

(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
2023年10月19日(19.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/199718 A1

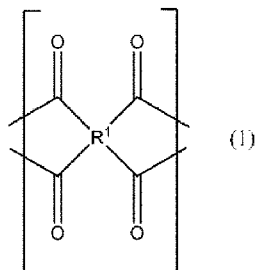
- (51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/011347
- (22) 国際出願日: 2023年3月23日(23.03.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-067909 2022年4月15日(15.04.2022) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 木原 秀太(KIHARA Shuta); 〒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). 石井 健太郎(ISHII Kentaro); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 村山 智寿(MURAYAMA Tomohisa); 〒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). 米浜 伸一(YONEHAMA Shinichi); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).

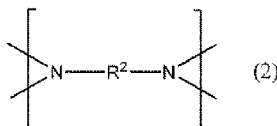
- (74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所(OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門E Sビル7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) Title: COPOLYIMIDE

(54) 発明の名称: 共重合ポリイミド



(1)



(2)

$$A_{131} = \frac{3}{4} K_B T \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right)^2 + \frac{3h(v_{e1} \cdot v_{e3})^{\frac{1}{2}} \cdot P}{64E^{\frac{1}{2}} \cdot Q} \quad (3)$$

(57) Abstract: This copolyimide contains: constituent units A derived from a tetracarboxylic acid dianhydride represented by formula (1); and constituent units B derived from a diamine represented by general formula (2). Constituent units A and/or constituent units B comprise two or more types of constituent unit. The Hamaker constant (A_{131}) for self-interaction of the copolyimide represented by formula (3) is less than 6.65×10^{-21} J for γ -butyrolactone and more than 5.80×10^{-21} J for methyl isobutyl ketone. (R^1 and R^2 are organic groups, excluding monocyclic aromatic groups and fused polycyclic aromatic groups.)

(57) 要約: 式(1)で表されるテトラカルボン酸二無水物由来の構成単位Aと、下記一般式(2)で表されるジアミン由来の構成単位Bとを含み、構成単位A及び構成単位Bの少なくとも一方が2種類以上の構成単位である共重合ポリイミドであって、式(3)で表される前記共重合ポリイミドの自己相互作用に対応するHamaker定数(A_{131})が、 γ -ブチロラクトンに対して、 6.65×10^{-21} Jより小さく、メチルイソブチルケトンに対して、 5.80×10^{-21} Jより大きい、共重合ポリイミド。 (R^1, R^2) は単環の芳香族基及び縮合多環の芳香族基を除く有機基である。)

CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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))

明 細 書

発明の名称： 共重合ポリイミド

技術分野

[0001] 本発明は共重合ポリイミド、ワニス及びポリイミドフィルムに関する。

背景技術

[0002] 近年、高度情報化社会の到来に伴い、光ファイバー、光導波路等の光通信分野、また液晶配向膜、カラーフィルター等の表示装置分野では、耐熱性と無色透明性を兼ね備えた光学材料が求められている。特に表示装置分野では、ガラス基板の代替として軽量でフレキシブル性に優れたプラスチック基板の検討や、曲げたり丸めたりすることが可能なディスプレイの開発が盛んに行われている。このため、そのような用途に用いることができる高性能な光学材料としてポリイミド樹脂の開発が進められている。

[0003] たとえば、特許文献1には、フレキシブル性、耐熱性、透明性、寸法安定性を向上させることを目的として、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物と、フェニレン基とイソプロピリデン基を含むジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂が開示されている。

また、特許文献2には、耐熱性、透明性、強度を有し、メチルエチルケトンに対する耐性が高いポリイミド膜を得ることを目的として、ビフェニルテトラカルボン酸系化合物由来部位と、エーテル基を有する芳香族テトラカルボン酸系化合物由来部位とを含み、フッ素基を有する芳香族ジアミン由来部位と、スルホン基を有する芳香族ジアミン由来部位とを含むポリイミド樹脂からなるポリイミド膜が開示されている。

特許文献3には、極性溶媒中での外形変化が発生しない無色透明フィルムを得ることを目的として、耐溶剤性指数が2%以内であり、黄色度が10以下であることを特徴とするポリイミドフィルムが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-199945号公報

特許文献2：国際公開第2017/073782号

特許文献3：特開2011-074384号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に開示されたポリイミドは、剛直構造が緩和されることにより、各種有機溶媒へ溶解性を示すが、特にフレキシブルディスプレイを製造する際に不可欠なウエットプロセスに使用されるケトン系溶媒に対する耐性が低いという問題があった。

一方、特許文献2、3に開示されたポリイミドは、各種有機溶媒に不溶であり、ポリイミド樹脂を溶媒に溶解し、ワニスとして使用することができなかった。

ポリイミドワニスは、フィルム形成時にイミド化反応を伴わないため、高温が必要でなく、品質管理も容易となる。

そこで、ワニスに使用する溶媒に可溶であり、かつ前記ウエットプロセスに使用される溶媒に対する耐性を有するポリイミド樹脂が求められていた。

本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、本発明の課題は、汎用有機溶媒への耐性を有し、耐薬品性に優れるにもかかわらず、特定の溶媒に可溶であることからワニスとして使用することができる、共重合ポリイミド、該ポリイミドを含むワニス及びポリイミドフィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

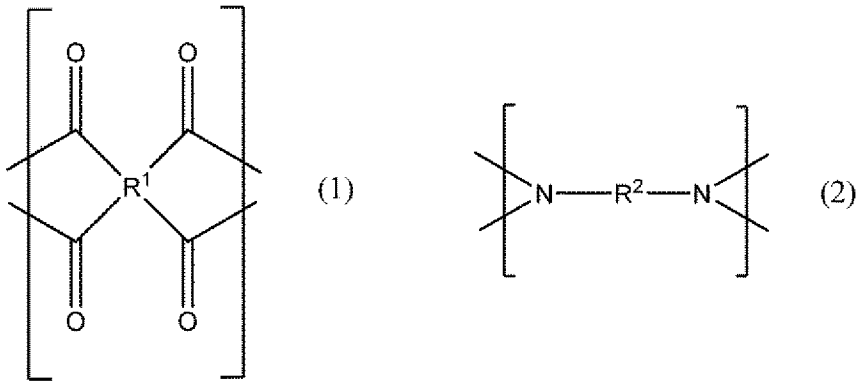
[0006] 本発明者らは、特定構造を有し、かつ特定溶媒に対する自己相互作用に対応するHamaker定数が所定の値である共重合ポリイミドが、上記課題を解決できることを見出し、発明を完成させるに至った。

[0007] すなわち、本発明は、下記の[1]～[11]に関する。

[1] 下記一般式(1)で表されるテトラカルボン酸二無水物由来の構成単位Aと、下記一般式(2)で表されるジアミン由来の構成単位Bとを含み、

構成単位 A 及び構成単位 B の少なくとも一方が 2 種類以上の構成単位である共重合ポリイミドであって、下記式 (3) で表される前記共重合ポリイミドの自己相互作用に対応する Hamaker 定数 (A_{131}) が、 γ -ブチロラクトンに対して、 6.65×10^{-21} J より小さく、メチルイソブチルケトンに対して、 5.80×10^{-21} J より大きい、共重合ポリイミド。

[化1]



(R^1 は単環の芳香族基及び縮合多環の芳香族基を除く 4 価の有機基であり、 R^2 は単環の芳香族基及び縮合多環の芳香族基を除く 2 価の有機基である。)

[数1]

$$A_{131} = \frac{3}{4} K_B T \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right)^2 + \frac{3h(\nu_{e1} \cdot \nu_{e3})^{\frac{1}{2}} \cdot P}{64E^{\frac{7}{4}} \cdot Q} \quad (3)$$

(ここで、

[数2]

$$P = EX^2 + 2\Delta E(E^{0.5})X + \Delta E^2(3 + 2Y)$$

$$Q = [(Y - (Y^2 - 1)^{0.5})^{0.5} + (Y + (Y^2 - 1)^{0.5})^{0.5}]^3$$

$$X = \frac{\nu_{e1}}{\nu_{e3}}(n_1^2 - 1) - \frac{\nu_{e3}}{\nu_{e1}}(n_3^2 - 1)$$

$$Y = \frac{1}{4E^{0.5}} \left[\frac{\nu_{e1}}{\nu_{e3}}(n_1^2 + 1) - \frac{\nu_{e3}}{\nu_{e1}}(n_3^2 + 1) \right]$$

$$E = \frac{n_1^2 + n_3^2}{2}$$

$$\Delta E = n_1^2 - n_3^2$$

K_B : ボルツマン定数、 T : 絶対温度 (298.15 K)、 h : プランク定

数、 n_1 ：25℃における前記共重合ポリイミドの屈折率、 n_3 ：25℃における γ -ブチロラクトン又はメチルイソブチルケトンの屈折率、 ε_1 ：25℃における前記共重合ポリイミドの誘電率、 ε_3 ：25℃における γ -ブチロラクトン又はメチルイソブチルケトンの誘電率、 ν_{e1} ：前記共重合ポリイミドの主電子吸収振動数（秒⁻¹）、 ν_{e3} ： γ -ブチロラクトン又はメチルイソブチルケトンの主電子吸収振動数（秒⁻¹）

〔2〕前記式（3）で表される前記共重合ポリイミドの自己相互作用に対応するHamaker定数（ A_{131} ）が、 γ -ブチロラクトンに対して、 6.26×10^{-21} Jより小さく、メチルイソブチルケトンに対して、 6.20×10^{-21} Jより大きい、前記〔1〕に記載の共重合ポリイミド。

〔3〕構成単位Aが2種類以上の構成単位であり、構成単位Bが2種類以上の構成単位である、前記〔1〕又は〔2〕に記載の共重合ポリイミド。

〔4〕構成単位Aが、脂環式テトラカルボン酸二無水物由来の構成単位及びフッ素含有芳香族テトラカルボン酸二無水物由来の構成単位から選択される少なくとも一つである構成単位A1と、フッ素を含有しない芳香族テトラカルボン酸二無水物由来の構成単位A2を含み、構成単位Bが、脂環式ジアミン由来の構成単位、フッ素含有芳香族ジアミン由来の構成単位及びポリシロキサンジアミン由来の構成単位から選択される少なくとも一つである構成単位B1と、フッ素を含有しない芳香族ジアミン由来の構成単位B2を含む、前記〔3〕に記載の共重合ポリイミド。

〔5〕構成単位A2が、二つの無水フタル酸を単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-COO-$ 又は $-CR_2-$ で連結したテトラカルボン酸二無水物由来の構成単位、及び二つの無水トリメリット酸をグリコール、ハイドロキノン、又はビスフェノール類とエステル結合を介して連結したテトラカルボン酸二無水物由来の構成単位から選択された少なくとも一つであり、前記Rは独立にHもしくは CH_3 、又は R_2 としてシクロペンチリデン、シクロヘキシリデンもしくは9-フルオレニリデンから選択される少なくとも一つである基であり、構成単位A2の含有量が構成単位Aの全量

に対して5～40モル%である、前記〔4〕に記載の共重合ポリイミド。

〔6〕構成単位A中のフッ素含有芳香族テトラカルボン酸二無水物由来の構成成分と構成単位B中のフッ素含有芳香族ジアミン由来の構成成分の合計量が、構成単位の全量に対して10～60モル%である、前記〔4〕又は〔5〕に記載の共重合ポリイミド。

〔7〕前記〔1〕～〔6〕のいずれか1つに記載の共重合ポリイミドを製造する方法であって、

ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を、25℃における屈折率が1.42以上の非プロトン性溶媒存在下で重合させる、共重合ポリイミドの製造方法。

〔8〕前記〔1〕～〔6〕のいずれか1つに記載の共重合ポリイミドと、25℃における屈折率が1.42以上の非プロトン性溶媒とを含むワニス。

〔9〕25℃における屈折率が1.42以上の前記非プロトン性溶媒が、 γ -ブチロラクトンを含む、前記〔8〕に記載のワニス。

〔10〕前記〔1〕～〔6〕のいずれか1つに記載の共重合ポリイミドからなるポリイミドフィルム。

〔11〕前記〔8〕又は〔9〕に記載のワニスを支持体上に塗布し、前記非プロトン性溶媒を除去する、ポリイミドフィルムの製造方法。

発明の効果

〔0008〕 本発明によれば、汎用有機溶媒への耐性を有し、耐薬品性に優れるにもかかわらず、特定の溶媒に可溶であることからワニスとして使用することができる、共重合ポリイミド、該ポリイミドを含むワニス及びポリイミドフィルムを提供することができる。

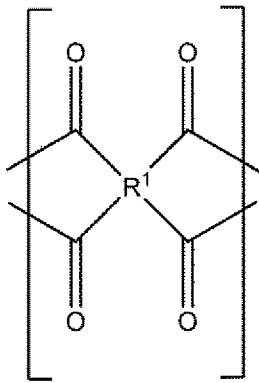
発明を実施するための形態

〔0009〕〔共重合ポリイミド〕

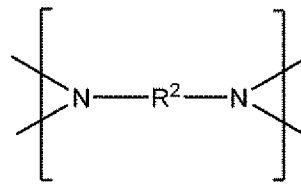
本発明の共重合ポリイミドは、下記一般式（1）で表されるテトラカルボン酸二無水物由来の構成単位Aと、下記一般式（2）で表されるジアミン由来の構成単位Bとを含み、構成単位A及び構成単位Bの少なくとも一方が2

種類以上の構成単位である共重合ポリイミドであって、下記式（3）で表される前記共重合ポリイミドの自己相互作用に対応するHamaker定数（ A_{131} ）が、 γ -ブチロラクトンに対して、 6.65×10^{-21} Jより小さく、メチルイソブチルケトンに対して、 5.80×10^{-21} Jより大きい、共重合ポリイミドである。

[化2]



(1)



(2)

（ R^1 は単環の芳香族基及び縮合多環の芳香族基を除く4価の有機基であり、 R^2 は単環の芳香族基及び縮合多環の芳香族基を除く2価の有機基である。）

[数3]

$$A_{131} = \frac{3}{4} K_B T \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right)^2 + \frac{3h(\nu_{e1} \cdot \nu_{e3})^{\frac{1}{2}} \cdot P}{64E^{\frac{7}{4}} \cdot Q} \quad (3)$$

（ここで、

[数4]

$$P = EX^2 + 2\Delta E(E^{0.5})X + \Delta E^2(3 + 2Y)$$

$$Q = [(Y - (Y^2 - 1)^{0.5})^{0.5} + (Y + (Y^2 - 1)^{0.5})^{0.5}]^3$$

$$X = \frac{\nu_{e1}}{\nu_{e3}}(n_1^2 - 1) - \frac{\nu_{e3}}{\nu_{e1}}(n_3^2 - 1)$$

$$Y = \frac{1}{4E^{0.5}} \left[\frac{\nu_{e1}}{\nu_{e3}}(n_1^2 + 1) - \frac{\nu_{e3}}{\nu_{e1}}(n_3^2 + 1) \right]$$

$$E = \frac{n_1^2 + n_3^2}{2}$$

$$\Delta E = n_1^2 - n_3^2$$

K_B ：ボルツマン定数、 T ：絶対温度（298.15 K）、 h ：プランク定

数、 n_1 ：25℃における前記共重合ポリイミドの屈折率、 n_3 ：25℃における γ -ブチロラクトン又はメチルイソブチルケトンの屈折率、 ε_1 ：25℃における前記共重合ポリイミドの誘電率、 ε_3 ：25℃における γ -ブチロラクトン又はメチルイソブチルケトンの誘電率、 ν_{e1} ：前記共重合ポリイミドの主電子吸収振動数（秒⁻¹）、 ν_{e3} ： γ -ブチロラクトン又はメチルイソブチルケトンの主電子吸収振動数（秒⁻¹）

[0010] ＜共重合ポリイミドの各構成単位＞

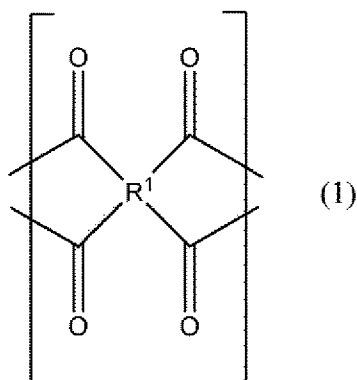
本発明の共重合ポリイミドは、前記一般式（1）で表されるテトラカルボン酸二無水物由来の構成単位Aと、前記一般式（2）で表されるジアミン由来の構成単位Bとを含み、構成単位A及び構成単位Bの少なくとも一方が2種類以上の構成単位である。

以下に各構成単位について説明する。

[0011] （構成単位A）

構成単位Aは、下記一般式（1）で表されるテトラカルボン酸二無水物由来の構成単位である。

[化3]



（ R^1 は単環の芳香族基及び縮合多環の芳香族基を除く4価の有機基である。）

式（1）において、 R^1 は、単環の芳香族基及び縮合多環の芳香族基を除く4価の有機基であって、以下に説明するテトラカルボン酸二無水物から4つのカルボキシ基（2つの酸無水物基）を除いたものであることが好ましい。

[0012] 構成単位Aは、式（1）で表されるテトラカルボン酸二無水物由来の構成

単位であれば、制限はない。構成単位 A としては、好ましくは、脂環式テトラカルボン酸二無水物、フッ素基含有芳香族テトラカルボン酸二無水物、及びフッ素を含有しない芳香族テトラカルボン酸二無水物から選択される少なくとも一つのテトラカルボン酸二無水物由来の構成単位であり、より好ましくは、脂環式テトラカルボン酸二無水物由来の構成単位及びフッ素含有芳香族テトラカルボン酸二無水物由来の構成単位から選択される少なくとも一つである構成単位 A 1 と、フッ素を含有しない芳香族テトラカルボン酸二無水物由来の構成単位 A 2 を含む。なお、構成単位 A 1 は単環の芳香族基及び縮合多環の芳香族基のみを主鎖として有さず、構成単位 A 2 も単環の芳香族基及び縮合多環の芳香族基のみを主鎖として有さない。

[0013] 構成単位 A 1 を与える脂環式テトラカルボン酸二無水物としては、シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物 (HPMDA)、シクロヘキサン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2'-ノルボルナン-5, 5', 6, 6'-テトラカルボン酸無水物 (CPODA)、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス (シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸) 二無水物、オキシ-4, 4'-ビス (シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸) 二無水物、ビスシクロ [2. 2. 2] オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、およびビスシクロ [4. 4. 0] デカン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物等が挙げられ、これらのなかでも、シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物 (HPMDA) 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'-ノルボルナン-5, 5', 6, 6'-テトラカルボン酸無水物 (CPODA) から選択される少

なくとも一つが好ましく、シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物 (HPMDA) がより好ましい。

[0014] 構成単位 A 1 を与えるフッ素含有芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物 (6FDA)、9, 9-ビス (トリフルオロメチル) -9H-キサンテン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物 (6FCDA) および 2, 2-ビス [4- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン二無水物等が挙げられ、これらのなかでも、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物 (6FDA) が好ましい。

構成単位 A 1 を与えるテトラカルボン酸二無水物は、単環の芳香族基及び縮合多環の芳香族基を主鎖 (主骨格) として有さない。

[0015] 構成単位 A 2 を与えるフッ素を含有しない芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、二つの無水フタル酸を直接結合したテトラカルボン酸二無水物 ; 二つの無水フタル酸を -O-, -CO-, -NHCO-, -S-, -SO₂-, -CO-O-, 又は -CR₂- (R は独立に H もしくは CH₃ 又は R₂ としてシクロペンチリデン、シクロヘキシリデンもしくは 9-フルオレニリデンから選択される基) で連結したテトラカルボン酸二無水物 ; 二つの無水トリメリット酸を、グリコール、ハイドロキノンまたはビスフェノール類と、エステル結合を介して連結したテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

構成単位 A 2 を与えるフッ素を含有しない芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、具体的には、4, 4'-オキシジフタル酸無水物 (ODPA)、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA)、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物 (DSDA)、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) -プロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA)、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (a-BPDA)、9, 9'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) フル

オレン二無水物（BPAF）、ヒドロキノンジフタル酸無水物（HQDEA）、エチレングリコールビス（トリメリテート）二無水物（TMEG）、p-フェニレンビス（トリメリテート）二無水物（TAHQ）；あるいはこれらの化合物の芳香族環の一部をアルキル基、アルコキシ基等で置換したテトラカルボン酸二無水物が挙げられ、これらのなかでも、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（s-BPDA）、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（a-BPDA）、4, 4'-オキシジフタル酸無水物（ODPA）、9, 9'-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）フルオレン二無水物（BPAF）から選択される少なくとも一つが好ましく、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（s-BPDA）、4, 4'-オキシジフタル酸無水物（ODPA）、9, 9'-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）フルオレン二無水物（BPAF）から選択される少なくとも一つがより好ましく、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（s-BPDA）、4, 4'-オキシジフタル酸無水物（ODPA）から選択される少なくとも一つが更に好ましく、4, 4'-オキシジフタル酸無水物（ODPA）がより更に好ましい。

構成単位A2を与えるフッ素を含有しない芳香族テトラカルボン酸二無水物は、単環の芳香族基及び縮合多環の芳香族基のみを主鎖（主骨格）として有さない。

[0016] 構成単位Aに含まれる構成単位は、1種類でもよいし、2種類以上であってもよい。構成単位Bに含まれる構成単位が1種類である場合、構成単位Aに含まれる構成単位は、2種類以上であり、好ましくは構成単位A1と構成単位A2を含む。

構成単位Aに含まれる構成単位が、構成単位A1と構成単位A2を含む場合、構成単位A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は、好ましくは、シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物（HPMDA）と3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸

二無水物 (s-BPDA)、シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物 (HPMDA) と 4, 4'-オキシジフタル酸無水物 (ODPA)、シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物 (HPMDA) と 9, 9'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) フルオレン二無水物 (BPAF)、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2'- α' -ノルボルナン-5, 5', 6, 6'-テトラカルボン酸無水物 (CpODA) と 4, 4'-オキシジフタル酸無水物 (ODPA)、2, 2'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物 (6FDA) と 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA)、及び 2, 2'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物 (6FDA) と 9, 9'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) フルオレン二無水物 (BPAF) から選択される少なくとも一つの組合せである。

これらのなかでも、耐薬品性と溶媒可溶性のバランスを良好にする観点から、より好ましくは、シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物 (HPMDA) と 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA)、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2'- α' -ノルボルナン-5, 5', 6, 6'-テトラカルボン酸無水物 (CpODA) と 4, 4'-オキシジフタル酸無水物 (ODPA) から選択される少なくとも一つの組合せであり、更に好ましくはシクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物 (HPMDA) と 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA) の組合せである。

[0017] 構成単位 A に含まれる構成単位が、構成単位 A 1 を含む場合、構成単位 A 1 の含有量は、構成単位 A の全量に対して、好ましくは 30~100 モル%であり、より好ましくは 40~95 モル%であり、更に好ましくは 60~95 モル%であり、より更に好ましくは 60~90 モル%である。

構成単位 A に含まれる構成単位が、構成単位 A 2 を含む場合、構成単位 A

2の含有量は、構成単位Aの全量に対して、好ましくは5～70モル%であり、より好ましくは5～60モル%であり、更に好ましくは5～40モル%であり、より更に好ましくは10～40モル%である。

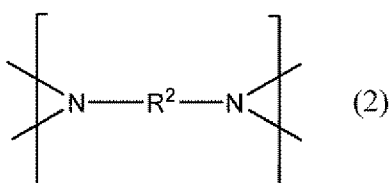
[0018] 構成単位Aは、構成単位A1と構成単位A2以外の構成単位を含んでもよい。構成単位A1と構成単位A2以外の構成単位を与えるテトラカルボン酸二無水物としては、特に限定されないが、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。ただし、構成単位Aを与えるテトラカルボン酸二無水物は、単環の芳香族基及び縮合多環の芳香族基のみを主鎖（主骨格）として有さないことが好ましい。

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。

[0019] （構成単位B）

構成単位Bは、下記一般式（2）で表されるジアミン由来の構成単位である。

[化4]



（ R^2 は単環の芳香族基及び縮合多環の芳香族基を除く2価の有機基である。）

式（2）において、 R^2 は、単環の芳香族基及び縮合多環の芳香族基を除く2価の有機基であって、以下に説明するジアミンから2つのアミノ基を除いたものであることが好ましい。

[0020] 構成単位Bは、式（2）で表されるジアミン由来の構成単位であれば、制限はない。構成単位Bとしては、好ましくは、脂環式ジアミン、フッ素基含

有芳香族ジアミン、ポリシロキサンジアミン、及びフッ素を含有しない芳香族ジアミンから選択される少なくとも一つのジアミン由来の構成単位であり、より好ましくは、脂環式ジアミン由来の構成単位、フッ素含有芳香族ジアミン由来の構成単位及びポリシロキサンジアミン由来の構成単位から選択される少なくとも一つである構成単位B 1と、フッ素を含有しない芳香族ジアミン由来の構成単位B 2を含む。なお、構成単位B 1は単環の芳香族基及び縮合多環の芳香族基を主鎖として有さず、構成単位B 2も単環の芳香族基及び縮合多環の芳香族基のみを主鎖として有さない。

[0021] 構成単位B 1を与える脂環式ジアミンとしては、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン(1, 3-BAC)、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 3-シクロヘキシルジアミン、1, 4-シクロヘキシルジアミン、イソホロンジアミン、ビス(アミノメチル)ノルボルナン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルエーテル、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、等が挙げられ、これらのなかでも、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン(1, 3-BAC)が好ましい。

[0022] 構成単位B 1を与えるポリシロキサンジアミンとしては、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジメチルジフェニルジシロキサン、1, 3-ビス(4-アミノブチル)テトラメチルジシロキサン、及び α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリメチルフェニルシロキサン等が挙げられる。

[0023] 構成単位B 1を与えるフッ素含有芳香族ジアミンとしては、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(6FODA)、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル(2, 2'-TFMB)、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-5, 5'-ジアミノビフェニル、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン(HFDA)、2, 2-ビス(3-アミノ-4-メチ

ルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、および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(HFBAPP)等が挙げられ、これらのなかでも、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(6FODA)及び2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル(2,2'-TFMB)から選択される少なくとも一つが好ましく、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(6FODA)がより好ましい。

構成単位B1を与えるジアミンは、単環の芳香族基及び縮合多環の芳香族基のみを主鎖(主骨格)として有さない。

[0024] また、構成単位A中のフッ素含有芳香族テトラカルボン酸二無水物由来の構成成分と構成単位B中のフッ素含有芳香族ジアミン由来の構成成分の合計量は、構成単位の全量に対して、好ましくは10~80モル%であり、より好ましくは10~60モル%であり、更に好ましくは20~60モル%であり、より更に好ましくは30~60モル%である。

[0025] 構成単位B2を与えるフッ素を含有しない芳香族ジアミンとしては、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(4,4'-ODA)、3,4'-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(DDM)、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(4,4'-DDS)、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン(3,3'-DDS)、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビフェニル(mTB)、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(BAFL)、4,4'-ジアミノビフェニル(ベンジン)、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-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、5-アミノ-1,3,3-トリメチル-1-(4-アミノフェニル)-インダン(5-TMDM)、6-アミノ-1,3,3-トリメチル-1-(4-アミノフェニル)-インダン(6-TMDM)、1,3-

ビス (3-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) ベンゼン (BisAM)、1, 4-ビス (4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) ベンゼン (BisAP)、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 (BODA)、1, 1'-ビス (4- (4-アミノフェノキシ) フェニル) シクロヘキサン、2, 2'-ビス (4- (4-アミノフェノキシ) フェニル) プロパン (BAPP)、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、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、ビス (4- (3-アミノフェノキシ) フェニル) スルホン、ビス (4- (4-アミノフェノキシ) フェニル) スルホン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4-アミノ安息香酸-4-アミノフェニル、3, 4'-ジアミノベンズアニリド等が挙げられ、これらのなかでも、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (4, 4'-ODA)、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン (4, 4'-DDS)、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル (mTB) 及び9, 9'-ビス (4-アミノフェニル) フルオレン (BAFL) から選択される少なくとも一つが好ましく、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (4, 4'-ODA)、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン (4, 4'-DDS)、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル (mTB) から選択される少なくとも一つがより好ましく、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (4, 4'-ODA)、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル (mTB) から選択される少なくとも一つが更に好ましく、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (4,

4' -ODA) がより更に好ましい。

構成単位B2を与えるフッ素を含有しない芳香族ジアミンは、単環の芳香族基及び縮合多環の芳香族基のみを主鎖（主骨格）として有さない。

[0026] 構成単位Bに含まれる構成単位は、1種類でもよいし、2種類以上であってもよい。構成単位Aに含まれる構成単位が1種類である場合、構成単位Bに含まれる構成単位は、2種類以上であり、好ましくは構成単位B1と構成単位B2を含む。

構成単位Bに含まれる構成単位が、構成単位B1と構成単位B2を含む場合、構成単位Bに含まれる構成単位を与えるジアミンは、好ましくは、1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（1, 3-BAC）と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（4, 4'-ODA）、2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（6FODA）と4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン（4, 4'-DDS）、2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（6FODA）と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（4, 4'-ODA）、2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）-4, 4'-ジアミノビフェニル（2, 2'-TFMB）と4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン（4, 4'-DDS）、1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（1, 3-BAC）と4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル（mTB）、及び1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（1, 3-BAC）と9, 9-ビス（4-アミノフェニル）フルオレン（BAFL）から選択される少なくとも一つの組合せである。

これらのなかでも、耐薬品性と溶媒可溶性のバランスを良好にする観点から、より好ましくは、1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（1, 3-BAC）と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（4, 4'-ODA）、2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（6FODA）と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（4, 4'-ODA）、1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（1, 3-

BAC)と4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル (mTB) から選択される少なくとも一つの組合せであり、更に好ましくは、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン (1, 3-BAC)と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (4, 4'-ODA)、2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (6FDA)と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (4, 4'-ODA) から選択される少なくとも一つの組合せであり、より更に好ましくは、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン (1, 3-BAC)と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (4, 4'-ODA)の組合せである。

[0027] 構成単位A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の各組合せに対して、耐薬品性と溶媒可溶性のバランスを良好にする観点から、構成単位Bに含まれる構成単位を与えるジアミンの組合せは、以下の組合せが好ましい。

シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物 (HPMDA)と4, 4'-オキシジフタル酸無水物 (ODPA)の組合せに対しては、2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (6FDA)と4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン (4, 4'-DDS)の組合せが好ましい。

シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物 (HPMDA)と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 (BPFA)の組合せに対しては、2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (6FDA)と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (4, 4'-ODA)の組合せが好ましい。

2, 2'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物 (6FDA)と3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA)の組合せに対しては、2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニル (2, 2'-TFMB)と4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン (4, 4'-DDS)の組合せが好ま

しい。

2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)と9, 9'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)フルオレン二無水物(BPAF)の組合せに対しては、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル(2, 2'-TFMB)と4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン(4, 4'-DDS)の組合せが好ましい。

ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2'-
'-ノルボルナン-5, 5', 6, 6'-テトラカルボン酸無水物(CpODA)と4, 4'-オキシジフタル酸無水物(ODPA)の組合せに対しては、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン(1, 3-BAC)と4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル(mTB)の組合せ、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン(1, 3-BAC)と9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(BAFL)の組合せ、又は2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(6FODA)と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(4, 4'-ODA)の組合せが好ましく、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン(1, 3-BAC)と4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル(mTB)の組合せ、又は2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(6FODA)と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(4, 4'-ODA)の組合せがより好ましく、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン(1, 3-BAC)と4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル(mTB)の組合せが更に好ましい。

シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物(HPMDA)と3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)の組合せに対しては、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン(1, 3-BAC)と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(4, 4'-ODA)の組合せ、又は2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4-

’-ジアミノジフェニルエーテル (6 F O D A) と 4, 4’-ジアミノジフェニルエーテル (4, 4’-O D A) の組合せが好ましく、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン (1, 3-B A C) と 4, 4’-ジアミノジフェニルエーテル (4, 4’-O D A) の組合せがより好ましい。

[0028] これらのなかでも、耐薬品性と溶媒可溶性のバランスを良好にする観点から、以下の組合せがより好ましい。

すなわち、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -ススピロ-2’ ’-ノルボルナン-5, 5’, 6, 6’-テトラカルボン酸無水物 (C p O D A)、4, 4’-オキシジフタル酸無水物 (O D P A)、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン (1, 3-B A C) 及び 4, 4’-ジアミノ-2, 2’-ジメチルビフェニル (m T B) の組合せ、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -ススピロ-2’ ’-ノルボルナン-5, 5’, 6, 6’-テトラカルボン酸無水物 (C p O D A)、4, 4’-オキシジフタル酸無水物 (O D P A)、2, 2’-ビス (トリフルオロメチル)-4, 4’-ジアミノジフェニルエーテル (6 F O D A) 及び 4, 4’-ジアミノジフェニルエーテル (4, 4’-O D A) の組合せ、シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物 (H P M D A)、3, 3’, 4, 4’-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-B P D A)、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン (1, 3-B A C) 及び 4, 4’-ジアミノジフェニルエーテル (4, 4’-O D A) の組合せ、シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物 (H P M D A)、3, 3’, 4, 4’-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-B P D A)、2, 2’-ビス (トリフルオロメチル)-4, 4’-ジアミノジフェニルエーテル (6 F O D A) 及び 4, 4’-ジアミノジフェニルエーテル (4, 4’-O D A) の組合せがより好ましく、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -ススピロ-2’ ’-ノルボルナン-5, 5’, 6, 6’-テトラカルボン酸無水物 (C p O D A)、4, 4’-オキシジフタル酸無水物 (O D P A)、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサ

ン（１，３－ＢＡＣ）及び４，４’－ジアミノ－２，２’－ジメチルビフェニル（ｍＴＢ）の組合せ、シクロヘキサン－１，２，４，５－テトラカルボン酸二無水物（ＨＰＭＤＡ）、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ｓ－ＢＰＤＡ）、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（１，３－ＢＡＣ）及び４，４’－ジアミノジフェニルエーテル（４，４’－ＯＤＡ）の組合せ、シクロヘキサン－１，２，４，５－テトラカルボン酸二無水物（ＨＰＭＤＡ）、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ｓ－ＢＰＤＡ）、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’－ジアミノジフェニルエーテル（６ＦＯＤＡ）及び４，４’－ジアミノジフェニルエーテル（４，４’－ＯＤＡ）の組合せが更に好ましく、シクロヘキサン－１，２，４，５－テトラカルボン酸二無水物（ＨＰＭＤＡ）、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ｓ－ＢＰＤＡ）、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（１，３－ＢＡＣ）及び４，４’－ジアミノジフェニルエーテル（４，４’－ＯＤＡ）の組合せ、シクロヘキサン－１，２，４，５－テトラカルボン酸二無水物（ＨＰＭＤＡ）、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ｓ－ＢＰＤＡ）、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’－ジアミノジフェニルエーテル（６ＦＯＤＡ）及び４，４’－ジアミノジフェニルエーテル（４，４’－ＯＤＡ）の組合せがより更に好ましく、シクロヘキサン－１，２，４，５－テトラカルボン酸二無水物（ＨＰＭＤＡ）、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ｓ－ＢＰＤＡ）、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（１，３－ＢＡＣ）及び４，４’－ジアミノジフェニルエーテル（４，４’－ＯＤＡ）の組合せがより更に好ましい。

[0029] 構成単位Ｂに含まれる構成単位が、構成単位Ｂ１を含む場合、構成単位Ｂ１の含有量は、構成単位Ｂの全量に対して、好ましくは５～７０モル％であり、より好ましくは５～６０モル％であり、更に好ましくは５～４０モル％であり、より更に好ましくは１０～４０モル％である。

構成単位 B に含まれる構成単位が、構成単位 B 2 を含む場合、構成単位 B 2 の含有量は、構成単位 B の全量に対して、好ましくは 30～100 モル%であり、より好ましくは 40～95 モル%であり、更に好ましくは 60～95 モル%であり、より更に好ましくは 60～90 モル%である。

[0030] 構成単位 B は、構成単位 B 1 と構成単位 B 2 以外の構成単位を含んでもよい。ただし、構成単位 B を与えるジアミンは、単環の芳香族基及び縮合多環の芳香族基のみを主鎖（主骨格）として有さないことが好ましい。構成単位 B 1 と構成単位 B 2 以外の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、エチレンジアミン及びヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミンが挙げられる。

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。ただし、本明細書において、主鎖がポリシロキサンからなるジアミンは、ポリシロキサンジアミンである。

[0031] <Hamaker 定数 (A_{131})>

本発明の共重合ポリイミドは、下記式 (3) で表される前記共重合ポリイミドの自己相互作用に対応する Hamaker 定数 (A_{131}) が、 γ -ブチロラクトンに対して、 6.65×10^{-21} J より小さく、メチルイソブチルケトンに対して、 5.80×10^{-21} J より大きい。以下に、下記式 (3) で表される Hamaker 定数 (A_{131}) について説明する。

[数5]

$$A_{131} = \frac{3}{4} K_B T \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right)^2 + \frac{3h(v_{e1} \cdot v_{e3})^{\frac{1}{2}} \cdot P}{64E^{\frac{7}{4}} \cdot Q} \quad (3)$$

(ここで、

[数6]

$$P = EX^2 + 2\Delta E(E^{0.5})X + \Delta E^2(3 + 2Y)$$

$$Q = [(Y - (Y^2 - 1)^{0.5})^{0.5} + (Y + (Y^2 - 1)^{0.5})^{0.5}]^3$$

$$X = \frac{\nu_{e1}}{\nu_{e3}}(n_1^2 - 1) - \frac{\nu_{e3}}{\nu_{e1}}(n_3^2 - 1)$$

$$Y = \frac{1}{4E^{0.5}} \left[\frac{\nu_{e1}}{\nu_{e3}}(n_1^2 + 1) - \frac{\nu_{e3}}{\nu_{e1}}(n_3^2 + 1) \right]$$

$$E = \frac{n_1^2 + n_3^2}{2}$$

$$\Delta E = n_1^2 - n_3^2$$

K_B : ボルツマン定数、 T : 絶対温度 (298.15 K)、 h : プランク定数、 n_1 : 25℃における前記共重合ポリイミドの屈折率、 n_3 : 25℃における γ -ブチロラクトン又はメチルイソブチルケトンの屈折率、 ϵ_1 : 25℃における前記共重合ポリイミドの誘電率、 ϵ_3 : 25℃における γ -ブチロラクトン又はメチルイソブチルケトンの誘電率、 ν_{e1} : 前記共重合ポリイミドの主電子吸収振動数 (秒⁻¹)、 ν_{e3} : γ -ブチロラクトン又はメチルイソブチルケトンの主電子吸収振動数 (秒⁻¹)

[0032] 巨視的凝集相を形成する分子集合体間のファンデルワールス相互作用エネルギーは、非遅延性と加算性を仮定し、構成要素間の対ポテンシャルの総和として、Hamaker定数で定式化することができる。さらに連続体モデルを適応したLifshitz理論によれば、連続媒質と見なした巨視的凝集相間の相互作用エネルギーが、誘電率、屈折率およびイオン化エネルギー（厳密には主電子吸収振動数）のバルクの性質を用いて導くことが可能である（J. N. イスラエルアチヴィリ著、近藤保・大島広行訳「分子間力と表面力」、第2版、第11章、朝倉書店、1996年、p. 173を参照。）。

特に、溶媒を「3」とし、巨視的相を「1」とした場合、溶媒3を隔てて二つの同一の巨視的相1が相互作用する場合であって、溶媒3と巨視的相1の主電子吸収振動数が異なる場合の厳密解は、下記式（3）で与えられ、そ

の厳密解がHamaker定数 (A_{131}) である (L. Bergstroem, “Hamaker constants of inorganic materials” Advances in Colloid and Interface Science, 第70巻、1997年、p. 136を参照。)

[数7]

$$A_{131} = \frac{3}{4} K_B T \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right)^2 + \frac{3h(\nu_{e1} \cdot \nu_{e3})^{\frac{1}{2}} \cdot P}{64E^{\frac{7}{4}} \cdot Q} \quad (3)$$

[0033] なお、式(3)におけるP、Q、E、 K_B 、T、h、 ε_1 、 ε_3 、 ν_{e1} 、 ν_{e3} は、以下のとおりである。

[数8]

$$P = EX^2 + 2\Delta E(E^{0.5})X + \Delta E^2(3 + 2Y)$$

$$Q = [(Y - (Y^2 - 1)^{0.5})^{0.5} + (Y + (Y^2 - 1)^{0.5})^{0.5}]^3$$

$$X = \frac{\nu_{e1}}{\nu_{e3}}(n_1^2 - 1) - \frac{\nu_{e3}}{\nu_{e1}}(n_3^2 - 1)$$

$$Y = \frac{1}{4E^{0.5}} \left[\frac{\nu_{e1}}{\nu_{e3}}(n_1^2 + 1) - \frac{\nu_{e3}}{\nu_{e1}}(n_3^2 + 1) \right]$$

$$E = \frac{n_1^2 + n_3^2}{2}$$

$$\Delta E = n_1^2 - n_3^2$$

K_B ：ボルツマン定数、T：絶対温度(298.15 K)、h：プランク定数、 n_1 ：25℃における前記共重合ポリイミドの屈折率、 n_3 ：25℃におけるγーブチロラクトン又はメチルイソブチルケトンの屈折率、 ε_1 ：25℃における前記共重合ポリイミドの誘電率、 ε_3 ：25℃におけるγーブチロラクトン又はメチルイソブチルケトンの誘電率、 ν_{e1} ：前記共重合ポリイミドの主電子吸収振動数(秒⁻¹)、 ν_{e3} ：γーブチロラクトン又はメチルイソブチルケトンの主電子吸収振動数(秒⁻¹)

[0034] 一般に、接している2個の分子または粒子の対相互作用エネルギーが、その相互作用に逆らって無秩序化しようとする熱運動に打ち勝って、凝集状態

が達成されると考えられる。分子一個当たりの並進運動エネルギーは $(3/2) K_B T$ であり、対相互作用エネルギーが $(3/2) K_B T$ を越えると、その値は分子または粒子を凝集させるのに十分であると結論される。したがって、 25°C における凝集性の尺度として $(3/2) K_B T = 6.18 \times 10^{-21}$ (J) とし、Hamaker 定数がおおよそ 6.18×10^{-21} (J) 以下になると、対象の溶媒に対してポリイミドが溶解すると推定できる。

[0035] 本発明の共重合ポリイミドにおいては、ワニスに使用する溶媒である γ -ブチロラクトンに対しては、 A_{131} が 6.65×10^{-21} J より小さい値であり、前記ウエットプロセスに使用される溶媒であるメチルイソブチルケトンに対して、 A_{131} が 5.80×10^{-21} J より大きい値であり、上記推定値より広い範囲において、汎用有機溶媒への耐性を有し、耐薬品性に優れるにもかかわらず、特定の溶媒に可溶であるという効果を示すものである。

本発明の共重合ポリイミドは、前記式 (3) で表される前記共重合ポリイミドの自己相互作用に対応する Hamaker 定数 (A_{131}) が、 γ -ブチロラクトンに対して、 6.65×10^{-21} J より小さく、好ましくは γ -ブチロラクトンに対して、 6.26×10^{-21} J より小さい。また、メチルイソブチルケトンに対して、 5.80×10^{-21} J より大きく、好ましくはメチルイソブチルケトンに対して、 6.20×10^{-21} J より大きい。

前記式 (3) で表される前記共重合ポリイミドの自己相互作用に対応する Hamaker 定数 (A_{131}) が、前記の範囲であると、汎用有機溶媒へのより高い耐性を有し、耐薬品性に優れるにもかかわらず、ワニスに使用する特定の溶媒により容易に溶解することができる。

γ -ブチロラクトンは、高分子量ポリイミドを含むポリイミドワニスおよびフィルムの製造に好適であり、本発明の共重合ポリイミドの溶解性の評価基準として適している。また、メチルイソブチルケトンは、フィルム加工時のウエットプロセス等に使用可能な有機溶媒であり、本発明の共重合ポリイミドの耐有機溶媒性の評価基準として適している。

次に前記式に用いられる各物性値等について説明する。

[0036] (25℃における前記共重合ポリイミドの誘電率 (ϵ_1))

25℃における前記共重合ポリイミドの誘電率 (ϵ_1) について、GHz帯の誘電率は、配向分極とイオン分極の寄与を考慮する必要があるが、ポリイミドの場合、電子分極の10%程度であり、本発明においては、半経験的な次式を用いて、誘電率 (ϵ_1) を求めた(松本利彦, 高分子論文集, Vol. 61, No. 1, 2004年, p. 46を参照。)

$$\epsilon_1 = 1.1 \times n_1^2$$

なお、 n_1 は25℃における前記共重合ポリイミドの屈折率である。

[0037] (共重合ポリイミド、 γ -ブチロラクトン及びメチルイソブチルケトンの主電子吸収振動数 (ν_{e1} 、 ν_{e3}))

共重合ポリイミド、 γ -ブチロラクトン及びメチルイソブチルケトンの主電子吸収振動数 (ν_{e1} 、 ν_{e3}) は、これらの主電子吸収エネルギー ($h\nu_{e1}$ 、 $h\nu_{e3}$) を求め、その値から求める。なお、 h はプランク定数である。

[0038] 主電子吸収エネルギー ($h\nu_{e1}$ 、 $h\nu_{e3}$) は以下のように求められる。

共重合ポリイミドの主電子吸収エネルギーは、共重合比に応じた平均値を算出するために、繰り返し単位を構成単位Aと構成単位Bに分割した。共重合ポリイミドの主電子吸収エネルギーを、両端をメチル基でエンドキャップした構成単位AのLUMOと両端をマレイミドでエンドキャップした構成単位BのHOMOのエネルギーギャップで近似し、下式で平均値を算出した。

[数9]

$$h\nu_e = \sum_i m_{ai} \times [LUMO_{Acap}]_i - \sum_j m_{bj} \times [LUMO_{Bcap}]_j$$

ただし、 m_{ai} は構成成分Aの合計に対するi成分のモル分率、 m_{bj} ：構成成分Bの合計に対するj成分モル分率であり、 $[LUMO_{Acap}]$ は両末端メチル基でキャップした構成単位AのLUMOエネルギー、 $[HOMO_{Bcap}]$ は両末端マレイミド基でキャップした構成単位BのHOMOエネルギーである。

[0039] 分子軌道計算は、量子化学計算プログラムGAMESS (M. W. Schmidt, et al. J. Comput. Chem. 14, 1347-136

3 (1993)) を用い、DFT法 (LCBOP/6-31G(d)) にて算出した。エンドキャップした構成単位Aの [LUMO_{Acap}] および構成単位B [HOMO_{Bcap}] の計算結果を表1に示す。

[0040] [表1]

表1

		分子量(Mw)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
構成単位A	HPMDA	220.18	-	2.074
	CpODA	380.4	-	1.954
	6FDA	440.25	-	0.248
	s-BPDA	290.23	-	-0.234
	ODPA	306.23	-	0.019
	BPAF	454.44	-	-0.117
構成単位B	6FODA	304.19	-9.287	-
	TFMB	288.19	-9.513	-
	1,3-BAC	110.2	-10.4	-
	4,4'-ODA	168.19	-8.632	-
	mTB	180.25	-9.146	-
	4,4'-DDS	216.26	-9.584	-
	BAFL	316.4	-8.427	-

[0041] 表1における略号は、各構成単位を与えるテトラカルボン酸二無水物の名称、又は各構成単位を与えるジアミンの名称である。以下に示す。

HPMDA : 1, 2, 4, 5-シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物

CpODA : ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2'-ノルボルナン-5, 5', 6, 6'-テトラカルボン酸二無水物

6FDA : 2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物

s-BPDA : 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

ODPA : 4, 4'-オキシジフタル酸無水物

BPAF : 9, 9'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)フルオレン二無水物

6FODA : 2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル

TFMB : 2, 2' -ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン

1, 3-BAC : 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン

4, 4' -ODA : 4, 4' -オキシジアニリン

mTB : 4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ジメチルビフェニル

4, 4' -DDS : 4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン

[0042] また、 γ -ブチロラクトン及びメチルイソブチルケトンの主電子吸収エネルギーについても、上記GAMESSによるDFT法 (LCBOP/6-31G (d)) で求めた安定構造の分子軌道からHOMO-LUMOのバンドギャップエネルギーを算出し使用した。この計算結果は、 γ -ブチロラクトン及びメチルイソブチルケトンの他の物性値とともに表2に示す。

[0043] [表2]

表2

	分子量 (Mw)	屈折率 (n)	誘電率 (ϵ)	双極子モーメント (μ (D))	$h\nu$ (eV) [HOMO-LUMO]
γ -ブチロラクトン(GBL)	100.117	1.4349	42.00	4.13	14.087
メチルイソブチルケトン(MIBK)	100.16	1.39335	13.11	2.561	12.795

[0044] <共重合ポリイミドの製造方法>

前記共重合ポリイミドは、前記の構成を満たすものであれば、製造方法は特に限定されないが、以下に示す方法によることが好ましい。

共重合ポリイミドの製造方法は、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を重合させる製造方法であることが好ましく、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を非プロトン性溶媒存在下で重合させる製造方法であることがより好ましく、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を、25℃における屈折率が1.42以上の非プロトン性溶媒存在下で重合させる製造方法であることが更に好ましい。

ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を、25℃における屈折率が1.42以上の非プロトン性溶媒存在下で重合させることで、汎用有機溶媒への耐性を有し、耐薬品性に優れるにもかかわらず、特定の溶媒に可溶である共重合ポリイミドを得ることができる。

[0045] テトラカルボン酸二無水物とジアミンを重合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、ジアミン成分および反応溶媒を反応容器に仕込み、１０～１１０℃で０．５～３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）ジアミン成分および反応溶媒を反応容器に仕込んで溶解させた後、テトラカルボン酸成分を仕込み、必要に応じて１０～１１０℃で０．５～３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、ジアミン成分および反応溶媒を反応容器に仕込み、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。

[0046] 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。

[0047] 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、塩基触媒が好ましく、有機塩基触媒がより好ましく、トリエチルアミン及びトリエチレンジアミンから選ばれる

1 種以上が更に好ましく、トリエチルアミンがより更に好ましい。

[0048] 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℃であり、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。

イミド化反応の固形分濃度は、好ましくは 30～60 質量%であり、より好ましくは 35～58 質量%であり、更に好ましくは 40～56 質量%である。イミド化反応時の固形分濃度は、下記式により算出される値である。

固形分濃度（質量%）＝（テトラカルボン酸成分及びジアミン成分の合計の質量）／（テトラカルボン酸成分、ジアミン成分及び溶媒の合計の質量）×100

次に共重合ポリイミドの製造方法で用いられる原料等について説明する。

[0049]〔テトラカルボン酸二無水物（テトラカルボン酸成分）〕

共重合ポリイミドの製造方法において原料として用いられるテトラカルボン酸二無水物（以下、テトラカルボン酸成分ともいう。）は、前記構成単位 A を与えるテトラカルボン酸二無水物を含む。

前記テトラカルボン酸二無水物は、上述の（構成単位 A）の項で説明したテトラカルボン酸二無水物と同様である。

なお、構成単位 A を与えるテトラカルボン酸二無水物としては、好ましくは、脂環式テトラカルボン酸二無水物、フッ素基含有芳香族テトラカルボン酸二無水物、及びフッ素を含有しない芳香族テトラカルボン酸二無水物から選択される少なくとも一つであり、より好ましくは、脂環式テトラカルボン酸二無水物及びフッ素含有芳香族テトラカルボン酸二無水物から選択される少なくとも一つと、フッ素を含有しない芳香族テトラカルボン酸二無水物を含む。なお、構成単位 A を与えるテトラカルボン酸二無水物は単環の芳香族基及び縮合多環の芳香族基のみを主鎖として有さない。

テトラカルボン酸二無水物として、酸二無水物が挙げられるが、それに限られず、その誘導体であってもよい。当該誘導体としては、テトラカルボン酸（遊離酸）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。

これらのなかでも酸二無水物が好ましい。

[0050] [ジアミン]

共重合ポリイミドの製造方法において原料として用いられるジアミン（以下、ジアミン成分ともいう。）は、前記構成単位Bを与えるジアミンを含む。

前記ジアミンは、上述の（構成単位B）の項で説明したジアミンと同様である。

なお、構成単位Bを与えるジアミンとしては、好ましくは、脂環式ジアミン、フッ素基含有芳香族ジアミン、ポリシロキサンジアミン、及びフッ素を含有しない芳香族ジアミンから選択される少なくとも一つのジアミンであり、より好ましくは、脂環式ジアミン由来の構成単位、フッ素含有芳香族ジアミン由来の構成単位及びポリシロキサンジアミン由来の構成単位から選択される少なくとも一つであるジアミンと、フッ素を含有しない芳香族ジアミンを含む。なお、構成単位Bを与えるジアミンは単環の芳香族基及び縮合多環の芳香族基のみを主鎖として有さない。

ジアミンとして、ジアミンが挙げられるが、それに限られず、前記重合体における構成単位Bを与える範囲であればその誘導体であってもよい。当該誘導体としては、ジアミンに対応するジイソシアネート、ビスホルムアミド及び炭酸塩等の塩類が挙げられる。これらのなかでもジアミンが好ましい。

[0051] [溶媒]

共重合ポリイミドの製造方法に用いられる溶媒は、イミド化反応を阻害せず、生成する共重合ポリイミドを溶解できるものであればよいが、好ましくは非プロトン性溶媒であり、より好ましくは25℃における屈折率（ n_{25} ）が1.42以上の非プロトン性溶媒であり、更にこのましくは25℃における屈折率が1.42以上の非芳香族系の非プロトン性溶媒である。また、沸点160℃以上の非プロトン性極性溶媒が好ましい。

[0052] 具体的には、N，N－ジメチルホルムアミド（ $n_{25}=1.428$ ）、N，N－ジメチルアセトアミド（ $n_{25}=1.436$ ）、N－メチル－2－ピロリドン

($n_{25}=1.468$)、テトラメチル尿素 ($n_{25}=1.449$)、 γ -ブチロラクトン ($n_{25}=1.435$)、 γ -バレロラクトン ($n_{25}=1.431$)、ジメチルスルホキシド ($n_{25}=1.478$)、スルホラン ($n_{25}=1.480$)、シクロペンタノン ($n_{25}=1.435$)、シクロヘキサノン ($n_{25}=1.448$)、ジクロロメタン ($n_{25}=1.422$) 等が挙げられ、なかでも透明性が高く、高分子量の共重合ポリイミドを溶解することができ、ワニス及びフィルムの製造に好適な γ -ブチロラクトンが特に好ましい。上記の溶媒は単独で又は2種以上混合して用いてもよい。

[0053] [ワニス]

本発明の共重合ポリイミドのワニスは、特に限定されないが、25℃における屈折率が1.42以上の非プロトン性溶媒を含むことが好ましい。すなわち、本発明のワニスは、好ましくは前記共重合ポリイミドと、25℃における屈折率が1.42以上の非プロトン性溶媒とを含む。好ましくは本発明の共重合ポリイミドが、非プロトン性溶媒に溶解したポリイミドワニスである。

[0054] 本発明のワニスは、前記共重合ポリイミドの製造方法で得られた共重合ポリイミド溶液そのものであってもよいし、更に溶媒を追加したものであってもよく、濃縮等によって溶媒を低減したものでよく、前記共重合ポリイミドの製造方法で得られた共重合ポリイミド溶液に、貧溶媒を添加して粉末化し、ろ過・洗浄・乾燥後、溶媒に再溶解させたものであってもよい。

[0055] 前記ワニスに含まれる溶媒は、前記共重合ポリイミドを溶解できるものであればよいが、好ましくは非プロトン性溶媒であり、より好ましくは25℃における屈折率(n_{25})が1.42以上の非プロトン性溶媒であり、更にこのましくは25℃における屈折率が1.42以上の非芳香族系の非プロトン性溶媒である。

[0056] 具体的には、N,N-ジメチルホルムアミド ($n_{25}=1.428$)、N,N-ジメチルアセトアミド ($n_{25}=1.436$)、N-メチル-2-ピロリドン ($n_{25}=1.468$)、テトラメチル尿素 ($n_{25}=1.449$)、 γ -ブチロ

ラクトン ($n_{25}=1.435$)、 γ -バレロラクトン ($n_{25}=1.431$)、ジメチルスルホキシド ($n_{25}=1.478$)、スルホラン ($n_{25}=1.480$)、シクロペンタノン ($n_{25}=1.435$)、シクロヘキサノン ($n_{25}=1.448$)、ジクロロメタン ($n_{25}=1.422$) 等が挙げられ、なかでも透明性が高く、高分子量の共重合ポリイミドを溶解することができ、フィルムの製造に好適な γ -ブチロラクトンが特に好ましい。上記の溶媒は単独で又は2種以上混合して用いてもよい。すなわち、本発明のワニスに含まれる25℃における屈折率が1.42以上の非プロトン性溶媒が、 γ -ブチロラクトンを含む。

前記ワニスは、本発明の共重合ポリイミド樹脂を5～40質量%含むことが好ましく、10～30質量%含むことがより好ましい。前記ワニスの粘度は1～200 Pa $\cdot$ sが好ましく、5～150 Pa $\cdot$ sがより好ましい。前記ワニスの粘度は、E型粘度計を用いて25℃で測定される値である。

また、前記ワニスは、得られる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。

[0057] [ポリイミドフィルム及びポリイミドフィルムの製造方法]

本発明のポリイミドフィルムは、前記共重合ポリイミドからなる。

また、本発明のポリイミドフィルムの製造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が、前記ワニスを支持体上に塗布し、前記非プロトン性溶媒を除去する製造方法が好ましい。

具体的には、前記ワニスを、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し、フィルム状に成形した後、該ワニス中に含まれる非プロトン性溶媒を加熱により除去する方法等が挙げられる。前記支持体の表面には、必要に応じて、予め離型剤を塗布しておいてもよい。

ワニス中に含まれる有機溶媒を加熱により除去する方法としては、以下の方法が好ましい。すなわち、120℃以下の温度で有機溶媒を蒸発させて自

自立支持性フィルムとした後、該自立支持性フィルムを支持体より剥離し、該自立支持性フィルムの端部を固定し、用いた有機溶媒の沸点以上の温度で乾燥してポリイミドフィルムを製造することが好ましい。また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。自立支持性フィルムを乾燥してポリイミドフィルムを製造する際の加熱温度は、特に限定されないが、200～400℃が好ましい。

前記ワニスに含まれる非プロトン性溶媒の沸点が130℃以下の低沸点溶媒である場合には、自立支持性フィルムの加熱温度は、100～180℃が好ましい。さらに、低沸点溶媒を除去して得られたポリイミドフィルムをガラス転移温度以上の温度に加熱するアニール処理を行うことが好ましい。

[0058] 本発明のポリイミドフィルムの厚さは用途等に応じて適宜選択することができるが、好ましくは1～250μmであり、より好ましくは5～100μmであり、更に好ましくは5～50μmである。厚さが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さは、ワニスの固形分濃度や粘度、塗布する際のワニスの量を調整することにより、容易に制御することができる。

[0059] 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

[0060] 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。

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

[0061] (1) 共重合ポリイミドの平均屈折率

メトリコン社製のプリズムカップラー式屈折率測定装置（モデル2010/M）を用い、実施例及び比較例で得られたポリイミドフィルムの594nm

におけるX軸、Y軸、Z軸各方向の屈折率 (n_x 、 n_y 、 n_z) を測定し、平均の屈折率 (n) を下式により算出した。

$$n = (n_x + n_y + n_z) / 3$$

[0062] (2) Hamaker 定数 (A_{131})

Hamaker 定数 (A_{131}) は、前記式 (3) で表される実施例及び比較例で得られた共重合ポリイミド (ポリイミドフィルム) の自己相互作用に対応する Hamaker 定数 (A_{131}) であり、上述のようにして算出された γ -ブチロラクトンに対する Hamaker 定数 ($A_{1(\text{GBL})1}$) 及びメチルイソブチルケトンに対する Hamaker 定数 ($A_{1(\text{MIBK})1}$) を表3～5に示す。

[0063] (3) GBL (γ -ブチロラクトン) 溶解性

ポリイミドフィルムを GBL (γ -ブチロラクトン) に浸漬し、23℃で24時間放置した。その後、浸漬後の GBL 中のポリイミドフィルムの状態を観察した。GBL 溶解性の評価基準は以下の通りとした。ポリイミドフィルムが溶解しているほど、GBL (γ -ブチロラクトン) 溶解性に優れる。

A : ポリイミドフィルムが完全に溶解した。

B : ポリイミドフィルム形状は維持していないが、一部溶け残りが観測された。

C : ポリイミドフィルム表面に変化がなく、フィルム形状を維持した。

[0064] (4) MIBK (メチルイソブチルケトン) 耐性

ポリイミドフィルムを MIBK (メチルイソブチルケトン) に浸漬し、23℃で24時間放置した。その後、浸漬後の MIBK 中のポリイミドフィルムの状態を観察した。MIBK 耐性の評価基準は以下の通りとした。ポリイミドフィルムが溶解せず、フィルム形状が残っているほど、MIBK (メチルイソブチルケトン) 耐性に優れる。

A : フィルム表面に変化がなく、フィルム形状を維持した。

B : フィルム形状は維持したが、表面にクラックあるいは白濁が観測された。

C : フィルムが完全に溶解した。

[0065] 実施例及び比較例にて使用したテトラカルボン酸成分及びジアミン成分、並びにその略号等は下記の通りである。

<テトラカルボン酸二無水物>

HPMDA : 1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物 (三菱ガス化学株式会社製)

CpODA : ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2', 6'-ノルボルナン-5, 5', 6, 6'-テトラカルボン酸二無水物 (JFEケミカル株式会社製)

6FDA : 2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物 (ダイキン工業株式会社製)

s-BPDA : 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (三菱ケミカル株式会社製)

ODPA : 4, 4'-オキシジフタル酸無水物 (マナック株式会社製)

BPAF : 9, 9-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) フルオレン二無水物 (JFEケミカル株式会社製)

<ジアミン>

6FODA : 2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (China Tech Chemical (Taichin) Co., Ltd. 製)

TFMB : 2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン (和歌山精化工業株式会社製)

1, 3-BAC : 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン (三菱ガス化学株式会社製)

4, 4'-ODA : 4, 4'-オキシジアニリン (和歌山精化工業株式会社製)

mTB : 4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル (和歌山精化工業株式会社製)

4, 4'-DDS : 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン (和歌山精化工業株式会社製)

業株式会社製)

B A F L : 9, 9-ビス (4-アミノフェニル) フルオレン (田岡化学工業株式会社製)

[0066] 実施例及び比較例において使用した、溶媒及び触媒の略号等は下記の通りである。

G B L : γ -ブチロラクトン (三菱ケミカル株式会社製、G B L)

N M P : N-メチル-2-ピロリドン (東京純薬工業株式会社製)

T E A : トリエチルアミン (関東化学株式会社製)

[0067] [ポリイミドフィルムの製造]

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装置、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた 300 mL の 5 つ口丸底フラスコに、ジアミン成分として 4, 4'-DDS 8.730 g (0.0352 モル) 及び 6 F O D A 7.881 g (0.0234 モル)、有機溶媒として G B L 20.7 g、イミド化触媒として T E A 0.302 g を投入し、系内温度 70℃、窒素雰囲気下、回転数 150 rpm で攪拌して溶液を得た。これにテトラカルボン酸成分として H P M D A 9.195 g (0.0410 モル) 及び O D P A 5.453 g (0.0176 モル)、追加の有機溶媒として G B L 23.0 g を一括で添加した後、マントルヒーターで加熱し、20 分かけて反応系内温度を 190℃ まで上げた。水分を留去し、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 2 時間還流することでポリイミド溶液を得た。その後、反応系内温度を 120℃ まで冷却し、希釈用 G B L 72.8 g 添加して、さらに 3 時間攪拌して、固形分濃度 20.0 質量% のポリイミドワニスを得た。

続いて、得られたポリイミドワニスをガラス基板上に塗布し、60℃ で 20 分、80℃ で 20 分、100℃ で 30 分保持し、溶媒を揮発させることで自己支持性を有する透明な一次乾燥フィルムを得、さらに該フィルムをステンレス枠に固定し、220℃ で空気雰囲気下、20 分加熱することにより溶

媒を除去し、ポリイミドフィルムを得た。フィルムの物性と評価結果を表3に示す。

[0068] 比較例 1

ジアミン成分の4, 4'-DDSの量を1.339 g (0.0054モル)に変更し、6FODAの量を16.322 g (0.0485モル)に変更し、テトラカルボン酸成分のHPMDAの量を8.464 g (0.0378モル)に変更し、ODPAの量を5.020 g (0.0162モル)に変更した以外は、実施例1と同様の方法により、固形分濃度20.0質量%のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。フィルムの物性と評価結果を表3に示す。

[0069] 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300 mLの5つ口丸底フラスコに、ジアミン成分として4, 4'-DDS 13.587 g (0.0547モル)及び6FODA 2.044 g (0.0061モル)、有機溶媒としてNMP 40.9 gを投入し、系内温度50℃、窒素雰囲気下、回転数150 rpmで攪拌して溶液を得た。

この溶液に、テトラカルボン酸成分としてHPMDA 9.541 g (0.0426モル)及びODPA 5.658 g (0.0182モル)、追加の有機溶媒としてNMP 30.0 gを一括で投入し、マントルヒーターで50℃に保持したまま7時間攪拌した。その後、NMPを102.7 g添加して、更に3時間攪拌して、固形分濃度15.0質量%のポリアミド酸ワニスを得た。

続いて得られたポリアミド酸組成物ワニスをガラス板上塗布し、60℃で20分、80℃で20分、100℃で30分保持した。その後、熱風乾燥機に移し、窒素雰囲気下、昇温速度5℃/minで420℃まで昇温し、更に420℃で60分加熱することにより、溶媒を除去し、熱イミド化させて、

ポリイミドフィルムを得た。フィルムの物性と評価結果を表3に示す。

[0070] 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装置、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた300mLの5つ口丸底フラスコに、ジアミン成分として4,4'-ODA 5.086g (0.0254モル) 及び6FODA 8.540g (0.0254モル)、有機溶媒としてGBL 20.7g、イミド化触媒としてTEA 0.304gを投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数150rpmで攪拌して溶液を得た。これにテトラカルボン酸成分としてHPMDA 5.694g (0.0254モル) 及びBPAPF 11.644g (0.0254モル)、追加の有機溶媒としてGBL 23.0gを一括で添加した後、マントルヒーターで加熱し、20分かけて反応系内温度を190℃まで上げた。水分を留去し、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2時間還流することでポリイミド溶液を得た。その後、反応系内温度を120℃まで冷却し、希釈用GBL 72.8g添加して、さらに3時間攪拌して、固形分濃度20.0質量%のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。フィルムの物性と評価結果を表3に示す。

[0071] 実施例3

ジアミン成分の4,4'-ODAの量を9.531g (0.0476モル) に変更し、6FODAの量を6.859g (0.0204モル) に変更し、テトラカルボン酸成分のHPMDAの量を15.244g (0.0680モル) に変更し、BPAPFを用いなかった以外は、実施例2と同様の方法により、固形分濃度20.0質量%のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。フィルムの物性と評価結果を表3に示す。

[0072] 実施例4

ジアミン成分の4,4'-ODAの量を12.735g (0.0636モル)

ル)に変更し、6 F O D Aを用いず、テトラカルボン酸成分のH P M D Aの量を9.980 g (0.0445モル)に変更し、B P A Fの量を8.747 g (0.0191モル)に変更した以外は、実施例2と同様の方法により、固形分濃度20.0質量%のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。フィルムの物性と評価結果を表3に示す。

[0073] 比較例3

ジアミン成分の4,4'-ODAの量を11.546 g (0.0577モル)に変更し、6 F O D Aを用いず、テトラカルボン酸成分のH P M D Aの量を6.463 g (0.0288モル)に変更し、B P A Fの量を13.216 g (0.0288モル)に変更した以外は、実施例2と同様の方法により、固形分濃度20.0質量%のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。フィルムの物性と評価結果を表3に示す。

[0074] 実施例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装置、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた300 mLの5つ口丸底フラスコに、ジアミン成分として4,4'-DDS 5.860 g (0.0236モル)及びTFMB 7.558 g (0.0236モル)、有機溶媒としてGBL 20.7 g、イミド化触媒としてTEA 0.234 gを投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数150 rpmで攪拌して溶液を得た。これにテトラカルボン酸成分として6FDA 10.484 g (0.0236モル)及びs-BPDA 6.944 g (0.0236モル)、追加の有機溶媒としてGBL 23.0 gを一括で添加した後、マントルヒーターで加熱し、20分かけて反応系内温度を190℃まで上げた。水分を留去し、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2時間還流することでポリイミド溶液を得た。その後、反応系内温度を120℃まで冷却し、希釈用GBL 16.3 g添加して、さら

に3時間攪拌して、固形分濃度20.0質量%のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。フィルムの物性と評価結果を表4に示す。

[0075] 実施例6

ジアミン成分の4,4'-DDSの量を9.713g(0.0391モル)に変更し、TFMBの量を3.132g(0.0098モル)に変更し、テトラカルボン酸成分の6FDAの量を10.862g(0.0245モル)に変更し、s-BPDAの量を7.194g(0.0245モル)に変更した以外は、実施例5と同様の方法により、固形分濃度20.0質量%のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。フィルムの物性と評価結果を表4に示す。

[0076] 実施例7

ジアミン成分の4,4'-DDSの量を6.302g(0.0254モル)に変更し、TFMBの量を5.418g(0.0169モル)に変更し、テトラカルボン酸成分の6FDAの量を13.154g(0.0296モル)に変更し、s-BPDAを用いず、BPAAを5.817g(0.0127モル)用いた以外は、実施例5と同様の方法により、固形分濃度20.0質量%のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。フィルムの物性と評価結果を表4に示す。

[0077] 実施例8

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装置、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた300mLの5つ口丸底フラスコに、ジアミン成分として1,3-BAC 4.246g(0.0299モル)及びmTB 6.337g(0.0299モル)、有機溶媒としてGBL 20.7g、イミド化触媒としてTEA 0.264gを投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数150rpmで攪拌して溶液

を得た。これにテトラカルボン酸成分としてCpODA 11.474 g (0.0299モル) 及びODPA 9.260 g (0.0299モル)、追加の有機溶媒としてGBL 23.0 gを一括で添加した後、マントルヒーターで加熱し、20分かけて反応系内温度を190℃まで上げた。水分を除去し、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2時間還流することでポリイミド溶液を得た。その後、反応系内温度を120℃まで冷却し、希釈用GBL 72.8 g添加して、さらに3時間攪拌して、固形分濃度20.0質量%のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。フィルムの物性と評価結果を表4に示す。

[0078] 実施例9

ジアミン成分の1,3-BACの量を3.727 g (0.0262モル)に変更し、mTBを用いず、BAFLを9.129 g (0.0262モル)用い、テトラカルボン酸成分のCpODAの量を10.071 g (0.0262モル)に変更し、ODPAの量を8.128 g (0.0262モル)に変更した以外は、実施例8と同様の方法により、固形分濃度20.0質量%のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。フィルムの物性と評価結果を表4に示す。

[0079] 実施例10

ジアミン成分の1,3-BACを用いず、mTBを用いず、BAFLを15.401 g (0.0442モル)用い、テトラカルボン酸成分のCpODAの量を8.495 g (0.0221モル)に変更し、ODPAの量を6.856 g (0.0221モル)に変更した以外は、実施例8と同様の方法により、固形分濃度20.0質量%のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。フィルムの物性と評価結果を表4に示す。

[0080] 実施例11～14

ジアミン成分とテトラカルボン酸成分の種類と割合を表5に示すように変更した以外は、実施例8と同様の方法により、固形分濃度20.0質量%のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。フィルムの物性と評価結果を表5に示す。

[0081] [表3]

表3

			実施例 1	比較例 1	比較例 2	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 3
テトラ カルボン酸 二無水物 (A)	(A1)	HPMDA	70	70	70	50	100	70	50
		CpODA	－	－	－	－	－	－	－
		6FDA	－	－	－	－	－	－	－
	(A2)	s-BPDA	－	－	－	－	－	－	－
		ODPA	30	30	30	－	－	－	－
		BPAF	－	－	－	50	－	30	50
ジアミン (B)	(B1)	6FODA	40	90	10	50	30	－	－
		TFMB	－	－	－	－	－	－	－
		1,3-BAC	－	－	－	－	－	－	－
	(B2)	4,4'-ODA	－	－	－	50	70	100	100
		mTB	－	－	－	－	－	－	－
		4,4'-DDS	60	10	90	－	－	－	－
		BAFL	－	－	－	－	－	－	－
共重合ポリイミドの平均屈折率			1.610	1.574	1.632	1.622	1.579	1.641	1.657
Hamaker定数 (A ₁₃₁)		A _{1(GBL)1}	5.62	4.27	6.69	5.52	4.44	6.26	6.65
		A _{1(MIBK)1}	8.43	5.79	10.25	7.27	6.27	8.70	8.87
フィルム評価		GBL溶解性	A	A	C	A	A	A	B
		MIBK耐性	A	C	－	A	A	A	A

[0082]

[表4]

表4

			実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
テトラ カルボン酸 二無水物 (A)	(A1)	HPMDA	－	－	－	－	－	－
		CpODA	－	－	－	50	50	50
		6FDA	50	50	70	－	－	－
	(A2)	s-BPDA	50	50	－	－	－	－
		ODPA	－	－	－	50	50	50
		BPAF	－	－	30	－	－	－
ジアミン (B)	(B1)	6FODA	－	－	－	－	－	－
		TFMB	50	20	40	－	－	－
		1,3-BAC	－	－	－	50	50	－
	(B2)	4,4'-ODA	－	－	－	－	－	－
		mTB	－	－	－	50	－	－
		4,4'-DDS	50	80	60	－	－	－
		BAFL	－	－	－	－	50	100
共重合ポリイミドの平均屈折率			1.613	1.633	1.602	1.601	1.610	1.644
Hamaker定数 (A ₁₃₁)	A _{1(GBL)1}	5.25	5.80	4.97	5.27	5.27	6.12	
	A _{1(MIBK)1}	6.20	7.32	5.82	7.92	7.34	7.70	
フィルム評価	GBL溶解性	A	A	A	A	A	A	
	MIBK耐性	A	A	A	A	A	A	

[0083]

[表5]

表5

			実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	
テトラ カルボン酸 二無水物 (A)	(A1)	HPMDA	50	50	50	50	
		CpODA	－	－	－	－	
		6FDA	－	－	－	－	
	(A2)	s-BPDA	50	50	－	－	
		ODPA	－	－	50	50	
		BPAF	－	－	－	－	
ジアミン (B)	(B1)	6FODA	－	50	－	40	
		TFMB	－	－	－	－	
		1,3-BAC	50	－	50	－	
	(B2)	4,4'-ODA	50	50	50	60	
		mTB	－	－	－	－	
		4,4'-DDS	－	－	－	－	
		BAFL	－	－	－	－	
共重合ポリイミドの平均屈折率			1.625	1.623	1.620	1.611	
Hamaker定数 (A ₁₃₁)		A _{1(GBL)} 1	5.84	5.57	5.46	5.39	
		A _{1(MIBK)} 1	8.38	7.30	7.17	7.73	
フィルム評価			GBL溶解性	A	A	A	A
			MIBK耐性	A	A	A	A

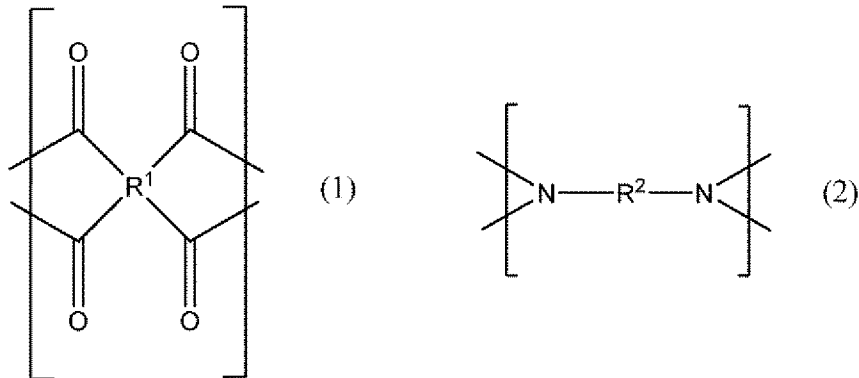
[0084] 表3～5に示すように、本発明の共重合ポリイミドからなるポリイミドフィルムは、フィルム加工時のウェットプロセス等に使用されるメチルイソブチルケトンへの耐性に優れ、ポリイミドワニスおよびフィルムの製造に適したγ-ブチロラクトンへの溶解性に優れることがわかる。このように、本発明の共重合ポリイミドは、汎用有機溶媒への耐性を有し、耐薬品性に優れるにもかかわらず、特定の溶媒に可溶であることからワニスとして使用することができるものである。

請求の範囲

〔請求項1〕 下記一般式（1）で表されるテトラカルボン酸二無水物由来の構成単位Aと、下記一般式（2）で表されるジアミン由来の構成単位Bとを含み、構成単位A及び構成単位Bの少なくとも一方が2種類以上の構成単位である共重合ポリイミドであって、

下記式（3）で表される前記共重合ポリイミドの自己相互作用に対応するHamaker定数（ A_{131} ）が、 γ -ブチロラクトンに対して、 6.65×10^{-21} Jより小さく、メチルイソブチルケトンに対して、 5.80×10^{-21} Jより大きい、共重合ポリイミド。

〔化1〕



（ R^1 は単環の芳香族基及び縮合多環の芳香族基を除く4価の有機基であり、 R^2 は単環の芳香族基及び縮合多環の芳香族基を除く2価の有機基である。）

〔数1〕

$$A_{131} = \frac{3}{4} K_B T \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right)^2 + \frac{3h(\nu_{e1} \cdot \nu_{e3})^{\frac{1}{2}} \cdot P}{64E^{\frac{7}{4}} \cdot Q} \quad (3)$$

（ここで、

[数2]

$$P = EX^2 + 2\Delta E(E^{0.5})X + \Delta E^2(3 + 2Y)$$

$$Q = [(Y - (Y^2 - 1)^{0.5})^{0.5} + (Y + (Y^2 - 1)^{0.5})^{0.5}]^3$$

$$X = \frac{\nu_{e1}}{\nu_{e3}}(n_1^2 - 1) - \frac{\nu_{e3}}{\nu_{e1}}(n_3^2 - 1)$$

$$Y = \frac{1}{4E^{0.5}} \left[\frac{\nu_{e1}}{\nu_{e3}}(n_1^2 + 1) - \frac{\nu_{e3}}{\nu_{e1}}(n_3^2 + 1) \right]$$

$$E = \frac{n_1^2 + n_3^2}{2}$$

$$\Delta E = n_1^2 - n_3^2$$

K_B : ボルツマン定数、 T : 絶対温度 (298.15 K)、 h : プランク定数、 n_1 : 25℃における前記共重合ポリイミドの屈折率、 n_3 : 25℃における γ -ブチロラクトン又はメチルイソブチルケトンの屈折率、 ε_1 : 25℃における前記共重合ポリイミドの誘電率、 ε_3 : 25℃における γ -ブチロラクトン又はメチルイソブチルケトンの誘電率、 ν_{e1} : 前記共重合ポリイミドの主電子吸収振動数 (秒⁻¹)、 ν_{e3} : γ -ブチロラクトン又はメチルイソブチルケトンの主電子吸収振動数 (秒⁻¹)

[請求項2] 前記式(3)で表される前記共重合ポリイミドの自己相互作用に対応するHamaker定数(A_{131})が、 γ -ブチロラクトンに対して、 6.26×10^{-21} Jより小さく、メチルイソブチルケトンに対して、 6.20×10^{-21} Jより大きい、請求項1に記載の共重合ポリイミド。

[請求項3] 構成単位Aが2種類以上の構成単位であり、構成単位Bが2種類以上の構成単位である、請求項1に記載の共重合ポリイミド。

[請求項4] 構成単位Aが、脂環式テトラカルボン酸二無水物由来の構成単位及びフッ素含有芳香族テトラカルボン酸二無水物由来の構成単位から選択される少なくとも一つである構成単位A1と、フッ素を含有しない芳香族テトラカルボン酸二無水物由来の構成単位A2を含み、

構成単位 B が、脂環式ジアミン由来の構成単位、フッ素含有芳香族ジアミン由来の構成単位及びポリシロキサンジアミン由来の構成単位から選択される少なくとも一つである構成単位 B 1 と、フッ素を含有しない芳香族ジアミン由来の構成単位 B 2 を含む、請求項 3 に記載の共重合ポリイミド。

[請求項5] 構成単位 A 2 が、二つの無水フタル酸を単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-COO-$ 又は $-CR_2-$ で連結したテトラカルボン酸二無水物由来の構成単位、及び二つの無水トリメリット酸をグリコール、ハイドロキノン、又はビスフェノール類とエステル結合を介して連結したテトラカルボン酸二無水物由来の構成単位から選択された少なくとも一つであり、前記 R は独立に H もしくは CH_3 、又は R_2 としてシクロペンチリデン、シクロヘキシリデンもしくは 9-フルオレニリデンから選択される少なくとも一つである基であり、

構成単位 A 2 の含有量が構成単位 A の全量に対して 5 ~ 40 モル%である、請求項 4 に記載の共重合ポリイミド。

[請求項6] 構成単位 A 中のフッ素含有芳香族テトラカルボン酸二無水物由来の構成成分と構成単位 B 中のフッ素含有芳香族ジアミン由来の構成成分の合計量が、構成単位 A の全量に対して 10 ~ 60 モル%である、請求項 4 に記載の共重合ポリイミド。

[請求項7] 請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の共重合ポリイミドを製造する方法であって、

ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を、25℃における屈折率が 1.42 以上の非プロトン性溶媒存在下で重合させる、共重合ポリイミドの製造方法。

[請求項8] 請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の共重合ポリイミドと、25℃における屈折率が 1.42 以上の非プロトン性溶媒とを含むワニス。

[請求項9] 25℃における屈折率が 1.42 以上の前記非プロトン性溶媒が、

γ-ブチロラクトンを含む、請求項 8 に記載のワニス。

[請求項10] 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 つに記載の共重合ポリイミドからなるポリイミドフィルム。

[請求項11] 請求項 8 に記載のワニスを支持体上に塗布し、前記非プロトン性溶媒を除去する、ポリイミドフィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/011347

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08G 73/10*(2006.01)i; *C08J 5/18*(2006.01)i

FI: C08G73/10; C08J5/18 CFG

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G73/10; C08J5/18

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
X	WO 2021/132196 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 01 July 2021 (2021-07-01) claims, paragraph [0048], examples	1-11
X	JP 2019-006933 A (ASAHI KASEI CORP) 17 January 2019 (2019-01-17) claims, examples	1-3, 7-11
A	KR 10-2009-0051884 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 25 May 2009 (2009-05-25) claims, examples (in particular, example 11)	1-11
A	JP 2004-111152 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 08 April 2004 (2004-04-08) claims, examples	1-11
A	WO 2020/141614 A2 (JXTG NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) 09 July 2020 (2020-07-09) claims, examples	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

01 June 2023

Date of mailing of the international search report

13 June 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/011347

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019/069723 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 11 April 2019 (2019-04-11) claims, examples	1-11
A	WO 2022/054766 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 17 March 2022 (2022-03-17) claims, examples	1-11
A	JP 2016-204568 A (UBE INDUSTRIES) 08 December 2016 (2016-12-08) claims, examples	1-11
A	JP 2001-048983 A (NEW JAPAN CHEM CO LTD) 20 February 2001 (2001-02-20) claims, examples	1-11
A	JP 2021-176961 A (CHIN YEE CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) 11 November 2021 (2021-11-11) claims, examples	1-11
A	JP 2009-230076 A (KANEKA CORP) 08 October 2009 (2009-10-08) claims, examples	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/011347

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2021/132196	A1	01 July 2021	CN	114867767	A	
				KR	10-2022-0123393	A	
JP	2019-006933	A	17 January 2019	(Family: none)			
KR	10-2009-0051884	A	25 May 2009	(Family: none)			
JP	2004-111152	A	08 April 2004	US	2003/0104232	A1	
				claims, examples			
				KR	10-2003-0036097	A	
				CN	1417809	A	
WO	2020/141614	A2	09 July 2020	CN	113874418	A	
				KR	10-2022-0007059	A	
WO	2019/069723	A1	11 April 2019	KR	10-2020-0052317	A	
				CN	111164131	A	
WO	2022/054766	A1	17 March 2022	(Family: none)			
JP	2016-204568	A	08 December 2016	(Family: none)			
JP	2001-048983	A	20 February 2001	(Family: none)			
JP	2021-176961	A	11 November 2021	US	2021/0261777	A1	
				claims, examples			
JP	2009-230076	A	08 October 2009	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 73/10(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i FI: C08G73/10; C08J5/18 CFG										
B. 調査を行った分野										
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G73/10; C08J5/18										
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 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023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 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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								
X	WO 2021/132196 A1（三菱瓦斯化学株式会社）01.07.2021（2021 - 07 - 01） 請求の範囲，段落[0048]，実施例	1-11								
X	JP 2019-006933 A（旭化成株式会社）17.01.2019（2019 - 01 - 17） 特許請求の範囲，実施例	1-3, 7-11								
A	KR 10-2009-0051884 A（KOLON INDUSTRIES, INC.）25.05.2009（2009 - 05 - 25） 請求の範囲，実施例(特に実施例11)	1-11								
A	JP 2004-111152 A（三菱瓦斯化学株式会社）08.04.2004（2004 - 04 - 08） 特許請求の範囲，実施例	1-11								
A	WO 2020/141614 A2（J X T Gエネルギー株式会社）09.07.2020（2020 - 07 - 09） 請求の範囲，実施例	1-11								
A	WO 2019/069723 A1（三菱瓦斯化学株式会社）11.04.2019（2019 - 04 - 11） 請求の範囲，実施例	1-11								
A	WO 2022/054766 A1（三菱瓦斯化学株式会社）17.03.2022（2022 - 03 - 17） 請求の範囲，実施例	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 “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 </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 “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 01.06.2023		国際調査報告の発送日 13.06.2023								
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） 佐藤 貴浩 4J 5811 電話番号 03-3581-1101 内線 3457								

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 2016-204568 A (宇部興産株式会社) 08.12.2016 (2016 - 12 - 08) 特許請求の範囲, 実施例	1-11
A	JP 2001-048983 A (新日本理化株式会社) 20.02.2001 (2001 - 02 - 20) 特許請求の範囲, 実施例	1-11
A	JP 2021-176961 A (晉一化工股▲ふん▼有限公司) 11.11.2021 (2021 - 11 - 11) 特許請求の範囲, 実施例	1-11
A	JP 2009-230076 A (株式会社カネカ) 08.10.2009 (2009 - 10 - 08) 特許請求の範囲, 実施例	1-11

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/JP2023/011347

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/132196	A1	01.07.2021	CN	114867767	A	
				KR	10-2022-0123393	A	
JP	2019-006933	A	17.01.2019	(ファミリーなし)			
KR	10-2009-0051884	A	25.05.2009	(ファミリーなし)			
JP	2004-111152	A	08.04.2004	US	2003/0104232	A1	
				請求の範囲, 実施例			
				KR	10-2003-0036097	A	
				CN	1417809	A	
WO	2020/141614	A2	09.07.2020	CN	113874418	A	
				KR	10-2022-0007059	A	
WO	2019/069723	A1	11.04.2019	KR	10-2020-0052317	A	
				CN	111164131	A	
WO	2022/054766	A1	17.03.2022	(ファミリーなし)			
JP	2016-204568	A	08.12.2016	(ファミリーなし)			
JP	2001-048983	A	20.02.2001	(ファミリーなし)			
JP	2021-176961	A	11.11.2021	US	2021/0261777	A1	
				請求の範囲, 実施例			
JP	2009-230076	A	08.10.2009	(ファミリーなし)			