(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118647653 A
(43)申请公布日 2024.09.13

(21)申请号 202380020020.2
(22)申请日 2023.01.31
(30)优先权数据
2022-017554 2022.02.07 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.08.02
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/003022 2023.01.31
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/149421 JA 2023.08.10
(71)申请人 株式会社钟化
地址 日本
(72)发明人 山田浩嗣 津村学 一柳典克
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 韩平
(51)Int.Cl.
C08J 5/00(2006.01)
B32B 27/30(2006.01)
C08J 7/046(2006.01)
G09F 9/00(2006.01)
C08F 222/40(2006.01)
C08F 265/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书30页

(54)发明名称

柔性显示器用的透明树脂基材及硬涂膜

(57)摘要

本发明提供一种柔性显示器用的透明树脂基材,其包含重均分子量为20万以上的(甲基)丙烯酸系树脂,玻璃化转变温度为110℃以上,光弹性常数为-5.0×10^{-12}～$5.0\times10^{-12}Pa^{-1}$。另外,提供在该透明树脂基材的至少一个主面上形成有硬涂层的硬涂膜、及具备该透明树脂基材的柔性显示器。

CN 118647653 A

1.一种透明树脂基材,其为柔性显示器用的透明树脂基材,

其包含重均分子量为20万以上的(甲基)丙烯酸系树脂,

所述透明树脂基材的玻璃化转变温度为110℃以上,光弹性常数为-5.0×10^{-12}～$5.0\times10^{-12}Pa^{-1}$。

2.根据权利要求1所述的透明树脂基材,其取向双折射为-2.0×10^{-4}～2.0×10^{-4}。

3.根据权利要求1所述的透明树脂基材,其面内相位差Re的绝对值为10.0nm以下,厚度方向相位差Rth的绝对值为20.0nm以下。

4.根据权利要求1所述的透明树脂基材,其中,所述(甲基)丙烯酸系树脂是以甲基丙烯酸甲酯单元30～100重量%和能够与该甲基丙烯酸甲酯单元共聚的其他单体单元0～70重量%为结构单元的(甲基)丙烯酸系树脂。

5.根据权利要求4所述的透明树脂基材,其中,所述其他单体单元为选自由N-取代马来酰亚胺系单体单元、酯部位为碳数2～20的伯烃基或仲烃基或者为芳香族系烃基的甲基丙烯酸酯单元、酯部位为具有稠环结构的碳数7～16的饱和烃基的甲基丙烯酸酯单元、酯部位为包含醚键的直链状或支链状的基团的甲基丙烯酸酯单元、以及苯乙烯系单体单元组成的组中的至少1种。

6.根据权利要求1所述的透明树脂基材,其中,所述(甲基)丙烯酸系树脂为接枝共聚物,所述接枝共聚物包含平均粒径为150nm以下、玻璃化转变温度为-10℃以下的交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)和重均分子量为20万以上的非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b),所述非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)的至少一部分接枝键合于所述交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a),所述交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)与所述非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)的合计中,所述交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)所占的比例为1重量%以上且小于50重量%。

7.根据权利要求1所述的透明树脂基材,其通过溶液流延法制造。

8.根据权利要求1所述的透明树脂基材,其雾度小于1.5%。

9.根据权利要求1所述的透明树脂基材,其在至少一个主面上层叠有硬涂层。

10.一种硬涂膜,其在权利要求1～9中任一项所述的透明树脂基材的至少一个主面上具备硬涂层。

11.根据权利要求10所述的硬涂膜,其中,在所述透明树脂基材与所述硬涂层之间具备易粘接层,所述易粘接层由含有具有羧基的聚氨酯树脂和3官能以上的多官能性环氧系交联剂的易粘接剂组合物形成。

12.根据权利要求10所述的硬涂膜,其中,所述硬涂层由含有聚有机硅氧烷化合物的硬涂组合物的固化物形成。

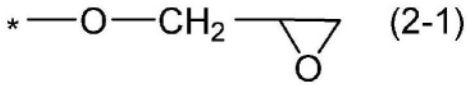
13.根据权利要求12所述的硬涂膜,其中,所述聚有机硅氧烷化合物为下述式(1)所示的硅烷化合物的缩合物,该缩合物的重均分子量为500～20000,

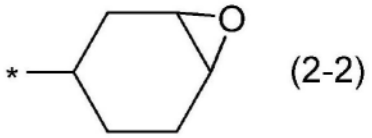
该缩合物中所含的下述式(3)所示的结构单元与下述式(4)所示的结构单元的摩尔比([式(3)所示的结构单元]/[式(4)所示的结构单元])小于5,

$$[Y—R^1—Si(OR^2)_xR^3_{3-x}\qquad(1)$$

式(1)中,R^1表示碳数2～16的亚烷基,R^2表示氢原子或碳数1～10的烷基,R^3表示氢原子、碳数1～10的烷基、碳数6～25的芳基或碳数7～12的芳烷基,x表示2或3,Y表示下述式

(2-1)所示的缩水甘油氧基或下述式(2-2)所示的脂环式环氧基;


(2-1)


(2-2)

式(2-1)和(2-2)中,*表示与R^1的键合位置;

$[Y-R^1-SiO_{3/2}]$ (3)

式(3)中,R^1和Y与所述式(1)含义相同;

$[Y-R^1-SiO_{2/2}-Z]$ (4)

式(4)中,R^1和Y与所述式(1)含义相同;Z表示氢原子、具有碳数1~10的烷基部的烷氧基、碳数1~10的烷基、碳数6~25的芳基、或碳数7~12的芳烷基。

14.根据权利要求10所述的硬涂膜,其总厚度为40~500μm,总透光率为80%以上。

15.根据权利要求10所述的硬涂膜,其中,所述硬涂层的厚度为10~100μm。

16.一种柔性显示器,其具备权利要求1~9中任一项所述的透明树脂基材。

柔性显示器用的透明树脂基材及硬涂膜

技术领域

[0001] 本发明涉及柔性显示器用的透明树脂基材、以及在该透明树脂基材的至少一个主面上具备硬涂层的硬涂膜。

背景技术

[0002] 随着显示器、触摸面板、太阳能电池等电子器件的急速进步,要求器件的薄型化、轻量化、以及柔性化。伴随这些要求,正在研究将基板、覆盖窗等中使用的玻璃材料置换为塑料薄膜材料。在这些用途中,对塑料薄膜要求高耐热性、高温下的高尺寸稳定性、高机械强度等。另外,近年来,开发了曲面显示器、可折叠的柔性显示器(可折叠显示器、可弯曲显示器等),特别是对于覆盖窗等中使用的塑料薄膜,除了上述特性以外,还要求优异的透明性、挠性(弯曲性)等。

[0003] 作为这样的塑料薄膜的候选,例如已知有透明聚酰亚胺薄膜。专利文献1中公开了柔性器件构件的前面板中使用的包含聚酰亚胺系高分子的光学薄膜。透明聚酰亚胺薄膜具有优异的耐热性和机械强度,但另一方面,由于高耐热性,存在成形加工范围窄的问题、材料成本高、显示器整体的价格提高的问题。

[0004] 专利文献2中公开了使用聚酯薄膜的柔性显示器的表面保护膜用的硬涂膜。聚酯薄膜具有优异的机械强度及尺寸稳定性,材料成本廉价,但另一方面,由于高的双折射,光提取效率低,存在虹斑、漏光这样的视觉辨认性降低的课题。

[0005] 丙烯酸系树脂具有高透明性和优异的光学特性,因此被应用于液晶显示装置、有机EL显示装置等各种显示器用途。近年来,在柔性显示器用的前面板(覆盖窗)用途中,出于改善PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)薄膜的光学特性的课题的目的,进行了应用丙烯酸系薄膜的尝试。

[0006] 专利文献3中公开了如下技术:在前面板用途中,关于在由丙烯酸系树脂形成的保护树脂层上施加了丙烯酸系的硬涂层的硬涂膜,减小保护树脂层及硬涂层的折射率差,消除视觉辨认时的不均。

[0007] 专利文献4中记载了通过包含规定的丙烯酸系树脂和橡胶颗粒作为偏振片保护膜等光学薄膜,可得到韧性高的光学薄膜。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2021-120762号公报

[0011] 专利文献2:日本特开2020-12087号公报

[0012] 专利文献3:国际公开第2021/182383号

[0013] 专利文献4:国际公开第2020/203833号

发明内容

[0014] 发明要解决的问题

[0015] 但是,对于在有机EL显示装置等柔性器件用途中具有优异的光学特性和挠性(弯曲性)、并且即使在施加外力的使用条件下图像质量(画质)也优异的透明树脂基材,没有任何提案。进而,对于在透明树脂基材上形成硬涂层时的硬涂膜的弯曲性也有改善的余地。

[0016] 鉴于上述情况,本公开的课题在于提供光学特性及挠性(弯曲性)优异、且即使在反复施加外力的使用条件下图像质量(画质)也优异的透明树脂基材、以及在该透明树脂基材的至少一个主面上形成有硬涂层的弯曲性优异的硬涂膜。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 用于解决上述课题的具体的手段包括以下的实施方式。

[0019] <1>

[0020] 一种透明树脂基材,其为柔性显示器用的透明树脂基材,其包含重均分子量为20万以上的(甲基)丙烯酸系树脂,所述透明树脂基材的玻璃化转变温度为110℃以上,光弹性常数为-5.0×10^{-12}~$5.0\times10^{-12}Pa^{-1}$。

[0021] <2>

[0022] 根据<1>所述的透明树脂基材,其取向双折射为-2.0×10^{-4}~2.0×10^{-4}。

[0023] <3>

[0024] 根据<1>或<2>所述的透明树脂基材,其面内相位差Re的绝对值为10.0nm以下,厚度方向相位差Rth的绝对值为20.0nm以下。

[0025] <4>

[0026] 根据<1>~<4>中任一项所述的透明树脂基材,其中,前述(甲基)丙烯酸系树脂是以甲基丙烯酸甲酯单元30~100重量%和能够与该甲基丙烯酸甲酯单元共聚的其他单体单元0~70重量%为结构单元的(甲基)丙烯酸系树脂。

[0027] <5>

[0028] 根据<4>所述的透明树脂基材,其中,前述其他单体单元为选自由N-取代马来酰亚胺系单体单元、酯部位为碳数2~20的伯烃基或仲烃基或者为芳香族系烃基的甲基丙烯酸酯单元、酯部位为具有稠环结构的碳数7~16的饱和烃基的甲基丙烯酸酯单元、酯部位为包含醚键的直链状或支链状的基团的甲基丙烯酸酯单元、以及苯乙烯系单体单元组成的组中的至少1种。

[0029] <6>

[0030] 根据<1>~<4>中任一项所述的透明树脂基材,其中,前述(甲基)丙烯酸系树脂为接枝共聚物,前述接枝共聚物包含平均粒径为150nm以下、玻璃化转变温度为-10℃以下的交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)和重均分子量为20万以上的非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b),前述非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)的至少一部分接枝键合于前述交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a),前述交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)与前述非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)的合计中,前述交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)所占的比例为1重量%以上且小于50重量%。

[0031] <7>

[0032] 根据<1>~<6>中任一项所述的透明树脂基材,其通过溶液流延法制造。

[0033] <8>

[0034] 根据<1>~<7>中任一项所述的透明树脂基材,其雾度小于1.5%。

[0035] ＜9＞

[0036] 根据＜1＞～＜8＞中任一项所述的透明树脂基材，其在至少一个主面上层叠有硬涂层。

[0037] ＜10＞

[0038] 一种硬涂膜，其在＜1＞～＜9＞中任一项所述的透明树脂基材的至少一个主面上具备硬涂层。

[0039] ＜11＞

[0040] 根据＜10＞所述的硬涂膜，其中，在前述透明树脂基材与前述硬涂层之间具备易粘接层，所述易粘接层由含有具有羧基的聚氨酯树脂和3官能以上的多官能性环氧系交联剂的易粘接剂组合物形成。

[0041] ＜12＞

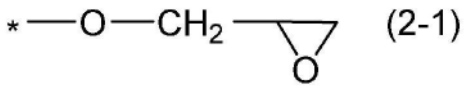
[0042] 根据＜10＞或＜11＞所述的硬涂膜，其中，前述硬涂层由含有聚有机硅氧烷化合物的硬涂组合物的固化物形成。

[0043] ＜13＞

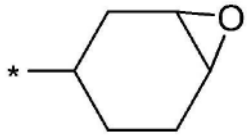
[0044] 根据＜12＞所述的硬涂膜，其中，前述聚有机硅氧烷化合物为下述式(1)所示的硅烷化合物的缩合物，该缩合物的重均分子量为500～20000，该缩合物中所含的下述式(3)所示的结构单元与下述式(4)所示的结构单元的摩尔比([式(3)所示的结构单元]/[式(4)所示的结构单元])小于5。

[0045] $[Y\text{-}R^1\text{—}Si(OR^2)_xR^3{}_{3-X}]$ (1)

[0046] (式(1)中，R^1表示碳数2～16的亚烷基，R^2表示氢原子或碳数1～10的烷基，R^3表示氢原子、碳数1～10的烷基、碳数6～25的芳基、或碳数7～12的芳烷基，x表示2或3，Y表示下述式(2-1)所示的缩水甘油氧基、或下述式(2-2)所示的脂环式环氧基。)


(2-1)

[0047]


(2-2)

[0048] (式(2-1)和(2-2)中，*表示与R^1的键合位置。)

[0049] $[Y\text{—}R^1\text{—}SiO_{3/2}]_2$ (3)

[0050] (式(3)中，R^1和Y与所述式(1)含义相同。)

[0051] $[Y\text{—}R^1\text{—}SiO_{2/2}\text{-}Z]$ (4)

[0052] (式(4)中，R^1和Y与所述式(1)含义相同。Z表示氢原子、具有碳数1～10的烷基部的烷氧基、碳数1～10的烷基、碳数6～25的芳基、或碳数7～12的芳烷基。)

[0053] ＜14＞

[0054] 根据＜10＞～＜13＞中任一项所述的硬涂膜，其总厚度为40～500μm，总透光率为80％以上。

[0055] ＜15＞

[0056] 根据＜10＞～＜14＞中任一项所述的硬涂膜，其中，前述硬涂层的厚度为10～100μm。

[0057] ＜16＞

[0058] 一种柔性显示器，其具备＜1＞～＜9＞的任一项所述的透明树脂基材。

[0059] 发明的效果

[0060] 根据本发明，能够提供光学特性及挠性(弯曲性)优异、即使在因外力而变形的情况下也能够再现优异的图像质量的柔性显示器用的透明树脂基材。另外，通过在该透明树脂基材的至少一个主面上形成硬涂层，也可以提供弯曲性优异的硬涂膜。这样的透明树脂基材及硬涂膜适合用作柔性显示器用的薄膜。

具体实施方式

[0061] 本发明涉及柔性显示器用的透明树脂基材(透明树脂薄膜)、以及在该透明树脂基材的至少一个主面上具备硬涂层的硬涂膜。在此，柔性显示器是指连续的一个显示器为能够根据用途而变形的结构的显示器，可以举出弯曲的形状的曲面显示器；作为弯折型或折叠型显示器的可折叠或可弯曲显示器；作为卷绕型显示器的可折叠或可弯曲显示器等。这些显示器可以适合用作具备柔软的发光层的有机EL显示器。

[0062] ＜透明树脂基材＞

[0063] 本发明的透明树脂基材包含重均分子量为20万以上的(甲基)丙烯酸系树脂。(甲基)丙烯酸系树脂的重均分子量优选为40万以上，更优选为50万以上，进一步优选为100万以上，特别优选为150万以上，极其优选为200万以上。另外，从成型加工性的观点考虑，(甲基)丙烯酸系树脂的重均分子量优选为500万以下，更优选为350万以下。(甲基)丙烯酸系树脂的重均分子量处于上述优选的范围时，基材的韧性和挠性(弯曲性)变高，能够得到对变形不易破坏、强韧的基材。需要说明的是，(甲基)丙烯酸系树脂的重均分子量小于20万时，基材不会出现立即变脆而容易损坏的情况，但难以得到柔性显示器用途所要求的高韧性、挠性(弯曲性)。

[0064] 重均分子量为20万以上的(甲基)丙烯酸系树脂的比例相对于透明树脂基材100重量％优选为50重量％以上，更优选超过50重量％，进一步优选为70重量％以上，特别优选为80重量％以上，极其优选为90重量％以上，最优选为95重量％以上。(甲基)丙烯酸系树脂的比例的上限可以为100重量％、可以为99重量％、可以为98重量％、也可以为97重量％。

[0065] [透明树脂基材的制造方法]

[0066] 制造本发明的透明树脂基材的方法没有特别限定，从将高分子量的(甲基)丙烯酸系树脂成型的观点考虑，优选利用溶液流延法进行制造。由一般的(甲基)丙烯酸系树脂形成的透明树脂基材大多通过熔融挤出法制造，但本公开的透明树脂基材为高分子量，因此在通过熔融挤出法成型的情况下，熔融粘度变高，成型负荷变大。

[0067] 另外，在柔性显示器用的基材等反复施加外力的用途中，基材中的异物成为裂纹等的起点，因此要求异物尽可能少。在熔融挤出法中，在为了除去异物而在工艺中具备过滤器的情况下，为了降低过滤器压差而需要提高加工温度等，在加工方面的制约大，另外，还存在由于热分解的影响而异物反而增加的缺点。另一方面，若为溶液流延法，则即使在工艺中具备过滤器的情况下，也能够以低温且小的压力损失进行运转，因此能够比较简单地得到异物少的透明树脂基材。

[0068] 以下，对溶液流延法的一例进行说明，但并不限定于该例。首先，将(甲基)丙烯酸

系树脂和根据需要的其他成分与良好地溶解(甲基)丙烯酸系树脂的溶剂、即所谓的良溶剂混合,制备使各成分溶解或分散于溶剂的胶浆(dope)。此时,可以使各成分同时或依次溶解或分散于溶剂中来制备胶浆,也可以制备使至少1种成分溶解或分散于溶剂中而成的多种胶浆,并将它们混合。溶解或分散的工序可以适当调节温度和压力来实施。在以上的工序之后,也可以对得到的胶浆进行过滤或脱泡。

[0069] 接着,利用送液泵将所制备的胶浆送液至加压模,将胶浆从加压模的狭缝流延至金属制或合成树脂制的支撑体(环形带、滚筒(drum)等)的表面(镜面),形成胶浆膜(流延膜)。

[0070] 然后,在支撑体上加热所形成的胶浆膜,使溶剂蒸发而形成薄膜。使溶剂蒸发时的条件可根据所使用的溶剂的沸点而适当决定。

[0071] 将如此得到的薄膜从支撑体表面剥离。然后,得到的薄膜可以适当地进行干燥工序、加热工序、拉伸工序等。

[0072] 作为良溶剂的种类,只要溶解(甲基)丙烯酸系树脂就没有特别限定,例如可以举出二氯甲烷等氯系有机溶剂;乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酮、甲乙酮、四氢呋喃等非氯系有机溶剂等。其中,从能够良好地溶解(甲基)丙烯酸系树脂的方面出发,优选二氯甲烷。

[0073] 在胶浆中,也可以与良溶剂一起添加作为不良溶剂的醇类。作为醇类,可以使用碳数1～4的直链状或支链状的脂肪族醇等。其中,优选乙醇和/或甲醇。通过添加这样的醇类,除了胶浆的干燥效率提高以外,蒸发的醇类在薄膜内形成多个空隙,使薄膜疏膜化,结果能够得到从支撑体的剥离性优异的透明树脂基材。在添加醇类的情况下,其添加量在添加于胶浆的溶剂的总量中优选为1～25重量%,更优选为2～20重量%,进一步优选为3～15重量%。

[0074] [玻璃化转变温度]

[0075] 对本发明的透明树脂基材的优选的玻璃化转变温度的方式进行叙述。从提高使用环境下的基材的尺寸稳定性、防止由模块组装时的加工工序等中产生的热导致的变形的观点考虑,本公开的透明树脂基材的玻璃化转变温度优选为110℃以上、更优选为115℃以上、进一步优选为120℃以上、特别优选为123℃以上、极其优选为124℃以上、最优选为125℃以上。

[0076] [取向双折射、光弹性常数]

[0077] 对本发明的透明树脂基材的优选的取向双折射及光弹性常数的方式进行叙述。在使用光学树脂制造光学构件的情况下必须考虑的重要的光学特性之一是双折射性。高分子是具有方向依赖性的折射率的椭圆体细长地结合而成的分子,因此当使高分子变形而使分子链取向时,其折射率在取向方向和与其垂直的方向上不同,由此产生双折射。即,存在双折射的状态是指光在物质中通过时,光的行进速度根据振动面的朝向而不同,在光学上存在各向异性的状态。在液晶显示装置、光盘装置、投影屏幕等光学构件中,若具有双折射性的薄膜、透镜等存在于光路中,则会对图像质量、信号读取性能造成影响,因此期望使用由将双折射性抑制得尽可能小的光学树脂构成的光学构件。在应用于柔性显示器那样的光学器件的光学树脂中,从图像质量、光提取效率的提高的观点考虑,同样优选双折射性小。

[0078] 如本领域中公知的那样,光学树脂所显示的双折射中,其主要原因有起因于高分子的主链的取向的“取向双折射”和起因于应力的“光弹性双折射”。取向双折射及光弹性双

折射的符号来自高分子的化学结构,是各个高分子所固有的性质。

[0079] 即,取向双折射通常是通过链状的高分子的主链(高分子链)进行取向而显现的双折射,该主链的取向例如在高分子薄膜制造时的挤出成型、拉伸的工艺、或者制作光学构件的注射成型的工艺等伴随材料的流动的工艺中产生,其固定于光学构件而残留,由此产生。在此,相对于高分子链的取向方向,在平行的方向上折射率变大的情况下表述为“取向双折射为正”,在正交的方向上折射率变大的情况下表述为“取向双折射为负”。

[0080] 对本说明书中的取向双折射的定义进行叙述。取向双折射是通过高分子链进行取向而显现的双折射,这一点在前面已叙述,但高分子链的取向度根据高分子的加工、成形条件而变化,因此为了一概讨论取向双折射,需要在以相同的加工/成形条件制造的状态下进行测定。因此,本说明书中的取向双折射定义为:在相对于玻璃化转变温度+10℃的条件下预热5分钟后,以100mm/min的速度进行宽度固定1.5倍单轴拉伸而得到的薄膜的取向双折射。

[0081] 从提高显示器的图像质量、光提取效率的观点考虑,本发明的透明树脂基材的取向双折射优选为-2.0×10^{-4}~2.0×10^{-4},更优选为-1.5×10^{-4}~1.5×10^{-4},进一步优选为-1.0×10^{-4}~1.0×10^{-4},特别优选为-0.8×10^{-4}~0.8×10^{-4},极其优选为-0.5×10^{-4}~0.5×10^{-4},最优选为-0.2×10^{-4}~0.2×10^{-4}。

[0082] 光弹性双折射是伴随高分子的弹性变形(应变)而引起的双折射。在使用高分子的光学构件中,例如,由于从该高分子的玻璃化转变温度附近冷却至其以下的温度时产生的体积收缩,在材料中产生并残留弹性的变形(应变),其成为光弹性双折射的原因。另外,在一般的使用环境温度等光学构件的玻璃化转变温度以下的温度下使用光学构件的情况下,由于在固定于设备的状态下受到的外力等,材料也发生弹性变形,其引起光弹性双折射。

[0083] 光弹性双折射是在对高分子成型体施加应力的情况下,伴随着成型体中的高分子的弹性变形(应变)而引起的双折射,实际上,通过求出高分子固有的光弹性常数,能够评价该材料的光弹性双折射的程度。光弹性常数如下式那样,定义为因应力差$\Delta\sigma$而产生双折射Δn时的系数γ。

[0084] $$\Delta n=\gamma\times\Delta\sigma$$

[0085] 另外,相对于施加拉伸应力的方向(高分子链的取向方向),在平行的方向上折射率变大的情况下表述为“光弹性双折射为正”,在正交的方向上折射率变大的情况下表述为“光弹性双折射为负”。

[0086] 本公开的透明树脂基材的光弹性常数优选为-5.0×10^{-12}~$5.0\times10^{-12}Pa^{-1}$,更优选为-3.0×10^{-12}~$3.0\times10^{-12}Pa^{-1}$,进一步优选为-2.5×10^{-12}~$2.5\times10^{-12}Pa^{-1}$,进一步优选为-1.5×10^{-12}~$1.5\times10^{-12}Pa^{-1}$,尤其优选为-1.0×10^{-12}~$1.0\times10^{-12}Pa^{-1}$,特别优选为-0.8×10^{-12}~$0.8\times10^{-12}Pa^{-1}$,极其优选为-0.5×10^{-12}~$0.5\times10^{-12}Pa^{-1}$,最优选为-0.3×10^{-12}~$0.3\times10^{-12}Pa^{-1}$。若光弹性常数在上述范围内,则在将本发明的透明树脂基材用作柔性显示器用薄膜时,即使在因弯曲、弯折、折叠、卷绕等各种变形而产生外力的情况下,所产生的双折射也极小,无需担心相位差不均的产生、变形周边部的图像质量或对比度的降低、漏光等。在高温高湿等使用环境下薄膜变形、施加应力的情况下也同样。

[0087] 在此,对与(甲基)丙烯酸系树脂的取向双折射及光弹性双折射相关的光学设计进行叙述。前面叙述了取向双折射和光弹性双折射的性质来自高分子(构成单体)的化学结

构,它们的符号是各个高分子(构成单体)所固有的性质。从用于光学显示器的观点考虑,本发明的透明树脂基材要求光弹性双折射小,期望取向双折射及光弹性双折射均小。在设计(甲基)丙烯酸系树脂时,优选将具有正负不同的符号的取向双折射、光弹性双折射的高分子(构成单体)通过共聚或改性来引入。由此,能够基于加和性的原理使不同符号的双折射相互抵消,得到取向双折射及光弹性双折射均小的(甲基)丙烯酸系树脂。

[0088] 例如,对于作为代表性的(甲基)丙烯酸系树脂即聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的构成单体的甲基丙烯酸甲酯,其取向双折射(固有双折射)及光弹性双折射均显示负的符号。需要说明的是,固有双折射是指聚合物完全沿一个方向进行取向的状态的取向双折射。另一方面,作为N-取代马来酰亚胺系单体的N-苯基马来酰亚胺或N-环己基马来酰亚胺、作为具有芳香族系烃基的甲基丙烯酸酯系单体的甲基丙烯酸苄酯等的取向双折射(固有双折射)及光弹性双折射均显示正的符号。因此,通过共聚将这些单体组合,调整导入比率,能够使不同符号的取向双折射及光弹性双折射相互抵消,得到取向双折射及光弹性双折射均小的高分子。

[0089] 上述的光学设计在交联聚合物颗粒(后述的第二方式的接枝共聚物、聚合物颗粒(I)等)中也同样。在交联聚合物、构成未接枝键合于交联聚合物的非交联聚合物的单体类中,通过共聚将具有符号不同的取向双折射(固有双折射)及光弹性双折射的单体组合,调整导入比率,由此能够使符号不同的取向双折射及光弹性双折射相互抵消,得到取向双折射及光弹性双折射均小的交联聚合物颗粒。

[0090] [雾度]

[0091] 对本发明的透明树脂基材的优选的雾度的方式进行叙述。在液晶显示装置、有机EL显示装置等中使用透明树脂基材的情况下,从有效地利用来自光源单元的入射光的观点考虑,当然优选使用透明性高、雾度低的基材。但是,例如在有机EL显示装置那样以明暗部(黑白部)的高对比度性为目标的显示器等中,所使用的透明树脂基材的雾度具有更重要的意义。

[0092] 在没有背光源而具备发光元件的有机EL显示装置中,在再现黑色时,元件进行完全不发光的操作,因此与通过遮蔽背光源来再现黑色的液晶显示装置相比,黑色的再现性优异,能够提供对比度性高的影像。这样,是与液晶显示装置相比对比度性优异的有机EL显示装置,但近年来,如HDR(高动态范围,High Dinamic Range)标准所代表的那样,要求对比度性的进一步提高。

[0093] 另一方面,例如在可折叠显示器用的有机EL显示装置中,存在覆盖窗、覆盖窗保护膜、冲击吸收层、背膜等多个功能薄膜层。这样,在光源单元上层叠有多个功能薄膜层的情况下,如果功能薄膜层存在光散射的影响,则无法忽视相邻的发光元件彼此的干涉的影响。例如,在功能薄膜层的雾度高、具有散射源的情况下,从某个发光元件入射的光通过功能薄膜层时,在层内部、表面产生光散射或扩散,光从相邻的无发光的元件部分射出,由此光从本来不发光的黑色的部分漏出,黑白的对比度性降低。因此,在追求更高的对比度性的情况下,对功能薄膜层要求低雾度。

[0094] 产生功能薄膜层的雾度的原因多种多样,但由于光的散射及扩散在折射率不同的物质的界面产生,因此构成功能薄膜层的材料优选尽可能由折射率相同的物质构成。

[0095] 在透明树脂基材中,可以考虑成为基材的原料的不同种类高分子彼此的散射、为

了提高功能性而添加的各种添加剂、颗粒所致的散射、基材中微量存在的高分子原料的残留单体、溶剂、水分、异物等所致的散射、基材中产生的空隙(void)所致的散射等。为了尽可能地减小这些物质彼此的界面处的散射的影响,考虑使用折射率接近的物质彼此、将添加剂的量减少至不损害功能性的程度、将成为散射源的物质、空隙的大小减小至能够忽略影响的尺寸等对策。

[0096] 以以上列举的对策为例,通过尽可能地降低光散射的影响,能够降低本公开的透明树脂基材的雾度。本发明的透明树脂基材的雾度优选小于1.5%,更优选小于1.2%,进一步优选小于1.0%,特别优选小于0.8%,极其优选小于0.5%,最优选小于0.3%。通过使本发明的透明树脂基材的雾度在上述范围内,能够具备作为光学显示器的光学性能,并且在用于有机EL显示装置等时再现高对比度性。由此,本发明的透明树脂基材可以在至少一个主面上层叠硬涂层时适宜地使用。

[0097] 与透明树脂基材同样地,在透明树脂基材的至少一个主面上具备硬涂层的硬涂膜、在透明树脂基材与硬涂层之间具备易粘接层的带易粘接层的硬涂膜中,考虑光散射带来的影响也是重要的。在这些薄膜中,考虑到透明树脂基材、硬涂层、易粘接层等各种层间的光散射的影响,因此形成各层的材料的折射率优选尽可能接近,另外,为了在各层之间不形成微小的空隙(void),使层相互牢固地密合成为减少散射的影响的要点。如上所述,对于不仅透明树脂基材,所具备的硬涂层、易粘接层中的散射的影响也减少而言,可以说是用于在显示器整体上观察时提高对比度性的设计。

[0098] [相位差]

[0099] 对本发明的透明树脂基材中的优选相位差的方式进行叙述。相位差是基于双折射算出的指标值,面内相位差(Re)及厚度方向相位差(Rth)可以分别通过下式算出。在三维方向上完全光学各向同性的理想的成形体中,面内相位差(Re)及厚度方向相位差(Rth)均为零。

[0100] $Re=(nx-ny)\times d$

[0101] $Rth=\{(nx+ny)/2-nz\}\times d$

[0102] 上述式中,nx、ny及nz表示在面内将延伸方向(高分子链的取向方向)设为X轴、将与X轴垂直的方向设为Y轴、将基材的厚度方向设为Z轴时的各个轴方向的折射率。另外,d表示基材的厚度,nx-ny表示取向双折射。需要说明的是,将基材的MD方向设为X轴,但在拉伸基材的情况下将拉伸方向设为X轴。

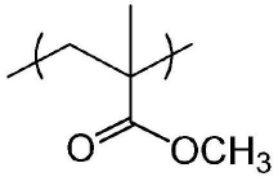
[0103] 在将本发明的透明树脂基材用作柔性显示器用的基材薄膜的情况下,优选光学各向同性小,优选不仅面内方向(长度方向、宽度方向)的光学各向同性小,而且厚度方向的光学各向同性也小。更具体而言,面内相位差的绝对值优选为10.0nm以下,更优选为5.0nm以下,进一步优选为3.0nm以下。另外,厚度方向相位差的绝对值优选为20.0nm以下,更优选为10.0nm以下,进一步优选为5.0nm以下。具有这样的相位差的透明树脂基材可以适合用作有机EL显示装置等柔性显示器用的基材薄膜。

[0104] [第一方式的(甲基)丙烯酸系树脂]

[0105] 作为本发明的透明树脂基材中所含的(甲基)丙烯酸系树脂的第一方式,可举出以甲基丙烯酸甲酯单元30~100重量%和能够与该甲基丙烯酸甲酯单元共聚的其他单体单元0~70重量%作为结构单元的(甲基)丙烯酸系树脂。

[0106] (甲基丙烯酸甲酯单元)

[0107] 甲基丙烯酸甲酯单元为下述式所示的结构单元。

[0108] 

[0109] 从外观、耐候性等观点出发,第一方式的(甲基)丙烯酸系树脂的甲基丙烯酸甲酯单元的含有率优选为50重量%以上,更优选为60重量%以上,进一步优选为70重量%以上,特别优选为80重量%以上。另外,从光学特性、耐热性等观点出发,第一方式的(甲基)丙烯酸系树脂的甲基丙烯酸甲酯单元的含有率优选为99.9重量%以下,更优选为99重量%以下,进一步优选为97重量%以下,特别优选为95重量%以下。

[0110] (其他单体单元)

[0111] 作为能够与甲基丙烯酸甲酯单元共聚的其他单体单元,优选为选自由N-取代马来酰亚胺系单体单元、酯部位为碳数2~20的伯烃基或仲烃基或者为芳香族系烃基的甲基丙烯酸酯单元、酯部位为具有稠环结构的碳数7~16的饱和烃基的甲基丙烯酸酯单元、酯部位为包含醚键的直链状或支链状的基团的甲基丙烯酸酯单元、以及苯乙烯系单体单元组成的组中的至少1种。通过包含这样的单体单元,例如在利用溶液流延法这样的方法制造透明树脂基材时,能够在不降低(甲基)丙烯酸系树脂的耐热性的情况下加快使溶剂从胶浆膜蒸发时的挥发速度。以下,也将这些单体单元称为“干燥促进性共聚单体单元”。

[0112] 作为N-取代马来酰亚胺系单体单元,例如可举出N-苯基马来酰亚胺单元、N-苄基马来酰亚胺单元、N-环己基马来酰亚胺单元、N-甲基马来酰亚胺单元等。其中,优选在氮原子上具有环状取代基的马来酰亚胺系单体单元、即N-苯基马来酰亚胺单元、N-苄基马来酰亚胺单元、及N-环己基马来酰亚胺单元。

[0113] 作为酯部位为碳数2~20的伯烃基或仲烃基或者为芳香族系烃基的甲基丙烯酸酯单元,例如可以举出甲基丙烯酸乙酯单元、甲基丙烯酸丙酯单元、甲基丙烯酸正丁酯单元、甲基丙烯酸己酯单元、甲基丙烯酸环己酯单元、甲基丙烯酸2-乙基己酯单元、甲基丙烯酸辛酯单元、甲基丙烯酸硬脂酯单元、甲基丙烯酸苯酯单元、甲基丙烯酸苄酯单元等。其中,优选甲基丙烯酸乙酯单元、甲基丙烯酸正丁酯单元、甲基丙烯酸环己酯单元、甲基丙烯酸2-乙基己酯单元、甲基丙烯酸苯酯单元和甲基丙烯酸苄酯单元。

[0114] 作为酯部位为具有稠环结构的碳数7~16的饱和烃基的甲基丙烯酸酯单元,例如可以举出甲基丙烯酸二环戊酯单元、甲基丙烯酸异冰片酯单元等。饱和烃基的碳数优选为8~14,更优选为9~12。另外,稠环结构优选为通过连续的3个碳原子使2个5元环稠合而成的结构。

[0115] 作为酯部位为包含醚键的直链状或支链状的基团的甲基丙烯酸酯单元,例如可以举出甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯单元等。

[0116] 作为苯乙烯系单体单元,例如可以举出苯乙烯单元、α-甲基苯乙烯单元、单氯苯乙烯单元、二氯苯乙烯单元等。其中,优选苯乙烯单元。

[0117] [第二方式的(甲基)丙烯酸系树脂]

[0118] 作为本发明的透明树脂基材中包含的(甲基)丙烯酸系树脂的第二方式,可以举出

接枝共聚物(以下,也称为“特定接枝共聚物”),该接枝共聚物包含平均粒径为150nm以下、玻璃化转变温度为-10℃以下的交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)和重均分子量为20万以上的非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b),且非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)的至少一部分接枝键合于交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a),交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)与非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)的合计中交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)所占的比例为1重量%以上且小于50重量%。

[0119] 本发明的透明树脂基材中所含的(甲基)丙烯酸系树脂为特定接枝共聚物时,即使树脂成分仅为特定接枝共聚物,也可以形成高强度的透明树脂基材。另外,无需通过追加配混具有核-壳结构的接枝共聚物并使其分散,因此能够容易地形成低雾度的透明树脂基材。进而,特定接枝共聚物尽管含有橡胶成分,但储存稳定性优异,因此在利用溶液流延法制造的情况下,在溶解于溶剂中而制备胶浆时,还具有胶浆不易浑浊的优点。其结果,能够降低利用溶液流延法制造的透明树脂基材的雾度。

[0120] 特定接枝共聚物包含交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)和非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)。交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)为橡胶成分,因此可有助于强度的改善。另外,通过非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b),能够实现优异的耐热性。与在(甲基)丙烯酸系树脂中配混核-壳型接枝共聚物而成的现有体系相比,交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)相当于核-壳型接枝共聚物中的核的橡胶成分,非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)相当于作为基质的(甲基)丙烯酸系树脂。

[0121] 非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)的至少一部分接枝键合于交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)。该接枝键合可以如后所述通过利用乳液聚合制造接枝共聚物来实现。由于该制造方法,特定接枝共聚物中也可以包含未接枝键合于交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)的非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)。

[0122] 特定接枝共聚物可以具有粒径小的交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)分散在高分子量的非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)中的构成,因此,在特定接枝共聚物中不易进行交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)的凝聚。其结果,无论是将特定接枝共聚物以粉末状贮藏时,还是以溶解于溶剂的胶浆的形式贮藏时,稳定性均良好。另外,由于交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)的凝聚得到抑制,因此特定接枝共聚物还具有容易溶解于溶剂的优点。

[0123] (交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a))

[0124] 交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)为(甲基)丙烯酸系橡胶颗粒。特定接枝共聚物通过包含交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a),从而例如在制成透明树脂基材的情况下能够实现高强度。

[0125] 交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)的粒径较小,具体而言,平均粒径为150nm以下。通过使用这样粒径小的交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒,从而在将特定接枝共聚物例如薄膜化时,能够实现低雾度。另外,通过使交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒小颗粒化,从而不需要使交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)的折射率与非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)的折射率一致。其结果,能够在不考虑折射率下采用交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)的玻璃化转变温度低的单体组成,由此,在将特定接枝共聚物制成例如透明树脂基材时,能够实现高强度。平均粒径可以通过乳化剂的种类、量、搅拌条件等进行调节。

[0126] 从实现低雾度的观点考虑,交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)的平均粒径优选为130nm以下,更优选为120nm以下,进一步优选为110nm以下,特别优选为100nm以下。平均粒径的下限并无特别限定,从透明树脂基材的强度、或特定接枝共聚物的制造容易度的观点出发,优选为30nm以上,更优选为50nm以上,进而优选为60nm以上。需要说明的是,平均粒径为体积平均粒径,可以利用公知的粒径测定法进行测定。

[0127] 交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)的玻璃化转变温度显示为-10℃以下。通过使用玻璃化转变温度低的交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒,从而在将特定接枝共聚物用于例如透明树脂基材时能够实现高强度。玻璃化转变温度可以通过构成交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)的单体的种类、比率等来调节。

[0128] 交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)的玻璃化转变温度优选为-20℃以下,更优选为-30℃以下,进一步优选为-40℃以下,特别优选为-45℃以下。玻璃化转变温度的下限没有特别限定,例如优选为-130℃以上,更优选为-110℃以上,进一步优选为-100℃以上,特别优选为-80℃以上,极其优选为-70℃以上。需要说明的是,交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)的玻璃化转变温度是使用聚合物手册[Polymer Hand Book(J.Brandrup,Interscience 1989)]中记载的值,并利用Fox公式算出的值(例如,聚丙烯酸正丁酯的玻璃化转变温度为-54℃)。

[0129] 交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)是由将包含(甲基)丙烯酸系单体的单体成分与多官能性单体聚合而成的交联(甲基)丙烯酸系聚合物形成的颗粒。除了多官能性单体以外的单体成分包含丙烯酸系单体和/或甲基丙烯酸系单体,优选至少包含丙烯酸系单体。

[0130] 作为交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)中所含的丙烯酸系单体,优选烷基部的碳数为1～8的丙烯酸烷基酯。具体而言,可举出丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-乙基己酯等。丙烯酸烷基酯可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。其中,优选丙烯酸正丁酯。

[0131] 作为交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)中可包含的任意的甲基丙烯酸系单体,优选烷基部的碳数为1～8的甲基丙烯酸烷基酯。具体而言,可举出甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸辛酯等。甲基丙烯酸烷基酯可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。其中,优选烷基部的碳数为1～4的甲基丙烯酸烷基酯,特别优选甲基丙烯酸甲酯。

[0132] 交联(甲基)丙烯酸类聚合物颗粒(a)中,可以使用上述丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯以外的单体。作为这样的单体,可以举出丙烯酸烷基酯以外的丙烯酸酯、甲基丙烯酸烷基酯以外的甲基丙烯酸酯、芳香族乙烯基系单体、其他共聚性乙烯基单体等。作为丙烯酸烷基酯以外的丙烯酸酯,例如可以举出丙烯酸苯酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯等。作为甲基丙烯酸烷基酯以外的甲基丙烯酸酯,例如可以举出甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯等。作为芳香族乙烯基系单体的实例,可以举出苯乙烯、α-甲基苯乙烯、氯苯乙烯和其它苯乙烯衍生物等。作为其他共聚性乙烯基单体,例如可以举出丙烯腈、甲基丙烯腈等不饱和腈系单体;丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等α,β-不饱和羧酸类;乙酸乙烯酯、乙烯、丙烯等烯烃系单体;氯乙烯、偏二氯乙烯、偏二氟乙烯等卤代乙烯基系单体;N-乙基马来酰亚胺、N-丙基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚

胺、N-苯基马来酰亚胺、N-邻氯苯基马来酰亚胺等马来酰亚胺系单体等。它们可以均单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0133] 对于构成交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)的单体成分,从强度、耐热性的观点出发,在除多官能单体以外的单体成分中,丙烯酸酯(特别是烷基部的碳数为1～8的丙烯酸烷基酯)的含有率优选为70重量%以上,更优选为80重量%以上,进一步优选为90重量%以上,特别优选为95重量%以上。

[0134] 交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)通过使上述单体成分在多官能性单体的存在下聚合而形成。多官能性单体也作为交联剂或交联性单体而已知,是在1分子中具有2个以上能够与(甲基)丙烯酸系单体共聚的不饱和键的化合物。具体而言,可以举出甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸烯丙酯、马来酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯、衣康酸二烯丙酯、马来酸单烯丙酯、富马酸单烯丙酯、丁二烯、二乙烯基苯、异氰脲酸三烯丙酯、亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯、亚烷基二醇二丙烯酸酯等。它们可以仅使用1种,也可以使用2种以上。优选为甲基丙烯酸烯丙酯。

[0135] 多官能性单体的使用量可以从强度的观点出发适当设定,具体而言,相对于构成交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)的单体成分(其中,多官能性单体除外)100重量份,可以为0.1～5.0重量份左右。从特定接枝共聚物的强度的观点出发,多官能性单体的使用量相对于构成交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)的单体成分(其中,多官能性单体除外)100重量份优选为0.2～3.5重量份,更优选为0.2～3.0重量份,进一步优选为0.3～2.0重量份,特别优选为0.4～1.5重量份。

[0136] (非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b))

[0137] 非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)是主要甲基丙烯酸系单体聚合而构成的、不具有交联结构的(即,通过不使用多官能性单体的聚合而得到的)聚合物。非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)的至少一部分接枝键合于交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a),由此,交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)变得不易凝聚。其结果,特定接枝共聚物的贮藏稳定性变得良好,制成透明树脂基材时可达成低雾度。

[0138] 非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)为高分子量的聚合物,具体而言,重均分子量显示20万以上。通过使非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)为高分子量,透明树脂基材能够实现高耐热性,另外,在用作柔性显示器用的基材的情况下,能够得到优异的挠性(弯曲性)。非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)的重均分子量优选为50万以上,更优选为100万以上,进一步优选为150万以上,特别优选为200万以上。另外,从成型加工性的观点出发,非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)的重均分子量优选为500万以下,更优选为350万以下。非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)的重均分子量在上述优选方式的范围内时,透明树脂基材的韧性和挠性(弯曲性)变高,对于变形不易破坏,可以得到强韧的基材。需要说明的是,在非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)的重均分子量小于20万的情况下,基材不会出现立即变脆而容易损坏的情况,但难以得到柔性显示器用所要求的高韧性、挠性(弯曲性)。

[0139] 从特定接枝共聚物的耐热性的观点出发,非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)的玻璃化转变温度优选为115℃以上,更优选为118℃以上,进一步优选为120℃以上。玻璃化转变温度的上限没有特别限定,例如可以为160℃以下,也可以为150℃以下。玻璃化转变温度可以通过调节构成非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)的单体的种类、比率等来控制。需

要说明的是,非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)的玻璃化转变温度也可以使用聚合物手册[Polymer Hand Book(J.Brandrup,Interscience 1989)]中记载的值,利用Fox式算出(例如,聚甲基丙烯酸甲酯的玻璃化转变温度为105℃)。

[0140] 非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)是主要由甲基丙烯酸系单体单元构成的聚合物。从接枝共聚物的耐热性和薄膜化的观点出发,作为甲基丙烯酸系单体单元,优选甲基丙烯酸甲酯单元。特别是构成非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)的单体成分中,甲基丙烯酸甲酯单元的含有率优选为70~99重量%。由此,能够改善耐热性,并且更容易地实现基于溶液流延法的薄膜化。甲基丙烯酸甲酯单元的含有率更优选为75~98重量%,进一步优选为80~97重量%,特别优选为85~96重量%,极其优选为88~95重量%,最优选为90~95重量%。

[0141] 非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)可以使用与上述第一方式中的“干燥促进性共聚单体单元”同样的材料作为甲基丙烯酸甲酯单元以外的单体单元。

[0142] 构成非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)的单体成分中,干燥促进性共聚单体单元的含有率优选为1~30重量%,更优选为2~25重量%,进一步优选为3~20重量%,尤其优选为4~18重量%,特别优选为4~15重量%,极其优选为4~12重量%,最优选为5~10重量%。含有两种以上干燥促进性共聚单体单元时,干燥促进性共聚单体单元的含有率是指,所含的全部干燥促进性共聚单体单元的合计在构成非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)的全部单体成分中所占的比例。通过设为此种含有率,特定接枝共聚物具有优异的耐热性,并且可加快溶液流延法中的溶剂的挥发速度。需要说明的是,这些各单元的含有率可以通过质子核磁共振光谱法求出。

[0143] 非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)可以是不包含不属于干燥促进性共聚单体单元的其他共聚单体单元的共聚物,也可以是包含不属于干燥促进性共聚单体单元的其他共聚单体单元的共聚物。作为其他共聚单体,可以举出例如甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸环氧环已基甲酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氯乙酯、甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺等甲基丙烯酸酯类;丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基已酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸环氧环已基甲酯、丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯、丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺等丙烯酸酯类;甲基丙烯酸、丙烯酸等羧酸类及其盐;丙烯腈、甲基丙烯腈等乙烯基氰类;马来酸、富马酸及它们的酯;氯乙烯、溴乙烯、氯丁二烯等卤代乙烯基类;甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯基酯类;乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、异丁烯等烯烃类等。这样的其他共聚单体单元在构成非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)的全部单体成分中所占的比例优选为10重量%以下,更优选为8重量%以下,进一步优选为5重量%以下。

[0144] 在特定接枝共聚物中,交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)与非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)的合计中,交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)所占的比例为1重量%以上且小于50重量%,非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)所占的比例超过50重量%且为99重量%以下。特定接枝共聚物通过像这样以高比例含有非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b),从而交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)不易凝聚,能够形成高强度且低雾度的薄膜,而且,特定接枝共聚物或其胶浆的贮藏稳定性能够变得良好。

[0145] 在使用特定接枝共聚物作为透明树脂基材时,若还考虑与基材的弹性模量、表面硬度的平衡,则交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)与非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)的合计中交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)所占的比例优选为3~45重量%,更优选为4~40重量%,进一步优选为5~35重量%,特别优选为6~30重量%。

[0146] 另外,从得到的薄膜的透湿度、弹性模量、耐弯折性等观点出发,交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)与非交联甲基丙烯酸系聚合物成分(b)的合计中交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒(a)所占的比例优选为5重量%以上,更优选为6重量%以上,进一步优选为7重量%以上。从同样的观点出发,上述比例的上限优选为25重量%以下,更优选为20重量%以下,进一步优选为15重量%以下,特别优选为12重量%以下,极其优选为10重量%以下。

[0147] (第二方式的(甲基)丙烯酸系树脂的制造方法)

[0148] 第二方式的(甲基)丙烯酸系树脂的制造方法只要是能够表现出发明效果的方法就没有特别限定,从作为(甲基)丙烯酸系树脂使用的(甲基)丙烯酸系聚合物的结构设计的自由度、聚合的简便性、生产率等观点出发,优选通过乳液聚合法或悬浮聚合法来制造。

[0149] 利用溶液流延法制造透明树脂基材时,从在薄膜表面、内部不易产生制膜干燥时的发泡痕、可得到外观优异的透明性高的薄膜的观点出发,优选利用在离子系乳化剂的存在下进行聚合的乳液聚合法来制造。特别是在主链包含马来酰亚胺环结构的(甲基)丙烯酸系聚合物的制造中,存在聚合过程中残留的马来酰亚胺系单体水解而使(甲基)丙烯酸系聚合物变色的倾向,但通过使用乳液聚合法进行聚合,能够有效地减少这些残留马来酰亚胺系单体,因此优选。

[0150] 作为使(甲基)丙烯酸系聚合物聚合时的聚合引发剂,可以使用公知的聚合引发剂,例如可以使用过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等过硫酸盐;叔丁基过氧化氢、叔丁基过氧化异丙基碳酸酯、氢过氧化枯烯、对薄荷烷过氧化氢、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、二(8,5,5-三甲基己酰基)过氧化物、过氧化二月桂酰、过氧化苯甲酰等有机过氧化物等。

[0151] [聚合物颗粒(I)]

[0152] 本发明的透明树脂基材可以进一步包含聚合物颗粒(I)。聚合物颗粒(I)是指重均分子量小于20万的交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒。聚合物颗粒(I)的形态没有限定,例如可例示具有核-壳结构的接枝共聚物。具有核-壳结构的接枝共聚物能够对透明树脂基材赋予耐弯折性、耐破裂性等机械强度。在溶液流延法中制造透明树脂基材时,可以将在溶剂中溶解有(甲基)丙烯酸系树脂的溶液与在溶剂中溶解有具有核-壳结构的接枝共聚物的溶液混合来制备胶浆。

[0153] 具有核-壳结构的接枝共聚物被称为多段聚合物、多层结构聚合物或核-壳型聚合物。这些聚合物是在交联聚合物颗粒(核层)的存在下将单体混合物聚合而得到的具有聚合物层(壳层)的聚合物。核层和壳层可以分别由1层构成,也可以由2层以上构成。这样的接枝共聚物没有特别限定,可以适当使用公知的接枝共聚物。作为一例,可以举出使以丙烯酸酯为主成分的单体混合物与交联剂聚合而形成丙烯酸酯系橡胶状聚合物,在该丙烯酸酯系橡胶状聚合物的存在下,使以甲基丙烯酸酯为主成分的单体混合物聚合而得到的接枝共聚物。

[0154] 该接枝共聚物可以使用公知的乳化剂,通过通常的乳液聚合来制造。在利用溶液流延法制造透明树脂基材时,从抑制有可能在干燥工序中产生的发泡痕的观点出发,优选

使用可溶于醇溶剂的离子系乳化剂通过乳液聚合来制造。另外,例如,在接枝共聚物使用氯化钙、氯化镁等凝固剂进行造粒的情况下,离子系乳化剂以多价阳离子的盐的形式存在。因此,从抑制透明树脂基材的发泡痕的观点出发,优选使用公知的清洗方法清洗接枝共聚物,降低接枝共聚物中的盐的含量。

[0155] 对于交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒,例如为在丙烯酸酯系橡胶状聚合物的存在下将以甲基丙烯酸酯为主成分的单体混合物聚合而得到的接枝共聚物那样的结构时,随着其添加,透明树脂基材的机械强度提高,另一方面,基材的弹性模量、硬度这样的物性有降低的倾向。

[0156] 特别是在覆盖窗用途等作为在透明树脂基材上具备硬涂层的硬涂膜使用的情况下,在基材中含有大量如上所述的接枝共聚物时,存在硬涂膜整体的弹性模量、表面硬度降低的倾向。因此,从在维持弹性模量、表面硬度这样的特性的同时提高机械强度的观点出发,相对于透明树脂基材100重量%,聚合物颗粒(I)的含有率优选为50重量%以下,更优选小于50重量%,进一步优选为30重量%以下,特别优选为20重量%以下,极其优选为10重量%以下,最优选为5重量%以下。另外,相对于透明树脂基材100重量%,聚合物颗粒(I)的含有率优选为1重量%以上,可以为2重量%以上,也可以为3重量%以上。

[0157] 需要说明的是,从透明树脂基材的机械强度与弹性模量、表面硬度的平衡的观点出发,可以通过使添加的聚合物颗粒(I)为玻璃化转变温度高的硬质的聚合物组成、或者调节使用的交联剂的量从而制成交联度高的交联聚合物颗粒。

[0158] 利用溶液流延法制造包含聚合物颗粒(I)的透明树脂基材时,在制备胶浆时,优选使用聚合物颗粒(I)不易溶胀的溶剂。例如,认为核层的交联聚合物的交联密度高的接枝共聚物抑制溶剂侵入核层,抑制接枝共聚物的溶胀,因此壳层的分子链的密度不降低,维持相互颗粒的立体排斥效果,结果显示良好的颗粒分散性。

[0159] <硬涂膜>

[0160] 本发明的透明树脂基材也以在至少一个主面上具备硬涂层的硬涂膜的形式使用。例如,在可折叠显示器等的覆盖窗(前面板)用途中,由于要求高表面硬度,因此即使是薄膜玻璃、塑料薄膜,也通常使用具备硬涂层的硬涂膜,所述硬涂层为硬涂组合物的固化物。硬涂层可以仅形成于透明树脂基材的一个主面(单面),也可以形成于两个主面(两面)。

[0161] [硬涂组合物]

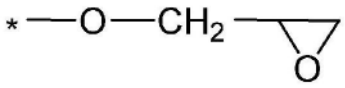
[0162] 作为形成硬涂层的硬涂组合物,可以举出(甲基)丙烯酸酯系、聚有机硅氧烷系、无机混合(hybrid)体系、氨基甲酸酯丙烯酸酯系、聚酯丙烯酸酯系、环氧系等的组合物。它们可以混合多种,另外,也可以添加有机·无机填料等颗粒。其中,从得到挠性(弯曲性)与表面硬度的平衡优异的硬涂膜的观点出发,优选含有具有环氧基的聚有机硅氧烷化合物的硬涂组合物。使用含有具有环氧基的聚有机硅氧烷化合物的硬涂组合物而制造的硬涂薄膜可以适宜地用于可折叠显示器等的覆盖窗(前面板)之类的要求高挠性(弯曲性)与表面硬度的平衡这样的用途。

[0163] (聚有机硅氧烷化合物)

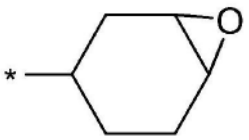
[0164] 聚有机硅氧烷化合物例如为下述式(1)所示的硅烷化合物的缩合物,该缩合物的重均分子量为500~20000,该缩合物中所含的下述式(3)所示的结构单元与下述式(4)所示的结构单元的摩尔比([式(3)所示的结构单元]/[式(4)所示的结构单元])小于5。

[0165] $[Y\text{-}R^1\text{-}Si(OR^2)_xR^3_{3-x}]$ (1)

[0166] (式(1)中,R^1表示碳数2～16的亚烷基,R^2表示氢原子或碳数1～10的烷基,R^3表示氢原子、碳数1～10的烷基、碳数6～25的芳基或碳数7～12的芳烷基,x表示2或3,Y表示下述式(2-1)所示的缩水甘油氧基或下述式(2-2)所示的脂环式环氧基。)


(2-1)

[0167]


(2-2)

[0168] (式(2-1)和(2-2)中,*表示与R^1的键合位置。)

[0169] $[Y\text{-}R^1\text{-}SiO_{3/2}]$ (3)

[0170] (式(3)中,R^1和Y与上述式(1)含义相同。)

[0171] $[Y\text{-}R^1\text{-}SiO_{2/2}\text{-}Z]$ (4)

[0172] (式(4)中,R^1和Y与上述式(1)含义相同。Z表示氢原子、具有碳数1～10的烷基部的烷氧基、碳数1～10的烷基、碳数6～25的芳基、或碳数7～12的芳烷基。)

[0173] 上述式(1)中,R^1表示碳数2～16的亚烷基,优选表示直链状的亚烷基。作为直链状的亚烷基,例如可以举出亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基、十亚甲基、十二亚甲基、十四亚甲基、十六亚甲基等。R^1可以进一步具有碳数1～6的取代基。作为碳数1～6的取代基,例如可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环己基、苯基等。

[0174] 上述式(1)中,R^2表示氢原子或碳数1～10的烷基。作为烷基,例如可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、异丙基、异丁基、环己基、乙基己基等。从容易使具有水解性甲硅烷基的硅烷化合物水解和缩合的观点出发,R^2的烷基优选为甲基、乙基或丙基,更优选为甲基。

[0175] 上述式(1)中,R^3表示氢原子、碳数1～10的烷基、碳数6～25的芳基、或碳数7～12的芳烷基。作为R^3,例如可以举出氢原子、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、异丙基、异丁基、环己基、乙基己基、苄基、苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基和苯乙基等。

[0176] 上述式(1)中,x表示2或3,可根据硬涂层所要求的各物性适当选择。

[0177] 聚有机硅氧烷化合物在环氧基与通过化学键连接该环氧基的硅原子之间含有具有特定链长的亚烷基。因此,具有包含该聚有机硅氧烷化合物的硬涂层的硬涂膜显示出优异的挠性。从提高硬涂膜的挠性的观点出发,上述式(1)中的R^1优选表示碳数6～14的亚烷基,更优选表示碳数8～12的亚烷基。需要说明的是,R^1的碳数为3以下时,固化物的表面硬度提高,另一方面,有时难以发挥固化物的挠性。这种情况下,通过混合挠性优异的R^1的碳数多的硅烷化合物、或者在硅烷化合物的缩合反应的时刻与R^1的碳数多的硅烷化合物进行共缩合的方法等,可以得到固化物的表面硬度与挠性的平衡优异的聚有机硅氧烷化合物。

[0178] 从提高固化物的硬度的观点出发,聚有机硅氧烷化合物的重均分子量优选为500以上。另外,从抑制硅氧烷化合物的挥发的观点出发,硅氧烷化合物的重均分子量也优选为500以上。另一方面,分子量过大时,有时由于与其他成分的相容性的降低等而产生白浊。因

此,硅氧烷化合物的重均分子量优选为20000以下。

[0179] 需要说明的是,聚有机硅氧烷化合物的重均分子量可以通过适当选择反应中使用的水的量、催化剂的种类和量来控制。例如,通过增加最初加入的水的量,能够提高重均分子量。

[0180] 聚有机硅氧烷化合物可以包含通过上述式(1)所示的硅烷化合物的水解和缩合反应而形成的、上述式(3)或(4)所示的结构单元。上述式(3)所示的结构单元(以下,记载为[$SiO_{3/2}$体])与上述式(4)所示的结构单元(以下,记载为[$SiO_{2/2}$体])的比率[$SiO_{3/2}$体]/[$SiO_{2/2}$体]优选小于5,更优选为4以下,进一步优选为3以下,下限可以为0。通过使$SiO_{3/2}$体与$SiO_{2/2}$体的比率[$SiO_{3/2}$体]/[$SiO_{2/2}$体]小于5,从而具有由聚有机硅氧烷化合物的固化物形成的硬涂层的硬涂膜显示出优异的挠性。缩合物中的$SiO_{3/2}$体的含量变多,[$SiO_{3/2}$体]/[$SiO_{2/2}$体]为5以上时,得到的缩合物成为致密的结构,柔软性降低,因此制成硬涂膜时的挠性降低。

[0181] 聚有机硅氧烷化合物中的$SiO_{3/2}$体和$SiO_{2/2}$体的含量、比例例如可以通过^{29}Si-NMR测定来算出,在^{29}Si-NMR测定中,$SiO_{3/2}$体中的硅原子的化学位移与$SiO_{2/2}$体中的硅原子的化学位移不同,在谱图的不同位置显示信号,因此通过算出各个信号的积分值,可以求出上述比率[$SiO_{3/2}$体]/[$SiO_{2/2}$体]。

[0182] 需要说明的是,聚有机硅氧烷化合物中的$SiO_{3/2}$体与$SiO_{2/2}$体的比率[$SiO_{3/2}$体]/[$SiO_{2/2}$体]可以通过适当选择反应中使用的水的量、催化剂的种类和量来控制。例如,通过增加最初投入的催化剂的量,能够增大上述比率[$SiO_{3/2}$体]/[$SiO_{2/2}$体]。

[0183] 相对于直接键合于硅原子的OR^2基(上述式(1)中的OR^2基)1当量,水解和缩合反应所需的水的量优选为0.3～3当量,更优选为0.5～2当量。水的量低于0.3当量时,OR^2基的一部分有时未被水解而残留。另一方面,水的量超过3当量时,水解和缩合反应的反应速度过大,生成高分子量的缩合物,有时使固化膜的物性、透明性降低。

[0184] 聚有机硅氧烷化合物中残留的OR^2基的个数优选在聚有机硅氧烷化合物1分子中为2个以下,更优选为1个以下,进一步优选为0.5个以下,特别优选为0.1个以下,极其优选实质上不残留。

[0185] 从提高交联点密度而提高固化物的硬度的观点出发,优选通过上述式(1)所示的硅烷化合物的水解及缩合反应而得到的聚有机硅氧烷化合物中的含环氧结构的基团的残留率高。

[0186] 含环氧结构的基团的残留率、即通过缩合得到的聚有机硅氧烷化合物中的含环氧结构的基团的摩尔数相对于作为原料的上述式(1)所示的硅烷化合物所具有的含环氧结构的基团的摩尔数的比率优选为20％以上,更优选为40％以上,进一步优选为60％以上。此处,含环氧结构的基团的残存率可通过^{1}H-NMR测定而算出。

[0187] 水解和缩合反应例如在中性盐催化剂的存在下实施。通过在中性盐催化剂的存在下实施水解及缩合反应,从而在水解及缩合反应的前后及贮藏中,能够在不使环氧基失活的情况下得到聚有机硅氧烷化合物。

[0188] 另外,由于中性盐催化剂自身不会侵蚀制造容器、保管容器,因此能够不受制造或保管设备的材质制约地使用。这是因为,通常在酸催化剂、碱催化剂中,通过催化剂自身与各种物质进行亲电子或亲核反应、使反应溶液中的氢离子浓度或氢氧化物离子浓度变化,

这些离子有助于反应,与此相对,在中性盐中,如上所述的反应活性极低。

[0189] 另外,在水解和缩合反应中使用酸催化剂、碱催化剂的情况下,由于上述理由,需要经过酸或碱的除去工序、中和工序。这些工序复杂,或者使收率降低,因此不优选。中性盐催化剂不需要这些工序,因此优选。

[0190] 在聚有机硅氧烷化合物的制造中,考虑到制造上的安全性,优选边使稀释溶剂、通过水解产生的醇等回流边进行制造。

[0191] 聚有机硅氧烷化合物的制造中使用的稀释溶剂优选为水溶性的醇化合物或醚化合物。这是因为,上述式(1)所示的硅烷化合物与中性盐、水解中使用的水的相容性低的硅烷化合物多,在顺利地进行反应方面,优选作为反应溶液相容。

[0192] 通过硅烷化合物的缩合得到聚有机硅氧烷化合物时,除了具有环氧基的上述式(1)所示的硅烷化合物(1)以外,还可以使用不具有环氧基的下述式(5)所示的硅烷化合物。

[0193] $[R^4\text{-}Si(OR^5)_xR^6{}_{3-x}]$ (5)

[0194] (式(5)中,R^4表示选自由碳数1～10的取代或未取代的烷基、烯基、碳数6～25的芳基和碳数7～12的芳烷基组成的组中的不具有环氧基的1价基团,R^5表示氢原子或碳数1～10的烷基,R^6表示氢原子、碳数1～10的烷基、碳数6～25的芳基、或碳数7～12的芳烷基,x表示2或3。)

[0195] 但是,从提高固化物的机械强度的观点出发,聚有机硅氧烷化合物的1分子中所含的环氧基的数量越多越优选。在硅烷化合物的反应时,上述式(5)所示的硅烷化合物相对于上述式(1)所示的硅烷化合物的摩尔比优选为2以下,更优选为1以下,进一步优选为0.4以下,特别优选为0.2以下。上述式(5)所示的硅烷化合物相对于上述式(1)所示的硅烷化合物的摩尔比可以为0。

[0196] 从形成机械强度优异的硬涂层的观点出发,相对于固体成分的合计100重量份,硬涂组合物中的聚有机硅氧烷化合物的含量优选为40重量份以上,更优选为50重量份以上,进一步优选为60重量份以上。

[0197] (光阳离子聚合引发剂)

[0198] 硬涂组合物优选含有光阳离子聚合引发剂。光阳离子聚合引发剂是通过活性能量射线的照射而产生酸的化合物(光产酸剂)。利用由光产酸剂生成的酸,进行上述聚有机硅氧烷化合物所具有的环氧基的开环反应及聚合反应,形成分子间交联,硬涂组合物进行固化。

[0199] 作为光阳离子聚合引发剂,例如可以举出甲苯磺酸、四氟化硼等强酸;锍盐、铵盐、鏻盐、碘鎓盐、硒盐等鎓盐类;铁-丙二烯络合物类;硅烷醇-金属螯合络合物类;二砜类、二磺酰基重氮甲烷类、二磺酰基甲烷类、磺酰基苯甲酰基甲烷类、酰亚胺磺酸酯类、苯偶姻磺酸酯类等磺酸衍生物;有机卤素化合物类等。

[0200] 硬涂组合物中的光阳离子聚合引发剂的含量相对于上述聚有机硅氧烷化合物100重量份优选为0.05～10重量份,更优选为0.1～5重量份,进一步优选为0.2～2重量份。

[0201] (反应性稀释剂)

[0202] 硬涂组合物还可以含有除聚有机硅氧烷化合物以外的阳离子固化性化合物作为反应性稀释剂。作为光阳离子聚合的反应性稀释剂,可使用具有环氧基、乙烯基醚基、氧杂环丁烷基、烷氧基甲硅烷基等阳离子聚合性官能团的化合物。其中,从与聚有机硅氧烷化合

物所具有的环氧基的反应性高的方面出发,作为反应性稀释剂,优选具有环氧基的反应性稀释剂。阳离子固化性化合物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0203] 相对于上述聚有机硅氧烷化合物100重量份,硬涂组合物中的反应性稀释剂的含量优选为100重量份以下,更优选为50重量份以下。

[0204] (光敏剂)

[0205] 为了提高光阳离子聚合引发剂的感光性,硬涂组合物可以含有光敏剂。

[0206] (溶剂)

[0207] 硬涂组合物可以含有溶剂。含有溶剂时,优选不溶解透明树脂基材。相对于上述聚有机硅氧烷化合物100重量份,硬涂组合物中的溶剂的含量优选为500重量份以下,更优选为300重量份以下,进一步优选为100重量份以下。

[0208] (添加剂)

[0209] 硬涂组合物可以含有无机颜料、有机颜料、表面调节剂、表面改性剂、增塑剂、分散剂、湿润剂、增稠剂、消泡剂等添加剂。另外,硬涂组合物可以含有上述聚有机硅氧烷化合物以外的热塑性或热固性的树脂材料。在硅氧烷化合物和/或硅氧烷化合物以外的树脂材料具有自由基聚合性的情况下,硬涂组合物除了光阳离子聚合引发剂以外还可以含有自由基聚合引发剂。

[0210] [硬涂膜的制造方法]

[0211] 本发明的硬涂膜通过在透明树脂基材上涂布硬涂组合物,根据需要干燥除去溶剂后,照射活性能量射线使硬涂组合物固化而得到。

[0212] 在涂布硬涂层之前,可以对透明树脂基材的表面进行电晕处理、等离子体处理等表面处理。另外,也可以在透明树脂基材的表面设置后述的易粘接层(底涂层)等。

[0213] 通过对硬涂组合物照射活性能量射线,由光阳离子聚合引发剂生成酸,聚有机硅氧烷化合物的环氧基发生开环及阳离子聚合,由此进行固化。在硬涂组合物包含反应性稀释剂的情况下,除了硅氧烷化合物彼此的聚合反应以外,还发生硅氧烷化合物的环氧基与反应性稀释剂的聚合反应。

[0214] 作为光固化时照射的活性能量射线,可举出可见光线、紫外线、红外线、X射线、α射线、β射线、γ射线、电子束等。从固化反应速度高、能量效率优异的方面出发,作为活性能量射线,优选紫外线。活性能量射线的累积照射量例如为50~10000mJ/cm^{2}左右,根据光阳离子聚合引发剂的种类和配混量、硬涂层的厚度等进行设定即可。固化温度没有特别限定,通常为100℃以下。

[0215] 透明树脂基材的厚度没有特别限定,例如可以从1~1000μm的范围中适当选择,优选为5~500μm,更优选为10~200μm,进一步优选为15~150μm。

[0216] 硬涂层的厚度优选为10μm以上,更优选为20μm以上,进一步优选为30μm以上,特别优选为40μm以上。另外,硬涂层的厚度优选为100μm以下,更优选为80μm以下。硬涂层的厚度小于10μm时,有时无法充分提高表面硬度、耐冲击性等机械特性。另一方面,硬涂层的厚度大于100μm时,有时透明性、挠性降低。

[0217] 本发明的硬涂膜的总厚度可以从40~500μm的范围中适当选择,优选为80~250μm,更优选为100~200μm。

[0218] 本发明的硬涂膜中的硬涂层的厚度与透明树脂基材的厚度的比率(硬涂层厚度/

透明树脂基材厚度)没有特别限定,例如从1/10～10/1之间适当选择即可。

[0219] 本发明的硬涂膜中的硬涂层优选具有通过聚有机硅氧烷化合物所具有的环氧基的开环及聚合反应而交联的聚合物基质,此时,能够实现与玻璃相匹敌的表面硬度。本公开的硬涂膜的硬涂层形成面的铅笔硬度优选为HB以上,更优选为H以上,进一步优选为2H以上,特别优选为4H以上。

[0220] 本公开的硬涂膜的总透光率优选为80％以上,更优选为85％以上,进一步优选为88％以上。另外,本公开的硬涂膜的雾度优选为1.5％以下,更优选为0.9％以下,进一步优选为0.6％以下,特别优选为0.5％以下。

[0221] [易粘接层]

[0222] 本公开的硬涂膜可以在透明树脂基材与硬涂层之间具备易粘接层。形成易粘接层的易粘接剂组合物没有特别限定,例如已知有含有水系氨基甲酸酯树脂及交联剂的易粘接剂组合物。作为交联剂,可举出噁唑啉系、环氧系等。

[0223] 其中,从提高(甲基)丙烯酸系的透明树脂基材与硬涂层的粘接性的观点出发,可以优选使用由含有具有羧基的聚氨酯树脂和3官能以上的多官能性环氧系交联剂的易粘接剂组合物形成的易粘接层。多官能环氧系交联剂优选具有4个以上的环氧官能团。

[0224] ＜用途＞

[0225] 本发明的透明树脂基材具有高的挠性(弯曲性),光学特性也优异,因此可以用作各种柔性显示器用的基材。作为一例,可举出弯曲的形状的曲面显示器;作为弯折型或折叠型显示器的可折叠或可弯曲显示器;作为卷绕型显示器的可折叠或可弯曲显示器等。作为用于实现柔性显示器的显示装置,没有特别限定,可举出具备柔软的发光层的有机EL显示器。

[0226] 作为柔性的有机EL显示器中使用的透明树脂基材,例如可以举出覆盖窗用的薄膜。本发明的透明树脂基材具有高的挠性(弯曲性),光学特性也优异,因此在透明树脂基材上形成有硬涂层的硬涂膜也具有高的挠性(弯曲性)。

[0227] 此外,对于构成柔性的有机EL显示器的功能性薄膜层,要求高的挠性(弯曲性)。因此,例如,本公开的透明树脂基材也适合用于冲击吸收用的薄膜、背膜、对其他基材表面的层叠保护用薄膜等。层叠保护用薄膜例如可以用于保护薄膜玻璃、TAC(三乙酰纤维素)、COP(环烯烃聚合物)这样的基材的表面损伤、防止薄膜玻璃的破裂飞散的目的。

[0228] 实施例

[0229] 以下,基于实施例和比较例,对本发明进行更具体的说明,但本发明并不限定于下述的实施例。另外,各物质的份数均为重量基准。

[0230] (聚合转化率)

[0231] (甲基)丙烯酸系树脂和聚合物颗粒(I)的聚合转化率通过以下的方法求出。从聚合体系中采集包含聚合物的约2g的胶乳和悬浮浆料并精确称量,在热风干燥机中、120℃下干燥1小时后,精确称量干燥后的重量作为固体成分量。接着,求出干燥前后的精确称量结果的比率作为试样中的固体成分比率。最后,使用该固体成分比率,通过以下的计算式计算聚合转化率。需要说明的是,该计算式中,多官能性单体和链转移剂作为投入单体来处理。

[0232] 聚合转化率(％)＝{(投料原料总重量×固体成分比率-水和单体以外的原料总重量)/投料单体重量}×100

[0233] (聚合胶乳的体积平均粒径)

[0234] 使用Microtrac UPA150(Nikkiso Co.,Ltd.制),基于动态光散射法的原理,求出(甲基)丙烯酸系树脂的聚合胶乳的体积平均粒径。

[0235] (珠状颗粒的体积平均粒径)

[0236] 使用Microtrac MT3300EXII(Nikkiso Co.,Ltd.制),基于激光衍射散射法的原理,求出(甲基)丙烯酸系树脂的珠状颗粒的体积平均粒径。

[0237] (玻璃化转变温度(Tg))

[0238] 透明树脂基材的玻璃化转变温度(Tg)使用差示扫描量热计(DSC、型号:Q1000、TAinstruments公司制)进行测定。将试样置于氮气流下,以10℃/分钟的升温速度加热至200℃后,骤冷至40℃,再次以10℃/分钟的升温速度加热至200℃。对于第二次升温中观测到的玻璃化转变,求出外推玻璃化转变开始温度与外推玻璃化转变结束温度的平均值,将该数值作为玻璃化转变温度(Tg)。

[0239] (透明树脂基材的雾度测定)

[0240] 得到的透明树脂基材的雾度使用雾度计(Suga Test Instruments Co.,Ltd.制、HZ-V3),通过JIS K7105中记载的方法进行测定。

[0241] (透明树脂基材的内部雾度测定)

[0242] 为了测定仅在透明树脂基材的内部产生的雾度(内部雾度),在消除了透明树脂基材的表面散射的影响的状态下测定雾度。将与(甲基)丙烯酸系的透明树脂基材的折射率接近的甘油滴加到膜的表面和背面,用玻璃板夹持(sandwich),形成透明树脂基材与玻璃板的界面被甘油充满的状态。然后,按照前述的要领进行雾度测定,减去预先测定的仅玻璃板的雾度值,求出透明树脂基材的内部雾度。

[0243] (拉伸)

[0244] 透明树脂基材使用带有干燥烘箱的拉伸机,在相对于拉伸前的基材的玻璃化转变温度+10℃的温度条件下预热5分钟后,以100mm/分钟的速度进行宽度固定1.5倍单轴拉伸。

[0245] (厚度)透明树脂基材的厚度使用数显指示器(Mitutoyo Corporation制)进行测定。

[0246] (相位差)

[0247] 从单轴拉伸后的厚度40μm的透明树脂基材的中央部切出试验片。使用自动双折射计(Oji Scientific Instruments制,KOBRA-WR),在波长590nm、入射角0°的条件下测定该试验片的面内相位差Re。同时也进行入射角40°的测定,也测定厚度方向相位差Rth。移动试验片一边改变测定部位一边各进行3次测定,求出其平均值。另外,与本发明的透明树脂基材一起,还测定厚度38μm的透明PET薄膜(东洋纺株式会社制、COSMOSHINE A4300)的相位差,换算成相当于厚度40μm的数值。

[0248] (取向双折射)

[0249] 将利用上述方法测定的面内相位差Re除以透明树脂基材的厚度,由此求出透明树脂基材的取向双折射。

[0250] (光弹性常数)使用供于单轴拉伸之前的未拉伸的状态的透明树脂基材,切出15mm×85mm的长条状的试验片(以长边位于TD方向的方式切出)。使用该试验片,使用自动双折射计(Oji Scientific Instruments制、KOBRA-WR),在波长590nm、入射角0°的条件下测定

面内相位差Re。此时,该试验片将长边的一方固定,另一方在从无载荷的状态至4kgf的范围内一边每次改变0.5kgf的载荷(应力)一边测定面内相位差Re,由得到的应力与面内相位差Re的关系式求出比例常数,作为光弹性常数。需要说明的是,光弹性常数的符号由取向角相对于应力的变化来确定正负。另外,与本发明的透明树脂基材一起,还测定了厚度38μm的透明PET薄膜(东洋纺株式会社制、COSMOSHINE A4300)的光弹性常数。

[0251] (二维双折射评价)

[0252] 从厚度40μm的透明树脂基材切出15mm×85mm的试验片,将两端用胶带接合,制作圆筒状的试验片。将弯曲的圆筒状的试验片相对于拍摄方向垂直放置,将接合部位朝下固定。在对试验片施加了应力的状态下,使用二维双折射评价装置(Photonic Lattice,Inc.制、WPA-200-L),在波长543nm的条件下将试验片整体的相位差可视化。一边参照可视化图像,一边使光标对准圆筒状的试验片中相位差最高的部分和相位差最低的部分,读取相位差,求出其差(Δ相位差)。另外,与本发明的透明树脂基材一起,还测定厚度38μm的透明PET薄膜(东洋纺株式会社制、Cosmoshine A4300)的Δ相位差,换算成每40μm厚度的数值。

[0253] (表面硬度)

[0254] 按照JIS K5600-5-4:1999,以750g的载荷测定硬涂层形成面的铅笔硬度,进行硬涂膜的表面硬度的评价。

[0255] (弯曲性试验)

[0256] 使用弯曲耐久试验机(YUASA SYSTEM Co.,Ltd.制),使用从硬涂膜切出的25mm×130mm的弯曲试验用样品,将形成于一个主面(主面1)上的硬涂层作为外侧,在常温、弯曲半径1.5R、每1秒1次弯曲的条件下反复进行弯曲性试验,测定弯曲次数。需要说明的是,在硬涂膜断裂、或者稍微产生裂纹的条纹的时刻判定为结束(アウト)。

[0257] (重均分子量)

[0258] 透明树脂基材的重均分子量通过使用凝胶渗透色谱(GPC)的标准聚苯乙烯换算法算出。GPC柱使用填充有聚苯乙烯交联凝胶的柱(型号:TSK gel Super HZM-H、东曹株式会社制),使用四氢呋喃(THF)作为GPC溶剂。作为试样溶液,使用将由各基材的小片20mg和THF 10mL构成的溶解液以43,000G离心分离30分钟而得到的澄清的上清液。GPC的柱温设定为40℃。

[0259] (酰亚胺化率)

[0260] 酰亚胺化率的计算使用IR如下实施。将(甲基)丙烯酸系树脂的粒料溶解于二氯甲烷,对于该溶液,使用SensIR Tecnologies公司制的TravelIR,在室温下测定IR光谱。根据得到的IR光谱,由1720cm^{-1}的归属于酯羰基的吸收强度(Absester)与1660cm^{-1}的归属于酰亚胺羰基的吸收强度(Absimide)之比求出酰亚胺化率(Im%(IR))。此处,“酰亚胺化率”是指全部羰基中的酰亚胺羰基所占的比例。

[0261] (戊二酰亚胺单元的含有率)

[0262] 使用^{1}H-NMR BRUKER AvanceIII(400MHz),进行树脂的^{1}H-NMR测定,求出树脂中的戊二酰亚胺单元、酯单元等各单体单元各自的含有率(mol%),使用各单体单元的分子量将该含量(mol%)换算为含有率(重量%)。

[0263] (酸值)

[0264] 将得到的戊二酰亚胺丙烯酸系树脂0.3g溶解于37.5mL的二氯甲烷及37.5mL的甲

醇的混合溶剂中。加入2滴酚酞乙醇溶液后,加入5mL的0.1N的氢氧化钠水溶液。用0.1N盐酸滴定过量的碱,用添加的碱与达到中和为止使用的盐酸之间的以毫当量表示的差算出酸值。

[0265] 以下,对(甲基)丙烯酸系树脂和聚合物颗粒(I)的制造例进行说明。说明书中的缩写分别表示下述物质。

[0266] MMA:甲基丙烯酸甲酯

[0267] n-BMA:甲基丙烯酸正丁酯

[0268] 2-EHMA:甲基丙烯酸2-乙基已酯

[0269] PhMI:N-苯基马来酰亚胺

[0270] BA:丙烯酸丁酯

[0271] St:苯乙烯

[0272] ALMA:甲基丙烯酸烯丙酯

[0273] n-OM:正辛基硫醇

[0274] DSS:二辛基磺基琥珀酸钠

[0275] NPS:过硫酸钠

[0276] KPS:过硫酸钾

[0277] SFS:次硫酸钠·甲醛

[0278] ED:乙二胺四乙酸·2钠

[0279] $FeSO_4$:硫酸亚铁·7水合物

[0280] 2-EHTG:巯基乙酸2-乙基已酯

[0281] LPO:过氧化月桂酰

[0282] t-BHP:叔丁基过氧化氢

[0283] HPMC:羟丙基甲基纤维素

[0284] PLEP:聚氧乙烯月桂基醚磷酸

[0285] [(甲基)丙烯酸系树脂的制造]

[0286] (制造例1:(甲基)丙烯酸系树脂A的制造)

[0287] 在具备桨型搅拌机的8升玻璃制反应器中投入去离子水:170份和无水磷酸氢2钠:0.1份。接着,以300rpm进行搅拌,一边对反应器内进行氮气置换,一边升温至40℃。将LPO:0.3份投入反应器后,用30分钟将由MMA:85份、2-EHMA:5份和PhMI:10份构成的单体混合物连续地加入反应器。单体混合物的添加结束30分钟后,用30分钟将HPMC(Metolose 60SH50、信越化学工业株式会社制)0.4份连续地投入反应器中。30分钟后,将反应器内升温,从内温达到65℃的时刻开始反应。从反应开始起100分钟后,反应器的内温最大达到85℃,其后,内温缓慢降低。然后,将反应器的内温升温至95℃,保持60分钟,完成聚合。聚合转化率为99.5%。所得珠状颗粒的体积平均粒径为50μm。将包含珠状颗粒的悬浮浆料脱水、清洗后,用50℃的热风烘箱干燥24小时,由此得到白色粉末状的(甲基)丙烯酸系树脂A。

[0288] (制造例2:(甲基)丙烯酸系树脂B的制造)

[0289] 在具备桨型搅拌机的8升玻璃制反应器中加入去离子水:102份、氢氧化钠:0.01份和DSS:0.15份。接着,以175rpm进行搅拌,一边对反应器内进行氮气置换,一边升温至85℃。达到85℃后,加入NPS:0.022份和SFS:0.0005份。然后,将由MMA:85份、2-EHMA:5份、PhMI:10

份和2-EHTG:0.05份构成的单体混合物用80分钟连续地加入反应器中,进行反应。另外,从单体混合物的添加起15分钟后,以追随单体混合物的添加的形式滴加DSS:0.55份,连续地加入到反应器中。需要说明的是,从单体混合物的添加开始起55分钟后将搅拌数提高至200rpm,另外,70分钟后将搅拌数提高至240rpm。单体混合物的添加结束后,将ED:0.0055份和$FeSO_4$:0.0015份的混合水溶液、SFS:0.03份、DSS:0.3份和t-BHP:0.03份依次添加到反应器中。然后,继续反应60分钟,完成聚合,得到聚合胶乳。聚合转化率为99.9%,平均粒径为2000Å。然后,将得到的聚合胶乳在50℃的干燥烘箱中蒸发干燥24小时,由此得到白色粉末状的(甲基)丙烯酸系聚合物B。

[0290] (制造例3:(甲基)丙烯酸系树脂C的制造)

[0291] 在具备桨型搅拌机的8升玻璃制反应器中加入去离子水:105份、氢氧化钠:0.004份和DSS:0.2份。接着,以175rpm进行搅拌,一边对反应器内进行氮气置换,一边升温至80℃。达到80℃后,加入NPS:0.03份和SFS:0.0005份。然后,用20分钟将由BA:8份和ALMA:0.04份构成的单体混合物连续地加入反应器中,进行反应。然后,继续反应30分钟,得到交联(甲基)丙烯酸系聚合物颗粒。聚合转化率为99.5%,平均粒径为600Å。然后,用70分钟将由MMA:84份、n-BMA:1份、PhMI:7份和2-EHTG:0.02份构成的单体混合物连续地加入反应器中,进行反应。另外,从单体混合物的添加起15分钟后,以追随单体混合物的添加的形式滴加DSS:0.7份,连续地加入到反应器中。需要说明的是,从单体混合物的添加开始起55分钟后将搅拌数提高至200rpm,另外,70分钟后将搅拌数提高至240rpm。单体混合物的添加结束后,将ED:0.0055份和$FeSO_4$:0.0015份的混合水溶液、SFS:0.06份、DSS:0.2份和t-BHP:0.06份依次添加到反应器中。然后,继续反应60分钟,完成聚合,得到聚合胶乳。聚合转化率为99.9%,平均粒径为1250Å。然后,将得到的聚合胶乳在50℃的干燥烘箱中蒸发干燥24小时,由此得到白色粉末状的(甲基)丙烯酸系聚合物C。

[0292] (制造例4:(甲基)丙烯酸系树脂D的制造)

[0293] (甲基)丙烯酸系树脂D是使用聚甲基丙烯酸甲酯作为原料树脂、使用单甲胺作为酰亚胺化剂而制造的戊二酰亚胺丙烯酸系树脂。在该制造中,使用将2台挤出反应器串联排列的串联型反应挤出机。关于串联型反应挤出机,作为第一挤出机和第二挤出机,使用直径为75mm、L/D(挤出机的长度L与直径D的比率)为74的啮合型同方向双螺杆挤出机,使用恒定重量进料器(KUBOTACorporation制),向第一挤出机的原料供给口供给原料树脂。第一挤出机和第二挤出机中的各排气口的减压度设为-0.095MPa。进而,用直径38mm、长度2m的配管将第一挤出机与第二挤出机连接,将第一挤出机的树脂排出口与第二挤出机的原料供给口连接的部件内压力控制机构使用恒流压力阀。从第二挤出机排出的树脂(线料)用冷却输送机冷却后,用造粒机切割而制成粒料。在此,为了确认将第一挤出机的树脂排出口与第二挤出机的原料供给口连接的部件内压力调整或挤出变动,在第一挤出机的排出口、第一挤出机与第二挤出机之间的连接部件的中央部、以及第二挤出机的排出口设置树脂压力计。

[0294] 在第一挤出机中,使用聚甲基丙烯酸甲酯(重均分子量:10.5万)作为原料树脂,使用单甲胺作为酰亚胺化剂,制造酰亚胺树脂中间体1。此时,挤出机的最高温部的温度为280℃,螺杆转速为55rpm,原料树脂供给量为150kg/小时,单甲胺的添加量相对于原料树脂100份为2.0份。恒流压力阀设置在第二挤出机的原料供给口的正前方,将第一挤出机的单甲胺压入部压力调整为8MPa。

[0295] 接着,在第二挤出机中,将后排气口和真空排气口中残留的酰亚胺化剂和副产物脱挥后,添加碳酸二甲酯作为酯化剂,制造酰亚胺树脂中间体2。此时,挤出机的各机筒温度为260℃,螺杆转速为55rpm,碳酸二甲酯的添加量相对于原料树脂100份为3.2份。进而,通过排气口除去酯化剂后,从线料模头挤出,在水槽中冷却后,用造粒机粒料化,由此得到戊二酰亚胺丙烯酸系树脂即(甲基)丙烯酸系树脂D的粒料。

[0296] (甲基)丙烯酸系树脂D按照前述的方法测定酰亚胺化率、戊二酰亚胺单元的含有率、酸值及玻璃化转变温度。其结果,酰亚胺化率为13%,戊二酰亚胺单元的含有率为7重量%,酸值为0.4mmol/g,玻璃化转变温度为123℃。

[0297] (制造例5:聚合物颗粒(I):聚合物颗粒A的制造)

[0298] 在具备三向后掠叶片型搅拌机的8升玻璃制反应器中,加入去离子水:165份、硼酸:0.5份、碳酸钠:0.05份、及聚氧乙烯月桂基醚磷酸:0.003份。接着,以600rpm进行搅拌,一边对反应器内进行氮气置换,一边升温至80℃。达到80℃后,加入氢氧化钠:0.01份和KPS:0.03份。然后,将由MMA:25份、BA:1.5份、St:0.5份、ALMA:0.15份、n-OM:0.3份和聚氧乙烯月桂基醚磷酸:0.1份构成的单体混合物用80分钟连续地加入反应器中,进行反应。然后,继续反应60分钟,加入氢氧化钠:0.03份和KPS:0.08份。接着,用150分钟将由BA:40份、St:10份、ALMA:0.75份和聚氧乙烯月桂基醚磷酸:0.2份构成的单体混合物连续地加入反应器中,在单体混合物的添加结束后立即加入KPS:0.02份,继续反应120分钟。然后,投入KPS:0.02份,用60分钟将由MMA:18份和BA:5份构成的单体混合物连续地加入到反应器中。然后,继续反应60分钟,得到平均粒径2400Å的聚合物颗粒(I)。聚合转化率为99.5%。聚合物颗粒(I)的重均分子量为6万。

[0299] [透明树脂基材的制造]

[0300] (制造例1:透明树脂基材A的制造)在二氯甲烷:乙醇=90重量%:10重量%的混合溶剂中以8重量%浓度添加(甲基)丙烯酸系树脂A,用磁力搅拌器进行搅拌和混合,制备透明的胶浆溶液。将得到的胶浆溶液静置24小时,脱泡后,在厚度125μm的PET薄膜(东洋纺株式会社制,COSMOSHINE A4100)上流延,用涂抹器涂布成均匀的膜状。调整间隙使得涂膜干燥后的厚度约为60μm。将涂膜与PET薄膜一起在40℃的干燥气氛下干燥1小时后,从PET薄膜剥离。将得到的(甲基)丙烯酸系树脂A的半干膜固定于不锈钢制的框,在140℃的干燥气氛中干燥60分钟,除去残留溶剂,得到(甲基)丙烯酸系树脂A的干燥薄膜。然后,使用带有干燥烘箱的拉伸机,在相对于丙烯酸系树脂A的玻璃化转变温度+10℃的温度条件下,将丙烯酸系树脂A的干燥薄膜预热5分钟后,以100mm/分钟的速度进行宽度固定1.5倍单轴拉伸,得到厚度40μm的透明树脂基材A。透明树脂基材A的重均分子量为198万。

[0301] (制造例2:透明树脂基材B的制造)在制造例1中,将使用的(甲基)丙烯酸系树脂从(甲基)丙烯酸系树脂A变更为(甲基)丙烯酸系树脂B,除此以外,利用与制造例1同样的方法实施,得到厚度40μm的透明树脂基材B。透明树脂基材B的重均分子量为46万。

[0302] (制造例3:透明树脂基材C的制造)

[0303] 在制造例1中,将使用的(甲基)丙烯酸系树脂从(甲基)丙烯酸系树脂A变更为(甲基)丙烯酸系树脂C,除此以外,利用与制造例1同样的方法实施,得到厚度40μm的透明树脂基材C。透明树脂基材C的重均分子量为69万。

[0304] (制造例4:透明树脂基材D的制造)将(甲基)丙烯酸系树脂D的粒料,使用具备网眼

5μm的叶盘式过滤器的、在出口连接有T型模头的单螺杆挤出机,将挤出机的温度调节区域的设定温度设为260℃、螺杆转速设为20rpm,以10kg/小时的比例供给粒料,进行熔融挤出,由此得到膜厚60μm的薄膜。然后,使用带干燥烘箱的拉伸机,将(甲基)丙烯酸系树脂D的薄膜在相对于丙烯酸系树脂D的玻璃化转变温度+10℃的温度条件下预热5分钟后,以100mm/分钟的速度进行宽度固定1.5倍单轴拉伸,得到厚度40μm的透明树脂基材D。透明树脂基材D的重均分子量为10万。

[0305] (制造例5:透明树脂基材E的制造)使用利用了直径40mm的全螺纹螺杆的单螺杆挤出机,将挤出机的温度调整区域的设定温度设为255℃、螺杆转速设为52rpm,将由(甲基)丙烯酸系树脂D的粒料:90重量%和交联(甲基)丙烯酸系微粒:10重量%构成的混合物以10kg/小时的比例供给至挤出机。将从设置于挤出机出口的模头作为线料而出来的树脂在水槽中冷却,用造粒机进行粒料化。使用得到的粒料,使用具备网眼5μm的叶盘式过滤器的、在出口连接有T型模头的单螺杆挤出机,将挤出机的温度调节区域的设定温度设为260℃、螺杆转速设为20rpm,以10kg/小时的比例供给粒料,进行熔融挤出,由此得到厚度60μm的薄膜。该薄膜的玻璃化转变温度为122℃。然后,使用该薄膜,使用带干燥烘箱的拉伸机,在相对于玻璃化转变温度+10℃的温度条件下预热5分钟后,以100mm/分钟的速度进行宽度固定1.5倍单轴拉伸,得到厚度40μm的透明树脂基材E。透明树脂基材E的重均分子量为10万。

[0306] (制造例6:透明树脂基材F的制造)使用利用了直径40mm的全螺纹螺杆的单螺杆挤出机,将挤出机的温度调整区域的设定温度设为255℃、螺杆转速设为52rpm,将由(甲基)丙烯酸系树脂D的粒料:80重量%和交联(甲基)丙烯酸系微粒:20重量%构成的混合物以10kg/小时的比例供给至挤出机。将从设置于挤出机出口的模头作为线料而出来的树脂在水槽中冷却,用造粒机进行粒料化。使用得到的粒料,使用具备网眼5μm的叶盘式过滤器的、在出口连接有T型模头的单螺杆挤出机,将挤出机的温度调节区域的设定温度设为260℃、螺杆转速设为20rpm,以10kg/小时的比例供给粒料,进行熔融挤出,由此得到厚度60μm的薄膜。该薄膜的玻璃化转变温度为121℃。然后,使用该薄膜,使用带有干燥烘箱的拉伸机,在相对于玻璃化转变温度+10℃的温度条件下,预热5分钟后,以100mm/min的速度进行宽度固定1.5倍单轴拉伸,得到厚度40μm的透明树脂基材F。透明树脂基材F的重均分子量为9.5万。

[0307] [聚有机硅氧烷化合物的合成]

[0308] 在安装有温度计、搅拌装置和回流冷凝管的200mL烧瓶的反应容器中投入8-缩水甘油氧基辛基三甲氧基硅烷(信越化学工业株式会社制、KBM-4803)(67.4g;220mmol)和甲醇(11.6g),搅拌至均匀。用5分钟向该混合液中滴加溶解于水(11.9g;660mmol)和甲醇(4.7g)的混合液中的氯化镁(0.010g;0.11mmol)溶液,搅拌至均匀。然后,升温至70℃,边搅拌边进行6小时缩聚反应。反应结束后,使用旋转蒸发器进行减压脱挥及浓缩,除去缩合物中的甲醇及水。对得到的缩合物进行分析,结果重均分子量Mn为4500,通过^{29}Si-NMR测定算出的$SiO_{3/2}$体与$SiO_{2/2}$体的比率[$SiO_{3/2}$体]/[$SiO_{2/2}$体]为2.1,通过^{1}H-NMR测定算出的环氧基的残存率为95%以上。另外,基于上述投料重量算出的氯化镁(中性盐催化剂)的含有率为191ppm。

[0309] [硬涂组合物的制备]

[0310] 相对于上述合成的聚有机硅氧烷化合物100份,配混以固体成分计为0.5份的作为光阳离子聚合引发剂的三芳基锍·$P(R_f)_nF_{6-n}$盐(San-Apro公司制;CPI-200K)的碳酸亚丙酯

50％溶液、以及以固体成分计为0.5份的作为流平剂的聚醚改性聚二甲基硅氧烷的二甲苯/异丁醇52％溶液(BYK公司制;BYK-300),得到硬涂组合物。

[0311] [易粘接剂组合物的制备]

[0312] 相对于具有羧基的水系聚氨酯(第一工业制药株式会社制、商品名:SUPERFLEX 210、固体成分:35重量％):100份,加入4官能性环氧系交联剂(Nagase ChemteX Corporation制、商品名:DENACOL EX-512、固体成分:100重量％、环氧当量:168g/eq):2.02份、纯水:250份,用磁力搅拌器混合,得到固体成分浓度10.5重量％的易粘接剂组合物。

[0313] [硬涂膜的制造]

[0314] (实施例1:硬涂膜1的制造)

[0315] 在厚度40μm的透明树脂基材A的主面1上,以干燥膜厚成为40μm的方式使用棒涂机涂布硬涂组合物,在120℃下加热10分钟。然后,使用高压汞灯,以UVA(波长区域:320～400nm)的累积光量成为880mJ/cm^2、照射强度成为220mW/cm^2的方式照射紫外线,使主表面1上的硬涂组合物固化。24小时后,在透明树脂基材A的主面2上,与主面1同样地以干燥膜厚成为40μm的方式使用棒涂机涂布硬涂组合物。在与主面1同样的条件下加热硬涂组合物后,照射紫外线,使主面2上的硬涂组合物固化。24小时后,将得到的薄膜在60℃下加热24小时,得到在主面1和主面2的两面具备硬涂层的硬涂膜1。测定硬涂膜1的表面硬度,结果为2H。

[0316] (实施例2:硬涂膜2的制造)

[0317] 在厚度40μm的透明树脂基材B的主面1上,以干燥膜厚成为1μm的方式使用棒涂机涂布易粘接剂组合物,在100℃下加热10分钟。其后,对涂布有易粘接剂组合物的面,与实施例1同样地涂布硬涂组合物,使其固化。24小时后,在透明树脂基材B的主面2上以与主面1同样的要领依次涂布易粘接剂组合物、硬涂组合物,使其固化。24小时后,将得到的薄膜在60℃下加热24小时,得到在主面1和主面2的两面具备硬涂层的硬涂膜2。

[0318] (实施例3:硬涂膜3的制造)

[0319] 除了使用厚度40μm的透明树脂基材C以外,用与实施例1同样的方法,得到在主面1和主面2的两面具备硬涂层的硬涂膜3。

[0320] (比较例1:硬涂膜4的制造)

[0321] 在厚度40μm的透明树脂基材D的主面1上,使用棒涂机以干燥膜厚成为1μm的方式涂布上述易粘接剂组合物,在100℃下加热10分钟。然后,对涂布有易粘接剂组合物的面以放电电子照射量80W/m^2/分钟的照射强度进行电晕放电处理。其后,对涂布有易粘接剂组合物的面,与实施例1同样地涂布硬涂组合物,使其固化。24小时后,对透明树脂基材D的主面2以与主面1同样的照射强度进行电晕放电处理。然后,按照与主面1同样的要领,涂布硬涂组合物,使其固化。24小时后,将得到的薄膜在60℃下加热24小时,得到在主面1和主面2的两面具备硬涂层的硬涂膜4。

[0322] (比较例2:硬涂膜5的制造)除了使用厚度40μm的透明树脂基材E以外,通过与比较例1同样的方法,得到在主面1和主面2的两面具备硬涂层的硬涂膜5。

[0323] (比较例3:硬涂膜6的制造)

[0324] 对于厚度40μm的透明树脂基材F的主面1,以放电电子照射量80W/m^2/分钟的照射强度进行电晕放电处理。然后,在主面1上与实施例1同样地涂布硬涂组合物,使其固化。24小时后,在透明树脂基材F的主面2上以与主面1同样的照射强度进行电晕放电处理。然后,

按照与主面1同样的要领,涂布硬涂组合物,使其固化。24小时后,将得到的薄膜在60℃下加热24小时,得到在主面1和主面2的两面具备硬涂层的硬涂膜4。

[0325] [表1]

[0326]

				实施例1	实施例2	实施例3
透明树脂基材	基材种类			基材A	基材B	基材C
	(甲基)丙烯酸系树脂	种类	制造例	树脂A	树脂B	树脂C
		配混量	重量%	100	100	100
	聚合物颗粒(I)	种类	制造例			
		配混量	重量%			
	重均分子量		万	198	46	69
	玻璃化转变温度		℃	124	124	128
	雾度		%	0.67	0.15	0.11
	内部雾度		%	0.06	0.07	0.06
	取向双折射($\times 10^{-4}$)		-	0.30	0.56	0.78
	光弹性常数($\times 10^{-12}$)		Pa^{-1}	0.63	0.72	-0.95
	面内方向相位差Re		nm	1.2	2.2	3.1
	厚度方向相位差Rth		nm	-2.3	-2.7	-3.8
表面处理	主面1上的表面处理	易粘接层			○	
		电晕处理				
	主面2上的表面处理	易粘接层			○	
		电晕处理				
硬涂组合物(主面1、主面2)	聚有机硅氧烷化合物		重量%	100	100	100
	光阳离子聚合引发剂	CPI-200K	重量%	0.5	0.5	0.5
	流平剂	BYK-300	重量%	0.5	0.5	0.5
硬涂膜	硬涂膜种类			薄膜1	薄膜2	薄膜3
	透明树脂基材的厚度		μm	40	40	40
	主面1上的硬涂层的厚度		μm	40	40	40
	主面2上的硬涂层的厚度		μm	40	40	40
	总厚度		μm	120	120	120
	弯曲次数(常温、1.5R)		次	>200,000	130,000	50,000

[0327] [表2]

[0328]

				比较例1	比较例2	比较例3
透明树脂基材	基材种类			基材D	基材E	基材F
	（甲基）丙烯酸系树脂	种类	制造例	树脂D	树脂D	树脂D
		配混量	重量%	100	90	80
	聚合物颗粒（I）	种类	制造例		聚合物颗粒A	聚合物颗粒A
		配混量	重量%		10	20
	重均分子量		万	10	10	9.5
	玻璃化转变温度		℃	123	122	121
	雾度		%	0.56	1.22	2.01
	内部雾度		%	0.06	0.04	0.09
	取向双折射（*10^{-4}）		-	0.14	0.17	0.30
	光弹性常数（*10^{-12}）		Pa^{-1}	-2.8	-3.0	-4.2
	面内方向相位差Re		nm	0.6	0.7	1.2
	厚度方向相位差Rth		nm	-2.7	-6.2	-2.1
表面处理	主面1上的表面处理	易粘接层		○	○	
		电晕处理		○	○	○
	主面2上的表面处理	易粘接层				
		电晕处理		○	○	○
硬涂组合物（主面1、主面2）	聚有机硅氧烷化合物		重量%	100	100	100
	光阳离子聚合引发剂	CPI-200K	重量%	0.5	0.5	0.5
	流平剂	BYK-300	重量%	0.5	0.5	0.5
硬涂膜	硬涂膜种类			薄膜4	薄膜5	薄膜6
	透明树脂基材的厚度		μm	40	40	40
	主面1上的硬涂层的厚度		μm	40	40	40
	主面2上的硬涂层的厚度		μm	40	40	40
	总厚度		μm	120	120	120
	弯曲次数（常温、1.5R）		次	100	100	10,000

[0329] 由表1和表2可知以下内容。可知实施例1～3的透明树脂基材是雾度(内部雾度)低、取向双折射、光弹性常数、面内相位差Re、厚度方向相位差Rth低、具有优异的光学特性的透明树脂基材。另外,可知在这样的实施例1～3的透明树脂基材上具备硬涂层的硬涂膜1～3显示出优异的弯曲次数。进而可知,硬涂膜1的弯曲次数与表面硬度的平衡优异。

[0330] 另一方面,比较例1～3的透明树脂基材显示出与实施例1～3的透明树脂基材相当的光学特性,但在这些比较例1～3的透明树脂基材上具备硬涂层的硬涂膜4～6的弯曲次数低。

[0331] [表3]

[0332]

				实施例1	实施例2	实施例3	比较例4
透明树脂基材	基材种类			基材A	基材B	基材C	PET
	取向双折射(*10^{-4})		-	0.30	0.56	0.78	316.8
	光弹性常数(*10^{-12})		Pa^{-1}	0.63	0.72	-0.95	22.65
	面内相位差Re		nm	1.2	2.2	3.1	1267.2
	厚度方向相位差Rth		nm	-2.3	-2.7	-3.8	6662.8
	二维双折射评价	Δ相位差	nm	17.5	16.4	11.8	249.4
		相位差的表现状态		连续	连续	连续	条纹图案、斑

[0333] 由表3可知以下内容。实施例1～3的透明树脂基材的取向双折射、光弹性常数、面内相位差Re、厚度方向相位差Rth均低，二维双折射评价中的Δ相位差也非常小。另外，二维双折射评价中的相位差成像图像的相位差的高低是连续的。即，若为如实施例1～3那样具有优异的光学特性的透明树脂基材，则相对于基材的变形而产生的相位差(光学应变)小，且变化也连续，因此推测即便在柔性显示器等中作用有弯折、卷绕等外力的情况下，图像质量(画质)的变化也极少。

[0334] 另一方面，比较例4的透明PET薄膜的取向双折射、光弹性常数、面内相位差Re、厚度方向相位差Rth均非常大，另外，二维双折射评价中的Δ相位差也非常大。进而，在二维双折射评价中的相位差成像图像中，相位差的高低以条纹图案重复，或观察到斑图案。在使用这样的基材的情况下，在柔性显示器等中作用有弯折、卷绕这样的外力时，在施加了应力的周边，相位差的变化变得非常大，因此推测漏光、图像质量(画质)的变化变得极大。