(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年8月2日(02.08.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/157935 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/34 (2006.01) *G02B 1/14* (2015.01)
B32B 17/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/001665

(22) 国際出願日： 2024年1月22日(22.01.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-010195 2023年1月26日(26.01.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社カネカ (**KANEKA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島２－３－１８ Osaka (JP).

(72) 発明者: 田口 祐介 (**TAGUCHI, Yusuke**); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西５－１－１ 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 上手 純(**KAMITE, Jun**); 〒5200104 滋賀県大津市比叡辻２－１－１ 株式会社カネカ内 Shiga (JP).

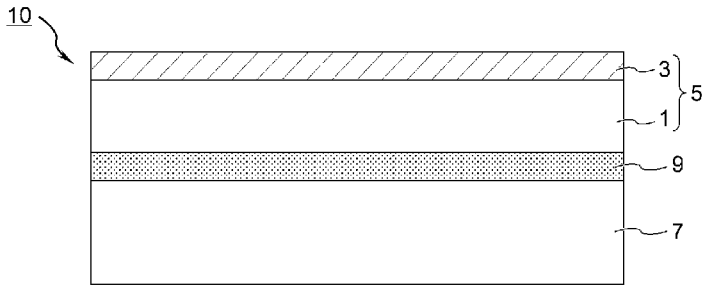
(74) 代理人: 弁理士法人はるか国際特許事務所 (**HARUKA PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS**); 〒1020085 東京都千代田区六番町３ 六番町ＳＫビル５階 Tokyo (JP).

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) **Title:** LAMINATE AND DISPLAY

(54) 発明の名称： 積層体およびディスプレイ



(57) **Abstract:** A laminate (10) is provided with: a thin glass (7) having a thickness of 100 μm or less; and a transparent resin film (1) pasted to one main surface of the thin glass. A hard coat layer (3) may be provided on one main surface of the transparent resin film. The transparent resin film contains a polyimide resin and a solvent-soluble resin other than the polyimide resin. An acrylic resin is preferable as the solvent-soluble resin. This laminate has excellent transparency and dent restorability, and is suitable as a cover window material for a display.

(57) 要約：積層体（１０）は、厚み１００μｍ以下の薄ガラス（７）、および薄ガラスの一方の主面に貼り合わせられた透明樹脂フィルム（１）を備える。透明樹脂フィルムの一方の主面には、ハードコート層（３）が設けられていてもよい。透明樹脂フィルムは、ポリイミド系樹脂、およびポリイミド系樹脂以外の溶媒可溶性樹脂を含む。溶媒可溶性樹脂としてはアクリル系樹脂が好ましい。この積層体は、透明性および凹み復元性に優れており、ディスプレイのカバーウィンドウ材料として好適である。

WO 2024/157935 A1

［続葉有］

RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 積層体およびディスプレイ

技術分野

[0001] 本発明は、薄ガラスと透明樹脂フィルムが貼り合わせられている積層体、および当該積層体を備えるディスプレイに関する。

背景技術

[0002] フレキシブルディスプレイの表面のカバーウィンドウ材料として、折り曲げ可能な薄ガラスが用いられている。ガラスは光学的な透明性が高く、表示装置の視認性が高められるものの、厚みが小さい薄ガラスは、強い衝撃や端部のクラックをきっかけに割れやすい点が懸念される。

[0003] 耐衝撃向上やガラスの飛散防止を目的として、薄ガラスの表面に透明樹脂フィルムを貼り合わせた積層体をカバーウィンドウ材料として用いることが提案されている。例えば、特許文献１では、フレキシブルディスプレイのカバーウィンドウ材料として、薄ガラスとハードコート付きの透明ポリイミドフィルムとを貼り合わせた積層体を用いることが提案されている。透明ポリイミドフィルムは、良好な機械特性を有しているため、薄ガラスと透明ポリイミドフィルムとを貼り合わせた積層体は、耐衝撃性に優れるとともに、ガラスの飛散防止機能を有しており、ディスプレイの保護機能が高い。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：ＷＯ２０２１／１７７２８８号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ポリイミドは高屈折率であり、空気界面や他の部材との界面との屈折率差による光の反射が多く（反射率が高く）全光線透過率が低いため、カバーウィンドウ材料として薄ガラスと透明ポリイミドフィルムを貼り合わせた積層体を用いると、ディスプレイの輝度を低下させる要因となり得る。また、透

明ポリイミドは、可視光の短波長域に吸収帯が重なっているため、わずかに黄色に着色しており、ディスプレイの色相（色調）に影響を与える場合がある。

[0006] 透明ポリイミドフィルムは機械強度に優れており、薄ガラスと透明ポリイミドフィルムを貼り合わせた積層体は、爪やタッチペン等による押込み圧力や摺動による凹みが生じ難い。しかし、一旦凹みが生じると、経時で凹みが回復し難く、残存してしまい、ディスプレイの視認性に悪影響をおよぼす。そのため、外力による凹みが生じた場合でも、経時で凹みが復元するカバーウィンドウ材料が求められている。

[0007] 上記に鑑み、本発明は、透明性に優れ、かつ凹み復元性を有するカバーウィンドウ材料の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の積層体は、厚み１００μｍ以下の薄ガラス、および薄ガラスの一方の主面に貼り合わせられた透明樹脂フィルムを備える。透明樹脂フィルムは、ポリイミド系樹脂、およびポリイミド系樹脂以外の溶媒可溶性樹脂を含む。透明樹脂フィルムの屈折率は１．６００以下が好ましい。

[0009] 溶媒可溶性樹脂としてはアクリル系樹脂が好ましく、中でも、メタクリル酸メチルを主成分とするものが好ましい。

[0010] ポリイミド系樹脂は、ポリイミドまたはポリアミドイミドであり、テトラカルボン酸二無水物由来構造とジアミン由来構造を含んでいる。ポリイミド系樹脂は、好ましくはポリイミドである。ポリイミド系樹脂は、テトラカルボン酸二無水物として、フッ素含有芳香族テトラカルボン酸二無水物および脂環式テトラカルボン酸二無水物を含み、ジアミンとして、フッ素含有ジアミンを含むものが好ましい。

[0011] 透明樹脂フィルムは延伸フィルムであってもよい。透明樹脂フィルムの厚みは、２０～５５μｍであってもよい。透明樹脂フィルムの全光線透過率は、９０．５％以上であってもよい。

[0012] 透明樹脂フィルムの主面にはハードコート層が設けられていてもよい。す

なわち、本発明の積層体は、透明樹脂フィルムの主面にハードコート層を備える透明フィルム（ハードコートフィルム）が、薄ガラスに貼り合わせられたものであってもよい。ハードコート層の材料の例として、アクリル系ハードコート材料およびシロキサン系ハードコート材料が挙げられる。ハードコート層の厚みは、１～５０μｍであってもよい。

発明の効果

[0013] 本発明の積層体は、全光線透過率が高く、かつ凹み復元性を有するため、ディスプレイのカバーウィンドウ材料として好適に用いられる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]一実施形態の積層体の断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 図１は、本発明の一実施形態にかかる積層体の断面図である。積層体１０は、薄ガラス７の一方の主面上に透明フィルム５を備える。薄ガラス７と透明フィルム５は、直接接していてもよく、適宜の透明接着層９を介して貼り合わせられていてもよい。透明フィルム５は、透明樹脂フィルム１を含む。透明フィルム５は、透明樹脂フィルム１の一方の面にハードコート層３を備えるハードコートフィルムであってもよい。

[0016] ［薄ガラス］

薄ガラス７は、厚みが１００μｍ以下のガラス基板（ガラスフィルム）であり、ガラス特有の優れた機械強度および透明性を有しつつ、厚みが小さいために、屈曲性を有している。薄ガラスを構成するガラス材料は特に限定されないが、化学強化ガラスが好ましい。化学強化ガラスを構成するガラスとしては、アルミノシリケートガラス、ソーダライムガラス、ホウ珪酸ガラス、鉛ガラス、アルカリバリウムガラス、アルミノホウ珪酸ガラス等が挙げられる。

[0017] 化学強化ガラスは、ガラスの表面近傍において、ガラスを構成するイオン種を一部交換することにより機械強度を向上させたガラスである。イオン種を交換することにより、ガラスの表面近傍に圧縮応力を有する強化層が形成

されるため、割れにくく機械特性に優れた薄ガラスとなる。化学強化は、薄ガラスの表面だけでなく、端面にもなされていることが、割れにくさの観点から好ましい。

[0018] 屈曲性（折り曲げ性）を持たせる観点から、薄ガラスの厚みは、屈曲耐性を確保する観点から１００μｍ以下であり、６０μｍ以下が好ましく、５５μｍ以下がより好ましく、５０μｍ以下がさらに好ましく、４０μｍ以下、３５μｍ以下または３０μｍ以下であってもよい。機械物性を確保する観点から、薄ガラスの厚みは、５μｍ以上が好ましく、１０μｍ以上がより好ましく、１５μｍ以上がさらに好ましく、２０μｍ以上または２５μｍ以上であってもよい。

[0019] 薄ガラスの弾性率は、５０ＧＰａ以上が好ましく、６０ＧＰａ以上がより好ましく、７０ＧＰａ以上がさらに好ましい。薄ガラスの弾性率が高いと、積層体の耐衝撃性が向上する傾向がある。

[0020] ［透明フィルム］

薄ガラス７上に貼り合わせられる透明フィルム５は、透明樹脂フィルム１を含む。透明フィルム５は、透明樹脂フィルム１からなるものでもよく、透明樹脂フィルム１上にハードコート層３等の機能層を備えるものであってもよい。

[0021] ［透明樹脂フィルム］

透明樹脂フィルム１は、ポリイミドおよびポリアミドイミドからなる群から選択される１種以上のポリイミド系樹脂と、ポリイミド系樹脂以外の溶媒可溶性樹脂（以下「他の樹脂」と記載する場合がある）を含む。透明樹脂フィルム１がポリイミド系樹脂と他の樹脂を含むことにより、透明性および凹み復元性が向上する傾向がある。

[0022] ＜ポリイミド系樹脂＞

ポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物（以下「酸二無水物」と記載する場合がある）とジアミンとの反応により得られるポリアミド酸を脱水環化することにより得られる。ポリイミドのテトラカルボン酸二無水物の一部を

、ジカルボン酸ジクロリド等のジカルボン酸誘導体に置き換えることにより、ポリアミドイミドが得られる。ポリイミド系樹脂として、ポリイミドとポリアミドイミドを併用してもよい。他の樹脂との相溶性等の観点から、ポリイミド系樹脂としてポリイミドが好ましい場合がある。

[0023] （テトラカルボン酸二無水物）

本実施形態で用いるポリイミド系樹脂は、酸二無水物成分として、脂環式テトラカルボン酸二無水物を含むことが好ましい。酸二無水物成分が脂環構造を有することにより、ポリイミド系樹脂とアクリル系樹脂等の他の樹脂との相溶性が向上する傾向がある。脂環式テトラカルボン酸二無水物は、少なくとも１つの脂環構造を有していればよく、１分子中に脂環と芳香環の両方を有していてもよい。脂環は多環でもよく、スピロ構造を有していてもよい。

[0024] 脂環式テトラカルボン酸二無水物としては、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、１，３－ジメチルシクロブタン－１，２，３，４－テトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－テトラメチル－１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸二無水物、メソ－ブタン－１，２，３，４－テトラカルボン酸二無水物、１，１’－ビシクロヘキサン－３，３’，４，４’テトラカルボン酸－３，４：３’，４’－二無水物、ノルボルナン－２－スピロ－α－シクロペンタノン－α’－スピロ－２”－ノルボルナン－５，５”，６，６”－テトラカルボン酸二無水物、２，２’－ビノルボルナン－５，５’，６，６’テトラカルボン酸二無水物、３－（カルボキシメチル）－１，２，４－シクロペンタントリカルボン酸１，４：２，３－二無水物、ビシクロ［２．２．２］オクター７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、４－（２，５－ジオキソテトラヒドロフラン－３－イル）－１，２，３，４－テトラヒドロナフタレン－１，２－ジカルボン酸無水物、シクロヘキサン－１，４－ジイルビ

ス（メチレン）ビス（１，３－ジオキソ－１，３－ジハイドロイソベンゾフラン－５－カルボキシレート）、５－（２，５－ジオキソテトラヒドロフリル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物、５，５’－［シクロヘキシリデンビス（４，１－フェニレンオキシ）］ビス－１，３－イソベンゾフランジオン、５－イソベンゾフランカルボン酸，１，３－ジハイドロ－１，３－ジオキソ－，５，５’－［１，４－シクロヘキサンジイルビス（メチレン）］エステル、ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ［２．２．２］オクタン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、３，５，６－トリカルボキシノルボルナン－２－酢酸２，３：５，６－二無水物、デカハイドロ－１，４，５，８－ジメタノナフタレン－２，３，６，７－テトラカルボン酸二無水物、トリシクロ［６．４．０．０(２，７)］ドデカン－１，８：２，７－テトラカルボン酸二無水物、オクタヒドロ－１Ｈ，３Ｈ，８Ｈ，１０Ｈ－ビフェニレノ［４ａ，４ｂｃ：８ａ，８ｂ－ｃ’］ジフラン－１，３，８，１０－テトロン、エチレングリコールビス（水素化トリメリット酸無水物）エステル、デカハイドロ［２］ベンゾピラノ［６，５，４，－ｄｅｆ］［２］ベンゾピラン－１，３、６，８－テトロン、等が挙げられる。

[0025] 脂環式テトラカルボン酸二無水物の中でも、ポリイミド系樹脂の透明性および機械強度の観点から、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物（ＣＢＤＡ）、１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物（ＣＰＤＡ）、１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物（Ｈ－ＰＭＤＡ）または１，１’－ビシクロヘキサン－３，３’，４，４’テトラカルボン酸－３，４：３’，４’－二無水物（Ｈ－ＢＰＤＡ）が好ましく、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物が特に好ましい。

[0026] ポリイミド系樹脂と他の樹脂との相溶性を高める観点から、酸二無水物成分全量１００モル％に対する脂環式テトラカルボン酸二無水物の含有量は、１モル％以上が好ましく、３モル％以上がより好ましく、５モル％以上がさ

らに好ましく、６モル％以上、７モル％以上、８モル％以上、９モル％以上、１０モル％以上、１２モル％以上または１５モル％以上であってもよい。他の樹脂との相溶性を持たせるために必要な脂環式テトラカルボン酸二無水物量は、他の樹脂の種類や、脂環式テトラカルボン酸二無水物量の種類等によって異なる場合がある。例えば、脂環式テトラカルボン酸二無水物が１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物（ＣＢＤＡ）である場合、酸二無水物成分全量１００モル％に対するＣＢＤＡの含有量は、６モル％以上が好ましく、８モル％以上がより好ましく、１０モル％以上がさらに好ましい。

[0027] ポリイミド系樹脂の有機溶媒への溶解性を確保する観点から、酸二無水物成分全量１００モル％に対する脂環式テトラカルボン酸二無水物の含有量は、８０モル％以下が好ましく、７８モル％以下がより好ましく、７６モル％以下がさらに好ましく、７４モル％以下、７２モル％以下、７０モル％以下、６５モル％以下、６０モル％以下、５５モル％以下または５０モル％以下であってもよい。ポリイミド系樹脂を塩化メチレン等の低沸点ハロゲン系溶媒に可溶とするためには、脂環式テトラカルボン酸二無水物の含有量は、４５モル％以下が好ましく、４０モル％以下がより好ましく、３５モル％以下であってもよい。

[0028] ポリイミド系樹脂を有機溶媒に可溶とする観点から、酸二無水物成分として、脂環式テトラカルボン酸二無水物に加えて、フッ素含有芳香族テトラカルボン酸二無水物または／およびビス（無水トリメリット酸）エステルを含むことが好ましい。

[0029] フッ素含有芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン二無水物、２，２－ビス｛４－［４－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ］フェニル｝－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン二無水物等が挙げられる。

[0030] ビス（無水トリメリット酸）エステルとしては、ビス（１，３－ジオキソ

－１，３－ジヒドロイソベンゾフラン－５－カルボン酸）－２，２’，３，３’，５，５’－ヘキサメチルビフェニル－４，４’ジイル（略称：ＴＡＨＭＢＰ）等が挙げられる。

[0031] ポリイミド系樹脂を有機溶媒に可溶とする観点から、酸二無水物成分全量１００モル％に対するフッ素含有芳香族テトラカルボン酸二無水物とビス（無水トリメリット酸）エステルの含有量の合計は、１５モル％以上が好ましく、２０モル％以上がより好ましく、２５モル％以上がさらに好ましく、３０モル％以上、３５モル％以上、４０モル％以上、４５モル％以上または５０モル％以上であってもよい。酸二無水物成分全量１００モル％に対するフッ素含有芳香族テトラカルボン酸二無水物とビス（無水トリメリット酸）エステルの含有量の合計は、９９モル％以下が好ましく、９５モル％以下がより好ましく、９０モル％以下がさらに好ましく、８５モル％以下、８０モル％以下、７５モル％以下または７０モル％以下であってもよい。

[0032] 有機溶媒への溶解性、および他の樹脂との相溶性を兼ね備えたポリイミド系樹脂を得る観点から、酸二無水物成分全量１００モル％に対する脂環式テトラカルボン酸二無水物、フッ素含有芳香族テトラカルボン酸二無水物およびビス（無水トリメリット酸）エステルの含有量の合計は、５０モル％以上が好ましく、６０モル％以上がより好ましく、６５モル％以上がさらに好ましく、７０モル％以上、７５モル％以上、８０モル％以上、８５モル％以上、９０モル％以上または９５モル％以上であってもよい。

[0033] ポリイミド系樹脂は、酸二無水物成分として、脂環式テトラカルボン酸二無水物、フッ素含有芳香族テトラカルボン酸二無水物およびビス（無水トリメリット酸）エステル以外の酸二無水物を含んでいてもよい。上記以外の酸二無水物の例としては、エチレンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、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、２，２’，３，３’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水

物、２，２－ビス（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、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、１，１－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、９，９－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）フルオレン二無水物）、１，３－ビス［（３，４－ジカルボキシ）ベンゾイル］ベンゼン二無水物、１，４－ビス［（３，４－ジカルボキシ）ベンゾイル］ベンゼン二無水物、２，２－ビス｛４－［４－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ］フェニル｝プロパン二無水物、２，２－ビス｛４－［４－（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、２，２－ビス｛４－［３－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ］フェニル｝プロパン二無水物、ビス｛４－［４－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ］フェニル｝ケトン二無水物、ビス｛４－［３－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ］フェニル｝ケトン二無水物、４，４’－ビス［４－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ］ビフェニル二無水物、４，４’－ビス［３－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ］ビフェニル二無水物、ビス｛４－［４－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ］フェニル｝ケトン二無水物、ビス｛４－［３－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ］フェニル｝ケトン二無水物、ビス｛４－［４－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ］フェニル｝スルホン二無水物、ビス｛４－［３－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ］フェニル｝スルホン二無水物、ビス｛４－［４－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ］フェニル｝スルフィド二無水物、ビス｛４－［３－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ］フェニル｝スルフィド二無水物、２，３，６，７－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，２，５，６－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、３，４，９，１０－ペリレンテトラカルボン酸二

無水物、２，３，６，７－アントラセンテトラカルボン酸二無水物、１，２，７，８－フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、ビス（１，３－ジヒドロ－１，３－ジオキソ－５－イソベンゾフランカルボン酸）－１，４－フェニレンエステルが挙げられる。

[0034]（ジカルボン酸）

前述のように、ポリイミド系樹脂は、テトラカルボン酸二無水物成分の一部をジカルボン酸誘導体に置き換えたポリアミドイミドであってもよい。ジカルボン酸としては、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、２－クロロテレフタル酸、２－メチルテレフタル酸、５－メチルイソフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、４，４’－オキシビス安息香酸、４，４’－ビフェニルジカルボン酸、２－フルオロテレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、１，３－シクロヘキサンジカルボン酸、１，２－ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、１，３－シクロペンタンジカルボン酸、ビ（シクロヘキシル）－４，４’－ジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；２，５－チオフェンジカルボン酸、２，５－フランジカルボン酸等の複素環式ジカルボン酸が挙げられる。

[0035] ポリアミドイミドの溶解性および他の樹脂との相溶性の観点から、ジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸および脂環式ジカルボン酸が好ましく、芳香族ジカルボン酸が特に好ましい。芳香族ジカルボン酸の中では、テレフタル酸、イソフタル酸、４，４’－ビフェニルジカルボン酸、４，４’－オキシビス安息香酸が好ましく、中でもテレフタル酸およびイソフタル酸が好ましく、テレフタル酸が特に好ましい。

[0036] ポリアミドイミドの原料モノマーとして用いるジカルボン酸誘導体としては、ジカルボン酸ジクロリド、ジカルボン酸エステル、ジカルボン酸無水物等のジカルボン酸誘導体が用いられる。中でも、反応性が高いことから、ジカルボン酸ジクロリドが好ましい。

[0037] ポリアミドイミドの溶解性および他の樹脂との相溶性の観点から、テトラカルボン酸二無水物とジカルボン酸誘導体との合計に対するジカルボン酸誘導体の割合は、４０モル％以下が好ましく、３５モル％以下がより好ましく、３０モル％以下がさらに好ましい。ポリイミド系樹脂は、ジカルボン酸誘導体の割合が０である（すなわち、ジカルボン酸誘導体由来の構造を含まない）ポリイミドであってもよい。

[0038]（ジアミン）

本実施形態で用いるポリイミド系樹脂のジアミン成分は特に限定されない。溶解性の観点から、ポリイミド系樹脂のジアミンとしては、フッ素基、トリフルオロメチル基、スルホン基、フルオレン構造、および脂環構造からなる群から選択される１以上を有するものが好ましい。中でも、ポリイミド系樹脂の溶解性と透明性とを両立する観点から、ポリイミド系樹脂は、ジアミン成分としてフルオロアルキル置換ベンジジン等のフッ素含有ジアミンを含むことが好ましい。

[0039] フッ素含有ジアミンであるフルオロアルキル置換ベンジジンの例としては、２－（トリフルオロメチル）ベンジジン、３－（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，３－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，５－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２、６－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，３，５－トリス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，３，６－トリス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，３，５，６－テトラキス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、３，３’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，３’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，２’，３－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，３，３’－トリス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，２’，５－トリス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，２’，６－トリス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，３’，５－トリス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，３’，６，－トリス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，２’，３，３’－テトラキス（トリ

フルオロメチル）ベンジジン、２，２’，５，５’－テトラキス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，２’，６，６’－テトラキス（トリフルオロメチル）ベンジジン等が挙げられる。

[0040] 中でも、ビフェニルの２位にフルオロアルキル基を有するフルオロアルキル置換ベンジジンが好ましく、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（以下「ＴＦＭＢ」と記載）が特に好ましい。ビフェニルの２位および２’位にフルオロアルキル基を有することにより、フルオロアルキル基の電子求引性によるπ電子密度の低下に加えて、フルオロアルキル基の立体障害によって、ビフェニルの２つのベンゼン環の間の結合がねじれて πｊ共役の平面性が低下するため、吸収端波長が短波長シフトして、ポリイミド系樹脂の着色を低減できる。

[0041] ジアミン成分全量１００モル％に対するフルオロアルキル置換ベンジジンの含有量は、５０モル％以上が好ましく、６０モル％以上がより好ましく、７０モル％以上がさらに好ましく、８０モル％以上、８５モル％以上または９０モル％以上であってもよい。フルオロアルキル置換ベンジジンの含有量が大きいことにより、フィルムの着色が抑制されるとともに、鉛筆硬度や弾性率等の機械強度が高くなる傾向がある。

[0042] ポリイミド系樹脂は、ジアミン成分として、フルオロアルキル置換ベンジジン以外のジアミンを含んでいてもよい。フルオロアルキル置換ベンジジン以外のジアミンの例としては、ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、ｏ－フェニレンジアミン、３，３’－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、４，４’ －ジアミノジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノジフェニルスルフィド、３，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、３，３’－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、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、３，３’－ジアミノベンゾフェノン、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、３，４’－ジアミノベンゾフェノン、３，３’－ジアミ

ノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，４’－ジアミノジフェニルメタン、２，２－ジ（３－アミノフェニル）プロパン、２，２－ジ（４－アミノフェニル）プロパン、２－（３－アミノフェニル）－２－（４－アミノフェニル）プロパン、１，１－ジ（３－アミノフェニル）－１－フェニルエタン、１，１－ジ（４－アミノフェニル）－１－フェニルエタン、１－（３－アミノフェニル）－１－（４－アミノフェニル）－１－フェニルエタン、１，３－ビス（３－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、１，４－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－アミノベンゾイル）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノベンゾイル）ベンゼン、１，４－ビス（３－アミノベンゾイル）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノベンゾイル）ベンゼン、１，３－ビス（３－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）ベンゼン、１，４－ビス（３－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）ベンゼン、２，６－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゾニトリル、２，６－ビス（３－アミノフェノキシ）ピリジン、４，４’－ビス（３－アミノフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］ケトン、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ケトン、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］スルフィド、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルフィド、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）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］エーテル、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］エーテル、２，２－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、１，３－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）ベン

ゾイル］ベンゼン、１，４－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ベンゼン、１，４－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，４－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，４－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、４，４’－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ジフェニルエーテル、４，４’－ビス［４－（４－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）フェノキシ］ベンゾフェノン、４，４’－ビス［４－（４－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）フェノキシ］ジフェニルスルホン、４，４’－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェノキシ］ジフェニルスルホン、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジフェノキシベンゾフェノン、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジビフェノキシベンゾフェノン、３，３’－ジアミノ－４－フェノキシベンゾフェノン、３，３’－ジアミノ－４－ビフェノキシベンゾフェノン、６，６’－ビス（３－アミノフェノキシ）－３，３，３’，３’－テトラメチル－１，１’－スピロビインダン、６，６’－ビス（４－アミノフェノキシ）－３，３，３’，３’－テトラメチル－１，１’－スピロビインダン、１，３－ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン、１，３－ビス（４－アミノブチル）テトラメチルジシロキサン、α，ω－ビス（３－アミノプロピル）ポリジメチルシロキサン、α，ω－ビス（３－アミノブチル）ポリジメチルシロキサン、ビス（アミノメチル）エーテル、ビス（２－アミノエチル）エーテル、ビス（３－アミノプロピル）エーテル、ビス（２－アミノメトキシ）エチル］エーテル、ビス［２－（２－アミノエトキシ）エチル］エーテル、ビス［２－（３－アミノプロトキシ）エチル］エーテル、１，２－ビス（アミノメトキシ）エタン、１，２－ビス（２－アミノエトキシ）エタン、１，２－ビス［２－（アミノメトキシ）エトキシ］エタン、１，２－ビス［２－（２－アミノエトキシ）エトキシ］エタン、エチレングリ

コールビス（３－アミノプロピル）エーテル、シクロヘキサン、１，３－ジ（２－アミノエチル）シクロヘキサン、１，４－ジ（２－アミノエチル）シクロヘキサン、ビス（４－アミノシクロヘキシル）メタン、２，６－ビス（アミノメチル）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン、２，５－ビス（アミノメチル）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン、１，４－ジアミノ－２－フルオロベンゼン、１，４－ジアミノ－２，３－ジフルオロベンゼン、１，４－ジアミノ－２，５－ジフルオロベンゼン、１、４－ジアミノ－２，６－ジフルオロベンゼン、１，４－ジアミノ－２，３，５－トリフルオロベンゼン、１、４－ジアミノ、２，３，５，６－テトラフルオロベンゼン、１，４－ジアミノ－２－（トリフルオロメチル）ベンゼン、１，４－ジアミノ－２，３－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、１，４－ジアミノ－２，５－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、１、４－ジアミノ－２，６－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、１，４－ジアミノ－２，３，５－トリス（トリフルオロメチル）ベンゼン、１、４－ジアミノ、２，３，５，６－テトラキス（トリフルオロメチル）ベンゼン、２，２’－ジメチルベンジジン、２－フルオロベンジジン、３－フルオロベンジジン、２，３－ジフルオロベンジジン、２，５－ジフルオロベンジジン、２、６－ジフルオロベンジジン、２，３，５－トリフルオロベンジジン、２，３，６－トリフルオロベンジジン、２，３，５，６－テトラフルオロベンジジン、２，２’－ジフルオロベンジジン、３，３’－ジフルオロベンジジン、２，３’－ジフルオロベンジジン、２，２’，３－トリフルオロベンジジン、２，３，３’－トリフルオロベンジジン、２，２’，５－トリフルオロベンジジン、２，２’，６－トリフルオロベンジジン、２，３’，５－トリフルオロベンジジン、２，３’，６，－トリフルオロベンジジン、２，２’，３，３’－テトラフルオロベンジジン、２，２’，５，５’－テトラフルオロベンジジン、２，２’，６，６’－テトラフルオロベンジジン、２，２’，３，３’，６，６’－ヘキサフルオロベンジジン、２，２’，３，３’，５，５’、６，６’－オクタフルオロベンジジンが挙げられる。

[0043] 例えば、ジアミンとして、フルオロアルキル置換ベンジジンに加えて、ジアミノジフェニルスルホンを用いることにより、ポリイミド系樹脂の溶媒への溶解性や透明性が向上する場合がある。ジアミノジフェニルスルホンの中でも、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン（３，３’－ＤＤＳ）および４，４’－ジアミノジフェニルスルホン（４，４’－ＤＤＳ）が好ましい。３，３’－ＤＤＳと４，４’－ＤＤＳを併用してもよい。ジアミン全量１００モル％に対するジアミノジフェニルスホンの含有量は、１～４０モル％、３～３０モル％または５～２５モル％であってもよい。

[0044] （ポリイミド系樹脂の調製）

酸二無水物とジアミンとの反応によりポリイミド前駆体としてのポリアミド酸が得られ、ポリアミド酸の脱水環化（イミド化）によりポリイミドが得られる。ポリアミド酸の調製方法は特に限定されず、公知のあらゆる方法を適用できる。例えば、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを、略等モル量（９０：１００～１１０：１００のモル比）で有機溶媒中に溶解させ、撹拌することにより、ポリアミド酸溶液が得られる。

[0045] ポリアミドイミドを調製する場合は、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物に加えて、ジカルボン酸またはその誘導体（ジカルボン酸ジクロリド、ジカルボン酸無水物等）をモノマーとすればよい。この場合、テトラカルボン酸二無水物とジカルボン酸またはその誘導体の合計が、ジアミンと略等モル量となるように各モノマーの量を調整すればよい。

[0046] 上記の様に、ポリイミド系樹脂の組成、すなわち酸二無水物およびジアミンの種類および比率を調整することにより、ポリイミド系樹脂は、透明性および有機溶媒への溶解性を有するとともに、他の樹脂との相溶性を示す。

[0047] ポリアミド酸溶液の濃度は、通常５～３５重量％であり、好ましくは１０～３０重量％である。この範囲の濃度である場合に、重合により得られるポリアミド酸が適切な分子量を有するとともに、ポリアミド酸溶液が適切な粘度を有する。

[0048] ポリアミド酸の重合に際しては、酸二無水物の開環を抑制するため、ジア

ミンに酸二無水物を加える方法が好ましい。複数種のジアミンや複数種の酸二無水物を添加する場合は、一度に添加してもよく、複数回に分けて添加してもよい。モノマーの添加順序を調整することにより、ポリイミド系樹脂の諸物性を制御することもできる。

[0049] ポリアミド酸の重合に使用する有機溶媒は、ジアミンおよび酸二無水物と反応せず、ポリアミド酸を溶解させ得る溶媒であれば、特に限定されない。有機溶媒としては、メチル尿素、Ｎ，Ｎ－ジメチルエチルウレア等のウレア系溶媒、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、テトラメチルスルフォン等のスルホキシドあるいはスルホン系溶媒、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、Ｎ，Ｎ’－ジエチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、γ－ブチロラクトン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等のアミド系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化アルキル系溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、１，３－ジオキソラン、１，４－ジオキサン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ｐ－クレゾールメチルエーテル等のエーテル系溶媒が挙げられる。通常これらの溶媒を単独でまたは必要に応じて２種以上を適宜組み合わせて用いる。ポリアミド酸の溶解性および重合反応性の観点から、ＤＭＡｃ、ＤＭＦ、ＮＭＰ等が好ましく用いられる。

[0050] ポリアミド酸の脱水環化によりポリイミド系樹脂が得られる。ポリアミド酸溶液からポリイミド系樹脂を調製する方法として、ポリアミド酸溶液に脱水剤、イミド化触媒等を添加し、溶液中でイミド化を進行させる方法が挙げられる。イミド化の進行を促進するため、ポリアミド酸溶液を加熱してもよい。ポリアミド酸のイミド化により生成したポリイミド系樹脂が含まれる溶液と貧溶媒とを混合することにより、ポリイミド系樹脂が固形物として析出する。ポリイミド系樹脂を固形物として単離することにより、ポリアミド酸の合成時に発生した不純物や、残存脱水剤およびイミド化触媒等を、貧溶媒により洗浄・除去可能であり、ポリイミド系樹脂の着色や黄色度の上昇を防

止できる。また、ポリイミド系樹脂を固形物として単離することにより、フィルムを作製するための溶液を調製する際に、低沸点溶媒等のフィルム化に適した溶媒を適用できる。

[0051] ポリイミド系樹脂の分子量（ゲルろ過クロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定されるポリエチレンオキシド換算の重量平均分子量）は、１０，０００～３００，０００が好ましく、２０，０００～２５０，０００がより好ましく、４０，０００～２００，０００がさらに好ましい。分子量が過度に小さい場合、フィルムの強度が不足する場合がある。分子量が過度に大きい場合、他の樹脂との相溶性に劣る場合がある。

[0052] ポリイミド系樹脂は、ケトン系溶媒やハロゲン化アルキル系溶媒等の低沸点溶媒に可溶であるものが好ましい。ポリイミド系樹脂が溶媒に溶解性を示すとは、５重量％以上の濃度で溶解することを意味する。一実施形態において、ポリイミド系樹脂は塩化メチレンに対する溶解性を示す。塩化メチレンは、低沸点でありフィルム作製時の残存溶媒の除去が容易であることから、塩化メチレンに可溶のポリイミド系樹脂を用いることにより、フィルムの生産性向上が期待できる。

[0053] 透明樹脂フィルムの熱安定性および光安定性の観点から、ポリイミド系樹脂は反応性が低いことが好ましい。ポリイミド系樹脂の酸価は、０．４ｍｍｏｌ／ｇ以下が好ましく、０．３ｍｍｏｌ／ｇ以下がより好ましく、０．２ｍｍｏｌ／ｇ以下がさらに好ましい。ポリイミドの酸価は、０．１ｍｍｏｌ／ｇ以下、０．０５ｍｍｏｌ／ｇ以下または０．０３ｍｍｏｌ／ｇ以下であってもよい。酸価を小さくする観点から、ポリイミド系樹脂はイミド化率が高いことが好ましい。酸価が小さいことにより、ポリイミド系樹脂の安定性が高められるとともに、他の樹脂との相溶性が向上する傾向がある。

[0054] ＜他の樹脂＞

前述の通り、透明樹脂フィルム１は、ポリイミド系樹脂に加えて、ポリイミド系樹脂以外の樹脂（「他の樹脂」）を含む。他の樹脂としては、有機溶媒に可溶であり、ポリイミド系樹脂と混合して透明なフィルムを形成可能で

あれば特に限定されず、ポリイミド系樹脂と相溶可能であるものや、海島構造、シリンダー構造、ラメラ構造等のミクロ相分離構造を形成するものが挙げられる。中でも、他の樹脂は、ポリイミド系樹脂と相溶可能であるものが好ましい。ポリイミド系樹脂と他の樹脂が相溶している場合は、フィルムの加工条件によらず、透明性が高く、かつ弾性率、鉛筆硬度等の機械特性に優れる傾向がある。

[0055] 他の樹脂は、ポリイミド系樹脂よりも屈折率が低い透明樹脂であることが好ましい。他の樹脂の屈折率は、１．６００以下が好ましく、１．５５０以下がより好ましく、１．５２０以下がさらに好ましく、１．５００以下が特に好ましい。他の樹脂がポリイミド系樹脂よりも低屈折率であることにより、ポリイミド系樹脂と他の樹脂を含む透明樹脂フィルムは、ポリイミド系樹脂単独のフィルムに比べて屈折率が低く、界面での反射が小さいために、全光線透過率が高くなる傾向がある。

[0056] 他の樹脂としては、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエーテル系樹脂、セルロース系樹脂、シリコーン系樹脂、環状オレフィン系樹脂等が挙げられる。これらの樹脂を複数種用いてもよい。ポリイミド系樹脂との相溶性が高いことから、他の樹脂としては、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、フルオレン構造を有するポリエステル系樹脂が好ましい。中でも、ポリイミド系樹脂との相溶性が高く、低屈折率であり、かつ高硬度のフィルムを形成しやすいことから、アクリル系樹脂が特に好ましい。

[0057] アクリル系樹脂としては、ポリメタクリル酸メチル等のポリ（メタ）アクリル酸エステル、メタクリル酸メチル－（メタ）アクリル酸共重合、メタクリル酸メチル－（メタ）アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸メチル－アクリル酸エステル－（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸メチル－スチレン共重合体等が挙げられる。アクリル系樹脂は、変性により、グルタルイミド構造単位やラクトン環構造単位を導入したものでもよい。

[0058] 透明性およびポリイミド系樹脂との相溶性、ならびに機械強度の観点から

、アクリル系樹脂は、メタクリル酸メチルを主たる構造単位とするものが好ましい。アクリル系樹脂におけるモノマー成分全量に対するメタクリル酸メチルの量は、６０重量％以上が好ましく、７０重量％以上、８０重量％以上、８５重量％以上、９０重量％以上または９５重量％以上であってもよい。アクリル系樹脂は、メタクリル酸メチルのホモポリマーであってもよい。また、アクリル系樹脂は、メタクリル酸メチルの含有量が上記範囲であるアクリル系ポリマーに、グルタルイミド構造やラクトン環構造を導入したものであってもよい。

[0059] 透明樹脂フィルムの耐熱性の観点から、アクリル系樹脂のガラス転移温度は１００℃以上が好ましく、１１０℃以上がより好ましく、１１５℃以上または１２０℃以上であってもよい。

[0060] 有機溶媒への溶解性、ポリイミド系樹脂との相溶性およびフィルム強度の観点から、アクリル系樹脂の重量平均分子量（ポリスチレン換算）は、５，０００～５００，０００が好ましく、１０，０００～３００，０００がより好ましく、１５，０００～２００，０００がさらに好ましい。

[0061] フィルムの熱安定性および光安定性の観点から、アクリル系樹脂は、エチレン性不飽和基やカルボキシ基等の反応性官能基の含有量が少ないことが好ましい。アクリル系樹脂のヨウ素価は、１０．１６ｇ／１００ｇ（０．４ｍｍｏｌ／ｇ）以下が好ましく、７．６２ｇ／１００ｇ（０．３ｍｍｏｌ／ｇ）以下がより好ましく、５．０８ｇ／１００ｇ（０．２ｍｍｏｌ／ｇ）以下がさらに好ましい。アクリル系樹脂のヨウ素価は、２．５４ｇ／１００ｇ（０．１ｍｍｏｌ／ｇ）以下または１．２７ｇ／１００ｇ（０．０５ｍｍｏｌ／ｇ）以下であってもよい。アクリル系樹脂の酸価は、０．４ｍｍｏｌ／ｇ以下が好ましく、０．３ｍｍｏｌ／ｇ以下がより好ましく、０．２ｍｍｏｌ／ｇ以下がさらに好ましい。アクリル系樹脂の酸価は、０．１ｍｍｏｌ／ｇ以下、０．０５ｍｍｏｌ／ｇ以下または０．０３ｍｍｏｌ／ｇ以下であってもよい。酸価が小さいことにより、アクリル系樹脂の安定性が高められるとともに、ポリイミド系樹脂との相溶性が向上する傾向がある。

[0062] ＜透明樹脂フィルムの組成＞

上記の通り、透明樹脂フィルムは、樹脂成分として、ポリイミド系樹脂と他の樹脂を含む。透明樹脂フィルムにおけるポリイミド系樹脂と他の樹脂との比率は特に限定されない。ポリイミド系樹脂と他の樹脂の混合比（重量比）は、９８：２～２：９８、９５：５～１０：９０、９０：１０～１５：８５または６５：３５～５０：５０であってもよい。ポリイミド系樹脂の比率が高いほど、フィルムの弾性率および鉛筆硬度が高くなり、機械強度に優れる傾向がある。他の樹脂の比率が高いほど、フィルムの着色が少なく、全光線透過率が高く、黄色度（ＹＩ）が小さく、透明性が高くなる傾向がある。

[0063] ポリイミド系樹脂と他の樹脂との混合による透明性向上の効果を十分に発揮するためには、ポリイミド系樹脂と他の樹脂の合計に対する他の樹脂の比率は、１０～９０重量％が好ましく、１５～８５重量％がより好ましく、２０～８０重量％がさらに好ましく、３０～７０重量％、３５～６５重量％または４０～６０重量％であってもよい。

[0064] 透明樹脂フィルムは、上記の樹脂成分に加えて、有機または無機の低分子化合物等を含んでいてもよい。透明樹脂フィルムは、添加剤として、ブルーイング剤、紫外線吸収剤、難燃剤、安定剤、架橋剤、界面活性剤、レベリング剤、可塑剤、微粒子等を含んでいてもよい。

[0065] 透明樹脂フィルムは、耐ブロッキング性向上や屈折率調整等を目的として、ポリスチレン、架橋アクリル樹脂等の有機微粒子、シリカ、層状珪酸塩等の無機微粒子を含んでいてもよい。ただし、微粒子を配合すると、フィルムの透過率低下やヘイズ上昇の原因となり得る。特に、シリカ等のケイ素酸化物は、フィルムの低屈折率化に有用であるものの、樹脂マトリクス中での分散不良が生じやすく、透明性、機械強度、耐屈曲性の低下の原因となりやすい。そのため、ケイ素酸化物の含有量は、樹脂成分の合計１００重量部に対して、５重量部以下が好ましく、１重量部以下が好ましく、０．５重量部以下がさらに好ましく、０．１重量部以下であってもよく、０であってもよい。

[0066] ＜透明樹脂フィルムの作製＞

透明樹脂フィルムの成形法は特に限定されないが、上記のポリイミド系樹脂および他の樹脂を含む溶液を支持体上に塗布し、溶媒を乾燥除去する溶液法が好ましい。

[0067] 溶媒は、ポリイミド系樹脂および他の樹脂の両方に対する溶解性を示すものであれば特に限定されない。溶媒の例としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン等のアミド系溶媒；テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトン系溶媒；クロロホルム、１，２－ジクロロエタン、１，１，２，２－テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、塩化メチレン等のハロゲン化アルキル系溶媒が挙げられる。中でも、ポリイミド樹脂等の溶解性に優れ、かつ低沸点でありフィルム作製時の残存溶媒の除去が容易であることから、ケトン系溶媒およびハロゲン化アルキル系溶媒が好ましい。

[0068] 樹脂溶液を支持体上に塗布する方法としては、バーコーターやコンマコーター等を用いた公知の方法を適用できる。支持体としては、ガラス基板、ＳＵＳ等の金属基板、金属ドラム、金属ベルト、プラスチックフィルム等を使用できる。生産性向上の観点から、支持体として、金属ドラム、金属ベルト等の無端支持体、または長尺プラスチックフィルム等を用い、ロールトゥーロールによりフィルムを製造することが好ましい。プラスチックフィルムを支持体として使用する場合、樹脂溶液（ドープ）の溶媒に溶解しない材料を適宜選択すればよい。

[0069] 溶媒の乾燥時には加熱を行うことが好ましい。加熱温度は、溶媒が除去でき、かつ得られるフィルムの着色を抑制できる温度であれば特に制限されず、室温～２５０℃程度で適宜に設定され、５０℃～２２０℃が好ましい。加熱温度は段階的に上昇させてもよい。溶媒の除去効率を高めるために、ある

程度乾燥が進んだ後に、支持体から樹脂膜を剥離して乾燥を行ってもよい。乾燥は、大気雰囲気下や窒素雰囲気下で行い得る。溶媒の除去を促進するために、減圧下で加熱を行ってもよい。

[0070] フィルムの機械強度向上等を目的として、一方向または複数の方向に延伸を行ってもよい。フィルムを延伸するとポリマー鎖が延伸方向に配向するため、フィルムの面内方向の強度が向上し、フィルムの割れやクラックの発生が抑制されるとともに、凹み復元性が向上する傾向がある。

[0071] アクリル系樹脂単独のフィルムは、靭性が低い場合があるが、ポリイミド系樹脂とアクリル系樹脂との相溶系を採用することにより、フィルムの強度が向上する場合がある。また、ポリイミド系樹脂とアクリル系樹脂との相溶系のフィルムを延伸すると、延伸方向の引張弾性率が大きくなり、これに伴って耐屈曲性が向上する傾向がある。

[0072] 例えば、折り畳み可能な表示装置（フォルダブルディスプレイ）のカバーウィンドウや基板材料として用いられるフィルムは、同一箇所で折り曲げ軸に沿って折り曲げが繰り返されるため、折り曲げ軸と直交する方向の機械強度が高いことが求められる。そのため、フィルムの延伸方向が折り曲げ軸と直交するように配置することにより、折り曲げを繰り返しても、折り曲げ箇所でのフィルムの割れやクラックが生じ難く、折り曲げ耐性の高いデバイスを提供できる。

[0073] フィルムの延伸条件は特に限定されない。例えば、延伸温度は、フィルムのガラス転移温度±４０℃程度であり、１２０～３００℃、１５０～２５０℃または１８０～２３０℃程度であってもよい。延伸倍率は、１～２００％程度であり、５～１５０％、１０～１２０％、２０～１００％であってもよい。延伸倍率が大きいほど、延伸方向の引張弾性率が大きくなる傾向がある。一方、延伸倍率が過度に大きい場合は、延伸方向と直交する方向の機械強度が低下する傾向があり、フィルムのハンドリング性が低下する場合がある。

[0074] 面内の任意の方向における強度を高める観点から、フィルムを二軸延伸し

てもよい。二軸延伸は同時二軸延伸でもよく、逐次二軸延伸でもよい。二軸延伸では、一方向の延伸倍率と、その直交方向の延伸倍率とが、同一でもよく異なっていてもよい。延伸倍率に差を設けると、延伸倍率が大きい方向の機械強度が相対的に大きくなる傾向がある。延伸倍率に異方性がある二軸延伸フィルムをフォルダブルデバイスに使用する場合は、延伸倍率が大きい方向を折り曲げ軸と直交するように配置することが好ましい。

[0075] 透明樹脂フィルムの厚みは特に限定されず、用途に応じて適宜設定すればよい。透明樹脂フィルムの厚みは、例えば５～３００μｍである。自己支持性と可撓性とを両立し、かつ透明性の高いフィルムとする観点から、透明樹脂フィルムの厚みは１０～１００μｍが好ましく、１５～８０μｍ、２０～５５μｍまたは２５～５５μｍであってもよい。フィルムを延伸する場合は、延伸後の厚みが上記範囲であることが好ましい。

[0076] ＜透明樹脂フィルムの特性＞

透明樹脂フィルムは、示唆走査熱量測定（ＤＳＣ）および／または動的粘弾性測定（ＤＭＡ）において単一のガラス転移温度を有することが好ましい。透明樹脂フィルムに含まれるポリイミド系樹脂と他の樹脂が相溶性を示す場合は、単一のガラス転移温度を示す。

[0077] 透明樹脂フィルムのヘイズは、１０％以下が好ましく、５％以下がより好ましく、４％以下がさらに好ましく、３．５％以下、３％以下、２％以下、１％以下または０．５％以下であってもよい。透明樹脂フィルムがポリイミド系樹脂と他の樹脂を含む場合、他の樹脂として、アクリル系樹脂等のポリイミド系樹脂との相溶性が高いものを用いることにより、低ヘイズを実現できる。

[0078] 透明樹脂フィルムの全光線透過率は、９０．０％以上が好ましく、９０．５％以上がより好ましく、９１．０％以上がさらに好ましく、９１．５％以上であってもよい。全光線透過率が高いほど、ディスプレイの白輝度が高く、視認性に優れる。前述のように、ポリイミド系樹脂と他の樹脂とを混合することにより、ポリイミド系樹脂単独の場合に比べて、屈折率が低くなり、

全光線透過率が高められる傾向がある。

[0079] 透明樹脂フィルムの黄色度（ＹＩ）は、３．０以下が好ましく、２．０以下がより好ましく、１．０以下がさらに好ましい。透明樹脂フィルムの黄色度（ＹＩ）は、－３．０以上が好ましく、－２．０以上がより好ましく、－１．０以上がさらに好ましい。ポリイミド系樹脂と、アクリル系樹脂等の他の樹脂とを混合することにより、ポリイミド系樹脂を単独で用いる場合に比べて、着色が少なく、ＹＩの絶対値が小さいフィルムが得られる。

[0080] 透明樹脂フィルムの屈折率は１．６００以下が好ましい。透明樹脂フィルムの屈折率は、１．５８０以下がより好ましく、１．５６０以下がさらに好ましく、１．５４０以下が特に好ましく、１．５２０以下であってもよい。樹脂成分としてポリイミド系樹脂のみを含むフィルムの屈折率は一般に１．６００より高く、空気界面や他の部材との界面との屈折率差による光の反射が多い（反射率が高い）ため、光透過率が小さい。ポリイミド系樹脂と他の樹脂の混合樹脂系は、ポリイミド系樹脂単独の場合よりも屈折率が低いため、界面での光反射が低減され、全光線透過率が高くなる。特に、アクリル系樹脂は屈折率が低いため、他の樹脂としてアクリル系樹脂を用いると、透明樹脂フィルムが低屈折率化され、全光線透過率が高くなる傾向がある。

[0081] 延伸フィルムは、延伸方向（ポリマー鎖の配向方向）の屈折率が大きくなる傾向があるため、透明樹脂フィルムが延伸フィルムである場合は、面内に屈折率異方性を有し得る。透明樹脂フィルムは、面内の屈折率差（面内の最大の屈折率と最小の屈折率の差）が、０．００５以上、０．０１０以上、０．０２０以上または０．０３０以上であってもよい。透明樹脂フィルムが屈折率異方性を有している場合、面内の最大の屈折率（一般には延伸方向の屈折率）と面内の最小の屈折率の平均値が、上記範囲であることが好ましい。

[0082] 透明樹脂フィルムの引張弾性率は、３．０ＧＰａ以上が好ましく、３．５ＧＰａ以上がより好ましく、４．５ＧＰａ以上がさらに好ましく、５．０ＧＰａ以上、５．５ＧＰａ以上または６．０ＧＰａ以上であってもよい。引張弾性率が大きいほど、硬度や耐屈曲性等の機械強度に優れる傾向がある。

[0083] 透明樹脂フィルムは、引張弾性率が面内で異方性を有していてもよい。透明樹脂フィルムが延伸フィルムである場合は、延伸方向の引張弾性率が、延伸方向と直交する方向の引張弾性率よりも大きくなる傾向がある。透明樹脂フィルムが二軸延伸フィルムや固定端一軸延伸されたフィルムである場合は、面内の全方向の引張弾性率が延伸前よりも大きくなる場合がある。透明樹脂フィルムが引張弾性率の面内異方性を有する場合は、面内の最大の引張弾性率（一般には延伸方向の引張弾性率）が、上記範囲であることが好ましい。

[0084] 透明樹脂フィルムが引張弾性率の異方性を有している場合、引張弾性率が最大となる方向（一般には延伸倍率が大きい方向）の引張弾性率は、４．０ＧＰａ以上、４．５ＧＰａ以上または５．０ＧＰａ以上であってもよい。面内の引張弾性率の最大値と最小値の差は、０．５ＧＰａ以上、１．０ＧＰａ以上または１．３ＧＰａ以上であってもよい。透明樹脂フィルムが引張弾性率の異方性を有し、面内の引張弾性率の最大値と最小値の差が大きいほど、凹み復元性に優れる場合がある。引張弾性率の異方性が大きいことにより凹み復元性が高められる推定要因として、高い弾性率による凹みに対する耐性と、それと直交する方向の相対的に低い弾性率による柔軟性のバランスによって、凹みに対する復元性が付与されることが考えられる。

[0085] ［ハードコート層］

透明フィルム５は、透明樹脂フィルム１のみからなるものでもよく、一方または両方の主面上に各種の機能層を備える積層体として提供してもよい。機能層としては、ハードコート層、紫外線吸収層、粘着層、屈折率調整層、易接着層等が挙げられる。薄ガラスと透明フィルムの積層体をディスプレイのカバーウィンドウ材料に適用する場合、透明フィルム５は、透明樹脂フィルム１の薄ガラス７と反対側の面に、ハードコート層３を備えることが好ましい。透明樹脂フィルムの表面にハードコート層が設けられていることにより、積層体の耐擦傷性および硬度が高められる。

[0086] ハードコート層を構成する材料は、傷の発生を防止する機能を有していれ

ば特に限定されず、ポリエステル系、アクリル系、ウレタン系、アミド系、シロキサン系、エポキシ系樹脂等が挙げられる。中でも、アクリル系ハードコート樹脂組成物の硬化物であるアクリル系ハードコート層、またはシロキサン系ハードコート樹脂組成物の硬化物であるシロキサン系ハードコート層が、傷の発生防止の観点から好ましい。

[0087] ＜アクリル系ハードコート材料＞

アクリル系のハードコート材料は、硬化性樹脂成分として、（メタ）アクリロイル基を分子内に有するモノマーまたはオリゴマーを含む。アクリル系のモノマーまたはオリゴマーの分子量は、例えば２００～１００００程度である。アクリル系のハードコート材料は、（メタ）アクリロイル基を有するモノマーまたはオリゴマーを複数種組み合わせることにより、硬度、耐擦傷性、屈曲耐性、光学特性等を制御できる。光ラジカル重合による硬化性の観点から、ハードコート材料は、アクリロイル基を有するものが好ましい。

[0088] （メタ）アクリロイル基を有するオリゴマーの具体例としては、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート等が挙げられる。オリゴマーは、１分子中に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有していてもよい。オリゴマーの分子量は１００００以下が好ましい。

[0089] アクリル系モノマーの例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸－２－エチルヘキシル等の１個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物；エチレングリコールジ（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、プロピレングリコールジ（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、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，３－ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート等の１分子中に２個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物；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テトラ（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、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の１分子中に３個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物が挙げられる。

[0090] ハードコート層の耐擦傷性を高める観点から、アクリル系のハードコート材料は、３官能以上の多官能（メタ）アクリレートを含むことが好ましい。多官能（メタ）アクリレートの（メタ）アクリロイル基の官能基当量、すなわち、（メタ）アクリロイル基１個あたりの分子量は、８０～１５０ｇ／ｅｑが好ましい。上記の例示の多官能（メタ）アクリレートの中では、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートが特に好ましい。

[0091] ＜シロキサン系ハードコート材料＞

シロキサン系ハードコート材料は、硬化性樹脂成分として、シロキサン結合を有する硬化性化合物を含む。傷に対する耐性の観点から、シロキサン系の硬化性化合物は、重合性官能基としてエポキシ基を有するものが好ましく、中でも、脂環式エポキシ基を含むポリオルガノシロキサン化合物が好ましい。このようなシロキサン系のハードコート材料は、ＷＯ２０１４／２０４０１０号、ＷＯ２０１８／０９６７２９号、ＷＯ２０２０／０４０２０９号等に開示されており、これらの記載を参照・援用できる。

[0092] 重合性官能基として脂環式エポキシ基を有するシロキサン系のハードコート材料は、硬化時の硬化収縮が小さいため、ハードコート層の厚みを大きくしてもカールやクラックが生じ難い。ハードコート層の厚みを大きくできるため、耐凹み性や凹み復元性の向上に有利である。

[0093] 脂環式エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン化合物は、一般式（１）で表されるシラン化合物の縮合により得られる。

$$[Y-Si(OR^1)_xR^2{}_{3-x}] \quad (1)$$

[0094] 一般式（１）において、R^1は水素原子または炭素数１～１０のアルキル基である。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、

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、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、エチルヘキシル基等が挙げられる。

[0095] 一般式（１）で表されるシラン化合物は、一分子中に２個または３個の（－ＯＲ[1]）を有する。Ｓｉ－ＯＲ[1]が加水分解性を有するため、シラン化合物の縮合によりポリオルガノシロキサン化合物が得られる。加水分解性の観点から、Ｒ[1]の炭素数は３以下が好ましく、Ｒ[1]がメチル基であることが特に好ましい。

[0096] 一般式（１）において、Ｒ[2]は水素原子、または炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～２５のアリール基および炭素数７～１２のアラルキル基からなる群から選択される１価の炭化水素基である。炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、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、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、エチルヘキシル基、ベンジル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、フェネチル基等が挙げられる。

[0097] 一般式（１）において、ｘは２または３であり、ｘ＝３の場合（すなわち、Ｓｉ原子に３つのアルコキシ基（またはヒドロキシ基）－ＯＲ[1]が結合している場合）、シラン化合物はＲ[2]を有さない。網目状のポリオルガノシロキサン化合物の形成、およびポリオルガノシロキサン化合物に含まれるエポキシ基の数を大きくして硬化膜の硬度を高める観点から、一般式（１）において、ｘ＝３であることが好ましい。ｘ＝２のシラン化合物と、ｘ＝３のシラン化合物を併用してもよい。また、縮合により得られるポリオルガノシロキサン化合物の分子量の調整等を目的として、ｘが２または３であるシラン化合物に加えて、ｘが１であるシラン化合物を用いてもよい。

[0098] 一般式（１）において、Ｙは脂環式エポキシ基を含む１価の有機基である。Ｙの例としては、脂環式エポキシ基、脂環式エポキシ基を置換基として有するアルキル基、脂環式エポキシ基を置換基として有するアルキレングリコール基等が挙げられる。耐熱性や屈曲耐性の観点から、脂環式エポキシ基を

置換基として有するアルキル基が好ましい。

[0099] 脂環式エポキシ基を置換基として有するアルキル基の具体例としては、（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチル基、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル基、３－（３，４－エポキシシクロヘキシル）プロピル基、４－（３，４－エポキシシクロヘキシル）ブチル基、５－（３，４－エポキシシクロヘキシル）ペンチル基、６－（３，４－エポキシシクロヘキシル）ヘキシル基、７－（３，４－エポキシシクロヘキシル）ヘプチル基、８－（３，４－エポキシシクロヘキシル）オクチル基、９－（３，４－エポキシシクロヘキシル）ノニル基、１０－（３，４－エポキシシクロヘキシル）デシル基、１１－（３，４－エポキシシクロヘキシル）ウンデシル基、１２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）ドデシル基等が挙げられる。

[0100] 一般式（１）で表されるシラン化合物の具体例としては、（３，４－エポキシシクロヘキシル）トリメトキシシラン、（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチルジメトキシシラン、（３，４－エポキシシクロヘキシル）ジメチルメトキシシラン、（３，４－エポキシシクロヘキシル）トリエトキシシラン、（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチルジエトキシシラン、（３，４－エポキシシクロヘキシル）ジメチルエトキシシラン、｛（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチル｝トリメトキシシラン、｛（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチル｝メチルジメトキシシラン、｛（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチル｝ジメチルメトキシシラン、｛（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチル｝トリエトキシシラン、｛（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチル｝メチルジエトキシシラン、｛（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチル｝ジメチルエトキシシラン、｛２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル｝トリメトキシシラン、｛２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル｝メチルジメトキシシラン、｛２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル｝ジメチルメトキシシラン、｛２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル｝トリエトキシシラン、｛２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル｝メチルジエトキシシラン、｛２－（３

，４－エポキシシクロヘキシル）エチル｝ジメチルエトキシシラン等が挙げられる。これらの中でも、縮合反応の容易性や硬化物の硬度の観点から２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランが好ましい。

[0101] シラン化合物の縮合物としてのポリオルガノシロキサン化合物は、一般式（１）のシラン化合物と、他のシラン化合物との縮合物であってもよい。

[0102] 上記のシラン化合物を水と反応させることにより、シラン化合物のＳｉ－ＯＲ[1]部分が加水分解し、加水分解物が縮合することによりＳｉ－Ｏ－Ｓｉ結合が形成されて、脂環式エポキシ基を有するシラン化合物の縮合物（ポリオルガノシロキサン化合物）が生成する。

[0103] 硬化膜（ハードコート層）の硬度を高める観点から、ポリオルガノシロキサン化合物の重量平均分子量は５００以上が好ましい。また、揮発を抑制する観点からも、ポリオルガノシロキサン化合物の重量平均分子量は５００以上が好ましい。一方、分子量が過度に大きいと、組成物中の他の成分との相溶性の低下等に起因して白濁が生じる場合がある。そのため、ポリオルガノシロキサン化合物の重量平均分子量は２００００以下が好ましい。

[0104] ＜重合開始剤＞

ハードコート組成物は、上記の硬化性樹脂成分に加えて、重合開始剤を含むことが好ましい。重合開始剤としては、光重合開始剤が好ましい。硬化性樹脂成分として（メタ）アクリロイル基を有する化合物を含むアクリル系のハードコート組成物は、光によってラジカルを発生させる光ラジカル重合開始剤を含むことが好ましい。硬化性樹脂成分としてエポキシ基を有するポリオルガノシロキサン化合物を含むシロキサン系のハードコート組成物は、光によって酸を発生させる光酸発生剤（光カチオン重合開始剤）を含むことが好ましい。

[0105] 光ラジカル重合開始剤としては、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、キサントン、３－メチルアセトフェノン、４－クロロベンゾフェノン、４，４’－ジメトキシベンゾフ

ェノン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－４，４’－ジアミノベンゾフェノン、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、その他のチオキサント系化合物等が挙げられる。

[0106] 光酸発生剤としては、六フッ化アンチモン、四フッ化ホウ素、六フッ化リン、フルオロアルキルフッ化リン、フルオロアルキルフッ化ガリウム等のアニオン（強酸）と、スルホニウム、アンモニウム、ホスホニウム、ヨードニウム、セレニウム等のカチオンを組み合わせたオニウム塩類；鉄－アレン錯体類；シラノール－金属キレート錯体類；ジスルホン類、ジスルホニルジアゾメタン類、ジスルホニルメタン類、スルホニルベンゾイルメタン類、イミドスルホネート類、ベンゾインスルホネート類等のスルホン酸誘導体；有機ハロゲン化合物類等が挙げられる。

[0107] ＜ハードコート組成物を構成するその他の成分＞

ハードコート層を形成するためのハードコート組成物は、硬化性樹脂成分および重合開始剤に加えて、溶媒や各種の添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、フッ素系またはシリコーン系等のレベリング剤、増感剤、反応性希釈剤、微粒子、充填剤、分散剤、可塑剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、酸化防止剤、着色剤、粘度調整剤等が挙げられる。

[0108] ＜ハードコート層の形成＞

透明樹脂フィルム１上にハードコート組成物を塗布し、必要に応じて溶媒を乾燥除去した後、硬化することにより、ハードコート層３が形成される。ハードコート組成物を塗布する方法としては、バーコート、グラビアコート、コンマコート等のロールコート、スロットダイコート、ファウンテンダイコート等のダイコート、スピンコート、スプレーコート、ディップコート等が挙げられる。硬化性樹脂組成物を塗布する前に、透明樹脂フィルム１の表面に、コロナ処理やプラズマ処理等の表面処理を行ってもよい。また、透明樹脂フィルム１の表面に易接着層等を設けてもよい。

[0109] ハードコート組成物への活性エネルギー線の照射または加熱により、光重

合開始剤から酸やラジカル等の活性種が生成し、ハードコート組成物の硬化性樹脂成分が硬化する。硬化反応性の観点からは、硬化性樹脂組成物が光重合開始剤を含有し、活性エネルギー線の照射により硬化を行うことが好ましい。光硬化の際に照射する活性エネルギー線としては、可視光線、紫外線、赤外線、Ｘ線、α線、β線、γ線、電子線等が挙げられる。硬化反応速度が高くエネルギー効率に優れることから、活性エネルギー線としては、紫外線が好ましい。活性エネルギー線の積算照射量は、例えば５０～１００００ｍＪ／ｃｍ^{2}程度であり、光カチオン重合開始剤の種類および配合量、ハードコート層の厚み等に応じて設定すればよい。硬化温度は特に限定されないが、通常１５０℃以下である。

[0110] ハードコート層３の厚みは、１～５０μｍであり、３μｍ以上が好ましく、５μｍ以上がより好ましい。ハードコート層の厚みが大きいほど、鉛筆硬度、凹み復元性、耐擦傷性が向上する傾向がある。一方、ハードコート層の厚みが過度に大きい場合は、耐屈曲性が低下するため、ハードコート層の厚みは、４０μｍ以下が好ましく、３０μｍ以下がより好ましく、２５μｍ以下がさらに好ましい。

[0111] ［透明接着剤層］

薄ガラス７上に透明フィルム５を備える積層体１０は、薄ガラス７と透明フィルム５（透明樹脂フィルム１）が直接接していてもよく、薄ガラス７と透明フィルム５が適宜の透明接着層９を介して貼り合わせられていてもよい。薄ガラス７と透明フィルム５が透明接着層９を介して貼り合わせられている場合は、透明接着層９の応力緩和作用により、積層体１０を折り曲げた際の屈曲耐性および柔軟性が向上する傾向がある。

[0112] 透明接着層９を構成する材料は、透明であれば特に限定されず、種々の接着剤および粘着剤（感圧接着剤）を適用できる。接着剤としては、溶媒型接着剤、熱や活性エネルギー線により反応硬化する反応型接着剤、ホットメルト型接着剤等が例示できる。粘着剤の材料としては、（メタ）アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコーン系樹脂、架橋ゴム、熱可塑性エラストマー

等が挙げられる。中でも、透明性、耐候性の観点から（メタ）アクリル系樹脂が好ましい。

[0113] 透明フィルム５と薄ガラス７との間の厚みを一定に保てることから、透明接着層９としては、接着剤または粘着剤を予めフィルム形状に成型した粘着剤層が好ましく、中でも、硬化反応の必要がなく、そのまま貼り付け可能であることから、両面粘着シートが好ましい。両面粘着シートは、透明な基材フィルムの両面に粘着剤層を設けた基材付き粘着シートでもよく、粘着層のみからなる基材レス粘着シートでもよい。透明性や薄型化の観点からは、基材レス粘着シートが好ましい。基材レス粘着シートとしては、ＯＣＡ（Ｏｐｔｉｃａｌ　Ｃｌｅａｒ　Ａｄｈｅｓｉｖｅ）と呼ばれる光学用透明粘着テープを例示できる。

[0114] 透明接着層の厚みは、５μｍ以上が好ましく、１０μｍ以上が好ましく、２０μｍ以上が好ましく、５００μｍ以下が好ましく、１００μｍ以下が好ましく、５０μｍ以下が好ましい。厚みが薄いと接着性が不足する場合があり、厚みが厚すぎると積層体の屈曲耐性や柔軟性が不足する場合がある。積層体を折り曲げた際の応力緩和性能を持たせる観点から、透明接着層の温度２５℃、周波数１Ｈｚでの貯蔵弾性率は、1×10^{4}Ｐａ以下が好ましく、5×10^{5}Ｐａ以下がより好ましい。

[0115] ［積層体］

薄ガラス７上に透明フィルム５を貼り合わせた積層体１０は、薄ガラス７が割れた場合に、透明フィルム５がガラス片の飛散を防止する機能を有している。また、透明フィルム５（透明樹脂フィルム１）は、ガラスに比べて耐屈曲性に優れている。

[0116] 積層体１０の総厚み（薄ガラス７、透明接着層９および透明フィルム５の厚みの合計）は、特に限定されないが、耐衝撃性および凹み復元性を高める観点から、５０μｍ以上が好ましく、８０μｍ以上がより好ましく、９０μｍ以上がさらに好ましく、１００μｍ以上または１１０μｍ以上であってもよい。折り曲げ性の観点から、積層体１０の総厚みは、２００μｍ以下が好

ましく、１８０μｍ以下がより好ましい。

[0117] 積層体１０の黄色度（ＹＩ）は、－３．０～３．０が好ましく、－２．０～２．０がより好ましく、－１．０～１．０がさらに好ましい。ＹＩの絶対値が小さいことは、ディスプレイの視認性の向上や、色調を良好にさせる点において好ましい。

[0118] 積層体１０のヘイズは、１％以下が好ましく、０．７％以下がより好ましく、０．５％以下がさらに好ましい。積層体１０の全光線透過率は、９０．５％以上が好ましく、９０．８％以上がより好ましく、９１．０％以上がさらに好ましく、９１．５％以上であってもよい。

[0119] ポリイミド系の透明樹脂フィルムは、ポリエチレンテレフタレート等の透明樹脂フィルムに比べて機械強度が高いため、薄ガラス上にポリイミド系の透明樹脂フィルムを備える積層体は、耐衝撃性や凹み復元性に優れている。一方、透明ポリイミドは、わずかに黄色に着色しているため、ポリイミド系の透明樹脂フィルムはＹＩが大きい傾向がある。透明樹脂フィルム１として、ポリイミド系樹脂とアクリル系樹脂等の他の樹脂とのブレンド系を採用することにより、着色を低減し、ＹＩを小さくすることが可能となる。

[0120] また、ポリイミド系樹脂は屈折率が高く、フィルムと空気との界面およびフィルムとハードコート層との界面での反射率が高いために、ポリイミド系の透明樹脂フィルムは、全光線透過率が小さい。ポリイミド系樹脂とアクリル系樹脂等の他の樹脂とのブレンドにより屈折率が低下し、界面での反射率が小さくなるため、全光線透過率が高められる。

[0121] 薄ガラス７上に透明フィルム５を貼り合わせた積層体１０は、透明フィルム５の表面への外力によって生じた凹みが、時間とともに浅くなり、凹みがみられなくなり、元の形状に戻る特性（凹み復元性）を有していることが好ましい。凹み復元性は、鉛筆硬度試験に使用される所定硬さの鉛筆を用いて、荷重７５０ｇｆ、速度６０ｍｍ／分の条件で、積層体の透明フィルム側の面を引っ掻いて凹みを生じさせ、２４時間後に凹みが消失しているか否かにより評価する。試験直後に凹みがみられたものが、２４時間後に凹みがみら

れなくなっていた場合に、当該硬度に対する凹み復元性を有すると判断する。積層体１０が凹み復元性を有する鉛筆硬度は、Ｈ以上が好ましく、２Ｈ以上がより好ましく、３Ｈ以上でまたは４Ｈ以上であってもよい。

[0122] 透明フィルム５を構成する透明樹脂フィルム１がポリイミド系樹脂を含むため、薄ガラス７上に透明フィルム５を貼り合わせた積層体１０は、ポリイミドに由来する優れた機械強度に起因して、高い凹み復元性を有する。また、透明フィルム５が、透明樹脂フィルム１上にハードコート層３を備えることにより、凹み復元性が向上する傾向がある。

[0123] 透明樹脂フィルム１が、ポリイミド系樹脂とアクリル系樹脂等の他の樹脂とのブレンド系樹脂とのブレンド樹脂フィルムである場合は、ポリイミド系樹脂単独の透明樹脂フィルムを用いた場合に比べて、優れた凹み復元性を有する傾向がある。ポリイミド系樹脂と他の樹脂とのブレンド系では、他の樹脂によって適度の柔軟性が付与されることや、ポリイミド系樹脂と他の樹脂とのポリマー間の分子間相互作用による外力の吸収作用等が、凹み復元性の向上に寄与していると考えられる。

[0124] 積層体１０は、耐屈曲性を有し、屈曲による割れやクラックが生じ難いことが好ましい。積層体１０は、透明フィルム５を内側にして、半径１０ｍｍで１８０°折り曲げた後に、元のフラットな状態に戻す操作をした後に、割れおよびクラックが生じていないことが好ましい。

[0125] 本発明の積層体は、透明性および屈曲耐性に優れており、さらに、外力により生じた凹みの復元性を兼ね備えているため、画像表示パネルの表面に配置されるカバーウィンドウとして好適に使用できる。凹み復元性に優れるカバーウィンドウは、タッチセンサー付きのフレキシブルディスプレイデバイスにおいて、爪やタッチペン等の押込みにより生じた凹み等の変形が回復しやすいため、ディスプレイの視認性が良好となり、商品価値の向上に寄与し得る。

実施例

[0126] 以下、実施例および比較例に基づき、本発明についてさらに具体的に説明

するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。以下では、塗布時の流れ方向をＭＤ方向、ＭＤ方向と直交する方向をＴＤ方向とした。

[0127] ［ポリイミド樹脂の調製］

セパラブルフラスコにジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）を投入し、窒素雰囲気下で撹拌した。そこに、表１に示す比率（モル％）で、ジアミンおよびテトラカルボン酸二無水物を投入し、窒素雰囲気下にて５～１０時間撹拌して反応させ、固形分濃度１８重量％のポリアミド酸溶液を得た。

[0128] ポリアミド酸溶液１００ｇに、イミド化触媒としてピリジン５．５ｇを添加し、完全に分散させた後、無水酢酸８ｇを添加し、９０℃で３時間撹拌した。室温まで冷却した後、溶液を攪拌しながら、２－プロピルアルコール（ＩＰＡ）１００ｇを、２～３滴／秒の速度で投入し、ポリイミドを析出させた。さらにＩＰＡ１５０ｇを添加し、約３０分撹拌後、桐山ロートを使用して吸引ろ過を行った。得られた固体をＩＰＡで洗浄した後、１２０℃に設定した真空オーブンで１２時間乾燥させて、ポリイミド樹脂１，２（ＰＩ１，ＰＩ２）を得た。

[0129] 表１において、化合物は以下の略称により記載している。

＜テトラカルボン酸二無水物＞

ＣＢＤＡ：１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

６ＦＤＡ：２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン二無水物

ＴＡＨＭＢＰ：ビス（１，３－ジオキソ－１，３－ジヒドロイソベンゾフラン－５－カルボン酸）－２，２’，３，３’，５，５’－ヘキサメチルビフェニル－４，４’ジイル

ＯＤＰＡ：４，４’－オキシジフタル酸二無水物

＜ジアミン＞

ＴＦＭＢ：２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン

ＤＤＳ：３，３’－ジアミノジフェニルスルホン

[0130]

[表1]

	酸二無水物				ジアミン	
	CBDA	6FDA	TAHMBP	ODPA	TFMB	DDS
PI 1	30	70	-	-	100	-
PI 2	30	-	50	20	90	10

[0131] ［透明樹脂フィルムの作製］

＜フィルム１＞

ポリイミド樹脂１（ＰＩ１）と、市販のアクリル系樹脂（クラレ製「パラペットＧ」；メタクリル酸メチル／アクリル酸メチル（モノマー比８７／１３）の共重合体、ガラス転移温度１０９℃、酸価０．０ｍｍｏｌ／ｇ；以下「アクリル樹脂」（Ａｃ）と記載）を、ＰＩ１／Ａｃ１＝５５／４５の重量比で、塩化メチレンに溶解させて、固形分濃度１１重量％の溶液を調製した。この溶液を、無アルカリガラス板上に塗布し、６０℃で１５分、９０℃で１５分、１２０℃で１５分、１５０℃で１５分、１８０℃で１５分、大気雰囲気下で加熱乾燥し、厚み約９０μｍのブレンド樹脂フィルムを得た。

[0132] 得られたフィルムを、加熱オーブン付きの延伸機を用いて、温度２０５℃で、ＴＤ方向を延伸方向として延伸倍率８０％（延伸前のフィルムに対してＴＤの長さが１．８０倍）で固定端一軸延伸を行い、厚み５０μｍの延伸フィルムを得た。

[0133] ＜フィルム２＞

溶液の調製において、ポリイミド樹脂とアクリル樹脂の合計１００重量部に対して、５．６重量部のトリアジン系の紫外線吸収剤（ＡＤＥＫＡ製「アデカスタブ　ＬＡ－３１ＲＧ」）、および０．００２重量部のアントラキノン系のブルーイング剤（有本化学工業製「Ｐｌａｓｔ　Ｂｌｕｅ　８５９０」）を添加し、乾燥後の厚みが約５５μｍとなるように塗布厚みを変更し、延伸条件を、延伸温度２１５℃、延伸倍率１１５％に変更した。これらの変更以外はフィルム１の作製と同様にして、厚み２５μｍの延伸フィルムを得た。

[0134] ＜フィルム３＞

ポリイミド樹脂２（ＰＩ２）１００重量部、トリアジン系紫外線吸収剤（ＢＡＳＦ製「Ｔｉｎｕｖｉｎ　４７７」）２．４重量部、およびアントラキノン系のブルーイング剤（有本化学工業製「Ｐｌａｓｔ　Ｂｌｕｅ　８５９０」）０．００６５重量部を、塩化メチレンに溶解させて、固形分濃度１０重量％の溶液を調製した。この溶液を、無アルカリガラス板上に塗布し、４０℃で６０分、８０℃で３０分、１５０℃で３０分、１７０℃で３０分間、２００℃で６０分間、大気雰囲気下で加熱乾燥し、厚み５０μｍの透明なポリイミドフィルムを得た。

[0135] ＜フィルム４＞

フィルム４として、市販の厚み５０μｍの二軸延伸ＰＥＴフィルム（東レ製「ルミラーＵ４８」）を用いた。

[0136] ［ハードコート組成物の調製］

＜アクリル系ハードコート組成物の調製＞

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（東亜合成製「アロニックスＭ－４０３」）１００重量部に、２重量部の光ラジカル重合開始剤（ＩＧＭ Ｒｅｓｉｎｓ製「Ｏｍｎｉｒａｄ１８４」）、および０．２５重量部のポリエーテル変性シリコーン系レベリング剤（ＢＹＫ製「ＢＹＫ－３００」）を添加し、希釈溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルを添加して、固形分濃度５０重量％のアクリル系ハードコート組成物を得た。

[0137] ＜シロキサン系ハードコート組成物＞

温度計、撹拌装置、還流冷却管を取り付けた反応容器に、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ製「ＳＩＬＱＵＥＳＴ　Ａ－１８６」）６６．５ｇ（２７０ｍｍｏｌ）、および１－メトキシ－２－プロパノール（ＰＧＭＥ）１６．５ｇを仕込み、均一に撹拌した。この混合液に、触媒としての塩化マグネシウム０．０３９ｇ（０．４０５ｍｍｏｌ）を、水９．７ｇ（５３９ｍｍｏｌ）とメタノール５．８ｇとの混合液に溶解した溶液を、５分かけて

滴下し、均一になるまで撹拌した。その後、８０℃に昇温し、撹拌しながら６時間重縮合反応を行った。反応終了後、ロータリーエバポレーターにより溶媒および水を留去して、シラン化合物の縮合物（ポリオルガノシロキサン化合物）を得た。

[0138] 東ソー製のＧＰＣ装置「ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ」（カラム：ＴＳＫｇｅｌ ＧＭＨ$_{XL}$×２本、ＴＳＫｇｅｌ Ｇ３０００Ｈ$_{XL}$，ＴＳＫｇｅｌ Ｇ２０００Ｈ$_{XL}$）により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は３０００であった。ブルカー製４００ＭＨｚ－ＮＭＲを用いて、重アセトンを溶媒として測定した^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルから算出したエポキシ基の残存率は９５％以上であった。

[0139] 上記のポリオルガノシロキサン化合物１００重量部に、２重量部のスルホニウム系光酸発生剤（サンアプロ製「ＣＰＩ－１０１Ａ」）、および０．２５重量部のポリエーテル変性シリコーン系レベリング剤（ＢＹＫ製「ＢＹＫ－３００」）を添加し、希釈溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルを添加して、固形分濃度５０重量％のシロキサン系ハードコート組成物を得た。

[0140] ［積層体の作製］

＜実施例１＞

厚み３２μｍの薄ガラス（日本電気硝子製「Ｄｉｎｏｒｅｘ ＵＴＧ Ｔ２Ｘ－１」、弾性率７０ＧＰａ）の一方の面に、厚み２５μｍの透明粘着シート（３Ｍ製「８１４６－１」、２５℃１Ｈｚでの貯蔵弾性率１．２×１０^{5}Ｐａ）、および上記のフィルム１を重ね合わせ、ゴムローラーで圧着して、薄ガラスとフィルム１の積層体を作製した。

[0141] ＜実施例２＞

フィルム１の一方の面に、アクリル系ハードコート組成物を乾燥膜厚が５μｍとなるようにコーターで塗布し、１２０℃で溶媒を除去した。その後、窒素雰囲気下で、高圧水銀ランプを用いて、積算光量が１９５０ｍＪ／ｃｍ^{2}となるように紫外線を照射して、ハードコート樹脂組成物を硬化させ、厚み

５μｍのアクリル系ハードコート層を備えるハードコートフィルムを得た。

[0142] フィルム１に代えて上記のハードコートフィルムを用いたこと以外は実施例１と同様にして、薄ガラスとハードコートフィルムの積層体を作製した。ハードコートフィルムは、ハードコート層が形成されていない面を薄ガラスと貼り合わせた。

[0143] ＜実施例３＞

アクリル系ハードコート層の厚みを１０μｍに変更したこと以外は実施例２と同様にして薄ガラスとハードコートフィルムの積層体を作製した。

[0144] ＜実施例４＞

ハードコートフィルムの作製において、フィルム１に代えてフィルム２を用いたこと以外は実施例３と同様にして薄ガラスとハードコートフィルムの積層体を作製した。

[0145] ＜実施例５＞

フィルム１の一方の面に、シロキサン系ハードコート組成物を乾燥膜厚が２０μｍとなるようにコーターで塗布し、１２０℃で溶媒を除去した。その後、窒素雰囲気下で、高圧水銀ランプを用いて、積算光量が１９５０ｍＪ／ｃｍ^{2}となるように紫外線を照射して、ハードコート樹脂組成物を硬化させ、厚み２０μｍのシロキサン系ハードコート層を備えるハードコートフィルムを得た。このハードコートフィルムを、実施例２と同様にして薄ガラスと貼り合わせて、薄ガラスとハードコートフィルムの積層体を作製した。

[0146] ＜比較例１＞

フィルム１に代えてフィルム４（ＰＥＴフィルム）を用いたこと以外は実施例１と同様にして、薄ガラスとフィルム４の積層体を作製した。

[0147] ＜比較例２＞

ハードコートフィルムの作製において、フィルム１に代えてフィルム４を用いたこと以外は実施例２と同様にして薄ガラスとハードコートフィルムの積層体を作製した。

[0148] ＜比較例３＞

ハードコートフィルムの作製において、フィルム１に代えてフィルム３を用いたこと以外は実施例２と同様にして薄ガラスとハードコートフィルムの積層体を作製した。

[0149] ［透明樹脂フィルムの評価］

フィルム１～４について、下記の評価を実施した。

[0150] ＜引張弾性率＞

フィルムを幅１０ｍｍの短冊状に切り出し、２３℃／５５％ＲＨで１日静置して調湿した後、島津製作所製の引張試験機「ＡＵＴＯＧＲＡＰＨ　ＡＧＳ－Ｘ」を用いて、次の条件で引張試験を行い、引張弾性率を算出した。引張試験は、ＭＤ方向およびＴＤ方向のそれぞれについて実施した。

つかみ具間距離：１００ｍｍ

引張速度：２０．０ｍｍ／分

測定温度：２３℃

[0151] ＜屈折率＞

フィルムを３ｃｍ角に切り出し、位相差測定装置（シンテック製「ＯＰＴＩＰＲＯ　２１－２５５ＭＡ）を用いて配向角を測定し、屈折率が最大となる方向を決定した。フィルム１，２，４は、ＴＤ方向の屈折率が最大であり、フィルム３はＭＤ方向の屈折率が最大であった。プリズムカプラ（メトリコン製「２０１０／Ｍ」）により、屈折率が最大である方向の屈折率ｎｘおよびそれと直交する方向の屈折率ｎｙを測定した。波長４０４ｎｍ、５９４ｎｍおよび８２７ｎｍでの測定値を、Ｃａｕｃｈｙ　ｄｉｓｐｅｒｓｉｏｎ　ｆｉｔｔｉｎｇして得られた波長５８９ｎｍにおける屈折率を、フィルムの屈折率とした。求めた屈折率から、面内の平均屈折率n_{ave}＝（ｎｘ＋ｎｙ）／２、および面内の複屈折Δｎ＝ｎｘ－ｎｙを算出した。

[0152] ［積層体の評価］

実施例および比較例の積層体について下記の評価を実施した。

[0153] ＜全光線透過率およびヘイズ＞

スガ試験機製ヘイズメーター「ＨＺ－Ｖ３」を用いて、ＪＩＳ　Ｋ７３６

１－１：１９９９およびＪＩＳ　Ｋ７１３６：２０００に記載の方法により、全光線透過率（ＴＴ）およびヘイズを測定した。測定にはＤ６５光源を用いた。

[0154] ＜黄色度＞

スガ試験機株式会社製分光測色計ＳＣ－Ｐを用いて、ＪＩＳ　Ｋ７３７３に従って黄色度（ＹＩ）を測定した。

[0155] ＜凹み復元性＞

ＪＩＳ　Ｋ５６００に従い、荷重７５０ｇｆ、速度６０ｍｍ／分の条件で、積層体のフィルム表面（ハードコートフィルムの場合はハードコート層の表面）を鉛筆で引っ掻く鉛筆硬度試験を実施し、試験直後および試験から２４時間後に、フィルムの凹みの有無を観察した。鉛筆は、６Ｂから９Ｈまでの１７種類の鉛筆を用い、鉛筆を引っ掻く方向は、透明樹脂フィルムのＴＤ方向とした。凹みの有無は、直管式の三波長蛍光灯照明下で、照明の透過光および反射光を目視観察し、引っ掻いた箇所で蛍光灯が歪んで見えるものを凹みありとした。

[0156] 各硬度の鉛筆で５回（５箇所）の引掻試験を実施し、４箇所以上で凹みがみられなかった場合（凹みがみられたのが１箇所以下の場合）に、その鉛筆の硬度に対する凹み耐性を有していると判断した。実施例１～３，５および比較例１～３では、６Ｂの鉛筆で引っ掻いた際に２箇所以上で凹みがみられたため、凹み耐性（試験直後の凹み）を「６Ｂ＞」（６Ｂ未満）とした。実施例４では３Ｂの鉛筆で引っ掻いた際の凹みが１箇所以下であり、２Ｂの鉛筆で引っ掻いた際の凹みが２箇所以上であったため、試験直後の凹みを「３Ｂ」とした。

[0157] ２箇所以上で凹みがみられた試料について、引掻試験から２４時間後に再度凹みの有無を確認し、凹みが１箇所以下となっていたものを凹みが復元していると判断した。凹みが復元している最も高い鉛筆硬度を２４時間後の凹みとした。比較例１，２では、６Ｂの鉛筆で引っ掻いたものについて凹みが復元していなかったため、２４時間後の凹みを「６Ｂ＞」とした。その他に

ついては、凹みが復元していた最も高い硬度を２４時間後の凹みとした。実施例１では、２Ｈ～６Ｂの鉛筆で引っ掻いた試料で凹みが復元していたが、いずれの試料でもフィルム表面に傷がみられた。実施例２～５および比較例３では、凹みが復元していたものについて、フィルム表面（ハードコート層）には傷がみられなかった。

[0158] ＜曲げ試験（屈曲耐性）＞

積層体の薄ガラス側を外面、フィルム側を内側として、半径１０ｍｍの円柱棒に１８０°巻き付けて積層体を屈曲させた後、伸展状態に戻し、目視にて確認した。実施例および比較例の積層体は、いずれもクラックや破断はみられず、良好な屈曲耐性を有していた。

[0159] 実施例および比較例の積層体における透明樹脂フィルムおよびハードコート層の構成、ならびに透明樹脂フィルムおよび積層体の評価結果を表２に示す。

[0160] [表2]

				実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
構成	透明樹脂フィルム			1				2	4		3
		材料		PI1/Ac				PI1/Ac	PET		PI2
		厚み (μm)		50				25	50		50
	ハードコート層	材料			ｱｸﾘﾙ	ｱｸﾘﾙ	ｼﾛｷｻﾝ	ｱｸﾘﾙ		ｱｸﾘﾙ	ｱｸﾘﾙ
		厚み (μm)			5	10	20	10		5	5
評価結果	透明樹脂フィルム	屈折率	nx	1.5445				1.5505	1.6776		1.6205
			ny	1.5244				1.5265	1.6436		1.6173
			n_{ave}	1.5345				1.5385	1.6606		1.6189
			Δn	0.0201				0.0239	0.0340		0.0032
		引張弾性率 (GPa)	MD	3.8				3.4	5.4		5.6
			TD	5.2				5.3	4.2		5.4
	積層体	TT (%)		91.7	91.8	91.8	91.9	91.9	91.6	91.6	90.1
		ヘイズ (%)		0.3	0.1	0.1	0.2	0.4	0.7	0.2	1.1
		YI (%)		0.7	0.5	0.5	0.8	0.8	1.3	1.0	1.5
		凹み	試験直後	6B>	6B>	6B>	3B	6B>	6B>	6B>	6B>
			24時間後	2H	2H	4H	4H	2H	6B>	6B>	F

[0161] 実施例１～５のブレンド樹脂の透明樹脂フィルムを含む積層体は、全光線透過率が高く、低ヘイズ、低ＹＩであり、優れた透明性を有しており、さらに２Ｈ以上の硬度の鉛筆による引っ掻きに対する凹み復元性を有していた。

[0162] 透明樹脂フィルムとしてＰＥＴフィルムを用いた比較例１は、硬度６Ｂの鉛筆による引っ掻きに対しても凹み復元性を示さず、凹み復元性が劣っていた。ＰＥＴフィルム上にハードコート層を備えるハードコートフィルムを用いた比較例２も同様であった。

[0163] 透明ポリイミドフィルム上にハードコート層を備えるハードコートフィルムを用いた比較例３の積層体は、比較例１，２と比べると凹み復元性に優れていたが、透明ポリイミドとアクリル樹脂のブレンド樹脂フィルムを用いた実施例１～５に比べて凹み復元性が劣っていた。実施例１～５で用いたフィルム１，２は、比較例３で用いたフィルム３よりも引張弾性率が小さいにも関わらず、実施例１～５の積層体の凹み復元性が優れていることから、透明ポリイミドとアクリル樹脂のブレンドにより、凹み復元性が向上する傾向があるといえる。

[0164] 実施例２と、実施例２よりも厚みが大きいハードコート層を備えるハードコートフィルムを用いた実施例３，４の対比から、ハードコート層の厚みが大きいほど、凹み復元性に優れることが分かる。一方、透明樹脂フィルム上にハードコート層を設けなかった実施例１は、実施例２と同等の凹み復元性を有していること、および実施例１が、ハードコート層を備える比較例２，３よりも凹み復元性が優れていることを踏まえると、積層体を構成する透明樹脂フィルムがブレンド樹脂フィルムであることが、凹み復元性向上への寄与が大きいといえる。

[0165] 実施例３と実施例５の対比から、透明樹脂フィルムの厚みが大きい方が、凹み復元性が優れる傾向がみられた。

[0166] 透明ポリイミドとアクリル樹脂のブレンド樹脂フィルムを用いた実施例１～５は、積層体の全光線透過率が９１．７％以上であり、比較例１～３の積層体よりも光透過性に優れていた。実施例１～５で用いたフィルム１，２は

、ポリイミドとアクリル樹脂のブレンドにより低屈折率化されており、界面での光反射が低減したために、全光線透過率が向上したと考えられる。

符号の説明

[0167]

１	透明樹脂フィルム
３	ハードコート層
５	透明フィルム（ハードコートフィルム）
７	薄ガラス
９	透明接着層
１０	積層体

請求の範囲

[請求項1] 厚み１００μｍ以下の薄ガラス、および前記薄ガラスの一方の主面に貼り合わせられた透明樹脂フィルムを備える積層体であって、

前記透明樹脂フィルムが、ポリイミド系樹脂、およびポリイミド系樹脂以外の溶媒可溶性樹脂を含む、

積層体。

[請求項2] 前記透明樹脂フィルムの屈折率が１．６００以下である、請求項１に記載の積層体。

[請求項3] 前記溶媒可溶性樹脂がアクリル系樹脂である、請求項１または２に記載の積層体。

[請求項4] 前記アクリル系樹脂がメタクリル酸メチルを主成分とするアクリル系樹脂である、請求項３に記載の積層体。

[請求項5] 前記ポリイミド系樹脂は、テトラカルボン酸二無水物由来構造とジアミン由来構造を含むポリイミドであり、

前記テトラカルボン酸二無水物として、フッ素含有芳香族テトラカルボン酸二無水物および脂環式テトラカルボン酸二無水物を含み、

前記ジアミンとして、フッ素含有ジアミンを含む、

請求項１または２に記載の積層体。

[請求項6] 前記透明樹脂フィルムが延伸フィルムである、請求項１または２に記載の積層体。

[請求項7] 前記透明樹脂フィルムの厚みが２０～５５μｍである、請求項１または２に記載の積層体。

[請求項8] 前記透明樹脂フィルムの全光線透過率が９０．５％以上である、請求項１または２に記載の積層体。

[請求項9] 前記透明樹脂フィルムの一方の主面にハードコート層を備える、請求項１または２に記載の積層体。

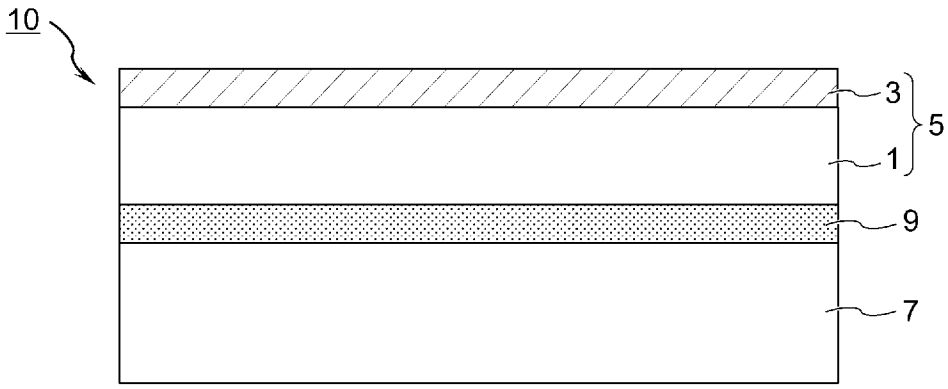
[請求項10] 前記ハードコート層がアクリル系ハードコート層である、請求項９に記載の積層体。

[請求項11] 前記ハードコート層がシロキサン系ハードコート層である、請求項９に記載の積層体。

[請求項12] 前記ハードコート層の厚みが１～５０μｍである、請求項９に記載の積層体。

[請求項13] 請求項１または２に記載の積層体を含むディスプレイ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/001665

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 27/34(2006.01)i; ***B32B 17/10***(2006.01)i; ***G02B 1/14***(2015.01)i
FI: B32B27/34; B32B17/10; G02B1/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00; B32B17/10; G02B1/14

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2022-181170 A (SK INNOVATION CO., LTD.) 07 December 2022 (2022-12-07) claims 1-20, paragraphs [0130]-[0145], examples 1-7	1-3, 7-10, 12-13
Y		4-6, 10-11
X	JP 2022-149626 A (TAIYO HOLDINGS CO., LTD.) 07 October 2022 (2022-10-07) claims 1-6, paragraphs [0116]-[0120], examples 1-7, comparative examples 7-8	1-3, 7-13
Y		3-6, 10-11
X	JP 2022-53257 A (TAIYO HOLDINGS CO., LTD.) 05 April 2022 (2022-04-05) claims 1-10, paragraphs [0106]-[0119], examples 1-8, comparative example 7	1-3, 7-9, 12-13
Y		3-6, 10-11
Y	JP 2019-214159 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 19 December 2019 (2019-12-19) claims 1-17, paragraphs [0043]-[0046], examples 1-5	1-13
Y	JP 2022-35841 A (TAIYO HOLDINGS CO., LTD.) 04 March 2022 (2022-03-04) claims 1-6, paragraphs [0084]-[0097], examples 1-6	1-13

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
01 March 2024	**12 March 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/001665

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2022-58298 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 11 April 2022 (2022-04-11) claims 1-21, paragraphs [0087]-[0092]	1-13
Y	ZHANG, Yuanhao et al., Colorless poly(amide-imide) copolymers for flexible display applications, Journal of Applied Polymer Science, 2022, vol. 139, no. 44, e53082 particularly, 1 introduction, 2 materials and methods	5
Y	WO 2020/040209 A1 (KANEKA CORP) 27 February 2020 (2020-02-27) claims 1-18, paragraphs [0132]-[0173]	11
P, A	JP 2023-155614 A (KANEKA CORP) 23 October 2023 (2023-10-23) entire text, all drawings	1-13
P, A	WO 2023/100806 A1 (KANEKA CORP) 08 June 2023 (2023-06-08) entire text, all drawings	1-13
P, A	WO 2023/195525 A1 (KANEKA CORP) 12 October 2023 (2023-10-12) entire text, all drawings	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/001665

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2022-181170 A	07 December 2022	US 2022/0388899 A1 claims 1-20, paragraphs [0142]-[0158], examples 1-7	
JP 2022-149626 A	07 October 2022	(Family: none)	
JP 2022-53257 A	05 April 2022	(Family: none)	
JP 2019-214159 A	19 December 2019	(Family: none)	
JP 2022-35841 A	04 March 2022	(Family: none)	
JP 2022-58298 A	11 April 2022	(Family: none)	
WO 2020/040209 A1	27 February 2020	US 2021/0179795 A1 claims 1-20, paragraphs [0152]-[0217]	
JP 2023-155614 A	23 October 2023	(Family: none)	
WO 2023/100806 A1	08 June 2023	(Family: none)	
WO 2023/195525 A1	12 October 2023	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/001665

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B 27/34(2006.01)i; B32B 17/10(2006.01)i; G02B 1/14(2015.01)i
FI: B32B27/34; B32B17/10; G02B1/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B1/00-43/00; B32B17/10; G02B1/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2022-181170 A (エスケー イノベーション カンパニー リミテッド) 07.12.2022 (2022-12-07) 請求項1-20, [0130]-[0145], 実施例1-7	1-3,7-10,12-13
Y		4-6,10-11
X	JP 2022-149626 A (太陽ホールディングス株式会社) 07.10.2022 (2022-10-07) 請求項1-6, [0116]-[0120], 実施例1-7, 比較例7-8	1-3,7-13
Y		3-6,10-11
X	JP 2022-53257 A (太陽ホールディングス株式会社) 05.04.2022 (2022-04-05) 請求項1-10, [0106]-[0119], 実施例1-8, 比較例7	1-3,7-9,12-13
Y		3-6,10-11
Y	JP 2019-214159 A (旭化成株式会社) 19.12.2019 (2019-12-19) 請求項1-17, [0043]-[0046], 実施例1-5	1-13
Y	JP 2022-35841 A (太陽ホールディングス株式会社) 04.03.2022 (2022-03-04) 請求項1-6, [0084]-[0097], 実施例1-6	1-13

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
01.03.2024	12.03.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

中西　聡 4S 3638

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2022-58298 A (大日本印刷株式会社) 11.04.2022 (2022-04-11) 請求項1-21, [0087]-[0092]	1-13
Y	ZHANG, Yuanhao et al., Colorless poly(amide-imide) copolymers for flexible display applications, Journal of Applied Polymer Science, 2022, Vol.139, No.44, e53082 特に、「1 | INTRODUCTION 」及び「2 | MATERIALS AND METHODS」	5
Y	WO 2020/040209 A1 (株式会社カネカ) 27.02.2020 (2020-02-27) 請求項1-18, [0132]-[0173]	11
P, A	JP 2023-155614 A (株式会社カネカ) 23.10.2023 (2023-10-23) 全文, 全図	1-13
P, A	WO 2023/100806 A1 (株式会社カネカ) 08.06.2023 (2023-06-08) 全文, 全図	1-13
P, A	WO 2023/195525 A1 (株式会社カネカ) 12.10.2023 (2023-10-12) 全文, 全図	1-13

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/001665

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2022-181170 A	07.12.2022	US 2022/0388899 A1 Claims 1-20, [0142]-[0158], Example 1-7	
JP 2022-149626 A	07.10.2022	（ファミリーなし）	
JP 2022-53257 A	05.04.2022	（ファミリーなし）	
JP 2019-214159 A	19.12.2019	（ファミリーなし）	
JP 2022-35841 A	04.03.2022	（ファミリーなし）	
JP 2022-58298 A	11.04.2022	（ファミリーなし）	
WO 2020/040209 A1	27.02.2020	US 2021/0179795 A1 Claims 1-20, [0152]-[0217]	
JP 2023-155614 A	23.10.2023	（ファミリーなし）	
WO 2023/100806 A1	08.06.2023	（ファミリーなし）	
WO 2023/195525 A1	12.10.2023	（ファミリーなし）	