

(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
2022年3月17日(17.03.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/054766 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 79/08 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) C08K 5/521 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/032710

(22) 国際出願日: 2021年9月6日(06.09.2021)

(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 2020-152370 2020年9月10日(10.09.2020) JP

(71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 安孫子 洋平(ABIKO, Yohei); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦

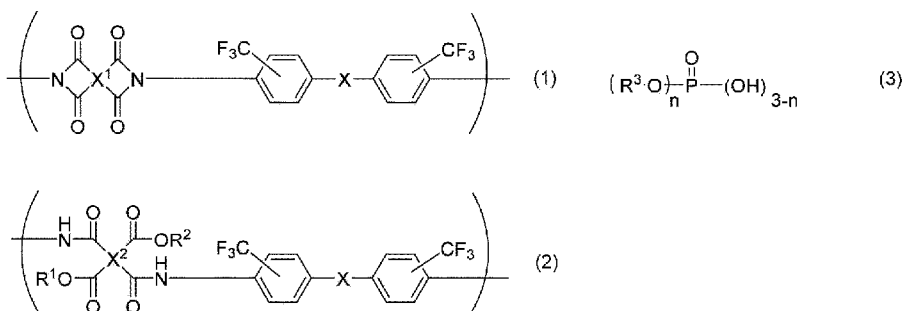
斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 大東 葵(DAITO, Aoi); 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱ビル 三菱瓦斯化学株式会社 本社内 Tokyo (JP). 石井 健太郎(ISHII, Kentaro); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 村谷 孝博(MURAYA, Takahiro); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人大谷特許事務所(OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門ESビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) Title: POLYMER COMPOSITION, VARNISH, AND POLYIMIDE FILM

(54) 発明の名称: 重合体組成物、ワニス、及びポリイミドフィルム



(57) Abstract: A polymer composition containing: a polymer (X) that includes at least one repeating unit selected from the group consisting of repeating units represented by general formula (1) and repeating units represented by general formula (2); and a compound (Y) that is represented by general formula (3) (In formula (1), X¹ is a tetravalent group having an alicyclic structure or an aromatic ring, and X is a single bond or the like. In formula (2), X² is a tetravalent group having an alicyclic structure or an aromatic ring, R¹ and R² each independently represents hydrogen, a C1-6 alkyl group, or the like, and X represents a single bond or the like. In formula (3), R³ is a C1-30 alkyl group or the like, and n is 0-2.).

(57) 要約: 下記一般式(1)で表される繰り返し単位及び下記一般式(2)で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む重合体(X)と、下記一般式(3)で表される化合物(Y)とを含む、重合体組成物。(式(1)中、X¹は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基であり、Xは単結合等である。式(2)中、X²は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基であり、R¹及びR²はそれぞれ独立に水素、炭素数1~6のアルキル基等であり、Xは単結合等である。式(3)中、R³は、炭素数1~30のアルキル基等であり、nは0~2である。)

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：重合体組成物、ワニス、及びポリイミドフィルム
技術分野

[0001] 本発明は重合体組成物、ワニス、及びポリイミドフィルムに関する。

背景技術

[0002] ポリイミド樹脂は、優れた機械的特性及び耐熱性を有することから、電気・電子部品等の分野において様々な利用が検討されている。例えば、液晶ディスプレイやOLEDディスプレイ等の画像表示装置に用いられるガラス基板をポリイミドフィルム基板へ代替することが望まれており、光学材料としての性能を満たすポリイミド樹脂の開発が行われている。

しかし、近年、電子機器の高機能化により、電子部品には様々な要求性能を同時に満たす必要性が生じてきている。そこで、ディスプレイに使用されるポリイミド樹脂についても、様々な添加剤を配合することによって、樹脂本来の性質に新たな性質を付加することや、本来の性質を高める試みもなされている。

[0003] たとえば、特許文献1には、耐熱性、機械的特性に加えて、結晶化の防止と層形成時間の短縮化を目的として、特定のポリアミック酸と、特定のリン化合物とを含み、前記ポリアミック酸が、最高加熱温度を300～500℃とする条件下で加熱処理することにより、大きい水蒸気透過係数を有するポリイミドフィルムを製造できるポリイミド前駆体組成物が開示されている。

また、特許文献2には、透明性、耐熱性、低線熱膨張係数を有するポリイミドを得ることを目的として、特定の繰り返し単位を有するポリイミド前駆体と、リン原子を含み、1気圧における沸点が分解温度より低く、且つ、350℃以下であるリン化合物を含むポリイミド前駆体組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2016／121817号

特許文献2：国際公開第2015／080139号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 前記のようにポリイミドフィルムはガラス基板を代替することが求められており、機械的特性や耐熱性だけでなく、高い無色透明性が求められる。更に画像表示装置を製造する際には、例えば、TFT工程でポリイミドに無機膜を積層した状態で熱処理が行われるため、ポリイミドから発生するアウトガスがポリイミドと無機膜の層間にたまり、これにより黄変が生じることがあり、無機膜が積層された状態での熱処理によって色相変化がないことが求められている。しかし、これらの性能を両立することは難しく、添加剤を配合することによって、耐熱性を高めたとしても、黄変などを防ぐことは困難であった。

また、ポリイミド自体で無色透明性を発現するためには、分子間または分子内の電荷移動錯体形成を抑制するために、一般的に脂肪族ジアミンや含フッ素ジアミンが使用される。しかしながら、たとえばディスプレイを製造する際のTFTを製造する工程における350℃以上といった過酷な条件においては、脂肪族ジアミンは芳香族ジアミンに比べ剛直さに欠けるため、耐熱性を発現しにくく、また、含フッ素ジアミンも高温では黄変が生じてしまうという問題があった。そのため、特に耐熱性に優れ、熱処理後の色相変化が少なく、更に黄色度の低いポリイミドフィルムが求められていた。

本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、本発明の課題は、耐熱性に優れ、熱処理後の色相変化が少なく、更に黄色度の低いポリイミドフィルムを得ることができる重合体組成物、該組成物を含むワニス、及び耐熱性に優れ、黄色度の低いポリイミドフィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

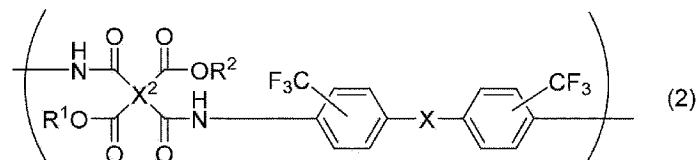
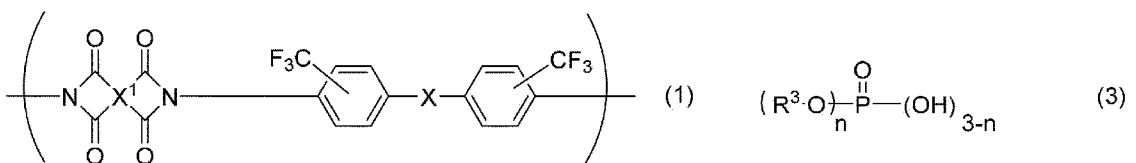
[0006] 本発明者らは、特定の含フッ素ジアミンと脂環構造あるいは芳香族環を有するテトラカルボン酸由来の繰り返し単位を含む重合体と特定のリン化合物

を含む重合体組成物が上記課題を解決できることを見出し、発明を完成させるに至った。

[0007] 即ち、本発明は、下記の〔1〕～〔10〕に関する。

〔1〕 下記一般式（1）で表される繰り返し単位及び下記一般式（2）で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む重合体（X）と、下記一般式（3）で表される化合物（Y）とを含む、重合体組成物。

[化1]



（式（1）中、X¹は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基であり、Xは単結合、-NHCO-、-CONH-、-COO-及び-OCO-からなる群より選ばれる少なくとも1つである。

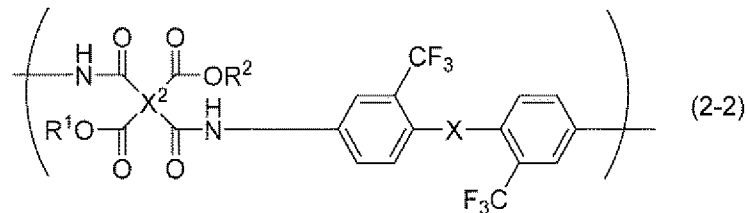
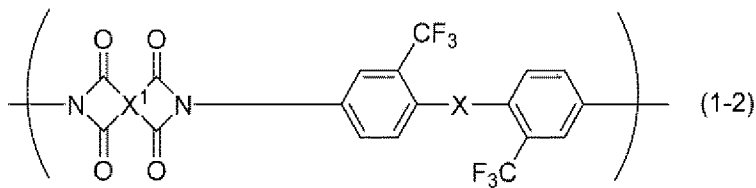
式（2）中、X²は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基であり、R¹及びR²はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基であり、Xは単結合、-NHCO-、-CONH-、-COO-及び-OCO-からなる群より選ばれる少なくとも1つである。

式（3）中、R³は、炭素数1～30のアルキル基、フェニル基、アルコキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシエチル基、及びメタクリロイルオキシエチル基からなる群より選ばれる少なくとも1つであり、nは0～2である。）

〔2〕 重合体（X）が、下記一般式（1-2）で表される繰り返し単位及び下記一般式（2-2）で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少な

くとも1つを含む、前記〔1〕に記載の重合体組成物。

〔化2〕

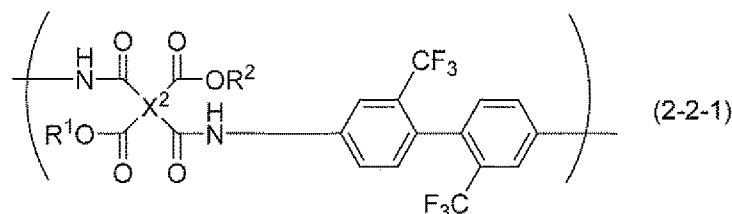
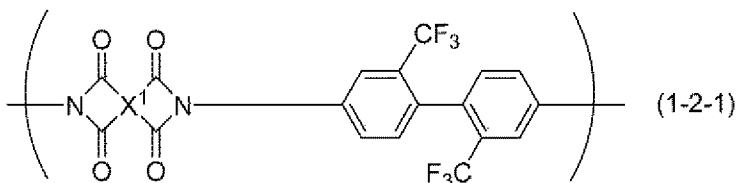


(式(1-2)中、 X^1 は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基であり、 X は単結合、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 及び $-\text{OCO}-$ からなる群より選ばれる少なくとも1つである。式(2-2)中、 X^2 は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基であり、 X は単結合、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 及び $-\text{OCO}-$ からなる群より選ばれる少なくとも1つである。)

〔3〕前記式(1)及び前記式(2)における X が単結合である、前記〔1〕に記載の重合体組成物。

〔4〕重合体(X)が、下記一般式(1-2-1)で表される繰り返し単位及び下記一般式(2-2-1)で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む、前記〔1〕～〔3〕のいずれか1つに記載の重合体組成物。

[化3]



(式(1-2-1)中、 X^1 は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基である。式(2-2-1)中、 X^2 は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基である。)

[5] 前記式(1)で表される繰り返し単位が、前記重合体(X)の全繰り返し単位に対して10モル%以上である、前記[1]～[4]のいずれか1つに記載の重合体組成物。

[6] 前記式(2)で表される繰り返し単位が、前記重合体(X)の全繰り返し単位に対して10モル%以上である、前記[1]～[5]のいずれか1つに記載の重合体組成物。

[7] 化合物(Y)の含有量が、重合体(X)に対して10ppm以上10,000ppm以下である、前記[1]～[6]のいずれか1つに記載の重合体組成物。

[8] 前記[1]～[7]のいずれか1つに記載の重合体組成物が有機溶媒に溶解してなるワニス。

[9] 前記[8]に記載のワニスを支持体上に塗布し、加熱して得られる、ポリイミドフィルム。

[10] 前記[8]に記載のワニスを支持体上に塗布し、加熱する、ポリイミドフィルムの製造方法。

発明の効果

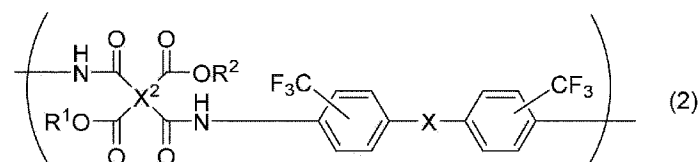
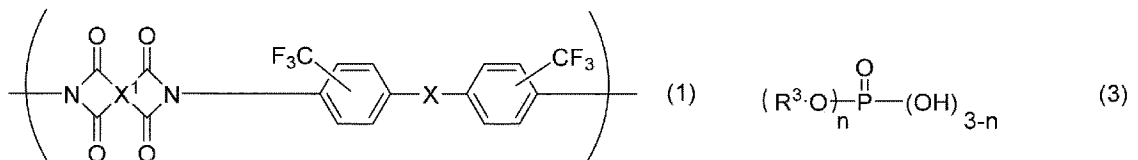
[0008] 本発明によれば、耐熱性に優れ、熱処理後の色相変化も少なく、更に黄色度の低いポリイミドフィルムを得ることができる重合体組成物、該組成物を含むワニス、及び耐熱性に優れ、熱処理後の色相変化も少なく、黄色度の低いポリイミドフィルムを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] [重合体組成物]

本発明の重合体組成物は、下記一般式（１）で表される繰り返し単位及び下記一般式（２）で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも１つを含む重合体（X）と、下記一般式（３）で表される化合物（Y）とを含む。

[化4]



（式（１）中、X¹は脂環構造あるいは芳香族環を有する４価の基であり、Xは単結合、－NHCO－、－CONH－、－COO－及び－OCO－からなる群より選ばれる少なくとも１つである。

式（２）中、X²は脂環構造あるいは芳香族環を有する４価の基であり、R¹及びR²はそれぞれ独立に水素、炭素数１～６のアルキル基、または炭素数３～９のアルキルシリル基であり、Xは単結合、－NHCO－、－CONH－、－COO－及び－OCO－からなる群より選ばれる少なくとも１つである。

式（３）中、R³は、炭素数１～３０のアルキル基、フェニル基、アルコキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシエチル基、

及びメタクリロイルオキシエチル基からなる群より選ばれる少なくとも1つであり、 n は0～2である。)

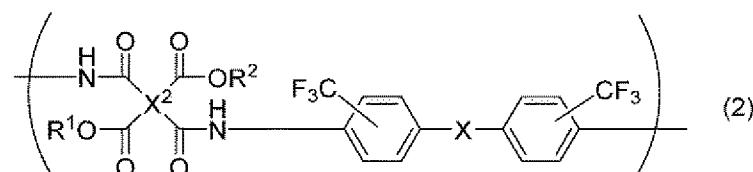
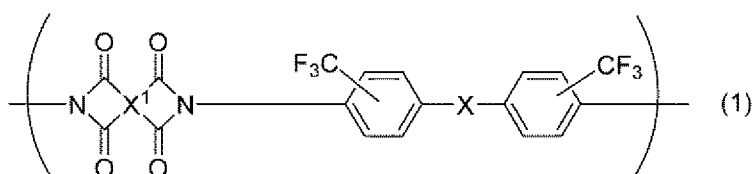
[0010] 本発明の重合体組成物がポリイミドフィルムの原料として優れ、得られたポリイミドフィルムが、優れた耐熱性を有し、熱処理後の色相変化も少なく、更に黄色度も低いという優れた特性を有する理由は定かではないが、次のように考えられる。

本発明の重合体組成物は、特定のリン化合物を含むが、重合体をイミド化して得られるポリイミドの末端に当該リン化合物が配位、あるいはポリイミドの末端と当該リン化合物が反応することで、特に高温における末端の副反応あるいは分解劣化等を抑制することができ、更に含フッ素ジアミンに由来するフッ素の脱離を抑制することができるものと考えられ、これによって耐熱性と低黄色度を両立でき、更に熱処理を行ったとしても色相変化を抑制できるものと考えられる。

[0011] <重合体(X)>

本発明の重合体組成物に含まれる重合体(X)は、下記一般式(1)で表される繰り返し単位及び下記一般式(2)で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む。

[化5]



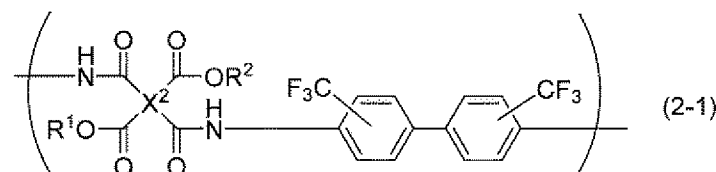
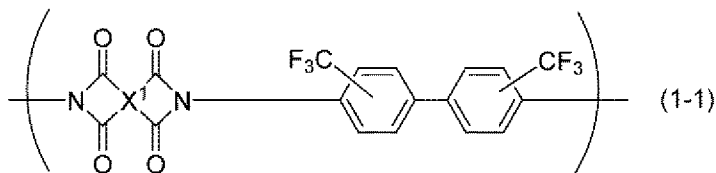
(式(1)中、 X^1 は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基であり、 X は単結合、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 及び $-\text{OCO}-$ からなる群より選ばれる少なくとも1つである。

式(2)中、 X^2 は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基であり、 X は単結合、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 及び $-OCO-$ からなる群より選ばれる少なくとも1つである。))

[0012] 前記式(1)における X は、耐熱性の観点から、単結合であることが好ましい。また、前記式(2)における X は、耐熱性の観点から、単結合であることが好ましい。前記式(1)及び前記式(2)における X のいずれもが単結合であることがより好ましい。

[0013] すなわち、本発明の重合体組成物に含まれる重合体(X)は、下記一般式(1-1)で表される繰り返し単位及び下記一般式(2-1)で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1つを含むことが好ましい。

[化6]

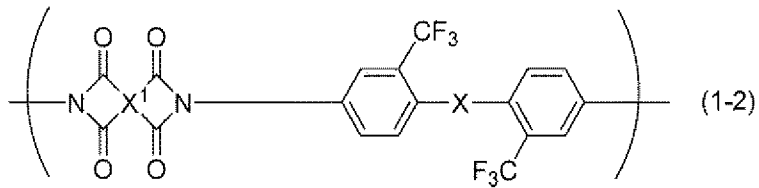


(式(1-1)中、 X^1 は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基である。)

式(2-1)中、 X^2 は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基である。)

[0014] 重合体(X)に含まれる前記一般式(1)で表される繰り返し単位は、好ましくは下記一般式(1-2)で表される繰り返し単位である。

[化7]

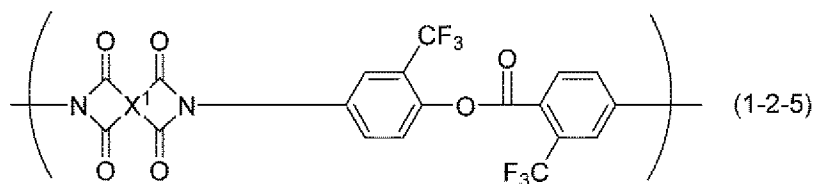
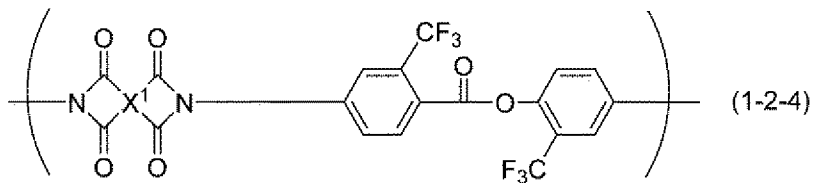
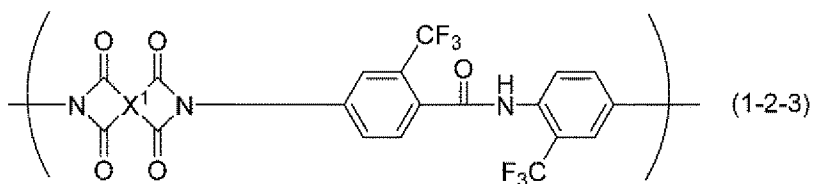
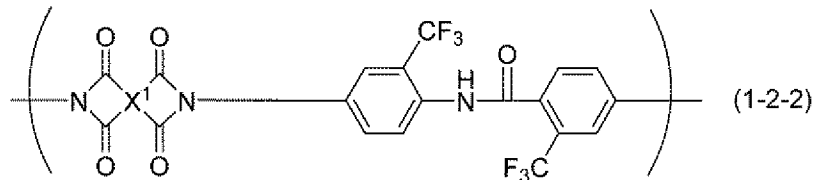
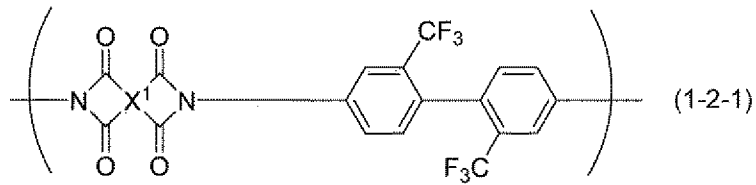


(式(1-2)中、X¹は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基であり、Xは単結合、-NHCO-、-CONH-、-COO-及び-OCO-からなる群より選ばれる少なくとも1つである。)

[0015] 重合体(X)に含まれる前記式(1-2)で表される繰り返し単位としては、下記式(1-2-1)～(1-2-5)で表される繰り返し単位が挙げられ、耐熱性の観点から、式(1-2-1)で表される繰り返し単位が好ましい。

すなわち、前記式(1-2)において、Xは単結合、-NHCO-、-CONH-、-COO-及び-OCO-からなる群より選ばれる少なくとも1つであるが、耐熱性の観点から、Xは単結合が好ましい。

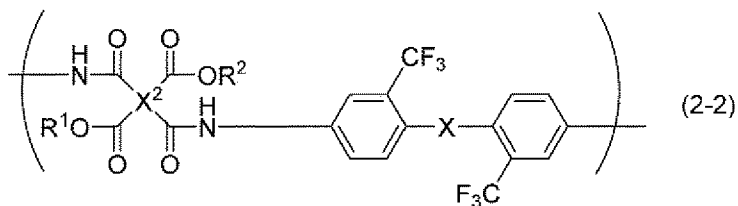
[化8]



(式(1-2-1)～(1-2-5)中、 X^1 は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基である。)

[0016] 重合体(X)に含まれる前記一般式(2)で表される繰り返し単位は、好ましくは下記一般式(2-2)で表される繰り返し単位である。

[化9]



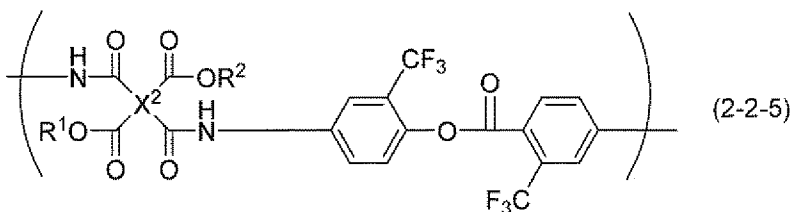
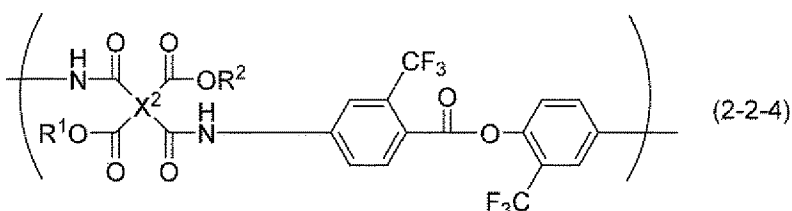
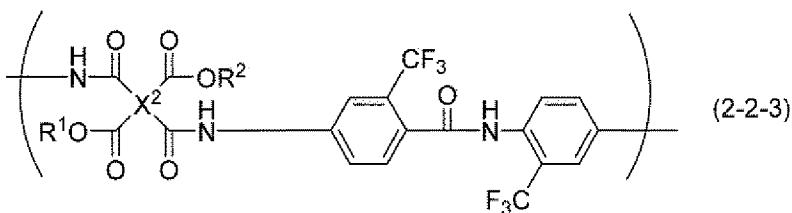
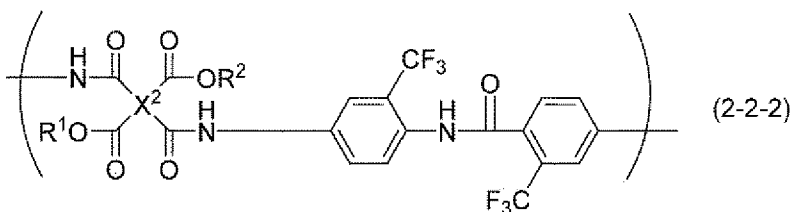
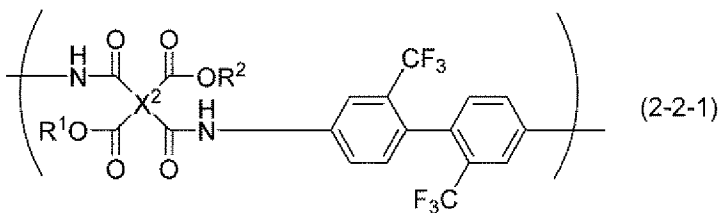
(式(2-2)中、 X^2 は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基であり

、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基であり、Xは単結合、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 及び $-OCO-$ からなる群より選ばれる少なくとも1つである。)

[0017] 重合体(X)に含まれる前記式(2-2)で表される繰り返し単位としては、下記式(2-2-1)～(2-2-5)で表される繰り返し単位が挙げられ、耐熱性の観点から、式(2-2-1)で表される繰り返し単位が好ましい。

すなわち、前記式(2-2)において、Xは単結合、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 及び $-OCO-$ からなる群より選ばれる少なくとも1つであるが、耐熱性の観点から、Xは単結合が好ましい。

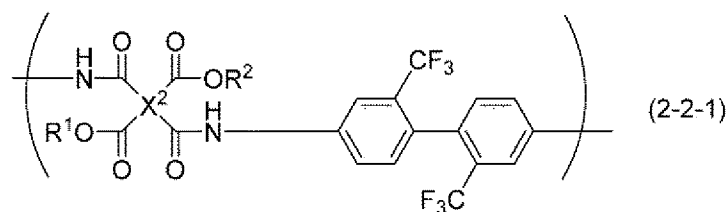
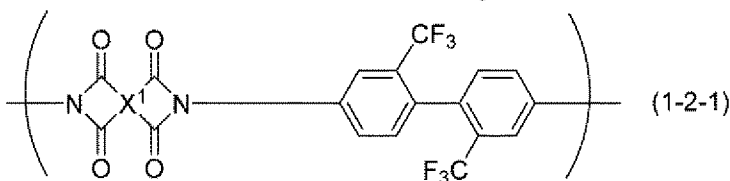
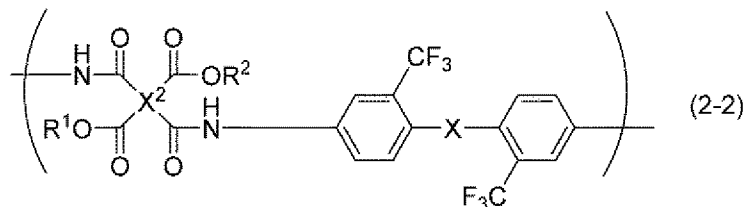
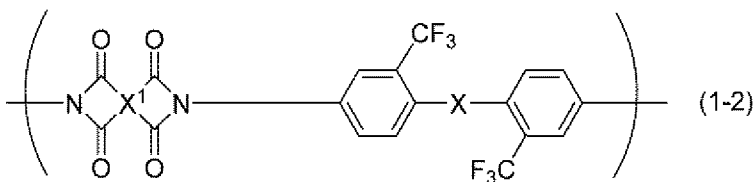
[化10]



(式(2-2-1)～(2-2-5)中、 X^2 は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基である。)

[0018] 以上のことから、本発明の重合体組成物に含まれる重合体(X)は、下記一般式(1-2)で表される繰り返し単位及び下記一般式(2-2)で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1つを含むことが好ましく、下記一般式(1-2-1)で表される繰り返し単位及び下記一般式(2-2-1)で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1つを含むことがより好ましい。

[化11]



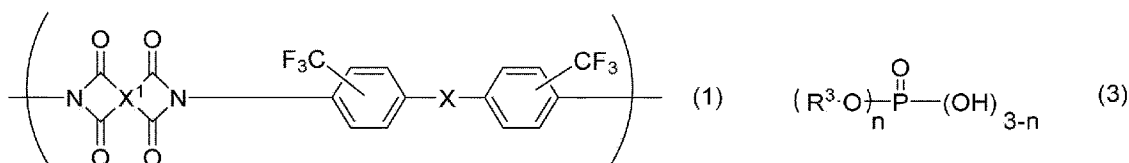
(式(1-2)中、 X^1 は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基であり、 X は単結合、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 及び $-\text{OCO}-$ からなる群より選ばれる少なくとも1つである。式(2-2)中、 X^2 は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基であり、 X は単結合、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 及び $-\text{OCO}-$ からなる群より選ばれる少なくとも1つである。式(1-2-1)中、 X^1 は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基である。式(2-2-1)中、 X^2 は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基である。)

[0019] 重合体(X)には、前記一般式(1)で表される繰り返し単位及び前記一般式(2)で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1つ

を含むが、前記一般式（１）で表される繰り返し単位、又は前記一般式（２）で表される繰り返し単位のいずれか１つのみを含んでいてもよく、両方を含んでいてもよい。

すなわち、本発明の重合体組成物は、下記一般式（１）で表される繰り返し単位を含むポリイミドと、下記一般式（３）で表される化合物（Ｙ）とを含む、ポリイミド組成物であってもよく、

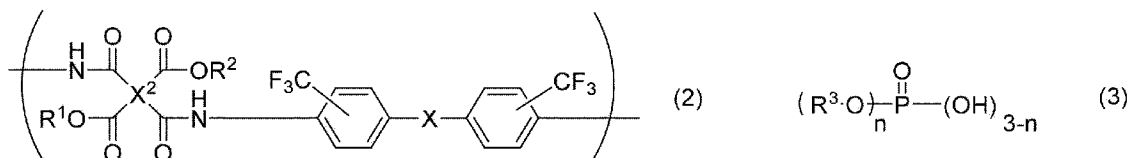
[化12]



（式（１）中、 X^1 は脂環構造あるいは芳香族環を有する４価の基であり、 X は単結合、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 及び $-\text{OCO}-$ からなる群より選ばれる少なくとも１つである。式（３）中、 R^3 は、炭素数１～３０のアルキル基、フェニル基、アルコキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシエチル基、及びメタクリロイルオキシエチル基からなる群より選ばれる少なくとも１つであり、 n は０～２である。）

下記一般式（２）で表される繰り返し単位を含むポリアミド酸と、下記一般式（３）で表される化合物（Ｙ）とを含む、ポリアミド酸組成物であってもよい。

[化13]



（式（２）中、 X^2 は脂環構造あるいは芳香族環を有する４価の基であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数１～６のアルキル基、または炭素数３～９のアルキルシリル基であり、 X は単結合、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 及び $-\text{OCO}-$ からなる群より選ばれる少なくとも１つである。式（３）中、 R^3 は、炭素数１～３０のアルキル基、フェニル基、アルコキ

シ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシエチル基、及びメタクリロイルオキシエチル基からなる群より選ばれる少なくとも1つであり、 n は0～2である。)

[0020] 重合体(X)には、好ましくは前記一般式(1)で表される繰り返し単位を含み、より好ましくは前記一般式(1)で表される繰り返し単位と前記一般式(2)で表される繰り返し単位の両方を含む。

[0021] 前記式(1)において、 X^1 は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基である。 X^1 は、後述するテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位Aの原料となるテトラカルボン酸二無水物から2つのジカルボン酸無水物部分(4つのカルボキシ基部分)を除いたものであることが好ましい。

同様に、式(1-1)、式(1-2)、式(1-2-1)、式(1-2-2)、式(1-2-3)、式(1-2-4)及び式(1-2-5)のいずれにおいても、 X^1 は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基である。 X^1 は、後述するテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位Aの原料となるテトラカルボン酸二無水物から2つのジカルボン酸無水物部分(4つのカルボキシ基部分)を除いたものであることが好ましい。

[0022] 前記式(2)において、 X^2 は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基である。 X^2 は、後述するテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位Aの原料となるテトラカルボン酸二無水物から2つのジカルボン酸無水物部分(4つのカルボキシ基部分)を除いたものであることが好ましい。

前記式(2)において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基であり、好ましくは水素である。

同様に、式(2-1)、式(2-2)、式(2-2-1)、式(2-2-2)、式(2-2-3)、式(2-2-4)及び式(2-2-5)のいずれにおいても、 X^1 は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基である。 X^1 は、後述するテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位Aの原料となるテトラカルボン酸二無水物から2つのジカルボン酸無水物部分(4つのカルボ

キシ基部分)を除いたものであることが好ましい。

[0023] (重合体(X)の構成)

前記のとおり、重合体(X)には、前記一般式(1)で表される繰り返し単位及び前記一般式(2)で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1つを含み、前記一般式(1)で表される繰り返し単位、又は前記一般式(2)で表される繰り返し単位のいずれか1つのみを含んでいてもよく、両方を含んでいてもよいが、特に黄色度低減、透明性向上の観点から、前記式(1)で表される繰り返し単位が、前記重合体(X)の全繰り返し単位に対して、好ましくは10モル%以上であり、より好ましくは30モル%以上であり、更に好ましくは50モル%以上であり、より更に好ましくは70モル%以上であり、より更に好ましくは90モル%以上であり、100モル%以下である。

また、低黄色度を維持しつつ、耐熱性も向上させる観点から、前記式(2)で表される繰り返し単位が、前記重合体(X)の全繰り返し単位に対して、好ましくは10モル%以上であり、より好ましくは30モル%以上であり、更に好ましくは50モル%以上であり、より更に好ましくは70モル%以上であり、より更に好ましくは90モル%以上であり、100モル%以下である。

また、前記一般式(1)で表される繰り返し単位及び前記一般式(2)で表される繰り返し単位の両方を含む場合、前記一般式(1)で表される繰り返し単位と前記一般式(2)で表される繰り返し単位のモル比[(1)/(2)]は、好ましくは10/90~70/30であり、より好ましくは20/80~60/40であり、更に好ましくは25/75~55/45である。

[0024] <重合体(X)の各構成単位>

重合体(X)は、前記一般式(1)で表される繰り返し単位及び前記一般式(2)で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1つを含むが、該重合体を構成する構成単位について以下に説明する。

[0025] 重合体（X）は、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位A及びジアミンに由来する構成単位Bを有する。

なお、前記一般式（1）で表される繰り返し単位においては、構成単位A及び構成単位Bはイミド構造を形成し、前記一般式（2）で表される繰り返し単位においては、構成単位A及び構成単位Bはアミド酸構造を形成しているが、いずれもテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位を構成単位A、ジアミンに由来する構成単位を構成単位Bと総称する。

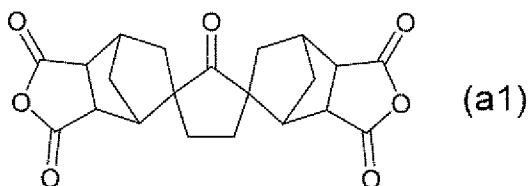
[0026] （構成単位A）

構成単位Aは、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位であり、脂環式テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位及び芳香族テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位からなる群より選ばれる少なくとも1つであり、低黄色度及び透明性の観点から、好ましくは脂環式テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位であり、耐熱性の観点から、好ましくは芳香族テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位である。

[0027] 脂環式テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位を与える脂環式テトラカルボン酸二無水物としては、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタントラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2'-ノルボルナン-5, 5', 6, 6'-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2. 2. 2]オクター7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、5, 5'-(1, 4-phenylene)-bis[hexahydro-4, 7-Methanoisobenzofuran-1, 3-dione]、5, 5'-ビス-2-ノルボルネン-5, 5', 6, 6'-テトラカルボン酸-5, 5', 6, 6'-二無水物、又はこれらの位置異性体等が挙げられる。

これらのなかでも、低黄色度及び透明性の観点から、好ましくは下記式（a 1）で表される化合物であり、構成単位Aは好ましくは式（a 1）で表される化合物に由来する構成単位（A 1）を含む。

[化14]



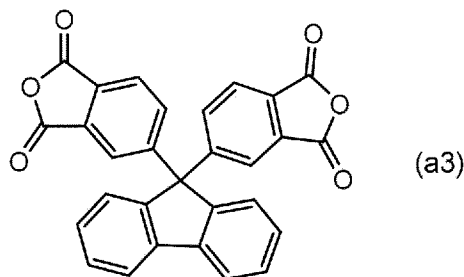
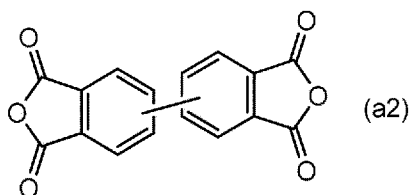
式 (a 1) で表される化合物は、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸二無水物である。

[0028] 芳香族テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位を与える芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA)、9, 9-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) フルオレン二無水物 (BPAF)、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

これらのなかでも、耐熱性と低黄色度を両立させる観点から、好ましくは下記式 (a 2) で表される化合物及び下記式 (a 3) で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つであり、より好ましくは下記式 (a 2) で表される化合物である。

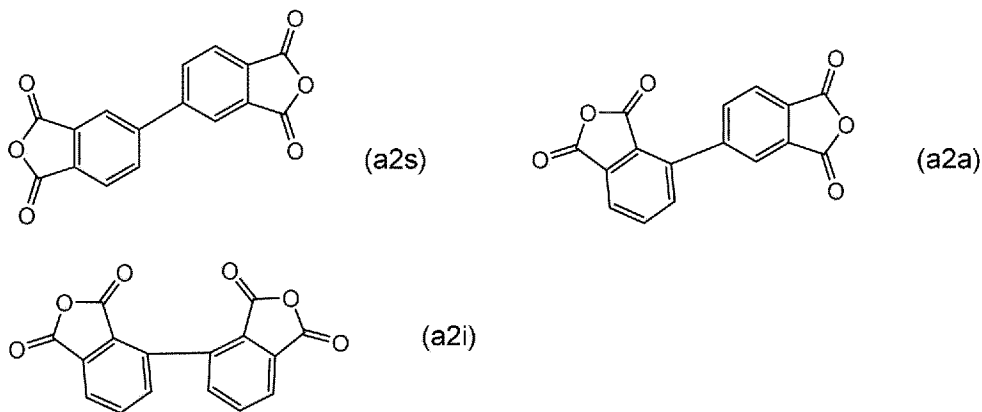
すなわち、構成単位Aは好ましくは下記式 (a 2) で表される化合物に由来する構成単位 (A 2) 及び下記式 (a 3) で表される化合物に由来する構成単位 (A 3) からなる群より選ばれる少なくとも1つを含み、より好ましくは下記式 (a 2) で表される化合物に由来する構成単位 (A 2) を含む。

[化15]



[0029] 式 (a 2) で表される化合物は、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) であり、その具体例としては、下記式 (a 2 s) で表される 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA)、下記式 (a 2 a) で表される 2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (a-BPDA)、下記式 (a 2 i) で表される 2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (i-BPDA) が挙げられる。中でも、下記式 (a 2 s) で表される 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA) が好ましい。

[化16]



[0030] 式 (a 3) で表される化合物は、9, 9' - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) フルオレン二無水物 (BPFAF) である。

[0031] 本発明の重合体組成物に含まれる重合体 (X) が、前記一般式 (1) で表される繰り返し単位及び前記一般式 (2) で表される繰り返し単位の両方を含む場合、前記一般式 (1) で表される繰り返し単位 (ポリイミド単位) には、構成単位 (A 1) 及び構成単位 (A 3) からなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含み、前記一般式 (2) で表される繰り返し単位 (ポリアミド酸単位) には、構成単位 (A 2) を含むことが好ましい。

[0032] 構成単位 A は、芳香族テトラカルボン酸二無水物及び脂環式テトラカルボン酸二無水物以外の構成単位を含んでもよい。そのような構成単位を与えるテトラカルボン酸二無水物としては、特に限定されないが、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族テトラカルボン酸二無水物が

挙げられる。

構成単位 A に任意に含まれる構成単位は、1 種でもよいし、2 種以上であってもよい。

なお、本明細書において、芳香族テトラカルボン酸二無水物とは芳香環を 1 つ以上含むテトラカルボン酸二無水物を意味し、脂環式テトラカルボン酸二無水物とは脂環を 1 つ以上含み、かつ芳香環を含まないテトラカルボン酸二無水物を意味し、脂肪族テトラカルボン酸二無水物とは芳香環も脂環も含まないテトラカルボン酸二無水物を意味する。

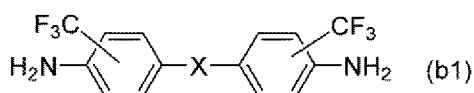
[0033] (構成単位 B)

構成単位 B は、ジアミンに由来する構成単位であり、式 (b 1) で表される化合物に由来する構成単位 (B 1) を含む。

構成単位 B に構成単位 (B 1) を含むことで、耐熱性に優れ、特に化合物 (Y) と組み合わせられたときに、黄色度を低減する効果に優れる。

構成単位 B 中の構成単位 (B 1) の比率は、好ましくは 45 モル%以上、より好ましくは 70 モル%以上、更に好ましくは 90 モル%以上、特に好ましくは 99 モル%以上である。その比率の上限値は特に限定されず、100 モル%以下である。

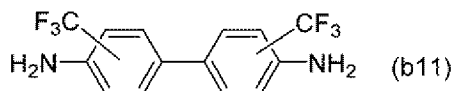
[化17]



(式 (b 1) 中、X は単結合、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 及び $-\text{OCO}-$ からなる群より選ばれる少なくとも 1 つである。)

[0034] 構成単位 (B 1) は、好ましくは下記式 (b 1 1) で表される化合物に由来する構成単位 (B 1 1) を含む。

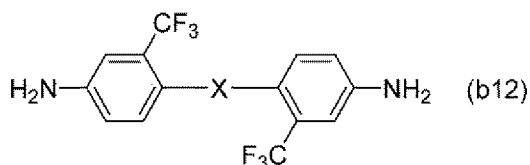
[化18]



[0035] また、構成単位 (B 1) は、好ましくは下記式 (b 1 2) で表される化合

物に由来する構成単位（B 1 2）を含む。

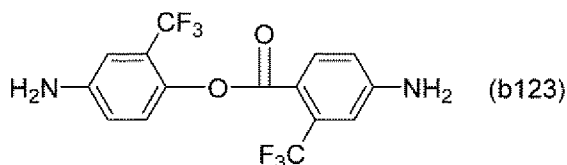
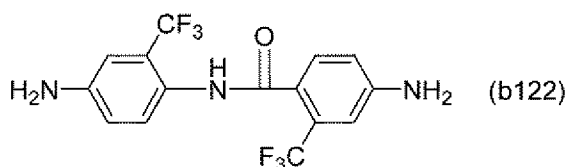
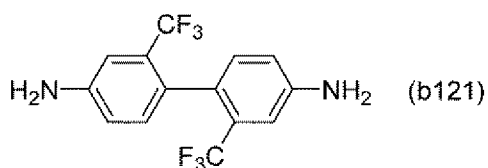
[化19]



（式（１）中、Xは単結合、 —NHCO— 、 —CONH— 、 —COO— 及び —OCO— からなる群より選ばれる少なくとも１つである。）

[0036] 構成単位（B 1 2）は、下記式（b 1 2 1）で表される化合物に由来する構成単位（B 1 2 1）、下記式（b 1 2 2）で表される化合物に由来する構成単位（B 1 2 2）、及び下記式（b 1 2 3）で表される化合物に由来する構成単位（B 1 2 3）からなる群から選ばれる少なくとも１つを含み、なかでも耐熱性の観点から、好ましくは下記式（b 1 2 1）で表される化合物に由来する構成単位（B 1 2 1）を含み、より好ましくは下記式（b 1 2 1）で表される化合物に由来する構成単位（B 1 2 1）である。

[化20]



[0037] 式（b 1 2 1）で表される化合物は、2，2′－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（TFMB）である。

構成単位Bに構成単位（B 1）を含むことで、耐熱性に優れ、特に化合物（Y）と組み合わせられたときに、黄色度を低減する効果に優れる。

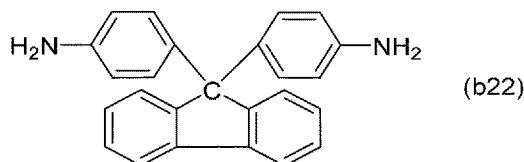
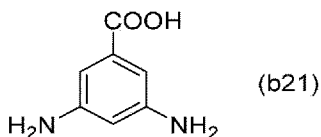
[0038] 構成単位Bは、構成単位（B 1）以外の構成単位を含んでもよい。そのような構成単位を与えるジアミンとしては、特に限定されないが、3, 5-ジアミノ安息香酸（3, 5-DABA）、9, 9-ビス（4-アミノフェニル）フルオレン（BAFL）、4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート（4-BAB）、1, 4-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 2'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジアミン、2, 2'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 4-ビス〔2-（4-アミノフェニル）-2-プロピル〕ベンゼン、2, 2-ビス（4-アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、1-（4-アミノフェニル）-2, 3-ジヒドロ-1, 3, 3-トリメチル-1H-インデン-5-アミン、 α , α' -ビス（4-アミノフェニル）-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、N, N'-ビス（4-アミノフェニル）テレフタルアミド、2, 2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、及び1, 4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン等の芳香族ジアミン；1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、及び1, 4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン等の脂環式ジアミン；並びにエチレンジアミン及びヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミンが挙げられる。

[0039] これらのなかでも、好ましくは下記式（b 2 1）で表される化合物、下記式（b 2 2）で表される化合物、及び下記式（b 3）で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つであり、低黄色度と透明性、耐熱性を高める観点から、より好ましくは下記式（b 2 1）で表される化合物である。

すなわち、構成単位Bは好ましくは下記式（b 2 1）で表される化合物に由来する構成単位（B 2 1）と下記式（b 2 2）で表される化合物に由来する構成単位（B 2 2）からなる群より選ばれる少なくとも1つである構成単位（B 2）、及び下記式（b 3）で表される化合物に由来する構成単位（B 3）からなる群より選ばれる少なくとも1つを含み、より好ましくは下記式（b 2 1）で表される化合物に由来する構成単位（B 2 1）と下記式（b 2

2) で表される化合物に由来する構成単位 (B 2 2) からなる群より選ばれる少なくとも1つである構成単位 (B 2) を含み、更に好ましくは下記式 (b 2 1) で表される化合物に由来する構成単位 (B 2 1) を含む。

[化21]

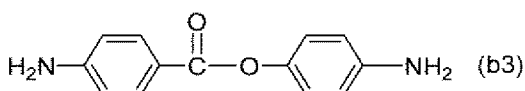


式 (b 2 1) で表される化合物は、3, 5-ジアミノ安息香酸 (3, 5-DABA) である。

式 (b 2 2) で表される化合物は、9, 9-ビス (4-アミノフェニル) フルオレン (BAFL) である。

構成単位 B が、構成単位 (B 2) を含む場合、構成単位 (B 1) と構成単位 (B 2) のモル比 $[(B 1) / (B 2)]$ は、好ましくは $20 / 80 \sim 95 / 5$ であり、より好ましくは $50 / 50 \sim 90 / 10$ であり、更に好ましくは $70 / 30 \sim 90 / 10$ である。

[0040] [化22]



式 (b 3) で表される化合物は、4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート (4-BABB) である。

[0041] なお、本明細書において、芳香族ジアミンとは芳香環を1つ以上含むジアミンを意味し、脂環式ジアミンとは脂環を1つ以上含み、かつ芳香環を含まないジアミンを意味し、脂肪族ジアミンとは芳香環も脂環も含まないジアミンを意味する。

構成単位 B に任意に含まれる構成単位は、1種でもよいし、2種以上であってもよい。

[0042] (重合体 (X) の製造方法)

重合体 (X) はいかなる方法で製造してもよいが、次の方法によることが

好ましい。

前記のとおり、重合体（X）には、前記一般式（1）で表される繰り返し単位（すなわち、イミド部分）、及び前記一般式（2）で表される繰り返し単位（すなわち、アミド酸部分）のいずれか、又は両方を含むが、製造方法を変えることによって、これらを調節することができる。

具体的には、式（1）で表される繰り返し単位と式（2）で表される繰り返し単位の両方を含む場合の製造方法（イミド-アミド酸共重合体の製造方法）において、式（1）で表される繰り返し単位を主として含む部分（ポリイミド部分）を製造する工程のみを用いることで、実質的に式（1）で表される繰り返し単位からなる重合体（X）（ポリイミド）が得られ、式（2）で表される繰り返し単位を主として含む部分（ポリアミド酸部分）を製造する工程のみを用いることで、実質的に式（2）で表される繰り返し単位からなる重合体（X）（ポリアミド酸）を得ることができる。

[0043] 式（1）で表される繰り返し単位と式（2）で表される繰り返し単位の両方を含む重合体（X）（以下イミド-アミド酸共重合体ともいう）は、次の下記工程1及び工程2を有する方法によることが好ましい。

工程1：イミド部分を構成するテトラカルボン酸成分と、ジアミン成分とを反応させ、イミドオリゴマーを得る工程

工程2：工程1で得られたイミドオリゴマーと、アミド酸部分を構成するテトラカルボン酸成分およびジアミン成分を反応させ、イミド-アミド酸共重合体を得る工程

[0044] なお、工程1で全てのテトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応させることで、実質的に式（1）で表される繰り返し単位からなる重合体（X）（ポリイミド）が得られる。具体的には、実質的に式（1）で表される繰り返し単位からなる重合体（X）（ポリイミド）の製造方法は、前記工程1を「ポリイミドを構成するテトラカルボン酸成分と、ジアミン成分とを反応させ、ポリイミドを得る工程」と読み替える。

また、工程1を行わず、工程2で全てのテトラカルボン酸成分とジアミン

成分とを反応させることで、実質的に式（２）で表される繰り返し単位からなる重合体（X）（ポリアミド酸）が得られる。具体的には、実質的に式（２）で表される繰り返し単位からなる重合体（X）（ポリアミド酸）の製造方法は、前記工程２を「ポリアミド酸を構成するテトラカルボン酸成分およびジアミン成分を反応させ、ポリアミド酸を得る工程」と読み替える。

[0045] [工程１]

工程１は、イミド部分を構成するテトラカルボン酸成分と、ジアミン成分とを反応させ、イミドオリゴマーを得る工程である。

工程１で使用するテトラカルボン酸成分としては、構成単位（A１）を与える化合物を含むことが好ましく、その全量を工程１で使用する化合物が好ましく、構成単位（A１）を与える化合物以外のテトラカルボン酸成分を含んでいてもよい。構成単位（A１）を与える化合物以外のテトラカルボン酸成分としては、構成単位（A２）を与える化合物又は構成単位（A３）を与える化合物が好ましく、構成単位（A３）を与える化合物がより好ましい。

工程１で使用するジアミン成分としては、構成単位（B１）を与える化合物を含むことが好ましく、本発明の効果を損なわない範囲で、構成単位（B１）を与える化合物以外のジアミン成分を含んでいてもよい。構成単位（B１）を与える化合物以外のテトラカルボン酸成分としては、構成単位（B２）を与える化合物又は構成単位（B３）を与える化合物が好ましい。

工程１において、テトラカルボン酸成分に対するジアミン成分は、１．０１～２モルであることが好ましく、１．０５～１．９モルであることがより好ましく、１．１～１．７モルであることが更に好ましい。

なお、実質的に式（１）で表される繰り返し単位からなる重合体（X）（ポリイミド）を得る場合には、テトラカルボン酸成分に対するジアミン成分は、０．９～１．１モルであることが好ましい。

[0046] 工程１でイミドオリゴマーを得るための、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応させる方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

具体的な反応方法としては、（１）テトラカルボン酸成分、ジアミン成分、及び反応溶剤を反応器に仕込み、１０～１１０℃で０．５～３０時間攪拌し、その後に昇温してイミド化反応を行う方法、（２）ジアミン成分及び反応溶剤を反応器に仕込んで溶解させた後、テトラカルボン酸成分を仕込み、必要に応じて１０～１１０℃で０．５～３０時間攪拌し、その後に昇温してイミド化反応を行う方法、（３）テトラカルボン酸成分、ジアミン成分、及び反応溶剤を反応器に仕込み、直ちに昇温してイミド化反応を行う方法等が挙げられる。

[0047] イミド化反応では、ディーンスターク装置などを用いて、製造時に生成する水を除去しながら反応を行うことが好ましい。このような操作を行うことで、重合度及びイミド化率をより上昇させることができる。

[0048] 上記のイミド化反応においては、公知のイミド化触媒を用いることができる。イミド化触媒としては、塩基触媒又は酸触媒が挙げられる。

塩基触媒としては、ピリジン、キノリン、イソキノリン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、２，４-ルチジン、２，６-ルチジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエチレンジアミン、イミダゾール、 N,N -ジメチルアニリン、 N,N -ジエチルアニリン等の有機塩基触媒、水酸化カリウムや水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機塩基触媒が挙げられる。

また、酸触媒としては、クロトン酸、アクリル酸、トランス-３-ヘキセノイック酸、桂皮酸、安息香酸、メチル安息香酸、オキシ安息香酸、テレフタル酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等が挙げられる。上記のイミド化触媒は単独で又は２種以上を組み合わせ用いてもよい。

上記のうち、取り扱い性の観点から、塩基触媒が好ましく、有機塩基触媒がより好ましく、トリエチルアミン及びトリエチレンジアミンから選ばれる１種以上が更に好ましく、トリエチルアミンがより更に好ましい。

[0049] イミド化反応の温度は、反応率及びゲル化等の抑制の観点から、好ましくは120～250℃、より好ましくは160～200℃である。また、反応時間は、生成水の留出開始後、好ましくは0.5～10時間である。

[0050] 工程1で得られたイミドオリゴマーは、構成単位(A1)を与える化合物と構成単位(B1)を与える化合物とから形成されるイミド繰り返し構造単位を有することが好ましい。

上記方法により、溶剤に溶解したイミドオリゴマーを含む溶液が得られる。工程1で得られたイミドオリゴマーを含む溶液には、本発明の効果を損なわない範囲で、工程1においてテトラカルボン酸成分やジアミン成分として使用した成分の少なくとも一部が未反応モノマーとして含有されていてもよい。

[0051] [工程2]

本発明の製造方法における工程2は、工程1で得られたイミドオリゴマーと、アミド酸部分を構成するテトラカルボン酸成分およびジアミン成分を反応させて、イミド-アミド酸共重合体を得る工程である。

[0052] 工程2で使用するテトラカルボン酸成分としては、構成単位(A1)を与える化合物を含むことが好ましく、構成単位(A1)を与える化合物以外のテトラカルボン酸成分を含んでいてもよい。構成単位(A1)を与える化合物以外のテトラカルボン酸成分としては、構成単位(A2)を与える化合物又は構成単位(A3)を与える化合物が好ましい。

本発明の製造方法が工程1及び工程2の両方を有する場合、工程2で使用するテトラカルボン酸成分としては、構成単位(A2)を与える化合物が好ましい。

工程2で使用するジアミン成分としては、構成単位(B1)を与える化合物を含むことが好ましく、本発明の効果を損なわない範囲で、構成単位(B1)を与える化合物以外のジアミン成分を含んでいてもよい。構成単位(B1)を与える化合物以外のテトラカルボン酸成分としては、構成単位(B2)を与える化合物又は構成単位(B3)を与える化合物が好ましい。

本発明の製造方法が工程 1 及び工程 2 の両方を有する場合、工程 2 で使用するジアミン成分としては、構成単位 (B 3) を与える化合物が好ましい。

なお、工程 2 のみを行うことで、実質的に式 (2) で表される繰り返し単位からなる重合体 (X) (ポリアミド酸) を得る場合には、テトラカルボン酸成分に対するジアミン成分を、0.9 ~ 1.1 モルとすることが好ましい。

[0053] 工程 2 でテトラカルボン酸成分及びジアミン成分と、工程 1 で得られたイミドオリゴマーとを反応させる方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

具体的な反応方法としては、(1) 工程 1 で得られたイミドオリゴマー、テトラカルボン酸成分、ジアミン成分及び溶剤を反応器に仕込み、0 ~ 120℃、好ましくは 5 ~ 80℃ の範囲で 1 ~ 72 時間攪拌する方法、(2) 工程 1 で得られたイミドオリゴマー及び溶剤を反応器に仕込んで溶解させた後、テトラカルボン酸成分、ジアミン成分を仕込み、0 ~ 120℃、好ましくは 5 ~ 80℃ の範囲で 1 ~ 72 時間攪拌する方法等が挙げられる。

80℃ 以下で反応させる場合には、工程 2 で得られる共重合体の分子量が重合時の温度履歴に依存して変動することなく、また熱イミド化の進行も抑制できるため、当該共重合体を安定して製造できる。

[0054] 上記方法により、溶剤に溶解したイミド-アミド酸共重合体を含む共重合体溶液が得られる。また、工程 1 のみを行うことでポリイミドを含むポリイミド溶液が得られ、工程 2 のみを行うことでポリアミド酸を含むポリアミド酸溶液が得られる。

得られる溶液中の共重合体の濃度は、通常 1 ~ 50 質量%であり、好ましくは 3 ~ 35 質量%、より好ましくは 5 ~ 30 質量%の範囲である。

また、得られる溶液中のポリイミドの濃度は、通常 1 ~ 50 質量%であり、好ましくは 3 ~ 35 質量%、より好ましくは 5 ~ 30 質量%の範囲である。

更に、得られる溶液中のポリアミド酸の濃度は、通常 1 ~ 50 質量%であ

り、好ましくは3～35質量%、より好ましくは5～30質量%の範囲である。

[0055] 前記製造方法で得られるイミドアミド酸共重合体の数平均分子量は、得られるポリイミドフィルムの機械的強度の観点から、好ましくは5,000～500,000である。また、重量平均分子量(Mw)は、同様の観点から、好ましくは10,000～800,000であり、より好ましくは100,000～300,000である。なお、当該共重合体の数平均分子量及び重量平均分子量は、例えば、ゲルろ過クロマトグラフィー測定による標準ポリメチルメタクリレート(PMMA)換算値より求めることができる。

前記製造方法で得られるポリイミドの数平均分子量は、得られるポリイミドフィルムの機械的強度の観点から、好ましくは5,000～500,000である。また、重量平均分子量(Mw)は、同様の観点から、好ましくは10,000～800,000であり、より好ましくは100,000～300,000である。

前記製造方法で得られるポリアミド酸の数平均分子量は、得られるポリイミドフィルムの機械的強度の観点から、好ましくは5,000～500,000である。また、重量平均分子量(Mw)は、同様の観点から、好ましくは10,000～800,000であり、より好ましくは100,000～300,000である。

次に本製造方法で用いられる原料等について説明する。

[0056] [テトラカルボン酸成分]

本製造方法における原料として用いられるテトラカルボン酸成分として、構成単位(A1)を与える化合物としては、式(a1)で表される化合物が挙げられるが、それに限らず、同じ構成単位を与える範囲でその誘導体であってもよい。当該誘導体としては、式(a1)で表される化合物に対応するテトラカルボン酸及び当該テトラカルボン酸のアルキルエステルが挙げられる。構成単位(A1)を与える化合物としては、式(a1)で表される化合物が好ましい。

同様に、構成単位（A 2）を与える化合物としては、式（a 2）で表される化合物が挙げられるが、それに限らず、同じ構成単位を与える範囲でその誘導体であってもよい。当該誘導体としては、式（a 2）で表される化合物に対応するテトラカルボン酸及び当該テトラカルボン酸のアルキルエステルが挙げられる。構成単位（A 2）を与える化合物としては、式（a 2）で表される化合物が好ましい。

更に、構成単位（A 3）を与える化合物としては、式（a 3）で表される化合物が挙げられるが、それに限らず、同じ構成単位を与える範囲でその誘導体であってもよい。当該誘導体としては、式（a 3）で表される化合物に対応するテトラカルボン酸及び当該テトラカルボン酸のアルキルエステルが挙げられる。構成単位（A 3）を与える化合物としては、式（a 3）で表される化合物が好ましい。

[0057] [ジアミン成分]

本製造方法における原料として用いられるジアミン成分として、構成単位（B 1）を与える化合物としては、ジアミンが挙げられるが、それに限らず、同じ構成単位を与える範囲でその誘導体であってもよい。当該誘導体としては、ジアミンに対応するジイソシアネートが挙げられる。構成単位（B 1）を与える化合物としては、ジアミンが好ましい。

同様に、構成単位（B 2）を与える化合物としては、ジアミンが挙げられるが、それに限らず、同じ構成単位を与える範囲でその誘導体であってもよい。当該誘導体としては、ジアミンに対応するジイソシアネートが挙げられる。構成単位（B 2）を与える化合物としては、ジアミンが好ましい。

更に、構成単位（B 3）を与える化合物としては、ジアミンが挙げられるが、それに限らず、同じ構成単位を与える範囲でその誘導体であってもよい。当該誘導体としては、ジアミンに対応するジイソシアネートが挙げられる。構成単位（B 3）を与える化合物としては、ジアミンが好ましい。

[0058] 本発明において、工程 1 及び工程 2 を含めた共重合体の製造の全工程に用いるテトラカルボン酸成分とジアミン成分の仕込み量比は、テトラカルボン

酸成分 1 モルに対してジアミン成分が 0.9 ~ 1.1 モルであることが好ましい。

[0059] 〔末端封止剤〕

また、重合体 (X) の製造には、前述のテトラカルボン酸成分及びジアミン成分の他に、末端封止剤を用いてもよい。末端封止剤は、工程 1 及び 2 の両方を行う場合、工程 2 の際に用いることが好ましい。

末端封止剤としてはモノアミン類あるいはジカルボン酸類が好ましい。導入される末端封止剤の仕込み量としては、テトラカルボン酸成分 1 モルに対して 0.0001 ~ 0.1 モルが好ましく、特に 0.001 ~ 0.06 モルが好ましい。モノアミン類末端封止剤としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミン、4-メチルベンジルアミン、4-エチルベンジルアミン、4-ドデシルベンジルアミン、3-メチルベンジルアミン、3-エチルベンジルアミン、アニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン等が推奨される。これらのうち、ベンジルアミン、アニリンが好適に使用できる。ジカルボン酸類末端封止剤としては、ジカルボン酸類が好ましく、その一部を閉環していてもよい。例えば、フタル酸、無水フタル酸、4-クロロフタル酸、テトラフルオロフタル酸、2,3-ベンゾフェノンジカルボン酸、3,4-ベンゾフェノンジカルボン酸、シクロペンタン-1,2-ジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸等が推奨される。これらのうち、フタル酸、無水フタル酸が好適に使用できる。

[0060] 〔溶剤〕

重合体 (X) の製造方法に用いられる溶剤は、生成するイミド-アミド酸共重合体を溶解できるものであればよい。例えば、非プロトン性溶剤、フェノール系溶剤、エーテル系溶剤、カーボネート系溶剤等が挙げられる。

[0061] 非プロトン性溶剤の具体例としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、テトラメチル尿素等の

アミド系溶剤、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等のラクトン系溶剤、ヘキサメチルホスホリックアミド、ヘキサメチルホスフィントリアミド等の含リン系アミド系溶剤、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトン系溶剤、酢酸（2-メトキシ-1-メチルエチル）等のエステル系溶剤等が挙げられる。

[0062] フェノール系溶剤の具体例としては、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール等が挙げられる。

エーテル系溶剤の具体例としては、1,2-ジメトキシエタン、ビス（2-メトキシエチル）エーテル、1,2-ビス（2-メトキシエトキシ）エタン、ビス〔2-（2-メトキシエトキシ）エチル〕エーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等が挙げられる。

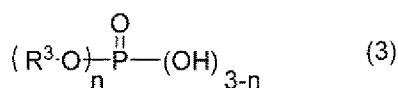
カーボネート系溶剤の具体的な例としては、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等が挙げられる。

上記反応溶剤の中でも、アミド系溶剤又はラクトン系溶剤が好ましく、アミド系溶剤がより好ましく、*N*-メチルー2-ピロリドンが更に好ましい。上記の反応溶剤は単独で又は2種以上混合して用いてもよい。

[0063] <化合物（Y）>

本発明の重合体組成物に含まれる化合物（Y）は、下記一般式（3）で表される。

[化23]



（式（3）中、 R^3 は、炭素数1～30のアルキル基、フェニル基、アルコキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシエチル基、

及びメタクリロイルオキシエチル基からなる群より選ばれる少なくとも1つであり、 n は0～2である。)

化合物(Y)を含むことで、耐熱性を有しつつ、低黄色度のフィルムを得ることができ、更にフィルムの透明性も向上させることができる。

[0064] 式(3)において、 R^3 は、炭素数1～30のアルキル基、フェニル基、アルコキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシエチル基、及びメタクリロイルオキシエチル基からなる群より選ばれる少なくとも1つであり、好ましくは炭素数1～30のアルキル基である。

複数の R^3 は、同一でも異なってもよいが、好ましくは同一である。

n は0～2であり、好ましくは1～2である。

[0065] 化合物(Y)は、リン化合物であり、化合物(Y)の具体例としては、酸性リン酸エステル及びリン酸からなる群から選ばれる少なくとも1つが挙げられ、好ましくは酸性リン酸エステルである。

酸性リン酸エステルとしては、イソトリデシルアシッドホスフェイト、ジブチルホスフェイト等が挙げられ、好ましくはイソトリデシルアシッドホスフェイトである。

[0066] 化合物(Y)の含有量は、重合体(X)に対して、好ましくは10ppm以上10,000ppm以下であり、より好ましくは100ppm以上5,000ppm以下であり、更に好ましくは500ppm以上2,000ppm以下である。化合物(Y)の量がこの範囲であることで、耐熱性を有しつつ、低黄色度のフィルムを得ることができ、更にフィルムの透明性も向上させることができる。なお、本明細書において、「ppm」は質量百万分率を示す。

[0067] [ワニス]

本発明のワニスは、上述の重合体組成物が有機溶媒に溶解してなるものである。即ち、本発明のワニスは、重合体(X)及び化合物(Y)が有機溶媒に溶解してなるものであり、本発明のワニスは、重合体(X)、化合物(Y)及び有機溶媒を含み、重合体(X)及び化合物(Y)は当該有機溶媒に溶

解している。

有機溶媒は重合体（X）及び化合物（Y）が溶解するものであればよく、特に限定されないが、重合体（X）の製造に用いられる溶剤として上述した化合物を、単独又は2種以上を混合して用いることが好ましい。

本発明のワニスは、上述の重合体（X）溶液に化合物（Y）を混合、溶解させたものであってもよいし、更に希釈溶剤を追加したものであってもよい。

[0068] 本発明のワニスに含まれる重合体（X）に、式（2）で表される繰り返し単位（アミド酸部分）を含む場合、アミド酸部分のイミド化を効率よく進行させる観点から、更にイミド化触媒及び脱水触媒を含有させることができる。イミド化触媒としては、沸点が40℃以上180℃以下であるイミド化触媒であればよく、沸点が180℃以下のアミン化合物が好ましいものとして挙げられる。沸点が180℃以下のイミド化触媒であれば、フィルム形成後、高温での乾燥時に該フィルムが着色し、外観が損なわれるおそれがない。また、沸点が40℃以上のイミド化触媒であれば、十分にイミド化が進行する前に揮発する可能性を回避できる。

イミド化触媒として好適に用いられるアミン化合物としては、ピリジン又はピコリンが挙げられる。上記のイミド化触媒は単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

脱水触媒としては、無水酢酸、プロピオン酸無水物、n-酪酸無水物、安息香酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物等の酸無水物；ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド化合物；等を挙げることができる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0069] 本発明のワニスに含まれる重合体（X）は溶媒溶解性を有しているため、高濃度のワニスとすることができる。本発明のワニス、重合体（X）を3～40質量%含むことが好ましく、5～40質量%含むことがより好ましく、10～30質量%含むことが更に好ましい。ワニスの粘度は0.1～100 Pa・sが好ましく、0.1～20 Pa・sがより好ましい。ワニスの粘

度は、E型粘度計を用いて25℃で測定された値である。

また、本発明のワニスは、ポリイミドフィルムの要求特性を損なわない範囲で、無機フィラー、接着促進剤、剥離剤、難燃剤、紫外線安定剤、界面活性剤、レベリング剤、消泡剤、蛍光増白剤、架橋剤、重合開始剤、感光剤等の各種添加剤を含んでもよい。

本発明のワニスの製造方法は特に限定されず、公知の方法を適用することができる。

[0070] [ポリイミドフィルム及びポリイミドフィルムの製造方法]

本発明のポリイミドフィルムは、重合体(X)に式(2)で表される繰り返し単位(アミド酸部分)を含む場合、重合体(X)のアミド酸部分をイミド化してなるポリイミド樹脂、及び化合物(Y)を含む。また、重合体(X)がポリイミドの場合、当該ポリイミド、あるいは更に加熱によって分子量を調整したポリイミド樹脂、及び化合物(Y)を含む。したがって、本発明のポリイミドフィルムは、耐熱性に優れ、黄色度が低い。

本発明のポリイミドフィルムは、前述のワニスを用いて製造することができる。

[0071] 本発明のワニスを用いてポリイミドフィルムを製造する方法には特に制限はないが、次の方法によることが好ましい。

すなわち、上述のワニスを支持体上に塗布し、加熱する方法が好ましく、具体的には、重合体(X)および化合物(Y)が有機溶媒に溶解してなるワニスを支持体上に塗布し、加熱する方法が好ましい。

また、本発明のポリイミドフィルムとしては、上述のワニスを支持体上に塗布し、加熱して得られる、ポリイミドフィルムが好ましく、具体的には、重合体(X)および化合物(Y)が有機溶媒に溶解してなるワニスを支持体上に塗布し、加熱して得られる、ポリイミドフィルムが好ましい。

[0072] 支持体としては、例えば、平滑な、ガラス板、金属板、プラスチックなどが挙げられる。

ワニスを支持体上に塗布、又はフィルム状に成形した後、該ワニス中に含

まれる反応溶剤や希釈溶剤等の有機溶媒を加熱により除去し、重合体フィルムを得て、該重合体フィルム中に含まれる重合体にアミド酸部分がある場合、それを加熱によりイミド化（脱水閉環）し、次いで支持体から剥離することにより、ポリイミドフィルムを製造することができる。

本発明のポリイミドフィルムに含まれるポリイミド樹脂の重量平均分子量（Mw）は、フィルムの機械的強度の観点から、好ましくは10,000～800,000であり、より好ましくは30,000～500,000であり、更に好ましくは50,000～400,000であり、より更に好ましくは100,000～300,000である。なお、当該共重合体の重量平均分子量は、例えば、ゲルろ過クロマトグラフィー測定による標準ポリメチルメタクリレート（PMMA）換算値より求めることができる。

[0073] 本発明のワニスを乾燥させて重合体フィルムを得る際の加熱温度としては、好ましくは50～150℃である。重合体を加熱によりイミド化する際の加熱温度としては、好ましくは200～500℃であり、より好ましくは250～450℃であり、更に好ましくは300～430℃である。また、加熱時間は、通常1分間～6時間であり、好ましくは5分間～2時間、より好ましくは15分間～1時間である。

加熱雰囲気は、空気ガス、窒素ガス、酸素ガス、水素ガス、窒素／水素混合ガス等が挙げられるが、得られるポリイミド樹脂の着色を抑えるためには、酸素濃度が100ppm以下の窒素ガス、水素濃度が0.5%以下の窒素／水素混合ガスが好ましい。

なお、イミド化の方法は熱イミド化に限定されず、化学イミド化を適用することもできる。

[0074] 本発明のポリイミドフィルムの厚さは用途等に応じて適宜選択することができるが、好ましくは1～250μmであり、より好ましくは5～100μmであり、更に好ましくは5～50μmである。厚さが1～250μmであることで、自立膜としての実用的な使用が可能となる。

ポリイミドフィルムの厚さは、ワニスの固形分濃度や粘度を調整すること

により、容易に制御することができる。

[0075] 本発明の重合体組成物を用いることによって、耐熱性に優れ、熱処理後の色相変化も少なく、更に黄色度の低いポリイミドフィルムを得ることができ、得られる本発明のポリイミドフィルムは、耐熱性に優れ、熱処理後の色相変化も少なく、黄色度も低い。当該フィルムの有する好適な物性値は以下の通りである。

全光線透過率は、厚さ10 μ mのフィルムとした際に、好ましくは84%以上であり、より好ましくは87%以上であり、更に好ましくは90%以上である。

イエローインデックス(YI)は、厚さ10 μ mのフィルムとした際に、好ましくは16以下であり、より好ましくは12以下であり、無色性に優れる観点から、好ましくは6以下、より好ましくは4以下である。

また、1%重量減少温度は、好ましくは430℃以上であり、より好ましくは480℃以上であり、更に好ましくは500℃以上であり、より更に好ましくは510℃以上である。ここで、1%重量減少温度は、ポリイミドフィルムを昇温速度10℃/minで40～550℃まで昇温し、300℃における重量と比較して、重量が1%減少した時の温度である。

なお、本発明における上述の物性値は、具体的には実施例に記載の方法で測定することができる。

[0076] 本発明のポリイミドフィルムは、カラーフィルター、フレキシブルディスプレイ、半導体部品、光学部材等の各種部材用のフィルムとして好適に用いられる。本発明のポリイミドフィルムは、液晶ディスプレイやOLEDディスプレイ等の画像表示装置の基板として、特に好適に用いられる。

実施例

[0077] 以下に、実施例により本発明を具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

実施例及び比較例で得たフィルムの各物性は以下に示す方法によって測定した。

[0078] (1) フィルム厚さ

フィルム厚さは、株式会社ミットヨ製のマイクロメーターを用いて測定した。

なお、実施例9～10及び比較例8～9のフィルム厚さは、膜厚測定器 Filmetrics F20（フィルメトリクス株式会社製）を用いて測定した。

[0079] (2) 全光線透過率、イエローインデックス（YI）

全光線透過率はJIS K7105：1981に準拠し、YIはASTM D1925（C光源、2°）に準拠し、日本電色工業株式会社製の色彩・濁度同時測定器「COH7700」を用いて測定した。

[0080] (3) 1%重量減少温度（Td1%）

株式会社日立ハイテクサイエンス製の示差熱重量同時測定装置「NEXTA STA200RV」を用いた。試料を昇温速度10℃/minで40～150℃まで昇温し、150℃で30分保持し、水分を除去したあと550℃まで昇温した。150℃で30分保持した後の重量と比較して、重量が1%減少した時の温度を1%重量減少温度とした。重量減少温度は数値が大きいほど優れる。

[0081] (4) 積層膜評価

画像表示装置用ディスプレイの製造工程を模して、積層膜を製造し、熱処理を行い、熱処理後の色相変化を目視にて評価した。積層膜は次のように作成した。

実施例及び比較例で得られたポリイミドフィルムを剥離せず、ポリイミドフィルム上にスパッタにより厚さ300nmのSiO₂膜を成形し、その上に厚さ1230nmのITO（酸化インジウムスズ）膜を形成し、アニーリング（加熱）を1時間行った。アニーリング（加熱）温度は、実施例1～8及び比較例1～7は360℃、実施例9～10及び比較例8～9は400℃で行った。

アニーリング前後の積層膜の黄変（黄色系の色濃度の増加）の有無を目視

にて下記の基準で評価した。

無（黄変無し）：アニーリング前後の積層膜で黄変が見られない（色相変化なし）

有（黄変有り）：アニーリング前後の積層膜で黄変が見られる（色相変化あり）

無（黄変無し）であれば、熱処理後の色相変化が少なく、良好である。

[0082] 実施例及び比較例にて使用したテトラカルボン酸成分及びジアミン成分、並びにその略号等は下記の通りである。

<テトラカルボン酸成分>

CpODA：ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -ス
ピロ-2'-ノルボルナン-5, 5', 6, 6'-テトラカルボン酸
二無水物（式（a1）で表される化合物）

s-BPDA：3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物
（三菱ケミカル株式会社製、式（a2s）で表される化合物）

BPAF：9, 9-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）フルオレン二無
水物（JFEケミカル株式会社製；式（a3）で表される化合物）

<ジアミン成分>

TFMB：2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（式（b12
1）で表される化合物）

3, 5-DABA：3, 5-ジアミノ安息香酸（式（b21）で表される化
合物）

4-BAA B：4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート（日本純良薬
品株式会社製；式（b3）で表される化合物）

<リン化合物>

JP-513：イソトリデシルアシッドホスフェイト（城北化学工業株式
会社製、式（3）において、 R^3 がイソトリデシル基であり、 n が1である化
合物と、 R^3 がイソトリデシル基であり、 n が2である化合物の1：1混合物）

DBP：ジブチルホスフェイト（城北化学工業株式会社製、式（3）におい

て、 R^3 がブチル基であり、 n が2である化合物)

リン酸：式(3)において、 n が0である化合物

リン酸トリメチル：式(3)において、 R^3 がメチル基であり、 n が3である化合物

トリフェニルホスフィン：式(3)において、 R^3 がフェニル基であり、 n が3である化合物

＜その他の化合物＞

イルガノックス1010（酸化防止剤）：ペンタエリトリールテトラキス[3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオナート]（BASFジャパン株式会社製）

＜表面調整剤＞

BYK-378：シリコーン系表面調整剤（ビックケミー・ジャパン株式会社製）

[0083] 実施例及び比較例において使用した、溶媒及び触媒の略号等は下記の通りである。

NMP：N-メチル-2-ピロリドン（東京純薬工業株式会社製）

GBL： γ -ブチロラクトン（三菱ケミカル株式会社製）

TEA：トリエチルアミン（関東化学株式会社製）

[0084] 〈実施例1〉

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた1Lの5つ口丸底フラスコに、TFMBを32.024g（0.100モル）とNMPを196.627g投入し、系内温度50℃、窒素雰囲気下、回転数150rpmで攪拌して溶液を得た。

この溶液に、s-BPDAを29.422g（0.100モル）と、NMPを49.157gとを一括で投入し、マントルヒーターで50℃に保持したまま7時間攪拌した。

その後、NMPを307.230g添加して、更に約3時間攪拌して均一

化して、固形分濃度 10.0 質量%のポリアミド酸ワニスを得た。

[0085] 得られたワニス 100 g に JP-513 を 0.01 g (ポリアミド酸に対して 1000 ppm)、BYK-378 を 0.01 g (ポリアミド酸に対して 1000 ppm) 投入し 30 分間攪拌して均一化し、ポリアミド酸組成物ワニスを得た。

続いてガラス板上に、得られたポリアミド酸組成物ワニスをスピンコートにより塗布し、ホットプレートで 80℃、20 分間保持し、その後、熱風乾燥機に移し、窒素雰囲気下、昇温速度 5℃/min で 420℃まで昇温し、窒素雰囲気下、熱風乾燥機中 420℃で 60 分加熱し、溶媒を蒸発させ、熱イミド化させ、ポリイミドフィルムを得た。結果を表 1 に示す。

[0086] 〈実施例 2～3 及び比較例 2～4〉

JP-513 0.01 g (ポリアミド酸に対して 1000 ppm) に替えて、表 1 に示したリン化合物又はその他の化合物をそれぞれ 0.01 g (ポリアミド酸に対して 1000 ppm) 用いた以外は、実施例 1 と同様の方法により、ポリイミドフィルムを得た。結果を表 1 に示す。

[0087] 〈比較例 1〉

JP-513 を用いなかった以外は、実施例 1 と同様の方法により、ポリイミドフィルムを得た。結果を表 1 に示す。

[0088] 〈実施例 4〉

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた 1 L の 5 つ口丸底フラスコに、TFMB を 26.644 g (0.083 モル)、3,5-DABA を 3.165 g (0.021 モル) と GBL を 163.792 g 投入し、系内温度 70℃、窒素雰囲気下、回転数 150 rpm で攪拌して溶液を得た。

この溶液に、CpODA を 38.438 g (0.100 モル) と GBL を 40.948 g とを一括で添加した後、イミド化触媒として TEA を 0.506 g、トリエチレンジアミン (東京化成工業株式会社製) 0.056 g 投入し、マントルヒーターで加熱し、約 20 分かけて反応系内温度を 190℃

まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190℃に保持して3時間還流した。

その後、固形分濃度が10質量%になるようGBLを添加して、反応系内温度を120℃まで冷却した後、更に約1時間攪拌して均一化しポリイミドワニスを得た。

[0089] 得られたワニス100gにJP-513を0.01g（ポリイミドに対して1000ppm）、BYK-378を0.01g（ポリイミドに対して1000ppm）投入し30分間攪拌して均一化し、ポリイミド組成物ワニスを得た。

続いてガラス板上に、得られたポリイミド組成物ワニスをスピンコートにより塗布し、ホットプレートで80℃、20分間保持し、その後、熱風乾燥機に移し、窒素雰囲気下、昇温速度5℃/minで420℃まで昇温し、窒素雰囲気下、熱風乾燥機中420℃で60分加熱し、溶媒を蒸発させ、ポリイミドフィルムを得た。結果を表1に示す。

[0090] 〈実施例5及び6〉

JP-513 0.01g（ポリアミド酸に対して1000ppm）に替えて、表1に示したリン化合物をそれぞれ0.01g（ポリアミド酸に対して1000ppm）用いた以外は、実施例4と同様の方法により、ポリイミドフィルムを得た。結果を表1に示す。

[0091] 〈比較例5〉

JP-513を用いなかった以外は、実施例4と同様の方法により、ポリイミドフィルムを得た。結果を表1に示す。

[0092] 〈実施例7〉

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた1Lの5つ口丸底フラスコに、TFMBを25.619g（0.080モル）、3,5-DABAを3.043g（0.020モル）とGBLを156.713g投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数150rpmで攪拌して溶液を得た。

この溶液に、CpODAを30.750g(0.080mol)とs-BPDAを5.884g(0.020mol)とGBLを39.178gとを一括で添加した後、イミド化触媒としてTEAを0.506g、トリエチレンジアミン(東京化成工業株式会社製)0.056g投入し、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190℃に保持して2時間還流した。

その後、固形分濃度が10質量%になるようGBLを加えて、反応系内温度を120℃まで冷却した後、更に約1時間攪拌して均一化し、固形分濃度10質量%のポリイミドワニスを得た。

[0093] 得られたワニス100gにJP-513を0.01g(ポリイミドに対して1000ppm)、BYK-378を0.01g(ポリイミドに対して1000ppm)投入し30分間攪拌して均一化し、ポリイミド組成物ワニスを得た。

続いてガラス板上に、得られたポリイミド組成物ワニスをスピンコートにより塗布し、ホットプレートで80℃、20分間保持し、その後、熱風乾燥機に移し、窒素雰囲気下、昇温速度5℃/minで420℃まで昇温し、窒素雰囲気下、熱風乾燥機中420℃で60分加熱し、溶媒を蒸発させ、ポリイミドフィルムを得た。結果を表1に示す。

[0094] 〈比較例6〉

JP-513を用いなかった以外は、実施例7と同様の方法により、ポリイミドフィルムを得た。結果を表1に示す。

[0095] 〈実施例8〉

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた1Lの5つ口丸底フラスコに、TFMBを32.024g(0.100mol)とNMPを169.109g投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数150rpmで攪拌して溶液を得た。

この溶液に、CpODAを38.438g(0.100mol)とNMPを42.277gとを一括で添加した後、イミド化触媒としてTEAを0.506g、トリエチレンジアミン(東京化成工業株式会社製)0.056g投入し、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190℃に保持して2時間還流した。

その後、固形分濃度が10質量%になるようNMPを添加して、反応系内温度を120℃まで冷却した後、更に約1時間攪拌して均一化しポリイミドワニスを得た。

[0096] 得られたワニス100gにJP-513を0.01g(ポリイミドに対して1000ppm)、BYK-378を0.01g(ポリイミドに対して1000ppm)投入し30分間攪拌して均一化し、ポリイミド組成物ワニスを得た。

続いてガラス板上に、得られたポリイミド組成物ワニスをスピンコートにより塗布し、ホットプレートで80℃、20分間保持し、その後、熱風乾燥機に移し、窒素雰囲気下、昇温速度5℃/minで420℃まで昇温し、窒素雰囲気下、熱風乾燥機中420℃で60分加熱し、溶媒を蒸発させ、ポリイミドフィルムを得た。結果を表1に示す。

[0097] 〈比較例7〉

JP-513を用いなかった以外は、実施例8と同様の方法により、ポリイミドフィルムを得た。結果を表1に示す。

[0098] 〈実施例9〉

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた500mLの5つ口丸底フラスコに、TFMB 12.810g(0.040mol)、及びNMPを44.603g投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数200rpmで攪拌して溶液を得た。

この溶液に、CpODA 11.531g(0.030mol)、及びNM

P 11, 151 gを一括で添加した後、イミド化触媒としてTEAを0, 152 g投入し、マントルヒーターで加熱し、約20分間かけて反応系内温度を190℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190℃に保持して1時間還流した。その後、NMPを92, 065 g添加して、反応系内温度を50℃まで冷却し、イミド繰り返し構造単位を有するオリゴマーを含む溶液を得た。

得られた溶液に、s-BPDA 20, 595 g (0, 070モル)、4-BAA Bを13, 695 g (0, 060モル) 及びNMP 16, 199 gを一括で添加し、50℃で5時間攪拌した。その後、固形分濃度が約15質量%になるようにNMPを添加し均一化させることで、イミド繰り返し構造単位とアミド酸構造単位とを有する共重合体を含むワニス（イミドアミド酸共重合体ワニス）を得た。

[0099] 得られたワニス100 gにJP-513を0, 015 g（イミドアミド酸共重合体に対して1000 ppm）、BYK-378を0, 015 g（イミドアミド酸共重合体に対して1000 ppm）投入し30分間攪拌して均一化し、イミドアミド酸共重合体組成物ワニスを得た。

続いてガラス板上へ、得られたイミドアミド酸共重合体組成物ワニスをスピンコートにより塗布し、ホットプレートで80℃、20分間保持し、その後、熱風乾燥機に移し、窒素雰囲気下、昇温速度5℃/minで420℃まで昇温し、窒素雰囲気下、熱風乾燥機中420℃で60分間加熱し溶媒を蒸発させ、熱イミド化させ、ポリイミドフィルムを得た。結果を表1に示す。

[0100] 〈比較例8〉

JP-513を用いなかった以外は、実施例9と同様の方法により、ポリイミドフィルムを得た。結果を表1に示す。

なお、比較例8で得られたポリイミドフィルムはガラス板から剥離できなかったため、実施例9及び比較例8の全光線透過率及びイエローインデックス（YI）は、ガラス板を含めて測定した。また、比較例8で得られたポリ

イミドフィルムについては、1%重量減少温度（Td 1%）を測定しなかった。

[0101] 〈実施例10〉

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた500mLの5つ口丸底フラスコに、TFMB 9.607g（0.030モル）、及びNMPを46.380g投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数200rpmで攪拌して溶液を得た。

この溶液に、BPAF 9.169g（0.020モル）、及びNMP 11.595gを一括で添加した後、イミド化触媒としてTEAを0.152g投入し、マントルヒーターで加熱し、約20分間かけて反応系内温度を190℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190℃に保持して1時間還流した。その後、NMPを95.849g添加して、反応系内温度を50℃まで冷却し、イミド繰り返し構造単位を有するオリゴマーを含む溶液を得た。

得られた溶液に、s-BPDA 23.538g（0.080モル）、4-BAAHを15.978g（0.070モル）及びNMP 16.858gを一括で添加し、50℃で5時間攪拌した。その後、固形分濃度が約15質量%になるようにNMPを添加し均一化させることで、イミド繰り返し構造単位とアミド酸構造単位とを有する共重合体を含むワニス（イミド-アミド酸共重合体ワニス）を得た。

[0102] 得られたワニス100gにJP-513を0.015g（イミド-アミド酸共重合体に対して1000ppm）、BYK-378を0.015g（イミド-アミド酸共重合体に対して1000ppm）投入し30分間攪拌して均一化し、イミド-アミド酸共重合体組成物ワニスを得た。

続いてガラス板上へ、得られたイミド-アミド酸共重合体組成物ワニスをスピンコートにより塗布し、ホットプレートで80℃、20分間保持し、その後、熱風乾燥機に移し、窒素雰囲気下、昇温速度5℃/minで430℃

まで昇温し、窒素雰囲気下、熱風乾燥機中430℃で60分間加熱し溶媒を蒸発させ、熱イミド化させ、ポリイミドフィルムを得た。結果を表1に示す。

[0103] 〈比較例9〉

J P - 5 1 3 を用いなかった以外は、実施例10と同様の方法により、ポリイミドフィルムを得た。結果を表1に示す。

なお、比較例9で得られたポリイミドフィルムはガラス板から剥離できなかったため、実施例10及び比較例9の全光線透過率及びイエローインデックス(YI)は、ガラス板を含めて測定した。また、比較例9で得られたポリイミドフィルムについては、1%重量減少温度(Td1%)を測定しなかった。

[0104]

[表1]

重合体組成物		ポリアミド酸										ポリアミド										イミド-アミン酸共重合体									
		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例4	実施例5	実施例6	比較例5	実施例7	比較例6	実施例8	比較例7	実施例9	比較例8	実施例10	比較例9											
重合体(*1)	テトラカルボン酸成分																														
	ジアミン成分																														
フィルム評価	添加剤(*2)(ppm)																														
	リン化合物																														
	リン酸トリメチル																														
その他の化合物																															
表面調整剤																															
フィルム厚さ[μm]																															
全光線透過率[%]																															
YI																															
Td1% [°C]																															
積層膜評価																															

(*1) 重合体欄の数字は、各成分中のモル比を表す。 (*2) 添加剤欄の数字は、重合体に対する添加剤の添加量(ppm)を表す。

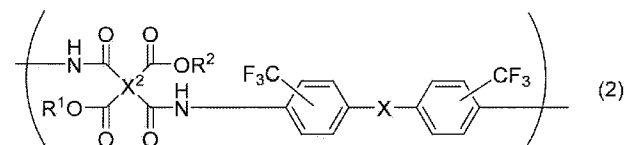
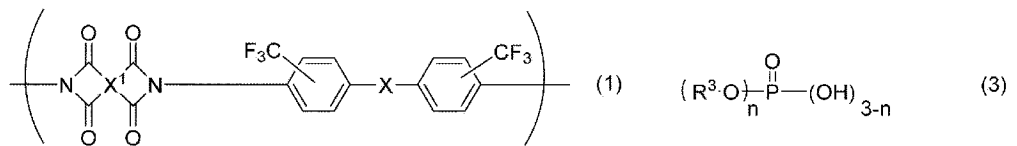
[0105] 表 1 に示すように、本発明の重合体組成物から得られたポリイミドフィルムは、耐熱性と熱処理後の無色性に優れ、黄色度も低いことがわかる。また、実施例のポリイミドフィルムは、対応する比較例のポリイミドフィルムに比べ、透明性にも優れることがわかる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される繰り返し単位及び下記一般式（２）で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも１つを含む重合体（X）と、

下記一般式（３）で表される化合物（Y）とを含む、重合体組成物。

[化1]



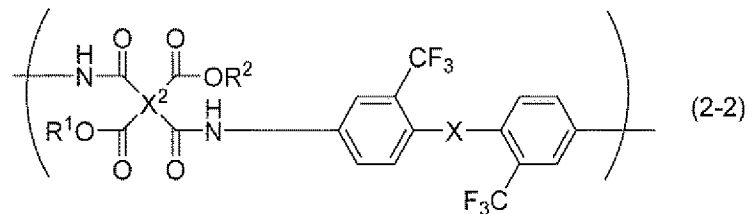
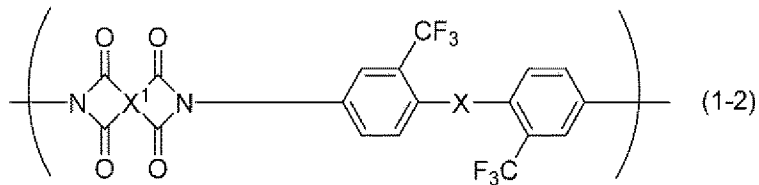
（式（１）中、X¹は脂環構造あるいは芳香族環を有する４価の基であり、Xは単結合、－NHCO－、－CONH－、－COO－及び－OCO－からなる群より選ばれる少なくとも１つである。

式（２）中、X²は脂環構造あるいは芳香族環を有する４価の基であり、R¹及びR²はそれぞれ独立に水素、炭素数１～６のアルキル基、または炭素数３～９のアルキルシリル基であり、Xは単結合、－NHCO－、－CONH－、－COO－及び－OCO－からなる群より選ばれる少なくとも１つである。

式（３）中、R³は、炭素数１～３０のアルキル基、フェニル基、アルコキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシエチル基、及びメタクリロイルオキシエチル基からなる群より選ばれる少なくとも１つであり、nは０～２である。）

[請求項2] 重合体（X）が、下記一般式（１－２）で表される繰り返し単位及び下記一般式（２－２）で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも１つを含む、請求項１に記載の重合体組成物。

[化2]

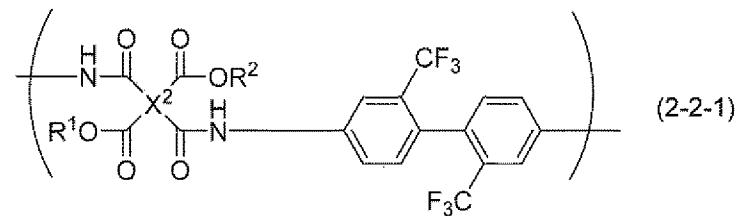
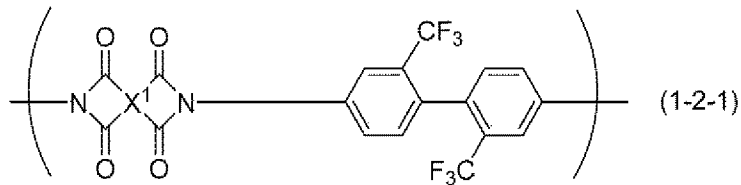


(式(1-2)中、 X^1 は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基であり、 X は単結合、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 及び $-\text{OCO}-$ からなる群より選ばれる少なくとも1つである。式(2-2)中、 X^2 は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基であり、 X は単結合、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 及び $-\text{OCO}-$ からなる群より選ばれる少なくとも1つである。)

[請求項3] 前記式(1)及び前記式(2)における X が単結合である、請求項1に記載の重合体組成物。

[請求項4] 重合体(X)が、下記一般式(1-2-1)で表される繰り返し単位及び下記一般式(2-2-1)で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む、請求項1～3のいずれか1つに記載の重合体組成物。

[化3]



(式(1-2-1)中、 X^1 は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基である。式(2-2-1)中、 X^2 は脂環構造あるいは芳香族環を有する4価の基であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基である。)

[請求項5] 前記式(1)で表される繰返し単位が、前記重合体(X)の全繰返し単位に対して10モル%以上である、請求項1～4のいずれか1つに記載の重合体組成物。

[請求項6] 前記式(2)で表される繰返し単位が、前記重合体(X)の全繰返し単位に対して10モル%以上である、請求項1～5のいずれか1つに記載の重合体組成物。

[請求項7] 化合物(Y)の含有量が、重合体(X)に対して10ppm以上10,000ppm以下である、請求項1～6のいずれか1つに記載の重合体組成物。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1つに記載の重合体組成物が有機溶媒に溶解してなるワニス。

[請求項9] 請求項8に記載のワニスを支持体上に塗布し、加熱して得られる、ポリイミドフィルム。

[請求項10] 請求項8に記載のワニスを支持体上に塗布し、加熱する、ポリイミドフィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/032710

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08L 79/08**(2006.01)i; **C08G 73/10**(2006.01)i; **C08J 5/18**(2006.01)i; **C08K 5/521**(2006.01)i

FI: C08L79/08 Z; C08K5/521; C08G73/10; C08J5/18 CFG

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L79/08; C08G73/10; C08J5/18; C08K5/521

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/147958 A1 (ASAHI KASEI KK) 22 September 2016 (2016-09-22)	1-4, 6
A	examples	5, 7-10
A	JP 2009-19107 A (UBE IND., LTD.) 29 January 2009 (2009-01-29)	1-10
A	JP 2009-108243 A (UBE IND., LTD.) 21 May 2009 (2009-05-21)	1-10

☐ 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

30 September 2021

Date of mailing of the international search report

12 October 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/032710

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2016/147958	A1	22 September 2016	US	2018/0037698	A1	
				examples			
				KR	10-2017-0088981	A	
				TW	201641599	A	
JP	2009-19107	A	29 January 2009	US	2010/0331432	A1	
				WO	2009/008499	A1	
				EP	2166033	A1	
JP	2009-108243	A	21 May 2009	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 79/08(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; C08K 5/521(2006.01)i FI: C08L79/08 Z; C08K5/521; C08G73/10; C08J5/18 CFG														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L79/08; C08G73/10; C08J5/18; C08K5/521														
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														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2021年													
日本国実用新案登録公報	1996-2021年													
日本国登録実用新案公報	1994-2021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） CAplus/REGISTRY (STN)														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	WO 2016/147958 A1 (旭化成株式会社) 22.09.2016 (2016-09-22)	1-4, 6												
A	実施例	5, 7-10												
A	JP 2009-19107 A (宇部興産株式会社) 29.01.2009 (2009-01-29)	1-10												
A	JP 2009-108243 A (宇部興産株式会社) 21.05.2009 (2009-05-21)	1-10												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 30.09.2021	国際調査報告の発送日 12.10.2021													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 松元 洋 4J 4166 電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/032710

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2016/147958	A1	22.09.2016	US	2018/0037698	A1	
				実施例			
				KR	10-2017-0088981	A	
				TW	201641599	A	
JP	2009-19107	A	29.01.2009	US	2010/0331432	A1	
				WO	2009/008499	A1	
				EP	2166033	A1	
JP	2009-108243	A	21.05.2009	(ファミリーなし)			