(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
2020年7月2日(02.07.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/137871 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/050060

(22) 国際出願日： 2019年12月20日(20.12.2019)

(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 2018-243553 2018年12月26日(26.12.2018) JP
特願 2019-220595 2019年12月5日(05.12.2019) JP

(71) 出願人: 住友化学株式会社 (**SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED**) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目２７番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 西山 奈津美 (**NISHIYAMA, Natsumi**); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目１番９８号住友化学株式会社内 Osaka (JP). 五島 和幸 (**GOSHIMA, Kazuyuki**); 〒0330022 青森県三沢市大字三沢字淋代平住友化学株式会社内 Aomori (JP). 宮本 皓史 (**MIYAMOTO, Koji**); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目１番９８号住友化学株式会社内 Osaka (JP). 吉川 岳 (**YOSHIKAWA, Gaku**); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目１番９８号住友化学株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 中山 亨, 外 (**NAKAYAMA, Tohru** et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号住友化学株式会社内 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, 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.

(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).

(54) **Title:** POLYIMIDE RESIN AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： ポリイミド系樹脂及びその製造方法

(57) **Abstract:** The present invention provides: a polyimide resin which is capable of forming a film that has excellent bending resistance; and a method for producing this polyimide resin. This polyimide resin has a weight average molecular weight of 150,000 or more and a molecular weight distribution (Mw/Mn) of 3.0 or less, said molecular weight distribution (Mw/Mn) being a ratio of the weight average molecular weight (Mw) to the number average molecular weight (Mn). In addition, this polyimide resin is able to be obtained by a production method which comprises a step (I) for obtaining an intermediate (K), said step (I) comprising a step (A) wherein a diamine compound and a carboxylic acid compound having three or more carbonyl groups are reacted with each other, and a step (II) for decomposing the intermediate (K), and which is configured such that the step (II) comprises a part where formula (1) is satisfied. (1): $dv/dt < 0$

(57) 要約：耐屈曲性に優れたフィルムを形成可能なポリイミド系樹脂及びその製造方法を提供する。ポリイミド系樹脂は、重量平均分子量が１５０，０００以上であり、重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）との比である分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が３．０以下である。また、ポリイミド系樹脂は、ジアミン化合物と３つ以上のカルボニル基を有するカルボン酸化合物とを反応させるステップ（Ａ）を含む中間体（Ｋ）を得る工程（Ｉ）、及び中間体（Ｋ）を分解させる工程（ＩＩ）を含み、工程（ＩＩ）が、式（１）　ｄｖ／ｄｔ＜０　（１）　を満たす部分を含む製造方法により得ることができる。

WO 2020/137871 A1

［続葉有］

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： ポリイミド系樹脂及びその製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、フレキシブル表示装置等の材料として使用されるポリイミド系樹脂及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002]　液晶表示装置や有機ＥＬ表示装置等の表示装置は、携帯電話やスマートウォッチといった種々の用途に広く活用されている。このような表示装置の前面板としてガラスが用いられてきたが、ガラスは非常に剛直であり、割れやすいため、フレキシブル表示装置の前面板材料としての利用は難しい。ガラスに代わる材料の一つとして、ポリイミド系樹脂があり、該ポリイミド系樹脂を用いたフィルムが検討されている（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１７－２０３９８４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　このようなフィルムをフレキシブル表示装置に適用する場合、該フィルムには繰り返し折り曲げても破断等に耐えうる耐屈曲性が求められる。しかし、本発明者の検討によれば、ポリイミド系樹脂から形成されるフィルムは、耐屈曲性が十分でない場合があることがわかった。

[0005]　従って、本発明の目的は、耐屈曲性に優れたフィルムを形成可能なポリイミド系樹脂及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006]　本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ポリイミド系樹脂において、重量平均分子量を１５０，０００以上、及び分子量分布を３．０以下に調整すれば、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成

するに至った。すなわち、本発明には、以下の好適な態様が含まれる。

[0007] ［１］重量平均分子量は１５０，０００以上であり、重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）との比である分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は３．０以下である、ポリイミド系樹脂。

［２］Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドに濃度１０質量％で溶解させたときの２５℃における粘度は、１，５００ｍＰａ・ｓ以上である、［１］に記載のポリイミド系樹脂。

［３］ポリアミドイミド樹脂である、［１］又は［２］に記載のポリイミド系樹脂。

［４］重量平均分子量は３００，０００以上である、［１］～［３］のいずれかに記載のポリイミド系樹脂。

［５］［１］～［４］のいずれかに記載のポリイミド系樹脂を含むフィルム。

［６］ジアミン化合物と３つ以上のカルボニル基を有するカルボン酸化合物とを反応させるステップ（Ａ）を含む中間体（Ｋ）を得る工程（Ｉ）、及び

中間体（Ｋ）を分解させる工程（ＩＩ）を含み、

工程（ＩＩ）は、式（１）

$dv/dt < 0$　　（１）

［式（１）中、ｄｖ／ｄｔは、Ｘ軸に時間（ｔ）、Ｙ軸に反応系の粘度（ｖ）をプロットしたときの単位時間（分）あたりの粘度変化（ｍＰａ・ｓ／分）を示し、単位時間は少なくとも５分を示す］

を満たす部分を含む、ポリイミド系樹脂の製造方法。

［７］工程（ＩＩ）は、式（２）

$0.98 \geqq V_{fin}/V_{int} \geqq 0.10$　　（２）

［式（２）中、V_{int}は、反応系にポリイミド系樹脂の製造に用いる全ての原料を入れ終わった時点から１時間後の粘度を示し、V_{fin}は工程（ＩＩ）における分解反応を停止するための処理を行った時点の粘度を示す］

を満たす、［６］に記載の製造方法。

［８］工程（Ｉ）は、ステップ（Ａ）の後、さらにジカルボン酸化合物を反応させるステップ（Ｂ）を含む、［６］又は［７］に記載の製造方法。

［９］工程（ＩＩ）を無機酸の存在下で行う、［６］～［８］のいずれかに記載の製造方法。

［１０］工程（ＩＩ）は、塩基を添加するステップを含む、［６］～［９］のいずれかに記載の製造方法。

［１１］工程（ＩＩ）は、反応系の温度を２０℃以下に調整するステップを含む、［６］～［１０］のいずれかに記載の製造方法。

［１２］ポリイミド系樹脂の重量平均分子量は３００，０００以上である、［６］～［１１］のいずれかに記載の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明のポリイミド系樹脂は、耐屈曲性に優れたフィルムを形成できる。

発明を実施するための形態

[0009] ［ポリイミド系樹脂］

本発明のポリイミド系樹脂は、重量平均分子量が１５０，０００以上であり、かつ重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）との比である分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が３．０以下である。本発明者は、ポリイミド系樹脂において、重量平均分子量が所定値以上、かつ分子量分布が所定値以下であると、該樹脂から形成されるフィルムの耐屈曲性を向上でき、優れた耐屈曲性を発現できることを見出した。

[0010] 本発明のポリイミド系樹脂は、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂前駆体、又はポリアミドイミド樹脂前駆体を意味する。なお、ポリイミド樹脂前駆体、及びポリアミドイミド樹脂前駆体を総称してポリイミド系樹脂前駆体という場合がある。

ポリイミド樹脂は、イミド基を含む繰り返し構造単位を含有する重合体であり、例えば、ジアミン化合物由来の繰り返し構造単位と、例えばテトラカルボン酸化合物由来の繰り返し構造単位等の３つ以上のカルボニル基を有するカルボン酸化合物由来の繰り返し構造単位とを含む樹脂である。ポリアミ

ドイミド樹脂は、イミド基を含む繰り返し構造単位とアミド基を含む繰り返し構造単位の両方を含有する重合体であり、例えば、ジアミン化合物由来の繰り返し構造単位と、例えばトリカルボン酸化合物由来の繰り返し構造単位等の３つ以上のカルボニル基を有するカルボン酸化合物由来の繰り返し構造単位とを含む樹脂や、ジアミン化合物由来の繰り返し構造単位と、例えばテトラカルボン酸化合物由来の繰り返し構造単位等の３つ以上のカルボニル基を有するカルボン酸化合物由来の繰り返し構造単位と、ジカルボン酸化合物由来の繰り返し構造単位とを含む樹脂である。ポリイミド樹脂前駆体は、イミド化によりポリイミド樹脂を製造する前の前駆体を示し、ポリアミドイミド樹脂前駆体は、イミド化によりポリアミドイミド樹脂を製造する前の前駆体を示す。なお、本明細書において、「繰り返し構造単位」を「構成単位」ということがある。また、「由来の構成単位」を単に「単位」ということがあり、例えば「化合物由来の構成単位」を「化合物単位」などということがある。

[0011] 本発明の一実施態様において、ポリイミド系樹脂を構成するジアミン化合物由来の構成単位は、例えば、式（１）

[0012] [化1]

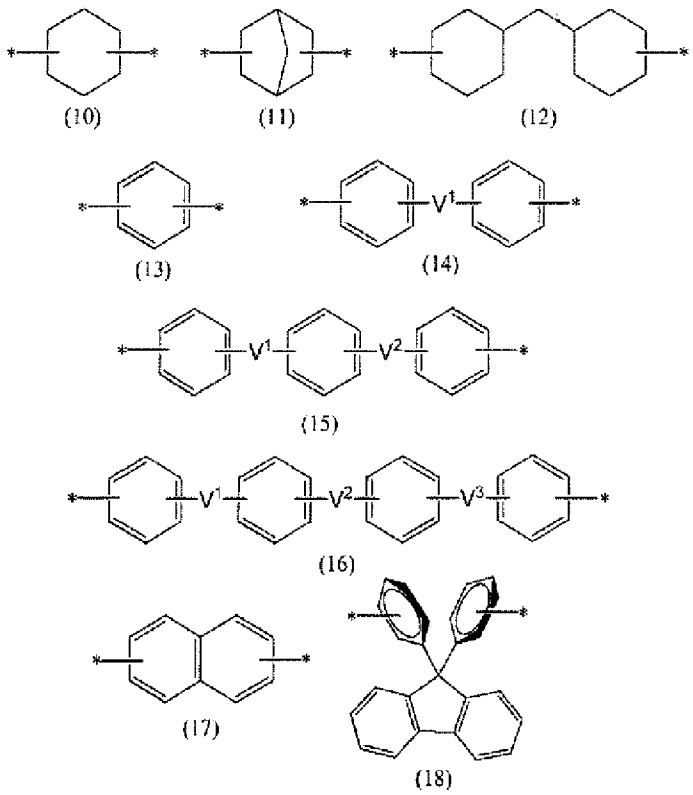
$H_2N—X—NH_2$ (1)

で表される化合物由来の構成単位（ジアミン化合物（１）単位ということがある）を含むことが好ましい。ポリイミド系樹脂がジアミン化合物（１）単位を二種以上有する場合、Ｘの種類が互いに異なる二種以上のジアミン化合物（１）単位を含んでいてよい。

[0013] 式（１）において、Ｘは、２価の有機基を表し、好ましくは炭素数４～４０の２価の有機基、より好ましくは環状構造を有する炭素数４～４０の２価の有機基を表す。環状構造としては、脂環、芳香環、ヘテロ環構造が挙げられる。前記有機基は、有機基中の水素原子が炭化水素基又はフッ素置換された炭化水素基で置換されていてもよく、その場合、炭化水素基及びフッ素置換された炭化水素基の炭素数は好ましくは１～８である。Ｘとしては、式（

１０）、式（１１）、式（１２）、式（１３）、式（１４）、式（１５）、式（１６）、式（１７）及び式（１８）で表される基；それらの式（１０）～式（１８）で表される基中の水素原子がメチル基、フルオロ基、クロロ基又はトリフルオロメチル基で置換された基；並びに炭素数６以下の鎖式炭化水素基が例示される。

[0014] [化2]



[0015] 式（１０）～式（１８）中、＊は結合手を表し、

V^1、V^2及びV^3は、互いに独立に、単結合、－Ｏ－、－Ｓ－、－CH_2－、－CH_2－CH_2－、－ＣＨ（CH_3）－、－Ｃ（CH_3）$_2$－、－Ｃ（CF_3）$_2$－、－SO_2－、－ＣＯ－又は－Ｎ（Ｑ）－を表す。ここで、Ｑはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数１～１２の１価の炭化水素基を表す。

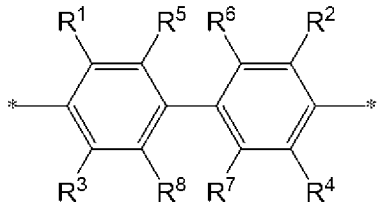
１つの例は、V^1及びV^3が単結合、－Ｏ－又は－Ｓ－であり、かつ、V^2が－CH_2－、－Ｃ（CH_3）$_2$－、－Ｃ（CF_3）$_2$－又は－SO_2－である。V^1とV^2との各環に対する結合位置、及び、V^2とV^3との各環に対する結合位置は、それぞれ、各環に対して、好ましくはメタ位又はパラ位、より好まし

くはパラ位である。

[0016] 式（１０）～式（１８）で表される基の中でも、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムの弾性率、耐屈曲性及び表面硬度を向上しやすい観点から、式（１３）、式（１４）、式（１５）、式（１６）及び式（１７）で表される基が好ましく、式（１４）、式（１５）及び式（１６）で表される基がより好ましい。また、V^1、V^2及びV^3は、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムの弾性率、柔軟性、耐屈曲性及び表面硬度を向上しやすい観点から、互いに独立に、好ましくは単結合、－Ｏ－又は－Ｓ－、より好ましくは単結合又は－Ｏ－である。

[0017] 本発明の好適な実施態様において、式（１）中のＸは、式（２）：

[0018] [化3]



(2)

［式（２）中、R^1～R^8は、互いに独立に、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、又は炭素数６～１２のアリール基を表し、R^1～R^8に含まれる水素原子は、互いに独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、＊は結合手を表す］

で表される基である。ジアミン化合物由来の構成単位として、式（１）中のＸが式（２）で表される基である化合物由来の構成単位を含むと、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムは、高い弾性率、耐屈曲性及び光学特性を発現しやすい。

[0019] 式（２）において、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7及びR^8は、互いに独立に、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基又は炭素数６～１２のアリール基を表す。

炭素数１～６のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－

ブチル基、ｎ－ペンチル基、２－メチル－ブチル基、３－メチルブチル基、２－エチル－プロピル基、ｎ－ヘキシル基等が挙げられる。

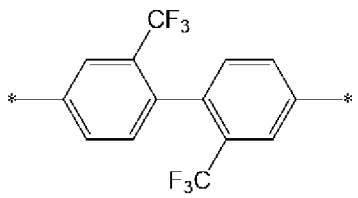
炭素数１～６のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。

炭素数６～１２のアリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニル基等が挙げられる。

R^1～R^8は、互いに独立に、好ましくは水素原子又は炭素数１～６のアルキル基を表し、より好ましくは水素原子又は炭素数１～３のアルキル基を表し、ここで、R^1～R^8に含まれる水素原子は、互いに独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。R^1～R^8は、互いに独立に、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムの表面硬度、光学特性、弾性率及び耐屈曲性を向上しやすい観点から、さらに好ましくは水素原子、メチル基、フルオロ基、クロロ基又はトリフルオロメチル基であり、さらにより好ましくはR^1、R^2、R^3、R^4、R^5及びR^6が水素原子、R^7及びR^8が水素原子、メチル基、フルオロ基、クロロ基又はトリフルオロメチル基であり、とりわけ好ましくはR^7及びR^8がメチル基又はトリフルオロメチル基である。

[0020] 本発明の好適な実施態様において、式（２）は、式（２’）：

[0021] [化4]



(2')

で表される。ジアミン化合物由来の構成単位として、式（２）中のＸが式（２’）で表される基である化合物由来の構成単位を含むと、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムは、ヘーズ及び黄色度（以下、ＹＩ値と称することがある）を低減しやすく、光学特性を向上しやすい。また、フッ素元素を含

有する骨格により、ポリイミド系樹脂の溶媒への溶解性が向上され、樹脂ワニスの粘度を低く抑制しやすい。

[0022] 具体的に、ジアミン化合物単位を構成する脂肪族ジアミンとしては、例えば、ヘキサメチレンジアミン等の非環式脂肪族ジアミン、並びに１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ノルボルナンジアミン及び４，４’－ジアミノジシクロヘキシルメタン等の環式脂肪族ジアミン等が挙げられる。これらは単独で又は二種以上を組合せて用いることができる。

[0023] ジアミン化合物単位を構成する芳香族ジアミンとしては、例えばｐ－フェニレンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、２，４－トルエンジアミン、ｍ－キシリレンジアミン、ｐ－キシリレンジアミン、１，５－ジアミノナフタレン、２，６－ジアミノナフタレン等の、芳香環を１つ有する芳香族ジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルプロパン、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エーテル、３，３’－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ホン、３，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、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〕スルホン、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－（３－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２’－ジメチルベンジジン、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’－ジアミノジフェニル（ＴＦＭＢと記載することがある）、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－アミノ－３－メチルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－アミノ－３－クロロフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－アミノ－３－フルオロフェニル）フルオレン等の、芳香環を２つ以上有する芳香族ジアミンが挙げられる。こ

れらは単独又は２種以上を組合せて使用できる。

[0024] ジアミン化合物単位を構成する芳香族ジアミンとしては、好ましくは４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルプロパン、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エーテル、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、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〕スルホン、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－（３－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２’－ジメチルベンジジン、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’－ジアミノジフェニル（ＴＦＭＢ）、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニルであり、より好ましくは４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルプロパン、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ホン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２’－ジメチルベンジジン、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’－ジアミノジフェニル（ＴＦＭＢ）、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニルである。これらは単独又は二種以上を組合せて使用できる。

[0025] ジアミン化合物単位を構成するジアミン化合物の中でも、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムの高表面硬度、高透明性、高弾性率、高柔軟性、高耐屈曲性及び低着色性の観点からは、ビフェニル構造を有する芳香族ジアミンからなる群から選ばれる１種以上を用いることが好ましく、２，２’－ジメチルベンジジン、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル及び４，４’－ジアミノジフェニルエーテルからなる群から選ばれる１種以上を用いることがより好ましく、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’－ジアミノジフ

ェニル（ＴＦＭＢ）を用いることがさらに好ましい。

[0026] ジアミン化合物単位のうち、式（１）中のＸが式（２）で表される基であるジアミン化合物単位、例えば式（１）中のＸが式（２’）で表される基であるジアミン化合物単位の割合は、ポリイミド系樹脂を構成するジアミン化合物単位の総モル量に対して、好ましくは３０モル％以上、より好ましくは５０モル％以上、さらに好ましくは７０モル％以上、とりわけ好ましくは８０モル％以上であり、好ましくは１００モル％以下である。式（１）中のＸが式（２）で表される基であるジアミン化合物単位の割合が上記範囲であると、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムは、フッ素元素を含有する骨格により樹脂の溶媒への溶解性を向上し、樹脂ワニスの粘度を低く抑制することができ、またフィルムのＹＩ値やヘーズ等を低減でき、光学特性を向上しやすい。なお、式（１）中のＸが式（２）で表される基であるジアミン化合物単位の割合等は、例えば^{1}Ｈ－ＮＭＲを用いて測定することができ、又は原料の仕込み比から算出することもできる。

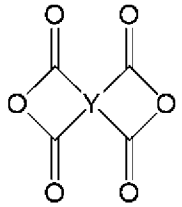
[0027] 本発明のポリイミド系樹脂を構成する３つ以上のカルボニル基を有するカルボン酸化合物単位は、好ましくはトリカルボン酸化合物単位又はテトラカルボン酸化合物単位であり、より好ましくはテトラカルボン酸化合物単位である。

[0028] テトラカルボン酸化合物単位は、テトラカルボン酸単位又はテトラカルボン酸誘導体単位を示す。テトラカルボン酸誘導体としては、テトラカルボン酸の無水物及び酸クロリド等が挙げられ、好ましくはテトラカルボン酸の二無水物が挙げられる。

テトラカルボン酸化合物単位におけるテトラカルボン酸化合物としては、例えば芳香族テトラカルボン酸及びその無水物、好ましくはその二無水物等の芳香族テトラカルボン酸化合物；脂肪族テトラカルボン酸及びその無水物、好ましくはその二無水物等の脂肪族テトラカルボン酸化合物等が挙げられる。これらのテトラカルボン酸化合物は単独又は二種以上組合せて使用できる。

[0029] 本発明の一実施態様において、ポリイミド系樹脂を構成するテトラカルボン酸化合物由来の構成単位は、好ましくはテトラカルボン酸二無水物由来の構成単位である。テトラカルボン酸二無水物由来の構成単位としては、例えば式（３）

[0030] [化5]

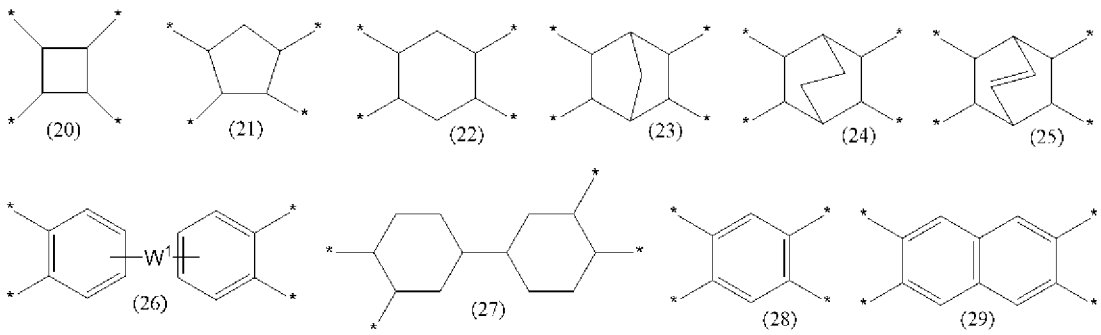

(3)

で表される化合物由来の構成単位（以下、テトラカルボン酸化合物（３）単位ということがある）であることが好ましい。テトラカルボン酸化合物単位は単独又は二種以上組合せて使用でき、テトラカルボン酸化合物単位を二種以上使用する場合、テトラカルボン酸化合物（３）単位のＹの種類が互いに異なる二種以上のテトラカルボン酸化合物単位を有していてもよい。

[0031] 式（３）において、Ｙは、互いに独立に、４価の有機基を表し、好ましくは炭素数４～４０の４価の有機基を表し、より好ましくは環状構造を有する炭素数４～４０の４価の有機基を表す。環状構造としては、脂環、芳香環、ヘテロ環構造が挙げられる。前記有機基は、有機基中の水素原子が炭化水素基又はフッ素置換された炭化水素基で置換されていてもよい有機基であり、その場合、炭化水素基及びフッ素置換された炭化水素基の炭素数は好ましくは１～８である。Ｙとしては、以下の式（２０）、式（２１）、式（２２）、式（２３）、式（２４）、式（２５）、式（２６）、式（２７）、式（２８）及び式（２９）で表される基；それらの式（２０）～式（２９）で表される基中の水素原子がメチル基、フルオロ基、クロロ基又はトリフルオロメチル基で置換された基；並びに４価の炭素数６以下の鎖式炭化水素基が例示される。

[0032]

[化6]



[0033] 式（２０）～式（２９）中、＊は結合手を表し、

W^1は、単結合、－Ｏ－、－CH_2－、－CH_2－CH_2－、－ＣＨ（CH_3）－、－Ｃ（CH_3）$_2$－、－Ｃ（CF_3）$_2$－、－Ａｒ－、－SO_2－、－ＣＯ－、－Ｏ－Ａｒ－Ｏ－、－Ａｒ－Ｏ－Ａｒ－、－Ａｒ－CH_2－Ａｒ－、－Ａｒ－Ｃ（CH_3）$_2$－Ａｒ－又は－Ａｒ－SO_2－Ａｒ－を表す。

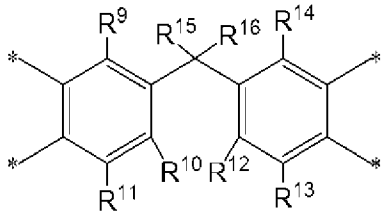
Ａｒは、水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数６～２０のアリーレン基を表し、具体例としてはフェニレン基が挙げられる。

[0034] 式（２０）～式（２９）で表される基の中でも、フィルムの弾性率、耐屈曲性及び表面硬度を向上しやすい観点から、式（２６）、式（２８）又は式（２９）で表される基が好ましく、式（２６）で表される基がより好ましい。また、W^1は、光学フィルムの弾性率、耐屈曲性及び表面硬度を向上しやすく、また光学特性を向上しやすい観点から、単結合、－Ｏ－、－CH_2－、－CH_2－CH_2－、－ＣＨ（CH_3）－、－Ｃ（CH_3）$_2$－又は－Ｃ（CF_3）$_2$－で表される基が好ましく、単結合、－Ｏ－、－CH_2－、－ＣＨ（CH_3）－、－Ｃ（CH_3）$_2$－又は－Ｃ（CF_3）$_2$－で表される基がより好ましく、単結合、－Ｃ（CH_3）$_2$－又は－Ｃ（CF_3）$_2$－で表される基がさらに好ましい。

[0035] 本発明の好適な実施態様において、式（３）中のＹは、式（４）

[0036]

[化7]



(4)

［式（４）中、Ｒ[9]～Ｒ[16]は、互いに独立に、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基又は炭素数６～１２のアリール基を表し、Ｒ[9]～Ｒ[16]に含まれる水素原子は、互いに独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、＊は結合手を表す］

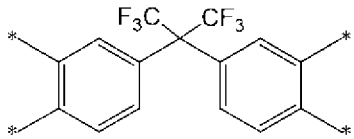
で表される基である。テトラカルボン酸化合物単位として、式（３）中のＹが式（４）で表される基である化合物由来の構成単位を含むと、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムの弾性率、光学特性、耐屈曲性及び表面硬度を向上しやすい。また、樹脂の溶媒への溶解性が向上され、樹脂ワニスの粘度を低く抑制することができ、フィルムの製造が容易となる。

[0037] 前記炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基又は炭素数６～１２のアリール基としては、式（２）における炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基又は炭素数６～１２のアリール基として上記に例示のものが挙げられる。Ｒ[9]～Ｒ[16]は、互いに独立に、好ましくは水素原子又は炭素数１～６のアルキル基を表し、より好ましくは水素原子又は炭素数１～３のアルキル基を表し、ここで、Ｒ[9]～Ｒ[16]に含まれる水素原子は、互いに独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。Ｒ[9]～Ｒ[16]は、互いに独立に、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムの弾性率、光学特性、耐屈曲性及び表面硬度を向上しやすい観点から、さらに好ましくは水素原子、メチル基、フルオロ基、クロロ基又はトリフルオロメチル基であり、さらにより好ましくはＲ[9]、Ｒ[10]、Ｒ[11]、Ｒ[12]、Ｒ[13]及びＲ[14]が水素原子、Ｒ[15]及びＲ[16]が水素原子、メチル基、フルオロ基、クロロ基又はトリフルオロメチル基であり、とりわけ好ましくはＲ[15]及びＲ[16]がメチル基又はトリ

フルオロメチル基である。

[0038] 本発明の好適な実施態様において、式（４）は、式（４’）：

[0039] [化8]



(4')

で表される。テトラカルボン酸化合物単位として、式（４）中のＹが式（４’）で表される基である化合物由来の構成単位を含むと、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムは、弾性率、光学特性、耐屈曲性及び表面硬度を高めやすい。また、フッ素元素を含有する骨格により樹脂の溶媒への溶解性が向上され、樹脂ワニスの粘度を低く抑制することができ、フィルムの製造が容易となる。

[0040] 具体的に、テトラカルボン酸化合物単位を構成する芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、非縮合多環式の芳香族テトラカルボン酸二無水物、単環式の芳香族テトラカルボン酸二無水物及び縮合多環式の芳香族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。非縮合多環式の芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば４，４’－オキシジフタル酸二無水物、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、３，３’，４，４’－ジフェニルスルホン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、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシフェニル）プロパン二無水物、４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸二無水物（６ＦＤＡと記載することがある）、１，２－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、１，１－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、１，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エタン二

無水物、１，１－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、４，４’－（ｐ－フェニレンジオキシ）ジフタル酸二無水物、４，４’－（ｍ－フェニレンジオキシ）ジフタル酸二無水物が挙げられる。また、単環式の芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば１，２，４，５－ベンゼンテトラカルボン酸二無水物が挙げられ、縮合多環式の芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば２，３，６，７－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

[0041] これらの中でも、好ましくは４，４’－オキシジフタル酸二無水物、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、３，３’，４，４’－ジフェニルスルホン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、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシフェニル）プロパン二無水物、４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸二無水物（６ＦＤＡ）、１，２－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、１，１－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、１，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、１，１－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、４，４’－（ｐ－フェニレンジオキシ）ジフタル酸二無水物及び４，４’－（ｍ－フェニレンジオキシ）ジフタル酸二無水物が挙げられ、より好ましくは４，４’－オキシジフタル酸二無水物、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、４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸二無水物（６ＦＤＡ）、ビス（３，４－ジカルボ

キシフェニル）メタン二無水物及び４，４’－（ｐ－フェニレンジオキシ）ジフタル酸二無水物が挙げられる。これらは単独又は二種以上を組合せて使用できる。

[0042] テトラカルボン酸化合物単位を構成する脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、環式又は非環式の脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。環式脂肪族テトラカルボン酸二無水物とは、脂環式炭化水素構造を有するテトラカルボン酸二無水物であり、その具体例としては、１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物等のシクロアルカンテトラカルボン酸二無水物、ビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル－３，３’，４，４’－テトラカルボン酸二無水物及びこれらの位置異性体が挙げられる。これらは単独で又は２種以上を組合せて用いることができる。非環式脂肪族テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸二無水物、及び１，２，３，４－ペンタンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられ、これらは単独で又は２種以上を組合せて用いることができる。また、環式脂肪族テトラカルボン酸二無水物及び非環式脂肪族テトラカルボン酸二無水物を組合せて用いてもよい。

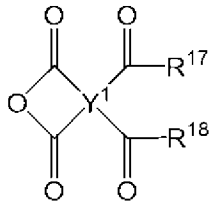
[0043] 上記テトラカルボン酸二無水物の中でも、光学フィルムの高表面硬度、高透明性、高柔軟性、高弾性率、高屈曲耐性及び低着色性の観点から、４，４’－オキシジフタル酸二無水物、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，２’，３，３’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸二無水物、並びにこれらの混合物が好ましく、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水

物及び４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸二無水物、並びにこれらの混合物がより好ましく、４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸二無水物（６ＦＤＡ）がさらに好ましい。

[0044] テトラカルボン酸化合物単位のうち、式（３）中のＹが式（４）で表される基であるテトラカルボン酸化合物単位、例えば式（３）中のＹが式（４’）で表される基であるテトラカルボン酸化合物単位の割合は、ポリイミド系樹脂を構成するテトラカルボン酸化合物単位の総モル量に対して、好ましくは３０モル％以上、より好ましくは５０モル％以上、さらに好ましくは７０モル％以上、とりわけ好ましくは８０モル％以上であり、好ましくは１００モル％以下である。式（３）中のＹが式（４）で表される基であるテトラカルボン酸化合物単位の割合が上記範囲であると、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムは、弾性率、光学特性、耐屈曲性及び表面硬度を高めやすい。また、フッ素元素を含有する骨格により樹脂の溶媒への溶解性が向上され、樹脂ワニスの粘度を低く抑制することができ、フィルムの製造が容易となる。なお、式（３）中のＹが式（４）で表される基であるテトラカルボン酸化合物単位の割合等は、例えば^{1}Ｈ－ＮＭＲを用いて測定することができ、又は原料の仕込み比から算出することもできる。

[0045] また、ポリイミド系樹脂を構成するテトラカルボン酸化合物単位としては、テトラカルボン酸二無水物単位が好ましいが、テトラカルボン酸一無水物単位を含んでいてもよい。テトラカルボン酸一無水物単位としては、式（５）

[0046] [化9]



(5)

で表される化合物由来の構成単位（以下、テトラカルボン酸化合物（５）単位ということがある）等が挙げられる。テトラカルボン酸化合物（５）単位

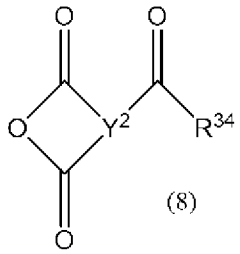
は単独又は二種以上組合せて使用でき、テトラカルボン酸化合物（５）単位を二種以上使用する場合、テトラカルボン酸化合物（５）単位のＹ[1]の種類が互いに異なる二種以上のテトラカルボン酸化合物（５）単位を含んでいてもよい。

[0047] 式（５）において、Ｙ[1]は４価の有機基であり、好ましくは有機基中の水素原子が炭化水素基又はフッ素置換された炭化水素基で置換されていてもよい有機基である。Ｙ[1]としては、式（２０）、式（２１）、式（２２）、式（２３）、式（２４）、式（２５）、式（２６）、式（２７）、式（２８）又は式（２９）で表される基、それらの式（２０）～式（２９）で表される基中の水素原子がメチル基、フルオロ基、クロロ基又はトリフルオロメチル基で置換された基、並びに４価の炭素数６以下の鎖式炭化水素基が挙げられる。また、Ｒ[17]及びＲ[18]は、互いに独立に、－ＯＨ、－ＯＭｅ、－ＯＥｔ、－ＯＰｒ、－ＯＢｕ又は－Ｃｌであり、好ましくは－Ｃｌである。

[0048] トリカルボン酸化合物単位は、トリカルボン酸単位又はトリカルボン酸誘導体単位を示し、トリカルボン酸誘導体単位としては、例えばトリカルボン酸の酸クロリド単位、無水物単位及びエステル体単位などが挙げられる。

[0049] 具体的にトリカルボン酸化合物単位としては、例えば式（８）

[0050] [化10]



(8)

で表される化合物由来の構成単位（以下、トリカルボン酸化合物（８）単位ということがある）等が挙げられる。トリカルボン酸化合物単位は単独又は二種以上組合せて使用でき、トリカルボン酸化合物単位を二種以上使用する場合、ポリイミド系樹脂は、トリカルボン酸化合物（８）単位のＹ[2]の種類が互いに異なる二種以上のトリカルボン酸化合物（８）単位を含んでいてもよい。式（８）中、Ｒ[34]は、－ＯＨ、－ＯＭｅ、－ＯＥｔ、－ＯＰｒ、－ＯＢ

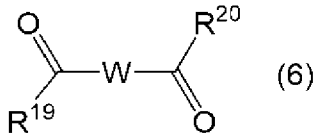
ｕ又は－ＣｌであＵ、好ましくは－ＣｌであＵる。

[0051] 式（８）において、Ｙ[2]は３価の有機基であり、好ましくは有機基中の水素原子が炭化水素基又はフッ素置換された炭化水素基で置換されていてもよい有機基である。Ｙ[2]としては、式（２０）、式（２１）、式（２２）、式（２３）、式（２４）、式（２５）、式（２６）、式（２７）、式（２８）又は式（２９）で表される基の結合手のいずれか１つが水素原子に置き換わった基、並びに３価の炭素数６以下の鎖式炭化水素基が例示される。

[0052] トリカルボン酸単位を構成するトリカルボン酸化合物としては、芳香族トリカルボン酸、脂肪族トリカルボン酸及びそれらの誘導体（例えば、酸クロリド、酸無水物等）が挙げられ、その具体例としては、１，３，５－ベンゼントリカルボン酸及びその酸クロリド、１，２，４－ベンゼントリカルボン酸の無水物；２，３，６－ナフタレントリカルボン酸－２，３－無水物；フタル酸無水物と安息香酸とが単結合、－Ｏ－、－ＣＨ$_2$－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、－ＳＯ$_2$－又はフェニレン基で連結された化合物が挙げられる。これらのトリカルボン酸化合物は単独又は二種以上組合せて使用できる。

[0053] ポリイミド系樹脂を構成するジカルボン酸化合物単位は、例えば、式（６）

[0054] [化11]



(6)

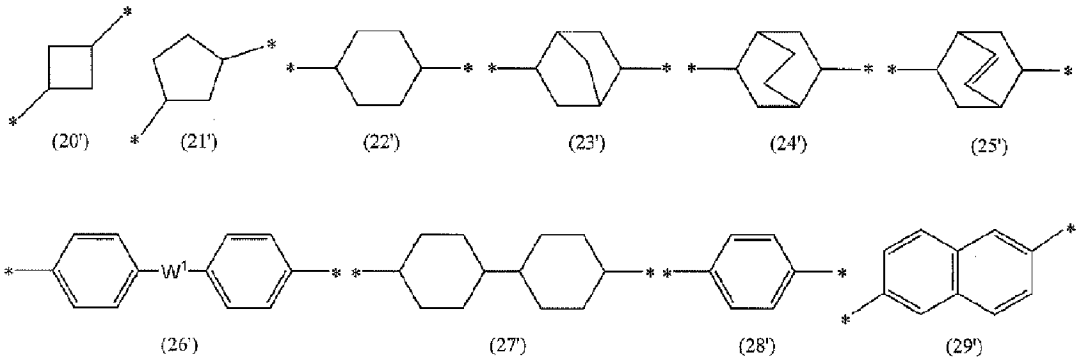
で表される化合物由来の構成単位（ジカルボン酸化合物（６）単位ということがある）であることが好ましい。ジカルボン酸化合物単位は単独又は二種以上組合せて使用でき、ジカルボン酸化合物単位を二種以上使用する場合、ポリイミド系樹脂は、ジカルボン酸化合物（６）単位のＷの種類が互いに異なる二種以上のジカルボン酸化合物（６）単位を含んでいてもよい。式（６）中、Ｒ[19]及びＲ[20]は、互いに独立に、－ＯＨ、－ＯＭｅ、－ＯＥｔ、－Ｏ

Ｐｒ、－ＯＢｕ又は－Ｃｌであり、好ましくは－Ｃｌである。

[0055] 式（６）において、Ｗは２価の有機基であり、好ましくは炭素数１～８の炭化水素基又はフッ素置換された炭素数１～８の炭化水素基で置換されていてもよい、炭素数４～４０の２価の有機基であり、より好ましくは炭素数１～８の炭化水素基又はフッ素置換された炭素数１～８の炭化水素基で置換されていてもよい、環状構造を有する炭素数４～４０の２価の有機基である。環状構造としては、脂環、芳香環、ヘテロ環構造が挙げられる。Ｗの有機基として、式（２０）、式（２１）、式（２２）、式（２３）、式（２４）、式（２５）、式（２６）、式（２７）、式（２８）及び式（２９）で表される基の結合手のうち、隣接しない２つが水素原子に置き換わった基及び炭素数６以下の２価の鎖式炭化水素基が例示される。ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムのＹＩ値を低減しやすい観点から、式（２０）～式（２７）で表される基が好ましい。

[0056] Ｗの有機基としては、式（２０’）、式（２１’）、式（２２’）、式（２３’）、式（２４’）、式（２５’）、式（２６’）、式（２７’）、式（２８’）及び式（２９’）：

[0057] [化12]



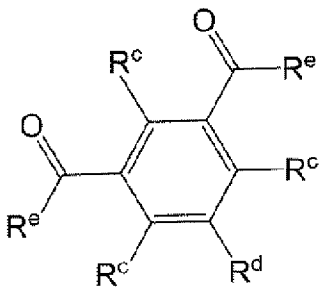
[式（２０’）～式（２９’）中、W^1及び＊は、式（２０）～式（２９）において定義する通りである]

で表される２価の有機基がより好ましい。なお、式（２０）～式（２９）及び式（２０’）～式（２９’）における環上の水素原子は、炭素数１～８の

炭化水素基又はフッ素置換された炭素数１～８の炭化水素基、炭素数１～６のアルコキシ基、又はフッ素置換された炭素数１～６のアルコキシ基で置換されていてもよい。

[0058] ポリイミド系樹脂が、式（６）中のWが上記の式（２０’）～式（２９’）のいずれかで表される構成単位を有する場合、中でも式（６）中のWが後述する式（６ａ）で表される化合物単位を有する場合、ポリイミド系樹脂は、式（６）中のWが式（６ａ）で表される化合物単位に加えて、次の式（ｄ１）：

[0059] [化13]


(d1)

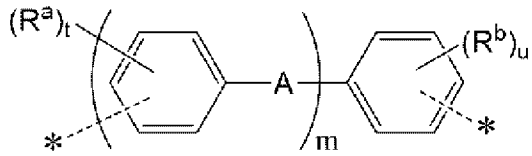
［式（ｄ１）中、R^cは、互いに独立に、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基又は炭素数６～１２のアリール基を表し、R^dは、R^c又は－Ｃ（＝Ｏ）R^eを表し、R^eは、それぞれ独立に、－ＯＨ、－ＯＭｅ、－ＯＥｔ、－ＯＰｒ、－ＯＢｕ又は－Ｃｌを表し、＊は結合手を表す］

で表される化合物（以下、化合物（ｄ１）ということがある）単位をさらに含むことが、ワニスの成膜性を高めやすく、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムの均一性を高めやすい観点から好ましい。

[0060] R^cにおいて、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基及び炭素数６～１２のアリール基としては、それぞれ、式（２）における炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基又は炭素数６～１２のアリール基として例示のものが挙げられる。化合物（ｄ１）としては、具体的には、R^c及びR^dがいずれも水素原子である化合物、R^cがいずれも水素原子であり、R^dが－Ｃ（＝Ｏ）R^eである化合物等が挙げられる。

[0061] 本発明のポリイミド系樹脂は、式（６）中のＷとして複数種のＷを含んでよく、複数種のＷは、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。中でも、光学フィルムの表面硬度、耐水性、光学特性、弾性率、降伏点歪及び耐屈曲性を高めやすい観点から、式（６）中のＷは好ましくは式（６ａ）：

[0062] [化14]



（6a）

［式（６ａ）中、Ｒ^{a}及びＲ^{b}は、互いに独立に、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、又は炭素数６～１２のアリール基を表し、Ｒ^{a}及びＲ^{b}に含まれる水素原子は、互いに独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、

Ａ及び＊は、それぞれ式（７ｂ）中のＡ及び＊と同じであり、

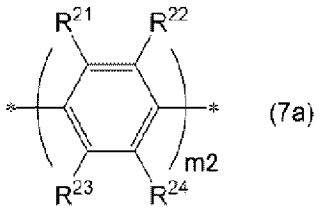
ｍは０～４の整数であり、

ｔは０～４の整数であり、

ｕは０～４の整数である］

で表され、より好ましくは式（７ａ）；

[0063] [化15]



（7a）

［式（７ａ）中、Ｒ^{21}～Ｒ^{24}は、互いに独立に、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基又は炭素数６～１２のアリール基を表し、Ｒ^{21}～Ｒ^{24}に含まれる水素原子は、互いに独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、

ｍ２は１～４の整数であり、

＊は結合手を表す］

で表される。ジカルボン酸化合物単位として、式（６）中のＷが式（７ａ）で表される基である化合物由来の構成単位（以下、ジカルボン酸化合物（７ａ）単位ということがある）を含むと、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムが優れた弾性率、耐屈曲性及び光学特性を発現しやすい。なお、式（６）中のＷが式（７ａ）で表される基である化合物単位及び式（６）中のＷが式（６ａ）で表される基である化合物単位を、それぞれジカルボン酸化合物（７ａ）単位及びジカルボン酸化合物（６ａ）単位ということがある。

[0064] 式（６ａ）において、各ベンゼン環の結合手は、－Ａ－を基準に、オルト位、メタ位又はパラ位のいずれに結合していてもよく、好ましくはメタ位又はパラ位に結合していてもよい。R^a及びR^bは、互いに独立に、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、又は炭素数６～１２のアリール基を表す。式（６ａ）中のｔ及びｕは０であることが好ましいが、ｔ及び／又はｕが１以上である場合、R^a及びR^bは、互いに独立に、好ましくは炭素数１～６のアルキル基を表し、より好ましくは炭素数１～３のアルキル基を表す。式（６ａ）中のR^a及びR^bにおいて、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基及び炭素数６～１２のアリール基としては、それぞれ、式（２）におけるハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基又は炭素数６～１２のアリール基として例示のものが挙げられる。

[0065] 式（６ａ）中のｔ及びｕは、互いに独立に、０～４の整数であり、好ましくは０～２の整数、より好ましくは０又は１、さらに好ましくは０である。

[0066] 式（６ａ）において、ｍは、０～４の範囲の整数であり、ｍがこの範囲内であると、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムの耐屈曲性や弾性率が良好である。また、式（６ａ）において、ｍは、好ましくは０～３の範囲の整数、より好ましくは０～２の範囲の整数、さらに好ましくは０又は１、とりわけ好ましくは０である。ｍがこの範囲内であると、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムの耐屈曲性や弾性率が良好であると同時に、原料の入手性

が比較的良好である。ｍが０である式（６ａ）で表される化合物単位は、例えばテレフタル酸単位又はイソフタル酸単位又はこれらの誘導体由来の構成単位であり、該化合物単位は、式（６ａ）中のｍが０及びｕが０である化合物単位であることが好ましい。また、ジカルボン酸化合物単位は、式（６）中のＷが式（６ａ）で表される化合物単位を１種又は２種類以上含んでいてもよく、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムの弾性率及び耐屈曲性の向上、ＹＩ値低減の観点から、ｍの値が異なる２種類以上の、好ましくはｍの値の異なる２種類の化合物単位を含んでいてもよい。

[0067] ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムの弾性率及び耐屈曲性の向上、黄色度（ＹＩ値）低減の観点から、式（６ａ）中のｍが０である式（６ａ）で表される化合物単位を含むことが好ましく、該化合物単位に加えてｍが１である式（６ａ）で表される化合物単位をさらに含むことがより好ましい。

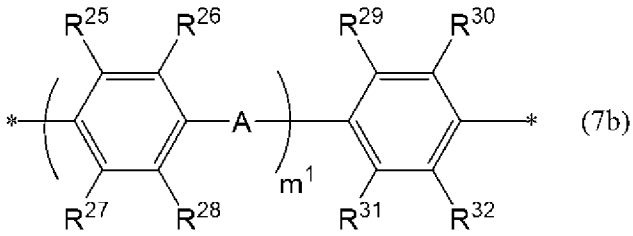
[0068] 式（７ａ）において、R^{21}、R^{22}、R^{23}及びR^{24}は、互いに独立に、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基又は炭素数６～１２のアリール基を表す。炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基又は炭素数６～１２のアリール基としては、式（２）における炭素数１～６のアルキル基又は炭素数６～１２のアリール基として上記に例示のものが挙げられる。ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムの表面硬度、柔軟性及び耐屈曲性を向上しやすい観点から、R^{21}～R^{24}は、互いに独立に、好ましくは水素原子又は炭素数１～６のアルキル基を表し、より好ましくは水素原子又は炭素数１～３のアルキル基を表し、さらに好ましくは水素原子を表す。ここで、R^{21}～R^{24}に含まれる水素原子は、互いに独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

[0069] 式（７ａ）において、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムの耐屈曲性及び弾性率を高めやすい観点から、ｍ２は、好ましくは１～３の整数、より好ましくは１又は２、さらに好ましくは１である。R^{21}～R^{24}が全て水素原子であると、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムの弾性率及び耐屈曲性向上の点で有利である。

[0070] 本発明の好適な実施態様において、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムが良好な耐屈曲性を発現しやすい観点から、ジカルボン酸化合物単位は、２つ以上の芳香族炭化水素環が単結合又は芳香族基を除く二価の基で連結された芳香族ジカルボン酸化合物単位を含む。芳香族炭化水素環としては、例えばベンゼン環等の単環式炭化水素環；ナフタレン等の縮合二環式炭化水素環、ビフェニル等の環集合炭化水素環等の多環式炭化水素環が挙げられ、好ましくはベンゼン環である。

[0071] 具体的には、２つ以上の芳香族炭化水素環が単結合又は芳香族基を除く二価の基で連結された芳香族ジカルボン酸化合物単位は、式（６）において、Ｗが、式（７ｂ）

[0072] [化16]



［式（７ｂ）中、Ｒ^{25}～Ｒ^{32}は、互いに独立に、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基又は炭素数６～１２のアリール基を表し、Ｒ^{25}～Ｒ^{32}に含まれる水素原子は、互いに独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、

Ａは、単結合、－Ｏ－、－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、－ＳＯ$_2$－、－Ｓ－、－ＣＯ－又は－Ｎ（Ｒ^{33}）－を表し、

Ｒ^{33}は水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数１～１２の１価の炭化水素基を表し、

ｍ^{1}は１～４の整数であり、

＊は結合手を表す］

で表される基である化合物由来の構成単位（ジカルボン酸化合物（７ｂ）単位ということがある）である。ジカルボン酸化合物単位として、ジカルボン

酸化合物（７ｂ）単位を含むと、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムが優れた弾性率、耐屈曲性及び光学特性を発現しやすい。

[0073] 式（７ｂ）及び式（６ａ）において、Ａは、単結合、－Ｏ－、－CH_2－、－CH_2－CH_2－、－CH_2－CH_2－、－ＣＨ（CH_3）－、－Ｃ（CH_3）$_2$－、－Ｃ（CF_3）$_2$－、－SO_2－、－Ｓ－、－ＣＯ－又は－Ｎ（R^{33}）－を表し、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムの弾性率及び耐屈曲性を向上しやすい観点から、好ましくは－Ｏ－又は－Ｓ－、より好ましくは－Ｏ－を表す。炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基又は炭素数６～１２のアリール基としては、式（２）における炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基又は炭素数６～１２のアリール基として上記に例示のものが挙げられる。ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムの表面硬度、柔軟性及び耐屈曲性を向上しやすい観点から、R^{25}～R^{32}は、互いに独立に、好ましくは水素原子又は炭素数１～６のアルキル基を表し、より好ましくは水素原子又は炭素数１～３のアルキル基を表し、さらに好ましくは水素原子を表す。ここで、R^{25}～R^{32}に含まれる水素原子は、互いに独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい。R^{33}は水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数１～１２の１価の炭化水素基を表す。炭素数１～１２の１価の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、２－メチル－ブチル基、３－メチルブチル基、２－エチル－プロピル基、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｔｅｒｔ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基等が挙げられ、これらはハロゲン原子で置換されていてもよい。前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。m^1が２～４である場合、Ａは同一であってもよく、異なっていてもよい。

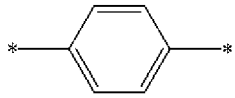
[0074] 式（７ｂ）において、m^1は、１～４の整数であり、m^1がこの範囲であると、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムの耐屈曲性や弾性率が良好になりやすい。また、式（７ｂ）において、m^1は、好ましくは１～３の整数、よ

り好ましくは１又は２、さらに好ましくは１であり、m^1がこの範囲内であると、光学フィルムの耐屈曲性や弾性率が良好になりやすい。

[0075] ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムの弾性率及び耐屈曲性の向上、ＹＩ値低減の観点から、ジカルボン酸化合物単位として、ジカルボン酸化合物（７ａ）単位又は（７ｂ）単位を含むことが好ましく、ジカルボン酸化合物（７ａ）単位と、ジカルボン酸化合物（７ｂ）単位とを併用することがより好ましい。

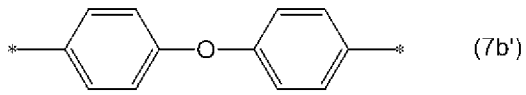
[0076] 本発明のより好適な実施態様において、式（７ａ）は式（７ａ’）：

[0077] [化17]



で表される。また、式（７ｂ）は式（７ｂ’）：

[0078] [化18]



で表される。ジカルボン酸化合物単位として、式（６）中のＷが式（７ａ’）で表される基である化合物単位又は式（７ｂ’）で表される基である化合物単位、又は、これらの両方を含むと、弾性率及び耐屈曲性がより向上されたフィルムが得られやすい。

[0079] 具体的に、ジカルボン酸化合物単位を構成するジカルボン酸化合物としては、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸及びそれらの類縁の酸クロリド化合物、酸無水物等が挙げられ、２種以上を組合せて用いてもよい。より詳細には、テレフタル酸；イソフタル酸；ナフタレンジカルボン酸；４，４’－ビフェニルジカルボン酸；３，３’－ビフェニルジカルボン酸；炭素数８以下である鎖式炭化水素、のジカルボン酸化合物及び２つの安息香酸が単結合、－CH_2－、－$C(CH_3)_2$－、－$C(CF_3)_2$－、－SO_2－又はフェニレン基で連結された化合物並びに、それらの酸クロリド化合物が挙げられる。これらのジカルボン酸化合物の中でも、ポリイミド系樹脂を含んでな

るフィルムの弾性率及び耐屈曲性を向上しやすい観点から、４，４’－オキシビス安息香酸、テレフタル酸又はそれらの酸クロリドが好ましく、上記の通り、４，４’－オキシビス（ベンゾイルクロリド）及びテレフタロイルクロリドがより好ましく、４，４’－オキシビス（ベンゾイルクロリド）とテレフタロイルクロリドとを組合せて用いることがさらに好ましい。

[0080] 本発明の好適な実施態様において、ポリイミド系樹脂を構成するジカルボン酸化合物単位の含有量は、所望とするポリイミド系樹脂の構成単位の比率に応じて適宜選択でき、ポリイミド系樹脂を構成する全カルボン酸単位を１００モルとしたときに、好ましくは５モル以上、より好ましくは２０モル以上、さらに好ましくは３０モル以上、さらにより好ましくは４０モル以上、とりわけ好ましくは５０モル以上、とりわけより好ましくは６０モル以上であり、好ましくは９５モル以下、より好ましくは９０モル以下、さらに好ましくは８５モル以下、とりわけ好ましくは８０モル以下である。ジカルボン酸化合物単位の含有量が上記範囲であると、ポリイミド系樹脂を含んでなる光学フィルムの弾性率及び耐屈曲性を向上しやすい。

[0081] 本発明の好適な実施態様において、ポリイミド系樹脂を構成するジカルボン酸化合物単位の含有量は、所望とするポリイミド系樹脂の構成単位の比率に応じて適宜選択でき、ポリイミド系樹脂を構成するジアミン化合物単位を１００モルとしたときに、好ましくは５モル以上、より好ましくは２０モル以上、さらに好ましくは３０モル以上、さらにより好ましくは４０モル以上、とりわけ好ましくは５０モル以上、とりわけより好ましくは６０モル以上であり、好ましくは９５モル以下、より好ましくは９０モル以下、さらに好ましくは８５モル以下、とりわけ好ましくは８０モル以下である。ジカルボン酸化合物単位の含有量が上記範囲であると、ポリイミド系樹脂を含んでなる光学フィルムの弾性率及び耐屈曲性を向上しやすい。

[0082] 本発明の好適な実施態様において、ポリイミド系樹脂を構成するジカルボン酸化合物単位のうち、ジカルボン酸化合物（６ａ）単位の含有量は、ジカルボン酸化合物単位の総モル量に対して、好ましくは３０モル％以上、より

好ましくは５０モル％以上、さらに好ましくは７０モル％以上、とりわけ好ましくは８０モル％以上であり、好ましくは１００モル％以下である。ジカルボン酸化合物（６ａ）単位の含有量が上記範囲であると、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムは、弾性率、光学特性、耐屈曲性及び表面硬度を高めやすい。また、フッ素元素を含有する骨格により樹脂の溶媒への溶解性が向上され、樹脂ワニスの粘度を低く抑制することができ、フィルムの製造が容易となる。なお、ジカルボン酸化合物（６ａ）単位の含有量は、原料の仕込み比から算出してもよい。

[0083] 本発明の好適な実施態様において、ポリイミド系樹脂を構成するジカルボン酸化合物単位のうち、ジカルボン酸化合物（７ａ）単位と（７ｂ）単位との合計含有量は、ジカルボン酸化合物単位の総モル量に対して、好ましくは３０モル％以上、より好ましくは５０モル％以上、さらに好ましくは７０モル％以上、とりわけ好ましくは８０モル％以上であり、好ましくは１００モル％以下である。ジカルボン酸化合物（７ａ）単位と（７ｂ）単位との合計含有量が上記範囲であると、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムは、弾性率、光学特性、耐屈曲性及び表面硬度を高めやすい。また、フッ素元素を含有する骨格により樹脂の溶媒への溶解性が向上され、樹脂ワニスの粘度を低く抑制することができ、フィルムの製造が容易となる。なお、ジカルボン酸化合物（７ａ）単位と（７ｂ）単位との合計含有量は、原料の仕込み比から算出してもよい。

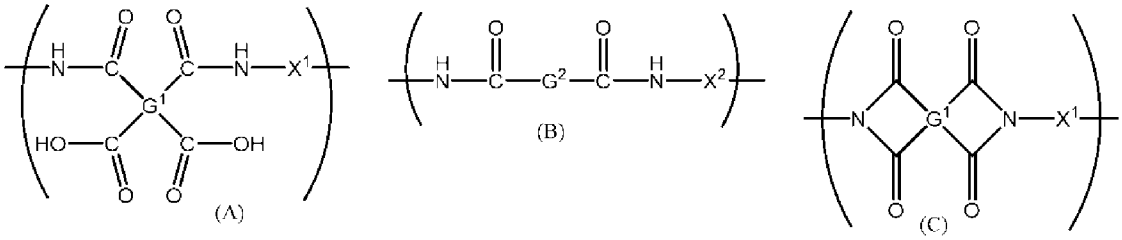
[0084] 本発明の好適な実施態様において、ポリイミド系樹脂を構成するジカルボン酸化合物単位として、ジカルボン酸化合物（７ａ）単位とジカルボン酸化合物（７ｂ）単位とを併用することが好ましい。ジカルボン酸化合物（７ｂ）単位の含有量は、ジカルボン酸化合物（７ａ）単位１モルに対して、好ましくは０．０１モル以上、より好ましくは０．０５モル以上、さらに好ましくは０．１モル以上であり、好ましくは２０モル以下、より好ましくは１５モル以下、さらに好ましくは１０モル以下、さらにより好ましくは１モル以下、とりわけ好ましくは０．５モル以下、とりわけより好ましくは０．３モ

ル以下である。ジカルボン酸化合物（７ｂ）単位の含有量が上記範囲であると、成膜後のフィルムが耐屈曲性と弾性率を両立しやすい。

[0085] 本発明の好適な実施態様において、ポリイミド系樹脂を構成する全カルボン酸化合物単位の含有量は、ポリイミド系樹脂を構成する全ジアミン化合物単位を１モルとしたときに、好ましくは０．１～１０モル、より好ましくは０．５～５モル、さらに好ましくは０．８～１．２モル、さらにより好ましくは０．９～１．１モル、とりわけ好ましくは０．９５～１．０モル、とりわけより好ましくは０．９７～０．９９、とりわけさらに好ましくは０．９８～０．９９である。全カルボン酸化合物単位の含有量が上記範囲であると、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムの耐屈曲性を向上しやすい。

[0086] 本発明の好適な実施態様において、ポリイミド系樹脂のうち、ポリイミド樹脂前駆体は、式（Ａ）で表される構成単位を含み、ポリアミドイミド樹脂前駆体は、式（Ａ）で表される構成単位と式（Ｂ）で表される構成単位とを含む。また、ポリイミド系樹脂のうち、ポリイミド樹脂は、式（Ｃ）で表される構成単位を含み、ポリアミドイミド樹脂は、式（Ｃ）で表される構成単位と式（Ｂ）で表される構成単位とを含む。各樹脂において、各式で表される構成単位を２種以上含むことができる。

[0087] [化19]



［式（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）中、G^1は式（３）中のＹと同じであり、

G^2は式（６）中のＷと同じであり、

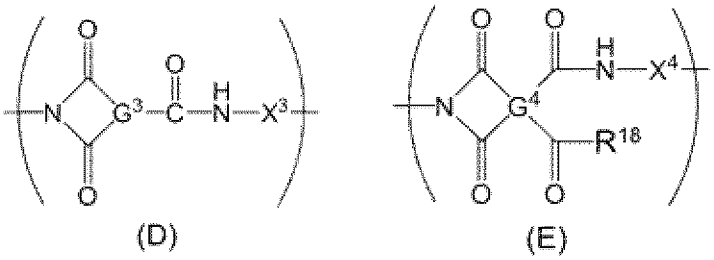
X^1及びX^2は、それぞれ式（１）中のＸと同じであり、X^1及びX^2は同一であってもよく、異なっていてもよい］

[0088] 式（Ａ）で表される構成単位は、ジアミン化合物（１）とテトラカルボン酸（３）化合物とを反応させて得ることができ、式（Ｂ）で表される構成単

位は、ジアミン化合物（１）とジカルボン酸化合物（６）とを反応させて得ることができ、式（Ｃ）で表される構成単位は、式（Ａ）で表される構成単位をイミド化（閉環）させて得ることができる。なお、耐屈曲性をより向上しやすい観点から、ポリイミド系樹脂として、ポリアミドイミド樹脂を使用することがより好ましい。

[0089] ポリアミドイミド樹脂は、得られるフィルムの各種物性を損なわない範囲で、式（Ｄ）で表される構成単位及び／又は式（Ｅ）で表される構成単位を１つ以上含んでいてもよい。

[0090] [化20]



(D) (E)

［式（Ｄ）及び（Ｅ）中、G^3は、式（８）中のY^2と同じであり、

G^4は、式（５）中のY^1と同じであり、

X^3及びX^4は、それぞれ式（１）中のＸと同じであり、X^3及びX^4は同一であってもよく、異なっていてもよく、R^{18}は式（５）中のR^{18}と同じである］

[0091] 式（Ｄ）で表される構成単位は、ジアミン化合物（１）とトリカルボン酸化合物（８）とを反応させて得ることができ、式（Ｅ）で表される構成単位は、ジアミン化合物（１）とテトラカルボン酸化合物（５）とを反応させて得ることができる。

[0092] 本発明のポリイミド系樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は、標準ポリスチレン換算で、１５０，０００以上、好ましくは２００，０００以上、より好ましくは２５０，０００以上、さらに好ましくは３００，０００以上であり、好ましくは１，０００，０００以下、より好ましくは８００，０００以下、さらに好ましくは７００，０００以下、とりわけ好ましくは５００，０００

以下である。重量平均分子量が、上記の下限以上であると、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムの耐屈曲性、弾性率及び表面硬度を向上しやすく、また、上記の上限以下であると、樹脂ワニスのゲル化を抑制しやすく、フィルムの光学特性を向上しやすい。なお、重量平均分子量は、例えばＧＰＣ（ゲル浸透クロマトグラフィー）測定を行い、標準ポリスチレン換算によって求めることができ、例えば実施例に記載の方法により求めることができる。

[0093] 本発明のポリイミド系樹脂においては、重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）との比である分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が３．０以下であり、好ましくは２．９以下であり、好ましくは１．５以上である。分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が上記の上限以下であると、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムの耐屈曲性を向上しやすい。なお、分子量分布は、例えばＧＰＣ（ゲル浸透クロマトグラフィー）測定を行い、標準ポリスチレン換算により、ＭｗとＭｎを測定することにより求めることができ、例えば実施例に記載の方法により求められる。

[0094] 本発明のポリイミド系樹脂は、重量平均分子量（Ｍｗ）が大きいにもかかわらず、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が小さいため、優れた耐屈曲性を有することができる。なお、本明細書において、耐屈曲性とは、折り曲げを繰り返し行っても、破断等の発生を抑制又は防止できる特性を示す。本発明の好ましい態様において、本発明におけるポリイミド系樹脂から形成されたフィルムは、例えば１５万回以上、好ましくは１８万回以上繰り返し折り曲げても、破断等を生じない。

[0095] ポリイミド系樹脂をＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミドに濃度１０質量％で溶解させたときの２５℃における粘度は、好ましくは１，５００ｍＰａ・ｓ以上、より好ましくは５，０００ｍＰａ・ｓ以上、さらに好ましくは１０，０００ｍＰａ・ｓ以上、とりわけ好ましくは２０，０００ｍＰａ・ｓ以上であり、好ましくは７０，０００ｍＰａ・ｓ以下、より好ましくは６０，０００ｍＰａ・ｓ以下、さらに好ましくは５０，０００ｍＰａ・ｓ以下、さらにより好ましくは４０，０００ｍＰａ・ｓ以下、とりわけ好ましくは３０，００

０ｍＰａ・ｓ以下である。ポリイミド系樹脂の粘度が上記の下限以上であると、分子間の相互作用が大きくなり、耐屈曲性及び機械的強度を向上しやすく、上記の上限値以下であると、成膜性が良好となり、均一な膜を形成しやすい。なお、粘度は、ブルックフィールド粘度計により測定でき、例えば、実施例に記載の方法により測定できる。

[0096] 本発明のポリイミド系樹脂の製造方法は、特に限定されないが、ポリイミド系樹脂の優れた耐屈曲性を発現しやすい観点から、下記に示す製造方法を好適に使用できる。

[0097] ［ポリイミド系樹脂の製造方法］

本発明の製造方法は、ジアミン化合物と３つ以上のカルボニル基を有するカルボン酸化合物とを反応させるステップ（Ａ）を含む中間体（Ｋ）を得る工程（Ｉ）、及び中間体（Ｋ）を分解させる工程（ＩＩ）を含み、工程（ＩＩ）は、式（１）

ｄｖ／ｄｔ＜０ （１）

［式（１）中、ｄｖ／ｄｔは、Ｘ軸に時間（ｔ）、Ｙ軸に反応系の粘度（ｖ）をプロットしたときの単位時間あたりの粘度変化を示し、単位時間は少なくとも５分を示す］

を満たす部分を含む。本発明者は、ポリイミド系樹脂の製造方法において、工程（Ｉ）に加え、中間体（Ｋ）を分解する工程（ＩＩ）を含むと、高分子量かつ低分子量分布を有するポリイミド系樹脂を得ることができ、このようなポリイミド系樹脂が優れた耐屈曲性を発現できることを見出した。

[0098] ＜工程（Ｉ）＞

工程（Ｉ）は、ジアミン化合物と３つ以上のカルボニル基を有するカルボン酸化合物とを反応させるステップ（Ａ）を含む中間体（Ｋ）を得る工程である。

[0099] （ステップＡ）

ステップＡで使用するジアミン化合物としては、例えば、非環式又は環式脂肪族ジアミン等の脂肪族ジアミン、芳香族ジアミン、又はこれらの混合物

が挙げられる。なお、本実施態様において「芳香族ジアミン」とは、アミノ基が芳香環に直接結合しているジアミンを表し、その構造の一部に脂肪族基又はその他の置換基を含んでいてもよい。この芳香環は単環でも縮合環でもよく、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環及びフルオレン環等が例示されるが、これらに限定されない。また「脂肪族ジアミン」とは、アミノ基が脂肪族基に直接結合しているジアミンを表し、その構造の一部に芳香環、又はその他の置換基を含んでいてもよい。ジアミン化合物は単独又は二種以上組合せて使用できる。

[0100] 本発明の一実施態様において、ジアミン化合物は、例えば、式（１）で表される化合物（以下、ジアミン化合物（１）ということがある）を含むことが好ましい。ジアミン化合物は単独又は二種以上組合せて使用でき、ジアミン化合物を二種以上使用する場合、ジアミン化合物（１）のＸの種類が互いに異なる二種以上のジアミン化合物を用いてもよい。ジアミン化合物（１）中のＸの詳細や好ましい基、及びジアミン化合物の具体例については［ポリイミド系樹脂］の項に示した通りである。

[0101] ステップＡで使用するジアミン化合物のうち、式（１）中のＸが式（２）で表される基であるジアミン化合物、例えば式（１）中のＸが式（２’）で表される基であるジアミン化合物の割合は、ステップＡで使用するジアミン化合物の総モル量に対して、好ましくは３０モル％以上、より好ましくは５０モル％以上、さらに好ましくは７０モル％以上、とりわけ好ましくは８０モル％以上であり、好ましくは１００モル％以下である。式（１）中のＸが式（２）で表される基であるジアミン化合物の割合が上記範囲であると、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムは、フッ素元素を含有する骨格により樹脂の溶媒への溶解性を向上し、樹脂ワニスの粘度を低く抑制することができ、またフィルムのＹＩ値やヘーズ等を低減でき、光学特性を向上しやすい。なお、式（１）中のＸが式（２）で表される基であるジアミン化合物の割合等は、原料の仕込み比から算出してもよい。

[0102] ステップＡで使用する３つ以上のカルボニル基を有するカルボン酸化合物

は、好ましくはトリカルボン酸化合物又はテトラカルボン酸化合物であり、より好ましくはテトラカルボン酸化合物である。トリカルボン酸化合物は、トリカルボン酸又はトリカルボン酸誘導体を示し、テトラカルボン酸化合物は、テトラカルボン酸又はテトラカルボン酸誘導体を示す。トリカルボン酸誘導体及びテトラカルボン酸誘導体は、それぞれトリカルボン酸及びテトラカルボン酸の無水物や酸クロリド等が挙げられ、中でもテトラカルボン酸化合物の二無水物を好適に使用できる。テトラカルボン酸化合物としては、例えば芳香族テトラカルボン酸及びその無水物、好ましくはその二無水物等の芳香族テトラカルボン酸化合物；脂肪族テトラカルボン酸及びその無水物、好ましくはその二無水物等の脂肪族テトラカルボン酸化合物等が挙げられる。これらのテトラカルボン酸化合物は単独又は二種以上組合せて使用できる。

[0103] 本発明の一実施態様において、テトラカルボン酸化合物は、好ましくはテトラカルボン酸二無水物である。テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、式（３）で表される化合物（以下、テトラカルボン酸化合物（３）ということがある）であることが好ましい。テトラカルボン酸化合物は単独又は二種以上組合せて使用でき、テトラカルボン酸化合物を二種以上使用する場合、テトラカルボン酸化合物（３）のＹの種類が互いに異なる二種以上のテトラカルボン酸化合物を用いてもよい。なお、テトラカルボン酸化合物（３）中のＹの詳細や好ましい基、及びテトラカルボン酸化合物の具体例については［ポリイミド系樹脂］の項に示した通りである。

[0104] ステップＡで使用する３つ以上のカルボニル基を有するカルボン酸化合物のうち、式（３）中のＹが式（４）で表される基であるテトラカルボン酸化合物、例えば式（３）中のＹが式（４’）で表される基であるテトラカルボン酸化合物の割合は、ステップＡで使用するテトラカルボン酸化合物の総モル量に対して、好ましくは３０モル％以上、より好ましくは５０モル％以上、さらに好ましくは７０モル％以上、とりわけ好ましくは８０モル％以上であり、好ましくは１００モル％以下である。式（３）中のＹが式（４）で表

される基であるテトラカルボン酸化合物の割合が上記範囲であると、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムは、弾性率、光学特性、耐屈曲性及び表面硬度を高めやすい。また、フッ素元素を含有する骨格により樹脂の溶媒への溶解性が向上され、樹脂ワニスの粘度を低く抑制することができ、フィルムの製造が容易となる。なお、式（３）中のＹが式（４）で表される基であるテトラカルボン酸化合物の割合等は、原料の仕込み比から算出してもよい。

[0105] また、テトラカルボン酸化合物としては、テトラカルボン酸二無水物が好ましいが、テトラカルボン酸一無水物を使用してもよい。テトラカルボン酸一無水物としては、式（５）で表される化合物（以下、テトラカルボン酸化合物（５）ということがある）等が挙げられる。テトラカルボン酸化合物（５）は単独又は二種以上組合せて使用でき、テトラカルボン酸化合物（５）を二種以上使用する場合、テトラカルボン酸化合物（５）のY^1の種類が互いに異なる二種以上のテトラカルボン酸化合物（５）を用いてもよい。テトラカルボン酸化合物（５）中のY^1の詳細や好ましい基については［ポリイミド系樹脂］の項に示した通りである。

[0106] 本発明の一実施態様において、ステップ（Ａ）で反応させる３つ以上のカルボニル基を有するカルボン酸化合物の使用量は、所望とするポリイミド系樹脂における構成単位の比率に応じて適宜選択でき、ステップ（Ａ）で反応させるジアミン化合物を１００モルとしたときに、好ましくは１モル以上、より好ましくは５モル以上、さらに好ましくは１０モル以上であり、好ましくは１５０モル以下、より好ましくは１００モル以下、さらに好ましくは８０モル以下、とりわけ好ましくは５０モル以下である。３つ以上のカルボニル基を有するカルボン酸化合物の使用量が上記範囲であると、イミド骨格が適度に導入され成膜後のフィルムの耐屈曲性を向上しやすい。

[0107] 工程（ｉ）における反応は、反応に不活性な溶媒中で行うことが好ましい。溶媒としては、反応に影響を与えない限り特に限定されないが、例えば、水、メタノール、エタノール、エチレングリコール、イソプロピルアルコール、プロピレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレン

グリコールブチルエーテル、１－メトキシ－２－プロパノール、２－ブトキシエタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、乳酸エチル等のエステル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、２－ヘプタノン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒；エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒；アセトニトリル等のニトリル系溶媒；テトラヒドロフラン及びジメトキシエタン等のエーテル系溶媒；クロロホルム及びクロロベンゼン等の塩素含有溶媒；Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；及びそれらの組合せなどが挙げられる。これらの中でも、ジアミン化合物及び３つ以上のカルボニル基を有するカルボン酸化合物、好ましくはテトラカルボン酸化合物の溶解性の観点から、アミド系溶媒を好適に使用できる。

[0108] 溶媒の使用量は、ジアミン化合物と３つ以上のカルボニル基を有するカルボン酸化合物との総量１質量部に対して、好ましくは０．５～３０質量部、より好ましくは１～２０質量部、さらに好ましくは５～１５質量部である。溶媒の含有量が上記の下限以上であると、反応系の粘度上昇を抑制する観点から有利であり、上記の上限以下であると、重合反応の観点から有利である。

[0109] 溶媒を使用する場合、ジアミン化合物及び３つ以上のカルボニル基を有するカルボン酸化合物のいずれか一方を、溶媒に溶解させた溶液に、他方を添加して撹拌等することで反応させてもよいし、ジアミン化合物と３つ以上のカルボニル基を有するカルボン酸化合物とを別々に溶媒に溶解させて溶液を得た後、それらの溶液を混合及び撹拌等することで反応させてもよいし、溶

媒に対して、両方を一緒に添加して撹拌等することで反応させてもよい。

[0110] ステップ（Ａ）の反応温度は、特に限定されないが、例えば－５～１００℃、好ましくは０～５０℃、より好ましくは５～３０℃であってよい。反応時間は、例えば１分～７２時間、好ましくは１０分～２４時間、より好ましくは３０分～１０時間であってよい。また、反応は空気中又は窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気で撹拌しながら行ってよく、常圧下、加圧下又は減圧下で行ってもよい。好ましい実施態様では、常圧及び／又は前記不活性ガス雰囲気下、撹拌しながら行う。

[0111] 工程（Ｉ）がステップ（Ａ）で構成されている場合、得られる中間体（Ｋ）は、ジアミン化合物由来の構成単位と、３つ以上のカルボニル基を有するカルボン酸化合物由来の構成単位とを有する。本発明の好ましい態様では、中間体（Ｋ）は、ジアミン化合物（１）とテトラカルボン酸化合物（３）とが反応して得られる式（Ａ）で表される構成単位を含む。

[0112] ジアミン化合物（１）及び／又はテトラカルボン酸化合物（３）が二種以上ある場合、中間体（Ｋ）は、式（Ａ）で表される構成単位を二種以上有する。なお、ジアミン化合物由来の構成単位とテトラカルボン酸化合物由来の構成単位とを有する中間体（Ｋ）を中間体（Ｋ－１）ということがある。

[0113] 本発明の一実施態様において、工程（Ｉ）は、ステップ（Ａ）の後、さらにジカルボン酸化合物を反応させるステップ（Ｂ）を含んでいてもよい。

[0114] （ステップＢ）

ステップ（Ｂ）で使用するジカルボン酸化合物は、ジカルボン酸又はジカルボン酸誘導体を示し、ジカルボン酸誘導体としては、例えば該ジカルボン酸の酸クロリドやエステル体などが挙げられる。本発明の一実施態様において、ジカルボン酸化合物としては、例えば、式（６）で表される化合物（以下、ジカルボン酸化合物（６）ということがある）であることが好ましい。ジカルボン酸化合物は単独又は二種以上組合せて使用でき、ジカルボン酸化合物を二種以上使用する場合、ジカルボン酸化合物（６）のWの種類が互いに異なる二種以上のジカルボン酸化合物（６）を用いてよい。なお、ジカル

ボン酸化合物（６）中のWの詳細や好ましい基、及びジカルボン酸化合物の具体例については［ポリイミド系樹脂］の項に示した通りである。

[0115] 本発明の好適な実施態様において、ステップ（Ｂ）で反応させるジカルボン酸化合物の使用量は、所望とするポリイミド系樹脂の構成単位の比率に応じて適宜選択でき、例えば、工程（Ｉ）で反応させるジアミン化合物の総量を１００モルとしたときに、好ましくは５モル以上、より好ましくは２０モル以上、さらに好ましくは３０モル以上、さらにより好ましくは４０モル以上、とりわけ好ましくは５０モル以上、とりわけより好ましくは６０モル以上であり、好ましくは９５モル以下、より好ましくは９０モル以下、さらに好ましくは８５モル以下、とりわけ好ましくは８０モル以下である。ジカルボン酸化合物の使用量が上記範囲であると、ポリイミド系樹脂を含んでなる光学フィルムの弾性率及び耐屈曲性を向上しやすい。

[0116] 本発明の好適な実施態様において、ステップ（Ｂ）で使用するジカルボン酸化合物のうち、ジカルボン酸化合物（６ａ）の割合は、ステップ（Ｂ）で使用するジカルボン酸化合物の総モル量に対して、好ましくは３０モル％以上、より好ましくは５０モル％以上、さらに好ましくは７０モル％以上、とりわけ好ましくは８０モル％以上であり、好ましくは１００モル％以下である。ジカルボン酸化合物（６ａ）の割合が上記範囲であると、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムは、弾性率、光学特性、耐屈曲性及び表面硬度を高めやすい。また、フッ素元素を含有する骨格により樹脂の溶媒への溶解性が向上され、樹脂ワニスの粘度を低く抑制することができ、フィルムの製造が容易となる。なお、ジカルボン酸化合物（６ａ）の割合は、原料の仕込み比から算出してもよい。

[0117] 本発明の好適な実施態様において、ステップ（Ｂ）で使用するジカルボン酸化合物のうち、ジカルボン酸化合物（７ａ）と（７ｂ）との合計割合は、ステップ（Ｂ）で使用するジカルボン酸化合物の総モル量に対して、好ましくは３０モル％以上、より好ましくは５０モル％以上、さらに好ましくは７０モル％以上、とりわけ好ましくは８０モル％以上であり、好ましくは１０

０モル％以下である。ジカルボン酸化合物（７ａ）と（７ｂ）との合計割合が上記範囲であると、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムは、弾性率、光学特性、耐屈曲性及び表面硬度を高めやすい。また、フッ素元素を含有する骨格により樹脂の溶媒への溶解性が向上され、樹脂ワニスの粘度を低く抑制することができ、フィルムの製造が容易となる。なお、ジカルボン酸化合物（７ａ）と（７ｂ）との合計割合は、原料の仕込み比から算出してもよい。

[0118] 本発明の好適な実施態様において、ジカルボン酸化合物として、ジカルボン酸化合物（７ａ）と（７ｂ）とを併用することが好ましい。ジカルボン酸化合物（７ｂ）の使用量は、ジカルボン酸化合物（７ａ）１モルに対して、好ましくは０．０１モル以上、より好ましくは０．０５モル以上、さらに好ましくは０．１モル以上であり、好ましくは２０モル以下、より好ましくは１５モル以下、さらに好ましくは１０モル以下、さらにより好ましくは１モル以下、とりわけ好ましくは０．５モル以下、とりわけより好ましくは０．３モル以下である。ジカルボン酸化合物（７ｂ）の使用量が上記範囲であると、成膜後のフィルムが耐屈曲性と高弾性率を両立しやすい。

[0119] 本発明の一実施態様において、ステップ（Ｂ）では、溶媒をさらに添加してもよい。ステップ（Ｂ）で溶媒を添加することにより、反応系の急激な粘度上昇を抑制し、均一に撹拌可能な状態を長く維持することができる。そのため、十分に重合反応を進行することができ、ポリイミド系樹脂の分子量及び得られるフィルムの耐屈曲性を向上しやすい。添加する溶媒としては、例えば、（ステップ（Ａ））の項に例示されたものが挙げられ、これらの溶媒は単独又は二種以上組合せて使用できる。溶解性が良く、ポリイミド系樹脂の分子量及び得られるフィルムの耐屈曲性を向上しやすい観点からは、アミド系溶媒を好適に使用できる。ステップ（Ｂ）で添加する溶媒は、ステップ（Ａ）で使用する溶媒と異なっていてもよいが、ポリイミド系樹脂の分子量及び耐屈曲性向上の観点から、同一であることが好ましい。溶媒は、一度に添加してもよく、複数回にわけて分割添加してもよい。

[0120] ステップ（Ｂ）で添加する溶媒の使用量）は、ステップ（Ｂ）で使用するジカルボン酸化合物１質量部に対して、好ましくは１質量部以上、より好ましくは５質量部以上、さらに好ましくは１０質量部以上、とりわけ好ましくは２０質量部以上であり、好ましくは３００質量部以下、より好ましくは２００質量部以下、さらに好ましくは１００質量部以下、とりわけ好ましくは５０質量部以下である。ステップ（Ｂ）で添加する溶媒の使用量が上記範囲であると、ポリイミド系樹脂の分子量及び得られるフィルムの耐屈曲性を向上しやすい。

[0121] ステップ（Ｂ）では、ジカルボン酸化合物を一括添加してもよいし、分割添加してもよい。分割添加すると、反応系の急激な粘度上昇を抑制しやすく、均一に撹拌可能な状態を長く維持しやすい。そのため、重合反応を進行しやすく、得られるポリイミド系樹脂の分子量及び得られるフィルムの耐屈曲性を向上しやすい。

[0122] ステップ（Ｂ）において、ジカルボン酸化合物を分割添加する際の分割回数は、反応スケールや原料の種類等により適宜選択でき、好ましくは２～２０回、より好ましくは２～１０回、さらに好ましくは２～６回である。分割回数が上記範囲であると、ポリイミド系樹脂の分子量及び得られるフィルムの耐屈曲性を向上しやすい。

[0123] ジカルボン酸化合物は、均等な量に分割して添加してもよく、不均等な量に分割して添加してもよい。各添加の間の時間（以下、添加間隔という場合がある）は、全て同一であってもよいし、異なっていてもよい。また、ジカルボン酸化合物を二種類以上添加する場合、用語「分割添加」は、全てのジカルボン酸化合物の合計量を分割して添加することを意味し、各ジカルボン酸化合物の分割の仕方は特に限定されないが、例えば各ジカルボン酸化合物を別々に一括又は分割添加してもよいし、各ジカルボン酸化合物を一緒に分割添加してもよいし、これらの組合せであってもよい。

[0124] 本発明の一実施態様において、ジカルボン酸化合物が二種類（それぞれ第１ジカルボン酸化合物、第２ジカルボン酸化合物と称する）である場合、例

えば、第１ジカルボン酸化合物を一括添加し、第２ジカルボン酸化合物を一括添加してもよいし、第１ジカルボン酸化合物と第２ジカルボン酸化合物を別々に分割添加してもよいし、第１ジカルボン酸化合物と第２ジカルボン酸化合物を一緒に分割添加してもよいし、一緒に分割添加した後、残りを別々に又は一方の残りを添加してもよいし、別々に分割添加した後、残りを一緒に又は一方の残りを添加してもよい。ポリイミド系樹脂の高分子量化及び得られるフィルムの高耐屈曲性化の観点から、第１ジカルボン酸化合物と第２ジカルボン酸化合物を一緒に分割添加する、又は一緒に分割添加後、一方の残りを添加することが好ましい。

[0125] ステップ（Ｂ）において、溶媒をさらに添加する場合、溶媒は、ジカルボン酸化合物と一緒に添加してもよいし、ジカルボン酸とは別々に添加してもよいし、ジカルボン酸を分割添加する場合には、これらの組合せであってもよい。

[0126] 本発明の一実施態様において、ステップ（Ｂ）でジアミン化合物をさらに添加してもよい。好ましくはジカルボン酸化合物を添加した後、ジアミン化合物をさらに添加してもよい。ジアミン化合物をさらに添加すると、中間体（Ｋ）の分子量及びポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムの耐屈曲性を向上しやすい。ジアミン化合物は工程（Ｉ）で使用したジアミン化合物と同一であってもよく、異なっていてもよいが、同一であることが好ましい。ステップ（Ｂ）で使用されるジアミン化合物の割合は、工程（Ｉ）で使用されるジアミン化合物の総量を１００モルとしたときに、好ましくは０．０１モル以上であり、好ましくは２０モル以下、より好ましくは１５モル以下、さらに好ましくは１０モル以下、さらにより好ましくは５モル以下、とりわけ好ましくは２モル以下である。ステップ（Ｂ）で使用されるジアミン化合物の割合が上記の範囲であると、中間体（Ｋ）の分子量及びポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムの耐屈曲性をより向上しやすい。

[0127] ステップ（Ｂ）の反応温度は、特に限定されないが、例えば－５～１００℃、好ましくは０～５０℃、より好ましくは５～３０℃であってよい。反応

時間は、例えば１分～７２時間、好ましくは１０分～２４時間、より好ましくは３０分～１０時間であってよい。また、反応は空気中又は窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気で撹拌しながら行ってよく、常圧下、加圧下又は減圧下で行ってもよい。好ましい態様では、常圧及び／又は前記不活性ガス雰囲気下、撹拌しながら行う。

[0128] ステップ（Ｂ）において、ジカルボン酸化合物を添加後、所定時間撹拌等して反応させることで、中間体（Ｋ）が得られる。

[0129] 工程（Ｉ）がステップ（Ａ）及び（Ｂ）で構成されている場合、中間体（Ｋ）は、ジアミン化合物由来の構成単位と、３つ以上のカルボニル基を有するカルボン酸化合物由来の構成単位と、ジカルボン酸化合物由来の構成単位とを有する。本発明の好ましい態様では、中間体（Ｋ）は、ジアミン化合物（１）とテトラカルボン酸化合物（３）とが反応して得られる式（Ａ）で表される構成単位と、ジアミン化合物（１）とジカルボン酸化合物（６）とが反応して得られる式（Ｂ）で表される構成単位とを含む。

[0130] ジアミン化合物（１）、テトラカルボン酸化合物（３）及びジカルボン酸化合物（５）から選択される少なくとも１つが二種以上ある場合、中間体（Ｋ）は、式（Ａ）で表される構成単位及び／又は式（Ｂ）で表される構成単位を二種以上有する。なお、ジアミン化合物由来の構成単位と、３つ以上のカルボニル基を有するカルボン酸化合物由来の構成単位と、ジカルボン酸化合物とを有する中間体（Ｋ）を中間体（Ｋ－２）という場合がある。

[0131] ポリイミド系樹脂を製造する場合、中間体（Ｋ）を単離した後、後述の工程（ＩＩ）に供してもよいが、ポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムの耐屈曲性の観点、及び製造効率の観点から、単離せずに、直接工程（ＩＩ）に供する。

[0132] ＜工程（ＩＩ）＞

工程（ＩＩ）は、中間体（Ｋ）を分解させる工程であり、式（１）

ｄｖ／ｄｔ＜０ （１）

［式（１）中、ｄｖ／ｄｔは、Ｘ軸に時間（ｔ）、Ｙ軸に反応系の粘度（ｖ

）をプロットしたときの単位時間（分）あたりの粘度変化（ｍＰａ・ｓ／分）を示し、単位時間は少なくとも５分を示す］

を満たす部分を含む。本発明の製造方法では、工程（Ｉ）で分子量を大きくでき、さらに工程（ＩＩ）における中間体（Ｋ）の分解により、分子量分布を小さくできるため、高分子量かつ低分子量分布のポリイミド系樹脂が得られる。そのため、本発明の製造方法により得られるポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムは、優れた耐屈曲性を発現できる。なお、本明細書において、反応系とは、原料や中間体等を反応させている相をいい、溶媒を含む場合には反応溶液を示す。

[0133] 式（１）におけるｄｖ／ｄｔは、以下のようにして求められる。工程（ＩＩ）の分解反応を開始した後、粘度計を用いて反応系の粘度変化を所定時間測定する。次いで、Ｘ軸に時間（ｔ）、Ｙ軸に反応系の粘度（ｖ）をプロットし、少なくとも５分の単位時間（ｄｔ）あたりの粘度変化（ｄｖ）を算出する。少なくとも５分の単位時間（ｄｔ）あたりの粘度変化（ｄｖ）を示すｄｖ／ｄｔが負の値になる部分を含んでいれば、式（１）の条件を満たす。反応系の粘度変化は、例えば、所定時間間隔をあけながら、反応溶液から極少量液をとり、該液の粘度を粘度計で測定して調べてもよい。ｄｖ／ｄｔは少なくとも２点の前記プロットから算出すればよく、複数のプロットから算出する場合、最小二乗法等により線形近似直線から算出してもよい。ｄｖ／ｄｔは、例えば、実施例に記載の方法により算出できる。

反応系の粘度は、中間体（Ｋ）の分子量の変化に伴って変化する。例えば中間体（Ｋ）の分子量が低下すると反応系の粘度も低下する。そのため、ｄｖ／ｄｔが負の値であることは、工程（ＩＩ）で分解反応が生じていることを示唆している。また、ｄｖ／ｄｔは、単位時間あたりの粘度変化の度合、すなわち、分子量変化の度合を示すことから中間体（Ｋ）の分解速度を示すともいえる。なお、反応系の粘度は、一定の温度で測定することができ、測定時における樹脂の熱分解を抑制し、適切な粘度を測定するという観点からは、低温で測定することが好ましく、例えば５～２０℃、好ましくは５～１

５℃で測定することがより好ましい。反応系の粘度は、例えば実施例に記載の方法により測定できる。

[0134] 式（１）において、ｄｖ／ｄｔは、好ましくは－０．５ｍＰａ・ｓ／分以下、より好ましくは－１．０ｍＰａ・ｓ／分以下、さらに好ましくは－５．０ｍＰａ・ｓ／分以下である。ｄｖ／ｄｔが上記の上限以下であると、反応系の分解反応を迅速に進行でき、高分子量の領域で有効に分子量分布を低減できるため、高分子量かつ低分子量分布のポリイミド系樹脂を形成しやすい。そのため、得られるフィルムの耐屈曲性を向上できる。また、ｄｖ／ｄｔの下限は、好ましくは－１００ｍＰａ・ｓ／分以上であり、より好ましくは－５０ｍＰａ・ｓ／分以上である。ｄｖ／ｄｔが上記の下限以上であると、急激な分子量の低下を抑制できるため、高分子量かつ低分子量分布のポリイミド系樹脂を形成しやすい。このときの単位時間（ｄｔ）は少なくとも５分であり、好ましくは少なくとも１０分であり、より好ましくは少なくとも２０分であり、さらに好ましくは少なくとも３０分である。なお、単位時間（ｄｔ）の上限は好ましくは２０時間以下であり、より好ましくは１０時間以下、さらに好ましくは５時間以下である。

[0135] 本発明の一実施態様において、工程（ＩＩ）の分解反応は、反応系を加熱することにより行うことができる。工程（ＩＩ）における反応系の加熱温度は、式（１）の範囲に調整できれば特に限定されないが、好ましくは３０℃以上、より好ましくは３５℃以上であり、好ましくは８０℃以下、より好ましくは６０℃以下である。加熱温度が上記の下限以上であると、反応系の分解反応を迅速に進行でき、高分子量の領域で有効に分子量分布を低減できるため、高分子量かつ低分子量分布のポリイミド系樹脂を形成しやすい。そのため、得られるフィルムの耐屈曲性を向上できる。また、分解温度が上記の上限以下であると、急激な分子量の低下を抑制できるため、高分子量かつ低分子量分布のポリイミド系樹脂を形成しやすい。

加熱時間は、加熱温度等に応じて適宜選択でき、例えば１分～７２時間、好ましくは１０分～２４時間、より好ましくは３０分～１２時間であってよ

い。

なお、工程（ｉ）における原料モノマーが反応系に残存していた場合、加熱を開始してから、所定時間、反応系の粘度が増加することがあるが、その場合でも所定時間経過後、粘度は減少していく。

[0136] 本発明の一実施態様において、工程（ｉｉ）における分解反応は、無機酸の存在下で行うことが好ましい。無機酸としては、例えば、硝酸、塩酸、硫酸、リン酸などが挙げられ、これらの中でも塩酸が好ましい。無機酸を用いると、中間体（Ｋ）の分解反応が迅速に進行しやすく、高分子量の領域で有効に分子量分布を低減できるため、高分子量かつ低分子量分布のポリイミド系樹脂を形成しやすい。

[0137] 無機酸の使用量は、ジアミン化合物中のアミノ基１モルに対して、好ましくは０．１～１０モル、より好ましくは０．３～５モル、さらに好ましくは０．５～１モルである。無機酸の使用量が上記範囲であると、中間体（Ｋ）の分解反応がより迅速に進行しやすく、高分子量の領域でより有効に分子量分布を低減できるため、高分子量かつ低分子量分布のポリイミド系樹脂をより形成しやすい。

[0138] 工程（ｉｉ）における分解反応を生じさせる方法は、特に限定されず、例えば反応系を加熱する方法、言い換えると熱分解する方法であってもよいし、反応系に無機酸を利用する方法であってもよいし、これらの組合せであってもよい。また、式（１）の範囲に調整する方法も特に限定されないが、加熱温度の調整や無機酸の種類及び使用量の調整、または両者を調整することで、式（１）の範囲に調整してよい。

[0139] 本発明の一実施態様において、工程（ｉｉ）は、式（２）

$$0.98 \geqq V_{fin} / V_{int} \geqq 0.10 \quad (2)$$

［式（２）中、V_{int}は、反応系にポリイミド系樹脂の製造に用いる全ての原料を入れ終わった時点から１時間後の粘度を示し、V_{fin}は工程（ｉｉ）における分解反応を停止するための処理を行った時点の粘度を示す］

を満たすことが好ましい。なお、V_{fin}及びV_{int}の単位は好ましくは［Ｐａ

・ｓ］である。

[0140] 式（２）におけるV_{fin}/V_{int}は、粘度計を用いて、反応系にポリイミド系樹脂の製造に用いる全ての原料を入れ終わった時点から１時間後の粘度V_{int}を測定した後、分解反応を行い、工程（ＩＩ）における分解反応を停止するための処理を行った時点の粘度V_{fin}を測定することにより求められる。V_{fin}/V_{int}は、例えば実施例に記載の方法により求められる。なお、式（２）の範囲に調整するには、例えば分解反応を開始した後も所定時間間隔で反応系の粘度を測定し、V_{fin}/V_{int}が式（２）を満たす範囲内で分解反応を停止するための処理を行えばよい。

[0141] 工程（ＩＩ）における分解反応を停止するための処理としては、特に限定されないが、例えば反応系に塩基を添加する方法、反応系の温度を冷却する方法、又はこれらの組合せなどが挙げられる。ここで、塩基を添加する場合、反応系に塩基を添加した時点を、分解反応を停止するための処理を行った時点とし、反応系の温度を冷却する場合、冷却を開始した時点を、分解反応を停止するための処理を行った時点とすることができる。なお、分解反応を停止するために２以上の処理を行い、かつ処理のタイミングが異なる場合は、最初に分解反応を停止するための処理を行った時点を、分解反応を停止するための処理を行った時点とする。

[0142] 本発明の好適な実施態様では、工程（ＩＩ）は塩基を添加するステップを含む。塩基を添加することにより、例えば塩酸等の無機酸を利用して分解反応を行った場合に、塩酸を中和して分解反応を停止することができる。塩基としては、有機塩基、無機塩基が使用でき、両者を併用してもよい。反応系との相溶性の観点からアミンが好ましい。アミンとしては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、イソプロピルアミン、ｎ－ブチルアミン、ｔｅｒｔ－ブチルアミン、ｎ－オクチルアミン、ｎ－デシルアミン、アニリン、エチレンジアミンなどの第１級アミン；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルアミン、ジ－ｎ－オクチルアミン、

ジ－ｎ－デシルアミン、ピロリジン、ヘキサメチルジシラザン、ジフェニルアミンなどの第２級アミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ－ｎ－プロピルアミン、トリ－ｎ－ブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリ－ｎ－オクチルアミン、トリ－ｎ－デシルアミン、トリフェニルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、Ｎ－メチルピロリジン、４－ジメチルアミノピリジンなどの第３級アミンが挙げられ、これらの中でも、分解反応を有効に停止しやすい観点から、ジイソプロピルエチルアミン等の第３級アミンが好ましい。アミンは単独又は二種以上組合せて使用できる。また、無機塩基としては、アルカリ金属塩基やアルカリ土類金属塩基などが使用でき、溶媒への溶解性の観点からアルカリ金属塩基が好ましい。アルカリ金属塩基としては、例えば水酸化リチウム、炭酸リチウム、炭酸水素リチウム、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、リチウムイソプロポキシド、リチウム－ｔｅｒｔ－ブトキシド、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、ナトリウム－ｔｅｒｔブトキシド、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムイソプロポキシド、カリウム－ｔｅｒｔ－ブトキシド、水酸化セシウム、炭酸セシウム、炭酸水素セシウム、セシウムメトキシド、セシウムエトキシド、セシウムイソプロポキシド、セシウム－ｔｅｒｔ－ブトキシドなどが好ましく、その内、単独又は二種以上組合せて使用できる。

[0143] 冷却等により反応系の温度を低下させることで、分解反応を停止してもよい。本発明の好適な実施態様では、工程（ＩＩ）は、反応系の温度を２０℃以下に調整するステップを含む。反応系の温度を好ましくは２０℃以下、より好ましくは１５℃以下、さらに好ましくは１０℃以下に調整することで、反応系の分解反応を有効に停止できる。また、反応系の温度を低下させる時間は、例えば１分～７２時間、好ましくは１０分～２４時間、より好ましくは３０分～１２時間であってもよい。

[0144] 式（２）におけるV_{fin}/V_{int}は、分解反応を停止するための処理を行った時点の粘度を、分解反応を開始する前の粘度で除した値であり、工程（ＩＩ）における中間体（Ｋ）の分解の程度の指標となる。式（２）におけるV_{fin}/V_{int}は、好ましくは０．１０以上、より好ましくは０．２０以上であり、好ましくは０．９８以下、より好ましくは０．９５以下である。V_{fin}/V_{int}が上記の範囲であると、高分子量を維持しつつ、分子量分布を有効に低減しやすいため、得られるポリイミド系樹脂を含むフィルムの耐屈曲性を向上しやすい。

[0145] 工程（ＩＩ）において、反応は空気中又は窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気で撹拌しながら行ってよく、常圧下、加圧下又は減圧下で行ってもよい。好ましい実施態様では、常圧及び／又は前記不活性ガス雰囲気下、撹拌しながら行う。

[0146] 工程（ＩＩ）により、ポリイミド樹脂前駆体又はポリアミドイミド樹脂前駆体が得られる。より詳細には、ポリイミド樹脂前駆体は、工程（Ｉ）におけるステップ（Ａ）で得られる中間体（Ｋ－１）に、さらに工程（ＩＩ）により中間体（Ｋ－１）を分解させて得られる。そのため、ポリイミド樹脂前駆体は、ジアミン化合物由来の構成単位と３つ以上のカルボニル基を有するカルボン酸化合物由来の構成単位とを含み、好ましい態様では、式（Ａ）で表される構成単位を含む。また、ポリアミドイミド前駆体は、工程（Ｉ）におけるステップ（Ｂ）で得られる中間体（Ｋ－２）に、さらに工程（ＩＩ）により中間体（Ｋ－２）を分解させて得られる。そのため、ポリアミドイミド樹脂は、ジアミン化合物由来の構成単位と３つ以上のカルボニル基を有するカルボン酸化合物由来の構成単位とジカルボン酸化合物由来の構成単位とを含み、好ましい態様では、式（Ａ）で表される構成単位と式（Ｂ）で表される構成単位とを含む。なお、ポリイミド樹脂前駆体又はポリアミドイミド前駆体は、その樹脂前駆体を含む反応液に多量の水やメタノール等を加え、該樹脂前駆体を析出させ、濾過、濃縮、乾燥等を行うことにより単離できる。

[0147] ポリイミド樹脂又はポリアミドイミド樹脂を製造する場合、ポリイミド樹脂前駆体又はポリアミドイミド樹脂前駆体を単離した後、後述の工程（ＩＩＩ）に供してもよいが、製造効率の観点から、単離せずに、直接工程（ＩＩＩ）に供することが好ましい。

[0148] ＜工程（ＩＩＩ）＞

工程（ＩＩＩ）は、イミド化触媒の存在下、ポリイミド系樹脂前駆体をイミド化する工程である。例えば、式（Ａ）で表される構成単位を含むポリイミド樹脂前駆体を工程（ＩＩＩ）に供することにより、式（Ａ）で表される構成単位部分がイミド化され（閉環され）、式（Ｃ）で表される構成単位を含むポリイミド樹脂を得ることができる。また、例えば、式（Ａ）で表される構成単位と式（Ｂ）で表される構成単位とを含むポリアミドイミド前駆体を工程（ＩＩＩ）に供することにより、ポリアミドイミド前駆体の構成単位のうち、式（Ａ）で表される構成単位部分がイミド化され（閉環され）、式（Ｃ）で表される構成単位と式（Ｂ）で表される構成単位とを含むポリアミドイミド樹脂を得ることができる。

[0149] イミド化触媒としては、例えばトリプロピルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジブチルプロピルアミン、エチルジブチルアミン等の脂肪族アミン；Ｎ－エチルピペリジン、Ｎ－プロピルピペリジン、Ｎ－ブチルピロリジン、Ｎ－ブチルピペリジン、及びＮ－プロピルヘキサヒドロアゼピン等の脂環式アミン（単環式）；アザビシクロ［２．２．１］ヘプタン、アザビシクロ［３．２．１］オクタン、アザビシクロ［２．２．２］オクタン、及びアザビシクロ［３．２．２］ノナン等の脂環式アミン（多環式）；並びにピリジン、２－メチルピリジン（２－ピコリン）、３－メチルピリジン（３－ピコリン）、４－メチルピリジン（４－ピコリン）、２－エチルピリジン、３－エチルピリジン、４－エチルピリジン、２，４－ジメチルピリジン、２，４，６－トリメチルピリジン、３，４－シクロペンテノピリジン、５，６，７，８－テトラヒドロイソキノリン、及びイソキノリン等の芳香族アミンが挙げられる。これらのイミド化触媒は単独又は二種以上組合せて使用できる

。

[0150] イミド化触媒の使用量は、ステップ（Ａ）で使用される３つ以上のカルボニル基を有するカルボン酸化合物１モルに対して、好ましくは０．１～１０モル、より好ましくは１～５モルである。

[0151] 工程（ＩＩＩ）では、イミド化反応を促進しやすい観点から、イミド化触媒とともに、酸無水物を用いることが好ましい。酸無水物は、イミド化反応に用いられる慣用の酸無水物等が挙げられ、その具体例としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸等の脂肪族酸無水物、フタル酸等の芳香族酸無水物などが挙げられる。

[0152] 酸無水物を使用する場合、酸無水物の使用量は、３つ以上のカルボニル基を有するカルボン酸化合物１モルに対して、好ましくは０．５～２５モル、より好ましくは１～２０モル、さらに好ましくは１～１５モルである。

[0153] 工程（ＩＩＩ）の反応温度は、特に限定されないが、例えば－５～１００℃、好ましくは０～９０℃、より好ましくは５～８０℃であってよい。反応時間は、例えば１分～７２時間、好ましくは１０分～２４時間、より好ましくは３０分～１０時間であってよい。また、反応は空気中又は窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気で撹拌しながら行ってよく、常圧下、加圧下又は減圧下で行ってもよい。好ましい態様では、常圧及び／又は前記不活性ガス雰囲気下、撹拌しながら行う。

[0154] 工程（ＩＩＩ）で得られたポリイミド系樹脂は、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組合せた分離手段の分離精製により単離してもよく、好ましい態様では、ポリイミド系樹脂を含む反応液に、多量の水やメタノール等を加え、ポリイミド系樹脂を析出させ、濃縮、濾過、乾燥等を行うことにより単離することができる。

[0155] 本発明の製造方法により得られるポリイミド系樹脂は、優れた耐屈曲性を有するフィルムを形成できる。また、本発明の製造方法により得られるポリイミド系樹脂は、本発明の製造方法により得られるものであれば特に限定さ

れないが、該ポリイミド系樹脂の重量平均分子量や分子量分布は上記［ポリイミド系樹脂］の項に記載の重量平均分子量及び分子量分布と同じ範囲であることが好ましく、上記［ポリイミド系樹脂］の項に記載のポリイミド系樹脂であることがより好ましい。

[0156] ［フィルム］

本発明におけるポリイミド系樹脂は、耐屈曲性に優れたフィルムを形成することができる。フィルムは、特に限定されないが、例えば、以下の工程：

（ａ）前記ポリイミド系樹脂を含む液（樹脂ワニスと称することがある）を調製する工程（ワニス調製工程）、

（ｂ）樹脂ワニスを支持材に塗布して塗膜を形成する工程（塗布工程）、及び

（ｃ）塗膜を乾燥させて、フィルムを形成する工程（フィルム形成工程）

を含む方法によって製造することができる。

[0157] ワニス調製工程において、前記ポリイミド系樹脂を溶媒に溶解し、必要に応じて、添加剤を添加して撹拌混合することにより調製する。添加剤としては、例えばフィラー、紫外線吸収剤、ブルーイング剤、酸化防止剤、離型剤、安定剤、難燃剤、ｐＨ調整剤、分散剤、滑剤、増粘剤、及びレベリング剤等が挙げられる。樹脂ワニスの調製に用いられる溶媒は、ポリイミド系樹脂を溶解可能であれば特に限定されない。かかる溶媒としては、例えば（ステップ（Ａ））の項に例示の溶媒等が挙げられる。これらの溶媒の中でも、アミド系溶媒又はラクトン系溶媒を好適に使用できる。これらの溶媒は単独又は二種以上組合せて使用できる。

[0158] 樹脂ワニスの固形分濃度は、好ましくは１～２５質量％、より好ましくは５～２０質量％である。なお、固形分とは、樹脂ワニスから溶媒を除いた成分を示し、固形分濃度とは、樹脂ワニスの質量に対する固形分の質量を示す。

[0159] 塗布工程において、支持材上に樹脂ワニスを塗布して塗膜を形成する。塗布方法としては、例えばワイヤーバーコーティング法、リバースコーティン

グ、グラビアコーティング等のロールコーティング法、ダイコート法、カンマコート法、リップコート法、スピンコーティング法、スクリーンコーティング法、ファウンテンコーティング法、ディッピング法、スプレー法、流涎成形法等が挙げられる。

[0160] フィルム形成工程において、塗膜を乾燥し、支持材から剥離することによって、フィルムを形成することができる。剥離後にさらにフィルムを乾燥する乾燥工程を行ってもよい。塗膜の乾燥は、通常５０～３５０℃の温度にて行うことができる。必要に応じて、不活性雰囲気又は減圧の条件下において塗膜の乾燥を行ってよい。

[0161] 支持材の例としては、ＳＵＳ等の金属ベルト、及び、ＰＥＴフィルム、ＰＥＮフィルム、他のポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム、ポリアミドイミドフィルム等の樹脂フィルムが挙げられる。中でも、耐熱性に優れる観点から、ＰＥＴフィルム、ＰＥＮフィルム等が好ましく、さらにフィルムとの成膜時密着性、易剥離性、及びコストの観点から、ＰＥＴフィルムがより好ましい。

[0162] フィルムの厚さは、用途に応じて適宜選択でき、好ましくは２５μｍ以上、より好ましくは３０μｍ以上であり、好ましくは１００μｍ以下、より好ましくは８０μｍ以下、さらに好ましくは６０μｍ以下である。フィルムの厚さは、例えばマイクロメーターを用いて測定できる。

[0163] 本発明の一実施態様において、本発明におけるポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムは、光学フィルムであることが好ましい。該光学フィルムは、耐屈曲性に加え、優れた光学特性を有する。本明細書において、光学特性とは、例えば、全光線透過率、ＹＩ値及びヘーズを含む光学的に評価し得る特性を示す。

[0164] 光学フィルムの厚さ５０μｍにおける全光線透過率は、好ましくは８０％以上、より好ましくは８５％以上、さらに好ましくは８８％以上、とりわけ好ましくは９０％以上であり、通常１００％以下である。全光線透過率が上記の下限以上であると透明性が良好となり、例えば表示装置の前面板に使用

した場合に、高い視認性に寄与することができる。なお、全光線透過率は、例えばＪＩＳ　Ｋ　７３６１－１：１９９７に準拠してヘーズコンピュータを用いて測定できる。

[0165] 光学フィルムのヘーズは、好ましくは３．０％以下、より好ましくは２．０％以下、さらに好ましくは１．０％以下、とりわけ好ましくは０．５％以下であり、通常０．０１％以上である。光学フィルムのヘーズが上記の上限以下であると透明性が良好となり、例えば表示装置の前面板に使用した場合に、高い視認性に寄与することができる。なお、ヘーズは、ＪＩＳ　Ｋ　７１３６：２０００に準拠してヘーズコンピュータを用いて測定できる。

[0166] 光学フィルムのＹＩ値は、好ましくは８以下、より好ましくは５以下、さらに好ましくは３以下、とりわけ好ましくは２以下であり、通常－５以上であり、好ましくは－２以上である。フィルムのＹＩ値が上記の上限以下であると透明性が良好となり、例えば表示装置の前面板に使用した場合に、高い視認性に寄与することができる。なお、ＹＩ値は、ＪＩＳ　Ｋ　７３７３：２００６に準拠して、紫外可視近赤外分光光度計を用いて３００～８００ｎｍの光に対する透過率測定を行い、３刺激値（Ｘ、Ｙ、Ｚ）を求め、ＹＩ＝１００×（１．２７６９Ｘ－１．０５９２Ｚ）／Ｙの式に基づいて算出できる。

[0167] フィルムの用途は特に限定されず、種々の用途に使用してよい。該フィルムは、上記に述べたように単層であっても、積層体であってもよく、フィルムをそのまま使用してもよいし、さらに他のフィルムとの積層体として使用してもよい。なお、フィルムが積層体である場合、フィルムの片面又は両面に積層された全ての層を含めてフィルムと称する。

[0168] フィルムが積層体である場合、フィルムの少なくとも一方の面に１以上の機能層を有することが好ましい。機能層としては、例えば紫外線吸収層、ハードコート層、プライマー層、ガスバリア層、粘着層、色相調整層、屈折率調整層などが挙げられる。機能層は単独又は二種以上組合せて使用できる。

[0169] 紫外線吸収層は、紫外線吸収の機能を有する層であり、例えば、紫外線硬

化型の透明樹脂、電子線硬化型の透明樹脂、及び熱硬化型の透明樹脂から選ばれる主材と、この主材に分散した紫外線吸収剤とから構成される。

[0170] 粘着層は、粘着性の機能を有する層であり、フィルムを他の部材に接着させる機能を有する。粘着層の形成材料としては、通常知られたものを用いることができる。例えば、熱硬化性樹脂組成物又は光硬化性樹脂組成物を用いることができる。この場合、事後的にエネルギーを供給することで熱硬化性樹脂組成物又は光硬化性樹脂組成物を高分子化し硬化させることができる。

[0171] 粘着層は、感圧型接着剤（Ｐｒｅｓｓｕｒｅ Ｓｅｎｓｉｔｉｖｅ Ａｄｈｅｓｉｖｅ、ＰＳＡ）と呼ばれる、押圧により対象物に貼着される層であってもよい。感圧型接着剤は、「常温で粘着性を有し、軽い圧力で被着材に接着する物質」（ＪＩＳ Ｋ ６８００）である粘着剤であってもよく、「特定成分を保護被膜（マイクロカプセル）に内容し、適当な手段（圧力、熱等）によって被膜を破壊するまでは安定性を保持できる接着剤」（ＪＩＳ Ｋ ６８００）であるカプセル型接着剤であってもよい。

[0172] 色相調整層は、色相調整の機能を有する層であり、フィルムを目的の色相に調整することができる層である。色相調整層は、例えば、樹脂及び着色剤を含有する層である。この着色剤としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、弁柄、チタニウムオキサイド系焼成顔料、群青、アルミン酸コバルト、及びカーボンブラック等の無機顔料；アゾ系化合物、キナクリドン系化合物、アンスラキノン系化合物、ペリレン系化合物、イソインドリノン系化合物、フタロシアニン系化合物、キノフタロン系化合物、スレン系化合物、及びジケトピロロピロール系化合物等の有機顔料；硫酸バリウム、及び炭酸カルシウム等の体質顔料；並びに塩基性染料、酸性染料、及び媒染染料等の染料を挙げることができる。

[0173] 屈折率調整層は、屈折率調整の機能を有する層であり、例えば単層のフィルムとは異なる屈折率を有し、フィルムに所定の屈折率を付与することができる層である。屈折率調整層は、例えば、適宜選択された樹脂、及び場合によりさらに顔料を含有する樹脂層であってもよいし、金属の薄膜であっても

よい。屈折率を調整する顔料としては、例えば、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、酸化錫、酸化チタン、酸化ジルコニウム及び酸化タンタルが挙げられる。該顔料の平均一次粒子径は、０．１μｍ以下であってもよい。顔料の平均一次粒子径を０．１μｍ以下とすることにより、屈折率調整層を透過する光の乱反射を防止し、透明度の低下を防止することができる。屈折率調整層に用いられる金属としては、例えば、酸化チタン、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ケイ素、酸化インジウム、酸窒化チタン、窒化チタン、酸窒化ケイ素、窒化ケイ素等の金属酸化物又は金属窒化物が挙げられる。

[0174] フィルムは、保護層（保護フィルムともいう）をさらに含んでいてもよい。保護層は、フィルムの片面又は両面に積層されていてもよい。フィルムの片面に機能層を有する場合には、保護層は、フィルム側の表面又は機能層側の表面に積層されていてもよく、フィルム側と機能層側の両方に積層されていてもよい。フィルムの両面に機能層を有する場合には、保護層は、片方の機能層側の表面に積層されていてもよく、両方の機能層側の表面に積層されていてもよい。保護層は、フィルム又は機能層の表面を一時的に保護するための層であり、フィルム又は機能層の表面を保護できる剥離可能な層である限り特に限定されない。保護層は、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂フィルム；ポリエチレン、ポリプロピレンフィルムなどのポリオレフィン系樹脂フィルム、アクリル系樹脂フィルム等が挙げられ、ポリオレフィン系樹脂フィルム、ポリエチレンテレフタレート系樹脂フィルム及びアクリル系樹脂フィルムからなる群から選択されることが好ましい。フィルムが保護層を２つ有する場合、各保護層は同一であってもよく、異なっていてもよい。

[0175] 保護層の厚さは、特に限定されるものではないが、通常、１０～１００μｍ、好ましくは１０～８０μｍ、より好ましくは１０～５０μｍである。光学フィルムが保護層を２つ有する場合、各保護層の厚さは同一であってもよ

く、異なっていてもよい。

[0176] 本発明により得られるポリイミド系樹脂を含んでなるフィルムは、優れた耐屈曲性や光学特性を有するため、表示装置、特にフレキシブル表示装置の前面版（以下、ウインドウフィルムと称することがある）として好適に使用できる。該前面板は、フレキシブル表示装置の表示素子を保護する機能を有する。表示装置としては、テレビ、スマートフォン、携帯電話、カーナビゲーション、タブレットＰＣ、携帯ゲーム機、電子ペーパー、インジケーター、掲示板、時計、及びスマートウォッチ等のウェアラブルデバイス等が挙げられる。フレキシブルディスプレイとしては、フレキシブル特性を有する表示装置、例えばテレビ、スマートフォン、携帯電話、スマートウォッチ等が挙げられる。

[0177] ［フレキシブル表示装置］

フレキシブル表示装置は、フレキシブル表示装置用積層体と、有機ＥＬ表示パネルとからなり、有機ＥＬ表示パネルに対して視認側にフレキシブル表示装置用積層体が配置され、折り曲げ可能に構成されている。フレキシブル表示装置用積層体としては、前記ウインドウフィルム、偏光板、タッチセンサを含有していてもよく、それらの積層順任意であるが、視認側からウインドウフィルム、偏光板、タッチセンサ又はウインドウフィルム、タッチセンサ、偏光板の順に積層されていることが好ましい。タッチセンサの視認側に偏光板が存在すると、タッチセンサのパターンが視認されにくくなり表示画像の視認性が良くなるので好ましい。それぞれの部材は接着剤、粘着剤等を用いて積層することができる。また、前記ウインドウフィルム、偏光板、タッチセンサのいずれかの層の少なくとも一面に形成された遮光パターンを具備することができる。

[0178] ［ウインドウフィルム］

ウインドウフィルムは、フレキシブル表示装置の視認側に配置され、その他の構成要素を外部からの衝撃又は温湿度等の環境変化から保護する役割を担っている。従来このような保護層としてはガラスが使用されてきたが、フ

レキシブル表示装置におけるウインドウフィルムはガラスのようにリジッドで堅いものではなく、フレキシブルな特性を有する。前記ウインドウフィルムは、少なくとも一面にハードコート層を含んでいてもよい。

[0179] （ハードコート）

前記ウインドウフィルムには少なくとも一面にハードコート層が設けられていてもよい。ハードコート層の厚さは特に限定されず、例えば、２～１００μｍであってもよい。前記ハードコート層の厚さが前記の範囲にあると、十分な耐擦傷性を確保することができ、また耐屈曲性が低下しにくく、硬化収縮によるカール発生の問題が発生し難い傾向がある。

前記ハードコート層は、活性エネルギー線照射、あるいは熱エネルギー付与により架橋構造を形成し得る反応性材料を含むハードコート組成物を硬化させて形成することができ、活性エネルギー線照射によるものが好ましい。活性エネルギー線は、活性種を発生する化合物を分解して活性種を発生させることができるエネルギー線と定義され、可視光、紫外線、赤外線、Ｘ線、α線、β線、γ線及び電子線などが挙げられ、好ましくは紫外線が挙げられる。前記ハードコート組成物は、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種の重合物を含有する。

[0180] 前記ラジカル重合性化合物は、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、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く、異なっていてもよい。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、好ましくは２以上である。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、好ましくは（メタ）アクリロイル基を有する化合物が挙げられ、具体的には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エポキシ（メタ）アクリレート、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が挙げられ、好ましくはエポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート及びポリエステル（メタ）アクリレートから選択された１種以上が挙げられる。

[0181] 前記カチオン重合性化合物は、エポキシ基、オキセタニル基、ビニルエーテル基等の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、好ましくは２以上であり、より好ましくは３以上である。

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くなりやすく、得られたハードコート層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。

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）アクリレートのホモポリマー、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。

[0182] 前記ハードコート組成物は重合開始剤をさらに含むことができる。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が挙げられ、適宜選択して用いられる。これらの重合開始剤は、活性エネルギー線照射及び加熱の少なくとも一種により分解されて、ラジカル又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。

ラジカル重合開始剤は、活性エネルギー線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よい。例えば、熱ラジカル重合開始剤としては、過酸化水素、過安息香酸等の有機過酸化物、アゾビスブチロニトリル等のアゾ化合物等があげられる。

活性エネルギー線ラジカル重合開始剤としては、分子の分解でラジカルが生成されるＴｙｐｅ１型ラジカル重合開始剤と、３級アミンと共存して水素引き抜き型反応でラジカルを生成するＴｙｐｅ２型ラジカル重合開始剤があり、それらは単独で又は併用して使用される。

カチオン重合開始剤は、活性エネルギー線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よい。カチオン重合開始剤としては、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、シクロペンタジエニル鉄（ＩＩ）錯体等が使用できる。これらは、構造の違いによって活性エネルギー線照射又は加熱のいずれか又はいずれでもカチオン重合を開始することができる。

[0183] 前記重合開始剤は、前記ハードコート組成物全体１００質量％に対して好ましくは０．１～１０質量％を含むことができる。前記重合開始剤の含量が前記の範囲にあると、硬化を十分に進行させることができ、最終的に得られ

る塗膜の機械的物性や密着力を良好な範囲とすることができ、また、硬化収縮による接着力不良や割れ現象及びカール現象が発生し難くなる傾向がある。

[0184] 前記ハードコート組成物はさらに溶剤、添加剤からなる群から選択される一つ以上をさらに含むことができる。

前記溶剤は、前記重合性化合物及び重合開始剤を溶解又は分散させることができるもので、本技術分野のハードコート組成物の溶剤として知られている溶剤であれば、本発明の効果を阻害しない範囲で、使用することができる。

前記添加剤は、無機粒子、レベリング剤、安定剤、界面活性剤、帯電防止剤、潤滑剤、防汚剤などをさらに含むことができる。

[0185] ［偏光板］

本発明の光学フィルムを備えるフレキシブル表示装置は、偏光板、中でも好ましくは円偏光板をさらに備えていてもよい。円偏光板は、直線偏光板にλ／４位相差板を積層することにより右円偏光成分又は左円偏光成分のみを透過させる機能を有する機能層である。たとえば外光を右円偏光に変換して有機ＥＬパネルで反射されて左円偏光となった外光を遮断し、有機ＥＬの発光成分のみを透過させることで反射光の影響を抑制して画像を見やすくするために用いられる。円偏光機能を達成するためには、直線偏光板の吸収軸とλ／４位相差板の遅相軸は理論上４５°である必要があるが、実用的には４５±１０°である。直線偏光板とλ／４位相差板とは必ずしも隣接して積層される必要はなく、吸収軸と遅相軸の関係が前述の範囲を満足していればよい。全波長において完全な円偏光を達成することが好ましいが実用上は必ずしもその必要はないので本発明における円偏光板は楕円偏光板をも包含する。直線偏光板の視認側にさらにλ／４位相差フィルムを積層して、出射光を円偏光とすることで偏光サングラスをかけた状態での視認性を向上させることも好ましい。

[0186] 直線偏光板は、透過軸方向に振動している光は通すが、それとは垂直な振

動成分の偏光を遮断する機能を有する機能層である。前記直線偏光板は、直線偏光子単独又は直線偏光子及びその少なくとも一面に貼り付けられた保護フィルムを備えた構成であってもよい。前記直線偏光板の厚さは、２００μｍ以下であってもよく、好ましくは、０．５～１００μｍである。厚さが前記の範囲にあると柔軟性が低下し難い傾向にある。

前記直線偏光子は、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）系フィルムを染色、延伸することで製造されるフィルム型偏光子であってもよい。延伸によって配向したＰＶＡ系フィルムに、ヨウ素等の二色性色素が吸着、又はＰＶＡに吸着した状態で延伸されることで二色性色素が配向し、偏光性能を発揮する。前記フィルム型偏光子の製造においては、他に膨潤、ホウ酸による架橋、水溶液による洗浄、乾燥等の工程を有していてもよい。延伸や染色工程はＰＶＡ系フィルム単独で行ってもよいし、ポリエチレンテレフタレートのような他のフィルムと積層された状態で行うこともできる。用いられるＰＶＡ系フィルムの厚さは好ましくは１０～１００μｍであり、延伸倍率は好ましくは２～１０倍である。

さらに前記偏光子の他の一例としては、液晶偏光組成物を塗布して形成する液晶塗布型偏光子であってもよい。前記液晶偏光組成物は、液晶性化合物及び二色性色素化合物を含むことができる。前記液晶性化合物は液晶状態を示す性質を有していればよく、スメクチック相等の高次の配向状態を有していると高い偏光性能を発揮することができるため好ましい。また、液晶性化合物は重合性官能基を有していることも好ましい。

[0187] 前記二色性色素は、前記液晶化合物とともに配向して二色性を示す色素であって、二色性色素自身が液晶性を有していてもよいし、重合性官能基を有していることもできる。液晶偏光組成物の中のいずれかの化合物は重合性官能基を有している。

前記液晶偏光組成物はさらに開始剤、溶剤、分散剤、レベリング剤、安定剤、界面活性剤、架橋剤、シランカップリング剤などを含むことができる。

前記液晶偏光層は、配向膜上に液晶偏光組成物を塗布して液晶偏光層を形

成することにより製造される。

液晶偏光層は、フィルム型偏光子に比べて厚さを薄く形成することができる。前記液晶偏光層の厚さは好ましくは０．５～１０μｍ、より好ましくは１～５μｍであってもよい。

前記配向膜は、例えば基材上に配向膜形成組成物を塗布し、ラビング、偏光照射等により配向性を付与することで製造することができる。前記配向膜形成組成物は、配向剤の他に溶剤、架橋剤、開始剤、分散剤、レベリング剤、シランカップリング剤等を含んでいてもよい。前記配向剤としては、例えば、ポリビニルアルコール類、ポリアクリレート類、ポリアミック酸類、ポリイミド類を使用できる。光配向を適用する場合にはシンナメート基を含む配向剤を使用することが好ましい。前記配向剤として使用される高分子の重量平均分子量が１０，０００～１，０００，０００程度であってもよい。前記配向膜の厚さは、配向規制力の観点から、好ましくは５～１０，０００ｎｍ、より好ましは１０～５００ｎｍである。前記液晶偏光層は基材から剥離して転写して積層することもできるし、前記基材をそのまま積層することもできる。前記基材が、保護フィルムや位相差板、ウインドウフィルムとしての役割を担うことも好ましい。

[0188] 前記保護フィルムとしては、透明な高分子フィルムであればよく、具体的には、用いられる高分子フィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ノルボルネン又はシクロオレフィンを含む単量体の単位を有するシクロオレフィン系誘導体等のポリオレフィン類、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、プロピオニルセルロース等の（変性）セルロース類、メチルメタクリレート（共）重合体等のアクリル類、スチレン（共）重合体等のポリスチレン類、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体類、アクリロニトリル・スチレン共重合体類、エチレン－酢酸ビニル共重合体類、ポリ塩化ビニル類、ポリ塩化ビニリデン類、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート等のポリエステル類、ナイロン等

のポリアミド類、ポリイミド類、ポリアミドイミド類、ポリエーテルイミド類、ポリエーテルスルホン類、ポリスルホン類、ポリビニルアルコール類、ポリビニルアセタール類、ポリウレタン類、エポキシ樹脂類などのフィルムが挙げられ、透明性及び耐熱性に優れる点で、好ましくはポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエステル、オレフィン、アクリル又はセルロース系のフィルムが挙げられる。これらの高分子はそれぞれ単独又は２種以上混合して使用することができる。これらのフィルムは未延伸のまま、あるいは１軸又は２軸延伸したフィルムとして使用される。セルロース系フィルム、オレフィン系フィルム、アクリルフィルム、ポリエステル系フィルムが好ましい。エポキシ樹脂等のカチオン硬化組成物やアクリレート等のラジカル硬化組成物を塗布して硬化して得られるコーティング型の保護フィルムであってもよい。必要により可塑剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、顔料や染料のような着色剤、蛍光増白剤、分散剤、熱安定剤、光安定剤、帯電防止剤、酸化防止剤、滑剤、溶剤等を含んでいてもよい。前記保護フィルムの厚さは、２００μｍ以下であってもよく、好ましくは、１～１００μｍである。前記保護フィルムの厚さが前記の範囲にあると、保護フィルムの柔軟性が低下し難い。

[0189] 前記λ／４位相差板は、入射光の進行方向に直交する方向、言い換えるとフィルムの面内方向にλ／４の位相差を与えるフィルムである。前記λ／４位相差板は、セルロース系フィルム、オレフィン系フィルム、ポリカーボネート系フィルム等の高分子フィルムを延伸することで製造される延伸型位相差板であってもよい。必要により位相差調整剤、可塑剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、顔料や染料のような着色剤、蛍光増白剤、分散剤、熱安定剤、光安定剤、帯電防止剤、酸化防止剤、滑剤、溶剤等を含んでいてもよい。前記延伸型位相差板の厚さは、２００μｍ以下であってもよく、好ましくは１～１００μｍである。厚さが前記の範囲にあるとフィルムの柔軟性が低下し難い傾向にある。

さらに前記λ／４位相差板の他の一例としては、液晶組成物を塗布して形

成する液晶塗布型位相差板であってもよい。前記液晶組成物は、ネマチック、コレステリック、スメクチック等の液晶状態を示す性質を有する液晶性化合物を含む。液晶組成物の中の液晶性化合物を含むいずれかの化合物は重合性官能基を有している。前記液晶塗布型位相差板はさらに開始剤、溶剤、分散剤、レベリング剤、安定剤、界面活性剤、架橋剤、シランカップリング剤などを含むことができる。前記液晶塗布型位相差板は、前記液晶偏光層での記載と同様に配向膜上に液晶組成物を塗布硬化して液晶位相差層を形成することで製造することができる。液晶塗布型位相差板は、延伸型位相差板に比べて厚さを薄く形成することができる。前記液晶偏光層の厚さは、通常０．５～１０μｍ、好ましくは１～５μｍであってもよい。前記液晶塗布型位相差板は基材から剥離して転写して積層することもできるし、前記基材をそのまま積層することもできる。前記基材が、保護フィルムや位相差板、ウインドウフィルムとしての役割を担うことも好ましい。

[0190] 一般的には、短波長ほど複屈折が大きく長波長になるほど小さな複屈折を示す材料が多い。この場合には全可視光領域でλ／４の位相差を達成することはできないので、視感度の高い５６０ｎｍ付近に対してλ／４となるような面内位相差１００～１８０ｎｍ、好ましくは１３０～１５０ｎｍとなるように設計されることが多い。通常とは逆の複屈折率波長分散特性を有する材料を用いた逆分散λ／４位相差板を用いることは視認性をよくすることができるので好ましい。このような材料としては延伸型位相差板の場合は特開２００７－２３２８７３号公報等、液晶塗布型位相差板の場合には特開２０１０－３０９７９号公報記載されているものを用いることも好ましい。

また、他の方法としてはλ／２位相差板と組合せることで広帯域λ／４位相差板を得る技術も知られている（特開平１０－９０５２１号公報）。λ／２位相差板もλ／４位相差板と同様の材料方法で製造される。延伸型位相差板と液晶塗布型位相差板との組合せは任意であるが、どちらも液晶塗布型位相差板を用いることは厚さを薄くすることができるので好ましい。

前記円偏光板には斜め方向の視認性を高めるために、正のＣプレートを積

層する方法も知られている（特開２０１４－２２４８３７号公報）。正のＣプレートも液晶塗布型位相差板であっても延伸型位相差板であってもよい。厚さ方向の位相差は－２００～－２０ｎｍ好ましくは－１４０～－４０ｎｍである。

[0191] ［タッチセンサ］

タッチセンサは入力手段として用いられる。タッチセンサとしては、抵抗膜方式、表面弾性波方式、赤外線方式、電磁誘導方式、静電容量方式等様々な様式が提案されており、いずれの方式でも構わない。中でも静電容量方式が好ましい。静電容量方式タッチセンサは活性領域及び前記活性領域の外郭部に位置する非活性領域に区分される。活性領域は表示パネルで画面が表示される表示部に対応する領域であって、使用者のタッチが感知される領域であり、非活性領域は表示装置で画面が表示されない非表示部に対応する領域である。タッチセンサはフレキシブルな特性を有する基板と；前記基板の活性領域に形成された感知パターンと；前記基板の非活性領域に形成され、前記感知パターンとパッド部を介して外部の駆動回路と接続するための各センシングラインを含むことができる。フレキシブルな特性を有する基板としては、前記高分子フィルムと同様の材料が使用できる。タッチセンサの基板は、その靭性が２，０００ＭＰａ％以上であるものがタッチセンサのクラック抑制の面から好ましい。より好ましくは靭性が２，０００～３０，０００ＭＰａ％であってもよい。ここで、靭性は、高分子材料の引張実験を通じて得られる応力（ＭＰａ）－歪み（％）曲線（Stress-strain curve）で破壊点までの曲線の下部面積として定義される。

[0192] 前記感知パターンは、第１方向に形成された第１パターン及び第２方向に形成された第２パターンを備えることができる。第１パターンと第２パターンは互いに異なる方向に配置される。第１パターン及び第２パターンは、同一層に形成され、タッチされる地点を感知するためには、それぞれのパターンが電気的に接続されなければならない。第１パターンは各単位パターンが継ぎ手を介して互いに接続された形態であるが、第２パターンは各単位パタ

ーンがアイランド形態に互いに分離された構造になっているので、第２パターンを電気的に接続するためには別途のブリッジ電極が必要である。感知パターンは周知の透明電極素材を適用することができる。例えば、インジウムスズ酸化物（ＩＴＯ）、インジウム亜鉛酸化物（ＩＺＯ）、亜鉛酸化物（ＺｎＯ）、インジウム亜鉛スズ酸化物（ＩＺＴＯ）、インジウムガリウム亜鉛酸化物（ＩＧＺＯ）、カドミウムスズ酸化物（ＣＴＯ）、ＰＥＤＯＴ（ｐｏｌｙ（３，４－ｅｔｈｙｌｅｎｅｄｉｏｘｙｔｈｉｏｐｈｅｎｅ））、炭素ナノチューブ（ＣＮＴ）、グラフェン、金属ワイヤなどを挙げることができ、これらは単独又は２種以上混合して使用することができる。好ましくはＩＴＯを使用することができる。金属ワイヤに使用される金属は特に限定されず、例えば、銀、金、アルミニウム、銅、鉄、ニッケル、チタン、セレニウム、クロムなどを挙げることができる。これらは単独又は２種以上混合して使用することができる。

[0193] ブリッジ電極は感知パターン上部に絶縁層を介して前記絶縁層上部に形成することができ、基板上にブリッジ電極が形成されており、その上に絶縁層及び感知パターンを形成することができる。前記ブリッジ電極は感知パターンと同じ素材で形成することもでき、モリブデン、銀、アルミニウム、銅、パラジウム、金、白金、亜鉛、スズ、チタン又はこれらのうちの２種以上の合金などの金属で形成することもできる。第１パターンと第２パターンは電気的に絶縁されなければならないので、感知パターンとブリッジ電極の間には絶縁層が形成される。絶縁層は第１パターンの継ぎ手とブリッジ電極の間にのみ形成することもでき、感知パターンを覆う層の構造に形成することもできる。後者の場合は、ブリッジ電極は絶縁層に形成されたコンタクトホールを介して第２パターンを接続することができる。前記タッチセンサはパターンが形成されたパターン領域と 、パターンが形成されていない非パターン領域間の透過率の差、具体的には、これらの領域における屈折率の差によって誘発される光透過率の差を適切に補償するための手段として基板と電極の間に光学調節層をさらに含むことができ、前記光学調節層は無機絶縁物質又

は有機絶縁物質を含むことができる。光学調節層は光硬化性有機バインダー及び溶剤を含む光硬化組成物を基板上にコーティングして形成することができる。前記光硬化組成物は無機粒子をさらに含むことができる。前記無機粒子によって光学調節層の屈折率が上昇することができる。

前記光硬化性有機バインダーは、例えば、アクリレート系単量体、スチレン系単量体、カルボン酸系単量体などの各単量体の共重合体を含むことができる。前記光硬化性有機バインダーは、例えば、エポキシ基含有繰り返し単位、アクリレート繰り返し単位、カルボン酸繰り返し単位などの互いに異なる各繰り返し単位を含む共重合体であってもよい。

前記無機粒子は、例えば、ジルコニア粒子、チタニア粒子、アルミナ粒子などを含むことができる。前記光硬化組成物は、光重合開始剤、重合性モノマー、硬化補助剤などの各添加剤をさらに含むこともできる。

[0194] ［接着層］

前記フレキシブル表示装置用積層体を形成する、ウインドウフィルム、偏光板、やタッチセンサ等の各層並びに各層を構成する直線偏光板やλ／４位相差板等のフィルム部材は接着剤によって接着することができる。接着剤としては、水系接着剤、有機溶剤系接着剤、無溶剤系接着剤、固体接着剤、溶剤揮散型接着剤、湿気硬化型接着剤、加熱硬化型接着剤、嫌気硬化型接着剤、活性エネルギー線硬化型接着剤、硬化剤混合型接着剤、熱溶融型接着剤、感圧型接着剤、感圧性粘着剤、再湿型接着剤等汎用に使用されているものが使用できる。中でも水系溶剤揮散型接着剤、活性エネルギー線硬化型接着剤、粘着剤がよく用いられる。接着層の厚さは、求められる接着力等に応じて適宜調節することができ、例えば、０．０１～５００μｍ、好ましくは０．１～３００μｍであり、接着層は前記フレキシブル表示装置用積層体には複数存在してよいが、それぞれの厚さ及び用いられる接着剤の種類は同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0195] 前記水系水系溶剤揮散型接着剤としてはポリビニルアルコール系ポリマー、でんぷん等の水溶性ポリマー、エチレン－酢酸ビニル系エマルジョン、ス

チレン－ブタジエン系エマルジョン等水分散状態のポリマーを主剤ポリマーとして使用することができる。水、前記主剤ポリマーに加えて、架橋剤、シラン系化合物、イオン性化合物、架橋触媒、酸化防止剤、染料、顔料、無機フィラー、有機溶剤等を配合してもよい。前記水系溶剤揮散型接着剤によって接着する場合、前記水系水系溶剤揮散型接着剤を被接着層間に注入して被着層を貼合した後、乾燥させることで接着性を付与することができる。前記水系水系溶剤揮散型接着剤を用いる場合の接着層の厚さは０．０１～１０μｍ、好ましくは０．１～１μｍであってもよい。前期水系溶剤揮散型接着剤を複数層の形成に用いる場合、それぞれの層の厚さ及び前記接着剤の種類は同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0196] 前記活性エネルギー線硬化型接着剤は、活性エネルギー線を照射して接着剤層を形成する反応性材料を含む活性エネルギー線硬化組成物の硬化により形成することができる。前記活性エネルギー線硬化組成物は、ハードコート組成物と同様の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ことができる。前記ラジカル重合性化合物とは、ハードコート組成物と同様であり、ハードコート組成物と同様の種類のものが使用できる。接着層に用いられるラジカル重合性化合物としてはアクリロイル基を有する化合物が好ましい。接着剤組成物としての粘度を下げるために単官能の化合物を含むことも好ましい。

[0197] 前記カチオン重合性化合物は、ハードコート組成物と同様であり、ハードコート組成物と同様の種類のものが使用できる。活性エネルギー線硬化組成物に用いられるカチオン重合性化合物としては、エポキシ化合物が好ましい。接着剤組成物としての粘度を下げるために単官能の化合物を反応性希釈剤として含むことも好ましい。

活性エネルギー線組成物には重合開始剤をさらに含むことができる。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であり、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、活性エネルギー線照射及び加熱の少なくとも一種により分解

されて、ラジカル又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。ハードコート組成物の記載の中で活性エネルギー線照射によりラジカル重合又はカチオン重合の内の少なくともいずれか開始することができる開始剤を使用することができる。

[0198] 前記活性エネルギー線硬化組成物はさらに、イオン捕捉剤、酸化防止剤、連鎖移動剤、密着付与剤、熱可塑性樹脂、充填剤、流動粘度調整剤、可塑剤、消泡剤溶剤、添加剤、溶剤を含むことができる。前記活性エネルギー線硬化型接着剤によって接着する場合、前記活性エネルギー線硬化組成物を被接着層のいずれか又は両方に塗布後貼合し、いずれかの被着層又は両方の被着層を通して活性エネルギー線を照射して硬化させることで接着することができる。前記活性エネルギー線硬化型接着剤を用いる場合の接着層の厚さは０．０１～２０μｍ、好ましくは０．１～１０μｍであってもよい。前期活性エネルギー線硬化型接着剤を複数層の形成に用いる場合には、それぞれの層の厚さ及び用いられる接着剤の種類は同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0199] 前記粘着剤としては、主剤ポリマーに応じて、アクリル系粘着剤、ウレタン系粘着剤、ゴム系粘着剤、シリコーン系粘着剤等に分類され何れを使用することもできる。粘着剤には主剤ポリマーに加えて、架橋剤、シラン系化合物、イオン性化合物、架橋触媒、酸化防止剤、粘着付与剤、可塑剤、染料、顔料、無機フィラー等を配合してもよい。前記粘着剤を構成する各成分を溶剤に溶解・分散させて粘着剤組成物を得て、該粘着剤組成物を基材上に塗布した後に乾燥させることで、粘着剤層接着層が形成される。粘着層は直接形成されてもよいし、別途基材に形成したものを転写することもできる。接着前の粘着面をカバーするためには離型フィルムを使用することも好ましい。前記粘着剤を用いる場合の接着層の厚さは１～５００μｍ、好ましくは２～３００μｍであってもよい。前期粘着剤を複数層の形成に用いる場合、それぞれの層の厚さ及び用いられる粘着剤の種類は同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0200] ［遮光パターン］

前記遮光パターンは前期フレキシブル表示装置のベゼル又はハウジングの少なくとも一部として適用することができる。遮光パターンによって前記フレキシブル表示装置の辺縁部に配置される配線が隠されて視認されにくくすることで、画像の視認性が向上する。前記遮光パターンは単層又は複層の形態であってもよい。遮光パターンのカラーは特に制限されることはなく、黒色、白色、金属色などの多様なカラーを有することができる。遮光パターンはカラーを具現するための顔料と、アクリル系樹脂、エステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン、シリコーンなどの高分子で形成することができる。これらの単独又は２種類以上の混合物で使用することもできる。前記遮光パターンは、印刷、リソグラフィ、インクジェットなど各種の方法にて形成することができる。遮光パターンの厚さは、通常１～１００μｍ、好ましくは２～５０μｍである。また、光パターンの厚さ方向に傾斜等の形状を付与することも好ましい。

実施例

[0201] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。例中の「％」及び「部」は、特記ない限り、質量％及び質量部を意味する。まず測定方法について説明する。

[0202] ＜重量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）の測定＞

ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用いて測定を行った。測定試料の調製方法および測定条件は下記の通りである。

（１）試料調整方法

ポリイミド系樹脂を溶離液に完全に溶解させて０．１質量％溶液とした。その溶液をクロマトディスク（孔径０．４５μｍ）にてろ過し、試料溶液とした。

（２）測定条件

装置：ＨＬＣ－８０２０ＧＰＣ

カラム：ガードカラム＋ＴＳＫｇｅｌα－Ｍ（３００ｍｍ×７．８ｍｍ径）×２本＋α－２５００（３００ｍｍ×７．８ｍｍ径）×１本

溶離液：ＤＭＦ（３０ｍＭの臭化リチウムおよび１０ｍＭのリン酸添加）

流量：１．０ｍＬ／分

検出器：ＲＩ検出器

カラム温度：４０℃

注入量：１００μＬ

分子量標準：標準ポリスチレン

[0203] ＜ポリイミド系樹脂の粘度測定＞

（１）試料調整方法

Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（以下、ＤＭＡｃと称することがある）に１０質量％となるようにポリイミド系樹脂を溶解させ、測定サンプルとした。

（２）測定条件

装置名　　：ＬＶＤＶ－ＩＩ＋Ｐｒｏ（ブルックフィールド社製）

測定温度　　：２５℃

スピンドル　　：ＣＰＥ－５２

サンプル量　　：０．６ｍＬ

ローター回転速度　：３．０ｒｐｍ

[0204] ＜反応溶液の粘度測定＞

（１）測定サンプル

工程（ＩＩ）における反応溶液からサンプリングを行い、測定サンプルを以下の条件で測定した。

（２）測定条件

装置名　　：ＬＶＤＶ－ＩＩ＋Ｐｒｏ（ブルックフィールド社製）

測定温度　　：１０℃

スピンドル　　：ＣＰＥ－５２

サンプル量　　：０．６ｍＬ

ローター回転速度　：０．３ｒｐｍ

[0205] ＜耐屈曲性試験＞

実施例及び比較例で得られたポリイミド系樹脂フィルムを、ダンベルカッターを用いて１０ｍｍ×１００ｍｍの大きさにカットした。カットしたフィルムをＭＩＴ耐折疲労試験機（（株）東洋精機製作所製「ＭＩＴ－ＤＡ」形式：０５３０）本体にセットして、試験速度１７５ｃｐｍ、折り曲げ角度１３５°、加重７５０ｇ、折り曲げクランプのＲ　１．０ｍｍの条件で、裏表両方向への折り曲げ試験を実施し、各フィルムの耐屈曲回数（破断せずに折り曲げ可能な回数）を測定した。

耐屈曲回数１５万回以上の場合を良好として〇で表記し、１５万回未満の場合を不良として×で表記した。なお、良好（〇）は、裏表方向両方の屈曲回数が１５万回以上であるものを示し、不良（×）は、裏表方向のいずれか、又は、両方が屈曲回数１５万回未満であるものを示す。

[0206] ［実施例１：ポリイミド系樹脂の合成］

十分に乾燥させた撹拌機と温度計を備える反応容器に、窒素を導通させ、容器内を窒素で置換した。反応容器内を１０℃に冷却し、ＤＭＡｃ１，９０７．２部を容器に入れ、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（ＴＦＭＢ）１１１．９３部と４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸二無水物（６ＦＤＡ）４６．８２部を加え、３時間撹拌した。

次いで、４，４’－オキシビス（ベンゾイルクロリド）（ＯＢＢＣ）１０．３７部とテレフタロイルクロリド（ＴＰＣ）３８．５４部を加え、撹拌した。生成した反応液にＤＭＡｃを１，９０７．２部、ＴＰＣ４．２８部を加え、更に１０℃で１時間攪拌した（工程（ｉ））。

この反応溶液をサンプリングし、１０℃における粘度を測定した。また、溶液中にはＴＰＣ及びＯＢＢＣに由来する塩酸が存在しており、その量は１

７．９４部である。

次に溶液の温度を５０℃に設定した。溶液を２０分～１時間ごとにサンプリングを行い、粘度を測定した。粘度変化、及び単位時間あたりの粘度変化（ｄｖ／ｄｔ）を表１に示す。なお、ポリイミド系樹脂の構成成分であるＴＰＣを入れ終わった時点を時間の起点（０分）として、表１中の時間を示した。次いで、分解反応を停止するために、ジイソプロピルエチルアミン３１．８０部を添加し、溶液の温度を１０℃に設定した（工程（ＩＩ））。

次に無水酢酸７５．３２部を加え、１０℃に保ったまま３０分間撹拌した後、４－ピコリン２２．９０部を加え、反応容器を７５℃に昇温し、さらに３時間撹拌し、反応液を得た。得られた反応液を冷却し、４０℃以下に下がったところで、メタノール１，１４７．１部を加えた。

撹拌機と温度計を備える反応容器に、窒素を導通させ、容器内を窒素で置換した。２０℃で攪拌しながら反応容器内に上記反応液を入れた。次いで、メタノールを４，５７５．１部滴下し、次いでイオン交換水を２，８６１．７部滴下し、白色固体を析出させた。析出した白色固体を遠心ろ過により捕集し、メタノールで洗浄することにより、ポリイミド系樹脂を含むウェットケーキを得た。得られたウェットケーキを減圧下、７８℃で乾燥させることにより、粉体状のポリイミド系樹脂を得た（工程（ＩＩＩ））。また、表１に示されるように、工程（ＩＩ）は、ｄｖ／ｄｔ＜０を満たす部分を含む。

[0207] ［実施例２］

十分に乾燥させた撹拌機と温度計を備える反応容器に、窒素を導通させ、容器内を窒素で置換した。反応容器内を１０℃に冷却し、ＤＭＡｃ１，９０７．２部を容器に入れ、ＴＦＭＢ１１１．６０部と６ＦＤＡ４６．８２部を加え、３時間撹拌した。

次いで、ＯＢＢＣ１０．３７部とＴＰＣ３８．５４部を加え、撹拌した。生成した反応液にＤＭＡｃを１，９０７．２部、ＴＰＣ４．２８部を加え、１０℃で１時間攪拌した。さらにＴＦＭＢ０．２２４部加え、１０℃で１時間攪拌した（工程（Ｉ））。

この反応溶液をサンプリングし、粘度を測定した。また、溶液中にはＴＰＣ及びＯＢＢＣに由来する塩酸が存在しており、その量は１７．９４部である。

次に溶液の温度を４０℃に設定した。溶液を３０分又は１時間ごとにサンプリングを行い、粘度を測定した。粘度変化、及び単位時間あたりの粘度変化（ｄｖ／ｄｔ）を表２に示す。なお、ポリイミド系樹脂の構成成分であるＴＦＭＢを入れ終わった時点を時間の起点（０分）として、表２中の時間を示した。次いで、分解反応を停止するために、ジイソプロピルエチルアミン３１．８０部を添加し、溶液の温度を１０℃に設定した（工程（ＩＩ））。

次に無水酢酸７５．３２部を加え、１０℃に保ったまま３０分間撹拌した後、４－ピコリン２２．９０部を加え、反応容器を７５℃に昇温し、さらに３時間撹拌し、反応液を得た。反応液を冷却し、４０℃以下に下がったところで、メタノール１，１４７．１部を加えた。

撹拌機と温度計を備える反応容器に、窒素を導通させ、容器内を窒素で置換した。２０℃で攪拌しながら反応容器内に上記反応液を入れた。次いで、メタノールを４，５７５．１部滴下し、次いでイオン交換水を２，８６１．７部滴下し、白色固体を析出させた。析出した白色固体を遠心ろ過により捕集し、メタノールで洗浄することにより、ポリイミド系樹脂を含むウェットケーキを得た。得られたウェットケーキを減圧下、７８℃で乾燥させることにより、粉体状のポリイミド系樹脂を得た（工程（ＩＩＩ））。また、表２に示されるように、工程（ＩＩ）は、ｄｖ／ｄｔ＜０を満たす部分を含む。

[0208] ［比較例１］

十分に乾燥させた撹拌機と温度計を備える反応容器に、窒素を導通させ、容器内を窒素で置換した。反応容器内を１０℃に冷却し、ＤＭＡｃ１，９０７．２部を容器に入れ、ＴＦＭＢ１１１．３７部と６ＦＤＡ４６．８２部を加え、３時間撹拌した。

次いで、ＯＢＢＣ１０．３７部とＴＰＣ３８．５４部を加え、撹拌した。生成した反応液にＤＭＡｃを１，９０７．２部、ＴＰＣ４．２８部を加え、

更に１０℃で１時間攪拌した。この溶液をサンプリングし、粘度を測定した。また、溶液中にはＴＰＣ及びＯＢＢＣに由来する塩酸が存在している。

次いで、ジイソプロピルエチルアミン３１．８０部、及び無水酢酸７５．３２部を加え、１０℃に保ったまま３０分間撹拌した後、４－ピコリン２２．９０部を加え、反応容器を７５℃に昇温し、さらに３時間撹拌し、反応液を得た。得られた反応液を冷却し、４０℃以下に下がったところで、メタノール１１４７．１部を加えた。

撹拌機と温度計を備える反応容器に、窒素を導通させ、容器内を窒素で置換した。２０℃で攪拌しながら反応容器内に上記反応液を入れた。次いで、メタノールを４，５７５．１部滴下し、次いでイオン交換水を２，８６１．７部滴下し、白色固体を析出させた。析出した白色固体を遠心ろ過により捕集し、メタノールで洗浄することにより、ポリイミド系樹脂を含むウェットケーキを得た。得られたウェットケーキを減圧下、７８℃で乾燥させることにより、粉体状のポリイミド系樹脂を得た。

[0209] [表1]

時間（分）	粘度（mPa・s）	ｄｖ／ｄｔ（mPa・s／分）
６０	１４３２２	－
１０６	昇温開始	
１３６	１４７２５	５．３
１６６	１３６５０	－３５．８
１９６	１３６５６	０．２
２２６	１３５４７	－３．６
２８６	１３１７５	－６．２
３４６	１１４８６	－２８．１
４０６	９８４３	－２７．４
４６６	８２５６	－２６．４
５２６	６４４８	－３０．１
５５６	５７２０	－２４．３
５８６	４８６７	－２８．４
６０８	４４１２	－２０．７

[0210]

[表2]

時間（分）	粘度（mPa・s）	ｄｖ／ｄｔ（mPa・s／分）
６０	５４７２	－
１６３	昇温開始	
１６３	５９９９	５．１２
２２１	６２６２	４．５３
２５３	６２１６	－１．４４
２８３	６０４５	－５．７０
３１３	５９６８	－２．５７
３４３	５８１３	－５．１７
３７３	５７５１	－２．０７
４０３	５６２７	－４．１３
４３３	５５９６	－１．０３
４６３	５１７８	－１３．９３
４９３	５１００	－２．６０
５２３	４９９１	－３．６３

[0211] ［フィルムの作製］

実施例１～６及び比較例１、２で作製したポリイミド系樹脂をＤＭＡｃに溶解してポリイミド系樹脂の濃度が１０質量％であるポリイミド系樹脂ワニスを得た。得られたポリイミド系樹脂ワニスをポリエステル基材（東洋紡（株）製、商品名「Ａ４１００」）の平滑面上に自立膜の厚さが５５μｍとなるようにアプリケーターを用いて塗布し、５０℃で３０分間、次いで１４０℃で１５分間乾燥後、得られた塗膜をポリエステル基材から剥離して、自立膜を得た。自立膜を金枠に固定し、さらに大気下、２００℃で４０分間乾燥し、厚さ５０μｍのポリイミド系樹脂フィルムを得た。得られたポリイミド系樹脂フィルムの耐屈曲性試験を行った。

[0212] 実施例１、２及び比較例１で得られたポリイミド系樹脂について、重量平均分子量（Ｍｗ）、数平均分子量（Ｍｎ）、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）、粘度、並びに、表１及び表２から算出されたV_{fin}/V_{int}の値、耐屈曲性試験の評価結果を表３に示す。

[0213]

[表3]

	Mw	Mn	Mw/Mn	粘度(25℃)(mPa・s)	V_{fin}/V_{ini}	耐屈曲性試験の評価
実施例1	387,000	137,000	2.82	20,427	0.31	○
実施例2	467,000	172,000	2.71	27,252	0.91	○
比較例1	396,000	115,000	3.22	37,571	—	×

[0214] 表1に示されるように、実施例1及び2で得られたポリイミド系樹脂から作製したフィルムは耐屈曲性試験における結果が良好であり、耐屈曲性に優れていることを確認された。これに対して、比較例1で得られたポリイミド系樹脂から作製したフィルムは耐屈曲性試験における結果が不良であり、耐屈曲性に劣ることがわかった。

請求の範囲

[請求項1] 重量平均分子量は１５０，０００以上であり、重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）との比である分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は３．０以下である、ポリイミド系樹脂。

[請求項2] Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドに濃度１０質量％で溶解させたときの２５℃における粘度は、１，５００ｍＰａ・ｓ以上である、請求項１に記載のポリイミド系樹脂。

[請求項3] ポリアミドイミド樹脂である、請求項１又は２に記載のポリイミド系樹脂。

[請求項4] 重量平均分子量は３００，０００以上である、請求項１～３のいずれかに記載のポリイミド系樹脂。

[請求項5] 請求項１～４のいずれかに記載のポリイミド系樹脂を含むフィルム。

[請求項6] ジアミン化合物と３つ以上のカルボニル基を有するカルボン酸化合物とを反応させるステップ（Ａ）を含む中間体（Ｋ）を得る工程（Ｉ）、及び

中間体（Ｋ）を分解させる工程（ＩＩ）を含み、

工程（ＩＩ）は、式（１）

$dv/dt < 0$ （１）

［式（１）中、ｄｖ／ｄｔは、Ｘ軸に時間（ｔ）、Ｙ軸に反応系の粘度（ｖ）をプロットしたときの単位時間（分）あたりの粘度変化（ｍＰａ・ｓ／分）を示し、単位時間は少なくとも５分を示す］

を満たす部分を含む、ポリイミド系樹脂の製造方法。

[請求項7] 工程（ＩＩ）は、式（２）

$0.98 \geqq V_{fin}/V_{int} \geqq 0.10$ （２）

［式（２）中、V_{int}は、反応系にポリイミド系樹脂の製造に用いる全ての原料を入れ終わった時点から１時間後の粘度を示し、V_{fin}は工程（ＩＩ）における分解反応を停止するための処理を行った時点の

粘度を示す］

を満たす、請求項６に記載の製造方法。

［請求項8］　工程（ｉ）は、ステップ（Ａ）の後、さらにジカルボン酸化合物を反応させるステップ（Ｂ）を含む、請求項６又は７に記載の製造方法。

［請求項9］　工程（ｉｉ）を無機酸の存在下で行う、請求項６～８のいずれかに記載の製造方法。

［請求項10］　工程（ｉｉ）は、塩基を添加するステップを含む、請求項６～９のいずれかに記載の製造方法。

［請求項11］　工程（ｉｉ）は、反応系の温度を２０℃以下に調整するステップを含む、請求項６～１０のいずれかに記載の製造方法。

［請求項12］　ポリイミド系樹脂の重量平均分子量は３００，０００以上である、請求項６～１１のいずれかに記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/050060

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G 73/10(2006.01)i
FI: C08G73/10
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G73/10

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 11-228694 A (KANEGAFUCHI CHEM IND CO., LTD.) 24.08.1999 (1999-08-24) claims, examples	1-2, 4-5 3, 6-12
X A	JP 7-70277 A (TOYOBO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 14.03.1995 (1995-03-14) claims, examples	1-5 6-12
X A	JP 7-70276 A (TOYOBO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 14.03.1995 (1995-03-14) claims, paragraph [0017], examples	1-5 6-12
X Y A	JP 8-59832 A (HITACHI, LTD.) 05.03.1996 (1996-03-05) claims, examples	6-7, 9-12 10 1-5, 8

☒ 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	Date of mailing of the international search report
10 March 2020 (10.03.2020)	24 March 2020 (24.03.2020)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/050060

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 57-212230 A (HITACHI, LTD.) 27.12.1982 (1982-12-27) claims, page 2, lower right column, line 1 to page 3, upper right column, line 12, examples	6-7, 9-12 10 1-5, 8
X Y A	JP 47-14714 B1 (STANDARD OIL COMPANY) 02.05.1972 (1972-05-02) claims, column 6, lines 6-19, examples	6-7, 9, 11-12 10 1-5, 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2019/050060

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 11-228694 A	24 Aug. 1999	(Family: none)	
JP 7-70277 A	14 Mar. 1995	(Family: none)	
JP 7-70276 A	14 Mar. 1995	(Family: none)	
JP 8-59832 A	05 Mar. 1996	(Family: none)	
JP 57-212230 A	27 Dec. 1982	(Family: none)	
JP 47-14714 B1	02 May 1972	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2019/050060

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 73/10(2006.01)i
FI: C08G73/10

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））

C08G73/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 11-228694 A (鐘淵化学工業株式会社) 24.08.1999 (1999-08-24) 特許請求の範囲、実施例	1-2, 4-5
A		3, 6-12
X	JP 7-70277 A (東洋紡績株式会社) 14.03.1995 (1995-03-14) 特許請求の範囲、実施例	1-5
A		6-12
X	JP 7-70276 A (東洋紡績株式会社) 14.03.1995 (1995-03-14) 特許請求の範囲、段落［００１７］、実施例	1-5
A		6-12
X	JP 8-59832 A (株式会社日立製作所) 05.03.1996 (1996-03-05) 特許請求の範囲、実施例	6-7, 9-12
Y		10
A		1-5, 8

☑ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
10.03.2020	24.03.2020

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

権限のある職員（特許庁審査官）
中根　知大 4J 4047
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 57-212230 A (株式会社日立製作所) 27.12.1982 (1982-12-27) 特許請求の範囲、第２頁右下欄第１行－第３頁右上欄第１２行、実施例	6-7, 9-12
Y		10
A		1-5, 8
X	JP 47-14714 B1 (スタンダード・オイル・カンパニー) 02.05.1972 (1972-05-02) 特許請求の範囲、第６欄第６－１９行、例	6-7, 9, 11-12
Y		10
A		1-5, 8

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2019/050060

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 11-228694 A	24.08.1999	（ファミリーなし）	
JP 7-70277 A	14.03.1995	（ファミリーなし）	
JP 7-70276 A	14.03.1995	（ファミリーなし）	
JP 8-59832 A	05.03.1996	（ファミリーなし）	
JP 57-212230 A	27.12.1982	（ファミリーなし）	
JP 47-14714 B1	02.05.1972	（ファミリーなし）	