(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
2019年4月4日(04.04.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/065523 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/035129

(22) 国際出願日： 2018年9月21日(21.09.2018)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2017-191918 2017年9月29日(29.09.2017) 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).

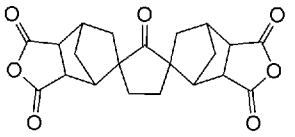
佐藤 紗恵子(**SATO, Saeko**); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目６番２号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 大東 葵(**DAITO, Aoi**); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目６番２号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 関口 慎司(**SEKIGUCHI, Shinji**); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目６番２号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).

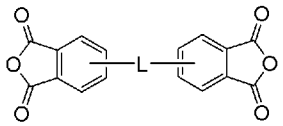
(74) 代理人: 大谷 保(**OHTANI, Tamotsu**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル７階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).

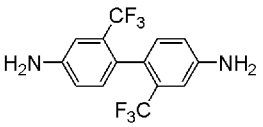
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

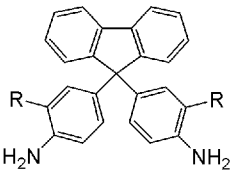
(54) **Title:** POLYIMIDE RESIN, POLYIMIDE VARNISH AND POLYIMIDE FILM

(54) 発明の名称： ポリイミド樹脂、ポリイミドワニス及びポリイミドフィルム


(a-1)


(a-2)


(b-1)


(b-2)

(57) **Abstract:** This polyimide resin contains constituent units A derived from a tetracarboxylic acid dianhydride and constituent units B derived from a diamine, wherein constituent units A include constituent units (A-1) derived from a compound represented by formula (a-1) and constituent units (A-2) derived from a compound represented by formula (a-2), and constituent units B include constituent units (B-1) derived from a compound represented by formula (b-1) and constituent units (B-2) derived from a compound represented by formula (b-2). (In formula (a-2), L is a single bond or a divalent linking group, and in formula (b-2), the R groups each independently represent a hydrogen atom, a fluorine atom or a methyl group.)

(57) 要約：テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位Ａと、ジアミンに由来する構成単位Ｂとを含むポリイミド樹脂であって、構成単位Ａが下記式（ａ－１）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ－１）と、下記式（ａ－２）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ－２）とを含み、構成単位Ｂが下記式（ｂ－１）で表される化合物に由来する構成単位（Ｂ－１）と、下記式（ｂ－２）で表される化合物に由来する構成単位（Ｂ－２）とを含む、ポリイミド樹脂。（式（ａ－２）中、Ｌは単結合又は二価の連結基であり、式（ｂ－２）中、Ｒはそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又はメチル基である。）

［続葉有］

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ：

ポリイミド樹脂、ポリイミドワニス及びポリイミドフィルム

技術分野

[0001] 本発明はポリイミド樹脂、ポリイミド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、デバイスの軽量化やフレキシブル化を目的として、プラスチック基板へ代替することが望まれており、当該プラスチック材料として適するポリイミド樹脂の研究も進められている。そのような用途のポリイミド樹脂には、透明性も求められ、更に、画像表示装置の製造工程の高温プロセスに対応できるように、熱に対する高い寸法安定性（即ち、低い線熱膨張係数）も求められる。

[0003] 低い線熱膨張係数を有するポリイミド樹脂としては、例えば、特許文献１には無水ピロメリット酸等の第一のテトラカルボン酸成分と、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等の第二のテトラカルボン酸成分と、トリジンスルホン骨格ジアミン成分とから合成されるポリイミド樹脂が記載されており、特許文献２にはベンゾオキサゾール基を含むジアミン化合物と芳香族テトラカルボン酸二無水物とから合成されるポリイミド樹脂が記載されている。

[0004] また、近年、マイクロエレクトロニクスの分野において、樹脂フィルムが積層された支持体における当該支持体と当該樹脂フィルムを剥離する方法として、レーザーリフトオフ（ＬＬＯ）と呼ばれるレーザー剥離加工が注目を浴びている。したがって、ポリイミドフィルムをレーザー剥離加工に対応可

能とするためには、ポリイミドフィルムにはレーザー剥離性も要求される。波長３０８ｎｍのＸｅＣｌエキシマレーザーによる剥離加工に対応可能とするためには、ポリイミドフィルムは波長３０８ｎｍの光を吸収する特性に優れること（即ち、波長３０８ｎｍにおける光線透過率が小さいこと）が求められる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１０－０５３３３６号公報

特許文献2：特開２０１５－０９３９１５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 一般にポリイミド樹脂は、機械的特性及び耐熱性に優れるものであるが、透明性の向上、更には熱に対する寸法安定性及びレーザー剥離性の向上を目的としてポリイミド樹脂の構造を変更した結果として、それらの特性が損なれる可能性があり、機械的特性、耐熱性、透明性、熱に対する寸法安定性及びレーザー剥離性のバランスが良いポリイミド樹脂の開発は十分ではない。

本発明の課題は、機械的特性、耐熱性及び透明性が良好であって、熱に対する寸法安定性及びレーザー剥離性に優れたポリイミド樹脂を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、特定の構成単位の組み合わせを含むポリイミド樹脂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。

[0008] 即ち、本発明は、下記の［１］～［７］に関する。

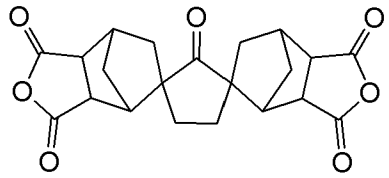
［１］テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位Ａと、ジアミンに由来する構成単位Ｂとを含むポリイミド樹脂であって、

構成単位Ａが下記式（ａ－１）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ－１）と、下記式（ａ－２）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ－２

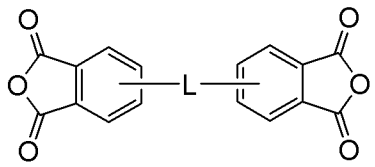
）とを含み、

構成単位Ｂが下記式（ｂ－１）で表される化合物に由来する構成単位（Ｂ－１）と、下記式（ｂ－２）で表される化合物に由来する構成単位（Ｂ－２）とを含む、ポリイミド樹脂。

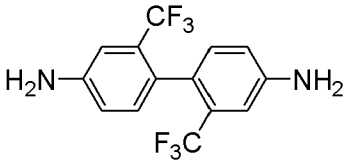
[0009] [化1]



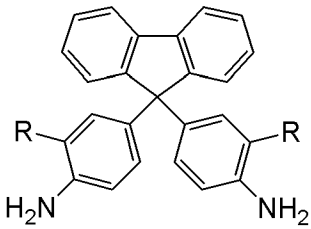
(a-1)



(a-2)



(b-1)



(b-2)

[0010] （式（ａ－２）中、Ｌは単結合又は二価の連結基であり、

式（ｂ－２）中、Ｒはそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又はメチル基である。）

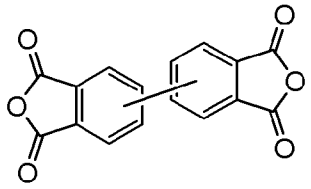
[0011] ［２］構成単位Ａ中における構成単位（Ａ－１）の比率が５０～９５モル％であり、

構成単位Ａ中における構成単位（Ａ－２）の比率が５～５０モル％である、上記［１］に記載のポリイミド樹脂。

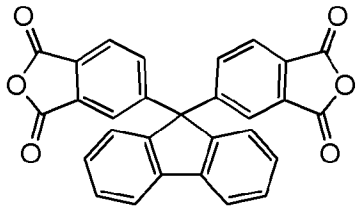
［３］構成単位（Ａ－２）が、下記式（ａ－２－１）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ－２－１）、下記式（ａ－２－２）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ－２－２）及び下記式（ａ－２－３）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ－２－３）からなる群より選ばれる少なくとも一つである、上記［１］又は［２］に記載のポリイミド樹脂。

[0012]

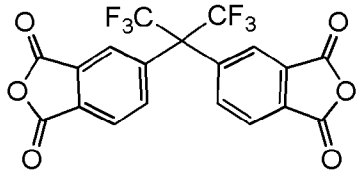
[化2]



(a-2-1)



(a-2-2)



(a-2-3)

[0013] ［４］構成単位Ｂ中における構成単位（Ｂ－１）の比率が２０～９０モル％であり、

構成単位Ｂ中における構成単位（Ｂ－２）の比率が１０～８０モル％である、上記［１］～［３］のいずれかにポリイミド樹脂。

［５］Ｒが水素原子を表わす、上記［１］～［４］のいずれかに記載のポリイミド樹脂。

［６］上記［１］～［５］のいずれかに記載のポリイミド樹脂が有機溶媒に溶解してなるポリイミドワニス。

［７］上記［１］～［５］のいずれかに記載のポリイミド樹脂を含む、ポリイミドフィルム。

発明の効果

[0014] 本発明のポリイミド樹脂は、機械的特性、耐熱性及び透明性が良好であって、熱に対する寸法安定性及びレーザー剥離性に優れる。

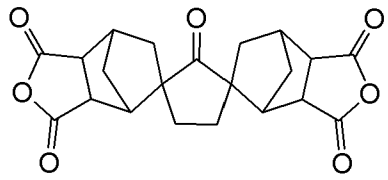
発明を実施するための形態

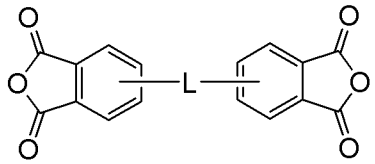
[0015] ［ポリイミド樹脂］

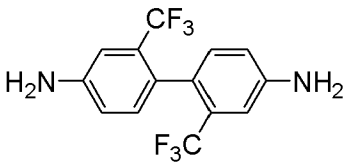
本発明のポリイミド樹脂は、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位Ａとジアミンに由来する構成単位Ｂとを含むものであって、構成単位Ａが下記式（ａ－１）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ－１）と下記式（ａ－２）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ－２）とを含み、構成

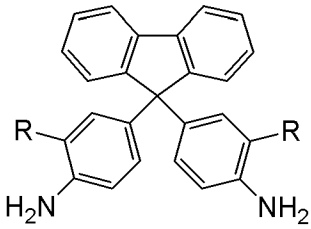
単位Ｂが下記式（ｂ－１）で表される化合物に由来する構成単位（Ｂ－１）と下記式（ｂ－２）で表される化合物に由来する構成単位（Ｂ－２）とを含む。

[0016] [化3]


(a-1)


(a-2)


(b-1)


(b-2)

[0017] （式（ａ－２）中、Ｌは単結合又は二価の連結基であり、
式（ｂ－２）中、Ｒはそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又はメチル基である。）

[0018] ＜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、式（ａ－１）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ－１）及び式（ａ－２）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ－２）を含む。構成単位（Ａ－１）によって、耐熱性、透明性及び寸法安定性が向上し、構成単位（Ａ－２）によって、寸法安定性及びレーザー剥離性が向上する。

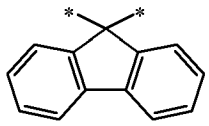
[0019] 式（ａ－１）で表される化合物は、ノルボルナン－２－スピロ－α－シクロペンタノン－α’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸二無水物である。

式（ａ－２）中において、Ｌは単結合又は二価の連結基である。前記二価の連結基は、好ましくは置換又は無置換のアルキレン基であり、より好ましくは－ＣＲ$_1$Ｒ$_2$－（ここで、Ｒ$_1$及びＲ$_2$は、それぞれ独立して、水素原子又は置換若しくは無置換アルキル基であるか、あるいは、Ｒ$_1$及びＲ$_2$は互いに

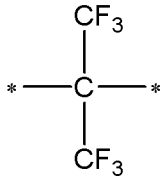
結合して環を形成する。）である。

Ｌは、単結合、下記式（Ｌ－１）で表される基及び下記式（Ｌ－２）で表される基からなる群より選ばれることが好ましい。

[0020] [化4]



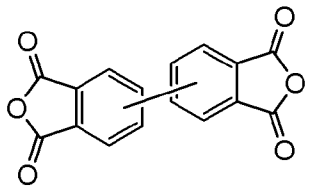
(L-1)



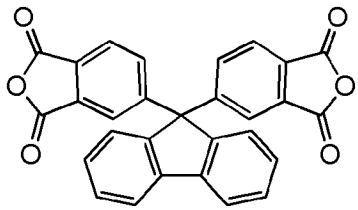
(L-2)

[0021] 構成単位（Ａ－２）は、好ましくは下記式（ａ－２－１）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ－２－１）、下記式（ａ－２－２）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ－２－２）及び下記式（ａ－２－３）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ－２－３）からなる群より選ばれる少なくとも一つであり、より好ましくは構成単位（Ａ－２－１）及び構成単位（Ａ－２－２）からなる群より選ばれる少なくとも一つである。

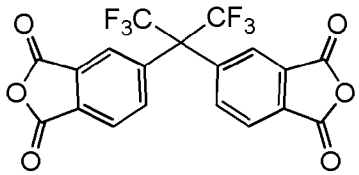
[0022] [化5]



(a-2-1)



(a-2-2)

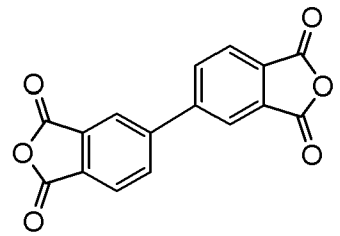


(a-2-3)

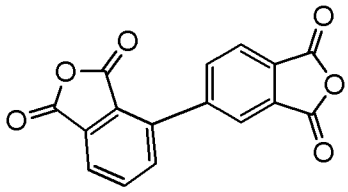
[0023] 式（ａ－２－１）で表される化合物は、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ＢＰＤＡ）であり、その具体例としては、下記式（ａ－２－１ｓ）で表される３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ｓ－ＢＰＤＡ）、下記式（ａ－２－１ａ）で表される２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ａ－ＢＰＤＡ）、下記式（ａ－２－１ｉ）で表される２，２’，３，３’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（

ｉ－ＢＰＤＡ）が挙げられる。

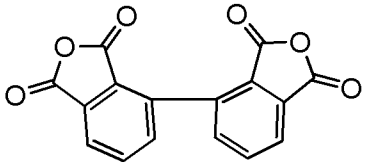
[0024] [化6]



(a-2-1s)



(a-2-1a)



(a-2-1i)

[0025] 式（ａ－２－２）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である。

式（ａ－２－３）で表される化合物は、４，４’－(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物である。

[0026] 構成単位Ａ中における構成単位（Ａ－１）の比率は、好ましくは５０～９５モル％であり、より好ましくは５５～９５モル％であり、更に好ましくは６０～９５モル％であり、特に好ましくは７５～９５モル％である。

構成単位Ａ中における構成単位（Ａ－２）の比率は、好ましくは５～５０モル％であり、より好ましくは５～４５モル％であり、更に好ましくは５～４０モル％であり、特に好ましくは５～２５モル％である。

構成単位Ａ中における構成単位（Ａ－１）と構成単位（Ａ－２）の合計の含有比率は、好ましくは５５モル％以上であり、より好ましくは６０モル％以上であり、更に好ましくは６５モル％以上であり、特に好ましくは８０モル％以上である。構成単位（Ａ－１）と構成単位（Ａ－２）の合計の含有比率の上限値は特に限定されず、即ち、１００モル％である。構成単位Ａは構

成単位（Ａ－１）と構成単位（Ａ－２）とのみからなっていてもよい。

[0027] 構成単位Ａは、構成単位（Ａ－１）及び（Ａ－２）以外の構成単位を含んでもよい。そのような構成単位を形成す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、ピロメリット酸二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物（ただし、式（ａ－２）で表される化合物を除く）；１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物及び１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物等の脂環式テトラカルボン酸二無水物（ただし、式（ａ－１）で表される化合物を除く）；並びに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。

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。

構成単位Ａに任意に含まれる構成単位（即ち、構成単位（Ａ－１）及び（Ａ－２）以外の構成単位）は、１種でもよいし、２種以上であってもよい。

[0028] ＜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って、式（ｂ－１）で表される化合物に由来する構成単位（Ｂ－１）及び式（ｂ－２）で表される化合物に由来する構成単位（Ｂ－２）を含む。構成単位（Ｂ－１）によって、機械的特性及び寸法安定性が向上し、構成単位（Ｂ－２）によって、耐熱性が向上する。

[0029] 式（ｂ－１）で表される化合物は、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジンである。

式（ｂ－２）中において、Ｒは、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、及びメチル基からなる群より選択され、水素原子であることが好ましい。式（ｂ－２）で表される化合物としては、９，９－ビス（４－アミノフェ

ニル）フルオレン、９，９－ビス（３－フルオロ－４－アミノフェニル）フルオレン、及び９，９－ビス（３－メチル－４－アミノフェニル）フルオレン等が挙げられ、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレンが好ましい。

[0030] 構成単位Ｂ中における構成単位（Ｂ－１）の比率は、好ましくは２０～９０モル％であり、より好ましくは４５～８５モル％であり、更に好ましくは５０～８０モル％である。

構成単位Ｂ中における構成単位（Ｂ－２）の比率は、好ましくは１０～８０モル％であり、より好ましくは１５～５５モル％であり、更に好ましくは２０～５０モル％である。

構成単位Ｂ中における構成単位（Ｂ－１）と構成単位（Ｂ－２）の合計の含有比率は、好ましくは３０モル％以上であるが、より好ましくは６０モル％以上であり、更に好ましくは７０％以上である。構成単位（Ｂ－１）と構成単位（Ｂ－２）の合計の含有比率の上限値は特に限定されず、即ち、１００モル％である。構成単位Ｂは構成単位（Ｂ－１）と構成単位（Ｂ－２）とのみからなっていてもよい。

[0031] 構成単位Ｂは構成単位（Ｂ－１）及び（Ｂ－２）以外の構成単位を含んでもよい。そのような構成単位を形成するジアミンとしては、特に限定されないが、１，４－フェニレンジアミン、ｐ－キシリレンジアミン、３，５－ジアミノ安息香酸、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エーテル、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、２，２－ビス(４－アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス（４－アミノフェニル）スルホン、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、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、２，２－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、及び２，２－ビス

（４－（４－アミノフェノキシ）フェニル）ヘキサフルオロプロパン等の芳香族ジアミン（ただし、式（ｂ－１）で表される化合物及び式（ｂ－２）で表される化合物を除く）；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。

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（即ち、構成単位（Ｂ－１）及び（Ｂ－２）以外の構成単位）は、１種でもよいし、２種以上であってもよい。

[0032] 本発明のポリイミド樹脂の数平均分子量は、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５，０００～１００，０００である。なお、ポリイミド樹脂の数平均分子量は、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。

[0033] 本発明のポリイミド樹脂は、機械的特性、耐熱性及び透明性が良好であって、熱に対する寸法安定性及びレーザー剥離性に優れるものであるため、以下のような物性値を有することができる。

本発明のポリイミド樹脂の引張強度は、好ましくは７０ＭＰａ以上であり、より好ましくは８５ＭＰａ以上であり、更に好ましくは９０ＭＰａ以上であり、特に好ましく１０５ＭＰａ以上である。

本発明のポリイミド樹脂の引張弾性率は、好ましくは２．２ＧＰａ以上であり、より好ましくは２．４ＧＰａ以上であり、更に好ましくは２．８ＧＰａ以上であり、特に好ましく３．０ＧＰａ以上である。

[0034] 本発明のポリイミド樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）は、好ましくは３５０℃以上であり、より好ましくは３８０℃以上であり、更に好ましくは４００

℃以上であり、特に好ましく４３０℃以上である。

[0035] 本発明のポリイミド樹脂は、厚さ１０μｍのポリイミドフィルムとした際に全光線透過率が、好ましくは８５％以上であり、より好ましくは８８％以上であり、更に好ましくは９０％以上であり、特に好ましく９１％以上である。

[0036] 本発明のポリイミド樹脂の線熱膨張係数（ＣＴＥ）は、１００～２００℃のＣＴＥとしては、好ましくは３０ｐｐｍ／℃以下であり、より好ましくは２０ｐｐｍ／℃以下であり、更に好ましくは１５ｐｐｍ／℃以下であり、特に好ましくは１０ｐｐｍ／℃以下であり；１００～３５０℃のＣＴＥとしては、好ましくは３５ｐｐｍ／℃以下であり、より好ましくは３０ｐｐｍ／℃以下であり、更に好ましくは２５ｐｐｍ／℃以下であり、特に好ましくは２０ｐｐｍ／℃以下であり、最も好ましくは１５ｐｐｍ／℃以下である。

[0037] 本発明のポリイミド樹脂は、厚さ１０μｍのポリイミドフィルムとした際に波長３０８ｎｍにおける光線透過率が、好ましくは２．５％以下であり、より好ましくは１．５％以下であり、更に好ましくは１．０％以下であり、特に好ましく０．５％以下である。波長３０８ｎｍにおける光線透過率が小さいほど、波長３０８ｎｍのＸｅＣｌエキシマレーザーによるレーザー剥離性に優れる。

なお、本発明における引張弾性率、引張強度、ガラス転移温度（Ｔｇ）、全光線透過率、線熱膨張係数（ＣＴＥ）、波長３０８ｎｍにおける光線透過率は、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。

[0038] また、本発明の一態様のポリイミド樹脂は、イエローインデックス（ＹＩ）が小さく、即ち、無色透明性に優れる。そのため、厚さ１０μｍのポリイミドフィルムとした際にイエローインデックス（ＹＩ）が、好ましくは３．５以下であり、より好ましくは２．５以下であり、更に好ましくは２．０以下であり、特に好ましくは１．５以下である。

なお、本発明におけるイエローインデックス（ＹＩ）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。

[0039] ［ポリイミド樹脂の製造方法］

本発明のポリイミド樹脂は、上述の構成単位（Ａ－１）を与える化合物及び上述の構成単位（Ａ－２）を与える化合物を含有するテトラカルボン酸成分と、上述の構成単位（Ｂ－１）を与える化合物及び上述の構成単位（Ｂ－２）を与える化合物を含むジアミン成分とを反応させることにより製造することができる。

[0040] 構成単位（Ａ－１）を与える化合物としては、式（ａ－１）で表される化合物が挙げられるが、それに限られず、同じ構成単位を形成でき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－１）で表されるテトラカルボン酸二無水物に対応するテトラカルボン酸（即ち、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）、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－１）を与える化合物としては、式（ａ－１）で表される化合物（即ち、二無水物）が好ましい。

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、それに限られず、同じ構成単位を形成でき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）で表されるテトラカルボン酸二無水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（即ち、二無水物）が好ましい。

[0041] 構成単位（Ｂ－１）を与える化合物としては、式（ｂ－１）で表される化合物が挙げられるが、それに限られず、同じ構成単位を形成でき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（ｂ－１）で表される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、式（ｂ－１）で表される化合物（即ち、ジアミン）が好ましい。

構成単位（Ｂ－２）を与える化合物としては、式（ｂ－２）で表される化合物が挙げられるが、それに限られず、同じ構成単位を形成できる範囲でそ

の誘導体であってもよい。当該誘導体としては、式（ｂ－２）で表される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、式（ｂ－２）で表される化合物（即ち、ジアミン）が好ましい。

[0042] テトラカルボン酸成分は、構成単位（Ａ－１）を与える化合物を、好ましくは５０～９５モル％含み、より好ましくは５５～９５モル％含み、更に好ましくは６０～９５モル％含み、特に好ましくは７５～９５モル％含む。また、テトラカルボン酸成分は、構成単位（Ａ－２）を与える化合物を、好ましくは５～５０モル％含み、より好ましくは５～４５モル％含み、更に好ましくは５～４０モル％含み、特に好ましくは５～２５モル％含む。

テトラカルボン酸成分は、構成単位（Ａ－１）を与える化合物と構成単位（Ａ－２）を与える化合物を合計で、好ましくは５５モル％以上含み、より好ましくは６０モル％以上含み、更に好ましくは６５モル％以上含み、特に好ましくは８０モル％以上含む。構成単位（Ａ－１）を与える化合物と構成単位（Ａ－２）を与える化合物の合計の含有比率の上限値は特に限定されず、即ち、１００モル％である。テトラカルボン酸成分は構成単位（Ａ－１）を与える化合物と構成単位（Ａ－２）を与える化合物とのみからなっていてもよい。

[0043] テトラカルボン酸成分は、構成単位（Ａ－１）を与える化合物及び構成単位（Ａ－２）を与える化合物以外の化合物を含んでもよく、当該化合物としては、上述の芳香族テトラカルボン酸二無水物、脂環式テトラカルボン酸二無水物、及び脂肪族テトラカルボン酸二無水物、並びにそれらの誘導体（テトラカルボン酸、テトラカルボン酸のアルキルエステル等）が挙げられる。

テトラカルボン酸成分に任意に含まれる化合物（即ち、構成単位（Ａ－１）を与える化合物及び構成単位（Ａ－２）を与える化合物以外の化合物）は、１種でもよいし、２種以上であってもよい。

[0044] ジアミン成分は、構成単位（Ｂ－１）を与える化合物を、好ましくは２０～９０モル％含み、より好ましくは４５～８５モル％含み、更に好ましくは

５０～８０モル％含む。また、ジアミン成分は、構成単位（Ｂ－２）を与える化合物を、好ましくは１０～８０モル％含み、より好ましくは１５～５５モル％含み、更に好ましくは２０～５０モル％含む。

ジアミン成分は、構成単位（Ｂ－１）を与える化合物と構成単位（Ｂ－２）を与える化合物を合計で、好ましくは３０モル％以上含み、より好ましくは６０モル％以上含み、更に好ましくは７０モル％以上含む。構成単位（Ｂ－１）を与える化合物と構成単位（Ｂ－２）を与える化合物の合計の含有比率の上限値は特に限定されず、即ち、１００モル％である。ジアミン成分は構成単位（Ｂ－１）を与える化合物と構成単位（Ｂ－２）を与える化合物とのみからなっていてもよい。

[0045] ジアミン成分は構成単位（Ｂ－１）を与える化合物及び構成単位（Ｂ－２）を与える化合物以外の化合物を含んでもよく、当該化合物としては、上述の芳香族ジアミン、脂環式ジアミン、及び脂肪族ジアミン、並びにそれらの誘導体（ジイソシアネート等）が挙げられる。

ジアミン成分に任意に含まれる化合物（即ち、構成単位（Ｂ－１）を与える化合物及び構成単位（Ｂ－２）を与える化合物以外の化合物）は、１種でもよいし、２種以上であってもよい。

[0046] 本発明において、ポリイミド樹脂の製造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。

[0047] また、本発明において、ポリイミド樹脂の製造には、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０．０００１～０．０６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、シクロヘキサン－１，２－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。

[0048] 前述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、室温～８０℃で０．５～３０時間撹拌し、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、必要に応じて室温～８０℃で０．５～３０時間撹拌し、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。

[0049] ポリイミド樹脂の製造に用いられる反応溶剤は、イミド化反応を阻害せず、生成するポリイミド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。

[0050] 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、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、ピコリン、ピリジン等のアミン系溶剤、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。

[0051] 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。

また、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い。また、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。

[0052] 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。

[0053] 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て用いてもよい。

上記のうち、取り扱い性の観点から、塩基触媒を用いることが好ましく、有機塩基触媒を用いることがより好ましく、トリエチルアミンを用いることが更に好ましく、トリエチルアミンとトリエチレンジアミンを組み合わせて用いること特に好ましい。

[0054] 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。

[0055] ［ポリイミドワニス］

本発明のポリイミドワニスは、本発明のポリイミド樹脂が有機溶媒に溶解してなるものである。即ち、本発明のポリイミドワニスは、本発明のポリイミド樹脂及び有機溶媒を含み、当該ポリイミド樹脂は当該有機溶媒に溶解している。

有機溶媒はポリイミド樹脂が溶解するものであればよく、特に限定されないが、ポリイミド樹脂の製造に用いられる反応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。

本発明のポリイミド樹脂は溶媒溶解性を有しているため、室温で安定な高濃度のワニスとすることができる。本発明のポリイミドワニスは、本発明のポリイミド樹脂を５～４０質量％含むことが好ましく、１０～３０質量％含むことがより好ましい。ポリイミドワニスの粘度は１～２００Ｐａ・ｓが好ましく、５～１５０Ｐａ・ｓがより好ましい。

また、本発明のポリイミドワニスは、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、感光剤等各種添加剤を含んでもよい。

本発明のポリイミド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。

[0056] ［ポリイミドフィルム］

本発明のポリイミドフィルムは、本発明のポリイミド樹脂を含む。したがって、本発明のポリイミドフィルムは、機械的特性、耐熱性及び透明性が良好であって、熱に対する寸法安定性及びレーザー剥離性に優れる。

本発明のポリイミドフィルムの作製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。例えば、本発明のポリイミドワニスをフィルム状に塗布又は成形した後、有機溶媒を除去する方法等が挙げられる。

[0057] 本発明のポリイミドフィルムは、機械的特性、耐熱性及び透明性が良好であって、熱に対する寸法安定性及びレーザー剥離性に優れるものであるため、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

[0058] 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ワニスの固形分濃度及びポリイミドフィルムの各物性は以下に示す方法によって測定した。

[0059] （１）固形分濃度

ワニスの固形分濃度の測定は、アズワン株式会社製の小型電気炉「ＭＭＦ－１」で試料を３２０℃×１２０ｍｉｎで加熱し、加熱前後の試料の質量差から算出した。

（２）フィルム厚さ

フィルム厚さは、株式会社ミツトヨ製のマイクロメーターを用いて測定し

た。

（３）引張強度、引張弾性率

測定はＪＩＳ　Ｋ７１２７に準拠し、東洋精機株式会社製の引張試験機「ストログラフＶＧ－１Ｅ」を用いて行った。

（４）ガラス転移温度（Ｔｇ）

株式会社日立ハイテクサイエンス製の熱機械的分析装置「ＴＭＡ／ＳＳ６１００」を用いて、引張モードで試料サイズ２ｍｍ×２０ｍｍ、荷重０．１Ｎ、昇温速度１０℃／ｍｉｎの条件でＴｇ以上まで昇温して残留応力を取り除き、その後同条件で５０℃から５００℃までＴＭＡ測定を行い、Ｔｇを求めた。

（５）全光線透過率、イエローインデックス（ＹＩ）

測定はＪＩＳ　Ｋ７３６１－１準拠し、日本電色工業株式会社製の色彩・濁度同時測定器「ＣＯＨ４００」を用いて行った。

（６）線熱膨張係数（ＣＴＥ）

株式会社日立ハイテクサイエンス製の熱機械的分析装置「ＴＭＡ／ＳＳ６１００」を用いて、引張モードで試料サイズ２ｍｍ×２０ｍｍ、荷重０．１Ｎ、昇温速度１０℃／ｍｉｎの条件でＴＭＡ測定を行い、１００～２００℃のＣＴＥ及び１００～３５０℃のＣＴＥを求めた。

（７）波長３０８ｎｍにおける光線透過率

株式会社島津製作所製の紫外可視近赤外分光光度計「ＵＶ－３１００ＰＣ」を用いて測定した。

[0060] ＜実施例１＞

ステンレス製半月型撹拌翼、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、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（和歌山精化工業株式会社製）１６．０１２ｇ（０．０５０モル）、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン（田岡化学工業株式会社製）１７．４２３ｇ（０．０５０モル）、γ－ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）８７．５

７３ｇ、を投入し、系内温度７０℃、窒素雰囲気下、回転数２００ｒｐｍで撹拌して溶液を得た。

この溶液に、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（ＪＸエネルギー株式会社製）３４．５９４ｇ（０．０９０モル）、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）４．５８４ｇ（０．０１０モル）、及びγ－ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）２１．８９３ｇを一括で添加した後、イミド化触媒としてトリエチルアミン（関東化学株式会社製）０．５０６ｇ及びトリエチレンジアミン（東京化成工業株式会社製）０．０５６ｇを投入し、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５時間還流した。

その後、γ－ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）１９３．５２４ｇを添加して、反応系内温度を１２０℃まで冷却した後、更に約３時間撹拌して均一化し、固形分濃度２０質量％のポリイミドワニスを得た。続いてガラス板上へ、得られたポリイミドワニスを塗布し、ホットプレートで８０℃、２０分間保持し、その後、窒素雰囲気下、熱風乾燥機中４００℃で３０分加熱し溶媒を蒸発させ、厚み１０μｍのフィルムを得た。結果を表１－１に示す。

[0061] ＜実施例２＞

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）を同じモル量の３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ｓ－ＢＰＤＡ）（三菱化学株式会社製）に変更した以外は、実施例１と同様の方法によりポリイミドワニスを作製し、固形分濃度２０質量％のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例１と同様の方法によりフィルムを作製し、厚み１１μｍのフィルムを得た。結果を表１－１に示す。

[0062] ＜実施例３＞

２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（和歌山精化工業株式会社製）の量を１６．０１２ｇ（０．０５０モル）から２５．６１９ｇ（０．０８０モル）に変更し、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン（田岡化学工業株式会社製）の量を１７．４２３ｇ（０．０５０モル）から６．９６９ｇ（０．０２０モル）に変更した以外は、実施例１と同様の方法によりポリイミドワニスを作製し、固形分濃度２０質量％のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例１と同様の方法によりフィルムを作製し、厚み１０μｍのフィルムを得た。結果を表１－１に示す。

[0063] ＜実施例４＞

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）を同じモル量の３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ｓ－ＢＰＤＡ）（三菱化学株式会社製）に変更した以外は、実施例３と同様の方法によりポリイミドワニスを作製し、固形分濃度２０質量％のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例１と同様の方法によりフィルムを作製し、厚み１０μｍのフィルムを得た。結果を表１－１に示す。

[0064] ＜実施例５＞

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（ＪＸエネルギー株式会社製）の量を３４．５９４ｇ（０．０９０モル）から３０．７５０ｇ（０．０８０モル）に変更し、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）の量を４．５８４ｇ（０．０１０モル）から９．１６９ｇ（０．０２０モル）に変更した以外は、実施例３と同様の方法によりポリイミドワニスを作製し、固形分濃度２０質量％のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例１と同様の方法によりフィルムを作製し、厚み１０μ

ｍのフィルムを得た。結果を表１－１に示す。

[0065] ＜実施例６＞

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）を同じモル量の４，４’－(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物に変更した以外は、実施例５と同様の方法によりポリイミドワニスを作製し、固形分濃度２０質量％のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例１と同様の方法によりフィルムを作製し、厚み１１μｍのフィルムを得た。結果を表１－１に示す。

[0066] ＜実施例７＞

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）を同じモル量の３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ｓ－ＢＰＤＡ）（三菱化学株式会社製）に変更した以外は、実施例５と同様の方法によりポリイミドワニスを作製し、固形分濃度２０質量％のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例１と同様の方法によりフィルムを作製し、厚み１１μｍのフィルムを得た。結果を表１－１に示す。

[0067] ＜実施例８＞

２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（和歌山精化工業株式会社製）の量を２５．６１９ｇ（０．０８０モル）から１９．２１４ｇ（０．０６０モル）に変更し、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン（田岡化学工業株式会社製）の量を６．９６９ｇ（０．０２０モル）から１３．９３８ｇ（０．０４０モル）に変更した以外は、実施例４と同様の方法によりポリイミドワニスを作製し、固形分濃度２０質量％のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例１と同様の方法によりフィルムを作製し、厚み１４μｍのフィルムを得た。結果を表１－１に示す。

[0068] ＜実施例９＞

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（ＪＸエネルギー株式会社製）の量を３４．５９４ｇ（０．０９０モル）から３０．７５０ｇ（０．０８０モル）に変更し、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ｓ－ＢＰＤＡ）（三菱化学株式会社製）の量を２．９４２ｇ（０．０１０モル）を５．８８４ｇ（０．０２０モル）に変更した以外は、実施例８と同様の方法によりポリイミドワニスを作製し、固形分濃度２０質量％のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例１と同様の方法によりフィルムを作製し、厚み１０μｍのフィルムを得た。結果を表１－２に示す。

[0069] ＜実施例１０＞

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（ＪＸエネルギー株式会社製）の量を３０．７５０ｇ（０．０８０モル）から２３．０６３ｇ（０．０６０モル）に変更し、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ｓ－ＢＰＤＡ）（三菱化学株式会社製）の量を５．８８４ｇ（０．０２０モル）から１１．７６８ｇ（０．０４０モル）に変更した以外は、実施例９と同様の方法によりポリイミドワニスを作製し、固形分濃度２０質量％のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例１と同様の方法によりフィルムを作製し、厚み１１μｍのフィルムを得た。結果を表１－２に示す。

[0070] ＜実施例１１＞

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（ＪＸエネルギー株式会社製）の量を３４．５９４ｇ（０．０９０モル）から１９．２１９ｇ（０．０５０モル）に変更し、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ｓ－ＢＰＤＡ）（三菱化学株式会社製）の量を２．９４２ｇ（０．０１０モル）から１４．７１１ｇ（０．０５０モル

）に変更し、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（和歌山精化工業株式会社製）の量を１６．０１２ｇ（０．０５０モル）から６．４０５ｇ（０．０２０モル）に変更し、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン（田岡化学工業株式会社製）の量を１７．４２３ｇ（０．０５０モル）から２７．８７６ｇ（０．０８０モル）に変更した以外は、実施例２と同様の方法によりポリイミドワニスを作製し、固形分濃度２０質量％のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例１と同様の方法によりフィルムを作製し、厚み１０μｍのフィルムを得た。結果を表１－２に示す。

[0071] ＜実施例１２＞

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（ＪＸエネルギー株式会社製）の量を３４．５９４ｇ（０．０９０モル）から２６．９０６ｇ（０．０７０モル）に変更し、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）の量を４．５８４ｇ（０．０１０モル）から１３．７５３ｇ（０．０３０モル）に変更した以外は、実施例１と同様の方法によりポリイミドワニスを作製し、固形分濃度２０質量％のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例１と同様の方法によりフィルムを作製し、厚み１０μｍのフィルムを得た。結果を表１－２に示す。

[0072] ＜実施例１３＞

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（ＪＸエネルギー株式会社製）の量を３４．５９４ｇ（０．０９０モル）から１９．２１９ｇ（０．０５０モル）に変更し、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）の量を４．５８４ｇ（０．０１０モル）から２２．９２２ｇ（０．０５０モル）に変更した以外は、実施例１と同様の方法によりポリイミドワニスを作製

し、固形分濃度２０質量％のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例１と同様の方法によりフィルムを作製し、厚み１０μｍのフィルムを得た。結果を表１－２に示す。

[0073] ＜実施例１４＞

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（ＪＸエネルギー株式会社製）の量を３４．５９４ｇ（０．０９０モル）から１９．２１９ｇ（０．０５０モル）に変更し、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ｓ－ＢＰＤＡ）（三菱化学株式会社製）の量を２．９４２ｇ（０．０１０モル）から１４．７１１ｇ（０．０５０モル）に変更した以外は、実施例４と同様の方法によりポリイミドワニスを作製し、固形分濃度２０質量％のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例１と同様の方法によりフィルムを作製し、厚み１０μｍのフィルムを得た。結果を表１－２に示す。

[0074] ＜実施例１５＞

２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（和歌山精化工業株式会社製）の量を２５．６１９ｇ（０．０８０モル）から１７．６１３ｇ（０．０５５モル）に変更し、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン（田岡化学工業株式会社製）の量を６．９６９ｇ（０．０２０モル）から１５．６８０ｇ（０．０４５モル）に変更した以外は、実施例３と同様の方法によりポリイミドワニスを作製し、固形分濃度２０質量％のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例１と同様の方法によりフィルムを作製し、厚み１０μｍのフィルムを得た。結果を表１－２に示す。

[0075] ＜比較例１＞

ステンレス製半月型撹拌翼、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、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン（田岡化学工

業株式会社製）３４．８４５ｇ（０．１００モル）、γ－ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）８８．３９５ｇ、を投入し、系内温度７０℃、窒素雰囲気下、回転数２００ｒｐｍで撹拌して溶液を得た。

この溶液に、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（ＪＸエネルギー株式会社製）３８．４３８ｇ（０．１００モル）及びγ－ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）２２．０９９ｇを一括で添加した後、イミド化触媒としてトリエチルアミン（関東化学株式会社製）０．５０６ｇ及びトリエチレンジアミン（東京化成工業株式会社製）０．０５６ｇを投入し、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５時間還流した。

その後、γ－ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）１９１．８４０ｇを添加して、反応系内温度を１２０℃まで冷却した後、更に約３時間撹拌して均一化し、固形分濃度２０質量％のポリイミドワニスを得た。続いてガラス板上へ、得られたポリイミドワニスを塗布し、ホットプレートで８０℃、２０分間保持し、その後、窒素雰囲気下、熱風乾燥機中４００℃で３０分加熱し溶媒を蒸発させ、厚み１０μｍのフィルムを得た。結果を表２に示す。

[0076] ＜比較例２＞

９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン（田岡化学工業株式会社製）の量を３４．８４５ｇ（０．１００モル）から６．９６９ｇ（０．０２０モル）に変更し、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（和歌山精化工業株式会社製）を２５．６１９ｇ（０．０８０モル）追加した以外は、比較例１と同様の方法によりポリイミドワニスを作製し、固形分濃度２０質量％のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例１と同様の方法によりフィルムを作製し、厚み１０μｍのフィルムを得た。結果を表２に示す。

[0077] ＜比較例３＞

２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（和歌山精化工業株式会社製）の量を２５．６１９ｇ（０．０８０モル）から１６．０１２ｇ（０．０５０モル）に変更し、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン（田岡化学工業株式会社製）の量を６．９６９ｇ（０．０２０モル）から１７．４２３ｇ（０．０５０モル）に変更した以外は、比較例２と同様の方法によりポリイミドワニスを作製し、固形分濃度２０質量％のポリイミドワニスを得た。得られたポリイミドワニスを用いて、実施例１と同様の方法によりフィルムを作製し、厚み１０μｍのフィルムを得た。結果を表２に示す。

[0078] ＜比較例４＞

ステンレス製半月型撹拌翼、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、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン（田岡化学工業株式会社製）３４．８４５ｇ（０．１００モル）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（三菱ガス化学株式会社製）７７．４０４ｇ、を投入し、系内温度５０℃、窒素雰囲気下、回転数２００ｒｐｍで撹拌して溶液を得た。

この溶液に、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ｓ－ＢＰＤＡ）（三菱化学株式会社製）２９．４２０ｇ（０．１００モル）及びＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（三菱ガス化学株式会社製）１９．３５１ｇを一括で添加した後、約２０分かけて溶解し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、室温で５時間撹拌した。

その後、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（三菱ガス化学株式会社製）１６６．１９４ｇを添加して、約１時間撹拌して均一化し、固形分濃度２０質量％のポリアミック酸ワニスを得た。続いてガラス板上へ、得られたポリアミック酸ワニスを塗布し、ホットプレートで８０℃、２０分間保持し、その後、窒素雰囲気下、熱風乾燥機中４００℃で３０分加熱することで、ポリアミック酸をイミド化するとともに、ワニス中の溶媒を蒸発させ、厚み８μｍのフィルムを得た。結果を表２に示す。

[0079] ＜比較例５＞

９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン（田岡化学工業株式会社製）を同じモル量の２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（和歌山精化工業株式会社製）に変更した以外は、比較例４と同様の方法によりポリアミック酸ワニスを作製し、固形分濃度２０質量％のポリアミック酸ワニスを得た。得られたポリアミック酸ワニスを用いて、比較例４と同様の方法によりフィルムを作製し、厚み２２μｍのフィルムを得た。結果を表２に示す。

[0080] [表1-1]

表1-1

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
ポリイミド組成										
	テトラカルボン酸成分（数字はモル比を表す）	CpODA	90	90	90	90	80	80	80	90
		BPDA	0	10	0	10	0	0	20	10
		BPAF	10	0	10	0	20	0	0	0
		6FDA	0	0	0	0	0	20	0	0
	ジアミン成分（数字はモル比を表す）	TFMB	50	50	80	80	80	80	80	60
		BAFL	50	50	20	20	20	20	20	40
フィルム評価										
	フィルム厚さ［μm］		10	11	10	10	10	11	11	14
	引張強度［MPa］		88	101	94	110	118	112	105	96
	引張弾性率［GPa］		2.4	2.6	2.8	2.9	3.0	3.0	3.2	2.7
	Tg［℃］		464	452	410	423	400	400	417	433
	全光線透過率［%］		90.6	91.3	91.4	91.3	89.7	89.7	90.6	90.8
	YI		1.6	1.4	1.4	1.8	1.12	3.24	2.33	1.83
	CTE（100-200℃）［ppm/℃］		14	12	6	5	4	5	5	10
	CTE（100-350℃）［ppm/℃］		22	17	12	9	15	14	11	19
	波長308nmにおける光線透過率［%］		0.60	0.20	0.81	0.39	0.27	2.08	0.19	0.16

[0081]

[表1-2]

表1-2

			実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
ポリイミド組成									
	テトラカルボン酸成分（数字はモル比を表す）	CpODA	80	60	50	70	50	50	90
		BPDA	20	40	50	0	0	50	0
		BPAF	0	0	0	30	50	0	10
		6FDA	0	0	0	0	0	0	0
	ジアミン成分（数字はモル比を表す）	TFMB	60	60	20	50	50	80	55
		BAFL	40	40	80	50	50	20	45
フィルム評価									
	フィルム厚さ [μm]		10	11	10	10	10	10	10
	引張強度 [MPa]		74	114	117	111	109	153	116
	引張弾性率 [GPa]		3.0	3.0	3.4	3.3	3.3	4.3	3.6
	Tg [℃]		433	422	449	432	420	416	452
	全光線透過率 [%]		90.9	90.0	89.1	89.6	89.3	89.3	90.6
	YI		2.98	3.1	4.8	2.2	2.7	4.3	1.5
	CTE（100-200℃）[ppm/℃]		13	10	25	21	18	11	16
	CTE（100-350℃）[ppm/℃]		21	19	33	29	32	19	24
	波長308nmにおける光線透過率 [%]		0.14	0.11	0.05	0.08	0.06	0.15	0.55

[0082]

[表2]

表2

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ポリイミド組成							
	テトラカルボン酸成分（数字はモル比を表す）	CpODA	100	100	100	0	0
		BPDA	0	0	0	100	100
		BPAF	0	0	0	0	0
		6FDA	0	0	0	0	0
	ジアミン成分（数字はモル比を表す）	TFMB	0	80	50	0	100
		BAFL	100	20	50	100	0
フィルム評価							
	フィルム厚さ［μm］		10	10	10	8	22
	引張強度［MPa］		91	100	90	28	126
	引張弾性率［GPa］		2.6	3.0	2.5	2.8	3.4
	Tg［℃］		480	409	440	439	340
	全光線透過率［%］		90.9	91.0	91.3	87.7	85.1
	YI		1.3	1.1	1.1	10.5	13.78
	CTE（100-200℃）［ppm/℃］		41	7	12	39	31
	CTE（100-350℃）［ppm/℃］		41	12	17	46	54
	波長308nmにおける光線透過率［%］		1.88	5.69	3.52	0.03	0.88

[0083] 表１－１、表１－２及び表２中の略号は以下のとおりである。

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（ａ－１）で表される化合物）

ＢＰＤＡ：３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（式（ａ－２）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（式（ａ－２）で表される化合物）

６ＦＤＡ：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（式（ａ－２）で表される化合物）

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

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

[0084] 表１－１及び表１－２に示すように、実施例１～１５のポリイミドフィルムは、機械的特性、耐熱性及び透明性が良好であって、熱に対する寸法安定性及びレーザー剥離性に優れている。また、実施例１～１０、１２、１３、及び１５のポリイミドフィルムは、ＹＩが小さく、即ち、無色透明性に優れている。

一方、表２に示すように、比較例１のポリイミドフィルムは熱に対する寸法安定性が大きく劣り、比較例２及び３のポリイミドフィルムはレーザー剥離性が大きく劣り、比較例４のポリイミドフィルムは熱に対する寸法安定性が大きく劣るだけでなく、さらに機械的特性も劣り、比較例５のポリイミドフィルムは熱に対する寸法安定性が大きく劣るだけでなく、さらに耐熱性も劣る。

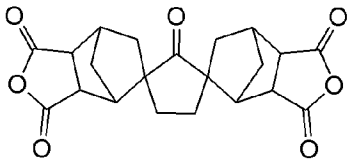
請求の範囲

[請求項1] テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位Ａと、ジアミンに由来する構成単位Ｂとを含むポリイミド樹脂であって、

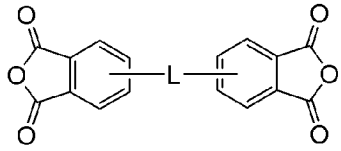
構成単位Ａが下記式（ａ－１）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ－１）と、下記式（ａ－２）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ－２）とを含み、

構成単位Ｂが下記式（ｂ－１）で表される化合物に由来する構成単位（Ｂ－１）と、下記式（ｂ－２）で表される化合物に由来する構成単位（Ｂ－２）とを含む、ポリイミド樹脂。

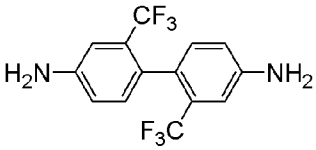
[化1]



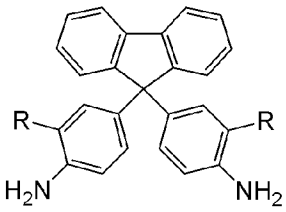
(a-1)



(a-2)



(b-1)



(b-2)

（式（ａ－２）中、Ｌは単結合又は二価の連結基であり、

式（ｂ－２）中、Ｒはそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又はメチル基である。）

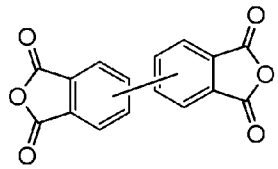
[請求項2] 構成単位Ａ中における構成単位（Ａ－１）の比率が５０～９５モル％であり、

構成単位Ａ中における構成単位（Ａ－２）の比率が５～５０モル％である、請求項１に記載のポリイミド樹脂。

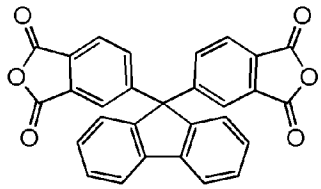
[請求項3] 構成単位（Ａ－２）が、下記式（ａ－２－１）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ－２－１）、下記式（ａ－２－２）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ－２－２）及び下記式（ａ－２－３）

で表される化合物に由来する構成単位（Ａ－２－３）からなる群より選ばれる少なくとも一つである、請求項１又は２に記載のポリイミド樹脂。

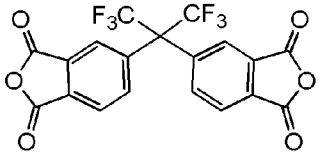
[化2]



(a-2-1)



(a-2-2)



(a-2-3)

[請求項4] 構成単位Ｂ中における構成単位（Ｂ－１）の比率が２０～９０モル％であり、

構成単位Ｂ中における構成単位（Ｂ－２）の比率が１０～８０モル％である、請求項１～３のいずれかにポリイミド樹脂。

[請求項5] Ｒが水素原子を表わす、請求項１～４のいずれかに記載のポリイミド樹脂。

[請求項6] 請求項１～５のいずれかに記載のポリイミド樹脂が有機溶媒に溶解してなるポリイミドワニス。

[請求項7] 請求項１～５のいずれかに記載のポリイミド樹脂を含む、ポリイミドフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/035129

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08G73/10(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C08G73, C08K5, C08L79

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
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.
A	WO 2013/179727 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 05 December 2013, claims, paragraphs [0067], [0068] & US 2015/0158980 A1 (claims, paragraphs [0078] [0079]) & CN 104508009 A & KR 10-2015-0021527 A	1-7
A	WO 2015/053312 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 16 April 2015, claims, paragraph [0054] & US 2016/0297995 A1 (claims, paragraph [0079]) & KR 10-2016-0070104 A & CN 105814116 A	1-7
A	WO 2015/152178 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 08 October 2015, claims, paragraph [0028] & CN 106164178 A & KR 10-2016-0138980 A	1-7
A	WO 2016/084777 A1 (JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) 02 June 2016, claims, paragraph [0126] & TW 201625718 A	1-7
A	JP 2016-204569 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 08 December 2016, claims, paragraphs [0014], [0015], examples (Family: none)	1-7
A	JP 2016-204568 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 08 December 2016, claims, examples (Family: none)	1-7

☐ 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 15 November 2018 (15.11.2018)	Date of mailing of the international search report 11 December 2018 (11.12.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０３５１２９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G73/10(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G73, C08K5, C08L79

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

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
A	WO 2013/179727 A1 (宇部興産株式会社) 2013.12.05, 請求の範囲、[0067][0068] & US 2015/0158980 A1(Claims,[0078][0079]) & CN 104508009 A & KR 10-2015-0021527 A	１－７
A	WO 2015/053312 A1 (宇部興産株式会社) 2015.04.16, 請求の範囲、[0054] & US 2016/0297995 A1(Claims,[0079]) & KR 10-2016-0070104 A & CN 105814116 A	１－７
A	WO 2015/152178 A1 (日産化学工業株式会社) 2015.10.08, 請求の範	１－７

☑　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	国際調査報告の発送日
１５．１１．２０１８	１１．１２．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　９２７９
渡辺　陽子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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
	囲、[0028] & CN 106164178 A & KR 10-2016-0138980 A	
A	WO 2016/084777 A1（ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社）2016.06.02, 請求の範囲、[0126] & TW 201625718 A	１－７
A	JP 2016-204569 A（宇部興産株式会社）2016.12.08, 特許請求の範囲、[0014][0015]、実施例（ファミリーなし）	１－７
A	JP 2016-204568 A（宇部興産株式会社）2016.12.08, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	１－７