(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
2020年9月24日(24.09.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/189555 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01)　　*C08J 5/18* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2020/011104

(22) 国際出願日：　2020年3月13日(13.03.2020)

(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 2019-051099　2019年3月19日(19.03.2019)　JP
特願 2019-153992　2019年8月26日(26.08.2019)　JP
特願 2019-153988　2019年8月26日(26.08.2019)　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).

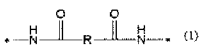
(72) 発明者：松本　美香 (**MATSUMOTO, Mika**)；〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 杉山 二郎(**SUGIYAMA, Jiro**)；〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 遠田 淳(**ENDA, Jun**)；〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 玉置 喬士(**TAMAKI, Takashi**)；〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 牛島 麻友香(**USHIJIMA, Mayuka**)；〒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：重野 剛，外(**SHIGENO, Tsuyoshi** et al.)；〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目５番１０号日伸ビル９階 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, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) **Title:** POLYIMIDE

(54) 発明の名称： ポリイミド



(57) **Abstract:** A polyimide which comprises a unit derived from a tetracarboxylic dianhydride and a unit derived from a diamine compound and has a structure represented by general formula (1) and in which the chlorine content is 50 μg or less per gram of the polyimide. Thus, provided is a polyimide which has a high light permeability, high modulus of elasticity, high flexibility, high transparency and high solubility in a solvent and is highly applicable to devices. In general formula (1), R represents at least one group selected from the group consisting of a divalent aromatic cyclic group, a divalent heterocyclic group, a divalent alicyclic group and a divalent aliphatic chain group, each optionally having a substituent. * represents a bond.

(57) 要約：テトラカルボン酸二無水物に由来する単位及びジアミン化合物に由来する単位を有するポリイミドであって、下記一般式（１）に示す構造を有し、ポリイミド１ｇ中の塩素量が５０μｇ以下である、ポリイミド。光透過性、弾性率、柔軟性、透明性、及び溶媒溶解性が高く、デバイス適用性に優れたポリイミドが提供される。一般式（１）において、Ｒは置換基を有してもよい２価の、芳香環基、複素環基、脂環基及び鎖状脂肪族基からなる群より選択される少なくとも１つを表す。＊は結合手を示す。

WO 2020/189555 A1

［続葉有］

(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))

明　細　書

発明の名称 ： ポリイミド

技術分野

[0001] 本発明は、光透過性、弾性率、柔軟性、透明性、及び溶媒溶解性が高く、デバイス適用性に優れたポリイミドに関する。

背景技術

[0002] 近年各種デバイス用途として、耐熱性、光透過性を有し、弾性率が高く、かつ柔軟性のある材料が求められている。

[0003] 上記用途に対し、例えば、芳香族ポリイミド（例えば、ＤｕＰｏｎｔ社製「カプトン」）は、高い耐熱性を有し、軽く柔軟なポリイミドであることが知られている。しかしながら、芳香族ポリイミドは、褐色を呈し、高い光透過性が必要とされる用途に使用することはできなかった。

[0004] そこで、高い光透過性を示すポリイミドの開発が進められている（特許文献１）。しかし特許文献１では、耐熱性に関する記載はあるものの、弾性率や柔軟性に関する検討は十分にされていない。

[0005] ポリイミドは耐熱性高分子材料として知られている。しかし、ポリイミドは、不溶、不融なものが多く、またその耐熱性ゆえ成形温度が高く、長時間の加熱が必要となり、プロセス負荷が大きい。即ち、樹脂の耐熱性を維持したまま成形温度を下げたり、成形時間を短くしたりすると、残留溶媒の増大や、機械物性の低下が起こる。

[0006] ポリイミドのガラス転移温度（Ｔｇ）を低下させることで、成形温度を低下させることが可能であるが、Ｔｇの低下で耐熱性やその他の物性が低下する傾向がある。そこで一般的に、成形時のＴｇを下げ、さらに架橋させることで成形後のＴｇを上げることが提唱されている。

[0007] 特許文献２には、耐熱性に優れる構造として、ポリイミドの末端に熱架橋性の反応基を含有させた熱架橋性ポリイミドが提案されている。

特許文献３には、溶融温度を下げるための末端変性イミドオリゴマーが提

案されている。

特許文献４には、アミド基を有する感光性ジアミンを用いた液晶配向用ポリイミドが提案されている。

[0008] 特許文献1：国際公開第２０１１／０９９５１８号

特許文献2：特開２０００－２８１７８４号公報

特許文献3：特開平６－３２８５４号公報

特許文献4：特開２０１９－４９７００号公報

[0009] 特許文献２，３で提示される構造では、熱架橋性や末端変性を導入することで柔軟性が損なわれる。

特許文献４に示されるポリイミドにおいて、ジアミン化合物内にアミド基を有していても、弾性率向上への寄与は少ない。

発明の概要

[0010] 本発明の課題は、光透過性、弾性率、柔軟性、透明性、及び溶媒溶解性が高く、デバイス適用性に優れたポリイミドを提供することにある。

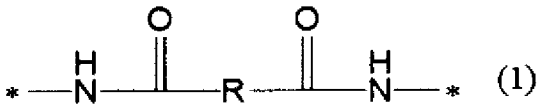
課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は、特定の構造を含むポリイミドが上記課題を解決しうることを見出し、本発明を完成させた。

[0012] 即ち、本発明は以下の要旨とする。

[0013] ［１］ テトラカルボン酸二無水物に由来する単位及びジアミン化合物に由来する単位を有するポリイミドであって、下記一般式（１）に示す構造を有し、ポリイミド１ｇ中の塩素量が５０μｇ以下である、ポリイミド。

[化1]



(1)

一般式（１）において、Ｒは置換基を有してもよい２価の、芳香環基、複素環基、脂環基及び鎖状脂肪族基からなる群より選択される少なくとも１つを表す。＊は結合手を示す。

［２］　前記テトラカルボン酸二無水物に由来する単位として、脂肪族骨格を有する、［１］に記載のポリイミド。

［３］　前記一般式（１）のＲが、２価の、芳香環基及び鎖状脂肪族基からなる群より選択される少なくとも１つである、［１］又は［２］に記載のポリイミド。

［４］　前記一般式（１）に示す構造が、少なくともテトラカルボン酸二無水物とジヒドラジド化合物との反応で得られる構造を含む、［１］～［３］のいずれかに記載のポリイミド。

［５］　２５℃における弾性率が４ＧＰａ以上である、［１］～［４］のいずれかに記載のポリイミド。

［６］　非プロトン性極性溶媒に２５℃で５質量％以上８０質量％以下溶解する、［１］～［５］のいずれかに記載のポリイミド。

［７］　ガラス転移温度が１５０℃以上である、［１］～［６］のいずれかに記載のポリイミド。

［８］　［１］～［７］のいずれかに記載のポリイミド及び溶媒を含む組成物であって、該溶媒の溶解度パラメータと該ポリイミドの繰返し単位に基づく溶解度パラメータの差の絶対値が２以上である、組成物。

［９］　［８］に記載の組成物より得られたフィルム。

［１０］　前記フィルムの膜厚が、１μｍ以上３００μｍ以下である、［９］に記載のフィルム。

［１１］　前記フィルムが、キャスト法により得られたものである、［９］又は［１０］に記載のフィルム。

［１２］　［９］～［１１］のいずれかに記載のフィルム上にハードコート層を有する、積層体。

［１３］　前記ハードコート層の膜厚が、５０μｍ以上２００μｍ以下である、［１２］に記載の積層体。

発明の効果

[0014]　本発明によれば、光透過性、弾性率、柔軟性、透明性、及び溶媒溶解性が

高く、デバイス適用性に優れたポリイミドを提供することができる。

発明を実施するための形態

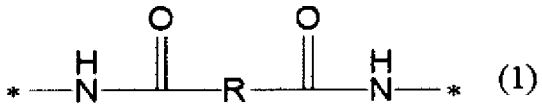
[0015] 以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。以下に例示するものや方法等は本発明の実施形態の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を逸脱しない限り、これらの内容に限定されない。

[0016] 本発明のポリイミドとは、主鎖にイミド環が含まれるものであり、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル及びポリイミドから選択される少なくとも１つで構成される。

[0017] 本発明において、室温とは、特段の記載がない限り２５℃を示す。また、本発明において、「弾性率」とは「貯蔵弾性率」をさす。

[0018] 本発明のポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物に由来する単位及びジアミン化合物に由来する単位を有するポリイミドであって、下記一般式（１）に示す構造を有し、ポリイミド１ｇ中の塩素量が５０μｇ以下であることを特徴とする。

[0019] [化2]



(1)

[0020] 一般式（１）において、Ｒは置換基を有してもよい２価の、芳香環基、複素環基、脂環基及び鎖状脂肪族基からなる群より選択される少なくとも１つを表す。＊は結合手を示す。

[0021] ［メカニズム］

本発明のポリイミドが、光透過性、弾性率、柔軟性、透明性、及び溶媒溶解性が高く、さらにデバイス適用性に優れるという効果を奏する理由については、以下が挙げられる。

[0022] ポリイミドに一般式（１）で示される構造を導入することで、電荷移動錯体ではない水素結合性架橋構造が有機基Ｒの両側に形成されることで、分子鎖配向を低減し、透明性や柔軟性を損なわずに弾性率を高めることができる

。また、該水素結合性架橋構造が有機基Ｒの両側に形成されることで、ポリイミド分子の平面性が低下し、溶媒溶解性を向上することができる。

[0023] また、ポリイミド１ｇ中の塩素量が５０μｇ以下であることで、デバイス適用性に優れたものとすることができる。

具体的には、本ポリイミドを適用するデバイス等の製造プロセスにおいて、塩素の溶出・揮発による製造ラインの汚染を抑制することができる。また、ポリイミドから塩素が溶出・揮発することによって、デバイスを構成する他の部材、層等への腐食や絶縁性等への電気特性への悪影響を抑制することができる。さらに、ポリイミド１ｇ中の塩素量が５０μｇ以下であることで、ポリイミドの透明性（Ｙ．Ｉ．値）の低下を抑制することができる。

[0024] 一般式（１）に示す構造は、ジカルボン酸化合物とジアミン化合物との反応及び／又はテトラカルボン酸二無水物とジヒドラジド化合物との反応に由来するものである。前記ジカルボン酸化合物は、芳香族ジカルボン酸、複素環ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、鎖状脂肪族ジカルボン酸等の化合物が挙げられる。なお、ジカルボン酸化合物は、反応性向上のためにカルボキシル基をハロゲン化した酸ハライド、例えば、カルボキシル基を塩素化した酸クロライドとして用いることもでき、本発明においては、ジカルボン酸化合物としてジカルボン酸クロライド等のハライドを用いた場合でも、ジカルボン酸化合物とジアミン化合物との反応に由来する構造という。

[0025] ［ポリイミド１ｇ中の塩素量］

本発明のポリイミド１ｇ中の塩素量は５０μｇ以下であり、好ましくは４０μｇ以下、より好ましくは３０μｇ以下、さらに好ましくは２０μｇ以下である。塩素量の下限は特に限定されず０μｇでもよい。塩素量が上記上限以下であることで、本ポリイミドを適用するデバイス及びデバイス製造時の悪影響を抑制することができる。また、塩素量が上記上限以下であることで、ポリイミドの透明性（Ｙ．Ｉ．値）の低下を抑制することができる。

[0026] 本発明のポリイミド１ｇ中の塩素量を５０μｇ以下とする方法は特に限定されないが、テトラカルボン酸二無水物とジヒドラジド化合物とを反応させ

てポリイミドを得る方法；ポリイミド製造時に用いる溶媒等に、塩素系溶媒の使用を避ける方法；ポリイミド製造時にガラス器具の使用を避ける方法；純水洗浄を行う方法；及びこれらの方法の組み合わせが挙げられる。

[0027] 特に、本発明のポリイミドを得る方法として、テトラカルボン酸二無水物とジヒドラジド化合物との反応によりポリイミドを得る方法を用いることが好ましい。

[0028] 一般式（１）に示す構造を有するポリイミドを得る方法として、カルボキシル基を塩素化した酸クロライドを用いる方法等もあるが、この方法であるとポリイミド１ｇ中の塩素量が高くなる傾向にある。

[0029] ［ポリイミドの構造］

本発明のポリイミドの構造は、一般式（１）に示す構造を有していれば特に限定されないが、テトラカルボン酸二無水物に由来する単位（以下、テトラカルボン酸残基と表すことがある。）及びジアミン化合物に由来する単位（以下、ジアミン残基と表すことがある。）を有する。

[0030] ＜テトラカルボン酸二無水物に由来する単位（テトラカルボン酸残基）＞

本発明のポリイミドに含まれるテトラカルボン酸残基を誘導するテトラカルボン酸二無水物としては、脂肪族テトラカルボン酸二無水物（脂肪族テトラカルボン酸二無水物は、脂環式テトラカルボン酸二無水物と鎖状脂肪族テトラカルボン酸二無水物を含む。）、芳香族テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。これらのテトラカルボン酸二無水物は、１種を単独で用いても、２種以上を任意の比率及び組み合わせで用いてもよい。

本発明のポリイミドに含まれるテトラカルボン酸残基は、より電荷移動錯体の形成を抑制し、光透過性及び溶媒溶解性を高めることができることから、脂肪族骨格を有することが好ましい。

[0031] ＜＜脂肪族テトラカルボン酸二無水物＞＞

脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、脂環式テトラカルボン酸二無水物及び鎖状脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

[0032] （脂環式テトラカルボン酸二無水物）

脂環式テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、３，３’，４，４’－ビスシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－テトラメチル－１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、５－（２，５－ジオキソテトラヒドロフリル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物、トリシクロ［６．４．０．$O^{2,7}$］ドデカン－１，８：２，７－テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、４－（２，５－ジオキソテトラヒドロフラン－３－イル）－１，２，３，４－テトラヒドロナフタレン－１，２－ジカルボン酸無水物などが挙げられる。

[0033] （鎖状脂肪族テトラカルボン酸二無水物）

鎖状脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、エチレンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、ｍｅｓｏ－ブタン－１，２，３，４－テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

[0034] 本発明のポリイミドは、脂肪族テトラカルボン酸二無水物のなかでも、脂環式テトラカルボン酸二無水物に由来するテトラカルボン酸残基を有することが好ましく、なかでも３，３’，４，４’－ビスシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物に由来するテトラカルボン酸残基を有することがより好ましく、３，３’，４，４’－ビスシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物に由来するテトラカルボン酸残基を有することがさらに好ましい。

[0035] ＜＜芳香族テトラカルボン酸二無水物＞＞

芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、１分子内に１個の芳香環を有するテトラカルボン酸二無水物、１分子内に独立した２以上の芳香環を有するテトラカルボン酸二無水物、１分子内に縮合芳香環を有するテトラカルボ

ン酸二無水物等が挙げられる。

[0036] これらの中でも、製造時の粘度が制御しやすく、溶媒溶解性の向上や、塗膜柔軟性が向上する傾向があるため、１分子内に１個の芳香環を有するテトラカルボン酸二無水物又は１分子内に独立した２以上の芳香環を有するテトラカルボン酸二無水物が好ましく、特に１分子内に独立した２以上の芳香環を有するテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

[0037] （１分子内に１個の芳香環を有するテトラカルボン酸二無水物）

１分子内に１個の芳香環を有するテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、１，２，３，４－ベンゼンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

[0038] （１分子内に独立した２以上の芳香環を有するテトラカルボン酸二無水物）

１分子内に独立した２以上の芳香環を有するテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、１，１－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、２，２－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、２，２’，３，３’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、４，４’－オキシジフタル酸二無水物、４，４－（ｐ－フェニレンジオキシ）ジフタル酸二無水物、４，４－（ｍ－フェニレンジオキシ）ジフタル酸二無水物、２，２’，６，６’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

[0039] （１分子内に縮合芳香環を有するテトラカルボン酸二無水物）

１分子内に縮合芳香環を有するテトラカルボン酸二無水物としては、１，２，５，６－ナフタレンジカルボン酸二無水物、１，４，５，８－ナフタレンジカルボン酸二無水物、２，３，６，７－ナフタレンジカルボン酸二無水

物、３，４，９，１０－ペリレンテトラカルボン酸二無水物、２，３，６，７－アントラセンテトラカルボン酸二無水物、１，２，７，８－フェナントレンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

[0040] ＜＜その他のテトラカルボン酸二無水物＞＞

テトラカルボン酸二無水物としては、上記以外に、シリコーン系テトラカルボン酸二無水物やフッ素原子を含むテトラカルボン酸二無水物を用いることもできる。フッ素原子を含むテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン二無水物（別名：４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）－ジフタル酸二無水物）、２，２－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン二無水物、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’，５，５’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、４，４’－（ヘキサフルオロトリメチレン）ジフタル酸二無水物、４，４’－（オクタフルオロテトラメチレン）ジフタル酸二無水物、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’，５，５’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、４，４’－（ヘキサフルオロトリメチレン）ジフタル酸二無水物、４，４’－（オクタフルオロテトラメチレン）ジフタル酸二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン二無水物、２，２－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン二無水物、２，２－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン二無水物等が挙げられる。

[0041] 本発明のポリイミドに含まれる全テトラカルボン酸残基に対する脂肪族テトラカルボン酸二無水物に由来するテトラカルボン酸残基の割合は特に制限はないが、１０ｍｏｌ％以上が好ましく、２５ｍｏｌ％以上がより好ましく、４０ｍｏｌ％以上がさらに好ましく、５０ｍｏｌ％以上がよりさらに好ま

しく、６０ｍｏｌ％以上が特に好ましく、６５ｍｏｌ％以上が最も好ましい。本発明のポリイミドに含まれる全テトラカルボン酸残基に対する脂肪族テトラカルボン酸二無水物に由来するテトラカルボン酸残基の割合の上限には特に制限はなく１００ｍｏｌ％でもよい。脂肪族テトラカルボン酸二無水物に由来するテトラカルボン酸残基の割合が上記下限値以上であることで、溶媒への溶解性が高くなる傾向にある。

[0042] ＜ジアミン化合物に由来する単位（ジアミン残基）＞

本発明のポリイミドに含まれるジアミン残基は、特に限定されない。本発明のポリイミドに含まれるジアミン残基を誘導する化合物としては、芳香族ジアミン化合物、脂肪族ジアミン化合物（脂肪族ジアミン化合物は脂環式ジアミン化合物と鎖状脂肪族ジアミン化合物を含む。）等のジアミン化合物が挙げられる。ジアミン残基は、ジイソシアネート化合物、ジヒドラジド化合物等から誘導することもできる。これらのジアミン残基を誘導する化合物は１種を単独で用いても、２種以上を任意の比率及び組合せで用いてもよい。

[0043] ＜＜芳香族ジアミン化合物＞＞

芳香族ジアミン化合物としては、１分子内に１個の芳香環を有するジアミン化合物、１分子内に縮合芳香環を有するジアミン化合物、１分子内に独立した２つ以上の芳香環を有するジアミン化合物が挙げられる。

[0044] （１分子内に１個の芳香環を有するジアミン化合物）

１分子内に１個の芳香環を有するジアミン化合物としては、例えば、１，４－フェニレンジアミン、１，２－フェニレンジアミン、１，３－フェニレンジアミン、４－フルオロ－１，２－フェニレンジアミン、４－フルオロ－１，３－フェニレンジアミン、３－トリフルオロメチル－１，５－フェニレンジアミン、４－トリフルオロメチル－１，５－フェニレンジアミン、４－トリフルオロメチル－１，２－フェニレンジアミン、２－トリフルオロメチル－１，４－フェニレンジアミン、２，５－ジメチル－１，４－フェニレンジアミン等が挙げられる。

[0045] （１分子内に縮合芳香環を有するジアミン化合物）

１分子内に縮合芳香環を有するジアミン化合物としては、４，４’－（９－フルオレニリデン）ジアニリン、２，７－ジアミノフルオレン、１，５－ジアミノナフタレン、３，７－ジアミノ－２，８－ジメチルジベンゾチオフェン５，５－ジオキシド等が挙げられる。

[0046] （１分子内に独立した２つ以上の芳香環を有するジアミン化合物）

１分子内に独立した２つ以上の芳香環を有するジアミン化合物としては、ビフェニル構造を有するものとして、４，４’－（ビフェニル－２，５－ジイルビスオキシ）ビスアニリン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジメチルビフェニル、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジメチルビフェニル（別名：３，３’－ジメチルベンジジン又はｍ－トリジン）、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジメトキシビフェニル、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジメトキシビフェニル、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジクロロビフェニル、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジクロロビフェニル、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’－ジアミノビフェニル、４，４’－ジアミノ－２－メチル－２’－トリフルオロメチルビフェニル等が挙げられる。芳香環同士をリンカーが繋いでいるものとして、４，４－ジアミノゼンズアニリド、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、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、ビス（４－（４－アミノフェノキシ）フェニル）スルホン、２，２－ビス（４－（４－アミノフェノキシ）フェニル）プロパン、ビス（４－（３－アミノフェノキシ）フェニル）スルホン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ネオペンタン、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、Ｎ－（４－アミノフェノキシ）－４－アミノベンズアミン、ビス（３－アミノフェニル）スルホン、ノルボルナンジアミン、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、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３

，３’－ジアミノジフェニルスルホン、Ｎ－［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］－４－アミノベンズアミド、４，４－ジアミノベンズアニリド、ビス（３－アミノフェニル）スルホン等が挙げられる。フッ素原子を有するものとして、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、２，２－ビス［４－｛４－アミノ－２－（トリフルオロメチル）フェノキシ｝フェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（３－アミノ－４－メチルフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（３－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス｛４－（４－アミノフェノキシ）－３，５－ジブロモフェニル｝ヘキサフルオロプロパン等が挙げられる。

[0047] なかでも、弾性率が高くなる傾向にあるため、ビフェニル構造を有するジアミン化合物、又は芳香環同士をリンカーが繋いでいるジアミン化合物が好ましく、ビフェニル構造を有するジアミン化合物がより好ましい。

[0048] ＜＜脂肪族ジアミン化合物＞＞

脂肪族ジアミン化合物としては、脂環式ジアミン化合物及び鎖状脂肪族ジアミン化合物等が挙げられる。

[0049] （脂環式ジアミン化合物）

脂環式ジアミン化合物としては、例えば、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、１，４－ジアミノシクロヘキサン、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）、４，４’－メチレンビス（２－メチルシクロヘキシルアミン）等が挙げられる。

[0050] （鎖状脂肪族ジアミン化合物）

鎖状脂肪族ジアミン化合物としては、例えば、１，２－エチレンジアミン、１，２－ジアミノプロパン、１，３－ジアミノプロパン、１，４－ジアミノブタン、１，６－ヘキサメチレンジアミン、１，５－ジアミノペンタン、

１，１０－ジアミノデカン、１，２－ジアミノ－２－メチルプロパン、２，３－ジメチル－２，３－ブタンジアミン、２－メチル－１，５－ジアミノペンタン等が挙げられる。

[0051] ＜＜ジイソシアネート化合物＞＞

ジアミン残基として、ジイソシアネート化合物由来の構造を用いることもできる。ジイソシアネート化合物としては、芳香族ジイソシアネート化合物、脂肪族ジイソシアネート化合物が挙げられる。これらのジイソシアネート化合物は、１種を単独で用いても、２種以上を任意の比率及び組合せで用いてもよい。

[0052] （芳香族ジイソシアネート化合物）

芳香族ジイソシアネート化合物としては、例えば、４，４’－ジイソシアナト－３，３’－ジメチルビフェニル、２，２－ビス（４－イソシアナトフェニル）ヘキサフルオロプロパン、４，４’－ジイソシアナト－３，３’－ジメチルジフェニルメタン、１，５－ジイソシアナトナフタレン、４，４’－ジイソシアン酸メチレンジフェニル、ジイソシアン酸１，３－フェニレン、１，４－フェニレンジイソシアナート、１，３－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン、トルエンジイソシアネート等が挙げられる。

[0053] （脂肪族ジイソシアネート化合物）

脂肪族ジイソシアネート化合物としては、例えば、１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が挙げられる。

[0054] ＜＜ジヒドラジド化合物＞＞

ジヒドラジド化合物としては、後述する一般式（１）に示す構造において例示したジヒドラジド化合物が挙げられる。

[0055] 本発明のポリイミドに含まれるジアミン残基を誘導するジアミン化合物、ジイソシアネート化合物等は、１種のみであってもよく、２種以上が含まれてもよいが、得られるポリイミドの耐熱性が高くなる傾向にあるため、芳香族ジアミン化合物が好ましく、１分子内に縮合芳香環を有するジアミン化合

物、1分子内に独立した２つ以上の芳香環を有するジアミン化合物がより好ましい。

[0056] 本発明のポリイミドに含まれる全ジアミン残基に対する芳香族ジアミン化合物に由来するジアミン残基の割合は、特に制限はないが、通常１０ｍｏｌ％以上が好ましく、２０ｍｏｌ％以上がより好ましく、４０ｍｏｌ％以上がさらに好ましい。本発明のポリイミドに含まれる全ジアミン残基に対する芳香族ジアミン化合物に由来するジアミン残基の割合の上限はなく１００ｍｏｌ％でもよい。芳香族ジアミン化合物に由来するジアミン残基の割合が、上記下限値以上であることで、耐熱性が高くなり、また製造が容易となることから好ましい。

[0057] [一般式（１）に示す構造]

一般式（１）において、Ｒは置換基を有してもよい２価の、芳香環基、複素環基、脂環基及び鎖状脂肪族基からなる群より選択される少なくとも１つを表す。

[0058] 芳香環、複素環としては特に限定されず、縮合環であってもよい。脂環も特に限定されないが、３～１０員環であることが好ましい。鎖状脂肪族基も特に限定されないが、直鎖の炭素数１以上２０以下の基であることが好ましい。

これらの芳香環基、複素環基、脂環基及び鎖状脂肪族基は置換基を有していてもよい。有してもよい置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボキシ基などが挙げられる。

[0059] これら芳香環基、複素環基、脂環基及び鎖状脂肪族基は、単独でも組み合わせて用いてもよい。

[0060] Ｒは、分子量制御がしやすく、製造安定性が良好であることから、芳香環基及び鎖状脂肪族基からなる群より選択された少なくとも１つであることが好ましい。これらの中でも、芳香環基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、ビフェニルエーテル、ベンゾフェノン、フェニルスルフィド、ビフェニルスルホキシド、ビフェニルスルホンよりなる基が好ましく、

また、単環または２つの芳香環を有するものが好ましい。一方、鎖状脂肪族基としては、炭素数が１以上１０以下のものが好ましい。Ｒがこれらの基であることで、本発明の効果が特に得られやすい傾向となる。

[0061] 一般式（１）に示す構造の具体例としては、後述するテトラカルボン酸二無水物とジヒドラジド化合物との反応で挙げた各化合物に由来する構造が挙げられる。

[0062] 本発明のポリイミドは一般式（１）に示す構造の１種のみを有していてもよく、複数種を有していてもよいが、少なくともテトラカルボン酸二無水物とジヒドラジド化合物との反応に由来する構造を有することが好ましい。

[0063] 一般式（１）に示す構造のポリイミド中の導入量は特に制限はないが、主鎖のイミド環に対してアミド結合の濃度が１ｍｏｌ％以上であることが好ましく、５ｍｏｌ％以上がより好ましく、８ｍｏｌ％以上がさらに好ましい。一般式（１）に示す構造のポリイミド中の導入量は９００ｍｏｌ％以下が好ましく、７００ｍｏｌ％以下がより好ましく、５００ｍｏｌ％以下がさらに好ましく、４００ｍｏｌ％以下が特に好ましい。ポリイミド中の一般式（１）に示す構造の導入量がこの範囲にあることで、溶媒溶解性と弾性率が両立しやすい傾向にあるため好ましい。

[0064] 本発明のポリイミドに含まれる、テトラカルボン酸残基、ジアミン残基、ジカルボン酸残基、及びジヒドラジド残基の割合は、ＮＭＲ、固体ＮＭＲ、ＩＲ等によって原料モノマーの組成を解析することによって求めることができる。これらの残基の割合は、アルカリで溶解した後にガスクロマトグラフィー（ＧＣ）、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ、二次元ＮＭＲ、質量分析等によって求めることができる。

[0065] 本発明のポリイミド中の一般式（１）に示す構造を得る方法は特に限定されないが、テトラカルボン酸二無水物とジヒドラジド化合物との反応に由来して得る方法が挙げられる。

[0066] ＜＜テトラカルボン酸二無水物とジヒドラジド化合物との反応に由来する構造＞＞

（テトラカルボン酸二無水物）

テトラカルボン酸二無水物としては、芳香族テトラカルボン酸二無水物、脂肪族テトラカルボン酸二無水物（脂肪族テトラカルボン酸二無水物は脂環式テトラカルボン酸二無水物と鎖状脂肪族テトラカルボン酸二無水物を含む。）が挙げられる。これらのテトラカルボン酸二無水物は１種を単独で用いても、２種以上を任意の比率及び組合せで用いてもよい。

[0067] ジヒドラジド化合物と反応させるテトラカルボン酸二無水物化合物としては、テトラカルボン酸残基の説明で前述した化合物が挙げられ、好ましい範囲も同一である。

[0068] （ジヒドラジド化合物）

ジヒドラジド化合物に特に制限はないが、芳香族ジヒドラジド化合物、脂肪族ジヒドラジド化合物（脂環式ジヒドラジド化合物と鎖状脂肪族ジヒドラジド化合物を含む。）等が挙げられる。これらのジヒドラジド化合物は、１種を単独で用いても、２種以上を任意の比率及び組合せで用いてもよい。

[0069] 芳香族ジヒドラジド化合物としては、単環である、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、２，５－ジメチルテレフタル酸ジヒドラジド等；独立した２つ以上の芳香環を有する４，４’－カルボニル二安息香酸ジヒドラジド、２，２’－ビフェニルジカルボン酸ジヒドラジド、４，４’－ビフェニルジカルボン酸ジヒドラジド、２，２－ビス(４－カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンジヒドラジド、４－（カルボキシメチル）安息香酸ジヒドラジド、４，４’－オキシビス安息香酸ジヒドラジド、４，４’－スルホニル二安息香酸ジヒドラジド、１，２－ビス(４－カルボキシフェニル)エタンジヒドラジド、４，４’－スチルベンジカルボン酸ジヒドラジド等；縮合環を有する１，４－ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジド、２，３－ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジド等；複素環を有する２，２’－ビシンコニン酸ジヒドラジド、２，２’－ビニコチン酸ジヒドラジド、２，２’－ビイソニコチン酸ジヒドラジド、２，２’－ビピリジン－５，５’－ジカルボン酸ジヒドラジド、２，２’－ビピリジン

－６，６’－ジカルボン酸ジヒドラジド、２，５－フランジカルボン酸ジヒドラジド等；が挙げられる。

[0070] 脂環式ジヒドラジド化合物としては、ビシクロ［２．２．２］オクタン－１，４－ジカルボン酸ジヒドラジド、１，３－アダマンタンジカルボン酸ジヒドラジド、ｃｉｓ－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸ジヒドラジド、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸ジヒドラジド、１，３－シクロヘキサンジカルボン酸ジヒドラジド、デカヒドロ－１，４－ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジド等が挙げられる。

[0071] 鎖状脂肪族ジヒドラジド化合部物としては、アジピン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、ドデカンニ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、オキサリルジヒドラジド等が挙げられる。

[0072] ジヒドラジド化合物としては、単環の芳香族ジヒドラジド化合物、独立した２つ以上の芳香環を有するジヒドラジド化合物が、弾性率が向上する傾向にあるため好ましい。

[0073] ［ポリイミドの弾性率］

本発明のポリイミドの弾性率は、粘弾性測定によって測定することがでる。本発明のポリイミドの弾性率は、特に限定されないが、２５℃における弾性率が好ましくは４ＧＰａ以上であり、より好ましくは４．５ＧＰａ以上であり、さらに好ましくは４．８ＧＰａ以上であり、特に好ましくは５ＧＰａ以上である。一方、本発明のポリイミドの２５℃における弾性率は好ましくは１０ＧＰａ以下であり、より好ましくは９ＧＰａ以下であり、さらに好ましくは８ＧＰａ以下である。２５℃における弾性率がこの範囲であることで、ポリイミドの耐摩耗性が維持されるため好ましい。

[0074] 弾性率が上記範囲であるポリイミドは、例えば、前記一般式（１）に示す構造を所定の割合でポリイミドに導入すること、架橋構造をポリイミドに導入すること等により実現することができる。

[0075] ［ポリイミドの分子量］

本発明のポリイミドの分子量は特に制限はないが、ポリスチレン換算の数平均分子量（Ｍｎ）で、好ましくは５００以上、より好ましくは１０００以上、さらに好ましくは１５００以上である。一方、この分子量は好ましくは８００００以下、より好ましくは６００００以下、さらに好ましくは４００００以下である。ポリイミドの数平均分子量（Ｍｎ）がこの範囲であると、溶媒溶解性、溶液粘度などが通常の設備で取り扱いしやすい範囲となるため、好ましい。

本発明のポリイミドのポリスチレン換算の数平均分子量（Ｍｎ）は、ゲル浸透クロマトグラフィ（ＧＰＣ）により求めることができる。

[0076] 本発明のポリイミドの質量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは１０００以上、より好ましくは２０００以上、さらに好ましくは５０００以上である。一方、この分子量は好ましくは３０００００以下、より好ましくは２０００００以下、さらに好ましくは１００００００以下である。ポリイミドの質量平均分子量（Ｍｗ）がこの範囲であると、溶媒溶解性、溶液粘度などが通常の設備で取り扱いしやすい範囲となるため、好ましい。

本発明のポリイミドの質量平均分子量（Ｍｗ）は、上記数平均分子量（Ｍｎ）と同様の方法で測定することができる。

[0077] 本発明のポリイミドの分子量分布（ＰＤＩ：Ｍｗ／Ｍｎ）は通常１以上、好ましくは１，１以上、より好ましくは１．２以上である。一方、Ｍｗ／Ｍｎは通常２０以下、好ましくは１５以下、より好ましくは１０以下である。Ｍｗ／Ｍｎがこの範囲であることで、得られる成形体の均一性及び平滑性に優れる傾向にある。

[0078] ［ポリイミドのガラス転移温度］

本発明のポリイミドのガラス転移温度（Ｔｇ）は、特に制限はないが、好ましくは１５０℃以上、より好ましくは１８０℃以上、さらに好ましくは２００℃以上、よりさらに好ましくは２６０℃以上、特に好ましくは２７０℃以上、最も好ましくは２８０℃以上である。一方、ポリイミドのガラス転移温度（Ｔｇ）は好ましくは４００℃以下、より好ましくは３８０℃以下であ

る。ポリイミドのガラス転移温度（Ｔｇ）がこの範囲であることで、得られる成形体の耐熱性が向上し、また、成形温度の抑制や空気下での成形等の低負荷プロセス成形における残留溶媒が減少する傾向にある。

ポリイミドのガラス転移温度（Ｔｇ）は、ｔａｎδのα緩和のピーク温度（Ｔｔａｎδ）に該当する。

[0079] ［ポリイミドの製造方法］

本発明のポリイミドの製造方法は特に制限されず、従来既知の方法で製造することができる。例えば、テトラカルボン酸二無水物及び／又はジカルボン酸化合物と、ジアミン化合物、ジイソシアネート化合物及び／又はジヒドラジド化合物からポリイミド前駆体を製造し、これをイミド化してポリイミドを得る方法；テトラカルボン酸二無水物及び／又はジカルボン酸化合物と、ジアミン化合物、ジイソシアネート化合物、及び／又はジヒドラジド化合物から直接ポリイミドを製造する方法；がある。

[0080] テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを用いる通常のポリイミドの製造方法において、ジアミン化合物の代りにジイソシアネート化合物を用いてもよく、ジアミン化合物とジイソシアネート化合物とを併用してもよい。

ジヒドラジド化合物はジアミン化合物と同様に、ジカルボン酸化合物はテトラカルボン酸二無水物と同様に反応させることができる。ジカルボン酸化合物は、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物、ジイソシアネート化合物及び／又はジヒドラジド化合物からポリイミドを製造したあとに、鎖延長剤として用いることもできる。

[0081] 以下、「テトラカルボン酸二無水物及び／又はジカルボン酸化合物」を「テトラカルボン酸二無水物等」と称し、「ジアミン化合物、ジイソシアネート化合物及びジヒドラジド化合物のうちの１種又は２種以上」を「ジアミン化合物等」と称して、テトラカルボン酸二無水物等とジアミン化合物等とを反応させて本発明のポリイミドを製造する方法を説明する。

[0082] ＜＜ポリイミド前駆体を経てポリイミドを製造する方法＞＞

（ポリイミド前駆体の構造）

ポリイミド前駆体を経てポリイミドを製造する場合、ポリイミド前駆体は、例えば、テトラカルボン酸二無水物等とジアミン化合物等を溶媒中で反応させて得ることができる。

この場合、テトラカルボン酸二無水物等とジアミン化合物等の添加順序や添加方法も特に制限されない。例えば、溶媒にジアミン化合物等とテトラカルボン酸二無水物等を順に投入し、適切な温度で撹拌することにより、ポリイミド前駆体を得ることができる。

[0083] テトラカルボン酸二無水物等の量は、ジアミン化合物等１モルに対して、通常０．７モル以上、好ましくは０．８モル以上であり、通常１．３モル以下、好ましくは１．２モル以下である。テトラカルボン酸二無水物等の量をこのような範囲とすることで、得られるポリイミド前駆体の収率が向上する傾向にある。

[0084] 反応液中のテトラカルボン酸二無水物等、及びジアミン化合物等の濃度は、反応条件や得られるポリイミド前駆体の粘度に応じて適宜設定できる。

[0085] テトラカルボン酸二無水物等、及びジアミン化合物等の合計濃度は、特に制限はないが、反応液全量に対し、通常１質量％以上、好ましくは５質量％以上であり、通常７０質量％以下、好ましくは５０質量％以下である。反応液中のテトラカルボン酸二無水物等、及びジアミン化合物等の濃度が低すぎないことで、分子量の伸長が起こりやすい傾向にある。反応液中のテトラカルボン酸二無水物等、及びジアミン化合物等の濃度が高すぎないことで、反応液の粘度が高くなりすぎず、撹拌が容易となる傾向にある。

[0086] テトラカルボン酸二無水物等、及びジアミン化合物等を溶媒中で反応させる温度は、反応が進行する温度であれば、特に制限はないが、通常０℃以上、好ましくは２０℃以上であり、通常１２０℃以下、好ましくは１００℃以下である。

反応時間は通常１時間以上、好ましくは２時間以上であり、通常１００時間以下、好ましくは４２時間以下である。

このような条件で行うことにより、低コストで収率よくポリイミド前駆体を得ることができる傾向にある。

反応時の圧力は、常圧、加圧及び減圧のいずれでもよい。

反応雰囲気は空気下でも不活性雰囲気下でもよい。

[0087] テトラカルボン酸二無水物等とジアミン化合物等を反応させる際に用いる溶媒は特に限定されない。反応溶媒としては、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、アニソール等の炭化水素系溶媒；四塩化炭素、塩化メチレン、クロロホルム、１，２－ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、フルオロベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、メトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール系溶媒；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－ピロリドン等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホン系溶媒；ピリジン、ピコリン、ルチジン、キノリン、イソキノリン等の複素環系溶媒；フェノール、クレゾール等のフェノール系溶媒；γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、δ－バレロラクトン等のラクトン系溶媒；等が挙げられる。これらの溶媒は、１種を単独で用いても、２種以上を任意の比率及び組合せで用いてもよい。

[0088] これらの溶媒のうち、好ましい溶媒については後述する。

[0089] 得られたポリイミド前駆体はそのまま次のイミド化に供してもよく、貧溶媒中に添加することで固形状に析出させて用いてもよい。

[0090] 用いる貧溶媒は特に制限は無く、ポリイミド前駆体の種類によって適宜選択し得る。貧溶媒としては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルケトン、メ

チルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒；等が挙げられる。中でも、アルコール系溶媒が効率良く析出物が得られ、沸点が低く乾燥が容易となる傾向にあるため好ましい。これらの溶媒は、１種を単独で用いても、２種以上を任意の比率及び組合せで用いてもよい。

[0091] （ポリイミド前駆体のイミド化）

上記の方法等で得られたポリイミド前駆体を溶媒存在下で脱水環化することにより、ポリイミドを得ることができる。イミド化は従来知られている任意の方法を用いて行うことができる。イミド化の方法としては、例えば熱的に環化させる熱イミド化、化学的に環化させる化学イミド化等が挙げられる。これらのイミド化反応は単独で行っても、複数組み合わせて行ってもよい。

[0092] 〈加熱イミド化〉

ポリイミド前駆体を加熱イミド化する際の溶媒は、前記のポリイミド前駆体を得る反応時に使用した溶媒と同様のものが挙げられる。ポリイミド前駆体製造時の溶媒とポリイミド製造時の溶媒は同じものを用いても、異なるものを用いてもよい。

イミド化によって生じた水は閉環反応を阻害するため、系外に排出してもよい。

イミド化反応時のポリイミド前駆体の濃度は特に制限はないが、通常１質量％以上、好ましくは５質量％以上であり、通常７０質量％以下、好ましくは４０質量％以下である。ポリイミド前駆体の濃度をこの範囲で行うことによって、生産効率が高く、また製造しやすい溶液粘度で製造することができる。

[0093] イミド化の反応温度は特に制限されないが、通常５０℃以上、好ましくは８０℃以上、さらに好ましくは１００℃以上であり、通常３００℃以下、好ましくは２８０℃以下、さらに好ましくは２５０℃以下である。この温度範囲で反応を行うことで、イミド化反応が効率よく進行し、イミド化反応以外

の反応が抑制される傾向にあるため好ましい。

反応時の圧力は常圧、加圧、減圧のいずれでもよい。

反応雰囲気は、空気下でも不活性雰囲気下でもよい。

[0094] イミド化を促進するイミド化促進剤として、求核性、求電子性を高める働きをもつ化合物を加えることもできる。イミド化促進剤としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチルエタノールアミン、トリエチレンジアミン、Ｎ－メチルピロリジン、Ｎ－エチルピロリジン、Ｎ－メチルピペリジン、Ｎ－エチルピペリジン、イミダゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン等の三級アミン化合物；酢酸、４－ヒドロキシフェニル酢酸、３－ヒドロキシ安息香酸、Ｎ－アセチルグリシン、Ｎ－ベンゾイルグリシン等のカルボン酸化合物；３，５－ジヒドロキシアセトフェノン、３，５－ジヒドロキシ安息香酸メチル、ピロガロール、メチルガレート、エチルガレート、ナフタレン－１，６－ジオール等の多価フェノール化合物；２－ヒドロキシピリジン、３－ヒドロキシピリジン、４－ヒドロキシピリジン、４－ピリジンメタノール、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノピリジン、ニコチンアルデヒド、イソニコチンアルデヒド、ピコリンアルデヒド、ピコリンアルデヒドオキシム、ニコチンアルデヒドオキシム、イソニコチンアルデヒドオキシム、ピコリン酸エチル、ニコチン酸エチル、イソニコチン酸エチル、ニコチンアミド、イソニコチンアミド、２－ヒドロキシニコチン酸、２，２’－ジピリジル、４，４’－ジピリジル、３－メチルピリダジン、キノリン、イソキノリン、フェナントロリン、１，１０－フェナントロリン、イミダゾール、ベンズイミダゾール、１，２，４－トリアゾール等の複素環化合物；等が挙げられる。

[0095] これらの中で、三級アミン化合物、カルボン酸化合物及び複素環化合物からなる群から選ばれる少なくとも１つが好ましく、さらに、トリエチルアミン、イミダゾール及びピリジンからなる群から選ばれる少なくとも１つが、反応速度を制御しやすい傾向があるためより好ましい。これらの化合物は、

１種を単独で用いても、２種以上を任意の比率及び組合せで用いてもよい。

[0096] イミド化促進剤の使用量は、ポリイミド前駆体のカルボキシル基に対して、通常０．０１ｍｏｌ％以上であり、０．１ｍｏｌ％以上が好ましく、１ｍｏｌ％以上が更に好ましい。イミド化促進剤の使用量は、ポリイミド前駆体のカルボキシル基に対して、５０ｍｏｌ％以下が好ましく、１０ｍｏｌ％以下がより好ましい。イミド化促進剤の使用量が上記範囲にあることにより、イミド化反応が効率よく進行する傾向にある。

イミド化促進剤を添加するタイミングは、適宜調整することができ、加熱開始前でもよく、加熱中でもよい。また複数回に分けて添加してもよい。

[0097] 〈化学イミド化〉

ポリイミド前駆体を溶媒存在下で、脱水縮合剤を用いて化学的にイミド化することにより、ポリイミドを得ることができる。

[0098] 化学イミド化の際に使用する溶媒としては前記のポリイミド前駆体を得る反応時に使用した溶媒と同様のものが挙げられる。

[0099] 脱水縮合剤としては、例えば、Ｎ，Ｎ－ジシクロヘキシルカルボジイミド、Ｎ，Ｎ－ジフェニルカルボジイミド等のＮ，Ｎ－２置換カルボジイミド；無水酢酸、無水トリフルオロ酢酸等の酸無水物；塩化チオニル、塩化トシル等の塩化物；アセチルクロライド、アセチルブロマイド、プロピオニルアイオダイド、アセチルフルオライド、プロピオニルクロライド、プロピオニルブロマイド、プロピオニルアイオダイド、プロピオニルフルオライド、イソブチリルクロライド、イソブチリルブロマイド、イソブチリルアイオダイド、イソブチリルフルオライド、ｎ－ブチリルクロライド、ｎ－ブチリルブロマイド、ｎ－ブチリルアイオダイド、ｎ－ブチリルフルオライド、モノ－，ジ－，トリ－クロロアセチルクロライド、モノ－，ジ－，トリ－ブロモアセチルクロライド、モノ－，ジ－，トリ－アイオドアセチルクロライド、モノ－，ジ－，トリ－フルオロアセチルクロライド、無水クロロ酢酸、フェニルホスフォニックジクロライド、チオニルクロライド、チオニルブロマイド、チオニルアイオダイド、チオニルフルオライド等のハロゲン化化合物；三塩

化リン、亜リン酸トリフェニル、ジエチルリン酸シアニド等のリン化合物；等が挙げられる。

[0100] これらの中で、酸無水物及びハロゲン化化合物が好ましく、特に、酸無水物が、塩素量低下のため、またイミド化反応が効率よく進行する傾向にあるためより好ましい。これらの化合物は、１種を単独で用いても、２種以上を任意の比率及び組合せで用いてもよい。

[0101] これらの脱水縮合剤の使用量は、ポリイミド前駆体１ｍｏｌに対して、通常０．１ｍｏｌ以上、好ましくは０．２ｍｏｌ以上であり、通常１．６ｍｏｌ以下、好ましくは１．０ｍｏｌ以下である。脱水縮合剤の使用量をこの範囲とすることで、効率的にイミド化することができる。

[0102] イミド化反応時の反応液中のポリイミド前駆体の濃度に特に制限はないが、通常１質量％以上、好ましくは５質量％以上であり、通常７０質量％以下、好ましくは４０質量％以下である。ポリイミド前駆体の濃度を範囲とすることで、生産効率を高くすることができ、また製造しやすい溶液粘度で製造することができる傾向にある。

[0103] イミド化反応温度は特に制限されないが、通常０℃以上、好ましくは１０℃以上、さらに好ましくは２０℃以上である。また、通常１５０℃以下、好ましくは１３０℃以下、さらに好ましくは１００℃以下である。この温度範囲で反応を行うことで、イミド化反応が効率よく進行する傾向にあるため好ましい。さらに、イミド化反応以外の副反応が抑制されるため好ましい。

反応時の圧力は常圧、加圧又は減圧のいずれでもよい。

反応雰囲気は、空気下でも不活性雰囲気下でもよい。

[0104] イミド化を促進する触媒として、前記の三級アミン化合物等のイミド化促進剤を加熱イミド化と同様に加えることもできる。

[0105] ＜＜テトラカルボン酸二無水物等とジアミン化合物等からポリイミドを製造する方法＞＞

テトラカルボン酸二無水物等とジアミン化合物等から、従来既知の方法を用いて、直接ポリイミドを得ることができる。この方法はポイミド前駆体の

合成からイミド化を、反応の停止や前駆体の単離を経ることなく、イミド化までを行うものである。

[0106] テトラカルボン酸二無水物等とジアミン化合物等の添加順序や添加方法には特に限定はないが、例えば、溶媒にテトラカルボン酸二無水物等とジアミン化合物等を順に投入し、イミド化までの反応が進行する温度で撹拌することでポリイミドが得られる。

[0107] ジアミン化合物等の量は、テトラカルボン酸二無水物等１ｍｏｌに対して、通常０．７ｍｏｌ以上、好ましくは０．８ｍｏｌ以上であり、通常１．３ｍｏｌ以下、好ましくは１．２ｍｏｌ以下である。ジアミン化合物等の量をこのような範囲とすることにより、得られるポリイミドの収率が向上する傾向にある。

[0108] 反応液中のテトラカルボン酸二無水物等とジアミン化合物等の濃度は、各々の条件や重合中の粘度に応じて適宜設定できる。

反応液中のテトラカルボン酸二無水物等とジアミン化合物等の合計濃度は、特段の設定ないが、通常１質量％以上、好ましくは５質量％以上であり、通常７０質量％以下、好ましくは４０質量％以下である。反応液中の濃度が適当な範囲であることで、分子量の伸長が起こりやすくなり、また、撹拌も容易となる傾向にある。

[0109] この反応で用いる溶媒としては、前記のポリイミド前駆体を得る反応時に使用する溶媒と同様のものが挙げられる。

[0110] テトラカルボン酸二無水物等とジアミン化合物等からポリイミドを得る場合も、ポリイミド前駆体からポリイミドを得る場合と同様に、加熱イミド化及び／又は化学イミド化を採用することができる。この場合の加熱イミド化や化学イミド化の反応条件等は、前記と同様である。

[0111] 得られたポリイミドは、そのまま用いてもよく、貧溶媒中に添加することでポリイミドを固体状に析出させた後に、他の溶媒に再溶解させてポリイミド組成物として用いることもできる。

[0112] この時の貧溶媒は特に制限はなく、ポリイミドの種類によって適宜選択し

うる。貧溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒；等が挙げられる。中でも、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒が効率よく析出物が得られ、沸点が低く乾燥が容易となる傾向にあるため好ましい。これらの溶媒は、１種を単独で用いても、２種以上を任意の比率及び組合せで用いてもよい。

[0113] ポリイミドを再溶解させる溶媒としては、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、アニソール等の炭化水素系溶媒；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－ピロリドン等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等の非プロトン系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール系溶媒；クロロホルム、塩化メチレン、１，２－ジクロロエタンなどのハロゲン系溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は、１種を単独で用いても、２種以上を任意の比率及び組合せで用いてもよい。

[0114] ［ポリイミドの機械的特性］

本発明のポリイミドの引張強度は、特に制限はないが、２３℃、５０％湿度下の測定において、通常５０ＭＰａ以上、好ましくは７０ＭＰａ以上、より好ましくは１００ＭＰａ以上、さらに好ましくは１５０ＭＰａ以上である。本発明のポリイミドの引張強度は、好ましくは４００ＭＰａ以下であり、より好ましくは３００ＭＰａ以下である。

[0115] 本発明のポリイミドの引張弾性率は、特に制限はないが、２３℃、５０％湿度下の測定において、通常１５００ＭＰａ以上、好ましくは１８００ＭＰａ以上、さらに好ましくは２０００ＭＰａ以上、特に好ましくは３０００ＭＰａ以上である。本発明のポリイミドの引張弾性率は、好ましくは２０ＧＰ

ａ以下であり、より好ましくは１０ＧＰａ以下である。

[0116] 本発明のポリイミドの引張伸度は、特に制限はないが、２３℃、５０％湿度下の測定において、通常１０％ＧＬ以上、好ましくは２０％ＧＬ以上、より好ましくは５０ＧＬ％以上である。本発明のポリイミドの引張伸度は、好ましくは４００％ＧＬ以下であり、より好ましくは３００％ＧＬ以下である。

[0117] ポリイミドがこのような範囲の機械的特性を有することにより、より耐久性の高い成形体を得ることができ、好ましい。

[0118] ［ポリイミドの溶媒溶解性］

本発明のポリイミドの溶媒溶解性は、特に制限はないが、好ましくは非プロトン性極性溶媒に室温（２５℃）において、５質量％以上溶解するものが好ましく、この溶解度はより好ましくは１０質量％以上であり、さらに好ましくは１５質量％以上、最も好ましくは２０質量％以上である。また、この溶解度の上限はなく高い方が好ましいが、通常８０質量％以下である。

溶媒溶解性がこの範囲であることで、製造性が向上し、また塗布等のプロセス適合性が向上するため、好ましい。

[0119] ここで、非プロトン性極性溶媒とは、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルスルホキシド、γ－ブチルラクトン等が挙げられる。これらの溶媒は１種を単独で用いても、２種以上を任意の比率及び組み合わせで用いてもよい。

[0120] ［フィルムの製造方法］

本発明のポリイミドを用いてフィルム（ポリイミドフィルム）を製造することができる。その製造方法は特に制限はないが、例えば、本発明のポリイミドを溶媒に溶解させたポリイミド組成物をキャスト法等により基板に塗布成膜することにより製造することができる。

[0121] ＜ポリイミド組成物＞

ポリイミド組成物中のポリイミドの含有量は特に限定されず、製造プロセス等に応じて適宜調整することができる。ポリイミド組成物中のポリイミド

の含有量は、５質量％以上が好ましく、１０質量％以上がより好ましく、また、７０質量％以下が好ましく、６０質量％以下がより好ましい。ポリイミドの含有量がこの範囲であることで、通常の設備での成膜、取り扱いが容易となるため好ましい。

[0122] ＜＜溶媒＞＞

本発明のポリイミド組成物は溶媒を含む。本発明のポリイミド組成物に用いる溶媒は特に限定されないが、該溶媒の溶解度パラメータとポリイミドの繰返し単位に基づく溶解度パラメータの差の絶対値が２以上であることが好ましい。

[0123] ポリイミド組成物を用いてフィルムを成膜する際に、ポリイミドの分子同士が相互作用し、ポリイミド分子がスタッキングかつ配向すると、得られるポリイミドフィルムは高性能化し、弾性率が高く、耐折り曲げ性に優れる傾向にある。溶媒の溶解度パラメータとポリイミドの繰返し単位に基づく溶解度パラメータの差が特定の範囲であることで、成膜時にポリイミド分子が配向しながら乾燥され、弾性率、耐折り曲げ性が良好なポリイミドフィルムを得ることができる傾向にある。

[0124] この溶解度パラメータ（以下、ＳＰ値と表すことがある）の差の絶対値は２．１以上であることがよりより好ましく、２．５以上であることがさらに好ましい。また、ＳＰ値の差の絶対値は１０以下が好ましく、８以下であることがより好ましい。ＳＰ値の差の絶対値が上記下限値以上であることで溶媒に対する溶解性が過剰となりすぎず、ポリイミドフィルムの成膜に際してポリイミド分子のスタッキングや配合が進行し、弾性率、耐折り曲げ性に優れたポリイミドフィルムを得ることができる傾向にある。ＳＰ値の差の絶対値が上記上限値以下であることで、ポリイミドの溶媒への溶解性が向上し、得られるフィルムの均一性、表面平滑性等に優れる傾向にある。

[0125] 本発明において溶解度パラメータ（ＳＰ値）とは、ハンセンの溶解度パラメーター（ＨＳＰ）であり、ある物質が他のある物質にどのくらい溶けるのかという溶解性を表す指標である。ＳＰ値は、ヒルデブランド（Ｈｉｌｄｅ

ｂｒａｎｄ）によって導入された溶解度パラメーターを、分散項δＤ、極性項δＰ、水素結合項δＨの３成分に分割し、三次元空間に表したものである。分散項δＤは分散力による効果、極性項δＰは双極子間力による効果、水素結合項δＨは水素結合力による効果を示し、

δＤ：分子間の分散力に由来するエネルギー

δＰ：分子間の極性力に由来するエネルギー

δＨ：分子間の水素結合力に由来するエネルギー

と、表記される（ここで、それぞれの単位は$MPa^{0.5}$である。）。

ＳＰ値の定義と計算は、下記の文献に記載されている。

Ｃｈａｒｌｅｓ Ｍ. Ｈａｎｓｅｎ著、Ｈａｎｓｅｎ Ｓｏｌｕｂｉｌｉｔｙ Ｐａｒａｍｅｔｅｒｓ：Ａ Ｕｓｅｒｓ Ｈａｎｄｂｏｏｋ（ＣＲＣプレス、２００７年）。

[0126] それぞれ、分散項はファンデルワールス力、極性項はダイポール・モーメント、水素結合項は水、アルコールなどによる作用を反映している。そしてＳＰ値によるベクトルが似ているもの同士は溶解性が高いと判断でき、ベクトルの類似度はＳＰ値の差の絶対値で判断し得る。また、ＳＰ値は、溶解性の判断だけではなく、ある物質が他のある物質中にどの程度存在しやすいか、すなわち分散性がどの程度良いかの判断の指標ともなり得る。

[0127] 本発明においてＳＰ値［δＤ、δＰ、δＨ］は、例えば、コンピュータソフトウエア Ｈａｎｓｅｎ Ｓｏｌｕｂｉｌｉｔｙ Ｐａｒａｍｅｔｅｒｓ ｉｎ Ｐｒａｃｔｉｃｅ（ＨＳＰｉＰ）を用いることによって、その化学構造から簡便に推算できる。具体的には、ＨＳＰｉＰに実装されている、Ｙ－ＭＢ法により化学構造から求められるものである。化学構造が未知である場合は、複数の溶媒を用いた溶解テストの結果からＨＳＰｉＰに実装されているスフィア法により求められるものである。

[0128] ＳＰ値の差の絶対値は、例えば溶質のＳＰ値（本発明ではポリイミドの繰り返し単位に基づくＳＰ値）を（δD_1，δP_1，δH_1）とし、溶媒のＳＰ値を（δD_2，δP_2，δH_2）としたとき、下記式により算出することができる

。

ＳＰ値の差の絶対値＝｛（$\delta D_1-\delta D_2$）^{2}＋（$\delta P_1-\delta P_2$）^{2}＋（$\delta H_1-\delta H_2$）^{2}｝$^{0.5}$

[0129] 本発明において、ポリイミドの繰り返し単位に基づくＳＰ値とは、ポリイミドの原料モノマーを１分子ずつ反応させた構造のＳＰ値であり、ポリイミドに２種以上の繰り返し単位が含まれる場合は、各々の繰り返し単位の含有割合から、比例計算で求められる。

溶媒や後述の製造溶媒についても同様に２種以上の混合溶媒を用いる場合は、各溶媒のＳＰ値とその使用割合から比例計算で混合溶媒のＳＰ値を求めることができる。

[0130] 溶媒としては、後述の通り、各種のものが挙げられるが、成膜時の乾燥温度を下げる観点から、沸点の低い溶媒が好ましく、特に塩化メチレン（ＳＰ値１９．８）を用いることが好ましい。従って、本発明のポリイミドは、塩化メチレンのＳＰ値に対して繰り返し単位に基づくＳＰ値が上記の関係を満たすことが好ましい。

即ち、本発明のポリイミドは、（ポリイミドの繰り返し単位に基づくＳＰ値）－（塩化メチレンのＳＰ値）の値がプラスの場合、通常２１．８以上、好ましくは２１．９以上、より好ましくは２２．３以上であり、好ましくは２９．８以下、より好ましくは２７．８以下である。この値がマイナスの場合、通常１７．８以下、好ましくは１７．７以下、より好ましくは１７．３以下であり、９．８以上、より好ましくは１１．８以上である。

[0131] 一方で、ポリイミドは、当該ポリイミドの製造時に使用される反応溶媒（以下、「製造溶媒」と称す場合がある。）に対する溶解性が低いものであると、製造時に析出してしまい、目的とするポリイミドを製造し得ないおそれがある。

このため、本発明のポリイミドは製造溶媒に対してはある程度の溶解性を有すること、即ち、ＳＰ値が近いことが好ましく、この観点から、本発明のポリイミドの繰り返し単位に基づくＳＰ値から製造溶媒のＳＰ値を差し引い

た値が－３．０以上、特に－１．０以上、とりわけ０．０以上であることが好ましく、５．０以下、特に４．０以下、とりわけ３．０以下であることが好ましい。

[0132] ポリイミドの製造溶媒としては前述の通り、各種のものが挙げられるが、製造安定性や分子量伸長の起こりやすさの観点からジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）（ＳＰ値２３）やＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）（ＳＰ値２３）を用いることが好ましい。従って、本発明のポリイミドの繰り返し単位に基づくＳＰ値は２０以上、特に２１以上、とりわけ２３以上で、２８以下、特に２７以下、とりわけ２６以下であることが好ましい。

[0133] ポリイミド組成物には、ポリイミド及び溶媒以外にもその他の成分を含んでいてもよい。

その他の成分としては、例えば、界面活性剤、酸化防止剤、潤滑剤、着色剤、安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤、可塑剤、離型剤、レベリング剤、消泡剤等が挙げられる。その他必要に応じて、発明の目的を損なわない範囲で、粉末状、粒状、板状、繊維状等の、無機系充填剤又は有機系充填剤を配合してもよい。

これらの添加成分は、ポリイミド前駆体及び／又はポリイミド組成物を製造するどの工程のどの段階で添加してもよい。

[0134] ＜＜界面活性剤＞＞

本発明のポリイミド組成物は界面活性剤を含んでいてもよい。界面活性剤を含むことで、ポリイミドの溶媒への溶解性が向上する傾向にある。

界面活性剤にはカチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、及びノニオン性界面活性剤等が挙げられる。界面活性剤は１種類でも、複数を組み合わせて用いてもよい。

[0135] 本発明に用いられるカチオン性界面活性剤として具体的に、アミン型、第４級アンモニウム塩型等が挙げられる。

アミン型としては、ポリオキシエチレンアルキルアミンやアルキルアミン塩等の脂肪族アミン、アルキルイミダゾリンなどの複素環アミン塩などが挙

げられる。

第４級アンモニウム塩型としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩やジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩、ポリジアリルジメチルアンモニウム塩；アルキルトリメチルアンモニウムクロライドやジアルキルジメチルアンモニウムクロライドなどの塩素塩型；アルキルジメチルエチルアンモニウムエチルサルフェートなどの非塩素型；などが挙げられる。

[0136] 本発明に用いられるアニオン性界面活性剤として具体的に、硫酸エステル型、リン酸エステル型、カルボン酸型、スルホン酸型等が挙げられる。

硫酸エステル型としては具体的に、アルキル硫酸エステル、エトキシ硫酸エステル、ポリオキシエチレンスチレン化フェニル硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル、長鎖アルコール硫酸エステル、その他の硫酸エステル、及びこれらの塩等が挙げられる。

リン酸エステル型としては具体的に、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル、及びこれらの塩などが挙げられる。

カルボン酸型としては具体的に、脂肪酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホコハク酸、アルケニルコハク酸、ポリアクリル酸、スチレン－マレイン酸コポリマーアンモニウム、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリカルボン酸、及びこれらの塩などが挙げられる。

スルホン酸型としては具体的に、スルホン酸、スルホコハク酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルカンスルホン酸、アルファオレフィンスルホン酸、フェノールスルホン酸、ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物、及びこれらの塩などが挙げられる。

[0137] 本発明に用いられる両性界面活性剤としては、具体的にはベタイン型、アミンオキサイド型、Ｎ－アルキルアミノ酸型、イミダゾリン型等が挙げられる。

ベタイン型としては具体的に、アルキルベタイン、脂肪族アミドベタイン

などのアミドベタインなどが挙げられる。

アミンオキサイド型としては具体的に、アルキルアミンオキサイド等が挙げられる。

Ｎ－アルキルアミノ酸型としては、具体的にＮ－アルキル－β－アミノプロピオン酸塩などが挙げられる。

イミダゾリン型としては、具体的に２－アルキルイミダゾリン誘導体などが挙げられる。

[0138] 本発明に用いられるノニオン性界面活性剤としては、具体的には、エーテル型、エステル型、エーテル・エステル型、多価アルコール型、アミド型、高分子型等が挙げられる。

エーテル型としては具体的にはポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンアルキルアミンなどが挙げられる。

エステル型としては、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ショ糖誘導体、脂肪酸エステル等が挙げられる。

エーテル・エステル型としては、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油エーテルなどが挙げられる。

多価アルコール型としては、アルキルグルコシド、アルキルポリグルコシドなどが挙げられる。

アミド型としては具体的にはアルキルアルカノールアミドなどが挙げられる。

高分子型としては、具体的に、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンポリアミンアルキレンオキシド付加物、ポリアルキレンポリイミンアルキレンオキシド付加物などが挙げられる。

[0139] ノニオン性界面活性剤の具体例としては、エマルゲン１２３Ｐ、エマルゲン１３０Ｋ、エマルゲン１５０、エマルゲン４３０、エマルゲン４０９ＰＶ、エマルゲン７０５、エマルゲン７０７、エマルゲン７０９（花王社製）などのポリオキシエチレンアルキルエーテル；ソルゲン４０（第一工業製薬社製）やニューコール２０、ニューコール６０、ニューコール８０（日本乳化剤社製）などのソルビタン脂肪酸エステル；モノペットＳＢ（第一工業製薬社製）などのショ糖安息香酸エステル；ＤＫエステルＦ－１１０（第一工業製薬社製）などのショ糖脂肪酸エステル；ピッツコールＫ－３０、ピッツコールＫ－４０（第一工業製薬社製）などのポリビニルピロリドン；が挙げられる。

[0140] 上記の中でも、ノニオン性界面活性剤を用いることが好ましい。ノニオン性界面活性剤を用いることで、ポリイミドの溶媒への溶解性が向上する傾向にある。

[0141] ＜＜レベリング剤＞＞

本発明のポリイミド組成物は、レベリング剤を含んでいてもよい。レベリング剤を含むことで、得られるポリイミドフィルムの平滑性が向上する傾向となる。

レベリング剤としては、例えばシリコーン系化合物等が挙げられる。シリコーン系化合物は特に限定はないが、例えば、ポリエーテル変性シロキサン、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエーテル変性水酸基含有ポリジメチルシロキサン、ポリエーテル変性ポリメチルアルキルシロキサン、ポリエステル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエステル変性水酸基含有ポリジメチルシロキサン、ポリエステル変性ポリメチルアルキルシロキサン、アラルキル変性ポリメチルアルキルシロキサン、高重合シリコーン、アミノ変性シリコーン、アミノ誘導体シリコーン、フェニル変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン等が挙げられる。これらは、１種を単独で用いても、２種以上を任意の比率及び組合せで用いてもよい。

[0142] ＜成膜方法＞

上記のポリイミド組成物を用いたポリイミドフィルムの成膜方法は時に制限はないが、ポリイミド組成物を基材等に塗布する方法等が挙げられる。

[0143] 塗布する方法としては、ダイコーティング、スピンコーティング、ディップコーティング、スクリーン印刷、スプレー、キャスト法（枚葉法及び連続法）、コーターを用いる方法、吹付による塗布方法、浸漬法、カレンダー法等が挙げられる。これらの方法は塗布面積及び被塗布面の形状などに応じて適宜選択することができる。

これらのうち、塗布膜厚の均一性が良好であり、表面平滑性が良好になる傾向があるため、キャスト法、コーターを用いる方法を採用することが好ましく、キャスト法を用いることがより好ましい。

[0144] 塗布等で形成した膜に含まれる溶媒を揮発させる方法も特に制限はない。通常は、塗布等で形成した膜を加熱することにより、溶媒を揮発させる。加熱方法は特に制限されず、例えば、熱風加熱、真空加熱、赤外線加熱、マイクロ波加熱、及び熱板・ホットロール等を用いた接触による加熱等が挙げられる。

[0145] 溶媒を揮発させる場合の加熱温度は、溶媒の種類に応じて好適な温度を用いることができる。加熱温度は、溶媒の沸点に対して通常沸点以上、好ましくは溶媒の沸点＋５０℃以上、さらに好ましくは溶媒の沸点＋１００℃以上であり、通常溶媒の沸点＋２００℃以下、好ましくは溶媒の沸点＋１８０℃以下、さらに好ましくは溶媒の沸点＋１５０℃以下である。加熱温度が上記範囲である場合、溶媒が十分に揮発される点で好ましい。

[0146] 本発明のポリイミドフィルムは、例えば、支持体に、上述したように、本発明のポリイミドとキャスト溶媒を含むポリイミド組成物を塗布後、加熱し、該支持体からフィルムを剥離することにより得られる。

[0147] 支持体からポリイミドフィルムを剥離する方法は特に制限はないが、フィルムなどの性能を損なうことなく剥離できるという点で、物理的に剥離する方法、レーザーによって剥離する方法が好ましい。

[0148] 物理的に剥離する方法とは、例えば、ポリイミドフィルム／支持体からな

る積層体の周縁を切離してポリイミドフィルムを得る方法、周縁部を吸引してポリイミドフィルムを得る方法、周縁を固定し支持基材を移動させてポリイミドフィルムを得る方法などが挙げられる。

[0149] このようにして得られる本発明のポリイミドフィルムの厚さは、通常１μｍ以上、好ましくは２μｍ以上であり、通常３００μｍ以下、好ましくは２００μｍ以下である。厚さが１μｍ以上であることにより、ポリイミドフィルムが十分な強度を得られ自立フィルムとして得られ、ハンドリング性が向上する傾向にある。また、厚さを３００μｍ以下にすることによりフィルムの均一性が担保しやすい傾向にある。

[0150] [積層体]

本発明のポリイミドフィルムは、積層体としても用いることができる。例えば、本発明のポリイミドフィルム上に、耐傷性、耐摩耗性等を付与する機能を有するハードコート層、光学補償等を付与する機能を有する層、接着層などを設けることができる。本発明のポリイミドフィルムの両面に同一又は異なる層を設けてもよい。

[0151] 本発明のポリイミドフィルムは、高表面硬度で耐折り曲げ性に優れ、光透過性及び弾性率、柔軟性、透明性が高く、溶媒溶解性が高く、さらにデバイス適用性が高いことから、特にディスプレイ等のカバーフィルムとして有用である。この用途において、本発明のポリイミドフィルム上にハードコート層を有する積層体として用いることができる。

[0152] ハードコート層は、ポリイミドフィルム上に直接、または、接着層などを介して形成することができる。

ハードコート層は特に限定されず、通常用いられるハードコート剤を用いて形成することができる。ハードコート剤としては、光、熱等の硬化性樹脂、無機材料、無機材料を含む硬化性樹脂等が挙げられる。その形成方法は、それぞれの材料に合わせて選択することができる。また、ハードコート剤には、必要に応じて、消泡剤、レベリング剤、増粘剤、帯電防止剤、防曇剤等を適宜添加してもよい。

[0153] ハードコート層の厚さは、特に限定されないが、５０μｍ以上であることが好ましく、６０μｍ以上であることがより好ましい。ハードコート層の厚さは、２００μｍ以下であることが好ましく、１８０μｍ以下であることが好ましい。ハードコート層の厚さがこの範囲であることで、高表面硬度、耐屈曲性に優れる傾向にある。

[0154] 本発明の積層体におけるハードコート層表面の鉛筆硬度は、特に限定されないが、好ましくＢ以上、より好ましくはＦ以上、さらに好ましくはＨ以上、特に好ましくは２Ｈ以上である。

[0155] 特にディスプレイ用途などの積層体を光が透過する用途に使用する場合、ポリイミドフィルム／ハードコート層積層体は透明性が高い方が望ましい。本発明の積層体のＹＩ（黄色度）は、特に限定されないが、好ましくは３以下、より好ましくは２．８以下、さらに好ましくは２以下である。

[0156] 本発明の積層体のヘイズは、特に限定されないが、好ましくは３％以下、より好ましくは２％以下、さらに好ましくは１．５％以下、特に好ましくは１％未満である。

実施例

[0157] 以下に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例は本発明を詳細に説明するために示すものであり、本発明はその趣旨に反しない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0158] ［溶解性試験］

ポリイミドを２５℃でＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）に２０質量％となる濃度で溶解させ、目視にて確認し、すべて溶解（完溶）していた場合は○、完溶していない場合は×とした。

[0159] ［フィルム成形］

ポリイミドをＤＭＡｃに２０質量％濃度となるように溶解させた溶液を、ソーダガラス基板に、５００μｍのアプリケーターを用いて塗布し、２６０～３３０℃で３０分乾燥させた。その後ガラス基板から剥離して、厚さ５０μｍのポリイミドフィルムを得た。

各実施例及び比較例における乾燥温度は表１に示す通りである。

[0160] ［動的粘弾性測定（ＤＭＳ）］

動的粘弾性分析装置（日立ハイテクサイエンス社製ＳＩＩ６１００）を用いて、幅６ｍｍ、長さ２０ｍｍのポリイミドフィルムについて、周波数１０Ｈｚ、昇温速度５℃／ｍｉｎで室温～４３０℃の温度範囲で測定した。温度に対して貯蔵弾性率をプロットした曲線の２５℃の時の値を室温における弾性率として求めた。

[0161] ［柔軟性評価］

ＭＩＴ試験器を用いて、幅１５ｍｍ、長さ１１０ｍｍのポリイミドフィルムを、折り曲げ半径０．３８ｍｍ、１７５回／ｍｉｎの速度で折り曲げ、試験片が破断するまでの往復折り曲げ回数として評価した。

[0162] ［イエローインデックス（Ｙ．Ｉ．）評価］

スガ精機社製カラーコンピューターを用いて、ポリイミドフィルム５０μｍ厚みあたりのイエローインデックス（Ｙ．Ｉ．）として評価した。

[0163] ［ポリイミド１ｇ中の塩素量）］

ポリイミドを磁性ボードに採取し、石英製管状炉（三菱ケミカルアナリテック社製　ＡＱＦ－１００型）で加熱し、燃焼ガス中の塩素分をH_2O_2水溶液で吸収した。吸収液中のCl^-をイオンクロマトグラフ（Ｔｈｅｒｍｏ　Ｆｉｓｈｅｒ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社製　ＩＣＳ－１６００型）で測定した。実施例２は実施例１と、実施例４、５は実施例３と、それぞれ原料、製法が同じであるため、測定は行っていないが、同程度の塩素量と推測される。

[0164] ［溶解度パラメーター（ＳＰ値）］

ＨＳＰｉＰ　ｖｅｒ．　４．１．０５を使用し、ポリイミドの原料のテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物を１分子反応させた場合に生成する構造を用いて計算を行った。２種類以上のテトラカルボン酸二無水物及び／又はジアミン化合物を用いた場合には、共重合比を用いて比例計算で求めた。

[0165] ［実施例１］

窒素ガス導入管、冷却器、トルエンを満たしたディーンスターク凝集器、及び撹拌機を備えた４つ口フラスコに３，３’，４，４’－ビスシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物　３４．０ｇ、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジメチルビフェニル　２０．４３ｇ、テレフタル酸ジヒドラジド　２．７ｇとＮＭＰ１７１ｇ、トルエン２６ｇを加え、１９０℃のオイルバスで１３時間加熱還流した。得られた反応液のうち、２０ｇをＤＭＡｃで５倍希釈した。この液を室温にて撹拌しながらイソプロパノール５００ｍＬに滴下した。析出した紛体をろ別回収した。得られたウェットケーキをイソプロパノール２００ｍＬに入れ室温で３０分撹拌した。この紛体をろ別回収後、８０℃で３０分、１５０℃で３０分減圧乾燥し、ポリイミド１を得た。

得られたポリイミド１について溶媒溶解性試験と塩素量の測定を行った。

得られたポリイミド１を乾燥温度２８０℃でフィルム成形した。得られたポリイミドフィルムについて動的粘弾性測定、柔軟性及びＹ．Ｉ．評価を行った。

これらの結果を表１に示す。

[0166] ［実施例２］

実施例１の３，３’，４，４’－ビスシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物を３４０ｇ、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジメチルビフェニルを１４．６ｇ、テレフタル酸ジヒドラジドを８．０ｇ、ＮＭＰを１７０ｇ、トルエンを３０ｇに変更した以外は、実施例１と同様にしてポリイミド２を得た。

得られたポリイミド２について、実施例１と同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0167] ［実施例３］

実施例１の３，３’，４，４’－ビスシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物を３７．１ｇに、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジメチルビフェニルを１９．１ｇに、テレフタル酸ジヒドラジドをイソフタル酸ジヒドラジド５．８ｇに、ＮＭＰを１８６ｇにトルエンを３７．２ｇに変更した以外は実

施例１と同様にしてポリイミド３を得た。

得られたポリイミド３について、実施例１と同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0168] ［実施例４］

窒素ガス導入管、冷却器、ディーンスターク凝集器、及び撹拌機を備えた4つ口フラス

コに３，３’，４，４’－ビスシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物２５．５ｇ、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’－ジアミノビフェニル　１３．２ｇ、イソフタル酸ジヒドラジド　８．０ｇ、ＮＭＰ１０９ｇ、キシレン７２．４ｇを加え、８０℃のオイルバスで１時間加熱撹拌後、２００℃のオイルバスで１３時間加熱還流した。得られた反応液から実施例１と同様にして、ポリイミド４を得た。

得られたポリイミド４について、実施例１と同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0169] ［実施例５］

実施例４の３，３’，４，４’－ビスシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物を３０．９ｇ、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’－ジアミノビフェニルを２４．０ｇ、イソフタル酸ジヒドラジドをテレフタル酸ジヒドラジド　４．９ｇに、ＮＭＰを１４０ｇに、キシレンを９２．７ｇに変更した以外は実施例４と同様にしてポリイミド５を得た。

得られたポリイミド５について、実施例１と同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0170] ［実施例６］

窒素ガス導入管、冷却器、トルエンを満たしたディーンスターク凝集器、及び撹拌機を備えた４つ口フラスコに３，３’，４，４’－ビスシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物３６．６ｇ、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジメチルビフェニル１９．１ｇ、テレフタル酸ジヒドラジド５．８ｇとＮＭＰ２４６ｇ、トルエン４９．２ｇを加え、１９０℃のオイルバスで１３時

間加熱還流した。得られた反応液のうち、２０ｇをＤＭＡｃで５倍希釈し、この液を室温にて撹拌しながらイソプロパノール５００ｍＬに滴下した。析出した紛体をろ別回収した。得られたウェットケーキをイソプロパノール２００ｍＬに入れ室温で３０分撹拌した。この紛体をろ別回収後、８０℃で３０分、１５０℃で３０分減圧乾燥し、ポリイミド６を得た。

得られたポリイミド６のＳＰ値は２７．４と算出された。よって塩化メチレン（１９．８）とのＳＰ値の差の絶対値は７．６で、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）（ＳＰ値２３）とのＳＰ値の差は４．４である。

得られたポリイミド６を用いてフィルムを成形し、得られたポリイミドフィルムについて弾性率と耐折り曲げ性の評価を行い、結果を表２に示した。

[0171] ［実施例７］

実施例６の３，３’，４，４’－ビスシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物を３４．０ｇ、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジメチルビフェニルを２０．４３ｇ、テレフタル酸ジヒドラジドを２．７ｇ、ＮＭＰを１７１ｇ、トルエンを２６ｇに変更した以外は、実施例６と同様にしてポリイミド７を得た。

得られたポリイミド７のＳＰ値は２６．４と算出された。よって塩化メチレン（１９．８）とのＳＰ値の差の絶対値は６．６で、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）（ＳＰ値２３）とのＳＰ値の差は３．４である。

得られたポリイミド７を用いてフィルムを成形し、得られたポリイミドフィルムについて弾性率と耐折り曲げ性の評価を行い、結果を表２に示した。

[0172] ［実施例８］

実施例６の３，３’，４，４’－ビスシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物を３４０ｇ、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジメチルビフェニルを１４．６ｇ、テレフタル酸ジヒドラジドを８．０ｇ、ＮＭＰを１７０ｇ、トルエンを３０ｇに変更した以外は、実施例６と同様にしてポリイミド８を得た。

得られたポリイミド８のＳＰ値は２８．３と算出された。よって塩化メチ

レン（１９．８）とのＳＰ値の差の絶対値は８．５で、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）（ＳＰ値２３）とのＳＰ値の差は５．３である。

得られたポリイミド８を用いてフィルムを成形し、得られたポリイミドフィルムについて弾性率と耐折り曲げ性の評価を行い、結果を表２に示した。

[0173] ［実施例９］

実施例６の３，３’，４，４’－ビスシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物を３７．１ｇに、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジメチルビフェニルを１９．１ｇに、テレフタル酸ジヒドラジドをイソフタル酸ジヒドラジド５．８ｇに、ＮＭＰを１８６ｇに、トルエンを３７．２ｇに変更した以外は実施例６と同様にしてポリイミド９を得た。

得られたポリイミド９のＳＰ値は２７．２と算出された。よって塩化メチレン（１９．８）とのＳＰ値の差の絶対値は７．４で、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）（ＳＰ値２３）とのＳＰ値の差は４．２である。

得られたポリイミド９を用いてフィルムを成形し、得られたポリイミドフィルムについて弾性率と耐折り曲げ性の評価を行い、結果を表２に示した。

[0174] ［実施例１０］

窒素ガス導入管、冷却器、ディーンスターク凝集器、及び撹拌機を備えた4つ口フラスコに３，３’，４，４’－ビスシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物２５．５ｇ、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’－ジアミノビフェニル１３．２ｇ、イソフタル酸ジヒドラジド８．０ｇ、ＮＭＰ１０９ｇ、キシレン７２．４ｇを加え、８０℃のオイルバスで１時間加熱撹拌後、２００℃のオイルバスで１３時間加熱還流した。得られた反応液を実施例５と同様にして、ポリイミド１０を得た。

得られたポリイミド１０のＳＰ値は２８．２と算出された。よって塩化メチレン（１９．８）とのＳＰ値の差の絶対値は８．４で、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）（ＳＰ値２３）とのＳＰ値の差は５．２である。

得られたポリイミド１０を用いてフィルムを成形し、得られたポリイミドフィルムについて弾性率と耐折り曲げ性の評価を行い、結果を表２に示した

。

[0175] ［実施例１１］

実施例８の３，３’，４，４’－ビスシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物を３０．９ｇ、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’－ジアミノビフェニルを２４．０ｇ、イソフタル酸ジヒドラジドをテレフタル酸ジヒドラジド４．９ｇに、ＮＭＰを１４０ｇに、キシレンを９２．７ｇに変更した以外は実施例１０と同様にしてポリイミド１１を得た。

得られたポリイミド１１のＳＰ値は２６．０と算出された。よって塩化メチレン（１９．８）とのＳＰ値の差の絶対値は６．２で、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）（ＳＰ値２３）とのＳＰ値の差は３．０である。

得られたポリイミド１１を用いてフィルムを成形し、得られたポリイミドフィルムについて弾性率と耐折り曲げ性の評価を行い、結果を表２に示した。

[0176] ［比較例１］

実施例１において、３，３’，４，４’－ビスシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物を４２．５ｇに、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジメチルビフェニルを２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’－ジアミノビフェニル　３３．６ｇに、テレフタル酸ジヒドラジドを４，４’－ジアミノベンズアニリド８．０ｇに、ＮＭＰを２５２ｇに、トルエンを５０．４ｇに変更した以外は実施例１と同様にして、ポリイミド１２を得た。

得られたポリイミド１２について、実施例１と同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0177] ［比較例２］

実施例１において、３，３’，４，４’－ビスシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物を３１．８ｇに、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジメチルビフェニルを２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’－ジアミノビフェニル　２６．９ｇに、テレフタル酸ジヒドラジドを４，４’－ジアミノベンズアニリド１２．７ｇに、ＮＭＰを２４５ｇに、トルエンを４９．０

ｇに変更し、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物１０．２ｇを加えた以外は実施例１と同様にして、ポリイミド１３を得た。

得られたポリイミド１３は、溶媒溶解性が悪く、ポリイミドフィルムの成膜が困難であったため、溶媒溶解性以外の評価は行わなかった。

[0178] ［比較例３］

窒素ガス導入管、冷却器、トルエンを満たしたディーンスターク凝集器、及び撹拌機を備えた４つ口フラスコに３，３’，４，４’－ビスシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物　１６．０ｇ、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジメチルビフェニル　１４．９ｇ、ＮＭＰ９２ｇ、トルエン１８．４ｇを加え、１９０℃のオイルバスで７時間加熱還流した。得られた反応液に、テレフタル酸クロライド　３．５ｇ、トリエチルアミン　３．５ｇとＮＭＰ５ｇを加え、８０℃で４時間加熱撹拌した。得られた反応液から実施例１と同様にして、ポリイミド１４を得た。

得られたポリイミド１４について、実施例１と同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0179] ［比較例４］

比較例３のテレフタル酸クロライドを４，４’－オキシビス（ベンゾイル）クロライド５．１ｇに変更した以外は比較例３と同様にして、ポリイミド１５を得た。

得られたポリイミド１５について、実施例１と同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0180] 表１に使用の語句は以下を示す。

ＨＢＰＤＡ：３，３’，４，４’－ビスシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物

ｍ－ＴＢ：４，４’－ジアミノ－２，２’－ジメチルビフェニル

６Ｆ-ｍ－ＴＢ：２，２’－ビス(トリフルオロメチル)－４，４’－ジアミノビフェニル

ＴＰＤＨ：テレフタル酸ジヒドラジド

ＴＰＣ：テレフタル酸クロライド

ＩＰＤＨ：イソフタル酸ジヒドラジド

ＯＤＢＣ：４，４’－オキシビス（ベンゾイル）クロライド

ＢＰＤＡ：３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

ＤＡＢＡ：４，４’－ジアミノベンズアニリド

[0181] 表１中、主鎖のイミド環に対するアミド結合の濃度としてのポリイミド中の一般式（１）に示す構造の導入量（ｍｏｌ％）を「構造（１）割合」と記載する。

表１中の構造（１）割合は、用いた原料化合物の使用割合から計算により求めた値であるが、前述の分析方法による分析値との差異は小さいと考えられる。

[0182]

[表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
カルボン酸残基	脂肪族骨格有		HBPDA								
	その他の骨格		-	-	-	-	-	-	BPDA	-	-
ジアミン残基	構造（1）※	テトラカルボン酸二無水物	HBPDA	HBPDA	HBPDA	HBPDA	HBPDA	-	-	-	-
		ジカルボン酸クロライド	-	-	-	-	-	-	-	TPC	ODBC
		ジヒドラジド化合物	TPDH	TPDH	IPDH	IPDH	TPDH	-	-	-	-
		ジアミン化合物	-	-	-	-	-			m-TB	m-TB
	その他のジアミン化合物		m-TB	m-TB	m-TB	6F-m-TB	6F-m-TB	6F-m-TB DABA	6F-m-TB DABA	-	-
構造（1）割合（mol%）			12.5	37.5	25	50	25	0	0	25	25
塩素量（μg/g）			9	-	9	-	-	-	-	58	58
弾性率(MPa)			4.8	5.3	5.8	5.8	5.8	3.5	-	4.5	5.2
Y.I.			1	0.8	1.1	0.6	0.6	0.7	-	4.2	3.0
柔軟性（折り曲げ回数）			2100	1600	1810	2230	3360	2372	-	1820	1610
ＤＭＡｃ溶解性			○	○	○	○	○	○	×	○	○

※一般式（1）に示す構造

[0183]

[表2]

	ＳＰ値			ポリイミドフィルムの評価結果	
	ポリイミド	DMAcとの差の絶対値	塩化メチレンとの差の絶対値	弾性率（ＧＰａ）	耐折り曲げ性（回）
実施例６	27.4	4.4	7.6	6.2	2300
実施例７	26.4	3.4	6.6	4.8	2100
実施例８	28.3	5.3	8.5	5.3	1600
実施例９	27.2	4.2	7.4	5.9	1810
実施例１０	28.2	5.2	8.4	5.8	2230
実施例１１	26.0	3.0	6.2	5.8	3360

[0184] 表１より、本発明のポリイミドは、光透過性、弾性率、柔軟性、及び透明性が高く、溶媒溶解性が高いものであることが分かる。

これに対して、比較例１は弾性率が低く、比較例２はフィルム成膜が困難であった。比較例３，４は塩素量が多く、デバイス適用性が低く、さらにＹ．Ｉ．値が高い。

[0185] 表２より、特定のＳＰ値を有するポリイミドを用いたポリイミドフィルムは弾性率が高く、耐折り曲げ性に優れることが分かる。

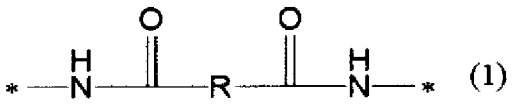
[0186] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、２０１９年３月１９日付で出願された日本特許出願２０１９－０５１０９９、２０１９年８月２６日付で出願された日本特許出願２０１９－１５３９９２、及び２０１９年８月２６日付で出願された日本特許出願２０１９－１５３９８８に基づいており、その全体が引用により援用される。

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単位及びジアミン化合物に由来する単位を有するポリイミドであって、下記一般式（１）に示す構造を有し、ポリイミド１ｇ中の塩素量が５０μｇ以下である、ポリイミド。

[化1]



(1)

一般式（１）において、Ｒは置換基を有してもよい２価の、芳香環基、複素環基、脂環基及び鎖状脂肪族基からなる群より選択される少なくとも１つを表す。＊は結合手を示す。

[請求項2] 前記テトラカルボン酸二無水物に由来する単位として、脂肪族骨格を有する、請求項１に記載のポリイミド。

[請求項3] 前記一般式（１）のＲが、２価の、芳香環基及び鎖状脂肪族基からなる群より選択される少なくとも１つである、請求項１又は２に記載のポリイミド。

[請求項4] 前記一般式（１）に示す構造が、少なくともテトラカルボン酸二無水物とジヒドラジド化合物との反応で得られる構造を含む、請求項１～３のいずれか１項に記載のポリイミド。

[請求項5] ２５℃における弾性率が４ＧＰａ以上である、請求項１～４のいずれか１項に記載のポリイミド。

[請求項6] 非プロトン性極性溶媒に２５℃で５質量％以上８０質量％以下溶解する、請求項１～５のいずれか１項に記載のポリイミド。

[請求項7] ガラス転移温度が１５０℃以上である、請求項１～６のいずれか１項に記載のポリイミド。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか１項に記載のポリイミド及び溶媒を含む組成物であって、該溶媒の溶解度パラメータと該ポリイミドの繰返し単

位に基づく溶解度パラメータの差の絶対値が２以上である、組成物。

[請求項9] 請求項８に記載の組成物より得られたフィルム。

[請求項10] 前記フィルムの膜厚が、１μｍ以上３００μｍ以下である、請求項９に記載のフィルム。

[請求項11] 前記フィルムが、キャスト法により得られたものである、請求項９又は１０に記載のフィルム。

[請求項12] 請求項９～１１のいずれか１項に記載のフィルム上にハードコート層を有する、積層体。

[請求項13] 前記ハードコート層の膜厚が、５０μｍ以上２００μｍ以下である、請求項１２に記載の積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/011104

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C08G73/10(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i
FI: C08G73/10, C08J5/18 CFG

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)
Int. Cl. C08G73/10, C08J5/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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.
X	JP 11-92659 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 06 April 1999, examples 1, 5-6, 10, comparative example 3	1-13
X	JP 10-10539 A (HITACHI, LTD.) 16 January 1998, examples 3-6, 8-12, 15, 17	1-13
X	JP 62-275130 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 30 November 1987, example 2	1-13
X A	JP 2010-13556 A (KONICA MINOLTA IJ TECHNOLOGIES, INC.) 21 January 2010, example 1	1-10, 12-13 11
X A	JP 10-85571 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) 07 April 1998, examples 3-4, 6-9	1-11 12-13

☐ 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
21.05.2020	02.06.2020
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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/011104

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 11-92659 A	06.04.1999	(Family: none)	
JP 10-10539 A	16.01.1998	(Family: none)	
JP 62-275130 A	30.11.1987	(Family: none)	
JP 2010-13556 A	21.01.2010	(Family: none)	
JP 10-85571 A	07.04.1998	US 5972080 A examples 3-4, 6-9 EP 820805 A2 CN 1176844 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/011104

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 73/10(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i
FI: C08G73/10; C08J5/18 CFG

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））

C08G73/10; C08J5/18

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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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
X	JP 11-92659 A (日立化成工業株式会社) 06.04.1999 (1999-04-06) 実施例1、5-6、10、比較例3等	1-13
X	JP 10-10539 A (株式会社日立製作所) 16.01.1998 (1998-01-16) 実施例3-6、8-12、15、17等	1-13
X	JP 62-275130 A (住友ベークライト株式会社) 30.11.1987 (1987-11-30) 実施例2等	1-13
X	JP 2010-13556 A (コニカミノルタＩＪ株式会社) 21.01.2010 (2010-01-21) 実施例1等	1-10、12-13
A		11
X	JP 10-85571 A (大日本インキ化学工業株式会社) 07.04.1998 (1998-04-07) 実施例3-4、6-9等	1-11
A		12-13

☐ 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抵触するものではなく、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
21.05.2020	02.06.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
中落　臣諭 4J 1202

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/011104

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 11-92659 A	06.04.1999	（ファミリーなし）	
JP 10-10539 A	16.01.1998	（ファミリーなし）	
JP 62-275130 A	30.11.1987	（ファミリーなし）	
JP 2010-13556 A	21.01.2010	（ファミリーなし）	
JP 10-85571 A	07.04.1998	US 5972080 A 実施例3-4、6-9等 EP 820805 A2 CN 1176844 A	