(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
2012 年 6 月 28 日(28.06.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/086742 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 38/00 (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
G02F 1/1333 (2006.01) *H05B 33/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/079771

(22) 国際出願日: 2011 年 12 月 22 日(22.12.2011)

(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 2010-287903 2010 年 12 月 24 日(24.12.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和電工株式会社 (**SHOWA DENKO K. K.**) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 熊木　輝利 (**KUMAKI Terutoshi**) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号　昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大家　邦久，外 (**OHIE Kunihisa** et al.); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町二丁目１４番６号　セルバ人形町６階　大家特許事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2012/086742 A1

(54) **Title**: PROCESS FOR PRODUCTION OF CURED FILM, AND CURED FILM

(54) 発明の名称 : 硬化フィルムの製造方法及び硬化フィルム

(57) **Abstract**: The present invention provides a process for producing a cured film, comprising the steps of: applying a curable resin composition (A) onto the surface of a first base and applying a curable resin composition (B) onto the surface of a second base to form curable resin layers separately, and irradiating each of the curable resin layers with energy ray to produce a first laminate and a second laminate separately on which a cured film (I) and a cured film (II) are formed, respectively; bonding the cured film (I) in the first laminate to the cured film (II) of the second laminate through a third curable resin layer comprising a curable resin composition (C) and irradiating the bonded product with energy ray to cure the third curable resin layer, thereby producing a third laminate; and removing the first base and the second base from the third laminate, thereby producing a laminated cured film (III) composed of the cured film (I) and the cured film (II). The present invention enables the production of cured film having a certain thickness, excellent transparency and heat resistance, and high thickness accuracy.

(57) 要約:　本発明は、第１の基材表面に硬化性樹脂組成物（Ａ）、第２の基材表面に硬化性樹脂組成物（Ｂ）を各々塗布して、硬化性樹脂層を形成しエネルギー線を照射して硬化フィルム（Ｉ）及び（II）を形成した第１及び第２の積層体を得る工程と、前記第１の積層体の硬化フィルム（Ｉ）と第２の積層体の硬化フィルム（II）とを硬化性樹脂組成物（Ｃ）からなる第３の硬化性樹脂層を介して接合後、エネルギー線を照射して第３の硬化性樹脂層を硬化させることにより第３の積層体を得る工程と、前記第３の積層体から第１の基材及び第２の基材を剥離し、前記硬化フィルム（Ｉ）と硬化フィルム（II）との積層硬化フィルム（III）を得る工程を有する硬化フィルムの製造方法を提供する。本発明によれば、一定の厚みを有する透明性、耐熱性に優れ、かつ厚み精度の高い硬化フィルムを得ることができる。

明　細　書

発明の名称 ： 硬化フィルムの製造方法及び硬化フィルム

技術分野

[0001] 本発明は硬化フィルムの製造方法に関する。さらに詳しく言えば、一定の厚みを有するディスプレイ基板、太陽電池基板等の用途に好適な透明硬化フィルムの製造方法、及びその方法により製造される硬化フィルムに関する。

背景技術

[0002] 従来、液晶ディスプレイ、有機ＥＬディスプレイ、タッチパネル等のディスプレイ基板や太陽電池基板としてはガラスが用いられてきたが、軽量、割れにくい等の特徴によりプラスチック基板への代替が検討されており、その特性に応じてさまざまな厚みのプラスチックフィルム及びその製造方法が提案されている。

[0003] 硬化性樹脂組成物を用いたフィルムは、下部支持基材上に硬化性樹脂組成物を塗布し、その上に上部支持基材を積層し、次いで紫外線等のエネルギー線を照射して硬化させた後に両支持基材を剥離することにより製造することができる（例えば、特許文献１：特開２００２－０１２６８２号公報）。しかしながらこの方法で硬化フィルムを作成する場合、硬化性樹脂組成物の塗布厚みは０．１～０．５ｍｍ程度であり、これ以上の厚さに塗布した場合には樹脂の硬化収縮により硬化フィルムの変形不良が生じやすく、また厚み精度も悪化することから、一定の厚みを有するフィルムを安定的に得ることが困難である。

[0004] また、特許文献２（特開２００７－２９０３６４号公報）には、あらかじめ支持基材を上記方法で製造した後、その支持基材を用いて同じ硬化性樹脂層を基材間に形成し硬化させる硬化フィルムの製造方法が提案されているが、硬化性樹脂と同一組成で形成された支持基材は硬化性樹脂層にエネルギー線照射を行って硬化した後に剥離されるものであり、一体となったフィルムを提供する方法ではない。特許文献３（国際公開第２００９／１２８４１５

号パンフレット（US2011039117 A1））には、加熱／冷却時のそり等の変形を抑制することを目的として、第１及び第２の基材の表面に硬化性樹脂組成物を塗布する第１の工程と、前記第１及び第２の基材の各表面に設けられた硬化性樹脂組成物層同士を貼り合わせ接着させる第２の工程と、前記第１及び第２の基材間の硬化性樹脂組成物層を硬化させる第３の工程とを有することを特徴とする硬化性フィルムの製造方法が開示されている。この方法は第１及び第２の基材間の硬化性樹脂組成物層同士を未硬化の状態で貼り合わせて接着するものであり、硬化性樹脂組成物層が硬化されたフィルムを積層するものではない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００２－０１２６８２号公報

特許文献2：特開２００７－２９０３６４号公報

特許文献3：国際公開第２００９／１２８４１５号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は硬化性樹脂組成物を用いて一定の厚みを有する透明性、耐熱性に優れ、かつ厚み精度の高い硬化フィルムの製造方法を提供することを課題とするものである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは前記課題について鋭意検討した結果、特定の製造方法により一定の厚みを有する透明性、耐熱性に優れ、かつ厚み精度の高いフィルムが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下のフィルムの製造方法及びその製造方法により得られる硬化フィルムに関する。

[0008] ［１］ 第１の基材表面に硬化性樹脂組成物（Ａ）を塗布して第１の硬化性樹脂層を形成し、前記第１の硬化性樹脂層にエネルギー線を照射して硬化フ

ィルム（Ｉ）を形成した第１の積層体を得る第１の工程と、第２の基材表面に硬化性樹脂組成物（Ｂ）を塗布して第２の硬化性樹脂層を形成し、前記第２の硬化性樹脂層にエネルギー線を照射して硬化フィルム（II）を形成した第２の積層体を得る第２の工程と、前記第１の積層体の硬化フィルム（Ｉ）と前記第２の積層体の硬化フィルム（II）とを硬化性樹脂組成物（Ｃ）よりなる第３の硬化性樹脂層を介して接合した後エネルギー線を照射して第３の硬化性樹脂層を硬化させることにより第３の積層体を得る第３の工程と、前記第３の積層体から第１の基材及び第２の基材を剥離し、前記硬化フィルム（Ｉ）と硬化フィルム（II）との積層硬化フィルム（III）を得る第４の工程とを有することを特徴とする硬化フィルムの製造方法。

［２］　さらに、前記第１及び／または第２の工程において前記第１及び／または第２の硬化性樹脂層にエネルギー線を照射する前に前記第１及び／または第２の硬化性樹脂層の表面にカバーフィルムを貼付する工程を含み、かつ前記第３の工程において硬化性樹脂組成物（Ｃ）を塗布する前に前記カバーフィルムを剥離する工程を含む前項［１］に記載の硬化フィルムの製造方法。

［３］　前記第３の工程における硬化フィルム（Ｉ）と硬化フィルム（II）の第３の硬化性樹脂層を介した接合が、前記硬化フィルム（Ｉ）上に硬化性樹脂組成物（Ｃ）を塗布して第３の硬化性樹脂層を形成し、前記第３の硬化性樹脂層に前記硬化フィルム（II）を張り合わせた後エネルギー線を照射して第３の硬化性樹脂層を硬化させる工程よりなる前項［１］または［２］に記載の硬化フィルムの製造方法。

［４］　さらに、前記第３の工程においてエネルギー線を照射後に加熱処理する工程を含む前項［１］～［３］のいずれかに記載の硬化フィルムの製造方法。

［５］　前記第４の工程前に前記第３の積層体をレーザーにより所望の寸法に切断する工程を有する前項［１］～［４］のいずれかに記載の硬化フィルムの製造方法。

［６］　前記硬化フィルム（Ｉ）及び（II）が半硬化フィルムである前項［１］～［５］のいずれかに記載の硬化フィルムの製造方法。

［７］　前記硬化フィルム（Ｉ）及び（II）が同一組成、条件で製造された同一の膜厚である前項［１］～［６］のいずれかに記載の硬化フィルムの製造方法。

［８］　前記積層硬化フィルム（III）の厚みが０．５～１．５ｍｍである前項［１］～［７］のいずれかに記載の硬化フィルムの製造方法。

［９］　前記硬化性樹脂組成物（Ａ）、（Ｂ）、及び（Ｃ）の組成が同一である前項［１］～［８］のいずれかに記載の硬化フィルムの製造方法。

［１０］　前記硬化性樹脂組成物（Ａ）、（Ｂ）、及び（Ｃ）が、アリルエステル樹脂及び光開始剤を含む前項［１］～［９］のいずれかに記載の硬化フィルムの製造方法。

［１１］　前記硬化性樹脂組成物（Ａ）、（Ｂ）、及び（Ｃ）がさらに熱開始剤を含む前項［１０］に記載の硬化フィルムの製造方法。

［１２］　前記硬化性樹脂組成物（Ａ）、（Ｂ）、及び（Ｃ）の２５℃での粘度がそれぞれ１００～１００００ｍＰａ・ｓである前項［１］～［１１］のいずれかに記載の硬化フィルムの製造方法。

［１３］　前項［１］～［１２］のいずれかの製造方法により製造された硬化フィルム。

発明の効果

[0009]　本発明によれば、ディスプレイ基板、太陽電池基板等の用途に好適な一定の厚みを有する透明性、耐熱性に優れ、かつ低複屈折で厚み精度の高いフィルムを得ることができる。

発明を実施するための形態

[0010]　以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の硬化フィルムの製造方法は、第１の基材表面に硬化性樹脂組成物（Ａ）を塗布して第１の硬化性樹脂層を形成し、前記第１の硬化性樹脂層にエネルギー線を照射して硬化フィルム（Ｉ）を形成した第１の積層体を得る

第１の工程と、第２の基材表面に硬化性樹脂組成物（Ｂ）を塗布して第２の硬化性樹脂層を形成し、前記第２の硬化性樹脂層にエネルギー線を照射して硬化フィルム（II）を形成した第２の積層体を得る第２の工程と、前記第１の積層体の硬化フィルム（Ｉ）と前記第２の積層体の硬化フィルム（II）とを硬化性樹脂組成物（Ｃ）よりなる第３の硬化性樹脂層を介して接合した後エネルギー線を照射して第３の硬化性樹脂層を硬化させることにより第３の積層体を得る第３の工程と、前記第３の積層体から第１の基材及び第２の基材を剥離し、前記硬化フィルム（Ｉ）と硬化フィルム（II）との積層硬化フィルム（III）を得る第４の工程とを含むことを特徴とする。すなわち、支持基材を用いて硬化フィルムを製造する工程（上記第１の工程及び第２の工程に対応）と、２つの硬化フィルム同士を接合一体化する工程（上記第３の工程に対応）と、得られた積層体から支持基材を剥離する工程（上記第４の工程に対応）を含む。本明細書において「フィルム」とは、いわゆるＪＩＳ包装用語規格（ＪＩＳ　Ｚ０１０８）で定義されている厚みが０．２５ｍｍ未満の薄い膜状のものに限定されるものではなく、厚みが０．２５ｍｍ以上の薄い板状のもの（シート）を含む。

[0011] ［第１の工程及び第２の工程］

これらの工程は、支持基材（上記第１の基材及び第２の基材）上に各々硬化フィルムを備えた２つの積層体（上記第１の積層体及び第２の積層体）を製造する工程であり、第１の基材及び第２の基材上に各々硬化性樹脂組成物（Ａ）及び（Ｂ）を塗布した後エネルギー線を照射して硬化フィルム（Ｉ）及び（II）が製造される。

[0012] 支持基材上に形成された第１及び第２の硬化性樹脂層はエネルギー線照射を行なうことにより硬化させる。この際に支持基材を介してエネルギー線照射を行なうため、支持基材としてエネルギー線を透過するものが用いられる。支持基材としては、例えばポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）、ポリカーボネート（ＰＣ）、シクロオレフィンポリマー（ＣＯＰ）、シクロオレフィンコポリマー（ＣＯＣ）等のフ

ィルムを用いることができるが、これらに限定されるものではない。透明性、入手のし易さからＰＥＴフィルムが好ましい。また、これら支持基材は塗布面を易剥離処理したものがさらに好ましい。易剥離処理としては、例えば硬化型シリコーン樹脂を主成分とするタイプの離型剤、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂等の有機樹脂とのグラフト重合等による変性シリコーンタイプの離型剤、フッ素樹脂を主成分とするタイプ等の離型剤をコーティングする処理やコロナ処理等が挙げられる。

[0013] 支持基材に硬化性樹脂組成物（Ａ）及び（Ｂ）を塗布する方法については均一性及び塗工形状に優れた塗布方式であれば特に限定されず、ダイコート法、ドクターコート法、ナイフコート法、バーコート法等公知の塗布方式を用いることができる。塗布厚みは通常１０～５００μｍ程度であり、好ましくは２０～４００μｍ、さらに好ましくは５０～３００μｍである。塗布厚みが前記下限値未満では均一に塗布することが困難となる傾向にあり、前記上限値を超えると硬化収縮により硬化フィルムの変形不良が生じやすく、また厚み精度も悪化する傾向にある。

[0014] 硬化性樹脂組成物（Ａ）及び（Ｂ）を塗布することにより得られた第１及び第２の硬化性樹脂層の硬化に用いるエネルギー線としては、遠紫外線、紫外線、近紫外線、赤外線等の光線、Ｘ線、γ線等の電磁波、電子線、中性子線等を用いることができるが、硬化速度、照射装置の入手のしやすさ、価格等から紫外線が好ましい。また、照射は片側からでも両面から同時でもよいが、硬化の均一性、効率の面から両面からの同時照射がより好ましい。

[0015] 紫外線を用いる場合には、波長１９０～３８０ｎｍの紫外線を含む光源、例えば高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等が用いられる。紫外線量としては硬化性樹脂層が半硬化状態となる線量が好ましく、通常５０～１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}程度であり、１００～８００ｍＪ／ｃｍ^{2}が好ましく、１５０～５００ｍＪ／ｃｍ^{2}がより好ましい。

[0016] 本明細書において「半硬化」とは硬化性樹脂層にエネルギー線を照射しゲル化させてはいるが反応を完全に終了させずゲル分率が１００％未満の状態

を意味し、硬化性樹脂組成物に含まれるモノマーあるいはオリゴマーの一部が架橋反応することで３次元網目構造が形成されてはいるが、前記網目構造の中に未反応の反応成分が保持されている状態を言う。

[0017] ゲル化の程度としては、ゲル分率が５～８０％の範囲であり、好ましくは１０～７０％、さらに好ましくは２０～６０％である。半硬化フィルムのゲル分率が上記範囲にあればフィルム形状を保持できるので良好な厚み精度を得ることができ、さらには後述する半硬化性フィルム間に硬化性樹脂を積層しエネルギー線硬化、及び熱硬化を行なった後の積層面での剥離を防ぐことができる。ここでゲル分率とは半硬化フィルムの硬化の度合いを示す指標であり、アセトン還流による抽出を３時間実施後の乾燥フィルムの質量の抽出前質量に対する割合で示される。

[0018] エネルギー線照射は酸素による硬化阻害を防ぐために窒素雰囲気下あるいはカバーフィルムを貼付した状態で行なうことが好ましい。カバーフィルムとしては、エネルギー線を透過するものであれば特に制限はなく、ＰＥＴ、ＰＥＮ、ＰＣ、ＣＯＰ、ＣＯＣ等のフィルムを用いることができ、支持基材と同一であっても異なっても構わない。中でも透明性、入手のし易さからＰＥＴフィルムが好ましく、支持基材の場合と同様に剥離面に易剥離処理がなされているものがさらに好ましい。エネルギー線としては紫外線（ＵＶ）を使用することが好ましいが、電子線（ＥＢ）を使用することも可能である。

[0019] 第１の工程及び第２の工程で用いられる硬化性樹脂組成物（Ａ）及び（Ｂ）の組成は、同一であっても異なってもよい。また、これらの硬化条件も同一であっても異なってもよい。しかし、異なる組成、条件を用いる場合には完全硬化させる際の挙動が異なり、反り、歪み等が発生する傾向があるため同一組成、条件で製造されたものを用いることが好ましい。フィルムの高い均一性を求める場合には同一組成を用いることが好ましい。異なる組成を用いる場合には屈折率を合わせる等の配慮をすることで光学特性を損なわないフィルムを得ることができる。また、同一組成であっても厚みが異なる場合、同様に反り、歪み等が発生する傾向があるため同じ厚みのものを用いるこ

とがさらに好ましい。硬化性樹脂組成物の組成については後述する。

[0020] ［第３の工程］

この工程は、前記第１の工程及び第２の工程で得られた第１の積層体及び第２の積層体の硬化フィルム（Ｉ）と硬化フィルム（II）同士を積層する工程であり、基材上の硬化フィルム間に硬化性樹脂組成物（Ｃ）よりなる第３の硬化性樹脂層を介して接合した後エネルギー線を照射して第３の硬化性樹脂層を硬化させることにより第３の積層体を得る。なお、前記第１の工程及び第２の工程において、第１及び／または第２の硬化性樹脂層にエネルギー線を照射する前に第１及び／または第２の硬化性樹脂層の表面にカバーフィルムを貼付した場合は、カバーフィルムを剥離した後に第３の工程を実施する。

[0021] 硬化フィルム（Ｉ）及び（II）の間に第３の硬化性樹脂層を介在させる方法は特に限定されない。例えば、（１）一方の硬化フィルム表面に第３の硬化性樹脂層を塗布した後第３の硬化性樹脂層に他方の硬化フィルムを貼付する方法、（２）両方の硬化フィルム表面に各々第３の硬化性樹脂層を塗布した後第３の硬化性樹脂層同士を貼付する方法、（３）あらかじめ第３の硬化性樹脂層を半硬化させた半硬化フィルムを両方の硬化フィルム間に介在させて積層、圧着しながら硬化させる方法等が挙げられるが、製造工程が簡単である（１）の方法を用いることが好ましい。

[0022] 硬化性樹脂組成物（Ｃ）の塗布方法は、前記第１の工程及び第２の工程における塗布方法と同一であることが望ましいが、均一性及び塗工形状に優れた塗布方式であれば特に限定されるものではない。また、エネルギー線照射工程についても前記第１の工程及び第２の工程における照射方法と同一であることが望ましいが、第３の硬化性樹脂層が所望の硬化状態で得られるものであれば特に限定されるものではない。第３の硬化性樹脂層は第１の積層体及び第２の積層体の少なくとも一方を介してエネルギー線照射することにより硬化される。

[0023] 第３の硬化性樹脂層へのエネルギー線照射が不十分、すなわち第３の硬化

性樹脂層の硬化が不十分の場合、加熱硬化により硬化を完全に進行させることができる。加熱硬化により完全に硬化を進行させるためにはあらかじめ硬化性樹脂中に熱開始剤を配合しておくことが好ましい。また、この際用いる熱開始剤は加熱温度範囲に１分半減期を持つもの（加熱温度範囲において半減期が１分となるもの）が好ましい。加熱温度は特に限定されるものではないが１００～２００℃の範囲であり、好ましくは１２０～１９０℃、さらに好ましくは１４０～１８０℃である。加熱温度が前記範囲未満であると熱開始剤がエネルギー線照射工程における硬化発熱により消費されてしまう恐れがあり、前記範囲を超えると支持基材の耐熱性が不十分となり、よれ（しわやゆがみ（凹凸）が入る現象）等が生じる傾向にあり好ましくない。

[0024] 加熱硬化に用いる加熱装置は特に限定されるものではなく、熱風乾燥炉、赤外線加熱炉等を用いることができるが、フィルム表面と内部を均一に加熱でき、加熱ムラによる歪み発生が避けられることから赤外線加熱炉が好ましい。

[0025] 第３の工程で用いられる硬化性樹脂組成物（Ｃ）の組成は、前記第１の工程及び第２の工程で用いられる硬化性樹脂組成物（Ａ）及び（Ｂ）の組成と同一であっても異なってもよい。また、硬化条件も同一であっても異なってもよい。しかし、フィルムの高い均一性を求める場合には同一組成を用いることが好ましい。異なる硬化性樹脂を用いる場合には屈折率を合わせる等の配慮をすることで光学特性を損なわないフィルムを得ることができる。なお、硬化性樹脂組成物（Ｃ）よりなる第３の硬化性樹脂層は第１の積層体及び第２の積層体の少なくとも一方を介してエネルギー線を照射して硬化されるので、加熱硬化を併用しない場合には前記第１及び第２の硬化性樹脂層の硬化におけるエネルギー線照射条件より強い条件で行なうことが好ましい。

[0026] ［第４の工程］

この工程は前記第３の工程で得られた第３の積層体から支持基材を剥離する工程であり、前記第１の工程及び第２の工程で用いた第１及び第２の支持基材を同時に、あるいは片側ずつ剥離して積層硬化フィルム（III）が製造さ

れる。支持基材はあらかじめ第３の積層体を所望の寸法に切断した後に剥離することができる。また、剥離後に所望の寸法に切断することもできるが、この場合、端面には歪み、あるいは塗布時の厚みムラが生じることがあり、あらかじめ端面を切断してから基材を剥離するほうが剥離時の端面からのクラック等の発生を防止する上で好ましい。所望の寸法への切断方法あるいは端面の切断方法は特に限定されるものではないが、レーザーによる切断が好適である。

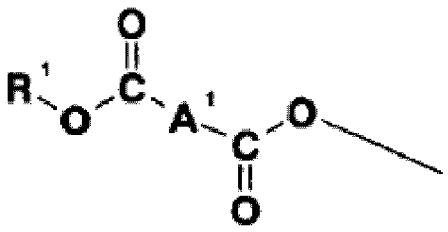
上記第１～４の工程により厚みが０．５～１．５ｍｍの厚みムラの小さい積層硬化フィルム（III）を得ることができる。

[0027] ［硬化性樹脂組成物］

本発明に用いる硬化性樹脂組成物（Ａ）、（Ｂ）、及び（Ｃ）は、エネルギー線照射により硬化するものであれば特に限定されるものではないが、耐熱性、透明性に優れたフィルムを得るためにはアリルエステル樹脂を用いることが好ましい。さらにエネルギー線照射による硬化を速やかに行なうためには（メタ）アクリレートモノマー及び／またはアクリレートオリゴマーを併用することが好ましい。

[0028] アリルエステル樹脂としては、下記一般式（１）

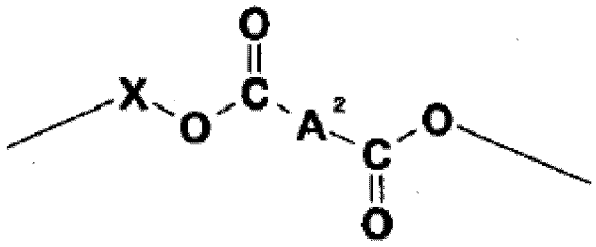
[化1]



（式中、R^1はアリル基またはメタリル基を表し、A^1は、飽和及び不飽和炭化水素構造の少なくとも１種の構造を有する２価のカルボン酸あるいはカルボン酸無水物から誘導された有機残基を表す。）

で示される基の少なくとも１種以上を末端基として有し、かつ下記一般式（２）

[化2]



（式中、A^2は飽和及び不飽和炭化水素構造の少なくとも１種の構造を有する２価のカルボン酸あるいはカルボン酸無水物から誘導された有機残基を表し、Ｘは多価アルコールから誘導された１種以上の有機残基を表す。ただし、Ｘはエステル結合によって、さらに上記一般式（１）を末端基とし、上記一般式（２）を繰り返し単位とする分岐構造を有することができる。）

で示される基を繰り返し単位として有するアリルエステル樹脂組成物が好ましい。

[0029] 上記一般式（１）中、R^1はアリル基またはメタリル基を表す。ただし、一般式（１）で示される末端基中の全てのR^1がアリル基またはメタリル基でなくてもよく、その一部はメチル基またはエチル基等の非重合性基であっても構わない。また、一般式（１）におけるA^1は２価のカルボン酸から誘導された有機残基である。２価のカルボン酸としては特に制限はないが、脂肪族ジカルボン酸、不飽和基を含む脂肪族ジカルボン酸及び／または芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。

[0030] これらの２価のカルボン酸の具体例としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、２－メチルコハク酸、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－シクロヘキサンジカルボン酸、４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、フィルムラコン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ビフェニル

－２，２’－ジカルボン酸、ビフェニル－３，３’－ジカルボン酸、ビフェニル－４，４’－ジカルボン酸、マレイン化メチルシクロヘキサン四塩基酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸、２，７－ナフタレンジカルボン酸、ジフェニル－ｍ，ｍ’－ジカルボン酸、ジフェニル－ｐ，ｐ’－ジカルボン酸、ベンゾフェノン－４，４’－ジカルボン酸、ｐ－フェニレンジ酢酸、ｐ－カルボキシフェニル酢酸、メチルテレフタル酸、ヘット酸、テトラブロムフタル酸、テトラクロルフタル酸、エンディック酸及びクロレンド酸等が挙げられる。

[0031] 一般的に芳香族ジカルボン酸は光の吸収、特に紫外線の吸収が大きいため、紫外線硬化の場合は、脂肪族ジカルボン酸及び／または不飽和基を含む脂肪族ジカルボン酸が好ましい。２価の脂肪族ジカルボン酸及び／または不飽和基を含む脂肪族ジカルボン酸の具体例としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、２－メチルコハク酸、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－シクロヘキサンジカルボン酸、４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、フィルムラコン酸等が挙げられる。

[0032] また、一般式（２）中、A^2は２価のカルボン酸またはカルボン酸無水物から誘導される有機残基である。２価のカルボン酸またはカルボン酸無水物は、特に制限されない。

[0033] このような２価のカルボン酸またはカルボン酸無水物としては、例えば、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、２－メチルコハク酸、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－シクロヘキサンジカルボン酸、４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、フィルムラコン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オ

ルソフタル酸、ビフェニルー２，２’ージカルボン酸、ビフェニルー３，３’ージカルボン酸、ビフェニルー４，４’ージカルボン酸、マレイン化メチルシクロヘキサン四塩基酸、１，４ーナフタレンジカルボン酸、１，５ーナフタレンジカルボン酸、２，７ーナフタレンジカルボン酸、ジフェニルーｍ，ｍ’ージカルボン酸、ジフェニルーｐ，ｐ’ージカルボン酸、ベンゾフェノンー４，４’ージカルボン酸、ｐーフェニレンジ酢酸、ｐーカルボキシフェニル酢酸、メチルテレフタル酸、ヘット酸、テトラブロムフタル酸、テトラクロルフタル酸、エンディック酸及びクロレンド酸等挙げられるがこれに限定されるものではない。

[0034] また、上記一般式（２）中のＸは２個以上の水酸基を有する化合物から誘導された有機残基を表す。２個以上の水酸基を有する化合物の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３ープロパンジオール、１，４ーブタンジオール、１，３ーブタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，６ーヘキサンジオール、１，４ーシクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、イソシアヌル酸のエチレンオキシド３モル付加体、ペンタエリスリトールトラリルエーテル、ジトリメチロールプロパン、トリシクロデカンジメタノール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールのエチレンオキシド３モル付加体、Ｄーソルビトール及び水素化ビスフェノールＡ等が挙げられる。これらの重合性化合物の製造方法としては特に制限はないが、例えば特公平６－７４２３９号公報に挙げられる方法で製造することができる。

[0035] 本発明において、アリルエステル樹脂と併用することができる（メタ）アクリレートモノマー及び／または（メタ）アクリレートオリゴマーとしては特に制限はなく、種々のものが使用できる。なお、（メタ）アクリレートモノマー及び／または（メタ）アクリレートオリゴマーとは、（メタ）アクリロイルオキシ基（メタアクリロイルオキシ基またはアクリロイルオキシ基）を有するモノマー及び／またはオリゴマーを意味する。

[0036] （メタ）アクリレートモノマーの例としては、メチル（メタ）アクリレー

ト、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート及びメチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、１－ナフチル（メタ）アクリレート、フルオロフェニル（メタ）アクリレート、クロロフェニル（メタ）アクリレート、シアノフェニル（メタ）アクリレート、メトキシフェニル（メタ）アクリレート及びビフェニル（メタ）アクリレート等のアリール（メタ）アクリレート、

フルオロメチル（メタ）アクリレート及びクロロメチル（メタ）アクリレート等のハロアルキル（メタ）アクリレート、

さらに、グリシジル（メタ）アクリレート、アルキルアミノ（メタ）アクリレート、及びα－シアノアクリル酸エステル；

エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，３－ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，５－ペンタジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、オリゴエステルジ（メタ）アクリレート、ポリブタジエンジ（メタ）アクリレート、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシフェニル）プロパン及び２，２－ビス（４－ω－（メタ）アクリロイルオキシピリエトキシ）フェニル）プロパン等のジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールのエチレンオキサイド付加物のテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトー

ルヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられ、中でもトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートが好ましい。

[0037] （メタ）アクリレートオリゴマーの例としては、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、アクリル（メタ）アクリレート、不飽和ポリエステル等が挙げられ、中でもエポキシ（メタ）アクリレートが好ましい。

[0038] エポキシ（メタ）アクリレートはビニルエステル樹脂とも呼ばれ、一般にエポキシ基を有する化合物と（メタ）アクリル酸等の重合性不飽和基を有するカルボキシル化合物のカルボキシル基との開環反応、またはカルボキシル基を有する化合物とグリシジル（メタ）アクリレート等の分子内にエポキシ基を持つ重合性不飽和化合物のエポキシ基との開環反応により得られる。詳しくは「ポリエステル樹脂ハンドブック」日刊工業新聞社，１９８８年発行，第３３６～３５７頁等に記載されており、公知の方法により製造することができる。

[0039] エポキシ（メタ）アクリレートの原料となるエポキシ基含有化合物としては、ビスフェノールＡジグリシジルエーテル及びその高分子量同族体、ビスフェノールＡアルキレンオキサイド付加物のグリシジルエーテル、ビスフェノールＦジグリシジルエーテル及びその高分子量同族体、ビスフェノールＦアルキレンオキサイド付加物のグリシジルエーテル、ノボラック型ポリグリシジルエーテル類等を挙げることができる。

[0040] 本発明の硬化性樹脂組成物の硬化は、紫外線（ＵＶ）照射による硬化が好ましいが、電子線（ＥＢ）照射することも可能である。また、必要に応じて、加熱硬化することもできる。硬化させる場合には、硬化剤を使用してもよい。使用できる硬化剤としては特に制限はなく、一般に重合性樹脂の硬化剤として用いられているものを用いることができる。中でも、アリルエステル樹脂のアリル基や（メタ）アクリレートモノマー及び／または（メタ）アクリレートオリゴマーの（メタ）アクリロイルオキシ基の紫外線（ＵＶ）照射

による重合開始の点からラジカル重合開始剤である光開始剤を用いることが好ましい。なお、加熱硬化を併用する場合はさらに熱開始剤を用いることが好ましい。

光開始剤としては特に制限はなく、一般に重合性樹脂の光開始剤として用いられているものを用いることができる。その具体例としては、２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、２－メチル－１－（４－メチルチオフェニル）－２－モルホリノプロパン－１、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）－ブタノン－１、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン及び２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等が挙げられる。

これらは１種を単独で用いてもよいし、２種以上を混合ないし組み合わせて用いてもよい。

[0041] これらの硬化剤の配合量には特に制限はないが、硬化性樹脂組成物１００質量部に対し、０．１～１０質量部配合することが好ましく、０．５～５質量部配合することがより好ましい。硬化剤の配合量が０．１質量部より少ないと充分な硬化速度を得ることが困難であり、また配合量が１０質量部を超えると、最終的な硬化物がもろくなり、機械強度が低下する場合がある。

[0042] 本発明において用いられる熱開始剤としては特に制限はなく、ジアルキルパーオキサイド、アシルパーオキサイド、ハイドロパーオキサイド、ケトンパーオキサイド、パーオキシエステル等の公知の有機過酸化物を用いることができる。その具体例としては、ジイソブチリルパーオキサイド、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ－ｎ－プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ－ｓｅｃ－ブチルパーオキシジカーボネート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ジ（４－ｔ－ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジ（２－エチルヘキシル）パーオキシジカーボネート、ｔ－ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ブチルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ブ

チルパーオキシネオヘプタノエート、ｔ－ヘキシルパーオキシピバレート、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、ジ（３，５，５－トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ジサクシニックアシッドパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（２－エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ヘキシルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ジ（４－メチルベンゾイル）パーオキサイド、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ジ（３－メチルベンゾイル）パーオキサイド、ベンゾイル（３－メチルベンゾイル）パーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、１，１－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）－２－メチルシクロヘキサン、１，１－ジ（ｔ－ヘキシルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、２，２－ビス［４，４－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキシル］プロパン、ｔ－ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシマレイックアシッド、ｔ－ブチルパーオキシ－３，５，５－トリメチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシラウレート、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキシルモノカーボネート、ｔ－ヘキシルパーオキシベンゾエート、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ブチルパーオキシアセテート、２，２－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ブタン、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｎ－ブチル－４，４－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）バレレート、ジ（ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、ジクミルパーオキサイド、ジ（ｔ－ヘキシル）パーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ブチルクミルパーオキサイド、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ｐ－メンタンハイドロパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシン－３、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、１，１，３，３－テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキシ

ド及びｔ－ブチルハイドロパーオキサイド等が挙げられる。

[0043] これらのラジカル重合開始剤は１種単独で用いでもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの硬化剤の配合量には特に制限はないが、硬化性樹脂組成物１００質量部に対し、０．１～１０質量部配合することが好ましく、０．５～５質量部配合することがより好ましい。硬化剤の配合量が０．１質量部より少ないと十分な硬化速度を得ることが困難であり、また配合量が１０質量部を超えると、最終的な硬化物が脆くなり、機械的強度が低下する場合がある。

[0044] 本発明の硬化性樹脂組成物の粘度はフィルム膜厚に応じて適宜調整されるが、２５℃で１００～１００００ｍＰａ・ｓであることが好ましく、２００～５０００ｍＰａ・ｓがより好ましく、５００～３０００ｍＰａ・ｓがさらに好ましい。粘度が低すぎる場合にはフィルム膜厚精度が低下する傾向にあり、高すぎると設備負荷が増大する。なお、高粘度の樹脂を用いる際は加温により低粘度化してもよい。

[0045] また、硬化性樹脂組成物には、透明性、耐熱性、低複屈折等本発明の特徴を損なわない範囲で、紫外線吸収剤、酸化防止剤、滑剤等必要に応じて添加することができる。

[0046] 酸化防止剤としては、特に制限はなく、一般に用いられているものを用いることができる。中でも、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤等が好ましく、ラジカル連鎖禁止剤であるフェノール系酸化防止剤やアミン系酸化防止剤がより好ましく、フェノール系酸化防止剤が特に好ましい。フェノール系酸化防止剤としては、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、４，４－ブチリデンビス－（６－ｔ－ブチル－３－メチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス－（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－エチルフェノール、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）ブタン、ｎ－オクタデシル－３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－

４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、テトラキス［メチレン－３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン、トリエチレングリコールビス［３－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオネート］、トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート、４，４－チオビス－（６－ｔ－ブチル－３－メチルフェノール）、３，９－ビス［２－［３－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）］プロピオニルオキシ］－１，１’－ジメチルエチル］－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５，５］ウンデカン、チオジエチレンビス［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、Ｎ，Ｎ’－ヘキサン－１，６－ジイルビス［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオンアミド］等が挙げられる。アミン系酸化防止剤としては、アルキルジフェニルアミン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｓｅｃ－ブチル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ－フェニル－Ｎ’－１，３－ジメチルブチル－ｐ－フェニレンジアミン、ジアルキルヒドロキシルアミン等が挙げられる。イオウ系酸化防止剤としては、ジラウリル－３，３’－チオジプロピオネート、ジトリデシル－３，３’－チオジプロピオネート、ジミリスチル－３，３’－チオジプロピオネート、ジステアリル－３，３’－チオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス（３－ラウリルチオプロピオネート）等が挙げられる。リン系酸化防止剤としては、トリス［２－［［２，４，８，１０－テトラ－ｔ－ブチルベンゾ［ｄ，ｆ］［１，３，２］ジオキサフォスフェフィン－６－イル］オキシ］エチル］アミン、ビス［２，４－ビス（１，１－ジメチルエチル）－６－メチルフェニル］エチルエステル亜リン酸、テトラキス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）［１，１－ビフェニル］－４，４’－ジイルビスフォナイト等が挙げられる。これらの酸化防止剤は１種でもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

［0047］ 滑剤としては、特に制限はなく、一般に用いられているものを用いることができる。中でも、金属石鹸系滑剤、脂肪酸エステル系滑剤、脂肪族炭化水

素系滑剤などが好ましく、金属石鹸系滑剤が特に好ましい。金属石鹸系滑剤としては、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム及びステアリン酸アルミニウム等が挙げられる。これらは複合体として用いてもよい。

[0048] 紫外線吸収剤としては、特に制限はなく、一般に用いられているものを用いることができる。中でも、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤が好ましく、特にベンゾフェノン系紫外線吸収剤が好ましい。ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、２－（２’－ヒドロキシ－５’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－５’－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール及び２－（２－ヒドロキシ－３’－ｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

[0049] その他の添加剤として硬度、強度、成形性、耐久性、耐水性を改良する目的で、消泡剤、レベリング剤、離型剤、撥水剤、難燃剤、低収縮剤、架橋助剤、無機フィラーなども本発明の目的、または効果を阻害しない範囲で必要に応じて使用することができる。

[0050] 本発明により得られる硬化フィルムは、厚みが０．５～１．５ｍｍの範囲で透明性の観点から後述する全光線透過率が８５％以上であることが好ましく、８８％以上がより好ましく、９１％以上がさらに好ましい。また、後述するヘーズ値は１．５％以下であることが好ましく、１％以下がより好ましく、０．８％以下がさらに好ましい。本発明の硬化フィルムは、ガラス代替の光学等方性材料として適用する観点から、後述する複屈折値は１０ｎｍ以下であることが好ましく、５ｎｍ以下がより好ましく、３ｎｍ以下がさらに好ましい。

[0051] 本発明の硬化フィルムは、光学材料、特に携帯ウインドウ（前面板）、タッチパネル用カバー、タッチパネル基板、透明プリント基板、３Ｄ用眼鏡等に好適に用いることができる。

実施例

[0052] 以下、合成例、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの記載により限定されるものではない。

実施例及び比較例に記載のフィルムの全光線透過率、ヘーズ及び複屈折は以下の方法により測定した。

［全光線透過率］

全光線透過率は、東京電色社製全自動ヘーズメーターＴＣ－Ｈ３ＤＰＫを使用し、ＪＩＳ　Ｋ－７３６１－１に準拠して測定した。

［ヘーズ］

ヘーズ値は、東京電色社製全自動ヘーズメーターＴＣ－Ｈ３ＤＰＫを使用し、ＪＩＳ　Ｋ－７１３６に準拠して測定した。

［複屈折］

複屈折は、大塚電子社製ＲＥＴＳ－１０００を使用し、波長５８９ｎｍにおける面内複屈折Ｒｅの測定を行なった。

[0053] 合成例１：アリルエステル樹脂の合成

撹拌機、還流冷却管、気体導入管及び温度計のついた容量１Ｌの４つ口フラスコに、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸ジアリル７５０ｇ（２．９８ｍｏｌ）、トリメチロールプロパン１００ｇ（０．７５ｍｏｌ）及びジブチル錫オキサイド０．７０ｇを仕込み、窒素気流下、１８０℃で生成してくるアルコール（アリルアルコール）を留去しながら加熱した。留去したアルコールが約７５ｇになったところで反応系内を徐々に、約４時間かけて６．６ｋＰａまで減圧し、アルコールの留出速度を速めた。留出液が殆ど出なくなったところで反応系内を０．５ｋＰａに減圧し、さらに１時間反応させた後反応物を冷却した。これにより得られた反応物を「アリルエステル樹脂」とする。

[0054] 合成例２：アクリレートオリゴマーの合成

撹拌機、還流冷却管、気体導入管及び温度計のついた容量１Ｌの４つ口フラスコに、カプロラクトン変性２－ヒドロキシエチルアクリレート（ダイセル化学社製：プラクセルＦＡ２Ｄ）を３４４ｇ（１ｍｏｌ）、無水フタル酸

を１４８ｇ（１ｍｏｌ）、トリフェニルホスフィンを１．５ｇ、ｐ－メトキシフェノール０．１５ｇを加え、空気をバブリングしながら撹拌し９０℃に昇温して９０分反応させ酸価が概ね１０９ｍｇＫＯＨ／ｇとなったことを確認して１段目の反応を終了した。

次いで、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（旭化成社製：ＡＥＲ－２６０３、エポキシ当量＝１８５）を１８５ｇ（０．５ｍｏｌ）、トリフェニルホスフィンを０．７ｇ、ｐ－メトキシフェノール０．０７ｇを加え１２０℃に昇温して酸価が５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下になるまで反応を行なった。これにより得られた反応物を「アクリレートオリゴマー」とする。

[0055] 実施例１：

アリルエステル樹脂８０質量部、アクリレートオリゴマー１０質量部、トリメチロールプロパントリアクリレート（新中村化学工業社製、「ＮＫエステルＡ－ＴＭＰＴ」）１０質量部、光開始剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、「ＤＡＲＯＣＵＲ　ＭＢＦ」）１．５質量部、熱開始剤（日本油脂株式会社製、「パーヘキシルＩ」）１質量部からなり、粘度（２５℃でＢ型粘度計にてＮｏ．３ローターを使用して測定）が１８００ｍＰａ・ｓである硬化性樹脂組成物（Ｒ１）を調製した。この硬化性樹脂組成物をナイフコーターにてＰＥＴフィルム（厚さ５０μｍ）上に厚みが３００μｍの厚みになるように塗布して硬化性樹脂層を形成した。さらにカバーフィルムとしてＰＥＴフィルム（厚さ５０μｍ）を硬化性樹脂層上にラミネートした後ＵＶ照射量６００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて硬化（３００ｍＪ／ｃｍ^2×２／両面より照射）させ、ゲル分率（硬化により得られたフィルム約１ｇを精秤し、３時間アセトン還流を行なった後のフィルム質量の抽出前質量に対する割合）が５８％である硬化性フィルム（Ｆ１）を得た。このような積層体を２つ用意した。

次いで、一方の積層体の片面のＰＥＴフィルムを剥離した硬化フィルム（Ｆ１）面上に硬化性樹脂組成物（Ｒ１）を２００μｍの厚みになるように塗布して硬化性樹脂層を形成し、さらに他方の積層体の片面のＰＥＴフィルム

を剥離した硬化フィルム（Ｆ１）面を硬化性樹脂層上にラミネートした後ＵＶ照射量６００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて硬化（３００ｍＪ／ｃｍ^2×２／両面より照射）させ、硬化フィルム（Ｆ２）とし、さらにオーブンにて１６０℃、１時間加熱処理により完全に硬化させ、基材ＰＥＴフィルムを剥離し概ね１００ｍｍ×１５０ｍｍ形状の厚み約８００μｍの硬化フィルム（Ｆ３）を得た。硬化フィルムの厚みは株式会社ミツトヨ製デジタルマイクロメーター（ＭＤＣ－２５ＭＪ）を用いて４隅及び中央の５点にて測定し、その平均値として求めた。得られた硬化フィルム（Ｆ３）を５５ｍｍ角の形状に切り出し、これを用いて前述の測定方法に基づき全光線透過率、ヘーズ、複屈折Ｒｅを測定した結果、全光線透過率９１．８％、ヘーズ０．８％、複屈折Ｒｅ２．７ｎｍであった。

[0056] 実施例２：

硬化性樹脂組成物（Ｒ１）をアリルエステル樹脂８０質量部、トリメチロールプロパントリアクリレート（新中村化学工業社製、「ＮＫエステルＡ－ＴＭＰＴ」）２０質量部、光開始剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、「ＤＡＲＯＣＵＲ　ＭＢＦ」）１．５質量部、熱開始剤（日本油脂株式会社製、「パーヘキシルＩ」）１質量部からなり、粘度（２５℃でＢ型粘度計にて測定）が２５００ｍＰａ・ｓである硬化性樹脂組成物（Ｒ２）に変更した以外は実施例１と同様にしてゲル分率４９％である厚み約８００μｍの硬化フィルム（Ｆ４）を得た。得られた硬化フィルム（Ｆ４）は全光線透過率９２．１％、ヘーズ０．７％、複屈折Ｒｅ２．３ｎｍであった。

[0057] 実施例３：

硬化フィルム（Ｆ１）に塗布する硬化性樹脂組成物を硬化性樹脂組成物（Ｒ２）に変更したこと以外は実施例１と同様にして厚み約８００μｍの硬化フィルム（Ｆ５）を得た。得られた硬化フィルム（Ｆ５）は全光線透過率９２．０％、ヘーズ０．８％、複屈折Ｒｅ２．２ｎｍであった。

[0058] 比較例１：

硬化性樹脂組成物（Ｒ１）をナイフコーターにてＰＥＴフィルム（厚さ５

０μｍ）上に厚みが約８００μｍになるように塗布して硬化性樹脂層を形成した。さらにカバーフィルムとして前記と同一のＰＥＴフィルムを硬化性樹脂層上にラミネートした後ＵＶ照射量１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて硬化（５００ｍＪ／ｃｍ^2×２／両面より照射）したところ歪みが生じてしまい光学特性が測定可能な平滑なフィルムを得ることができなかった。

請求の範囲

[請求項1] 第１の基材表面に硬化性樹脂組成物（Ａ）を塗布して第１の硬化性樹脂層を形成し、前記第１の硬化性樹脂層にエネルギー線を照射して硬化フィルム（Ｉ）を形成した第１の積層体を得る第１の工程と、第２の基材表面に硬化性樹脂組成物（Ｂ）を塗布して第２の硬化性樹脂層を形成し、前記第２の硬化性樹脂層にエネルギー線を照射して硬化フィルム（II）を形成した第２の積層体を得る第２の工程と、前記第１の積層体の硬化フィルム（Ｉ）と前記第２の積層体の硬化フィルム（II）とを硬化性樹脂組成物（Ｃ）よりなる第３の硬化性樹脂層を介して接合した後エネルギー線を照射して第３の硬化性樹脂層を硬化させることにより第３の積層体を得る第３の工程と、前記第３の積層体から第１の基材及び第２の基材を剥離し、前記硬化フィルム（Ｉ）と硬化フィルム（II）との積層硬化フィルム（III）を得る第４の工程とを有することを特徴とする硬化フィルムの製造方法。

[請求項2] さらに、前記第１及び／または第２の工程において前記第１及び／または第２の硬化性樹脂層にエネルギー線を照射する前に前記第１及び／または第２の硬化性樹脂層の表面にカバーフィルムを貼付する工程を含み、かつ前記第３の工程において硬化性樹脂組成物（Ｃ）を塗布する前に前記カバーフィルムを剥離する工程を含む請求項１に記載の硬化フィルムの製造方法。

[請求項3] 前記第３の工程における硬化フィルム（Ｉ）と硬化フィルム（II）の第３の硬化性樹脂層を介した接合が、前記硬化フィルム（Ｉ）上に硬化性樹脂組成物（Ｃ）を塗布して第３の硬化性樹脂層を形成し、前記第３の硬化性樹脂層に前記硬化フィルム（II）を張り合わせた後エネルギー線を照射して第３の硬化性樹脂層を硬化させる工程よりなる請求項１または２に記載の硬化フィルムの製造方法。

[請求項4] さらに、前記第３の工程においてエネルギー線を照射後に加熱処理する工程を含む請求項１～３のいずれかに記載の硬化フィルムの製造

方法。

[請求項5] 前記第４の工程前に前記第３の積層体をレーザーにより所望の寸法に切断する工程を有する請求項１～４のいずれかに記載の硬化フィルムの製造方法。

[請求項6] 前記硬化フィルム（Ｉ）及び（II）が半硬化フィルムである請求項１～５のいずれかに記載の硬化フィルムの製造方法。

[請求項7] 前記硬化フィルム（Ｉ）及び（II）が同一組成、条件で製造された同一の膜厚である請求項１～６のいずれかに記載の硬化フィルムの製造方法。

[請求項8] 前記積層硬化フィルム（III）の厚みが０．５～１．５ｍｍである請求項１～７のいずれかに記載の硬化フィルムの製造方法。

[請求項9] 前記硬化性樹脂組成物（Ａ）、（Ｂ）、及び（Ｃ）の組成が同一である請求項１～８のいずれかに記載の硬化フィルムの製造方法。

[請求項10] 前記硬化性樹脂組成物（Ａ）、（Ｂ）、及び（Ｃ）が、アリルエステル樹脂及び光開始剤を含む請求項１～９のいずれかに記載の硬化フィルムの製造方法。

[請求項11] 前記硬化性樹脂組成物（Ａ）、（Ｂ）、及び（Ｃ）がさらに熱開始剤を含む請求項１０に記載の硬化フィルムの製造方法。

[請求項12] 前記硬化性樹脂組成物（Ａ）、（Ｂ）、及び（Ｃ）の２５℃での粘度がそれぞれ１００～１００００ｍＰａ・ｓである請求項１～１１のいずれかに記載の硬化フィルムの製造方法。

[請求項13] 請求項１～１２のいずれかの製造方法により製造された硬化フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/079771

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B38/00(2006.01)i, *B32B27/36*(2006.01)i, *G02F1/1333*(2006.01)i, *H01L31/04*(2006.01)i, *H01L51/50*(2006.01)i, *H05B33/02*(2006.01)i

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)
B32B38/00, B32B27/36, G02F1/1333, H01L31/04, H01L51/50, H05B33/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	JP 2009-126040 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 11 June 2009 (11.06.2009), claims; paragraphs [0012] to [0033], [0039] to [0042]; fig. 1 (Family: none)	1-13
A	JP 6-64106 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 08 March 1994 (08.03.1994), claims; paragraphs [0014] to [0031], [0041] (Family: none)	1-13

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"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 21 March, 2012 (21.03.12)	Date of mailing of the international search report 03 April, 2012 (03.04.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/079771

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-2619 B2 (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 17 January 1996 (17.01.1996), claims; column 3, line 28 to column 4, line 3; column 5, line 48 to column 8, line 5; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０７９７７１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B38/00(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, G02F1/1333(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i

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））

Int.Cl.　B32B38/00, B32B27/36, G02F1/1333, H01L31/04, H01L51/50, H05B33/02

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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
A	JP 2009-126040 A（新日鐵化学株式会社）2009.06.11，特許請求の範囲、【００１２】－【００３３】、【００３９】－【００４２】、第１図（ファミリーなし）	１－１３
A	JP 6-64106 A（三菱製紙株式会社）1994.03.08，特許請求の範囲、【００１４】－【００３１】、【００４１】（ファミリーなし）	１－１３
A	JP 8-2619 B2（三菱製紙株式会社）1996.01.17，特許請求の範囲、第３欄第２８行－第４欄第３行、第５欄第４８行－第８欄第５行、第１－２図（ファミリーなし）	１－１３

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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矛盾するものではなく、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 ２１．０３．２０１２	国際調査報告の発送日 ０３．０４．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　７１４８ 鴨野　研一 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４