



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110171176 A

(43)申请公布日 2019.08.27

(21)申请号 201910554296.4

(51)Int.CI.

(22)申请日 2015.11.06

B32B 27/28(2006.01)

(30)优先权数据

2014-228099 2014.11.10 JP

B32B 27/06(2006.01)

2014-228100 2014.11.10 JP

B32B 33/00(2006.01)

2015-145176 2015.07.22 JP

G09F 9/00(2006.01)

(62)分案原申请数据

C08G 73/10(2006.01)

201580060423.5 2015.11.06

C08J 5/18(2006.01)

C08L 79/08(2006.01)

C08K 3/36(2006.01)

(71)申请人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

(72)发明人 冈本敏 野殿光纪 樱井孝至

池内淳一 安井未央

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 王永红

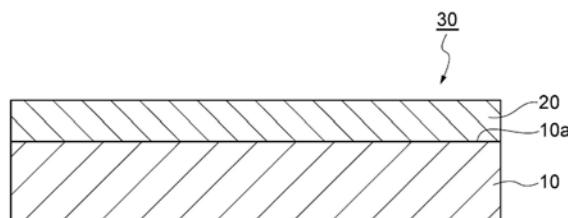
权利要求书1页 说明书20页 附图2页

(54)发明名称

树脂膜、层叠膜、光学构件、显示构件、前面板、以及层叠膜的制造方法

(57)摘要

本发明公开了一种层叠膜，其具备含有聚酰亚胺系高分子的树脂膜、和设于树脂膜的至少一个主面侧的功能层。还公开了如下的树脂膜，其含有聚酰亚胺系高分子和包含硅原子的硅材料，至少一个主面的硅原子与氮原子的原子数比、即Si/N为8以上。



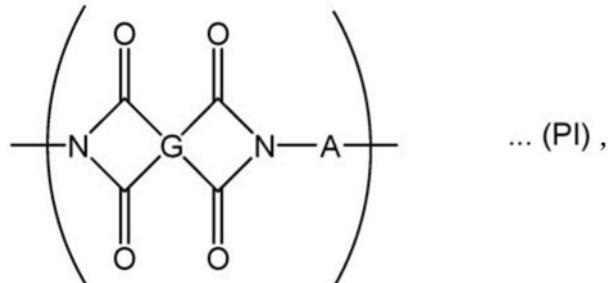
1. 一种树脂膜，其含有聚酰亚胺系高分子和包含硅原子的硅材料，至少一个主面的硅原子与氮原子的原子数比、即Si/N为8以上。

2. 根据权利要求1所述的树脂膜，其中，

所述硅材料为二氧化硅粒子。

3. 根据权利要求1或2所述的树脂膜，其中，

所述聚酰亚胺系高分子为具有以下述(PI)式表示的重复结构单元的聚酰亚胺，



式中，G为4价的有机基团，A为2价的有机基团。

4. 一种层叠膜，其具备：

权利要求1~3中任一项所述的树脂膜、以及
设于该树脂膜的Si/N为8以上的主面侧的功能层。

5. 根据权利要求4所述的层叠膜，其中，

所述功能层是具有选自紫外线吸收、表面硬度、粘合性、色调调整及折射率调整中的至少1种功能的层。

6. 根据权利要求4所述的层叠膜，其中，

所述功能层是具有紫外线吸收及表面硬度中的至少任意一个功能的层。

7. 根据权利要求4所述的层叠膜，其中，

还具备设于所述树脂膜与所述功能层之间的底漆层。

8. 根据权利要求7所述的层叠膜，其中，

所述底漆层含有硅烷偶联剂。

9. 根据权利要求8所述的层叠膜，其中，

所述硅烷偶联剂具有选自甲基丙烯酰基、丙烯酰基及氨基中的至少1种取代基。

10. 根据权利要求4所述的层叠膜，其中，

所述功能层为包含聚(甲基)丙烯酸酯、且具有表面硬度的功能的层。

11. 一种制造权利要求4~10中任一项所述的层叠膜的方法，该方法具有：

对含有聚酰亚胺系高分子和包含硅原子的硅材料的树脂膜的至少一个主面实施UV臭氧处理的工序、以及

在所述树脂膜的实施了所述UV臭氧处理的主面侧设置功能层的工序。

12. 一种光学构件，其具备权利要求4~10中任一项所述的层叠膜。

13. 一种显示构件，其具备权利要求4~10中任一项所述的层叠膜。

14. 一种前面板，其具备权利要求4~10中任一项所述的层叠膜。

树脂膜、层叠膜、光学构件、显示构件、前面板、以及层叠膜的 制造方法

[0001] 本申请为申请日为2015年11月06日、最早优先权日为2014年11月10日、申请号为201580060423.5、发明名称为“树脂膜、层叠膜、光学构件、显示构件、前面板、以及层叠膜的制造方法”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及树脂膜、层叠膜、光学构件、显示构件、前面板、以及层叠膜的制造方法。

背景技术

[0003] 以往,作为太阳能电池或显示器等各种显示构件的基材材料,一直使用的是玻璃。然而,玻璃具有易破裂、重的缺点,并且在近年的显示器的薄型化、轻量化及柔性化时,未必具有足够的材质特性。因此,作为替代玻璃的材料,正在研究丙烯酸系树脂、以及对树脂赋予了耐擦伤性的层叠膜。另外,还在研究含有聚酰亚胺及二氧化硅的复合膜之类的有机材料与无机材料的复合材料(例如参照专利文献1、2。)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2008—163309号公报

[0007] 专利文献2:美国专利第8207256号说明书

发明内容

[0008] 发明所要解决的问题

[0009] 作为基材具有公知的丙烯酸系树脂、并具有设于基材上的功能层的层叠膜要作为柔性设备的显示构件或前面板使用,在弯曲性这一点上未必充分。

[0010] 因而,本发明的一个方面的目的在于,提供一种弯曲性优异的层叠膜。

[0011] 另外,为了将层叠膜作为柔性设备的显示构件或前面板使用,还要求具有弯曲时的良好的观察性。但是,即使是具有优异的弯曲性的层叠膜,在弯曲时也会产生对比度及色调的变化。

[0012] 因而,本发明的另一个方面的目的在于,对于具有功能层的层叠膜,改善弯曲时的观察性。

[0013] 为了将含有聚酰亚胺系高分子及二氧化硅的复合膜作为柔性构件使用,一般而言,需要在复合膜上形成具有光学调整功能及粘合功能之类的各种功能的功能层。但是,在复合膜上形成功能层时,功能层与复合膜的密合性有时未必充分。

[0014] 因而,本发明的另一个方面的目的在于,提供与各种功能层的密合性优异的树脂膜、以及使用了它的层叠膜。

[0015] 根据本发明,还提供使用了层叠膜的光学构件、显示构件及柔性设备用前面板。

[0016] 用于解决问题的方法

[0017] 本发明的一个方式的层叠膜具备含有聚酰亚胺系高分子的树脂膜(树脂基材)、和设于该树脂膜的至少一个主面侧的功能层。

[0018] 本发明的一个方式的层叠膜中,所述硅材料可以是二氧化硅粒子。

[0019] 在利用设于距一个方式的层叠膜5cm的距离的输出功率40W的光源,进行从功能层一侧向该层叠膜照射24小时的313nm的光的光照射试验时,该层叠膜可以满足以下的条件:

[0020] (i) 光照射试验后的该层叠膜具有对550nm的光的85%以上的透射率;以及

[0021] (ii) 光照射试验前的该层叠膜具有5以下的黄色度,该层叠膜的光照射试验前后的黄色度的差小于2.5。

[0022] 光照射试验后的该树脂膜可以具有1.0%以下的雾度。

[0023] 本发明的一个方式的层叠膜中,所述功能层可以是具有选自紫外线吸收、表面硬度、粘合性、色调调整及折射率调整中的至少1种功能的层。

[0024] 本发明的一个方式的层叠膜中,所述功能层可以是具有紫外线吸收及表面硬度中的至少任意一个功能的层。

[0025] 本发明的一个方式的树脂膜含有聚酰亚胺系高分子和包含硅原子的硅材料。该树脂膜的至少一个主面中的硅原子与氮原子的原子数比、即Si/N可以为8以上。所述硅材料可以是二氧化硅粒子。

[0026] 本发明的一个方式的层叠膜具备本发明的一个方式的树脂膜、和设于该树脂膜的Si/N为8以上的主面侧的功能层。

[0027] 本发明的一个方式的层叠膜中,可以在所述树脂膜与所述功能层之间设有底漆层。所述底漆层可以含有硅烷偶联剂。所述硅烷偶联剂可以具有选自甲基丙烯酰基、丙烯酰基及氨基中的至少1种取代基。

[0028] 本发明的一个方式的光学构件具备本发明的层叠膜。本发明的一个方式的显示构件具备本发明的层叠膜。本发明的一个方式的前面板具备本发明的层叠膜。

[0029] 发明效果

[0030] 根据本发明,可以提供弯曲性优异的层叠膜。本发明的层叠膜可以具有应用于柔性设备的光学构件、显示构件或前面板中时所要求的透明性、耐紫外线特性、以及表面硬度等功能。根据本发明,可以提供弯曲时的观察性优异的层叠膜。

[0031] 根据本发明,可以提供与各种功能层的密合性优异的树脂膜、使用了该树脂膜的层叠膜、以及层叠膜的制造方法。本发明还可以提供使用了层叠膜的光学构件、显示构件及前面板。本发明中得到的树脂膜可以具有优异的透明性及弯曲性。

附图说明

[0032] 图1是表示第一实施方式的树脂膜的剖面示意图。

[0033] 图2是表示第二实施方式的层叠膜的剖面示意图。

[0034] 图3是表示第三实施方式的层叠膜的剖面示意图。

[0035] 图4是表示显示装置的一例的剖面示意图。

具体实施方式

[0036] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。但是,本发明并不限定于以下的实施方式。

[0037] [第一实施方式]

[0038] 图1是表示本实施方式的树脂膜的剖面示意图。本实施方式的树脂膜10含有聚酰亚胺系高分子,具有相面对的一对主面10a、10b。

[0039] 树脂膜10中所含的聚酰亚胺系高分子可以是聚酰亚胺。聚酰亚胺例如为以二胺类和四羧酸二酐作为起始原料、利用缩聚得到的缩合型聚酰亚胺。作为聚酰亚胺系高分子,可以选择可溶于为了形成树脂膜而使用的溶剂中的聚酰亚胺系高分子。

[0040] 作为二胺类,没有特别限制,可以使用聚酰亚胺的合成时通常所用的芳香族二胺类、脂环式二胺类、脂肪族二胺类等。二胺类可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0041] 作为四羧酸二酐,可以使用芳香族四羧酸二酐、脂环式四羧酸二酐、非环式脂肪族四羧酸二酐等,没有特别限制。四羧酸二酐可以单独使用,也可以并用2种以上。也可以替代四羧酸二酐,使用选自酰氯化合物等四羧酸化合物类似物中的四羧酸化合物作为起始原料。

[0042] 二胺类及四羧酸化合物(四羧酸二酐)中的至少任意一方可以具有1个或多个选自氟系取代基、羟基、砜基、羰基、杂环、以及碳原子数1~10的长链烷基中的至少1种官能团。其中从透明性的观点考虑,二胺类及四羧酸化合物(四羧酸二酐)可以具有作为官能团导入的氟系取代基。氟系取代基只要是包含氟原子的基团即可,其具体例为氟基(氟原子、-F)、以及三氟甲基。

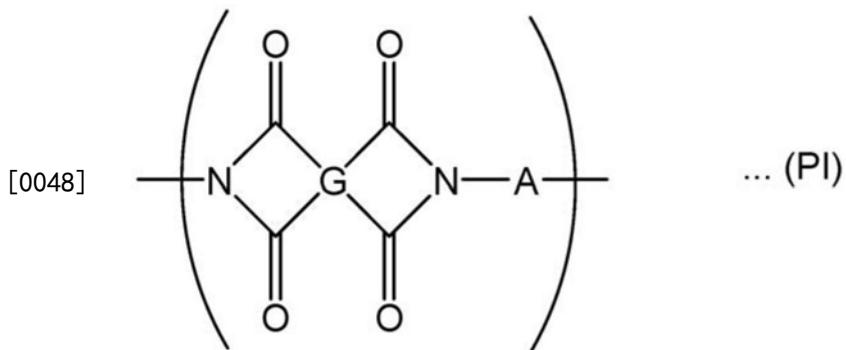
[0043] 从在溶剂中的溶解性、形成树脂膜10时的透明性及弯曲性的观点考虑,作为四羧酸化合物,可以使用脂环式四羧酸化合物(脂环式四羧酸二酐等)或芳香族四羧酸化合物(芳香族四羧酸二酐等)。从树脂膜的透明性、以及抑制着色的观点考虑,作为四羧酸二酐,可以使用具有氟系取代基的脂环式四羧酸化合物或芳香族四羧酸化合物。

[0044] 作为二胺类,可以单独地使用芳香族二胺、脂环式二胺、脂肪族二胺,也可以并用2种以上。从在溶剂中的溶解性、形成树脂膜10时的透明性及弯曲性的观点考虑,作为二胺类,可以使用脂环式二胺或芳香族二胺。从树脂膜的透明性、以及抑制着色的观点考虑,作为二胺类,可以使用具有氟系取代基的脂环式二胺或芳香族二胺。

[0045] 如果使用聚酰亚胺系高分子,则容易获得具有特别优异的弯曲性、高透光率(例如对于550nm的光为85%以上或88%以上)、以及低黄色度(YI值、例如5以下或3以下)、低雾度(例如1.5%以下或1.0%以下)的树脂膜。

[0046] 上述聚酰亚胺可以具有以下述(PI)式表示的重复结构单元。此处,G为4价的有机基团,A为2价的有机基团。

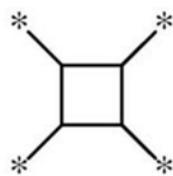
[0047] 化1



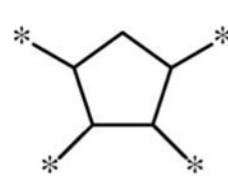
[0049] 作为G,可以举出选自非环式脂肪族基、环式脂肪族基、以及芳香族基中的4价的有机基团。G也可以是环式脂肪族基或芳香族基。作为芳香族基,可以举出单环式芳香族基、稠合多环式芳香族基、以及具有2个以上的芳香族环并将它们直接或利用连接基团相互连接的非稠合多环式芳香族基等。从树脂膜的透明性、以及抑制着色的观点考虑,G可以是环式脂肪族基,也可以是具有氟系取代基的环式脂肪族基、单环式芳香族基、稠合多环式芳香族基或非稠合多环式芳香族基。更具体而言,可以举出饱和或不饱和环烷基、饱和或不饱和杂环烷基、芳基、杂芳基、芳基烷基、烷基芳基、杂烷基芳基、以及具有它们当中的任意2个基团(也可以相同)并将它们直接或利用连接基团相互连接的基团。作为连接基团,可以举出—0—、碳原子数1~10的亚烷基、—SO₂—、—CO—或—CO—NR—(R表示甲基、乙基、丙基等碳原子数1~3的烷基或氢原子)。G的碳原子数通常为2~32,也可以为2~27、5~10、6~8、或3~8。在G为环式脂肪族基或芳香族基的情况下,碳原子的一部分也可以由杂原子取代。G的例子为饱和或不饱和环烷基、饱和或不饱和杂环烷基,它们可以具有3~8个碳原子。杂原子的例子包括O、N及S。

[0050] 具体而言,G可以是由以下的式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)或式(26)表示的基团。式中的*表示键合端。Z表示单键、—0—、—CH₂—、—C(CH₃)₂—、—Ar—0—Ar—、—Ar—CH₂—Ar—、—Ar—C(CH₃)₂—Ar—或—Ar—SO₂—Ar—。Ar表示碳原子数6~20的芳基,其例子为亚苯基(苯环)。这些基团的氢原子中的至少1个也可以由氟系取代基取代。

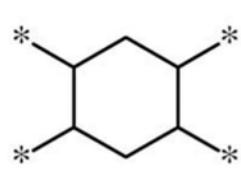
[0051] 化2



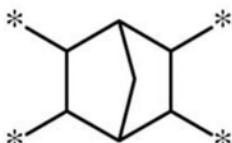
(20)



(21)

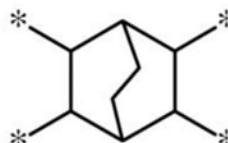


(22)

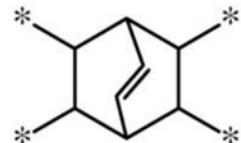


[0052]

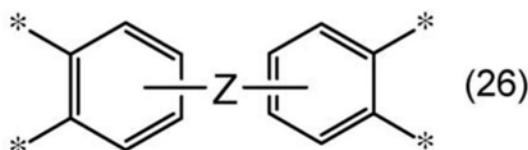
(23)



(24)



(25)



(26)

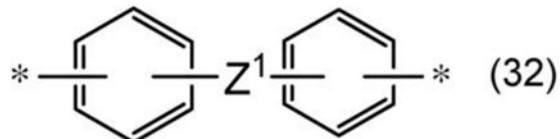
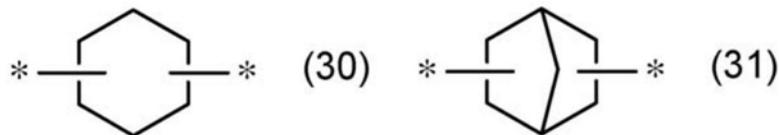
[0053] 作为A,可以举出选自非环式脂肪族基、环式脂肪族基及芳香族基中的2价的有机基团。以A表示的2价的有机基团也可以是环式脂肪族基或芳香族基。作为芳香族基,可以举出单环式芳香族基、稠合多环式芳香族基、以及具有2个以上的芳香族环并将它们直接或利用连接基团相互连接了的非稠合多环式芳香族基。从树脂膜的透明性、以及抑制着色的观点考虑,也可以向A的至少一部分导入氟系取代基。

[0054] 更具体而言,A可以举出饱和或不饱和环烷基、饱和或不饱和杂环烷基、芳基、杂芳基、芳基烷基、烷基芳基、杂烷基芳基、以及具有它们中的任意2个基团(也可以相同)并将它们直接或利用连接基团相互连接了的基团。作为杂原子,可以举出O、N及S。作为连接基团,可以举出-0-、碳原子数1~10的亚烷基、-SO₂-、-CO-、以及-CO-NR-(R表示甲基、乙基、丙基等碳原子数1~3的烷基或氢原子)。

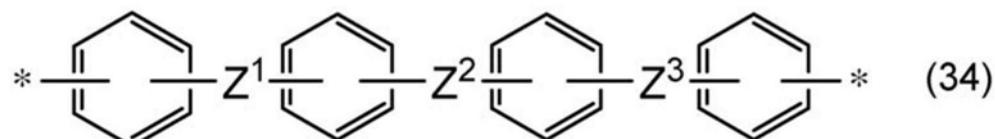
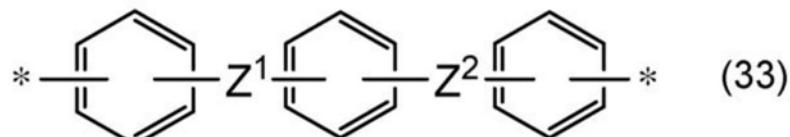
[0055] 以A表示的2价的有机基团的碳原子数通常为2~40,也可以为5~32、12~28、或24~27。

[0056] 具体而言,A可以是由以下的式(30)、式(31)、式(32)、式(33)或式(34)表示的基团。式中的*表示键合端。Z¹、Z²及Z³可以各自独立地为单键、-0-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-SO₂-、-CO-或-CO-NR-(R表示甲基、乙基、丙基等碳原子数1~3的烷基或氢原子)。在下述的基团中,Z¹与Z²、以及Z²与Z³优选分别相对于各环处于间位或对位。另外,Z¹与末端的单键、Z²与末端的单键、以及Z³与末端的单键优选处于间位或对位。1个例子是Z¹及Z³为-0-,并且Z²为-CH₂-、-C(CH₃)₂-或-SO₂-。这些基团的氢原子中的至少1个也可以由氟系取代基取代。

[0057] 化3



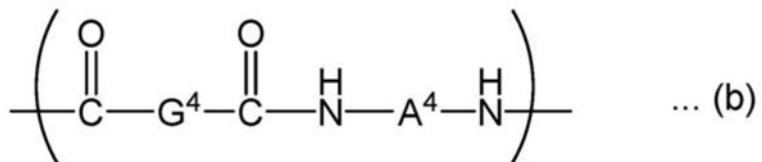
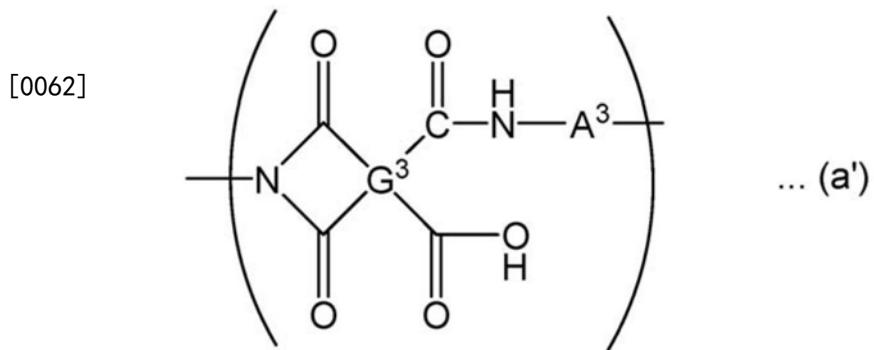
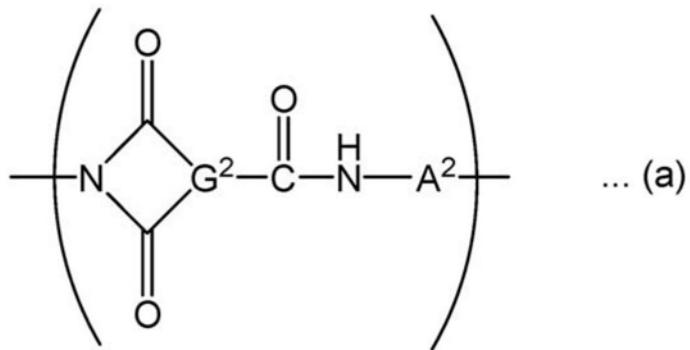
[0058]



[0059] 在A或G的至少一方中,至少1个氢原子可以由选自氟基及三氟甲基等包含氟原子的氟系取代基、羟基、砜基、碳原子数1~10的烷基等中的至少1种官能团取代。在A及G分别为环式脂肪族基或芳香族基的情况下,可以是上述A或G的至少一方具有氟系取代基,也可以是A及G双方具有氟系取代基。

[0060] 聚酰亚胺系高分子也可以是包含至少1种以式(PI)、式(a)、式(a')或式(b)表示的重复结构单元的聚合物。式(a)中的G²表示3价的有机基团,A²表示2价的有机基团。式(a')中的G³表示4价的有机基团,A³表示2价的有机基团。式(b)中的G⁴及A⁴分别表示2价的有机基团。

[0061] 化4



[0063] 除了是3价的基团这一点以外，式(a)中的G²可以从与式(PI)中的G相同的基团中选择。例如，G²可以是作为G的具体例示的以式(20)～式(26)表示的基团中的4个键合端当中任意1个由氢原子取代了的基团。式(a)中的A²可以从与式(PI)中的A相同的基团中选择。

[0064] 式(a')中的G³可以从与式(PI)中的G相同的基团中选择。式(a')中的A³可以从与式(PI)中的A相同的基团中选择。

[0065] 除了是2价的基团这一点以外，式(b)中的G⁴可以从与式(PI)中的G相同的基团中选择。例如，G⁴可以是作为G的具体例示的以式(20)～式(26)表示的基团中的4个键合端当中任意2个由氢原子取代了的基团。式(b)中的A⁴可以从与式(PI)中的A相同的基团中选择。

[0066] 作为包含以式(PI)、式(a)、式(a')或式(b)表示的重复结构单元的至少1种的聚合物的聚酰亚胺系高分子可以是通过使二胺类与四羧酸化合物或三羧酸化合物(包括酰氯化合物及三羧酸酐等三羧酸化合物类似物)的至少1种缩聚而得的缩合型高分子。作为起始原料，除了这些以外，有时还可以使用二羧酸化合物(包括酰氯化合物等类似物)。以式(a')表示的重复结构单元通常由二胺类及四羧酸化合物衍生。以式(a)表示的重复结构单元通常由二胺类及三羧酸化合物衍生。以式(b)表示的重复结构单元通常由二胺类及二羧酸化合物衍生。二胺类及四羧酸化合物的具体例如上所述。

[0067] 作为三羧酸化合物,可以举出芳香族三羧酸、脂环式三羧酸、非环式脂肪族三羧酸及它们的类似的酰氯化合物、酸酐等。三羧酸化合物也可以是芳香族三羧酸、脂环式三羧酸、非环式脂肪族三羧酸或它们的类似化合物的酰氯化合物。三羧酸化合物也可以并用2种以上。

[0068] 从在溶剂中的溶解性、形成树脂膜10时的透明性及弯曲性的观点考虑,三羧酸化合物可以从脂环式三羧酸化合物及芳香族三羧酸化合物中选择。从树脂膜的透明性及抑制着色的观点考虑,三羧酸化合物也可以包含具有氟系取代基的脂环式三羧酸化合物及具有氟系取代基的芳香族三羧酸化合物。

[0069] 作为二羧酸化合物,可以举出芳香族二羧酸、脂环式二羧酸、非环式脂肪族二羧酸及它们的类似的酰氯化合物、酸酐等。二羧酸化合物也可以是芳香族二羧酸、脂环式二羧酸、非环式脂肪族二羧酸或它们的类似化合物的酰氯化合物。二羧酸化合物也可以并用2种以上。

[0070] 从在溶剂中的溶解性、形成树脂膜10时的透明性及弯曲性的观点考虑,二羧酸化合物可以从脂环式二羧酸化合物及芳香族二羧酸化合物中选择。从树脂膜的透明性及抑制着色的观点考虑,二羧酸化合物可以从具有氟系取代基的脂环式二羧酸化合物及具有氟系取代基的芳香族二羧酸化合物中选择。

[0071] 聚酰亚胺系高分子也可以是包含不同种类的多个上述的重复单元的共聚物。聚酰亚胺系高分子的重均分子量通常为10000~500000。聚酰亚胺系高分子的重均分子量也可以为50000~500000、100000~500000或70000~400000。重均分子量是利用GPC测定出的标准聚苯乙烯换算分子量。如果聚酰亚胺系高分子的重均分子量大,则会有容易获得高弯曲性的趋势,如果聚酰亚胺系高分子的重均分子量过大,则清漆的粘度变高,会有加工性降低的趋势。

[0072] 聚酰亚胺系高分子也可以包含可以由上述的氟系取代基等导入的氟原子等卤素原子。通过使聚酰亚胺系高分子包含卤素原子,可以提高树脂膜的弹性模量,并且可以降低黄色度。由此,可以抑制在树脂膜中产生损伤及褶皱等,并且可以提高树脂膜的透明性。例如氟原子可以通过作为二胺类或四羧酸二酐的至少一方使用具有氟基或三氟甲基等氟系取代基的化合物,而导入聚酰亚胺(聚酰亚胺系高分子)的分子内。聚酰亚胺中的卤素原子(或氟原子)的含量以聚酰亚胺系高分子的质量为基准,可以为1质量%~40质量%、或1质量%~30质量%。

[0073] 树脂膜10也可以还含有无机粒子等无机材料。无机材料可以是包含硅原子的硅材料。通过使树脂膜10含有硅材料等无机材料,可以在弯曲性的方面获得特别优异的效果。

[0074] 作为包含硅原子的硅材料,可以举出二氧化硅粒子、原硅酸四乙酯(TEOS)等季烷氧基硅烷等硅化合物等。从树脂膜10的透明性及弯曲性的观点考虑,硅材料也可以是二氧化硅粒子。

[0075] 二氧化硅粒子的平均一次粒径可以是10nm~100nm、或20nm~80nm。如果二氧化硅粒子的平均一次粒径为100nm以下,则透明性有提高的趋势。如果二氧化硅粒子的平均一次粒径为10nm以上,则会有树脂膜的强度提高的趋势,并且由于二氧化硅粒子的凝聚力减弱,因此有容易处置的趋势。

[0076] 树脂膜中的二氧化硅粒子的(平均)一次粒径可以利用透射型电子显微镜(TEM)的

观察求出。形成树脂膜之前的二氧化硅粒子的粒子分布可以利用市售的激光衍射式粒度分布计求出。

[0077] 在树脂膜10中,聚酰亚胺与无机材料(硅材料)的配合比以质量比计可以为1:9~10:0或1:9~9:1,也可以为3:7~10:0或3:7~8:2。该配合比还可以为3:7~8:2、或3:7~7:3。相对于聚酰亚胺及无机材料的合计质量而言的无机材料的比例通常为20质量%以上,也可以为30质量%以上。该比例通常为90质量%以下,也可以为70质量%以下。如果聚酰亚胺与无机材料(硅材料)的配合比为上述的范围内,则会有树脂膜的透明性及机械强度提高的趋势。

[0078] 树脂膜10也可以在不明显损害透明性及弯曲性的范围中,还含有聚酰亚胺及无机材料(硅材料)以外的成分。作为聚酰亚胺和无机材料(硅材料)以外的成分,例如可以举出抗氧化剂、脱模剂、稳定剂、上蓝剂、阻燃剂、润滑剂、以及流平剂。聚酰亚胺及无机材料的合计的比例相对于树脂膜10的质量,可以为大于0%且为20质量%以下,也可以为大于0%而为10质量%以下。

[0079] 在树脂膜10含有聚酰亚胺及硅材料时,至少一个主面10a中的硅原子与氮原子的原子数比、即Si/N可以为8以上。该原子数比Si/N是利用X射线光电子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy、XPS)评价主面10a的组成、并根据由此得到的硅原子的存在量和氮原子的存在量算出的值。

[0080] 通过使树脂膜10的主面10a中的Si/N为8以上,可以获得与后述的功能层20的充分的密合性。从密合性的观点考虑,Si/N可以为9以上、或10以上。Si/N通常为50以下,也可以为40以下。

[0081] 树脂膜10的厚度可以根据应用层叠膜30的柔性设备适当地调整,可以为10μm~500μm、15μm~200μm、或20μm~100μm。此种构成的树脂膜10可以具有特别优异的弯曲性。

[0082] 下面,对本实施方式的树脂膜10的制造方法的一例进行说明。

[0083] 将使用公知的聚酰亚胺的合成手法聚合的可溶于溶剂中的聚酰亚胺溶解于溶剂中,制备聚酰亚胺清漆。溶剂只要是溶解聚酰亚胺的溶剂即可,例如可以是N,N—二甲基乙酰胺(DMAc)、N,N—二甲基甲酰胺(DMF)、二甲亚砜(DMSO)、γ—丁内酯(GBL)、或它们的组合(混合溶剂)。

[0084] 在制造含有无机材料(硅材料)的树脂膜的情况下,其后,向聚酰亚胺系高分子清漆中添加无机材料,利用公知的搅拌法进行搅拌及混合,制备均匀地分散了硅材料的分散液。

[0085] 聚酰亚胺系高分子清漆或分散液中的聚酰亚胺与无机材料的配合比以质量比计可以为1:9~9:1、或3:7~8:2。

[0086] 聚酰亚胺系高分子清漆或分散液也可以还含有添加剂。添加剂例如可以从抗氧化剂、脱模剂、稳定剂、上蓝剂、阻燃剂、润滑剂、以及流平剂中选择。聚酰亚胺系高分子清漆或分散液也可以包含有助于无机粒子(二氧化硅粒子等)之间的键合形成的、具有1个或2个以上的金属醇盐基的烷氧基硅烷等化合物。通过使用包含此种化合物的分散液,可以在维持树脂膜的透明性等光学特性的同时,增大无机粒子的配合比例。作为此种化合物的例子,有具有氨基的烷氧基硅烷。

[0087] 然后,将上述的分散液利用例如公知的卷对卷或分批方式涂布于基材上而形成涂

膜。干燥该涂膜，形成膜。其后，从基材剥离膜，由此得到树脂膜10。基材例如可以是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材、SUS带、或玻璃基材。

[0088] 为了涂膜的干燥和/或烘烤，也可以加热涂膜。可以在温度50℃～350℃、并适当地在非活性气氛或减压的条件下加热涂膜。利用涂膜的加热，可以使溶剂蒸发。也可以利用包括将涂膜在50～150℃干燥、和在180～350℃烘烤干燥后的涂膜的方法，形成树脂膜。

[0089] 然后，也可以对树脂膜的至少一个主面实施表面处理。表面处理可以是UV臭氧处理。利用UV臭氧处理，可以容易地将Si/N设为8以上。但是，将Si/N设为8以上的方法并不限于UV臭氧处理。为了提高与后述的功能层的密合性，也可以对树脂膜10的主面10a和/或10b实施等离子体处理或电晕放电处理之类的表面处理。

[0090] UV臭氧处理可以使用包含200nm以下的波长的公知的紫外光源进行。作为紫外光源的例子，可以举出低压水银灯。作为紫外光源，也可以使用具备紫外光源的各种市售装置。作为市售装置，例如可以举出Technovision公司制的紫外线(UV)臭氧清洗装置UV-208。

[0091] 如此得到的本实施方式的树脂膜10的弯曲性优异。另外，在至少一个主面10a中，将硅原子与氮原子的原子数比、即Si/N设为8以上时，可以得到与后述的功能层20的优异的密合性。

[0092] [第二实施方式]

[0093] 以下，参照图2，对第二实施方式的层叠膜进行说明。

[0094] 图2是表示本实施方式的层叠膜的剖面示意图。图2中，对于与图1所示的第一实施方式的树脂膜相同的构成要素使用相同符号，省略其说明。

[0095] 本实施方式的层叠膜30大致上由树脂膜10和层叠于树脂膜10的一个主面10a的功能层20构成。

[0096] 在将层叠膜30作为柔性设备的光学构件、显示构件或前面板使用时，功能层20可以是用于对层叠膜30进一步赋予功能(性能)的层。功能层20也可以是具有选自紫外线吸收、表面硬度、粘合性、色调调整、以及折射率调整中的至少1种功能的层。

[0097] 作为功能层20的、具有紫外线吸收的功能的层(紫外线吸收层)例如由选自紫外线固化型的透明树脂、电子束固化型的透明树脂、以及热固化型的透明树脂中的主材、和分散于该主材中的紫外线吸收剂构成。通过作为功能层20设置紫外线吸收层，可以容易地抑制由光照射造成的黄色度的变化。

[0098] 作为紫外线吸收层的主材的紫外线固化型、电子束固化型、或热固化型的透明树脂没有特别限定，例如可以是聚(甲基)丙烯酸酯。

[0099] 紫外线吸收剂例如可以包含选自二苯甲酮系化合物、水杨酸酯系化合物、苯并三唑系化合物、以及三嗪系化合物中的至少1种化合物。

[0100] 本说明书中，所谓“系化合物”，是指该附带有“系化合物”的化合物的衍生物。例如，所谓“二苯甲酮系化合物”，是指具有作为母体骨架的二苯甲酮、和与二苯甲酮键合的取代基的化合物。这对于其他的“系化合物”也相同。

[0101] 紫外线吸收层也可以是吸收95%以上的400nm以下的波长的光(例如波长313nm的光)的层。换言之，紫外线吸收层也可以是400nm以下的波长的光(例如波长313nm的光)的透射率小于5%的层。紫外线吸收层可以含有能够获得此种透射率的浓度的紫外线吸收剂。从

抑制由光照射造成的层叠膜的黄色度的增大的观点考虑,紫外线吸收层(功能层20)中的紫外线吸收剂的比例以紫外线吸收层的质量作为基准,通常为1质量%以上,也可以为3质量%以上。该比例通常为10质量%以下,也可以为8质量以下。

[0102] 作为功能层20的、具有表面硬度的功能(在表面中体现出高硬度的功能)的层(硬涂层)例如是对层叠膜赋予具有高于树脂膜的表面的铅笔硬度的铅笔硬度的表面的层。硬涂层的表面的铅笔硬度例如可以为2H以上。该硬涂层没有特别限定,含有以聚(甲基)丙烯酸酯类为代表的紫外线固化型、电子束固化型、或热固化型的树脂。硬涂层也可以含有光聚合引发剂、有机溶剂。聚(甲基)丙烯酸酯类例如由选自聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、以及其他多官能聚(甲基)丙烯酸酯中的1种以上的(甲基)丙烯酸酯形成,是包含来自于这些单体的单体单元的聚(甲基)丙烯酸酯。硬涂层也可以在上述成分以外,还含有二氧化硅、氧化铝、聚有机硅氧烷等无机氧化物。

[0103] 作为功能层20的、具有粘合性的功能的层(粘合层)具有使层叠膜30与其他构件胶粘的功能。作为粘合层的形成材料,可以使用通常所知的材料。例如,可以使用热固性树脂组合物或光固性树脂组合物。

[0104] 粘合层也可以由包含具有聚合性官能团的成分的树脂组合物构成。该情况下,在使层叠膜30与其他构件密合后再使构成粘合层的树脂组合物聚合,由此可以实现牢固的胶粘。树脂膜10与粘合层的胶粘强度可以为0.1N/cm以上、或0.5N/cm以上。

[0105] 粘合层也可以作为材料含有热固性树脂组合物或光固性树脂组合物。该情况下,通过事后供给能量,可以将树脂组合物高分子化而使之固化。

[0106] 粘合层也可以是被称作压敏型胶粘剂(Pressure Sensitive Adhesive、PSA)的、通过按压而贴合于对象物的层。压敏型胶粘剂可以是作为“在常温下具有粘合性、以小的压力胶粘于被粘物的物质”(JIS K6800)的粘合剂,也可以是作为“将特定成分容纳于保护被膜(微胶囊)中、在利用适当的方法(压力、热等)破坏被膜前可以保持稳定性的胶粘剂”(JIS K6800)的胶囊型胶粘剂。

[0107] 作为功能层20的、具有色调调整的功能的层(色调调整层)是可以将层叠膜30调整为所需的色调的层。色调调整层例如为含有树脂及着色剂的层。作为该着色剂,例如可以举出氧化钛、氧化锌、红铁粉、氧化钛系煅烧颜料、群青、铝酸钴、以及炭黑等无机颜料;偶氮系化合物、喹吖啶酮系化合物、蒽醌系化合物、茋系化合物、异吲哚啉酮系化合物、酞菁系化合物、喹酞酮系化合物、士林系化合物及吡咯并吡咯二酮系化合物等有机颜料;硫酸钡及碳酸钙等填充颜料;碱性染料、酸性染料及媒染染料等染料。

[0108] 作为功能层20的、具有折射率调整的功能的层(折射率调整层)是具有不同于树脂膜10的折射率、可以对层叠膜赋予给定的折射率的层。折射率调整层例如可以是适当地选择的树脂、以及根据情况还含有颜料的树脂层,也可以是金属的薄膜。

[0109] 作为调整折射率的颜料,例如可以举出氧化硅、氧化铝、氧化锑、氧化锡、氧化钛、氧化锆及氧化钽。颜料的平均粒径可以为0.1μm以下。通过将颜料的平均粒径设为0.1μm以下,可以防止透过折射率调整层的光的漫反射,可以防止透明度的降低。

[0110] 作为折射率调整层中所用的金属,例如可以举出氧化钛、氧化钽、氧化锆、氧化锌、氧化锡、氧化硅、氧化铟、氮化钛、氮化钽、氮化硅、氮化硅等金属氧化物或金属氮化物。

[0111] 功能层20根据层叠膜30的用途适当地具有上述的功能。功能层20可以是单层,也

可以是多个层。各层可以具有1个功能或2个以上的功能。

[0112] 功能层20也可以具有表面硬度及紫外线吸收的功能。该情况下的功能层20也可以包含“具有表面硬度及紫外线吸收的功能的单层”、“包括具有表面硬度的层和具有紫外线吸收的层的多层”、或“包括具有表面硬度及紫外线吸收的功能的单层和具有表面硬度的层的多层”。

[0113] 功能层20的厚度可以根据应用层叠膜30的柔性设备适当地调整,例如可以为 $1\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 、或 $2\mu\text{m}$ ~ $80\mu\text{m}$ 。功能层20在典型的情况下比树脂膜10薄。

[0114] 层叠膜30可以通过在树脂膜10的主面10a上形成功能层20而得到。功能层20可以利用公知的卷对卷或分批方式来形成。

[0115] 作为功能层20的紫外线吸收层例如可以利用在树脂膜10的主面10a涂布含有紫外线吸收剂和分散紫外线吸收剂的树脂等主材的分散液而形成涂膜、并使该涂膜干燥及固化的办法来形成。

[0116] 作为功能层20的硬涂层例如可以利用在树脂膜10的主面10a涂布含有形成硬涂层的树脂的溶液而形成涂膜、并使该涂膜干燥及固化的办法来形成。

[0117] 作为功能层20的粘合层例如可以利用在树脂膜10的主面10a涂布含有形成粘合层的粘合剂的溶液而形成涂膜、并使该涂膜干燥及固化的办法来形成。

[0118] 作为功能层20的色调调整层例如可以利用在树脂膜10的主面10a涂布含有形成色调调整层的颜料等、和分散颜料等的树脂等主材的分散液而形成涂膜、并使该涂膜干燥及固化的办法来形成。

[0119] 作为功能层20的折射率调整层例如可以利用在树脂膜10的主面10a涂布含有形成折射率调整层的无机粒子等、和分散无机粒子等的树脂等主材的分散液而形成涂膜、并使该涂膜干燥及固化的办法来形成。

[0120] 作为功能层20的、具有表面硬度及紫外线吸收的功能的单层可以利用在树脂膜10的主面10a涂布含有紫外线吸收剂、分散紫外线吸收剂的树脂等主材、和形成硬涂层的树脂的分散液而形成涂膜、并使该涂膜干燥及固化的办法来形成。主材的树脂与形成硬涂层的树脂也可以相同。

[0121] 也可以在树脂膜10的主面10a涂布含有紫外线吸收剂、和分散紫外线吸收剂的树脂等主材的分散液而形成涂膜，并使该涂膜干燥及固化，由此形成紫外线吸收层，然后，在该紫外线吸收层上涂布含有形成硬涂层的树脂的溶液而形成涂膜，并使该涂膜干燥及固化，由此形成硬涂层。利用该方法，形成包含具有表面硬度的层和具有紫外线吸收的层的多层的功能层。

[0122] 也可以在树脂膜10的主面10a，涂布含有紫外线吸收剂、分散紫外线吸收剂的树脂等主材、和形成硬涂层的树脂的分散液而形成涂膜，并使该涂膜干燥及固化，形成具有表面硬度及紫外线吸收的功能的单层，继而在该单层上，涂布含有形成硬涂层的树脂的溶液而形成涂膜，并使该涂膜干燥及固化，由此形成硬涂层。利用该方法，形成包含具有表面硬度及紫外线吸收的功能的层和具有表面硬度的层的多层的功能层。

[0123] 如此得到的本实施方式的层叠膜30的弯曲性优异。层叠膜30可以具有应用于柔性设备的光学构件、显示构件或前面板时所要求的透明性、耐紫外线特性、以及表面硬度等功能性。在树脂膜10的主面10a的Si/N为8以上的情况下，树脂膜10与功能层20的密合性也优

异。

[0124] 在利用设于距层叠膜30为5cm的距离的输出功率40W的光源,进行从功能层20一侧向层叠膜30照射24小时的313nm的光的光照射试验时,层叠膜30可以满足以下的条件:

[0125] (i) 光照射试验后的层叠膜具有对于550nm的光的85%以上的透射率、以及1.0%以下的雾度、以及

[0126] (ii) 光照射试验前的层叠膜具有5以下的黄色度(YI值)、层叠膜的光照射试验前后的黄色度的差小于2.5。

[0127] 满足这些条件(i)及(ii)的层叠膜在弯曲时难以产生对比度或色调的变化,可以维持良好的观察性。

[0128] 例如,如果作为功能层20设置具有紫外线吸收的功能的层,此外,作为树脂膜10及功能层20,使用具有对于550nm的光的85%以上的透射率、以及1.0%以下的雾度的材料,则可以容易地得到满足条件(i)及(ii)的层叠膜。

[0129] 光照射试验后的层叠膜的对于550nm的光的透射率可以为90%以上,也可以为100%以下、或95%以下。光照射试验后的层叠膜的雾度可以为0.9以下、或0.1以上。光照射试验前的层叠膜也可以具有对于550nm的光的85%以上的透射率、以及1.0以下的雾度值。透射率、以及雾度的测定方法的详情在后述的实施例中说明。

[0130] 光照射试验前的层叠膜的黄色度可以为4以下、3以下,也可以为0.5以上。在光照射试验前的黄色度为 YI_0 、光照射后的黄色度为 YI_1 时,层叠膜的光照射试验前后的黄色度的差 ΔYI 可以利用算式: $\Delta YI = YI_1 - YI_0$ 计算。 ΔYI 优选为2.2以下,也可以为2.0以下,也可以为0.1以上。黄色度的测定方法的详情在后述的实施例中说明。

[0131] 本实施方式中,例示出在树脂膜10的一个主面10a层叠了功能层20的构成,然而本发明并不限于此。例如,也可以在树脂膜的两面层叠功能层。

[0132] 本实施方式的层叠膜30例如被作为柔性设备的、光学构件、显示构件或前面板使用。

[0133] [第三实施方式]

[0134] 以下,参照图3,对第三实施方式的层叠膜进行说明。

[0135] 图3是表示本实施方式的层叠膜的剖面示意图。图3中,对于与图2所示的第二实施方式的层叠膜相同或对应的构成要素使用相同符号,省略其说明。本实施方式的层叠膜30大致上由树脂膜10、设于树脂膜10的一个主面10a侧的功能层20、和设于树脂膜10与功能层20之间的底漆层25构成。底漆层25层叠于树脂膜10的一个主面10a。功能层20层叠于底漆层25的与接触树脂膜10的主面相反一侧的主面(以下有时称作“一个主面”。)25a。

[0136] 底漆层25是由底涂剂形成的层,优选含有可以提高与树脂膜10及功能层20的密合性的材料。底漆层25中所含的化合物也可以与树脂膜10中所含的聚酰亚胺系高分子或硅材料等在界面中发生化学键合。

[0137] 作为底涂剂,例如有紫外线固化型、热固化型或双组份固化型的环氧系化合物的底涂剂。底涂剂也可以是聚酰胺酸。这些物质由于会提高与树脂膜10及功能层20的密合性,因此合适。

[0138] 底涂剂也可以含有硅烷偶联剂。硅烷偶联剂也可以利用缩合反应与树脂膜10中所含的硅材料发生化学键合。硅烷偶联剂在树脂膜10中所含的硅材料的配合比特别高的情况

下尤其有用。

[0139] 硅烷偶联剂是具有烷氧基甲硅烷基的化合物，所述烷氧基甲硅烷基具有硅原子和与该硅原子共价键合的1～3个烷氧基。硅烷偶联剂也可以是包含在硅原子上共价键合了2个以上的烷氧基的结构的化合物、或包含在硅原子上共价键合了3个以上的烷氧基的结构的化合物。作为上述烷氧基，例如可以举出甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基等。其中，甲氧基、以及乙氧基可以提高与硅材料的反应性。

[0140] 硅烷偶联剂可以具有与树脂膜10及功能层20的亲和性高的取代基。从与树脂膜10中所含的聚酰亚胺系高分子的亲和性的观点考虑，硅烷偶联剂的取代基也可以是环氧基、氨基、脲基或异氰酸酯基。在功能层20含有(甲基)丙烯酸酯类的情况下，如果底漆层25中所用的硅烷偶联剂具有环氧基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、氨基或苯乙烯基，则亲和性有提高的趋势。它们当中，具有选自甲基丙烯酰基、丙烯酰基及氨基中的取代基的硅烷偶联剂显示出与树脂膜10及功能层20的亲和性优异的趋势。

[0141] 底漆层25的厚度可以根据功能层20适当地调整，可以为0.01nm～20μm。在使用环氧系化合物的底涂剂的情况下，底漆层25的厚度可以为0.01μm～20μm、或0.1μm～10μm。在使用硅烷偶联剂的情况下，底漆层25的厚度可以为0.1nm～1μm、或0.5nm～0.1μm。

[0142] 下面，对本实施方式的图3的层叠膜30的制造方法进行说明。

[0143] 首先，与第一实施方式相同，制作树脂膜10。然后，利用公知的卷对卷或分批方式，在树脂膜10的一个主面10a涂布溶解有底涂剂的溶液而形成第一涂膜。根据需要，也可以使第一涂膜略微固化。

[0144] 然后，与第一实施方式相同，在第一涂膜上涂布功能层20的原料而形成第二涂膜。通过使第一涂膜和第二涂膜同时地、或者分别地固化，而形成底漆层25和功能层20，得到层叠膜30。

[0145] 如此得到的本实施方式的层叠膜30的弯曲性优异。由于在树脂膜10与功能层20之间设有底漆层25，因此树脂膜10与功能层20的密合性高。层叠膜30可以具有应用于柔性设备的光学构件、显示构件及前面板时所要求的透明性、耐紫外线特性、以及表面硬度等功能性。

[0146] 本实施方式中，例示出在树脂膜10的一个主面10a侧设置功能层20、在树脂膜10与功能层20之间设置底漆层25的情况，然而本发明并不限定于此。也可以在树脂膜的两侧隔着底漆层层叠功能层。

[0147] [第四实施方式]

[0148] 以下，使用图4，对第四实施方式的显示装置进行说明。

[0149] 图4是表示作为本实施方式的层叠膜的应用例的显示装置的一例的剖面示意图。本实施方式的显示装置100具有有机EL装置50、触控传感器70、和前面板90。它们通常被收容于壳体中。有机EL装置50与触控传感器70之间、以及触控传感器70与前面板90例如被用光学胶粘剂(Optical Clear Adhesive,OCA)胶粘。

[0150] 有机EL装置50具有有机EL元件51、第一基板55、第二基板56、和密封材料59。

[0151] 有机EL元件51具有一对电极(第一电极52及第二电极53)、和发光层54。发光层54配置于第一电极52与第二电极53之间。

[0152] 第一电极52由具有透光性的导电性材料形成。第二电极53可以也具有透光性。作

为第一电极52及第二电极53,可以采用公知的材料。

[0153] 发光层54可以利用构成有机EL元件的公知的发光材料形成。发光材料可以是低分子化合物和高分子化合物的任意一种。

[0154] 如果向第一电极52与第二电极53之间供给电力,就会向发光层54供给载流子(电子及空穴),在发光层54中产生光。发光层54中产生的光穿过第一电极52及第一基板55向有机EL装置50的外部射出。

[0155] 第一基板55由具有透光性的材料形成。第二基板56也可以具有透光性。第一基板55与第二基板56由包围有机EL元件的周围地配置的密封材料59贴合。第一基板55、第二基板56及密封材料59形成将有机EL元件密封在内部的密封结构。第一基板55和/或第二基板56多为阻气性材料。

[0156] 作为第一基板55及第二基板56的任意一方或双方的形成材料,可以使用玻璃之类的无机材料、或丙烯酸系树脂之类的公知的透明树脂。作为这些构件,也可以采用上述的本实施方式的层叠膜。

[0157] 可以采用本实施方式的层叠膜的第一基板55及第二基板56相当于本实施方式的显示构件或阻气性材料。具有此种第一基板55及第二基板56的有机EL装置50由于采用本实施方式的层叠膜,因此弯曲性优异。

[0158] 触控传感器70具有基板71(触控传感器基材)、和形成于基板71上的具有检测元件的元件层72。

[0159] 基板71由具有透光性的材料形成。作为基板71,可以使用玻璃之类的无机材料、或丙烯酸系树脂之类的公知的透明树脂。作为基板71,也可以采用上述的本实施方式的层叠膜。

[0160] 在元件层72中,形成有由半导体元件、配线、电阻等构成的公知的检测元件。作为检测元件的构成,可以采用矩阵开关、电阻膜方式、静电电容式等实现公知的检测方式的构成。

[0161] 可以采用本实施方式的层叠膜的基板71相当于本实施方式的光学构件。具有此种基板71的触控传感器70由于采用本实施方式的层叠膜,因此弯曲性优异。

[0162] 前面板90由具有透光性的材料形成。前面板90位于显示装置的显示画面侧的最表层,作为保护显示装置的保护构件发挥作用。前面板有时也被称作窗膜。作为前面板90,可以使用玻璃之类的无机材料、或丙烯酸系树脂之类的公知的透明树脂。作为前面板90,也可以采用上述的本实施方式的层叠膜。在作为前面板90采用层叠膜的情况下,通常以使功能层位于显示装置的外侧的朝向配置层叠膜。

[0163] 可以采用本实施方式的层叠膜的前面板90相当于本实施方式的光学构件。此种前面板90由于采用本实施方式的层叠膜,因此弯曲性优异。

[0164] 如果显示装置100作为选自有机EL装置50、触控传感器70、以及前面板90中的1个以上的构成构件采用本实施方式的层叠膜,则作为整体可以具有优异的弯曲性。即,显示装置100可以为柔性设备。

[0165] 可以应用本实施方式的层叠膜的装置(柔性设备)并不限于上述显示装置。例如,也可以在具有形成有光电转换元件的基板、和设于基板表面的前面板的太阳能电池中采用。该情况下,如果作为太阳能电池的基板或前面板采用本实施方式的层叠膜,则太阳能电

池可以作为整体具有优异的弯曲性。

[0166] [实施例]

[0167] 以下,利用实施例及比较例对本发明进行更具体的说明,然而本发明并不限定于以下的实施例。

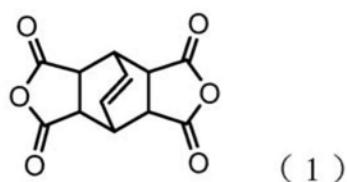
[0168] 一研究1—

[0169] 实施例1

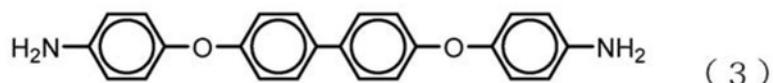
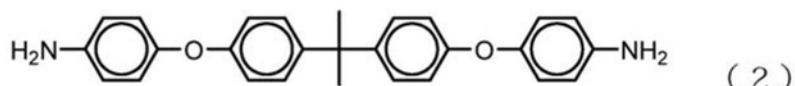
[0170] 依照公知文献(例如United States Patent; Patent No.US8,207,256B2),如下所示地制作出含有聚酰亚胺和二氧化硅粒子的树脂膜(二氧化硅粒子含量60质量%)。

[0171] 向进行了氮气置换的聚合槽中,加入(1)式的酸酐、(2)式及(3)式的二胺、催化剂、溶剂(γ 丁内酯及二甲基乙酰胺)。加入量设为(1)式的酸酐75.0g、(2)式的二胺36.5g、(3)式的二胺76.4g、催化剂1.5g、 γ 丁内酯438.4g、二甲基乙酰胺313.1g。(2)式的二胺与(3)式的二胺的摩尔比为3:7,二胺合计与酸酐的摩尔比为1.00:1.02。

[0172] 化5



[0173]



[0174] 搅拌聚合槽内的混合物而使原料溶解于溶剂中后,将混合物升温到100℃,其后,升温到200℃,保温4小时,使聚酰亚胺聚合。在该加热中,除去液体中的水。其后,利用提纯及干燥,得到聚酰亚胺。

[0175] 然后,浓度调整为20质量%的聚酰亚胺的 γ 丁内酯溶液、在 γ 丁内酯中分散有固体成分浓度30质量%的二氧化硅粒子的分散液、以及具有氨基的烷氧基硅烷的二甲基乙酰胺溶液混合,搅拌30分钟。

[0176] 此处,将二氧化硅粒子与聚酰亚胺的质量比设为60:40,将具有氨基的烷氧基硅烷的量设为相对于二氧化硅粒子及聚酰亚胺的合计100质量份为1.67质量份。

[0177] 将混合溶液涂布于玻璃基板上,在50℃加热30分钟,在140℃加热10分钟而使溶剂干燥。其后,从玻璃基板剥离膜,安装金属框并在210℃加热1小时,由此得到厚80μm的树脂膜。

[0178] 在所得的树脂膜的一个面涂布双组份固化型的底漆(商品名:ARACOAT AP2510、荒川化学工业公司制)而形成涂膜,使该涂膜干燥及固化,形成厚1μm的底漆层。

[0179] 然后,在底漆层上,涂布功能层形成用的溶液而形成涂膜,使该涂膜干燥及固化,形成厚10μm的功能层(具有表面硬度及紫外线吸收的功能的层),得到实施例1的层叠膜。功能层形成用的溶液是通过将4官能丙烯酸酯(商品名:A-TMMT、新中村化学公司制)47.5质量份、3官能丙烯酸酯(商品名:A-TMPT、新中村化学公司制)47.5质量份、反应性氨基甲酸

酯聚合物(商品名:8BR—600、大成Fine Chemical公司制、40质量%品)12.5质量份、三嗪系紫外线吸收剂(TINUVIN(注册商标)479、BASF公司制)3质量份、光聚合引发剂(IRGACURE(注册商标)184、Ciba Specialty Chemicals公司制)8质量份、流平剂(商品名:BYK—350、BYK Chemie Japan公司制)0.6质量份、以及甲乙酮107质量份混合、搅拌而制备。

[0180] 比较例1

[0181] 在厚120μm的由聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)构成的基材(PMMA膜)的一个主面上,与实施例1相同地形成厚10μm的功能层,得到比较例1的层叠膜。

[0182] (评价)铅笔硬度的测定

[0183] 依照JIS K5600—5—4测定出实施例1及比较例1的层叠膜的功能层侧的表面的铅笔硬度。铅笔硬度的测定中的载荷设为1kg。将结果表示于表1中。

[0184] 弯曲性的评价

[0185] 将实施例1及比较例1的层叠膜切割为1cm×8cm的尺寸。使切割后的层叠膜的功能层的面为内侧而卷绕在半径r=1mm的辊筒上,确认层叠膜中的裂纹的有无。基于以下的基准判定了弯曲性。将结果表示于表1中。

[0186] A:没有产生裂纹,维持了良好的外观。

[0187] C:产生了5条以上的裂纹。

[0188] 光学特性黄色度(YI值)

[0189] 利用日本分光公司制的紫外可见近红外分光光度计V—670,测定出实施例1及比较例1的层叠膜的黄色度(Yellow Index:YI值)。在没有样品的状态下进行背景测定后,将层叠膜安放于样品夹具中,进行对于300nm~800nm的光的透射率测定,求出3刺激值(X、Y、Z)。基于下述的算式算出YI值。

[0190] $YI\text{值} = 100 \times (1.28X - 1.06Z) / Y$

[0191] 基于以下的基准判定了光学特性。将结果表示于表1中。

[0192] A:YI值小于3

[0193] C:YI值为3以上

[0194] 透射率

[0195] 使用日本分光公司制的紫外可见近红外分光光度计V—670,测定出对于300nm~800nm的光的透射率。基于以下的基准判定了透射率。将结果表示于表1中。

[0196] A:对于550nm的波长的光的透射率为90%以上

[0197] C:对于550nm的波长的光的透射率小于90%

[0198] 雾度

[0199] 利用Suga试验机公司制的全自动直读雾度计算机HGM—2DP,将层叠膜安放于样品夹具中,测定出层叠膜的雾度。基于以下的基准判定了雾度。将结果表示于表1中。

[0200] A:雾度(%)小于1.0%

[0201] C:雾度(%)为1.0%以上

[0202] 紫外线老化加速试验(QUV试验、光照射试验)

[0203] 将层叠膜用于使用了Atras公司制的UVCON的QUV试验。光源为UV—B 313nm,输出功率为40W,将样品(层叠膜)与光源的距离设定为5cm。从功能层侧对层叠膜照射了24小时的紫外线。

[0204] 在紫外线照射后,如上所述地评价了光学特性(YI值、透射率)。将结果表示于表1中。

[0205] [表1]

[0206]	铅笔硬度	弯曲性	光学特性			QUV试验	
			YI 值	雾度	透射率	YI 值	透射率
实施例 1	3H	A	A	A	A	A	A
比较例 1	3H	C	A	A	A	A	A

[0207] 根据表1的结果,实施例1的层叠膜的弯曲性优异。此外可知,实施例1的层叠膜具有耐紫外线特性及表面硬度等功能性,可以用于柔性设备的光学构件、显示构件及前面板中。

[0208] 一研究2—

[0209] 实施例2

[0210] 使用与实施例1相同的聚酰亚胺,制备出浓度调整为20质量%的聚酰亚胺的γ丁内酯溶液。将该溶液、在γ丁内酯中分散有固体成分浓度30质量%的二氧化硅粒子的溶液、具有氨基的烷氧基硅烷的二甲基乙酰胺溶液、和水混合,搅拌30分钟。

[0211] 此处,将二氧化硅粒子与聚酰亚胺的质量比设为60:40,将具有氨基的烷氧基硅烷的量设为相对于二氧化硅粒子及聚酰亚胺的合计100质量份为1.67质量份,将水的量设为相对于二氧化硅及聚酰亚胺的合计100质量份为10质量份。

[0212] 使用所得的混合溶液,与实施例1相同地得到具有树脂膜、底漆层、以及功能层并将它们依次层叠而得的层叠膜。但是,功能层的厚度变更为6μm。

[0213] 实施例3

[0214] 准备了具有390℃的玻璃化转变温度的聚酰亚胺(三菱瓦斯化学公司制“NEOPULIM”)。将该聚酰亚胺的浓度20质量%的γ丁内酯溶液、在γ丁内酯中分散有固体成分浓度30质量%的二氧化硅粒子的分散液、具有氨基的烷氧基硅烷的二甲基乙酰胺溶液、以及水混合,搅拌30分钟而得到混合溶液。二氧化硅粒子与聚酰亚胺的质量比为55:45,具有氨基的烷氧基硅烷的量相对于二氧化硅粒子及聚酰亚胺的合计100质量份为1.67质量份,水的量相对于二氧化硅粒子及聚酰亚胺的合计100质量份为10质量份。使用该混合溶液,与实施例1相同地得到具有树脂膜、底漆层、以及功能层(厚10μm)并将它们依次层叠而得的实施例3的层叠膜。

[0215] 比较例2

[0216] 作为比较例2的膜评价了形成底漆层及功能层之前的实施例2的树脂膜。

[0217] (评价) 光学特性

[0218] 将实施例2及比较例2的膜用于与研究1相同的QUV试验(光照射试验)。对试验前后的膜,与研究1相同地测定出透射率、YI值及雾度。也求出试验前后的YI值的差ΔYI。将结果表示于表2中。

[0219] 观察性

[0220] 使光照射试验前的膜弯曲,确认此时的对比度及色调等外观的状态,基于以下的基准判定了观察性。将结果表示于表2中。

[0221] A:没有看到对比度及色调的变化。

[0222] C:看到了对比度及色调的变化等外观变化。

[0223] [表2]

	光照射试验前			光照射试验后			观察性
	透射率[%]	YI 值	雾度 [%]	透射率	ΔYI	雾度 [%]	
实施例 2	92.7	2.3	0.9	92.0	0.8	0.9	A
实施例 3	90.1	1.4	0.8	89.6	0.5	0.8	A
比较例 2	90.4	1.9	0.7	84.3	11.7	1.0	C

[0225] 如表2所示,用于光照射试验的实施例2的层叠膜满足上述的条件(i)及(ii),确认该层叠膜在弯曲时具有高观察性。

[0226] —研究3—

[0227] 实施例4

[0228] 与实施例1相同地制作出含有聚酰亚胺和二氧化硅粒子的厚75μm的树脂膜(二氧化硅粒子含量60质量%)。

[0229] 对树脂膜的一个主面实施了UV臭氧处理。使用Technovision公司制的紫外线(UV)臭氧清洗装置UV-208实施了15分钟UV臭氧处理。

[0230] 然后,在树脂膜的实施了UV臭氧处理的主面上涂布具有氨基的硅烷偶联剂(3-氨基丙基三乙氧基硅烷、商品名:Z6011、Dow Corning Toray公司制),形成底漆层。

[0231] 然后,在底漆层上,涂布功能层形成用的溶液而形成涂膜,使该涂膜干燥及固化,形成厚5μm的功能层(具有表面硬度及紫外线吸收的功能的层),得到实施例3的层叠膜。功能层形成用的溶液是将4官能丙烯酸酯(商品名:A-TMMT、新中村化学公司制)47.5质量份、3官能丙烯酸酯(商品名:A-TMPT、新中村化学公司制)47.5质量份、反应性氨基甲酸酯聚合物(商品名:8BR-600、大成Fine Chemical公司制、40质量%品)12.5质量份、三嗪系紫外线吸收剂(TINUVIN(注册商标)479、BASF公司制)3质量份、光聚合引发剂(IRGACURE(注册商标)184、Ciba Specialty Chemicals公司制)8质量份、流平剂(商品名:BYK-350、BYK Chemie Japan公司制)0.6质量份、以及甲乙酮107质量份混合、搅拌而制备。

[0232] 参考例

[0233] 与实施例1相同地制作出含有聚酰亚胺和二氧化硅粒子的厚75μm的树脂膜(二氧化硅粒子含量60质量%)。

[0234] 然后,在树脂膜的一个主面,涂布具有氨基的硅烷偶联剂(3-氨基丙基三乙氧基硅烷、商品名:Z6011、Dow Corning Toray公司制),形成底漆层。

[0235] 然后,在底漆层上形成与实施例3相同的功能层,得到参考例的层叠膜。

[0236] 树脂膜的表面组成的评价

[0237] 利用X射线光电子分光(XPS)法,评价了实施例3的树脂膜的实施了UV臭氧处理的面、以及参考例的树脂膜的一个主面。

[0238] 在X射线光电子分光法中,使用了X射线光电子分光装置(商品名:Quantera SXM、ULVAC PHI公司制)。X射线采用了AlKa(1486.6eV)、100μm直径。为了进行荷电补偿,使用了电子枪1eV、Ar离子枪10eV。将光电子出射角设为75°。

[0239] 使用装置附带的分析软件:Multipak V8.2C,根据所得的XPS光谱求出各元素的峰面积,根据该峰面积以atom%单位算出膜表面的各元素的量。继而,根据Si2p峰及N1s峰,算

出硅原子与氮原子的原子数比(Si/N)。将结果表示于表3中。

[0240] 雾度

[0241] 利用与研究1相同的方法评价了层叠膜的雾度(%)。将结果表示于表4中。

[0242] [表3]

[0243]

	C1s	N1s	O1s	Si2p	Si/N
实施例4	22	2.3	56	19	8.3
参考例	50	2.0	35	13	6.5

[0244] (单位:atm%)

[0245] [表4]

[0246]

	雾度
实施例4	A
参考例	A

[0247] 如表3所示,实施例4的树脂膜的被实施了UV臭氧处理的面中,硅原子与氮原子的比、即Si/N为8.3。另一方面,可知在参考例的树脂膜的一个面中,Si/N为6.5。

[0248] 功能层的密合性的评价

[0249] 利用依照JIS-K5600-5-6的十字割痕(cross hatch)试验评价了实施例及参考例的层叠膜的功能层的密合性。以2mm间隔并以10×10的棋盘格状形成伤痕,粘贴CELLOTAPE(注册商标、Nichiban制),计数出相对于面沿60°的方向拉剥CELLOTAPE后剩下的棋盘格的个数。基于以下的基准判定密合性。将结果表示于表3中。

[0250] A:剩下的棋盘格的个数为100

[0251] C:剩下的棋盘格的个数为99以下

[0252] [表5]

[0253]

	密合性评价
实施例4	A
参考例	C

[0254] 由表5的结果可知,实施例4的层叠膜的功能层的密合性高,参考例的层叠膜的功能层的密合性低。

[0255] 符号的说明

[0256] 10树脂膜,20功能层,25底漆层,30层叠膜,50有机EL装置,70触控传感器,90前面板,100显示装置。

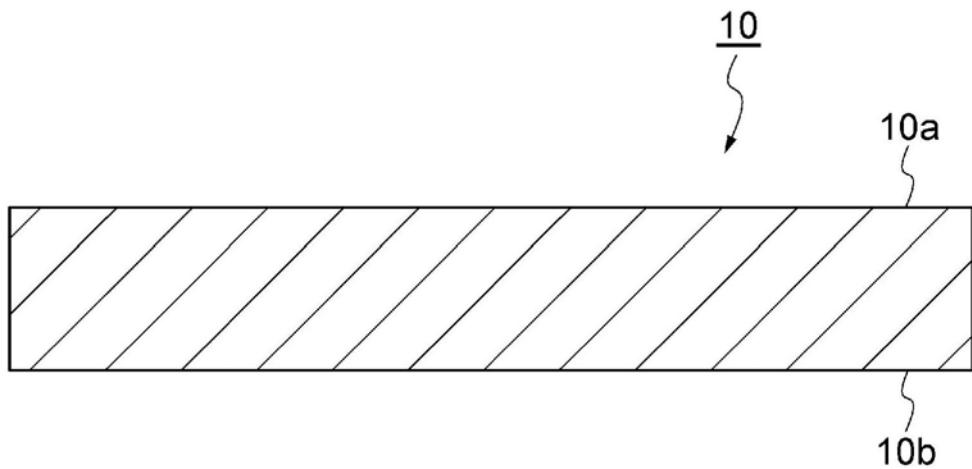


图1

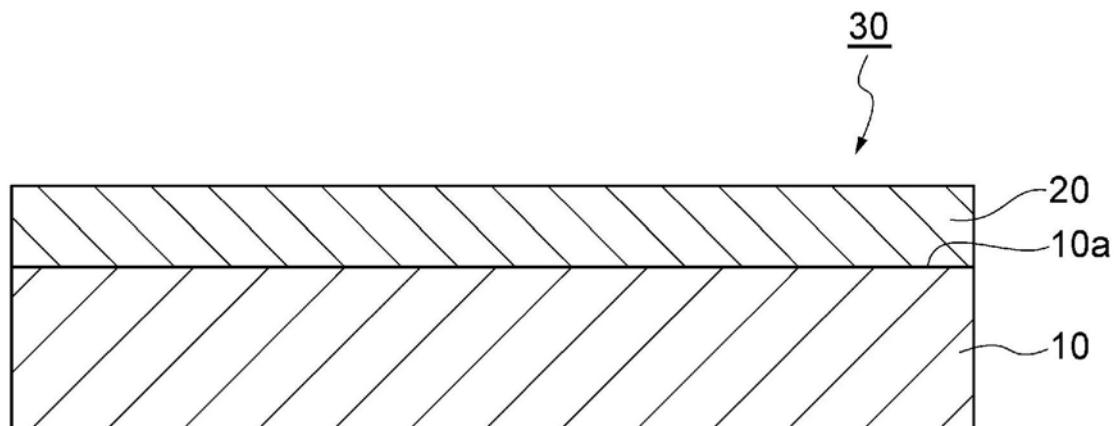


图2

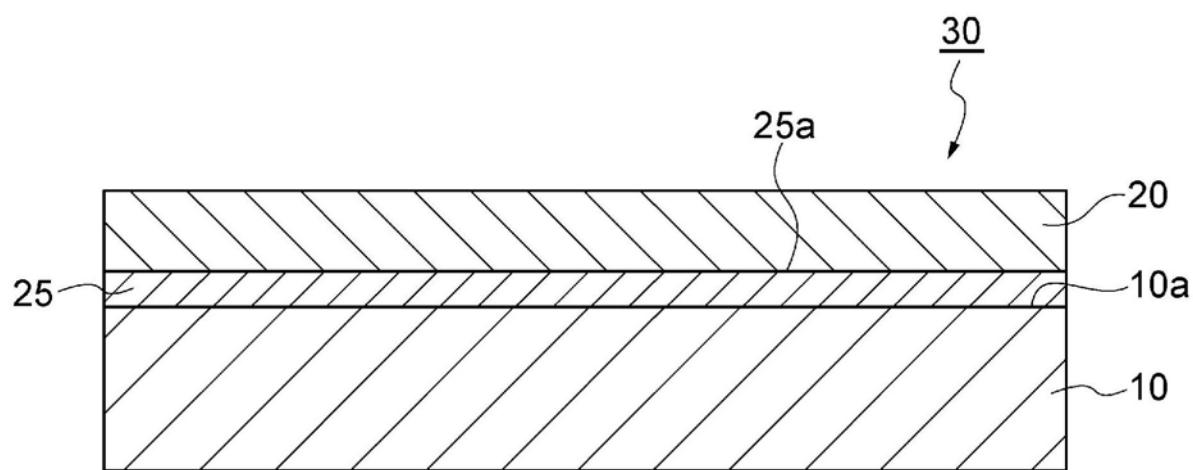


图3

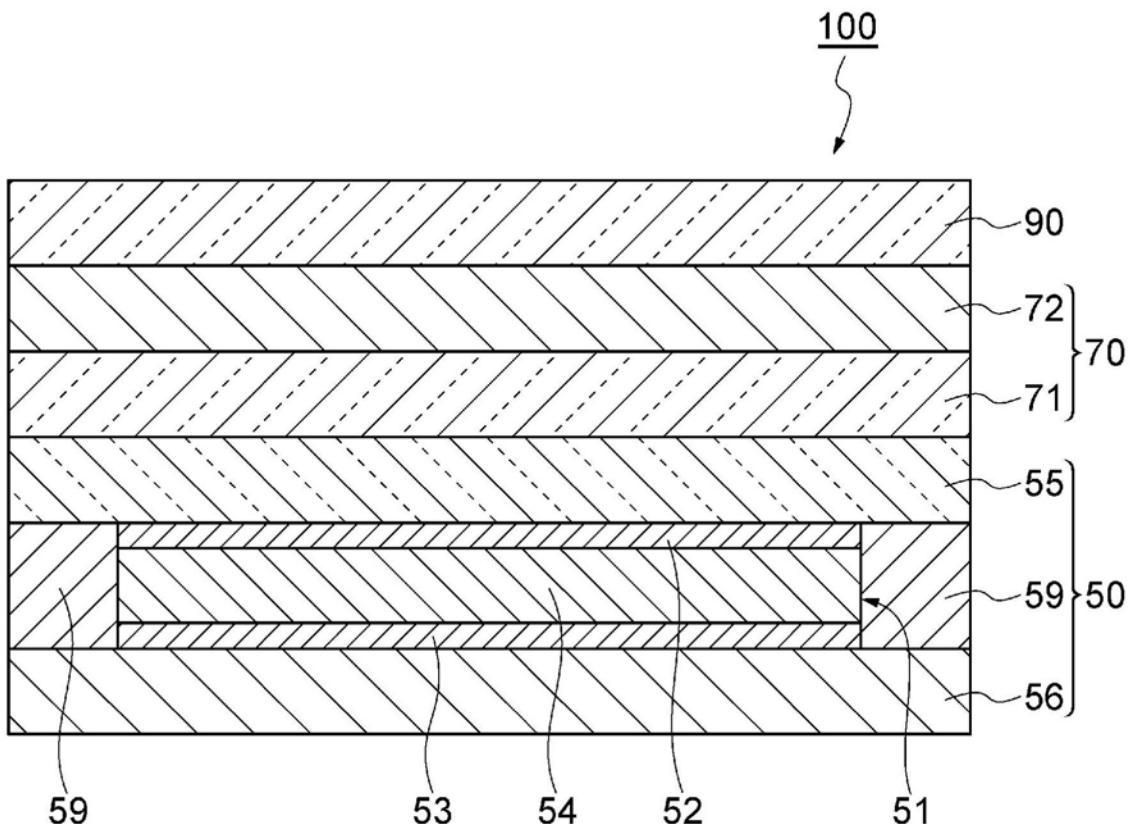


图4