

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298568

(P2005-298568A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005. 10. 27)

(51) Int. Cl.⁷

C08G 73/10

C08L 79/08

F I

C08G 73/10

C08L 79/08

テーマコード (参考)

4J002

4J043

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2004-113211 (P2004-113211)

(22) 出願日 平成16年4月7日(2004. 4. 7)

(71) 出願人 000000941

株式会社カネカ

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 岡田 好史

大阪府摂津市鳥飼西5-1-1

(72) 発明者 山中 俊夫

大阪府摂津市鳥飼西5-1-1

(72) 発明者 小島 広平

大阪府摂津市鳥飼西5-1-1

(72) 発明者 野尻 仁志

大阪府摂津市鳥飼西5-1-1

Fターム(参考) 4J002 BG072 CD002 CK022 CM041 FD136

GH00 GJ01

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミド組成物及びそれを用いた耐熱性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 特殊なモノマーを用いずに反応性部位を有する可溶性ポリイミドを提供すること、またその可溶性ポリイミドと熱硬化性化合物を含む組成物により、耐熱性と加工性に優れた耐熱性樹脂組成物を提供することである。

【解決手段】 テトラカルボン酸二無水物、アルコール性ジオール、及びジアミンから、熱硬化性化合物と反応するカルボキシル基等の部位が導入されたイミドとポリエステル酸の構造を有する可溶性ポリイミド組成物を得る。また、これに熱硬化性化合物を加えて耐熱性樹脂組成物とする。加える熱硬化性化合物としては炭素-炭素2重結合を有する化合物、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、及びシアン酸エステル化合物等が好ましい。さらに、本発明の耐熱性樹脂組成物には、本発明のポリイミド組成物及び熱硬化性化合物の他に難燃剤を含んでもよい。

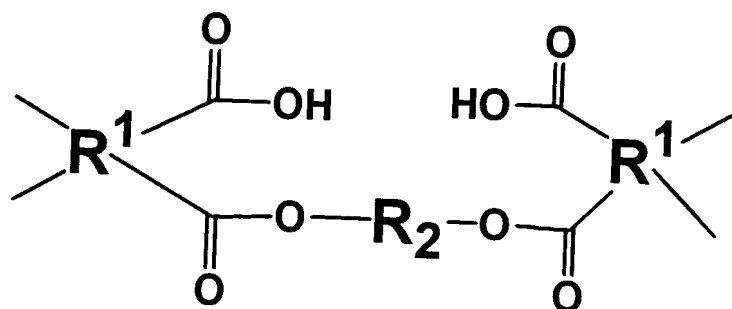
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）及び一般式（２）の構造を有するポリイミド組成物。

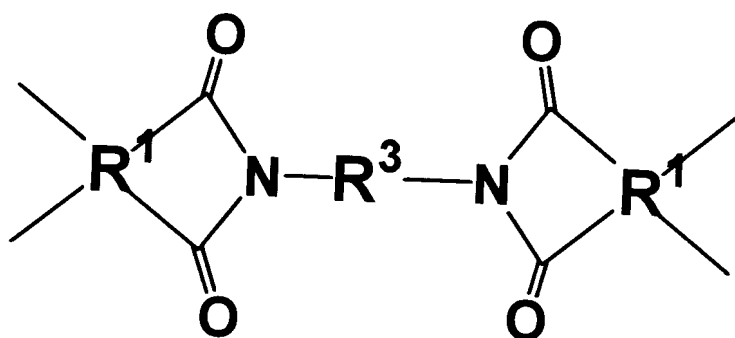
【化 1】



10

一般式（１）

【化 2】



20

一般式（２）

（ただし、式中の R¹ は芳香族テトラカルボン酸からテトラカルボン酸を除く 4 価の残基を示し、R² は 2 価の有機基、R³ はジアミン化合物よりアミノ基を除く 2 価の残基を示す。）

30

【請求項 2】

請求項 1 記載のポリイミド組成物に加え、熱硬化性化合物を含有することを特徴とする耐熱性樹脂組成物。

【請求項 3】

請求項 2 記載の耐熱性樹脂組成物であって、さらに難燃剤を含有することを特徴とする耐熱性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、ポリイミド組成物及びそれを用いた耐熱性樹脂組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリイミドは、種々の有機ポリマ - の中でも耐熱性に優れているため、宇宙、航空分野から電子通信分野、OA 機器分野など幅広く用いられている。

【0003】

一般的にポリイミドは、溶液に不溶のものが多く、加工性に乏しい。そのため、前駆体であるポリアミド酸の状態でフィルムやその他の成形体に加工した後で、イミド化することが一般的である。

50

【 0 0 0 4 】

最近の研究で、溶媒に溶解する可溶性ポリイミドが報告されている。(特許文献 1、特許文献 2) 可溶性ポリイミドを用いれば、溶液で塗布乾燥するだけで任意の部位に被覆することが出来る。また、既にイミド化しているため、通常のポリアミド酸からイミドへの転化に必要な 250 以上の高温の加熱を必要としないためこのましい。

【 0 0 0 5 】

しかしながらこの可溶性ポリイミドを接着剤として用いた場合、Tg よりも高い温度で貼り合わせる必要があり、高温にさらす必要がある。また、可溶性ポリイミドの Tg 自体を低くすると、可溶性ポリイミドの耐熱性が低下するため好ましくない。

【 0 0 0 6 】

加工性と耐熱性を両立する方法として、可溶性ポリイミドと熱硬化性化合物を混合した耐熱性樹脂組成物が報告されている。(特許文献 3、特許文献 4) 特に、可溶性ポリイミドに熱硬化性化合物と反応する部位(カルボキシル基等)を持たせた場合更に、耐熱性に優れることが報告されている。(特許文献 5) しかしながら、可溶性ポリイミドに熱硬化性化合物と反応する部位を導入するためには、モノマーであるジアミンに反応させる部位(カルボキシル基等)を導入した特殊なジアミンを用いている。そのため、その可溶性ポリイミドは高価なものになっている。

【特許文献 1】特開平 7 - 1 7 3 2 8 7 号公報

【特許文献 2】特開平 7 - 1 6 6 1 4 8 号公報

【特許文献 3】特開平 7 - 2 4 2 8 2 0 号公報

【特許文献 4】特開平 8 - 0 2 7 4 3 0 号公報

【特許文献 5】特開平 8 - 2 5 3 6 7 7 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

特殊なモノマーを用いずに反応性部位を有する可溶性ポリイミドを提供することと、その可溶性ポリイミドと熱硬化性化合物を含む耐熱性樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

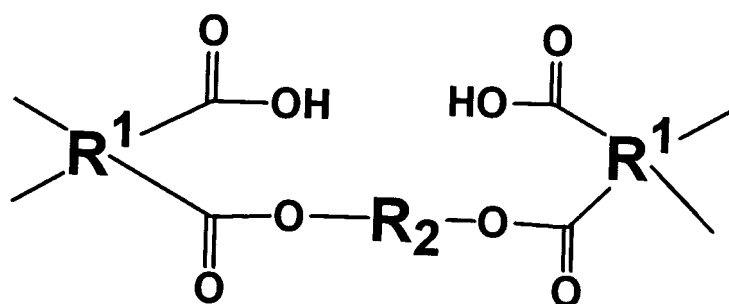
本発明は以下の新規ポリイミド組成物及びそれを用いた耐熱性樹脂組成物を提供するものであり、これにより上記課題を解決しうる。

【 0 0 0 9 】

本発明の第 1 は、下記一般式(1)及び一般式(2)の構造を有するポリイミド組成物であり、酸二無水物とジオールを反応させることにより可溶性ポリイミドに熱硬化性化合物と反応する部位(カルボキシル基等)を特殊なモノマーを用いることなく導入することができる。

【 0 0 1 0 】

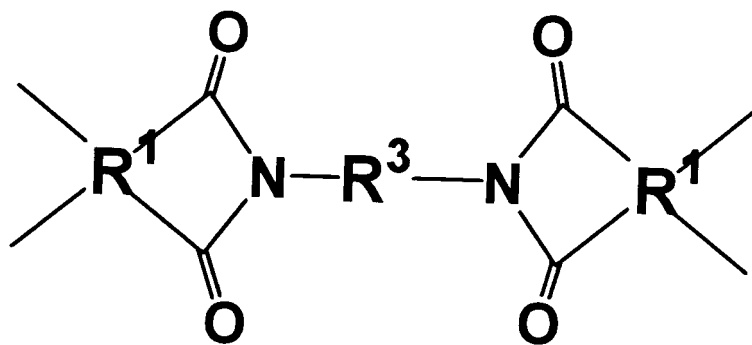
【化 3】



一般式(1)

【 0 0 1 1 】

【化 4】



一般式 (2)

10

(ただし、式中の R¹ は芳香族テトラカルボン酸からテトラカルボン酸を除く 4 価の残基を示し、R² は 2 価の有機基、R³ はジアミン化合物よりアミノ基を除く 2 価の残基を示す。)

本発明の第 2 は、請求項 1 記載のポリイミド組成物に加え、熱硬化性化合物を含有することを特徴とする耐熱性樹脂組成物であり、本発明のポリイミド組成物には熱硬化性化合物と反応する部位 (カルボキシル基等) を有するため、熱硬化性化合物を混合することで加工性と耐熱性を高い次元で両立することが出来る。

20

【発明の効果】

【0012】

特殊なモノマーを用いずに反応性部位を有する可溶性ポリイミドを提供することができる。またその可溶性ポリイミドと熱硬化性化合物を含む組成物により、耐熱性と加工性に優れた耐熱性樹脂組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

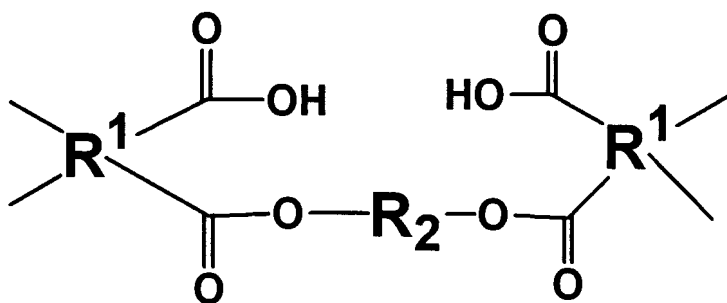
本発明に用いられるポリイミド組成物について説明する。

本発明のポリイミド組成物は、下記一般式 (1) 及び一般式 (2) の構造を有する。

【0014】

30

【化 5】

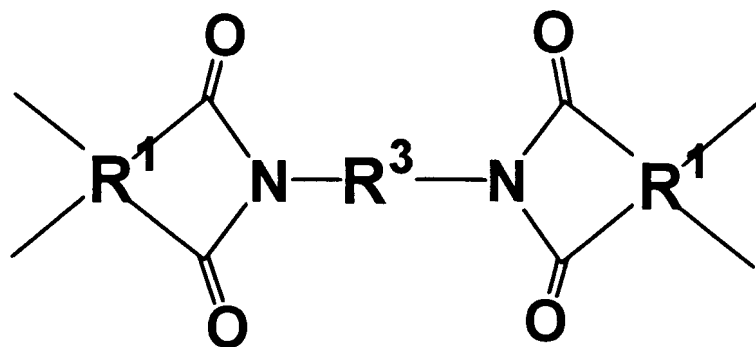


一般式 (1)

40

【0015】

【化 6】



一般式 (2)

10

(ただし、式中の R^1 は芳香族テトラカルボン酸からテトラカルボン酸を除く 4 価の残基を示し、 R^2 は 2 価の有機基、 R^3 はジアミン化合物よりアミノ基を除く 2 価の残基を示す。)

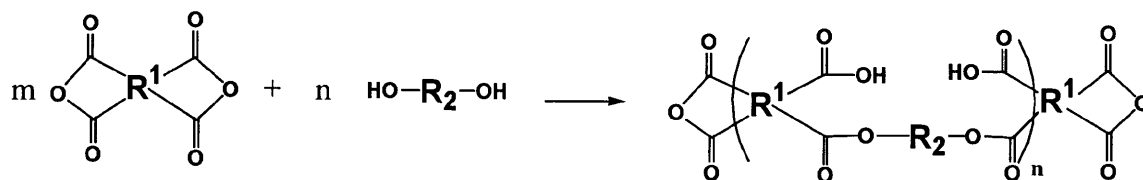
一般式 (1) の構造は、テトラカルボン酸二無水物とアルコール性ジオールと反応することにより得られる。例えば、下記スキーム 1 に示すように、テトラカルボン酸二無水物 m モルとアルコール性ジオール n モルを反応させれば、末端が酸無水物となる構造が得られる。($m > n$)

20

また、前述のスキーム 1 のようにテトラカルボン酸二無水物とアルコール性ジオールを反応させることにより、得られた前記末端が酸無水物となる構造中にカルボン酸基が生成する。

【 0 0 1 6 】

【化 7】



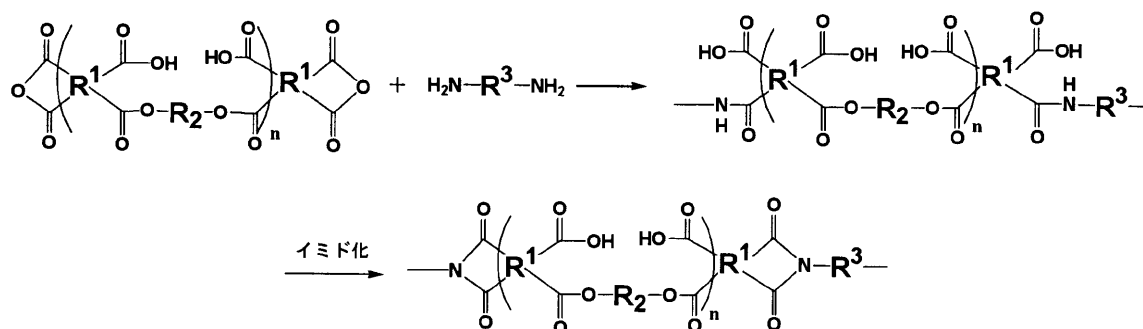
スキーム 1

30

次いで、スキーム 1 の反応の後に、スキーム 2 の様にジアミン化合物を反応させポリアミド酸としたあとに加熱するか脱水剤の存在下でイミド化させると、一般式 (2) の構造 (イミド構造) を得ることが出来る。

【 0 0 1 7 】

【化 8】



スキーム 2

40

50

反応の順序は、テトラカルボン酸二無水物とアルコール性ジオールと反応させた後で、ジアミンと反応させてもよいし、逆にテトラカルボン酸二無水物とジアミンと反応させた後でアルコール性ジオールを反応させてもよい。反応の際に有機溶媒を用いてもよいし、用いるモノマーが200以下の温度で液化するのであれば、無溶媒で反応させることができる。この時の反応温度は、-20～300が望ましい。反応時間は30分から24時間程度である。

【0018】

ポリアミド酸の平均分子量は2000～1000000であることが望ましい。平均分子量が2000未満では、できあがったポリイミド組成物の分子量も低くなり、そのポリイミド組成物をそのまま用いても樹脂が脆くなる傾向にある。一方、1000000を越えるとポリアミド酸の粘度が高くなり取り扱いにくくなる。

【0019】

ここでポリアミド酸及び該ポリイミド組成物の生成反応に使用される有機極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o-、m-、またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトンなどをあげることができ、これらを単独または混合物として用いるのが望ましいが、更にはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素も使用可能である。溶媒は、ポリアミド酸及びポリイミド組成物を溶解するものであれば特に限定されない。

【0020】

ポリアミド酸をイミド化する条件は、100以上の温度に加熱しイミド化に伴って生成する水を窒素等の不活性ガスで系外に押し出してもよいし、トルエン、キシレン等の共沸溶媒を加え共沸により生成する水を除去してもよい。またこの際に減圧して、積極的に生成する水を除去してもよい。

【0021】

他のイミド化する方法として、無水酢酸等の脂肪族酸二無水物とトリエチルアミン、ピリジン、ピコリン、及びイソキノリン等の3級アミンを加える化学的イミド化法を用いてもよい。

【0022】

このポリイミド組成物に用いられるアルコール性ジオールは、アルコール性の水酸基を分子内に2個有するものであれば特に限定されないが、例えば $\text{HO}-\text{C}_w\text{H}_{2w}-\text{OH}$ (wは、2から20の整数)で表されるアルコール性ジオールや、p-キシリレングリコール、o-キシリレングリコール、m-キシリレングリコール等のキシリレングリコール類等を例示することが出来る。また、一部であればグリセリン等のトリオールを用いてもかまわない。

【0023】

このポリイミド組成物に用いられる酸二無水物は、酸二無水物であれば特に限定されないが、例えば2,2'-ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、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、1,3-ジメチル-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二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3,5,6-トリカルボキシノルボナン-2-酢酸二無水物、2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1,2 - ジカ

10

20

30

40

50

ルボン酸二無水物、ビシクロ[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等の脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物；ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルメタン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物等を挙げることができる。これらのテトラカルボン酸二無水物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

10

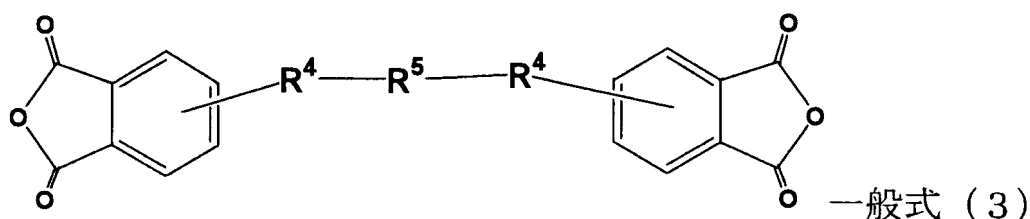
20

【0024】

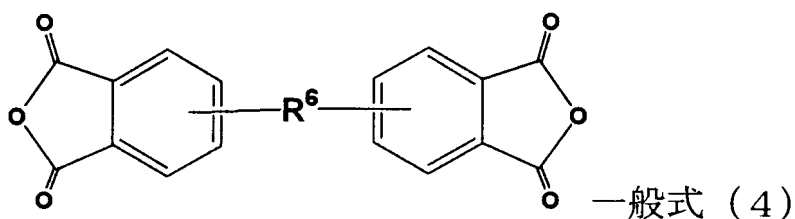
特に、耐熱性と機械特性を高次元で発現するには、下記一般式(3)及び一般式(4)の構造から選ばれる少なくとも一種以上の酸二無水物を用いることが望ましい。(R⁴は、エステル結合あるいはエーテル結合を示し、R⁵は2価の有機基であり特に下記一般式(5)、(6)、(7)及び(8)で示される群から選択される一種以上の構造が望ましく、R⁶は、直結、-O-、-CH₂-、-(C=O)-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、及び-SO₂-から選ばれる一種以上である。)

【0025】

【化9】



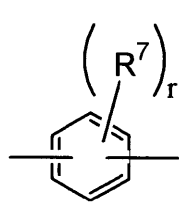
30



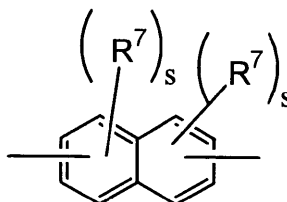
40

【0026】

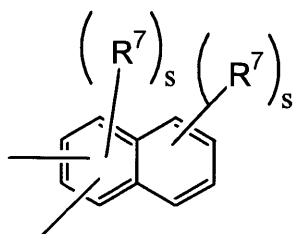
【化 1 0】



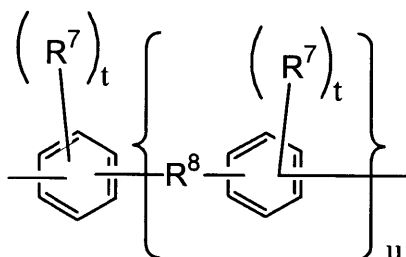
一般式 (5)



一般式 (6)



一般式 (7)



一般式 (8)

10

(式中、 R^7 は、水素、ハロゲン、メトキシ、 $C_1 \sim C_{16}$ のアルキル基を、 R^8 は $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CO-$ を、 r は $0 \sim 4$ の整数、 s は $0 \sim 2$ の整数、 t は $0 \sim 4$ の整数、 u は $1 \sim 3$ の整数を示す。)

有機溶媒への溶解性の高いポリイミドを得るためには、一般式(3)または一般式(4)で示される酸二無水物として、2, 2'-ヘキサフルオロプロピレンジフタル酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-(4, 4'-イソプロピレンジフェノキシ)ビスフタル酸無水物、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物を一部用いることが望ましい。

20

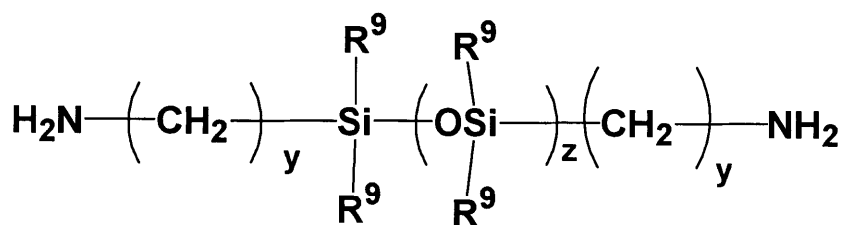
【0 0 2 7】

また、スキーム2で用いるジアミン化合物として下記一般式(9)で表されるシロキサンジアミンを用いれば、柔軟性及び溶解性の高い可溶性イミドが得られるため望ましい。(式中、 R^9 は、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基或いはフェニル基、 x は $1 \sim 20$ の整数、 y は $1 \sim 40$ の整数を示す。)

30

【0 0 2 8】

【化 1 1】



一般式 (9)

40

式中、 R^9 の好ましい例としてメチル基、エチル基、及びフェニル基をあげることができ、さらに好ましくはメチル基である。また $x = 2 \sim 10$ が好ましく、特に $2 \sim 5$ が好ましい。 $y = 4 \sim 30$ が好ましく、さらに好ましくは $5 \sim 20$ 、特に $8 \sim 15$ が好ましい。このなかで y の値の範囲が物性に与える影響が大きく、 y の値が小さいと、得られたポリイミドの可とう性が乏しくなり、また大きすぎるとポリイミド耐熱性が損なわれる傾向にある。

【0 0 2 9】

前記シロキサンジアミンは、全ジアミン成分中、 $5 \sim 70$ モル%用いることが好ましく

50

は、さらには 10 ~ 50 モル % 用いることが好ましい。

【0030】

その他にこのポリイミド組成物に用いられるジアミンは、ジアミンであれば特に限定されないが、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノフェニルエタン、4,4'-ジアミノフェニルエーテル、4,4'-ジジアミノフェニルスルフィド、4,4'-ジジアミノフェニルスルホン、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3'-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3'-トリメチルインダン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、3,5-ジアミノ-3'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3,5-ジアミノ-4'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,7-ジアミノフルオレン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2,2',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジクロロ-4,4'-ジアミノ-5,5'-ジメトキシビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス(4-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、1,3'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、9,9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4,4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'-(m-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2,2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニル等の芳香族ジアミン；ジアミノテトラフェニルチオフェン等の芳香環に結合された2個のアミノ基と当該アミノ基の窒素原子以外のヘテロ原子を有する芳香族ジアミン；1,1-メタキシリレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4,4'-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソフオロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6,2,1,0^{2,7}]-ウンデシレンジメチルジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)等の脂肪族ジアミンおよび脂環式ジアミン等を挙げることができる。これらのジアミン化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0031】

芳香族ジアミンを用いる場合、m-位(3-)にアミノ基を持つジアミンを用いれば、溶媒への溶解性が向上する傾向にあるため好ましい。

【0032】

本発明のポリイミド組成物のCOOH当量は、200 ~ 3000であることが好ましい。これは、前述のアルコール性ジオールを本発明のポリイミドの原料として用いることにより実現される。一般式(1)と末端の無水カルボン酸の合計が存在するCOOH量となる。つまり、一般式(1)と一般式(2)存在割合は、酸当量が200 ~ 3000の範囲となるように調製される。一般式(1)/一般式(2) = 1/99 ~ 99/1であり、望ましくは、5/95 ~ 95/5、更に望ましくは10/90 ~ 90/10である。ポリイミドの好ましいCOOH当量としては、250 ~ 2500、さらに好ましくは、350 ~ 2000である。カルボン酸当量が200以下の場合、電気特性に悪影響を及ぼす可能性がある。

【0033】

本発明のポリイミド組成物の各モノマー反応比は、酸二無水物/(アルコール性ジオール+ジアミン) = 50/100 ~ 100/50の範囲が好ましい。モノマー反応比が、酸

二無水物 > (アルコール性ジオール + ジアミン) の場合酸末端となり、酸二無水物 < (アルコール性ジオール + ジアミン) の場合、アミンあるいはアルコール性ジオール末端となる。前述の C O O H 当量の範囲であれば、特に末端をどちらにしても問題ない。

【 0 0 3 4 】

本発明の耐熱性樹脂組成物には、ポリイミドに加え熱硬化性化合物を含有する。熱硬化性化合物とは、加熱することにより硬化反応が進行する化合物の事であり、具体的には炭素 - 炭素 2 重結合を有する化合物、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、及びシアン酸エステル化合物等である。

【 0 0 3 5 】

炭素 - 炭素 2 重結合を有する化合物としては、ビスフェノール F E O 変性 (n = 2 ~ 5 0) ジアクリレート、ビスフェノール A E O 変性 (n = 2 ~ 5 0) ジアクリレー、スフェノール S E O 変性 (n = 2 ~ 5 0) ジアクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラメチロールプロパントトラアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、テトラメチロールプロパントトラメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、β - メタクロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、β - メタクロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルメタクレート、ステアリルメタクレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、β - アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、ラウリルアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクレート、トリエチレングリコールジメタクレート、ポリエチレングリコールジメタクレート、1, 3 - ブチレングリコールジメタクレート、1, 6 - ヘキサンジオールジメタクレート、ネオペンチルグリコールジメタクレート、ポリプロピレングリコールジメタクレート、2 - ヒドロキシ 1, 3 ジメタクロキシプロパン、2, 2 - ビス[4 - (メタクロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (メタクロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (メタクロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、ポリエチレングリコールジメタクレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2 - ビス[4 - (アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、2 - ヒドロキシ 1 - アクリロキシ 3 - メタクロキシプロパン、トリメチロールプロパントリメタクレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタクレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、1 - アクリロイルオキシプロピル - 2 - フタレート、イソステアリルアクリレート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルアクリレート、ノニルフェノキシエチレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクレート、1, 4 - ブタンジオールジメタクレート、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオールジメタクレート、1, 6 - メキサンジオールジメタクレート、1, 9 - ノナンジオールメタクレート、2, 4 - ジエチル - 1, 5 - ペンタンジオールジメタクレート、1, 4 - シクロヘキサンジメタノールジメタクレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、2, 2 - 水添ビス[4 - (アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (アクリロキシ・ポリプロポキシ)フェニル]プロパン、2, 4

- ジエチル - 1, 5 - ペンタンジオールジアクリレート、エトキシ化トチメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トチメチロールプロパントリアクリレート、イソシアヌル酸トリ(エタンアクリレート)、ペンタスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタスリトールテトラアクリレート、プロポキシ化ペンタスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントレアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレート、イソシアヌル酸トリアリル、グリシジルメタクレート、グリシジルアリルエーテル、1, 3, 5 - トリアクリロイルヘキサヒドロ - s - トリアジン、トリアリル 1, 3, 5 - ベンゼンカルボキシレート、トリアリルアミン、トリアリルシトレート、トリアリルフォスフェート、アロパーピタル、ジアリルアミン、ジアリルジメチルシラン、ジアリルジスルフィド、ジアリルエーテル、ザリルシアルレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、1, 3 - ジアリロキシ - 2 - プロパノール、ジアリルスルフィド、ジアリルマレエート、4, 4' - イソプロピリデンジフェノールジメタクレート、4, 4' - イソプロピリデンジフェノールジアクリレート等が好ましいが、これらに限定されない。架橋密度を向上するためには、特に 2 官能以上のモノマーを用いることが望ましい。

10

20

30

40

50

【0036】

その他の炭素 - 炭素 2 重結合を有する化合物として、スチレン、ジビニルベンゼン、ビニル - 4 - t - ブチルベンゾエート、ビニル n - ブチルエーテル、ビニル iso ブチルエーテル、ビニル n - ブチレート、ビニル - n - カプロレート、ビニル n - カプリレート等のビニル化合物、イソシアヌル酸トリアリル、フタル酸ジアリルエーテル等のアリル化合物を例示することができる。

【0037】

この炭素 - 炭素 2 重結合を有する化合物は、本発明のポリイミド組成物 100 重量部に対し、1 ~ 200 重量部配合することが好ましく、3 ~ 150 重量部の範囲がさらに好ましい。1 ~ 200 重量部の範囲を逸脱すると、目的とする効果が得られない可能性がある。なお、炭素 - 炭素二重結合を有する化合物として、1 種類の化合物を用いても良いし、数種を混合して用いてもよい。また、パーオキサイド等のラジカル発生剤を混入してもよい。

【0038】

エポキシ化合物とは、エポキシ基を分子内にもっていれば特に限定されないが、以下のように例示することができる。

【0039】

例えば、エピコート 828 (油化シェル社製) 等のビスフェノール樹脂、180S65 (油化シェル社製) 等のオルソクレゾールノボラック樹脂、157S70 (油化シェル社製) 等のビスフェノール A ノボラック樹脂、1032H60 (油化シェル社製) 等のトリスヒドロキシフェニルメタンノボラック樹脂、ESN375 等のナフタレンアラキルノボラック樹脂、テトラフェニロールエタン 1031S (油化シェル社製)、YGD414S (東都化成)、トリスヒドロキシフェニルメタン EPPN502H (日本化薬)、特殊ビスフェノール VG3101L (三井化学)、特殊ナフトール NC7000 (日本化薬)、TETRAD-X、TETRAD-C (三菱瓦斯化学社製) 等のグリシジルアミン型樹脂などがあげられる。

【0040】

また、エポキシ基と 2 重結合、3 重結合を分子内に持っている化合物も混合することができる。例えば、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクレート、グリシジルのビニルエーテル、プロパギルグリシジルエーテル、グリシジルプロピオレート、及びエチニルグリシジルエーテル等を例示することができる。

【0041】

特にエポキシ化合物のなかで、分子内に 1 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物を用いれば、硬化時の硬化収縮を押さえることが出来特に望ましい。単官能のエポキシ化合物として、ブチルグリシジルエーテル、2 - エチルヘキシルグリシジルエーテル、アルキル

モノグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、p - t - ブチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、p - s e c - ブチルフェニルグリシジルエーテル、アルキルフェノールモノグリシジルエーテル、パーサティック酸モノグリシジリエステル、直鎖アルコールモノグリシジルエーテル、グリセロールモノグリシジルエーテル、ポリグリコールグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレートなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 4 2 】

更に好ましい例として、p - t - ブチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、p - s e c - ブチルフェニルグリシジルエーテル、アルキルフェノールモノグリシジルエーテル、パーサティック酸モノグリシジリエステル、直鎖アルコールモノグリシジルエーテル、グリセロールモノグリシジルエーテル、ポリグリコールグリシジルエーテル、2 - メチルヘキシルグリシジルエーテル、3 - (2 - ビフェニロキシ) - 1 , 2 - エポキシプロパン、グリシジル 4 - メトキシグリシジルエーテル、グリシジルメシチルエーテル、N - (2 , 3 - エポキシプロピル) フタルイミド、グリシジルヘキサデシルエーテル、グリシジルノニルフェニルエーテル、グリシジルラウリルエーテル、3 - ドデカフルオロヘプロキシ - 1 , 2 - プロペオキシド、日本化薬株式会社製 B R - 2 5 0 H、日本化薬株式会社製 B R O C - Y、日本化薬株式会社製 B R O C - C、日本化薬株式会社製 B R O C 等を例示することが出来る。

【 0 0 4 3 】

この発明において使用するイソシアネート化合物としては、1 分子中にイソシアネート基を 2 個以上有するものであればどのようなものでもよい。例えば、このような多価イソシアネートとして、脂肪族、脂環族または芳香族のジイソシアネート等があり、例えば 1 , 4 - テトラメチレンジイソシアネート、1 , 5 - ペンタメチレンジイソシアネート、1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、3 - イソシアネートメチル - 3 , 5 , 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート (イソホロンジイソシアネート)、1 , 3 - ビス (イソシアネートメチル) - シクロヘキサン、4 , 4 ' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート、1 , 5 - ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等を挙げることが出来る。

【 0 0 4 4 】

さらに、イソシアネート化合物として、脂肪族、脂環族または芳香族のイソシアネートから誘導されるもの、例えばイソシアヌレート変性イソシアネート、ビュレット変性イソシアネート、ウレタン変性イソシアネート等であってもよい。また、本発明に用いるイソシアネート化合物は、好適にはイソシアネート化合物のイソシアネート基をブロック剤でブロックしたブロックイソシアネートが好適に使用される。

【 0 0 4 5 】

前記のブロック化剤としては例えば、アルコール系、フェノール系、活性メチレン系、メルカプタン系、酸アミド系、酸イミド系、イミダゾール系、尿素系、オキシム系、アミン系、イミド系化合物、ピリジン系化合物等があり、これらを単独あるいは、混合して使用してもよい。具体的なブロック化剤としては、アルコール系としてメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、2エチルヘキサノール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルピトール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等、フェノール系として、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール、ジノニルフェノール、スチレン化フェノール、ヒドロキシ安息香酸エステル等、活性メチレン系として、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等、メルカプタン系として、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等、酸アミド系として、アセトアニリド、酢酸アミド、ε - カプロラクタム、δ - バレロラクタム、γ - ブチロラクタム等、酸イミド系として、コハク酸イ

10

20

30

40

50

ミド、マレイン酸イミド、イミダゾール系として、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、尿素系として、尿素、チオ尿素、エチレン尿素等、オキシム系として、ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等、アミン系として、ジフェニルアミン、アニリン、カルバゾール等、イミン系として、エチレンイミン、ポリエチレンイミン等、重亜硫酸塩として、重亜硫酸ソダ等、ピリジン系として、2-ヒドロキシピリジン、2-ヒドロキシキノリン等が挙げられる。

【0046】

特に、第一工業製薬社製のエラストロン〔商品名BN-P17、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートブロック化体〕、同社のエラストロン〔BN-04、BN-08、BN-44、BN-45：ウレタン変性イソシアネートブロック化体1分子当たり3～5官能。いずれも水エマルジョン品で乾燥単離後使用可能〕などを好適に使用することができる。

10

【0047】

このイソシアネート化合物は、本発明のポリイミド組成物100重量部に対し、1～200重量部配合することが好ましく、3～150重量部の範囲がさらに好ましい。1～200重量部の範囲を逸脱すると、目的とする効果が得られない可能性があるなお、イソシアネート化合物として、1種類の化合物を用いても良いし、数種を混合して用いてもよい。

【0048】

シアン酸エステル化合物とは、シアン酸エステルを分子内にもっていれば特に限定されないが、以下のように例示することができる。

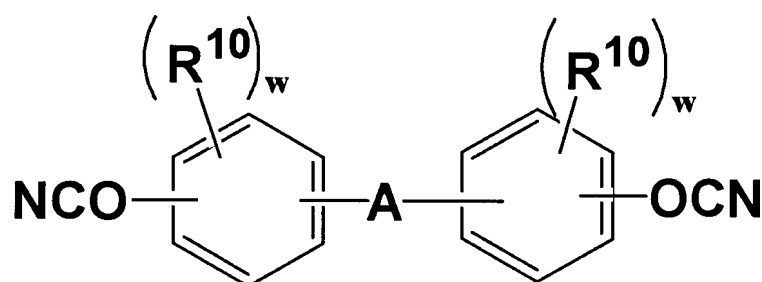
20

【0049】

具体的な化学式として、下記一般式(10)の構造のものを例示することができる。

【0050】

【化12】



一般式(10)

30

一般式(10)において、 R^{10} は同一でも異なってもよく、水素かアルキル基、パーフルオロアルキル基、アリール基、またはハロゲンであり、Aは単結合、未置換メチレン基、水素原子の1つまたは2つをアルキル基、パーフルオロアルキル基、および/またはアリール基で置換した置換メチレン基、5員もしくは6員の環状脂肪族基、スルホン基、2価の硫黄、酸素、2価のカルボニル基、メチレン基が置換又は未置換のキシリレン基、フェニル基である。wは4である。

40

【0051】

その他のシアン酸エステルの例としては、1,3-ジシアネートベンゼン、1,4-ジシアネートベンゼン、1,3,5-トリシアネートベンゼン、1,3-ジシアネートナフタレン、1,4-ジシアネートナフタレン、1,6-ジシアネートナフタレン、1,8-ジシアネートナフタレン、2,6-ジシアネートナフタレン、2,7-ジシアネートナフタレン、1,3,6-トリシアネートナフタレン、2,2-ビス(3,5-ジシクロ-4-シアネートフェニル)プロパン、トリス(4-シアネートフェニル)ホスファイト、トリ

50

ス(4-シアネートフェニル)ホスフェート、およびフェノール樹脂とハロゲン化シアンとの反応により得られるベンゼン多核体のポリシアネート化合物等が挙げられる。例示したシアン酸エステルを加熱してオリゴマー化したものも同様に使用することができる。

【0052】

このシアン酸エステル化合物は、本発明のポリイミド組成物100重量部に対し、1~200重量部配合することが好ましく、3~150重量部の範囲がさらに好ましい。1~200重量部の範囲を逸脱すると、目的とする効果が得られない可能性があるなお、シアン酸エステル化合物として、1種類の化合物を用いても良いし、数種を混合して用いてもよい。

【0053】

本発明の耐熱性樹脂組成物には、ポリイミド組成物及び熱硬化性化合物の他に難燃剤を含んでもよい。

【0054】

次に本発明に供せられる難燃剤について説明する。

【0055】

難燃剤がリンを含む化合物である場合、難燃性を効果的に付与できる点から、そのリン含量は重量比で5.0%以上であることが好ましく、さらに好ましくは7.0%以上である。難燃剤がハロゲンを含む化合物である場合、難燃性を効果的に付与できる点から、ハロゲン含量は15%以上であることが好ましく、さらに好ましくは20%以上である。ハロゲンとしては、特に塩素または臭素を用いたものが一般的に用いられる。難燃剤がシロキサン部位を含む化合物である場合、耐熱性および難燃性を効果的に付与できる点から、芳香環を高比率で含有するオルガノポリシロキサン化合物であることが好ましい。

【0056】

難燃剤としてリン系化合物を用いる場合、リン系化合物として、ホスファゼン、ホスフィン、ホスフィンオキサイド、リン酸エステル(縮合リン酸エステルも含む)、亜リン酸エステルなどのリン化合物、などが挙げられるが、本発明のポリイミド組成物との相溶性の面からホスファゼン、ホスフィンオキサイド、またはリン酸エステル(縮合リン酸エステルも含む)であることが好ましい。難燃剤として用いるリン系化合物のリン含量は5.0重量%、さらに好ましくは7.0%以上であることが好ましい。

【0057】

さらには、難燃性を付与でき、かつ耐加水分解性を持つという点から、例えば、SPE-100(大塚化学製 ホスファゼン化合物)、SPH-100(大塚化学製 ホスファゼン化合物)、TPP(トリフェニルホスフェート)、TCP(トリクレジルホスフェート)、TXP(トリキシレニルホスフェート)、CDP(クレジルジフェニルホスフェート)、PX-110(クレジル2,6-キシレニルホスフェート)(いずれも大八化学製)などのリン酸エステル、CR-733S(レゾシノ-ルジホスフェート)、CR-741、CR-747、PX-200(いずれも大八化学製)などの非ハロゲン系縮合リン酸エステル、ビスコートV3PA(大阪有機化学工業製)、MR-260(大八化学製)などのリン酸(メタ)アクリレート、亜リン酸トリフェニルエステルなどの亜リン酸エステルなどが挙げられる。

【0058】

難燃剤として含ハロゲン化合物を用いる場合、そのハロゲン含量はのぞましくは30重量%以上、さらにのぞましくは40重量%以上、最も好ましくは50%以上であることが好ましく、難燃性の向上という点からは、ハロゲン含量が多ければ多いほど好ましい。含ハロゲン化合物として、塩素を含む有機化合物や臭素を含む有機化合物などが挙げられるが、難燃性の付与という面から、含臭素化合物であることが好ましく、以下のようなものが例示できる。

【0059】

例えばニューフロンティアBR-30、BR-30M、BR-31、BR-42M(第一工業製薬製)などの臭素系モノマー、ピロガードSR-245(第一工業製薬製)など

10

20

30

40

50

の臭素化芳香族トリアジン、ピロガードSR-250、SR-400A（第一工業製薬製）などの臭素化芳香族ポリマー、ピロガードSR-990A（第一工業製薬製）などの臭素化芳香族化合物、などが挙げられる。

【0060】

また、難燃剤は1分子中にハロゲン原子を有するリン系化合物であってもよく、このような化合物としては、CLP（トリス（2-クロロエチル）ホスフェート）、TMCP（トリス（クロロプロピル）ホスフェート）、CRP（トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート）、CR-900（トリス（トリプロモネオペンチル）ホスフェート）（いずれも大八化学製）などの含ハロゲンリン酸エステルなどが挙げられる。

【0061】

さらに、難燃剤として、シロキサン部位を有する化合物を用いる場合、難燃性を付与するというから芳香環を高比率で含有するオルガノポリシロキサン化合物であることが好ましく、フェニル基を全有機置換基のうち10%以上、さらにのぞましくは20%以上、より好ましくは25%以上含有するオルガノポリシロキサン化合物であることが好ましい。フェニルの基含有率が小さければ難燃の効果は小さくなり、フェニル基の含有率が高ければ高いほど、難燃の効果が高くなり望ましい。

【0062】

フェニル基の含有率の低いオルガノポリシロキサン化合物を難燃剤として用いた場合、本発明のポリイミド組成物や炭素-炭素二重結合を有する化合物への分散性や相溶性が悪い傾向にあり、耐熱性樹脂をフィルム化した場合に、屈折率の異なる複数成分が相分離した透明性の低いフィルムか、不透明なフィルムしか得られない傾向にある。また、このようなフェニル基の含有率の低いオルガノポリシロキサン化合物を用いる場合、添加する量を多くしないと十分な難燃効果が得られにくい、添加量を多くすると作製される耐熱性樹脂組成物の機械強度などの物性が大幅に低下してしまう傾向がある。

【0063】

さらに、オルガノポリシロキサン化合物を用いると、燃焼時に有害ガスを発生しないで樹脂の難燃化を実現させることができる。含ハロゲン化合物を含有する樹脂組成物の場合は、難燃化は実現できるものの燃焼時に有害なハロゲン系ガスを発生するという欠点がある。

【0064】

オルガノポリシロキサン化合物の構造は、一般的に3官能性シロキサン単位（T単位）と、2官能性シロキサン単位（D単位）と、4官能性シロキサン単位（Q単位）との組合せで構成されるが、本発明で良好な組合せはT/D系、T/D/Q系、D/Q系等のD単位を含有する系であり、これにより良好な難燃性が与えられる。D単位は、いずれの組合せの場合でも10～80モル%含有される必要がある。D単位が10モル%未満であると、オルガノポリシロキサン化合物に付与される可撓性が乏しく、その結果十分な難燃性が得られない。また、80モル%を超えると、（A）成分：可溶性ポリイミドとの分散性、溶解性が低下し、耐熱性樹脂組成物の外観及び光学的透明度や強度が悪くなる。更に好ましくは、D単位の含有率は10～70モル%の範囲である。従って、上記良好なD単位含有率に応じて、T/D系の場合、T単位の含有率は30～90モル%の範囲であり、T/D/Q系あるいはD/Q系の場合、T単位の含有率は0～89.99モル%、好ましくは10～79.99モル%であり、Q単位の含有率は0.01～50モル%である。空間の自由度さえ確保されていれば、難燃性の再現のためには酸化度の高いQ単位をより多量に含有している方がより有利であるが、オルガノポリシロキサン化合物中にQ単位を60モル%を超えて含有すると、無機微粒子的性質が強くなりすぎるため、可溶性ポリイミド中への分散性が不良となるので、配合量はこれ以下に抑える必要がある。以上のシロキサン単位含有率範囲から、難燃性、加工性、成形品の性能などのバランスを考慮して、フェニルシロキサンの全重量のうち40～80重量%をT単位が占めるような領域を選択することが更に望ましい。

【0065】

ここで、好ましい構成シロキサン単位を例示すると、3官能シロキサン単位(T単位)は、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ 、 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ であり、2官能シロキサン単位は、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{2/2}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ である。

この場合、可撓性を付与するD単位としてジメチルシロキサン単位($(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$)は、シリコーン樹脂に可撓性を付与する効果は最も大きいものの、反面、あまりこの部位が多すぎると難燃性が低下する傾向があるため難燃性の向上は難しく、多量に含有させることは望ましくない。従って、ジメチルシロキサン単位は、D単位中60モル%以下に抑えることが好ましい。メチルフェニルシロキサン単位($(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{2/2}$)は、可撓性を付与できると同時に、フェニル基含有率を高くすることができるため最も好ましい。また、ジフェニルシロキサン単位($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{2/2}$)は、高フェニル基含有率維持の点で優れるが、嵩高いフェニル基が一つのSi上に密集した構造であるため、多量に配合すると立体障害の大きな構造をオルガノポリシロキサン分子にもたらし、シロキサン骨格の空間的自由度が低下し、芳香環相互のカップリングによる難燃化機構が作用するのに必要な芳香環同士の重なりが困難になり、難燃化効果を低下させる場合がある。従って、D単位はこれら3原料を前述した範囲を満たすように配合して使用すればよいが、主としてメチルフェニルシロキサン単位を使用するのが好ましい。

10

【0066】

また、難燃剤のフェニルシロキサンの重量平均分子量は300~50,000の範囲であることが好ましい。重量平均分子量が300未満では耐熱性樹脂組成物のBステージ状態で染み出してくることがあるため好ましくない。50,000を超えると現像液への溶解性が低下し、現像時間が長くなり加工性が低下することがある。更に好ましくは400~30,000の範囲である。

20

【0067】

このようなオルガノポリシロキサン化合物は公知の方法で製造できる。例えば、加水分解縮合反応により上記のシロキサン単位を形成し得るオルガノクロロシラン及び/又はオルガノアルコキシシラン、あるいはその部分加水分解縮合物を、すべての加水分解性基(クロル基、アルコキシ基等)を加水分解するのに過剰の水と原料シラン化合物及び生成するオルガノポリシロキサン化合物を溶解可能な有機溶剤の混合溶液中へ混合し、加水分解縮合反応させることで得られる。所望の重量平均分子量のオルガノポリシロキサン化合物を得るには、反応温度及び時間、水、有機溶剤の配合量を調節することで可能である。使用する際、不要な有機溶剤を除去し、粉体化して使用してもよい。

30

【0068】

例えば信越シリコーン(株)製のKF50-100S、KF54、KF56、HIVACF4、HIVACF5、X-22-1824B、KR211、KR311などが挙げられ、単独で用いても2種類以上を混合して用いてもよい。

【0069】

難燃剤は、本発明のポリイミド組成物や炭素-炭素二重結合を有する化合物の合計量を基準として5~50重量%用いることが好ましい。5%より少ないと硬化後のカバーレイフィルムに難燃性を付与することが難しくなる傾向があり、50%より多いと硬化後のカバーレイフィルムの機械特性が悪くなる傾向がある。

40

【0070】

また、難燃剤として含ハロゲン化合物を用いた場合には、三酸化アンチモンおよび/または五酸化アンチモンを添加すると、プラスチックの熱分解開始温度域で、酸化アンチモンが難燃剤からハロゲン原子を引き抜いてハロゲン化アンチモンを生成するため、相乗的に難燃性を上げることができる。その添加量は、本発明のポリイミド組成物や炭素-炭素二重結合を有する化合物、難燃剤の合計重量を基準として0.1~10重量%であることが好ましく、さらに好ましくは1~6重量%であることが好ましい。

【0071】

三酸化アンチモンおよび五酸化アンチモンの白色粉末は有機溶媒に溶解しないため、その粉末の粒径が100μm以上であると、耐熱性樹脂組成物に混入すると白濁し、得られ

50

る耐熱性樹脂組成物に難燃性を付与することはできるが、透明性および現像性が低下する傾向にあるので100 μm以下であることが好ましい。さらには、耐熱性樹脂組成物の透明性を失うことなく難燃性を上げるためには、粉末の粒径が50 μm以下の三酸化アンチモンおよび/または五酸化アンチモンを用いることが好ましい。さらに好ましくは、粒径10 μm以下、もっとも好ましくは粒径5 μm以下の粉末である。

【0072】

粒径が50 μm以下の五酸化アンチモンとしては、サンエポックNA-3181、NA-4800、NA-1030、NA-1070L（いずれも日産化学製）、などが挙げられる。

【0073】

三酸化アンチモンおよび/または五酸化アンチモンは、粉末のまま耐熱性樹脂組成物に混入してもよいし、耐熱性樹脂組成物中で粉末が沈降するようであれば、粉末を有機溶媒に分散させ、ゾル状にしてから混入してもよい。ゾル状にするための具体的な方法としては、三酸化アンチモンおよび/または五酸化アンチモンの粉末とともに分散剤を有機溶媒に添加し、ネットワークを形成して粉末の沈降を防ぐというものである。この分散剤としては気相法シリカ（二酸化ケイ素）とアルミナ（三酸化アルミニウム）の混合物を用いることができる。この分散剤は、三酸化アンチモンおよび/または五酸化アンチモンの重量の2～5倍重量添加することが好ましい。

【0074】

前述の本発明のポリイミド組成物及び熱硬化性化合物等を有機溶媒に溶解させ耐熱性樹脂組成物の溶液とする。用いられる溶媒は例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o-、m-、またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒等をあげることができ、これらを単独または混合物として用いるのが望ましいが、更にはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素も使用可能である。

【0075】

耐熱性樹脂組成物の溶液を、配線を形成したリジット或いはフレキシブルプリント基板に直接塗布乾燥して、カバーレイ或いはソルダーレジストとして用いる事が出来る。

【0076】

また、耐熱性樹脂組成物の溶液をポリエチレンテレフタレート（PET）等のフィルムに塗布、乾燥し、耐熱性樹脂組成物のフィルムを剥がし、耐熱性樹脂組成物の単層の接着シートとし、リジット或いはフレキシブルプリント基板の層間に単層シートをラミネートし、層間を接着する接着シートとして用いてもよい。またリジット或いはフレキシブルプリント基板の接着する部位に耐熱性樹脂組成物の溶液を塗布乾燥して、層間を接着する接着剤として用いてもよい。

【実施例】

【0077】

以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0078】

ポリイミドの原料として以下のものを用いた。

【0079】

まず、テトラカルボン酸二無水物としては、1,2-エタンジベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物（以下、TMEGと示す）、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（以下、BTDAと示す）、及び2,3,3',4

10

20

30

40

50

’ - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下、a - B P D Aと示す）を用いた。

【0080】

次に、ジアミン化合物としては、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン（以下、B A P S - Mと示す）、及びシリコンジアミンを用いた。

【0081】

さらに、有機極性溶媒として、N,N’ - ジメチルホルムアミド（D M F）およびジオキソランを用いた。

【0082】

（実施例1）

（ポリイミド組成物の合成）

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに、T M E G 41.0g（100mmol）、エチレングリコール 1.86g（30mmol）、シリコンジアミン K F - 8010（信越シリコン製）49.8g（60mmol）を加え、窒素気流下で180℃に90分間加熱し、ポリイミド組成物88gを得た。

【0083】

（耐熱性樹脂組成物の評価）

以下に示す成分を混合してメチルエチルケトン溶媒に固形分重量濃度40%になるように溶解して耐熱性樹脂組成物溶液を調製した。

（A）上記方法により合成したポリイミド組成物 53重量部

（B）炭素 - 炭素二重結合を有する化合物：共栄社化学株式会社製 ライトアクリレート N P - 4 E A 15重量部、および第一工業製薬株式会社製 B R - 42 M 15重量部

（C）エポキシ化合物：エピコート828（ジャパンエポキシレジン株式会社）10重量部

（D）硬化剤：パーブチルE（日本油脂株式会社製）2重量部

（E）その他：大塚化学株式会社製 フォスファゼン化合物 S P - 100 5重量部

（接着性）

耐熱性樹脂組成物溶液をポリイミドフィルム アピカル25NPI（鐘淵化学工業製）に乾燥後の厚みが25ミクロンなるように塗布し、90℃5分乾燥し、続いて、電解銅箔（三井金属製3EC - VLP 1オンス）の粗面を耐熱性樹脂組成物側に合せて、条件110℃、20000Pa・mでラミネートし160℃2時間加熱して積層物を得た。この積層物をJIS C 6481の引き剥がし強度（90度）に準じて行った。ただし、幅は、3mm幅で測定し、1cmに換算した。接着強度は、11.8N/cmであった。

【0084】

（半田耐熱性）

耐熱性樹脂組成物溶液を電解銅箔（三井金属製3EC - VLP 1オンス）の輝面に乾燥後の厚みが25ミクロンなるように塗布し、90℃5分乾燥し、続いて、160℃2時間加熱して積層物を得た。この積層物を40～95%RH 24時間調湿後、半田浴に10秒浸漬し、表面の膨れ及び変色の有無を観察した。膨れや変色の無かった最高温度を半田耐熱温度とした。半田耐熱温度は、280℃であった。

【0085】

（耐マイグレーション）

新日鐵化学製フレキシブル銅貼積層板（ポリイミド系の樹脂の片面に銅箔を形成している片面銅貼積層板：SC18 - 25 - 00FR）に図1に示すライン/スペース = 50 / 50μmの櫛型パターンを形成した。耐熱性樹脂組成物溶液をポリイミドフィルム アピカル25NPI（鐘淵化学工業製）に乾燥後の厚みが25ミクロンなるように塗布し、櫛型パターンを耐熱性樹脂組成物側に合せて110℃3MPaでプレスし、160℃2時間加熱して積層物を得た。130℃、85%RHの環境試験機中で、被覆した櫛型パターンの両端子に60Vの直流電圧を印加し、抵抗値の変化やマイグレーションの有無を観察した。耐マイグレーション性は75時間以上 $10^{-6}\Omega$ 以上の抵抗値を示し、デンドライトは観察されなかった。

10

20

30

40

50

【0086】

(実施例2)

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに、TMEG 41.0g (100 mmol)、p-キシリレングリコール 4.15g (30 mmol)、シリコンジアミンKF-8010 (信越シリコン製) 49.8g (60 mmol)を加え、窒素気流下で180℃に90分間加熱し、ポリイミド組成物91gを得た。

【0087】

(耐熱性樹脂組成物の評価)

以下に示す成分を混合してジオキソラン溶媒に固形分重量濃度40%になるように溶解して耐熱性樹脂組成物溶液を調製した。

10

(A) 上記方法により合成したポリイミド組成物 60重量部

(B) エポキシ化合物：エピコートYX4000H (ジャパンエポキシレジン株式会社) 20重量部、エピコート1032H60 (ジャパンエポキシレジン株式会社) 20重量部

(C) 硬化剤：なし

評価は、実施例1と同様に行い、接着強度は10.0N/cmであった。半田耐熱温度は、290℃であった。耐マイグレーション性は75時間以上 $10^{-6}\Omega$ 以上の抵抗値を示し、デンドライトは観察されなかった。

【0088】

(実施例3)

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに、BTDA 32.2g (100 mmol)、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール 5.21g (50 mmol)、ジメチルフォルムアミド60gをとり、80℃で1時間加熱した。次いでシリコンジアミンKF-8010 (信越シリコン製) 37.35g (45 mmol)を加え、減圧下で180℃に90分間加熱し、ポリイミド組成物71gを得た。

20

【0089】

(耐熱性樹脂組成物の評価)

以下に示す成分を混合して溶媒に固形分重量濃度40%になるように溶解して耐熱性樹脂組成物溶液を調製した。

(A) 上記方法により合成したポリイミド組成物 60重量部

(B) ビスフェノールA系シアン酸エステル化合物；2,2'-ビス(4-フェニルシナート)プロパン、(商品名：BADCY、ロンザ社製) 25重量部

30

(C) エポキシ化合物：グリシジルノニルフェニルエーテル 15重量部

(D) 硬化剤：なし

評価は、実施例1と同様に行い、接着強度は、12.0N/cmであった。半田耐熱温度は、285℃であった。耐マイグレーション性は75時間以上 $10^{-6}\Omega$ 以上の抵抗値を示し、デンドライトは観察されなかった。

【0090】

(実施例4)

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに、a-BPDA 29.42g (100 mmol)、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール 3.12g (30 mmol)、ジメチルフォルムアミド60gをとり、80℃で1時間加熱した。次いでシリコンジアミンKF-8010 (信越シリコン製) 33.2g (40 mmol)、BAPS-M8.61g (20 mmol)、DMF 30gを加え、減圧下で180℃に90分間加熱し、ポリイミド組成物71gを得た。

40

【0091】

(耐熱性樹脂組成物の評価)

以下に示す成分を混合してジオキソラン溶媒に固形分重量濃度40%になるように溶解して耐熱性樹脂組成物溶液を調製した。

(A) 上記方法により合成したポリイミド組成物 70重量部

(B) イソシアネート化合物：4,4'-ジフェニルメタンジイソシナネート 30重量

50

部

(C) 硬化剤：なし

評価は、実施例 1 と同様に行い、接着強度は、 11.0 N/cm であった。半田耐熱温度は、 280 であった。耐マイグレーション性は 75 時間以上 $10^{-6} \Omega$ 以上の抵抗値を示し、デンドライトは観察されなかった。

(比較例 1)

攪拌機を設置した 500 ml のセパラブルフラスコに、BTDA 32.2 g (100 mmol)、ジメチルフォルムアミド 60 g をとり、次いでシリコンジアミン KF-8010 (信越シリコン製) 83.0 g (100 mmol) を加え、減圧下で 180 に 90 分間加熱し、ポリイミド組成物 109 g を得た。ポリイミド組成物を比較例で合成したものに代えた他は実施例 4 と同様にして行った。

10

【0092】

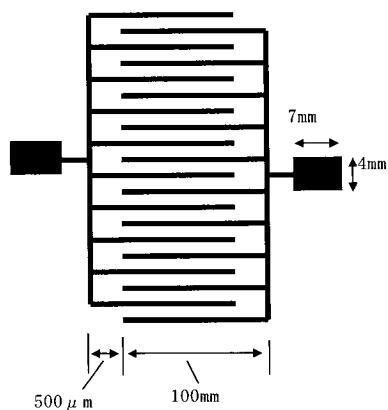
評価は、実施例 1 と同様に行い、接着強度は 10.0 N/cm であった。半田耐熱温度は、 250 でも膨れが生じた。耐マイグレーション性は 24 時間でショートし、デンドライトが観察された。

【図面の簡単な説明】

【0093】

【図 1】 櫛型パターン (ライン / スペース = $50 / 50 \mu\text{m}$)

【図 1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J043 PA02 PA15 QB31 QB67 RA08 RA35 SA06 SA54 SA72 SA85
TA03 TA22 TA71 UA121 UA122 UA131 UA221 UA261 UB011 UB051
UB061 UB121 UB291 VA021 VA061 XA14 XA15 XA16 XA17 YA06
ZA12 ZB01 ZB03