

(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
2018年6月28日(28.06.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/117145 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 73/10 (2006.01) G02F 1/1333 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/045691

(22) 国際出願日: 2017年12月20日(20.12.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2016-249246 2016年12月22日(22.12.2016) JP
特願 2017-241731 2017年12月18日(18.12.2017) JP

(71) 出願人: 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 坂寄 勝哉 (SAKAYORI, Katsuya); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 太田 貴之 (OTA, Takayuki); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 岡田 滉大 (OKADA, Koudai); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 金澤 奈保美 (KANAZAWA, Nahomi); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 小林 義弘 (KOBAYASHI, Yoshihiro); 〒1628001 東京都新

宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 高尾 綾 (TAKAO, Aya); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 古瀬 綾子 (FURUSE, Ayako); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 前田 高德 (MAEDA, Takanori); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 脇田 敬輔 (WAKITA, Keisuke); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).

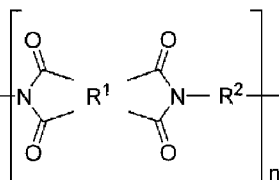
(74) 代理人: 岸本 達人, 外 (KISHIMOTO, Tatsuhito et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: POLYIMIDE FILM, POLYIMIDE, POLYIMIDE PRECURSOR, LAMINATE AND SURFACE MATERIAL FOR DISPLAYS

(54) 発明の名称: ポリイミドフィルム、ポリイミド、ポリイミド前駆体、積層体、及びディスプレイ用表面材

(1)



(57) Abstract: Provided is a polyimide film which contains a polyimide that has a structure represented by general formula (1). (In the formula, R¹ has an aromatic ring or an aliphatic ring; and 2.5 mol% or more but less than 10 mol% of R² has 1 to 2 Si atoms in the main chain, while the balance of the R² moiety does not have an Si atom but has an aromatic ring or an aliphatic ring, and not less than a half thereof is a specific diamine residue as defined in the description.)

(57) 要約: 下記一般式(1)で表される構造を有するポリイミドを含有する、ポリイミドフィルムを提供する。(R¹は芳香族環又は脂肪族環を有し、R²の2.5モル%以上10モル%未満が主鎖にSi原子を1~2個有し、残りのR²がSi原子を有さず芳香族環又は脂肪族環を有し、その半分より多くが、明細書に記載した通りの特定のジアミン残基である。)

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

ポリイミドフィルム、ポリイミド、ポリイミド前駆体、積層体、及びディスプレイ用表面材

技術分野

[0001] 本開示の実施形態は、ポリイミドフィルム、ポリイミド、ポリイミド前駆体、積層体、及びディスプレイ用表面材に関するものである。

背景技術

[0002] 薄い板ガラスは、硬度、耐熱性等に優れている反面、曲げにくく、落とすと割れやすく、加工性に問題があり、また、プラスチック製品と比較して重いといった欠点があった。このため、近年、樹脂基材や樹脂フィルム等の樹脂製品が、加工性、軽量化の観点でガラス製品と置き換わりつつあり、ガラス代替製品となる樹脂製品の研究が行われてきている。

[0003] 例えば、液晶や有機EL等のディスプレイや、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。これらのデバイスには従来、薄い板ガラス上に様々な電子素子、例えば、薄型トランジスタや透明電極等が形成されているが、この薄い板ガラスを樹脂フィルムに変えることにより、パネル自体の耐衝撃性の強化、フレキシブル化、薄型化や軽量化が図れる。

[0004] 一般にポリイミド樹脂は、芳香族テトラカルボン酸無水物と芳香族ジアミンとの縮合反応により得られたポリアミド酸を脱水閉環反応させて得られる高耐熱性の樹脂である。しかしながら、一般にポリイミド樹脂は黄色或いは褐色に着色を示すことから、ディスプレイ用途や光学用途など透明性が要求される分野に用いることは困難であった。そこで、透明性を向上したポリイミドを、ディスプレイ部材へ適用することが検討されている。例えば、特許文献1には、高耐熱性、高透明性、低吸水性のポリイミド樹脂として、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘ

キサンテトラカルボン酸二無水物およびこれらの反応性誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種のアシル含有化合物と、特定の式で表される、少なくとも一つのフェニレン基とイソプロピリデン基を有する化合物から選ばれる少なくとも1種のイミノ形成化合物とを反応させてなるポリイミド樹脂が開示されており、フラットパネルディスプレイや携帯電話機器等の基板材料に好適であると記載されている。

[0005] さらに、特許文献2には、芳香族ジアンヒドリドおよび芳香族ジアミンに由来する単位構造を含み、引裂強度改善用添加剤、またはヘキサフルオロ基、スルホン基およびオキシ基よりなる群から選ばれる官能基を有するモノマーに由来する単位構造をさらに含む、透明ポリイミドフィルムが開示されている。特許文献3には、透明性及び耐熱性が優れたポリイミドフィルムとして、損失弾性率を保存弾性率で分けた値である $\tan \delta$ 曲線におけるピークの最頂点が特定の範囲内にあるポリイミドフィルムが開示されている。

[0006] また、特許文献4には、フレキシブルデバイスの基板に用いられるポリイミドフィルムとして、無色透明であり、無機膜との間に発生する残留応力が低く、機械的物性及び熱物性に優れたポリイミドフィルムを得ることを目的として、特定のフッ素系芳香族ジアミンと、ケイ素原子数が3~200個のシロキサン骨格を有するシリコン化合物とをモノマー成分として用いたポリイミド前駆体をイミド化したポリイミドフィルムが開示されている。特許文献4には、前記ポリイミド前駆体を用いて無機膜(SiN膜)付きポリイミドフィルムを形成したところ、折り曲げを10回繰り返し行った折り曲げ試験後にクラックも剥離も観察されないか(○)、クラックが観察された(△)と記載されている。

[0007] 液晶配向膜に用いられるポリイミド成形体(特許文献5)においては、ポリイミド成形体を無色透明なものとするために、ポリイミド樹脂の原料として、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物と、メタ位置にアミノ基を有する特定の芳香族ジアミンとを組み合わせ用い、更に、無機系の基板との接着力を向上するために、ジアミン

成分として、ジアミノシロキサンを使用することが行われている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2006-199945号公報
特許文献2：特表2014-501301号公報
特許文献3：特表2012-503701号公報
特許文献4：国際公開2014/098235号公報
特許文献5：特開昭63-170420号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 画面が折り畳めるモバイル機器は、持ち運ぶ際には折り畳んだ状態とし、使用する際には折り畳みを開いた状態とする。そのため、モバイル機器に搭載されるフレキシブルディスプレイには、繰り返し屈曲させても表示不良が発生しないことが求められ、フレキシブルディスプレイ用の基材や表面材には、繰り返し屈曲させたときの屈曲耐性（以下、動的屈曲耐性という場合がある）が求められる。
- [0010] 特許文献4に記載されたポリイミドフィルムでは、ケイ素原子を3つ以上含むシリコン成分を導入することで、無機膜との間に発生する残留応力が低減したと記載されている。しかし、ケイ素原子を3つ以上含むシリコン成分を導入したポリイミドフィルムは、後述する比較例1のように、屈曲を繰り返すと破断しやすく、また、表面硬度が低く、傷付きやすかったり、発光パネルや回路へ衝撃を伝えてしまい、保護フィルムとしての機能が不足するという問題がある。

以上のことから、屈曲耐性と保護フィルムとして十分な表面硬度とを両立した樹脂フィルムが求められている。

- [0011] 本開示は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、繰り返し屈曲させたときの屈曲耐性を向上しながら、表面硬度の低下が抑制された樹脂フィルム

を提供することを主目的とする。

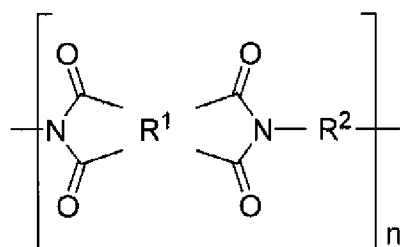
また、本開示は、前記樹脂フィルムを構成するポリイミド、前記樹脂フィルムの製造に用いられるポリイミド前駆体、前記樹脂フィルムを有する積層体、及び、前記樹脂フィルム又は前記積層体であるディスプレイ用表面材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本開示の1実施形態は、下記一般式(1)で表される構造を有するポリイミドを含有する、ポリイミドフィルムを提供する。

[0013] [化1]

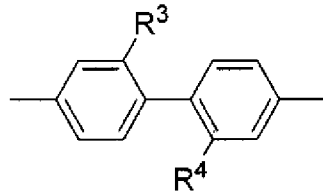
一般式(1)



(一般式(1)において、 R^1 は芳香族環又は脂肪族環を有するテトラカルボン酸残基である4価の基を表し、 R^2 は、ジアミン残基である2価の基を表し、 R^2 の総量の2.5モル%以上10モル%未満が、主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミン残基であり、残りの R^2 が、ケイ素原子を有さず、芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基であり、前記残りの R^2 のうちの半分よりも多くが、1,4-シクロヘキサジアミン残基、trans-1,4-ビスメチレンシクロヘキサジアミン残基、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン残基、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン残基、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン残基、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン残基、及び下記一般式(2)で表される2価の基からなる群から選ばれる少なくとも1種の2価の基である。 n は繰り返し単位数を表す。)

[化2]

一般式 (2)



(一般式 (2) において、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、またはパーフルオロアルキル基を表す。)

[0014] 本開示の 1 実施形態においては、J I S K 7 3 6 1 - 1 に準拠して測定する全光線透過率が、85%以上であり、

J I S K 7 3 7 3 - 2 0 0 6 に準拠して算出される黄色度が 20.0 以下であり、

150℃以上400℃以下の温度領域にガラス転移温度を有し、

波長 590 nm における厚み方向の複屈折率が 0.040 以下である、ポリイミドフィルムを提供する。

前記波長 590 nm における厚み方向の複屈折率が 0.040 以下であると、ポリイミドフィルムをディスプレイ表面に設置して、偏光サングラスをかけてディスプレイを見た時の虹ムラの発生が抑制される点からも好ましい。中でも、前記波長 590 nm における厚み方向の複屈折率が 0.020 以下であると、ディスプレイを斜めから見たときの色再現性が向上する点から好ましい。

また、中でも、前記 J I S K 7 3 7 3 - 2 0 0 6 に準拠して算出される黄色度を、膜厚 (μm) で割った値が、0.04 以下であると、黄色味の着色が抑制され、光透過性が向上する点から好ましい。

[0015] 本開示の 1 実施形態においては、J I S K 7 3 6 1 - 1 に準拠して測定する全光線透過率が、85%以上であり、

J I S K 7 3 7 3 - 2 0 0 6 に準拠して算出される黄色度が、7.0 以下であり、

150℃以上400℃以下の温度領域にガラス転移温度を有し、
波長590nmにおける厚み方向の複屈折率が0.020以下である、ポリイミドフィルムを提供する。

[0016] 本開示の1実施形態においては、少なくとも一方の面におけるJIS B 0601に準拠して測定する算術平均粗さRaが100nm以下である、ポリイミドフィルムを提供する。

[0017] 本開示の1実施形態においては、前記一般式(1)で表される構造を有するポリイミドにおいて、前記一般式(1)中のR¹が、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物残基、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物残基、ジシクロヘキサン-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物残基、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物残基、ピロメリット酸二無水物残基、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物残基、3, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物残基、3, 3'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物残基、4, 4'-オキシジフタル酸無水物残基、及び、3, 4'-オキシジフタル酸無水物残基からなる群から選ばれる少なくとも1種の4価の基である、ポリイミドフィルムを提供する。

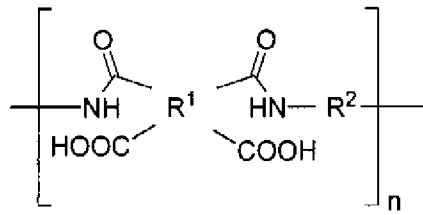
[0018] 本開示の1実施形態は、前記一般式(1)で表される構造を有するポリイミドを提供する。

[0019] 本開示の1実施形態は、下記一般式(1')で表される構造を有するポリイミド前駆体を提供する。

[0020]

[化3]

一般式 (1')



(一般式 (1') において、 R^1 、 R^2 及び n は、前記一般式 (1) と同様である。)

[0021] 本開示の 1 実施形態は、前記本開示の 1 実施形態のポリイミドフィルムと、ラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物の少なくとも 1 種の重合物を含有するハードコート層とを有する積層体を提供する。

[0022] 本開示の 1 実施形態においては、前記ラジカル重合性化合物が (メタ) アクリロイル基を 1 分子中に 2 つ以上有する化合物であり、前記カチオン重合性化合物がエポキシ基及びオキセタニル基の少なくとも 1 種を 1 分子中に 2 つ以上有する化合物である、積層体を提供する。

[0023] 本開示の 1 実施形態は、前記本開示の 1 実施形態のポリイミドフィルム、又は、前記本開示の 1 実施形態の積層体である、ディスプレイ用表面材を提供する。

[0024] 本開示の 1 実施形態は、前記本開示の 1 実施形態のポリイミドフィルム、又は、前記本開示の 1 実施形態の積層体である、フレキシブルディスプレイ用表面材を提供する。

発明の効果

[0025] 本開示の実施形態によれば、繰り返し屈曲させたときの屈曲耐性を向上しながら、表面硬度の低下が抑制された樹脂フィルムを提供することができる。

また、本開示の実施形態は、前記樹脂フィルムを構成するポリイミド、前記樹脂フィルムの製造に用いられるポリイミド前駆体、前記樹脂フィルムを有する積層体、及び、前記樹脂フィルム又は前記積層体であるディスプレイ

用表面材を提供することができる。

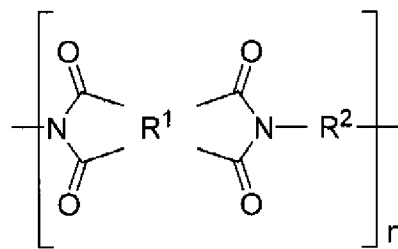
発明を実施するための形態

[0026] 1. ポリイミドフィルム

本開示のポリイミドフィルムは、下記一般式（１）で表される構造を有するポリイミドを含有する、ポリイミドフィルムである。

[0027] [化4]

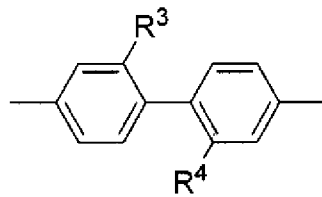
一般式（１）



（一般式（１）において、 R^1 は芳香族環又は脂肪族環を有するテトラカルボン酸残基である４価の基を表し、 R^2 は、ジアミン残基である２価の基を表し、 R^2 の総量の２．５モル％以上１０モル％未満が、主鎖にケイ素原子を１個又は２個有するジアミン残基であり、残りの R^2 が、ケイ素原子を有さず、芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基であり、前記残りの R^2 のうちの半分よりも多くが、１，４－シクロヘキサジアミン残基、*trans*－１，４－ビスメチレンシクロヘキサジアミン残基、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン残基、３，４’－ジアミノジフェニルスルホン残基、２，２－ビス（４－アミノフェニル）プロパン残基、２，２－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン残基、及び下記一般式（２）で表される２価の基からなる群から選ばれる少なくとも１種の２価の基である。 n は繰り返し単位数を表す。）

[化5]

一般式 (2)



(一般式 (2) において、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、またはパーフルオロアルキル基を表す。)

[0028] 本開示によれば、ポリイミドフィルムが含有するポリイミドが、テトラカルボン酸残基として、芳香族環又は脂肪族環を有する分子骨格を有し、ジアミン残基の総量の 2.5 モル%以上 10 モル%未満が、主鎖にケイ素原子を 1 個又は 2 個有するジアミン残基であり、残りのジアミン残基がケイ素原子を有さず、芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基であり、そのうちの半分よりも多くが特定の芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基であることにより、動的屈曲耐性が向上し、保護フィルムとして十分な表面硬度を有する樹脂フィルムを提供することができる。

この理由については、以下のように推定される。

[0029] 本発明者らは、樹脂の中でもポリイミドに着目した。ポリイミドは、その化学構造に由来し耐熱性が優れることが知られている。また、ポリイミドフィルムは、内部の分子鎖の配置が一定の秩序構造を形成することが知られており、そのおかげで、室温において、折り畳んだ状態、平坦に開いた状態を繰り返すことができると考えられる。しかし、屈曲を繰り返すことにより、フィルムの折り曲げ部分が破断する場合があることが確認され、芳香族環等の剛直な分子骨格を有するポリイミドの場合、フィルムの折り曲げ部分が破断し易い傾向がみられた。一方で、動的屈曲耐性を向上させるためにポリイミドフィルムの柔軟性を上げると、表面硬度が低下する傾向があり、樹脂フィルムにおいて屈曲耐性と表面硬度とを両立させることは困難であった。フィルム表面に生じる応力はシリコン成分を導入することで緩和可能である

と考えられるが、応力緩和の効果を重視するあまり、分子量の大きいシリコーンを用いると、フィルム全体が柔軟になりすぎてしまい、屈曲を繰り返すとフィルムが変形乃至破断しやすく、表面硬度が不十分になる傾向があり、また、成膜し難くなり、フィルム表面に凹凸が生じ易くなる。

それに対して、本発明者らは、芳香族環又は脂肪族環を含んだ分子骨格の間に、主鎖にケイ素原子を1個又は2個有する分子量が小さい柔軟な分子骨格を特定量導入し、且つ、芳香族環又は脂肪族環を含んだ分子骨格として特定の芳香族環又は脂肪族環を含む分子骨格を特定量導入したポリイミドを用いると、表面硬度を維持しつつ、動的屈曲耐性を向上するポリイミドフィルムが得られることを見出した。具体的に、本開示においてポリイミドフィルムの動的屈曲耐性が向上するのは、前記特定の主鎖が短い柔軟な分子骨格を、剛直な分子骨格に特定量導入することで、分子運動による応力緩和が可能になったことにより、屈曲時にフィルムにかかる応力を適切に低減できるためと推定される。

また、本開示においてポリイミドフィルムの表面硬度が維持されるのは、導入される柔軟な分子骨格の主鎖が短いことにより、フィルムが柔軟になりすぎないため、さらに、芳香族環又は脂肪族環を含む剛直な分子骨格として、上記特定のものを特定量含むことにより、分子鎖同士がパッキングし易く、分子鎖が密になり易いため、と考えられる。特許文献4に記載されたポリイミドフィルムでは、ケイ素原子を3つ以上含むシリコーン成分を導入していることにより、氷点下以下にガラス転移温度を有するため、室温での屈曲耐性及び表面硬度が低下しやすいと考えられる。一方、メタ位又はオルト位にアミノ基を有する芳香族ジアミン残基を多く有する場合は、分子鎖同士がパッキングし難いため、後述する比較例5に示すように、表面硬度が低下しやすいと考えられる。それに対し、本開示のポリイミドフィルムは、ポリイミドが有するジアミン残基のうち、主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミン残基以外の残りジアミン残基が、ケイ素原子を有さず、芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基であり、そのうちの半分よりも多くが上記

特定のジアミン残基であることにより、分子鎖同士がパッキングし易く、分子鎖が密になり易いため、引張弾性率が低い場合であっても、表面硬度の低下を抑制することができると推定される。また、本開示においては、芳香族環又は脂肪族環を含む剛直な分子骨格として、上記特定のものを特定量含むことにより、光学特性も良好にすることができる。

また、フィルムの膜厚が厚くなるほど、フィルムを折り曲げたときにかかる応力が大きくなるためフィルムが破断しやすくなるが、本開示のポリイミドフィルムは、動的屈曲耐性が向上したものであるため、膜厚を大きくしても、繰り返し屈曲させたときの破断が抑制される。

[0030] 以下、本開示に係るポリイミドフィルムについて詳細に説明する。

本開示に係るポリイミドフィルムは、前記一般式（１）で表される構造を有するポリイミドを含有するものである。本開示の効果が損なわれない限り、更にその他の成分を含有していても良いし、他の構成を有していてもよい。

[0031] １．ポリイミド

ポリイミドは、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応させて得られるものである。テトラカルボン酸成分とジアミン成分の重合によってポリアミド酸を得てイミド化することが好ましい。イミド化は、熱イミド化で行っても、化学イミド化で行ってもよい。また、熱イミド化と化学イミド化とを併用した方法で製造することもできる。

本開示に係るポリイミドフィルムは、前記一般式（１）で表される構造を有するポリイミドを含有する。

また、本開示に係るポリイミドは、前記一般式（１）で表される構造を有する。

[0032] ここで、テトラカルボン酸残基とは、テトラカルボン酸から、４つのカルボキシル基を除いた残基をいい、テトラカルボン酸二無水物から酸二無水物構造を除いた残基と同じ構造を表す。

また、ジアミン残基とは、ジアミンから２つのアミノ基を除いた残基をい

う。

[0033] 前記一般式(1)のR¹におけるテトラカルボン酸残基は、芳香族環を有するテトラカルボン酸二無水物から酸二無水物構造を除いた残基、又は、脂肪族環を有するテトラカルボン酸二無水物から酸二無水物構造を除いた残基とすることができる。

芳香族環を有するテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、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', 3, 3'-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、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物、3, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物、3, 3' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物、4, 4' - オキシジフタル酸無水物、3, 4' - オキシジフタル酸無水物、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。

脂肪族環を有するテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、シクロヘキサ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、ジシクロヘキサン-3, 4, 3', 4' - 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等が挙げられる。

これらは単独でも、2種以上を混合して用いることもできる。

[0034] 前記一般式(1)で表される構造を有するポリイミドは、中でも、光透過性の点、及び屈曲耐性及び表面硬度の点から、前記一般式(1)中のR¹がシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物残基、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物残基、ジシクロヘキサン-3, 4, 3', 4' - テトラカルボン酸二無水物残基、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物残基、ピロメリット酸二無水物残基、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残

基、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物残基、3, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物残基、3, 3' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物残基、4, 4' - オキシジフタル酸無水物残基、及び、3, 4' - オキシジフタル酸無水物残基からなる群から選ばれる少なくとも1種の4価の基であることが好ましい。

前記R¹において、これらの好適な残基を合計で、50モル%以上含むことが好ましく、更に70モル%以上含むことが好ましく、より更に90モル%以上含むことが好ましい。

特に光透過性と表面硬度のバランスが良い点から、前記一般式(1)中のR¹は、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物残基、3, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物残基、3, 3' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物残基、4, 4' - オキシジフタル酸無水物残基、及び、3, 4' - オキシジフタル酸無水物残基からなる群から選ばれる少なくとも1種の4価の基であることがより好ましく、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物残基、及び4, 4' - オキシジフタル酸無水物残基から選ばれる少なくとも1種の4価の基であることがより更に好ましい。

[0035] 前記一般式(1)のR¹としては、ピロメリット酸二無水物残基、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基、及び、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基からなる群から選択される少なくとも一種のような剛直性を向上するのに適したテトラカルボン酸残基群(グループA)と、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物残基、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物残基、ジシクロヘキサン-3, 4, 3', 4' - テトラカルボン酸二無水物残基、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物残基、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物残基、3, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物残基、3, 3' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸

無水物残基、4, 4'-オキシジフタル酸無水物残基、及び、3, 4'-オキシジフタル酸無水物残基からなる群から選択される少なくとも一種のような光透過性を向上するのに適したテトラカルボン酸残基群（グループB）とを混合して用いることも好ましい。この場合、前記剛直性を向上するのに適したテトラカルボン酸残基群（グループA）と、光透過性を向上するのに適したテトラカルボン酸残基群（グループB）との含有比率は、光透過性を向上するのに適したテトラカルボン酸残基群（グループB）1モルに対して、前記剛直性を向上するのに適したテトラカルボン酸残基群（グループA）が0.05モル以上9モル以下であることが好ましく、更に0.1モル以上5モル以下であることが好ましく、より更に0.3モル以上4モル以下であることが好ましい。

中でも、前記グループBとしては、フッ素原子を含む、4, 4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物残基、及び3, 4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物残基の少なくとも一種を用いることが、表面硬度と光透過性の向上の点から好ましい。

[0036] 前記一般式（1）の R^2 における、主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミン残基の含有割合は、 R^2 の総量の2.5モル%以上10モル%未満であり、動的屈曲耐性及び表面硬度の点から、好ましくは3モル%以上8モル%以下であり、より好ましくは、4モル%以上7モル%以下である。

本開示のポリイミドフィルムは、主成分として芳香族環又は脂肪族環を含んだ分子骨格の間に、主鎖にケイ素原子を1個又は2個有する柔軟な分子骨格を特定量導入することで、上述のように動的屈曲耐性を向上し、表面硬度の低下を抑制するだけでなく、配向性が抑制され易く、複屈折率が低減されたものとなりやすい。

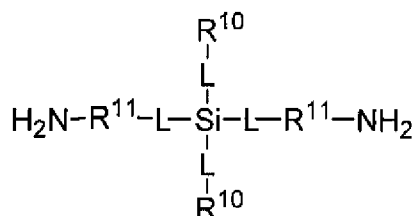
[0037] 前記一般式（1）の R^2 における、主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミン残基は、主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミンから2つのアミノ基を除いた残基とすることができる。

主鎖にケイ素原子を1個有するジアミンとしては、例えば、下記一般式（

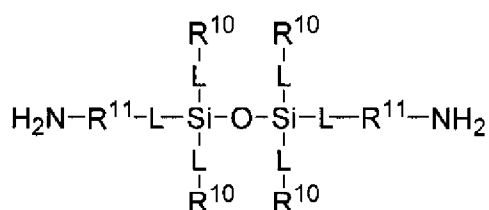
A) で表されるジアミンが挙げられる。また、主鎖にケイ素原子を 2 個有するジアミンとしては、例えば、下記一般式 (B) で表されるジアミンが挙げられる。

[0038] [化6]

一般式 (A)



一般式 (B)



(一般式 (A) 及び一般式 (B) において、L はそれぞれ独立して、直接結合又は—O—結合であり、R¹⁰ はそれぞれ独立して、置換基を有していても良く、酸素原子又は窒素原子を含んでいても良い炭素数 1 以上 20 以下の 1 価の炭化水素基を表す。R¹¹ はそれぞれ独立して、置換基を有していても良く、酸素原子又は窒素原子を含んでいても良い炭素数 1 以上 20 以下の 2 価の炭化水素基を表す。)

[0039] R¹⁰ で表される 1 価の炭化水素基としては、炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、アリール基、及びこれらの組み合わせが挙げられる。アルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、直鎖状又は分岐状と環状の組合せであっても良い。

炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基としては、炭素数 1 以上 10 以下のアルキル基であることが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。前記環状のアルキル基としては、炭素数 3

～10のシクロアルキル基であることが好ましく、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。前記アリール基としては、炭素数6～12のアリール基であることが好ましく、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。また、 R^{10} で表される1価の炭化水素基としては、アラルキル基であっても良く、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等が挙げられる。

酸素原子又は窒素原子を含んでいても良い炭化水素基としては、例えば後述する2価の炭化水素基と前記1価の炭化水素基とをエーテル結合、カルボニル結合、エステル結合、アミド結合、及びイミノ結合(—NH—)の少なくとも1つで結合した基が挙げられる。

R^{10} で表される1価の炭化水素基が有していても良い置換基としては、本開示の効果が損なわれない範囲で特に限定されず、例えば、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、水酸基等が挙げられる。

[0040] R^{10} で表される1価の炭化水素基としては、屈曲耐性の向上と表面硬度の両立性の点から、炭素数1以上3以下のアルキル基、又は炭素数6以上10以下のアリール基であることが好ましい。炭素数1以上3以下のアルキル基としては、メチル基であることがより好ましく、前記炭素数6以上10以下のアリール基としては、フェニル基であることがより好ましい。

[0041] R^{11} で表される2価の炭化水素基としては、炭素数1以上20以下のアルキレン基、アリーレン基、及びこれらの組み合わせの基が挙げられる。アルキレン基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、直鎖状又は分岐状と環状の組合せであっても良い。

炭素数1以上20以下のアルキレン基としては、炭素数1以上10以下のアルキレン基であることが好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、各種プロピレン基、各種ブチレン基、シクロヘキシレン基等の直鎖状又は分岐状アルキレン基と環状アルキレン基との組合せの基などを挙げることができる。

前記アリーレン基としては、炭素数6～12のアリーレン基であることが

好ましく、アリーレン基としては、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基等が挙げられ、更に後述する芳香族環に対する置換基を有していても良い。

酸素原子又は窒素原子を含んでいても良い2価の炭化水素基としては、前記2価の炭化水素基同士をエーテル結合、カルボニル結合、エステル結合、アミド結合、及びイミノ結合(—NH—)の少なくとも1つで結合した基が挙げられる。

R¹¹で表される2価の炭化水素基が有していても良い置換基としては、前記R¹⁰で表される1価の炭化水素基が有していても良い置換基と同様であって良い。

[0042] R¹¹で表される2価の炭化水素基としては、屈曲耐性の向上と表面硬度の両立性の点から、炭素数1以上6以下のアルキレン基、又は炭素数6以上10以下のアリーレン基であることが好ましく、更に、炭素数2以上4以下のアルキレン基であることがより好ましい。

[0043] 屈曲耐性の向上と表面硬度の両立性の点から、主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミン残基の分子量は、1000以下であることが好ましく、800以下であることがより好ましく、500以下であることがより更に好ましく、300以下であることが特に好ましい。

主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミン残基は単独でも、2種以上を混合して用いることもできる。

[0044] また、前記一般式(1)で表される構造を有するポリイミドは、前記一般式(1)中のR²における主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミン残基が、ケイ素原子を2個有するジアミン残基であることが、光透過性の点、及び屈曲耐性及び表面硬度の点から好ましく、更に、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン残基、1,3-ビス(4-アミノブチル)テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(5-アミノペンチル)テトラメチルジシロキサン等が、入手容易性及光透過性と表面硬度の両立の観点から好ましい。

[0045] 前記一般式(1)の R^2 は、 R^2 の総量のうち、前記主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミン残基を除いた残りの R^2 が、ケイ素原子を有さず、芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基であり、前記残りの R^2 のうちの半分よりも多くが、1,4-シクロヘキサジアン残基、trans-1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサジアン残基(trans-1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサジアン残基)、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン残基、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン残基、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン残基、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン残基、及び前記一般式(2)で表される2価の基からなる群から選ばれる少なくとも1種の2価の基(以下「前記群から選ばれる少なくとも1種の2価の基」という場合がある)である。

すなわち、 R^2 の総量(100モル%)のうち、前記主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミン残基をxモル%($2.5 \leq x < 10$)とすると、 R^2 の(100-x)モル%である90モル%超過97.5モル%以下が、ケイ素原子を有さず、芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基であり、 R^2 の{(100-x)/2}モル%超過が、前記群から選ばれる少なくとも1種の2価の基である。中でも、前記残りの R^2 のうちの前記群から選ばれる少なくとも1種の2価の基の割合、すなわち、前記ケイ素原子を有さず、芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基の総量を100モル%としたときの前記群から選ばれる少なくとも1種の2価の基の割合は、表面硬度及び光透過性の点から、70モル%以上であることが好ましく、85モル%以上であることがより好ましく、95モル%以上であることがより更に好ましい。なお、 R^2 は、前記群から選ばれる少なくとも1種の2価の基とは異なる、ケイ素原子を有さず、芳香族環又は脂肪族環を有する他のジアミン残基を含有していても良い。

ここで、ケイ素原子を有さず芳香族環を有するジアミン残基は、ケイ素原子を有さず芳香族環を有するジアミンから2つのアミノ基を除いた残基とすることができ、ケイ素原子を有さず脂肪族環を有するジアミン残基は、ケイ

素原子を有さず脂肪族環を有するジアミンから2つのアミノ基を除いた残基とすることができる。

[0046] 前記群から選ばれる少なくとも1種の2価の基としては、中でも、表面硬度と光透過性の点から、*trans*-1, 4-ビスメチレンシクロヘキサンジアミン残基、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン残基、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン残基、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン残基、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン残基、及び前記一般式(2)で表される2価の基からなる群から選ばれる少なくとも1種の2価の基であることが好ましい。前記一般式(2)で表される2価の基としては、中でも、 R^3 及び R^4 がパーフルオロアルキル基であることがより好ましく、中でも、炭素数1以上3以下のパーフルオロアルキル基が好ましく、トリフルオロメチル基又はパーフルオロエチル基であることがより好ましい。また、前記一般式(2)中の R^3 及び R^4 におけるアルキル基としては、炭素数1以上3以下のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基であることがより好ましい。

[0047] また、本開示のポリイミドフィルムの表面硬度を向上し、光透過性を向上する点から、前記群から選ばれる少なくとも1種の2価の基は、 R^2 の総量のうち、70モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがより好ましく、90モル%以上であることがより更に好ましく、特に、 R^2 の総量のうち前記主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミン残基を除いた残りの R^2 全てが前記群から選ばれる少なくとも1種の2価の基であることが好ましい。

[0048] 前記一般式(1)の R^2 が含まんでも良い、前記群から選ばれる少なくとも1種の2価の基とは異なる、ケイ素原子を有さず、芳香族環を有するジアミン残基に用いられるジアミンとしては、例えば、*p*-フェニレンジアミン、*o*-フェニレンジアミン、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, 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、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、4, 4'-ジアミノベン
ズアニリド、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-(3-アミノフェニル)-2-(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)-
1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、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(4-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(4-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(4-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、1, 3-ビス(4-アミノ- α , α -ジトリフルオロメチルベン
ジル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノ- α , α -ジトリフルオロメチ
ルベンジル)ベンゼン、N, N'-ビス(4-アミノフェニル)テレフタル
アミド、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、3, 3'-ジク
ロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-
ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル
、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-
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]スルホン、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-(4-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]-1, 1, 1,
3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、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-(4-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
) - 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'

ービス [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、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' - スピロビインダン等、及び、前記ジアミンの芳香族環上水素原子の一部若しくは全てをフルオロ基、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基、又はトリフルオロメトキシ基から選ばれた置換基で置換したジアミンを使用することができる。中でも、p - フェニレンジアミン、4, 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スルフィド、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノベンズアニリド、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、1, 1 - ジ (4 - アミノフェニル) - 1 - フェニルエタン、1, 4 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4 - ビス (4 - アミノベンゾイル) 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、1, 4 - ビス (4 - アミノ - α , α - ジトリフルオロメチルベンジル) ベンゼン、N, N' - ビス (4 - アミノフェニル) テレフタルアミド、9, 9 - ビス (4 - アミノフェニル) フルオレン、3, 3' - ジクロロ - 4, 4' - ジアミノビフェニル、3, 3' - ジメトキシ - 4, 4' - ジアミノビフェニル、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、4, 4' - ビス (4 - アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス [4 - (4 - 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] スルホン、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 - (4 - 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] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、1, 4 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 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及び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からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

これらは単独でも、2種以上を混合して用いることもできる。

[0049] 前記一般式（1）の R^2 が含んでいても良い、前記群から選ばれる少なくとも1種の2価の基とは異なる、ケイ素原子を有さず、脂肪族環を有するジアミン残基に用いられるジアミンとしては、例えば、2, 6-ビス（アミノメチル）ピシクロ〔2, 2, 1〕ヘプタン、2, 5-ビス（アミノメチル）ピシクロ〔2, 2, 1〕ヘプタン等が挙げられる。

これらは単独でも、2種以上を混合して用いることもできる。

[0050] 前記一般式（1）の R^2 が、前記群から選ばれる少なくとも1種の2価の基とは異なる、ケイ素原子を有さず、芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基を含有する場合、その含有割合は、特に限定はされないが、表面硬度及び光透過性の点から、 R^2 の総量（100モル%）のうち、30モル%以下であることが好ましく、20モル%以下であることがより好ましく、10モル%以下であることがより更に好ましい。

[0051] また、前記一般式（1）で表される構造を有するポリイミドとしては、光透過性を向上し、且つ、表面硬度を向上する点から、中でも、芳香族環を含み、且つ、（i）フッ素原子、（ii）脂肪族環、及び（iii）芳香族環同士をスルホニル基又はフッ素で置換されていても良いアルキレン基で連結した構造、からなる群から選択される少なくとも1つを含むポリイミドであることが好ましい。前記一般式（1）で表される構造を有するポリイミドは、芳香族環を有するテトラカルボン酸残基及び芳香族環を有するジアミン残基から選ばれる少なくとも一種を含むことにより、分子骨格が剛直となり配向性が高まり、表面硬度が向上するが、剛直な芳香族環骨格は吸収波長が長波長に伸びる傾向があり、可視光領域の透過率が低下する傾向がある。

ポリイミドに (i) フッ素原子を含むとポリイミド骨格内の電子状態を電荷移動し難くすることができる点から光透過性が向上する。

ポリイミドに (i i) 脂肪族環を含むと、ポリイミド骨格内の π 電子の共役を断ち切ることで骨格内の電荷の移動を阻害することができる点から光透過性が向上する。

ポリイミドに (i i i) 芳香族環同士をスルホニル基又はフッ素で置換されていても良いアルキレン基で連結した構造を含むと、ポリイミド骨格内の π 電子の共役を断ち切ることで骨格内の電荷の移動を阻害することができる点から光透過性が向上する。

[0052] 前記一般式 (1) で表される構造を有するポリイミドとしては、中でも、フッ素原子を含むポリイミドであることが、光透過性を向上し、且つ、表面硬度を向上する点から好ましく用いられる。

フッ素原子の含有割合は、ポリイミド表面を X 線光電子分光法により測定したフッ素原子数 (F) と炭素原子数 (C) の比率 (F/C) が、0.01 以上であることが好ましく、更に 0.05 以上であることが好ましい。一方でフッ素原子の含有割合が高すぎるとポリイミド本来の耐熱性などが低下する恐れがあることから、前記フッ素原子数 (F) と炭素原子数 (C) の比率 (F/C) が 1 以下であることが好ましく、更に 0.8 以下であることが好ましい。

ここで、X 線光電子分光法 (XPS) の測定による上記比率は、X 線光電子分光装置 (例えば、Thermo Scientific 社 Theta Probe) を用いて測定される各原子の原子%の値から求めることができる。

[0053] また、前記一般式 (1) で表される構造を有するポリイミドは、表面硬度が向上する点から、前記一般式 (1) における R^1 及び R^2 の合計を 100 モル%としたときに、芳香族環を有するテトラカルボン酸残基及び芳香族環を有するジアミン残基の合計が 50 モル%以上であることが好ましく、60 モル%以上であることがより好ましく、75 モル%以上であることがより更に

好ましい。

[0054] また、前記一般式（１）で表される構造を有するポリイミドは、表面硬度と光透過性が向上する点から、 R^1 のテトラカルボン酸残基、及び R^2 のケイ素原子を有さず芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基の少なくとも１つが、芳香族環とフッ素原子とを含むことが好ましく、更に、 R^1 のテトラカルボン酸残基、及び R^2 のケイ素原子を有さず芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基の両方が、芳香族環とフッ素原子とを含むことが好ましい。

前記一般式（１）で表される構造を有するポリイミドは、表面硬度と光透過性が向上する点から、前記一般式（１）における R^1 及び R^2 の合計を１００モル％としたときに、芳香族環及びフッ素原子を有するテトラカルボン酸残基及び芳香族環及びフッ素原子を有するジアミン残基の合計が５０モル％以上であることが好ましく、６０モル％以上であることがより好ましく、７５モル％以上であることがより更に好ましい。

[0055] また、前記一般式（１）で表される構造を有するポリイミドは、ポリイミドに含まれる炭素原子に結合する水素原子の５０％以上が、芳香族環に直接結合する水素原子であるポリイミドであることが、光透過性を向上し、且つ、表面硬度を向上する点、及び動的屈曲耐性の点から好ましく用いられる。ポリイミドに含まれる炭素原子に結合する全水素原子（個数）中の、芳香族環に直接結合する水素原子（個数）の割合は、更に、６０％以上であることが好ましく、７０％以上であることがより好ましい。

ポリイミドに含まれる炭素原子に結合する水素原子の５０％以上が、芳香族環に直接結合する水素原子であるポリイミドである場合には、大気中における加熱工程を経ても、例えば２００℃以上で延伸を行っても、光学特性、特に全光線透過率や黄色度ＹＩ値の変化が少ない点、及び動的屈曲耐性の低下を抑制する点から好ましい。ポリイミドに含まれる炭素原子に結合する水素原子の５０％以上が、芳香族環に直接結合する水素原子であるポリイミドである場合には、酸素との反応性が低いため、ポリイミドの化学構造が変化し難く、酸化によるポリイミドフィルムの劣化が抑制されることが推定され

る。ポリイミドフィルムはその高い耐熱性を利用し、加熱を伴う加工工程が必要なデバイスなどに用いられる場合が多いが、ポリイミドに含まれる炭素原子に結合する水素原子の50%以上が、芳香族環に直接結合する水素原子であるポリイミドである場合には、これら後工程を透明性維持のために不活性雰囲気下で実施する必要性が生じないので、設備コストや雰囲気制御にかかる費用を抑制できるというメリットがある。

ここで、ポリイミドに含まれる炭素原子に結合する全水素原子（個数）中の、芳香族環に直接結合する水素原子（個数）の割合は、ポリイミドの分解物を高速液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフ質量分析計及びNMRを用いて求めることができる。例えば、サンプルを、アルカリ水溶液、又は、超臨界メタノールにより分解し、得られた分解物を、高速液体クロマトグラフィーで分離し、当該分離した各ピークの定性分析をガスクロマトグラフ質量分析計及びNMR等を用いて行い、高速液体クロマトグラフィーを用いて定量することでポリイミドに含まれる全水素原子（個数）中の、芳香族環に直接結合する水素原子（個数）の割合を求めることができる。

[0056] 前記一般式（1）で表される構造において、 n は繰り返し単位数を表し、1以上である。

ポリイミドにおける繰り返し単位数 n は、後述する好ましいガラス転移温度を示すように、構造に応じて適宜選択されれば良く、特に限定されない。

平均繰り返し単位数は、通常10～2000であり、更に15～1000であることが好ましい。

[0057] 本開示に用いられるポリイミドは、前記一般式（1）で表される構造を有するポリイミドを1種又は2種以上含有することができる。

また、本開示に用いられるポリイミドは、本開示の効果が損なわれない限り、その一部に前記一般式（1）で表される構造とは異なる構造を有していても良い。本開示に用いられるポリイミドは、前記一般式（1）で表される構造が、ポリイミドの全繰り返し単位数の95%以上であることが好ましく、98%以上であることがより好ましく、100%であることがより更に好

ましい。

前記一般式（１）で表される構造とは異なる構造としては、例えば、芳香族環又は脂肪族環を有しないテトラカルボン酸残基等が含まれる場合や、ポリアミド構造が挙げられる。

含んでいても良いポリアミド構造としては、例えば、トリメリット酸無水物のようなトリカルボン酸残基を含むポリアミドイミド構造や、テレフタル酸のようなジカルボン酸残基を含むポリアミド構造が挙げられる。

[0058] 本開示のポリイミドフィルムに用いられるポリイミド、及び本開示のポリイミドは、重量平均分子量が３５０００以上であることが、ポリイミドフィルムの動的屈曲耐性の点から好ましく、更に、４００００以上であることがより好ましく、５００００以上であることがより更に好ましく、８００００以上であることが特に好ましい。ポリイミドの重量平均分子量が前記下限値未満であると、ポリイミドフィルムの強度が低下し、屈曲の繰り返しにより変形又は破断しやすくなる場合がある。また、本開示のポリイミドフィルムに用いられるポリイミドの重量平均分子量の上限は、特に限定はされないが、通常、１０００００００以下である。

なお、前記ポリイミドの重量平均分子量は、ポリイミドフィルム又はポリイミドを溶解した溶液を用いてゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって測定できる。具体的には、本開示のポリイミドフィルム又は本開示のポリイミドを１３～１５ｍｇ採取した試験片を、６ｍＬのＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）に浸漬し、ウォーターバスで６０℃に加熱しながら、スターラーを用いて回転速度２００ｒｐｍで、目視で溶解を確認するまで３～６０時間撹拌することにより、ポリイミドを溶解したＮＭＰ溶液を得る。得られたＮＭＰ溶液を用いてＧＰＣにより重量平均分子量を測定する。ＧＰＣにおいて、展開溶媒は、含水量５００ｐｐｍ以下の１０ｍｍｏｌ％ＬｉＢｒ－ＮＭＰ溶液を用い、東ソー製ＧＰＣ装置（ＨＬＣ－８１２０、使用カラム：ＳＨＯＤＥＸ製ＧＰＣ ＬＦ－８０４）を用い、サンプル打ち込み量５０μＬ、溶媒流量０．５ｍＬ／分、４０℃の条件で測定を行う。重量平均分子量は、サ

ンプルと同濃度のポリスチレン標準サンプルを基準に求める。

本開示のポリイミドフィルムに用いられるポリイミドとしては、NMPに溶解しないポリイミドも、動的屈曲耐性の点から好ましい。すなわち、本開示のポリイミドフィルムに用いられるポリイミドとしては、NMPに可溶であり重量平均分子量が前記下限値以上のポリイミド、及び、NMPに不溶のポリイミドからなる群から選択される1種以上であることが、動的屈曲耐性の点から好ましい。ここで、NMPに可溶か不溶かは、上述のGPC測定方法時のNMP溶液作製方法と同様の方法で、NMPにポリイミドフィルム又はポリイミドを溶解させて判断することができる。溶剤に溶解しないポリイミドは、ポリイミドフィルムの強度の低下を抑制することができるため、屈曲の繰り返しによるフィルムの変形又は破断を生じ難くする傾向がある。

[0059] また、本開示に用いられるポリイミドは、150℃以上400℃以下の温度領域にガラス転移温度を有することが好ましい。前記ガラス転移温度が150℃以上であることにより、耐熱性に優れ、更に、200℃以上であることが好ましく、250℃以上であることがより更に好ましい。また、ガラス転移温度が400℃以下であることにより、ベーク温度を低減することができ、更に、380℃以下であることが好ましい。

また、本開示に用いられるポリイミドは、-150℃以上0℃以下の温度領域に $\tan \delta$ 曲線のピークを有しないことが好ましく、これにより、ポリイミドフィルムの室温での表面硬度を向上することができる。また、本開示に用いられるポリイミドは、0℃超過150℃未満の温度領域に更に $\tan \delta$ 曲線のピークを有していても良い。

本開示に用いられるポリイミドのガラス転移温度は、動的粘弾性測定によって得られる温度- $\tan \delta$ ($\tan \delta = \text{損失弾性率} (E'') / \text{貯蔵弾性率} (E')$) 曲線のピーク温度から求められるものである。ポリイミドのガラス転移温度は、 $\tan \delta$ 曲線のピークが複数存在する場合、ピークの極大値が最大であるピークの温度をいう。動的粘弾性測定としては、例えば、動的粘弾性測定装置 RSA III (ティー・エイ・インスツルメント・ジ

ヤパン（株））によって、測定範囲を $-150^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ として、周波数 1 Hz 、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ により行うことができる。また、サンプル幅を 5 mm 、チャック間距離を 20 mm として測定することができる。

本開示において、 $\tan \delta$ 曲線のピークとは、極大値である変曲点を有し、且つ、ピークの谷と谷の間であるピーク幅が 3°C 以上であるものをいい、ノイズ等測定由来の細かい上下変動については、前記ピークと解釈しない。

[0060] 2. 添加剤

本開示のポリイミドフィルムは、前記ポリイミドの他に、必要に応じて更に添加剤を含有していてもよい。前記添加剤としては、例えば、無機粒子、巻き取りを円滑にするためのシリカフィラーや、製膜性や脱泡性を向上させる界面活性剤等が挙げられる。

[0061] 3. ポリイミドフィルムの特性

本開示のポリイミドフィルムは、前記 J I S K 7 3 6 1 - 1 に準拠して測定する全光線透過率が、 85% 以上であることが好ましい。透過率が高いと、透明性が良好になり、ガラス代替材料として好適に用いることができる。本開示のポリイミドフィルムの前記 J I S K 7 3 6 1 - 1 に準拠して測定する全光線透過率は、更に 88% 以上であることが好ましく、より更に 89% 以上であることが好ましく、特に 90% 以上であることが好ましい。

本開示のポリイミドフィルムは、厚み $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下において、前記 J I S K 7 3 6 1 - 1 に準拠して測定する全光線透過率が、 85% 以上であることが好ましく、更に 88% 以上であることが好ましく、より更に 89% 以上であることが好ましく、特に 90% 以上であることが好ましい。

また、本開示のポリイミドフィルムは、厚み $55\text{ }\mu\text{m}\pm 5\text{ }\mu\text{m}$ において、前記 J I S K 7 3 6 1 - 1 に準拠して測定する全光線透過率が、 85% 以上であることが好ましく、更に 88% 以上であることが好ましく、より更に 89% 以上であることが好ましく、特に 90% 以上であることが好ましい。

J I S K 7 3 6 1 - 1 に準拠して測定する全光線透過率は、例えば、へ

イズメーター（例えば村上色彩技術研究所製 HM150）により測定することができる。なお、ある厚みの全光線透過率の測定値から、異なる厚みの全光線透過率は、ランベルトベールの法則により換算値を求めることができ、それを利用することができる。

[0062] また、本開示のポリイミドフィルムは、前記 J I S K 7 3 7 3 - 2 0 0 6 に準拠して算出される黄色度（Y I 値）が、20.0 以下であることが好ましい。黄色度が低いと、黄色味の着色が抑制され、光透過性が向上し、ガラス代替材料として好適に用いることができる。前記 J I S K 7 3 7 3 - 2 0 0 6 に準拠して算出される黄色度（Y I 値）は、中でも 11.0 以下であることが好ましく、7.0 以下であることがより好ましく、5.0 以下であることが更に好ましく、4.0 以下であることがより更に好ましく、3.0 以下であることが特に好ましい。

本開示のポリイミドフィルムは、厚み $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下において、前記 J I S K 7 3 7 3 - 2 0 0 6 に準拠して算出される黄色度（Y I 値）が 20.0 以下であることが好ましく、11.0 以下であることがより好ましく、7.0 以下であることが更に好ましく、5.0 以下であることがより更に好ましく、4.0 以下であることが特に好ましく、3.0 以下であることが最も好ましい。

また、本開示のポリイミドフィルムは、厚み $55\mu\text{m} \pm 5\mu\text{m}$ において、前記 J I S K 7 3 7 3 - 2 0 0 6 に準拠して算出される黄色度（Y I 値）が、20.0 以下であることが好ましく、11.0 以下であることがより好ましく、7.0 以下であることが更に好ましく、5.0 以下であることがより更に好ましく、4.0 以下であることが特に好ましく、3.0 以下であることが最も好ましい。

なお、黄色度（Y I 値）は、前記 J I S K 7 3 7 3 - 2 0 0 6 に準拠して、紫外可視近赤外分光光度計（例えば、日本分光（株） V-7100）を用い、J I S Z 8 7 2 2 に規定する分光測色方法により測定される透過率をもとに算出することができる。

なお、ある厚みの黄色度の測定値から、異なる厚みの黄色度は、ある特定の膜厚のサンプルの380nm以上780nm以下の間の5nm間隔で測定された各波長における各透過率について、前記全光線透過率と同様にランベルトベールの法則により異なる厚みの各波長における各透過率の換算値を求め、それを元に算出し用いることができる。

[0063] また、本開示のポリイミドフィルムは、黄色味の着色が抑制され、光透過性が向上し、ガラス代替材料として好適に用いることができる点から、前記JIS K 7373-2006に準拠して算出される黄色度（YI値）を膜厚（ μm ）で割った値（YI値／膜厚（ μm ））が0.04以下であることが好ましく、0.03以下であることがより好ましい。

なお、本開示において、前記黄色度（YI値）を膜厚（ μm ）で割った値（YI値／膜厚（ μm ））は、JIS Z 8401:1999の規則Bに従い、小数点以下第2位に丸めた値とする。

[0064] また、本開示のポリイミドフィルムは、150℃以上400℃以下の温度領域にガラス転移温度を有することが好ましい。前記ガラス転移温度を有する温度領域は、耐熱性に優れる点から、200℃以上であることがより好ましく、250℃以上であることがより更に好ましく、ベーク温度を低減することができる点から、380℃以下であることがより好ましい。

また、本開示のポリイミドフィルムは、-150℃以上0℃以下の温度領域にtan δ 曲線のピークを有しないことが好ましい。主鎖に長いシロキサン結合を有するジアミン残基を有する場合にはこのように低い温度領域にtan δ 曲線のピークを有する場合があるが、本開示に用いられるケイ素原子含有ジアミン残基は、ケイ素原子を1個又は2個有する短い結合であるため、このように低い温度領域に通常、tan δ 曲線のピークを有しない。-150℃以上0℃以下の温度領域にtan δ 曲線のピークを有するような、主鎖に長いシロキサン結合を有するジアミン残基を有するポリイミドフィルムに比べて、保護フィルムとして十分な表面硬度を維持することができる。

なお、前記ガラス転移温度は、前述したポリイミドのガラス転移温度と同

様にして測定することができる。

[0065] また、本開示のポリイミドフィルムは、15 mm×40 mmの試験片をJIS K 7127に準拠し、引張り速度を8 mm/分、チャック間距離を20 mmとして測定する25℃における引張弾性率が、0.8 GPa以上5.2 GPa以下であることが、動的屈曲耐性及び表面硬度の点から好ましく、更に、1.3 GPa以上5.0 GPa以下であることが好ましく、1.8 GPa以上4.5 GPa以下であることがより好ましく、2.0 GPa以上4.0 GPa以下であることがより更に好ましい。本開示のポリイミドフィルムは、ポリイミド中のジアミン残基として前記群から選ばれる少なくとも1種の2価の基を特定量含むことにより、分子鎖同士がパッキングしているため、引張弾性率が低い場合であっても、表面硬度の低下を抑制することができる。と推定される。

前記引張弾性率は、引張り試験機（例えば島津製作所製：オートグラフAG-X 1N、ロードセル：SBL-1KN）を用い、幅15 mm×長さ40 mmの試験片をポリイミドフィルムから切り出して、25℃で、引張り速度8 mm/分、チャック間距離は20 mmとして測定することができる。前記引張弾性率を求める際のポリイミドフィルムは厚みが55 μm±5 μmであることが好ましい。

[0066] また、本開示のポリイミドフィルムは、光学的歪みが低減する点から、波長590 nmにおける厚み方向の複屈折率は0.040以下であることが好ましく、0.020以下であることがより好ましく、更に0.015以下であることが好ましく、更に0.010以下であることが好ましく、より更に0.008未満であることが好ましい。本開示のポリイミドフィルムの光学的歪みが低減したものであると、本開示のポリイミドフィルムをディスプレイ用表面材として用いた場合には、ディスプレイの表示品質の低下を抑制することができる。また、波長590 nmにおける厚み方向の複屈折率が0.040超過のフィルムをディスプレイ表面に設置して、偏光サングラスをかけてディスプレイを見た場合、虹ムラが発生し、視認性が低下する場合があります。

る。一方、ディスプレイ表面に設置したフィルムの前記厚み方向の複屈折率が0.040以下であれば、偏光サングラスをかけてディスプレイを見た時の虹ムラの発生が抑制される。さらに、ディスプレイ表面に設置したフィルムの前記厚み方向の複屈折率が0.020以下であれば、ディスプレイを斜めから見たときの色再現性が向上する。

なお、本開示のポリイミドフィルムの前記波長590nmにおける厚み方向の複屈折率は、以下のように求めることができる。

まず、位相差測定装置（例えば、王子計測機器株式会社製、製品名「KOBRA-WR」）を用いて、25℃、波長590nmの光で、ポリイミドフィルムの厚み方向位相差値（ R_{th} ）を測定する。厚み方向位相差値（ R_{th} ）は、0度入射の位相差値と、斜め40度入射の位相差値を測定し、これらの位相差値から厚み方向位相差値 R_{th} を算出する。前記斜め40度入射の位相差値は、位相差フィルムの法線から40度傾けた方向から、波長590nmの光を位相差フィルムに入射させて測定する。

ポリイミドフィルムの厚み方向の複屈折率は、式： R_{th}/d に代入して求めることができる。前記 d は、ポリイミドフィルムの膜厚（nm）を表す。

なお、厚み方向位相差値は、フィルムの面内方向における遅相軸方向（フィルム面内方向における屈折率が最大となる方向）の屈折率を n_x 、フィルム面内における進相軸方向（フィルム面内方向における屈折率が最小となる方向）の屈折率を n_y 、及びフィルムの厚み方向の屈折率を n_z としたときに、 $R_{th} [nm] = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$ と表すことができる。

[0067] また、本開示のポリイミドフィルムは、少なくとも一方の面におけるJIS B0601に準拠して測定する算術平均粗さ R_a が100nm以下であることが好ましく、90nm以下であることがより好ましく、80nm以下であることがより更に好ましい。前記算術平均粗さ R_a が前記上限値以下であることにより、フィルムの透明性の低下を防ぐことができ、また、本開示

のポリイミドフィルムをディスプレイ用表面材として用いる場合において、前記算術平均粗さ R_a が前記上限値以下である面を視認される側となるように配置することで、ディスプレイの視認性を向上することができる。本開示のポリイミドフィルムの少なくとも一方の面における前記算術平均粗さ R_a が 2.0 以下であると、ディスプレイの視認性を向上する点から特に好ましい。

- [0068] 本開示のポリイミドフィルムにおいて、鉛筆硬度は 2B 以上であることが好ましく、B 以上であることがより好ましく、HB 以上であることがより更に好ましい。

前記ポリイミドフィルムの鉛筆硬度は、測定サンプルを温度 25℃、相対湿度 60% の条件で 2 時間調湿した後、JIS-S-6006 が規定する試験用鉛筆を用いて、JIS K5600-5-4 (1999) に規定する鉛筆硬度試験 (0.98 N 荷重) をフィルム表面に行い、傷がつかない最も高い鉛筆硬度を評価することにより行うことができる。試験機としては、例えば東洋精機 (株) 製 鉛筆引っかき塗膜硬さ試験機を用いることができる。

- [0069] 本開示のポリイミドフィルムのヘイズ値は、光透過性の点から、2.0 以下であることが好ましく、1.5 以下であることが更に好ましく、1.0 以下であることがより更に好ましい。当該ヘイズ値は、ポリイミドフィルムの厚みが 5 μm 以上 100 μm 以下において達成できることが好ましい。

前記ヘイズ値は、JIS K-7105 に準拠した方法で測定することができ、例えば村上色彩技術研究所製のヘイズメーター HM150 により測定することができる。

- [0070] また、本開示のポリイミドフィルムにおいては、動的屈曲耐性に優れる点から、下記動的屈曲試験方法に従って、動的屈曲試験を行った場合に、ポリイミドフィルムが破断するまでの回数が 10 万回超過であることが好ましく、15 万回以上であることがより好ましく、18 万回以上であることがより更に好ましく、20 万回以上であることが特に好ましい。

[動的屈曲試験方法]

20 mm × 100 mmの大きさに切り出したポリイミドフィルムの試験片を、恒温恒湿器内耐久試験システム（ユアサシステム機器製、面状体無負荷U字伸縮試験治具 DMX-FS）にテープで固定する。また、試験片を長辺の半分の位置で折り曲げ、折り畳まれた状態の試験片の長辺の両端部間の距離が6 mmとなり、試験片の折り曲げ部分の曲率半径が3 mmとなるように折り畳まれた状態を設定する。その後60 ± 2℃、93 ± 2%相対湿度（RH）の環境下で、平坦に開いた状態から前記折り畳まれた状態にすることを1回の屈曲として、1分間に90回の屈曲回数で破断するまで屈曲を繰り返し、試験片が破断するまでの屈曲回数を測定する。

[0071] また、ポリイミドフィルムのX線光電子分光法により測定した、フィルム表面のケイ素原子（Si）の原子%は0.1以上10以下が好ましく、0.2以上5以下がさらに好ましい。

ここで、X線光電子分光法（XPS）の測定による上記比率は、X線光電子分光装置（例えば、Thermo Scientific社 Theta Probe）を用いて測定される各原子の原子%の値から求めることができる。

[0072] また好ましい一形態としては、ポリイミドフィルムのX線光電子分光法により測定した、フィルム表面のフッ素原子数（F）と炭素原子数（C）の比率（F/C）が、0.01以上1以下であることが好ましく、更に0.05以上0.8以下であることが好ましい。

また、ポリイミドフィルムのX線光電子分光法により測定した、フィルム表面のフッ素原子数（F）と窒素原子数（N）の比率（F/N）が、0.1以上20以下であることが好ましく、更に0.5以上15以下であることが好ましい。

また、ポリイミドフィルムのX線光電子分光法により測定した、フィルム表面のフッ素原子数（F）とケイ素原子数（Si）の比率（F/Si）が、1以上50以下であることが好ましく、更に3以上30以下であることが好ましい。これらの範囲であることにより、本開示のポリイミドフィルム乃至

ポリイミドの表面に機能層を形成する際の密着性が良好となる。

[0073] 4. ポリイミドフィルムの構成

本開示のポリイミドフィルムの厚さは、用途により適宜選択されれば良いが、強度の点から、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、更に $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、より更に $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。一方、屈曲耐性の点から、ポリイミドフィルムの厚さは、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、更に $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より更に $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。フィルムの厚みが厚いと屈曲時の内径と外径の差が大きくなり、フィルムへの負荷が大きくなることから屈曲耐性が低下し易いが、本開示のポリイミドフィルムは、厚さが大きい場合においても動的屈曲耐性を向上することができ、中でも、厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下において、動的屈曲耐性を向上する効果が高い。

[0074] また、本開示のポリイミドフィルムには、例えば、けん化处理、グロー放電処理、コロナ放電処理、紫外線処理、火炎処理等の表面処理が施されていてもよい。

[0075] 5. ポリイミドフィルムの製造方法

本開示のポリイミドフィルムの製造方法としては、例えば、第1の製造方法として、

下記一般式(1')で表される構造を有するポリイミド前駆体と、有機溶剤とを含むポリイミド前駆体樹脂組成物を調製する工程（以下、ポリイミド前駆体樹脂組成物調製工程という）と、

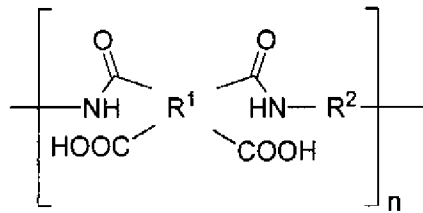
前記ポリイミド前駆体樹脂組成物を支持体に塗布して、ポリイミド前駆体樹脂塗膜を形成する工程（以下、ポリイミド前駆体樹脂塗膜形成工程という）と、

加熱をすることにより、前記ポリイミド前駆体をイミド化する工程（以下、イミド化工程という）と、を含むポリイミドフィルムの製造方法が挙げられる。

[0076]

[化7]

一般式 (1')



(一般式 (1') において、 R^1 、 R^2 及び n は、前記一般式 (1) と同様である。)

[0077] 前記第1の製造方法においては、更に、前記ポリイミド前駆体樹脂塗膜、及び、前記ポリイミド前駆体樹脂塗膜をイミド化したイミド化後塗膜の少なくとも一方を延伸する工程（以下、延伸工程という）を有していてもよい。

以下、各工程について詳細に説明する。

[0078] (1) ポリイミド前駆体樹脂組成物調製工程

前記第1の製造方法において調製するポリイミド前駆体樹脂組成物は、前記一般式 (1') で表される構造を有するポリイミド前駆体と、有機溶剤とを含有し、必要に応じて添加剤等を含有していてもよい。

[0079] <ポリイミド前駆体>

本開示のポリイミドフィルム乃至ポリイミドを製造するのに適した、本開示のポリイミド前駆体は、前記一般式 (1') で表される構造を有するポリイミド前駆体である。

前記一般式 (1') で表される構造を有するポリイミド前駆体は、前記一般式 (1') の R^1 におけるテトラカルボン酸残基となるテトラカルボン酸成分と、前記一般式 (1') の R^2 におけるジアミン残基となるジアミン成分との重合によって得られるポリアミド酸である。

ここで、前記一般式 (1') の R^1 、 R^2 及び n は、前記ポリイミドにおいて説明した前記一般式 (1) の R^1 、 R^2 及び n と同様のものを用いることができる。

[0080] 前記一般式 (1') で表される構造を有するポリイミド前駆体は、フィル

ムとした際の強度及び動的屈曲耐性の点から、数平均分子量が10000以上であることが好ましく、20000以上であることがより好ましく、30000以上であることがより更に好ましく、50000以上であることが特に好ましい。一方、数平均分子量が大きすぎると、高粘度となり、ろ過などの作業性が低下の恐れがある点から、1000000以下であることが好ましく、更に50000以下であることが好ましい。

ポリイミド前駆体の数平均分子量は、NMR（例えば、BRUKER製、AVANCE III）により求めることができる。例えば、ポリイミド前駆体溶液をガラス板に塗布して100℃で5分乾燥後、固形分10mgをジメチルスルホキシド-d₆溶媒7.5mlに溶解し、NMR測定を行い、芳香族環に結合している水素原子のピーク強度比から数平均分子量を算出することができる。

[0081] また、前記一般式（1'）で表される構造を有するポリイミド前駆体は、フィルムとした際の強度及び動的屈曲耐性の点から、重量平均分子量が、20000以上であることが好ましく、30000以上であることがより好ましく、40000以上であることがより更に好ましく、80000以上であることが特に好ましい。一方、重量平均分子量が大きすぎると、高粘度となり、ろ過などの作業性が低下の恐れがある点から、1000000以下であることが好ましく、更に50000以下であることが好ましい。

ポリイミド前駆体の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって測定できる。具体的には、ポリイミド前駆体を0.5重量%の濃度のN-メチルピロリドン（NMP）溶液とし、展開溶媒は、含水量500ppm以下の10mmol%LiBr-NMP溶液を用い、東ソー製GPC装置（HLC-8120、使用カラム：SHODEX製GPC LF-804）を用い、サンプル打ち込み量50μL、溶媒流量0.5mL/分、40℃の条件で測定を行う。重量平均分子量は、サンプルと同濃度のポリスチレン標準サンプルを基準に求める。

[0082] 前記ポリイミド前駆体溶液は、上述のテトラカルボン酸二無水物と、上述

のジアミンとを、溶剤中で反応させて得られる。ポリイミド前駆体（ポリアミド酸）の合成に用いる溶剤としては、上述のテトラカルボン酸二無水物及びジアミンを溶解可能であれば特に制限はなく、例えば非プロトン性極性溶剤または水溶性アルコール系溶剤等を用い得る。本開示においては、中でも、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の窒素原子を含む有機溶剤； γ -ブチロラクトン等を用いることが好ましい。中でも、前記ポリイミド前駆体溶液（ポリアミド酸溶液）をそのままポリイミド前駆体樹脂組成物の調製に用いる場合は、窒素原子を含む有機溶剤を用いることが好ましく、中でも、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンもしくはこれらの組み合わせを用いることが好ましい。なお、有機溶剤とは、炭素原子を含む溶剤である。

[0083] また、前記ポリイミド前駆体溶液は、少なくとも2種のジアミンを組み合わせさせて調製されるが、少なくとも2種のジアミンの混合溶液に酸二無水物を添加し、ポリアミド酸を合成してもよいし、少なくとも2種のジアミン成分を適切なモル比で段階を踏んで反応液に添加し、ある程度、各原料が高分子鎖へ組み込まれるシーケンスをコントロールしてもよい。

たとえば、主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミンが溶解された反応液に、主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミンの0.5等量のモル比の酸二無水物を投入し反応させることで、酸二無水物の両端に主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミンが反応したアミド酸を合成し、そこへ、残りのジアミンを全部、又は一部投入し、酸二無水物を加えてポリアミド酸を重合しても良い。この方法で重合すると、主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミンが1つの酸二無水物を介して、連結した形でポリアミド酸の中に導入される。

このような方法でポリアミド酸を重合することは、主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するアミド酸の位置関係がある程度特定され、表面硬度を維持

しつつ屈曲耐性の優れた膜を得易い点から好ましい。

[0084] 前記ポリイミド前駆体溶液（ポリアミド酸溶液）中のジアミンのモル数をX、テトラカルボン酸二無水物のモル数をYとしたとき、 Y/X を0.9以上1.1以下とすることが好ましく、0.95以上1.05以下とすることがより好ましく、0.97以上1.03以下とすることがさらに好ましく、0.99以上1.01以下とすることが特に好ましい。このような範囲とすることにより得られるポリアミド酸の分子量（重合度）を適度に調整することができる。

重合反応の手順は、公知の方法を適宜選択して用いることができ、特に限定されない。

また、合成反応により得られたポリイミド前駆体溶液をそのまま用い、そこに必要に応じて他の成分を混合しても良いし、ポリイミド前駆体溶液の溶剤を乾燥させ、別の溶剤に溶解して用いても良い。

[0085] 前記ポリイミド前駆体溶液の25℃での粘度は、均一な塗膜及びポリイミドフィルムを形成する点から、500cps以上200000cps以下であることが好ましい。

ポリイミド前駆体溶液の粘度は、粘度計（例えば、TVE-22HT、東機産業株式会社）を用いて、25℃で測定することができる。

[0086] <ポリイミド前駆体樹脂組成物>

前記ポリイミド前駆体樹脂組成物としては、前記ポリイミド前駆体溶液を用いてもよいし、必要に応じて添加剤を含有していてもよい。前記添加剤としては、例えば、無機粒子、巻き取りを円滑にするためのシリカフィラーや、製膜性や脱泡性を向上させる界面活性剤等が挙げられ、前述のポリイミドフィルムにおいて説明したものと同様のものを用いることができる。

[0087] 前記ポリイミド前駆体樹脂組成物に用いられる有機溶剤は、前記ポリイミド前駆体が溶解可能であれば特に制限はない。例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、1,3-ジメチル

ー２ーイミダゾリジノン等の窒素原子を含む有機溶剤； γ ーブチロラクトン等を用いることができるが、中でも、前述した理由により窒素原子を含む有機溶剤を用いることが好ましい。

[0088] 前記ポリイミド前駆体樹脂組成物中の前記ポリイミド前駆体の含有量は、均一な塗膜及びハンドリング可能な強度を有するポリイミドフィルムを形成する点から、樹脂組成物の固形分中に５０質量％以上であることが好ましく、更に６０質量％以上であることが好ましく、上限は含有成分により適宜調整されればよい。

前記ポリイミド前駆体樹脂組成物中の有機溶剤は、均一な塗膜及びポリイミドフィルムを形成する点から、樹脂組成物中に４０質量％以上であることが好ましく、更に５０質量％以上であることが好ましく、また９９質量％以下であることが好ましい。

[0089] また、前記ポリイミド前駆体樹脂組成物は、含有水分量が１０００ｐｐｍ以下であることが、ポリイミド前駆体樹脂組成物の保存安定性が良好になり、生産性を向上することができる点から好ましい。ポリイミド前駆体樹脂組成物中に水分を多く含むと、ポリイミド前駆体が分解しやすくなる恐れがある。

なお、ポリイミド前駆体樹脂組成物の含有水分量は、カールフィッシャー水分計（例えば、三菱化学株式会社製、微量水分測定装置ＣＡ－２００型）を用いて求めることができる。

前述のように含有水分量１０００ｐｐｍ以下とするには、使用する有機溶剤を脱水したり、水分量が管理されたものを用いた上で、湿度５％以下の環境下で取り扱うことが好ましい。

[0090] 前記ポリイミド前駆体樹脂組成物の２５℃での粘度は、均一な塗膜及びポリイミドフィルムを形成する点から、５００ｃｐｓ以上２０００００ｃｐｓ以下であることが好ましい。

ポリイミド前駆体樹脂組成物の粘度は、粘度計（例えば、ＴＶＥ－２２ＨＴ、東機産業株式会社）を用いて、２５℃で、サンプル量０．８ｍｌとして

測定することができる。

[0091] (2) ポリイミド前駆体樹脂塗膜形成工程

前記ポリイミド前駆体樹脂組成物を支持体に塗布して、ポリイミド前駆体樹脂塗膜を形成する工程において、用いられる支持体としては、表面が平滑で耐熱性および耐溶剤性のある材料であれば特に制限はない。例えばガラス板などの無機材料、表面を鏡面処理した金属板等が挙げられる。また支持体の形状は塗布方式によって選択され、例えば板状であってもよく、またドラム状やベルト状、ロールに巻き取り可能なシート状等であってもよい。

[0092] 前記塗布手段は目的とする膜厚で塗布可能な方法であれば特に制限はなく、例えばダイコータ、コンマコータ、ロールコータ、グラビアコータ、カーテンコータ、スプレーコータ、リップコータ等の公知のものを用いることができる。

塗布は、枚葉式の塗布装置により行ってもよく、ロール to ロール方式の塗布装置により行ってもよい。

[0093] ポリイミド前駆体樹脂組成物を支持体に塗布した後は、塗膜がタックフリーとなるまで、150℃以下の温度、好ましくは30℃以上120℃以下で前記塗膜中の溶剤を乾燥する。溶剤の乾燥温度を150℃以下とすることにより、ポリアミド酸のイミド化を抑制することができる。

[0094] 乾燥時間は、ポリイミド前駆体樹脂塗膜の膜厚や、溶剤の種類、乾燥温度等に応じて適宜調整されれば良いが、通常30秒～240分、好ましくは1分～180分、より好ましくは90秒～120分とすることが好ましい。上限値を超える場合には、ポリイミドフィルムの作製効率の面から好ましくない。一方、下限値を下回る場合には、急激な溶剤の乾燥によって、得られるポリイミドフィルムの外観等に影響を与える恐れがある。

[0095] 溶剤の乾燥方法は、上記温度で溶剤の乾燥が可能であれば特に制限はなく、例えばオープンや、乾燥炉、ホットプレート、赤外線加熱等を用いることが可能である。

光学特性の高度な管理が必要な場合、溶剤の乾燥時の雰囲気は、不活性ガ

ス雰囲気下であることが好ましい。不活性ガス雰囲気下としては、窒素雰囲気下であることが好ましく、酸素濃度が500ppm以下であることが好ましく、100ppm以下であることがより好ましく、50ppm以下であることが最も好ましい。大気下で熱処理を行うと、フィルムが酸化され、着色したり、性能が低下する可能性がある。

[0096] (3) イミド化工程

前記第1の製造方法においては、加熱をすることにより、前記ポリイミド前駆体をイミド化する。

当該製造方法において、延伸工程を有する場合、イミド化工程は、延伸工程前の前記ポリイミド前駆体樹脂塗膜中のポリイミド前駆体に対して行っても良いし、延伸工程後の前記ポリイミド前駆体樹脂塗膜中のポリイミド前駆体に対して行っても良いし、延伸工程前の前記ポリイミド前駆体樹脂塗膜中のポリイミド前駆体及び延伸工程後の膜中に存在するポリイミド前駆体の両方に対して行っても良い。

[0097] イミド化の温度は、ポリイミド前駆体の構造に合わせて適宜選択されれば良い。

通常、昇温開始温度を30℃以上とすることが好ましく、100℃以上とすることがより好ましい。一方、昇温終了温度は250℃以上とすることが好ましい。

[0098] 昇温速度は、得られるポリイミドフィルムの膜厚によって適宜選択することが好ましく、ポリイミドフィルムの膜厚が厚い場合には、昇温速度を遅くすることが好ましい。

ポリイミドフィルムの製造効率の点から、5℃/分以上とすることが好ましく、10℃/分以上とすることが更に好ましい。一方、昇温速度の上限は、通常50℃/分とされ、好ましくは40℃/分以下、さらに好ましくは30℃/分以下である。上記昇温速度とすることが、フィルムの外観不良や強度低下の抑制、イミド化反応に伴う白化をコントロールでき、光透過性が向上する点から好ましい。

[0099] 昇温は、連続的でも段階的でもよいが、連続的とすることが、フィルムの外観不良や強度低下の抑制、イミド化反応に伴う白化のコントロールの面から好ましい。また、上述の全温度範囲において、昇温速度を一定としてもよく、また途中で変化させてもよい。

[0100] イミド化の昇温時の雰囲気は、不活性ガス雰囲気下であることが好ましい。不活性ガス雰囲気下としては、窒素雰囲気下であることが好ましく、酸素濃度が500ppm以下であることが好ましく、200ppm以下であることがより好ましく、100ppm以下であることがさらに好ましい。大気下で熱処理を行うと、フィルムが酸化され、着色したり、性能が低下する可能性がある。

ただし、ポリイミドに含まれる炭素原子に結合する水素原子の50%以上が、芳香族環に直接結合する水素原子である場合は、光学特性に対する酸素の影響が少なく、不活性ガス雰囲気を用いなくても光透過性の高いポリイミドが得られる。

[0101] イミド化のための加熱方法は、上記温度で昇温が可能であれば特に制限はなく、例えばオーブンや、加熱炉、赤外線加熱、電磁誘導加熱等を用いることが可能である。

[0102] 中でも、延伸工程前に、ポリイミド前駆体のイミド化率を50%以上とすることがより好ましい。延伸工程前にイミド化率を50%以上とすることにより、当該工程後に延伸を行い、その後さらに高い温度で一定時間加熱を行い、イミド化を行った場合であっても、フィルムの外観不良や白化が抑制される。中でもポリイミドフィルムの表面硬度が向上する点から、延伸工程前に、当該イミド化工程において、イミド化率を80%以上とすることが好ましく、90%以上、さらには100%まで反応を進行させることが好ましい。イミド化後に延伸することにより、剛直な高分子鎖が配向しやすいことから表面硬度が向上すると推定される。

なお、イミド化率の測定は、赤外測定（IR）によるスペクトルの分析等により行うことができる。

[0103] 最終的なポリイミドフィルムを得るには、イミド化を90%以上、さらには95%以上、さらには100%まで反応を進行させることが好ましい。

イミド化を90%以上、さらには100%まで反応を進行させるには、昇温終了温度で一定時間保持することが好ましく、当該保持時間は、通常1分～180分、更に、5分～150分とすることが好ましい。

[0104] (4) 延伸工程

前記第1の製造方法は、前記ポリイミド前駆体樹脂塗膜、及び、前記ポリイミド前駆体樹脂塗膜をイミド化したイミド化後塗膜の少なくとも一方を延伸する延伸工程を有していてもよい。当該延伸工程を有する場合は、中でも、イミド化後塗膜を延伸する工程を含むことが、ポリイミドフィルムの表面硬度が向上する点から好ましい。

[0105] 前記第1の製造方法では、延伸を実施する前の初期の寸法を100%とした時に101%以上10000%以下延伸する工程を、80℃以上で加熱しながら行うことが好ましい。

延伸時の加熱温度は、ポリイミド乃至ポリイミド前駆体のガラス転移温度 $\pm 50^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが好ましく、ガラス転移温度 $\pm 40^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが好ましい。延伸温度が低すぎるとフィルムが変形せず十分に配向を誘起できない恐れがある。一方で、延伸温度が高すぎると延伸によって得られた配向が温度で緩和し、十分な配向が得られない恐れがある。

延伸工程は、イミド化工程と同時に行っても良い。イミド化率80%以上、更に90%以上、より更に95%以上、特に実質的に100%イミド化を行った後のイミド化後塗膜を延伸することが、ポリイミドフィルムの表面硬度を向上する点から好ましい。

[0106] ポリイミドフィルムの延伸倍率は、好ましくは101%以上10000%以下であり、さらに好ましくは101%以上500%以下である。上記範囲で延伸を行うことにより、得られるポリイミドフィルムの表面硬度をより向上することができる。

[0107] 延伸時におけるポリイミドフィルムの固定方法は、特に制限はなく、延伸

装置の種類等に合わせて選択される。また、延伸方法は特に制限はなく、例えばテンター等の搬送装置を有する延伸装置を用い、加熱炉を通しながら延伸することが可能である。ポリイミドフィルムは、一方向のみに延伸（縦延伸または横延伸）してもよく、また同時2軸延伸、もしくは逐次2軸延伸、斜め延伸等によって、二方向に延伸処理を行ってもよい。

[0108] 前記第1の製造方法は、ポリイミドフィルムの複屈折率を低減しやすい点から好ましい。前記第1の製造方法によれば、波長590nmにおける厚み方向の複屈折率が0.020以下であるポリイミドフィルムを好適に形成可能である。また、前記第1の製造方法によれば、JIS K7361-1に準拠して測定する全光線透過率が、85%以上であり、JIS K7373-2006に準拠して算出される黄色度が、20.0以下であり、150℃以上400℃以下の温度領域にガラス転移温度を有し、波長590nmにおける厚み方向の複屈折率が0.020以下であるポリイミドフィルムを好適に形成可能である。

[0109] また、本開示のポリイミドフィルムの製造方法としては、第2の製造方法として、

前記一般式(1)で表される構造を有するポリイミドと、有機溶剤とを含むポリイミド樹脂組成物を調製する工程（以下、ポリイミド樹脂組成物調製工程という）と、

前記ポリイミド樹脂組成物を支持体に塗布して、溶剤を乾燥させてポリイミド樹脂塗膜を形成する工程（以下、ポリイミド樹脂塗膜形成工程という）と、を含むポリイミドフィルムの製造方法が挙げられる。

[0110] 前記一般式(1)で表される構造を有するポリイミドが有機溶剤に良好に溶解する場合には、ポリイミド前駆体樹脂組成物ではなく、前記ポリイミドを有機溶剤に溶解させ、必要に応じて添加剤を含有させたポリイミド樹脂組成物も好適に用いることができる。

前記一般式(1)で表される構造を有するポリイミドが25℃で有機溶剤に5質量%以上溶解するような溶剤溶解性を有する場合には、当該製造方法

を好適に用いることができる。

[0111] ポリイミド樹脂組成物調製工程において、前記一般式（１）で表される構造を有するポリイミドは、前記ポリイミドフィルムにおいて説明したのと同様のポリイミドの中から、前述した溶剤溶解性を有するポリイミドを選択して用いることができる。イミド化する方法としては、前記一般式（１'）で表される構造を有するポリイミド前駆体の脱水閉環反応について、加熱脱水の代わりに、化学イミド化剤を用いて行う化学イミド化を用いることが好ましい。化学イミド化を行う場合は、脱水触媒としてピリジンやβ-ピコリン酸等のアミン、ジシクロヘキシルカルボジイミドなどのカルボジイミド、無水酢酸等の酸無水物等、公知の化合物を用いても良い。酸無水物としては無水酢酸に限らず、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が挙げられるが特に限定されない。また、その際にピリジンやβ-ピコリン酸等の3級アミンを併用してもよい。ただし、これらアミン類は、フィルム中に残存すると光学特性、特に黄色度（YI値）を低下させるため、前駆体からポリイミドへと反応させた反応液をそのままキャストして製膜するのではなく、再沈殿などにより精製し、ポリイミド以外の成分をそれぞれ、ポリイミド全重量の100ppm以下まで除去してから製膜することが好ましい。

[0112] ポリイミド樹脂組成物調製工程において、ポリイミド前駆体の化学イミド化を行う反応液に用いられる有機溶剤としては、例えば、前記第1の製造方法における前記ポリイミド前駆体樹脂組成物調製工程において説明したのと同様のものを用いることができる。ポリイミド樹脂組成物調製工程において、反応液から精製したポリイミドを再溶解させる際に用いられる有機溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノノルマルブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、オルト-ジクロロベンゼン、キシレン、クレゾール、クロロベンゼン、酢酸イソブチル、酢酸イソペンチル、

酢酸ノルマルブチル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸ノルマルペンチル、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、1,4-ジオキサン、テトラクロロエチレン、トルエン、メチルイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノン、メチルノルマルブチルケトン、ジクロロメタン、ジクロロエタン及びこれらの混合溶剤等が挙げられ、中でも、ジクロロメタン、酢酸ノルマルブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びこれらの混合溶剤からなる群から選ばれる少なくとも1種を好ましく用いることができる。

[0113] 前記ポリイミド樹脂組成物は、必要に応じて添加剤を含有していてもよい。前記添加剤としては、前記第1の製造方法における前記ポリイミド前駆体樹脂組成物調製工程において説明したものと同様のものを用いることができる。

また、前記第2の方法において、前記ポリイミド樹脂組成物の含有水分量1000ppm以下とする方法としては、前記第1の製造方法における前記ポリイミド前駆体樹脂組成物調製工程において説明した方法と同様の方法を用いることができる。

[0114] また、前記第2の製造方法におけるポリイミド樹脂塗膜形成工程において、支持体や、塗布方法は、前記第1の製造方法のポリイミド前駆体樹脂塗膜形成工程において説明したものと同様のものを用いることができる。

前記第2の製造方法におけるポリイミド樹脂塗膜形成工程において、乾燥温度としては、常圧下では80℃以上150℃以下とすることが好ましい。減圧下では10℃以上100℃以下の範囲とすることが好ましい。

[0115] また、前記第2の製造方法は、前記ポリイミド樹脂塗膜形成工程の後、ポリイミド樹脂塗膜を延伸する延伸工程を有していてもよい。当該延伸工程は、前記第1の製造方法における延伸工程と同様にすることができる。

[0116] 前記第2の製造方法は、ポリイミドフィルムの黄色度（YI値）を低減しやすい点、及びポリイミドフィルムの少なくとも一方の面の算術平均粗さRaを低減しやすい点から好ましい。前記第2の製造方法によれば、JIS

K 7 3 7 3 - 2 0 0 6 に準拠して算出される黄色度を、膜厚 (μm) で割った値が、0.04 以下であるポリイミドフィルムを好適に形成可能である。また、前記第2の製造方法によれば、J I S K 7 3 6 1 - 1 に準拠して測定する全光線透過率が、85%以上であり、J I S K 7 3 7 3 - 2 0 0 6 に準拠して算出される黄色度を、膜厚 (μm) で割った値が、0.04 以下であり、150℃以上400℃以下の温度領域にガラス転移温度を有し、波長590nmにおける厚み方向の複屈折率が0.040以下であるポリイミドフィルムを好適に形成可能である。

[0117] 6. ポリイミドフィルムの用途

本開示のポリイミドフィルムの用途は特に限定されるものではなく、従来薄い板ガラス等ガラス製品が用いられていた基材や表面材等の部材として用いることができる。本開示のポリイミドフィルムは、動的屈曲耐性が向上し、保護フィルムとして十分な表面硬度を有するものであるため、中でも、ディスプレイ用表面材として好適に用いることができ、特に、フレキシブルディスプレイ用の表面材として好適に用いることができ、折り畳み可能なディスプレイ用の表面材としても好適に用いることができる。

また、本開示のポリイミドフィルムは、具体的には例えば、薄くて曲げられるフレキシブルタイプの有機ELディスプレイや、スマートフォンや腕時計型端末などの携帯端末、自動車内部の表示装置、腕時計などに使用するフレキシブルパネル等に好適に用いることができる。また、本開示のポリイミドフィルムは、液晶表示装置、有機EL表示装置等の画像表示装置用部材や、タッチパネル用部材、フレキシブルプリント基板、表面保護膜や基板材料等の太陽電池パネル用部材、光導波路用部材、その他半導体関連部材等に適用することもできる。

[0118] 11. 積層体

本開示の積層体は、前述した本開示のポリイミドフィルムと、ラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物の少なくとも1種の重合物を含有するハードコート層とを有する積層体である。

本開示の積層体は、前述した本開示のポリイミドフィルムを用いたものであるため、動的屈曲耐性が向上したものであり、更にハードコート層を有するため、表面硬度がより向上したものである。

[0119] 1. ポリイミドフィルム

本開示の積層体に用いられるポリイミドフィルムとしては、前述した本開示のポリイミドフィルムを用いることができるので、ここでの説明を省略する。

[0120] 2. ハードコート層

本開示の積層体に用いられるハードコート層は、ラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物の少なくとも1種の重合物を含有する。

[0121] (1) ラジカル重合性化合物

ラジカル重合性化合物とは、ラジカル重合性基を有する化合物である。前記ラジカル重合性化合物が有するラジカル重合性基としては、ラジカル重合反応を生じ得る官能基であればよく、特に限定されないが、例えば、炭素-炭素不飽和二重結合を含む基などが挙げられ、具体的には、ビニル基、(メタ)アクリロイル基などが挙げられる。なお、前記ラジカル重合性化合物が2個以上のラジカル重合性基を有する場合、これらのラジカル重合性基はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0122] 前記ラジカル重合性化合物が1分子中に有するラジカル重合性基の数は、ハードコート層の硬度を向上する点から、2つ以上であることが好ましく、更に3つ以上であることが好ましい。

前記ラジカル重合性化合物としては、反応性の高さの点から、中でも(メタ)アクリロイル基を有する化合物が好ましく、更に、密着性の点及び光透過性と表面硬度の点から、(メタ)アクリロイル基を1分子中に2つ以上有する化合物が好ましい。例えば、1分子中に2~6個の(メタ)アクリロイル基を有する多官能アクリレートモノマーと称される化合物やウレタン(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)アクリレートと称される分子内に数個の(メタ)アクリロイル基を有する分

子量が数百から数千のオリゴマーを好ましく使用できる。

なお、本明細書において、（メタ）アクリロイルとは、アクリロイル及びメタクリロイルの各々を表し、（メタ）アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートの各々を表す。

[0123] 前記ラジカル重合性化合物としては、具体的には、例えば、ジビニルベンゼンなどのビニル化合物；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAエポキシジ（メタ）アクリレート、9, 9-ビス[4-（2-（メタ）アクリロイルオキシエトキシ）フェニル]フルオレン、アルキレンオキサイド変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート（例えば、エトキシ化（エチレンオキサイド変性）ビスフェノールAジ（メタ）アクリレートなど）、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（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トリ（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）アクリレート等のポリオールポリアクリレート類、ビスフェノールAジグリシジルエーテルのジアクリレート、ヘキサンジオールジグリシジルエーテルのジアクリレート等のエポキシアクリレート類、ポリイソシナネートとヒドロキシエチルアクリレート等の水酸基含有アクリレートの反応によって得られるウレタンアクリレート等を挙げることができる。

[0124] （2）カチオン重合性化合物

カチオン重合性化合物とは、カチオン重合性基を有する化合物である。前記カチオン重合性化合物が有するカチオン重合性基としては、カチオン重合反応を生じ得る官能基であればよく、特に限定されないが、例えば、エポキシ基、オキセタニル基、ビニルエーテル基などが挙げられる。なお、前記カチオン重合性化合物が2個以上のカチオン重合性基を有する場合、これらのカチオン重合性基はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0125] 前記カチオン重合性化合物が1分子中に有するカチオン重合性基の数は、ハードコート層の硬度を向上する点から、2つ以上であることが好ましく、更に3つ以上であることが好ましい。

また、前記カチオン重合性化合物としては、中でも、カチオン重合性基としてエポキシ基及びオキセタニル基の少なくとも1種を有する化合物が好ましく、密着性の点及び光透過性と表面硬度の点から、エポキシ基及びオキセタニル基の少なくとも1種を1分子中に2つ以上有する化合物がより好ましい。エポキシ基、オキセタニル基等の環状エーテル基は、重合反応に伴う収縮が小さいという点から好ましい。また、環状エーテル基のうちエポキシ基を有する化合物は多様な構造の化合物が入手し易く、得られたハードコート層の耐久性に悪影響を与えず、ラジカル重合性化合物との相溶性もコントロールし易いという利点がある。また、環状エーテル基のうちオキセタニル基は、エポキシ基と比較して重合度が高い、低毒性であり、得られたハードコート層をエポキシ基を有する化合物と組み合わせた際に塗膜中でのカチオン重合性化合物から得られるネットワーク形成速度を早め、ラジカル重合性化合物と混在する領域でも未反応のモノマーを膜中に残さずに独立したネットワークを形成する等の利点がある。

[0126] エポキシ基を有するカチオン重合性化合物としては、例えば、脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル又は、シクロヘキセン環、シクロペンテン環含有化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化する事によって得られる脂環族エポキシ樹脂；脂肪族多価アルコール、又はそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジル（メタ）アクリレートホモポリマー、コポリマーなどの脂肪族エポキシ樹脂；ビスフェノールA、ビスフェノールFや水添ビスフェノールA等のビスフェノール類、又はそれらのアルキレンオキサイド付加体、カプロラクトン付加体等の誘導体と、エピクロルヒドリンとの反応によって製造されるグリシジルエーテル、及びノボラックエポキシ樹脂等でありビスフェノール類から誘導されるグリシジ

ルエーテル型エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0127] 上記脂環族エポキシ樹脂としては、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(UVR-6105、UVR-6107、UVR-6110)、ビス-3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアディペート(UVR-6128)(以上、カッコ内は商品名で、ダウ・ケミカル製である。)が挙げられる。

[0128] また、上記グリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、ソルビトールポリグリシジルエーテル(デナコールEX-611、デナコールEX-612、デナコールEX-614、デナコールEX-614B、デナコールEX-622)、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル(デナコールEX-512、デナコールEX-521)、ペンタエリスリトルポリグリシジルエーテル(デナコールEX-411)、ジグリセロールポリグリシジルエーテル(デナコールEX-421)、グリセロールポリグリシジルエーテル(デナコールEX-313、デナコールEX-314)、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル(デナコールEX-321)、レソルチノールジグリシジルエーテル(デナコールEX-201)、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル(デナコールEX-211)、1, 6ヘキサンジオールジグリシジルエーテル(デナコールEX-212)、ヒドロジビスフェノールAジグリシジルエーテル(デナコールEX-252)、エチレングリコールジグリシジルエーテル(デナコールEX-810、デナコールEX-811)、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル(デナコールEX-850、デナコールEX-851、デナコールEX-821)、プロピレングリコールグリシジルエーテル(デナコールEX-911)、ポリプロピレングリコールグリシジルエーテル(デナコールEX-941、デナコールEX-920)、アリルグリシジルエーテル(デナコールEX-111)、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル(デナコールEX-121)、フェニルグリシジルエーテル(デナコールEX-141)、フェノールグリシジルエーテル(デナコールEX-145)、ブチルフェニルグリシジルエーテル(デナコールEX-146)、ジグリシジルフタレー

ト(デナコールEX-721)、ヒドロキノンジグリシジルエーテル(デナコールEX-203)、ジグリシジルテレフタレート(デナコールEX-711)、グリシジルフタルイミド(デナコールEX-731)、ジブロモフェニルグリシジルエーテル(デナコールEX-147)、ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル(デナコールEX-221) (以上、カッコ内は商品名で、ナガセケムテックス製である。)が挙げられる。

[0129] また、その他の市販品のエポキシ樹脂としては、商品名エピコート825、エピコート827、エピコート828、エピコート828EL、エピコート828XA、エピコート834、エピコート801、エピコート801P、エピコート802、エピコート815、エピコート815XA、エピコート816A、エピコート819、エピコート834X90、エピコート1001B80、エピコート1001X70、エピコート1001X75、エピコート1001T75、エピコート806、エピコート806P、エピコート807、エピコート152、エピコート154、エピコート871、エピコート191P、エピコートYX310、エピコートDX255、エピコートYX8000、エピコートYX8034等(以上商品名、ジャパンエポキシレジン製)が挙げられる。

[0130] オキシタニル基を有するカチオン重合性化合物としては、例えば、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシタン(OXT-101)、1,4-ビス-3-エチルオキシタン-3-イルメトキシメチルベンゼン(OXT-121)、ビス-1-エチル-3-オキシタニルメチルエーテル(OXT-221)、3-エチル-3-2-エチルヘキシロキシメチルオキシタン(OXT-212)、3-エチル-3-フェノキシメチルオキシタン(OXT-211) (以上、カッコ内は商品名で東亜合成製である。)や、商品名エタナコールEHO、エタナコールOXB P、エタナコールOXT P、エタナコールOXMA (以上商品名、宇部興産製)が挙げられる。

[0131] (3) 重合開始剤

本開示に用いられるハードコート層が含有する前記ラジカル重合性化合物

及びカチオン重合性化合物の少なくとも1種の重合物は、例えば、前記ラジカル重合性化合物及び前記カチオン重合性化合物の少なくとも1種に、必要に応じて重合開始剤を添加して、公知の方法で重合反応させることにより得ることができる。

[0132] 前記重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤、カチオン重合開始剤、ラジカル及びカチオン重合開始剤等を適宜選択して用いることができる。これらの重合開始剤は、光照射及び加熱の少なくとも一種により分解されて、ラジカルもしくはカチオンを発生してラジカル重合とカチオン重合を進行させるものである。

[0133] ラジカル重合開始剤は、光照射及び加熱の少なくともいずれかによりラジカル重合を開始させる物質を放出することが可能であれば良い。例えば、光ラジカル重合開始剤としては、イミダゾール誘導体、ビスイミダゾール誘導体、N-アリールグリシン誘導体、有機アジド化合物、チタノセン類、アルミナート錯体、有機過酸化物、N-アルコキシピリジニウム塩、チオキサントン誘導体等が挙げられ、更に具体的には、1, 3-ジ(t e r t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラキス(t e r t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2-メルカプトベンズイミダゾール、ビス(2, 4, 5-トリフェニル)イミダゾール、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン(商品名イルガキュア651、チバ・ジャパン(株)製)、1-ヒドロキシーシクロヘキシル-フェニル-ケトン(商品名イルガキュア184、チバ・ジャパン(株)製)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン(商品名イルガキュア369、チバ・ジャパン(株)製)、ビス(η 5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム(商品名イルガキュア784、チバ・ジャパン(株)製)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

- [0134] 上記以外にも、市販品が使用でき、具体的には、チバ・ジャパン（株）製のイルガキュア907、イルガキュア379、イルガキュア819、イルガキュア127、イルガキュア500、イルガキュア754、イルガキュア250、イルガキュア1800、イルガキュア1870、イルガキュアOXE01、DAROCUR TPO、DAROCUR1173、日本シイベルヘグナー（株）製のSpeedcureMBB、SpeedcurePBZ、SpeedcureITX、SpeedcureCTX、SpeedcureEDB、Esacure ONE、Esacure KIP150、Esacure KTO46、日本化薬（株）製のKAYACURE DETX-S、KAYACURE CTX、KAYACURE BMS、KAYACURE DMBI等が挙げられる。
- [0135] また、カチオン重合開始剤は、光照射及び加熱の少なくともいずれかによりカチオン重合を開始させる物質を放出することが可能であれば良い。カチオン重合開始剤としては、スルホン酸エステル、イミドスルホネート、ジアルキルー4-ヒドロキシスルホニウム塩、アリールスルホン酸-p-ニトロベンジルエステル、シラノール-アルミニウム錯体、(η^6 -ベンゼン)(η^5 -シクロペンタジエニル)鉄(II)等が例示され、さらに具体的には、ベンゾイントシレート、2,5-ジニトロベンジルトシレート、N-トシタル酸イミド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。
- [0136] ラジカル重合開始剤としても、カチオン重合開始剤としても用いられるものとしては、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ホスホニウム塩、トリアジン化合物、鉄アレーン錯体等が例示され、更に具体的には、ジフェニルヨードニウム、ジトリルヨードニウム、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(p-クロロフェニル)ヨードニウム等のヨードニウムのクロリド、ブロミド、ハウフツ化塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアンチモネート塩等のヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム、4-tert-ブチルトリフェニルスルホニウム、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム等の

スルホニウムのクロリド、ブロミド、ホウフッ化塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアンチモネート塩等のスルホニウム塩、2, 4, 6-トリス（トリクロロメチル）-1, 3, 5-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-1, 3, 5-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-1, 3, 5-トリアジン等の2, 4, 6-置換-1, 3, 5-トリアジン化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0137] （４）添加剤

本開示に用いられるハードコート層は、前記重合物の他に、必要に応じて、帯電防止剤、防眩剤、防汚剤、硬度を向上させるための無機又は有機微粒子、レベリング剤、各種増感剤等の添加剤を含有していてもよい。

[0138] ３．積層体の構成

本開示の積層体は、前記ポリイミドフィルムと、前記ハードコート層とを有するものであれば特に限定はされず、前記ポリイミドフィルムの一側の面側に前記ハードコート層が積層されたものであってもよいし、前記ポリイミドフィルムの両面に前記ハードコート層が積層されたものであってもよい。また、本開示の積層体は、本開示の効果を損なわない範囲で、前記ポリイミドフィルム及び前記ハードコート層の他に、例えば、前記ポリイミドフィルムと前記ハードコート層との密着性を向上させるためのプライマー層等の他の層を有するものであってもよい。また、本開示の積層体は、前記ポリイミドフィルムと、前記ハードコート層とが隣接して位置するものであってもよい。

[0139] 本開示の積層体の全体厚さは、用途により適宜選択されれば良いが、強度の点から、10 μm 以上であることが好ましく、更に40 μm 以上であることが好ましい。一方、屈曲耐性の点から、300 μm 以下であることが好ましく、更に250 μm 以下であることが好ましい。

また、本開示の積層体において、各ハードコート層の厚さは、用途により適宜選択されれば良いが、2 μm 以上80 μm 以下であることが好ましく、

3 μm 以上50 μm 以下であることがより好ましい。また、カール防止の観点からポリイミドフィルムの両面にハードコート層を形成しても良い。

[0140] 4. 積層体の特性

本開示の積層体は、ハードコート層側表面の鉛筆硬度がH以上であることが好ましく、2H以上であることがより好ましく、3H以上であることがより更に好ましい。

本開示の積層体の鉛筆硬度は、前記ポリイミドフィルムの鉛筆硬度と同様にして測定することができる。

[0141] 本開示の積層体は、JIS K 7361-1に準拠して測定する全光線透過率が、85%以上であることが好ましく、更に88%以上であることが好ましく、より更に90%以上であることが好ましい。このように透過率が高いことから、透明性が良好になり、ガラス代替材料となり得る。

本開示の積層体の前記全光線透過率は、前記ポリイミドフィルムのJIS K 7361-1に準拠して測定する全光線透過率と同様にして測定することができる。

[0142] 本開示の積層体は、JIS K 7373-2006に準拠して算出される黄色度（YI値）が、30以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましく、15以下であることがより更に好ましく、10以下であることが特に好ましい。

本開示の積層体の前記黄色度（YI値）は、前記ポリイミドフィルムのJIS K 7373-2006に準拠して算出される黄色度（YI値）と同様にして測定することができる。

[0143] 本開示の積層体のヘイズ値は、光透過性の点から、10以下であることが好ましく、8以下であることが更に好ましく、5以下であることがより更に好ましい。

本開示の積層体のヘイズ値は、前記ポリイミドフィルムのヘイズ値と同様にして測定することができる。

[0144] 本開示の積層体の波長590nmにおける厚み方向の複屈折率は、0.0

20以下であることが好ましく、0.015以下であることが好ましく、更に0.010以下であることが好ましく、より更に0.008未満であることが好ましい。

本開示の積層体の前記複屈折率は、前記ポリイミドフィルムの波長590nmにおける厚み方向の複屈折率と同様にして測定することができる。

[0145] 5. 積層体の用途

本開示の積層体の用途は特に限定されるものではなく、例えば、前述した本開示のポリイミドフィルムの用途と同様の用途に用いることができる。

[0146] 6. 積層体の製造方法

本開示の積層体の製造方法としては、例えば、

前記本開示のポリイミドフィルムの少なくとも一方の面に、ラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物の少なくとも1種を含有するハードコート層形成用組成物の塗膜を形成する工程と、

前記塗膜を硬化する工程と、を含む製造方法が挙げられる。

[0147] 前記ハードコート層形成用組成物は、ラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物の少なくとも1種を含有し、必要に応じて更に重合開始剤、溶剤及び添加剤等を含有していてもよい。

ここで、前記ハードコート層形成用組成物が含有するラジカル重合性化合物、カチオン重合性化合物、重合開始剤及び添加剤については、前記ハードコート層において説明したものと同様のものを用いることができ、溶剤は、公知の溶剤から適宜選択して用いることができる。

[0148] ポリイミドフィルムの少なくとも一方の面に、前記ハードコート層形成用組成物の塗膜を形成する方法としては、例えば、ポリイミドフィルムの少なくとも一方の面に、前記ハードコート層形成用組成物を、公知の塗布手段により塗布する方法が挙げられる。

前記塗布手段は、目的とする膜厚で塗布可能な方法であれば特に制限はなく、例えば、前記ポリイミド前駆体樹脂組成物を支持体に塗布する手段と同様のものが挙げられる。

[0149] 前記ハードコート層用硬化性樹脂組成物の塗膜は必要に応じて乾燥することにより溶剤を除去する。乾燥方法としては、例えば、減圧乾燥又は加熱乾燥、更にはこれらの乾燥を組み合わせる方法等が挙げられる。また、常圧で乾燥させる場合は、30℃以上110℃以下で乾燥させることが好ましい。

[0150] 前記ハードコート層用硬化性樹脂組成物を塗布、必要に応じて乾燥させた塗膜に対し、当該硬化性樹脂組成物に含まれるラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物の重合性基に応じて、光照射及び加熱の少なくともいずれかにより塗膜を硬化させることにより、ポリイミドフィルムの少なくとも一方の面に、ラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物の少なくとも1種の重合物を含有するハードコート層を形成することができる。

[0151] 光照射には、主に、紫外線、可視光、電子線、電離放射線等が使用される。紫外線硬化の場合には、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等を使用する。エネルギー線源の照射量は、紫外線波長365nmでの積算露光量として、50～5000mJ/cm²程度である。

加熱をする場合は、通常40℃以上120℃以下の温度にて処理する。また、室温（25℃）で24時間以上放置することにより反応を行っても良い。

[0152] 111. ディスプレイ用表面材

本開示のディスプレイ用表面材は、前述した本開示のポリイミドフィルム又は本開示の積層体である。

[0153] 本開示のディスプレイ用表面材は、各種ディスプレイの表面に位置するように配置して用いられる。本開示のディスプレイ用表面材は、前述した本開示のポリイミドフィルム及び本開示の積層体と同様に、屈曲耐性が向上し、保護フィルムとして十分な表面硬度を有するため、フレキシブルディスプレイ用として特に好適に用いることができる。

[0154] 本開示のディスプレイ用表面材は、公知の各種ディスプレイに用いることができ、特に限定はされないが、例えば、前記本開示のポリイミドフィルム

の用途で説明したディスプレイ等に用いることができる。

[0155] なお、本開示のディスプレイ用表面材が前記本開示の積層体である場合、ディスプレイの表面に配置した後の最表面となる面は、ポリイミドフィルム側の表面であってもよいし、ハードコート層側の表面であってもよい。中でも、ハードコート層側の表面が、より表側の面となるように本開示のディスプレイ用表面材を配置することが好ましい。また、本開示のディスプレイ用表面材は、最表面に指紋付着防止層を有するものであっても良い。

[0156] また、本開示のディスプレイ用表面材をディスプレイの表面に配置する方法としては、特に限定はされないが、例えば、接着層を介する方法等が挙げられる。前記接着層としては、ディスプレイ用表面材の接着に用いることができる従来公知の接着層を用いることができる。

実施例

[0157] 以下、特に断りがない場合は、25℃で測定又は評価を行った。

[評価方法]

<ポリイミド前駆体の重量平均分子量>

ポリイミド前駆体の重量平均分子量は、ポリイミド前駆体を0.5重量%の濃度のN-メチルピロリドン(NMP)溶液とし、その溶液をシリンジフィルター(孔径:0.45 μ m)に通じて濾過させ、展開溶媒として、含水量500ppm以下の10mmol%LiBr-NMP溶液を用い、GPC装置(東ソー製、HLC-8120、使用カラム:SHODEX製GPC LF-804)を用い、サンプル打ち込み量50 μ L、溶媒流量0.5mL/分、40℃の条件で測定を行った。ポリイミド前駆体の重量平均分子量は、サンプルと同濃度のポリスチレン標準サンプル(重量平均分子量:364, 700、204,000、103,500、44,360,27,500、13,030、6,300、3,070)を基準に測定した標準ポリスチレンに対する換算値とした。溶出時間を検量線と比較し、重量平均分子量を求めた。

<ポリイミド前駆体溶液の粘度>

ポリイミド前駆体溶液の粘度は、粘度計（例えば、TVE-22HT、東機産業株式会社）を用いて、25℃で、サンプル量0.8mlとして測定した。

[0158] <ポリイミドの重量平均分子量>

表2のポリイミドフィルムに関しては、ポリイミドフィルムを13~15mgの重さになるように切り出した試験片を、6mLのN-メチルピロリドン（NMP）に浸漬し、ウォーターバスで60℃に加熱しながら、スターラーを用いて回転速度200rpmで、目視で溶解を確認するまで3~60時間攪拌することにより、試験片を溶解したNMP溶液を得た。その溶液をシリンジフィルター（孔径：0.45μm）に通じて濾過させ、展開溶媒として、含水量500ppm以下の30mmol%LiBr-NMP溶液を用い、GPC装置（東ソー製、HLC-8120、使用カラム：SHODEX製GPC LF-804）を用い、サンプル打ち込み量50μL、溶媒流量0.5mL/分、40℃の条件で測定を行った。ポリイミドの重量平均分子量は、サンプルと同濃度のポリスチレン標準サンプル（重量平均分子量：364,700、204,000、103,500、44,360,27,500、13,030、6,300、3,070）を基準に測定した標準ポリスチレンに対する換算値とした。溶出時間を検量線と比較し、重量平均分子量を求めた。試験片が溶解しない場合は「測定不可」とした。

また、表6のポリイミド粉体に関しては、ポリイミド粉体15mgを、15000mgのN-メチルピロリドン（NMP）に浸漬し、ウォーターバスで60℃に加熱しながら、スターラーを用いて回転速度200rpmで、目視で溶解を確認するまで3~60時間攪拌することにより、0.1重量%の濃度のNMP溶液を得た。その溶液をシリンジフィルター（孔径：0.45μm）に通じて濾過させ、展開溶媒として、含水量500ppm以下の30mmol%LiBr-NMP溶液を用い、GPC装置（東ソー製、HLC-8120、検出器：示差屈折率（RID）検出器、使用カラム：SHODEX製GPC LF-804を2本直列に接続）を用い、サンプル打ち込み量

50 μ L、溶媒流量0.4 mL/分、カラム温度37℃、検出器温度37℃の条件で測定を行った。ポリイミドの重量平均分子量は、サンプルと同濃度のポリスチレン標準サンプル（重量平均分子量：364, 700、204, 000、103, 500、44, 360, 27, 500、13, 030、6, 300、3, 070）を基準に測定した標準ポリスチレンに対する換算値とした。溶出時間を検量線と比較し、重量平均分子量を求めた。

<ポリイミド溶液の粘度>

ポリイミド溶液の粘度は、粘度計（例えば、TVE-22HT、東機産業株式会社）を用いて、25℃で、サンプル量0.8 mLとして測定した。

[0159] <膜厚測定法>

10 cm $\times$ 10 cmの大きさに切り出したポリイミドフィルムの試験片の四隅と中央の計5点の膜厚を、デジタルリニアゲージ（株式会社尾崎製作所製、型式PDN12 デジタルゲージ）を用いて測定し、測定値の平均をポリイミドフィルムの膜厚とした。

[0160] <全光線透過率>

JIS K7361-1に準拠して、ヘイズメーター（村上色彩技術研究所製 HM150）により測定した。

また、例えば、厚み100 μ mでの全光線透過率は、ランベルトベールの法則により換算することができる。

具体的には、ランベルトベールの法則によれば、透過率Tは、

$$\text{Log}_{10}(1/T) = kcb$$

（k = 物質固有の定数、c = 濃度、b = 光路長）で表される。

フィルムの透過率の場合、膜厚が変化しても密度が一定であると仮定するとcも定数となるので、上記式は、定数fを用いて

$$\text{Log}_{10}(1/T) = fb$$

（f = kc）と表すことができる。ここで、ある膜厚の時の透過率がわかれば、各物質の固有の定数fを求めることができる。従って、 $T = 1 / 10^{f \cdot b}$ の式を用いて、fに固有の定数、bに目標の膜厚を代入すれば、所望の膜厚の

時の透過率を求めることができる。

[0161] <Y I 値（黄色度）>

Y I 値は、J I S K 7 3 7 3 - 2 0 0 6 に準拠して、紫外可視近赤外分光光度計（日本分光（株） V - 7 1 0 0）を用い、J I S Z 8 7 2 0 に規定する分光測色方法により測定した透過率をもとに算出した。

また、例えば、厚み 1 0 0 μ m での Y I 値は、ある特定の膜厚のサンプルの 3 8 0 n m 以上 7 8 0 n m 以下の間の 5 n m 間隔で測定された各波長における各透過率について、前記全光線透過率と同様にランベルトベールの法則により異なる厚みの各波長における各透過率の換算値を求め、それを元に算出し用いることができる。

[0162] <ヘイズ値>

J I S K - 7 1 0 5 に準拠して、ヘイズメーター（村上色彩技術研究所製 H M 1 5 0）により測定した。

[0163] <複屈折率>

位相差測定装置（王子計測機器株式会社製、製品名「K O B R A - W R」）を用いて、2 5 $^{\circ}$ C、波長 5 9 0 n m の光で、ポリイミドフィルムの厚み方向位相差値（R t h）を測定した。厚み方向位相差値（R t h）は、0 度入射の位相差値と、斜め 4 0 度入射の位相差値を測定し、これらの位相差値から厚み方向位相差値 R t h を算出した。前記斜め 4 0 度入射の位相差値は、位相差フィルムの法線から 4 0 度傾けた方向から、波長 5 9 0 n m の光を位相差フィルムに入射させて測定した。

ポリイミドフィルムの複屈折率は、式： $R t h / d$ （ポリイミドフィルムの膜厚（n m））に代入して求めた。

[0164] <ガラス転移温度>

2 3 $^{\circ}$ C $\pm$ 2 $^{\circ}$ C R H 3 0 ~ 5 0 % の環境下に 2 4 時間静置したポリイミドフィルムを 1 0 c m 角以上にサンプリングしたフィルムのさらに中央部を、剃刀またはメスにて 5 m m 幅にスリットの入った切り出し治具を用いて、幅 5 m m $\times$ 長さ 5 0 m m（チャック時にサンプル長が 2 0 m m となるように）に

切り出した。幅の測定はノギスを用い、位置を変えて3回計測した平均値を記録した。この際、幅測定の一部に平均値の3%以上の変動幅のある場合、そのサンプルは使用しなかった。フィルムの厚みは前記膜厚測定法で測定した値を用いた。使用可能なサンプルについて、動的粘弾性測定装置 RSA III (ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン(株))を用い、測定範囲を $-150^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ として、周波数 1 Hz 、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、サンプル幅を 5 mm 、チャック間距離を 20 mm として動的粘弾性測定を行い、 $\tan \delta$ ($\tan \delta = \text{損失弾性率}(E'') / \text{貯蔵弾性率}(E')$)のピーク温度から、ガラス転移温度(T_g)を求めた。ピーク及び変曲点の解析時は、目視評価せず、データを数値化して、数値から解析した。

[0165] <引張弾性率>

$15\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ に切り出したポリイミドフィルムの試験片を、温度 25°C 、相対湿度 60% の条件で2時間調湿した後、JIS K 7127に準拠し、引張り速度を $8\text{ mm}/\text{分}$ 、チャック間距離を 20 mm として、 25°C における引張弾性率を測定した。引張り試験機は(島津製作所製:オートグラフAG-X 1N、ロードセル:SBL-1KN)を用いた。

[0166] <動的屈曲試験>

$20\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ の大きさに切り出したポリイミドフィルムの試験片を、恒温恒湿器内耐久試験システム(ユアサシステム機器製、面状体無負荷U字伸縮試験治具DMX-FS)にテープで固定した。また、試験片を長辺の半分の位置で折り曲げ、折り畳まれた状態の試験片の長辺の両端部間の距離が 6 mm となり、試験片の折り曲げ部分の曲率半径が 3 mm となるように折り畳まれた状態を設定した。その後 $60 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、 $93 \pm 2\%$ 相対湿度(RH)の環境下で、平坦に開いた状態から前記折り畳まれた状態にすることを1回の屈曲として、1分間に90回の屈曲回数で破断するまで屈曲を繰り返し、試験片が破断するまでの屈曲回数を測定した。

[0167] <鉛筆硬度>

鉛筆硬度は、測定サンプルを温度 25°C 、相対湿度 60% の条件で2時間

調湿した後、J I S - S - 6 0 0 6 が規定する試験用鉛筆を用い、東洋精機（株）製 鉛筆引っかき塗膜硬さ試験機を用いて、J I S K 5 6 0 0 - 5 - 4 （1 9 9 9）に規定する鉛筆硬度試験（0. 9 8 N 荷重）をフィルム表面に行い、傷がつかない最も高い鉛筆硬度を評価することにより行った。

[0168] <算術平均粗さ R a>

ポリイミドフィルムのフィルム作製時に基板（ガラス板）に触れていない側の面について、原子間力顕微鏡（A F M）（ブルカー社製、MultiMode 8 H R）を用いて表面観察をタッピングモードで行い、J I S B 0 6 0 1 : 2 0 1 3 に準拠して算術平均粗さ R a を求めた。なお、1 0 μ m 角の視野観察を 4 回行ってそれぞれ算術平均粗さ R a を求め、それらの平均値をポリイミドフィルムの算術平均粗さ R a とした。

[0169] （合成例 1）

5 0 0 m l のセパラブルフラスコに、脱水されたジメチルアセトアミド 4 6 6. 1 g、及び、1, 3 - ビス（3 - アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン（A p r T M O S）1. 2 3 g（5 m m o l）、をいれ、A p r T M O S を溶解させた溶液の液温が 3 0 ° C に制御されたところへ、4, 4' - （ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物（6 F D A）1. 2 3 g（3 m m o l）を、温度上昇が 2 ° C 以下になるように徐々に投入し、メカニカルスターラーで 3 0 分攪拌した。そこへ、2, 2' - ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（T F M B）6 2. 4 g（1 9 5 m m o l）を添加し、完全に溶解したことを確認後、4, 4' - （ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物（6 F D A）9 1. 6 g（2 0 6 m m o l）を温度上昇が 2 ° C 以下になるように数回に分けて徐々に投入し、ポリイミド前駆体が溶解したポリイミド前駆体溶液（固形分 2 5 重量%）を合成した。ポリイミド前駆体 1 に用いられた T F M B と A p r T M O S とのモル比は 9 7. 5 : 2. 5 であった。ポリイミド前駆体溶液（固形分 2 5 重量%）の 2 5 ° C における粘度は 4 8 9 0 0 c p s であり、G P C によって測定したポリイミド前駆体 1 の重量平均分子量は 1 5 6 4 0 0 であった。

[0170] (合成例 2～4)

前記合成例 1 の手順で、表 1 に記載の原料、固形分濃度になるように反応を実施し、ポリイミド前駆体溶液 2～4 とした。

[0171] 以下において、表中の略称はそれぞれ以下のとおりである。

TFMB : 2, 2' -ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン

AprTMOS : 1, 3 -ビス (3 -アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン

6FDA : 4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物

[0172]

[表1]

表 1

	ジアミン1 (Siなし)	ジアミン2 (Si含有)	ジアミン1:ジアミン2 (モル比)	酸二無水物	固形分濃度 (重量%)	粘度 (cps)	重量平均分子量
ポリイミド前駆体溶液 1	TFMB	AprTMOS	97.5 : 2.5	6FDA	25	48900	156400
ポリイミド前駆体溶液 2	TFMB	AprTMOS	95 : 5	6FDA	25	95300	186500
ポリイミド前駆体溶液 3	TFMB	AprTMOS	92.5 : 7.5	6FDA	25	35400	145400
ポリイミド前駆体溶液 4	TFMB	AprTMOS	90.1 : 9.9	6FDA	25	71500	175600

[0173] (比較合成例1)

オイルバスを備えた攪拌棒付き3Lセパラブルフラスコに、窒素ガスを導入しながら、両末端アミン変性ジフェニルシリコンオイル（信越化学社製：X22-1660B-3（数平均分子量4400））12.25g、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を3432g加え、続いて6FDA222.12g（0.5mol）加えて、室温で30分攪拌した。その後、2,2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（TFMB）を152.99g（0.478mol）投入して溶解したことを確認した後、室温で3時間攪拌した後、80℃に昇温し、4時間攪拌した後、オイルバスを外して室温に戻し、比較ポリイミド前駆体溶液1を得た。比較ポリイミド前駆体溶液1の固形分濃度は10重量％であり、25℃における粘度は89cpsであり、GPCによって測定した比較ポリイミド前駆体1の重量平均分子量は66900であった。

[0174] (実施例1～4、比較例1)

ポリイミド前駆体溶液1～4及び比較ポリイミド前駆体溶液1を用い、下記（1）～（3）の手順を行うことで、表2に記載の厚みのポリイミドフィルムをそれぞれ作製した。

（1）各ポリイミド前駆体溶液をガラス板上に塗布し、120℃の循環オーブンで10分乾燥した。

（2）窒素気流下（酸素濃度100ppm以下）、昇温速度10℃／分で、350℃まで昇温し、1時間保持後、室温まで冷却した。

（3）ガラス板より剥離し、各ポリイミドフィルムを得た。

[0175] 実施例1～4及び比較例1のポリイミドフィルムについて、前記評価方法を用いて評価した。評価結果を表2に示す。なお、比較例1で得られたポリイミドフィルムは、ムラが多かったため、算術平均粗さRaの測定をすることができなかった。

[0176]

[表2]

表2	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
ポリイミド 前駆体	ポリイミド 前駆体1	ポリイミド 前駆体2	ポリイミド 前駆体3	ポリイミド 前駆体4	比較ポリイミド 前駆体1
Siジアミン モル比 (モル%)	2.5	5	7.5	9.9	0.6
膜厚(μm)	55	57	54	56	45
ポリイミドの 重量平均分子量	測定不可	112,500	112,500	104,200	未測定
全光線透過率 (%)	90.9	90.8	90.9	91.0	88.5
YI	2.3	2.4	2.4	2.0	6.8
YI/膜厚(μm)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.15
Haze	0.4	0.6	0.4	0.3	1.1
膜厚方向の 複屈折率	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003
Tg($^{\circ}\text{C}$)	342	332	319	308	335
引張弾性率 (Gpa)	2.3	2.4	2.4	2.4	1.7
鉛筆硬度	HB	HB	HB	H	6B
算術平均粗さRa (nm)	77	75	77	80	測定不可
動的屈曲試験 (60 $^{\circ}\text{C}$, 93%RH)	100万回以上	100万回以上	100万回以上	100万回以上	2万回

[0177] (比較合成例2)

500mlのセパラブルフラスコに、脱水されたジメチルアセトアミド3081g、及び、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)322g(1.00mol)を入れ、TFMBを溶解させた溶液の液温が30 $^{\circ}\text{C}$ に制御されたところへ、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物(6FDA)443g(1.00mol)を温度上昇が2 $^{\circ}\text{C}$ 以下になるように数回に分けて徐々に投入し、ポリイミド前駆体

2が溶解したポリイミド前駆体溶液2（固形分20重量%）を合成した。ポリイミド前駆体溶液2（固形分20重量%）の25℃における粘度は34920cpsであり、GPCによって測定したポリイミド前駆体2の重量平均分子量は408500であった。

[0178]（比較合成例3、4）

前記合成例1の手順で、表3に記載の原料、固形分濃度になるように反応を実施し、比較ポリイミド前駆体溶液3、4とした。

[0179]

[表3]

表 3

	ジアミン1 (Siなし)	ジアミン2 (Si含有)	ジアミン1 : ジアミン2 (モル比)	酸二無水物	固形分濃度 (重量%)	粘度 (cps)	重量平均分子量
比較ポリイミド前駆体溶液 2	TFMB	—	100 : 0	6FDA	20	34920	408500
比較ポリイミド前駆体溶液 3	TFMB	AprTMOS	87.5 : 12.5	6FDA	25	42010	129500
比較ポリイミド前駆体溶液 4	TFMB	AprTMOS	80 : 20	6FDA	25	18300	126184

[0180] (実施例 5 ～ 8、比較例 2 ～ 4)

ポリイミド前駆体溶液 1 ～ 4 及び比較ポリイミド前駆体溶液 2 ～ 4 を用い、実施例 1 と同様の手順により、厚み $80\ \mu\text{m} \pm 5\ \mu\text{m}$ のポリイミドフィルムをそれぞれ作製した。各ポリイミドフィルムについて、前記動的屈曲試験及び前記鉛筆硬度の評価を行った。評価結果を表 4 に示す。

[0181]

[表4]

表 4

	ポリイミド 前駆体	ジアミン1 (Siなし)	ジアミン2 (Si含有)	ジアミン1 : ジアミン2 (モル比)	膜厚 (μm)	動的屈曲試験 (60℃, 93%RH)	鉛筆硬度
比較例 2	比較ポリイミド 前駆体2	TFMB	—	100 : 0	80±5	10万回	HB
実施例 5	ポリイミド 前駆体1	TFMB	AprTMOS	97.5 : 2.5		20万回	F
実施例 6	ポリイミド 前駆体2	TFMB	AprTMOS	95 : 5		22万回	F
実施例 7	ポリイミド 前駆体3	TFMB	AprTMOS	92.5 : 7.5		20万回	F
実施例 8	ポリイミド 前駆体4	TFMB	AprTMOS	90.1 : 9.9		18万回	H
比較例 3	比較ポリイミド 前駆体3	TFMB	AprTMOS	87.5 : 12.5		10万回	HB
比較例 4	比較ポリイミド 前駆体4	TFMB	AprTMOS	80 : 20		7万回	HB

[0182] 表4に示すポリイミドフィルムについて、さらに前記評価方法を用いて評価した。評価結果を表5に示す。

[0183] [表5]

表 5

	比較例 2	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 3	比較例 4
ポリイミド 前駆体	比較ポリイミド 前駆体 2	ポリイミド 前駆体 1	ポリイミド 前駆体 2	ポリイミド 前駆体 3	ポリイミド 前駆体 4	比較ポリイミド 前駆体 3	比較ポリイミド 前駆体 4
Siジアミン モル比 (モル%)	0	2.5	5	7.5	9.9	12.5	20
膜厚(μm)	82	81	83	82	80	76	73
全光線透過率 (%)	90.2	90.3	90.4	90.3	90.6	90.6	90.7
YI	2.8	2.9	3.0	2.9	2.9	3.0	3.2
YI/膜厚(μm)	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
Haze	0.8	0.8	0.9	0.7	0.6	0.7	0.8
膜厚方向の 複屈折率	0.007	0.006	0.005	0.004	0.003	0.003	0.002
Tg(°C)	351	342	332	319	308	310	273
引張弾性率 (Gpa)	2.4	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.4
算術平均粗さRa (nm)	71	75	79	77	79	76	75

[0184] 表 2 及び表 4 より、本開示のポリイミドフィルムに相当する実施例 1 ～ 8 のポリイミドフィルムは、動的屈曲耐性を向上し、表面硬度の低下を抑制し

た樹脂フィルムであることが示された。また、表2及び表4より、本開示のポリイミドフィルムに相当する実施例1～8のポリイミドフィルムは、フィルムの厚みに関係なく、動的屈曲耐性が向上した樹脂フィルムであることが示された。また、表2及び表5より、本開示のポリイミドフィルムは、透明性の高い光学特性に優れた樹脂フィルムであることが示された。

それに対して、比較例1のポリイミドフィルムは、動的屈曲耐性に劣り、鉛筆硬度が大きく劣っていた。比較例1の比較ポリイミド前駆体1は成膜性が悪かったため、フィルムの表面状態も鉛筆硬度の結果に影響したと推定される。また、比較例2～4のポリイミドフィルムは、動的屈曲耐性に劣っていた。

[0185] (実施例9)

ペンタエリスリトールトリアクリレートの40質量%メチルイソブチルケトン溶液に、ペンタエリスリトールトリアクリレート100質量部に対して10質量部の1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(BASF製、イルガキュア184)を添加して、ハードコート層用樹脂組成物を調製した。

実施例2のポリイミドフィルムを10cm×10cmに切り出し、フィルム作製時に基板(ガラス板)に触れていない側の面に、前記ハードコート層用樹脂組成物を塗布し、紫外線を窒素気流下200mJ/cm²の露光量で照射し硬化させ、10μm膜厚の硬化膜であるハードコート層を形成し、積層体を作製した。

[0186] (実施例10)

(1) ポリイミドの調製(化学イミド化)

1Lのセパラブルフラスコに、脱水されたジメチルアセトアミド(466g)、及び、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(AprTMOS)(1.31g)を溶解させた溶液を入れ、液温30℃に制御されたところへ、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物(6FDA)(1.17g)を、温度上昇が2℃以下になる

ように徐々に投入し、メカニカルスターラーで30分撹拌した。そこへ、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)(65.9g)を添加し、完全に溶解したことを確認後、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物(6FDA)(91.7g)を温度上昇が2℃以下になるように数回に分けて徐々に投入し、ポリイミド前駆体5が溶解したポリイミド前駆体溶液5(固形分25質量%)を合成した。

窒素雰囲気下で、5Lのセパラブルフラスコに、室温に下げた上記ポリイミド前駆体溶液5(400g)を加えた。そこへ、脱水されたジメチルアセトアミド(109g)を加え均一になるまで撹拌した。次に触媒であるピリジン(41.4g)と無水酢酸(53.4g)を加え24時間室温で撹拌し、ポリイミド溶液を合成した。得られたポリイミド溶液に酢酸ブチル(406g)を加え均一になるまで撹拌し、次にメタノール(902g)を徐々に加え、僅かに濁りが見られる溶液を得た。濁りが見られる溶液にメタノール(2105g)を一気に加え白色スラリーを得た。上記スラリーをろ過し、5回メタノールで洗浄し、ポリイミド5(91g)を得た。GPCによって測定したポリイミドの重量平均分子量は201269であった。

[0187] (2) ポリイミドフィルムの製造

ポリイミド5を溶剤(ジクロロメタン)に溶かし、固形分14質量%のポリイミド溶液5を作製した。ポリイミド溶液5(固形分14質量%)の25℃における粘度は4290cpsであった。

上述のように得られたポリイミド溶液5を用いて、下記(i)～(iii)の手順を行うことで、50μm±5μmの厚みのポリイミドフィルムを作製した。

(i) ポリイミド溶液5をガラス板上に塗布し、120℃の循環オーブンで10分乾燥した。

(ii) 窒素気流下(酸素濃度100ppm以下)、昇温速度10℃/分で、250℃まで昇温し、250℃で1時間保持後、室温まで冷却した。

(iii) ガラス板より剥離し、ポリイミドフィルムを得た。

[0188] (実施例 11、12、13)

(1) ポリイミドの調製 (化学イミド化)

前記実施例 10 のポリイミド 5 を合成した手順で、表 6 に記載のジアミン比率になるように調整して反応を実施し、ポリイミド 6、7、8 を得た。GPC によって測定したポリイミド 6、7、8 の重量平均分子量を表 6 に示す。

(2) ポリイミドフィルムの製造

実施例 10 において、ポリイミド 5 の代わりに、ポリイミド 6、7、8 を各々使い、固形分濃度が 15 質量%になるように調整した以外は、実施例 10 と同様にして、表 6 に示すポリイミド溶液 6、7、8 を得た。ポリイミド溶液 6、7、8 (固形分 15 質量%) の 25℃における粘度を表 6 に示す。

実施例 10 においてポリイミド溶液 5 を用いる代わりにポリイミド溶液 6、7、8 を各々用いた以外は、実施例 10 と同様にして、実施例 11、12、13 のポリイミドフィルムを得た。

実施例 10～13 のポリイミドフィルムについて、前記評価方法を用いて評価した。評価結果を表 7 に示す。

[0189]

[表6]

表 6		ジアミン1 (Siなし)	ジアミン2 (Si含有)	ジアミン1:ジアミン2 (モル比)	酸二無水物	重量平均分子量	固形分濃度 (重量%)	粘度 (cps)
実施例10	ポリイミド溶液5	TFMB	AprTMOS	97.5:2.5	6FDA	201269	14	4290
実施例11	ポリイミド溶液6	TFMB	AprTMOS	95:5	6FDA	175000	15	4174
実施例12	ポリイミド溶液7	TFMB	AprTMOS	92.5:7.5	6FDA	204300	15	5301
実施例13	ポリイミド溶液8	TFMB	AprTMOS	90.1:9.9	6FDA	193200	15	4555

[0190] [表7]

表7

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
ポリイミド	ポリイミド5	ポリイミド6	ポリイミド7	ポリイミド8
Siジアミン モル比 (%)	2.5	5	7.5	9.9
膜厚(μm)	48	55	50	47
全光線透過率 [%]	90.6	90.8	90.9	90.9
YI	1.1	1.2	1.3	1.2
YI/膜厚(μm)	0.02	0.02	0.03	0.03
Haze	0.8	0.7	0.4	0.6
膜厚方向の 複屈折率	0.030	0.028	0.029	0.026
Tg(°C)	339	330	323	316
引張弾性率 (Gpa)	2.2	2.3	2.3	2.3
鉛筆硬度	H	H	F	F
算術平均粗さRa (nm)	1.3	1.9	0.5	1.5
動的屈曲試験 (60°C, 93%RH)	100万回以上	100万回以上	100万回以上	100万回以上

[0191] 表7より、本開示のポリイミドフィルムに相当する実施例10～13のポリイミドフィルムは、動的屈曲耐性を向上し、表面硬度の低下を抑制した樹脂フィルムであることが示された。これにより、本開示のポリイミドフィルムにおいては、前記一般式(1)で表される構造を有するポリイミドとして、化学イミド化を行って合成したポリイミドを用いた場合も、熱イミド化を行って合成したポリイミドを用いた場合と同様に、動的屈曲耐性を向上し、表面硬度の低下が抑制されることが明らかとなった。また、表7より、本開示のポリイミドフィルムに相当する実施例10～13のポリイミドフィルムは、特にYI値や表面粗さが低減し、透明性の高い光学特性に優れた樹脂フィルムであることが示された。

[0192] (実施例14～19、比較例5)

前記合成例 1 の手順で、表 8 に記載の原料、固形分濃度になるように反応を実施し、ポリイミド前駆体溶液 9 ～ 14 及び比較例ポリイミド前駆体溶液 5 とした。

実施例 1 において、ポリイミド前駆体溶液 1 に代えて、ポリイミド前駆体溶液 9 ～ 14 及び比較例ポリイミド前駆体溶液 5 を各々用いた以外は、実施例 1 と同様にして、表 9 に記載の厚みのポリイミドフィルムを各々作製した。

実施例 14 ～ 19 及び比較例 5 のポリイミドフィルムについて、前記評価方法を用いて評価した。評価結果を表 9 に示す。

[0193]

[表8]

表 8

	ジアミン1 (Siなし)	ジアミン2 (Si含有)	ジアミン1: ジアミン2 (モル比)	酸二無水物	固形分濃度 (重量%)
ポリイミド前駆体溶液 9	1,4-シクロヘキサジアミン	AprTMOS	95 : 5	6FDA	20
ポリイミド前駆体溶液 10	trans-1,4-ビスメチレン シクロヘキサジアミン	AprTMOS	95 : 5	6FDA	20
ポリイミド前駆体溶液 11	4, 4'-ジアミノジフェニル スルホン	AprTMOS	95 : 5	6FDA	20
ポリイミド前駆体溶液 12	3, 4'-ジアミノジフェニル スルホン	AprTMOS	95 : 5	6FDA	20
ポリイミド前駆体溶液 13	2, 2'-ビス (4-アミノフェ ニル) プロパン	AprTMOS	95 : 5	6FDA	20
ポリイミド前駆体溶液 14	2,2'-ジメチルベンジジン	AprTMOS	95 : 5	6FDA	20
比較ポリイミド前駆体溶液 5	2, 2'-ビス (4- (3-アミ ノフェノキシ)フェニル)ヘキ サフルオロプロパン	AprTMOS	95 : 5	6FDA	20

[0194]

[表9]

表9	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	比較例5
ポリイミド 前駆体	ポリイミド 前駆体9	ポリイミド 前駆体10	ポリイミド 前駆体11	ポリイミド 前駆体12	ポリイミド 前駆体13	ポリイミド 前駆体14	ポリイミド 前駆体5
Siジアミン モル比 (モル%)	5	5	5	5	5	5	5
膜厚(μm)	27	36	40	55	39	39	48
全光線透過率 (%)	83.0	88.6	89.5	88.5	89.3	89.7	89.8
YI	16.5	3.9	2.8	10.3	9.8	10.7	11.1
Haze	1.2	0.4	0.2	0.8	0.2	1.1	0.6
膜厚方向の 複屈折率	0.010	0.004	0.003	0.001	0.002	0.001	0.002
Tg(°C)	315	216	314	235	262	322	226
引張弾性率 (Gpa)	2.1	1.6	1.5	1.3	0.8	1.6	1.3
鉛筆硬度	B	B	B	B	B	B	3B
算術平均粗さRa (nm)	72	75	76	73	76	78	74
動的屈曲試験 (60°C, 93%RH)	100万回以上	100万回以上	100万回以上	100万回以上	100万回以上	100万回以上	100万回以上

[0195] 表9より、本開示のポリイミドフィルムに相当する実施例14～19のポリイミドフィルムは、動的屈曲耐性に優れており、特許文献5に記載の2, 2'-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパンを、ケイ素原子を有しないジアミンとして用いた比較例5に比べ、表面硬度の低下が抑制された樹脂フィルムであることが示された。また、表9より、本開示のポリイミドフィルムに相当する実施例14～19のポリイミド

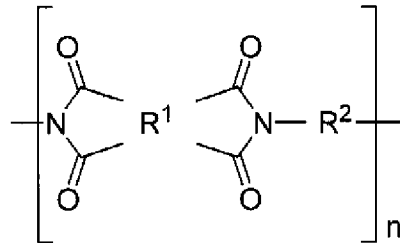
フィルムは、透明性の高い光学特性に優れた樹脂フィルムであることが示された。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される構造を有するポリイミドを含有する、ポリイミドフィルム。

[化1]

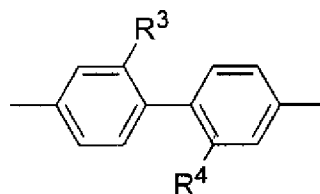
一般式（１）



（一般式（１）において、 R^1 は芳香族環又は脂肪族環を有するテトラカルボン酸残基である４価の基を表し、 R^2 は、ジアミン残基である２価の基を表し、 R^2 の総量の２．５モル％以上１０モル％未満が、主鎖にケイ素原子を１個又は２個有するジアミン残基であり、残りの R^2 が、ケイ素原子を有さず、芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基であり、前記残りの R^2 のうちの半分よりも多くが、１，４－シクロヘキサンジアミン残基、*trans*－１，４－ビスメチレンシクロヘキサンジアミン残基、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン残基、３，４’－ジアミノジフェニルスルホン残基、２，２－ビス（４－アミノフェニル）プロパン残基、２，２－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン残基、及び下記一般式（２）で表される２価の基からなる群から選ばれる少なくとも１種の２価の基である。 n は繰り返し単位数を表す。）

[化2]

一般式（２）



(一般式(2)において、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、またはパーフルオロアルキル基を表す。)

[請求項2] JIS K 7361-1に準拠して測定する全光線透過率が、85%以上であり、

JIS K 7373-2006に準拠して算出される黄色度が20.0以下であり、

150℃以上400℃以下の温度領域にガラス転移温度を有し、波長590nmにおける厚み方向の複屈折率が0.040以下である、

請求項1に記載のポリイミドフィルム。

[請求項3] 前記波長590nmにおける厚み方向の複屈折率が0.020以下である、請求項2に記載のポリイミドフィルム。

[請求項4] 前記JIS K 7373-2006に準拠して算出される黄色度を、膜厚(μm)で割った値が、0.04以下である、請求項2に記載のポリイミドフィルム。

[請求項5] JIS K 7361-1に準拠して測定する全光線透過率が、85%以上であり、

JIS K 7373-2006に準拠して算出される黄色度が、7.0以下であり、

150℃以上400℃以下の温度領域にガラス転移温度を有し、波長590nmにおける厚み方向の複屈折率が0.020以下である、

請求項1に記載のポリイミドフィルム。

[請求項6] 少なくとも一方の面におけるJIS B 0601に準拠して測定する算術平均粗さ R_a が100nm以下である、請求項1乃至5のいずれか1項に記載のポリイミドフィルム。

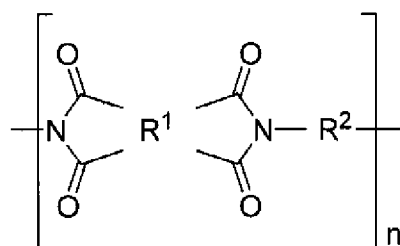
[請求項7] 前記一般式(1)で表される構造を有するポリイミドにおいて、前記一般式(1)中の R^1 が、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水

物残基、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物残基、ジシクロヘキサン-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物残基、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物残基、ピロメリット酸二無水物残基、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物残基、3, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物残基、3, 3'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物残基、4, 4'-オキシジフタル酸無水物残基、及び、3, 4'-オキシジフタル酸無水物残基からなる群から選ばれる少なくとも1種の4価の基である、請求項1乃至6のいずれか1項に記載のポリイミドフィルム。

[請求項8] 下記一般式(1)で表される構造を有するポリイミド。

[化3]

一般式(1)

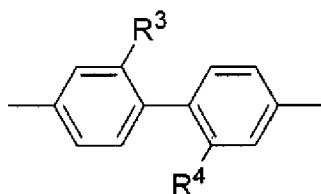


(一般式(1)において、 R^1 は芳香族環又は脂肪族環を有するテトラカルボン酸残基である4価の基を表し、 R^2 は、ジアミン残基である2価の基を表し、 R^2 の総量の2.5モル%以上10モル%未満が、主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミン残基であり、残りの R^2 が、ケイ素原子を有さず、芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基であり、前記残りの R^2 のうちの半分よりも多くが、1, 4-シクロヘキサレンジアミン残基、trans-1, 4-ビスメチレンシクロヘキサレンジアミン残基、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホ

ン残基、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン残基、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン残基、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン残基、及び下記一般式(2)で表される2価の基からなる群から選ばれる少なくとも1種の2価の基である。nは繰り返し単位数を表す。)

[化4]

一般式(2)



(一般式(2)において、R³及びR⁴はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、またはパーフルオロアルキル基を表す。)

[請求項9]

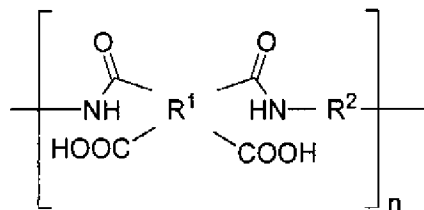
前記一般式(1)中のR¹が、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物残基、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物残基、ジシクロヘキサン-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物残基、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物残基、ピロメリット酸二無水物残基、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物残基、3, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物残基、3, 3'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物残基、4, 4'-オキシジフタル酸無水物残基、及び、3, 4'-オキシジフタル酸無水物残基からなる群から選ばれる少なくとも1種の4価の基である、請求項8に記載のポリイミド。

[請求項10]

下記一般式(1')で表される構造を有するポリイミド前駆体。

[化5]

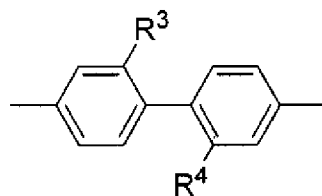
一般式 (1')



(一般式 (1') において、 R^1 は芳香族環又は脂肪族環を有するテトラカルボン酸残基である4価の基を表し、 R^2 は、ジアミン残基である2価の基を表し、 R^2 の総量の2.5モル%以上10モル%未満が、主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミン残基であり、残りの R^2 が、ケイ素原子を有さず、芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基であり、前記残りの R^2 のうちの半分よりも多くが、1,4-シクロヘキサンジアミン残基、trans-1,4-ビスメチレンシクロヘキサンジアミン残基、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン残基、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン残基、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン残基、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン残基、及び下記一般式(2)で表される2価の基からなる群から選ばれる少なくとも1種の2価の基である。 n は繰り返し単位数を表す。)

[化6]

一般式 (2)



(一般式 (2) において、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、またはパーフルオロアルキル基を表す。)

[請求項11]

前記一般式 (1') 中の R^1 が、シクロヘキサンテトラカルボン酸

二無水物残基、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物残基、ジシクロヘキサン-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物残基、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物残基、ピロメリット酸二無水物残基、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物残基、3, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物残基、3, 3'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物残基、4, 4'-オキシジフタル酸無水物残基、及び、3, 4'-オキシジフタル酸無水物残基からなる群から選ばれる少なくとも1種の4価の基である、請求項10に記載のポリイミド前駆体。

[請求項12] 前記請求項1乃至7のいずれか1項に記載のポリイミドフィルムと、ラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物の少なくとも1種の重合物を含有するハードコート層とを有する積層体。

[請求項13] 前記ラジカル重合性化合物が(メタ)アクリロイル基を1分子中に2つ以上有する化合物であり、前記カチオン重合性化合物がエポキシ基及びオキセタニル基の少なくとも1種を1分子中に2つ以上有する化合物である、請求項12に記載の積層体。

[請求項14] 前記請求項1乃至7のいずれか1項に記載のポリイミドフィルム、又は、前記請求項12又は13に記載の積層体である、ディスプレイ用表面材。

[請求項15] フレキシブルディスプレイ用である、請求項14に記載のディスプレイ用表面材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/045691

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G73/10 (2006.01)i, B32B27/34 (2006.01)i, C08J5/18 (2006.01)i,
G02F1/1333 (2006.01)i, G02F1/1335 (2006.01)n

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)

Int.Cl. C08G73/10, B32B27/34, C08J5/18, G02F1/1333, G02F1/1335

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/010483A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 24 January 2008, claims, examples & JP 2008-107766 A & CN 101490607 A & KR 10-2009-0038911 A	1-15
X	WO 2016/121691A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 04 August 2016, claims, examples & CN 106146324 A & CN 106146231 A & KR 10-2017-0108949 A	1-15
X	JP 60-166325A (SUMITOMOBAKELITE CO., LTD.) 29 August 1985, claims, examples (Family: none)	1-15
X	CN 105461923 A (NANJING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 06 April 2016, claims, examples (Family: none)	1-15
X	KR 10-2014-0057961 A (WOONGJIN CHEMICAL CO., LTD) 14 May 2014, claims, examples (Family: none)	1-15
P, X	WO 2017/159538 A1 (KANEKA CORP.) 21 September 2017, claims, examples (Family: none)	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.	☐ See patent family annex.
---	---

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 01 February 2018 (01.02.2018)	Date of mailing of the international search report 13 February 2018 (13.02.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08G73/10(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, G02F1/1333(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)n			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08G73/10, B32B27/34, C08J5/18, G02F1/1333, G02F1/1335			
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 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1922-1996年 1971-2018年 1996-2018年 1994-2018年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	WO 2008/010483 A1（東レ株式会社）2008.01.24, 特許請求の範囲, 実施例 & JP 2008-107766 A & CN 101490607 A & KR 10-2009-0038911 A	1-15	
X	WO 2016/121691 A1（東レ株式会社）2016.08.04, 特許請求の範囲, 実施例 & CN 106146324 A & CN 106146231 A & KR 10-2017-0108949 A	1-15	
☒ 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 01.02.2018		国際調査報告の発送日 13.02.2018	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 中西 聡	4 J 3638
		電話番号 03-3581-1101	内線 3457

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
X	JP 60-166325 A (住友ベークライト株式会社) 1985. 08. 29, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-15
X	CN 105461923 A (NANJING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 2016. 04. 06, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-15
X	KR 10-2014-0057961 A (WOONGJIN CHEMICAL CO., LTD) 2014. 05. 14, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-15
P, X	WO 2017/159538 A1 (株式会社カネカ) 2017. 09. 21, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-15