

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2010年11月11日(11.11.2010)

PCT

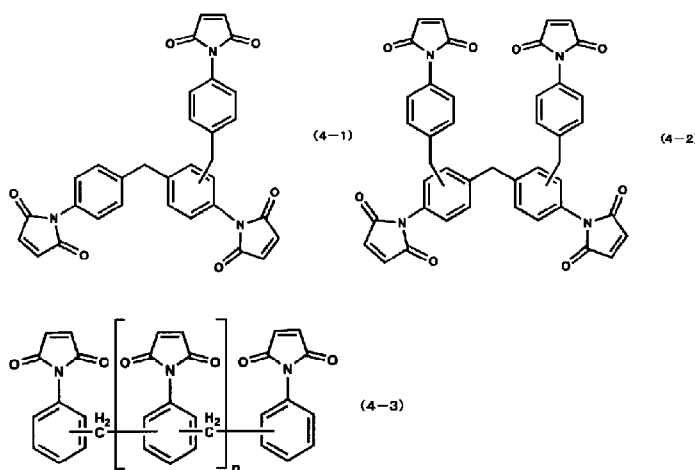
(10) 国際公開番号  
WO 2010/128667 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 79/08 (2006.01) C08K 5/3415 (2006.01)  
C08G 73/10 (2006.01) C09J 179/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/057778
- (22) 国際出願日: 2010年5月6日(06.05.2010)
- (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 2009-113624 2009年5月8日(08.05.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 美藤 毅士 (BITO, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 大石 實雄 (OISHI, Jitsuo) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式会社内 Tokyo (JP). 木原 秀太 (KIHARA, Shuta) [JP/JP]; 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡5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: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

[続葉有]

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

(54) 発明の名称: 熱硬化性ポリイミド樹脂組成物、硬化物及び粘着剤



(57) Abstract: Disclosed are: a thermosetting polyimide resin composition which is capable of providing a cured product that has high heat resistance, high durability, good flexibility and good adhesion, and generates less decomposition gas even when the cured product is exposed, for example, to a high temperature environment around 250°C; a cured product of the thermosetting polyimide resin composition; and an adhesive obtained from the thermosetting polyimide resin composition. Specifically disclosed is a thermosetting polyimide resin composition which is obtained by blending (a) a polyimide that is obtained by reacting a diamine with a tetracarboxylic acid component composed of a tetracarboxylic acid dianhydride and/or a tetracarboxylic acid, and (b) a maleimide composition that contains at least one polymaleimide compound represented by one of formulae (4-1)-(4-3) (wherein n represents an integer of 1-10).

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2010/128667 A1

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, 添付公開書類:  
SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

---

その硬化物が例えば 250 °C 程度の高温環境下に晒されても分解ガスの発生が少なく、高耐熱性及び高耐久性であり、且つ良好な可とう性及び粘着性を有する硬化物が得られる熱硬化性ポリイミド樹脂組成物及びその硬化物、並びに該熱硬化性ポリイミド樹脂組成物から得られる粘着剤を提供すること。具体的には、(a)テトラカルボン酸二無水物及び／又はテトラカルボン酸類からなるテトラカルボン酸成分と、ジアミンとを反応させて得られたポリイミドと、(b)式(4-1)~(4-3)のいずれかで表されるポリマレイミド化合物(式中、n は 1 ~ 10 の整数)を少なくとも 1 種含むマレイミド組成物とを配合してなる、熱硬化性ポリイミド樹脂組成物である。

## 明 細 書

### 発明の名称：熱硬化性ポリイミド樹脂組成物、硬化物及び粘着剤 技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性及び耐久性が高く、且つ良好な可とう性及び粘着性を有する硬化物が得られる熱硬化性ポリイミド樹脂組成物及びその硬化物、並びに該熱硬化性ポリイミド樹脂組成物から得られる粘着剤に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、200℃以上の耐熱性の粘着剤としては、フッ素系粘着剤及びシリコーン系粘着剤がよく知られている。フッ素系粘着剤は、耐熱性に最も優れた粘着剤だが、非常に高価であるという問題を有している。シリコーン系粘着剤は安価であり、耐熱性に優れている為、広範囲な分野で使用されているが、環境温度が250℃程度の高温に長時間晒されるとシロキサンガスが発生し、絶縁不良の原因となる問題を有している。従来用いられているシリコーン系粘着剤には過酸化物硬化型と付加反応硬化型がある。過酸化物硬化型シリコーン系粘着剤は硬化剤にベンゾイルパーオキシドなどの有機過酸化物を用いており、硬化させるには150℃以上の高温が必要である為、耐熱温度が低い基材への塗工が困難であるという問題がある。

[0003] 一方、付加反応硬化型シリコーン系粘着剤は、白金系触媒を用いてSi-H基とアルケニル基の付加反応により架橋を行う粘着剤であり（例えば、特許文献1参照）、低温での硬化が可能である為、耐熱性に劣る基材に塗工するのに適している。しかし、この粘着剤は、基材に塗工する前の処理液中でも付加反応が徐々に進行したり、架橋剤のSi-H基が消費されて減少するので、粘着特性が変化するだけでなく、経時によって処理液の粘度上昇やゲル化が起こったり、粘着剤の硬化性が低下したり硬化しなくなる場合がある等の問題がある。

[0004] フッ素系粘着剤よりも低コストでかつ250℃の高温でも劣化しない耐熱性粘着剤が市場で要望されているが、十分満足できるものは得られていない

のが現状である。粘着剤溶液の塗布装置や方法によっては、高粘度が求められる場合がある。また、用途によっては比較的厚い粘着層を求められる場合もある。双方にとっては、濃度がより高い粘着剤溶液が好ましい。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特公昭54-37907号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記事情を鑑みてなされたもので、その硬化物が例えば250℃程度の高温環境下に晒されても分解ガスの発生が少なく、高耐熱性及び高耐久性であり、且つ良好な可とう性及び粘着性を有する硬化物が得られる熱硬化性ポリイミド樹脂組成物及びその硬化物、並びに該熱硬化性ポリイミド樹脂組成物から得られる粘着剤を提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、特定のポリイミドと、特定のポリマレイミド化合物を含有するマレイミド組成物を配合してなる熱硬化性ポリイミド樹脂組成物が、僅かな溶媒量で均一な溶液となるために高濃度（例えば固形分濃度80質量%程度）の溶液を調製することが可能となること、及び低沸点（例えば沸点150℃以下、好ましくは沸点100℃以下）の溶媒を少量用いればよいことより低温での硬化（架橋）が可能であることが判明した。その結果、該熱硬化性ポリイミド樹脂組成物から得られた硬化物が、250℃に加熱しても分解ガスの発生が少なく、高耐熱性及び高耐久性を有し、且つ良好な可とう性及び粘着性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち本発明は、下記〔1〕～〔10〕を提供するものである。

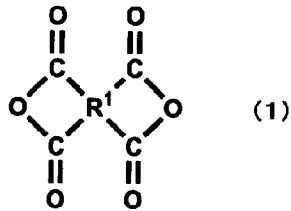
〔1〕 (a) 式(1)で表されるテトラカルボン酸二無水物及び／又は式(2)で表されるテトラカルボン酸類からなるテトラカルボン酸成分と、式(

3) で表されるジアミンとを反応させて得られたポリイミドと、

(b) 式 (4-1) ~ (4-3) のいずれかで表されるポリマレイミド化合物を少なくとも1種含むマレイミド組成物

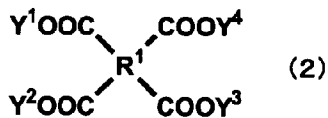
とを配合してなる、熱硬化性ポリイミド樹脂組成物。

[0009] [化1]



(式 (1) 中、R<sup>1</sup>は、炭素数 1 ~ 20 の 4 価の鎖式飽和炭化水素基、炭素数 2 ~ 20 の 4 価の鎖式不飽和脂肪族炭化水素基、炭素数 4 ~ 20 の 4 価の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 15 の 4 価の芳香族炭化水素基又は炭素数 13 ~ 20 の置換又は無置換の芳香環含有鎖式飽和炭化水素基を示す。)

[0010] [化2]



(式 (2) 中、R<sup>1</sup>は、前記定義の通りである。Y<sup>1</sup> ~ Y<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の脂肪族炭化水素基を示す。)

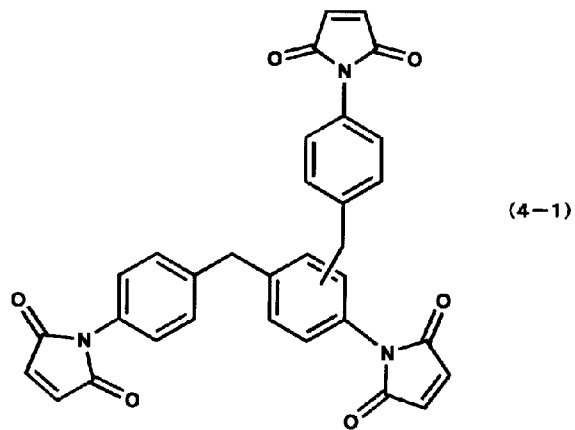
[0011] [化3]



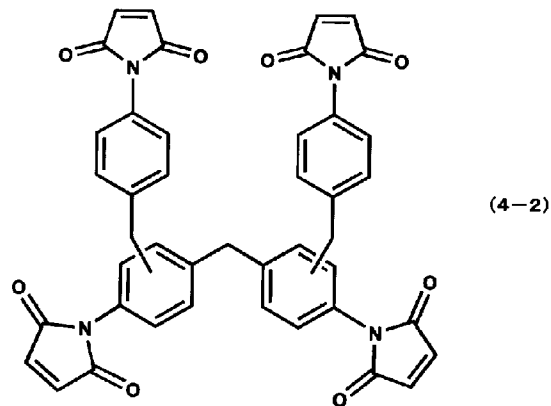
(式 (3) 中、X<sup>1</sup>は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又はこれらの組み合わせからなる炭素数 1 ~ 221 の 2 価の有機基を示し、その構造の一部にエーテル基、スルホニル基、ケト基を含んでいてもよい。)

[0012]

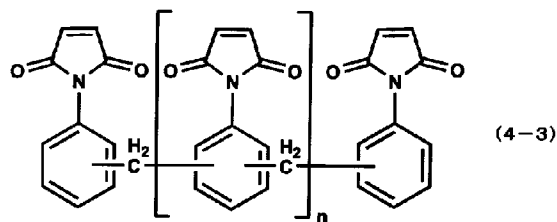
[化4]



[化5]



[化6]



(式(4-3)中、 $n$ は、1~10の整数を示す。)

[0013] [2] 前記ポリイミドが、前記ジアミンのモル数を前記テトラカルボン酸成分のモル数より過剰にして反応して得られたものである、上記[1]に記載の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物。

[3] 前記成分(b)の配合量が、前記成分(a)100質量部に対して1

～200質量部である、上記〔1〕又は〔2〕に記載の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物。

〔4〕前記成分（b）が式（4-1）～（4-3）のいずれかで表されるポリマレイミド化合物を少なくとも1種とビスマレイミド化合物とを含むマレイミド組成物である、上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物。

〔5〕前記マレイミド組成物全量に対して、前記ポリマレイミド化合物の含有量が1～50質量%である、上記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物。

〔6〕式（3）中、X<sup>1</sup>が、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシブチレン基から選ばれる少なくとも1種から選ばれるポリオキシアルキレン基を含有した有機基である、上記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物。

〔7〕さらに溶剤を含有する、上記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物。

〔8〕不揮発分濃度が65～90質量%である、上記〔7〕に記載の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物。

〔9〕上記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物を150～260℃で0.1～12時間熱架橋して得られる硬化物。

〔10〕上記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物を150～260℃で0.1～12時間熱架橋して得られる粘着剤。

## 発明の効果

- [0014] 本発明の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物は、1,3-ジオキサラン、テトラヒドロフランなどの低沸点溶媒（例えば沸点150℃以下、好ましくは沸点100℃以下）を用いることができ、且つ高濃度（例えば不揮発分濃度65～90質量%）の溶液を調製することが可能である。そのため、熱硬化性ポリイミド樹脂組成物の硬化物を得る際の乾燥時間の短縮による作業工程の合理化ができ、乾燥時に排出される溶剤量の削減による安全衛生面にも優れ

ている。

さらに、該熱硬化性ポリイミド樹脂組成物の硬化物は、250℃に加熱しても分解ガスの発生が少なく、高耐熱性及び高耐久性を有し、且つ良好な可とう性及び粘着性を有するなど、粘着剤としてバランスの良い特性を有している。

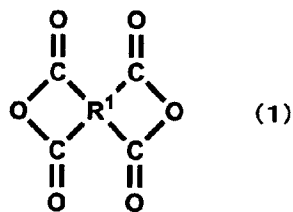
### 発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、(a) 式(1)で表されるテトラカルボン酸二無水物及び／又は式(2)で表されるテトラカルボン酸類からなるテトラカルボン酸成分と、式(3)で表されるジアミンとを反応させて得られたポリイミドと、(b) 式(4-1)～(4-3)のいずれかで表されるポリマレイミド化合物を少なくとも1種含むマレイミド組成物とを配合してなる、高耐熱性及び高耐久性を有し、且つ良好な可とう性及び粘着性を有する熱硬化性ポリイミド樹脂組成物である。

なお、本明細書における「粘着性」とは、水、溶剤、熱等を使用せず、常温で短時間、わずかな圧力を加えるだけで接着する性質を指す。また、後述する「粘着力」とは、試験片を常温で短時間被着体にわずかな圧力をかけて接触させた後、引き剥がす時に必要な力を指す。

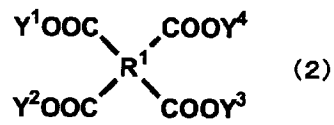
[0016] [化7]



(式(1)中、R'は、炭素数1～20の4価の鎖式飽和炭化水素基、炭素数2～20の4価の鎖式不飽和脂肪族炭化水素基、炭素数4～20の4価の脂環式炭化水素基、炭素数6～15の4価の芳香族炭化水素基又は炭素数13～20の置換又は無置換の芳香環含有鎖式飽和炭化水素基を示す。)

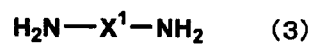
[0017]

[化8]



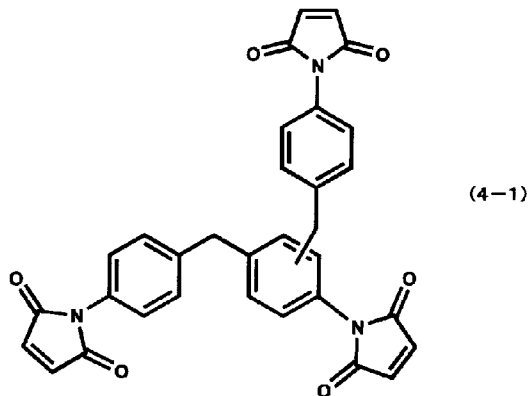
(式(2)中、 $R^1$ は、前記定義の通りである。 $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～8の脂肪族炭化水素基を示す。)

[0018] [化9]

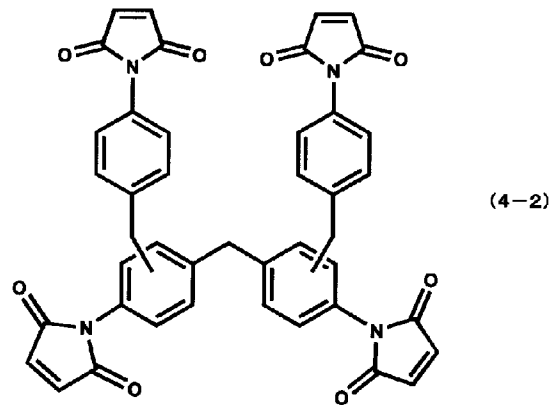


(式(3)中、 $X^1$ は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又はこれらの組み合わせからなる炭素数1～221の2価の有機基を示し、その構造の一部にエーテル基、スルホニル基、ケト基を含んでもよい。)

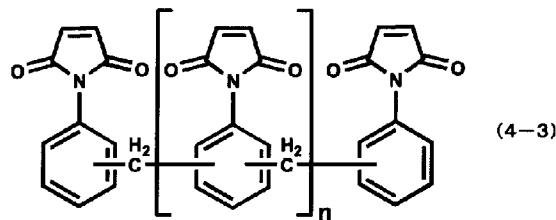
[0019] [化10]



[化11]



[化12]



(式(4-3)中、 $n$ は、1～10の整数を示す。)

[0020] 一般的なポリイミドの製造では、原料としてテトラカルボン酸二無水物を使用するのが一般的であるが、本発明では、前記の通り、テトラカルボン酸二無水物の他に、テトラカルボン酸や、テトラカルボン酸テトラエステル等を使って実用的なポリイミドを製造することもできる。

[0021] (テトラカルボン酸成分)

前記式(1)及び(2)中、 $R^1$ は、炭素数1～20の4価の鎖式飽和炭化水素基、炭素数2～20の4価の鎖式不飽和脂肪族炭化水素基、炭素数4～20の4価の脂環式炭化水素基、炭素数6～15の4価の芳香族炭化水素基又は炭素数13～20の置換又は無置換の芳香環含有鎖式飽和炭化水素基を示す。

$R^1$ が示す炭素数1～20の4価の鎖式飽和炭化水素基としては、例えばブタンテトライル基、ヘキサンテトライル基、オクタンテトライル基等が挙げられる。これらの中でも、硬化物の耐熱性、耐久性、可とう性及び粘着性の

観点から、炭素数 3 ~ 10 の 4 価の鎖式飽和炭化水素基が好ましく、炭素数 3 ~ 8 の 4 価の鎖式飽和炭化水素基がより好ましい。

R<sup>1</sup>が示す炭素数 2 ~ 20 の 4 価の鎖式不飽和脂肪族炭化水素基としては、例えばエチレンテトライル基、ブテンテトライル基、ヘキセンテトライル基、オクテンテトライル基等が挙げられる。これらの中でも、硬化物の耐熱性、耐久性、可とう性及び粘着性の観点から、炭素数 3 ~ 10 の 4 価の鎖式不飽和脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素数 3 ~ 8 の 4 価の鎖式不飽和炭化水素基がより好ましい。

R<sup>1</sup>が示す炭素数 4 ~ 20 の 4 価の脂環式炭化水素基としては、例えばシクロブタンテトライル基、シクロペンタンテトライル基、メチルシクロペンタンテトライル基、シクロヘキサンテトライル基、シクロペンタンテトライル基、ジシクロヘキサンテトライル基、ビスシクロ [2. 2. 2] オクトーフェンテトライル基等が挙げられる。これらの中でも、硬化物の耐熱性、耐久性、可とう性及び粘着性の観点から、炭素数 4 ~ 10 の 4 価の脂環式炭化水素基が好ましく、シクロヘキサンテトライル基がより好ましい。

[0022] R<sup>1</sup>が示す炭素数 6 ~ 15 の 4 価の芳香族炭化水素基としては、例えばベンゼンテトライル基、ビフェニルテトライル基等が挙げられる。これらの中でも、硬化物の耐熱性、耐久性、可とう性及び粘着性の観点から、炭素数 6 ~ 10 の 4 価の芳香族炭化水素基が好ましい。

R<sup>1</sup>が示す炭素数 13 ~ 20 の芳香環含有鎖式飽和炭化水素基としては、例えばジフェニルメタンテトライル基、ジフェニルエタンテトライル基、ジフェニルプロパンテトライル基等が挙げられる。なお、該芳香環含有鎖式飽和炭化水素基は、フッ素原子等のハロゲン原子；酸素原子 (=O) 等の置換基により置換されていてもよい。また、該芳香環含有鎖式飽和炭化水素基は、炭素原子の一部が酸素原子 (-O-) となってエーテル結合が含有されたものであってもよいし、炭素原子の一部が -S(=O)<sub>2</sub>- となってスルホニル基が含有されたものであってもよい。

以上の中でも、R<sup>1</sup>としては、硬化物の耐熱性、耐久性、可とう性及び粘着

性の観点から、炭素数4～20の4価の脂環式炭化水素基が好ましく、より好ましいものについては前述の通りである。

[0023] 前記式(2)中、 $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～8の脂肪族炭化水素基を示す。

$Y^1 \sim Y^4$ がそれぞれ独立して示す炭素数1～8の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基(「各種」とは、直鎖状及びあらゆる分岐鎖状を表す。)、各種ヘキシル基、各種オクチル基等が挙げられる。

なお、 $Y^1 \sim Y^4$ の少なくとも1つが炭素数1～8の脂肪族炭化水素基を示すテトラカルボン酸類は、対応するテトラカルボン酸と炭素数1～8のアルコールとを反応させることにより得ることができる。

[0024] 本発明に用いられる式(1)のテトラカルボン酸二無水物の具体例としては、脂肪族系テトラカルボン酸二無水物及び芳香族系テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

脂肪族系テトラカルボン酸二無水物としては、例えばエチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、3-カルボキシメチル-1, 2, 4-シクロペンタントリ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、ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

芳香族系テトラカルボン酸二無水物としては、例えばピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、

2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-(p-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物、4, 4'-(m-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物等が挙げられる。

[0025] 本発明に用いられる式(2)のテトラカルボン酸類の具体例としては、脂肪族テトラカルボン酸類及び芳香族テトラカルボン酸類が挙げられる。

脂肪族テトラカルボン酸類としては、例えば1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、ビスクロ[2. 2. 2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、ジシクロヘキシルテトラカルボン酸等、及びこれらと炭素数1~8のアルコールとの反応物であるエステルを挙げることができる。

芳香族テトラカルボン酸類としては、例えばピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エーテル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノ

ンテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、4, 4'-(p-フェニレンジオキシ)ジフタル酸、4, 4'-(m-フェニレンジオキシ)ジフタル酸、エチレンテトラカルボン酸、3-カルボキシメチルー1, 2, 4-シクロペンタントリカルボン酸、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン等、及びこれらと炭素数1~8のアルコールとの反応物であるエステルが挙げられる。

[0026] これらテトラカルボン酸成分のうち、シクロヘキサンから誘導される構造を持つものまたはベンゼンから誘導される構造を持つものが好ましく、シクロヘキサンから誘導される構造を持つものがより好ましく、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物又は1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸がさらに好ましい。

テトラカルボン酸成分は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0027] (ジアミン)

前記式(3)中、X<sup>1</sup>は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又はこれらの組み合わせからなる炭素数1~221の2価の有機基を示し、その構造の一部にエーテル基、スルホニル基、ケト基を含んでもよい。

X<sup>1</sup>が示す脂肪族炭化水素基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、ポリオキシアルキレン基等の炭素数1~221の2価の脂肪族炭化水素基が挙げられ、高分子量化のし易さの観点並びに硬化物の耐久性、可とう性及び粘着性の観点から、ポリオキシアルキレン基を含有していることが好ましい。ポリオキシアルキレン基の構造の詳細については、後述する。

X<sup>1</sup>が示す脂環式炭化水素基としては、例えばシクロヘキサンジイル基、ジメチルシクロヘキサンジイル基、ジシクロヘキサンジイル基、シクロオクタ

ンジイル基、ノルボルナンジイル基、イソホロンジイル基等の炭素数3～30の2価の脂環式炭化水素基が挙げられ、硬化物の耐熱性、耐久性、可とう性及び粘着性の観点から、炭素数3～12の2価の脂環式炭化水素基が好ましい。

X<sup>1</sup>が示す芳香族炭化水素基としては、例えばフェニレン基、キシリレン基、トルエンジイル基、ジフェニルエーテルジイル基、ジフェニルスルホンジイル基、ビス（フェノキシフェニル）スルホンジイル基、フェノキシビフェニルジイル基、ベンゾフェノンジイル基、ナフチレン等、ジフェノキシベンゼンジイル基の炭素数6～30の2価の芳香族炭化水素基が挙げられ、高分子量化のし易さの観点並びに硬化物の耐熱性、耐久性、可とう性及び粘着性の観点から、炭素数6～20の2価の芳香族炭化水素基が好ましい。

また、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基の組み合わせからなる有機基としては、例えばジフェニルメタンジイル基、ジフェニルエタンジイル基、ジフェニルプロパンジイル基、ベンゾフェノンジイル基等の好ましくは合計炭素数13～20の、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基の組み合わせからなる有機基等が挙げられる。

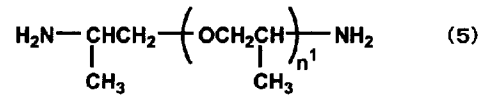
[0028] 前述の通り、式（3）のジアミンが、ポリオキシアルキレンジアミンであると、特に可とう性に加え、粘着性の良好な熱硬化性ポリイミド樹脂組成物が得られて好ましい。

ポリオキシアルキレンジアミンとしては、例えば下記式（5）で表されるようなポリオキシプロピレンジアミン、下記式（6）で表されるようなポリオキシエチレンジアミン、下記式（7）で表されるようなポリオキシブチレンジアミン、又は、下記式（8）や（9）で表されるような、繰り返し単位としてオキシエチレン、オキシプロピレン及びオキシブチレンからなる群より選ばれる2以上を含むジアミンが挙げられる。

これらの中でも、硬化物の耐熱性、耐久性、可とう性及び粘着性の観点から、式（5）のポリオキシプロピレンジアミン、式（8）で表されるジアミン、又は式（9）で表されるジアミンが好ましく、式（8）で表されるジア

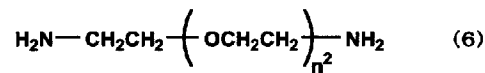
ミン、式（９）で表されるジアミンがより好ましい。

[0029] [化13]



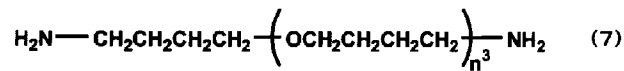
（式（５）中、 $n^1$ は、繰り返し単位数を示し、１～５０である。）

[0030] [化14]



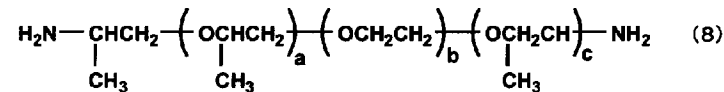
（式（６）中、 $n^2$ は、繰り返し単位数を示し、１～１００である。）

[0031] [化15]



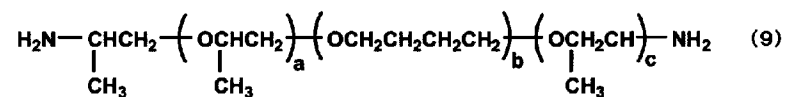
（式（７）中、 $n^3$ は、繰り返し単位数を示し、１～７０である。）

[0032] [化16]



（式（８）中、 $a$ 、 $b$ 及び $c$ は、繰り返し単位数を示し、それぞれ独立して、１～１００である。）

[0033] [化17]



（式（９）中、 $a$ 、 $b$ 及び $c$ は、前記定義の通りである。）

[0034] 式（５）のポリオキシプロピレンジアミンの分子量は、好ましくは２３０～４０００（オキシプロピレンの繰り返し単位数 $n^1$ が２．６～６８）であり、より好ましくは６００～２０００（オキシプロピレンの繰り返し単位数 $n^1$ が８．７～３３）である。

- [0035] 式(6)のポリオキシエチレンジアミンの分子量は、好ましくは300~4000(オキシエチレンの繰り返し単位数 $n^2$ が5.5~89.5)であり、より好ましくは600~2000(オキシエチレンの繰り返し単位数 $n^2$ が12.3~44.1)である。
- [0036] 式(7)のポリオキシブチレンジアミンの分子量は、好ましくは200~4000(オキシブチレンの繰り返し単位数 $n^3$ が1.6~54.3)であり、より好ましくは600~2000(オキシブチレンの繰り返し単位数 $n^3$ が7.1~26.6)である。
- [0037] ポリオキシアルキレンジアミンは、硬化物の耐熱性、耐久性、可とう性及び粘着性の観点から、それぞれ次のような分子量であることが好ましい。式(8)のポリオキシアルキレンジアミンの分子量は、好ましくは300~4000[オキシプロピレンの繰り返し単位数の合計( $a+c$ )が1~9.4(但し、 $c$ は0ではない)、オキシエチレンの繰り返し単位数( $b$ )が3.7~79.8]であり、より好ましくは600~2000[オキシプロピレンの繰り返し単位数の合計( $a+c$ )が2~6(但し、 $c$ は0ではない)、オキシエチレンの繰り返し単位数( $b$ )が9~38.7]である。
- [0038] 式(9)のポリオキシアルキレンジアミンの分子量は、好ましくは300~4000[オキシプロピレンの繰り返し単位数の合計( $a+c$ )が1~58(但し、 $c$ は0ではない)、オキシブチレンの繰り返し単位数( $b$ )が3~34]であり、より好ましくは700~2000[オキシプロピレンの繰り返し単位数の合計( $a+c$ )が3~24(但し、 $c$ は0ではない)、オキシブチレンの繰り返し単位数( $b$ )が6~17]である。
- [0039] さらに、前記式(3)のジアミンの内、前記ポリオキシアルキレンジアミン以外のジアミンの具体例としては、以下の脂肪族系ジアミン及び芳香族系ジアミンが挙げられる。

脂肪族系ジアミンとしては、例えば4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ノルボルナンジアミン、パラキシリレンジアミン、1,3-ビス(アミノメ

チル) シクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、ヘキサメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、ビスシクロヘキシルジアミン、シロキサジアミン類等が挙げられる。

また、芳香族系ジアミンとしては、例えば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エーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 4-トルエンジアミン、ジアミノベンゾフェノン、2, 6-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 4-ビス(4-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、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(3-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、ビス[4-(4-アミノフェニル)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼンおよび2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン等が挙げられる。

以上のジアミンは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0040] (熱硬化性ポリイミド樹脂組成物及びその硬化物(粘着剤)の製造方法)

本発明の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物及びその硬化物(粘着剤)は、下記の工程I~IIIを含む方法により得られる。

工程I:

前記テトラカルボン酸成分とジアミンとを反応させることにより、成分(a)のポリイミド又は該ポリイミドの有機溶剤溶液を製造する工程。

工程II:

前記成分(a)のポリイミドと、成分(b)のマレイミド組成物と、さらに必要に応じて有機溶剤を混合し、熱硬化性ポリイミド樹脂組成物を製造す

る工程。

工程III：

熱硬化性ポリイミド樹脂組成物を硬化（又は熱架橋）させて、硬化物（粘着剤）を製造する工程。

[0041] 以下、工程I～IIIについて順に説明する。

（工程I）

前記成分（a）のポリイミドの数平均分子量（高速液体クロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の値）は、好ましくは3,000～10,000、より好ましくは3,000～7,000である。ポリイミドは、前記テトラカルボン酸成分と前記ジアミンとを用い、例えば（1）溶液重合法、（2）ポリアミック酸溶液を調製してから、これを製膜し、イミド化する方法、（3）ハーフエステル塩などの塩又はイミドオリゴマーを得、固相重合を行なう方法などにより製造することもできるし、その他従来公知の方法によって製造することもできる。また、それぞれの方法を併用してもよい。

テトラカルボン酸成分とジアミンとの反応は、塩酸、硝酸、リン酸等の鉱酸と、ピリジン、トリエチルアミン、トリメチレンジアミン等の弱塩基からなる塩；安息香酸、メチル安息香酸、アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、テレフタル酸等の有機酸；第三級アミン類などの公知の触媒の存在下で行ってもよい。また、テトラカルボン酸成分とジアミンとの反応は、酸無水物等の公知の脱水剤を使用するか、又はディーンスターク装置を用いて脱水しながら実施することが好ましい。該酸無水物としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸等の脂肪族系酸無水物；無水安息香酸等の芳香族系酸無水物等が挙げられる。

[0042] これらの方法の中で、ポリイミド又はポリイミド有機溶剤溶液が直接得られるという観点から、溶液重合法が好ましく、下記工程（A）～（D）で説明される溶液重合法がより好ましい。

（A）ジアミン、必要に応じて有機溶剤、及び必要に応じて触媒を含む混合物を、好ましくは10～600rpmで攪拌して均一溶液とし、得られた溶

液を好ましくは20～90℃に保ち、そこへテトラカルボン酸成分及び必要に応じて触媒を添加する。又は、(A') テトラカルボン酸成分、有機溶剤、及び必要に応じて触媒を含む混合物を、好ましくは10～600rpmで攪拌して均一溶液とし、得られた溶液を好ましくは20～90℃に保ち、ジアミン、必要に応じて有機溶剤、及び必要に応じて触媒を添加する。

(B) 工程(A)又は(A')の方法の後に、好ましくは0.1～6時間かけて好ましくは160～230℃(より好ましくは180～205℃)まで昇温する。反応系外に除去される成分を捕集しつつ、好ましくは0.5～24時間(より好ましくは2～12時間)の間、温度をほぼ一定に保つ。

(C) 工程(B)の後、必要に応じて本工程を行なう。

工程(B)で一定に保った温度以下の温度に調温し、分子末端を芳香族アミンとしてポットライフを改善するために芳香族系ジアミンを添加し、好ましくは0.1～6時間かけて好ましくは160～230℃、より好ましくは180～205℃に調温する。反応系外に除去される成分を捕集しつつ、好ましくは0.5～24時間(より好ましくは2～12時間)の間、温度をほぼ一定に保つ。

(D) 必要に応じて有機溶剤をさらに添加し、取り扱いに都合の良い温度(好ましくは5～30℃程度)まで冷却し、攪拌を停止する。

[0043] ポリイミドを製造するための溶液重合法に使用し得る触媒としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等の脂肪族第三級アミン；トリエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン等のアルコールアミン；トリエチレンジアミン等の脂肪族第三級ジアミン；N-メチルピロリジン、N-エチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジン、 $\beta$ -ピコリン、 $\gamma$ -ピコリン、ルチジン、イミダゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン等の含窒素複素環式芳香族化合物等の第三級アミン化合物が挙げられる。触媒を使用する場合、その使用量は、テトラカルボン酸成分1モルに対して、0.001～1モルが好ましく、0.01～0.1モル

がより好ましい。

[0044] ポリイミドは、無溶剤下での製造も可能であるが、有機溶剤の存在下で製造してもよい。有機溶剤としては、例えば、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N，N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレンスルホン等の高沸点有機溶剤；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等のアルコール；テトラヒドロフラン、1，3-ジオキソラン等のエーテル等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、N-メチル-2-ピロリドン、N，N-ジメチルアセトアミドが好ましい。

なお、共沸脱水を行う為に、キシレンやトルエンを併用してもよい。

[0045] (工程II)

本発明の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物は、工程Iで得られたポリイミド又はポリイミドの有機溶剤溶液と、マレイミド組成物、必要に応じて有機溶剤及び添加剤を混合することにより得られる。

必要な成分を全て一括で混合する方法と、ポリイミドを含む溶液と、マレイミド組成物を含む有機溶剤溶液とを別々に調製し、使用直前にポリイミドを含む溶液とマレイミド組成物を含む有機溶剤溶液とを混合する方法がある。必要な成分を全て一括で混合すると、短時間で粘度が上昇して取り扱いが困難になる場合には、後者の方法が好ましい。

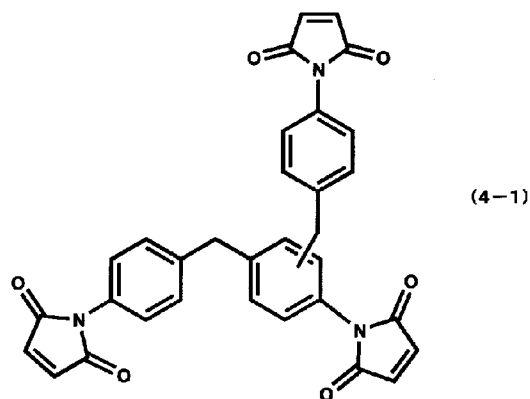
混合方法は、攪拌翼やディゾルバーを用いる方法、遠心力を利用した方法等、従来公知のあらゆる方法が利用可能である。

混合時の温度に特に制限は無いが、短時間での溶解や取り扱い性を考慮すると、室温（20℃程度）～80℃程度が好ましい。

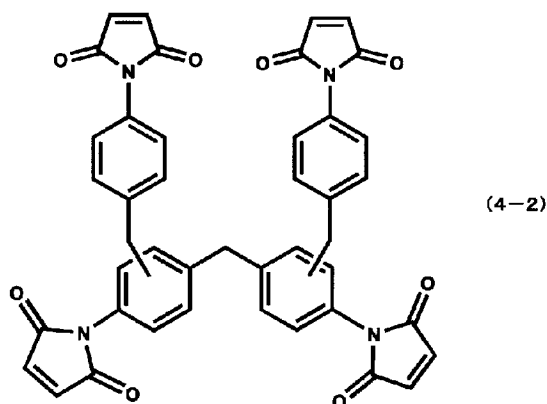
混合時の雰囲気は、大気中でもよいが、乾燥空気雰囲気下、又は窒素等の不活性ガス気流下がより好ましい。

[0046] 本発明で用いられる成分(b)のマレイミド組成物は、式(4-1)～(4-3)のいずれかで表されるポリマレイミド化合物を少なくとも1種含む

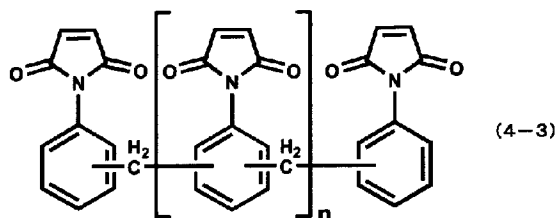
[0047] [化18]



[0048] [化19]



[0049] [化20]



(式(4-3)中、 $n$ は、1~10の整数を示す。)

[0050] 式(4-1)~(4-3)のいずれかで表されるポリマレイミド化合物は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

式(4-1)及び式(4-2)のマレイミド化合物を含有する製品として、「BMI-2300」(大和化成工業株式会社製)等が挙げられる。

また、該ポリマレイミド化合物は、ビスマレイミド化合物と混合して用いることが好ましい。該ビスマレイミド化合物としては、公知のものを使用することができ、例えばN, N' - (4, 4' - ジフェニルメタン) ビスマレイミド、N, N' - (4, 4' - ジフェニルオキシ) ビスマレイミド、N, N' - (4, 4' - ジフェニルスルホン) ビスマレイミド、N, N' - p - フェニレンビスマレイミド、N, N' - m - フェニレンビスマレイミド、N, N' - 2, 4 - トリレンビスマレイミド、N, N' - 2, 6 - トリレンビスマレイミド、N, N' - エチレンビスマレイミド、N, N' - ヘキサメチレンビスマレイミド、N, N' - {4, 4' - [2, 2' - ビス(4'', 4''' - フェノキシフェニル) イソプロピリデン]} ビスマレイミド、N, N' - {4, 4' - [2, 2' - ビス(4'', 4''' - フェノキシフェニル) ヘキサフルオロイソプロピリデン]} ビスマレイミド、N, N' - [4, 4' - ビス(3, 5 - ジメチルフェニル) メタン] ビスマレイミド、N, N' - [4, 4' - ビス(3, 5 - ジエチルフェニル) メタン] ビスマレイミド、N, N' - [4, 4' - (3 - メチル - 5 - エチルフェニル) メタン] ビスマレイミド、N, N' - [4, 4' - ビス(3, 5 - ジイソプロピルフェニル) メタン] ビスマレイミド、N, N' - (4, 4' - ジシクロヘキシルメタン) ビスマレイミド、N, N' - p - キシリレンビスマレイミド、N, N' - m - キシリレンビスマレイミド、N, N' - (1, 3 - ジメチレンシクロヘキサン) ビスマレイミド、N, N' - (1, 4 - ジメチレンシクロヘキサン) ビスマレイミド等が挙げられる。これらの中でも、硬化物の耐熱性、耐久性、可とう性及び粘着性の観点から、N, N' - (4, 4' - ジフェニルメタン) ビスマレイミドが好ましい。

[0051] また、ポリオキシアルキレンジアミンの両末端が無水マレイン酸で封止されたビスマレイミド化合物を用いることもできる。

例えば、ポリオキシエチレンジアミンの両末端が無水マレイン酸で封止されたビスマレイミド化合物、ポリオキシプロピレンジアミンの両末端が無水マレイン酸で封止されたビスマレイミド化合物、ポリオキシブチレンジアミンの両末端が無水マレイン酸で封止された化合物が挙げられる。これらの中

でも、N, N' - (4, 4' - ジフェニルメタン) ビスマレイミド、N, N' - [4, 4' - ビス (3 - メチル - 5 - エチルフェニル) メタン] ビスマレイミドが好ましい。

[0052] 前記式 (4 - 1) ~ (4 - 3) のいずれかで表されるポリマレイミド化合物のマレイミド組成物中における含有量は、硬化物の耐熱性、耐久性、可とう性及び粘着性の観点から、好ましくは1~50重量%、より好ましくは1~30質量%、更に好ましくは2~15質量%、特に好ましくは3~10質量%である。

[0053] 本発明の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物は、有機溶剤を含有していてもよい。有機溶剤としては、例えばN, N - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレンスルホン等の高沸点有機溶剤；メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール等のアルコール；テトラヒドロフラン、1, 3 - ジオキソラン等のエーテル等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物が有機溶剤を含有している場合、硬化物の耐熱性、耐久性、可とう性及び粘着性の観点から、不揮発分濃度を好ましくは65~90質量%、より好ましくは70~85質量%、更に好ましくは75~85質量%に調整する。このように、本発明の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物は、従来公知の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物よりも、不揮発分濃度を高くすることが可能であるため、該熱硬化性ポリイミド樹脂組成物から得られた硬化物が、250℃に加熱しても分解ガスの発生が少なく、高耐熱性及び高耐久性を有し、且つ可とう性及び粘着性が良好である。

[0054] 本発明の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物は、本来の性能を損ねない範囲で、従来公知のあらゆる添加剤、例えば界面活性剤、充填剤、着色剤、チクソトロピー付与剤、難燃剤、紫外線吸収剤等を加えることができる。

界面活性剤としては、例えば、フッ素系、ポリシロキサン系などが挙げら

れる。界面活性剤を配合すると、表面平滑性の良好な硬化物を得やすくなる。充填剤としては、例えば水酸化アルミニウム、炭酸カルシウムなどの無機物が挙げられる。着色剤としては、例えば無機顔料や有機顔料が挙げられる。チクソトロピー付与剤としては、例えばシリカ等が挙げられる。難燃剤としては、例えばリン酸エステル類等が挙げられる。

その他、耐熱性を向上させる目的で、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、*t*-ブチルヒドロキノン、パラベンゾキノン等のキノン系化合物や、商品名「アデカスタブ（登録商標）AO-412S」、商品名「アデカスタブ（登録商標）AO-503」（株式会社アデカ製）等のチオエーテル系化合物、商品名「Sumilizer（登録商標）GA-80」（住友化学株式会社製）、商品名「IRGANOX（登録商標）1010」、商品名「IRGANOX（登録商標）1098」（チバスペシャリティケミカルズ株式会社製）、商品名「アデカスタブ（登録商標）AO-20」（株式会社アデカ製）等のフェノール系化合物、商品名「アデカスタブ（登録商標）LA-57」（株式会社アデカ製）等のアミン系化合物、ジラウリル3,3'-チオジプロピオナート等の硫黄系化合物、商品名「アデカスタブ（登録商標）HP-10」、商品名「アデカスタブ（登録商標）PEP-36」（株式会社アデカ製）等のリン系化合物を配合してもよい。

[0055] さらに、本発明の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物は、少量の水を含有していても構わない。水の含有量は、硬化物の耐熱性、耐久性、可とう性及び粘着性の観点から、熱硬化性ポリイミド樹脂組成物全量に対して、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下であり、実質的に含有していないことが特に好ましい。

[0056] （工程III）

本発明の硬化物又は粘着剤は、熱硬化性ポリイミド樹脂組成物を熱硬化又は熱架橋することにより得られる。

まず、ガラスやステンレス鋼、アルミ等の金属等の板状基材や、商品名カ

プトンやアピカル、ユーピレックスといった市販のポリイミドやその他のあらゆる従来公知のフィルム状基材に塗布して膜状とする。塗布方法としては特に限定は無く、例えばダイコーター、コンマコーター、カーテンコーター、グラビアコーター、ロールコーター、スプレーコーター、スピンコーター、インクジェット等、従来公知の方法を用いることができる。

[0057] この後、好ましくは150～260℃、より好ましくは180～250℃、さらに好ましくは200～240℃で加熱する。有機溶剤を使用している場合であれば、該加熱時に、有機溶剤の留去がなされると共に硬化反応（架橋反応）が起こる。加熱温度がこの範囲であれば、被着体を引き剥がす段階で、硬化不十分に起因して熱硬化性ポリイミド樹脂組成物の硬化物自体の強度が不足し、熱硬化性ポリイミド樹脂組成物の硬化物自体が発現する粘着力によって粘着層の凝集破壊が起きて糊残りが発生するというのを抑制できる。また、硬化時間の制御が容易である。

硬化時間は、加熱温度にもよるが、十分に硬化させるには、例えば150℃であれば好ましくは0.1～12時間程度、より好ましくは0.1～10時間、260℃であれば好ましくは0.01～2時間程度である。

基材上で熱硬化（熱架橋）して得られた硬化物は、基材上に残したまま使用してもよいし、基板から引き剥がしてフィルム状として使用してもよい。

硬化物の厚みは、0.01～2000μmが好ましい。

[0058] 本発明の粘着性を有する硬化物は、一般に粘着剤と呼ばれる材料に該当する。該硬化物（粘着剤）は、前記ジアミン中のアミノ基1つ当たりが、マレイミド組成物中のマレイミド骨格1つ又は2つにマイケル付加反応したものと推測され、三次元網目構造をとっているものと推測される。

粘着剤として必要な粘着力は、実施例に記載の方法により測定した90度剥離粘着力として0.001～250N/25mm程度で、繰り返し使用可能であることが好ましい。適した粘着力、必要な繰り返し使用回数は被着体の性質、用途、使用方法で全く異なるので一概に示すことはできないが、本発明では、上記90度剥離粘着力として0.1～10N/25mm程度を有

する粘着剤を得ることができる。

また、粘着剤から被着体を引き剥がす操作の後、粘着剤が被着体表面に残っている状態を「糊残り」といい、本明細書では、糊残りのし難さを「糊残り性」と称する。糊残り性は、一般に良好であることが求められる。

[0059] 本発明の粘着性を有する熱硬化性ポリイミド樹脂組成物の硬化物は、耐熱性、可とう性があり、高温時に粘着性を有するなどの特徴を有している。したがって高温時に可とう性や粘着性が必要とされる耐熱性粘着材の用途として、粘着テープなど、広範囲の工業製品に利用することができる。

### 実施例

[0060] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、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。

なお、溶液粘度、熱重量分析、90度剥離粘着力、糊残り性及びアミノ基濃度の測定は、以下の方法に従って行った。

[0061] (溶液粘度)

コーンプレート型粘度計(株式会社トキメック製、TV-20形)を用い、25℃で測定した。

(アミノ基濃度)

JIS K 7237に準拠して求められる全アミン価より、測定物1g当りのアミノ基濃度(meq/g)を求めた。

[0062] (熱重量分析)

熱重量分析装置「DTG-50」(株式会社島津製作所製)を用い、窒素気流下、室温から昇温速度10℃/minの条件で昇温し、200℃で30min保持し、水分を除去した後、200℃から5℃/minで250℃まで昇温した。その後、250℃で1時間保持し、250℃保持時の重量減量割合(重量%)を求めた。

[0063] (90度剥離粘着力)

90度剥離粘着力は、JIS Z 0237に準じて求めた。

具体的には、幅10mm、長さ150mm、厚さ50μmのポリイミドフ

ィルム「カプトン200H」（型番：22M11P0860、東レ・デュポン株式会社製）をアルミ板上に膜状に形成した硬化物に貼り合わせ、2kgゴムローラーで1往復圧着し、30分放置後、23°C/50%RHにて、剥離速度300mm/minの条件で、カプトン200Hを90度の角度で引っ張り、硬化物とカプトン200Hとの間の90度剥離粘着力（N/10mm）を測定し、単位を（N/25mm）に換算した。

なお、測定機器としては、デジタルフォースゲージZP-5N（株式会社イマダ製）、スライド式電動スタンドMX-500N（株式会社イマダ製）、90度剥離治具P90-200N（株式会社イマダ製）を用いた。

[0064]（糊残り性）

上記90度剥離粘着力を測定した際に、被着体であるカプトン200Hの表面を目視で評価し、糊残りが無いものを良好、糊残りがあるものを不良とした。

[0065] 合成例1

<ポリイミド（a1）の合成>

温度計、攪拌器、窒素導入管、側管付き滴下ロート、ディーンスターク及び冷却管を備えた500mL5つ口丸底フラスコに、窒素気流下、70°Cにて、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物（HPMDA、三菱ガス化学株式会社製）58.520g（0.261mol）及びエチレンオキシド・プロピレンオキシド共重合体ビス（2-アミノプロピル）エーテル（商品名：ジェファーミンED-900、三井化学ファイン株式会社製、分子量：966.6（アミン価より計算）、式（8）における $a+c=2.5$ （理論値）、 $b=15.5$ （理論値））315.418g（0.326mol）を加え、200rpmで攪拌しながら200°Cに昇温して3時間イミド化反応を行い、ディーンスタークで生成水9.30gを分離した。

3時間後、水の留出が止まったのを確認してから残留液を常温まで冷却することにより、25°Cで液状のポリイミド（a1）を得た。該ポリイミド（a1）の高速液体クロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の数平均

分子量は4600であり、溶液粘度は53 Pa・s、アミノ基濃度は0.43 meq/gであった。

[0066] 調製例 1

＜マレイミド組成物（b1）を含む有機溶剤溶液（B1液）の調合＞

温度計、攪拌器、窒素導入管、側管付き滴下ロート、ディーンスターク及び冷却管を備えた500 mL 5つ口フラスコに、窒素気流下、マレイミド組成物（商品名：BMI-2300、大和化成株式会社製）37.38 g及び1,3-ジオキソラン100 gを加え、室温で1時間攪拌して完全に溶解させ、B1液を得た。

[0067] 実施例 1

＜熱硬化性ポリイミド樹脂組成物1及びその硬化物1の製造＞

温度計、攪拌器、窒素導入管、側管付き滴下ロート及び冷却管を備えた500 mL 5つ口フラスコに、窒素気流下、合成例1で得られたポリイミド（a1）全量をA液として加え、調合例1で得られたB1液全量を加え、室温（25℃）で1時間攪拌して完全に溶解させ、低沸点の1,3-ジオキソラン100%を溶媒として用いた不揮発分濃度80重量%の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物1を得た。該熱硬化性ポリイミド樹脂組成物1中、マレイミド組成物であるBMI-2300のポリイミド（a1）100質量部に対する配合量は10質量部である。

[0068] 次にこの熱硬化性ポリイミド樹脂組成物1を80℃に調温されたホットプレート上に大きさ150 mm×150 mm、厚さ1 mmのアルミ板を置き、アルミ板上に塗布厚0.375 mmで塗布し、30分放置し、揮発成分を除去させた。続いて220℃に調温した熱風乾燥機中に10分放置して硬化させたところ、厚さ0.300 mmと比較的厚く、粘着性を有する熱硬化性ポリイミド樹脂組成物1の硬化物1が得られた。

[0069] この粘着性を有する熱硬化性ポリイミド樹脂組成物1の硬化物の90度剥離粘着力（N/25 mm）を求めたところ、2.56（N/25 mm）であり、糊残り性は良好だった。さらに、粘着性を有する熱硬化性ポリイミド樹

脂組成物 1 の硬化物の同じ部分で同じ 90 度剥離粘着力を求める操作を合計 5 回繰り返した。5 回目の 90 度剥離粘着力は 2.36 (N/25mm) であった。糊残り性は良好だった。このように、粘着と剥離を繰り返しても粘着性に変化は殆ど無く、耐久性に優れていた。

[0070] この粘着性を有する熱硬化性ポリイミド樹脂組成物 1 の硬化物をアルミ板からスクレイパーで剥がし、柔軟なフィルムであることを確認した。この粘着性を有する熱硬化性ポリイミド樹脂組成物 1 の硬化物をジメチルアセトアミド (DMAc) に浸漬させた後に乾燥させて、重量減少があるかどうかを調べたところ、重量減少が殆ど無く、未硬化成分は殆ど無いことを確認した。

さらに、この粘着性を有する熱硬化性ポリイミド樹脂組成物 1 の硬化物の熱重量分析を実施した。250°C/1 時間保持時の重量減量割合は 1.15 重量%であり、重量減少が少なかった。

[0071] 合成例 2

<ポリイミド (a2) の合成>

合成例 1 と同様の装置を用い、窒素気流下、70°C にて、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントラカルボン酸二無水物 (HPMDA、三菱ガス化学株式会社製) 54.608 g (0.244 mol) 及びブチレンオキシド・プロピレンオキシド共重合体ビス (2-アミノプロピル) エーテル (商品名: ジェファーミン XTJ-542、三井化学ファイン株式会社製、分子量: 1046.6 (アミン価より計算)、式 (9) における  $a+c=6.0$  (理論値)、 $b=9.0$  (理論値)) 318.691 g (0.305 mol) を加え、200 rpm で攪拌しながら 200°C に昇温して 3 時間イミド化反応を行い、ディーンスタークで生成水 8.3 g を分離した。3 時間後、水の留出が止まったのを確認してから残留液を常温まで冷却することにより、25°C で液状のポリイミド (a2) を得た。該ポリイミド (a2) の高速液体クロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の数平均分子量は 4500 であり、溶液粘度は測定限界 (170 Pa·s) を超えており、アミノ基濃度は 0

. 44 meq / g であった。

[0072] 調製例 2

＜マレイミド組成物（b2）を含む有機溶剤溶液（B2液）の調合＞

調合例 1 と同様の装置を用いて、窒素気流下、マレイミド組成物（商品名：BMI-2300、大和化成株式会社製）35.48 g 及び 1,3-ジオキサラン 100 g を加え、室温で 1 時間攪拌して完全に溶解させ、B2液を得た。

[0073] 実施例 2

＜熱硬化性ポリイミド樹脂組成物 2 及びその硬化物の製造＞

実施例 1 と同様の装置を用いて、窒素気流下、合成例 2 で得られたポリイミド（a2）全量を A 液として加え、調合例 2 で得られた B2液全量を加え、室温（25℃）で 1 時間攪拌して完全に溶解させ、低沸点の 1,3-ジオキサラン 100% を溶媒として用いた不揮発分濃度 80 重量% の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物 2 を得た。該熱硬化性ポリイミド樹脂組成物 2 中、マレイミド組成物である BMI-2300 のポリイミド（a1）100 質量部に対する配合量は 10 質量部である。

[0074] 次にこの熱硬化性ポリイミド樹脂組成物 1 を 80℃ に調温されたホットプレート上に大きさ 150 mm × 150 mm、厚さ 1 mm のアルミ板を置き、アルミ板上に塗布厚 0.375 mm で塗布し、30 分放置し、揮発成分を除去させた。続いて 220℃ に調温した熱風乾燥機中に 10 分放置して硬化させたところ、厚さ 0.300 mm と比較的厚く、粘着性を有する熱硬化性ポリイミド樹脂組成物 2 の硬化物が得られた。

[0075] この粘着性を有する熱硬化性ポリイミド樹脂組成物 2 の硬化物の 90 度剥離粘着力（N / 25 mm）を求めたところ、4.41（N / 25 mm）であり、糊残り性は良好だった。さらに、粘着性を有する熱硬化性ポリイミド樹脂組成物 1 の硬化物の同じ部分で同じ 90 度剥離粘着力を求める操作を合計 5 回繰り返した。5 回目の 90 度剥離粘着力は 4.23（N / 25 mm）であった。糊残り性は良好だった。このように、粘着と剥離を繰り返しても粘

着性に変化は殆ど無く、耐久性に優れていた。

[0076] この粘着性を有する熱硬化性ポリイミド樹脂組成物2の硬化物をアルミ板からスクレイパーで剥がし、柔軟なフィルムであることを確認した。この粘着性を有する熱硬化性ポリイミド樹脂組成物2の硬化物をDMA Cに浸漬させた後に乾燥させて、重量減少があるかどうかを調べたところ、重量減少が殆ど無く、未硬化成分は殆ど無いことを確認した。

さらに、この粘着性を有する熱硬化性ポリイミド樹脂組成物1の硬化物の熱重量分析を実施した。250℃/1時間保持時の重量減量割合は1.98重量%であり、重量減少が少なかった。

[0077] 調製例3

＜マレイミド化合物（b3）を含む有機溶剤溶液（B3液）の調合＞

調合例1と同様の装置を用いて、窒素気流下、マレイミド化合物としてN,N'-（4,4'-ジフェニルメタン）ビスマレイミド（商品名：BMI-H、ケイ・アイ化成株式会社製、純度94.9%）22.12g及び1,3-ジオキソラン249gを加え、室温で1時間攪拌して完全に溶解させ、B3液を得た。

[0078] 比較例1

＜熱硬化性ポリイミド樹脂組成物3及びその硬化物の製造＞

実施例1と同様の装置を用いて、窒素気流下、合成例1で得られたポリイミド（a1）229.01gをA液として加え、調合例3で得られたB3液全量を加え、室温（25℃）で1時間攪拌して完全に溶解させ、低沸点の1,3-ジオキソラン100%を溶媒として用いた不揮発分濃度50重量%の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物3を得た。該熱硬化性ポリイミド樹脂組成物3中、N,N'-（4,4'-ジフェニルメタン）ビスマレイミドのポリイミド（a1）100質量部に対する配合量は10質量部である。

[0079] 次にこの熱硬化性ポリイミド樹脂組成物1を80℃に調温されたホットプレート上に大きさ150mm×150mm、厚さ1mmのアルミ板を置き、アルミ板上に塗布厚0.5mmで塗布し、30分放置し、揮発成分を留去さ

せた。続いて220°Cに調温した熱風乾燥機中に10分放置して硬化させたところ、厚さ0.300mmと比較的厚く、粘着性を有する熱硬化性ポリイミド樹脂組成物3の硬化物が得られた。

[0080] この粘着性を有する熱硬化性ポリイミド樹脂組成物3の硬化物の90度剥離粘着力(N/25mm)を求めたところ、13.2(N/25mm)を超え、測定不能だった。

また、糊残り性は不良だった。

[0081] 調製例4

＜マレイミド化合物(b4)を含む有機溶剤溶液(B4液)の調合＞

調合例1と同様の装置を用いて、窒素気流下、マレイミド化合物としてN,N'-(4,4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミド(商品名:BMII-H、ケイ・アイ化成株式会社製、純度94.9%;不純物は、モノマレイミド及び二量体や、マレイミド環が開環したものであるマレアミド化合物であり、不純物中にポリマレイミド化合物は含まれていない。)35.39g及び1,3-ジオキサラン98.20gを加え、室温で1時間攪拌した。不溶分が残っていたが、これをB4液とした。

[0082] 比較例2

＜熱硬化性ポリイミド樹脂組成物4及びその硬化物の製造＞

実施例1と同様の装置を用いて、窒素気流下、合成例1で得られたポリイミド(a1)366.41gをA液として加え、調合例4で得られたB4液全量を加え、室温(25°C)で1時間攪拌することにより、低沸点の1,3-ジオキサラン100%を溶媒として用いた不揮発分濃度80重量%の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物4を得た。目視により、熱硬化性ポリイミド樹脂組成物4に不溶成分があるのを確認した。なお、該熱硬化性ポリイミド樹脂組成物4中、N,N'-(4,4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミドのポリイミド(a1)100質量部に対する配合量は10質量部である。

[0083] 次にこの熱硬化性ポリイミド樹脂組成物4を80°Cに調温されたホットプレート上に大きさ150mm×150mm、厚さ1mmのアルミ板を置き、

アルミ板上に塗布厚0.375mmで塗布し、30分放置し、揮発成分を除去させた。続いて220℃に調温した熱風乾燥機中に10分放置して硬化させたところ、粘着性を有する熱硬化性ポリイミド樹脂組成物4の硬化物が得られた。色調は均一だが、表層には明らかな凹凸が目視で認められ、粘着剤としては不適であった。

### 産業上の利用可能性

[0084] 本発明の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物の硬化物は可とう性があり、且つ250℃に加熱しても分解しないなど耐熱性があり、さらに、粘着性を有するなどの特徴を有しているため、高温時に可とう性や粘着性が必要とされる耐熱性粘着材の用途として、例えば粘着テープなど、広範囲の工業製品に利用することができる。

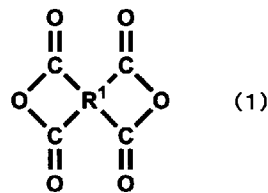
## 請求の範囲

[請求項1]

(a) 式(1)で表されるテトラカルボン酸二無水物及び／又は式(2)で表されるテトラカルボン酸類からなるテトラカルボン酸成分と、式(3)で表されるジアミンとを反応させて得られたポリイミドと、

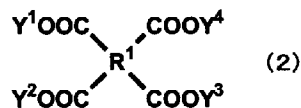
(b) 式(4-1)～(4-3)のいずれかで表されるポリマレイミド化合物を少なくとも1種含むマレイミド組成物とを配合してなる、熱硬化性ポリイミド樹脂組成物。

[化1]



(式(1)中、R<sup>1</sup>は、炭素数1～20の4価の鎖式飽和炭化水素基、炭素数2～20の4価の鎖式不飽和脂肪族炭化水素基、炭素数4～20の4価の脂環式炭化水素基、炭素数6～15の4価の芳香族炭化水素基又は炭素数13～20の置換又は無置換の芳香環含有鎖式飽和炭化水素基を示す。)

[化2]



(式(2)中、R<sup>1</sup>は、前記定義の通りである。Y<sup>1</sup>～Y<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～8の脂肪族炭化水素基を示す。)

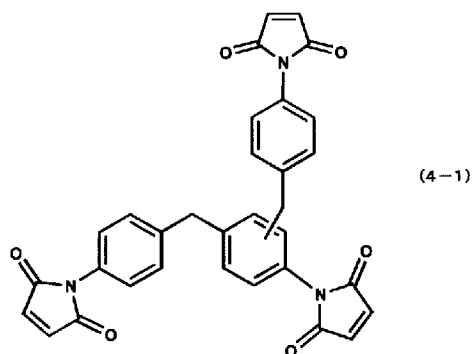
[化3]



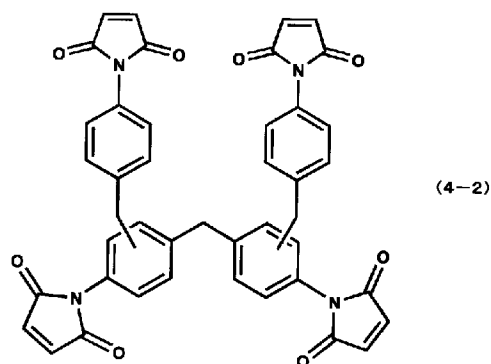
(式(3)中、X<sup>1</sup>は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又はこれらの組み合わせからなる炭素数1～221の2

価の有機基を示し、その構造の一部にエーテル基、スルホニル基、ケト基を含んでいてもよい。)

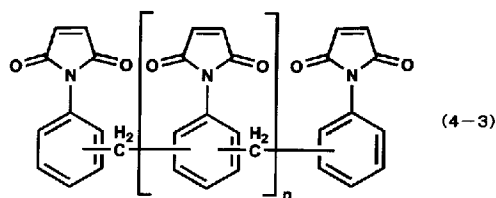
[化4]



[化5]



[化6]



(式(4-3)中、nは、1~10の整数を示す。)

[請求項2]

前記ポリイミドが、前記ジアミンのモル数を前記テトラカルボン酸成分のモル数より過剰にして反応して得られたものである、請求項1に記載の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物。

[請求項3]

前記成分(b)の配合量が、前記成分(a)100質量部に対して1~200質量部である、請求項1又は2に記載の熱硬化性ポリイミ

ド樹脂組成物。

- [請求項4] 前記成分 (b) が、式 (4-1) ~ (4-3) のいずれかで表されるポリマレイミド化合物を少なくとも1種とビスマレイミド化合物とを含むマレイミド組成物である、請求項1~3のいずれかに記載の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物。
- [請求項5] 前記マレイミド組成物全量に対して、前記ポリマレイミド化合物の含有量が1~50質量%である、請求項1~4のいずれかに記載の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物。
- [請求項6] 式 (3) 中、X<sup>1</sup>が、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシブチレン基から選ばれる少なくとも1種から選ばれるポリオキシアルキレン基を含有した有機基である、請求項1~5のいずれかに記載の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物。
- [請求項7] さらに溶剤を含有する、請求項1~6のいずれかに記載の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物。
- [請求項8] 不揮発分濃度が65~90質量%である、請求項7に記載の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物。
- [請求項9] 請求項1~8のいずれかに記載の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物を150~260°Cで0.1~12時間熱架橋して得られる硬化物。
- [請求項10] 請求項1~8のいずれかに記載の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物を150~260°Cで0.1~12時間熱架橋して得られる粘着剤。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/057778

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08L79/08(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, C08K5/3415(2006.01)i,  
C09J179/08(2006.01)i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08L1/00-101/16, C08G73/10, C08K5/3415, C09J1/00-201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 Caplus (STN), 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 A	JP 62-030122 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 09 February 1987 (09.02.1987), claims 1 to 2; page 2, upper right column to page 3, upper left column & US 4985509 A	1-5, 7-9 6, 10
A	WO 2008/041723 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 10 April 2008 (10.04.2008), claims 1 to 16 & US 2010/0029893 A & EP 2070987 A1 & KR 10-2009-0078786 A & CN 101541888 A	1-10

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  
13 July, 2010 (13.07.10)

Date of mailing of the international search report  
03 August, 2010 (03.08.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/057778

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/119854 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 25 October 2007 (25.10.2007), claims 1 to 17 & JP 2007-308676 A & US 2009/0306306 A & EP 2009058 A1 & KR 10-2009-0004930 A & CN 101421356 A	1-10
A	JP 2007-196471 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 09 August 2007 (09.08.2007), claims 1 to 7 & US 2007/0172674 A1 & KR 10-2007-0078086 A & CN 101009973 A	1-10
A	JP 05-032891 A (Mitsubishi Electric Corp.), 09 February 1993 (09.02.1993), claims 1 to 2 (Family: none)	1-10
A	JP 01-287112 A (Hercules Inc.), 17 November 1989 (17.11.1989), claims 1 to 10 & EP 318868 A1	1-10
A	JP 2006-070060 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 16 March 2006 (16.03.2006), claims 1 to 4 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C08L79/08(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, C08K5/3415(2006.01)i, C09J179/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C08L1/00-101/16, C08G73/10, C08K5/3415, C09J1/00-201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2010年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
 CPlus(STN), 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 A	JP 62-030122 A (日立化成工業株式会社) 1987. 02. 09, 請求項 1 - 2、第 2 頁右上欄-第 3 頁左上欄 & US 4985509 A	1-5, 7-9 6, 10
A	WO 2008/041723 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2008. 04. 10, 請求項 1 - 1 6 & US 2010/0029893 A & EP 2070987 A1 & KR 10-2009-0078786 A & CN 101541888 A	1-10

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。

<p>* 引用文献のカテゴリー                  「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な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</p>	<p>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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの                  「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                  「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの                  「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>
--	---

国際調査を完了した日 13. 07. 2010	国際調査報告の発送日 03. 08. 2010
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	特許庁審査官 (権限のある職員) 井津 健太郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J 4 1 6 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2007/119854 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2007. 10. 25, 請求項 1 - 1 7 & JP 2007-308676 A & US 2009/0306306 A & EP 2009058 A1 & KR 10-2009-0004930 A & CN 101421356 A	1-10
A	JP 2007-196471 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2007. 08. 09, 請求項 1 - 7 & US 2007/0172674 A1 & KR 10-2007-0078086 A & CN 101009973 A	1-10
A	JP 05-032891 A (三菱電機株式会社) 1993. 02. 09, 請求項 1 - 2 (フ ァミリーなし)	1-10
A	JP 01-287112 A (ハーキュルス・インコーポレーテッド) 1989. 11. 17, 請求項 1 - 1 0 & EP 318868 A1	1-10
A	JP 2006-070060 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2006. 03. 16, 請 求項 1 - 4 (ファミリーなし)	1-10