(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
2005 年12 月15 日 (15.12.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/118686 A1

(51) 国際特許分類[7]: C08J 5/18, C08G 73/10, G02B 5/30 // C08L 79:08

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/009318

(22) 国際出願日: 2005 年5 月23 日 (23.05.2005)

(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2004-163897 2004 年6 月1 日 (01.06.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目２番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松谷 晃男 (MATSUTANI, Teruo) [JP/JP]; 〒5200103 滋賀県大津市木の岡町２４－８－１０４ Shiga (JP). 中村 正明 (NAKAMURA, Masaaki) [JP/JP]; 〒6511413 兵庫県西宮市北六甲台５－２０－１１ Hyogo (JP).

(74) 共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目２番４号 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** SOLUBLE POLYIMIDE AND OPTICAL COMPENSATION MEMBERS MADE BY USING THE SAME

(54) 発明の名称: 可溶性ポリイミド及びこれを使用した光学補償部材

(57) **Abstract:** A soluble polyimide which can give a polyimide layer having a high birefringence and high transparency by casting a solution of the polyimide in an organic solvent and drying the resulting casting; and polyimide solutions, coating fluids, laminates, and optical compensation members, made by using the same. More specifically, a polyimide which can be dissolved in an organic solvent in a concentration of 5 % or above in terms of solid matter and which can give a polyimide layer whose in-plane and thicknesswise birefringence values are 0.04 to 0.15 by casting a solution of the polyimide in an organic solvent and drying the resulting casting.

(57) 要約: 有機溶媒に溶解させたポリイミド溶液をキャスト後、乾燥して得られたポリイミド層の複屈折が高く、かつ透明性が高い可溶性ポリイミド、及びこれを使用したポリイミド溶液、塗工液、積層部材、光学補償部材を提供する。有機溶媒に固形成分５％以上可溶であり、該溶媒に溶解させたポリイミド溶液をキャスト後、乾燥して得られたポリイミド層の面内と厚み方向の複屈折が０．０４以上０．１５以下である可溶性ポリイミドにより達成される。

WO 2005/118686 A1

明 細 書

可溶性ポリイミド及びこれを使用した光学補償部材

技術分野

[0001] 本発明は、有機溶媒に溶解させたポリイミド溶液をキャスト後、乾燥して得られたポリイミド層の複屈折が高く、かつ透明性が高い可溶性ポリイミド、及びこれを使用したポリイミド溶液、塗工液、積層部材、光学補償部材に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示装置には、光学補償を目的とした位相差板が使用されるのが一般的である。従来位相差板としては、延伸処理した高分子フィルムを用いることが多かったが、特許文献1に示すように、面内最大屈折率(n_x)と厚み方向屈折率(n_z)の差を大きくすれば、厚み方向の位相差値 R_{th} ($=(n_x-n_z)d$)をフィルム厚(d)が薄くても発現することができ、位相差フィルムが薄型化できることが提案されている。

[0003] 例えば、特許文献2には、ポリイミドのコーティング用として、PMMA(ポリメチルメタクリレート)等の支持体にメチルエチルケトン(MEK)に適当に溶解するポリイミド樹脂が挙げられている。しかし、実際は、複屈折が0.04未満と小さいものであった。

[0004] また、特許文献3には0.001～0.2の複屈折を有するポリイミド樹脂が挙げられているが、0.04以上の複屈折を有するポリイミド樹脂は着色があるか、または溶解する有機溶媒が限定されるかで、PMMA等の支持体にコーティング可能な可溶性ポリイミドとして適さない。

[0005] このように、ポリイミドの有機溶媒への溶解性が高く、ポリイミド溶液を高分子支持体にキャスト後、乾燥して得られたポリイミド層に高複屈折性と低着色性を付与できるポリイミド樹脂は見出されていなかった。

特許文献1:特開2003－344856

特許文献2:特表2000－511296

特許文献3:特表平8－511812号

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記課題を解決し、有機溶媒に溶解させたポリイミド溶液をキャスト後、乾燥して得られたポリイミド層の複屈折が高く、かつ透明性が高い可溶性ポリイミド、及びこれを使用したポリイミド溶液、塗工液、積層部材、光学補償部材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

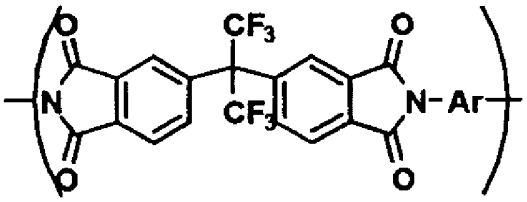
[0007] そこで、本発明者らは鋭意検討した結果、有機溶媒に固形成分5%以上可溶であり、該溶媒に溶解させたポリイミド溶液をキャスト後、乾燥して得られたポリイミド層の面内と厚み方向の複屈折が0．04以上、0．15以下である可溶性ポリイミドを提供するものである。

[0008] すなわち、本発明は以下によって、上記課題を解決できる。

[0009] 1)有機溶媒に固形成分5%以上可溶であり、該溶媒に溶解させたポリイミド溶液をキャスト後、乾燥して得られたポリイミド層の面内と厚み方向の複屈折が0．04以上、0．15以下である可溶性ポリイミド。

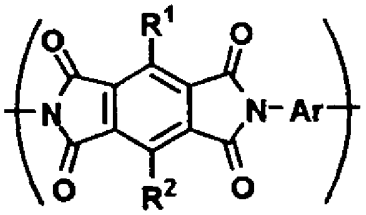
[0010] 2)下記一般式(1)及び一般式(2)の構造を含有し、更にそれぞれの含有量をx_1、y_1として表した時に、$x_1:y_1$＝80:20～45:55であることを特徴とする1)記載の可溶性ポリイミド。

[0011] [化1]



（1）

[0012] [化2]



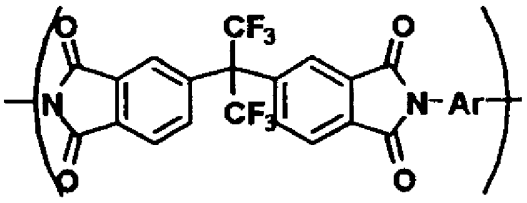
（2）

[0013] (R^1＝H、F、CF_3、R^2＝H、F、CF_3でありR^1とR^2は同一であっても、異なっ ても良い

。Arは芳香族含有基である。）

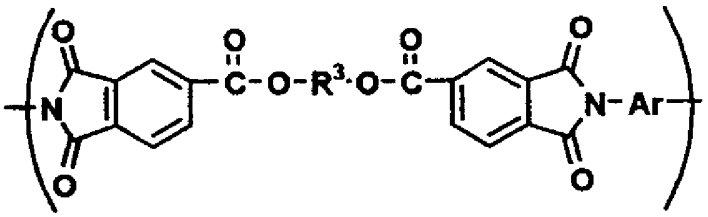
3）下記一般式（3）及び一般式（4）の構造を含有し、更にそれぞれの含有量をx_2、y_2として表した時に、$x_2:y_2$＝95：5～60：40であることを特徴とする1）記載の可溶性ポリイミド。

[0014] [化3]



（3）

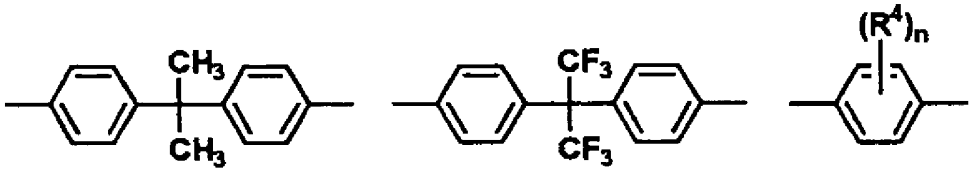
[0015] [化4]



（4）

[0016] （R^3＝

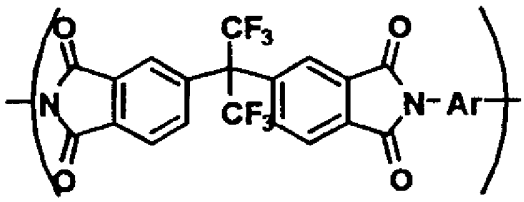
[0017] [化5]



[0018] R^4＝－Cl、－F、－CH_3、－$C(CH_3)_3$、－$CH(CH_3)_2$、n＝1～4、Arは芳香族含有基である。）

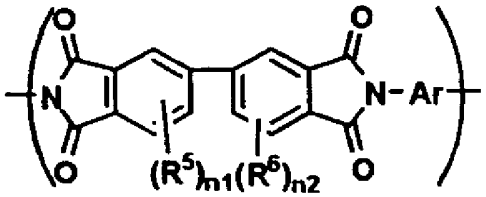
4）下記一般式（5）及び一般式（6）の構造を含有し、更にそれぞれの含有量をx_3、y_3として表した時に、$x_3:y_3$＝90：10～60：40であることを特徴とする1）記載の可溶性ポリイミド。

[0019] [化6]



（５）

[0020] [化7]

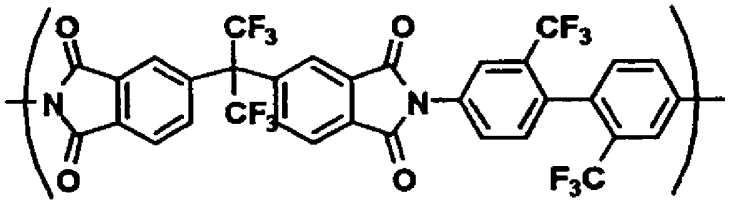


（６）

[0021] （R^5＝水素、ハロゲン元素、ハロゲン化アルキル基、芳香族基、R^6＝水素、ハロゲン元素、ハロゲン化アルキル基、芳香族基でありR_1とR_2は同一であっても、異なっても良い。n1＝1～3、n2＝1～3、Arは芳香族含有基である。）

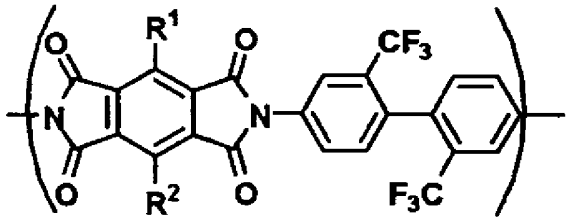
5）下記一般式（7）及び一般式（8）の構造を含有し、更にそれぞれの含有量をx_4、y_4として表した時に、x_4：y_4＝80：20～45：55であることを特徴とする1）又は2）記載の可溶性ポリイミド。

[0022] [化8]



（７）

[0023] [化9]

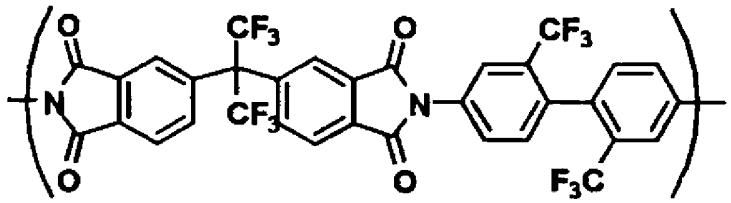


（８）

[0024] (R^1＝H、F、CF_3、R^2＝H、F、CF_3でありR_1とR_2は同一であっても、異なっても良い。)

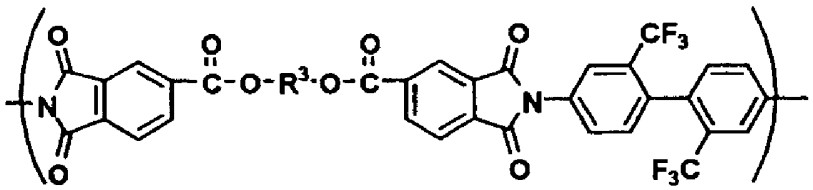
6)下記一般式(9)及び一般式(10)の構造を含有し、更にそれぞれの含有量をx_5、y_5として表した時に、x_5:y_5＝95:5～60:40であることを特徴とする1)又は3)記載の可溶性ポリイミド。

[0025] [化10]



（９）

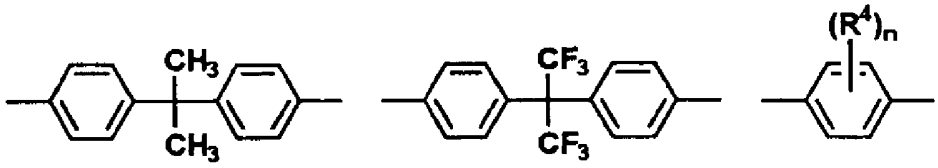
[0026] [化11]



（１０）

[0027] (R^3＝

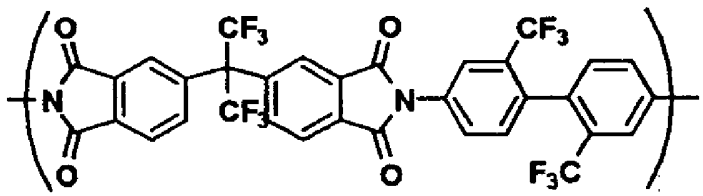
[0028] [化12]



[0029] R^4＝－Cl、－F、－CH_3、－$C(CH_3)_3$、－$CH(CH_3)_2$、n＝1～4である。）

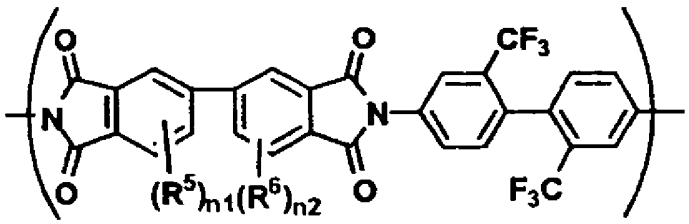
7）下記一般式（11）及び一般式（12）の構造を含有し、更にそれぞれの含有量をx_6、y_6として表した時に、$x_6:y_6$＝90：10～60：40であることを特徴とする1）又は4）記載の可溶性ポリイミド。

[0030] [化13]



（１１）

[0031] [化14]



（１２）

[0032] （R^5＝H、F、CF_3、R^6＝H、F、CF_3でありR^5とR^6は同一であっても、異なっても良い。n1＝1～3、n2＝1～3である。）

8）1）～7）のいずれか1項に記載の可溶性ポリイミドを溶解して得られたポリイミド溶液を、支持体上にキャスト後、乾燥させ、支持体上にポリイミド層を形成した積層部材、または、光学補償部材。

[0033] 9）ポリイミド層の厚さが1μm以上、40μm未満である8）記載の積層部材、または、光学補償部材。

[0034] 10）1）～7）のいずれか1項に記載の可溶性ポリイミドを溶解して得られるポリイミド

溶液、または、ポリイミド塗工液。

発明の効果

[0035] 本発明の可溶性ポリイミドは、有機溶媒に固形成分5％以上可溶であり、該有機溶媒に溶解させたポリイミド溶液をキャスト後、乾燥して得られたポリイミド層の複屈折が0．04以上、0．15以下である。例えば、光学補償を目的とした位相差用途において該可溶性ポリイミドを用いることで、位相差フィルムを薄くできる。

図面の簡単な説明

[0036] [図1]サンプル切り出し

[図2]複屈折測定方法

発明を実施するための最良の形態

[0037] 本発明に係るポリイミド樹脂の要旨とするところは、有機溶媒に固形成分5％以上可溶であり、該溶媒に溶解させたポリイミド溶液をキャスト後、乾燥して得られたポリイミド層の複屈折が0．04以上、0．15以下である可溶性ポリイミドである。該可溶性ポリイミドは光学補償部材として用いることもできる。例えば、支持体としてTAC（トリアセチルセルロース）等に可溶性ポリイミドをコーティングして光学補償部材として用いることができる。

[0038] ここで有機溶媒とは、高分子から成る支持体上にポリイミド溶液をキャストし、乾燥させるポリイミド層形成工程において、ポリイミドを溶解している有機溶媒である。有機溶媒はポリイミドを溶解させる溶媒であれば特に限定されないが、ポリイミド層形成工程において、高分子から成る支持体への影響（例えば、特性や均一性を損なう程度の溶解や膨潤）が少ないものを使用することが好ましい。例えば、NMP（N－メチルピロリドン）、DMF（N，N－ジメチルホルムアミオ）等のアミド系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン系溶媒、ジオキソラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒、MEK（メチルエチルケトン）、MIBK（メチルイソブチルケトン）、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒が用いることができる。またポリイミドを溶解する範囲であれば、ポリイミドを溶解させない非溶媒又は溶解させにくい貧溶媒を混合溶媒として適時使用しても良い。ポリイミドを溶解させている有機溶媒はクロロホルム、ジクロロメタン等

のハロゲン系溶媒、ジオキソラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒、MEK(メチルエチルケトン)、MIBK(メチルイソブチルケトン)、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒が、ポリイミド層形成工程において、高分子から成る支持体への影響がより少ない点でより好ましく、更にその程度がより優れるジオキソラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒、MEK(メチルエチルケトン)、MIBK(メチルイソブチルケトン)、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒がより好ましく、MEK(メチルエチルケトン)、MIBK(メチルイソブチルケトン)、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒がさらに好ましい。

[0039] 一方、支持体としては各種のものが使用可能であるが、軽量化等の観点から高分子からなる支持体、更には、光学用途で使用される有機高分子からなる支持体などが好適に使用できる。支持体を構成する具体的な材料としては、例えばPMMA、TAC(またはセルロースス類)、PET(ポリエチレンテレフタレート)、PC(ポリカーボネート)等が挙げられる。特にPMMA、TAC(またはセルロースス類)、PET、更にはTAC(またはセルロースス類)が好適に使用できる。尚、軽量化等の観点から、支持体はフィルム状であることが好ましい。

[0040] 支持体にキャスト後、乾燥させ、支持体上に形成されるポリイミド層の厚みは1μm以上、40μm未満であることが好ましく、1μm以上、20μm未満であることは光学補償部材を薄くできる点でさらに好ましい。

[0041] 尚、ここでポリイミド層は、有機溶媒に溶解させたポリイミド溶液をキャスト後、乾燥して得られた残溶媒量が、1%未満のポリイミド成形体であることが好ましい。

[0042] ポリイミド層の面内と厚み方向の複屈折は、面内屈折率と厚み方向屈折率の差であり、0.04以上、0.15以下が好ましい。さらに好ましくは0.05以上、0.15以下である。ポリイミド層の面内と厚み方向の複屈折が0.04未満であると、位相差フィルム用途で用いる場合、ポリイミド層の厚みを厚くする必要があり、使用用途によっては可溶性ポリイミドの着色が問題となることがある。面内と厚み方向の複屈折が0.15を超えると、均一に複屈折特性発現が求められる用途でポリイミド層の厚み制御が難しいことがある。尚、上記面内と厚み方向の複屈折は、特に厚みを規定した時の値ではないが、特に1μm以上、40μm未満の厚みで達成されていることが好ましく、より好ましくは1μm以上、30μm未満、更には5μm以上、25μm未満、特に20μmで達

成されていることが好ましい。

[0043] 本願発明の可溶性ポリイミドに好適に用いることのできる酸二無水物は、ジアミンの構造にも一部依存することがあるが、合成したポリイミドに有機溶媒への溶解性を付与でき、またポリイミド層に複屈折性と透明性を付与できるものが好ましい。但し、1種類の酸二無水物を用いて、前記の溶解性、複屈折性、透明性を全て付与することは難しいので、本願発明の可溶性ポリイミドとしては、有機溶媒への溶解性付与部位を有する酸二無水物と、ポリイミド層への複屈折付与部位を有する酸二無水物の両方を使用することが好ましい(但し、一分子中に上記各部位を導入し、一種類の酸二無水物で溶解性、複屈折性、透明性を付与する構造とすることも可能である。)。ただし、溶解性付与部位と複屈折付与部位は可溶性ポリイミドの溶解性と複屈性を発現するにあたり、大きく寄与している部位のことであり、相反する特性ではない。溶解性付与部位がポリイミドの複屈折に全く寄与していないのではなく、ポリイミドの溶解性寄与が大きいため、溶解性付与部位と考えているものである。複屈折付与部位に関しても同様であり、ポリイミドの溶解性よりも複屈折寄与が大きいため、複屈折付与部位と考えている。

[0044] ポリイミドに溶解性を付与する酸二無水物としては、例えば、ビス(2, 3－ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(2, 3－ジカルボキシフェニル)スルフィド二無水物、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)プロパン酸二無水物等が挙げられる。これらの酸二無水物は2種類以上用いることができる。特に、有機溶剤への溶解性を付与する面から考えて、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酸二無水物を選ぶことが好ましい。

[0045] また、ポリイミドに複屈折性を付与する酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、2, 5－ジフルオロピロメリット酸二無水物、2－フルオロピロメリット酸二無水物、2, 5－ビストリフルオロメチルピロメリット酸二無水物、2－トリフルオロメチルピロメリット酸二無水物、パラ－ターフェニル－3, 4, 3″, 4″－テトラカルボン酸二無水物、3, 3′, 4, 4′－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 4－ヒドロキノンジベンゾエ－ト－3. 3', 4, 4'－テトラカルボン酸二無水物、3, 3′, 4, 4′－ビ

フェニルテトラカルボン酸二無水物、2，2´－ビストリフルオロメチル－3，3′，4，4′－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2，2´－ジフルオロ－3，3′，4，4′－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2，2´－ジブロモ－3，3′，4，4′－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2，2´－ジフェニル－3，3′，4，4′－ビフェニル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、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、3，4，9，10－ペリレンテトラカルボン酸二無水物、3，3′－メタ－ターフェニル－3，3″，4，4″－テトラカルボン酸二無水物、2，2－ビス(4－トリメリット酸モノエステル酸フェニル)プロパン酸二無水物、2，2－ビス(4－トリメリット酸モノエステル酸フェニル)－1，1，1，3，3，3－ヘキサフルオロプロパン酸二無水物、p－ビフェニルビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、p－メチルフェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、p－クロロフェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、p－フルオロフェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、p－イソプロピルフェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、p－(t－ブチル)フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、p－(2，5－ジクロロフェニレン)ビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、p－(2，5－ジフルオロフェニレン)ビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、p－(2，5－ジメチルフェニレン)ビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、p－(2，3，5－トリクロロフェニレン)ビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、p－(2，3，5－トリフルオロフェニレン)ビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、p－(2，3－ジメチルフェニレン)ビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、4，4´－ビフェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、1，4－ナフタレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、2，6－ナフタレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)等が挙げられる。また、ポリイミド層に複屈折を付与する面から考えてピロメリット酸二無水物、3，3′，4，4′－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、p－ビフェニルビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)を選ぶことが好ましい。この中でも特に透明性の観点から、p－ビフェニルビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)が好ましい。

[0046] 本発明に用いることのできるジアミン類としては、使用する酸二無水物との兼ね合

いがあり、特に限定するものではないが、合成したポリイミドにより溶解性を付与できるもの、またはポリイミド層に複屈折、または透明性を付与できるものであることが好ましい。例えば、2, 2´－ビス(トリフルオロメチル)－4, 4´－ジアミノビフェニル、2, 2´－ビス(トリクロロメチル)－4, 4´－ジアミノビフェニル、2, 2´－ビス(トリブロモメチル)－4, 4´－ジアミノビフェニル、2, 2´－ジフルオロ－4, 4´－ジアミノビフェニル、2, 2´－ジブロモ－4, 4´－ジアミノビフェニル、2, 2´－ジクロロ－4, 4´－ジアミノビフェニル等が挙げられる。これらのジアミンは合成したポリイミドから成形したポリイミド層に複屈折を付与する面から考えて好ましい。特に、2, 2´－ビス(トリフルオロメチル)－4, 4´－ジアミノビフェニルを選ぶことが合成したポリイミドに溶解性を付与する面で好ましい。

[0047] 一般式(1)と一般式(2)の構成比は$x_1:y_1$＝80:20～45:55であることが好ましい。$x_1:y_1$＝80:20～55:45がさらに好ましく、$x_1:y_1$＝80:20～60:40が特に好ましい。構成比が$x_1:y_1$＝80:20よりもx_1が大きくy_1が小さい場合、複屈折が小さくなり、構成比が$x_1:y_1$＝45:55よりもx_1が小さくy_1が大きい場合、ポリイミドの有機溶媒への溶解性またはフィルム状に成形した場合の透明性が乏しくなる。

[0048] 一般式(3)と一般式(4)の構成比は$x_2:y_2$＝95:5～60:40であることが好ましい。$x_2:y_2$＝90:10～65:35がさらに好ましく、$x_2:y_2$＝80:20～65:35が特に好ましい。構成比が$x_2:y_2$＝95:5よりもx_2が大きくy_2が小さい場合、複屈折が小さくなり、構成比が$x_2:y_2$＝60:40よりもx_2が小さくy_2が大きい場合、ポリイミドの有機溶媒への溶解性またはフィルム状に成形した場合の透明性が乏しくなる。

[0049] 一般式(5)と一般式(6)の構成比は$x_3:y_3$＝90:10～60:40であることが好ましい。$x_2:y_2$＝90:10～65:35がさらに好ましく、$x_1:y_1$＝90:10～70:30が特に好ましい。構成比が$x_3:y_3$＝90:10よりもx_3が大きくy_3が小さい場合、複屈折が小さくなり、構成比が$x_3:y_3$＝60:40よりもx_3が小さくy_3が大きい場合、ポリイミドの有機溶媒への溶解性またはフィルム状に成形した場合の透明性が乏しくなる。

[0050] 一般式(7)と一般式(8)の構成比は$x_4:y_4$＝80:20～45:55であることが好ましい。$x_4:y_4$＝80:20～55:45がさらに好ましく、$x_4:y_4$＝80:20～60:40が特に好ましい。構成比が$x_4:y_4$＝80:20よりもx_4が大きくy_4が小さい場合、複屈折が小さくなり、構成

比が$x_4:y_4$＝45:55よりもx_4が小さくy_4が大きい場合、ポリイミドの有機溶媒への溶解性またはフィルム状に成形した場合の透明性が乏しくなる。

[0051] 一般式(9)と一般式(10)の構成比は$x_5:y_5$＝95:5～60:40であることが好ましい。$x_5:y_5$＝90:10～65:35がさらに好ましく、$x_5:y_5$＝80:20～65:35が特に好ましい。構成比が$x_5:y_5$＝95:5よりもx_5が大きくy_5が小さい場合、複屈折が小さくなり、構成比が$x_5:y_5$＝60:40よりもx_5が小さくy_5が大きい場合、ポリイミドの有機溶媒への溶解性またはフィルム状に成形した場合の透明性が乏しくなる。

[0052] 一般式(11)と一般式(12)の構成比は$x_6:y_6$＝90:10～60:40であることが好ましい。$x_6:y_6$＝90:10～65:35がさらに好ましく、$x_6:y_6$＝90:10～70:30が特に好ましい。構成比が$x_6:y_6$＝90:10よりもx_6が大きく
y_6が小さい場合、複屈折が小さくなり、構成比が$x_6:y_6$＝60:40よりもx_6が小さくy_6が大きい場合、ポリイミドの有機溶媒への溶解性またはフィルム状に成形した場合
の透明性が乏しくなる。

[0053] また、可溶性ポリイミドの重量平均分子量は、GPCのPEG(ポリエチレングリコール)換算で測定した値が30，000以上200，000以下であることが好ましい。重量平均分子量が30，000未満であれば、耐久性に問題が生じることがある。また、重量平均分子量が200，000以上であれば有機溶媒への溶解性が低下するため、可溶性ポリイミドを有機溶媒へ溶解させて使用する用途では用いることが難しいことがある。

[0054] さらに、可溶性ポリイミドのイミド化率は80%以上であることが好ましい。80%未満であれば、透明性と複屈折の面で好ましくない。好ましくは90%以上であり、より好ましくは95%以上であり、さらに好ましくは99%以上である。

[0055] 次にポリイミドの製造方法について説明する。ポリイミドの製造方法は、一般的には(1)ポリアミド酸の重合(2)ポリアミド酸のイミド化(3)ポリイミド樹脂の析出の三工程を含むので、それぞれについて一例を述べる(但しこれに限定するものではない。)。

[0056] (1)ポリアミド酸の重合

ポリアミド酸の製造方法は下記方法に特定されるものではなく、種々の方法を用いることが可能である。その一例を以下に示す。

[0057] ジアミンを溶解した反応溶媒中に、酸二無水物を分散し、攪拌することで完全に溶

解させ重合させる方法、酸二無水物を反応溶媒中に溶解及び／または分散させた後、ジアミンを用いて重合させる方法、酸二無水物とジアミンの混合物を反応溶媒中で反応させて重合する方法などがあるが、公知の重合方法を用いればよい。

[0058] 反応時間は、約1時間から5時間までで反応させることが好ましい。一方、ポリアミド酸溶液の粘度が、5Pa・s以上になるまで反応を行うことが好ましく、さらに好ましくは10Pa・s以上、最も好ましくは20Pa・s以上まで反応を行うことが好ましい。ポリアミド酸溶液の粘度が低すぎると、取扱い性が低下することがある。上記粘度は、23℃に保温された水浴中で23℃に保温し、B型粘度計で、ローターはNo．7を回転数は4rpmで測定することができる。

[0059] 反応装置には、反応温度を制御するための温度調製装置を備えていることが好ましく、反応溶液温度として60℃以下が好ましく、さらに、40℃以下であることが反応を制御する点で好ましい。

[0060] ポリアミド酸の重合に使用する溶媒は、使用する酸二無水物、ジアミン類を溶解することが可能なものが好ましく、更に生成されるポリアミド酸を溶解することが可能なものが好ましい。例えばテトラメチル尿素、N，N－ジメチルエチルウレアのようなウレア類、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、テトラメチルスルフォンのようなスルホキシドあるいはスルホン類、N，N－ジメチルアセトアミド（DMAc）、N，N－ジメチルホルムアミド（DMF）、N，N’－ジエチルアセトアミド、N－メチル－２－ピロリドン（NMP）、γ―ブチルラクトン、ヘキサメチルリン酸トリアミドのようなアミド類、またはホスホリルアミド類の非プロトン性溶媒、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化アルキル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、フェノール、クレゾールなどのフェノール類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、p－クレゾールメチルエーテルなどのエーテル類を挙げることができ、通常これらの溶媒を単独で用いるが、必要に応じて2種以上を適宜組合わせて用いても良い。これらのうちDMF、DMAc、NMPなどのアミド類が好ましく使用される。また、最終的に得られるポリイミドも十分溶解し得る有機溶媒が好ましい。

[0061] ポリアミド酸溶液中のポリアミド酸の重量％は、反応溶媒中にポリアミド酸が5～50wt％、好ましくは10～40wt％溶解されているのが取り扱い面から好ましい。

[0062] ポリアミド酸溶液の重合反応に用いられる酸二無水物類とジアミン類の使用モル比率は、次式で算出した場合に、0．9以上、1．5以下であることが好ましく、さらに好ましくは0．95以上、1．3以下であることが好ましく、特に好ましくは、0．98以上、1．2以下であることがポリアミック酸溶液から得られるポリイミド樹脂中の未反応の酸二無水物やジアミンを減少させる上で好ましい。

[0063] [数1]

$$\text{使用モル比率} = \frac{\text{全酸二無水物モル数}}{\text{全ジアミンモル数}}$$

[0064] (2)ポリアミド酸のイミド化

ポリアミド酸をイミド化する方法について記載する。ポリアミド酸をイミド化する方法として、公知の各種方法を使用することができる。例えば、熱的に脱水閉環する熱的イミド化法や、脱水剤を用いる化学的イミド化法が使用できる。

[0065] 熱的イミド化法は、イミド化反応時に生成する水と共沸するトルエン等の共沸溶媒をポリアミド酸溶液に添加後、加熱して行うことが一般的である。熱的イミド化法ではイミド化促進剤を併用することができる。

[0066] 一般的に化学的イミド化法は、熱的イミド化法よりもイミド化反応が進行しやすく、加熱時のポリアミド酸の分解を抑制し、イミド化できる点で好ましい。

[0067] 化学的イミド化法ではイミド化促進剤を用いることが、反応を短時間で終了させる点で好ましい。イミド化促進剤としては、各種三級アミンが使用可能であるが、特にピリジン、キノリン、イソキノリンなどの複素環式第3級アミン類などが高いイミド化率を有するポリイミドが得られる点で好ましい。

[0068] また、イミド化する際の温度は40℃～イミド化で使用する反応溶媒の沸点以下、更に好ましくは50℃～イミド化で使用する反応溶媒の沸点以下で、加熱時間は0．5～20時間であることが好ましい。温度が40℃を下回るとイミド化率が低くなることがあるので好ましくない。一方、150℃以下で加熱することが、ポリイミドの着色を防ぐためには好ましい。

[0069] 化学的イミド化法で用いる脱水剤としては、無水酢酸などの脂肪族酸無水物や芳

香族酸無水物などが挙げられる。無水酢酸を用いることがポリイミド樹脂の析出工程に適しているという点から好ましい。

[0070] ポリアミド酸に対するイミド化促進剤の添加量は、ポリアミド酸のモル数を1とした時に、0．5～5、より好ましくは、1～5、さらに好ましくは2～4であるように用いることが好ましい。イミド化促進剤の量が上記の範囲より小さすぎるとイミド化が十分に進行しない場合がある。逆に大きすぎると、ポリイミド樹脂粉体の析出で用いる貧溶媒にもよるが、イミド化率を低下させる傾向にある。

[0071] ポリアミド酸に対する脱水剤の添加量は、ポリアミド酸のモル数を1とした時に、1．2～4．0となるよう用いることが好ましい。脱水剤の量が1．2未満だとイミド化が十分に進行しない場合があり、逆に4より大きいと分子量の低下や着色を引き起こすことがある。

[0072] (3)ポリイミド樹脂の析出

イミド樹脂の析出方法について記載する。上記(1)(2)のようにして得られたポリイミド樹脂を含む溶液から、ポリイミド樹脂を析出する方法としては、公知の各種方法が選択できるが、例えば、ポリイミド樹脂、脱水剤、イミド化促進剤などを含有するポリイミド樹脂の溶液をポリイミド樹脂の貧溶媒中に投入すること、もしくはポリイミド樹脂の溶液に貧溶媒を投入することでポリイミド樹脂を固形状態で得ることができる。ポリイミド樹脂の溶液に貧溶媒を投入する方法としては、液滴で投入する方法や糸状に投入する方法などがあるが、貧溶媒中にポリイミド樹脂が沈殿するのであれば、特に制限するものではない。析出時の形状は、糸状、粉末状、フレーク状等、種々の形態で析出させることができる。また、これらを必要により粉砕して使用することができる。

[0073] 本発明で用いられるポリイミド樹脂の貧溶媒は、特に限定されるものではないが、ポリイミド樹脂を溶解する溶媒として使用した反応溶媒と混和するものが好ましく例えば水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、トリエチレングリコール、2－ブチルアルコール、2－プロピルアルコール、2－ヘキシルアルコール、シクロペンチルアルコール、シクロヘキシルアルコール、フェノール、t－ブチルアルコールなどが挙げられる。上記アルコールの中でもイソプロピルアルコール、2－ブチルアルコール、2－ペンチルアルコール、フェノール、シクロペ

ンチルアルコール、シクロヘキシルアルコール、t－ブチルアルコール等の2級又は3級アルコールが、得られるポリイミド樹脂のイミド化率を高位に安定化させるという観点から好ましく、2－プロピルアルコールがさらに好ましい。貧溶媒量はポリイミド樹脂の溶液の2倍以上、さらに好ましくは3倍以上の量で抽出することが好ましい。

[0074] ポリイミド樹脂の溶液からポリイミド樹脂を析出させ分離するだけでは、乾燥後に所望の形状（有機溶媒に溶解しやすい形状）のポリイミド樹脂を得ることが難しいことがある。これはポリイミド樹脂に反応溶媒が多く含有されていることによるものであり、ポリイミド樹脂を前記貧溶媒で洗浄することで反応溶媒をほんど含有しない所望のポリイミド樹脂を得ることができる。

[0075] 本発明で凝固させた樹脂固形物の乾燥方法は、真空乾燥によってもよいし熱風乾燥によってもよい。ただし、光学用途に用いる場合、乾燥時の着色が問題となる場合があるので、150℃以下で行うことが望ましい。

[0076] 本発明の可溶性ポリイミドは、溶媒に溶解して得られるポリイミド溶液をポリイミド塗工液、更にはこれを利用して積層部材、光学補償部材等の形成に利用することが可能である。尚、積層部材、光学補償部材等としては、未延伸、または延伸を伴って形成したものであっても構わない。延伸を行う場合は、可溶性ポリイミドのTgが比較的高いことから、乾燥前、または乾燥途中に延伸を行うことが好ましい。

実施例

[0077] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0078] （実施例1）

本実施例では、反応容器としてガラス製セパラブルフラスコを備え、該セパラブルフラスコ内の攪拌装置として2枚のパドル翼を備え、冷却装置として20．9kJ／minの冷却能力を持つ装置を備えた反応装置を用いてポリアミック酸を製造した。重合反応中は、水分の混入を防ぐ為に、シリカゲル中を通過させて脱水を行った窒素ガスを0．05L／minで流して重合反応を行った。

[0079] 上記セパラブルフラスコに、重合用溶媒としてN，N－ジメチルフォルムアミド（DMF）223．5gを仕込み、これに、2，2´－ビス（トリフルオロメチル）－4，4´－ジアミノビ

フェニル(TFMB)40．0g(0．125モル)を溶解する。この溶液に、6FDA33．3(0．075モル)g、3，3´－4，4´－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)14．7g(0．050モル)(6FDA:BPDA＝6:4)を添加・攪拌して完全に溶解させた。完全に溶解した後、攪拌して重合粘度を80Pa・sまで上昇させた。ポリアミック酸溶液の粘度は、23℃に保温された水浴中で1時間保温し、その時の粘度をB型粘度計で、ローターはNo．7を回転数は4rpmで測定を行った。なお、この反応溶液における芳香族ジアミン化合物及び芳香族テトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して30重量%となっていた。

[0080] 上記溶液にDMFを加え固形分濃度を15重量%とし、イミド化触媒としてピリジンを30g(イミド化促進剤／ポリアミック酸中アミド基のモル比＝3)添加して、完全に分散させた。分散させた溶液中に無水酢酸を1分間に1gの速度で15．3g(脱水剤／ポリアミック酸中アミド基のモル比＝1．2)を添加してさらに30分間攪拌した。攪拌後に、内部温度を100℃に上昇させて5時間加熱攪拌を行った。

[0081] 200回転以上に撹拌翼で撹拌した5Lの2－プロピルアルコール浴中にポリイミド樹脂溶液を加えた後、約12時間撹拌を継続した。

[0082] その後、ポリイミドスラリーを取り出し、更に、5Lの2－プロピルアルコールを添加して完全に固形分を抽出した。そして固形分を真空乾燥装置で100℃に加熱乾燥して、ポリイミド樹脂として取り出した。

[0083] (評価方法)

(溶解性)

溶解性の試験では、DMF及びMIBKへ固形分が15%となるように溶液中に分散して、完全にポリイミド樹脂を溶液中に分散させた後、24時間23℃に保たれた恒温室内に置き、完全に溶解しているか確認した。完全に溶解したものには○、完全には溶解しなかったものには×とし、表1に記載する。尚、本発明の可溶性ポリイミドの可溶性は、前記特定の溶媒に対する可溶性に限定するものではない。但し、ポリイミドを溶解する溶媒としては、本発明の可溶性ポリイミドを溶解すると同時に、更に支持体上へのポリイミド層形成工程において、高分子から成る支持体への影響(例えば、特性や均一性を損なう程度の溶解や膨潤)が少ないものを使用することが好ましい。

[0084] （複屈折）

ポリイミド樹脂をMIBKまたはDMFに溶解してポリイミドが10重量%含有されているポリイミド溶液を作製した。キャストに用いるポリイミド溶液はMIBKに溶解したポリイミドはMIBK溶液を用い、DMFにしか溶解しなかったポリイミドはDMF溶液を用いた。ポリイミド樹脂溶液をバーコーターでガラス板上に均一な膜厚を持ったポリイミド樹脂溶液膜として塗布し、50℃に加熱した熱風オーブン中で10分間乾燥させた後、200℃に加熱した熱風オーブン中で60分間乾燥させた。その後、ガラスからフィルムを剥がし厚さ20μmのポリイミドフィルムを得た。該フィルムを用い、複屈折測定を実施した。以下に複屈折測定の方法を示す。

[0085] フィルムにおいて、面内で屈折率が最も大きい方向をX方向、X方向に対して垂直方向をY方向、厚み方向をZ方向とした。図1に示した様に、X方向、Y方向に対して平行に台形片を切り出し、台形片の高さ（以下、dと示す）が約200～300μmの複屈折測定用サンプルを得た。

[0086] 複屈折測定はナトリウムランプのD線（λ：589nm）を用いて行った。台形片の複屈折測定用サンプルを図2に示すように立て（台形片の下辺の長さ＞上辺の長さ）、該サンプルの下方より単色偏光をX方向とZ方向又はY方向とZ方向に対して垂直に照射する。単色偏光を測定用サンプルのZ方向の辺に対して45° の角度で入射させ、クロスニコル下にて測定用サンプル斜面を上方（図のA）から観察した。当該斜面に現れる干渉縞の数（m）を数えることで、測定用サンプルの高さ（d）を光路長とした場合の位相差から複屈折を算出することができる。この様にして、上記2つの複屈折測定サンプルの複屈折を算出した。ただし、該斜面に現れる干渉縞が厚み方向に対してほとんど平行に観察されない場合は、該サンプルの断面が斜めになっていることが大きな要因である。干渉縞が厚み方向に対してほとんど平行に観察されない場合は再度該サンプルを作成する必要がある。

[0087] 本発明における面内と厚み方向の複屈折（本発明では単に複屈折と呼ぶことがある）は以下の式により算出した。ただし、X方向、Y方向、Z方向の屈折率はn_x、n_y、n_zとする。また、X方向とZ方向の複屈折（$\triangle n_{xz}$）、測定用サンプルの高さ（d_x）、干渉縞の数（m_x）とし、Y方向とZ方向の複屈折（$\triangle n_{yz}$）測定用サンプルの高さ（d_y）、干渉縞

の数(m_y)とする。

複屈折＝($\triangle n_{xz} + \triangle n_{yz}$)／2

$\triangle n_{xz} = n_x - n_z = m_x \times \lambda / d_x$

$\triangle n_{yz} = n_y - n_z = m_y \times \lambda / d_y$

複屈折の値を表1に記載する。

[0088] (着色量N)

複屈折測定で用いたポリイミドフィルムを紫外可視吸光光度計(JASCO Ubset－30)で測定を行った。着色量Nは次式:

[0089] [数2]

$$\text{着色量N} = \frac{\text{ポリイミド樹脂フィルムの４００ｎｍでの吸光度}}{\text{ポリイミド樹脂フィルムの膜厚（}\mu\text{ｍ）}} \times 10^4$$

[0090] より算出される。評価結果を表1に記載する。

[0091] [表1]

	酸	ジアミン	溶解性		複屈折	着色量N
			DMF	MIBK		
実施例１	6FDA/BPDA=6/4	TFMB	○	×	０．０６６	１１０
実施例２	6FDA/PMDA=6/4	TFMB	○	○	０．０７２	１６９
実施例３	6FDA/PMDA=7/3	TFMB	○	○	０．０６５	１２４
実施例４	6FDA/PMDA=8/2	TFMB	○	○	０．０５１	１１５
実施例５	6FDA/TMHQ=6/4	TFMB	○	×	０．０６２	６７
実施例６	6FDA/ESDA=5/5	TFMB	○	×	０．０５０	７０
実施例７	6FDA/TMHQ=7/3	TFMB	○	○	０．０５８	６４
比較例１	6FDA	TFMB	○	○	０．０３６	３１

[0092] (実施例2)

酸二無水物として6FDA33．3(0．075モル)g、ピロメリット酸二無水物(PMDA)10．9(0．05モル)g(6FDA:PMDA＝6:4)を用いること以外は実施例1と同様にして製造した。

[0093] 実施例1と同様の方法でポリイミド樹脂の評価を行った。評価結果を表1に記載する。

[0094] （実施例3）

酸二無水物として6FDA38．6（0．087モル）g、ピロメリット酸二無水物（PMDA8．2（0．038モル）g（6FDA：PMDA＝7：3）を用いること以外は実施例1と同様にして製造した。

[0095] 実施例1と同様の方法でポリイミド樹脂の評価を行った。評価結果を表1に記載する。

[0096] （実施例4）

酸二無水物として6FDA44．4（0．100モル）g、ピロメリット酸二無水物（PMDA）5．5（0．025モル）g（6FDA：PMDA＝8：2）を用いること以外は実施例1と同様にして製造した。

[0097] 実施例1と同様の方法でポリイミド樹脂の評価を行った。評価結果を表1に記載する。

[0098] （実施例5）

酸二無水物として6FDA33．3（0．075モル）g、p－フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）（TMHQ）22．9（0．05モル）g（6FDA：TMHQ＝6：4）を用いること以外は実施例1と同様にして製造した。

[0099] 実施例1と同様の方法でポリイミド樹脂の評価を行った。評価結果を表1に記載する。

[0100] （実施例6）

酸二無水物として6FDA27．9（0．063モル）g、2，2－ビス（4－トリメリット酸モノエステルフェニル）プロパン酸二無水物（ESDA）36．0（0．063モル）g（6FDA：ESDA＝5：5）を用いること以外は実施例1と同様にして製造した。

[0101] 実施例1と同様の方法でポリイミド樹脂の評価を行った。評価結果を表1に記載する。

[0102] （実施例7）

酸二無水物として6FDA38．6（0．087モル）g、p－フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）（TMHQ）17．2（0．038モル）g（6FDA：TMHQ＝7：3）を用いること以外は実施例1と同様にして製造した。

[0103] 実施例1と同様の方法でポリイミド樹脂の評価を行った。評価結果を表1に記載する。

[0104] (比較例1)

酸二無水物として6FDA55．5(0．125モル)gを用いること以外は実施例1と同様にして製造した。

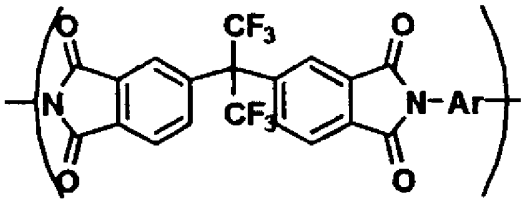
[0105] 実施例1と同様の方法でポリイミド樹脂の評価を行った。評価結果を表1に記載する。

請求の範囲

[1] 有機溶媒に固形成分5%以上可溶であり、該有機溶媒に溶解させたポリイミド溶液をキャスト後、乾燥して得られたポリイミド層の面内と厚み方向の複屈折が0．04以上、0．15以下である可溶性ポリイミド。

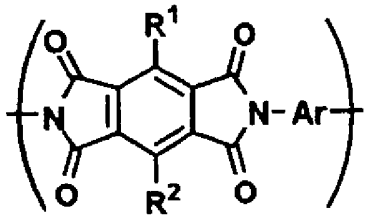
[2] 下記一般式(1)及び一般式(2)の構造を含有し、更にそれぞれの含有量をx_1、y_1として表した時に、$x_1:y_1$＝80:20～45:55であることを特徴とする請求項1記載の可溶性ポリイミド。

[化1]



（1）

[化2]

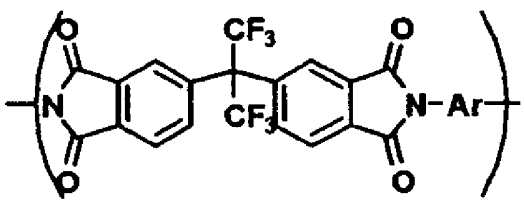


（2）

(R^1＝H、F、CF_3、R^2＝H、F、CF_3でありR_1とR_2は同一であっても、異なっても良い。Arは芳香族含有基である。)

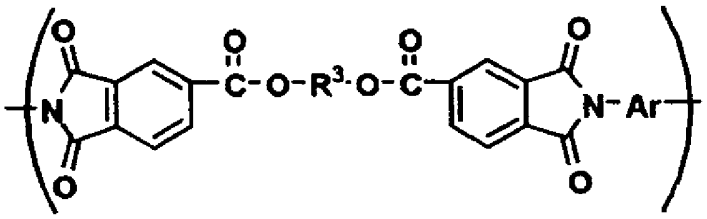
[3] 下記一般式(3)及び一般式(4)の構造を含有し、更にそれぞれの含有量をx_2、y_2として表した時に、$x_2:y_2$＝95:5～60:40であることを特徴とする請求項1記載の可溶性ポリイミド。

[化3]



（3）

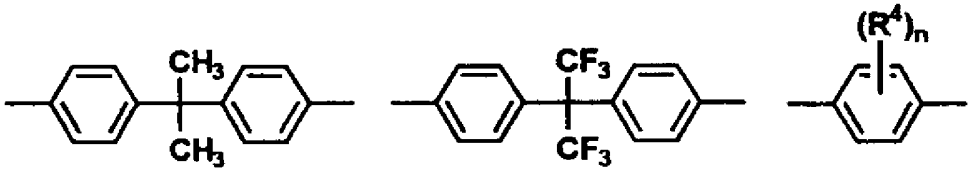
[化4]



（4）

(R^3=

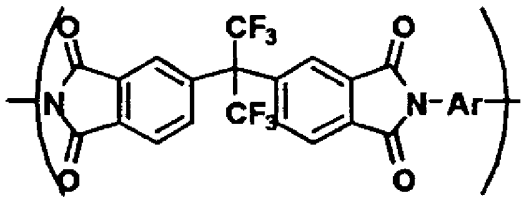
[化5]



R^4=－Cl、－F、－CH_3、－$C(CH_3)_3$、－$CH(CH_3)_2$、n=1～4、Arは芳香族含有基である。）

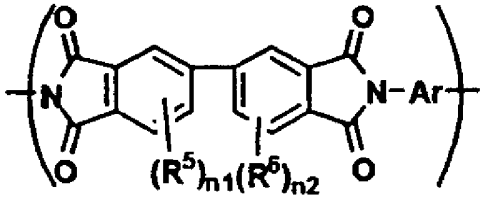
[4] 下記一般式(5)及び一般式(6)の構造を含有し、更にそれぞれの含有量をx_3、y_3として表した時に、x_3:y_3=90:10～60:40であることを特徴とする請求項1記載の可溶性ポリイミド。

[化6]



（5）

[化7]



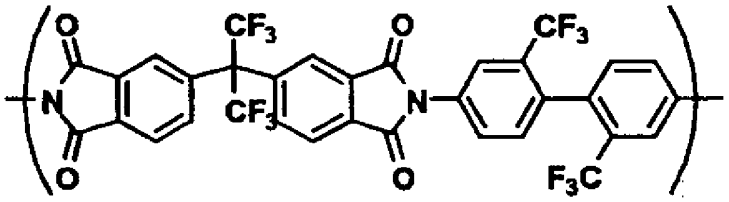
（6）

(R^5=H、F、CF_3、R^6=H、F、CF_3でありR_1とR_2は同一であっても、異なっても良い。

n1＝1～3、n2＝1～3、Arは芳香族含有基である。）

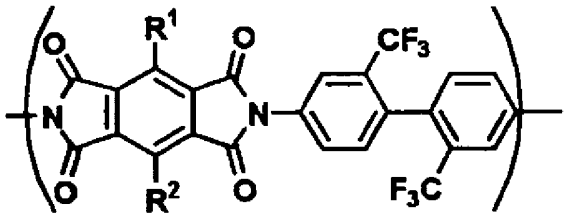
[5] 下記一般式(7)及び一般式(8)の構造を含有し、更にそれぞれの含有量をx_4、y_4として表した時に、x_4:y_4＝80:20～45:55であることを特徴とする請求項1又は2のいずれか1項に記載の可溶性ポリイミド。

[化8]



（7）

[化9]

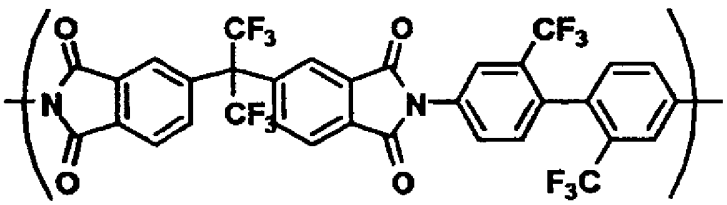


（8）

(R^1＝H、F、CF_3、R^2＝H、F、CF_3でありR_1とR_2は同一であっても、異なっても良い。)

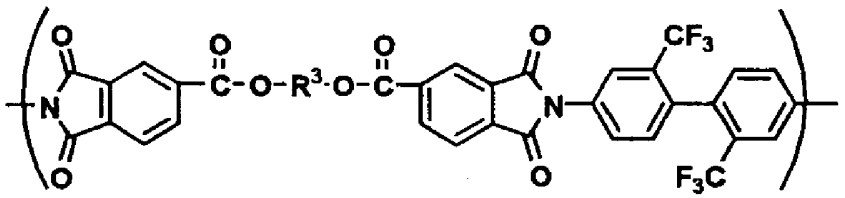
[6] 下記一般式(9)及び一般式(10)の構造を含有し、更にそれぞれの含有量をx_5、y_5として表した時に、x_5:y_5＝95:5～60:40であることを特徴とする請求項1又は3のいずれか1項に記載の可溶性ポリイミド。

[化10]



（9）

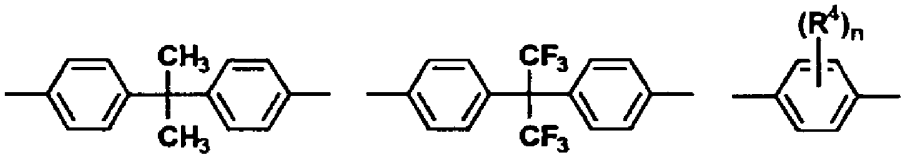
[化11]



（１０）

(R^3=

[化12]

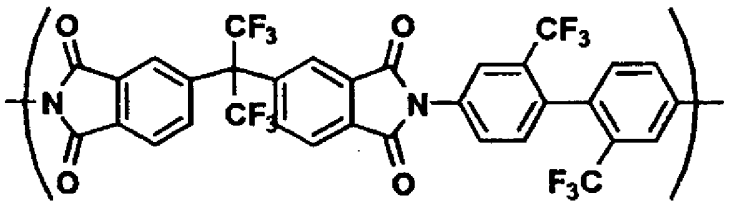


R^4=－Cl、－F、－CH_3、－$C(CH_3)_3$、－$CH(CH_3)_2$

n=1～4)

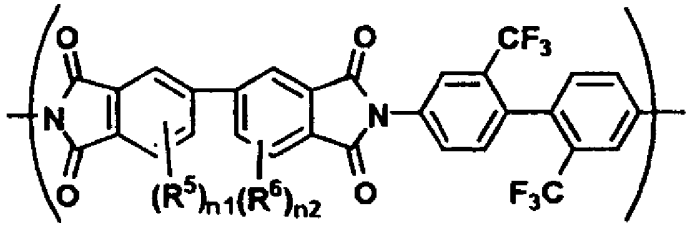
[7] 下記一般式(11)及び一般式(12)の構造を含有し、更にそれぞれの含有量をx_6、y_6として表した時に、x_6:y_6=90:10～60:40であることを特徴とする請求項1又は4のいずれか1項に記載の可溶性ポリイミド。

[化13]



（１１）

[化14]



（１２）

(R^5=H、F、CF_3、R^6=H、F、CF_3でありR^5とR^6は同一であっても、異なっても良い。n1=1～3、n2=1～3である。)

[8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の可溶性ポリイミドを溶解して得られたポリイミド溶液を、支持体上にキャスト後、乾燥させ、支持体上にポリイミド層を形成した積層部材。

[9] 請求項1～7のいずれか1項に記載の可溶性ポリイミドを溶解して得られたポリイミド溶液を、支持体上にキャスト後、乾燥させ、支持体上にポリイミド層を形成した光学補償部材。

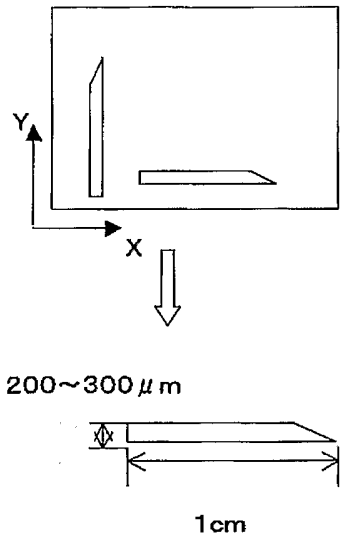
[10] ポリイミド層の厚さが1μm以上、40μm未満である請求項8記載の積層部材。

[11] ポリイミド層の厚さが1μm以上、40μm未満である請求項9記載の光学補償部材。

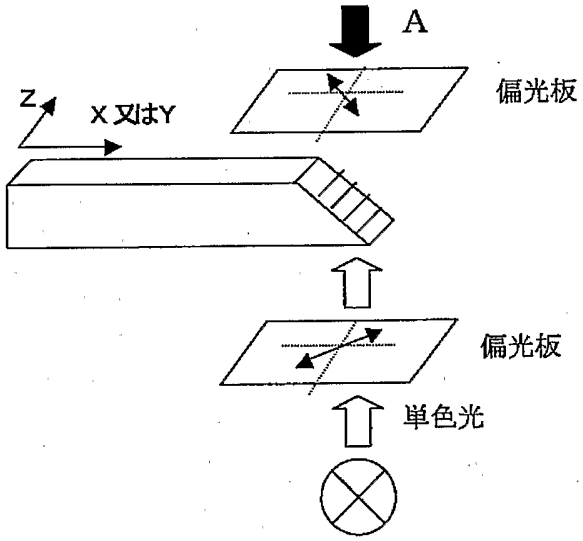
[12] 請求項1～7のいずれか1項に記載の可溶性ポリイミドを溶解して得られるポリイミド溶液。

[13] 請求項1～7のいずれか1項に記載の可溶性ポリイミドを溶解して得られるポリイミド塗工液。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/009318

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C08J5/18, C08G73/10, G02B5/30//C08L79:08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C08J5/18, C08G73/10, G02B5/30, C08L79/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA, 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	JP 08-511812 A (The University of Akron), 10 December, 1996 (10.12.96), Claims & US 5344916 A & WO 1994/024191 A1 & AU 9467116 A & EP 98052 A1 & TW 343207 A & DE 69424937 E & KR 309538 B & CA 2160908 C & MX 194971 B	1-13

☒ 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
01 August, 2005 (01.08.05)	16 August, 2005 (16.08.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/009318

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2003/071318 A1 (Nitto Denko Corp.), 28 August, 2003 (28.08.03), Claims; page 11, line 16 to page 13, the last line; page 51, line 14 to page 52, line 17 & JP 2003-315557 A pages 6 to 7; Par. Nos. [0033] to [0040]; page 21; Par. No. [0179] & EP 1477828 A1 & KR 2004077814 A	1-13
X	JP 2003-344657 A (Nitto Denko Corp.), 03 December, 2003 (03.12.03), Claims; page 4, Par. Nos. [0024] to [0027]; pages 9 to 10; examples 1 to 3; page 10; table 1 (Family: none)	1-13
X	JP 2004-046067 A (Nitto Denko Corp.), 12 February, 2004 (12.02.04), Claims; pages 6 to 7; Par. Nos. [0023] to [0030]; pages 26 to 27; examples 1, 2; page 29; table 1 (Family: none)	1-13
X	JP 2004-046068 A (Nitto Denko Corp.), 12 February, 2004 (12.02.04), Claims; pages 7 to 9; Par. Nos. [0025] to [0032]; pages 28 to 29; examples 1 to 4; page 31; table 1 (Family: none)	1-13
P,X	WO 2004/063252 A1 (Nitto Denko Corp.), 29 July, 2004 (29.07.04), Claims; page 4, line 15 to page 5, line 2; page 11, line 23 to page 12, line 7; pages 37 to 38; example 2; page 41; table 2 & JP 2004-231946 A pages 5 ot 6; Par. No. [0018]; pages 9 to 10; Par. No. [0036]; page 22; Par. Nos. [0111] to [0114]; page 23; table 2	1-13
P,X	WO 2004/097470 A1 (Nitto Denko Corp.), 11 November, 2004 (11.11.04), Claims; page 7, line 14 to page 9, line 18; page 47; example 1; page 52; table 1 & JP 2004-333702 A pages 6 to 8; Par. Nos. [0021] to [0028]; pages 28 to 29; Par. No. [0167]; page 31; table 1	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/009318

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2005/012962 A1 (Nitto Denko Corp.), 10 February, 2005 (10.02.05), Claims; pages 7 to 9; Par. Nos. [0043] to [0051]; page 43; table 3 & JP 2005-055601 A pages 7 to 9; Par. Nos. [0042] to [0050]; page 32; table 1	1-13
P,X	WO 2005/015277 A1 (Nitto Denko Corp.), 17 February, 2005 (17.02.05), Claims; pages 6 to 7; Par. Nos. [0014] to [0017]; page 33; table 1 & JP 2005-070745 A pages 6 to 7; Par. Nos. [0013] to [0017]; page 25; table 1	1,4,7-13
P,A		2,3,5,6

国際調査報告

国際出願番号 PCT／JP2005／009318

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.[7] C08J5／18, C08G73／10, G02B5／30 // C08L79：08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.[7] C08J5／18, C08G73／10, G02B5／30 C08L79／08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922－1996年
日本国公開実用新案公報	1971－2005年
日本国実用新案登録公報	1996－2005年
日本国登録実用新案公報	1994－2005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）

CA, 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	関連する請求の範囲の番号
X	JP 08－511812 A（ザ ユニバーシティ オブ アクロン）1996.12.10, 特許請求の範囲&US 5344916 A&WO 1994／024191 A1&AU 9467116 A&EP 698052 A1&TW 343207 A&DE 69424937 E&KR 309538 B&CA 2160908 C&MX 194971 B	1-13

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 01. 08. 2005	国際調査報告の発送日 16. 8. 2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA／JP） 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） 4J 9272 天野 宏樹 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	関連する請求の範囲の番号
X	WO 2003／071318 A1（日東電工株式会社）2003．08．28，特許請求の範囲，第11頁第16行－第13頁末行，第51頁第14行－第52頁第17行＆JP 2003－315557 A，第6－7頁【0033】－【0040】，第21頁【0179】＆EP 1477828 A1＆KR 20040778 14 A	1-13
X	JP 2003－344657 A（日東電工株式会社）2003．12．03，特許請求の範囲，第4頁【0024】－【0027】，第9－10頁実施例1－3，第10頁表1（ファミリーなし）	1-13
X	JP 2004－046067 A（日東電工株式会社）2004．02．12，特許請求の範囲，第6－7頁【0023】－【0030】，第26－27頁実施例1，2，第29頁表1（ファミリーなし）	1-13
X	JP 2004－046068 A（日東電工株式会社）2004．02．12，特許請求の範囲，第7－9頁【0025】－【0032】，第28－29頁実施例1－4，第31頁表1（ファミリーなし）	1-13
PX	WO 2004／063252 A1（日東電工株式会社）2004．07．29，特許請求の範囲，第4頁第15行－第5頁第2行，第11頁第23行－第12頁第7行，第37－38頁実施例2，第41頁表2＆JP 2004－231946 A，第5－6頁【0018】，第9－10頁【0036】，第22頁【0111】－【0114】，第23頁表2	1-13
PX	WO 2004／097470 A1（日東電工株式会社）2004．11．11，特許請求の範囲，第7頁第14行－第9頁第18行，第47頁実施例1，第52頁表1＆JP 2004－333702 A，第6－8頁【0021】－【0028】，第28－29頁【0167】，第31頁表1	1-13
PX	WO 2005／012962 A1（日東電工株式会社）2005．02．10，特許請求の範囲，第7－9頁［0043］－［0051］，第43頁表3＆JP 2005－055601 A，第7－9頁【0042】－【0050】，第32頁表1	1-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００５／００９３１８

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	関連する請求の範囲の番号
ＰＸ ＰＡ	ＷＯ ２００５／０１５２７７ Ａ１（日東電工株式会社）２００５．０２．１７，特許請求の範囲，第６－７頁［００１４］－［００１７］，第３３頁表１＆ＪＰ ２００５－０７０７４５ Ａ，第６－７頁【００１３】－【００１７】，第２５頁表１	１，４，７-１３ ２，３，５，６