PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 4	A1	(11) 国際公開番号	WO 93/14148
C08G 73/10, C08L 79/08		(43) 国際公開日	1993年7月22日 (22.07.1993)

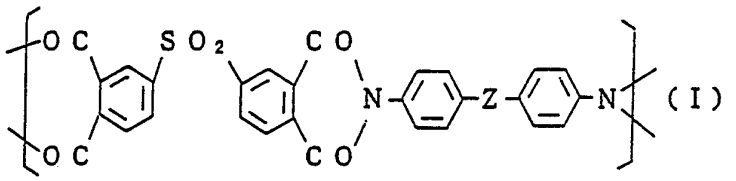
(21) 国際出願番号 PCT/JP88/00145
(22) 国際出願日 1988年2月12日 (12. 02. 88)
(31) 優先権主張番号 特願昭62-32030
特願昭62-179752
(32) 優先日 1987年2月13日 (13. 02. 87)
1987年7月17日 (17. 07. 87)
(33) 優先権主張国 JP

(71) 出願人；および
(72) 発明者
池田強志 (IKEDA, Tsuyoshi)〔JP/JP〕
〒572 大阪府寝屋川市大字打上1023-19 Osaka, (JP)
中澤幹郎 (NAKAZAWA, Mikio)〔JP/JP〕
〒611 京都府宇治市伊勢田町藤田1-91 Kyoto, (JP)
真見博司 (MANAMI, Hiroshi)〔JP/JP〕
〒610-01 京都府城陽市寺田宮ノ谷40-35 Kyoto, (JP)
川嶋右次 (KAWASHIMA, Yuji)〔JP/JP〕
〒520-21 滋賀県大津市一里山二丁目4-5 Shiga, (JP)
(74) 代理人
弁理士 三枝英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.)
〒541 大阪府大阪市東区平野町2丁目10番地 沢の鶴ビル
Osaka, (JP)

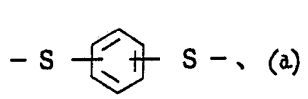
(81) 指定国
US.
添付公開書類 国際調査報告書
条約64(3)(c)(ii)に規定された国際出願に基づく特許の公開(米国特許商標局により1991年2月26日(26.02.92)に一連番号4,996,293号として発行された)に従って発行された。

(54) Title: POLYIMIDE RESIN COMPOSITIONS AND PROCESSES FOR THEIR PRODUCTION

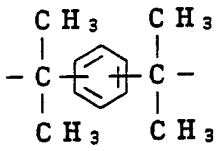
(54) 発明の名称 ポリイミド樹脂組成物及びその製造方法



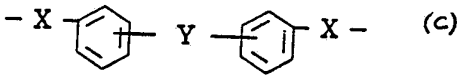
(I)



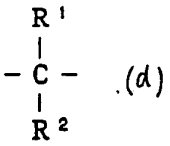
(a)



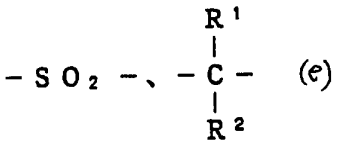
(b)



(c)



(d)



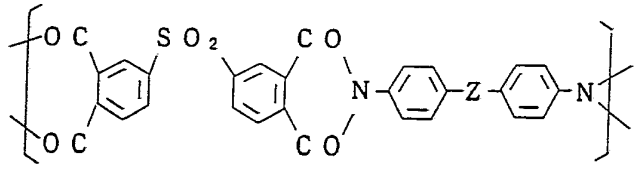
(e)

(57) Abstract

The following polyimide resin compositions (A) and (B) and processes for their production are disclosed. A: A polyimide resin composition which comprises a solution in an organic solvent of at least one polyimide having repeating units represented by general formula (I) (wherein Z represents -S-, (a), (b) or (c), wherein X represents -O-, -S- or (d), and Y represents a single bond or a divalent group selected from among -O-, -S-, $-SO_2-$, (e) and -CO-, and R^1 and R^2, which may be the same or different, each represents a hydrogen atom, a halogen atom or an optionally halogen-substituted lower alkyl group) and having an intrinsic viscosity of about 0.3 to 5.0 dl/g. B: A polyamide resin composition prepared by adding a silane coupling agent to the resin composition A.

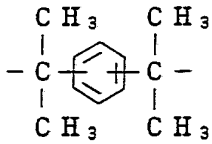
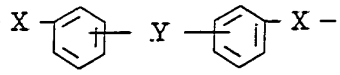
(57) 要約

A　一般式



(I)

[式中、Zは－S－、－S  S－、

 又は 

を示す。ここで、Xは－O－、－S－又は

$-\overset{R^1}{\underset{R^2}{C}}-$を、Yは単結合又は－O－、－S－、

$-SO_2-$、$-\overset{R^1}{\underset{R^2}{C}}-$　若しくは－CO－から選ばれる二価の基を示す。R^1 及びR^2 は、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子で置換していてもよい低級アルキル基を示し、同一であっても異なっていてもよい。]

で表わされる反復単位を有し且つその固有粘度ηinhが0．3～5．0dℓ／g程度であるポリイミドの少なくとも1種が有機溶剤に溶解されてなることを特徴とするポリイミド樹脂組成物、及びその製造方法、並びに

B　当該組成物に、更にシランカツプリング剤を添加してなることを特徴とするポリイミド樹脂組成物、及びその製造方法を提供するものである。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバードス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴー
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CS チェッコスロヴァキア
CZ チェッコ共和国
DE ドイツ
DK デンマーク
FI フィンランド
ES スペイン
FR フランス
GA ガボン
GB イギリス
GN キニア
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IE アイルランド
IT イタリー
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
KZ カザフスタン
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
MC モナコ
MG マダカスカル
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア連邦
SD スーダン
SE スウェーデン
SK スロヴァキア共和国
SN セネガル
SU ソヴィエト連邦
TD チャード
TG トーゴ
UA ウクライナ
US 米国
VN ヴェトナム

明　細　書

ポリイミド樹脂組成物及びその製造方法

技術分野

本発明は、新規なポリイミド樹脂組成物及びその製造方法に関する。

背景技術

芳香族ポリイミドは、高耐熱性及び良好な機械的特性、電気的特性を有するが、その反面一般に融解せず、かつ通常の有機溶剤に溶けないため成形加工が困難であるという問題点を有している。

従来、かかる問題点を解決すべく、芳香族ポリイミドの原料である芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとを極性有機溶剤中で反応させてポリアミック酸等の可溶性中間体を合成し、この段階で形状を付与した後、高温下で脱水閉環してポリイミドを得る方法が一般的に実施されている。しかし、この方法には中間体の安定性が悪く、室温で放置すると粘度が変化したり白濁を生じる、成形後に脱水反応を行なうためボイド、ピンホール等の欠陥を生じ易く平滑で均質な成形体を得難いという欠点がある。

このため、フィルム等への成形加工が容易で上記欠点がない有機溶剤可溶性ポリイミドの開発が望まれており、

これまでに種々の提案がなされている。例えば、芳香族テトラカルボン酸成分として、二無水物に比べ芳香族ジアミン成分との反応性が低いジエステル体を用い、低重合度のポリイミドとして溶剤可溶化する方法が提案されている（特開昭６１－８３２２９号）。しかし、このポリイミドは、分子量が低いためポリイミド本来の特性たる耐熱性や機械的特性が低下するという欠点を有している。

また、芳香族ジアミン成分として末端アミノ基がメタ位に結合した多核体のｍ，ｍ′－ジアミノ化合物を使用してポリマー構造の対称性や反復単位の規則性を乱し、溶剤可溶性を付与したポリイミドが公知である（特公昭５２－３０３１９号）。しかし、このポリイミドには、ポリマー構造の不均一性に起因して耐熱性即ち熱分解温度やガラス転移温度が低下する等の欠点がある。加えて、用いるｍ，ｍ′－ジアミノ化合物は、それ自体、芳香族ジアミン成分として汎用されているｐ，ｐ′－ジアミノ化合物に比べて合成が極めて困難であり、反応性も劣るという欠点を有している。

更に、ｐ，ｐ′－ジアミノ化合物を使用して可溶性ポリイミドを製造する方法として、芳香族テトラカルボン酸成分として骨格構造の異なる二種以上を併用する方法

も提案されているが（特開昭６１－２８５２６号、特開昭６１－５１０３３号）、ポリマー構造が不均一となるため、同じものを作りにくく品質が不安定となったり、又ポリイミド本来の強靭性や電気特性等を充分には発揮し得ないという欠点がある。

このように、従来公知のポリイミドの有機溶剤可溶化方法には、いずれも溶剤可溶性を付与することに起因して芳香族ポリイミド本来の優れた特性を損なうという欠点がある。

発明の開示

本発明の目的は、新規な有機溶剤溶液ポリイミド樹脂組成物及びその製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、芳香族ポリイミド本来の特性たる耐熱性、機械的特性、電気的特性等を充分に発揮した上で、有機溶剤溶液であるため成形加工が容易な新規ポリイミド樹脂組成物及びその製造方法を提供することにある。

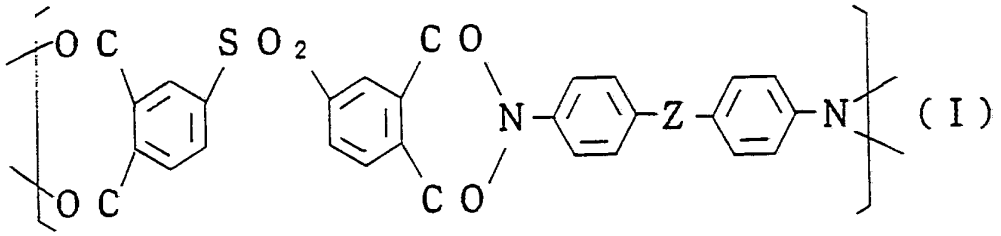
本発明の更に他の目的は、耐熱性、機械的特性、電気的特性等に優れるのに加え、更に基材との密着性にも優れる新規な有機溶剤溶液ポリイミド樹脂組成物及びその製造方法を提供することにある。

本発明のこれら及び更に他の目的は、以下の記載によ

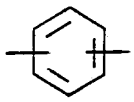
り明らかにされるであろう。

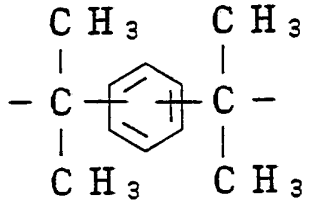
本発明は、以下に示すポリイミド樹脂組成物及びその製造方法を提供するものである。

A　一般式

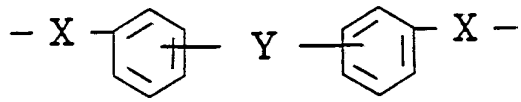


(I)

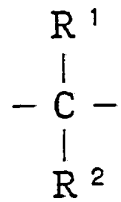
[式中、Zは－S－、－S  S－、



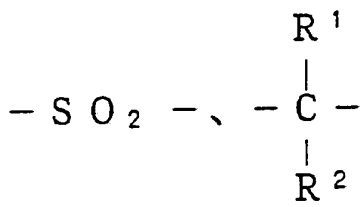
又は



を示す。ここで、Xは－O－、－S－又は



を、Yは単結合又は－O－、－S－、



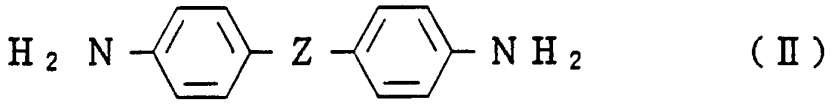
若しくは－CO－から選ばれる二価の基を示す。R^1 及び R^2 は、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子で置換していてもよい

低級アルキル基を示し、同一であっても異なっていてもよい。]

で表わされる反復単位を有し且つその固有粘度η inhが0．3～5．0dℓ／g程度であるポリイミドの少なくとも1種が有機溶剤に溶解されてなることを特徴とするポリイミド樹脂組成物。

B　当該組成物に、更にシランカツプリング剤を添加してなることを特徴とするポリイミド樹脂組成物。

C　ジフェニルスルホン－3，3′，4，4′－テトラカルボン酸二無水物と一般式



（Ⅱ）

[式中、Zは前記と同じ。]

で表わされる芳香族ジアミンとを、有機溶剤存在下に反応させてポリイミドを生成させるか、又は該生成ポリイミドを分離後有機溶剤に再溶解することを特徴とするポリイミド樹脂組成物の製造方法。

D　上記製造方法において、ポリイミド生成反応終了後に更にシランカップリング剤を添加することを特徴とするポリイミド樹脂組成物の製造方法。

本発明者は、前記従来技術の諸欠点を解消すべく、鋭

意研究を重ねた結果、次の様な新たな事実を見出した。

（1）芳香族テトラカルボン酸成分としてジフェニルスルホン－3，3′，4，4′－テトラカルボン酸二無水物を単独で用い、且つ芳香族ジアミン成分として上記特定のp，p′－ジアミノ化合物を使用して得られるポリイミドが有機溶剤可溶性であり、しかも固有粘度が高く（即ち、分子量が大きく）ポリマー構造の均一性が高いことにより耐熱性、機械的特性、電気的特性等に優れること。

（2）従って、上記ポリイミドの有機溶剤溶液によれば、ポリイミド本来の優れた特性を充分に発揮できる成形体を容易に成形加工できること。

（3）この場合、上記以外の芳香族テトラカルボン酸成分例えばベンゾフェノン－3，3′，4，4′－テトラカルボン酸二無水物やピロメリット酸二無水物を用いても、有機溶剤可溶性とはならないこと。

（4）上記ポリイミドの有機溶剤溶液に、更にシランカップリング剤を添加することにより、ポリイミドの耐熱性等を低下させることなく優れた基材との密着性を付与できること。

（5）原料として用いる上記テトラカルボン酸二無水物及び上記p，p′－ジアミノ化合物は、いずれも合成

が容易であり、コスト的にも有利であること。

前記本発明は、かかる新規諸知見に基づいて完成されたものである。

前記Aのポリイミド樹脂組成物は、前記Cの製造方法により製造することができる。より具体的には、次の如くして製造することができる。

芳香族テトラカルボン酸成分としては、ジフェニルスルホン－3，3′，4，4′－テトラカルボン酸二無水物（以下、「ＤＳＴＡ」という）を単独で用いるが、原料として少量の遊離カルボン酸が含有されているものでも差し支えない。また、本発明所期の効果が得られる限りにおいて、他の芳香族テトラカルボン酸成分の併用を妨げるものではない。

また、芳香族ジアミン成分としては、一般式（Ⅱ）で表わされるｐ，ｐ′－ジアミノ化合物を用いる。好ましい具体例としては、4，4′－ジアミノジフェニルスルフィド、2，2－ビス［4－（ｐ－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、2，2－ビス［3－（ｐ－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、2，2－ビス［4－（ｐ－アミノフェニルチオエーテル）フェニル］プロパン、2，2－ビス［3－（ｐ－アミノフェニルチオエーテル）フェニル］プロパン、4，4′－ビス（ｐ－アミ

ノフェノキシ）ジフェニルスルホン、3，3′－ビス（p－アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン、3，4′－ビス（p－アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン、4，4′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ジフェニルスルホン、3，3′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ジフェニルスルホン、3，4′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ジフェニルスルホン、4，4′－ビス（p－アミノフェノキシ）ジフェニルエーテル、3，3′－ビス（p－アミノフェノキシ）ジフェニルエーテル、3，4′－ビス（p－アミノフェノキシ）ジフェニルエーテル、4，4′－ビス（p－アミノフェノキシ）ジフェニルスルフィド、3，3′－ビス（p－アミノフェノキシ）ジフェニルスルフィド、3，4′－ビス（p－アミノフェノキシ）ジフェニルスルフィド、4，4′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ジフェニルスルフィド、3，3′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ジフェニルスルフィド、3，4′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ジフェニルスルフィド、4，4′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ジフェニルエーテル、3，3′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ジフェニルエーテル、3，4′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）

ジフェニルエーテル、4，4′－ビス（p－アミノフェノキシ）ベンゾフェノン、3，3′－ビス（p－アミノフェノキシ）ベンゾフェノン、3，4′－ビス（p－アミノフェノキシ）ベンゾフェノン、4，4′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ベンゾフェノン、3，3′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ベンゾフェノン、3，4′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ベンゾフェノン、4，4′－ビス（p－アミノフェノキシ）ジフェニル、3，3′－ビス（p－アミノフェノキシ）ジフェニル、4，4′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ジフェニル、3，3′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ジフェニル、1，4－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ベンゼン、1，3－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ベンゼン、4，4′－（p－フェニレンジイソプロピリデン）ジアニリン、4，4′－（m－フェニレンジイソプロピリデン）ジアニリン、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等を挙げることができる。

芳香族ジアミン成分としては、上記のp，p′－ジアミノ化合物の1種を単独で使用することがポリマー構造の均一性の観点から最も好ましいが、必要に応じてその2種以上を混合して使用することもできる。また、本発明所期の効果が得られる限りにおいて、他の芳香族ジア

ミン成分の併用を妨げるものではない。

ポリイミドの生成反応は、通常、中間体であるポリアミック酸の合成反応とこれを脱水閉環してポリイミドとする反応との二段階反応により行なわれる。

即ち、先ずＤＳＴＡと一般式（Ⅱ）の芳香族ジアミンとを有機溶剤中で反応させてポリアミック酸を合成する。

ＤＳＴＡと芳香族ジアミンとのモル比は、高分子量のポリイミドを得る上で０．７～１．３程度であることが好ましく、特に０．９５～１．０５の範囲が好ましい。

ポリアミック酸の製造において、反応温度は一般的には０～１２０℃程度、好ましくは５～８０℃であり、反応時間は使用するジアミン類、溶剤や他の諸条件によって異なるものの、通常０．５～５０時間程度である。

また、この反応に用いられる有機溶剤としては、後に生成するポリイミドを溶解できる非プロトン系極性溶剤又はフェノール系溶剤を用いるのが好ましい。かかる有機溶剤としては、例えば、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホルアミド等の非プロトン系極性溶剤、

フェノール、クレゾール、ジメチルフェノール、クロルフェノール、ブロムフェノール等のフェノール系溶剤が挙げられる。

上記反応溶剤として非プロトン系極性溶剤又はフェノール系溶剤を用いることにより、ポリアミック酸合成において一部ポリイミドが生成しても反応混合物がゲル化せず、またポリアミック酸合成後そのまま引き続いてイミド化反応に供することができ、またイミド化反応後そのまま本発明のポリイミド樹脂組成物とすることができるので、極めて好適である。

尚、ポリアミック酸合成反応において、上記有機溶剤以外にも、溶解能は劣るものの、一般的有機溶剤であるケトン類、エステル類、ラクトン類、エーテル類、セロソルブ類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類等を用いることもできる。具体的には、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、γ－ブチロラクトン、ジエチルエーテル、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、テトラヒドロフラン、ジグライム、メチルセロソルブ、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジクロ

ルメタン、１，２－ジクロルエタン、１，４－ジクロルブタン、トリクロルエタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等も使用することができる。但し、この場合は、常法によりポリアミック酸を回収し、必要に応じて精製した後、再度非プロトン系極性溶剤又はフェノール系溶剤に溶解後イミド化反応を実施することが望ましい。

上記ポリアミック酸合成反応で得られたポリアミック酸の有機溶剤溶液は、そのまま、又は有機溶剤溶液から常法によりポリアミック酸を回収し、必要に応じて精製した後、再度前記の非プロトン系極性溶媒又はフェノール系溶剤に溶解してからイミド化反応に供することができる。

上記ポリアミック酸合成反応及びその後のイミド化反応における有機溶剤は、いずれの段階においても単独で用いてもよいし、２種以上を混合して用いてもよい。

イミド化反応は、通常、ポリアミック酸の非プロトン系極性溶剤又はフェノール系溶剤の溶液を用いて好適に行なうことができる。反応温度は、通常６０～２５０℃程度、好ましくは１００～２００℃で実施される。６０℃以下では経済的な反応速度が得られず、２５０℃以上

では反応系の着色、副反応等が生じ不利である。

イミド化反応中に副生する水を効率的に除去して反応を促進する観点より、水と共沸する溶剤及び／又は脱水剤を添加することもできる。かかる溶剤としてはベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン等が、脱水剤としては五酸化リン、無水酢酸、ピリジンと無水酢酸等が例示される。

イミド化反応の反応時間は、ポリアミック酸の種類、溶剤等の諸条件によって異なるが、通常０．５～５０時間程度である。また、反応溶液中のポリアミック酸の濃度は、通常１～５０重量％程度、特に３～４０重量％が好ましい。１重量％未満では経済上不利であり、５０重量％を超えると反応液が、ゲル化したり、粘度が高くなり過ぎ反応が不均一となるので好ましくない。

かくして、ポリイミドが生成する。本発明におけるポリイミドは、前記特定の芳香族テトラカルボン酸成分及び芳香族ジアミン成分を選択組合わせて用いていることにより、有機溶剤に対する溶解度が高い。また、有機溶剤に対する高い溶解度を保持したまま充分に大きい固有粘度（即ち、充分に大きい分子量）を有するポリイミドとすることができる。而して、本発明におけるポリイミ

ドの固有粘度ηinh は、溶媒Ｎ－メチル－２－ピロリドン中濃度０．５ｇ／１００㎖で、温度３０±１℃において測定されたものであり、その値は、通常、０．３～５．０ｄℓ／ｇ程度好ましくは０．４～２．０ｄℓ／ｇである。かかる高い固有粘度を有することやポリマー構造の均一性が高いこと等により、充分な成形能、芳香族ポリイミド本来の優れた諸特性が発揮される。特に、熱分解温度が高く、耐熱性に極めて優れている。

本発明ポリイミド樹脂組成物は、上記ポリイミドが有機溶剤に溶解されてなるものである。有機溶剤としては、前記ポリイミド生成反応で挙げた非プロトン系極性溶剤及びフェノール系溶剤の少なくとも１種を用いるのが、溶解度、溶液粘度の安定性等の点から特に好ましい。

従って、イミド化反応を非プロトン系極性溶剤又はフェノール系溶剤の溶液で行なった場合には、反応物をそのまま本発明組成物とすることができる。また、この場合及び他の溶剤を混合使用した場合等に、必要に応じて、イミド化反応の反応物からポリイミドを一旦分離後、好ましくは非プロトン系極性溶剤、フェノール系溶剤等に再溶解して本発明組成物とすることもできる。

本発明ポリイミド樹脂組成物中のポリイミドの濃度は、通常１～５０重量％程度、好ましくは３～４０重量％と

するのが良い。１重量％未満では経済上不利であり、５０重量％を超えると組成物がゲル化したり、粘度が高くなり過ぎて成形時の作業性が低下するので好ましくない。

次に、上記本発明ポリイミド樹脂組成物に、更にシランカップリング剤を添加することにより、前記Ｃの本発明ポリイミド樹脂組成物とすることができる。

上記組成物は、シランカップリング剤を添加したことにより、ポリイミドの耐熱性、機械的特性、電気的特性等を低下させることなく優れた基材との密着性が付与されているものである。ポリイミドの特性を損なうことがないのは、イミド化完了後シランカップリング剤を添加するため、これがポリイミド分子鎖中に取り込まれないこと、生成水による影響を受けないこと等によると考えられる。

添加するシランカップリング剤としては、例えばγ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－（２－アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－（２－アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニ

ルトリアセトキシシラン、N－β－（N′－ビニルベンジルアミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、γ－アニリノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ－クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、γ－アミノプロピルエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリ（β－メトキシエトキシ）シラン、β－（3，4－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、N－フェニル－3－アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。また、その添加量は、ポリイミドに対し、通常0．1～20重量%程度、好ましくは1～10重量%とするのが適当である。

本発明のポリイミドを溶解してなる組成物及び更にシランカップリング剤を添加してなる組成物は、常温で流動性のある比較的低粘度の溶液であるため、取扱い及び成形加工が極めて容易である。その上、溶液状態での安定性も高く、粘度変化や、不溶物析出等の変質を起すことなく常温で長期間保存することができる。

これら本発明組成物は、例えば耐熱性ワニス、耐熱性積層板、耐熱性フィルム、耐熱性接着剤等、電機材料、電子材料、これらの応用機器等への利用が好適にできる。具体的には、プリント配線基盤、フレキシブル配線基盤、テープキャリヤー、半導体集積回路素子の表面保護膜又は層間絶縁膜、エナメル電線用被覆材、各種積層板ガスケット等に用いられる。

特に、これら本発明組成物は、フィルム用として好適であり、例えばガラス板、金属板等の基材の滑らかな表面上にキャスティング又はスピンコーティングした後、加熱等によって比較的低温で有機溶剤等を除去でき、これにより容易に透明なポリイミドフィルムが得られる。このフィルムは機械強度が高く、可撓性にも富んでおり、例えば３０μｍの厚さのフィルムでは繰返し折曲げ試験にも充分耐えるものである。また、熱分解温度も５００℃以上で良好な耐熱性を示し、耐薬品性も良好である。更に、溶融温度以上では、熱可塑性を示し、加熱圧着や圧縮成型ができる。

また、シランカップリング剤を添加した本発明組成物は、種々の基材、例えばガラス、シリコン、アルミニウム、銅、ニッケル、鉄等の金属類及びこれらの酸化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタ

レート等のプラスチック類等に適用するのに良い。特に、当該組成物は、基材との密着性に極めて優れるので、溶剤を揮散させるのみでポリイミド塗膜を低温短時間で形成できることと相俟って、基材を高温に加熱しにくい場合、例えば半導体表面保護膜、電子部品回路の絶縁保護膜、プラスチック基板とする液晶表示素子用配向膜等の用途に対し極めて有利である。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

尚、各実施例及び各比較例におけるポリイミドの溶液粘度、固有粘度、熱分解温度、軟化点、引張り強度及び弾性率は、次の方法で測定したものである。

（１）ポリイミド溶液粘度（ｐｓ）

ポリイミド濃度２０重量％、温度２５℃で、Ｅ型粘度計を用いて測定した。

（２）ポリイミドの固有粘度ηinh （ｄℓ／ｇ）

ポリイミド０．５ｇを１００㎖のＮ－メチル－２－ピロリドンに溶かし、オストワルド型粘度計を用い、温度３０±０．１℃で試料溶液の落下時間（秒、ｔとする）及び溶媒の落下時間（秒、ｔｏとする）を測定し、下記式により算出した。

$\eta inh = \ell n (t / to) / 0.5$

（３）ポリイミドの熱分解温度（℃）

示差熱天秤分析装置（「THERMAL ANALYZER DT－30」、島津製作所（株）製）を用い、空気中１０℃／分の速度で昇温し、当初の重量より１０重量％重量が減少したときの温度を求めた。

（４）ポリイミドの軟化点（℃）

示差熱天秤分析装置（「THERMAL ANALYZER DT－30」、島津製作所（株）製）を用い、空気中１０℃／分の速度で昇温し、針入モードで軟化点温度を測定した。

（５）引張り強度（kg／mm^2）、弾性率（kg／mm^2）

引張り試験器（「INSTRON MODEL －1122」、Instron Japan Company Ltd.製）を用いた。幅１cm、長さ８cmのフィルム試験片の上下各１cmを固定し、荷重５kg、引張り速度１０mm／分の条件で測定した。

実施例１

撹拌装置、冷却管、温度計及び窒素ガス導入管を取付けた反応器に４，４′－ビス（ｐ－アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン４３．２ｇ（０．１モル）、及びＮ－メチル－２－ピロリドン（以下、「ＮＭＰ」という。）３００ｇを仕込み、窒素置換した後溶解するまで室温下に撹拌した。次に、ＤＳＴＡ３５．８ｇ（０．１モル）

を徐々に添加し、２５～３０℃で１時間反応して透明粘稠なポリアミック酸溶液を得た。この溶液を１６０℃まで昇温し、５時間反応させて、目的とする透明粘稠なポリイミドＮＭＰ溶液を得た。この溶液の粘度は、３５ポイズであった（第１表）。

このようにして得られたポリイミド溶液をメタノール中に投じ、再沈して得たポリマーを減圧乾燥し赤外吸収スペクトルを測定したところ、アミック酸による１６７０cm^{-1}の吸収は認められず、１７２０cm^{-1}及び１７７０cm^{-1}にイミド基に基づく特性吸収が認められ、ポリイミドであることが示された。この赤外吸収スペクトルを第１図に示した。第１図中の補正値は、ポリスチレンフィルムによるものである。

当該ポリイミドの固有粘度、熱分解温度、軟化点及びその他の物性を第２表に示す。

また、このポリイミドは、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（以下、「ＤＭＦ」という。）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、ｍ－クレゾール、キシレノール、ｏ－クロロフェノール、及びｐ－ブロムフェノールにも容易に溶解し、夫々、濃度約１０重量％のポリイミド樹脂溶液を得た。

実施例２

２，２－ビス［４－（ｐ－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン４１．０ｇ（０．１モル）をＤＭＦ３００ｇに溶解し、これにＤＳＴＡ３５．８ｇ（０．１モル）を徐々に加えて実施例１と同様に反応してポリアミック酸溶液を得た。次いで、１５０℃で５時間反応させて、目的とする透明粘稠なポリイミドＤＭＦ溶液を得た。この溶液の粘度は、４０ポイズであった（第１表）。

実施例１と同様に処理後、赤外吸収スペクトルを測定したところ、アミック酸による約１６７０cm^{-1}の吸収は認められず、約１７２０cm^{-1}及び１７７０cm^{-1}にイミド基に基づく特性吸収が認められ、ポリイミドであることが示された。

当該ポリイミドの固有粘度、熱分解温度、軟化点及びその他の物性を第２表に示した。また、このポリイミドは、ＮＭＰ、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、フェノール、ｏ－クレゾール、２，６－キシレノール及びｐ－クロルフェノールにも溶解し、夫々、濃度１０重量％のポリイミド樹脂溶液を得た。

実施例３

４，４′－ジアミノジフェニルスルフィド２１．６ｇ

（０．１モル）をｍ－クレゾール２５０ｇに溶解し、これにＤＳＴＡ３５．８ｇ（０．１モル）を徐々に加えて実施例１と同様に反応してポリアミック酸溶液を得た。次いで、１７０℃で３時間反応させて、目的とする透明粘稠なポリイミド溶液を得た。この溶液の粘度は、３４ポイズであった（第１表）。

実施例１と同様に処理後、赤外吸収スペクトルを測定したところ、アミック酸による約１６７０cm^{-1}の吸収は認められず、約１７２０cm^{-1}及び１７７０cm^{-1}にイミド基に基づく特性吸収が認められ、ポリイミドであることが示された。

当該ポリイミドの固有粘度、熱分解温度、軟化点及びその他の物性を第２表に示した。また、このポリイミドはＮＭＰ、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、フェノール、キシレノールにも容易に溶解し、夫々、濃度約１０重量％のポリイミド樹脂溶液を得た。

実施例４～１１

第１表に示したような各種ジアミンとＤＳＴＡとを実施例１と同様に反応して、相当するポリイミドを製造した。　各実施例で得たポリイミドを実施例１と同様に処理後、赤外吸収スペクトルを測定したところ、いずれも、

アミック酸による約１６７０cm^{-1}の吸収は認められず、約１７２０cm^{-1}及び１７７０cm^{-1}にイミド基に基づく特性吸収が認められ、ポリイミドであることが示された。

用いた溶剤及び反応後のポリイミド溶液粘度を第１表に、得られたポリイミドの諸特性を第２表に示した。

第　1　表

実施例	ジ　ア　ミ　ン	溶　剤	溶液粘度
1	4，4′－ビス（p－アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン	NMP	35
2	2，2－ビス［4－（p－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン	DMF	40
3	4，4′－ジアミノジフェニルスルフィド	m-クレゾール	34
4	1，4－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ベンゼン	m-クレゾール	32
5	4，4′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ジフェニルエーテル	NMP	37
6	4，4′－ビス（p－アミノフェニノキシ）ジフェニルスルフィド	NMP	36
7	4，4′－ビス（p－アミノフェニノキシ）ベンゾフェノン	NMP	38
8	4，4′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ジフェニルスルホン	m-クレゾール	32
9	4，4′－ビス（p－アミノフェニノキシ）ジフェニルエーテル	DMF	41
10	4，4′－（m－フェニレンジイソプロピリデン）ジアニリン	NMP	38
11	4，4′－（p－フェニレンジイソプロピリデン）ジアニリン	DMF	40

第　2　表

実施例	固有粘度（ｐｓ）	熱分解温度（℃）	軟化点（℃）	引張り強度(kg/㎟)	弾性率(kg/㎟)
1	0．79	565	285	12．2	271
2	0．83	535	250	11．5	258
3	0．65	500	300	8．2	290
4	0．91	531	288	10．6	277
5	0．75	525	290	9．1	281
6	0．87	530	265	8．7	260
7	0．81	565	260	9．5	257
8	0．69	560	255	8．8	263
9	0．81	542	262	10．2	280
10	0．81	541	263	11．5	258
11	0．79	537	288	12．3	272

実施例１２～３６

第３表に示した各種ジアミンとＤＳＴＡとを実施例１と同様に反応して相当するポリイミドを合成した。

各実施例で得たポリイミドを実施例１と同様に処理後、赤外吸収スペクトルを測定したところ、いずれも、アミック酸による約１６７０cm^{-1}の吸収は認められず、約１７２０cm^{-1}及び１７７０cm^{-1}にイミド基に基づく特性吸収が認められ、ポリイミドであることが示された。

得られたポリイミドの固有粘度（η inh ）、用いた反応溶剤、反応後のポリイミド溶液の粘度及び熱分解温度を第３表に示す。

第　3　表

実施例	ジ　ア　ミ　ン	固有粘度 (dℓ/g)	溶　剤	溶液粘度 (ps)	熱分解温度 (℃)
12	4，4′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ジフェニルスルフィド	0．87	m-クレゾール	33	562
13	4，4′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ベンゾフェノン	0．67	m-クレゾール	32	531
14	4，4′－ビス（p－アミノフェノキシ）ジフェニル	0．75	NMP	30	615
15	4，4′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ジフェニル	0．89	DMF	39	609
16	3，3′－ビス（p－アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン	0．63	NMP	29	518
17	3，3′－ビス（p－アミノフェノキシ）ジフェニルスルフィド	0．71	NMP	31	510
18	3，3′－ビス（p－アミノフェノキシ）ジフェニルエーテル	0．62	DMF	32	513
19	3，3′－ビス（p－アミノフェノキシ）ベンゾフェノン	0．58	m-クレゾール	28	525
20	3，3′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ジフェニルスルホン	0．61	m-クレゾール	29	511

第　3　表（続き）

実施例	ジアミン	固有粘度 (dℓ／g)	溶剤	溶液粘度 (ps)	熱分解温度 (℃)
21	3，3′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ジフェニルスルフィド	0．75	m-クレゾール	30	520
22	3，3′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ジフェニルエーテル	0．73	m-クレゾール	28	522
23	3，3′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ベンゾフェノン	0．55	m-クレゾール	32	530
24	3，3′－ビス（p－アミノフェノキシ）ジフェニル	0．61	DMF	33	585
25	3，3′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ジフェニル	0．62	DMF	32	585
26	3，4′－ビス（p－アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン	0．83	NMP	29	513
27	3，4′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ジフェニルスルホン	0．71	NMP	30	509
28	3，4′－ビス（p－アミノフェノキシ）ジフェニルスルフィド	0．75	NMP	31	515
29	3，4′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ジフェニルスルフィド	0．82	NMP	33	512

第　3　表　(続き)

実施例	ジ　ア　ミ　ン	固有粘度 (dℓ／g)	溶　剤	溶液粘度 (ｐｓ)	熱分解温度 (℃)
30	3，4′－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ベンゾフェノン	0．61	NMP	28	519
31	3，4′－ビス（p－アミノフェノキシ）ベンゾフェノン	0．82	m-クレゾール	31	518
32	1，3－ビス（p－アミノフェニルチオエーテル）ベンゼン	0．72	NMP	31	533
33	2，2－ビス［3－（p－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン	0．81	m-クレゾール	28	515
34	2，2－ビス［4－（p－アミノフェニルチオエーテル）フェニル］プロパン	0．85	m-クレゾール	34	510
35	2，2－ビス［3－（p－アミノフェニルチオエーテル）フェニル］プロパン	0．75	m-クレゾール	33	513
36	3，4′－ビス（p－アミノフェノキシ）ジフェニルエーテル	0．88	m-クレゾール	31	519

実施例３７

実施例１で得られたポリイミド１０ｇ及びγ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン０．５ｇをＮＭＰ９０ｇに溶解し、ホイラーを１５０rpm で回転させながらガラス板にキャストした。これを減圧下で８０℃、次いで１５０℃及び２００℃で各１時間加熱し密着性テストに供した。密着性テストは、塗膜にＪＩＳ　Ｄ０２０２に準拠して１ｍｍ角のマスメを１００個作り、セロテープを張り付けて急激に剥がし、剥がされた数で評価するセロテープピールテストにより行なった。

この結果、セロテープピールテスト（１００個のうち剥がれた数）は０であった。また、熱分解温度は５５８℃であった。尚、シランカップリング剤を共存させない場合、セロテープピールテストは６０であった。

実施例３８

実施例２で得られたポリイミド１０ｇ及びγ－（２－アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン０．２ｇをＤＭＦ４０ｇに溶解してポリイミドワニスを得た。これを実施例３７と同様にガラス板にキャストし、加熱後、密着性テスト及び熱分解温度を測定した。結果を第４表に示した。

実施例３９

実施例３で得られたポリイミド５ｇ及びγ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン０．４ｇをＮＭＰ５０ｇに溶解してポリイミドワニスを得た。実施例３７と同様にして密着テスト及び熱分解温度を測定し、結果を第４表に示した。

実施例４０

実施例４で得られたポリイミド樹脂５ｇ及びγ－クロロプロピルトリメトキシシラン０．３ｇをＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド５０ｇに溶解してポリイミドワニスを得た。実施例３７と同様にして密着性テスト及び熱分解温度を測定し、結果を第４表に示した。

実施例４１～４３

実施例５～７で得られたポリイミド１０ｇ及びγ－アミノプロピルトリエトキシシラン０．２ｇをＮＭＰ４０ｇに溶解し、実施例３７と同様にして密着性テスト及び熱分解温度を測定し、結果を第４表に示した。

実施例４４～４５

実施例８、９で得たポリイミド５ｇ及びγ－（２－アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン０．３ｇをＤＭＦ９５ｇに溶解し、実施例３７と同様にして密着性テスト及び熱分解温度を測定し、結果を第４表に示した。

第　4　表

実施例	38	39	40	41	42	43	44	45
セロテープピールテスト ※	0 (72)	0 (58)	0 (83)	0 (88)	0 (89)	0 (74)	0 (92)	0 (85)
熱分解温度 (℃)	530	505	522	525	511	528	542	528

※（　）内はシランカップリング剤を共存させなかった場合

実施例４６～４７

実施例１０及び１１で得られたポリイミド樹脂５ｇ及びγ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン０．４ｇをＮＭＰ１００ｇに溶かし、各ポリイミド樹脂ワニスを得た。実施例３７と同様にして密着性テスト及び熱分解温度を測定し、第５表に示した。

第　5　表

実施例	セロテープピールテスト	熱分解温度（℃）
４６	0	５１８
４７	0	５１２

実施例４８～６５

実施例１２～２５、３２～３５で得られた各ポリイミ

ドに対し５重量％のγ－グリシドキシプロピルトリメトキシシランを各種非プロトン系極性溶剤に溶かし、ポリイミドワニスを作った。用いた溶剤、ポリイミド濃度及び実施例３７と同様にして測定した密着性テスト及び熱分解温度を第６表に示す。

第 6 表

実施例	溶剤	ポリイミド濃度（重量%）	セロテープピールテスト	熱分解温度（℃）
48	1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン	10	0	528
49	1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン	10	0	519
50	NMP	20	0	603
51	DMF	10	0	593
52	NMP	20	0	513
53	NMP	20	0	508
54	DMF	10	0	512
55	N，N－ジエチルホルムアミド	10	0	521
56	N，N－ジエチルアセトアミド	10	0	503
57	テトラメチル尿素	10	0	518
58	DMF	10	0	522
59	DMF	10	0	528
60	DMF	10	0	583
61	DMF	10	0	579
62	NMP	20	0	528
63	NMP	10	0	512
64	NMP	10	0	509
65	NMP	10	0	513

実施例６６～６７

実施例１又は２で得られたポリイミド１０ｇ、γ－アニリノプロピルトリメトキシシラン０．２ｇをフェノール系溶剤４０ｇに溶解してポリイミドワニスを得た。用いた溶媒及び実施例３７と同様にして測定した密着性テスト、熱分解温度を第７表に示す。

第　７　表

実施例	フェノール系溶剤	セロテープピールテスト※	熱分解温度(℃)
６６	m－クレゾール	０ (５２)	５４８
６７	o－クロロフェノール	０ (６９)	５２４

※（　）内はシランカップリング剤を共存させなかった場合

比較例１

４，４′－ビス（p－アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン４３．２ｇ（０．１モル）をＮＭＰ３００ｇに溶解し、ベンゾフェノン－３，３′，４，４′－テトラカルボン酸二無水物（以下「ＢＰＴＡ」と略称する。）３２．２ｇ（０．１モル）を徐々に加えて実施例１と同様に反応させ、ポリアミック酸溶液を得た。次に、１５０℃で５時間反応させると、不均一のゲル状物とな

った。このものに更にＮＭＰ３００ｇを加えて加熱撹拌したが均一な溶液は得られなかった。

比較例２

２，２－ビス［４－（ｐ－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン４１．０ｇ（０．１モル）をＤＭＦ３００ｇに溶解し、ＢＰＴＡ３２．２ｇ（０．１モル）を徐々に加えて実施例２と同様に反応させポリアミック酸とした後、１７０℃で３時間反応させると、不均一のゲル状物となった。このものに更にＤＭＦ３００ｇを加えて加熱撹拌したが均一な溶液は得られなかった。

比較例３

ＤＳＴＡ３５．８ｇ（０．１モル）の代わりに３，３′，４，４′－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸ジメチルエステル４２．４ｇ（０．１モル）を用いた他は、実施例１と同様の条件で反応させた。

得られたポリイミドの物性は、固有粘度が０．１５ｄｌ／ｇ、熱分解温度が４２０℃、引張り強度が３．２kg／㎟ で、固有粘度が低く（分子量が低く）、耐熱性、機械的物性が劣るものであった。

比較例４

２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン４１ｇ（０．１モル）をＮＭＰ４００ｇに

溶解し、これに3，3′，4，4′－ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物３２．２ｇ（０．１モル）を徐々に加え、２５～３０℃で２時間反応させてポリアミック酸を得た。このポリアミック酸の固有粘度は１．２ｄℓ／ｇであった。

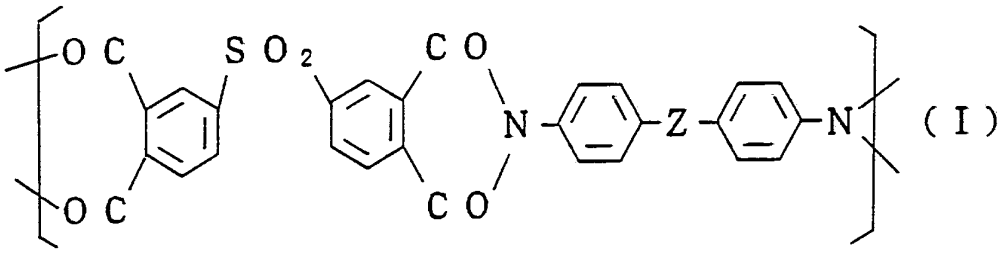
このポリアミック酸溶液１００ｇにγ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン１．１ｇを加えて得たワニスを用い、実施例３７と同様にして密着性テスト及び熱分解温度を測定した。この結果、塗膜強度が非常に低く、且つ均一でないため、塗膜に切目を入れる際に脱離した。また熱分解温度も４８３℃と低かった。

図面の簡単な説明

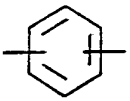
第１図は、実施例１におけるポリイミドの赤外吸収スペクトルである。

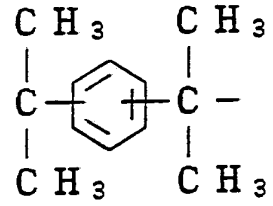
請求の範囲

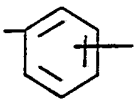
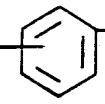
1．一般式



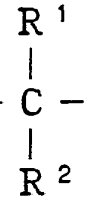
（Ｉ）

[式中、Ｚは－Ｓ－、－Ｓ－  －Ｓ－、

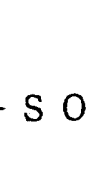


又は－Ｘ－  －Ｙ－  －Ｘ－

を示す。ここで、Ｘは－Ｏ－、－Ｓ－又は



－Ｃ－を、Ｙは単結合又は－Ｏ－、－Ｓ－、



－ＳＯ$_2$－、－Ｃ－　若しくは－ＣＯ－から選ばれる二価の基を示す。Ｒ^1 及びＲ^2 は、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子で置換していてもよい低級アルキル基を示し、同一であっても異なっていてもよい。]

で表わされる反復単位を有し且つその固有粘度η inhが０．３～５．０ｄℓ／ｇ程度であるポリイミドの少なくとも１種が有機溶剤に溶解されてなることを特徴とするポリイミド樹脂組成物。

２．有機溶剤が、非プロトン系極性有機溶剤及びフェノール系有機溶剤の少なくとも１種である請求の範囲第１項記載の組成物。

３．ポリイミドの濃度が１～５０重量％程度である請求の範囲第１項記載の組成物。

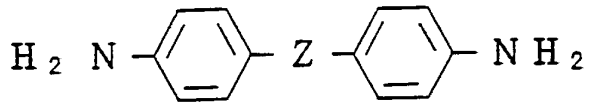
４．請求の範囲第１項に記載の組成物に、更にシランカップリング剤を添加してなることを特徴とするポリイミド樹脂組成物。

５．有機溶剤が、非プロトン系極性有機溶剤及びフェノール系有機溶剤の少なくとも１種である請求の範囲第４項記載の組成物。

６．ポリイミドの濃度が１～５０重量％程度である請求の範囲第４項記載の組成物。

７．シランカップリング剤の添加量が、ポリイミドに対し、０．１～２０重量％程度である請求の範囲第４項記載の組成物。

８．ジフェニルスルホン－３，３′，４，４′－テトラカルボン酸二無水物と一般式



（Ⅱ）

［式中、Ｚは前記と同じ。］

で表わされる芳香族ジアミンとを、有機溶剤存在下に反応させてポリイミドを生成させるか、又は該生成ポリイミドを分離後有機溶剤に再溶解することを特徴とするポリイミド樹脂組成物の製造方法。

９．有機溶剤が、非プロトン系極性有機溶剤及びフェノール系有機溶剤の少なくとも１種である請求の範囲第８項記載の製造方法。

10．ジフェニルスルホン－３，３′，４，４′－テトラカルボン酸二無水物と一般式（Ⅱ）の芳香族ジアミンとのモル比が、０．７～１．３程度である請求の範囲第８項記載の製造方法。

11．請求の範囲第８項記載の製造方法において、ポリイミド生成反応終了後に更にシランカツプリング剤を添加することを特徴とするポリイミド樹脂組成物の製造方法。

12．有機溶剤が、非プロトン系極性有機溶剤及びフェノール系有機溶剤の少なくとも１種である請求の範囲第１１項記載の製造方法。

13．ジフェニルスルホン－３，３′，４，４′－テトラ

カルボン酸二無水物と一般式（Ⅱ）の芳香族ジアミンとのモル比が、０．７～１．３程度である請求の範囲第１１項記載の製造方法。

14．シランカップリング剤の添加量が、ポリイミドに対し、０．１～２０重量％程度である請求の範囲第１１項記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP88/00145

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) [6]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cℓ4
C08G73/10, C08L79/08

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
IPC	C08G73/10, C08L79/08

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched [8]

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1988
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1988

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [9]

Category *	Citation of Document, [11] with indication, where appropriate, of the relevant passages [12]	Relevant to Claim No. [13]
A	JP, A, 61-83229 (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.) 26. April. 1986 (26. 04. 86) Page 1, lower left column, line 4 to page 2, lower left column, line 12 (Family: none)	1-14
A	JP, B2, 52-30319 (Hitachi, Ltd.) 6. August. 1977 (06. 08. 77) Page 1, left column, line 14 to right column, line 34 (Family: none)	1-14
A	JP, A, 61-28526 (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.) 8 February 1986 (08. 02. 86) Page 1, lower left column, line 4 to lower right column, line 7 (Family: none)	1-14
A	JP, A, 61-123634 (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.) 11. June. 1986 (11. 06. 86) Page 1, lower left column, line 4 to lower right column, line 7 (Family: none)	1-14

* Special categories of cited documents: [10]

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document 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

"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

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
April 20, 1988 (20. 04. 88)	May 2, 1988 (02. 05. 88)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
Japanese Patent Office	

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

X	JP, A, 61-51033 (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.) 13. March. 1986 (13. 03. 86) Page 1, lower left column, line 4 to lower right column, line 7, page 4, upper left column, line 8 to lower left column, line 15 (Family: none)	1-14
X	JP, A, 62-18426 (E. I. Du Pont de Nemours and Company) 27. January. 1987 (27. 01. 87) Page 1, lower left column, line 4 to page 4, lower right column, line 7 & US, A, 4,588,804	1-14

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE [10]

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

1. ☐ Claim numbers_____, because they relate to subject matter [12] not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers_____, 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 [13], specifically:

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING [11]

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

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ 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 claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国　際　調　査　報　告

国際出願番号PCT/JP88/00145

Ⅰ. 発明の属する分野の分類

国際特許分類（IPC）Int. Cl⁴
C08G73/10, C08L79/08

Ⅱ. 国際調査を行った分野

調査を行った最小限資料

分類体系	分類記号
IPC	C08G73/10, C08L79/08

最小限資料以外の資料で調査を行ったもの

日本国実用新案公報　1926－1988年
日本国公開実用新案公報　1971－1988年

Ⅲ. 関連する技術に関する文献

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	請求の範囲の番号
A	JP, A, 61－83229（日東電気工業株式会社） 26. 4月. 1986（26. 04. 86） 第1頁左下欄第4行－第2頁左下欄第12行 （ファミリーなし）	1－14
A	JP, B2, 52－30319（株式会社　日立製作所） 6. 8月. 1977（06. 08. 77） 第1頁左欄第14行－右欄第34行（ファミリーなし）	1－14
A	JP, A, 61－28526（日本合成ゴム株式会社） 8. 2月. 1986（08. 02. 86） 第1頁左下欄第4行－右下欄第7行（ファミリーなし）	1－14
A	JP, A, 61－123634（日本合成ゴム株式会社） 11. 6月. 1986（11. 06. 86） 第1頁左下欄第4行－右下欄第7行（ファミリーなし）	1－14

※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」先行文献ではあるが、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の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の文献

Ⅳ. 認　　証

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
20. 04. 88	02.05.88
国際調査機関	権限のある職員
日本国特許庁（ISA/JP）	4J 8016 特許庁審査官　小林　均

様式PCT/ISA/210（第2ページ）（1981年10月）

第2ページから続く情報

	（Ⅱ欄の続き）	
X	JP, A, 61-51033（日本合成ゴム株式会社） 13. 3月. 1986（13. 03. 86） 第1頁左下欄第4行ー右下欄第7行，第4頁左上欄 第8行ー左下欄第15行（ファミリーなし）	1ー14
X	JP, A, 62-18426（イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー） 27. 1月. 1987（27. 01. 87） 第1頁左下欄第4行ー第4頁右下欄第7行 &US, A, 4,588,804	1ー14

V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. ☐ 請求の範囲＿＿＿＿は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。

2. ☐ 請求の範囲＿＿＿＿は、有効な国際調査をすることができる程度に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。

3. ☐ 請求の範囲＿＿＿＿は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
   請求の範囲＿＿＿＿
3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
   請求の範囲＿＿＿＿
4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。