202330251

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202330251 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：111136916 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 09 月 29 日

(51)Int. Cl.： *B32B7/06 (2019.01)* *B32B27/30 (2006.01)*
B32B27/28 (2006.01) *C09J7/29 (2018.01)*
C09J7/38 (2018.01)

(30)優先權：2021/09/30 日本 2021-161623

(71)申請人：日商琳得科股份有限公司 (日本) LINTEC CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：木下博貴 KINOSHITA, HIROKI (JP)；永繩智史 NAGANAWA, SATOSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：2 共 59 頁

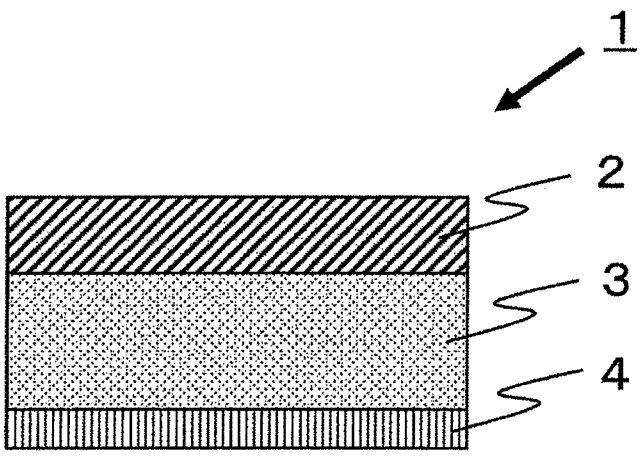
(54)名稱

層合體

(57)摘要

本發明提供一種層合體，其係霧度值較低且耐熱性優異之層合體，且依照硬化樹脂層(A)、樹脂層及硬化樹脂層(B)之順序包含之層合體，前述硬化樹脂層(A)為由含有包含聚醯亞胺樹脂之聚合物成分(M)及硬化性單體(P)之硬化性樹脂組成物 1 之硬化物而成之層，前述硬化樹脂層(B)為由含有聚合物成分(N)及/或硬化性單體(Q)之硬化性樹脂組成物 2 之硬化物而成之層。

指定代表圖：



符號簡單說明：

1:層合體

2:硬化樹脂層(A)

3:樹脂層

4:硬化樹脂層(B)

【圖 1】

202330251

【發明摘要】

【中文發明名稱】

層合體

【中文】

本發明提供一種層合體，其係霧度值較低且耐熱性優異之層合體，且依照硬化樹脂層(A)、樹脂層及硬化樹脂層(B)之順序包含之層合體，前述硬化樹脂層(A)為由含有包含聚醯亞胺樹脂之聚合物成分(M)及硬化性單體(P)之硬化性樹脂組成物1之硬化物而成之層，前述硬化樹脂層(B)為由含有聚合物成分(N)及/或硬化性單體(Q)之硬化性樹脂組成物2之硬化物而成之層。

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1:層合體

2:硬化樹脂層(A)

3:樹脂層

4:硬化樹脂層(B)

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

層合體

【技術領域】

【0001】本發明關於一種層合體。

【先前技術】

【0002】近年來，包含液晶顯示器、有機電致發光(EL)顯示器等之顯示器裝置且要求光學用途之各種電子裝置中，為了實現薄型化、輕量化及彈性化等，作為構成電子裝置之構件等之基板，有探討使用厚度較薄之透明塑膠薄膜來取代以往玻璃等之剛性基板。

然而，一般來說，塑膠薄膜相較於玻璃，耐熱性較差。例如，有時將透明塑膠薄膜作為前述電子裝置之透明導電層形成之基板來使用。此時，作為基板，要求具有光學薄膜程度優異之光學特性，接著在透明導電層形成步驟中，對導電層等相關之高溫加熱處理具有優異之耐熱性。

專利文獻1中有揭示一種含有硬化性樹脂組成物之硬化物之基底層，例如，作為在顯示器裝置等之顯示面側，與透明導電層等同時設置之氣體障蔽性層合體之基板。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]國際公開第2020/138206號

【發明內容】

[本發明欲解決之課題]

【0004】專利文獻1中之基底層為由硬化性樹脂組成物之硬化物而成之層(硬化樹脂層)，該硬化性樹脂組成物含有聚醯亞胺樹脂等之聚合物成分(A)及具有聚合性不飽和鍵結之(甲基)丙烯酸衍生物等之硬化性單體(B)。然而，以僅在步驟薄膜(聚對苯二甲酸乙酯等之樹脂層)之一側之面層合基底層之構成體之型態來使用，製造之後步驟中，在加熱處理(150℃ 1小時)中，步驟薄膜之寡聚物成分會在步驟薄膜之與基底層側為相反側之面析出，霧度值會大幅地上升，藉此，隨著構成體之透明性之降低，在前述後步驟後實施，例如會有產生缺陷檢查精度之降低，以及析出之寡聚物成分在製造步驟內所產生之汙染造成的品質降低及產率降低之重大問題之虞。

【0005】本發明有鑑於上述，提供一種霧度值較低且耐熱性優異之層合體。

[解決課題之手段]

【0006】本發明者們為了解決上述課題，重複縝密探討結果發現，藉由在依照硬化樹脂層(A)、樹脂層及硬化樹脂層(B)之順序包含之層合體中，在與樹脂層之硬化樹

脂層(A)側之面為相反側之面上設置特定硬化樹脂層(B)，能夠抑制樹脂層之寡聚物成分之析出，藉此能夠解決上述課題，進而完成本發明。

亦即，本發明提供以下[1]~[11]。

[1] 一種層合體，其係依照硬化樹脂層(A)、樹脂層及硬化樹脂層(B)之順序包含之層合體，前述硬化樹脂層(A)為由含有包含聚醯亞胺樹脂之聚合物成分(M)及硬化性單體(P)之硬化性樹脂組成物1之硬化物而成之層，前述硬化樹脂層(B)為由含有聚合物成分(N)及/或硬化性單體(Q)之硬化性樹脂組成物2之硬化物而成之層。

[2] 如上述[1]之層合體，其中，前述硬化樹脂層(B)進而包含填料成分。

[3] 如上述[1]或[2]之層合體，其中，前述聚合物成分(M)之重量平均分子量為100,000以上。

[4] 如上述[1]~[3]中任一者之層合體，其中，前述聚合物成分(M)之玻璃轉移溫度為250℃以上。

[5] 如上述[1]~[4]中任一者之層合體，其中，前述硬化樹脂層(A)之厚度為20μm以下。

[6] 如上述[1]~[5]中任一者之層合體，其中，前述層合體之霧度值為2.0%以下。

[7] 如上述[1]~[6]中任一者之層合體，其中，前述層合體之150℃下加熱1小時後之霧度值為2.0%以下。

[8] 如上述[1]~[7]中任一者之層合體，其中，前述硬化樹脂層(A)與前述樹脂層之150℃下加熱1小時後之剝離力為

500mN/50mm以下且30mN/50mm以上。

[9] 如上述[1]~[8]中任一者之層合體，其中，前述硬化樹脂層(A)與前述樹脂層之間進而具備剝離層，前述硬化樹脂層(A)與前述剝離層之150℃下加熱1小時後之剝離力為500mN/50mm以下且30mN/50mm以上。

[10] 如上述[1]~[9]中任一者之層合體，其中，前述樹脂層為聚酯薄膜或聚烯烴薄膜。

[11] 如上述[1]~[10]中任一者之層合體，其中，前述硬化樹脂層(A)之一側之面或兩側之面進而具備機能層。

[發明效果]

【0007】藉由本發明，能夠提供一種霧度值較低且耐熱性優異之層合體。

【圖式簡單說明】

【0008】

[圖1]表示本發明之層合體之一例之剖面圖。

[圖2]表示本發明之層合體之另一例之剖面圖。

【實施方式】

【0009】本說明書中，作為較佳之規定能夠任意地選擇，作為較佳之規定彼此之組合為再較佳。

本說明書中，「XX~YY」之記載意指「XX以上YY以下」。

本說明書中，關於較佳數值範圍(例如含量等之範圍)，階段性地記載之下限值及上限值能夠各自獨立組合。例如以「較佳為10~90，再較佳為30~60」之記載能夠組合為「較佳下限值(10)」與「再較佳上限值(60)」，並作為「10~60」。

本說明書中，例如「(甲基)丙烯酸」意指「丙烯酸」與「甲基丙烯酸」兩者，其他類似用語亦相同。

【0010】

[層合體]

本發明之層合體係依照硬化樹脂層(A)、樹脂層及硬化樹脂層(B)之順序包含之層合體，且其特徵為前述硬化樹脂層(A)為由含有包含聚醯亞胺樹脂之聚合物成分(M)及硬化性單體(P)之硬化性樹脂組成物1之硬化物而成之層，前述硬化樹脂層(B)為由含有聚合物成分(N)及/或硬化性單體(Q)之硬化性樹脂組成物2之硬化物而成之層。

本發明中，依照硬化樹脂層(A)、樹脂層及硬化樹脂層(B)之順序包含之層合體中，藉由樹脂層(以下有時稱作「步驟薄膜1」)之與硬化樹脂層(A)側之面為相反側之面上，層合由含有聚合物成分(N)及/或硬化性單體(Q)之硬化性樹脂組成物2之硬化物而成之硬化樹脂層(B)(以下有時稱作「步驟薄膜2」)，能夠抑制高溫下長時間之加熱處理所造成之樹脂層之寡聚物成分之析出。作為結果，能夠抑制作為層合體之霧度值之增加，且解除後步驟之缺陷檢查精度之降低，製造步驟內所產生之汙染造成之品質降低及

產率降低。

【0011】圖1表示本發明之層合體之一例之剖面圖。

層合體1依照硬化樹脂層(A)2、樹脂層3及硬化樹脂層(B)4之順序構成。藉由與作為步驟薄膜1之樹脂層3之硬化樹脂層(A)2側之面為相反側之面上具備作為步驟薄膜2之硬化樹脂層(B)4，不僅抑制寡聚物成分會從高溫下長時間加熱處理所得之樹脂層3析出至硬化樹脂層(B)4中，也會同時抑制寡聚物成分析出至硬化樹脂層(A)2中。藉此，能夠抑制作為層合體1之霧度值之增加，且同時步驟薄膜1剝離後之硬化樹脂層(A)2也當然是相同的。

【0012】層合體之霧度值較佳為3.0%以下，再較佳為2.0%以下，更較佳為1.5%以下，特別佳為1.0%以下。

層合體之150℃下加熱1小時後之霧度值較佳為3.0%以下，再較佳為2.0%以下，更較佳為1.5%以下，特別佳為1.0%以下。

霧度值若在此範圍，則例如形成後述機能層作為層合體時，能夠將該層合體全體之光之擴散性縮小，且變得容易維持，硬化樹脂層(A)之缺陷檢查時，能夠提升發現存在於硬化樹脂層(A)之傷痕或付著異物等之缺陷之精度。

且，霧度值之測定以後述實施例記載之方法來進行。

【0013】硬化樹脂層(A)與樹脂層之150℃下加熱1小時後之剝離力較佳為500mN/50mm以下，再較佳為400mN/50mm以下，更較佳為300mN/50mm以下，特別佳為250mN/50mm以下。

且，如後述，硬化樹脂層(A)與樹脂層之間亦可進而具備剝離層。硬化樹脂層(A)與剝離層之150℃下加熱1小時後之剝離力較佳為500mN/50mm以下，再較佳為400mN/50mm以下，更較佳為300mN/50mm以下，特別佳為250mN/50mm以下。

進而，硬化樹脂層(A)與樹脂層或剝離層之150℃下加熱1小時後之剝離力較佳為20mN/50mm以上，再較佳為30mN/50mm以上，更較佳為50mN/50mm以上，特別佳為70mN/50mm以上。

剝離力若在此範圍，則網處理中不會產生步驟薄膜之剝離，且硬化樹脂層(A)即使在加熱處理前及加熱處理後，也能夠容易地自作為步驟薄膜1之樹脂層剝離。

且，剝離力之測定以後述實施例記載之方法來進行。

【0014】層合體之厚度包含後述機能層，能夠根據目的之被著體、電子裝置等之用途來適當地決定。層合體之厚度以操作性之觀點，較佳為5~300μm，再較佳為20~250μm，更較佳為50~200μm。

【0015】

(機能層)

作為本發明之一型態，硬化樹脂層(A)之一側之面或兩側之面進而具備機能層較佳。

圖2表示本發明之層合體之另一例之剖面圖。

圖2中，層合體11含有硬化樹脂層(A)2、樹脂層3、硬化樹脂層(B)4及機能層5。亦即，機能層5會層合在硬化樹

脂層(A)2上，且硬化樹脂層(A)2能夠作為設置上述機能層5之層或作為基材來使用。

【0016】作為機能層，並無特別限制，但有舉例如導電層、接著劑層、黏著劑層、黏接著劑層、氣體障蔽層、衝擊吸收層、硬塗層、反射防止層等。且，機能層配置位置並無特別限定。

【0017】例如，作為構成作為機能層使用之導電層(電極、透明導電層等)之材料，有舉出金屬、合金、金屬氧化物、電氣傳導性化合物、此等之混合物等。透明導電層中，有舉例如摻雜銻之氧化錫(ATO)；摻雜氟之氧化錫(FTO)；氧化錫、摻雜鍺之氧化鋅(GZO)、氧化鋅、氧化銦、氧化銦錫(ITO)、氧化鋅銦(IZO)等之半導電性金屬氧化物；金、銀、鉻、鎳等之金屬；此等金屬與導電性金屬氧化物之混合物；碘化銅、硫化銅等之無機導電性物質；聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯等之有機導電性材料；等。

作為導電層之形成方法，有舉例如印刷法、蒸著法、濺鍍法、離子被覆法、熱CVD法、電漿CVD法等。

導電體層之厚度因應其用途等來適當地選擇即可。通常為10nm~50μm，較佳為20nm~20μm。

【0018】接著劑層為例如使用在將層合體貼附於被著體等時之層。作為形成接著劑層之材料，並無特別限定，能夠使用丙烯酸系、矽氧系、橡膠系、環氧系等公知之接著劑或黏著劑、熱封材等，作為構成接著劑層之材料，為環氧系接著劑較佳。

同樣地，黏著劑層為例如使用將層合體貼附於被著體等時之層。作為使用於黏著劑層之黏著劑，有舉出丙烯酸系黏著劑、氨基甲酸酯系黏著劑、矽氧系黏著劑、橡膠系黏著劑等。此等之中，以黏著力、透明性及操作性之點，為丙烯酸系黏著劑、氨基甲酸酯系黏著劑較佳。且，為能夠形成交聯構造之黏著劑較佳。黏著劑亦可為溶劑型黏著劑、乳膠型黏著劑、熱熔型黏著劑等之任一形態。

【0019】包含機能層之層合體之厚度，通常為目的之機能層之厚度與不具有前述機能層之層合體之厚度之和。

【0020】

<硬化樹脂層(A)>

本發明之層合體包含硬化樹脂層(A)。

硬化樹脂層(A)為由含有包含聚醯亞胺樹脂之聚合物成分(M)及硬化性單體(P)之硬化性樹脂組成物1之硬化物而成之層。硬化樹脂層(A)亦可為單層或複數層。

且，關於硬化樹脂層(A)之形成方法，在後述層合體之製造方法中有詳述。

【0021】

(聚合物成分(M))

包含聚醯亞胺樹脂作為聚合物成分(M)。聚醯亞胺樹脂之玻璃轉移溫度(Tg)較高且耐熱性優異。且，以能夠以溶液澆鑄法來塗膜形成，且容易得到光學等方性優異之硬化樹脂層(A)，作為聚醯亞胺樹脂，為非晶質熱可塑性較佳。

進而，聚醯亞胺樹脂會表現耐熱性，且同時可溶於廣用之有機溶媒，例如苯或甲基乙基酮等之低沸點之有機溶劑。

於此，非晶性熱可塑性樹脂意指示差掃描熱量測定中，沒有觀測到融點之熱可塑性樹脂。

【0022】聚合物成分(M)之玻璃轉移溫度為250℃以上較佳，再較佳為290℃以上，更較佳為320℃以上。藉由使用Tg為250℃以上之聚合物成分(M)，能夠對硬化樹脂層(A)賦予充分之耐熱性，例如，將機能層等自塗膜形成時，藉由塗膜之塗布時之加熱(包含溶媒乾燥等)，硬化樹脂層(A)會受影響，會抑制變形等發生，其結果，層合體之機能層能夠充分地發揮原有之機能。

且，塗膜意指將塗布材料塗布於基材或對象物上，並因應必要施予乾燥或加熱等之硬化等處理所得之被膜。將機能層作為塗膜時，將包含形成機能層之成分之塗布材料塗布於硬化樹脂層(A)上，以乾燥及加熱或活性能量線之照射等僅任一者或兩者進行硬化處理所得之被膜。

於此，Tg意指以黏彈性測定(以頻率數10Hz，升溫速度3℃/分鐘並在0~400℃之範圍以拉伸模式來測定)所得之tanδ(損失彈性率/儲存彈性率)之極大點之溫度。

【0023】聚合物成分(M)中之聚醯亞胺樹脂之重量平均分子量(Mw)較佳為100,000以上，再較佳為100,000以上，280,000以下，更較佳為100,000以上，240,000以下。重量平均分子量(Mw)若在此範圍，則例如將機能層等自

塗膜形成時，會抑制在塗膜之塗布時之加熱(包含溶媒乾燥等)前後之硬化樹脂層(A)之熱收縮，其結果，層合體之機能層能夠充分地發揮原有之機能。

且，分子量分布(Mw/Mn)較佳為1.0~5.0，再較佳為1.2~3.0之範圍。

重量平均分子量(Mw)及分子量分布(Mw/Mn)為藉由膠透層析(GPC)法所測定之聚苯乙烯換算之值。

【0024】作為聚醯亞胺樹脂，只要在不損害本發明效果之範圍即可，並無特別限制，但能夠使用例如芳香族聚醯亞胺樹脂、芳香族(羧酸成分)-環式脂肪族(二胺成分)聚醯亞胺樹脂、環式脂肪族(羧酸成分)-芳香族(二胺成分)聚醯亞胺樹脂、環式脂肪族聚醯亞胺樹脂及氟化芳香族聚醯亞胺樹脂等。其中，作為一型態，為具有芳香族環構造之聚醯亞胺樹脂較佳。且，作為另一型態，為後述分子內具有氟基之聚醯亞胺樹脂較佳。

具體來說，使用芳香族二胺化合物與四羧酸二酐，為與聚醯胺酸聚合，且經過化學醯亞胺化反應所得之聚醯亞胺樹脂較佳。

【0025】作為芳香族二胺化合物，只要是藉由與合併使用之四羧酸二酐反應，可溶於共通之溶媒(例如N,N-二甲基乙醯胺(DMAC))且賦予具有特定透明性之聚醯亞胺之芳香族二胺化合物即可，能夠使用任意之芳香族二胺化合物。具體來說，有舉出m-伸苯基二胺、p-伸苯基二胺、3,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基

二苯基硫醚、3,4'-二胺基二苯基硫醚、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基碸、3,4'-二胺基二苯基碸、4,4'-二胺基二苯基碸、3,3'-二胺基二苯酮、3,3'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(3-胺基苯基)丙烷、2-(3-胺基苯基)-2-(4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(4-胺基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-雙(3-胺基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2-(3-胺基苯基)-2-(4-胺基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯基、3,3'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯基、3,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯基、雙〔4-(4-胺基苯氧基)苯基〕硫醚、雙〔3-(4-胺基苯氧基)苯基〕硫醚、雙〔4-(3-胺基苯氧基)苯基〕硫醚、雙〔3-(4-胺基苯氧基)苯基〕硫醚、雙〔3-(3-胺基苯氧基)苯基〕硫醚、雙〔3-(4-胺基苯氧基)苯基〕碸、雙〔4-(4-胺基苯基)〕碸、雙〔3-(3-胺基苯氧基)苯基〕碸、雙〔4-(3-胺基苯基)〕碸、雙〔4-(3-胺基苯氧基)苯基〕醚、雙〔4-(4-胺基苯氧基)苯基〕醚、雙〔3-(3-胺基苯氧基)苯基〕醚、雙〔4-(3-胺基苯氧基)苯基〕甲烷、雙〔4-(4-胺基苯氧基)苯基〕甲烷、雙〔3-(3-胺基苯氧基)苯基〕甲烷、雙〔3-(4-胺基苯氧基)苯基〕甲烷、2,2-雙〔4-(3-胺基苯氧基)苯基〕丙烷、2,2-雙〔4-(4-胺基苯氧基)苯基〕丙烷、2,2-雙〔3-(3-胺基苯氧基)苯基〕丙烷、2,2-雙〔4-(3-胺基苯氧基)苯基〕-

1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-雙〔4-(4-胺基苯氧基)苯基〕-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-雙〔3-(3-胺基苯氧基)苯基〕-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-雙〔3-(4-胺基苯氧基)苯基〕-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,3-雙〔4-(4-胺基-6-三氟甲基苯氧基)-α,α-二甲基苄基〕苯、1,3-雙〔4-(4-胺基-6-氟甲基苯氧基)-α,α-二甲基苄基〕苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯基、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯基、3,3'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯基、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯基等。

【0026】此等之芳香族二胺化合物亦可單獨使用，亦可使用2種以上之芳香族二胺化合物。且，以透明性或耐熱性之觀點來看，作為較佳之芳香族二胺化合物，有舉出2,2-雙(4-胺基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-雙(3-胺基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2-(3-胺基苯基)-2-(4-胺基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-雙〔4-(3-胺基苯氧基)苯基〕-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-雙〔4-(4-胺基苯氧基)苯基〕-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-雙〔3-(3-胺基苯氧基)苯基〕-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-雙〔3-(4-胺基苯氧基)苯基〕-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,3-雙〔4-(4-胺基-6-三氟甲基苯氧基)-α,α-二甲基苄基〕苯、3,3'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯基、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯基等之具有氟基之芳香族二胺化合物，使用之芳香族二胺化合物之至少1種類為具有氟基之芳香族二胺化合物較佳，特別佳為2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯基。藉由使用

具有氟基之芳香族二胺化合物，容易得到透明性、耐熱性、對溶劑之可溶性。

【0027】作為四羧酸二酐，與上述芳香族二胺化合物同樣地，只要是可溶於共通之溶媒(例如N,N-二甲基乙醯胺(DMAC))且賦予具有特定透明性之聚醯亞胺之四羧酸二酐即可，能夠使用任意者，具體來說，有例示4,4'-(1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2,2-二基)二苯二甲酸二酐、苯均四酸二酐、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐、1,4-氫醌二苯甲酸酯-3,3',4,4'-四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐等。此等之四羧酸二酐亦可單獨使用，亦可使用二種以上之四羧酸二酐。且，以透明性、耐熱性及對溶劑之可溶性之觀點來看，使用4,4'-(1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2,2-二基)二苯二甲酸二酐等至少具有1種氟基之四羧酸二酐較佳。

【0028】與聚醯胺酸聚合能夠藉由在生成聚醯胺酸所可溶之溶劑之溶解下，使上述芳香族二胺化合物及四羧酸二酐反應來進行。作為與聚醯胺酸聚合所使用之溶劑，能夠使用N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-四氫咪唑酮、二甲基亞碸等溶劑。

【0029】與聚醯胺酸之聚合反應一邊在具備攪拌裝置之反應容器中攪拌，一邊來進行較佳。有舉例如於上述溶劑使特定量之芳香族二胺化合物溶解，一邊攪拌，一邊放入四羧酸二酐，進行反應，得到聚醯胺酸之方法、使四羧

酸二酐溶解於溶劑，一邊攪拌，一邊放入芳香族二胺化合物，進行反應，得到聚醯胺酸之方法、交互放入芳香族二胺化合物與四羧酸二酐，使其反應得到聚醯胺酸之方法等。

【0030】關於與聚醯胺酸之聚合反應之溫度並無特別限制，但以0~70℃之溫度進行較佳，再較佳為10~60℃，更較佳為20~50℃。藉由將聚合反應在上述範圍內進行，能夠得到著色較少且透明性優異之高分子量之聚醯胺酸。

【0031】且，與聚醯胺酸之聚合所使用之芳香族二胺化合物與四羧酸二酐大致上使用當莫耳量，為了控制所得之聚醯胺酸之聚合度，能夠將四羧酸二酐之莫耳量/芳香族二胺化合物之莫耳量(莫耳比率)在0.95~1.05之範圍中做變化。且，四羧酸二酐與芳香族二胺化合物之莫耳比率為1.001~1.020之範圍較佳，為1.001~1.010再較佳。如此，將四羧酸二酐設為相對於芳香族二胺化合物些許過量，能夠使所得之聚醯胺酸之聚合度安定，同時也能夠使來自四羧酸二酐之單元配置在聚合物末端，其結果，能夠賦予著色較少且透明性優異之聚醯亞胺。

【0032】生成聚醯胺酸溶液之濃度會將溶液之黏度保持在適度，之後步驟中，為了容易操作，調整成適當濃度(例如10~30質量%左右)較佳。

【0033】於所得之聚醯胺酸溶液中添加醯亞胺化劑，進行化學醯亞胺化反應。作為醯亞胺化劑，能夠使用乙酸酐、丙酸酐、琥珀酸酐、苯二甲酸酐、安息香酸酐等之羧

酸酐，以成本或反應後之去除容易度之觀點來看，使用乙酸酐較佳。使用之醯亞胺化劑之當量為進行化學醯亞胺化反應之聚醯胺酸之醯胺鍵結之當量以上，為醯胺鍵結之當量之1.1~5倍較佳，為1.5~4倍再較佳。藉由使用相對於如此之醯胺鍵結為稍微過量之醯亞胺化劑，即使在較低溫，也能夠有效率地進行醯亞胺化反應。

【0034】化學醯亞胺化反應中，作為醯亞胺化促進劑，能夠使用吡啶、甲吡啶、喹啉、異喹啉、三甲基胺、三乙基胺等之脂肪族、芳香族或雜環式第三級胺類。藉由使用如此之胺類，即使在低溫，也能夠有效率地進行醯亞胺化反應，其結果，能夠抑制醯亞胺化反應時之著色，容易得到更透明之聚醯亞胺。

【0035】關於化學醯亞胺化反應溫度並無特別限制，但以10℃以上且未滿50℃來進行較佳，以15℃以上且未滿45℃來進行再較佳。藉由以10℃以上且未滿50℃之溫度進行化學醯亞胺化反應，能夠抑制醯亞胺化反應時之著色，且得到透明性優異之聚醯亞胺。

【0036】之後，因應必要，於化學醯亞胺化反應所得之聚醯亞胺溶液中添加聚醯亞胺之貧溶媒，使聚醯亞胺析出，並進行使粉體形成之粉體化、乾燥。

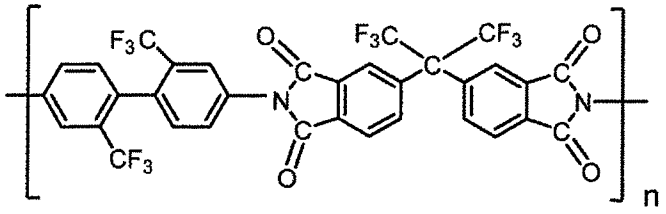
【0037】作為聚醯亞胺樹脂，為可溶於苯或甲基乙基酮等之低沸點之有機溶劑較佳。尤其是可溶於甲基乙基酮較佳。若可溶於甲基乙基酮，則藉由塗布·乾燥，容易形成由硬化性樹脂組成物1之硬化物而成之後述硬化樹脂層

(A)。

【0038】包含氟基之聚醯亞胺樹脂以容易溶解於甲基乙基酮等之沸點較低之廣用有機溶劑，並容易以塗布法形成硬化性樹脂層之觀點來看，特別佳。

作為氟基之聚醯亞胺樹脂，為分子內具有氟基之芳香族聚醯亞胺樹脂較佳，為分子內具有以下化學式所示之骨架較佳。

[化1]



【0039】具有上述化學式所示之骨架之聚醯亞胺樹脂由於上述骨架之剛直性較高，具有超過300℃這種相當高之Tg。因此，能夠使硬化樹脂層(A)之耐熱性大幅地提升。且，上述骨架為直線性且柔軟性較高，容易提高硬化樹脂層之破裂伸度(A)。進而，具有上述骨架之聚醯亞胺樹脂由於具有氟基，容易溶解於甲基乙基酮等之低沸點之廣用有機溶劑。因此，能夠使用溶液澆鑄法來進行塗布，並形成硬化樹脂層(A)作為塗膜，且也容易以乾燥去除溶劑。具有上述化學式所示之骨架之聚醯亞胺樹脂能夠藉由使用2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯基與4,4'-(1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2,2-二基)二苯二甲酸二酐，並以上述聚醯胺酸之聚合及醯亞胺化反應而得。

【0040】聚合物成分(M)中亦可包含其他成分。作為其他成分，有舉出聚芳香酯樹脂。

聚芳香酯樹脂為包含由芳香族二醇與芳香族二羧酸或其氯化物之反應所得之高分子化合物之樹脂。聚芳香酯樹脂也與聚醯亞胺樹脂同樣地，具有較高之Tg，伸張特性也較良好。作為聚芳香酯樹脂，並無特別限定，能夠使用公知者。

【0041】作為芳香族二醇，有舉例如雙(4-羥基苯基)甲烷〔雙酚F〕、雙(3-甲基-4-羥基苯基)甲烷、1,1-雙(4'-羥基苯基)乙烷、1,1-雙(3'-甲基-4'-羥基苯基)乙烷、2,2-雙(4'-羥基苯基)丙烷〔雙酚A〕、2,2-雙(3'-甲基-4'-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(4'-羥基苯基)丁烷、2,2-雙(4'-羥基苯基)辛烷等之雙(羥基苯基)烷烴類；1,1-雙(4'-羥基苯基)環戊烷、1,1-雙(4'-羥基苯基)環己烷〔雙酚Z〕、1,1-雙(4'-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷等之雙(羥基苯基)環烷烴類；雙(4-羥基苯基)苯基甲烷、雙(3-甲基-4-羥基苯基)苯基甲烷、雙(2,6-二甲基-4-羥基苯基)苯基甲烷、雙(2,3,6-三甲基-4-羥基苯基)苯基甲烷、雙(3-t-丁基-4-羥基苯基)苯基甲烷、雙(3-苯基-4-羥基苯基)苯基甲烷、雙(3-氟-4-羥基苯基)苯基甲烷、雙(3-溴-4-羥基苯基)苯基甲烷、雙(4-羥基苯基)-4-氟苯基甲烷、雙(3-氟-4-羥基苯基)-4-氟苯基甲烷、雙(4-羥基苯基)-4-氯苯基甲烷、雙(4-羥基苯基)-4-溴苯基甲烷、雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-4-氟苯基甲烷、1,1-雙(4'-羥基苯基)-1-苯基乙烷〔雙酚P〕、1,1-雙(3'-甲

基-4'-羥基苯基)-1-苯基乙烷、1,1-雙(3'-t-丁基-4'-羥基苯基)-1-苯基乙烷、1,1-雙(3'-苯基-4'-羥基苯基)-1-苯基乙烷、1,1-雙(4'-羥基苯基)-1-(4'-硝基苯基)乙烷、1,1-雙(3'-溴-4'-羥基苯基)-1-苯基乙烷、1,1-雙(4'-羥基苯基)-1-苯基丙烷、雙(4-羥基苯基)二苯基甲烷、雙(4-羥基苯基)二苄基甲烷等之雙(羥基苯基)苯基烷烴類；雙(4-羥基苯基)醚、雙(3-甲基-4-羥基苯基)醚等之雙(羥基苯基)醚類；雙(4-羥基苯基)酮、雙(3-甲基-4-羥基苯基)酮等之雙(羥基苯基)酮類；雙(4-羥基苯基)硫醚、雙(3-甲基-4-羥基苯基)硫醚等之雙(羥基苯基)硫醚類；雙(4-羥基苯基)亞碸、雙(3-甲基-4-羥基苯基)亞碸等之雙(羥基苯基)亞碸類；雙(4-羥基苯基)碸〔雙酚S〕、雙(3-甲基-4-羥基苯基)碸等之雙(羥基苯基)碸類；9,9-雙(4'-羥基苯基)芴、9,9-雙(3'-甲基-4'-羥基苯基)芴等之雙(羥基苯基)芴類；等。

【0042】作為芳香族二羧酸或其氯化物，有舉例如苯二甲酸、異苯二甲酸、對苯二甲酸、4,4'-聯苯基二羧酸、二苯氧基乙烷二羧酸、二苯基醚4,4'-二羧酸、4,4'-二苯基碸二羧酸、1,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸及此等之氯化物等。且，使用之聚芳香酯系樹脂亦可為改質聚芳香酯系樹脂。此等之中，作為聚芳香酯系樹脂，為含有由2,2-雙(4'-羥基苯基)丙烷與異苯二甲酸之反應所得之高分子化合物之樹脂較佳。

【0043】聚合物成分(M)亦可為單獨1種，或組合2種以上來使用。且，亦可組合聚合物成分(M)與玻璃轉移溫

度未滿250℃之聚合物成分(M')來使用。作為聚合物成分(M')，有舉例如聚醯胺樹脂、Tg未滿250℃之聚芳香酯樹脂，為聚醯胺樹脂較佳。

【0044】作為聚醯胺樹脂，為可溶於有機溶媒者較佳，為橡膠改質聚醯胺樹脂較佳。作為橡膠改質聚醯胺樹脂，能夠為例如日本特開2004-035638號公報中記載者。

【0045】作為聚合物成分(M)及聚合物成分(M')，為使用單一種類之聚醯亞胺樹脂，使用複數種類相異之聚醯亞胺樹脂及於聚醯亞胺樹脂添加聚醯胺樹脂及聚芳香酯樹脂中至少一者，以能夠調整伸張特性之觀點及耐溶劑性之觀點來看，較佳。

【0046】聚醯亞胺樹脂中添加聚醯胺樹脂或Tg未滿250℃之聚芳香酯樹脂時，添加之樹脂之量以維持高Tg且同時適度賦予柔軟性之觀點來看，相對於聚醯亞胺樹脂100質量份，較佳為100質量份以下，再較佳為70質量份以下，更較佳為50質量份以下，再更較佳為30質量份以下，且，較佳為1質量份以上，再較佳為3質量份以上。

【0047】

(硬化性單體(P))

硬化性單體(P)為具有聚合性不飽和鍵結之單體，且能夠參與聚合反應或聚合反應及交聯反應之單體。且，本說明書中，「硬化」包含「單體之聚合反應」或「單體之聚合反應及接下去之聚合物之交聯反應」之廣泛概念。

【0048】硬化性單體(P)之分子量通常為3,000以下，

較佳為150~2,000，再較佳為150~1,000。

硬化性單體(P)中之聚合性不飽和鍵結之數並無特別限制。硬化性單體(P)亦可為具有1個聚合性不飽和鍵結之單官能型之單體或具有複數之2~6官能型等之多官能型之單體。

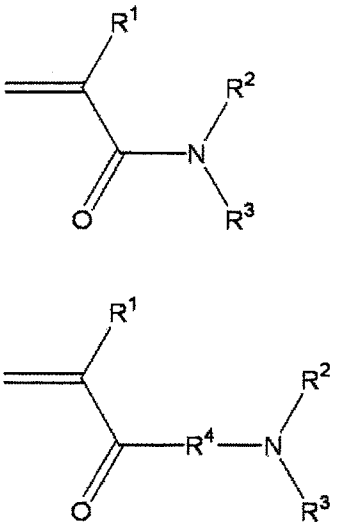
【0049】作為前述單官能型之單體，有舉出單官能之(甲基)丙烯酸衍生物。

作為單官能之(甲基)丙烯酸衍生物，並無特別限定，能夠使用公知之化合物。有舉例如具有氮原子之單官能之(甲基)丙烯酸衍生物、具有脂環式構造之單官能之(甲基)丙烯酸衍生物、具有聚醚構造之單官能之(甲基)丙烯酸衍生物等。

【0050】作為具有氮原子之單官能之(甲基)丙烯酸衍生物，有舉出下述式所示之化合物。

【0051】

[化2]



【0052】式中，R^1表示氫原子或碳數1~6之烷基，R^2及R^3各自獨立表示氫原子或碳數1~12之有機基，R^2與R^3亦可鍵結並形成環構造，R^4表示2價有機基。

作為R^1表示之碳數1~6之烷基，有舉出甲基、乙基、丙基等，為甲基較佳。

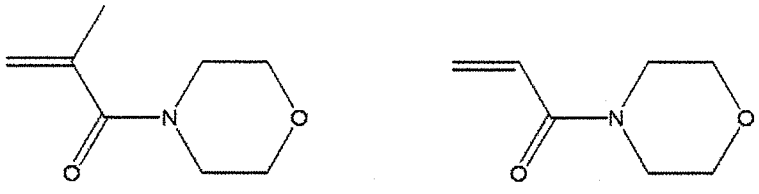
作為R^2及R^3表示之碳數1~12之有機基，有舉出甲基、乙基、丙基等碳數1~12之烷基；環戊基、環己基等碳數3~12之環烷基；苯基、聯苯基、萘基等碳數6~12之芳香族基。此等之基亦可在任意位置具有取代基。且，R^2與R^3亦可一起形成環，該環亦可在骨架中進而具有氮原子或氧原子。

作為R^4表示之2價有機基，有舉出$-(CH_2)_m-$、$-NH-(CH_2)_m-$表示之基。於此，m為1~10之整數。

【0053】此等之中，作為具有氮原子之單官能之(甲基)丙烯酸衍生物，有舉出下述式表示之(甲基)丙烯醯基嗎啉作為較佳者。

【0054】

[化3]

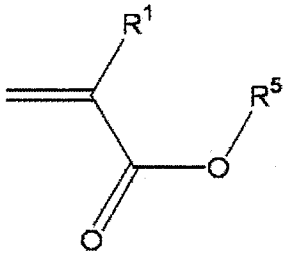


【0055】藉由將具有氮原子之單官能之(甲基)丙烯酸衍生物作為硬化性單體(P)來使用，能夠形成耐熱性更優異之硬化性樹脂層。

【0056】作為具有脂環式構造之單官能之(甲基)丙烯酸衍生物，有舉出下述式所示之化合物。

【0057】

[化4]



【0058】式中，R^1表示與上述同義，R^5為具有脂環式構造之基。

作為R^5表示之具有脂環式構造之基，有舉出環己基、異莰基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、三環癸基等。

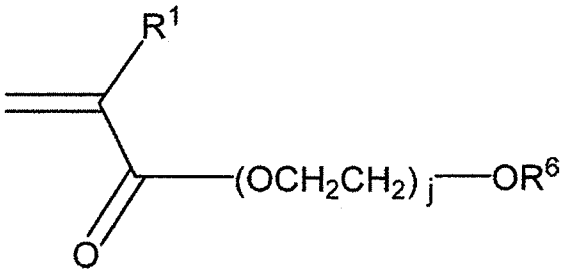
【0059】作為具有脂環式構造之單官能之(甲基)丙烯酸衍生物之具體例，有舉出異莰基(甲基)丙烯酸酯、環己基(甲基)丙烯酸酯、1-金剛烷基(甲基)丙烯酸酯、2-金剛烷基(甲基)丙烯酸酯等。

【0060】藉由將具有脂環式構造之單官能之(甲基)丙烯酸衍生物作為硬化性單體(P)來使用，能夠形成光學特性更優異之硬化樹脂層(P)。

【0061】作為具有聚醚構造之單官能之(甲基)丙烯酸衍生物，有舉出下述式所示之化合物。

【0062】

[化5]



【0063】式中，R^1表示與上述同義，R^6表示碳數1~12之有機基。作為R^6表示之碳數1~12之有機基，有舉出甲基、乙基、丙基等碳數1~12之烷基；環己基等碳數3~12之環烷基；苯基、聯苯基、萘基等碳數6~12之芳香族基等。j表示2~20之整數。

【0064】作為具有聚醚構造之單官能之(甲基)丙烯酸衍生物之具體例，有舉出乙氧化o-苯基酚基(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等。

【0065】藉由將具有聚醚構造之單官能之(甲基)丙烯酸衍生物作為硬化性單體(P)來使用，能夠使用韌性優異之硬化樹脂層(A)。

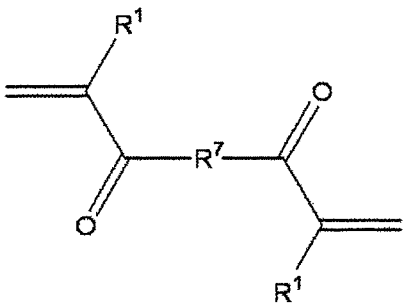
【0066】作為前述多官能型之單體，有舉出多官能之(甲基)丙烯酸衍生物。

作為多官能之(甲基)丙烯酸衍生物，並無特別限定，能夠使用公知之化合物。有舉例如2~6官能之(甲基)丙烯酸衍生物。

作為2官能之(甲基)丙烯酸衍生物，有舉出下述式所示之化合物。

【0067】

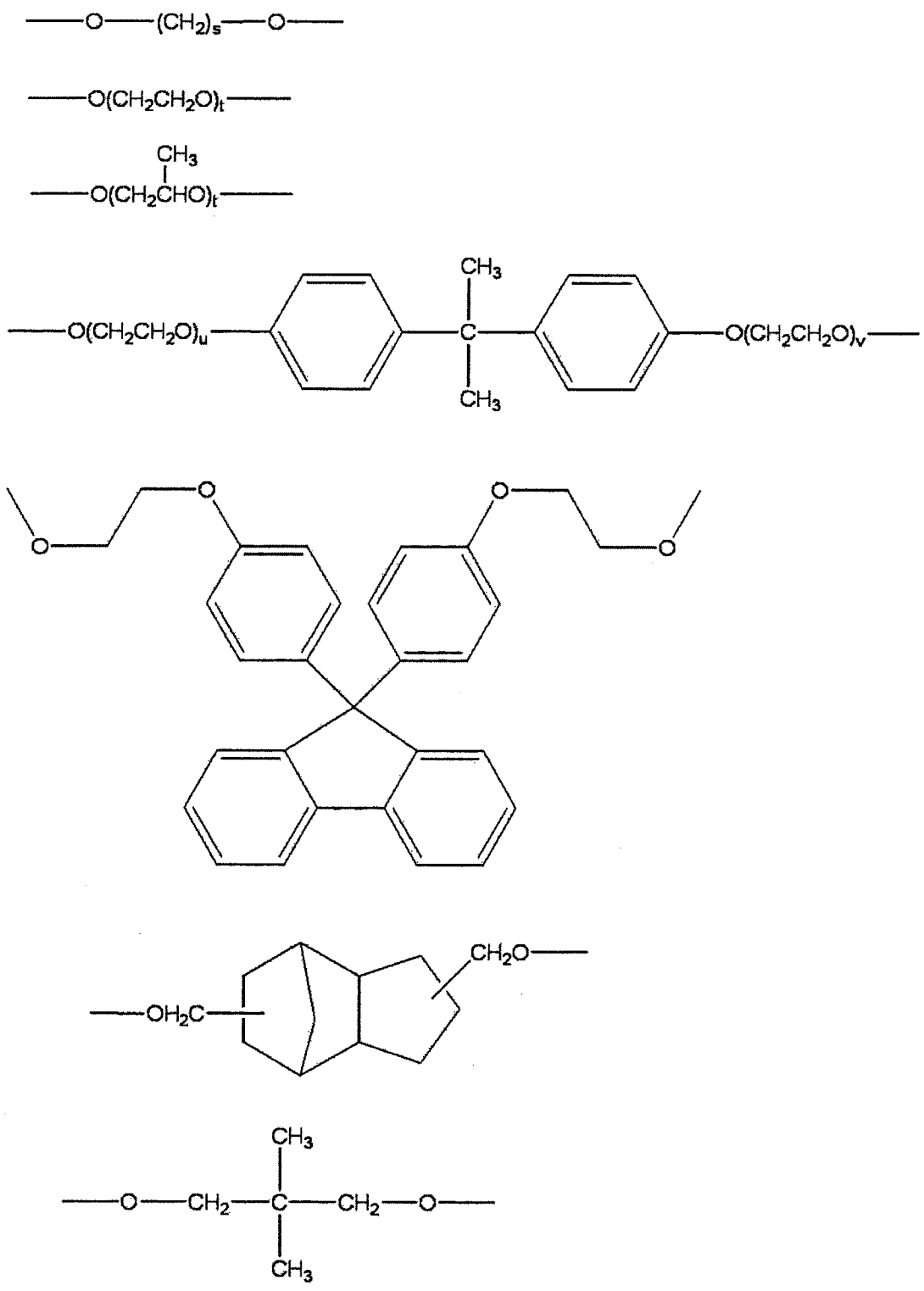
[化6]



【0068】式中，R^1表示與上述者同義，R^7表示2價有機基。作為R^7表示之2價有機基，有舉出下述式所示之基。

【0069】

[化7]



【0070】(式中，s表示1~20之整數，t表示1~30之整數，u與v各自獨立表示1~30之整數，兩末端之「-」表示鍵結處。)

【0071】作為前述式所示之2官能之(甲基)丙烯酸衍生物之具體例，有舉出三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙氧化乙氧化雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、乙氧化雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、9,9-雙[4-(2-丙烯醯基氧基乙氧基)苯基]芴、氨基甲酸酯丙烯酸酯等。此等之中，以耐熱性及韌性之觀點，為三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯等之上述式中，R^7表示之2價有機基具有三環癸烷骨架者，為丙氧化乙氧化雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、乙氧化雙酚A二(甲基)丙烯酸酯等之上述式中，R^7表示之2價有機基具有雙酚骨架者、9,9-雙[4-(2-丙烯醯基氧基乙氧基)苯基]芴等之上述式中，R^7表示之2價有機基具有9,9-雙苯基芴骨架者較佳。以賦予柔軟性之觀點來看，為氨基甲酸酯丙烯酸酯較佳。

【0072】且，作為此等以外之2官能之(甲基)丙烯酸衍生物，有舉出新戊基甘醇己二酸二(甲基)丙烯酸酯、羥基叔戊酸新戊基甘醇二(甲基)丙烯酸酯、己內酯改質二環戊烯基二(甲基)丙烯酸酯、伸乙基氧化改質磷酸二(甲基)丙烯酸酯、二(丙烯醯基氧基乙基)異氰酸酯、烯丙化環己基二(甲基)丙烯酸酯等。

【0073】作為3官能之(甲基)丙烯酸衍生物，有舉出三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、丙酸改質二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、伸丙基氧化改質三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、參(丙烯醯基氧基

乙基)異氰酸酯等。

作為4官能之(甲基)丙烯酸衍生物，有舉出季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等。

作為5官能之(甲基)丙烯酸衍生物，有舉出丙酸改質二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等。

作為6官能之(甲基)丙烯酸衍生物，有舉出二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己內酯改質二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

【0074】作為硬化性單體(P)，亦可使用環化聚合性單體。環化聚合性單體意指一邊環化一邊具有自由基聚合之性質之單體。作為環化聚合性單體，有舉出非共軛二烯類，能夠使用例如α-烯丙基氧基甲基丙烯酸系單體，為2-烯丙氧基甲基丙烯酸之碳數1~4之烷基酯、2-(烯丙基氧基甲基)丙烯酸環己基較佳，為2-烯丙氧基甲基丙烯酸之碳數1~4之烷基酯再較佳，為2-(烯丙基氧基甲基)丙烯酸甲基更較佳。

且，能夠使用二甲基-2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙酸酯、二乙基-2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙酸酯、二(n-丙基)-2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙酸酯、二(i-丙基)-2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙酸酯、二(n-丁基)-2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙酸酯、二(n-己基)-2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙酸酯、二環己基-2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙酸酯等之環化聚合性單體。

【0075】硬化性單體(P)亦可為單獨1種，或組合2種

以上來使用。

此等之中，硬化性單體(P)由於能夠得到耐熱性及耐溶劑性更優之硬化樹脂層(A)，故為多官能型之單體較佳。作為多官能之單體，以能夠容易與聚合物成分(M)混合，且難以引起聚合物之硬化收縮，並抑制硬化物之捲曲之觀點來看，為2官能(甲基)丙烯酸衍生物較佳。

作為硬化性單體(P)，包含多官能(甲基)丙烯酸酯化合物與環化聚合性單體再較佳。藉由與此等併用，容易適度地調整硬化性樹脂層之耐熱性，並同時調整硬化樹脂層(A)之破裂伸度。

硬化性單體(P)包含多官能型之單體時，其含量在硬化性單體(P)之全量中，為40質量%以上較佳，為50~100質量%再較佳。

【0076】

<硬化性樹脂組成物1>

本發明中使用之硬化性樹脂組成物1依照聚合物成分(M)、硬化性單體(P)、及所期望，能夠藉由混合後述聚合起始劑或其他成分，使其溶解或分散至適當溶媒中來調製。

【0077】硬化性樹脂組成物1中之聚合物成分(M)與硬化性單體(P)之合計含量，相對於去除溶媒之硬化性樹脂組成物1全體之質量，較佳為40~99.5質量%，再較佳為60~99質量%，更較佳為80~98質量%。

【0078】硬化性樹脂組成物1中之聚合物成分(M)與硬

化性單體(P)之含量，以聚合物成分(M)與硬化性單體(P)之質量比，較佳為聚合物成分(M)：硬化性單體(P)=20：80~90：10，再較佳為30：70~70：30。

硬化性樹脂組成物1中，聚合物成分(M)：硬化性單體(P)之質量比若在此範圍，則在硬化樹脂層(A)之高溫下之熱處理前後之熱收縮率容易降低，容易維持破裂伸度。

且，聚合物成分(M)中之聚醯亞胺樹脂之含量相對於去除溶媒之聚合物成分(M)全體之質量，較佳為70~100質量%，再較佳為80~100質量%，更較佳為95~100質量%。

【0079】作為聚合物成分(M)，使用上述聚醯亞胺樹脂與聚醯胺樹脂或聚芳香酯樹脂之組合等組合溶劑可溶性相異之複數樹脂時，首先，各自於適合之溶劑中溶解樹脂後，於溶解樹脂之低沸點之有機溶劑中，添加溶解其他樹脂之溶液較佳。

【0080】硬化性樹脂組成物1中，能夠依照所期望，使其含有聚合起始劑。聚合起始劑只要是能夠使硬化反應開始即可，能夠沒有特別限制地來使用，有舉例如熱聚合起始劑或光聚合起始劑。

【0081】作為熱聚合起始劑，有舉出有機過氧化物或偶氮系化合物。

作為有機過氧化物，有舉出二-t-丁基過氧化物、t-丁基異丙苯基過氧化物、二異丙苯基過氧化物等之二烷基過氧化物類；乙醯基過氧化物、月桂醯基過氧化物、苯甲醯基過氧化物等之二醯基過氧化物類；甲基乙基酮過氧化

物、環己酮過氧化物、3,3,5-三甲基環己酮過氧化物、甲基環己酮過氧化物等之酮過氧化物類；1,1-雙(t-丁基過氧基)環己烷等之過氧基酮類；t-丁基氫基過氧化物、異丙苯氫基過氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基氫基過氧化物、p-薄荷烷氫基過氧化物、二異丙基苯氫基過氧化物、2,5-二甲基己烷-2,5-二氫基過氧化物等之氫基過氧化物類；t-丁基過氧基乙酸酯、t-丁基過氧基-2-乙基已酸酯、t-丁基過氧基苯甲酸酯、t-丁基過氧基異丙基碳酸酯等之過氧基酯類；等。

作為偶氮系化合物，有舉出2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-環丙基丙腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-碳化腈)、2-(胺甲醯基偶氮)異丁腈、2-苯基偶氮-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈等。

【0082】作為光聚合起始劑，有舉出2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羥基-環己基-苯基酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)-苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羥基-1-[4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苄基]苯基]-2-甲基-丙烷-1-酮、2-甲基-1-(4-甲基硫基苯基)-2-嗎啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮-1、2-(二甲基胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-嗎啉基)苯基]-1-丁酮等之烷基酮系光聚合起始劑；2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦、乙基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-

苯基磷酸酯、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦等之磷系光聚合起始劑；雙(η^5-2,4-環五二烯-1-基)-雙[2,6-二氟-3-(1H-吡咯基-1-基)-苯基]鈦等之二茂鈦系光聚合起始劑；1,2-辛烷二酮-1-[4-(苯基硫基)-2-(O-苯甲醯基肟)]、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-咔唑基-3-基]-1-(O-乙醯基肟)等之肟酯系光聚合起始劑；二苯酮、p-氯二苯酮、苯甲醯基安息香酸、o-苯甲醯基安息香酸甲酯、4-甲基二苯酮、4-苯基二苯酮、羥基二苯酮、丙烯酸化二苯酮、4-苯甲醯基-4'-甲基-二苯基硫化物、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯酮、2,4,6-三甲基二苯酮、4-(13-丙烯醯基-1,4,7,10,13-五氧十三基)-二苯酮等之二苯酮系光聚合起始劑；硫基黃酮酮、2-氯硫基黃酮酮、3-甲基硫基黃酮酮、2,4-二甲基硫基黃酮酮、2,4-二異丙基硫基黃酮酮、2,4-二氯硫基黃酮酮、1-氯-4-丙氧基硫基黃酮酮、2-甲基硫基黃酮酮、2-異丙基硫基黃酮酮、4-異丙基硫基黃酮酮等之硫基黃酮酮系光聚合起始劑；等。

【0083】上述光聚合起始劑之中，為2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦、乙基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基磷酸酯、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦等之磷系光聚合起始劑較佳。

聚合物成分(M)吸收紫外線之結果，有時難以引起硬化反應。聚合物成分(M)為具有芳香族環之樹脂時，藉由使用上述磷系光聚合起始劑，利用不會被上述聚合物成分

(M)吸收之波長之光，能夠有效率地使硬化反應進行。

聚合起始劑亦可為單獨1種，或組合2種以上來使用。

【0084】聚合起始劑之含量相對於硬化性樹脂組成物1全體，為0.05~15質量%較佳，為0.05~10質量%再較佳，為0.05~5質量%更較佳。

【0085】且，前述硬化性樹脂組成物1中，除了聚合物成分(M)、硬化性單體(P)、及聚合起始劑之外，亦可含有三異丙醇胺或4,4'-二乙基胺基二苯酮等之光聚合起始助劑。

【0086】作為前述硬化性樹脂組成物1之調製中使用之溶媒，並無特別限制，有舉例如n-己烷、n-庚烷等之脂肪族烴系溶媒；甲苯、二甲苯等之芳香族烴系溶媒；二氯甲烷、氯化乙烯、三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、單氯苯等之鹵化烴系溶媒；甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、伸丙基甘醇單甲基醚等之醇系溶媒；丙酮、甲基乙基酮、2-戊酮、異佛爾酮、環己酮等之酮系溶媒；乙酸乙酯、乙酸丁酯等之酯系溶媒；乙基賽珞蘇等之賽珞蘇系溶劑；1,3-二氧五環等之醚系溶媒；等。

【0087】前述硬化性樹脂組成物1中之溶媒之含量並無特別限定，但相對於聚合物成分(M)1g，通常為0.1~1,000g，較佳為1~100g。藉由適當調節溶媒之量，能夠將硬化性樹脂組成物1之黏度調節成適當者。

【0088】且，前述硬化性樹脂組成物1中，以本發明之目的，並不損及效果之範圍內，亦可進而含有可塑劑、

氧化防止劑、紫外線吸收劑等公知之添加劑。

【0089】

<硬化樹脂層(A)之性狀等>

本發明中使用之硬化樹脂層(A)表示熱收縮性(因加熱而收縮)。以100℃進行2分鐘之熱處理時之熱收縮率較佳為0.08%以下，再較佳為0.05%以下，更較佳為0.01%以下。硬化性樹脂層之熱收縮率若在此範圍，則以硬化樹脂層(A)之耐熱性較高這一點，例如上述，經過以塗布及加熱乾燥在硬化樹脂層(A)上形成機能層等，在硬化樹脂層(A)形成後伴隨加熱之製造步驟時，會抑制熱收縮，較難產生對機能層之機械性變形(例如反翹、剝落、皺褶等)，且能夠充分地發揮機能層所原有之特定機能。

且，熱收縮率之測定能夠例如由以下方法來評價。

將40μm之厚度之硬化樹脂層(A)裁切成5mm×30mm之試驗片，使用熱機械分析裝置(NETZSCH Japan公司製，型名「TMA4000SE」)，將夾具間之距離設定為20mm，固定硬化樹脂層(A)，接著以加熱速度5℃/min自25℃加熱至100℃，維持2分鐘，之後，以冷卻速度5℃/min冷卻至25℃，將長度方向之變位之變化率(將對夾具間距離20mm之變位量之比例以百分率所示之值)作為熱變化率。所得之值為負值時，意指硬化樹脂層(A)收縮(熱收縮)，為正值時，意指硬化樹脂層(A)伸長。

【0090】硬化樹脂層(A)之破裂伸度較佳為2.5%以上，再較佳為3.0%以上，更較佳為3.5%以上。硬化樹脂層

(A)之破裂伸度若在此範圍，例如為2.5%以上，則容易將包含機能層之層合體之破裂伸度調整成2%以上左右，其結果，容易得到彈性優異之層合體。

且，破裂伸度之測定能夠以例如以下方法來評價。

將5μm之厚度之硬化樹脂層(A)裁切成15mm×150mm之試驗片，根據JIS K7127：1999來測定破裂伸度。具體來說，將上述試驗片以拉伸試驗機(島津製作所公司製，Autograph)並將夾具間距離設定成100mm後，以200mm/min之速度進行拉伸試驗，測定破裂伸度(%)。且，試驗片不具有降伏點時，將拉伸破裂應變作為破裂伸度，具有降伏點時，將降伏點時之應變作為破裂伸度。

【0091】硬化性樹脂層(A)之面內位相差較佳為2.0nm以下，再較佳為1.5nm以下，更較佳為1.0nm以下，再更較佳為0.5nm以下，特別佳為0.3nm以下。

且，面內位相差以下述式(1)算出。

$$Re(\lambda) = (nx - ny) \times d \qquad (1)$$

於此，Re(λ)為23℃中以波長λnm之光測定之硬化樹脂層之面內位相差，例如「Re(450)」為23℃中以波長450nm之光測定之硬化樹脂層之面內位相差。且，「nx」為面內之折射率成為最大之方向(亦即，遲相軸方向)之折射率，「ny」為在面內與遲相軸成垂直方向(亦即，進相軸方向)之折射率，d為硬化樹脂層之厚度(nm)。

相對於此，厚度方向之位相差通常為-500nm以下，為-450nm以下較佳。且，將面內位相差除以硬化樹脂層之厚

度之值(複折射率)通常為100×10^{-5}以下，較佳為20×10^{-5}以下。

硬化樹脂層(A)之面內位相差、厚度方向之位相差、複折射率若在上述範圍內，以光學等方性優異這一點，較佳作為光學用途之構件來使用。

且，面內位相差之測定以後述實施例記載之方法來進行。

【0092】硬化樹脂層(A)之厚度並無特別限定，只要例如配合具有機能層之層合體之目的來適當地調整即可。硬化樹脂層(A)之厚度通常為50μm以下，較佳為20μm以下，再較佳為0.1~20μm，更較佳為0.1~15μm，特別佳為0.2~10μm。

硬化樹脂層(A)之厚度為若在此範圍，則作為包含機能層之層合體時，能夠防止層合體之厚度變大，並能夠作為薄型之層合體。只要是薄型之層合體，在要求更薄型化之裝置等之用途中，層合體不會成為適用裝置全體之厚度增加之要因，故較佳。進而，能夠縮小層合體折彎時之最表層之伸縮歪斜量，並能夠使層合體之彈性性提升。且，若為薄型之層合體，則能夠保持層合體之實裝後之彈性性。

【0093】本發明中使用之硬化樹脂層(A)之耐溶劑性優異。以耐溶劑性優異之點，例如在硬化樹脂層(A)表面形成其他層時，即使使用有機溶劑，硬化樹脂層(A)表面也幾乎不會溶解。因此，例如，即使在硬化樹脂層(A)表

面上，使用包含有機溶劑之樹脂溶液來形成機能層時，硬化樹脂層(A)之成分也較難浸入機能層，機能層之原有之機能較難降低。

以上述觀點來看，硬化樹脂層(A)之膠體分率較佳為80%以上，再較佳為85%以上，更較佳為87%以上，特別佳為90%以上。膠體分率為80%以上之硬化樹脂層(A)由於耐溶劑性較優異，故在硬化樹脂層(A)表面上藉由以塗布來形成機能層時，即使使用有機溶劑時，硬化樹脂層(A)表面幾乎不會溶解，能夠容易得到耐溶劑性優異之層合體。

於此，膠體分率會藉由例如進行以下操作(a)、(b)、(c)，將所測定之乾燥後之構成體之重量除以浸漬於MEK(甲基乙基酮)溶媒前之構成體之重量來算出。

(a)將硬化樹脂層(A)以紗網(NBC Meshtec公司製，α_UX SCREEN 150-035/380TW)包覆，作為以釘書機釘住之構成體，測定該構成體之重量。

(b)將構成體浸漬於充滿甲基乙基酮(MEK)溶媒之瓶中後，密閉並在25℃中放置36小時。

(c)將構成體自溶媒取出，於100℃中進行60分鐘之乾燥，測定乾燥後之構成體之重量。

【0094】

<樹脂層>

本發明之層合體包含樹脂層。樹脂層作為用來形成硬化樹脂層(A)之步驟薄膜1來使用。

【0095】步驟薄膜1為薄片狀或薄膜狀較佳。薄片狀或薄膜狀意指不限定長度，也包含較短之平板狀。

作為步驟薄膜1，並無特別限制，但為聚對苯二甲酸乙酯、聚伸丁基對苯二甲酸酯、聚伸乙基萘二甲酸酯等之聚酯薄膜或聚乙烯或聚丙烯等之聚烯烴薄膜等之塑膠薄膜等較佳。

且，步驟薄膜1以操作容易度之點，亦可在前述塑膠薄膜上設置剝離層。剝離層能夠使用矽氧系剝離劑、氟系剝離劑、醇酸系剝離劑、烯烴系剝離劑等以往公知之剝離劑，並以公知方法來形成。

剝離層之厚度並無特別限制，但通常為0.02~2.00μm，再較佳為0.05~1.50μm。

步驟薄膜1之厚度，以操作容易度之點，為1~500μm較佳，為5~300μm再較佳。

【0096】在與步驟薄膜1之硬化樹脂層(A)側為對向之面之平均表面粗度(算術平均粗度Ra)為0.5nm~10.0nm較佳，為0.8nm~5.0nm再較佳。且，最大表面粗度(最大剖面高度Rt)為10nm~800nm較佳，為20nm~500nm再較佳。

算術平均粗度Ra及最大剖面高度Rt若各在此範圍，則加熱處理前後，能夠容易與硬化樹脂層(A)剝離。

且，算術平均粗度Ra及最大剖面高度Rt以後述實施例記載之方法來進行。

且，步驟薄膜1通常因應層合體之用途等，在特定步驟中剝離。

【0097】

<硬化樹脂層(B)>

本發明之層合體中包含硬化樹脂層(B)。

硬化樹脂層(B)為由含有聚合物成分(N)及/或硬化性單體(Q)之硬化性樹脂組成物2之硬化物而成之層。硬化性樹脂層(B)亦可為單層或複數層。

硬化樹脂層(B)層具有抑制樹脂層之寡聚物成分析出之機能，並能夠作為步驟薄膜2來使用。

且，關於硬化樹脂層(B)之形成方法，在後述層合體之製造方法中有詳述。

【0098】

(聚合物成分(N))

硬化樹脂層(B)中亦可包含聚合物成分(N)。

作為聚合物成分(N)，有舉例如熱可塑性樹脂。

作為熱可塑性樹脂，以耐熱性之觀點來看，為具有芳香族環構造或脂環式構造等之環構造之熱可塑性樹脂較佳，具有芳香族環構造之熱可塑性樹脂再較佳。作為如此之熱可塑性樹脂，有舉出聚醯亞胺系樹脂、聚碸系樹脂、聚芳香酯系樹脂、聚碳酸酯系樹脂及脂環式烴系樹脂等。

【0099】作為聚醯亞胺系樹脂，能夠使用與作為前述聚合物成分(M)所使用者相同者。

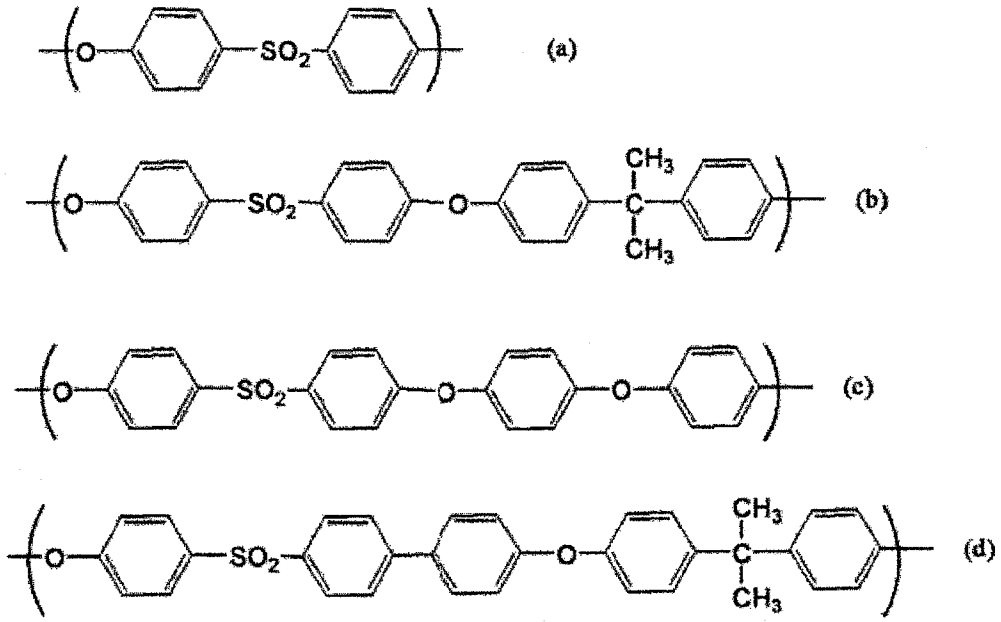
同樣地，作為聚芳香酯系樹脂，能夠使用與作為前述聚合物成分(M)所使用者相同者。

聚碸系樹脂為主鏈中具有碸基(-SO_2-)之高分子，並無

特別限定，能夠使用公知者。

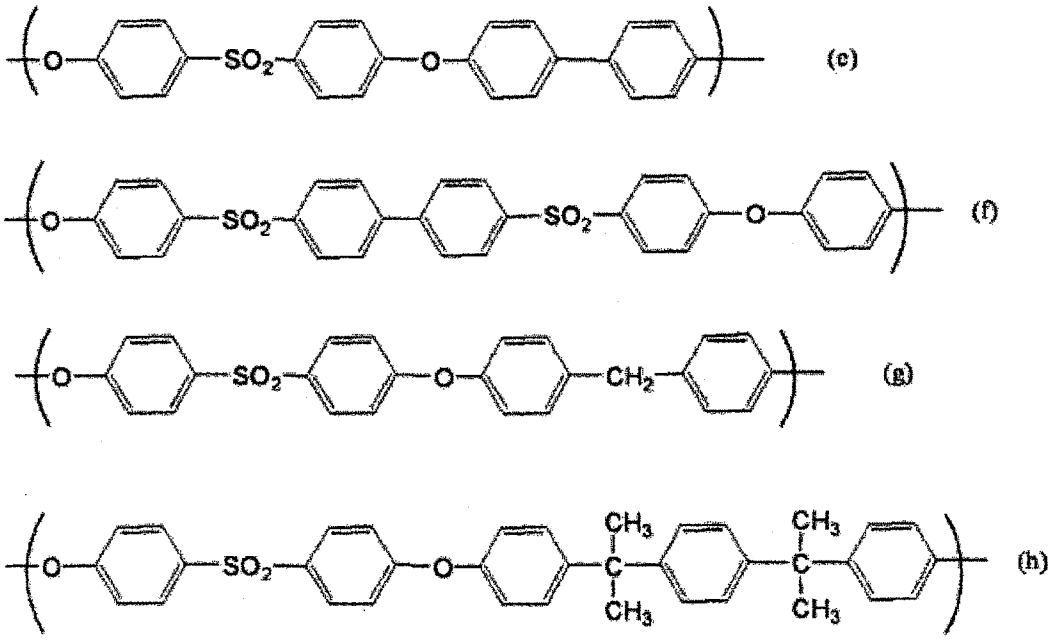
【0100】作為聚碸系樹脂，有舉例如聚醚碸樹脂、聚碸樹脂、聚苯基碸樹脂等。且，本發明中使用之聚碸系樹脂亦可為改質聚碸系樹脂。聚碸系樹脂具體來說有舉出含有具有下述(a)~(h)表示之重複單位之高分子化合物之樹脂。

[化8]



【0101】

[化9]



作為聚碸系樹脂，為聚醚碸樹脂或聚碸樹脂較佳。

【0102】聚碳酸酯系樹脂為主鏈中具有碳酸酯基(-O-C(=O)-O-)之高分子。作為聚碳酸酯系樹脂，並無特別限定，能夠使用公知者。作為聚碳酸酯系樹脂，有舉出芳香族聚碳酸酯樹脂或脂肪族聚碳酸酯樹脂等。其中，以耐熱性、機械性強度、透明性等優異之點，為芳香族聚碳酸酯樹脂較佳。

作為芳香族聚碳酸酯樹脂，能夠將藉由使芳香族二醇與碳酸酯前驅物以界面重縮合法或溶融酯交換法反應之方法，或使碳酸酯預聚合物以固相酯交換法聚合之方法，或以環狀碳酸酯化合物開環聚合法聚合之方法而得。

作為芳香族二醇，有舉出聚合物成分(M)中聚芳香酯樹脂所例示者。

作為碳酸酯前驅物，有舉例如羰基鹵化物、碳酸酯或

鹵化甲酸酯等，具體來說，有舉出二氯化羰、二苯基碳酸酯或二價酚基之二鹵化甲酸酯等。

【0103】脂環式烴系樹脂為主鏈中具有環狀之烴基之高分子。作為脂環式烴系樹脂，並無特別限定，能夠使用公知者。作為脂環式烴系樹脂，有舉例如單環之環狀烯烴系聚合物、降冰片烯系聚合物、環狀共軛二烯系聚合物、乙烯脂環式烴聚合物及此等之氫化物。作為其具體例，有舉出APEL(三井化學公司製之伸乙基-環烯烴共聚合物)、ARTON(JSR公司製之降冰片烯系聚合物)、ZEONOR(日本Zeon公司製之降冰片烯系聚合物)等。

熱可塑性樹脂亦可為單獨1種，或組合2種以上來使用。

【0104】作為上述聚合物成分(N)之樹脂中，以容易得到可溶於Tg較高且耐熱性優異，並且顯示良好之耐熱性，同時也為廣用之有機溶劑者之點，為聚醯亞胺系樹脂特別佳。

【0105】

(硬化性單體(Q))

硬化性單體(Q)為具有聚合性不飽和鍵結之單體，且為能夠與聚合反應或聚合反應及交聯反應相關之單體。

作為硬化性單體(Q)，能夠使用與前述硬化性單體(P)相同者，硬化性單體(Q)中之聚合性不飽和鍵結數並無特別限制。且，硬化性單體(Q)亦可為具有1個聚合性不飽和鍵結之單官能型之單體，或亦可為具有複數之2~6官能型

等之多官能型之單體。

硬化性單體(Q)亦可為單獨1種，或組合2種以上來使用。

【0106】

(填料成分)

硬化樹脂層(B)進而包含填料成分較佳。藉由包含填料成分，容易提升耐熱性，且抑制自相鄰之樹脂層之寡聚物成分之析出。

作為填料成分，並無特別限制，但有舉出矽氧化物、鈦氧化物、氧化鋁(Al_2O_3)、氧化鋯(ZrO_2)等。

作為矽氧化物，為粒子狀之矽之氧化物較佳。有舉例如二氧化矽(氧化矽)之粒子。本發明中使用之矽氧化物之平均粒徑並無特別限制，但通常為0.10~3μm。

且，作為矽氧化物，亦可以任何製造方法而得，亦可在其表面經矽烷耦合劑等之表面處理劑表面處理者，表面處理亦可為具有丙烯醯基之矽烷耦合劑。

且，填料成分之平均粒徑例如藉由使用雷射繞射式粒度分析裝置(Malvern公司製，Mastersizer 3000)，並進行粒度分布測定來求出。

【0107】

<硬化性樹脂組成物2>

本發明中使用之硬化性樹脂組成物2能夠藉由混合前述聚合物成分(N)及/或硬化性單體(Q)及較佳為填料成分，因應所期望之前述硬化性單體(P)所使用之聚合起始劑或

其他成分，並使其溶解或分散於適當溶媒來調製。

【0108】併用聚合物成分(N)與硬化性單體(Q)時，硬化性樹脂組成物2中之聚合物成分(N)與硬化性單體(Q)之合計含量，相對於去除溶媒之硬化性樹脂組成物2全體之質量，較佳為40~99.5質量%，再較佳為60~99質量%，更較佳為80~98質量%。

且，硬化性樹脂組成物2中之聚合物成分(N)與硬化性單體(Q)之含量，以聚合物成分(N)與硬化性單體(Q)之質量比為準，較佳為聚合物成分(N)：硬化性單體(Q)=20：80~90：10，再較佳為30：70~70：30。

且，聚合物成分(N)中之熱可塑性樹脂之含量相對於去除溶媒之聚合物成分(N)全體之質量，較佳為70~100質量%，再較佳為80~100質量%，更較佳為95~100質量%。

填料成分之含量相對於去除溶媒之全體之質量，較佳為30~70質量%，再較佳為45~65質量%。填料成分之含量若在此範圍，則容易更提升硬化樹脂層(B)之耐熱性，且同時抑制自樹脂層之寡聚物成分之析出。

【0109】前述硬化性樹脂組成物2之調製所使用之溶媒、溶媒之含量與前述硬化性樹脂組成物1之調製所使用之溶媒、溶媒之含量相同。

【0110】且，前述硬化性樹脂組成物2以本發明之目的，且在不損及效果之範圍內，亦可進而含有可塑劑、氧化防止劑、紫外線吸收劑等之公知添加劑。

【0111】作為硬化性樹脂組成物2之市售品，有舉例

如荒川化學工業公司製之製品名「OPSTAR Z7530」、荒川化學工業公司製之製品名「OPSTAR Z7524」、「OPSTAR Z7537」、「OPSTAR TU4086」等。

【0112】硬化樹脂層(B)之厚度考慮例如與樹脂層之密著性、機械性強度等來適當地調整即可。硬化樹脂層(B)之厚度通常為50μm以下，較佳為20μm以下，再較佳為0.1~20μm，更較佳為0.3~10μm，特別佳為0.5~5μm。

【0113】

(層合體之製造方法)

本發明之層合體之製造方法包含以下(步驟1)~(步驟5)。

(步驟1)：在樹脂層之一側之面上，使用含有聚合物成分(M)及硬化性單體(P)之硬化性樹脂組成物1來形成硬化樹脂層(A)(塗膜)之步驟

(步驟2)：使步驟1所得之硬化樹脂層(A)(塗膜)硬化，來形成硬化樹脂層(A)之步驟

(步驟3)：在樹脂層之另一側之面上，使用含有聚合物成分(N)及/或硬化性單體(Q)之硬化性樹脂組成物2，來形成硬化樹脂層(B)(塗膜)之步驟

(步驟4)：使步驟3所得之硬化樹脂層(B)(塗膜)硬化，來形成硬化樹脂層(B)之步驟

(步驟5)：在步驟4所得之層合體之硬化樹脂層(A)上形成機能層之步驟

【0114】(步驟1)中，將硬化性樹脂組成物1塗布於步

驟薄膜1上之方法並無特別限制，能夠利用旋轉塗布法、噴霧塗布法、棒塗布法、刀刃塗布法、卷軸塗布法、刃片塗布法、模具塗布法、凹版塗布法等公知之塗布方法。

【0115】將所得之塗膜乾燥之方法並無特別限制，能夠利用熱風乾燥、熱卷軸乾燥、紅外線照射等以往公知之乾燥方法。

塗膜之乾燥溫度通常為30~150℃，較佳為50~130℃。

【0116】(步驟2)中，作為硬化硬化樹脂層(A)(塗膜)之方法，並無特別限定，能夠採用公知之方法。例如硬化樹脂層(A)(塗膜)係由使用含有熱聚合起始劑之硬化性樹脂組成物1所形成時，藉由加熱硬化樹脂層(A)(塗膜)，能夠使硬化樹脂層(A)(塗膜)硬化。加熱溫度通常為30~150℃，較佳為50~130℃。

且，硬化樹脂層(A)(塗膜)係由使用含有光聚合起始劑之硬化性樹脂組成物1所形成時，藉由對硬化樹脂層(A)(塗膜)照射活性能量線，能夠使硬化樹脂層(A)(塗膜)硬化。活性能量線能夠使用高壓水銀燈、無電極燈、氙燈等來照射。

【0117】活性能量線之波長為200~400nm較佳，為350~400nm再較佳。作為活性能量線之照度，通常為50~1,000mW/cm^2，較佳為70~300mW/cm^{2}之範圍。作為活性能量線之光量，為50~5,000mJ/cm^2，較佳為300~4,000mJ/cm^{2}之範圍。照射時間通常為0.1~1,000秒，較佳為1~500秒，更較佳為10~100秒。考慮光照射步驟之熱負荷，為了滿足

前述光量，亦可照射複數次。

【0118】此時，為了防止活性能量線照射所造成之聚合物成分(M)之惡化，或硬化樹脂層(A)之著色，亦可介隔著吸收硬化反應所不需要之波長之光之過濾器，而對硬化性樹脂組成物1照射活性能量線。藉由此方法，硬化反應所不需要，且使聚合物成分(M)惡化之波長之光會被過濾器吸收，故會抑制聚合物成分(M)之惡化，容易得到無色透明之硬化樹脂層(A)。

作為過濾器，能夠利用聚對苯二甲酸乙酯薄膜等之樹脂薄膜。使用樹脂薄膜時，在步驟1與步驟2之間，設置在硬化樹脂層(A)(塗膜)上層合聚對苯二甲酸乙酯薄膜等之樹脂薄膜之步驟較佳。且，樹脂薄膜通常在步驟2之後剝離。

【0119】且，藉由對硬化樹脂層(A)(塗膜)照射電子線，能夠使硬化樹脂層(A)(塗膜)硬化。照射電子線時，通常即使沒有利用光聚合起始劑，也能夠使硬化樹脂層(A)(塗膜)硬化。照射電子線時，能夠使用電子線加速器等。照射量通常為10~1,000krad之範圍。照射時間通常為0.1~1,000秒，較佳為1~500秒，更較佳為10~100秒。

【0120】硬化樹脂層(塗膜)(A)之硬化，亦可因應必要，在氮氣體等之惰性氣體環境下進行。藉由在惰性氣體環境下進行硬化，能夠輕易地避免氧或水分等硬化。

【0121】(步驟3)中，關於在步驟薄膜2上塗布硬化性樹脂組成物2之方法、乾燥所得之硬化樹脂層(B)(塗膜)之方法，能夠以與前述(步驟1)相同之方法來進行。

且，(步驟4)中，關於硬化硬化樹脂層(B)(塗膜)之方法，能夠以與前述(步驟2)相同之方法來進行。且，(步驟3)中，僅使用聚合性成分(N)來塗布，並作為塗膜時，不須該步驟。

【0122】(步驟5)中，作為於(步驟2)所得之硬化樹脂層(A)上形成所期望之機能層之方法，因應使用之機能層，能夠適當地採用先前說明之方法。

【0123】如此，包含前述(步驟1)~(步驟5)之製造方法係利用步驟薄膜1及步驟薄膜2，形成硬化樹脂層(A)或硬化樹脂層(A)及機能層。

【0124】藉由上述層合體之製造方法，能夠有效率並連續地且容易製造本發明之一型態相關之層合體。

[實施例]

【0125】接著，將本發明以實施例來更詳細地說明，但本發明不限定於此等之例。

【0126】實施例及比較例所製作之層合體之霧度值、剝離力及表面粗度之評價由以下方法來進行。

【0127】

(1)霧度值

將實施例及比較例所製作之層合體裁切成50mm×50mm之試驗片，將該試驗片根據JIS K7136：2000，使用霧度計(日本電色工業公司製，製品名「SH-7000」)來測定霧度值(%)。進而，將試驗片使用烘箱(ESPEC公司製，

型名「SPHH202」)進行加熱處理(150℃，1小時)後，以相同之方法測定霧度值(%)。

(2)剝離力

將實施例及比較例所製作之層合體裁切成寬度50mm且長度150mm，準備將該層合體之硬化性樹脂層(A)側之面固定於具有兩面黏著薄膜之鋁合金板(寬度50mm，長度150mm，厚度1mm)者作為試驗片。接著，以23℃ 50%RH，將試驗片之硬化樹脂層(A)與樹脂層之間使用高速剝離拉伸試驗機(TESTER產業公司製，製品名「高速剝離試驗機TE-701」)，並以剝離角度180°且剝離速度20m/min之條件來剝離，測定此時之剝離力(mN/50mm)。

進而，將另外準備之試驗片使用烘箱(ESPEC公司製，型名「SPHH202」)來進行加熱處理(150℃，1小時)後，以相同之方法測定剝離力。剝離力是根據JIS Z0237：2000，作為2次測定之平均值。

(3)表面粗度

步驟薄膜1(樹脂層)之有形成硬化樹脂層(A)之面側之表面粗度，亦即，將平均表面粗度(算術平均粗度Ra)及最大表面粗度(最大剖面高度Rt)以100μm×100μm之測定面積，並使用光干擾式表面形狀測定裝置(Veeco Metrology Group公司製，製品名「WYKO WT1100」)，藉由PSI模式(Phase Shift Interferometry：位相偏移干擾法)以倍率50倍

來測定。

【0128】

(實施例1)

·層合體之製作

如以下來調製硬化性樹脂組成物1、2。

作為聚合物成分(M)，將聚醯亞胺樹脂之顆粒(河村產業公司製，製品名「KPI-MX300F」，Tg=354℃，重量平均分子量190,000)100質量份溶解於甲基乙基酮(MEK)，調製聚醯亞胺樹脂之15質量%溶液。接著，於此溶液中添加作為硬化性單體(P)之三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯(新中村化學工業公司製，A-DCP、分子量304.4)122質量份及作為聚合起始劑之(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦(BASF公司製，IrgacureTPO)5質量份並混合，調製硬化性樹脂組成物1。且，硬化性單體(A)及聚合起始劑中不包含溶媒，為所有固形分100%之原料。

且，作為硬化樹脂層(B)，準備硬化性單體(Q)及含有氧化矽粒子之硬化性樹脂組成物2[荒川化學工業公司製，製品名「OPSTAR Z7530」，氧化矽粒子上與丙烯醯基鍵結而成之物質與多官能丙烯酸酯系單體及寡聚物、光聚合起始劑、溶媒、其他添加劑之混合品：包含氧化矽微粒子43質量%與多官能丙烯酸酯系單體及寡聚物28質量%之能量線硬化型化合物、光聚合起始劑2質量%、甲基乙基酮23質量%、其他添加劑4質量%]。

接著，作為步驟薄膜1(樹脂層)，在單面使用具有易

接著層之聚對苯二甲酸乙酯(PET)薄膜(東洋紡公司製，製品名「COSMOSHINE A4100」，厚度50μm)，在與此PET薄膜之易接著層面為相反之面上塗布硬化性樹脂組成物1，將所得之塗膜以100℃加熱2分鐘來乾燥。

之後，使用高壓水銀燈(EYE GRAPHICS公司製，製品名「H04-L41」)，以光線波長365nm之照度為130mW/cm^{2}且光量為700mJ/cm^2(Heraus公司製，紫外線光量計，UV Power Puck(註冊商標)II)之條件，在氮環境下照射紫外線，進行硬化反應，形成厚度5μm之硬化樹脂層(A)。

進而，在上述PET薄膜之易接著層面上塗布硬化性樹脂組成物2，將所得之塗膜以100℃加熱2分鐘來乾燥。

之後，使用傳送帶式紫外線照射裝置(Heraus公司製，裝置名「CV-100Q-G」)，以光線波長365nm之照度為250mW/cm^{2}且光量為170mJ/cm^2(Heraus公司製，紫外線光量計，UV Power Puck(註冊商標)II)之條件，照射紫外線，進行硬化反應，藉由形成作為步驟薄膜2之厚度1μm之硬化性樹脂層(B)，製作層合體。

進行所得之層合體之霧度值、硬化樹脂層(A)與樹脂層之間之剝離力，及與使用之步驟薄膜1之易接著層面為相反之面之表面粗度[平均表面粗度(算術平均粗度Ra)及最大表面粗度(最大剖面高度Rt)]之評價。將結果表示於表1。

【0129】

(實施例2)

除了作為步驟薄膜1，使用其他聚對苯二甲酸乙酯

(PET)薄膜(TORAY公司製，製品名「LUMIRROR T60」，厚度50μm)以外，其餘與實施例1相同地來製作層合體。

進行所得之層合體之霧度值、硬化樹脂層(A)與樹脂層之間之剝離力，及與使用之步驟薄膜1之易接著層面為相反之面之表面粗度[平均表面粗度(算術平均粗度Ra)及最大表面粗度(最大剖面高度Rt)]之評價。將結果表示於表1。

【0130】

(比較例1)

除了使用硬化性樹脂組成物2且不形成硬化性樹脂層(B)以外，其餘以與實施例1相同地來製作層合體(硬化樹脂層(A)與樹脂層之2層構成)。

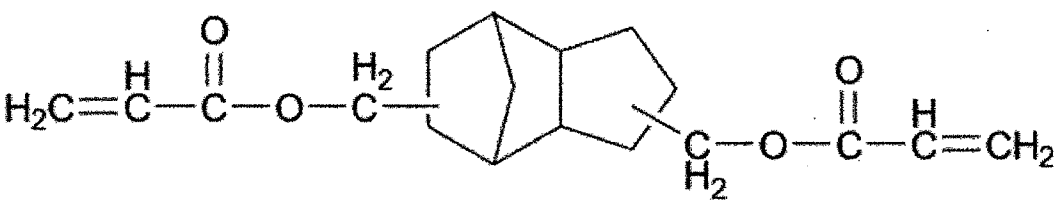
進行所得之層合體之霧度值、硬化樹脂層(A)與樹脂層之間之剝離力，及與使用之步驟薄膜1之易接著層面為相反之面之表面粗度[平均表面粗度(算術平均粗度Ra)及最大表面粗度(最大剖面高度Rt)]之評價。將結果表示於表1。

【0131】以下表示實施例及比較例中使用之硬化性單體(P)之化學構造式。

【0132】

[化10]

A-DCP



【0133】

[表1]

			實施例1	實施例2	比較例1
層合體	硬化樹脂層(A)	聚合物成分(M)	PI	PI	PI
		硬化性單體(P)	A-DCP	A-DCP	A-DCP
		質量比 [聚合物成分(M):硬化性單體(P)]	45:55	45:55	45:55
	樹脂層(步驟薄膜1)	樹脂之種類	PET (COSMOSHINE A4100)	PET (LUMIRROR T60)	PET (COSMOSHINE A4100)
	硬化樹脂層(B) (步驟薄膜2)	聚合物成分(N)	—	—	—
		硬化性單體(Q) 填料成分	[OPSTAR Z7530] 多官能丙烯酸酯系單體 丙烯醯基鍵結氧化矽	同左	—
評價	表面粗度(nm) [樹脂層]	算術平均粗度(Ra)	0.9	3.2	1.1
		最大剖面高度(Rt)	37.3	342.6	40.3
	剝離力 (mN／50mm)	加熱前	120	150	120
		加熱後(150℃ 1小時)	170	170	170
	霧度值(%)	加熱前	0.3	0.5	0.4
		加熱後(150℃ 1小時)	0.6	0.8	11.6

※表1中簡稱之意義
PI：聚醯亞胺樹脂
PET：聚對苯二甲酸乙酯
A-DCP：三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯

【0134】可得知與樹脂層之硬化樹脂層(A)側為相反側之面上具有硬化樹脂層(B)之實施例1及實施例2之層合體，相較於該相反側之面上不具有硬化樹脂層(B)之比較

例1之層合體，以150℃加熱1小時後，能夠抑制樹脂層之寡聚物成分之析出，故霧度值較低且樹脂層與硬化樹脂層(A)間之剝離力不會受所使用之樹脂層之表面粗度影響，並維持在能夠剝離之剝離力之範圍內。

[產業利用性]

【0135】藉由本發明之層合體，能夠抑制在高溫下來自樹脂層之寡聚物成分之析出，且維持霧度值，故能夠期待適用於製造步驟中需要熱處理之顯示器裝置等構成之電子裝置之構件等之基板，或光學用薄膜等之構件或基板，例如構成彈性有機EL顯示器、液晶顯示器、觸控式面板等中使用之ITO等之透明導電層之構件或此等之基板、反射防止用之硬塗薄膜、偏光板之偏光板保護薄膜等。

【符號說明】

【0136】

1,11:層合體

2:硬化樹脂層(A)

3:樹脂層

4:硬化樹脂層(B)

5:機能層

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種層合體，其係依照硬化樹脂層(A)、樹脂層及硬化樹脂層(B)之順序包含之層合體，

前述硬化樹脂層(A)為由含有包含聚醯亞胺樹脂之聚合物成分(M)及硬化性單體(P)之硬化性樹脂組成物1之硬化物而成之層，前述硬化樹脂層(B)為由含有聚合物成分(N)及/或硬化性單體(Q)之硬化性樹脂組成物2之硬化物而成之層。

【請求項2】如請求項1之層合體，其中，前述硬化樹脂層(B)進而包含填料成分。

【請求項3】如請求項1或2之層合體，其中，前述聚合物成分(M)之重量平均分子量為100,000以上。

【請求項4】如請求項1~3中任一項之層合體，其中，前述聚合物成分(M)之玻璃轉移溫度為250℃以上。

【請求項5】如請求項1~4中任一項之層合體，其中，前述硬化樹脂層(A)之厚度為20μm以下。

【請求項6】如請求項1~5中任一項之層合體，其中，前述層合體之霧度值為2.0%以下。

【請求項7】如請求項1~6中任一項之層合體，其中，前述層合體之150℃下加熱1小時後之霧度值為2.0%以下。

【請求項8】如請求項1~7中任一項之層合體，其中，前述硬化樹脂層(A)與前述樹脂層之150℃下加熱1小時後之剝離力為500mN/50mm以下且30mN/50mm以上。

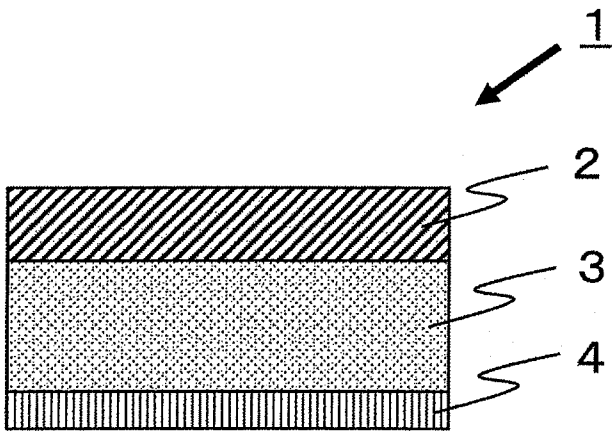
【請求項9】如請求項1~8中任一項之層合體，其中，

前述硬化樹脂層(A)與前述樹脂層之間進而具備剝離層，前述硬化樹脂層(A)與前述剝離層之150℃下加熱1小時後之剝離力為500mN/50mm以下且30mN/50mm以上。

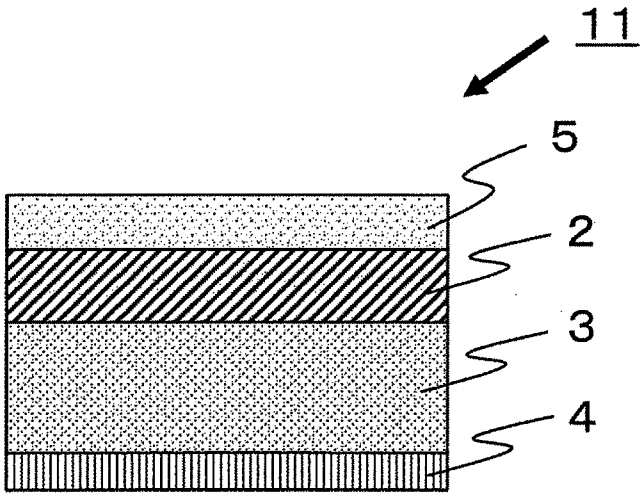
【請求項10】如請求項1~9中任一項之層合體，其中，前述樹脂層為聚酯薄膜或聚烯烴薄膜。

【請求項11】如請求項1~10中任一項之層合體，其中，前述硬化樹脂層(A)之一側之面或兩側之面進而具備機能層。

【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】