

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6554599号  
(P6554599)

(45) 発行日 令和1年7月31日(2019.7.31)

(24) 登録日 令和1年7月12日(2019.7.12)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>CO8J</b>	<b>5/18</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO8J</b>	<b>5/18</b> <b>CFG</b>
<b>CO8G</b>	<b>73/14</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO8G</b>	<b>73/14</b>
<b>CO8L</b>	<b>79/08</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO8L</b>	<b>79/08</b> <b>C</b>
<b>CO8K</b>	<b>3/36</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO8K</b>	<b>3/36</b>

請求項の数 5 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2018-169726 (P2018-169726)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成30年9月11日 (2018. 9. 11)		住友化学株式会社
審査請求日	平成30年9月13日 (2018. 9. 13)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(31) 優先権主張番号	特願2017-216753 (P2017-216753)	(74) 代理人	100106518
(32) 優先日	平成29年11月9日 (2017. 11. 9)		弁理士 松谷 道子
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100104592
(31) 優先権主張番号	特願2018-87333 (P2018-87333)		弁理士 森住 憲一
(32) 優先日	平成30年4月27日 (2018. 4. 27)	(72) 発明者	片 ボラム
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		茨城県つくば市北原6番 住友化学株式会社 社内
早期審査対象出願		(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 社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリアミドイミド樹脂及び平均一次粒子径が100nm以下のシリカ粒子を含んでなる光学フィルムであって、

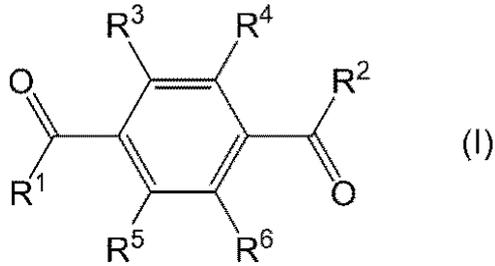
式(1)

$$H z < 0.5 \quad (1)$$

[式(1)中、 $H z$ は $H z_a - H z_b$ を表し、 $H z_a$ は室温において屈曲半径1mmで1回折り曲げて平面状に戻すマンドレル試験(JIS K 5600-5-1:1999に準拠)後の光学フィルムのヘイズ(%)を表し、 $H z_b$ は該マンドレル試験前の光学フィルムのヘイズ(%)を表す]

の関係を満たし、該ポリアミドイミド樹脂は、ジカルボン酸化合物由来の構成単位、テトラカルボン酸化合物由来の構成単位、及びジアミン化合物由来の構成単位を含む樹脂であり、該ジカルボン酸化合物由来の構成単位は、式(I)

## 【化 1】



〔式 (I) 中、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ独立に、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基又は塩素原子を表し、 $R^3 \sim R^6$  はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基を表し、 $R^3 \sim R^6$  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〕で表される化合物由来の構成単位を含み、該光学フィルムの質量に対する該シリカ粒子の含有量は 5 ~ 50 質量%であり、該光学フィルムの厚みは 20 ~ 100  $\mu\text{m}$  である、光学フィルム。

10

## 【請求項 2】

式 (1) における  $H_z$  は 1.0 % 以下である、請求項 1 に記載の光学フィルム。

## 【請求項 3】

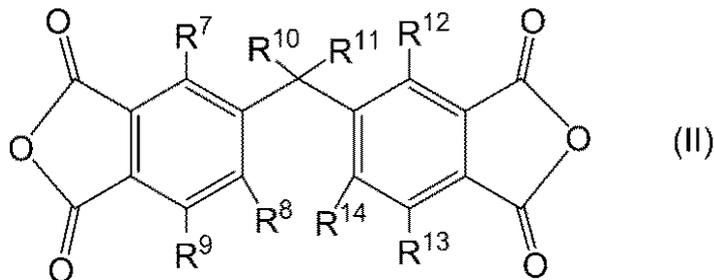
前記シリカ粒子の平均一次粒子径は 80 nm 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の光学フィルム。

20

## 【請求項 4】

前記ポリアミドイミド樹脂を構成するテトラカルボン酸化合物由来の構成単位は、式 (II)

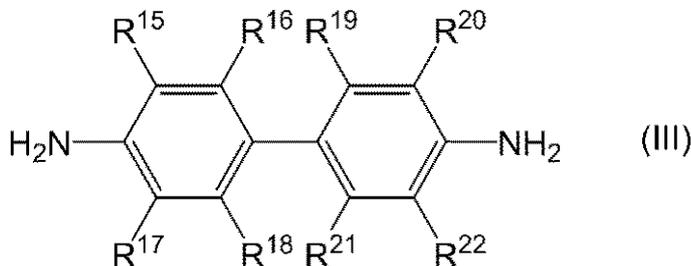
## 【化 2】



30

〔式 (II) 中、 $R^7 \sim R^{14}$  はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基を表し、 $R^7 \sim R^{14}$  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〕で表される化合物由来の構成単位を含み、及び前記ポリアミドイミド樹脂を構成するジアミン化合物由来の構成単位は、式 (III)

## 【化 3】



40

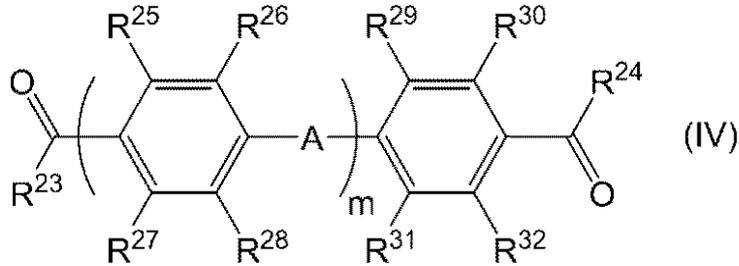
〔式 (III) 中、 $R^{15} \sim R^{22}$  は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基を表し、 $R^{15} \sim R^{22}$  に含まれる水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい〕

50

で表される化合物由来の構成単位を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の光学フィルム。

【請求項 5】

ポリアミドイミド樹脂を構成するジカルボン酸化合物由来の構成単位は、式 (IV) 【化 4】



10

【式 (IV) 中、 $R^{23}$  及び  $R^{24}$  は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基又は塩素原子を表し、 $R^{25} \sim R^{32}$  は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 12 のアール基を表し、 $R^{25} \sim R^{32}$  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、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$  又は  $-NR^{33}-$  を表し、 $R^{33}$  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 の整数を表す】

20

で表される化合物由来の構成単位を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の光学フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

フレキシブルディスプレイの材料として使用される光学フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置や有機 EL 表示装置等の画像表示装置は、携帯電話やスマートウォッチといった種々の用途に広く活用されている。このような画像表示装置の前面板としてガラスが用いられてきたが、ガラスは非常に剛直であり、割れやすいため、フレキシブルディスプレイの前面板材料としての利用は難しい。ガラスに代わる材料の一つとして、ポリアミドイミド樹脂があり、該ポリアミドイミド樹脂を用いた耐熱性等の高いポリアミドイミドフィルムが検討されている（例えば特許文献 1）。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特表 2014 - 528490 号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、本発明者の検討によれば、このようなポリアミドイミドフィルム（光学フィルム）をフレキシブルディスプレイ材料として用いるには、耐屈曲性や高温・高湿下での光学特性の安定性が十分でない場合があることがわかった。

【0005】

従って、本発明の目的は、優れた耐屈曲性を有し、高温・高湿下での光学特性の安定性に優れた光学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】

【0006】

50

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明には、以下の好適な態様が含まれる。

[ 1 ] ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学フィルムであって、

式 ( 1 )

$$H z < 0 . 5 \quad ( 1 )$$

[ 式 ( 1 ) 中、  $H z$  は  $H z_a - H z_b$  を表し、  $H z_a$  は室温において屈曲半径 1 mm で 1 回折り曲げて平面状に戻すマンドレル試験 ( J I S K 5 6 0 0 - 5 - 1 : 1 9 9 9 に準拠 ) 後の光学フィルムのヘイズ ( % ) を表し、  $H z_b$  は該マンドレル試験前の光学フィルムのヘイズ ( % ) を表す ]

の関係を満たす、光学フィルム。

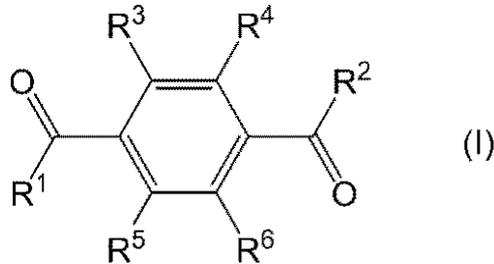
10

[ 2 ] 前記ポリアミドイミド樹脂は、ジカルボン酸化合物由来の構成単位、テトラカルボン酸化合物由来の構成単位、及びジアミン化合物由来の構成単位を含む樹脂であり、さらに平均一次粒子径が 1 0 0 nm 以下のシリカ粒子を含む、[ 1 ] に記載の光学フィルム。

[ 3 ] 前記シリカ粒子の平均一次粒子径は 8 0 nm 以下である、[ 2 ] に記載の光学フィルム。

[ 4 ] 前記ポリアミドイミド樹脂を構成するジカルボン酸化合物由来の構成単位は、式 ( I )

【化 1】



20

[ 式 ( I ) 中、  $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ独立に、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基又は塩素原子を表し、  $R^3 \sim R^6$  はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 1 2 のアリール基を表し、  $R^3 \sim R^6$  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 ]

30

で表される化合物由来の構成単位を含み、

式 ( 2 )

$$0 < R_{s i} \leq 3 2 + 2 / 3 \times R_{( I )} \quad ( 2 )$$

[ 式 ( 2 ) 中、  $R_{s i}$  は光学フィルムの質量に対するシリカ粒子の含有量 ( 質量 % ) を表し、  $R_{( I )}$  はポリアミドイミド樹脂を構成する全構成単位の総モル数に対する式 ( I ) で表される化合物由来の構成単位の含有量 ( モル % ) を表す ]

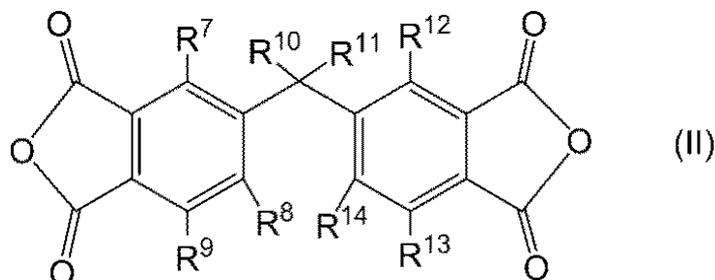
の関係を満たす、[ 2 ] 又は [ 3 ] に記載の光学フィルム。

[ 5 ] 前記式 ( 2 ) は、  $5 \leq R_{s i} \leq 5 0$  である、[ 4 ] に記載の光学フィルム。

[ 6 ] 前記ポリアミドイミド樹脂を構成するテトラカルボン酸化合物由来の構成単位は、式 ( I I )

40

【化 2】



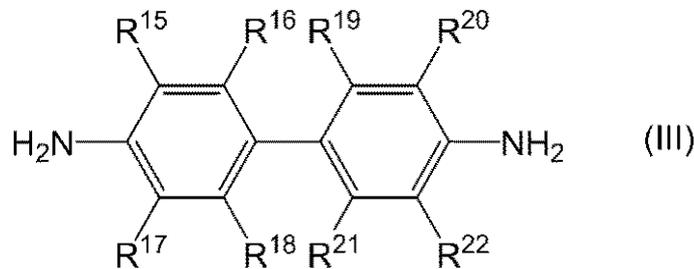
[ 式 ( I I ) 中、  $R^7 \sim R^{14}$  はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基

50

又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基を表し、 $R^7 \sim R^{14}$  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]

で表される化合物由来の構成単位を含み、及び前記ポリアミドイミド樹脂を構成するジアミン化合物由来の構成単位は、式 (III)

【化 3】



10

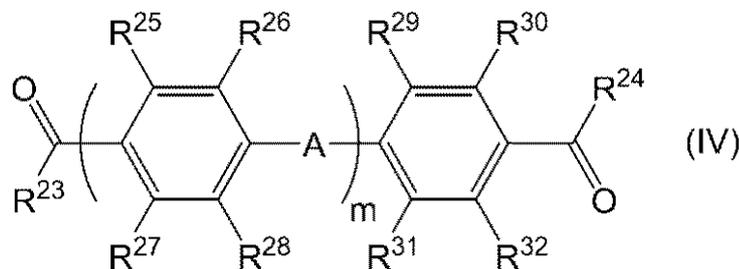
[式 (III) 中、 $R^{15} \sim R^{22}$  は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基を表し、 $R^{15} \sim R^{22}$  に含まれる水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい]

で表される化合物由来の構成単位を含む、[2] ~ [5] のいずれかに記載の光学フィルム。

[7] ポリアミドイミド樹脂を構成するジカルボン酸化合物由来の構成単位は、式 (IV)

20

【化 4】



[式 (IV) 中、 $R^{23}$  及び  $R^{24}$  は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基又は塩素原子を表し、 $R^{25} \sim R^{32}$  は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基を表し、 $R^{25} \sim R^{32}$  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、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$  又は  $-NR^{33}-$  を表し、 $R^{33}$  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 の整数を表す]

30

で表される化合物由来の構成単位を含む、[2] ~ [6] のいずれかに記載の光学フィルム。

【発明の効果】

40

【0007】

本発明の光学フィルムは、優れた耐屈曲性を有し、高温・高湿下での光学特性の安定性に優れる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明の光学フィルムは、ポリアミドイミド樹脂を含んでなる。

【0009】

<ポリアミドイミド樹脂>

本明細書においてポリアミドイミド樹脂とは、イミド基を含む繰り返し構造単位とアミド基を含む繰り返し構造単位の両方を含有する重合体を表す。ポリアミドイミド樹脂は、

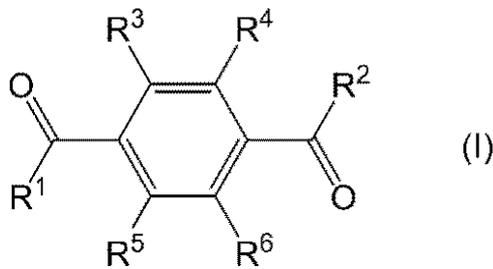
50

ジカルボン酸化合物、テトラカルボン酸化合物、必要に応じてトリカルボン酸化合物を含むカルボン酸化合物と、ジアミン化合物とが共重合された樹脂であることが好ましい。そのため、本発明のポリアミドイミド樹脂は、ジカルボン酸化合物由来の構成単位、テトラカルボン酸化合物由来の構成単位、及び必要に応じてトリカルボン酸化合物由来の構成単位を含むカルボン酸化合物由来の構成単位とジアミン化合物由来の構成単位とを含む。なお、本明細書において、「化合物由来の構成単位」を単に、「単位」と称する場合がある。例えば、ジカルボン酸「化合物由来の構成単位」をジカルボン酸「単位」と称し、テトラカルボン酸「化合物由来の構成単位」をテトラカルボン酸「単位」と称し、ジアミン「化合物由来の構成単位」をジアミン「単位」と称する場合などがある。

【0010】

ポリアミドイミド樹脂を構成するジカルボン酸化合物由来の構成単位は、式(I)

【化5】

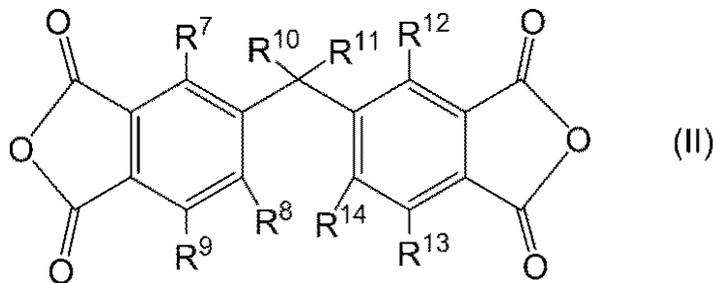


[式(I)中、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立に、ヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基又は塩素原子を表し、 $R^3 \sim R^6$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数6~12のアリール基を表し、 $R^3 \sim R^6$ に含まれる水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい]で表される化合物由来の構成単位(ジカルボン酸化合物(I)由来の構成単位と称する場合がある)を含むことが好ましい。

【0011】

また、ポリアミドイミド樹脂を構成するテトラカルボン酸化合物由来の構成単位は、式(II)

【化6】



[式(II)中、 $R^7 \sim R^{14}$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数6~12のアリール基を表し、 $R^7 \sim R^{14}$ 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]で表される化合物由来の構成単位(テトラカルボン酸化合物(II)由来の構成単位と称する場合がある)を含むことが好ましく、ポリアミドイミド樹脂を構成するジアミン化合物由来の構成単位は、式(III)

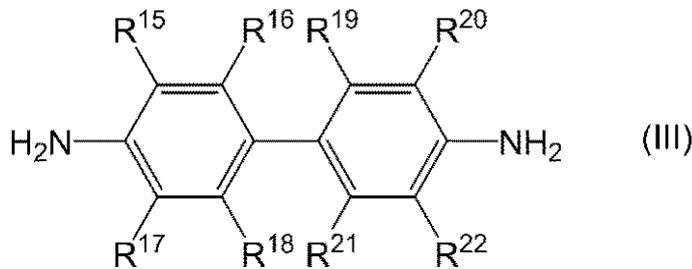
10

20

30

40

## 【化7】



【式(III)中、 $R^{15} \sim R^{22}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基を表し、 $R^{15} \sim R^{22}$ 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】

で表される化合物由来の構成単位(ジアミン化合物(III)由来の構成単位と称する場合がある)を含むことが好ましい。ここで、ポリアミドイミド樹脂において、ジカルボン酸化合物(I)由来の構成単位は、ジカルボン酸化合物(I)とジアミン化合物との反応(重縮合)により形成されたアミド基を介して、ジアミン化合物由来の構成単位と結合し得る。テトラカルボン酸化合物(II)由来の構成単位は、テトラカルボン酸化合物(II)とジアミン化合物との反応(重縮合)により形成されたイミド基を介して、ジアミン化合物由来の構成単位と結合し得る。ジアミン化合物(III)由来の構成単位は、ジアミン化合物(III)とジカルボン酸、トリカルボン酸又はテトラカルボン酸との反応(重縮合)により形成されたアミド基又はイミド基を介して、ジカルボン酸化合物由来の構成単位、トリカルボン酸化合物由来の構成単位又はテトラカルボン酸化合物由来の構成単位と結合し得る。

## 【0012】

ポリアミドイミド樹脂を構成するジカルボン酸単位(好ましくは、ジカルボン酸化合物(I)由来の構成単位)、テトラカルボン酸単位(好ましくは、テトラカルボン酸化合物(II)由来の構成単位)及びジアミン単位(好ましくは、ジアミン化合物(III)由来の構成単位)はそれぞれ、1種類又は2種類以上含まれていてもよい。

## 【0013】

式(I)において、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立に、ヒドロキシル基(-OH)、メトキシ基(-OMe)、エトキシ基(-OEt)、*n*-プロポキシ基(-OPr)、*n*-ブトキシ基(-OBu)又は塩素原子(-Cl)であり、塩素原子(-Cl)であることが好ましい。

## 【0014】

式(I)において、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基を表す。炭素数1～6のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、2-メチル-ブチル基、3-メチルブチル基、2-エチル-プロピル基、*n*-ヘキシル基等が挙げられる。

## 【0015】

炭素数6～12のアリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ピフェニル基等が挙げられる。 $R^3 \sim R^6$ 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、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。また、ハロゲン原子で置換されている炭素数6～12のアリール基としては、例えばクロロフェニル基、ジクロロフェニル基、プロモフェニル基、ジプロモフェニル基、クロロプロモフェニル基、クロロピフェニル基、ジクロロピフェニル基、プロモフェニル基、ジプロモフェニル基、クロロナフチル基、ジクロロナフチル基、プロモナフチル基、ジプロモナフチル基等が挙げられる。

## 【0016】

これらの中でも、光学フィルムの耐屈曲性の観点から、 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ独立に

10

20

30

40

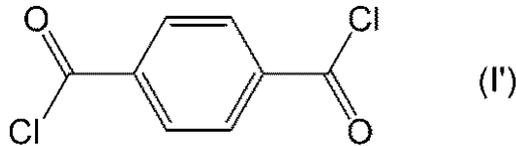
50

、水素原子、メチル基、フルオロ基、クロロ基又はトリフルオロメチル基であることが好ましく、特に水素原子であることが好ましい。なお、本発明において、耐屈曲性（屈曲耐性）とは、光学フィルムを連続で折り曲げて戻すことを繰り返した場合に、光学フィルムにキズ、割れ、白濁等が生じにくい特性を示す。

【0017】

本発明のさらに好適な実施態様においては、式（I）で表される化合物由来の構成単位は、式（I'）

【化8】



10

で表される化合物由来の構成単位（ジカルボン酸化合物（I'）由来の構成単位と称する場合がある）である。ポリアミドイミド樹脂がジカルボン酸化合物（I'）由来の構成単位を含むと、光学フィルムの機械的強度、例えば弾性率や耐屈曲性を向上しやすい。

【0018】

式（II）において、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基を表す。炭素数1～6のアルキル基としては、 $R^3$ ～ $R^6$ の炭素数1～6のアルキル基として例示のものが挙げられる。また、炭素数6～12のアリール基としては、 $R^3$ ～ $R^6$ の炭素数6～12のアリール基として例示のものが挙げられる。 $R^7$ ～ $R^{14}$ 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、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。また、ハロゲン原子で置換されている炭素数6～12のアリール基としては、 $R^3$ ～ $R^6$ のハロゲン原子で置換されている炭素数6～12のアリール基として例示のものが挙げられる。

20

【0019】

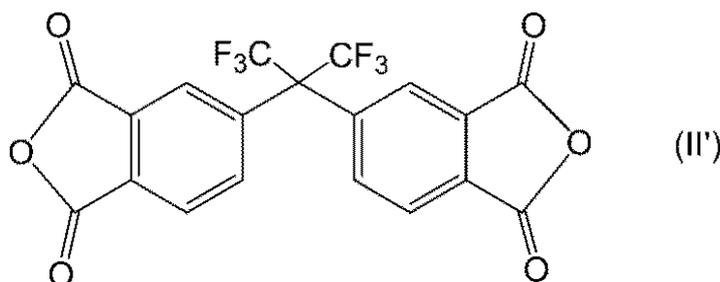
これらの中でも、光学フィルムの耐屈曲性及び透明性を向上しやすい観点から、 $R^7$ ～ $R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、フルオロ基、クロロ基又はトリフルオロメチル基であることが好ましく、より好ましくは $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、及び $R^{14}$ が水素原子、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ が水素原子、メチル基、フルオロ基、クロロ基又はトリフルオロメチル基であり、特に $R^{10}$ 及び $R^{11}$ がメチル基又はトリフルオロメチル基であることが好ましい。

30

【0020】

本発明の好適な実施態様においては、式（II）で表される化合物由来の構成単位は、式（II'）

【化9】



40

で表される化合物由来の構成単位（テトラカルボン酸化合物（II'）由来の構成単位と称する場合がある）である。ポリアミドイミド樹脂がテトラカルボン酸化合物（II'）由来の構成単位を含むと、光学フィルムの耐屈曲性及び透明性（例えば、ヘイズ、全光線透過率）を向上できる。さらに、フッ素元素を含有する骨格により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粘度を低く抑制することができ、また光学フィルムの製造が容易となる。

50

## 【0021】

式(III)において、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、及び $R^{22}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数6~12のアリール基を表す。炭素数1~6のアルキル基としては、 $R^3 \sim R^6$ の炭素数1~6のアルキル基として例示のものが挙げられる。炭素数6~12のアリール基としては、 $R^3 \sim R^6$ の炭素数6~12のアリール基として例示のものが挙げられる。 $R^{15} \sim R^{22}$ 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、ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。また、ハロゲン原子で置換されている炭素数6~12のアリール基としては、 $R^3 \sim R^6$ のハロゲン原子で置換されている炭素数6~12のアリール基として例示のものが挙げられる。

10

## 【0022】

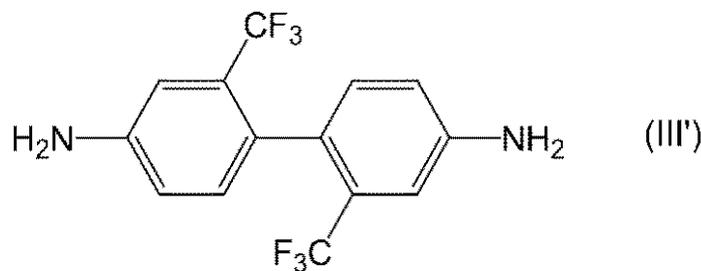
これらの中でも、光学フィルムの透明性を向上しやすい観点から、 $R^{15} \sim R^{22}$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、フルオロ基、クロロ基又はトリフルオロメチル基であることが好ましく、より好ましくは $R^{15}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、及び $R^{22}$ が水素原子、 $R^{16}$ 及び $R^{21}$ が水素原子、メチル基、フルオロ基、クロロ基又はトリフルオロメチル基であり、特に $R^{16}$ 及び $R^{21}$ がメチル基又はトリフルオロメチル基であることが好ましい。

## 【0023】

本発明の好適な実施態様においては、式(III)で表される化合物由来の構成単位は、式(III')

20

## 【化10】



30

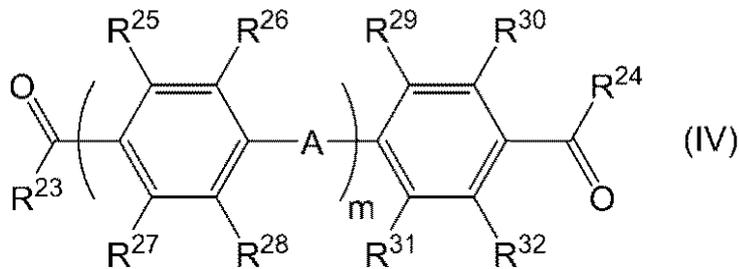
で表される化合物由来の構成単位(ジアミン化合物(III')由来の構成単位と称する場合がある)である。ポリアミドイミド樹脂がジアミン化合物(III')由来の構成単位を含むと、光学フィルムの機械的強度(例えば、弾性率、耐屈曲性)及び透明性を向上できる。さらに、フッ素元素を含有する骨格によりポリアミドイミド樹脂の溶媒への溶解性を向上し、ポリアミドイミドワニスの粘度を低く抑制することができ、また光学フィルムの製造が容易となる。

## 【0024】

本発明の光学フィルムに含まれるポリアミドイミド樹脂は、光学フィルムの耐屈曲性及び透明性を向上しやすい観点から、ジカルボン酸単位として、2つ以上の芳香族炭化水素環が単結合及び芳香族基を除く二価の基で連結された芳香族ジカルボン酸化合物由来の構成単位を含むことが好ましい。芳香族炭化水素環としては、例えばベンゼン環等の単環式炭化水素環；ナフタレン等の縮合二環式炭化水素環、ピフェニル等の環集合炭化水素環等の多環式炭化水素環が挙げられ、好ましくはベンゼン環である。具体的には、式(IV)

40

## 【化 1 1】



〔式(IV)中、 $R^{23}$ 及び $R^{24}$ は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基又は塩素原子を表し、 $R^{25} \sim R^{32}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数6~12のアリール基を表し、 $R^{25} \sim R^{32}$ 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、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-NR^{33}$ を表し、 $R^{33}$ は水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~12の炭化水素基を表し、 $m$ は1~4の整数を表す〕

で表される化合物由来の構成単位(ジカルボン酸化合物(IV)由来の構成単位と称する場合がある)を含むことが好ましい。

## 【0025】

式(IV)において、 $A$ は、乾燥温度を低温化しやすく、また良好な耐屈曲性を有する光学フィルムが得られやすい観点から、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-NR^{33}$ を表し、耐屈曲性に優れた光学フィルムが得られやすい観点から、好ましくは $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-SO_2$ 又は $-S-$ を表し、より好ましくは $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 又は $-SO_2-$ を表し、さらに好ましくは $-O-$ を表す。 $R^{23}$ 及び $R^{24}$ は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基又は塩素原子を表し、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$ 、及び $R^{32}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数6~12のアリール基を表す。炭素数1~6のアルキル基としては、 $R^3 \sim R^6$ の炭素数1~6のアルキル基として例示のものが挙げられる。炭素数6~12のアリール基としては、 $R^3 \sim R^6$ の炭素数6~12のアリール基として例示のものが挙げられる。 $R^{25} \sim R^{32}$ 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、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。また、ハロゲン原子で置換されている炭素数6~12のアリール基としては、 $R^3 \sim R^6$ のハロゲン原子で置換されている炭素数6~12のアリール基として例示のものが挙げられる。 $R^{33}$ 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。炭素数1~12の炭化水素基としては、 $R^3 \sim R^6$ の炭素数1~6のアルキル基として例示のもの又は炭素数6~12のアリール基として例示のものが挙げられる。

## 【0026】

式(IV)において、 $m$ は、1~4の整数を表し、 $m$ がこの範囲内であると、良好な耐屈曲性、弾性率を有する光学フィルムが得られやすい。また、式(IV)において、 $m$ は、好ましくは1~3の整数、より好ましくは1又は2、さらに好ましくは1であり、 $m$ がこの範囲内であると、より弾性率を向上しやすい。

## 【0027】

これらの中でも、光学フィルムの耐屈曲性を高めやすい観点から、 $R^{25} \sim R^{32}$ は、水素原子又は炭素数1~6のアルキル基であることが好ましく、水素原子又は炭素数1~3のアルキル基であることがより好ましく、水素原子であることがさらに好ましい。

## 【0028】

10

20

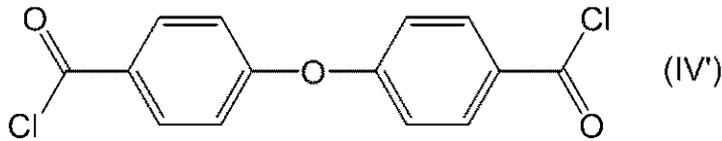
30

40

50

本発明の好適な実施態様においては、式(IV)で表される化合物由来の構成単位は、式(IV')

【化12】



で表される化合物由来の構成単位(ジカルボン酸化合物(IV')由来の構成単位と称する場合がある)である。ポリアミドイミド樹脂がジカルボン酸化合物(IV')由来の構成単位を含むと、光学フィルムの耐屈曲性及び透明性を向上できる。さらに、フッ素元素を含有する骨格により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、また光学フィルムの製造が容易となる。

【0029】

本発明の好適な態様では、本発明のポリアミドイミド樹脂は、ジカルボン酸化合物由来の構成単位、テトラカルボン酸化合物由来の構成単位、及びジアミン化合物由来の構成単位を含む樹脂である。また、本発明のより好適な態様では、本発明のポリアミドイミド樹脂は、ジカルボン酸化合物(I)由来の構成単位、テトラカルボン酸化合物(II)由来の構成単位、ジアミン化合物(III)由来の構成単位、及びジカルボン酸化合物(IV)由来の構成単位からなる樹脂である。本発明のさらに好適な態様では、本発明のポリアミドイミド樹脂は、ジカルボン酸化合物(I')由来の構成単位、テトラカルボン酸化合物(II')由来の構成単位、ジアミン化合物(III')由来の構成単位、及びジカルボン酸化合物(IV')由来の構成単位からなる樹脂である。このような構成単位を有するポリアミドイミド樹脂を含む光学フィルムは、耐屈曲性及び透明性(特に、高温・高温環境下での透明性の維持)の点で有利である。

【0030】

本発明の一実施態様において、ポリアミドイミド樹脂は、光学フィルムの各種物性を損なわない範囲で、上記に例示したジカルボン酸化合物(I)由来の構成単位、ジカルボン酸化合物(IV)由来の構成単位、テトラカルボン酸化合物(II)由来の構成単位、及びジアミン化合物(III)由来の構成単位以外の他の構成単位を含んでよい。

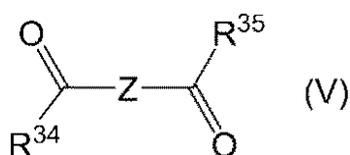
【0031】

他の構成単位としては、例えばジカルボン酸化合物(I)由来の構成単位及びジカルボン酸化合物(IV)由来の構成単位以外の他のジカルボン酸化合物由来の構成単位、テトラカルボン酸化合物(II)由来の構成単位以外の他のテトラカルボン酸化合物由来の構成単位、トリカルボン酸化合物由来の構成単位、ジアミン化合物(III)由来の構成単位以外の他のジアミン化合物由来の構成単位等が挙げられる。また、前記ジカルボン酸化合物は、ジカルボン酸又はジカルボン酸誘導体(例えばジカルボン酸の酸クロリドや酸無水物)を示し、前記トリカルボン酸化合物は、トリカルボン酸又はトリカルボン酸誘導体(例えばトリカルボン酸の酸クロリドや酸無水物)を示し、前記テトラカルボン酸化合物は、テトラカルボン酸又はテトラカルボン酸誘導体(例えばテトラカルボン酸の酸クロリドや酸無水物)を示す。

【0032】

他のジカルボン酸単位としては、例えば式(V)

【化13】



で表される化合物由来の構成単位(ジカルボン酸化合物(V)由来の構成単位と称する場合がある)が挙げられる。ジカルボン酸単位として、ジカルボン酸化合物(V)由来の構

10

20

30

40

50

成単位が1種類又は2種類以上含まれていてもよく、2種類以上含まれる場合、それぞれのジカルボン酸化合物(V)由来の構成単位においてZの種類が異なる。

【0033】

式(V)において、Zは、式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)、式(27)及び式(29)で表される基の結合手のうち、隣接しない2つが水素原子に置き換わった基又は炭素数6以下の2価の鎖式炭化水素基を示す。R<sup>34</sup>及びR<sup>35</sup>は、それぞれ独立して、ヒドロキシル基(-OH)、メトキシ基(-OMe)、エトキシ基(-OEt)、n-プロポキシ基(-OPr)、n-ブトキシ基(-Obu)又は塩素原子(-Cl)であり、塩素原子(-Cl)であることが好ましい。

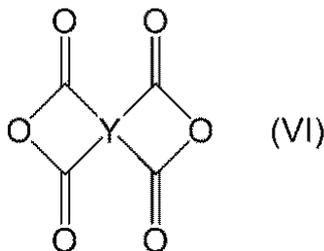
【0034】

ジカルボン酸単位を構成するジカルボン酸化合物の具体例としては、例えば4,4'-オキシビス安息香酸、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、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等の芳香族ジカルボン酸及びそれらの誘導体(例えば酸クロリド、酸無水物);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等の脂肪族ジカルボン酸及びそれらの誘導体(例えば酸クロリド、エステル体)などが挙げられる。これらのジカルボン酸化合物は単独又は2種以上を組み合わせ使用できる。これらの中でも、光学フィルムの弾性率と耐屈曲性の両立を達成するためには、式(I)で表される化合物と前記式(IV)で表される化合物を併用することが好ましい。具体例としては、4,4'-オキシビス(ベンゾイルクロリド)とテレフタロイルクロリドの併用が好ましい。

【0035】

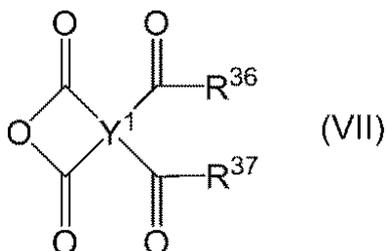
他のテトラカルボン酸単位としては、例えば式(VI)

【化14】



で表される化合物由来の構成単位(テトラカルボン酸化合物(VI)由来の構成単位と称する場合がある)、及び式(VII)

【化15】



で表される化合物由来の構成単位(テトラカルボン酸化合物(VII)由来の構成単位と称する場合がある)が挙げられる。ここで、本発明のポリアミドイミド樹脂において、式(VI)で表されるテトラカルボン酸化合物由来の構成単位は、ジアミン化合物由来の構成単位と、Yの両側に形成されたイミド基を介して結合し得る。また、式(VII)で表されるテトラカルボン酸化合物由来の構成単位は、ジアミン化合物由来の構成単位と、Y<sup>1</sup>の一方の側に形成されたイミド基及びY<sup>1</sup>のもう一方の側に形成されたアミド基を介して結合し得る。テトラカルボン酸単位として、テトラカルボン酸化合物(VI)由来の構成単位及びテトラカルボン酸化合物(VII)由来の構成単位がそれぞれ、1種類又は2種類以上含まれていてもよい。テトラカルボン酸化合物(VI)由来の構成単位及びテト

10

20

30

40

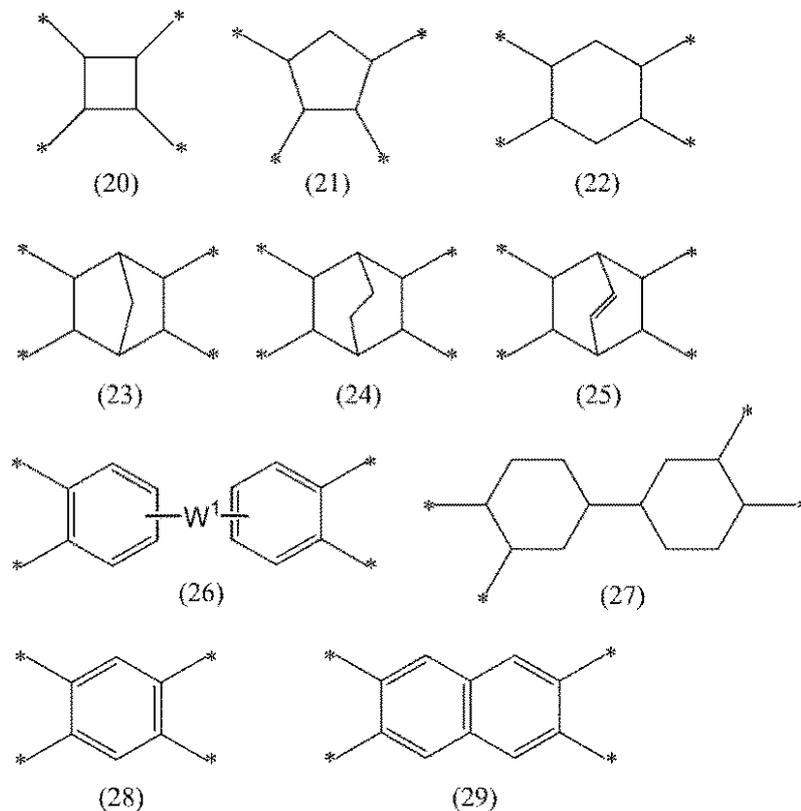
50

ラカルボン酸化合物 (V I I) 由来の構成単位がそれぞれ 2 種類以上含まれる場合、2 種類以上のテトラカルボン酸化合物 (V I) 由来の構成単位において Y の種類が異なり、2 種類以上のテトラカルボン酸化合物 (V I I) 由来の構成単位において Y<sup>1</sup> の種類が異なる。

【0036】

式 (V I) において、Y は、4 価の有機基であり、好ましくは炭素数 4 ~ 40 の 4 価の有機基を表す。前記有機基は、有機基中の水素原子が炭化水素基又はハロゲン原子で置換された炭化水素基で置換されていてもよい有機基であり、その場合、炭化水素基及びフッ素置換された炭化水素基の炭素数は好ましくは 1 ~ 8 である。Y としては、式 (20)、式 (21)、式 (23)、式 (24)、式 (25) 及び式 (27)、式 (28)、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、クロロ基又はトリフルオロメチル基で置換された基；又は 4 価の炭素数 6 以下の鎖式炭化水素基を示す。また、式 (V I I) において、Y<sup>1</sup> は、4 価の有機基であり、好ましくは有機基中の水素原子が炭化水素基又はハロゲン原子で置換された炭化水素基で置換されていてもよい有機基であり、式 (20)、式 (21)、式 (23)、式 (24)、式 (25)、式 (26)、式 (27)、式 (28) 又は式 (29) で表される基；それらの式で表される基中の水素原子がメチル基、フルオロ基、クロロ基又はトリフルオロメチル基で置換された基；又は 4 価の炭素数 6 以下の鎖式炭化水素基を示す。光学フィルムの黄色度を低減しやすい観点からは、式 (V I) や式 (V I I) において、Y や Y<sup>1</sup> は、式 (20)、式 (21)、式 (22)、式 (23)、式 (24)、式 (25)、式 (26) 又は式 (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、クロロ基又はトリフルオロメチル基で置換された基が好ましい。また、R<sup>36</sup> 及び R<sup>37</sup> は、それぞれ独立して、ヒドロキシ基 (-OH)、メトキシ基 (-OMe)、エトキシ基 (-OEt)、n-プロポキシ基 (-OPr)、n-ブトキシ基 (-OBu) 又は塩素原子 (-Cl) であり、塩素原子 (-Cl) であることが好ましい。

【化16】



【0037】

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-又は-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。得られる光学フィルムの弾性率を向上しやすい観点から、式(VI)や式(VII)において、YやY<sup>1</sup>は、それぞれ式(26)、式(28)又は式(29)で表される基が好ましい。また、W<sup>1</sup>は、光学フィルムの黄色度を抑制しやすい観点から、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>-又は-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>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-又は-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-であることがより好ましく、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-又は-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-であることがさらに好ましい。

10

#### 【0038】

テトラカルボン酸単位を構成す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及びその無水物、好ましくはその二無水物等の芳香族テトラカルボン酸化合物；脂肪族テトラカルボン酸及びその無水物、好ましくはその二無水物等の脂肪族テトラカルボン酸化合物等が挙げられる。テトラカルボン酸化合物は、無水物の他、酸クロリド等のテトラカルボン酸化合物の誘導体であってもよく、これらは単独又は2種以上を組み合わせ使用できる。

20

#### 【0039】

芳香族テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、非縮合多環式の芳香族テトラカルボン酸二無水物、単環式の芳香族テトラカルボン酸二無水物及び縮合多環式の芳香族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。非縮合多環式の芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、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'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシフェニル)プロパン二無水物、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物(6FDAと表記することもある)、1,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、4,4'-(p-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物及び4,4'-(m-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物が挙げられる。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挙げられ、縮合多環式の芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、2,3,6,7-ナフタレントトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

30

40

これらの中でも、好ましくは4,4'-オキシジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシフェニル)プロパン二無水物、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物、1,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、4,4'-(p-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物及び4,4'-(m-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物。

50

ル)エタン二無水物、1,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、4,4'-(p-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物及び4,4'-(m-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物が挙げられ、より好ましくは4,4'-オキシジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物及び4,4'-(p-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物が挙げられる。これらは単独又は2種以上を組み合わせて使用できる。

10

## 【0040】

脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、環式又は非環式の脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。環式脂肪族テトラカルボン酸二無水物とは、脂環式炭化水素構造を有するテトラカルボン酸二無水物であり、その具体例としては、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物等のシクロアルカンテトラカルボン酸二無水物、ビスシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル3,3'-4,4'-テトラカルボン酸二無水物及びこれらの位置異性体が挙げられる。これらは単独又は2種以上を組み合わせて使用できる。非環式脂肪族テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、及び1,2,3,4-ペンタンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられ、これらは単独又は2種以上を組み合わせて使用できる。また、環式脂肪族テトラカルボン酸二無水物及び非環式脂肪族テトラカルボン酸二無水物を組み合わせて用いてもよい。

20

## 【0041】

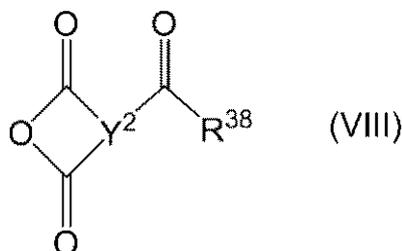
テトラカルボン酸化合物の中でも、光学フィルムの弾性率、耐屈曲性、及び光学特性を向上しやすい観点から、好ましくは前記脂環式テトラカルボン酸二無水物又は非縮合多環式の芳香族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。具体例としては、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物、並びにこれらの混合物が好ましく、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物及び4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物、並びにこれらの混合物がより好ましく、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物がさらに好ましい。

30

## 【0042】

他のトリカルボン酸単位としては、例えば式(VIII)

## 【化17】



40

で表される化合物由来の構成単位(トリカルボン酸化合物(VIII)由来の構成単位と称する場合がある)が挙げられる。トリカルボン酸化合物は、トリカルボン酸又はトリカルボン酸誘導体を示し、トリカルボン酸誘導体としては、例えばトリカルボン酸の酸クロ

50

リドやエステル体などが挙げられる。本発明のポリアミドイミド樹脂が、トリカルボン酸化合物(V I I I)由来の構成単位を含む場合、トリカルボン酸化合物(V I I I)由来の構成単位は、ジアミン化合物由来の構成単位と、Y<sup>2</sup>の両側に形成されたイミド基又はアミド基を介して結合し得る。トリカルボン酸単位として、トリカルボン酸単位(V I I I)が1種類又は2種類以上含まれていてもよく、2種類以上含まれる場合、それぞれのトリカルボン酸単位(V I I I)においてY<sup>2</sup>の種類が異なる。また、R<sup>3 8</sup>は、-OH、-OMe、-OEt、-OPr、-OBu又は-Clであり、-Clであることが好ましい。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又はハロゲン原子で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>は、式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)、式(26)、式(27)、式(28)又は式(29)で表される基の結合手のいずれか1つが水素原子に置き換わった基、又は3価の炭素数6以下の鎖式炭化水素基を示す。

10

【0043】

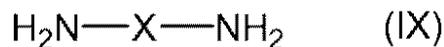
本発明のポリアミドイミド樹脂がトリカルボン酸単位を含む場合、トリカルボン酸単位を構成するトリカルボン酸化合物としては、芳香族トリカルボン酸、脂肪族トリカルボン酸及びそれらの誘導体(例えば、酸クロリド、酸無水物等)が挙げられ、その具体例としては、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸の無水物;2,3,6-ナフタレントリカルボン酸-2,3-無水物;フタル酸無水物と安息香酸とが単結合、-O-、-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-もしくはフェニレン基で連結された化合物が挙げられる。これらのトリカルボン酸化合物は単独又は2種以上を組み合わせ

20

【0044】

他のジアミン単位としては、例えば式(IX)

【化18】



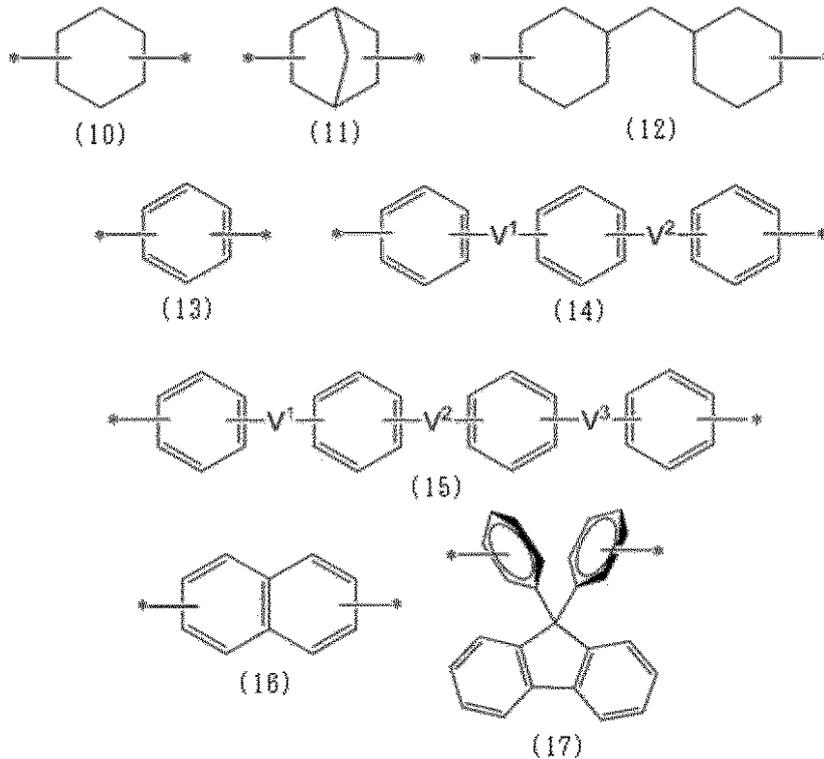
で表される化合物由来の構成単位(ジアミン化合物(IX)由来の構成単位と称する場合がある)が挙げられる。ここで、本発明のポリアミドイミド樹脂において、ジアミン化合物(IX)由来の構成単位は、ジカルボン酸由来の構成単位と、Xの両側に形成されたアミド基を介して結合でき、テトラカルボン酸化合物由来の構成単位と、Xの両側に形成されたイミド基又はアミド基を介して結合でき、トリカルボン酸化合物由来の構成単位と、Xの両側に形成されたイミド基又はアミド基を介して結合できる。また、ジアミン単位として、ジアミン化合物(IX)由来の構成単位が1種類又は2種類以上含まれていてもよく、2種類以上含まれる場合、それぞれのジアミン化合物(IX)由来の構成単位においてXの種類が異なる。Xは、2価の有機基を表し、好ましくは炭素数4~40の2価の有機基を表す。前記有機基は、有機基中の水素原子が炭化水素基又はハロゲン原子で置換された炭化水素基で置換されていてもよく、その場合、炭化水素基及びフッ素置換された炭化水素基の炭素数は好ましくは1~8である。Xとしては、式(10)、式(11)、式(12)、式(13)、式(14)、式(15)、式(16)又は式(17)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、クロロ基又はトリフルオロメチル基で置換された基;又は炭素数6以下の鎖式炭化水素基を示す。

30

40

【0045】

## 【化 19】



10

20

## 【0046】

式(10)~式(17)中、\*は結合手を表し、

V<sup>1</sup>、V<sup>2</sup>及び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>-又は-CO-を表す。

1つの例は、V<sup>1</sup>及びV<sup>3</sup>が単結合、-O-又は-S-であり、かつ、V<sup>2</sup>が-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-又は-SO<sub>2</sub>-である。V<sup>1</sup>とV<sup>2</sup>との各環に対する結合位置、及び、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又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。また、V<sup>1</sup>、V<sup>2</sup>及びV<sup>3</sup>は、ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学フィルムの弾性率を向上しやすい観点から、それぞれ独立して、単結合、-O-又は-S-であることが好ましく、単結合又は-O-であることがより好ましい。

30

## 【0047】

ジアミン単位を構成するジアミン化合物としては、例えば、脂肪族ジアミン、芳香族ジアミン及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又はその他の置換基を含んでいてもよい。この芳香環は単環でも縮合環でもよく、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環及びフルオレン環等が例示されるが、これらに限定されるわけではない。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。

40

## 【0048】

脂肪族ジアミンの具体例としては、ヘキサメチレンジアミン等の非環式脂肪族ジアミン、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、ノルボルナジアン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン等の環式脂肪族ジアミン等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

## 【0049】

芳香族ジアミンの具体例としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン

50

、 2, 4 - トルエンジアミン、 m - キシリレンジアミン、 p - キシリレンジアミン、 1, 5 - ジアミノナフタレン、 2, 6 - ジアミノナフタレン等の、芳香環を1つ有する芳香族ジアミン； 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、 4, 4' - ジアミノジフェニルプロパン、 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、 3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、 3, 3' - ジアミノジフェニルエーテル、 4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、 3, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、 3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、 1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、 1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、 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' - ジメチルベンジジン、 2, 2' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノジフェニル(TFMBと表記することもある) 4, 4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ピフェニル、 9, 9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン、 9, 9 - ビス(4 - アミノ - 3 - メチルフェニル)フルオレン、 9, 9 - ビス(4 - アミノ - 3 - クロロフェニル)フルオレン、 9, 9 - ビス(4 - アミノ - 3 - フルオロフェニル)フルオレン等の、芳香環を2つ以上有する芳香族ジアミンが挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

#### 【0050】

芳香族ジアミンとしては、好ましくは4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、 4, 4' - ジアミノジフェニルプロパン、 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、 3, 3' - ジアミノジフェニルエーテル、 4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、 3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、 1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、 ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、 ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、 2, 2 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、 2, 2 - ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、 2, 2' - ジメチルベンジジン、 2, 2' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノジフェニル、 4, 4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ピフェニルであり、より好ましくは4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、 4, 4' - ジアミノジフェニルプロパン、 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、 4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、 1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、 ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、 2, 2 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、 2, 2' - ジメチルベンジジン、 2, 2' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノジフェニル、 4, 4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ピフェニルである。これらは単独又は2種以上を組み合わせ使用できる。

#### 【0051】

上記ジアミン化合物の中でも、光学フィルムの機械的強度(例えば、耐屈曲性、弾性率)を向上しやすく、また光学特性を向上、例えばヘイズを低減しやすい観点から、ピ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)ピフェニル及び4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルからなる群から選ばれる1種以上を用いることがより好ましく、2, 2' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノジフェニルを用いることがよりさらに好ましい。

#### 【0052】

ポリアミドイミド樹脂を構成するカルボン酸単位に含まれるジカルボン酸単位の含有量は、カルボン酸単位の全構成単位の総モル数に対して、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、最も好ましくは60モル%以上であり、好ましくは90モル%以下、より好ましくは85モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。ジカルボン酸単位の含有量が上記の下限値以上であると、ジカルボン酸単位に由来するアミド結合間水素結合によ

10

20

30

40

50

り、光学フィルムの機械的強度（例えば弾性率）が向上されやすい。また、ジカルボン酸単位の含有量が上記の上限値以下であると、ジカルボン酸単位に由来する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、光学フィルムの加工を容易にすることができる。

【0053】

ポリアミドイミド樹脂を構成するカルボン酸単位に含まれるテトラカルボン酸単位の含有量は、カルボン酸単位の総モル数に対して、好ましくは10モル%以上、より好ましくは20モル%以上であり、好ましくは60モル%以下、より好ましくは50モル%以下、さらに好ましくは40モル%以下である。テトラカルボン酸単位の含有量が上記の上限値以下であると、機械的強度（例えば弾性率）を向上させることができる傾向がある。テトラカルボン酸単位の含有量が上記の下限値以上であると、溶剤への溶解性や光学特性（例えばヘイズや黄色度）を向上させることができる傾向がある。

10

【0054】

上記ポリアミドイミド樹脂に含まれるカルボン酸単位において、ジカルボン酸単位の含有量は、テトラカルボン酸単位1モルに対して、好ましくは0.1モル以上、より好ましくは1モル以上、さらに好ましくは2モル以上であり、好ましくは5モル以下、より好ましくは4モル以下、さらに好ましくは3モル以下である。ジカルボン酸単位の含有量が上記の下限値以上であると光学フィルムは、機械的強度（例えば弾性率）が高くなる傾向があり、上記の上限値以下であると、ジカルボン酸単位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、光学フィルムの製造が容易となる。

20

【0055】

式(I)で表される化合物由来の構成単位（ジカルボン酸化合物(I)由来の構成単位）の含有量( $R_{(I)}$ )は、ポリアミドイミド樹脂を構成する全構成単位の総モル数に対して、好ましくは0モル%より大きく、より好ましくは5モル%以上、さらに好ましくは10モル%以上、特に好ましくは15モル%以上、最も好ましくは20モル%以上、とりわけ25モル%以上であり、好ましくは40モル%以下、より好ましくは35モル%以下である。また、前記式(I)で表される化合物由来の構成単位（ジカルボン酸化合物(I)由来の構成単位）の含有量は、ポリアミドイミド樹脂を構成するカルボン酸単位の総モル数に対して、好ましくは0モル%より大きく、より好ましくは10モル%以上、さらに好ましくは20モル%以上、特に好ましくは30モル%以上、最も好ましくは40モル%以上、とりわけ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%以下である。ジカルボン酸化合物(I)由来の構成単位の含有量が、上記の下限値以上であると、ジカルボン酸化合物(I)由来の構成単位に由来する構造的剛直性により、光学フィルムの機械的強度（例えば弾性率）が向上されやすく、また上記の上限値以下であると、ジカルボン酸化合物(I)由来の構成単位に由来する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、光学フィルムの加工を容易にすることができる。なお、本明細書において、ポリアミドイミド樹脂を構成する全構成単位の総モル数に対する前記式(I)で表される化合物由来の構成単位の含有量(モル%)を $R_{(I)}$ と称する。

30

40

【0056】

式(II)で表される化合物由来の構成単位（テトラカルボン酸化合物(II)由来の構成単位）の含有量は、ポリアミドイミド樹脂を構成する全構成単位の総モル数に対して、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上であり、好ましくは30モル%以下、より好ましくは25モル%以下、さらに好ましくは20モル%以下である。また、式(II)で表される化合物由来の構成単位（テトラカルボン酸化合物(II)由来の構成単位）の含有量は、ポリアミドイミド樹脂を構成するカルボン酸単位の総モル数に対して、好ましくは10モル%以上、より好ましくは20モル%以上であり、好ましくは60モル%以下、より好ましくは50モル%以下、さらに好ましくは40モル%以下である。テトラカルボン酸化合物(II)由来の構成単位の含有量が、上記の下限値以上である

50

と、光学フィルムの機械的強度（例えば、弾性率）が向上されやすく、また上記の上限値以下であると、溶剤への溶解性や光学特性（例えば、ヘイズや黄色度）を向上させやすい。

【0057】

式（ⅠⅠⅠ）で表される化合物由来の構成単位（ジアミン化合物（ⅠⅠⅠ）由来の構成単位）の含有量は、ポリアミドイミド樹脂を構成する全構成単位の総モル数に対して、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45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55モル%以下である。また、式（ⅠⅠⅠ）で表される化合物由来の構成単位（ジアミン化合物（ⅠⅠⅠ）由来の構成単位）の含有量は、ポリアミドイミド樹脂を構成するジアミン単位の総モル数に対して、好ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上、さらに好ましくは70モル%以上であり、好ましくは100モル%以下である。ジアミン化合物（ⅠⅠⅠ）由来の構成単位の含有量が上記範囲であると、光学フィルムの耐屈曲性及び透明性が向上されやすく、さらにポリアミドイミド樹脂の溶媒への溶解性がより向上され、ポリアミドイミドワニスの粘度をより低く抑制することができ、また光学フィルムの製造が容易となる。

10

【0058】

式（ⅠⅣ）で表される化合物由来の構成単位（ジカルボン酸化合物（ⅠⅣ）由来の構成単位）の含有量は、ポリアミドイミド樹脂を構成する全構成単位の総モル数に対して、好ましくは1.5モル%以上、より好ましくは2.5モル%以上、さらに好ましくは3.5モル%以上、特に好ましくは5モル%以上であり、好ましくは35モル%以下、より好ましくは30モル%以下である。また、ジカルボン酸化合物（ⅠⅣ）由来の構成単位の含有量は、ポリアミドイミド樹脂を構成するカルボン酸単位の総モル数に対して、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、特に好ましくは10モル%以上であり、好ましくは70モル%以下、より好ましくは65モル%以下、さらに好ましくは60モル%以下である。ジカルボン酸化合物（ⅠⅣ）由来の構成単位の含有量が、上記の下限値以上であると、耐屈曲性が向上されやすく、また上記の上限値以下であると、ジカルボン酸化合物（ⅠⅣ）由来の構成単位に由来する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、光学フィルムの加工を容易にすることができる。

20

30

【0059】

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、フルオロ基及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フィルムの透明性を向上しやすい。光学フィルムの透明性の観点から、ハロゲン原子は好ましくはフッ素原子である。

【0060】

ポリアミドイミド樹脂におけるハロゲン原子の含有量は、光学フィルムの透明性をより向上させやすい観点から、ポリアミドイミド樹脂の質量に対して、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。

40

【0061】

本発明のポリアミドイミド樹脂は、上述のように、前記ジカルボン酸化合物、前記テトラカルボン酸化合物、及び必要に応じて前記トリカルボン酸化合物を含むカルボン酸化合物と、前記ジアミン化合物とを反応させることによって製造される。特に、式（Ⅰ）で表される化合物と、式（ⅠⅠ）で表される化合物と、式（ⅠⅠⅠ）で表される化合物と、必要に応じて、式（ⅠⅣ）で表される化合物と、他のカルボン酸と、他のジアミンとの反応、例えば重縮合によって製造されることが好ましい。本発明の一実施態様では、ポリアミドイミド樹脂の合成において、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

50

族アミン；N - エチルピペリジン、N - プロピルピペリジン、N - ブチルピペリジン、N - ブチルピペリジン、及びN - プロピルヘキサヒドロアゼピン等の脂環式アミン（単環式）；アザビシクロ[2.2.1]ヘプタン、アザビシクロ[3.2.1]オクタン、アザビシクロ[2.2.2]オクタン、及びアザビシクロ[3.2.2]ノナン等の脂環式アミン（多環式）；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 - シクロペンテノピリジン、5, 6, 7, 8 - テトラヒドロイソキノリン、及びイソキノリン等の芳香族アミンが挙げられる。

#### 【0062】

ポリアミドイミド樹脂の製造において、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、不活性雰囲気又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。

#### 【0063】

ポリアミドイミド樹脂においては、その標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは210,000以上、より好ましくは300,000以上、さらに好ましくは350,000以上であり、好ましくは750,000以下、より好ましくは600,000以下、さらに好ましくは500,000以下である。ポリアミドイミド樹脂の重量平均分子量が上記の下限値以上であると、ポリアミドイミド樹脂を含んでなる光学フィルムの耐屈曲性が向上できる。また、ポリアミドイミド樹脂の重量平均分子量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、また光学フィルムの延伸が容易であるため、加工性が良好となる。なお、本明細書において重量平均分子量は、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。

#### 【0064】

光学フィルムにおいて、ポリアミドイミド樹脂の含有量は、光学フィルムの質量に対して、好ましくは30 ~ 99質量%、より好ましくは35 ~ 95質量%、さらに好ましくは40 ~ 90質量%、特に好ましくは50 ~ 90質量%である。ポリアミドイミド樹脂の含有量が上記範囲であると、耐屈曲性及び透明性に優れた光学フィルムが得られやすい。

#### 【0065】

より具体的には、本発明の好適な実施形態に係るポリアミドイミド樹脂は、式(30)で表される繰り返し構成単位と式(33)で表される繰り返し構成単位とを有する。さらに、本発明の好適な実施形態に係るポリアミドイミド樹脂は、得られるポリアミドイミド系高分子フィルムの各種物性を損なわない範囲で、式(31)及び式(32)のいずれかで表される繰り返し構成単位のいずれか1つ以上を含んでいてもよい。また、該ポリアミドイミド樹脂は、式(30)、式(31)、式(32)、及び式(33)で表される繰り返し構成単位を、それぞれ2種類以上含んでいてもよい。式(33)で表される繰り返し構成単位は、ジカルボン酸化合物とジアミン化合物とが反応して形成された構成単位であり、ジカルボン酸化合物由来の構成単位とジアミン化合物由来の構成単位とを共に示した構成単位である。式(30)で表される繰り返し構成単位は、テトラカルボン酸化合物とジアミン化合物とが反応して形成された構成単位であり、テトラカルボン酸化合物由来の構成単位とジアミン化合物由来の構成単位とを共に示した構成単位である。式(32)で表される繰り返し構成単位は、トリカルボン酸化合物とジアミン化合物とが反応して形成された構成単位であり、トリカルボン酸化合物由来の構成単位とジアミン化合物由来の構成単位とを共に示した構成単位である。式(31)で表される繰り返し構成単位は、テトラカルボン酸化合物とジアミン化合物とが反応して形成された構成単位であり、テトラカルボン酸化合物由来の構成単位とジアミン化合物由来の構成単位とを共に示した構成単位である。

10

20

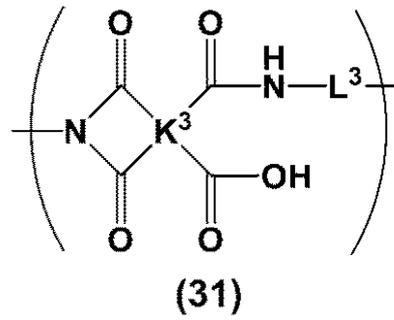
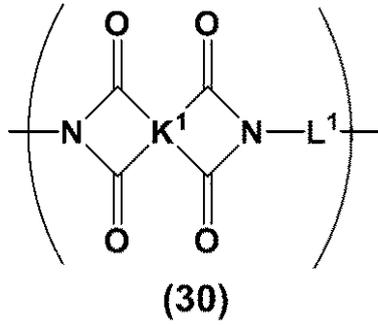
30

40

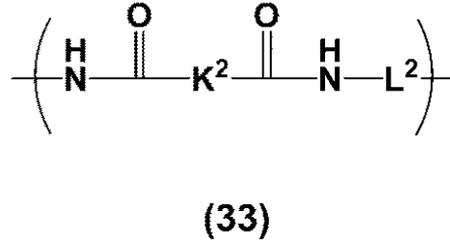
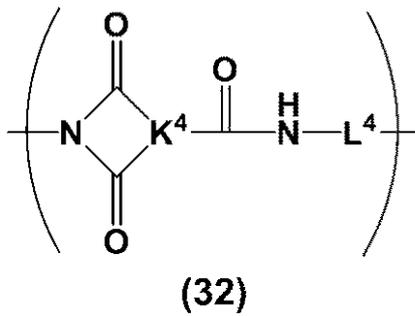
50

【 0 0 6 6 】

【 化 2 0 】



10



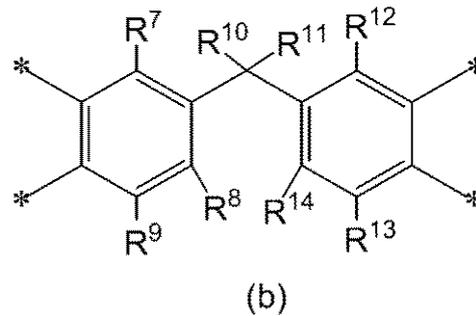
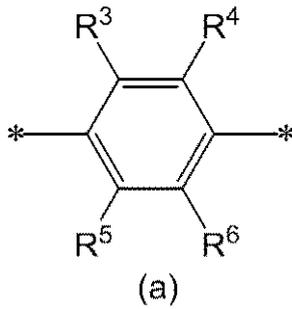
20

【 0 0 6 7 】

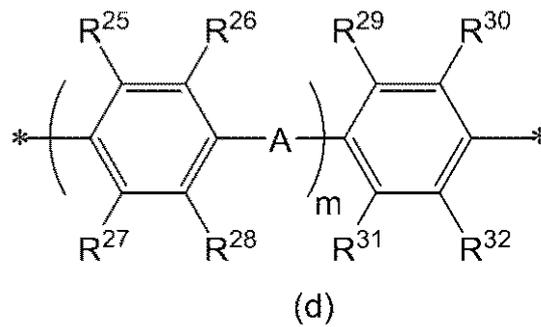
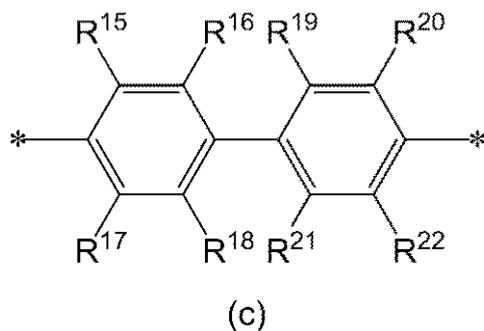
式(30)~式(33)において、 $K^1$ 及び $K^3$ は式(b)、式(VI)におけるY又は式(VII)における $Y^1$ を表し、 $K^2$ は式(a)、式(d)、又は式(V)におけるZを表し、 $K^4$ は式(VIII)における $Y^2$ を表し、 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ、式(c)又は式(IX)におけるXを表す。

【 0 0 6 8 】

【 化 2 1 】



30



40

【 0 0 6 9 】

式(a)中の $R^3 \sim R^6$ は式(I)における $R^3 \sim R^6$ と同様であり、式(b)中の $R^7 \sim R^{14}$ は式(II)における $R^7 \sim R^{14}$ と同様であり、式(c)中の $R^{15} \sim R^{22}$ は式(III)における $R^{15} \sim R^{22}$ と同様であり、式(d)中の $R^{25} \sim R^{32}$ は

50

式(IV)における $R^{2.5} \sim R^{3.2}$ と同様であり、\*は結合手を表す。

【0070】

<シリカ粒子>

本発明の光学フィルムは、シリカ粒子を含んでいてよい。シリカ粒子の平均一次粒子径は、好ましくは10nm以上、より好ましくは15nm以上、さらに好ましくは20nm以上であり、好ましくは100nm以下、より好ましくは80nm以下、さらに好ましくは60nm以下、特に好ましくは40nm以下である。シリカ粒子の平均一次粒子径が上記範囲であると、シリカ粒子の凝集を抑制し、光学フィルムの透明性を向上できるとともに、耐屈曲性を向上することもできる。また、シリカ粒子の平均一次粒子径が上記の上限以下であると、光学フィルムの厚みが比較的厚くても、ヘイズ値が低減されやすい。特に、シリカ粒子の平均一次粒子径が好ましくは80nm以下、より好ましくは60nm以下であると、例えば光学フィルムの厚みが30 $\mu$ m以上であっても、低いヘイズ値、好ましくは1.0%以下、より好ましくは0.8%以下のヘイズ値(Hz<sub>b</sub>に対応する)を示すことができる。なお、本発明において、平均一次粒子径は、BET法により測定できる。

10

【0071】

<光学フィルム>

本発明の光学フィルムは、前記ポリアミドイミド樹脂を含んでなり、式(1)

$$Hz < 0.5 \quad (1)$$

[式(1)中、HzはHz<sub>a</sub> - Hz<sub>b</sub>を表し、Hz<sub>a</sub>は、室温において屈曲半径1mmで1回折り曲げて平面状に戻すマンドレル試験(JIS K 5600-5-1:1999に準拠)後の光学フィルムのヘイズ(%)を表し、Hz<sub>b</sub>は該マンドレル試験前の光学フィルムのヘイズ(%)を表す]

20

の関係を満たす。本発明の光学フィルムは、式(1)の関係を満たすため、優れた耐屈曲性を有するとともに、高温・高湿下での光学特性の安定性に優れる。また、本発明の光学フィルムは、ヘイズ等が低く、透明性にも優れている。すなわち、本発明の光学フィルムは、光学フィルムを連続で折り曲げて戻すことを繰り返しても、光学フィルムにキズ、割れ、白濁等が生じにくく、透明性等の優れた光学特性を維持することができる。しかも、高温高湿下、例えば温度85・相対湿度85%の環境下で、光学フィルムを折り曲げた状態で保管しても、光学フィルムにキズ、割れ、白濁等が生じにくく、透明性等の優れた光学特性を維持することができる。そのため、本発明の光学フィルムは、画像表示装置の部材、特にフレキシブルディスプレイの前面板(ウィンドウフィルム)などに用いることができる。フレキシブルディスプレイの前面板(ウィンドウフィルム)に用いるには、繰り返し使用する際の耐久性の観点から、温度85・相対湿度85%の環境下に24時間保管前後の上記Hz'が、0.4未満、好ましくは0.3以下、より好ましくは0.2以下であるとよい。なお、Hz'は実施例に記載の方法により測定し、算出することができる。

30

【0072】

上記前面板は、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。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、掲示板、時計、及びスマートウォッチ等のウェアラブルデバイス等が挙げられる。フレキシブルディスプレイとしては、フレキシブル特性を有する画像表示装置、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、掲示板、時計、及びウェアラブルデバイス等が挙げられる。

40

【0073】

式(1)において、HzはHz<sub>a</sub> - Hz<sub>b</sub>を表し、Hz<sub>a</sub>は、室温、大気中の環境下、屈曲半径1mmで1回折り曲げ、直後に戻すマンドレル試験後の光学フィルムのヘイズ(%)を表す。より詳細には、Hzは実施例に記載の方法により測定し、算出することができる。Hz<sub>b</sub>は該マンドレル試験前の光学フィルムのヘイズ(%)を表す。Hzは、マンドレル試験(耐屈曲性試験)前後での光学フィルムのヘイズの変化量を示し、その

50

値が小さいほど、折り曲げでの光学特性の安定性が高いことを示す。また、光学フィルムの組成、例えば光学フィルムを構成するポリアミドイミド樹脂を構成する繰り返し構造の種類や構成比、及び光学フィルムに含まれるシリカ粒子や紫外線吸収剤等の添加剤の種類や含有量等；光学フィルムの厚み；又は光学フィルムの製造条件、例えばワニス溶媒の種類、乾燥温度、乾燥時間等を適宜調整することで、式(1)の範囲に調整できる。特に、平均一次粒子径が上記の上限以下であるシリカ粒子を使用すると、透明性が良好となるため、式(1)の範囲に調整しやすい。

【0074】

式(1)において、 $H z_b$ は通常好ましくは20.0%以下、より好ましくは2.0%以下、さらに好ましくは1.0%以下、特に好ましくは0.8%以下である。上記範囲であると、光学フィルムは良好な透明性を有することができ、画像表示装置の前面板に使用した場合に、高い視認性に寄与することができる。また、 $H z$ は、0.5%未満、より好ましくは0.4%以下、さらに好ましくは0.3%以下、さらにより好ましくは0.1%以下である。 $H z$ が上記範囲であると、光学フィルムはより良好な耐屈曲性を有し、高温・高湿下であっても、透明性等の光学特性を有効に維持することができる。

10

【0075】

また、本発明の光学フィルムは、前記シリカ粒子を含んでいることが好ましく、式(2)

$$0 < R_{S_i} \leq 32 + 2/3 \times R_{(I)} \quad (2)$$

[式(2)中、 $R_{S_i}$ は光学フィルムの質量に対するシリカ粒子の含有量(質量%)を表し、 $R_{(I)}$ はポリアミドイミド樹脂を構成する全構成単位の総モル数に対する式(I)で表される化合物由来の構成単位の含有量(モル%)を表す]の関係を満たすことが好ましい。

20

【0076】

式(2)において、 $R_{S_i}$ は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは15質量%以上であり、好ましくは60質量%未満、より好ましくは50質量%以下である。シリカ粒子の含有量が上記の下限値以上であると、光学フィルムの弾性率や耐屈曲性をより向上でき、またシリカ粒子の含有量が上記の上限値以下であると、例えばヘイズが低減され、透明性をより向上できる。また、一実施態様において、本発明の光学フィルムは、シリカ粒子の含有量が比較的大きくても、シリカ粒子の凝集が抑制され、良好な透明性を確保でき、高温・高湿下での光学特性の安定性に優れるとともに、良好な耐屈曲性も得られるため、 $R_{S_i}$ を20質量部以上、30質量部以上、40質量部以上、50質量部以上とすることもできる。

30

【0077】

本発明の光学フィルムは、さらに紫外線吸収剤を含むことができる。紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール誘導体(ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤)、1,3,5-トリフェニルtriaジン誘導体等のtriaジン誘導体(triaジン系紫外線吸収剤)、ベンゾフェノン誘導体(ベンゾフェノン系紫外線吸収剤)、及びサリシレート誘導体(サリシレート系紫外線吸収剤)が挙げられ、これらからなる群より選択される少なくとも1種を用いることができる。良好な紫外線吸収能を有することから、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤及びtriaジン系紫外線吸収剤からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましく、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤がより好ましい。

40

【0078】

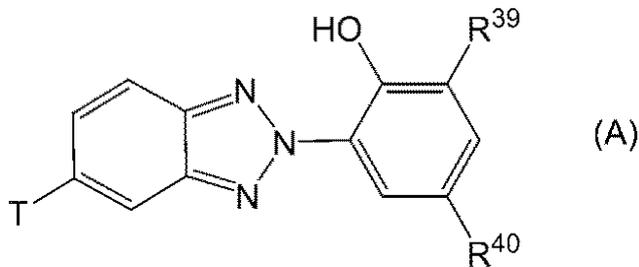
ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の具体例としては、式(A)で表される化合物、が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。式(A)で表される化合物の具体例としては、住友化学(株)製の商品名: Sumisorb(登録商標) 200(2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール)、Sumisorb 300(2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール)、Sumisorb 340(2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール)、Sumisor

50

b 350 (2 - (2 - ヒドロキシ 3 , 5 - ジ - tert - ペンチルフェニル) ベンゾトリアゾール) が挙げられる。

【0079】

【化22】



10

【0080】

式(A)中、Tは水素原子、フッ素原子、塩素原子、炭素数1~5のアルキル基又は炭素数1~5のアルコキシ基であり、R<sup>39</sup>及びR<sup>40</sup>はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基であり、R<sup>39</sup>又はR<sup>40</sup>のうち少なくともいずれか一方は炭素数1~20の炭化水素基である。

【0081】

Tにおける炭素数1~5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、2-メチル-ブチル基、3-メチルブチル基、2-エチル-プロピル基等が挙げられる。

20

Tにおける炭素数1~5のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、2-メチル-ブトキシ基、3-メチルブトキシ基、2-エチル-プロポキシ基等が挙げられる。

Tは、好ましくは水素原子、フッ素原子、塩素原子又はメチル基であり、より好ましくは水素原子、フッ素原子又は塩素原子である。

【0082】

R<sup>39</sup>及びR<sup>40</sup>はそれぞれ水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基であり、R<sup>39</sup>及びR<sup>40</sup>のうち少なくともいずれか一方は炭化水素基である。R<sup>39</sup>及びR<sup>40</sup>は、それぞれ炭化水素基である場合、好ましくは炭素数1~12の炭化水素基であり、より好ましくは炭素数1~8の炭化水素基である。具体的にはメチル基、tert-ブチル基、tert-ペンチル基及びtert-オクチル基が例示される。

30

【0083】

光学フィルムにおいて、紫外線吸収剤の含有量は、ポリアミドイミド樹脂とシリカ粒子との総質量100質量部に対して、好ましくは0.01~10質量部、より好ましくは1~8質量部、さらに好ましくは3~7質量部である。紫外線吸収剤の含有量が上記の下限値以上であると、紫外線吸収性を向上できる。紫外線吸収剤の含有量が上記の上限値以下であると、光学フィルム製造時の熱による紫外線吸収剤の分解を抑制でき、光学フィルムの透明性を向上しやすい。

40

【0084】

本発明の光学フィルムは、前記ポリアミドイミド樹脂、前記シリカ粒子及び前記紫外線吸収剤以外の他の添加剤を含んでいてよい。他の添加剤としては、例えば、ポリアミドイミド樹脂以外の他の樹脂、酸化防止剤、離型剤、安定剤、ブルーイング剤などの着色剤、難燃剤、滑剤、及びレベリング剤が挙げられる。他の添加剤は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。光学フィルムが添加剤を含む場合、添加剤の含有量は、光学フィルムの質量に対して、好ましくは0.01~20質量%、より好ましくは0.1~10質量%である。

【0085】

50

他の樹脂としては特に限定されず、慣用の樹脂、例えばポリオレフィン系樹脂、セルロース系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリイミド系樹脂などが挙げられる。他の樹脂は単独又は二種以上組み合わせで使用できる。

【0086】

光学フィルムの厚みは、用途に応じて適宜調整されるが、通常10～200 $\mu\text{m}$ 、好ましくは20～100 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは25～80 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは30～50 $\mu\text{m}$ である。光学フィルムの厚みが上記範囲であると、耐屈曲性及び透明性が良好となる。なお、本発明において、光学フィルムの厚みは、例えば実施例に記載の方法により測定できる。

10

【0087】

本発明の光学フィルムにおいて、厚み50 $\mu\text{m}$ における全光線透過率は、好ましくは80%以上、より好ましくは85%以上、さらに好ましくは90%以上、特に好ましくは91%以上、最も好ましくは92%以上である。光学フィルムの全光線透過率が上記の下限値以上である光学フィルムは透明性が良好であり、画像表示装置の前面板に使用した場合に、高い視認性に寄与することができる。また全光線透過率の上限値は通常99.99%以下である。なお、全光線透過率は例えば、スガ試験機(株)製の全自動直読ヘイズコンピュータHGM-2DPや、日本分光(株)製の紫外可視近赤分光光度計V-670により測定できる。光学フィルムを、例えば、液晶表示装置に適用したときに、該フィルムの透過率が高いことにより、透過率が低い場合と比べて、バックライト等光源の電力を低くしても、視認側において同じ明るさを得ることができる。

20

【0088】

本発明の光学フィルムの弾性率は、好ましくは3GPa以上、より好ましくは4GPa以上、さらに好ましくは5GPa以上、特に好ましくは6GPa以上であり、好ましくは10GPa以下、より好ましくは8GPa以下、さらに好ましくは7GPa以下である。光学フィルムの弾性率が上記範囲であると、光学フィルムの耐屈曲性が向上されやすい。なお、弾性率は、例えば(株)島津製作所製オートグラフAG-ISを用いて、10mm幅の試験片をチャック間距離500mm、引張速度20mm/minの条件でS-S曲線を測定し、その傾きから測定できる。

【0089】

光学フィルムの製造方法は、特に限定されないが、例えば以下の工程：  
(a) ポリアミドイミド樹脂及びシリカ粒子を含む液(ポリアミドイミドワニスと称する場合がある)を調製する工程(ポリアミドイミドワニス調製工程)、  
(b) 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)、及び  
(c) 塗布された液(塗膜)を乾燥させて、光学フィルムを形成する工程(光学フィルム形成工程)  
を含む方法によって製造することができる。

30

【0090】

ポリアミドイミドワニス調製工程において、ポリアミドイミドワニスの調製のために、前記ジカルボン酸化合物、前記テトラカルボン酸化合物、前記ジアミン化合物、及び必要に応じて、前記トリカルボン酸化合物、並びにイミド化触媒として作用する第三級アミン、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樹脂混合液を調製する。第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樹脂混合液に貧溶媒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。必要に応じて沈殿物をメタノール等の溶媒で洗浄して乾燥させ、ポリアミドイミド樹脂を得る。次いで、ポリアミドイミド樹脂を溶剤に溶解し、前記シリカ粒子及び必要に応じて前記紫外線吸収剤や前記他の添加剤を添加して攪拌することにより、ポリアミドイミドワニスを調製する。なお、シリカ粒子を含むシリカゾルの分散媒を、ポリアミドイミド樹脂が溶解可

40

50

能な溶剤、例えば下記のポリアミドイミドワニスの調製に用いられる溶剤と置換したシリカゾルをポリアミドイミド樹脂に添加してもよい。

【0091】

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； $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -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；及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、シリカゾルを添加したワニスの調製には、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -バレロラクトン等の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。

10

【0092】

塗布工程において、公知の塗布方法により、基材上にポリアミドイミドワニスを塗布して塗膜を形成する。公知の塗布方法としては、例えばワイヤーバーコーティング法、リバーコート法、グラビアコーティング等のロールコーティング法、ダイコート法、カンマコート法、リップコート法、スピニング法、スクリーンコーティング法、ファウンテンコーティング法、ディッピング法、スプレー法、流涎成形法等が挙げられる。

【0093】

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

20

【0094】

基材の例としては、PETフィルム、PENフィルム、ポリイミドフィルム、及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、PETフィルム、PENフィルム、ポリイミドフィルム、及び他のポリアミドイミドフィルムが好ましい。さらに、光学フィルムとの密着性及びコストの観点から、PETフィルムがより好ましい。

【0095】

本発明の光学フィルムに、ハードコート層、粘着層、色相調整層などの機能層を付加した積層フィルムを形成することもできる。

30

さらに、本発明の光学フィルムを表示装置への実装に供するにあたり、光学フィルムの輸送時に該フィルムの汚染等を防ぐために、該フィルムの表面に保護フィルムを貼合することができる。

【実施例】

【0096】

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

40

【0097】

<室温(25)における Hz >

実施例及び比較例で得られた光学フィルムを、ダンベルカッターを用いて68mm×28mmの大きさにカットし、ヘイズコンピューター（スガ試験機（株）製、「HGM-2DP」）を用いて、マンドレル試験前の光学フィルムのヘイズHz<sub>b</sub>（%）を測定した。その後、以下のようなマンドレル試験（JIS K 5600-5-1：1999に準拠）を行い、Hz<sub>a</sub>（%）を測定した。まず、室温(25)において、屈曲半径1mmの円筒形のマンドレルに沿って、光学フィルムのヘイズHz<sub>b</sub>（%）を測定した箇所を均等に折り曲げた。その直後（1～2秒後）、折り曲げた光学フィルムを平面状に戻し、該平面状の光学フィルムの折り曲げてあった箇所のヘイズHz<sub>a</sub>（%）を測定した。測定結果

50

から、 $H_z (= H_{z_a} - H_{z_b})$ を算出し、以下のように評価した。

...  $H_z < 0.5$

× ...  $H_z \geq 0.5$

【0098】

<温度85・相対湿度85%保管時の  $H_z'$ >

実施例及び比較例で得られた光学フィルムを、ダンベルカッターを用いて68mm×28mmの大きさにカットし、ヘイズコンピューター（スガ試験機（株）製、「HGM-2DP」）を用いて、得られた光学フィルムのヘイズ $H_{z_d}$ （%）を測定した。その後、以下のような耐久試験を行い、試験後の $H_{z_c}$ （%）を測定した。まず、恒温恒湿環境耐久試験機（ユアサシステム機器（株）製、「CL09-type01D01-FSC90」）に、ヘイズ $H_{z_d}$ （%）を測定した箇所を屈曲半径1mmで折り曲げた光学フィルムを投入し、屈曲半径1mm（折り曲げられた光学フィルムの両端は平行になるように保持）、温度85・相対湿度85%の環境下で、24時間該光学フィルムを保管した。その後、折り曲げた光学フィルムを平面状に戻し、30相対湿度50%環境下で30分間定置した。該平面状の光学フィルムの折り曲げてあった箇所のヘイズ $H_{z_c}$ （%）を測定した。測定結果から、 $H_z' (= H_{z_c} - H_{z_d})$ を算出し、以下のように評価した。

...  $H_z' < 0.4$

× ...  $H_z' \geq 0.4$

【0099】

<耐屈曲性試験>

実施例及び比較例で得られた光学フィルムを、ダンベルカッターを用いて10mm×100mmの大きさにカットした。カットしたフィルムをMIT耐折疲労試験機（東洋精機製作所（株）製「MIT-DA」形式：0530）本体にセットして、試験速度175cpm、折り曲げ角度135°、加重750g、折り曲げクランプのR1.0mmの条件で、裏表両方向への折り曲げ試験を実施し、各フィルムの耐屈曲回数（破断せずに折り曲げ可能な回数）を測定した。以下のように評価した。

...耐屈曲回数が1万回以上であり良好。

× ...耐屈曲回数が1万回未満であり、不良。

【0100】

<重量平均分子量(Mw)>

ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定

・前処理方法

実施例及び比較例で得られたポリアミドイミド樹脂にDMF溶離液(10mmol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でろ過したものを測定溶液とした。

・測定条件

カラム：TSKgel SuperAWM-Hx2+SuperAW2500x1(6.0mm I.D.×150mm×3本)

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

【0101】

<光学フィルムの厚み>

実施例及び比較例で得られた光学フィルムを、ABSデジマチックインジケーター（株）ミットヨ製、「ID-C112BS」を用いて、光学フィルムの厚みを測定した。

【0102】

(シリカゾルの調製)

10

20

30

40

50

ゾル - ゲル法により作製された B E T 径 ( B E T 法で測定された平均一次粒子径 ) が 27 nm のアモルファスシリカゾルを原料とし、溶媒置換により、 $\gamma$ -ブチロラクトン (以下、G B L と表記することもある) 置換シリカゾルを調製した。得られたゾルを目開き 10  $\mu$ m のメンブレンフィルターでろ過し、G B L 置換シリカゾルを得た。得られた G B L 置換シリカゾルは、シリカ成分 (無機粒子) が 30 質量 % であった。

### 【 0 1 0 3 】

( ポリアミドイミド樹脂の調製 )

#### 1 . 合成例 1

窒素ガス雰囲気下、攪拌翼を備えた 1 L セパラブルフラスコに、2, 2' - ビス (トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノジフェニル ( T F M B ) 65 g ( 202.97 mmol ) 及び N, N - ジメチルアセトアミド ( D M A c ) 834.69 g を加え、室温で攪拌しながら T F M B を D M A c 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 ( 6 F D A ) 27.09 g ( 60.98 mmol ) 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) ( O B B C ) 12.00 g ( 40.66 mmol )、次いでテレフタロイルクロリド ( T P C ) 20.63 g ( 101.64 mmol ) 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 4 - メチルピリジン 6.63 g ( 71.15 mmol ) と無水酢酸 18.68 g ( 182.95 mmol ) とを加え、室温で 30 分間攪拌後、オイルバスを用いて 70  $^{\circ}$ C 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  $^{\circ}$ C にて沈殿物の減圧乾燥を行い、ポリアミドイミド樹脂 ( T P C / 6 F D A / O B B C / T F M B = 50 / 30 / 20 / 100 ) を得た。ポリアミドイミド樹脂の重量平均分子量 ( M w ) は 310,000 であった。

### 【 0 1 0 4 】

#### 2 . 合成例 2

窒素ガス雰囲気下、攪拌翼を備えた 1 L セパラブルフラスコに、T F M B 40 g ( 124.91 mmol ) 及び D M A c 682.51 g を加え、室温で攪拌しながら T F M B を D M A c に溶解させた。次に、フラスコに 6 F D A 16.78 g ( 37.77 mmol ) を添加し、室温で 3 時間攪拌した。その後、O B B C 3.72 g ( 12.59 mmol )、次いで T P C 15.34 g ( 75.55 mmol ) 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 4 - メチルピリジン 8.21 g ( 88.14 mmol ) と無水酢酸 15.43 g ( 151.10 mmol ) とを加え、室温で 30 分間攪拌後、オイルバスを用いて 70  $^{\circ}$ C 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  $^{\circ}$ C にて沈殿物の減圧乾燥を行い、ポリアミドイミド樹脂 ( T P C / 6 F D A / O B B C / T F M B = 60 / 30 / 10 / 100 ) を得た。ポリアミドイミド樹脂の重量平均分子量 ( M w ) は 400,000 であった。

### 【 0 1 0 5 】

#### 3 . 合成例 3

窒素ガス雰囲気下、攪拌翼を備えた 1 L セパラブルフラスコに、T F M B 53.05 g ( 165.66 mmol ) 及び D M A c 670.91 g を加え、室温で攪拌しながら T F M B を D M A c に溶解させた。次に、フラスコに、6 F D A 22.11 g ( 49.77 mmol )、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 ) 4.88 g ( 16.59 mmol ) を添加し、次いで、T P C 20.21 g ( 99.54 mmol ) を添加し、室温で 1 時間攪拌した。次いで、フラスコにピリジン 10.53 g ( 133.08 mmol ) と無水酢酸 13.77 g ( 134.83 mmol ) とを加え、室温で 30 分間攪拌後、オイルバスを用いて 70  $^{\circ}$ C 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、ポリアミドイミドを得た。ポリアミドイミドの重量平均分子量(Mw)は、190,000であった。

【0106】

#### 4. 合成例4

窒素雰囲気下、溶媒トラップ及びフィルターを取り付けた真空ポンプが接続された反応容器に、1.25gのイソキノリンを投入した。次に、反応容器にGBL375.00g、及びTFMB104.12gを投入し、混合物を攪拌して溶解させた。さらに、6FDA145.88gを反応容器に加えた後、混合物を攪拌しつつオイルバスで昇温を開始した。加えたTFMBと6FDAとのモル比は1.00:0.99であり、混合物中のモノマー濃度は40質量%であった。反応容器の内温が80 に到達したところで650mmHgまで減圧し、続けて内温180 まで昇温した。内温が180 に到達した後、さらに4時間加熱攪拌を行った。その後、大気圧まで復圧し、内温を155 まで冷却し、ポリイミド溶液を得た。155 にてGBLを加えてポリイミドの固形分が24質量%である均一溶液を調製し、その後、反応容器から均一溶液であるポリイミドワニス(1)を取り出した。得られたポリイミドワニス中のポリイミドについて、GPC測定を行ったところ、重量平均分子量(Mw)は360,000であった。

【0107】

(光学フィルム)

#### 1. 実施例1~4

合成例1で得られたポリアミドイミド樹脂(TPC/6FDA/OBBC/TFMB=50/30/20/100)をGBLで希釈し、GBL置換シリカゾルを加えて十分に混合することで、表1に記載の組成である樹脂/シリカ粒子混合ワニスを得た。その際、樹脂とシリカ粒子の濃度が8.0~15.0質量%となるように混合ワニスを調製した。得られたポリアミドイミドワニスを目開き10 $\mu$ mのフィルターでろ過した後、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55 $\mu$ mとなるようにアプリケーションを用いて塗布し、50 で30分間、次いで140 で15分間乾燥後、得られた塗膜をポリエステル基材から剥離して、自立膜を得た。自立膜を金枠に固定し、さらに大気下、200 で40分間乾燥し、50 $\mu$ mの厚みを有するポリアミドイミドフィルム(光学フィルム)を得た。

【0108】

#### 2. 実施例5~8及び比較例1

合成例2で得られたポリアミドイミド樹脂(TPC/6FDA/OBBC/TFMB=50/30/20/100)をTPC/6FDA/OBBC/TFMB=60/30/10/100に変更したこと以外は、実施例1~4と同様に、シリカ粒子を含むポリアミドイミドフィルム(光学フィルム)を得た。

【0109】

#### 3. 実施例9

合成例1で得られたポリアミドイミド樹脂を、合成例3で得られたポリアミドイミド樹脂(TPC/6FDA/BPDA/TFMB=60/30/10/100)に変更したこと以外は、実施例2と同様に、50 $\mu$ mの厚みを有するポリアミドイミドフィルム(光学フィルム)を得た。

【0110】

#### 4. 実施例10

シリカ粒子の平均一次粒子径を20nmに変更したこと以外は、実施例6と同様に、50 $\mu$ mの厚みを有するポリアミドイミドフィルム(光学フィルム)を得た。

【0111】

#### 5. 実施例11

ポリアミドイミドフィルム(光学フィルム)に対するシリカ粒子の含有量 $R_{Si}$ を10

10

20

30

40

50

質量%とし、シリカ粒子の平均一次粒子径を83 nmに変更したこと以外は、実施例5と同様に、50 μmの厚みを有するポリアミドイミドフィルム（光学フィルム）を得た。

【0112】

#### 6. 比較例2

合成例3で得られたポリアミドイミド樹脂（TPC/6FDA/BPDA/TFMB = 60/30/10/100）をDMAcで希釈して濃度22質量%のポリアミドイミドワニスを調製した。得られたポリアミドイミドワニスを目開き10 μmのフィルターでろ過した後、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55 μmとなるようにアプリケーションを用いて塗布し、50 で30分間、次いで140 で15分間乾燥後、得られた塗膜をポリエステル基材から剥離して、自立膜を得た。自立膜を金枠に固定し、さらに大気下、200 で40分間乾燥し、50 μmの厚みを有するポリアミドイミドフィルム（光学フィルム）を得た。

10

【0113】

#### 7. 比較例3

合成例4で得られたポリイミド樹脂（6FDA/TFMB = 100/100）をGBL/DMAc = 10/90比で希釈して濃度15.7質量%のポリイミドワニスを調製した。得られたポリイミドワニスを目開き10 μmのフィルターでろ過した後、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55 μmとなるようにアプリケーションを用いて塗布し、50 で30分間、次いで140 で15分間乾燥後、得られた塗膜をポリエステル基材から剥離して、自立膜を得た。自立膜を金枠に固定し、さらに大気下、200 で40分間乾燥し、50 μmの厚みを有するポリイミドフィルム（光学フィルム）を得た。

20

【0114】

#### 8. 比較例4

合成例4で得られたポリイミド樹脂（6FDA/TFMB = 100/100）をGBLで希釈し、GBL置換シリカゾルを加え十分に混合することで樹脂/シリカ粒子混合ワニスを得た。その際、樹脂とシリカ粒子の濃度が15.0質量%となるように混合ワニスを調製した。得られたポリイミドワニスを目開き10 μmのフィルターでろ過した後、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55 μmとなるようにアプリケーションを用いて塗布し、50 で30分間、次いで140 で15分間乾燥後、得られた塗膜をポリエステル基材から剥離して、自立膜を得た。自立膜を金枠に固定し、さらに大気下、200 で40分間乾燥し、50 μmの厚みを有するポリイミドフィルム（光学フィルム）を得た。

30

【0115】

表1に、実施例1～11、及び比較例1～4で得られた光学フィルムの室温におけるHz、温度85・相対湿度85%におけるHz、及び耐屈曲性試験の評価結果を示す。なお、表1中、ポリアミドイミド樹脂を構成する構成単位の割合は、実施例1～8、10、11及び比較例1については、TPC由来の構成単位/6FDA由来の構成単位/OBBC由来の構成単位/TFMB由来の構成単位の割合（モル%）を表し、実施例9及び比較例2については、TPC由来の構成単位/6FDA由来の構成単位/BPDA由来の構成単位/TFMB由来の構成単位の割合（モル%）を表し、比較例3、4については、6FDA由来の構成単位/TFMB由来の構成単位の割合（モル%）を表す。

40

【0116】

【 表 1 】

	ポリアミドイミド樹脂を構成する構成単位の割合	平均一次粒子径(nm)	R <sub>0</sub>	R <sub>Si</sub>	室温折曲げ前のHz	室温におけるΔHz(R=1mm)	温度85℃・相対湿度85%保管におけるΔHz'(R=1mm)	耐屈曲性(R=1mm)
実施例1	TPC/6FDA/OBBC/TFMB =50/30/20/100	27	25	10	0.7	○(0%)	○(0%)	○(14万回)
実施例2	TPC/6FDA/OBBC/TFMB =50/30/20/100	27	25	30	0.4	○(0%)	○(0%)	○(3万回)
実施例3	TPC/6FDA/OBBC/TFMB =50/30/20/100	27	25	40	0.5	○(0%)	○(0.2%)	○(1.5万回)
実施例4	TPC/6FDA/OBBC/TFMB =50/30/20/100	27	25	50	0.5	○(0%)	○(0%)	○(1万回)
実施例5	TPC/6FDA/OBBC/TFMB =60/30/10/100	27	30	20	0.3	○(0%)	○(0%)	○(4.6万回)
実施例6	TPC/6FDA/OBBC/TFMB =60/30/10/100	27	30	30	0.4	○(0.1%)	○(0.2%)	○(3.2万回)
実施例7	TPC/6FDA/OBBC/TFMB =60/30/10/100	27	30	40	0.3	○(0%)	○(0.1%)	○(1.5万回)
実施例8	TPC/6FDA/OBBC/TFMB =60/30/10/100	27	30	50	0.4	○(0%)	○(0.1%)	○(1万回)
実施例9	TPC/6FDA/BPDA/TFMB =60/30/10/100	27	30	30	0.4	○(0%)	○(0%)	○(1.7万回)
実施例10	TPC/6FDA/OBBC/TFMB =60/30/10/100	20	30	30	0.3	○(0%)	○(0.1%)	○(2.6万回)
実施例11	TPC/6FDA/OBBC/TFMB =60/30/10/100	83	30	10	18.6	○(0%)	○(0%)	○(4.9万回)
比較例1	TPC/6FDA/OBBC/TFMB =60/30/10/100	27	30	60	0.5	×(2.8%)	×(1.6%)	×(0.3万回)
比較例2	TPC/6FDA/BPDA/TFMB =60/30/10/100	-	30	0	1.3	×(0.5%)	×(0.4%)	○(3.6万回)
比較例3	6FDA/TFMB=100/100	-	0	0	0.2	○(0%)	×(0.7%)	○(3.5万回)
比較例4	6FDA/TFMB=100/100	27	0	30	0.2	○(0%)	×(0.7%)	○(3万回)

【 0 1 1 7 】

10

20

30

40

50

実施例 1 ~ 11 の光学フィルムは、耐屈曲性試験における耐屈曲回数が全て 1 万回以上であり、耐屈曲性に優れているとともに、比較例 1 ~ 4 の光学フィルムと比べ、温度 85 ・ 相対湿度 85 % 保管時の  $H_z$  が顕著に低いことが確認された。従って、実施例 1 ~ 11 の光学フィルムは、優れた耐屈曲性と、高温・高湿下における優れた光学特性の安定性とを両立できる。

【要約】

【課題】優れた耐屈曲性を有し、高温・高湿下での光学特性の安定性に優れた光学フィルムを提供する。

【解決手段】本発明の光学フィルムは、ポリアミドイミド樹脂を含んでなり、式 (1)

$$H_z < 0.5 \quad (1)$$

[式 (1) 中、 $H_z$  は  $H_{z_a} - H_{z_b}$  を表し、 $H_{z_a}$  は室温において屈曲半径 1 mm で 1 回折り曲げて平面状に戻すマンドレル試験 (JIS K 5600-5-1:1999 に準拠) 後の光学フィルムのヘイズ (%) を表し、 $H_{z_b}$  は該マンドレル試験前の光学フィルムのヘイズ (%) を表す]

の関係を満たす。

【選択図】なし

---

フロントページの続き

(72)発明者 眞鍋 佳久  
茨城県つくば市北原6番 住友化学株式会社内

審査官 石塚 寛和

(56)参考文献 特表2015-521687(JP,A)  
特表2017-520662(JP,A)  
特開2013-100515(JP,A)  
特開2012-111895(JP,A)  
特表2014-528490(JP,A)  
特開2005-068347(JP,A)  
国際公開第2017/057741(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08J 5/00-5/02、5/12-5/22  
C08G 73/00-73/26  
C08L 1/00-101/14  
C08K 3/00-13/08  
CAplus/REGISTRY(STN)