

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4807603号
(P4807603)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月26日(2011.8.26)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 79/08 (2006.01) C O 8 L 79/08 C
CO8K 5/55 (2006.01) C O 8 K 5/55
CO8G 73/14 (2006.01) C O 8 G 73/14

請求項の数 14 (全 42 頁)

(21) 出願番号 特願2011-64260 (P2011-64260)
 (22) 出願日 平成23年3月23日(2011.3.23)
 (62) 分割の表示 特願2010-544518 (P2010-544518)
 の分割
 原出願日 平成22年5月24日(2010.5.24)
 (65) 公開番号 特開2011-144387 (P2011-144387A)
 (43) 公開日 平成23年7月28日(2011.7.28)
 審査請求日 平成23年3月23日(2011.3.23)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-130411 (P2009-130411)
 (32) 優先日 平成21年5月29日(2009.5.29)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000002886
 D I C株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 (74) 代理人 100124970
 弁理士 河野 通洋
 (72) 発明者 一ノ瀬 栄寿
 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C株式
 会社 総合研究所内
 審査官 井津 健太郎

最終頁に続く

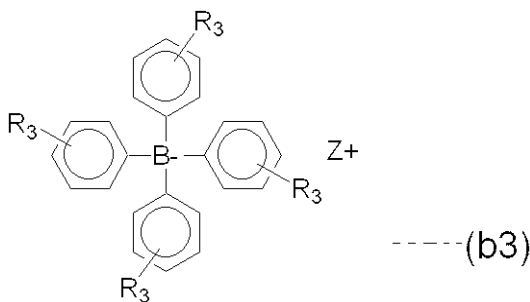
(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物およびその硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

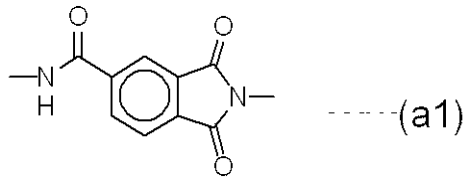
ポリイミド樹脂(A)と下記一般式(b3)のホウ素化合物(B)とを含有し、ポリイミド樹脂(A)が下記一般式(a1)で表される二価の構造単位を有するポリイミド樹脂であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【化1】



(式中 R₃ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基または炭素原子数 1 ~ 4 のアルコキシ基を表す。Z は含窒素複素環化合物を表す。)

【化 2】



【請求項 2】

前記一般式 (b 3) で表されるホウ素化合物の Z + がイミダゾリウム塩である請求項 1 記載の熱硬化性樹脂組成物。

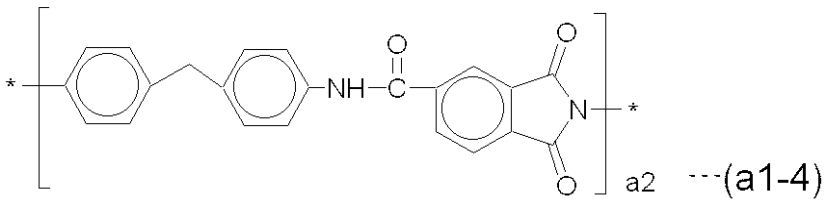
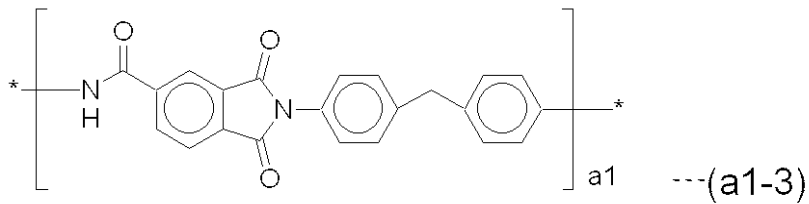
【請求項 3】

前記ホウ素化合物 (B) の含有量がポリイミド樹脂 100 質量部に対して 0.5 ~ 30 質量部である請求項 1 記載の熱硬化性樹脂組成物。

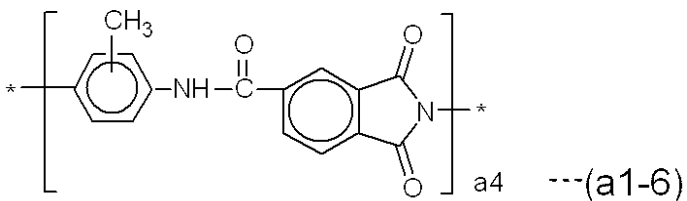
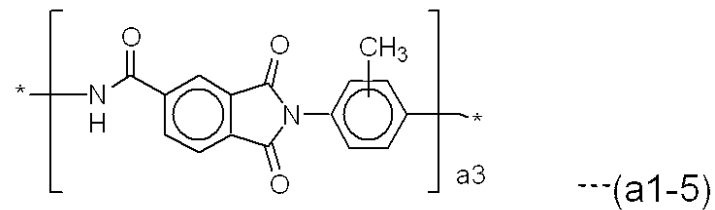
【請求項 4】

前記ポリイミド樹脂 (A) が下記一般式で表される構造を一種以上有するポリイミド樹脂である請求項 1 記載の熱硬化性樹脂組成物。

【化 3】



【化 4】



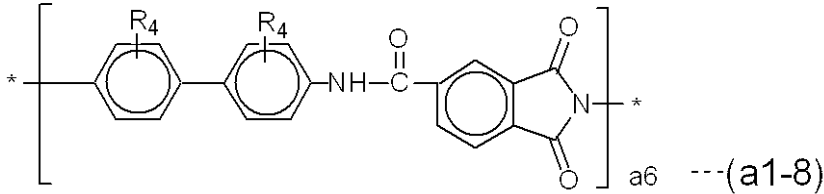
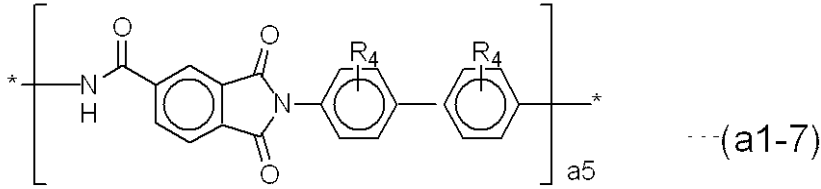
10

20

30

40

【化5】



10

〔前記一般式(a1-3)から(a1-8)で表される構造中の*は結合点、R₄はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1~9の炭化水素基を表す。a₁, a₂, a₃, a₄, a₅, a₆は括弧内の構造単位の繰り返し数でそれぞれ1から1000である。〕

【請求項5】

前記ポリイミド樹脂(A)が環状脂肪族炭化水素構造を有するポリイミド樹脂である請求項1から4のいずれか1項記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項6】

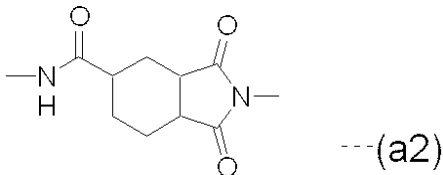
前記環状脂肪族炭化水素構造を有するポリイミド樹脂が環状脂肪族炭化水素構造に直結したイミド5員環構造を有するポリイミド樹脂である請求項5記載の熱硬化性樹脂組成物。

20

【請求項7】

前記環状脂肪族炭化水素構造に直結したイミド5員環構造を有するポリイミド樹脂が、下記一般式(a2)で表される二価の構造単位を有するポリイミド樹脂である請求項6記載の熱硬化性樹脂組成物。

【化6】

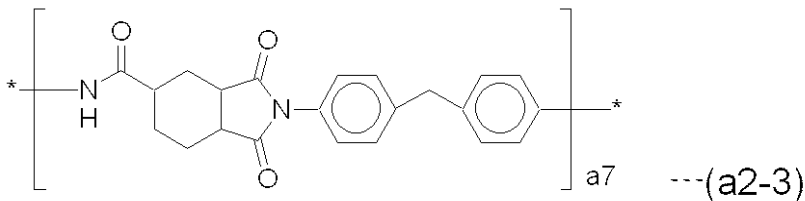


30

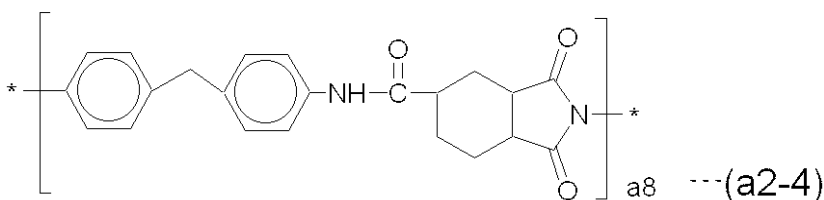
【請求項8】

前記環状脂肪族炭化水素構造に直結したイミド5員環構造を有するポリイミド樹脂が、下記一般式で表される構造を一種以上有するポリイミド樹脂である請求項7記載の熱硬化性樹脂組成物。

【化7】

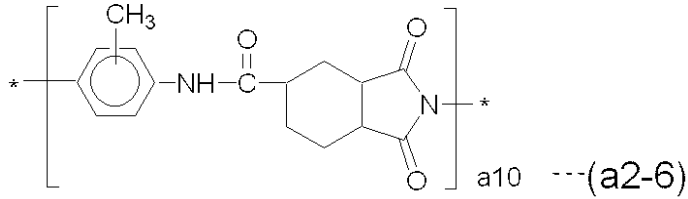
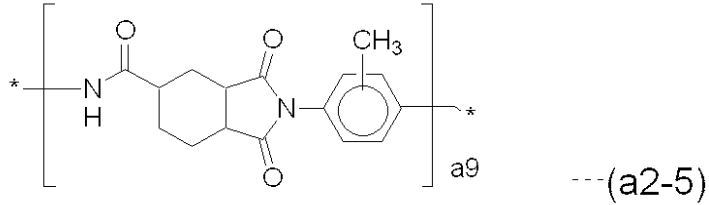


40



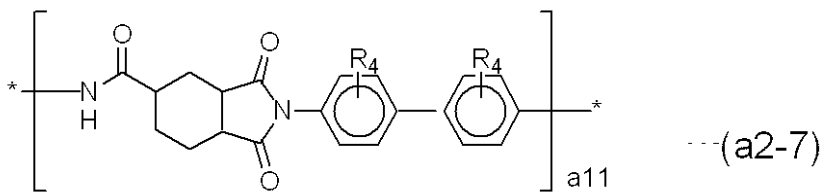
50

【化 8】

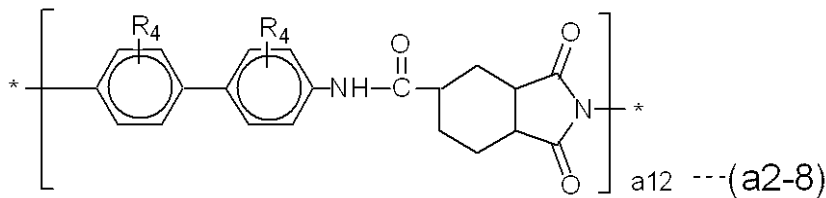


10

【化 9】



20



〔一般式(a2-3)から(a2-8)で表される構造中の*は結合点、 R_4 はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1~9の炭化水素基を表す。 $a_7, a_8, a_9, a_{10}, a_{11}, a_{12}$ は括弧内の構造単位の繰り返し数でそれぞれ1から1000である。〕

【請求項 9】

30

前記一般式(a2)で表される構造を有するポリイミド樹脂が一般式(a2)で表される構造を、ポリイミド樹脂の固形分質量を基準として0.02~2.0mmol/gの濃度で含有するポリイミド樹脂である請求項7記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 10】

前記一般式(a1-7)、一般式(a1-8)、一般式(a2-7)及び一般式(a2-8)で示される構造中の R_4 がメチル基である請求項4または8記載の熱硬化性樹脂組成物。

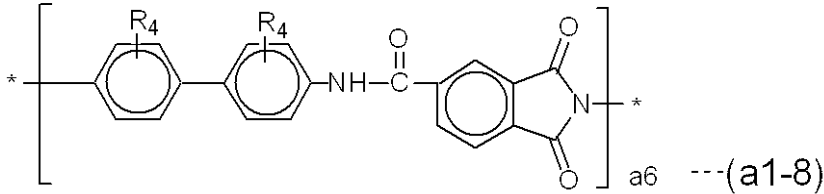
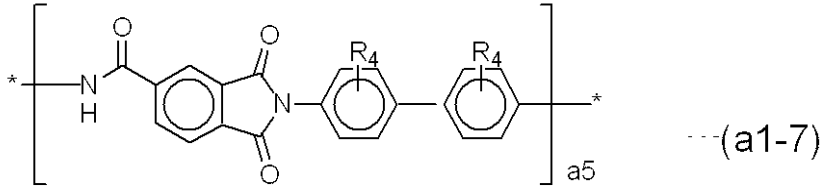
【請求項 11】

前記ポリイミド樹脂(A)が下記一般式(a1-7)または一般式(a1-8)ならびに一般式(a2-7)または一般式(a2-8)で表される構造を有するポリイミド樹脂である請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

40

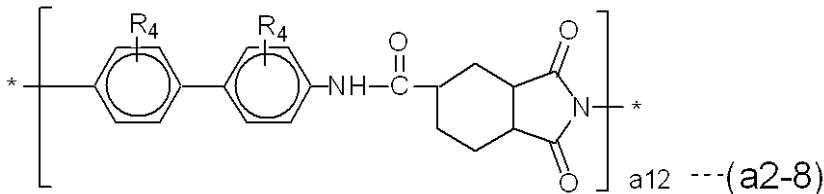
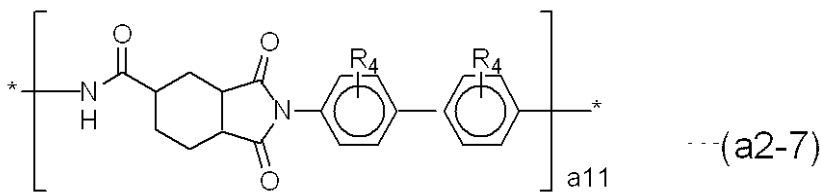
〔前記一般式(a1-7)、(a1-8)、(a2-7)、(a2-8)で表される構造中の*は結合点、 R_4 はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1~9の炭化水素基を表す。 a_5, a_6, a_{11}, a_{12} は括弧内の構造単位の繰り返し数でそれぞれ1から1000である。〕

【化 1 0】



10

【化 1 1】



20

【請求項 1 2】

前記ポリイミド樹脂 (A) の末端基が、カルボン酸および/またはカルボン酸の無水物であり、固形分酸価が 1 ~ 50 である請求項 1 から 1 1 のいずれか 1 項記載の熱硬化性樹脂組成物。

30

【請求項 1 3】

前記ポリイミド樹脂がガンマブチロラクトンに 25 で 10 質量%となるように溶解したときに、ガンマブチロラクトンに可溶であるポリイミド樹脂である請求項 1 2 記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項記載の熱硬化性樹脂組成物を硬化してなることを特徴とする硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塗工やキャスト可能なイミド樹脂を含む液状の熱硬化性樹脂組成物に関する。具体的には、本組成物を塗膜化し、硬化した際に、ポリイミド樹脂が有する本来の特性である耐熱性、難燃性、機械物性をさらに向上させ、寸法安定性にも優れた熱硬化性樹脂組成物に関する。

40

【背景技術】

【0002】

耐熱性コーティング材料分野、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、耐熱性接着剤等の電気電子産業分野では、強靱性、耐熱性、ハロゲンフリーでの難燃性に優れた硬化物が得られる樹脂組成物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

50

ルフィルム基板やリジット基板の極薄基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、絶縁層での機械強度（強靱性）、耐熱性、寸法安定性、ハロゲンフリーでの難燃性の向上、高温での耐熱分解性向上が不可欠である。

【0003】

ポリイミド樹脂は、優れた耐熱性、機械強度を有しており、上記電気電子産業分野で好ましく用いられている。耐熱性、機械強度、寸法安定性に優れるポリイミド樹脂としては、例えば、ピロメリット酸無水物と4,4'-ビス(4-アミノベンズアミド)-3,3'-ジヒドロキシビフェニルとを反応させてポリアミド酸を得た後、このポリアミド酸を脱水開環させて得られるポリアミドが開示されている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、特許文献1に開示されているポリイミド樹脂は、溶剤溶解性が十分でない。その為、使用できる用途に限られる問題がある。

10

【0004】

その為、近年では、盛んに溶剤溶解性に優れる溶剤可溶型のポリイミド樹脂が研究されている。たとえば、優れた溶剤溶解性と溶解安定性を有し、且つ、硬化塗膜も柔軟なポリイミド樹脂として、酸無水物としてアルキレンの両末端にエステル結合でつながる構造を有するテトラカルボン酸無水物とオキシアルキレン構造を有するジアミン化合物を主成分としたイミド樹脂が開示されている（例えば、特許文献2参照）。しかしながら特許文献2に記載されたイミド樹脂は、エステル結合や脂肪族エーテル構造を含有する為、十分な耐熱性、寸法安定性、難燃性、高温での耐熱分解性を得ることができない問題を有している。

20

【0005】

また、構成成分として例えばセバシン酸やシクロヘキサンジメタノール等の脂肪族及びまたは脂環式成分を使用し溶剤溶解性を改良したポリイミド樹脂も開示されている（例えば、特許文献3参照）。しかしながら特許文献3に記載されたポリイミド樹脂は、脂肪族構造または脂環式構造を含有する為、該ポリイミド樹脂も溶剤溶解性を求めるあまり、十分な耐熱性、寸法安定性、難燃性、高温での耐熱分解性が得られない。

【0006】

更に、汎用の有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂としてカルボキシル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が開示されている（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Nメチルピロリドン以外の溶剤にも溶解するものの該ポリイミド樹脂単独では造膜性が悪く、エポキシ樹脂の併用が不可欠である。エポキシ樹脂を併用することにより得られる硬化塗膜は耐熱性を有するものの、このポリイミド樹脂も寸法安定性や強靱性等の機械物性、高温での耐熱分解性が十分ではない。

30

【0007】

このように、近年では溶剤溶解性の向上に注力するあまり、寸法安定性に優れるポリイミド樹脂が得られていないのが現状である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平7-179605号公報

【特許文献2】特開2006-22302号公報

【特許文献3】特開2007-138000号公報

【特許文献4】特開2003-292575号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、硬化した際に、ポリイミド樹脂が有する本来の特性である耐熱性、機械物性に加え、寸法安定性にも優れる熱硬化性樹脂組成物及び、該組成物を硬化させてなる硬化物を提供することにある。

50

【課題を解決するための手段】

【0010】

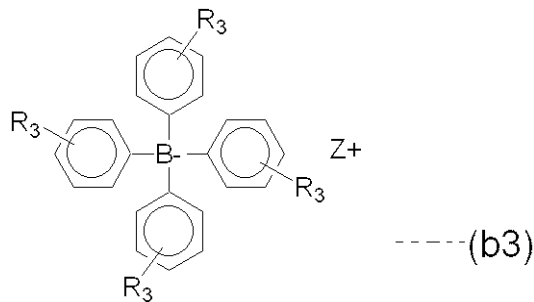
本発明者らは鋭意検討した結果、イミド樹脂と特定のホウ素化合物を含有する樹脂組成物が難燃性、耐熱性及び機械物性、高温での耐熱分解性及び寸法安定性に優れた硬化塗膜が得られること、イミド樹脂の中でも上記特許文献2～4等に記載されている溶剤溶解性に優れたポリイミドを用いることにより、上記性能を保持しながら保存安定性、溶剤溶解性にも優れた樹脂組成物となること等を見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

即ち、本発明は、ポリイミド樹脂(A)と下記一般式(b3)のホウ素化合物(B)とを含有し、ポリイミド樹脂(A)が下記一般式(a1)で表される二価の構造単位を有するポリイミド樹脂であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物を提供するものである。

【0012】

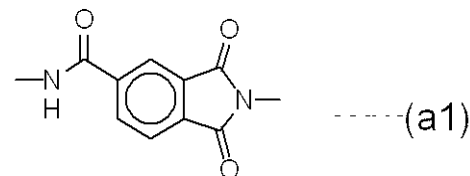
【化1】



(式中R₃はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基または炭素原子数1～4のアルコキシ基を表す。Zは含窒素複素環化合物を表す。)

【0013】

【化2】



【0014】

また、本発明は、前記熱硬化性樹脂組成物を硬化させ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】

【0015】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、塗膜化した場合、該塗膜は難燃性、強靱性、耐熱性、高温での耐熱分解性、寸法安定性に優れ、塗装剤、配線層間絶縁膜、接着剤等に有用である。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】合成例1で得られたポリイミド樹脂の赤外線吸収スペクトルである。

【図2】合成例1で得られた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】合成例2で得られたポリイミド樹脂の赤外線吸収スペクトルである。

【図4】合成例2で得られたポリイミド樹脂の核磁気共鳴吸収スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明に使用するポリイミド樹脂(A)は、環状5員環イミド結合を有する。このようなポリイミド樹脂としては、例えば、溶剤に溶解、分散できうるポリイミド樹脂が使用可能である。またポリイミド樹脂(A)は、例えば、120℃での加温時において液状化するイミド樹脂であれば使用可能であるが、常温で液状であるポリイミド樹脂が好ましい。

10

20

30

40

50

【0018】

前記環状5員環イミド結合を有するポリイミド樹脂で溶剤に溶解、分散できうるポリイミド樹脂は、例えば、酸無水物含有化合物とポリアミン化合物とを反応させて得られるポリアミック酸を更に脱水反応させて環状イミド結合を形成させるアミック酸法や酸無水物含有化合物とポイリイソシアネート化合物とを反応させ脱炭酸により環状イミド結合を形成させるイソシアネート法等により製造することができる。

【0019】

本発明で用いるポリイミド樹脂(A)を製造する方法としては、前記アミック酸法は、途中の中間形成物であるアミック酸の溶解性や安定性を維持させる為に極性溶剤を使用する必要がある。その為、イソシアネート法が好ましい。また、イソシアネート法は、後述するホウ素化合物(B)との相溶性が良好なポリイミド樹脂が得られやすいという利点もある。

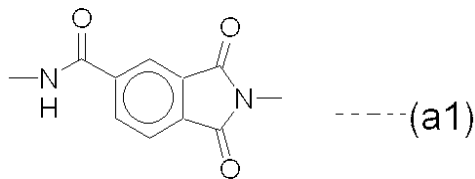
10

【0020】

本発明で用いるポリイミド樹脂(A)は前述の通り、溶剤に溶解または分散しているポリイミド樹脂が各成分の混合作業性、組成物の安定性が良好となる為に好ましい。このようなポリイミド樹脂としては、例えば、下記一般式(a1)の構造を有しているポリイミド樹脂等を好ましく例示することができる。

【0021】

【化3】



20

【0022】

本発明で用いるポリイミド樹脂(A)が前記一般式(a1)で表される構造を合わせ有するポリイミド樹脂である場合、一般式(a1)で表される構造の含有量は、ポリイミド樹脂の固形分質量を基準として1~50質量%であることが、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た硬化物が得られることから好ましく、5~50質量%がより好ましい。また、本発明の熱硬化性樹脂組成物中の結晶性が低下し、且つ、耐熱性、破断伸度等の機械物性、寸法安定性に優れた硬化物が得られることから10~45質量%がより好ましく、10~40質量%が更に好ましい。

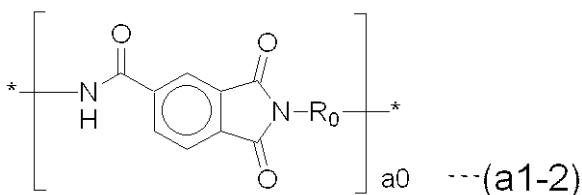
30

【0023】

一般式(a1)で表される構造としては、例えば、一般式(a1-2)で表される二価の構造単位を有するポリイミド樹脂等が挙げられる。

【0024】

【化4】



40

(但しR₀は、2価のジアミンまたは、ジイソシアネートのアミン基、イソシアネート基を除いた残基構造であり、a₀は繰り返しを示し、*は結合点を示す。a₀は1~1000である。)

【0025】

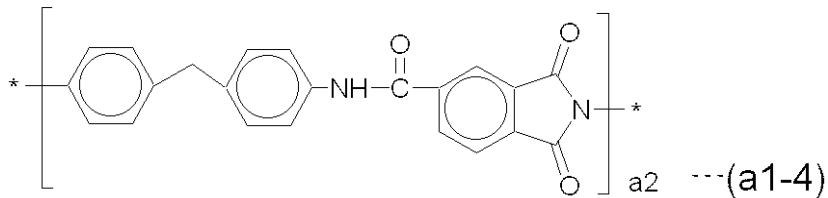
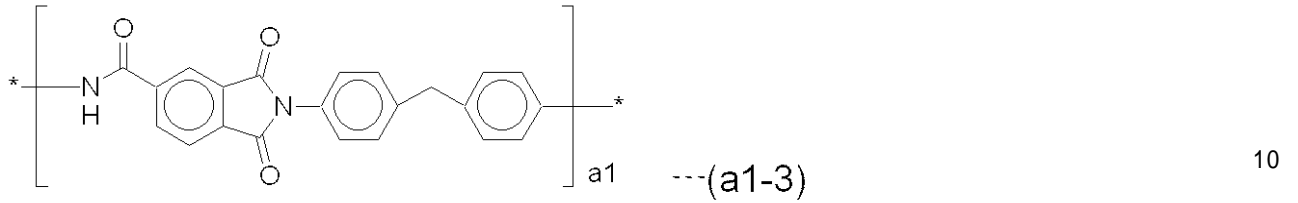
前記一般式(a1-2)で表される構造を有するポリイミド樹脂の中でも、更に一般式(a1-3)から(a1-8)などで表される構造を一種以上有するポリイミド樹脂が、引

50

つ張り強度や伸度等の機械物性に優れる硬化物が得られ、且つ、溶剤に溶解できるポリイミド樹脂となり易いことから好ましく、一般式(a1-7)または(a1-8)で表される構造を有するポリイミド樹脂がさらに線膨張係数を小さくできることより好ましい。

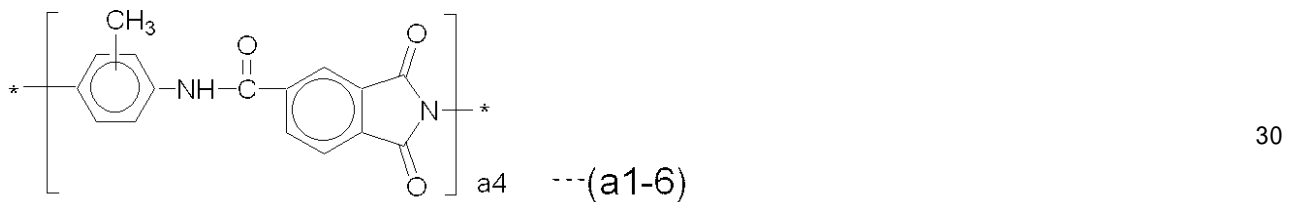
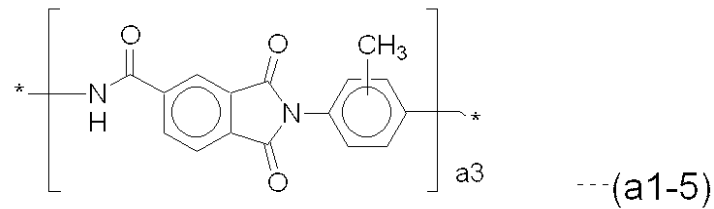
【0026】

【化5】



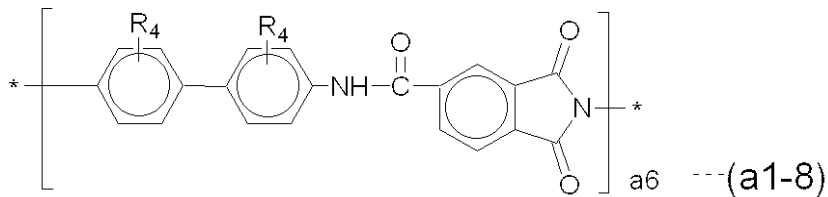
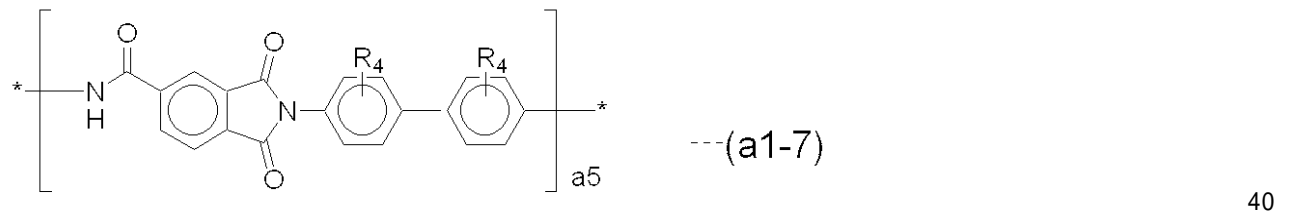
【0027】

【化6】



【0028】

【化7】



【0029】

前記一般式(a1-3)から(a1-8)で表される構造中の*は結合点、R₄はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1~9の炭化水素基を表す。a₁, a₂, a₃, a₄, a₅, a₆は括弧内の構造単位の繰り返し数でそれぞれ1から1000である。

【 0 0 3 0 】

本発明で用いるポリイミド樹脂(A)が一般式(a1-2)で表される構造を合わせ有するポリイミド樹脂である場合、一般式(a1-2)で表される構造の含有量は、該ポリイミド樹脂の固形分質量を基準として1~98質量%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る硬化物が得られることから好ましく、10~95質量%がより好ましい。また、本発明の熱硬化性樹脂組成物中の結晶性が低下し、保存安定性に優れる熱硬化性樹脂組成物となることから2~90質量%がより好ましく、5~80質量%が更に好ましい。

【 0 0 3 1 】

本発明で用いるポリイミド樹脂(A)が一般式(a1-3)から(a1-8)で表される構造を一種以上有するポリイミド樹脂である場合、一般式(a1-3)から(a1-8)で表される構造の含有量は該ポリイミド樹脂の固形分質量を基準として各々1~98質量%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る硬化物が得られることから好ましい。また、本発明の熱硬化性樹脂組成物中の結晶性が低下し、保存安定性に優れる熱硬化性樹脂組成物となることから2~90質量%がより好ましく、5~80質量%が更に好ましい。

10

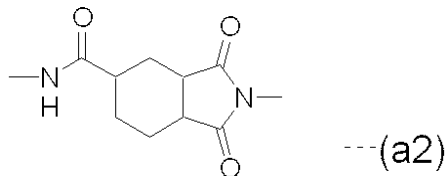
【 0 0 3 2 】

本発明で用いるポリイミド樹脂(A)としては、更に、下記一般式(a2)で表される二価の構造単位を有するポリイミド樹脂が優れた溶剤溶解性と相溶性ならびに強靱性と耐熱性に優れる硬化塗膜が得られる熱硬化性樹脂組成物が得られることから好ましい。

20

【 0 0 3 3 】

【化8】



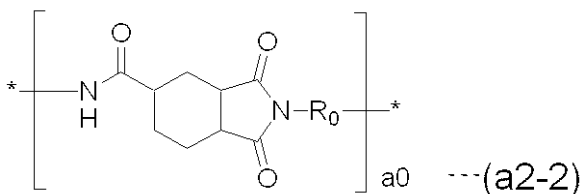
【 0 0 3 4 】

一般式(a2)で表される構造としては、一般式(a2-2)で表される構造を有するポリイミド樹脂等が挙げられる。

30

【 0 0 3 5 】

【化9】



(R₀は、2価のジアミンまたは、ジイソシアネートからアミン基、イソシアネート基を除いた残基であり、a₀は繰り返しを示し、*は結合点を示す。a₀は1~1000である。)

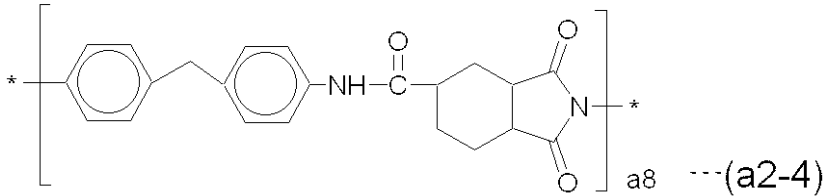
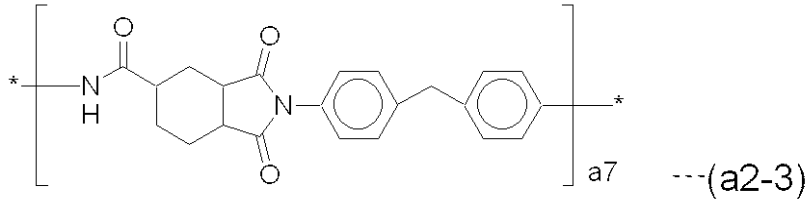
40

【 0 0 3 6 】

前記一般式(a2-1)で表される構造を有するポリイミド樹脂の中でも、更に一般式(a2-3)から(a2-8)で表される構造を一種以上有するポリイミド樹脂が、引っ張り強度や伸度等の機械物性に優れる硬化物が得られ、且つ、溶剤に溶解できるポリイミド樹脂となり易いことから好ましく、一般式(a2-7)または(a2-8)で表される構造を有するポリイミド樹脂がさらに線膨張係数を小さい(寸法安定性に優れる)硬化物が得られることからより好ましい。

【 0 0 3 7 】

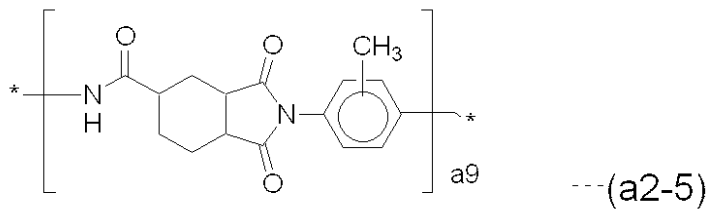
【化10】



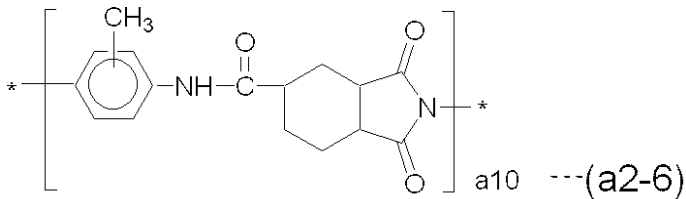
10

【0038】

【化11】

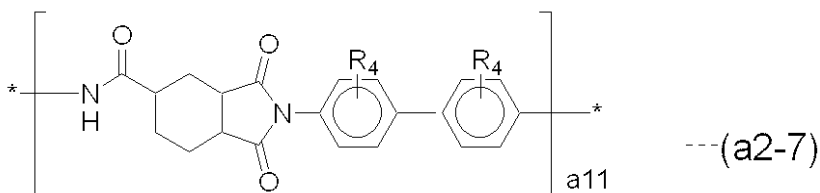


20

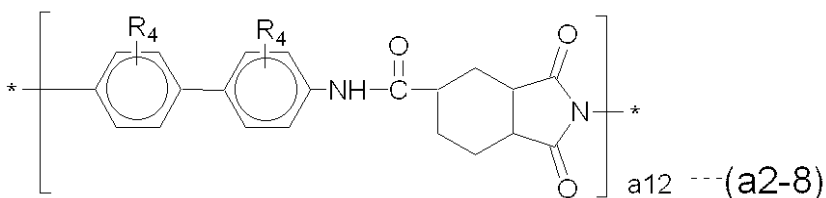


【0039】

【化12】



30



40

【0040】

前記一般式(a2-3)から(a2-8)で表される構造中の*は結合点、R₄はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1~9の炭化水素基を表す。a₇, a₈, a₉, a₁₀, a₁₁, a₁₂は括弧内の構造単位の繰り返し数でそれぞれ1から1000である。

【0041】

本発明で用いるポリイミド樹脂(A)が一般式(a2)で表される構造を合わせ有するポリイミド樹脂である場合、一般式(a2)で表される構造の含有量は、該ポリイミド樹

50

脂の固形分質量を基準として1～98質量%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る硬化物が得られることから好ましく、10～95質量%がより好ましい。また、本発明の熱硬化性樹脂組成物中の結晶性が低下し、保存安定性に優れる熱硬化性樹脂組成物となることから2～90質量%がより好ましく、5～80質量%が更に好ましい。

【0042】

本発明で用いるポリイミド樹脂(A)が一般式(a2-3)から(a2-8)で表される構造を一種以上有するポリイミド樹脂である場合、一般式(a2-3)から(a2-8)で表される構造の含有量は該ポリイミド樹脂の固形分質量を基準として各々1～98質量%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る硬化物が得られることから好ましい。また、本発明の熱硬化性樹脂組成物中の結晶性が低下し、保存安定性に優れる熱硬化性樹脂組成物となることから2～90質量%がより好ましく、5～80質量%が更に好ましい。

10

【0043】

またポリイミド樹脂(A)のなかでも、前記一般式(a2-7)または一般式(a2-8)で表される構造を、ポリイミド樹脂(A)の固形分質量を基準として0.02～2.0mmol/gの濃度で含有するポリイミド樹脂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る硬化物が得られることから好ましい。

【0044】

また、前記ポリイミド樹脂(A)が、一般式(a1-7)、一般式(a1-8)、一般式(a2-7)、一般式(a2-8)で示される構造を有する場合で、R₄がメチル基であるポリイミド樹脂は、より耐熱性、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る硬化物が得られることから好ましい。

20

【0045】

また、ポリイミド樹脂(A)の中でも、一般式(a1-7)または一般式(a1-8)ならびに一般式(a2-7)または一般式(a2-8)の構造を有しているポリイミド樹脂が、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る硬化物が得られることから好ましい。

【0046】

ポリイミド樹脂(A)は溶剤可溶性を有していることが好ましいが、特にガンマブチロラクトンに25で10質量%となるように溶解したときに、ガンマブチロラクトンに可溶である構造が硬化組成物としての相溶性や経時安定性に優れる面で好ましい。

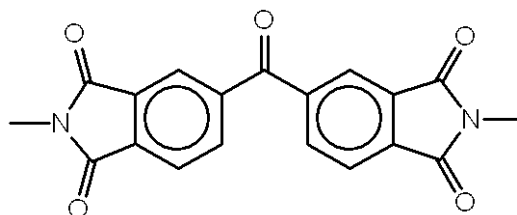
30

【0047】

またポリイミド樹脂(A)の中でも下記(a3)式で表される構造を有することにより、破断強度等靱性に優れる組成物を得られる面で好ましい。

【0048】

【化13】



---(a3)

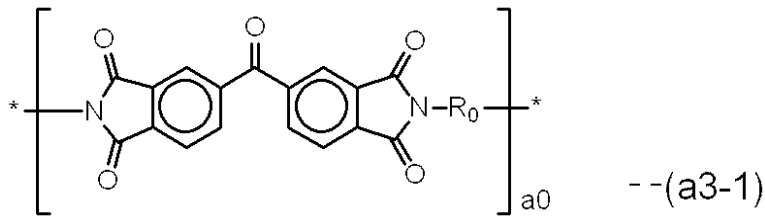
40

【0049】

前記一般式(a3)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を例示することができる。

【0050】

【化14】



【0051】

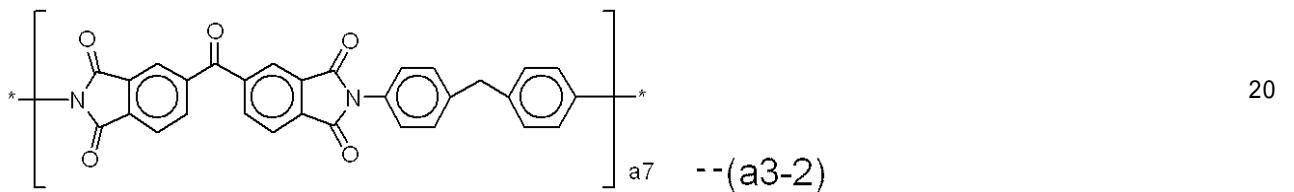
(R₀は、2価のジアミンまたは、ジイソシアネートからイソシアネート基を除いた残基であり、a₀は繰り返しを示し、*は結合点を示す。a₀は1~1000である。) 10

【0052】

また、式(a3)で表される構造を有するポリイミド樹脂の中でも、下記構造を有するポリイミド樹脂がポリイミド樹脂(A)の安定性に優れ、また、耐熱性、引っ張り強度、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。

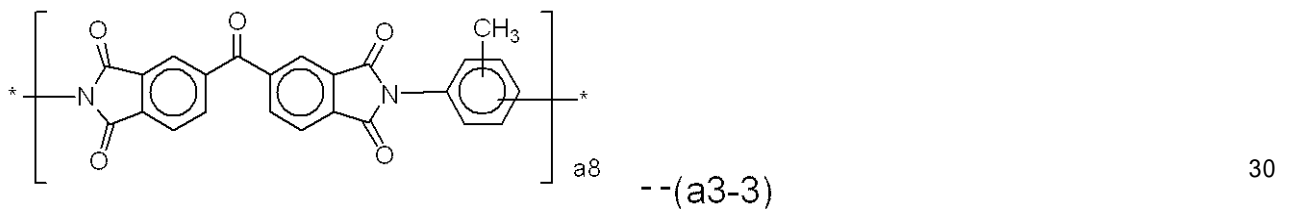
【0053】

【化15】



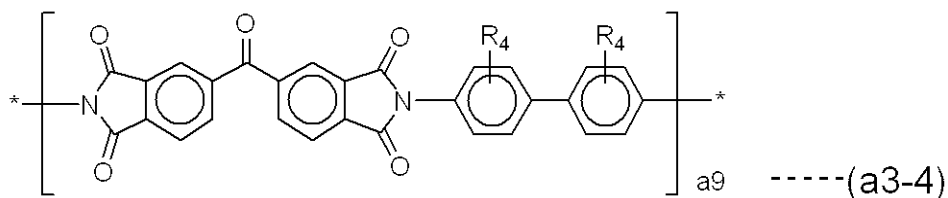
【0054】

【化16】



【0055】

【化17】



【0056】

前記一般式(a3-2)~(a3-4)で表される構造中の*は結合点、R₄はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1~9の炭化水素基を表す。a₇、a₈、a₉は括弧内の構造単位の繰り返し数で1から1000を示す。) 40

【0057】

本発明で用いるポリイミド樹脂(A)は、有機溶剤に溶解するものが好ましい。用いる有機溶剤としては、例えば従来より用いられているN-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、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が用いることができるが、N-メチルピロリドン等の含窒素系極性溶剤等には溶解しないイミド樹脂は吸湿性による白化等の問題があり、保存安定性が不十分である。この為、この樹脂を用いて得られた塗膜(フィルム)は本来のイミド樹脂の有する強靱な塗膜や優れた電気特性等得ら 50

れないという問題が生じる。よって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可溶性イミド樹脂がより好ましい。

【0058】

また本発明で用いるポリイミド樹脂（A）としては、常温付近、例えば、10～30で溶解するポリイミド樹脂が好ましいが加温、例えば、100～150にて溶解する結晶性があるイミド樹脂も使用することが可能である。中でも、塗膜を形成させる作業性が良好となることから10～120で溶解性のあるイミド樹脂がより好ましい。

【0059】

本発明においては、本発明で用いるポリイミド樹脂（A）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質量%となるように加え、25

10

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行うことができる。

【0060】

本発明で用いるポリイミド樹脂（A）はガンマブチロラクトンに溶解するポリイミド樹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質量%となるように溶解したときにガンマブチロラクトンに可溶であ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。

【0061】

本発明で用いるポリイミド樹脂（A）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、共重合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。

20

【0062】

本発明で用いるポリイミド樹脂（A）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1～50が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好ましい。

30

【0063】

本発明で用いるポリイミド樹脂（A）の分子量は、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1000～200000が好ましく、2000～100000がより好ましい。分子量は、GPCや末端の官能基の定量で測定することが可能である。

【0064】

本発明で用いることができるポリイミド樹脂（A）は、例えば、以下の方法で製造することができる。

製法1：ポリイソシアネート化合物と酸無水物基を有する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）。

40

製法2：酸無水物基を有する化合物と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。

【0065】

本発明で用いる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（ジイソシアネート化合物と酸無水物基を有する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。

【0066】

前記製法2で用いるジアミン化合物としては、例えば、4,4-ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ノルボ

50

ルナンジアミン、パラキシリレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、ヘキサメチレンジアミン、ポリエチレングリコールビス(3-アミノプロピル)エーテル、メタキシリレンジアミン、4,4-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、ピシクロヘキシルジアミン、シロキサンジアミン、などが挙げられる。これらのジアミンは、単独あるいは二種以上混合して使用することができる。中でも、高分子量化が容易で、耐熱性に優れるという点で、4,4-ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、等の脂環構造を有するジアミン類；さらに芳香族ジアミンとしては、例えば、オキシジアニリン、ジアミノジフェニルメタン、1,3-フェニレンジアミン、1,4-フェニレンジアミン、ジメチルベンジジン、ジメトキシベンジジン、ジアミノジフェニルスルフィド、ジアミノジフェニルスルホキシド、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、2,2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチル-1,1'-ビフェニルなどが挙げられる。これらのジアミンは、単独あるいは二種以上混合して使用することができる。

【0067】

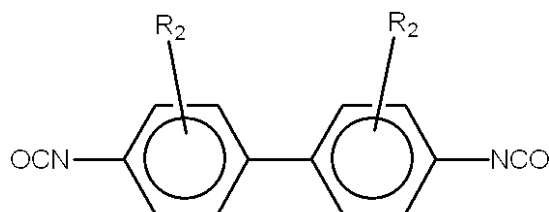
前記ポリイソシアネートとしては、例えば、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート等が挙げられる。

【0068】

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(, -ジメチルイソシアナートメチル)ベンゼン、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニレンエーテル-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、；下記一般式(a5)で表されるビフェニル骨格のジイソシアネート等が挙げられる。

【0069】

【化18】



(式中R₂はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1~9のフッ素変性されてもよい炭化水素基を示す。)

【0070】

前記一般式(a5)で表されるジイソシアネートとしては、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' - ビフェニル等が挙げられる。

等が挙げられる。

【0071】

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。

10

【0072】

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。

【0073】

本発明で用いるポリイミド樹脂は、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、ポリイソシアネート化合物として、例えば、前記ジイソシアネート化合物等のイソシアネート体であるイソシアネート環を有する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

20

【0074】

前記ポリイソシアネート化合物としては、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、トリレンジイソシアネート、4, 4' - ジイソシアネート - 3, 3' - ジメチル - 1, 1' - ビフェニルがより好ましく、これらジイソシアネート化合物の1種以上好ましくは2種以上の併用を行うことで溶剤可溶性と機械物性、耐熱性に優れる硬化物を得ることができ好ましい。さらに4, 4' - ジイソシアネート - 3, 3' - ジメチル - 1, 1' - ビ

30

【0075】

この時、4, 4' - ジイソシアネート - 3, 3' - ジメチル - 1, 1' - ビフェニルを全ポリイソシアネート化合物の質量を基準として50質量%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。

【0076】

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、30~60モル%が更に好ましい。

40

【0077】

前記の酸無水物基を有する化合物としては、例えば、芳香族トリカルボン酸無水物、脂環式トリカルボン酸無水物、テトラカルボン酸無水物等が挙げられる。芳香族トリカルボン酸無水物としては、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が挙げられる。

【0078】

前記脂環式トリカルボン酸無水物としては、例えば、シクロヘキサントリカルボン酸無水物等が挙げられる。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

50

ボン酸無水物-2, 3 - 無水物等が挙げられる。

【0079】

前記テトラ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、ピフェニル-3, 3, 4, 4 - テトラカルボン酸二無水物、ピフェニル-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、フェナントレン-1, 3, 9, 10 - テトラカルボン酸二無水物、ペリレン-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、

10

20

【0080】

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。

【0081】

前記酸無水物基を有する化合物のなかでも、無水トリメリット酸、シクロヘキサントリカルボン酸無水物、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、ピフェニル-3, 3, 4, 4 - テトラカルボン酸二無水物、ピフェニル-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い。

30

【0082】

前記シクロヘキサントリカルボン酸無水物の中でも、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。

【0083】

ここで上述のシクロヘキサントリカルボン酸無水物としては、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、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質量%以下、このましくは5質量%以下であれば混入しても良い。

40

【0084】

また、溶剤溶解性に優れ、機械物性、耐熱物性のバランスが良好な硬化物が得られることから、ポリイミド樹脂(A)は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を併用して得られるポリイミド樹脂や、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を併用して得られるポリイミド樹脂や、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を併用して得られるポリイミド樹脂やがより好ましく、さらにシクロヘキサントリカルボン酸

50

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種以上を併用して得られるポリイミド樹脂がより好ましく、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及びベンゾフェノン - 3, 3, 4, 4 - テトラカルボン酸二無水物を併用して得られるポリイミド樹脂がより好ましい。

【0085】

前記シクロヘキサントリカルボン酸無水物の使用量は、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、5～50モル%がより好ましい。

10

【0086】

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20～90モル%が好ましく、シクロヘキサントリカルボン酸無水物10～50モル%、無水トリメリット酸40～90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。

20

【0087】

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5～90モル%、無水トリメリット酸2～80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10～80モル%、無水トリメリット酸10～80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2～60モル%、2～60モル%及び2～60モル%が好ましい。

30

【0088】

前記製法1では、ポリイソシアネート化合物と酸無水物基を有する化合物とが反応する。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(ma)と酸無水物基を有する化合物中の無水酸基とカルボキシル基との合計のモル数(mb)の割合(ma)/(mb)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(ma)/(mb)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(mb)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。

40

【0089】

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酸無水物基を有する化合物とを仕込み、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。

【0090】

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。

【0091】

50

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。

【0092】

本発明で用いるポリイミド樹脂(A)を製造する際には、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質量%以下であるが好ましく、10~90質量%であることがより好ましく、40~90質量%が更に好ましい。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。

10

【0093】

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。

【0094】

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、塗膜の溶剤の吸湿度低減等の理由から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、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアネート-3,3'-ジメチル-1,1'-ピフェニルを1種類以上含むイソシアネート成分を使用し、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。このときのジイソシアネート成分と、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10~60モル%、2~60モル%及び2~60モル%が好ましい。さらにベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物を酸成分として使用することでさらに機械物性等に優れる硬化物を得ることができるため好ましく、同様に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2~20モル%が好ましい。

20

30

【0095】

本発明で用いる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；

40

【0096】

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

50

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。

10

【0097】

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。

20

【0098】

本発明で用いるポリイミド樹脂(A)の合成をアミン法にて行う場合は、上述のイソシアネート法で使用したイソシアネート成分のイソシアネート基をアミン基に置き換えたジアミン化合物を使用することで合成可能である。

【0099】

前記シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応としては、例えば、ジアミンの有機溶媒の溶液にシクロヘキサントトラカルボン酸二無水物を添加し、4~30の温度に保ってポリアミド酸溶液を得た後、イミド化触媒を添加して、生成水を系外に留出しつつ脱水イミド化反応を行う反応が挙げられる。

【0100】

前記ジアミンと酸無水物からイミド樹脂を合成する場合の有機溶媒としては、例えば、前述の有機溶剤等が挙げられる。

30

【0101】

イミド化触媒としては、トリエチルアミン、n-トリプロピルアミン、n-トリブチルアミン、ピリジンまたは -ピコリンなどの3級アミン、あるいはフェノール、安息香酸などの酸類を使用することができるが、3級アミンを使用するのが好ましい。これらのイミド化触媒とジアミンの適正なモル比(イミド化触媒/ジアミン)としては、0.01~1.0の範囲が好ましく、特に0.05~0.1の範囲が好ましい。

【0102】

ジアミンとシクロヘキサントトラカルボン酸二無水物とのモル比(ジアミン/シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物)としては、0.95~1.05、の範囲が好ましく、特に0.99~1.01の範囲が好ましい。

40

【0103】

製法2における前記脱水イミド化反応では、水を主成分とする留出液を反応槽上部に取り付けた蒸気冷却塔とそれに係合した留出液貯留装置によって反応系外へ除去する。反応温度は、通常160~200の範囲であり、好ましくは170~190の範囲、より好ましくは180~190の範囲である。160未満であると、温度不足によりイミド化および高分子量化が十分に進行しない恐れがあり、200を超えると、溶液粘度が著しく増加した場合に反応容器の壁面に樹脂が焦げ付くなどの不具合が生じる恐れがある。なお、場合によってはトルエン、キシレンなどの共沸脱水剤を用いても良い。反応圧力

50

は通常、常圧であるが、必要に応じて加圧でも反応を行うことができる。反応温度の保持時間としては、少なくとも1時間以上が必要であり、より好ましくは3時間以上10時間以下である。1時間未満であると、イミド化および高分子量化が十分に進行しない恐れがある。10時間を超えても、イミド化および高分子量化の進行は認められない。また、対数粘度を測定することでポリイミド樹脂(A)の重合度を相対的に評価することができる。対数粘度は、N-メチル-2-ピロリドンにポリイミド(A)を0.5g/dLの濃度で溶解し30で測定した値である。対数粘度が0.4dL/g未満であると、重合度が不十分で自立膜とすることが難しく、0.8dL/g以上であることが好ましい。

【0104】

前記一般式(a1-3)で表される構造を有するポリイミド樹脂は、例えば、前記アミック酸法において、無水トリメリット酸と4,4'-ジアミノジフェニルメタンとを反応させ、アミド化及びイミド化すれば良い。また、前記イソシアネート法においては、無水トリメリット酸とメチレンビス(フェニルイソシアネート)とのイミド化により得ることができる。また、前記一般式(a1-5)で表される構造を有するポリイミド樹脂は、例えば、前記アミック酸法において、無水トリメリット酸とアルキル置換のビフェニルジアミンとを反応させ、アミド化及びイミド化すれば良い。また、前記イソシアネート法においては、無水トリメリット酸とアルキル置換のビフェニルジイソシアネートとのイミド化により得ることができる。

10

【0105】

前記一般式(a1-4)で表される構造を有するポリイミド樹脂は、例えば、前記アミック酸法において、無水トリメリット酸とトリレンジアミンとを反応させ、アミド化及びイミド化すれば良い。また、前記イソシアネート法においては、無水トリメリット酸とトリレンジイソシアネートとのイミド化により得ることができる。

20

【0106】

前記一般式(a2)や(a2-1)で表される構造を有するポリイミド樹脂は、例えば、前記アミック酸法において、シクロヘキシルトリカルボン酸の無水物と各種ジアミン化合物との反応によりアミド化を経てイミド化すればよい。また、前記イソシアネート法においては、同様にシクロヘキシルトリカルボン酸の無水物と各種ジイソシアネート化合物とのイミド化反応により得ることができる。

【0107】

前記一般式(a2-2)で表される構造を有するポリイミド樹脂は、例えば、前記アミック酸法において、シクロヘキシルトリカルボン酸の無水物と4,4'-ジアミノジフェニルメタンとを反応させ、アミド化及びイミド化すれば良い。また、前記イソシアネート法においては、無水トリメリット酸とメチレンビスフェニルイソシアネートとのイミド化により得ることができる。

30

【0108】

また、前記一般式(a2-3)で表される構造を有するポリイミド樹脂は、例えば、前記アミック酸法において、シクロヘキシルトリカルボン酸の無水物とトリレンジアミンとを反応させ、アミド化及びイミド化すれば良い。また、前記イソシアネート法においては、無水トリメリット酸とトリレンジイソシアネートとのイミド化により得ることができる。

40

【0109】

また、前記一般式(a2-4)で表される構造を有するポリイミド樹脂は、例えば、前記アミック酸法において、シクロヘキシルトリカルボン酸の無水物とアルキル置換のビフェニルジアミンとを反応させ、アミド化及びイミド化すれば良い。また、前記イソシアネート法においては、無水トリメリット酸とアルキル置換のビフェニルジイソシアネートとのイミド化により得ることができる。

【0110】

前記一般式(a4)と(a4-1)で表される構造を有するポリイミド樹脂は、例えば、前記アミック酸法において、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物と各種ジアミン化

50

合物との反応によりアミド化を経てイミド化すればよい。また、前記イソシアネート法においては、同様にベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物と各種ジイソシアネート化合物とのイミド化反応により得ることができる。

【0111】

前記一般式(a4-2)で表される構造を有するポリイミド樹脂は、例えば、前記アミック酸法において、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物と4,4'-ジアミノジフェニルメタンと反応させ、アミド化及びイミド化すれば良い。また、前記イソシアネート法においてベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物とメチレンビスフェニルイソシアネートとのイミド化により得ることができる。

【0112】

また、前記一般式(a4-3)で表される構造を有するポリイミド樹脂は、例えば、前記アミック酸法において、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物とトリレンジアミンとを反応させ、アミド化及びイミド化すれば良い。また、前記イソシアネート法においては、無水トリメリット酸とトリレンジイソシアネートとのイミド化により得ることができる。

また、前記一般式(a4-4)で表される構造を有するポリイミド樹脂は、例えば、前記アミック酸法において、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物とアルキル置換のピフェニルジアミンとを反応させ、アミド化及びイミド化すれば良い。また、前記イソシアネート法においては、無水トリメリット酸とアルキル置換のピフェニルジイソシアネートとのイミド化により得ることができる。

【0113】

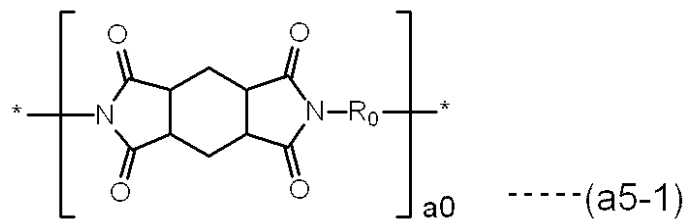
本発明で用いるポリイミド樹脂(A)は前記一般式(a2-1)で表される構造等の環状脂肪族炭化水素構造を有することでさらに溶解性が良好となり、各種、溶剤や本発明の構成成分であるホウ素化合物(B)やその他成分との相溶性が良くなり好ましい。よってこうした構造を有することにより保存安定性に優れ、長期間の保存後にも溶剤への溶解性が良好なポリイミド含有の熱硬化性樹脂組成物となる。本発明で用いる環状脂肪族炭化水素構造を有するポリイミド樹脂としては、中でも、環状脂肪族炭化水素構造に直結したイミド5員環構造を有するポリイミド樹脂が、保存安定性に優れ、長期間の保存後にも溶剤への溶解性が良好なポリイミド樹脂となり、且つ、得られる硬化塗膜の強靱性等の機械物性に優れるポリイミド樹脂となることから好ましい。

【0114】

前記環状脂肪族炭化水素構造に直結したイミド5員環構造を有するポリイミド樹脂としては、例えば、前記一般式(a2-1)で表される構造等以外にも以下の構造を有するポリイミド樹脂等を好ましく例示することができる。

【0115】

【化19】



【0116】

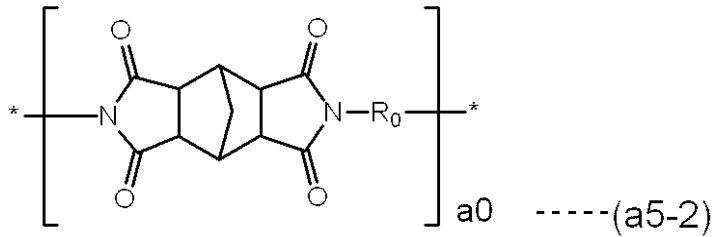
10

20

30

40

【化20】



【0117】

10

一般式(a5-1)、一般式(a5-2)において、 R_0 はそれぞれ独立して2価のジアミンまたは、ジイソシアネートからアミン基、イソシアネート基を除いた残基であり、 a_0 は繰り返しを示し、 a_0 はそれぞれ1~10000である。

【0118】

また前記環状脂肪族炭化水素構造に直結したイミド5員環構造を有するポリイミド樹脂としては、例えば、上記一般式(a1-2)、(a2-1)、(a4-1)、(a5-1)、(a5-2)の構造における R_0 が環状脂肪族構造を有するポリイミド樹脂等を好ましく例示することができる。

【0119】

環状脂肪族炭化水素構造に直結したイミド5員環構造を有するポリイミド樹脂の中でも溶剤溶解性に優れ、引っ張り強度や伸度等の機械物性に優れた塗膜が得られる理由から一般式(a2-1)で表される構造を有するポリイミド樹脂が好ましい。

20

【0120】

前記一般式(a2-1)表される構造を有するポリイミド樹脂中の一般式(a2-1)の含有量は、ポリイミド樹脂の固形分質量を基準として1~90質量%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る硬化物が得られることから好ましく、2~70質量%がより好ましい。また、本発明の熱硬化性樹脂組成物中の結晶性が低下し、本発明の熱硬化性樹脂組成物の保存安定性が向上することから2~50質量%がより好ましく、3~40質量%が更に好ましい。

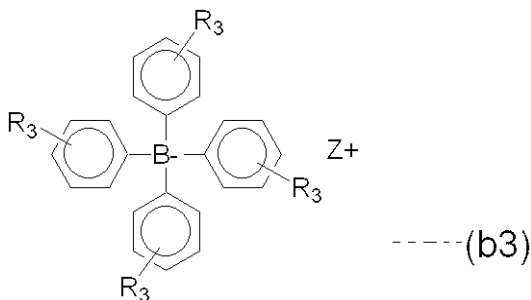
30

【0121】

本発明で用いるホウ素化合物(B)は下記一般式(b3)からなる群から選ばれる一種以上のホウ素化合物である。このような構造を有するホウ素化合物を選択することにより特に寸法安定性に優れ、難燃性、高温での耐熱分解性、寸法安定性、機械物性に優れた特性を有する硬化物を得る事ができる。このような特性を有する硬化物が得られる理由としては、イミド部位もしくはアミド部位がホウ素部位と錯形成するためであると本発明の発明者は考えている。

【0122】

【化21】



40

(式中 R_3 はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基または炭素原子数1~4のアルコキシ基を表す。 Z は含窒素複素環化合物を表す。)

【0123】

50

含窒素複素環化合物としては、例えばピリジン、ピロール、イミダゾールを代表とする各種イミダゾール化合物類、ピラゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、ピリダジン、ピラジン、ピペラジン、モルホリン、ピリシジン等例示することが可能である。

【0124】

前記(b3)で表される化合物において(Z)はイミダゾリウム塩であることが好ましい。

【0125】

前記(b3)で表される化合物としては、例えば、テトラフェニルホウ素のイミダゾール塩としてテトラフェニルホウ素の2エチル-4-メチル-イミダゾール塩、テトラメチルフェニルホウ素の2エチル-4-メチル-イミダゾール塩等が挙げられる。

10

【0126】

式(b3)で表されるホウ素化合物の中でもテトラフェニルホウ素の2エチル-4-メチル-イミダゾール塩がより好ましい。

【0127】

前記ポリイミド樹脂(A)とホウ素化合物(B)の組成物配合割合としては、ポリイミド樹脂(A)固形分合計100質量部に対して0.5~30質量部が好ましい。中でも0.5~20質量部が好ましく、1~15質量部がより好ましい。

【0128】

本発明の熱硬化性樹脂組成物を調製するには、例えば、前記ポリイミド樹脂(A)とホウ素化合物(B)を単に混合しても良いし、混合後、加熱して溶解してもよい。本発明の熱硬化性樹脂組成物としては、ホウ素化合物(B)が溶解している方が好ましい。ホウ素化合物(B)を溶解させるには、例えば、ポリイミド樹脂(A)とホウ酸および/またはホウ素化合物(B)とを混合後、50~200、好ましくは80~180で1分~60分攪拌すればよい。

20

【0129】

本発明の熱硬化性樹脂組成物にはホウ素化合物(B)以外においてもホウ酸および/またはホウ酸エステルなどのホウ素化合物を併用することが可能である。このような化合物としては、例えば、ホウ酸；トリメチルボレート、トリエチルボレート、トリブチルボレート、トリn-オクチルボレート、トリ(トリエチレングリコールメチルエーテル)ホウ酸エステル、トリシクロヘキシルボレート、トリメンチルボレート等のトリアルキルホウ酸エステルに代表される直鎖脂肪族系ホウ酸エステル；トリo-クレジルボレート、トリm-クレジルボレート、トリp-クレジルボレート、トリフェニルボレート等の芳香族系ホウ酸エステル、トリ(1,3-ブタンジオール)ピボレート、トリ(2-メチル-2,4-ペンタンジオール)ピボレート、トリオクチレングリコールジボレートなどのホウ素原子を2個以上含み、かつ、環状構造を含むホウ酸エステル；ポリビニルアルコールホウ酸エステル、ヘキシレングリコール無水ホウ酸等が挙げられる。

30

【0130】

本発明の熱硬化性樹脂組成物にホウ素化合物(B)以外の化合物を加える場合、保存安定性が良好な熱硬化性樹脂組成物が得られ、且つ、寸法安定性に優れた硬化塗膜が得られることからホウ酸、直鎖脂肪族系ホウ酸エステルが好ましい。直鎖脂肪族系ホウ酸エステルの中でも、炭素原子数が4~20のトリアルキルホウ酸エステルが好ましく、中でも、トリブチルボレート(ホウ酸トリブチル)が好ましい。

40

【0131】

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、更に、その他の熱硬化性樹脂成分を添加することができる。具体的には、例えば、エポキシ樹脂(D)、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、メラミン樹脂、等が挙げられる。

【0132】

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

50

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-テトラメチルピ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-ヘキサン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、硬化塗膜の機械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。

10

【0133】

前記本発明で用いるポリイミド樹脂(A)とエポキシ樹脂(D)との配合量は、樹脂分の質量比として(A)/(D)が1/50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10/1である。

【0134】

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。

20

【0135】

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。

【0136】

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。

30

【0137】

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。

40

【0138】

また、アルキルアルコキシシランの縮合物も使用可能であり例えば、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。

【0139】

前記メラミン樹脂としては、例えば、メラミンやベンゾグアナミン等のトリアジン環含

50

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。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。

【0140】

このアルコキシ化メラミン樹脂は、本発明の熱硬化性樹脂組成物において、架橋成分としての耐熱性や物性の改良以外にもホウ酸および/またはホウ酸エステル等の添加した場合の経時析出防止効果があり、熱硬化性樹脂組成物としての安定性を改良する。

10

【0141】

前記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。

【0142】

また、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。

【0143】

前記アルコキシ化メラミン樹脂の数平均分子量としては、100～10000のものを使用できる。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400～1000がより好ましい。

20

【0144】

前記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。

【0145】

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。メトキシ化プ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。プ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。

30

【0146】

とアルコキシ化メラミン樹脂の使用量としては、機械物性と高TGの優れることから、前記ポリイミド樹脂(A)とホウ素化合物(B)の合計100質量に対して1～80質量部、好ましくは1～50質量部、1～30質量部が好ましい。

40

【0147】

さらに本発明の熱硬化性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、ポリアリレン樹脂等のバインダー樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、アルコキシシラン系硬化剤、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、

50

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することも可能である。

【0148】

また、本発明の熱硬化性樹脂組成物には、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。

【0149】

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。

10

【0150】

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、質量で5～80%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。

【0151】

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。

【0152】

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硫化物、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。

20

【0153】

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。

30

【0154】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は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。

【0155】

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。

【0156】

また、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、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、樹脂及びその組成物層（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）の形態としても使用することができる。

40

【0157】

接着フィルムは、種々の方法に従って、例えば、本発明の熱硬化性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。

【0158】

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

50

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10～150 μm であり、好ましくは25～50 μm の範囲で用いられる。

【0159】

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。

10

【0160】

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 $^{\circ}\text{C}$ 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。

20

【0161】

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。

【0162】

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。

30

【0163】

本発明の熱硬化性樹脂組成物を用いて得られる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。本発明の熱硬化性樹脂組成物を用いて得られ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）はもちろんだが、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。

40

【0164】

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、日立テクノロジーエンジニアリング（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

50

ミネーター等を挙げる事ができる。

【0165】

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70～140、圧着圧力を好ましくは1～11kgf/cm²とし、空気圧20mmHg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。

【0166】

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熱硬化性樹脂組成物を加熱硬化させる。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。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、熱硬化性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。

【0167】

熱硬化性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。

【0168】

次いで絶縁層（熱硬化性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iaprocessで用いられる方法を採用することができ、デスマiaprocessを兼ねた形で行うことができる。デスマiaprocess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。

【0169】

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る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。

【0170】

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3μm、好ましくは0.3乃至2μmである。その上に電気メッキ層（パネルメッキ層）を3乃至35μm、好ましくは5乃至20μmの厚みで形成した後、エッ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3μm、好ましくは0.3乃至2μm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。

【0171】

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

10

20

30

40

50

わち、本発明の熱硬化性組成物層（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。本発明の熱硬化性樹脂組成物層（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。

【0172】

本発明の熱硬化性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。

10

【0173】

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間の熱膨張係数が40ppm以下、およびガラス転移温度が200以上又は分解温度が300以上である耐熱樹脂を用いるのが好ましい。

【0174】

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。

20

【0175】

耐熱樹脂層の厚さは、通常2~150μmであり、好ましくは10~50μm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を用いてもよい。表面処理としては、マット（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。

30

【0176】

絶縁層（A'層）と耐熱樹脂層（C層）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、本発明の熱硬化性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熱硬化性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。樹脂組成物層の厚さは5~15μmの範囲とするのが好ましい。

【0177】

次に熱硬化性樹脂組成物層を加熱乾燥させ、熱硬化性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150~220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。

40

【0178】

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12μm、18μmのものが好適に使用される。

50

【0179】

市販されている2層CCLとしては、エスパネックスC（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）、SUPERFLEX（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。

【0180】

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、本発明の熱硬化性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。樹脂組成物層の厚さは5～15μmの範囲とするのが好ましい。

10

【0181】

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、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。

20

【0182】

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には、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には、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。

【0183】

次いで絶縁層（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。

30

【0184】

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。

【0185】

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。

40

【0186】

また、本発明の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、接着フィルムの樹脂組成物層の厚みは10～1000μmの範囲で適宜選択される。本発明の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

50

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。

【実施例】

【0187】

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、すべて質量基準である。

【0188】

合成例1〔ポリイミド樹脂(A)の調製〕

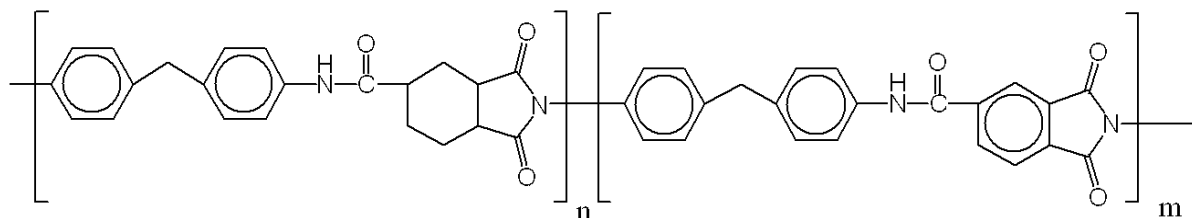
攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、GBL(ガンマブチロラクトン)1422.8gとMDI(ジフェニルメタンジイソシアネート)250g(1.0モル)とTMA(無水トリメリット酸)134.3(0.7モル)とTMA-H(シクロヘキサン-1,3,4-トリカルボン酸-3,4-無水物)59.4g(0.3モル)とを仕込み、攪拌を行いながら発熱に注意して80に昇温し、この温度で1時間かけて溶解、反応させ、更に2時間かけて160まで昇温した後、この温度で5時間反応させた。反応は炭酸ガスの発泡とともに進行し、系内は茶色の透明液体となった。25での粘度が10Pa・sの樹脂固形分20%で溶液酸価が1.8(KOHmg/g)のポリイミド樹脂(A-1)の溶液(ポリイミド樹脂がブチロラクトンに溶解した樹脂組成物)を得た。尚、樹脂の酸価は1.8(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64000であった。

【0189】

得られたポリイミド樹脂(A-1)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2270cm⁻¹が完全に消滅し、725cm⁻¹と1780cm⁻¹と1720cm⁻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、フラスコ仕込み質量の変化で追跡し、88g(2モル)であった。これよりイソシアネート基の全量である2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C13-NMR(図2)による分析を行った結果原料であるMDI:TMA:TMA-Hの組成比が52:35:15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。

【0190】

【化22】



【0191】

但しn:m=3:7

上記構造中nのセグメントは0.843mmol/g、mのセグメントは1.967mmol/gであった。

【0192】

合成例2(同上)

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、GBL1446.3gとMDI240g(0.96モル)とTMA134.3(0.7モル)とTMA-H39.6g(0.2モル)及びBTDA(ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物)32.2g(0.1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20%で溶液酸価が2.48(KOHmg/g)のポリイミド樹脂(A-2)の溶液(ポリイミド樹脂が

ーブチロラクトンに溶解した樹脂組成物)を得た。尚、樹脂の酸価は2.48 (KOH mg/g)であった。また、GPC測定により重量平均分子量は52000であった。

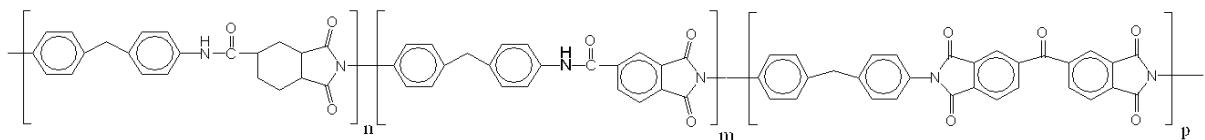
【0193】

得られたポリイミド樹脂(A-2)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、フラスコ仕込み質量の変化で追跡し、84.5 g (1.92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:TMA:BTDA:TMA-Hの組成比

10

【0194】

【化23】



但し $n : m : p = 2 : 7 : 1$

上記構造中nのセグメントは0.531 mmol/g、mのセグメントは1.859 mmol/g、pのセグメントは0.266 mmol/gであった。

20

【0195】

合成例3(同上)

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 1451.2 gとMDI 125 g (0.5モル)とDMBPD I (4,4'-ジイソシアネート-3,3'-ジメチル-1,1'-ピフェニル) 132 g (0.5モル)とTMA 134.4 (0.7モル)とTMA-H 59.4 g (0.3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℃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℃での粘度を測定した結果、6 Pa.s (25℃)で樹脂固形分は17%であった。これをポリイミド樹脂(A-3)の溶液(ポリイミド樹脂がーブチロラクトンに溶解した樹脂組成物)と略記する。尚、樹脂溶液酸価〔3.2 (KOH mg/g)〕より平均分子量は5960と結論される。

30

【0196】

得られたポリイミド樹脂(A-3)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、フラスコ仕込み質量の変化で追跡し、88 g (2モル)であった。これよりイソシアネート基の全量である2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。

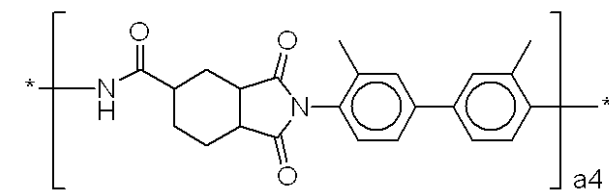
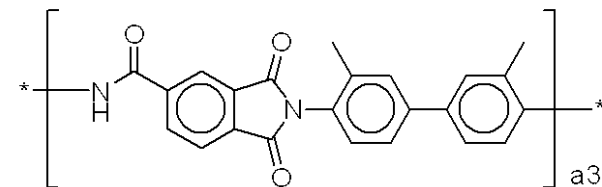
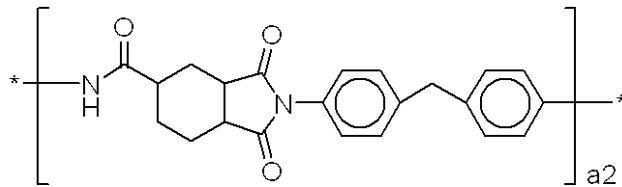
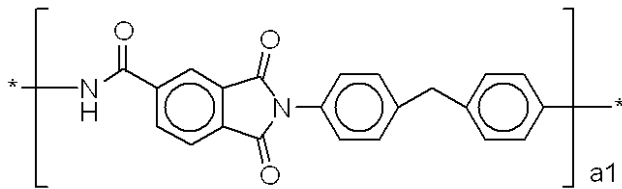
40

【0197】

さらにC13-NMR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25:25:35:15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。

【0198】

【化 2 4】



【 0 1 9 9 】

得られたポリイミド樹脂は上記構造 a 1 から a 4 の共重合体であり、a 1 : a 2 : a 3 : a 4 = 3 5 : 1 5 : 3 5 : 1 5 モル比であり、各セグメントは以下のモル質量濃度と結論された。

a 1 : 0 . 9 6 5 m m o l / g

a 2 : 0 . 4 1 3 m m o l / g

a 3 : 0 . 9 6 5 m m o l / g

a 4 : 0 . 4 1 3 m m o l / g

【 0 2 0 0 】

合成例 4 (同上)

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 1386.56g とTDI (2 , 4 - トリレンジイソシアネート) 52.2g (0.3モル) と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) 184.8g (0.7モル) とTMA 138.24 (0.72モル) とTMA - H 59.4g (0.3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 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 での粘度を測定した結果、8Pa.s (25) で樹脂固形分は17%であった。これをポリイミド樹脂 (A - 4) 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) と略記する。尚、樹脂溶液酸価 [2.9 (KOHmg / g)] より平均分子量は6577と結論される。

【 0 2 0 1 】

得られたポリイミド樹脂 (A - 4) 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、フラスコ仕込み質量の変化で追

10

20

30

40

50

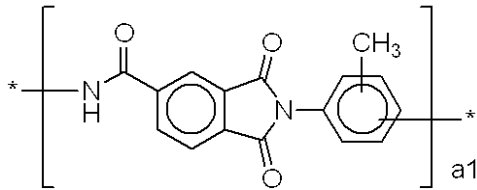
跡し、88 g (2モル)であった。これよりイソシアネート基の全量である2モルの全量がイミド結合およびアミド結合に変換していると結論される。

【0202】

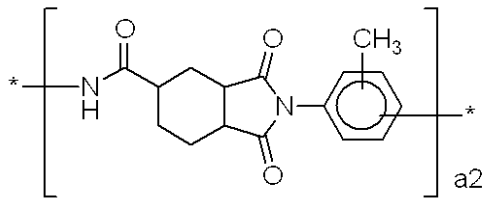
C13-NMRによる分析を行った結果原料であるTDI:DMBPD I:TMA:TMA-Hの組成比が3:7:7.2:3モル比である下記構造に代表されるポリイミド樹脂であることが確認された。

【0203】

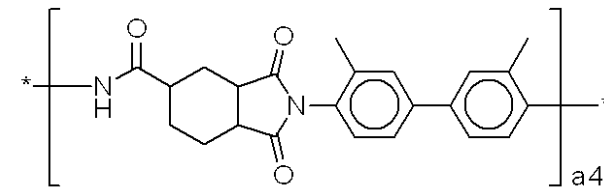
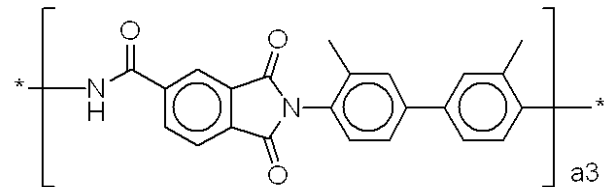
【化25】



10



20



30

【0204】

得られたポリイミド樹脂は、上記構造a1からa4の共重合体であり、a1:a2:a3:a4=0.216:0.09:0.504:0.21モル比であり、各セグメントは以下のモル質量濃度であると結論された。

$$a1: 0.623 \text{ mmol/g}$$

$$a2: 0.260 \text{ mmol/g}$$

$$a3: 1.453 \text{ mmol/g}$$

$$a4: 0.606 \text{ mmol/g}$$

40

【0205】

合成例5(同上)

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51.2mg KOH/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 に昇温した。

50

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EDGA 1536 gとTMA 1536 g (8モル)を仕込み、160℃まで昇温し4時間反応させて薄茶色のポリイミド樹脂(A-5)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 (KOH mg/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。

【0206】

得られたポリイミド樹脂(A-5)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。

【0207】

実施例1

第1表に示す配合にて本発明の熱硬化性樹脂組成物1を調製した。尚、組成物の調整においては室温にて配合、攪拌して調整を行った。得られた熱硬化性樹脂組成物1の溶剤溶解性、経時溶解性、塗装作業性、耐熱性、難燃性、機械物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3表に示す。

【0208】

(1) 溶剤溶解性及び経時溶解性

保存安定性試験は調製直後の熱硬化型樹脂組成物1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。調製直後の熱硬化型組成物を蓋付ガラス瓶に25 ml入れ、その外観を観察し、以下の評価基準にて評価した。これを調製直後の熱硬化型樹脂組成物1の溶剤溶解性とした。その後、熱硬化型樹脂組成物1が入った蓋付ガラス瓶を25℃で7日間静置した後、熱硬化型樹脂組成物1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。

【0209】

○：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。

×：透明感が無い、流動性がない、分離している、のいずれか1つ以上に該当

【0210】

(2) 塗装作業性の評価

熱硬化型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。

【0211】

○：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。

【0212】

(3) 耐熱性の評価(1)

熱硬化型樹脂組成物を硬化後の膜厚が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、硬化塗膜の外観について以下の評価基準で評価した。また、耐熱性は後述するTgを測定する事でも評価した。Tgが高いほど耐熱性に優れる。

【0213】

- ：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。

【0214】

(4) 耐熱性評価(2)

熱分解測定を行うことにより評価した。

<試験片の作製>

熱硬化型樹脂組成物1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)を基板から単離して測定用試料とした。

10

【0215】

<熱分解測定方法>

示差熱 熱重量同時測定(TG-DGA)により熱分解測定を行った。具体的には、エスアイアイナテクノロジー株式会社製TG/DTA6200にて500 における熱重量減少率を測定した。測定は試料を測定用アルミ製容器(70 μl)に内包できる大きさに切り出し、初期試料質量は、5.5から5.8mgの間に調整を行った。室温から500 まで10 /分の昇温速度で窒素気流下加熱し測定を行った。評価は、質量の減量%で行い、その値が小さい程、耐熱性が良好であることを示す。

【0216】

(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>

熱硬化型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。

20

【0217】

<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。

30

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、45%RH

【0218】

(6) 寸法安定性の評価

<試験用試験片の作製>

熱硬化型樹脂組成物を硬化後の膜厚が30 μm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。

40

【0219】

<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

50

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。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。

【0220】

(7) 難燃性の評価

<試験用試験片の作製>

熱硬化型樹脂組成物を硬化後の膜厚が30μmになるようにプ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10mm、長さ40mmに切り出し、このフィルムを長手方向に半分に折り曲げ測定用試料とした。

【0221】

<難燃性の評価方法>

折り曲げたフィルム試料の方端をクランプでつかんで水平に固定して別の方端にライターでゆっくり炎を近づけ着火し、以下の基準で評価を行った。

○：フィルム試料に着火するがすぐ消える。

△：フィルム試料に着火するがクランプの手前で消える。

×：フィルム試料がクランプまで燃え尽きる。

【0222】

実施例4、7、10及び比較例1～5

第1表から第3表に示す配合にて調製した以外は実施例1と同様にして熱硬化性樹脂組成物4、7、10及び比較対照用熱硬化性樹脂組成物1'～5'を得た。実施例1と同様の評価を行い、その結果を第4表～第6表に示す。

【0223】

【表1】

第1表

実施例	1	4
樹脂組成物	1	4
ポリイミド樹脂(A-1)	90	
ポリイミド樹脂(A-2)		90
TEPBIZ	10	10

【0224】

TEPBIZ：2-エチル-4-メチルイミダゾリウム・テトラフェニルボレート

【0225】

第2表

実施例	7	10
樹脂組成物	7	10
ポリイミド樹脂(A-3)	90	
ポリイミド樹脂(A-4)		90
TEPBIZ	10	10

【0226】

【表2】

第3表

比較例	1	2	3	4	5
樹脂組成物	1'	2'	3'	4'	5'
ポリイミド樹脂(A-1)	100				
ポリイミド樹脂(A-2)		100			
ポリイミド樹脂(A-3)			100		
ポリイミド樹脂(A-4)				100	
ポリイミド樹脂(A-5)					80
CNE					20
TPP					0.5

【 0 2 2 7 】

CNE：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 80

TTPP：トリフェニルフォスフィン

【 0 2 2 8 】

【表 3】

第 4 表

	実 施 例	
	1	4
樹脂組成物	1	4
溶剤溶解性	○	○
経時溶剤溶解性	○	○
塗装性	○	○
耐熱性1	○	○
耐熱性2(減量%)	19	17
TG	332	329
線膨張係数 (50-60°C)	31	34
線膨張係数 (110-120°C)	48	44
機械物性		
破断伸度(%)	32	34
破断強度(MPa)	141	149
難燃性	○	○

10

20

【 0 2 2 9 】

【表 4】

第 5 表

	実 施 例	
	7	10
樹脂組成物	7	10
溶剤溶解性	○	○
経時溶剤溶解性	○	○
塗装性	○	○
耐熱性1	○	○
耐熱性2(減量%)	18	17
TG	354	353
線膨張係数 (50-60°C)	21	22
線膨張係数 (110-120°C)	36	36
機械物性		
破断伸度(%)	28	24
破断強度(MPa)	149	144
難燃性	○	○

30

40

【 0 2 3 0 】

【表 5】
第 6 表

	比較例				
	1	2	3	4	5
樹脂組成物	1′	2′	3′	4′	5′
溶剤溶解性	○	○	○	○	○
経時溶剤溶解性	○	○	○	○	ゲル化
塗装性	○	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○	○
耐熱性2(減量%)	35	31	36	34	85
TG	240	242	257	245	237
線膨張係数 (50-60°C)	49	46	47	47	125
線膨張係数 (110-120°C)	61	54	55	52	135
機械物性					
破断伸度(%)	12	15	17	20	8
破断強度(MPa)	96	99	97	120	57
難燃性	△	△	△	△	×

10

【 0 2 3 1 】

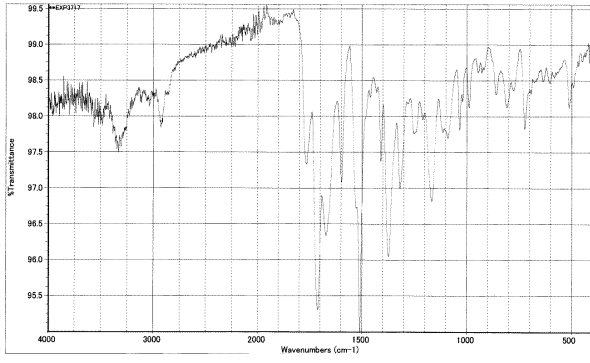
【表 6】
第 7 表

	比較例	
	6	7
樹脂組成物	6′	7′
溶剤溶解性	○	○
経時溶剤溶解性	○	○
塗装性	○	○
耐熱性	△	×
耐熱性2(減量%)	23	24
TG	191	84
線膨張係数 (50-60°C)	69	78
線膨張係数 (110-120°C)	86	240
機械物性		
破断伸度(%)	12	35
破断強度(MPa)	76	67
難燃性	×	×

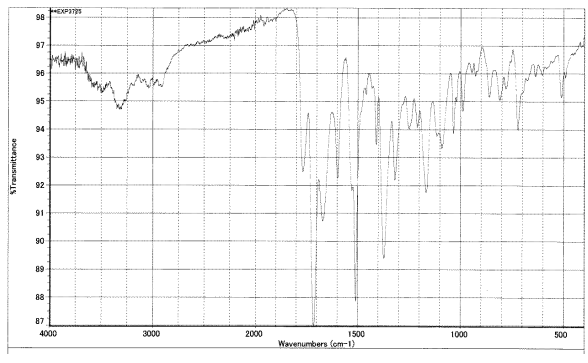
20

30

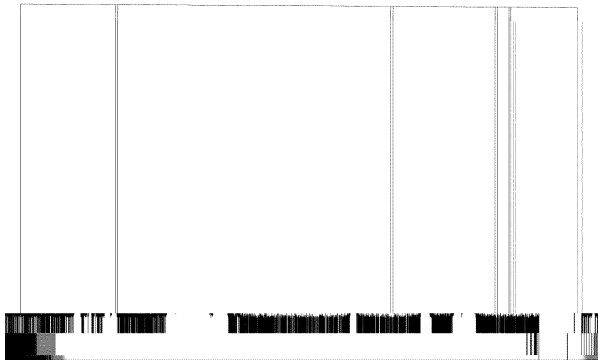
【 ① 】



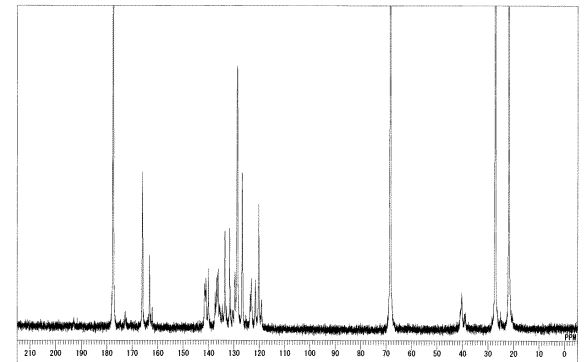
【 ③ 】



【 ② 】



【 ④ 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平07 - 003016 (JP, A)
特開2009 - 024052 (JP, A)
特開2008 - 207550 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 1/00 - 101/16
CAplus (STN)
REGISTRY (STN)