

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112051628 A

(43) 申请公布日 2020.12.08

(21) 申请号 202011007695.8

G02B 5/22 (2006.01)

(22) 申请日 2017.05.05

C08L 79/08 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08K 3/36 (2006.01)

2016-094596 2016.05.10 JP

C08J 5/18 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

201710312240.9 2017.05.05

(71) 申请人 住友化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 池内淳一 岸田明子

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限

公司 11227

代理人 金世煜 赵青

(51) Int.Cl.

G02B 1/04 (2006.01)

G02B 5/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

光学膜和使用光学膜的光学构件

(57) 摘要

本发明提供一种能够降低黄色度的光学膜。本发明所涉及的光学膜是如下的光学膜：对于满足以下的(1)和(2)的凹陷而言，光学膜的单面和其背面的每 $10000 \mu\text{m}^2$ 的个数之和为4个以下。(1)凹陷的深度为200nm以上。(2)存在于凹陷的200nm以上的深度的部分的直径为 $0.7 \mu\text{m}$ 以上。

1. 一种光学膜,对于满足以下的(1)和(2)的凹陷而言,光学膜的单面和其背面的每 $10000\mu\text{m}^2$ 的个数之和为4个以下,
  - (1) 凹陷的深度为 $200\text{nm}$ 以上,
  - (2) 存在于凹陷的 $200\text{nm}$ 以上的深度的部分的直径为 $0.7\mu\text{m}$ 以上。
2. 一种光学膜,对于满足以下的(1)和(2)的凹陷而言,在光学膜的单面和其背面的至少一侧的面,每 $10000\mu\text{m}^2$ 为0.1个以下,
  - (1) 凹陷的深度为 $200\text{nm}$ 以上,
  - (2) 存在于凹陷的 $200\text{nm}$ 以上的深度的部分的直径为 $0.7\mu\text{m}$ 以上。
3. 如权利要求1或2所述的光学膜,其中,折射率为 $1.45\sim1.70$ 。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的光学膜,含有聚酰亚胺系高分子。
5. 如权利要求1~4中任一项所述的光学膜,其中,依据JIS K 7136:2000的总光线透射率为85%以上。
6. 一种柔性设备的光学构件,使用权利要求1~5中任一项所述的光学膜。
7. 一种柔性设备的前面板,使用权利要求1~5中任一项所述的光学膜。

## 光学膜和使用光学膜的光学构件

[0001] 本申请为专利申请201710312240.9(申请日:2017年05月05日,发明创造名称:光学膜和使用光学膜的光学构件)的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及光学膜和使用该光学膜的光学构件。

### 背景技术

[0003] 以往,使用玻璃作为太阳能电池、显示器等各种显示构件的材料。然而,玻璃存在容易破裂、较重这样的缺点,并且对于近年来的显示器的薄型化和轻量化、柔性化而言,不具有充分的材质。因此,作为替代玻璃的柔性设备的透明构件,研究了各种膜(专利文献1)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2009—215412号公报

### 发明内容

[0007] 本发明人等对应用聚酰亚胺膜等透明树脂膜作为替代玻璃的柔性设备的透明构件的情况进行了研究。

[0008] 然而,以往的聚酰亚胺系树脂膜多发黄,从外观的观点考虑,在许多情况下不适于柔性设备的前面板等透明构件。

[0009] 本发明是鉴于上述课题而完成的,其目的在于提供一种能够降低黄色度的柔性设备的透明构件。

[0010] 本发明所涉及的光学膜的一方案为一种光学膜,对于满足以下的(1)和(2)的凹陷而言,光学膜的单面和其背面的每 $10000\mu\text{m}^2$ 的个数的之为4个以下。

[0011] (1)凹陷的深度为200nm以上。

[0012] (2)存在于凹陷的200nm以上的深度的部分的直径为 $0.7\mu\text{m}$ 以上。

[0013] 另外,本发明所涉及的光学膜的另一方案为一种光学膜,对于满足以下的(1)和(2)的凹陷而言,在至少光学膜的单面和其背面的至少一侧的面,每 $10000\mu\text{m}^2$ 为0.1个以下。

[0014] (1)凹陷的深度为200nm以上。

[0015] (2)存在于凹陷的200nm以上的深度的部分的直径为 $0.7\mu\text{m}$ 以上。

[0016] 根据本发明,能够减少黄色度。

[0017] 在此,上述膜的折射率优选为1.45~1.70。

[0018] 另外,若上述膜含有聚酰亚胺系高分子,则存在容易得到柔性、韧性等适合作为前面板的物性的趋势。

[0019] 另外,上述膜优选依据JIS K 7136:2000的总光线透射率为85%以上。

[0020] 另外,上述膜可以用作柔性设备的前面板等光学构件。

[0021] 根据本发明,能够提供一种黄色度低的光学膜。

## 具体实施方式

[0022] 对于本实施方式所涉及的光学膜,光学膜的单面和其背面的深度为200nm以上的部分的直径为0.7μm以上的凹陷的个数的两面之和以两面合计计每20000μm<sup>2</sup>为4个以下。凹陷的个数的两面之和优选为1个以下,进一步优选为0.5个以下。

[0023] 进而,本实施方式所涉及的光学膜优选深度为200nm以上的部分的直径为0.7μm以上的凹陷在光学膜的单面和其背面的至少一侧的面,每10000μm<sup>2</sup>的面积为0.1个以下。在此,所谓光学膜的单面,例如在将光学膜应用于柔性设备时,可以举出成为可视侧或背面侧的面。

[0024] 上述部分的深度的上限为2μm。另一方面,上述部分的直径的上限为30μm。应予说明,上述部分的直径是指从与表面或背面垂直的方向看的上述部分的外切圆的直径。

[0025] 光学膜的表面(光学膜的单面和其背面)的凹陷的个数密度的评价方法如下所述。

[0026] 使用光干涉膜厚计(株式会社菱化系统社制的Micromap(MM557N-M100型))进行聚酰亚胺系高分子膜两面的凹凸的观察。装置的设定值如下。观察范围设为467.96μm×351.26μm,面内分辨率为0.73μm/pix。图像使表面的平坦部分为Z=0、使其成为Z范围-1717.61nm~406.278nm、截止值5μm、680×480像素的位图文件地进行测定。

[0027] <Optics Setup>

[0028] Wavelength: 530white

[0029] Objective:X10

[0030] Body Tubes:1X Body

[0031] Relay Lens:NoRelay

[0032] Camera: SONY XC-ST30 1/3"

[0033] <Measurement Setup>

[0034] Field X:640

[0035] Field Y:480

[0036] Sampling X:1

[0037] Sampling Y:1

[0038] Mode:Wave

[0039] Z:-10~10μm

[0040] 有关得到的凹凸的图像文件使用图像处理软件“Image J”通过以下的步骤进行解析,对凹陷的数量进行计数。

[0041] (1) 转换为8位灰度。

[0042] (2) 以阈值182进行2值化(各像素中,0~182为黑色,183~256为白色)。

[0043] (3) 将(2)的处理中变黑的位置定义为凹陷,利用AnalyzeParticles对其数量进行计数。

[0044] (4) 将所计数的凹陷的数量通过下式转换为每10000μm<sup>2</sup>的个数密度。

[0045] (每10000μm<sup>2</sup>的凹陷的数量) = ((3)的计数值) × 10000 ÷ 164375.6

[0046] 通过上述(3)所计数的凹陷分别具有成为202nm以上的深度的部分,对于该部分的外切圆的直径成为0.73μm以上的凹陷。

[0047] 若膜表面为上述形状,则即使光学膜由相同的原料形成,也能够得到进一步抑制

黄色度的变化的光学膜。因此,即使在光学膜由根据原料的性质、杂质、加工条件等而容易带有黄色感的聚酰亚胺系树脂构成的情况下,也能够得到抑制了黄色度的透明构件。

[0048] 上述光学膜的折射率通常为1.45~1.70,优选为1.50~1.66。

[0049] 上述化学膜依照JIS K 7136:2000的总光线透射率通常为85%以上,优选为90%以上。

[0050] 上述光学膜依照JIS K 7136:2000的雾度可以为1以下,也可以为0.9以下。

[0051] 光学膜的厚度可根据柔性显示器的种类等而适当调整,通常为10μm~500μm,优选为15μm~200μm,更优选为20μm~100μm。

[0052] (膜的材质)

[0053] (透明树脂)

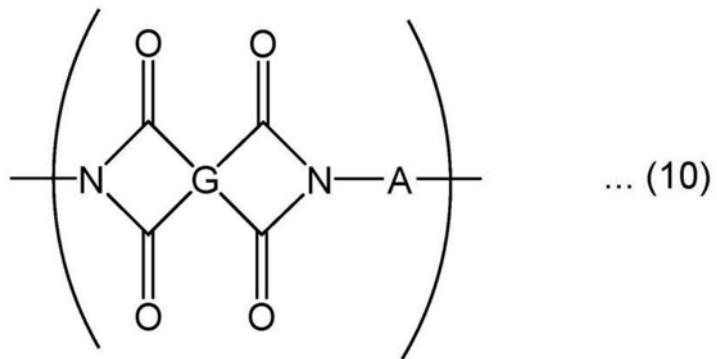
[0054] 上述光学膜包含透明树脂。透明树脂的例子为聚酰亚胺系高分子、三乙酰纤维素(TAC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、环烯烃聚合物(COP)、丙烯酸树脂、聚碳酸酯树脂等。上述透明树脂中,从耐热性、柔性、刚性优异的方面出发,聚酰亚胺系高分子较为适合。

[0055] (聚酰亚胺系高分子)

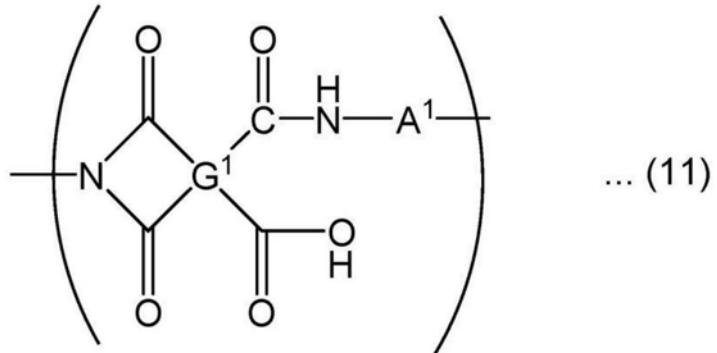
[0056] 在本说明书中,聚酰亚胺是指含有包含酰亚胺基的重复结构单元的聚合物,聚酰胺是指含有包含酰胺基的重复结构单元的聚合物。聚酰亚胺系高分子是指含有聚酰亚胺以及包含酰亚胺基和酰胺基这两者的重复结构单元的聚合物。

[0057] 本实施方式所涉及的聚酰亚胺系高分子可以将后述的四羧酸化合物和二胺化合物作为主要原料进行制造,具有下述式(10)所示的重复结构单元。在此,G为4价的有机基团,A为2价的有机基团。也可以包含G和/或A不同的2种以上的式(10)所示的结构。

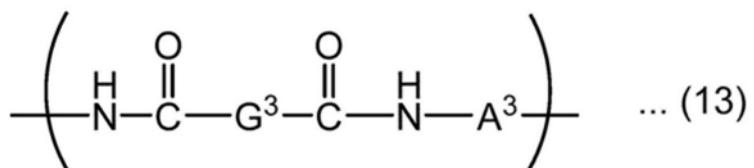
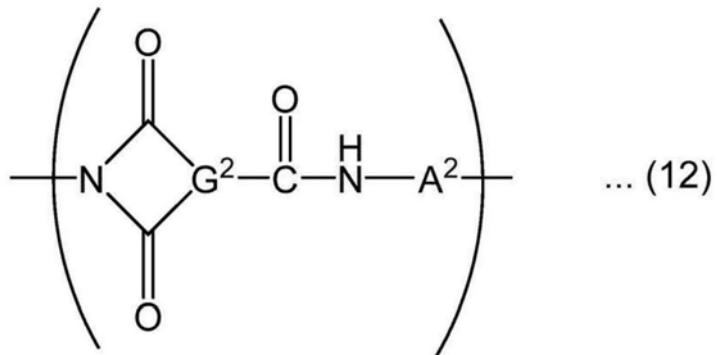
[0058] 另外,本实施方式所涉及的聚酰亚胺系高分子可以在不损害得到的聚酰亚胺系高分子膜的各种物性的范围内包含式(11)、式(12)、式(13)所示的结构。



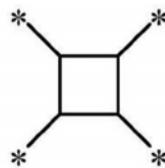
[0059]



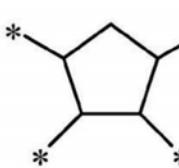
[0060]



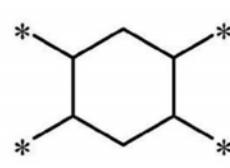
[0061] G和G<sup>1</sup>为4价的有机基团,优选为可以被烃基(例如,碳原子数1~8的烃基)或经氟取代的烃基(例如,碳原子数1~8的烃基)取代的有机基团(例如,碳原子数1~8的烃基),可例示以下的式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)、式(26)、式(27)、式(28)或式(29)所示的基团以及4价的碳原子数6以下的链式烃基。式中的\*表示连接键,Z表示单键、-0-、-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-Ar-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-O-Ar-O-、-Ar-O-Ar-、-Ar-CH<sub>2</sub>-Ar-、-Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Ar-或-Ar-SO<sub>2</sub>-Ar-。Ar表示可以被氟原子取代的碳原子数6~20的亚芳基,作为具体例,可举出亚苯基、亚萘基、具有芴环的基团。从容易抑制得到的膜的黄色度的方面考虑,其中,优选式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)、式(26)或式(27)所示的基团。



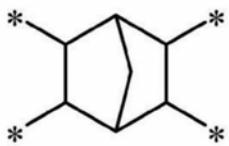
(20)



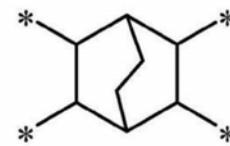
(21)



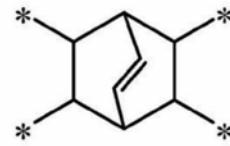
(22)



(23)

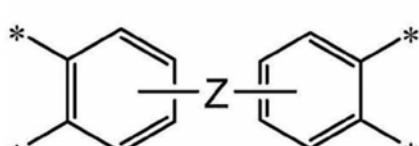


(24)

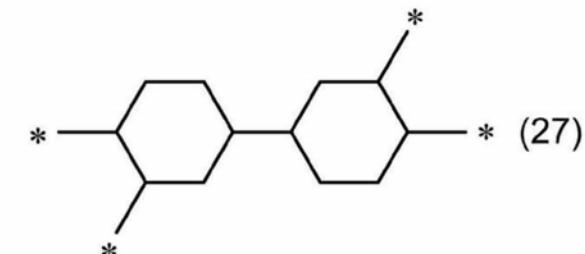


(25)

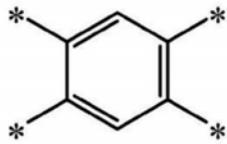
[0062]



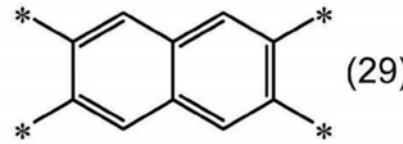
(26)



(27)



(28)



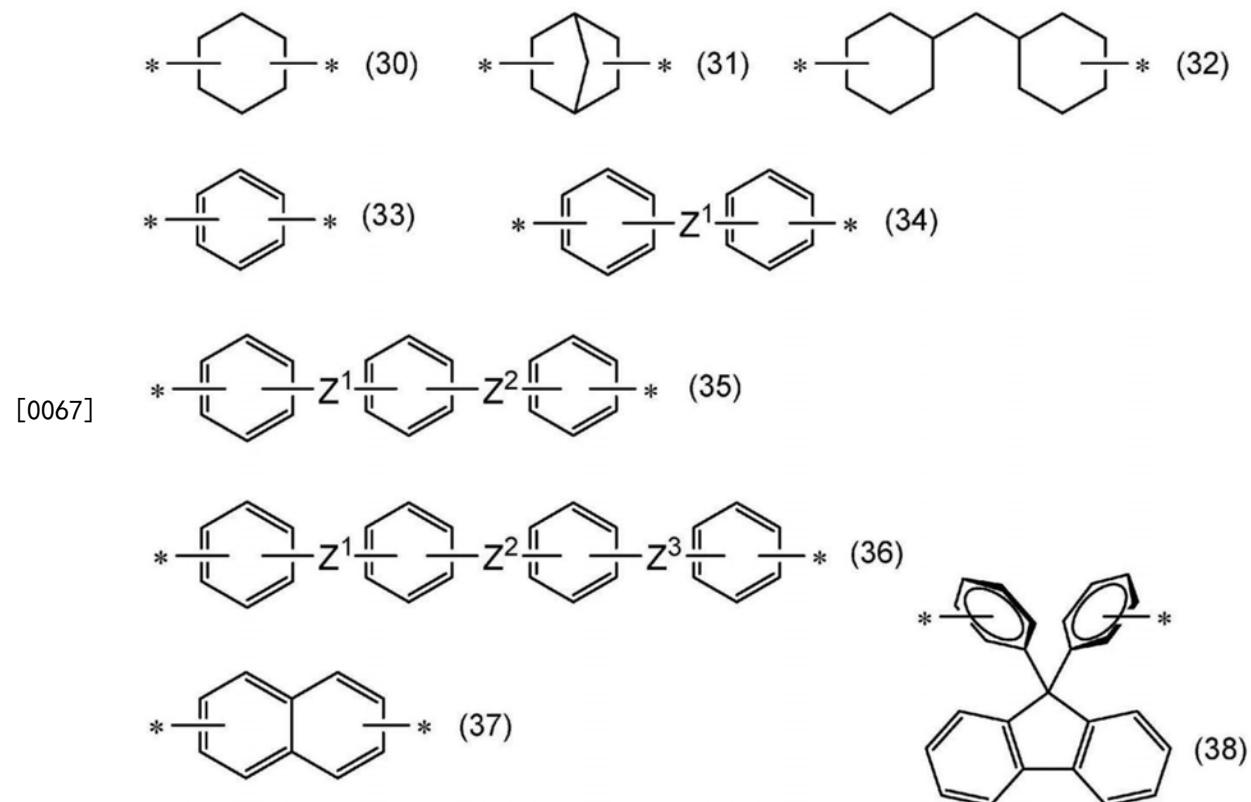
(29)

[0063]  $G^2$ 为3价的有机基团,优选为可以被烃基或经氟取代的烃基取代的有机基团,可例示上述的式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)、式(26)、式(27)、式(28)或式(29)所示的基团的连接键中的任一个取代为氢原子的基团以及3价的碳原子数6以下的链式烃基。

[0064]  $G^3$ 为2价的有机基团,优选为可以被烃基(例如,碳原子数1~8的烃基)或经氟取代的烃基(例如,碳原子数1~8的烃基)取代的有机基团(例如,碳原子数1~8的烃基),可例示上述的式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)、式(26)、式(27)、式(28)或式(29)所示的基团的连接键中未邻接的2个取代为氢原子的基团以及碳原子数6以下的链式烃基。

[0065]  $A$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 均为2价的有机基团,优选为可以被烃基(例如,碳原子数1~8的烃基)或经氟取代的烃基(例如,碳原子数1~8的烃基)取代的有机基团(例如,碳原子数1~8的烃基),可例示以下的式(30)、式(31)、式(32)、式(33)、式(34)、式(35)、式(36)、式(37)或式(38)所示的基团;将它们用甲基、氟基、氯基或三氟甲基取代而成的基团以及碳原子数6以下的链式烃基。

[0066] 式中的\*表示连接键, $Z^1$ 、 $Z^2$ 和 $Z^3$ 各自独立地表示单键、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-$  $CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-CO-$ 。1个例子是 $Z^1$ 和 $Z^3$ 为 $-O-$ 且 $Z^2$ 为 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 或 $-SO_2-$ 。 $Z^1$ 和 $Z^2$ 以及 $Z^2$ 和 $Z^3$ 分别优选相对于各环为间位或对位。



[0068] 本实施方式所涉及的聚酰胺为以上述式(13)所示的重复结构单元为主的聚合物。优选的例子和具体例与聚酰亚胺系高分子中的G<sup>3</sup>和A<sup>3</sup>相同。也可以包含G<sup>3</sup>和/或A<sup>3</sup>不同的2种以上的式(13)所示的结构。

[0069] 聚酰亚胺系高分子例如可以通过二胺与四羧酸化合物(四羧酸二酐等)的缩聚而得到,例如可以通过日本特开2006-199945号公报或日本特开2008-163107号公报所记载的方法而合成。作为聚酰亚胺的市售品,可举出三菱瓦斯化学株式会社制的Neoprime等。

[0070] 作为聚酰亚胺的合成中使用的四羧酸化合物,可举出芳香族四羧酸二酐等芳香族四羧酸化合物和脂肪族四羧酸二酐等脂肪族四羧酸化合物。四羧酸化合物可以单独使用,也可以并用2种以上。四羧酸化合物除二酐以外,也可以是酰氯化合物等四羧酸化合物类似物。

[0071] 作为芳香族四羧酸二酐的具体例,可举出4,4'—氧二邻苯二甲酸二酐、3,3',4,4'—二苯甲酮四羧酸二酐、2,2',3,3'—二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'—联苯四羧酸二酐、2,2',3,3'—联苯四羧酸二酐、3,3',4,4'—二苯基砜四羧酸二酐、2,2—双(3,4—二羧基苯基)丙烷二酐、2,2—双(2,3—二羧基苯基)丙烷二酐、2,2—双(3,4—二羧基苯基)丙烷二酐、4,4'—(六氟异丙基)二邻苯二甲酸二酐、1,2—双(2,3—二羧基苯基)乙烷二酐、1,1—双(2,3—二羧基苯基)乙烷二酐、1,2—双(3,4—二羧基苯基)乙烷二酐、1,1—双(3,4—二羧基苯基)乙烷二酐、双(3,4—二羧基苯基)甲烷二酐、双(2,3—二羧基苯基)甲烷二酐、4,4'—(对亚苯基二氧基)二邻苯二甲酸二酐、4,4'—(间亚苯基二氧基)二邻苯二甲酸二酐和2,3,6,7—萘四羧酸二酐。它们可以单独使用或组合使用2种以上。

[0072] 作为脂肪族四羧酸二酐,可举出环式或非环式的脂肪族四羧酸二酐。环式脂肪族四羧酸二酐是具有脂环式烃结构的四羧酸二酐,作为其具体例,可举出1,2,4,5—环己烷四羧酸二酐、1,2,3,4—环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4—环戊烷四羧酸二酐等环烷烃四羧酸二

酐、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、二环己基3,3'-4,4'-四羧酸二酐和它们的立体异构体。它们可以单独使用或组合使用2种以上。作为非环式脂肪族四羧酸二酐的具体例,可举出1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-戊烷四羧酸二酐等,它们可以单独使用或组合使用2种以上。

[0073] 上述四羧酸二酐中,从高透明性和低着色性的观点出发,优选1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐和4,4'-(六氟异丙基)二邻苯二甲酸二酐。

[0074] 应予说明,本实施方式所涉及的聚酰亚胺系高分子可以是在不损害得到的聚酰亚胺系高分子膜的各种物性的范围除在上述聚酰亚胺合成中使用的四羧酸的酐以外还使四羧酸、三羧酸和二羧酸以及它们的酐和衍生物进一步反应而成的聚酰亚胺系高分子。

[0075] 作为三羧酸化合物,可举出芳香族三羧酸、脂肪族三羧酸和它们的类似的酰氯化合物、酸酐等,也可以并用2种以上。作为具体例,可举出1,2,4-苯三羧酸的酐、2,3,6-萘三羧酸-2,3-酐、邻苯二甲酸酐和苯甲酸以单键、-0-、-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-或亚苯基连结而成的化合物。

[0076] 作为二羧酸化合物,可举出芳香族二羧酸、脂肪族二羧酸和它们的类似的酰氯化合物、酸酐等,也可以并用2种以上。作为具体例,可举出对苯二甲酸;间苯二甲酸;萘二羧酸;4,4'-联苯二羧酸;3,3'-联苯二羧酸;碳原子数8以下的链式烃的二羧酸化合物和2个苯甲酸以单键、-0-、-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-或亚苯基连结而成的化合物。

[0077] 作为聚酰亚胺的合成中使用的二胺,可以为脂肪族二胺、芳香族二胺或它们的混合物。应予说明,本实施方式中“芳香族二胺”表示氨基直接键合于芳香环的二胺,也可以在其结构的一部分包含脂肪族基团或其它取代基。芳香环可以为单环也可以为稠环,可例示苯环、萘环、蒽环和芴环等,但不限定于这些芳香环。这些芳香环中,优选为苯环。另外,“脂肪族二胺”表示氨基直接键合于脂肪族基团的二胺,也可以在其结构的一部分包含芳香环、其它取代基。

[0078] 作为脂肪族二胺,例如可举出六亚甲基二胺等非环式脂肪族二胺和1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、降冰片烷二胺、4,4'-二氨基二环己基甲烷等环式脂肪族二胺等,它们可以单独使用或组合使用2种以上。

[0079] 作为芳香族二胺,例如可举出对苯二胺、间苯二胺、2,4-甲苯二胺、间亚二甲苯基二胺、对亚二甲苯基二胺、1,5-二氨基萘、2,6-二氨基萘等具有1个芳香环的芳香族二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基丙烷、4,4'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基砜、3,4'-二氨基二苯基砜、3,3'-二氨基二苯基砜、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-二氨基二苯基砜、双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)砜、双(4-(3-氨基苯氧基)苯基)砜、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2'-二甲基联苯胺、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、4,4'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基甲烷、9,9-双(4-氨基苯基)芴、9,9-双(4-氨基-3-甲基苯基)芴、9,9-双(4-氨基-3-氯苯基)芴、9,9-双(4-氨基-3-氟苯基)芴等具有2个以上芳香环的芳香族二胺,它们可以单独使用或组合使用2种以

上。

[0080] 上述二胺中,从高透明性和低着色性的观点出发,优选使用选自具有联苯结构的芳香族二胺中的1种以上。进一步优选使用选自2,2'—二甲基联苯胺、2,2'—双(三氟甲基)联苯胺、4,4'—双(4—氨基苯氧基)联苯和4,4'—二氨基二苯基醚中的1种以上,更进一步优选包含2,2'—双(三氟甲基)联苯胺。

[0081] 作为包含至少1种式(10)、式(11)、式(12)或式(13)所示的重复结构单元的聚合物的聚酰亚胺系高分子和聚酰胺是二胺与由四羧酸化合物(酰氯化合物、四羧酸二酐等四羧酸化合物类似物)、三羧酸化合物(酰氯化合物、三羧酸酐等三羧酸化合物类似物)和二羧酸化合物(酰氯化合物等二羧酸化合物类似物)构成的组中所含的至少1种化合物的缩聚生成物即缩合型高分子。作为起始原料,除它们以外,有时也进一步使用二羧酸化合物(包含酰氯化合物等类似物)。式(11)所示的重复结构单元通常由二胺类和四羧酸化合物衍生。式(12)所示的重复结构单元通常由二胺和三羧酸化合物衍生。式(13)所示的重复结构单元通常由二胺和二羧酸化合物衍生。二胺和四羧酸化合物的具体例如上所述。

[0082] 本实施方式所涉及的聚酰亚胺系高分子和聚酰胺的标准聚苯乙烯换算的重均分子量为10000~500000。重均分子量优选为50000~500000,进一步优选为100000~400000。若聚酰亚胺系高分子和聚酰胺的重均分子量过小,则存在膜化时的耐弯曲性降低的趋势。存在聚酰亚胺系高分子和聚酰胺的重均分子量越大,在膜化时越容易显现高的耐弯曲性的趋势,但若聚酰亚胺系高分子和聚酰胺的重均分子量过大,则存在清漆的粘度变高、加工性下降的趋势。

[0083] 聚酰亚胺系高分子和聚酰胺通过含有含氟取代基,存在膜化时的弹性模量提高,并且YI值降低的趋势。若膜的弹性模量高,则存在划痕和褶皱等的产生得到抑制的趋势。从膜的透明性的观点出发,聚酰亚胺系高分子和聚酰胺优选具有含氟取代基。作为含氟取代基的具体例,可举出氟基和三氟甲基。

[0084] 聚酰亚胺系高分子和聚酰胺中的氟原子的含量以聚酰亚胺系高分子或聚酰胺的质量为基准,优选为1质量%~40质量%,进一步优选为5质量%~40质量%。

[0085] (无机粒子)

[0086] 本实施方式所涉及的光学膜除上述的聚酰亚胺系高分子和/或聚酰胺以外,也可以进一步含有无机粒子等无机材料。

[0087] 作为无机材料,优选可举出二氧化硅粒子、原硅酸四乙酯(TEOS)等季烷氧基硅烷等硅化合物,从清漆稳定性的观点出发,优选二氧化硅粒子。

[0088] 二氧化硅粒子的平均一次粒径优选为10nm~100nm,进一步优选为20nm~80nm。若二氧化硅粒子的平均一次粒径为100nm以下,则存在透明性提高的趋势。若二氧化硅粒子的平均一次粒径为10nm以上,则存在由于二氧化硅粒子的凝聚力减弱而容易处理的趋势。

[0089] 本实施方式所涉及的二氧化硅微粒可以使用使二氧化硅粒子分散于有机溶剂等而成的二氧化硅溶胶,也可以使用以气相法制造的二氧化硅微粒粉末,从容易操作的方面考虑,优选为二氧化硅溶胶。

[0090] 光学膜中的二氧化硅粒子的(平均)一次粒径可以通过利用透射型电子显微镜(TEM)的观察而求出。形成光学膜之前的二氧化硅粒子的粒度分布可以利用市售的激光衍射式粒度分布计求出。

[0091] 本实施方式所涉及的光学膜中,无机材料的含有率相对于光学膜的总质量为0质量%~90质量%。优选为10质量%~60质量%,进一步优选为20质量%~50质量%。若聚酰亚胺系高分子和聚酰胺与无机材料(硅材料)的配合比在上述范围内,则存在容易兼具光学膜的透明性和机械强度的趋势。

[0092] (紫外线吸收剂)

[0093] 光学膜也可以含有1种或2种以上的紫外线吸收剂。通过配合适当的紫外线吸收剂,能够保护下层的构件免受紫外线的损害。紫外线吸收剂可以在树脂材料的领域通常用作紫外线吸收剂的物质中适当选择。紫外线吸收剂也可以包含吸收400nm以下的波长的光的化合物。作为紫外线吸收剂,例如可举出选自二苯甲酮系化合物、水杨酸酯系化合物、苯并三唑系化合物和三嗪系化合物中的至少1种化合物。包含这样的紫外线吸收剂的树脂容易带黄色,存在容易发挥本发明的效果的趋势。

[0094] 应予说明,本说明书中,“系化合物”是指附加有该“系化合物”的化合物的衍生物。例如,“二苯甲酮系化合物”是指具有作为母体骨架的二苯甲酮和键合于二苯甲酮的取代基的化合物。

[0095] (其它添加剂)

[0096] 光学膜可以在不损害透明性和弯曲性的范围进一步含有其它添加剂。作为其它成分,例如可举出抗氧化剂、脱模剂、稳定剂、上蓝剂、阻燃剂、润滑剂、增稠剂和流平剂等。

[0097] 树脂成分和无机材料以外的成分相对于光学膜的质量优选为0%~20质量%。进一步优选大于0%且为10质量%以下。

[0098] 根据这样的光学膜,能够充分地降低依照JIS K 7373:2006的黄色度YI。例如,能够将黄色度YI为2.0以下。

[0099] (制造方法)

[0100] 接着,以透明树脂为聚酰亚胺系高分子的情况为例对本实施方式的光学膜的制造方法的一个例子进行说明。

[0101] 本实施方式所涉及的紫外线吸收膜的制作中使用的清漆例如可以通过将从上述四羧酸化合物、上述二胺和上述其它原料中选择并使其反应而得到的聚酰亚胺系高分子和/或聚酰胺的反应液、上述溶剂以及根据需要而使用的上述紫外线吸收剂和上述其它添加剂进行混合、搅拌而制备。也可以使用购入的聚酰亚胺系高分子等的溶液、购入的固体的聚酰亚胺系高分子等的溶液代替聚酰亚胺系高分子等的反应液。

[0102] 接下来,通过公知的卷对卷、间歇方式在树脂基材、SUS带或玻璃基材上涂布上述液体(清漆等)而形成涂膜,将该涂膜干燥并从基材剥离,从而得到膜。也可以在剥离后进一步进行膜的干燥。

[0103] 涂膜的干燥通过以温度50℃~350℃适当在空气中、非活性气氛或减压的条件下使溶剂蒸发而进行。

[0104] 在此,为了得到上述光学膜,重要的是将涂布清漆等液体之前的基材的表面的粗糙度控制得较低。具体而言,ISO25178所规定的基材的表面的算术平均高度Sa优选为1nm~20nm,更优选为2nm~10nm。

[0105] 为了得到上述光学膜,优选在清漆等的干燥工序的初期在40~70℃的温度下进行加热。有时涂布器、模头在涂布时与液面接触时在液面(清漆表面等)产生微小的凹凸,但通

过施加40～70℃的温度的热处理，表面的微小的凹凸缓和，能够抑制在干燥后得到的膜表面产生不需要的凹陷。

[0106] 基材干燥时的基材的振动、气流等也成为表面形状粗糙的主要原因，因此优选抑制振动、气流。

[0107] 干燥工序中，在清漆的内部产生对流，作为结果，有时产生表面的凹陷。抑制对流对抑制表面的凹凸为优选。

[0108] 若基材的表面粗糙度足够低，则不仅能够减少干燥后的光学膜的基材侧面的凹陷的个数密度，而且也能够减少干燥后的光学膜的自由表面（与基材相反的面）的凹陷的个数密度。另外，认为清漆的对流成为自由表面的凹凸的原因，但由于基材表面的粗糙度、异物等也影响对流，因此自由表面的凹陷的个数密度在干燥过程中也受到基材面侧的表面粗糙度的影响。

[0109] 基材优选与制膜的光学膜具有适度的密合性。若密合性过低，则有时在干燥中剥离，成为折断等的原因。另一方面，若密合性过高，则有时在制膜后无法剥离。基材的表面粗糙度有时影响密合性，因此优选适当地选择材质和表面粗糙度。

[0110] 密合性过高时，也可以在向基材涂布前的溶液（清漆等）中添加剥离剂，但若添加剥离剂，则有时对光学膜的光学物性造成不良影响。

[0111] 作为树脂基材的例子，可举出PET、PEN、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺等。

[0112] 优选耐热性优异的树脂。在聚酰亚胺系高分子膜的情况下，从与膜的密合性和成本的观点考虑，优选PET基材。

[0113] 作为柔性设备的光学构件使用时，光学膜的YI从外观、节能等观点考虑是重要的参数。特别是用于前面板时，直接影响设备的外观，因此是重要的。其中，用于图像显示装置的前面板时，大幅影响可视性，因此，可以适合地使用本发明的光学膜。

[0114] 例如，有时膜的膜厚、树脂的种类、添加剂的种类、量等影响YI。特别是对于包含聚酰亚胺系高分子的膜，存在干燥温度、紫外线吸收剂的种类、添加量等容易影响YI的趋势。干燥温度高时，存在YI容易变高的趋势，特别是若大于220℃，则存在YI容易变高的趋势。另一方面，若干燥温度低，则存在难以除去溶剂的趋势，特别是若低于190℃，则有时残留溶剂量变大。

[0115] （用途）

[0116] 这样的光学膜具有低的黄色度YI，因此，可以适合作为柔性设备的前面板等光学构件使用。

[0117] 作为柔性设备的例子，可举出图像显示装置（柔性显示器、电子纸等）、太阳能电池等。柔性显示器例如可举出从表面侧起依次为前面板/偏振片保护膜/偏振片/偏振片保护膜/触摸传感器膜/有机EL元件层/TFT基板这样的构成，在构成的表面和各层间也可以包含硬涂层、粘合层、粘接层、相位差层等。该柔性显示器可以用作平板PC、智能手机、便携式游戏机等的图像显示部。

[0118] 另外，也可以制成在该光学膜的表面附加有紫外线吸收层、硬涂层、粘合层、色相调整层、折射率调整层等各种功能层的层叠体。

[0119] 实施例

[0120] 以下，通过实施例和比较例进一步具体地说明本发明。但本发明不限定于以下的

实施例。

[0121] (实施例1)

[0122] (清漆1的配方)

[0123] 准备具有390℃的玻璃化转变温度的聚酰亚胺系高分子(三菱瓦斯化学公司制的“NeoprimeC-6A20-G”)。将该聚酰亚胺系高分子的浓度22质量%的γ-丁内酯溶液(溶液粘度108.5Pa·s)、在γ-丁内酯中分散有固体成分浓度30质量%的二氧化硅粒子的分散液以及具有氨基的烷氧基硅烷的二甲基乙酰胺溶液混合,搅拌30分钟而得到作为混合溶液的清漆1。二氧化硅粒子与聚酰亚胺系高分子的质量比为30:70,具有氨基的烷氧基硅烷的量相对于二氧化硅粒子和聚酰亚胺系高分子的合计100质量份为1.67质量份。

[0124] (制膜)

[0125] 将通过上述方法制作的清漆1在作为基材的PET膜(东洋纺株式会社制的A4100:表面的算术平均高度Sa=4.2nm)上进行浇注制膜,在50℃下进行30分钟热处理、在140℃下进行10分钟热处理而得到聚酰亚胺系高分子膜。将得到的聚酰亚胺系高分子膜从PET膜剥离,进一步在氮气下以210℃进行1小时热处理。得到的聚酰亚胺系高分子膜的厚度为50μm,折射率为1.57。

[0126] (实施例2)

[0127] 通过与实施例1同样的配方,使用制造日不同的Neoprime溶液(浓度22.3质量%,溶液粘度89.8Pa·s)制备清漆2,将制作的清漆2在作为基材的PET膜(东洋纺株式会社制的A4100:表面的算术平均高度Sa=4.2nm)上进行浇注制膜,在50℃下进行30分钟热处理、在140℃下进行10分钟热处理而得到聚酰亚胺系高分子膜。将得到的聚酰亚胺系高分子膜从PET膜剥离,进一步在氮气下以210℃进行1小时热处理。得到的聚酰亚胺系高分子膜的厚度为50μm,折射率为1.57。

[0128] 得到的聚酰亚胺系高分子膜由于聚酰亚胺的些许颜色的不同,成为YI与实施例1不同的结果。

[0129] (比较例1)

[0130] 使用与实施例1相同的清漆,将作为基材的PET膜变更为东洋纺株式会社制的E5001(表面的算术平均高度Sa=21.2nm),除此以外,与实施例1同样地得到聚酰亚胺系高分子膜。

[0131] (比较例2)

[0132] 使用与实施例2相同的清漆,将作为基材的PET膜变更为东洋纺株式会社制的E5001(表面的算术平均高度Sa=21.2nm),除此以外,与实施例2同样地得到聚酰亚胺系高分子膜。

[0133] (聚酰亚胺系高分子膜的YI的评价)

[0134] 将实施例的膜的黄色度(Yellow Index:YI)依照JIS K 7373:2006通过日本分光株式会社制的紫外可见近红外分光光度计V-670进行测定。在没有样品的状态下进行背景测定后,将膜设置于样品架,进行相对于300nm~800nm的光的透射率测定,求出3个刺激值(X、Y、Z)。基于下述式算出YI。

[0135]  $YI = 100 \times (1.2769X - 1.0592Z) / Y$

[0136] (聚酰亚胺系高分子膜的总光线透射率Tr的评价)

[0137] 膜的总光线透射率依照JIS K 7136:2000通过Suga试验机株式会社制的全自动直读雾度计算机HGM—2DP进行测定。

[0138] (聚酰亚胺系高分子膜的表面的凹陷的个数密度的评价)

[0139] 如上所述,使用光干涉膜厚计(株式会社菱化系统公司制的Micromap (MM557N—M100型))进行聚酰亚胺系高分子膜两面的观察。

[0140] 有关得到的凹凸的图像文件使用图像处理软件“Image J”通过上述步骤进行解析,对成为202nm以上的深度的部分的直径为0.73μm以上的凹陷的数量进行计数。

[0141] (PET膜的表面的算术平均高度Sa的评价)

[0142] 使用上述光干涉膜厚计(株式会社菱化系统公司制的Micromap (MM557N—M100型))在与聚酰亚胺系高分子膜同样的条件下进行表面的凹凸的观察,基于得到的数据求出表面的算术平均高度Sa。

[0143] 将这些结果示于表1。清漆1和清漆2均是减少凹陷个数而制作的膜的一方YI为低的数值。

[0144] (实施例3)

[0145] 准备聚酰亚胺(河村产业株式会社制的KPI—300MXF (100))。将该聚酰亚胺溶解于N,N—二甲基乙酰胺和γ—丁内酯的9:1的混合溶剂中,进而,添加相对于聚酰亚胺100质量份为0.8质量份的Sumika Chemtex株式会社制的Sumisorb350作为UV吸收剂,制备清漆3(聚酰亚胺的浓度17质量%)。将该清漆在作为基材的PET膜(东洋纺株式会社制的A4100:表面的算术平均高度Sa=4.2nm)上进行浇注制膜,在50℃~70℃进行60分钟热处理。将形成的透明树脂膜进行PET膜剥离,将剥离的透明树脂膜在大气气氛下在200℃、40分钟的条件下加热使其干燥。膜的厚度为79μm,折射率为1.56。

[0146] [表1]

	清漆	PET 基材	PET 基材的表面的 Sa [nm]	凹陷个数密度(自由表面側) [1/10000μm <sup>2</sup> ]	凹陷个数密度(基材表面側) [1/10000μm <sup>2</sup> ]	YI [-]	总光线透射率 [%]	
[0147]	实施例 1	清漆 1	东洋纺 A4100	4.2	<0.1	<0.1	1.9	92.3
	比较例 1	清漆 1	东洋纺 E5001	21.2	0.2	5.2	2.4	92.3
	实施例 2	清漆 2	东洋纺 A4100	4.2	<0.1	0.4	1.3	92.3
	比较例 2	清漆 2	东洋纺 E5001	21.2	0.7	3.9	1.7	92.5
	实施例 3	清漆 3	东洋纺 A4100	4.2	<0.1	<0.1	2.0	92.0