

(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
2011年6月3日(03.06.2011)



(10) 国際公開番号
WO 2011/065131 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01) *G02F 1/1333* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/067778
- (22) 国際出願日: 2010年10月8日(08.10.2010)
- (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 2009-268757 2009年11月26日(26.11.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ(KANEKA CORPORATION) [JP/JP];
〒5308288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 長谷川 匡俊(HASEGAWA, Masatoshi).
- (74) 代理人: 増井 義久, 外(MASUI, Yoshihisa et al.);
〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル 特許業務法人原謙三国際特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: OPTICAL FILM, OPTICAL FILM MANUFACTURING METHOD, TRANSPARENT SUBSTRATE, IMAGE DISPLAY DEVICE, AND SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 光学フィルム、光学フィルムの製造方法、透明基板、画像表示装置及び太陽電池

(57) Abstract: Provided is an optical film that has excellent characteristics such as transparency, heat resistance, solubility in organic solvents, and coefficient of linear thermal expansion. Also provided are products or members, with high requirements for heat resistance or coefficient of linear thermal expansion, that use the provided optical film. In particular, a transparent substrate using said optical film is provided, as are an image display device and solar cell containing said transparent substrate and the optical film. The provided optical film is a polyimide having a specific structure in which the repeating unit of the macromolecular chain has both an amide group and an imide group and the macromolecules contain fluorine atoms. The optical film is obtained by mixing a desiccant and an imidization agent into a polyamide acid solution and performing imidization.

(57) 要約: 本発明は、透明性及び耐熱性、更には有機溶媒への高い溶解性及び線熱膨張係数等が優れた光学フィルムを得ることを目的とする。さらに、当該光学フィルムを用いて耐熱性及び低線熱膨張係数の要求の高い製品又は部材を提供することを目的とする。特に、本発明の光学フィルムを透明基板、さらにはそれらを含む画像表示装置及び太陽電池を提供することを目的とする。高分子鎖の繰り返し単位中にアミド基とイミド基の両方を持ち、さらに高分子中にフッ素原子を有する特定の構造のポリイミドであり、ポリアミド酸溶液に脱水剤及びイミド化剤を混合し、イミド化して得られることを特徴とする光学フィルムにより達成できる。

WO 2011/065131 A1

明 細 書

発明の名称：

光学フィルム、光学フィルムの製造方法、透明基板、画像表示装置及び太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、寸法安定性に優れる光学フィルム及び光学フィルムの製造方法に関する。好適には、耐熱性に優れる光学フィルムに関し、特に、有機溶媒への可溶性、透明性及び寸法安定性に対する要求が高い製品又は部材を形成するための材料（例えば、画像表示装置のガラス代替フィルムなど）として好適に利用できる光学フィルム、透明基板、それらを含む画像表示装置及び太陽電池に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、液晶、有機EL、電子ペーパー等のディスプレイ、太陽電池、タッチパネル等のエレクトロニクスの急速な進歩に伴い、デバイスの薄型化や軽量化、更には、フレキシブル化が要求されるようになってきた。これらのデバイスでは、ガラス板上に様々な電子素子、例えば、薄膜トランジスタや透明電極等が形成されている。このガラス材料をフィルム材料に代えることにより、パネル自体の薄型化や軽量化が図れる。しかしながらこれらの電子素子の形成には高温プロセスが必要であり、これに耐えられるだけのフィルム材料がこれまで存在しなかった。

[0003] また無機材料からなるこれらの微細な素子をフィルム上に形成した場合、無機材料とフィルムとの線熱膨張係数の違いにより、無機素子の形成後フィルムが曲がったり、更には、無機素子が破壊されてしまう虞があった。このため、透明性と耐熱性とを有しながら、無機材料と同じ線熱膨張係数を有するフィルム材料が望まれていた。

[0004] ポリイミドは耐熱性と共に高い絶縁性能を有することから、電子部品への応用がなされてきた。その為、単結晶シリコンや銅などの金属と積層される

場合が多く、ポリイミドの線熱膨張係数を単結晶シリコンや金属並に小さくする試みは従来から行われてきた。

[0005] ポリイミドの線熱膨張係数に大きく影響を与える因子として、その化学構造が挙げられる。一般に、ポリイミドの高分子鎖が剛直で直線性が高いほど線熱膨張係数は下がるといわれており、線熱膨張係数を下げる為、ポリイミドの原料であるテトラカルボン酸二無水物、ジアミン双方で種々の構造が提案されてきた。

[0006] このうち、フッ素置換基を含有するポリイミド、例えば、2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（以下、TFMBとする）から得られるポリイミドは、耐熱性や線熱膨張係数に加えて、有機溶媒への溶解性及び透明性にも比較的優れており、これまでいくつかの報告例がある（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3）。

[0007] 例えば、特許文献1及び特許文献2には、TFMBを使用したポリイミドの熱物性について記載されている。しかしながら、それ以外の物性の詳細は記載されていない。

[0008] また、特許文献3には、TFMBを用いた可溶性ポリイミドの技術が開示されている。線熱膨張係数の記載はあるものの、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）に関する溶解性の記載のみであり、その他の溶剤への溶解性に関しては、何ら記載されていない。

[0009] 上述のように、フッ素原子を含有するポリイミド、特にTFMBから得られるポリイミドは、従来より知られていたが、各種有機溶媒への溶解性を示し、かつ、低線熱膨張係数を持つポリイミドはこれまで開示されていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：米国特許公報「5071997（1991年12月10日公開）」

特許文献2：米国特許公報「5194579（1993年3月16日公開）」

特許文献3：日本国公表特許公報「特表平8-511812号（1996年12月10日公開）」

非特許文献

- [0011] 非特許文献1：杉浦健太郎、中野淳、長谷川匡俊，低熱膨張・高弾性率ポリイミドのポジ型光パターン形成（9），第17回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議予稿集，2009.10.16，p. 27

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明は、上記実情を鑑みて成し遂げられたものであり、透明性や耐熱性、更には有機溶媒への可溶性及び低熱膨張係数に優れた光学フィルムを得ることを目的とする。さらに、当該光学フィルムを用いて耐熱性や低線熱膨張係数の要求の高い製品又は部材を提供することを目的とする。特に、本発明の光学フィルムを、ガラス、金属、金属酸化物及び単結晶シリコン等の無機物表面に形成する用途に適用した製品、及び部材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

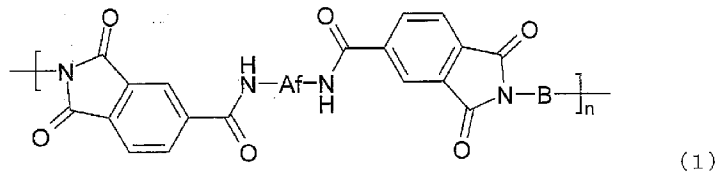
- [0013] 上記課題である透明性や耐熱性、更には有機溶媒への可溶性及び低熱膨張係数に優れた光学フィルムを得るためには、高分子鎖の繰り返し単位中にアミド基とイミド基の両方を持ち、さらに高分子中にフッ素原子を導入することが有効であることを見出した。さらには、ポリアミド酸の状態で製膜し、その後、この膜を熱的または化学的にイミド化を行う手法では、得られるポリイミドフィルムの線熱膨張係数や寸法安定性が十分ではなく、本目的には適さないこともわかった。

- [0014] 本願発明は以下の構成を有するものである。

- [0015] 本願発明に係る光学フィルムは、下記式（1）

- [0016]

[化1]



[0017] (式(1)中、Afは芳香環及びフッ素原子を含む2価の有機基を示し、Bは2価の有機基を示す。)

で表される繰り返し単位を含むポリイミドを含有し、線熱膨張係数が20 ppm/K以下であることを特徴としている。

発明の効果

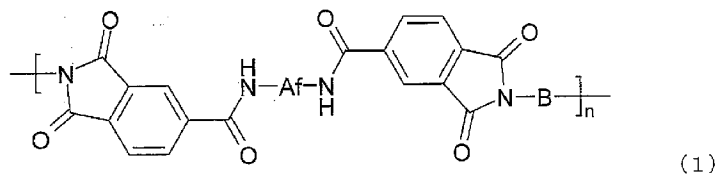
[0018] 上記本発明に係る光学フィルムは、透明性、耐熱性に加えて、様々な無機材料と同等の低線熱膨張係数を有することから、耐熱性、低膨張性（寸法安定性）が必要とされる公知の全ての部材用のフィルムや塗膜として好適である。また、本発明に係るポリイミドは種々の有機溶媒に可溶なため、各種基板へ容易に塗工することができる。本発明の光学フィルムは、例えば、印刷物、カラーフィルター、フレキシブルディスプレイ、反射防止膜、ホログラム、光学部材又は建築材料や構造物としての利用が期待される。

発明を実施するための形態

[0019] 以下において本発明を詳しく説明する。

[0020] 本発明で製造される光学フィルムは、下記式(1)で表される繰り返し単位を含む光学フィルムである。

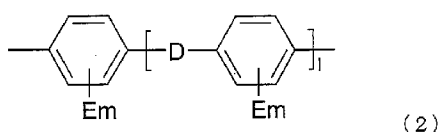
[0021] [化2]



[0022] 式(1)中の繰り返し単位は、ポリイミドとしてのイミド基を有するだけでなく、アミド基を有することが特徴として挙げられる。式(1)中のAfは芳香環及びフッ素原子を含む2価の有機基を示す。芳香環及びフッ素原子を

含む2価の置換基としては、例えば、以下の構造が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0023] [化3]



[0024] 上記式(2)中のDは単結合、 CR_2 基(ここで、Rは、水素原子、フッ素原子、炭素数1~20のアルキル基、または炭素数6~20のアリール基である。炭素原子に結合する2つのRは、それぞれ異なってもよく、環を形成しても構わない。また、アルキル基及びアリール基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい)、 CO 基、 SO_2 基、 SiR_2 基(ここで、Rは前記同義である)、酸素原子及び硫黄原子から選ばれる官能基である。Eはフッ素原子又はフッ素原子を含有する有機基、mは0~4の整数、lは0~4の整数である。フッ素原子は、上記(2)式中、Dに含まれていても、Eに含まれてもよいが、剛直なポリマー構造とするためには、Eに含まれることがより好ましい。つまり、m=1~4の整数であることがより好ましい。また、Eは入手性の観点から、フッ素原子あるいはトリフルオロメチル基であることがより好ましい。

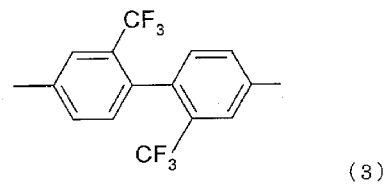
[0025] 上記(2)式は、両端にアミド結合を有していることから、Afの出発原料としては、ジアミンが一般的に使用される。使用されるジアミンは、1, 4-ジアミノ-2-フルオロベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 3-ジフルオロベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 5-ジフルオロベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 6-ジフルオロベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 3, 5-トリフルオロベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-(トリフルオロメチル)ベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 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-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、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 (

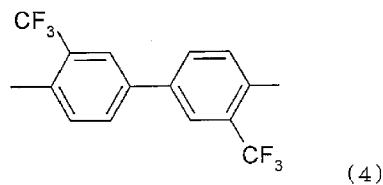
トリフルオロメチル) ベンジジン、2, 2', 6, 6' -テトラキス (トリフルオロメチル) ベンジジンが挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0026] 上記式 (2) に挙げられている構造のうち、得られる高分子が示す剛直性及び原料の入手性という観点から、特に下記式 (3) あるいは (4) から選択される構造であることが好ましい。

[0027] [化4]



[0028] [化5]



[0029] 次に本発明の上記式 (1) 中のBについて説明する。

[0030] 上記式 (1) 中のBの構造は任意のものが使用可能である。使用できるジアミンモノマーの具体例として、例えば、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、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

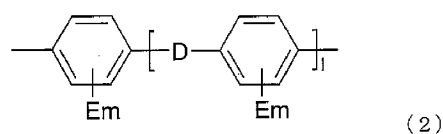
, α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 4-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 4-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、4, 4'-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [4- (4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾフェノン、4, 4'-ビス [4- (4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) 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、ジエチレングリコールビス (3-アミノプロピル) エーテル、トリエチレングリコールビス (3-アミノプロピル) エーテル、エチレンジアミン、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, 9-ジアミノノナン、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、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、trans-1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-ジ(2-アミノエチル)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)ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 5-ビス(アミノメチル)ビスシクロ[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-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、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）ベンジジンが挙げられる。

[0031] 上記式（1）中のBは、特に有機溶媒への溶解性においては、すなわち有機溶媒への溶解性の観点から、芳香環及びフッ素原子を含む2価の有機基を持つことが好ましい。さらに具体的には、下記式（2）であることが好ましい。

[0032] [化6]

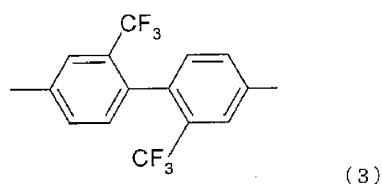


[0033] 上記式（2）中のDは単結合、 CR_2 基（ここで、Rは、水素原子、フッ素

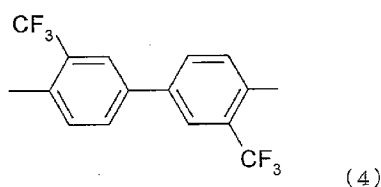
原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、または炭素数 6 ～ 20 のアリール基である。炭素原子に結合する 2 つの R は、それぞれ異なってもよく、環を形成しても構わない。また、アルキル基及びアリール基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい)、CO 基、SO₂ 基、SiR₂ 基（ここで、R は前記同義である）、酸素原子及び硫黄原子から選ばれる官能基である。E はフッ素原子又はフッ素原子を含有する有機基、m は 0 ～ 4 の整数、l は 0 ～ 4 の整数である。フッ素原子は、上記（2）式中、D に含まれていても、E に含まれてもよいが、剛直なポリマー構造とするためには、E に含まれることがより好ましい。つまり、m = 1 ～ 4 の整数であることがより好ましい。また、E は入手性の観点から、フッ素原子あるいはトリフルオロメチル基であることがより好ましい。

[0034] 上記 B のより好ましい具体例としては、上記 A f の具体例として示したジアミンが使用される。上記式（2）に挙げられている構造のうち、得られる高分子が示す剛直性及び原料の入手性という観点から、特に下記式（3）あるいは（4）から選択される構造であることが好ましい。

[0035] [化7]



[0036] [化8]



[0037] 目的物性に応じて、他のテトラカルボン酸二無水物及びジアミンを使用することができる。上記式（1）で表される本発明のポリイミドの繰り返し単位は、溶解性と低線熱膨張係数のバランスにより選択されるが、ポリマー全体の 30 モル%以上、好ましくは 50 モル%以上、さらに好ましくは 70 モ

ル%以上含んでいることが好ましい。また、上記式（１）の繰り返し単位は、規則的に配列されていてもよいし、ランダムにポリイミド中に存在していてもよい。

[0038] 上記式（１）の繰り返し単位以外の併用可能な他のテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、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、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペン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、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、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（２，３-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、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-〔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, 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、2, 2-ビス {4- [3- (1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] フェニル} -1, 1, 1, 3, 3, 3-プロパン二無水物、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等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独あるいは2種以上混合して用いられる。

[0039] 上記式(1)の繰り返し単位以外の併用可能な他のジアミンとしては、上記式(1)のBで説明したジアミンと同等のジアミンが使用される。

[0040] 本発明の光学フィルムを製造する方法としては、従来公知の手法を適用することができる。例えば、テトラカルボン酸二無水物とジアミンから前駆体であるポリアミド酸を合成し、これに脱水剤とイミド化剤を添加してポリアミド酸ワニスとする。このように、ポリアミド酸に脱水剤とイミド化剤を添加したポリアミド酸ワニスを、反応溶媒中でイミド化を完結した後、反応溶媒中に、貧溶媒を投入し、ポリイミド樹脂固形物として得る手法を挙げられる。一旦、ポリイミド樹脂固形物として単離する方法は、不純物である脱水剤とイミド化剤を貧溶媒で洗浄することができ、また、塗工する基板に合わせて、各種有機溶媒を選定できるという点から特に好ましい。ポリアミド酸

の状態で製膜し、その後、この膜を熱的または化学的にイミド化を行う手法では、得られるフィルムの線熱膨張係数や寸法安定性が悪く、目的には適さない。

[0041] この場合、イミド化剤としては、3級アミンを用いることができる。3級アミンとしては複素環式の3級アミンがさらに好ましい。複素環式の3級アミンの好ましい具体例としてはピリジン、ピコリン、キノリン、イソキノリンなどを挙げることができる。脱水剤としては具体的には無水酢酸、プロピオン酸無水物、*n*-酪酸無水物、安息香酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物等を好ましい具体例として挙げることができる。

[0042] イミド化剤や脱水剤の添加量としては、ポリアミド酸のアミド基に対して、イミド化剤は0.5から5.0倍モル当量、さらには0.7~2.5倍モル当量、特には0.8~2.0倍モル当量が好ましい。また、脱水剤は0.5から10.0倍モル当量、さらには0.7~5.0倍モル当量、特には0.8~3.0倍モル当量が好ましい。

[0043] ポリアミド酸溶液にイミド化剤や脱水剤を加える際、溶剤に溶かさず直接加えても良いし、溶剤に溶かしたものを加えても良い。直接加える方法ではイミド化剤や脱水剤が拡散する前に反応が急激に進行しゲルが生成することがある。好ましくはイミド化剤や脱水剤を溶剤に溶かし、その溶液をポリアミド酸溶液に混合することが好ましい。

[0044] 次に、本発明に係るポリイミドを合成する手法をこれより具体的に例示するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0045] ポリアミド酸は、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分を混合することで得ることができる。混合中には攪拌していることが好ましく、攪拌時間は1~20時間が好ましい。攪拌時の反応温度は、用いるテトラカルボン酸二無水物あるいはジアミンによって、最適な温度が適宜選択される。具体的には、0℃~140℃であることが好ましく、50℃~120℃であることがさらに好ましい。ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分は実質的に等モル使用することが好ましい。混合方法はジアミン成分にテトラカ

ルボン酸二無水物成分を加える方法、その反対の方法が採用できるが、ジアミン成分にテトラカルボン酸二無水物成分を加える方法が好ましい。それぞれの成分は一度に加えても良いし、複数回に分けて加えることも出来る。

[0046] ポリアミド酸の重合に使用される有機溶媒としては、テトラメチル尿素、N，N－ジメチルエチルウレアのようなウレア系溶媒、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のような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 －ブチラクトン、ヘキサメチルリン酸トリアミドのようなアミド系溶媒、クロロホルム、塩化メチレンなど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、フェノール、クレゾールなどのフェノール系溶媒、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などのエーテル系溶媒が挙げられることができ、通常これらの溶媒を単独で用いるが必要に応じて2種以上を適宜組合わせて用いて良い。ポリアミド酸の溶解性及び反応性を高めるために、DMF、DMAc、NMPなどのアミド系溶媒が好ましく使用される。

[0047] 前記したように、ポリアミド酸に脱水剤とイミド化剤を添加し、反応溶媒中でイミド化を完結した後、反応溶媒中に、貧溶媒を投入し、ポリイミド樹脂固形物として得る場合、ポリイミド、イミド化剤及び脱水剤を含有するポリイミド樹脂溶液を貧溶媒中に投入することで、ポリイミド樹脂を固形状態で単離する方法、または固形状態で析出させる方法を用いることができる。ポリイミド樹脂固形物は、粉末状、フレーク状、種々の形態を含む固形物状態のものであり、その平均粒径は、好ましくは5mm以下であり、さらには3mm以下、特には1mm以下が好ましい。

[0048] 本発明で用いられるポリイミド樹脂の貧溶媒としては、ポリイミド樹脂の貧溶媒であって、ポリイミド樹脂を溶解している溶媒として使用した有機溶

剤と混和するものを用いることができる。例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール（2-プロピルアルコール）、エチレングリコール、トリエチレングリコール、2-ブチルアルコール、2-ヘキシルアルコール、シクロペンチルアルコール、シクロヘキシルアルコール、フェノール、*t*-ブチルアルコールなどが挙げられる。上記アルコールの中でもイソプロピルアルコール、2-ブチルアルコール、2-ペンチルアルコール、フェノール、シクロペンチルアルコール、シクロヘキシルアルコール、*t*-ブチルアルコール等のアルコールが、単離後のポリイミド樹脂の安定性やイミド化率が高くなるという観点から好ましい。さらにはイソプロピルアルコールが好ましい。

[0049] ポリイミド樹脂溶液を貧溶媒中に投入する際には、ポリイミド樹脂溶液の固形分濃度が15%以下、好ましくは10%以下の状態になるように希釈を行った後に、貧溶媒溶液中にポリイミド溶液を投入することが好ましい。ポリイミド樹脂溶液を貧溶媒中に投入することにより生成するポリイミド樹脂固形物の直径が、好ましくは1mm以下、更に好ましくは0.5mmになるように投入することが、乾燥工程で完全に溶媒を除去する上で好ましい。貧溶媒量は、容積で、ポリイミド樹脂溶液の3倍以上の量を使用することが好ましい。

[0050] 例えば、貧溶媒中へポリイミド樹脂溶液を投入した直後は樹脂が糸状になる場合があるので、できるだけ細かいフレーク状のポリイミド樹脂固形物を得るためには、貧溶媒中でポリイミド樹脂溶液を攪拌することが好ましい。また、完全にポリイミド樹脂溶液を投入後、貧溶媒中のポリイミド溶解用に用いている溶媒量が多量になると、ポリイミド樹脂が溶解するので、投入後に貧溶媒を最初に加えた溶媒量と同量の溶媒を加えることが好ましく、更に好ましくは2倍量の溶媒を添加することが好ましい。すなわち、完全にポリイミド樹脂溶液を投入した後に、貧溶媒を最初に加えたときの溶媒量と同量の貧溶媒を加えることが好ましく、更に好ましくは最初に加えた貧溶媒の2倍の容量の貧溶媒を添加することが好ましい。大量の貧溶媒を添加すること

で貧溶媒中に溶解したイミド樹脂が再度沈殿すると共に、粉末状のポリイミド樹脂固形物となる。

[0051] ここで得られたポリイミド樹脂固形物は、少量のイミド化剤や脱水剤を含んでいるため、上記貧溶媒、特にイソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒で洗浄することが好ましい。

[0052] こうして得られたポリイミド樹脂固形物の乾燥方法は、真空乾燥でも、熱風乾燥でもよい。乾燥温度は酸素存在下では 120°C を超えると着色が起こる場合があり、 150°C ではさらに着色する可能性が高くなる。したがって乾燥は 120°C 以下で行うことが望ましい。真空中や不活性ガス雰囲気でも、 120°C 以下で行うことが望ましい。

[0053] 一旦、ポリイミド樹脂固形物として単離する方法は、前記のように不純物である脱水剤とイミド化剤を貧溶媒で洗浄することができることに加え、また、塗工する基板に合わせて、各種有機溶媒を選定できるという点から特に好ましい。使用する有機溶媒としては特に限定はされないが、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMAC）及びN-メチルピロリドン（NMP）等のアミド系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、シクロペンタノン及びシクロヘキサノン等のケトン系溶媒、テトラヒドロフラン（THF）、1,3-ジオキソラン及び1,4-ジオキサン等のエーテル系溶媒の少なくとも1つが選択されることが好ましい。さらに、前記アミド系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒の全てに溶解することが、塗工する基板に合わせた溶媒を都度選定できるという点で特に好ましい。

[0054] ポリイミド樹脂溶液の粘度は塗工する厚み及び塗工環境に応じて、随時選択されるが、 $0.1\sim 50\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であることが好ましく、 $0.5\sim 30\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であることがさらに好ましい。 $0.1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ より低い場合は、溶液粘度が低すぎて、十分な膜厚精度が確保できず、 $50\text{ Pa}\cdot\text{s}$ より高い場合は、溶液粘度が高すぎて、膜厚精度が確保できないとともに塗工後すぐに乾燥する部分が発生し、ゲル欠陥等の外観欠陥が発生する。

- [0055] 本発明のポリイミドの重量平均分子量は、その用途にもよるが、5,000～500,000の範囲であることが好ましく、10,000～300,000の範囲であることがより好ましく、30,000～200,000の範囲であることがさらに好ましい。重量平均分子量が5,000以下であると、塗膜又はフィルムとした場合に十分な強度が得られにくい。一方、500,000を超えると粘度が上昇し、溶解性も落ちてくるため、表面が平滑で膜厚が均一な塗膜又はフィルムが得られにくい。ここで用いている分子量とは、ゲルパーミレーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリエチレングリコール換算の値のことをいう。
- [0056] ポリイミド樹脂溶液を塗工する基板としては、ガラス基板、SUS等の金属基板あるいは金属ベルト、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリエチレンナフタレート及びトリアセチルセルロース等のプラスチックフィルム等が使用されるがこれに限定されるものではない。プラスチックフィルムを基板材料として使用する場合、ポリイミド樹脂溶液の有機溶媒はプラスチックフィルムを溶解しない材料を適宜選択する。
- [0057] このようにして製造される本発明の光学フィルムは、低熱膨張特性と加熱前後の寸法安定性を有することを特徴としている。例えば熱機械分析（TMA）によりこれらの値を測定する場合、10mm×3mmのフィルム試料を、加重を3.0gとして、10℃/minの昇温速度で測定したときに、100～200℃の範囲での線熱膨張係数が20ppm/K以下、好ましくは15ppm/K以下、さらに好ましくは10ppm/K以下の光学フィルムを得ることができる。
- [0058] ガラス転移温度は、耐熱性の観点からは高ければ高いほど良いが、示差走査熱量分析（DSC）または動的粘弾性分析（DMS）において、昇温速度10℃/minの条件で測定したときのガラス転移温度が、250℃以上が好ましく、熱処理温度を高くできるという点において、更に好ましくは300℃以上であるとよい。

- [0059] 光学フィルムの透明性は、例えば、J I S K 7 1 0 5 - 1 9 8 1 に従った全光線透過率あるいはヘイズで表される。全光線透過率は 8 5 % 以上、さらに好ましくは 8 7 % 以上であるとよい。ヘイズは 2 . 0 % 以下、さらに好ましくは 1 . 0 % 以下であるとよい。また、光学フィルムは全波長領域で透過率が高いことが要求される。特にポリイミドは短波長側の光を吸収しやすい傾向があり、フィルム自体が黄色に着色することが多い。光学フィルムとして使用するためには、波長 4 0 0 n m での透過率が 1 0 % 以上であることが好ましく、2 0 % 以上であるとさらに好ましい。4 0 0 n m の透過率は紫外可視分光光度計によって、測定される。このように透明性を付与することで、光学フィルムとして、使用することができる。本発明の光学フィルムは、光拡散フィルム、輝度向上フィルム、反射防止フィルム、偏光子保護フィルム、ガラス代替となる透明基板等が挙げられる。本発明の光学フィルムは、特に耐熱性及び線熱膨張係数に優れていることから、ガラス代替フィルムのような透明基板として、好適に使用することができる。
- [0060] 本発明に係るポリイミドは、そのまま、製品や部材を作製するためのコーティングや成形プロセスに供してもよいが、フィルム状に成形された成形物にさらにコーティング等の処理を行い積層物として用いることが出来る。コーティングあるいは成形プロセスに供するために、該ポリイミドを必要に応じて溶剤に溶解又は分散させ、さらに、光又は熱硬化性成分、本発明に係るポリイミド以外の非重合性バインダー樹脂、その他の成分を配合して、ポリイミド樹脂組成物を調製してもよい。
- [0061] 本発明に係る樹脂組成物に加工特性や各種機能性を付与するために、その他に様々な有機又は無機の低分子又は高分子化合物を配合してもよい。例えば、染料、界面活性剤、レベリング剤、可塑剤、微粒子、増感剤等を用いることができる。微粒子には、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン等の有機微粒子、コロイダルシリカ、カーボン、層状珪酸塩等の無機微粒子等が含まれ、それらは多孔質や中空構造であってもよい。また、その機能又は形態としては顔料、フィラー、繊維等がある。

[0062] 本発明に係るポリイミド樹脂組成物は、式（１）で表されるポリイミドを、樹脂組成物の固形分全体に対し、通常、５～９９．９重量％の範囲内で含有させる。なお、９９．９重量％とは実質的に全ての意味である。また、その他の任意成分の配合割合は、ポリイミド樹脂組成物の固形分全体に対し、０．１重量％～９５重量％の範囲が好ましい。０．１重量％より少ないと添加物を添加した効果が発揮されにくく、９５重量％より多いと、樹脂組成物の特性が最終生成物に反映されにくい。なお、ポリイミド樹脂組成物の固形分とは溶剤以外の全成分であり、液状のモノマー成分も固形分に含まれる。

[0063] 本発明に係る光学フィルムは、その表面に金属酸化物や透明電極等の各種無機薄膜を形成していても良い。これら無機薄膜の製膜方法は特に限定されるものではなく、例えばＣＶＤ法、スパッタリング法や真空蒸着法、イオンプレーティング法等のＰＶＤ法であっても良い。

[0064] 本発明に係る光学フィルムは、耐熱性、絶縁性等のポリイミド本来の特性に加えて、高い寸法安定性及び高い有機溶媒への溶解性を有することから、これらの特性が有効とされる分野・製品、例えば、印刷物、カラーフィルター、フレキシブルディスプレイ；液晶表示装置、有機ＥＬ及び電子ペーパー等の画像表示装置；あるいは太陽電池に使用されることが好ましく、さらには現在ガラスが使用されている部分の代替材料とすることがさらに好ましい。

実施例

[0065] （評価方法）

本明細書中に記載の材料特性値等は以下の評価法によって得られたものである。

[0066] （１）ポリイミド樹脂の分子量

表１の条件にて重量平均分子量（ M_w ）を求めた。評価結果を表２に示した。

[0067]

[表1]

項目	分子量測定装置条件
装置	CO-8020、SD-8022、DP-8020、AS-8020、RI-8020 (いずれも東ソー社製)
カラム	Shodex : GPC KD-806M×2本
カラムサイズ	各8mm Φ ×30cm、計60cm ガードカラム (GPC KD-G) 4.6mm Φ ×1cm
カラム温度	40℃
溶離液	30mM-L i B r +30mM-リン酸/ THF
流速	0.6mL/min
注入圧	約1.3~1.7 MPa
注入量	30 μ L (固形分濃度0.4重量%)
標準試料	ポリエチレンオキシド (検量線作製用に使用)
検出器	RI
検量線次数	1次元

[0068]

[表2]

	テトラカルボン 酸二無水物	ジアミン	溶解性				分子量	線膨張係数	ガラス転移温度	全光透過率	400nmの光透過率	ヘイズ
			DMF	MIBK	酢酸エチル	ジオキソラン	シクロペンタノン	CTE (ppm/k)	T _g (°C)	TT (%)	T (%)	(%)
実施例1	TATMB	TFMB	○	×	△	○	○	9	355	89.3	23.6	0.8
比較例1	6FDA	TFMB	○	○	○	○	○	56	375	92.3	78.9	0.1
比較例2	ESDA	TFMB	○	×	○	○	○	47	307	90.1	64.3	0.1

[0069] (2) ポリイミド樹脂の有機溶剤への溶解性試験

樹脂0.5 g に対し、表2に記載の有機溶剤9.5 g (固形分濃度5%) をサンプル管に配合し、マグネチックスターラーで、室温で攪拌した。完全

に溶解したものを○、一部溶け残りがあるものを△、不溶なものを×とした。
。評価結果を表2に示した。

[0070] (3) 光学フィルムの線熱膨張係数

100～200℃の線膨張係数の測定は、セイコー電子(株)社製TMA 120Cを用いて(サンプルサイズ 幅3mm、長さ10mm)厚みを入力し、荷重3gで10℃/minで10～260℃まで一旦昇温させた後、10℃まで冷却し、さらに10℃/minで昇温させて2回目の昇温時の100℃および200℃における熱膨張率から平均値として計算した。

[0071] (4) 光学フィルムのガラス転移温度

セイコー電子工業社製DMS-200を用い、測定長(測定治具間隔)を20mmとして、弾性率の測定を行い、当該弾性率の変曲点(tanδのピークトップ)をガラス転移温度とした。

[0072] (5) 光学フィルムの全光線透過率

日本電色工業製積分球式ヘイズメーター300Aにより、JIS K7105-1981記載の方法により測定した。

[0073] (6) 光学フィルムのヘイズ 日本電色工業製積分球式ヘイズメーター300Aにより、JIS K7105-1981記載の方法により測定した。

[0074] (7) 光学フィルムの波長400nmの光線透過率

日本分光社製紫外可視近赤外分光光度計(V-650)を用いて、ポリイミドフィルムの200-800nmにおける光透過率を測定し、400nmの波長における光透過率を指標として用いた。

[0075] (8) アミド基含有テトラカルボン酸の融点

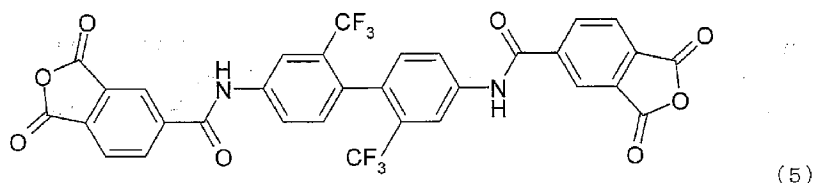
セイコー電子工業製示差走査熱量計DSC220CによりJIS K-7121に記載の方法にて測定した。

[0076] (実施例1)

＜アミド基含有テトラカルボン酸二無水物の合成(下記式(5))＞

[0077]

[化9]



[0078] ポリテトラフルオロエチレン製のシール栓に4枚羽根攪拌翼を具備したステンレス製攪拌棒を備えた攪拌機、窒素導入管を備えた、500mLのガラス製セパラブルフラスコに、トリメリット酸無水物クロライド67.4gを入れ、酢酸エチル190gとn-ヘキサン190gからなる混合溶媒を加えて溶解させ、溶液Aを調製した。更に別の容器に2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(以下、TFMB)25.6gを酢酸エチル72gとn-ヘキサン72gからなる混合溶媒を加えて溶解させ、脱酸剤としてプロピレンオキサイド9.2gを加えて溶液Bを調製した。

[0079] エタノールアイスバス中で-20℃程度に冷却下で、溶液Aに攪拌下溶液Bを滴下して3時間攪拌し、その後室温で12時間攪拌した。析出物を濾別し、酢酸エチル/n-ヘキサン混合溶媒(体積比1:1)でよく洗浄した。その後、濾別し、60℃で12時間、さらに120℃で12時間真空乾燥して収率70%で白色の生成物を得た。FT-IRにて3380cm⁻¹(アミド基NH伸縮振動)、3105cm⁻¹(芳香族C-H伸縮振動)、1857cm⁻¹、1781cm⁻¹(酸無水物基C=O伸縮振動)、1677cm⁻¹(アミド基C=O伸縮振動)のピーク、また、¹H-NMRで、δ11.06ppm(s、NH、2H)、δ8.65ppm(s、フタルイミド上、3位CaromH、2H)、δ8.37ppm(フタルイミド上、5および6位CaromH、4H)、δ7.46ppm(d、中央ビフェニル上、6および6'位CaromH、2H)、δ8.13ppm(d、中央ビフェニル上、5および5'位CaromH、2H)、δ8.27ppm(s、中央ビフェニル上、3および3'位CaromH、2H)のピークを確認することができたことから、目的物である式(5)に示すアミド基含有テトラカルボン酸二無水物が得られたことを確認した。この化合物の融点をDSCで測定したところ

、274℃であった。

[0080] <ポリイミドの合成>

ポリテトラフルオロエチレン製のシール栓に4枚羽根攪拌翼を具備したステンレス製攪拌棒を備えた攪拌機、窒素導入管を備えた、500mLのガラス製セパラブルフラスコに、TFMB17.6gを入れ、重合用溶媒として脱水したN,N-ジメチルホルムアミド（以下、DMF）35gを仕込み攪拌した後、この溶液に、上記式（5）に示すアミド基含有テトラカルボン酸二無水物10.1gを加え、室温で攪拌し、ポリアミド酸を得た。なお、この反応溶液におけるジアミン化合物及びテトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して30重量%となっていた。

[0081] 1時間攪拌後に上記溶液にDMFを43g加え希釈し、さらに4時間攪拌後にDMF24gを加え均一になるまで攪拌した後、イミド化剤としてピリジンを2.9g（イミド化剤／ポリアミド酸中アミド基のモル比＝1.0）添加して、完全に分散させた。分散させた溶液中に脱水剤として無水酢酸を3.7g（脱水剤／ポリアミド酸中アミド基のモル比＝1.2）を添加して攪拌し、100℃で4時間攪拌したのち、室温まで冷却した。冷却した反応溶液に、DMFを34g添加し攪拌したのち、滴下ロートに移し、200gのイソプロピルアルコール（以下IPA）を投入した2Lセパラブルフラスコの中に、2～3滴／秒となる速度で滴下して、目的とする生成物を沈殿させた。その後、桐山ロートにより、吸引ろ過し、300gのIPAにて洗浄した。この洗浄を2回繰り返し、桐山ロートにより、吸引ろ過し100℃に設定した真空オーブンで一晩乾燥させることで、収量12.4gで生成物を得た。得られたポリイミド樹脂の評価結果は表2に記載した。

[0082] <光学フィルムの作製>

得られたポリイミド樹脂をシクロペンタノンに溶解してポリイミド樹脂が7重量%含有されているポリイミド樹脂溶液を作製し、ガラス板上に均一な膜厚を持ったポリイミド樹脂溶液膜として塗布した後、60℃で10分間乾燥させ、さらに150℃で60分間乾燥させた。その後ガラス板からフィル

ムを剥がし、厚さ $20\ \mu\text{m}$ の光学フィルムを得た。得られた光学フィルムの評価結果は表 2 に記載した。

[0083] (比較例 1)

ポリテトラフルオロエチレン製のシール栓に 4 枚羽根攪拌翼を具備したステンレス製攪拌棒を備えた攪拌機、窒素導入管を備えた、 500 mL のガラス製セパラブルフラスコに、TFMB 12.6 g を入れ、重合用溶媒として脱水した DMF 58.3 g を仕込み攪拌した後、この溶液に、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(以下、6FDA) 17.4 g を加え 3 時間攪拌し、ポリアミド酸を得た。なお、この反応溶液におけるジアミン化合物及びテトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して 30 重量%となっていた。

[0084] 上記溶液に DMF を 25 g 加えた後、さらにイミド化剤としてピリジンを 7.3 g (イミド化剤/ポリアミド酸中アミド基のモル比 = 1.0) 添加して、完全に分散させた。分散させた溶液中に脱水剤として無水酢酸を 9.6 g (脱水剤/ポリアミド酸中アミド基のモル比 = 1.2) を添加して攪拌し、 100°C で 4 時間攪拌したのち、室温まで冷却した。冷却した反応溶液に、DMF を 18 g 添加し攪拌したのち、滴下ロートに移し、 300 g の IPA を投入した 2 L セパラブルフラスコの中に、 $2\sim 3$ 滴/秒となる速度で滴下して、目的とする生成物を沈殿させた。その後、桐山ロートにより、吸引ろ過し、 300 g の IPA にて洗浄した。この洗浄を 2 回繰り返し、桐山ロートにより、吸引ろ過し 100°C に設定した真空オーブンで一晩乾燥させることで、収量 22.5 g で生成物を得た。

[0085] 得られたポリイミド樹脂をメチルイソブチルケトン(以下、MIBK)に溶解してポリイミド樹脂が 15 重量%含有されているポリイミド樹脂溶液を作製し、ガラス板上に均一な膜厚を持ったポリイミド樹脂溶液膜として塗布した後、 60°C で 10 分間乾燥させ、さらに 150°C で 60 分間乾燥させた。その後ガラス板からフィルムを剥がし、厚さ $20\ \mu\text{m}$ の光学フィルムを得

た。得られた樹脂及び光学フィルムの評価結果は表 2 に記載した。

[0086] (比較例 2)

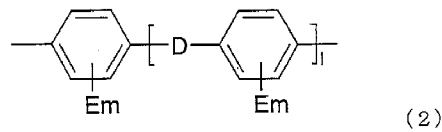
ポリテトラフルオロエチレン製のシール栓に 4 枚羽根攪拌翼を具備したステンレス製攪拌棒を備えた攪拌機、窒素導入管を備えた、500 mL のガラス製セパラブルフラスコに、TFMB 10.7 g を入れ、重合用溶媒として脱水した DMF 58 g を仕込み攪拌した後、この溶液に、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物(以下、ESDA) 19.3 g を加え 3 時間攪拌し、ポリアミド酸を得た。なお、この反応溶液におけるジアミン化合物及びテトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して 30 重量%となっていた。

[0087] 上記溶液に DMF を 36 g 加えた後、さらにイミド化剤としてピリジンを 6.2 g (イミド化剤/ポリアミド酸中アミド基のモル比=1.0) 添加して、完全に分散させた。分散させた溶液中に脱水剤として無水酢酸を 8.2 g (脱水剤/ポリアミド酸中アミド基のモル比=1.2) を添加して攪拌し、100℃で 4 時間攪拌したのち、室温まで冷却した。冷却した反応溶液に、DMF を 22 g 添加し攪拌したのち、滴下ロートに移し、300 g の IPA を投入した 2 L セパラブルフラスコの中に、2~3 滴/秒となる速度で滴下して、目的とする生成物を沈殿させた。その後、桐山ロートにより、吸引ろ過し、300 g の IPA にて洗浄した。この洗浄を 2 回繰り返す、桐山ロートにより、吸引ろ過し 100℃に設定した真空オーブンで一晩乾燥させることで、収量 24.0 g で生成物を得た。

[0088] 得られたポリイミド樹脂をシクロペンタノンに溶解してポリイミド樹脂が 15 重量%含有されているポリイミド樹脂溶液を作製し、ガラス板上に均一な膜厚を持ったポリイミド樹脂溶液膜として塗布した後、60℃で 10 分間乾燥させ、さらに 150℃で 60 分間乾燥させた。その後ガラス板からフィルムを剥がし、厚さ 20 μm の光学フィルムを得た。得られた樹脂及び光学フィルムの評価結果は表 2 に記載した。

[0089] 本発明に係る光学フィルムでは、前記式（１）中で表される A f は、下記式（２）

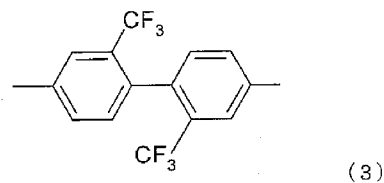
[0090] [化10]



[0091] （Dは単結合、 CR_2 基（ここで、Rは、水素原子、フッ素原子、炭素数1～20のアルキル基、または炭素数6～20のアリール基である。炭素原子に結合する2つのRは、それぞれ異なってもよく、環を形成しても構わない。また、アルキル基及びアリール基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）、 CO 基、 SO_2 基、 SiR_2 基（ここで、Rは前記同義である。）、酸素原子及び硫黄原子から選ばれる官能基である。Eはフッ素原子又はフッ素原子を含有する有機基であり、mは0～4の整数、lは0～4の整数である。）で表されることが好ましい。

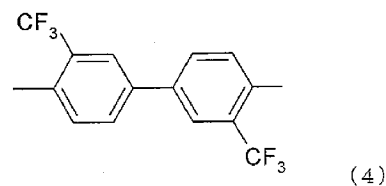
[0092] 本発明に係る光学フィルムでは、前記式（１）中で表される A f は、下記式（３）

[0093] [化11]



[0094] または下記式（４）

[0095] [化12]

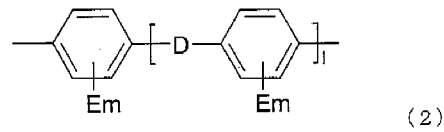


[0096] から選択されることが好ましい。

[0097] 本発明に係る光学フィルムでは、前記式（１）中で表される B が芳香環及びフッ素原子を含むことが好ましい。

[0098] 本発明に係る光学フィルムでは、前記式（１）中で表されるＢが下記式（２）

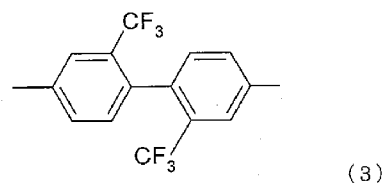
[0099] [化13]



[0100] （Ｄは単結合、 CR_2 基（ここで、Ｒは、水素原子、フッ素原子、炭素数１～２０のアルキル基、または炭素数６～２０のアリール基である。炭素原子に結合する２つのＲは、それぞれ異なってもよく、環を形成しても構わない。また、アルキル基及びアリール基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）、 CO 基、 SO_2 基、 SiR_2 基（ここで、Ｒは前記同義である。）、酸素原子及び硫黄原子から選ばれる官能基である。Ｅはフッ素原子又はフッ素原子を含有する有機基であり、 m は０～４の整数、 l は０～４の整数である）で表されることが好ましい。

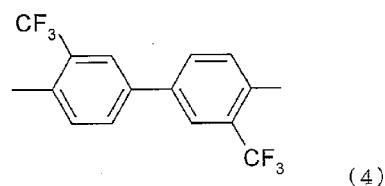
[0101] 本発明に係る光学フィルムでは、前記式（１）中で表されるＢが下記式（３）

[0102] [化14]



[0103] または下記式（４）

[0104] [化15]



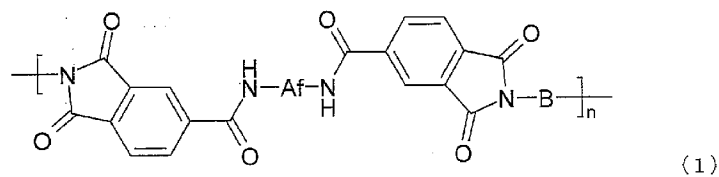
[0105] から選択されることが好ましい。

[0106] 本発明に係る光学フィルムでは、前記ポリイミドは、ポリアミド酸に脱水剤及びイミド化剤を混合し、イミド化して得られることが好ましい。

- [0107] 本発明に係る光学フィルムでは、前記ポリイミドが有機溶媒に可溶であることが好ましい。
- [0108] 本発明に係る光学フィルムでは、前記有機溶媒が、アミド系溶媒、ケトン系溶媒及びエーテル系溶媒から選択される少なくとも1つの有機溶媒であることが好ましい。
- [0109] 本発明に係る光学フィルムでは、全光線透過率が85%以上であることが好ましい。
- [0110] 本発明に係る光学フィルムでは、波長400nmの光の透過率が10%以上であることが好ましい。
- [0111] 本発明に係る光学フィルムでは、ガラス転移温度が250℃以上であることが好ましい。
- [0112] 本発明に係る光学フィルムの製造方法は、ポリアミド酸に脱水剤及びイミド化剤を混合したポリアミド酸ワニスをイミド化させた後、貧溶媒で固形状態とし、得られた固形物を有機溶媒に溶解後、基板に塗工し、製膜することが好ましい。
- [0113] 本発明に係る透明基板は、本発明の光学フィルムからなることを特徴としている。
- [0114] 本発明に係る画像表示装置は、本発明の光学フィルムを含むことを特徴としている。
- [0115] 本発明に係る太陽電池は、本発明の光学フィルムを含むことを特徴としている。

[0116] 本発明に係る光学フィルムは、下記式(1)

[0117] [化16]



[0118] (式(1)中、Afは芳香環及びフッ素原子を含む2価の有機基を示し、Bは2価の有機基を示す)で表される繰り返し単位を含むポリイミドを含有する

ものであってもよい。

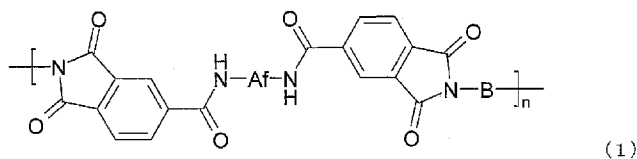
産業上の利用可能性

[0119] 本発明に係る光学フィルムは、耐熱性、絶縁性等のポリイミド本来の特性に加えて、高い寸法安定性及び高い有機溶媒への溶解性を有することから、これらの特性が有効とされる分野・製品、例えば、印刷物、カラーフィルター、フレキシブルディスプレイ；液晶表示装置、有機ＥＬ及び電子ペーパー等の画像表示装置；あるいは太陽電池に使用される。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）

[化1]

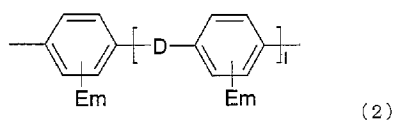


（式（１）中、Afは芳香環及びフッ素原子を含む２価の有機基を示し、Bは２価の有機基を示す。）

で表される繰り返し単位を含むポリイミドを含有し、線熱膨張係数が20 ppm/K以下であることを特徴とする光学フィルム。

[請求項2] 前記式（１）中で表されるAfは、下記式（２）

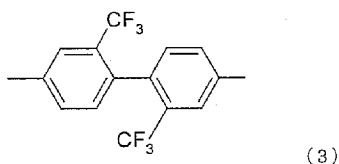
[化2]



（Dは単結合、CR₂基（ここで、Rは、水素原子、フッ素原子、炭素数1～20のアルキル基、または炭素数6～20のアリール基である。炭素原子に結合する２つのRは、それぞれ異なってもよく、環を形成しても構わない。また、アルキル基及びアリール基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）、CO基、SO₂基、SiR₂基（ここで、Rは前記同義である。）、酸素原子及び硫黄原子から選ばれる官能基である。Eはフッ素原子又はフッ素原子を含有する有機基であり、mは0～4の整数、lは0～4の整数である。）で表されることを特徴とする請求項1に記載の光学フィルム。

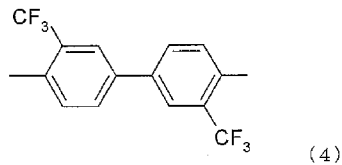
[請求項3] 前記式（１）中で表されるAfは、下記式（３）

[化3]



または下記式（４）

[化4]

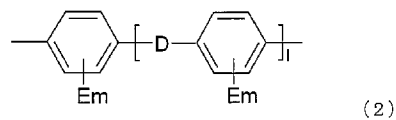


から選択されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の光学フィルム。

[請求項4] 前記式（１）中で表される B が芳香環及びフッ素原子を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の光学フィルム。

[請求項5] 前記式（１）中で表される B が下記式（２）

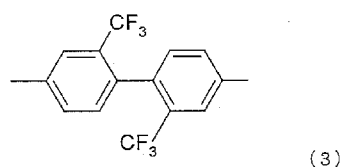
[化5]



（Dは単結合、 CR_2 基（ここで、Rは、水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、または炭素数 6 ～ 20 のアリール基である。炭素原子に結合する 2 つの R は、それぞれ異なっていてもよく、環を形成しても構わない。また、アルキル基及びアリール基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）、 CO 基、 SO_2 基、 SiR_2 基（ここで、Rは前記同義である。）、酸素原子及び硫黄原子から選ばれる官能基である。Eはフッ素原子又はフッ素原子を含有する有機基であり、mは 0 ～ 4 の整数、l は 0 ～ 4 の整数である）で表されることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の光学フィルム。

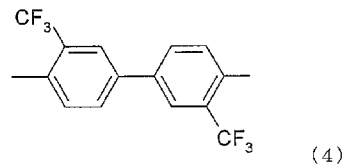
[請求項6] 前記式（１）中で表される B が下記式（３）

[化6]



または下記式（４）

[化7]



から選択されることを特徴とする請求項１～５のいずれか１項に記載の光学フィルム。

[請求項7] 前記ポリイミドは、ポリアミド酸に脱水剤及びイミド化剤を混合し、イミド化して得られることを特徴とする請求項１～６のいずれか１項に記載の光学フィルム。

[請求項8] 前記ポリイミドが有機溶媒に可溶であることを特徴とする請求項１～７のいずれか１項に記載の光学フィルム。

[請求項9] 前記有機溶媒が、アミド系溶媒、ケトン系溶媒及びエーテル系溶媒から選択される少なくとも１つの有機溶媒であることを特徴とする請求項８に記載の光学フィルム。

[請求項10] 全光線透過率が８５％以上であることを特徴とする請求項１～９のいずれか１項に記載の光学フィルム。

[請求項11] 波長４００nmの光の透過率が１０％以上であることを特徴とする請求項１～１０のいずれか１項に記載の光学フィルム。

[請求項12] ガラス転移温度が２５０℃以上であることを特徴とする請求項１～１１のいずれか１項に記載の光学フィルム。

[請求項13] ポリアミド酸に脱水剤及びイミド化剤を混合したポリアミド酸ワニス イミド化させた後、貧溶媒で固形状態とし、得られた固形物を有機溶媒に溶解後、基板に塗工し、製膜することを特徴とする請求項１～１２のいずれか１項に記載の光学フィルムの製造方法。

[請求項14] 請求項１～１２のいずれか１項に記載の光学フィルムからなることを特徴とする透明基板。

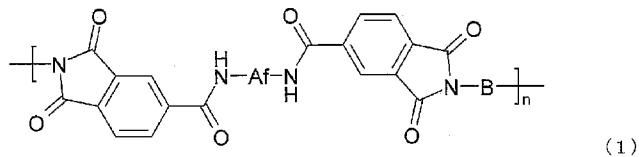
[請求項15] 請求項１～１２のいずれか１項に記載の光学フィルムを含むことを

特徴とする画像表示装置。

[請求項16] 請求項1～12のいずれか1項に記載の光学フィルムを含むことを特徴とする太陽電池。

[請求項17] 下記式(1)

[化8]



(式(1)中、Afは芳香環及びフッ素原子を含む2価の有機基を示し、Bは2価の有機基を示す)

で表される繰り返し単位を含むポリイミドを含有することを特徴とする光学フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067778

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G73/10(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, G02F1/1333(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)

C08G73/00-73/26, C08J5/18, G02F1/1333

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

CAPLUS (STN), 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 A	JP 2007-193045 A (Nitto Denko Corp.), 02 August 2007 (02.08.2007), claims 1 to 13 (Family: none)	17 1-16
P, X P, A	JP 2010-106225 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 13 May 2010 (13.05.2010), claims 1 to 5; paragraphs [0031], [0063] (Family: none)	1-14, 17 15-16
A	JP 2004-211055 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 29 July 2004 (29.07.2004), claims 1 to 9 (Family: none)	1-17

☒ 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
03 December, 2010 (03.12.10)

Date of mailing of the international search report
28 December, 2010 (28.12.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067778

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2010-043048 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 25 February 2010 (25.02.2010), claims 1 to 3 (Family: none)	1-17
A	JP 2009-175358 A (Hitachi Chemical DuPont MicroSystems, Ltd.), 06 August 2009 (06.08.2009), paragraph [0052] (Family: none)	1-17
A	JP 2002-122991 A (Toray Industries, Inc.), 26 April 2002 (26.04.2002), claims 1 to 6 (Family: none)	1-17
A	JP 2008-280261 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 20 November 2008 (20.11.2008), claims 1 to 14 (Family: none)	1-17
A	JP 2001-139880 A (Sankyo Seiki Mfg. Co., Ltd.), 22 May 2001 (22.05.2001), claims 1 to 6 (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G73/10(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, G02F1/1333(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 (I P C))

Int.Cl. C08G73/00-73/26, C08J5/18, G02F1/1333

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 (STN), 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 A	JP 2007-193045 A (日東電工株式会社) 2007.08.02, 請求項 1 - 13 (ファミリーなし)	17 1-16
P, X P, A	JP 2010-106225 A (日産化学株式会社) 2010.05.13, 請求項 1 - 5、 【0031】、【0063】 (ファミリーなし)	1-14, 17 15-16
A	JP 2004-211055 A (日立化成工業株式会社) 2004.07.29, 請求項 1 - 9 (ファミリーなし)	1-17

☒ 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

0 3 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

井津 健太郎

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

4 1 6 4

C (続き) . 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
P, A	JP 2010-043048 A (新日鐵化学株式会社) 2010. 02. 25, 請求項 1 - 3 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2009-175358 A (日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社) 2009. 08. 06, 【0052】 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2002-122991 A (東レ株式会社) 2002. 04. 26, 請求項 1 - 6 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2008-280261 A (日本化薬株式会社) 2008. 11. 20, 請求項 1 - 14 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2001-139880 A (株式会社三協精機製作所) 2001. 05. 22, 請求項 1 - 6 (ファミリーなし)	1-17