(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
2024年7月4日(04.07.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/143296 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) *C08J 7/046* (2020.01)
B32B 27/34 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/046495

(22) 国際出願日： 2023年12月25日(25.12.2023)

(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 2022-209683 2022年12月27日(27.12.2022) JP

(71) 出願人: 株式会社カネカ (**KANEKA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島２－３－１８ Osaka (JP).

(72) 発明者: 田口 祐介 (**TAGUCHI, Yusuke**); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西５－１－１ 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 上手 純 (**KAMITE, Jun**); 〒5200104 滋賀県大津市比叡辻２－１－１ 株式会社カネカ内 Shiga (JP). 片山 敬介 (**KATAYAMA, Keisuke**); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西５－１－１ 株式会社カネカ内 Osaka (JP).

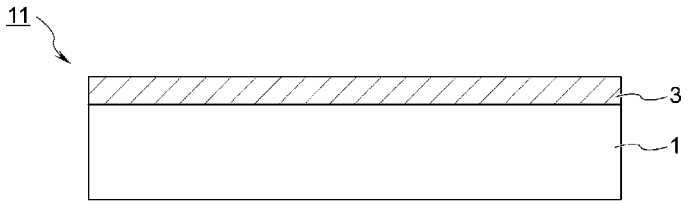
(74) 代理人: 弁理士法人はるか国際特許事務所 (**HARUKA PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS**); 〒1020085 東京都千代田区六番町３ 六番町ＳＫビル５階 Tokyo (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) **Title:** LAMINATE AND DISPLAY

(54) 発明の名称： 積層体およびディスプレイ



(57) **Abstract:** A laminate (11) comprises a functional layer (3) on a main surface of a transparent film (1). The transparent film contains a polyimide-based resin and a resin other than the polyimide-based resin (for example, an acrylic resin). The functional layer contains a bluing agent. The functional layer may be a hard coat layer. The laminate exhibits a total light transmittance of not less than 90.3% and a yellowness of -1.0 to 1.0. A laminate according to the present invention exhibits high total light transmittance, little yellowness, and little coloration, and thus can be suitably used as a material for a display.

(57) 要約：積層体（１１）は、透明フィルム（１）の主面上に機能層（３）を備える。透明フィルムは、ポリイミド系樹脂、およびポリイミド系樹脂以外の樹脂（例えば、アクリル系樹脂）を含む。機能層はブルーイング剤を含む。機能層はハードコート層であってもよい。積層体は、全光線透過率が９０．３％以上であり、黄色度が－１．０以上１．０以下である。本発明の積層体は、全光線透過率が高く、黄色度が小さく着色が少ないため、ディスプレイ用材料として好適に使用できる。

WO 2024/143296 A1

［続葉有］

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 積層体およびディスプレイ

技術分野

[0001]　本発明は、透明フィルム上に機能層を備える積層体、および当該積層体を含むディスプレイに関する。

背景技術

[0002]　透明ポリイミドを含むフィルムは、機械強度に優れており、フレキシブルディスプレイのカバーウィンドウとしての適用が期待されている。しかし、透明ポリイミドは、可視光の短波長域に吸収帯が重なっているため、黄色に着色しており、黄色度が高く、透過率が低く、アクリル系樹脂等の高透明樹脂に比べて透明性が低いとの課題がある。

[0003]　特許文献１では、透明ポリイミドフィルムの着色を低減するために、ポリイミドフィルムまたはその上に設けられた色相調整層にブルーイング剤を添加することが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１８－１２３３１９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　ブルーイング剤は可視光の長波長域の吸収が相対的に大きいため、ポリイミド系樹脂を含むフィルムまたはその上に設けられた色相調整層等の機能層にブルーイング剤を配合すると、色相がニュートラル化され、黄色度が低下する。しかし、単にブルーイング剤を添加することによってフィルムの黄色度を低下させると、ブルーイング剤の光吸収に起因して光透過率が低下してしまう。すなわち、黄色度の低下（着色の低減）と透過率の向上には、トレードオフの関係がある。

[0006]　本発明は、ポリイミド系樹脂を含むフィルム上に機能層を備え、全光線透

過率が高く、かつ着色の少ない積層体の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、透明フィルムの主面上に、ブルーイング剤を含む機能層を備える積層体に関する。積層体は、全光線透過率が９０．３％以上であり、黄色度が－１．０以上１．０以下である。機能層に含まれるブルーイング剤の例として、アントラキノン系染料が挙げられる。

[0008] 透明フィルムは、ポリイミド系樹脂、およびポリイミド系樹脂以外の樹脂を含む。透明フィルムは、紫外線吸収剤を含んでいてもよい。

[0009] ポリイミド系樹脂は、ポリイミドまたはポリアミドイミドであり、テトラカルボン酸二無水物由来構造とジアミン由来構造を含んでいる。ポリイミド系樹脂以外の樹脂としてはアクリル系樹脂が好ましく、中でも、メタクリル酸メチルを主成分とするものが好ましい。

[0010] ポリイミド系樹脂は、テトラカルボン酸二無水物として、脂環式テトラカルボン酸二無水物およびフッ素含有芳香族テトラカルボン酸二無水物を含み、ジアミンとして、フッ素含有ジアミンを含むものが好ましい。

[0011] 透明フィルムは、全光線透過率が９０．３％以上、黄色度が０より大きく３．０以下であってもよい。透明フィルムの屈折率は１．６０以下であってもよい。透明フィルムは延伸フィルムであってもよく、屈折率異方性を有していてもよい。透明フィルムの厚みは２０μｍ以上であってもよい。

[0012] 透明フィルム上に設けられる機能層の一例として、硬化性樹脂を含むハードコート層が挙げられる。ハードコート層の硬化性樹脂材料の例として、アクリル系ハードコート材料およびシロキサン系ハードコート材料が挙げられる。ハードコート層におけるブルーイング剤の含有量は、２０ｐｐｍ以上であってもよい。

発明の効果

[0013] 上記の積層体は、全光線透過率が高く、黄色度が小さく着色が少ないため、ディスプレイ用材料として好適に使用できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]一実施形態の積層体の断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 図１は、本発明の一実施形態にかかる積層体の断面図である。積層体１１は、透明フィルム１上に、機能層３を備える。透明フィルム１上に機能層３を備える積層体１１は、全光線透過率が９０．３％以上であり、黄色度が－１．０以上１．０以下である。

[0016] 機能層３は、ブルーイング剤を含んでおり、色相調整層としての機能を有する。機能層３は、色相調整層としての機能に加えて、透明フィルム１に種々の機能を付加する層であってもよく、ハードコート層、紫外線吸収層、粘着層、屈折率調整層、易接着層等であってもよい。積層体は、透明フィルム上に複数の機能層を備えていてもよい。積層体は、透明フィルムの一方の面のみに機能層を備えていてもよく、透明フィルムの両面に機能層を備えていてもよい。

[0017] ［透明フィルム］

透明フィルム１は、ポリイミドおよびポリアミドイミドからなる群から選択される１種以上のポリイミド系樹脂と、ポリイミド系樹脂以外の樹脂（以下「他の樹脂」と記載する場合がある）を含む樹脂フィルムである。

[0018] ＜ポリイミド系樹脂＞

ポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物（以下「酸二無水物」と記載する場合がある）とジアミンとの反応により得られるポリアミド酸を脱水環化することにより得られる。ポリイミドのテトラカルボン酸二無水物の一部を、ジカルボン酸ジクロリド等のジカルボン酸誘導体に置き換えることにより、ポリアミドイミドが得られる。ポリイミド系樹脂として、ポリイミドとポリアミドイミドを併用してもよい。他の樹脂との相溶性等の観点から、ポリイミド系樹脂としてポリイミドが好ましい場合がある。

[0019] （テトラカルボン酸二無水物）

本実施形態で用いるポリイミド系樹脂は、酸二無水物成分として、脂環式テトラカルボン酸二無水物を含むことが好ましい。酸二無水物成分が脂環構

造を有することにより、ポリイミド系樹脂と他の樹脂との相溶性が向上する傾向がある。脂環式テトラカルボン酸二無水物は、少なくとも１つの脂環構造を有していればよく、１分子中に脂環と芳香環の両方を有していてもよい。脂環は多環でもよく、スピロ構造を有していてもよい。

[0020] 脂環式テトラカルボン酸二無水物としては、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、１，３－ジメチルシクロブタン－１，２，３，４－テトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－テトラメチル－１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸二無水物、メソ－ブタン－１，２，３，４－テトラカルボン酸二無水物、１，１’－ビシクロヘキサン－３，３’，４，４’テトラカルボン酸－３，４：３’，４’－二無水物、ノルボルナン－２－スピロ－α－シクロペンタノン－α’－スピロ－２”－ノルボルナン－５，５”，６，６”－テトラカルボン酸二無水物、２，２’－ビノルボルナン－５，５’，６，６’テトラカルボン酸二無水物、３－（カルボキシメチル）－１，２，４－シクロペンタントリカルボン酸１，４：２，３－二無水物、ビシクロ［２．２．２］オクタ－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、４－（２，５－ジオキソテトラヒドロフラン－３－イル）－１，２，３，４－テトラヒドロナフタレン－１，２－ジカルボン酸無水物、シクロヘキサン－１，４－ジイルビス（メチレン）ビス（１，３－ジオキソ－１，３－ジハイドロイソベンゾフラン－５－カルボキシレート）、５－（２，５－ジオキソテトラヒドロフリル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物、５，５’－［シクロヘキシリデンビス（４，１－フェニレンオキシ）］ビス－１，３－イソベンゾフランジオン、５－イソベンゾフランカルボン酸，１，３－ジハイドロ－１，３－ジオキソ－，５，５’－［１，４－シクロヘキサンジイルビス（メチレン）］エステル、ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ［２．２．２］オク

タン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、３，５，６－トリカルボキシノルボルナン－２－酢酸２，３：５，６－二無水物、デカハイドロ－１，４，５，８－ジメタノナフタレン－２，３，６，７－テトラカルボン酸二無水物、トリシクロ［６．４．０．０(２，７)］ドデカン－１，８：２，７－テトラカルボン酸二無水物、オクタヒドロ－１Ｈ，３Ｈ，８Ｈ，１０Ｈ－ビフェニレノ［４ａ，４ｂｃ：８ａ，８ｂ－ｃ’］ジフラン－１，３，８，１０－テトロン、エチレングリコールビス（水素化トリメリット酸無水物）エステル、デカハイドロ［２］ベンゾピラノ［６，５，４，－ｄｅｆ］［２］ベンゾピラン－１，３、６，８－テトロン、等が挙げられる。脂環式テトラカルボン酸二無水物の中でも、ポリイミド系樹脂の透明性および機械強度の観点から、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物（ＣＢＤＡ）、１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物（ＣＰＤＡ）、１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物（Ｈ－ＰＭＤＡ）または１，１’－ビシクロヘキサン－３，３’，４，４’テトラカルボン酸－３，４：３’，４’－二無水物（Ｈ－ＢＰＤＡ）が好ましく、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物が特に好ましい。

[0021] ポリイミド系樹脂と他の樹脂との相溶性を高める観点から、酸二無水物成分全量１００モル％に対する脂環式テトラカルボン酸二無水物の含有量は、１モル％以上が好ましく、３モル％以上がより好ましく、５モル％以上がさらに好ましく、６モル％以上、７モル％以上、８モル％以上、９モル％以上、１０モル％以上、１２モル％以上または１５モル％以上であってもよい。他の樹脂との相溶性を持たせるために必要な脂環式テトラカルボン酸二無水物量は、他の樹脂の種類や、脂環式テトラカルボン酸二無水物量の種類等によって異なる場合がある。例えば、脂環式テトラカルボン酸二無水物が１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物（ＣＢＤＡ）である場合、酸二無水物成分全量１００モル％に対するＣＢＤＡの含有量は、６モル％以上が好ましく、８モル％以上がより好ましく、１０モル％以上がさらに

好ましい。

[0022] ポリイミド系樹脂の有機溶媒への溶解性を確保する観点から、酸二無水物成分全量１００モル％に対する脂環式テトラカルボン酸二無水物の含有量は、８０モル％以下が好ましく、７８モル％以下がより好ましく、７６モル％以下がさらに好ましく、７４モル％以下、７２モル％以下、７０モル％以下、６５モル％以下、６０モル％以下、５５モル％以下または５０モル％以下であってもよい。ポリイミド系樹脂を塩化メチレン等の低沸点ハロゲン系溶媒に可溶とするためには、脂環式テトラカルボン酸二無水物の含有量は、４５モル％以下が好ましく、４０モル％以下がより好ましく、３５モル％以下であってもよい。

[0023] ポリイミド系樹脂を有機溶媒に可溶とする観点から、酸二無水物成分として、脂環式テトラカルボン酸二無水物に加えて、フッ素含有芳香族テトラカルボン酸二無水物または／およびビス（無水トリメリット酸）エステルを含むことが好ましい。

[0024] フッ素含有芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン二無水物、２，２－ビス｛４－［４－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ］フェニル｝－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン二無水物等が挙げられる。

[0025] ビス（無水トリメリット酸）エステルとしては、ビス（１，３－ジオキソ－１，３－ジヒドロイソベンゾフラン－５－カルボン酸）－２，２’，３，３’，５，５’－ヘキサメチルビフェニル－４，４’ジイル（略称：ＴＡＨＭＢＰ）等が挙げられる。

[0026] ポリイミド系樹脂を有機溶媒に可溶とする観点から、酸二無水物成分全量１００モル％に対するフッ素含有芳香族テトラカルボン酸二無水物とビス（無水トリメリット酸）エステルの含有量の合計は、１５モル％以上が好ましく、２０モル％以上がより好ましく、２５モル％以上がさらに好ましく、３０モル％以上、３５モル％以上、４０モル％以上、４５モル％以上または５

０モル％以上であってもよい。酸二無水物成分全量１００モル％に対するフッ素含有芳香族テトラカルボン酸二無水物とビス（無水トリメリット酸）エステルの含有量の合計は、９９モル％以下が好ましく、９５モル％以下がより好ましく、９０モル％以下がさらに好ましく、８５モル％以下、８０モル％以下、７５モル％以下または７０モル％以下であってもよい。

[0027] 有機溶媒への溶解性、および他の樹脂との相溶性を兼ね備えたポリイミド系樹脂を得る観点から、酸二無水物成分全量１００モル％に対する脂環式テトラカルボン酸二無水物、フッ素含有芳香族テトラカルボン酸二無水物およびビス（無水トリメリット酸）エステルの含有量の合計は、５０モル％以上が好ましく、６０モル％以上がより好ましく、６５モル％以上がさらに好ましく、７０モル％以上、７５モル％以上、８０モル％以上、８５モル％以上、９０モル％以上または９５モル％以上であってもよい。

[0028] ポリイミド系樹脂は、酸二無水物成分として、脂環式テトラカルボン酸二無水物、フッ素含有芳香族テトラカルボン酸二無水物およびビス（無水トリメリット酸）エステル以外の酸二無水物を含んでいてもよい。上記以外の酸二無水物の例としては、エチレンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、２，２’，３，３’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、２，２’，３，３’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、２，２－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、１，１－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、９，９－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）フルオレン二無水物）、１，３－ビス［（３，４－ジカルボキシ）ベンゾイル］ベンゼン二無水物、１，４－ビ

ス［（３，４－ジカルボキシ）ベンゾイル］ベンゼン二無水物、２，２－ビス｛４－［４－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ］フェニル｝プロパン二無水物、２，２－ビス｛４－［４－（３，４－ジカルボキシ）フェノキシ］フェニル｝プロパン二無水物、２，２－ビス｛４－［３－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ］フェニル｝プロパン二無水物、ビス｛４－［４－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ］フェニル｝ケトン二無水物、ビス｛４－［３－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ］フェニル｝ケトン二無水物、４，４’－ビス［４－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ］ビフェニル二無水物、４，４’－ビス［３－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ］ビフェニル二無水物、ビス｛４－［４－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ］フェニル｝ケトン二無水物、ビス｛４－［３－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ］フェニル｝ケトン二無水物、ビス｛４－［４－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ］フェニル｝スルホン二無水物、ビス｛４－［３－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ］フェニル｝スルホン二無水物、ビス｛４－［４－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ］フェニル｝スルフィド二無水物、ビス｛４－［３－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ］フェニル｝スルフィド二無水物、２，３，６，７－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，２，５，６－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、３，４，９，１０－ペリレンテトラカルボン酸二無水物、２，３，６，７－アントラセンテトラカルボン酸二無水物、１，２，７，８－フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、ビス（１，３－ジヒドロ－１，３－ジオキソ－５－イソベンゾフランカルボン酸）－１，４－フェニレンエステルが挙げられる。

[0029]（ジカルボン酸）

前述のように、ポリイミド系樹脂は、テトラカルボン酸二無水物成分の一部をジカルボン酸誘導体に置き換えたポリアミドイミドであってもよい。ジカルボン酸としては、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸

、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、２－クロロテレフタル酸、２－メチルテレフタル酸、５－メチルイソフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、４，４’－オキシビス安息香酸、４，４’－ビフェニルジカルボン酸、２－フルオロテレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、１，３－シクロヘキサンジカルボン酸、１，２－ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、１，３－シクロペンタンジカルボン酸、ビ（シクロヘキシル）－４，４’－ジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；２，５－チオフェンジカルボン酸、２，５－フランジカルボン酸等の複素環式ジカルボン酸が挙げられる。

[0030] ポリアミドイミドの溶解性および他の樹脂との相溶性の観点から、ジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸および脂環式ジカルボン酸が好ましく、芳香族ジカルボン酸が特に好ましい。芳香族ジカルボン酸の中では、テレフタル酸、イソフタル酸、４，４’－ビフェニルジカルボン酸、４，４’－オキシビス安息香酸が好ましく、中でもテレフタル酸およびイソフタル酸が好ましく、テレフタル酸が特に好ましい。

[0031] ポリアミドイミドの原料モノマーとして用いるジカルボン酸誘導体としては、ジカルボン酸ジクロリド、ジカルボン酸エステル、ジカルボン酸無水物等のジカルボン酸誘導体が用いられる。中でも、反応性が高いことから、ジカルボン酸ジクロリドが好ましい。

[0032] ポリアミドイミドの溶解性および他の樹脂との相溶性の観点から、テトラカルボン酸二無水物とジカルボン酸誘導体との合計に対するジカルボン酸誘導体の割合は、４０モル％以下が好ましく、３５モル％以下がより好ましく、３０モル％以下がさらに好ましい。ポリイミド系樹脂は、ジカルボン酸誘導体の割合が０である（すなわち、ジカルボン酸誘導体由来の構造を含まない）ポリイミドであってもよい。

[0033] （ジアミン）

本実施形態で用いるポリイミド系樹脂のジアミン成分は特に限定されない

。溶解性の観点から、ポリイミド系樹脂のジアミンとしては、フッ素基、トリフルオロメチル基、スルホン基、フルオレン構造、および脂環構造からなる群から選択される１以上を有するものが好ましい。中でも、ポリイミド系樹脂の溶解性と透明性とを両立する観点から、ポリイミド系樹脂は、ジアミン成分としてフルオロアルキル置換ベンジジン等のフッ素含有ジアミンを含むことが好ましい。

[0034] フッ素含有ジアミンであるフルオロアルキル置換ベンジジンの例としては、２－（トリフルオロメチル）ベンジジン、３－（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，３－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，５－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２、６－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，３，５－トリス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，３，６－トリス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，３，５，６－テトラキス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、３，３’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，３’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，２’，３－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，３，３’－トリス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，２’，５－トリス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，２’，６－トリス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，３’，５－トリス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，３’，６，－トリス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，２’，３，３’－テトラキス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，２’，５，５’－テトラキス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，２’，６，６’－テトラキス（トリフルオロメチル）ベンジジン等が挙げられる。

[0035] 中でも、ビフェニルの２位にフルオロアルキル基を有するフルオロアルキル置換ベンジジンが好ましく、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（以下「ＴＦＭＢ」と記載）が特に好ましい。ビフェニルの２位および２’位にフルオロアルキル基を有することにより、フルオロアルキル基の電子求引性によるπ電子密度の低下に加えて、フルオロアルキル基の立体障

害によって、ビフェニルの２つのベンゼン環の間の結合がねじれて π共役の平面性が低下するため、吸収端波長が短波長シフトして、ポリイミド系樹脂の着色を低減できる。

[0036] ジアミン成分全量１００モル％に対するフルオロアルキル置換ベンジジンの含有量は、５０モル％以上が好ましく、６０モル％以上がより好ましく、７０モル％以上がさらに好ましく、８０モル％以上、８５モル％以上または９０モル％以上であってもよい。フルオロアルキル置換ベンジジンの含有量が大きいことにより、フィルムの着色が抑制されるとともに、鉛筆硬度や弾性率等の機械強度が高くなる傾向がある。

[0037] ポリイミド系樹脂は、ジアミン成分として、フルオロアルキル置換ベンジジン以外のジアミンを含んでいてもよい。フルオロアルキル置換ベンジジン以外のジアミンの例としては、ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、ｏ－フェニレンジアミン、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、３，３’－ジアミノジフェニルスルフィド、３，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、３，４’－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、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、３，３’－ジアミノベンゾフェノン、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、３，４’－ジアミノベンゾフェノン、３，３’－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、３，４’－ジアミノジフェニルメタン、２，２－ジ（３－アミノフェニル）プロパン、２，２－ジ（４－アミノフェニル）プロパン、２－（３－アミノフェニル）－２－（４－アミノフェニル）プロパン、１，１－ジ（３－アミノフェニル）－１－フェニルエタン、１，１－ジ（４－アミノフェニル）－１－フェニルエタン、１－（３－アミノフェニル）－１－（４－アミノフェニル）－１－フェニルエタン、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、１，４－ビス（３－アミノフェ

ノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－アミノベンゾイル）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノベンゾイル）ベンゼン、１，４－ビス（３－アミノベンゾイル）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノベンゾイル）ベンゼン、１，３－ビス（３－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）ベンゼン、１，４－ビス（３－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）ベンゼン、２，６－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゾニトリル、２，６－ビス（３－アミノフェノキシ）ピリジン、４，４’－ビス（３－アミノフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］ケトン、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ケトン、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］スルフィド、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルフィド、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［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］エーテル、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］エーテル、２，２－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、１，３－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ベンゼン、１，４－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ベンゼン、１，４－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，４－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，４－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、４，４’－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ジフェニルエーテル、４

，４’－ビス［４－（４－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）フェノキシ］ベンゾフェノン、４，４’－ビス［４－（４－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）フェノキシ］ジフェニルスルホン、４，４’－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェノキシ］ジフェニルスルホン、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジフェノキシベンゾフェノン、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジビフェノキシベンゾフェノン、３，３’－ジアミノ－４－フェノキシベンゾフェノン、３，３’－ジアミノ－４－ビフェノキシベンゾフェノン、６，６’－ビス（３－アミノフェノキシ）－３，３，３’，３’－テトラメチル－１，１’－スピロビインダン、６，６’－ビス（４－アミノフェノキシ）－３，３，３’，３’－テトラメチル－１，１’－スピロビインダン、１，３－ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン、１，３－ビス（４－アミノブチル）テトラメチルジシロキサン、α，ω－ビス（３－アミノプロピル）ポリジメチルシロキサン、α，ω－ビス（３－アミノブチル）ポリジメチルシロキサン、ビス（アミノメチル）エーテル、ビス（２－アミノエチル）エーテル、ビス（３－アミノプロピル）エーテル、ビス（２－アミノメトキシ）エチル］エーテル、ビス［２－（２－アミノエトキシ）エチル］エーテル、ビス［２－（３－アミノプロトキシ）エチル］エーテル、１，２－ビス（アミノメトキシ）エタン、１，２－ビス（２－アミノエトキシ）エタン、１，２－ビス［２－（アミノメトキシ）エトキシ］エタン、１，２－ビス［２－（２－アミノエトキシ）エトキシ］エタン、エチレングリコールビス（３－アミノプロピル）エーテル、シクロヘキサン、１，３－ジ（２－アミノエチル）シクロヘキサン、１，４－ジ（２－アミノエチル）シクロヘキサン、ビス（４－アミノシクロヘキシル）メタン、２，６－ビス（アミノメチル）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン、２，５－ビス（アミノメチル）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン、１，４－ジアミノ－２－フルオロベンゼン、１，４－ジアミノ－２，３－ジフルオロベンゼン、１，４－ジアミノ－２，５－ジフルオロベンゼン、１、４－ジアミノ－２，６－ジフルオロベンゼン、１，４－ジアミノ－２，３，５－トリフルオロベンゼン、１、

４－ジアミノ、２，３，５，６－テトラフルオロベンゼン、１，４－ジアミノ－２－（トリフルオロメチル）ベンゼン、１，４－ジアミノ－２，３－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、１，４－ジアミノ－２，５－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、１、４－ジアミノ－２，６－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、１，４－ジアミノ－２，３，５－トリス（トリフルオロメチル）ベンゼン、１、４－ジアミノ、２，３，５，６－テトラキス（トリフルオロメチル）ベンゼン、２，２’－ジメチルベンジジン、２－フルオロベンジジン、３－フルオロベンジジン、２，３－ジフルオロベンジジン、２，５－ジフルオロベンジジン、２、６－ジフルオロベンジジン、２，３，５－トリフルオロベンジジン、２，３，６－トリフルオロベンジジン、２，３，５，６－テトラフルオロベンジジン、２，２’－ジフルオロベンジジン、３，３’－ジフルオロベンジジン、２，３’－ジフルオロベンジジン、２，２’，３－トリフルオロベンジジン、２，３，３’－トリフルオロベンジジン、２，２’，５－トリフルオロベンジジン、２，２’，６－トリフルオロベンジジン、２，３’，５－トリフルオロベンジジン、２，３’，６，－トリフルオロベンジジン、２，２’，３，３’－テトラフルオロベンジジン、２，２’，５，５’－テトラフルオロベンジジン、２，２’，６，６’－テトラフルオロベンジジン、２，２’，３，３’，６，６’－ヘキサフルオロベンジジン、２，２’，３，３’，５，５’、６，６’－オクタフルオロベンジジンが挙げられる。例えば、ジアミンとして、フルオロアルキル置換ベンジジンに加えて、ジアミノジフェニルスルホンを用いることにより、ポリイミド系樹脂の溶媒への溶解性や透明性が向上する場合がある。ジアミノジフェニルスルホンの中でも、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン（３，３’－ＤＤＳ）および４，４’－ジアミノジフェニルスルホン（４，４’－ＤＤＳ）が好ましい。３，３’－ＤＤＳと４，４’－ＤＤＳを併用してもよい。ジアミン全量１００モル％に対するジアミノジフェニルスホンの含有量は、１～４０モル％、３～３０モル％または５～２５モル％であってもよい。

[0038] （ポリイミド系樹脂の調製）

酸二無水物とジアミンとの反応によりポリイミド前駆体としてのポリアミド酸が得られ、ポリアミド酸の脱水環化（イミド化）によりポリイミドが得られる。ポリアミド酸の調製方法は特に限定されず、公知のあらゆる方法を適用できる。例えば、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを、略等モル量（９０：１００～１１０：１００のモル比）で有機溶媒中に溶解させ、攪拌することにより、ポリアミド酸溶液が得られる。

[0039] ポリアミドイミドを調製する場合は、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物に加えて、ジカルボン酸またはその誘導体（ジカルボン酸ジクロリド、ジカルボン酸無水物等）をモノマーとすればよい。この場合、テトラカルボン酸二無水物とジカルボン酸またはその誘導体の合計が、ジアミンと略等モル量となるように各モノマーの量を調整すればよい。

[0040] 上記の様に、ポリイミド系樹脂の組成、すなわち酸二無水物およびジアミンの種類および比率を調整することにより、ポリイミド系樹脂は、透明性および有機溶媒への溶解性を有するとともに、他の樹脂との相溶性を示す。

[0041] ポリアミド酸溶液の濃度は、通常５～３５重量％であり、好ましくは１０～３０重量％である。この範囲の濃度である場合に、重合により得られるポリアミド酸が適切な分子量を有するとともに、ポリアミド酸溶液が適切な粘度を有する。

[0042] ポリアミド酸の重合に際しては、酸二無水物の開環を抑制するため、ジアミンに酸二無水物を加える方法が好ましい。複数種のジアミンや複数種の酸二無水物を添加する場合は、一度に添加してもよく、複数回に分けて添加してもよい。モノマーの添加順序を調整することにより、ポリイミド系樹脂の諸物性を制御することもできる。

[0043] ポリアミド酸の重合に使用する有機溶媒は、ジアミンおよび酸二無水物と反応せず、ポリアミド酸を溶解させ得る溶媒であれば、特に限定されない。有機溶媒としては、メチル尿素、Ｎ，Ｎ－ジメチルエチルウレア等のウレア系溶媒、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、テトラメチルスルフ

ォン等のスルホキシドあるいはスルホン系溶媒、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、Ｎ，Ｎ’－ジエチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、γ－ブチロラクトン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等のアミド系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化アルキル系溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、１，３－ジオキソラン、１，４－ジオキサン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ｐ－クレゾールメチルエーテル等のエーテル系溶媒が挙げられる。通常これらの溶媒を単独でまたは必要に応じて２種以上を適宜組み合わせて用いる。ポリアミド酸の溶解性および重合反応性の観点から、ＤＭＡｃ、ＤＭＦ、ＮＭＰ等が好ましく用いられる。

[0044] ポリアミド酸の脱水環化によりポリイミド系樹脂が得られる。ポリアミド酸溶液からポリイミド系樹脂を調製する方法として、ポリアミド酸溶液に脱水剤、イミド化触媒等を添加し、溶液中でイミド化を進行させる方法が挙げられる。イミド化の進行を促進するため、ポリアミド酸溶液を加熱してもよい。ポリアミド酸のイミド化により生成したポリイミド系樹脂が含まれる溶液と貧溶媒とを混合することにより、ポリイミド系樹脂が固形物として析出する。ポリイミド系樹脂を固形物として単離することにより、ポリアミド酸の合成時に発生した不純物や、残存脱水剤およびイミド化触媒等を、貧溶媒により洗浄・除去可能であり、ポリイミド系樹脂の着色や黄色度の上昇を防止できる。また、ポリイミド系樹脂を固形物として単離することにより、フィルムを作製するための溶液を調製する際に、低沸点溶媒等のフィルム化に適した溶媒を適用できる。

[0045] ポリイミド系樹脂の分子量（ゲルろ過クロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定されるポリエチレンオキシド換算の重量平均分子量）は、１０，０００～３００，０００が好ましく、２０，０００～２５０，０００がより好ましく、４０，０００～２００，０００がさらに好ましい。分子量が過度に小さい場合、フィルムの強度が不足する場合がある。分子量が過度に大きい場合、

他の樹脂との相溶性に劣る場合がある。

[0046] ポリイミド系樹脂は、ケトン系溶媒やハロゲン化アルキル系溶媒等の低沸点溶媒に可溶であるものが好ましい。ポリイミド系樹脂が溶媒に溶解性を示すとは、５重量％以上の濃度で溶解することを意味する。一実施形態において、ポリイミド系樹脂は塩化メチレンに対する溶解性を示す。塩化メチレンは、低沸点でありフィルム作製時の残存溶媒の除去が容易であることから、塩化メチレンに可溶のポリイミド系樹脂を用いることにより、フィルムの生産性向上が期待できる。

[0047] 透明フィルムの熱安定性および光安定性の観点から、ポリイミド系樹脂は反応性が低いことが好ましい。ポリイミド系樹脂の酸価は、０．４ｍｍｏｌ／ｇ以下が好ましく、０．３ｍｍｏｌ／ｇ以下がより好ましく、０．２ｍｍｏｌ／ｇ以下がさらに好ましい。ポリイミドの酸価は、０．１ｍｍｏｌ／ｇ以下、０．０５ｍｍｏｌ／ｇ以下または０．０３ｍｍｏｌ／ｇ以下であってもよい。酸価を小さくする観点から、ポリイミド系樹脂はイミド化率が高いことが好ましい。酸価が小さいことにより、ポリイミド系樹脂の安定性が高められるとともに、他の樹脂との相溶性が向上する傾向がある。

[0048] ＜他の樹脂＞

前述の通り、透明フィルム１は、ポリイミド系樹脂に加えて、ポリイミド系樹脂以外の樹脂を含む。ポリイミド系樹脂以外の樹脂（「他の樹脂」）としては、ポリイミド系樹脂と混合して透明フィルムを形成可能であれば特に限定されず、ポリイミド系樹脂と相溶可能であるものや、海島構造、シリンダー構造、ラメラ構造等のミクロ相分離構造を形成するものが挙げられる。中でも、他の樹脂は、ポリイミド系樹脂と相溶可能であるものが好ましい。ポリイミド系樹脂と他の樹脂が相溶している場合は、フィルムの加工条件によらず、透明性が高く、かつ弾性率、鉛筆硬度等の機械特性に優れる傾向がある。

[0049] ポリイミド系樹脂と相溶性を示す樹脂としては、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエーテル

系樹脂、セルロース系樹脂、シリコーン系樹脂、環状オレフィン系樹脂等が挙げられる。これらの樹脂を複数種用いてもよい。

[0050] ポリイミド系樹脂との相溶性が高いことから、他の樹脂としては、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、フルオレン構造を有するポリエステル系樹脂が好ましい。中でも、ポリイミド系樹脂との相溶性が高く、低屈折率であり、かつ高硬度のフィルムを形成しやすいことから、アクリル系樹脂が特に好ましい。

[0051] アクリル系樹脂としては、ポリメタクリル酸メチル等のポリ（メタ）アクリル酸エステル、メタクリル酸メチル－（メタ）アクリル酸共重合、メタクリル酸メチル－（メタ）アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸メチル－アクリル酸エステル－（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸メチル－スチレン共重合体等が挙げられる。アクリル系樹脂は、変性により、グルタルイミド構造単位やラクトン環構造単位を導入したものでもよい。

[0052] 透明性およびポリイミド系樹脂との相溶性、ならびに機械強度の観点から、アクリル系樹脂は、メタクリル酸メチルを主たる構造単位とするものが好ましい。アクリル系樹脂におけるモノマー成分全量に対するメタクリル酸メチルの量は、６０重量％以上が好ましく、７０重量％以上、８０重量％以上、８５重量％以上、９０重量％以上または９５重量％以上であってもよい。アクリル系樹脂は、メタクリル酸メチルのホモポリマーであってもよい。また、アクリル系樹脂は、メタクリル酸メチルの含有量が上記範囲であるアクリル系ポリマーに、グルタルイミド構造やラクトン環構造を導入したものであってもよい。

[0053] 透明フィルムの耐熱性の観点から、アクリル系樹脂のガラス転移温度は１００℃以上が好ましく、１１０℃以上がより好ましく、１１５℃以上または１２０℃以上であってもよい。

[0054] 有機溶媒への溶解性、ポリイミド系樹脂との相溶性およびフィルム強度の観点から、アクリル系樹脂の重量平均分子量（ポリスチレン換算）は、５，０００～５００，０００が好ましく、１０，０００～３００，０００がより

好ましく、１５，０００～２００，０００がさらに好ましい。

[0055] フィルムの熱安定性および光安定性の観点から、アクリル系樹脂は、エチレン性不飽和基やカルボキシ基等の反応性官能基の含有量が少ないことが好ましい。アクリル系樹脂のヨウ素価は、１０．１６ｇ／１００ｇ（０．４ｍｍｏｌ／ｇ）以下が好ましく、７．６２ｇ／１００ｇ（０．３ｍｍｏｌ／ｇ）以下がより好ましく、５．０８ｇ／１００ｇ（０．２ｍｍｏｌ／ｇ）以下がさらに好ましい。アクリル系樹脂のヨウ素価は、２．５４ｇ／１００ｇ（０．１ｍｍｏｌ／ｇ）以下または１．２７ｇ／１００ｇ（０．０５ｍｍｏｌ／ｇ）以下であってもよい。アクリル系樹脂の酸価は、０．４ｍｍｏｌ／ｇ以下が好ましく、０．３ｍｍｏｌ／ｇ以下がより好ましく、０．２ｍｍｏｌ／ｇ以下がさらに好ましい。アクリル系樹脂の酸価は、０．１ｍｍｏｌ／ｇ以下、０．０５ｍｍｏｌ／ｇ以下または０．０３ｍｍｏｌ／ｇ以下であってもよい。酸価が小さいことにより、アクリル系樹脂の安定性が高められるとともに、ポリイミド系樹脂との相溶性が向上する傾向がある。

[0056] ＜透明フィルムの組成＞

透明フィルムにおけるポリイミド系樹脂と他の樹脂との比率は特に限定されない。ポリイミド系樹脂と他の樹脂の混合比（重量比）は、９８：２～２：９８、９５：５～１０：９０、９０：１０～１５：８５または６５：３５～５０：５０であってもよい。ポリイミド系樹脂の比率が高いほど、フィルムの弾性率および鉛筆硬度が高くなり、機械強度に優れる傾向がある。他の樹脂の比率が高いほど、フィルムの着色が少なく、全光線透過率が高く、黄色度（ＹＩ）が小さく、透明性が高くなる傾向がある。

[0057] ポリイミド系樹脂と他の樹脂との混合による透明性向上の効果を十分に発揮するためには、他の樹脂の比率は、１０～９０重量％が好ましく、１５～８５重量％がより好ましく、２０～８０重量％がさらに好ましく、３０～７０重量％、３５～６５重量％または４０～６０重量％であってもよい。

[0058] 透明フィルムは、ポリイミド系樹脂および他の樹脂に加えて、有機または無機の低分子化合物等を含んでいてもよく、添加剤として、耐光性付与を目

的とした紫外線吸収剤や、色調調整を目的とした染料や顔料等の色素（例えばブルーイング剤）を含んでいてもよい。透明フィルムは、添加剤として、難燃剤、安定剤、架橋剤、界面活性剤、レベリング剤、可塑剤、微粒子等を含んでいてもよい。

[0059] 透明フィルムが紫外線吸収剤を含むことにより、耐光性が向上し、紫外線による樹脂の劣化が抑制される傾向がある。紫外線吸収剤としては、トリアジン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ヒドロキシベンゾエート系紫外線吸収剤等が挙げられる。中でも、良好な耐光性が得られることから、トリアジン系紫外線吸収剤またはベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が好ましい。紫外線吸収剤は１種のみを用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0060] 透明フィルムにおける紫外線吸収剤の含有量は、樹脂成分の合計１００重量部に対して、０．１重量部以上が好ましく、１重量部以上がより好ましく、３重量部以上がさらに好ましく、４重量部以上または５重量部以上であってもよい。紫外線吸収剤の含有量が多いほど、耐光性が向上する傾向がある。一方、紫外線吸収剤の含有量の増大に伴って、ＹＩが大きくなる傾向がある。着色を抑制する観点から、紫外線吸収剤の含有量は、１０重量部以下が好ましく、８重量部以下がより好ましく、７重量部以下がさらに好ましく、６重量部以下であってもよい。

[0061] 透明フィルムは、耐ブロッキング性向上や屈折率調整等を目的として、ポリスチレン、架橋アクリル樹脂等の有機微粒子、シリカ、層状珪酸塩等の無機微粒子を含んでいてもよい。ただし、微粒子を配合すると、フィルムの透過率低下やヘイズ上昇の原因となり得る。特に、シリカ等のケイ素酸化物は、フィルムの低屈折率化に有用であるものの、樹脂マトリクス中での分散不良が生じやすく、透明性、機械強度、耐屈曲性の低下の原因となりやすい。そのため、ケイ素酸化物の含有量は、樹脂成分の合計１００重量部に対して、５重量部以下が好ましく、１重量部以下が好ましく、０．５重量部以下が

さらに好ましく、０．１重量部以下であってもよく、０であってもよい。

[0062] ＜透明フィルムの作製＞

透明フィルムの成形法は特に限定されず、溶融法および溶液法のいずれでもよいが、透明性および均一性に優れるフィルムを作製する観点からは溶液法が好ましい。溶液法では、上記のポリイミド系樹脂および他の樹脂を含む溶液を、支持体上に塗布し、溶媒を乾燥除去することにより、フィルムが得られる。

[0063] 溶媒は、ポリイミド系樹脂および他の樹脂の両方に対する溶解性を示すものであれば特に限定されない。溶媒の例としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン等のアミド系溶媒；テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトン系溶媒；クロロホルム、１，２－ジクロロエタン、１，１，２，２－テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、塩化メチレン等のハロゲン化アルキル系溶媒が挙げられる。中でも、ポリイミド樹脂等の溶解性に優れ、かつ低沸点でありフィルム作製時の残存溶媒の除去が容易であることから、ケトン系溶媒およびハロゲン化アルキル系溶媒が好ましい。

[0064] 樹脂溶液を支持体上に塗布する方法としては、バーコーターやコンマコーター等を用いた公知の方法を適用できる。支持体としては、ガラス基板、ＳＵＳ等の金属基板、金属ドラム、金属ベルト、プラスチックフィルム等を使用できる。

[0065] 溶媒の乾燥時には加熱を行うことが好ましい。加熱温度は、溶媒が除去でき、かつ得られるフィルムの着色を抑制できる温度であれば特に制限されず、室温～２５０℃程度で適宜に設定され、５０℃～２２０℃が好ましい。加熱温度は段階的に上昇させてもよい。溶媒の除去効率を高めるために、ある程度乾燥が進んだ後に、支持体から樹脂膜を剥離して乾燥を行ってもよい。

乾燥は、大気雰囲気下や窒素雰囲気下で行い得る。溶媒の除去を促進するために、減圧下で加熱を行ってもよい。

[0066] 樹脂および溶媒に加えて紫外線吸収剤を含む溶液を支持体上に塗布し、溶媒を乾燥除去することにより得られたフィルムは、塗布・乾燥時に支持体と接していた面（支持体面）に紫外線吸収剤が偏在する傾向がある。透明フィルムが厚み方向で紫外線吸収剤の含有量（濃度）に分布を有している場合、紫外線吸収剤の濃度が相対的に高い側の面から紫外線を照射すると、照射面の近傍でより多くの紫外線が吸収されるため、フィルムの厚み方向の内部、および照射面の反対側の面に到達する紫外線の量が小さく、紫外線による樹脂の劣化が抑制される。そのため、透明フィルムが厚み方向で紫外線吸収剤の濃度分布を有している場合は、紫外線吸収剤の濃度が相対的に高い側の面（塗布・乾燥時の支持体側の面）から紫外線を照射した際の耐光性が、紫外線吸収剤の濃度が相対的に低い側の面（塗布・乾燥時の空気面）から紫外線を照射した際の耐光性よりも良好となる（後述のΔＹＩが小さくなる）傾向がある。

[0067] フィルムの機械強度向上等を目的として、一方向または複数の方向に延伸を行ってもよい。フィルムを延伸するとポリマー鎖が延伸方向に配向するため、フィルムの面内方向の強度が向上し、フィルムの割れやクラックの発生が抑制される傾向がある。

[0068] 他の樹脂（ポリイミド系樹脂以外の樹脂）の一例であるアクリル系樹脂のフィルムは、靭性が低い場合があるが、ポリイミド系樹脂とアクリル系樹脂との相溶系を採用することにより、フィルムの強度が向上する場合がある。また、ポリイミド系樹脂とアクリル系樹脂との相溶系のフィルムを延伸すると、延伸方向の引張弾性率が大きくなり、これに伴って耐屈曲性が向上する傾向がある。

[0069] 例えば、折り畳み可能な表示装置（フォルダブルディスプレイ）のカバーウィンドウや基板材料として用いられるフィルムは、同一箇所で折り曲げ軸に沿って折り曲げが繰り返されるため、折り曲げ軸と直交する方向の機械強

度が高いことが求められる。そのため、フィルムの延伸方向が折り曲げ軸と直交するように配置することにより、折り曲げを繰り返しても、折り曲げ箇所でのフィルムの割れやクラックが生じ難く、折り曲げ耐性の高いデバイスを提供できる。

[0070] フィルムの延伸条件は特に限定されない。例えば、延伸温度は、フィルムのガラス転移温度±４０℃程度であり、１２０～３００℃、１５０～２５０℃または１８０～２３０℃程度であってもよい。延伸倍率は、１～２００％程度であり、５～１５０％、１０～１２０％、２０～１００％であってもよい。延伸倍率が大きいほど、延伸方向の引張弾性率が大きくなる傾向がある。一方、延伸倍率が過度に大きい場合は、延伸方向と直交する方向の機械強度が低下する傾向があり、フィルムのハンドリング性が低下する場合がある。

[0071] 面内の任意の方向における強度を高める観点から、フィルムを二軸延伸してもよい。二軸延伸は同時二軸延伸でもよく、逐次二軸延伸でもよい。二軸延伸では、一方向の延伸倍率と、その直交方向の延伸倍率とが、同一でもよく異なっていてもよい。延伸倍率に差を設けると、延伸倍率が大きい方向の機械強度が相対的に大きくなる傾向がある。延伸倍率に異方性がある二軸延伸フィルムをフォルダブルデバイスに使用する場合は、延伸倍率が大きい方向を折り曲げ軸と直交するように配置することが好ましい。

[0072] 透明フィルムの厚みは特に限定されず、用途に応じて適宜設定すればよい。透明フィルムの厚みは、例えば５～３００μｍである。自己支持性と可撓性とを両立し、かつ透明性の高いフィルムとする観点から、透明フィルムの厚みは２０～１００μｍが好ましく、２５～８０μｍ、３０～７０μｍまたは３５～６５μｍであってもよい。ディスプレイのカバーウィンドウ用途としてのフィルムの厚みは、２０μｍ以上が好ましい。フィルムを延伸する場合は、延伸後の厚みが上記範囲であることが好ましい。

[0073] 透明フィルムは、示唆走査熱量測定（ＤＳＣ）および／または動的粘弾性測定（ＤＭＡ）において単一のガラス転移温度を有することが好ましい。透

明フィルムに含まれるポリイミド系樹脂と他の樹脂が相溶性を示す場合は、単一のガラス転移温度を示す。

[0074] 透明フィルムのヘイズは、１％以下が好ましく、０．７％以下がより好ましく、０．５％以下がさらに好ましい。上記の様に、アクリル系樹脂は、ポリイミド系樹脂と高い相溶性を示す。そのため、ポリイミド系樹脂と他の樹脂としてのアクリル系樹脂を含むフィルムは、ヘイズが低く、高い透明性を有する。

[0075] 透明フィルムの全光線透過率は、９０．３％以上が好ましく、９０．５％以上がより好ましく、９１．０％以上または９１．５％以上であってもよい。全光線透過率が高いほど、ディスプレイの白輝度が高く、視認性に優れる傾向がある。

[0076] 透明フィルムの黄色度（ＹＩ）は、３．０以下が好ましく、２．０以下がより好ましく、１．０以下であってもよい。ポリイミド系樹脂を含むフィルムのＹＩは、一般に０より大きい。ＹＩが小さいほど黄色味を帯びた着色が少なく、視認性に優れる傾向がある。

[0077] 上記のように、ポリイミド系樹脂と他の樹脂との混合樹脂系を採用することにより、ポリイミド系樹脂を単独で用いる場合に比べて、光吸収（特に可視光短波長域の光吸収）が低減するため、全光線透過率が高くＹＩが小さい透明フィルムが得られる。また、ポリイミド系樹脂と他の樹脂との混合樹脂系は、ポリイミド系樹脂単独の場合に比べて耐光性が高いため、紫外線吸収剤の配合量を低減可能である。紫外線吸収剤の含有量が小さいほど、可視光短波長域の光吸収が小さく、透明フィルムのＹＩが小さくなる傾向がある。

[0078] 透明フィルムは、カーボンアーク光源により、照射強度５００Ｗ／ｍ^2、ブラックパネル温度６３℃の条件で、紫外線を４８時間照射した際のＹＩの増加量ΔＹＩが、５．０以下であることが好ましい。透明フィルムのΔＹＩは、４．０以下がより好ましく、２．０以下がさらに好ましく、１．０以下が特に好ましい。

[0079] 紫外線照射によるＹＩの増加は、主にポリイミド系樹脂の光劣化に起因す

る。そのため、ポリイミド系樹脂と他の樹脂との混合樹脂系では、ポリイミド系樹脂の比率が小さいほど、ＹＩが小さく透明性に優れ、かつΔＹＩが小さく耐光性に優れる傾向がある。透明フィルムが紫外線吸収剤を含む場合は、紫外線吸収剤が紫外線を吸収するために、ポリイミド系樹脂が吸収する紫外線の量が低減し、ΔＹＩが小さくなる傾向がある。

[0080] 前述のように、透明フィルムに含まれる紫外線吸収剤の含有量が多いほど、耐光性が向上し、ΔＹＩが小さくなる傾向があるが、紫外線吸収剤の含有量の増大に伴って、透明フィルムのＹＩ（紫外線を照射する前の黄色度ＹＩ。）が大きくなる傾向がある。透明フィルムが厚み方向で紫外線吸収剤の濃度分布を有している場合は、紫外線吸収剤の濃度が相対的に高い側の面から紫外線を照射した際のΔＹＩが、紫外線吸収剤の濃度が相対的に低い側の面から紫外線を照射した際のΔＹＩよりも小さくなる傾向がある。

[0081] 透明フィルムの屈折率は１．６０以下が好ましい。透明フィルムの屈折率は、１．５８以下がより好ましく、１．５６以下がさらに好ましく、１．５４以下が特に好ましく、１．５２以下であってもよい。樹脂成分としてポリイミド系樹脂のみを含むフィルムの屈折率は一般に１．６０より高く、空気界面や他の部材との界面との屈折率差による光の反射が多い（反射率が高い）ため、光透過率が小さい。ポリイミド系樹脂と他の樹脂の混合樹脂系は、ポリイミド系樹脂単独の場合よりも低屈折率が低いため、界面での光反射が低減され、全光線透過率が高くなる。特に、アクリル系樹脂は屈折率が低いため、他の樹脂としてアクリル系樹脂を用いると、透明フィルムが低屈折率化され、全光線透過率が高くなる傾向がある。ポリイミド系樹脂とアクリル系樹脂等の低屈折率樹脂との混合樹脂系を採用することにより、シリカ等の低屈折粒子を用いることなく（または低含有量で）、透明フィルムの屈折率を１．６０以下に調整し、全光線透過率を高めることが可能となる。

[0082] 延伸フィルムは、延伸方向（ポリマー鎖の配向方向）の屈折率が大きくなる傾向があるため、透明フィルムが延伸フィルムである場合は、面内に屈折率異方性を有し得る。透明フィルムは、面内の屈折率差（面内の最大の屈折

率と最小の屈折率の差）が、０．０１以上、０．０２以上、０．０３以上または０．０４以上であってもよい。透明フィルムが屈折率異方性を有している場合、面内の最大の屈折率（一般には延伸方向の屈折率）が、上記範囲であることが好ましい。

[0083] 透明フィルムの引張弾性率は、３．０ＧＰａ以上が好ましく、３．５ＧＰａ以上がより好ましく、４．５ＧＰａ以上がさらに好ましく、５．０ＧＰａ以上、５．５ＧＰａ以上または６．０ＧＰａ以上であってもよい。引張弾性率が大きいほど、機械強度に優れる傾向がある。透明フィルムは、引張弾性率が面内で異方性を有していてもよい。透明フィルムが延伸フィルムである場合は、延伸方向の引張弾性率が、延伸方向と直交する方向の引張弾性率よりも大きくなる傾向がある。透明フィルムが二軸延伸フィルムや固定端一軸延伸されたフィルムである場合は、面内の全方向の引張弾性率が延伸前よりも大きくなる場合がある。透明フィルムが引張弾性率の面内異方性を有する場合は、面内の最大の引張弾性率（一般には延伸方向の引張弾性率）が、上記範囲であることが好ましい。

[0084] ［機能層］

＜ブルーイング剤＞

透明フィルム１上に設けられる機能層３はブルーイング剤を含んでいる。ブルーイング剤は、可視光長波長域の光（赤色、橙色、黄色等の光）を吸収し、色調を調整する色素（染料または顔料）である。

[0085] 機能層の加工性等の観点から、ブルーイング剤は耐熱性が高いことが好ましい。ブルーイング剤の１％重量減少温度は、２００℃以上が好ましく、２２０℃以上がより好ましく、２４０℃以上がさらに好ましい。

[0086] ブルーイング剤としては、コバルトブルー、プルシアンブルー等の無機系の顔料；アントラキノン環構造を有するアントラキノン系の化合物；フタロシアニン系の化合物、インディゴ系の化合物、メチン系の化合物等が挙げられる。樹脂や溶媒への溶解性および分散性の観点から、ブルーイング剤としては、アントラキノン系、フタロシアニン系の化合物、インディゴ系の化合

物が好ましく、中でも、耐熱性および耐光性の観点から、アントラキノン系の化合物が特に好ましい。アントラキノン系のブルーイング剤の市販品の例として、有本化学工業社製の「Ｐｌａｓｔ　Ｂｌｕｅ」が挙げられる。ブルーイング剤は１種のみを用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0087] 前述のように、ポリイミドは可視光短波長域に光吸収があるため、ポリイミド系樹脂を含むフィルムはわずかに黄色く着色しており、一般にＹＩは０より大きい。透明フィルム１上にブルーイング剤を含む機能層３を設けることにより、可視光長波長域の光吸収が増大するため、積層体１１の透過光および反射光のＹＩが低減し、色相がニュートラル化される。

[0088] 一方、ブルーイング剤は可視光長波長域の光を吸収するため、ブルーイング剤の量が多いほど、全光線透過率が低減する傾向がある。前述のように、透明フィルム１は、ポリイミド系樹脂と他の樹脂の混合樹脂フィルムであり、ポリイミド系樹脂単独のフィルムに比べて着色が少ない（ＹＩが小さい）。そのため、色相をニュートラル化する（ＹＩを０に近付ける）ために要するブルーイング剤の量が少なく、全光線透過率の低下を抑制し、ディスプレイの視認性を向上できる。

[0089] ブルーイング剤は、透明フィルムに添加することもできるが、ポリイミド系樹脂を含むフィルムの製造工程は、焼成（ポリイミドのイミド化）や溶媒の乾燥等において、ブルーイング剤の耐熱温度よりも高温の加熱を必要とする場合がある。また、樹脂の組成や溶媒の種類によっては、ブルーイング剤の溶解性や樹脂との相溶性・分散性が不足するために、透明フィルムへのブルーイング剤の適用が困難な場合がある。透明フィルム１上に設けられる機能層３がブルーイング剤を含むことにより、透明フィルムへのブルーイング剤の配合が困難な場合でも、着色の低減を実現できる。

[0090] 機能層３は、好ましくは、樹脂マトリクス中にブルーイング剤が分散または相溶したものである。機能層の樹脂材料は、機能層に付加する機能等に応じて選択すればよい。機能層３の厚みおよび機能層３に含まれるブルーイン

グ剤の量は、透明フィルム１のＹＩや積層体１１に要求される色相等に応じて設定すればよく、機能層３に含まれるブルーイング剤の量が多く、機能層の厚みが大きいほど、積層体のＹＩが小さくなる傾向がある。

[0091] 機能層の厚みは、例えば、０．１～５００μｍであり、１～１００μｍが好ましく、３～５０μｍ、５～４０μｍ、または１０～３０μｍであってもよい。機能層に含まれるブルーイング剤の量（濃度）は、０．１ｐｐｍ以上が好ましく、１ｐｐｍ以上がより好ましく、１０ｐｐｍ以上がより好ましく、２０ｐｐｍ以上がさらに好ましく、１００ｐｐｍ以上が特に好ましい。ブルーイング剤の量が過度に多い場合は、積層体の全光線透過率が低下するとともに、ＹＩが過度に低下して透過光および反射光が青色に着色して視認される場合がある。そのため、機能層に含まれるブルーイング剤の量は、１０００ｐｐｍ以下が好ましく、５００ｐｐｍ以下がより好ましく、３００ｐｐｍ以下がさらに好ましく、２５０ｐｐｍ以下が特に好ましい。

[0092] 積層体の全体に対するブルーイング剤の濃度をＡ（ｐｐｍ）、積層体の全ての層の合計厚みをＢ（μｍ）とした場合、ＡとＢの積（Ａ×Ｂ）の値は、５０００以下が好ましく、３０００以下がより好ましく、２５００以下がさらに好ましく、１５００以下であってもよい。Ａ×Ｂが上記の範囲内であることにより、全光線透過率を高く保持できる。ブルーイング剤の濃度Ａは、積層体の全質量に対する積層体に含まれるブルーイング剤の総量の比であり、機能層３に加えて透明フィルム１がブルーイング剤を含む場合は、透明フィルム１に含まれるブルーイング剤の量も含めて濃度Ａを算出する。

[0093] ＜機能層の樹脂成分＞

機能層３は、色相調整層としての機能に加えて、透明フィルムに機能を付加するものであってもよい。機能層が樹脂マトリクス中にブルーイング剤を含む場合は、樹脂成分の組成を調整することにより、機能層に種々の機能を付加できる。機能層３は、例えば、ハードコート層、紫外線吸収層、粘着層、屈折率調整層、易接着層等であってもよい。

[0094] 本発明の一実施形態において、機能層３は、硬化性樹脂の硬化物を含むハ

ードコート層である。透明フィルム１の主面に、機能層３としてブルーイング剤を含むハードコート層が設けられていることにより、着色を低減できるとともに、耐擦傷性および硬度を付与できる。

[0095] ハードコート層を構成する硬化性樹脂材料は、傷の発生を防止する機能を有していれば特に限定されず、ポリエステル系、アクリル系、ウレタン系、アミド系、シロキサン系、エポキシ系樹脂等が挙げられる。中でも、アクリル系ハードコート樹脂組成物の硬化物であるアクリル系ハードコート層、またはシロキサン系ハードコート樹脂組成物の硬化物であるシロキサン系ハードコート層が、傷の発生防止の観点から好ましい。

[0096]（アクリル系ハードコート材料）

アクリル系のハードコート材料は、硬化性樹脂成分として、（メタ）アクリロイル基を分子内に有するモノマーまたはオリゴマーを含む。アクリル系のモノマーまたはオリゴマーの分子量は、例えば２００～１００００程度である。アクリル系のハードコート材料は、（メタ）アクリロイル基を有するモノマーまたはオリゴマーを複数種組み合わせることにより、硬度、耐擦傷性、屈曲耐性、光学特性等を制御できる。光ラジカル重合による硬化性の観点から、ハードコート材料は、アクリロイル基を有するものが好ましい。

[0097] （メタ）アクリロイル基を有するオリゴマーの具体例としては、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート等が挙げられる。オリゴマーは、１分子中に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有していてもよい。オリゴマーの分子量は１００００以下が好ましい。

[0098] アクリル系モノマーの例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸－２－エチルヘキシル等の１個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，３－ブチレングリコールジ（メタ）

アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート等の１分子中に２個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物；グリセリントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の１分子中に３個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物が挙げられる。

[0099] ハードコート層の耐擦傷性を高める観点から、アクリル系のハードコート材料は、３官能以上の多官能（メタ）アクリレートを含むことが好ましい。多官能（メタ）アクリレートの（メタ）アクリロイル基の官能基当量、すなわち、（メタ）アクリロイル基１個あたりの分子量は、８０～１５０ｇ／ｅｑが好ましい。上記の例示の多官能（メタ）アクリレートの中では、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートが特に好ましい。

[0100] （シロキサン系ハードコート材料）

シロキサン系ハードコート材料は、硬化性樹脂成分として、シロキサン結合を有する硬化性化合物を含む。傷に対する耐性の観点から、シロキサン系の硬化性化合物は、重合性官能基としてエポキシ基を有するものが好ましく、中でも、脂環式エポキシ基を含むポリオルガノシロキサン化合物が好ましい。このようなシロキサン系のハードコート材料は、ＷＯ２０１４／２０４０１０号、ＷＯ２０１８／０９６７２９号、ＷＯ２０２０／０４０２０９号等に開示されており、これらの記載を参照・援用できる。

[0101] 重合性官能基として脂環式エポキシ基を有するシロキサン系のハードコート材料は、硬化時の硬化収縮が小さいため、ハードコート層の厚みを大きくしてもカールやクラックが生じ難い。

[0102] 脂環式エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン化合物は、一般式（１）で表されるシラン化合物の縮合により得られる。

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

[0103] 一般式（１）において、Ｒ^{1}は水素原子または炭素数１～１０のアルキル基である。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、エチルヘキシル基等が挙げられる。

[0104] 一般式（１）で表されるシラン化合物は、一分子中に２個または３個の（－ＯＲ^1）を有する。Ｓｉ－ＯＲ^{1}が加水分解性を有するため、シラン化合物の縮合によりポリオルガノシロキサン化合物が得られる。加水分解性の観点から、Ｒ^{1}の炭素数は３以下が好ましく、Ｒ^{1}がメチル基であることが特に好ましい。

[0105] 一般式（１）において、Ｒ^{2}は水素原子、または炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～２５のアリール基および炭素数７～１２のアラルキル基からなる群から選択される１価の炭化水素基である。炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、エチルヘキシル基、ベンジル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、フェネチル基等が挙げられる。

[0106] 一般式（１）において、ｘは２または３であり、ｘ＝３の場合（すなわち、Ｓｉ原子に３つのアルコキシ基（またはヒドロキシ基）－ＯＲ^{1}が結合している場合）、シラン化合物はＲ^{2}を有さない。網目状のポリオルガノシロキサン化合物の形成、およびポリオルガノシロキサン化合物に含まれるエポキシ基の数を大きくして硬化膜の硬度を高める観点から、一般式（１）において、ｘ＝３であることが好ましい。ｘ＝２のシラン化合物と、ｘ＝３のシラン化合物を併用してもよい。また、縮合により得られるポリオルガノシロキサン化合物の分子量の調整等を目的として、ｘが２または３であるシラン化合物に加えて、ｘが１であるシラン化合物を用いてもよい。

[0107] 一般式（１）において、Ｙは脂環式エポキシ基を含む１価の有機基である

。Ｙの例としては、脂環式エポキシ基、脂環式エポキシ基を置換基として有するアルキル基、脂環式エポキシ基を置換基として有するアルキレングリコール基等が挙げられる。耐熱性や屈曲耐性の観点から、脂環式エポキシ基を置換基として有するアルキル基が好ましい。

[0108] 脂環式エポキシ基を置換基として有するアルキル基の具体例としては、（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチル基、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル基、３－（３，４－エポキシシクロヘキシル）プロピル基、４－（３，４－エポキシシクロヘキシル）ブチル基、５－（３，４－エポキシシクロヘキシル）ペンチル基、６－（３，４－エポキシシクロヘキシル）ヘキシル基、７－（３，４－エポキシシクロヘキシル）ヘプチル基、８－（３，４－エポキシシクロヘキシル）オクチル基、９－（３，４－エポキシシクロヘキシル）ノニル基、１０－（３，４－エポキシシクロヘキシル）デシル基、１１－（３，４－エポキシシクロヘキシル）ウンデシル基、１２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）ドデシル基等が挙げられる。

[0109] 一般式（１）で表されるシラン化合物の具体例としては、（３，４－エポキシシクロヘキシル）トリメトキシシラン、（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチルジメトキシシラン、（３，４－エポキシシクロヘキシル）ジメチルメトキシシラン、（３，４－エポキシシクロヘキシル）トリエトキシシラン、（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチルジエトキシシラン、（３，４－エポキシシクロヘキシル）ジメチルエトキシシラン、｛（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチル｝トリメトキシシラン、｛（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチル｝メチルジメトキシシラン、｛（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチル｝ジメチルメトキシシラン、｛（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチル｝トリエトキシシラン、｛（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチル｝メチルジエトキシシラン、｛（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチル｝ジメチルエトキシシラン、｛２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル｝トリメトキシシラン、｛２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル｝メチルジメトキシシラン、｛２－（３，４－エ

ポキシシクロヘキシル）エチル｝ジメチルメトキシシラン、｛２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル｝トリエトキシシラン、｛２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル｝メチルジエトキシシラン、｛２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル｝ジメチルエトキシシラン等が挙げられる。これらの中でも、縮合反応の容易性や硬化物の硬度の観点から２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランが好ましい。

[0110] シラン化合物の縮合物としてのポリオルガノシロキサン化合物は、一般式（１）のシラン化合物と、他のシラン化合物との縮合物であってもよい。他のシラン化合物、すなわち脂環式エポキシ基を含まないシラン化合物の例として、一般式（２）で表されるシラン化合物が挙げられる。

$$R^3-(Si(OR^1)_xR^2_{3-x}) \quad (2)$$

[0111] 一般式（２）において、R^1、R^2およびxは、一般式（１）と同様である。一般式（２）において、R^3は脂環式エポキシ基を含まない１価の有機基である。R^3の例として、置換もしくは無置換の二重結合を含有する基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基を含有する基、置換もしくは無置換の芳香環を含有する基、置換もしくは無置換のアルキル基、グリシジル基を有する基、オキセタニル基を有する基、水素原子が挙げられる。これらの中でも、一般式（１）で表されるシラン化合物との反応性や、透明フィルムとの密着性、ハードコート層の硬度の観点から、グリシジル基を有する基が好ましい場合がある。

[0112] 上記のシラン化合物を水と反応させることにより、シラン化合物のＳｉ－OR^1部分が加水分解し、加水分解物が縮合することによりＳｉ－Ｏ－Ｓｉ結合が形成されて、脂環式エポキシ基を有するシラン化合物の縮合物（ポリオルガノシロキサン化合物）が生成する。

[0113] 硬化膜（ハードコート層）の硬度を高める観点から、ポリオルガノシロキサン化合物の重量平均分子量は５００以上が好ましい。また、揮発を抑制する観点からも、ポリオルガノシロキサン化合物の重量平均分子量は５００以

上が好ましい。一方、分子量が過度に大きいと、組成物中の他の成分との相溶性の低下等に起因して白濁が生じる場合がある。そのため、ポリオルガノシロキサン化合物の重量平均分子量は２００００以下が好ましい。

[0114]（重合開始剤）

ハードコート組成物は、上記の硬化性樹脂成分に加えて、重合開始剤を含むことが好ましい。重合開始剤としては、光重合開始剤が好ましい。硬化性樹脂成分として（メタ）アクリロイル基を有する化合物を含むアクリル系のハードコート組成物は、光によってラジカルを発生させる光ラジカル重合開始剤を含むことが好ましい。硬化性樹脂成分としてエポキシ基を有するポリオルガノシロキサン化合物を含むシロキサン系のハードコート組成物は、光によって酸を発生させる光酸発生剤（光カチオン重合開始剤）を含むことが好ましい。

[0115]（ハードコート組成物の添加剤）

ハードコート層を形成するためのハードコート組成物は、硬化性樹脂成分および重合開始剤に加えて、溶媒や各種の添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、フッ素系またはシリコーン系等のレベリング剤、増感剤、反応性希釈剤、微粒子、充填剤、分散剤、可塑剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、酸化防止剤、着色剤、粘度調整剤等が挙げられる。

[0116]（ハードコート層の形成）

透明フィルム１上にブルーイング剤を含むハードコート組成物を塗布し、必要に応じて溶媒を乾燥除去した後、硬化することにより、機能層３としてのハードコート層が形成される。ハードコート組成物を塗布する方法としては、バーコート、グラビアコート、コンマコート等のロールコート、スロットダイコート、ファウンテンダイコート等のダイコート、スピンコート、スプレーコート、ディップコート等が挙げられる。硬化性樹脂組成物を塗布する前に、透明フィルム１の表面に、コロナ処理やプラズマ処理等の表面処理を行ってもよい。また、透明フィルム１の表面に易接着層等を設けてもよい。

[0117] ハードコート組成物への活性エネルギー線の照射または加熱により、光重合開始剤から酸やラジカル等の活性種が生成し、ハードコート組成物の硬化性樹脂成分が硬化する。硬化反応性の観点からは、硬化性樹脂組成物が光重合開始剤を含有し、活性エネルギー線の照射により硬化を行うことが好ましい。光硬化の際に照射する活性エネルギー線としては、可視光線、紫外線、赤外線、Ｘ線、α線、β線、γ線、電子線等が挙げられる。

[0118] 機能層３がハードコート層である場合、ハードコート層の厚みは、１～５０μｍであり、３～４０μｍが好ましく、５～３０μｍ、または１０～２５μｍであってもよい。ハードコート層の厚みが大きいほど、鉛筆硬度が高く、耐擦傷性が向上する傾向がある。一方、ハードコート層の厚みが過度に大きい場合は、耐屈曲性が低下する傾向がある。

[0119] 前述のように、機能層は、透明フィルムの一方の面にのみ設けてもよく、透明フィルムの両面に設けてもよい。透明フィルム１が紫外線吸収剤を含み、厚み方向で紫外線吸収剤の濃度分布を有している場合は、紫外線吸収剤の濃度が相対的に高い側の面に機能層３を設けることにより、積層体１１に機能層３側から紫外線を照射した際の透明フィルム１の光劣化が抑制され、耐光性が向上する傾向がある。

[0120] 積層体１１の厚み（透明フィルム１の厚みと機能層３の厚みとの合計）は、特に限定されないが、１０μｍ以上が好ましく、３０μｍ以上がより好ましく、４０μｍ以上がさらに好ましく、２００μｍ以下が好ましく、１００μｍ以下がより好ましく、８０μｍ以下がさらに好ましく、６０μｍ以下が特に好ましい。

[0121] ［積層体の特性］

前述のように、透明フィルム１上に機能層３を備える積層体は、全光線透過率が９０．３％以上であり、黄色度（ＹＩ）が－１．０以上１．０以下である。全光線透過率が高いことによりディスプレイの白輝度を向上可能であり、ＹＩが０に近いことにより色相がニュートラル化する。積層体の全光線透過率は９０．５％以上がより好ましく、９１．０％以上がより好ましい。

積層体のＹＩは－０．６～０．８がより好ましく、－０．５～０．５がさらに好ましい。

[0122] ポリイミド系樹脂フィルムは、わずかに黄色に着色しているが、アクリル系樹脂等との混合樹脂系を採用することにより、ポリイミド系樹脂による光吸収が低減するため、着色を低減し、全光線透過率を高めることが可能となる。一般に、ポリイミド系樹脂は屈折率が高く、空気との界面および機能層との界面での反射率が高いのに対して、混合樹脂系を採用することにより、屈折率が低下し、反射率が小さくなるため、全光線透過率が高められる。

[0123] ポリイミド系樹脂と他の樹脂との混合樹脂系のフィルムは、ポリイミド系樹脂単独のフィルムに比べてＹＩが小さいものの、依然としてわずかに黄色に着色しており、ＹＩは一般に０より大きく、ＹＩが１．０より大きい場合がある。透明フィルム１上にブルーイング剤を含む機能層３を設けることにより、積層体１１のＹＩを、透明フィルム１のＹＩよりも低い値に調整できる。混合樹脂系の透明フィルム１のＹＩは、ポリイミド系樹脂単独のフィルムのＹＩよりも低いため、少量のブルーイング剤により、ＹＩを０に近付ける（１．０以下に調整する）ことが可能であり、ブルーイング剤の光吸収に起因する全光線透過率の低下を抑制できる。

[0124] 機能層３にブルーイング剤を含めることにより、透明フィルム１がブルーイング剤を含まない場合でも、積層体１１のＹＩを低減できる。そのため、樹脂マトリクスとの相溶性や分散性の観点や、耐熱性の観点から、透明フィルム１にブルーイング剤を配合することが困難な場合であっても、ＹＩが低く全光線透過率が高い積層体を提供できる。

[0125] 積層体のヘイズは、１％以下が好ましく、０．７％以下がより好ましく、０．５％以下がさらに好ましい。透明フィルムの樹脂材料として、ポリイミド系樹脂と相溶性を有する樹脂を用いることにより、ヘイズを低減できる。なお、ポリイミド系樹脂と他の樹脂は必ずしも完全相溶である必要はなく、光学特性に影響を与えない程度に小さなミクロ相分離構造を有していてもよい。

[0126] 積層体に、カーボンアーク光源により、照射強度５００Ｗ／ｍ^2、ブラックパネル温度６３℃の条件で、紫外線を４８時間照射した際のＹＩの増加量ΔＹＩは、５．０以下が好ましく、４．０以下がより好ましく、２．０以下がさらに好ましく、１．０以下が特に好ましい。透明フィルム１と機能層３との積層体における紫外線照射時のＹＩの増大は、大半が、透明フィルム１に含まれる樹脂の光劣化に起因するものであり、透明フィルム１のΔＹＩと積層体１１のΔＹＩは略等しい。透明フィルムにおけるポリイミド系樹脂の比率が小さく、紫外線吸収剤の量が多いほど、ΔＹＩが小さくなる傾向がある。

[0127] 機能層３がハードコート層である場合、積層体１１の機能層３形成面の鉛筆硬度は、３Ｈ以上が好ましく、４Ｈ以上がより好ましく、５Ｈ以上または６Ｈ以上であってもよい。鉛筆硬度が高いほど、外力による傷や凹みが生じ難い。鉛筆硬度が高いほど耐擦傷性に優れ、ディスプレイの最表面に配置されるカバーウィンドウ等の用途にも好適に使用できる。積層体がフレキシブルディスプレイの材料として用いられる場合、積層体は、耐屈曲性に優れ、半径１．５ｍｍで１０万回以上の繰り返し曲げが可能であることが好ましい。

[0128] 透明フィルム１上に機能層３を備える積層体１１は、全光線透過率が高く、着色が少ないことから、ディスプレイ材料として使用可能であり、画像表示パネルの表面に設けられるカバーウィンドウや、ディスプレイ用透明基板、タッチパネル用透明基板等として利用できる。特に、機能層３がハードコート層である場合、優れた耐擦傷性を有することから、カバーウィンドウ材料として好適に使用できる。

実施例

[0129] 以下、実施例および比較例に基づき、本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。以下では、塗布時の流れ方向をＭＤ方向、ＭＤ方向と直交する方向をＴＤ方向とした。

[0130] ［ポリイミド樹脂の調製］

セパラブルフラスコにジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）を投入し、窒素雰囲気下で撹拌した。そこに、表１に示す比率（モル％）で、ジアミンおよびテトラカルボン酸二無水物を投入し、窒素雰囲気下にて５～１０時間撹拌して反応させ、固形分濃度１８重量％のポリアミド酸溶液を得た。

[0131] ポリアミド酸溶液１００ｇに、イミド化触媒としてピリジン５．５ｇを添加し、完全に分散させた後、無水酢酸８ｇを添加し、９０℃で３時間撹拌した。室温まで冷却した後、溶液を撹拌しながら、２－プロピルアルコール（ＩＰＡ）１００ｇを、２～３滴／秒の速度で投入し、ポリイミドを析出させた。さらにＩＰＡ１５０ｇを添加し、約３０分撹拌後、桐山ロートを使用して吸引ろ過を行った。得られた固体をＩＰＡで洗浄した後、１２０℃に設定した真空オーブンで１２時間乾燥させて、ポリイミド樹脂１，２（ＰＩ１，ＰＩ２）を得た。

[0132] 表１において、化合物は以下の略称により記載している。

＜テトラカルボン酸二無水物＞

ＣＢＤＡ：１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

６ＦＤＡ：２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン二無水物

ＴＡＨＭＢＰ：ビス（１，３－ジオキソ－１，３－ジヒドロイソベンゾフラン－５－カルボン酸）－２，２’，３，３’，５，５’－ヘキサメチルビフェニル－４，４’ジイル

ＯＤＰＡ：４，４’－オキシジフタル酸二無水物

＜ジアミン＞

ＴＦＭＢ：２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン

ＤＤＳ：３，３’－ジアミノジフェニルスルホン

[0133]

[表1]

	酸二無水物				ジアミン	
	CBDA	6FDA	TAHMBP	ODPA	TFMB	DDS
PI 1	30	70	-	-	100	-
PI 2	30	-	50	20	90	10

[0134] ［透明フィルムの作製］

＜フィルム１＞

ポリイミド樹脂１（ＰＩ１）と、市販のアクリル系樹脂（クラレ製「パラペットＧ」；メタクリル酸メチル／アクリル酸メチル（モノマー比８７／１３）の共重合体、ガラス転移温度１０９℃、酸価０．０ｍｍｏｌ／ｇ；以下「アクリル樹脂」と記載）を、５５：４５の重量比で塩化メチレンに溶解させ、固形分濃度１１重量％の溶液を調製し、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（ＡＤＥＫＡ製「アデカスタブＬＡ－３１ＲＧ」）を、樹脂の固形分の合計１００重量部に対して５．６重量部添加し、撹拌した。この溶液を無アルカリガラス板上に塗布し、６０℃で１５分、９０℃で１５分、１２０℃で１５分、１５０℃で１５分、１８０℃で１５分、大気雰囲気下で加熱乾燥した。その後、無アルカリガラス板からフィルムを剥離した。以下では、フィルムの塗布・乾燥の際に、無アルカリガラス板に接していた面を「支持体面」と記載する場合がある。

[0135] 得られたフィルムを、加熱オーブン付きの延伸機を用いて、温度２１５℃で、ＭＤ方向を延伸方向として延伸倍率１２０％（延伸前のフィルムに対してＭＤの長さが２．２０倍）で固定端一軸延伸を行い、厚み５０μｍのフィルム１を得た。

[0136] ＜フィルム２＞

ポリイミド樹脂１とアクリル樹脂を、５５：４５の重量比で塩化メチレンに溶解させた固形分濃度１１重量％の溶液に、樹脂の固形分の合計１００重量部に対して、トリアジン系紫外線吸収剤を５．６重量部、アントラキノン系ブルーイング剤（有本化学工業製「Ｐｌａｓｔ　Ｂｌｕｅ８５９０」）を０

．００２重量部添加し、撹拌した。この溶液を用い、フィルム１の作製と同様に、塗布、乾燥および延伸を行い、厚み５０μｍのフィルム２を得た。

[0137] ＜フィルム３＞

ポリイミド樹脂２（ＰＩ２）を塩化メチレンに溶解させ、固形分濃度１０重量％の溶液を調製し、トリアジン系の紫外線吸収剤（ＢＡＳＦ製「Ｔｉｎｕｖｉｎ４７７」）を、樹脂の固形分の１００重量部に対して２．０重量部添加し、撹拌した。この溶液を無アルカリガラス板上に塗布し、４０℃で６０分、８０℃で３０分、１５０℃で３０分、１７０℃で３０分、２００℃で６０分、大気雰囲気下で加熱乾燥して、厚み５０μｍのフィルム３を得た。

[0138] ［ハードコート組成物の調製］

＜アクリル系ハードコート組成物＞

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（東亜合成製「アロニックスＭ－４０３」）１００重量部に、２重量部の光ラジカル重合開始剤（ＩＧＭ Ｒｅｓｉｎｓ製「Ｏｍｎｉｒａｄ１８４」）、０．２５重量部のポリエーテル変性シリコーン系レベリング剤（ＢＹＫ製「ＢＹＫ－３００」）、および表２に示す量のアントラキノン系ブルーイング剤（有本化学工業製「Ｐｌａｓｔ Ｂｌｕｅ８５９０」）を添加し、希釈溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルを添加して、固形分濃度５０重量％のアクリル系ハードコート組成物を得た。

[0139] ＜シロキサン系ハードコート組成物＞

温度計、撹拌装置、還流冷却管を取り付けた反応容器に、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ製「ＳＩＬＱＵＥＳＴ Ａ－１８６」）６６．５ｇ（２７０ｍｍｏｌ）、および１－メトキシ－２－プロパノール（ＰＧＭＥ）１６．５ｇを仕込み、均一に撹拌した。この混合液に、触媒としての塩化マグネシウム０．０３９ｇ（０．４０５ｍｍｏｌ）を、水９．７ｇ（５３９ｍｍｏｌ）とメタノール５．８ｇとの混合液に溶解した溶液を、５分かけて滴下し、均一になるまで撹拌した。その後、８０℃に昇温し、撹拌しながら

６時間重縮合反応を行った。反応終了後、ロータリーエバポレーターにより溶媒および水を留去して、シラン化合物の縮合物（ポリオルガノシロキサン化合物）を得た。

[0140] 東ソー製のＧＰＣ装置「ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ」（カラム：ＴＳＫｇｅｌ　ＧＭＨ$_{XL}$×２本、ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ３０００Ｈ$_{XL}$，ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ２０００Ｈ$_{XL}$）により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は３０００であった。ブルカー製４００ＭＨｚ－ＮＭＲを用いて、重アセトンを溶媒として測定した^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルから算出したエポキシ基の残存率は９５％以上であった。

[0141] 上記のポリオルガノシロキサン化合物１００重量部に、２重量部のスルホニウム系光酸発生剤（サンアプロ製「ＣＰＩ－１０１Ａ」）、０．２５重量部のポリエーテル変性シリコーン系レベリング剤（ＢＹＫ製「ＢＹＫ－３００」）、および表２に示す量のアントラキノン系ブルーイング剤（有本化学工業製「Ｐｌａｓｔ　Ｂｌｕｅ８５９０」）を添加し、希釈溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルを添加して、固形分濃度５０重量％のシロキサン系ハードコート組成物を得た。

[0142] ［ハードコートフィルムの作製］

＜実施例１＞

フィルム１の支持体面上に、ブルーイング剤を含むアクリル系ハードコート組成物を乾燥膜厚が５μｍとなるようにコーターで塗布し、１２０℃で溶媒を除去した。その後、窒素雰囲気下で、高圧水銀ランプを用いて、積算光量が１９５０ｍＪ／ｃｍ^{2}となるように紫外線を照射して、ハードコート樹脂組成物を硬化させ、フィルム１の一方の面に厚み５μｍのアクリル系ハードコート層を備える積層体（ハードコートフィルム）を得た。

[0143] ＜実施例２～４、比較例２～４＞

表２に示す量のブルーイング剤を含むアクリル系ハードコート組成物を用い、乾燥膜厚が１０μｍとなるように塗布厚みを変更したこと以外は実施例１と同様にして、フィルム１の一方の面に厚み１０μｍのアクリル系ハード

コート層を備えるハードコートフィルムを得た。

[0144] ＜実施例５＞

フィルム１に代えてフィルム２を用いたこと以外は実施例２と同様にして、フィルム２の一方の面に厚み１０μｍのアクリル系ハードコート層を備えるハードコートフィルムを得た。

[0145] ＜比較例１＞

フィルム１に代えてフィルム３を用いたこと以外は実施例２と同様にして、フィルム３の一方の面に厚み１０μｍのアクリル系ハードコート層を備えるハードコートフィルムを得た。

[0146] ＜実施例６＞

フィルム１上に、シロキサン系ハードコート組成物を乾燥膜厚が１０μｍとなるようにコーターで塗布し、１２０℃で溶媒を除去した。その後、大気雰囲気下で、高圧水銀ランプを用いて、積算光量が１９５０ｍＪ／ｃｍ^{2}となるように紫外線を照射して、ハードコート樹脂組成物を硬化させ、フィルム１の一方の面に厚み１０μｍのシロキサン系ハードコート層を備えるハードコートフィルムを得た。

[0147] ＜実施例７＞

表２に示す量のブルーイング剤を含むシロキサン系ハードコート組成物を用い、乾燥膜厚が２０μｍとなるように塗布厚みを変更したこと以外は実施例６と同様にして、フィルム１の一方の面に厚み２０μｍのシロキサン系ハードコート層を備えるハードコートフィルムを得た。

[0148] ［透明フィルムおよびハードコートフィルムの評価］

下記の方法により、透明フィルム１～３の引張弾性率、屈折率、全光線透過率および黄色度（ＹＩ）、ならびに実施例および比較例のハードコートフィルムの全光線透過率、黄色度、耐光性および鉛筆硬度を評価した。

[0149] ＜引張弾性率＞

フィルムを幅１０ｍｍの短冊状に切り出し、２３℃／５５％ＲＨで１日静置して調湿した後、島津製作所製の引張試験機「ＡＵＴＯＧＲＡＰＨ　ＡＧ

Ｓ－Ｘ」を用いて、次の条件で引張試験を行い、引張弾性率を算出した。

つかみ具間距離：１００ｍｍ

引張速度：１２．５ｍｍ／分

測定温度：２３℃

[0150] 引張試験は、ＭＤ方向およびＴＤ方向のそれぞれについて実施し、高い方の値をフィルムの引張弾性率とした。フィルム１～３の引張弾性率は、いずれも５．７ＧＰａであった。

[0151] ＜屈折率＞

フィルムを３ｃｍ角に切り出し、位相差測定装置（シンテック製「ＯＰＴＩＰＲＯ　２１－２５５ＭＡ）を用いて配向角を測定し、屈折率が最大となる方向を決定した。延伸フィルムであるフィルム１，２は、延伸方向（ＭＤ）の屈折率が最大であった。プリズムカプラ（メトリコン製「２０１０／Ｍ」）により、屈折率が最大である方向（ＭＤ）およびそれと直交する方向（ＴＤ）の屈折率を測定した。波長４０４ｎｍ、５９４ｎｍおよび８２７ｎｍでの測定値を、Ｃａｕｃｈｙ　ｄｉｓｐｅｒｓｉｏｎ　ｆｉｔｔｉｎｇして得られた波長５８９ｎｍにおける屈折率を、フィルムの屈折率とした。

[0152] ＜全光線透過率＞

スガ試験機製ヘイズメーターＨＺ－Ｖ３を用いて、ＪＩＳ　Ｋ７３６１－１：１９９９に記載の方法により全光線透過率を測定した。測定にはＤ６５光源を用いた。

[0153] ＜黄色度（ＹＩ）＞

スガ試験機株式会社製分光測色計ＳＣ－Ｐを用いて、ＪＩＳ　Ｋ７３７３に従って黄色度を測定した。

[0154] ＜耐光性＞

フェードメーター（スガ試験機製「Ｕ４８ＨＢ」）を用い、紫外線：カーボンアーク灯、放射照度：５００Ｗ／m^2、ブラックパネル温度：６３℃、雨：無しの条件で、ハードコート層形成面側から紫外線を４８時間照射した。紫外線照射後に黄色度YI_1を測定し、紫外線照射前の黄色度YI_0との差Δ

ＹＩ＝ＹＩ$_1$－ＹＩ$_0$を算出した。

[0155] ＜鉛筆硬度＞

ＪＩＳ　Ｋ５６００に従い、７５０ｇの荷重にて、ハードコート層表面の鉛筆硬度を評価した。ＭＤ方向に沿って引っ掻く（鉛筆を移動させる）試験と、ＴＤ方向に沿って引っ掻く試験を行い、硬度が高い方をハードコートフィルムの鉛筆硬度とした。

[0156] 実施例および比較例のハードコートフィルムの構成および評価結果を表２に示す。表２の透明フィルムおよびハードコート層の組成の数値は、樹脂成分の合計を１００とする重量比（重量部）である。

[0157]

[表2]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
透明フィルム	種類		1			2	1			3		1	
	組成	PI 1	55							-		55	
		PI 2	-							100		-	
		アクリル	45							-		45	
		ブルーイング剤	-				0.002	-		-		-	
		紫外線吸収剤	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	2.0		5.6	
	全光線透過率(%)		91.4	91.4	91.4	91.4	91.0	91.4	91.4	88.2		91.4	
	YI		1.8	1.8	1.8	1.8	0.9	1.8	1.8	1.4		1.8	
	屈折率	MD	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.62		1.52	
		TD	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.62		1.56	
ハードコート層	組成	硬化性樹脂	アクリル					シロキサン		アクリル			
		ブルーイング剤	0.02	0.01	0.02	0.025	0.01	0.01	0.005	0.01	-	0.005	0.04
	厚み(μm)		5	10	10	10	10	10	20	10	10	10	10
ハードコートフィルム	全光線透過率(%)		91.0	91.0	90.5	90.3	90.5	91.0	91.0	88.0	91.5	91.2	89.8
	YI		1.0	0.9	0.5	0.1	0.5	0.9	1.0	0.8	1.6	1.3	-0.7
	ΔYI		0.8	0.8	0.9	1.0	0.8	1.2	1.1	4.5	ND	ND	ND
	鉛筆硬度		4H	4H	4H	4H	4H	4H	6H	4H	4H	4H	4H

[0158] 実施例１～７のハードコートフィルムは、全光線透過率が９０．３％以上

であり透明性が高く、ＹＩが１．０以下であり着色が少なく、ΔＹＩが１．２以下であり優れた耐光性を示した。実施例１～７のハードコートフィルムを、ハードコート層が上面となるように白色紙上に載置し、目視にて着色の有無を確認したところ、いずれも白色からの変化はわずかであった。

[0159] ポリイミド単独のフィルム３上に、実施例２と同一のアクリル系ハードコート層を形成した比較例１では、透明フィルムの全光線透過率が低いため、透明性に劣っていた。また、比較例１（フィルム３）では、紫外線吸収剤の量を低減することにより着色を抑制しているため、実施例２等と同等のＹＩを示したが、ポリイミドの量が多く、かつ紫外線吸収剤の量が少ないため、耐光性に劣っており、大きなΔＹＩを示した。

[0160] 実施例２～４と比較例２～４の対比から、ハードコート層に含まれるブルーイング剤の量が多いほどＹＩが小さくなる傾向があることが分かる。また、実施例２と実施例５の対比から、透明フィルムがブルーイング剤を含むことにより、さらにＹＩを低減できることが分かる。

[0161] ハードコート層がブルーイング剤を含まない比較例２、およびハードコート層のブルーイング剤の量が少ない比較例３では、ハードコートフィルムのＹＩが大きく、ハードコートフィルムを白色紙上に載置して目視にて着色の有無を確認したところ、黄色く着色して視認された。ハードコート層のブルーイング剤の量が４００ｐｐｍである比較例４は、全光線透過率が９０％を下回っていた。比較例４のハードコートフィルムを白色紙上に載置して目視にて着色の有無を確認したところ、青く着色して視認された。

[0162] 以上の結果から、透明フィルムとして、ポリイミド系樹脂と他の樹脂（アクリル系樹脂）の混合樹脂フィルムを用いることにより、透明フィルムのＹＩが低減するとともに全光線透過率が高くなり、透明フィルム上にブルーイング剤を含む機能層を設けることにより、ＹＩをさらに低減できることが分かる。

[0163] ポリイミド系樹脂と他の樹脂の混合樹脂系は、ポリイミド系樹脂単独の場合に比べてＹＩが小さいため、ブルーイング剤の使用量を低減できることも

、全光線透過率の向上に寄与している。また、ポリイミド系樹脂と他の樹脂の混合樹脂系は、ポリイミド系樹脂単独の場合に比べてポリイミド系樹脂の比率が低いため、紫外線吸収剤の量が少ない場合でも優れた耐光性を実現可能である。紫外線吸収剤の量が少ないことにより、紫外線吸収剤による可視光短波長域の光吸収を低減できることも、全光線透過率の向上およびＹＩの低減（色相のニュートラル化）に寄与していると考えられる。

請求の範囲

[請求項1] 透明フィルムの主面上に機能層を備える積層体であって、

前記透明フィルムは、ポリイミド系樹脂、およびポリイミド系樹脂以外の樹脂を含み、

前記機能層がブルーイング剤を含み、

全光線透過率が９０．３％以上、黄色度が－１．０以上１．０以下である、積層体。

[請求項2] 前記機能層がハードコート層である、請求項１に記載の積層体。

[請求項3] 前記ハードコート層がアクリル系ハードコート層である、請求項２に記載の積層体。

[請求項4] 前記ハードコート層がシロキサン系ハードコート層である、請求項２に記載の積層体。

[請求項5] 前記ハードコート層における前記ブルーイング剤の含有量が２０ｐｐｍ以上である、請求項２に記載の積層体。

[請求項6] 前記ブルーイング剤が、アントラキノン系化合物である、請求項１～５のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項7] 前記透明フィルムが紫外線吸収剤を含む、請求項１～５のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項8] 前記透明フィルムは、全光線透過率が９０．３％以上、黄色度が０より大きく３．０以下である、請求項１～５のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項9] 前記透明フィルムが、ポリイミド系樹脂およびアクリル系樹脂を含む、請求項１～５のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項10] 前記アクリル系樹脂がメタクリル酸メチルを主成分とするアクリル系樹脂である、請求項９に記載の積層体。

[請求項11] 前記ポリイミド系樹脂は、テトラカルボン酸二無水物由来構造とジアミン由来構造を含み、

前記テトラカルボン酸二無水物として、脂環式テトラカルボン酸二

無水物およびフッ素含有芳香族テトラカルボン酸二無水物を含み、

前記ジアミンとして、フッ素含有ジアミンを含む、

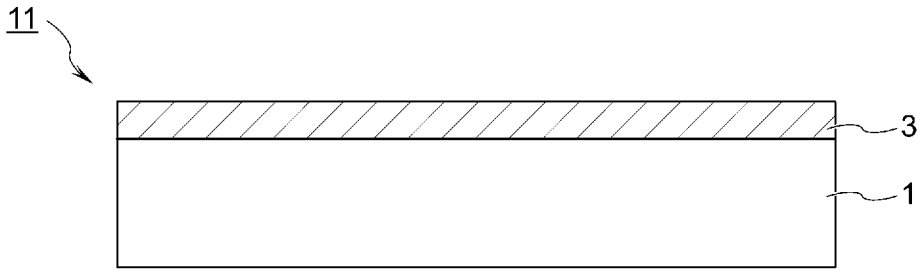
請求項１～５のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項12] 前記透明フィルムの屈折率が１．６０以下である、請求項１～５のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項13] 前記透明フィルムの厚みが２０μｍ以上である、請求項１～５のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項14] 請求項１～５のいずれか１項に記載の積層体を含むディスプレイ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/046495

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 5/18(2006.01)i; ***B32B 27/34***(2006.01)i; ***C08G 73/10***(2006.01)i; ***C08J 7/046***(2020.01)i; ***C08L 79/08***(2006.01)i
FI: C08J5/18 CFG; B32B27/34; C08G73/10; C08J7/046; C08L79/08

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)

C08J5/18; B32B27/34; C08G73/10; C08J7/046; C08L79/08

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2018-123319 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 09 August 2018 (2018-08-09) entire document, particularly, claims, paragraphs [0002]-[0007], [0016], [0032]-[0082], [0114]-[0141]	1-14
Y	KR 10-2016-0097638 A (LG CHEM, LTD.) 18 August 2016 (2016-08-18) entire document, particularly, claims, paragraphs [0002]-[0008], [0015], [0074]-[0080], [0090]-[0097], [0109]	1-14
A	JP 2021-073506 A (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) 13 May 2021 (2021-05-13) entire document, particularly, paragraph [0016]	1-14
A	JP 2016-072246 A (TORAY IND., INC.) 09 May 2016 (2016-05-09) entire document	1-14
A	WO 2018/135433 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 26 July 2018 (2018-07-26) entire document	1-14

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
13 March 2024	**26 March 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/046495

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2020-098337 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 25 June 2020 (2020-06-25) entire document	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/046495

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2018-123319 A	09 August 2018	CN 108373543 A KR 10-2018-0089860 A TW 201833225 A	
KR 10-2016-0097638 A	18 August 2016	(Family: none)	
JP 2021-073506 A	13 May 2021	US 2018/0024592 A1 entire document, particularly, paragraphs [0018]-[0020] KR 10-2018-0010694 A CN 107641348 A TW 201829567 A	
JP 2016-072246 A	09 May 2016	US 2017/0309844 A1 entire document WO 2016/052323 A1 TW 201612012 A KR 10-2017-0066340 A CN 107073914 A SG 11201702467Q A	
WO 2018/135433 A1	26 July 2018	CN 110199210 A KR 10-2019-0109453 A TW 201840651 A	
JP 2020-098337 A	25 June 2020	JP 6683882 B1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/046495

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08J 5/18(2006.01)i; B32B 27/34(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i; C08J 7/046(2020.01)i; C08L 79/08(2006.01)i
FI: C08J5/18 CFG; B32B27/34; C08G73/10; C08J7/046; C08L79/08

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））

C08J5/18; B32B27/34; C08G73/10; C08J7/046; C08L79/08

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2018-123319 A (住友化学株式会社) 09.08.2018 (2018-08-09) 文献全体、特に特許請求の範囲、段落0002－0007、0016、0032－0082、0114－0141	1-14
Y	KR 10-2016-0097638 A (LG CHEM, LTD.) 18.08.2016 (2016-08-18) 文献全体、特に特許請求の範囲、段落[0002]－[0008]、[0015]、[0074]－[0080]、[0090]－[0097]、[0109]	1-14
A	JP 2021-073506 A (東友ファインケム株式会社) 13.05.2021 (2021-05-13) 文献全体、特に段落0016	1-14
A	JP 2016-072246 A (東レ株式会社) 09.05.2016 (2016-05-09) 文献全体	1-14
A	WO 2018/135433 A1 (住友化学株式会社) 26.07.2018 (2018-07-26) 文献全体	1-14

☑ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
13.03.2024	26.03.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
大村　博一　4F 3973

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2020-098337 A (住友化学株式会社) 25.06.2020 (2020-06-25) 文献全体	1-14

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/046495

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-123319 A	09.08.2018	CN 108373543 A KR 10-2018-0089860 A TW 201833225 A	
KR 10-2016-0097638 A	18.08.2016	（ファミリーなし）	
JP 2021-073506 A	13.05.2021	US 2018/0024592 A1 文献全体、特に段落[0018]－[0020] KR 10-2018-0010694 A CN 107641348 A TW 201829567 A	
JP 2016-072246 A	09.05.2016	US 2017/0309844 A1 文献全体 WO 2016/052323 A1 TW 201612012 A KR 10-2017-0066340 A CN 107073914 A SG 112017024670 A	
WO 2018/135433 A1	26.07.2018	CN 110199210 A KR 10-2019-0109453 A TW 201840651 A	
JP 2020-098337 A	25.06.2020	JP 6683882 B1	