

(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
2013 年 12 月 12 日(12.12.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/183293 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)
C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/003540
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 5 日(05.06.2013)
- (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 2012-129897 2012 年 6 月 7 日(07.06.2012) JP
特願 2012-289052 2012 年 12 月 28 日(28.12.2012) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 富田 裕介(TOMITA, Yusuke); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 飯田 健二(IIDA, Kenji); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 今川 清水(IMAGAWA, Kiyomi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市

長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 木場 繁夫(KIBA, Shigeo); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 家入 健(IEIRI, Takeshi); 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目 3 3 番 8 アサヒビルディング 10 階 響国際特許事務所 Kanagawa (JP).

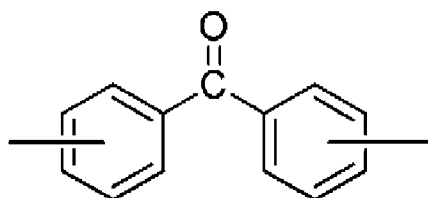
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

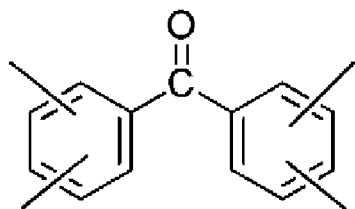
[続葉有]

(54) Title: POLYIMIDE RESIN COMPOSITION, FILM, ADHESIVE AGENT AND COMPONENT

(54) 発明の名称: ポリイミド樹脂組成物、フィルム、接着剤、及び部品



(1)



(2)

(57) Abstract: The polyimide resin composition of the present invention at least comprises a polar solvent and a polyimide resin, where the viscosity-average molecular weight of the polyimide resin is 0.6 to 1.60. 95 to 100 mol% of total monomer of the polyimide resin is an aromatic monomer including no aliphatic chain having 3 or more carbon atoms on the main chain, where the aromatic monomer includes a monomer (A) having at least one benzophenone skeleton represented either by chemical formula (1) or (2) in an amount of 5 to 30 mol% in the total monomer, a monomer (B) having a diphenyl ether skeleton, which is free of a biphenyl skeleton, in an amount of 40 to 95 mol% in the total monomer, and a monomer (C) having a biphenyl skeleton in an amount of less than 45 mol% in the total monomer, and 20 to 95 mol% of the monomer (B) in the total monomer constituting the polyimide resin has three or more aromatic rings.

(57) 要約: 本発明のポリイミド樹脂組成物は、極性溶媒とポリイミド樹脂を少なくとも含み、ポリイミド樹脂の粘度平均分子量を 0.6 ~ 1.60 とする。

ポリイミド樹脂の全モノマーの 95 ~ 100 mol% を主鎖に炭素数 3 以上の脂肪族鎖を有さない芳香族モノマーとし、該芳香族モノマーは化学式 (1)、(2) で表されるベンゾフェノン骨格の少なくともいずれかを有するモノマー (A) を全モノマー中に 5 ~ 30 mol% 含み、ビフェニル骨格を有さずジフェニルエーテル骨格を有するモノマー (B) を全モノマー中に 40 ~ 95 mol% 含み、ビフェニル骨格を有するモノマー (C) を全モノマー中に 45 mol% 未満とし、モノマー (B) はポリイミド樹脂を構成する全モノマー中、20 ~ 95 mol% が芳香環を 3 個以上有するモノマーである。

WO 2013/183293 A1



ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

ポリイミド樹脂組成物、フィルム、接着剤、及び部品

技術分野

[0001] 本発明は、極性溶媒とポリイミド樹脂を少なくとも含むポリイミド樹脂組成物に関する。また、前記ポリイミド樹脂組成物から形成されたフィルムに関する。また、前記ポリイミド樹脂組成物を含む接着剤、及び前記ポリイミド樹脂組成物から形成された成形体を含む部品に関する。

背景技術

[0002] 近年、車載用を中心に電子回路基板や半導体デバイスなどにおいて、耐熱性に優れた接着剤が強く求められるようになってきている。現在使用されている主たる接着剤は、エポキシ樹脂であるが、エポキシ樹脂の耐熱性は十分でなく、熱硬化反応に長時間を要するという問題があった。

[0003] 一方、熱可塑性ポリイミド樹脂は、高い耐熱性を有し、熱硬化反応も比較的短時間であるという利点を有する。しかしながら、通常、ポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミック酸ワニスの塗膜を形成し、300℃以上の高温でイミド化するステップを経るため、樹脂の収縮が生じて応力が生じたり、剥離が生じたりする等の問題があった。また、高温処理に適さない部材を用いたものや、高温プロセスが不向きな用途に対して適用できないという問題があった。

[0004] 上記問題を解決するために、溶媒に可溶なポリイミドワニスをを用いる方法が提案されている（特許文献1、2）。溶媒に可溶なポリイミドワニスは、塗膜後にポリイミド前駆体をイミド化するのではなく、ワニスの段階で既にイミド化されているものである。このため、塗膜後に、高温でイミド化するプロセスをカットすることができる。

[0005] 特許文献1には、特定のエステル基を含有するテトラカルボン酸二無水物と脂肪族又は脂環族テトラカルボン酸二無水物とを含有するテトラカルボン

酸二無水物混合物（Ａ）と、特定のアルキレンジアミン及び／又はポリオキシアルキレンジアミンを含むジアミン（Ｂ）を用い、モル比を（Ａ）：（Ｂ）＝０．８０～１．２０：１の範囲としてイミド化反応して得られるポリイミド共重合体が開示されている。

[0006] 特許文献２には、銅箔を粗化处理することなく、銅箔／ポリイミド樹脂（絶縁樹脂層）間の接着性向上の目的で使用される閉環型ポリイミド（Ａ）及びエポキシ樹脂（Ｂ）を含有するプライマー層用樹脂組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献１：特開２００８－２３１４２０号公報

特許文献２：特開２０１０－３１１６７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 溶媒可溶型のポリイミド樹脂組成物は加熱工程が不要であることから、加熱処理ができない用途や熱膨張係数の差が問題となる用途をはじめとする様々な用途への応用展開が期待されている。しかしながら、その一方で、溶媒に可溶させるためにポリイミド樹脂の構造が特定されてしまうため、各種物性を満足させる構造を提供することが難しいという問題を抱えていた。

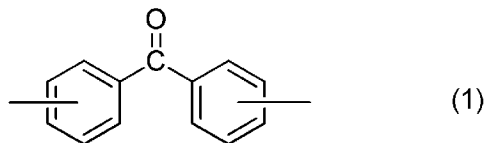
[0009] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたもので、溶媒に可溶でありながら、得られる成形体の機械特性および耐熱性に優れるポリイミド樹脂組成物、並びに、前記ポリイミド樹脂組成物を含有する接着剤、及び前記ポリイミド樹脂組成物から形成された成形体を具備する部品、前記ポリイミド樹脂組成物から形成されたフィルムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

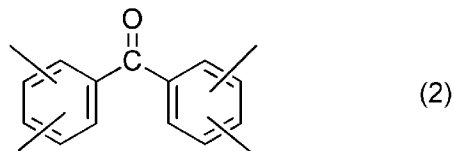
[0010] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ね、以下の態様において上記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本

発明に係るポリイミド樹脂組成物は、極性溶媒と、ポリイミド樹脂と、を少なくとも含む組成物からなり、前記ポリイミド樹脂の粘度平均分子量 η が、0.6以上、1.60以下のものであり、前記ポリイミド樹脂を構成する全モノマーに対して95mol%以上、100mol%以下を、主鎖に炭素数3以上の脂肪族鎖を有さない芳香族モノマーとする。そして、前記芳香族モノマーは、化学式(1)及び化学式(2)で表されるベンゾフェノン骨格の少なくともいずれかを有するモノマー(A)を、前記ポリイミド樹脂を構成する全モノマー中に5mol%以上、30mol%以下含み、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有するモノマー(B)を、前記ポリイミド樹脂を構成する全モノマー中に40mol%以上、95mol%以下含み、ビフェニル骨格を有するモノマー(C)を、前記ポリイミド樹脂を構成する全モノマー中に0mol%以上、45mol%未満含むものであり、前記モノマー(B)は、前記ポリイミド樹脂を構成する全モノマー中、20mol%以上が芳香環を3個以上有するモノマー(B-1)とするものである。

[化1]



[化2]



[0011] 本発明に係るポリイミド樹脂組成物によれば、ポリイミド樹脂の粘度平均分子量 η を特定範囲とし、かつ、ポリイミド樹脂の構造としてベンゾフェノン骨格を有するモノマー(A)を特定量含み、さらに、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有するモノマー(B)を特定量含み、さらに、ビフェニル骨格を有するモノマー(C)を特定量未満とし、さらに、モ

ノマー（B）は、芳香環を3個以上有する構造を特定量含むものを用いる。その結果、極性溶媒に可溶でありながら、得られる成形物の機械特性および耐熱性に優れるポリイミド樹脂組成物を提供することができる。

[0012] 本発明に係るポリイミド樹脂組成物は、以下の条件を満足することが好ましい。即ち、前記組成物を塗工し、乾燥して得られるポリイミドフィルムが、（a）ガラス転移温度が130℃以上、260℃未満、（b）25℃での引張弾性率が2.0GPa以上、4.0GPa未満、及び（c）窒素雰囲気下での5%熱重量減少温度が500℃以上、を満たすことが好ましい。

前記ポリイミド樹脂の末端基を構成するモノマーは、ジアミンであることが好ましい。

前記ベンゾフェノン骨格を有するモノマーの好ましい例として、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、及び2, 3', 3, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の少なくともいずれかを挙げることができる。

また、前記モノマー（B-1）の芳香環は、ベンゼン環であることが好ましい。

また、前記ビフェニル骨格を有するモノマー（C）は、4, 4'-ビス（3-アミノフェノキシ）ビフェニル、4, 4'-ビス（4-アミノフェノキシ）ビフェニル、3, 3'-ビス（4-アミノフェノキシ）ビフェニル、2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、4, 4'-ビス（3, 4-ジカルボキシフェノキシ）ビフェニル二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の少なくともいずれかとするのが好ましい。

また、前記ビフェニル骨格を有するモノマー（C）を、前記ポリイミド樹脂を構成する全モノマー中に10モル%以上含むことが好ましい。

また、前記ポリイミド樹脂を構成するテトラカルボン酸二無水物の合計モ

ル数が、前記ポリイミド樹脂を構成するジアミンの合計モル数に対して、 $0.99 \sim 0.999$ であることが好ましい。

また、前記ポリイミド樹脂の重量平均分子量が、 $120,000$ 以上、 $300,000$ 以下であり、 M_w/M_n 比が 1.0 以上、 1.2 以下であることが好ましい。

また、前記ポリイミドフィルムの 300°C での貯蔵弾性率は、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以上であることが好ましい。

また、ポリイミド樹脂組成物の好ましい態様として、フィラーを含有するものが挙げられる。

また、ポリイミド樹脂組成物の好ましい態様として、さらに、ビスマレイミド化合物、及びナジイミド化合物より選ばれる 1 種以上の化合物を含有するものが挙げられる。

また、ポリイミド樹脂組成物の好ましい態様として、他の樹脂を含有するものが挙げられる。

[0013] 本発明に係るフィルムは、上記態様のポリイミド樹脂組成物から形成されたものである。

上記フィルムの好ましい例として、カバーレイフィルムが挙げられる。

本発明に係る接着剤は、上記態様のポリイミド樹脂組成物を含有するものである。

上記接着剤の好ましい例として、フレキシブルプリント基板用接着剤、カバーレイフィルム用接着剤、又はボンディングシート用接着剤が挙げられる。

[0014] 本発明に係る部品は、上記態様のポリイミド樹脂組成物から形成された成形体を含むものである。

上記部品の好ましい例として、電子回路基板部材、半導体デバイス、リチウムイオン電池部材、太陽電池部材、燃料電池部材、モーター巻線、エンジン周辺部材、塗料、光学部品、放熱材、電磁波シールド材、サージ部品、歯科材、摺動コート、及び静電チャックが挙げられる。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、溶媒に可溶でありながら、得られる成形体の機械特性および耐熱性に優れるポリイミド樹脂組成物、並びに、前記ポリイミド樹脂組成物を含有する接着剤、及び前記ポリイミド樹脂組成物から形成された成形体を具備する部品、前記ポリイミド樹脂組成物から形成されたフィルムを提供できるという優れた効果がある。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明を適用した実施形態の一例について説明する。なお、本発明の趣旨に合致する限り、他の実施形態も本発明の範疇に含まれることは言うまでもない。

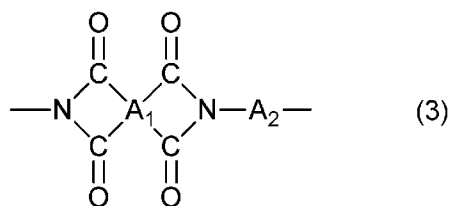
[0017] 本発明に係るポリイミド樹脂組成物は、極性溶媒とポリイミド樹脂とを少なくとも含む。極性溶媒は、ポリイミド樹脂を溶解できるものであれば特に限定されないが、好適な例としては、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N，N－ジエチルホルムアミド、N，N－ジエチルアセトアミド、N，N－ジメチルメトキシアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、N－メチルー2－ピロリドン、ジメチルスルホン等が挙げられる。極性溶媒は、単独で、若しくは2種以上の混合溶媒として用いることができる。

[0018] ポリイミド樹脂組成物中には、ポリイミド樹脂が溶解可能な範囲で、非極性溶媒を混合してもよい。非極性溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ベンゾニトリル、ジオキサン、シクロヘキサン、メシチレン（1，3，5－トリメチルベンゼン）、1，2，4－トリメチルベンゼン等が挙げられる。非極性溶媒の添加量は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において特に限定されないが、例えば、30質量%以下程度である。

[0019] ポリイミド樹脂組成物における樹脂固形分の濃度は、特に限定されず、成形体の形状や厚み等に応じて適宜、選択することができる。塗工性を高める観点などからは、5～50質量%であることが好ましく、10～30質量%であることがより好ましい。

[0020] ポリイミド樹脂は、化学式（３）の構造を有するものである。

[化3]



化学式（３）中の A_1 は４価の有機基であり、 A_2 は２価の有機基である。ポリイミド樹脂は、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物成分とを反応させてポリイミド前駆体であるポリアミド酸を得、その後、脱水・環化反応によりポリイミド化したものである。ポリイミド樹脂は、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸に対してイミド化率を８０％以上とすることが好ましい。より好ましくは８５％以上である。ポリイミド樹脂は、化学式（３）の構造のみからなることが好ましいが、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において別の構造が含まれていてもよい。

[0021] 本発明に係るポリイミド樹脂は、粘度平均分子量 η が、０．６以上、１．６０以下のものとする。なお、本明細書でいう粘度平均分子量 η は、以下の方法により算出した値を言うものとする。即ち、測定するポリイミドワニスを三角フラスコに少量採取し、Ｎ－メチルピロリドン（NMP）を用いて０．５（ｇ／ｄＬ）に希釈する。そして、調製した希釈ワニスを、３５℃恒温槽に入れたウペローテ管（柴田科学社製）で落下時間を測定する。そして、 $\eta = \ln [\text{希釈ワニス落下時間} / \text{NMP 落下時間}]$ より求めた値を粘度平均分子量 η とする。粘度平均分子量 η を０．６以上とすることにより、即ち、高分子量化することにより、ポリイミド樹脂から得られる成形体の機械強度を効果的に高めることができる。ポリイミド樹脂の粘度平均分子量 η は、０．７以上であることがより好ましく、０．８以上であることがさらに好ましい。溶解性の観点からは、粘度平均分子量 η は１．４以下であることが好ましい。

[0022] また、本発明のポリイミド樹脂は、ポリイミド樹脂を構成する全モノマー

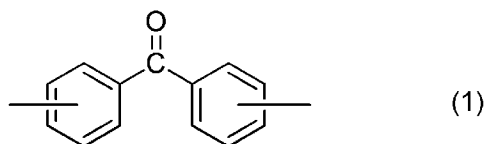
において、95mol%以上、100mol%以下を主鎖に炭素数3以上の脂肪族鎖を有さない芳香族モノマー〔以下、「芳香族モノマー（M）」とも表記する〕とする。なお、主鎖とは、ポリイミドの鎖の伸長方向であり、ポリイミドを構成するモノマーの2つの末端反応基を連結する構造のうち側鎖を構成する原子を除いたものをいう。また、側鎖には、炭素数3以上の脂肪族鎖を有するものが含まれていてもよい。耐熱性の観点からは、芳香族モノマー（M）の側鎖においても炭素数3以上の脂肪族鎖を有さないことが好ましい。

[0023] 本発明のポリイミド樹脂は、ポリイミド樹脂を構成する全モノマーが主鎖に炭素数3以上の脂肪族鎖を有さない芳香族モノマー（M）である場合を含む。芳香族モノマー（M）を95mol%以上含むことにより、耐熱性が高くなるという効果が得られる。芳香族モノマー（M）に分類されないモノマーは、5mol%未満の範囲において用いることができる。例えば、主鎖に炭素数3以上の脂肪族鎖を有する芳香族モノマーや、脂環式モノマー、脂肪族モノマーを5mol%未満の範囲において用いてもよい。耐熱性の観点からは、ポリイミド樹脂を構成するモノマーは、全てのモノマーが芳香族モノマー（ここでいう芳香族モノマーは、芳香族モノマー（M）に限定されない）であることが好ましい。

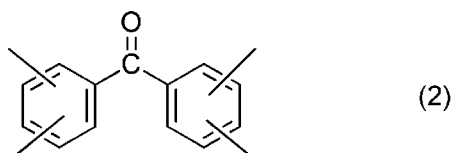
[0024] 本発明の芳香族モノマー（M）は、以下の（構造I）～（構造III）の条件を満足するものとする。

[0025] （構造I）下記化学式（1）及び下記化学式（2）で表されるベンゾフェノン骨格の少なくともいずれかを有するモノマー（A）〔以下、「モノマーA」とも表記する〕を、前記ポリイミド樹脂を構成する全モノマー中に5mol%以上、30mol%以下含むものとする。なお、化学式（1）、（2）は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において、例えば、メチル基、エチル基、ハロゲン等の置換基を含んでいてもよい。

[化4]



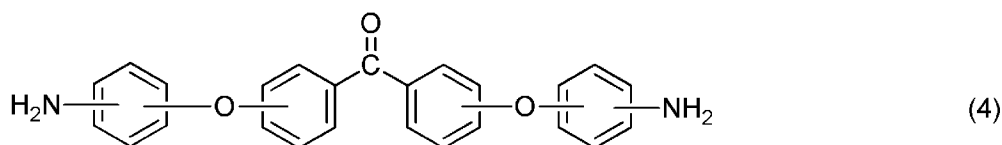
[化5]



[0026] モノマー（A）を5mol%未満とすると、ポリイミド樹脂の極性溶媒への溶解性が低下する傾向にある。また、モノマー（A）を30mol%越えとすると、ゲル化する傾向にある。モノマー（A）は、9mol%以上であることが好ましく、10mol%以上であることが特に好ましい。また、モノマー（A）は、25mol%以下であることが好ましく、15mol%以下であることが特に好ましい。

[0027] モノマー（A）は、特に限定されないが、ジアミンの好適な例は、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、化学式（4）の化合物、4, 4'-ビス〔4-（4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル）フェノキシ〕ベンゾフェノン等が挙げられる。

[化6]



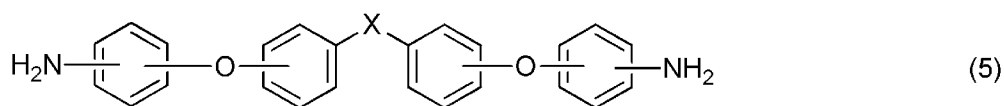
[0028] モノマー（A）として酸二無水物を適用する場合の好適な例は、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3', 3, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。モノマー（A）は、単独で若しくは組み合わせて用いることができる。

[0029] (構造II) ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有するモノマー (B) [以下、「モノマー (B)」とも表記する] を、ポリイミド樹脂を構成する全モノマー中に 40 mol% 以上、95 mol% 以下含むものとする。さらに、モノマー (B) は、前記ポリイミド樹脂を構成する全モノマー中、20 mol% 以上、95 mol% 以下は、芳香環を 3 個以上有するモノマー (B-1) [以下、「モノマー (B-1)」とも表記する] とする。モノマー (B-1) の芳香環は、ベンゼン環とすることが好ましい。なお、モノマー (B) とモノマー (A) は、重複してカウントしてもよい。即ち、ベンゾフェノン骨格を有し、かつ、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有するモノマーは、モノマー (A) でもありモノマー (B) でもある。

[0030] ポリイミド樹脂を構成する全モノマー中にモノマー (B) を 40 mol% 以上、95 mol% 以下とし、かつ、ポリイミド樹脂を構成する全モノマー中にモノマー (B-1) を 20 mol% 以上、95 mol% 以下とすることにより、ポリイミド樹脂の極性溶媒に対する溶解性を高めることができる。モノマー (B) が 40 mol% 未満であると、溶解性が低下する傾向にある。モノマー (B-1) は 30 mol% 以上であることが好ましく、40 mol% 以上であることがさらに好ましい。

[0031] モノマー (B-1) は、特に限定されないが、上記化学式 (4) のジアミンや下記化学式 (5) のジアミンが挙げられる。

[化7]



化学式 (5) 中、X は酸素原子、硫黄原子、スルホン基、メチレン基、イソプロピリデン基またはヘキサフルオロイソプロピリデン基の 2 価の基を示す。

[0032] モノマー (B-1) のジアミンの好適な例は、ビス [4 - (3 - アミノフ

エノキシ) フェニル] スルフィド、 1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、 1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、 1, 3-ビス (3- (3-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、 1, 3-ビス (3- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、 1, 3-ビス (4- (3-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、 1, 3-ビス (3- (3-アミノフェノキシ) フェノキシ) -2-メチルベンゼン、 1, 3-ビス (3- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ) -4-メチルベンゼン、 1, 3-ビス (4- (3-アミノフェノキシ) フェノキシ) -2-エチルベンゼン、 1, 3-ビス (3- (2-アミノフェノキシ) フェノキシ) -5-sec-ブチルベンゼン、 1, 3-ビス (4- (3-アミノフェノキシ) フェノキシ) -2, 5-ジメチルベンゼン、 1, 3-ビス (4- (2-アミノ-6-メチルフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、 1, 3-ビス (2- (2-アミノ-6-エチルフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、 1, 3-ビス (2- (3-アミノフェノキシ) -4-メチルフェノキシ) ベンゼン、 1, 3-ビス (2- (4-アミノフェノキシ) -4-tert-ブチルフェノキシ) ベンゼン、 1, 4-ビス (3- (3-アミノフェノキシ) フェノキシ) -2, 5-ジ-tert-ブチルベンゼン、 1, 4-ビス (3- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ) -2, 3-ジメチルベンゼン、 1, 4-ビス (3- (2-アミノ-3-プロピルフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、 1, 2-ビス (3- (3-アミノフェノキシ) フェノキシ) -4-メチルベンゼン、 1, 2-ビス (3- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ) -3-n-ブチルベンゼン、 1, 2-ビス (3- (2-アミノ-3-プロピルフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、 4, 4'-ビス (4-アミノフェニル) -1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、 ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、 2, 2-ビス [4- (3-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] プロパン、 2, 2-ビス [3- (3-アミノフェノキシ) 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[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、ビス[4-(アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1, 4-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、4, 4'-ビス[3-(4-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテルなどが挙げられる。中でも、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンが好ましい。

[0033] モノマー(B-1)として酸二無水物を適用する場合の好適な例は、4, 4'- (4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス無水フタル酸、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物等がある。モノマー(B-1)は、単独で若しくは組み合わせて用いることができる。

[0034] モノマー(B-1)に分類されないモノマー(B)は、特に限定されないが、好ましいジアミンの例として、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル等が挙げられる。モノマー(B-1)に分類されないモノマー(B)として酸二無水物を適用する場合の好適な例は、4, 4'-オキシジフタル酸無水物が挙げられる。モノマー(B)は、単独で若しくは組み合わせて用いることができる。

[0035] (構造III) ビフェニル骨格を有するモノマー(C) [以下、「モノマー(C)」とも表記する] を、前記ポリイミド樹脂を構成する全モノマー中に0 m

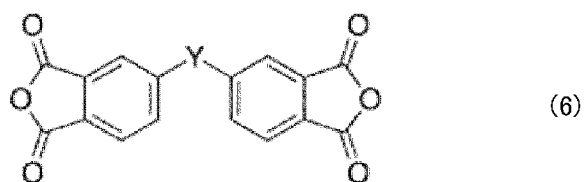
o 1 %以上、4 5 m o 1 %未満含むようにする。なお、モノマー (C) とモノマー (A) は、重複してカウントしてもよい。即ち、ベンゾフェノン骨格を有し、かつ、ビフェニル骨格を有するモノマーは、モノマー (A) でもありモノマー (C) でもある。

[0036] モノマー (C) は、特に限定されないが、ジアミンの好適な例は、4, 4'-ビス (3-アミノフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、3, 3'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 4'-ジメチルベンジジン、4, 4'-ジメチルベンジジンが挙げられる。

[0037] モノマー (C) として酸二無水物を適用する場合の好適な例は、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、4, 4'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ビフェニル二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物等である。モノマー (C) は、単独で若しくは組み合わせて用いることができる。

[0038] また、芳香族モノマー (M) のうち、上記モノマー (A)、モノマー (B)、モノマー (C) 以外の好ましいモノマー [以下、「その他のモノマー (D)」とも表記する] として、下記化学式 (6) が例示できる。

[化8]



化学式 (6) 中、Yは硫黄原子、スルホン基、メチレン基、イソプロピリデン基またはヘキサフルオロイソプロピリデン基の2価の基を示す。

[0039] その他の芳香族モノマー (D) は、特に限定されないが、好適なテトラカ

ルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルフィド二無水物、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）メタン二無水物、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（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、２，３，６，７－ナフタレ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、２，２－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（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（２，３－ジカルボキシフェニル）スルフィド二無水物、ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、１，２，５，６－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、４，４’－イソフタロイルジフタリックアンハイドライド、ジアゾジフェニルメタン－３，３’，４，４’－テトラカルボン酸二無水物、ジアゾジフェニルメタン－２，２’，３，３’－テトラカルボン酸二無水物、２，３，６，７－チオキサントンテトラカルボン酸二無水物、２，３，６，７－アントラキノンテトラカルボン酸二無水物、２，３，６，７－キサントンテトラカルボン酸二無水物、エチレンテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。

[0040] その他の芳香族モノマー（Ｄ）の好適なジアミンとしては、ｍ－フェニレンジアミン、ｏ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－アミノベンジルアミン、ｐ－アミノベンジルアミン、ビス（３－アミノフェニル）スルフィド、ビス（４－アミノフェニル）スルフィド、ビス（３－アミノフェニル）スルホキシド、（３－アミノフェニル）（４－アミノフェニル）スルホキシド、ビス（３－アミノフェニル）スルホン、（３－アミノフェニル）（４－アミノフェニル）スルホン、ビス（４－アミノフェニル）スルホン、３，３’－ジアミノジフェニルメタン、３，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、ビス（３－アミノフェニル）スルホン、ビス（４－アミノフェニル）スルホン等が挙げられる。

- [0041] また、芳香族モノマー（M）以外のモノマーの好適な例としては、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン、ポリ（テトラメチレンオキシド）- γ -p-アミノベンゾエート（14 EL；イハラケミカル社製）、ポリエーテルアミン（XTJ-542、D-2000；HUNTSMAN社製）などが挙げられる。
- [0042] 芳香環上の水素原子の一部もしくは全ては、フルオロ基、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基、及びトリフルオロメトキシ基などから選ばれる基で置換されていてもよい。また、芳香環上には、目的に応じて、エチニル基、ベンゾシクロブテン-4'-イル基、ビニル基、アリル基、シアノ基、イソシアネート基、ニトリロ基、及びイソプロペニル基などから選ばれる架橋点となる基を有していてもよい。これらは、1種又は2種以上を組み合わせてもよい。
- [0043] 前述の通り、ポリイミド樹脂は、芳香族テトラカルボン酸二無水物または芳香族ジアミン由来のベンゾフェノン骨格を含む。ポリイミド樹脂の末端基は、特に限定されないが、耐熱性の観点からアミン末端とすることが好ましい。アミン末端とすることにより、一のポリイミド分子に含まれるベンゾフェノン骨格由来のカルボニル基と、他のポリイミド分子の末端アミノ基とが水素結合するため、高い耐熱性が得られる。末端アミンにする場合には、テトラカルボン酸二無水物の合計モル数が、ジアミンの合計モル数に対して0.9~0.999とすることにより容易に得ることができる。テトラカルボン酸二無水物の合計モル数が、ジアミンの合計モル数に対して0.99~0.999とすることがより好ましい。ポリイミド樹脂は、ランダム重合体であっても、ブロック重合体であってもよいが、ジアミン成分の特性が得られやすいことから、ランダム重合体が好ましい。
- [0044] ポリイミド樹脂の好ましい重量平均分子量は、50,000以上、100

0, 000以下である。重量平均分子量を50, 000以上、1000, 000以下とすることにより、機械強度を効果的に高めることができる。重量平均分子量は、100, 000以上であることがより好ましく、120, 000以上であることが特に好ましい。また、重量平均分子量は、500, 000以下であることがより好ましく、300, 000以下であることが特に好ましい。重量平均分子量を120, 000以上、300, 000以下の範囲とすることにより、より効果的に機械強度を高めることができる。また、 M_w/M_n 比の好ましい範囲は、5以上、100以下である。 M_w/M_n 比を5以上、100以下とすることにより、ポリイミド樹脂組成物におけるポリイミド樹脂の溶解性と、ポリイミド樹脂組成物から得られるフィルム・シート等の成形体の機械特性の両者のバランスを良好に保つことができる。 M_w/M_n 比は、10以上であることがより好ましく、12以上であることが特に好ましい。また、 M_w/M_n 比は、50以下であることがより好ましく、30以下であることが特に好ましい。 M_w/M_n 比を12～30の範囲とすることにより、より効果的にポリイミド樹脂組成物におけるポリイミド樹脂の溶解性と、ポリイミド樹脂組成物から得られるフィルム・シート等の成形体の機械特性の両者のバランスを良好に保つことができる。なお、ポリイミド樹脂の重量平均分子量、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定できる。

[0045] 数平均分子量の好ましい範囲は、上記重量平均分子量及び M_w/M_n から算出すると、500～200, 000であり、特に好ましくは、4, 000～25, 000である。ポリイミド樹脂のアミン当量は、数平均分子量を1分子中に含まれるアミノ基の数で除することによって求められる。末端アミンにする場合には、テトラカルボン酸二無水物の合計モル数が、ジアミンの合計モル数に対して0.9～0.999とすることにより容易に得ることができる。従って、上記数平均分子量から、アミン当量の好ましい範囲は250～10, 000であり、より好ましい範囲は、2, 000～125, 000である。

[0046] ポリイミド樹脂組成物は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の添加剤を含有させることができる。例えば、紫外線吸収剤、保存安定剤、接着助剤、及び表面改質剤、分散剤等を適宜加えることができる。また、耐熱性・柔軟性に影響を与えず、本発明の趣旨を逸脱しない範囲においてポリイミド樹脂以外の他の樹脂を含有していてもよい。好適な例としては、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、PET（ポリエチレンテレフタレート）樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等が挙げられる。

[0047] また、ポリイミド樹脂組成物には、以下の化合物を含んでいてもよい。ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物等のエポキシ化合物；カルボキシエチルアクリレート、プロピレングリコールアクリレート、エトキシ化フェニルアクリレート及び脂肪族エポキシアクリレート等のアクリレート化合物；メチレンビスフェニルジイソシアネート（MDI）、トルエンジイソシアネート（TDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）及びキシレンジイソシアネート（XDI）等のイソシアネート化合物；4，4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、4，4'-ジフェニルオキシビスマレイミド、4，4'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、p-フェニレンビスマレイミド、m-フェニレンビスマレイミド、2，4-トリレンビスマレイミド、2，6-トリレンビスマレイミド、エチレンビスマレイミド、ヘキサメチレンビスマレイミド、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、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)マレイミド、4，4'-ビス(3，5-ジメチルフェニル)メタン)マレイミド、4，4'-ビス(3，5-ジエチルフェニル)メタン)ビスマレイミド、4，4'-(3-メチル-5-エチルフェニル)メタン)ビスマレイミド、4，4'-ビス(3，5-ジイソプロピルフェニル)メタン)マレイミド、4，4'-ジシクロヘキシルメタン)ビスマレイミド、p-キシリレンビスマレイミド、m-キシリレンビスマレイミド、1，3-ジメチレンシクロヘキサンのビスマレイミド、1，4-ジメチレンシクロヘキサンの

レイミド及びアミノフェノキシベンゼン-ビスマレイミド（APB-BMI）等のビスマレイミド化合物およびマレイミド化合物；及びアルケニル置換ナジイミドが挙げられる。アルケニル置換ナジイミドとは例えば、4, 4'-（ジフェニルメタン）ビスナジイミド、フェニレンビスナジイミド、4, 4'-ビフェニレンビスナジイミド、4, 4'-ジフェニルプロパンビスナジイミド、4, 4'-ジフェニルエーテルビスナジイミドなどのナジイミド化合物が挙げられる。他の樹脂の添加量は、用途に応じて適宜選択することができる。

[0048] ポリイミド樹脂組成物には、フィラーが含有されていてもよい。好ましい例として、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、アルミナ、アルミナ水和物、酸化ケイ素、窒化ケイ素、シリコンカーバイド、ダイヤモンド、ハイドロキシアパタイト、チタン酸バリウム、銅、アルミニウム、シリカ、マグネシア、チタニア、窒化ケイ素、炭化ケイ素などの熱伝導性を有する材料が用いられる。これらのうち、特に、熱伝導性、電気絶縁性に優れ、化学的に安定であることから、アルミナ、窒化ホウ素などが好ましい。また、フィラーとして、金属、金属酸化物、無定形カーボン粉、グラファイト、金属めっきしたフィラーを使用することができる。金属としては、銅、アルミニウム、ニッケル、鉄、金、銀、白金、タングステン、クロム、チタン、スズ、鉛、パラジウムなどが挙げられる。これらは、1種類又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、フィラーとして軟磁性フィラーを用いてもよい。軟磁性フィラーとしては、例えば、磁性ステンレス（Fe-Cr-Al-Si合金）、センダスト（Fe-Si-Al合金）、パーマロイ（Fe-Ni合金）、ケイ素銅（Fe-Cu-Si合金）、Fe-Si合金、Fe-Si-B（-Cu-Nb）合金、Fe-Ni-Cr-Si合金、Fe-Si-Cr合金、Fe-Si-Al-Ni-Cr合金等が挙げられる。また、フェライトや純鉄粒子を用いてもよい。フェライトとしては、例えば、Mn-Znフェライト、Ni-Znフェライト、Mn-Mgフェライト、Mnフェライト、Cu-Znフェライト、Cu-Mg-Znフェライトなどのソフトフェライト、

あるいは永久磁石材料であるハードフェライトが挙げられる。フィラーの平均粒径は、特に限定されないが、例えば、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ である。フィラーの添加量は、用途に応じて適宜選択することができる。

[0049] ポリイミド樹脂組成物には、難燃剤が含有されていてもよい。難燃剤は、特に限定されないが、例えば、ハロゲン系難燃剤、無機系難燃剤、リン系難燃剤を使用することができる。難燃剤は、1種類で用いてもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

ハロゲン系難燃剤としては、塩素を含む有機化合物と臭素を含む化合物が挙げられる。具体的には、ペンタブロモジフェニルエーテル、オクタブロモジフェニルエーテル、デカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、ヘキサブロモシクロデカントラブロモビスフェノールAなどが挙げられる。

無機系難燃剤としては、アンチモン化合物と金属水酸化物などが挙げられる。アンチモン化合物としては三酸化アンチモンと五酸化アンチモンが挙げられる。金属水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどが挙げられる。

リン系難燃剤としては、ホスファゼン、ホスフィン、ホスフィンオキサイド、リン酸エステルなどが挙げられる。

難燃剤の添加量は、特に限定されず、用いる難燃剤の種類に応じて適宜変更できる。一般的には、ポリイミド樹脂100質量部に対して5質量部から50質量部の範囲で用いることが好ましい。

[0050] 本発明のポリイミド樹脂組成物は、溶媒に可溶なポリイミド樹脂を含むため、ポリイミドワニスとして用いることができる。そのため、本発明のポリイミド樹脂組成物を、基材上に塗布した後、乾燥してフィルム・シート・構造体等の成形体を形成することができる。このように、本発明のポリイミド樹脂組成物は、高温でイミド化するステップが不要となるため、耐熱性の低い基材・部材等にポリイミド成形体を形成したい場合や、高温プロセスに不向きな用途にも幅広く適用することができる。無論、ポリイミド樹脂は耐熱

性に優れているので、高温処理を行う用途においても好適に適用することができる。また、溶媒に可溶なため、リフトオフ法などを用いてパターン形成したりすることもできる。

[0051] ポリイミド樹脂組成物は、当該組成物を塗工して乾燥した後の厚みが $30\mu\text{m}$ ～ $70\mu\text{m}$ となるポリイミドフィルムにおいて、以下の条件を満足することが好ましい。即ち、(a) ガラス転移温度が 130°C 以上、 260°C 未満、(b) 25°C での引張弾性率が 2.0GPa 以上、 4.0GPa 未満、及び(c) 窒素雰囲気下での 5% 熱重量減少温度が 500°C 以上を満たすことが好ましい。なお、乾燥後の塗膜厚みが $30\mu\text{m}$ ～ $70\mu\text{m}$ となるようにするためには、例えば、ポリイミド樹脂組成物の塗膜を $300\mu\text{m}$ ～ $400\mu\text{m}$ に塗膜すればよい。

[0052] ポリイミドフィルムの作製方法は特に限定されないが、一例として以下の方法が挙げられる。即ち、ポリイミド樹脂組成物を離型処理されたPETフィルム上に $10\text{mm}/\text{sec}$ の速度で塗工する。得られた塗膜を 200°C で30分間乾燥させて、溶媒を除去し、乾燥後、PETフィルムからピンセットなどを用いてフィルム部分を剥離し、十分に乾燥させることによって乾燥後の塗膜厚みが $30\sim 70\mu\text{m}$ となるように作製する方法が挙げられる。

[0053] なお、本明細書においてガラス転移温度は、以下の方法により測定した値をいう。即ち、上記ポリイミドフィルムの固体粘弾性の温度分散測定（引張モード）を、TA instruments社製のRSA-IIを用いて引張モードで測定周波数 1Hz の条件で行い、貯蔵弾性率 E' と損失弾性率 E'' を測定する。そして、得られた損失正接 $\tan\delta = E''/E'$ のピーク値から「ガラス転移温度」を導出した値とする。

[0054] また、本明細書の引張弾性率は、以下の方法により測定した値をいう。即ち、上記ポリイミドフィルムを 90mm 長さ× 10mm 幅サイズに切り出し、実際の測定長を 50mm 長（両端 20mm 部分を引っ張り領域）とし、AUTOGRAPH AGS-100D（島津製作所社製）にて、 25°C において、速度 $50\text{mm}/\text{min}$ で短冊状のサンプルフィルムを引っ張ったときのチャートにおける初

期の傾きを求め、この値を「引張弾性率」とする。

[0055] また、本明細書の5%熱重量減少温度は、以下の方法により測定した値をいう。即ち、熱重量測定装置（TGA-51、島津製作所社製）を用いて、ポリイミドフィルムを、石英ルツボに約10mg入れて、窒素雰囲気下で常温より10℃/分で800℃まで昇温した時の5%熱重量減少温度をいう。

[0056] ガラス転移温度を130℃以上にするることにより、ポリイミド樹脂の耐熱性をより効果的に発揮させることができる。また、ガラス転移温度を260℃未満とすることにより、ポリイミド樹脂層を例えば多層化したときに他の層との密着性・柔軟性を効果的に向上させることができる。ガラス転移温度は、135℃以上とすることがより好ましく、また、255℃以下とすることがより好ましい。

[0057] 引張弾性率を2.0GPa以上、4.0GPa未満とすることにより、機械強度の優れたものを提供することができる。乾燥後の厚みが30μm～70μmとなるポリイミドフィルムの25℃での引張弾性率は、2.1GPa以上であることがより好ましく、2.2GPa以上であることが特に好ましい。また、3.8GPa以下であることがより好ましく、3.7GPa以下であることがさらに好ましい。

[0058] また、乾燥後の厚みが30μm～70μmとなるポリイミドフィルムの窒素雰囲気下での5%熱重量減少温度は、500℃以上であることが好ましく、より好ましくは520℃以上であり、特に好ましくは530℃以上である。500℃以上とすることにより、耐熱性に優れた成形体を提供することができる。

[0059] 乾燥後の厚みが30μm～70μmとなるポリイミドフィルムの貯蔵弾性率 E' （300℃）は、 1.0×10^5 Pa以上であることが好ましい。貯蔵弾性率 E' （300℃）を 1.0×10^5 Pa以上とすることにより、耐熱性の高いポリイミドフィルムを得ることができる。

[0060] 上記（a）～（c）の特性を全て満足するポリイミド樹脂を用いることにより、溶媒に可溶であり、得られる成形体が機械特性に優れ、かつ高い耐熱

性を有するポリイミド樹脂が得られる。

[0061] 次に、ポリイミド樹脂組成物の製造方法について説明する。まず、上述した特定のジアミンと特定のテトラカルボン酸二無水物を反応させてポリイミド酸を得る。ポリイミド前駆体の酸二無水物とジアミンの合成時の割合は、特に限定されないが、ジアミンと前記酸無水物の合計に対し、前記ジアミン成分の合計が47.5～52.5mol%、酸二無水物成分の合計が47.5～52.5mol%を満たす範囲で共重合することが好ましい。末端アミンにする場合には、テトラカルボン酸二無水物の合計モル数が、ジアミンの合計モル数に対して0.9～0.999とすることにより容易に得ることができる。なお、ポリイミド樹脂を合成する際に用いる仕込みモノマーの量比と、得られるポリマー中のモノマーの比率は概ね同等になるので、所望の構造を含むポリマーを得るためには、仕込みモノマーの量を調整すればよい。

[0062] 重合は、固相系で行うことも可能であるが、好ましくは液相系で行う。液相系では、重合濃度は、例えば、5～50質量%程度とする。反応溶媒は、特に限定されないが、沸点が100℃以上のものが好ましい。一般に、ポリイミド前駆体の重合に用いられる溶媒を好適に利用できる。例えば、少なくとも一つの反応物質、好ましくは酸無水物類とジアミン類の両方を溶解するものである。具体的には、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、クレゾール、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、テトラメチル尿素等が挙げられる。これらの溶媒類は、単独、あるいは1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、ベンゾニトリル、ジオキサン、キシレンあるいはトルエン等の他の溶媒との組み合わせで用いることもできる。

[0063] ポリイミド前駆体の製造においては、適宜、触媒を用いてもよい。触媒は、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて脱水重縮合反応の進行を実質的に促進するか、架橋剤の副反応の進行を阻害するものである限り、特に制限されない。また、触媒の使用量は、触媒の揮散性や酸強度等の触媒自身の性質、反応条件を考慮して、適宜、調整すればよい。実質的に反応を促進させる

か、架橋等の副反応の進行を阻害させることができれば特に制限されない。
また、この触媒には、触媒自身に上記性質がなくても流通ガスや反応溶媒と反応することにより上記性質を有する化合物に変化するものも含む。

[0064] 触媒としてはポリイミドの重合に用いられる一般的な公知触媒のほか、例えば、有機スルホン酸等の酸触媒が挙げられ、さらに詳しくは、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、1-プロパンスルホン酸、1-ブタンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、1-ヘキサンスルホン酸、1-ヘプタンスルホン酸、1-オクタンスルホン酸等のアルカンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等のハロゲン化置換アルカンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、p-キシレン-2-スルホン酸、p-クロロベンゼンスルホン酸、p-ニトロベンゼンスルホン酸等のベンゼンスルホン酸誘導体、ナフタレン-1-スルホン酸、ナフタレン-2-スルホン酸、2,5-ナフタレンジスルホン酸等のナフタレンスルホン酸誘導体等が挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上組み合わせて使用することができる。

[0065] 液相反応工程において、原料、溶媒、及び必要に応じて加えられるその他の触媒等の仕込み順序・方法は特に限定されない。反応温度は、必要な重量平均分子量(Mw)が得られるのであれば特に制限されるものではないが、ポリイミド前駆体としてポリアミド酸を重合するときには通常、20℃以上、100℃以下とする。反応時間は必要な重合度を得るのに充分である範囲内に限って限定されない。また、反応に際しては窒素等の不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。反応系内(反応機内)の固形分濃度は特に限定されないが、通常、5質量%以上～50質量%以下である。ポリアミド酸を得た後、脱水・環化反応によりポリイミド化する。

[0066] 固相反応に使用する反応装置は、特に限定されないが、スーパーブレンダー(住友重機械工業社製)、愛工ケミカルミキサー(愛工舎製作所社製)、プラネタリーミキサー(井上製作所社製)、トリミックス(井上製作所社製)等の混練機が挙げられる。

[0067] 通常、溶媒に可溶なポリイミドを得るためには多官能モノマーや立体障害の大きな特殊モノマーを使用して、イミド環同士のパッキングを抑制すること、また、分子量を低下させることが有効である。しかしながら、特許文献1に記載のポリイミド樹脂は、耐熱性・熱重量減少温度が十分ではなかった。また、特許文献2に記載のポリイミド樹脂は、重量平均分子量M_wが低く、それから得られるフィルムの耐熱性・機械特性などが十分とはいえなかった。

[0068] 本発明によれば、ポリイミド樹脂の粘度平均分子量を特定範囲とし、かつ、ポリイミド樹脂を構成するモノマーの構造（芳香族モノマー（M）、モノマー（A）～（C））、及びその含有量を特定することにより、溶媒に可溶でありながら、得られる成形体が機械特性に優れ、かつ高い耐熱性を有するポリイミド樹脂組成物が得られる。より具体的には、ポリイミド樹脂として、上述した特定割合のベンゾフェノン骨格、ビフェニル骨格を有しないジフェニルエーテル骨格を用い、さらにビフェニル骨格を用い、かつ、上述した特定の粘度平均分子量 η を用いることによって、溶媒に可溶でありながら、5%熱重量減少温度が500℃以上となる高い耐熱性を実現できる。また、得られる成形体が機械特性に優れたポリイミド樹脂組成物を容易に提供することができる。しかも、上述したポリイミド樹脂を用いたポリイミド樹脂組成物において固形分のバランスを保つことによって、ポリイミド樹脂組成物のワニスとしての保存安定性を高めることができる。

[0069] 本発明に係るポリイミド樹脂組成物は、接着剤等として好適に適用できる。

[0070] 本発明のポリイミド樹脂組成物に含有するポリイミド樹脂は、半導体デバイス、家電、パソコン、モーター、携帯機器などを冷却するための放熱材用のバインダー樹脂として好ましく用いられる。従来の放熱材用バインダー樹脂にはシリコン、エポキシ、アクリルなどが用いられているが、耐熱性、可撓性、絶縁性、VOC（揮発性有機化合物）などで課題があった。本発明のポリイミド樹脂組成物に対して放熱性フィラーを体積割合で20～60体

積%含ませた樹脂組成物を用いれば、耐熱性、可撓性、高絶縁性、及び低VOCを併せ持つことが可能となる。従って本発明のポリイミド樹脂組成物は、放熱性部材用途に好適である。

[0071] 本発明のポリイミド樹脂組成物に含有するポリイミド樹脂は、半導体デバイス、家電、パソコン、自動車などの輸送機器、携帯機器などに影響を及ぼす外部電磁波、又はそれらから発生する内部電磁波を遮断する電磁波シールド部材用のバインダー樹脂として好ましく用いられる。従来の電磁波シールド用バインダー樹脂にはシリコン、エポキシ、アクリルなどが用いられているが、耐熱性、可撓性、VOCなどで課題があった。本発明のポリイミド樹脂組成物に対して導電性フィラーなどを体積割合で20～90体積%含ませた樹脂組成物を用いれば、耐熱性、可撓性、及び低VOCを併せ持つことが可能となる。従って、本発明のポリイミド樹脂組成物は、電磁波シールド部材用途に好適である。

[0072] 本発明のポリイミド樹脂組成物は、家電、パソコン、自動車などの輸送機器、携帯機器、電源、サーバー、電話などへ影響を及ぼす異常電流・電圧から保護するためのサージ部品（サージアブソーバー）用接着剤または封止材として好ましく用いられる。従来のサージ部品用接着剤または封止材には銀蝨などの溶接剤が用いられているが、高温プロセスが必要で且つ材料コストが高いなどの課題があった。一方で樹脂系接着剤では耐電圧、耐熱性、VOCなどの課題があった。本発明のポリイミド樹脂組成物を用いれば、低温プロセス化、耐電圧、耐熱、低VOC、及び低コストを併せ持つことが可能となり、本用途に好適である。

[0073] 本発明のポリイミド樹脂組成物は、パソコン、自動車などの輸送機器、携帯機器などに使用されるフレキシブルプリント基板の接着剤として好ましく用いられる。従来のフレキシブルプリント基板の接着剤にはポリアミド酸ワニスなどが使用されているが、高温プロセスが必要であった。本発明のポリイミド樹脂組成物を用いれば、低温プロセス化と耐熱性の両立が可能となり、上記接着剤用途に好適である。

[0074] 本発明のポリイミド樹脂組成物は、パソコン、自動車などの輸送機器、携帯機器などに使用されるフレキシブルプリント基板のカバーレイフィルム用接着剤として好ましく用いられる。従来のカバーレイフィルムの接着剤にはエポキシ樹脂などが使用されているが、加工性、屈曲性、電気絶縁性、耐熱性、接着性が同時に優れるものはなかった。本発明のポリイミド樹脂組成物を用いれば、加工性、屈曲性、電気絶縁性、耐熱性、及び接着性を同時に満足させることが可能となり、上記接着剤用途に好適である。

[0075] 本発明のポリイミド樹脂組成物から形成されるフィルムは、パソコン、自動車などの輸送機器、携帯機器などに使用されるフレキシブルプリント基板のカバーレイフィルムとして好ましく用いられる。従来のカバーレイフィルムはポリイミドフィルムにエポキシ樹脂などの接着剤を合わせて2層フィルムとして使用されているが、単層のフィルムとして加工性、屈曲性、電気絶縁性、耐熱性、接着性が同時に優れるものはなかった。本発明のポリイミド樹脂組成物を用いれば、単層のフィルムとして加工性、屈曲性、電気絶縁性、耐熱性、及び接着性を同時に満足させることが可能となり、上記フィルム用途に好適である。

[0076] 本発明のポリイミド樹脂組成物は、パソコン、自動車などの輸送機器、携帯機器などに使用されるフレキシブルプリント基板のボンディングシート用接着剤として好ましく用いられる。従来のボンディングシート用の接着剤にはエポキシ樹脂などが使用されているが、加工性、屈曲性、電気絶縁性、耐熱性、接着性が同時に優れるものはなかった。本発明のポリイミド樹脂組成物を用いれば、加工性、屈曲性、電気絶縁性、耐熱性、接着性を同時に満足させることが可能となり、上記接着剤用途に好適である。

[0077] <<実施例>>

以下、本発明を実施例によってより詳細に説明するが、本発明は以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

[0078] (実施例1)

(ポリイミド樹脂組成物の調製) NMPとメシチレン(1, 3, 5-トリ

メチルベンゼン)を8:2の比率で調整した溶媒中に、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(以下、「APB-N」と称する)と、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下、「s-BPDA」と称する)(JFEケミカル社製)、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」と称する)の2種類の酸二無水物とを、APB-N:s-BPDA:BTDA=1.0:0.69:0.3のモル比で配合した。得られた混合物を、乾燥窒素ガスを導入することができるフラスコ内で4時間以上攪拌して、樹脂固形分質量が18~25質量%であるポリアミック酸溶液を得た。十分に攪拌した後、ディーンスターク管が付属したフラスコ内で攪拌しながら、反応系を180℃程度まで加熱し、脱水反応により発生した水を系外に取り出すことでポリイミド樹脂組成物を得た。

[0079] (ポリイミドフィルムの作製) 上記ポリイミド樹脂組成物を、離型処理が施されたPETフィルム上に、10mm/secの速度で塗工した。得られた塗膜を200℃で30分間乾燥させて、溶媒を除去した。乾燥後、PETフィルムから、ピンセットなどを用いてフィルム部分を剥離し、ポリイミドフィルム(膜厚:50μm)を作製した。

[0080] (フィルムの粘弾性評価) 作製したポリイミドフィルムのガラス転移温度を評価した。測定は、固体粘弾性の温度分散測定(引張モード)により、貯蔵弾性率 E' と損失弾性率 E'' を評価し、損失正接 $\tan \delta = E''/E'$ のピーク値からガラス転移温度を導出した。測定装置は、TA instruments社製のRSA-IIIを用い、引張モード、測定周波数1Hzで測定した。

ポリイミドフィルムの粘弾性は、300℃での貯蔵弾性率 E' の値に基づいて評価した。

○:貯蔵弾性率 E' が 1.0×10^5 Pa以上

×:貯蔵弾性率 E' が 1.0×10^5 Pa未満

[0081] (フィルムの引張弾性率評価) 作製したポリイミドフィルムを、幅10mm、長さ90mmにカットして、サンプルフィルムとした。サンプルフィル

ムを長さ方向にAUTOGRAPH AGS-100D（島津製作所社製）にて、25℃において、速度50mm/分で幅10mm×長さ90mmのうちの両端20mmを掴み領域として引っ張った。そして、チャートにおける初期の傾きを「引張弾性率」とした。

[0082]（ポリイミドフィルムの5%熱重量減少温度評価） 熱重量測定装置（TGA-51、島津製作所社製）を用いて、5%熱重量減少温度を算出した。具体的には、サンプルフィルムを、石英ルツボに約10mg入れて、窒素雰囲気下で常温より10℃/分で800℃まで昇温した時の5%熱重量減少温度を求めた。

[0083]（ポリイミド樹脂組成物の粘度平均分子量 η 評価） 測定するポリイミドワニス三角フラスコに少量採取し、NMPを用いて0.5（g/dL）に希釈した。作製した希釈ワニスを、35℃恒温槽に入れたウベローテ管（柴田科学株式会社製）で落下時間を測定した。

$\eta = \ln [\text{希釈ワニス落下時間} / \text{NMP落下時間}]$ より、粘度平均分子量 η を算出した。

[0084]（GPC評価） 測定するポリイミドワニスをGPC測定用移動相で希釈し、濃度0.1%に調製した。一晩放置後、メンブレンフィルター（MILLEX-LH；日本ミリポア社製）を用いてろ過し、ろ液を測定に使用した。

装置は515ポンプ、717Plus 自動注入装置（日本ウォーターズ社製）を用い、以下の条件で行った。カラム温度：60℃、分離カラム：TSKgel Super AW M-H 6.0mm I.D. ×15cm 2本（東ソー社製）、移動相：10mM LiBrを添加したNMP、流速：0.5mL/min、検出器：示差屈折計（Shodex（登録商標）RI-101 昭和電気社製）、注入量：20 μ L、分子量構成：単分散ポリスチレン（EasiCal PS-1；ポリマーラボラトリーズ社製）

[0085]（ポリイミド樹脂組成物の安定性評価） 作製したポリイミド樹脂組成物の保存安定性を評価した。作製したポリイミド樹脂組成物を小瓶にとりわけ、冷蔵庫（3℃）内にて外観の経時変化を確認し、3ヶ月間保管した状態で樹脂の析出やゲル化していないかを確認した。

○：3ヶ月保管後も、樹脂の析出やゲル化の発生無し

×：3ヶ月以内に、樹脂の析出やゲル化の発生あり

[0086] (実施例2)

NMPとメシチレンを8：2の比率で調整した溶媒中に、2，2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン（以下、「p-BAPP」と称する）からなるジアミンと、s-BPDA、BTDAの2種類の酸二無水物とを、pBAPP：s-BPDA：BTDA=1.0：0.79：0.2のモル比で配合した。当該配合比を除く条件は、実施例1と同様にしてポリイミド樹脂組成物を調製した。そして、実施例1と同様の方法でポリイミドフィルムを作製し、評価した。

[0087] (実施例3)

NMPとメシチレンを8：2の比率で調整した溶媒中に、APB-Nと、4，4'-ビス（3-アミノフェノキシ）ビフェニル（以下、「mBP」と称する）の2種類のジアミンと、s-BPDA、BTDA、4，4'-オキシジフタル酸無水物（以下、「ODPA」と称する）の3種類の酸二無水物とを、APB-N：mBP：s-BPDA：BTDA：ODPA=0.5：0.5：0.2：0.3：0.49のモル比で配合した。当該配合比を除く条件は、実施例1と同様にしてポリイミド樹脂組成物を調製した。そして、実施例1と同様の方法でポリイミドフィルムを作製し、評価した。

[0088] (実施例4)

NMPとメシチレンを8：2の比率で調整した溶媒中に、1，3-ビス〔3-（3-アミノフェノキシ）フェノキシ〕ベンゼン（以下、「APB5」と称する）からなる1種類のジアミンと、s-BPDA、BTDAの2種類の酸二無水物とを、APB5：s-BPDA：BTDA=1.0：0.69：0.3のモル比で配合した。当該配合比を除く条件は、実施例1と同様にしてポリイミド樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを作製し、評価した。

[0089] (実施例5)

NMPとメシチレンを8：2の比率で調整した溶媒中に、APB-N，4，4'-オキシジアニリン（以下、「ODA」と称する）の2種類のジアミンと、s-BPDA，BTDAの2種類の酸二無水物とを、APB-N：ODA：s-BPDA：BTDA=0.7：0.3：0.69：0.3のモル比で配合した。当該配合比以外は、実施例1と同様にポリイミド樹脂組成物を調製し、ポリイミドフィルムを作製して評価した。

[0090]（実施例6）

NMPとメシチレンを8：2の比率で調整した溶媒中に、APB-Nの1種類のジアミンと、ODPA，BTDAの2種類の酸二無水物とを、APB-N：ODPA：BTDA=1.0：0.69：0.3のモル比で配合した。当該配合比以外は、実施例1と同様にポリイミド樹脂組成物を調製し、ポリイミドフィルムを作製して評価した。

[0091]（比較例1）

NMPとメシチレンを8：2の比率で調整した溶媒中に、APB-Nからなる1種類のジアミンと、s-BPDAからなる1種類の酸二無水物とを、APB-N：s-BPDA=1.0：0.99のモル比で配合した。そして、実施例1と同様にポリイミド樹脂組成物を調製し、ポリイミドフィルムを作製して評価した。

[0092]（比較例2）

NMPとメシチレンを8：2の比率で調整した溶媒中に、APB-Nからなる1種類のジアミンと、BTDAからなる1種類の酸二無水物とを、APB-N：BTDA=1.0：0.99のモル比で配合した。そして、実施例1と同様にポリイミド樹脂組成物を調製し、ポリイミドフィルムを作製して評価した。

[0093]（比較例3）

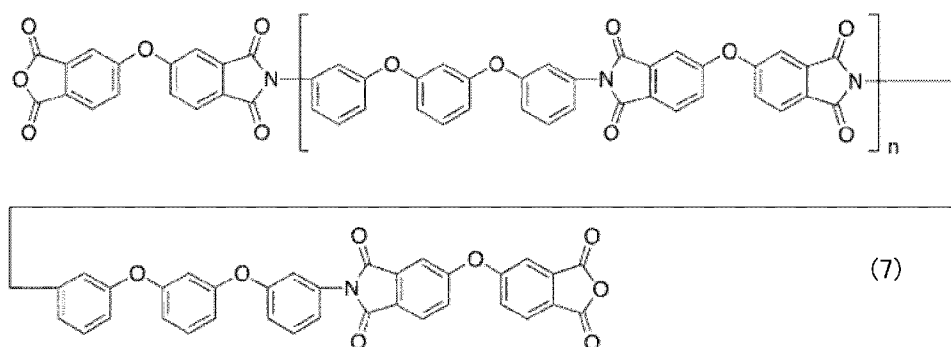
NMPとメシチレンを8：2の比率で調整した溶媒中に、APB-Nからなる1種類のジアミンと、ODPAからなる1種類の酸二無水物とを、APB-N：ODPA=1.0：0.99のモル比で配合したこと以外は、実施

例 1 と同様にポリイミド樹脂組成物を調製し、ポリイミドフィルムを作製して評価した。

[0094] (比較例 4)

NMP とメシチレンを 8 : 2 の比率で調整した溶媒中に、1 種類のジアミン (APB-N) と 1 種類の酸二無水物 (ODPA) とを、APB-N : ODPA = 1.0 : 1.02 のモル比で配合したこと以外は、実施例 1 と同様に化学式 (7) のポリイミドワニスを調製し、評価した。ワニスの粘度が低すぎて、ポリイミドフィルムを作製は不可能であった。

[化9]



[0095] (比較例 5)

NMP とメシチレンを 8 : 2 の比率で調整した溶媒中に、APB-N からなる 1 種類のジアミンと、s-BPDA, BTDA からなる 2 種類の酸二無水物とを、APB-N : BPDA : BTDA = 0.99 : 0.7 : 0.3 のモル比で配合した。当該配合比以外は、実施例 1 と同様にポリイミド樹脂組成物を調製し、ポリイミドフィルムを作製して評価した。

[0096] (比較例 6)

NMP とメシチレンを 8 : 2 の比率で調整した溶媒中に、APB-N, m-BP の 2 種類のジアミンと、s-BPDA, BTDA からなる 2 種類の酸二無水物とを、APB-N : m-BP : BPDA : BTDA = 0.3 : 0.7 : 0.69 : 0.3 のモル比で配合した。当該配合比以外は、実施例 1 と同様にポリイミド樹脂組成物を調製し、ポリイミドフィルムを作製して評価

した。

[0097] (比較例 7)

NMPとメシチレンを8 : 2の比率で調整した溶媒中に、APB-Nの1種類のジアミンと、BTDAの1種類の酸二無水物とを、APB-N : BTDA = 1.0 : 0.9のモル比で配合した。当該配合比以外は、実施例1と同様にポリイミド樹脂組成物を調製し、評価した。ワニスの粘度が低すぎて、ポリイミドフィルムを作製することができなかった。

[0098] 表1にポリイミド前駆体の調製比率を、表2に得られたポリイミド樹脂組成物から得られたサンプルフィルムの物性値の結果を示す。

[0099]

[表1]

	ジアミン I	ジアミン II	酸二無水物 I	酸二無水物 II	酸二無水物 III	芳香族 モノマー M	モノマー A	モノマー B	モノマー B-1 (全モノマー中)	モノマー C
実施例 1	APB-N 50	-	s-BPDA 34.5	BTDA 15	-	100	15	50	50	34.5
実施例 2	p-BAPP 50	-	s-BPDA 39.5	BTDA 10	-	100	10	50	50	39.5
実施例 3	APB-N 25	m-BP 25	s-BPDA 10	BTDA 15	ODPA 24.5	100	15	49.5	25	35
実施例 4	APB5 50	-	s-BPDA 34.5	BTDA 15	-	100	15	50	50	34.5
実施例 5	APB-N 35	ODA 15	s-BPDA 34.5	BTDA 15	-	100	15	50	35	34.5
実施例 6	APB-N 50	-	ODPA 34.5	BTDA 15	-	100	15	84.5	50	0
比較例 1	APB-N 50	-	s-BPDA 49.5	-	-	100	0	50	50	49.5
比較例 2	APB-N 50	-	BTDA 49.5	-	-	100	49.5	50	50	0
比較例 3	APB-N 50	-	ODPA 49.5	-	-	100	0	99.5	50	0
比較例 4	APB-N 49.0	-	ODPA 50	-	-	100	0	99	49.0	0
比較例 5	APB-N 49.5	-	s-BPDA 35	BTDA 15	-	100	15	49.5	49.5	35
比較例 6	APB-N 15	m-BP 35	s-BPDA 34.5	BTDA 15	-	100	15	15	15	69.5
比較例 7	APB-N 50	-	BTDA 45	-	-	100	45	50	50	0

[0100] [表2]

	T _g (°C)	5%熱重量 減少温度 (°C)	引張 弾性率 (GPa)	粘度平均 分子量 η	貯蔵弾性率 (300°C)	安定性
実施 例 1	200	575	3.0	○	○	○
				0.8	>10 ⁵ Pa	
実施 例 2	255	570	2.3	○	○	○
				1.44	>10 ⁵ Pa	
実施 例 3	203	565	2.9	○	○	○
				1.0	>10 ⁵ Pa	
実施 例 4	139	570	2.6	○	○	○
				0.9	>10 ⁵ Pa	
実施 例 5	208	572	2.7	○	○	○
				0.84	>10 ⁵ Pa	
実施 例 6	168	568	2.4	○	○	○
				0.69	>10 ⁵ Pa	
比較 例 1	196	573	2.4	×	×	×
				0.45	0GPa	
比較 例 2	-	-	-	×	-	-
				ゲル化	-	
比較 例 3	179	570	2.7	×	×	○
				0.58	0GPa	
比較 例 4	-	-	-	×	-	○
				0.40	-	
比較 例 5	190	569	2.6	×	×	○
				0.42	0GPa	
比較 例 6	-	-	-	×	-	-
				ゲル化	-	
比較 例 7	-	-	-	×	-	×
				0.40	-	

[0101] なお、実施例1において、GPCにより求めた重量平均分子量M_wは204,000、M_w/M_n比は1.9であった。一方、比較例5においては、M_wは51,900、M_w/M_n比は5.3であった。

[0102] 本実施例によれば、いずれのポリイミドフィルムにおいても5%熱重量減少温度が500°C以上であり、耐熱性が良好であることがわかった。さらに、引張弾性率が、いずれも2.0GPa以上あり、機械特性に優れることがわかった。さらに、貯蔵弾性率はいずれも>10⁵Paであることがわかった。

。また、ポリイミド樹脂組成物のワニス安定性を検討したところ、いずれも良好であることを確認した。

産業上の利用可能性

[0103] 本発明に係るポリイミド樹脂組成物から得られる成形体は、優れた耐熱性、機械強度を有し、かつ、優れた5%熱重量減少温度を兼ね備えるので、これらが求められる材料全般に適用可能である。例えば、金属箔、セラミック基板、樹脂フィルム、樹脂基板、金属成形物、セラミック成形物、樹脂成形物などに塗布・乾燥・接着させた構造部を有する電子回路基板部材、半導体デバイス、リチウムイオン電池部材（例えば、リチウムイオン電池のバインダー等）、太陽電池部材、燃料電池部材等の各種電池部材および各種電池の周辺部材、モーター巻線、自動車をはじめとする各種エンジン周辺部材やモーター部材、航空宇宙用途部材、塗料、光学部品、放熱材、電磁波シールド材、サージ部品、歯科材、摺動コート、静電チャックとして好適に適用できる。また、本発明に係るポリイミド樹脂組成物は、接着剤として好適に適用できる。接着剤の好適な例としては、フレキシブルプリント基板用接着剤、カバーレイフィルム用接着剤、ボンディング用接着剤が挙げられる。さらに、本発明に係るポリイミド樹脂組成物は、フィルム全般に好適である。好適な例としては、カバーレイフィルムが挙げられる。

[0104] この出願は、2012年6月7日に提出された日本出願特願2012-129897、2012年12月28日に提出された日本出願特願2012-289052を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

[請求項1]

極性溶媒と、

ポリイミド樹脂と、を少なくとも含む組成物からなり、

前記ポリイミド樹脂の粘度平均分子量 η が、0.6以上、1.60以下であり、

前記ポリイミド樹脂を構成する全モノマーに対して95mol%以上、100mol%以下を、主鎖に炭素数3以上の脂肪族鎖を有さない芳香族モノマーとし、

前記芳香族モノマーは、

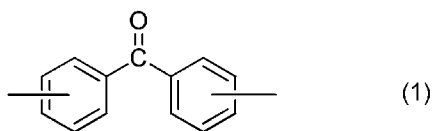
化学式(1)及び化学式(2)で表されるベンゾフェノン骨格の少なくともいずれかを有するモノマー(A)を、前記ポリイミド樹脂を構成する全モノマー中に5mol%以上、30mol%以下含み、

ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有するモノマー(B)を、前記ポリイミド樹脂を構成する全モノマー中に40mol%以上、95mol%以下含み、

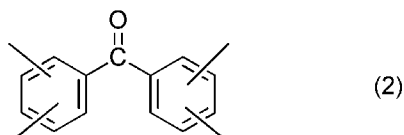
ビフェニル骨格を有するモノマー(C)を、前記ポリイミド樹脂を構成する全モノマー中に0mol%以上、45mol%未満含むものであり、

前記モノマー(B)は、前記ポリイミド樹脂を構成する全モノマー中、20mol%以上が芳香環を3個以上有するモノマー(B-1)であるポリイミド樹脂組成物。

[化10]



[化11]



- [請求項2] 前記組成物を塗工し、乾燥して得られるポリイミドフィルムが、
(a) ガラス転移温度が130℃以上、260℃未満、
(b) 25℃での引張弾性率が2.0GPa以上、4.0GPa未満、
、
(c) 窒素雰囲気下での5%熱重量減少温度が500℃以上、
である請求項1に記載のポリイミド樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ポリイミド樹脂の末端基を構成するモノマーがジアミンである
請求項1又は2に記載のポリイミド樹脂組成物。
- [請求項4] 前記ベンゾフェノン骨格を有するモノマー(A)は、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、及び2,3',3,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の少なくともいずれかである請求項1～3のいずれか1項に記載のポリイミド樹脂組成物。
- [請求項5] 前記モノマー(B-1)の芳香環がベンゼン環である請求項1～4のいずれか1項に記載のポリイミド樹脂組成物。
- [請求項6] 前記ビフェニル骨格を有するモノマー(C)は、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、3,3'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ビフェニル二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の少なくともいずれかである請求項1～5のいずれか1項に記載のポリイミド樹脂組成物。
- [請求項7] 前記ビフェニル骨格を有するモノマー(C)を、前記ポリイミド樹脂を構成する全モノマー中に10モル%以上含む請求項1～6のいずれか1項に記載のポリイミド樹脂組成物。

- [請求項8] 前記ポリイミド樹脂を構成するテトラカルボン酸二無水物の合計モル数が、前記ポリイミド樹脂を構成するジアミンの合計モル数に対して、0.99～0.999である請求項1～7のいずれか1項に記載のポリイミド樹脂組成物。
- [請求項9] 前記ポリイミド樹脂の重量平均分子量が、120,000以上、300,000以下であり、 M_w/M_n 比が10以上、12以下である請求項1～8のいずれか1項に記載のポリイミド樹脂組成物。
- [請求項10] 前記ポリイミドフィルムの300℃での貯蔵弾性率が、 1.0×10^5 Pa以上である請求項2に記載のポリイミド樹脂組成物。
- [請求項11] さらに、フィラーを含有する請求項1～10のいずれか1項に記載のポリイミド樹脂組成物。
- [請求項12] さらに、ビスマレイミド化合物、及びナジイミド化合物より選ばれる1種以上の化合物を含有する請求項1～11のいずれか1項に記載のポリイミド樹脂組成物。
- [請求項13] さらに、他の樹脂を含有する請求項1～12のいずれか1項に記載のポリイミド樹脂組成物。
- [請求項14] 請求項1～13のいずれか1項に記載のポリイミド樹脂組成物から形成されたフィルム。
- [請求項15] 請求項14に記載のフィルムは、カバーレイフィルムであることを特徴とするフィルム。
- [請求項16] 請求項1～13のいずれか1項に記載のポリイミド樹脂組成物を含む接着剤。
- [請求項17] 請求項16に記載の接着剤は、フレキシブルプリント基板用接着剤、カバーレイフィルム用接着剤、又はボンディングシート用接着剤であることを特徴とする接着剤。
- [請求項18] 請求項1～13のいずれか1項に記載のポリイミド樹脂組成物から形成された成形体を含む部品。
- [請求項19] 請求項18に記載の部品は、

電子回路基板部材、半導体デバイス、リチウムイオン電池部材、太陽電池部材、燃料電池部材、モーター巻線、エンジン周辺部材、塗料、光学部品、放熱材、電磁波シールド材、サージ部品、歯科材、摺動コート、及び静電チャックのいずれかであることを特徴とする部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/003540

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L79/08(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, C08J5/18(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)

C08L79/08, C08G73/10, C08J5/18, C08K5/3415, C09J179/08

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 05-140307 A (BASF AG.), 08 June 1993 (08.06.1993), entire text & DE 4116366 A1	1-19
A	JP 08-034969 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 06 February 1996 (06.02.1996), entire text (Family: none)	1-19
A	JP 05-345823 A (Toyobo Co., Ltd.), 27 December 1993 (27.12.1993), entire text (Family: none)	1-19

☒ 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
22 August, 2013 (22.08.13)

Date of mailing of the international search report
03 September, 2013 (03.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/003540

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-326962 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 20 December 2007 (20.12.2007), entire text (Family: none)	1-19

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08L79/08(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, C08J5/18(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（I P C）） Int.Cl. C08L79/08, C08G73/10, C08J5/18, C08K5/3415, C09J179/08			
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 3 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）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	JP 05-140307 A（ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト） 1993.06.08, 全文 & DE 4116366 A1	1-19	
A	JP 08-034969 A（住友ベークライト株式会社）1996.02.06, 全文（ファミリーなし）	1-19	
A	JP 05-345823 A（東洋紡績株式会社）1993.12.27, 全文（ファミリーなし）	1-19	
☒ 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。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 2 2 . 0 8 . 2 0 1 3		国際調査報告の発送日 0 3 . 0 9 . 2 0 1 3	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 内田 靖恵 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7	4 J 5 0 8 5

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	JP 2007-326962 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2007. 12. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-19