

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年10月20日(20.10.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/220286 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/017842
- (22) 国際出願日: 2022年4月14日(14.04.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-069910 2021年4月16日(16.04.2021) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 星野 舜(HOSHINO, Shun); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 村谷 孝博(MURAYA, Takahiro); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 畠山 琢朗(HATAKEYAMA, Takuro); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).

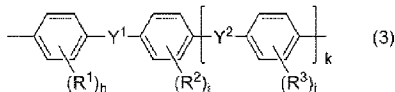
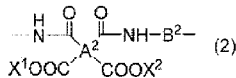
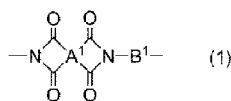
安孫子 洋平(ABIKO, Yohei); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 鈴木 紘二(SUZUKI, Kouji); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所(OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 虎ノ門E Sビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: IMIDE-AMIC ACID COPOLYMER AND PRODUCTION METHOD THEREFOR, VARNISH, AND POLYIMIDE FILM

(54) 発明の名称: イミド-アミド酸共重合体及びその製造方法、ワニス、並びにポリイミドフィルム



(57) Abstract: The present invention provides: an imide-amic acid copolymer which is a precursor of a polyimide resin and enables a film to be obtained, said film having a low linear expansion coefficient, excellent thermostability, and undergoing minimal changes in yellowness even when heat treated at 400 ° C or more; a production method therefor; a varnish; and a polyimide film. The imide-amic acid copolymer includes repeating units represented by formula (1) and repeating units represented by formula (2), and the molar ratio of the repeating units represented by formula (1) to the repeating units represented by formula (2) is 5/95-60/40 inclusive. (A¹ is a C4-39 aromatic group or an aliphatic group having a norbornane skeleton, B¹ and B² are groups represented by formula (3), A² is a C4-39 aromatic group, X¹ and X² are hydrogen atoms, C1-6 alkyl groups, or C3-9 alkylsilyl groups, Y¹ and Y² are -COO- or -OCO-, R¹, R², and R³ are C1-20 organic groups, and h, i, j, and k are 0-4.)



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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 線膨張係数が低く、耐熱性に優れ、400℃以上の熱処理を行っても黄色度の変化が小さい、フィルムを得ることができる、ポリアミド樹脂の前駆体であるイミド-アミド酸共重合体、その製造方法、ワニス、ポリアミドフィルムを提供する。下記式(1)で表される繰り返し単位と、下記式(2)で表される繰り返し単位を含み、式(1)で表される繰り返し単位と式(2)で表される繰り返し単位のモル比が、5/95~60/40である、イミド-アミド酸共重合体。(A¹は炭素数4~39の芳香族基又はノルボルナン骨格を持つ脂肪族基、B¹、B²は式(3)で表される基、A²は炭素数4~39の芳香族基、X¹、X²は水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数3~9のアルキルシリル基、Y¹、Y²は-COO-又は-OOCO-、R¹、R²、R³は炭素数1~20の有機基、h、i、j、kは0~4である。)

明 細 書

発明の名称：

イミドーアミド酸共重合体及びその製造方法、ワニス、並びにポリイミドフィルム

技術分野

[0001] 本発明はポリイミド樹脂の前駆体であるイミドーアミド酸共重合体及びその製造方法、共重合体を含むワニス、並びにポリイミドフィルムに関する。

背景技術

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

[0003] このような点について、たとえば、特許文献1には、残留応力が低く、反りが少なく、黄色度が小さく、伸度が高いポリイミドフィルムを得ることを目的として、2種の特定のアミド酸構造単位を特定の比率で含むことを特徴とするポリイミド前駆体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2017/051827号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 前記のように特定の用途のポリイミドフィルムには透明性と低い黄色度が求められる。しかし、TFTのデバイスタイプがLTFS（低温ポリシリコンTFT）では、400℃を超えるプロセス温度であり、基板となるポリイ

ミドには400℃以上の高温での処理を複数回耐える耐熱性が求められ、そのような熱履歴においても、透明性と低い黄色度を維持することが求められる。

また、前記のように支持体との線膨張係数の違いによる支持体の反りやデバイスを構成する無機層との線熱膨張率の違いから、接合面における剥離や製品の変形が危惧されるという理由から線膨張係数の低減も必要とされている。

特許文献1には残留応力を低減し、黄色度を低減する技術が開示されているが、いまだ不十分であり、特に透明性と低い黄色度を維持しつつ、耐熱性等に優れたポリイミドフィルムを得ることはできていなかった。

本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、本発明の課題は、線膨張係数が低く、耐熱性に優れ、400℃以上の熱処理を行っても黄色度の変化が小さい、ポリイミドフィルムを得ることができる、ポリイミド樹脂の前駆体であるイミド-アミド酸共重合体及びその製造方法、該共重合体を含むワニス、並びにポリイミドフィルムを提供することにある。

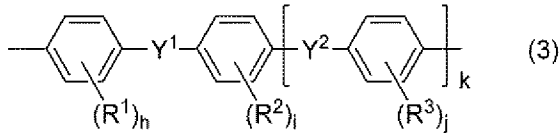
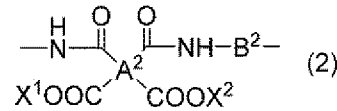
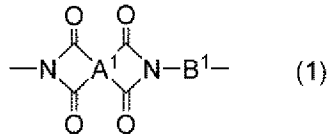
課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、特定の構成単位の組み合わせを含む共重合体が上記課題を解決できることを見出し、発明を完成させるに至った。

[0007] すなわち、本発明は、下記の[1]～[16]に関する。

[1] 下記式(1)で表される繰り返し単位と、下記式(2)で表される繰り返し単位を含み、式(1)で表される繰り返し単位と式(2)で表される繰り返し単位のモル比〔(1)/(2)〕が、5/95～60/40である、イミド-アミド酸共重合体。

[化1]

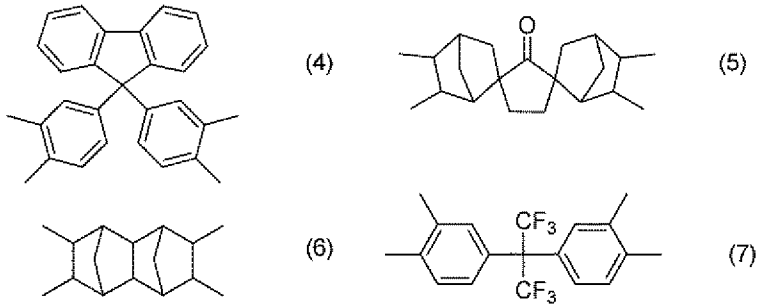


(式(1)中、A¹は炭素数4～39の4価の芳香族基又はノルボルナン骨格を持つ脂肪族基であって、結合基として—O—、—SO₂—、—CO—、—CH₂—、—C(CH₃)₂—、—C₂H₄O—及び—S—からなる群より選ばれる少なくとも1つを有していてもよく、B¹は上記一般式(3)で表される基である。式(2)中、A²は炭素数4～39の4価の芳香族基であって、結合基として—O—、—SO₂—、—CO—、—CH₂—、—C(CH₃)₂—、—C₂H₄O—、—OCO—、—COO—、—NHCO—、—CONH—、及び—S—からなる群より選ばれる少なくとも1つを有していてもよく、B²は上記一般式(3)で表される基であり、X¹、X²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3～9のアルキルシリル基である。式(3)中、Y¹、Y²はそれぞれ独立して、—COO—で表される基、又は—OCO—で表される基を示す。R¹、R²、R³はそれぞれ独立して、炭素数1～20の有機基を表す。h、i、j、kは0～4の整数である。)

[2] 重量平均分子量が10,000以上、300,000以下である、前記[1]に記載のイミド-アミド酸共重合体。

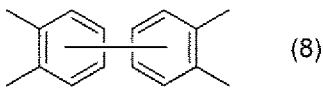
[3] 前記A¹が、下記式(4)で表される基、下記式(5)で表される基、下記式(6)で表される基、及び下記式(7)で表される基からなる群より選ばれる少なくとも1つである、前記[1]又は[2]に記載のイミド-アミド酸共重合体。

[化2]



[4] 前記A²が、下記式(8)で表される基である、前記[1]～[3]のいずれか1つに記載のイミド-アミド酸共重合体。

[化3]

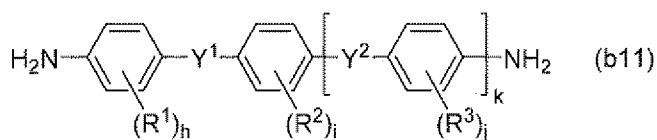


[5] イミド繰り返し構造単位とアミド酸繰り返し構造単位とを有し、
 イミド繰り返し構造単位が、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位A 1 A及びジアミンに由来する構成単位B 1 Bを有し、
 アミド酸繰り返し構造単位が、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位A 2 A、ジアミンに由来する構成単位B 2 Bを有し、
 構成単位A 1 Aが、芳香族テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位又はノルボルナン骨格を持つ脂肪族テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位を含み、

構成単位A 2 Aが、芳香族テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位を含み、

構成単位B 1 B及びB 2 Bが、下記一般式(b 1 1)で表されるジアミンに由来する構成単位(B 1 1)を含む、前記[1]～[4]のいずれか1つに記載のイミド-アミド酸共重合体。

[化4]



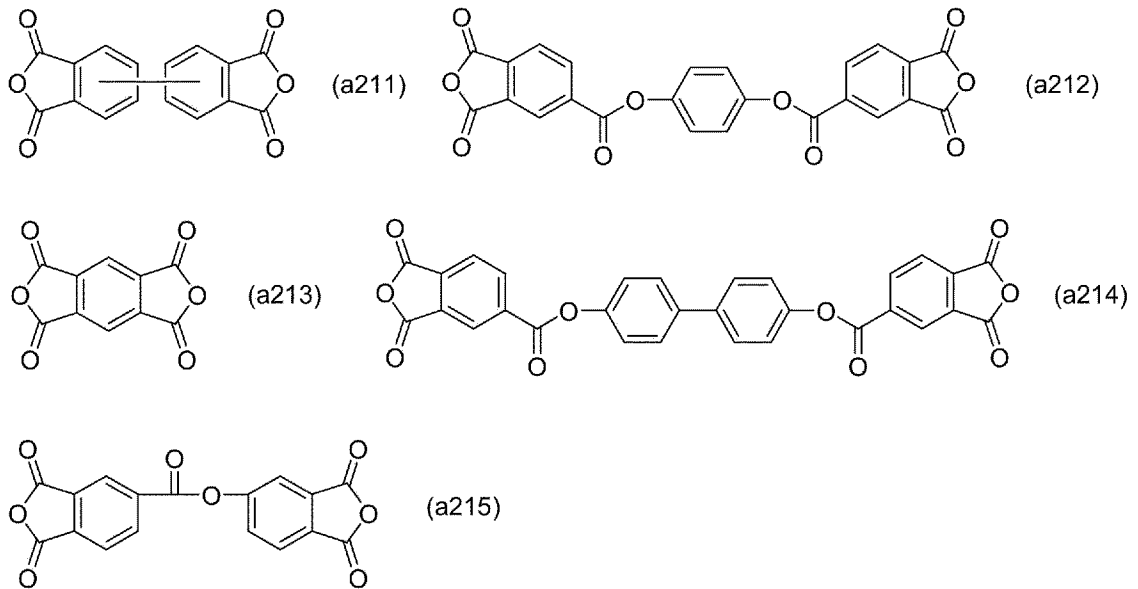
(式(b 1 1)中、Y¹、Y²はそれぞれ独立して、-C O O-で表される基、

又は $-OCO-$ で表される基を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して、炭素数1~20の有機基を表す。 h 、 i 、 j 、 k は0~4の整数である。)

[6] 構成単位A2Aが、芳香族テトラカルボン酸二無水物(a21)に由来する構成単位(A21)を含み、

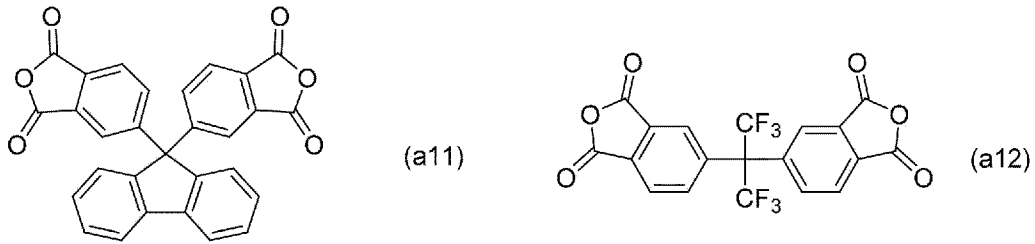
構成単位(A21)が、下記式(a211)で表される化合物に由来する構成単位(A211)、下記式(a212)で表される化合物に由来する構成単位(A212)、下記式(a213)で表される化合物に由来する構成単位(A213)、下記式(a214)で表される化合物に由来する構成単位(A214)及び下記式(a215)で表される化合物に由来する構成単位(A215)からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む、前記[5]に記載のイミド-アミド酸共重合体。

[化5]



[7] 構成単位A1Aが下記式(a11)で表される化合物に由来する構成単位(A11)、及び下記式(a12)で表される化合物に由来する構成単位(A12)からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む、前記[5]又は[6]に記載のイミド-アミド酸共重合体。

[化6]



[8] 前記 [1] ~ [7] のいずれか 1 つに記載の共重合体が有機溶媒に溶解してなる、ワニス。

[9] 前記 [1] ~ [7] のいずれか 1 つに記載の共重合体中のアミド酸部位をイミド化してなるポリイミド樹脂を含む、ポリイミドフィルム。

[10] 前記ポリイミドフィルムのガラス転移温度が 430℃ 以上である、前記 [9] に記載のポリイミドフィルム。

[11] 430℃、1 時間の熱処理を 2 回行った後の黄色度 Y_{I1} と熱処理前の黄色度 Y_{I0} が下記式 (8) を満たす、前記 [9] 又は [10] に記載のポリイミドフィルム。

$$\Delta Y_I = Y_{I1} - Y_{I0} \leq 20 \quad (8)$$

[12] 前記 [9] ~ [11] のいずれか 1 つに記載のポリイミドフィルムと、少なくとも 1 種以上の無機層からなる、積層体。

[13] 430℃、1 時間の熱処理を 2 回行った後の黄色度 Y_{I1} と熱処理前の黄色度 Y_{I0} が下記式 (8) を満たす、前記 [12] に記載の積層体。

$$\Delta Y_I = Y_{I1} - Y_{I0} \leq 20 \quad (8)$$

[14] 前記 [1] ~ [7] のいずれか 1 つに記載の共重合体を製造する製造方法であって、下記工程 1 及び工程 2 を有する、イミド-アミド酸共重合体の製造方法。

工程 1 : イミド部分を構成するテトラカルボン酸成分と、ジアミン成分とを反応させ、イミドオリゴマーを得る工程

工程 2 : 工程 1 で得られたイミドオリゴマーと、アミド酸部分を構成するテトラカルボン酸成分およびジアミン成分を反応させ、イミド部分とアミド酸部分とからなる繰り返し単位を含むイミド-アミド酸共重合体を得る工程

[15] 工程1で得られるイミドオリゴマーが分子鎖の主鎖の両末端にアミノ基を有する、前記[14]に記載のイミドアミド酸共重合体の製造方法。

[16] 工程1において、テトラカルボン酸成分に対するジアミン成分のモル比（ジアミン／テトラカルボン酸）が、1.01～2である、前記[14]又は[15]に記載のイミドアミド酸共重合体の製造方法。

発明の効果

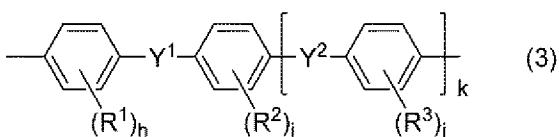
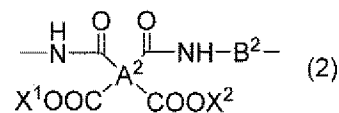
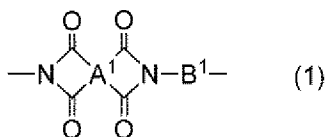
[0008] 本発明によれば、線膨張係数が低く、耐熱性に優れ、400℃以上の熱処理を行っても黄色度の変化が小さい、ポリイミドフィルムを得ることができる、ポリイミド樹脂の前駆体であるイミドアミド酸共重合体及びその製造方法、該共重合体を含むワニス、並びにポリイミドフィルムを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] [イミドアミド酸共重合体]

本発明のイミドアミド酸共重合体は、下記式(1)で表される繰り返し単位と、下記式(2)で表される繰り返し単位を含み、式(1)で表される繰り返し単位と式(2)で表される繰り返し単位のモル比〔(1)／(2)〕が、5／95～60／40である、イミドアミド酸共重合体である。

[化7]



(式(1)中、A¹は炭素数4～39の4価の芳香族基又はノルボルナン骨格を持つ脂肪族基であって、結合基として—O—、—SO₂—、—CO—、—CH₂—、—C(CH₃)₂—、—C₂H₄O—及び—S—からなる群より選ばれる少

なくとも1つを有していてもよく、 B^1 は上記一般式(3)で表される基である。

式(2)中、 A^2 は炭素数4~39の4価の芳香族基であって、結合基として $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C_2H_4O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、及び $-S-$ からなる群より選ばれる少なくとも1つを有していてもよく、 B^2 は上記一般式(3)で表される基であり、 X^1 、 X^2 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3~9のアルキルシリル基である。

式(3)中、 Y^1 、 Y^2 はそれぞれ独立して、 $-COO-$ で表される基、又は $-OCO-$ で表される基を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して、炭素数1~20の有機基を表す。 h 、 i 、 j 、 k は0~4の整数である。)

[0010] 本発明のイミドアミド酸共重合体がポリイミドフィルムの原料として優れ、得られたポリイミドフィルムが、線膨張係数が低く、耐熱性に優れ、400℃以上の熱処理を行っても黄色度の変化が小さいという優れた特性を有する理由は定かではないが、次のように考えられる。

芳香族基からなるテトラカルボン酸由来の成分と、前記の特定のジアミン成分からなる共重合体は、TF T基板等に必要な低線膨張係数、高耐熱性を両立できるものと考えられる。

一方、芳香族基からなるテトラカルボン酸由来の成分を含有するポリアミド酸の中には、フィルム化時の熱イミド化が起こりにくく、フィルム化した場合、良好な物性を発現しないものもあるが、本発明のイミドアミド酸共重合体においては、そういった成分の一部をあらかじめポリマー重合時にイミド化しているため、フィルム化後の物性に優れるものと考えられる。

脂環式テトラカルボン酸二無水物の多くは一般的に反応性が低く、十分な分子量のポリアミド酸を得ることが困難であり、それをフィルム化しても良好な物性を発現しにくい。本発明のイミドアミド酸共重合体においては、脂環式テトラカルボン酸由来の成分の一部をあらかじめポリマー重合時にイミド化しているため、ポリアミド酸より高分子量のイミドアミド酸共重

合体が得られフィルム化後の物性に優れるものと考えられる。さらに、本発明のイミド-アミド酸共重合体は、イミド部分及びアミド酸部分が特定の構造を有することで、フィルム化後の物性に優れるものと考えられる。

[0011] <式(1)で表される繰り返し単位(イミド部分)>

本発明のイミド-アミド酸共重合体において、式(1)で表される繰り返し単位はイミド部分である。

[0012] 前記式(1)において、A¹は炭素数4~39の4価の芳香族基又はノルボルナン骨格を持つ脂肪族基であって、結合基として-O-、-SO₂-、-CO-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C₂H₄O-及び-S-からなる群より選ばれる少なくとも1つを有していてもよい。

A¹はテトラカルボン酸二無水物から2つのジカルボン酸無水物部分(4つのカルボキシ基部分)を除いたものであり、A¹とそれに結合する4つのカルボニル基はテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位である。

[0013] ここで4価の芳香族基とは、イミド基に結合する4つの炭素のいずれもが芳香族炭素であることを意味する。また、前記結合基は、A¹に2つ以上の芳香環を含む場合に各芳香環を結合する結合基のことをいう。なお、結合基はこれらに限定されない。

A¹が芳香族基であることによって、ポリイミドの耐熱性が良好となるため好ましい。

また、4価のノルボルナン骨格を持つ脂肪族基とは、イミド基に結合する4つの炭素のいずれもが脂肪族炭素であり、少なくとも1つはノルボルナン骨格を有することを意味する。また、前記結合基は、A¹に2つ以上の環構造を含む場合に各環構造を結合する結合基のことをいう。なお、結合基はこれらに限定されない。

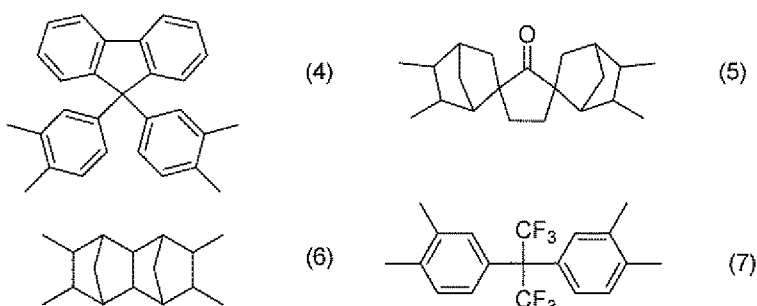
A¹がノルボルナン骨格を持つ脂肪族基であることによって、ポリイミドの耐熱性が良好となるため好ましい。

[0014] A¹は、炭素数4~39の4価の芳香族基又はノルボルナン骨格を持つ脂肪族基であるが、なかでも、好ましくは下記式(4)で表される基、下記式(

5) で表される基、下記式 (6) で表される基、及び下記式 (7) で表される基からなる群より選ばれる少なくとも1つであり、より好ましくは下記式 (4) で表される基、及び下記式 (7) で表される基であり、更に好ましくは下記式 (4) で表される基である。

A¹における炭素数4～39の4価の芳香族基としては、下記式 (4) で表される基、及び下記式 (7) で表される基が好ましく、A¹における炭素数4～39のノルボルナン骨格を持つ脂肪族基としては、下記式 (5) で表される基、及び下記式 (6) で表される基が好ましい。

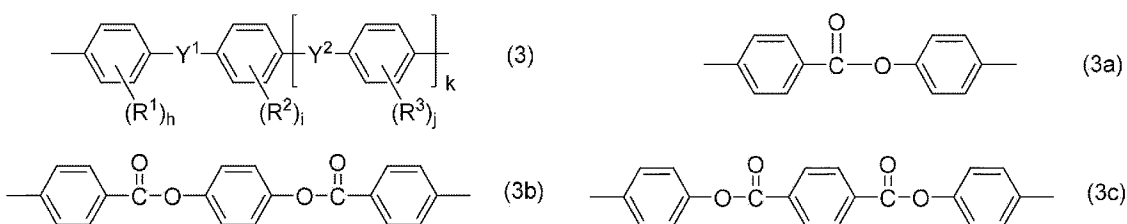
[化8]



[0015] 前記式 (1) において、B¹は下記一般式 (3) で表される基である。

B¹は、ジアミンから2つのアミノ基部分を除いたものであり、ジアミンに由来する構成単位であるが、なかでも、好ましくは下記式 (3 a) で表される基、及び下記式 (3 b) で表される基からなる群より選ばれる少なくとも1つである。また、前記式 (1) におけるB¹としては、下記式 (3 c) で表される基は含まない方が好ましい。

[化9]



(式 (3) 中、Y¹、Y²はそれぞれ独立して、-COO-で表される基、又は-OCO-で表される基を示す。R¹、R²、R³はそれぞれ独立して、炭素数1～20の有機基を表す。h、i、j、kは0～4の整数である。)

[0016] <式(2)で表される繰り返し単位(アミド酸部分)>

本発明のイミド-アミド酸共重合体において、式(2)で表される繰り返し単位はアミド酸部分である。

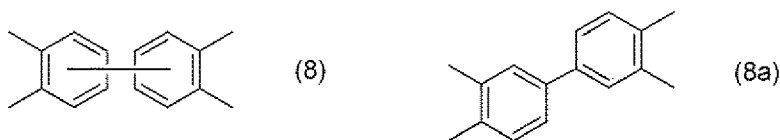
前記式(2)において、 A^2 は炭素数4~39の4価の芳香族基であって、結合基として $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C_2H_4O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、及び $-S-$ からなる群より選ばれる少なくとも1つを有していてもよい。 A^2 は A^1 とは異なっても、同じであってもよいが、好ましくは A^1 とは異なる炭素数4~39の4価の芳香族基である。

A^2 はテトラカルボン酸二無水物から2つのジカルボン酸無水物部分(4つのカルボキシ基部分)を除いたものであり、 A^2 とそれに結合する4つのカルボニル基はテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位である。

ここで4価の芳香族基とは、イミド基に結合する4つの炭素のいずれもが芳香族炭素であることを意味する。また、前記結合基は、 A^2 に2つ以上の芳香環を含む場合に各芳香環を結合する結合基のことをいう。なお、結合基はこれらに限定されない。 A^2 が芳香族基であることによって、ポリイミドの耐熱性が良好となるため好ましい。

[0017] A^2 は、炭素数4~39の4価の芳香族基であるが、なかでも、好ましくは下記式(8)で表される基であり、より好ましくは下記式(8a)で表される基である。

[化10]



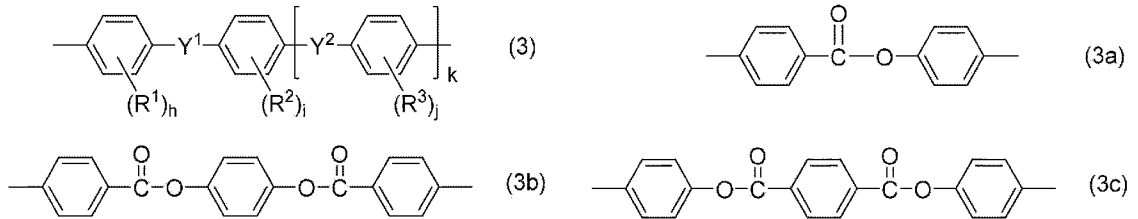
[0018] 前記式(2)において、 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~6のアルキル基、又は炭素数3~9のアルキルシリル基であり、好ましくは水素原子である。

[0019] 前記式(2)において、 B^2 は下記一般式(3)で表される基である。

B^2 は、ジアミンから2つのアミノ基部分を除いたものであり、ジアミンに

由来する構成単位であるが、なかでも、好ましくは下記式（3 a）で表される基、及び下記式（3 b）で表される基からなる群より選ばれる少なくとも1つである。また、前記式（1）におけるB²としては、下記式（3 c）で表される基は含まない方が好ましい。

[化11]



（式（3）中、Y¹、Y²はそれぞれ独立して、 $-COO-$ で表される基、又は $-OCO-$ で表される基を示す。R¹、R²、R³はそれぞれ独立して、炭素数1～20の有機基を表す。h、i、j、kは0～4の整数である。）

[0020] <イミドアミド酸共重合体の構成>

本発明のイミドアミド酸共重合体において、式（1）で表される繰り返し単位と式（2）で表される繰り返し単位のモル比〔（1）／（2）〕は、5／95～60／40である。

式（1）で表される繰り返し単位と式（2）で表される繰り返し単位のモル比〔（1）／（2）〕は、透明性、低黄色度、高耐熱性、低線膨張係数の観点から、5／95～60／40であり、好ましくは10／90～60／40であり、より好ましくは15／85～60／40である。

[0021] 本発明のイミドアミド酸共重合体に対する、式（1）で表される繰り返し単位と式（2）で表される繰り返し単位の合計の質量比率は、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは70質量%以上であり、更に好ましくは80質量%以上であり、より更に好ましくは82質量%以上であり、より更に好ましくは85質量%以上であり、より更に好ましくは90質量%以上であり、より更に好ましくは95質量%以上であり、上限には制限はなく、100質量%以下である。

[0022] 本発明のイミドアミド酸共重合体に対する、式（1）で表される繰り返し

し単位と式(2)で表される繰り返し単位の合計のモル比率は、好ましくは50モル%以上であり、より好ましくは70モル%以上であり、更に好ましくは80モル%以上であり、より更に好ましくは82モル%以上であり、より更に好ましくは85モル%以上であり、より更に好ましくは90モル%以上であり、より更に好ましくは95モル%以上であり、上限には制限はなく、100モル%以下である。

[0023] 本発明のイミドアミド酸共重合体において、本発明の効果を損なわない範囲で、式(1)で表される繰り返し単位、及び式(2)で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよいが、式(1)で表される繰り返し単位、及び式(2)で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位としては、式(1)で表される繰り返し単位のテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位と式(2)で表される繰り返し単位のテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位を入れ替えたものが好ましい。具体的には、下記式(1a)で表される繰り返し単位、及び下記式(2a)で表される繰り返し単位が挙げられる。式(1a)で表される繰り返し単位、及び式(2a)で表される繰り返し単位は、本発明のイミドアミド酸共重合体における式(1)で表される繰り返し単位と式(2)で表される繰り返し単位の結合部分に存在することがある。

[化12]



(式(1a)中、A²は式(2)のA²と同じであり、B¹は式(1)のB¹と同じである。式(2a)中、A¹は式(1)のA¹と同じであり、B²、X¹、X²はそれぞれ式(2)のB²、X¹、X²と同じである。)

[0024] 本発明のイミドアミド酸共重合体において、式(1)で表される繰り返し単位、式(2)で表される繰り返し単位、式(1a)で表される繰り返し単位、及び式(2a)で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位としては、後述の<イミドアミド酸共重合体の各構成単位>の項に例示されたテト

ラカルボン酸二無水物を由来とする構成単位及びジアミンを由来とする構成単位を任意に組み合わせた繰り返し単位が挙げられる。

これらの繰り返し単位のなかでも、テトラカルボン酸二無水物を由来とする構成単位には、前記式（４）で表される基、前記式（５）で表される基、前記式（６）で表される基、前記式（７）で表される基、又は前記式（８）で表される基を構成単位の一部として含む構成単位が好ましく、イミド部分には前記式（４）で表される基、（５）で表される基、（６）で表される基を構成単位、又は前記式（７）で表される基の一部として含む構成単位がより好ましく、アミド酸部分には前記式（８）で表される基を構成単位の一部として含む構成単位がより好ましい。

[0025] 本発明のイミドアミド酸共重合体の数平均分子量は、得られるポリイミドフィルムの機械的強度の観点から、好ましくは5,000～500,000である。また、本発明のイミドアミド酸共重合体の重量平均分子量（Mw）は、同様の観点から、好ましくは10,000以上、800,000以下であり、より好ましくは10,000以上、300,000以下であり、更に好ましくは100,000以上、300,000以下である。なお、当該共重合体の数平均分子量もしくは重量平均分子量は、例えば、ゲルろ過クロマトグラフィー測定による標準ポリメチルメタクリレート（PMMA）換算値より求めることができる。

[0026] <イミドアミド酸共重合体の各構成単位>

本発明のイミドアミド酸共重合体は、前記式（１）で表される繰り返し単位と、前記式（２）で表される繰り返し単位を含み、式（１）で表される繰り返し単位と式（２）で表される繰り返し単位のモル比〔（１）／（２）〕が、5／95～60／40である共重合体であるが、該共重合体を構成する好ましい構成単位について以下に説明する。

[0027] 本発明のイミドアミド酸共重合体は、イミド繰り返し構造単位とアミド酸繰り返し構造単位とを有し、

イミド繰り返し構造単位が、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単

位 A 1 A 及びジアミンに由来する構成単位 B 1 B を有し、

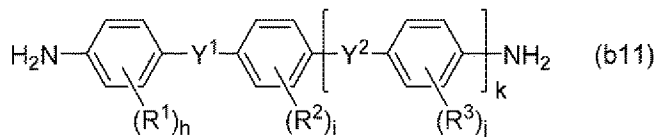
アミド酸繰り返し構造単位が、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位 A 2 A、ジアミンに由来する構成単位 B 2 B を有し、

構成単位 A 1 A が、芳香族テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位又はノルボルナン骨格を持つ脂肪族テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位を含み、

構成単位 A 2 A が、芳香族テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位を含み、

構成単位 B 1 B 及び B 2 B が、下記一般式 (b 1 1) で表されるジアミンに由来する構成単位 (B 1 1) を含むことが好ましい。

[化13]



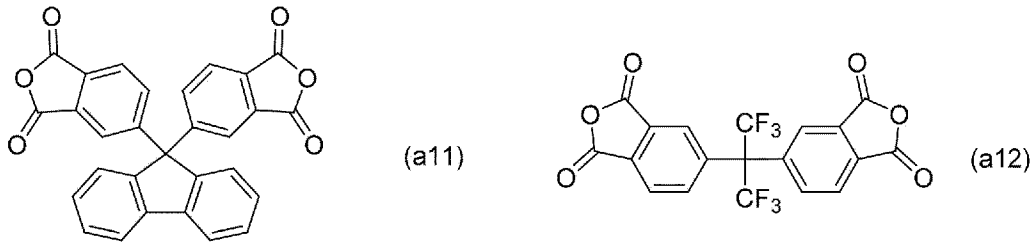
(式 (b 1 1) 中、Y¹、Y²はそれぞれ独立して、-COO-で表される基、又は-OCO-で表される基を示す。R¹、R²、R³はそれぞれ独立して、炭素数 1~20 の有機基を表す。h、i、j、k は 0~4 の整数である。)

[0028] (構成単位 A 1 A)

構成単位 A 1 A は、本発明の共重合体の式 (1) で表される繰り返し単位に対応するイミド部分に占めるテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位であって、芳香族テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位又はノルボルナン骨格を持つ脂肪族テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位を含む。

[0029] 構成単位 A 1 A は、芳香族テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位又はノルボルナン骨格を持つ脂肪族テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位を含むものであれば、制限はないが、構成単位 A 1 A は、下記式 (a 1 1) で表される化合物に由来する構成単位 (A 1 1) 及び下記式 (a 1 2) で表される化合物に由来する構成単位 (A 1 2) からなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含むことが好ましい。

[化14]



[0030] 式(a11)で表される化合物は、9,9'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)フルオレン二無水物(BPAF)である。

式(a11)で表される化合物に由来する構成単位(A11)を含むことで、透明性、低黄色度、高耐熱性となるため、好ましい。

式(a12)で表される化合物は、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物(6FDA)である。

式(a12)で表される化合物に由来する構成単位(A12)を含むことで、透明性、低黄色度、高耐熱性となるため、好ましい。

[0031] 構成単位A1Aが構成単位(A11)を含む場合、構成単位A1A中における構成単位(A11)の含有比率は、好ましくは50モル%以上であり、より好ましくは55モル%以上であり、更に好ましくは60モル%以上であり、より更に好ましくは80モル%以上であり、より更に好ましくは90モル%以上であり、より更に好ましくは95モル%以上である。構成単位(A11)の含有比率の上限值は特に限定されず、100モル%以下である。構成単位A1Aは構成単位(A11)のみからなってもよい。

構成単位A1Aが構成単位(A12)を含む場合、構成単位A1A中における構成単位(A12)の含有比率は、好ましくは50モル%以上であり、より好ましくは55モル%以上であり、更に好ましくは60モル%以上であり、より更に好ましくは80モル%以上であり、より更に好ましくは90モル%以上であり、より更に好ましくは95モル%以上である。構成単位(A12)の含有比率の上限值は特に限定されず、100モル%以下である。構成単位A1Aは構成単位(A12)のみからなってもよい。

構成単位A1Aが構成単位(A11)及び構成単位(A12)を含む場合

、構成単位 A 1 A 中における構成単位 (A 1 1) 及び構成単位 (A 1 2) の合計の含有比率は、好ましくは 50 モル%以上であり、より好ましくは 55 モル%以上であり、更に好ましくは 60 モル%以上であり、より更に好ましくは 80 モル%以上であり、より更に好ましくは 90 モル%以上であり、より更に好ましくは 95 モル%以上である。構成単位 (A 1 1) 及び構成単位 (A 1 2) の合計の含有比率の上限値は特に限定されず、100 モル%以下である。構成単位 A 1 A は構成単位 (A 1 1) 及び構成単位 (A 1 2) のみからなってもよい。

[0032] 構成単位 A 1 A は、構成単位 (A 1 1) 及び構成単位 (A 1 2) 以外の構成単位を含んでもよい。そのような構成単位を与えるテトラカルボン酸二無水物としては、芳香族テトラカルボン酸二無水物又はノルボルナン骨格を持つ脂肪族テトラカルボン酸二無水物であれば特に限定されない。

構成単位 A 1 A に任意に含まれる構成単位は、1 種でもよいし、2 種以上であってもよい。

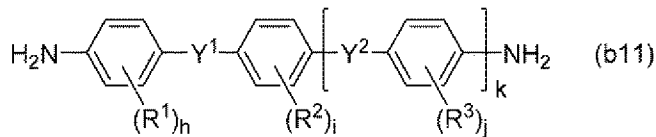
また、本発明の共重合体のイミド部分において、構成単位 A 1 A 以外のイミド部分に占めるテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位を与えるテトラカルボン酸二無水物としては、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタントラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロペンタントラカルボン酸二無水物、ビスシクロ [2. 2. 2] オクター 7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、及びジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物等の脂環式テトラカルボン酸二無水物、及び 1, 2, 3, 4-ブタントラカルボン酸二無水物等の脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

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

[0033] (構成単位 B 1 B)

構成単位 B 1 B は、本発明の共重合体の式 (1) で表される繰り返し単位に対応するイミド部分に占めるジアミンに由来する構成単位であって、下記一般式 (b 1 1) で表されるジアミンに由来する構成単位 (B 1 1) を含む。

[化15]

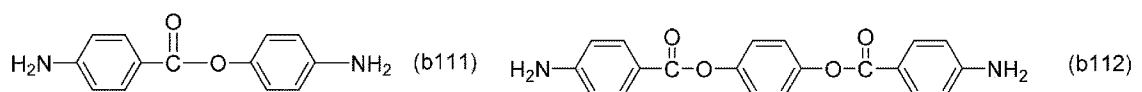


(式 (b 1 1) 中、Y¹、Y²はそれぞれ独立して、-COO-で表される基、又は-OCO-で表される基を示す。R¹、R²、R³はそれぞれ独立して、炭素数 1~20 の有機基を表す。h、i、j、k は 0~4 の整数である。)

[0034] 構成単位 B 1 B が構成単位 (B 1 1) を含む場合、構成単位 B 1 B 中における構成単位 (B 1 1) の含有比率は、好ましくは 50 モル%以上であり、より好ましくは 55 モル%以上であり、更に好ましくは 60 モル%以上であり、より更に好ましくは 80 モル%以上であり、より更に好ましくは 90 モル%以上であり、より更に好ましくは 95 モル%以上である。構成単位 (B 1 1) の含有比率の上限値は特に限定されず、100 モル%以下である。構成単位 B 1 B は構成単位 (B 1 1) のみからなってもよい。

[0035] 構成単位 (B 1 1) は、耐熱性、低残留応力及び低線膨張係数の観点から、下記式 (b 1 1 1) で表される化合物に由来する構成単位 (B 1 1 1)、及び下記式 (b 1 1 2) で表される化合物に由来する構成単位 (B 1 1 2) からなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含むことが好ましい。

[化16]



[0036] 式 (b 1 1 1) で表される化合物は、4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート (4-B A A B) である。

式 (b 1 1 2) で表される化合物は、1, 4-ビス (4-アミノベンゾイ

ルオキシ)ベンゼン (ABHQ) である。

構成単位 B 1 B における構成単位 (B 1 1) 中の構成単位 (B 1 1 1) の含有比率は、好ましくは 45 モル%以上であり、より好ましくは 70 モル%以上であり、更に好ましくは 90 モル%以上であり、特に好ましくは 99 モル%以上である。その含有比率の上限值は特に限定されず、100 モル%以下である。

構成単位 B 1 B における構成単位 (B 1 1) 中の構成単位 (B 1 1 2) の含有比率は、好ましくは 45 モル%以上であり、より好ましくは 70 モル%以上であり、更に好ましくは 90 モル%以上であり、特に好ましくは 99 モル%以上である。その含有比率の上限值は特に限定されず、100 モル%以下である。

構成単位 B 1 B における構成単位 (B 1 1) 中に構成単位 (B 1 1 1) 及び構成単位 (B 1 1 2) を含む場合、構成単位 (B 1 1) 中の構成単位 (B 1 1 1) 及び構成単位 (B 1 1 2) の合計の含有比率は、好ましくは 45 モル%以上であり、より好ましくは 70 モル%以上であり、更に好ましくは 90 モル%以上であり、特に好ましくは 99 モル%以上である。その比率の上限值は特に限定されず、100 モル%以下である。

[0037] 本発明の共重合体のイミド部分において、構成単位 B 1 B 以外のイミド部分に占めるジアミンに由来する構成単位を与えるジアミンとしては、1, 4-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、3, 5-ジアミノ安息香酸、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 2'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 4-ビス [2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル] ベンゼン、2, 2-ビス (4-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、1-(4-アミノフェニル)-2, 3-ジヒドロ-1, 3, 3-トリメチル-1H-インデン-5-アミン、 α , α' -ビス (4-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、N, N'-ビス (4-アミノフェニル) テレフタルアミド、2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル

) ヘキサフルオロプロパン、及び1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等の芳香族ジアミン; 1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、及び1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン等の脂環式ジアミン; 並びにエチレンジアミン及びヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミンが挙げられる。

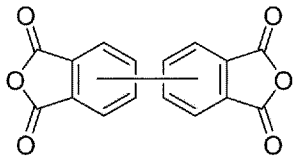
[0038] (構成単位A 2 A)

構成単位A 2 Aは、本発明の共重合体の式(2)で表される繰り返し単位に対応するアミド酸部分に占めるテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位であって、芳香族テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位を含み、好ましくは構成単位A 1 Aとは異なる芳香族テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位を含む。

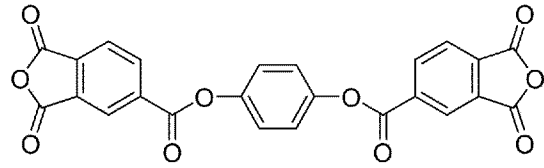
[0039] 構成単位A 2 Aは、芳香族テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位を含むものであれば、制限はないが、構成単位A 2 Aは、芳香族テトラカルボン酸二無水物(a 2 1)に由来する構成単位(A 2 1)を含むことが好ましい。

ここで、構成単位(A 2 1)は、下記式(a 2 1 1)で表される化合物に由来する構成単位(A 2 1 1)、下記式(a 2 1 2)で表される化合物に由来する構成単位(A 2 1 2)、下記式(a 2 1 3)で表される化合物に由来する構成単位(A 2 1 3)、下記式(a 2 1 4)で表される化合物に由来する構成単位(A 2 1 4)及び下記式(a 2 1 5)で表される化合物に由来する構成単位(A 2 1 5)からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む。

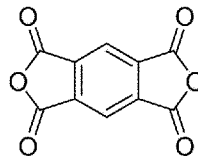
[化17]



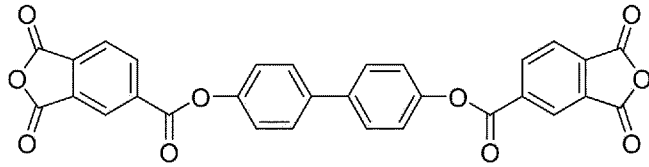
(a211)



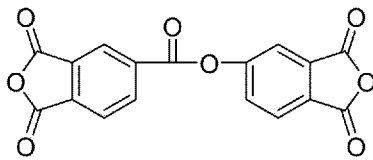
(a212)



(a213)



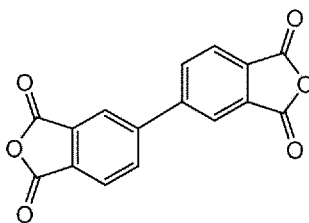
(a214)



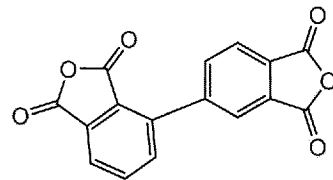
(a215)

[0040] 式(a211)で表される化合物は、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)であり、その具体例としては、下記式(a211s)で表される3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)、下記式(a211a)で表される2,3,3',4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA)、下記式(a211i)で表される2,2',3,3'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物(i-BPDA)が挙げられる。中でも、下記式(a211s)で表される3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)が好ましい。

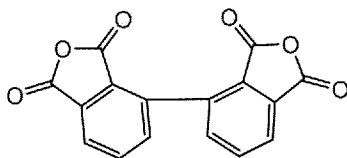
[0041] [化18]



(a211s)



(a211a)



(a211i)

[0042] 式(a212)で表される化合物は、p-フェニレンビス(トリメリター

ト) 二無水物 (TAHQ) である。

式 (a 2 1 3) で表される化合物は、ピロメリット酸無水物 (PMDA) である。

式 (a 2 1 4) で表される化合物は、p-ビフェニレンビス (トリメリテート) 二無水物 (BP-TME) である。

式 (a 2 1 5) で表される化合物は、ビス(ベンゼン-3, 4-ジカルボン酸無水物)エステル (BBDE) である。

構成単位 (A 2 1) は、高耐熱性、及び低残留応力の観点から、構成単位 (A 2 1 1) を含むことが好ましい。

[0043] 構成単位 A 2 A は、構成単位 (A 2 1) 以外の構成単位を含んでもよい。そのような構成単位を与えるテトラカルボン酸二無水物としては、芳香族テトラカルボン酸二無水物であれば特に限定されない。

構成単位 A 2 A に任意に含まれる構成単位は、1 種でもよいし、2 種以上であってもよい。

また、本発明の共重合体のイミド部分において、構成単位 A 2 A 以外のアミド酸部分に占めるテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位を与えるテトラカルボン酸二無水物としては、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2'- α' -ノルボルナン-5, 5', 6, 6'-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタントテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロペンタントテトラカルボン酸二無水物、ビスシクロ [2. 2. 2] オクター-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、及びジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物等の脂環式テトラカルボン酸二無水物、及び 1, 2, 3, 4-ブタントテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

[0044] 構成単位 (A 2 1) 中における、構成単位 (A 2 1 1) ~ (A 2 1 5) の合計の比率は、好ましくは 45 モル%以上、より好ましくは 70 モル%以上、更に好ましくは 90 モル%以上、特に好ましくは 99 モル%以上である。

その比率の上限値は特に限定されず、100モル%以下である。構成単位(A21)は、構成単位(A211)～(A215)から選ばれる少なくとも1種を含んでいればよく、構成単位(A211)～(A215)から選ばれるいずれか1種のみからなってもよい。

構成単位(A21)が構成単位(A211)～(A215)から選ばれる2種以上の構成単位を含有する場合、構成単位(A21)中における各構成単位の比率に特に制限は無く、任意の比率とすることができる。

[0045] 構成単位A2A中における、構成単位(A21)の比率は、好ましくは45モル%以上、より好ましくは60モル%以上、更に好ましくは85モル%以上である。当該含有比率の上限値は特に限定されず、100モル%以下である。

[0046] 構成単位A1Aが構成単位(A11)を含み、構成単位A2Aが構成単位(A21)を含む場合、イミドアミド酸共重合体のテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位中の、構成単位(A11)と構成単位(A21)とのモル比〔(A11)/(A21)〕は、透明性、低黄色度、高耐熱性、低線膨張係数の観点から、好ましくは5/95～60/40であり、より好ましくは10/90～60/40であり、更に好ましくは15/85～60/40である。

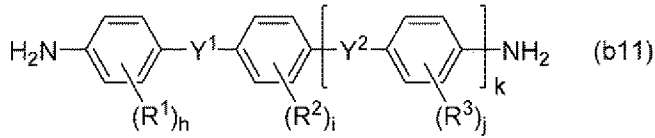
構成単位A1Aが構成単位(A12)を含み、構成単位A2Aが構成単位(A21)を含む場合、イミドアミド酸共重合体のテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位中の、構成単位(A12)と構成単位(A21)とのモル比〔(A12)/(A21)〕は、透明性、低黄色度、高耐熱性、低線膨張係数の観点から、好ましくは5/95～60/40であり、より好ましくは10/90～60/40であり、更に好ましくは15/85～60/40である。

[0047] (構成単位B2B)

構成単位B2Bは、本発明の共重合体の式(2)で表される繰り返し単位に対応するアミド酸部分に占めるジアミンに由来する構成単位であって、下

記一般式 (b 1 1) で表されるジアミンに由来する構成単位 (B 1 1) を含む。

[化19]

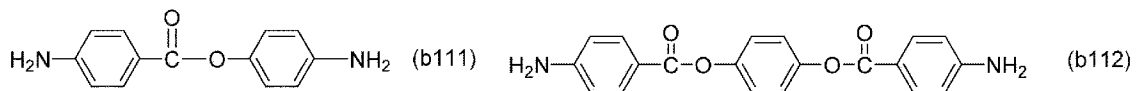


(式 (b 1 1) 中、Y¹、Y²はそれぞれ独立して、-C O O-で表される基、又は-O C O-で表される基を示す。R¹、R²、R³はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 2 0 の有機基を表す。h、i、j、k は 0 ~ 4 の整数である。)

[0048] 構成単位 B 2 B が構成単位 (B 1 1) を含む場合、構成単位 B 2 B 中における構成単位 (B 1 1) の含有比率は、好ましくは 5 0 モル%以上であり、より好ましくは 5 5 モル%以上であり、更に好ましくは 6 0 モル%以上であり、より更に好ましくは 8 0 モル%以上であり、より更に好ましくは 9 0 モル%以上であり、より更に好ましくは 9 5 モル%以上である。構成単位 (B 1 1) の含有比率の上限値は特に限定されず、1 0 0 モル%以下である。構成単位 B 2 B は構成単位 (B 1 1) のみからなってもよい。

[0049] 構成単位 (B 1 1) は、耐熱性、低残留応力及び低線膨張係数の観点から、下記式 (b 1 1 1) で表される化合物に由来する構成単位 (B 1 1 1) 及び下記式 (b 1 1 2) で表される化合物に由来する構成単位 (B 1 1 2) からなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含むことが好ましい。

[化20]



[0050] 式 (b 1 1 1) で表される化合物は、4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート (4-B A A B) である。

式 (b 1 1 2) で表される化合物は、1, 4-ビス (4-アミノベンゾイルオキシ) ベンゼン (A B H Q) である。

構成単位 B 2 B における構成単位 (B 1 1) 中の構成単位 (B 1 1 1) の含有比率は、好ましくは 4 5 モル%以上であり、より好ましくは 7 0 モル%

以上であり、更に好ましくは90モル%以上であり、特に好ましくは99モル%以上である。その比率の上限值は特に限定されず、100モル%以下である。

構成単位B2Bにおける構成単位(B11)中の構成単位(B112)の含有比率は、好ましくは45モル%以上であり、より好ましくは70モル%以上であり、更に好ましくは90モル%以上であり、特に好ましくは99モル%以上である。その含有比率の上限值は特に限定されず、100モル%以下である。

構成単位B2Bにおける構成単位(B11)中に構成単位(B111)及び構成単位(B112)を含む場合、構成単位(B11)中の構成単位(B111)及び構成単位(B112)の合計の含有比率は、好ましくは45モル%以上であり、より好ましくは70モル%以上であり、更に好ましくは90モル%以上であり、特に好ましくは99モル%以上である。その比率の上限值は特に限定されず、100モル%以下である。

[0051] 本発明の共重合体のアミド酸部分において、構成単位B2B以外のイミド部分に占めるジアミンに由来する構成単位を与えるジアミンとしては、1, 4-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、3, 5-ジアミノ安息香酸、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 2'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジアミン、2, 2'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 4-ビス[2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、1-(4-アミノフェニル)-2, 3-ジヒドロ-1, 3, 3-トリメチル-1H-インデン-5-アミン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、N, N'-ビス(4-アミノフェニル)テレフタルアミド、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、及び1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等の芳香族ジアミン；1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、及び1, 4-ビス

(アミノメチル) シクロヘキサン等の脂環式ジアミン；並びにエチレンジアミン及びヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミンが挙げられる。

[0052] [イミド-アミド酸共重合体の製造方法]

本発明の前記イミド-アミド酸共重合体はいかなる方法で製造してもよいが、次の方法によって得ることが好ましい。

本発明のイミド-アミド酸共重合体の製造方法は、下記工程 1 及び工程 2 を有する。

工程 1：イミド部分を構成するテトラカルボン酸成分と、ジアミン成分とを反応させ、イミドオリゴマーを得る工程

工程 2：工程 1 で得られたイミドオリゴマーと、アミド酸部分を構成するテトラカルボン酸成分およびジアミン成分を反応させ、イミド部分とアミド酸部分とからなる繰り返し単位を含むイミド-アミド酸共重合体を得る工程

[0053] 本発明のイミド-アミド酸共重合体の製造方法によれば、イミド部分とアミド酸部分を特定の構造に制御することが可能となるため、従来のイミド部分とアミド酸部分がランダムに存在するイミド-アミド酸共重合体とは異なり、各成分による熱イミド化反応性に応じて、ポリイミド部分とポリアミド酸部分を有するために耐熱性及び低線膨張係数が向上することが期待できるイミド-アミド酸共重合体を得ることができるものと考えられる。

[0054] なかでも、本発明の好適な共重合体の製造方法は、下記工程 1 及び工程 2 を有する。

工程 1：テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位 A 1 A を与える化合物と、ジアミンに由来する構成単位 B 1 B を与える化合物とを反応させ、式 (1) で表されるイミド繰り返し構造単位を含むイミドオリゴマーを得る工程

工程 2：工程 1 で得られたイミドオリゴマーと、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位 A 2 A を与える化合物及びジアミンに由来する構成単位 B 2 B を与える化合物を反応させ、式 (1) で表されるイミド繰り返し構造単位と式 (2) で表されるアミド酸繰り返し構造単位を含む、イミド-ア

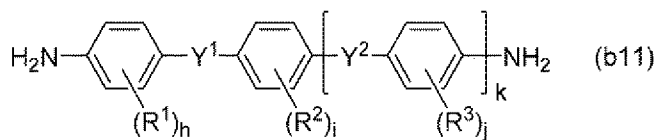
ミド酸共重合体を得る工程

ただし、構成単位 A 1 A を与える化合物が、芳香族テトラカルボン酸二無水物又はノルボルナン骨格を持つ脂肪族テトラカルボン酸二無水物を含み、

構成単位 A 2 A を与える化合物が、芳香族テトラカルボン酸二無水物を含み、

構成単位 B 1 B を与える化合物及び B 2 B を与える化合物が、下記一般式 (b 1 1) で表されるジアミンを含む。

[化21]



(式 (b 1 1) 中、Y¹、Y²はそれぞれ独立して、-C O O-で表される基、又は-O C O-で表される基を示す。R¹、R²、R³はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 2 0 の有機基を表す。h、i、j、k は 0 ~ 4 の整数である。)

[0055] 前記工程 1 及び工程 2 を有する製造方法により、透明性及び耐熱性に優れ、黄色度が低いフィルムが形成可能な共重合体を製造することができる。

以下、本発明の共重合体の製造方法について説明する。

[0056] <工程 1 >

工程 1 は、式 (1) に対応する部分を含むイミド部分を構成するテトラカルボン酸成分と、ジアミン成分とを反応させ、イミドオリゴマーを得る工程である。

イミド部分を構成するテトラカルボン酸成分は、芳香族テトラカルボン酸二無水物又はノルボルナン骨格を持つ脂肪族テトラカルボン酸二無水物が好ましい。

[0057] 工程 1 は、より好ましくはテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位 A 1 A を与える化合物と、ジアミンに由来する構成単位 B 1 B を与える化合物とを反応させ、イミドオリゴマーを得る工程である。

構成単位 A 1 A を与える化合物は、芳香族テトラカルボン酸二無水物又はノルボルナン骨格を持つ脂肪族テトラカルボン酸二無水物を含む。

構成単位 B 1 B を与える化合物は、構成単位 (B 1 1) を与える化合物を含み、構成単位 (B 1 1) を与える化合物が、前記式 (b 1 1 1) で表される化合物前記式 (b 1 1 2) で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含むことが好ましい。

[0058] 工程 1 で使用するテトラカルボン酸成分としては、構成単位 (A 1 1) を与える化合物、及び構成単位 (A 1 2) を与える化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含むことが好ましく、その全量を工程 1 で使用することが好ましく、本発明の効果を損なわない範囲で、構成単位 (A 1 1) を与える化合物、及び構成単位 (A 1 2) を与える化合物以外のテトラカルボン酸成分を含んでいてもよい。

工程 1 で使用するジアミン成分としては、構成単位 (B 1 1) を与える化合物を含むことが好ましく、本発明の効果を損なわない範囲で、構成単位 (B 1 1) を与える化合物以外のジアミン成分を含んでいてもよい。

工程 1 において、テトラカルボン酸成分に対するジアミン成分のモル比 (ジアミン/テトラカルボン酸) は、1.01~2 モルであることが好ましく、1.05~1.9 モルであることがより好ましく、1.1~1.7 モルであることが更に好ましい。

[0059] 工程 1 でイミドオリゴマーを得るための、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応させる方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

具体的な反応方法としては、(1) テトラカルボン酸成分、ジアミン成分、及び反応溶剤を反応器に仕込み、10~110℃で0.5~30時間攪拌し、その後に昇温してイミド化反応を行う方法、(2) ジアミン成分及び反応溶剤を反応器に仕込んで溶解させた後、テトラカルボン酸成分を仕込み、必要に応じて10~110℃で0.5~30時間攪拌し、その後に昇温してイミド化反応を行う方法、(3) テトラカルボン酸成分、ジアミン成分、及び反応溶剤を反応器に仕込み、直ちに昇温してイミド化反応を行う方法等が挙げられる。

[0060] イミド化反応では、ディーンスターク装置などを用いて、製造時に生成する水を除去しながら反応を行うことが好ましい。このような操作を行うことで、重合度及びイミド化率をより上昇させることができる。

[0061] 上記のイミド化反応においては、公知のイミド化触媒を用いることができる。イミド化触媒としては、塩基触媒又は酸触媒が挙げられる。

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

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

上記のうち、取り扱い性の観点から、塩基触媒が好ましく、有機塩基触媒がより好ましく、トリエチルアミン及びトリエチレンジアミンから選ばれる1種以上が更に好ましく、トリエチルアミンがより更に好ましい。

[0062] イミド化反応の温度は、反応率及びゲル化等の抑制の観点から、好ましくは120~250℃、より好ましくは160~200℃である。また、反応時間は、生成水の留出開始後、好ましくは0.5~10時間である。

[0063] 工程1で得られたイミドオリゴマーは、構成単位(A11)を与える化合物、及び構成単位(A12)を与える化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つと構成単位(B11)を与える化合物とから形成されるイミド繰り返し構造単位を有することが好ましい。

また、工程1で得られるイミドオリゴマーは、分子鎖の主鎖の両末端にア

ミノ基を有することが好ましい。

上記方法により、溶剤に溶解したイミドオリゴマーを含む溶液が得られる。工程1で得られたイミドオリゴマーを含む溶液には、本発明の効果を損なわない範囲で、工程1においてテトラカルボン酸成分やジアミン成分として使用した成分の少なくとも一部が未反応モノマーとして含有されていてもよい。

[0064] 工程1で得られたイミドオリゴマーの数平均分子量 (M_n) は、得られるポリイミドフィルムの耐熱性、機械的強度の観点から、好ましくは1,000~100,000である。また、重量平均分子量 (M_w) は、同様の観点から、好ましくは1,000~100,000である。なお、当該共重合体の数平均分子量もしくは重量平均分子量は、例えば、ゲルろ過クロマトグラフィー測定による標準ポリメチルメタクリレート (PMMA) 換算値もしくは光散乱法より求めることができる。

[0065] <工程2>

本発明の製造方法における工程2は、工程1で得られたイミドオリゴマーと、アミド酸部分を構成するテトラカルボン酸成分およびジアミン成分を反応させ、イミド部分とアミド酸部分とからなる繰り返し単位を含むイミドアミド酸共重合体を得る工程である。

工程2で使用するアミド酸部分を構成するテトラカルボン酸成分は、芳香族テトラカルボン酸二無水物が好ましい。

[0066] 工程2は、より好ましくは工程1で得られたイミドオリゴマーと、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位A2Aを与える化合物と、ジアミンに由来する構成単位B2Bを与える化合物とを反応させ、イミドアミド酸共重合体を得る工程である。

構成単位A2Aを与える化合物は、芳香族テトラカルボン酸二無水物を含む。

構成単位B2Bを与える化合物は、構成単位(B11)を与える化合物を含むことが好ましく、構成単位(B11)を与える化合物が、前記式(b1

11) で表される化合物、及び前記式 (b 1 1 2) で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つを含むことが好ましい。

[0067] 工程2で使用するテトラカルボン酸成分としては、構成単位 (A 2 1) を与える化合物を含むことが好ましく、本発明の効果を損なわない範囲で、構成単位 (A 2 1) を与える化合物以外のテトラカルボン酸成分を含んでいてもよい。構成単位 (A 2 1) を与える化合物以外のテトラカルボン酸成分としては、構成単位 (A 1 1) を与える化合物が挙げられる。ただし、工程2で使用するテトラカルボン酸成分は、構成単位 (A 1 1) を与える化合物を含まないことが好ましい。また、構成単位 (A 2 1) を与える化合物は、その全量を工程2で使用する事が好ましい。

工程2で使用するジアミン成分としては、構成単位 (B 1 1) を与える化合物を含むことが好ましく、本発明の効果を損なわない範囲で、構成単位 (B 1 1) を与える化合物以外のジアミン成分を含んでいてもよい。

[0068] 工程2でイミドアミド酸共重合体を得るための、工程1で得られたイミドオリゴマーとテトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応させる方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

具体的な反応方法としては、(1) 工程1で得られたイミドオリゴマー、テトラカルボン酸成分、ジアミン成分及び溶剤を反応器に仕込み、0~120℃、好ましくは5~80℃の範囲で1~72時間攪拌する方法、(2) 工程1で得られたイミドオリゴマー及び溶剤を反応器に仕込んで溶解させた後、テトラカルボン酸成分、ジアミン成分を仕込み、0~120℃、好ましくは5~80℃の範囲で1~72時間攪拌する方法、等が挙げられる。

80℃以下で反応させる場合には、工程2で得られる共重合体の分子量が重合時の温度履歴に依存して変動することなく、また熱イミド化の進行も抑制できるため、当該共重合体を安定して製造できる。

[0069] 上記方法により、溶剤に溶解したイミドアミド酸共重合体を含む共重合体溶液が得られる。

得られる共重合体溶液中の共重合体の濃度は、好ましくは1~50質量%

であり、より好ましくは3～35質量%、更に好ましくは5～30質量%である。

得られた共重合体液は、ポリイミドフィルム作製時の溶液粘度の観点から、好ましくは、工程2の後、23℃下にて、更に3～10日間保管した後、-20℃で保管する事が好ましい。

[0070] 本発明の製造方法で得られるイミドアミド酸共重合体の数平均分子量は、得られるポリイミドフィルムの機械的強度の観点から、好ましくは5,000～500,000である。また、本発明の製造方法で得られるイミドアミド酸共重合体の重量平均分子量(Mw)は、同様の観点から、好ましくは10,000以上、800,000以下であり、より好ましくは10,000以上、300,000以下であり、更に好ましくは100,000以上、300,000以下である。なお、当該共重合体の数平均分子量もしくは重量平均は、例えば、ゲルろ過クロマトグラフィー測定による標準ポリメチルメタクリレート(PMMA)換算値より求めることができる。

次に本製造方法で用いられる原料等について説明する。

[0071] <テトラカルボン酸成分>

本製造方法におけるイミドアミド酸共重合体の原料として用いられるテトラカルボン酸成分は、前記<イミドアミド酸共重合体の各構成単位>の(構成単位A1A)の項及び(構成単位A2A)の項に記載した、それぞれの構成単位を与える化合物を用いることが好ましい。

イミドオリゴマーを得る工程1において用いられるテトラカルボン酸成分が構成単位(A11)を与える化合物を含む場合、工程1で使用するテトラカルボン酸成分中の構成単位(A11)を与える化合物の使用比率は、好ましくは50モル%以上であり、より好ましくは55モル%以上であり、更に好ましくは60モル%以上であり、より更に好ましくは80モル%以上であり、より更に好ましくは90モル%以上であり、より更に好ましくは95モル%以上である。構成単位(A11)を与える化合物の使用比率の上限値は特に限定されず、100モル%以下である。工程1で使用するテトラカルボ

ン酸成分は構成単位（A 1 1）を与える化合物のみからなってもよい。

イミドオリゴマーを得る工程 1 において用いられるテトラカルボン酸成分が構成単位（A 1 2）を与える化合物を含む場合、工程 1 で使用するテトラカルボン酸成分中の構成単位（A 1 2）を与える化合物の使用比率は、好ましくは 50 モル%以上であり、より好ましくは 55 モル%以上であり、更に好ましくは 60 モル%以上であり、より更に好ましくは 80 モル%以上であり、より更に好ましくは 90 モル%以上であり、より更に好ましくは 95 モル%以上である。構成単位（A 1 2）を与える化合物の使用比率の上限値は特に限定されず、100 モル%以下である。工程 1 で使用するテトラカルボン酸成分は構成単位（A 1 2）を与える化合物のみからなってもよい。

イミドオリゴマーを得る工程 1 において用いられるテトラカルボン酸成分が構成単位（A 1）を与える化合物及び構成単位（A 1 2）を与える化合物を含む場合、工程 1 で使用するテトラカルボン酸成分中の構成単位（A 1 1）を与える化合物及び構成単位（A 1 2）を与える化合物の合計の使用比率は、好ましくは 50 モル%以上であり、より好ましくは 55 モル%以上であり、更に好ましくは 60 モル%以上であり、より更に好ましくは 80 モル%以上であり、より更に好ましくは 90 モル%以上であり、より更に好ましくは 95 モル%以上である。構成単位（A 1 1）を与える化合物及び構成単位（A 1 2）を与える化合物の合計の使用比率の上限値は特に限定されず、100 モル%以下である。工程 1 で使用するテトラカルボン酸成分は構成単位（A 1 1）を与える化合物及び構成単位（A 1 2）を与える化合物のみからなってもよい。

また、構成単位（A 1 1）を与える化合物及び構成単位（A 1 2）を与える化合物としては、それぞれ式（a 1 1）で表される化合物及び式（a 1 2）で表される化合物が挙げられるが、それらに限られず、同じ構成単位を与える範囲でその誘導体であってもよい。当該誘導体としては、式（a 1 1）で表される化合物及び式（a 1 2）で表される化合物に対応するテトラカルボン酸及び当該テトラカルボン酸のアルキルエステルが挙げられる。構成単

位 (A 1 1) を与える化合物としては、式 (a 1 1) で表される化合物が好ましい。構成単位 (A 1 2) を与える化合物としては、式 (a 1 2) で表される化合物が好ましい。

[0072] 同様に、アミド酸部分を形成する工程 2 において用いられるテトラカルボン酸成分が構成単位 (A 2 1) を与える化合物を含む場合、構成単位 (A 2 1) を与える化合物の比率は、好ましくは 45 モル%以上、より好ましくは 60 モル%以上、更に好ましくは 85 モル%以上である。当該使用比率の上限値は特に限定されず、100 モル%以下である。

また、構成単位 (A 2 1) を与える化合物としては、式 (a 2 1 1) で表される化合物、式 (a 2 1 2) で表される化合物、式 (a 2 1 3) で表される化合物、式 (a 2 1 4) で表される化合物及び式 (a 2 1 5) で表される化合物が挙げられるが、それに限られず、同じ構成単位を与える範囲でその誘導体であってもよい。当該誘導体としては、式 (a 2 1 1) ~ (a 2 1 5) のいずれかで表される化合物に対応するテトラカルボン酸及び当該テトラカルボン酸のアルキルエステルが挙げられる。構成単位 (A 2) を与える化合物としては、式 (a 2 1 1) ~ (a 2 1 5) のいずれかで表される化合物が好ましい。

[0073] 本製造方法におけるイミドアミド酸共重合体の原料として用いられるテトラカルボン酸成分中の、構成単位 (A 1 1) を与える化合物と構成単位 (A 2 1) を与える化合物とのモル比 $[(A 1 1) / (A 2 1)]$ は、透明性、低黄色度、高耐熱性、低線膨張係数の観点から、好ましくは 5 / 95 ~ 60 / 40 であり、より好ましくは 10 / 90 ~ 60 / 40 であり、更に好ましくは 15 / 85 ~ 60 / 40 である。

本製造方法におけるイミドアミド酸共重合体の原料として用いられるテトラカルボン酸成分中の、構成単位 (A 1 2) を与える化合物と構成単位 (A 2 1) を与える化合物とのモル比 $[(A 1 2) / (A 2 1)]$ は、透明性、低黄色度、高耐熱性、低線膨張係数の観点から、好ましくは 5 / 95 ~ 60 / 40 であり、より好ましくは 10 / 90 ~ 60 / 40 であり、更に好ま

しくは15/85~60/40である。

[0074] 構成単位(A21)を与える化合物中の、構成単位(A211)~(A215)を与える化合物の合計の比率は、好ましくは45モル%以上、より好ましくは70モル%以上、更に好ましくは90モル%以上、特に好ましくは99モル%以上である。その比率の上限值は特に限定されず、100モル%以下である。

イミドアミド酸共重合体の原料として用いられるテトラカルボン酸成分には、構成単位(A11)を与える化合物、構成単位(A12)を与える化合物、構成単位(A211)を与える化合物、構成単位(A212)を与える化合物、構成単位(A213)を与える化合物、構成単位(A214)を与える化合物、及び構成単位(A215)を与える化合物以外の化合物を含んでもよく、かかる化合物は、1種でもよいし、2種以上であってもよい。

[0075] <ジアミン成分>

本製造方法におけるイミドアミド酸共重合体の原料として用いられるジアミン成分は、前記<イミドアミド酸共重合体の各構成単位>の(構成単位B1B)の項及び(構成単位B2B)の項に記載した、それぞれの構成単位を与える化合物を用いることが好ましい。

イミドオリゴマーを得る工程1において用いられるジアミン成分が構成単位(B11)を与える化合物を含む場合、工程1で使用するジアミン成分中の構成単位(B11)を与える化合物の使用比率は、好ましくは50モル%以上であり、より好ましくは55モル%以上であり、更に好ましくは60モル%以上であり、より更に好ましくは80モル%以上であり、より更に好ましくは90モル%以上であり、より更に好ましくは95モル%以上である。構成単位(B11)を与える化合物の使用比率の上限值は特に限定されず、100モル%以下である。工程1で使用するジアミン成分は構成単位(B11)を与える化合物のみからなってもよい。

[0076] 同様に、アミド酸部分を形成する工程2において用いられるジアミン成分が構成単位(B11)を与える化合物を含む場合、工程2で使用するジアミ

ン成分中の構成単位（B 1 1）を与える化合物の使用比率は、好ましくは50モル%以上であり、より好ましくは55モル%以上であり、更に好ましくは60モル%以上であり、より更に好ましくは80モル%以上であり、より更に好ましくは90モル%以上であり、より更に好ましくは95モル%以上である。構成単位（B 1 1）を与える化合物の使用比率の上限値は特に限定されず、100モル%以下である。工程2で使用するジアミン成分は構成単位（B 1 1）を与える化合物のみからなってもよい。

[0077] また、構成単位（B 1 1）を与える化合物としては、構成単位（B 1 1 1）を与える化合物、及び構成単位（B 1 1 2）を与える化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つが好ましい。構成単位（B 1 1）を与える化合物中の、構成単位（B 1 1 1）を与える化合物の使用比率は、好ましくは45モル%以上であり、より好ましくは70モル%以上であり、更に好ましくは90モル%以上であり、特に好ましくは99モル%以上である。その使用比率の上限値は特に限定されず、100モル%以下である。構成単位（B 1 1）を与える化合物中の、構成単位（B 1 1 2）を与える化合物の使用比率は、好ましくは45モル%以上であり、より好ましくは70モル%以上であり、更に好ましくは90モル%以上であり、特に好ましくは99モル%以上である。その使用比率の上限値は特に限定されず、100モル%以下である。構成単位（B 1 1）を与える化合物中の、構成単位（B 1 1 1）を与える化合物及び構成単位（B 1 1 2）を与える化合物の合計の使用比率は、好ましくは45モル%以上であり、より好ましくは70モル%以上であり、更に好ましくは90モル%以上であり、特に好ましくは99モル%以上である。その合計の使用比率の上限値は特に限定されず、100モル%以下である。

イミドアミド酸共重合体の原料として用いられるジアミン成分には、構成単位（B 1 1）を与える化合物以外の化合物を含んでもよく、かかる化合物は、1種でもよいし、2種以上であってもよい。

構成単位（B 1 1）を与える化合物としては、ジアミンが挙げられるが、それに限られず、同じ構成単位を与える範囲でその誘導体であってもよい。

当該誘導体としては、ジアミンに対応するジイソシアネートが挙げられる。構成単位（B 1 1）を与える化合物としては、ジアミンが好ましい。

[0078] 本発明において、工程 1、工程 2 を含めた共重合体の製造の全工程に用いるテトラカルボン酸成分とジアミン成分の仕込み量比は、テトラカルボン酸成分 1 モルに対してジアミン成分が 0.9 ~ 1.1 モルであることが好ましい。

[0079] <末端封止剤>

また、本発明において、イミドアミド酸共重合体の製造には、前述のテトラカルボン酸成分及びジアミン成分の他に、末端封止剤を用いてもよい。末端封止剤は、工程 2 の際に用いることが好ましい。

末端封止剤としてはモノアミン類あるいはジカルボン酸類が好ましい。導入される末端封止剤の仕込み量としては、テトラカルボン酸成分 1 モルに対して 0.0001 ~ 0.1 モルが好ましく、0.001 ~ 0.06 モルがより好ましい。モノアミン類末端封止剤としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミン、4-メチルベンジルアミン、4-エチルベンジルアミン、4-ドデシルベンジルアミン、3-メチルベンジルアミン、3-エチルベンジルアミン、アニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン等が挙げられる。これらのうち、ベンジルアミン、アニリンが好ましい。ジカルボン酸類末端封止剤としては、ジカルボン酸類が好ましく、その一部が閉環していてもよい。例えば、フタル酸、無水フタル酸、4-クロロフタル酸、テトラフルオロフタル酸、2,3-ベンゾフェノンジカルボン酸、3,4-ベンゾフェノンジカルボン酸、シクロペンタン-1,2-ジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸等が挙げられる。これらのうち、フタル酸、無水フタル酸が好ましい。

[0080] <溶剤>

本発明の共重合体の製造方法に用いられる溶剤は、生成するイミドアミド酸共重合体を溶解できるものであればよい。例えば、非プロトン性溶剤、

フェノール系溶剤、エーテル系溶剤、カーボネート系溶剤等が挙げられる。

[0081] 非プロトン性溶剤の具体例としては、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、1，3-ジメチルイミダゾリジノン、テトラメチル尿素等のアミド系溶剤、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等のラクトン系溶剤、ヘキサメチルホスホリックアミド、ヘキサメチルホスフィントリアミド等の含リン系アミド系溶剤、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトン系溶剤、酢酸（2-メトキシ-1-メチルエチル）等のエステル系溶剤等が挙げられる。

[0082] フェノール系溶剤の具体例としては、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2，3-キシレノール、2，4-キシレノール、2，5-キシレノール、2，6-キシレノール、3，4-キシレノール、3，5-キシレノール等が挙げられる。

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

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

上記反応溶剤の中でも、アミド系溶剤又はラクトン系溶剤が好ましく、アミド系溶剤がより好ましく、N-メチル-2-ピロリドンが更に好ましい。上記の反応溶剤は単独で又は2種以上混合して用いてもよい。

[0083] [ワニス]

本発明のワニスは、ポリイミド樹脂の前駆体である本発明のイミド-アミド酸共重合体が有機溶媒に溶解してなるものである。すなわち、本発明のワニスは、本発明のイミド-アミド酸共重合体及び有機溶媒を含み、当該イミ

ドーアミド酸共重合体は当該有機溶媒に溶解している。

有機溶媒は本発明の共重合体が溶解するものであればよく、特に限定されないが、本発明の共重合体の製造に用いられる溶剤として上述した化合物を、単独又は2種以上を混合して用いることが好ましい。

本発明のワニスは、上述の共重合体溶液そのものであってもよいし、又は当該共重合体溶液に対して更に希釈溶剤を追加したものであってもよい。

[0084] 本発明のワニスは、本発明の共重合体中のアミド酸部位のイミド化を効率よく進行させる観点から、更にイミド化触媒及び脱水触媒を含有させることができる。イミド化触媒としては、沸点が40℃以上であるイミド化触媒であればよく、沸点が40℃以上のイミド化触媒であれば、十分にイミド化が進行する前に揮発する可能性を回避できる。

イミド化触媒としては、ピリジン又はピコリン等のアミン化合物；イミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1-ベンジルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール及びベンゾイミダゾール等のイミダゾール化合物；等が挙げられる。上記のイミド化触媒は単独で又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

脱水触媒としては、無水酢酸、プロピオン酸無水物、n-酪酸無水物、安息香酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物等の酸無水物；ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド化合物を挙げることができる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0085] 本発明のワニスに含まれる共重合体は溶媒溶解性を有しているため、高濃度のワニスとすることができる。本発明のワニスは、本発明の共重合体を3～40質量%含む事が好ましく、5～40質量%含むことがより好ましく、6～30質量%含むことが更に好ましい。ワニスの粘度は0.1～100 Pa・sが好ましく、0.1～20 Pa・sがより好ましい。ワニスの粘度は、E型粘度計を用いて25℃で測定された値である。

また、本発明のワニスは、ポリイミドフィルムの要求特性を損なわない範囲で、無機フィラー、接着促進剤、剥離剤、難燃剤、紫外線安定剤、界面活

性剤、レベリング剤、消泡剤、蛍光増白剤、架橋剤、重合開始剤、感光剤等各種添加剤を含んでもよい。

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

[0086] [ポリイミドフィルム]

本発明のポリイミドフィルムは、本発明のイミド-アミド酸共重合体中のアミド酸部位をイミド化してなるポリイミド樹脂を含む。したがって、本発明のポリイミドフィルムは、透明性及び耐熱性に優れ、黄色度が低い。

本発明のポリイミドフィルムは、前述の共重合体が有機溶媒に溶解してなるワニスを用いて製造することができる。

[0087] 本発明のワニスを用いてポリイミドフィルムを製造する方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。例えば、ガラス板、金属板、プラスチックなどの平滑な支持体上に本発明のワニスを塗布、又はフィルム状に成形した後、該ワニス中に含まれる反応溶剤や希釈溶剤等の有機溶媒を加熱により除去し、共重合体フィルムを得て、該共重合体フィルム中の共重合体のアミド酸部位を加熱によりイミド化（脱水閉環）し、次いで支持体から剥離することにより、ポリイミドフィルムを製造することができる。

本発明のポリイミドフィルムに含まれるポリイミド樹脂の重量平均分子量（Mw）は、フィルムの機械的強度の観点から、好ましくは10,000～800,000であり、より好ましくは10,000～300,000であり、更に好ましくは100,000～300,000である。なお、当該ポリイミド樹脂の重量平均分子量は、例えば、ゲルろ過クロマトグラフィー測定による標準ポリメチルメタクリレート（PMMA）換算値より求めることができる。

[0088] 本発明のワニスを乾燥させて共重合体フィルムを得る際の加熱温度としては、好ましくは50～150℃である。本発明の共重合体を加熱によりイミド化する際の加熱温度としては、好ましくは200～500℃であり、より好ましくは300～470℃であり、更に好ましくは400～450℃であ

る。また、加熱時間は、好ましくは1分間～6時間であり、より好ましくは5分間～2時間、さらに好ましくは15分間～1時間である。

加熱雰囲気は、空気ガス、窒素ガス、酸素ガス、水素ガス、窒素／水素混合ガス等が挙げられるが、得られるポリイミド樹脂の着色を抑えるためには、酸素濃度が100ppm以下である窒素ガス、水素を水素濃度が0.5%以下の量で含む窒素／水素混合ガスが好ましい。

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

[0089] 本発明のポリイミドフィルムの厚さは用途等に応じて適宜選択することができるが、好ましくは1～250 μ mであり、より好ましくは5～100 μ mであり、更に好ましくは5～50 μ mである。

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

[0090] <ポリイミドフィルム物性値>

本発明のイミドアミド酸共重合体を用いることで、低線膨張係数及び耐熱性に優れ、熱処理を行っても黄色度の変化が小さい、ポリイミドフィルムを形成することができる。当該ポリイミドフィルムの有する好適な物性値は以下の通りである。

線膨張係数（100 $^{\circ}$ C～400 $^{\circ}$ Cの範囲）は、好ましくは25ppm/ $^{\circ}$ C以下であり、より好ましくは20ppm/ $^{\circ}$ C以下であり、更に好ましくは15ppm/ $^{\circ}$ C以下である。

本発明のポリイミドフィルムのガラス転移温度（T_g）は、好ましくは430 $^{\circ}$ C以上であり、より好ましくは450 $^{\circ}$ C以上であり、更に好ましくは480 $^{\circ}$ C以上である。

1%重量減少温度（T_{d1%}）は、好ましくは500 $^{\circ}$ C以上であり、より好ましくは510 $^{\circ}$ C以上であり、更に好ましくは520 $^{\circ}$ C以上である。

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

[0091] 本発明のポリイミドフィルムは耐熱性に優れる。

耐熱性の試験として、厚さ $10 \pm 3 \mu\text{m}$ のフィルムに 430°C 1時間の熱処理を2回行った場合、黄色度(Y11)と初期の黄色度(Y10)の差は、好ましくは20.0以下であり、より好ましくは10.0以下であり、更に好ましくは8.0以下であり、より更に好ましくは6.0以下であり、より更に好ましくは5.0以下である。

また、 430°C 、1時間の熱処理を2回行った後の黄色度Y11と初期の黄色度Y10が下記式(8)を満たすことが好ましい。

$$\Delta Y1 = Y11 - Y10 \leq 20 \quad (8)$$

前記耐熱性の試験方法は具体的には実施例に記載の方法で行うことができる。

[0092] 本発明のポリイミドフィルムは、カラーフィルター、フレキシブルディスプレイ、半導体部品、光学部材等の各種部材用のフィルムとして好適に用いられる。本発明のポリイミドフィルムは、液晶ディスプレイやOLEDディスプレイ等の画像表示装置の基板として、特に好適に用いられる。

[0093] [積層体]

本発明の積層体は、前記ポリイミドフィルムと、少なくとも1種以上の無機層からなる。無機層はポリイミドフィルム上に積層されていることが好ましい。

無機層としては金属膜、半導体膜、及び絶縁膜が挙げられる。

本発明の積層体は、ポリイミドフィルム上に金属膜、半導体膜、及び絶縁膜からなる群より選ばれる少なくとも1つが積層されていることが好ましく、ポリイミドフィルム上に金属膜及び半導体膜からなる群より選ばれる少なくとも1つが積層されていることがより好ましく、ポリイミドフィルム上に半導体膜が積層されていることが更に好ましく、ポリイミドフィルム上に絶縁膜と半導体膜が積層されていることがより更に好ましく、ポリイミドフィルム上に絶縁膜と半導体膜がこの順で積層されていることがより更に好ましい。ポリイミドフィルム上に金属膜又は半導体膜を積層することにより、ポ

リイミドフィルム上にタッチセンサーやOLED等の目的とする電子デバイス（導電性フィルム）を作成することができる。

また、本発明の積層体は、ポリイミドフィルムと、金属膜又は半導体膜との間に絶縁膜を有していてもよく、絶縁膜を有することが好ましい。絶縁膜としては、SiO₂膜が好ましく、SiO₂膜は金属膜又は半導体膜を形成する際のバッファ膜として機能する。

[0094] 金属膜の好ましい具体例としては、銅メッシュ、銀メッシュ等が挙げられる。

半導体膜の好ましい具体例としては、酸化インジウムスズ（ITO）、アモルファスシリコン、インジウム・ガリウム・亜鉛酸化物（IGZO）及び低温ポリシリコン（LTPS）からなる群より選ばれる少なくとも1つが挙げられる。

これらの金属膜又は半導体膜の上に、別の金属膜又は半導体膜を更に積層していてもよい。

金属膜又は半導体膜の厚さは特に限定されないが、好ましくは1～400nmであり、より好ましくは10～300nmであり、更に好ましくは20～200nmである。

[0095] 本発明の積層体は耐熱性に優れる。

耐熱性の試験として、厚さ10±3μmの積層体に430℃1時間の熱処理を2回行った場合、黄色度（Y11）と初期の黄色度（Y10）の差は、好ましくは20.0以下であり、より好ましくは10.0以下であり、更に好ましくは8.0以下であり、より更に好ましくは6.0以下であり、より更に好ましくは5.0以下である。

また、430℃、1時間の熱処理を2回行った後の黄色度Y11と初期の黄色度Y10が下記式（8）を満たすことが好ましい。

$$\Delta Y1 = Y11 - Y10 \leq 20 \quad (8)$$

前記耐熱性の試験方法は具体的には実施例に記載の方法で行うことができる。

実施例

[0096] 以下に、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

実施例及び比較例で得たポリイミドフィルムの物性の測定、及び評価は以下に示す方法によって行った。

[0097] (1) フィルム厚さ

フィルム厚さは、株式会社ミットヨ製のマイクロメーターを用いて測定した。

[0098] (2) ガラス転移温度 (T_g) (耐熱性の評価)

株式会社日立ハイテクサイエンス製の熱機械的分析装置「TMA/SS6100」を用いて、試料サイズ3mm×20mm、引張モードで、荷重50mN、昇温速度10°C/分の条件で、40°Cから550°Cまで昇温してTMA測定を行い、伸びの変曲点が見られたところをガラス転移温度として求めた。

[0099] (3) 線膨張係数 (CTE) (耐熱性の評価)

株式会社日立ハイテクサイエンス製の熱機械的分析装置「TMA/SS6100」を用いて、試料サイズ3mm×20mm、引張モードで、荷重50mN、昇温速度10°C/分の条件で40°Cから550°Cまで昇温してTMA測定を行い、100~400°C及び300~400°CのCTEを求めた。

[0100] (4) 1%重量減少温度 (Td1%) (耐熱性の評価)

株式会社日立ハイテクサイエンス製の示差熱重量同時測定装置「NEXTASTA200RV」を用いた。試料を昇温速度10°C/分で40°Cから150°Cまで昇温し、150°Cで30分間保持し水分を除去した後550°Cまで昇温した。150°Cで30分間保持した後の重量と比較して、重量が1%減少した時の温度を1%重量減少温度 (Td1%) とした。重量減少温度は数値が大きいほど耐熱性に優れる。

[0101] (5) ポリイミドフィルムの耐熱性

実施例及び比較例で得られたポリイミドフィルムにおいて、ガラス転移温

度 (T_g) が 430℃以上であったものについて、耐熱性の評価を行った。

熱処理 (430℃で1時間保持) を繰り返し行い、熱処理を行う前、熱処理を行った後の黄色度 (Y_l) を、JIS K7136に準拠し、日本電色工業株式会社製の色彩・濁度同時測定器「COH7700」を用いて測定した。熱処理を行う前の黄色度 (Y_l) と熱処理を行った後の黄色度 (Y_l) の差が小さいものほど耐熱性に優れる。

[0102] (6) 積層体の耐熱性

実施例及び比較例で得られたポリイミドフィルムにおいて、ガラス転移温度 (T_g) が 430℃以上であったものについて、ポリイミドフィルムと無機層 (無機膜) からなる積層体 (積層膜) を次のように製造し、耐熱性を評価した。

画像表示装置用ディスプレイの製造工程を模して、積層膜を製造し、熱処理を行い、熱処理後の色相変化を評価した。

実施例及び比較例で得られたポリイミドフィルムを剥離せず、ポリイミドフィルム上にスパッタにより厚さ 300nm の SiO₂ 膜を成形し、その上に厚さ 1230nm の ITO (酸化インジウムスズ) 膜を形成した。

得られた積層膜に、熱処理 (430℃で1時間保持) を繰り返し行い、熱処理を行う前、熱処理を行った後の黄色度 (Y_l) を、JIS K7136に準拠し、日本電色工業株式会社製の色彩・濁度同時測定器「COH7700」を用いて測定した。熱処理を行う前の黄色度 (Y_l) と熱処理を行った後の黄色度 (Y_l) の差が小さいものほど耐熱性に優れる。

[0103] 実施例及び比較例にて使用したテトラカルボン酸成分及びジアミン成分、並びにその略号等は下記の通りである。

<テトラカルボン酸成分>

BPAF : 9, 9-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) フルオレン二無水物 (JFEケミカル株式会社製; 式 (a11) で表される化合物)

6FDA : 4, 4'- (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物 (ダイキン工業株式会社製; 式 (a12) で表される化合物)

s-BPDA : 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物
(三菱ケミカル株式会社製、式(a 2 1 1 s)で表される化合物)

<ジアミン成分>

4-B A A B : 4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート (日本純良薬品株式会社製; 式(b 1 1 1)で表される化合物)

A B H Q : 1, 4-ビス(4-アミノベンゾイルオキシ)ベンゼン (三國製薬工業株式会社製; 式(b 1 1 2)で表される化合物)

T F M B : 2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン (セイカ株式会社製)

[0104] 実施例及び比較例において使用した、溶媒及び触媒の略号等は下記の通りである。

N M P : N-メチル-2-ピロリドン (東京純薬工業株式会社製)

T E A : トリエチルアミン (関東化学株式会社製)

[0105] <実施例1>

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた500 mLの5つ口丸底フラスコに、4-B A A B 6.848 g (0.030モル)及びNMP 30.064 gを投入し、窒素雰囲気下、系内温度70℃とし、回転数200 rpmで攪拌して溶液を得た。

この溶液に、B P A F 9.169 g (0.020モル)及びNMP 10.000 gを一括で添加した後、イミド化触媒としてT E A 0.101 g、及びNMP 5.000 gを投入し、マントルヒーターで加熱し、約20分間かけて反応系内温度を190℃まで上げた。留去される成分を捕集しつつ、反応系内温度を190℃に保持して1時間還流した。その後、NMPを89.468 g添加して、反応系内温度を50℃まで冷却し、イミド繰り返し構造単位を有するオリゴマーを含む溶液を得た。

得られた溶液に、s-BPDA 23.538 g (0.080モル)、4-B A A B 15.978 g (0.070モル)及びNMP 30.000

gを一括で添加し、50℃で5時間攪拌した。その後、固形分濃度が約15質量%になるようにNMPを添加し均一化させることで、イミド繰り返し構造単位とアミド酸繰り返し構造単位とを有する共重合体（イミド-アミド酸共重合体）を含むワニスを得た。

続いてガラス板上へ、得られたワニスをスピンコートにより塗布し、ホットプレートで80℃、20分間保持し、その後、窒素雰囲気下、熱風乾燥機中430℃で60分間加熱し溶媒を蒸発させ、ポリイミドフィルムを得た。フィルムの物性及び評価結果を表1に示す。

[0106] 〈実施例2〉

BPAF 9.169 g (0.020モル) を6FDA 8.885 g (0.020モル) に変更した以外は、実施例1と同様の方法により、固形分濃度約15質量%のポリイミドワニスを得た。

得られたワニスを用いて、実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。フィルムの物性及び評価結果を表1に示す。

[0107] 〈実施例3〉

BPAF 9.169 g (0.020モル) をBPAF 13.7529 g (0.030モル) に変更し、4-BAA B 6.848 g (0.030モル) をABHQ 13.934 g (0.040モル) に変更し、s-BPDA 23.538 g (0.080モル) をs-BPDA 20.5954 g (0.070モル) に変更し、4-BAA B 15.978 g (0.070モル) をABHQ 20.902 g (0.060モル) に変更した以外は、実施例1と同様の方法により、固形分濃度約15質量%のポリイミドワニスを得た。

得られたワニスを用いて、実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。フィルムの物性及び評価結果を表1に示す。

[0108] 〈実施例4〉

4-BAA B 6.848 g (0.030モル) をABHQ 10.451 g (0.030モル) に変更し、4-BAA B 15.978 g (0.0

70モル)をABHQ 24.385g(0.070モル)に変更した以外は、実施例1と同様の方法により、固形分濃度約15質量%のポリイミドワニスを得た。

得られたワニスを用いて、実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。フィルムの物性及び評価結果を表1に示す。

[0109] 〈比較例1〉

4-BAA B 6.848g(0.030モル)をTFMB 9.607g(0.030モル)に変更した以外は、実施例1と同様の方法により、固形分濃度約15質量%のポリイミドワニスを得た。

得られたワニスを用いて、実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。フィルムの物性及び評価結果を表1に示す。

[0110] 〈比較例2〉

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた500mLの5つ口丸底フラスコに、4-BAA B 22.825g(0.100モル)及びNMP 133.275gを投入し、窒素雰囲気下、系内温度50℃とし、回転数200rpmで攪拌して溶液を得た。

この溶液に、BPAF 9.169g(0.020モル)、s-BPDA 23.538g(0.080モル)及びNMP 33.319gを一括で添加し室温(25℃)で5時間攪拌した。

その後、固形分濃度が約15質量%となるようにNMPを148.083g添加し、更に約1時間攪拌して均一化して、アミド酸繰り返し構造単位のみを有するポリアミド酸(PAA)ワニスを得た。

得られたワニスを用いて、実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。フィルムの物性及び評価結果を表1に示す。

[0111]

[表1]

表1

				実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	
イミド- アミド酸 共重合体 (数字は モル比を 示す)	イミド 部分	テトラカルボン酸 成分 (A1A)	BPAF (a11)	20	-	30	20	20	-	
			6FDA (a12)	-	20	-	-	-	-	
		ジアミン成分 (B1B)	4-BAAB (b111)	30	30	-	-	-	-	
			ABHQ (b112)	-	-	40	30	-	-	
	アミド酸 部分	テトラカルボン酸 成分 (A2A)	s-BPDA (a211s)	80	80	70	80	80	80	
			BPAF (a11)	-	-	-	-	-	20	
		ジアミン成分(B2B)	4-BAAB (b111)	70	70	-	-	70	100	
			ABHQ (b112)	-	-	60	70	-	-	
ポリイミドフィルム 評価	フィルム厚さ [μm]			9.0	9.5	8.0	8.0	9.0	7.5	
	Tg [°C]			482	484	478	503	464	395	
	CTE 100-400°C [ppm/°C]			10	6	17	7	18	30	
	CTE 300-400°C [ppm/°C]			17	9	29	10	24	69	
	Td1% [°C]			529	511	506	511	533	512	
	耐熱性 (熱処理前後のYI)			熱処理前	13	13	9	10	17	-
			熱処理1回目	15	17	11	12	22	-	
			熱処理2回目	16	19	12	13	25	-	
積層体評価	耐熱性 (熱処理前後のYI)			熱処理前	9	10	6	7	21	-
				熱処理1回目	9	11	7	7	52	-
				熱処理2回目	10	11	8	8	-	-

[0112] 表1に示すように、特定のイミド繰り返し構造単位及びアミド酸繰り返し構造単位を有する実施例のイミド-アミド酸共重合体から得られたポリイミドフィルムは、線膨張係数が低く、耐熱性にも優れていることがわかる。

更に特定のイミド繰り返し構造単位及びアミド酸繰り返し構造単位を有する実施例1~4のイミド-アミド酸共重合体から得られたポリイミドフィルム、及びそのフィルムと無機膜の積層体は繰り返し熱処理を行った際の耐熱性が特に優れているものであった。

一方、比較例1のイミド-アミド酸共重合体から得られたポリイミドフィルムは、ポリイミドフィルムの耐熱性評価及び積層体の耐熱性評価のいずれにおいても熱処理を行った際、更に著しい黄色度の変化が見られた。

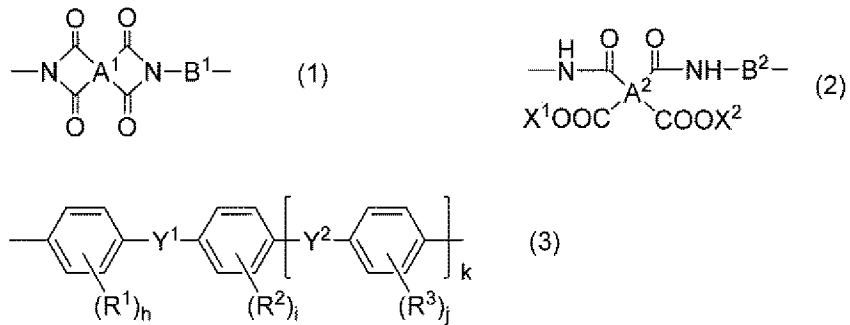
また、実施例1と比較例2はポリイミドフィルムを構成する原料組成は同じであるが、ポリアミド酸から得られた比較例2のポリイミドフィルムは、

実施例1のポリイミドフィルムに比べガラス転移温度が低く、線膨張係数も大きいため、耐熱性に劣るものであった。

請求の範囲

[請求項1] 下記式(1)で表される繰り返し単位と、下記式(2)で表される繰り返し単位を含み、式(1)で表される繰り返し単位と式(2)で表される繰り返し単位のモル比〔(1)/(2)〕が、5/95~60/40である、イミド-アミド酸共重合体。

[化1]



(式(1)中、A¹は炭素数4~39の4価の芳香族基又はノルボルナン骨格を持つ脂肪族基であって、結合基として-O-、-SO₂-、-CO-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C₂H₄O-及び-S-からなる群より選ばれる少なくとも1つを有していてもよく、B¹は上記一般式(3)で表される基である。

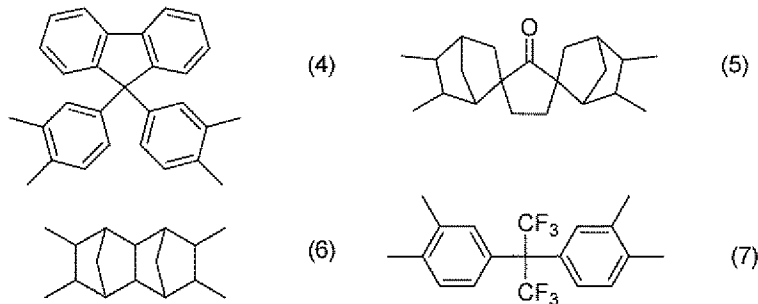
式(2)中、A²は炭素数4~39の4価の芳香族基であって、結合基として-O-、-SO₂-、-CO-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C₂H₄O-、-OCO-、-COO-、-NHCO-、-CONH-、及び-S-からなる群より選ばれる少なくとも1つを有していてもよく、B²は上記一般式(3)で表される基であり、X¹、X²はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~6のアルキル基、又は炭素数3~9のアルキルシリル基である。

式(3)中、Y¹、Y²はそれぞれ独立して、-COO-で表される基、又は-OCO-で表される基を示す。R¹、R²、R³はそれぞれ独立して、炭素数1~20の有機基を表す。h、i、j、kは0~4の整数である。)

[請求項2] 重量平均分子量が10,000以上、300,000以下である、請求項1に記載のイミド-アミド酸共重合体。

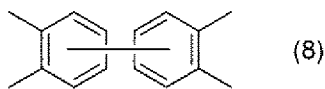
[請求項3] 前記A¹が、下記式(4)で表される基、下記式(5)で表される基、下記式(6)で表される基、及び下記式(7)で表される基からなる群より選ばれる少なくとも1つである、請求項1又は2に記載のイミド-アミド酸共重合体。

[化2]



[請求項4] 前記A²が、下記式(8)で表される基である、請求項1～3のいずれか1つに記載のイミド-アミド酸共重合体。

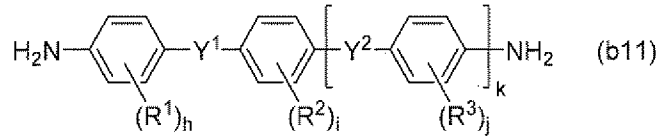
[化3]



[請求項5] イミド繰り返し構造単位とアミド酸繰り返し構造単位とを有し、
 イミド繰り返し構造単位が、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位A1A及びジアミンに由来する構成単位B1Bを有し、
 アミド酸繰り返し構造単位が、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位A2A、ジアミンに由来する構成単位B2Bを有し、
 構成単位A1Aが、芳香族テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位又はノルボルナン骨格を持つ脂肪族テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位を含み、
 構成単位A2Aが、芳香族テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位を含み、
 構成単位B1B及びB2Bが、下記一般式(b11)で表されるジ

アミンに由来する構成単位 (B 1 1) を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載のイミド-アミド酸共重合体。

[化4]



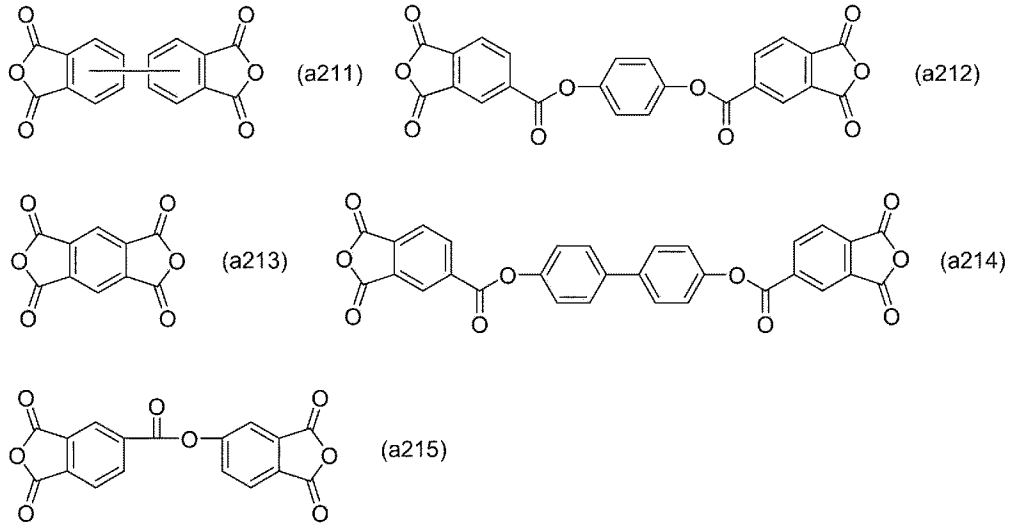
(式 (b 1 1) 中、 Y^1 、 Y^2 はそれぞれ独立して、 $-\text{COO}-$ で表される基、又は $-\text{OCO}-$ で表される基を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 20 の有機基を表す。 h 、 i 、 j 、 k は 0 ~ 4 の整数である。)

[請求項6]

構成単位 A 2 A が、芳香族テトラカルボン酸二無水物 (a 2 1) に由来する構成単位 (A 2 1) を含み、

構成単位 (A 2 1) が、下記式 (a 2 1 1) で表される化合物に由来する構成単位 (A 2 1 1)、下記式 (a 2 1 2) で表される化合物に由来する構成単位 (A 2 1 2)、下記式 (a 2 1 3) で表される化合物に由来する構成単位 (A 2 1 3)、下記式 (a 2 1 4) で表される化合物に由来する構成単位 (A 2 1 4) 及び下記式 (a 2 1 5) で表される化合物に由来する構成単位 (A 2 1 5) からなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含む、請求項 5 に記載のイミド-アミド酸共重合体。

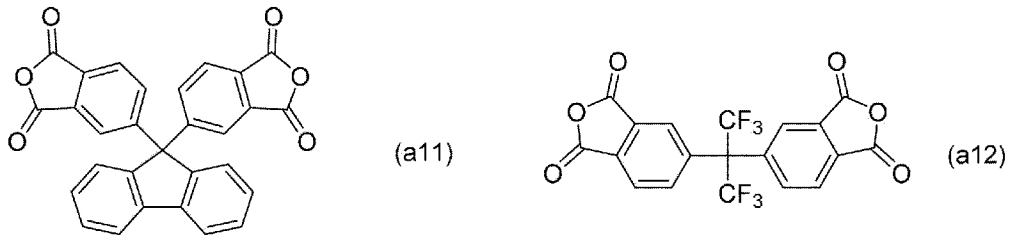
[化5]



[請求項7]

構成単位 A 1 A が下記式 (a 1 1) で表される化合物に由来する構成単位 (A 1 1)、及び下記式 (a 1 2) で表される化合物に由来する構成単位 (A 1 2) からなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含む、請求項 5 又は 6 に記載のイミド-アミド酸共重合体。

[化6]



[請求項8]

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の共重合体が有機溶媒に溶解してなる、ワニス。

[請求項9]

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の共重合体中のアミド酸部位をイミド化してなるポリイミド樹脂を含む、ポリイミドフィルム。

[請求項10]

前記ポリイミドフィルムのガラス転移温度が 430℃以上である、請求項 9 に記載のポリイミドフィルム。

[請求項11]

430℃、1時間の熱処理を 2 回行った後の黄色度 Y11 と初期の黄色度 Y10 が下記式 (8) を満たす、請求項 9 又は 10 に記載のポリイミドフィルム。

$$\Delta Y I = Y I 1 - Y I 0 \leq 20 \quad (8)$$

[請求項12] 請求項9～11のいずれか1つに記載のポリイミドフィルムと、少なくとも1種以上の無機層からなる、積層体。

[請求項13] 430℃、1時間の熱処理を2回行った後の黄色度Y I 1と初期の黄色度Y I 0が下記式(8)を満たす、請求項12に記載の積層体。

$$\Delta Y I = Y I 1 - Y I 0 \leq 20 \quad (8)$$

[請求項14] 請求項1～7のいずれか1つに記載の共重合体を製造する製造方法であって、下記工程1及び工程2を有する、イミド-アミド酸共重合体の製造方法。

工程1：イミド部分を構成するテトラカルボン酸成分と、ジアミン成分とを反応させ、イミドオリゴマーを得る工程

工程2：工程1で得られたイミドオリゴマーと、アミド酸部分を構成するテトラカルボン酸成分およびジアミン成分を反応させ、イミド部分とアミド酸部分とからなる繰り返し単位を含むイミド-アミド酸共重合体を得る工程

[請求項15] 工程1で得られるイミドオリゴマーが分子鎖の主鎖の両末端にアミノ基を有する、請求項14に記載のイミド-アミド酸共重合体の製造方法。

[請求項16] 工程1において、テトラカルボン酸成分に対するジアミン成分のモル比（ジアミン／テトラカルボン酸）が、1.01～2である、請求項14又は15に記載のイミド-アミド酸共重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/017842

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08G 73/10(2006.01) FI: C08G73/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G73/10		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/122032 A1 (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORP) 20 August 2015 (2015-08-20) entire text	1-16
A	JP 2015-135464 A (JSR CORP) 27 July 2015 (2015-07-27) entire text	1-16
P, A	WO 2021/210640 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 21 October 2021 (2021-10-21) entire text	1-16
P, A	WO 2021/210641 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 21 October 2021 (2021-10-21) entire text	1-16
P, A	WO 2022/054765 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 17 March 2022 (2022-03-17) entire text	1-16
P, A	WO 2022/054766 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 17 March 2022 (2022-03-17) entire text	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 May 2022		Date of mailing of the international search report 14 June 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/017842

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2015/122032	A1	20 August 2015	KR 10-2016-0079836	A
				CN 105916910	A
				TW 201531526	A
JP	2015-135464	A	27 July 2015	CN 104516151	A
				KR 10-2015-0040734	A
				TW 201514219	A
WO	2021/210640	A1	21 October 2021	(Family: none)	
WO	2021/210641	A1	21 October 2021	(Family: none)	
WO	2022/054765	A1	17 March 2022	(Family: none)	
WO	2022/054766	A1	17 March 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 73/10(2006.01)i FI: C08G73/10		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G73/10 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2015/122032 A1 (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 20.08.2015 (2015-08-20) 全文	1-16
A	JP 2015-135464 A (JSR株式会社) 27.07.2015 (2015-07-27) 全文	1-16
P, A	WO 2021/210640 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 21.10.2021 (2021-10-21) 全文	1-16
P, A	WO 2021/210641 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 21.10.2021 (2021-10-21) 全文	1-16
P, A	WO 2022/054765 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 17.03.2022 (2022-03-17) 全文	1-16
P, A	WO 2022/054766 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 17.03.2022 (2022-03-17) 全文	1-16
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 20.05.2022	国際調査報告の発送日 14.06.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 堀内 建吾 4J 7885 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2022/017842

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
WO	2015/122032	A1	20.08.2015	KR 10-2016-0079836	A	
				CN 105916910	A	
				TW 201531526	A	
JP	2015-135464	A	27.07.2015	CN 104516151	A	
				KR 10-2015-0040734	A	
				TW 201514219	A	
WO	2021/210640	A1	21.10.2021	(ファミリーなし)		
WO	2021/210641	A1	21.10.2021	(ファミリーなし)		
WO	2022/054765	A1	17.03.2022	(ファミリーなし)		
WO	2022/054766	A1	17.03.2022	(ファミリーなし)		