(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2005 005 588 T2** 2009.05.07

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 634 907 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2005 005 588.6**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **05 077 027.0**
(96) Europäischer Anmeldetag: **06.09.2005**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.03.2006**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **26.03.2008**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **07.05.2009**

(51) Int Cl.[8]: ***C08G 77/455*** (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2004262005 **09.09.2004** **JP**
2005234548 **12.08.2005** **JP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Kraus & Weisert, 80539 München

(72) Erfinder:
Yoneda, Yoshinori, 379-0224 Usui-gun, Gunma, JP; Sugo, Michihiro, 379-0224 Usui-gun, Gunma, JP

(54) Bezeichnung: **Lösemittelfreie Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung und mittels Vernetzung dergleichen hergestellter Film**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Anmeldung nimmt die Vorteile der japanischen Patentanmeldung Nr. 2004-262005, eingereicht am 9. September 2004, und der japanischen Patentanmeldung Nr. 2005-234548, eingereicht am 12. August 2005, in Anspruch, auf deren Inhalte hierin expressis verbis Bezug genommen wird.

GEBIET DER TECHNOLOGIE

[0002] Diese Erfindung bezieht sich auf eine im Wesentlichen lösungsmittelfreie Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung, die als ein Beschichtungsmaterial und ein Klebstoff von Nutzen ist. Die Erfindung bezieht sich ebenso auf einen Harzfilm, der durch Härten der Zusammensetzung erhältlich ist.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0003] Im Allgemeinen weisen Polyimidharze eine hohe Hitzebeständigkeit und eine gute elektrische Isolierung auf und finden in gedruckten Leiterplatten und hitzebeständigen Klebebändern Verwendung. Sie werden auch als Harzlack zur Bildung von Oberflächenschutzfilmen und Zwischenschichtisolierungsfilmen für elektrische Bauteile und Halbleitermaterialien verwendet. Polyimidharze sind jedoch nur in einer beschränkten Zahl von Lösungsmitteln löslich. Dementsprechend besteht eine übliche Praxis darin, ein Substrat mit einer Lösung der Polyamidsäure, die ein Vorläufer für ein Polyimid ist und in verschiedenen Lösungsmitteln relativ löslich ist, zu beschichten und die Beschichtung dann bei einer erhöhten Temperatur zu behandeln, um eine Dehydratisierung und eine Zyklisierung zu einem Polyimidharz zu bewirken.

[0004] In der Zwischenzeit ist für den Zweck, die Löslichkeit von Polyimidharzen in Lösungsmitteln zu verbessern, ihre Haftung an Substraten zu erhöhen und ihnen Flexibilität zu verleihen, ein Versuch unternommen worden, eine Siloxankette in ein Polyimidgerüst einzuführen, wie es in der offengelegten japanischen Patentanmeldung Nr. 7-268098 offenbart ist. Jedoch muss sogar in diesem Fall das Polyimidharz im Allgemeinen zur Verwendung mit einem Lösungsmittel verdünnt werden. Dies erfordert eine Stufe des Entfernens des Lösungsmittels beispielsweise durch Erhitzen, nachdem die Polyimidharzlösung auf ein Substrat aufgetragen oder aufgeschichtet worden ist. Des Weiteren sind Maßnahmen zur Aufrechterhaltung einer guten Arbeitsumgebung, wie zum Beispiel Ventilation, ebenso erforderlich.

[0005] Die offengelegte japanische Patentanmeldung Nr. 2002-332305 offenbart eine lösungsmittelfreie Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung. Die Zusammensetzung enthält eine (Meth)acrylverbindung als eine Reaktivverdünner-Verbindung, um dadurch eine starke Haftung an einem Substrat mit verschiedenartigen Formen zu erzielen und den Ausschluss einer Stufe des Entfernens eines Lösungsmittels nach einem Auftragungsprozess wie zum Beispiel Beschichten zu ermöglichen.

[0006] Das voranstehend genannte Polyimid-Silikon weist den Nachteil auf, dass das Harz gefärbt ist, so dass es nicht auf einen Gegenstand aufgebracht werden kann, dessen Farbe von Bedeutung ist. Zur Lösung dieses Problems offenbart die offengelegte japanische Patentanmeldung Nr. 2004-149777 ein transparentes und farbloses Polyimid-Silikonharz, das hauptsächlich aus einer aliphatischen Tetracarbonsäure erhalten worden ist. Jedoch weist dieses Harz nur eine geringe Kompatibilität mit einem Reaktivverdünner auf und ein gehärteter Film aus einem Gemisch des Harzes und des Verdünners ist trüb.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

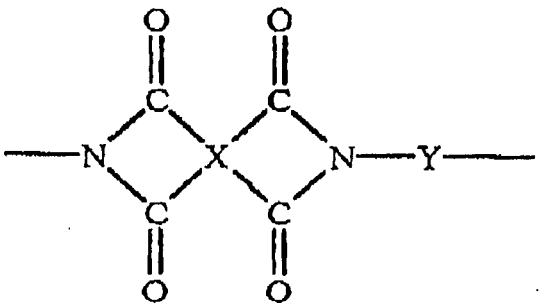
[0007] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung einer lösungsmittelfreien Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung, die einen transparenten und farblosen gehärteten Film ergibt, der das voranstehend genannte Problem nicht aufweist.

[0008] Als ein Ergebnis umfangreicher Studien haben die benannten Erfinder herausgefunden, dass die voranstehend genannte Aufgabe gelöst werden kann, indem eine photopolymerisierbare Gruppe in das transparente und farblose Polyimid-Silikonharz eingeführt wird.

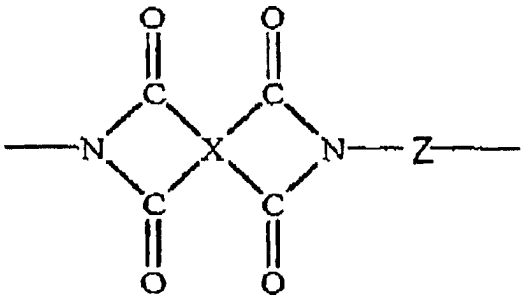
[0009] Somit liegt die vorliegende Erfindung in einer lösungsmittelfreien Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung, die

(a) ein Polyimid-Silikonharz mit repetitiven Einheiten, die durch die folgende Formel (1-1) dargestellt werden, und repititiven Einheiten, die durch die folgende Formel (1-2) dargestellt werden, wobei ein auf einem Quarzglassubstrat hergestellter Film dieses Harzes mit einer Dicke von 100 μm eine Lichtdurchlässigkeit

von 80% oder darüber bei Wellenlängen von 350 nm bis 450 nm aufweist,
(b) einen Reaktivverdünner und
(c) einen Photopolymerisationsinitiator umfasst,

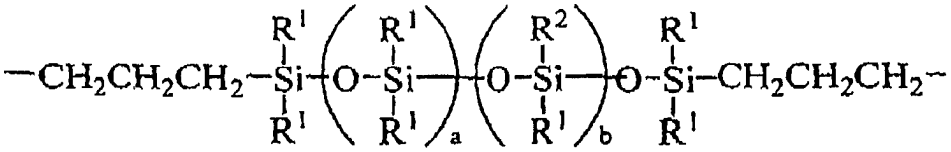


(1-1)



(1-2)

worin X eine tetravalente organische Gruppe ist, Y eine divalente organische Gruppe ist und Z eine divalente organische Gruppe ist, die durch die folgende Formel (2) dargestellt wird,



(2)

worin die R^1 verschieden voneinander sein können und für eine monovalente Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen, wobei die Gruppe substituiert sein kann, R^2 eine monovalente Kohlenwasserstoffgruppe mit einer photopolymerisierbaren Gruppe ist und a und b jeweils ganze Zahlen von 1 bis 100 mit $a + b \leq 100$ sind.

[0010] Die Polyimidharz-Silikon-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ergibt einen farblosen und transparenten gehärteten Film. Sie kann für elektrische Bauteile und optische Bauteile, die Empfindlichkeit erfordern, sowie für herkömmliche Anwendungen wie gedruckte Leiterplatten, hitzebeständige Klebstoffbänder, Isolierungsfilme, Oberflächenschutzfilme und Schutzfilme auf Elektroden verwendet werden.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0011] Fig. 1 zeigt das Transmissionsspektrum des Polyimid-Silikonharzes, das in Herstellungsbeispiel 1 hergestellt worden ist.

[0012] Fig. 2 zeigt das Transmissionsspektrum des Polyimid-Silikonharzes, das in Herstellungsbeispiel 5 hergestellt worden ist.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0013] „Lösungsmittelfrei", wie es hierin verwendet wird, umfasst eine Situation, in der im Wesentlichen kein Lösungsmittel vorliegt, oder nur eine nicht wesentliche Menge eines Lösungsmittels vorliegt.

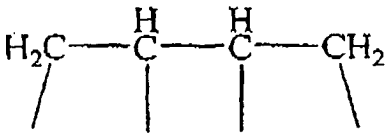
[0014] Das Polyimid-Silikonharz mit repetitiven Einheiten der Formel (1-1) und repetitiven Einheiten der Formel (1-2) kann hergestellt werden, indem ein Tetracarbonsäuredianhydrid, das den Rest X trägt, mit einem Diamin, das den Rest Y trägt, und einem Diaminosiloxan, das den Rest Z trägt, umgesetzt wird.

[0015] Es ist bevorzugt, dass das Tetracarbonsäuredianhydrid keine oder eine geringe Absorption im ultravioletten bis sichtbaren Bereich des Lichts besitzt und nicht dazu neigt, einen Charge-Transfer-Komplex nach der Imidbildung zu bilden.

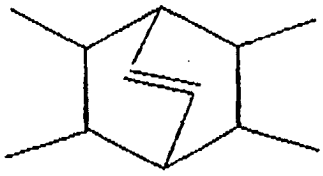
[0016] Aliphatische und alicyclische Tetracarbonsäuredianhydride sind bevorzugt, weil sie die Lichtabsorption nicht verhindern. Beispiele der aliphatischen Tetracarbonsäuredianhydride beinhalten Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäuredianhydrid und Pentan-1,2,4,5-tetracarbonsäuredianhydrid. Beispiele der alicyclischen Tetracarbonsäuredianhydride beinhalten Cyclobutan-1,2,3,4-tetracarbonsäuredianhydrid, Cyclohexan-1,2,4,5-tetracarbonsäuredianhdyrid, Dicyclohexyl-3,4,3',4'-tetracarbonsäuredianhydrid, Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3,5,6-tetracarbonsäuredianhydrid, 2,3,4,5-Tetrahydrofurantetracarbonsäuredianhydrid und Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6-tetracarbonsäuredianhydrid.

[0017] Man kann auch aliphatische Tetracarbonsäuredianhydride mit einem aromatischen Ring verwenden, wie zum Beispiel 1,3,3a,4,5,9b-Hexahydro-5-(tetrahydro-2,5-dioxo-3-furanyl)naphtho[1,2-c]furan-1,3-dion und 1,3,3a,4,5,9b-Hexahydro-5-methyl-5-(tetrahydro-2,5-dioxo-3-furanyl)naphtho[1,2-c]furan-1,3-dion. Aromatische Tetracarbonsäuredianhydride, die eine überlegene Hitzebeständigkeit aufweisen, können ebenso verwendet werden, solange sie nicht verhindern, dass der Photopolymerisationsinitiator Licht absorbiert. Beispiele der aromatischen Tetracarbonsäuredianhydride beinhalten Pyromellitsäuredianhydrid, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, 3,3',4,4'-Diphenylethertetracarbonsäuredianhydrid, 4,4'-Hexafluorpropylidenbisphthalsäuredianhydrid und 3,3',4,4'-Diphenylsulfontetracarbonsäuredianhydrid. Diese Tetracarbonsäuredianhydride können allein oder in Kombination von zwei oder mehr der Säuredianhydride verwendet werden.

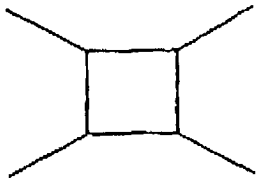
[0018] Unter den voranstehend genannten Tetracarbonsäuredianhydriden sind diejenigen bevorzugt, die die durch die folgenden Formeln (3), (4), (5), (6) oder (7) ausgedrückten Reste tragen, nämlich Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäuredianhydrid, Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6-tetracarbonsäuredianhydrid, Cyclobutan-1,2,3,4-tetracarbonsäuredianhydrid, 1,3,3a,4,5,9b-Hexahydro-5-(tetrahydro-2,5-dioxo-3-furanyl)naphtho[1,2-c]furan-1,3-dion und Cyclohexan-1,2,4,5-tetracarbonsäuredianhydrid.



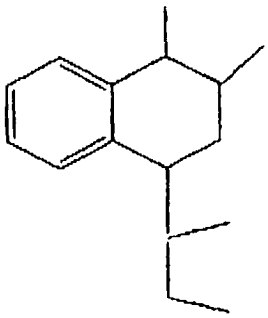
(3)



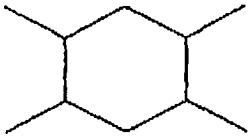
(4)



(5)



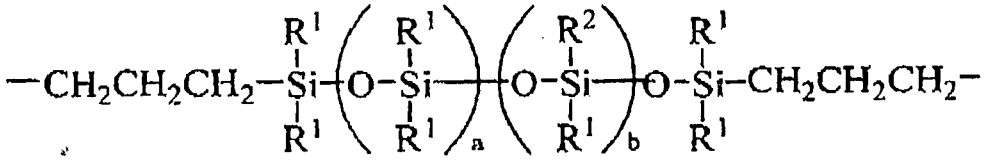
(6)



(7)

[0019] Bevorzugte Diamine sind solche, die eine geringere Lichtabsorption im ultravioletten bis sichtbaren Bereich des Lichts besitzen und nicht dazu neigen, nach der Imidbildung einen Charge-Transfer-Komplex zu bilden. Aliphatische Diamine sind bevorzugt, weil sie die Lichtabsorption nicht verhindern. Jedoch können aromatische Diamine, die einen überlegene Hitzebeständigkeit aufweisen, ebenso verwendet werden, sofern sie nicht verhindern, dass der Photopolymerisationsinitiator Licht absorbiert. Beispiele der aliphatischen Diamine beinhalten Tetramethylendiamin, 1,4-Diaminocyclohexan und 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan; und Beispiele der aromatischen Diamine beinhalten Phenylendiamin, 4,4'-Diaminodiphenylether und 2,2-Bis(4-aminophenyl)propan. Diese können allein oder in Kombination von zwei oder mehr von diesen verwendet werden.

[0020] Der Diaminosiloxanrest wird durch die folgende Formel (2) dargestellt.



(2)

[0021] In der Formel (2) können die R^1 verschieden voneinander sein und sie können substituiert sein. R^1 ist eine monovalente Kohlenwasserstoffgruppe, die 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist und keine photopolymerisierbare Gruppe besitzt. Beispiele für R^1 beinhalten Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl- und Hexylgruppen; Cycloalkylgruppen wie Cyclopentyl- und Cyclohexylgruppen; Arylgruppen wie Phenyl- und Xylylgruppen; Aralkylgruppen wie Benzyl- und Phenethylgruppen; halogenierte Alkylgruppen wie 3,3,3-Trifluorpropyl- und 3-Chlorpropylgruppen; Trialkoxysilylalkylgruppen wie eine 2-(Trimethoxysilyl)ethylgruppe; Alko-

xygruppen wie Methoxy-, Ethoxy- und Propoxygruppen; Aryloxygruppen wie eine Phenoxygruppe; sowie eine Cyanogruppe. Unter diesen sind Methyl-, Ethyl- und Phenylgruppen bevorzugt.

[0022] Das Polyamid-Silikonharz in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, dass es eine monovalente Kohlenwasserstoffgruppe aufweist, nämlich R^2, die eine photopolymerisierbare Gruppe aufweist. Wie hierin verwendet, bedeutet die photopolymerisierbare Gruppe eine Gruppe, die durch Bestrahlung mit Licht, beispielsweise in einem Bereich von ultraviolettem Licht bis sichtbarem Licht polymerisieren kann. Beispiele für R^2 beinhalten Alkenylgruppen wie Vinyl-, Allyl-, Propenyl-, Isopropenyl- und Butenylgruppen; (Meth)acryloylgruppen; und (Meth)acryloyloxyalkylgruppen wie zum Beispiel eine (Meth)acryloyloxypropylgruppe. Wegen der Einfachheit der Synthese sind Alkenylgruppen bevorzugt, unter denen eine Vinylgruppe stärker bevorzugt ist.

[0023] In der Formel (2) stehen a und b jeweils für eine ganze Zahl von 1 bis 100 mit $a + b \leq 100$. Wenn a + b die voranstehend genannte Obergrenze überschreitet, neigt eine Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung dazu, eine geringere Haftung an verschiedenartigen Substraten zu besitzen. Der Wert b/(a + b), der für einen ungefähren Gehalt der photopolymerisierbaren Gruppe pro Molekül steht, beträgt mindestens 0,05, vorzugsweise mindestens 0,1. Wenn b/(a + b) kleiner als die voranstehend genannte untere Grenze ist, kann eine Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung keine gute Transparenz nach der Härtung zeigen. Für b/(a + b) gibt es keine besondere Präferenz für die obere Grenze.

[0024] Der Organosiloxanrest Z ist vorzugsweise in einer Menge von 30 Massen-% oder darüber, stärker bevorzugt 40 Massen-% oder darüber in dem Polyimid-Silikonharz vorhanden. Wenn er in einer Menge von weniger als 30 Massen-% vorhanden ist, ist das Polyimid-Silikonharz in einem Verdünner weniger löslich und zeigt kein Fließvermögen bei einer Temperatur von 25°C. Der Organosiloxanrest ist vorzugsweise in einer Menge von 90 Massen-% oder weniger, insbesondere 80 Massen-% oder weniger vorhanden. Dementsprechend sind eine molare Menge der Einheiten (1-1), p, und eine molare Menge der Einheit (1-2), q, vorzugsweise so gewählt, dass die Menge des Organosiloxanrests in dem Polyimid-Silikonharz in dem voranstehend genannten Bereich liegen würde, und dass q/(p + q) im Bereich von 0,1 bis 0,95, insbesondere von 0,2 bis 0,85 liegt.

[0025] Ein gewichtsmittleres Molekulargewicht des Polyimid-Silikonharzes reicht vorzugsweise von 5.000 bis 100.000, stärker bevorzugt von 10.000 bis 700.000. Wenn das Molekulargewicht unter der voranstehend genannten unteren Grenze liegt, ist der Film, der durch Härten einer Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung erhalten wird, brüchig. Wenn das Molekulargewicht dagegen 100.000 übersteigt, kann die Kompatibilität mit einem Reaktivverdünner schlechter sein.

[0026] Das Polyimid-Silikonharz kann gemäß einer bekannten Methode hergestellt werden; zunächst werden Säuredianhydrid, Diamin und Diaminopolysiloxane in ein Lösungsmittel gegeben und das resultierende Gemisch einer Reaktion bei einer niedrigen Temperatur unterzogen, zum Beispiel einer Temperatur zwischen 20 und 50°C, um eine Polyamidsäure, eine Vorstufe für ein Polyimidharz zu erhalten. Dann wird die resultierende Lösung der Polyamidsäure vorzugsweise auf eine Temperatur von 80 bis 200°C, insbesondere von 140 bis 180°C erhitzt, um eine Dehydratisierung- und Ringschlussreaktion eines Säureamids der Polyamidsäure zu bewirken, um eine Polyimid-Silikonharzlösung zu liefern. Diese Lösung wird in ein Lösungsmittel wie Wasser, Methanol, Ethanol oder Acetonitril gegossen, um dadurch Präzipitate zu bilden. Diese Präzipitate werden getrocknet, um das Polyimid-Silikonharz zu erhalten.

[0027] Das molare Verhältnis der kombinierten Mengen des Diamins und des Diaminopolysiloxans zum Tetracarbonsäuredianhydrid kann in geeigneter Weise bestimmt werden und kann im Bereich von 0,95 bis 1.05, vorzugsweise von 0,98 bis 1,02 liegen. Als das bei der Herstellung des Polyimid-Silikonharzes zu verwendende Lösungsmittel können N-Methyl-2-pyrrolidon, Cyclohexanon, gamma-Butyrolacton und N,N-Dimethylacetamid genannt werden. Es ist ebenso möglich, aromatische Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel Toluol und Xylol zusätzlich zu den voranstehend genannten Lösungsmitteln zu verwenden, um das azeotrope Entfernen des resultierenden Wassers im Verlauf der Imidbildung zu ermöglichen. Diese Lösungsmittel können allein oder in Kombination von zwei oder mehr der Lösungsmittel verwendet werden.

[0028] Zur Kontrolle des Molekulargewichts des Polyimid-Silikonharzes kann eine monofunktionelle Verbindung wie Phthalsäureanhydrid oder Anilin als ein Rohmaterial zum Reaktionsgemisch gegeben werden. Die monofunktionelle Verbindung kann vorzugsweise in einer Menge von weniger als 2 Mol-% relativ zum Polyimid-Silikonharz zugegeben werden.

[0029] Eine Imidbildung kann unter Verwendung eines Dehydratisierungsmittels und eines Imidbildungskatalysators in der Imidbildungsstufe durchgeführt werden. Das Reaktionsgemisch wird auf ungefähr 50°C erhitzt, wenn dies erforderlich ist. Bei dieser Methode kann ein Säureanhydrid wie zum Beispiel Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid oder Trifluoressigsäureanhydrid als das Dehydratisierungsmittel verwendet werden. Das Dehydratisierungsmittel kann vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 10 Mol pro Mol Diamin verwendet werden. Als der Imidbildungskatalysator können tertiäre Amine wie Pyridin, Collidin, Lutidin oder Triethylamin verwendet werden. Der Imidbildungskatalysator kann vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 10 Mol pro Mol des verwendeten Dehydratisierungsmittels verwendet werden. Diese Imidbildungsmethode ist von Vorteil, weil die Reaktionslösung keiner hohen Temperatur ausgesetzt ist und das resultiertende Harz dementsprechend weniger entfärbt ist.

[0030] Wenn eine Vielzahl der Diamine oder der Tetracarbonsäuredianhydride oder von beiden verwendet wird, ist die Reaktionsmethode keinen speziellen Beschränkungen unterworfen. Beispielsweise können sämtliche Rohmaterialien zusammengemischt werden und dann einer Kondensationscopolymerisation unterzogen werden. Alternativ dazu können zwei oder mehr der Diamine oder Tetracarbonsäuredianhydride in Reihe zugesetzt werden, um einzeln zu reagieren.

[0031] Das auf diese Weise hergestellte Polyimid-Silikonharz ist dadurch gekennzeichnet, dass der auf einem Quarzglassubstrat in einer Dicke von 100 μm hergestellte Film daraus eine Lichtdurchlässigkeit von 80% oder mehr bei Wellenlängen von 350 nm bis 450 nm in der Absorptionsspektrometrie mit ultraviolettem-sichtbarem Licht zeigt.

[0032] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung umfasst des Weiteren einen Reaktivverdünner (b). Ein beliebiger Reaktivverdünner kann verwendet werden, solange er durch einen nachstehend genannten Photopolymerisationsinitiator umgesetzt werden kann. Beispiele des Reaktivverdünners beinhalten (Meth)acrylat- und Vinylether-Verbindungen. Wegen ihrer Vielseitigkeit und ihrer Vielfalt sind die (Meth)acrylverbindungen bevorzugt. Die (Meth)acrylverbindungen beinhalten sowohl Acrylverbindungen als auch Methacrylverbindungen.

[0033] Bevorzugte (Meth)acrylverbindungen sind ein (Meth)acrylat, das durch die folgende Formel (7) dargestellt wird, sowie ein (Meth)acrylamid, das durch die folgende Formel (8) dargestellt wird.

$$CH_2=CR^4COOR^3 \quad (7)$$

$$CH_2=CR^4CONR^3{}_2 \quad (8)$$

worin die R^3 verschieden voneinander sein können und für eine Alkylgruppe stehen, die vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatome, stärker bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, und R^4 für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe steht.

[0034] Beispiele des (Meth)acrylats beinhalten Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat, 3,4-Epoxycyclohexylmethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxybutyl(meth)acrylat, Trifluorpropyl(meth)acrylat, Perfluorbutylethyl(meth)acrylat, Perfluoroctylethyl(meth)acrylat, (Meth)acryloxypropyltrimethoxysilan und (Meth)acryloxypropylmethyldimethoxysilan. Diese können allein verwendet werden oder es kann ein Gemisch von zwei oder mehr von diesen verwendet werden.

[0035] Beispiele der Acrylamide sind N,N-Dimethylacrylamid und N,N-Diethylacrylamid.

[0036] Um die mechanische Festigkeit und Haftung an Substraten zu erhöhen, kann zusätzlich zu dem voranstehend genannten Mono(meth)acrylat ein multifunktionelles (Meth)acrylat verwendet werden.

[0037] In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist der Photopolymerisationsinitiator (c) ein Mittel, das eine Polymerisation hauptsächlich dadurch initiiert, dass ein Radikal gebildet wird, wenn es mit ultraviolettem bis sichtbarem Licht bestrahlt wird. Die aus Acetophenonderivaten, Benzophenonderivaten, Benzoinetherderivaten und Xanthonderivaten ausgewählten Polymerisationsinitiatoren sind wegen ihrer Vielseitigkeit und ihres schnellen Härtens bevorzugt.

[0038] Beispiele des Photopolymerisationsinitiators beinhalten Diethoxyacetophenon, 2-Hydro-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Isobutylbenzoinether, Benzoinmethylether, Thioxanthon, Isopropylthioxanthon, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phe-

nyl]-2-morphorinopropan-1-on und 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morphorinophenyl)-butanon-1.

[0039] Gehalte des voranstehend genannten Polyimid-Silikonharzes, des Reaktivverdünners und des Photopolymerisationsinitiators können je nach Viskosität des Polyimid-Silikonharzes oder dergleichen eingestellt werden. Typischerweise sind 20 bis 2.000 Massenteile des Reaktivverdünners (b) und 1 bis 200 Massenteile des Photopolymerisationsinitiators (c) pro 100 Massenteile des Polyimid-Silikonharzes (a) enthalten. Stärker typisch sind 30 bis 1.000 Massenteile des Reaktivverdünners (b) und 2 bis 100 Massenteile des Photopolymerisationsinitiators (c) pro 100 Massenteile des Polyimid-Silikonharzes (a) enthalten.

[0040] Eine Viskosität der Polyimid-Silikon-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann je nach Anwendung der Zusammensetzung eingestellt werden. Vom praktischen Standpunkt aus ist die Zusammensetzung bei einer Temperatur von 25°C mit einer Viskosität von 10.000 Pa·s oder weniger, stärker bevorzugt von 0,01 bis 5.000 Pa·s und am stärksten bevorzugt von 0,1 bis 1.000 Pa·s bei 25°C vorzugsweise fließfähig.

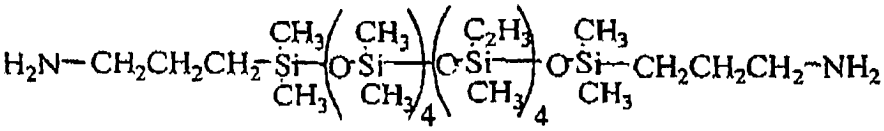
[0041] Die Polyimid-Silikon-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann auf verschiedenartige Substrate aufgetragen werden, zum Beispiel auf Metalle wie Metalle wie zum Beispiel Eisen, Kupfer, Nickel und Aluminium; anorganische Substrate wie Glas; sowie organische Harze wie Epoxyharze und Acrylharze.

BEISPIELE

[0042] Die vorliegende Erfindung wird unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele erläutert werden, ist jedoch nicht darauf beschränkt.

[Herstellungsbeispiel 1]

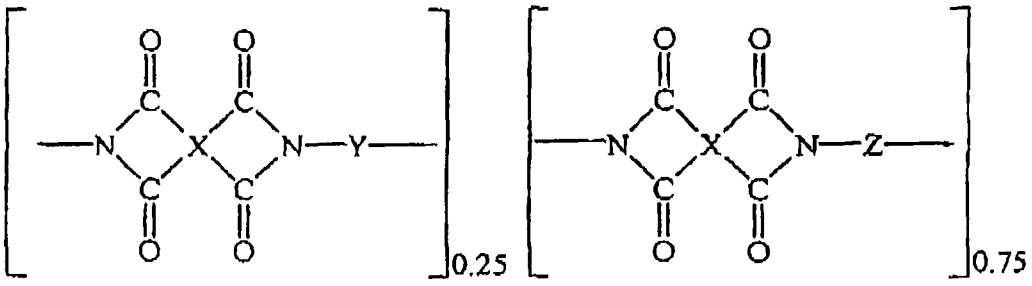
[0043] In einen mit einem Rührer, einem Thermometer und einer Stickstoffspülausstattung versehenen Kolben wurden 30,0 g (0,1 mol) 1,3,3a,4,5,9b-Hexahydro-5-(tetrahydro-2,5-dioxo-3-furanyl)naphtho[1,2-c]furan-1,3-dion, 250 g N,N-Dimethylacetamid und 100 g Toluol eingegeben. Danach wurden in den voranstehend genannten Kolben 12,6 g (0,025 mol) 2,2'-[Hydroxy-3-(3,5-dimethyl-4-amino)benzyl-5-methyl]diphenylmethan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden lang bei 50°C gehalten. Dann wurden tropfenweise 66,6 g (0,075 mol) Diaminovinylsiloxan, das durch die folgende Formel (9) dargestellt wird, bei Raumtemperatur zugesetzt. Nach Abschluss der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 12 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt.



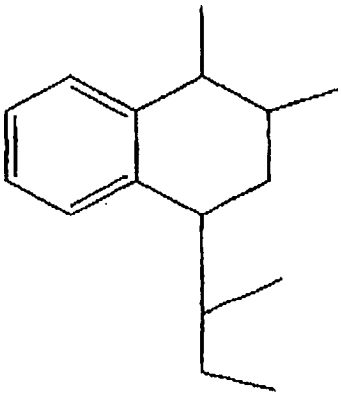
(9)

[0044] Dann wurde ein mit einer Wasseraufnahmevorrichtung versehender Rückflusskühler auf den Kolben aufgebracht und 20,4 g Essigsäureanhydrid und 26,4 g Pyridin wurden zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 50°C erwärmt und 3 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten.

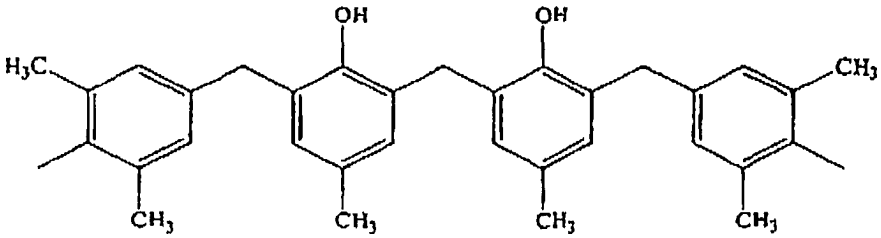
[0045] Die auf diese Weise erhaltene Lösung wurde in Methanol, einem schlechten Lösungsmittel, gegossen, um dadurch ein Präzipitieren eines Harzes zu verursachen. Ein Polyimid-Silikonharz mit 62 Massen-% Siloxangruppierung wurde erhalten. Das Infrarot-Absorptionsspektrum dieses Harzes zeigte keine Banden der Polyamidsäure, wobei diese Banden das Vorhandensein von nicht umgesetzten funktionellen Gruppen anzeigt, jedoch wurde die Absorption durch eine Imidgruppe bei 1780 cm^{-1} und 1720 cm^{-1} beobachtet. Das erhaltene Harz wies die durch die folgende Formel dargestellte Struktur auf,



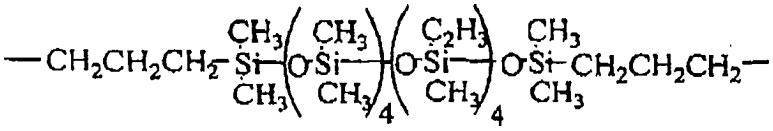
worin X für



steht, Y für



steht und Z für



steht.

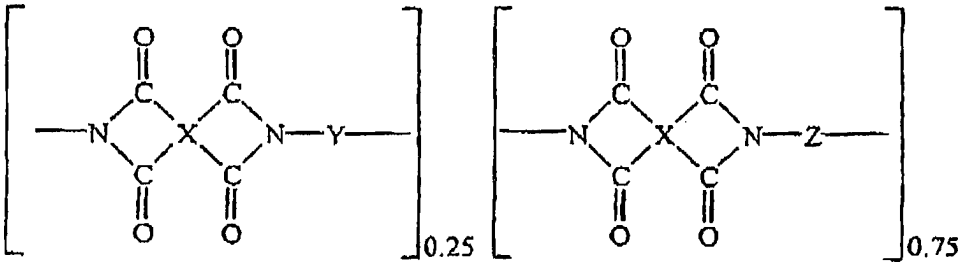
[0046] Ein gewichtsmittleres Molekulargewicht des Harzes, reduziert auf Polystyrol, betrug 32.000, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) unter Verwendung von Tetrahydrofuran als ein Lösungsmittel. Ein Film mit einer Dicke von 100 µm wurde auf einem Quarzglassubstrat hergestellt, um die Lichtdurchlässigkeit zu ermitteln. Die Lichtdurchlässigkeit bei Wellenlängen von 350 nm bis 450 nm war 80% oder höher. Das Transmissionsspektrum dieses Films ist in Fig. 1 gezeigt.

[Herstellungsbeispiel 2]

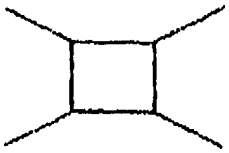
[0047] In einen mit einem Rührer, einem Thermometer und einer Stickstoffspülausstattung versehenen Kolben wurden 19,6 g (0,1 mol) 1,2,3,4-Cyclobutantetracarbonsäuredianhydrid, 250 g N,N-Dimethylacetamid und 100 g Toluol eingegeben. Danach wurden in den voranstehend genannten Kolben 12,6 g (0,025 mol) 2,2'-(2-Hydroxy-3-(3,5-dimethyl-4-amino)benzyl-5-methyl)diphenylmethan gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden lang bei 50°C gehalten. Dann wurden tropfenweise 66,5 g (0,075 mol) des durch die voranstehend genannte Formel (9) dargestellten Diaminovinylsiloxans bei Raumtemperatur zugegeben. Nach Abschluss der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 12 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt.

[0048] Dann wurde ein mit einer Wasseraufnahmevorrichtung versehener Rückflusskühler auf den Kolben aufgebracht und 20,4 g Essigsäureanhydrid und 26,4 g Pyridin wurden zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 50°C erwärmt und 3 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten.

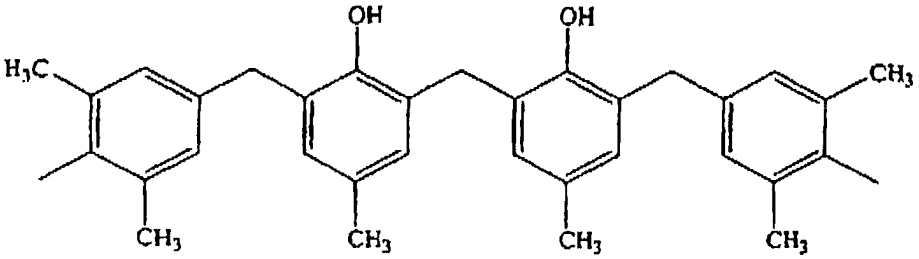
[0049] Die auf diese Weise erhaltene Lösung wurde in Methanol, ein schlechtes Lösungsmittel, gegossen, um dadurch ein Präzipitieren eines Harzes zu bewirken. Das Polyimid-Silikonharz mit 68 Massen-% Siloxangruppierung wurde erhalten. Das Infrarotabsorptionsspektrum dieses Harzes zeigte keine Banden der Polyamidsäure, wobei diese Banden das Vorhandensein von nichtumgesetzten funktionellen Gruppen anzeigen, jedoch wurde die Absorption durch eine Imidgruppe bei 1780 cm^{-1} und 1720 cm^{-1} beobachtet. Das erhaltene Harz wies die durch die folgende Formel dargestellte Struktur auf,



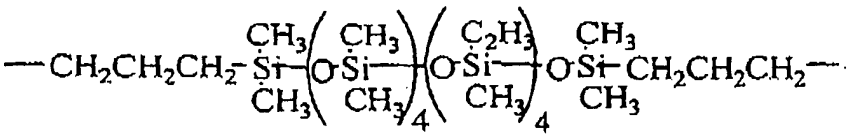
worin X für



steht, Y für



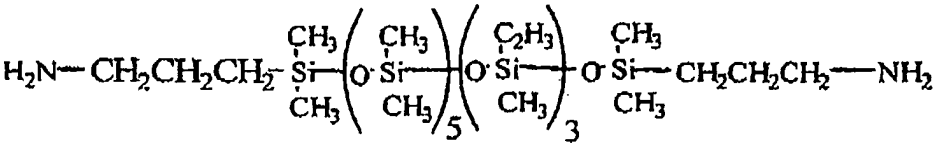
steht und Z für



[0050] Ein gewichtsmittleres Molekulargewicht des Harzes, reduziert auf Polystyrol, betrug 20.000, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) unter Verwendung von Tetrahydrofuran als ein Lösungsmittel. Ein Film mit einer Dicke von 100 µm wurde auf einem Quarzglassubstrat hergestellt, um die Lichtdurchlässigkeit zu bestimmen. Der Film wies eine Durchlässigkeit von 80% oder höher bei Wellenlängen von 350 nm bis 450 nm auf.

[Herstellungsbeispiel 3]

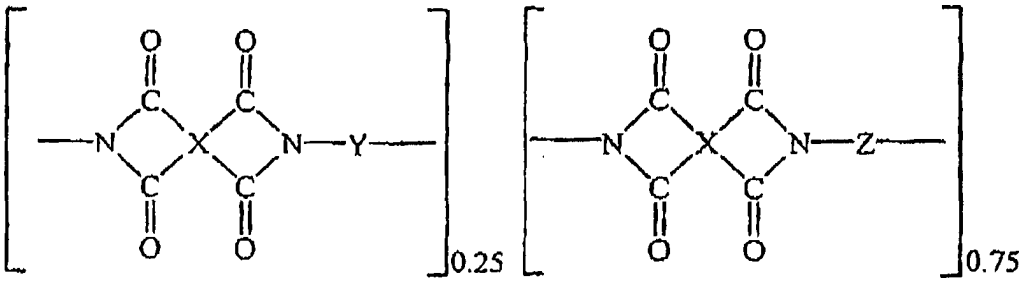
[0051] In einen mit einem Rührer, einem Thermometer und einer Stickstoffspülausstattung versehenen Kolben wurden 30,0 g (0,1 mol) 1,3,3a,4,5,9b-Hexahydro-5-(tetrahydro-2,5-dioxo-3-furanyl)naphtho[1,2-c]furan-1,3-dion, 250 g N,N-Dimethylacetamid und 100 g Toluol eingegeben. Danach wurden in den voranstehend genannten Kolben 12,6 g (0,025 mol) 2,2'-[2-Hydroxy-3-(3,5-dimethyl-4-amino)benzyl-5-methyl]diphenylmethan gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden lang bei 50°C gehalten. Dann wurden tropfenweise 65,7 g (0,075 mol) des durch die folgende Formel (11) dargestellten Diaminosiloxans bei Raumtemperatur zugesetzt. Nach Abschluss der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 12 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt.



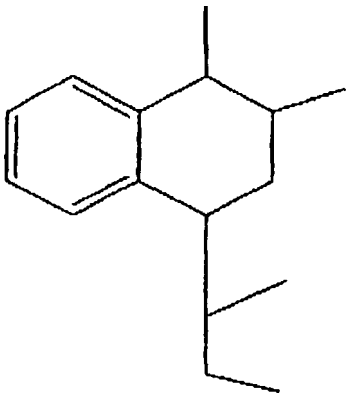
(11)

[0052] Dann wurde ein mit einer Wasseraufnahmevorrichtung versehener Rückflusskühler auf den Kolben angebracht und 20,4 g Essigsäureanhydrid und 26,4 g Pyridin wurden zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 50°0 erwärmt und 3 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten.

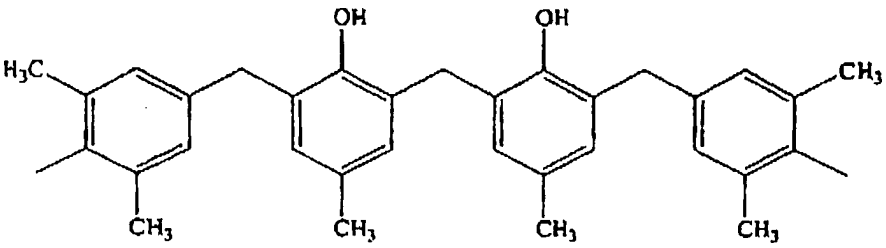
[0053] Die auf diese Weise erhaltene Lösung wurde in Methanol, ein schlechtes Lösungsmittel, gegossen, um dadurch das Präzipitieren eines Harzes zu bewirken. Ein Polyimid-Silikonharz mit 62 Massen Siloxangruppierung wurde erhalten. Das Infrarotabsorptionsspektrum dieses Harzes zeigte keine Banden der Polyamidsäure, wobei diese Banden das Vorhandensein von nichtumgesetzten funktionellen Gruppen anzeigen, jedoch wurde die Absorption durch eine Imidgruppe bei 1780 cm^{-1} und 1720 cm^{-1} beobachtet. Das erhaltene Harz wies die durch die folgende Formel dargestellte Struktur auf,



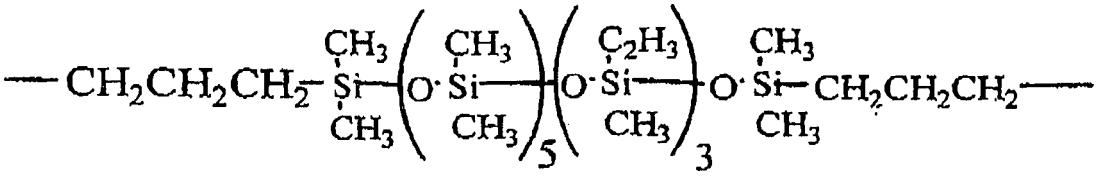
worin X für



steht, Y für



steht und Z für



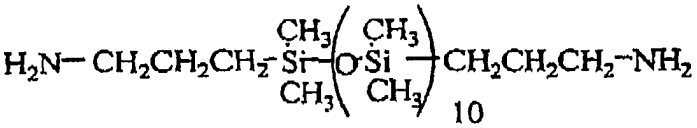
steht.

[0054] Ein gewichtsmittleres Molekulargewicht des Harzes, reduziert auf Polystyrol, betrug 32.000, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) unter Verwendung von Tetrahydrofuran als ein Lösungsmittel. Ein Film mit einer Dicke von 100 µm wurde auf einem Quarzglassubstrat hergestellt, um die Lichtdurchlässigkeit zu bestimmen. Die Lichtdurchlässigkeit bei Wellenlängen von 350 nm bis 450 nm war 80% oder höher.

[Herstellungsbeispiel 4]

[0055] In einen mit einem Rührer, einem Thermometer und einer Stickstoffspülausstattung versehenen Kolben wurden 30,0 g (0,1 mol) 1,3,3a,4,5,9b-Hexahydro-5-(tetrahydro-2,5-dioxo-3-furanyl)naphtho[1,2-c]furan-1,3-dion, 250 g N,N-Dimethylacetamid und 100 g Toluol eingegeben. Danach wurden in den Kolben 12,6

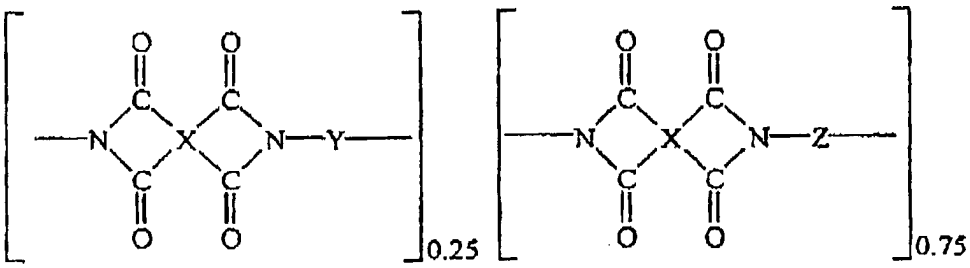
g (0,025 mol) 2,2'-[2-Hydroxy-3-(3,5-dimethyl-4-amino)benzyl-5-methyl]diphenylmethan gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden lang bei 50°C gehalten. Dann wurden tropfenweise 68,6 g (0,075 mol) des durch die folgende Formel (10) dargestellten Diaminosiloxans bei Raumtemperatur zugesetzt. Nach Abschluss der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 12 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt.



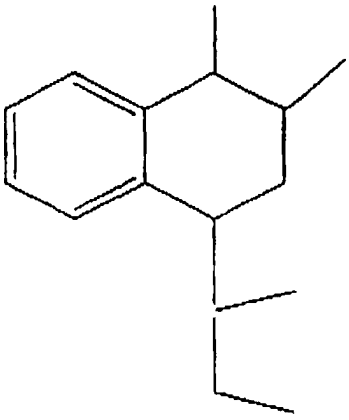
(10)

[0056] Dann wurde ein mit einer Wasseraufnahmevorrichtung versehener Rückflusskühler auf den Kolben aufgesetzt und 20,4 g Essigsäureanhydrid und 26,4 g Pyridin wurden zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 50°C erwärmt und 3 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten.

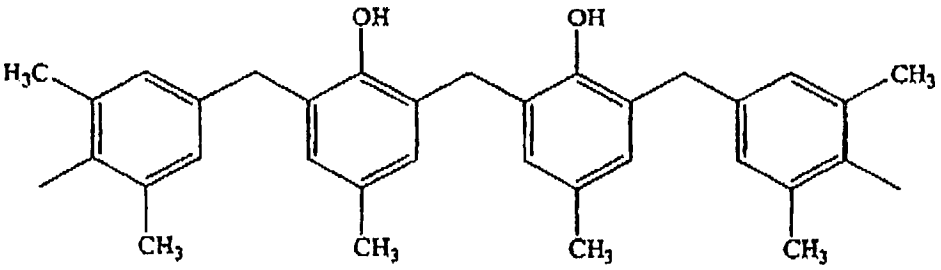
[0057] Die auf diese Weise erhaltene Lösung wurde in Methanol, ein schlechtes Lösungsmittel, gegossen, um dadurch das Präzipitieren eines Harzes zu bewirken. Ein Polyimid-Silikonharz mit 68 Massen Siloxangruppierung wurde erhalten. Das Infrarotabsorptionsspektrum dieses Harzes zeigte keine Banden der Polyamidsäure, wobei diese Banden das Vorhandensein von nichtumgesetzten funktionellen Gruppen anzeigen, jedoch wurde die Absorption einer Imidgruppe bei 1780 cm^{-1} und 1720 cm^{-1} beobachtet. Das erhaltene Harz wies die durch die folgende Formel dargestellte Struktur auf,



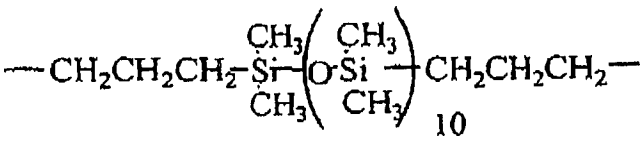
worin X für



steht, Y für



steht und Z für



steht.

[0058] Ein gewichtsmittleres Molekulargewicht des Harzes, reduziert auf Polystyrol, betrug 22.000, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) unter Verwendung von Tetrahydrofuran als ein Lösungsmittel. Ein Film mit einer Dicke von 100 µm wurde auf einem Quarzglassubstrat hergestellt, um die Lichtdurchlässigkeit zu bestimmten. Die Lichtdurchlässigkeit bei Wellenlängen von 350 nm bis 450 nm war 80% oder höher.

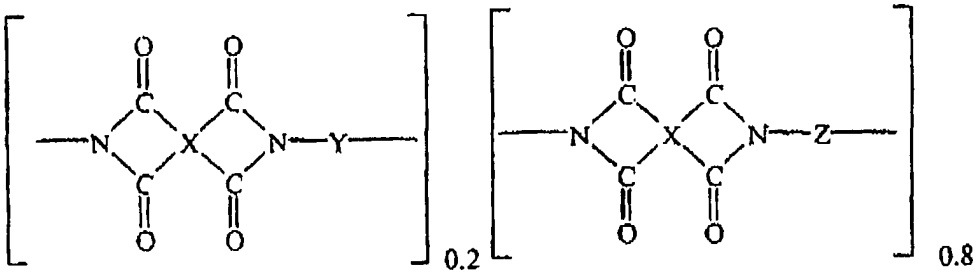
[Herstellungsbeispiel 5]

[0059] In einen mit einem Rührer, einem Thermometer und einer Stickstoffspülvorrichtung versehenen Kolben wurden 59,7 g (0,167 mol) 3,3',4',-Diphenylsulfontetracarbonsäuredianhydrid und 400 g Cyclohexanon eingegeben. Dann wurde eine Lösung von 118,0 g (0,133 mol) des durch die voranstehend aufgeführte Formel (9) dargestellten Diaminovinylsiloxans und 14,4 g (0.033 mol) Bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl]sulfon in 50 g Cyclohexanon tropfenweise in den voranstehend genannten Kolben gegeben, während die Temperatur des Reaktionsgemisches unter 50°C gehalten wurde. Nach Abschluss der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 10 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt.

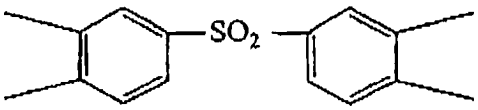
[0060] Danach wurde ein mit einer Wasseraufnahmevorrichtung versehener Rückflusskühler auf den Kolben aufgebraucht und 40,8 g Essigsäureanhydrid und 52,8 g Pyridin wurden zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 50°C erwärmt und 3 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten.

[0061] Die auf diese Weise erhaltene Lösung wurde in Methanol, ein schlechtes Lösungsmittel, gegossen, um dadurch das Präzipitieren eines Harzes zu bewirken, und die resultierenden Präzipitate wurden getrocknet. Das Polyimid-Silikonharz mit 61 Massen-% Siloxangruppierung wurde erhalten.

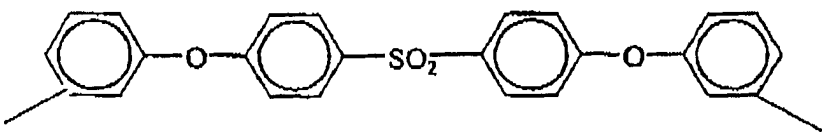
[0062] Das Infrarotabsorptionsspektrum dieses Harzes zeigte keine Banden der Polyamidsäure, wobei diese Banden das Vorhandensein von nichtumgesetzten funktionellen Gruppen anzeigen, jedoch wurde die Absorption durch eine Imidgruppe bei 1780 cm^{-1} und 1720 cm^{-1} beobachtet. Das erhaltene Harz wies die durch die folgende Formel dargestellte Struktur auf,



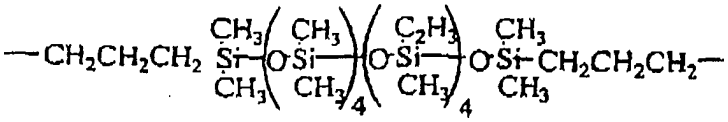
worin X für



steht, Y für



steht und Z für



steht.

[0063] Ein gewichtsmittleres Molekulargewicht des Harzes, reduziert auf Polystyrol, betrug 31.000, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) unter Verwendung von Tetrahydrofuran als ein Lösungsmittel.

[0064] Ein Film mit einer Dicke von 100 µm wurde auf einem Quarzglassubstrat hergestellt, um die Lichtdurchlässigkeit zu ermitteln. Der Film zeigte eine Lichtdurchlässigkeit von weniger als 80% bei Wellenlängen von 350 nm bis 450 nm. Das Transmissionsspektrum dieses Films ist in **Fig. 2** gezeigt.

[Beispiel 1]

[0065] Fünfzig Gramm des in Herstellungsbeispiel 1 hergestellten Polyimid-Silikonharzes, 100 g Isobornylacrylat und 5 g 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon wurden in einem Kolben vereinigt und gerührt, um eine Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung zu erhalten. Die Zusammensetzung wies eine Viskosität von 10 Pa·s auf. Die Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung wurde auf eine Glasplatte aufgetragen, um einen Film zu bilden, der eine Dicke von 1 mm aufwies, und dann mit UV-Licht unter Verwendung einer Hochdruckquecksilberlampe bestrahlt, wobei eine Gesamtbestrahlung 1000 mJ/m^2 betrug, um einen gehärteten Film zu erhalten. Das Erscheinungsbild des gehärteten Films wurde visuell betrachtet. Die Haftung des Films wurde durch einen Gitterschnitt-Abschältest beurteilt. Die Ergebnisse sind wie in Tabelle 1 gezeigt.

[0066] Die Vorgehensweise des Gitterschnitt-Abschältests sind wie folgt:

Gitterschnitt-Abschältest

[0067] Der gehärtete Film wurde unter Bedingungen von 80°C und 95% RH 24 Stunden lang belichtet. Das Anhaften an der Glasplatte vor und nach der Belichtung wurde gemäß dem japanischen Industriestandard K5400 beurteilt.

[Beispiel 2]

[0068] Fünfzig Gramm des in Herstellungsbeispiel 1 hergestellten Polyimid-Silikonharzes, 50 g Isobornylacrylat und 5 g 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on wurden in einem Kolben vereinigt und gerührt, um eine Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung zu erhalten. Diese Zusammensetzung wies eine Viskosität von 90 Pa·s auf. Ein gehärteter Film der Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung wurde erhalten, dessen Erscheinungsbild und Haftung wie in Beispiel 1 beurteilt wurde.

[Beispiel 3]

[0069] Fünfzig Gramm des in Herstellungsbeispiel 2 hergestellten Polyimid-Silikonharzes, 100 g Isobornylacrylat und 5 g 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on wurden in einem Kolben vereinigt und gerührt, um eine Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung zu erhalten. Diese Zusammensetzung wies eine Viskosität von 8 Pa·s auf. Ein gehärteter Film der Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung wurde erhalten, dessen Erscheinungsbild und Haftung wie in Beispiel 1 beurteilt wurde.

[Beispiel 4]

[0070] Fünfzig Gramm des in Herstellungsbeispiel 3 hergestellten Polyimid-Silikonharzes, 50 g Isobornylacrylat und 5 g 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on wurden in einem Kolben vereinigt und gerührt, um eine Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung zu erhalten. Diese Zusammensetzung wies eine Viskosität von 85 Pa·s auf. Ein gehärteter Film der Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung wurde erhalten, dessen Erscheinungsbild und Haftung wie in Beispiel 1 beurteilt wurde.

[Referenzbeispiel 1]

[0071] Fünfzig Gramm des in Herstellungsbeispiel 4 hergestellten Polyimid-Silikonharzes, 50 g Isobornylacrylat und 5 g 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on wurden in einem Kolben vereinigt und gerührt, um

eine Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung herzustellen. Diese Zusammensetzung wies eine Viskosität von 80 Pa·s auf. Ein gehärteter Film der Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung wurde erhalten, dessen Erscheinungsbild und Haftung wie in Beispiel 1 beurteilt wurde.

[Vergleichsbeispiel 1]

[0072] Fünfzig Gramm des in Herstellungsbeispiel 5 hergestellten Polyimid-Silikonharzes, 100 g Isobornylacrylat und 1 g 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon wurden in einem Kolben vereinigt und gerührt, um eine Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung zu erhalten. Diese Zusammensetzung wies eine Viskosität von 10 Pa·s auf. Ein gehärteter Film der Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung wurde erhalten, dessen Erscheinungsbild und Haftung wie in Beispiel 1 beurteilt wurde.

[0073] Die Ergebnisse sind wie in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

	Erscheinungsbild	Haften (vor der Belichtung)	Haften (nach der Belichtung)
Beispiel 1	farblos und transparent	0/100	0/100
Beispiel 2	farblos und transparent	0/100	0/100
Beispiel 3	farblos und transparent	0/100	0/100
Beispiel 4	farblos und transparent	0/100	0/100
Referenzbeispiel 1	trüb	0/100	0/100
Vergleichsbeispiel 1	braun und transparent	100/100 (nicht vollständig gehärtet in der Nähe des Substrats)	100/100 (nicht vollständig gehärtet in der Nähe des Substrats)

[0074] Das Polyimid-Silikonharz in Referenzbeispiel 1 wies keine photopolymerisierbare Gruppe auf und ein gehärteter Film des Harzes war trüb.

[0075] Das Polyimid-Silikonharz in Vergleichsbeispiel 1 zeigte eine Lichtdurchlässigkeit von weniger als 80% bei Wellenlängen von 350 nm bis 450 nm. Der aus diesem Harz erhaltene Film war braun und nicht vollständig gehärtet, weil das Harz die Lichtabsorption des Photopolymerisationsinitiators beeinträchtigte.

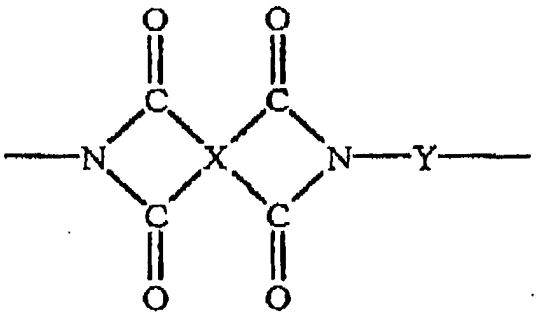
[0076] Im Gegensatz dazu waren sämtliche gehärtete Filme, die in den Beispielen 1 bis 4 erhalten worden waren, farblos und transparent und zeigten eine gute Haftung.

Gewerbliche Anwendbarkeit

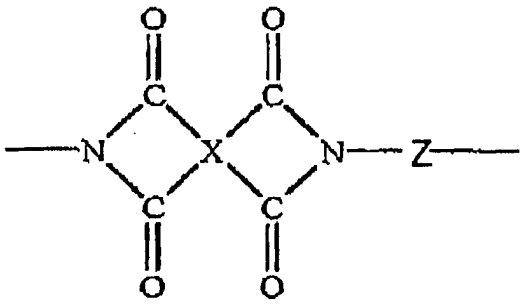
[0077] Die erfindungsgemäße Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung wird leicht durch Licht gehärtet, wobei sie einen farblosen und transparenten Film ergibt, weil das Polyimid-Silikonharz Die Lichtabsorption des Reaktivverdünners nicht behindert. Weil sie lösungsmittelfrei ist, ist die erfindungsgemäß Zusammensetzung gegenüber der Umwelt nicht gefährlich und als ein Klebstoff oder ein Beschichtungsmaterial für elektronische und elektrische Geräte und Halbleiterchips nützlich.

Patentansprüche

1. Lösungsmittelfreie Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung, umfassend
(a) ein Polyimid-Silikonharz mit repetitiven Einheiten, die durch die folgende Formel (1-1) dargestellt werden, und repititiven Einheiten, die durch die folgende Formel (1-2) dargestellt werden, wobei ein auf einem Quarzglassubstrat hergestellter Film dieses Harzes mit einer Dicke von 100 µm eine Lichtdurchlässigkeit von 80% oder darüber bei Wellenlängen von 350 nm bis 450 nm aufweist,
(b) einen Reaktivverdünner und
(c) einen Photopolymerisationsinitiator,

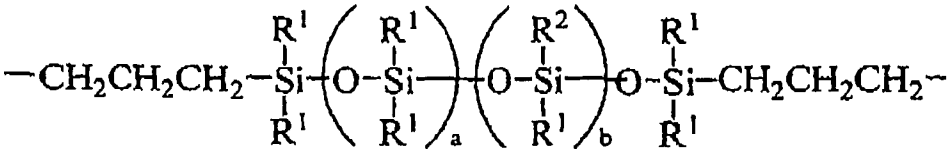


(1-1)



(1-2)

worin X eine tetravalente organische Gruppe ist, Y eine divalente organische Gruppe ist und Z eine divalente organische Gruppe ist, dargestellt durch die folgende Formel (2)



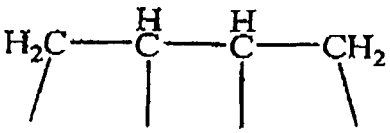
(2)

worin die R^1 verschieden voneinander sein können und für eine monovalente Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen, wobei die Gruppe substituiert sein kann, R^2 eine monovalente Kohlenwasserstoffgruppe mit einer photopolymerisierbaren Gruppe ist und a und b jeweils ganze Zahlen von 1 bis 100 mit $a + b \leq 100$ sind.

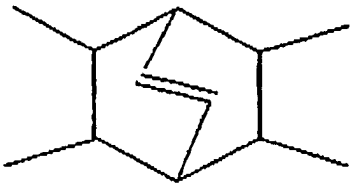
2. Lösungsmittelfreie Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei b/(a + b) in der Formel (2) 0,05 oder mehr beträgt.

3. Lösungsmittelfreie Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die photopolymerisierbare Gruppe in R^2 in der Formel (2) eine Alkenylgruppe ist.

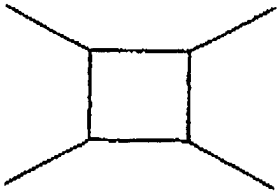
4. Lösungsmittelfreie Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei X in der Formel (1-1) mindestens eine organische Gruppe ist, die aus den Gruppen ausgewählt ist, die durch die Formeln (3), (4), (5), (6) oder (7) dargestellt werden



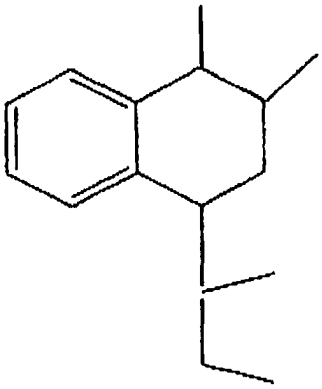
(3)



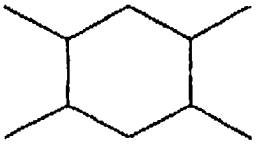
(4)



(5)



(6)



(7)

5. Lösungsmittelfreie Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei Z in einer Menge von 30 Massenprozent oder mehr in dem Polyimid-Silikonharz vorhanden ist.

6. Lösungsmittelfreie Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Reaktivverdünner eine (Meth)acrylverbindung ist.

7. Lösungsmittelfreie Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Photopolymerisationsinitiator mindestens einer ist, der aus der Gruppe, bestehend aus Acetophenonderivaten, Benzophenonderivaten, Benzoinetherderivaten und Xanthonderivaten, ausgewählt ist.

8. Lösungsmittelfreie Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Zusammensetzung 100 Massenteile des Polyimid-Silikonharzes, 20 bis 2000 Massenteile des Reaktivverdünners und 1 bis 200 Massenteile des Photopolymerisationsinitiators umfasst.

9. Lösungsmittelfreie Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Zusammensetzung bei 25°C fließfähig ist.

10. Lösungsmittelfreie Polyimid-Silikonharz-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wo-

bei die Zusammensetzung eine Viskosität von 10000 Pa·s oder weniger bei 25°C besitzt.

11. Harzfilm, erhältlich durch Lichthärtung des lösungsmittelfreien Polyimid-Silikonharzes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

12. Elektronisches Bauteil, umfassend den Harzfilm gemäß Anspruch 11.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

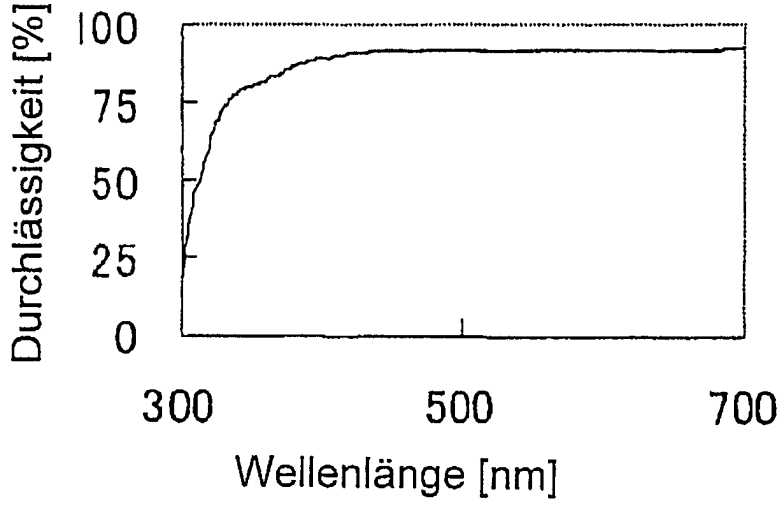


Fig. 1 Transmissionsspektrum des Polyimidsilikons aus Herstellungsbeispiel 1

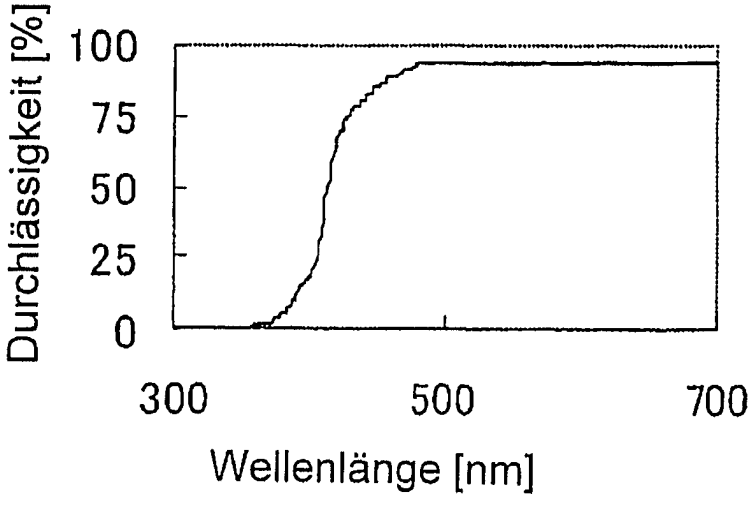


Fig. 2 Transmissionsspektrum des Polyimidsilikons aus Herstellungsbeispiel 5