

(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
2017年11月16日(16.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/195728 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 73/10 (2006.01) **C08F 232/00** (2006.01)
B32B 15/088 (2006.01) **G02B 1/14** (2015.01)
B32B 27/34 (2006.01) **H01L 51/50** (2006.01)
C08F 8/32 (2006.01) **H05B 33/04** (2006.01)

MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/017380

(22) 国際出願日: 2017年5月8日(08.05.2017)

(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 2016-094004 2016年5月9日(09.05.2016) JP

(71) 出願人: 学校法人早稲田大学 (WASEDA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 Tokyo (JP). J X T G エネルギー株式会社 (JXTG NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 須賀 健雄 (SUGA Takeo); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 西出 宏之 (NISHIDE Hiroyuki); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 小松 伸一 (KOMATSU Shin-ichi); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X T G エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,

(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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: IMIDE CROSSLINKED RESIN, TRANSPARENT FILM AND SURFACE PROTECTIVE FILM

(54) 発明の名称: イミド架橋型樹脂、透明フィルム及び表面保護フィルム

(57) Abstract: An imide crosslinked resin that is obtained by crosslinking a copolymer, which contains a cyclic olefin unit and an unsaturated dicarboxylic acid anhydride unit, by means of a diamine.

(57) 要約: 環状オレフィン単位及び不飽和ジカルボン酸無水物単位を有する共重合体をジアミンで架橋してなる、イミド架橋型樹脂。

WO 2017/195728 A1

明 細 書

発明の名称：

イミド架橋型樹脂、透明フィルム及び表面保護フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、イミド架橋型樹脂、透明フィルム及び表面保護フィルムに関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯情報端末等の普及によって、ディスプレイ表面を保護する表面保護フィルムの需要が増加している。例えば、特許文献1には、偏光板又はタッチパネル上にカバーウインドーを配置した有機電界発光表示装置が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2010-232162号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 表面保護フィルムは例えばフィルム基材の一面上にアルミ等の金属を蒸着させて製造されるが、このとき、フィルム基材には十分な耐熱性が求められる。

[0005] 本発明は、良好な耐熱性を有し、表面保護フィルム用の樹脂材料として好適に利用可能なイミド架橋型樹脂を提供することを目的とする。また本発明は、イミド架橋型樹脂を含み、表面保護フィルム用のフィルム基材として好適に利用可能な透明フィルムを提供することを目的とする。更に本発明は、当該透明フィルムを備えた表面保護フィルムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一側面は、環状オレフィン単位及び不飽和ジカルボン酸無水物単

位を有する共重合体をジアミンで架橋してなる、イミド架橋型樹脂に関する。

[0007] 一態様において、環状オレフィン単位はノルボルナン骨格を有してよい。

[0008] 一態様において、不飽和ジカルボン酸無水物単位は無水マレイン酸単位を含んでいてよい。

[0009] 本発明の他の一側面は、イミド架橋型樹脂を含む、透明フィルムに関する。

[0010] 本発明の更に他の一側面は、透明フィルムと、透明フィルムの少なくとも一方向上に設けられた金属蒸着層と、を備える、表面保護フィルムに関する。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、良好な耐熱性を有し、表面保護フィルム用の樹脂材料として好適に利用可能なイミド架橋型樹脂が提供される。また、本発明によれば、上記イミド架橋型樹脂を含み、表面保護フィルム用のフィルム基材として好適な透明フィルム、及び当該透明フィルムを備えた表面保護フィルムが提供される。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の好適な実施形態について説明する。

[0013] (イミド架橋型樹脂)

本実施形態に係るイミド架橋型樹脂は、環状オレフィン単位及び不飽和ジカルボン酸無水物単位を有する共重合体をジアミンで架橋した架橋体である。

[0014] 本明細書中、環状オレフィン単位とは環状オレフィンに由来する構成単位であり、不飽和ジカルボン酸無水物単位とは不飽和ジカルボン酸無水物に由来する構成単位である。すなわち、共重合体は、環状オレフィンに由来する構成単位及び不飽和ジカルボン酸無水物に由来する構成単位を有する共重合体ということができ、環状オレフィン及び不飽和ジカルボン酸無水物を含む

モノマー成分の共重合体ということもできる。

[0015] 本実施形態に係るイミド架橋型樹脂は、共重合体中の酸無水物とジアミン中のアミノ基との反応により形成されたイミド結合を有している。本実施形態に係るイミド架橋型樹脂は、分子内に環状オレフィン由来の環構造とイミド結合を介した架橋構造とを備えることで、十分な光透過性及び良好な耐熱性を示す。このため、本実施形態に係るイミド架橋型樹脂は、表面保護フィルム用の樹脂材料として好適に利用できる。

[0016] <共重合体>

本実施形態における共重合体は、環状オレフィン単位及び不飽和ジカルボン酸無水物単位を有し、ジアミンにより架橋可能なポリマーである。

[0017] 共重合体中、環状オレフィン単位の含有量 C_1 (mol) に対する、不飽和ジカルボン酸無水物単位の含有量 C_2 (mol) 及び後述のマレイミド系単位の含有量 C_3 (mol) の合計量 $C_2 + C_3$ (mol) の比 $(C_2 + C_3) / C_1$ は、例えば、0.5～2.0であってよく、好ましくは0.95～1.05である。

[0018] 上記合計量 $C_2 + C_3$ に対する不飽和ジカルボン酸無水物単位の含有量 C_2 の比 $C_2 / (C_2 + C_3)$ は、例えば、0.01以上であってよく、好ましくは0.5以上であり、1（すなわち、マレイミド系単位の含有量が0）であってよい。

[0019] 共重合体の数平均分子量 M_n は、例えば190以上であってよく、好ましくは1000以上であり、3000以上であってよい。共重合体の数平均分子量 M_n を大きくすることで、イミド架橋型樹脂の耐熱性が一層向上する傾向がある。また、共重合体の数平均分子量 M_n は、例えば50000以下であってよく、好ましくは10000以下であり、7000以下であってよい。共重合体の数平均分子量 M_n を小さくすることで、ジアミンによる架橋反応の反応率が向上する傾向がある。

[0020] 共重合体において、数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比である分子量分布 M_w / M_n は、例えば10以下であってよく、好ましくは5

以下である。 M_w/M_n が小さいと、イミド架橋型樹脂の耐熱性が一層向上するとともに、イミド架橋型樹脂中の揮発分量が低減される傾向がある。

[0021] なお、本明細書中、共重合体の数平均分子量 M_n 及び重量平均分子量 M_w は、GPC測定法により、以下の条件で測定される値を示す。

機器：島津製作所製「RID-10A/CBM-20A/DGU-20A3,

LC-20AD/DPD-M20A/CTO-20A」

カラム：東ソー社製「TSK gel super HM-N」

検出器：示差屈折率検出器（RI検出器／内蔵）

溶媒：クロロホルム

温度：40℃

流速：0.3 mL／分

注入量：20 μ L

濃度：0.1重量%

校正試料：単分散ポリスチレン

校正法：ポリスチレン

[0022] (i) 環状オレフィン単位

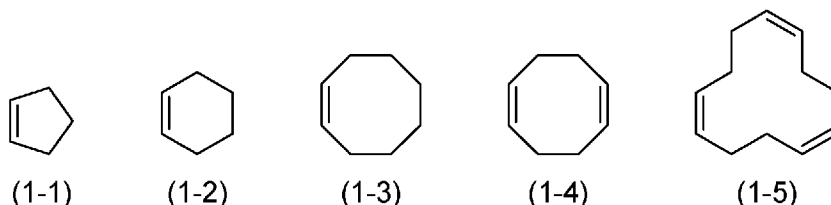
環状オレフィン単位は、環状オレフィンに由来する構成単位である。環状オレフィンは、環構造と、環構造を構成する炭素原子を含む炭素－炭素二重結合と、を有し、不飽和ジカルボン酸無水物と重合可能な化合物である。

[0023] 環状オレフィンは、例えば、環内に少なくとも1つの炭素－炭素二重結合を有する環構造を含む化合物であってよい。このような環状オレフィンは、不飽和ジカルボン酸無水物との重合反応が進行しやすい。また、このような環状オレフィンによれば、共重合体の主鎖中に環構造が組み込まれるため、主鎖の形状及び運動性が制限され、耐熱性及び光学特性に一層優れたイミド架橋型樹脂が得られる傾向がある。

[0024] 環状オレフィンが有する環構造は、単環系であってよく、多環系であって

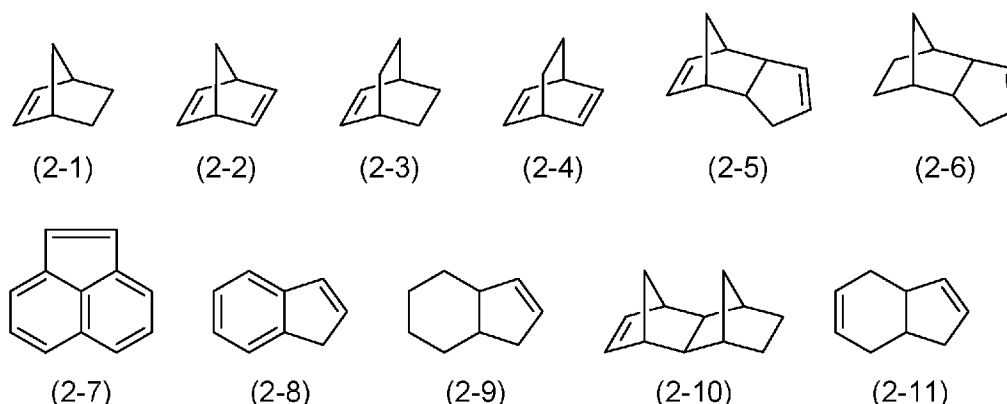
もよい。単環系の環構造としては、例えば、シクロアルケン骨格、シクロアルカジエン骨格、シクロアルカトリエン骨格等が挙げられる。これらの環構造としては、例えば、下記式（１－１）～（１－５）で表される環構造が挙げられる。

[0025] [化1]



[0026] 多環系の環構造としては、縮合環、橋架け環等が挙げられる。多環系の環構造としては、例えば、ノルボルネン骨格、ノルボルナジエン骨格、ビスシクロ〔２．２．２〕オクター２－エン骨格、ビスシクロ〔２．２．２〕オクター２，５－ジエン骨格、ジシクロペンタジエン骨格、ジヒドロジシクロペンタジエン骨格、アセナフチレン骨格、インデン骨格、テトラヒドロインデン骨格、テトラシクロ〔６．２．１．１^{3,6}．０^{2,7}〕ドデカー４－エン骨格、等が挙げられる。これらの環構造としては、例えば、下記式（２－１）～（２－１１）で表される環構造が挙げられる。

[0027] [化2]

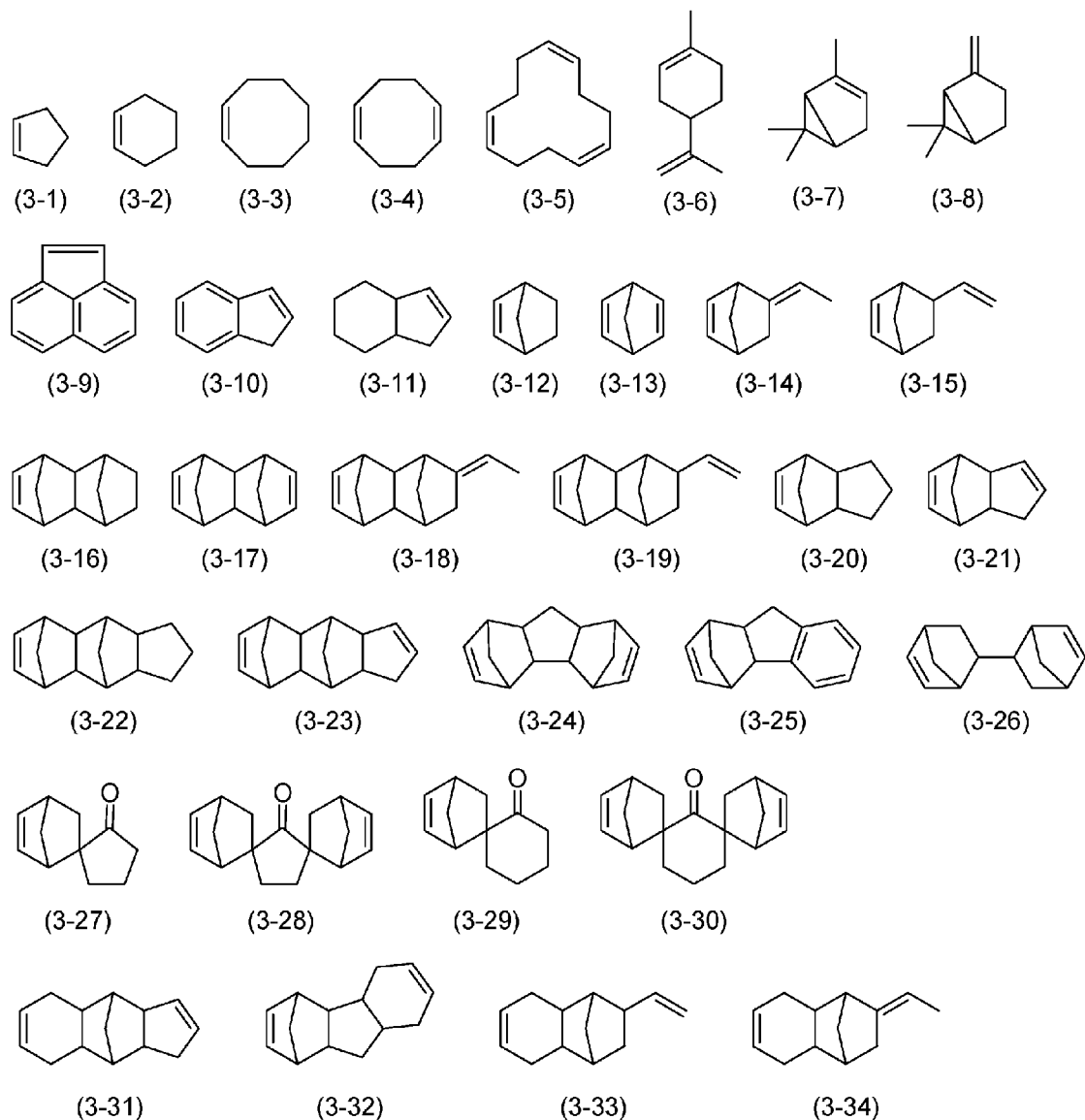


[0028] 環状オレフィンが有する環構造は、置換基を有していてもよい。また、環構造は、他の環と縮合していてもよく、他の環とスピロ環を形成していてもよい。

[0029] 環状オレフィンとしては、例えば、下記式（３－１）～（３－３４）で表

される構造を有する化合物が挙げられる。

[0030] [化3]



[0031] これらの環状オレフィン、置換基を有してよい。置換基は、重合反応を阻害しない範囲であれば特に制限されない。置換基は、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、シリル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、アルコキシカルボニル基等であってよい。また、これらの置換基に更に他の置換基が置換していてもよい。

[0032] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、これらのうちフッ素原子、塩素原子又は臭素原子であることが好

ましく、フッ素原子であることがより好ましい。

[0033] アルキル基は、直鎖状、分岐状又は環状であってよい。アルキル基の炭素数は、例えば1～30であってよく、好ましくは1～10である。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル等が挙げられる。

[0034] ハロゲン化アルキル基は、アルキル基が有する水素原子の一部又は全部がハロゲン原子に置換した基である。アルキル基及びハロゲン原子としては上記と同じ例が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基等が挙げられる。

[0035] アルコキシ基は、 $-OR$ (R はアルキル基を示す。)で表される基であり、 R のアルキル基としては上記と同じ例が挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*n*-プロポキシ基、*tert*-ブトキシ基等が挙げられる。

[0036] アリール基は、芳香族炭化水素から水素原子一つを除いた構造を有する基である。アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。

[0037] アラルキル基は、アルキル基の水素原子の一部又は全部（好ましくは1つ）がアリール基に置換した基である。アルキル基及びアリール基としては上記と同じ例が挙げられる。アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等が挙げられる。

[0038] シリル基は、 $-Si(R')_3$ (R' はアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。)で表される基であり、 R' のアルキル基、アリール基及びアラルキル基としては上記と同じ例が挙げられる。シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、トリエチルシリル基、ジエチルフェニルシリル基等が挙げられる。

[0039] アルコキシカルボニル基は、 $-COOR$ (R はアルキル基を示す。)で表される基であり、 R のアルキル基としては上記と同じ例が挙げられる。アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカ

ルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基等が挙げられる。

[0040] 環状オレフィンは、酸素、窒素及び硫黄以外のヘテロ原子を含まない化合物であることが好ましく、ヘテロ原子を含まない炭化水素であることがより好ましい。

[0041] 環状オレフィンの具体例としては、例えば、アセナフチレン、5-アセチル-2-ノルボルネンビスクロ[3.2.1]オクト-2-エン、[ビスクロ[2.2.1]ヘプター5-エン-2-イル]トリエトキシシラン、*tert*-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、ジシクロペンタジエン、5,6-ジヒドロジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ヒドロキシジシクロペンタジエン、2-ノルボルネン、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、2,5-ノルボルナジエン、5-ノルボルネン-2,2-ジメタノール、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル 5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジメタノール、*cis*-5-ノルボルネン-*exo*-2,3-ジカルボン酸無水物、5-ノルボルネン-2-*endo*,3-*endo*-ジメタノール、5-ノルボルネン-2-*exo*,3-*exo*-ジメタノール、5-ノルボルネン-2-イル アセテート、5-ノルボルネン-2-カルボニトリル、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド、5-ノルボルネン-2-メチルアミン、5-ノルボルネン-2-メタノール、*N*-(2-エチルヘキシル)-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド、3*a*,4,7,7*a*-テトラヒドロインデン、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデ-4-エン、4-ビニル-1-シクロヘキセン、5-ビニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、トリシクロペンタジエン、ジメタノベンズインデン、ジメタノフルオレン、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネン等が挙げられる。

[0042] 環状オレフィンが2つ以上の炭素-炭素二重結合を有するとき、炭素-炭素二重結合の一部又は全部が重合反応で反応してよい。すなわち、環状オレ

フィン単位は、環状オレフィンが有する炭素－炭素二重結合の一部又は全部が重合反応で反応してなる構成単位であってよく、環状オレフィンが有する炭素－炭素二重結合の一部又は全部を単結合に置き換えた構造を有する構成単位であってよい。

[0043] 環状オレフィン単位は、環構造の少なくとも一部が共重合体の主鎖を構成していることが好ましい。これにより、共重合体の主鎖の形状及び運動性が環状オレフィン単位の環構造により制御され、耐熱性及び光学特性に一層優れたイミド架橋型樹脂が得られる。

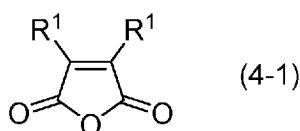
[0044] (i i) 不飽和ジカルボン酸無水物単位

不飽和ジカルボン酸無水物単位は、不飽和ジカルボン酸無水物に由来する構成単位である。不飽和ジカルボン酸無水物は、炭素－炭素二重結合と2つのカルボキシ基とを有する不飽和ジカルボン酸が、分子内脱水により酸無水物を形成してなる化合物である。

[0045] 不飽和ジカルボン酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、2, 3－ジメチルマレイン酸無水物、2－(2－カルボキシエチル)－3－メチルマレイン酸無水物、3, 4, 5, 6－テトラヒドロフタル酸無水物、フェニルマレイン酸無水物、2, 3－ジフェニルマレイン酸無水物、アリルこはく酸無水物、(2－メチルー2－プロペニル)こはく酸無水物、2－ブテンー1－イルこはく酸無水物、cis－4－シクロヘキセンー1, 2－ジカルボン酸無水物、5－ノルボルネンー2, 3－ジカルボン酸無水物、ビスクロ[2. 2. 2]オクトー5－エンー2, 3－ジカルボン酸無水物等が挙げられる。

[0046] 不飽和ジカルボン酸無水物は、例えば、下記式(4－1)で表される構造を有する化合物であってよい。

[0047] [化4]



[0048] 式中、R¹は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基

又はアリール基を示し、2つのR¹は互いに同一でも異なってもよい。

[0049] 不飽和ジカルボン酸無水物が式(4-1)で表される構造を有する化合物であると、共重合体の主鎖の形状及び運動性が、不飽和ジカルボン酸無水物由来の環構造により制御されるため、耐熱性及び光学特性に一層優れたイミド架橋型樹脂が得られる。

[0050] R¹のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子又は臭素原子であることが好ましく、フッ素原子であることがより好ましい。

[0051] R¹のアルキル基は、直鎖状、分岐状又は環状であってよい。アルキル基の炭素数は、例えば1~30であってよく、好ましくは1~10である。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル等が挙げられる。

[0052] R¹のハロゲン化アルキル基は、アルキル基が有する水素原子の一部又は全部がハロゲン原子に置換した基である。アルキル基及びハロゲン原子としては上記と同じ例が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ブromoメチル基等が挙げられる。

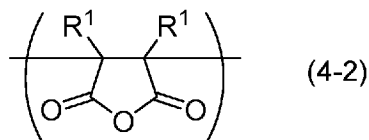
[0053] R¹のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。

[0054] R¹は、好ましくは水素原子、アルキル基又はハロゲン化アルキル基であり、より好ましくは水素原子又はアルキル基である。また、環状オレフィンとの反応性に優れ、共重合体の製造が容易となる観点からは、R¹のうち、少なくとも1つは水素原子であることが好ましい。

[0055] 不飽和ジカルボン酸無水物単位は、例えば、無水コハク酸が有する水素原子の一部又は全部を除いた構造を有してよい。

[0056] 不飽和ジカルボン酸無水物が式(4-1)で表される構造を有する化合物であるとき、不飽和ジカルボン酸無水物単位は、下記式(4-2)で表される構造を有する構成単位であってよい。なお、式中、R¹は上記と同義である。

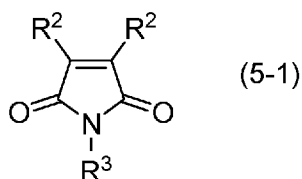
[0057] [化5]



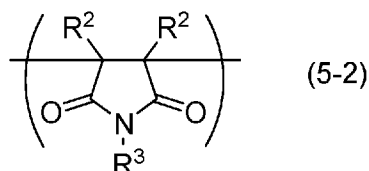
[0058] (i i i) マレイミド系単位

本実施形態における共重合体は、マレイミド系化合物に由来する構成単位（マレイミド系単位）を更に有してよい。マレイミド系化合物は、例えば下記式（５－１）で表される構造を有する化合物であり、マレイミド系単位は、例えば下記式（５－２）で表される構造を有する構成単位である。

[0059] [化6]



[0060] [化7]



[0061] 式中、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基又はアリール基を示し、２つの R^2 は互いに同一でも異なってもよい。 R^3 は一価の基を示す。

[0062] R^2 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子又は臭素原子であることが好ましく、フッ素原子であることがより好ましい。

[0063] R^2 のアルキル基は、直鎖状、分岐状又は環状であってよい。アルキル基の炭素数は、例えば１～３０であってよく、好ましくは１～１０である。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル等が挙げられる。

[0064] R^2 のハロゲン化アルキル基は、アルキル基が有する水素原子の一部又は全

部がハロゲン原子に置換した基である。アルキル基及びハロゲン原子としては上記と同じ例が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基等が挙げられる。

[0065] R^2 のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。

[0066] R^2 は、好ましくは水素原子、アルキル基又はハロゲン化アルキル基であり、より好ましくは水素原子又はアルキル基である。また、環状オレフィン及び不飽和ジカルボン酸無水物との反応性に優れ、共重合体の製造が容易となる観点からは、 R^2 のうち、少なくとも1つは水素原子であることが好ましい。

[0067] R^3 の一価の基は、環状オレフィンとの重合反応を阻害しない範囲であれば特に制限されない。 R^3 の一価の基としては、例えば、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アラルキル基、シリル基等が挙げられる。一価の基は更に置換基を有してよく、当該置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シリル基等が挙げられる。

[0068] アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基及びシリル基としては上記と同じ例が挙げられる。

[0069] アルキルチオ基は、 $-SR$ (R はアルキル基を示す。)で表される基であり、 R のアルキル基としては上記と同じ例が挙げられる。アルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基等が挙げられる。

[0070] アリールオキシ基及びアリールチオ基は、それぞれ $-OR'$ 及び $-SR'$ (R' はアリール基を示す。)で表される基であり、 R' のアリール基としては上記と同じ例が挙げられる。アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、ナフトキシ基等が挙げられ、アリールチオ基としては、

例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等が挙げられる。

[0071] (i v) その他の構成単位

本実施形態における共重合体は、上記以外の構成単位を更に有してよい。例えば、共重合体は、マレイミド基を2つ有するビスマレイミド系化合物に由来する構造単位を更に有してよい。

[0072] ビスマレイミド系化合物としては、例えば、4, 4'-ビスマレイミドジフェニルメタン、1, 6-ビス(マレイミド)ヘキサン、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン、1, 4-ビス(マレイミド)ブタン、2, 2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 2-ビス(マレイミド)エタン、N, N'-1, 4-フェニレンジマレイミド、N, N'-1, 3-フェニレンジマレイミド等が挙げられる。

[0073] また、共重合体は、不飽和ジカルボン酸無水物又はマレイミド系化合物と交互共重合が可能なオレフィン化合物に由来する構成単位を更に有してよい。

[0074] オレフィン化合物としては、例えば、スチレン、インデン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン等のスチレン誘導体；エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のアルキルモノビニルエーテル誘導体などが挙げられる。

[0075] 本実施形態における共重合体は、例えば、環状オレフィン及び不飽和ジカルボン酸無水物を含むモノマー成分の重合反応により得ることができる。モノマー成分は、マレイミド系化合物を更に含んでいてよく、他のモノマーを更に含んでいてもよい。

[0076] 重合反応の形態は特に限定されず、例えば、ラジカル重合であってよい。

[0077] 重合反応がラジカル重合であるとき、重合開始剤としては、公知のラジカル重合開始剤を用いてよい。ラジカル重合開始剤としては、例えば、アゾビ

スイソブチロニトリル (AIBN)、ジ-tert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、過酸化ベンゾイル (BPO)、メチルエチルケトンペルオキシド、レドックス開始剤 (過酸化水素と鉄 (II) 塩、過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウム等)、トリエチルボラン (Et_3B)、ジエチル亜鉛 (Et_2Zn) 等が挙げられる。また、原子移動ラジカル重合 (ATRP)、可逆的付加-開裂連鎖移動重合 (RAFT)、ニトロキシドを介した重合 (NMP) 等のリビングラジカル重合、精密ラジカル重合等の手法を用いてもよい。

[0078] ラジカル重合開始剤の使用量は、例えば、モノマー成分の総量基準で0.1～10mol%であってよく、好ましくは1～5mol%である。

[0079] 重合反応は溶媒中で実施することが好ましい。溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキサン、ジオキソラン、アセトン、クロロホルム、トルエン、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド (DMAc)、N-メチルピロリドン (NMP)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、γ-ブチロラクトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、テトラメチルウレア、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジグリム等のグリム系溶剤、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶剤、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエステル系溶剤、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤などを好適に用いることができる。

[0080] 重合反応の条件は特に限定されず、例えば反応温度は-20～200℃であってよく、反応時間は0.1～100時間であってよい。

[0081] <架橋体>

本実施形態に係るイミド架橋型樹脂は、上記共重合体をジアミンで架橋した架橋体であり、共重合体中の酸無水物とジアミンとの反応により形成されたイミド結合を有する。

[0082] 本実施形態では、共重合体中の不飽和ジカルボン酸無水物単位のうち一部又は全部がジアミンと反応してイミド結合を形成してよい。共重合体中

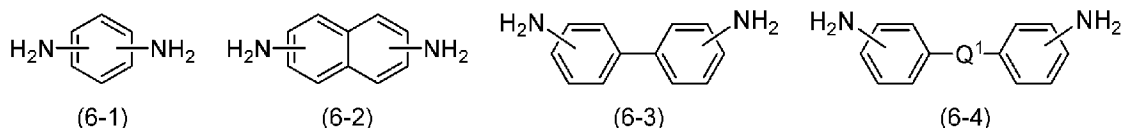
の不飽和ジカルボン酸無水物単位の総量を基準として、イミド架橋型樹脂中に残存する不飽和ジカルボン酸無水物単位の量は、90mol%以下であることが好ましく、70mol%以下であることがより好ましく、50mol%以下であることがさらに好ましい。

[0083] ジアミンは、共重合体中の酸無水物と反応してイミド結合を形成可能なアミノ基を2つ有する化合物であればよい。

[0084] ジアミンとしては、芳香族ジアミン、脂肪族ジアミン等が挙げられる。本明細書中、芳香族ジアミンは、芳香環に結合したアミノ基を2つ有する化合物を示し、脂肪族ジアミンは、 sp^3 炭素に結合したアミノ基を2つ有する化合物を示す。また、ジアミンは、芳香環に結合したアミノ基と sp^3 炭素に結合したアミノ基とを有する化合物であってもよい。

[0085] 芳香族ジアミンとしては、例えば下記式(6-1)～(6-4)で表される構造を有する化合物が挙げられる。

[0086] [化8]



[0087] 式中、 Q^1 は、二価の基を示す。

[0088] これらの芳香族ジアミンは、置換基を有してよい。置換基は、架橋反応を阻害しない範囲であれば特に制限されない。置換基は、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、スルホ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基、ヒドロキシ基、チオール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ニトリル基、ケトン基、カルボキシル基等であってよい。また、これらの置換基に更に他の置換基が置換していてもよい。

[0089] ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基、アルキルチオ基、アリールチオ基としては上記と同じ例が挙げられる。

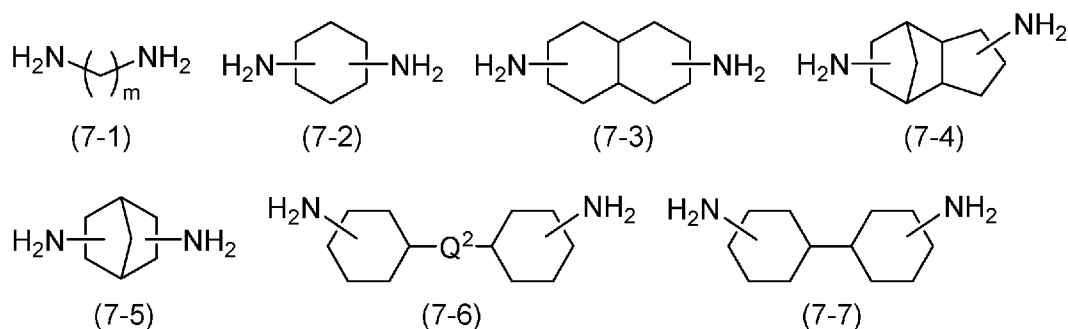
[0090] ケトン基は、 $-COR'$ (R' はアルキル基、アリール基又はアラルキル

基を示す。)で表される基であり、R'のアルキル基、アリール基及びアラルキル基としては上記と同じ例が挙げられる。ケトン基としては、例えば、メチルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ベンジルカルボニル基等が挙げられる。

[0091] Q¹における二価の基は、架橋反応を阻害しない範囲であれば特に制限されない。二価の基の具体例としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-C_6H_4-O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-O-C_6H_4-C(Me)_2-C_6H_4-O-$ 、 $-O-C_6H_4-C(CF_3)_2-C_6H_4-O-$ 、 $-C(Me)_2-C_6H_4-C(Me)_2-$ 、 $-O-C_6H_4-C_6H_4-O-$ 、 $-O-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O-$ 、 $-C_6H_4-$ 、 $-NHCO-C_6H_4-CONH-$ 、 $-CONH-C_6H_4-NHCO-$ 、 $-(Si(OMe)_2-O)_n-$ 、 $-(Si(OEt)_2-O)_n-$ 、 $-(Si(OPh)_2-O)_x-$ 等が挙げられる。なお、xは1以上の整数を示し、好ましくは1～100の整数である。

[0092] 脂肪族ジアミンとしては、例えば下記式(7-1)～(7-7)で表される構造を有する化合物が挙げられる。

[0093] [化9]



[0094] 式中、Q²は二価の基を示す。

[0095] これらの脂肪族ジアミンは、置換基を有してよい。置換基は、架橋反応を阻害しない範囲であれば特に制限されない。置換基は、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、スルホ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基、ヒドロキシ基、チオール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ニトリル基、ケトン基、カルボキシル基等で

あってよい。また、これらの置換基に更に他の置換基が置換していてもよい。これらの基の例としては、上記と同じ例が挙げられる。

[0096] Q^2 における二価の基は、架橋反応を阻害しない範囲であれば特に制限されない。二価の基の具体例としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-C_6H_4-O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-O-C_6H_4-C(Me)_2-C_6H_4-O-$ 、 $-O-C_6H_4-C(CF_3)_2-C_6H_4-O-$ 、 $-C(Me)_2-C_6H_4-C(Me)_2-$ 、 $-O-C_6H_4-C_6H_4-O-$ 、 $-O-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O-$ 、 $-C_6H_4-$ 、 $-NHCO-C_6H_4-CONH-$ 、 $-CONH-C_6H_4-NHCO-$ 、 $-(Si(OMe)_2-O)_n-$ 、 $-(Si(OEt)_2-O)_n-$ 、 $-(Si(OPh)_2-O)_x-$ 、9,9-フルオレニリデン基等が挙げられる。なお、 x は1以上の整数を示し、好ましくは1~100の整数である。

[0097] また、ジアミンは、例えば、ポリシロキサンの末端又は側鎖にアミノ基が導入されたポリシロキサン系ジアミンであってもよい。ポリシロキサン系ジアミンの分子量は、例えば100~100000であってよく、200~50000であってもよい。

[0098] ジアミンの具体例としては、1,4-フェニレンジアミン、1,3-フェニレンジアミン、1,2-フェニレンジアミン、4,4'-エチレンジアニリン、2,2'-エチレンジアニリン、3,3'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジアミノビフェニル、3,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、2,5-ジメチル-1,4-フェニレンジアミン、2,3,5,6-テトラフルオロ-1,4-フェニレンジアミン、2,3,5,6-テトラメチル-1,4-フェニレンジアミン、2,4,5,6-テトラフルオロ-1,3-フェニレンジアミン、1,3,5-トリス(4-アミノフェニル)ベンゼン、2,5-ジクロロ-1,4-フェニレンジアミン、2,6-ジブロモ-1,4-

ーフェニレンジアミン、2, 7-ジアミノフルオレン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 4-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、1, 3-ジアミノピレン、1, 6-ジアミノピレン、1, 8-ジアミノピレン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-エチル-6-メチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4'-ジアミノ-p-ターフェニル、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、1, 3-ビス[2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビベンジル、o-トリジン、m-トリジン、3, 3'-ジエチルベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、2, 2', 5, 5'-テトラクロロベンジジン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジヒドロキシベンジジン、1, 5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン、3, 3'-ジアミノベンジジン、o-ジアニシジン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-アミノ-3-クロロフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-アミノ-3-フルオロフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、2, 7-ジアミノ-9, 9-ジ-n-オクチルフルオレン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 6-ジアミノレゾルシノール、2, 5-ジアミノ-1, 4-ベンゼンジチオール、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビ

ス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、4, 4'- [1, 3-フェニレンビス (1-メチルーエチリデン)] ビスアニリン、4, 4'- [1, 4-フェニレンビス (1-メチルーエチリデン)] ビスアニリン、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、1, 4-ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) ベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノベンズアニリド、ビス (2-アミノフェニル) スルフィド、ビス (4-アミノフェニル) スルフィド、4, 4'-ジチオジアニリン、2, 2'-ジチオジアニリン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2'-ベンジジンジスルホン酸、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、3, 7-ジアミノ-2, 8-ジメチルジベンゾチオフエンスルホン、2, 2-ビス (3-アミノ-4-メチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (4-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (3-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン、4, 4'-ジアミノスチルベン、3, 6-ジアミノカルバゾール、2, 6-ジアミノアントラキノン、3, 9-ビス [2- (3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアザフェニル) エチル] -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5. 5] ウンデカン、ベンゾグアナミン、2, 4-ジアミノ-6-メチルー1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ジメチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6- [2- (2-メチルー1-イミダゾール) エチル] -1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6- [2- (2-ウンデシル-1-イミダゾール) エチル] -1, 3, 5-トリアジン、2, 2'-ジアミノ-4, 4'

ービチアゾール、エチレンジアミン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン、2-メチル-1, 3-プロパンジアミン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、1, 2-ジアミノ-2-メチルプロパン、2, 3-ジメチル-2, 3-ブタンジアミン、2-メチル-1, 5-ジアミノペンタン、2, 2'-オキシビス(エチルアミン)、1, 2-ビス(2-アミノエトキシ)エタン、1, 4-ブタンジオールビス(3-アミノプロピル)エーテル、ジエチレングリコールビス(3-アミノプロピル)エーテル、1, 14-ジアミノ-3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデカン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラアミン、3, 3'-ジアミノジプロピルアミン、2, 2'-ジアミノ-N-メチルジエチルアミン、3, 3'-ジアミノ-N-メチルジプロピルアミン、N, N'-ビス(2-アミノエチル)-1, 3-プロパンジアミン、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)-1, 4-ブタンジアミン、2, 2'-チオビス(エチルアミン)、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、cis-1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、信越化学製アミノ変性シリコンオイル(例えば、X-22-1660B-3 (Mw: 4400)、X-22-161B (Mw: 3000)、X-22-161A (Mw: 1600) X-22-9409 (Mw: 1340) 等)、Gelest社製ジメチルシロキサン型ジアミン(例えば、DMS-A11、DMS-A12、DMS-A15、DMS-A21、DMS-A31、DMS-A32、DMS-A35等)、1, 3-シクロヘキサンジアミン、1, 4-シクロヘキサンジアミン、cis-1, 3-シクロヘキサンジアミン、trans-1, 3-シクロヘキサンジアミン、cis-1, 4-シクロヘキサンジアミン、trans-1, 4-シクロヘキサ

ンジアミン、4, 4'-メチレンビス(2-メチルシクロヘキシルアミン)、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、ビス(アミノメチル)ノルボルナン、イソフォロンジアミン、3(4), 8(9)-ビス(アミノメチル)トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン、3-アミノベンジルアミン、4-アミノベンジルアミン、等が挙げられる。

[0099] 共重合体とジアミンとの架橋反応は、例えば、共重合体とジアミンとを反応させてポリアミック酸を形成する第一工程と、ポリアミック酸の脱水反応によりイミド結合を形成する第二工程と、により実施されてよい。

[0100] 第一工程は、例えば、共重合体とジアミンとを溶媒中で反応させて、ポリアミック酸を得る工程であってよい。反応温度は、例えば-20~200℃であってよく、反応時間は、例えば0.1~100時間であってよい。

[0101] 第一工程で用いる溶媒は、共重合体及びジアミンを溶解可能な溶媒であればよい。また、溶媒は、生成するポリアミック酸を溶解可能な溶媒であることが好ましい。溶媒としては、例えば、ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチルピロリドン(NMP)、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、テトラハイドロフラン(THF)、テトラメチルウレア、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、フェノール、p-クロロフェノール、ピリジン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等を好適に用いることができる。

[0102] 共重合体と反応させるジアミンの量は、例えば、共重合体中の不飽和ジカルボン酸無水物単位の含有量を基準として、0.05当量以上であってよく、0.5当量以上であることがより好ましい。また、ジアミンの量は、例えば、共重合体中の不飽和ジカルボン酸無水物単位の含有量を基準として、1.5当量以下であってよく、1.0当量以下であることがより好ましい。

[0103] 第一工程では、ポリアミック酸を含む反応液が得られてよい。一態様においては、この反応液からポリアミック酸を回収し、回収したポリアミック酸を第二工程に供してよい。また、他の態様においては、この反応液を基板上

に塗布してポリアミック酸の塗膜を形成した後、第二工程を実施してもよい。

[0104] 第二工程では、ポリアミック酸の脱水反応によりイミド結合を形成して、イミド架橋型樹脂を得る。

[0105] 脱水反応は、例えば、ポリアミック酸を加熱することにより実施してよい。脱水反応の反応温度は、例えば100～400℃であってよく、反応時間は、例えば0.1～100時間であってよい。

[0106] なお、架橋反応の態様は上記のものに限定されない。例えば、架橋反応は、脱水触媒を用いて共重合体とジアミンとを反応させ、一段階でイミド結合を形成する反応であってもよい。脱水触媒としては、例えば、ピリジン、2-ヒドロキシピリジン、トリエチルアミン、イミダゾール、N-メチルピペリジン等が挙げられる。また、架橋反応は、発生する水をトラップする脱水剤の存在下に行ってよく、脱水剤としては、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸等が挙げられる。

[0107] 本実施形態に係るイミド架橋型樹脂は、共重合体中の酸無水物とジアミン中のアミノ基との反応により形成されたイミド結合を有している。本実施形態に係るイミド架橋型樹脂は、分子内に環状オレフィン由来の環構造とイミド結合を介した架橋構造とを備えることで、十分な光透過性及び良好な耐熱性を有する。このため、本実施形態に係るイミド架橋型樹脂は、表面保護フィルム用の樹脂材料として好適に利用できる。

[0108] (透明フィルム)

本実施形態に係る透明フィルムは、上記イミド架橋型樹脂を含む。本実施形態に係る透明フィルムは、例えば、表面保護フィルム用のフィルム基材として好適に用いることができる。なお、本明細書において、透明フィルムとは、可視光透過率(T_{450nm})が60%以上であるフィルムを示す。

[0109] 透明フィルムの可視光透過率(T_{450nm})は、好ましくは80%以上であり、より好ましくは85%以上である。

[0110] 透明フィルムの厚さは特に限定されず、例えば1 μ m以上であっても10

μm 以上であってもよく、 $500\mu\text{m}$ 以下であっても $1000\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

- [0111] 透明フィルムは、イミド架橋型樹脂以外の成分を更に含有してよい。
例えば、透明フィルムは、酸化防止剤、光安定剤、帯電防止剤、滑剤、難燃剤、可塑剤、透明化剤、核剤、充填剤等を更に含有してよい。
- [0112] 透明フィルムの製造方法の好適な一態様について以下に説明する。
- [0113] 本態様に係る透明フィルムの製造方法は、共重合体とジアミンとの反応物であるポリアミック酸を含有する塗布液を準備する準備工程と、塗布液を基板上に塗布して、ポリアミック酸を含有する塗膜を形成する塗布工程と、塗膜を加熱して、イミド架橋型樹脂を含有する透明フィルムを得る加熱工程と、を備えてよい。
- [0114] 準備工程では、例えば、共重合体とジアミンとを溶媒中で反応させて、ポリアミック酸を含有する反応液を得て、当該反応液を塗布液としてよい。また、反応液からポリアミック酸を回収し、回収したポリアミック酸を溶媒に溶解させて塗布液を得てもよい。
- [0115] 塗布工程では、基板上に塗布液を塗布して塗膜を形成する。塗布方法は特に限定されず、公知の塗布方法（例えば、スピンコート法、バーコーター法、スリット法、ダイコート法等）を用いてよい。
- [0116] 塗布工程では、塗布液の塗布後に溶媒を除去してもよい。溶媒の除去方法は特に限定されず、公知の除去方法（例えば、減圧下での加熱、常圧下での加熱、ホットプレートでの加熱、熱気流下での加熱、気流下での乾燥、遠赤外線加熱等）を用いてよい。
- [0117] 基板は特に限定されず、所望の形状を有する塗膜を形成できる表面を有するものであればよい。基板としては、例えば、ガラス基板；銅、アルミ等の金属箔基板；スチール、ステンレス等の金属ベルト基板；ポリテトラフルオロエチレン、PPS、PET、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の樹脂シート基板；などを好適に用いることができる。
- [0118] 加熱工程では、塗膜を加熱してポリアミック酸の脱水反応を進行させ、イ

ミド架橋型樹脂を含有する透明フィルムを得る。加熱温度は、ポリアミク酸の脱水反応が進行する温度であればよく、例えば100～400℃であってよく、好ましくは200～300℃である。加熱時間は、例えば0.1～100時間であってよく、好ましくは1～10時間である。

[0119] (表面保護フィルム)

本実施形態に係る表面保護フィルムは、上記透明フィルムと、透明フィルムの少なくとも一方向上に設けられた金属蒸着層と、を備える。上記透明フィルムはイミド架橋型樹脂を含有し、耐熱性に優れる。このため、本実施形態では、透明フィルム上に金属を蒸着させた場合でも透明フィルムの熱による膨張・歪み等が十分に抑制され、良好な光透過性を有する表面保護フィルムが得られる。

[0120] 金属蒸着層は、透明フィルム上に蒸着により形成された金属薄層である。金属は、例えばアルミ、シリコン等であってよく、これらの金属酸化物であってもよい。蒸着方法は特に限定されず、公知の蒸着方法を用いることができる。

[0121] 金属蒸着層の厚さは、例えば1～1000nmであってよく、100～500nmであってもよい。

[0122] 本実施形態に係る表面保護フィルムは、例えば、携帯情報端末のディスプレイ、タッチパネル、パソコン用ディスプレイ、テレビ用ディスプレイ、デジタルサイネージ等の表面保護のために好適に用いることができる。

[0123] 以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

実施例

[0124] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

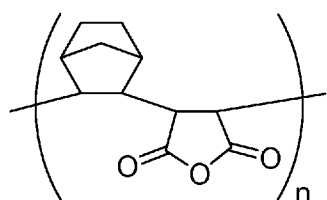
[0125] [実施例1]

(1) 共重合体(A-1)の合成

ノルボルネンと無水マレイン酸との交互共重合により、共重合体(A-1

）を得た。ノルボルネンと無水マレイン酸との仕込比は 1 : 1（モル比）とし、重合反応は、テトラヒドロフラン（THF）中、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）をラジカル重合開始剤とし、室温、24 時間の条件で行った。AIBNの使用量は、モノマー成分の総量に対して 1.9 mol %とした。

[化10]



(A-1)

[0126] より具体的には、ノルボルネン 2000 mg と無水マレイン酸 2080 mg とを THF 3 mL に溶解し、60 mg の AIBN をラジカル重合開始剤として加え、60℃で 24 時間、反応を行った。ジエチルエーテルへの再沈殿精製を経て、2650 mg の共重合体（A-1）を白色粉末として得た。

[0127] 得られた共重合体（A-1）の数平均分子量 M_n は 4.8×10^3 、分子量分布 M_w/M_n は 1.7 であった。なお、数平均分子量 M_n 及び分子量分布 M_w/M_n は、以下の方法で測定した。

[0128] <数平均分子量 M_n 及び重量平均分子量 M_w の測定>

GPC 測定法により以下の条件にて、数平均分子量 M_n 及び重量平均分子量 M_w を測定した。

機器：島津製作所製「RID-10A/CBM-20A/DGU-20A3,

LC-20AD/DPD-M20A/CTO-20

A」

カラム：東ソー社製「TSK gel super HM-N」

検出器：示差屈折率検出器（RI 検出器／内蔵）

溶媒：クロロホルム

温度：40℃

流速：0.3 mL／分

注入量：20 μ L

濃度：0.1 重量%

校正試料：単分散ポリスチレン

較正法：ポリスチレン

[0129] (2) イミド架橋型樹脂 (A-1-1) の製造

共重合体 (A-1) のジメチルアセトアミド溶液 (濃度 100 mg/mL) 1 mL に、ジアミンのジメチルアセトアミド溶液 (濃度 25 mg/mL) 1 mL を添加し、室温で 20 時間攪拌して反応させ、ポリアミック酸を含有する塗布液を得た。ジアミンとしては、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを用い、ジアミンの添加量は、共重合体中の無水マレイン酸単位に対して 1 当量 (すなわち、無水マレイン酸単位 1 モルに対してジアミン 0.5 モル) とした。

次いで、得られた塗布液 500 μ L を、250 mm 四方のガラス基板にドロップキャストし、100℃で 1 時間乾燥させて自立膜を得た。得られた自立膜を、1 mmHg の真空下、200℃で 24 時間加熱することでポリアミック酸をイミド化させ、イミド架橋型樹脂 (A-1-1) を含む透明フィルムを得た。

[0130] 得られたイミド架橋型樹脂 (A-1-1) について、以下の方法で 10% 重量減少温度 (T_{10}) を測定した。その結果、 T_{10} は 386℃であり、高い耐熱性が確認された。また、以下の方法で透明フィルムの可視光透過率 (T_{450nm}) を測定したところ、 T_{450nm} は 82% であった。さらに、以下の方法で、鉛筆硬度を測定したところ、得られた透明フィルムの鉛筆硬度は 2H であった。

[0131] <10% 重量減少温度の測定方法>

熱重量分析装置 (株式会社リガク製の「Thermo plus Evo TG8120」) を利用して 10% 重量減少温度を測定した。窒素ガス雰囲気下、窒素ガスを流しながら、走査温度を 30℃～500℃に設定して、

昇温速度：10℃/min. の条件で加熱して、用いた試料の重量が10%減少する温度を測定することにより求めた。

[0132] <光透過率の測定方法>

測定装置として分光光度計 J a s c o V-670 s p e c t r o p h o t o m e t e r を利用して、波長：280～800nmの光に対する試料の透過率を測定し、波長450nmの光に対する透過率を求めた。

<鉛筆硬度試験>

測定装置として H E I D O N 新東科学株式会社製 連続荷重式表面性測定機 トライポギア T Y P E - 2 2 を用いて自動測定を行った。

[0133] [実施例2]

(1) イミド架橋型樹脂 (A-1-2) の製造

ジアミンとして、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンのDMAc溶液(濃度25mg/mL) 1.6mLを用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で、イミド架橋型樹脂(A-1-2)を含む透明フィルムを製造した。

[0134] イミド架橋型樹脂(A-1-2)の T_{10} は379℃、透明フィルムの T_{450nm} は74%であった。

[0135] [実施例3]

(1) イミド架橋型樹脂 (A-1-3) の製造

ジアミンとして、3(4), 8(9)-ビス(アミノメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンのDMAc溶液(濃度25mg/mL) 1mLを用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で、イミド架橋型樹脂(A-1-3)を含む透明フィルムを製造した。

[0136] イミド架橋型樹脂(A-1-3)の T_{10} 及び透明フィルムの T_{450nm} はいずれも実施例2とほぼ同等の値を示した。

[0137] [実施例4]

(1) イミド架橋型樹脂 (A-1-4) の製造

共重合体(A-1)のTHF溶液(濃度100mg/mL) 1mLに、G

e l e s t 社製 DMS-A12（アミノプロピル末端ジメチルシロキサン、分子量 900～1000）の THF 溶液（濃度 37 mg/mL）1 mL を添加し、室温で 20 時間攪拌して反応させ、ポリアミック酸を含有する塗布液を得た。なお、ジアミンの添加量は約 0.45 当量とした。

次いで、得られた塗布液 1 mL を、底面が 2 cm 四方のテフロン（登録商標）皿にドロップキャストし、室温で 1 時間乾燥させて自立膜を得た。得られた自立膜を、1 mmHg の真空下、200℃で 24 時間加熱することでポリアミック酸をイミド化させ、イミド架橋型樹脂（A-1-4）を含む透明フィルムを得た。

[0138] イミド架橋型樹脂（A-1-4）の T_{10} は 352℃、透明フィルムの T_{450} n_m は 97% であった。また、鉛筆硬度を測定した結果は、F～H であった。

[0139] [実施例 5]

（1）イミド架橋型樹脂（A-1-5）の製造

共重合体（A-1）の THF 溶液（濃度 100 mg/mL）1 mL に、信越化学工業のアミノ変性シリコンオイル X-22-9409（アミノフェニル末端ジメチルシロキサン、分子量 1340）の THF 溶液（濃度 57 mg/mL）1 mL を添加し、室温で 20 時間攪拌して反応させ、ポリアミック酸を含有する塗布液を得た。なお、ジアミンの添加量は約 0.3 当量とした。

次いで、得られた塗布液 1 mL を、底面が 2 cm 四方のテフロン（登録商標）皿にドロップキャストし、室温で 1 時間乾燥させて自立膜を得た。得られた自立膜を、1 mmHg の真空下、200℃で 24 時間加熱することでポリアミック酸をイミド化させ、イミド架橋型樹脂（A-1-5）を含む透明フィルムを得た。

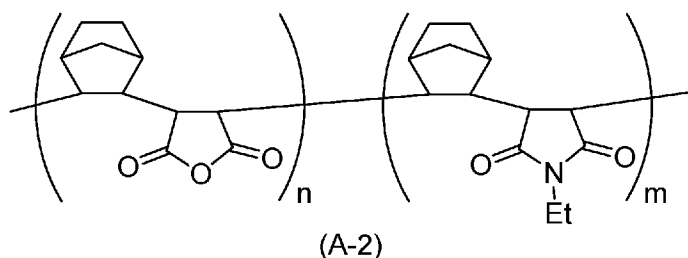
[0140] イミド架橋型樹脂（A-1-5）の T_{10} は 359℃、透明フィルムの T_{450} n_m は 84% であった。

[0141] [実施例 6]

（1）共重合体（A-2）の合成

ノルボルネンと無水マレイン酸とN-エチルマレイミドとの共重合により、共重合体(A-2)を得た。ノルボルネン、無水マレイン酸、N-エチルマレイミドの仕込比は3:1:2とした。重合反応は、THF中、AIBNをラジカル重合開始剤として、室温、24時間の条件で行った。AIBNの使用量は、モノマー成分の総量に対して1.6mol%とした。

[化11]



[0142] より具体的には、ノルボルネン2000mgと無水マレイン酸710mgとN-エチルマレイミド1780mgをTHF3mLに溶解し、60mgのAIBNをラジカル重合開始剤として加え、60℃で24時間、反応を行った。ジエチルエーテルへの再沈殿精製を経て、3340mgの共重合体(A-2)を白色粉末として得た。

[0143] 得られた共重合体(A-2)の数平均分子量 M_n は 4.7×10^3 、分子量分布 M_w/M_n は1.7であった。

[0144] (2) イミド架橋型樹脂(A-2-1)の製造

共重合体(A-2)の γ -ブチロラクトン溶液(濃度100mg/mL)1mLに、ジアミンの γ -ブチロラクトン溶液(濃度25mg/mL)1mLを添加し、室温で20時間攪拌して反応させ、ポリアミック酸を含有する塗布液を得た。ジアミンとしては、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを用い、ジアミンの添加量は、共重合体中の無水マレイン酸単位に対して0.5当量とした。

次いで、得られた塗布液500 μ mを、250mm四方のガラス基板にドロップキャストし、130℃で1時間乾燥させて自立膜を得た。得られた自立膜を、1mmHgの真空下、200℃で24時間加熱することでポリアミック酸をイミド化させ、イミド架橋型樹脂(A-2-1)を含む透明フィル

ムを得た。

[0145] イミド架橋型樹脂 (A-2-1) の T_{10} は 385°C であり、透明フィルムの T_{450nm} は 81% であった。

[0146] 得られた透明フィルムを $7\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ にカットして試験片を作製し、動的粘弾性試験を行った。その結果、試験片の貯蔵弾性率は 2.1 GPa 、 T_g は 299°C となり、高い熱安定性及び機械強度を有することが確認された。

[0147] [実施例 7]

(1) イミド架橋型樹脂 (A-2-2) の製造

共重合体 (A-2) の DMF 溶液 (濃度 100 mg/mL) 1 mL に、4, 4'-メチレンビス (シクロヘキシルアミン) の DMF 溶液 (濃度 10 mg/mL) を 1 mL を添加し、室温で 20 時間攪拌して反応させ、ポリアミックス酸を含有する塗布液を得た。なお、ジアミンの添加量は約 0.4 当量とした。

次いで、得られた塗布液 1 mL を、底面が 2 cm 四方のテフロン (登録商標) 皿にドロップキャストし、室温で 1 時間乾燥させて自立膜を得た。得られた自立膜を、 1 mmHg の真空下、 200°C で 24 時間加熱することでポリアミックス酸をイミド化させ、イミド架橋型樹脂 (A-2-2) を含む透明フィルムを得た。

イミド架橋型樹脂 (A-2-2) の T_{10} は 386°C 、透明フィルムの T_{450nm} は 82% であった。

[0148] [実施例 8]

(1) イミド架橋型樹脂 (A-2-3) の製造

共重合体 (A-2) の γ -ブチロラクトン溶液 (濃度 100 mg/mL) 1 mL に、4, 4'-メチレンビス (2-メチルシクロヘキシルアミン) の γ -ブチロラクトン溶液 (濃度 12 mg/mL) を 1 mL を添加し、室温で 20 時間攪拌して反応させ、ポリアミックス酸を含有する塗布液を得た。なお、ジアミンの添加量は約 0.4 当量とした。

次いで、得られた塗布液 1 mL を、底面が 2 cm 四方のテフロン（登録商標）皿にドロップキャストし、室温で 1 時間乾燥させて自立膜を得た。得られた自立膜を、1 mmHg の真空下、200℃で 24 時間加熱することでポリアミク酸をイミド化させ、イミド架橋型樹脂（A-2-3）を含む透明フィルムを得た。

イミド架橋型樹脂（A-2-3）の T_g は 299℃、貯蔵弾性率は 2.1 GPa、 T_{10} は 385℃、透明フィルムの T_{450nm} は 81% であった。

[0149] [実施例 9]

(1) イミド架橋型樹脂（A-2-4）の製造

共重合体（A-2）の DMF 溶液（濃度 100 mg/mL）1 mL に、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルアミン）の DMF 溶液（濃度 10 mg/mL）を 1 mL、Gelest 社製 DMS-A12 の DMF 溶液（濃度 16 mg/mL）を 1 mL 添加し、室温で 20 時間攪拌して反応させ、ポリアミク酸を含有する塗布液を得た。なお、ジアミンの添加量は約 0.53 当量とした。

次いで、得られた塗布液 1 mL を、底面が 2 cm 四方のテフロン（登録商標）皿にドロップキャストし、室温で 1 時間乾燥させて自立膜を得た。得られた自立膜を、1 mmHg の真空下、200℃で 24 時間加熱することでポリアミク酸をイミド化させ、イミド架橋型樹脂（A-2-4）を含む透明フィルムを得た。

イミド架橋型樹脂（A-2-4）の T_{450nm} は 97% であった。

[0150] [実施例 10]

(1) イミド架橋型樹脂（A-2-5）の製造

共重合体（A-2）の γ -ブチロラクトン溶液（濃度 100 mg/mL）1 mL に、4, 4'-メチレンビス（2-メチルシクロヘキシルアミン）の γ -ブチロラクトン溶液（濃度 12 mg/mL）を 1 mL、Gelest 社製 DMS-A12 の γ -ブチロラクトン溶液（濃度 16 mg/mL）を 1 mL 添加し、室温で 20 時間攪拌して反応させ、ポリアミク酸を含有する塗

布液を得た。なお、ジアミンの添加量は約0.53当量とした。

次いで、得られた塗布液1 mLを、底面が2 cm四方のテフロン（登録商標）皿にドロップキャストし、室温で1時間乾燥させて自立膜を得た。得られた自立膜を、1 mmHgの真空下、200℃で24時間加熱することでポリアミック酸をイミド化させ、イミド架橋型樹脂（A-2-5）を含む透明フィルムを得た。

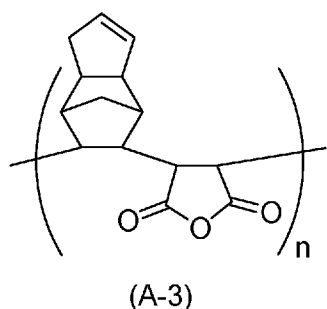
イミド架橋型樹脂（A-2-5）の T_{10} は375℃、透明フィルムの T_{450} は99%であった。

[0151] [参考例1]

(1) 共重合体（A-3）の合成

ジシクロペンタジエンと無水マレイン酸との交互共重合により、共重合体（A-3）を得た。ジシクロペンタジエンと無水マレイン酸との仕込比は1:1（モル比）とし、重合反応は、テトラヒドロフラン（THF）中、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）をラジカル重合開始剤とし、室温、24時間の条件で行った。AIBNの使用量は、モノマー成分の総量に対して2.1mol%とした。

[化12]



[0152] より具体的には、ジシクロペンタジエン2000mgと無水マレイン酸1490mgとをTHF3mLに溶解し、60mgのAIBNをラジカル重合開始剤として加え、60℃で24時間、反応を行った。ジエチルエーテルへの再沈殿精製を経て、1100mgの共重合体（A-3）を白色粉末として得た。

[0153] 得られた共重合体（A-3）の数平均分子量 M_n は 3.3×10^3 、分子量

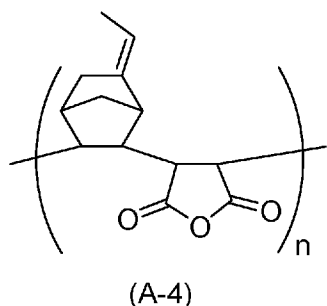
分布 M_w/M_n は1.8であった。得られた共重合体(A-3)は、実施例1～6と同様にジアミンによって架橋されることが確認された。

[0154] [参考例2]

(1) 共重合体(A-4)の合成

エテニルノルボルネンと無水マレイン酸との交互共重合により、共重合体(A-4)を得た。エテニルノルボルネンと無水マレイン酸との仕込比は1:1(モル比)とし、重合反応は、テトラヒドロフラン(THF)中、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)をラジカル重合開始剤とし、室温、24時間の条件で行った。AIBNの使用量は、モノマー成分の総量に対して2.3mol%とした。

[化13]



[0155] より具体的には、エテニルノルボルネン2000mgと無水マレイン酸1640mgとをTHF3mLに溶解し、60mgのAIBNをラジカル重合開始剤として加え、60℃で24時間、反応を行った。ジエチルエーテルへの再沈殿精製を経て、3030mgの共重合体(A-4)を白色粉末として得た。

[0156] 得られた共重合体(A-4)の数平均分子量 M_n は 6.6×10^3 、分子量分布 M_w/M_n は2.0であった。得られた共重合体(A-4)は、実施例1～6と同様にジアミンによって架橋されることが確認された。

[0157] [比較例1]

実施例1で得られた共重合体(A-1)をジアミンによる架橋を行わずに T_{10} 測定に供した結果、 T_{10} は144℃であった。これにより、ジアミンによる架橋によって、耐熱性が著しく向上していることが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 環状オレフィン単位及び不飽和ジカルボン酸無水物単位を有する共重合体をジアミンで架橋してなる、イミド架橋型樹脂。
- [請求項2] 前記環状オレフィン単位がノルボルナン骨格を有する、請求項1に記載のイミド架橋型樹脂。
- [請求項3] 前記不飽和ジカルボン酸無水物単位が無水マレイン酸単位を含む、請求項1又は2に記載のイミド架橋型樹脂。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載のイミド架橋型樹脂を含む、透明フィルム。
- [請求項5] 請求項4に記載の透明フィルムと、
前記透明フィルムの少なくとも一方向上に設けられた金属蒸着層と、
を備える、表面保護フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/017380

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G73/10(2006.01)i, B32B15/088(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, C08F8/32(2006.01)i, C08F232/00(2006.01)i, G02B1/14(2015.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(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)

C08G73/10, B32B15/088, B32B27/34, C08F8/32, C08F232/00, G02B1/14, H01L51/50, H05B33/04

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-20692 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 23 January 1996 (23.01.1996), claims; paragraphs [0008], [0014], [0026] to [0028]; examples (Family: none)	1-5
A	US 2015/0079506 A1 (PROMERUS, LLC), 19 March 2015 (19.03.2015), the entire specification & JP 2016-531191 A & WO 2015/038411 A2 & TW 201522476 A	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"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
02 June 2017 (02.06.17)

Date of mailing of the international search report
13 June 2017 (13.06.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G73/10(2006.01)i, B32B15/088(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, C08F8/32(2006.01)i, C08F232/00(2006.01)i, G02B1/14(2015.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(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. C08G73/10, B32B15/088, B32B27/34, C08F8/32, C08F232/00, G02B1/14, H01L51/50, H05B33/04

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 8-20692 A (日本ゼオン株式会社) 1996.01.23, 特許請求の範囲、[0008]、[0014]、[0026]-[0028]、実施例 ファミリーなし	1-5
A	US 2015/0079506 A1 (PROMERUS, LLC) 2015.03.19, 明細書全体 & JP 2016-531191 A & WO 2015/038411 A2 & TW 201522476 A	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「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

02.06.2017

国際調査報告の発送日

13.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

繁田 えい子

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9342