

(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10月8日(08.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/203264 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/011765
- (22) 国際出願日: 2020年3月17日(17.03.2020)
- (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 2019-067354 2019年3月29日(29.03.2019) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 星野 舜(HOSHINO, Shun); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).
村山 智寿(MURAYAMA, Tomohisa); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).
安孫子 洋平(ABIKO, Yohei); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化

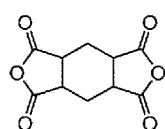
学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 岡弘明(OKA, Hiroaki); 〒7128525 岡山県倉敷市水島海岸通三丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内 Okayama (JP). 三田寺 淳(MITADERA, Jun); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人大谷特許事務所(OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門ESビル7階 Tokyo (JP).

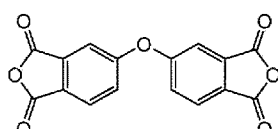
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, 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,

(54) Title: POLYIMIDE RESIN, POLYIMIDE VARNISH, AND POLYIMIDE FILM

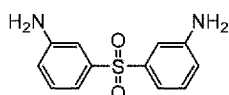
(54) 発明の名称: ポリイミド樹脂、ポリイミドワニス及びポリイミドフィルム



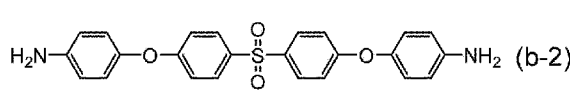
(a-1)



(a-2)



(b-1)



(b-2)

(57) Abstract: Provided are: a polyimide resin capable of forming films excellent in terms of colorless transparency, optical isotropy, chemical resistance (e.g., acid resistance and alkali resistance), and toughness; and a polyimide varnish and a polyimide film each containing or comprising the polyimide resin. The polyimide resin comprises constituent units A derived from tetracarboxylic dianhydrides and constituent units B derived from diamines, wherein the constituent units A comprise a constituent unit (A-1) derived from the compound represented by formula (a-1) and a constituent unit (A-2) derived from the compound represented by formula (a-2) and the constituent units B comprise a constituent unit (B-1) derived from the compound represented by formula (b-1) and a constituent unit (B-2) derived from the compound represented by formula (b-2). The polyimide varnish and the polyimide film contain or comprise the polyimide resin.

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 無色透明性、光学的等方性、耐薬品性 (例えば耐酸性及び耐アルカリ性)、及び靱性に優れるフィルムの形成が可能なポリイミド樹脂、並びに該ポリイミド樹脂を含むポリイミドワニス及びポリイミドフィルムを提供する。テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位 A 及びジアミンに由来する構成単位 B を有するポリイミド樹脂であって、構成単位 A が下記式 (a-1) で表される化合物に由来する構成単位 (A-1) と、下記式 (a-2) で表される化合物に由来する構成単位 (A-2) とを含み、構成単位 B が下記式 (b-1) で表される化合物に由来する構成単位 (B-1) と、下記式 (b-2) で表される化合物に由来する構成単位 (B-2) とを含む、ポリイミド樹脂、並びに該ポリイミド樹脂を含むポリイミドワニス及びポリイミドフィルム。

明 細 書

発明の名称：

ポリイミド樹脂、ポリイミドワニス及びポリイミドフィルム

技術分野

[0001] 本発明はポリイミド樹脂、ポリイミドワニス及びポリイミドフィルムに関する。

背景技術

[0002] ポリイミド樹脂は、電気・電子部品等の分野において様々な利用が検討されている。例えば、液晶ディスプレイやOLEDディスプレイ等の画像表示装置に用いられるガラス基板を、デバイスの軽量化やフレキシブル化を目的として、プラスチック基板へ代替することが望まれている。そこで、当該プラスチック基板として適するポリイミドフィルムの研究が進められている。

画像表示装置において、表示素子から発せられる光がプラスチック基板を通して出射されるような場合、プラスチック基板には無色透明性が要求される。さらに、そのような光が位相差フィルムや偏光板を通過する場合（例えば、液晶ディスプレイ、タッチパネルなど）は、無色透明性に加えて、光学的等方性が高い（即ち、 R_{th} が低い）ことも要求される。

[0003] 上記のような要求性能を満たすために、様々なポリイミド樹脂の開発が進められている。例えば、特許文献1には、無色透明で R_{th} が低く、靱性に優れるポリイミドフィルムを与えるポリイミド樹脂として、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン（第一ジアミン）と4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン等の特定のジアミン（第二ジアミン）との組み合わせをジアミン成分に用いて製造されたポリイミド樹脂が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2016／158825号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、ポリイミドフィルムが基板として適するためには、無色透明性及び光学的等方性だけでなく、耐薬品性（例えば耐酸性及び耐アルカリ性）も重要な物性である。

例えば、ポリイミドフィルムをITO（Indium Tin Oxide）膜形成用の基板として用いた場合、ポリイミドフィルムにはITO膜のエッチングに用いられる酸に対する耐性が求められる。ポリイミドフィルムの耐酸性が不十分であると、フィルムが黄変して無色透明性が損なわれるおそれがある。

また、ポリイミドフィルムを製造する際に使用するガラス板等の支持体（ポリイミドワニス塗布用支持体）の洗浄には、水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液等のアルカリ水溶液が主に使用される。アルカリ水溶液による洗浄は、ガラス板等の支持体上にポリイミドフィルムが製膜された状態でも行われる可能性がある。したがって、ポリイミドフィルムにはアルカリに対する耐性も求められる。

しかし、特許文献1では、耐薬品性について評価されていない。

[0006] そして、ポリイミドフィルムを基板として用いた場合には、用途に応じて金属膜作成のためのスパッタ工程やエッチング工程などの各種工程を経てポリイミドフィルム上に目的とする電子回路が作られる。この間ポリイミドフィルムはガラス板等の支持体上に密着していないとプロセスに不具合が生じる。また、それらの工程が終了した後にポリイミドフィルムを支持体から剥離する工程が必要となる。その際、ポリイミドフィルムにはプロセスを容易にし剥離中の破断を防ぐ意味で、一定の靱性、即ち高い強度を有するとともに良好な伸びを有することが求められる。

[0007] 本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、本発明の課題は、無色透明性、光学的等方性、耐薬品性（例えば耐酸性及び耐アルカリ性）、及び靱性に優れるフィルムの形成が可能なポリイミド樹脂、並びに該ポリイミド樹脂を含むポリイミドワニス及びポリイミドフィルムを提供することに

ある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、特定の構成単位の組み合わせを含むポリイミド樹脂が上記課題を解決できることを見出し、発明を完成させるに至った。

[0009] 即ち、本発明は、下記の〔１〕～〔５〕に関する。

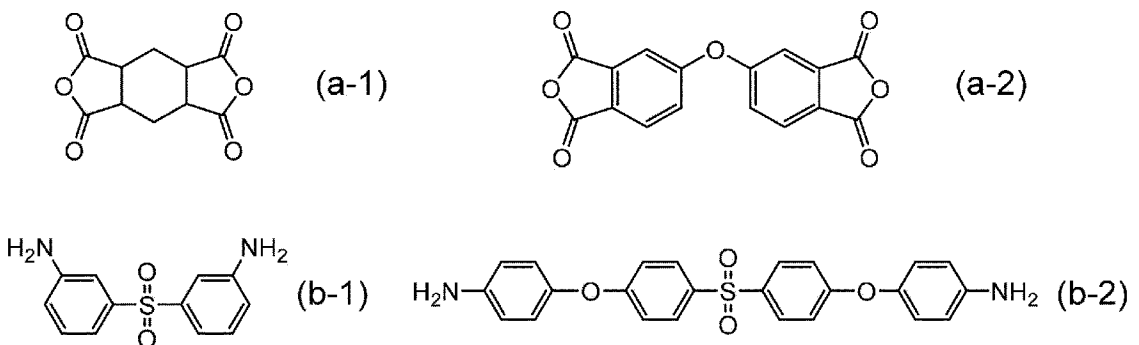
〔１〕

テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位Ａ及びジアミンに由来する構成単位Ｂを有するポリイミド樹脂であって、

構成単位Ａが下記式（ａ－１）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ－１）と、下記式（ａ－２）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ－２）とを含み、

構成単位Ｂが下記式（ｂ－１）で表される化合物に由来する構成単位（Ｂ－１）と、下記式（ｂ－２）で表される化合物に由来する構成単位（Ｂ－２）とを含む、ポリイミド樹脂。

[0010] [化１]



[0011] [２]

構成単位Ａ中における構成単位（Ａ－１）の比率が５～９５モル％であり、

構成単位Ａ中における構成単位（Ａ－２）の比率が５～９５モル％である、上記〔１〕に記載のポリイミド樹脂。

[３]

構成単位Ｂ中における構成単位（Ｂ－１）の比率が５～９５モル％であり

、

構成単位 B 中における構成単位 (B-2) の比率が 5 ~ 95 モル%である、上記 [1] 又は [2] に記載のポリイミド樹脂。

[4]

上記 [1] ~ [3] のいずれかに記載のポリイミド樹脂が有機溶媒に溶解してなるポリイミドワニス。

[5]

上記 [1] ~ [3] のいずれかに記載のポリイミド樹脂を含む、ポリイミドフィルム。

発明の効果

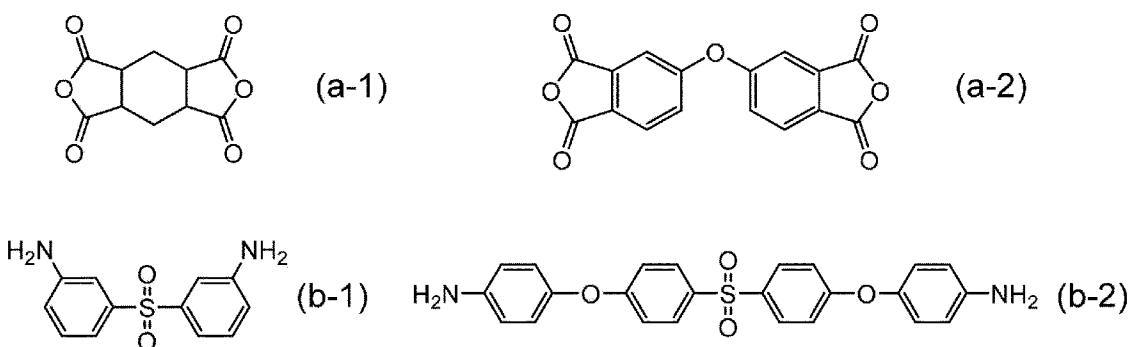
[0012] 本発明によれば、無色透明性、光学的等方性、耐薬品性（例えば耐酸性及び耐アルカリ性）、及び靱性に優れるフィルムを形成することができる。

発明を実施するための形態

[0013] [ポリイミド樹脂]

本発明のポリイミド樹脂は、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位 A 及びジアミンに由来する構成単位 B を有し、構成単位 A が下記式 (a-1) で表される化合物に由来する構成単位 (A-1) と、下記式 (a-2) で表される化合物に由来する構成単位 (A-2) とを含み、構成単位 B が下記式 (b-1) で表される化合物に由来する構成単位 (B-1) を含み、と、下記式 (b-2) で表される化合物に由来する構成単位 (B-2) とを含む。

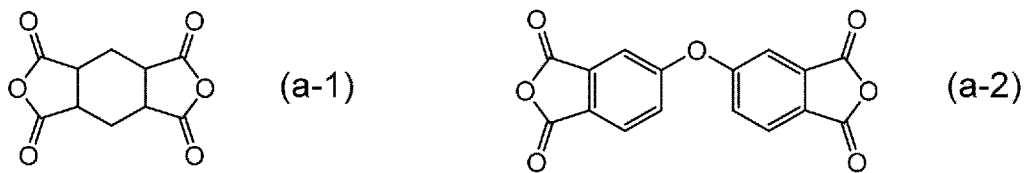
[0014] [化2]



[0015] <構成単位 A>

構成単位 A は、ポリイミド樹脂に占めるテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位であって、下記式 (a-1) で表される化合物に由来する構成単位 (A-1) と、下記式 (a-2) で表される化合物に由来する構成単位 (A-2) とを含む。

[0016] [化3]



[0017] 式 (a-1) で表される化合物は、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物である。

式 (a-2) で表される化合物は、4, 4'-オキシジフタル酸無水物である。

構成単位 A が構成単位 (A-1) と構成単位 (A-2) との両方を含むことによって、フィルムの無色透明性、光学的等方性、及び耐薬品性を向上させることができる。構成単位 (A-1) は特に無色透明性及び光学的等方性の向上への寄与が大きく、構成単位 (A-2) は特に耐薬品性の向上への寄与が大きい。

[0018] 構成単位 A 中における構成単位 (A-1) の比率は、好ましくは 5~95 モル%であり、より好ましくは 15~95 モル%であり、更に好ましくは 20~90 モル%であり、特に好ましくは 50~90 モル%である。

構成単位 A 中における構成単位 (A-2) の比率は、好ましくは 5~95 モル%であり、より好ましくは 5~85 モル%であり、更に好ましくは 10~80 モル%であり、特に好ましくは 10~50 モル%である。

構成単位 A 中における構成単位 (A-1) と構成単位 (A-2) とのモル比率 [(A-1) / (A-2)] は、好ましくは 5/95~95/5 であり、より好ましくは 15/85~95/5 であり、更に好ましくは 20/80~90/10 であり、特に好ましくは 50/50~90/10 である。

構成単位 A 中における構成単位 (A-1) 及び (A-2) の合計の比率は、好ましくは 50 モル%以上であり、より好ましくは 70 モル%以上であり、更に好ましくは 90 モル%以上であり、特に好ましくは 99 モル%以上である。構成単位 (A-1) 及び (A-2) の合計の比率の上限値は特に限定されず、即ち、100 モル%である。構成単位 A は構成単位 (A-1) と構成単位 (A-2) とのみからなってもよい。

[0019] 構成単位 A は、構成単位 (A-1) 及び (A-2) 以外の構成単位を含んでもよい。そのような構成単位を与えるテトラカルボン酸二無水物としては、特に限定されないが、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、9, 9'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)フルオレン二無水物、及び 4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物(ただし、式(a-2)で表される化合物を除く); 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物及びノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2', 2'-ノルボルナン-5, 5', 6, 6'-テトラカルボン酸二無水物等の脂環式テトラカルボン酸二無水物(ただし、式(a-1)で表される化合物を除く); 並びに 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

なお、本明細書において、芳香族テトラカルボン酸二無水物とは芳香環を 1 つ以上含むテトラカルボン酸二無水物を意味し、脂環式テトラカルボン酸二無水物とは脂環を 1 つ以上含み、かつ芳香環を含まないテトラカルボン酸二無水物を意味し、脂肪族テトラカルボン酸二無水物とは芳香環も脂環も含まないテトラカルボン酸二無水物を意味する。

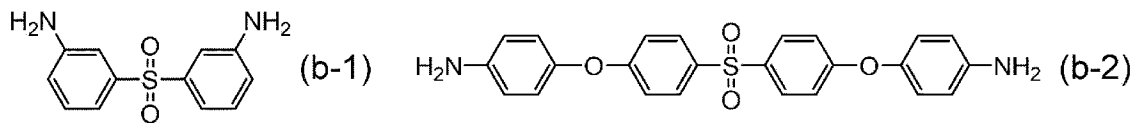
構成単位 A に任意に含まれる構成単位(即ち、構成単位 (A-1) 及び (A-2) 以外の構成単位)は、1 種でもよいし、2 種以上であってもよい。

[0020] <構成単位 B>

構成単位 B は、ポリイミド樹脂に占めるジアミンに由来する構成単位であって、下記式(b-1)で表される化合物に由来する構成単位(B-1)と

、下記式（b-2）で表される化合物に由来する構成単位（B-2）とを含む。

[化4]



[0021] 式（b-1）で表される化合物は、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホンである。

構成単位Bが構成単位（B-1）を含むことによって、フィルムの光学的等方性及び耐薬品性を向上させることができる。

式（b-2）で表される化合物は、ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホンである。

構成単位Bが構成単位（B-2）を含むことによって、フィルムの引張伸び率を向上させることができる。

[0022] 構成単位B中における構成単位（B-1）の比率は、好ましくは5～95モル％であり、より好ましくは15～95モル％であり、更に好ましくは20～90モル％であり、より更に好ましくは40～90モル％であり、特に好ましくは50～90モル％である。

構成単位B中における構成単位（B-2）の比率は、好ましくは5～95モル％であり、より好ましくは5～85モル％であり、更に好ましくは10～80モル％であり、より更に好ましくは10～60モル％であり、特に好ましくは10～50モル％である。

構成単位B中における構成単位（B-1）と構成単位（B-2）とのモル比率〔（B-1）／（B-2）〕は、好ましくは5／95～95／5であり、より好ましくは15／85～95／5であり、更に好ましくは20／80～90／10であり、より更に好ましくは40／60～90／10であり、特に好ましくは50／50～90／10である。

構成単位B中における構成単位（B-1）及び（B-2）の合計の比率は、好ましくは50モル％以上であり、より好ましくは70モル％以上であり

、更に好ましくは90モル%以上であり、特に好ましくは99モル%以上である。構成単位(B-1)及び(B-2)の合計の比率の上限値は特に限定されず、即ち、100モル%である。構成単位Bは構成単位(B-1)と構成単位(B-2)とのみからなってもよい。

[0023] 構成単位Bは構成単位(B-1)及び(B-2)以外の構成単位を含んでもよい。そのような構成単位を与えるジアミンとしては、特に限定されないが、1,4-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、3,5-ジアミノ安息香酸、1,5-ジアミノナフタレン、2,2'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジアミン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、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メタン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、1-(4-アミノフェニル)-2,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-1H-インデン-5-アミン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン、N,N'-ビス(4-アミノフェニル)テレフタルアミド、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2'-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、9,9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、及び4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ジフェニルエーテル等の芳香族ジアミン(ただし、式(b-1)で表される化合物及び式(b-2)で表される化合物を除く)；1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン及び1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン等の脂環式ジアミン；並びにエチレンジアミン及びヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミンが挙げられる。

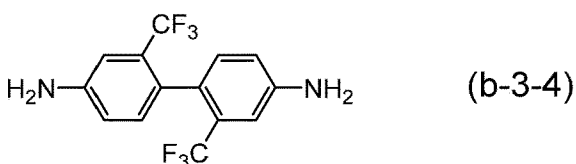
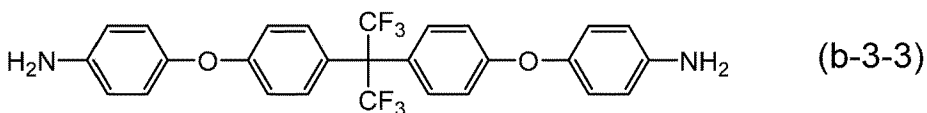
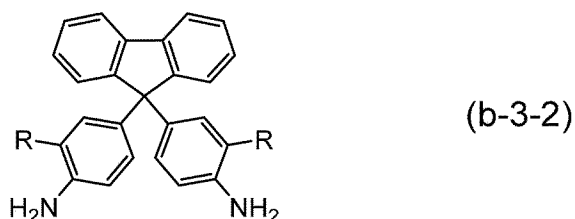
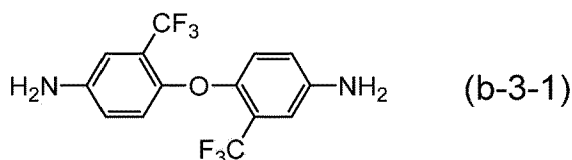
なお、本明細書において、芳香族ジアミンとは芳香環を1つ以上含むジアミンを意味し、脂環式ジアミンとは脂環を1つ以上含み、かつ芳香環を含まないジアミンを意味し、脂肪族ジアミンとは芳香環も脂環も含まないジアミ

ンを意味する。

構成単位 B に任意に含まれる構成単位（即ち、構成単位（B-1）及び（B-2）以外の構成単位）は、1 種でもよいし、2 種以上であってもよい。

[0024] 構成単位 B に任意に含まれる構成単位を与えるジアミンとしては、下記式（b-3-1）で表される化合物、下記式（b-3-2）で表される化合物、下記式（b-3-3）で表される化合物、及び下記式（b-3-4）で表される化合物が好ましい。即ち、本発明の一態様のポリイミド樹脂は、構成単位 B が、下記式（b-3-1）で表される化合物に由来する構成単位（B-3-1）、下記式（b-3-2）で表される化合物に由来する構成単位（B-3-2）、下記式（b-3-3）で表される化合物に由来する構成単位（B-3-3）、及び下記式（b-3-4）で表される化合物に由来する構成単位（B-3-4）からなる群より選ばれる少なくとも 1 つである構成単位（B-3）を更に含んでもよい。

[0025] [化5]



（式（b-3-2）中、R はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又は

メチル基である。)

[0026] 式 (b-3-1) で表される化合物は、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビストリフルオロメチルジフェニルエーテルである。

構成単位 B が構成単位 (B-3-1) を含むことによって、フィルムの無色透明性を向上させることができる。

[0027] 式 (b-3-2) において、R はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、又はメチル基であり、水素原子であることが好ましい。式 (b-3-2) で表される化合物としては、9, 9-ビス (4-アミノフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (3-フルオロ-4-アミノフェニル) フルオレン、及び 9, 9-ビス (3-メチル-4-アミノフェニル) フルオレン等が挙げられ、9, 9-ビス (4-アミノフェニル) フルオレンが好ましい。

構成単位 B が構成単位 (B-3-2) を含むことによって、フィルムの光学的等方性及び耐熱性を向上させることができる。

[0028] 式 (b-3-3) で表される化合物は、2, 2-ビス (4- (4-アミノフェノキシ) フェニル) ヘキサフルオロプロパンである。

構成単位 B が構成単位 (B-3-3) を含むことによって、フィルムの無色透明性を向上させることができる。

[0029] 式 (b-3-4) で表される化合物は、2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) ベンジジンである。

構成単位 B が構成単位 (B-3-4) を含むことによって、フィルムの無色透明性、耐薬品性、及び機械的特性を向上させることができる。

[0030] 構成単位 B が構成単位 (B-1)、構成単位 (B-2)、及び構成単位 (B-3) を含む場合、構成単位 B 中における構成単位 (B-1) 及び構成単位 (B-2) の合計比率は、好ましくは 70~95 モル%であり、より好ましくは 75~95 モル%であり、更に好ましくは 75~90 モル%であり、構成単位 B 中における構成単位 (B-3) の比率は、好ましくは 5~30 モル%であり、より好ましくは 5~25 モル%であり、更に好ましくは 10~25 モル%である。

構成単位 B 中における構成単位 (B-1)、構成単位 (B-2)、及び構成単位 (B-3) の合計の比率は、好ましくは 75 モル%以上であり、より好ましくは 80 モル%以上であり、更に好ましくは 90 モル%以上であり、特に好ましくは 99 モル%以上である。構成単位 (B-1)、構成単位 (B-2)、及び構成単位 (B-3) の合計の比率の上限値は特に限定されず、即ち、100 モル%である。構成単位 B は、構成単位 (B-1)、構成単位 (B-2)、及び構成単位 (B-3) のみからなってもよい。

[0031] 構成単位 (B-3) は、構成単位 (B-3-1) のみであってもよく、構成単位 (B-3-2) のみであってもよく、構成単位 (B-3-3) のみであってもよく、又は構成単位 (B-3-4) のみであってもよい。

また、構成単位 (B-3) は、構成単位 (B-3-1) ~ (B-3-4) からなる群より選ばれる 2 つ以上の構成単位の組み合わせであってもよい。

[0032] 本発明のポリイミド樹脂の数平均分子量は、得られるポリイミドフィルムの機械的強度の観点から、好ましくは 5,000 ~ 200,000 である。なお、ポリイミド樹脂の数平均分子量は、例えば、ゲルろ過クロマトグラフィー測定による標準ポリメチルメタクリレート (PMMA) 換算値より求めることができる。

[0033] 本発明のポリイミド樹脂は、ポリイミド鎖 (構成単位 A と構成単位 B とがイミド結合してなる構造) 以外の構造を含んでもよい。ポリイミド樹脂中に含まれるポリイミド鎖以外の構造としては、例えばアミド結合を含む構造等が挙げられる。

本発明のポリイミド樹脂は、ポリイミド鎖 (構成単位 A と構成単位 B とがイミド結合してなる構造) を主たる構造として含むことが好ましい。したがって、本発明のポリイミド樹脂中に占めるポリイミド鎖の比率は、好ましくは 50 質量%以上であり、より好ましくは 70 質量%以上であり、更に好ましくは 90 質量%以上であり、特に好ましくは 99 質量%以上である。

[0034] 本発明のポリイミド樹脂を用いることで、無色透明性、光学的等方性、耐薬品性 (例えば耐酸性及び耐アルカリ性)、及び韌性に優れるフィルムを形

成することができ、当該フィルムの有する好適な物性値は以下の通りである。

全光線透過率は、厚さ $10\ \mu\text{m}$ のフィルムとした際に、好ましくは 88% 以上であり、より好ましくは 88.5% 以上であり、更に好ましくは 89% 以上である。

イエローインデックス (YI) は、厚さ $10\ \mu\text{m}$ のフィルムとした際に、好ましくは 4.0 以下であり、より好ましくは 2.5 以下であり、更に好ましくは 2.0 以下である。

b^* は、厚さ $10\ \mu\text{m}$ のフィルムとした際に、好ましくは 2.0 以下であり、より好ましくは 1.2 以下であり、更に好ましくは 1.0 以下である。

厚み位相差 (Rth) の絶対値は、厚さ $10\ \mu\text{m}$ のフィルムとした際に、好ましくは $70\ \text{nm}$ 以下であり、より好ましくは $60\ \text{nm}$ 以下であり、更に好ましくは $35\ \text{nm}$ 以下である。この範囲であると光学的等方性に優れる。

引張強度は、好ましくは $105\ \text{MPa}$ 以上であり、より好ましくは $110\ \text{MPa}$ 以上であり、更に好ましくは $115\ \text{MPa}$ 以上である。引張伸び率は、好ましくは $4\sim 20\%$ であり、より好ましくは $5\sim 15\%$ である。引張強度及び引張伸び率がともにこの範囲であるとフィルムの靱性に優れ、ポリイミドフィルムを支持体から剥離する工程において剥離が容易となり、剥離中の破断を防ぐことができる。

混酸 ΔYI は、厚さ $10\ \mu\text{m}$ のフィルムとした際に、好ましくは 1.5 以下であり、より好ましくは 1.3 以下であり、更に好ましくは 1.0 以下である。

混酸 Δb^* は、厚さ $10\ \mu\text{m}$ のフィルムとした際に、好ましくは 0.8 以下であり、より好ましくは 0.6 以下であり、更に好ましくは 0.5 以下である。

なお、混酸 ΔYI 及び混酸 Δb^* は、それぞれ、リン酸、硝酸及び酢酸の混合物にポリイミドフィルムを浸漬した際の、浸漬前後での YI の差及び b^* の差を意味し、具体的には実施例に記載の方法で測定することができる。 ΔYI

l 及び Δb^* が小さいほど、耐酸性に優れることを意味する。本発明のポリイミド樹脂を用いることで、耐薬品性に優れるフィルムを形成することができ、酸に対しても優れた耐性を示す。特に上記の酸混合物に対して優れた耐性を示す。

[0035] 本発明のポリイミド樹脂を用いて形成することができるフィルムは機械的特性及び耐熱性も良好であり、以下のような好適な物性値を有する。

引張弾性率は、好ましくは 2.0 GPa 以上であり、より好ましくは 2.5 GPa 以上であり、更に好ましくは 3.0 GPa 以上である。

ガラス転移温度 (T_g) は、好ましくは 230℃ 以上であり、より好ましくは 250℃ 以上であり、更に好ましくは 270℃ 以上である。この範囲であると、ポリイミド基板を利用して液晶ディスプレイや OLED ディスプレイ等の画像表示装置を製造するに際して適した耐熱性を有する。

なお、本発明における上述の物性値は、具体的には実施例に記載の方法で測定することができる。

[0036] [ポリイミド樹脂の製造方法]

本発明のポリイミド樹脂は、上述の構成単位 (A-1) を与える化合物及び上述の構成単位 (A-2) を与える化合物を含むテトラカルボン酸成分と、上述の構成単位 (B-1) を与える化合物及び上述の構成単位 (B-2) を与える化合物を含むジアミン成分とを反応させることにより製造することができる。

[0037] 構成単位 (A-1) を与える化合物としては、式 (a-1) で表される化合物が挙げられるが、それに限らず、同じ構成単位を与える範囲でその誘導体であってもよい。当該誘導体としては、式 (a-1) で表されるテトラカルボン酸二無水物に対応するテトラカルボン酸 (即ち、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸) 及び当該テトラカルボン酸のアルキルエステルが挙げられる。構成単位 (A-1) を与える化合物としては、式 (a-1) で表される化合物 (即ち、二無水物) が好ましい。

同様に、構成単位 (A-2) を与える化合物としては、式 (a-2) で表

される化合物が挙げられるが、それに限られず、同じ構成単位を与える範囲でその誘導体であってもよい。当該誘導体としては、式（a-2）で表されるテトラカルボン酸二無水物に対応するテトラカルボン酸及び当該テトラカルボン酸のアルキルエステルが挙げられる。構成単位（A-2）を与える化合物としては、式（a-2）で表される化合物（即ち、二無水物）が好ましい。

[0038] テトラカルボン酸成分は、構成単位（A-1）を与える化合物を、好ましくは5～95モル%含み、より好ましくは15～95モル%含み、更に好ましくは20～90モル%含み、特に好ましくは50～90モル%含む。

テトラカルボン酸成分は、構成単位（A-2）を与える化合物を、好ましくは5～95モル%含み、より好ましくは5～85モル%含み、更に好ましくは10～80モル%含み、特に好ましくは10～50モル%含む。

テトラカルボン酸成分中における構成単位（A-1）を与える化合物と構成単位（A-2）を与える化合物とのモル比率〔（A-1）／（A-2）〕は、好ましくは5／95～95／5であり、より好ましくは15／85～95／5であり、更に好ましくは20／80～90／10であり、特に好ましくは50／50～90／10である。

テトラカルボン酸成分は、構成単位（A-1）を与える化合物及び構成単位（A-2）を与える化合物を合計で、好ましくは50モル%以上含み、より好ましくは70モル%以上含み、更に好ましくは90モル%以上含み、特に好ましくは99モル%以上含む。構成単位（A-1）を与える化合物及び構成単位（A-2）を与える化合物の合計の含有比率の上限値は特に限定されず、即ち、100モル%である。テトラカルボン酸成分は構成単位（A-1）を与える化合物と構成単位（A-2）を与える化合物とのみからなってもよい。

[0039] テトラカルボン酸成分は、構成単位（A-1）を与える化合物及び構成単位（A-2）を与える化合物以外の化合物を含んでもよく、当該化合物としては、上述の芳香族テトラカルボン酸二無水物、脂環式テトラカルボン酸二

無水物、及び脂肪族テトラカルボン酸二無水物、並びにそれらの誘導体（テトラカルボン酸、テトラカルボン酸のアルキルエステル等）が挙げられる。

テトラカルボン酸成分に任意に含まれる化合物（即ち、構成単位（A-1）を与える化合物及び構成単位（A-2）を与える化合物以外の化合物）は、1種でもよいし、2種以上であってもよい。

[0040] 構成単位（B-1）を与える化合物としては、式（b-1）で表される化合物が挙げられるが、それに限らず、同じ構成単位を与える範囲でその誘導体であってもよい。当該誘導体としては、式（b-1）で表されるジアミンに対応するジイソシアネートが挙げられる。構成単位（B-1）を与える化合物としては、式（b-1）で表される化合物（即ち、ジアミン）が好ましい。

構成単位（B-2）を与える化合物としては、式（b-2）で表される化合物が挙げられるが、それに限らず、同じ構成単位を与える範囲でその誘導体であってもよい。当該誘導体としては、式（b-2）で表されるジアミンに対応するジイソシアネートが挙げられる。構成単位（B-2）を与える化合物としては、式（b-2）で表される化合物（即ち、ジアミン）が好ましい。

[0041] ジアミン成分は、構成単位（B-1）を与える化合物を、好ましくは5～95モル%含み、より好ましくは15～95モル%含み、更に好ましくは20～90モル%含み、より更に好ましくは40～90モル%含み、特に好ましくは50～90モル%含む。

ジアミン成分は構成単位（B-2）を与える化合物を、好ましくは5～95モル%含み、より好ましくは5～85モル%含み、更に好ましくは10～80モル%含み、より更に好ましくは10～60モル%含み、特に好ましくは10～50モル%含む。

ジアミン成分中における構成単位（B-1）を与える化合物と構成単位（B-2）を与える化合物とのモル比率〔（B-1）／（B-2）〕は、好ましくは5／95～95／5であり、より好ましくは15／85～95／5で

あり、更に好ましくは20/80~90/10であり、より更に好ましくは40/60~90/10であり、特に好ましくは50/50~90/10である。

ジアミン成分は構成単位(B-1)を与える化合物及び(B-2)を与える化合物を合計で、好ましくは50モル%以上含み、より好ましくは70モル%以上含み、更に好ましくは90モル%以上含み、特に好ましくは99モル%以上含む。構成単位(B-1)を与える化合物及び(B-2)を与える化合物の合計の含有比率の上限値は特に限定されず、即ち、100モル%である。ジアミン成分は構成単位(B-1)と構成単位(B-2)とのみからなっているもよい。

[0042] ジアミン成分は構成単位(B-1)及び構成単位(B-2)を与える化合物を与える化合物以外の化合物を含んでもよく、当該化合物としては、上述の芳香族ジアミン、脂環式ジアミン、及び脂肪族ジアミン、並びにそれらの誘導体(ジイソシアネート等)が挙げられる。

ジアミン成分に任意に含まれる化合物(即ち、構成単位(B-1)を与える化合物及び構成単位(B-2)を与える化合物以外の化合物)は、1種でもよいし、2種以上であってもよい。

[0043] ジアミン成分に任意に含まれる化合物としては、構成単位(B-3)を与える化合物(即ち、構成単位(B-3-1)を与える化合物、構成単位(B-3-2)を与える化合物、構成単位(B-3-3)を与える化合物、及び構成単位(B-3-4)を与える化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つ)が好ましい。

構成単位(B-3)を与える化合物としては、式(b-3-1)で表される化合物、式(b-3-2)で表される化合物、式(b-3-3)で表される化合物、及び式(b-3-4)で表される化合物が挙げられるが、それに限られず、同じ構成単位を形成できる範囲でその誘導体であってもよい。当該誘導体としては、式(b-3-1)~式(b-3-4)で表されるジアミンに対応するジイソシアネートが挙げられる。構成単位(B-3)を与える

化合物としては、式 (b-3-1) ~ 式 (b-3-4) で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つ (即ち、ジアミン) が好ましい。

[0044] ジアミン成分が、構成単位 (B-1) を与える化合物、構成単位 (B-2) を与える化合物、及び構成単位 (B-3) を与える化合物を含む場合、ジアミン成分は構成単位 (B-1) を与える化合物及び構成単位 (B-2) を与える化合物を合計で好ましくは70~95モル%含み、より好ましくは75~95モル%含み、更に好ましくは75~90モル%含み、構成単位 (B-3) を与える化合物を好ましくは5~30モル%含み、より好ましくは5~25モル%含み、更に好ましくは10~25モル%含む。

ジアミン成分は、構成単位 (B-1) を与える化合物、構成単位 (B-2) を与える化合物、及び構成単位 (B-3) を与える化合物を合計で、好ましくは75モル%以上含み、より好ましくは80モル%以上含み、更に好ましくは90モル%以上含み、特に好ましくは99モル%以上含む。構成単位 (B-1) を与える化合物、構成単位 (B-2) を与える化合物、及び構成単位 (B-3) を与える化合物の合計の含有比率の上限値は特に限定されず、即ち、100モル%である。ジアミン成分は構成単位 (B-1) を与える化合物、構成単位 (B-2) を与える化合物、及び構成単位 (B-3) を与える化合物とのみからなってもよい。

[0045] 構成単位 (B-3) を与える化合物は、構成単位 (B-3-1) を与える化合物のみであってもよく、構成単位 (B-3-2) を与える化合物のみであってもよく、構成単位 (B-3-3) を与える化合物のみであってもよく、又は構成単位 (B-3-4) を与える化合物のみであってもよい。

また、構成単位 (B-3) を与える化合物は、構成単位 (B-3-1) ~ (B-3-4) を与える化合物からなる群より選ばれる2つ以上の化合物の組み合わせであってもよい。

[0046] 本発明において、ポリイミド樹脂の製造に用いるテトラカルボン酸成分とジアミン成分の仕込み量比は、テトラカルボン酸成分1モルに対してジアミン成分が0.9~1.1モルであることが好ましい。

[0047] また、本発明において、ポリイミド樹脂の製造には、前述のテトラカルボン酸成分及びジアミン成分の他に、末端封止剤を用いてもよい。末端封止剤としてはモノアミン類あるいはジカルボン酸類が好ましい。導入される末端封止剤の仕込み量としては、テトラカルボン酸成分 1 モルに対して 0.0001～0.1 モルが好ましく、特に 0.001～0.06 モルが好ましい。モノアミン類末端封止剤としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミン、4-メチルベンジルアミン、4-エチルベンジルアミン、4-ドデシルベンジルアミン、3-メチルベンジルアミン、3-エチルベンジルアミン、アニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン等が推奨される。これらのうち、ベンジルアミン、アニリンが好適に使用できる。ジカルボン酸類末端封止剤としては、ジカルボン酸類が好ましく、その一部を閉環していてもよい。例えば、フタル酸、無水フタル酸、4-クロロフタル酸、テトラフルオロフタル酸、2,3-ベンゾフェノンジカルボン酸、3,4-ベンゾフェノンジカルボン酸、シクロペンタン-1,2-ジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸等が推奨される。これらのうち、フタル酸、無水フタル酸が好適に使用できる。

[0048] 前述のテトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応させる方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

具体的な反応方法としては、(1) テトラカルボン酸成分、ジアミン成分、及び反応溶剤を反応器に仕込み、室温～80℃で0.5～30時間攪拌し、その後に昇温してイミド化反応を行う方法、(2) ジアミン成分及び反応溶剤を反応器に仕込んで溶解させた後、テトラカルボン酸成分を仕込み、必要に応じて室温～80℃で0.5～30時間攪拌し、その後に昇温してイミド化反応を行う方法、(3) テトラカルボン酸成分、ジアミン成分、及び反応溶剤を反応器に仕込み、直ちに昇温してイミド化反応を行う方法等が挙げられる。

[0049] ポリイミド樹脂の製造に用いられる反応溶剤は、イミド化反応を阻害せず

、生成するポリイミド樹脂を溶解できるものであればよい。例えば、非プロトン性溶剤、フェノール系溶剤、エーテル系溶剤、カーボネート系溶剤等が挙げられる。

[0050] 非プロトン性溶剤の具体例としては、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチル－2－ピロリドン、N－メチルカプロラクタム、1，3－ジメチルイミダゾリジノン、テトラメチル尿素等のアミド系溶剤、 γ －ブチロラクトン、 γ －バレロラクトン等のラクトン系溶剤、ヘキサメチルホスホリックアミド、ヘキサメチルホスフィントリアミド等の含リン系アミド系溶剤、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剤、アセトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトン系溶剤、ピコリン、ピリジン等のアミン系溶剤、酢酸（2－メトキシ－1－メチルエチル）等のエステル系溶剤等が挙げられる。

[0051] フェノール系溶剤の具体例としては、フェノール、*o*－クレゾール、*m*－クレゾール、*p*－クレゾール、2，3－キシレノール、2，4－キシレノール、2，5－キシレノール、2，6－キシレノール、3，4－キシレノール、3，5－キシレノール等が挙げられる。

エーテル系溶剤の具体例としては、1，2－ジメトキシエタン、ビス（2－メトキシエチル）エーテル、1，2－ビス（2－メトキシエトキシ）エタン、ビス〔2－（2－メトキシエトキシ）エチル〕エーテル、テトラヒドロフラン、1，4－ジオキサン等が挙げられる。

また、カーボネート系溶剤の具体的な例としては、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等が挙げられる。

上記反応溶剤の中でも、アミド系溶剤又はラクトン系溶剤が好ましい。また、上記の反応溶剤は単独で又は2種以上混合して用いてもよい。

[0052] イミド化反応では、ディーンスターク装置などを用いて、製造時に生成する水を除去しながら反応を行うことが好ましい。このような操作を行うことで、重合度及びイミド化率をより上昇させることができる。

[0053] 上記のイミド化反応においては、公知のイミド化触媒を用いることができる。イミド化触媒としては、塩基触媒又は酸触媒が挙げられる。

塩基触媒としては、ピリジン、キノリン、イソキノリン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、2, 4-ルチジン、2, 6-ルチジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエチレンジアミン、イミダゾール、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン等の有機塩基触媒、水酸化カリウムや水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機塩基触媒が挙げられる。

また、酸触媒としては、クロトン酸、アクリル酸、トランス-3-ヘキセノイック酸、桂皮酸、安息香酸、メチル安息香酸、オキシ安息香酸、テレフタル酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等が挙げられる。上記のイミド化触媒は単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

上記のうち、取り扱い性の観点から、塩基触媒を用いることが好ましく、有機塩基触媒を用いることがより好ましく、トリエチルアミンを用いることが更に好ましく、トリエチルアミンとトリエチレンジアミンを組み合わせ用いること特に好ましい。

[0054] イミド化反応の温度は、反応率及びゲル化等の抑制の観点から、好ましくは120～250℃、より好ましくは160～200℃である。また、反応時間は、生成水の留出開始後、好ましくは0.5～10時間である。

[0055] イミド化反応時の固形分濃度は30～60質量%が好ましく、35～58質量%がより好ましく、40～56質量%が特に好ましい。イミド化反応時の固形分濃度がこの範囲であると、イミド化反応が良好に進行し、反応時に生成する水を除去しやすくなるため、重合度及びイミド化率を上昇させることができる。

ただし、イミド化反応時の固形分濃度は、反応系内に添加したテトラカルボン酸成分、反応系内のジアミン成分、及び反応溶剤の質量に基づいて下記

式から算出される値である。

イミド化反応時の固形分濃度（質量％）＝（テトラカルボン酸成分及びジアミン成分の合計質量）／（テトラカルボン酸成分、ジアミン成分、及び反応溶剤の合計質量）×１００

[0056] [ポリイミドワニス]

本発明のポリイミドワニスは、本発明のポリイミド樹脂が有機溶媒に溶解してなるものである。即ち、本発明のポリイミドワニスは、本発明のポリイミド樹脂及び有機溶媒を含み、当該ポリイミド樹脂は当該有機溶媒に溶解している。

有機溶媒はポリイミド樹脂が溶解するものであればよく、特に限定されないが、ポリイミド樹脂の製造に用いられる反応溶剤として上述した化合物を、単独又は２種以上を混合して用いることが好ましい。

本発明のポリイミドワニスは、重合法により得られるポリイミド樹脂が反応溶剤に溶解したポリイミド溶液そのものであってもよいし、又は当該ポリイミド溶液に対して更に希釈溶剤を追加したものであってもよい。

[0057] 本発明のポリイミド樹脂は溶媒溶解性を有しているため、室温で安定な高濃度のワニスとすることができる。本発明のポリイミドワニスは、本発明のポリイミド樹脂を５～４０質量％含むことが好ましく、１０～３０質量％含むことがより好ましい。ポリイミドワニスの粘度は１～２００Pa・sが好ましく、１．５～１００Pa・sがより好ましい。ポリイミドワニスの粘度は、Ｅ型粘度計を用いて２５℃で測定された値である。

また、本発明のポリイミドワニスは、ポリイミドフィルムの要求特性を損なわない範囲で、無機フィラー、接着促進剤、剥離剤、難燃剤、紫外線安定剤、界面活性剤、レベリング剤、消泡剤、蛍光増白剤、架橋剤、重合開始剤、感光剤等各種添加剤を含んでもよい。

本発明のポリイミドワニスの製造方法は特に限定されず、公知の方法を適用することができる。

[0058] [ポリイミドフィルム]

本発明のポリイミドフィルムは、本発明のポリイミド樹脂を含む。したがって、本発明のポリイミドフィルムは、無色透明性、光学的等方性、耐薬品性（例えば耐酸性及び耐アルカリ性）及び靱性に優れる。本発明のポリイミドフィルムが有する好適な物性値は上述の通りである。

本発明のポリイミドフィルムの製造方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。例えば、本発明のポリイミドワニスを、ガラス板、金属板、プラスチックなどの平滑な支持体上に塗布、又はフィルム状に成形した後、該ワニス中に含まれる反応溶剤や希釈溶剤等の有機溶媒を加熱により除去する方法等が挙げられる。

[0059] 塗布方法としては、スピコート、スリットコート、ブレードコート等の公知の塗布方法が挙げられる。中でも、スリットコートが分子間配向を制御し耐薬品性が向上すること、作業性の観点から好ましい。

ワニス中に含まれる有機溶媒を加熱により除去する方法としては、150℃以下の温度で有機溶媒を蒸発させタックフリーにした後、用いた有機溶媒の沸点以上の温度（特に限定されないが、好ましくは200～500℃）で乾燥することが好ましい。また、空気雰囲気下又は窒素雰囲気下で乾燥することが好ましい。乾燥雰囲気の圧力は、減圧、常圧、加圧のいずれでもよい。

支持体上に製膜されたポリイミドフィルムを支持体から剥離する方法は特に限定されないが、レーザーリフトオフ法や、剥離用犠牲層を使用する方法（支持体の表面に予め離形剤を塗布しておく方法）が挙げられる。

[0060] また、本発明のポリイミドフィルムは、ポリアミド酸が有機溶媒に溶解してなるポリアミド酸ワニスを用いて製造することもできる。

前記ポリアミド酸ワニスに含まれるポリアミド酸は、本発明のポリイミド樹脂の前駆体であって、上述の構成単位（A-1）を与える化合物及び上述の構成単位（A-2）を与える化合物を含むテトラカルボン酸成分と、上述の構成単位（B-1）を与える化合物及び上述の構成単位（B-2）を与える化合物を含むジアミン成分との重付加反応の生成物である。このポリアミ

ド酸をイミド化（脱水閉環）することで、最終生成物である本発明のポリイミド樹脂が得られる。

前記ポリアミド酸ワニスに含まれる有機溶媒としては、本発明のポリイミドワニスに含まれる有機溶媒を用いることができる。

本発明において、ポリアミド酸ワニスは、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応溶剤中で重付加反応させて得られるポリアミド酸溶液そのものであってもよいし、又は当該ポリアミド酸溶液に対して更に希釈溶剤を追加したものであってもよい。

[0061] ポリアミド酸ワニスを用いてポリイミドフィルムを製造する方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。例えば、ポリアミド酸ワニスを、ガラス板、金属板、プラスチックなどの平滑な支持体上に塗布、又はフィルム状に成形し、該ワニス中に含まれる反応溶剤や希釈溶剤等の有機溶媒を加熱により除去してポリアミド酸フィルムを得て、該ポリアミド酸フィルム中のポリアミド酸を加熱によりイミド化することで、ポリイミドフィルムを製造することができる。

ポリアミド酸ワニスを乾燥させてポリアミド酸フィルムを得る際の加熱温度としては、好ましくは50～120℃である。ポリアミド酸を加熱によりイミド化する際の加熱温度としては好ましくは200～400℃である。

なお、イミド化の方法は熱イミド化に限定されず、化学イミド化を適用することもできる。

[0062] 本発明のポリイミドフィルムの厚みは用途等に応じて適宜選択することができるが、好ましくは1～250μm、より好ましくは5～100μm、更に好ましくは10～80μmの範囲である。厚みが1～250μmであることで、自立膜としての実用的な使用が可能となる。

ポリイミドフィルムの厚みは、ポリイミドワニスの固形分濃度や粘度を調整することにより、容易に制御することができる。

[0063] 本発明のポリイミドフィルムは、カラーフィルター、フレキシブルディスプレイ、半導体部品、光学部材等の各種部材用のフィルムとして好適に用い

られる。本発明のポリイミドフィルムは、液晶ディスプレイやOLEDディスプレイ等の画像表示装置の基板として、特に好適に用いられる。

実施例

[0064] 以下に、実施例により本発明を具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

[0065] 実施例及び比較例において、各物性は以下に示す方法によって測定した。

(1) フィルム厚さ

フィルム厚さは、株式会社ミットヨ製のマイクロメーターを用いて測定した。

[0066] (2) 引張強度（引張強さ）、引張弾性率、引張伸び率（引張破壊ひずみ）

引張強度（引張強さ）、引張弾性率及び引張伸び率（引張破壊ひずみ）は、JIS K 7161 : 2014 及び JIS K 7127 : 1999 に準拠し、東洋精機株式会社製の引張試験機「ストログラフVG-1E」を用いて測定した。チャック間距離は50mm、試験片サイズは10mm×70mm、試験速度は20mm/minとした。

[0067] (3) ガラス転移温度（T_g）

株式会社日立ハイテクサイエンス製の熱機械的分析装置「TMA/SS6100」を用いて、引張モードで試料サイズ2mm×20mm、荷重0.1N、昇温速度10℃/minの条件で、残留応力を取り除くのに十分な温度まで昇温して残留応力を取り除き、その後室温まで冷却した。その後、前記残留応力を取り除くための処理と同じ条件で試験片伸びの測定を行い、伸びの変曲点が見られたところをガラス転移温度として求めた。

[0068] (4) 全光線透過率、イエローインデックス（YI）、b*

全光線透過率、YI 及び b* は、JIS K 7105 : 1981 に準拠し、日本電色工業株式会社製の色彩・濁度同時測定器「COH400」を用いて測定した。

[0069] (5) 厚み位相差（R_{th}）

厚み位相差（R_{th}）は、日本分光株式会社製のエリプソメーター「M-

220」を用いて測定した。測定波長590nmにおける、厚み位相差の値を測定した。なお、Rthは、ポリイミドフィルムの面内の屈折率のうち最大のものをnx、最小のものをnyとし、厚み方向の屈折率をnzとし、フィルムの厚みをdとしたとき、下記式によって表されるものである。

$$Rth = [\{ (nx + ny) / 2 \} - nz] \times d$$

[0070] (6) 耐酸性 (混酸ΔYI及び混酸Δb*)

ガラス板上に製膜したポリイミドフィルムを40℃に温めた混酸 (HNO₃ (10質量%) + H₃PO₄ (70質量%) + CH₃COOH (5質量%) + H₂O (15質量%) の混合溶液) に4分間浸漬した後、水洗した。水洗後、水分をふき取り、ホットプレートにて240℃で50分加熱して、乾燥した。試験前後でYI及びb*を測定し、その変化 (ΔYI及びΔb*) を求めた。なお、ここでのYI測定及びb*測定は、ガラス板にポリイミドフィルムを製膜した状態 (ガラス板+ポリイミドフィルムの状態) で行った。

(7) 耐アルカリ性

ガラス板上に製膜したポリイミドフィルムを、室温で3質量%濃度の水酸化カリウム水溶液に5分間浸漬した後、水洗した。水洗後、フィルム表面に変化がないかを確認した。

耐アルカリ性の評価基準は、以下の通りとした。

A：フィルム表面に変化がなかった。

B：フィルム表面にわずかにクラックが入った。

C：フィルム表面にクラックが入った、又はフィルム表面が溶解した。

[0071] 実施例及び比較例にて使用したテトラカルボン酸成分及びジアミン成分、その他成分並びにそれらの略号は以下の通りである。

<テトラカルボン酸成分>

HPMDA：1, 2, 4, 5-シクロヘキサントラカルボン酸二無水物 (三菱ガス化学株式会社製；式(a-1)で表される化合物)

ODPA：4, 4'-オキシジフタル酸無水物 (マナック株式会社製；式(a-2)で表される化合物)

<ジアミン成分>

3, 3' -DDS : 3, 3' -ジアミノジフェニルスルホン (セイカ株式会社製 ; 式 (b-1) で表される化合物)

BAPS : ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] スルホン (セイカ株式会社製 ; 式 (b-2) で表される化合物)

HFBAFP : 2, 2 - ビス (4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル) ヘキサフルオロプロパン (セイカ株式会社製 ; 式 (b-3-1) で表される化合物)

<その他>

GBL : γ -ブチロラクトン (三菱ケミカル株式会社製)

TEA : トリエチルアミン (関東化学株式会社製)

[0072] <実施例 1>

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた 300 mL の 5 つ口丸底フラスコに、3, 3' -DDS を 13.845 g (0.056 モル)、BAPS を 24.115 g (0.056 モル)、及び GBL を 41.903 g 投入し、系内温度 70℃、窒素雰囲気下、回転数 200 rpm で攪拌して溶液を得た。

この溶液に、HPMDA を 22.499 g (0.100 モル) と、ODPA を 3.459 g (0.011 モル) と、GBL を 12.804 g とを一括で添加した後、イミド化触媒として TEA を 0.564 g 投入し、マントルヒーターで加熱し、約 20 分かけて反応系内温度を 190℃ まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を 190℃ に保持して約 5 時間還流した。

その後、固形分濃度 20 質量% となるように GBL を 175.981 g 添加して、反応系内温度を 100℃ まで冷却した後、更に約 1 時間攪拌して均一化して、ポリイミドワニスを得た。

続いてガラス板上へ、得られたポリイミドワニスをスピンコートにより塗

布し、ホットプレートで80℃、20分間保持し、その後、空気雰囲気下、熱風乾燥機中260℃で30分加熱し溶媒を蒸発させ、フィルムを得た。結果を表1に示す。

[0073] <実施例2>

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた300mLの5つ口丸底フラスコに、3,3'-DDSを24.676g(0.099モル)、BAPSを10.745g(0.025モル)、及びGBLを42.203g投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数200rpmで攪拌して溶液を得た。

この溶液に、HPMDAを25.063g(0.112モル)と、ODPAを3.854g(0.012モル)と、GBLを10.551gとを一括で添加した後、イミド化触媒としてTEAを0.629g投入し、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190℃に保持して約5時間還流した。

その後、固形分濃度20質量%となるようにGBLを187.246g添加して、反応系内温度を100℃まで冷却した後、更に約1時間攪拌して均一化して、ポリイミドワニスを得た。

続いてガラス板上へ、得られたポリイミドワニスをスピンコートにより塗布し、ホットプレートで80℃、20分間保持し、その後、空気雰囲気下、熱風乾燥機中260℃で30分加熱し溶媒を蒸発させ、フィルムを得た。結果を表1に示す。

[0074] <比較例1>

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた300mLの5つ口丸底フラスコに、BAPSを41.776g(0.097モル)、及びGBLを41.551g投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数200rpm

mで攪拌して溶液を得た。

この溶液に、HPMDAを21.653 g (0.097モル)と、GBLを10.388 gとを一括で添加した後、イミド化触媒としてTEAを0.489 g投入し、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190℃に保持して約5時間還流した。

その後、固形分濃度20質量%となるようにGBLを188.061 g添加して、反応系内温度を100℃まで冷却した後、更に約1時間攪拌して均一化して、ポリイミドワニスを得た。

続いてガラス板上へ、得られたポリイミドワニスをスピンコートにより塗布し、ホットプレートで80℃、20分間保持し、その後、空気雰囲気下、熱風乾燥機中260℃で30分加熱し溶媒を蒸発させ、フィルムを得た。結果を表1に示す。

[0075] <比較例2>

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた300 mLの5つ口丸底フラスコに、BAPSを32.082 g (0.074モル)、HFBAPPを9.615 g (0.019モル)、及びGBLを41.460 g投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数200 rpmで攪拌して溶液を得た。

この溶液に、HPMDAを18.707 g (0.083モル)とODPAを2.876 g (0.009モル)と、GBLを10.365 gとを一括で添加した後、イミド化触媒としてTEAを0.469 g投入し、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190℃に保持して約5時間還流した。

その後、固形分濃度20質量%となるようにGBLを188.175 g添加して、反応系内温度を100℃まで冷却した後、更に約1時間攪拌して均一化して、ポリイミドワニスを得た。

続いてガラス板上へ、得られたポリイミドワニスをスピンコートにより塗布し、ホットプレートで80℃、20分間保持し、その後、空気雰囲気下、熱風乾燥機中260℃で30分加熱し溶媒を蒸発させ、フィルムを得た。結果を表1に示す。

[0076] <比較例3>

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた300mLの5つ口丸底フラスコに、3,3'-DDSを23.822g(0.096mol)、HFBAPPを12.435g(0.024mol)、及びGBLを42.102g投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数200rpmで攪拌して溶液を得た。

この溶液に、HPMDAを24.195g(0.108mol)と、ODPAを3.720g(0.012mol)と、GBLを10.525gとを一括で添加した後、イミド化触媒としてTEAを0.607g投入し、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190℃に保持して約5時間還流した。

その後、固形分濃度20質量%となるようにGBLを187.373g添加して、反応系内温度を100℃まで冷却した後、更に約1時間攪拌して均一化して、ポリイミドワニスを得た。

続いてガラス板上へ、得られたポリイミドワニスをスピンコートにより塗布し、ホットプレートで80℃、20分間保持し、その後、空気雰囲気下、熱風乾燥機中260℃で30分加熱し溶媒を蒸発させ、フィルムを得た。結果を表1に示す。

[0077]

[表1]

表 1

			実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
ポリイミド組成	テトラカルボン酸成分 mol%	HPMDA	90	90	100	90	90
		ODPA	10	10		10	10
	ジアミン成分 mol%	3,3'-DDS	50	80			80
		BAPS	50	20	100	80	
		HFBAPP				20	20
フィルム評価	フィルム厚さ	μm	10	10	10	10	10
	引張伸び率	%	5.7	4.2	7	8.8	3.3
	引張強度	MPa	115	123	99	103	104
	引張弾性率	GPa	3.1	3.6	2.5	2.2	3.6
	Tg	$^{\circ}\text{C}$	299	296	311	300	285
	全光線透過率	%	89.8	89.8	89.8	89.7	90.4
	YI		0.31	1.7	1.6	2	1.1
	b*		0.71	0.79	0.71	0.91	0.44
	Rth	nm	26	12	108	84	38
	耐酸性 (混酸 ΔYI)		0.5	0.5	0.6	0.6	0.3
	耐酸性 (混酸 Δb^*)		0.3	0.1	1.2	1.0	0.1
	耐アルカリ性		A	A	A	A	A

[0078] 表1に示すように、実施例1～2のポリイミドフィルムは、テトラカルボン酸成分としてHPMDAとODPAとを併用し、ジアミン成分として3,3'-DDSとBAPSを併用して製造した。その結果、無色透明性、光学的等方性、耐酸性、及び耐アルカリ性を示し、靱性に優れていた。

一方、比較例1のポリイミドフィルムは、テトラカルボン酸成分としてHPMDAのみを使用し、ジアミン成分としてBAPSのみを用いて製造した。その結果、引張伸び率は良好な値を示すものの引張強度が低く靱性が劣り、厚み位相差(Rth)が高く光学的等方性が劣り、混酸 Δb^* が高く耐酸性が劣っていた。

比較例2のポリイミドフィルムは、テトラカルボン酸成分としてHPMDAとODPAとを併用し、ジアミン成分としてBAPSとHFBAPPを併用して製造した。その結果、引張伸び率は良好な値を示すものの引張強度が低く靱性が劣り、厚み位相差(Rth)が高く光学的等方性が劣り、混酸 Δb^* が高く耐酸性が劣っていた。

比較例3のポリイミドフィルムは、テトラカルボン酸成分としてHPMDAとODPAとを併用し、ジアミン成分として3,3'-DDSとHFBAA

P P を併用して製造した。その結果、引張伸び率が低く引張強度が低く靱性が劣っていた。

産業上の利用可能性

[0079] したがって、テトラカルボン酸成分としてHPMDAとODPAとを併用し、ジアミン成分として3,3'-DDSとBAPSを併用して製造したポリイミドフィルムは、無色透明性、光学的等方性、耐薬品性（例えば耐酸性及び耐アルカリ性）、及び靱性に優れるフィルムとして液晶ディスプレイ、タッチパネルなどのプラスチック基板として好適に使用できる。

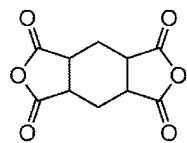
請求の範囲

【請求項1】 テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位 A 及びジアミンに由来する構成単位 B を有するポリイミド樹脂であって、

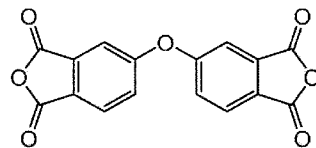
構成単位 A が下記式 (a-1) で表される化合物に由来する構成単位 (A-1) と、下記式 (a-2) で表される化合物に由来する構成単位 (A-2) とを含み、

構成単位 B が下記式 (b-1) で表される化合物に由来する構成単位 (B-1) と、下記式 (b-2) で表される化合物に由来する構成単位 (B-2) とを含む、ポリイミド樹脂。

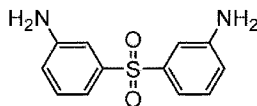
【化1】



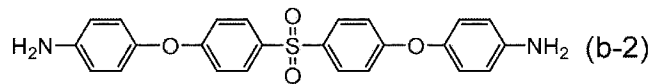
(a-1)



(a-2)



(b-1)



(b-2)

【請求項2】 構成単位 A 中における構成単位 (A-1) の比率が 5 ～ 95 モル% であり、

構成単位 A 中における構成単位 (A-2) の比率が 5 ～ 95 モル% である、請求項 1 に記載のポリイミド樹脂。

【請求項3】 構成単位 B 中における構成単位 (B-1) の比率が 5 ～ 95 モル% であり、

構成単位 B 中における構成単位 (B-2) の比率が 5 ～ 95 モル% である、請求項 1 又は 2 に記載のポリイミド樹脂。

【請求項4】 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のポリイミド樹脂が有機溶媒に溶解してなるポリイミドワニス。

【請求項5】 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のポリイミド樹脂を含む、ポリイミドフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/011765

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08G73/10 (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)

Int. Cl. C08G73/00-73/26

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)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2016/158825 A1 (ASAHI KASEI CORP.) 06 October 2016, claims 1, 4-5, 11, paragraphs [0014], [0048], [0056], [0069], [0077]-[0085], [0094], [0101], examples 1-16, 2-16	1-5
Y	JP 2008-297360 A (NEW JAPAN CHEMICAL CO., LTD.) 11 December 2008, claim 1, paragraph [0008], examples	1-5
Y	JP 2008-100979 A (IWATANI IND GASES CORP.) 01 May 2008, claims 7-8, paragraphs [0024], [0110]-[0120], examples 10, 11	1-5
Y	WO 2009/116500 A1 (JSR CORP.) 24 September 2009, claim 1, paragraphs [0004], [0013], table 1	1-5



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
21.05.2020

Date of mailing of the international search report
02.06.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/011765

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2018-203906 A (ASAHI KASEI CORP.) 27 December 2018, claims 1, 5-7, paragraphs [0008], [0016], [0027], [0033], [0036], example 16	1-5
A	JP 2003-155342 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) 27 May 2003, claims 1-2, paragraphs [0016], [0017], [0021], examples	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/011765

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2016/158825 A1	06.10.2016	US 2018/0086939 A1 claims 1, 4-5, 11, paragraphs [0020], [0045], [0050], [0063], [0070]-[0072], [0081], [0085], examples 1-16, 2-16 EP 3279237 A1 KR 10-2017-0103946 A CN 107428934 A TW 201700542 A	
JP 2008-297360 A	11.12.2008	(Family: none)	
JP 2008-100979 A	01.05.2008	(Family: none)	
WO 2009/116500 A1	24.09.2009	TW 200951178 A claim 1, page 8, line 5 to line 11, page 16, line 11 to line 18, table 1	
JP 2018-203906 A	27.12.2018	(Family: none)	
JP 2003-155342 A	27.05.2003	(Family: none)	

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）） C08G73/00-73/26		
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） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2016/158825 A1 (旭化成株式会社) 06.10.2016 (2016-10-06) 請求項1, 4-5, 11, [0014], [0048], [0056], [0069], [0077]-[0085], [0094], [0101], 実施例1-16, 2-16	1-5
Y	JP 2008-297360 A (新日本理化株式会社) 11.12.2008 (2008-12-11) 請求項1, [0008], 実施例	1-5
Y	JP 2008-100979 A (岩谷瓦斯株式会社) 01.05.2008 (2008-05-01) 請求項7-8, [0024], [0110]-[0120], 実施例10, 11	1-5
Y	WO 2009/116500 A1 (JSR株式会社) 24.09.2009 (2009-09-24) 請求項1, [0004], [0013], 表1	1-5
Y	JP 2018-203906 A (旭化成株式会社) 27.12.2018 (2018-12-27) 請求項1, 5-7, [0008], [0016], [0027], [0033], [0036], 実施例16	1-5
A	JP 2003-155342 A (新日鐵化学株式会社) 27.05.2003 (2003-05-27) 請求項1-2, [0016]-[0017], [0021], 実施例	1-5
☐ 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 21.05.2020		国際調査報告の発送日 02.06.2020
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） 中川 裕文 4J 5580 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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/JP2020/011765

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2016/158825	A1	06.10.2016	US 2018/0086939 A1 請求項1, 4-5, 11, [0020], [0045], [0050], [0063], [0070]-[0072], [0081], [0085], 実施例1-16, 2-16 EP 3279237 A1 KR 10-2017-0103946 A CN 107428934 A TW 201700542 A	
JP	2008-297360	A	11.12.2008	(ファミリーなし)	
JP	2008-100979	A	01.05.2008	(ファミリーなし)	
WO	2009/116500	A1	24.09.2009	TW 200951178 A 請求項1, 第8頁第5行-第11 行, 第16頁第11行-第18行, 表 1	
JP	2018-203906	A	27.12.2018	(ファミリーなし)	
JP	2003-155342	A	27.05.2003	(ファミリーなし)	