

(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
2010年7月1日(01.07.2010)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2010/074014 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 73/14 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
C08L 61/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/071204
- (22) 国際出願日: 2009年12月21日(21.12.2009)
- (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 2008-329864 2008年12月25日(25.12.2008) JP
特願 2009-274427 2009年12月2日(02.12.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): D I C株式会社(DIC Corporation) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下3丁目3番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 一ノ瀬 栄寿(ICHINOSE Eiju) [JP/JP]; 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 伊東 聡子(ITO Satoko) [JP/JP]; 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 宇野 誠一(UNO Seiichi) [JP/JP]; 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 村上 晃一(MURAKAMI Kouichi) [JP/JP]; 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋3丁目7番20号 D I C株式会社内 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: POLYIMIDE RESIN, CURABLE POLYIMIDE RESIN COMPOSITION, AND CURED PRODUCT

(54) 発明の名称: ポリイミド樹脂、硬化性ポリイミド樹脂組成物及び硬化物

(57) Abstract: Disclosed are a polyimide resin having excellent preservation stability, such as good solubility in a solvent even after long-term storage; a curable polyimide resin composition containing said resin; and a cured product such as a coated film having excellent heat resistance, dimensional stability, and mechanical properties (toughness, flexibility). More specifically, disclosed are a polyimide resin having a structure obtained using 4,4'-diisocyanate-1,1'-biphenyl; a curable polyimide resin composition containing said resin; and a cured product obtained by curing the same. Those can be used, for example, as an electrical insulation material such as a heat-resistant coating material, an interlayer insulation material for a printed wiring board, or a semiconductor insulation material; a buildup material; a prepreg resin; or a heat-resistant adhesive agent.

(57) 要約: 本発明は、長期間の保存後にも溶剤への溶解性が良好等保存安定性に優れるポリイミド樹脂、該樹脂を含有する硬化性ポリイミド樹脂組成物、並びに耐熱性、寸法安定性及び機械物性(強靱性、柔軟性)に優れる塗膜等の硬化物に関する。詳しくは、4,4'-ジイソシアネート-1,1'-ビフェニルを用いて得られた構造を有するポリイミド樹脂、該樹脂を含む硬化性ポリイミド樹脂組成物及びそれを硬化させてなる硬化物である。本発明は、耐熱性コーティング材料、プリント配線基板の層間絶縁材料や半導体の絶縁材料等の電気絶縁材料; ビルドアップ材料; プリプレグ用樹脂; 耐熱性接着剤等として用いることができる。

WO 2010/074014 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリイミド樹脂、硬化性ポリイミド樹脂組成物及び硬化物

技術分野

[0001] 本発明はポリイミド樹脂、硬化性ポリイミド樹脂組成物およびその塗膜等の硬化物に関する。

背景技術

[0002] 近年、電気産業分野で用いる樹脂や樹脂組成物、例えば、耐熱性コーティング材料、プリント配線基板の層間絶縁材料や半導体の絶縁材料等の電気絶縁材料；ビルドアップ材料；プリプレグ用樹脂；耐熱性接着剤等は、長期間の保存後でも溶剤への溶解性が良好等の保存安定性と併に得られる硬化物の機械物性（強靱性、柔軟性）、耐熱性、寸法安定性の向上が要望されてきている。特に、コンピューター等の電子機器産業分野ではフレキシブルフィルム基板やリジット基板の極薄化等のダウンサイジングの要望が強く、この要望に答える為に基板の保護層、接着層、絶縁層の機械物性（強靱性、柔軟性）、耐熱性、寸法安定性の向上は必要である。

[0003] 保存安定性に優れ、且つ、得られる硬化物の耐熱性、寸法安定性にも優れるポリイミド樹脂として、例えば、無水トリメリット酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3'-ジメチルー4, 4'-ビフェニルジイソシアネート及びトリエチレンジアミンを反応させてなるポリアミドイミド樹脂が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。

[0004] 前記特許文献1で開示されたポリアミドイミド樹脂は溶剤溶解性にも優れるポリアミドイミド樹脂として開示されている。しかしながら、これらのポリアミドイミド樹脂はNMP（N-メチルピロリドン）等の含窒素系極性溶剤等にしか溶解できない。この含窒素系極性溶剤は溶解性に優れているが、毒性がある点、塗膜に残存し易い点、及び吸湿性の高い点で問題を有してい

る。特に、NMPの吸湿性の高いという欠点はポリアミドイミド樹脂の溶液（樹脂組成物）の保存安定性の低下を招き、長期間保存後の白濁化あるいは固化という問題に繋がる。その結果、この樹脂溶液を得られる硬化物（塗膜、フィルム等）もまた白濁化し、それにより強靱性等の機械物性や電気特性が十分ではないという問題に繋がる。

[0005] 製造時や保存時に吸湿性の高い含窒素系極性溶剤等を使用しないことで、ポリアミド樹脂溶液の白濁化を防ぎ、機械物性の向上を目指す試みが行われている。例えば、 γ -バレロラクトン等のラクトンとピリジン等の塩基との反応により生成した酸触媒の存在下に、アニソール等のエーテル（反応溶媒）中でテトラカルボン酸二無水物とジアミンとの脱水反応及びイミド化反応を行うと併に、反応中に生成する水を反応溶媒との共沸により反応系外に除去する方法により得られるポリアミド樹脂が開示されている（例えば、特許文献2参照。）。

[0006] 前記特許文献2に開示されたポリアミド樹脂の製造方法では、上述のように反応中に生成する水を反応溶媒との共沸により反応系外に除去している。しかしながら、反応中に生成する水を完全に除去する事は困難であり、得られるポリアミド樹脂溶液中に水が残存してしまう。その為、前記特許文献1と同様に硬化物の白化が起こり、強靱性等の機械物性が十分ではない。

[0007] また、硬化塗膜が白色化せず、保存安定性にも優れるポリアミド樹脂組成物として、酸ジ無水物と芳香族ジアミンとをイミド化して得られるポリアミド樹脂が、40重量%以上のN-ビニルー2ピロリドンを含む有機溶剤に溶解してなるポリアミド樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献3参照。）。該特許文献3で開示されたポリアミド樹脂組成物ではN-ビニルー2ピロリドンの併用効果により前記特許文献1に開示されたポリアミド樹脂に比べて保存安定性は向上し、その結果、得られる硬化塗膜の吸湿による白化現象も低減されている。その為、硬化塗膜の機械物性は、前記特許文献1に開示されたポリアミド樹脂に比べて向上している。しかしながら、N-ビニルー2ピロリドンは重合性の単量体でもある為、硬化塗膜を得る際の塗膜

の乾燥工程においてN-ビニル-2ピロリドンが塗膜から除去されずに重合し、硬化塗膜の構成成分となる場合がある。この場合、機械物性、例えば樹脂が柔らかくなり、耐熱性悪化や弾性率低下、耐熱性低下等引き起こし、また親水性となることから水性等の物性も悪化する問題がある。

[0008] また、カルボキシ基と線状炭化水素構造とウレタン結合とイソシアヌレート構造とを有するポリイミド樹脂も開示されている（例えば、特許文献4参照）。該特許文献4に開示されたポリイミド樹脂はNMP以外の溶剤、例えば、エチルジグリコールアセテート等に溶解した状態で保存しておいても樹脂組成物の白化による機械物性の低下を起こさず、また、硬化塗膜の物性にも影響を及ぼさない汎用溶剤を用いて製造でき、汎用溶剤に溶解した樹脂として長期に渡り安定に保存できる。しかしながら、該特許文献4に開示されたポリイミド樹脂は、分岐構造をとりさらに長鎖の炭化水素構造をイミド樹脂中に共重合させることで各種溶剤への溶解性を向上させている為、寸法安定性や強靱性等の機械物性が十分ではない。

[0009] 更に、ポリイミド樹脂を汎用溶剤に溶解させる手段として、例えば、酸成分とイソシアネート成分とを反応させて得られるポリイミド樹脂を得る際に、酸成分としてトリメリット酸無水物を必須成分として、その一部を他の多塩基酸またはその無水物に置き換える方法が開示されている（例えば、特許文献5参照。）。ここで用いることのできる他の多塩基酸またはその無水物としては、例えば、ピロメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸等のテトラカルボン酸及びこれらの無水物；シュウ酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸；1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；トリメシン酸、シクロヘキサントリカルボン酸等の3官能カルボン酸等が開示されている。しかしながら、該特許文献5で開示された技術によりポリイミド樹脂に溶剤溶解性を付与する場合は、実質上脂肪族または脂環族のジカルボン酸や脂肪族または脂環族のジオール成分を併用する必要性があり、こうしたジカルボン酸、ジオールの併用は硬化塗膜の耐熱性

や寸法安定性の低下という不都合が生じる。

- [0010] 特許文献1：国際公開第2003/072639号パンフレット
特許文献2：国際公開第2003/060010号パンフレット
特許文献3：特開2003-292779号公報
特許文献4：特開2003-292575号公報
特許文献5：特開2007-138000号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は、長期間の保存後にも溶剤への溶解性が良好であるなど保存安定性に優れるポリイミド樹脂と、耐熱性、寸法安定性及び機械物性（強靭性、柔軟性）に優れる塗膜等の硬化物を提供することが可能な硬化性ポリイミド樹脂組成物を得ることにある。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明者らは鋭意検討した結果、下記（1）～（4）の知見を見出した。
- （1）前記特許文献5に開示されたポリイミド樹脂に溶剤溶解性を開示する手段で得られるポリイミド樹脂の中でも、イミド環にシクロヘキサン環が直結した構造を有するポリイミド樹脂、具体的には、例えば、酸成分とイソシアネート成分とを反応させて得られるポリイミド樹脂を得る際に、酸成分としてシクロヘキサントリカルボン酸の無水物を用いて得られるポリイミド樹脂等は保存安定性に優れ、長期間の保存後にも溶剤への溶解性が良好である。その為、特許文献5で開示されているような脂肪族または脂環族のジカルボン酸や脂肪族または脂環族のジオール成分を併用する必要がなく、ジカルボン酸、ジオールの併用による硬化塗膜の耐熱性や寸法安定性の低下という不都合が生じない。また、該特許文献4に開示されたポリイミド樹脂のように分岐構造をとりさらに長鎖の炭化水素構造をイミド樹脂中に共重合させる必要もなく、硬化塗膜の前記の通り寸法安定性が低下する事もなく、強靭性等の機械物性も低下しない。しかも酸成分としてシクロヘキサントリカルボン酸とともに無水トリメリット等の他の酸を併用しても各種物性は良好で

ある。

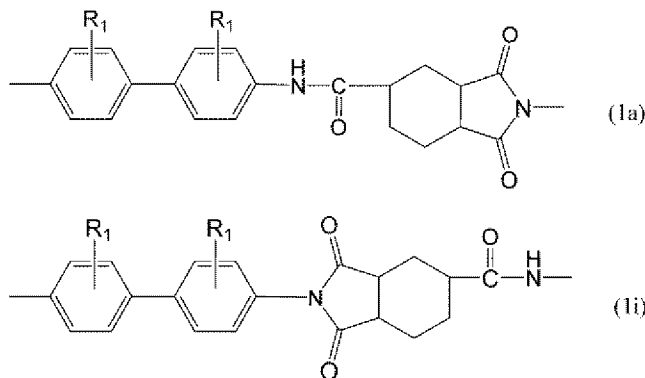
[0013] (2) 上記イミド環にシクロヘキサン環が直結した構造に、さらにビフェニル骨格を有するポリイミド樹脂は保存安定性に優れ、長期間の保存後にも溶剤への溶解性が良好でありながらその硬化物は機械物性、耐熱性及び寸法安定性に優れた特性を示す。

[0014] (3) 前記ポリイミド樹脂とエポキシ樹脂またはメラミン樹脂とを含有する組成物を用いることにより、得られる硬化物はより強靱な塗膜得ることができる。

本発明は上記知見によって完成したものである。

[0015] 即ち、本発明は、一般式(1a)及び(1i)で表される構造を有することを特徴とするポリイミド樹脂と、その硬化性ポリイミド樹脂組成物を提供するものである。

[0016] [化1]



[0017] (式中R₁はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～9の炭化水素基を示す。)

[0018] また、本発明は、前記硬化性ポリイミド樹脂組成物を硬化してなることを特徴とする硬化物を提供するものである。

発明の効果

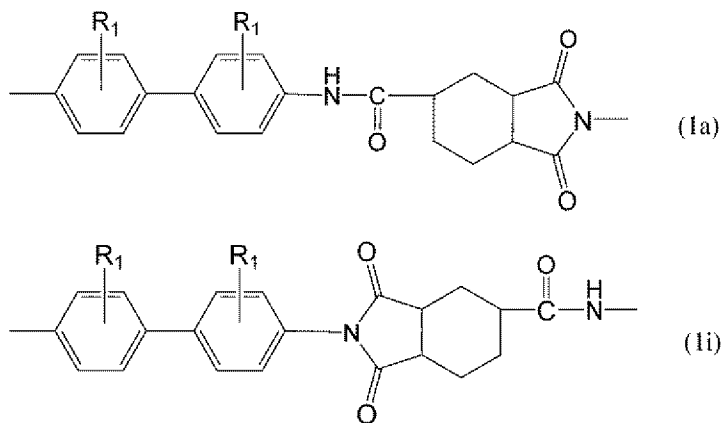
[0019] 本発明のポリイミド樹脂は保存安定性に優れ、長期間の保存後にも汎用溶剤への溶解性が良好である。しかも、本発明のポリイミド樹脂を含む本発明の硬化性ポリイミド樹脂組成物は、例えば、塗膜化した場合、該塗膜は寸法安定性及び機械物性(強靱性、柔軟性)に優れ、高耐熱性を有し、かつ、銅

箔との密着性に優れる。

発明を実施するための最良の形態

[0020] 本発明のポリイミド樹脂は、下記一般式（1 a）及び（1 i）で表されるようにシクロヘキサン環に直結したイミド結合を有した構造を有する。このような構造を有することにより本発明のポリイミド樹脂を用いて得られる硬化物は溶剤溶解性と機械物性（強靱性、柔軟性）、耐熱性、寸法安定性等物性バランスに優れた顕著な効果を有する。

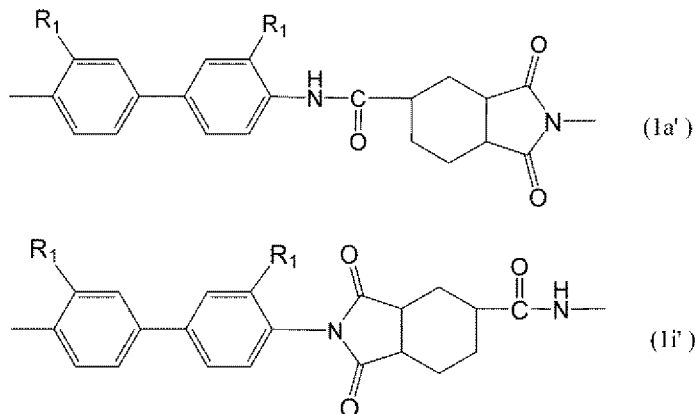
[0021] [化2]



[0022] （式中R₁はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～9の炭化水素基を示す。）

[0023] 前記R₁の置換位置は、ビフェニル骨格上の3，3'一位に位置している、下記一般式（1 a'）及び（1 i'）

[0024] [化3]

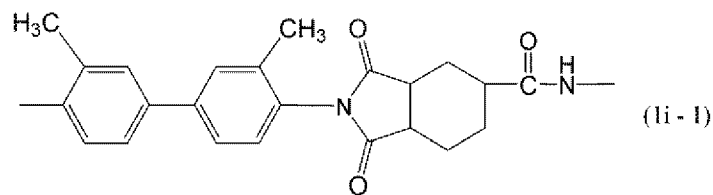
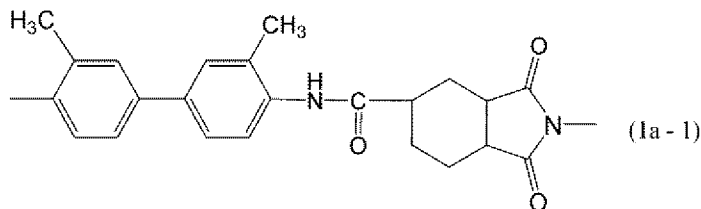


[0025] （式中R₁はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～9の炭化水素基を示す）

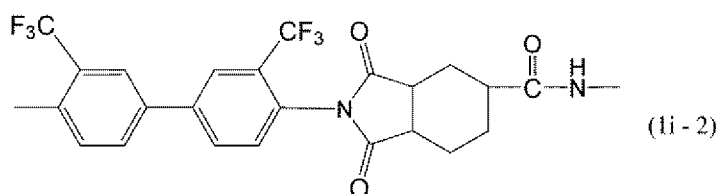
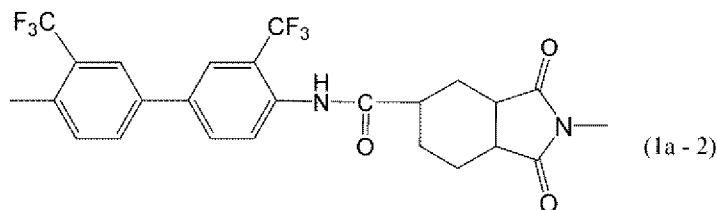
す。)で表される構造を有するものが溶剤溶解性をより向上させることができるため好ましい。溶剤溶解性がさらに向上する結果、ポリイミド樹脂の各種物性、例えば、ポリイミド樹脂の保存安定性や、ビフェニル骨格を導入したことによる硬化物の耐熱性、寸法安定性及び機械物性（強靱性、柔軟性）をより向上させるだけでなく、さらにメラミン樹脂との相溶性も向上させ、銅箔との密着性をより向上させることが可能となる。前記 R_1 は水酸基の一部乃至全部がハロゲン等で置換されていても良い。 R_1 としては炭素原子数1～5の炭化水素基が好ましく、 R_1 としては炭素原子数1～3の炭化水素基が好ましく、炭素原子数が1の炭化水素基（メチル基）が更に好ましい。なお、一般式（1 a）、（1 i）以外の式中の R_1 についても同様である。

[0026] 前記一般式（1 a）及び（1 i）で表される構造としては、例えば、下記構造等が挙げられる。

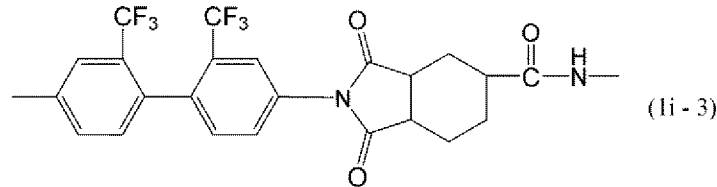
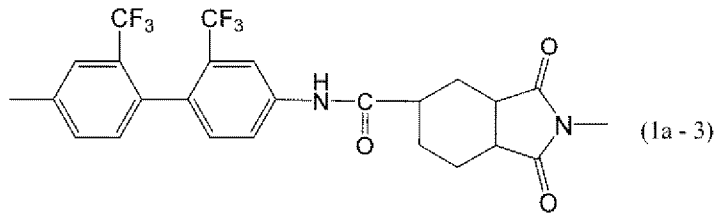
[0027] [化4]



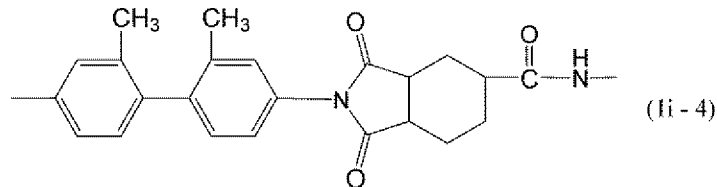
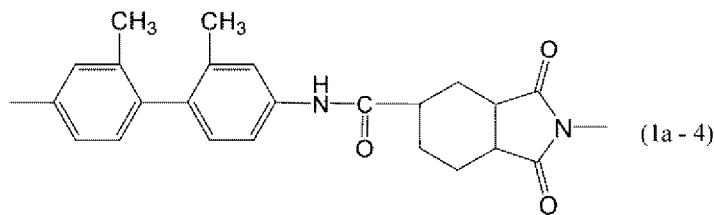
[0028] [化5]



[0029] [化6]



[0030] [化7]



[0031] 本発明のポリイミド樹脂としては、溶剤溶解性に優れ、機械物性、寸法安定性に優れた塗膜が得られる理由から式(1a-1)及び(1i-1)で表される構造を有するポリイミド樹脂が好ましい。

[0032] 本発明のポリイミド樹脂の中でも前記一般式(1a)及び(1i)で表される構造を有するポリイミド樹脂は、例えば、下記一般式(I)の構造を繰り返し単位として有するポリイミド樹脂(以下、ポリイミド樹脂(1)ということがある。)等が挙げられる。

[0033] [化8]



[0034] ただし、一般式(I)において、*はアミド結合またはイミド結合を形成しうる結合点を示し、mは1~1000の範囲であり、A₁は上記一般式(1

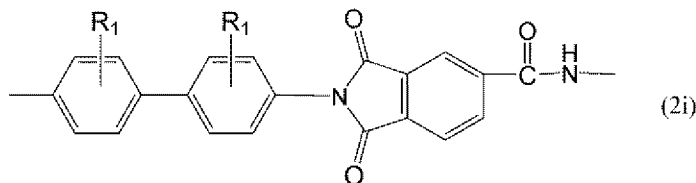
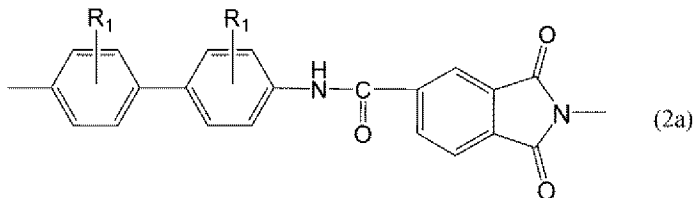
a) および (1 i) で表される構造である。

前記一般式 (1) で表される構造単位は一分子中においてランダム、ブロック、交互等に配置されていて良い。

[0035] 本発明のポリイミド樹脂における一般式 (1) で表される構造単位の含有量は、本発明のポリイミド樹脂の重量を基準として 1~90 重量%が、溶剤溶解性に優れるポリイミド樹脂となり、且つ、耐熱性、機械物性及び寸法安定性に優れる硬化物が得られることから好ましく、2~70 重量%がより好ましく、2~50 重量%が更に好ましい。

[0036] また、本発明のポリイミド樹脂としては、前記一般式 (1 a) および (1 i) に加え、更に下記一般式 (2 a) 及び (2 i) で表される構造を有するポリイミド樹脂が耐熱性に優れる硬化物が得られるポリイミド樹脂となることから好ましい。

[0037] [化9]

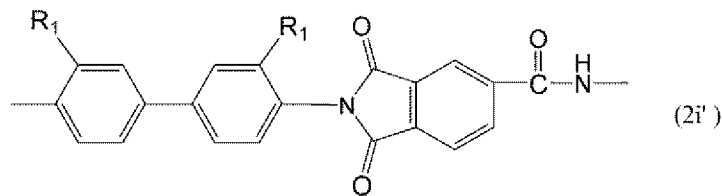
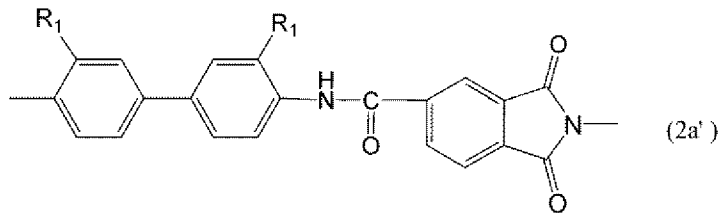


[0038] (式中 R₁ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1~9 の炭化水素基を示す。)

前記一般式 (2) において、一般式 (1 a') および (1 i') と同様の理由から、下記一般式 (2 a') 及び (2 i')

[0039]

[化10]

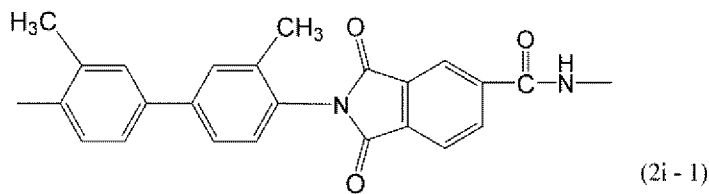
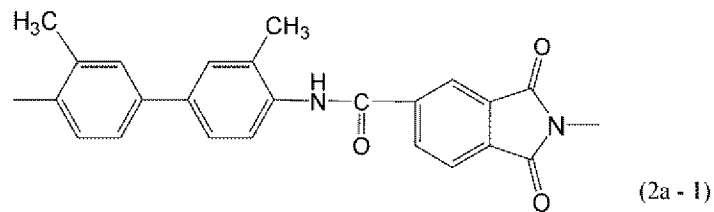


[0040] (式中 R_1 はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1~9の炭化水素基を示す。)で表される構造を有するポリイミド樹脂が好ましい。

前記一般式(2a)および(2i)中の R_1 は水酸基の一部乃至全部がハロゲン等で置換されていても良い。

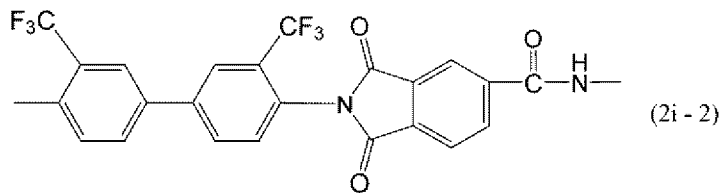
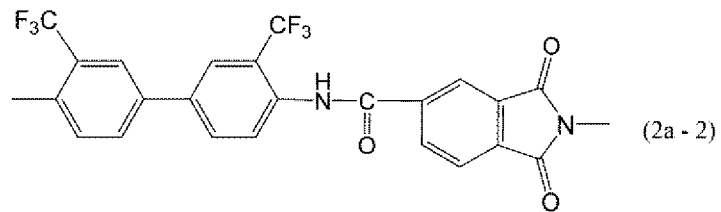
[0041] 前記一般式(2a)及び(2i)で表される構造としては、例えば、下記構造等が挙げられる。

[0042] [化11]

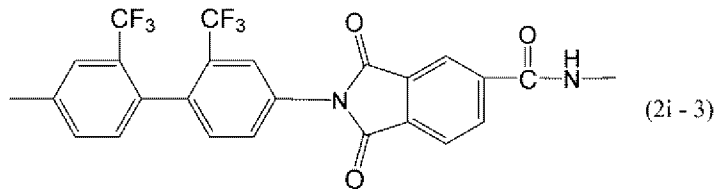
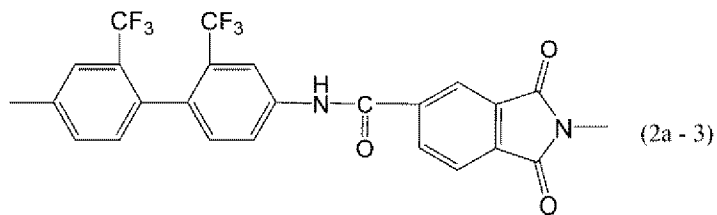


[0043]

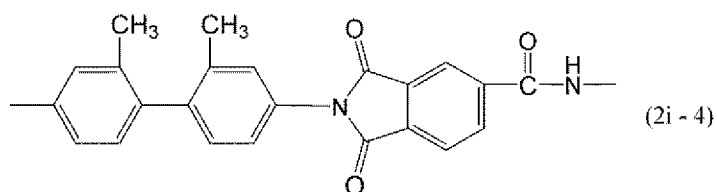
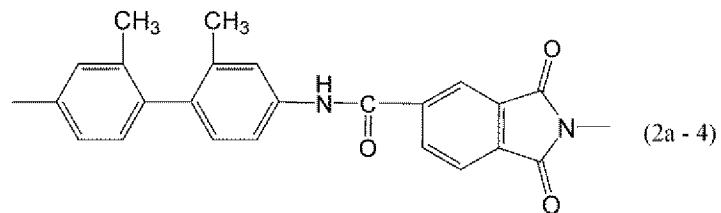
[化12]



[0044] [化13]



[0045] [化14]



[0046] 本発明のポリイミド樹脂が前記一般式(2a)及び(2i)で表される構造を有する場合、一般式(2a)及び(2i)で表される構造が有するR₁は一般式(1a)及び(1i)で表される構造が有するR₁と同一でも良いし異なっても良い。

- [0047] 一般式(2a)及び(2i)で表される構造の中でも溶剤溶解性に優れ、機械物性、寸法安定性に優れた塗膜が得られる理由から一般式(2a-1)及び(2i-1)で表される構造を有するポリイミド樹脂が好ましい。
- [0048] また、本発明のポリイミド樹脂が前記一般式(2a)及び(2i)の構造を有するポリイミド樹脂である場合、該ポリイミド樹脂中の一般式(2a)及び(2i)に示す構造の含有量の合計は、該ポリイミド樹脂の重量を基準として1~70重量%が、溶剤溶解性に優れるポリイミド樹脂となり、且つ、耐熱性、引っ張り強度や伸度等の機械物性及び寸法安定性に優れ、高温での熱分解性に優れる硬化物が得られることから好ましく、2~60重量%がより好ましい。
- [0049] 本発明のポリイミド樹脂の中でも前記一般式(1a)及び(1i)で表される構造と一般式(2a)及び(2i)で表される構造とを有するポリイミド樹脂は、例えば、下記一般式(I)および(II)の構造を繰り返し単位として有するポリイミド樹脂(以下、ポリイミド樹脂(2)ということがある。)等が挙げられる。
- [0050] [化15]
- $$* \left(A_1 \right)_m * \cdots (I)$$
- $$* \left(A_2 \right)_n * \cdots (II)$$
- [0051] ただし、一般式(I)および(II)において、*はアミド結合またはイミド結合を形成しうる結合点を示し、m、nはそれぞれ1~1000の範囲であり、A₁は上記一般式(1a)および(1i)で表される構造であり、A₂は上記一般式(2a)および(2i)で表される構造である。
- [0052] 前記一般式(I)および(II)で表される構造単位はそれぞれ一分子中においてランダム、ブロック、交互等に配置されていてよい。
- [0053] 前記ポリイミド樹脂(2)において、一般式(I)および(II)で表される構造単位の合計の含有量は、溶剤溶解性と寸法安定性に優れる硬化物が

得られることからポリイミド樹脂（２）中の１０～９０重量％存在することが望ましく、２０～８０重量％がより好ましい。また、一般式（Ⅰ）および（ⅠⅠ）で表される各構造単位の重量比としては、溶剤溶解性に優れ、かつ耐熱性、機械物性及び寸法安定性に優れる硬化物が得られることから（Ⅰ）：（ⅠⅠ）＝１：２０～２０：１の範囲が好ましい。

本発明のポリイミド樹脂としては下記一般式（３）で表される構造を有するポリイミド樹脂が、耐熱性を保持しながら柔軟性にも優れる硬化物が得られることから好ましい。

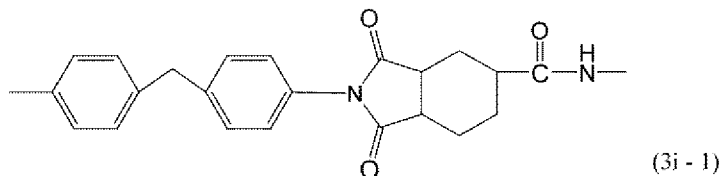
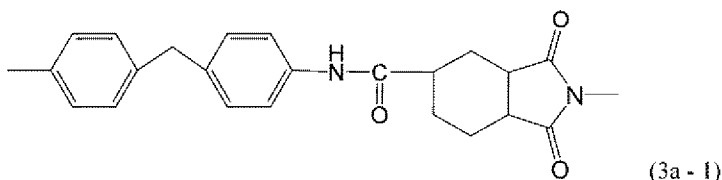
[0054] [化16]



[0055] 本発明のポリイミド樹脂が前記一般式（３）の構造を有するポリイミド樹脂である場合、該ポリイミド樹脂中の一般式（３）の構造の含有量は、５～３０重量％が、溶剤溶解性に優れるポリイミド樹脂となり、且つ、破断強度が大きくなる硬化物が得られることから好ましく５～２０重量％がより好ましい。

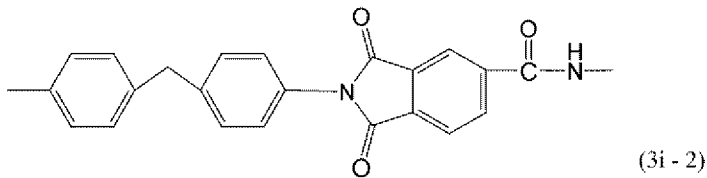
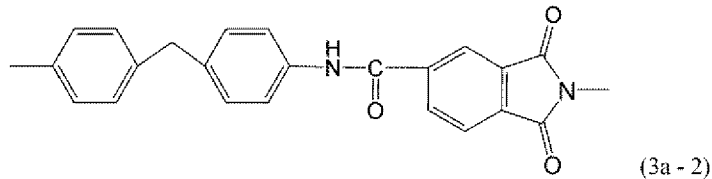
[0056] 前記一般式（３）で表される構造を有するポリイミド樹脂としては、例えば、下記構造を有するポリイミド樹脂等が挙げられる。

[0057] [化17]



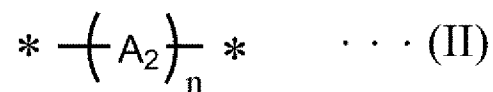
[0058]

[化18]



[0059] 一般式 (3) で表される構造を有するポリイミド樹脂としては、例えば、下記 (I) ~ (IV) の構造を繰り返し単位として有するポリイミド樹脂 (以下、ポリイミド樹脂 (3) ということがある。) 等が挙げられる。

[0060] [化19]



[0061] ただし、一般式 (I) ~ (IV) において、* はアミド結合またはイミド結合を形成しうる結合点を示し、m、n、p、q はそれぞれ 1 ~ 1000 の範囲であり、A₁ は上記一般式 (1 a) および (1 i) で表される構造であり、A₂ は上記一般式 (2 a) および (2 i) で表される構造であり、A₃ は上記一般式 (3 a-1) および (3 i-1) で表される構造であり、A₄ は上記一般式 (3 a-2) および (3 i-2) で表される構造である。前記一般式 (I) ~ (IV) で表される構造単位はそれぞれ一分子中においてランダム、ブロック、交互等に配置されていて良い。

[0062] 各構造単位同士の配列は特定の規則性と定序性を有するものであってもあ

るいはなくても良い。従って、各共重合体のイミド結合を有する構造単位 ($A_1 \sim A_4$) はポリイミド樹脂中に複数回出現していても良い。

[0063] 前記一般式 (I) ~ (IV) で表される構造の分子中の合計量は、溶剤溶解性に優れるポリイミド樹脂となり、且つ、寸法安定性、機械物性に優れる塗膜が得られることから、それぞれ1~1000が好ましく、1~500がより好ましい。

[0064] 前記ポリイミド樹脂 (3) において、一般式 (I) ~ (IV) で表される各構造単位の含有量は、溶剤溶解性に優れ、かつ耐熱性、機械物性及び寸法安定性に優れる硬化物が得られることからポリイミド樹脂の重量に対してそれぞれ1重量%以上が好ましく、それぞれ1~80重量%がより好ましい。

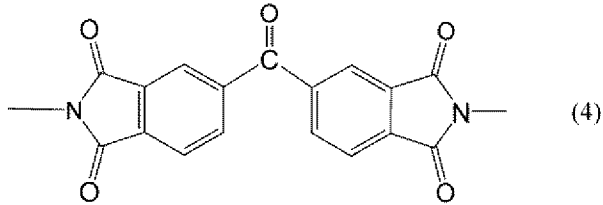
[0065] 前記ポリイミド樹脂 (3) において一般式 (I) ~ (IV) で表される各構造単位同士の比率は、一般式 (I) ~ (IV) の合計量を1として、(I)、(II)、(III)、(IV) の順にそれぞれ0.02~0.9、0.02~0.9、0.02~0.8、0.02~0.8であると、溶剤溶解性、機械物性、耐熱性、寸法安定性に優れるポリイミド樹脂となることから好ましく、さらにそれぞれ0.1~0.8、0.1~0.8、0.05~0.7、0.05~0.7であるポリイミド樹脂がより好ましく、さらにそれぞれ0.1~0.6、0.2~0.7、0.1~0.5、0.1~0.5であるポリイミド樹脂が最も好ましい。

また、一般式 (I) 及び (II) において A_1 が $(1a-1)$ 及び $(1i-1)$ であり、 A_2 が $(2a-1)$ 及び $(2i-1)$ である場合がより好ましい。

[0066] また、本発明のポリイミド樹脂としては、前記一般式 (1a) および (1i) で表される構造に加え、さらに下記一般式 (4) で表される構造を有するポリイミド樹脂が、耐熱性に優れる硬化物が得られることから好ましい。

[0067]

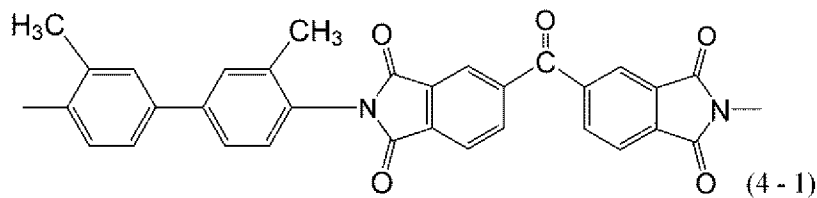
[化20]



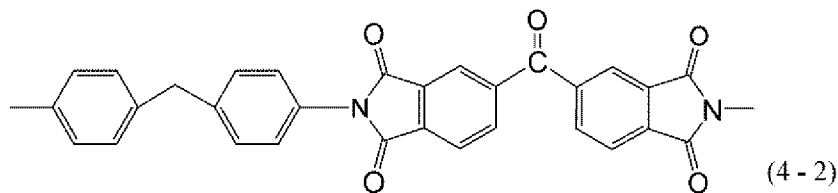
[0068] 本発明のポリイミド樹脂が前記一般式（４）の構造を有するポリイミド樹脂である場合、該ポリイミド樹脂中の一般式（４）の構造の含有量は、１～３０重量％が、良好な保存安定性を維持しつつ、耐熱性に優れる硬化物が得られることからが好ましく、１～２０重量％がより好ましい。

[0069] 前記一般式（４）で表される構造を有するポリイミド樹脂としては、例えば、下記構造を有するポリイミド樹脂等が挙げられる。

[0070] [化21]



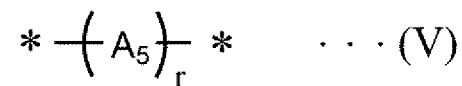
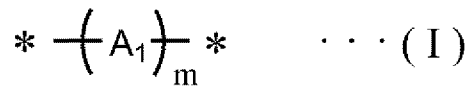
[0071] [化22]



[0072] 前記式（４）で表される構造を有するポリイミド樹脂としては、例えば、下記一般式下記（Ⅰ）～（ⅤⅠ）の構造を繰り返し単位として有するポリイミド樹脂（以下、ポリイミド樹脂（４）ということがある。）等が挙げられる。

[0073]

[化23]



[0074] ただし、一般式 (I) ~ (VI) において、* はアミド結合またはイミド結合を形成する結合点を示し、m、n、p、q、r、s はそれぞれ 1 ~ 1000 の範囲であり、A₁ は上記一般式 (1a) および (1i) で表される構造であり、A₂ は上記一般式 (2a) および (2i) で表される構造であり、A₃ は上記一般式 (3a-1) および (3i-1) で表される構造であり、A₄ は上記一般式 (3a-2) および (3i-2) で表される構造であり、A₅ は上記一般式 (4-1) で表される構造であり、A₆ は上記一般式 (4-2) で表される構造である。

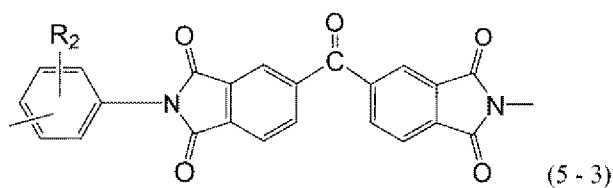
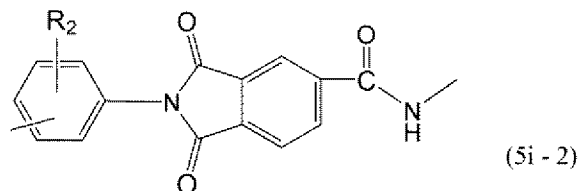
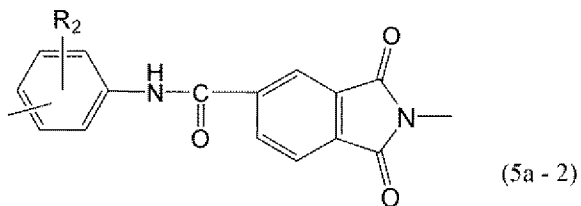
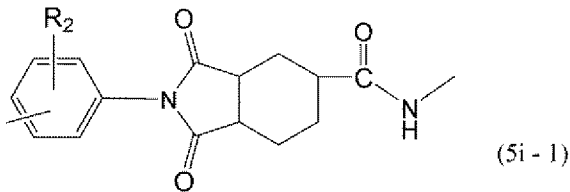
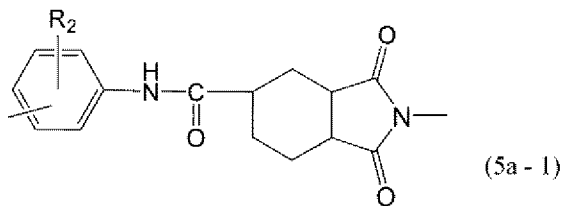
前記一般式 (I) ~ (VI) で表される構造単位はそれぞれ一分子中においてランダム、ブロック、交互等に配置されていて良い。これら構造単位は一分子中複数回存在しても良く、その他の構造単位を含んでも良い。

[0075] 上記ポリイミド樹脂 (4) 中の一般式 (I) ~ (VI) で表される各構造単位の存在割合は、本発明の課題を解決するのに適した割合として、おのおの 1 重量%以上であり、さらに好ましくは 1 ~ 70 重量%である。さらに寸法安定性向上の為には一般式 (I) 及び (II) で表される構造の合計量がポリイミド樹脂に対して 20 ~ 80 重量%が好ましく、溶剤溶解性のために

は一般式 (I) 及び (I I I) で表される構造単位の合計量がポリイミド樹脂に対して 10~80 重量%であることが好ましい。また一般式 (I I I) 及び (I V) で表される構造単位の合計量は、(A₁)、(A₂) の構造の結晶性を崩す為に 10~70 重量%が好ましい。一般式 (V) 及び (V I) で表される構造単位の合計量は、経時溶解安定性の向上と破断強度向上面から 5~30 重量%存在することが好ましい。

[0076] また、前記ポリイミド樹脂 (1) ~ (4) には下記構造を導入し、ポリイミド樹脂の硬化物の難燃性を向上させることもできる。

[0077] [化24]

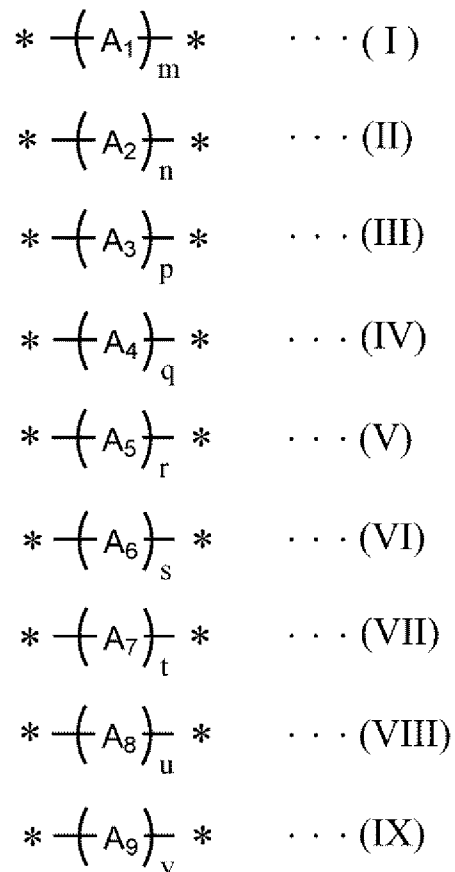


[0078] 式中 R₂ は R₁ と同様で、それぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1~9 の

炭化水素基を示す。

一般式 (5 a - 1) ~ (5 - 3) で表される構造を有するポリイミド樹脂としては、例えば、下記 (I) ~ (IX) の構造を繰り返し単位として有するポリイミド樹脂 (以下、ポリイミド樹脂 (5) ということがある。) 等が挙げられる。

[0079] [化25]



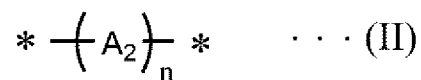
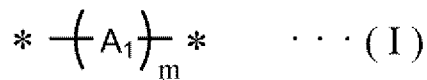
[0080] ただし、一般式 (I) ~ (IX) において、* はアミド結合またはイミド結合を形成しうる結合点を示し、m ~ v はそれぞれ 1 ~ 1000 の範囲であり、A₁ は上記一般式 (1 a) および (1 i) で表される構造であり、A₂ は上記一般式 (2 a) および (2 i) で表される構造であり、A₃ は上記一般式 (3 a - 1) および (3 i - 1) で表される構造であり、A₄ は上記一般式 (3 a - 2) および (3 i - 2) で表される構造であり、A₅ は上記一般式 (4 - 1) で表される構造であり、A₆ は上記一般式 (4 - 2) で表される構造であり、A₇ は上記一般式 (5 a - 1) および (5 i - 1) で表される構造であ

り、 A_8 は上記一般式(5a-2)および(5i-2)で表される構造であり、 A_9 は上記一般式(5-3)で表される構造である。

前記一般式(I)～(IX)で表される構造単位はそれぞれ一分子中においてランダム、ブロック、交互等に配置されていて良い。

[0081] また、一般式(VII)～(IX)で表される構造単位がポリイミド樹脂中に含有される場合は、一般式(III)、(IV)、(VI)で表される構造単位は無くても良い場合もある。たとえば、下記一般式(I)、一般式(II)、一般式(VII)および一般式(VIII)で表される構造を繰り返し単位として有するポリアミド樹脂(6)

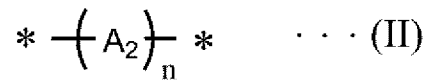
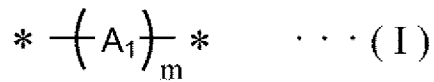
[0082] [化26]



[0083] や下記一般式(I)、一般式(II)、一般式(VII)、一般式(VIII)および一般式(IX)で表される構造を繰り返し単位として有するポリアミド樹脂(6')が特に優れた低線膨張係数を有する硬化物が得られることから好ましい。

[0084]

[化27]



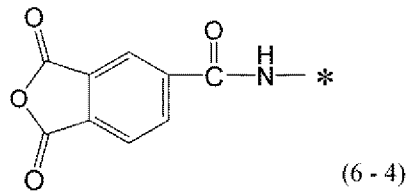
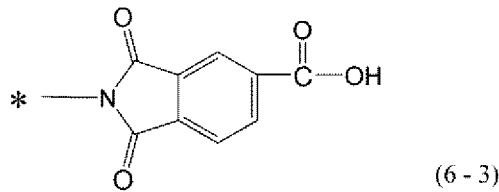
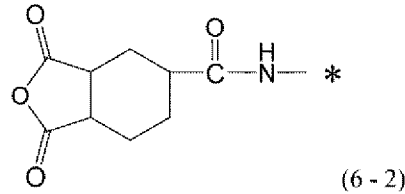
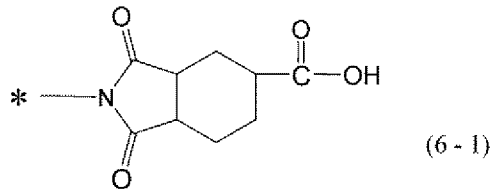
[0085] ただし、一般式 (I)、一般式 (II)、一般式 (VII)、一般式 (VIII) および一般式 (IX) において、* はアミド結合またはイミド結合を形成しうる結合点を示し、m、n、t、u、v はそれぞれ 1~1000 の範囲であり、A₁ は上記一般式 (1a) および (1i) で表される構造であり、A₂ は上記一般式 (2a) および (2i) で表される構造であり、A₇ は上記一般式 (5a-1) および (5i-1) で表される構造であり、A₈ は上記一般式 (5a-2) および (5i-2) で表される構造であり、A₉ は上記一般式 (5-3) で表される構造である。

前記一般式 (I)、一般式 (II)、一般式 (VII)、一般式 (VIII) および一般式 (IX) で表される構造単位はそれぞれ一分子中においてランダム、ブロック、交互等に配置されていて良い。

[0086] 本発明のポリイミド樹脂は、末端構造がカルボン酸またはカルボン酸の無水物である以下の式で表される構造であると溶剤溶解性や経時溶液安定性に優れることと各種その他樹脂成分との相溶性、顔料やフィラー、無機粒子、無機成分等の非溶解成分の分散性、分散安定性に優れ、かつ耐熱性、引張り強度や伸度等の機械物性及び寸法安定性に優れる硬化物が得られることから好ましい。

[0087]

[化28]



[0088] (*はアミド結合またはイミド結合を形成しうる結合点を示す。)

本発明のポリイミド樹脂は保存安定性に優れる樹脂であると共に、有機溶剤に溶解しやすいという特性を有する。本発明のポリイミド樹脂は従来用いられているN-メチルピロリドンやジメチルホルムアミド等の溶解力の大きな極性溶剤有機溶剤にも溶解するが、従来使用できなかったガンマブチロラクトン(γ-ブチロラクトン)等の比較的弱い溶解力の有機溶剤に溶解させることができる。

[0089] 本発明においては、本発明のポリイミド樹脂が有機溶剤に溶解するか否かの判定は、有機溶剤に本発明のポリイミド樹脂濃度を10重量%となるように加え、25℃で7日間時間静置した後、目視にて外観を観察することによりおこなった。本発明のポリイミド樹脂の中でも25℃のガンマブチロラクトンに10重量%の濃度で溶解するポリイミド樹脂が好ましい。

[0090] 本発明のポリイミド樹脂はガンマブチロラクトンに溶解するポリイミド樹脂

脂が保存安定性に優れるポリイミド樹脂となることから好ましく、ガンマブチロラクトンに25℃で10重量%となるように溶解するポリイミド樹脂が好ましい。ガンマブチロラクトンに溶解するポリイミド樹脂を得るには、例えば、後述するポリイミド樹脂の製造方法により得る事ができる。

[0091] 本発明のポリイミド樹脂は線状の構造を有するポリイミド樹脂でも良いし、分岐状の構造を有するポリイミド樹脂でもよい。また、共重成分としてポリエステル変性したポリエステルイミドやウレタン変性したポリウレタンイミドの構造を有していても良い。

[0092] 本発明のポリイミド樹脂の末端の構造としては、例えば、カルボン酸、カルボン酸の無水物、イソシアネート基、アミン基等の構造が挙げられる。末端の構造としては、本発明のポリイミド樹脂自体の安定性や、有機溶剤や他の樹脂との配合後の安定性が良好なことからカルボン酸やその無水物の構造が好ましい。末端構造がカルボン酸やその無水物の構造のときは、酸価は、固形分酸価で5~100KOH-mg/g、好ましくは10~80KOH-mg/gが経時溶液安定性にすぐれ取り扱いやすいポリイミド樹脂となり、さらにエポキシ樹脂等の硬化剤と併用して硬化物として機械強度と寸法安定性に優れるフィルムや成型品が得られることから好ましい。

[0093] 本発明のポリイミド樹脂の重量平均分子量は、溶剤乾燥後あるいは硬化物として強靱で溶液として取り扱いやすいポリイミド樹脂となり、機械強度と寸法安定性に優れるフィルムや成型品が得られることから1,000~600,000が好ましく、2,000~500,000がより好ましく、10,000~300,000がより好ましい。分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）や末端の官能基量の定量分析で測定することが可能である。

[0094] 本発明で重量平均分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用い、下記の条件により求めた。

測定装置 : 東ソー株式会社製 HLC-8320GPC、UV832

カラム : 東ソー株式会社製 Super AWM-H×2本
検出器 : RI (示差屈折計) 及びUV (254nm)
データ処理 : 東ソー株式会社製 EcoSEC-WorkStation
測定条件 : カラム温度 40℃
溶媒 DMF
流速 0.35ml/分
標準 : ポリスチレン標準試料にて検量線作成
試料 : 樹脂固形分換算で0.2重量%のDMF溶液をマイクロフィルターでろ過したもの (注入量 : 10μl)

[0095] 本発明のポリイミド樹脂は、例えば、以下の方法で製造することができる。

製法1 : ビフェニル構造を有するジイソシアネート化合物を含有するポリイソシアネート化合物とシクロヘキサントリカルボン酸無水物を含有する酸無水物化合物とを用いて直接イミド化する方法 (イソシアネート法)。

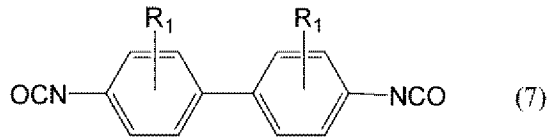
製法2 : シクロヘキサントリカルボン酸無水物とビフェニル構造を有するジアミン化合物を含有するジアミン化合物とを反応させ、アミック酸を合成した後に、このアミック酸の脱水反応を行いイミド閉環させる方法。

[0096] 本発明のポリイミド樹脂を製造するには、残存する水分量を減少させ物性を良好に保てる事、反応の制御がしやすい事、各種変性を施したポリイミド樹脂を作成しやすい等の理由から、上記イソシアネート法 (ビフェニル構造を有するジイソシアネート化合物とシクロヘキサントリカルボン酸無水物を含有すると酸無水物化合物とを反応させるポリイミド樹脂の製造方法。) が好ましい。以下、製法1を詳細に説明する。製法1としては、例えば、ビフェニル構造を有するジイソシアネート化合物とシクロヘキサントリカルボン酸無水物とを用いて直接イミド化する方法等が挙げられる。

[0097] 前記ビフェニル構造を有するジイソシアネートとしては、例えば、以下の一般式 (7) で示されるジイソシアネート等を使用することができる。

[0098]

[化29]

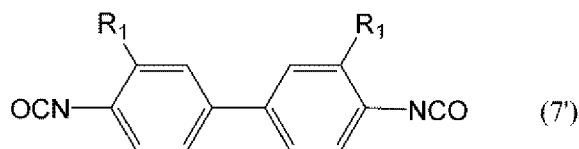


[0099] (式中R₁は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～9のフッ素変性されてもよい炭化水素を示す。)

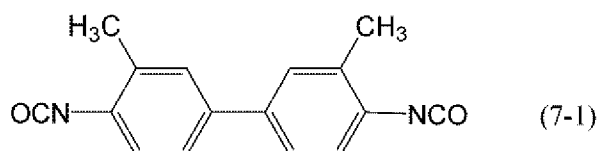
[0100] こうしたビフェニル構造を有するジイソシアネート化合物としては、例えば、4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル、4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジエチル-1, 1'-ビフェニル、4, 4'-ジイソシアネート-2, 2'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル、4, 4'-ジイソシアネート-2, 2'-ジエチル-1, 1'-ビフェニル、4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジトリフロロメチル-1, 1'-ビフェニル、4, 4'-ジイソシアネート-2, 2'-ジトリフロロメチル-1, 1'-ビフェニルなど例示される。

[0101] 前記式(7)で表されるジイソシアネートの中でも下記式で示される4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジアルキル-1, 1'-ビフェニルであるジイソシアネート、さらに4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジメチル-1, 1'-ビフェニルであるジイソシアネートが溶剤溶解性に優れ、かつ耐熱性、機械物性及び寸法安定性に優れる硬化物が得られることから好ましい。

[0102] [化30]



[0103] [化31]



[0104] 前記一般式(7)で示されるジイソシアネート化合物等は、全イソシアネ

ート化合物の10重量%以上使用することで本発明の効果を有するポリイミド樹脂として特に低い線膨張率（寸法安定性）が得られることから好ましく、経時溶液安定性の面から全イソシアネート化合物の10～80重量%使用することが好ましい。

- [0105] また、前記一般式（7）で表されるジイソシアネート以外のイソシアネート化合物も本発明の効果を損ねない範囲で併用する事ができる。このようなイソシアネート化合物としては、例えば、式（7）で示されるジイソシアネート化合物以外の芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート等が挙げられる。
- [0106] 前記芳香族ポリイソシアネート化合物としては、例えば、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジエチルジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、1,3-ビス（ α , α -ジメチルイソシアネートメチル）ベンゼン、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネートおよびナフタレンジイソシアネート等が挙げられる。
- [0107] 前記脂肪族ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水素添加キシレンジイソシアネートおよびノルボヌレンジイソシアネート等が挙げられる。
- [0108] ポリイソシアネート化合物としては、前記ポリイソシアネート化合物と各種ポリオール成分とをイソシアネート基過剰で予め反応させたイソシアネートプレポリマーを使用することも可能である。
- [0109] 本発明のポリイミド樹脂は、溶剤溶解性や他の樹脂との相溶性を向上させ

るため分岐構造をとっても良い。かかる分岐の手法としては、例えば、前記式(7)で表されるジイソシアネート化合物等や上記その他ジイソシアネート化合物のイソシアヌレート体であるイソシアヌレート環を有する3官能以上のポリイソシアネート化合物や前記ジイソシアネートのビュレット体、アダクト体、アロハネート体等を使用すればよい。

[0110] 前記併用するポリイソシアネート化合物としては、溶剤溶解性や経時溶液安定性の面と得られる硬化物の機械強度や破断伸度等の機械物性と耐熱性が向上することから芳香族系ジイソシアネートを用いることが好ましく、さらに芳香族系ジイソシアネートの中でも4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび/またはトルエンジイソシアネートがより好ましい。

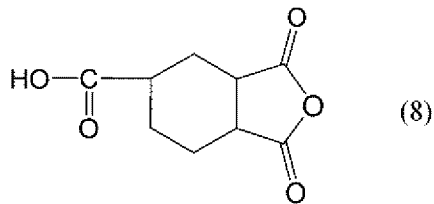
[0111] 併用するポリイソシアネート化合物は単独で使用しても良いし2種以上を併用しても良い。2種以上併用する事で、溶解性や各種樹脂との相溶性を向上させたポリイミド樹脂を容易に得ることが期待できる。併用する際も、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび/またはトルエンジイソシアネートをポリイソシアネート化合物の重量を基準として10重量%以上使用すると、機械強度や破断伸度等の機械物性、耐熱性に優れる硬化物が得られることから好ましい。またトルエンジイソシアネートを使用することで難燃性向上する為好ましい。

[0112] これら4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび/またはトルエンジイソシアネートをポリイソシアネート化合物の使用量としては、ポリイミド樹脂を構成する全てのジイソシアネート原料のモル量を基準として10~70モル%が好ましく、10~60モル%がより好ましく、20~60モル%が更に好ましい。

[0113] 前記シクロヘキサントリカルボン酸無水物としては、例えば、シクロヘキサン-1, 3, 4-トリカルボン酸無水物-3, 4-無水物、シクロヘキサン-1, 3, 5-トリカルボン酸無水物-3, 5-無水物、シクロヘキサン-1, 2, 3-トリカルボン酸無水物-2, 3-無水物等が挙げられる。中でも、溶剤溶解性に優れ、機械強度や破断伸度等の機械物性と耐熱性に優れ

る硬化物が得られることから式(8)で表されるシクロヘキサン-1, 3, 4-トリカルボン酸無水物-3, 4-無水物が好ましい。

[0114] [化32]



[0115] 尚、本発明で用いるシクロヘキサントリカルボン酸無水物は、製造原料として用いるシクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸等の不純物が本発明の硬化を損なわない範囲、例えば、10重量%以下、このましくは5重量%以下であれば混入しても良いものである。

[0116] 上記本発明で用いるシクロヘキサントリカルボン酸無水物は、イソシアネート化合物と反応する際、酸無水物基とイソシアネート基が脱炭酸反応してイミド結合を形成し、イソシアネート基とカルボン酸が脱炭酸してアミド結合を形成する。このように分子は線状につながって分子を形成する。

[0117] 前記製造方法では、前記シクロヘキサントリカルボン酸無水物以外のポリカルボン酸無水物を本発明の効果を損なわない範囲で併用できる。その他のポリカルボン酸無水物としては、例えば、1個の酸無水物基を有するポリカルボン酸無水物や2個の酸無水物基を有するポリカルボン酸無水物等が挙げられる。前記1個の酸無水物基を有するポリカルボン酸無水物としては、例えば、無水トリメリット酸、ナフタレン-1, 2, 4-トリカルボン酸無水物等の芳香族トリカルボン酸無水物等が挙げられる。こうした無水トリメリット酸、ナフタレン-1, 2, 4-トリカルボン酸無水物等の芳香族トリカルボン酸無水物等も上記のシクロヘキサントリカルボン酸無水物の様にイソシアネート化合物と反応する際、酸無水物基とイソシアネート基が脱炭酸反応してイミド結合を形成し、イソシアネート基とカルボン酸が脱炭酸してアミド結合を形成する。このように分子は線状につながって分子を形成する。

[0118] 前記2個の酸無水物基を有するポリカルボン酸無水物としては、例えば、

ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、ビフェニル-2, 2', 3, 3'-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、フェナントレン-1, 3, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ベリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、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, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、

[0119] エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、プロピレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、ブタンジオールビスアンヒドロトリメリテート、ヘキサメチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、ポリエチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、ポリプロピレンレングリコールビスアンヒドロトリメリテートやその他アルキレングリコールビスアンヒドロキシトリメリテート等が挙げられる。

- [0120] 前記ポリカルボン酸無水物のなかでも、無水トリメリット酸、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、ビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、ビフェニル-2, 2', 3, 3'-テトラカルボン酸二無水物、およびエチレングリコールビスアンヒドロトリメリテートが好ましく、無水トリメリット酸がより好ましい。
- [0121] また、溶剤溶解性と機械物性、耐熱物性のバランスの面で上述のシクロヘキサントリカルボン酸無水物と無水トリメリット酸との併用、シクロヘキサントリカルボン酸無水物とベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物との併用、シクロヘキサントリカルボン酸無水物とピロメリット酸二無水物との併用等がより好ましく、さらにシクロヘキサントリカルボン酸無水物と、無水トリメリット酸、ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物からなる群から選ばれる2種以上の併用がより好ましく、さらにシクロヘキサントリカルボン酸無水物、無水トリメリット酸、ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物の3種類の併用がより好ましい。
- [0122] また、本発明の効果を損ねない範囲において芳香族、脂肪族、脂環族のジカルボン酸化合物、ポリカルボン酸化合物、モノアルコール化合物、ジオール化合物、3官能以上のポリオール化合物を併用することも可能である。かかる芳香族、脂肪族、脂環族のジカルボン酸化合物、ポリカルボン酸化合物としては、フタル酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、マレイン酸、シクロヘキサジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸など例示され、モノアルコール化合物、ジオール化合物、3官能以上のポリオール化合物としては、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、3メチル1, 5ペンタンジオール、ヘキサジオール、ノナンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ポリエーテルポリ

オール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリジメチルシロキサンポリオールなど例示される。

[0123] 前記シクロヘキサントリカルボン酸無水物の使用量は、ポリイミド樹脂を構成する全酸無水物化合物中の5～100モル%が溶剤溶解性に優れたポリイミド樹脂となり、かつ、機械物性、耐熱性に優れる硬化物が得られることから好ましく、10～80モル%がより好ましい。また、前記シクロヘキサントリカルボン酸無水物の使用量は、ポリイミド樹脂を構成する全ての原料のモル量を基準として2～60モル%が好ましく、2～50モル%がより好ましい。

[0124] シクロヘキサントリカルボン酸無水物と共に酸無水物として無水トリメリット酸を併用する場合の使用量は、同様に全酸無水物化合物のモル量を基準としてシクロヘキサントリカルボン酸無水物5～90モル%、無水トリメリット酸10～95モル%が好ましく、シクロヘキサントリカルボン酸無水物5～60モル%、無水トリメリット酸40～95モル%がより好ましい。また、前記シクロヘキサントリカルボン酸無水物と無水トリメリット酸の使用量は、ポリイミド樹脂を構成する全ての原料のモル量を基準としてそれぞれ2～60モル%、2～60モル%が好ましい。

[0125] シクロヘキサントリカルボン酸無水物と共に酸無水物として無水トリメリット酸とベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物を併用する場合は、イミド樹脂を構成する全酸無水物のモル量を基準としてシクロヘキサントリカルボン酸無水物5～95モル%、無水トリメリット酸2～92モル%、ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物3～50モル%が好ましく、シクロヘキサントリカルボン酸無水物5～80モル%、無水トリメリット酸10～90モル%、ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物5～30モル%がより好ましい。また、前記シクロヘキサントリカルボン酸無水物と無水トリメリット酸とベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物の使用量は、ポリイミド樹脂を構成する全ての原料のモル量を基準としてそれぞれ

れ2～60モル%、2～60モル%及び2～60モル%が好ましい。

[0126] 上記ポリイミド樹脂の製造方法では、ポリイソシアネート化合物とシクロヘキサントリカルボン酸無水物を含むポリカルボン酸無水物とが反応する。ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基のモル数 (m_a) とポリカルボン酸無水物中の無水酸基とカルボキシル基との合計のモル数 (m_b) の割合 (m_a) / (m_b) は、分子量の大きいポリイミド樹脂が得やすく、機械物性に優れる硬化物が得られるポリイミド樹脂となることから0.7～1.2の割合が好ましく、さらに0.8～1.2の割合がより好ましい。また、保存安定性に優れるポリイミド樹脂が得やすいことから前記 (m_a) / (m_b) は0.9～1.1の範囲がより好ましい。尚、シクロヘキサントリカルボン酸無水物と併用して他のカルボン酸無水物を併用する場合は、前記 (m_b) は全てのカルボン酸無水物の中の無水酸基とカルボキシル基との合計のモル数である。

[0127] 前記製法1において1段反応で製造を行う場合は、例えば、反応容器にポリイソシアネート化合物とシクロヘキサントリカルボン酸無水物とを仕込み、攪拌を行いながら昇温することで脱炭酸させながら反応を進行させる。

[0128] 反応温度としては、50℃から250℃の範囲で行うことが可能であり、反応速度と副反応防止の面から70℃から180℃の温度で行うことが好ましい。

[0129] 反応は、イソシアネート基がほぼ全て反応するまで行った方が得られるポリイミド樹脂の安定性が良好となることから好ましい。また、若干残存するイソシアネート基に対して、アルコールやフェノール化合物を添加し反応させても良い。

[0130] 本発明のポリイミド樹脂の製造方法において、有機溶剤を使用すると均一な反応を進行できるため好ましい。ここで有機溶剤は、系中にあらかじめ存在させてから反応を行っても、途中で導入してもよい。また、適切な反応速度を維持するためには、系中の有機溶剤の割合は、反応系の98重量%以下であるが好ましく、10～90重量%であることがより好ましい。かかる有

機溶剤としては、原料成分としてイソシアネート基を含有する化合物を使用するため、水酸基やアミノ基等の活性プロトンをも有しない非プロトン性極性有機溶剤が好ましい。

[0131] 前記非プロトン性極性有機溶剤としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルフォキシド、スルホラン、および γ -ブチロラクトンなどの極性有機溶媒を使用することができる。また、上記溶媒以外に、溶解可能であれば、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、および石油系溶剤等を使用しても良い。また、各種溶剤を混合して使用しても良い。

[0132] 本発明のポリイミド樹脂の製造に用いる有機溶剤としては、特に溶剤の臭気や毒性の面と塗膜乾燥及び塗膜硬化時の残存溶剤量の低減、塗膜の溶剤の吸湿量低減等の理由から γ -ブチロラクトンの使用が好ましい。また得られるポリイミド樹脂においても γ -ブチロラクトンに溶解する構造が好ましい。かかる γ -ブチロラクトンに溶解し、各種物性（耐熱特性、低線膨張率、機械物性）において良好な性能を有するポリイミド樹脂としては、例えば、4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジメチル-1, 1'-ビフェニルであるジイソシアネートと4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを含むジイソシアネート化合物を使用し、シクロヘキサン-1, 3, 4-トリカルボン酸-3, 4-無水物と、無水トリメリット酸とを反応させる事により得られる。またこのとき、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの一部または全量をトルエンジイソシアネートで置き換えても良い。

[0133] このときの4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジメチル-1, 1'-ビフェニルと4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと、シクロヘキサン-1, 3, 4-トリカルボン酸-3, 4-無水物と、無水トリメリット酸の使用割合としては、ポリイミド樹脂を構成する全ての原料のモル量を基準として、それぞれ2~60モル%が好ましい。

[0134] 更に、かかる γ -ブチロラクトンに溶解し、各種物性（耐熱特性、低線膨張率、機械物性）において良好な性能を有するポリイミド樹脂は、4, 4'

ージイソシアネートー3, 3'ージメチルー1, 1'ービフェニルと、4, 4ージフェニルメタンジイソシアネートと、シクロヘキサンー1, 3, 5ートリカルボン酸ー3, 4ー無水物と、無水トリメリット酸と、ベンゾフェノンー3, 3', 4, 4'ーテトラカルボン酸二無水物とを反応させることにより好ましく得る事ができる。このときの4, 4ージフェニルメタンジイソシアネートと、シクロヘキサンー1, 3, 5ートリカルボン酸ー3, 4ー無水物と、無水トリメリット酸と、ベンゾフェノンー3, 3', 4, 4'ーテトラカルボン酸二無水物の使用割合としては、ポリイミド樹脂を構成する全ての原料のモル量を基準として、それぞれ2~60モル%が好ましい。またこのとき、4, 4'ージフェニルメタンジイソシアネートの一部または全量をトルエンジイソシアネートで置き換えても良い。

[0135] 本発明のポリイミド樹脂の製造方法で用いる事ができるエーテル系溶剤としては、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等のエチレングリコールジアルキルエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル等のポリエチレングリコールジアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のポリエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

[0136] プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエ

ーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジブチルエーテル等のポリプロピレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；低分子のエチレン-プロピレン共重合体等の共重合ポリエーテルグリコールのジアルキルエーテル類；共重合ポリエーテルグリコールのモノアセテートモノアルキルエーテル類；共重合ポリエーテルグリコールのアルキルエステル類；および共重合ポリエーテルグリコールのモノアルキルエステルモノアルキルエーテル類等が挙げられる。

[0137] エステル系溶剤としては、例えば、酢酸エチルおよび酢酸ブチル等が挙げられる。ケトン系溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、およびシクロヘキサノン等が挙げられる。また、石油系溶剤としては、トルエン、キシレンやその他高沸点の芳香族溶剤等や、ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族および脂環族溶剤を使用することも可能である。

[0138] 本発明のポリイミド樹脂を製造する際に有機溶剤を用いる場合の系中の有機溶剤の割合は、反応系の98重量%以下であるが好ましく、40~90重量%であることがより好ましい。

[0139] 本発明のポリイミド樹脂には、さらに、その他の硬化性樹脂成分を添加し

、硬化性樹脂組成物とすることができる。具体的には、例えば、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、イソシアネート化合物、シリケートおよびアルコキシシラン化合物などが挙げられるが、耐熱性、寸法安定性及び機械物性（強靱性、柔軟性）に優れる硬化塗膜等の硬化物が得られる点でエポキシ樹脂が、また、耐熱性、寸法安定性、難燃性、耐摩耗性、絶縁性、付着性及び機械物性（強靱性、柔軟性）に優れる塗膜等の硬化物が得られる点でメラミン樹脂が好ましい。

[0140] 本発明に記載される上記及び後述の硬化物や硬化物性の意味は、本ポリイミド樹脂とこれと反応する成分との硬化物以外に本ポリイミド樹脂単独あるいは本ポリイミド樹脂と反応しないその他樹脂、添加剤、無機材料成分などを含み単純に溶剤乾燥した塗膜や成型体を含めた意味である。またさらに本ポリイミド樹脂と加熱や光により反応する硬化剤と混合して及び／または本樹脂と反応しないが添加成分それ自体、熱や光などで硬化せしめた硬化物およびその硬化物性としたものの中に含有される。

[0141] 前記エポキシ樹脂は分子内に2個以上のエポキシ基を有していることが好ましい。こうしたエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型ノボラック等のノボラック型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエンと各種フェノール類と反応させて得られる各種ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂のエポキシ化物；2, 2', 6, 6'-テトラメチルビフェノールのエポキシ化物等のビフェニル型エポキシ樹脂；ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂；フルオレン骨格を有するエポキシ樹脂等の芳香族系エポキシ樹脂やこれら芳香族系エポキシ樹脂の水素添加物；ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ樹脂；3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペ

ート等の脂環式エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアヌレート等のごときヘテロ環含有エポキシ樹脂等が挙げられる。中でも、芳香族系エポキシ樹脂が、硬化塗膜の機会物性に優れる熱硬化性ポリイミド樹脂組成物が得られることから好ましく、中でもノボラック型エポキシ樹脂がより好ましい。

[0142] 前記本発明のポリイミド樹脂とエポキシ樹脂との配合量は、樹脂分の重量比として（ポリイミド樹脂）／（エポキシ樹脂）が1／100から50／1の割合で使用することができ、さらに好ましくは、1／10から20／1である。

[0143] 前記メラミン樹脂としては、具体的には、例えば、アルコキシ化メラミン樹脂が挙げられる。アルコキシ化メラミン樹脂は、メラミンやベンゾグアニミン等のトリアジン環含有のアミノ化合物とホルムアルデヒドとの反応により得られるメチロール化物の一部乃至全部をアルコール化合物との反応により得られるアルコキシ化メラミン樹脂を使用することができる。

[0144] ここで用いるアルコール化合物としては、炭素原子数が1～4程度の低級アルコールが使用することができ、具体的には、メトキシメチロール化メラミン樹脂、ブチル化メチロール化メラミン樹脂等使用することができる。分子構造としては、完全にアルコキシ化されても良く、メチロール基が残存していても良く、さらにはイミノ基が残存していても良い。

[0145] 本発明で用いるアルコキシ化メラミン樹脂の樹脂構造としては、メトキシメチロール化メラミン樹脂がポリイミド樹脂との相溶性と硬化時の硬化性が良好となることから好ましく、さらに好ましくは、メトキシ化率80%以上のメトキシメチロール化メラミン樹脂がより好ましい。

[0146] また、メラミン樹脂の樹脂構造としては、自己縮合して多核体であっても良い。この時の重合度は相溶性や安定性の面で1～5程度が好ましく、さらに1.2～3程度がより好ましい。

[0147] 本発明で用いるアルコキシ化メラミン樹脂の数平均分子量としては、1000～10000のものが使用できる。好ましくは、300～2000がポリイミド樹脂との相溶性と硬化時の硬化性の面で好ましく、さらに400～1

000がより好ましい。

[0148] 本発明で用いるアルコキシ化メラミン樹脂としては、メラミンやベンゾグアナミン、ホルマリン及びアルコールを同時に仕込んで反応させても、メラミンやベンゾグアナミンとホルマリンを予め反応させてメチロール化メラミン化合物を得てからアルコール化合物とのアルコキシ化を行っても良い。

[0149] 本発明で用いるアルコキシ化メラミン樹脂の市販品としては、例えば、メトキシメチロール化メラミン樹脂としては、具体的には、例えば、日本サイテックインダストリーズ製の商品サイメル300、301、303、305等が挙げられる。また、メチロール基含有のメトキシメチロール化メラミン樹脂としては、例えば、日本サイテックインダストリーズ製の商品サイメル370、771等が挙げられる。イミノ基含有メトキシ化メラミン樹脂としては、例えば、三井サイテック（株）製の商品サイメル325、327、701、703、712等が挙げられる。メトキシ化ブトキシ化メラミン樹脂としては、例えば、日本サイテックインダストリーズ製の商品サイメル232、235、236、238、266、267、285等が挙げられる。ブトキシ化メラミン樹脂としては、例えば、日本サイテックインダストリーズ製の商品ユーバン20SE60等が挙げられる。

[0150] 本発明で用いるメラミン樹脂の使用量は、ポリイミド樹脂の物性とメラミン樹脂の硬化による相乗効果が得られ、特段優れた機械物性と高TGを両立することができることからポリイミド樹脂の樹脂固形分換算で100重量部に対し、1～30重量部配合するのが好ましく、1～20重量部がより好ましく、1～10重量部が更に好ましく、2～7重量部が特に好ましい。

[0151] 前記イソシアネート化合物としては、例えば、芳香族系のイソシアネート化合物、脂肪族系のイソシアネート化合物および脂環族系のイソシアネート化合物等が使用できる。好ましくは、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物が好ましい。また、ブロックイソシアネート化合物も使用可能である。

[0152] 上述のアルキルアルコキシシランとしては、例えば、アルキルトリアルコ

キシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン等が挙げられる。

[0153] 前記アルキルトリアルコキシシランとしては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリブトキシシラン等が挙げられる。

[0154] 前記ジアルキルジアルコキシシランとしては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジプロポキシシラン、ジフェニルジブトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルエチルジプロポキシシラン、メチルエチルジブトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジプロポキシシラン、メチルフェニルジブトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン等が挙げられる。

[0155] また、アルキルアルコキシシランの縮合物も使用かのもであり例えば、前記したアルキルトリアルコキシシランの縮合物や、ジアルキルジアルコキシシランの縮合物等が挙げられる。

[0156] さらに本発明の硬化性ポリイミド樹脂組成物にはポリエステル、フェノキシ樹脂、PPS樹脂、PPE樹脂、ポリアリレーン樹脂等のバインダー樹脂、フェノール樹脂、多塩基酸無水物、シアネート化合物等の硬化剤あるいは反応性化合物やメラミン、ジシアンジアミド、グアナミンやその誘導体、イミダゾール類、アミン類、水酸基を1個有するフェノール類、有機フォスフィン類、ホスホニウム塩類、4級アンモニウム塩類、光カチオン触媒等

の硬化触媒や硬化促進剤、さらにフィラー、その他の添加剤として消泡材、レベリング剤、スリップ剤、ぬれ改良剤、沈降防止剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等添加し、ポリイミド樹脂組成物することも可能である。

[0157] また、本発明の硬化性ポリイミド樹脂組成物には、更に必要に応じて、種々の充填材、有機顔料、無機顔料、体質顔料、防錆剤等を添加し、樹脂組成物とすることができる。これらは単独でも2種以上を併用してもよい。

[0158] 前記充填材としては、例えば、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化けい素酸粉、微粒状酸化けい素、シリカ、タルク、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、雲母、アルミナ等が挙げられる。

[0159] 充填材としては、各種粒子径のものが使用可能であり、本樹脂やその組成物の物性を阻害しない程度に添加することが可能である。かかる適正な量としては、固形分重量で5～80%重量程度の範囲であり、好ましくは均一に分散してから使用することが好ましい。分散方法としては、公知のロールによる分散やビーズミル、高速分散等により行うことが可能であり、粒子表面を予め分散処理剤で表面改質しても良い。

[0160] 前記有機顔料としては、アゾ顔料；フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーンの如き銅フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料等が挙げられる。

[0161] 前記無機顔料としては、例えば、黄鉛、ジंकクロメート、モリブデート・オレンジの如きクロム酸塩；紺青の如きフェロシアン化物、酸化チタン、亜鉛華、ベンガラ、酸化鉄；炭化クロムグリーンの如き金属酸化物、カドミウムイエロー、カドミウムレッド；硫化水銀の如き金属硫化物、セレン化物；硫酸鉛の如き硫酸塩；群青の如き珪酸塩；炭酸塩、コバルト・バイオレット；マンガン紫の如き燐酸塩；アルミニウム粉、亜鉛末、真鍮粉、マグネシウム粉、鉄粉、銅粉、ニッケル粉の如き金属粉；カーボンブラック等が挙げられる。

[0162] また、その他の着色、防錆、体質顔料のいずれも使用することができる。

これらは単独でも2種以上を併用してもよい。

- [0163] 本発明の硬化性ポリイミド樹脂組成物は、硬化性ポリイミド樹脂組成物を調製した後、塗工や成形物とした後、100～300℃で加熱することで乾燥あるいは硬化させることができる。
- [0164] 前記塗膜の形成方法で用いる基材は特に制限無く用いることができる。基材としては、例えば、プラスチック、金属、木材、ガラス、無機材、およびこれら複合材料等が挙げられる。
- [0165] また、本発明の硬化性ポリイミド樹脂組成物は、フレキシブル回路基板の製造用として好適な形態である、樹脂組成物層（A層）及び支持体フィルム（B層）からなるフィルム（接着フィルム）の形態にも使用することができる。
- [0166] 接着フィルムは、種々の方法に従って、例えば、本発明の硬化性ポリイミド樹脂組成物を有機溶剤に溶解した樹脂ワニス調製し、支持体フィルムにこの樹脂ワニスを塗布し、加熱又は熱風吹きつけ等により有機溶剤を乾燥させて樹脂層あるいは樹脂組成物層を形成させることにより製造することができる。
- [0167] 支持体フィルム（B層）は、接着フィルムを製造する際の支持体となるものであり、フレキシブル回路基板の製造において、最終的には剥離または除去されるものである。支持体フィルムとしては、例えば、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート（以下、「PET」と略称することがある。）、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、更には離型紙や銅箔等の金属箔などを挙げることができる。なお、銅箔を支持体フィルムとして使用する場合は、塩化第二鉄、塩化第二銅等のエッチング液でエッチングすることにより除去することができる。支持フィルムはマット（mat）処理、コロナ処理の他、離型処理を施してあってもよいが、剥離性を考慮すると離型処理が施されている方がより好ましい。支持フィルムの厚さは特に限定されないが、通常10～150μmであり、好ましくは25～50μmの範囲で用いられる。

- [0168] ワニスを調製するための有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート等の酢酸エステル類、セロソルブ、ブチルカルビトール等のカルビトール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ガンマブチロラクトン等を挙げることができる。有機溶剤は2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0169] 乾燥条件は特に限定されないが、樹脂組成物中への有機溶剤の含有割合が通常5質量%以下、好ましくは3質量%以下となるように乾燥させる。具体的な乾燥条件は、樹脂組成物の硬化性やワニス中の有機溶媒量によっても異なるが、例えば30～60質量%の有機溶剤を含むワニスにおいては、通常80～120℃で3～13分程度乾燥させることができる。当業者は、簡単な実験により適宜、好適な乾燥条件を設定することができる。
- [0170] 樹脂組成物層（A層）の厚さは通常5～500 μm の範囲とすることができる。A層の厚さの好ましい範囲は接着フィルムの用途により異なり、ビルドアップ工法により多層フレキシブル回路基板の製造に用いる場合は、回路を形成する導体層の厚みが通常5～70 μm であるので、層間絶縁層に相当するA層の厚さは10～100 μm の範囲であるのが好ましい。
- [0171] A層は保護フィルムで保護されていてもよい。保護フィルムで保護することにより、樹脂組成物層表面へのゴミ等の付着やキズを防止することができる。保護フィルムはラミネートの際に剥離される。保護フィルムとしては支持フィルムと同様の材料を用いることができる。保護フィルムの厚さは特に限定されないが、好ましくは1～40 μm の範囲である。
- [0172] 本発明の硬化性ポリイミド樹脂組成物を用いて得られた接着フィルムは特に多層フレキシブル回路基板の製造に好適に使用することができる。以下に、多層フレキシブル回路基板を製造する方法について説明する。接着フィルムは真空ラミネーターにより好適にフレキシブル回路基板にラミネートする

ことができる。ここで使用するフレキシブル回路基板は、主として、ポリエステル基板、ポリイミド基板、ポリアミドイミド基板、液晶ポリマー基板等の基板の片面又は両面にパターン加工された導体層（回路）はもちろん、回路と絶縁層が交互に層形成され、片面又は両面が回路形成されている多層フレキシブル回路基板を更に多層化するために使用することもできる。なお回路表面は過酸化水素／硫酸、メックエッチボンド（メック（株）社製）等の表面処理剤により予め粗化処理が施されていた方が絶縁層の回路基板への密着性の観点から好ましい。

[0173] 市販されている真空ラミネーターとしては、例えば、ニチゴー・モートン（株）製 バキュームアップリケーター、（株）名機製作所製 真空加圧式ラミネーター、日立テクノエンジニアリング（株）製 ロール式ドライコータ、日立エーアイシー（株）製真空ラミネーター等を挙げることができる。

[0174] ラミネートにおいて、接着フィルムが保護フィルムを有している場合には該保護フィルムを除去した後、接着フィルムを加圧及び加熱しながら回路基板に圧着する。ラミネートの条件は、接着フィルム及び回路基板を必要によりプレヒートし、圧着温度を好ましくは $70\sim 140^{\circ}\text{C}$ 、圧着圧力を好ましくは $1\sim 11\text{ kg f/cm}^2$ とし、空気圧 20 mmHg 以下の減圧下でラミネートするのが好ましい。また、ラミネートの方法はバッチ式であってもロールでの連続式であってもよい。

[0175] 接着フィルムを回路基板にラミネートした後、室温付近に冷却し支持体フィルムを剥離する。次いで、回路基板にラミネートされたポリイミド樹脂や組成物を加熱し、該組成物が硬化性樹脂組成物である場合は加熱し、硬化させる。加熱（硬化）の条件は通常 $150^{\circ}\text{C}\sim 220^{\circ}\text{C}$ で $20\text{分}\sim 180\text{分}$ の範囲で選択され、より好ましくは $160^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ で $30\sim 120\text{分}$ の範囲で選択される。なお支持体フィルムが離型処理やシリコン等の剥離層を有する場合は、硬化性ポリイミド樹脂組成物の加熱硬化後あるいは加熱（硬化）及び穴開け後に支持体フィルムを剥離することもできる。

- [0176] 本発明の硬化性ポリイミド樹脂組成物の硬化物である絶縁層が形成された後、必要に応じて回路基板にドリル、レーザー、プラズマ、又はこれらの組み合わせ等の方法により穴開けを行いビアホールやスルーホールを形成してもよい。特に炭酸ガスレーザーやYAGレーザー等のレーザーによる穴開けが一般的に用いられる。
- [0177] 次いで絶縁層（硬化性ポリイミド樹脂組成物の硬化物）の表面処理を行う。表面処理はデスマイアプロセスで用いられる方法を採用することができ、デスマイアプロセスを兼ねた形で行うことができる。デスマイアプロセスに用いられる薬品としては酸化剤が一般的である。酸化剤としては、例えば、過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウム等）、重クロム酸塩、オゾン、過酸化水素／硫酸、硝酸等が挙げられる。好ましくはビルドアップ工法による多層プリント配線板の製造における絶縁層の粗化に汎用されている酸化剤である、アルカリ性過マンガン酸溶液（例えば過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウムの水酸化ナトリウム水溶液）を用いて処理を行うのが好ましい。酸化剤で処理する前に、膨潤剤による処理を行うこともできる。また酸化剤による処理の後には、通常、還元剤による中和処理が行われる。
- [0178] 表面処理を行った後、絶縁層表面にメッキにより導体層を形成する。導体層形成は無電解メッキと電解メッキを組み合わせた方法で実施することができる。また導体層とは逆パターンのメッキレジストを形成し、無電解メッキのみで導体層を形成することもできる。導体層形成後、150～200℃で20～90分アニール（anneal）処理することにより、導体層のピール強度をさらに向上、安定化させることができる。
- [0179] 導体層をパターン加工し回路形成する方法としては、例えば当業者に公知のサブトラクティブ法、セミアディティブ法などを用いることができる。サブトラクティブ法の場合、無電解銅メッキ層の厚みは0.1乃至3 μ m、好ましくは0.3乃至2 μ mである。その上に電気メッキ層（パネルメッキ層）を3乃至35 μ m、好ましくは5乃至20 μ mの厚みで形成した後、エツ

チングレジストを形成し、塩化第二鉄、塩化第二銅等のエッチング液でエッチングすることにより導体パターンを形成した後、エッチングレジストを剥離することにより、回路基板を得ることが出来る。また、セミアディティブ法の場合には、無電解銅メッキ層の厚みを0.1乃至3 μm 、好ましくは0.3乃至2 μm で無電解銅メッキ層を形成後、パターンレジストを形成し、次いで電気銅メッキ後に剥離することにより、回路基板を得ることができる。

[0180] 支持体フィルムを耐熱樹脂層（耐熱樹脂フィルム）で置き換えた形態のフィルム、すなわち、硬化性ポリイミド樹脂組成物層（A層）及び耐熱樹脂層（C層）からなるフィルムは、フレキシブル回路基板用のベースフィルムとして使用できる。また樹脂およびその組成物層（A層）、耐熱樹脂層（C層）及び銅箔（D層）からなるフィルムも同様にフレキシブル回路基板のベースフィルムとして使用できる。この場合ベースフィルムはA層、C層、D層の順の層構成を有する。以上のようなベースフィルムでは、耐熱樹脂層は剥離されずに、フレキシブル回路基板の一部を構成することとなる。

[0181] 本発明のポリイミド樹脂または樹脂組成物の硬化物からなる絶縁層（A'層）が耐熱樹脂層（C層）上に形成されたフィルムは片面フレキシブル回路基板用のベースフィルムとして使用できる。また、A'層、C層及びA'層の順の層構成を有するフィルム、及びA'層、C層及び銅箔（D層）からなり、A'層、C層及びD層の順の層構成を有するフィルムも同様に両面フレキシブル回路基板用のベースフィルムとして使用できる。

[0182] 耐熱樹脂層に用いられる耐熱樹脂は、ポリイミド樹脂、アラミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、液晶ポリマーなどを挙げることができる。特に、ポリイミド樹脂及びポリアミドイミド樹脂が好ましい。またフレキシブル回路基板に用いる特性上、破断強度が100MPa以上、破断伸度が5%以上、20~150°C間の熱膨張係数が40ppm以下、およびガラス転移温度が200°C以上又は分解温度が300°C以上である耐熱樹脂を用いるのが好ましい。

[0183] このような特性を満たす耐熱樹脂としては、フィルム状で市販されている耐熱樹脂を好適に用いることができ、例えば、宇部興産（株）製ポリイミドフィルム「ユーピ レックス-S」、東レ・デュポン（株）製ポリイミドフィルム「カプトン」、鐘淵化学工業（株）製ポリイミドフィルム「アピカル」、帝人アドバンスフィルム（株）製「アラミカ」、（株）クラレ製液晶ポリマーフィルム「ベクスター」、住友ベークライト（株）製ポリエーテルエーテルケトンフィルム「スミライトFS-1100C」等が知られている。

[0184] 耐熱樹脂層の厚さは、通常2～150 μm であり、好ましくは10～50 μm の範囲とするのがよい。耐熱樹脂層（C層）は表面処理を施したものを用品いてもよい。表面処理としては、マツ（mat）処理、コロナ放電処理、プラズマ処理等の乾式処理、溶剤処理、酸処理、アルカリ処理等の化学処理、サンドブラスト処理、機械研磨処理などが挙げられる。特にA層との密着性の観点から、プラズマ処理が施されているのが好ましい。

[0185] 絶縁層（A'）と耐熱樹脂層（C）からなる片面フレキシブル回路基板用のベースフィルムは以下のようにして製造することができる。まず、前述した接着フィルムと同様に、本発明の樹脂組成物を有機溶剤に溶解した樹脂ワニス調製し、耐熱樹脂フィルム上にこの樹脂ワニスを塗布し、加熱又は熱風吹きつけ等により有機溶剤を乾燥させて硬化性ポリイミド樹脂組成物層を形成させる。有機溶剤、乾燥条件等の条件は前記接着フィルムの場合と同様である。ポリイミド樹脂層や樹脂組成物層の厚さは5～15 μm の範囲とするのが好ましい。

[0186] 次に硬化性ポリイミド樹脂組成物層を加熱乾燥させ、硬化性ポリイミド樹脂組成物の絶縁層を形成させる。加熱硬化の条件は通常150 $^{\circ}\text{C}$ ～220 $^{\circ}\text{C}$ で20分～180分の範囲で選択され、より好ましくは160 $^{\circ}\text{C}$ ～200 $^{\circ}\text{C}$ で30～120分の範囲で選択される。

[0187] 絶縁層（A'層）、耐熱樹脂層（C）層及び銅箔（D層）の3層からなる両面フレキシブル回路基板用フィルムのベースフィルムの製造は、耐熱樹脂

層（C層）と銅箔（D層）よりなる銅張積層フィルム上に樹脂組成物を層形成し、上記と同様にして製造すればよい。銅張積層フィルムとしては、キャスト法2層CCL（Copper-clad laminate）、スパッタ法2層CCL、ラミネート法2層CCL、3層CCLなどが挙げられる。銅箔の厚さは12 μ m、18 μ mのものが好適に使用される。

[0188] 市販されている2層CCLとしては、エスパネックスSC（新日鐵化学社製）、ネオフレックスI<CM>、ネオフレックスI<LM>（三井化学社製）、S'PERFLEX（住友金属鉱山社製）等が挙げられ、また市販されている3層CCLとしては、ニカフレックスF-50VC1（ニッカン工業社製）等が挙げられる。

[0189] 絶縁層（A'層）、耐熱樹脂層（C層）及び絶縁層（A'層）の3層からなる両面フレキシブル回路基板用フィルムのベースフィルムの製造は以下のようにして行うことができる。まず前述した接着フィルムと同様に、本発明の硬化性ポリイミド樹脂組成物を有機溶剤に溶解した樹脂ワニス調製し、支持体フィルム上にこの樹脂ワニスを塗布し、加熱又は熱風吹きつけ等により有機溶剤を乾燥させてポリイミド樹脂組成物層を形成させる。有機溶剤、乾燥条件等の条件は前記接着フィルムの場合と同様である。硬化性ポリイミド樹脂組成物層の厚さは5～15 μ mの範囲とするのが好ましい。

[0190] 次に、この接着フィルムを耐熱樹脂フィルムの両面にラミネートする。ラミネートの条件は前記と同様である。また耐熱フィルムの片面に予め樹脂組成物層が設けられていれば、ラミネートは片面のみでよい。次に樹脂組成物層を加熱硬化させ、硬化性ポリイミド樹脂組成物の層である絶縁層を形成させる。加熱硬化の条件は通常150℃～220℃で20分～180分の範囲で選択され、より好ましくは160℃～200℃で30～120分の範囲で選択される。

[0191] フレキシブル回路基板用のベースフィルムからフレキシブル回路基板を製造する方法について説明する。A'層、C層及びA'層からなるベースフィルムの場合、まず加熱硬化後、回路基板にドリル、レーザー、プラズマ等

の方法により穴開けし、両面の導通のためのスルーホールを形成する。A'層、C層及びD層からなるベースフィルムの場合、同様の方法により穴開けし、ビアホールを形成する。特に炭酸ガスレーザーやYAGレーザー等のレーザーによる穴開けが一般的に用いられる。

[0192] 次いで絶縁層（ポリイミド樹脂組成物の層）の表面処理を行う。表面処理については、前述した接着フィルムの場合と同様である。表面処理を行った後、絶縁層表面にメッキにより導体層を形成する。メッキによる導体層形成については、前述した接着フィルムの場合と同様である。導体層形成後、150～200℃で20～90分アニール処理することにより、導体層のピール強度をさらに向上、安定化させることができる。

[0193] 次に、導体層をパターン加工し回路形成しフレキシブル回路基板とする。A層、C層及びD層からなるベースフィルムを使用した場合は、D層である銅箔にも回路形成を行う。回路形成の方法としては、例えば当業者に公知のサブトラクティブ法、セミアディティブ法などを用いることができる。詳細は前述の接着フィルムの場合と同様である。

[0194] このようにして得られた片面又は両面フレキシブル回路基板は、例えば、前述したように、本発明の接着フィルムを用いて多層化することで、多層フレキシブル回路基板を製造することができる。

[0195] また、本発明の硬化性ポリイミド樹脂組成物は半導体とサブストレート基板間の応力緩和層を形成するための材料としても有用である。例えば、前記と同様にして、本発明の硬化性ポリイミド樹脂組成物を用いて得られた接着フィルムによりサブストレート基板の最も上部の絶縁層の全部または一部を形成し、半導体を接続することにより、該ポリイミド樹脂組成物の硬化物を介して半導体とサブストレート基板が接着された半導体装置を製造することができる。この場合、接着フィルムのポリイミド樹脂組成物層の厚みは10～1000 μm の範囲で適宜選択される。本発明の硬化性ポリイミド樹脂組成物はメッキにより導体層の形成が可能であり、サブストレート基板上に設けた応力緩和用の絶縁層上にも簡便にメッキにより導体層を形成し回路パタ

ーンを作製することも可能である。

本発明は、長期間の保存後にも溶剤への溶解性が良好等保存安定性に優れるポリイミド樹脂と、硬化性樹脂成分とを含む、耐熱性、寸法安定性、難燃性、耐摩耗性、絶縁性、付着性及び機械物性（強靱性、柔軟性）に優れる塗膜等の硬化物として用いることができる。具体的には、耐熱性が要求されるコーティング用途、例えば、エンジン周辺部、摺動部、HDD摺動部、ボイスコイル、電磁コイル等各種コイル、加熱調理具等の耐熱性、或いは摺動性が要求されるコーティング剤、各種フィルムへの絶縁、難燃、耐熱コート、電線の絶縁被覆剤などに好適に用いることができる。また、各種電子材料用途、例えば、プリント配線基板、半導体の絶縁材料、カバーレイ、ソルダーレジスト等の表面保護層、ビルドアップ材料、プレプリグ用樹脂、レーザープリンタ、コピー機の転写ベルト、定着ベルト等のエンドレスベルトまたはそのコーティング剤、フレキシブルディスプレイの絶縁材料、有機TFT絶縁層、カーボンファイバープリプレグ、バッファーコート、Low-k等の半導体コート、導電膜、放熱膜のバインダー、カラーフィルターの配向膜、オーバーコート膜、太陽電池、リチウム電池、コンデンサ、電気二重層キャパシタ等の絶縁層、電極バインダー、セパレーター、ポリマー導波路、半導体封止剤、アンダーフィル等接着剤などに好適に用いることができる。

実施例

[0196] 次に、本発明を実施例および比較例によりさらに具体的に説明する。以下において、部および「%」は特に断りのない限り、すべて「重量%」である。

[0197] ◆本発明のポリイミド樹脂

実施例 1

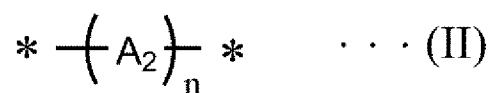
攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、GBL（ガンマブチロラクトン）84.8 gとMDI（ジフェニルメタンジイソシアネート）57.5 g（0.23モル）、DMBPD I（4,4'-ジイソシアネート-3,3'-ジメチル-1,1'-ビフェニル）59.4 g（0.2

25モル)とTMA(無水トリメリット酸)67.2g(0.35モル)とTMA-H(シクロヘキサン-1,3,4-トリカルボン酸-3,4-無水物)29.7g(0.15モル)とを仕込み、攪拌を行いながら発熱に注意して80°Cに昇温し、この温度で1時間かけて溶解、反応させ、更に2時間かけて160°Cまで昇温した後、この温度で5時間反応させた。反応は炭酸ガスの発泡とともに進行し、系内は茶色の透明液体となった。25°Cでの粘度が7Pa・sの樹脂固形分17%で溶液酸価が5.3(KOHmg/g)のポリイミド樹脂(X1)の溶液(ポリイミド樹脂がγ-ブチロラクトンに溶解した樹脂組成物)を得た。尚、樹脂の固形分酸価は31.2(KOHmg/g)であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の測定の結果、重量平均分子量34000であった。

[0198] 得られたポリイミド樹脂(X1)の溶液をKBr板に塗装し、溶剤を揮発させた試料の赤外線吸収スペクトル(図1)を測定した結果、イソシアネート基の特性吸収である 2270 cm^{-1} が完全に消滅し、 725 cm^{-1} と 1780 cm^{-1} と 1720 cm^{-1} とにイミド環の特性吸収が確認された。また炭酸ガスの発生量は、フラスコ内容重量の変化で追跡し、40g(0.91モル)であった。これよりイソシアネート基の全量である0.91モルの全量がイミド結合およびアミド結合に変換していると結論される。さらに ^{13}C -NMR(図2)による分析を行った結果原料であるMDI:DMBPD I:TMA:TMA-Hの組成比が46:45:70:30モル比である下記一般式で表されるポリイミド樹脂であることが確認された。

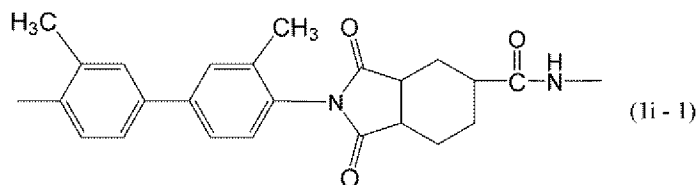
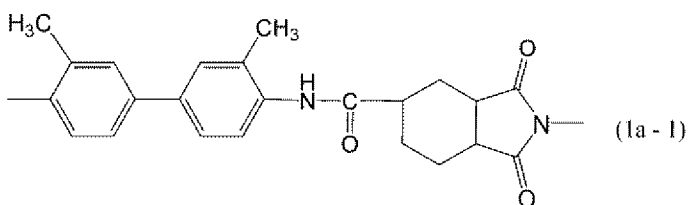
[0199]

[化33]



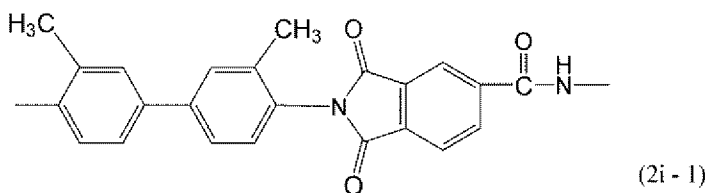
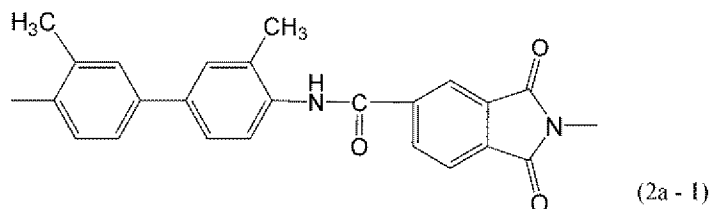
[0200] 但し、上記ポリイミド樹脂中の構造単位である A₁ は以下の構造

[0201] [化34]



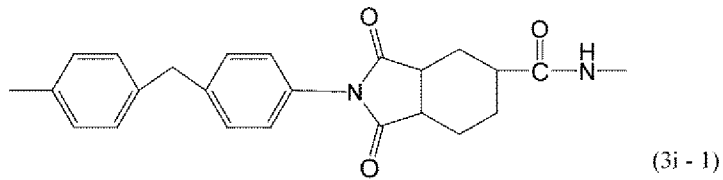
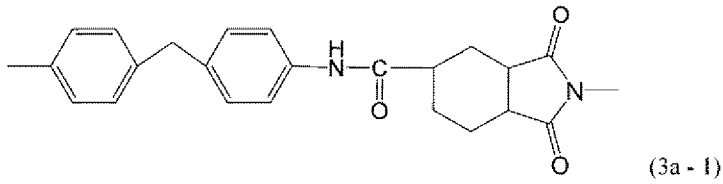
[0202] を有し、A₂ は以下の構造

[0203] [化35]

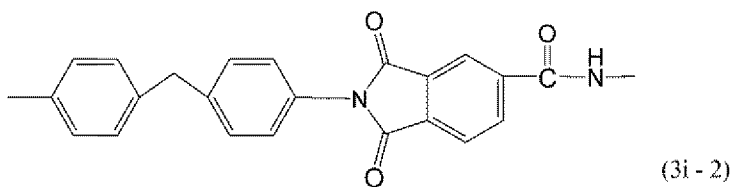
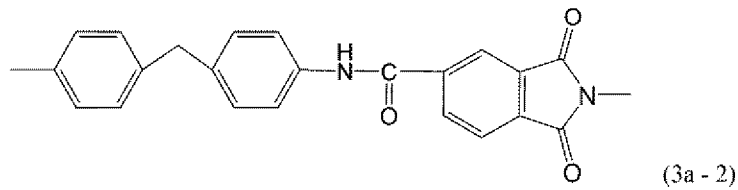


[0204] を有し、A₃ は以下の構造

[0205] [化36]

[0206] を有し、 A_4 は以下の構造

[0207] [化37]

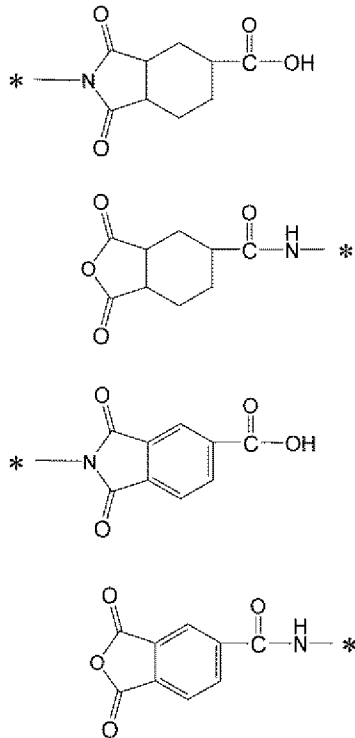


[0208] を有し、 $A_1 : A_2 : A_3 : A_4 = 13.5 : 31.5 : 13.8 : 2.2$ (モル比)であった。

[0209] ポリイミド樹脂 (X1) の末端の構造は分析結果および仕込み比率より以下の構造の少なくとも一つを有すると結論された。

[0210]

[化38]



[0211] 但し*は、分子主鎖への結合点を示す。

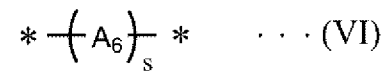
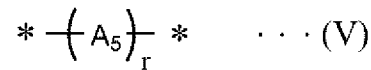
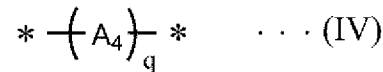
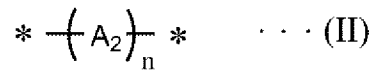
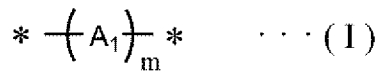
[0212] 実施例 2

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、GBL 95.6.3gとMDI 28.75g(0.115モル)とDMBPDI 89.75g(0.34モル)とTMA 48.00g(0.25モル)とBTDA(ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物) 16.10g(0.05モル)及びTMA-H 39.60g(0.2モル)とを仕込み、攪拌を行いながら発熱に注意して2時間かけて170℃まで昇温した後、この温度で5時間反応させた。反応は炭酸ガスの発泡とともに進行し、系内は茶色の透明液体となった。25℃での粘度が8Pa・sの樹脂固形分16%で溶液酸価が5.3(KOHmg/g)のポリイミド樹脂(X2)の溶液(ポリイミド樹脂がγ-ブチロラクトンに溶解した樹脂組成物)を得た。尚、樹脂の固形分酸価は33.1(KOHmg/g)であった。また、GPC測定により重量平均分子量は44000であった。

[0213] 得られたポリイミド樹脂(X2)の溶液をKBr板に塗装し、溶剤を揮発

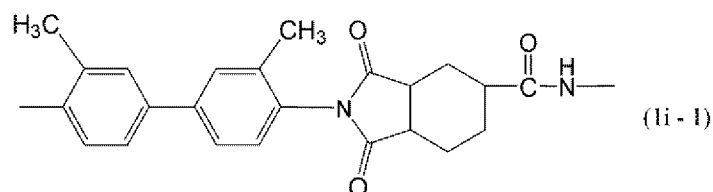
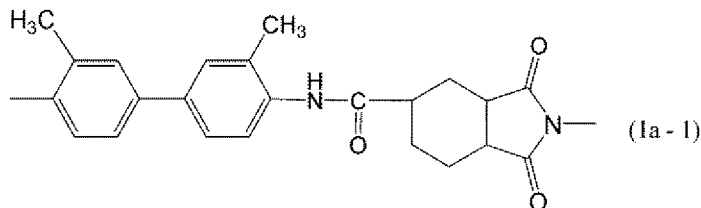
させた試料の赤外線吸収スペクトル（図3）を測定した結果、イソシアネート基の特性吸収である 2270 cm^{-1} が完全に消滅し、 725 cm^{-1} と 1780 cm^{-1} と 1720 cm^{-1} とにイミド環の特性吸収が確認された。また炭酸ガスの発生量は、フラスコ仕込み重量の変化で追跡し、 40.04 g （ 0.91 モル）であった。これよりイソシアネート基の全量がイミド結合およびアミド結合に変換していると結論される。さらに $C13-NMR$ （図4）による分析を行った結果原料であるMDI：DMBPDI：TMA：BTDA：TMA-Hの組成比が $23：68：50：10：40$ モル比である下記構造に代表されるポリイミド樹脂であることが確認された。

[0214] [化39]



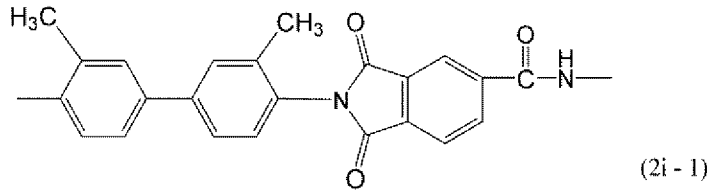
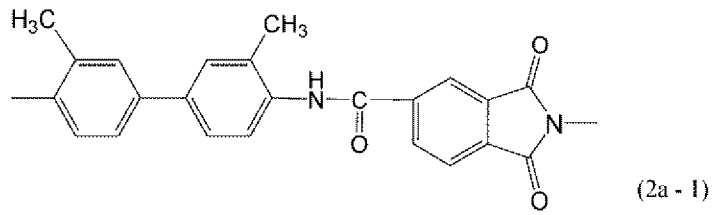
[0215] 但し、*はアミド結合またはイミド結合を形成している結合手であり、上記ポリイミド樹脂中の構造単位である A_1 は以下の構造

[0216] [化40]



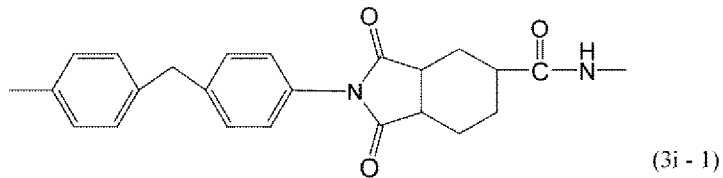
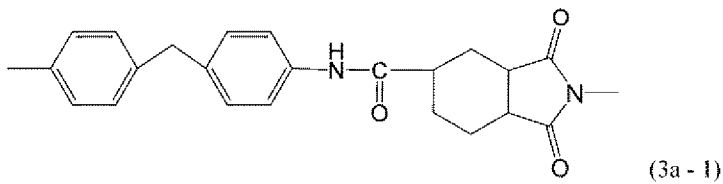
[0217] を有し、 A_2 は以下の構造

[0218] [化41]



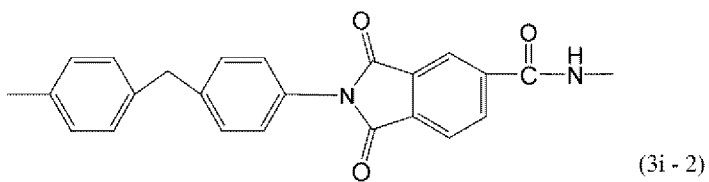
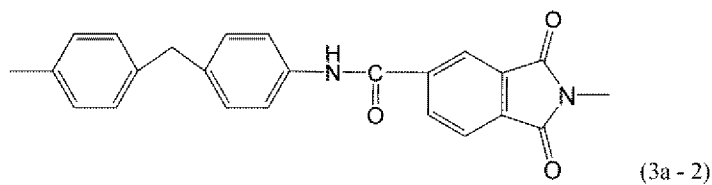
[0219] を有し、 A_3 は以下の構造

[0220] [化42]



[0221] を有し、 A_4 は以下の構造

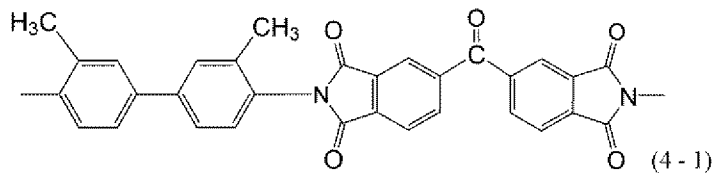
[0222] [化43]



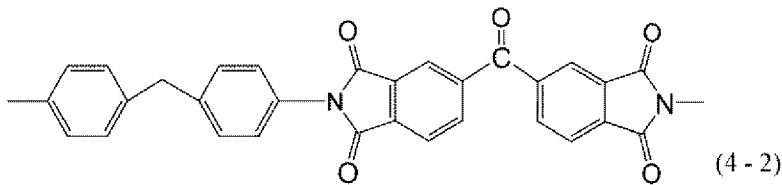
[0223] を有し、 A_5 は以下の構造

[0224]

[化44]

[0225] を有し、 A_6 は以下の構造

[0226] [化45]

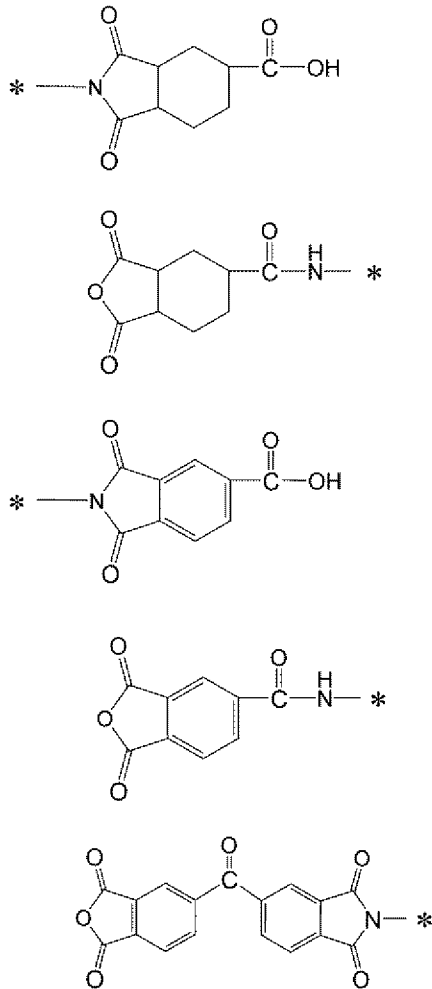


[0227] を有し、 $A_1 : A_2 : A_3 : A_4 : A_5 : A_6 = 29.9 : 10.1 : 37.4 : 12.6 : 7.5 : 2.5$ (モル比)であった。また、上記 A_1 から A_6 は、おのおのの構造単位が繰り返しており、かつランダムに結合していた。

また、ポリイミド樹脂(X2)の末端の構造は分析結果および仕込み比率より以下の構造の少なくとも一つを有すると結論された。

[0228]

[化46]



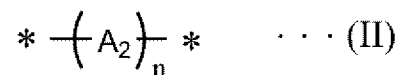
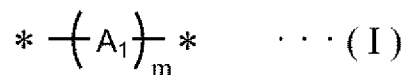
[0229] 実施例 3

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、GBL 90.17 g と TDI (2, 4-トルエンジイソシアネート) 20.88 g (0.12 モル) と DMBPDI 96.36 g (0.365 モル) と TMA 67.20 g (0.35 モル) 及び TMA-H 29.7 g (0.15 モル) とを仕込み、攪拌を行いながら発熱に注意して2時間かけて150℃まで昇温した後、この温度で6時間反応させた。反応は炭酸ガスの発泡とともに進行し、系内は茶色の透明液体となった。25℃での粘度が48 Pa・s の樹脂固形分16%で溶液酸価が4.8 (KOHmg/g) のポリイミド樹脂(X3)の溶液(ポリイミド樹脂がγ-ブチロラクトンに溶解した樹脂組成物)を得た。尚、樹脂の固形分酸価は30.0 (KOHmg/g) であつ

た。また、GPC測定により重量平均分子量は64000であった。

[0230] 得られたポリイミド樹脂(X3)の溶液をKBr板に塗装し、溶剤を揮発させた試料の赤外線吸収スペクトルを測定した結果、イソシアネート基の特性吸収である 2270 cm^{-1} が完全に消滅し、 725 cm^{-1} と 1780 cm^{-1} と 1720 cm^{-1} とにイミド環の特性吸収が確認された。また炭酸ガスの発生量は、フラスコ仕込み重量の変化で追跡し、 42.68 g (0.97 モル)であった。これよりイソシアネート基の全量がイミド結合およびアミド結合に変換していると結論される。さらに $\text{C}13\text{-NMR}$ による分析を行った結果原料であるTDI : DMBPDI : TMA : TMA-Hの組成比が $24 : 73 : 70 : 30$ モル比である下記構造に代表されるポリイミド樹脂であることが確認された。

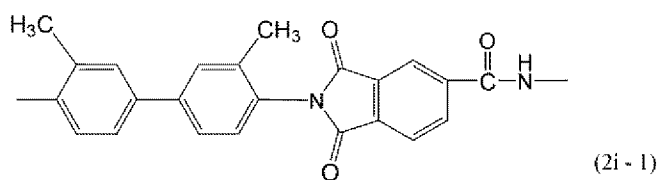
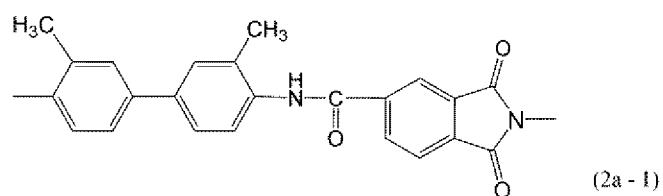
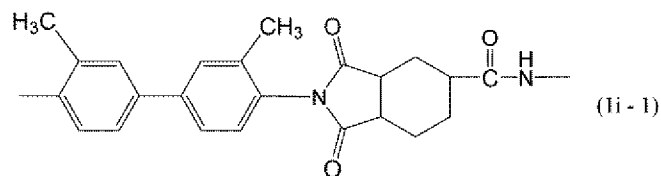
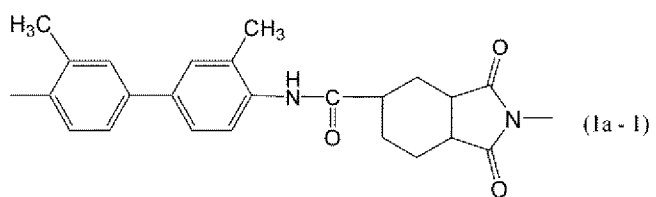
[0231] [化47]



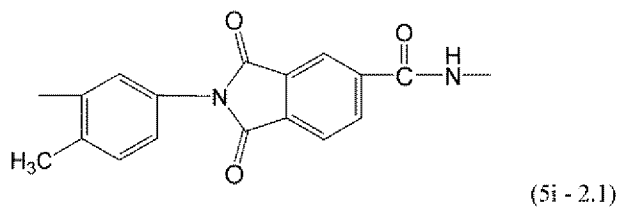
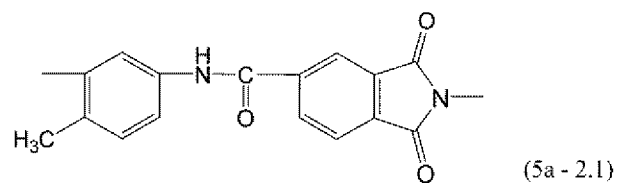
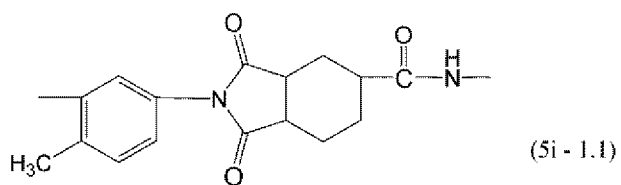
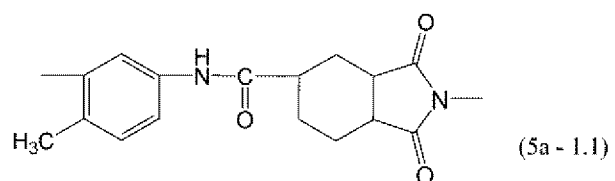
[0232] 上記 A_1 は下記の(1a-1)および(1i-1)で表される構造単位を示し、以下 A_2 は下記の(2a-1)および(2i-1)で表される構造単位を示し、 A_7 は下記の(5a-1.1)および(5i-1.1)で表される構造単位を示し、 A_8 は下記の(5a-2.1)および(5i-2.1)で表される構造単位を示す。おのおのの構造単位は繰り返しがあり、かつランダムに結合している。おのおのの構造単位の量は $A_1 : A_7 : A_2 : A_8 = 21.9 : 7.2 : 51.1 : 16.8$ (モル比)であった。

[0233]

[化48]

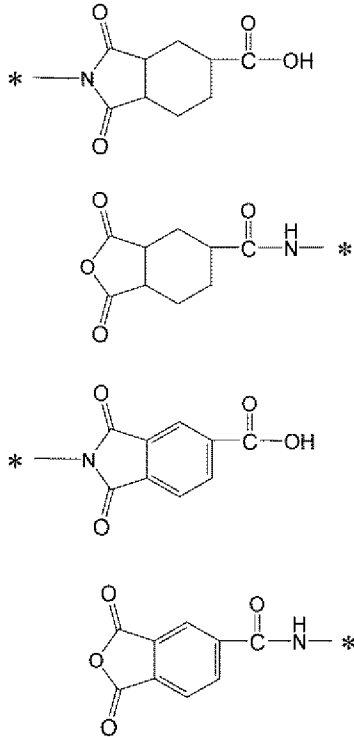


[0234] [化49]



[0235] 上記構造単位中の*は、分子主鎖への結合点を示す。また、ポリイミド樹脂（X3）の末端の構造は分析結果および仕込み比率より以下の構造の少なくとも一つを有すると結論された。

[0236] [化50]



[0237] 比較例 1

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、GBL 337.8 g と MDI 225 g (0.9 モル) と TMA 192 (1 モル) とを仕込み、攪拌を行いながら発熱に注意して 2 時間かけて 160°C まで昇温した後、この温度で 5 時間反応させた。反応は炭酸ガスの発泡とともに進行し、系内は茶色の透明液体となった。25°C での粘度を測定しようとしたが、結晶化し粘度が測定できなかった。樹脂固形分は 50% であった。これをポリイミド樹脂 (Y1) の溶液と略記する。尚、樹脂溶液酸価 [16.6 (KOH mg/g)] より平均分子量は 3400 と結論される。

[0238] 得られたポリイミド樹脂 (Y1) の溶液を KBr 板に塗装し、溶剤を揮発させた試料の赤外線吸収スペクトルを測定した結果、イソシアネート基の特性吸収である 2270 cm^{-1} が完全に消滅し、 725 cm^{-1} と 1780 cm^{-1}

1 と 1720 cm^{-1} とにイミド環の特性吸収が確認された。また炭酸ガスの発生量は、フラスコ仕込み重量の変化で追跡し、 79.2 g (1.8 モル)であった。これよりイソシアネート基の全量である 1.8 モルの全量がイミド結合およびアミド結合に変換していると結論される。

[0239] 比較例 2

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、GBL 345.9 g とMDI 237.5 g (0.95 モル)とTMA 192 (1 モル)とを仕込み、攪拌を行いながら発熱に注意して 160°C まで昇温した後、この温度で 5 時間反応させた。反応は炭酸ガスの発泡とともに進行し、系内は茶色の透明液体となった。 25°C での粘度を測定しようとしたが、結晶化し粘度が測定できなかった。樹脂固形分は 50% であった。これをポリイミド樹脂 (Y2) の溶液と略記する。尚、樹脂溶液酸価 [8.1 (KOH mg/g)] より平均分子量は 6900 と結論される。

[0240] 得られたポリイミド樹脂 (Y2) の溶液をKBr板に塗装し、溶剤を揮発させた試料の赤外線吸収スペクトルを測定した結果、イソシアネート基の特性吸収である 2270 cm^{-1} が完全に消滅し、 725 cm^{-1} と 1780 cm^{-1} と 1720 cm^{-1} とにイミド環の特性吸収が確認された。また炭酸ガスの発生量は、フラスコ仕込み重量の変化で追跡し、 83.6 g (1.9 モル)であった。これよりイソシアネート基の全量である 1.9 モルの全量がイミド結合およびアミド結合に変換していると結論される。

[0241] 比較例 3

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、GBL 292.32 g とMDI 190 g (0.76 モル)とTMA 130.56 (0.68 モル)及びBTDA 38.64 g (0.12 モル)とを仕込み、攪拌を行いながら発熱に注意して 160°C まで昇温した後、この温度で 5 時間反応させた。反応は炭酸ガスの発泡とともに進行し、系内は茶色の透明液体から濁りを発生した。 25°C での粘度を測定しようとしたが、結晶化し粘度が測定できなかった。樹脂固形分は 50% であった。これをポ

リイミド樹脂（Y3）の溶液（ポリイミド樹脂が γ -ブチロラクトンに溶解しなかった樹脂組成物）と略記する。尚、樹脂溶液酸価〔7.7（KOHmg/g）〕より平均分子量は7300と結論される。

[0242] 得られたポリイミド樹脂（Y3）の溶液をKBr板に塗装し、溶剤を揮発させた試料の赤外線吸収スペクトルを測定した結果、イソシアネート基の特性吸収である 2270 cm^{-1} が完全に消滅し、 725 cm^{-1} と 1780 cm^{-1} と 1720 cm^{-1} とにイミド環の特性吸収が確認された。また炭酸ガスの発生量は、フラスコ仕込み重量の変化で追跡し、66.88g（1.52モル）であった。これよりイソシアネート基の全量である1.52モルの全量がイミド結合およびアミド結合に変換していると結論される。

[0243] 比較例4

攪拌装置、温度計、コンデンサーを付けたフラスコに、EDGA（エチルジグリコールアセテート）4951gと、イソホロンジイソシアネートから誘導されるイソシアヌレート環を有するポリイソシアネート（イソシアネート基含有率18.2%、イソシアヌレート環含有トリイソシアネート含有率85%）2760g（イソシアネート基として12モル）と、ポリテールHA〔三菱化学(株)製の両末端に水酸基を有する水素添加液状ポリブタジエン、数平均分子量2,100、水酸基価51.2mgKOH/g〕2191g（水酸基として2モル）とを仕込み、攪拌を行いながら発熱に注意して80°Cに昇温した。この温度で3時間ウレタン化反応を行った。次いで、さらにEDGA1536gとTMA1536g（8モル）を仕込み、160°Cまで昇温し4時間反応させて薄茶色のポリイミド樹脂（Y4）の溶液（ポリイミド樹脂がEDGAに溶解した樹脂組成物）を得た。樹脂固形分は48.2%であった。尚、樹脂溶液酸価〔38.1（KOHmg/g）〕であり、GPCより数平均分子量は5,900、重量平均分子量は24,000であった。

[0244] 得られた比較対照用ポリイミド樹脂（Y4）の溶液をKBr板に塗装し、溶剤を揮発させた試料の赤外線吸収スペクトルを測定した結果、イソシアネ

ート基の特性吸収である 2270 cm^{-1} が完全に消滅し、 725 cm^{-1} と 1780 cm^{-1} と 1720 cm^{-1} にイミド環の吸収、 1690 cm^{-1} と 1460 cm^{-1} にイソシアヌレート環の特性吸収、 1550 cm^{-1} にウレタン結合の特性吸収が確認された。また、ポリイミド樹脂の酸価は固形分換算で 79 mg KOH/g 、イソシアヌレート環の濃度は 0.66 mmol/g (樹脂固形分換算) であった。

[0245] 比較例 5

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、TMA 172.9 g (0.9 mol)、3,3'-4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物 31 g (0.1 mol)、DMBPDI 264.3 g (1 mol)、及びGBL 2155 g を仕込み、攪拌を行いながら発熱に注意して2時間かけて 150°C まで昇温した。この温度で反応進行されたがトップ温度に昇温してから1時間後からフラスコ系内に濁りが生じた。さらにこの温度で6時間反応させて取り出した(ポリイミド樹脂 Y5)。が、室温で溶剤と固形樹脂分が分離し不均一状態となったその為、この時点で合成を中止した。

[0246] 比較例 6

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、TMA 96 g (0.5 mol)、セバシン酸 101 g (0.5 mol)、MDI : 115 g (0.46 mol)、TDI 87 g (0.5 mol) と溶剤としてシクロヘキサノン : 399 g (固形分濃度 50%) を仕込み、触媒としてジアザビスクロウンデセン 0.02 mol を添加して 140°C で3時間反応させた。さらにMDI : 5 g (0.02 mol) を追加して 140°C で2時間反応を行い固形分濃度 25% になるようにシクロヘキサノンにて希釈して取り出し、ポリイミド樹脂 (Y6) の溶液を得た。

[0247] 測定例 1

[0248] 得られたポリイミド樹脂 (X1~X3、Y1~Y6) の溶液 (ポリイミド樹脂組成物) の保存安定性、塗装作業性、塗膜造膜性、耐熱性、機械物性、電

気特性及び寸法安定性を下記方法に従って評価した。その結果を第1表～第3表に示す。

[0249] (1) 溶剤溶解性及び経時溶剤溶解性

保存安定性試験は調製直後のポリイミド樹脂組成物の溶剤溶解性及び長期間静置後の溶剤溶解性を評価する事により行った。調製直後のポリイミド樹脂組成物をガンマブチロラクトンにて樹脂濃度を10%の溶液に調整し、これを蓋付ガラス瓶に25ml入れ、その外観を観察し、以下の評価基準にて評価した。これを調製直後のポリイミド樹脂組成物の溶剤溶解性とした。その後、ポリイミド樹脂組成物が入った蓋付ガラス瓶を25℃で30日間静置した後、その外観を観察し、経時溶剤溶解性として以下の評価基準にて評価した。

[0250] ○ : 樹脂溶液が透明であり、流動性がある。

△ : 流動性があるが濁りが発生する。

× : 透明感が無く、流動性もない。

[0251] (2) 塗装作業性の評価

ポリイミド樹脂組成物をブリキ板に0.152ミルのアプリケーションターで室温にて塗装した。塗装外観について以下の評価基準で評価した。尚、以下の実施例及び比較例において調製した樹脂溶液に固形分が混じっている時は樹脂溶液の温度を120℃まで上げて固形分を一度溶解させてから塗装した。

[0252] ○ : 透明で表面に光沢がありフラットな面である。

△ : 不透明であるがフラットな面である。

× : 不透明で表面がフラットな面ではない。

[0253] (3) 塗膜造膜性の評価

ポリイミド樹脂組成物を乾燥後の膜厚が30μmになるようにブリキ板にアプリケーションターにて塗布後、110℃で30分間乾燥させて試験片を作成した。この試験片を、25℃にて24時間放置し、塗膜外観を以下の評価基準で評価した。

[0254] ○ : 塗膜にクラック等の異常は見られない。

△：塗膜に若干クラックが見られる。

×：塗膜全面にクラックが発生した。

[0255] (4) 耐熱性の評価

ポリイミド樹脂組成物を乾燥後の膜厚が30 μmになるように銅箔がラミネートされたガラスエポキシ基板上に塗装し、200℃の乾燥機で60分間乾燥した後、室温まで冷却し試験片を作成した。この試験片を260℃の溶融ハンダ浴に30秒浸漬し、室温に冷却した。このハンダ浴の浸漬操作を合計3回行い、塗膜の外観について以下の評価基準で評価した。

[0256] ○：塗膜に外観異常は見られない。

△：塗膜にフクレ、はがれ等異常が若干見られる。

×：塗膜全面にフクレ、はがれ等異常が見られる。

[0257] (5) 機械物性の評価

機械物性は塗膜（フィルム）の引張試験を行い、弾性率と破断強度と破断伸度を求めることにより評価した。

<試験片の作製>

ポリイミド樹脂組成物を得られる塗膜の膜厚が30 μmになるようにブリキ基板上に塗装した。次いで、この塗装板を50℃の乾燥機で30分間、100℃の乾燥機で30分間、200℃の乾燥機で60分間乾燥して塗膜（フィルム）を作成した。室温まで冷却した後、塗膜（フィルム）を所定の大きさに切り出し、基板から単離して測定用試料とした。

[0258] <引張試験測定方法>

測定用試料を5枚作成し、下記の条件で引張試験を行い、弾性率と破断強度と破断伸度を求めた。弾性率の値が低いほど柔軟性に優れる塗膜であることを表す。破断伸度の値が高いほど柔軟性に優れる塗膜であることを表す。そして、破断強度の値が高いほど強靱な塗膜であることを表す。

測定機器：東洋ポールドウィン社製テンシロン

サンプル形状：10mm×70mm

チャック間：20mm

引張速度：10mm/min

測定雰囲気：22°C、45%RH

[0259] (6) TGおよび線膨張係数の測定

<試験用試験片の作製>

ポリイミド樹脂組成物を乾燥後の膜厚が30μmになるようにブリキ基板上に塗装し、70°Cの乾燥機で20分間乾燥した後、200°Cで1時間乾燥させ冷却した後、剥離した塗膜を幅5mm、長さ30mmに切り出し、測定用試料とした。

[0260] <TG及び線膨張係数測定方法>

セイコー電子(株)製熱分析システムTMA-SS6000を用いて、試料長10mm、昇温速度10°C/分、荷重30mNの条件でTMA(Thermal Mechanical Analysis)法により測定した。なお、TGは、TMA測定での温度-寸法変化曲線からその変極点を求め、その温度をTGとした。さらに線膨張係数に使用した温度域は50~60°C、及び110~120°Cでの試料長の変位より求めた。TGが高いほど耐熱性に優れ線膨張係数が小さいほど寸法安定性に優れることを示す。

[0261] [表1]

第1表

	実施例1	実施例2	実施例3
ポリイミド樹脂組成物	X1	X2	X3
溶剤溶解性	○	○	○
経時溶剤溶解性	○	○	○
塗装性	○	○	○
耐熱性	○	○	○
TG	310	320	290
線膨張係数 (50-60°C)	31	12	17
線膨張係数 (110-120°C)	48	25	23
機械物性			
破断伸度(%)	15	15	53
破断強度(MPa)	140	145	168

[0262]

[表2]

第 2 表

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ポリイミド樹脂組成物	Y 1	Y 2	Y 3	Y 4
溶剤溶解性	×	×	×	○
経時溶剤溶解性	×	×	×	○
塗装性	×	×	×	○
耐熱性	-*1)	-*1)	-*1)	×
TG	-*1)	-*1)	-*1)	×
線膨張係数 (50-60℃)	-*1)	-*1)	-*1)	-*2)
線膨張係数 (110-120℃)	-*1)	-*1)	-*1)	-*2)
機械物性				
破断伸度 (%)	-*1)	-*1)	-*1)	-*1)
破断強度 (MPa)	-*1)	-*1)	-*1)	-*1)

*1) : 塗装性が悪く均一な塗膜が得られなかったので評価できなかった。

*2) : 塗膜が脆く単離できないので評価できなかった。

[0263] [表3]

第 3 表

	比較例 5	比較例 6
樹脂 (樹脂組成物)	Y 5	Y 6
溶剤溶解性	×	○
経時溶剤溶解性	×	○
塗装性	×	○
耐熱性	-*1)	×
TG	-*1)	187
線膨張係数 (50-60℃)	-*1)	68
線膨張係数 (110-120℃)	-*1)	87
機械物性		
破断伸度 (%)	-*1)	12
破断強度 (MPa)	-*1)	76

*1) : 塗装性が悪く均一な塗膜が得られなかったの
で評価できなかった

[0264] ◆本発明のポリイミド樹脂とエポキシ樹脂との硬化性ポリイミド樹脂組成物
実施例 4～6、比較例 7

ポリイミド樹脂 X 1～X 3、比較例用のポリイミド樹脂 Y 4 を用いて第 4
表に示す配合で調製し、本発明の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物 E X 1～E

X 3、比較例用の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物 E Y 4 を得た。但し、表中の配合数値は、樹脂固形分量を重量部で示した。

[0265] [表4]

第 4 表

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 7
硬化性ポリイミド樹脂組成物	E X 1	E X 2	E X 3	E Y 4
・ポリイミド樹脂				
X 1	9 0			
X 2		9 0		
X 3			9 0	
Y 4				8 0
・エポキシ樹脂				
HP 4 0 3 2	1 0	1 0	1 0	
				2 0
・トリフェニルフォスフィン				0. 5

[0266] 表の脚注

HP 4 0 3 2 : 1, 6-ジヒドロキシナフタレンのエポキシ化樹脂 エポキシ当量 : 1 5 0

N 6 8 0 : D I C 株式会社製クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 エポキシ当量 2 1 4 軟化点 8 1 °C

[0267] 測定例 2

[0268] 得られたポリイミド樹脂 (E X 1 ~ E X 3、E Y 4) の溶液 (ポリイミド樹脂組成物) の保存安定性、塗装作業性、塗膜造膜性、耐熱性、機械物性、電気特性及び寸法安定性を下記方法に従って評価した。その結果を第 5 表に示す。

[0269] (1) 溶剤溶解性及び経時溶剤溶解性

保存安定性試験は調製直後のポリイミド樹脂組成物の溶剤溶解性及び長期間静置後の溶剤溶解性を評価する事により行った。調製直後のポリイミド樹脂組成物をガンマブチロラクトンにて樹脂濃度を 1 0 % の溶液に調整し、これを蓋付ガラス瓶に 2 5 m l 入れ、その外観を観察し、以下の評価基準にて評価した。これを調製直後のポリイミド樹脂組成物の溶剤溶解性とした。そ

の後、ポリイミド樹脂組成物が入った蓋付ガラス瓶を25℃で30日間静置した後、その外観を観察し、経時溶剤溶解性として以下の評価基準にて評価した。

- [0270] ○ : 樹脂溶液が透明であり、流動性がある。
△ : 流動性があるが濁りが発生する。
× : 透明感が無く、流動性もない。

[0271] (2) 塗装作業性の評価

ポリイミド樹脂組成物をブリキ板に0.152ミルのアプリケーションナーで室温にて塗装した。塗装外観について以下の評価基準で評価した。尚、以下の実施例及び比較例において調製した樹脂溶液に固形分が混じっている時は樹脂溶液の温度を120℃まで上げて固形分を一度溶解させてから塗装した。

- [0272] ○ : 透明で表面に光沢がありフラットな面である。
△ : 不透明であるがフラットな面である。
× : 不透明で表面がフラットな面ではない。

[0273] (3) 塗膜造膜性の評価

ポリイミド樹脂組成物を乾燥後の膜厚が30μmになるようにブリキ板にアプリケーションナーにて塗布後、110℃で30分間乾燥させて試験片を作成した。この試験片を、25℃にて24時間放置し、塗膜外観を以下の評価基準で評価した。

- [0274] ○ : 塗膜にクラック等の異常は見られない。
△ : 塗膜に若干クラックが見られる。
× : 塗膜全面にクラックが発生した。

[0275] (4) 耐熱性の評価

ポリイミド樹脂組成物を硬化後の膜厚が30μmになるように銅箔がラミネートされたガラスエポキシ基板上に塗装し、200℃の乾燥機で60分間乾燥した後、室温まで冷却し試験片を作成した。この試験片を260℃の溶融ハンダ浴に30秒浸漬し、室温に冷却した。このハンダ浴の浸漬操作を合計3回行い、硬化塗膜の外観について以下の評価基準で評価した。

- [0276] ○：塗膜に外観異常は見られない。
△：塗膜にフクレ、はがれ等異常が若干見られる。
×：塗膜全面にフクレ、はがれ等異常が見られる。

[0277] (5) 機械物性の評価

機械物性は塗膜（フィルム）の引張試験を行い、弾性率と破断強度と破断伸度を求めることにより評価した。

<試験片の作製>

ポリイミド樹脂組成物を得られる塗膜の膜厚が30 μ mになるようにブリキ基板上に塗装した。次いで、この塗装板を50 $^{\circ}$ Cの乾燥機で30分間、100 $^{\circ}$ Cの乾燥機で30分間、200 $^{\circ}$ Cの乾燥機で60分間乾燥して塗膜（フィルム）を作成した。室温まで冷却した後、塗膜（フィルム）を所定の大きさに切り出し、基板から単離して測定用試料とした。

[0278] <引張試験測定方法>

測定用試料を5枚作成し、下記の条件で引張試験を行い、弾性率と破断強度と破断伸度を求めた。弾性率の値が低いほど柔軟性に優れる塗膜であることを表す。破断伸度の値が高いほど柔軟性に優れる塗膜であることを表す。そして、破断強度の値が高いほど強靱な塗膜であることを表す。

測定機器：東洋ボールドウィン社製テンシロン

サンプル形状：10mm \times 70mm

チャック間：20mm

引張速度：10mm/min

測定雰囲気：22 $^{\circ}$ C、45%RH

[0279] (6) TGおよび線膨張係数の測定

<試験用試験片の作製>

ポリイミド樹脂組成物を硬化後の膜厚が30 μ mになるようにブリキ基板上に塗装し、70 $^{\circ}$ Cの乾燥機で20分間乾燥した後、200 $^{\circ}$ Cで1時間硬化させ冷却した後、剥離した硬化塗膜を幅5mm、長さ30mmに切り出し、測定用試料とした。

[0280] < T G 及び線膨張係数測定方法 >

セイコー電子（株）製熱分析システム TMA-SS6000 を用いて、試料長 10 mm、昇温速度 10 °C / 分、荷重 30 mN の条件で TMA (Thermal Mechanical Analysis) 法により測定した。なお、T G は、TMA 測定での温度-寸法変化曲線からその変極点を求め、その温度を T G とした。さらに線膨張係数に使用した温度域は 50 ~ 60 °C、及び 110 ~ 120 °C での試料長の変位より求めた。T G が高いほど耐熱性に優れ線膨張係数が小さいほど寸法安定性に優れることを示す。

[0281] [表5]

第 5 表

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 7
硬化性ポリアミド樹脂組成物	EX 1	EX 2	EX 3	EY 4
溶剤溶解性	○	○	○	○
経時溶剤溶解性	○	○	○	ゲル化
塗装性	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○
T G	323	336	311	237
線膨張係数 (50-60 °C)	33	21	25	125
線膨張係数 (110-120 °C)	52	29	32	135
機械物性				
破断伸度 (%)	45	54	53	8
破断強度 (MP a)	157	165	169	57

[0282] ◆本発明のポリアミド樹脂とメラミン樹脂との硬化性ポリアミド樹脂組成物
実施例 7

実施例 1、2 および比較例 4 で得られたポリアミド樹脂組成物 X 1、X 2、Y 4 を用いて第 6 表、第 7 表に示す配合（重量比）で調製し、それぞれ本発明の硬化性ポリアミド樹脂組成物 M X 1、M X 2、M Y 4 を得た。さらに第 6 表、第 7 表に示す配合で、硬化性樹脂組成物 M Y 5、M Y 6、M Y 7 を得た。但し、表中の配合数値は、樹脂固形分量を重量部で示した。

[0283]

[表6]

第 6 表

	実施例 7	実施例 8
樹脂組成物	MX 1	MX 2
・ポリイミド樹脂		
A 1	7 0	
A 2		7 0
B 1		
・メラミン樹脂	1 0	1 0
・フェノール樹脂	8	8
・エポキシ化樹脂		
HP 4 0 3 2	1 2	1 2
N 6 8 0		
・触媒	0. 5	0. 5

[0284] [表7]

第 7 表

	比較例 8	比較例 9	比較例 1 0	比較例 1 1
樹脂組成物	MY 4	MY 5	MY 6	MB 7
・ポリイミド樹脂				
A 1				
A 2				
B 1	7 0	7 0	7 0	
・メラミン樹脂	1 0	1 0		
・フェノール樹脂	8	8		4 0
・エポキシ化樹脂				
HP 4 0 3 2	1 2	1 0 0		6 0
N 6 8 0			3 0	
・触媒	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5

[0285] 表の脚注

メラミン樹脂として日本サイテック社製「サイメル 3 0 3 (メチル化メラミン樹脂)、フェノール樹脂として D I C 株式会社製「A T N」、エポキシ樹脂として D I C 株式会社製「エピクロン HP 4 0 3 2 (1, 6-ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂 エポキシ当量 1 5 0 半固形)」、D I

C製「N680（クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 エポキシ当量214 軟化点81℃）」、触媒として四国化成株式会社製「1B2PZ（イミダゾール系硬化触媒）」を用いた。

[0286] 評価例3

実施例、比較例の硬化性ポリイミド樹脂組成物（MX1～MX3、MY4～MY7）について以下の測定方法により各種測定を行った。その結果を第8表に示した。

（1）TGおよび線膨張係数の測定

<試験用試験片の作製>

実施例、比較例の硬化性ポリイミド樹脂組成物（MX1～MX3、MY4～MY7）を硬化後の膜厚が50 μ mになるようにブリキ基板上に塗装し、70℃の乾燥機で20分間乾燥した後、200℃で1時間硬化させ冷却した後、剥離した硬化塗膜を幅5mm、長さ30mmに切り出し、測定用試料とした。

[0287] <TG及び線膨張係数測定方法>

セイコー電子（株）製熱分析システムTMA-SS6000を用いて、試料長10mm、昇温速度10℃/分、荷重30mNの条件でTMA（Thermal Mechanical Analysis）法により測定した。なお、TGは、TMA測定での温度-寸法変化曲線からその変極点を求め、その温度をTGとした。さらに線膨張係数に使用した温度域は50～60℃、及び110～120℃での試料長の変位より求めた。TGが高いほど耐熱性に優れ線膨張係数が小さいほど寸法安定性に優れることを示す。

[0288] （2）機械物性の評価

測定例2 （5）機械物性の評価と同様に評価した。

[0289] （3）銅ピール試験

<試験片の作製>

銅箔（18 μ m：日鉱金属株式会社JTC-1/20Z）マット面に硬化性ポリイミド樹脂組成物をアプリケーションにて塗装し、120℃、3分の予

備乾燥を行った。乾燥膜厚：25 μm だった。その上に同じ銅箔のマット面をのせて、真空プレス（手順：25°Cから175°Cを50分で昇温後、トップ175°Cで1時間ホールドし、冷却後取り出し。真空度：0.01 MPa。プレス圧力：2 MPa。）した。幅1 cmの短冊に切り出して銅箔／樹脂間を90°ピール試験（引張速度：50 mm/min）を実施した。5 cmの剥離距離の試験の平均値を求める値とした。

[0290] (4) 難燃性の評価

硬化性ポリイミド樹脂組成物を硬化後の膜厚が20 μm になるようにブリキ基板上に塗装し、70°Cの乾燥機で20分間乾燥した後、200°Cで1時間硬化させ冷却した後、剥離した硬化塗膜を幅10 mm、長さ70 mmの短冊状に切り出し、測定用試料とした。上記短冊試料の長手方向の片末端をクランプに固定し、もう一方の末端を下方向で地面に垂直になるようにセットした。ライターでこの下部末端に着火して試料の燃焼挙動を観察した。この操作を5回行って以下の基準で評価を行った。

- [0291] ◎：5回申すべての試料で着火後クランプまで燃えずに自己消火する。
○：5回申2～4の試料で着火後クランプまで燃えずに自己消火する。
△：5回申1回の試料で着火後クランプまで燃えずに自己消火する。
×：5回申すべての試料で着火後クランプまで燃えつきる。

[0292]

[表8]

第 8 表

	実施例		比較例			
	7	8	8	9	10	11
硬化性 ^ホ リイミド ^ド 樹脂組成物	MX 1	MX 2	MY 4	MY 5	MY 6	MY 7
TG [°C]	333	340	-(※1)	252	(250)	(265)
線膨張係数	54	55	-(※1)	63	67	75
破断強度 [MPa]	152	157	-(※1)	95	120	65
破断伸度 [%]	12	14	-(※1)	2	2	8
銅ピール試験 [kgf/mm]	1.8	1.7	-(※1)	1.5	1.2	0.9
難燃性	◎	◎	-(※1)	×	×	×

※1：塗膜が脆く単離できないので評価できなかった。

図面の簡単な説明

[0293] [図1]実施例1で得られた本発明のポリイミド樹脂の赤外線吸収スペクトルである。

[図2]実施例1で得られた本発明のポリイミド樹脂の核磁気共鳴吸収スペクトルである。

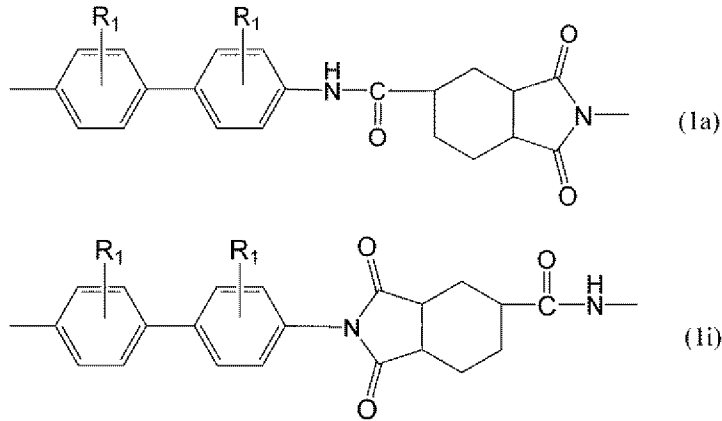
[図3]実施例2で得られた本発明のポリイミド樹脂の赤外線吸収スペクトルである。

[図4]実施例2で得られた本発明のポリイミド樹脂の核磁気共鳴吸収スペクトルである。

請求の範囲

[請求項1] 一般式（1 a）および（1 i）で表される構造を有するポリイミド樹脂。

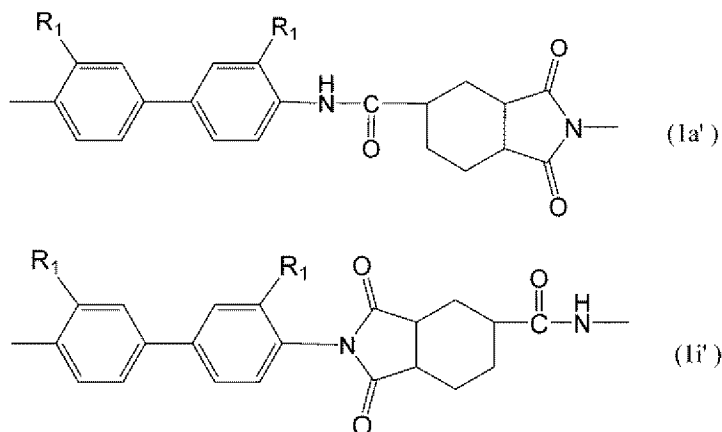
[化1]



（式中 R_1 はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～9の炭化水素基を示す。）

[請求項2] 前記一般式（1 a）および（1 i）で表される構造が一般式（1 a'）および（1 i'）で表される構造である請求項1記載のポリイミド樹脂。

[化2]

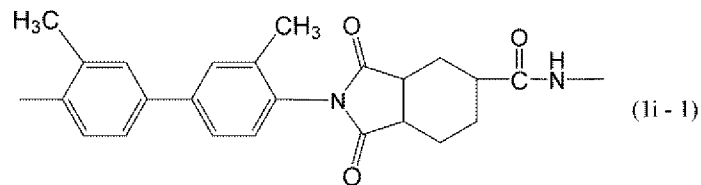
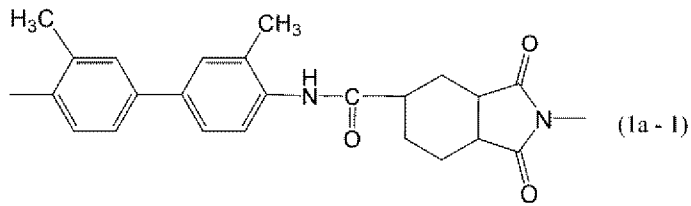


（式中 R_1 はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～9の炭化水素基を示す。）

[請求項3] 前記一般式（1 a）および（1 i）で表される構造が一般式（1 a-1）および（1 i-1）で表される構造である請求項1記載のポリイ

ミド樹脂。

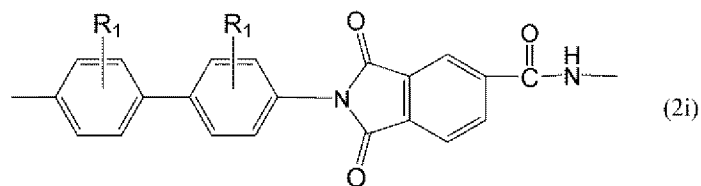
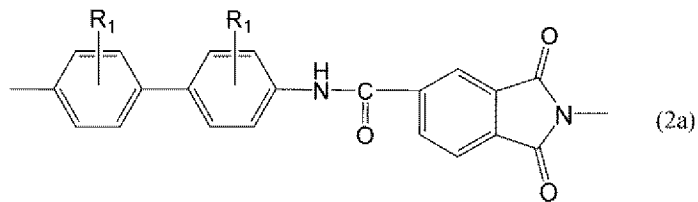
[化3]



[請求項4]

前記ポリイミド樹脂が更に一般式(2a)および(2i)で表される構造を有する請求項1記載のポリイミド樹脂。

[化4]

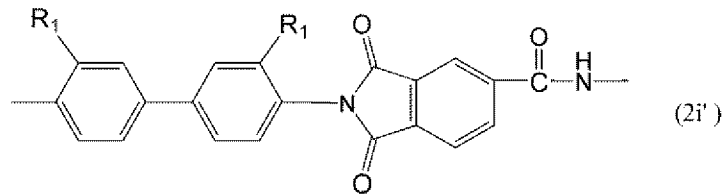
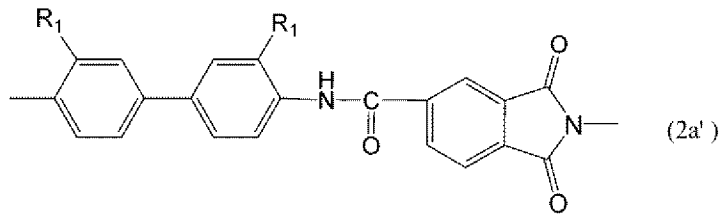


(式中R₁はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～9の炭化水素基を示す。)

[請求項5]

前記一般式(2a)および(2i)で表される構造が一般式(2a')および(2i')で表される構造である請求項4記載のポリイミド樹脂。

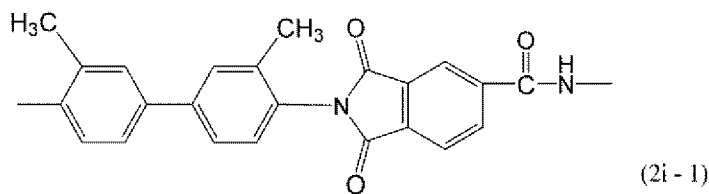
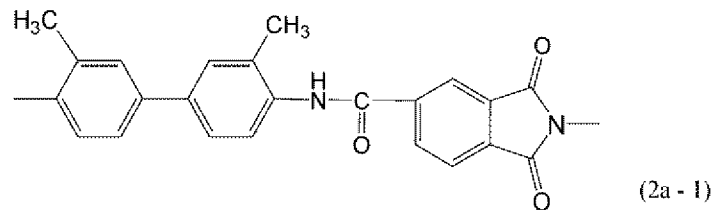
[化5]



(式中R₁はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～9の炭化水素基を示す。)

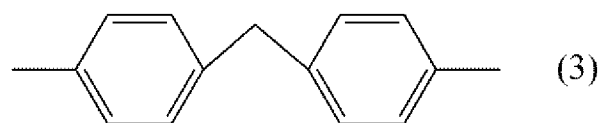
[請求項6] 前記一般式(2a)および(2i)で表される構造が一般式(2a-1)および(2i-1)で表される構造である請求項4記載のポリイミド樹脂。

[化6]



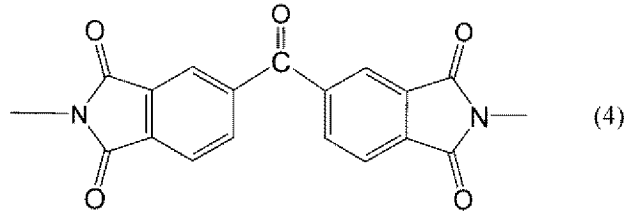
[請求項7] 前記ポリイミド樹脂が更に一般式(3)で表される構造を有する請求項1または4記載のポリイミド樹脂。

[化7]



[請求項8] 前記ポリイミド樹脂が更に一般式(4)で表される構造を有する請求項1または4記載のポリイミド樹脂。

[化8]



[請求項9] 前記ポリイミド樹脂が一般式 (I) および (I I) で表される構造を繰り返し単位として有する請求項4記載のポリイミド樹脂。

[化9]

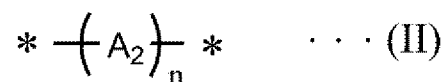
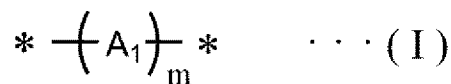


(式中、*はアミド結合またはイミド結合を形成しうる結合点を示し、m、nはそれぞれ1~1000の範囲であり、A₁は前記一般式(1a)および(1i)で表される構造であり、A₂は上記一般式(2a)および(2i)で表される構造である。)

[請求項10] 一般式 (I) 及び (II) で表される繰り返し単位の合計量が、ポリイミド樹脂に対して1~90重量%である請求項9に記載のポリイミド樹脂。

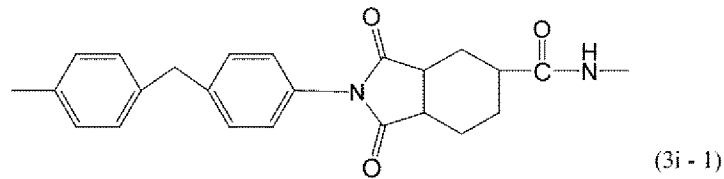
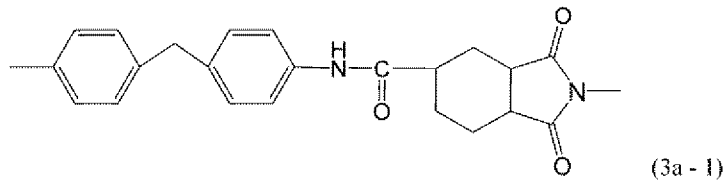
[請求項11] 前記ポリイミド樹脂が一般式 (I) ~ (IV) で表される構造を繰り返し単位として有する請求項7記載のポリイミド樹脂。

[化10]



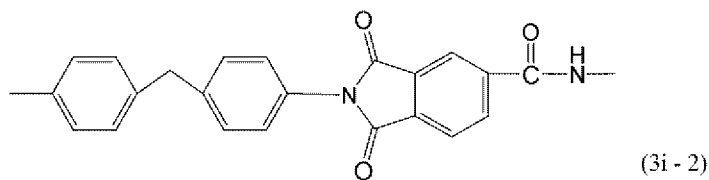
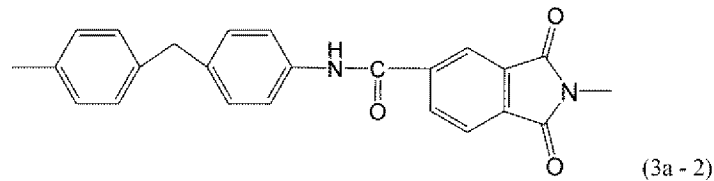
(式中、*はアミド結合またはイミド結合を形成しうる結合点を示し、m、n、p、qはそれぞれ1~1000の範囲であり、 A_1 は上記一般式(1a)および(1i)で表される構造であり、 A_2 は上記一般式(2a)および(2i)で表される構造であり、 A_3 は下記一般式(3a-1)および(3i-1)

[化11]



で表される構造であり、 A_4 は下記一般式(3a-2)および(3i-2)

[化12]

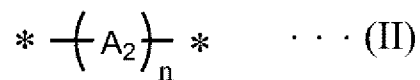
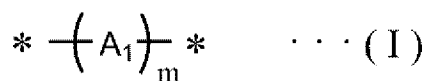


で表される構造である。)

[請求項12]

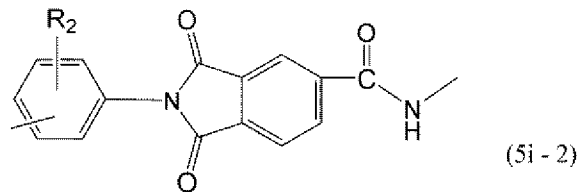
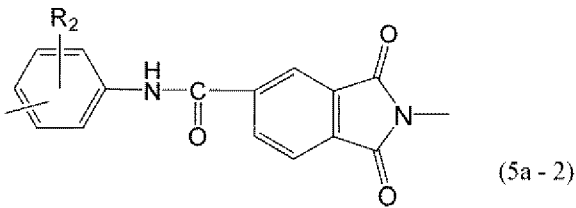
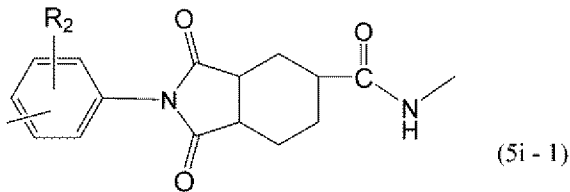
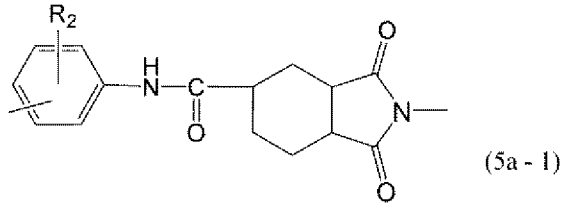
前記ポリイミド樹脂が一般式(I)、(II)、(VII)および(VIII)で表される構造を繰り返し単位として有する請求項8記載のポリイミド樹脂。

[化13]



(式中、*はアミド結合またはイミド結合を形成しうる結合点を示し、m、n、t、u、vはそれぞれ1～1000の範囲であり、A₁は上記一般式(1a)および(1i)で表される構造であり、A₂は上記一般式(2a)および(2i)で表される構造であり、A₇は下記一般式(5a-1)および(5i-1)で表される構造であり、A₈は下記一般式(5a-2)および(5i-2)

[化14]



で表される構造である。ただし、式中R₂はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～9の炭化水素基を示す。）

[請求項13]

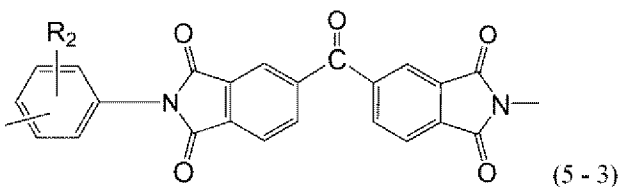
さらに、一般式 (IX) で表される構造を繰り返し単位として有する請求項12記載の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物。

[化15]



(式中、*はアミド結合またはイミド結合を形成しうる結合点を示し、vは1～1000の範囲であり、A₉は下記一般式(5-3)

[化16]



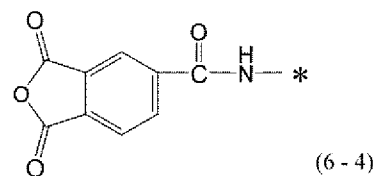
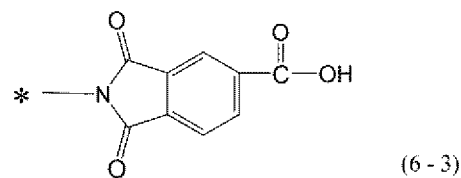
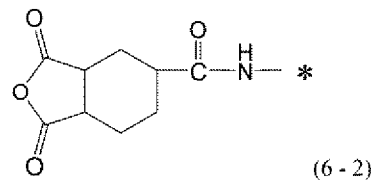
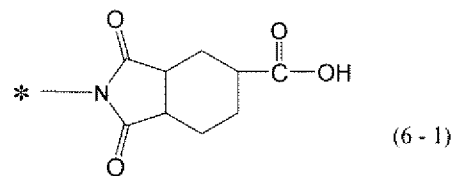
で表される構造である。ただし、 R_2 はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～9の炭化水素基を示す。)

[請求項14] 一般式(I)及び(I I)で表される繰り返し単位の合計量が、ポリイミド樹脂に対して20～80重量%である請求項11～13のいずれか一項に記載のポリイミド樹脂。

[請求項15] 重量平均分子量が1,000～600,000である請求項1～14のいずれか一項に記載のポリイミド樹脂。

[請求項16] 下記一般式(6-1)～(6-4)からなる群から選ばれる1種以上の構造を末端に有する請求項4～15のいずれか一項に記載のポリイミド樹脂。

[化17]

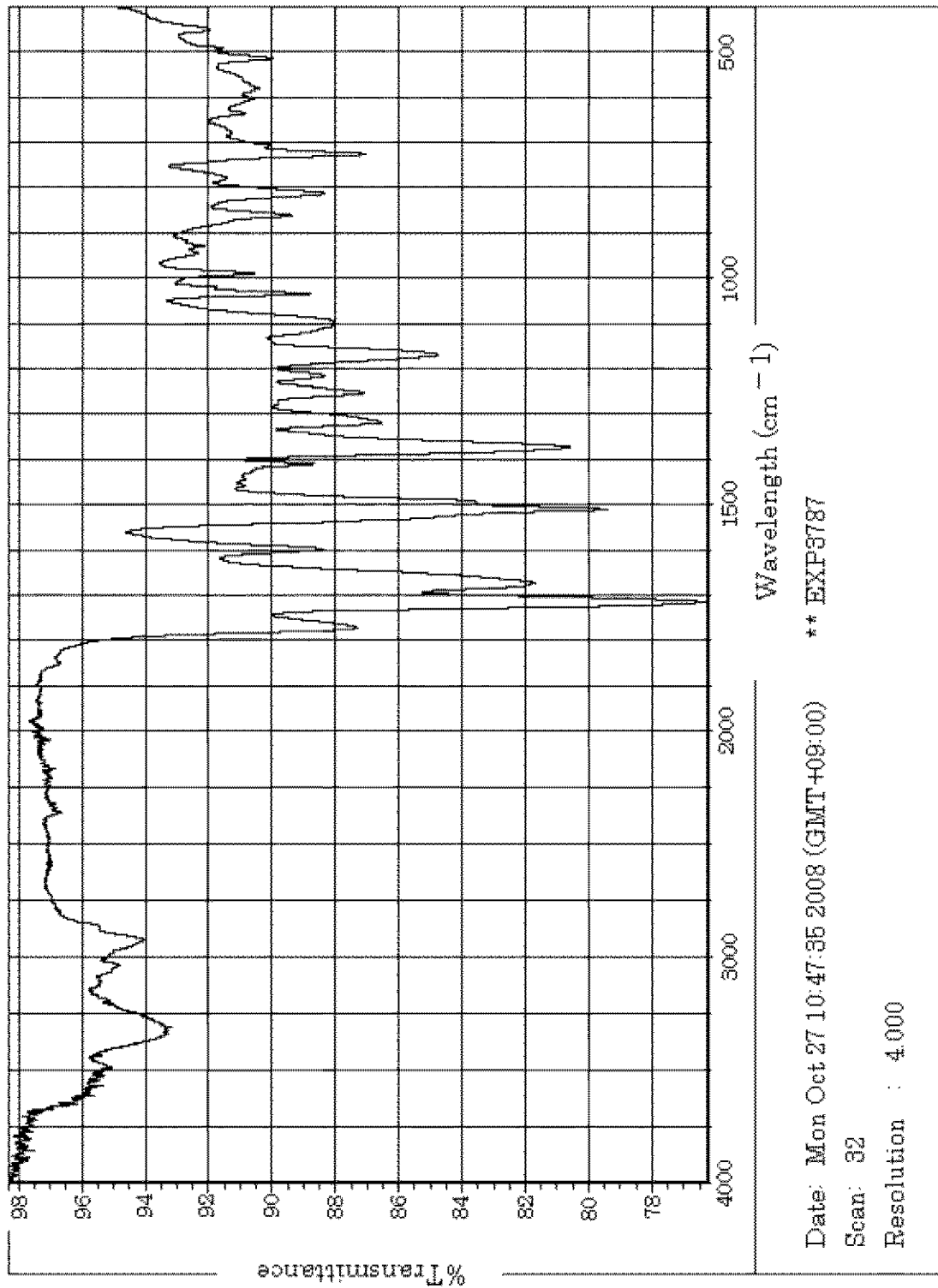


(ただし、*はアミド結合またはイミド結合を形成しうる結合点を示す。)

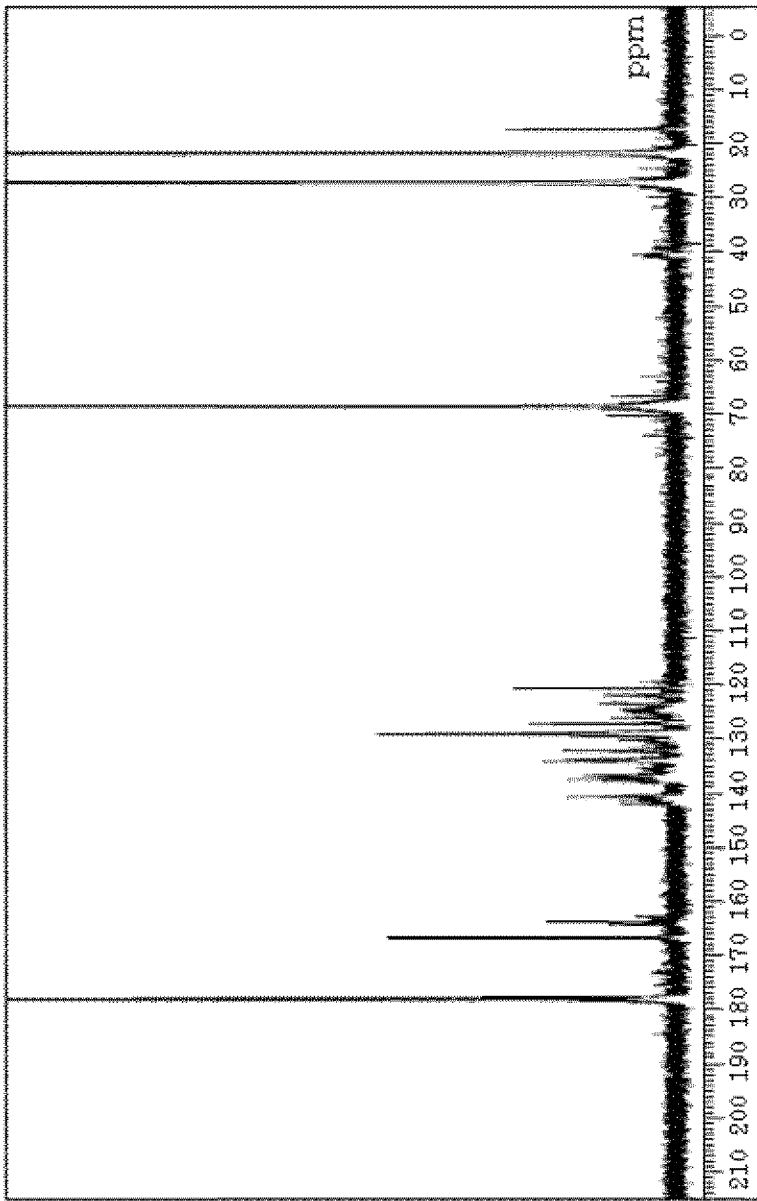
[請求項17] 25℃のガンマブチロラクトンに10重量%の濃度で溶解する請求項1～16のいずれか一項に記載のポリイミド樹脂。

- [請求項18] 請求項 1 ～ 17 に記載のポリイミド樹脂と硬化性樹脂成分とを含有する硬化性ポリイミド樹脂組成物。
- [請求項19] 請求項 18 記載の硬化性樹脂成分がエポキシ樹脂またはメラミン樹脂である硬化性ポリイミド樹脂組成物。
- [請求項20] 請求項 19 記載の硬化性ポリイミド樹脂組成物を硬化してなる硬化物。
。

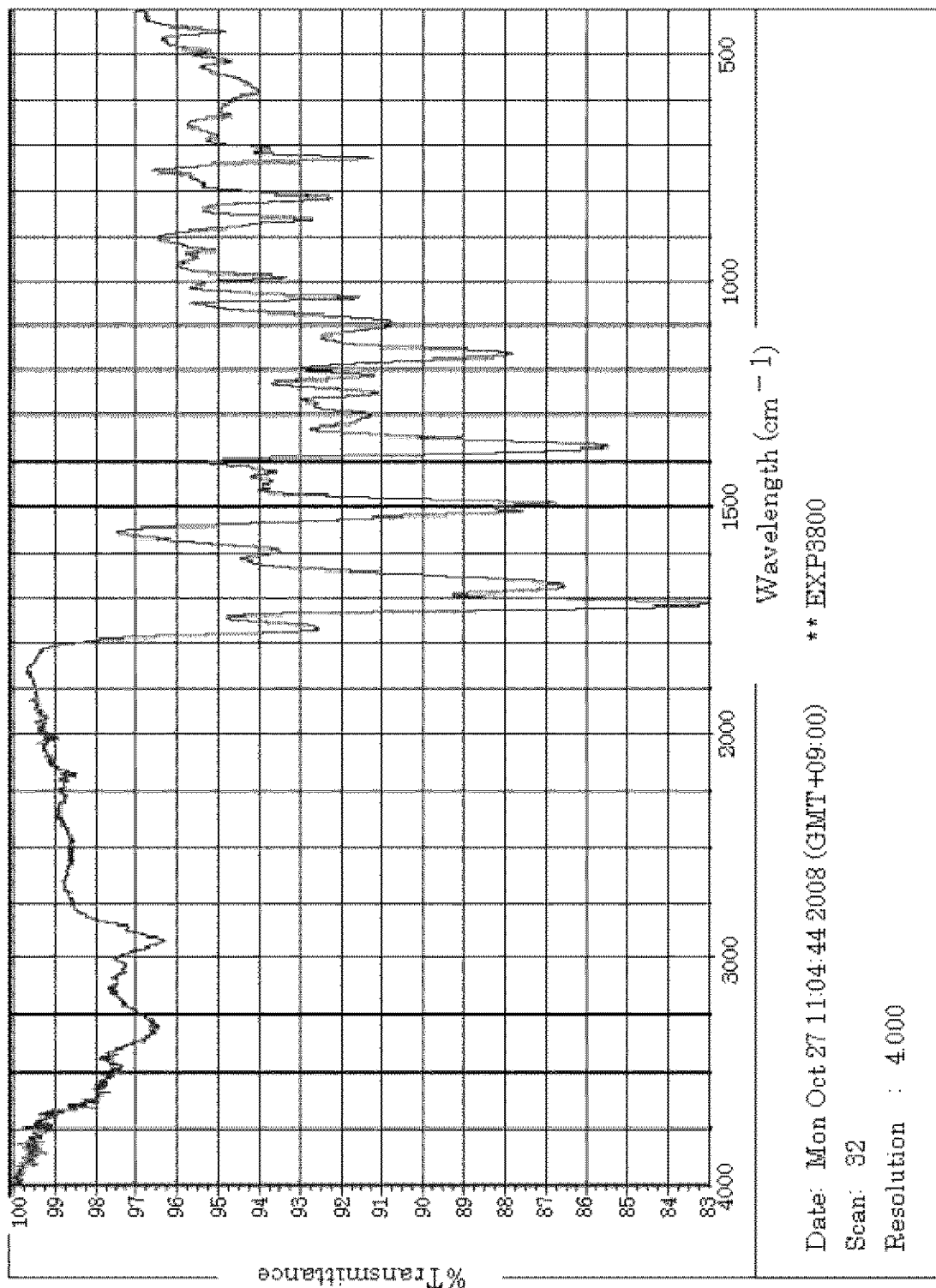
[1]



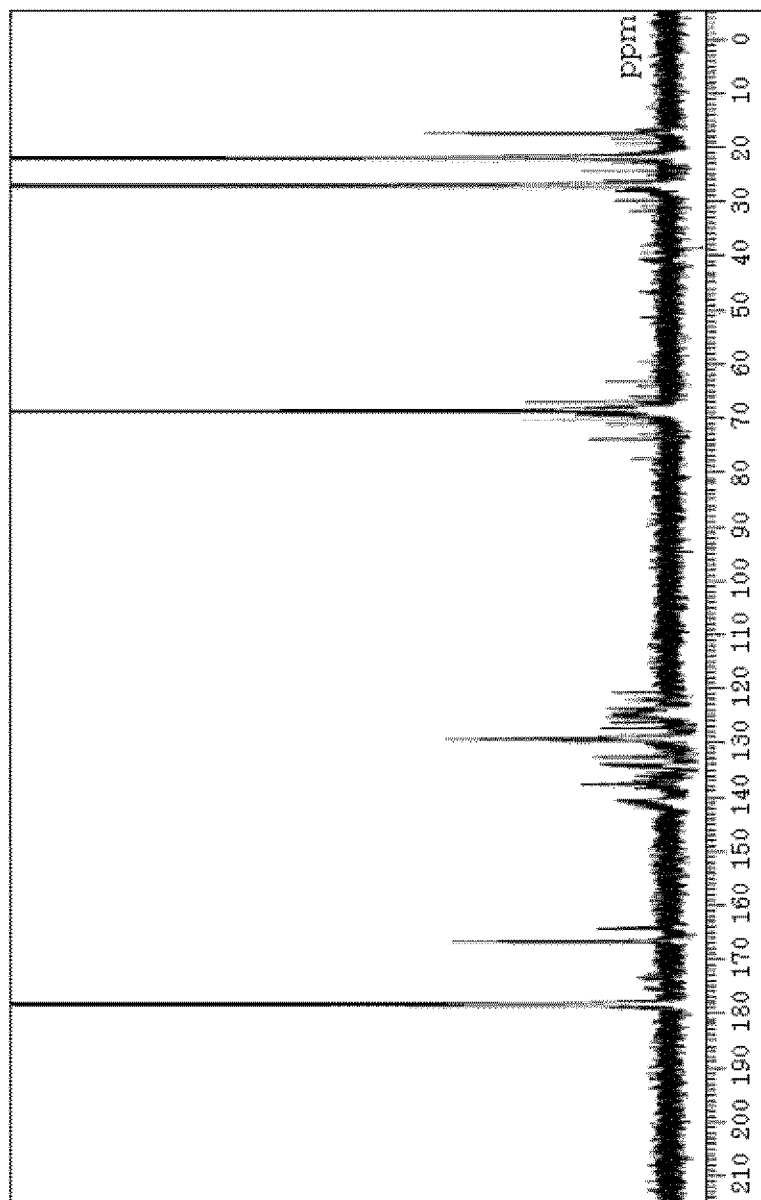
[図2]



[3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08G73/14(2006.01) i, C08G18/42(2006.01) i, C08L61/28(2006.01) i, C08L63/00(2006.01) i, C08L79/08(2006.01) i</i>										
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) <i>C08G73/00-73/26, C08G18/42, C08L1/00-101/14</i>										
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched										
<table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2010</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2010</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2010</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010							
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010							
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)										
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT										
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.								
X	WO 2008/072495 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 19 June 2008 (19.06.2008), claims 1 to 11; paragraphs [0023] to [0034] & EP 2103641 A1 & CN 101589089 A	1-20								
A	JP 2007-204714 A (Toyobo Co., Ltd.), 16 August 2007 (16.08.2007), claims 1 to 11 (Family: none)	1-20								
A	JP 2008-144161 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 26 June 2008 (26.06.2008), claims 1 to 13 (Family: none)	1-20								
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 16 February, 2010 (16.02.10)		Date of mailing of the international search report 02 March, 2010 (02.03.10)								
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer								
Facsimile No.		Telephone No.								

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071204

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 05-059174 A (Toyobo Co., Ltd.), 09 March 1993 (09.03.1993), claim 1 (Family: none)	1-20
A	JP 2008-285660 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 27 November 2008 (27.11.2008), claims 1 to 3 (Family: none)	1-20
A	JP 2007-099956 A (Tamura Kaken Corp.), 19 April 2007 (19.04.2007), claims 1 to 8 (Family: none)	1-20
A	WO 2007/108472 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 27 September 2007 (27.09.2007), claims 1 to 13 & KR 10-2008-0095306 A & CN 101405317 A	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G73/14(2006.01)i, C08G18/42(2006.01)i, C08L61/28(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G73/00-73/26, C08G18/42, C08L1/00-101/14		
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 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010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)		
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
X	WO 2008/072495 A1 (東洋紡績株式会社) 2008.06.19, 請求項1-11、[0023]-[0034] & EP 2103641 A1 & CN 101589089 A	1-20
A	JP 2007-204714 A (東洋紡績株式会社) 2007.08.16, 請求項1-11 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2008-144161 A (日立化成工業株式会社) 2008.06.26, 請求項1-13 (ファミリーなし)	1-20
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input 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日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 16.02.2010	国際調査報告の発送日 02.03.2010	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 井津 健太郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 4164

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 05-059174 A (東洋紡績株式会社) 1993.03.09, 請求項1 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2008-285660 A (日立化成工業株式会社) 2008.11.27, 請求項1-3 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2007-099956 A (タムラ化研株式会社) 2007.04.19, 請求項1-8 (ファミリーなし)	1-20
A	WO 2007/108472 A1 (日立化成工業株式会社) 2007.09.27, 請求項1-13 & KR 10-2008-0095306 A & CN 101405317 A	1-20