

(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
2020年6月18日(18.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/121949 A1

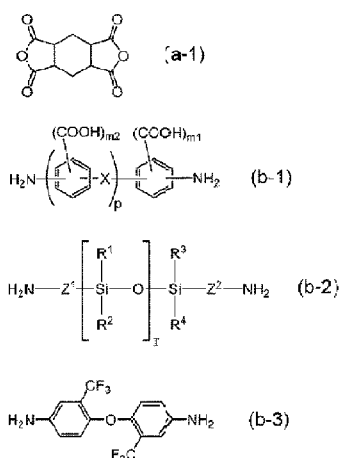
- (51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
C08K 5/353 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/047728
- (22) 国際出願日: 2019年12月6日(06.12.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-233831 2018年12月13日(13.12.2018) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 安孫子 洋平(ABIKO, Yohei); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 関口 慎司(SEKIGUCHI, Shinji); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 高田 貴文(TAKADA, Takafumi); 〒2540016 神奈

川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 平澤 賢一 (HIRASAWA, Kenichi); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門ESビル7階 特許業務法人 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: POLYIMIDE RESIN COMPOSITION AND POLYIMIDE FILM

(54) 発明の名称: ポリイミド樹脂組成物及びポリイミドフィルム



(57) Abstract: Provided are: a polyimide resin composition comprising a polyimide resin and a crosslinking agent having at least two oxazoly groups, the polyimide resin having a structural unit A derived from a tetracarboxylic dianhydride and a structural unit B derived from a diamine, wherein the structural unit A includes a structural unit (A-1) derived from a compound represented by formula (a-1), and the structural unit B includes a structural unit (B-1) derived from a compound represented by formula (b-1), a structural unit (B-2) derived from a compound represented by formula (b-2), and a structural unit (B-3) derived from a compound represented by formula (b-3); and a polyimide film obtained by crosslinking the polyimide resin in the polyimide resin composition by means of the crosslinking agent. (In formula (b-1), X is a single bond or a specific group, p is an integer of 0-2, m1 is an integer of 0-4, and m2 is an integer of 0-4; and in formula (b-2), R¹-R⁴ are each independently a monovalent aliphatic group or a monovalent aromatic group, and Z¹ and Z² are each independently a divalent aliphatic group or a divalent aromatic group, and r is a positive integer.)

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：ポリイミド樹脂と、少なくとも2つのオキサゾリル基を有する架橋剤とを含むポリイミド樹脂組成物であって、前記ポリイミド樹脂が、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位A及びジアミンに由来する構成単位Bを有し、構成単位Aが、下記式(a-1)で表される化合物に由来する構成単位(A-1)を含み、構成単位Bが、下記式(b-1)で表される化合物に由来する構成単位(B-1)と、下記式(b-2)で表される化合物に由来する構成単位(B-2)と、下記式(b-3)で表される化合物に由来する構成単位(B-3)とを含む、ポリイミド樹脂組成物、並びに該ポリイミド樹脂組成物中の前記ポリイミド樹脂が前記架橋剤により架橋されてなるポリイミドフィルム。(式(b-1)中、Xは単結合又は特定の基であり、pは0～2の整数であり、m₁は0～4の整数であり、m₂は0～4の整数である；式(b-2)中、R¹～R⁴は、それぞれ独立して、一価の脂肪族基又は一価の芳香族基であり、Z¹及びZ²は、それぞれ独立して、二価の脂肪族基又は二価の芳香族基であり、rは正の整数である。)

明 細 書

発明の名称：ポリイミド樹脂組成物及びポリイミドフィルム

技術分野

[0001] 本発明はポリイミド樹脂組成物及びポリイミドフィルムに関する。

背景技術

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

[0003] 上記用途に適したポリイミドフィルムとして、ポリイミド樹脂に架橋剤を添加して製造されたポリイミドフィルムが提案されている。特許文献1には、カルボキシル基を有するポリイミド樹脂と少なくとも2つのオキサゾリル基を有する架橋剤とを含むポリイミド樹脂組成物が開示され、当該ポリイミド樹脂組成物によって、良好な透明性と高硬度を有する膜の形成が可能であると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2016-222797号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 画像表示装置において、表示素子から発せられる光がプラスチック基板を通して出射されるような場合、プラスチック基板には無色透明性が要求され、さらに、位相差フィルムや偏光板を光が通過する場合（例えば、液晶ディスプレイ、タッチパネルなど）は、無色透明性に加えて、光学的等方性が高

いことも要求される。しかし、特許文献 1 には、光学的等方性について何ら記載されていない。

[0006] さらに、ポリイミドフィルムが基板として適するためには、耐薬品性（耐溶剤性や耐酸性）も求められる。例えば、ポリイミドフィルムの上に別の樹脂層（例えば、カラーフィルター、レジスト）を形成するために当該樹脂層形成用のワニスを用いてポリイミドフィルムに塗布する場合、ポリイミドフィルムには当該ワニス中に含まれる溶剤に対する耐性が求められる。ポリイミドフィルムの耐溶剤性が不十分であると、フィルムの溶解や膨潤により、基板として意味をなさなくなるおそれがある。

また、ポリイミドフィルムを ITO (Indium Tin Oxide) 膜形成用の基板として用いた場合、ポリイミドフィルムには ITO 膜のエッチングに用いられる酸に対する耐性が求められる。ポリイミドフィルムの耐酸性が不十分であると、フィルムが黄変して無色透明性が損なわれるおそれがある。

特許文献 1 では、溶剤（N，N－ジメチルアセトアミド）に対する耐性は評価されているが、耐酸性は評価されていない。

[0007] また、ポリイミド樹脂と架橋剤とを含むポリイミド樹脂組成物は、ポリイミド樹脂と架橋剤との組み合わせによっては、常温で保存しても架橋によるゲル化が進行することがあり、その場合、長期保存に適さない。

さらに、ポリイミド樹脂組成物は、ポリイミド樹脂組成物の塗布等に使用した配管や装置に使用する洗浄液（例えば、東京応化工業株式会社製の「OK 73 シンナー」等）に対する溶解性も求められる。洗浄液に対する溶解性が低いと、洗浄液による配管や装置の洗浄が不十分になるおそれがある。

特許文献 1 には、ポリイミド樹脂組成物の保存安定性や洗浄性について何ら記載されていない。

[0008] 本発明は上記の状況に鑑みてなされたものであり、本発明の課題は、無色透明性、光学的等方性、及び耐薬品性（耐溶剤性及び耐酸性）に優れるフィルムの形成が可能であって、保存安定性及び洗浄性に優れるポリイミド樹脂

組成物を提供すること、並びに前記ポリイミド樹脂組成物中のポリイミド樹脂が架橋剤により架橋されてなるポリイミドフィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、特定の構成単位の組み合わせを含むポリイミド樹脂と特定の架橋剤とを含むポリイミド樹脂組成物が上記課題を解決できることを見出し、発明を完成させるに至った。

[0010] 即ち、本発明は、下記の〔1〕～〔11〕に関する。

〔1〕

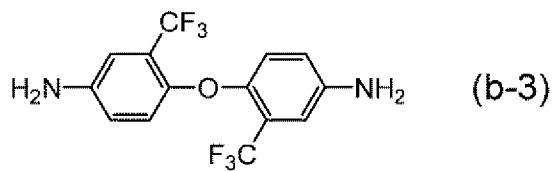
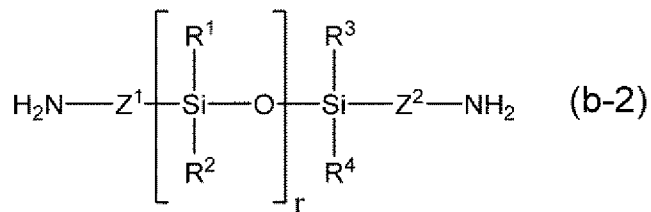
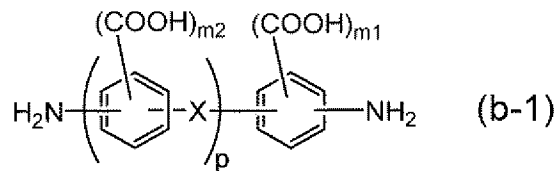
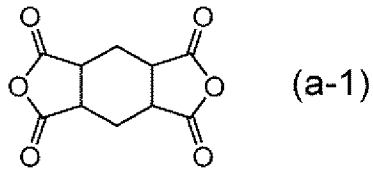
ポリイミド樹脂と、少なくとも2つのオキサゾリル基を有する架橋剤とを含むポリイミド樹脂組成物であって、

前記ポリイミド樹脂が、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位A及びジアミンに由来する構成単位Bを有し、

構成単位Aが、下記式（a-1）で表される化合物に由来する構成単位（A-1）を含み、

構成単位Bが、下記式（b-1）で表される化合物に由来する構成単位（B-1）と、下記式（b-2）で表される化合物に由来する構成単位（B-2）と、下記式（b-3）で表される化合物に由来する構成単位（B-3）とを含む、ポリイミド樹脂組成物。

[化1]



(式 (b-1) 中、

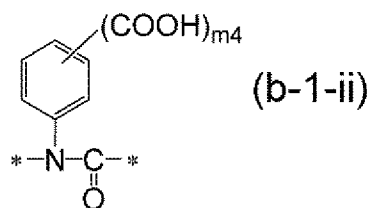
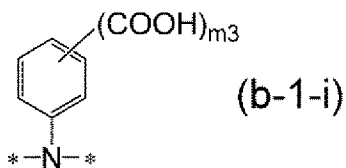
Xは単結合、置換若しくは無置換のアルキレン基、カルボニル基、エーテル基、下記式 (b-1-i) で表される基、又は下記式 (b-1-ii) で表される基であり、

pは0～2の整数であり、

m1は0～4の整数であり、

m2は0～4の整数である。

[化2]



[式 (b-1-i) 中、m3は0～5の整数であり、式 (b-1-ii) 中、m4は0～5の整数である。]

ただし、

$m_1 + m_2 + m_3 + m_4$ は 1 以上であり、

p が 0 の場合、 m_1 は 1 ～ 4 の整数であり、

p が 2 の場合、2 つの X 及び 2 つの $m_2 \sim m_4$ のそれぞれは独立して選択される；

式 (b-2) 中、

$R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、一価の脂肪族基又は一価の芳香族基であり、

、

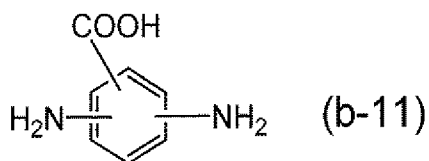
Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立して、二価の脂肪族基又は二価の芳香族基であり、

r は正の整数である。)

[0011] [2]

構成単位 (B-1) が、下記式 (b-11) で表される化合物に由来する構成単位 (B-11) である、上記 [1] に記載のポリイミド樹脂組成物。

[化3]



[3]

前記架橋剤が、少なくとも 2 つのオキサゾリル基が結合した芳香環又は芳香族複素環を含む化合物である、上記 [1] 又は [2] に記載のポリイミド樹脂組成物。

[4]

前記架橋剤が、少なくとも 2 つのオキサゾリル基が結合したベンゼン環を含む化合物である、上記 [3] に記載のポリイミド樹脂組成物。

[5]

前記架橋剤が、1,3-ビス(4,5-ジヒドロ-2-オキサゾリル)ベンゼンである、上記 [4] に記載のポリイミド樹脂組成物。

[6]

構成単位 A 中における構成単位 (A - 1) の比率が 5 0 モル % 以上である、上記 [1] ~ [5] のいずれかに記載のポリイミド樹脂組成物。

[7]

構成単位 B 中における構成単位 (B - 1) の比率が 2 0 ~ 7 5 モル % であり、

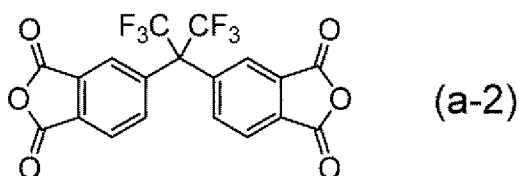
構成単位 B 中における構成単位 (B - 2) の比率が 1 ~ 2 5 モル % であり、

構成単位 B 中における構成単位 (B - 3) の比率が 2 0 ~ 7 5 モル % である、上記 [1] ~ [6] のいずれかに記載のポリイミド樹脂組成物。

[8]

構成単位 A が、下記式 (a - 2) で表される化合物に由来する構成単位 (A - 2) を更に含む、上記 [1] ~ [7] のいずれかに記載のポリイミド樹脂組成物。

[化 4]



[9]

構成単位 A 中における構成単位 (A - 1) の比率が 5 0 ~ 9 9 モル % であり、

構成単位 A 中における構成単位 (A - 2) の比率が 1 ~ 5 0 モル % である、上記 [8] に記載のポリイミド樹脂組成物。

[1 0]

上記 [1] ~ [9] のいずれかに記載のポリイミド樹脂組成物及び有機溶媒を含むポリアミドワニス。

[1 1]

上記 [1] ~ [9] のいずれかに記載のポリイミド樹脂組成物中の前記ポ

リイミド樹脂が前記架橋剤により架橋されてなるポリイミドフィルム。

発明の効果

[0012] 本発明のポリイミド樹脂組成物は保存安定性及び洗浄性に優れており、無色透明性、光学的等方性、及び耐薬品性（耐溶剤性及び耐酸性）に優れるフィルムを形成することができる。

発明を実施するための形態

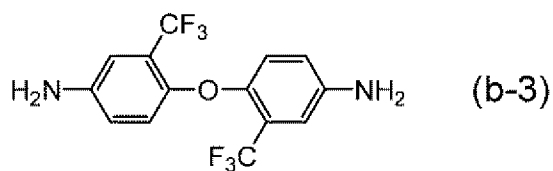
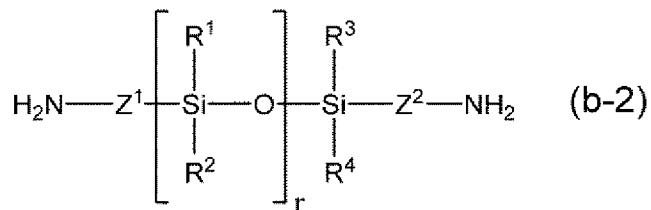
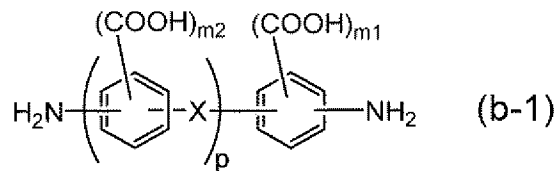
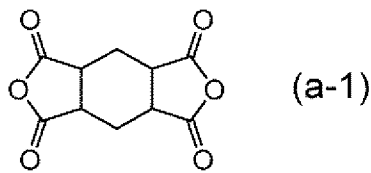
[0013] [ポリイミド樹脂組成物]

本発明のポリイミド樹脂組成物はポリイミド樹脂と架橋剤とを含む。以下、本発明におけるポリイミド樹脂及び架橋剤について説明する。

[0014] <ポリイミド樹脂>

本発明において、ポリイミド樹脂はテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位 A 及びジアミンに由来する構成単位 B を有し、構成単位 A が下記式（a-1）で表される化合物に由来する構成単位（A-1）を含み、構成単位 B が下記式（b-1）で表される化合物に由来する構成単位（B-1）と、下記式（b-2）で表される化合物に由来する構成単位（B-2）と、下記式（b-3）で表される化合物に由来する構成単位（B-3）とを含む。

[化5]



[0015] 式 (b-1) 中、

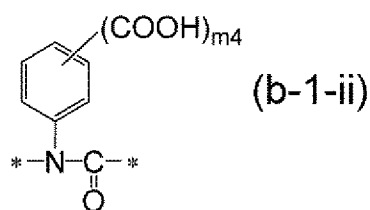
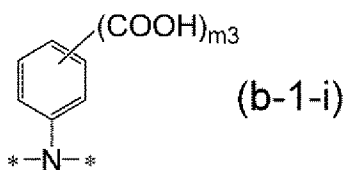
Xは単結合、置換若しくは無置換のアルキレン基、カルボニル基、エーテル基、下記式 (b-1-i) で表される基、又は下記式 (b-1-ii) で表される基であり、

pは0～2の整数であり、

m1は0～4の整数であり、

m2は0～4の整数である。

[化6]



(式 (b-1-i) 中、m3は0～5の整数であり、式 (b-1-ii) 中、m4は0～5の整数である。)

ただし、

$m_1 + m_2 + m_3 + m_4$ は 1 以上であり、

p が 0 の場合、 m_1 は 1 ～ 4 の整数であり、

p が 2 の場合、2 つの X 及び 2 つの $m_2 \sim m_4$ のそれぞれは独立して選択される。

[0016] 式 (b-2) 中、

$R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、一価の脂肪族基又は一価の芳香族基であり、

、

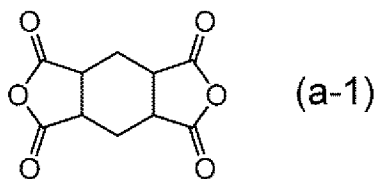
Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立して、二価の脂肪族基又は二価の芳香族基であり、

r は正の整数である。

[0017] (構成単位 A)

構成単位 A は、ポリイミド樹脂に占めるテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位であって、下記式 (a-1) で表される化合物に由来する構成単位 (A-1) を含む。

[化7]



[0018] 式 (a-1) で表される化合物は、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物である。

構成単位 A が構成単位 (A-1) を含むことによって、フィルムの無色透明性及び光学的等方性を向上させることができる。

[0019] 構成単位 A 中における構成単位 (A-1) の比率は、好ましくは 50 モル % 以上であり、より好ましくは 70 モル % 以上であり、更に好ましくは 85 モル % 以上である。構成単位 (A-1) の比率の上限値は特に限定されず、即ち、100 モル % である。構成単位 A は構成単位 (A-1) のみからなってもよい。

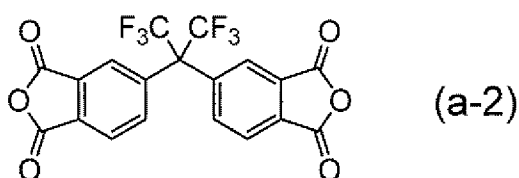
[0020] 構成単位 A は、構成単位 (A-1) 以外の構成単位を含んでもよい。そのような構成単位を与えるテトラカルボン酸二無水物としては、特に限定されないが、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、9, 9'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) フルオレン二無水物、及び 4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物；1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物及びノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2', 2'-ノルボルナン-5, 5', 6, 6'-テトラカルボン酸二無水物等の脂環式テトラカルボン酸二無水物（ただし、式 (a-1) で表される化合物を除く）；並びに 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

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

構成単位 A に任意に含まれる構成単位（即ち、構成単位 (A-1) 以外の構成単位）は、1 種でもよいし、2 種以上であってもよい。

[0021] 構成単位 A に任意に含まれる構成単位を与えるテトラカルボン酸二無水物として上述した例示化合物の中でも、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物が好ましい。即ち、本発明の一態様のポリイミド樹脂組成物においては、ポリイミド樹脂の構成単位 A が下記式 (a-2) で表される化合物に由来する構成単位 (A-2) を更に含む。

[化8]



[0022] 構成単位 A が構成単位 (A-2) を含むことによって、フィルムの光学的等方性をより一層向上させることができる。

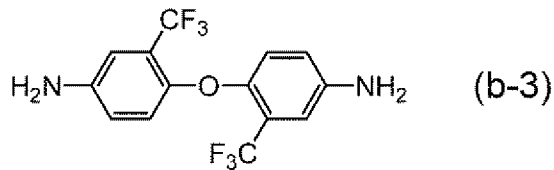
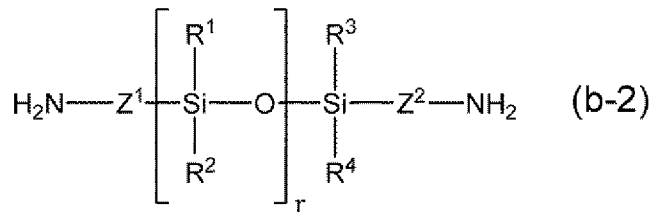
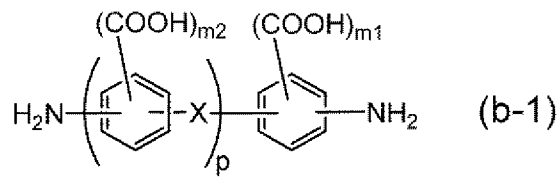
[0023] 構成単位 A が構成単位 (A-1) 及び構成単位 (A-2) を含む場合、構成単位 A 中における構成単位 (A-1) の比率は、好ましくは 50~99 モル%であり、より好ましくは 50~95 モル%であり、更に好ましくは 70~95 モル%であり、特に好ましくは 85~95 モル%であり、構成単位 A 中における構成単位 (A-2) の比率は、好ましくは 1~50 モル%であり、より好ましくは 5~50 モル%であり、更に好ましくは 5~30 モル%であり、特に好ましくは 5~15 モル%である。

構成単位 A 中における構成単位 (A-1) と構成単位 (A-2) の合計の比率は、好ましくは 50 モル%以上であり、より好ましくは 70 モル%以上であり、更に好ましくは 90 モル%以上であり、特に好ましくは 99 モル%以上である。構成単位 (A-1) と構成単位 (A-2) の合計の比率の上限値は特に限定されず、即ち、100 モル%である。構成単位 A は構成単位 (A-1) と構成単位 (A-2) とのみからなってもよい。

[0024] (構成単位 B)

構成単位 B は、ポリイミド樹脂に占めるジアミンに由来する構成単位であって、下記式 (b-1) で表される化合物に由来する構成単位 (B-1) と、下記式 (b-2) で表される化合物に由来する構成単位 (B-2) と、下記式 (b-3) で表される化合物に由来する構成単位 (B-3) とを含む。

[化9]



[0025] 式 (b-1) 中、

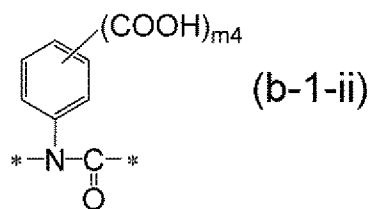
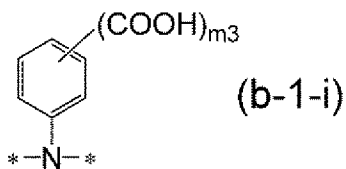
Xは単結合、置換若しくは無置換のアルキレン基、カルボニル基、エーテル基、下記式 (b-1-i) で表される基、又は下記式 (b-1-ii) で表される基であり、

pは0～2の整数であり、

m1は0～4の整数であり、

m2は0～4の整数である。

[化10]



(式 (b-1-i) 中、m3は0～5の整数であり、式 (b-1-ii) 中、m4は0～5の整数である。)

ただし、

m1 + m2 + m3 + m4は1以上であり、

pが0の場合、m1は1～4の整数であり、

p が 2 の場合、2 つの X 及び 2 つの m₂ ~ m₄ のそれぞれは独立して選択される。

[0026] 式 (b-2) 中、

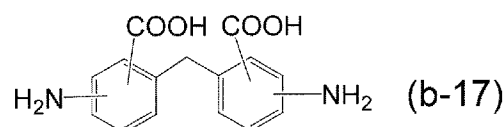
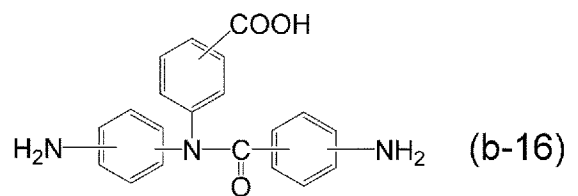
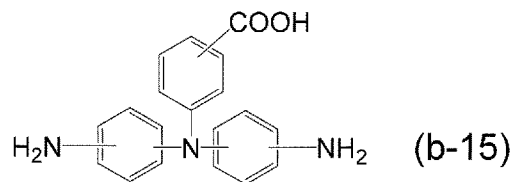
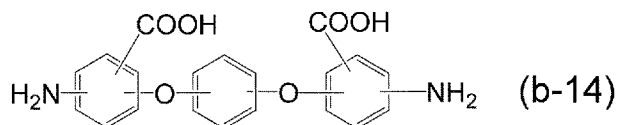
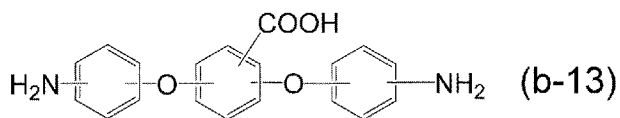
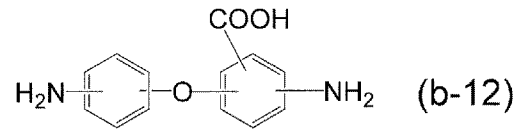
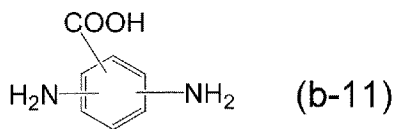
R¹ ~ R⁴ は、それぞれ独立して、一価の脂肪族基又は一価の芳香族基であり、

Z¹ 及び Z² は、それぞれ独立して、二価の脂肪族基又は二価の芳香族基であり、

r は正の整数である。

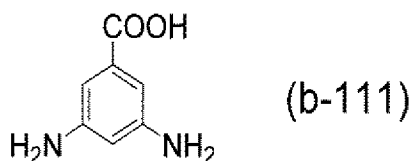
[0027] 式 (b-1) で表される化合物の具体例としては、下記式 (b-11) ~ (b-17) で表される化合物が挙げられる。

[0028] [化11]



[0029] 上記化合物の中でも式 (b-11) で表される化合物が好ましく、下記式 (b-111) で表される化合物、即ち、3,5-ジアミノ安息香酸がより好ましい。

[化12]



[0030] 構成単位（B－１）は、ポリイミド樹脂にカルボキシル基を与える構成単位である。ポリイミド樹脂がカルボキシル基を有することによって、後述する架橋剤を介したポリイミド樹脂同士の架橋が可能となる。構成単位Bが構成単位（B－１）を含むことによって、フィルムの耐薬品性を向上させることができる。

[0031] 式（b－２）における R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に一価の脂肪族基又は一価の芳香族基を示し、これらはフッ素原子で置換されていてもよい。一価の脂肪族基としては、一価の飽和炭化水素基又は一価の不飽和炭化水素基が挙げられる。一価の飽和炭化水素基としては炭素数1～22のアルキル基が挙げられ、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基が例示できる。一価の不飽和炭化水素基としては炭素数2～22のアルケニル基が挙げられ、例えば、ビニル基、プロペニル基が例示できる。一価の芳香族基としては、炭素数6～24のアリール基、アラルキル基等が例示できる。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 としては、特に、メチル基又はフェニル基が好ましい。

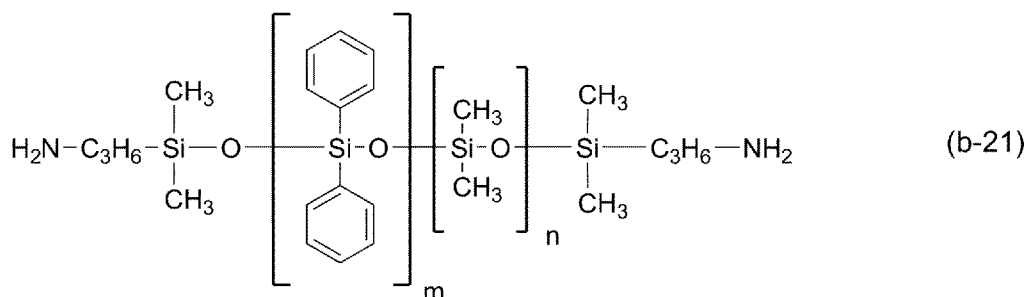
また、 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立に二価の脂肪族基又は二価の芳香族基を示し、これらの基はフッ素原子で置換されていてもよく、酸素原子を含んでもよい。エーテル結合として酸素原子を含んでいる場合、以下に示す炭素数は、脂肪族基又は芳香族基に含まれる全ての炭素数のことをいう。二価の脂肪族基としては、二価の飽和炭化水素基又は二価の不飽和炭化水素基が挙げられる。二価の飽和炭化水素基としては炭素数1～22のアルキレン基、アルキレンオキシ基、エーテル結合を有する飽和炭化水素基が挙げられ、アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基が例示でき、アルキレンオキシ基としては、例えば、プロピレンオキシ基、トリメチレンオキシ基等が例示できる。二価の不飽和炭化水素基としては、炭

素数 2 ～ 22 の不飽和炭素水素基が挙げられ、例えば、ビニレン基、プロペニレン基、末端に不飽和二重結合を有するアルキレン基が例示できる。二価の芳香族基としては炭素数 6 ～ 24 のフェニレン基、アルキル基で置換されたフェニレン基、アラルキレン基等が例示できる。Z¹及びZ²としては、特に、プロピレン基、フェニレン基、アラルキレン基が好ましい。

また、r は正の整数を示し、10 ～ 10,000 の整数であることが好ましい。

[0032] 以上のように、式 (b-2) で表される化合物のなかでも、下記式 (b-21) で表される化合物が好ましい。

[0033] [化13]



(式 (b-21) 中、m 及び n はそれぞれ独立に 1 以上の整数を示し、m と n との和は 10 ～ 10,000 の整数である。)

[0034] m 及び n の和 (m + n) は好ましくは 10 ～ 1,000、より好ましくは 10 ～ 500、より好ましくは 10 ～ 100、更に好ましくは 10 ～ 50 である。

m / n の比は、好ましくは 5 / 95 ～ 50 / 50、より好ましくは 10 / 90 ～ 40 / 60、更に好ましくは 20 / 80 ～ 30 / 70 である。

[0035] 式 (b-2) で表される化合物としては、1,3-ビス(3-アミノプロピル)-1,1,2,2-テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(3-アミノブチル)-1,1,2,2-テトラメチルジシロキサン、ビス(4-アミノフェノキシ)ジメチルシラン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)テトラメチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ビス(4-アミノフェニル)ジシロキサン、1,1,3,3-テトラフェノキ

シー 1, 3-ビス (2-アミノエチル) ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ビス (2-アミノエチル) ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ビス (3-アミノプロピル) ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス (2-アミノエチル) ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス (3-アミノプロピル) ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス (4-アミノブチル) ジシロキサン、1, 3-ジメチル-1, 3-ジメトキシ-1, 3-ビス (4-アミノブチル) ジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス (4-アミノフェニル) トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメチル-1, 5-ビス (3-アミノプロピル) トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス (4-アミノブチル) トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス (5-アミノペンチル) トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス (2-アミノエチル) トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス (4-アミノブチル) トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス (5-アミノペンチル) トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス (3-アミノプロピル) トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサエチル-1, 5-ビス (3-アミノプロピル) トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサプロピル-1, 5-ビス (3-アミノプロピル) トリシロキサン等が挙げられる。上記の化合物は単独で用いてもよく、又は2種類以上組み合わせて用いてもよい。

式 (b-2) で表される化合物の市販品として入手できるものとしては、信越化学工業株式会社製の「X-22-9409」、「X-22-1660B」、「X-22-161A」、「X-22-161B」等が挙げられる。

[0036] 構成単位 B が構成単位 (B-2) を含むことによって、フィルムの無色透明性及び光学的等方性、並びにポリイミド樹脂組成物の洗浄性を向上させる

ことができる。

[0037] 式 (b-3) で表される化合物は、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビストリフルオロメチルジフェニルエーテルである。

構成単位 B が構成単位 (B-3) を含むことによって、フィルムの光学的等方性、並びにポリイミド樹脂組成物の保存安定性及び洗浄性を向上させることができる。

[0038] 構成単位 B 中における構成単位 (B-1) の比率は、好ましくは 20~75 モル%であり、より好ましくは 25~70 モル%であり、更に好ましくは 30~60 モル%である。

構成単位 B 中における構成単位 (B-2) の比率は、好ましくは 1~25 モル%であり、より好ましくは 2~20 モル%であり、更に好ましくは 3~15 モル%である。

構成単位 B 中における構成単位 (B-3) の比率は、好ましくは 20~75 モル%であり、より好ましくは 25~70 モル%であり、更に好ましくは 30~60 モル%である。

構成単位 B 中における構成単位 (B-1) ~ (B-3) の合計の比率は、好ましくは 50 モル%以上であり、より好ましくは 70 モル%以上であり、更に好ましくは 90 モル%以上であり、特に好ましくは 99 モル%以上である。構成単位 (B-1) ~ (B-3) の合計の比率の上限値は特に限定されず、即ち、100 モル%である。構成単位 B は構成単位 (B-1) と構成単位 (B-2) と構成単位 (B-3) とのみからなってもよい。

[0039] 構成単位 B は構成単位 (B-1) ~ (B-3) 以外の構成単位を含んでもよい。そのような構成単位を与えるジアミンとしては、特に限定されないが、1, 4-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 2'-ジメチルピフェニル-4, 4'-ジアミン、2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ビス (4-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニル

スルホン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、1-(4-アミノフェニル)-2, 3-ジヒドロ-1, 3, 3-トリメチル-1H-インデン-5-アミン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、N, N'-ビス(4-アミノフェニル)テレフタルアミド、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、及び9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン等の芳香族ジアミン（ただし、式(b-1)で表される化合物、式(b-2)で表される化合物、及び式(b-3)で表される化合物を除く）；1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン及び1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン等の脂環式ジアミン；並びにエチレンジアミン及びヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン（ただし、式(b-2)で表される化合物を除く）が挙げられる。

なお、本明細書において、芳香族ジアミンとは芳香環を1つ以上含むジアミンを意味し、脂環式ジアミンとは脂環を1つ以上含み、かつ芳香環を含まないジアミンを意味し、脂肪族ジアミンとは芳香環も脂環も含まないジアミンを意味する。

構成単位Bに任意に含まれる構成単位（即ち、構成単位(B-1)～(B-3)以外の構成単位）は、1種でもよいし、2種以上であってもよい。

[0040] 本発明において、ポリイミド樹脂の数平均分子量は、得られるポリイミドフィルムの機械的強度の観点から、好ましくは5,000～100,000である。なお、ポリイミド樹脂の数平均分子量は、例えば、ゲルろ過クロマトグラフィー測定による標準ポリメチルメタクリレート(PMMA)換算値より求めることができる。

[0041] <ポリイミド樹脂の製造方法>

本発明において、ポリイミド樹脂は、上述の構成単位(A-1)を与える化合物を含むテトラカルボン酸成分と、上述の構成単位(B-1)を与える化合物、上述の構成単位(B-2)を与える化合物、及び上述の構成単位(

B-3) を与える化合物を含むジアミン成分とを反応させることにより製造することができる。

[0042] 構成単位 (A-1) を与える化合物としては、式 (a-1) で表される化合物が挙げられるが、それに限らず、同じ構成単位を与える範囲でその誘導体であってもよい。当該誘導体としては、式 (a-1) で表されるテトラカルボン酸二無水物に対応するテトラカルボン酸 (即ち、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントラカルボン酸)、及び当該テトラカルボン酸のアルキルエステルが挙げられる。構成単位 (A-1) を与える化合物としては、式 (a-1) で表される化合物 (即ち、二無水物) が好ましい。

[0043] テトラカルボン酸成分は、構成単位 (A-1) を与える化合物を、好ましくは50モル%以上含み、より好ましくは70モル%以上含み、更に好ましくは85モル%以上含む。構成単位 (A-1) を与える化合物の含有比率の上限値は特に限定されず、即ち、100モル%である。テトラカルボン酸成分は構成単位 (A-1) を与える化合物のみからなってもよい。

[0044] テトラカルボン酸成分は、構成単位 (A-1) を与える化合物以外の化合物を含んでもよく、当該化合物としては、上述の芳香族テトラカルボン酸二無水物、脂環式テトラカルボン酸二無水物、及び脂肪族テトラカルボン酸二無水物、並びにそれらの誘導体 (テトラカルボン酸、テトラカルボン酸のアルキルエステル等) が挙げられる。

テトラカルボン酸成分に任意に含まれる化合物 (即ち、構成単位 (A-1) を与える化合物以外の化合物) は、1種でもよいし、2種以上であってもよい。

[0045] テトラカルボン酸成分に任意に含まれる化合物としては、構成単位 (A-2) を与える化合物が好ましい。

構成単位 (A-2) を与える化合物としては、式 (a-2) で表される化合物が挙げられるが、それに限らず、同じ構成単位を与える範囲でその誘導体であってもよい。当該誘導体としては、式 (a-2) で表されるテトラカルボン酸二無水物に対応するテトラカルボン酸、及び当該テトラカルボン

酸のアルキルエステルが挙げられる。構成単位（A-2）を与える化合物としては、式（a-2）で表される化合物（即ち、二無水物）が好ましい。

- [0046] テトラカルボン酸成分が構成単位（A-1）を与える化合物及び構成単位（A-2）を与える化合物を含む場合、テトラカルボン酸成分は構成単位（A-1）を与える化合物を、好ましくは50～99モル%含み、より好ましくは50～95モル%含み、更に好ましくは70～95モル%含み、特に好ましくは85～95モル%含み、構成単位（A-2）を与える化合物を、好ましくは1～50モル%含み、より好ましくは5～50モル%含み、更に好ましくは5～30モル%含み、特に好ましくは5～15モル%含む。

テトラカルボン酸成分は、構成単位（A-1）を与える化合物と構成単位（A-2）を与える化合物を合計で、好ましくは50モル%以上含み、より好ましくは70モル%以上含み、更に好ましくは90モル%以上含み、特に好ましくは99モル%以上含む。構成単位（A-1）を与える化合物と構成単位（A-2）を与える化合物の合計の含有比率の上限値は特に限定されず、即ち、100モル%である。テトラカルボン酸成分は構成単位（A-1）を与える化合物と構成単位（A-2）を与える化合物とのみからなっているもよい。

- [0047] 構成単位（B-1）を与える化合物、構成単位（B-2）を与える化合物、及び構成単位（B-3）を与える化合物としては、それぞれ式（b-1）で表される化合物、式（b-2）で表される化合物、及び式（b-3）で表される化合物が挙げられるが、それらに限られず、同じ構成単位を与える範囲でそれらの誘導体であってもよい。当該誘導体としては、式（b-1）～（b-3）で表されるジアミンに対応するジイソシアネートが挙げられる。

構成単位（B-1）を与える化合物、構成単位（B-2）を与える化合物、及び構成単位（B-3）を与える化合物としては、それぞれ式（b-1）で表される化合物（即ち、ジアミン）、式（b-2）で表される化合物（即ち、ジアミン）、及び式（b-3）で表される化合物（即ち、ジアミン）が好ましい。

[0048] ジアミン成分は、構成単位（B-1）を与える化合物を、好ましくは20～75モル%含み、より好ましくは25～70モル%含み、更に好ましくは30～60モル%含む。

ジアミン成分は、構成単位（B-2）を与える化合物を、好ましくは1～25モル%含み、より好ましくは2～20モル%含み、更に好ましくは3～15モル%含む。

ジアミン成分は、構成単位（B-3）を与える化合物を、好ましくは20～75モル%含み、より好ましくは25～70モル%含み、更に好ましくは30～60モル%含む。

ジアミン成分は、構成単位（B-1）を与える化合物、構成単位（B-2）を与える化合物、及び構成単位（B-3）を与える化合物を合計で、好ましくは50モル%以上含み、より好ましくは70モル%以上含み、更に好ましくは90モル%以上含み、特に好ましくは99モル%以上含む。構成単位（B-1）を与える化合物、構成単位（B-2）を与える化合物、及び構成単位（B-3）を与える化合物の合計の含有比率の上限値は特に限定されず、即ち、100モル%である。ジアミン成分は構成単位（B-1）を与える化合物と構成単位（B-2）を与える化合物と構成単位（B-3）を与える化合物とのみからなってもよい。

[0049] ジアミン成分は、構成単位（B-1）を与える化合物、構成単位（B-2）を与える化合物、及び構成単位（B-3）を与える化合物以外の化合物を含んでもよく、当該化合物としては、上述の芳香族ジアミン、脂環式ジアミン、及び脂肪族ジアミン、並びにそれらの誘導体（ジイソシアネート等）が挙げられる。

ジアミン成分に任意に含まれる化合物（即ち、構成単位（B-1）を与える化合物、構成単位（B-2）を与える化合物、及び構成単位（B-3）を与える化合物以外の化合物）は、1種でもよいし、2種以上であってもよい。

[0050] 本発明において、ポリイミド樹脂の製造に用いるテトラカルボン酸成分と

ジアミン成分の仕込み量比は、テトラカルボン酸成分 1 モルに対してジアミン成分が 0.9 ~ 1.1 モルであることが好ましい。

[0051] また、本発明において、ポリイミド樹脂の製造には、前述のテトラカルボン酸成分及びジアミン成分の他に、末端封止剤を用いてもよい。末端封止剤としてはモノアミン類あるいはジカルボン酸類が好ましい。導入される末端封止剤の仕込み量としては、テトラカルボン酸成分 1 モルに対して 0.0001 ~ 0.1 モルが好ましく、特に 0.001 ~ 0.06 モルが好ましい。モノアミン類末端封止剤としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミン、4-メチルベンジルアミン、4-エチルベンジルアミン、4-ドデシルベンジルアミン、3-メチルベンジルアミン、3-エチルベンジルアミン、アニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン等が推奨される。これらのうち、ベンジルアミン、アニリンが好適に使用できる。ジカルボン酸類末端封止剤としては、ジカルボン酸類が好ましく、その一部を閉環していてもよい。例えば、フタル酸、無水フタル酸、4-クロロフタル酸、テトラフルオロフタル酸、2,3-ベンゾフェノンジカルボン酸、3,4-ベンゾフェノンジカルボン酸、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸、シクロペンタン-1,2-ジカルボン酸、4-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸等が推奨される。これらのうち、フタル酸、無水フタル酸が好適に使用できる。

[0052] 前述のテトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応させる方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

具体的な反応方法としては、(1) テトラカルボン酸成分、ジアミン成分、及び反応溶剤を反応器に仕込み、室温(約 20℃) ~ 80℃で 0.5 ~ 30 時間攪拌し、その後に昇温してイミド化反応を行う方法、(2) ジアミン成分及び反応溶剤を反応器に仕込んで溶解させた後、テトラカルボン酸成分を仕込み、必要に応じて室温(約 20℃) ~ 80℃で 0.5 ~ 30 時間攪拌し、その後に昇温してイミド化反応を行う方法、(3) テトラカルボン酸成分、ジアミン成分、及び反応溶剤を反応器に仕込み、直ちに昇温してイミド

化反応を行う方法等が挙げられる。

[0053] ポリイミド樹脂の製造に用いられる反応溶剤は、イミド化反応を阻害せず、生成するポリイミドを溶解できるものであればよい。例えば、非プロトン性溶剤、フェノール系溶剤、エーテル系溶剤、カーボネート系溶剤等が挙げられる。

[0054] 非プロトン性溶剤の具体例としては、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチル－2－ピロリドン、N－メチルカプロラクタム、1，3－ジメチルイミダゾリジノン、テトラメチル尿素等のアミド系溶剤、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン等のラクトン系溶剤、ヘキサメチルホスホリックアミド、ヘキサメチルホスフィントリアミド等の含リン系アミド系溶剤、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄系溶剤、アセトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトン系溶剤、ピコリン、ピリジン等のアミン系溶剤、酢酸（2－メトキシ－1－メチルエチル）等のエステル系溶剤等が挙げられる。

[0055] フェノール系溶剤の具体例としては、フェノール、o－クレゾール、m－クレゾール、p－クレゾール、2，3－キシレノール、2，4－キシレノール、2，5－キシレノール、2，6－キシレノール、3，4－キシレノール、3，5－キシレノール等が挙げられる。

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

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

上記反応溶剤の中でも、アミド系溶剤又はラクトン系溶剤が好ましい。また、上記の反応溶剤は単独で又は2種以上混合して用いてもよい。

[0056] イミド化反応では、ディーンスターク装置などを用いて、製造時に生成す

る水を除去しながら反応を行うことが好ましい。このような操作を行うことで、重合度及びイミド化率をより上昇させることができる。

[0057] 上記のイミド化反応においては、公知のイミド化触媒を用いることができる。イミド化触媒としては、塩基触媒又は酸触媒が挙げられる。

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

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

上記のうち、取り扱い性の観点から、塩基触媒を用いることが好ましく、有機塩基触媒を用いることがより好ましく、トリエチルアミンを用いることが更に好ましく、トリエチルアミンとトリエチレンジアミンを組み合わせ用いること特に好ましい。

[0058] イミド化反応の温度は、反応率及びゲル化等の抑制の観点から、好ましくは120～250℃、より好ましくは160～200℃である。また、反応時間は、生成水の留出開始後、好ましくは0.5～10時間である。

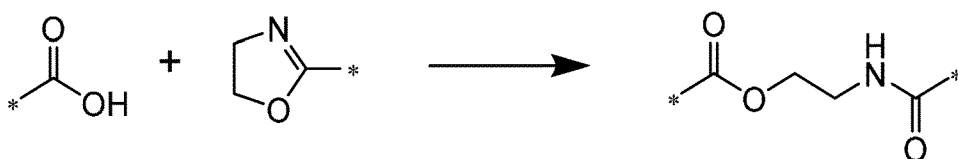
[0059] <架橋剤>

本発明において、架橋剤は少なくとも2つのオキサゾリル基を有する。即ち、本発明における架橋剤は、分子内に2以上のオキサゾリル基（オキサゾリン環）を有する多官能オキサゾリン化合物である。

オキサゾリル基はカルボキシル基との反応性を有しており、カルボキシル

基とオキサゾリル基とが反応すると、以下に示すようにアミドエステル結合が形成される。この反応は、80℃以上に加熱すると特に進行しやすい。

[0060] [化14]



[0061] 本発明のポリイミド樹脂組成物に含まれるポリイミド樹脂はカルボキシル基を有することから、本発明のポリイミド樹脂組成物を加熱すると、架橋剤を介してポリイミド樹脂同士が架橋して、架橋ポリイミド樹脂が形成される。このような理由から、フィルムの耐薬品性が向上する。

[0062] 架橋剤は、分子内に2以上のオキサゾリル基を有する多官能オキサゾリン化合物であれば特に限定されず、その具体例としては、1,3-ビス(4,5-ジヒドロ-2-オキサゾリル)ベンゼン、1,4-ビス(4,5-ジヒドロ-2-オキサゾリル)ベンゼン、2,2'-ビス(2-オキサゾリン)、株式会社日本触媒製のK-2010E、K-2020E、K-2030E、2,6-ビス(4-イソプロピル-2-オキサゾリン-2-イル)ピリジン、2,6-ビス(4-フェニル-2-オキサゾリン-2-イル)ピリジン、2,2'-イソプロピリデンビス(4-フェニル-2-オキサゾリン)、2,2'-イソプロピリデンビス(4-ターシャルブチル-2-オキサゾリン)などが挙げられる。

架橋剤は、好ましくは少なくとも2つのオキサゾリル基が結合した芳香環又は芳香族複素環を含む化合物であり、より好ましくは少なくとも2つのオキサゾリル基が結合したベンゼン環又はピリジン環を含む化合物であり、更に好ましくは少なくとも2つのオキサゾリル基が結合したベンゼン環を含む化合物であり、特に好ましくは1,3-ビス(4,5-ジヒドロ-2-オキサゾリル)ベンゼンである。

架橋剤は、単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0063] 本発明のポリイミド樹脂組成物は、架橋剤中のオキサゾリル基とポリイミド樹脂中のカルボキシル基とのモル比（オキサゾリル基／カルボキシル基）が $1/4 \sim 1/0.5$ の範囲となるような比率で、ポリイミド樹脂と架橋剤とを含むことが好ましい。前記モル比は、より好ましくは $1/4 \sim 1/1$ であり、更に好ましくは $1/2 \sim 1/1$ であり、より更に好ましくは $1/2 \sim 1/1.5$ であり、より更に好ましくは $1/2 \sim 1/1.7$ である。

なお、上記のモル比は、架橋剤に含まれるオキサゾリル基と、ポリイミド樹脂の製造に用いる構成単位（B-1）を与える化合物に含まれるカルボキシル基とのモル比を意味し、架橋剤の添加量と構成単位（B-1）を与える化合物の添加量に基づいて計算される。

[0064] また、本発明のポリイミド樹脂組成物は、ポリイミドフィルムの要求特性を損なわない範囲で、無機フィラー、接着促進剤、剥離剤、難燃剤、紫外線安定剤、界面活性剤、レベリング剤、消泡剤、蛍光増白剤、架橋剤、重合開始剤、感光剤等各種添加剤を含んでもよい。

本発明のポリイミド樹脂組成物の製造方法は特に限定されず、公知の方法を適用することができる。

[0065] 本発明のポリイミド樹脂組成物は、無色透明性、光学的等方性、及び耐薬品性に優れるフィルムを形成することができる。本発明のポリイミド樹脂組成物を用いて形成することができるフィルムの好適な物性値は以下の通りである。

全光線透過率は、厚さ $10 \mu\text{m}$ のフィルムとした際に、好ましくは 88% 以上であり、より好ましくは 90% 以上であり、更に好ましくは 91% 以上である。

イエローインデックス（YI）は、厚さ $10 \mu\text{m}$ のフィルムとした際に、好ましくは 2.5 以下であり、より好ましくは 2.3 以下であり、更に好ましくは 2.0 以下である。

b^* は、厚さ $10 \mu\text{m}$ のフィルムとした際に、好ましくは 1.5 以下であり、より好ましくは 1.2 以下であり、更に好ましくは 1.0 以下である。

ヘイズは、厚さ $10\ \mu\text{m}$ のフィルムとした際に、好ましくは 2.0% 以下であり、より好ましくは 1.0% 以下であり、更に好ましくは 0.6% 以下である。

厚み位相差 (R_{th}) の絶対値は、厚さ $10\ \mu\text{m}$ のフィルムとした際に、好ましくは $100\ \text{nm}$ 以下であり、より好ましくは $90\ \text{nm}$ 以下であり、更に好ましくは $60\ \text{nm}$ 以下である。

混酸 ΔYI は、厚さ $10\ \mu\text{m}$ のフィルムとした際に、好ましくは 1.5 以下であり、より好ましくは 1.3 以下であり、更に好ましくは 1.2 以下である。

なお、混酸 ΔYI は、それぞれ、リン酸、硝酸及び酢酸の混合物にポリイミドフィルムを浸漬した際の、浸漬前後での YI の差を意味し、具体的には実施例に記載の方法で測定することができる。 ΔYI が小さいほど、耐酸性に優れることを意味する。本発明のポリイミド樹脂組成物を用いることで、耐薬品性に優れるフィルムを形成することができ、酸に対しても優れた耐性を示す。特に混酸（例えば、リン酸を $50\sim 97$ 質量%、硝酸を $1\sim 20$ 質量%、酢酸を $1\sim 10$ 質量%、及び水を $1\sim 20$ 質量%の混合溶液、好ましくはリン酸を $63\sim 87$ 質量%、硝酸を $5\sim 15$ 質量%、酢酸を $3\sim 7$ 質量%、及び水を $5\sim 15$ 質量%の混合溶液）に対して優れた耐性を示す。

[0066] 本発明のポリイミド樹脂組成物を用いて形成することができるフィルムは機械的特性及び耐熱性も良好であり、以下のような好適な物性値を有する。

引張弾性率は、好ましくは $2.0\ \text{GPa}$ 以上であり、より好ましくは $2.5\ \text{GPa}$ 以上であり、更に好ましくは $2.7\ \text{GPa}$ 以上である。

引張強度は、好ましくは $60\ \text{MPa}$ 以上であり、より好ましくは $70\ \text{MPa}$ 以上であり、更に好ましくは $80\ \text{MPa}$ 以上である。

引張破断伸び率は、好ましくは 5.0% 以上であり、より好ましくは 6.0% 以上であり、更に好ましくは 7.5% 以上である。

ガラス転移温度 (T_g) は、好ましくは 230°C 以上であり、より好ましくは 250°C 以上であり、更に好ましくは 290°C 以上である。

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

[0067] [ポリイミドワニス]

本発明のポリイミド樹脂組成物の好適な一態様として、上述のポリイミド樹脂及び上述の架橋剤に加えて、有機溶媒を更に含み、当該ポリイミド樹脂が当該有機溶媒に溶解しているポリイミド樹脂組成物（以後、“ポリイミドワニス”とも呼称する）が挙げられる。

すなわち、本発明のポリイミドワニスは、ポリイミド樹脂組成物及び有機溶媒を含む。

[0068] 有機溶媒はポリイミド樹脂が溶解するものであればよく、特に限定されないが、ポリイミド樹脂の製造に用いられる反応溶剤として上述した化合物を、単独又は2種以上を混合して用いることが好ましい。

有機溶媒としては、例えば、非プロトン性溶剤、フェノール系溶剤、エーテル系溶剤、カーボネート系溶剤等が挙げられる。

[0069] 非プロトン性溶剤の具体例としては、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチル－2－ピロリドン、N－メチルカプロラクタム、1，3－ジメチルイミダゾリジノン、テトラメチル尿素等のアミド系溶剤、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン等のラクトン系溶剤、ヘキサメチルホスホリックアミド、ヘキサメチルホスフィンートリアミド等の含リン系アミド系溶剤、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄系溶剤、アセトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトン系溶剤、ピコリン、ピリジン等のアミン系溶剤、酢酸（2－メトキシ－1－メチルエチル）等のエステル系溶剤等が挙げられる。

[0070] フェノール系溶剤の具体例としては、フェノール、o－クレゾール、m－クレゾール、p－クレゾール、2，3－キシレノール、2，4－キシレノール、2，5－キシレノール、2，6－キシレノール、3，4－キシレノール、3，5－キシレノール等が挙げられる。

エーテル系溶剤の具体例としては、1，2－ジメトキシエタン、ビス（2

ーメトキシエチル) エーテル、1, 2-ビス (2-メトキシエトキシ) エタン、ビス [2- (2-メトキシエトキシ) エチル] エーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等が挙げられる。

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

上記有機溶媒の中でも、アミド系溶剤又はラクトン系溶剤が好ましく、洗浄性の観点から、ラクトン系溶剤がより好ましい。ラクトン系溶剤のなかでも γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンが好ましく、 γ -ブチロラクトンがより好ましい。

[0071] 有機溶媒にラクトン系溶剤を用いる場合、ポリイミドワニスに含まれる有機溶媒中のラクトン系溶剤の比率は70～100質量%が好ましく、80～100質量%以上がより好ましく、90～100質量%が更に好ましく、ラクトン系溶剤のみからなってもよい。

ラクトン系溶剤は吸湿率が低いため、フィルム塗布時にワニスが環境中の水分を吸湿することなく、ポリイミドの析出による白化や膜面表面の荒れが起こりにくく、好ましい。また、環境中の湿度のコントロールが不要となるなど、プロセス性を良好にすることができるため、好ましい。

なお、上記の有機溶媒は単独で又は2種以上混合して用いてもよい。

[0072] ポリイミドワニスは、重合法により得られるポリイミド樹脂が反応溶剤に溶解した溶液そのものに対して架橋剤を添加したものであってもよいし、又は当該溶液に対して希釈溶剤及び架橋剤を添加したものであってもよい。

[0073] 上述のポリイミド樹脂は溶媒溶解性を有しており、しかも、室温では架橋剤との架橋反応がほとんど進行しない。そのため、室温で安定なポリイミドワニスとすることができる。ポリイミドワニスは、ポリイミド樹脂を1～40質量%含むことが好ましく、2～40質量%含むことがより好ましい。

なかでも安定かつ高濃度で保存でき、フィルム形成も良好である点から、5～40質量%含むことが更に好ましく、10～30質量%含むことがより

更に好ましく、15～25質量%含むことがより更に好ましい。ポリイミドワニスの粘度は1～200 Pa・sが好ましく、2～100 Pa・sがより好ましい。ポリイミドワニスの粘度は、E型粘度計を用いて25℃で測定された値である。

[0074] また、フィルム塗布に際してはポリイミドワニス中のポリイミド樹脂の濃度をより低くすることも好ましく、前記有機溶媒で希釈して用いることも好ましい。装置の洗浄性を高める観点からは、フィルム塗布時に用いるポリイミドワニスは、ポリイミド樹脂を1～10質量%含むことが更に好ましく、2～8質量%含むことがより更に好ましく、4～7質量%含むことがより更に好ましい。またその際の粘度は0.1～15 Pa・sが好ましく、1～10 Pa・sがより好ましく、2～5 Pa・sがさらに好ましい。ポリイミドワニスをこのような範囲のポリイミド樹脂濃度または粘度とすることで、洗浄液によるフィルム塗布に用いる装置内部のワニスの置換が容易になり洗浄性が良好となる。

[0075] [ポリイミドフィルム]

本発明のポリイミドフィルムは、本発明のポリイミド樹脂組成物中に含まれる上述のポリイミド樹脂が上述の架橋剤により架橋されてなる。即ち、本発明のポリイミドフィルムは、架橋剤を介したポリイミド樹脂同士の架橋物である架橋ポリイミド樹脂を含む。したがって、本発明のポリイミドフィルムは、無色透明性、光学的等方性、及び耐薬品性に優れる。本発明のポリイミドフィルムが有する好適な物性値は上述の通りである。

本発明のポリイミドフィルムの製造方法には、ポリイミド樹脂と架橋剤との架橋反応が進行する温度（好ましくは80℃以上、より好ましくは100℃以上、更に好ましくは150℃以上）で加熱する工程を含めば、特に制限はない。例えば、上述のポリイミドワニスを、ガラス板、金属板、プラスチックなどの平滑な支持体上に塗布、又はフィルム状に成形した後、加熱する方法が挙げられる。この加熱処理により、ポリイミドワニス中のポリイミド樹脂と架橋剤との架橋反応を進行させながら、ポリイミドワニス中に含まれ

る反応溶剤や希釈溶剤等の有機溶媒を除去することができる。

[0076] 塗布方法としては、スピンコート、スリットコート、ブレードコート等の公知の塗布方法が挙げられる。

加熱処理としては、60～150℃の温度で有機溶媒を蒸発させタックフリーにした後、用いた有機溶媒の沸点以上の温度（特に限定されないが、好ましくは200～500℃）で乾燥することが好ましい。また、空気雰囲気下又は窒素雰囲気下で乾燥することが好ましい。乾燥雰囲気の圧力は、減圧、常圧、加圧のいずれでもよい。

支持体上に製膜されたポリイミドフィルムを支持体から剥離する方法は特に限定されないが、レーザーリフトオフ法や、剥離用犠牲層を使用する方法（支持体の表面に予め離形剤を塗布しておく方法）が挙げられる。

[0077] 本発明のポリイミドフィルムの厚みは用途等に応じて適宜選択することができるが、好ましくは1～250μm、より好ましくは5～100μm、更に好ましくは10～80μmの範囲である。厚みが1～250μmであることで、自立膜としての実用的な使用が可能となる。

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

[0078] 本発明のポリイミドフィルムは、カラーフィルター、フレキシブルディスプレイ、半導体部品、光学部材等の各種部材用のフィルムとして好適に用いられる。本発明のポリイミドフィルムは、液晶ディスプレイやOLEDディスプレイ等の画像表示装置の基板として、特に好適に用いられる。

実施例

[0079] 以下に、実施例により本発明を具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

[0080] 実施例及び比較例において、各物性は以下に示す方法によって測定した。

（1）固形分濃度

ポリイミド樹脂溶液及びポリイミドワニスの固形分濃度の測定は、アズワン株式会社製の小型電気炉「MMF-1」で試料を320℃×120min

で加熱し、加熱前後の試料の質量差から算出した。

(2) フィルム厚さ

フィルム厚さは、株式会社ミットヨ製のマイクロメーターを用いて測定した。

(3) 引張強度、引張弾性率、引張破断伸び率

引張強度、引張弾性率、及び引張破断伸び率は、JIS K 7127 : 1999に準拠し、東洋精機株式会社製の引張試験機「ストログラフVG-1E」を用いて測定した。チャック間距離は50mm、試験片サイズは10mm×70mm、試験速度は20mm/minとした。

(4) ガラス転移温度 (T_g)

株式会社日立ハイテクサイエンス製の熱機械的分析装置「TMA/SS6100」を用いて、引張モードで試料サイズ2mm×20mm、荷重0.1N、昇温速度10℃/minの条件で、残留応力を取り除くのに十分な温度まで昇温して残留応力を取り除き、その後室温まで冷却した。その後、前記残留応力を取り除くための処理と同じ条件で試験片伸びの測定の測定を行い、伸びの変曲点が見られたところをガラス転移温度として求めた。

(5) 全光線透過率、イエローインデックス (YI)、b*、ヘイズ

全光線透過率、YI、b*、及びヘイズはJIS K 7105 : 1981に準拠し、日本電色工業株式会社製の色彩・濁度同時測定器「COH400」を用いて測定した。

(6) 厚み位相差 (R_{th})

厚み位相差 (R_{th}) は、日本分光株式会社製のエリプソメーター「M-220」を用いて測定した。測定波長590nmにおける、厚み位相差の値を測定した。なおR_{th}は、ポリイミドフィルムの面内の屈折率のうち最大のものをn_x、最小のものをn_yとし、厚み方向の屈折率をn_zとし、フィルムの厚みをdとしたとき、下記式によって表されるものである。

$$R_{th} = [\{ (n_x + n_y) / 2 \} - n_z] \times d$$

(7) 耐溶剤性

ガラス板上に製膜したポリイミドフィルムに、室温で溶剤を滴下し、フィルム表面に変化がないかを確認した。なお、溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）を使用した。

耐溶剤性の評価基準は、以下の通りとした。

A：フィルム表面に変化がなかった。

B：フィルム表面にわずかにクラックが入った。

C：フィルム表面にクラックが入った、又はフィルム表面が溶解した。

（８）耐酸性（混酸 ΔYI ）

ガラス板上に製膜したポリイミドフィルムを40℃に温めた混酸（ H_3PO_4 （70質量%）+ HNO_3 （10質量%）+ CH_3COOH （5質量%）+ H_2O （15質量%）の混合溶液）に4分間浸漬した後、水洗した。水洗後、水分をふき取り、ホットプレートにて240℃で50分加熱して、乾燥した。試験前後で YI を測定し、その変化（ ΔYI ）を求めた。なお、ここでの YI 測定は、ガラス板にポリイミドフィルムを製膜した状態（ガラス板+ポリイミドフィルムの状態）で行った。

（９）保存安定性

ポリイミドワニス室温（23℃）で1週間保管し、ワニスにHazeが出てくるかどうかを目視で確認した。1週間保管した後、Hazeが出なかったものをA、Hazeが出てきたものをCと評価した。具体的には、（５）ヘイズと同様の評価方法で5%未満となったものをHazeが出なかったものとしてA、（５）ヘイズと同様の評価方法で5%以上となったものをHazeが出てきたものとしてCとした。

（１０）洗浄性

プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）とを、PGME／PGMEAの質量比が7／3の混合比となるように混合して、PGME／PGMEA混合液を調製した。ポリイミドワニスを前記PGME／PGMEA混合液と混合し、室温で均一に混ざるかどうかを確認した。均一に混ざらない場

合、析出物が生じて混合液が白濁するため、(5)ヘイズと同様の評価方法で混合液のH a z eを測定することで洗浄性を評価した。

洗浄性の評価基準は、以下の通りとした。

A：ポリイミドワニスとPGME／PGMEA混合液が均一に混合した。H a z eが1％以下であった。

C：ポリイミドワニスとPGME／PGMEA混合液が均一に混合せず、析出物が生じた。H a z eが1％より大きいものであった。

[0081] 実施例及び比較例にて使用したテトラカルボン酸成分、ジアミン成分、架橋剤の略号は以下の通りである。

<テトラカルボン酸成分>

HPMDA：1，2，4，5－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物（三菱ガス化学株式会社製；式（a－1）で表される化合物）

6FDA：4，4’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物（ダイキン工業株式会社製；式（a－2）で表される化合物）

<ジアミン成分>

3，5－DABA：3，5－ジアミノ安息香酸（日本純良薬品株式会社製；式（b－1）で表される化合物）

X－22－9409：両末端アミノ変性シリコンオイル「X－22－9409」（信越化学工業株式会社製；式（b－2）で表される化合物）

6FODA：4，4’－ジアミノ－2，2’－ビストリフルオロメチルジフェニルエーテル（ChinaTech Chemical（Tianjin）Co.，Ltd.製；式（b－3）で表される化合物）

HFBA PP：2，2－ビス（4－（4－アミノフェノキシ）フェニル）ヘキサフルオロプロパン（セイカ株式会社製）

TFMB：2，2’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（セイカ株式会社製）

<架橋剤>

1，3－PBO：1，3－ビス（4，5－ジヒドロ－2－オキサゾリル）ベ

ンゼン（三國製薬工業株式会社製）

[0082] <実施例 1>

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた 1 L の 5 つ口丸底フラスコに、3, 5-DABA を 8. 518 g (0. 056 モル) と、X-22-9409 を 13. 709 g (0. 010 モル) と、6FODA を 18. 833 g (0. 056 モル) と、 γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）を 66. 873 g 投入し、系内温度 70℃、窒素雰囲気下、回転数 200 rpm で攪拌して溶液を得た。

この溶液に、HPMDA を 27. 333 g (0. 122 モル) と、 γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）を 16. 718 g とを一括で添加した後、イミド化触媒としてトリエチルアミン（関東化学株式会社製）を 0. 617 g 投入し、マントルヒーターで加熱し、約 20 分かけて反応系内温度を 190℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を 190℃に保持して約 5 時間還流した。

その後、 γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）を 172. 409 g 添加して、反応系内温度を 120℃まで冷却した後、更に約 3 時間攪拌して均一化して、固形分濃度 20 質量%のポリイミド樹脂溶液（1）を得た。

続いて、ポリイミド樹脂溶液（1）を 200 g 中に、架橋剤として 1, 3-PBO を 3. 784 g (0. 0175 モル) 添加し、室温で 1 時間攪拌後、架橋剤とポリイミド樹脂とを含む固形分濃度 19. 6 質量%のポリイミドワニスを得た。なお、1, 3-PBO の添加量と 3, 5-DABA の添加量に基づいて計算されるオキサゾリル基／カルボキシル基のモル比は、1／2 である。

続いて、ガラス板上へ、得られたポリイミドワニスをスピンコートにより塗布し、ホットプレートで 80℃、20 分間保持し、その後、空気雰囲気下、熱風乾燥機中 260℃で 30 分加熱し溶媒を蒸発させ、フィルムを得た。結果を表 1 に示す。

[0083] <実施例2>

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた1 Lの5つ口丸底フラスコに、3, 5-DABAを8. 173 g (0. 054モル) と、X-22-9409を13. 155 g (0. 010モル) と、6FDAを18. 071 g (0. 054モル) と、 γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）を66. 699 g投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数200 rpmで攪拌して溶液を得た。

この溶液に、HPMDAを23. 605 g (0. 105モル) と、 γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）を8. 338 gとを一括で添加した後、10分間攪拌を続けた後、6FDAを5. 211 g (0. 012モル) と、 γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）を8. 338 gとを一括で添加した後、イミド化触媒としてトリエチルアミン（関東化学株式会社製）を0. 617 g投入し、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190℃に保持して約5時間還流した。

その後、 γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）を172. 626 g添加して、反応系内温度を120℃まで冷却した後、更に約3時間攪拌して均一化して、固形分濃度20. 0質量%のポリイミド樹脂溶液（2）を得た。

続いて、ポリイミド樹脂溶液（2）を200 g中に、架橋剤として1, 3-PBOを3. 655 g (0. 0169モル) 添加し、室温で1時間攪拌後、架橋剤とポリイミド樹脂とを含む固形分濃度19. 6質量%のポリイミドワニスを得た。なお、1, 3-PBOの添加量と3, 5-DABAの添加量に基づいて計算されるオキサゾリル基／カルボキシル基のモル比は、1／2である。

続いて、ガラス板上へ、得られたポリイミドワニスをスピンコートにより塗布し、ホットプレートで80℃、20分間保持し、その後、空気雰囲気下

、熱風乾燥機中260℃で30分加熱し溶媒を蒸発させ、フィルムを得た。
結果を表1に示す。

[0084] <比較例1>

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた1Lの5つ口丸底フラスコに、3,5-DABAを28.625g(0.188mol)と、 γ -ブチロラクトン(三菱化学株式会社製)を84.928g投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数200rpmで攪拌して溶液を得た。

この溶液に、HPMDAを42.149g(0.188mol)と、 γ -ブチロラクトン(三菱化学株式会社製)を21.232gとを一括で添加した後、イミド化触媒としてトリエチルアミン(関東化学株式会社製)を0.951g投入し、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190℃に保持して約5時間還流した。

その後、 γ -ブチロラクトン(三菱化学株式会社製)を149.840g添加して、反応系内温度を120℃まで冷却した後、更に約3時間攪拌して均一化して、固形分濃度20質量%のポリイミド樹脂溶液(3)を得た。

続いて、ポリイミド樹脂溶液(3)を200g中に、架橋剤として1,3-PBOを12.704g(0.059mol)添加し、室温で1時間攪拌後、架橋剤とポリイミド樹脂とを含む固形分濃度19.6質量%のポリイミドワニスを得た。その後、ポリイミドワニスを室温静置したところ、ポリイミドワニス中に白色の析出物が生じ、ポリイミドワニスの流動性がなくなった。そのため、フィルム化が困難であった。なお、1,3-PBOの添加量と3,5-DABAの添加量に基づいて計算されるオキサゾリル基／カルボキシル基のモル比は、1／2である。

[0085] <比較例2>

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた1Lの5つ口丸底フラス

コに、6 F O D A を 4 1. 0 3 4 g (0. 1 2 2 モル) と、 γ -ブチロラクトン (三菱化学株式会社製) を 8 2. 0 7 3 g 投入し、系内温度 7 0 °C、窒素雰囲気下、回転数 2 0 0 r p m で攪拌して溶液を得た。

この溶液に、H P M D A を 2 7. 3 6 1 g (0. 1 2 2 モル) と、 γ -ブチロラクトン (三菱化学株式会社製) を 2 0. 5 1 8 g とを一括で添加した後、イミド化触媒としてトリエチルアミン (関東化学株式会社製) を 0. 6 1 7 g 投入し、マントルヒーターで加熱し、約 2 0 分かけて反応系内温度を 1 9 0 °C まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を 1 9 0 °C に保持して約 5 時間還流した。

その後、 γ -ブチロラクトン (三菱化学株式会社製) を 1 5 3. 4 0 8 g 添加して、反応系内温度を 1 2 0 °C まで冷却した後、更に約 3 時間攪拌して均一化して、固形分濃度 2 0 質量% のポリイミド樹脂溶液 (4) を得た。

このポリイミド樹脂溶液 (4) に架橋剤 1, 3 - P B O を添加せず、そのままポリイミドワニスとして用いた。即ち、ガラス板上へ、得られたポリイミドワニス (ポリイミド樹脂溶液 (4)) をスピンコートにより塗布し、ホットプレートで 8 0 °C、2 0 分間保持し、その後、空気雰囲気下、熱風乾燥機中 2 6 0 °C で 3 0 分加熱し溶媒を蒸発させ、フィルムを得た。結果を表 1 に示す。

[0086] <比較例 3>

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた 1 L の 5 つ口丸底フラスコに、T F M B を 2 4. 1 6 0 g (0. 0 7 5 モル) と、3, 5 - D A B A を 1 1. 4 7 8 g (0. 0 7 5 モル) と、 γ -ブチロラクトン (三菱化学株式会社製) を 8 3. 3 1 8 g 投入し、系内温度 7 0 °C、窒素雰囲気下、回転数 2 0 0 r p m で攪拌して溶液を得た。

この溶液に、H P M D A を 3 3. 7 9 4 g (0. 1 5 1 モル) と、 γ -ブチロラクトン (三菱化学株式会社製) を 2 0. 8 3 0 g とを一括で添加した後、イミド化触媒としてトリエチルアミン (関東化学株式会社製) を 0. 7

63 g 投入し、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190℃に保持して約5時間還流した。

その後、 γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）を151.852 g 添加して、反応系内温度を120℃まで冷却した後、更に約3時間攪拌して均一化して、固形分濃度20質量%のポリイミド樹脂溶液（5）を得た。

続いて、ポリイミド樹脂溶液（5）を200 g 中に、架橋剤として1,3-*PBO*を5.069 g（0.023モル）添加し、室温で1時間攪拌後、架橋剤とポリイミド樹脂とを含む固形分濃度19.5質量%のポリイミドワニスを得た。なお、1,3-*PBO*の添加量と3,5-*DABA*の添加量に基づいて計算されるオキサゾリル基／カルボキシル基のモル比は、1／2である。

続いて、ガラス板上へ、得られたポリイミドワニスをスピンコートにより塗布し、ホットプレートで80℃、20分間保持し、その後、空気雰囲気下、熱風乾燥機中260℃で30分加熱し溶媒を蒸発させ、フィルムを得た。結果を表1に示す。

[0087] <比較例4>

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた1 Lの5つ口丸底フラスコに、6FDAを24.894 g（0.074モル）と、3,5-*DABA*を11.266 g（0.074モル）と、 γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）を83.198 g 投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数200 rpmで攪拌して溶液を得た。

この溶液に、HPMDAを33.172 g（0.148モル）と、 γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）を20.800 g とを一括で添加した後、イミド化触媒としてトリエチルアミン（関東化学株式会社製）を0.749 g 投入し、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて

て調整しつつ、反応系内温度を190℃に保持して約5時間還流した。

その後、 γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）を152.002 g 添加して、反応系内温度を120℃まで冷却した後、更に約3時間攪拌して均一化して、固形分濃度20質量%のポリイミド樹脂溶液（6）を得た。

続いて、ポリイミド樹脂溶液（6）を200 g 中に、架橋剤として1, 3- PBO を5.000 g（0.023モル）添加し、室温で1時間攪拌後、架橋剤とポリイミド樹脂とを含む固形分濃度19.5質量%のポリイミドワニスを得た。なお、1, 3- PBO の添加量と3, 5- DABA の添加量に基づいて計算されるオキサゾリル基／カルボキシル基のモル比は、1／2である。

続いて、ガラス板上へ、得られたポリイミドワニスをスピンコートにより塗布し、ホットプレートで80℃、20分間保持し、その後、空気雰囲気下、熱風乾燥機中260℃で30分加熱し溶媒を蒸発させ、フィルムを得た。結果を表1に示す。

[0088] <比較例5>

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた1 Lの5つ口丸底フラスコに、3, 5- DABA を6.994 g（0.046モル）と、 X-22-9409 を13.688 g（0.010モル）と、 HFBA PP を23.951 g（0.046モル）と、 γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）を65.994 g 投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数200 rpmで攪拌して溶液を得た。

この溶液に、 HPMDA を22.861 g（0.102モル）と、 γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）を16.498 g とを一括で添加した後、イミド化触媒としてトリエチルアミン（関東化学株式会社製）を0.516 g と、テトラエチレンジアミン（東京化成工業株式会社製）を0.057 g 投入し、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて

調整しつつ、反応系内温度を190℃に保持して約5時間還流した。

その後、 γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）を173.51g添加して、反応系内温度を120℃まで冷却した後、更に約3時間攪拌して均一化して、固形分濃度20質量%のポリイミド樹脂溶液（7）を得た。

続いて、ポリイミド樹脂溶液（7）を200g中に、架橋剤として1,3- PBO を3.784g（0.0175モル）添加し、室温で1時間攪拌後、架橋剤とポリイミド樹脂とを含む固形分濃度19.6質量%のポリイミドワニスを得た。なお、1,3- PBO の添加量と3,5- DABA の添加量に基づいて計算されるオキサゾリル基／カルボキシル基のモル比は、1／2である。

続いて、ガラス板上へ、得られたポリイミドワニスをスピンコートにより塗布し、ホットプレートで80℃、20分間保持し、その後、空気雰囲気下、熱風乾燥機中260℃で30分加熱し溶媒を蒸発させ、フィルムを得た。結果を表1に示す。

[0089] <比較例6>

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた1Lの5つ口丸底フラスコに、3,5- DABA を8.640g（0.057モル）と、 X-22-9409 を13.906g（0.010モル）と、 TFMB を18.861g（0.056モル）と、 γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）を66.934g投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数200rpmで攪拌して溶液を得た。

この溶液に、 HPMDA を27.724g（0.124モル）と、 γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）を16.734gとを一括で添加した後、イミド化触媒としてトリエチルアミン（関東化学株式会社製）を0.625g投入し、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190℃に保持して約5時間還流した。

その後、 γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）を172.332 g 添加して、反応系内温度を120℃まで冷却した後、更に約3時間攪拌して均一化して、固形分濃度20質量%のポリイミド樹脂溶液（8）を得た。

続いて、ポリイミド樹脂溶液（8）を200 g 中に、架橋剤として1, 3- PBO を3.853 g（0.0178モル）添加し、室温で1時間攪拌後、架橋剤とポリイミド樹脂とを含む固形分濃度19.6質量%のポリイミドワニスを得た。なお、1, 3- PBO の添加量と3, 5- DABA の添加量に基づいて計算されるオキサゾリル基／カルボキシル基のモル比は、1／2である。

続いて、ガラス板上へ、得られたポリイミドワニスをスピンコートにより塗布し、ホットプレートで80℃、20分間保持し、その後、空気雰囲気下、熱風乾燥機中260℃で30分加熱し溶媒を蒸発させ、フィルムを得た。結果を表1に示す。

[0090] <比較例7>

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた1 Lの5つ口丸底フラスコに、3, 5- DABA を8.183 g（0.054モル）と、 X-22-9409 を13.859 g（0.010モル）と、 TFMB を17.224 g（0.054モル）と、 γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）を66.721 g 投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数200 rpmで攪拌して溶液を得た。

この溶液に、 HPMDA を23.733 g（0.106モル）と、 γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）を8.340 g とを一括で添加した後、10分間攪拌を続けた後、 6FDA を5.239 g（0.012モル）と、 γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）を8.340 g とを一括で添加した後、イミド化触媒としてトリエチルアミン（関東化学株式会社製）を0.595 g 投入し、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わ

せて調整しつつ、反応系内温度を190℃に保持して約5時間還流した。

その後、 γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）を172.598 g 添加して、反応系内温度を120℃まで冷却した後、更に約3時間攪拌して均一化して、固形分濃度20質量%のポリイミド樹脂溶液（9）を得た。

続いて、ポリイミド樹脂溶液（9）を200 g 中に、架橋剤として1, 3- PBO を3.650 g（0.0169モル）添加し、室温で1時間攪拌後、架橋剤とポリイミド樹脂とを含む固形分濃度19.6質量%のポリイミドワニスを得た。なお、1, 3- PBO の添加量と3, 5- DABA の添加量に基づいて計算されるオキサゾリル基／カルボキシル基のモル比は、1／2である。

続いて、ガラス板上へ、得られたポリイミドワニスをスピンコートにより塗布し、ホットプレートで80℃、20分間保持し、その後、空気雰囲気下、熱風乾燥機中260℃で30分加熱し溶媒を蒸発させ、フィルムを得た。結果を表1に示す。

[0091]

[表1]

表1

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
ポリイミド樹脂										
テトラカルボン酸成分 [mol %]	HPMDA (a-1)	100	90	100	100	100	100	100	100	90
	6FDA (a-2)	0	10	0	0	0	0	0	0	10
	3,5-DABA (b-1)	45.9	45.9	100	0	50	50	45.1	45.9	45.7
	X-22-9409 (b-2)	8.2	8.2	0	0	0	0	9.8	8.2	8.6
	6FODA (b-3)	45.9	45.9	0	100	0	50	0	0	0
	HFBAPP	0	0	0	0	0	0	45.1	0	0
	TFMB	0	0	0	0	50	0	0	45.9	45.7
	ジアミン成分 [mol %]									
架橋剤										
	1,3-PBO (数字は、 オキサゾリル基／カルボキシル基 のモル比を表す)	1/2	1/2	1/2	0	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
フィルム評価										
	フィルム厚さ [μm]	10.0	11.0	—	10.0	8.8	8.3	12.0	7.0	10.0
	引張強度 [MPa]	87.1	88.6	—	86.8	126.7	111.1	84.0	92.3	80.0
	引張弾性率 [GPa]	2.7	2.8	—	2.8	4.1	3.7	2.4	2.8	2.5
	引張破断伸び率 [%]	8.0	7.1	—	4.1	6.3	5.9	8.0	7.5	6.0
	T _g [°C]	295	298	—	311	349	341	264	300	299
	全光線透過率 [%]	91.08	90.86	—	91.20	90.82	90.96	91.43	91.31	91.51
	YI	1.98	2.23	—	1.32	2.44	2.35	1.35	1.36	1.59
	b*	0.94	1.07	—	0.55	1.22	1.19	0.64	0.63	0.77
	ヘイズ [%]	0.54	0.51	—	0.49	0.77	0.51	0.51	0.65	0.63
	R _{th} [nm]	86	59	—	97	117	73	43	42	73
	10 μm 換算のR _{th} [nm]	86	54	—	97	133	88	36	60	73
	耐溶剤性	A	A	—	C	A	A	B	A	A
	耐酸性(混酸 Δ YI)	0.68	1.14	—	1.57	1.18	1.47	1.00	0.51	0.39
ワニス評価										
	保存安定性	A	A	C	A	A	A	A	C	A
	洗浄性	A	A	C	A	C	C	C	C	C

[0092] 表1に示されるように、実施例1及び2のポリイミドフィルムは、いずれも無色透明性、光学的等方性、及び耐薬品性（耐溶剤性及び耐酸性）に優れており、実施例1及び2のポリイミドワニスは保存安定性及び洗浄性に優れていた。

一方、比較例1では、ポリイミド樹脂溶液に架橋剤を添加して1時間攪拌することでポリイミドワニスを得たが、その後、当該ポリイミドワニスを室温静置したところ、ポリイミドワニス中に白色の析出物が生じ、ポリイミド

ワニスの流動性がなくなった。つまり、比較例 1 のポリイミドワニスは保存安定性及び洗浄性に劣っていた。

比較例 2 のポリイミドフィルムは、耐溶剤性に劣っていた。また、混酸 $\Delta Y I$ の値が 1.57 と大きく、耐酸性にも劣っていた。

比較例 3 のポリイミドフィルムは、光学的等方性に劣っていた。また、比較例 3 のポリイミドワニスは洗浄性に劣っていた。

比較例 4 のポリイミドワニスは洗浄性に劣っていた。

比較例 5 のポリイミドフィルムは、耐溶剤性が良好でなかった。また、比較例 5 のポリイミドワニスは洗浄性に劣っていた。

比較例 6 のポリイミドワニスは、保存安定性及び洗浄性に劣っていた。

比較例 7 のポリイミドワニスは、洗浄性に劣っていた。

請求の範囲

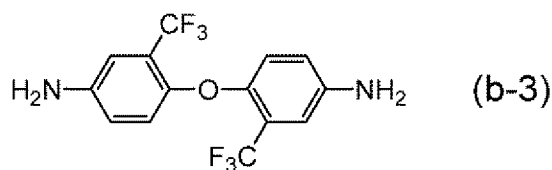
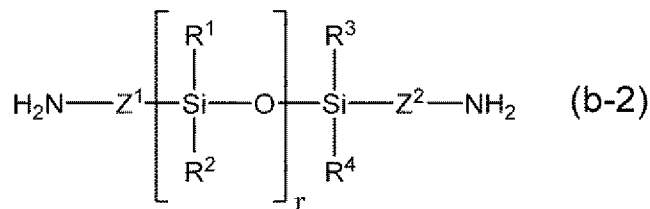
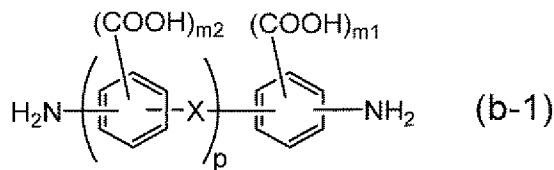
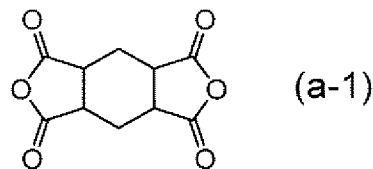
[請求項1] ポリイミド樹脂と、少なくとも2つのオキサゾリル基を有する架橋剤とを含むポリイミド樹脂組成物であって、

前記ポリイミド樹脂が、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位A及びジアミンに由来する構成単位Bを有し、

構成単位Aが、下記式(a-1)で表される化合物に由来する構成単位(A-1)を含み、

構成単位Bが、下記式(b-1)で表される化合物に由来する構成単位(B-1)と、下記式(b-2)で表される化合物に由来する構成単位(B-2)と、下記式(b-3)で表される化合物に由来する構成単位(B-3)とを含む、ポリイミド樹脂組成物。

[化1]



(式(b-1)中、

Xは単結合、置換若しくは無置換のアルキレン基、カルボニル基、

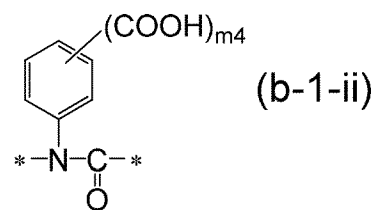
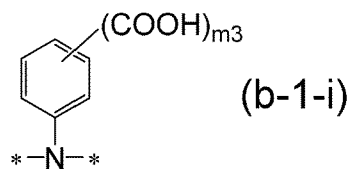
エーテル基、下記式 (b-1-i) で表される基、又は下記式 (b-1-ii) で表される基であり、

p は 0～2 の整数であり、

m 1 は 0～4 の整数であり、

m 2 は 0～4 の整数である。

[化2]



[式 (b-1-i) 中、m 3 は 0～5 の整数であり、式 (b-1-ii) 中、m 4 は 0～5 の整数である。]

ただし、

m 1 + m 2 + m 3 + m 4 は 1 以上であり、

p が 0 の場合、m 1 は 1～4 の整数であり、

p が 2 の場合、2つのX及び2つのm 2～m 4のそれぞれは独立して選択される；

式 (b-2) 中、

R¹～R⁴は、それぞれ独立して、一価の脂肪族基又は一価の芳香族基であり、

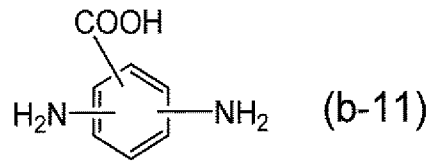
Z¹及びZ²は、それぞれ独立して、二価の脂肪族基又は二価の芳香族基であり、

r は正の整数である。)

[請求項2]

構成単位 (B-1) が、下記式 (b-1-1) で表される化合物に由来する構成単位 (B-1-1) である、請求項 1 に記載のポリイミド樹脂組成物。

[化3]



[請求項3] 前記架橋剤が、少なくとも2つのオキサゾリル基が結合した芳香環又は芳香族複素環を含む化合物である、請求項1又は2に記載のポリイミド樹脂組成物。

[請求項4] 前記架橋剤が、少なくとも2つのオキサゾリル基が結合したベンゼン環を含む化合物である、請求項3に記載のポリイミド樹脂組成物。

[請求項5] 前記架橋剤が、1,3-ビス(4,5-ジヒドロ-2-オキサゾリル)ベンゼンである、請求項4に記載のポリイミド樹脂組成物。

[請求項6] 構成単位A中における構成単位(A-1)の比率が50モル%以上である、請求項1～5のいずれかに記載のポリイミド樹脂組成物。

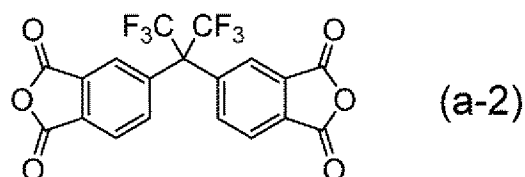
[請求項7] 構成単位B中における構成単位(B-1)の比率が20～75モル%であり、

構成単位B中における構成単位(B-2)の比率が1～25モル%であり、

構成単位B中における構成単位(B-3)の比率が20～75モル%である、請求項1～6のいずれかに記載のポリイミド樹脂組成物。

[請求項8] 構成単位Aが、下記式(a-2)で表される化合物に由来する構成単位(A-2)を更に含む、請求項1～7のいずれかに記載のポリイミド樹脂組成物。

[化4]



[請求項9] 構成単位A中における構成単位(A-1)の比率が50～99モル%であり、

構成単位 A 中における構成単位 (A-2) の比率が 1 ~ 50 モル%
である、請求項 8 に記載のポリイミド樹脂組成物。

[請求項 10] 請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のポリイミド樹脂組成物及び有機溶
媒を含むポリアミドワニス。

[請求項 11] 請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のポリイミド樹脂組成物中の前記ポ
リイミド樹脂が前記架橋剤により架橋されてなるポリイミドフィルム
。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/047728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 73/10(2006.01)i; C08K 5/353(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i
FI: C08L79/08 Z; C08K5/353; C08G73/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G73; C08K5/353; C08L79

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-209309 A (SANWA KAGAKU KOGYO KK) 24.09.2010 (2010-09-24) entire text	1-11
A	JP 2016-222797 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 28.12.2016 (2016-12-28) entire text	1-11
A	KR 10-2018-0106212 A (KOLON INDUSTRIES INC.) 01.10.2018 (2018-10-01) whole document	1-11
A	JP 2014-524512 A (AKRON POLYMER SYSTEMS, INC.) 22.09.2014 (2014-09-22) entire text	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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
10 February 2020 (10.02.2020)

Date of mailing of the international search report
03 March 2020 (03.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/047728

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
---	------------------	---------------	------------------

JP 2010-209309 A	24 Sep. 2010
------------------	--------------

(Family: none)

JP 2016-222797 A	28 Dec. 2016
------------------	--------------

(Family: none)

KR 10-2018-0106212 A	01 Oct. 2018
----------------------	--------------

(Family: none)

JP 2014-524512 A	22 Sep. 2014
------------------	--------------

US 2013/0216803 A1
whole document
EP 2744851 A1
KR 10-2014-0054301 A
CN 103987763 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 73/10(2006.01)i; C08K 5/353(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i FI: C08L79/08 Z; C08K5/353; C08G73/10														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G73; C08K5/353; C08L79														
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														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
A	JP 2010-209309 A（サンワ化学工業株式会社）24.09.2010（2010 - 09 - 24） 全文	1 - 11												
A	JP 2016-222797 A（三菱瓦斯化学株式会社）28.12.2016（2016 - 12 - 28） 全文	1 - 11												
A	KR 10-2018-0106212 A（KOLON INDUSTRIES INC.）01.10.2018 （2018 - 10 - 01） whole document	1 - 11												
A	JP 2014-524512 A（アクロン ポリマー システムズ、インコーポレイテッド） 22.09.2014（2014 - 09 - 22） 全文	1 - 11												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 10.02.2020	国際調査報告の発送日 03.03.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 渡辺 陽子 4J 9279 電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/047728

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2010-209309	A	24.09.2010	(ファミリーなし)	
JP	2016-222797	A	28.12.2016	(ファミリーなし)	
KR	10-2018-0106212	A	01.10.2018	(ファミリーなし)	
JP	2014-524512	A	22.09.2014	US 2013/0216803 A1	
				whole document	
				EP 2744851 A1	
				KR 10-2014-0054301 A	
				CN 103987763 A	