

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7084710号  
(P7084710)

(45)発行日 令和4年6月15日(2022.6.15)

(24)登録日 令和4年6月7日(2022.6.7)

(51)国際特許分類

C 0 8 G	73/14 (2006.01)	F I	C 0 8 G	73/14
G 0 2 B	1/04 (2006.01)		G 0 2 B	1/04

請求項の数 10 (全33頁)

(21)出願番号	特願2017-216756(P2017-216756)	(73)特許権者	000002093
(22)出願日	平成29年11月9日(2017.11.9)		住友化学株式会社
(65)公開番号	特開2018-119132(P2018-119132)		東京都中央区日本橋二丁目7番1号
	A)	(74)代理人	100106518
(43)公開日	平成30年8月2日(2018.8.2)		弁理士 松谷 道子
審査請求日	令和2年11月4日(2020.11.4)	(74)代理人	100104592
(31)優先権主張番号	特願2017-8685(P2017-8685)	(72)発明者	弁理士 森住 憲一
(32)優先日	平成29年1月20日(2017.1.20)		宮本 翔史
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	茨城県つくば市北原6番 住友化学株式会社内
		(72)発明者	増井 希望
		(72)発明者	茨城県つくば市北原6番 住友化学株式会社内
		(72)発明者	杉山 紘子
			茨城県つくば市北原6番 住友化学株式会社内
			最終頁に続く

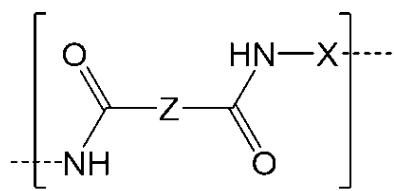
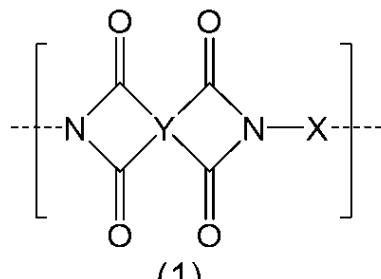
(54)【発明の名称】 ポリアミドイミド樹脂および該ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

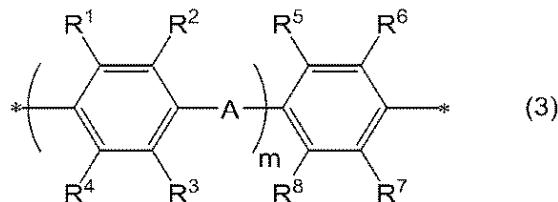
式(1)および式(2)：

## 【化1】



[式(1)および式(2)中、XおよびZは、それぞれ独立に、2価の有機基を表し、Yは4価の有機基を表し、Zの少なくとも一部は、式(3)：

## 【化2】



[式(3)中、R<sub>1</sub>～R<sub>8</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表し、R<sub>1</sub>～R<sub>8</sub>に含まれる水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、

10

Aは、-O-、-S-、-CO-または-NR<sub>9</sub>-を表し、R<sub>9</sub>はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12の炭化水素基を表し、

mは1～4の整数であり、

\*は結合手を表す]

で表される構成単位である]

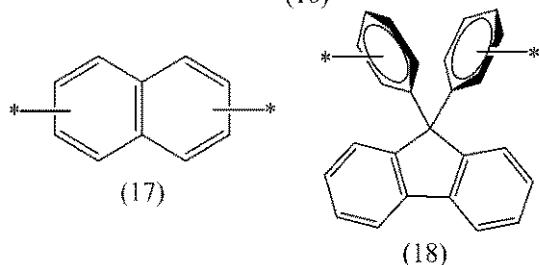
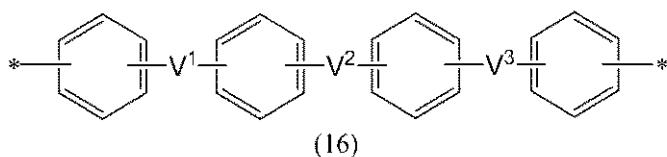
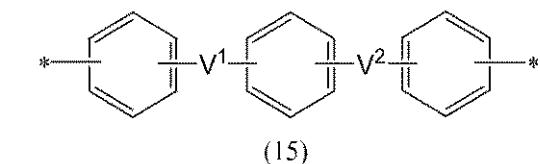
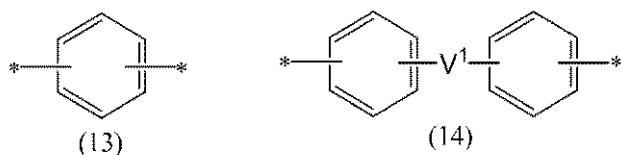
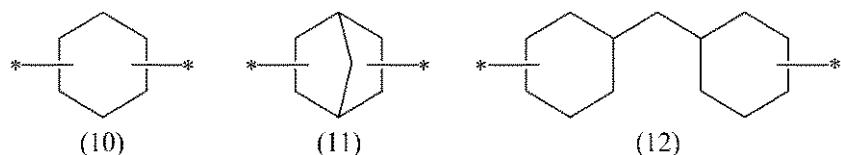
で表される構成単位を有し、

前記式(1)で表される構成単位および前記式(2)で表される構成単位の合計に対して、前記式(3)で表される構成単位の比率は、5モル%以上90モル%以下であり、

前記式(1)および前記式(2)におけるXは、それぞれ独立して、式(10)、式(11)、式(12)、式(13)、式(14)、式(15)、式(16)、式(17)または式(18)：

20

## 【化3】



30

式(10)、式(11)、式(12)、式(13)、式(14)、式(15)、式(16)、式(17)または式(18)中、\*は結合手を表し、

40

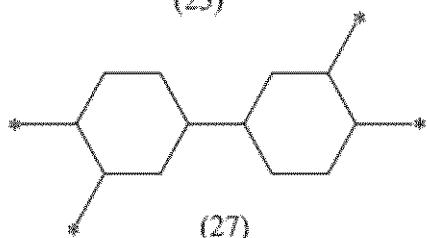
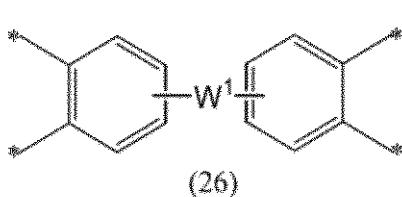
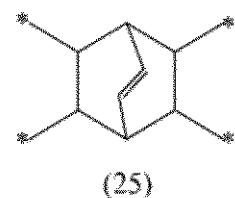
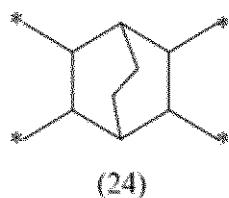
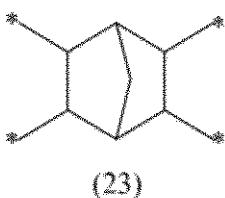
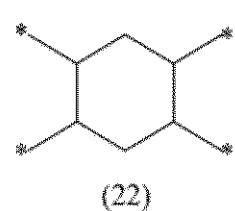
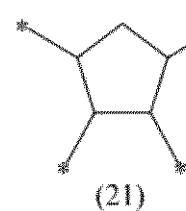
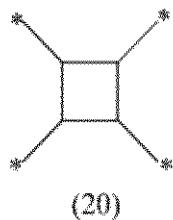
V<sub>1</sub> ~ V<sub>3</sub> は、それぞれ独立して、単結合、 - O - 、 - S - 、 - C H<sub>2</sub> - 、 - C H<sub>2</sub> - C H<sub>2</sub> - 、 - C H ( C H<sub>3</sub> ) - 、 - C ( C H<sub>3</sub> )<sub>2</sub> - 、 - C ( C F<sub>3</sub> )<sub>2</sub> - 、 - S O<sub>2</sub> - または - C O - を表す】

で表される基；それらの式で表される基中の水素原子がメチル基、フルオロ基、クロロ基またはトリフルオロメチル基で置換された基；ならびに炭素数 6 以下の鎖式炭化水素基を表し、

前記式(1)におけるYは、式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)、式(26)、または式(27)：

【化4】

10



20

【式(20) ~ 式(27)中、

30

\*は結合手を表し、

W<sup>1</sup>は、単結合、 - O - 、 - C H<sub>2</sub> - 、 - C H<sub>2</sub> - C H<sub>2</sub> - 、 - C H ( C H<sub>3</sub> ) - 、 - C ( C H<sub>3</sub> )<sub>2</sub> - 、 - C ( C F<sub>3</sub> )<sub>2</sub> - 、 - Ar - 、 - S O<sub>2</sub> - 、 - C O - 、 - O - Ar - O - 、 - Ar - O - Ar - 、 - Ar - C H<sub>2</sub> - Ar - 、 - Ar - C ( C H<sub>3</sub> )<sub>2</sub> - Ar - または - Ar - S O<sub>2</sub> - Ar - を表し、Arは、水素原子がフッ素原子で置換されてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基を表す】

で表される基；それらの式で表される基中の水素原子がメチル基、フルオロ基、クロロ基またはトリフルオロメチル基で置換された基；ならびに4価の炭素数 6 以下の鎖式炭化水素基を表す、

ポリアミドイミド樹脂。

40

【請求項2】

Zの5モル%以上100モル%以下は式(3)で表される、請求項1に記載のポリアミドイミド樹脂。

【請求項3】

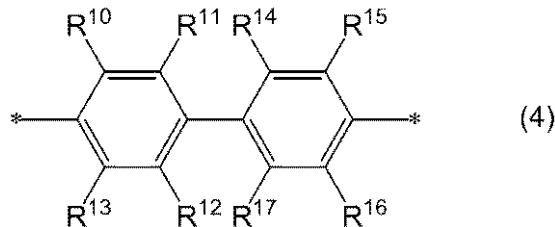
式(1)で表される構成単位の含有率は、式(1)で表される構成単位および式(2)で表される構成単位の合計に対して、10モル%以上90モル%以下である、請求項1または2に記載のポリアミドイミド樹脂。

【請求項4】

Xの少なくとも一部は式(4)：

50

## 【化 5】



[式(4)中、R<sup>10</sup>～R<sup>17</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表し、R<sup>10</sup>～R<sup>17</sup>に含まれる水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、

\*は結合手を表す】

で表される構成単位である、請求項1～3のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂。

## 【請求項5】

前記式(1)におけるYは、式(26)または式(27)で表される基；それらの式で表される基中の水素原子がメチル基、フルオロ基、クロロ基またはトリフルオロメチル基で置換された基；ならびに4価の炭素数6以下の鎖式炭化水素基を表す、請求項1～4のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂。

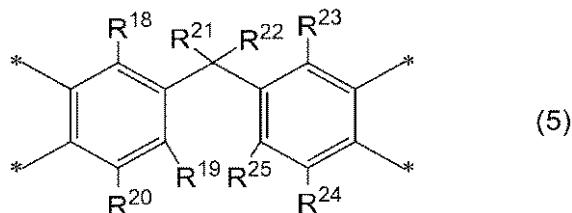
## 【請求項6】

前記式(1)におけるYは、式(26)で表される基；該式で表される基中の水素原子がメチル基、フルオロ基、クロロ基またはトリフルオロメチル基で置換された基を表す、請求項1～5のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂。

## 【請求項7】

Yの少なくとも一部は式(5)：

## 【化6】



[式(5)中、R<sup>18</sup>～R<sup>25</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表し、R<sup>18</sup>～R<sup>25</sup>に含まれる水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、

\*は結合手を表す】

で表される構成単位である、請求項1～6のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂。

## 【請求項8】

DMA測定におけるtan δにより算出されたガラス転移温度Tgが380℃未満である、請求項1～7のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂。

## 【請求項9】

請求項1～8のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂を含んでなる、光学部材。

## 【請求項10】

請求項9記載の光学部材を備えた画像表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ポリアミドイミド樹脂、および該ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材に関する。

## 【背景技術】

10

20

30

40

50

〔 0 0 0 2 〕

現在、液晶表示装置や有機EL表示装置等の画像表示装置は、テレビのみならず、携帯電話やスマートウォッチといった種々の用途で広く活用されている。こうした用途の拡大に伴い、フレキシブル特性を有する画像表示装置（フレキシブルディスプレイ）が求められている。

〔 0 0 0 3 〕

画像表示装置は、液晶表示素子または有機EL表示素子等の表示素子の他、偏光板や位相差板および前面板等の構成部材から構成される。フレキシブルディスプレイを達成するためには、これら全ての構成部材が柔軟性を有する必要がある。

〔 0 0 0 4 〕

これまで前面板としてはガラスが用いられている。ガラスは、透明度が高く、ガラスの種類によっては高硬度を発現できる反面、非常に剛直であり、割れやすいため、フレキシブルディスプレイの前面板材料としての利用は難しい。

[ 0 0 0 5 ]

そのため、ガラスに代わる材料として高分子材料の活用が検討されている。高分子材料からなる前面板はフレキシブル特性を発現し易いため、種々の用途に用いることが期待できる。柔軟性を有する樹脂としては種々のものが挙げられるが、その一つにポリアミドイミド樹脂がある。ポリアミドイミド樹脂は、透明性や耐熱性の観点から、種々の用途で使用されている（特許文献1）。

#### 【先行技術文献】

【特許文献】

[ 0 0 0 6 ]

【文献】特開2010-150552号公報

### 【発明の概要】

## 【発明の概要】

【0.0.0.7】

フレキシブルディスプレイが屈曲する際には、全ての構成部材が屈曲する。各構成部材の柔軟性が不十分であると、他の構成部材の損傷させことがある。そのため、構成部材の1つである前面板にも高い柔軟性が求められる。同時に、前面板が屈曲した後、その表面に織り皺が残ると、ディスプレイの視認性に問題が生じるため、前面板は高い屈曲耐性を有する必要がある。

〔 0 0 0 8 〕

そこで本発明は、高い柔軟性および屈曲耐性を両立する光学部材のためのポリアミドイミド樹脂、特に画像表示装置の前面板のためのポリアミドイミド樹脂、および該ポリアミドイミド樹脂を含む前面板等の光学部材を提供することを目的とする。

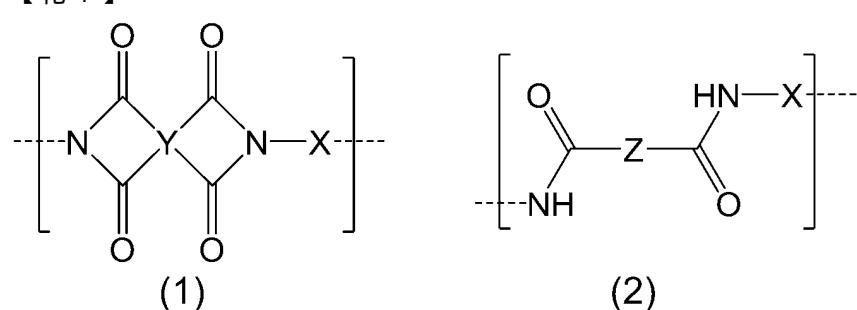
#### 【課題を解決するための手段】

【练习题解法】

【0069】本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、以下の好適な態様を提供するものである。

[ 1 ] 式 ( 1 ) を用ひ式 ( 2 ) :

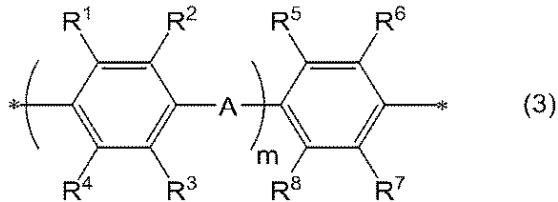
【化 1】



[式(1)および式(2)中、XおよびZは、それぞれ独立に、2価の有機基を表し、Yは4価の有機基を表し、

Zの少なくとも一部は、式(3)：

【化2】



[式(3)中、R1～R8は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表し、R1～R8に含まれる水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、

Aは、-O-、-S-、-CO-または-NR9-を表し、R9はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12の炭化水素基を表し、

mは1～4の整数であり、

\*は結合手を表す]

で表される構成単位である]

で表される構成単位を有するポリアミドイミド樹脂。

[2] YおよびZの合計に対して、式(3)で表される構成単位の含有率が3モル%以上90モル%以下である、前記[1]に記載のポリアミドイミド樹脂。

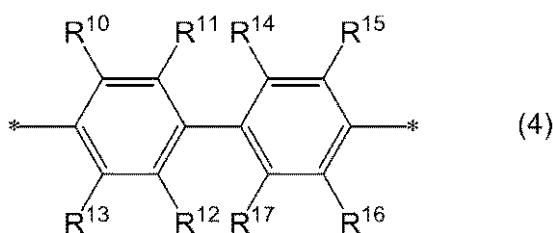
[3] Zの5モル%以上100モル%以下は式(3)で表される、前記[1]に記載のポリアミドイミド樹脂。

[4] 式(1)で表される構成単位および式(2)で表される構成単位の合計に対して、式(3)で表される構成単位の比率が、3モル%以上90モル%以下である、前記[1]に記載のポリアミドイミド樹脂。

[5] 式(1)で表される構成単位の含有率は、式(1)で表される構成単位および式(2)で表される構成単位の合計に対して、10モル%以上90モル%以下である、前記[1]～[4]のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂。

[6] Xの少なくとも一部は式(4)：

【化3】



[式(4)中、R10～R17は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表し、R10～R17に含まれる水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、

\*は結合手を表す]

で表される構成単位である、前記[1]～[5]のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂。

[7] Yの少なくとも一部は式(5)：

10

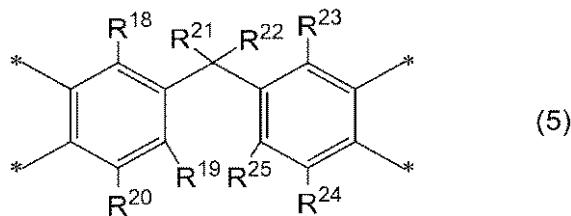
20

30

40

50

【化4】



[式(5)中、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表し、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>に含まれる水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、

\* は結合手を表す 1

で表される構成単位である、前記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂。

[8] DMA測定における $\tan \delta$ により算出されたガラス転移温度 $T_g$ が380℃未満である、前記[1]～[7]のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂。

[ 9 ] 前記 [ 1 ] ~ [ 8 ] のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂を含んでなる、光学部材。

[ 10 ] 前記 [ 9 ] 記載の光学部材を備えた画像表示装置。

#### 【発明の効果】

[ 0 0 1 0 ]

本発明によれば、高い柔軟性および屈曲耐性を両立する光学部材のためのポリアミドイミド樹脂、特に画像表示装置の前面板のためのポリアミドイミド樹脂、および該ポリアミドイミド樹脂を含む前面板などの光学部材を提供することができる。加えて、本発明によれば表面硬度が優れる光学部材を提供することができる。

#### 【発明を実施するための形態】

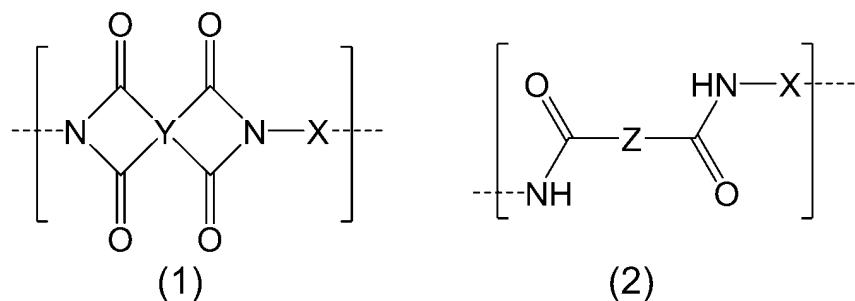
[ 0 0 1 1 ]

以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。なお、本発明の範囲はここで説明する実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を損なわない範囲で種々の変更をすることができる。

[ 0 0 1 2 ]

本発明の一実施態様であるポリアミドイミド樹脂は、式(1)で表される構成単位および式(2)で表される構成単位を有するものである。

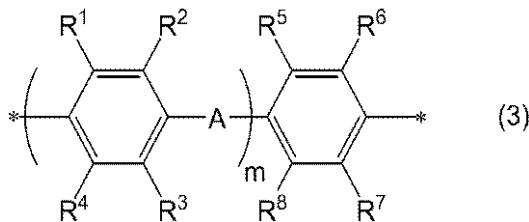
【化 5】



【 0 0 1 3 】

式(2)において、Zは、それぞれ独立に、2価の有機基を表す。本発明の一実施態様であるポリアミドイミド樹脂は、複数種のZを含み得、複数種のZは、互いに同一でよく、異なっていてもよい。Zの少なくとも一部は、式(3)で表される構成単位である。

## 【化6】



[式(3)中、R<sub>1</sub>～R<sub>8</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表し、R<sub>1</sub>～R<sub>8</sub>に含まれる水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい。]

10

Aは、-O-、-S-、-CO-または-NR<sub>9</sub>-を表し、R<sub>9</sub>はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12の炭化水素基を表し、

mは1～4の整数であり、

\*は結合手を表す。]

## 【0014】

式(3)において、Aは、それぞれ独立に、-O-、-S-、-CO-または-NR<sub>9</sub>-を表し、該ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材の柔軟性の観点から、好ましくは-O-または-S-を表し、より好ましくは-O-を表す。R<sub>1</sub>～R<sub>8</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表し、該ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材の柔軟性および表面硬度の観点から、好ましくは水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表し、より好ましくは水素原子または炭素数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<sub>1</sub>～R<sub>8</sub>に含まれる水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい。R<sub>9</sub>はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12の炭化水素基を表す。

20

## 【0015】

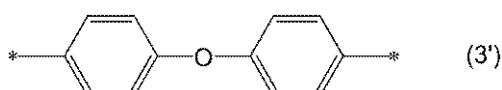
式(3)において、mは、1～4の範囲の整数であり、mがこの範囲内であると、光学部材の柔軟性が良好である。また、式(3)において、mは、好ましくは1～3の範囲の整数、より好ましくは1または2、さらに好ましくは1であり、mがこの範囲内であると、光学部材の柔軟性が良好であると同時に、原料の入手性が比較的良好である。

30

## 【0016】

本発明の好適な実施態様においては、式(3)は式(3')で表される構成単位であり、すなわち、複数のZの少なくとも一部は式(3')で表される構成単位である。この場合、該ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材は、高い表面硬度を發揮すると同時に、弾性率が低く、高い柔軟性を有することができる。

## 【化7】



## 【0017】

本発明の好適な実施態様において、上記ポリアミドイミド樹脂中のYおよびZの合計に対して、式(3)で表される構成単位の含有率は、好ましくは3モル%以上、より好ましくは5モル%以上、さらに好ましくは7モル%以上、さらにより好ましくは9モル%以上、特に好ましくは15モル%以上、非常に好ましくは30モル%以上であり、好ましくは90モル%以下、より好ましくは87モル%以下、さらに好ましくは85モル%以下、特に好ましくは83モル%以下、非常に好ましくは80モル%以下である。ポリアミドイミド樹脂中のYおよびZの合計に対して、式(3)で表される構成単位の含有率が上記下限値以上であると、該ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材は弾性率が低く、柔軟性に優れ、同時に高い表面硬度を発現することができる。ポリアミドイミド樹脂中のYおよびZの合計に対して、式(3)で表される構成単位の含有率が上記上限値以下であると、式

40

50

(3) 由来のアミド結合間水素結合による増粘を抑制することで、後述するポリアミドイミドワニスの粘度を抑制することができ、光学部材の加工を容易にすることができる。なお、式(3)で表される構成単位の含有率は、例えば<sup>1</sup>H-NMRを用いて測定することができ、または原料の仕込み比から算出することもできる。

#### 【0018】

本発明の好適な実施態様において、上記ポリアミドイミド樹脂中のZの、好ましくは5モル%以上、より好ましくは7モル%以上、さらに好ましくは9モル%以上、特に好ましくは11モル%以上が式(3)で表される。上記ポリアミドイミド樹脂中のZの上記下限値以上が式(3)で表されると、該ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材は高い表面硬度を発現すると同時に、弾性率が低く、高い柔軟性を有することができる。なお、上記ポリアミドイミド樹脂中のZの100モル%以下が式(3)で表されることが好ましい。なお、上記ポリアミドイミド樹脂中の式(3)で表される構成単位の含有率は、例えば<sup>1</sup>H-NMRを用いて測定することができ、または原料の仕込み比から算出することもできる。

10

#### 【0019】

本発明の好適な実施態様において、上記ポリアミドイミド樹脂中の式(1)で表される構成単位および式(2)で表される構成単位の合計に対して、式(3)で表される構成単位の比率は、好ましくは3モル%以上、より好ましくは5モル%以上、さらに好ましくは7モル%以上、さらにより好ましくは9モル%以上、特に好ましくは15モル%以上、非常に好ましくは30モル%以上であり、好ましくは90モル%以下、より好ましくは87モル%以下、さらに好ましくは85モル%以下、特に好ましくは83モル%以下、非常に好ましくは80モル%以下である。ポリアミドイミド樹脂中の式(1)で表される構成単位および式(2)で表される構成単位の合計に対して、式(3)で表される構成単位の比率が上記下限値以上であると、該ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材は弾性率が低く、柔軟性に優れ、同時に高い表面硬度を発現することができる。ポリアミドイミド樹脂中の式(1)で表される構成単位および式(2)で表される構成単位の合計に対して、式(3)で表される構成単位の比率が上記上限値以下であると、式(3)由来のアミド結合間水素結合による増粘を抑制することで、後述するポリアミドイミドワニスの粘度を抑制することができ、光学部材の加工を容易にすることができる。なお、式(3)で表される構成単位の含有率は、例えば<sup>1</sup>H-NMRを用いて測定することができ、または原料の仕込み比から算出することもできる。

20

#### 【0020】

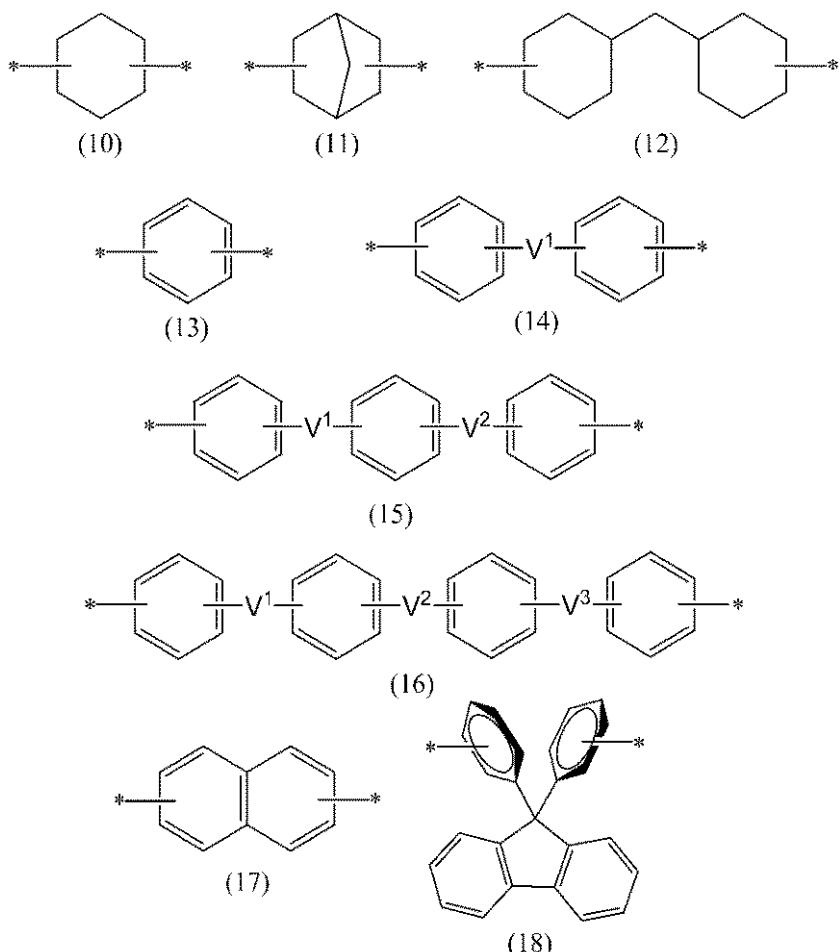
式(1)および式(2)において、Xは、それぞれ独立して、2価の有機基を表し、好ましくは有機基中の水素原子が炭化水素基またはフッ素置換された炭化水素基で置換されていてもよい有機基である。なお、式(1)におけるXは、式(2)におけるXと同一であってもよいし、異なってもよい。本発明の一実施態様であるポリアミドイミド樹脂は、複数種のXを含み得、複数種のXは、互いに同一でよく、異なっていてもよい。Xとしては、以下の式(10)、式(11)、式(12)、式(13)、式(14)、式(15)、式(16)、式(17)または式(18)で表される基；それらの式で表される基中の水素原子がメチル基、フルオロ基、クロロ基またはトリフルオロメチル基で置換された基；ならびに炭素数6以下の鎖式炭化水素基が例示される。

30

#### 【0021】

40

## 【化 8】



10

20

## 【0022】

[式(10)、式(11)、式(12)、式(13)、式(14)、式(15)、式(16)、式(17)または式(18)中、\*は結合手を表し、V<sup>1</sup>～V<sup>3</sup>は、それぞれ独立して、単結合、-O-、-S-、-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-または-CO-を表す。]

30

V<sup>1</sup>とV<sup>2</sup>との各環に対する結合位置、および、V<sup>2</sup>とV<sup>3</sup>との各環に対する結合位置は、それぞれ、各環に対してメタ位またはパラ位であることが好ましく、パラ位であることがより好ましい。

## 【0023】

式(10)、式(11)、式(12)、式(13)、式(14)、式(15)、式(16)、式(17)または式(18)で表される基の中でも、該ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材の表面硬度および柔軟性の観点から、式(13)、式(14)、式(15)、式(16)または式(17)で表される基が好ましく、式(14)、式(15)または式(16)で表される基がより好ましい。また、V<sup>1</sup>～V<sup>3</sup>は、該ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材の表面硬度および柔軟性の観点から、それぞれ独立して、単結合、-O-または-S-であることが好ましく、単結合または-O-であることがより好ましい。

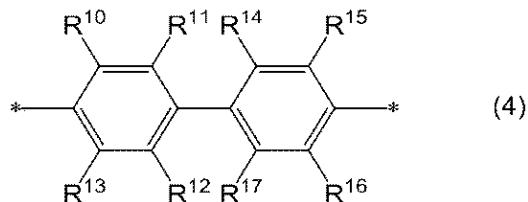
40

## 【0024】

本発明の好適な実施態様において、式(1)および式(2)中の複数のXの少なくとも一部は、式(4)で表される構成単位である。式(1)および式(2)中の複数のXの少なくとも一部が式(4)で表される基であると、該ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材は、高い透明性を発現すると同時に、高い表面硬度を発現することができる。

50

## 【化9】



[式(4)中、R10～R17は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表し、R10～R17に含まれる水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、

\*は結合手を表す。]

10

## 【0025】

式(4)において、R10～R17は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表し、好ましくは水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表し、より好ましくは水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表し、ここで、R10～R17に含まれる水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい。R10～R17は、それぞれ独立に、該ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材の表面硬度、柔軟性および透明性の観点から、さらに好ましくは水素原子、メチル基、フルオロ基、クロロ基またはトリフルオロメチル基であり、特に好ましくは水素原子またはトリフルオロメチル基である。

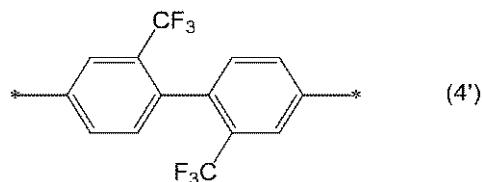
20

## 【0026】

本発明の好適な実施態様においては、式(4)で表される構成単位は式(4')で表される構成単位であり、すなわち、複数のXの少なくとも一部は、式(4')で表される構成単位である。この場合、該ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材は、高い透明性を発現すると同時に、フッ素元素を含有する骨格により該ポリアミドイミド樹脂の溶媒への溶解性を向上し、ポリアミドイミドワニスの粘度を低く抑制することができ、光学部材の加工を容易にすることができます。

30

## 【化10】



[式(4')中、\*は結合手を表す]

## 【0027】

本発明の好適な実施態様において、上記ポリアミドイミド樹脂中のXの、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60モル%以上、ことさら好ましくは70モル%以上が式(4)、特に式(4')で表される。上記ポリアミドイミド樹脂における上記範囲内のXが式(4)、特に式(4')で表されると、該ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材は、高い透明性を発現すると同時に、フッ素元素を含有する骨格により該ポリアミドイミド樹脂の溶媒への溶解性を向上し、ポリアミドイミドワニスの粘度を低く抑制することができ、また光学部材の加工を容易にすることができます。なお、好ましくは、上記ポリアミドイミド樹脂中のXの100モル%以下が式(4)、特に式(4')で表される。上記ポリアミドイミド樹脂中のXは式(4)、特に式(4')であってもよい。上記ポリアミドイミド樹脂中のXの式(4)で表される構成単位の含有率は、例えば<sup>1</sup>H-NMRを用いて測定することができ、または原料の仕込み比から算出することもできる。

40

## 【0028】

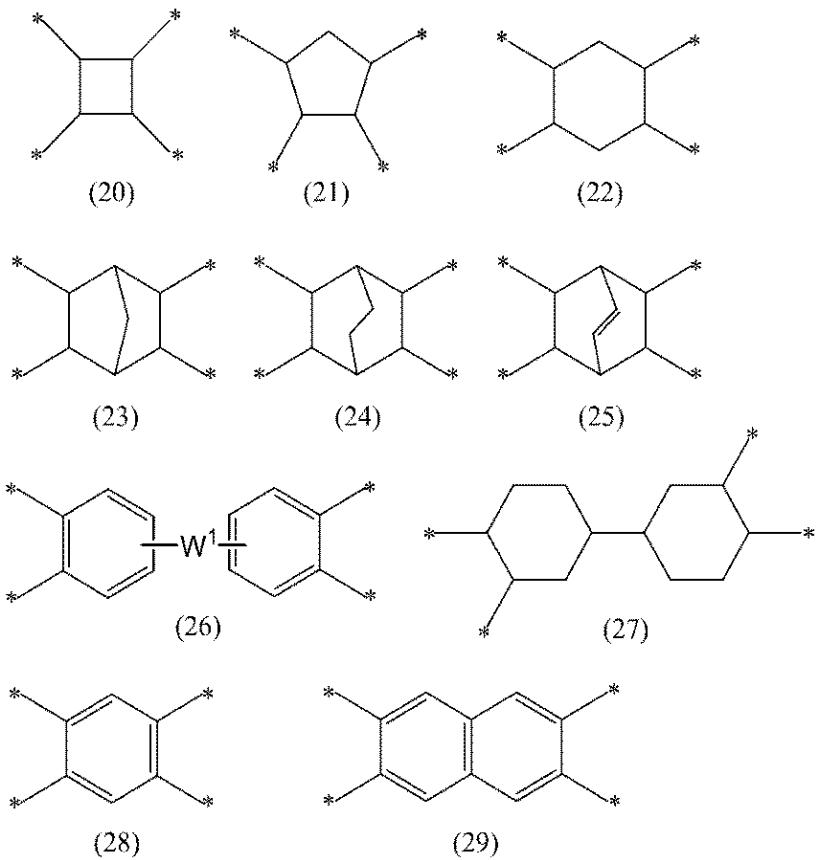
式(1)において、Yは、それぞれ独立に、4価の有機基を表し、好ましくは有機基中の

50

水素原子が炭化水素基また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。本発明の一実施態様であるポリアミドイミド樹脂は、複数種のYを含み得、複数種のYは、互いに同一でよく、異なっていてもよい。Yとしては、式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)、式(26)、式(27)、式(28)または式(29)で表される基；それらの式で表される基中の水素原子がメチル基、フルオロ基、クロロ基またはトリフルオロメチル基で置換された基；ならびに4価の炭素数6以下の鎖式炭化水素基が例示される。

## 【0029】

## 【化11】



## 【0030】

[式(20)～式(29)中、

\*は結合手を表し、

W<sup>1</sup>は、単結合、-O-、-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-Ar-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-O-Ar-O-、-Ar-O-Ar-、-Ar-CH<sub>2</sub>-Ar-、-Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Ar-または-Ar-SO<sub>2</sub>-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。]

## 【0031】

式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)、式(26)、式(27)、式(28)および式(29)で表される基の中でも、該ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材の表面硬度および柔軟性の観点から、式(26)、式(28)または式(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。黄色度を抑制しやすい観点から、GおよびG<sup>1</sup>としては、好ましくは式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)、式(26)または式(27)で表される基；およびこれらの基中の水素原子がメチル基、フルオロ基、クロロ基または

10

20

30

40

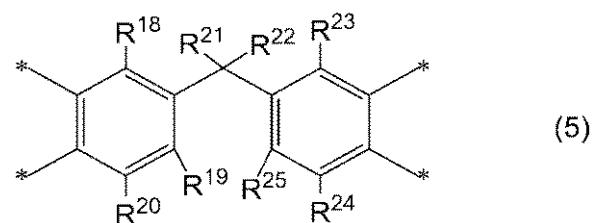
50

トリフルオロメチル基で置換された基が挙げられる。また、W<sup>1</sup>は、該ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材の表面硬度および柔軟性の観点から、それぞれ独立して、単結合、-O-、-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-または-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-であることが好ましく、単結合、-O-、-CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-または-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-であることがより好ましく、単結合、-O-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-または-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-であることがさらに好ましく、-O-または-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-であることがことさら好ましい。

#### 【0032】

本発明の好適な実施態様において、式(1)中の複数のYの少なくとも一部は、式(5)で表される構成単位である。式(1)中の複数のYの少なくとも一部が式(5)で表される基であると、該ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材は、高い透明性を発現すると同時に、高い屈曲性骨格に由来して、該ポリアミドイミド樹脂の溶媒への溶解性向上し、ポリアミドイミドワニスの粘度を低く抑制することができ、また光学部材の加工を容易にすることができる。10

#### 【化12】



[式(5)中、R<sup>18</sup>～R<sup>25</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表し、R<sup>18</sup>～R<sup>25</sup>に含まれる水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、  
\*は結合手を表す。]20

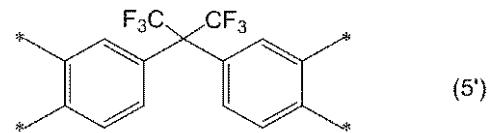
#### 【0033】

式(5)において、R<sup>18</sup>～R<sup>25</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表し、好ましくは水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表し、より好ましくは水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表し、ここで、R<sup>18</sup>～R<sup>25</sup>に含まれる水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてよい。R<sup>18</sup>～R<sup>25</sup>は、それぞれ独立に、該ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材の表面硬度および柔軟性の観点から、さらに好ましくは水素原子、メチル基、フルオロ基、クロロ基またはトリフルオロメチル基であり、特に好ましくは水素原子またはトリフルオロメチル基である。30

#### 【0034】

本発明の好適な実施態様においては、式(5)で表される構成単位は、式(5')で表される基であり、すなわち、複数のYの少なくとも一部は、式(5')で表される構成単位である。この場合、該ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材は、高い透明性を有することができる。40

#### 【化13】



[式(5')中、\*は結合手を表す]

#### 【0035】

本発明の好適な実施態様において、上記ポリアミドイミド樹脂中のYの、好ましくは50モル%以上、より好ましくは60モル%以上、さらに好ましくは70モル%以上が式(5)50

)、特に式(5')で表される。上記ポリアミドイミド樹脂における上記範囲内のYが式(5)、特に式(5')で表されると、該ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材は高い透明性を有することができ、さらにフッ素元素を含有する骨格により該ポリアミドイミド樹脂の溶媒への溶解性を向上し、ポリアミドイミドワニスの粘度を低く抑制することができ、また光学部材の製造が容易である。なお、好ましくは、上記ポリアミドイミド樹脂中のYの100モル%以下が式(5)、特に式(5')で表される。上記ポリアミドイミド樹脂中のYは式(5)、特に式(5')であってもよい。上記ポリアミドイミド樹脂中のYの式(5)で表される構成単位の含有率は、例えば<sup>1</sup>H-NMRを用いて測定することができ、または原料の仕込み比から算出することもできる。

## 【0036】

上記ポリアミドイミド樹脂の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは5,000以上、より好ましくは10,000以上、さらに好ましくは50,000以上、特に好ましくは70,000以上であり、ことさら好ましくは100,000以上であり、好ましくは800,000以下、より好ましくは600,000以下、さらに好ましくは500,000以下、特に好ましくは450,000以下である。上記ポリアミドイミド樹脂の重量平均分子量(Mw)が上記下限値以上であると、該ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材はさらに良好な屈曲耐性を有する。上記ポリアミドイミド樹脂の重量平均分子量(Mw)が上記上限値以下であると、ポリアミドイミドワニスの粘度を低く抑制することができ、また光学部材、特に光学フィルムの延伸が容易であるため、加工性が良好である。なお、本発明において重量平均分子量(Mw)は、例えば、GPC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、具体的には実施例に記載の方法により求めることができる。

10

## 【0037】

上記ポリアミドイミド樹脂において、式(1)で表される構成単位の含有率は、式(1)で表される構成単位および式(2)で表される構成単位の合計に対して、好ましくは10モル%以上、より好ましくは15モル%以上、さらに好ましくは18モル%以上、特に好ましくは20モル%以上であり、好ましくは90モル%以下、より好ましくは70モル%以下、さらに好ましくは60モル%以下、特に好ましくは50モル%以下である。上記ポリアミドイミド樹脂において、式(1)で表される構成単位の含有率が上記下限値以上であると、式(2)中のアミド結合間の水素結合による増粘を抑制し、ポリアミドイミドワニスの粘度を低減することができ、光学部材の製造が容易である。上記ポリアミドイミド樹脂において、式(1)で表される構成単位の含有率が上記上限値以下であると、該ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材は、高い表面硬度を発揮する。なお、上記割合は、例えば<sup>1</sup>H-NMRを用いて測定することができ、または原料の仕込み比から算出することもできる。

20

## 【0038】

上記ポリアミドイミド樹脂において、式(2)で表される構成単位の含有率は、式(1)で表される構成単位および式(2)で表される構成単位の合計に対して、好ましくは20モル%以上、より好ましくは30モル%以上、さらに好ましくは40モル%以上、特に好ましくは50モル%以上であり、好ましくは80モル%以下、より好ましくは70モル%以下、さらに好ましくは60モル%以下、特に好ましくは50モル%以下である。上記ポリアミドイミド樹脂において、式(1)で表される構成単位の含有率が上記上限値以下であると、式(2)中のアミド結合間の水素結合による増粘を抑制し、ポリアミドイミドワニスの粘度を低減することができ、光学部材の製造が容易である。上記ポリアミドイミド樹脂において、式(1)で表される構成単位の含有率が上記下限値以上であると、該ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材は、高い表面硬度を発揮する。なお、上記割合は、例えば<sup>1</sup>H-NMRを用いて測定することができ、または原料の仕込み比から算出することもできる。

30

## 【0039】

上記ポリアミドイミド樹脂は、動的粘弹性測定(DMA測定)におけるtan $\delta$ により算

40

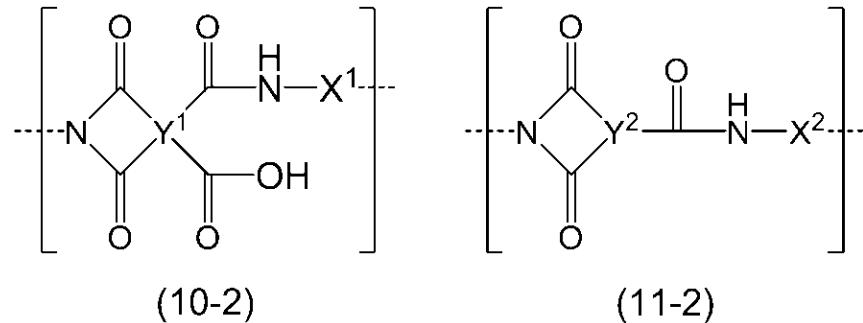
50

出されたガラス転移温度  $T_g$  が、好ましくは 380 未満、より好ましくは 379 以下、さらに好ましくは 378 以下、例えば 370 以下である。上記ポリアミドイミド樹脂の上記ガラス転移温度  $T_g$  が上記上限値未満（または以下）であると、該ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材が高い表面硬度を発現すると同時に、弾性率が低く、高い柔軟性を有することができる。ガラス転移温度を上記範囲に制御するためには、ポリアミドイミドを構成するモノマーとして、製膜して得られるポリアミドイミドフィルムに柔軟性を与え得る二価の基を有するモノマーを含むことが好ましく、柔軟性を与え得る二価の基として具体的には、-O-、-CH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-が挙げられ、柔軟性を与え得る二価の基を有するモノマーとして、-O-を含む二価の基を有するモノマーを含むことがより好ましい。なお、上記ポリアミドイミド樹脂の上記ガラス転移温度  $T_g$  は通常 300 以上である。動的粘弾性測定（DMA 測定）における  $\tan \delta$  によりガラス転移温度を算出する方法は、具体的には実施例の通りに行うことができる。

#### 【0040】

上記ポリアミドイミド樹脂は、式(1)で表される構成単位および式(2)で表される構成単位の他に、式(10-2)で表される構成単位、および／または式(11-2)で表される構成単位を含んでもよい。

#### 【化14】



#### 【0041】

式(10-2)において、Y<sup>1</sup>は、それぞれ独立して、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また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<sup>1</sup>としては、式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)、式(26)、式(27)、式(28)または式(29)で表される基、ならびに4価の炭素数6以下の鎖式炭化水素基が例示される。本発明の一実施態様であるポリアミドイミド樹脂は、複数種のY<sup>1</sup>を含み得、複数種のY<sup>1</sup>は、互いに同一でよく、異なっていてもよい。

#### 【0042】

式(11-2)において、Y<sup>2</sup>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また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<sup>2</sup>としては、上記の式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)、式(26)、式(27)、式(28)または式(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、および3価の炭素数6以下の鎖式炭化水素基が例示される。本発明の一実施態様であるポリアミドイミド樹脂は、複数種のY<sup>2</sup>を含み得、複数種のY<sup>2</sup>は、互いに同一でよく、異なっていてもよい。

#### 【0043】

式(10-2)および式(11-2)において、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、2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また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。X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>としては、式(10)、式(11)、式(12)、式(13)、式(14)、式(15)、式(16)、式(17)または式(18)で表される基；それらの式で表される基中の水素原子がメチル基、フルオロ基、クロロ基またはトリフルオロメチル基で置換された基；ならびに炭素数6

10

20

30

40

50

以下の鎖式炭化水素基が例示される。

**【0044】**

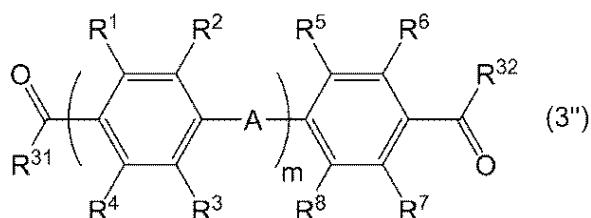
本発明の一実施態様において、上記ポリアミドイミド樹脂は、式(1)で表される構成単位および式(2)で表される構成単位、ならびに場合により式(10-2)および/または式(11-2)で表される構成単位からなる。また、該ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材の柔軟性および表面硬度の観点から、上記ポリアミドイミド樹脂において、式(1)で表される構成単位および式(2)で表される構成単位は、式(1)および式(2)、ならびに場合により式(10-2)および式(11-2)で表される全構成単位に基づいて、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上である。なお、上記ポリアミドイミド樹脂において、式(1)で表される構成単位および式(2)で表される構成単位の含有率は、式(1)または式(2)、もしくは場合により式(10-2)または式(11-2)で表される全構成単位に基づいて、通常100%以下である。なお、上記含有率は、例えば、<sup>1</sup>H-NMRを用いて測定することができ、または原料の仕込み比から算出することもできる。

10

**【0045】**

ポリアミドイミド樹脂は、例えば、後述するテトラカルボン酸化合物、ジカルボン酸化合物およびジアミン化合物を主な原料として製造することができる。ここで、ジカルボン酸化合物は少なくとも式(3'')で表される化合物を含む。

**【化15】**



20

[式(3'')中、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表し、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>に含まれる水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、

Aは、-O-、-S-、-CO-または-NR<sup>9</sup>-を表し、R<sup>9</sup>はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12の炭化水素基を表し、

mは1～4の整数であり、

R<sup>31</sup>およびR<sup>32</sup>は、それぞれ独立して、-OHまたは-Clである。]

30

**【0046】**

好適な実施態様においては、ジカルボン酸化合物は、Aが-O-である、式(3'')で表される化合物である。また、別の好適な実施態様においては、ジカルボン酸化合物は、R<sup>32</sup>が-Clである、式(3'')で表される化合物である。また、ジアミン化合物に代えて、ジイソシアネート化合物を用いてもよい。

**【0047】**

ポリアミドイミド樹脂の合成に用いられるテトラカルボン酸化合物としては、芳香族テトラカルボン酸およびその無水物、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；および脂肪族テトラカルボン酸およびその無水物、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。テトラカルボン酸化合物は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。テトラカルボン酸化合物は、二無水物の他、酸クロリド化合物等のテトラカルボン酸化合物類縁体であってもよい。これらは単独または2種以上を組み合わせて使用できる。

40

**【0048】**

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およ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の具体例と

50

しては、4, 4' - オキシジフタル酸二無水物( O P D A と記載することがある)、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( B P D A と記載するがある)、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( 6 F D A と記載するがある)、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、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 1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸二無水物が、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 1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸二無水物が、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 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。これらは単独でまたは 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

10

20

## 【 0 0 4 9 】

これらの中でも、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好ましく、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、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がより好ましい。

30

## 【 0 0 5 0 】

脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、環式また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 - シクロヘキサ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およびこれらの位置異性体が挙げられる。これらは単独でまたは 2 種以上を組み合わ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、および 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、これらは単独でまたは 2 種以上を組み合わ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および非環式脂肪族テ

40

50

トラカルボン酸二無水物を組み合わせて用いてもよい。

【0051】

上記テトラカルボン酸二無水物の中でも、光学部材の高表面硬度、高柔軟性、高屈曲耐性、高透明性およ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 - ピス(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、ならびにこれらの混合物が好ましく、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および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、なら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がさらに好ましい。

【0052】

ポリアミドイミド樹脂の合成に用いられるジカルボン酸化合物としては、好ましくは4, 4' - オキシビス安息香酸および/またはその酸クロリド化合物が用いられる。具体的には、4, 4' - オキシビス(ベンゾイルクロリド)が好ましい例としてあげられる。4, 4' - オキシビス安息香酸またはその酸クロリド化合物に加えて、他のジカルボン酸化合物が用いられてもよい。他の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およ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種以上を併用してもよい。具体例としては、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および2つの安息香酸が単結合、-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-もしくはフェニレン基で連結された化合物ならびにそれらの酸クロリド化合物が挙げられる。具体的には、テレフタロイルクロリドが好ましい例として挙げられる。

20

【0053】

なお、上記ポリアミドイミド樹脂は、該ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材の各種物性を損なわない範囲で、上記のポリアミドイミド合成に用いられるテトラカルボン酸化合物に加えて、テトラカルボン酸およびトリカルボン酸ならびにそれらの無水物および誘導体を更に反応させたものであってもよい。

30

【0054】

テトラカルボン酸としては、上記テトラカルボン酸化合物の無水物の水付加体が挙げられる。

【0055】

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およ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種以上を併用してもよい。具体例としては、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<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-もしくはフェニレン基で連結された化合物が挙げられる。

40

【0056】

ポリアミドイミド樹脂の合成に用いられるジアミン化合物としては、例えば、脂肪族ジアミン、芳香族ジアミンおよびこれらの混合物が挙げられる。なお、本実施形態において「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また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、アントラセン環およびフルオレン環等が例示されるが、これらに限定されるわけではない。これらの中でも、好ましくはベンゼン環である。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やその他の置換基を含んでいてもよい。

【0057】

50

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、ならびに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および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。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

#### 【0058】

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、および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(O DAと記載することがある)、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、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニルスルホン、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'-ジメチルベンジン(MBと記載することがある)、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジン(T F M B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、および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。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

#### 【0059】

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'-ジメチルベンジン、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、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、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニルである。これらは単独または2種以上を組み合わせて使用できる。

#### 【0060】

上記ジアミン化合物の中でも、光学部材の高表面硬度、高柔軟性、高屈曲耐性、高透明性およ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い。2, 2'-ジメチルベンジン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニルおよび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)ベンジンを用いることがよりさらに好ましい。

#### 【0061】

10

20

30

40

50

本発明の一実施態様であるポリアミドイミド樹脂は、ジアミン化合物と、テトラカルボン酸化合物（酸クロリド化合物、テトラカルボン酸二無水物等のテトラカルボン酸化合物類縁体）およびジカルボン酸化合物（酸クロリド化合物等のジカルボン酸化合物類縁体）、ならびに場合によりトリカルボン酸化合物（酸クロリド化合物、トリカルボン酸無水物等のトリカルボン酸化合物類縁体）との重縮合生成物である縮合型高分子である。

式(1)および式(10-2)で表される構成単位は、通常、ジアミン類およびテトラカルボン酸化合物から誘導される。式(2)で表される構成単位は、通常、ジアミンおよびジカルボン酸化合物から誘導される。式(11-2)で表される構成単位は、通常、ジアミンおよびトリカルボン酸化合物から誘導される。

#### 【0062】

本発明の好ましい実施態様において、上記ポリアミドイミド樹脂には、上記の通り、ハロゲン原子が含まれ得る。含フッ素置換基の具体例としては、フルオロ基およびトリフルオロメチル基が挙げられる。ポリアミドイミド樹脂がハロゲン原子を含むことにより、ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学部材の黄色度(YIと記載することがある)を低減させることができる場合があり、さらに高い柔軟性および屈曲耐性を両立させることができる傾向がある。また、光学部材の黄色度の低減(すなわち、透明性の向上)、吸水率の低減、および耐屈曲性の観点から、ハロゲン原子は好ましくはフッ素原子である。

#### 【0063】

ポリアミドイミド樹脂におけるハロゲン原子の含有率は、黄色度の低減(透明性の向上)、吸水率の低減、および光学部材の変形抑制の観点から、ポリアミドイミド樹脂の質量を基準として、好ましくは1~40質量%、より好ましくは3~35質量%、さらに好ましくは5~32質量%である。

#### 【0064】

本発明の一実施態様において、ポリアミドイミド樹脂の合成反応において、イミド化触媒が存在してもよい。イミド化触媒としては、例えばトリプロピルアミン、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、およびN-プロピルヘキサヒドロアゼピン等の脂環式アミン(单環式)；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、およびアザビシクロ[3.2.2]ノナン等の脂環式アミン(多環式)；ならびにピリジン、2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン、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-シクロベンテノピリジン、5,6,7,8-テトラヒドロイソキノリン、およびイソキノリン等の芳香族アミンが挙げられる。

#### 【0065】

ジアミン化合物、テトラカルボン酸化合物およびジカルボン酸化合物の反応温度は、特に限定されないが、例えば50~350である。反応時間も特に限定されないが、例えば30分~10時間程度である。必要に応じて、不活性雰囲気または減圧の条件下において反応を行ってよい。また、反応は溶剤中で行ってよく、溶剤としては例えば、ポリアミドイミドワニスの調製に用いられる後述する溶剤が挙げられる。

#### 【0066】

##### (光学部材)

本発明の別の実施態様においては、上記ポリアミドイミド樹脂を含んでなるポリアミドフィルムである光学部材も提供される。光学部材としては、例えば光学フィルムが挙げられる。該光学部材は、柔軟性、屈曲耐性および表面硬度に優れるため、画像表示装置の前面板、特にフレキシブルディスプレイの前面板(ウインドウフィルム)として適当である。光学部材は単層であってもよく、複層であってもよい。光学部材が複層である場合、各層は同一の組成であってよく、異なる組成であってもよい。

#### 【0067】

本発明の一実施態様において、光学部材中におけるポリアミドイミド樹脂の含有率は、光

10

20

30

40

50

学部材の全質量を基準として、好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上、特に好ましくは80質量%以上、非常に好ましくは90質量%以上である。ポリアミドイミド樹脂の含有率が上記下限値以上であると、光学部材の屈曲耐性が良好である。なお、光学部材中におけるポリアミドイミド樹脂の含有率は、光学部材の全質量を基準として、通常100質量%以下である。

#### 【0068】

##### (無機材料)

光学部材は、ポリアミドイミド樹脂の他に無機粒子等の無機材料を更に含有してもよい。無機材料として、例えば、チタニア粒子、アルミナ粒子、ジルコニア粒子、シリカ粒子等の無機粒子、およびオルトケイ酸テトラエチル等の4級アルコキシラン等のケイ素化合物等が挙げられる。光学部材を製造するためのポリアミドワニスの安定性の観点から、無機材料は無機粒子、特にシリカ粒子であることが好ましい。無機粒子同士は、シロキサン結合(すなわち、-SiOSi-)を有する分子により結合されていてもよい。

10

#### 【0069】

無機粒子の平均一次粒子径は、光学部材の透明性、機械物性、および無機粒子の凝集抑制の観点から、好ましくは10~100nmであり、より好ましくは20~80nmである。本発明において、平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡による定方向径の10点平均値を測定することにより決定することができる。

#### 【0070】

光学部材中の無機材料の含有率は、光学部材の全質量を基準として、好ましくは0質量%以上90質量%以下、より好ましくは0.01質量%以上60質量%以下、さらに好ましくは5質量%以上40質量%以下である。無機材料の含有率が上記範囲内であると、光学部材の透明性および機械物性を両立させやすい傾向がある。

20

#### 【0071】

##### (紫外線吸収剤)

光学部材は、1種または2種以上の紫外線吸収剤を含有していてもよい。紫外線吸収剤は、樹脂材料の分野で紫外線吸収剤として通常用いられているものから、適宜選択することができる。紫外線吸収剤は、400nm以下の波長の光を吸収する化合物を含んでいてもよい。紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系化合物、サリシレート系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、およびトリアジン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。光学部材が紫外線吸収剤を含有することにより、ポリアミドイミド樹脂の劣化が抑制されるため、光学部材の視認性を高めることができる。

30

本明細書において、「系化合物」とは、当該「系化合物」が付される化合物の誘導体を指す。例えば、「ベンゾフェノン系化合物」とは、母体骨格としてのベンゾフェノンと、ベンゾフェノンに結合している置換基とを有する化合物を指す。

#### 【0072】

光学部材が紫外線吸収剤を含有する場合、紫外線吸収剤の含有率は、光学部材の全質量に対して、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、さらに好ましくは3質量%以上であり、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、さらに好ましくは6質量%以下である。好適な含有率は用いる紫外線吸収剤により異なるが、400nmの光線透過率が20~60%程度になるように紫外線吸収剤の含有率を調節すると、光学部材の耐光性が高められるとともに、透明性の高い光学部材を得ることができる。

40

#### 【0073】

##### (他の添加剤)

光学部材は、更に他の添加剤を含有していてもよい。他の成分としては、例えば、酸化防止剤、離型剤、安定剤、ブルーイング剤、難燃剤、pH調整剤、シリカ分散剤、滑剤、増粘剤、およびレベリング剤等が挙げられる。

#### 【0074】

他の添加剤の含有率は、光学部材の質量に対して、好ましくは0質量%以上20質量%以下、より好ましくは0質量%以上10質量%以下である。

50

**【 0 0 7 5 】**

光学部材、特に光学フィルムの厚さは、用途に応じて適宜調整されるが、通常 10 ~ 1000 μm、好ましくは 15 ~ 500 μm、より好ましくは 20 ~ 400 μm、さらに好ましくは 25 ~ 300 μm である。なお、本発明において、厚さは接触式のデジマチックインジケーターによって測定することができる。

**【 0 0 7 6 】**

光学部材において、J I S K 7105 : 1981 に準拠した全光線透過率  $T_t$  が好ましくは 70% 以上、より好ましくは 80% 以上、さらに好ましくは 85% 以上、特に好ましくは 90% 以上である。光学部材の全光線透過率  $T_t$  が上記下限値以上であると、光学部材を画像表示装置に組み込んだ際に、十分な視認性を確保することができる。なお、光学部材の全光線透過率  $T_t$  の上限値は通常 100% 以下である。

10

**【 0 0 7 7 】****( 光学部材の製造方法 )**

上記光学部材、特に光学フィルムの製造方法は、光学部材が上記ポリアミドイミド樹脂を含んでなる限り、特に限定されない。本発明の一実施態様において光学部材、特に光学フィルムは、例えば以下の工程：

( a ) ポリアミドイミド樹脂を含む液（ポリアミドイミドワニス）を基材に塗布して塗膜を形成する工程（塗布工程）、および

( b ) 塗布された液（ポリアミドイミドワニス）を乾燥させて光学部材、特に光学フィルム（ポリアミドイミドフィルム）を形成する工程（形成工程）

20

を含む製造方法によって製造することができる。工程 ( a ) および ( b ) は、通常この順で行うことができる。

**【 0 0 7 8 】**

塗布工程においては、まずポリアミドイミド樹脂を含む液（ポリアミドイミドワニス）を調製する。ポリアミドイミドワニスの調製のために、前記ジアミン化合物、前記テトラカルボン酸化合物、前記ジカルボン酸化合物、および必要に応じて、イミド化触媒として作用する三級アミン、脱水剤などの他の成分を混合し、反応させてポリアミドイミド混合液を調製する。三級アミンとしては、前述の芳香族アミンや脂肪族アミンなどが挙げられる。脱水剤としては、無水酢酸やプロピオン酸無水物、イソ酪酸無水物、ピバル酸無水物、酪酸無水物、イソ吉草酸無水物などが挙げられる。このポリアミドイミド混合液に貯蔵庫を加えて再沈殿法によりポリアミドイミド樹脂を析出させ、乾燥し沈殿物を取り出す。取り出したポリアミドイミド樹脂沈殿物を溶剤に溶解し、必要に応じて上記紫外線吸収剤および他の添加剤を添加し、攪拌することにより、ポリアミドイミド樹脂を含む液（ポリアミドイミドワニス）を調製する。

30

**【 0 0 7 9 】**

ポリアミドイミドワニスの調製に用いられる溶剤は、ポリアミドイミド樹脂を溶解可能であれば特に限定されない。かかる溶剤としては、例えば 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剤； - プチロラクトン、 - バレロラクトン等のラクトン系溶剤；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；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剤；およびそれらの組み合わせ（混合溶剤）が挙げられる。これらの溶剤の中でも、アミド系溶剤またはラクトン系溶剤が好ましい。また、ポリアミドイミドワニスには水、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、非環状エステル系溶剤、エーテル系溶剤などが含まれてもよい。

40

**【 0 0 8 0 】**

次に、例えば公知のロール・ツー・ロールやバッチ方式により、樹脂基材、S U S ベルト、またはガラス基材等の基材上に、ポリアミドイミドワニスを用いて、流涎成形等によって塗膜を形成することができる。

**【 0 0 8 1 】**

形成工程において、塗膜を乾燥し、基材から剥離することによって、光学部材を形成することができる。剥離後に更に光学部材を乾燥する乾燥工程を行ってもよい。塗膜の乾燥は

50

、通常 50 ~ 350 の温度にて行うことができる。必要に応じて、不活性雰囲気または減圧の条件下において塗膜の乾燥を行ってよい。

#### 【 0 0 8 2 】

光学部材の少なくとも一方の表面上に、表面処理を施す表面処理工程を行ってもよい。表面処理としては、例えば UV オゾン処理、プラズマ処理、およびコロナ放電処理が挙げられる。

#### 【 0 0 8 3 】

樹脂基材の例としては、P E T フィルム、P E N フィルム、ポリイミドフィルム、およびポリアミドイミドフィルム等が挙げられる。中でも、耐熱性に優れる観点から、P E T フィルム、P E N フィルム、ポリイミドフィルム、および他のポリアミドイミドフィルムが好ましい。さらに、光学部材との密着性およびコストの観点から、P E T フィルムがより好ましい。

10

#### 【 0 0 8 4 】

##### 【 機能層 】

本発明の一実施態様である光学部材は機能層を備えてもよい。機能層としては、紫外線吸収層、粘着層、色相調整層、屈折率調整層等の種々の機能を有する層が挙げられる。光学部材は、単数または複数の機能層を備えていてもよい。また、1つの機能層が複数の機能を有してもよい。

#### 【 0 0 8 5 】

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、およ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。機能層として紫外線吸収層を設けることにより、光照射による黄色度の変化を容易に抑制することができる。

20

#### 【 0 0 8 6 】

粘着層は、粘着性の機能を有する層であり、光学部材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または光硬化性樹脂組成物を用いることができる。

#### 【 0 0 8 7 】

粘着層は、重合性官能基を有する成分を含む樹脂組成物から構成されていてもよい。この場合、光学部材を他の部材に密着させた後に粘着層を構成する樹脂組成物をさらに重合させることにより、強固な接着を実現することができる。光学部材と粘着層との接着強度は、0.1 N / cm 以上、または 0.5 N / cm 以上であってもよい。

30

#### 【 0 0 8 8 】

粘着層は、熱硬化性樹脂組成物または光硬化性樹脂組成物を材料として含んでいてもよい。この場合、事後的にエネルギーを供給することで樹脂組成物を高分子化し硬化させることができる。

#### 【 0 0 8 9 】

粘着層は、感圧型接着剤 ( Pressure Sensitive Adhesive、P S A ) と呼ばれる、押圧により対象物に貼着される接着剤から構成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」 ( J I S K 6 8 0 0 ) 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」 ( J I S K 6 8 0 0 ) であるカプセル型接着剤であってもよい。

40

#### 【 0 0 9 0 】

色相調整層は、色相調整の機能を有する層であり、光学部材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、樹脂およ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、アルミニン酸コバルト、およ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、およびジ

50

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、および炭酸カルシウム等の体质顔料；ならびに塩基性染料、酸性染料、および媒染染料等の染料を挙げることができる。

#### 【0091】

屈折率調整層は、屈折率調整の機能を有する層であり、光学部材とは異なる屈折率を有し、光学部材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、およ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。

#### 【0092】

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、酸化ジルコニウムおよび酸化タンタルが挙げられる。顔料の平均一次粒子径は、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下であってもよい。顔料の平均一次粒子径を $0.1 \mu\text{m}$ 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。

10

#### 【0093】

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または金属窒化物が挙げられる。

#### 【0094】

また、光学部材は、ハードコート層を備えてもよい。ハードコート層としては、アクリル系、エポキシ系、ウレタン系、ベンジルクロライド系、ビニル系などの公知のハードコートが挙げられる。なお、本発明の好適な実施態様においては、光学部材は、ハードコート層がなくとも、高い表面硬度を発現することができる。このため、該ポリアミドイミド樹脂からなる光学部材を含むハードコート層積層体は、単独で高い表面硬度を発現し得ない光学部材を含むハードコート積層体よりも高い表面硬度を発現することができる。

20

#### 【0095】

上記光学部材は、高い表面硬度を発現することができる。本発明の好適な実施態様において、上記光学部材の表面硬度は、好ましくは $2\text{B}$ 以上、より好ましくは $\text{B}$ 以上、さらに好ましくは $\text{H}\text{B}$ 以上、特に好ましくは $\text{H}$ 以上、非常に好ましくは $2\text{H}$ 以上である。光学部材の表面硬度が上記下限値以上であると、画像表示装置の前面板（ウインドウフィルム）として使用した場合に画像表示装置表面の傷つきを有利に抑制することができ、また、光学部材の収縮および膨張防止に寄与することができる。なお、光学部材の表面硬度は、通常 $9\text{H}$ 以下である。なお、本発明において、表面硬度は $\text{JIS K}5600-5-4:1999$ に従って測定することができ、例えば荷重は $100\text{g}$ 、走査速度は $60\text{mm/min}$ として、 $4000\text{ルクス}$ の環境下で傷の有無の評価を行うことができる。フレキシブルディスプレイの柔軟性を利用して、画像表示装置をフラット形状だけでなく様々な形状にすることができるが、画像表示装置のフレキシブル化に伴い、使用者が画面を直接触ったり、画面に周囲の物体が直接接触したりする機会が増える。それゆえ、本発明の一実施態様である光学部材は、フレキシブルディスプレイの前面板として非常に有用である。

30

#### 【0096】

上記光学部材は、高い柔軟性を発現することができる。本発明の好適な実施態様において、上記光学部材の弾性率は、好ましくは $5.9\text{GPa}$ 以下、より好ましくは $5.5\text{GPa}$ 以下、さらに好ましくは $5.2\text{GPa}$ 以下、特に好ましくは $5.0\text{GPa}$ 以下、非常に好ましくは $4.5\text{GPa}$ 以下である。光学部材の弾性率が上記上限値以下であると、フレキシブルディスプレイが屈曲する際に、上記光学部材による他の部材の損傷を抑制することができる。なお、光学部材の弾性率は、通常 $2.0\text{GPa}$ 以上である。弾性率は、例えば（株）島津製作所製オートグラフ $\text{A G - I S}$ を用いて、 $10\text{mm}$ 幅の試験片をチャック間距離 $500\text{mm}$ 、引張速度 $20\text{mm/min}$ の条件で $S-S$ 曲線を測定し、その傾きから測定することができる。

40

#### 【0097】

上記光学部材、特に光学フィルムは、優れた屈曲耐性を発現することができる。本発明の

50

好適な実施態様において、光学部材は、 $R = 1 \text{ mm}$ で $135^\circ$ を加重 $0.75 \text{ kgf}$ で速度 $175 \text{ cm/min}$ にて測定した際に破断するまでの往復折り曲げ回数が好ましくは $10,000$ 回以上、より好ましくは $20,000$ 回以上、さらに好ましくは $30,000$ 回以上、特に好ましくは $40,000$ 回以上、非常に好ましくは $50,000$ 回以上である。

光学部材の往復折り曲げ回数が上記下限値以上であると、光学部材を屈曲した際に生じ得る織り皺をさらに抑制することができる。なお、光学部材の往復折り曲げ回数は制限されないが、通常 $1,000,000$ 回の折り曲げが可能であれば十分実用的である。往復折り曲げ回数は、例えば(株)東洋精機製作所製MIT耐折疲労試験機(型式0530)で厚さ $50 \mu\text{m}$ 、幅 $10 \text{ mm}$ の試験片(光学部材)を用いて求めることができる。

#### 【0098】

上記光学部材は、優れた透明性を発現することができる。そのため、上記光学部材は、画像表示装置、特にフレキシブルディスプレイの前面板(ウインドウフィルム)として非常に有用である。本発明の好適な実施態様において、光学部材は、JIS K 7373:2006に準拠した黄色度YIが、好ましくは5以下、より好ましくは3以下、さらに好ましくは2.5以下である。黄色度YIが上記上限値以下である光学部材は、表示装置等の高い視認性に寄与することができる。なお、上記光学部材の黄色度は好ましくは0以上である。

#### 【0099】

本発明の一実施態様である光学部材、特に光学フィルムは、画像表示装置の前面板、特にフレキシブルディスプレイの前面板(ウインドウフィルム)として有用である。上記光学部材は、画像表示装置、特にフレキシブルディスプレイの視認側表面に前面板として配置することができる。この前面板は、フレキシブルディスプレイ内の画像表示素子を保護する機能を有する。上記光学部材を備える画像表示装置は、高い柔軟性および屈曲耐性を有すると同時に、高い表面硬度を有するため、屈曲した際に他の部材を損傷することがなく、また光学部材自体にも折り皺が生じ難く、さらに表面の傷つきを有利に抑制できる。

#### 【0100】

画像表示装置としては、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、およ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画像表示装置、例えばテレビ、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、およびウェアラブルデバイス等が挙げられる。

#### 【実施例】

##### 【0101】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。例中の「%」および「部」は、特記ない限り、質量%および質量部を意味する。まず評価方法について説明する。

##### 【0102】

###### <弾性率の測定>

実施例において得られたポリアミドイミドフィルムの弾性率を(株)島津製作所製オートグラフAG-ISを用いて測定した。 $10 \text{ mm}$ 幅のフィルムを作製し、チャック間距離 $500 \text{ mm}$ 、引張速度 $20 \text{ mm/min}$ の条件でS-S曲線を測定し、その傾きから弾性率を算出した。

##### 【0103】

###### <表面硬度測定>

実施例において得られたポリアミドイミドフィルムの表面硬度としては、JIS K 5600-5-4:1999に準拠して、フィルム表面の鉛筆硬度を採用した。荷重は $100 \text{ g}$ 、走査速度 $60 \text{ mm/min}$ とし、 $4000 \text{ ルクス}$ の環境下で傷の有無の評価を行った。

##### 【0104】

###### <屈曲耐性の測定>

実施例において得られたポリアミドイミドフィルムの屈曲耐性を、(株)東洋精機製作所

10

20

30

40

50

製MIT耐折疲労試験機（型式0530）を用いて測定した。厚み50μm、10mm幅のフィルムを作製し、R=1mmで135°を加重0.75kgfで速度175cpmにて測定した際に破断するまでの往復折り曲げ回数を評価した。

### 【0105】

<重量平均分子量(Mw)の測定>

ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定

#### (1) 前処理方法

サンプルにDMF溶離液(10mM臭化リチウム溶液)を濃度2mg/mLとなるように加え、80にて30分間攪拌しながら加熱し、冷却後、0.45μmメンブランフィルターろ過したものを測定溶液とした。

10

#### (2) 測定条件

カラム：TSKgel Super AWM-H×2+Super AW2500×1(6.0mm I.D.×150mm×3本)(いずれも、東ソー(株)製)

溶離液：DMF(10mMの臭化リチウム添加)

流量：1.0mL/min.

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

### 【0106】

20

<全光線透過率(Tt)の測定>

実施例において得られたポリアミドイミドフィルムの全光線透過率Ttを、JIS K7105:1981に準拠して、スガ試験機(株)製の全自动直読ヘーベズコンピューターHGM-2DPにより測定した。

### 【0107】

<黄色度(YI)の測定>

実施例において得られたポリアミドイミドフィルムの黄色度(Yellow Index: YI)を、JIS K 7373:2006に準拠して、日本分光(株)製の紫外可視近赤外分光光度計V-670を用いて測定した。フィルムがない状態でバックグランド測定を行った後、フィルムをサンプルホルダーにセットして、300~800nmの光に対する透過率測定を行い、3刺激値(X、Y、Z)を求めた。YIを、下記の式に基づいて算出した。

30

$$YI = 100 \times (1.2769X - 1.0592Z) / Y$$

### 【0108】

<ガラス転移温度(Tg)の測定>

TA Instrument社製DMA Q800を用い、実施例において得られたポリアミドイミドフィルムを以下のようないし、以下の条件下で測定して、損失弾性率と保存弾性率の値の比であるtan曲線を得た。tan曲線のピークの最頂点からTgを算出した。

-試料：長さ5~15mm、幅5mm

40

-実験モード：DMA Multi-Frequency-Strain

-実験モード詳細条件：

(1) Clamp: Tension: Film

(2) Amplitude: 5μm

(3) Frequency: 10Hz(全温度区間で変動なし)

(4) Preload Force: 0.01N

(5) Force Track: 125N

-温度条件：(1)昇温範囲：常温~400、(2)昇温速度：5/分

-主要収集データ：(1)保存弾性率(Storage modulus、E')、(2)損失弾性率(Loss modulus、E'')、(3)tan(E''/E')

50

## 【0109】

## 実施例1

## [ポリアミドイミド樹脂(1)の調製]

窒素雰囲気下、攪拌翼を備えた1Lセパラブルフラスコに、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)52g(162.38mmol)およびN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)734.10gを加え、室温で攪拌しながらTFMBをDMAc中に溶解させた。次に、フラスコに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)28.90g(65.05mmol)を添加し、室温で3時間攪拌した。その後、4,4'-オキシビス(ベンゾイルクロリド)(OBBC)28.80g(97.57mmol)をフラスコに加え、室温で1時間攪拌した。次いで、フラスコにピリジン7.49g(94.65mmol)と無水酢酸26.56g(260.20mmol)とを加え、室温で30分間攪拌した後、オイルバスを用いて70に昇温し、さらに3時間攪拌し、反応液を得た。

得られた反応液を室温まで冷却し、大量のメタノール中に糸状に投入し、析出した沈殿物を取り出し、メタノール中に6時間浸漬後、メタノールで洗浄した。次に、100にて沈殿物の減圧乾燥を行い、ポリアミドイミド樹脂(1)を得た。

## 【0110】

## [ポリアミドイミドフィルム(1)の製膜]

得られたポリアミドイミド樹脂(1)に、濃度が15質量%となるようにDMAcを加え、ポリアミドイミドワニス(1)を作製した。得られたポリアミドイミドワニス(1)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膜厚が55μmとなるようにアプリケーターを用いて塗工し、50~30分間、次いで140~15分間で乾燥し、自立膜を得た。自立膜を金枠に固定し、さらに窒素雰囲気下で300~30分間乾燥し、膜厚50μmのポリアミドイミドフィルム(1)を得た。上記測定方法に従ってポリアミドイミドフィルム(1)の重量平均分子量(Mw)、全光線透過率Tt、黄色度YIおよびガラス転移温度Tgを測定したところ、Mwは120,000、Ttは91%、YIは2.2、Tgは345であった。なお、各成分のモル比は表1の通りである。

## 【0111】

## 実施例2

## [ポリアミドイミド樹脂(2)の調製]

DMAcの使用量を701.64g、6FDAの使用量を14.45g(32.52mmol)、OBBCの使用量を38.39g(130.10mmol)、ピリジンの使用量を9.98g(126.20mmol)、無水酢酸の使用量を13.28g(130.10mmol)に変更した以外は、実施例1の[ポリアミドイミド樹脂(1)の調製]と同様にして、ポリアミドイミド樹脂(2)を得た。なお、各成分のモル比は表1の通りである。

## 【0112】

## [ポリアミドイミドフィルム(2)の製膜]

ポリアミドイミド樹脂(1)に代えて、ポリアミドイミド樹脂(2)を用いた以外は、実施例1の[ポリアミドイミドフィルム(1)の製膜]と同様にして、膜厚50μmのポリアミドイミドフィルム(2)を得た。上記測定方法に従ってポリアミドイミドフィルム(2)の重量平均分子量(Mw)、全光線透過率Tt、黄色度YIおよびガラス転移温度Tgを測定したところ、Mwは150,000、Ttは91%、YIは2.5、Tgは345であった。

## 【0113】

## 実施例3

## [ポリアミドイミド樹脂(3)の調製]

窒素ガス雰囲気下、攪拌翼を備えた1Lセパラブルフラスコに、TFMB 52g(162.38mmol)およびDMAc 697.82gを加え、室温で攪拌しながらTFMBを

10

20

30

40

50

DMAcに溶解させた。次に、フラスコに6FDA 21.67g (48.78mmol)を添加し、室温で3時間攪拌した。その後、OBBC 24.00g (81.31mmol)、次いでテレフタロイルクロリド(TPC) 6.60g (32.52mmol)をフラスコに加え、室温で1時間攪拌した。次いで、フラスコにピリジン8.73g (110.42mmol)と無水酢酸19.92g (195.15mmol)とを加え、室温で30分間攪拌後、オイルバスを用いて70℃に昇温し、さらに3時間攪拌し、反応液を得た。得られた反応液を室温まで冷却し、大量のメタノール中に糸状に投入し、析出した沈殿物を取り出し、メタノールで6時間浸漬後、メタノールで洗浄した。次に、100℃にて沈殿物の減圧乾燥を行い、ポリアミドイミド樹脂(3)を得た。なお、各成分のモル比は表1の通りである。

10

## 【0114】

## [ポリアミドイミドフィルム(3)の製膜]

ポリアミドイミド樹脂(1)に代えて、ポリアミドイミド樹脂(3)を用いた以外は、実施例1の[ポリアミドイミドフィルム(1)の製膜]と同様にして、膜厚50μmのポリアミドイミドフィルム(3)を得た。上記測定方法に従ってポリアミドイミドフィルム(3)の重量平均分子量(Mw)、全光線透過率Tt、黄色度YIおよびガラス転移温度Tgを測定したところ、Mwは100,000、Ttは91%、YIは2.3、Tgは340であった。

## 【0115】

20

## 実施例4

## [ポリアミドイミド樹脂(4)の調製]

DMAcの使用量を667.75g、6FDAの使用量を21.67g (48.78mmol)、OBBCの使用量を9.60g (32.53mmol)、TPCの使用量を16.51g (81.31mmol)、ピリジンの使用量を8.73g (110.42mmol)、無水酢酸の使用量を19.92g (195.15mmol)に変更した以外は、実施例3の[ポリアミドイミド樹脂(3)の調製]と同様にして、ポリアミドイミド樹脂(4)を得た。なお、各成分のモル比は表1の通りである。

## 【0116】

## [ポリアミドイミドフィルム(4)の製膜]

ポリアミドイミド樹脂(1)に代えて、ポリアミドイミド樹脂(4)を用いた以外は、実施例1の[ポリアミドイミドフィルム(1)の製膜]と同様にして、膜厚50μmのポリアミドイミドフィルム(4)を得た。上記測定方法に従ってポリアミドイミドフィルム(4)の重量平均分子量(Mw)、全光線透過率Tt、黄色度YIおよびガラス転移温度Tgを測定したところ、Mwは230,000、Ttは91%、YIは2.3、Tgは369であった。

30

## 【0117】

## 実施例5

## [ポリアミドイミド樹脂(5)の調製]

DMAcの使用量を884.53g、6FDAの使用量を21.67g (48.78mmol)、OBBCの使用量を4.80g (16.26mmol)、TPCの使用量を19.81g (97.57mmol)、ピリジンの使用量を8.73g (110.42mmol)、無水酢酸の使用量を19.92g (195.15mmol)に変更した以外は、実施例3の[ポリアミドイミド樹脂(3)の調製]と同様にして、ポリアミドイミド樹脂(5)を得た。なお、各成分のモル比は表1の通りである。

40

## 【0118】

## [ポリアミドイミドフィルム(5)の製膜]

ポリアミドイミド樹脂(1)に代えて、ポリアミドイミド樹脂(5)を用いた以外は、実施例1の[ポリアミドイミドフィルム(1)の製膜]と同様にして、膜厚50μmのポリアミドイミドフィルム(5)を得た。上記測定方法に従ってポリアミドイミドフィルム(5)の重量平均分子量(Mw)、全光線透過率Tt、黄色度YIおよびガラス転移温度T

50

g を測定したところ、M<sub>w</sub>は345,000、T<sub>t</sub>は91%、Y<sub>I</sub>は2.2、T<sub>g</sub>は377であった。

#### 【0119】

##### 実施例6

###### 〔ポリアミドイミド樹脂(6)の調製〕

DMAcの使用量を849.23g、6FDAの使用量を14.45g(32.52mmol)、OBBCの使用量を4.80g(16.26mmol)、TPCの使用量を23.11g(113.84mmol)、ピリジンの使用量を9.98g(126.20mmol)、無水酢酸の使用量を13.28g(130.10mmol)に変更した以外は、実施例3の〔ポリアミドイミド樹脂(3)の調製〕と同様にして、ポリアミドイミド樹脂(6)を得た。なお、各成分のモル比は表1の通りである。

10

#### 【0120】

###### 〔ポリアミドイミドフィルム(6)の製膜〕

ポリアミドイミド樹脂(1)に代えて、ポリアミドイミド樹脂(6)を用いた以外は、実施例1の〔ポリアミドイミドフィルム(1)の製膜〕と同様にして、膜厚50μmのポリアミドイミドフィルム(6)を得た。上記測定方法に従ってポリアミドイミドフィルム(6)の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)、全光線透過率T<sub>t</sub>、黄色度Y<sub>I</sub>およびガラス転移温度T<sub>g</sub>を測定したところ、M<sub>w</sub>は341,000、T<sub>t</sub>は91%、Y<sub>I</sub>は2.4、T<sub>g</sub>は378であった。

20

#### 【0121】

##### 比較例1

###### 〔ポリアミドイミド樹脂(7)の調製〕

DMAcの使用量を647.70g、6FDAの使用量を21.67g(48.78mmol)、TPCの使用量を23.11g(113.84mmol)、ピリジンの使用量を8.73g(110.42mmol)、無水酢酸の使用量を19.92g(195.15mmol)に変更したこと、およびOBBCを添加しなかったこと以外は、実施例3の〔ポリアミドイミド樹脂(3)の調製〕と同様にして、ポリアミドイミド樹脂(7)を得た。なお、各成分のモル比は表1の通りである。

#### 【0122】

###### 〔ポリアミドイミドフィルム(7)の製膜〕

ポリアミドイミド樹脂(1)に代えて、ポリアミドイミド樹脂(7)を用いた以外は、実施例1の〔ポリアミドイミドフィルム(1)の製膜〕と同様にして、膜厚50μmのポリアミドイミドフィルム(7)を得た。上記測定方法に従ってポリアミドイミドフィルム(7)の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)、全光線透過率T<sub>t</sub>、黄色度Y<sub>I</sub>およびガラス転移温度T<sub>g</sub>を測定したところ、M<sub>w</sub>は80,000、T<sub>t</sub>は90%、Y<sub>I</sub>は2.4、T<sub>g</sub>は380であった。

30

#### 【0123】

##### 比較例2

###### 〔ポリイミド樹脂(8)の調製〕

DMAcの使用量を831.46g、6FDAの使用量を72.24g(162.62mmol)、ピリジンの使用量を18.72g(236.62mmol)、無水酢酸の使用量を66.41g(650.49mmol)に変更したこと、およびOBBCを添加しなかったこと以外は、実施例1の〔ポリアミドイミド樹脂(1)の調製〕と同様にして、ポリイミド樹脂(8)を得た。なお、各成分のモル比は表1の通りである。

40

#### 【0124】

###### 〔ポリイミドフィルム(8)の製膜〕

ポリアミドイミド樹脂(1)に代えて、ポリイミド樹脂(8)を用いた以外は、実施例1の〔ポリイミドフィルム(8)の製膜〕と同様にして、膜厚50μmのポリイミドフィルム(8)を得た。上記測定方法に従ってポリイミドフィルム(8)の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)、全光線透過率T<sub>t</sub>、黄色度Y<sub>I</sub>およびガラス転移温度T<sub>g</sub>を測定したところ

50

、 $M_w$ は268,000、 $T_t$ は92%、 $Y_I$ は2.0、 $T_g$ は361であった。

### 【0125】

#### 比較例3

##### [ポリイミド樹脂(9)の調製]

DMAcの使用量を732.20g、6FDAの使用量を28.9g(65.05mmol)、ピリジンの使用量を18.72g(236.62mmol)、無水酢酸の使用量を66.41g(650.49mmol)に変更したこと、およびOBBCを添加せず、6FDAと同時に4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)28.51g(97.57mmol)を添加したこと以外は、実施例1の[ポリアミドイミド樹脂(1)の調製]と同様にして、ポリイミド樹脂(9)を得た。なお、各成分のモル比は表1の通りである。

10

### 【0126】

##### [ポリイミドフィルム(9)の製膜]

ポリアミドイミド樹脂(1)に代えて、ポリイミド樹脂(9)を用いた以外は、実施例1の[ポリアミドイミドフィルム(1)の製膜]と同様にして、膜厚50μmのポリイミドフィルム(9)を得た。上記測定方法に従ってポリイミドフィルム(9)の重量平均分子量( $M_w$ )、全光線透過率 $T_t$ 、黄色度 $Y_I$ およびガラス転移温度 $T_g$ を測定したところ、 $M_w$ は276,000、 $T_t$ は85%、 $Y_I$ は5.8、 $T_g$ は365であった。

20

### 【0127】

#### 実施例7

##### [ポリアミドイミド樹脂(10)の調製]

窒素ガス雰囲気下、攪拌翼を備えた1Lセパラブルフラスコに、TFMB45.00g(140.5mmol)およびDMAc600.9gを加え、室温で攪拌しながらTFMBをDMAcに溶解させた。次に、フラスコにBPDA4.14g(14.1mmol)を加え、室温で2.5時間攪拌した後、6FDA25.01g(56.3mmol)を加え、室温で15時間攪拌した。さらに、OBBC4.15g(14.1mmol)およびTPC11.43g(56.3mmol)をフラスコに加え、室温で1時間攪拌した。次いで、フラスコに無水酢酸21.55g(211.1mmol)と4-ピコリン3.28g(35.2mmol)とを加え、室温で30分間攪拌後、オイルバスを用いて70に昇温し、さらに3時間攪拌し、反応液を得た。

30

得られた反応液を室温まで冷却した後、メタノール647gおよびイオン交換水180gを加えてポリアミドイミドの沈殿を得た。それをメタノール中に12時間浸漬し、濾過で回収してメタノールで洗浄した。次に、100にて沈殿物の減圧乾燥を行い、ポリアミドイミド樹脂(10)を得た。なお、各成分のモル比は表1の通りである。

### 【0128】

##### [ポリアミドイミドフィルム(10)の製膜]

ポリアミドイミド樹脂(1)に代えて、ポリアミドイミド樹脂(10)を用い、窒素雰囲気下での300で30分間の乾燥に代えて大気下での200で30分間の乾燥を行ったこと以外は、実施例1の[ポリアミドイミドフィルム(1)の製膜]と同様にして、膜厚50μmのポリアミドイミドフィルム(10)を得た。上記測定方法に従ってポリアミドイミドフィルム(10)の重量平均分子量( $M_w$ )、全光線透過率 $T_t$ 、黄色度 $Y_I$ およびガラス転移温度 $T_g$ を測定したところ、 $M_w$ は208,000、 $T_t$ は91.8%、 $Y_I$ は1.8、 $T_g$ は373であった。

40

### 【0129】

#### 実施例8

##### [ポリアミドイミド樹脂(11)の調製]

窒素ガス雰囲気下、攪拌翼を備えた1Lセパラブルフラスコに、TFMB14.67g(45.8mmol)およびDMAc233.3gを加え、室温で攪拌しながらTFMBをDMAcに溶解させた。次に、フラスコに4,4'-オキシジフタル酸二無水物(OPDA)4.283g(13.8mmol)を加え、室温で16.5時間攪拌した。その後、O

50

B B C 1 . 3 5 9 g ( 4 . 6 1 m m o l ) および T P C 5 . 6 0 9 g ( 2 7 . 6 m m o l ) をフラスコに加え、室温で 1 時間攪拌した。次いで、フラスコに無水酢酸 4 . 9 3 7 g ( 4 8 . 3 5 m m o l ) と 4 - ピコリン 1 . 5 0 1 g ( 1 6 . 1 2 m m o l ) とを加え、室温で 3 0 分間攪拌後、オイルバスを用いて 7 0 に昇温し、さらに 3 時間攪拌し、反応液を得た。

得られた反応液を室温まで冷却した後、メタノール 3 6 0 g およびイオン交換水 1 7 0 g を加えてポリアミドイミドの沈殿を得た。それをメタノール中に 1 2 時間浸漬し、濾過で回収してメタノールで洗浄した。次に、1 0 0 にて沈殿物の減圧乾燥を行い、ポリアミドイミド樹脂 ( 1 1 ) を得た。なお、各成分のモル比は表 1 の通りである。

#### 【 0 1 3 0 】

##### [ ポリアミドイミドフィルム ( 1 1 ) の製膜 ]

ポリアミドイミド樹脂 ( 1 0 ) に代えて、ポリアミドイミド樹脂 ( 1 1 ) を用いた以外は、実施例 7 の [ ポリアミドイミドフィルム ( 1 0 ) の製膜 ] と同様にして、膜厚 5 0  $\mu$ m のポリアミドイミドフィルム ( 1 1 ) を得た。上記測定方法に従ってポリアミドイミドフィルム ( 1 1 ) の重量平均分子量 ( M<sub>w</sub> ) 、全光線透過率 T<sub>t</sub> 、黄色度 Y<sub>I</sub> およびガラス転移温度 T<sub>g</sub> を測定したところ、M<sub>w</sub> は 2 5 9 , 0 0 0 、T<sub>t</sub> は 9 1 . 0 % 、Y<sub>I</sub> は 1 . 9 、T<sub>g</sub> は 3 6 2 であった。

#### 【 0 1 3 1 】

##### 実施例 9

##### [ ポリアミドイミド樹脂 ( 1 2 ) の調製 ]

4 , 4 ' - オキシジフタル酸二無水物 ( O P D A ) 4 . 2 8 3 g に変えて 6 F D A 6 . 1 4 0 g を、T F M B 1 4 . 6 7 g ( 4 5 . 8 m m o l ) に変えて T F M B 8 . 8 0 9 g ( 2 7 . 5 m m o l ) および 2 , 2 ' - ジメチルベンジジン ( M B ) 3 . 8 8 9 g ( 1 8 . 3 m m o l ) を用いた以外は、実施例 8 の [ ポリアミドイミド樹脂 ( 1 1 ) の調製 ] と同様にして、ポリアミドイミド樹脂 ( 1 2 ) を得た。なお、各成分のモル比は表 1 の通りである。

#### 【 0 1 3 2 】

##### [ ポリアミドイミドフィルム ( 1 2 ) の製膜 ]

ポリアミドイミド樹脂 ( 1 1 ) に代えて、ポリアミドイミド樹脂 ( 1 2 ) を用いた以外は、実施例 8 の [ ポリアミドイミドフィルム ( 1 1 ) の製膜 ] と同様にして、膜厚 5 0  $\mu$ m のポリアミドイミドフィルム ( 1 2 ) を得た。上記測定方法に従ってポリアミドイミドフィルム ( 1 2 ) の重量平均分子量 ( M<sub>w</sub> ) 、全光線透過率 T<sub>t</sub> 、黄色度 Y<sub>I</sub> およびガラス転移温度 T<sub>g</sub> を測定したところ、M<sub>w</sub> は 1 8 9 , 0 0 0 、T<sub>t</sub> は 9 1 . 1 % 、T<sub>g</sub> は 3 9 3 であった。

#### 【 0 1 3 3 】

##### 実施例 1 0

##### [ ポリアミドイミド樹脂 ( 1 3 ) の調製 ]

M B 3 . 8 8 9 g に変えて 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル ( O D A ) 3 . 6 7 0 g ( 1 8 . 3 m m o l ) を用いた以外は、実施例 9 の [ ポリアミドイミド樹脂 ( 1 2 ) の調製 ] と同様にして、ポリアミドイミド樹脂 ( 1 3 ) を得た。なお、各成分のモル比は表 1 の通りである。

#### 【 0 1 3 4 】

##### [ ポリアミドイミドフィルム ( 1 3 ) の製膜 ]

ポリアミドイミド樹脂 ( 1 2 ) に代えて、ポリアミドイミド樹脂 ( 1 3 ) を用いた以外は、実施例 9 の [ ポリアミドイミドフィルム ( 1 2 ) の製膜 ] と同様にして、膜厚 5 0  $\mu$ m のポリアミドイミドフィルム ( 1 3 ) を得た。上記測定方法に従ってポリアミドイミドフィルム ( 1 3 ) の重量平均分子量 ( M<sub>w</sub> ) 、全光線透過率 T<sub>t</sub> 、黄色度 Y<sub>I</sub> およびガラス転移温度 T<sub>g</sub> を測定したところ、M<sub>w</sub> は 1 6 6 , 0 0 0 、T<sub>t</sub> は 9 1 . 3 % 、T<sub>g</sub> は 3 5 0 であった。

#### 【 0 1 3 5 】

上記実施例および比較例における各成分のモル比は以下の表 1 の通りである。

10

20

30

40

50

【0136】

【表1】

		テトラカルボン酸 化合物			ジカルボン酸 化合物		ジアミン 化合物		
		6FDA	BPDA	OPDA	OBBC	TPC	TFMB	MB	ODA
実 施 例	1	4	-	-	6	-	10	-	-
	2	2	-	-	8	-	10	-	-
	3	3	-	-	5	2	10	-	-
	4	3	-	-	2	5	10	-	-
	5	3	-	-	1	6	10	-	-
	6	2	-	-	1	7	10	-	-
	7	4	1	-	1	4	10	-	-
	8	-	-	3	1	6	10	-	-
	9	3	-	-	1	6	6	4	-
	10	3	-	-	1	6	6	-	4
比較 例	1	3	-	-	-	7	10	-	-
	2	10	-	-	-	-	10	-	-
	3	4	6	-	-	-	10	-	-

10

20

【0137】

得られたポリアミドフィルム(1)～(9)について、上記測定方法に従って、弾性率、表面硬度、および屈曲耐性を測定した。その結果を表2に示す。

【0138】

【表2】

		フィルム 番号	弾性率 (GPa)	表面硬度	屈曲耐性 (回)
実 施 例	1	(1)	3.2	HB	53,000
	2	(2)	3.4	HB	600,000
	3	(3)	3.7	HB	95,000
	4	(4)	4.2	HB	66,000
	5	(5)	5.0	HB	230,000
	6	(6)	5.2	HB	430,000
	7	(10)	4.6	HB	36,000
	8	(11)	5.2	F	94,000
	9	(12)	5.7	HB	31,000
	10	(13)	4.9	HB	62,000
比較 例	1	(7)	6.0	H	20,000
	2	(8)	3.4	<6B	30,000
	3	(9)	5.0	<6B	40,000

30

40

【0139】

上記より、本発明に係るポリアミドイミド樹脂からなるポリアミドイミドフィルム(光学部材)は、弾性率が低く、柔軟性に優れつつも高い屈曲耐性を有することが分かる。同時に、高い表面硬度を有することが示されており、表面の傷つきを抑制することもできる。

50

---

フロントページの続き

会社内

(72)発明者 望月 勝紀

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

(72)発明者 池内 淳一

茨城県つくば市北原6番 住友化学株式会社内

審査官 横山 法緒

(56)参考文献 特許第6917187(JP, B2)

特開2003-073474(JP, A)

特開2009-013165(JP, A)

特開2009-163217(JP, A)

特開2014-128787(JP, A)

国際公開第2010/041644(WO, A1)

特開平03-006229(JP, A)

特開2018-119141(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08G 73/00 - 73/26

G02B 1/04

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )