

(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
2010年9月2日(02.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/098296 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/34 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C08G 73/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/052669
- (22) 国際出願日: 2010年2月23日(23.02.2010)
- (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 2009-045814 2009年2月27日(27.02.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): D I C 株式会社(DIC Corporation) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 一ノ瀬栄寿 (ICHINOSE Eiju) [JP/JP]; 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 河野通洋(KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
一 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYIMIDE RESIN, PROCESS FOR PRODUCTION OF POLYIMIDE RESIN, POLYIMIDE RESIN COMPOSITIONS, AND CURED PRODUCTS OF SAME

(54) 発明の名称: ポリイミド樹脂、ポリイミド樹脂の製造方法、ポリイミド樹脂組成物及びその硬化物

(57) Abstract: Provided are thermosetting resin compositions which can form coating films exhibiting excellent heat resistance, dimensional stability, and mechanical properties, and which also exhibit excellent storage stability. Disclosed is a polyimide resin characterized by: comprising structures prepared from cyclohexanetricarboxylic acid and 4,4'-diisocyanato-3,3'-dimethyl-1,1'-biphenyl; and having, at the terminal, a residue derived from a phenol compound having multiple phenolic hydroxyl groups in the molecule by removing two phenolic hydroxyl groups. Also disclosed are thermosetting resin compositions containing the polyimide resin, and cured products obtained by curing the polyimide resin or the resin compositions.

(57) 要約: 本発明の課題は塗膜化した際に耐熱性、寸法安定性及び機械物性にも優れる熱硬化型樹脂組成物で、また、保存安定性にも優れる熱硬化型樹脂組成物を提供すること。本発明はシクロヘキサントリカルボン酸と4,4'-ジイソシアネート-3,3'-ジメチル-1,1'-ビフェニルを用いて得られた構造を有し、1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物から2個のフェノール性水酸基を除いた残基を末端に有することを特徴とするポリイミド樹脂、該ポリイミド樹脂を含む熱硬化型樹脂組成物及びこれらを硬化させてなる硬化物。

WO 2010/098296 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリイミド樹脂、ポリイミド樹脂の製造方法、ポリイミド樹脂組成物及びその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性、難燃性、寸法安定性及び機械物性（強靱性、柔軟性）、表面平滑性に優れる塗膜等の硬化物が得られ、且つ、長期間の保存後にも溶剤への溶解性が良好等保存安定性に優れ、且つ、他の樹脂との相溶性にも優れるポリイミド樹脂とその製造方法やポリイミド樹脂組成物およびそれらの硬化物に関する。

背景技術

[0002] 近年、電気産業分野で用いる樹脂や樹脂組成物、例えば、耐熱性コーティング材料、プリント配線基板の層間絶縁材料や半導体の絶縁材料等の電気絶縁材料；ビルドアップ材料；プリプレグ用樹脂；耐熱性接着剤等は、長期間の保存後でも溶剤への溶解性が良好等の保存安定性と併に得られる硬化物の機械物性（強靱性、柔軟性）、耐熱性、寸法安定性の向上が要望されてきている。特に、コンピューター等の電子機器産業分野ではフレキシブルフィルム基板やリジット基板の極薄化等のダウンサイジングの要望が強く、この要望に答える為に基板の保護層、接着層、絶縁層の機械物性（強靱性、柔軟性）、耐熱性、寸法安定性の向上は必要である。

[0003] 得られる硬化物の耐熱性、機械物性、寸法安定性に優れるポリイミド樹脂として、例えば、フェノール系化合物の構造残基とウレタン結合とが結合した末端構造と、フェノール系水酸基とイソシアネート基の反応にて生成されるウレタン結合とを有するポリイミド樹脂が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、特許文献1に記載されたポリイミド樹脂はエポキシ樹脂等の他の樹脂との相溶性が十分ではなく、混合して組成物とした場合、安定性が不十分であり、組成物がゲル化してしまう問題がある。

[0004] 特許文献1：特開2007-277518号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、耐熱性、難燃性、寸法安定性及び機械物性（強靱性、柔軟性）、表面平滑性に優れる塗膜等の硬化物が得られ、且つ、長期間の保存後にも溶剤への溶解性が良好等保存安定性に優れ、かつエポキシ樹脂等他の樹脂との相溶性も良好なポリイミド樹脂及びこのポリイミド樹脂を含有する樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは鋭意検討した結果、下記（１）～（７）の知見を見出した。

（１）フェノール系化合物の構造残基とウレタン結合とが結合した末端構造と、イミド環にシクロヘキサン環が直結した構造を有するポリイミド樹脂は、前記特許文献1に記載されたポリイミド樹脂と同等の硬化物の耐熱性、機械物性、寸法安定性を有しながらも長期間の保存後にも溶剤への溶解性が良好である。

[0007] （２）上記フェノール系化合物の構造残基とウレタン結合とが結合した末端構造と、イミド環にシクロヘキサン環が直結した構造を有するポリイミド樹脂は、イミド樹脂末端にウレタン結合を介してブロックフェノール構造を有することになる。これによりエポキシ樹脂等との相溶性がさらに向上し、熱硬化性樹脂組成物として幅広い性能、特性を出すことができる。

[0008] （３）末端のブロックフェノール構造は、塗膜作成時の高温での乾燥条件下、樹脂の主鎖骨格から解離して粘性が低下すると考えられ、この理由より塗膜表面の表面平滑性が格段に向上する。

[0009] （４）上記フェノール系化合物の構造残基とウレタン結合とが結合した末端構造と、イミド環にシクロヘキサン環が直結した構造を有するポリイミド樹脂は、フェノール樹脂等のフェノール化合物の存在下においてイソシアネート法を用いることによりゲル化することなく安定して製造することができる。

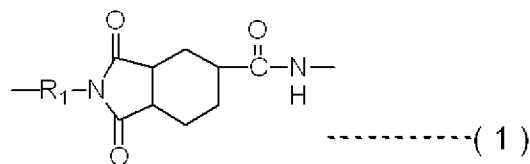
[0010] (5) 上記フェノール系化合物の構造残基とウレタン結合とが結合した末端構造と、イミド環にシクロヘキサン環が直結した構造を有するポリイミド樹脂は単独で優れた耐熱性、寸法安定性と機械物性を有する塗膜が得られ、さらにこのポリイミド樹脂とエポキシ樹脂とを含有する組成物を用いることにより、得られる硬化物は優れた耐熱性、機械物性、寸法安定性を奏する。しかも、このポリイミド樹脂はエポキシ樹脂に限らず種々の樹脂と相溶性が良好で、種々の樹脂と混合し組成物化した際も長期間の保存安定性に優れる。

[0011] (6) 上記フェノール系化合物の構造残基とウレタン結合とが結合した末端構造と、イミド環にシクロヘキサン環が直結した構造を有するポリイミド樹脂とエポキシ樹脂との組成物において、該ポリイミド樹脂が有する末端のブロックフェノール構造が塗膜作成時の高温での乾燥条件下、樹脂の主鎖骨格から解離してフェノール性水酸基とイソシアネート基を再生しフェノール性水酸基はエポキシ樹脂と反応して２級水酸基を生成する。この生成した２級水酸基が、解離したイソシアネート基と反応して新たにウレタン結合を形成し、通常エポキシ樹脂の硬化で見られる水酸基の生成による誘電特性の悪化を抑えることが可能となる。加えて、フェノール性水酸基とイソシアネート基との２重の反応によりより強固な架橋体を形成することで上記組成物の硬化物は耐久性や機械物性等の面優れた性能を奏する。

本発明は上記知見によって完成したものである。

[0012] 即ち、本発明は、一般式（１）で表される構造と一般式（３）で表される構造とを有することを特徴とするポリイミド樹脂を提供するものである。

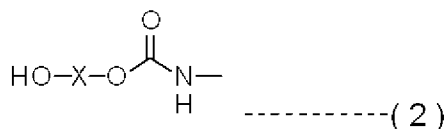
[0013] [化１]



（ R_1 は、ジイソシアネートからNCO基を除いた残基を示す。）

[0014]

[化2]



(式中、Xは1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物から2個のフェノール性水酸基を除いた残基を示す。)

[0015] また、本発明は、前記ポリイミド樹脂を硬化してなることを特徴とする硬化物を提供するものである。

[0016] 更に、本発明は、前記ポリイミド樹脂とエポキシ樹脂とを含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物を提供するものである。

[0017] 更に、本発明は前記熱硬化性樹脂組成物を硬化してなることを特徴とする硬化物を提供するものである。

[0018] 更に、本発明は2官能以上のフェノール性水酸基を有する化合物と、ジイソシアネート化合物とシクロヘキサントリカルボン酸無水物とを反応させることを特徴とする前記ポリイミド樹脂の製造方法を提供するものである。

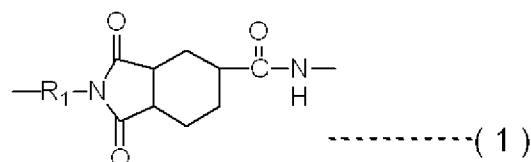
発明の効果

[0019] 本発明のポリイミド樹脂は保存安定性に優れ、長期間の保存後にも汎用溶剤への溶解性が良好である。しかも、本発明のポリイミド樹脂や該ポリイミド樹脂とエポキシ樹脂とを含有する組成物は、例えば、塗膜化した場合、該塗膜は寸法安定性及び機械物性（強靱性、柔軟性）に優れ、塗装剤、配線層間絶縁膜、接着剤等に有用である。加えて、本発明のポリイミド樹脂はエポキシ樹脂に限らず種々の樹脂との相溶性が良好で保存安定性にも優れる。

発明を実施するための最良の形態

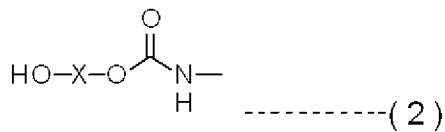
[0020] 本発明のポリイミド樹脂は、一般式（1）で表される構造と一般式（3）で表される構造とを有する。

[0021] [化3]



(R_1 は、ジイソシアネートからNCO基を除いた残基を示す。)

[0022] [化4]



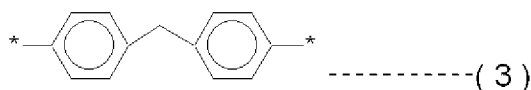
(式中、Xは1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物から2個のフェノール性水酸基を除いた残基を示す。)

[0023] 上記一般式(1)の構造を有することにより本発明のポリイミド樹脂を用いて得られる硬化物は溶剤溶解性と機械物性(強靱性、柔軟性)、耐熱性、寸法安定性等物性バランスに優れた顕著な効果を有する。

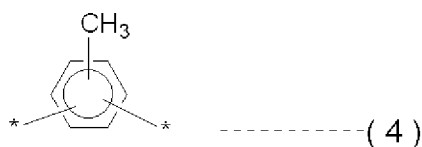
[0024] 本発明のポリイミド樹脂中の(1)と(2)の構造の割合は重量比で1:99~40:60が機械物性に優れ、組成物とする際にエポキシ樹脂等の他の成分との相溶性が良好となることから好ましく、2:98~30:70がより好ましい。

[0025] 前記一般式(1)中の R_1 は、ジイソシアネートからNCO基を除いた残基を示す。より具体的には、 R_1 が以下の一般式(3)、(4)または(5)の構造を有するポリイミド樹脂が本発明の顕著な効果、即ち、耐熱性、難燃性、寸法安定性及び機械物性(強靱性、柔軟性)、表面平滑性に優れる塗膜等の硬化物が得られ、且つ、長期間の保存後にも溶剤への溶解性が良好等保存安定性に優れるポリイミド樹脂となることから好ましい。

[0026] [化5]

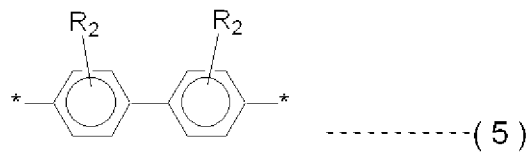


[0027] [化6]



[0028]

[化7]

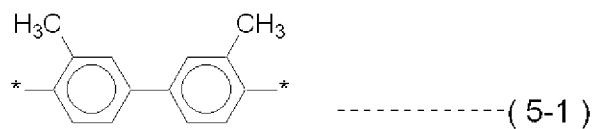


(式中 R_2 はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～9の炭化水素基を示す。*は結合点を示す。)

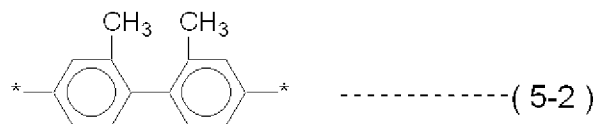
[0029] 本発明のポリイミド樹脂としては、中でも、一般式(1)の R_1 として前記一般式(5)の構造を有するポリイミド樹脂が、線膨張率が低い、即ち、寸法安定性に優れる硬化物が得られることから好ましい。一般式(5)の有する R_2 としては、炭素原子数1～5の炭化水素基が好ましく、炭素原子数1～3の炭化水素基がより好ましく、炭素原子数が1の炭化水素基(メチル基)が更に好ましい。また、 R_2 としては、水酸基の一部乃至全部がハロゲン等で置換されていても良い。

[0030] 前記一般式(5)の具体的な構造としては、例えば、下記一般式(5-1)～(5-4)で表される構造を例示することができる。中でも、一般式(5-1)で表される構造が寸法安定性に優れる硬化物が得られるポリイミド樹脂が得られることからより好ましい。

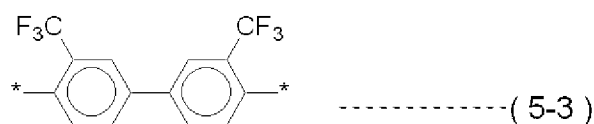
[0031] [化8]



[0032] [化9]

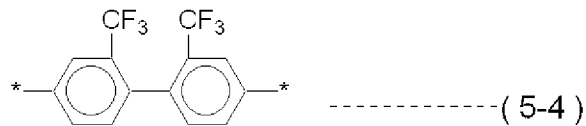


[0033] [化10]



[0034]

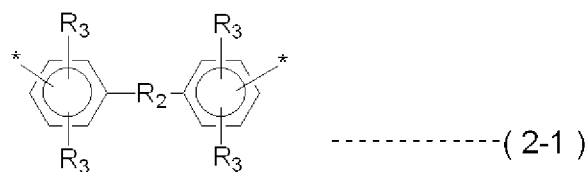
[化11]



[0035] [上記一般式 (5 - 1) から (5 - 4) において、* は結合点を示す。]

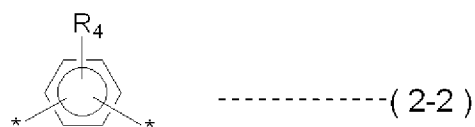
[0036] 本発明のポリイミド樹脂が有する一般式 (2) で表される構造としては、X の構造として下記式 (2 - 1) 、式 (2 - 2) 、式 (2 - 4) または式 (2 - 5) の構造が、その他樹脂との相溶性や保存安定性に優れ、熱硬化性樹脂組成物とした際に、硬化性が良好で耐熱性、機械物性、寸法安定性に加え、ポットライフに優れるポリイミド樹脂となることから好ましい。

[0037] [化12]



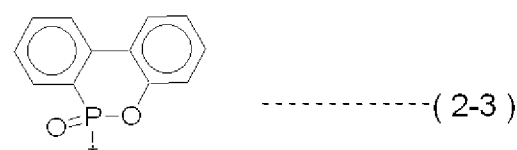
(式中 R_2 は、単結合あるいは 2 価の連結基であり、 R_3 は水素または炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基を示す。)

[0038] [化13]



(式中 R_4 は、水素または炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基、または下記一般式 (2 - 3) で示される構造を示す。)

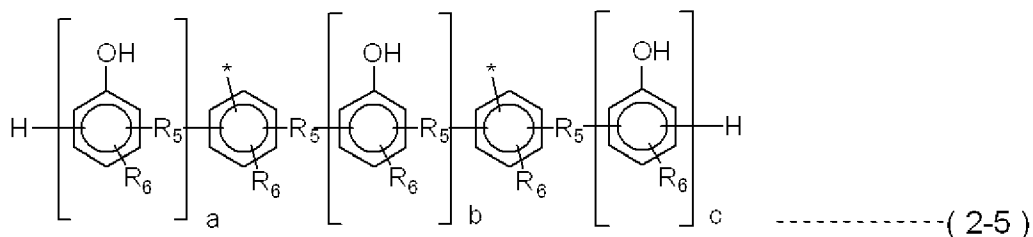
[0039] [化14]



[0040] [化15]



[0041] [化16]



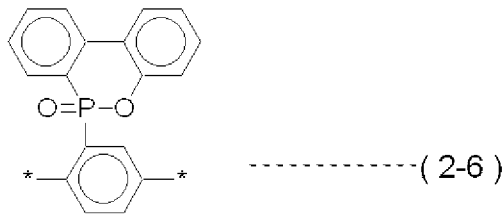
(式中 R_5 は、直接結合あるいは2価の連結基であり、 R_6 は同一でも異なっても良く、水素原子または炭素原子数1～18のアルキル基を示す。 a と b と c との合計は1以上で、*は連結基である。)

[0042] ここで一般式(2-1)の R_2 のより具体的な構造としては、単結合、カルボニル基、スルホニル基、メチレン基、イソプロピリデン基、ヘキサフルオロイソプロピリデン基、オキソ基、ジメチルシリレン基、フルオレンー9-ジイル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,8}]デカン-ジイル基等の2価の結合基等が挙げられ、単一でも複数の混合体であっても良い。また、 R_3 としては、例えば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等の炭素原子数1～5のアルキル基等が挙げられる。また、ポリフェノール化合物、例えば、フェノールノボラック樹脂やクレゾールノボラック樹脂、ナフトールとアルキルフェノールとホルムアルデヒド縮合物から合成されるポリフェノール樹脂等から2つの水酸基を除いた構造残基等も挙げられる。

[0043] 更に、一般式(2)のXの構造としては、一般式(2-2)の R_4 が一般式(2-3)である下記式(2-6)の構造が、耐熱性に優れる硬化物が得られるポリイミド樹脂が得られることから好ましい。式(2-6)の構造のようにブロックフェノール構造としてリン原子を有する特定のフェノール由来の構造を含ませることにより、得られるポリイミド樹脂の難燃性が飛躍的に向上する。

[0044]

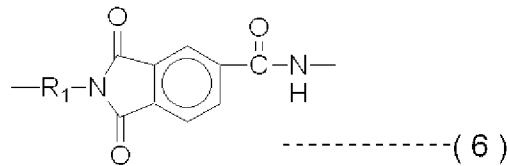
[化17]



(* は結合点を示す。)

[0045] 本発明のポリイミド樹脂としては、溶剤溶解性に優れ、機械物性、寸法安定性に優れた硬化物が得られることから式 (6) で表される構造を有するポリイミド樹脂が好ましい。

[0046] [化18]



(R₁ は、ジイソシアネートから NCO 基を除いた残基を示す。)

[0047] 一般式 (6) において R₁ としては、前記一般式 (3)、(4) または (5) の構造が本発明の顕著な効果、即ち、耐熱性、難燃性、寸法安定性及び機械物性 (強靱性、柔軟性)、表面平滑性に優れる塗膜等の硬化物が得られ、且つ、長期間の保存後にも溶剤への溶解性が良好等保存安定性に優れるポリイミド樹脂となることから好ましい。

[0048] 本発明のポリイミド樹脂としては、中でも、一般式 (6) の R₁ として前記一般式 (5) の構造を有するポリイミド樹脂が、線膨張率が低い、即ち、寸法安定性に優れる硬化物が得られることから好ましい。一般式 (5) の有する R₂ としては、炭素原子数 1 ~ 5 の炭化水素基が好ましく、炭素原子数 1 ~ 3 の炭化水素基がより好ましく、炭素原子数が 1 の炭化水素基 (メチル基) が更に好ましい。また、R₂ としては、水酸基の一部乃至全部がハロゲン等で置換されていても良い。

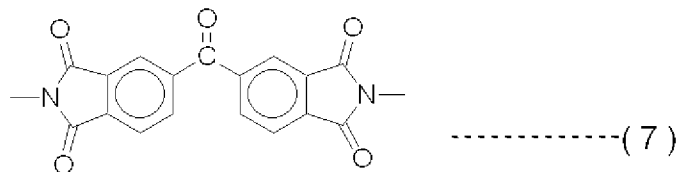
[0049] 前記一般式 (5) の具体的な構造としては、例えば、前記一般式 (5-1) ~ (5-4) で表される構造を例示することができる。中でも、一般式 (

５－１）で表される構造が寸法安定性に優れる硬化物が得られるポリイミド樹脂が得られることからより好ましい。

[0050] 前記一般式（１）と一般式（６）が共存する場合、その重量比としては５：９５～９０：１０が溶剤溶解性に優れ、得られる硬化物の機械物性にも優れるポリイミド樹脂が得られることから好ましく、１０：９０～６０：４０がより好ましい。

[0051] 本発明のポリイミド樹脂としては、更に一般式（７）で表される構造を有することで機械強度が良好な硬化物が得られるポリイミド樹脂が得られることから好ましい。

[0052] [化19]

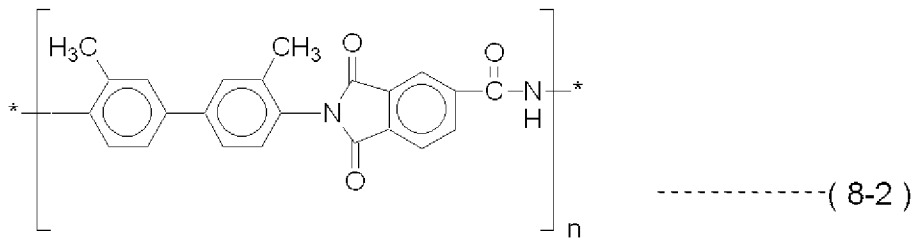
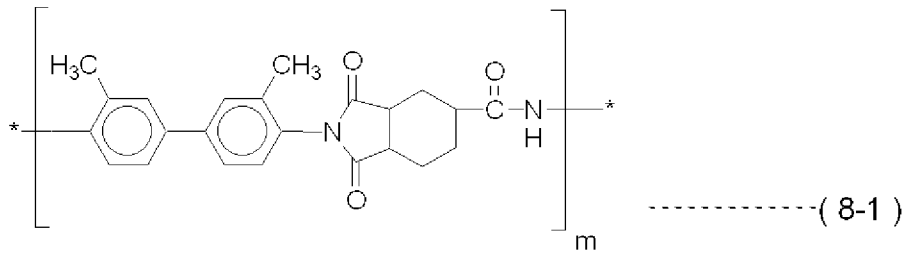


[0053] 本発明のポリイミド樹脂が前記一般式（７）の構造を有する場合、本発明のポリイミド樹脂中の一般式（７）の含有率としては、溶剤溶解性に優れ、得られる硬化物の機械物性に優れるポリイミド樹脂となることから、１～３０重量％が好ましく、２～２０％がより好ましい。

[0054] 本発明のポリイミド樹脂としては、より具体的には一般式（８－１）で表される構造と一般式（８－２）で表される構造を有するポリイミド樹脂が、溶剤溶解性に優れ、且つ、得られる硬化物の寸法安定性も良好となることからより好ましい。

[0055]

[化20]



(式中、 m 、 n は、それぞれ1～100である。)

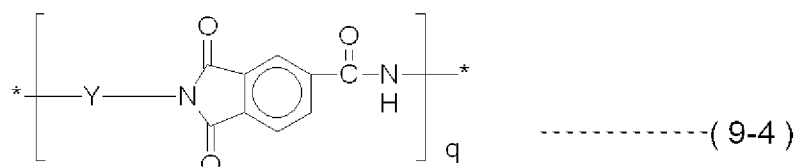
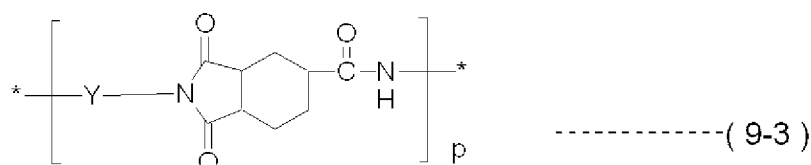
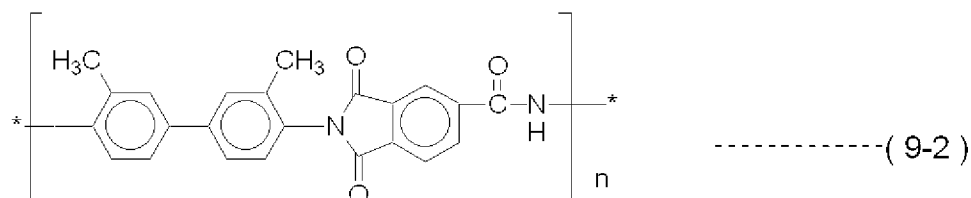
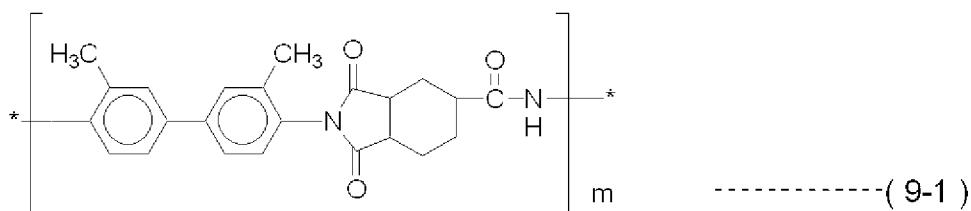
[0056] ここで(8-1)、(8-2)で示される構造単位は一分子中においてランダム、ブロック、交互等の重合体であってもよい。

[0057] 本発明のポリイミド樹脂が前記一般式(8-1)で表される構造及び一般式(8-2)で表される構造を有するポリイミド樹脂である場合、その含有量は各々10～90重量%の範囲が、得られる硬化物の寸法安定性に優れるポリイミド樹脂となることから好ましく、各々20～80重量%がより好ましい。前記一般式(8-1)と一般式(8-2)の重量比としては、5：95～95：5が、溶剤溶解性と経時溶液安定性に優れるポリイミド樹脂となることから好ましく、10：90～60：40がより好ましい。

[0058] 以下に本発明のポリイミド樹脂の具体的例示を示す。本発明のポリイミド樹脂としては、下記一般式(9-1)から(9-4)で表される構造を有するポリイミド樹脂が耐熱性、寸法安定性に優れる硬化物が得られるポリイミド樹脂となることから好ましい。

[0059]

[化21]



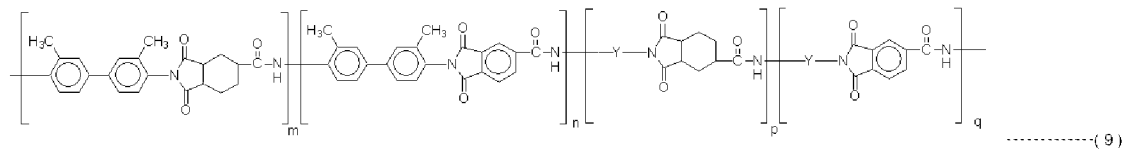
〔式中、m、n、p、qは、それぞれ1～100である。Yは下記一般式（3）または（4）で表される構造を示す。〕

[0060] 上記式（9-1）から（9-4）の構造単位は一分子中においてランダム、ブロック、交互等の重合体であってもよい。このとき上記式（9-1）から（9-4）の構造は、溶剤溶解性に優れ、寸法安定性、機械物性に優れる硬化物が得られるポリイミド樹脂となるから、各々5～70重量%の範囲で存在していることが好ましく、10～50重量%の範囲で存在していることがより好ましい。

[0061] 前記一般式（9-1）から（9-4）で表される構造を有するポリイミド樹脂の具体例としては、例えば、下記一般式（9）に示す構造を有するポリイミド樹脂等が挙げられる。

[0062]

[化22]

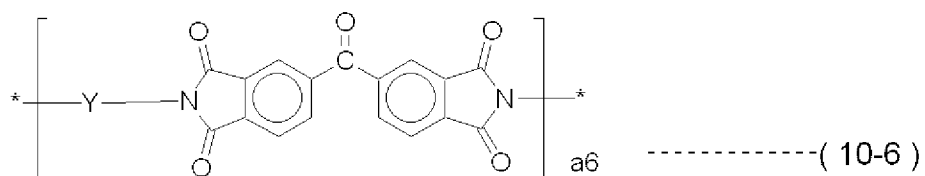
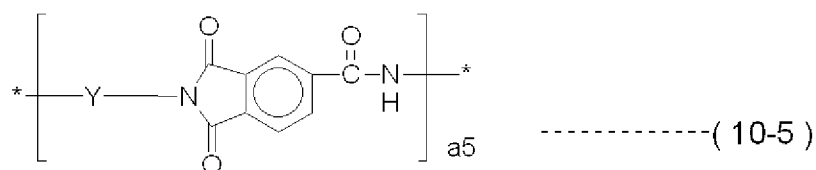
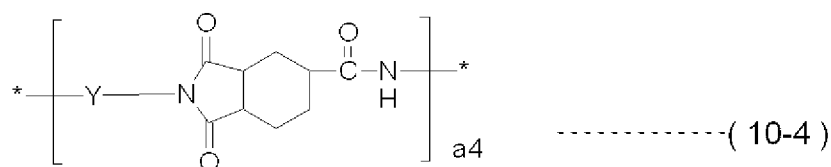
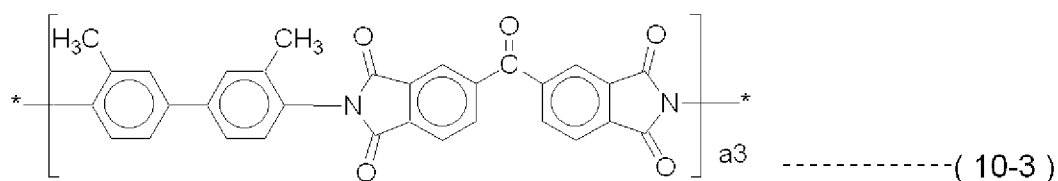
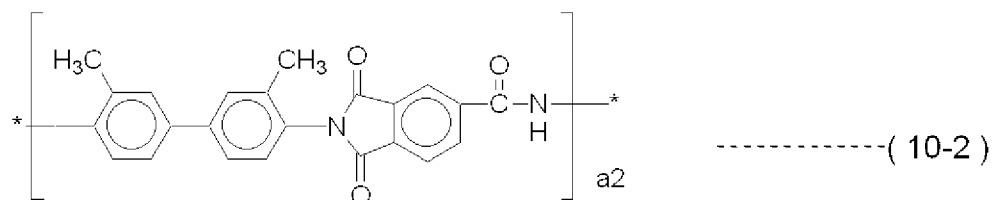
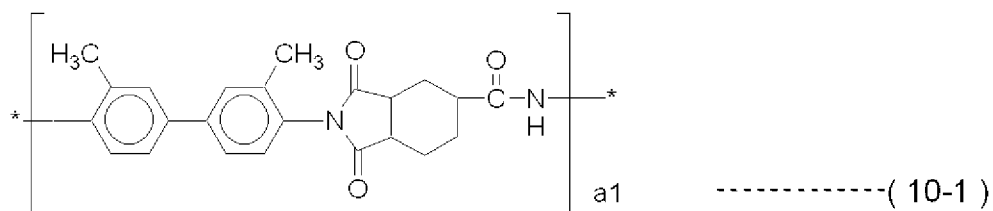


[0063] 上記一般式（９）において、 m 、 n 、 p 、 q の括弧内の構造単位は一分子中においてランダム、ブロック、交互等の重合体であってもよい。

[0064] また、本発明のポリイミド樹脂としては、下記一般式（１０－１）から（１０－６）で表される構造を有し、且つ重量平均分子量が１０００～１０００００であるポリイミド樹脂が溶剤溶解性に優れ、且つ、耐熱性、機械物性、寸法安定性に優れる硬化物が得られるポリイミド樹脂となることから好ましい。一般式（１０－１）の構造のようにイミド環にシクロヘキサン環が直結した構造に、さらにビフェニル骨格を有するポリイミド樹脂は保存安定性に優れ、長期間の保存後にも溶剤への溶解性が良好でありながら、その硬化物は機械物性、耐熱性及び寸法安定性に優れた特性を示す。

[0065]

[化23]

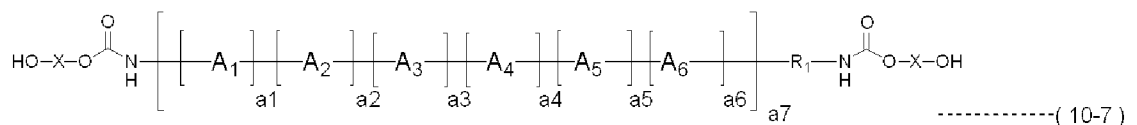


[0066] 前記一般式(10-1)～一般式(10-2)中のa1～a6はそれぞれ1～10000である。また、*は結合点を示す。一般式(10-4)～一般式(10-6)中のYは、上記式(3)または式(4)で示される構造を示す。

[0067] ここで一般式（１２－１）から（１２－６）の括弧内の構造単位は一分子中においてランダム、ブロック、交互等の重合体であってもよい。このとき $a_1 \sim a_6$ の括弧で括られた構造は、溶剤溶解性に優れ、寸法安定性、機械物性に優れる硬化物が得られるポリイミド樹脂となるから、各々２～９０重量％の範囲で存在していることが好ましく、５～７０重量％の範囲で存在していることがより好ましい。

[0068] 前記一般式（１０－１）から（１０－６）で表される構造を有し、且つ重量平均分子量が１０００～１０００００であるポリイミド樹脂において、 $a_1 \sim a_6$ は、構造単位の繰り返しを示し１～１００００である。一般式（１０－１）から（１０－６）で表される構造単位を有するポリイミド樹脂が本発明の課題を解決するのに適した具体的な構造例であり、これら構造単位は一分子中複数回存在しても良く、その他の構造単位を含んでいても良い。前記一般式（１０－１）から（１０－６）で表される構造を有し、且つ重量平均分子量が１０００～１０００００であるポリイミド樹脂の具体例を以下に示す。

[0069] [化24]

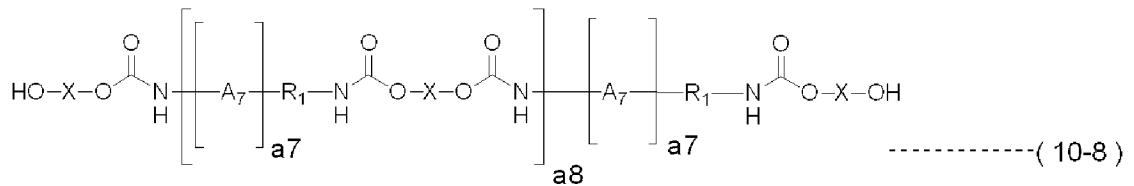


[0070] 一般式（１０－７）において、 R_1 は、ジイソシアネート化合物から２つのイソシアネート基を除いた残基構造である。 R_1 としては、機械物性と寸法安定性に優れるポリイミド樹脂が得られることから前記一般式（３）、（４）または（５）の構造が好ましい。 a_7 は繰り返し数を示し１から１００００の範囲であり、また括弧内の a_1 から a_6 の括弧で括られる構造単位の順序、出現回数は問わない。ここで、 A_1 は上記（１０－１）で表される構造を、 A_2 は上記（１０－２）で表される構造を、 A_3 は（１０－３）で表される構造を、 A_4 は（１０－４）で表される構造を、 A_5 は（１０－５）で表される構造を、 A_6 は（１０－６）で表される構造をそれぞれ示す。

[0071] またさらに上記一般式（１０－７）の末端のフェノール性水酸基がイソシアネート基と反応して鎖伸長したポリイミド樹脂として以下の構造を有する

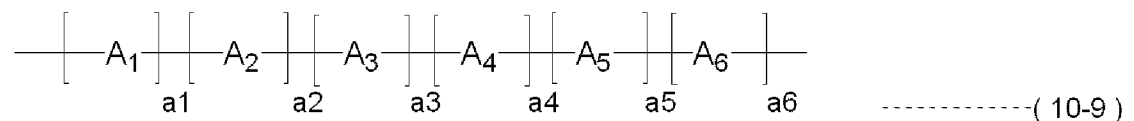
ポリイミド樹脂を例示することができる。

[0072] [化25]



[0073] 上記式（10-8）で表される構造を有するポリイミド樹脂において、A₇は、以下の式で示される構造である。

[0074] [化26]



[0075] 式（10-9）において、A₁～A₆は式（10-7）のA₁～A₆と同一である。また、a₁～a₆は、構造単位の繰返しを示し1～10000である。a₁からa₆の構造単位はa₇括弧内での順序、出現回数は問わない。a₇は構造単位の繰返しを示し、1～100である。また、a₈も構造単位の繰返しを示し、1～100である。

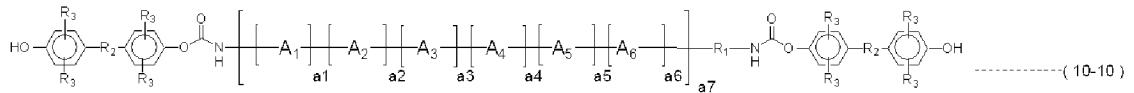
[0076] 上記一般式（10-7）と一般式（10-8）等の一般式（10-1）～一般式（10-6）を有するポリイミド樹脂における一般式（10-1）から（10-6）の構造単位の含有量としては、溶剤溶解性に優れ、得られる硬化物の寸法安定性、機械物性に優れるポリイミド樹脂が得られることから各々5～70重量%が好ましく、10～50重量%の範囲がより好ましい。

[0077] 一般式（10-1）～一般式（10-6）で表される構造を有するポリイミド樹脂の中でも、構造単位として一般式（10-1）および（10-4）で表される構造単位を10～40重量%含有するポリイミド樹脂は、溶剤溶解性に優れ、その他樹脂との相溶性に優れるポリイミド樹脂となることからこのましい。一般式（10-1）～一般式（10-6）を有するポリイミド樹脂の中でも、一般式（10-1）から（10-3）の構造単位を10～60重量%含有するポリイミド樹脂が耐熱性や寸法安定性に優れる硬化物が得

られるポリイミド樹脂となることから好ましい。

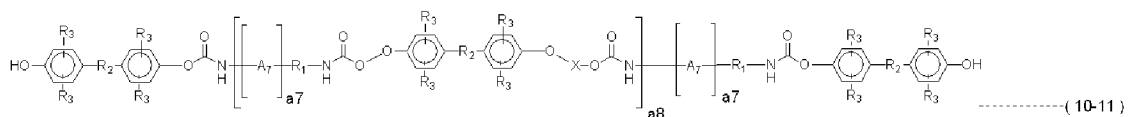
[0078] 前記一般式（１０－７）で表されるポリイミド樹脂において、 X の構造式が（２－１）の構造を有するポリイミド樹脂の例を下記に示す。

[0079] [化27]



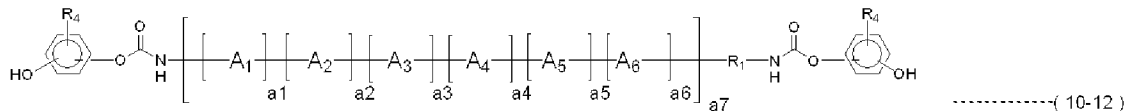
[0080] 前記一般式（１０－８）で表されるポリイミド樹脂において、 X の構造式が（２－１）の構造を有するポリイミド樹脂の例を下記に示す。

[0081] [化28]



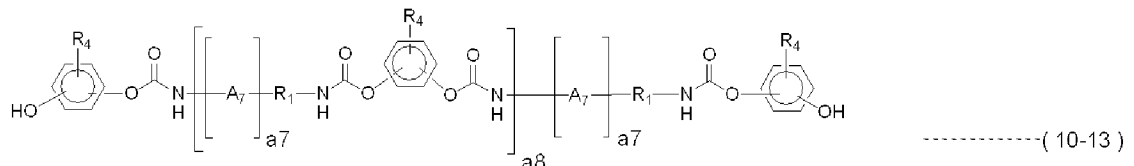
[0082] 前記一般式（１０－７）で表されるポリイミド樹脂において、 X の構造式が（２－２）の構造を有するポリイミド樹脂の例を下記に示す。

[0083] [化29]



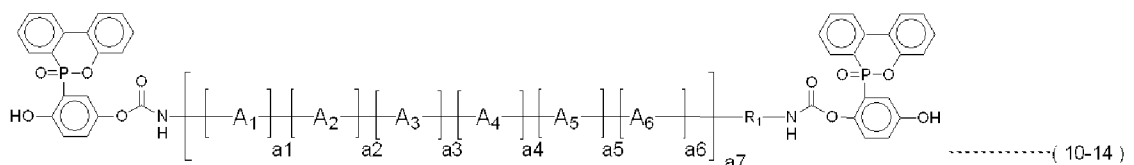
[0084] 前記一般式（１０－８）で表されるポリイミド樹脂において、 X の構造式が（２－２）の構造を有するポリイミド樹脂の例を下記に示す。

[0085] [化30]



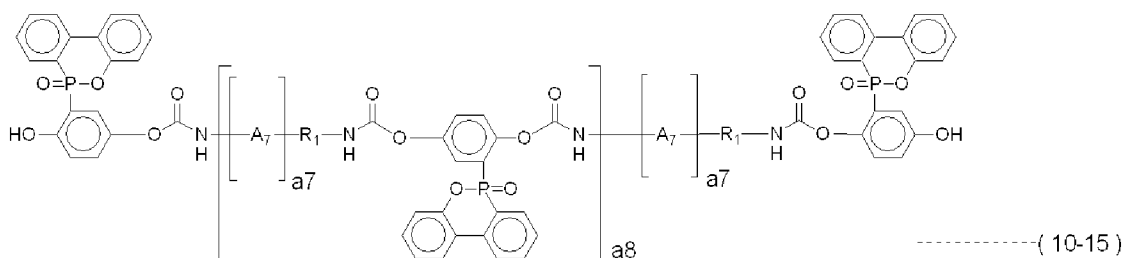
[0086] 前記一般式（１０－７）で表されるポリイミド樹脂において、 X の構造式が（２－６）の構造を有するポリイミド樹脂の例を下記に示す。

[0087] [化31]



[0088] 前記一般式（１０－８）で表されるポリイミド樹脂において、Xの構造式が（２－６）の構造を有するポリイミド樹脂の例を下記に示す。

[0089] [化32]



[0090] 本発明のポリイミド樹脂は、一般式（２）の構造以外に末端構造が原料の酸無水物化合物由来の残存カルボン酸かまたはカルボン酸の無水物である構造を本発明の効果が損なわれない範囲で有していても良い。尚、酸無水物に関しては下記に記載する。

[0091] 本発明のポリイミド樹脂は保存安定性に優れる樹脂であると共に、有機溶剤に溶解しやすいという特性を有する。本発明のポリイミド樹脂は従来用いられているN-メチルピロリドンやジメチルホルムアミド等の溶解力の大きな極性溶剤有機溶剤にも溶解するが、従来使用できなかったガンマブチロラクトン（γ-ブチロラクトン）等の比較的弱い溶解力の有機溶剤に溶解させることができる。

[0092] 本発明においては、本発明で用いるポリイミド樹脂が有機溶剤に溶解するか否かの判定は、有機溶剤に本発明のポリイミド樹脂濃度を１０重量%となるように加え、２５℃で７日間時間静置した後、目視にて外観を観察することによりおこなった。

[0093] 本発明で用いるポリイミド樹脂はガンマブチロラクトンに溶解するポリイミド樹脂が保存安定性に優れるポリイミド樹脂となることから好ましく、ガンマブチロラクトンに２５℃で１０重量%となるように溶解するポリイミド樹脂が好ましい。ガンマブチロラクトンに溶解するポリイミド樹脂を得るには、例えば、後述するポリイミド樹脂の製造方法により得る事ができる。

[0094] 本発明で用いるポリイミド樹脂は線状の構造を有するポリイミド樹脂でも

良いし、分岐状の構造を有するポリイミド樹脂でもよい。また、共重合成分としてポリエステル変性したポリエステルイミドやウレタン変性したポリウレタンイミドの構造を有していても良い。

[0095] 本発明のポリイミド樹脂の重量平均分子量は、溶剤乾燥後あるいは硬化物として強靱で溶液として取り扱いやすいポリイミド樹脂となり、機械強度と寸法安定性に優れるフィルムや成型品が得られることから1000~200000が好ましく、2000~100000がより好ましい。分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）や末端の官能基量の定量分析で測定することが可能である。

[0096] 本発明で重量平均分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）を用い、下記の条件により求めた。

測定装置 : 東ソー株式会社製 HLC-8320GPC、UV8320

カラム : 東ソー株式会社製 SuperAWM-H×2本

検出器 : RI（示差屈折計）及びUV（254nm）

データ処理 : 東ソー株式会社製 EcoSEC-WorkStation

測定条件 : カラム温度 40℃

溶媒 DMF

流速 0.35ml/分

標準 : ポリスチレン標準試料にて検量線作成

試料 : 樹脂固形分換算で0.2重量%のDMF溶液をマイクロフィルターでろ過したもの（注入量：10μl）

[0097] 本発明のポリイミド樹脂の酸価としては、1~50mg KOH/gの範囲であることがその他樹脂との相溶性、溶液安定性やエポキシ樹脂との硬化性の面から好ましく、1~30mg KOH/gがより好ましい。

[0098] 本発明で用いるポリイミド樹脂は、例えば、以下の方法で製造することができる。

製法1 : 1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有するポリフェノー

ル化合物（A）とジイソシアネート化合物を含有するポリイソシアネート化合物（B）とシクロヘキサントリカルボン酸無水物を含有する酸無水物化合物（C）とを用いて直接イミド化する方法。

[0099] 製法2：ジイソシアネート化合物を含有するポリイソシアネート化合物（B）とシクロヘキサントリカルボン酸無水物を含有する酸無水物化合物（C）とを用いて直接イミド化を行った後、末端に存在するイソシアネート基と1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有するポリフェノール化合物（A）とを反応する方法。

[0100] 製法3：ジアミン化合物（D）とシクロヘキサントリカルボン酸無水物を含有する酸無水物化合物（C）とを用いて直接イミド化した後、ジイソシアネート化合物を添加して末端イソシアネートとしてから1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有するポリフェノール化合物（A）を反応する方法。

[0101] 前記した製法1～製法3の製法はイソシアネート法と呼ばれており、ポリフェノール化合物（A）の存在下においてイソシアネート法を用いてイミド樹脂を合成することでゲル化せず安定した樹脂を供給することができる。これはポリフェノール化合物（A）が選択的にイソシアネート基と反応し、ブロックフェノール構造を形成することでイソシアネート基の副反応を抑制し、高温下においては一部解離を行い、効率的に酸無水物やカルボキシル基と反応を行い、イミド結合やアミド結合を形成する為と推定している。特に反応性の遅い水添トリメリット酸等の脂肪族、脂環族系酸無水物においては効果的である。

[0102] 本発明のポリイミド樹脂を製造するには、残存する水分量を減少させ物性を良好に保てる事、反応の制御がしやすい事、各種変性を施したポリイミド樹脂を作成しやすい等の理由から、上記製法1が好ましい。以下、製法1を詳細に説明する。

[0103] 前記製法1で用いるポリフェノール化合物（A）としては、例えば、ヒドロキノン、ビフェノール、テトラメチルビフェノール、エチリデンビスフ

エノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、シクロヘキシリデンビスフェノール（ビスフェノールZ）、ジメチルブチリデンビスフェノール、4, 4' - (1-メチルエチリデン) ビス〔2, 6-ジメチルフェノール〕、4, 4' - (1-フェニルエチリデン) ビスフェノール、5, 5' - (1-メチルエチリデン) ビス〔1, 1'-ビフェニル-2-オール〕、ナフタレンジオール、ジシクロペンタジエン変性ビスフェノール、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー10-フォスファフェナンスレン-10-オキサイドとハイドロキノンの反応生成物等が挙げられる。

[0104] 更にポリフェノール化合物（A）としてフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ノニルフェノールノボラック樹脂等の3官能以上のフェノール化合物も使用可能である。尚、本発明のポリイミド樹脂の製造方法においては合成上、ポリフェノール化合物（A）として3官能以上のポリフェノール化合物を使用することで樹脂の高粘度化やゲル化の発生等があるため、2個のフェノール性水酸基を含有するポリフェノール化合物（2官能のポリフェノール化合物）を使用することが好ましい。中でも、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール系化合物や9, 10-ジヒドロ-9-オキサー10-フォスファフェナントレン-10-オキサイドとハイドロキノンの反応生成物等好ましい。また本発明の効果をなわない範囲で一部、フェノールやクレゾール等の一官能性のフェノール化合物を併用しても良い。

[0105] 前記9, 10-ジヒドロ-9-オキサー10-フォスファフェナントレン-10-オキサイドとハイドロキノンの反応生成物は一般溶剤には溶解しにくい。9, 10-ジヒドロ-9-オキサー10-フォスファフェナントレン-10-オキサイドとハイドロキノンの反応生成物は、難燃性添加剤として使用されるが一般に溶剤に溶解性が悪く使用には制限があった。本発明のポリイミド樹脂の製造方法において、ポリフェノール化合物（A）として用いるにより、該反応生成物の骨格がポリイミド樹脂に取り込まれる。その結果、該ポリイミド樹脂はγ-ブチロラクトン等の汎用溶剤に溶解し、保存

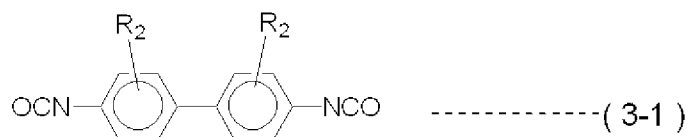
安定性にも優れる樹脂でありながら、難燃性も向上する

[0106] 製法 1 におけるポリフェノール化合物 (A) の使用量としては、得られる本発明のポリイミド樹脂がポリフェノール化合物 (A) 由来の構造を樹脂中に 1 ~ 40 重量%存在するような量が、硬化性と保存安定性に優れるポリイミド樹脂となることから好ましく、2 ~ 30 重量%存在するような量がより好ましい。さらに寸法安定性と難燃性に優れるポリイミド樹脂が得られることから、ポリイミド樹脂がポリフェノール化合物 (A) 由来の構造を樹脂中に 2 ~ 10 重量%存在するような量が好ましい。

[0107] 本発明で用いるポリイソシアネート化合物 (B) としては、例えば、芳香族ポリイソシアネート化合物、脂肪族ポリイソシアネート化合物等が挙げられる。

[0108] 前記芳香族ポリイソシアネート化合物としては、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等のジフェニルメタンジイソシアネート；p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジエチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、1, 3-ビス (α , α -ジメチルイソシアナートメチル) ベンゼン、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニレンエーテル-4, 4'-ジイソシアネートおよびナフタレンジイソシアネート；2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート等のトルエンジイソシアネート；下記一般式 (3-1) で表されるビフェニル骨格のジイソシアネート等が挙げられる。

[0109] [化33]



(式中 R_2 はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～9のフッ素変性されてもよい炭化水素基を示す。)

[0110] 前記一般式(3-1)で表されるジイソシアネートとしては、例えば、4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル、4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジエチル-1, 1'-ビフェニル、4, 4'-ジイソシアネート-2, 2'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル、4, 4'-ジイソシアネート-2, 2'-ジエチル-1, 1'-ビフェニル、4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジトリフロロメチル-1, 1'-ビフェニル、4, 4'-ジイソシアネート-2, 2'-ジトリフロロメチル-1, 1'-ビフェニル等が挙げられる。

[0111] 前記脂肪族ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリメチル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、4, 4'-ジシクロヘキシルメタレンジイソシアネート、水素添加キシレンジイソシアネートおよびノルボヌレンジイソシアネート等が挙げられる。

[0112] また、ポリイソシアネート化合物(B)としては、前記ポリイソシアネート化合物と各種ポリオール成分とをイソシアネート基過剰で予め反応させたイソシアネートプレポリマーを使用することも可能である。

[0113] 本発明で用いるポリイミド樹脂は、溶剤溶解性や他の樹脂との相溶性を向上させるため分岐構造をとっても良い。かかる分岐の手法としては、例えば、前記式ジイソシアネート化合物のイソシアヌレート体であるイソシアヌレート環を有する3官能以上のポリイソシアネート化合物や前記ジイソシアネートのビュレット体、アダクト体、アロハネート体等を使用すればよい。

[0114] 前記ポリイソシアネート化合物(B)としては、溶剤溶解性、相溶性、機械物性、寸法安定性等に優れる理由から4, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート等のジフェニルメタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、上記一般式(3-1)で示されるビフェニル骨格のジイソシアネートなどを使用することが好ましい。これらの化合物は単独で使用しても2種以

上を併用しても良い。

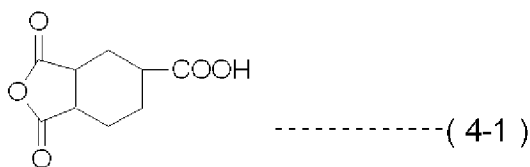
- [0115] 特に一般式（３－１）で示されるジイソシアネートを用いることでより寸法安定性や機械物性が向上した硬化物が得られるポリイミド樹脂となることから好ましく、さらにジフェニルメタンジイソシアネートまたはトリレンジイソシアネートを併用することで溶剤溶解性や長期の保存安定性も向上することからより好ましい。
- [0116] 一般式（３－１）で表されるジイソシアネートの使用量としては、用いるポリイソシアネート化合物（Ｂ）の全量を基準として３０～８０重量％が、より寸法安定性に優れるポリイミド樹脂となることから好ましい。
- [0117] 前記式（３－１）で表されるジイソシアネートの中でも４，４′－ジイソシアネートー３，３′－ジメチルー１，１′－ビフェニルであるジイソシアネートが溶剤溶解性に優れ、かつ耐熱性、機械物性及び寸法安定性に優れる硬化物が得られるポリイミド樹脂となることから好ましい。
- [0118] 尚、前記一般式（３－１）で示されるジイソシアネート化合物、４，４′－ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネートは単独で用いても、混合で用いても、さらにその他構造を有するジイソシアネート化合物やモノイソシアネート化合物や３官能以上のポリイソシアネート化合物等との併用で使用しても良い。
- [0119] 一般式（３－１）で示されるジイソシアネート化合物、４，４′－ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネートで示されるジイソシアネート化合物は、全イソシアネート化合物の１０重量％以上使用することで、機械強度や破断伸度等の機械物性、寸法安定性、耐熱性に優れる硬化物が得られることから好ましく、加えて経時溶液安定性に優れるポリイミド樹脂が得られることから全イソシアネート化合物の１０～８０重量％使用することが好ましい。尚、トルエンジイソシアネートを使用することで更に得られる硬化物の難燃性を向上させることができる。
- [0120] また特により低い線膨張率の硬化物（寸法安定性に優れる硬化物）が得られることから４，４′－ジイソシアネートー３，３′－ジメチルー１，１′

ービフェニルは全イソシアネート化合物の30～80重量%使用することが好ましい。4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジメチル-1, 1'-ビフェニルと、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートまたはトルエンジイソシアネートを併用する際には、4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジメチル-1, 1'-ビフェニルが全イソシアネート化合物中の30～90重量%で4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートまたはトルエンジイソシアネートが10～70重量%となるように使用するのが好ましく、4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジメチル-1, 1'-ビフェニルが全イソシアネート化合物中の40～80重量%で4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート及び/またはトルエンジイソシアネートが20～60重量%がより好ましい。

[0121] 尚、ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネートについて、4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジメチル-1, 1'-ビフェニルと併用しない場合の使用量は、ポリイソシアネート化合物(B)の原料の全重量を基準として表すと、それぞれ10～70重量%が好ましく、10～60重量%がより好ましく、30～60重量%が更に好ましい。

[0122] 前記酸無水物化合物(C)はシクロヘキサントリカルボン酸無水物を含有する。シクロヘキサントリカルボン酸無水物としては、例えば、シクロヘキサン-1, 3, 4-トリカルボン酸無水物-3, 4-無水物、シクロヘキサン-1, 3, 5-トリカルボン酸無水物-3, 5-無水物、シクロヘキサン-1, 2, 3-トリカルボン酸無水物-2, 3-無水物等が挙げられる。中でも、溶剤溶解性に優れ、機械強度や破断伸度等の機械物性と耐熱性に優れた硬化物が得られることから式(4-1)で表されるシクロヘキサン-1, 3, 4-トリカルボン酸無水物-3, 4-無水物が好ましい。

[0123] [化34]



- [0124] 尚、本発明で用いるシクロヘキサントリカルボン酸無水物は、製造原料として用いるシクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸等の不純物が本発明の硬化を損なわない範囲、例えば、10重量%以下、このましくは5重量%以下であれば混入しても良いものである。
- [0125] 上記本発明で用いるシクロヘキサントリカルボン酸無水物は、イソシアネート化合物と反応する際、酸無水物基とイソシアネート基が脱炭酸反応してイミド結合を形成し、イソシアネート基とカルボン酸が脱炭酸してアミド結合を形成する。このように分子は線状につながって分子を形成する。なお、本発明において酸無水物基とは、カルボン酸2分子が分子内脱水縮合して得られた-CO-O-CO-基を指す。
- [0126] 前記シクロヘキサントリカルボン酸無水物の使用量は、ポリイミド樹脂を構成する全酸無水物化合物(C)中の5~100重量%が溶剤溶解性に優れたポリイミド樹脂となり、かつ、機械物性、耐熱性に優れる硬化物が得られることから好ましく、10~80重量%がより好ましい。また、前記シクロヘキサントリカルボン酸無水物の使用量は、ポリイミド樹脂を構成する全ての原料の重量を基準として2~60重量%が好ましく、5~50重量%がより好ましい。
- [0127] 酸無水物化合物(C)はシクロヘキサントリカルボン酸無水物以外の酸無水物を本発明の効果を損なわない範囲で他の酸無水物を含有していても良い。その他の酸無水物としては、例えば、1個の酸無水物基を有するポリカルボン酸無水物や2個の酸無水物基を有するポリカルボン酸無水物等が挙げられる。前記1個の酸無水物基を有するポリカルボン酸無水物としては、例えば、無水トリメリット酸、ナフタレン-1, 2, 4-トリカルボン酸無水物等の芳香族トリカルボン酸無水物等が挙げられる。こうした無水トリメリット酸、ナフタレン-1, 2, 4-トリカルボン酸無水物等の芳香族トリカルボン酸無水物等も上記のシクロヘキサントリカルボン酸無水物の様にイソシアネート化合物と反応する際、酸無水物基とイソシアネート基が脱炭酸反応してイミド結合を形成し、イソシアネート基とカルボン酸が脱炭酸してアミ

ド結合を形成する。このように分子は線状につながって分子を形成する。

[0128] 前記2個の酸無水物基を有するポリカルボン酸無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、ビフェニル-2, 2', 3, 3'-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、フェナントレン-1, 3, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ベリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、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、1, 1'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、2, 2'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 3-ビス(3, 4-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)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、

[0129] エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、プロピレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、ブタンジオールビスアンヒドロトリメリテート、ヘキサメチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、ポリエチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、ポリプロピレンレングリコ

ールビスアンヒドロトリメリテートやその他アルキレングリコールビスアンヒドロキシトリメリテート等が挙げられる。

[0130] 前記シクロヘキサントリカルボン酸無水物以外の酸無水物のなかでも、無水トリメリット酸、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、ビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、ビフェニル-2, 2', 3, 3'-テトラカルボン酸二無水物、およびエチレングリコールビスアンヒドロトリメリテートが好ましく、無水トリメリット酸がより好ましい。

[0131] シクロヘキサントリカルボン酸無水物と共に酸無水物として無水トリメリット酸を併用する場合の使用量は、全酸無水物化合物(C)のモル量を基準としてシクロヘキサントリカルボン酸無水物5~90モル%、無水トリメリット酸20~90モル%が好ましく、シクロヘキサントリカルボン酸無水物10~50モル%、無水トリメリット酸40~90モル%がより好ましい。また、前記シクロヘキサントリカルボン酸無水物と無水トリメリット酸の使用量は、ポリイミド樹脂を構成する全ての原料のモル量を基準としてそれぞれ2~60モル%、2~60モル%が好ましい。

[0132] また、溶剤溶解性と機械物性、耐熱物性のバランスの面で上述のシクロヘキサントリカルボン酸無水物と無水トリメリット酸との併用、シクロヘキサントリカルボン酸無水物とベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物との併用、シクロヘキサントリカルボン酸無水物とピロメリット酸二無水物との併用等がより好ましく、さらにシクロヘキサントリカルボン酸無水物と、無水トリメリット酸、ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物からなる群から選ばれる2種以上の併用がより好ましく、さらにシクロヘキサントリカルボン酸無水物、無水トリメリット酸、ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物の3種類の併用がより好ましい。

[0133] シクロヘキサントリカルボン酸無水物と共に酸無水物として無水トリメリ

ット酸とベンゾフェノンー3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物を併用する場合は、イミド樹脂を構成する全酸無水物(C)のモル量を基準としてシクロヘキサントリカルボン酸無水物5~90モル%、無水トリメリット酸2~80モル%、ベンゾフェノンー3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物3~50モル%が好ましく、シクロヘキサントリカルボン酸無水物10~80モル%、無水トリメリット酸10~80モル%、ベンゾフェノンー3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物5~30モル%がより好ましい。また、前記シクロヘキサントリカルボン酸無水物と無水トリメリット酸とベンゾフェノンー3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物の使用量は、ポリイミド樹脂を構成する全ての原料のモル量を基準としてそれぞれ2~60モル%、2~60モル%及び2~60モル%が好ましい。

[0134] また、本発明の効果を損ねない範囲において芳香族、脂肪族、脂環族のジカルボン酸化合物、ポリカルボン酸化合物、モノアルコール化合物、ジオール化合物、3官能以上のポリオール化合物を併用することも可能である。かかる芳香族、脂肪族、脂環族のジカルボン酸化合物、ポリカルボン酸化合物としては、フタル酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、マレイン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸など例示され、モノアルコール化合物、ジオール化合物、3官能以上のポリオール化合物としては、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、3メチル1, 5ペンタンジオール、ヘキサジオール、ノナンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリジメチルシロキサンポリオールなど例示される。

[0135] 上記ポリイミド樹脂の製造方法では、2個以上のフェノール性水酸基を有するポリフェノール化合物(A)とポリイソシアネート化合物(B)と酸無水物化合物(C)とが反応する。ポリフェノール化合物(A)のフェノール

性水酸基のモル数（ m_a ）とポリイソシアネート化合物（B）中のイソシアネート基のモル数（ m_b ）と酸無水物化合物（C）中の無水酸基とカルボキシル基との合計のモル数（ m_c ）は、以下の（式1）の関係であることが再現良く溶剤溶解性、保存安定性、硬化性に優れ、且つ、機械物性も良好な硬化物となるポリイミド樹脂が得られることから好ましい。

$$2 \geq [(m_a) + (m_c)] / (m_b) \geq 1 \quad (\text{式1})$$

[0136] 更に、上記（式1）とともに以下（式2）の関係にある場合、特に機械物性に優れる硬化物となるポリイミド樹脂が得られることから好ましい

$$2 \geq (m_a) / (m_c) \geq 1 \quad (\text{式2})$$

[0137] 前記製法1において本発明のポリイミド樹脂を製造する際には、具体的には、例えば、反応容器にポリフェノール化合物（A）とポリイソシアネート化合物（B）とシクロヘキサントリカルボン酸無水物を含むポリカルボン酸無水物（C）とを仕込み、攪拌を行いながら昇温することで脱炭酸させながら反応を進行させる。

[0138] 反応温度としては、50℃から250℃の範囲で行うことが可能であり、反応速度と副反応防止の面から70℃から180℃の温度で行うことが好ましい。

[0139] 反応は、イソシアネート基がほぼ全て反応するまで行った方が得られるポリイミド樹脂の安定性が良好となることから好ましい。また、若干残存するイソシアネート基に対して、アルコールやフェノール化合物を添加し反応させても良い。

[0140] 本発明のポリイミド樹脂の製造方法において、有機溶剤を使用すると均一な反応を進行できるため好ましい。ここで有機溶剤は、系中にあらかじめ存在させてから反応を行っても、途中で導入してもよい。また、適切な反応速度を維持するためには、系中の有機溶剤の割合は、反応系の98重量%以下であるが好ましく、10～90重量%であることがより好ましい。かかる有機溶剤としては、原料成分としてイソシアネート基を含有する化合物を使用するため、水酸基やアミノ基等の活性プロトンをも有しない非プロトン性極性

有機溶剤が好ましい。

[0141] 前記非プロトン性極性有機溶剤としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルフォキシド、スルホラン、およびγ-ブチロラクトンなどの極性有機溶媒を使用することができる。また、上記溶媒以外に、溶解可能であれば、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、および石油系溶剤等を使用しても良い。また、各種溶剤を混合して使用しても良い。

[0142] 本発明で用いるポリイミド樹脂の製造方法で用いる事ができるエーテル系溶剤としては、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等のエチレングリコールジアルキルエーテル類；ジ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エチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル等のポリエチレングリコールジアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のポリエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

[0143] プロピ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ジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコ

ールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジブチルエーテル等のポリプロピレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；低分子のエチレン-プロピレン共重合体等の共重合ポリエーテルグリコールのジアルキルエーテル類；共重合ポリエーテルグリコールのモノアセテートモノアルキルエーテル類；共重合ポリエーテルグリコールのアルキルエステル類；および共重合ポリエーテルグリコールのモノアルキルエステルモノアルキルエーテル類等が挙げられる。

[0144] エステル系溶剤としては、例えば、酢酸エチルおよび酢酸ブチル等が挙げられる。ケトン系溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、およびシクロヘキサノン等が挙げられる。また、石油系溶剤としては、トルエン、キシレンやその他高沸点の芳香族溶剤等や、ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族および脂環族溶剤を使用することも可能である。

[0145] 本発明のポリイミド樹脂を製造する際に有機溶剤を用いる場合の系中の有機溶剤の割合は、反応系の98重量%以下であるが好ましく、40～90重量%であることがより好ましい。

[0146] 本発明のポリイミド樹脂の製造に用いる有機溶剤としては、特に溶剤の臭気や毒性の面と塗膜乾燥及び塗膜硬化時の残存溶剤量の低減、塗膜の溶剤の吸湿量低減等の理由から γ -ブチロラクトンの使用が好ましい。また得られるポリイミド樹脂においても γ -ブチロラクトンに溶解する構造が好ましい。

- [0147] γ -ブチロラクトンに溶解し、各種物性（耐熱特性、低線膨張率、機械物性）において良好な性能を有するポリイミド樹脂としては、例えば、ポリフェノール化合物（A）の存在下、4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジメチルー1, 1'-ビフェニルであるジイソシアネートと4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを含むジイソシアネート化合物を使用し、シクロヘキサン-1, 3, 4-トリカルボン酸-3, 4-無水物と、無水トリメリット酸とを反応させる事により得られる。またこのとき、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの一部または全量をトルエンジイソシアネートで置き換えても良い。
- [0148] 前記 γ -ブチロラクトンに溶解し、各種物性も良好な性能を有するポリイミド樹脂を製造するのに好適なポリフェノール化合物（A）としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなどのビスフェノール化合物やナフタレンジオールやビフェノール、テトラメチルビフェノールやハイドロキノンや9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナンスレン-10-オキサイドとハイドロキノンとの反応生成物等が例示される。
- [0149] 前記 γ -ブチロラクトンに溶解し、各種物性も良好な性能を有するポリイミド樹脂を製造する際に、ポリフェノール化合物と4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジメチルー1, 1'-ビフェニルと4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと、シクロヘキサン-1, 3, 4-トリカルボン酸-3, 4-無水物と、無水トリメリット酸の使用割合としては、ポリイミド樹脂を構成する全ての原料のモル量を基準として、それぞれ2～60モル%が好ましい。
- [0150] 更に、かかる γ -ブチロラクトンに溶解し、各種物性（耐熱特性、低線膨張率、機械物性）において良好な性能を有するポリイミド樹脂は、ポリフェノール化合物（A）の存在下、4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジメチルー1, 1'-ビフェニルと、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと、シクロヘキサン-1, 3, 5-トリカルボン酸-3, 4-無水物と

、無水トリメリット酸と、ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物とを反応させることにより好ましく得る事ができる。このときの4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと、シクロヘキサン-1, 3, 5-トリカルボン酸-3, 4-無水物と、無水トリメリット酸と、ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物の使用割合としては、ポリイミド樹脂を構成する全ての原料のモル量を基準として、それぞれ2~60モル%が好ましい。またこのとき、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの一部または全量をトルエンジイソシアネートで置き換えても良い。

[0151] ここで用いるポリフェノール化合物（A）としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなどのビスフェノール化合物やナフタレンジオールやビフェノール、テトラメチルビフェノールやハイドロキノンや9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-フォスファフェナンスレン-10-オキサイドとハイドロキノンとの反応生成物等が例示される。特に難燃性を向上させる為には9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイドとハイドロキノンとの反応生成物をこのポリフェノール化合物として使用することが好ましい。

[0152] 本発明に記載される上記及び後述の硬化物や硬化物性とは、本ポリイミド樹脂とこれと反応する成分との硬化物以外に本ポリイミド樹脂単独あるいは本ポリイミド樹脂と反応しないその他樹脂、添加剤、無機材料成分などを含み単純に溶剤乾燥した塗膜や成型体の硬化物及びその物性を意味する。またさらに本ポリイミド樹脂と加熱や光により反応する硬化剤と混合して及び／または本樹脂と反応しないが添加成分それ自体、熱や光などで硬化せしめた硬化物およびその硬化物性としたものの中に含有される。

[0153] 本発明の硬化物は本発明のポリイミド樹脂を硬化させてなる。具体的には、例えば、本発明のポリイミド樹脂を基材に塗工し、または成形物とした後、100~300℃で加熱することで乾燥塗膜、乾燥成型体または硬化反応させ、硬化塗膜、硬化成型体等の硬化物とすることができる。

- [0154] 前記基材としては制限無く用いることができる。基材としては、例えば、プラスチック、金属、木材、ガラス、無機材、およびこれら複合材料等が挙げられる。
- [0155] 本発明のポリイミド樹脂には、更に、その他の熱硬化性樹脂成分を添加し、熱硬化性樹脂組成物とすることができる。具体的には、例えば、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、イソシアネート化合物、シリケート、およびアルコキシシラン化合物等が挙げられるが、熱硬化性成分としてはエポキシ樹脂が好ましい。
- [0156] 前記エポキシ樹脂は分子内に2個以上のエポキシ基を有していることが好ましい。こうした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S型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型ノボラック等のノボラック型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエンと各種フェノール類と反応させて得られる各種ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂のエポキシ化物；2, 2', 6, 6'-テトラメチルビフェノールのエポキシ化物等のビフェニル型エポキシ樹脂；ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂；フルオレン骨格を有するエポキシ樹脂等の芳香族系エポキシ樹脂やこれら芳香族系エポキシ樹脂の水素添加物；ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ樹脂；3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルー3, 4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート、ビスー（3, 4-エポキシシクロヘキシル）アジペート等の脂環式エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアヌレート等のごときヘテロ環含有エポキシ樹脂等が挙げられる。中でも、芳香族系エポキシ樹脂が、硬化塗膜の機械物性に優れる熱硬化性ポリイミド樹脂組成物が得られることから好ましく、中でもナフタレン型エポキシ樹脂がより好ましい。ナフタレン骨格のエポキシ樹脂としては、分子中にナフタレン骨格と2個以上のグリシジルオキシ基を有するものであり、ナフタレン骨格のノボラック体も

その範疇である。

- [0157] 前記本発明で用いるポリイミド樹脂とエポキシ樹脂との配合量は、樹脂分の重量比として（ポリイミド樹脂）／（エポキシ樹脂）が1／100から50／1の割合で使用することができ、さらに好ましくは、1／10から20／1である。
- [0158] 前記メラミン樹脂としては、具体的には、例えば、アルコキシ化メラミン樹脂が挙げられる。アルコキシ化メラミン樹脂は、メラミンやベンゾグアニミン等のトリアジン環含有のアミノ化合物とホルムアルデヒドとの反応により得られるメチロール化物の一部乃至全部をアルコール化合物との反応により得られるアルコキシ化メラミン樹脂を使用することができる。
- [0159] ここで用いるアルコール化合物としては、炭素原子数が1～4程度の低級アルコールが使用することができ、具体的には、メトキシメチロール化メラミン樹脂、ブチル化メチロール化メラミン樹脂等使用することができる。分子構造としては、完全にアルコキシ化されても良く、メチロール基が残存していても良く、さらにはイミノ基が残存していても良い。
- [0160] 本発明で用いるアルコキシ化メラミン樹脂の樹脂構造としては、メトキシメチロール化メラミン樹脂がポリイミド樹脂との相溶性と硬化時の硬化性が良好となることから好ましく、さらに好ましくは、メトキシ化率80%以上のメトキシメチロール化メラミン樹脂がより好ましい。
- [0161] また、メラミン樹脂の樹脂構造としては、自己縮合して多核体であっても良い。この時の重合度は相溶性や安定性の面で1～5が好ましく、さらに1・2～3がより好ましい。
- [0162] 本発明で用いるアルコキシ化メラミン樹脂の数平均分子量としては、100～10000のものが使用できる。好ましくは、300～2000がポリイミド樹脂との相溶性と硬化時の硬化性の面で好ましく、さらに400～1000がより好ましい。
- [0163] 本発明で用いるアルコキシ化メラミン樹脂としては、メラミンやベンゾグアニミン、ホルマリン及びアルコールを同時に仕込んで反応させても、メラ

ミンやベンゾグアナミンとホルマリンを予め反応させてメチロール化メラミン化合物を得てからアルコール化合物とのアルコキシ化を行っても良い。

[0164] 本発明で用いるアルコキシ化メラミン樹脂の市販品としては、例えば、メトキシメチロール化メラミン樹脂としては、具体的には、例えば、日本サイテックインダストリーズ製の商品サイメル300、301、303、305等が挙げられる。また、メチロール基含有のメトキシメチロール化メラミン樹脂としては、例えば、日本サイテックインダストリーズ製の商品サイメル370、771等が挙げられる。イミノ基含有メトキシ化メラミン樹脂としては、例えば、三井サイテック株式会社製の商品サイメル325、327、701、703、712等が挙げられる。メトキシ化ブトキシ化メラミン樹脂としては、例えば、日本サイテックインダストリーズ製の商品サイメル232、235、236、238、266、267、285等が挙げられる。ブトキシ化メラミン樹脂としては、例えば、日本サイテックインダストリーズ製の商品ユーバン20SE60等が挙げられる。

[0165] 本発明で用いるアルコキシ化メラミン樹脂の使用量は、ポリイミド樹脂の物性とアルコキシ化メラミン樹脂の硬化による相乗効果が得られ、特段優れた機械物性と高TGを両立することができることからポリイミド樹脂の樹脂固形分換算で100重量部に対し、1～30重量部配合するのが好ましく、1～20重量部がより好ましく、1～10重量部が更に好ましく、2～7重量部が特に好ましい。

[0166] 前記イソシアネート化合物としては、例えば、芳香族系のイソシアネート化合物、脂肪族系のイソシアネート化合物および脂環族系のイソシアネート化合物等が使用できる。好ましくは、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物が好ましい。また、ブロックイソシアネート化合物も使用可能である。

[0167] 上述のアルキルアルコキシシランとしては、例えば、アルキルトリアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン等が挙げられる。

[0168] 前記アルキルトリアルコキシシランとしては、例えば、メチルトリメトキシ

シシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリブトキシシラン等が挙げられる。

[0169] 前記ジアルキルジアルコキシシランとしては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジプロポキシシラン、ジフェニルジブトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルエチルジプロポキシシラン、メチルエチルジブトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジプロポキシシラン、メチルフェニルジブトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン等が挙げられる。

[0170] また、アルキルアルコキシシランの縮合物も使用かのもであり例えば、前記したアルキルトリアルコキシシランの縮合物や、ジアルキルジアルコキシシランの縮合物等が挙げられる。

[0171] さらに本発明の樹脂にはポリエステル、フェノキシ樹脂、PPS樹脂、PE樹脂、ポリアリレーン樹脂等のバインダー樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、アルコキシシラン系硬化剤、多塩基酸無水物、シアネート化合物等の硬化剤あるいは反応性化合物やメラミン、ジシアンジアミド、グアニミンやその誘導体、イミダゾール類、アミン類、水酸基を1個有するフェノール類、有機フォスフィン類、ホスホニウム塩類、4級アンモニウム塩類、光カチオン触媒等の硬化触媒や硬化促進剤、さらにフィラー、その他の添加剤として消泡材、レベリング剤、スリップ剤、ぬれ改良剤、沈降防止剤、

難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等添加し、ポリイミド樹脂組成物することも可能である。

[0172] また、本発明のポリイミド樹脂には、更に必要に応じて、種々の充填材、有機顔料、無機顔料、体質顔料、防錆剤等を添加し、樹脂組成物とすることができる。これらは単独でも2種以上を併用してもよい。

[0173] 前記充填材としては、例えば、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化けい素酸粉、微粒状酸化けい素、シリカ、タルク、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、雲母、アルミナ等が挙げられる。

[0174] 充填材としては、各種粒子径のものが使用可能であり、本樹脂やその組成物の物性を阻害しない程度に添加することが可能である。かかる適正な量としては、固形分重量で5～80%重量程度の範囲であり、好ましくは均一に分散してから使用することが好ましい。特に塗膜やシート状に表面を均一に本樹脂及びその組成物を形成させるためには、粒子系がその膜厚に対して十分小さいものを使用することが必要である。一方、塗膜やシート状での滑り等向上する場合は、一部粒子系の大きなものをあえて使用することもできる。粒子系充填材の分散方法としては、公知の2本ロール、3本ロール等のロールによる分散やビーズミル、高速分散等により行うことが可能であり、粒子表面を予め分散処理剤で表面改質しても良い。

[0175] 前記有機顔料としては、アゾ顔料；フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーンの如き銅フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料等が挙げられる。

[0176] 前記無機顔料としては、例えば、黄鉛、ジnkクロメート、モリブデート・オレンジの如きクロム酸塩；紺青の如きフェロシアン化物、酸化チタン、亜鉛華、ベンガラ、酸化鉄；炭化クロムグリーンの如き金属酸化物、カドミウムイエロー、カドミウムレッド；硫化水銀の如き金属硫化物、セレン化物；硫酸鉛の如き硫酸塩；群青の如き珪酸塩；炭酸塩、コバルト・バイオレット；マンガン紫の如き燐酸塩；アルミニウム粉、亜鉛末、真鍮粉、マグネシ

ウム粉、鉄粉、銅粉、ニッケル粉の如き金属粉；カーボンブラック等が挙げられる。

[0177] また、その他の着色、防錆、体質顔料のいずれも使用することができる。これらは単独でも２種以上を併用してもよい。

[0178] 本発明のポリイミド樹脂ならびに熱硬化性樹脂組成物等の樹脂組成物は本発明のポリイミド樹脂あるいはその樹脂組成物を調製し塗工や成形物とした後、１００～３００℃で加熱することで乾燥あるいは硬化させることができる。

[0179] 前記塗膜の形成方法で用いる基材は特に制限無く用いることができる。基材としては、例えば、プラスチック、金属、木材、ガラス、無機材、およびこれら複合材料等が挙げられる。

[0180] また、本発明のポリイミド樹脂およびその組成物は、フレキシブル回路基板の製造用として好適な形態である、樹脂及びその組成物層（Ａ層）及び支持体フィルム（Ｂ層）からなるフィルム（接着フィルム）の形態にも使用することができる。

[0181] 接着フィルムは、種々の方法に従って、例えば、本発明のポリイミド樹脂またはその組成物を有機溶剤に溶解した樹脂ワニスを調製し、支持体フィルムにこの樹脂ワニスを塗布し、加熱又は熱風吹きつけ等により有機溶剤を乾燥させて樹脂層あるいは樹脂組成物層を形成させることにより製造することができる。

[0182] 支持体フィルム（Ｂ層）は、接着フィルムを製造する際の支持体となるものであり、フレキシブル回路基板の製造において、最終的には剥離または除去されるものである。支持体フィルムとしては、例えば、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート（以下、「PET」と略称することがある。）、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、更には離型紙や銅箔等の金属箔などを挙げることができる。なお、銅箔を支持体フィルムとして使用する場合は、塩化第二鉄、塩化第二銅等のエッチング液でエッチングすることにより除去すること

ができる。支持フィルムはマツト (mat) 処理、コロナ処理の他、離型処理を施してあってもよいが、剥離性を考慮すると離型処理が施されている方がより好ましい。支持フィルムの厚さは特に限定されないが、通常 $10 \sim 150 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $25 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲で用いられる。

[0183] ワニスを調製するための有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート等の酢酸エステル類、セロソルブ、ブチルカルビトール等のカルビトール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ガンマブチロラクトン等を挙げることができる。有機溶剤は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0184] 乾燥条件は特に限定されないが、樹脂組成物中への有機溶剤の含有割合が通常5質量%以下、好ましくは3質量%以下となるように乾燥させる。具体的な乾燥条件は、樹脂組成物の硬化性やワニス中の有機溶媒量によっても異なるが、例えば30～60質量%の有機溶剤を含むワニスにおいては、通常80～120℃で3～13分程度乾燥させることができる。当業者は、簡単な実験により適宜、好適な乾燥条件を設定することができる。

[0185] 樹脂およびその組成物層 (A層) の厚さは通常 $5 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲とすることができる。A層の厚さの好ましい範囲は接着フィルムの用途により異なり、ビルドアップ工法により多層フレキシブル回路基板の製造に用いる場合は、回路を形成する導体層の厚みが通常 $5 \sim 70 \mu\text{m}$ であるので、層間絶縁層に相当するA層の厚さは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲であるのが好ましい。

[0186] A層は保護フィルムで保護されていてもよい。保護フィルムで保護することにより、樹脂組成物層表面へのゴミ等の付着やキズを防止することができる。保護フィルムはラミネートの際に剥離される。保護フィルムとしては支持フィルムと同様の材料を用いることができる。保護フィルムの厚さは特に限定されないが、好ましくは $1 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲である。

- [0187] 本発明のポリイミド樹脂や組成物を用いて得られた接着フィルムは特に多層フレキシブル回路基板の製造に好適に使用することができる。以下に、多層フレキシブル回路基板を製造する方法について説明する。接着フィルムは真空ラミネーターにより好適にフレキシブル回路基板にラミネートすることができる。ここで使用するフレキシブル回路基板は、主として、ポリエステル基板、ポリイミド基板、ポリアミドイミド基板、液晶ポリマー基板等の基板の片面又は両面にパターン加工された導体層（回路）はもちろん、回路と絶縁層が交互に層形成され、片面又は両面が回路形成されている多層フレキシブル回路基板を更に多層化するために使用することもできる。なお回路表面は過酸化水素／硫酸、メックエッチボンド（メック株式会社製）等の表面処理剤により予め粗化处理が施されていた方が絶縁層の回路基板への密着性の観点から好ましい。
- [0188] 市販されている真空ラミネーターとしては、例えば、ニチゴー・モートン株式会社製 バキュームアップリケーター、株式会社名機製作所製 真空加圧式ラミネーター、日立テクノエンジニアリング株式会社製 ロール式ドライコータ、日立エーアイシー株式会社製真空ラミネーター等を挙げることができる。
- [0189] ラミネートにおいて、接着フィルムが保護フィルムを有している場合には該保護フィルムを除去した後、接着フィルムを加圧及び加熱しながら回路基板に圧着する。ラミネートの条件は、接着フィルム及び回路基板を必要によりプレヒートし、圧着温度を好ましくは70～140℃、圧着圧力を好ましくは1～11kgf/cm²とし、空気圧20mmHg以下の減圧下でラミネートするのが好ましい。また、ラミネートの方法はバッチ式であってもロールでの連続式であってもよい。
- [0190] 接着フィルムを回路基板にラミネートした後、室温付近に冷却し支持体フィルムを剥離する。次いで、回路基板にラミネートされたポリイミド樹脂や組成物を加熱し、該組成物が熱硬化性樹脂組成物である場合は加熱し、硬化させる。加熱（硬化）の条件は通常150℃～220℃で20分～180分

の範囲で選択され、より好ましくは $160^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ で $30\sim 120$ 分の範囲で選択される。なお支持体フィルムが離型処理やシリコン等の剥離層を有する場合は、熱硬化性ポリイミド樹脂組成物の加熱硬化後あるいは加熱（硬化）及び穴開け後に支持体フィルムを剥離することもできる。

[0191] 本発明のポリイミド樹脂またはポリイミド樹脂組成物の硬化物である絶縁層が形成された後、必要に応じて回路基板にドリル、レーザー、プラズマ、又はこれらの組み合わせ等の方法により穴開けを行いビアホールやスルーホールを形成してもよい。特に炭酸ガスレーザーやYAGレーザー等のレーザーによる穴開けが一般的に用いられる。

[0192] 次いで絶縁層（ポリイミド樹脂またはポリイミド樹脂組成物の硬化物）の表面処理を行う。表面処理はデスミアプロセスで用いられる方法を採用することができ、デスミアプロセスを兼ねた形で行うことができる。デスミアプロセスに用いられる薬品としては酸化剤が一般的である。酸化剤としては、例えば、過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウム等）、重クロム酸塩、オゾン、過酸化水素／硫酸、硝酸等が挙げられる。好ましくはビルドアップ工法による多層プリント配線板の製造における絶縁層の粗化に汎用されている酸化剤である、アルカリ性過マンガン酸溶液（例えば過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウムの水酸化ナトリウム水溶液）を用いて処理を行うのが好ましい。酸化剤で処理する前に、膨潤剤による処理を行うこともできる。また酸化剤による処理の後には、通常、還元剤による中和処理が行われる。

[0193] 表面処理を行った後、絶縁層表面にメッキにより導体層を形成する。導体層形成は無電解メッキと電解メッキを組み合わせた方法で実施することができる。また導体層とは逆パターンのメッキレジストを形成し、無電解メッキのみで導体層を形成することもできる。導体層形成後、 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ で $20\sim 90$ 分アニール（anneal）処理することにより、導体層のピール強度をさらに向上、安定化させることができる。

[0194] 導体層をパターン加工し回路形成する方法としては、例えば当業者に公知

のサブトラクティブ法、セミアディティブ法などを用いることができる。サブトラクティブ法の場合、無電解銅メッキ層の厚みは0.1乃至3 μm 、好ましくは0.3乃至2 μm である。その上に電気メッキ層（パネルメッキ層）を3乃至35 μm 、好ましくは5乃至20 μm の厚みで形成した後、エッチングレジストを形成し、塩化第二鉄、塩化第二銅等のエッチング液でエッチングすることにより導体パターンを形成した後、エッチングレジストを剥離することにより、回路基板を得ることが出来る。また、セミアディティブ法の場合には、無電解銅メッキ層の厚みを0.1乃至3 μm 、好ましくは0.3乃至2 μm で無電解銅メッキ層を形成後、パターンレジストを形成し、次いで電気銅メッキ後に剥離することにより、回路基板を得ることができる。

[0195] 支持体フィルムを耐熱樹脂層（耐熱樹脂フィルム）で置き換えた形態のフィルム、すなわち、ポリイミド樹脂またはその組成物層（A層）及び耐熱樹脂層（C層）からなるフィルムは、フレキシブル回路基板用のベースフィルムとして使用できる。また樹脂およびその組成物層（A層）、耐熱樹脂層（C層）及び銅箔（D層）からなるフィルムも同様にフレキシブル回路基板のベースフィルムとして使用できる。この場合ベースフィルムはA層、C層、D層の順の層構成を有する。以上のようなベースフィルムでは、耐熱樹脂層は剥離されずに、フレキシブル回路基板の一部を構成することとなる。

[0196] 本発明のポリイミド樹脂または樹脂組成物の硬化物からなる絶縁層（A'層）が耐熱樹脂層（C層）上に形成されたフィルムは片面フレキシブル回路基板用のベースフィルムとして使用できる。また、A'層、C層及びA'層の順の層構成を有するフィルム、及びA'層、C層及び銅箔（D層）からなり、A'層、C層及びD層の順の層構成を有するフィルムも同様に両面フレキシブル回路基板用のベースフィルムとして使用できる。

[0197] 耐熱樹脂層に用いられる耐熱樹脂は、ポリイミド樹脂、アラミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、液晶ポリマーなどを挙げることができる。特に、ポリイミド樹脂及びポリアミドイミド樹脂が好ましい。またフレキシブル回路基

板に用いる特性上、破断強度が100MPa以上、破断伸度が5%以上、20～150℃間の熱膨張係数が40ppm以下、およびガラス転移温度が200℃以上又は分解温度が300℃以上である耐熱樹脂を用いるのが好ましい。

[0198] このような特性を満たす耐熱樹脂としては、フィルム状で市販されている耐熱樹脂を好適に用いることができ、例えば、宇部興産株式会社製ポリイミドフィルム「ユーピレックス-S」、東レ・デュポン株式会社製ポリイミドフィルム「カプトン」、鐘淵化学工業株式会社製ポリイミドフィルム「アピカル」、帝人アドバンスフィルム株式会社製「アラミカ」、株式会社クラレ製液晶ポリマーフィルム「ベクスター」、住友ベークライト株式会社製ポリエーテルエーテルケトンフィルム「スミライトFS-1100C」等が知られている。

[0199] 耐熱樹脂層の厚さは、通常2～150μmであり、好ましくは10～50μmの範囲とするのがよい。耐熱樹脂層（C層）は表面処理を施したものを用品いてもよい。表面処理としては、マット（mat）処理、コロナ放電処理、プラズマ処理等の乾式処理、溶剤処理、酸処理、アルカリ処理等の化学処理、サンドブラスト処理、機械研磨処理などが挙げられる。特にA層との密着性の観点から、プラズマ処理が施されているのが好ましい。

[0200] 絶縁層（A'）と耐熱樹脂層（C）からなる片面フレキシブル回路基板用のベースフィルムは以下のようにして製造することができる。まず、前述した接着フィルムと同様に、本発明の樹脂組成物を有機溶剤に溶解した樹脂ワニス調製し、耐熱樹脂フィルム上にこの樹脂ワニスを塗布し、加熱又は熱風吹きつけ等により有機溶剤を乾燥させてポリイミド樹脂層または樹脂組成物層を形成させる。有機溶剤、乾燥条件等の条件は前記接着フィルムの場合と同様である。ポリイミド樹脂層や樹脂組成物層の厚さは5～15μmの範囲とするのが好ましい。

[0201] 次にポリイミド樹脂層または樹脂組成物層を加熱乾燥させ、ポリイミド樹脂またはポリイミド樹脂組成物の絶縁層を形成させる。加熱硬化の条件は通

常 150℃～220℃で20分～180分の範囲で選択され、より好ましくは160℃～200℃で30～120分の範囲で選択される。

[0202] 絶縁層（A'層）、耐熱樹脂層（C層）層及び銅箔（D層）の3層からなる両面フレキシブル回路基板用フィルムのベースフィルムの製造は、耐熱樹脂層（C層）と銅箔（D層）よりなる銅張積層フィルム上に樹脂組成物を層形成し、上記と同様にして製造すればよい。銅張積層フィルムとしては、キャスト法2層CCL（Copper-clad laminate）、スパッタ法2層CCL、ラミネート法2層CCL、3層CCLなどが挙げられる。銅箔の厚さは12μm、18μmのものが好適に使用される。

[0203] 市販されている2層CCLとしては、エスパネックスSC（新日鐵化学社製）、ネオフレックスI<CM>、ネオフレックスI<LM>（三井化学社製）、S'PERFLEX（住友金属鉱山社製）等が挙げられ、また市販されている3層CCLとしては、ニカフレックスF-50VC1（ニッカン工業社製）等が挙げられる。

[0204] 絶縁層（A'層）、耐熱樹脂層（C層）及び絶縁層（A'層）の3層からなる両面フレキシブル回路基板用フィルムのベースフィルムの製造は以下のように行うことができる。まず前述した接着フィルムと同様に、本発明のポリイミド樹脂または樹脂組成物を有機溶剤に溶解した樹脂ワニス調製し、支持体フィルム上にこの樹脂ワニスを塗布し、加熱又は熱風吹きつけ等により有機溶剤を乾燥させてポリイミド樹脂層または樹脂組成物層を形成させる。有機溶剤、乾燥条件等の条件は前記接着フィルムの場合と同様である。ポリイミド樹脂層または樹脂組成物層の厚さは5～15μmの範囲とするのが好ましい。

[0205] 次に、この接着フィルムを耐熱樹脂フィルムの両面にラミネートする。ラミネートの条件は前記と同様である。また耐熱フィルムの片面に予め樹脂組成物層が設けられていれば、ラミネートは片面のみでよい。次に樹脂組成物層を加熱硬化させ、ポリイミド樹脂層または樹脂組成物の層である絶縁層を形成させる。加熱硬化の条件は通常150℃～220℃で20分～180分

の範囲で選択され、より好ましくは $160^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ で $30\sim 120$ 分の範囲で選択される。

[0206] フレキシブル回路基板用のベースフィルムからフレキシブル回路基板を製造する方法について説明する。A'層、C層及びA'層からなるベースフィルムの場合は、まず加熱硬化後、回路基板にドリル、レーザー、プラズマ等の方法により穴開けし、両面の導通のためのスルーホールを形成する。A'層、C層及びD層からなるベースフィルムの場合は、同様の方法により穴開けし、ビアホールを形成する。特に炭酸ガスレーザーやYAGレーザー等のレーザーによる穴開けが一般的に用いられる。

[0207] 次に絶縁層（ポリイミド樹脂の層または樹脂組成物の層）の表面処理を行う。表面処理については、前述した接着フィルムの場合と同様である。表面処理を行った後、絶縁層表面にメッキにより導体層を形成する。メッキによる導体層形成については、前述した接着フィルムの場合と同様である。導体層形成後、 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ で $20\sim 90$ 分アニール処理することにより、導体層のピール強度をさらに向上、安定化させることができる。

[0208] 次に、導体層をパターン加工し回路形成しフレキシブル回路基板とする。A層、C層及びD層からなるベースフィルムを使用した場合は、D層である銅箔にも回路形成を行う。回路形成の方法としては、例えば当業者に公知のサブトラクティブ法、セミアディティブ法などを用いることができる。詳細は前述の接着フィルムの場合と同様である。

[0209] このようにして得られた片面又は両面フレキシブル回路基板は、例えば、前述したように、本発明の接着フィルムを用いて多層化することで、多層フレキシブル回路基板を製造することができる。

[0210] また、本発明のポリイミド樹脂または樹脂組成物は半導体とサブストレート基板間の応力緩和層を形成するための材料としても有用である。例えば、前記と同様にして、本発明のポリイミド樹脂または樹脂組成物を用いて得られた接着フィルムによりサブストレート基板の最も上部の絶縁層の全部または一部を形成し、半導体を接続することにより、該ポリイミド樹脂の硬化物

または該樹脂組成物の硬化物を介して半導体とサブストレート基板が接着された半導体装置を製造することができる。この場合、接着フィルムのポリイミド樹脂層または樹脂組成物層の厚みは $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲で適宜選択される。本発明のポリイミド樹脂または樹脂組成物はメッキにより導体層の形成が可能であり、サブストレート基板上に設けた応力緩和用の絶縁層上にも簡便にメッキにより導体層を形成し回路パターンを作製することも可能である。

実施例

[0211] 次に、本発明を実施例および比較例によりさらに具体的に説明する。以下において、部および「%」は特に断りのない限り、すべて「重量%」である。

[0212] 実施例 1

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、第1表に示す原料を仕込んだ。攪拌を行いながら発熱に注意して 80°C に昇温し、この温度で1時間かけて溶解、反応させ、更に2時間かけて 160°C まで昇温した後、この温度で5時間反応させた。反応は炭酸ガスの発泡とともに進行し、系内は茶色の透明液体となった。 25°C での粘度が $7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の樹脂固形分 16% で溶液酸価が $2.1 (\text{KOH mg/g})$ のポリイミド樹脂(A1)の溶液(ポリイミド樹脂が γ -ブチロラクトンに溶解した樹脂組成物)を得た。尚、樹脂の固形分酸価は $13.1 (\text{KOH mg/g})$ であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の測定の結果、重量平均分子量 29000 であった。

[0213] [表1]

第 1 表

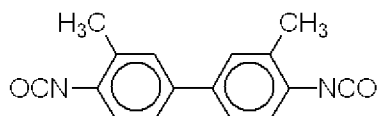
原料名(略称)	原料の分子量	仕込みモル数	仕込み重量(g)
MDI	250	0.25	62.5
DMBPDI	264	0.74	195.4
TMA	192	0.52	99.8
BTDA	322	0.1	32.2
TMAH	198	0.3	59.4
HCAHQ	324.3	0.08	25.9
GBL(反応溶剤)			2070.0

[0214] 第 1 表の脚注（以下同様）

MDI : ジフェニルメタンジイソシアネート

DMBPD I : ジメチルビフェニルジイソシアネート（下記構造）

[0215] [化35]

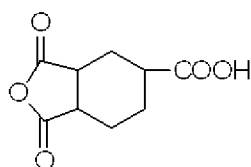


TMA : 無水トリメリット酸

BTDA : ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

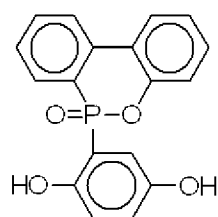
TMAH : 水添無水トリメリット酸（下記構造）

[0216] [化36]



HCAHQ : 9, 10-ジヒドロ-9-オキサー10-フォスファフェナントレン-10-オキサイドとハイドロキノンの反応生成物（下記構造）

[0217] [化37]

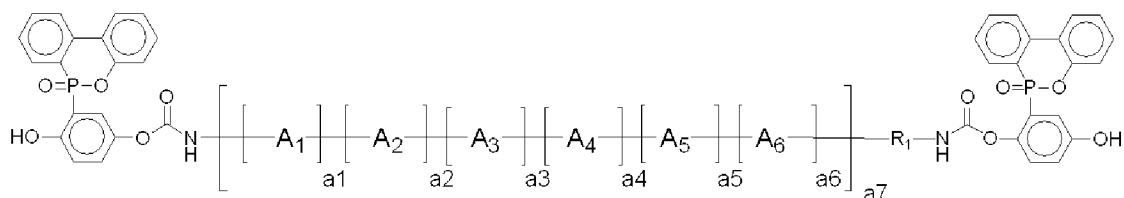


GBL : γ -ブチロラクトン

[0218] 得られたポリイミド樹脂（A 1）の溶液をKBr板に塗装し、溶剤を揮発させた試料の赤外線吸収スペクトル（図 1）を測定した結果、イソシアネート基の特性吸収である 2270 cm^{-1} が完全に消滅し、 725 cm^{-1} と 1780 cm^{-1} と 1720 cm^{-1} とにイミド環の特性吸収が確認された。また炭酸ガスの発生量は、フラスコ内容重量の変化で追跡し、 80.96 g （ 1.84 モル）であった。これよりカルボン酸および酸無水物基の全量である 1.84 モルの全量がイミド結合およびアミド結合に変換していると結論され

る。さらにC 1 3-NMR（図2）による分析を行った結果下記構造に代表されるポリイミド樹脂であることが確認された。尚、ポリイミド樹脂（A 1）の赤外線吸収スペクトルのチャートを図1に、C 1 3-NMRのチャートを図1にそれぞれ示す。

[0219] [1738]



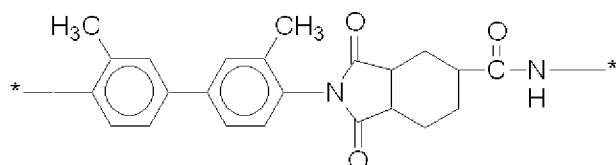
[0220] 但し上記構造中の A 1 ~ A 6 の構造単位は、以下の式である。また a 1 から a 6 は構造単位の存在割合としてのモル比を示し以下と結論される。a 7 は繰り返し単位であり、括弧内の各構造単位はその順序や繰り返し数に限定は無くランダムに結合している（以下同様）。

$$a_1 : a_2 : a_3 : a_4 : a_5 : a_6 = 24.4 : 42.2 : 8.1 : 8.2 : 14.3 : 2.7$$

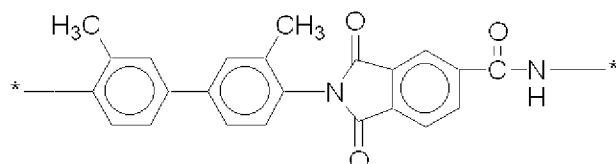
[0221]

[化39]

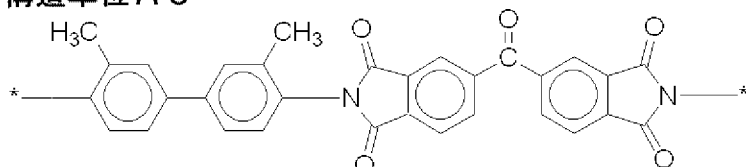
構造単位 A 1



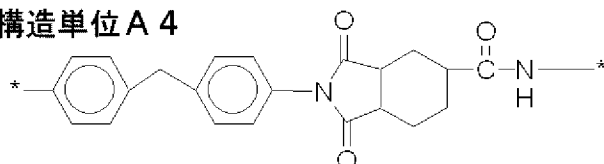
構造単位 A 2



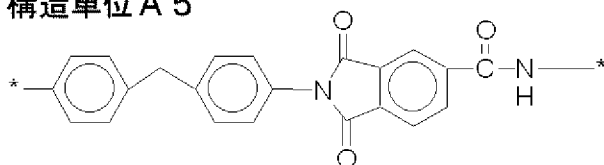
構造単位 A 3



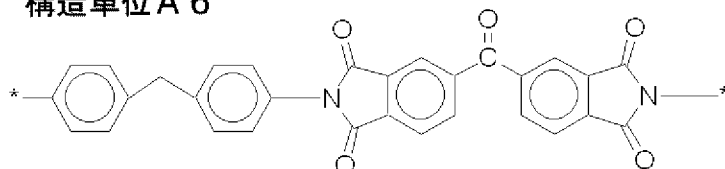
構造単位 A 4



構造単位 A 5



構造単位 A 6



[0222] 上記構造単位 A 1 ～ A 6 において、*は、分子主鎖への結合点を示す。

[0223] 得られたポリイミド樹脂（A）の溶液の溶剤溶解性、保存安定性、塗装作業性、塗膜造膜性（表面平滑性）、耐熱性、機械物性、難燃性及び寸法安定性を下記方法に従って評価した。その結果を第 5 表に示す。

[0224] （１）溶剤溶解性及び保存安定性

溶剤溶解性試験及び保存安定性試験は調製直後のポリイミド樹脂（A1）の溶剤溶解性及び長期間静置後の溶剤溶解性を評価する事により行った。調製直後のポリイミド樹脂組成物をガンマブチロラクトンにて樹脂濃度を10%の溶液に調整し、これを蓋付ガラス瓶に25ml入れ、その外観を観察し、以下の評価基準にて評価した。これを調製直後のポリイミド樹脂組成物の溶剤溶解性とした。その後、ポリイミド樹脂組成物が入った蓋付ガラス瓶を40℃で30日間静置した後、その外観を観察し、経時溶剤溶解性として以下の評価基準にて評価した。

[0225] ○ : 樹脂溶液が透明であり、流動性がある。

△ : 流動性があるが濁りが発生する。

× : 透明感が無く、流動性もない。

[0226] (2) 塗装作業性の評価

ポリイミド樹脂（A1）をブリキ板に0.152ミルのアプリーケーターで室温にて塗装した。塗装外観について以下の評価基準で評価した。尚、以下の実施例及び比較例において調製した樹脂溶液に固形分が混じっている時は樹脂溶液の温度を120℃まで上げて固形分を一度溶解させてから塗装した。

[0227] ○ : 透明で表面に光沢がありフラットな面である。

△ : 不透明であるがフラットな面である。

× : 不透明で表面がフラットな面ではない。

[0228] (3) 塗膜造膜性（表面平滑性）の評価

ポリイミド樹脂（A1）を乾燥後の膜厚が30μmになるようにブリキ板にアプリーケーターにて塗布後、110℃で30分間乾燥させて試験片を作成した。この試験片を、25℃にて24時間放置し、塗膜外観を以下の評価基準で評価した。

[0229] ○ : 塗膜にクラック等の異常は見られない。

△ : 塗膜に若干クラックが見られる。

× : 塗膜全面にクラックが発生した。

[0230] (4) 耐熱性の評価

ポリイミド樹脂 (A 1) を硬化後の膜厚が $30\ \mu\text{m}$ になるように銅泊がラミネートされたガラスエポキシ基板上に塗装し、 200°C の乾燥機で 60 分間乾燥した後、室温まで冷却し試験片を作成した。この試験片を 260°C の溶融ハンダ浴に 30 秒浸漬し、室温に冷却した。このハンダ浴の浸漬操作を合計 3 回行い、硬化塗膜の外観について以下の評価基準で評価した。

[0231] ○ : 塗膜に外観異常は見られない。

△ : 塗膜にフクレ、はがれ等異常が若干見られる。

× : 塗膜全面にフクレ、はがれ等異常が見られる。

[0232] (5) 機械物性の評価

機械物性は塗膜 (フィルム) の引張試験を行い、弾性率と破断強度と破断伸度を求めることにより評価した。

〈試験片の作製〉

ポリイミド樹脂 (A 1) を得られる塗膜の膜厚が $30\ \mu\text{m}$ になるようにブリキ基板上に塗装した。次いで、この塗装板を 50°C の乾燥機で 30 分間、 100°C の乾燥機で 30 分間、 200°C の乾燥機で 60 分間乾燥して塗膜 (フィルム) を作成した。室温まで冷却した後、塗膜 (フィルム) を所定の大きさに切り出し、基板から単離して測定用試料とした。

[0233] 〈引張試験測定方法〉

測定用試料を 5 枚作成し、下記の条件で引張試験を行い、弾性率と破断強度と破断伸度を求めた。弾性率の値が低いほど柔軟性に優れる塗膜であることを表す。破断伸度の値が高いほど柔軟性に優れる塗膜であることを表す。そして、破断強度の値が高いほど強靱な塗膜であることを表す。

測定機器 : 東洋ボールドウィン社製テンシロン

サンプル形状 : $10\text{mm} \times 70\text{mm}$ チャック間 : 20mm 引張速度 : $10\text{mm}/\text{min}$ 測定雰囲気 : 22°C 、 $45\% \text{RH}$

[0234] (6) T Gおよび線膨張係数の測定

〈試験用試験片の作製〉

ポリイミド樹脂 (A 1) を硬化後の膜厚が $20\ \mu\text{m}$ になるようにブリキ基板上に塗装し、 70°C の乾燥機で 20 分間乾燥した後、 200°C で 1 時間硬化させ冷却した後、剥離した硬化塗膜を幅 5 mm、長さ 30 mm に切り出し、測定用試料とした。

[0235] 〈T G 及び線膨張係数測定方法〉

セイコー電子(株)製熱分析システム TMA-SS6000 を用いて、試料長 10 mm、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 、荷重 30 mN の条件で TMA (Thermal Mechanical Analysis) 法により測定した。なお、T G は、TMA 測定での温度-寸法変化曲線からその変極点を求め、その温度を T G とした。さらに線膨張係数に使用した温度域は $50\sim 220^\circ\text{C}$ での試料長の変位より求めた。T G が高いほど耐熱性に優れ線膨張係数が小さいほど寸法安定性に優れることを示す。

[0236] (7) 難燃性評価

ポリイミド樹脂 (A 1) を硬化後の膜厚が $20\ \mu\text{m}$ になるようにブリキ基板上に塗装し、 70°C の乾燥機で 20 分間乾燥した後、 200°C で 1 時間硬化させ冷却した後、剥離した硬化塗膜を幅 10 mm、長さ 70 mm の短冊状に切り出し、測定用試料とした。上記短冊試料の長手方向の片末端をクランプに固定し、もう一方の末端を下方向で地面に垂直になるようにセットした。ライターでこの下部末端に着火して試料の燃焼挙動を観察した。この操作を 5 回行って以下の基準で評価を行った。

[0237] ◎ : 5 回中すべての試料で着火後クランプまで燃えずに自己消火する。

○ : 5 回中 2 ~ 4 の試料で着火後クランプまで燃えずに自己消火する。

△ : 5 回中 1 回の試料で着火後クランプまで燃えずに自己消火する。

× : 5 回中すべての試料で着火後クランプまで燃えつきる。

[0238] 実施例 2

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、第 2 表の原料

を仕込んだ。攪拌を行いながら発熱に注意して 80℃に昇温し、この温度で 1 時間かけて溶解、反応させ、更に 2 時間かけて 160℃まで昇温した後、この温度で 5 時間反応させた。反応は炭酸ガスの発泡とともに進行し、系内は茶色の透明液体となった。25℃での粘度が 7 Pa・s の樹脂固形分 16% で溶液酸価が 1.8 (KOH mg/g) のポリイミド樹脂 (A2) の溶液 (ポリイミド樹脂が γ -ブチロラクトンに溶解した樹脂組成物) を得た。尚、樹脂の固形分酸価は 11.25 (KOH mg/g) であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) の測定の結果、重量平均分子量 39000 であった。

[0239] [表2]

第 2 表

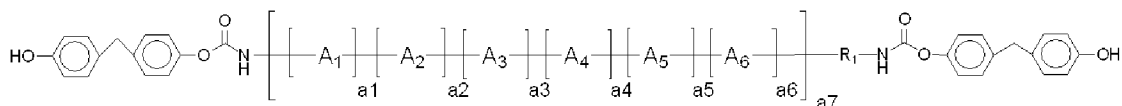
原料名(略称)	原料の分子量	仕込みモル数	仕込み重量(g)
MDI	250	0.25	62.5
DMBPD I	264	0.74	195.4
TMA	192	0.52	99.8
BTDA	322	0.1	32.2
TMAH	198	0.3	59.4
BPF	200	0.08	16.0
GBL(反応溶剤)			2017.8

[0240] 第 2 表の脚注 (以下同様)

BPF : ビスフェノール F

[0241] 得られたポリイミド樹脂 (A2) の溶液を KBr 板に塗装し、溶剤を揮発させた試料の赤外線吸収スペクトルを測定した結果、イソシアネート基の特性吸収である 2270 cm^{-1} が完全に消滅し、 725 cm^{-1} と 1780 cm^{-1} と 1720 cm^{-1} とにイミド環の特性吸収が確認された。また炭酸ガスの発生量は、フラスコ仕込み重量の変化で追跡し、80.96 g (1.84 モル) であった。よって実施例 1 同様にイソシアネート基の全量がイミド結合およびアミド結合に変換していて以下の代表構造式と結論された。

[0242] [化40]



[0243] 式中の構造単位 A 1 ～ A 6 の構造単位は実施例 1 に示した構造単位とそれぞれ同一である。また a 1 から a 7 は構造単位の存在割合としてのモル比を示し以下と結論される。 $a 1 : a 2 : a 3 : a 4 : a 5 : a 6 = 24.4 : 42.2 : 8.1 : 8.2 : 14.3 : 2.7$

[0244] 得られたポリイミド樹脂 (A 2) の溶液の評価を実施例 1 と同様にして評価を行い、その結果を第 5 表に示す。

[0245] 実施例 3

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、第 3 表に示す原料を仕込んだ。攪拌を行いながら発熱に注意して 80℃ に昇温し、この温度で 1 時間かけて溶解、反応させ、更に 2 時間かけて 160℃ まで昇温した後、この温度で 5 時間反応させた。反応は炭酸ガスの発泡とともに進行し、系内は茶色の透明液体となった。25℃ での粘度が 8 Pa・s の樹脂固形分 16% で溶液酸価が 2.3 (KOH mg/g) のポリイミド樹脂 (A 3) の溶液 (ポリイミド樹脂が γ -ブチロラクトンに溶解した樹脂組成物) を得た。尚、樹脂の固形分酸価は 14.3 (KOH mg/g) であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) の測定の結果、重量平均分子量 35000 であった。

[0246] [表3]

第 3 表

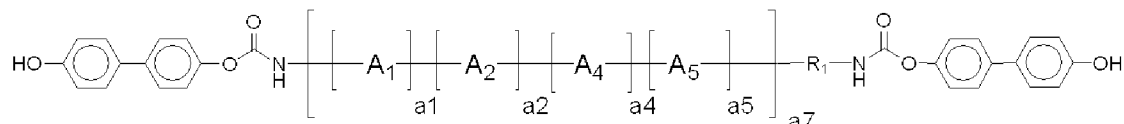
原料名(略称)	原料の分子量	仕込みモル数	仕込み重量
MDI	250	0.25	62.5
DMBPD I	264	0.75	198.0
TMA	192	0.6	115.2
TMAH	198	0.4	79.2
BP	200	0.1	18.6
GBL(反応溶剤)			2023.9

BP : ビフェノール

[0247] 得られたポリイミド樹脂 (A 3) の溶液を KBr 板に塗装し、溶剤を揮発させた試料の赤外線吸収スペクトルを測定した結果、イソシアネート基の特性吸収である 2270 cm^{-1} が完全に消滅し、 725 cm^{-1} と 1780 cm^{-1} と 1720 cm^{-1} とにイミド環の特性吸収が確認された。また炭酸ガスの発

生量は、フラスコ仕込み重量の変化で追跡し、80.96 g (1.84 モル) であった。よって実施例 1 同様にイソシアネート基の全量がイミド結合およびアミド結合に変換して以下で代表構造式と結論された。

[0248] [化41]



[0249] 式中の構造単位 A₁、A₂、A₄ 及び A₅ の構造単位は実施例 1 に示した構造単位とそれぞれ同一である。また a₁、a₂、a₄ 及び a₅ は構造単位の存在割合としてのモル比を示し以下と結論される。

$$a_1 : a_2 : a_4 : a_5 = 30 : 45 : 10 : 15$$

[0250] 得られたポリイミド樹脂 (A₃) の溶液の評価を実施例 1 と同様にして評価を行い、その結果を表 5 に示す。

[0251] 実施例 4

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、第 4 表に示す原料を仕込んだ。攪拌を行いながら発熱に注意して 80℃ に昇温し、この温度で 1 時間かけて溶解、反応させ、更に 2 時間かけて 160℃ まで昇温した後、この温度で 5 時間反応させた。反応は炭酸ガスの発泡とともに進行し、系内は茶色の透明液体となった。25℃ での粘度が 10 Pa・s の樹脂固形分 16% で溶液酸価が 2.7 (KOH mg/g) のポリイミド樹脂 (A₄) の溶液 (ポリイミド樹脂が γ-ブチロラクトンに溶解した樹脂組成物) を得た。尚、樹脂の固形分酸価は 16.9 (KOH mg/g) であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) の測定の結果、重量平均分子量 23000 であった。

[0252]

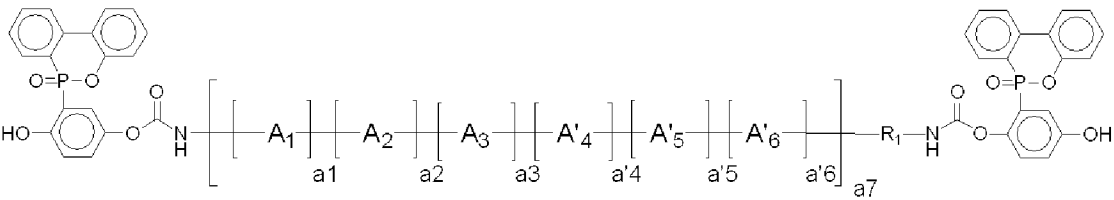
[表4]

第 4 表

原料名(略称)	原料の分子量	仕込みモル数	仕込み重量(g)
TDI	174	0.25	43.5
DMBPD I	264	0.74	195.4
TMA	192	0.52	99.8
BTDA	322	0.1	32.2
TMAH	198	0.3	59.4
HCAHQ	324.3	0.08	25.9
GBL(反応溶剤)			1970.2

[0253] 得られたポリイミド樹脂（A4）の溶液をKBr板に塗装し、溶剤を揮発させた試料の赤外線吸収スペクトルを測定した結果、イソシアネート基の特性吸収である 2270 cm^{-1} が完全に消滅し、 725 cm^{-1} と 1780 cm^{-1} と 1720 cm^{-1} とにイミド環の特性吸収が確認された。また炭酸ガスの発生量は、フラスコ仕込み重量の変化で追跡し、 80.96 g （ 1.84 モル）であった。よって実施例1同様にイソシアネート基の全量がイミド結合およびアミド結合に変換して以下代表構造式と結論された。

[0254] [化42]

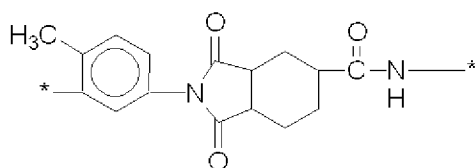


[0255] 式中の構造単位A1、A2及びA3の構造単位は実施例1に示した構造単位とそれぞれ同一である。構造単位A'4、A'5、A'6は下記式で表される構造単位である。またa1～a3及びa'4～a'6は構造単位の存在割合としてのモル比を示し以下と結論される。

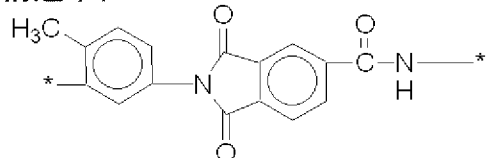
$$a1 : a2 : a3 : a'4 : a'5 : a'6 = 24.4 : 42.2 : 8.1 : 8.2 : 14.3 : 2.7$$

[0256]

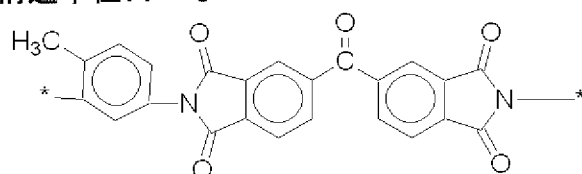
構造単位 A' 4



構造単位 A' 5



構造単位 A' 6



[0257] 得られたポリイミド樹脂（A 4）の溶液の評価を実施例 1 と同様にして評価を行い、その結果を第 5 表に示す。

[0258] [表5]

第 5 表

実施例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
ポリイミド樹脂	A 1	A 2	A 3	A 4
溶剤溶解性	○	○	○	○
経時溶剤溶解性	○	○	○	○
塗装作業性	○	○	○	○
塗膜造膜性	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○
機械物性				
破断強度 (MP a)	1 7 0	1 6 8	1 6 0	1 9 5
破断伸度 (%)	5 4	4 8	5 5	2 5
弾性率 (MP a)	3 5 0 0	3 3 0 0	3 4 0 0	4 0 0 0
T _g (°C)	2 8 0	2 7 5	2 7 8	2 6 8
線膨張係数 (ppm/°C)	2 0	2 1	2 0	2 8
難燃性	◎	○	○	◎

[0259] 実施例 5 ～ 7

第 6 表に示す配合で調製し、本発明の熱硬化性樹脂組成物 1 ～ 4 を得た。実施例 1 と同様の評価を実施し、その結果を第 7 表に示す。但し、第 6 表中の配合数値は、樹脂固形分量を示す。

[0260] [表6]

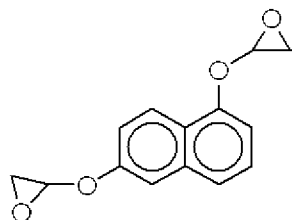
第 6 表

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
熱硬化性樹脂組成物	1	2	3	4
ポリイミド樹脂				
A 1	9 0	9 0		
A 2			9 0	
A 4				9 0
エポキシ樹脂				
HP 4 0 3 2	1 0			
HP 4 7 0 0		1 0	1 0	1 0
EM Z	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5

[0261] 第 6 表の脚注

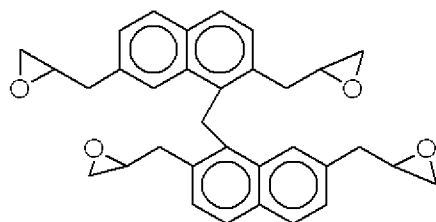
HP 4 0 3 2 : 1, 6-ジヒドロキシナフタレンのエポキシ化樹脂。エポキシ当量 = 1 4 1。下記一般式にその代表構造を示す。

[0262] [化43]



HP 4 7 0 0 : 2, 7-ジヒドロキシナフタレンのエポキシ化樹脂のノボラック体。エポキシ当量 = 1 6 3。下記一般式にその代表構造を示す。

[0263] [化44]



EM Z : 硬化触媒、2-エチルー4-メチルイミダゾール

[0264]

[表7]

第 7 表

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
熱硬化性樹脂組成物	1	2	3	4
溶剤溶解性	○	○	○	○
経時溶剤溶解性	○	○	○	○
塗装作業性	○	○	○	○
塗膜造膜性	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○
機械物性				
破断強度 (MPa)	165	168	160	195
破断伸度 (%)	35	38	55	25
弾性率 (MPa)	3400	3600	3400	4000
T _g	285	295	298	288
線膨張係数 (ppm/°C)	49	50	47	51
難燃性	○	○	○	○

[0265] 比較例 1

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、GBL 337.8 g と MDI 225 g (0.9 モル) と TMA 192 (1 モル) とを仕込み、攪拌を行いながら発熱に注意して2時間かけて160℃まで昇温した後、この温度で5時間反応させた。反応は炭酸ガスの発泡とともに進行し、系内は茶色の透明液体となった。25℃での粘度を測定しようとしたが、結晶化し粘度が測定できなかった。樹脂固形分は50%であった。これをポリイミド樹脂 (a1) の溶液と略記する。尚、樹脂溶液酸価 [16.6 (KOH mg/g)] より平均分子量は3400と結論される。

[0266] 得られたポリイミド樹脂 (a1) の溶液をKBr板に塗装し、溶剤を揮発させた試料の赤外線吸収スペクトルを測定した結果、イソシアネート基の特性吸収である2270 cm⁻¹が完全に消滅し、725 cm⁻¹と1780 cm⁻¹と1720 cm⁻¹とにイミド環の特性吸収が確認された。また炭酸ガスの発生量は、フラスコ仕込み重量の変化で追跡し、79.2 g (1.8 モル) であった。これよりイソシアネート基の全量である1.8モルの全量がイミド結合およびアミド結合に変換していると結論される。

[0267] 得られたポリイミド樹脂 (a1) の溶液を用いた以外は実施例 1 と同様に

してポリイミド樹脂（a 1）を評価した。その結果を第8表に示す。

[0268] 比較例 2

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、GBL 345.9 gとMDI 237.5 g（0.95モル）とTMA 192（1モル）とを仕込み、攪拌を行いながら発熱に注意して2時間かけて160℃まで昇温した後、この温度で5時間反応させた。反応は炭酸ガスの発泡とともに進行し、系内は茶色の透明液体となった。25℃での粘度を測定しようとしたが、結晶化し粘度が測定できなかった。樹脂固形分は50%であった。これをポリイミド樹脂（a 2）の溶液と略記する。尚、樹脂溶液酸価〔8.1（KOHmg/g）〕より平均分子量は6900と結論される。

[0269] 得られたポリイミド樹脂（a 2）の溶液をKBr板に塗装し、溶剤を揮発させた試料の赤外線吸収スペクトルを測定した結果、イソシアネート基の特性吸収である 2270 cm^{-1} が完全に消滅し、 725 cm^{-1} と 1780 cm^{-1} と 1720 cm^{-1} とにイミド環の特性吸収が確認された。また炭酸ガスの発生量は、フラスコ仕込み重量の変化で追跡し、83.6 g（1.9モル）であった。これよりイソシアネート基の全量である1.9モルの全量がイミド結合およびアミド結合に変換していると結論される。

[0270] 得られたポリイミド樹脂（a 2）の溶液を用いた以外は実施例1と同様にしてポリイミド樹脂（a 2）を評価した。その結果を第8表に示す。

[0271] 比較例 3

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、GBL 292.32 gとMDI 190 g（0.76モル）とTMA 130.56（0.68モル）及びBTDA 38.64 g（0.12モル）とを仕込み、攪拌を行いながら発熱に注意して2時間かけて160℃まで昇温した後、この温度で5時間反応させた。反応は炭酸ガスの発泡とともに進行し、系内は茶色の透明液体から濁りを発生した。25℃での粘度を測定しようとしたが、結晶化し粘度が測定できなかった。樹脂固形分は50%であった。これをポリイミド樹脂（a 3）の溶液（ポリイミド樹脂がγ-ブチロラク톤に溶解

しなかった樹脂組成物)と略記する。尚、樹脂溶液酸価〔7.7 (KOH mg/g)〕より平均分子量は7300と結論される。

[0272] 得られたポリイミド樹脂(a3)の溶液をKBr板に塗装し、溶剤を揮発させた試料の赤外線吸収スペクトルを測定した結果、イソシアネート基の特性吸収である 2270 cm^{-1} が完全に消滅し、 725 cm^{-1} と 1780 cm^{-1} と 1720 cm^{-1} とにイミド環の特性吸収が確認された。また炭酸ガスの発生量は、フラスコ仕込み重量の変化で追跡し、66.88 g (1.52 モル)であった。これよりイソシアネート基の全量である1.52モルの全量がイミド結合およびアミド結合に変換していると結論される。

[0273] 得られたポリイミド樹脂(a3)の溶液を用いた以外は実施例1と同様にしてポリイミド樹脂(a3)を評価した。その結果を第8表に示す。

[0274] 比較例4

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、DMAC (ジメチルアセトアミド) 140 g と、TMEG (エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート) 98.4 g (0.24 モル) と、BPS (ビスフェノールS) 40 g (0.16 モル) と、MDI (ジフェニルメタンジイソシアネート) 40 g (0.16 モル) と、HDI (ヘキサメチレンジイソシアネート) 26.9 g (0.16 モル) とを仕込み、攪拌を行いながら発熱に注意して 80°C に昇温し、この温度で1時間かけて溶解、反応させ、更に2時間かけて 120°C まで昇温した後、この温度で1時間反応させた。反応は炭酸ガスの発泡とともに進行し、系内は茶色の液体となった。DMACにて樹脂固形分濃度を55%に調整し、 25°C での粘度が $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ のポリイミド樹脂(a4)の溶液を得た。

[0275] 得られたポリイミド樹脂(a4)の溶液をKBr板に塗装し、溶剤を揮発させた試料の赤外線吸収スペクトルを測定した結果、イソシアネート基の特性吸収である 2270 cm^{-1} が完全に消滅し、 725 cm^{-1} と 1780 cm^{-1} と 1720 cm^{-1} とにイミド環の特性吸収が確認された。また炭酸ガスの発生量は、フラスコ仕込み重量の変化で追跡し、21.1 g (0.48 モル)

であった。これよりTMEGの酸無水物基の全量0.48モルの全量がイミド結合に変換していて、残りのイソシアネート基は、BPSとウレタン結合を形成して樹脂に連結されていると結論される。

[0276] 得られたポリイミド樹脂(a4)の溶液を用いた以外は実施例1と同様にしてポリイミド樹脂(a4)を評価した。但し溶剤溶解性と経時溶剤溶解性の評価に関しては、合成溶剤をDMACとした為、ガンマブチロラク톤をDMACに変更して評価を行った。その結果を第8表に示す。

[0277] 比較例5

ポリイミド樹脂(a4)80部、N680(大日本インキ化学工業株式会社製クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 エポキシ当量214 軟化点81℃)20部及びトリフェニルフォスフィン0.5部を混合し、比較対象用ポリイミド樹脂組成物(a5)を調製した。

[0278] 得られたポリイミド樹脂組成物(a5)を用いた以外は実施例1と同様にしてポリイミド樹脂組成物(a5)を評価した。但し溶剤溶解性と経時溶剤溶解性の評価に関しては、合成溶剤をDMACとした為、ガンマブチロラク톤をDMACに変更して評価を行った。その結果を第8表に示す。

[0279] 比較例6

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、TMA 172.9g(0.9モル)、3,3'-4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物31g(0.1モル)、DMBPDI 264.3g(1モル)、及びGBL 2155gを仕込み、攪拌を行いながら発熱に注意して2時間かけて150℃まで昇温した。この温度で反応進行されたがトップ温度に昇温してから1時間後からフラスコ系内に濁りが生じた。さらにこの温度で6時間反応させて取り出したが、室温で溶剤と固形樹脂分が分離し不均一状態となったその為、この時点で合成を中止した。

[0280] 比較例7

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、TMA 96g(0.5モル)、セバシン酸101g(0.5モル)、MDI:115g(

0.46モル)、TDI 87 g (0.5モル)と溶剤としてシクロヘキサノン:399 g (固形分濃度50%)を仕込み、触媒としてジアザビスクロウンデセン0.02モルを添加して140℃で3時間反応させた。さらにMDI:5 g (0.02モル)を追加して140℃で2時間反応を行い固形分濃度25%になるようにシクロヘキサノンにて希釈して取り出し、ポリイミド樹脂(a7)の溶液を得た。実施例1と同様の評価を行い、その結果を第9表に示す。但し溶剤溶解性と経時溶剤溶解性の評価に関しては、合成溶剤をシクロヘキサノンとした為、ガンマブチロラクトンをシクロヘキサノンに変更して評価を行った。

[0281] [表8]

第 8 表

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
樹脂 (樹脂組成物)	a 1	a 2	a 3	a 4	a 5
溶剤溶解性	×	×	×	○	○
経時溶剤溶解性	×	×	×	○	ゲル化
塗装作業性	×	×	×	○	○
耐熱性	—*1)	—*1)	—*1)	×	○
機械物性					
破断強度 (MPa)	—*1)	—*1)	—*1)	—*2)	110
破断伸度 (%)	—*1)	—*1)	—*1)	—*2)	15
弾性率 (MPa)	—*1)	—*1)	—*1)	—*2)	2600
TG (°C)	—*1)	—*1)	—*1)	—*2)	203
線膨張係数	—*1)	—*1)	—*1)	—*2)	75
難燃性	—*1)	—*1)	—*1)	—*2)	×

*1): 塗装性が悪く均一な塗膜が得られなかったので評価できなかった。

*2): 塗膜が脆く単離できないので評価できなかった。

[0282]

[表9]

第 9 表

	比較例 6	比較例 7
樹脂（樹脂組成物）	a 6	a 7
溶剤溶解性	×	○
経時溶剤溶解性	×	○
塗装作業性	×	○
耐熱性	—*1)	×
機械物性		
破断強度（MPa）	—*1)	76
破断伸度（%）	—*1)	12
弾性率（MPa）	—*1)	2800
TG	—*1)	187
線膨張係数（ppm/°C）	—*1)	97

*1)：塗装性が悪く均一な塗膜が得られなかったので評価できなかった

図面の簡単な説明

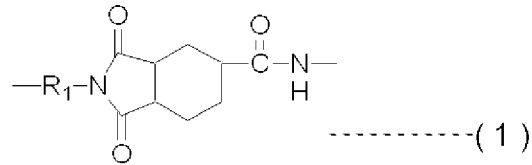
[0283] [図1]合成例 1 で得られた本発明のポリイミド樹脂の赤外線吸収スペクトルである。

[図2]合成例 1 で得られた本発明のポリイミド樹脂の核磁気共鳴吸収スペクトルである。

請求の範囲

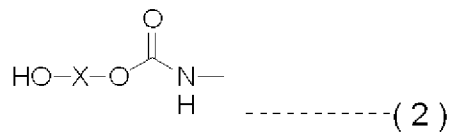
[請求項1] 一般式（１）で表される構造と一般式（２）で表される構造とを有することを特徴とするポリイミド樹脂。

[化1]



（ R_1 は、ジイソシアネートからNCO基を除いた残基を示す。）

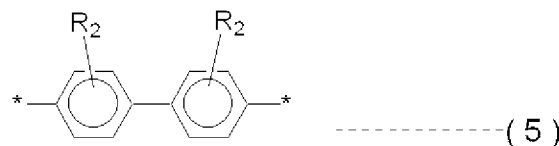
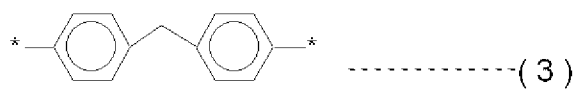
[化2]



（式中、Xは1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物から2個のフェノール性水酸基を除いた残基を示す。）

[請求項2] 前記一般式（１）中の R_1 が下記一般式（３）、（４）または（５）の構造を有する請求項１記載のポリイミド樹脂。

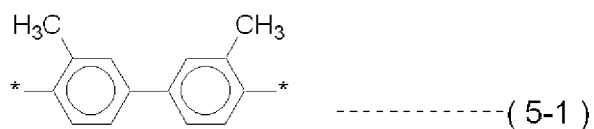
[化3]



（式中 R_2 はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数１～９の炭化水素基を示す。＊は結合点を示す。）

[請求項3] 前記一般式（１）中の R_1 が下記一般式（５－１）で表される構造を有する請求項１記載のポリイミド樹脂。

[化4]

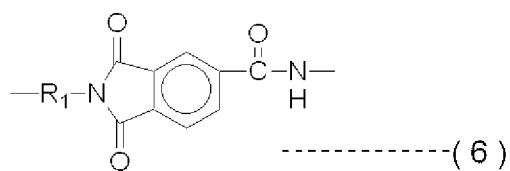


（＊は結合点を示す。）

[請求項4]

更に下記一般式（６）で表される構造を有する請求項１～３のいずれか１項記載のポリイミド樹脂。

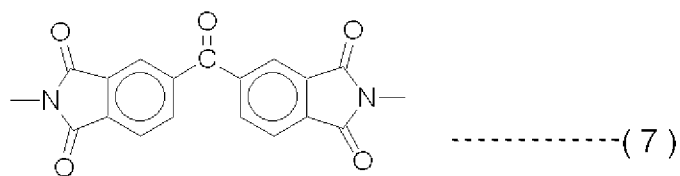
[化5]

（R₁は、ジイソシアネートからNCO基を除いた残基を示す。）

[請求項5]

更に下記一般式（７）で表される構造を有する請求項１～４のいずれか１項記載のポリイミド樹脂。

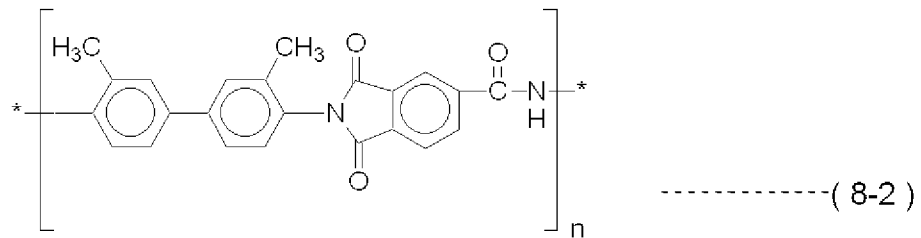
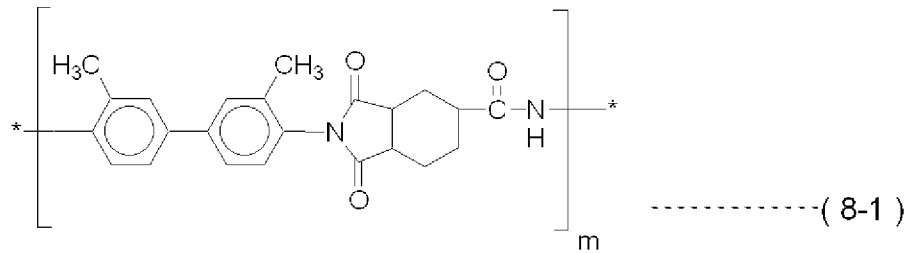
[化6]



[請求項6]

下記一般式（８－１）で表される構造単位と（８－２）で表される構造単位とを有する請求項４記載のポリイミド樹脂。

[化7]

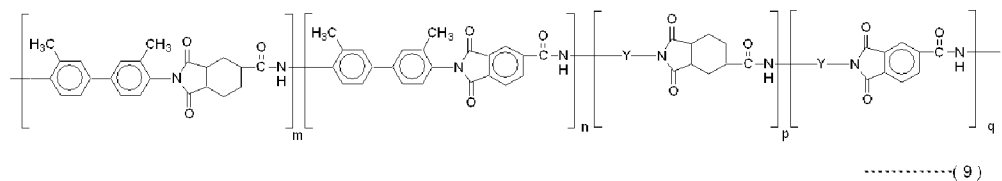


(式中、m、nは、それぞれ1～100である。)

[請求項7]

下記一般式(9)で表される構造を有する請求項4記載のポリイミド樹脂。

[化8]

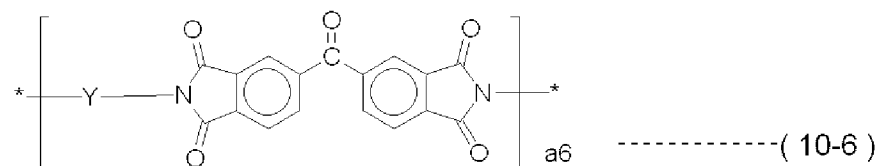
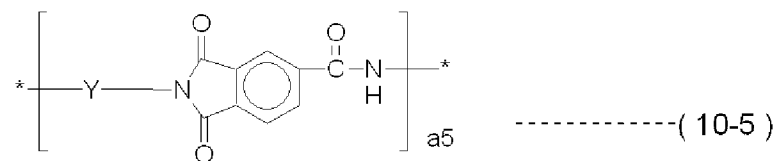
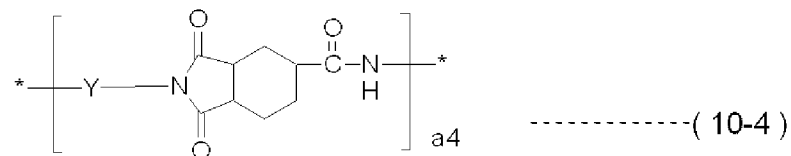
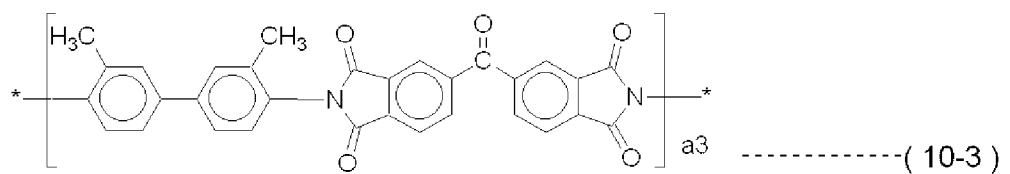
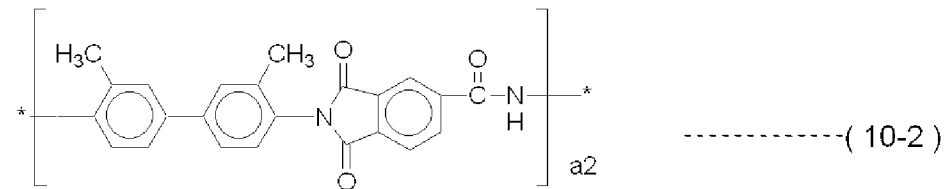
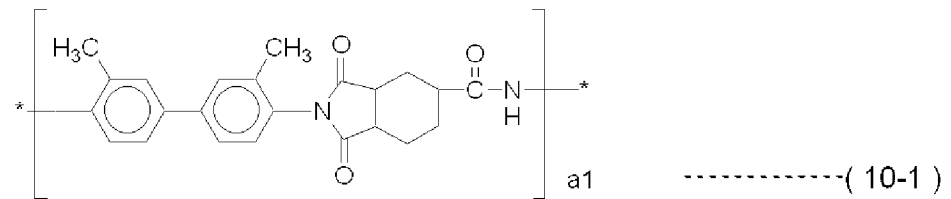


(式中、m、n、p、qは、それぞれ1～100である。Yは前記一般式(3)または一般式(4)で表される構造を示す。)

[請求項8]

下記で示される構造単位を有し、且つ、重量平均分子量が1000～100000である請求項1記載のポリイミド樹脂。

[化9]



(式中の a 1、a 2、a 3、a 4、a 5 および a 6 はそれぞれ 1 ～ 10000 である。Y は前記一般式 (3) または一般式 (4) で表される構造を示す。* はアミド結合またはイミド結合を形成しうる結合点を示す。)

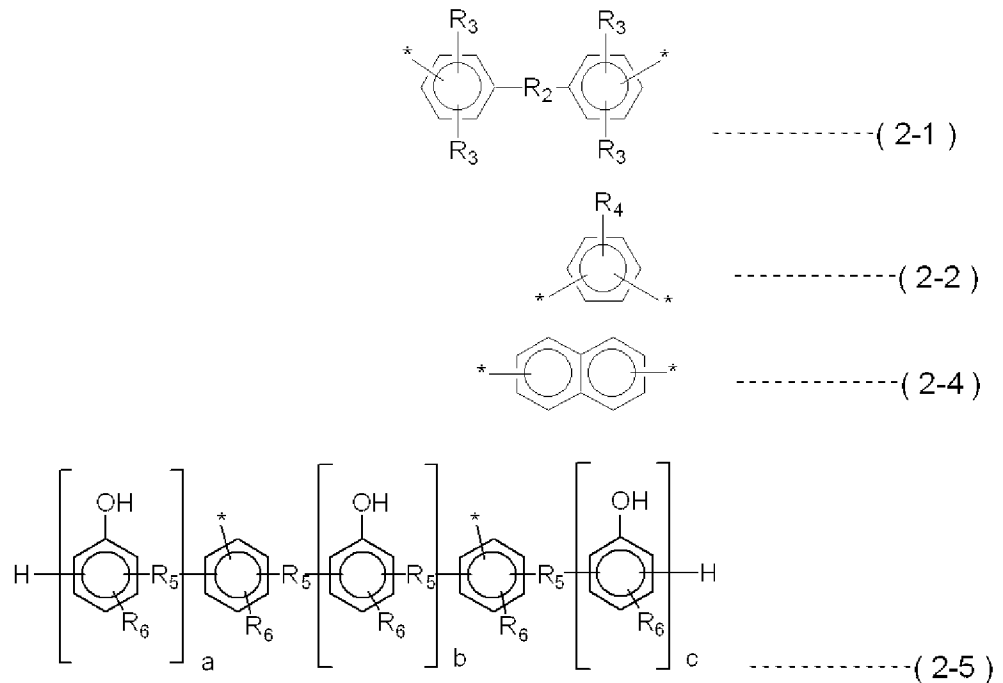
[請求項9]

前記一般式 (10-1) で表される構造単位と一般式 (10-2) で表される構造単位を、それぞれ 10 ～ 40 重量%含有する請求項 8 記

載のポリイミド樹脂。

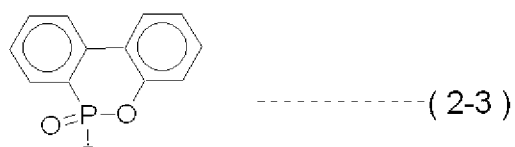
[請求項10] 前記一般式(2)のXが下記式(2-1)、式(2-2)、式(2-4)または式(2-5)の構造である請求項1～9のいずれか1項記載のポリイミド樹脂。

[化10]



[式中R₂は、単結合あるいは2価の連結基であり、R₃は水素または炭素原子数1～5のアルキル基を示す。R₄は、水素または炭素原子数1～5のアルキル基、または下記一般式(2-3)で示される構造を示す。R₅は、直接結合あるいは2価の連結基であり、R₆は同一でも異なっても良く、水素原子または炭素原子数1～18のアルキル基を示す。aとbとcとの合計は1以上で、*は連結基である。]

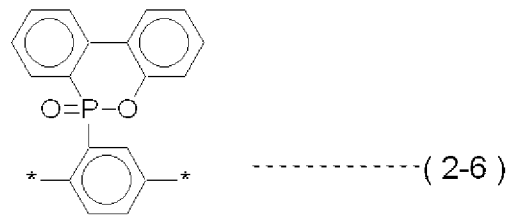
[化11]



[請求項11] 前記一般式(2)のXが下記式(2-6)で表される構造である請求

項 10 記載のポリイミド樹脂。

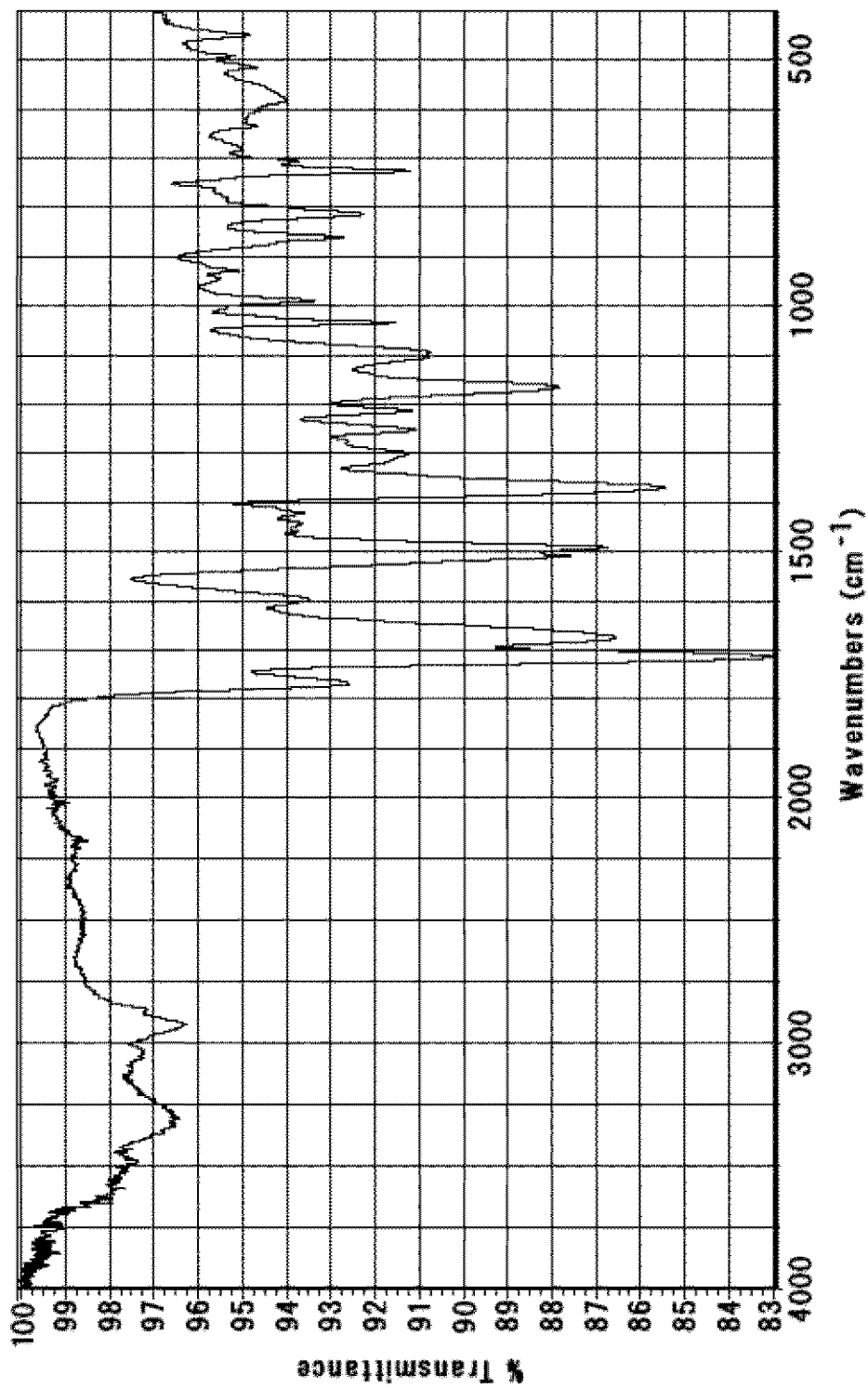
[化12]



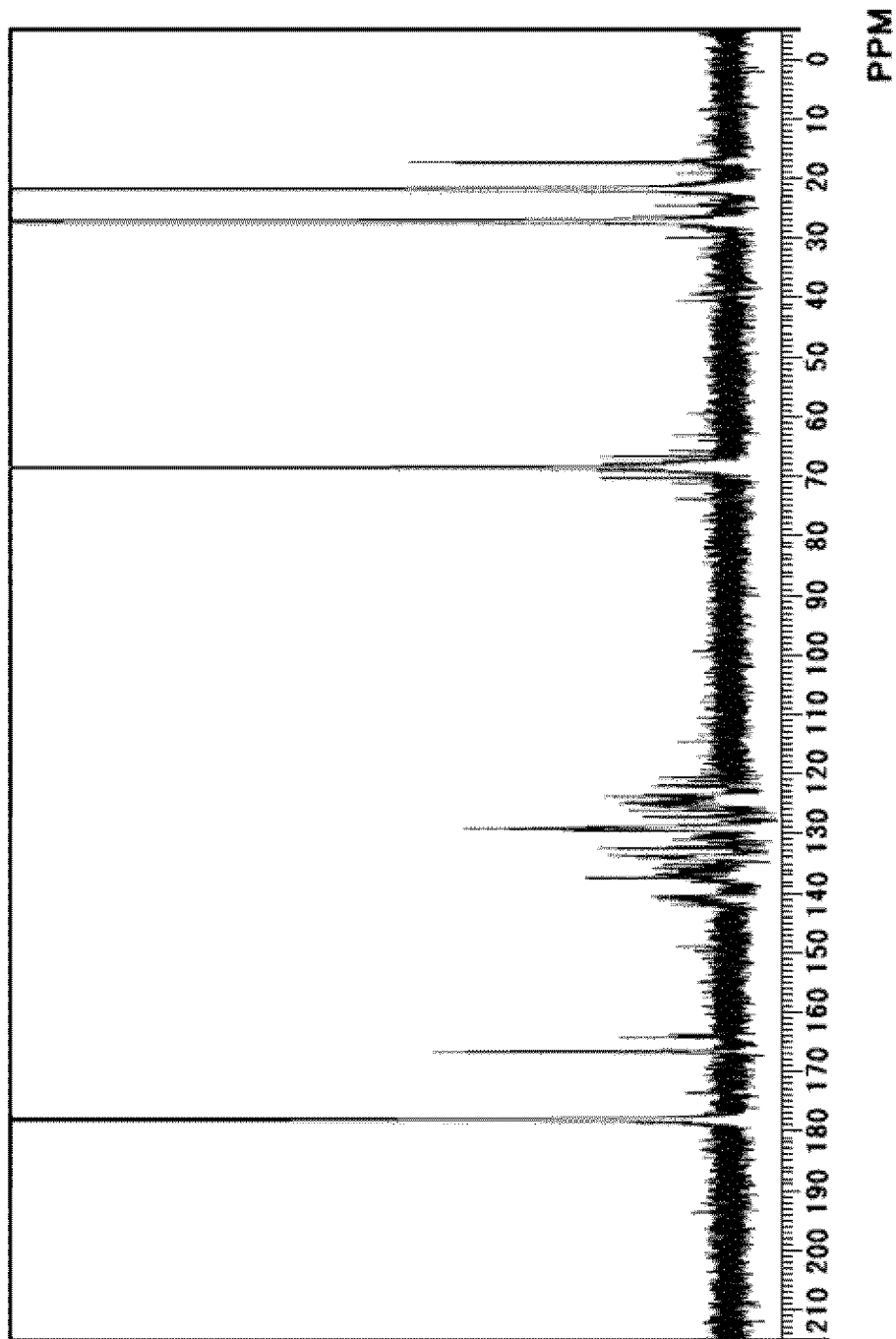
(* は結合点を示す。)

- [請求項12] 樹脂の酸価が1～50である請求項1～11のいずれか1項記載のポリイミド樹脂。
- [請求項13] 25℃のガンマブチロラクトンに10重量%の濃度で溶解する請求項1～12のいずれか1項記載のポリイミド樹脂。
- [請求項14] 請求項1～13のいずれか1項記載のポリイミド樹脂を硬化してなることを特徴とする硬化物。
- [請求項15] 2個以上のフェノール性水酸基を有するポリフェノール化合物（A）とジイソシアネート化合物を含有するポリイソシアネート化合物（B）とシクロヘキサントリカルボン酸無水物を含有する酸無水物化合物（C）とをとを反応させることを特徴とするポリイミド樹脂の製造方法。
- [請求項16] 請求項1～13のいずれか1項記載のポリイミド樹脂とエポキシ樹脂とを含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項17] 請求項16記載の熱硬化性樹脂組成物を硬化してなることを特徴とする硬化物。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052669

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/34(2006.01)i, C08G73/14(2006.01)i, C08L63/00(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)

C08G18/00-87, C08L1/00-101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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.
Y	JP 2007-277518 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 25 October 2007 (25.10.2007), claims 13, 14 & JP 2007-186663 A & US 2009/0192273 A1 & EP 1964869 A1 & WO 2007/069732 A1	1-17
Y	JP 2005-179565 A (Toyobo Co., Ltd.), 07 July 2005 (07.07.2005), claims 1 to 6; paragraphs [0001], [0037] (Family: none)	1-17
Y	WO 2008/114858 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 25 September 2008 (25.09.2008), claims 1 to 4 & EP 2135885 A	10,11

☒ 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
12 May, 2010 (12.05.10)Date of mailing of the international search report
25 May, 2010 (25.05.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052669

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-138000 A (Toyobo Co., Ltd.), 07 June 2007 (07.06.2007), claims 1 to 5; paragraph [0019] (Family: none)	1-17
A	WO 2008/072495 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 19 June 2008 (19.06.2008), claims 1 to 11 & US 2010/0018756 A & EP 2103641 A1	1-17
A	JP 2007-137050 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 07 June 2007 (07.06.2007), claims 1 to 6 & JP 2008-1880 A	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G18/34(2006.01)i, C08G73/14(2006.01)i, C08L63/00(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 (I P C))

Int.Cl. C08G18/00-87, C08L 1/00-101/16

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
Y	JP 2007-277518 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2007.10.25, 請求項 1 3, 1 4 & JP 2007-186663 A & US 2009/0192273 A1 & EP 1964869 A1 & WO 2007/069732 A1	1-17
Y	JP 2005-179565 A (東洋紡績株式会社) 2005.07.07, 請求項 1 - 6, 【0 0 0 1】, 【0 0 3 7】 (ファミリーなし)	1-17

☒ 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

1 2 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

久保田 英樹

4 J

3 7 7 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
Y	WO 2008/114858 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2008.09.25, 請求の範囲 1 - 4 & EP 2135885 A	10, 11
A	JP 2007-138000 A (東洋紡績株式会社) 2007.06.07, 請求項 1 - 5, 【0019】 (ファミリーなし)	1-17
A	WO 2008/072495 A1 (東洋紡績株式会社) 2008.06.19, 請求の範囲 1 - 1 1 & US 2010/0018756 A & EP 2103641 A1	1-17
A	JP 2007-137050 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2007.06.07, 請求項 1 - 6 & JP 2008-1880 A	1-17