステルジ(メタ)アクリレート；2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシエトキシフェニル]プロパン；2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシエトキシシクロヘキシル]プロパン；2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-エチル-5-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキサン〕のジ(メタ)アクリレート；トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0075】

3官能(メタ)アクリレートモノマーは、分子内に3個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有するモノマーであり、その例としては、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートと酸無水物の反応物、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートと酸無水物との反応物などが挙げられる。これらの中でも、本発明の光学積層体の透明性、表面硬度、耐屈曲性及び視認性を高めやすい観点から、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートが好ましい。これらの3官能(メタ)アクリレートモノマーは単独又は二種以上組合せて使用できる。

【0076】

4官能(メタ)アクリレートモノマーは、分子内に4個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有するモノマーであり、その例としては、ジトリメチロールプロパントトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの中でも、本発明の光学積層体の透明性、表面硬度、耐屈曲性及び視認性を高めやすい

10

20

30

40

50

観点から、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートが好ましい。これらの4官能(メタ)アクリレートモノマーは単独又は二種以上組合せて使用できる。

【0077】

5官能以上の(メタ)アクリレートモノマーとしては、例えばジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートと酸無水物との反応物、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートと酸無水物との反応物等の5官能(メタ)アクリレートモノマー；ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の6官能(メタ)アクリレートモノマー；トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレートと酸無水物との反応物、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレートと酸無水物との反応物等の7官能(メタ)アクリレートモノマー；トリペンタエリスリトールオクタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールオクタ(メタ)アクリレート等の8官能(メタ)アクリレートモノマーなどが挙げられる。これらの5官能以上の(メタ)アクリレートモノマーは単独又は二種以上組合せて使用できる。

【0078】

本発明の好ましい実施態様において、本発明の光学積層体の透明性、表面硬度、耐屈曲性及び視認性を高めやすい観点から、多官能(メタ)アクリレート化合物は、前記4官能(メタ)アクリレートモノマーと前記3官能(メタ)アクリレートモノマーとを含む。この場合、3官能(メタ)アクリレートモノマーの含有量は、4官能(メタ)アクリレートモノマー1質量部に対して、好ましくは0.2~5質量部、より好ましくは0.3~3質量部、さらに好ましくは0.5~1.5質量部、特に好ましくは0.9~1.1質量部である。3官能(メタ)アクリレートモノマーの含有量に対する4官能(メタ)アクリレートモノマーの含有量が、上記範囲であると、光学積層体の透明性、表面硬度、耐屈曲性及び視認性を高めやすい。

【0079】

第1ハードコート層を構成する硬化性組成物(X)において、多官能(メタ)アクリレート化合物の含有量は、硬化性組成物の固形分100質量部に対して、好ましくは50質量部以上である。多官能(メタ)アクリレートモノマーの含有量が上記の範囲であると、光学積層体の透明性、表面硬度及び視認性をより向上しやすい。なお、本明細書において、硬化性組成物の固形分とは、硬化性組成物に溶媒が含まれる場合、硬化性組成物から溶媒を除いた組成物を意味する。

【0080】

第1ハードコート層を構成する硬化性組成物(X)は、第1ハードコート層の表面張力を低下させる表面調整剤を含むことが好ましく、特に表面調整剤としてフッ素含有化合物が好ましい。表面調整剤は、その働きに応じて、レベリング剤、消泡剤、界面活性剤、表面張力調整剤とも称される。第1ハードコート層表面のオレイン酸接触角は、フッ素含有化合物の種類及びその含有量を調整することにより65°以上にすることができる。通常、フッ素含有化合物の含有量が大きいほど、オレイン酸接触角が大きくなる傾向にある。なお、硬化性組成物(X)に含まれる他の成分の種類や含有量を調整することで、オレイン酸接触角を65°以上に調整することもでき、その場合においても、本発明の効果を得ることができる。

【0081】

第1ハードコート層を構成する硬化性組成物(X)がフッ素化合物を含むことにより、第1ハードコート層表面の指紋等の拭き取り性が向上しやすく、また第1ハードコート層

表面が平滑化され、表面の滑り性が良好となり得る。さらに硬化性組成物(X)の基材への濡れ性が高く、硬化性組成物(X)を塗布して形成された塗膜において、ハジキやムラ等の塗膜欠陥の発生を防止し得るため、第1ハードコート層を含む光学積層体の耐屈曲性の点で有利となる。

【0082】

フッ素含有化合物としては、水素原子の少なくとも一部がフッ素原子で置換されたアルキル基を有する化合物(フッ素化アルキル基含有化合物という場合がある)若しくは水素原子の少なくとも一部がフッ素原子で置換されたアルケニル基を有する化合物(フッ素化アルケニル基含有化合物という場合がある)等が挙げられる。フッ素含有化合物はモノマー、オリゴマー又はポリマーであってもよい。これらのフッ素含有化合物は単独又は二種以上組み合わせて使用することができる。

10

【0083】

フッ素含有化合物の具体例としては、例えばビックケミージャパン社製の「BYK(登録商標)-340」;ネオス社製のフタージェント(登録商標)「222F」、「601AD」、「601ADH2」、「650AC」;DIC(株)製のメガファック(登録商標)「R-08」、「R-30」、「R-90」、「F-410」、「F-411」、「F-443」、「F-445」、「F-470」、「F-471」、「F-477」、「F-479」、「F-482」、「F-483」;AGCセイミケミカル(株)製のサーフロン(登録商標)「S-381」、「S-382」、「S-383」、「S-393」、「SC-101」、「SC-105」、「KH-40」、「SA-100」;三菱マテリアル電子化成(株)製の「エフトップ(登録商標)EF301」、「エフトップEF303」、「エフトップEF351」、「エフトップEF352」;大阪有機化学工業(株)製の「V-8FM」、ダイキン工業(株)製の「オプツール(登録商標)DAC」等が挙げられる。これらのフッ素含有化合物は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

20

【0084】

第1ハードコート層を構成する硬化性組成物(X)がフッ素含有化合物を含む場合、フッ素含有化合物の含有量は、硬化性組成物(X)の固形分の質量に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.2質量部以上、さらに好ましくは0.3質量部以上であり、好ましくは5質量部以下、より好ましくは4質量部以下、さらに好ましくは3質量部以下である。フッ素含有化合物の含有量が上記の下限値以上であると、第1ハードコート層表面の指紋等の拭き取り性、防汚性、平滑性、及び光学積層体の耐屈曲性を向上しやすい。また、フッ素含有化合物の含有量が上記の上限値以下であると、光学積層体の耐屈曲性を向上しやすい。

30

【0085】

第1ハードコート層を構成する硬化性組成物(X)は、光重合開始剤を含んでよい。光重合開始剤は、可視光線、紫外線、X線、電子線等の活性エネルギー線の照射により、硬化性化合物の硬化を開始できるものであれば特に限定されず、その具体例としては、アセトフェノン、3-メチルアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン及び2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等のアセトフェノン系開始剤;ベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン及び4,4'-ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン系開始剤;2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン等のアルキルフェノン系開始剤;ベンゾインプロピルエーテル及びベンゾインエチルエーテル等のベンゾインエーテル系開始剤;4-イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン系開始剤;ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド系開始剤;その他、キサントン、フルオレノン、カンファーキノン、ベンズアルデヒド、アントラキノン等が挙げられる。これらの光重合開始剤は単独又は二種以上組合せて使用でき

40

50

る。これらの光重合開始剤の中でも、アルキルフェノン系開始剤、アシルホスフィンオキサイド系開始剤が好ましい。光重合開始剤は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0086】

硬化性組成物(X)が光重合開始剤を含む場合、光重合開始剤の含有量は、硬化性化合物の総量100質量部に対して、好ましくは0.1~10質量部、より好ましくは0.5~7質量部、さらに好ましくは1~5質量部である。光重合開始剤の含有量が、上記の下限値以上であると、重合開始能が十分に発現され、硬化性が向上される。一方、重合開始剤の含有量が上記の上限値以下であると、光重合開始剤が残存しにくくなり、可視光線透過率の低下等を抑制しやすくなる。

【0087】

第1ハードコート層を構成する硬化性組成物(X)は、必要に応じて、前記多官能(メタ)アクリレート化合物、前記フッ素含有化合物及び前記光重合開始剤以外の他の添加剤を含んでよい。他の添加剤としては、例えば、単官能(メタ)アクリレート化合物、多官能ウレタンアクリレートモノマーやポリマー〔樹脂フィルム〕の項に記載のシリカ粒子等の無機粒子、紫外線吸収剤、帯電防止剤、安定化剤、酸化防止剤、着色剤、後述のフッ素原子を含有しない表面調整剤などが挙げられる。添加剤は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。添加剤の含有量は、硬化性組成物の固形分の質量に対して、好ましくは0.01~20質量%程度である。

【0088】

第1ハードコート層を構成する硬化性組成物(X)は、樹脂フィルム上に塗布するために、さらに溶媒を含んでいてよい。溶媒は、例えば、ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタ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などのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどのエステル類；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、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、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エチルエーテル等のグリコールエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル化グリコールエーテル類などから適宜選択して用いることができる。これらの溶媒は、単独又は二種以上組合せて使用できる。溶媒の種類及び含有量は、硬化性組成物に含まれる成分の種類や含有量、樹脂フィルムの材質、形状、塗布方法、第1ハードコート層の厚みなどに応じて適宜選択されるが、例えば溶媒の含有量は、硬化性組成物に含まれる成分の総量100質量部に対して、10~10,000質量部、好ましくは20~1,000質量部、より好ましくは20~100質量部程度であってよい。

【0089】

第1ハードコート層を構成する硬化性組成物(X)は、例えば、前記多官能(メタ)アクリレート化合物、前記フッ素含有化合物、前記光重合開始剤、前記溶媒及び必要に応じて前記他の添加剤を、慣用の方法、例えば攪拌等により混合して得られる。これらの混合順等は特に限定されない。

【0090】

第1ハードコート層は、硬化性組成物(X)を硬化して得られる。第1ハードコート層の厚みは、好ましくは1~15 μm 、より好ましくは2~10 μm である。第1ハードコート層の厚みが上記範囲であると、光学積層体の耐屈曲性が向上され、光学積層体の折り曲げを繰り返し行っても、優れた視認性を発現しやすくなるとともに、表面硬度も向上されやすい。

【0091】

[第2ハードコート層]

本発明の光学積層体において、第2ハードコート層は、前記樹脂フィルムの、第1ハードコート層とは反対側の面に積層され、層表面のオレイン酸接触角が1°以上65°未満である。そのため、粘着剤を介して光学積層体を偏光板等に配置したときに、粘着剤との

10

20

30

40

50

密着性に優れ、折り曲げを繰り返し行っても、第2ハードコート層と粘着剤との界面の剥離を有効に抑制でき、優れた視認性を発現できる。

【0092】

第2ハードコート層表面のオレイン酸接触角は、好ましくは1~60°、より好ましくは5~45°、さらに好ましくは10~40°である。第2ハードコート層のオレイン酸接触角が上記範囲であると、粘着剤との密着性がより向上され、より優れた視認性を発現できる。

【0093】

第2ハードコート層は、層表面のオレイン酸接触角が10°以上65°未満となるものであれば、特に限定されないが、硬化性化合物を含む硬化性組成物（硬化性組成物（Y）という場合がある）の硬化物であることが好ましい。

10

【0094】

本発明の光学積層体において、第2ハードコート層を構成する硬化性組成物（Y）は、光学積層体の透明性、耐屈曲性及び視認性を高めやすい観点から、硬化性化合物として、多官能（メタ）アクリレート化合物を含むことが好ましい。多官能（メタ）アクリレート化合物としては、[第1ハードコート層]の項に例示の多官能（メタ）アクリレート化合物と同様のものが挙げられ、好ましい多官能（メタ）アクリレート化合物及びその組合せ、多官能（メタ）アクリレート化合物の割合の範囲も同様である。

【0095】

第2ハードコート層を構成する硬化性組成物（Y）は、[第1ハードコート層]の項に記載のフッ素含有化合物を含んでいてもよいが、第2ハードコート層表面のオレイン酸接触角を1°以上65°未満に調整しやすい観点から、フッ素原子を含有しない表面調整剤を含むことが好ましい。そのような表面調整剤としては、例えばポリシロキサン化合物、ポリ（メタ）アクリレート化合物等が挙げられる。ポリシロキサン化合物はポリシロキサン骨格を主鎖に有する化合物であり、ポリ（メタ）アクリレート化合物は（メタ）アクリル系重合体又は共重合体である。これらの表面調整剤は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。なお、表面調整剤の種類及び含有量、並びに、硬化性組成物（Y）に含まれる他の成分の種類や含有量を調整することで、オレイン酸接触角を1°以上65°未満の範囲に調整できる。また、硬化性組成物（Y）に含まれる他の成分の種類や含有量を調整することで、オレイン酸接触角を1°以上65°未満に調整することもでき、その場合においても、本発明の効果を得ることができる。

20

30

【0096】

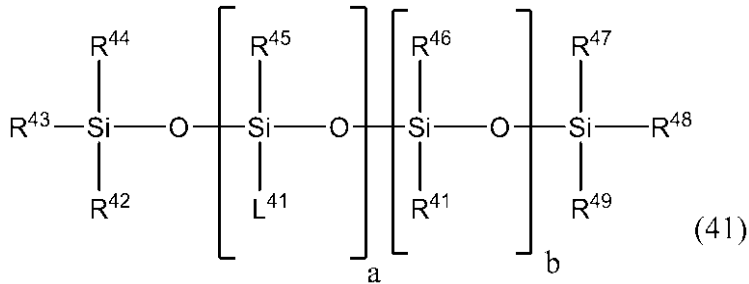
ポリシロキサン化合物及びポリ（メタ）アクリレート化合物等の表面調整剤は、硬化性組成物（Y）の基材への濡れ性を高め、硬化性組成物（Y）を塗布して形成された塗膜において、ハジキやムラ等の塗膜欠陥の発生を防止し得ることから、第2ハードコート層を含む光学積層体の耐屈曲性の点で有利となる。また、ポリシロキサン化合物及びポリ（メタ）アクリレート化合物等の表面調整剤は、第2ハードコート層表面の濡れ性も高めるため、粘着剤を介して光学積層体を偏光板等に配置したときに、第2ハードコート層と粘着剤との密着性が向上し得る。そのため、折り曲げを繰り返し行っても、第2ハードコート層と粘着剤との界面の剥離を有効に抑制でき、優れた視認性を発現しやすい。

40

【0097】

ポリシロキサン化合物としては、例えば式（41）

【化 1 1】



〔式(41)中、 $R^{41} \sim R^{49}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~20のアルキル基を表し、 L^{41} は炭素数1~20のアラルキル基、(メタ)アクリロイル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、メルカプト基、アミノ基、エポキシ基、ポリエーテル構造部位、又はポリエステル構造部位を表し、 a 及び b はそれぞれ1以上の任意の整数であり、 a 又は b が2以上の整数である場合、 R^{45} 、 L^{41} 、 R^{46} 及び R^{41} はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $[(R^{45})(L^{41})SiO]$ 単位及び $[(R^{46})(R^{41})SiO]$ 単位のポリシロキサン化合物の構造中での配置は任意である〕で表されるポリシロキサン化合物が挙げられる。

【0098】

式(41)において、 $R^{41} \sim R^{49}$ の炭素数1~20のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等が挙げられる。これらの中でも、 $R^{42} \sim R^{49}$ の炭素数1~20のアルキル基として、メチル基、エチル基等が好ましく、 R^{41} の炭素数1~20のアルキル基として、メチル基、エチル基、デシル基等が好ましい。

【0099】

式(41)において、 L^{41} の炭素数1~20のアラルキル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基等の C_{6-10} アリール- C_{1-4} アルキル基などが挙げられる。

【0100】

式(41)において、 L^{41} のポリエステル構造部位は、ポリエステル構造を有する部位を示し、ポリエーテル構造部位は、ポリエーテル構造を有する部位を示す。

【0101】

式(41)において、 a は好ましくは1~100の整数であり、 b は好ましくは1~1000の整数である。

【0102】

ポリシロキサン化合物の具体例としては、特に限定されないが、例えば、ビッケミージャパン社製の「BYK-300」、「BYK-306」、「BYK-307」、「BYK-310」、「BYK-315」、「BYK-322」、「BYK-323」、「BYK-325」、「BYK-330」、「BYK-331」、「BYK-333」、「BYK-337」、「BYK-341」、「BYK-344」、「BYK-345」、「BYK-347」、「BYK-348」、「BYK-349」、「BYK-370」、「BYK-375」、「BYK-377」、「BYK-378」、「BYK-UV3500」、「BYK-UV3510」、「BYK-UV3570」、「BYK-Silclean3700」、「BYK-Silclean3720」；モメンティブ社製の「TSF410」、「TSF411」、「TSF4700」、「TSF4701」、「XF42-B0970」、「TSF4730」、「YF3965」、「TSF4421」、「XF42-334」、「XF42-B3629」、「XF42-A3161」、「TSF4440」、「TSF4441」、「TSF4445」、「TSF4450」、「TSF4446」、「TSF4452」、「TSF4460」などが挙げられる。これらのポリシロキサン化合物は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0103】

10

20

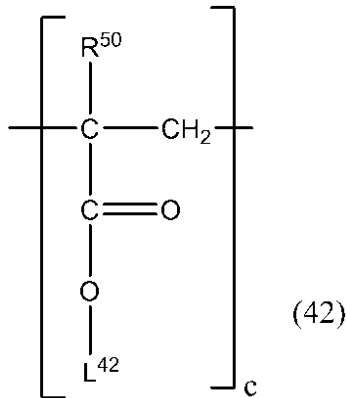
30

40

50

ポリ(メタ)アクリレート化合物としては、例えば式(42)

【化12】



10

【式(42)中、 R^{50} は水素原子又はメチル基を表し、 L^{42} は炭素数1~20のアルキル基、ポリエーテル構造部位、ポリエステル構造部位、又は金属原子を表し、 c は1以上の整数であり、 c が2以上の整数である場合、 R^{50} 及び L^{42} はそれぞれ同一でも異なってもよい】

で表される構成単位を含む重合体又は共重合体が挙げられる。

【0104】

式(42)において、 L^{42} の炭素数1~20のアルキル基としては、式(41)中の $R^{41} \sim R^{49}$ の炭素数1~20のアルキル基と同様のものが挙げられる。

20

【0105】

式(42)において、 L^{42} のポリエステル構造部位は、ポリエステル構造を有する部位を示し、ポリエーテル構造部位は、ポリエーテル構造を有する部位を示す。

【0106】

式(42)において、 L^{42} の金属原子としては、例えばナトリウム原子、カリウム原子、リチウム原子等が挙げられる。

【0107】

式(42)において、 c は好ましくは1~1,000の整数である。

【0108】

ポリ(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、特に限定されないが、例えば、ビクケミージャパン社製の「BYK-350」、「BYK-352」、「BYK-353」、「BYK-354」、「BYK-355」、「BYK-358N」、「BYK-361N」、「BYK-380」、「BYK-381」、「BYK-392」などが挙げられる。これらのポリ(メタ)アクリレート化合物は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

30

【0109】

第2ハードコート層を構成する硬化性組成物(Y)が表面調整剤を含む場合、表面調整剤の含有量は、硬化性組成物(Y)の固形分の質量に対して、好ましくは0.01~10質量%、より好ましくは0.05~5質量%、さらに好ましくは0.1~3質量%である。表面調整剤の含有量が上記範囲であると、光学積層体の耐屈曲性及び視認性を向上しやすい。

40

【0110】

第2ハードコート層を構成する硬化性組成物(Y)は、光重合開始剤を含んでよい。光重合開始剤としては、[第1ハードコート層]の項に例示の光重合開始剤と同様のものが挙げられ、好ましい光重合開始剤とその含有量(割合)の範囲も同様である。

【0111】

第2ハードコート層を構成する硬化性組成物(Y)は、前記多官能(メタ)アクリレート化合物、前記表面調整剤及び前記光重合開始剤以外の他の添加剤を含んでよい。他の添加剤としては、[第1ハードコート層]の項に例示の他の添加剤と同様のものが挙げられ

50

、好ましい他の添加剤とその含有量（割合）の範囲も同様である。

【0112】

第2ハードコート層を構成する硬化性組成物（Y）は、樹脂フィルム上に塗布するために、さらに溶媒を含んでよい。溶媒としては、[第1ハードコート層]の項に例示の溶媒と同様のものが挙げられ、溶媒の含有量（割合）の範囲も同様である。

【0113】

第2ハードコート層を構成する硬化性組成物（Y）は、例えば、前記多官能（メタ）アクリレート化合物、前記表面調整剤、前記光重合開始剤及び前記溶媒を、慣用の方法、例えば攪拌等により混合して得られる。これらの混合順等は特に限定されない。

【0114】

第2ハードコート層は、硬化性組成物（Y）を硬化して得られる。第2ハードコート層の厚みは、好ましくは1～15 μm、より好ましくは2～10 μmである。第2ハードコート層の厚みが上記範囲であると、光学積層体の耐屈曲性が向上され、光学積層体の折り曲げを繰り返し行っても、優れた視認性を発現しやすいとともに、表面硬度も向上しやすい。

【0115】

本発明の一実施態様においては、第1ハードコート層の厚みと第2ハードコート層の厚みの比率（第1ハードコート層：第2ハードコート層）は、10：7～7：10であることが好ましく、10：8～8：10であることがより好ましく、10：9～9：10であることがさらに好ましく、10：10であることが特に好ましい。第1ハードコート層の厚みと第2ハードコート層の厚みの比率が上記範囲であると、光学積層体の耐屈曲性が向上しやすく、光学積層体の折り曲げを繰り返し行った後においても、より優れた視認性を発現しやすくなる。

【0116】

本発明の光学積層体の製造方法は、特に限定されないが、以下に本発明の好ましい態様における製造方法の一例を示す。

本発明の光学積層体は、以下の工程；

（a）ポリイミド系樹脂を含む液（ポリイミド系樹脂ワニスという場合がある）を、基材の上に塗布して塗膜を形成する工程、

（b）塗布された液（塗膜）を乾燥し、次いで基材から剥離させて樹脂フィルムを形成する工程、

（c）該樹脂フィルムの少なくとも一方の面に、前記硬化性組成物（X）を塗布して塗膜を形成し、次いで、該塗膜に高エネルギー線を照射し、塗膜を硬化させて第1ハードコート層を形成する工程、及び

（d）基材のもう一方の面に、前記硬化性組成物（Y）を塗布して塗膜を形成し、次いで、該塗膜に高エネルギー線を照射し、塗膜を硬化させて第2ハードコート層を形成する工程

を含む製造方法によって製造することができる。

【0117】

工程（a）においては、まずポリイミド系樹脂を含む液（ポリイミド系樹脂ワニス）を調製する。ポリイミド系樹脂ワニスの調製のために、前記ジアミン化合物、前記テトラカルボン酸化合物、並びに、必要に応じて、前記ジカルボン酸化合物、前記トリカルボン酸化合物、イミド化触媒として作用する第三級アミン、及び脱水剤などの他の成分を混合し、反応させてポリイミド系樹脂混合液を調製する。第三級アミンとしては、前述の芳香族アミンや脂肪族アミンなどが挙げられる。脱水剤としては、無水酢酸やプロピオン酸無水物、イソ酪酸無水物、ピバル酸無水物、酪酸無水物、イソ吉草酸無水物などが挙げられる。反応温度は、特に限定されないが、例えば50～350である。反応時間も特に限定されないが、例えば30分～10時間程度である。必要に応じて、不活性雰囲気又は減圧の条件下において反応を行ってよい。また、反応は溶媒中で行ってよく、溶媒としては例えば、ポリイミド系樹脂ワニスの調製に用いられる後述する溶媒が挙げられる。前記ポリ

10

20

30

40

50

イミド系樹脂混合液に貧溶媒を加えて再沈殿法によりポリイミド系樹脂を析出させ、乾燥し沈殿物を取り出す。必要に応じて沈殿物をメタノール等の溶媒で洗浄して乾燥させ、ポリイミド系樹脂を得る。次いで、ポリイミド系樹脂を溶媒に溶解し、必要に応じて上記無機粒子、上記紫外線吸収剤、上記着色剤、上記他の添加剤等を添加して攪拌することにより、ポリイミド系樹脂を含む液（ポリイミド系樹脂ワニス）を調製する。また、工程（a）において、ポリイミド系樹脂ワニスにシリカ粒子を含む場合、シリカ粒子が溶媒に分散されたシリカゾル（溶媒分散シリカゾル）を樹脂溶液に混合してもよい。なお、ポリイミド系樹脂ワニスの固形分濃度は、好ましくは1～60質量%、より好ましくは10～40質量%である。固形分濃度（質量%）とは、樹脂ワニスの質量に対する固形分の割合（質量%）を示す。

10

【0118】

ポリイミド系樹脂ワニスの調製に用いられる溶媒は、ポリアミド系樹脂を溶解可能であれば特に限定されない。かかる溶媒としては、例えばN,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒；-ブチロラクトン、-バレロラクトン等のラクトン系溶媒；ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；及びそれらの組み合わせが挙げられる。これらの溶媒の中でも、アミド系溶媒又はラクトン系溶媒が好ましい。また、ポリイミド系樹脂ワニスには水、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、非環状エステル系溶媒、エーテル系溶媒などが含まれてもよい。

【0119】

20

次に、公知の塗布方法により、樹脂基材、SUSベルト、又はガラス基材等の基材上にポリイミド系樹脂ワニスを塗布して塗膜を形成する。公知の塗布方法としては、例えばワイヤーコーティング法、リバースコーティング、グラビアコーティング等のロールコーティング法、ダイコート法、カンマコート法、リップコート法、スピンコーティング法、スクリーンコーティング法、ファウンテンコーティング法、ディッピング法、スプレー法、流涎成形法等が挙げられる。

【0120】

工程（b）において、塗膜を乾燥し、基材から剥離することによって、樹脂フィルムを形成することができる。剥離後にさらに樹脂フィルムを乾燥する乾燥工程を行ってもよい。塗膜の乾燥は、通常50～350の温度にて行うことができる。必要に応じて、不活性雰囲気又は減圧の条件下において塗膜の乾燥を行ってもよい。

30

【0121】

樹脂基材の例としては、PETフィルム、PENフィルム、ポリイミドフィルム、及びポリアミドイミドフィルム等が挙げられる。中でも、耐熱性に優れる観点から、PETフィルム、PENフィルム、ポリイミドフィルム、及び他のポリアミドイミドフィルムが好ましい。

【0122】

工程（c）及び（d）において、溶媒に溶解させた硬化性組成物を樹脂フィルムに塗布してもよい。溶媒としては、[第1ハードコート層]の項に記載の溶媒と同様のものが挙げられ、塗布方法としては、上記公知の塗布方法が挙げられる。

40

【0123】

樹脂フィルム上に形成された塗膜の乾燥を行ってもよい。塗膜の乾燥は、温度50～150にて溶媒を蒸発させることにより行うことができ、乾燥時間は通常30～300秒である。必要に応じて、不活性雰囲気又は減圧の条件下において塗膜の乾燥を行ってもよい。

【0124】

工程（c）及び（d）において、塗膜に高エネルギー線（例えば活性エネルギー線）を照射し、塗膜を硬化させてハードコート層を形成する。照射強度は、硬化性組成物の組成によって適宜決定され、特に限定されないが、光重合開始剤の活性化に有効な波長領域の照射が好ましい。照射強度は、好ましくは0.1～6,000mW/cm²、より好まし

50

くは $10 \sim 1,000 \text{ mW/cm}^2$ 、さらに好ましくは $20 \sim 500 \text{ mW/cm}^2$ である。照射強度が前記範囲内であると、適当な反応時間を確保でき、光源から輻射される熱及び硬化反応時の発熱による硬化物の黄変や劣化を抑えることができる。照射時間は、硬化性組成物の組成によって適宜選択すればよく、特に制限されるものではないが、前記照射強度と照射時間との積として表される積算光量が好ましくは $10 \sim 10,000 \text{ mJ/cm}^2$ 、より好ましくは $50 \sim 1,000 \text{ mJ/cm}^2$ 、さらに好ましくは $80 \sim 500 \text{ mJ/cm}^2$ となるように設定される。積算光量が前記範囲内であると、光重合開始剤由来の活性種を十分量発生させて、硬化反応をより確実に進行させることができ、また、照射時間が長くなりすぎず、良好な生産性を維持できる。また、この範囲での照射工程を経ることでハードコート層の硬度をさらに高め得るため有用である。

10

【0125】

図1は本発明の光学積層体における層構成の一例を示すが、本発明はこの態様に限定されない。図1に示される光学積層体1は樹脂フィルム2の一方の面に積層体された第1ハードコート層4と、他方の面に積層体された第2ハードコート層3とを有する。

本発明の光学積層体1は、樹脂フィルム2と第1ハードコート層4との間、樹脂フィルム2と第2ハードコート層3との間に他の層を含んでいてよい。他の層としては、例えば機能層が挙げられる。機能層としては、紫外線吸収層、プライマー層、ガスバリア層、後述の粘着剤層、色相調整層、屈折率調整層等の種々の機能を有する層が挙げられる。本発明の光学積層体は、単数又は複数の機能層を備えていてもよい。また、1つの機能層が複数の機能を有してもよい。

20

【0126】

紫外線吸収層は、紫外線吸収の機能を有する層であり、例えば、紫外線硬化型の透明樹脂、電子線硬化型の透明樹脂、及び熱硬化型の透明樹脂から選ばれる主材と、この主材に分散した紫外線吸収剤とから構成される。

【0127】

色相調整層は、色相調整の機能を有する層であり、光学積層体を目的の色相に調整することができる層である。色相調整層は、例えば、樹脂及び着色剤を含有する層である。この着色剤としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、弁柄、チタニウムオキサイド系焼成顔料、群青、アルミン酸コバルト、及びカーボンブラック等の無機顔料；アゾ系化合物、キナクリドン系化合物、アンスラキノン系化合物、ペリレン系化合物、イソインドリノン系化合物、フタロシアニン系化合物、キノフタロン系化合物、スレン系化合物、及びジケトピロロピロール系化合物等の有機顔料；硫酸バリウム、及び炭酸カルシウム等の体質顔料；並びに塩基性染料、酸性染料、及び媒染染料等の染料を挙げることができる。

30

【0128】

屈折率調整層は、屈折率調整の機能を有する層であり、例えば樹脂フィルムとは異なる屈折率を有し、光学積層体に所定の屈折率を付与することができる層である。屈折率調整層は、例えば、適宜選択された樹脂、及び場合によりさらに顔料を含有する樹脂層であってもよいし、金属の薄膜であってもよい。屈折率を調整する顔料としては、例えば、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、酸化錫、酸化チタン、酸化ジルコニウム及び酸化タンタルが挙げられる。該顔料の平均一次粒子径は、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下であってもよい。顔料の平均一次粒子径を $0.1 \mu\text{m}$ 以下とすることにより、屈折率調整層を透過する光の乱反射を防止し、透明度の低下を防止することができる。屈折率調整層に用いられる金属としては、例えば、酸化チタン、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ケイ素、酸化インジウム、酸窒化チタン、窒化チタン、酸窒化ケイ素、窒化ケイ素等の金属酸化物又は金属窒化物が挙げられる。

40

【0129】

本発明の一実施態様において、本発明の光学積層体は、前記樹脂フィルムの前記屈曲回数が $100,000$ 回を超える、もしくはナノインデントを用いて測定される押し込み硬さが 350 N/mm^2 以上であることに加え、第2のハードコート層表面のオレイン酸接触角が 1° 以上 65° 未満であるため、耐屈曲性に優れるとともに、第1のハードコー

50

ト層表面のオレイン酸接触角が 65° 以上であるため、視認側（表示部側）の第1ハードコート層表面における指紋等の汚れの拭き取り性に優れる。そのため、本発明の光学積層体をフレキシブルディスプレイ等の画像表示装置に適用しても、表示部の色相やコントラストなどの変化を有効に抑制することができ、優れた視認性を有することができる。

【0130】

また、本発明の一実施態様において、本発明の光学積層体は、シャルピー衝撃試験、好ましくは試験片の厚さ方向に平行で、試験片の広い面に行うフラットワイズ衝撃試験による衝撃吸収エネルギーの値が 100kJ/m^2 以上であることに加え、第2のハードコート層表面のオレイン酸接触角が 1° 以上 65° 未満であるため、耐屈曲性に優れるとともに、第1のハードコート層表面のオレイン酸接触角が 65° 以上であるため、耐屈曲性に優れるとともに、第1のハードコート層表面のオレイン酸接触角が 65° 以上であるため、視認側（表示部側）の第1ハードコート層表面における指紋等の汚れの拭き取り性に優れる。そのため、本発明の光学積層体をフレキシブルディスプレイ等の画像表示装置に適用しても、表示部の色相やコントラストなどの変化を有効に抑制することができ、優れた視認性を有することができる。

10

【0131】

上記実施態様において、本発明の光学積層体は、前記衝撃吸収エネルギーの値が 100kJ/m^2 以上、好ましくは 110kJ/m^2 以上、より好ましくは 120kJ/m^2 以上、さらに好ましくは 140kJ/m^2 以上である。衝撃吸収エネルギーの値が上記の下限値以上であると、ハードコート層と樹脂フィルムの密着性が良好となり、折り曲げ時のはがれを防止できる。また、衝撃吸収エネルギーの値の上限値は特に限定されないが、 $1,000\text{kJ/m}^2$ 以下、好ましくは 500kJ/m^2 以下、より好ましくは 450kJ/m^2 以下、さらに好ましくは 400kJ/m^2 以下である。上記の上限値以下であると、光学積層体の耐屈曲性を向上させやすい。ここで、シャルピー衝撃試験とは、JIS K 7111-1:2006「プラスチック-シャルピー衝撃特性の求め方-第1部:非計装化衝撃試験」に規定されているプラスチックの衝撃吸収エネルギーを測定する手法である。なお、このJISでは、ノッチ付き試験片を用いる場合とノッチなし試験片を用いる場合について規定されているが、ここではフィルムを対象とするので、ノッチなし試験片を採用する。

20

【0132】

シャルピー衝撃試験では、上記JIS K 7111-1:2006に準拠して、試験片の衝撃吸収エネルギーを測定する。具体的には、例えば、厚さ $100\mu\text{m}$ 以下のフィルムから幅 10mm 程度、長さ 120mm 程度の試験片を打ち抜くか又は切り出す。次に、ハンマーで打ち抜くときの衝撃により試験片が動かないように、試験片の長辺方向両端を支持台に固定し、シャルピー衝撃試験機にて試験片の破断に要するエネルギー（すなわち衝撃吸収エネルギー）を測定する。この衝撃吸収エネルギーが大きいほど、試験片、すなわちフィルムが割れにくいことを意味する。具体的には実施例に記載の方法によって測定できる。衝撃吸収エネルギーの値が 100kJ/m^2 以上となる光学積層体は、上記に示す樹脂フィルム、第2のハードコート、第1のハードコートを選択することで作製できる。なお、第1ハードコート層側から測定した衝撃吸収エネルギー又は第2ハードコート層側から測定した衝撃吸収エネルギーのいずれかが上記範囲を充足していればよく、両方も上記範囲内であることが光学積層体の耐屈曲性の観点から好ましい。

30

40

【0133】

本発明の光学積層体は、優れた表面硬度も有する。光学積層体の鉛筆硬度は、好ましくはHB以上であり、より好ましくはF以上であり、さらに好ましくはH以上である。なお、鉛筆硬度は、第1ハードコート層表面の鉛筆硬度を示し、例えば実施例に記載の方法により測定できる。

【0134】

本発明の光学積層体は、透明性に優れている。光学積層体の黄色度（YI値）は、好ましくは 5.0 以下、より好ましくは 3.0 以下、さらに好ましくは 2.5 以下、特に好ま

50

しくは2.0以下である。光学積層体の黄色度が上記の上限値以下であると、光学積層体の透明性が良好となり、視認性が向上される。なお、光学積層体の黄色度は、例えば実施例に記載の方法により測定できる。

【0135】

本発明の光学積層体の厚みは、好ましくは21~165 μm 、より好ましくは27~110 μm 、さらに好ましくは32~100 μm である。光学積層体の厚みが上記の下限値以上であると、機械的強度を向上しやすく、また上限値以下であると、折り曲げによる割れの発生を抑制しやすい。

【0136】

本発明の光学積層体において、全光線透過率(Tt)は、好ましくは80%以上、より好ましくは85%以上、さらに好ましくは88%以上、さらにより好ましくは89%以上、とりわけ好ましくは90%以上である。光学積層体の全光線透過率が上記の下限値以上であると、光学積層体の透明性が良好となり、視認性が向上される。また、全光線透過率が前記の範囲にあると、例えば、透過率がその範囲にない場合と比べて、視認側で同じ明るさを得る場合に、バックライトの照度を下げることが可能になり、省エネルギーに貢献できる。なお、全光線透過率は、例えば実施例に記載の方法により測定できる。

10

【0137】

本発明の光学積層体は、画像表示装置の前面板(ウィンドウフィルム)に使用した場合に優れた視認性を発現できる。そのため、本発明の光学積層体は、画像表示装置、特にフレキシブルディスプレイ(フレキシブル表示装置)やフォルダブルディスプレイ(フォルダブル表示装置)の視認側表面に前面板として配置することができる。該前面板は、フレキシブルディスプレイやフォルダブルディスプレイ内の画像表示素子を保護する機能を有する。

20

本発明の一実施態様において、光学積層体を画像表示装置に適用する場合、第2ハードコート層表面(樹脂フィルムと反対側の面)に粘着剤を介して、画像表示装置に含まれる偏光板等に積層することが好ましい。

【0138】

本発明の光学積層体は、第2ハードコート層表面のオレイン酸接触角が、1°以上65°未満であり、粘着剤との密着性に優れることや、樹脂フィルムの屈曲回数が100,000回を超えることから、本発明の光学積層体を含む画像表示装置は、耐屈曲性に優れている。そのため、折り曲げを繰り返し行う用途、例えばフレキシブルディスプレイやフォルダブルディスプレイ等に適用した場合においても、粘着剤と第2ハードコート層や樹脂フィルムとハードコート層の界面の浮きや剥がれを有効に抑制できる。また、第1ハードコート層表面のオレイン酸接触角が、65°以上であり、第1ハードコート層表面の指紋等の汚れの拭き取り性に優れている。このことから、本発明の光学積層体は、画像表示装置の表示部の優れた視認性を発現できる。

30

【0139】

粘着剤には、アクリル系重合体、シリコン系重合体、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル等をベースポリマーとして含むものを用いることができる。中でもアクリル系粘着剤のように、光学的な透明性に優れ、適度な濡れ性や凝集力を保持し、さらに耐候性や耐熱性などを有する粘着剤を用いることが好ましい。

40

【0140】

アクリル系粘着剤は、アクリル系粘着剤組成物を溶媒で希釈し、乾燥することで得られる。

【0141】

アクリル系粘着剤組成物は、メチル基、エチル基、ブチル基等の炭素数20以下のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸のアルキルエステル、(メタ)アクリル酸、及び(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル等のヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートなどを重合させたアクリル系重合体をベースポリマーとして含むことが好ましい。

該アクリル系重合体のガラス転移温度は、好ましくは25以下、より好ましくは0

50

以下であり、好ましくは - 60 以上、より好ましくは - 40 以上である。

また、アクリル系重合体の重量平均分子量は、標準ポリスチレン換算で、好ましくは 100,000 以上、より好ましくは 1,000,000 以上であり、好ましくは 2,500,000 以下である。

【0142】

アクリル系粘着剤組成物は、トリメチロールプロパン変性トリレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物を架橋剤として含むことができ、また、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン化合物をシランカップリング剤として含むことができる。架橋剤の含有量は、アクリル系重合体 100 質量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 5 質量部であり、シランカップリング剤の含有量は、アクリル系重合体 100 質量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 5 質量部である。

10

【0143】

アクリル系粘着剤組成物は、前記アクリル系重合体、並びに必要なに応じて、前記架橋剤、前記シランカップリング剤、及び帯電防止剤等の添加剤を攪拌等により混合することで得られる。

【0144】

アクリル系粘着剤層は、トルエンや酢酸エチル等の溶媒にアクリル系粘着剤組成物を溶解又は分散させて 10 ~ 40 質量%の溶液を調製し、これを光学積層体の第2ハードコート層表面に直接塗工し、乾燥させて形成してもよいし、予め、セパレータ等の基材上にアクリル系粘着剤組成物を塗工し、次いで乾燥させてセパレータ付アクリル系粘着剤層を形成後、セパレータを剥離し、光学積層体の第2ハードコート層表面に貼合してもよい。粘着剤層の厚みは、その粘着力等に応じて決定されるが、1 ~ 25 μm 程度が適当である。なお、本明細書において、粘着剤層を単に粘着剤という場合がある。

20

【0145】

〔フレキシブル表示装置〕

本発明において、フレキシブル画像表示装置は本発明の光学積層体を備える。本発明の光学積層体は、好ましくはフレキシブル画像表示装置において前面板として用いられ、該前面板はウィンドウフィルムと称されることがある。該フレキシブル画像表示装置は、フレキシブル画像表示装置用積層体と、有機EL表示パネルとからなり、有機EL表示パネルに対して視認側にフレキシブル画像表示装置用積層体が配置され、折り曲げ可能に構成されている。フレキシブル画像表示装置用積層体としては、さらに偏光板、好ましくは円偏光板、タッチセンサを含有していてもよく、それらの積層順任意であるが、視認側からウィンドウフィルム、偏光板、タッチセンサまたはウィンドウフィルム、タッチセンサ、偏光板の順に積層されていることが好ましい。タッチセンサよりも視認側に偏光板が存在すると、タッチセンサのパターンが視認されにくくなり表示画像の視認性が良くなるので好ましい。それぞれの部材は接着剤、粘着剤等を用いて積層することができる。また、前記ウィンドウフィルム、偏光板、タッチセンサのいずれかの層の少なくとも一面に形成された遮光パターンを具備することができる。

30

【0146】

〔円偏光板〕

フレキシブル表示装置は、上記の通り、偏光板、中でも円偏光板を備えることが好ましい。円偏光板は、直線偏光板に / 4 位相差板を積層することにより右若しくは左円偏光成分のみを透過させる機能を有する機能層である。たとえば外光を右円偏光に変換して有機ELパネルで反射されて左円偏光となった外光を遮断し、有機ELの発光成分のみを透過させることで反射光の影響を抑制して画像を見やすくするために用いられる。円偏光機能を達成するためには、直線偏光板の吸収軸と / 4 位相差板の遅相軸は理論上 45° である必要があるが、実用的には 45 ± 10° である。直線偏光板と / 4 位相差板は必ずしも隣接して積層される必要はなく、吸収軸と遅相軸の関係が前述の範囲を満足していればよい。全波長において完全な円偏光を達成することが好ましいが実用上は必ずしもその必要はないので本発明における円偏光板は楕円偏光板をも包含する。直線偏光板の視認側

40

50

にさらに / 4 位相差フィルムを積層して、出射光を円偏光とすることで偏光サングラスをかけた状態での視認性を向上させることも好ましい。

【 0 1 4 7 】

直線偏光板は、透過軸方向に振動している光は通すが、それとは垂直な振動成分の偏光を遮断する機能を有する機能層である。前記直線偏光板は、直線偏光子単独または直線偏光子及びその少なくとも一面に貼り付けられた保護フィルムを備えた構成であってもよい。前記直線偏光板の厚さは、200 μm以下であってもよく、好ましくは、0.5 ~ 100 μmである。直線偏光板の厚さが前記の範囲にあると直線偏光板の柔軟性が低下し難い傾向にある。

前記直線偏光子は、ポリビニルアルコール（以下、PVAと略すことがある）系フィルムを染色、延伸することで製造されるフィルム型偏光子であってもよい。延伸によって配向したPVA系フィルムに、ヨウ素等の二色性色素が吸着、またはPVAに吸着した状態で延伸されることで二色性色素が配向し、偏光性能を発揮する。前記フィルム型偏光子の製造においては、他に膨潤、ホウ酸による架橋、水溶液による洗浄、乾燥等の工程を有していてもよい。延伸や染色工程はPVA系フィルム単独で行ってもよいし、ポリエチレンテレフタレートのような他のフィルムと積層された状態で行うこともできる。用いられるPVA系フィルムの膜厚は好ましくは10 ~ 100 μmであり、前記延伸倍率は好ましくは2 ~ 10倍である。

さらに前記偏光子の他の一例としては、液晶偏光組成物を塗布して形成する液晶塗布型偏光子が挙げられる。前記液晶偏光組成物は、液晶性化合物及び二色性色素化合物を含むことができる。前記液晶性化合物は、液晶状態を示す性質を有していればよく、特にスメクチック相等の高次の配向状態を有していると高い偏光性能を発揮することができるため好ましい。また、液晶性化合物は、重合性官能基を有することが好ましい。

前記二色性色素化合物は、前記液晶化合物とともに配向して二色性を示す色素であって、重合性官能基を有していてもよく、また、二色性色素自身が液晶性を有していてもよい。

液晶偏光組成物に含まれる化合物のいずれかは重合性官能基を有する。前記液晶偏光組成物はさらに開始剤、溶剤、分散剤、レベリング剤、安定剤、界面活性剤、架橋剤、シランカップリング剤などを含むことができる。

【 0 1 4 8 】

前記液晶偏光層は、配向膜上に液晶偏光組成物を塗布して液晶偏光層を形成することにより製造される。液晶偏光層は、フィルム型偏光子に比べて厚さを薄く形成することができ、その厚さは好ましくは0.5 ~ 10 μm、より好ましくは1 ~ 5 μmである。

前記配向膜は、例えば基材上に配向膜形成組成物を塗布し、ラビング、偏光照射等により配向性を付与することにより製造される。前記配向膜形成組成物は、配向剤を含み、さらに溶剤、架橋剤、開始剤、分散剤、レベリング剤、シランカップリング剤等を含んでいてもよい。前記配向剤としては、例えば、ポリビニルアルコール類、ポリアクリレート類、ポリアミック酸類、ポリイミド類が挙げられる。偏光照射により配向性を付与する配向剤を用いる場合、シンナメート基を含む配向剤を使用することが好ましい。前記配向剤として使用される高分子の重量平均分子量は、例えば、10,000 ~ 1,000,000程度である。前記配向膜の膜厚は、好ましくは5 ~ 10,000 nmであり、配向規制力が十分に発現される点で、より好ましくは10 ~ 500 nmである。

前記液晶偏光層は基材から剥離して転写して積層することもできるし、前記基材をそのまま積層することもできる。前記基材が、保護フィルムや位相差板、ウィンドウフィルムの透明基材としての役割を担うことも好ましい。

前記保護フィルムとしては、透明な高分子フィルムであればよく前記ウィンドウフィルムの透明基材に使用される材料や添加剤と同じものが使用できる。また、エポキシ樹脂等のカチオン硬化組成物やアクリレート等のラジカル硬化組成物を塗布して硬化して得られるコーティング型の保護フィルムであってもよい。該保護フィルムは、必要により可塑剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、顔料や染料のような着色剤、蛍光増白剤、分散剤、熱安

10

20

30

40

50

定剤、光安定剤、帯電防止剤、酸化防止剤、滑剤、溶剤等を含んでいてもよい。該保護フィルムの厚さは、好ましくは $200\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $1\sim 100\ \mu\text{m}$ である。保護フィルムの厚さが前記の範囲にあると、該フィルムの柔軟性が低下し難い傾向にある。

【0149】

前記 / 4 位相差板は、入射光の進行方向に直行する方向（フィルムの面内方向）に / 4 の位相差を与えるフィルムである。前記 / 4 位相差板は、セルロース系フィルム、オレフィン系フィルム、ポリカーボネート系フィルム等の高分子フィルムを延伸することで製造される延伸型位相差板であってもよい。前記 / 4 位相差板は、必要により位相差調整剤、可塑剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、顔料や染料のような着色剤、蛍光増白剤、分散剤、熱安定剤、光安定剤、帯電防止剤、酸化防止剤、滑剤、溶剤等を含んでいてもよい。

10

前記延伸型位相差板の厚さは、好ましくは $200\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $1\sim 100\ \mu\text{m}$ である。延伸型位相差板の厚さが前記の範囲にあると、該延伸型位相差板の柔軟性が低下し難い傾向にある。

さらに前記 / 4 位相差板の他の一例としては、液晶組成物を塗布して形成する液晶塗布型位相差板が挙げられる。

前記液晶組成物は、ネマチック、コレステリック、スメクチック等の液晶状態を示す液晶性化合物を含む。前記液晶性化合物は、重合性官能基を有する。

前記液晶組成物は、さらに開始剤、溶剤、分散剤、レベリング剤、安定剤、界面活性剤、架橋剤、シランカップリング剤などを含むことができる。

20

【0150】

前記液晶塗布型位相差板は、前記液晶偏光層と同様に、液晶組成物を下地上に塗布、硬化して液晶位相差層を形成することで製造することができる。液晶塗布型位相差板は、延伸型位相差板に比べて厚さを薄く形成することができる。前記液晶偏光層の厚さは、好ましくは $0.5\sim 10\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\sim 5\ \mu\text{m}$ である。

前記液晶塗布型位相差板は基材から剥離して転写して積層することもできるし、前記基材をそのまま積層することもできる。前記基材が、保護フィルムや位相差板、ウィンドウフィルムの透明基材としての役割を担うことも好ましい。

一般的には、短波長ほど複屈折が大きく長波長になるほど小さな複屈折を示す材料が多い。この場合には全可視光領域で / 4 の位相差を達成することはできないので、視感度の高い $560\ \text{nm}$ 付近に対して / 4 となるように、面内位相差は、好ましくは $100\sim 180\ \text{nm}$ 、より好ましくは $130\sim 150\ \text{nm}$ となるように設計される。通常とは逆の複屈折率波長分散特性を有する材料を用いた逆分散 / 4 位相差板は、視認性が良好となる点で好ましい。このような材料としては、例えば延伸型位相差板は特開 $2007\ 232873$ 号公報等に、液晶塗布型位相差板は特開 $2010\ 30979$ 号公報等に記載されているものを用いることができる。

30

また、他の方法としては / 2 位相差板と組合せることで広帯域 / 4 位相差板を得る技術も知られている（例えば、特開平 $10-90521$ 号公報など）。 / 2 位相差板も / 4 位相差板と同様の材料方法で製造される。延伸型位相差板と液晶塗布型位相差板の組合せは任意であるが、どちらも液晶塗布型位相差板を用いることにより膜厚を薄くすることができる。

40

前記円偏光板には斜め方向の視認性を高めるために、正のCプレートを積層する方法が知られている（例えば、特開 $2014\ 224837$ 号公報など）。正のCプレートは、液晶塗布型位相差板であっても延伸型位相差板であってもよい。該位相差板の厚み方向の位相差は、好ましくは $-200\sim -20\ \text{nm}$ 、より好ましくは $-140\sim -40\ \text{nm}$ である。

【0151】

〔タッチセンサ〕

フレキシブル表示装置は、上記の通り、タッチセンサを備えることが好ましい。タッチ

50

センサは入力手段として用いられる。タッチセンサとしては、抵抗膜方式、表面弾性波方式、赤外線方式、電磁誘導方式、静電容量方式等様々な様式が挙げられ、好ましくは静電容量方式が挙げられる。

静電容量方式タッチセンサは活性領域及び前記活性領域の外郭部に位置する非活性領域に区分される。活性領域は表示パネルで画面が表示される領域（表示部）に対応する領域であって、使用者のタッチが感知される領域であり、非活性領域は表示装置で画面が表示されない領域（非表示部）に対応する領域である。タッチセンサはフレキシブルな特性を有する基板と、前記基板の活性領域に形成された感知パターンと、前記基板の非活性領域に形成され、前記感知パターンとパッド部を介して外部の駆動回路と接続するための各センシングラインを含むことができる。フレキシブルな特性を有する基板としては、前記ウインドウフィルムの透明基板と同様の材料が使用できる。

10

【0152】

前記感知パターンは、第1方向に形成された第1パターン及び第2方向に形成された第2パターンを備えることができる。第1パターンと第2パターンとは互いに異なる方向に配置される。第1パターン及び第2パターンは、同一層に形成され、タッチされる地点を感知するためには、それぞれのパターンが電氣的に接続されなければならない。第1パターンは複数の単位パターンが継ぎ手を介して互いに接続された形態であるが、第2パターンは複数の単位パターンがアイランド形態に互いに分離された構造になっているので、第2パターンを電氣的に接続するためには別途のブリッジ電極が必要である。第2パターンの接続のための電極には、周知の透明電極を適用することができる。該透明電極の素材としては、例えば、インジウムスズ酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）、亜鉛酸化物（ZnO）、インジウム亜鉛スズ酸化物（IZTO）、インジウムガリウム亜鉛酸化物（IGZO）、カドミウムスズ酸化物（CTO）、PEDOT（poly（3,4-ethylenedioxythiophene））、炭素ナノチューブ（CNT）、グラフェン、金属ワイヤなどが挙げられ、好ましくはITOが挙げられる。これらは単独または2種以上混合して使用できる。金属ワイヤに使用される金属は特に限定されず、例えば、銀、金、アルミニウム、銅、鉄、ニッケル、チタン、テレニウム、クロムなどが挙げられ、これらは単独または2種以上混合して使用することができる。

20

【0153】

ブリッジ電極は感知パターン上部に絶縁層を介して前記絶縁層上部に形成されることができ、基板上にブリッジ電極が形成されており、その上に絶縁層及び感知パターンを形成することができる。前記ブリッジ電極は感知パターンと同じ素材で形成することもでき、モリブデン、銀、アルミニウム、銅、パラジウム、金、白金、亜鉛、スズ、チタンまたはこれらのうちの2種以上の合金で形成することもできる。

30

第1パターンと第2パターンは電氣的に絶縁されなければならないので、感知パターンとブリッジ電極の間には絶縁層が形成される。該絶縁層は、第1パターンの継ぎ手とブリッジ電極との間のみ形成することや、感知パターン全体を覆う層として形成することもできる。感知パターン全体を覆う層の場合、ブリッジ電極は絶縁層に形成されたコンタクトホールを介して第2パターンを接続することができる。

【0154】

40

前記タッチセンサは、感知パターンが形成されたパターン領域と、感知パターンが形成されていない非パターン領域との間の透過率の差、具体的には、これらの領域における屈折率の差によって誘発される光透過率の差を適切に補償するための手段として基板と電極の間に光学調節層をさらに含むことができる。該光学調節層は、無機絶縁物質または有機絶縁物質を含むことができる。光学調節層は光硬化性有機バインダー及び溶剤を含む光硬化組成物を基板上にコーティングして形成することができる。前記光硬化組成物は無機粒子をさらに含むことができる。前記無機粒子によって光学調節層の屈折率を高くすることができる。

前記光硬化性有機バインダーは、本発明の効果を損ねない範囲で、例えば、アクリレート系単量体、スチレン系単量体、カルボン酸系単量体などの各単量体の共重合体を含むこ

50

とができる。前記光硬化性有機バインダーは、例えば、エポキシ基含有繰り返し単位、アクリレート繰り返し単位、カルボン酸繰り返し単位などの互いに異なる各繰り返し単位を含む共重合体であってもよい。

前記無機粒子としては、例えば、ジルコニア粒子、チタニア粒子、アルミナ粒子などが挙げられる。

前記光硬化組成物は、光重合開始剤、重合性モノマー、硬化補助剤などの各添加剤をさらに含むこともできる。

【0155】

〔接着層〕

前記フレキシブル画像表示装置用積層体を形成する各層（ウィンドウフィルム、円偏光板、タッチセンサ）並びに各層を構成するフィルム部材（直線偏光板、 $\lambda/4$ 位相差板等）は接着剤によって接合することができる。該接着剤としては、水系接着剤、有機溶剤系、無溶剤系接着剤、固体接着剤、溶剤揮散型接着剤、湿気硬化型接着剤、加熱硬化型接着剤、嫌気硬化型、活性エネルギー線硬化型接着剤、硬化剤混合型接着剤、熱熔融型接着剤、感圧型接着剤（粘着剤）、再湿型接着剤等、通常使用されている接着剤等が使用でき、好ましくは水系溶剤揮散型接着剤、活性エネルギー線硬化型接着剤、粘着剤を使用できる。接着剤層の厚さは、求められる接着力等に応じて適宜調節することができ、好ましくは $0.01 \sim 500 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 300 \mu\text{m}$ である。前記フレキシブル画像表示装置用積層体には、複数の接着層が存在するが、それぞれの厚みや種類は、同じであって異なってもよい。

【0156】

前記水系水系溶剤揮散型接着剤としては、ポリビニルアルコール系ポリマー、でんぷん等の水溶性ポリマー、エチレン-酢酸ビニル系エマルジョン、スチレン-ブタジエン系エマルジョン等水分散状態のポリマーを主剤ポリマーとして使用することができる。前記主剤ポリマーと水に加えて、架橋剤、シラン系化合物、イオン性化合物、架橋触媒、酸化防止剤、染料、顔料、無機フィラー、有機溶剤等を配合してもよい。前記水系水系溶剤揮散型接着剤によって接着する場合、前記水系水系溶剤揮散型接着剤を被接着層間に注入して被着層を貼付した後、乾燥させることで接着性を付与することができる。前記水系水系溶剤揮散型接着剤を用いる場合、その接着層の厚さは、好ましくは $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である。前記水系水系溶剤揮散型接着剤を複数層に用いる場合、それぞれの層の厚みや種類は同じであって異なってもよい。

【0157】

前記活性エネルギー線硬化型接着剤は、活性エネルギー線を照射して接着剤層を形成する反応性材料を含む活性エネルギー線硬化組成物の硬化により形成することができる。前記活性エネルギー線硬化組成物は、ハードコート組成物に含まれるものと同様のラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物の少なくとも1種の重合物を含有することができる。前記ラジカル重合性化合物は、ハードコート組成物におけるラジカル重合性化合物と同じ化合物を用いることができる。

前記カチオン重合性化合物は、ハードコート組成物におけるカチオン重合性化合物と同じ化合物を用いることができる。

活性エネルギー線硬化組成物に用いられるカチオン重合性化合物としては、エポキシ化合物が特に好ましい。接着剤組成物としての粘度を下げるために単官能の化合物を反応性希釈剤として含むことも好ましい。

活性エネルギー線組成物は、粘度を低下させるために、単官能の化合物を含むことができる。該単官能の化合物としては、1分子中に1個の（メタ）アクリロイル基を有するアクリレート系単量体や、1分子中に1個のエポキシ基又はオキセタンル基を有する化合物、例えば、グリシジル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

活性エネルギー線組成物は、さらに重合開始剤を含むことができる。該重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤、カチオン重合開始剤、ラジカル及びカチオン重合開始剤等が挙げられ、これらは適宜選択して用いられる。これらの重合開始剤は、活性エネルギー線

10

20

30

40

50

照射及び加熱の少なくとも一種により分解されて、ラジカルもしくはカチオンを発生してラジカル重合とカチオン重合を進行させるものである。ハードコート組成物の記載の中で活性エネルギー線照射によりラジカル重合またはカチオン重合の内の少なくともいずれが開始することができる開始剤を使用することができる。

前記活性エネルギー線硬化組成物はさらに、イオン捕捉剤、酸化防止剤、連鎖移動剤、密着付与剤、熱可塑性樹脂、充填剤、流動粘度調整剤、可塑剤、消泡剤溶剤、添加剤、溶剤を含むことができる。前記活性エネルギー線硬化型接着剤によって2つの被接着層を接着する場合、前記活性エネルギー線硬化組成物を被接着層のいずれか一方または両方に塗布後、貼合し、いずれかの被着層または両方の被接着層に活性エネルギー線を照射して硬化させることにより、で接着することができる。前記活性エネルギー線硬化型接着剤を用いる場合、その接着層の厚さは、好ましくは0.01~20 μm 、より好ましくは0.1~10 μm である。前記活性エネルギー線硬化型接着剤を複数の接着層形成に用いる場合、それぞれの層の厚みや種類は同じであっても異なってもよい。

粘着剤としては、前記の粘着剤と同じものを用いることができる。前記粘着剤を複数層用いる場合には、それぞれの層の厚み種類は同じであっても異なってもよい。

【0158】

〔遮光パターン〕

前記遮光パターンは、前記フレキシブル画像表示装置のベゼルまたはハウジングの少なくとも一部として適用することができる。遮光パターンによって前記フレキシブル画像表示装置の辺縁部に配置される配線が隠されて視認されにくくすることで、画像の視認性が向上する。前記遮光パターンは単層または複層の形態であってもよい。遮光パターンのカラーは特に制限されることはなく、黒色、白色、金属色などの多様なカラーであってもよい。遮光パターンはカラーを具現するための顔料と、アクリル系樹脂、エステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン、シリコンなどの高分子で形成することができる。これらの単独または2種類以上の混合物で使用することもできる。前記遮光パターンは、印刷、リソグラフィ、インクジェットなど各種の方法にて形成することができる。遮光パターンの厚さは、好ましくは1~100 μm 、より好ましくは2~50 μm である。また、遮光パターンの厚み方向に傾斜等の形状を付与することも好ましい。

【実施例】

【0159】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0160】

1. 測定及び評価

(1) 厚さの測定

実施例及び比較例における樹脂フィルムの厚みは、Micrometer (Mitutoyo社)を用いて測定し、第1ハードコート層及び第2ハードコート層の厚みは、Filmetrics社製 F20卓上膜厚システムにて測定した。

【0161】

(2) 耐屈曲性の測定

ASTM規格D2176-16に準拠して、実施例及び比較例における樹脂フィルムの屈曲回数を以下のように求めた。該樹脂フィルムを、ダンベルカッターを用いて15mm \times 100mmの短冊状にカットした。カットした樹脂フィルムをMIT耐折疲労試験機(「型式0530」、(株)東洋精機製作所製)本体にセットして、試験速度175cpm、折り曲げ角度135 $^{\circ}$ 、加重0.75kgf、折り曲げクランプの屈曲半径R=3mmの条件で、樹脂フィルムが破断するまでの裏表方向への往復折曲げ回数を測定し、これを屈曲回数とした。

【0162】

(3) 押し込み硬さの測定

実施例および比較例の樹脂フィルムの厚み方向における断面の押し込み硬さを、ナノイ

10

20

30

40

50

ンデンテーション試験機（（株）エリオニクス社製、ENT-2100）を用い、以下の条件で測定を実施した。測定位置は樹脂フィルム平面中央部とし、その中央部の厚み方向中心に近接する5点の平均値を押し込み硬さ（ N/mm^2 ）とした。

圧子：パーコピッチ圧子

表面検出：荷重（0.6 m g f）

負荷曲線：10秒かけて0.6 m N（線形）

クリープ：10秒間 0.6 m N

除荷曲線：10秒かけて0 m N（線形）

【0163】

（4）オレイン酸接触角の測定

JIS R3257に準拠して、接触角計（「CA-X」、協和界面化学（株）製）を用いて、オレイン酸接触角を測定した。

【0164】

（5）シャルピー衝撃試験

JIS K 7111-1:2006に準拠して、実施例及び比較例の光学積層体の衝撃吸収エネルギーを求めた。実施例及び比較例の光学積層体から、幅10 mm×長さ120 mmの長方形の試験片を切り出した。ハンマーにより打ち抜くときの衝撃で試験片が動かないように試験片の長辺方向両端を支持台に固定して、株式会社安田精機製作所製のシャルピー衝撃試験機により、ハンマーをその刃先長手方向が、試験片の長軸方向中央部で厚み方向と平行になるように、光学積層体の第1ハードコート層側に打ち当てて、フィルムの破断に要するエネルギー（すなわち衝撃吸収エネルギー）を測定した。なお、ハンマーを打ち当てる側を、第1ハードコート層側に代えて、第2ハードコート層側でも実施した。

【0165】

（6）視認性の評価

（視認性評価サンプルの作製）

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下装置及び窒素導入管を備えた反応容器に、アクリル酸n-ブチル97.0質量部、アクリル酸1.0質量部、アクリル酸2-ヒドロキシエチル0.5質量部、酢酸エチル200質量部、及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.08質量部を仕込み、上記反応容器内の空気を窒素ガスで置換した。窒素雰囲気下で攪拌しながら、反応溶液を60℃に昇温し、6時間反応させた後、室温まで冷却した。得られた溶液の一部の重量平均分子量を測定したところ、180万の（メタ）アクリル酸エステル重合体の生成を確認した。

得られた（メタ）アクリル酸エステル重合体100質量部（固形分換算値；以下同じ）と、イソシアネート系架橋剤として、トリメチロールプロパン変性トリレンジイソシアネート（東ソー（株）製、商品名「コロネートL」）0.30質量部と、シランカップリング剤として、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製、商品名「KBM403」）0.30質量部とを混合し、十分に攪拌して粘着剤組成物を得た。次いで、粘着剤組成物を酢酸エチルで希釈することにより、粘着剤組成物の塗工溶液を得た。

セパレータ（リンテック（株）製：SP-PLR382190）の離型処理面（剥離層面）に、アプリケーションにより、乾燥後の厚さが25 μmとなるように前記塗工溶液を塗工した後、100℃で1分間乾燥して粘着剤層を得た。次いで、該粘着剤層のセパレータが貼合された面とは反対面に、もう1枚のセパレータ（リンテック（株）製：SP-PLR381031）を貼合し、両面セパレータ付き粘着剤層を得た。

両面セパレータ付き粘着剤層からセパレータを剥離後、粘着剤層を光学積層体の第2ハードコート層表面に貼合し、粘着剤層の、光学積層体が貼合された側とは反対側の面にPETフィルム（東洋紡（株）製、商品名：コスモシャイン（登録商標）A4100）を貼り合わせて、光学積層体/粘着剤/PETフィルムをこの順に有する積層体を得た。

【0166】

10

20

30

40

50

(視認性評価)

光学積層体 / 粘着剤 / PETフィルムを順に有する積層体(視認性測定用サンプル)を、ダンベルカッターを用いて15mm×100mmの短冊状にカットした。カットした該積層体をMIT耐折疲労試験機(「型式0530」、(株)東洋精機製作所製)本体にセットして、試験速度175cpm、折り曲げ角度135°、加重0.75kgf、折り曲げクランプの屈曲半径R=3mmの条件で、裏表方向への往復折曲げ回数(屈曲回数)1000回の折り曲げを実施した。折り曲げ後の光学積層体の第1ハードコート層表面に対し、3名の試験員がそれぞれ10回ずつ指で触れて指紋を付け、該指紋をベンコットで4回拭き取りを行った。その後、蛍光灯下において第1ハードコート層表面側から、指紋残りや粘着剤剥離による変色や白化等の外観変化の状態を確認し、以下の基準で視認性を判定した。

10

(評価基準)

- A...指紋残り、及び変色や白化等の外観変化が認められない。
 B...指紋残り、及び変色や白化等の外観変化が僅かに認められる。
 C...指紋残り、及び変色や白化等の外観変化が明確に認められる。

【0167】

(7)鉛筆硬度の測定

JIS K5600-5-4:1999に準拠して、実施例及び比較例で得られた光学積層体の第1ハードコート層表面の鉛筆硬度を、三菱鉛筆(株)製のユニを用いて測定した。より詳細には、該光学積層体を厚さ2mmのガラス板の上に固定し、角度90°、荷重750g、走査速度60mm/分の条件で測定を実施し、光量4000ルクスの照度条件下で傷の有無の評価を行い、鉛筆硬度を決定した。

20

【0168】

(8)黄色度(YI値)の測定

日立製作所(株)製、分光光度計(U-4100)を用いて、JIS Z 8701:1982に規定されている計算方法により算出される三刺激値X、Y及びZと下記式とにより、実施例及び比較例で得られた光学積層体の黄色度(YI値)を算出した。

$$YI = 100(1.28X - 1.06Z) / Y$$

【0169】

(9)全光線透過率(Tt)の測定

実施例及び比較例で得られた光学積層体の全光線透過率Ttを、JIS K 7105:1981に準拠して、スガ試験機(株)製の全自動直読ヘーズコンピューターHGM-2DPにより測定した。

30

【0170】

(10)重量平均分子量(Mw)の測定

実施例及び比較例のポリイミド、ポリアミドイミドの重量平均分子量(Mw)は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定により、標準ポリスチレン換算により求めた。具体的な測定条件は以下のとおりである。

(i)前処理方法

実施例及び比較例のポリイミドにDMF溶離液(10mM臭化リチウム溶液)を濃度2mg/mLとなるように加え、80℃にて30分間攪拌しながら加熱し、冷却後、0.45µmメンブランフィルターでろ過して得た溶液を測定溶液とした。

40

(ii)測定条件

カラム:TSK gel SuperAWM-H×2+SuperAW2500×1(6.0mm I.D.×150mm×3本)

溶離液:DMF(10mMの臭化リチウム添加)

流量:1.0mL/min.

検出器:RI検出器

カラム温度:40

注入量:100µL

50

分子量標準：標準ポリスチレン

【0171】

2. 樹脂フィルムの製造

(1) 樹脂フィルムA

ポリイミド（河村産業（株）製「KPI-MX300F（100）」、フッ素原子含有ポリイミド、重量平均分子量300,000）をγ-ブチロラクトンに溶解してポリイミドの濃度が12質量%であるポリイミド溶液を得た。得られたポリイミド溶液をガラス基板に塗布し、50℃で30分、140℃で10分加熱して溶媒を除去した。その後、ポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、金枠を取り付けて200℃で30分加熱することで厚み80μmの透明な樹脂フィルムを得た。

10

【0172】

(2) 樹脂フィルムB

ポリイミド（河村産業（株）製「KPI-MX300F（100）」、フッ素原子含有ポリイミド、重量平均分子量300,000）をγ-ブチロラクトンに溶解してポリイミドの濃度が16質量%であるポリイミド溶液を調製し、該ポリイミド溶液に対して、γ-ブチロラクトンに固形分濃度30質量%のシリカ粒子（平均一次粒子径22nm）を分散した溶液を混合し、30分間攪拌した。シリカ粒子とポリイミドの質量比は40:60とした。シリカ粒子を含むポリイミド溶液をガラス基板に塗布し、50℃で30分、140℃で10分加熱して溶媒を除去した。その後、ポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、金枠を取り付けて200℃で30分加熱することで厚み50μmの透明な樹脂フィルムを得た。

20

【0173】

(3) 樹脂フィルムC

窒素ガス雰囲気下、攪拌翼を備えた1Lセパラブルフラスコに、TFMB40g（124.91mmol）及びDMAc682.51gを加え、室温で攪拌しながらTFMBをDMAcに溶解させた。次に、フラスコに6FDA16.78g（37.77mmol）を添加し、室温で3時間攪拌した。その後、OBC3.72g（12.59mmol）、次いでTPC15.34g（75.55mmol）をフラスコに加え、室温で1時間攪拌した。次いで、フラスコに4-メチルピリジン8.21g（88.14mmol）と無水酢酸15.43g（151.10mmol）を加え、室温で30分間攪拌後、オイルバスを用いて70℃に昇温し、さらに3時間攪拌し、反応液を得た。

30

得られた反応液を室温まで冷却し、大量のメタノール中に糸状に投入し、析出した沈殿物を取り出し、メタノールで6時間浸漬後、メタノールで洗浄した。次に、100℃にて沈殿物の減圧乾燥を行い、ポリアミドイミドを得た。ポリアミドイミドの重量平均分子量（Mw）は400,000であった。

BET径（BET法で測定された平均粒子径）が27nmのメタノール分散表面修飾シリカゾル（有機基で表面が修飾されたシリカ粒子をメタノールに分散したシリカゾル）をγ-ブチロラクトン（GBL）に置換し、GBL分散有機化処理シリカゾル（固形分濃度30%）を得た。溶媒の置換は、メタノール分散表面修飾シリカゾル中にγ-ブチロラクトン（GBL）を添加し、真空エバポレータで45℃の湯浴下、400hPaで1時間、250hPaで1時間メタノールを蒸発させ、さらに250hPa下で70℃まで昇温して30分間加熱することで実施した。

40

室温下、GBL溶媒に、得られたポリアミドイミドとGBL分散有機化処理シリカゾルを、樹脂とシリカ粒子の組成比が60:40となるように混合し、そこにSumisorb 340（住化ケムテックス（株）製）及びSumiplast Violet B（住化ケムテックス（株）製）をポリアミドイミドとシリカ粒子の合計質量に対して、それぞれ5.7質量%及び35ppmとなるように添加し、均一になるまで攪拌した。固形分濃度が10質量%であるポリアミドイミドワニスを得た。

得られたポリアミドイミドワニスを目開き10μmのフィルターでろ過した後、ポリエステル基材（東洋紡（株）製、商品名「A4100」）の平滑面上に自立膜の膜厚が55

50

μm となるようにアプリケーションを用いて塗布し、 50°C で30分間、次いで 140°C で15分間乾燥後、得られた塗膜をポリエステル基材から剥離して、自立膜を得た。自立膜を金枠に固定し、さらに大気下、 200°C で40分間乾燥し、 $50\mu\text{m}$ の厚みを有する透明な樹脂フィルムを得た。

【0174】

(4) 樹脂フィルムD

窒素ガス雰囲気下、攪拌翼を備えた1Lセパラブルフラスコに、TFMB 53.05g (165.66mmol)及びDMAc 670.91g を加え、室温で攪拌しながらTFMBをDMAcに溶解させた。次に、フラスコに、FDA 22.11g (49.77mmol)、 $3,3',4,4'$ -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA) 4.88g (16.59mmol)を添加し、次いで、TPC 20.21g (99.54mmol)を添加し、室温で1時間攪拌した。次いで、フラスコにピリジン 10.53g (133.08mmol)と無水酢酸 13.77g (134.83mmol)を加え、室温で30分間攪拌後、オイルバスを用いて 70°C に昇温し、さらに3時間攪拌し、反応液を得た。

10

得られた反応液を室温まで冷却し、大量のメタノール中に糸状に投入し、析出する沈殿物を取り出し、メタノールで6時間浸漬後、メタノールで洗浄した。次に、 100°C にて沈殿物の減圧乾燥を行い、ポリアミドイミドを得た。ポリアミドイミドの重量平均分子量(Mw)は、 $190,000$ であった。

樹脂とシリカ粒子の組成比が $70:30$ であること、並びにSumisorb 340 (住化ケムテックス(株)製)及びSumiplast Violet B (住化ケムテックス(株)製)を添加しないこと以外は、樹脂フィルムCと同様の方法で、固形分濃度が 10% であるポリアミドイミドワニスを得、 $50\mu\text{m}$ の厚みを有する透明な樹脂フィルムを得た。

20

【0175】

(5) 樹脂フィルムE

窒素ガス雰囲気下、攪拌翼を備えた1Lセパラブルフラスコに、TFMB 53.05g (165.66mmol)及びDMAc 669.70g を加え、室温で攪拌しながらTFMBをDMAcに溶解させた。次に、フラスコに、FDA 24.56g (55.30mmol)、次いで、TPC 22.46g (110.61mmol)を添加し、室温で1時間攪拌した。次いで、フラスコにピリジン 10.51g (132.84mmol)と無水酢酸 13.74g (134.59mmol)を加え、室温で30分間攪拌後、オイルバスを用いて 70°C に昇温し、さらに1時間攪拌し、反応液を得た。

30

得られた反応液を室温まで冷却し、大量のメタノール中に糸状に投入し、析出する沈殿物を取り出し、メタノールで6時間浸漬後、メタノールで洗浄した。次に、 100°C にて沈殿物の減圧乾燥を行い、ポリアミドイミドを得た。ポリアミドイミドの重量平均分子量(Mw)は、 $197,000$ であった。

樹脂とシリカ粒子の組成比を $95:5$ としたこと以外は、樹脂フィルムDと同様の方法で、固形分濃度が 10% であるポリアミドイミドワニスを得、 $50\mu\text{m}$ の厚みを有する透明な樹脂フィルムを得た。

40

【0176】

3. 硬化性組成物の製造

(1) 硬化性組成物A

硬化性化合物としてペンタエリスリトールテトラアクリレート 30.9 質量部及びトリメチロールプロパントリアクリレート 30.9 質量部、フッ素含有化合物としてポリマー型フッ素系界面活性剤(ビックケミージャパン(株)製、「BYK-340」、) 0.3 質量部及びフッ素系撥水撥油剤(ネオス(株)、「フタージエント(登録商標) 601ADH2」) 0.6 質量部、光重合開始剤として 1.9 質量部(BASFジャパン(株)製、「IRGACURE(登録商標) 184」、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン)、並びに溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル 35.5 質量部

50

を混合し、硬化性組成物 A を調製した。

【0177】

(2) 硬化性組成物 B

硬化性化合物としてペンタエリスリトールテトラアクリレート 32.7 質量部及びトリメチロールプロパントリアクリレート 32.7 質量部、表面調整剤としてポリシロキサン化合物（ビッケミージャパン（株）製、「BYK-307」、ポリエーテル変性ジメチルシロキサン）、光重合開始剤として 2.0 質量部（BASF ジャパン（株）製、「IRGACURE 184」）、並びに溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル 32.7 質量部を混合して、硬化性組成物 B を調製した。

【0178】

(3) 硬化性組成物 C

硬化性化合物としてペンタエリスリトールテトラアクリレート 32.5 質量部及びトリメチロールプロパントリアクリレート 32.5 質量部、表面調整剤としてポリ（メタ）アクリレート化合物（ビッケミージャパン（株）製、「BYK-350」、アクリル系共重合体）、光重合開始剤として 1.9 質量部（BASF ジャパン（株）製、「IRGACURE 184」）、並びに溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGM） 32.5 質量部を混合して、硬化性組成物 C を調製した。

【0179】

表 1 に硬化性組成物 A ~ C の組成を示す。

【0180】

【表 1】

	硬化性組成物 A	硬化性組成物 B	硬化性組成物 C
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	30.9	32.7	32.5
トリメチロールプロパントリアクリレート	30.9	32.7	32.5
光重合開始剤	1.9	2.0	1.9
表面調整剤（ポリ（メタ）アクリレート化合物）	—	—	0.6
表面調整剤（ポリシロキサン化合物）	—	0.1	—
ポリマー型フッ素系界面活性剤	0.3	—	—
フッ素系撥水撥油剤	0.6	—	—
溶媒（PGM）	35.5	32.7	32.5

【0181】

4. 光学積層体の製造

（実施例 1（参考例））

膜厚 80 μm の樹脂フィルム A を用い、その一方の面に硬化性組成物 A をバーコーターにより塗布し、80 で 3 分乾燥後、窒素雰囲気下、高圧水銀灯を用いて、500 mJ/cm^2 、200 mW/cm^2 の条件で照射し硬化させることにより、第 1 ハードコート層（HC1）を形成させた。樹脂フィルム A のもう一方の面に硬化性組成物 C をバーコーターにより塗布し、80 で 3 分乾燥後、窒素雰囲気下、高圧水銀灯を用いて、500 mJ/cm^2 、200 mW/cm^2 の条件で照射し硬化させることにより、第 2 ハードコート層を形成させ、光学積層体を得た。第 1 ハードコート層及び第 2 ハードコート層（HC2）の膜厚は、それぞれ 3 μm であった。第 1 ハードコート層表面のオレイン酸接触角は 76°、第 2 ハードコート層表面のオレイン酸接触角は 10° であった。光学積層体の鉛筆硬度は、H であった。

【0182】

（実施例 2（参考例））

膜厚 80 μm の樹脂フィルム A を用い、その一方の面に硬化性組成物 A をバーコーターにより塗布し、80 で 3 分乾燥後、窒素雰囲気下、高圧水銀灯を用いて、500 $\text{mJ}/$

10

20

30

40

50

cm^2 、 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ の条件で照射し硬化させることにより、第1ハードコート層を形成させた。樹脂フィルムAのもう一方の面に硬化性組成物Bをバーコーターにより塗布し、 80° で3分乾燥後、窒素雰囲気下、高圧水銀灯を用いて、 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ の条件で照射し硬化させることにより、第2ハードコート層を形成させ、光学積層体を得た。第1ハードコート層及び第2ハードコート層の膜厚は、それぞれ $8\mu\text{m}$ であった。第1ハードコート層表面のオレイン酸接触角は 76° 、第2ハードコート層表面のオレイン酸接触角は 46° であった。光学積層体の鉛筆硬度は、3Hであった。

【0183】

(実施例3(参考例))

膜厚 $50\mu\text{m}$ の樹脂フィルムBを用い、その一方の面に硬化性組成物Aをバーコーターにより塗布し、 80° で3分乾燥後、窒素雰囲気下、高圧水銀灯を用いて、 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ の条件で照射し硬化させることにより、第1ハードコート層を形成させた。樹脂フィルムAのもう一方の面に硬化性組成物Cをバーコーターにより塗布し、 80° で3分乾燥後、窒素雰囲気下、高圧水銀灯を用いて、 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ の条件で照射し硬化させることにより、第2ハードコート層を形成させ、光学積層体を得た。第1ハードコート層及び第2ハードコート層の膜厚は、それぞれ $8\mu\text{m}$ であった。第1ハードコート層表面のオレイン酸接触角は 76° 、第2ハードコート層表面のオレイン酸接触角は 10° であった。光学積層体の鉛筆硬度は、3Hであった。

【0184】

(実施例4)

膜厚 $50\mu\text{m}$ の樹脂フィルムCを用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で光学積層体を得た。第1ハードコート層及び第2ハードコート層の膜厚は、それぞれ $3\mu\text{m}$ であった。第1ハードコート層表面のオレイン酸接触角は 76° 、第2ハードコート層表面のオレイン酸接触角は 10° であった。光学積層体の鉛筆硬度は、Hであった。

(実施例5)

膜厚 $50\mu\text{m}$ の樹脂フィルムCを用いたこと以外は、実施例3と同様の方法で光学積層体を得た。第1ハードコート層及び第2ハードコート層の膜厚は、それぞれ $8\mu\text{m}$ であった。第1ハードコート層表面のオレイン酸接触角は 76° 、第2ハードコート層表面のオレイン酸接触角は 10° であった。光学積層体の鉛筆硬度は、3Hであった。

(実施例6)

膜厚 $50\mu\text{m}$ の樹脂フィルムDを用いること以外は、実施例4と同様の方法で光学積層体を得る。第1ハードコート層及び第2ハードコート層の膜厚は、それぞれ $3\mu\text{m}$ とする。第1ハードコート層表面のオレイン酸接触角は 76° 、第2ハードコート層表面のオレイン酸接触角は 10° となる。

(実施例7)

膜厚 $50\mu\text{m}$ の樹脂フィルムEを用いること以外は、実施例4と同様の方法で光学積層体を得る。第1ハードコート層及び第2ハードコート層の膜厚は、それぞれ $3\mu\text{m}$ とする。第1ハードコート層表面のオレイン酸接触角は 76° 、第2ハードコート層表面のオレイン酸接触角は 10° となる。

【0185】

(比較例1)

膜厚 $80\mu\text{m}$ の樹脂フィルムAを用い、その一方の面に硬化性組成物Aをバーコーターにより塗布し、 80° で3分乾燥後、窒素雰囲気下、高圧水銀灯を用いて、 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ の条件で照射し硬化させることにより、第1ハードコート層を形成させた。樹脂フィルムAのもう一方の面に硬化性組成物Aをバーコーターにより塗布し、 80° で3分乾燥後、窒素雰囲気下、高圧水銀灯を用いて、 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ の条件で照射し硬化させることにより、第2ハードコート層を形成させ、光学積層体を得た。

第1ハードコート層及び第2ハードコート層の膜厚は、それぞれ3 μm であった。第1ハードコート層表面のオレイン酸接触角は76°、第2ハードコート層表面のオレイン酸接触角は76°であった。光学積層体の鉛筆硬度は、Hであった。

【0186】

(比較例2)

硬化性組成物Aに代えて、硬化性組成物Cを用いたこと以外は、比較例1と同様に光学積層体を得た。第1ハードコート層及び第2ハードコート層の膜厚は、それぞれ3 μm であった。第1ハードコート層表面のオレイン酸接触角は10°、第2ハードコート層表面のオレイン酸接触角は10°であった。光学積層体の鉛筆硬度は、Hであった。

【0187】

実施例1～5及び比較例1、2で得られた光学積層体において、各層の膜厚(第1ハードコート層/樹脂フィルム/第2ハードコート層);樹脂フィルムの屈曲回数及び押し込み硬さ;各ハードコート層の接触角;並びに、光学積層体の衝撃吸収エネルギー、黄色度(YI値)、全光線透過率(Tt)及び視認性評価の結果を表2に示す。

【0188】

【表 2】

	膜厚	樹脂 フィルム	屈曲 回数	押込み 硬さ (N/mm ²)	HC1	HC2	接触角 (°) (HC1)	接触角 (°) (HC2)	衝撃吸収 エネルギー		黄色度 (YI値)	Tt (%)	視認 性 評価
									HC1側	HC2側			
実施例1	3/80/3	A	100K 超	470	A	C	76	10	250	220	1.5	92	A
実施例2	8/80/8	A	100K 超	470	A	B	76	46	180	250	1.6	92	B
実施例3	8/50/8	B	100K 超	460	A	C	76	10	160	200	1.6	92	A
実施例4	3/50/3	C	100K 超	590	A	C	76	10	230	210	1.5	92	A
実施例5	8/50/8	C	100K 超	590	A	C	76	10	150	180	1.5	92	A
比較例1	3/80/3	A	100K 超	470	A	A	76	76	250	250	1.5	92	C
比較例2	3/80/3	A	100K 超	470	C	C	10	10	220	220	1.5	92	C

【0189】

実施例1～5で得られた光学積層体は、全て上記視認性評価の結果がA又はBであった。すなわち、実施例1～5で得られた光学積層体は、MIT耐折疲労試験後、すなわち、折り曲げを1,000回繰り返した後であっても、指紋の拭き取り性及び耐屈曲性に優れ、優れた視認性を発現できる。これに対して、第2のハードコート層表面のオレイン酸接触角が10°以上65°未満の範囲外である比較例1及び第1ハードコート層表面のオレ

10

20

30

40

50

イン酸接触角が 65° 未満である比較例2で得られた光学積層体は、全て上記視認性評価の結果がCであり、視認性が悪い。

実施例6、7で得られる光学積層体についても、上記視認性評価の結果がA又はBとなり、指紋の拭き取り性及び耐屈曲性に優れ、優れた視認性を発現できる。

また、実施例1～5で得られた光学積層体は、鉛筆硬度がH又は3Hであるため、表面硬度に優れるとともに、黄色度が1.5又は1.6及び全光線透過率が92%であるため、透明性にも優れている。

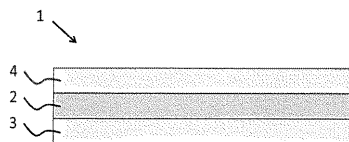
【符号の説明】

【0190】

- 1 ... 光学積層体
- 2 ... 樹脂フィルム
- 3 ... 第1ハードコート層
- 4 ... 第2ハードコート層

10

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 福井 仁之
茨城県つくば市北原6番 住友化学株式会社内
- (72)発明者 大松 一喜
茨城県つくば市北原6番 住友化学株式会社内

審査官 後藤 慎平

- (56)参考文献 特開2016-099828(JP,A)
国際公開第2017/014287(WO,A1)
国際公開第2015/056731(WO,A1)
国際公開第2017/170246(WO,A1)
特開2017-013492(JP,A)
特開2017-033031(JP,A)
特開2017-203159(JP,A)
国際公開第2016/203958(WO,A1)
国際公開第2017/200042(WO,A1)
国際公開第2017/086338(WO,A1)
特開2012-121144(JP,A)
特開2017-36439(JP,A)
特開2016-125063(JP,A)
特表2015-527458(JP,A)
国際公開第2017/141906(WO,A1)
国際公開第2016/208999(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- G02B 1/10-18
G02B 5/30
B32B 1/00-43/00