

(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10月25日(25.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/193983 A1

(51) 国際特許分類:

C07D 209/48 (2006.01) **C09J 11/08** (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01) **C09J 179/04** (2006.01)
C08G 73/00 (2006.01) **C09J 201/00** (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/015524

(22) 国際出願日: 2018年4月13日(13.04.2018)

(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 2017-084405 2017年4月21日(21.04.2017) JP
特願 2017-126529 2017年6月28日(28.06.2017) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 竹田 幸平 (TAKEDA, Kohei); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 脇岡 さやか (WAKIOKA, Sayaka); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 安藤 努 (ANDO, Tsutomu); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 新土 誠実 (SHINDO, Masami); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 大當 悠太 (OATARI, Yuta); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003

大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (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, 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: IMIDE OLIGOMER, CURING AGENT, ADHESIVE AND METHOD FOR PRODUCING IMIDE OLIGOMER

(54) 発明の名称: イミドオリゴマー、硬化剤、接着剤、及び、イミドオリゴマーの製造方法

(57) Abstract: A purpose of the present invention is to provide an imide oligomer which is able to be used for a cured product that has excellent long-term heat resistance. Another purpose of the present invention is to provide: a curing agent which is composed of the imide oligomer; and an adhesive which is obtained using the curing agent. Another purpose of the present invention is to provide a method for producing the imide oligomer. The present invention is an imide oligomer which has a phenolic hydroxyl group, and wherein the content ratio of an imide oligomer having an ester bond is 7% or less.

(57) 要約: 本発明は、長期耐熱性に優れる硬化物に用いることができるイミドオリゴマーを提供することを目的とする。また、本発明は、該イミドオリゴマーからなる硬化剤、及び、該硬化剤を用いてなる接着剤を提供することを目的とする。更に、本発明は、該イミドオリゴマーの製造方法を提供することを目的とする。本発明は、フェノール性水酸基を有するイミドオリゴマーであって、エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合が7%以下であるイミドオリゴマーである。

WO 2018/193983 A1

明 細 書

発明の名称：

イミドオリゴマー、硬化剤、接着剤、及び、イミドオリゴマーの製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、長期耐熱性に優れる硬化物に用いることができるイミドオリゴマーに関する。また、本発明は、該イミドオリゴマーからなる硬化剤、及び、該硬化剤を用いてなる接着剤に関する。更に、本発明は、該イミドオリゴマーの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 低収縮であり、接着性、絶縁性、及び、耐薬品性に優れるエポキシ樹脂等の硬化性樹脂は、多くの工業製品に使用されている。特に電子機器用途では、短時間の耐熱性に関するはんだリフロー試験や繰り返しの耐熱性に関する冷熱サイクル試験において良好な結果が得られる硬化性樹脂組成物が多く用いられている。

[0003] 近年、車載用電気制御ユニット（ECU）や、SiC、GaNを用いたパワーデバイス等が注目されているが、これらの用途において用いられる硬化性樹脂組成物には、短時間や繰り返しの耐熱性ではなく、連続して長期間高温に曝された際の耐熱性（長期耐熱性）が求められる。

[0004] 硬化性樹脂組成物に用いられる硬化剤として、特許文献1には、両末端に酸無水物構造を有するイミドオリゴマー硬化剤が開示されているが、エポキシ樹脂等の硬化性樹脂との相溶性が不十分であるため、得られる硬化性樹脂組成物が長期耐熱性に劣るものとなるという問題があった。

[0005] 一方、特許文献2、3には、硬化性樹脂との相溶性を向上させるため、柔軟なシリコーン骨格や脂環式骨格を導入したポリイミドを硬化剤として用いた硬化性樹脂組成物が開示されている。しかしながら、シリコーン骨格や脂環式骨格を導入すると、得られる硬化物のガラス転移温度が低下しやすく、ECUやパワーデバイス等の動作温度での機械的強度や長期耐熱性に劣るもの

となるという問題があった。また、特許文献4には、両末端にフェノール性水酸基等を有する特定のイミドオリゴマーを硬化剤として用いることにより、熱硬化性樹脂組成物の接着性や耐熱性等を向上させることが開示されているが、このようなイミドオリゴマーを用いた場合も、長期耐熱性が低下することがあった。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開昭61-270852号公報
特許文献2：特開2016-20437号公報
特許文献3：特開2012-227534号公報
特許文献4：国際公開第2005/100433号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、長期耐熱性に優れる硬化物に用いることができるイミドオリゴマーを提供することを目的とする。また、本発明は、該イミドオリゴマーからなる硬化剤、及び、該硬化剤を用いてなる接着剤を提供することを目的とする。更に、本発明は、該イミドオリゴマーの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明は、フェノール性水酸基を有するイミドオリゴマーであって、エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合が7%以下であるイミドオリゴマーである。

以下に本発明を詳述する。

- [0009] 本発明者らは、フェノール性水酸基を有するイミドオリゴマーのうちエステル結合を有するものは、硬化剤として用いた場合に硬化物の長期耐熱性を向上させる効果に乏しいことを見出し、フェノール性水酸基を有しエステル結合を有さないイミドオリゴマーを用いることを検討した。しかしながら、フ

フェノール性水酸基を有しエステル結合を有さないイミドオリゴマーを用いた場合でも硬化物の長期耐熱性を充分に向上させることができなかった。本発明者らは、硬化物の長期耐熱性を充分に向上させることができなかった原因は、エステル結合を有さないものとして用いたフェノール性水酸基を有するイミドオリゴマー中に、不純物としてエステル結合を有するイミドオリゴマーが僅かに存在していたためであると考えた。そこで本発明者らは鋭意検討した結果、不純物であるエステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合を7%以下としたフェノール性水酸基を有するイミドオリゴマーを用いることにより、長期耐熱性に優れる硬化物を得ることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] 本発明のイミドオリゴマーは、フェノール性水酸基を有する。

本発明のイミドオリゴマーは、エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合が7%以下である。上記エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合が7%以下であることにより、本発明のイミドオリゴマーは、硬化剤として用いた際に得られる硬化物の長期耐熱性を向上させる効果に優れるものとなる。上記エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合は、5%以下であることが好ましく、0%であること、即ち、上記エステル結合を有するイミドオリゴマーを含有しないことが最も好ましい。

なお、上記エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて各ピークを分取した後、フーリエ変換赤外分光法（FTIR）によりエステル結合に由来する吸収をもつ化合物の重量比率から求めることができる。具体的には、まず、遊離液にテトラヒドロフラン（THF）を用い、GPCカラム（例えば、日本分析工業社製、「JAGEL-2H」等）を装着したリサイクル分取HPLC（日本分析工業社製）を用いて各ピークを分取する。その後、遊離液を加熱等により除去することで得られる化合物をフーリエ変換赤外分光光度計（例えば、Agilent Technologies社製、「UMA600」等）を用いて全反射測定法（ATR法）にて測定を行う。得られた測定

結果から、エステル結合に由来するピーク（ 1159 cm^{-1} ）を有する化合物の重量の、全ピーク化合物に対する重量比率を求めることにより導出することができる。

[0011] 本発明のイミドオリゴマーは、得られる硬化物の長期耐熱性の観点から、フェノール性水酸基を主鎖の末端に有することが好ましく、両末端に有することがより好ましい。

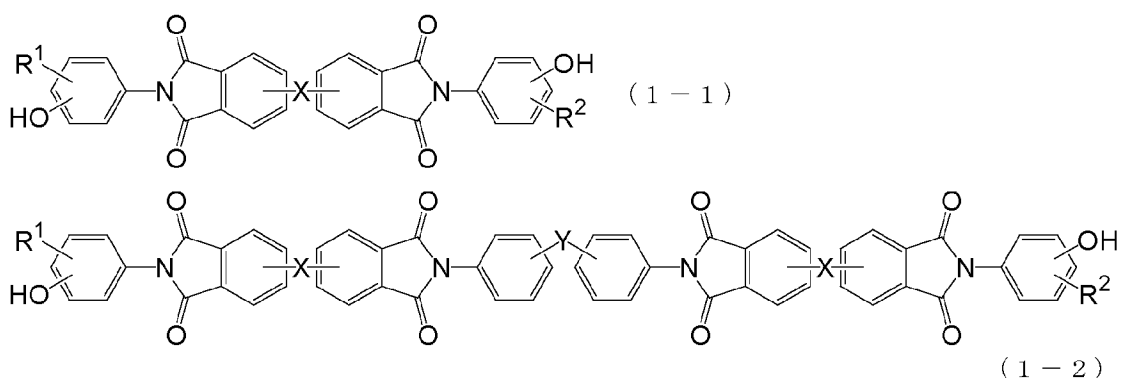
[0012] 本発明のイミドオリゴマーの数平均分子量の好ましい下限は400、好ましい上限は4200である。上記数平均分子量がこの範囲であることにより、本発明のイミドオリゴマーを硬化剤として用いた場合に得られる硬化物が長期耐熱性に優れるものとなる。本発明のイミドオリゴマーの数平均分子量のより好ましい下限は420、より好ましい上限は4000である。

なお、本明細書において上記「数平均分子量」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定を行い、ポリスチレン換算により求められる値である。GPCによってポリスチレン換算による数平均分子量を測定する際に用いるカラムとしては、例えば、JAGEL-2H-A（日本分析工業社製）等が挙げられる。

[0013] 本発明のイミドオリゴマーは、具体的には、下記式（1-1）で表されるイミドオリゴマー及び／又は下記式（1-2）で表されるイミドオリゴマーを主成分として含有することが好ましい。

なお、本明細書において上記「主成分」は、含有割合が60モル%以上であることを意味する。

[0014] [化1]



[0015] 式 (1-1) 及び (1-2) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は、置換されていてもよい 1 価の炭化水素基であり、 X は、結合手、酸素原子、又は、置換されていてもよい 2 価の炭化水素基であり、式 (1-2) 中、 Y は、結合手、酸素原子、又は、置換されていてもよい 2 価の炭化水素基である。

[0016] 本発明のイミドオリゴマーを製造する方法としては、原料として用いるフェノール性水酸基を有するモノアミンの量を過剰量とする方法が好ましく用いられる。

酸無水物基を有する化合物とフェノール性水酸基を有するモノアミンとを反応させる工程を有し、上記フェノール性水酸基を有するモノアミンの使用量が上記酸無水物基を有する化合物の酸無水物基に対して 1.5 当量以上であるイミドオリゴマーの製造方法もまた、本発明の 1 つである。本発明のイミドオリゴマーの製造方法によれば、副生物として発生するエステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合を 7% 以下とした本発明のイミドオリゴマーを容易に製造することができる。

[0017] 本発明のイミドオリゴマーの製造方法の具体例を以下に示す。

まず、予めフェノール性水酸基を有するモノアミンを、反応により得られるアミック酸オリゴマーが可溶な溶媒（例えば、 N,N -ジメチルホルムアミド等）に溶解させ、得られた溶液に酸二無水物を添加して反応させてアミック酸オリゴマー溶液を得る。次いで、得られたアミック酸オリゴマー溶液を塩酸等に加え、析出物を回収する操作を数回行う。得られた析出物を加熱してイミド化反応を進行させることにより、フェノール性水酸基を有するイミドオリゴマーを得ることができる。この方法を用いる場合、上記フェノール性水酸基を有するモノアミンの使用量を上記酸二無水物の有する酸無水物基に対して 1.5 当量以上とすることにより、エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合を 7% 以下とすることができる。

[0018] また、本発明のイミドオリゴマーの製造方法の別の具体例を以下に示す。

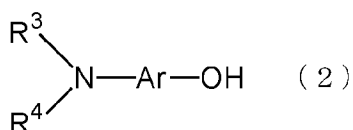
まず、予めジアミンを、反応により得られるアミック酸オリゴマーが可溶な

溶媒（例えば、N，N－ジメチルホルムアミド等）に溶解させ、得られた溶液に酸二無水物を添加して反応させて、両末端に酸無水物基を有するアミック酸オリゴマー（A）の溶液を得る。得られたアミック酸オリゴマー（A）の溶液に、フェノール性水酸基を有するモノアミンを添加して反応させてアミック酸オリゴマー（B）の溶液を得る。次いで、得られたアミック酸オリゴマー（B）の溶液を塩酸等に加え、析出物を回収する操作を数回行う。得られた析出物を加熱してイミド化反応を進行させることにより、フェノール性水酸基を有するイミドオリゴマーを得ることができる。この方法を用いる場合、上記フェノール性水酸基を有するモノアミンの使用量を、上記アミック酸オリゴマー（A）の酸無水物基に対して1．5当量以上とすることにより、エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合を7％以下とすることができる。

[0019] 上記フェノール性水酸基を有するモノアミンとしては、下記式（2）で表される化合物が好適に用いられる。

上記フェノール性水酸基を有するモノアミンとしては、具体的には例えば、3－アミノフェノール、4－アミノフェノール、4－アミノ－o－クレゾール、5－アミノ－o－クレゾール、4－アミノ－2，3－キシレノール、4－アミノ－2，5－キシレノール、4－アミノ－2，6－キシレノール、4－アミノ－1－ナフトール、5－アミノ－2－ナフトール、6－アミノ－1－ナフトール、4－アミノ－2，6－ジフェニルフェノール等が挙げられる。なかでも、入手性及び保存安定性に優れ、高いガラス転移温度を有する硬化物が得られることから、3－アミノフェノール、4－アミノフェノール、4－アミノ－o－クレゾール、5－アミノ－o－クレゾールが好ましい。

[0020] [化2]



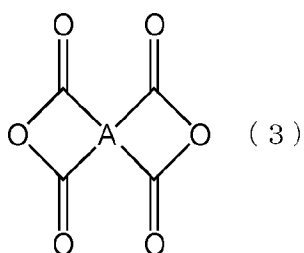
[0021] 式（2）中、Arは、置換されていてもよい2価の芳香族基であり、R³及び

R⁴は、それぞれ独立に、水素原子又は置換されていてもよい1価の炭化水素基である。

[0022] 上記酸二無水物としては、下記式(3)で表される化合物が好適に用いられる。

上記酸二無水物としては、具体的には例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3'-オキシジフタル酸二無水物、3, 4'-オキシジフタル酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ジフタル酸無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシルフェノキシ)ジフェニルエーテル、p-フェニレンビス(トリメリテート無水物)、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-カルボニルジフタル酸二無水物等が挙げられる。なかでも、溶解性、耐熱性、及び、入手性に優れることから、4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ジフタル酸無水物、3, 4'-オキシジフタル酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、4, 4'-カルボニルジフタル酸二無水物が好ましい。

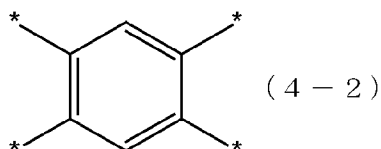
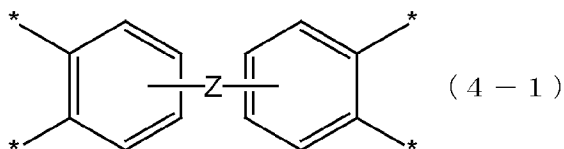
[0023] [化3]



[0024] 式(3)中、Aは、下記式(4-1)又は下記式(4-2)で表される4価の基である。

[0025]

[化4]



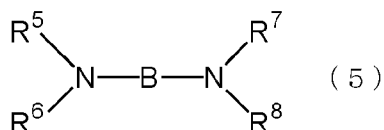
[0026] 式 (4 - 1) 及び式 (4 - 2) 中、*は、結合位置であり、式 (4 - 1) 中、Zは、結合手、酸素原子、カルボニル基、又は、置換されていてもよく、結合位置に酸素原子を有していてもよい2価の炭化水素基である。式 (4 - 1) 及び式 (4 - 2) 中における芳香環の水素原子は置換されていてもよい。

[0027] 上記ジアミンとしては、下記式 (5) で表される化合物が好適に用いられる。

上記ジアミンとしては、具体的には例えば、例えば、3, 3' -ジアミノジフェニルメタン、3, 4' -ジアミノジフェニルメタン、4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、3, 3' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、1, 2 -フェニレンジアミン、1, 3 -フェニレンジアミン、1, 4 -フェニレンジアミン、3, 3' -ジアミノジフェニルスルフォン、4, 4' -ジアミノジフェニルスルフォン、ビス (4 - (3 -アミノフェノキシ) フェニル) スルフォン、ビス (4 - (4 -アミノフェノキシ) フェニル) スルフォン、1, 3 -ビス (3 -アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3 -ビス (4 -アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4 -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) メタン、2, 2 -ビス (4 - (4 -アミノフェノキシ) フェニル) プロパン、1, 3 -ビス (2 - (4 -アミノフェニル) - 2 -プロピル) ベンゼン、1, 4 -ビス (2 - (4 -アミノフェニル) - 2 -プロピル) ベンゼン、3, 3' -ジアミノ-4

、4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)プロパン、ビスアミノフェニルフルオレン、ビストルイジンフルオレン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ビス(4-アミノベンザミド)-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ビス(3-アミノベンザミド)-3,3'-ジヒドロキシビフェニル等が挙げられる。なかでも、溶解性、耐熱性、及び、入手性に優れることから、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エーテル、1,2-フェニレンジアミン、1,3-フェニレンジアミン、1,4-フェニレンジアミン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、1,3-ビス(2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル)ベンゼン、1,4-ビス(2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル)ベンゼンが好ましい。

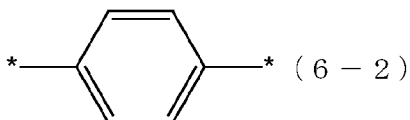
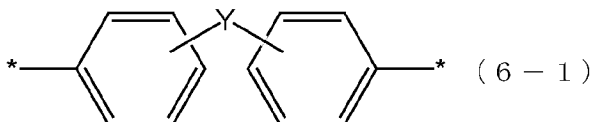
[0028] [化5]



[0029] 式(5)中、Bは、下記式(6-1)又は下記式(6-2)で表される2価の基であり、R⁵~R⁸は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の炭化水素基である。

[0030]

[化6]



[0031] 式 (6 - 1) 及び式 (6 - 2) 中、* は、結合位置であり、式 (6 - 1) 中、Y は、結合手、酸素原子、又は、置換されていてもよい 2 価の炭化水素基である。式 (6 - 1) 及び式 (6 - 2) 中のフェニレン基は、一部又は全部の水素原子が水酸基で置換されていてもよい。

[0032] 本発明のイミドオリゴマーのイミド化率の好ましい下限は 70 % である。上記イミド化率が 70 % 以上であることにより、硬化剤として用いた場合に高温での機械的強度及び長期耐熱性により優れる硬化物を得ることができる。上記イミド化率のより好ましい下限は 75 %、更に好ましい下限は 80 % である。また、本発明のイミドオリゴマーのイミド化率の好ましい上限は特にないが、実質的な上限は 98 % である。

なお、上記「イミド化率」は、フーリエ変換赤外分光法 (F T - I R) により求めることができる。具体的には、フーリエ変換赤外分光光度計 (例えば、A g i l e n t T e c h n o l o g i e s 社製、「U M A 6 0 0」等) を用いて全反射測定法 (A T R 法) にて測定を行い、アミック酸のカルボニル基に由来する 1660 cm^{-1} 付近のピーク吸光度面積から下記式にて導出することができる。なお、下記式中における「アミック酸オリゴマーのピーク吸光度面積」は、酸無水物基を有する化合物とフェノール性水酸基を有するモノアミンとを反応させた後、イミド化工程を行わずに溶媒をエバポレーションにより除去することで得られるアミック酸オリゴマーの吸光度面積である。

イミド化率 (%) = $100 \times (1 - (\text{イミド化後のピーク吸光度面積}) / (\text{アミック酸オリゴマーのピーク吸光度面積}))$

[0033] 上述したように、本発明のイミドオリゴマーは、硬化剤として用いた場合に長期耐熱性に優れる硬化物を得ることができる。本発明のイミドオリゴマーからなる硬化剤もまた、本発明の1つである。また、硬化性樹脂と本発明の硬化剤とを含有する接着剤もまた、本発明の1つである。

[0034] 本発明の接着剤における本発明の硬化剤の含有量は、硬化性樹脂100重量部に対して、好ましい下限が50重量部、好ましい上限が500重量部である。本発明の硬化剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる接着剤の硬化物が長期耐熱性により優れるものとなる。本発明の硬化剤の含有量より好ましい下限は70重量部、より好ましい上限は400重量部である。

[0035] 本発明の接着剤は、未硬化状態での加工性を向上させる等のために、本発明の目的を阻害しない範囲において、本発明の硬化剤に加えて他の硬化剤を含有してもよい。

上記他の硬化剤としては、例えば、フェノール系硬化剤、チオール系硬化剤、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、シアネート系硬化剤、活性エステル系硬化剤等が挙げられる。なかでも、フェノール系硬化剤、酸無水物系硬化剤、シアネート系硬化剤、活性エステル系硬化剤が好ましい。

[0036] 本発明の接着剤が上記他の硬化剤を含有する場合、硬化剤全体中における上記他の硬化剤の含有割合の好ましい上限は70重量%、より好ましい上限は50重量%、更に好ましい上限は30重量%である。

[0037] 本発明の接着剤は、硬化性樹脂を含有する。

上記硬化性樹脂は、得られる接着剤の流動性及び加工性の観点から、25℃で液状であることが好ましい。

[0038] 上記硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂が好適に用いられる。

上記エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、2,2'-ジアリルビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂、プロピレンオキシド付加ビスフェノールA型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂、ビフェニル

型エポキシ樹脂、スルフィド型エポキシ樹脂、ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレンフェノールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、アルキルポリオール型エポキシ樹脂、ゴム変性型エポキシ樹脂、グリシジルエステル化合物等が挙げられる。なかでも、粘度が低く、得られる接着剤の室温における加工性を調整しやすいことから、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂が好ましい。

[0039] 本発明の接着剤は、硬化促進剤を含有してもよい。上記硬化促進剤を含有することにより、硬化時間を短縮させて生産性を向上させることができる。

[0040] 上記硬化促進剤としては、例えば、イミダゾール系硬化促進剤、3級アミン系硬化促進剤、ホスフィン系硬化促進剤、光塩基発生剤、スルホニウム塩系硬化促進剤等が挙げられる。なかでも、イミダゾール系硬化促進剤が好ましい。

[0041] 上記硬化促進剤の含有量は、上記硬化性樹脂100重量部に対して、好ましい下限が0.01重量部、好ましい上限が10重量部である。上記硬化促進剤の含有量がこの範囲であることにより、優れた接着性等を維持したまま、硬化時間を短縮させる効果により優れるものとなる。上記硬化促進剤の含有量のより好ましい下限は0.05重量部、より好ましい上限は5重量部である。

[0042] 本発明の接着剤は、応力緩和、靱性付与、難燃性付与等を目的として有機充填剤を含有してもよい。

上記有機充填剤としては、例えば、シリコーンゴム粒子、アクリルゴム粒子、ウレタンゴム粒子、ポリアミド粒子、ポリアミドイミド粒子、ポリイミド粒子、ベンゾグアナミン粒子、及び、これらのコアシェル粒子等が挙げられ

る。なかでも、ポリアミド粒子、ポリアミドイミド粒子、ポリイミド粒子が好ましい。

[0043] 上記有機充填剤の含有量は、上記硬化性樹脂 100 重量部に対して、好ましい下限が 10 重量部、好ましい上限が 500 重量部である。上記有機充填剤の含有量がこの範囲であることにより、優れた接着性等を維持したまま、得られる硬化物が靱性等により優れるものとなる。上記有機充填剤の含有量のより好ましい下限は 30 重量部、より好ましい上限は 400 重量部である。

[0044] 本発明の接着剤は、硬化後の線膨張率を低下させてそりを低減させたり、難燃性を付与したり、接着信頼性を向上させたりする等を目的として無機充填剤を含有してもよい。

[0045] 上記無機充填剤としては、例えば、コロイダルシリカ等のシリカ、アルミナ、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ガラスパウダー、ガラスフリット、ガラス繊維、カーボンファイバー、無機イオン交換体等が挙げられる。

[0046] 上記無機充填剤の含有量は、上記硬化性樹脂 100 重量部に対して、好ましい下限が 10 重量部、好ましい上限が 1000 重量部である。上記無機充填剤の含有量がこの範囲であることにより、優れた加工性等を維持したまま、接着信頼性を向上させる等の効果により優れるものとなる。上記無機充填剤の含有量のより好ましい下限は 20 重量部、より好ましい上限は 900 重量部である。

[0047] また、無機充填剤は、被着体への短時間での塗れ性と形状保持性とを向上させる等の目的で流動調整剤として用いることもできる。

[0048] 流動調整剤として用いられる無機充填剤は、例えば、ヒュームドシリカや層状ケイ酸塩等が挙げられる。

[0049] 上記流動調整剤として用いる無機充填剤の含有量は、上記硬化性樹脂 100 重量部に対して、好ましい下限が 0.1 重量部、好ましい上限が 50 重量部である。上記流動調整剤として用いる無機充填剤の含有量がこの範囲であることにより、被着体への短時間での塗れ性と形状保持性とを向上させる等の

効果により優れるものとなる。上記流動調整剤として用いる無機充填剤の含有量のより好ましい下限は0.5重量部、より好ましい上限は30重量部である。

[0050] 本発明の接着剤は、本発明の目的を阻害しない範囲で高分子化合物を含有してもよい。上記高分子化合物は、造膜成分としての役割を果たす。

[0051] 上記高分子化合物は、反応性官能基を有していてもよい。

上記反応性官能基としては、例えば、アミノ基、ウレタン基、イミド基、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基等が挙げられる。

[0052] また、上記高分子化合物は、硬化物中で相分離構造を形成してもよいし、相分離構造を形成しなくてもよい。上記高分子化合物が硬化物中で相分離構造を形成しない場合、上記高分子化合物としては、高温での機械的強度、長期耐熱性、及び、耐湿性により優れることから、上記反応性官能基としてエポキシ基を有する高分子化合物が好ましい。

[0053] 本発明の接着剤は、本発明の目的を阻害しない範囲で反応性希釈剤を含有してもよい。

上記反応性希釈剤としては、接着信頼性の観点から、1分子中に2つ以上の反応性官能基を有する反応性希釈剤が好ましい。

上記反応性希釈剤の有する反応性官能基としては、上述した高分子化合物が有する反応性官能基と同様のものが挙げられる。

[0054] 本発明の接着剤は、更に、溶剤、カップリング剤、分散剤、貯蔵安定化剤、ブリード防止剤、フラックス剤、液状難燃剤等の添加剤を含有してもよい。

[0055] 本発明の接着剤を製造する方法としては、例えば、ホモディスパー、万能ミキサー、バンバリーミキサー、ニーダー等の混合機を用いて、硬化性樹脂と、本発明の硬化剤と、必要に応じて添加する他の硬化剤や硬化促進剤等とを混合する方法等が挙げられる。

また、本発明の接着剤を離型フィルム上に塗工し、乾燥させることにより、本発明の接着剤からなる接着フィルムを得ることができる。

[0056] 本発明の接着剤は、広い用途に用いることができるが、特に高い耐熱性が求

められている電子材料用途に好適に用いることができる。例えば、航空、車載用電気制御ユニット（ECU）用途や、SiC、GaNを用いたパワーデバイス用途におけるダイアタッチ剤等に用いることができる。また、例えば、パワーオーバーレイパッケージ用接着剤、プリント配線基板用接着剤、フレキシブルプリント回路基板のカバーレイ用接着剤、半導体接合用接着剤、構造材料用接着剤等にも用いることができる。更に、接着剤用途以外にも、硬化性組成物として、例えば、封止剤、銅張積層板、半導体接合用接着剤、層間絶縁膜、プリプレグ等に用いることができる。

発明の効果

[0057] 本発明によれば、長期耐熱性に優れる硬化物に用いることができるイミドオリゴマーを提供することができる。また、本発明によれば、該イミドオリゴマーからなる硬化剤、及び、該硬化剤を用いてなる接着剤を提供することができる。更に、本発明によれば、該イミドオリゴマーの製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0058] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

[0059] （合成例1（イミドオリゴマーAの作製））

3-アミノフェノール（東京化成工業社製）32.74重量部（反応させる3,4'-オキシジフタル酸二無水物の酸無水物基に対して1.5当量）をN,N-ジメチルホルムアミド200mLに溶解させた。得られた溶液に3,4'-オキシジフタル酸二無水物（東京化成工業社製）31.0重量部を添加し、25℃で2時間攪拌して反応させてアミック酸オリゴマー溶液を得た。得られたアミック酸オリゴマー溶液を1mol/Lの塩酸2Lに加えて析出物を回収した。得られた析出物をN,N-ジメチルホルムアミド100mLに溶解させ、得られた溶液を0.5mol/Lの塩酸2Lに加えて析出物を回収した。得られた析出物をN,N-ジメチルホルムアミド100mLに溶解させ、得られた溶液を0.1mol/Lの塩酸2Lに加えて析出物を

回収した。得られた析出物について、180℃で2時間加熱した後、300℃で2時間加熱するイミド化条件で反応させることにより、フェノール性水酸基を有するイミドオリゴマーA（イミド化率94%）を得た。

なお、イミドオリゴマーAは、¹H-NMR、GPC、及び、FT-IR分析により、上記式（1-1）で表されるイミドオリゴマーを主成分とすることを確認した。また、GPC分取、FT-IR分析により、イミドオリゴマーAは、エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合が5.5%であることを確認した。更に、イミドオリゴマーAの数平均分子量は506であった。

[0060]（合成例2（イミドオリゴマーBの作製））

析出物のイミド化条件を、真空乾燥オーブンをを用いて、200℃、5 mmHgで3時間加熱することに変更したこと以外は合成例1と同様にして、フェノール性水酸基を有するイミドオリゴマーB（イミド化率46%）を得た。

イミドオリゴマーBは、¹H-NMR、GPC、及び、FT-IR分析により、上記式（1-1）で表されるイミドオリゴマーを含むことを確認した。また、GPC分取、FT-IR分析により、イミドオリゴマーBは、エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合が5.5%であることを確認した。更に、イミドオリゴマーBの数平均分子量は510であった。

[0061]（合成例3（イミドオリゴマーCの作製））

3-アミノフェノールの使用量を65.48重量部（反応させる3,4'-オキシジフタル酸二無水物の酸無水物基に対して3当量）に変更したこと以外は合成例1と同様にして、フェノール性水酸基を有するイミドオリゴマーC（イミド化率94%）を得た。

なお、イミドオリゴマーCは、¹H-NMR、GPC、及び、FT-IR分析により、上記式（1-1）で表されるイミドオリゴマーを主成分とすることを確認した。また、GPC分取、FT-IR分析により、イミドオリゴマーCは、エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合が4.7%であることを確認した。更に、イミドオリゴマーCの数平均分子量は506であっ

た。

[0062] (合成例4 (イミドオリゴマーDの作製))

3-アミノフェノール 32.74重量部を、5-アミノ- α -クレゾール (東京化成工業社製) 36.95重量部 (反応させる3, 4'-オキシジフタル酸二無水物の酸無水物基に対して1.5当量) に変更したこと以外は合成例1と同様にして、フェノール性水酸基を有するイミドオリゴマーD (イミド化率94%) を得た。

なお、イミドオリゴマーDは、 $^1\text{H-NMR}$ 、GPC、及び、FT-IR分析により、上記式(1-1)で表されるイミドオリゴマーを主成分とすることを確認した。また、GPC分取、FT-IR分析により、イミドオリゴマーDは、エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合が5.3%であることを確認した。更に、イミドオリゴマーDの数平均分子量は531であった。

[0063] (合成例5 (イミドオリゴマーEの作製))

3, 4'-オキシジフタル酸二無水物 31.0重量部に代えて、4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ジフタル酸無水物 (東京化成工業社製) 52.0重量部を添加したこと以外は合成例1と同様にして、フェノール性水酸基を有するイミドオリゴマーE (イミド化率93%) を得た。3-アミノフェノールの使用量は、反応させる4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ジフタル酸無水物の酸無水物基に対して1.5当量である。

なお、イミドオリゴマーEは、 $^1\text{H-NMR}$ 、GPC、及び、FT-IR分析により、上記式(1-1)で表されるイミドオリゴマーを主成分とすることを確認した。また、GPC分取、FT-IR分析により、イミドオリゴマーEは、エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合が5.4%であることを確認した。更に、イミドオリゴマーEの数平均分子量は712であった。

[0064] (合成例6 (イミドオリゴマーFの作製))

1, 3-ビス(2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル)ベンゼン(三井化学ファイン社製、「ビスアニリンM」) 34.45重量部をN, N-ジメチルホルムアミド200 mLに溶解させた。得られた溶液に4, 4'- (4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ジフタル酸無水物(東京化成工業社製) 104.1重量部を添加し、25℃で2時間攪拌して反応させて両末端に酸無水物基を有するアミック酸オリゴマー(A)の溶液を得た。得られたアミック酸オリゴマー(A)の溶液に3-アミノフェノール(東京化成工業社製) 32.74重量部(反応させるアミック酸オリゴマー(A)の酸無水物基に対して1.5当量)を添加し、25℃で2時間攪拌して反応させてアミック酸オリゴマー(B)の溶液を得た。得られたアミック酸オリゴマー(B)の溶液を1 mol/Lの塩酸2 Lに加えて析出物を回収した。得られた析出物をN, N-ジメチルホルムアミド100 mLに溶解させ、得られた溶液を0.5 mol/Lの塩酸2 Lに加えて析出物を回収した。得られた析出物をN, N-ジメチルホルムアミド100 mLに溶解させ、得られた溶液を0.1 mol/Lの塩酸2 Lに加えて析出物を回収した。得られた析出物について、180℃で2時間加熱した後、300℃で2時間加熱するイミド化条件で反応させることにより、フェノール性水酸基を有するイミドオリゴマーF(イミド化率92%)を得た。

なお、イミドオリゴマーFは、¹H-NMR、GPC、及び、FT-IR分析により、上記式(1-2)で表されるイミドオリゴマーを主成分とすることを確認した。また、GPC分取、FT-IR分析により、イミドオリゴマーFは、エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合が5.5%であることを確認した。更に、イミドオリゴマーFの数平均分子量は1548であった。

[0065] (合成例7(イミドオリゴマーGの作製))

1, 3-ビス(2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル)ベンゼンの使用量を17.23重量部に変更し、かつ、3-アミノフェノールの使用量を49.11重量部に変更したこと以外は合成例6と同様にして、フェノール

性水酸基を有するイミドオリゴマーG（イミド化率93%）を得た。3-アミノフェノールの使用量は、反応させるアミック酸オリゴマー（A）の酸無水物基に対して1.5当量である。

なお、イミドオリゴマーGは、 $^1\text{H-NMR}$ 、GPC、及び、FT-IR分析により、上記式（1-2）で表されるイミドオリゴマーを主成分とすることを確認した。また、GPC分取、FT-IR分析により、イミドオリゴマーGは、エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合が5.4%であることを確認した。更に、イミドオリゴマーGの数平均分子量は1126であった。

[0066]（合成例8（イミドオリゴマーHの作製））

1,3-ビス（2-（4-アミノフェニル）-2-プロピル）ベンゼン（三井化学ファイン社製、「ビスアニリンM」）34.5重量部をN-メチルピロリドン（和光純薬工業社製、「NMP」）200mLに溶解させた。得られた溶液に4,4'-（4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ）ジフタル酸無水物（東京化成工業社製）104.1重量部を添加し、25℃で2時間攪拌して反応させてアミック酸オリゴマー溶液（A）を得た。得られたアミック酸オリゴマー溶液（A）に対し、更に3-アミノフェノール（東京化成工業社製）32.74重量部（反応させるアミック酸オリゴマー（A）の酸無水物基に対して1.5当量）を添加し25℃で2時間攪拌して反応させてアミック酸オリゴマー溶液（B）を得た。得られたアミック酸オリゴマー（B）の溶液を1mol/Lの塩酸2Lに加えて析出物を回収した。得られた析出物をN,N-ジメチルホルムアミド100mLに溶解させ、得られた溶液を0.5mol/Lの塩酸2Lに加えて析出物を回収した。得られた析出物をN,N-ジメチルホルムアミド100mLに溶解させ、得られた溶液を0.1mol/Lの塩酸2Lに加えて析出物を回収した。得られた析出物について、180℃で2時間加熱した後、300℃で2時間加熱するイミド化条件で反応させることにより、フェノール性水酸基を有するイミドオリゴマーH（イミド化率92%）を得た。

なお、イミドオリゴマーHは、 $^1\text{H-NMR}$ 、GPC、及び、FT-IR分析により、上記式(1-2)で表されるイミドオリゴマーを主成分とすることを確認した。また、GPC分取、FT-IR分析により、イミドオリゴマーHは、エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合が5.5%であることを確認した。更に、イミドオリゴマーHの数平均分子量は2720であった。

[0067] (合成例9 (イミドオリゴマーIの作製))

1,3-ビス(2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル)ベンゼン34.45重量部を、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン25.83重量部に変更したこと以外は合成例6と同様にして、フェノール性水酸基を有するイミドオリゴマーI(イミド化率93%)を得た。なお、イミドオリゴマーIは、 $^1\text{H-NMR}$ 、GPC、及び、FT-IR分析により、上記式(1-2)で表されるイミドオリゴマーを主成分とすることを確認した。また、GPC分取、FT-IR分析により、イミドオリゴマーIは、エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合が5.4%であることを確認した。更に、イミドオリゴマーIの数平均分子量は1490であった。

[0068] (合成例10 (イミドオリゴマーJの作製))

3-アミノフェノールの使用量を21.83重量部(反応させる3,4'-オキシジフタル酸二無水物の酸無水物基に対して1当量)に変更したこと以外は合成例1と同様にして、フェノール性水酸基を有するイミドオリゴマーJ(イミド化率93%)を得た。

なお、イミドオリゴマーJは、 $^1\text{H-NMR}$ 、GPC、及び、FT-IR分析により、上記式(1-1)で表されるイミドオリゴマーを主成分とすることを確認した。また、GPC分取、FT-IR分析により、イミドオリゴマーJは、エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合が8.2%であることを確認した。更に、イミドオリゴマーJの数平均分子量は543であった。

[0069] (合成例 1 1 (イミドオリゴマー K の作製))

析出物のイミド化条件を、真空乾燥オーブンをを用いて、200℃、5 mmHg で3時間加熱することに変更したこと以外は合成例 1 0 と同様にして、イミドオリゴマー K (イミド化率 44%) を得た。

イミドオリゴマー K は、¹H-NMR、GPC、及び、FT-IR 分析により、上記式 (1-1) で表されるイミドオリゴマーを含むことを確認した。また、GPC 分取、FT-IR 分析により、イミドオリゴマー K は、エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合が 8.2% であることを確認した。更に、イミドオリゴマー K の数平均分子量は 556 であった。

[0070] (合成例 1 2 (イミドオリゴマー L の作製))

3-アミノフェノールの使用量を 21.83 重量部に変更したこと以外は合成例 6 と同様にして、フェノール性水酸基を有するイミドオリゴマー L (イミド化率 92%) を得た。3-アミノフェノールの使用量は、反応させるアミック酸オリゴマー (A) の酸無水物基に対して 1 当量である。

なお、イミドオリゴマー L は、¹H-NMR、GPC、及び、FT-IR 分析により、上記式 (1-2) で表されるイミドオリゴマーを主成分とすることを確認した。また、GPC 分取、FT-IR 分析により、イミドオリゴマー L は、エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合が 8.0% であることを確認した。更に、イミドオリゴマー L の数平均分子量は 1710 であった。

[0071] (合成例 1 3 (イミドオリゴマー M の作製))

1,3-ビス(2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル)ベンゼンの使用量を 17.23 重量部に変更したこと以外は合成例 6 と同様にして、フェノール性水酸基を有するイミドオリゴマー M (イミド化率 92%) を得た。3-アミノフェノールの使用量は、反応させるアミック酸オリゴマー (A) の酸無水物基に対して 1 当量である。

なお、イミドオリゴマー M は、¹H-NMR、GPC、及び、FT-IR 分析により、上記式 (1-2) で表されるイミドオリゴマーを主成分とすること

を確認した。また、GPC分取、FT-IR分析により、イミドオリゴマーMは、エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合が8.1%であることを確認した。更に、イミドオリゴマーMの数平均分子量は1241であった。

[0072] (合成例14 (イミドオリゴマーNの作製))

3-アミノフェノールの使用量を21.83重量部(反応させるアミック酸オリゴマー(A)の酸無水物基に対して1当量)に変更したこと以外は合成例9と同様にして、フェノール性水酸基を有するイミドオリゴマーN(イミド化率94%)を得た。

なお、イミドオリゴマーNは、¹H-NMR、GPC、及び、FT-IR分析により、上記式(1-2)で表されるイミドオリゴマーを主成分とすることを確認した。また、GPC分取、FT-IR分析により、イミドオリゴマーNは、エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合が8.4%であることを確認した。更に、イミドオリゴマーNの数平均分子量は1571であった。

[0073] (実施例1~9、比較例1~5)

表1、2に記載された配合比に従い、各材料を攪拌混合し、実施例1~9、比較例1~5の各接着剤を作製した。

[0074] <評価>

実施例及び比較例で得られた各接着剤について以下の評価を行った。結果を表1、2に示した。

[0075] (5%重量減少温度)

実施例及び比較例で得られた各接着剤を離型フィルム上に塗工し、乾燥させることにより、25 μ m厚の接着フィルムを得た。

得られた接着フィルムを190℃で1時間加熱することにより硬化させた接着フィルムについて、熱重量測定装置(エスアイアイ・ナノテクノロジー社製、「EXT-EAR TG/DTA6200」)を用いて、40℃~450℃の温度範囲、10℃/minの昇温条件で5%重量減少温度を測定した。

[0076] (長期耐熱性(接着力))

実施例及び比較例で得られた各接着剤の両面に50 μ m厚のカプトン(登録商標)を積層し、190℃で1時間加熱することにより硬化、接着させた後、1cm幅の短冊状に切り出して試験片を得た。得られた試験片について、175℃で1000時間熱処理を行った。熱処理後の試験片について、引張試験機(ORIENTEC社製、「UCT-500」)を用いて、剥離速度20mm/minの条件で接着力を測定した。

接着力が3.4N/cm以上であった場合を「○」、3.4N/cm未満2.4N/cm以上であった場合を「△」、2.4N/cm未満であった場合を「×」として長期耐熱性を評価した。

[0077]

[表1]

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
組成 (重量部)	硬化性樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	ビスフェノールF型エポキシ樹脂 (DIC社製、「EPICLON EXA-830CRP」)									
	イミドオリゴマーA (エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合5.5%)	77.0	—	—	—	—	—	—	—	—
	イミドオリゴマーB (エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合5.5%)	—	77.6	—	—	—	—	—	—	—
	イミドオリゴマーC (エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合4.7%)	—	—	77.0	—	—	—	—	—	—
	イミドオリゴマーD (エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合5.3%)	—	—	—	81.3	—	—	—	—	—
	イミドオリゴマーE (エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合5.4%)	—	—	—	—	109.8	—	—	—	—
	イミドオリゴマーF (エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合5.5%)	—	—	—	—	—	239.3	—	—	—
	イミドオリゴマーG (エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合5.4%)	—	—	—	—	—	—	174.6	—	—
	イミドオリゴマーH (エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合5.5%)	—	—	—	—	—	—	—	481.7	—
	イミドオリゴマーI (エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合5.4%)	—	—	—	—	—	—	—	—	170.0
	硬化促進剤 2,4-ジアミノ-6-(2'-メチル-イミダゾリル-(1'))-エチル-s-トリアジン (四国化成工業社製、「2MZ-A」, 融点248℃~258℃)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
評価	流動調整剤 疎水性ヒュームドシリカ (トクヤマ社製、「MT-10」)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	溶剤 メチルエチルケトン (和光純薬工業社製)	150	150	150	150	200	350	300	600	300
	イミドオリゴマーのイミド化率(%)	94	46	94	94	93	92	93	92	93
評価	5%重量減少温度(℃)	415	398	416	410	423	442	436	422	420
	長期耐熱性 (接着力(N/cm))	○ (4.2)	△ (2.9)	○ (4.7)	○ (4.0)	○ (4.8)	○ (4.3)	○ (4.6)	○ (3.6)	○ (5.2)

[0078] [表2]

		比較例				
		1	2	3	4	5
組成 (重量部)	硬化性樹脂	100	100	100	100	100
	硬化剤	ビスフェノールF型エポキシ樹脂 (DIC社製、「EPICLON EXA-830CRP」)				
		84.6	—	—	—	—
		イミドオリゴマーJ (エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合8.2%)				
		—	85.2	—	—	—
		イミドオリゴマーK (エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合8.2%)				
		—	—	263.3	—	—
		イミドオリゴマーL (エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合8.0%)				
		—	—	—	192.0	—
		イミドオリゴマーM (エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合8.1%)				
		—	—	—	—	188.9
評価	硬化促進剤	5	5	5	5	5
	流動調整剤	10	10	10	10	10
	溶剤	150	150	350	300	300
	イミドオリゴマーのイミド化率(%)					
	5%重量減少温度(°C)					
評価	長期耐熱性 (接着力(N/cm))					
	x (1.2) x (0.8) x (1.0) x (0.5) x (1.9)					

産業上の利用可能性

[0079] 本発明によれば、長期耐熱性に優れる硬化物に用いることができるイミドオ

リゴマーを提供することができる。また、本発明によれば、該イミドオリゴマーからなる硬化剤、及び、該硬化剤を用いてなる接着剤を提供することができる。更に、本発明によれば、該イミドオリゴマーの製造方法を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] フェノール性水酸基を有するイミドオリゴマーであって、
エステル結合を有するイミドオリゴマーの含有割合が7%以下であることを特徴とするイミドオリゴマー。
- [請求項2] 数平均分子量が400以上4200以下であることを特徴とする請求項1記載のイミドオリゴマー。
- [請求項3] イミド化率が70%以上である請求項1又は2記載のイミドオリゴマー。
- [請求項4] 請求項1、2又は3記載のイミドオリゴマーからなることを特徴とする硬化剤。
- [請求項5] 硬化性樹脂と請求項4記載の硬化剤とを含有することを特徴とする接着剤。
- [請求項6] 酸無水物基を有する化合物とフェノール性水酸基を有するモノアミンとを反応させる工程を有し、
前記フェノール性水酸基を有するモノアミンの使用量が前記酸無水物基を有する化合物の酸無水物基に対して1.5当量以上であることを特徴とするイミドオリゴマーの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/015524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C07D209/48 (2006.01) i, C08G59/40 (2006.01) i, C08G73/00 (2006.01) i, C09J11/08 (2006.01) i, C09J179/04 (2006.01) i, C09J201/00 (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)

Int.Cl. C07D209/48, C08G59/40, C08G73/00, C09J11/08, C09J179/04, C09J201/00

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), 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 Y	JP 3-275669 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) 06 December 1991, claims, page 3, upper right column, lines 10-12, page 4, upper left column, lines 18-20, examples, page 6, tables (Family: none)	1-4, 6 5
X Y	JP 3-209858 A (NITTO DENKO CORP.) 12 September 1991, claims, page 4, upper right column, lines 9-12, page 4, upper right column, line 17 to lower left column, line 1, page 4, lower left column, lines 1-11, page 5, lower left column, line 14 to lower right column, line 8 (Family: none)	1-4, 6 5



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
26 June 2018 (26.06.2018)

Date of mailing of the international search report
03 July 2018 (03.07.2018)

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/JP2018/015524

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	JP 2004-51794 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 19 February 2004, claims, paragraphs [0001], [0005], [0025], [0027], [0030], [0047] & US 2004/0019174 A1, claims, paragraphs [0002], [0007], [0045], [0047], [0050], [0066]	1-5 5
X	JP 2010-53070 A (JAPAN EPOXY RESIN KK) 11 March 2010, claims, paragraphs [0062]-[0065], [0096], [0110]-[0113] (Family: none)	1-3, 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/015524

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1 lacks novelty in light of the documents cited in section C (for example, JP 3-275669 A). Therefore, the invention in claim 1 does not have a "special technical feature" within the meaning of the second paragraph of PCT rule 13.2.

Consequently, the inventions in claims 1-6 are not in a technical relationship in which the inventions share one or two or more identical or corresponding special technical features, and are not considered to be linked so as to form a single general inventive concept.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D209/48(2006.01)i, C08G59/40(2006.01)i, C08G73/00(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i,
C09J179/04(2006.01)i, C09J201/00(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. C07D209/48, C08G59/40, C08G73/00, C09J11/08, C09J179/04, C09J201/00

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), 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	JP 3-275669 A (三井東圧化学株式会社) 1991.12.06, 特許請求の範囲、第3頁右上欄第10行-第12行、第4頁左上欄第18行-第20行、実施例、第6頁表 (ファミリーなし)	1-4, 6 5
X Y	JP 3-209858 A (日東電工株式会社) 1991.09.12, 特許請求の範囲、第4頁右上欄第9行-第12行、第4頁右上欄第17行-左下欄第1行、第4頁左下欄第1行-第11行、第5頁左下欄第14行-右下欄第8行 (ファミリーなし)	1-4, 6 5

☑ 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

26.06.2018

国際調査報告の発送日

03.07.2018

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)

佐藤 玲奈

4 P

3639

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

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	JP 2004-51794 A (信越化学工業株式会社) 2004.02.19, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0005】、【0025】、【0027】、【0030】、【0047】 & US 2004/0019174 A1, Claims, [0002], [0007], [0045], [0047], [0050], [0066]	1-5 5
X	JP 2010-53070 A (ジャパンエポキシレジン株式会社) 2010.03.11, 【特許請求の範囲】、【0062】－【0065】、【0096】、【0110】－【0113】 (ファミリーなし)	1-3, 6

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、C欄に記載の文献（例えばJP 3-275669 A）に記載されるとおり、新規でない。したがって、請求項1に係る発明は、PCT規則13.2の第2文の意味における「特別な技術的特徴」を有さない。

よって、請求項1－6に係る発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係がなく、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。