

(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7月4日(04.07.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/143295 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 5/18 (2006.01) C08J 7/046 (2020.01)
B32B 27/30 (2006.01) C08L 33/10 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/046494

(22) 国際出願日: 2023年12月25日(25.12.2023)

(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 2022-209682 2022年12月27日(27.12.2022) JP
特願 2023-009616 2023年1月25日(25.01.2023) 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). 片山 敬介 (KATAYAMA, Keisuke); 〒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). 杉山 智史 (SUGIYAMA, Satoshi); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (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, 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))

(54) Title: TRANSPARENT FILM, HARD COAT FILM, AND DISPLAY

(54) 発明の名称: 透明フィルム、ハードコートフィルムおよびディスプレイ

(57) Abstract: The transparent film contains a polyimide resin and a bluing agent and has a total light transmittance of 90% or more. The transparent film may contain a polyimide resin and a resin other than a polyimide resin (for example, an acrylic resin). The transparent film may contain an ultraviolet absorber. The yellowness of the transparent film may be from -1.0 to 1.0. The transparent film of the present invention, because of the high total light transmittance, can be used suitably as a material for a display.

(57) 要約: 透明フィルムは、ポリイミド系樹脂およびブルーイング剤を含み、全光線透過率が90%以上である。透明フィルムは、ポリイミド系樹脂と、ポリイミド系樹脂以外の樹脂(例えば、アクリル系樹脂)を含んでいてもよい。透明フィルムは、紫外線吸収剤を含んでいてもよい。透明フィルムの黄色度は、-1.0以上1.0以下であってもよい。本発明の透明フィルムは、全光線透過率が高いため、ディスプレイ用材料として好適に使用できる。



WO 2024/143295 A1

明 細 書

発明の名称：

透明フィルム、ハードコートフィルムおよびディスプレイ

技術分野

[0001] 本発明は、ポリイミド樹脂を含む透明フィルム、ハードコートフィルムおよびディスプレイに関する。

背景技術

[0002] 透明ポリイミドを含むフィルムは、機械強度に優れており、フレキシブルディスプレイのカバーウィンドウとしての適用が期待されている。しかし、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い（反射率が高い）ため、透明ポリイミドフィルムは光透過率が小さく、ディスプレイの輝度低下の原因となっている。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、黄色に着色しており、黄色度が高く、ディスプレイの色相（色調）に影響を与える場合がある。

[0003] 特許文献1では、透明ポリイミドに低屈折率のシリカ粒子を配合することにより、透明ポリイミドフィルムの屈折率を低減することが提案されている。また、特許文献1では、ポリイミドフィルムまたはその上に設けられた色相調整層にブルーイング剤を添加することにより、透明ポリイミドフィルムの着色を低減することが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2018-123319号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] シリカ等の低屈折率粒子によりポリイミドフィルムを低屈折率化するためには、粒子の配合量を多くする必要があり、粒子の分散不良により、透明性

や機械強度が低下する場合がある。また、色相調整（黄色度低減）のためにブルーイング剤を用いると、ブルーイング剤の光吸収に起因して光透過率が低下し、低屈折率粒子による透過率向上効果が失われる場合がある。

[0006] 上記に鑑み、本発明は、ポリイミド樹脂を含み、着色が少なく、光透過率が高い透明フィルムの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、ポリイミド系樹脂およびブルーイング剤を含み、全光線透過率が90%以上である透明フィルムに関する。透明フィルムは、樹脂成分として、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を含んでいることが好ましい。透明フィルムは、紫外線吸収剤を含んでいてもよい。

[0008] 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。ポリイミド系樹脂以外の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。

[0009] ポリイミド系樹脂は、テトラカルボン酸二無水物として、脂環式テトラカルボン酸二無水物およびフッ素含有芳香族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。

[0010] 透明フィルムのブルーイング剤の含有量は20ppm以上が好ましい。ブルーイング剤としては、フタロシアニン系化合物や群青等の青色顔料、アントラキノン系化合物等が挙げられる。

[0011] 透明フィルムの屈折率は1.6以下が好ましい。透明フィルムの黄色度は、-1.0以上、1.0以下が好ましい。透明フィルムは延伸フィルムであってもよく、屈折率異方性を有していてもよい。透明フィルムの厚みは20 μ m以上であってもよい。

[0012] 透明フィルム上には、ハードコート層等の機能層を設けてもよい。

発明の効果

[0013] 本発明の透明フィルムは、ポリイミド樹脂を含むため機械強度が高く、かつ全光線透過率が高いため、ディスプレイ用材料として好適に使用できる。

発明を実施するための形態

[0014] [透明フィルム]

本発明の透明フィルムは、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、ブルーイング剤を含む。透明フィルムは、低屈折率化や透明性向上等の観点から、樹脂成分として、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（以下「他の樹脂」と記載する場合がある）を含んでいてもよい。

[0015] <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。

[0016] (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。

[0017] 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、メソーブタン-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、デカヒドロ-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, 4b,c: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、デカヒドロ[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。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'-ビスシクロヘキサン-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。

[0018] 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。

[0019] 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。

- [0020] 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。
- [0021] 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。
- [0022] 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：T A H M B P）等が挙げられる。
- [0023] 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。
- [0024] 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。

[0025] 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。

[0026] (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。

[0027] 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。

[0028] 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を用いられる。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。

[0029] 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。

[0030] (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。

[0031] 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。

[0032] 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 π 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。

[0033] 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。

[0034] 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。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ルホンの含有量は、1～40モル%、3～30モル%または5～25モル%であってもよい。

[0035] （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、攪拌することにより、ポリアミド酸溶液が得られる。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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、テトラメチルスルホ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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 透明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、0.4 mmol

／g以下が好ましく、0.3 mmol／g以下がより好ましく、0.2 mmol／g以下がさらに好ましい。ポリイミドの酸価は、0.1 mmol／g以下、0.05 mmol／g以下または0.03 mmol／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。

[0045] <他の樹脂>

前述の通り、透明フィルムは、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を含んでいてもよい。ポリイミド系樹脂以外の樹脂（「他の樹脂」）としては、ポリイミド系樹脂と混合して透明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。

[0046] ポリイミド系樹脂と相溶性を示す樹脂としては、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。

[0047] 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。

[0048] 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ー（メタ）アクリル酸共重合、メタクリル酸メチルー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸メチル

ーアクリル酸エステル（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸メチルー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、グルタリ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よい。

[0049] 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、グルタリ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。

[0050] 透明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。

[0051] 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。

[0052] 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

／g 以下がさらに好ましい。アクリル系樹脂の酸価は、 0.1 mmol/g 以下、 0.05 mmol/g 以下または 0.03 mmol/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。

[0053] <ブルーイング剤>

透明フィルムは、上記の樹脂成分に加えて、ブルーイング剤を含む。ブルーイング剤は、可視光長波長域の光（赤色、橙色、黄色等の光）を吸収し、色調を調整する色素（染料または顔料）である。

[0054] ブルーイング剤としては、フタロシアニンブルー等の有機顔料；群青、紺青、コバルトブルー等の無機系の顔料；アントラキノン環構造を有するアントラキノン系化合物、インディゴ系化合物、メチン系化合物等の有機染料が挙げられる。樹脂や溶媒への溶解性および分散性の観点からは、有機系染料が好ましい。耐熱性および耐光性の観点から、アントラキノン系の化合物が特に好ましい。耐光性および耐熱性の観点からは、顔料が好ましく、樹脂への分散性の観点から、フタロシアニンブルーまたは群青が好ましい。顔料系のブルーイング剤は、ブルーイング剤自身の耐光性が高いため、ブルーイング剤の劣化による黄色度の上昇を抑制できる。一方、染料系のブルーイング剤は、溶解性に優れるため、ブルーイング剤の添加によるヘイズ上昇を抑制でき、透明性の観点において有利である。ブルーイング剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0055] アントラキノン系のブルーイング剤の市販品の例として、有本化学工業社製の「Plast Blue」が挙げられる。フタロシアニン系ブルーイング剤の市販品の例として、大日精化工業製の「ET4B403」、山陽色素製の「BL-G20」が挙げられる。群青系ブルーイング剤の市販品の例として、Holiday Pigments製の「Ultramarine Blue 51」が挙げられる。

[0056] ブルーイング剤は、耐熱性が高いことが好ましい。ブルーイング剤の1%重量減少温度は、 200°C 以上が好ましく、 220°C 以上がより好ましく、

240℃以上がさらに好ましい。

[0057] ポリイミドは可視光短波長域に光吸収があるため、ポリイミド系樹脂を含むフィルムはわずかに黄色く着色しており、一般に黄色度（YI）は0より大きい。透明フィルムがブルーイング剤を含むことにより可視光長波長域の光吸収が増大するため、透過光および反射光のYIが低減し、色相がニュートラル化される。

[0058] ＜紫外線吸収剤＞

透明フィルムは紫外線吸収剤を含むことが好ましい。紫外線吸収剤を含むことにより、耐光性が向上し、紫外線による樹脂の劣化が抑制される傾向がある。紫外線吸収剤としては、トリアジン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ヒドロキシベンゾエート系紫外線吸収剤等が挙げられる。中でも、良好な耐光性が得られることから、トリアジン系紫外線吸収剤またはベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が好ましい。紫外線吸収剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

[0059] ＜透明フィルムの組成＞

上記の通り、透明フィルムは樹脂成分として、ポリイミド系樹脂を含み、さらに他の樹脂を含むことが好ましい。透明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。

[0060] 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、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、30～7

0重量%、35～65重量%または40～60重量%であってもよい。

[0061] 前述のように、フィルムがブルーイング剤を含むことにより、色相がニュートラル化されるが、ブルーイング剤は可視光長波長域の光を吸収するため、ブルーイング剤の量が多いほど、全光線透過率が低減する傾向がある。ポリイミド系樹脂と他の樹脂の混合樹脂フィルムは、ポリイミド系樹脂単独のフィルムに比べて着色が少ない（YIが小さい）。そのため、色相をニュートラル化する（YIを0に近付ける）ために要するブルーイング剤の量が少なく、全光線透過率の低下を抑制し、ディスプレイの視認性を向上できる。

[0062] 透明フィルムにおけるブルーイング剤の含有量（濃度）は、ブルーイング剤の種類（吸光係数）を考慮して、フィルムの黄色度（YI）が0に近い値となるように調整すればよい。ブルーイング剤の含有量は、10ppm以上が好ましく、20ppm以上がより好ましく、30ppm以上、40ppm以上または50ppm以上であってもよい。ブルーイング剤が顔料である場合、ブルーイング剤の含有量は、100ppm以上、150ppm以上または200ppm以上であってもよい。

[0063] ブルーイング剤の量が過度に多い場合は、全光線透過率が低下するとともに、YIが過度に低下して透過光および反射光が青色に着色して視認される場合がある。そのため、透明フィルムにおけるブルーイング剤の含有量は、2000ppm以下が好ましく、1000ppm以下がより好ましく、800ppm以下600ppm以下または500ppm以下であってもよい。ブルーイング剤がアントラキノン系化合物等の有機染料である場合、ブルーイング剤の含有量は、200ppm以下が好ましく、100ppm以下がより好ましく、80ppm以下または60ppm以下であってもよい。

[0064] 透明フィルムにおける紫外線吸収剤の含有量は、樹脂成分の合計100重量部に対して、0.1重量部以上が好ましく、1重量部以上がより好ましく、3重量部以上がさらに好ましく、4重量部以上または5重量部以上であってもよい。紫外線吸収剤の含有量が多いほど、フィルムの耐光性が向上する傾向がある。一方、紫外線吸収剤の含有量の増大に伴って、YIが大きくな

る傾向がある。着色を抑制する観点から、紫外線吸収剤の含有量は、10重量部以下が好ましく、8重量部以下がより好ましく、7重量部以下がさらに好ましく、6重量部以下であってもよい。

[0065] 透明フィルムは、上記の樹脂成分、ブルーイング剤および紫外線吸収剤に加えて、有機または無機の低分子化合物等を含んでいてもよい。透明フィルムは、添加剤として、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。

[0066] 透明フィルムは、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。

[0067] <透明フィルムの作製>

透明フィルムの成形法は特に限定されず、熔融法および溶液法のいずれでもよいが、透明性および均一性に優れるフィルムを作製する観点からは溶液法が好ましい。溶液法では、上記の樹脂成分、ブルーイング剤および紫外線吸収剤を含む溶液を、支持体上に塗布し、溶媒を乾燥除去することにより、フィルムが得られる。

[0068] 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。

[0069] 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。

[0070] 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。

[0071] 樹脂および溶媒に加えて紫外線吸収剤を含む溶液を支持体上に塗布し、溶媒を乾燥除去することにより得られたフィルムは、塗布・乾燥時に支持体と接していた面（支持体面）に紫外線吸収剤が偏在する傾向がある。透明フィルムが厚み方向で紫外線吸収剤の含有量（濃度）に分布を有している場合、紫外線吸収剤の濃度が相対的に高い側の面から紫外線を照射すると、照射面の近傍でより多くの紫外線が吸収されるため、フィルムの厚み方向の内部、および照射面の反対側の面に到達する紫外線の量が小さく、紫外線による樹脂の劣化が抑制される。そのため、透明フィルムが厚み方向で紫外線吸収剤の濃度分布を有している場合は、紫外線吸収剤の濃度が相対的に高い側の面（塗布・乾燥時の支持体側の面）から紫外線を照射した際の耐光性が、紫外線吸収剤の濃度が相対的に低い側の面（塗布・乾燥時の空気面）から紫外線

を照射した際の耐光性よりも良好となる（後述の $\Delta Y I$ が小さくなる）傾向がある。

[0072] 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傾向がある。

[0073] 他の樹脂（ポリイミド系樹脂以外の樹脂）の一例であるアクリル系樹脂のフィルムは、靱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。

[0074] 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、同一箇所では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。

[0075] 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 $\pm 40^{\circ}\text{C}$ 程度であり、 $120\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、 $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ または $180\sim 230^{\circ}\text{C}$ 程度であってもよい。延伸倍率は、 $1\sim 200\%$ 程度であり、 $5\sim 150\%$ 、 $10\sim 120\%$ 、 $20\sim 100\%$ 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。

[0076] 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もよい。延伸倍率に差を設けると、延伸倍率が高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、延伸倍率が高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。

[0077] 透明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。透明フィルムの厚みは、例えば5～300 μm 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、透明フィルムの厚みは20～100 μm が好ましく、25～80 μm 、30～70 μm または35～65 μm であってもよい。ディスプレイのカバーウィンドウ用途としてのフィルムの厚みは、20 μm 以上が好ましい。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。

[0078] <透明フィルムの特性>

透明フィルムは、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。

[0079] 透明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。なお、ポリイミド系樹脂と他の樹脂は必ずしも完全相溶である必要はなく、光学特性に影響を与えない程度に小さなミクロ相分離構造を有していてもよい。ブルーイング剤として、樹脂マトリクスとの相溶性・分散性が高いものを用いることにより、ヘイズの上昇を抑制できる。

[0080] 前述のように、透明フィルムは、全光線透過率が90.0%以上である。

透明フィルムの全光線透過率は、90.3%以上がより好ましく、90.5%以上がさらに好ましく、91.0%以上または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、視認性に優れる傾向がある。

[0081] 透明フィルムの黄色度（YI）は、-1.0以上、1.0以下が好ましく、-0.6～0.8がより好ましく、-0.5～0.5がさらに好ましい。YIが小さいほど黄色味を帯びた着色が少なく、視認性に優れる傾向がある。

[0082] 透明フィルムの全光線透過率（TT：%）と黄色度（YI）は、下記の関係を満たすことが好ましい。

$$YI < 1.44 \times TT - 130$$

[0083] ポリイミド系樹脂フィルムは、わずかに黄色に着色しているが、アクリル系樹脂等との混合樹脂系を採用することにより、ポリイミド系樹脂による光吸収が低減するため、着色を低減し、全光線透過率を高めることが可能となる。一般に、ポリイミド系樹脂は屈折率が高く、空気との界面および他の層との界面での反射率が高いのに対して、混合樹脂系を採用することにより、屈折率が低下し、反射率が小さくなるため、全光線透過率が高められる。

[0084] ポリイミド系樹脂と他の樹脂との混合樹脂系のフィルムは、ポリイミド系樹脂単独のフィルムに比べてYIが小さいものの、依然としてわずかに黄色に着色しており、YIは一般に0より大きく、YIが1.0より大きい場合がある。透明フィルムがブルーイング剤を含むことにより、YIを低減できる。混合樹脂系のフィルムのYIは、ポリイミド系樹脂単独のフィルムのYIよりも低いため、少量のブルーイング剤により、YIを0に近付ける（1.0以下に調整する）ことが可能であり、ブルーイング剤の光吸収に起因する全光線透過率の低下を抑制できる。

[0085] また、ポリイミド系樹脂と他の樹脂との混合樹脂系は、ポリイミド系樹脂単独の場合に比べて耐光性が高いため、紫外線吸収剤の配合量を低減可能である。紫外線吸収剤の含有量が小さいほど、可視光短波長域の光吸収が小さ

く、透明フィルムの Y_I が小さくなる傾向がある。

[0086] 透明フィルムは、カーボンアーク光源により、照射強度 500 W/m^2 、ブラックパネル温度 63°C の条件で、紫外線を48時間照射するカーボンアーク耐光試験による Y_I の増加量 ΔY_{I1} が、5.0以下であることが好ましい。透明フィルムの ΔY_{I1} は、4.0以下がより好ましく、2.0以下がさらに好ましく、1.0以下が特に好ましい。

[0087] 紫外線照射による Y_I の増加は、主にポリイミド系樹脂の光劣化に起因する。そのため、ポリイミド系樹脂と他の樹脂との混合樹脂系では、ポリイミド系樹脂の比率が小さいほど、 Y_I が小さく透明性に優れ、かつ ΔY_I が小さく耐光性に優れる傾向がある。透明フィルムが紫外線吸収剤を含む場合は、紫外線吸収剤が紫外線を吸収するために、ポリイミド系樹脂が吸収する紫外線の量が低減し、 ΔY_I が小さくなる傾向がある。

[0088] 前述のように、透明フィルムに含まれる紫外線吸収剤の含有量が多いほど、耐光性が向上し、 ΔY_I が小さくなる傾向があるが、紫外線吸収剤の含有量の増大に伴って、透明フィルムの Y_I （紫外線を照射する前の黄色度 Y_I 。）が大きくなる傾向がある。透明フィルムが厚み方向で紫外線吸収剤の濃度分布を有している場合は、紫外線吸収剤の濃度が相対的に高い側の面から紫外線を照射した際の Y_I の増加量が、紫外線吸収剤の濃度が相対的に低い側の面から紫外線を照射した際の Y_I の増加量よりも小さくなる傾向がある。

[0089] 透明フィルムは、使用条件によっては、より高い耐光性が要求される場合がある。このような高耐光性が要求される用途において、透明フィルムは、キセノン光源により、波長 $300\text{ nm}\sim 400\text{ nm}$ の紫外線の照射強度 180 W/m^2 、ブラックパネル温度 80°C の条件で、紫外線を200時間照射するキセノン耐光試験による Y_I の増加量 ΔY_{I2} が、5.0以下であることが好ましい。透明フィルムの ΔY_{I2} は、3.0以下がより好ましく、2.0以下がさらに好ましく、1.5以下が特に好ましい。一般に、200時間のキセノン耐光試験による Y_I の増加量 ΔY_{I2} は、48時間のカーボンアーク耐光試験による Y_I の増加量 ΔY_{I1} よりも大きい。

- [0090] キセノン耐光試験では、透明フィルムの樹脂成分の光劣化に加えて、ブルーイング剤の光劣化も黄色度増大の原因となり得る。 $\Delta Y I_2$ を小さくするためには、光照射による変質が生じ難いブルーイング剤を用いることが好ましい。フタロシアニンや群青等の青色顔料は、光劣化が生じ難く、ブルーイング剤を含む透明フィルムの耐光性向上に有用である。
- [0091] ブルーイング剤の光劣化は、キセノン耐光試験前後での、ブルーイング剤の極大波長 λ_{max} における光透過率(%)の変化量 $\Delta T_2 = (\text{耐光試験後の光透過率 } T_2) - (\text{耐光試験前の光透過率 } T_0)$ により評価可能である。 ΔT_2 が小さいほど、ブルーイング剤の光劣化が少なく、耐光性に優れる。 ΔT_2 は、1.0%以下が好ましく、0.5以下がより好ましく、0.4%未満がさらに好ましく、0.3%以下または0.2%以下であってもよい。
- [0092] 透明フィルムの屈折率は1.60以下が好ましい。透明フィルムの屈折率は、1.58以下がより好ましく、1.56以下がさらに好ましく、1.54以下が特に好ましく、1.52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1.60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低屈折率が低いため、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。ポリイミド系樹脂とアクリル系樹脂等の低屈折率樹脂との混合樹脂系を採用することにより、シリカ等の低屈折粒子を用いることなく（または低含有量で）、透明フィルムの屈折率を1.60以下に調整し、全光線透過率を高めることが可能となる。
- [0093] 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、0.01以上、0.02以上、0.03以上ま

たは0.04以上であってもよい。透明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）が、上記範囲であることが好ましい。

[0094] 透明フィルムの引張弾性率は、3.0 GPa以上が好ましく、3.5 GPa以上がより好ましく、4.5 GPa以上がさらに好ましく、5.0 GPa以上、5.5 GPa以上または6.0 GPa以上であってもよい。引張弾性率が大きいほど、機械強度に優れる傾向がある。透明フィルムは、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。

[0095] [積層体]

透明フィルムは、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。

[0096] 透明フィルムの応用形態として、透明フィルムの主面上に、硬化性樹脂の硬化物を含むハードコート層を備えるハードコートフィルムが挙げられる。透明フィルムの主面にハードコート層が設けられていることにより、耐擦傷性および硬度を付与できる。

[0097] ハードコート層は、透明フィルムの一方向の面にのみ設けてもよく、透明フィルムの両面に設けてもよい。透明フィルムが紫外線吸収剤を含み、厚み方向で紫外線吸収剤の濃度分布を有している場合は、紫外線吸収剤の濃度が相対的に高い側の面にハードコート層を設けることにより、ハードコートフィルムにハードコート層側から紫外線を照射した際の透明フィルムの光劣化が抑制され、耐光性が向上する傾向がある。

- [0098] ハードコート層を構成する硬化性樹脂材料は、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。
- [0099] 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。
- [0100] 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号等を開示されており、これらの記載を参照・援用できる。
- [0101] 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。
- [0102] ハードコート層の厚みは、例えば、1～50 μm であり、3～40 μm が好ましく、5～30 μm 、または10～25 μm であってもよい。ハードコート層の厚みが大きいほど、鉛筆硬度が高く、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傾向がある。

[0103] ハートコートフィルムのハードコート層形成面の鉛筆硬度は、3 H以上が好ましく、4 H以上がより好ましく、5 H以上または6 H以上であってもよい。鉛筆硬度が高いほど、外力による傷や凹みが生じ難い。鉛筆硬度が高いほど耐擦傷性に優れ、ディスプレイの最表面に配置されるカバーウィンドウ等の用途にも好適に使用できる。

[0104] 本発明の透明フィルムおよび透明フィルム上にハードコート層等の機能層を備える積層体は、全光線透過率が高く、着色が少ないことから、ディスプレイ材料として使用可能であり、画像表示パネルの表面に設けられるカバーウィンドウや、ディスプレイ用透明基板、タッチパネル用透明基板等として利用できる。特に、透明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は、優れた耐擦傷性を有することから、カバーウィンドウ材料として好適に使用できる。

実施例

[0105] 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。

[0106] [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、窒素雰囲気下で攪拌した。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時間攪拌して反応させ、固形分濃度18重量％のポリアミド酸溶液を得た。

[0107] ポリアミド酸溶液100 gに、イミド化触媒としてピリジン5.5 gを添加し、完全に分散させた後、無水酢酸8 gを添加し、90℃で3時間攪拌した。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）100 g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IPA150 gを添加し、約30分攪拌後、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,

P I 2) を得た。

[0108] 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>

C B D A : 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

6 F D A : 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

T A H M B P : 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

O D P A : 4, 4'-オキシジフタル酸二無水物

<ジアミン>

T F M B : 2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン

D D S : 3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン

[0109] [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

[0110] [透明フィルムの作製]

<実施例 1>

ポリイミド樹脂 1 (P I 1) 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 0.0 mmol/g; 以下「アクリル樹脂」と記載) を、55:45 の重量比で塩化メチレンに溶解させ、固形分濃度 11 重量% の溶液を調製し、樹脂の固形分の合計 100 重量部に対して、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 (ADEKA 製「アデカスタブ LA-31RG」) を、5.6 重量部、アントラキノン系ブルーイング剤 (有本化学工業製「Plast Blue 8590」) を 0.002 重量部

添加し、攪拌した。

[0111] 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た。その後、無アルカリガラス板からフィルムを剥離して、厚み50μmのフィルム1を得た。以下では、フィルムの塗布・乾燥の際に、無アルカリガラス板に接していた面を「支持体面」と記載する場合がある。

[0112] <比較例1, 3>

溶液の調製において、比較例1ではブルーイング剤および紫外線吸収剤を配合せず、比較例3ではブルーイング剤を配合しなかった。これらの変更以外は実施例1と同様にして、厚み50μmのフィルムを得た。

[0113] <実施例2>

塗布厚みを変更したこと以外は実施例1と同様にして、厚み110μmのフィルムを得た。得られたフィルムを、加熱オープン付きの延伸機を用いて、温度215℃で、MD方向を延伸方向として延伸倍率120%（延伸前のフィルムに対してMDの長さが2.20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。

[0114] <実施例3～6、比較例2, 4>

紫外線吸収剤の種類および配合量を表2に示す様に変更したこと以外は実施例2と同様にして、厚み50μmの延伸フィルムを得た。実施例4では、トリアジン系の紫外線吸収剤（BASF製「Tinuvin477」）を用いた。

[0115] <比較例5>

ポリイミド樹脂2（PI2）を塩化メチレンに溶解させ、固形分濃度10重量%の溶液を調製し、トリアジン系の紫外線吸収剤を、樹脂の固形分の100重量部に対して2.0重量部添加し、攪拌した。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、200℃で60分、大気雰囲気下で加熱乾燥して、厚

み50 μ mのフィルム3を得た。

[0116] [透明フィルムの評価]

下記の方法により、実施例1～6および比較例1～5の透明フィルムの屈折率、引張弾性率、全光線透過率、黄色度（YI）およびカーボンアーク試験による耐光性を評価した。

[0117] <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。延伸フィルムは、いずれも延伸方向（MD）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（MD）およびそれと直交する方向（TD）の屈折率を測定した。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。

[0118] <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。

つかみ具間距離：100mm

引張速度：12.5mm/分

測定温度：23℃

[0119] 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、高い方の値をフィルムの引張弾性率とした。延伸フィルムは、いずれも延伸方向（MD）の引張弾性率が、延伸方向と直交する方向（TD）の引張弾性率よりも高い値を示した。

[0120] <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 K7361-1：1999およびJIS K7136：2000に記載の方法により、全

光線透過率およびヘイズを測定した。測定にはD 6 5 光源を用いた。

[0121] <黄色度 (Y I) >

スガ試験機株式会社製分光測色計 S C - P を用いて、J I S K 7 3 7 3 に従って黄色度を測定した。

[0122] <カーボンアーク耐光試験>

フェードメーター（スガ試験機製「U 4 8 H B」）を用い、紫外線：カーボンアーク灯、放射照度：5 0 0 W / m²、ブラックパネル温度：6 3 °C、雨：無しの条件で、フィルムの支持体面側から紫外線を4 8 時間照射した。実施例2のフィルムについては、支持体面からの照射に加えて、支持体面と反対側の面（塗布・乾燥時の空気面）から紫外線を照射する試験も実施した。紫外線照射後に黄色度 Y I₁ を測定し、紫外線照射前の黄色度 Y I₀ との差 $\Delta Y I_1 = Y I_1 - Y I_0$ を算出した。紫外線照射後に黄色度 Y I₁ を測定し、紫外線照射前の黄色度 Y I₀ との差 $\Delta Y I_1 = Y I_1 - Y I_0$ を算出した。

[0123] 実施例1～6および比較例1～5のフィルムの組成および評価結果を表2に示す。表2の組成の数値は、樹脂成分の合計を100とする重量比（重量部）である。

[0124]

[表2]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	
組成	PI 1	55											
	PI 2	-											
	アクリル	45											
	ブルーイング剤	Plast Blue 8590	0.002	0.002	0.002	0.002	0.004	0.006	-	-	-	0.008	0.0062
	紫外線吸収剤	LA-31RG	5.6	5.6	1.8	-	5.6	5.6	-	5.6	5.6	5.6	-
		Tinuvin 477	-	-	-	3.2	-	-	-	-	-	-	2.4
延伸		無	有	有	有	有	有	無	有	無	有	無	
屈折率	MD	1.53	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.53	1.52	1.53	1.52	1.62	
	TD	1.53	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.53	1.56	1.53	1.56	1.62	
引張弾性率(Gpa)		3.9	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	4.0	5.7	3.9	5.7	5.7	
全光線透過率(%)		91.1	91.0	91.1	91.1	90.6	90.2	91.5	91.4	91.4	89.8	88.2	
YI		0.9	0.9	0.4	1.0	0.3	-0.3	0.7	1.8	1.8	-0.9	1.4	
ΔYI ₁		0.8	0.8 (支持体面)	1.7	1.8	0.9	1.0	9.7	0.6	0.6	ND	4.5	

- [0125] ブルーイング剤および紫外線吸収剤を含む実施例 1～6 のフィルムは、全光線透過率が 90 % 以上であり透明性が高く、 YI が 1.0 以下であり着色が少なく、 ΔYI が 1.8 以下であり優れた耐光性を示した。実施例 1～6 のフィルムを、白色紙上に載置し、目視にて着色の有無を確認したところ、いずれも白色からの変化はわずかであった。
- [0126] ブルーイング剤および紫外線吸収剤のいずれも含まない比較例 1 のフィルムは、実施例 1 よりも全光線透過率が高く、 YI が小さく、優れた透明性を有していたが、紫外線吸収剤を含まないために、耐光性に劣っており、大きな ΔYI を示した。
- [0127] 紫外線吸収剤を含み、ブルーイング剤を含まない比較例 2, 3 のフィルムは、比較例 1 と同等の高い全光線透過率を示したが、 YI が大きく、白色紙上に載置して目視にて着色の有無を確認したところ、黄色く着色して視認された。ブルーイング剤の量が 80 ppm である比較例 4 は、比較例 2, 3 と比べて YI が低減していたが、全光線透過率が 90 % を下回っていた。比較例 4 のフィルムを白色紙上に載置して目視にて着色の有無を確認したところ、青く着色して視認された。
- [0128] 実施例 2, 5, 6 と比較例 3, 4 の対比から、ブルーイング剤の量が多いほど、 YI が小さくなるとともに、全光線透過率が低下する傾向があることが分かる。
- [0129] 実施例 2, 3 の対比から、紫外線吸収剤の量が多いほど、 YI が大きくなる反面、 ΔYI が小さく、耐光性が向上する傾向があることが分かる。実施例 2 のフィルムに支持体面側から紫外線を照射した際の ΔYI は、空気面側から紫外線を照射した場合の ΔYI よりも小さな値であった。溶液法で形成したフィルムは、支持体面側に紫外線吸収剤が偏在しているために、支持体面側から紫外線を照射した場合は、紫外線吸収剤による紫外線の吸収量が多く、樹脂に吸収される紫外線が相対的に少なくなり、空気面側から紫外線を照射した場合に比べて、紫外線による樹脂の劣化が抑制され、 ΔYI が低減すると考えられる。

[0130] ポリイミド単独の比較例5のフィルムは、屈折率が1.60を超えており、全光線透過率が低く、透明性に劣っていた。また、比較例5では、実施例4と比較して紫外線吸収剤の量を低減することにより着色を抑制しているため、耐光性に劣っており、大きな ΔYI を示した。

[0131] 以上の結果から、透明フィルムとして、ポリイミド系樹脂と他の樹脂（アクリル系樹脂）の混合樹脂フィルムを用いることにより、透明フィルムの YI が低減するとともに、屈折率が低下するために全光線透過率が高くなり、ブルーイング剤を添加することにより、 YI をさらに低減できることが分かる。

[0132] 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に比べて YI が小さいため、ブルーイング剤の使用量を低減できることも、全光線透過率の向上に寄与している。また、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に比べてポリイミド系樹脂の比率が低いため、紫外線吸収剤の量が少ない場合でも優れた耐光性を実現可能である。紫外線吸収剤の量が少ないことにより、紫外線吸収剤による可視光短波長域の光吸収を低減できることも、全光線透過率の向上および YI の低減（色相のニュートラル化）に寄与していると考えられる。

[0133] [ハードコートフィルムの作製]

<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「Omni-rad184」）、および0.25重量部のポリエーテル変性シリコン系レベリング剤（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。

[0134] <シロキサン系ハードコート組成物>

温度計、攪拌装置、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

オーマンス・マテリアルズ製「SILQUEST A-186」) 66.5 g (270 mmol)、および1-メトキシ-2-プロパノール (PGME) 16.5 gを仕込み、均一に攪拌した。この混合液に、触媒としての塩化マグネシウム0.039 g (0.405 mmol)を、水9.7 g (539 mmol)とメタノール5.8 gとの混合液に溶解した溶液を、5分かけて滴下し、均一になるまで攪拌した。その後、80℃に昇温し、攪拌しながら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。

[0135] 東ソー製のGPC装置「HLC-8220GPC」(カラム:TSK gel GMH_{XL}×2本、TSK gel G3000H_{XL}, TSK gel 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、重アセトンを経過した溶媒として測定した¹H-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。

[0136] 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。

[0137] <実施例11>

実施例2で作製したフィルム (ブルーイング剤の含有量:20ppm)の支持体面上に、アクリル系ハードコート組成物を乾燥膜厚が10μm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/cm²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10μm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。

[0138] <実施例 1 2>

実施例 2 で作製したフィルムの支持体面上に、シロキサン系ハードコート組成物を乾燥膜厚が $10\ \mu\text{m}$ となるようにコーターで塗布し、 120°C で溶媒を除去した。その後、大気雰囲気下で、高圧水銀ランプを用いて、積算光量が $1950\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 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 $10\ \mu\text{m}$ 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。

[0139] <実施例 1 3>

実施例 2 で作製したフィルムに代えて実施例 6 で作製したフィルム（ブルーイング剤の含有量： $60\ \text{ppm}$ ）を用いたこと以外は、実施例 1 1 と同様にして、厚み $10\ \mu\text{m}$ 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。

[0140] <実施例 1 4>

ハードコート層の厚みを $5\ \mu\text{m}$ に変更したこと以外は実施例 1 3 と同様にして、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。

[0141] <実施例 1 5>

実施例 2 で作製したフィルムに代えて実施例 6 で作製したフィルムを用いたこと以外は、実施例 1 2 と同様にして、厚み $10\ \mu\text{m}$ 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。

[0142] <実施例 1 6>

ハードコート層の厚みを $20\ \mu\text{m}$ に変更したこと以外は実施例 1 5 と同様にして、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。

[0143] [ハードコートフィルムの評価]

実施例 1 1 ～ 1 6 のハードコートフィルムについて、上記と同様に、全光線透過率、黄色度（YI）およびカーボンアーク試験による耐光性を評価した。また、JIS K 5600 に従い、 $750\ \text{g}$ の荷重にて、ハードコート層表面の鉛筆硬度を評価した。

[0144] 実施例 1 1 ～ 1 6 のハードコートフィルムの構成および評価結果を、ハードコート層を備えていない実施例 2, 6 のフィルムの評価結果とともに表 3 に示す。

[0145]

[表3]

		実施例 2	実施例 1 1	実施例 1 2	実施例 6	実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5	実施例 1 6	
透明 フィルム 組成	PI 1	55								
	アクリル	45								
	ブルーイング剤	0.002		0.006						
	紫外線吸収剤	5.6								
ハード コート層	硬化性樹脂	／	アクリル	シロキサン		／	アクリル	アクリル	シロキサン	シロキサン
	厚み (μm)		10	10	10		5	10	20	
全光線透過率(%)		91.0	91.2	91.1	90.2	90.2	90.2	90.2	90.0	
YI		0.9	1.0	1.1	-0.3	0.1	-0.1	0.2	0.4	
ΔYI		0.8	0.8	0.9	1.0	1.1	0.9	1.2	1.3	
鉛筆硬度		ND	4H	4H	ND	4H	4H	4H	6H	

[0146] 実施例 1 1, 1 2 のハードコートフィルムは、実施例 2 の透明フィルムに比べて Y I がわずかに大きくなっていたが、実施例 2 よりも高い全光線透過率を示し、実施例 2 と同等の耐光性を有していた。実施例 6 と実施例 1 3 ~ 1 6 の対比においても同様の傾向がみられた。

[0147] [ブルーイング剤の検討]

<実施例 2 1 ~ 2 9>

ブルーイング剤の種類および配合量（樹脂成分の合計 1 0 0 重量部に対する重量比）を表 4 に示すように変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、厚み 5 0 μ m のフィルムを得た。「P l a s t B l u e 8 5 9 0」、
「P l a s t B l u e 8 5 8 0」、「P l a s t V i o l e t 8 8 4 0」、
「P l a s t B l u e 8 5 2 0」および「P l a s t B l u e 8 5 1 6」は、いずれも有本化学工業製のアントラキノ系染料である。「F S B l u e 1 5 5 6」は、有本化学工業製の青色染料（ディスパーズブルー 3 5 4 : 2 - [4 - (ジヘキシルアミノ) - 2 - メチルベンジリデン] - 3 - (ジシアノメチレン) - 2, 3 - ジヒドロベンゾ [b] チオフェン 1, 1 - ジオキシド) である。「E T 4 B 4 0 3」（大日精化工業製）および「B L - G 2 0 7」（山陽色素製）は、フタロシアニン系顔料であり、「U l t r a m a r i n e B l u e 5 1」（H o l l i d a y P i g m e n t s 製）は群青（無機顔料）である。

[0148] [評価]

実施例 2 1 ~ 2 9 のフィルムについて、上記と同様に、全光線透過率、ヘイズおよび黄色度（Y I）を評価した。また、耐光性に関して、下記の評価を実施した。

[0149] <透過スペクトル>

紫外可視近赤外分光光度計（日本分光製「V - 7 7 0」）により、波長 3 5 0 ~ 8 5 0 n m の範囲の透過スペクトルを測定し、波長 5 0 0 ~ 7 0 0 n m の範囲（ブルーイング剤の吸収帯）において透過率が極小となる波長（吸収極大波長） λ_{max} 、および吸収極大波長における透過率 T_0 を求めた。5 0

0～700nmの範囲に複数の吸収極大が存在する場合は、最も短波長の吸収極大波長を λ_{max} とした。

[0150] <キセノン耐光試験>

キセノンウェザーメーター（スガ試験機製「SX-75」）を用い、紫外線：キセノン光源、紫外線（波長300nm～400nm）放射照度：180W/m²、ブラックパネル温度80℃、雨：無しの条件で、フィルムの支持体面側から200時間の照射を行った。紫外線照射後に、黄色度の測定および透過スペクトルの測定を行い、紫外線照射前後の黄色度の変化量 $\Delta Y_{I_2} = Y_{I_2} - Y_{I_0}$ 、および λ_{max} における透過率の変化量 $\Delta T_2 = T_2 - T_0$ を算出した。

[0151] 実施例21～29のフィルムのブルーイング剤の種類および配合量、ならびに評価結果を表4に示す。

[0152]

[表4]

ブルーイング剤	種類	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29
		量								
ヘイズ		0.5	0.6	0.9	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2
	全光線透過率(%)	90.2	90.2	90.1	90.5	90.3	90.1	90.3	90.1	88.7
YI		-0.7	-0.3	-0.4	0.1	-0.1	0.2	0.1	-0.6	-3.1
ΔYI_2		1.4	1.4	1.4	2.0	2.1	1.7	1.8	2.7	4.6
$\lambda_{\max}$ (nm)		629	604	565	589	589	578	580	600	614
T ₀ (%)		88.9	89.4	89.7	89.9	89.6	89.7	89.9	89.0	85.7
T ₂ (%)		89.0	89.5	89.7	90.4	90.4	90.1	90.3	90.5	89.8
ΔT_2		0.1	0.1	0.0	0.5	0.8	0.4	0.4	1.5	4.1

[0153] 顔料系のブルーイング剤を用いた実施例21～23は、カーボンアーク試験よりも過酷なキセノン耐光試験後の黄色度の変化 ΔYI_2 が、染料系のブル

ーイング剤を用いた実施例 24～29 の $\Delta Y I_2$ よりも小さく、優れた耐光性を示した。実施例 21～23 は、実施例 24～29 に比べて、ブルーイング剤の吸収極大波長の透過率変化 ΔT_2 が小さく、キセノン耐光試験でのブルーイング剤の劣化が抑制されているために、優れた耐光性を示したと考えられる。

[0154] 一方、実施例 24～29 は、実施例 21～23 よりもヘイズが低く、染料系のブルーイング剤は透明性の観点で優れていることが分かる。ブルーイング剤としてアントラキノン系染料を用いた実施例 24～28 は、実施例 29 と比べて $\Delta Y I_2$ および ΔT_2 が小さいことから、染料の中ではアントラキノン系染料が高い耐光性を有することが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリイミド系樹脂およびブルーイング剤を含み、全光線透過率が90%以上である、透明フィルム。
- [請求項2] ポリイミド系樹脂と、ポリイミド系樹脂以外の樹脂を含む、請求項1に記載の透明フィルム。
- [請求項3] ポリイミド系樹脂およびアクリル系樹脂を含む、請求項1に記載の透明フィルム。
- [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に記載の透明フィルム。
- [請求項5] ポリイミド系樹脂とアクリル系樹脂の合計100重量部に対するアクリル系樹脂の量が2～98重量部である、請求項3または4に記載のフィルム。
- [請求項6] さらに、紫外線吸収剤を含み、黄色度が－1.0以上1.0以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の透明フィルム。
- [請求項7] 樹脂成分の合計100重量部に対する前記紫外線吸収剤の含有量が1重量部以上である、請求項6に記載の透明フィルム。
- [請求項8] 前記ブルーイング剤が、アントラキノン系化合物である、請求項1～4のいずれか1項に記載の透明フィルム。
- [請求項9] 前記ブルーイング剤が、フタロシアニン系化合物および群青からなる群から選択される1種以上の顔料である、請求項1～4のいずれか1項に記載の透明フィルム。
- [請求項10] 前記ブルーイング剤の含有量が20ppm以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の透明フィルム。
- [請求項11] 屈折率が1.60以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の透明フィルム。
- [請求項12] 樹脂成分の合計100重量部に対するケイ素酸化物の量が5重量部以下である、請求項11に記載の透明フィルム。
- [請求項13] 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み、

前記テトラカルボン酸二無水物として、脂環式テトラカルボン酸二無水物およびフッ素含有芳香族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 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の透明フィルム。

[請求項14] 厚みが 20 μm 以上である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の透明フィルム。

[請求項15] 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の透明フィルムの主面上にハードコート層を備える、ハードコートフィルム。

[請求項16] 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のフィルムを含むディスプレイ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/046494

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 5/18(2006.01)i; *B32B 27/30*(2006.01)i; *B32B 27/34*(2006.01)i; *C08G 73/10*(2006.01)i; *C08J 7/046*(2020.01)i;
C08L 33/10(2006.01)i; *C08L 79/08*(2006.01)i
 FI: C08J5/18 CFG; C08J7/046 CEY; B32B27/34; B32B27/30 A; C08L79/08; C08L33/10; C08G73/10

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)

C08J5/18; B32B27/30; B32B27/34; C08G73/10; C08J7/046; C08L33/10; C08L79/08

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-123319 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 09 August 2018 (2018-08-09) entire document, in particular, claims, paragraphs [0002]-[0007], [0016], [0032]-[0082], [0114]-[0141]	1, 6-16
Y		2-5
X	WO 2018/135433 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 26 July 2018 (2018-07-26) entire document, in particular, claims, paragraphs [0018], [0019], [0028]-[0065], [0078]- [0088], [0096], [0097], [0107]-[0141]	1, 6-16
X	JP 2020-098337 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 25 June 2020 (2020-06-25) entire document, in particular, claims, paragraphs [0030]-[0071], [0091]-[0105], [0142], [0143], [0232]-[0248]	1, 10, 12-16
Y	KR 10-2016-0097638 A (LG CHEM, LTD.) 18 August 2016 (2016-08-18) entire document, in particular, claims, paragraphs [0002]-[0008], [0015], [0074]-[0080], [0090]-[0097], [0109]	2-5



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

13 March 2024

Date of mailing of the international search report

26 March 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/046494**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-072246 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 09 May 2016 (2016-05-09) entire document	1-16
A	JP 2021-073506 A (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) 13 May 2021 (2021-05-13) entire document	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/046494

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
JP	2018-123319	A	09 August 2018	CN	108373543	A
				KR	10-2018-0089860	A
				TW	201833225	A
WO	2018/135433	A1	26 July 2018	JP	2018-119133	A
				CN	110199210	A
				KR	10-2019-0109453	A
				TW	201840651	A
JP	2020-098337	A	25 June 2020	JP	6683882	B1
KR	10-2016-0097638	A	18 August 2016	(Family: none)		
JP	2016-072246	A	09 May 2016	US	2017/0309844	A1
				entire document		
				TW	201612012	A
				KR	10-2017-0066340	A
				CN	107073914	A
				SG	11201702467Q	A
JP	2021-073506	A	13 May 2021	US	2018/0024592	A1
				entire document		
				KR	10-2018-0010694	A
				CN	107641348	A
				TW	201829567	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 5/18(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; B32B 27/34(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i; C08J 7/046(2020.01)i; C08L 33/10(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i FI: C08J5/18 CFG; C08J7/046 CEY; B32B27/34; B32B27/30 A; C08L79/08; C08L33/10; C08G73/10		
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）） C08J5/18; B32B27/30; B32B27/34; C08G73/10; C08J7/046; C08L33/10; C08L79/08 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）		
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 2018-123319 A（住友化学株式会社）09.08.2018（2018-08-09） 文献全体、特に特許請求の範囲、段落0002-0007、0016、0032-0082、0114-0141	1,6-16
Y		2-5
X	WO 2018/135433 A1（住友化学株式会社）26.07.2018（2018-07-26） 文献全体、特に請求の範囲、段落[0018]-[0019]、[0028]-[0065]、[0078]-[0088]、[0096]-[0097]、[0107]-[0141]	1,6-16
X	JP 2020-098337 A（住友化学株式会社）25.06.2020（2020-06-25） 文献全体、特に特許請求の範囲、段落0030-0071、0091-0105、0142-0143、0232-0248	1,10,12-16
Y	KR 10-2016-0097638 A（LG CHEM, LTD.）18.08.2016（2016-08-18） 文献全体、特に特許請求の範囲、段落[0002]-[0008]、[0015]、[0074]-[0080]、[0090]-[0097]、[0109]	2-5
☒ 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 13. 03. 2024		国際調査報告の発送日 26. 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） 大村 博一 4F 3973 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
A	JP 2016-072246 A (東レ株式会社) 09.05.2016 (2016 - 05 - 09) 文献全体	1-16
A	JP 2021-073506 A (東友ファインケム株式会社) 13.05.2021 (2021 - 05 - 13) 文献全体	1-16

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/JP2023/046494

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2018-123319	A	09.08.2018	CN	108373543	A	
				KR	10-2018-0089860	A	
				TW	201833225	A	

WO	2018/135433	A1	26.07.2018	JP	2018-119133	A	
				CN	110199210	A	
				KR	10-2019-0109453	A	
				TW	201840651	A	

JP	2020-098337	A	25.06.2020	JP	6683882	B1	
KR	10-2016-0097638	A	18.08.2016	(ファミリーなし)			

JP	2016-072246	A	09.05.2016	US	2017/0309844	A1	
				文献全体			
				TW	201612012	A	
				KR	10-2017-0066340	A	
				CN	107073914	A	
				SG	11201702467Q	A	

JP	2021-073506	A	13.05.2021	US	2018/0024592	A1	
				文献全体			
				KR	10-2018-0010694	A	
				CN	107641348	A	
				TW	201829567	A	
