(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
2018年3月15日(15.03.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/047708 A1

(51) 国際特許分類:
H04R 7/18 (2006.01) *H04R 7/12* (2006.01)
H04R 7/02 (2006.01) *H04R 7/20* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/031386

(22) 国際出願日： 2017年8月31日(31.08.2017)

(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 2016-173286 2016年9月6日(06.09.2016) JP
特願 2016-209251 2016年10月26日(26.10.2016) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(**MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 蓮池 真保 (**HASUIKE, Masayasu**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 田口 昌浩, 外 (**TAGUCHI, Masahiro** et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル８階 ダイヤ特許事務所 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, JO, 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：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) Title: EDGE MATERIAL OF VIBRATION PLATE FOR ELECTRO-ACOUSTIC TRANSDUCER, VIBRATION PLATE FOR ELECTRO-ACOUSTIC TRANSDUCER, VIBRATION PLATE FOR MICROSPEAKER, FILM, AND POLYIMIDE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称： 電気音響変換器用振動板エッジ材、電気音響変換器用振動板、マイクロスピーカー振動板、フィルム、及びポリイミド樹脂組成物

(57) Abstract: Provided is an edge material of a vibration plate for an electro-acoustic transducer, containing a crystalline polyimide resin (A) comprising a tetracarboxylic acid component (a-1) and a diamine component (a-2) comprising mainly an aliphatic diamine. In addition, provided is a polyimide resin composition containing a polyetherimide resin (B) and the crystalline polyimide resin (A) comprising a tetracarboxylic acid component (a-1) and an aliphatic diamine component (a-2). The polyimide resin composition is characterized in that the content ratio of the polyetherimide resin (B) and the crystalline polyimide resin (A) is such that (B)/(A) = 1/99 to 99/1 on a mass basis.

(57) 要約：テトラカルボン酸成分（ａ－１）と、脂肪族ジアミンを主成分とするジアミン成分（ａ－２）とからなる結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）を含有する電気音響変換器用振動板エッジ材とする。また、ポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）、及び、テトラカルボン酸成分（ａ－１）と脂肪族ジアミン成分（ａ－２）とを含有する結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）を含有するポリイミド系樹脂組成物であって、前記ポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）と前記結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）の含有割合が質量基準で（Ｂ）／（Ａ）＝１／９９～９９／１であることを特徴とするポリイミド系樹脂組成物とする。

WO 2018/047708 A1

明　細　書

発明の名称 ：

電気音響変換器用振動板エッジ材、電気音響変換器用振動板、マイクロスピーカー振動板、フィルム、及びポリイミド樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、各種音響機器に使用される電気音響変換器用振動板エッジ材に関し、さらに詳細には、スピーカー振動板として好適であり、耐熱性、高出力時の耐久性、低音から高音までの再生性、および、二次加工性に優れた電気音響変換器用振動板に関する。また、本発明は、電気音響変換器用振動板などに好適に使用されるフィルムに関する。さらに、本発明は、耐熱性、剛性、耐衝撃性に優れるポリイミド系樹脂組成物、及び、該ポリイミド系樹脂組成物を成形して得られる成形体、特にフィルムに関する。

背景技術

[0002] 小型電子機器（例えば、携帯電話、ＰＤＡ、ノートブックコンピューター、ＤＶＤ、液晶ＴＶ、デジタルカメラ、携帯音楽機器など）の普及により、これら電子機器に使用される小型のスピーカー（通常、マイクロスピーカーと呼ばれる）や小型のレシーバ、更にはマイクロホン、イヤホン等の小型の電気音響変換器の需要が高まっている。

[0003] 一般に、スピーカー振動板には、音響輻射音圧レベルを維持するため密度が低いこと、歪を抑制して耐許容入力を大きく保持するため剛性が大きいことに加えて、再生周波数帯を広げるため引張弾性率が特定の範囲にあること、振動板の分割振動を抑え周波数特性を平坦にするため内部損失が大きいことなどが要求される。また、スピーカーの駆動源であるボイスコイル近傍や車載用スピーカーなどに使用する場合には、振動板が高温に長時間曝されるため、このような使用条件下で十分に耐えうる耐熱性が必要となる。

[0004] 一方、近年、モバイル社会やユビキタス社会、あるいは、音楽ソースのデジタル化などを背景に、各種小型電子機器の高機能化、高性能化が行われて

いる。これらに用いられているスピーカーにおいても、例えば、携帯電話のスピーカー振動板に要求される耐入出力レベルが、汎用機種の０．３W程度に対して、高出力機種では０．５～０．６W程度以上（現状での上限は１．２W程度）と向上してきている。但し、現状では０．６～０．８W程度の機種が多く、１．０Wを超える機種の比率は低い。

[0005] このような課題に対し、特許文献１には、ポリイミド樹脂製フィルムを成形してなる振動板について開示されており、該部材は靭性、寸法安定性、耐腐食性、耐熱耐寒性、耐候性、強度等の特性に優れる旨の記載がある。

また、特許文献２には、ポリエーテルイミド樹脂を成形してなるスピーカー振動板について開示されており、該部材は耐熱性、内部損失、剛性に優れる旨の記載がある。

[0006] さらに、ポリエーテルイミド樹脂は、ガラス転移温度が２００℃を超える非晶性のスーパーエンジニアリングプラスチックであり、その優れた耐熱性や難燃性、成形性を活かして自動車部材、航空機部材、電気・電子部材等に幅広く使用されている。しかしながら、ポリエーテルイミド樹脂は非常に脆い材料であり、耐衝撃性が必要とされる用途では使用が難しいという課題がある。また、剛性が高く、柔軟性が低いため、プラスチックフィルム本来の柔軟性（しなやかさ）が要求される用途においては使用が難しいという課題がある。

そのような課題に対して、特許文献３には、ポリエーテルイミド樹脂に対してポリエステル樹脂とエポキシ系化合物をブレンドした樹脂組成物が開示されており、該組成物は耐衝撃性、耐加水分解性、耐タブ曲げ性（耐折り曲げ性）に優れる旨の記載がある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開昭５１－００６０１４号公報

特許文献2：特開昭６０－０５５７９７号公報

特許文献3：特表２００２－５３２５９９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献１に開示される、振動板の部材に用いられるポリイミド樹脂は熱硬化性であり、フィルムの生産性に劣るという欠点がある。また、熱硬化性のポリイミド樹脂は弾性率が高すぎるため、低音の再生に向かないという欠点があった。

一方で、特許文献２において使用されるポリエーテルイミド樹脂は熱可塑性であるため前記熱硬化性ポリイミド樹脂の欠点であるフィルムの生産性に優れ、また、ガラス転移温度が高く耐熱性にも優れるという特徴があるものの、やはり弾性率が高すぎて低音の再生に向かない。

[0009] さらには、ポリエーテルイミド樹脂はガラス転移温度が高く、成形時の温度が高いため、特許文献３のようなブレンドをすると、ブレンド時にポリエステル樹脂が分解・劣化してしまう恐れがある。さらに、ポリエーテルイミド樹脂とポリエステル樹脂は非相溶系の組み合わせが多く、ブレンドによって必ずしも耐衝撃性が向上するとは言えない。例えば、特許文献３の実施例では、引張破断伸度や耐折り曲げ性で評価した耐衝撃性が向上している例や、弾性率（剛性）が低下して適切な範囲に含まれている例が存在するが、全ての性能をバランス良く満たす例は無く、ポリエーテルイミド樹脂が持つ課題を十分満足に解決できているとは言えない。

[0010] 一方、テトラカルボン酸と脂肪族ジアミンからなる結晶性ポリイミド樹脂は、耐熱性と耐衝撃性のバランスに優れる。しかし、耐衝撃性に優れるものの、剛性が比較的低いため、用途によっては、薄膜として使用する際のハンドリング性に劣るという課題がある。また、脂環族ジアミン等の高価なモノマーを使用するため、原料単価が高くなり、用途が限定されてしまうという課題もある。

[0011] 本発明は、以上の事情に鑑みてなされたものであり、耐熱性、高出力時の耐久性、低音から高音までの再生性、および、二次加工性に優れる電気音響変換器用振動板に用いることが可能なエッジ材、該エッジ材を用いた電気音

響変換器用振動板、並びに該エッジ材などに好適に使用できるフィルムを提供することを第１の課題とする。

さらには、ポリエーテルイミド樹脂及び結晶性ポリイミド樹脂が有する上記した課題を解決することが可能なポリイミド系樹脂組成物を提供することを第２の課題とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有する結晶性ポリイミド樹脂を用いることにより、上記第１の課題を解決できることを見出し、以下の本発明に至った。

[0013] すなわち本発明の第１の態様は、テトラカルボン酸成分（ａ－１）と、脂肪族ジアミン（ａ－２）を主成分とするジアミン成分（ａ－２’）とからなる結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）を含有する電気音響変換器用振動板エッジ材である。

[0014] 本発明の第１の態様において、前記ジアミン成分（ａ－２’）が、少なくとも炭素数４～１２の直鎖状脂肪族ジアミンを含むことが好ましい。

また、本発明の第１の態様において、前記ジアミン成分（ａ－２’）が、少なくとも脂環族ジアミンを含むことが好ましい。

さらに、本発明の第１の態様において、前記脂環族ジアミンが、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンであることが好ましい。

本発明の第１の態様に係る電気音響変換器用振動板エッジ材は、主成分として結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）を含有することが好ましい。

[0015] 本発明の第１の態様に係る電気音響変換器用振動板エッジ材は、ＪＩＳＫ７１２７に準拠した引張弾性率が１０００ＭＰａ以上、２５００ＭＰａ未満のフィルムからなることが好ましい。

本発明の第１の態様に係る電気音響変換器用振動板エッジ材は、ＪＩＳＰ８１１５に準拠した耐折強度が１０００回以上のフィルムからなることが好ましい。

本発明の第１の態様に係る電気音響変換器用振動板エッジ材は、ＪＩＳ

Ｋ７１２７に準拠した引張破断伸度が２００％以上のフィルムからなることが好ましい。

本発明の第１の態様に係る電気音響変換器用振動板エッジ材は、結晶融解エンタルピー（ΔＨｍ）が２５Ｊ／ｇ以上であることが好ましい。

[0016] 本発明の第１の態様に係る電気音響変換器用振動板エッジ材は、厚みが１μｍ以上、２００μｍ以下のフィルムからなることが好ましい。

本発明の第１の態様に係る電気音響変換器用振動板エッジ材は、該電気音響変換器用振動板エッジ材を表裏層に、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、シリコーン系粘着剤、ウレタン系粘着剤から選ばれる少なくとも１層の粘着剤層を中間層に配していてもよい。

[0017] また、本発明の第２の態様は、テトラカルボン酸成分（ａ－１）と、脂肪族ジアミン（ａ－２）を主成分とするジアミン成分（ａ－２’）とからなる結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）を含有するフィルムであって、ＪＩＳ　Ｋ７１２７に準拠した引張弾性率が１０００ＭＰａ以上、３０００ＭＰａ以下であることを特徴とするフィルムである。

[0018] 本発明の第２の態様に係るフィルムは、好ましくは前記結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）と、ポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）を含有するポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）からなる。また、前記ポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）と前記結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）の含有割合が、質量基準で（Ｂ）／（Ａ）＝４０／６０以下であることが好ましい。

[0019] 本発明の第２の態様に係るフィルムは、ＪＩＳ　Ｐ８１１５に準拠した耐折強度が１０００回以上であることが好ましい。

また、第２の態様に係るフィルムは、ＪＩＳ　Ｋ７１２７に準拠した引張破断伸度が２００％以上であることが好ましい。

さらに、第２の態様に係るフィルムは、厚みが１μｍ以上、２００μｍ以下であることが好ましい。

[0020] 本発明の第３の態様は、第２の態様に係るフィルムからなる電気音響変換器用振動板エッジ材である。また、本発明の第３の態様に係る電気音響変換

器用振動板エッジ材を表裏層に、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、シリコーン系粘着剤、ウレタン系粘着剤から選ばれる少なくとも１層の粘着剤層を中間層に配してもよい。

[0021] 本発明の第４の態様は、上記本発明の第１又は第３の態様に係る電気音響変換器用振動板エッジ材を用いた電気音響変換器用振動板である。

本発明の第５の態様は、上記本発明の第１又は第３の態様に係る電気音響変換器用振動板エッジ材を用いたマイクロスピーカー振動板である。

[0022] さらに、本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有する結晶性ポリイミド樹脂はポリエーテルイミド樹脂との相溶性が高いため、これらのブレンド物は上記第２の課題を解決できることを見出し、以下の本発明に至った。

[0023] すなわち本発明の第６の態様は、ポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）、及び、テトラカルボン酸成分（ａ－１）と脂肪族ジアミン成分（ａ－２）とを含有する結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）を含有するポリイミド系樹脂組成物であって、前記ポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）と前記結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）の含有割合が質量基準で（Ｂ）／（Ａ）＝１／９９～９９／１であることを特徴とするポリイミド系樹脂組成物である。

[0024] 本発明の第６の態様において、前記脂肪族ジアミン成分（ａ－２）が、少なくとも炭素数４～１２の直鎖状脂肪族ジアミンを含むことが好ましい。

本発明の第６の態様において、前記脂肪族ジアミン成分（ａ－２）が、少なくとも脂環族ジアミンを含むことが好ましい。

本発明の第６の態様において、前記脂環族ジアミンが、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンであることが好ましい。

[0025] 本発明の第６の態様において、ＪＩＳ　Ｋ７２４４－４に記載の動的粘弾性の温度分散測定により、歪み０．１％、周波数１０Ｈｚ、昇温速度３℃／分にて測定した損失正接（ｔａｎδ）のピーク値が一つ存在することが好ましい。

本発明の第６の態様において、前記損失正接（ｔａｎδ）のピーク値が示

す温度（Ｔｇ）が１５０℃以上、３００℃以下であることが好ましい。

本発明の第６の態様において、ＪＩＳ　Ｋ７１２７に準拠して測定した引張弾性率が２２００ＭＰａ以上、３１００ＭＰａ以下であることが好ましい。

本発明の第６の態様において、ＪＩＳ　Ｋ７１２７に準拠して測定した引張破断伸度が１３０％以上であることが好ましい。

[0026] 本発明の第７の態様は、上記本発明の第６の態様に係るポリイミド系樹脂組成物を用いて成形されてなる成形体である。

本発明の第７の態様において、前記成形体がフィルムであることが好ましい。

発明の効果

[0027] 本発明の第１～第５の態様によれば、耐熱性、高出力時の耐久性、低音から高音までの再生性、および、二次加工性に優れ、各種音響機器に使用した際に好適に使用できる電気音響変換器用振動板エッジ材、該エッジ材を用いた電気音響変換器用振動板、並びに、該エッジ材などに好適に使用できるフィルムを提供することができる。

また、本発明の第６～第７の態様によれば、耐熱性、剛性、耐衝撃性に優れるポリイミド系樹脂組成物、ならびに、該組成物を用いた成形体やフィルムを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]本発明の一実施形態に係るマイクロスピーカー振動板１の構造を示す断面図である。

[図2]本発明の他の実施形態に係るマイクロスピーカー振動板１´の平面図である。

発明を実施するための形態

[0029] 以下、本発明を詳しく説明するが、本発明は以下に説明する実施形態に限定されるものではない。なお、特に断らない限り、数値ＡおよびＢについて「Ａ～Ｂ」という表記は「Ａ以上Ｂ以下」を意味するものとする。かかる表

記において数値Ｂのみに単位を付した場合には、当該単位が数値Ａにも適用されるものとする。

[0030] 本発明の電気音響変換器用振動板エッジ材は、結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）を含有するものである。また、本発明において電気音響変換器用振動板エッジ材は、結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）を主成分として含むことが好ましい。

ここで「主成分」とは、電気音響変換器用振動板エッジ材に含まれる結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）の割合が、５０質量％を超えることを意味する。電気音響変換器用振動板エッジ材に含まれる結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）の割合は、５０質量％を超えることが重要であり、６０質量％以上であることが好ましく、７０質量％以上であることがより好ましく、８０質量％以上であることが更に好ましく、９０質量％以上であることが特に好ましく、電気音響変換器用振動板エッジ材を構成する成分の全て（１００質量％）が結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）であることがとりわけ好ましい。

[0031] また、本発明の電気音響変換器用振動板エッジ材は、結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）及びポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）を含むポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）からなるものも好ましい。本発明で使用するポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）の詳細は、後述するとおりである。

[0032] ［結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）］

本発明に用いる結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）は、テトラカルボン酸成分（ａ－１）とジアミン成分（ａ－２’）とを重合して得られる。

[0033] 結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）を構成するテトラカルボン酸成分（ａ－１）は、シクロブタン－１，２，３，４－テトラカルボン酸、シクロペンタン－１，２，３，４－テトラカルボン酸、シクロヘキサン－１，２，４，５－テトラカルボン酸等の脂環族テトラカルボン酸、３，３’，４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ナフタレン－１，４，５，８－テトラカルボン酸、ピロメリット酸等を例示することができる。また、こ

れらのアルキルエステル体も使用することが出来る。

[0034] なかでも、テトラカルボン酸成分（ａ－１）のうち５０モル％を超える成分がピロメリット酸であることが好ましい。テトラカルボン酸成分（ａ－１）がピロメリット酸を主成分とすることにより、本発明の電気音響変換器用振動板エッジ材、及び後述するフィルム及びポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）が、耐熱性、二次加工性および低吸水性に優れる。かかる観点から、テトラカルボン酸成分（ａ－１）のうち、ピロメリット酸は６０モル％以上であることがより好ましく、８０モル％以上であることが更に好ましく、９０モル％以上であることが特に好ましく、とりわけテトラカルボン酸成分（ａ－１）の全て（１００モル％）がピロメリット酸であることが好ましい。

[0035] 結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）を構成するジアミン成分（ａ－２’）は、脂肪族ジアミン（ａ－２）を主成分とすることが重要である。すなわち、ジアミン成分（ａ－２’）のうち５０モル％を超える成分が脂肪族ジアミン（ａ－２）であることが重要であり、６０モル％以上であることがより好ましく、８０モル％以上であることが更に好ましく、９０モル％以上であることが特に好ましく、とりわけジアミン成分（ａ－２’）の全て（１００モル％）が脂肪族ジアミン（ａ－２）であることが好ましい。このことにより、本発明の電気音響変換器用振動板、及び後述するフィルム及びポリイミド系樹脂組成物に、耐熱性、低吸水性、成形性および二次加工性を付与することができる。なお、本発明における脂肪族ジアミンには、脂環族ジアミンも包含される。

[0036] 前記ジアミン成分（ａ－２’）に含まれる脂肪族ジアミン（ａ－２）としては、特に制限はないが、炭化水素基の両末端にアミノ基を有するジアミン成分がよく、また、耐熱性を重視する場合には、例えば環状炭化水素の両末端にアミノ基を有する、脂環族ジアミンを含むことが好ましい。脂肪族ジアミン（ａ－２）に含まれる脂環族ジアミンの具体例としては、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、４，４’－ジアミノジシクロヘキシルメタン、４，４’－メチレン

ビス（２－メチルシクロヘキシルアミン）、イソフォロンジアミン、ノルボルナンジアミン、ビス（アミノメチル）トリシクロデカン等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性と成形性、二次加工性を両立できるという観点から、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンが好適に用いられる。

[0037] 一方、本発明の電気音響変換器用振動板、及び後述するフィルム及びポリイミド系樹脂組成物において、成形性、二次加工性、又は耐衝撃性、成形性、二次加工性を重視する場合には、前記ジアミン成分（ａ－２’）に含まれる脂肪族ジアミン（ａ－２）として、直鎖状炭化水素の両末端にアミノ基を有する直鎖状脂肪族ジアミンを含むことが好ましい。直鎖状脂肪族ジアミンとしては、アルキル基の両末端にアミノ基を有するジアミン成分であれば特に制限はないが、具体例としては、エチレンジアミン（炭素数２）、プロピレンジアミン（炭素数３）、ブタンジアミン（炭素数４）、ペンタンジアミン（炭素数５）、ヘキサンジアミン（炭素数６）、ヘプタンジアミン（炭素数７）、オクタンジアミン（炭素数８）、ノナンジアミン（炭素数９）、デカンジアミン（炭素数１０）、ウンデカンジアミン（炭素数１１）、ドデカンジアミン（炭素数１２）、トリデカンジアミン（炭素数１３）、テトラデカンジアミン（炭素数１４）、ペンタデカンジアミン（炭素数１５）、ヘキサデカンジアミン（炭素数１６）、ヘプタデカンジアミン（炭素数１７）、オクタデカンジアミン（炭素数１８）、ノナデカンジアミン（炭素数１９）、エイコサン（炭素数２０）、トリアコンタン（炭素数３０）、テトラコンタン（炭素数４０）、ペンタコンタン（炭素数５０）等が挙げられる。これらの中でも、成形性や二次加工性、低吸湿性に優れるという観点から、炭素数４～１２の直鎖状脂肪族ジアミンが挙げられる。また、脂肪族ジアミン（ａ－２）としては、これら直鎖状脂肪族ジアミンの炭素数１～１０の枝分かれ構造を有する構造異性体であってもよい。

[0038] 前記ジアミン成分（ａ－２’）に含まれる脂肪族ジアミン（ａ－２）以外の成分として、他のジアミン成分を含んでいてもよい。具体的には、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、ｐ－キシリレンジアミン、ｍ－キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン成分、シロキサンジアミン類等が挙げられる。

[0039] ジアミン成分（ａ－２’）（すなわち、脂肪族ジアミン（ａ－２））は、脂環族ジアミンと直鎖状脂肪族ジアミンのいずれか、または両方を含んでも良いが、耐熱性と成形性のバランスに優れることから、脂環族ジアミンと直鎖状脂肪族ジアミンの両方を含むことが好ましい。脂環族ジアミンと直鎖状脂肪族ジアミンを両方含む場合、それぞれの含有量は、モル基準で、脂環族ジアミン：直鎖状脂肪族ジアミン＝９９：１～１：９９の範囲であることが好ましく、９０：１０～１０：９０であることがより好ましく、８０：２０～２０：８０であることが更に好ましく、７０：３０～３０：７０であることが特に好ましく、６０：４０～４０：６０であることがとりわけ好ましい。ジアミン成分（ａ－２’）に含まれる脂環族ジアミンと直鎖状脂肪族ジアミンの割合がかかる範囲であれば、本発明の電気音響変換器用振動板エッジ材、及び後述するフィルム及びポリイミド系樹脂組成物は、耐熱性と成形性のバランス、さらには耐熱性、耐衝撃性、成形性のバランスに優れる。

[0040] 結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）の結晶融解温度は、２６０℃以上、３５０℃以下であることが好ましく、２７０℃以上、３４５℃以下であることがより好ましく、２８０℃以上、３４０℃以下であることが更に好ましい。結晶性

ポリイミド樹脂（Ａ）の結晶融解温度が２６０℃以上であれば、耐熱性が十分なものとなる。一方、結晶融解温度が３５０℃以下であれば、例えば、成形する際に、比較的低温で成形または二次加工が出来るため好ましい。

[0041] また、結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）が主成分として含有される場合には、結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）の結晶融解温度は２６０℃以上、３４０℃以下であることが好ましく、２７０℃以上、３３５℃以下であることがより好ましく、２８０℃以上、３３０℃以下であることが更に好ましい。結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）の結晶融解温度が２６０℃以上であれば、電気音響変換器用振動板エッジ材などの耐熱性が十分なものとなる。例えば、ピーク温度が２６０℃であるリフロー工程にも耐え得る耐熱性を付与することができる。一方、結晶融解温度が３４０℃以下であれば、例えば、本発明の電気音響変換器用振動板エッジ材に用いるフィルムの溶融成形において汎用の設備を用い、比較的低温での二次加工が出来るため好ましい。

[0042] ［電気音響変換器用振動板エッジ材］

本発明の電気音響変換器用振動板エッジ材は、スピーカーやレシーバ、マイクロホン、イヤホン等の電気音響変換器に使用するものであれば全てに適用可能であり、特に携帯電話等のマイクロスピーカー振動板として好適に使用できる。

[0043] 電気音響変換器用振動板エッジ材（すなわち、後述するフィルム）のガラス転移温度（Ｔｇ）は１５０℃以上であることが好ましく、１６０℃以上であることがより好ましく、１７０℃以上であることがさらに好ましい。電気音響変換器用振動板エッジ材のガラス転移温度が１５０℃以上であれば、十分な耐熱性を維持することができる。

[0044] 電気音響変換器用振動板エッジ材（すなわち、後述するフィルム）の結晶融解エンタルピー（ΔＨｍ）は２５Ｊ／ｇ以上であることが好ましく、３０Ｊ／ｇ以上であることがより好ましく、３５Ｊ／ｇ以上であることがさらに好ましい。結晶融解エンタルピー（ΔＨｍ）が２５Ｊ／ｇ以上であれば、結晶性の高いフィルムないし成形品が得られ、電気音響変換器用振動板が耐熱

性に優れるだけでなく、高音域の再生性を確保できるだけの弾性率が得られるため好ましい。

[0045] 電気音響変換器用振動板エッジ材（すなわち、後述するフィルム）の結晶融解温度は２６０℃以上、３４０℃以下であることが好ましく２７０℃以上、３３５℃以下であることがより好ましく、２８０℃以上、３３０℃以下であることがさらに好ましい。電気音響変換器用振動板エッジ材の結晶融解温度が２６０℃以上であれば、十分な耐熱性を付与することができる。一方、電気音響変換器用振動板エッジ材の結晶融解温度が３４０℃以下であれば、溶融成形時の成形性に優れる。

[0046] なお、本発明の電気音響変換器用振動板エッジ材は、例えば、以下に示す特性を備える本発明のフィルムを、後述する方法で二次加工することにより得ることができる。

[0047] 本発明のフィルムは、上記電気音響変換器用振動板エッジ材に用いられ、ＪＩＳ　Ｋ７１２７に準拠した引張弾性率が１０００ＭＰａ以上、３０００ＭＰａ以下となるものである。

フィルムは、引張弾性率が１０００ＭＰａ以上であれば、十分な剛性を有する。そして、電気音響変換器用振動板エッジ材において高温域の再生性が確保されるほか、電気音響変換器用振動板エッジ材として十分に使用可能な剛性（コシ）を有する。かかる観点から、引張弾性率は１５００ＭＰａ以上であることがさらに好ましく、１８００ＭＰａ以上であることが特に好ましい。

また、引張弾性率は、剛性（コシ）をより高め、かつ薄くした場合でも十分なハンドリング性を確保する観点からは、２２００ＭＰａ以上であることがより更に好ましい。

[0048] 一方、フィルムは、引張弾性率が３０００ＭＰａより大きいと、フィルムとしての柔軟性が低くなり、電気音響変換器用振動板エッジ材に用いた場合に低音の再生性などが悪くなる。

フィルムは、引張弾性率が２５００ＭＰａ未満であることが好ましい。引

張弾性率が２５００ＭＰａ未満であれば、電気音響変換器用振動板、例えばマイクロスピーカーの振動板の場合、ハンドリング性や高出力時の耐久性などに優れた厚み２０～４０μｍのフィルムを用いても、最低共振周波数（ｆ０：エフゼロ）が十分低く、低音域の再生性が確保され音質が良好となるため好ましい。かかる観点から、引張弾性率は２４００ＭＰａ以下であることがさらに好ましく、２３００ＭＰａ以下であることが特に好ましい。

[0049] フィルムは、結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）の含有率を高くしたほうが引張弾性率を低くしやすい。すなわち、本発明のフィルムは、例えば、結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）を上記のように主成分として含有する場合において、引張弾性率を２５００ＭＰａ未満に調整しやすく、好ましくは２４００ＭＰａ以下、より好ましくは２３００ＭＰａ以下となる。

また、本発明のフィルムは、例えば、後述するポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）からなり、ポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）を含有することで、引張弾性率が適度に高くなり、例えば、引張弾性率を２２００ＭＰａ以上とすることが可能になる。

[0050] 上記フィルムは、ＪＩＳ　Ｐ８１１５に準拠した耐折強度が１０００回以上であることが好ましく、１５００回以上であることがより好ましい。耐折強度がかかる範囲であれば、高出力時の耐久性に優れ、振動板が亀裂や破損等を生じにくい。

[0051] 上記フィルムは、ＪＩＳ　Ｋ７１２７に準拠した引張破断伸度が２００％以上であることが好ましく、２５０％以上であることがより好ましい。引張破断伸度がかかる範囲であれば、破断等のトラブルを生じることなく、種々の形状、例えば深絞り性が要求されるような形状においても安定して二次加工することができる。

本発明では、上記したように結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）が主成分として含有されることで、フィルムの耐折強度及び引張破断伸度を上記範囲内に調整しやすくなる。

[0052] さらに、上記フィルムには、上記した成分以外に、本発明の趣旨を超えな

い範囲で、その他の樹脂や充填材、各種添加剤、例えば、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、核剤、着色剤、滑剤、難燃剤等を適宜配合してもよい。

[0053] フィルムの製膜方法としては、公知の方法、例えばＴダイを用いる押出キャスト法やカレンダー法、あるいは流延法等を採用することができ、特に限定されるものではないが、フィルムの生産性等の面からＴダイを用いる押出キャスト法が好適に用いられる。

Ｔダイを用いる押出キャスト法での成形温度は、用いる組成物の流動特性や製膜性等によって適宜調整されるが、概ね２８０℃以上、３５０℃以下である。溶融混練には、一般的に使用される単軸押出機、二軸押出機、ニーダーやミキサーなどが使用でき、特に制限されるものではない。

[0054] Ｔダイを用いる押出キャスト法の場合、得られるフィルムは急冷して非晶状態で採取しても良いし、キャスティングロールで加熱することによって結晶化させても良いし、非晶状態で採取した後に加熱処理を施して結晶化した状態で採取しても良い。一般に非晶状態のフィルムは耐久性や二次加工性に優れ、結晶化後のフィルムは耐熱性や剛性（コシ）に優れるため、用途に応じて最適な結晶化状態のフィルムを使用することが重要である。

[0055] 結晶化フィルムを用いる場合、生産性やコストの観点から、キャスティングロールで加熱して結晶化させることが好ましい。一般に、薄膜フィルムをキャスティングロールで結晶化させて採取する場合、ライン速度を速くする必要があり、キャスティングロールにフィルムが接触する時間が少ないため結晶化が十分に完了せず、所望の結晶性を有するフィルムが得られない場合がある。本発明に用いる結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）は極めて結晶化速度が速いため、キャスティングロールでの熱処理によって十分な結晶性を有する薄膜フィルムを得ることが出来る。

[0056] 結晶化速度を好ましいものとするための目安としては、結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）を加熱速度１０℃／分で示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて結晶融解温度以上まで昇温し、完全に結晶を融解させた後、１０℃／分で降温した際の結晶化ピークの温度を降温結晶化温度としたとき、結晶融解温度と降

温結晶化温度の差が７０℃以下であることが好ましく、６０℃以下であることが好ましく、５０℃以下であることがさらに好ましい。降温過程での結晶化ピークがかかる温度範囲にあれば、十分に結晶化速度が速く、キャスティングロールでの熱処理によって十分な結晶性を有する薄膜フィルムを得ることが出来る。

[0057] 上記フィルムの厚みは、特に制限されるものではないが、電気音響変換器用振動板エッジ材としては、通常１～２００μｍである。また、フィルムの押出機からの流れ方向（ＭＤ）とその直交方向（ＴＤ）における物性の異方性ができるだけ少なくなるように製膜することも重要である。

[0058] このようにして得られたフィルムは、電気音響変換器用振動板エッジ材としてさらに二次加工される。二次加工方法は特に限定されるものではないが、例えばスピーカー振動板の場合には、該フィルムをそのガラス転移温度や軟化温度を考慮して加熱し、プレス成形や真空成形等によりドーム形状やコーン形状などに二次加工される。

[0059] 本発明の電気音響変換器用振動板エッジ材は、電気音響変換器用振動板に用いられるものである。電気音響変換器用振動板エッジ材は、好ましくはマイクロスピーカー振動板に使用される。振動板の形状は特に制限されず、任意であり、円形状、楕円形状、オーバル形状等が選択できる。また、電気音響変換器用振動板は、一般的に、電気信号などに応じて振動するボディと、ボディの周囲を囲むエッジを有する。振動板のボディは、通常、エッジにより支持される。ボディの形状は、ドーム状、コーン状でもよいし、振動板に使用されるその他の形状でもよい。

[0060] 本発明の電気音響変換器用振動板エッジ材は、特に限定されず、振動板のエッジを少なくとも構成する部材であればよい。したがって、振動板のボディ及びエッジの両方が、電気音響変換器用振動板エッジ材により一体的に成形されてもよいし、振動板のエッジのみが電気音響変換器用振動板エッジ材により成形され、振動板のエッジ以外の部分（例えば、ボディ）が別の部材により成形されていてもよい。本発明では、振動板のエッジ及びボディを、

本発明の電気音響変換器用振動板エッジ材又はフィルムにより一体的に成形しても、加工性が良好で優れた性能を有する電気音響変換器用振動板を得ることが可能である。

[0061] 図１は、本発明の一実施形態に係るマイクロスピーカー振動板１の構造を示す図であり、平面視で円形のマイクロスピーカー振動板１を、円の中心線を通る面で切断した断面図である。図１に示すように、マイクロスピーカー振動板１は、ドーム部（ボディ）１ａを中心に、ボイスコイル２に取り付ける凹嵌部１ｂ、周縁部（エッジ）１ｃ、および、その外周にフレーム等に貼り付ける外部貼付け部１ｄを有する。

[0062] 本発明のフィルムは、引張弾性率が高すぎないため、電気音響変換器用振動板エッジ材、特に小型の電気音響変換器用振動板エッジ材に用いた場合に、低音域の再生性が確保され音質が良好となるため好ましい。ここで、振動板の大きさとしては、最大径が２５ｍｍ以下、好ましくは、２０ｍｍ以下、下限は通常５ｍｍ程度のものが好適に用いられる。なお、最大径とは振動板の形状が円形状の場合には直径、楕円形状やオーバル形状の場合には長径を採用するものとする。

[0063] 振動板面には、いわゆるタンジェンシャルエッジと呼ばれる、横断面形状がＶ字状の溝などを適宜付与することができる。図２には、本発明の他の実施形態に係るマイクロスピーカー振動板１´の平面図を示す。マイクロスピーカー振動板１´は、円形のドーム部（ボディ）１ａ´の外周縁部に、複数のタンジェンシャルエッジ１ｅが付与されたタンジェンシャルエッジ部１ｇ、および、複数のタンジェンシャルエッジ１ｆが付与されたタンジェンシャルエッジ部１ｈを有する。タンジェンシャルエッジを有する形態において、フィルムの平均厚みが好ましくは３～４０μｍ、より好ましくは５～３８μｍであると、厚みが十分確保されているためにハンドリング性も良く、プレス成形等の時間当たりの二次加工性や二次加工精度（形状の再現性）が向上しやすいため好ましい。

振動板１、振動板１´は、上記したフィルムにより構成されてもよいし、

フィルムと他の部材との複合材、例えば後述する積層体により構成されてもよい。

[0064] また、本発明の電気音響変換器用振動板エッジ材は、該電気音響変換器用振動板エッジ材を表裏層に、ダンピング効果（内部損失）の高い粘着層を中間層に有する積層体であってもよい。このような積層構造とすることにより、表裏層の電気音響変換器用振動板エッジ材が有する耐熱性、剛性、耐久性および成形性に加え、中間層が有する優れた減衰特性を付与することができる。積層体である電気音響変換器用振動板エッジ材を作製する方法は特に制限されない。例えば、上記特性を有する一対のフィルムを二次加工して表層および裏層を構成する電気音響変換器用振動板エッジ材をそれぞれ作製し、これらを中間層に用いられる粘着剤を介して接着することにより作製する方法、または、上記特性を有する一対のフィルムを中間層に用いられる粘着剤を介して接着して積層フィルムを作製し、該積層フィルムを上記方法により二次加工する方法等が挙げられる。この場合、中間層に用いられる粘着剤の種類としては、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、シリコーン系粘着剤、ウレタン系粘着剤等が挙げられるが、接着性の観点から、アクリル系またはシリコーン系粘着剤を用いることが好ましい。また、この場合、表層および裏層の厚みはそれぞれ１μｍ以上、３０μｍ以下であることが好ましく、２μｍ以上、２５μｍ以下であることがより好ましく、３μｍ以上、２０μｍ以下であることが更に好ましい。一方、中間層厚みは３μｍ以上、５０μｍ以下であることが好ましく、５μｍ以上、４０μｍ以下であることがより好ましく、１０μｍ以上、３０μｍ以下であることが更に好ましい。中間層の材料種や各層の厚みがかかる構成であれば、各種機械特性や成形を維持したまま減衰特性にも優れる振動板が得られる。

[0065] 更に、振動板の二次加工適性や防塵性あるいは、音響特性の調整や意匠性向上等のために、本発明の電気音響変換器用振動板エッジ材に用いるフィルムまたは成形した振動板の表面にさらに帯電防止剤や各種エラストマー（例えば、ウレタン系、シリコーン系、炭化水素系、フッ素系など）をコーティ

ングや積層したり、金属を蒸着したり、スパッタリングあるいは、着色（黒色や白色など）したりするなどの処理を適宜行ってもよい。さらに、アルミニウムなどの金属や他のフィルムとの積層、あるいは、不織布との複合化などを適宜行ってもよい。

[0066] 本発明の電気音響変換器用振動板エッジ材は、スピーカー振動板に用いた場合に、高出力時の耐久性に優れている。例えば、携帯電話においては汎用機種の０．３W程度に対して、高出力機種に適用できる０．６～１．０W程度の耐出力レベルに対応が可能となる。また、結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）を主成分として含有するフィルムは、スピーカー振動板、特にマイクロスピーカーの振動板としての基本的な音響特性に加えて、耐熱性や振動板二次加工時の成形性にも優れている。

[0067] ［フィルム］

本発明のフィルムは、上記したとおり、ＪＩＳ　Ｋ７１２７に準拠した引張弾性率が１０００ＭＰａ以上３０００ＭＰａ以下となるものである。

このような本発明のフィルムは、上記したように、電気音響変換器用振動板エッジ材に使用されるものであるが、電気音響変換器用振動板エッジ材以外に使用されてもよい。

本発明のフィルムは、電気音響変換器用振動板エッジ材と同様の材料によって構成される。すなわち、本発明のフィルムは、テトラカルボン酸成分（ａ－１）と、ジアミン成分（ａ－２’）とからなる結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）を含有するものであり、結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）を主成分として含むことが好ましい。

[0068] なお、ここで「主成分」とは、フィルムに含まれる結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）の割合が、５０質量％を超えることを意味する。フィルムに含まれる結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）の割合は、６０質量％以上であることが好ましく、７０質量％以上であることがより好ましく、８０質量％以上であることが更に好ましく、９０質量％以上であることが特に好ましく、フィルムを構成する成分の全て（１００質量％）が結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）であるこ

とがとりわけ好ましい。

[0069] フィルムの詳細は、上記のように、電気音響変換器用振動板エッジ材に用いられるフィルムで説明したとおりであるので、その説明は省略する。また、フィルムに使用される結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）の詳細も上記と同様であるので、その説明は省略する。

また、本発明のフィルムは、結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）及びポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）を含むポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）からなるものも好ましい。本発明で使用するポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）の詳細は、以下で説明するとおりである。

[0070] ［ポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）］

本発明は、結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）とポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）を含有するポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）も提供するものである。上記したように、本発明のフィルム及び電気音響変換器用振動板エッジ材はそれぞれ、ポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）からなるものも好ましい。

[0071] ポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）において使用する結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）は、テトラカルボン酸成分（ａ－１）と、脂肪族ジアミン成分（ａ－２）とを含有するものであり、その詳細は上記したとおりである。ただし、ポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）において使用する結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）は、その結晶融解温度が、２６０℃以上、３５０℃以下であることが好ましく、２７０℃以上、３４５℃以下であることがより好ましく、２８０℃以上、３４０℃以下であることが更に好ましい。結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）の結晶融解温度が２６０℃以上であれば、ポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）の耐熱性が十分なものとなる。一方、結晶融解温度が３５０℃以下であれば、例えば、本発明のポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）を用いて成形する際に、比較的低温で成形または二次加工が出来るため好ましい。

[0072] また、ポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）において使用する結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）のガラス転移温度は１５０℃以上、３００℃以下であることが好ましく、１６０℃以上、２９０℃以下であることがより好ましく、１７０℃

以上、２８０℃以下であることが更に好ましい。結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）のガラス転移温度が１５０℃以上であれば、ポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）の耐熱性が十分なものとなる。一方、ガラス転移温度が３００℃以下であれば、本発明のポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）を用いて成形する際に、比較的低温で成形が出来るため好ましい。また、得られた成形体を二次加工する場合も、同様の理由で好ましい。

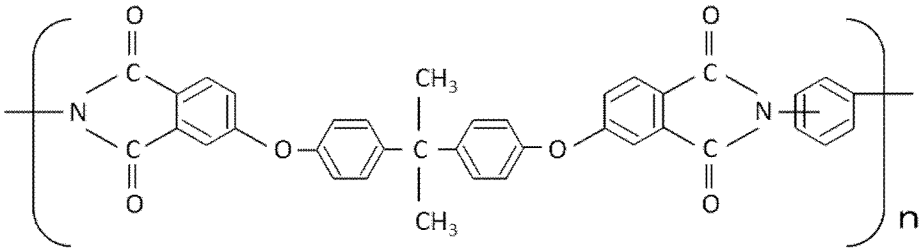
なお、ポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）にて使用する結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）は、結晶融解温度及びガラス転移温度以外は上記で説明したとおりであるので、その記載は省略する。

[0073] ＜ポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）＞

ポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）において使用するポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）は特に限定されることはなく、周知の化合物を使用することができ、その製造方法及び特性は例えば米国特許３，８０３，０８５及び同３，９０５，９４２に記載されている。

[0074] 本発明において用いるポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）としては、具体的には、下記の［化１］で表される構造を有していることが、耐熱性と成形性のバランスに優れる点で好ましい。

[0075] [化1]

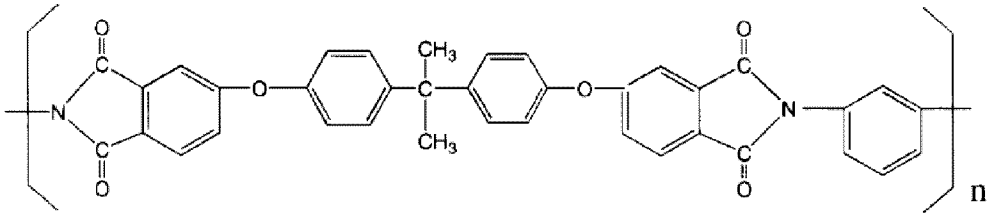


上記式［化１］において、ｎ（繰り返し数）は通常１０～１，０００の範囲の整数であり、好ましくは１０～５００である。ｎがかかる範囲にあれば、成形性と耐熱性のバランスに優れる。

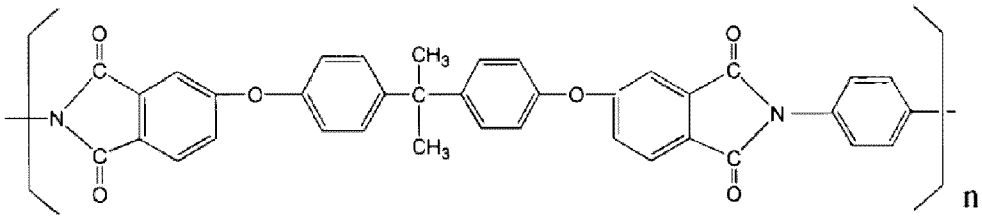
[0076] 上記式［化１］は、結合様式の違い、具体的にはメタ結合とパラ結合の違いから、下記の［化２］と［化３］でそれぞれ表される構造に分類できる。

[0077]

[化2]



[0078] [化3]



上記［化２］及び［化３］において、ｎ（繰り返し数）は通常１０～１，０００の範囲の整数であり、好ましくは１０～５００である。ｎがかかる範囲にあれば、成形性と耐熱性のバランスに優れる。

[0079] このような構造をもつポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）の具体例としては、例えばサビックイノベーティブプラスチックス社から商品名「Ｕｌｔｅｍ」シリーズとして市販されている。

[0080] ポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）のガラス転移温度は、１６０℃以上３００℃以下であるのが好ましく、１７０℃以上２９０℃以下であるのがより好ましく、１８０℃以上２８０℃以下であるのが更に好ましく、１９０℃以上２７０℃以下であることが特に好ましく、２００℃以上２６０℃以下であることがとりわけ好ましい。ポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）のガラス転移温度が１６０℃以上であることにより、ポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）の耐熱性が十分なものとなる。一方、ポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）のガラス転移温度が３００℃以下であることにより、比較的低温で成形または二次加工できるため、結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）とブレンドする際に、結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）の分解・劣化を引き起こすことが無い。

[0081] 本発明のポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）は、前記ポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）と前記結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）の含有割合が質量基準で（Ｂ）／

（Ａ）＝１／９９～９９／１であることを特徴とする。

[0082] 前記ポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）と前記結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）の含有割合は、要求される用途に応じて適宜調整することができる。本発明のポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）において、例えば耐熱性や剛性を重視する場合には、前記ポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）と前記結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）の含有割合が質量基準で（Ｂ）／（Ａ）＝５／９５以上であることが好ましく、１０／９０以上であることがより好ましく、１５／８５以上であることが更に好ましい。一方、耐衝撃性を重視する場合には、前記ポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）と前記結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）の含有割合が質量基準で（Ｂ）／（Ａ）＝８０／２０以下であることが好ましく、７０／３０以下であることがより好ましく、６０／４０以下であることが更に好ましい。

[0083] また、本発明のポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）は、上記した電気音響変換器用振動板エッジ材又はフィルムに使用する場合には、耐久性を良好にする観点から、結晶性ポリアミド（Ａ）の含有量が、質量基準でポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）の含有量より多いことが好ましい。具体的には、上記（Ｂ）／（Ａ）は、特に４０／６０以下が好ましく、とりわけ３０／７０以下が好ましい。

そして、ポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）でも、電気音響変換器用振動板エッジ材又はフィルムに使用する場合には、上記したように結晶性ポリアミド（Ａ）が主成分として含有されることが好ましい。

[0084] 本発明のポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）は、ＪＩＳ　Ｋ７２４４－４に記載の動的粘弾性の温度分散測定により、歪み０．１％、周波数１０Ｈｚ、昇温速度３℃／分にて測定した損失正接（ｔａｎδ）のピーク値が一つ存在することを特徴とする。

[0085] 本発明においては、前記損失正接（ｔａｎδ）のピーク値が示す温度をガラス転移温度（Ｔｇ）と定義する。また、損失正接（ｔａｎδ）のピーク値が一つ存在するとは、前記ガラス転移温度（Ｔｇ）が単一である、と言い換えることもできる。さらに、ＪＩＳＫ７１２１に準じて、加熱速度１０℃／

分で示差走査熱量計を用いてガラス転移温度を測定した際に、ガラス転移温度を示す変曲点が１つだけ現れる、ということもできる。

[0086] 一般的にポリマーブレンド組成物のガラス転移温度が単一であれば、混合する樹脂が分子レベルで相溶した状態にあることを意味し、相溶系と認めることができる。また、ブレンド後の損失正接（ｔａｎδ）のピーク値が二つ存在するものの、それぞれのピークが中央に寄る場合、具体的には、高温側のピークが低温に、低温側のピークが高温にそれぞれシフトする場合、これらは部分相溶系であると言える。ブレンド後も損失正接（ｔａｎδ）のピーク値が二つ存在する場合、非相溶系であると言える。部分相溶系では、一方のピークが明確でなく、相溶系と明確に区別するのが難しい場合があるので、本発明においては、明らかにピークが二つ以上観察される場合を除いて、全て相溶系として取り扱う。

[0087] 一般的に非相溶系の場合、引張や曲げ等の外力を加えた際に界面で剥離が生じ、機械物性の低下や白化を招く。本発明のポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）を構成するポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）と結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）は相溶系を示すため、耐衝撃性を損ねることなくそれぞれの樹脂の改質が可能である。

[0088] 上述の通り、本発明のポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）はガラス転移温度（Ｔｇ）が単一となる特徴を有する組成物である。当該ガラス転移温度は１５０℃以上、３００℃以下であることが好ましく、１６０℃以上、２９０℃以下であることがより好ましく、１７０℃以上、２８０℃以下であることが更に好ましい。ポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）のガラス転移温度が１５０℃以上であれば、ポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）の耐熱性が十分なものとなる。一方、ガラス転移温度が３００℃以下であれば、ポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）を用いて成形する際に比較的低温で成形が出来るため好ましい。また、得られた成形体を二次加工する場合も、同様の理由で好ましい。

[0089] 薄膜としたときのハンドリング性を良好として各種用途で適切に使用できるようにするために、本発明のポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）は、ＪＩＳ

Ｋ７１２７に準拠した引張弾性率が２２００ＭＰａ以上、３１００ＭＰａ以下であることが好ましい。引張弾性率が２２００ＭＰａ以上であれば、ポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）を用いて得られたフィルムは十分な剛性を有し、ハンドリング性に優れる。かかる観点から、引張弾性率は２２５０ＭＰａ以上であることがさらに好ましく、２３００ＭＰａ以上であることが特に好ましい。一方、引張弾性率が３１００ＭＰａ以下であれば、フィルムとして十分な柔軟性を有するため好ましい。かかる観点から、引張弾性率は３０５０ＭＰａ以下であることがさらに好ましく、３０００ＭＰａ以下であることが特に好ましい。

[0090] 本発明のポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）を上記した電気音響変換器用振動板エッジ材、及び電気音響変換器用振動板エッジ材用のフィルムに使用する場合には、引張弾性率は低くしたほうがよく、３０００ＭＰａ以下であることが好ましく、２５００ＭＰａ未満であることがより好ましく、２４００ＭＰａ以下であることがさらに好ましく、２３００ＭＰａ以下であることが特に好ましい。

[0091] 本発明のポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）は、ＪＩＳ　Ｋ７１２７に準拠して測定した引張破断伸度が１３０％以上であることが好ましく、１３５％以上であることがより好ましい。引張破断伸度がかかる範囲であれば、本発明のポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）をフィルムとしたとき耐衝撃性に優れる。また、破断等のトラブルを生じることなく、種々の形状に安定して成形または二次加工することができる。

なお、本発明のポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）を上記した電気音響変換器用振動板エッジ材、及び電気音響変換器用振動板エッジ材用のフィルムに使用する場合には、上記したとおり引張破断伸度はさらに高いほうがよく、２００％以上であることがさらに好ましく、２５０％以上であることがよりさらに好ましい。

なお、ポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）の引張弾性率及び引張破断伸度とは、樹脂組成物をΦ４０ｍｍ同方向二軸押出機を用いて３４０℃で混練した後

、Ｔダイより押出し、次いで約２００℃のキャスティングロールにて急冷し、厚み０．１ｍｍのフィルムを作製し、そのフィルムに対して測定したものである。

[0092] さらに、本発明のポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）は、上記した成分以外に、本発明の趣旨を超えない範囲で、その他の樹脂や充填材、各種添加剤、例えば、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、核剤、着色剤、滑剤、難燃剤等を適宜配合してもよい。

[0093] ＜ポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）の成形体＞

上記した本発明のポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）により成形体を成形してもよい。本発明のポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）を用いて成形されてなる成形体としては、剛性、耐衝撃性に優れることから、好ましくは上記したフィルムが挙げられる。フィルムの特徴は上記で説明したとおりである。また、成形体としては、フィルム以外でも例えば、プレート、パイプ、棒、キャップ、ボルト等の形状を有する成形体が挙げられる。

[0094] 成形体およびフィルムの用途としては、自動車用部材、航空機用部材、電気・電子用部材等の耐熱性や剛性、耐衝撃性が要求される用途が挙げられる。

また、ポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）は、これら用途の中でも、上記したように、電気音響変換器用振動板エッジ材として使用することが好ましい。なお、電気音響変換器用振動板エッジ材は、上記したように、例えばフィルムを二次加工をすることで得られるものである。そのような電気音響変換器用振動板エッジ材の特徴は上記で説明したとおりである。

[0095] ＜成形体の製造方法＞

前記成形体の製造方法としては、特に限定されるものではないが、公知の方法、例えば、押出成形、射出成形、ブロー成形、真空成形、圧空成形、プレス成形等を採用することができる。

[0096] また、ポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）からなるフィルムの成形（製膜）方法としては、特に限定されるものではないが、公知の方法、例えばＴダイを

用いる押出キャスト法やカレンダー法、あるいは流延法等を採用することができ、なかでもフィルムの生産性等の面からＴダイを用いる押出キャスト法が好適に用いられる。なお、Ｔダイを用いる押出キャスト法の詳細は、上記したとおりであり、その説明は省略する。

[0097] また、ポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）からなるフィルムは、一方向または二方向に延伸を施した一軸または二軸延伸フィルムであっても良く、延伸フィルムの製造方法としては、Ｔダイキャスト法、プレス法、カレンダー法等によって前駆体としての未延伸フィルムを作製した後、ロール延伸法、テンター延伸法等により延伸成形する方法や、インフレーション法、チューブラー法等により、溶融押出と延伸成形を一体的に行う方法を挙げることが出来る。

[0098] 本発明のポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）を用いて成形されてなるフィルムの厚みは、特に制限されるものではないが、通常１～２００μｍである。また、フィルムの押出機からの流れ方向（ＭＤ）とその直交方向（ＴＤ）における物性の異方性ができるだけ少なくなるように製膜することも重要である。

[0099] 以上のように、本発明は、結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）を電気音響変換器用振動板エッジ材に使用する方法を提供するものである。本発明では、以上説明したとおり、結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）を使用することで、電気音響変換器用振動板エッジ材の耐熱性、高出力時の耐久性、低音から高音までの再生性、二次加工性等を優れたものとすることができる。

また、本発明は、ポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）を電気音響変換器用振動板エッジ材、又は該エッジ材以外の成形体やフィルムに使用する方法を提供するものである。本発明では、ポリイミド系樹脂組成物（Ｘ）を使用することで、電気音響変換器用振動板エッジ材、成形体、及びフィルムの耐熱性、剛性、耐衝撃性等を優れたものとすることができる。

[0100] なお、一般的に「フィルム」とは、長さ及び幅に比べて厚さが極めて小さく、最大厚さが任意に限定されている薄い平らな製品で、通常、ロールの形

で供給されるものをいい（ＪＩＳ　Ｋ６９００）、一般的に「シート」とは、ＪＩＳにおける定義上、薄く、その厚さが長さと幅のわりには小さく平らな製品をいう。しかし、シートとフィルムの境界は定かでなく、本発明において文言上両者を区別する必要がないので、本発明においては、「フィルム」と称する場合でも「シート」を含むものとし、「シート」と称する場合でも「フィルム」を含むものとする。

実施例

[0101] 以下に実施例でさらに詳しく説明するが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、本明細書中に記載される原料、並びに、本発明のポリイミド系樹脂組成物及び本発明の電気音響変換器用振動板エッジ材に用いられるフィルムについての種々の測定は次のようにして行った。

[0102] （１）ガラス転移温度

各原料、原料ペレット及び得られたフィルムについて、粘弾性スペクトロメーターＤＶＡ－２００（アイティー計測制御株式会社製）を用いて歪み０．１％、周波数１０Ｈｚ、昇温速度３℃／分にて動的粘弾性の温度分散測定（ＪＩＳ　Ｋ７２４４－４法の動的粘弾性測定）を行い、損失正接（ｔａｎδ）の主分散のピークを示す温度をガラス転移温度とした。

（２）結晶融解温度、結晶融解エンタルピー、及び降温時の結晶化温度

各種原料及び得られたフィルムについて、ＪＩＳ　Ｋ７１２１により加熱速度１０℃／分で示差走査熱量計（ＤＳＣ）測定を用い、昇温過程における結晶融解温度及び結晶融解エンタルピーを測定した。その後、結晶性材料については、１０℃／分で降温した際の結晶化ピーク（降温結晶化温度）の温度を測定し、結晶融解温度との差から結晶化速度を評価した。

（３）引張弾性率

得られたフィルムについてＪＩＳ　Ｋ７１２７に準拠して温度２３℃の条件で測定した。

（４）耐折強度

得られたフィルムについてＪＩＳ　Ｐ８１１５に準拠して温度２３℃の条

件で測定した。

（５）引張破断伸度

得られたフィルムについてＪＩＳ　Ｋ７１２７に準拠して温度２３℃、試験速度２００ｍｍ／分の条件で測定した。

[0103] １．結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）

（Ａ）－１：結晶性ポリイミド樹脂（三菱ガス化学株式会社製、商品名：サープリムＴＯ６５Ｓ、テトラカルボン酸成分：ピロメリット酸＝１００モル％、ジアミン成分：１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン／オクタメチレンジアミン＝６０／４０（モル基準）、結晶融解温度：３２２℃、結晶融解エンタルピー：４０Ｊ／ｇ、ガラス転移温度：２０８℃）

２．ポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）

（Ｂ）－１：ポリエーテルイミド（ＳＡＢＩＣイノベーティブプラスチックス株式会社製、Ｕｌｔｅｍ１０００、ガラス転移温度：２３２℃）

（Ｂ）－２：ポリエーテルイミド（ＳＡＢＩＣイノベーティブプラスチックス株式会社製、ＵｌｔｅｍＣＲＳ５００１、ガラス転移温度：２４０℃）

[0104] （実施例１）

結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）として（Ａ）－１を、Φ４０ｍｍ単軸押出機を用いて３４０℃で溶融混練した後、Ｔダイより押出し、次いで約２００℃のキャスティングロールにて加熱、結晶化し、厚み２５μｍの結晶化フィルムを作製した。得られたフィルムについて、上記（１）～（５）の測定を行った。結果を表１に示す。

[0105] （比較例１）

結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）に代えて（Ｂ）－１：ポリエーテルイミド１０００（ＳＡＢＩＣイノベーティブプラスチックス株式会社製、Ｕｌｔｅｍ１０００、非晶性樹脂、ガラス転移温度：２３２℃）を使用し、成形温度を３８０℃とした以外は実施例１と同様の方法でフィルムの作製及び測定を行った。結果を表１に示す。

[0106] （比較例２）

結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）に代えて（Ｂ）－２：ポリエーテルイミド５０００（ＳＡＢＩＣイノベーティブプラスチックス株式会社製、ＵｌｔｅｍＣＲＳ５００１、非晶性樹脂、ガラス転移温度：２４０℃）を使用し、成形温度を３８０℃とした以外は実施例１と同様の方法でフィルムの作製及び測定を行った。結果を表１に示す。

[0107] [表1]

		実施例1	比較例1	比較例2
結晶性ポリイミド樹脂(A)	(A)－1	100		
ポリエーテルイミド1000	(B)－1		100	
ポリエーテルイミド5000	(B)－2			100
ガラス転移温度	℃	208	232	240
結晶融解エンタルピー	J／g	40	－ (非晶性)	－ (非晶性)
結晶融解温度	℃	322	－ (非晶性)	－ (非晶性)
結晶融解温度－降温結晶化温度	℃	47	－ (非晶性)	－ (非晶性)
引張弾性率	MPa	2100	3200	3100
耐折強度	回	4000	80	130
引張破断伸度	%	290	130	100

[0108] 実施例１では、本発明の結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）を主成分とするフィルムを結晶化させた状態で使用している。該フィルムは引張弾性率が適切な範囲にあるため、剛性（コシ）ひいてはハンドリング性に優れるだけでなく、低音域の再生性にも優れる。また、通常、結晶化させたフィルムは靭性が低下するため、耐折強度や引張破断伸度の値が低下する傾向にあるが、該フィルムは結晶化した状態であってもこれらの項目について十分に優れた値を示しており、ひいては高出力時の耐久性に優れる。また、結晶融解エンタルピー、結晶融解温度、耐折強度、引張破断伸度が好ましい範囲にあるため、

耐熱性や高出力時の耐久性、二次加工性に優れる。更に、結晶融解温度と降温時の結晶化温度の差が小さいので、結晶化速度が十分に速く、キャスティングロールでの熱処理によって十分な結晶性を有する２５μｍのフィルムが得られている。

[0109] 一方、比較例１及び２では、耐熱性非晶性樹脂であるポリエーテルイミドからなるフィルムを使用している。該フィルムは非晶性樹脂を使用しているため融点を持たず、耐熱性に劣る。また、引張弾性率が高く、低音の再生性に劣るだけでなく、耐折強度や引張破断伸度が低いため、高出力時の耐久性や二次加工性も十分でない。

[0110] （実施例２）

（Ｂ）－１、及び、（Ａ）－１の混合質量比（（Ｂ）／（Ａ））を８０／２０の割合でドライブレンドした後、Φ４０ｍｍ同方向二軸押出機を用いて３４０℃で混練した後、Ｔダイより押出し、次いで約２００℃のキャスティングロールにて急冷し、厚み０．１ｍｍのフィルムを作製した。得られたフィルムについて、ガラス転移温度、引張弾性率、引張破断伸度、及び耐折強度の評価を行った。結果を表１に示す。

[0111] （実施例３）

（Ｂ）－１と（Ａ）－１の混合質量比（（Ｂ）／（Ａ））を６０／４０とした以外は実施例１と同様の方法でフィルムの作製、評価を行った。結果を表１に示す。

[0112] （実施例４）

（Ｂ）－１と（Ａ）－１の混合質量比（（Ｂ）／（Ａ））を４０／６０とした以外は実施例１と同様の方法でフィルムの作製、評価を行った。結果を表１に示す。

[0113] （実施例５）

（Ｂ）－１と（Ａ）－１の混合質量比（（Ｂ）／（Ａ））を３０／７０とした以外は実施例１と同様の方法でフィルムの作製、評価を行った。結果を表１に示す。

[0114] （実施例６）

（Ｂ）－１と（Ａ）－１の混合質量比（（Ｂ）／（Ａ））を２０／８０とした以外は実施例１と同様の方法でフィルムの作製、評価を行った。結果を表１に示す。

[0115] （実施例７）

（Ｂ）－１の代わりに（Ｂ）－２を使用した以外は実施例２と同様の方法でフィルムの作製、評価を行った。結果を表１に示す。

[0116] （実施例８）

（Ｂ）－１の代わりに（Ｂ）－２を使用し、（Ｂ）－２と（Ａ）－１の混合質量比（（Ｂ）／（Ａ））を６０／４０とした以外は実施例２と同様の方法でフィルムの作製、評価を行った。結果を表１に示す。

[0117] （実施例９）

（Ｂ）－１の代わりに（Ｂ）－２を使用し、（Ｂ）－２と（Ａ）－１の混合質量比（（Ｂ）／（Ａ））を４０／６０とした以外は実施例２と同様の方法でフィルムの作製、評価を行った。結果を表１に示す。

[0118] （実施例１０）

（Ｂ）－１の代わりに（Ｂ）－２を使用し、（Ｂ）－２と（Ａ）－１の混合質量比（（Ｂ）／（Ａ））を３０／７０とした以外は実施例２と同様の方法でフィルムの作製、評価を行った。結果を表１に示す。

[0119] （実施例１１）

（Ｂ）－１の代わりに（Ｂ）－２を使用し、（Ｂ）－２と（Ａ）－１の混合質量比（（Ｂ）／（Ａ））を２０／８０とした以外は実施例２と同様の方法でフィルムの作製、評価を行った。結果を表１に示す。

[0120] （実施例１２）

（Ａ）－１を単独で用いた以外は実施例２と同様の方法でフィルムの作製、評価を行った。結果を表１に示す。

[0121] （比較例３）

（Ｂ）－１を単独で用いた以外は実施例２と同様の方法でフィルムの作製

、評価を行った。結果を表１に示す。

[0122] （比較例４）

（Ｂ）－２を単独で用いた以外は実施例２と同様の方法でフィルムの作製、評価を行った。結果を表２に示す。

[0123]

[表2]

		実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例3	比較例4
結晶性ポリイミド樹脂(A)	(A)－1	20	40	60	70	80	20	40	60	70	80	100		
ポリエーテルイミド樹脂(B)	(B)－1	80	60	40	30	20							100	
	(B)－2						80	60	40	30	20			100
ガラス転移温度	℃	228	224	222	221	220	236	234	232	231	230	208	232	240
引張弾性率	MPa	3000	2800	2500	2400	2300	3000	2800	2600	2500	2400	2100	3200	3300
引張破断伸度	%	160	190	230	245	260	140	180	210	230	250	290	120	100
耐折強度	回	175	380	835	1230	1825	260	510	1020	1430	2020	4000	80	130

[0124] 実施例２～１１の組成物からなるフィルムは、ポリエーテルイミド樹脂（Ａ）と結晶性ポリイミド樹脂（Ｂ）のブレンド物であるにもかかわらず、主分散のピークで表されるガラス転移温度はいずれも単一であり、相溶系であると認めることが出来た。該フィルムは全ての物性が適切な範囲に含まれていた。また、実施例１２のフィルムは、全ての物性が適切な範囲に概ね含まれていたが、引張弾性率は比較的低く、薄膜で使用した際のハンドリング性が他の実施例２～１１に比べて低くなると考えられる。

[0125] 一方、比較例３及び４のフィルムは、引張弾性率が高く、柔軟性が十分でない上、引張破断伸度の値が低く、耐衝撃性も十分ではない。

符号の説明

[0126] １、１´ スピーカー振動板

１ａ、１ａ´ ドーム部（ボディ）

１ｂ 凹嵌部

１ｃ 周縁部（エッジ）

１ｄ 外部貼付け部

１ｅ、１ｆ タンジェンシャルエッジ

１ｇ、１ｈ タンジェンシャルエッジ部

２ ボイスコイル

請求の範囲

[請求項1] テトラカルボン酸成分（ａ－１）と、脂肪族ジアミン（ａ－２）を主成分とするジアミン成分（ａ－２’）とからなる結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）を含有する電気音響変換器用振動板エッジ材。

[請求項2] 前記ジアミン成分（ａ－２’）が、少なくとも炭素数４～１２の直鎖状脂肪族ジアミンを含むことを特徴とする、請求項１に記載の電気音響変換器用振動板エッジ材。

[請求項3] 前記ジアミン成分（ａ－２’）が、少なくとも脂環族ジアミンを含むことを特徴とする、請求項１または２に記載の電気音響変換器用振動板エッジ材。

[請求項4] 前記脂環族ジアミンが、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンであることを特徴とする、請求項３に記載の電気音響変換器用振動板エッジ材。

[請求項5] 結晶融解エンタルピー（ΔＨｍ）が２５Ｊ／ｇ以上であることを特徴とする、請求項１～４のいずれか１項に記載の電気音響変換器用振動板エッジ材。

[請求項6] 結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）を主成分として含有することを特徴とする請求項１～５のいずれか１項に記載の電気音響変換器用振動板エッジ材。

[請求項7] テトラカルボン酸成分（ａ－１）と、脂肪族ジアミン（ａ－２）を主成分とするジアミン成分（ａ－２’）とからなる結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）を含有するフィルムであって、ＪＩＳ　Ｋ７１２７に準拠した引張弾性率が１０００ＭＰａ以上、３０００ＭＰａ以下であることを特徴とするフィルム。

[請求項8] 前記フィルムが前記結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）と、ポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）を含有するポリイミド系樹脂組成物からなることを特徴とする請求項７に記載のフィルム。

[請求項9] 前記ポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）と前記結晶性ポリイミド樹脂（

Ａ）の含有割合が、質量基準で（Ｂ）／（Ａ）＝４０／６０以下であることを特徴とする請求項８に記載のフィルム。

[請求項10] ＪＩＳ　Ｐ８１１５に準拠した耐折強度が１０００回以上であることを特徴とする、請求項７～９のいずれか１項に記載のフィルム。

[請求項11] ＪＩＳ　Ｋ７１２７に準拠した引張破断伸度が２００％以上であることを特徴とする、請求項７～１０のいずれか１項に記載のフィルム。

[請求項12] 厚みが１μｍ以上、２００μｍ以下であることを特徴とする、請求項７～１１のいずれか１項に記載のフィルム。

[請求項13] 請求項７～１２のいずれか１項に記載のフィルムからなる電気音響変換器用振動板エッジ材。

[請求項14] 請求項１～６、及び１３のいずれか１項に記載の電気音響変換器用振動板エッジ材を表裏層に、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、シリコーン系粘着剤、及びウレタン系粘着剤から選ばれる少なくとも１層の粘着剤層を中間層に配することを特徴とする、電気音響変換器用振動板エッジ材。

[請求項15] 請求項１～６、１３及び１４のいずれか１項に記載の電気音響変換器用振動板エッジ材を用いた電気音響変換器用振動板。

[請求項16] 請求項１～６、及び請求項１３～１５のいずれか１項に記載の電気音響変換器用振動板エッジ材を用いたマイクロスピーカー振動板。

[請求項17] ポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）、及び、テトラカルボン酸成分（ａ－１）と脂肪族ジアミン成分（ａ－２）とを含有する結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）を含有するポリイミド系樹脂組成物であって、前記ポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）と前記結晶性ポリイミド樹脂（Ａ）の含有割合が質量基準で（Ｂ）／（Ａ）＝１／９９～９９／１であることを特徴とするポリイミド系樹脂組成物。

[請求項18] 前記脂肪族ジアミン成分（ａ－２）が、少なくとも炭素数４～１２の直鎖状脂肪族ジアミンを含むことを特徴とする請求項１７に記載の

ポリイミド系樹脂組成物。

[請求項19] 前記脂肪族ジアミン成分（ａ－２）が、少なくとも脂環族ジアミンを含むことを特徴とする請求項１７または１８に記載のポリイミド系樹脂組成物。

[請求項20] 前記脂環族ジアミンが、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンであることを特徴とする請求項１９に記載のポリイミド系樹脂組成物。

[請求項21] ＪＩＳ　Ｋ７２４４－４に記載の動的粘弾性の温度分散測定により、歪み０．１％、周波数１０Ｈｚ、昇温速度３℃／分にて測定した損失正接（ｔａｎδ）のピーク値が一つ存在することを特徴とする請求項１７～２０のいずれか１項に記載のポリイミド系樹脂組成物。

[請求項22] 前記損失正接（ｔａｎδ）のピーク値が示す温度（Ｔｇ）が１５０℃以上、３００℃以下であることを特徴とする請求項２１に記載のポリイミド系樹脂組成物。

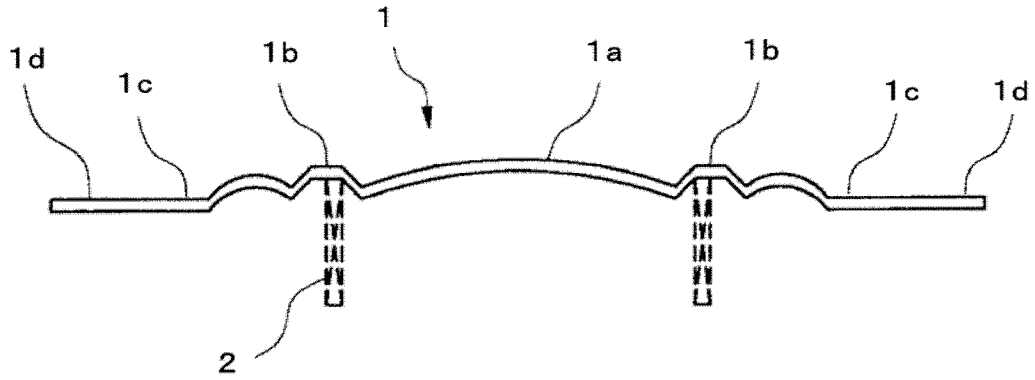
[請求項23] ＪＩＳ　Ｋ７１２７に準拠して測定した引張弾性率が２２００ＭＰａ以上、３１００ＭＰａ以下であることを特徴とする請求項１７～２２のいずれか１項に記載のポリイミド系樹脂組成物。

[請求項24] ＪＩＳ　Ｋ７１２７に準拠して測定した引張破断伸度が１３０％以上であることを特徴とする請求項１７～２３のいずれか１項に記載のポリイミド系樹脂組成物。

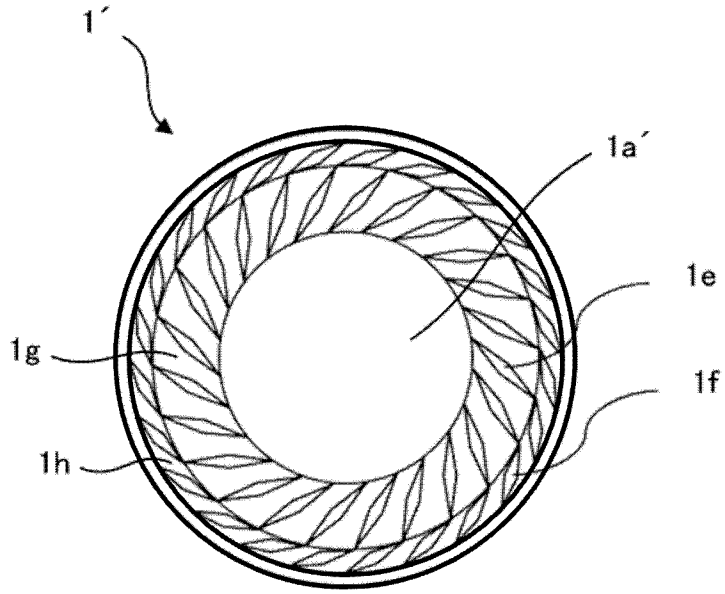
[請求項25] 請求項１７～２４のいずれか１項に記載のポリイミド系樹脂組成物を用いて成形されてなる成形体。

[請求項26] 前記成形体がフィルムであることを特徴とする請求項２５に記載の成形体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/031386

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H04R7/18(2006.01)i, *H04R7/02*(2006.01)i, *H04R7/12*(2006.01)i, *H04R7/20*(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)
H04R7/18, H04R7/02, H04R7/12, H04R7/20

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-289594 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. et al.), 10 October 2003 (10.10.2003), entire text; all drawings (Family: none)	1-26
A	JP 2010-187163 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 26 August 2010 (26.08.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-26
A	WO 2011/052158 A1 (Kaneka Corp.), 05 May 2011 (05.05.2011), entire text; all drawings & US 2012/0270961 A1 entire text; all drawings	1-26

☒ 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	Date of mailing of the international search report
24 October 2017 (24.10.17)	31 October 2017 (31.10.17)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/031386

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 2010-215789 A (Sony Corp.), 30 September 2010 (30.09.2010), entire text; all drawings & US 2010/0240820 A1 entire text; all drawings	1-26

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０３１３８６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H04R7/18(2006.01)i, H04R7/02(2006.01)i, H04R7/12(2006.01)i, H04R7/20(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.　H04R7/18, H04R7/02, H04R7/12, H04R7/20

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）

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 2003-289594 A（松下電器産業株式会社　外１名）2003.10.10, 全文,全図（ファミリーなし）	1-26
A	JP 2010-187163 A（三菱樹脂株式会社）2010.08.26, 全文,全図（ファミリーなし）	1-26
A	WO 2011/052158 A1（株式会社カネカ）2011.05.05, 全文,全図 & US 2012/0270961 A1,全文,全図	1-26

☑　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	国際調査報告の発送日
２４．１０．２０１７	３１．１０．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　５Ｚ　４５４５
菊池　充
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５８９

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 2010-215789 A（ソニー株式会社）2010.09.30, 全文,全図 & US 2010/0240820 A1,全文,全図	1-26