

(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
2017年11月9日(09.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/191830 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/017156
- (22) 国際出願日: 2017年5月1日(01.05.2017)
- (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 2016-092590 2016年5月2日(02.05.2016) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 安孫子 洋平(ABIKO, Yohei); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).
末永 修也(SUENAGA, Shuya); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).
関口 慎司(SEKIGUCHI, Shinji); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門 E S ビル 7 階 特許業務法人大谷特許事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: POLYIMIDE RESIN, POLYIMIDE RESIN COMPOSITION, AND POLYIMIDE FILM

(54) 発明の名称: ポリイミド樹脂、ポリイミド樹脂組成物、及びポリイミドフィルム

(57) Abstract: The present invention relates to the following: a polyimide resin having a constituent unit A derived from a tetracarboxylic acid dianhydride and a constituent unit B derived from a diamine, wherein the constituent unit A includes a constituent unit (A-1) derived from 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride and the constituent unit B includes a constituent unit derived from an aliphatic diamine; a polyimide resin composition including the polyimide resin and inorganic microparticles; and a polyimide film including the polyimide resin or the polyimide resin composition. The present invention provides: a polyimide resin that makes it possible to form a film having heat resistance, colorless transparency, and low water absorbency; a polyimide resin composition; and a polyimide film.

(57) 要約: 本発明は、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位 A、及びジアミンに由来する構成単位 B を有するポリイミド樹脂であって、構成単位 A が、4, 4'- (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物に由来する構成単位 (A-1) を含み、構成単位 B が脂肪族ジアミンに由来する構成単位を含む、ポリイミド樹脂、該ポリイミド樹脂と無機微粒子とを含むポリイミド樹脂組成物、及び該ポリイミド樹脂又は該ポリイミド樹脂組成物を含むポリイミドフィルムに関し、耐熱性、無色透明性に加えて、低吸水性を兼ね備えたフィルムを形成できるポリイミド樹脂、ポリイミド樹脂組成物及びポリイミドフィルムを提供する。



WO 2017/191830 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリイミド樹脂、ポリイミド樹脂組成物、及びポリイミドフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、ポリイミド樹脂、ポリイミド樹脂組成物、及び該ポリイミド樹脂又は該ポリイミド樹脂組成物を含むポリイミドフィルムに関する。

背景技術

[0002] 一般に、ポリイミド樹脂は芳香族テトラカルボン酸無水物と芳香族ジアミンとから得られ、分子の剛直性、共鳴安定化、強い化学結合により優れた耐熱性、耐薬品性、機械物性、電気特性を有するため、成形材料、複合材料、電気・電子部品、光学材料、ディスプレイ、航空宇宙等の分野において幅広く用いられている。

しかしながら、従来のポリイミド樹脂は、吸水率が高いものが多く、また薄い層での用途では吸湿寸法安定性に劣る等の問題を有していた。

[0003] ここで、特許文献1には、エステル基含有芳香族テトラカルボン酸二無水物を用いて作製されたポリイミド樹脂が低吸水率を示すことが開示されている。

特許文献2には、芳香族ジアミン化合物を構成する芳香環が単結合及びアミド結合を介して連結してなる構造を有し、単結合、アミド結合及びアミノ基がパラ位で結合してなる芳香族ジアミン化合物を用いて作製されたポリイミド樹脂が低吸水率を示すことが開示されている。

また、ポリイミド樹脂を材料としたフィルムは、これまで以上に高い透明性が要求されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2008/091011号

特許文献2：特開2010-180292号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献 1 及び 2 に開示されたポリイミド樹脂では、耐熱性、無色透明性、低吸水性を兼ね備えることは困難であった。

すなわち、本発明が解決しようとする課題は、耐熱性、無色透明性に加えて、低吸水性を兼ね備えたフィルムを形成できるポリイミド樹脂、ポリイミド樹脂組成物、及び該ポリイミド樹脂又は該ポリイミド樹脂組成物を含むポリイミドフィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

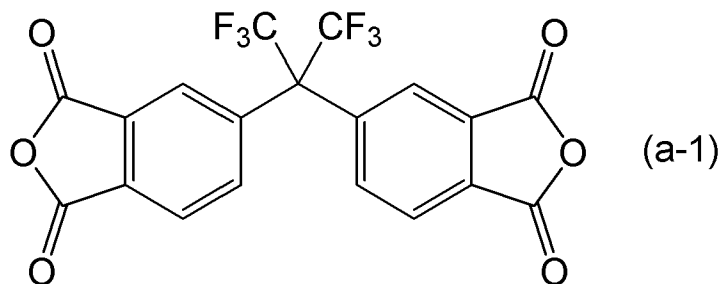
[0006] 発明者等は鋭意検討した結果、特定の構成単位で構成されるポリイミド樹脂、及び該ポリイミド樹脂を含むポリイミド樹脂組成物が、耐熱性、無色透明性、低吸水性に優れたフィルムを形成できることを見出した。これらの知見に基づき本発明に至った。すなわち本発明は、下記 [1] ~ [3] に関する。

[1] テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位 A、及びジアミンに由来する構成単位 B を有するポリイミド樹脂であって、

構成単位 A が、下記式 (a-1) で表される化合物に由来する構成単位 (A-1) を含み、

構成単位 B が脂肪族ジアミンに由来する構成単位を含む、ポリイミド樹脂。

[0007] [化1]



[2] 前記ポリイミド樹脂と、無機微粒子とを含む、ポリイミド樹脂組成物。

[3] 前記ポリイミド樹脂又は前記ポリイミド樹脂組成物を含むポリイミドフィルム。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、耐熱性、無色透明性に加えて、低吸水性を兼ね備えたフィルムを形成できるポリイミド樹脂、ポリイミド樹脂組成物、及び該ポリイミド樹脂又は該ポリイミド樹脂組成物を含むポリイミドフィルムを提供することができる。

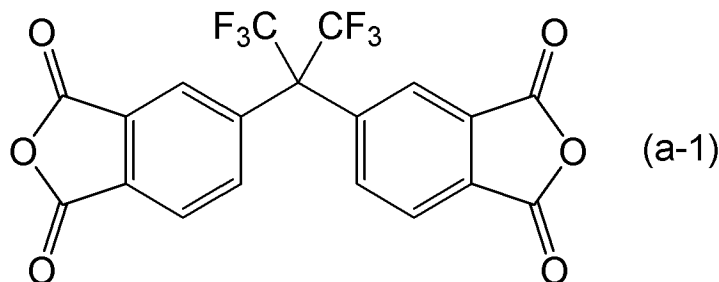
図面の簡単な説明

[0009] [図1]ポリイミドフィルムの変形回復率を測定する方法を示す概念図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明のポリイミド樹脂は、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位A、及びジアミンに由来する構成単位Bを有するポリイミド樹脂であって、構成単位Aが、下記式(a-1)で表される化合物に由来する構成単位(A-1)を含み、構成単位Bが脂肪族ジアミンに由来する構成単位を含む、ポリイミド樹脂である。

[0011] [化2]



[0012] なお、本発明において“脂肪族ジアミン”とは、アミノ基が脂肪族基に直接結合しているジアミンを表し、その構造の一部に脂肪族基、脂環式基、芳香族基、その他の置換基を含んでいてもよく、カルボキシ基、水酸基及びカルボニル基からなる群から選ばれた少なくとも一つの官能基を有していてもよい。“脂環式ジアミン”とは、アミノ基が脂環式基に直接結合しているジアミンを表し、その構造の一部に脂肪族基、脂環式基、芳香族基、その他の置換基を含んでいてもよく、カルボキシ基、水酸基及びカルボニル基からな

る群から選ばれた少なくとも一つの官能基を有していてもよい。“芳香族ジアミン”とは、アミノ基が芳香族環に直接結合しているジアミンを表し、その構造の一部に脂肪族基、脂環式基、芳香族基、その他の置換基を含んでいてもよい。例えば、1, 3-又は1, 4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、及びメタキシリレンジアミンは、アミノ基が脂肪族基（メチレン基）に直接結合しているため脂肪族ジアミンである。

以下、本発明のポリイミド樹脂について説明する。

[0013] [構成単位A]

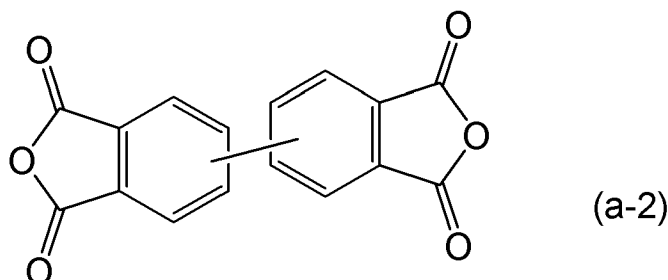
本発明のポリイミドに含まれる構成単位Aは、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位である。テトラカルボン酸二無水物は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

構成単位Aは、上記式（a-1）で表される化合物に由来する構成単位（A-1）を含む。構成単位Aが構成単位（A-1）を含むことで、低吸水性、透明性が向上し、変形回復率が良好となる。ここで、本発明における変形回復率とは、図1に示すように、1枚のフィルムを折り曲げた状態から元の状態への戻り具合を示し、実施例に記載の方法で測定されるものである。

構成単位Aに対する構成単位（A-1）の割合は、好ましくは30～100モル%であり、より好ましくは40～100モル%であり、更に好ましくは50～100モル%であり、より更に好ましくは60～100モル%であり、より更に好ましくは80～100モル%である。

[0014] 構成単位Aは、耐熱性、機械物性（弾性率）、耐有機溶剤性の観点から、下記式（a-2）で表される化合物に由来する構成単位（A-2）を含んでいてもよい。

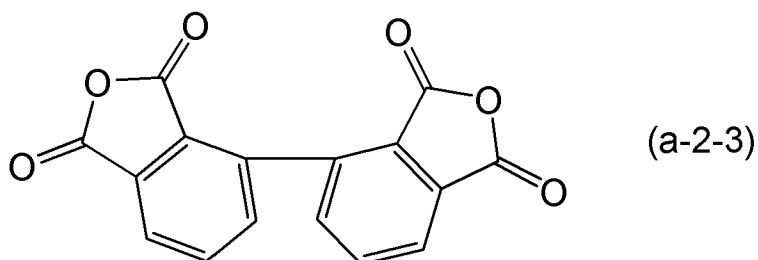
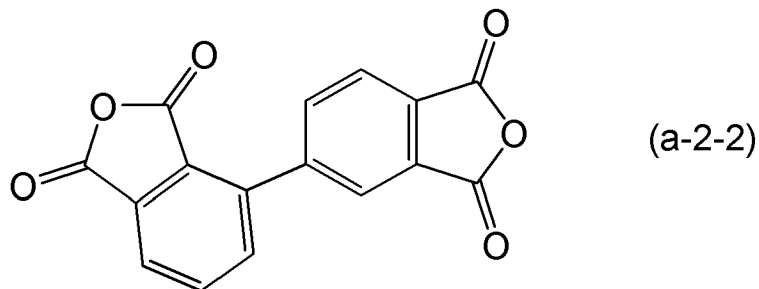
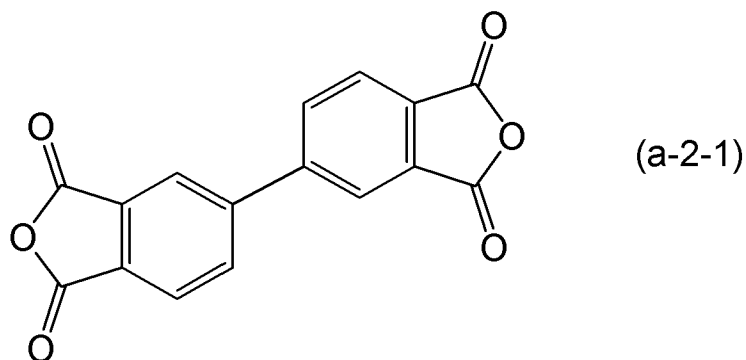
[0015] [化3]



[0016] 式 (a-2) で表される化合物としては、下記式 (a-2-1) で表される 3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA)、下記式 (a-2-2) で表される 2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (a-BPDA)、下記式 (a-2-3) で表される 2, 2', 3, 3' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (i-BPDA) が挙げられ、中でも下記式 (a-2-1) で表される 3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましい。式 (a-2) で表される化合物は、単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

s-BPDA は耐有機溶剤性の点で好ましく、a-BPDA 及び i-BPDA は耐熱性、溶液加工性の点で好ましい。

[0017] [化4]

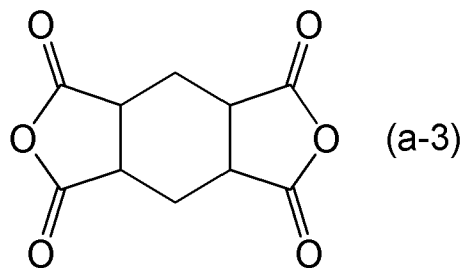


[0018] 構成単位Aに対する構成単位(A-2)の割合は、低吸水性、透明性、変形回復率の観点から、70モル%以下が好ましく、60モル%以下がより好ましく、50モル%以下が更に好ましく、40モル%以下がより更に好ましく、20モル%以下がより更に好ましい。

構成単位Aが構成単位(A-2)を含む場合には、構成単位(A-1)と構成単位(A-2)とのモル比は、低吸水性、透明性の観点から、30:70~99:1が好ましく、40:60~95:5がより好ましく、40:60~90:10が更に好ましく、50:50~85:15がより更に好ましく、50:50~80:20がより更に好ましい

[0019] 構成単位Aは、無色透明性、耐熱性の観点から、下記式(a-3)で表される化合物に由来する構成単位(A-3)を含んでいてもよい。

[0020] [化5]



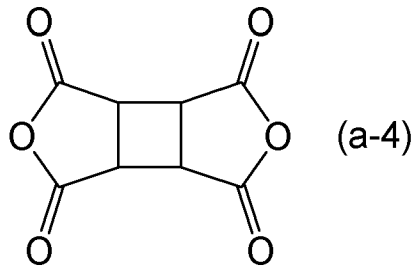
[0021] 構成単位Aに対する構成単位(A-3)の割合は、低吸水性、耐有機溶剤性、変形回復率の観点から、40モル%以下が好ましく、30モル%以下がより好ましく、20モル%以下が更に好ましい。

構成単位Aが構成単位(A-3)を含む場合には、構成単位(A-1)と構成単位(A-3)とのモル比は、低吸水性、耐有機溶剤性、変形回復率の観点から、60:40~99:1が好ましく、70:30~95:5がより好ましく、80:20~90:10が更に好ましい。

[0022] 構成単位Aは、無色透明性、耐熱性の観点から、下記式(a-4)で表される化合物に由来する構成単位(A-4)を含んでいてもよい。

[0023]

[化6]



[0024] 構成単位Aに対する構成単位(A-4)の割合は、低吸水性、耐有機溶剤性、変形回復率の観点から、60モル%以下が好ましく、50モル%以下がより好ましく、40モル%以下が更に好ましく、20モル%以下がより更に好ましい。

構成単位Aが構成単位(A-4)を含む場合には、構成単位(A-1)と構成単位(A-4)とのモル比は、低吸水性の観点から、40:60~99:1が好ましく、50:50~95:5がより好ましく、40:60~90:10が更に好ましい、80:20~90:10が更に好ましい。

[0025] 本発明のポリイミド樹脂を構成する構成単位Aとして、構成単位(A-2)~(A-4)からなる群から選ばれた少なくとも一つを含む場合に、構成単位Aに対する、構成単位(A-2)~(A-4)の合計が占める割合は、低吸水性、透明性、変形回復率または機械強度(引張弾性率、引張強度)の観点から、好ましくは70モル%以下、より好ましくは60モル%以下、更に好ましくは50モル%以下である。

本発明のポリイミド樹脂を構成する構成単位Aに対する、構成単位(A-1)~(A-4)の合計が占める割合は、低吸水性、透明性、変形回復率の観点から、好ましくは70~100モル%、より好ましくは85~100モル%、更に好ましくは99~100モル%、より更に好ましくは100モル%である。

[0026] 本発明のポリイミド樹脂は、本発明の効果を損なわない範囲で、構成単位A中に、上記構成単位(A-1)~(A-4)以外の構成単位として、上記式(a-1)~(a-4)で表される化合物以外のテトラカルボン酸二無水

物に由来する構成単位を含んでいてもよい。

上記式 (a-1) ~ (a-4) 以外のテトラカルボン酸二無水物としては、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、ビスクロ [2, 2, 2] オクター-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又はこれらの位置異性体、無水ピロメリット酸、2, 3, 5, 6-トルエ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等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0027] [構成単位B]

本発明のポリイミドに含まれる構成単位Bは、ジアミンに由来する構成単位である。該ジアミンは、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

本発明のポリイミドに含まれる構成単位Bは、脂肪族ジアミンに由来する構成単位を含み、好ましくは脂環式基を有するジアミンに由来する構成単位を含む。該構成単位を含むことで、低吸水性、耐有機溶剤性、透明性が向上し、変形回復率が良好となる。

ここで、“脂環式基”とは、炭素原子が環状に結合した構造を有する2価の脂肪族炭化水素基である。脂環式基を有するジアミンとしては、後述する脂環式ジアミンやその構造の一部に脂環式基を有する脂肪族ジアミン等が挙げられる。

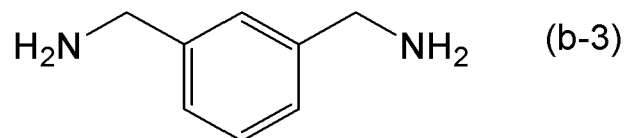
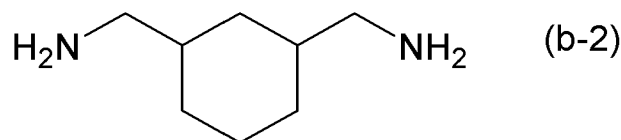
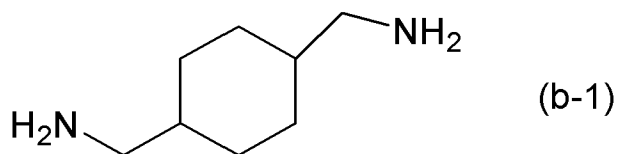
脂肪族ジアミンの炭素数は、好ましくは2~15であり、より好ましくは4~12であり、更に好ましくは6~8である。

脂環式基を有するジアミンの炭素数は、好ましくは4~15であり、より好ましくは6~12であり、更に好ましくは6~8である。

[0028] 脂肪族ジアミンに由来する構成単位としては、下記式 (b-1) で表される化合物に由来する構成単位 (B-1)、下記式 (b-2) に由来する構成

単位（B-2）、及び下記式（b-3）で表される化合物に由来する構成単位（B-3）からなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。前記構成単位Bが、構成単位（B-1）及び（B-2）からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むことで、低吸水性、耐有機溶剤性、透明性が向上し、変形回復率が良好となる。前記構成単位Bが、構成単位（B-3）を有することで、低吸水性、機械物性（弾性率）、透明性が向上し、変形回復率が良好となる。

[0029] [化7]



[0030] 式（b-1）及び式（b-2）で表される化合物のシス：トランス比は、耐有機溶剤性、耐熱性の観点から、それぞれ、0：100～100：0が好ましく、0：100～80：20がより好ましく、0.1：99.9～70：30が更に好ましく、0.5：99.5～60：40がより更に好ましく、1：99～20：80がより更に好ましい。

[0031] ポリイミド樹脂の構成単位B中の、脂肪族ジアミンに由来する構成単位の合計が占める割合は、低吸水性、耐有機溶剤性、変形回復率、透明性の観点から、10～100モル%が好ましく、20～100モル%がより好ましく、20～90モル%が更に好ましく、40～80モル%がより更に好ましく、50～80モル%であることがより更に好ましい。

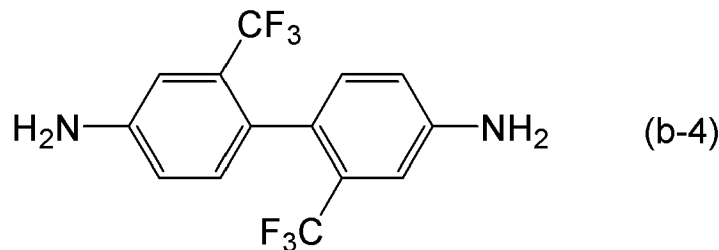
脂肪族ジアミンに由来する構成単位中の、構成単位（B-1）、（B-2

) 及び (B-3) の合計が占める割合は、低吸水性、耐有機溶剤性、変形回復率、透明性の観点から、60モル%以上が好ましく、80モル%以上がより好ましく、90モル%以上が更に好ましく、100モル%がより更に好ましい。

[0032] 本発明のポリイミド樹脂は、本発明の効果を損なわない範囲で、構成単位 B 中に、脂肪族ジアミン以外のジアミンに由来する構成単位を含んでいてもよい。

該脂肪族ジアミン以外のジアミンとしては、後述する芳香族ジアミンが挙げられる。例えば、構成単位 B は、耐熱性、機械物性の観点から、下記式 (b-4) で表される化合物に由来する構成単位 (B-4) を含むことが好ましい。

[0033] [化8]



[0034] 構成単位 B に対する構成単位 (B-4) の割合は、低吸水性、耐有機溶剤性、変形回復率の観点から、90モル%以下が好ましく、80モル%以下がより好ましく、50モル%以下が更に好ましい。また、構成単位 B に対する構成単位 (B-4) の割合は、耐熱性、機械物性の観点から、10モル%以上が好ましく、20モル%以上がより好ましい。

構成単位 B が構成単位 (B-4) を含む場合には、脂肪族ジアミンに由来する構成単位と構成単位 (B-4) とのモル比は、低吸水性、耐有機溶剤性、変形回復率の観点から、10 : 90 ~ 99 : 1 が好ましく、20 : 80 ~ 90 : 10 がより好ましく、40 : 60 ~ 85 : 15 が更に好ましい。

本発明のポリイミド樹脂を構成する構成単位 B に対する、脂肪族ジアミンに由来する構成単位、及び構成単位 (B-4) の合計の含有量は、好ましくは70~100モル%、より好ましくは85~100モル%、更に好ましく

は99～100モル%、より更に好ましくは100モル%である。

[0035] [構成単位A及び構成単位Bの組み合わせ]

構成単位Aに対する構成単位(A-1)の割合が90モル%を超えかつ100モル%以下である場合には、構成単位Bの例としては、構成単位(B-1)及び(B-3)からなる群から選ばれた少なくとも一つと構成単位(B-4)とを含むことが好ましく、構成単位(B-1)と構成単位(B-4)とを含むことがより好ましい。構成単位A及び構成単位Bを、前記のとおり組み合わせることで、低吸水性が向上し、光線透過率、変形回復率が良好となる。

前記組み合わせ例において、構成単位(B-1)及び(B-3)からなる群から選ばれた少なくとも一つと構成単位(B-4)とのモル比は、低吸水性、光線透過率、変形回復率の観点から、10:90～90:10が好ましく、15:85～85:15がより好ましく、20:80～80:20が更に好ましい。

[0036] 構成単位Aに対する構成単位(A-1)の割合が90モル%以下、好ましくは40～90モル%、より好ましくは50～80モル%である場合には、構成単位(A-1)以外の構成単位Aの例としては、構成単位(A-2)、(A-3)及び(A-4)からなる群から選ばれた少なくとも一つを含むことが好ましく、構成単位(A-2)及び(A-4)からなる群から選ばれた少なくとも一つを含むことがより好ましく、構成単位(A-2)を含むことが更に好ましい。また、構成単位Bの例としては、構成単位(B-1)及び(B-2)からなる群から選ばれた少なくとも一つを含むことが好ましく、構成単位(B-1)及び(B-2)からなる群から選ばれた少なくとも一つと構成単位(B-4)とを含むことがより好ましい。構成単位A及び構成単位Bを、前記のとおり組み合わせることで、低吸水性、耐有機溶剤性に加えて、光線透過率、変形回復率、機械強度(引張弾性率、引張強度)が良好となる。

前記組み合わせ例において、構成単位(B-1)及び(B-2)からなる

群から選ばれた少なくとも一つと構成単位（B-4）とのモル比は、低吸水性、光線透過率、耐有機溶剤性、変形回復率の観点から、20：80～100：0が好ましく、30：70～95：5が好ましく、40：60～90：10がより好ましく、50：50～80：20が更に好ましい。

[0037] [ポリイミド樹脂の製造方法]

ポリイミド樹脂は、ジアミン成分とテトラカルボン酸成分を反応させることにより得られる。

[0038] テトラカルボン酸成分としては、テトラカルボン酸又はその誘導体が挙げられる。テトラカルボン酸成分は単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

テトラカルボン酸の誘導体としては、該テトラカルボン酸の無水物又はアルキルエステルが挙げられる。

テトラカルボン酸のアルキルエステルとしては、アルキルの炭素数が1～3であることが好ましく、例えば、テトラカルボン酸のジメチルエステル、ジエチルエステル、及びジプロピルエステルが挙げられる。

テトラカルボン酸成分は、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸又はその誘導体を必須とし、好ましくは4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物〔上記式(a-1)〕を含む。

さらに、テトラカルボン酸成分は、ビフェニルテトラカルボン酸及びその誘導体、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸及びその誘導体、並びに1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸及びその誘導体からなる群から選択される少なくとも1つを含むことが好ましく、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物〔上記式(a-2)〕、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物〔上記式(a-3)〕、及び1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物〔上記式(a-4)〕からなる群から選択される少なくとも1つを含むことがより好ましく、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物〔上記式(a-2-1)〕、及び1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物〔上記式(a-4)〕

a-4)] からなる群から選択される少なくとも1つを含むことが更に好ましい。

い。

[0039] 上記以外のテトラカルボン酸成分としては、ピロメリット酸、2, 3, 5, 6-トルエンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸等の芳香族テトラカルボン酸及びそれらの誘導体；1, 2, 4, 5-シクロペンタンテトラカルボン酸、ビスクロ [2, 2, 2] オクター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又はこれらの位置異性体等の脂環式炭化水素基を含むテトラカルボン酸及びそれらの誘導体；1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-ペンタンテトラカルボン酸等又はこれらの位置異性体及びそれらの誘導体が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせることができる。

このテトラカルボン酸成分の使用量は、全テトラカルボン酸成分に対して、好ましくは20モル%以下、より好ましくは10モル%以下、更に好ましくは1モル%以下、より更に好ましくは0モル%である。

[0040] ジアミン成分は、脂肪族ジアミンを必須とする。脂肪族ジアミンの炭素数は、好ましくは2~15であり、より好ましくは4~12であり、より好ましくは更に6~8である。

[0041] 前記脂肪族ジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ポリエチレングリコールビス(3-アミノプロピル)エーテル、ポリプロピレングリコールビス(3-アミノプロピル)エーテル、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、シロキサジアミン類等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせることができる。

脂肪族ジアミンとしては、中でも、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン〔上記式(b-2)〕、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキ

サン〔上記式 (b-1)〕、m-キシリレンジアミン〔上記式 (b-3)〕、p-キシリレンジアミン等の脂肪族ジアミン；イソフォロレンジアミン、ノルボルナレンジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)イソプロピリデン等の脂環式ジアミンからなる群から選択される少なくとも1つを含むことが好ましく、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、及びm-キシリレンジアミンからなる群から選択される少なくとも1つを含むことがより好ましく、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、及び1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンからなる群から選択される少なくとも1つを含むことが更に好ましい。

[0042] 前記式 (b-1)、(b-2) 及び (b-3) で表される脂肪族ジアミン以外の脂肪族ジアミンの使用量は、全ジアミン成分に対して、好ましくは10モル%以下、より好ましくは5モル%以下、更に好ましくは1モル%以下、より更に好ましくは0モル%である。

[0043] ジアミン成分は、上記炭素数4~15の脂肪族ジアミン以外のジアミンとして、耐熱性、機械物性の観点から、芳香族ジアミンを含んでもよい。

前記芳香族ジアミンとしては、例えば、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン〔上記式 (b-4)〕、2,2'-ジメチルベンジジン、1,4-フェニレンジアミン、1,3-フェニレンジアミン、2,4-トルエンジアミン、4,4'-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、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、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、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3-アミノフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、

2, 6-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

これらの中で、低吸水性、透明性の観点から、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンが好ましい。

2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン以外の芳香族ジアミンの使用量は、全ジアミン成分に対して、好ましくは20モル%以下、より好ましくは10モル%以下、更に好ましくは1モル%以下、より更に好ましくは0モル%である。

[0044] 本発明に係るポリイミド樹脂を製造する際、テトラカルボン酸成分とジアミン成分との仕込み量比は、テトラカルボン酸成分1モルに対してジアミン成分が0.9~1.1モルであることが好ましい。

[0045] 本発明のポリイミド樹脂を製造する際、前記テトラカルボン酸成分、前記ジアミン成分の他に、末端封止剤を用いてもよい。末端封止剤としてはモノアミン類あるいはジカルボン酸類が好ましい。導入される末端封止剤の仕込み量としては、テトラカルボン酸成分1モルに対して0.0001~0.1モルが好ましく、0.001~0.06モルがより好ましい。モノアミン類末端封止剤としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミン、4-メチルベンジルアミン、4-エチルベンジルアミン、4-ドデシルベンジルアミン、3-メチルベンジルアミン、3-エチルベンジルアミン、アニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン等が推奨される。これらのうち、ベンジルアミン、アニリンが好適に使用できる。ジカルボン酸類末端封止剤としては、ジカルボン酸類が好ましく、その一部を閉環していてもよい。例えば、フタル酸、無水フタル酸、4-クロロフタル酸、テトラフルオロフタル酸、2, 3-ベンゾフェノンジカルボン酸、3, 4-ベンゾフェノンジカルボン酸、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸、シクロペンタン-1, 2-ジカルボン酸、4-シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸等が推奨される。これらのうち、フタル酸、無水フタル酸が好適に使用できる。

[0046] 前述のテトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応させる方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

具体的な反応方法としては、(1) テトラカルボン酸成分、ジアミン成分、及び反応溶剤を反応器に仕込み、室温～80℃で0.5～30時間攪拌し、その後に昇温してイミド化反応を行う方法、(2) ジアミン成分及び反応溶剤を反応器に仕込んで溶解させた後、テトラカルボン酸成分を仕込み、必要に応じて室温～80℃で0.5～30時間攪拌し、その後に昇温してイミド化反応を行う方法、(3) テトラカルボン酸成分、ジアミン成分、及び反応溶剤を反応器に仕込み、直ちに昇温してイミド化反応を行う方法等が挙げられる。

[0047] ポリイミド樹脂の製造に用いられる反応溶剤は、イミド化反応を阻害せず、生成するポリイミド樹脂を溶解できるものであればよい。例えば、非プロトン性溶剤、フェノール系溶剤、エーテル系溶剤、カーボネート系溶剤等が挙げられる。

[0048] 非プロトン性溶剤の具体例としては、N, N-ジメチルイソブチルアミド、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-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、テトラメチル尿素等のアミド系溶剤、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等のラクトン系溶剤、ヘキサメチルホスホリックアミド、ヘキサメチルホスフィントリアミド等の含リン系アミド系溶剤、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄系溶剤、アセトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサン等のケトン系溶剤、ピコリン、ピリジン等のアミン系溶剤、酢酸(2-メトキシ-1-メチルエチル)等のエステル系溶剤等が挙げられる。

[0049] フェノール系溶剤の具体例としては、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、2, 6-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール等が挙げられる。

エーテル系溶剤の具体例としては、1, 2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、1, 2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン、ビス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕エーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等が挙げられる。

また、カーボネート系溶剤の具体的な例としては、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等が挙げられる。

上記反応溶剤の中でも、アミド系溶剤又はラクトン系溶剤が好ましい。また、上記の反応溶剤は単独で又は2種以上混合して用いてもよい。

[0050] イミド化反応では、ディーンスターク装置などを用いて、製造時に生成する水を除去しながら反応を行うことが好ましい。このような操作を行うことで、重合度及びイミド化率をより上昇させることができる。

[0051] 上記のイミド化反応においては、公知のイミド化触媒を用いることができる。イミド化触媒としては、塩基触媒又は酸触媒が挙げられる。

塩基触媒としては、ピリジン、キノリン、イソキノリン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、2, 4-ルチジン、2, 6-ルチジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、イミダゾール、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン等の有機塩基触媒、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機塩基触媒が挙げられる。

また、酸触媒としては、クロトン酸、アクリル酸、トランス-3-ヘキセノイック酸、桂皮酸、安息香酸、メチル安息香酸、オキシ安息香酸、テレフタル酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等が挙げられる。上記のイミド化触媒は単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

上記のうち、取り扱い性の観点から、塩基触媒を用いることが好ましく、有機塩基触媒を用いることがより好ましく、トリエチルアミンを用いることが更に好ましい。

[0052] 上記触媒を用いる場合、イミド化反応の温度は、反応率及びゲル化等の抑制の観点から、好ましくは120～250℃、より好ましくは160～190℃であり、更に好ましくは180～190℃である。また、反応時間は、生成水の留出開始後、好ましくは0.5～10時間である。

なお、触媒を用いない場合のイミド化反応の温度は、好ましくは200～350℃である。

[0053] [ポリイミド樹脂／ポリイミド樹脂組成物]

本発明のポリイミド樹脂の数平均分子量は、得られるポリイミドフィルムの機械的強度の観点から、好ましくは5,000～100,000である。なお、ポリイミド樹脂の数平均分子量は、ゲルろ過クロマトグラフィー等により測定することができる。

[0054] 本発明のポリイミド樹脂組成物は、本発明のポリイミド樹脂と、無機微粒子とを含む。前記組成物中に無機微粒子を含有することにより、本発明のポリイミド樹脂が有する耐熱性、無色透明性、低吸水性の特徴を損なうことなく、機械物性（弾性率）を向上させることができる。

無機微粒子としては、例えば、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸バリウム、酸化クロム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化セリウム、酸化鉄、酸化銅及び酸化錫からなる群より選ばれた金属酸化物微粒子が好ましく、本発明のポリイミド樹脂が有する耐熱性、無色透明性、低吸水性の特徴を損なうことなく、機械物性（弾性率）を向上させる観点から、酸化アルミニウムであることがより好ましい。

これら無機微粒子は、単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0055] 前記無機微粒子は、ポリイミド樹脂溶液への分散性を高め、ポリイミドフィルムの透明性を向上させることを目的として、必要に応じ表面処理されていてもよい。中でも、前記無機微粒子はシランカップリング剤等の表面処理剤で表面処理されていることが好ましい。

シランカップリング剤としては公知のものを用いることができるが、ポリ

イミド樹脂との親和性の観点から、アミノ基含有シランカップリング剤が好ましい。アミノ基含有シランカップリング剤としては、例えば、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルジメトキシメチルシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン、3-(3-アミノプロピルアミノ)プロピルトリエトキシシラン、3-(3-アミノプロピルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0056] 無機微粒子のシランカップリング剤による表面処理方法としては、特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。例えば、無機微粒子を有機溶剤等に分散させた分散液を調製し、ここに前記のシランカップリング剤を添加して、室温～80℃程度の温度下で数時間攪拌することにより行うことができる。このとき少量の水を加え処理反応を促進してもよい。

[0057] 無機微粒子の平均粒径は、好ましくは1～500nm、より好ましくは5～300nm、更に好ましくは5～200nm、より更に好ましくは5～100nm、より更に好ましくは8～70nmの範囲である。当該平均粒径が1nm以上であれば無機微粒子の調製が容易であり、500nm以下であれば透明性が良好になる。なお、当該平均粒径は一次粒子の平均粒径である。

[0058] 無機微粒子の形状は、特に限定されず、球状、板状、鱗片状、柱状、又は繊維状等が挙げられる。中でも、透明性、分散性の観点から、球状であることが好ましい。

無機微粒子が楕円形状、板状、鱗片状、柱状、又は繊維状である場合、無機微粒子のアスペクト比は好ましくは2～700、より好ましくは2～500である。

無機微粒子の平均粒径及びアスペクト比は、例えば、走査型電子顕微鏡(SEM)又は透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察し、3箇所以上の測

定値の平均から求められる。

[0059] 本発明のポリイミド樹脂組成物の製造方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。無機微粒子の調製しやすさ、ポリイミド樹脂を含む溶液への配合容易性及び分散性の観点から、例えば、無機微粒子の分散液を調製し、該分散液を、ポリイミド樹脂を含む溶液に配合することが好ましい。

無機微粒子の分散液の分散媒には特に制限はなく、水又は有機溶剤のいずれも用いることができる。有機溶剤としては、メタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコールモノプロピルエーテル等のアルコール系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；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-メチルピロリドン等のアミド系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル系溶剤；テトラヒドロフラン、1，4-ジオキサン等のエーテル系溶剤を挙げることができる。これらの中で、アルコール系溶剤又はケトン系溶剤が好ましい。これら有機溶剤は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0060] ポリイミド樹脂組成物中に含まれる前記無機微粒子の含有量は、ポリイミド樹脂100質量部に対して、好ましくは10～60質量部、より好ましくは15～50質量部、更に好ましくは20～45質量部である。前記無機微粒子の含有量が10質量部以上であると、機械物性（弾性率）が良好になり、60質量部以下であると、無機微粒子の分散性及びポリイミドフィルムとしたときの透明性が良好である。

[0061] 本発明のポリイミド樹脂及びポリイミド樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、さらに種々の添加剤を混合してもよい。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、光安定剤、界面活性剤、難燃剤、可塑剤、前記ポリイ

ミド樹脂以外の高分子化合物等が挙げられる。

高分子化合物としては、本発明のポリイミド樹脂以外のポリイミド、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリエーテルスルホン、ポリカルボン酸、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリブチレン、ポリプロピレン、ポリアクリルアミド、ポリ塩化ビニル等が挙げられる。

[0062] 本発明のポリイミド樹脂又は本発明のポリイミド樹脂組成物を含む溶液の固形分濃度は、後述するポリイミドフィルムを形成する際の作業性等に応じて適宜選択することができ、本発明のポリイミド樹脂の製造に用いられる反応溶剤を揮発させて凝縮する、または、有機溶剤を添加することにより本発明のポリイミド樹脂又は本発明のポリイミド樹脂組成物を含む溶液の固形分濃度や粘度を調整してもよい。該有機溶剤は、ポリイミド樹脂を溶解させることができるものであれば特に限定されない。

本発明のポリイミド樹脂又は本発明のポリイミド樹脂組成物を含む溶液の固形分濃度は5～60質量%が好ましく、10～45質量%がより好ましい。本発明のポリイミド樹脂又は本発明のポリイミド樹脂組成物の粘度は1～200 Pa・sが好ましく、5～150 Pa・sがより好ましい。

[0063] [ポリイミドフィルム]

本発明のポリイミドフィルムは、本発明のポリイミド樹脂又は本発明のポリイミド樹脂組成物を含むことを特徴とし、透明性及び耐熱性に優れ、低吸水性を有する。本発明のポリイミドフィルムは、本発明のポリイミド樹脂又は本発明のポリイミド樹脂組成物の硬化物からなることが好ましい。

本発明のポリイミドフィルムの作製方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。例えば、本発明のポリイミド樹脂若しくは本発明のポリイミド樹脂組成物を含む溶液、又は本発明のポリイミド樹脂若しくは本発明のポリイミド樹脂組成物を含む溶液と既述の種々の添加剤とを含む溶液を、ガラス板、金属板、プラスチックなどの平滑な支持体上に塗布、又はフ

フィルム状に成形した後、該溶液中に含まれる有機溶剤等の溶媒成分を除去する方法等が挙げられる。

[0064] 前記ポリイミド樹脂を含む溶液は、重合法により得られるポリイミド樹脂溶液そのものであってもよい。また、前記ポリイミド樹脂溶液に対してポリイミド樹脂が溶解する溶媒として前記で例示された化合物から選ばれる少なくとも1種を混合したものでよい。上記のようにポリイミド樹脂又はポリイミド樹脂組成物を含む溶液の固形分濃度や粘度を調整することにより、本発明のポリイミドフィルムの厚さを容易に制御することができる。

[0065] 前記支持体の表面に、必要に応じて離形剤を塗布してもよい。前記支持体に前記ポリイミド樹脂又は前記ポリイミド樹脂組成物を含む溶液を塗布した後、加熱して溶媒成分を蒸発させる方法としては、以下の方法が好ましい。すなわち、120℃以下の温度で溶剤を蒸発させて自己支持性フィルムとした後、該自己支持性フィルムを支持体より剥離し、該自己支持性フィルムの端部を固定し、用いた溶媒成分の沸点以上350℃以下の温度で乾燥してポリイミドフィルムを製造することが好ましい。また、窒素雰囲気下で乾燥することが好ましい。乾燥雰囲気の圧力は、減圧、常圧、加圧のいずれでもよい。

[0066] 本発明のポリイミドフィルムの厚みは用途等に応じて適宜選択することができるが、好ましくは1~250 μm 、より好ましくは5~100 μm 、更に好ましくは10~80 μm の範囲である。厚みが1~250 μm であることで、自立膜としての実用的な使用が可能となる。

本発明では、厚み80 μm における全光線透過率が好ましくは85%以上、より好ましくは88%以上、更に好ましくは89%以上、より更に好ましくは90%以上のポリイミドフィルムとすることができる。

本発明では、イエローインデックス（YI値）が好ましくは3.5以下、より好ましくは3.0以下、更に好ましくは2.9以下、より更に好ましくは2.6以下のポリイミドフィルムとすることができる。

本発明では、吸水率が好ましくは1.4%以下、より好ましくは1.2%

以下、更に好ましくは1.0%以下、より更に好ましくは0.95%以下のポリイミドフィルムとすることができる。

本発明では、ガラス転移温度が好ましくは200℃以上、より好ましくは220℃以上、更に好ましくは235℃以上、より更に好ましくは250℃以上のポリイミドフィルムとすることができる。

ポリイミドフィルムの全光線透過率、YI値、吸水率及びガラス転移温度は、具体的には実施例に記載の方法で測定することができる。

[0067] 本発明のポリイミド樹脂又は本発明のポリイミド樹脂組成物を含むポリイミドフィルムは、カラーフィルター、フレキシブルディスプレイ、半導体部品、光学部材等の各種部材用のフィルムとして好適に用いられる。

実施例

[0068] 以下実施例により本発明を具体的に説明する。但し本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

本実施例において、固形分濃度及びフィルム厚さは下記のようにして求めた。

(1) 固形分濃度：

ポリイミド樹脂の固形分濃度の測定は、アズワン株式会社製、小型電気炉MMF-1で試料を300℃×30minで加熱し、加熱前後の試料重量差から算出した。

(2) フィルム厚さ：

フィルム厚さの測定は、株式会社ミットヨ製、マイクロメーターを用いて測定した。

[0069] 下記実施例及び比較例で得たポリイミドフィルムの物性は以下に示す方法によって測定した。

(1) 波長400nm及び450nmにおける光線透過率

株式会社島津製作所製 紫外可視近赤外分光光度計「UV-3100PC」を用いて測定した。

[0070] (2) 引張弾性率、引張強度

測定はASTM-882-88に準拠し、東洋精機株式会社製 引張試験機「ストログラフVC-1」を用いて行った。

[0071] (3) 全光線透過率、YI値

測定はJIS K7361-1準拠し、日本電色工業株式会社製 色彩・濁度同時測定器「COH400」を用いて行った。

[0072] (4) ガラス転移温度

測定は、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製の示差走査熱量計装置(DSC6200)を用い、昇温速度10°C/minの条件でDSC測定を行い、ガラス転移温度(Tg)を求めた。

[0073] (5) 吸水率

JIS K7209に従って求めた。

50mm×50mmのポリイミドフィルムを50°Cで24時間乾燥した後、デシケータ内で室温に戻し、23°C、湿度60%の環境下で重量(W0)を測定した。続いて、このフィルムを23°Cの蒸留水に24時間浸漬し、表面の水分を拭き取った後、1分後の重量(W1)を測定した。下記式に基づいて吸水率を算出した。

$$\text{吸水率 (\%)} = [(W1 - W0) / W0] \times 100$$

[0074] (6) 変形回復率

図1(a)に示すように、10mm幅×100mm長にカットしたポリイミドフィルム1を治具にてR=3mmに固定し、60°C、90%RH条件下に240時間静置した。その後、23°C、50%RHにて治具を取り外し、2時間静置した後に、フィルムの戻りを図1(b)に示す角度θを測定することで評価した。なお、測定された角度が小さいほど変形回復率が優れることを示し、数値が小さい方が好ましい。

[0075] (7) 耐有機溶剤性

50mLの三角フラスコにN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、さらにポリイミドフィルムを1mg/mLとなるように入れ、マグネチックスターラーで24時間攪拌し、耐有機溶剤性を評価した。ポリイミドフィル

ムが溶解しなかった場合を“ A ”とし、ポリイミドフィルムが溶解しなかったものの膨潤した場合を“ B ”とし、ポリイミドフィルムが溶解した場合を“ C ”とした。

[0076] [実施例 1]

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク装置、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた 300 mL の 5 つ口丸底フラスコに、ジアミン成分として 1, 4-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン (三菱ガス化学株式会社製、以下 1, 4-BAC : *t r a n s* 比 85% と記載する) 8.016 g (0.056 モル) 及び 2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン (和歌山精化工業株式会社製) 4.512 g (0.014 モル)、有機溶媒として γ -ブチロラクトン (三菱化学株式会社製) 49.72 g、イミド化触媒としてトリエチルアミン (関東化学株式会社製) 0.356 g を投入し、系内温度 70°C、窒素雰囲気下、回転数 200 rpm で攪拌して溶液を得た。これにテトラカルボン酸成分として 4, 4'- (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物 (ダイキン株式会社製) 31.295 g (0.070 モル) と有機溶媒である γ -ブチロラクトン (三菱化学株式会社製) 12.43 g を一括で添加した後、マントルヒーターで加熱し、約 20 分かけて反応系内温度を 190°C まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を 190°C に保持して 2 時間還流することでポリイミド溶液を得た。その後、反応系内温度が 120°C まで冷却したら N, N-ジメチルアセトアミド (三菱ガス化学株式会社製) 103.59 g を添加して、さらに約 3 時間攪拌して均一化し、固形分濃度 20 質量% のポリイミド樹脂溶液 (A) を得た。

[0077] 続いて、ポリイミド樹脂溶液 (A) をガラス基板上に塗布し、60°C で 30 分、100°C で 1 時間保持し、溶媒を揮発させることで自己支持性を有する無色透明な一次乾燥フィルムを得、さらに該フィルムをステンレス枠に固定し、280°C で窒素雰囲気下、2 時間乾燥することにより溶媒を除去し、

厚み56 μm のフィルムを得た。得られたフィルムのFT-IR分析により原料ピークの消失及びイミド骨格に由来するピークの出現を確認した。このポリイミドフィルムの引張弾性率は2.6 GPa、引張強度は127 MPa、全光線透過率は91.6%、透過率@400 nmは87.0%、透過率@450 nmは90.0%、YI値は2.6、Tgは227°C、吸水率は0.8%、変形回復率は20°、DMAcには不溶(1 mg/mL)であった。

[0078] [実施例2]

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク装置、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた300 mLの5つ口丸底フラスコに、ジアミン成分として1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン(三菱ガス化学株式会社製、trans比85%)5.010 g(0.035モル)及び2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(和歌山精化工業株式会社製)11.280 g(0.035モル)、有機溶媒として γ -ブチロラクトン(三菱化学株式会社製)54.22 g、イミド化触媒としてトリエチルアミン(関東化学株式会社製)0.356 gを投入し、系内温度70°C、窒素雰囲気下、回転数200 rpmで攪拌して溶液を得た。これにテトラカルボン酸成分として4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物(ダイキン株式会社製)31.295 g(0.070モル)と有機溶媒である γ -ブチロラクトン(三菱化学株式会社製)13.55 gを一括で添加した後、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190°Cまで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190°Cに保持して2時間還流することでポリイミド溶液を得た。その後、反応系内温度が120°Cまで冷却したらN,N-ジメチルアセトアミド(三菱ガス化学株式会社製)112.95 gを添加して、さらに約3時間攪拌して均一化し、固形分濃度20質量%のポリイミド樹脂溶液(B)を得た。

[0079] 続いて、ポリイミド樹脂溶液(B)をガラス基板上に塗布し、60°Cで30分、100°Cで1時間保持し、溶媒を揮発させることで自己支持性を有す

る無色透明な一次乾燥フィルムを得、さらに該フィルムをステンレス枠に固定し、280℃で窒素雰囲気下、2時間乾燥することにより溶媒を除去し、厚み58 μ mのフィルムを得た。得られたフィルムのFT-IR分析により原料ピークの消失及びイミド骨格に由来するピークの出現を確認した。このポリイミドフィルムの引張弾性率は2.4GPa、引張強度は118MPa、全光線透過率は91.0%、透過率@400nmは78.5%、透過率@450nmは89.4%、YI値は2.3、Tgは265℃、吸水率は0.6%、変形回復率は65°、DMAcには可溶(1mg/mL)であった。

[0080] [実施例3]

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク装置、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた300mLの5つ口丸底フラスコに、ジアミン成分として1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン(三菱ガス化学株式会社製、trans比85%)1.725g(0.012mol)及び2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(和歌山精化工業株式会社製)15.539g(0.049mol)、有機溶媒として γ -ブチロラクトン(三菱化学株式会社製)50.55g、イミド化触媒としてトリエチルアミン(関東化学株式会社製)0.307gを投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数200rpmで攪拌して溶液を得た。これにテトラカルボン酸成分として4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物(ダイキン株式会社製)29.945g(0.061mol)と有機溶媒である γ -ブチロラクトン(三菱化学株式会社製)12.64gを一括で添加した後、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190℃に保持して2時間還流することでポリイミド溶液を得た。その後、反応系内温度が120℃まで冷却したらN,N-ジメチルアセトアミド(三菱ガス化学株式会社製)105.31gを添加して、さらに約3時間攪拌して均一化し、固形分濃度20質量%のポリイミド樹脂溶液(C)を得た。

[0081] 続いて、ポリイミド樹脂溶液（C）をガラス基板上に塗布し、60℃30分、100℃1時間保持し、溶媒を揮発させることで自己支持性を有する無色透明な一次乾燥フィルムを得、さらに該フィルムをステンレス枠に固定し、280℃窒素雰囲気下、2時間乾燥することにより溶媒を除去し、厚み55 μ mのフィルムを得た。得られたフィルムのFT-IR分析により原料ピークの消失及びイミド骨格に由来するピークの出現を確認した。このポリイミドフィルムの引張弾性率は2.5GPa、引張強度は111MPa、全光線透過率は90.8%、透過率@400nmは77.7%、透過率@450nmは89.4%、YI値は2.4、Tgは294℃、吸水率は0.4%、変形回復率は55°、DMAcには可溶（1mg/mL）であった。

[0082] [実施例4]

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク装置、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた300mLの5つ口丸底フラスコに、ジアミン成分としてメタキシリレンジアミン（三菱ガス化学株式会社製）4.797g（0.035モル）及び2,2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（和歌山精化工業株式会社製）11.280g（0.035モル）、有機溶媒として γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）53.957g、イミド化触媒としてトリエチルアミン（関東化学株式会社製）0.356gを投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数200rpmで攪拌して溶液を得た。これにテトラカルボン酸成分として4,4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物（ダイキン株式会社製）31.357g（0.070モル）と有機溶媒である γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）13.489gを一括で添加した後、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190℃に保持して2時間還流することでポリイミド溶液を得た。その後、反応系内温度が120℃まで冷却したらN,N-ジメチルアセトアミド（三菱ガス化学株式会社製）113.618gを添加して、さらに

約3時間攪拌して均一化し、固形分濃度20質量%のポリイミド樹脂溶液（D）を得た。

[0083] 続いて、ポリイミド樹脂溶液（D）をガラス基板上に塗布し、60℃で30分、100℃で1時間保持し、溶媒を揮発させることで自己支持性を有する無色透明な一次乾燥フィルムを得、さらに該フィルムをステンレス枠に固定し、280℃で窒素雰囲気下、2時間乾燥することにより溶媒を除去し、厚み30 μ mのフィルムを得た。得られたフィルムのFT-IR分析により原料ピークの消失及びイミド骨格に由来するピークの出現を確認した。このポリイミドフィルムの引張弾性率は3.1GPa、引張強度は116MPa、全光線透過率は91.4%、透過率@400nmは79.6%、透過率@450nmは89.7%、YI値は1.8、Tgは248℃、吸水率は0.5%、変形回復率は40°、DMAcには可溶（1mg/mL）であった。

[0084] [比較例1]

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク装置、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた300mLの5つ口丸底フラスコに、ジアミン成分として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（和歌山精化工業株式会社製）21.595g（0.042モル）、有機溶媒として γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）48.19g、イミド化触媒としてトリエチルアミン（関東化学株式会社製）0.211gを投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数200rpmで攪拌して溶液を得た。これにテトラカルボン酸成分として4,4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物（ダイキン株式会社製）18.503g（0.042モル）と有機溶媒である γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）12.05gを一括で添加した後、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190℃に保持して2時間還流することでポリイミド溶液を得た。その後、反応系内温度が120℃まで冷却したらN,N-ジ

メチルアセトアミド（三菱ガス化学株式会社製）97.40gを添加して、さらに約3時間攪拌して均一化し、固形分濃度20質量%のポリイミド樹脂溶液（E）を得た。

[0085] 続いて、ポリイミド樹脂溶液（E）をガラス基板上に塗布し、60℃で30分、100℃で1時間保持し、溶媒を揮発させることで自己支持性を有する透明な一次乾燥フィルムを得、さらに該フィルムをステンレス枠に固定し、280℃窒素雰囲気下、2時間乾燥することにより溶媒を除去し、厚み62 μ mのフィルムを得た。得られたフィルムのFT-IR分析により原料ピークの消失及びイミド骨格に由来するピークの出現を確認した。このポリイミドフィルムの引張弾性率は2.1GPa、引張強度は79MPa、全光線透過率は90.5%、透過率@400nmは15.6%、透過率@450nmは83.4%、YI値は10.4、Tgは262℃、吸水率は0.4%、変形回復率は40°、DMAcには可溶（1mg/mL）であった。

[0086] [比較例2]

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク装置、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた300mLの5つ口丸底フラスコに、ジアミン成分として2,2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（和歌山精化工業株式会社製）17.363g（0.054モル）、有機溶媒として γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）49.82g、イミド化触媒としてトリエチルアミン（関東化学株式会社製）0.274gを投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数200rpmで攪拌して溶液を得た。これにテトラカルボン酸成分として4,4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物（ダイキン株式会社製）24.087g（0.054モル）と有機溶媒である γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）12.45gを一括で添加した後、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190℃に保持して2時間還流することでポリイミド溶液を得た。その後、反応系

内温度が120℃まで冷却したらN,N-ジメチルアセトアミド（三菱ガス化学株式会社製）95.97gを添加して、さらに約3時間攪拌して均一化し、固形分濃度20質量%のポリイミド樹脂溶液（F）を得た。

[0087] 続いて、ポリイミド樹脂溶液（F）をガラス基板上に塗布し、60℃で30分、100℃で1時間保持し、溶媒を揮発させることで自己支持性を有する無色透明な一次乾燥フィルムを得、さらに該フィルムをステンレス枠に固定し、280℃で窒素雰囲気下、2時間乾燥することにより溶媒を除去し、厚み59μmのフィルムを得た。得られたフィルムのFT-IR分析により原料ピークの消失及びイミド骨格に由来するピークの出現を確認した。このポリイミドフィルムの引張弾性率は2.5GPa、引張強度は104MPa、全光線透過率は90.6%、透過率@400nmは80.3%、透過率@450nmは88.9%、YI値は3.9、Tgは328℃、吸水率は1.3%、変形回復率は85°、DMAcには可溶（1mg/mL）であった。

[0088] [実施例5]

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク装置、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた300mLの5つ口丸底フラスコに、ジアミン成分として1,3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（三菱ガス化学株式会社製、以下1,3-BAC:trans比30%と記載する）8.554g（0.060モル）及び2,2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（和歌山精化工業株式会社製）4.814g（0.015モル）、有機溶媒としてγ-ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）50.34g、イミド化触媒としてトリエチルアミン（関東化学株式会社製）0.380gを投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数200rpmで攪拌して溶液を得た。これにテトラカルボン酸成分として4,4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物（ダイキン株式会社製）26.714g（0.060モル）、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（三菱化学株式会社製）4.423g（0.015モル）と有機溶媒であるγ-ブチロラクトン（三菱化学株式会社製

) 12.58gを一括で添加した後、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190℃に保持して2時間還流することでポリイミド溶液を得た。その後、反応系内温度が120℃まで冷却したらN,N-ジメチルアセトアミド(三菱ガス化学株式会社製)104.87gを添加して、さらに約3時間攪拌して均一化し、固形分濃度20質量%のポリイミド樹脂溶液(G)を得た。

[0089] 続いて、ポリイミド樹脂溶液(G)をガラス基板上に塗布し、60℃で30分、100℃で1時間保持し、溶媒を揮発させることで自己支持性を有する無色透明な一次乾燥フィルムを得、さらに該フィルムをステンレス枠に固定し、280℃で窒素雰囲気下、2時間乾燥することにより溶媒を除去し、厚み35 μ mのフィルムを得た。得られたフィルムのFT-IR分析により原料ピークの消失及びイミド骨格に由来するピークの出現を確認した。このポリイミドフィルムの引張弾性率は2.5GPa、引張強度は106MPa、全光線透過率は90.8%、透過率@400nmは73.5%、透過率@450nmは86.4%、YI値は3.0、Tgは236℃、吸水率は0.9%、変形回復率は40°、DMAcには不溶(膨潤)(1mg/mL)であった。

[0090] [実施例6]

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク装置、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた300mLの5つ口丸底フラスコに、ジアミン成分として1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン(三菱ガス化学株式会社製、trans比30%)9.138g(0.064モル)及び2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(和歌山精化工業株式会社製)5.143g(0.016モル)、有機溶媒として γ -ブチロラクトン(三菱化学株式会社製)49.42g、イミド化触媒としてトリエチルアミン(関東化学株式会社製)0.406gを投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数200rpmで攪拌して溶液を得た

。これにテトラカルボン酸成分として4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物 (ダイキン株式会社製) 17. 837 g (0. 040モル)、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (三菱化学株式会社製) 11. 813 g (0. 040モル) と有機溶媒である γ -ブチロラクトン (三菱化学株式会社製) 12. 35 gを一括で添加した後、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190°Cまで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190°Cに保持して2時間還流することでポリイミド溶液を得た。その後、反応系内温度が120°Cまで冷却したらN, N-ジメチルアセトアミド (三菱ガス化学株式会社製) 102. 949 gを添加して、さらに約3時間攪拌して均一化し、固形分濃度20質量%のポリイミド樹脂溶液 (H) を得た。

[0091] 続いて、ポリイミド樹脂溶液 (H) をガラス基板上に塗布し、60°Cで30分、100°Cで1時間保持し、溶媒を揮発させることで自己支持性を有する無色透明な一次乾燥フィルムを得、さらに該フィルムをステンレス枠に固定し、280°Cで窒素雰囲気下、2時間乾燥することにより溶媒を除去し、厚み40 μ mのフィルムを得た。得られたフィルムのFT-IR分析により原料ピークの消失及びイミド骨格に由来するピークの出現を確認した。このポリイミドフィルムの引張弾性率は2. 7 GPa、引張強度は119 MPa、全光線透過率は89. 7%、透過率@400 nmは71. 6%、透過率@450 nmは88. 2%、YI値は2. 9、Tgは239°C、吸水率は1. 0%、変形回復率は50°、DMAcには不溶 (1 mg/mL) であった。

[0092] [実施例7]

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク装置、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた300 mLの5つ口丸底フラスコに、ジアミン成分として1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン (三菱ガス化学株式会社製、trans比30%) 13. 056 g (0. 092モル)、有機溶媒として γ -ブチロラクトン (三菱化学株式

社製) 52.58 g、イミド化触媒としてトリエチルアミン (関東化学株式会社製) 0.464 g を投入し、系内温度 70°C、窒素雰囲気下、回転数 200 rpm で攪拌して溶液を得た。これにテトラカルボン酸成分として 4,4'- (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物 (ダイキン株式会社製) 20.388 g (0.046 モル)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (三菱化学株式会社製) 13.502 g (0.046 モル) と有機溶媒である γ -ブチロラクトン (三菱化学株式会社製) 12.15 g を一括で添加した後、マントルヒーターで加熱し、約 20 分かけて反応系内温度を 190°C まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を 190°C に保持して 2 時間還流することでポリイミド溶液を得た。その後、反応系内温度が 120°C まで冷却したら N,N-ジメチルアセトアミド (三菱ガス化学株式会社製) 109.55 g を添加して、さらに約 3 時間攪拌して均一化し、固形分濃度 20 質量% のポリイミド樹脂溶液 (I) を得た。

[0093] 続いて、ポリイミド樹脂溶液 (I) をガラス基板上に塗布し、60°C で 30 分、100°C で 1 時間保持し、溶媒を揮発させることで自己支持性を有する無色透明な一次乾燥フィルムを得、さらに該フィルムをステンレス枠に固定し、280°C で窒素雰囲気下、2 時間乾燥することにより溶媒を除去し、厚み 58 μ m のフィルムを得た。得られたフィルムの FT-IR 分析により原料ピークの消失及びイミド骨格に由来するピークの出現を確認した。このポリイミドフィルムの引張弾性率は 2.1 GPa、引張強度は 71 MPa、全光線透過率は 89.8%、透過率@400 nm は 85.4%、透過率@450 nm は 88.1%、YI 値は 2.7、Tg は 228°C、吸水率は 1.1%、変形回復率は 40°、DMAc には不溶 (1 mg/mL) であった。

[0094] [実施例 8]

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク装置、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた 300 mL の 5 つ口丸底フラスコに、ジアミン成分として 1,3-ビス (アミノメチル) シクロ

ヘキサン（三菱ガス化学株式会社製、1, 3-BAC : t r a n s 比30%）5. 711 g（0. 040モル）及び2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（和歌山精化工業株式会社製）12. 858 g（0. 040モル）、有機溶媒として γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）54. 539 g、イミド化触媒としてトリエチルアミン（関東化学株式会社製）0. 406 gを投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数200 rpmで攪拌して溶液を得た。これにテトラカルボン酸成分として4, 4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物（ダイキン株式会社製）17. 873 g（0. 040モル）、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（三菱化学株式会社製）11. 818 g（0. 040モル）と有機溶媒である γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）13. 634 gを一括で添加した後、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190℃に保持して1時間還流することでポリイミド溶液を得た。その後、反応系内温度が120℃まで冷却したらN, N-ジメチルアセトアミド（三菱ガス化学株式会社製）113. 618 gを添加して、さらに約3時間攪拌して均一化し、固形分濃度20質量%のポリイミド樹脂溶液（J）を得た。

[0095] 続いて、ポリイミド樹脂溶液（J）をガラス基板上に塗布し、60℃で30分、100℃で1時間保持し、溶媒を揮発させることで自己支持性を有する無色透明な一次乾燥フィルムを得、さらに該フィルムをステンレス枠に固定し、280℃で窒素雰囲気下、2時間乾燥することにより溶媒を除去し、厚み50 μ mのフィルムを得た。得られたフィルムのFT-IR分析により原料ピークの消失及びイミド骨格に由来するピークの出現を確認した。このポリイミドフィルムの引張弾性率は3. 0 GPa、引張強度は125 MPa、全光線透過率は90. 6%、透過率@400 nmは65. 9%、透過率@450 nmは88. 0%、YI値は2. 6、Tgは257℃、吸水率は0. 9%、変形回復率は45°、DMAcには不溶（1 mg/mL）であった。

[0096] [実施例9]

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク装置、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた300mLの5つ口丸底フラスコに、ジアミン成分として1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン(三菱ガス化学株式会社製、1,3-BAC:trans比30%)5.711g(0.040モル)及び2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(和歌山精化工業株式会社製)12.858g(0.040モル)、有機溶媒としてN,N-ジメチルアセトアミド(三菱ガス化学株式会社製)36.358g、イミド化触媒としてトリエチルアミン(関東化学株式会社製)0.406gを投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数200rpmで攪拌して溶液を得た。これにテトラカルボン酸成分として4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物(ダイキン株式会社製)17.873g(0.040モル)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(三菱化学株式会社製)11.818g(0.040モル)と有機溶媒であるγ-ブチロラクトン(三菱化学株式会社製)9.089gを一括で添加した後、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を165℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を165℃に保持して5時間還流することでポリイミド溶液を得た。その後、反応系内温度が120℃まで冷却したらN,N-ジメチルアセトアミド(三菱ガス化学株式会社製)136.341gを添加して、さらに約3時間攪拌して均一化し、固形分濃度20質量%のポリイミド樹脂溶液(K)を得た。

[0097] 続いて、ポリイミド樹脂溶液(K)をガラス基板上に塗布し、60℃で30分、100℃で1時間保持し、溶媒を揮発させることで自己支持性を有する無色透明な一次乾燥フィルムを得、さらに該フィルムをステンレス枠に固定し、280℃で窒素雰囲気下、2時間乾燥することにより溶媒を除去し、厚み40μmのフィルムを得た。得られたフィルムのFT-IR分析により原料ピークの消失及びイミド骨格に由来するピークの出現を確認した。この

ポリイミドフィルムの引張弾性率は3.2 GPa、引張強度は120 MPa、全光線透過率は90.5%、透過率@400 nmは69.3%、透過率@450 nmは88.8%、YI値は2.2、Tgは257°C、吸水率は0.9%、変形回復率は45°、DMAcには可溶(1 mg/mL)であった。

[0098] [実施例10]

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた300 mlの4つ口丸底フラスコに、アルミナ粒子分散液(ALMIBK30WT%-H06、CIKナノテック株式会社製(固形分濃度30質量%))を6.67 g、実施例9と同様の方法によって得られた、固形分濃度20質量%のポリイミド樹脂溶液(K)を50.00 g投入し、室温、窒素雰囲気下、回転数200 rpmで攪拌しポリイミド樹脂-アルミナコンポジット溶液(L)を得た。

[0099] 続いて、ポリイミド樹脂-アルミナコンポジット溶液(L)をガラス基板上に塗布し、60°Cで30分、100°Cで1時間保持し、溶媒を揮発させることで自己支持性を有する無色透明な一次乾燥フィルムを得、さらに該フィルムをステンレス枠に固定し、280°Cで窒素雰囲気下、2時間乾燥することにより溶媒を除去し、厚み50 μmのフィルムを得た。このポリイミドフィルムの引張弾性率は4.2 GPa、引張強度は126 MPa、全光線透過率は90.0%、透過率@400 nmは60.5%、透過率@450 nmは88.0%、YI値は2.6、Tgは248°C、吸水率は1.4%、変形回復率は50°、DMAcには可溶(1 mg/mL)であった。

[0100] [実施例11]

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた300 mlの4つ口丸底フラスコに、アルミナ粒子分散液(ALMIBK30WT%-H06、CIKナノテック株式会社製(固形分濃度30質量%))を13.33 g、実施例4と同様の方法によって得られた、固形分濃度20質量%のポリイミド樹脂溶液(D)を50.00 g投入し、室温、窒素雰囲気下、回転数200 rpmで攪拌しポリイミド樹脂-アルミナ

コンポジット溶液 (M) を得た。

[0101] 続いて、ポリイミド樹脂-アルミナコンポジット溶液 (M) をガラス基板上に塗布し、60℃で30分、100℃で1時間保持し、溶媒を揮発させることで自己支持性を有する無色透明な一次乾燥フィルムを得、さらに該フィルムをステンレス枠に固定し、280℃で窒素雰囲気下、2時間乾燥することにより溶媒を除去し、厚み35μmのフィルムを得た。このポリイミドフィルムの引張弾性率は4.3GPa、引張強度は111MPa、全光線透過率は90.3%、透過率@400nmは82.9%、透過率@450nmは88.5%、YI値は2.1、Tgは248℃、吸水率は0.8%、変形回復率は40°、DMAcには可溶(1mg/mL)であった。

[0102] [実施例12]

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク装置、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた300mLの5つ口丸底フラスコに、ジアミン成分として1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン(三菱ガス化学株式会社製、trans比85%)8.554g(0.060mol)及び2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(和歌山精化工業株式会社製)4.814g(0.015mol)、有機溶媒としてγ-ブチロラクトン(三菱化学株式会社製)50.34g、イミド化触媒としてトリエチルアミン(関東化学株式会社製)0.380gを投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数200rpmで攪拌して溶液を得た。これにテトラカルボン酸成分として4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物(ダイキン株式会社製)26.714g(0.060mol)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(三菱化学株式会社製)4.423g(0.015mol)と有機溶媒であるγ-ブチロラクトン(三菱化学株式会社製)12.58gを一括で添加した後、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190℃に保持して2時間還流することでポリイミド溶

液を得た。その後、反応系内温度が120℃まで冷却したらN,N-ジメチルアセトアミド（三菱ガス化学株式会社製）104.87gを添加して、さらに約3時間攪拌して均一化し、固形分濃度20質量%のポリイミド樹脂溶液（N）を得た。

[0103] 続いて、ポリイミド樹脂溶液（N）をガラス基板上に塗布し、60℃で30分、100℃で1時間保持し、溶媒を揮発させることで自己支持性を有する無色透明な一次乾燥フィルムを得、さらに該フィルムをステンレス枠に固定し、280℃で窒素雰囲気下、2時間乾燥することにより溶媒を除去し、厚み60μmのフィルムを得た。得られたフィルムのFT-IR分析により原料ピークの消失及びイミド骨格に由来するピークの出現を確認した。このポリイミドフィルムの引張弾性率は2.3GPa、引張強度は109MPa、全光線透過率は90.7%、透過率@400nmは83.8%、透過率@450nmは89.6%、YI値は2.5、Tgは260℃、吸水率は1.0%、変形回復率は55°、DMAcには不溶（1mg/mL）であった。

[0104] [実施例13]

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク装置、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた300mLの5つ口丸底フラスコに、ジアミン成分として1,4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（三菱ガス化学株式会社製、trans比85%）5.711g（0.040モル）及び2,2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（和歌山精化工業株式会社製）12.858g（0.040モル）、有機溶媒としてγ-ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）54.539g、イミド化触媒としてトリエチルアミン（関東化学株式会社製）0.406gを投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数200rpmで攪拌して溶液を得た。これにテトラカルボン酸成分として4,4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物（ダイキン株式会社製）17.873g（0.040モル）、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（三菱化学株式会社製）11.818g（0.040モル）と有機溶媒

である γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）13.634gを一括で添加した後、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190℃に保持して1時間還流することでポリイミド溶液を得た。その後、反応系内温度が120℃まで冷却したらN,N-ジメチルアセトアミド（三菱ガス化学株式会社製）113.618gを添加して、さらに約3時間攪拌して均一化し、固形分濃度20質量%のポリイミド樹脂溶液（O）を得た。

[0105] 続いて、ポリイミド樹脂溶液（O）をガラス基板上に塗布し、60℃で30分、100℃で1時間保持し、溶媒を揮発させることで自己支持性を有する無色透明な一次乾燥フィルムを得、さらに該フィルムをステンレス枠に固定し、280℃で窒素雰囲気下、2時間乾燥することにより溶媒を除去し、厚み30 μ mのフィルムを得た。得られたフィルムのFT-IR分析により原料ピークの消失及びイミド骨格に由来するピークの出現を確認した。このポリイミドフィルムの引張弾性率は3.0GPa、引張強度は123MPa、全光線透過率は90.3%、透過率@400nmは68.5%、透過率@450nmは88.2%、YI値は2.6、Tgは283℃、吸水率は0.8%、変形回復率は40°、DMAcには不溶（1mg/mL）であった。

[0106] [実施例14]

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク装置、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた300mLの5つ口丸底フラスコに、ジアミン成分として1,3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（三菱ガス化学株式会社製、1,3-BAC:trans比30%）2.134g（0.015モル）及び2,2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（和歌山精化工業株式会社製）19.214g（0.060モル）、有機溶媒として γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）61.29g、イミド化触媒としてトリエチルアミン（関東化学株式会社製）0.228gを投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数200rpmで

攪拌して溶液を得た。これにテトラカルボン酸成分として4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物 (ダイキン株式会社製) 26. 714 g (0. 060モル)、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (和光純薬工業株式会社製) 2. 942 g (0. 015モル) と有機溶媒である γ -ブチロラクトン (三菱化学株式会社製) 15. 32 gを一括で添加した後、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190°Cまで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190°Cに保持して2時間還流することでポリイミド溶液を得た。その後、反応系内温度が120°Cまで冷却したら γ -ブチロラクトン (三菱化学株式会社製) 116. 87 gを添加して、さらに約3時間攪拌して均一化し、固形分濃度20質量%のポリイミド樹脂溶液 (P) を得た。

[0107] 続いて、ポリイミド樹脂溶液 (P) をガラス基板上に塗布し、60°Cで30分、100°Cで1時間保持し、溶媒を揮発させることで自己支持性を有する無色透明な一次乾燥フィルムを得、さらに該フィルムをステンレス枠に固定し、280°Cで窒素雰囲気下、2時間乾燥することにより溶媒を除去し、厚み60 μ mのフィルムを得た。得られたフィルムのFT-IR分析により原料ピークの消失及びイミド骨格に由来するピークの出現を確認した。このポリイミドフィルムの引張弾性率は2. 5GPa、引張強度は122MPa、全光線透過率は91. 3%、透過率@400nmは72. 4%、透過率@450nmは86. 8%、YI値は2. 2、Tgは295°C、吸水率は0. 8%、変形回復率60°、DMAcには可溶であった。

[0108] [実施例15]

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク装置、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた300mLの5つ口丸底フラスコに、ジアミン成分として1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン (三菱ガス化学株式会社製、1, 3-BAC: trans比30%) 8. 554 g (0. 060モル) 及び2, 2'-ビス (トリフルオロメチ

ル) ベンジジン (和歌山精化工業株式会社製) 4.814 g (0.015モル)、有機溶媒として γ -ブチロラクトン (三菱化学株式会社製) 42.08 g、イミド化触媒としてトリエチルアミン (関東化学株式会社製) 0.2228 gを投入し、系内温度70°C、窒素雰囲気下、回転数200 rpmで攪拌して溶液を得た。これにテトラカルボン酸成分として4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物 (ダイキン株式会社製) 26.714 g (0.060モル)、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (和光純薬工業株式会社製) 2.942 g (0.015モル)と有機溶媒である γ -ブチロラクトン (三菱化学株式会社製) 10.52 gを一括で添加した後、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190°Cまで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190°Cに保持して2時間還流することでポリイミド溶液を得た。その後、反応系内温度が120°Cまで冷却したら γ -ブチロラクトン (三菱化学株式会社製) 108.729 gを添加して、さらに約3時間攪拌して均一化し、固形分濃度20質量%のポリイミド樹脂溶液 (Q)を得た。

[0109] 続いて、ポリイミド樹脂溶液 (Q) をガラス基板上に塗布し、60°Cで30分、100°Cで1時間保持し、溶媒を揮発させることで自己支持性を有する無色透明な一次乾燥フィルムを得、さらに該フィルムをステンレス枠に固定し、280°Cで窒素雰囲気下、2時間乾燥することにより溶媒を除去し、厚み63 μ mのフィルムを得た。得られたフィルムのFT-IR分析により原料ピークの消失及びイミド骨格に由来するピークの出現を確認した。このポリイミドフィルムの引張弾性率は2.7 GPa、引張強度は103 MPa、全光線透過率は91.3%、透過率@400 nmは84.1%、透過率@450 nmは89.4%、YI値は2.5、Tgは240°C、吸水率は1.2%、変形回復率は40°、DMAcには可溶であった。

[0110] [比較例3]

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンズ

ターク装置、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた300 mLの5つ口丸底フラスコに、ジアミン成分として2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(和歌山精化工業株式会社製) 21.136 g (0.066モル)、有機溶媒として γ -ブチロラクトン(三菱化学株式会社製) 49.06 g、イミド化触媒としてトリエチルアミン(関東化学株式会社製) 0.334 gを投入し、系内温度70°C、窒素雰囲気下、回転数200 rpmで攪拌して溶液を得た。これにテトラカルボン酸成分として4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物(ダイキン株式会社製) 14.660 g (0.033モル)と1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物(三菱ガス化学株式会社製) 7.398 g (0.033モル)有機溶媒である γ -ブチロラクトン(三菱化学株式会社製) 12.27 gを一括で添加した後、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190°Cまで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190°Cに保持して2時間還流することでポリイミド溶液を得た。その後、反応系内温度が120°Cまで冷却したらN,N-ジメチルアセトアミド(三菱ガス化学株式会社製) 102.22 gを添加して、さらに約3時間攪拌して均一化し、固形分濃度20質量%のポリイミド樹脂溶液(R)を得た。

[0111] 続いて、ポリイミド樹脂溶液(R)をガラス基板上に塗布し、60°Cで30分、100°Cで1時間保持し、溶媒を揮発させることで自己支持性を有する無色透明な一次乾燥フィルムを得、さらに該フィルムをステンレス枠に固定し、280°Cで窒素雰囲気下、2時間乾燥することにより溶媒を除去し、厚み59 μ mのフィルムを得た。得られたフィルムのFT-IR分析により原料ピークの消失及びイミド骨格に由来するピークの出現を確認した。このポリイミドフィルムの引張弾性率は3.4 GPa、引張強度は139 MPa、全光線透過率は91.0%、透過率@400 nmは80.7%、透過率@450 nmは89.2%、YI値は2.0、Tgは349°C、吸水率は1.5%、変形回復率は80°、DMAcには可溶(1 mg/mL)であった。

[0112] [表1]

表1

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 11	比較例 1	比較例 2
ポ リ イ ミ ド	テトラカル ボン酸成分 (モル%)	6FDA	100	100	100	100	100	100	100
		s-BPDA	-	-	-	-	-	-	-
		CBDA	-	-	-	-	-	-	-
		HPMDA	-	-	-	-	-	-	-
	ジアミン 成分 (モル%)	1,4-BAC *1	80	50	20	-	-	-	-
		1,3-BAC *2	-	-	-	-	-	-	-
		MXDA	-	-	-	50	50	-	-
		TFMB	20	50	80	50	50	-	100
		HFBAPP	-	-	-	-	-	100	-
	無機微粒子の含有量 *3			0	0	0	0	40	0
評 価	引張弾性率 (GPa)		2.6	2.4	2.5	3.1	4.3	2.1	2.5
	引張強度 (MPa)		127	118	111	116	111	79	104
	全光線透過率 (%)		91.6	91.0	90.8	91.4	90.3	90.5	90.6
	透過率@400nm (%)		87.0	78.5	77.7	79.6	82.9	15.6	80.3
	透過率@450nm (%)		90.0	89.4	89.4	89.7	88.5	83.4	88.9
	YI値		2.6	2.3	2.4	1.8	2.1	10.4	3.9
	Tg (°C)		227	265	294	248	248	262	328
	吸水率 (%)		0.8	0.6	0.4	0.5	0.8	0.4	1.3
	変形回復率 (°)		20	65	55	40	40	40	85
	耐有機溶剤性		A	C	C	C	C	C	C

*1:1,4-BAC:trans比85%

*2:1,3-BAC:trans比30%

*3:ポリイミド樹脂100質量部に対する割合 (質量部)

[0113]

[表2]

表2

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
ポリイミド樹脂	テトラカルボン酸成分 (モル%)	6FDA	80	50	50	50	50
		s-BPDA	20	50	50	50	50
		CBDA	-	-	-	-	-
		HPMDA	-	-	-	-	-
	ジアミン成分 (モル%)	1,4-BAC *1	-	-	-	-	-
		1,3-BAC *2	80	80	100	50	50
		MXDA	-	-	-	-	-
		TFMB	20	20	-	50	50
		HFBAPP	-	-	-	-	-
無機微粒子の含有量 *3		0	0	0	0	0	20
評価	引張弾性率 (GPa)	2.5	2.7	2.1	3.0	3.2	4.2
	引張強度 (MPa)	106	119	71	125	120	126
	全光線透過率 (%)	90.8	89.7	89.8	90.6	90.5	90.0
	透過率@400nm (%)	73.5	71.6	85.4	65.9	69.3	60.5
	透過率@450nm (%)	86.4	88.2	88.1	88.0	88.8	88.0
	YI値	3.0	2.9	2.7	2.6	2.2	2.6
	Tg (°C)	236	239	228	257	257	248
	吸水率 (%)	0.9	1.0	1.1	0.9	0.9	1.4
	変形回復率 (°)	40	50	40	45	45	50
	耐有機溶剤性	B	A	A	A	C	C

*1:1,4-BAC:trans比85%

*2:1,3-BAC:trans比30%

*3:ポリイミド樹脂100質量部に対する割合 (質量部)

[0114]

[表3]

表3

		実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例3	
ポリイミド樹脂	テトラカルボン酸成分 (モル%)	6FDA	80	50	80	80	50
		s-BPDA	20	50	-	-	-
		CBDA	-	-	20	20	-
		HPMDA	-	-	-	-	50
	ジアミン成分 (モル%)	1,4-BAC *1	80	50	-	-	-
		1,3-BAC *2	-	-	20	80	-
		MXDA	-	-	-	-	-
		TFMB	20	50	80	20	100
		HFBAPP	-	-	-	-	-
	無機微粒子の含有量 *3		0	0	0	0	0
評価	引張弾性率 (GPa)	2.3	3.0	2.5	2.7	3.4	
	引張強度 (MPa)	109	123	122	103	139	
	全光線透過率 (%)	90.7	90.3	91.3	91.3	91.0	
	透過率@400nm (%)	83.8	68.5	72.4	84.1	80.7	
	透過率@450nm (%)	89.6	88.2	86.8	89.4	89.2	
	YI値	2.5	2.6	2.2	2.5	2.0	
	Tg (°C)	260	283	295	240	349	
	吸水率 (%)	1.0	0.8	0.8	1.2	1.5	
	変形回復率 (°)	55	40	60	40	80	
	耐有機溶剤性	A	A	C	C	C	

*1:1,4-BAC:trans比85%

*2:1,3-BAC:trans比30%

*3:ポリイミド樹脂100質量部に対する割合 (質量部)

[0115] 表中の略号は以下のとおりである。

6FDA : 4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物 [式 (a-1) で表される化合物]

s-BPDA : 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 [式 (a-2-1) で表される化合物]

HPMDA : 1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 [式 (a-3) で表される化合物]

CBDA : 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 [式 (a-4) で表される化合物]

1, 4-BAC : t r a n s 比 85% : 1, 4-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン [シス : トランス = 15 : 85 (モル比)、式 (b-1) で表される化合物]

1, 3-BAC : t r a n s 比 30% : 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン [シス : トランス = 70 : 30 (モル比) 式 (b-2) で表される化合物]

MXDA : メタキシリレンジアミン [式 (b-3) で表される化合物]

TFMB : 2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン [式 (b-4) で表される化合物]

HFBAAPP : 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

[0116] 表 1 ~ 表 3 から、実施例 1 ~ 13 のポリイミドフィルムは、無色透明性、耐熱性、低吸水性のいずれも良好でバランスがとれており、変形回復率も優れているといえる。実施例 14、15 のポリイミドフィルムも、無色透明性、耐熱性、低吸水性のいずれも良好でバランスがとれている。また、実施例 10 ~ 11 のポリイミドフィルムは、無色透明性、耐熱性、低吸水性のいずれも良好でバランスがとれているという特徴を損なうことなく、弾性率を向上することができる。これに対し、比較例 1 ~ 3 のポリイミドフィルムは、吸水率が高かったり、又は Y1 値が高かったりと、無色透明性、耐熱性、及び低吸水性の全てを良好なものとすることはできなかった。

符号の説明

[0117] 1 : ポリイミドフィルム

請求の範囲

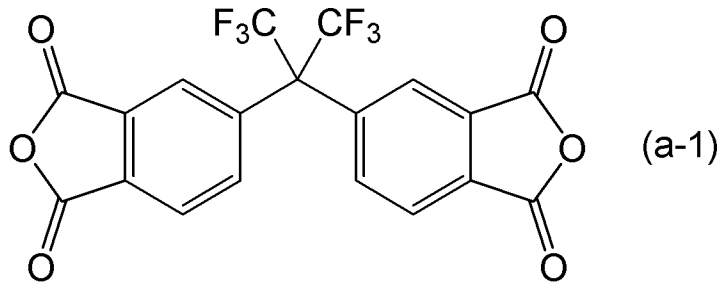
[請求項1]

テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位 A、及びジアミンに由来する構成単位 B を有するポリイミド樹脂であって、

構成単位 A が、下記式 (a-1) で表される化合物に由来する構成単位 (A-1) を含み、

構成単位 B が脂肪族ジアミンに由来する構成単位を含む、ポリイミド樹脂。

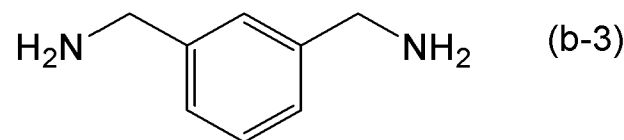
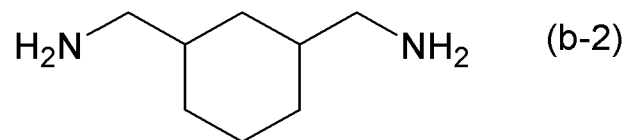
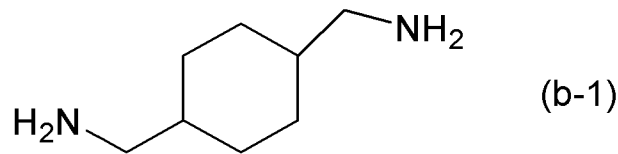
[化1]



[請求項2]

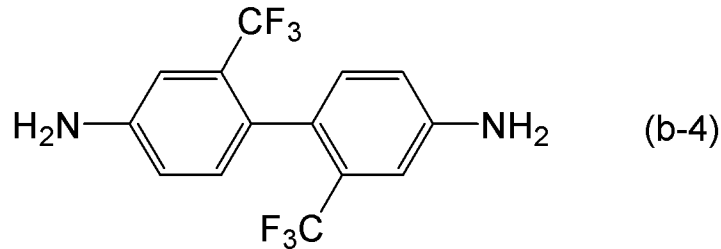
前記構成単位 B が、下記式 (b-1) で表される化合物に由来する構成単位 (B-1)、下記式 (b-2) で表される化合物に由来する構成単位 (B-2)、及び下記式 (b-3) で表される化合物に由来する構成単位 (B-3) からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含む、請求項 1 に記載のポリイミド樹脂。

[化2]



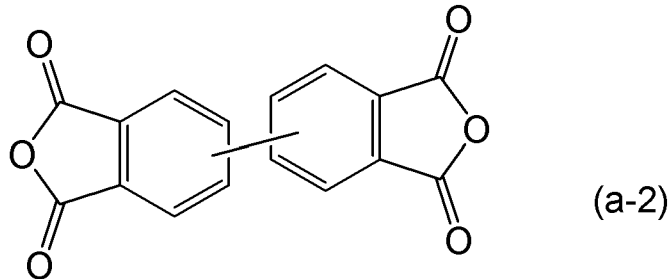
[請求項3] 前記構成単位Bが、さらに下記式（b-4）で表される化合物に由来する構成単位（B-4）を含む、請求項1又は2に記載のポリイミド樹脂。

[化3]



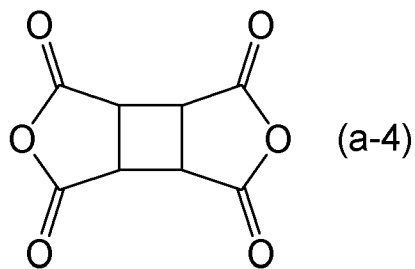
[請求項4] 前記構成単位Aが、さらに下記式（a-2）で表される化合物に由来する構成単位（A-2）を含む、請求項1～3のいずれかに記載のポリイミド樹脂。

[化4]



[請求項5] 前記構成単位Aが、さらに下記式（a-4）で表される化合物に由来する構成単位（A-4）を含む、請求項1～4のいずれかに記載のポリイミド樹脂。

[化5]

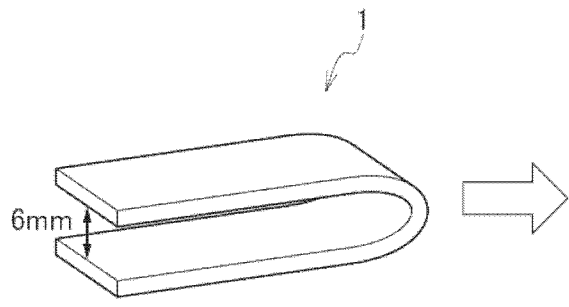


[請求項6] 前記構成単位Aに対する前記構成単位（A-1）の割合が、30モル%以上である、請求項1～5のいずれかに記載のポリイミド樹脂。

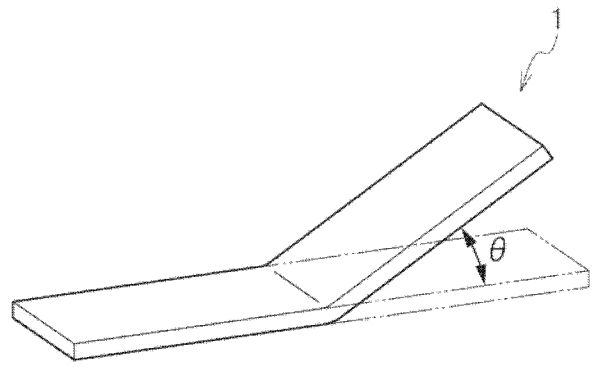
- [請求項7] 前記構成単位Bに対する前記脂肪族ジアミンに由来する構成単位の割合が、10～100モル%である、請求項1～6のいずれかに記載のポリイミド樹脂。
- [請求項8] 前記構成単位Bが、前記構成単位(B-1)を含み、前記式(b-1)で表される化合物のシス：トランス比が0：100～100：0である、請求項2～7のいずれかに記載のポリイミド樹脂。
- [請求項9] 前記構成単位Bが、前記構成単位(B-2)を含み、前記式(b-2)で表される化合物のシス：トランス比が0：100～100：0である、請求項2～8のいずれかに記載のポリイミド樹脂。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれかに記載のポリイミド樹脂と、無機微粒子とを含む、ポリイミド樹脂組成物。
- [請求項11] 無機微粒子が金属酸化物微粒子である、請求項10に記載のポリイミド樹脂組成物。
- [請求項12] 無機微粒子が酸化アルミニウムである、請求項10又は11に記載のポリイミド樹脂組成物。
- [請求項13] 無機微粒子の平均粒径が1～500nmである、請求項10～12のいずれかにポリイミド樹脂組成物。
- [請求項14] 無機微粒子の含有量がポリイミド樹脂100質量部に対して10～60質量部である、請求項10～13のいずれかにポリイミド樹脂組成物。
- [請求項15] 請求項1～9のいずれかに記載のポリイミド樹脂又は請求項10～14のいずれかに記載のポリイミド樹脂組成物を含む、ポリイミドフィルム。

[図1]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/017156

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G73/10(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L79/08(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)
C08G73/10, C08K3/22, C08L79/08

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2015-0016737 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY), 13 February 2015 (13.02.2015), claims 1 to 13; paragraphs [0004], [0041], [0043]; example 17 (Family: none)	1-4, 6-7, 10, 15
Y		10-14
A		5, 8-9
X	KIM, Y. et al., Optically Transparent and Colorless Polyimide Hybrid Films with Various Clay Contents, Macromolecular Research, 2012, Vol.20, No.12, p.1257-1263, ISSN 1598-5032, particularly, page 1257, left column, 1st paragraph, page 1258, Experimental	1-2, 6-7, 10-11, 14-15
Y		10-14
A		3-5, 8-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 24 May 2017 (24.05.17)	Date of mailing of the international search report 06 June 2017 (06.06.17)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/017156

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	Yi, M.H. et al., Soluble and Colorless Polyimides from Alicyclic Diamines, Journal of macromolecular science, pure and applied chemistry, 1998, Vol.A35, No.12, p.2009-2022, ISSN 1060-1325, particularly, Abstract, Introduction, Experimental	1-2, 6-7, 9, 15 10-14 3-5, 8
X Y A	JP 2009-242395 A (National Taiwan University of Science and Technology), 22 October 2009 (22.10.2009), claims 1 to 7; paragraphs [0001] to [0008]; concrete examples 10 to 11 & US 2009/0247717 A1 claims 1 to 16; paragraphs [0001] to [0011]; embodiments 10 to 11 & TW 200940520 A	1, 3, 5-7, 15 10-14 2, 4, 8-9
X Y A	CN 105461923 A (NANJING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY), 06 April 2016 (06.04.2016), claims 1 to 10; paragraphs [0001] to [0007]; examples 1 to 3 (Family: none)	1, 3, 6-7, 15 10-14 2, 4-5, 8-9
X Y	KR 10-2014-0086755 A (CHEIL INDUSTRIES INC.), 08 July 2014 (08.07.2014), claims 1 to 14; paragraphs [0001] to [0025], [0031], [0054], [0087], [0089], [0093], [0095], [0209] to [0221]; example 1 (Family: none)	1-9, 15 10-14
X Y A	WO 2011/033751 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 24 March 2011 (24.03.2011), claims 1 to 28; paragraphs [0001] to [0011], [0014], [0016], [0061] to [0062]; examples 1, 3, 9 (Family: none)	1-2, 4-9, 15 10-14 3
Y A	JP 2009-256666 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), claims 1 to 5; paragraphs [0001] to [0009], [0038] (Family: none)	10-14 1-9, 15
Y A	WO 2016/052323 A1 (Toray Industries, Inc.), 07 April 2016 (07.04.2016), claims 1 to 14; paragraphs [0001] to [0013], [0073] & JP 2016-68401 A & JP 2016-72246 A & TW 201612012 A	10-14 1-9, 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/017156

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X P,A	WO 2016/143580 A1 (Toray Industries, Inc.), 15 September 2016 (15.09.2016), claims 1 to 17; paragraphs [0001] to [0010], [0021] to [0022], [0072], [0081] to [0082]; examples 3 to 5 & TW 201638663 A	1, 5-7, 10-11, 13-15 2-4, 8-9, 12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08G73/10(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L79/08(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. C08G73/10, C08K3/22, C08L79/08

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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2017年
 日本国実用新案登録公報 1996-2017年
 日本国登録実用新案公報 1994-2017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/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 Y A	KR 10-2015-0016737 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) 2015.02.13, 請求項 1-13, [0004], [0041], [0043], 実施例 17 (ファミリーなし)	1-4, 6-7, 10, 15 10-14 5, 8-9
X Y A	KIM, Y. et al., Optically Transparent and Colorless Polyimide Hybrid Films with Various Clay Contents, Macromolecular Research, 2012, Vol.20, No.12, p.1257-1263, ISSN 1598-5032, 特 に第 1257 頁左欄 1 段落, 第 1258 頁の Experimental	1-2, 6-7, 10-11, 14-15 10-14 3-5, 8-9

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 24.05.2017	国際調査報告の発送日 06.06.2017
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 中西 聡 電話番号 03-3581-1101 内線 3457
	4 J 3638

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
X Y A	Yi, M.H. et al., Soluble and Colorless Polyimides from Alicyclic Diamines, Journal of macromolecular science, pure and applied chemistry, 1998, Vol.A35, No.12, p.2009-2022, ISSN 1060-1325, 特に Abstract, Introduction, Experimental	1-2, 6-7, 9, 15 10-14 3-5, 8
X Y A	JP 2009-242395 A (国立臺灣科技大學) 2009. 10. 22, 請求項 1-7, [0001]-[0008], 具体例 10-11 & US 2009/0247717 A1, Claims1-16, [0001]-[0011], Embodiment 10-11 & TW 200940520 A	1, 3, 5-7, 15 10-14 2, 4, 8-9
X Y A	CN 105461923 A (NANJING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 2016. 04. 06, 請求項 1-10, [0001]-[0007], 実施例 1-3 (ファミリーなし)	1, 3, 6-7, 15 10-14 2, 4-5, 8-9
X Y	KR 10-2014-0086755 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 2014. 07. 08, 請求項 1-14, [0001]-[0025], [0031], [0054], [0087], [0089], [0093], [0095], [0209]-[0221], 実施例 1 (ファミリーなし)	1-9, 15 10-14
X Y A	WO 2011/033751 A1 (三井化学株式会社) 2011. 03. 24, 請求項 1-28, [0001]-[0011], [0014], [0016], [0061]-[0062], 実施例 1, 3, 9 (ファミリーなし)	1-2, 4-9, 15 10-14 3
Y A	JP 2009-256666 A (日立化成工業株式会社) 2009. 11. 05, 請求項 1-5, [0001]-[0009], [0038] (ファミリーなし)	10-14 1-9, 15
Y A	WO 2016/052323 A1 (東レ株式会社) 2016. 04. 07, 請求項 1-14, [0001]-[0013], [0073] & JP 2016-68401 A & JP 2016-72246 A & TW 201612012 A	10-14 1-9, 15
P, X P, A	WO 2016/143580 A1 (東レ株式会社) 2016. 09. 15, 請求項 1-17, [0001]-[0010], [0021]-[0022], [0072], [0081]-[0082], 実施例 3-5 & TW 201638663 A	1, 5-7, 10-11, 13-15 2-4, 8-9, 12