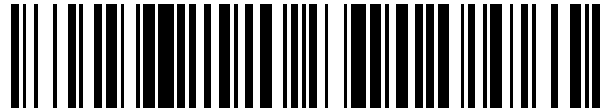


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 456 691**

51 Int. Cl.:

C08G 73/14 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)
B32B 15/088 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
C09D 179/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2007 E 07832919 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014 EP 2103641**

54 Título: **Resina de poliamida, material laminar metálico flexible, incoloro y transparente obtenido a partir de la misma y placa de circuitos**

30 Prioridad:

12.12.2006 JP 2006334860

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.04.2014

73 Titular/es:

**TOYOBO CO., LTD. (100.0%)
2-8 Dojima Hama 2-chome Kita-ku Osaka-shi
Osaka 530-8230, JP**

72 Inventor/es:

**SHIMENO, KATSUYA;
ITO, TAKESHI;
AOYAMA, TOMOHIRO;
NISHIMOTO, AKIRA;
NAGATA, SHOKO y
KURITA, TOMOHARU**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 456 691 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Resina de poliamida, material laminar metálico flexible, incoloro y transparente obtenido a partir de la misma y placa de circuitos

Campo técnico de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una resina de poliamidaimida con una resistencia térmica y flexibilidad excelentes, junto con una transparencia incolora suficiente, un material laminar revestido de metal flexible y una placa de circuitos impresos flexible incolora y transparente que usa el mismo.

Antecedentes de la técnica

- 10 Como material laminar revestido de metal flexible que se usa habitualmente como material para una placa de circuitos impresos flexible, se conoce generalmente un material laminar revestido de metal flexible de tres capas, que comprende una película de poliimida completamente aromática, adhesivo y una lámina de cobre, y se ha usado generalmente en usos de utilidad variada. Por otro lado, también se conoce un material laminar flexible de dos capas constituido solo por poliimida y lámina de cobre sin adhesivo, y se conoce lo que se denomina un tipo de metalización, en el que el cobre se forma directamente mediante un recubrimiento metálico sobre una película de poliimida, lo que se denomina un tipo de vaciado, en el que un barniz de poliimida se aplica sobre lámina de cobre y lo que se denomina un tipo laminado, en el que una poliimida termoplástica y lámina de cobre se adhieren por medio de una conexión por presión térmica. Se han usado ampliamente por ahora como partes para instrumentos electrónicos, en los que se necesita flexibilidad y que se ocupe poco espacio, estando ilustrados por un sustrato con un dispositivo instalado para un aparato de visualización tal como un visualizador de cristal líquido y un visualizador de plasma y mediante un cable de conexión entre sustratos y un sustrato interruptor de operaciones para teléfonos móviles, cámaras digitales, videoconsolas portátiles, etc.

Además, está aumentando la necesidad de un sustrato de película transparente como desarrollo para visualizadores de papel flexibles y similares en los últimos años, en lugar del sustrato de vidrio actual, y se está considerando la aplicación de una placa de circuitos impresos flexible como sustrato de película transparente.

- 25 Para aplicar una placa de circuitos impresos flexible para tal uso, es necesario que una placa de circuitos impresos flexible y un material laminar revestido de metal flexible que sea una materia prima para ella tenga una transparencia incolora como el vidrio, además de la resistencia térmica y flexibilidad convencionales. Desafortunadamente, sin embargo, la poliimida completamente aromática disponible comercialmente (tal como APICAL, fabricada por Kaneka Corporation) que se usa actualmente para una placa de circuitos impresos flexible y también para un material laminar revestido de metal flexible que es una materia prima para ella, por ahora tiene un color marrón amarillento debido a la formación intramolecular e intermolecular de un complejo de transferencia de carga, y tiene dificultad en aplicarse en usos en los que es necesaria una transparencia incolora, tal como un sustrato de película transparente.

- 35 Se conoce que, para fabricar una poliimida incolora y transparente, se usa una diamina alicíclica o una diamina alifática como componente de diamina, para suprimir la formación de un complejo de transferencia de carga intramolecular e intermolecular. Por ejemplo, en la patente japonesa abierta a la inspección pública nº 2002-161136, hay una propuesta para una poliimida que se prepara por imidación de un precursor de poliimida (ácido poliamídico) formado a partir de un dianhídrido de ácido aromático, tal como dianhídrido del ácido piromelítico o dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico y trans-1,4-diaminociclohexano. Aunque dicha poliimida muestra una alta resistencia térmica y una alta transparencia, la rigidez y la linealidad del esqueleto de la cadena principal de la poliimida son altas y, por lo tanto, existe el problema de una baja elongación y falta de flexibilidad.

40 En la patente japonesa abierta a la inspección pública nº 010993/95, hay una propuesta para una poliimida copolimerizada incolora y transparente, que se forma a partir de una diamina alicíclica con alta flexibilidad, tal como la 4,4'-metilen-bis(ciclohexilamina) y un dianhídrido de ácido aromático específico, tal como dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico o dianhídrido del ácido 3,3',4',4'-difeniilsulfonatetracarboxílico.

- 45 Sin embargo, la temperatura de transición vítrea de cualquiera de las poliimiditas resultantes es inferior a 270°C, y apenas puede decirse que el producto satisfaga bien la resistencia térmica. Además, existe el problema de que, usándolo como placa de circuitos impresos flexible, su coeficiente de dilatación térmica es alto. Además, la poliimida propuesta tiene una mala solubilidad y es necesario que se someta a un tratamiento térmico a alta temperatura después de un procedimiento de moldeo (después de aplicación) en forma de un ácido poliamídico que es un precursor y, por lo tanto, en una producción continua de un material laminar revestido de metal flexible usando dicha resina, existe el problema de que la productividad se vuelve baja, es necesario un equipo caro y el coste de fabricación se vuelve alto.

Descripción de la invención

Problema que la invención ha de resolver

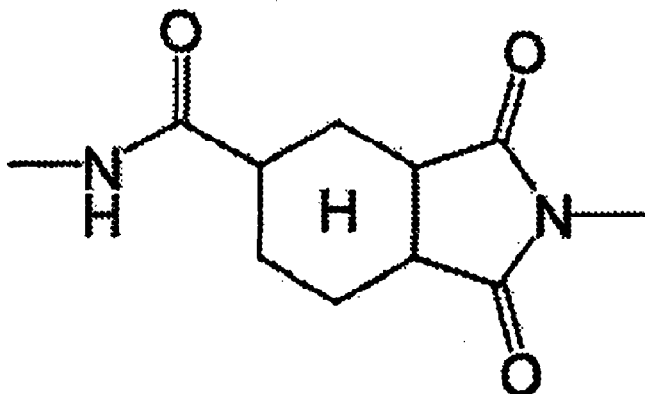
5 La presente invención se logra bajo el problema mencionado anteriormente en la técnica anterior como antecedentes. De este modo, un objeto de la presente invención es fabricar un material laminar revestido de metal flexible con una excelente resistencia térmica, flexibilidad y una baja dilatación térmica, junto una suficiente transparencia incolora, y una placa de circuitos impresos flexible usando el mismo a bajo coste.

Medios para resolver el problema

Como resultado de exhaustivos estudios, los inventores de la presente invención han encontrado que los problemas anteriores pueden resolverse a través de los siguientes medios, y al fin se logró la presente invención.

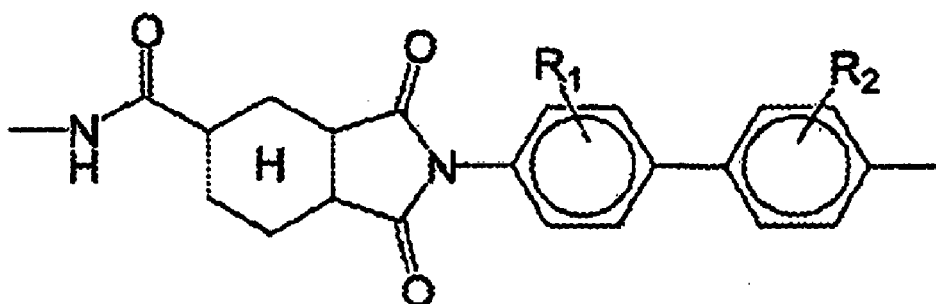
10 De este modo, la presente invención comprende las siguientes constituciones:

(1) Una resina de poliamidaimida que se caracteriza por tener una estructura alicíclica que contiene la estructura representada por la siguiente fórmula (1), y con una viscosidad inherente de 0,8 dl/g o más y 2,5 dl/g o menos, determinada a 30°C y a una concentración de polímero de 0,5 g/dl en N-metil-2-pirrolidona:



(1)

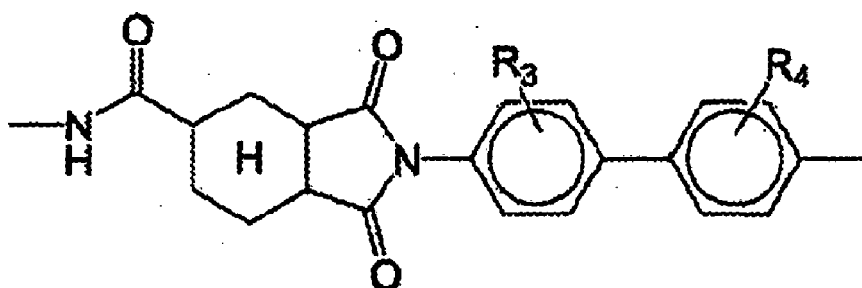
15 (2) La resina de poliamidaimida conforme al punto (1) anterior, en la que la resina tiene una estructura alicíclica que contiene la estructura representada por la siguiente fórmula (2), y tiene una viscosidad inherente de 0,8 dl/g o más y 2,5 dl/g o menos:



(2)

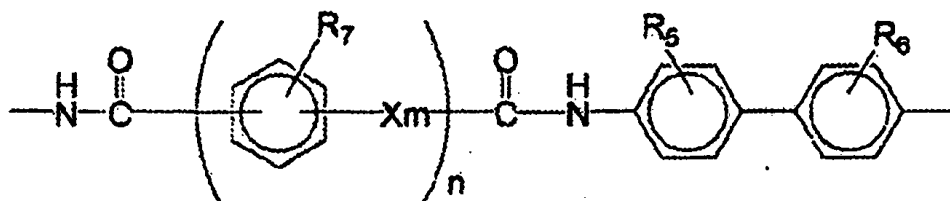
20 en la que R₁ y R₂, cada uno es hidrógeno, un grupo alquílico con de 1 a 3 átomo(s) de carbono o un grupo alílico en el que puede estar contenido en él nitrógeno, oxígeno, azufre o halógeno.

(3) La resina de poliamidaimida conforme al punto (1) anterior, en la que la resina tiene una estructura alicíclica que contiene la estructura representada por las siguientes fórmulas (3) y (4), en la que el cociente de (unidad representada por la fórmula (3))/(unidad representada por la fórmula (4)) está dentro de un intervalo de 99,9/0,1 a 50/50, y en la que la resina tiene una viscosidad inherente de 0,8 dl/g o más y 2,5 dl/g o menos:



(3)

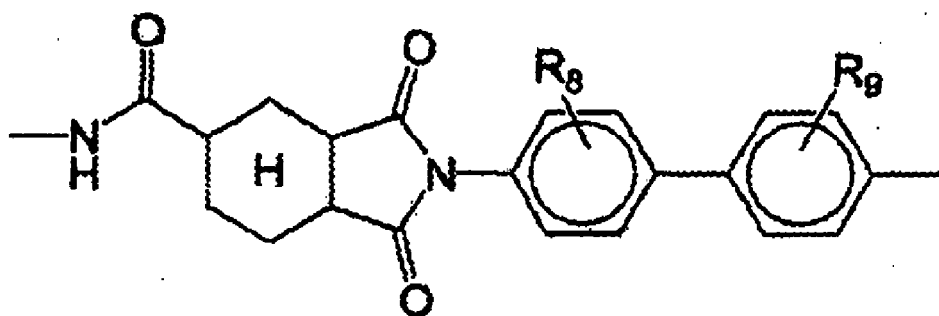
en la que R₃ y R₄, cada uno es hidrógeno, un grupo alquílico con de 1 a 3 átomo(s) de carbono o un grupo alílico en el que puede estar contenido en él nitrógeno, oxígeno, azufre o halógeno;



(4)

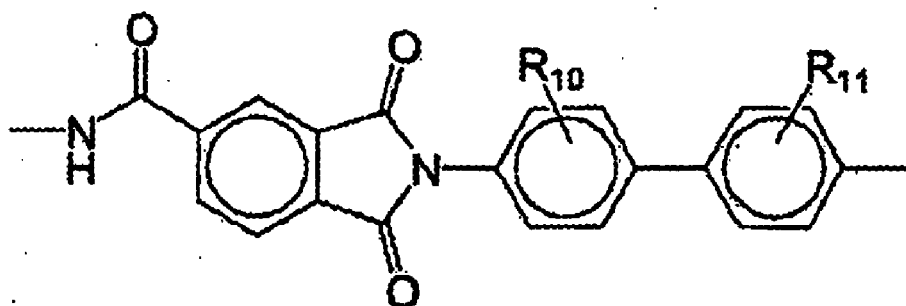
5 en la que R₅ y R₆, cada uno es hidrógeno, un grupo alquílico con de 1 a 3 átomo(s) de carbono o un grupo alílico en el que puede estar contenido en él nitrógeno, oxígeno, azufre o halógeno; R₇ es un grupo alquílico con de 1 a 3 átomo(s) de carbono o un grupo alílico en el que puede estar contenido en él nitrógeno, oxígeno, azufre o halógeno; X es un grupo de éter, un grupo de sulfona, o un grupo alquílico con de 1 a 3 átomo(s) de carbono o un grupo alílico; m es un número entero de 0 a 2; y n es un número entero de 1 a 3.

10 (4) La resina de poliamidaimida conforme al punto (1) anterior, en la que la resina tiene una estructura alicíclica que contiene la estructura representada por las siguientes fórmulas (5) y (6), en la que el cociente de (unidad representada por la fórmula (5))/(unidad representada por la fórmula (6)) está dentro de un intervalo de 99,9/0,1 a 50/50, y en la que la resina tiene una viscosidad inherente de 0,8 dl/g o más y 2,5 dl/g o menos:



(5)

15 en la que R₈ y R₉, cada uno es hidrógeno, un grupo alquílico con de 1 a 3 átomo(s) de carbono o un grupo alílico en el que puede estar contenido en él nitrógeno, oxígeno, azufre o halógeno;



(6)

en la que R_{10} y R_{11} , cada uno es hidrógeno, un grupo alquílico con de 1 a 3 átomo(s) de carbono o un grupo alílico en el que puede estar contenido en él nitrógeno, oxígeno, azufre o halógeno.

5 (5) La resina de poliamidaimida conforme a uno cualquiera de los puntos (1) a (4) anteriores, en la que la temperatura de transición vítrea de la resina de poliamidaimida no es inferior a 250°C y, cuando dicha resina de poliamidaimida está hecha en forma de película cuyo grosor tras el secado es de 12,5 μm , la transmitancia a la luz de la película, a la longitud de onda de 500 nm, no es inferior a 80%, y su coeficiente de dilatación lineal no es superior a 40 ppm/K.

10 (6) Una película de poliamidaimida incolora y transparente, preparada usando la resina de poliamidaimida conforme a uno cualquiera de los puntos (1) a (5) anteriores.

(7) Un material laminar revestido de metal flexible incoloro y transparente, en el que la lámina de metal es laminada directamente o es laminada por medio de una capa adhesiva sobre al menos una cara de la capa de resina de poliamidaimida conforme a uno cualquiera de los puntos (1) a (6) anteriores.

15 (8) Una placa de circuitos impresos flexible incolora y transparente, preparada usando el material laminar revestido de metal flexible conforme al punto (7) anterior.

(9) La placa de circuitos impresos flexible incolora y transparente conforme al punto (8) anterior, preparada usando la resina de poliamidaimida que contiene un grupo alicíclico conforme a uno cualquiera de los puntos (1) a (5) anteriores como material protector.

20 (10) La placa de circuitos impresos flexible incolora y transparente conforme al punto (8) anterior, preparada usando la película de poliamidaimida incolora y transparente conforme al punto (6) anterior como película protectora.

(11) La placa de circuitos impresos flexible incolora y transparente conforme a uno cualquiera de los puntos (8) a (10) anteriores, en la que la transmitancia a la luz de la superficie sin circuitos, después del procedimiento de laminación del material protector, a la longitud de onda de 500 nm, no es inferior a 50%.

Ventajas de la invención

25 El material laminar revestido de metal flexible de acuerdo con la presente invención y una placa de circuitos impresos flexible preparada usando el mismo, pueden tener una excelente resistencia térmica, flexibilidad y una baja dilatación térmica, junto con una propiedad de incoloro y transparencia suficiente. Como resultado de las mismas, pueden usarse en un campo amplio, tal como en instrumentos electrónicos. Son particularmente ventajosos como sustrato de película transparente usado, por ejemplo, en visualizadores líquidos y contribuyen enormemente en la industria.

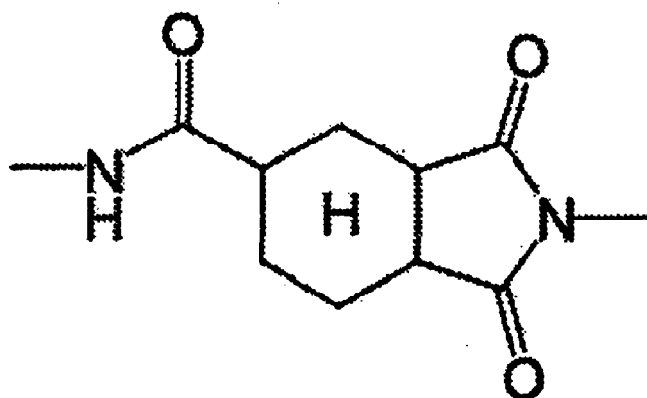
Mejor modo para llevar a cabo la invención

35 La presente invención se ilustrará en detalle a continuación. Es necesario que el anhídrido de ácido ciclohexanotricarboxílico sea un monómero principal como componente ácido en la resina de poliamidaimida que se usa para la fabricación del material laminar revestido de metal flexible y la placa de circuitos impresos flexible de la presente invención. Cuando se usan componentes ácidos en los que otro dianhídrido de ácido aromático es un monómero principal, es difícil preparar un material laminar revestido de metal flexible y una placa de circuitos impresos flexible con la resistencia térmica, flexibilidad y baja dilatación térmica pretendidas, junto con una propiedad de incoloro y transparencia suficiente.

40 Una de las realizaciones preferidas es una resina de poliamidaimida constituida a partir de una unidad repetitiva de la siguiente fórmula (1). Dicha resina de poliamidaimida puede prepararse mediante una reacción de condensación de un anhídrido de ácido ciclohexanotricarboxílico o un cloruro del mismo como componente ácido con un componente de amina tal como diamina o diisocianato.

El anhídrido de ácido ciclohexanotricarboxílico usado en la presente memoria puede contener un sustituyente de hidrocarburo alifático, tal como un grupo de metilo o un grupo de etilo, o un sustituyente de halógeno tal como cloro o flúor.

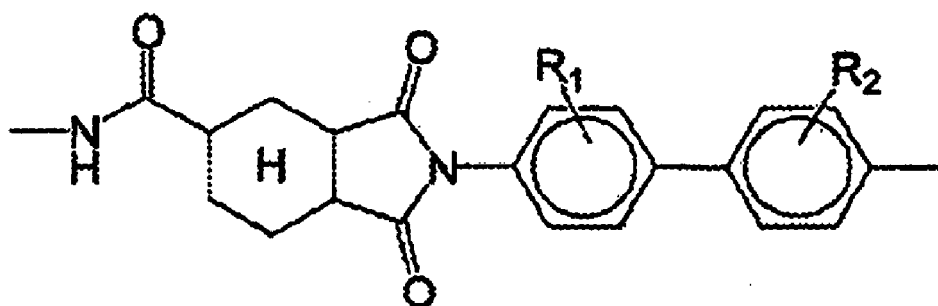
5 En la presente invención, la propiedad de incoloro y transparente puede lograrse usando un anhídrido de ácido ciclohexanotricarboxílico de tipo alicíclico como componente ácido para la resina de poliamidaimida, por lo que es posible la libre elección del componente de amina. Como resultado, existe la gran ventaja de que las elecciones para diseño molecular al preparar una característica de resina deseada se vuelven más amplias que en el caso en el que la transparencia de la resina se logra usando un componente de amina alicíclica. Por ejemplo, cuando se selecciona isocianato de o-tolidina o naftalen-diisocianato como componente de amina, es posible preparar una resina de poliamidaimida incolora y transparente, y también con una excelente resistencia térmica y una baja dilatación térmica. Otra ventaja es que el grado de polimerización de la poliamidaimida aumenta cuando se usa un ácido ciclohexanotricarboxílico alicíclico como componente ácido como en la presente invención, cuando se compara con el caso en el que se utiliza una alicíclica y una aromática como componente de amina y un componente ácido, respectivamente, para lograr la transparencia de la resina.



(1)

15 En cuanto al componente de amina usado en la presente invención, los ejemplos como componente de diamina incluyen una diamina aromática tal como 2,2'-bis(trifluorometil)bencidina, p-fenilendiamina, m-fenilendiamina, 2,4-diaminotolueno, 2,5-diaminotolueno, 2,4-diaminoxileno, 2,4-diaminodureno, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-metilénbis(2-metilánilina), 4,4'-metilénbis(2-etilánilina), 4,4'-metilénbis(2,6-dimetilánilina), 4,4'-metilénbis(2,6-dietilánilina), 3,4'-diaminodifeniléter, 3,3'-diaminodifeniléter, 2,4'-diaminodifeniléter, 4,4'-diaminodifenilsulfona, 3,3'-diaminodifenilsulfona, 4,4'-diaminobenzofenona, 3,3'-diaminobenzofenona, 4,4'-diaminodifenilsulfuro, 3,3'-diaminodifenilsulfuro, 4,4'-diaminodifenilpropano, 3,3'-diaminodifenilpropano, 4,4'-diaminobenzanilida, p-xilendiamina, m-xilendiamina, 1,4-naftalendiamina, 1,5-naftalendiamina, 2,6-naftalendiamina, 2,7-naftalendiamina, bencidina, 3,3'-dihidroxibencidina, 3,3'-dimetoxibencidina, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminobifenilo, 3,3'-dietil-4,4'-diaminobifenilo, 2,2'-dimetil-4,4'-diaminobifenilo, 2,2'-dietil-4,4'-diaminobifenilo, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminobifenilo, 3,3'-dietoxi-4,4'-diaminobifenilo, m-tolidina, 1,4-bis(4-aminofenoxi)benceno, 1,3-bis(3-aminofenoxi)benceno, 4,4'-bis(4-aminofenoxi)bifenilo, bis(4-(3-aminofenoxi)fenil)sulfona, bis(4-(4-aminofenoxi)fenil)sulfona, 2,2-bis(4-(4-aminofenoxi)fenil)propano, 2,2-bis(4-(4-aminofenoxi)fenil)hexafluoropropano, 2,2-bis(4-aminofenil)hexafluoropropano o p-terfenilendiamina; una diamina alifática tal como trans-1,4-diaminociclohexano, cis-1,4-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano (una mezcla de trans/cis), 1,3-diaminociclohexano, 4,4'-metilénbis(ciclohexilamina) (trans, cis y una mezcla de trans/cis), isoforonadiazina, 1,4-ciclohexanobis(metilamina), 2,5-bis(aminometil)biciclo[2.2.1]heptano, 2,6-bis(aminometil)biciclo[2.2.1]heptano, 3,8-bis(aminometil)tríciclo[5.2.1.0]decano, 1,3-diaminoadamantano, 4,4'-metilénbis(2-metilciclohexilamina), 4,4'-metilénbis(2-etilciclohexilamina), 4,4'-metilénbis(2,6-dimetilciclohexilamina), 4,4'-metilénbis(2,6-dietilciclohexilamina), 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)hexafluoropropano, 1,3-propanodiazina, 1,4-tetrametilendiamina, 1,5-pentametilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, 1,7-heptametilendiamina, 1,8-octametilendiamina o 1,9-nonametilendiamina, etc. También es posible usar dos o más de los mismos conjuntamente.

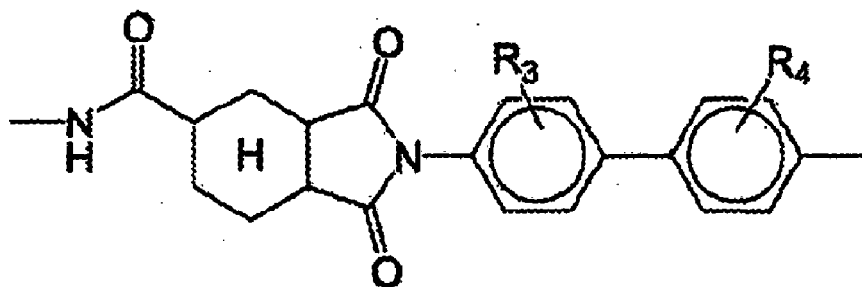
40 Entre los anteriores, el componente de amina particularmente preferido a la vista de mejorar la resistencia térmica y una baja dilatación térmica, es un componente de amina con un esqueleto de naftaleno, tal como 1,4-naftalendiamina, 1,5-naftalendiamina, 2,6-naftalendiamina o 2,7-naftalendiamina. Más preferido es un compuesto representado por, por ejemplo, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminobifenilo, 3,3'-dietil-4,4'-diaminobifenilo, 2,2'-dimetil-4,4'-diaminobifenilo, 2,2'-dietil-4,4'-diaminobifenilo, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminobifenilo, 3,3'-dietoxi-4,4'-diaminobifenilo y una resina de poliamidaimida con un esqueleto de bifenilo representado por la fórmula (2):



(2)

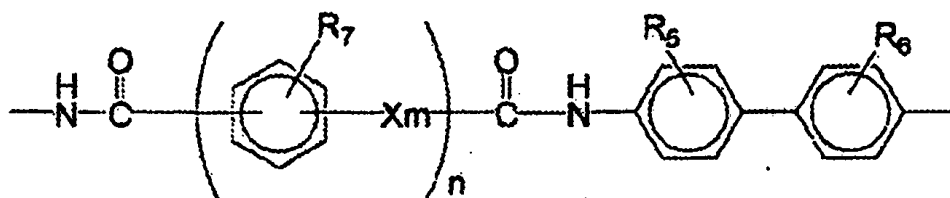
en la que R_1 y R_2 , cada uno es hidrógeno, un grupo alquílico con de 1 a 3 átomo(s) de carbono o un grupo alílico en el que puede estar contenido en él nitrógeno, oxígeno, azufre o halógeno.

- 5 Una realización más preferida es una poliamidaimida copolimerizada que contiene las unidades constituyentes representadas por las siguientes fórmulas (3) y (4), en la que la razón molar de las unidades constituyentes de las fórmulas (3) y (4), en términos de [la fórmula (3)]/[la fórmula (4)], es desde 99,9/0,1 hasta 50/50, más preferiblemente, [la fórmula (3)]/[la fórmula (4)], es desde 70/30 hasta 97/3, y más preferiblemente, [la fórmula (3)]/[la fórmula (4)], es desde 80/20 hasta 95/5:



(3)

- 10 en la que R_3 y R_4 , cada uno es hidrógeno, un grupo alquílico con de 1 a 3 átomo(s) de carbono o un grupo alílico en el que puede estar contenido en él nitrógeno, oxígeno, azufre o halógeno;



(4)

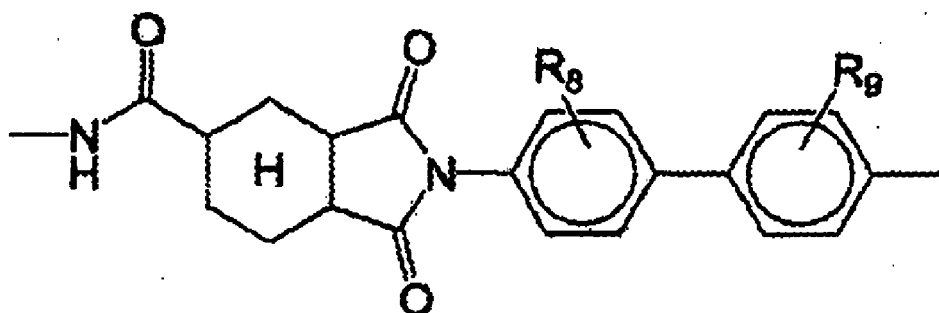
- 15 en la que R_5 y R_6 , cada uno es hidrógeno, un grupo alquílico con de 1 a 3 átomo(s) de carbono o un grupo alílico en el que puede estar contenido en él nitrógeno, oxígeno, azufre o halógeno; R_7 es un grupo alquílico con de 1 a 3 átomo(s) de carbono o un grupo alílico en el que puede estar contenido en él nitrógeno, oxígeno, azufre o halógeno; X es un grupo de éter, un grupo de sulfona, o un grupo alquílico con de 1 a 3 átomo(s) de carbono o un grupo alílico; m es un número entero de 0 a 2; y n es un número entero de 1 a 3.

- 20 Cuando la unidad de fórmula (3) se copolimeriza con la unidad de fórmula (4), puede prepararse una poliamidaimida con más excelente resistencia térmica, flexibilidad y baja dilatación térmica. Sin embargo, cuando la unidad representada por la fórmula (4) sobrepasa un 50% molar, la transparencia se reduce, la solubilidad en disolventes se vuelve baja, y es necesario un procedimiento durante una etapa de un precursor, por lo que se hace difícil preparar un material laminar revestido de metal flexible menos costoso, lo que es un objeto de la presente invención.

- 25 La unidad de fórmula (4) puede prepararse por copolimerización de un componente de ácido dicarboxílico tal como ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido bifenildicarboxílico, ácido difeniletterdicarboxílico o ácido difenilsulfonadicarboxílico como componente ácido. Los preferidos son ácido tereftálico y ácido bifenildicarboxílico.

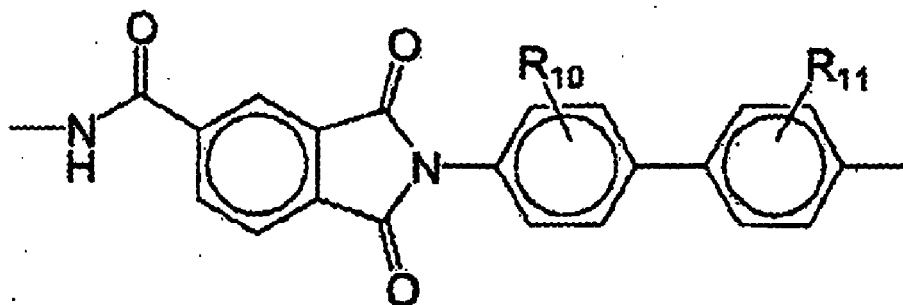
Otra realización más preferida es una poliamidaimida copolimerizada que contiene las unidades constituyentes representadas por las fórmulas (5) y (6), en la que la razón molar de las unidades constituyentes de las fórmulas (5) y (6), en términos de [la fórmula (5)]/[la fórmula (6)], es desde 99,9/0,1 hasta 50/50, preferiblemente, [la fórmula

(5)/[la fórmula (6)], es desde 60/40 hasta 97/3, y más preferiblemente, [la fórmula (5)]/[la fórmula (6)], es desde 70/30 hasta 95/5:



(5)

5 en la que R₈ y R₉, cada uno es hidrógeno, un grupo alquílico con de 1 a 3 átomo(s) de carbono o un grupo alílico en el que puede estar contenido en él nitrógeno, oxígeno, azufre o halógeno;



(6)

en la que R₁₀ y R₁₁, cada uno es hidrógeno, un grupo alquílico con de 1 a 3 átomo(s) de carbono o un grupo alílico en el que puede estar contenido en él nitrógeno, oxígeno, azufre o halógeno.

10 Cuando la unidad de fórmula (5) se copolimeriza con la unidad de fórmula (6), puede prepararse una resina de poliamidaimida con más excelente resistencia térmica, flexibilidad y baja dilatación térmica. Sin embargo, cuando la unidad representada por la fórmula (6) sobrepasa un 50% molar, la transparencia se reduce, por lo que se hace difícil preparar un material laminar revestido de metal con menos color, lo que es un objeto de la presente invención.

La unidad de fórmula (6) puede prepararse por copolimerización de un componente de anhídrido de ácido trimelítico como componente ácido.

15 La resina de poliamidaimida de la presente invención puede sintetizarse mediante un método convencional, y ejemplos del mismo incluyen un método de isocianato, un método de cloruro de ácido, un método de polimerización en disolución a baja temperatura y un método de polimerización en disolución a temperatura ambiente. Un procedimiento de preparación particularmente preferido en vista del coste de fabricación es un método de isocianato, en el que el polímero se prepara por medio de una reacción de descarboxilación.

20 Los ejemplos del disolvente usado para la fabricación de una disolución de la resina de poliamidaimida usada en la presente invención incluyen, por ejemplo, N-metil-2-pirrolidona, N,N'-dimetilformamida, N,N'-dimetilacetamida, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, tetrametilurea, sulfolano, dimetilsulfóxido, γ -butirolactona, ciclohexanona y ciclopentanona, y un ejemplo preferido es la N-metil-2-pirrolidona. Cuando se usa tal disolvente como disolvente para la polimerización, puede usarse directamente como una solución para la fabricación de un material laminar revestido de metal flexible que se mencionará más adelante.

También es posible sustituir una parte del mismo con un disolvente orgánico de un tipo de hidrocarburo, tal como tolueno o xileno; un disolvente orgánico de un tipo de éter tal como diglima, triglima o tetrahidrofurano; o un disolvente orgánico de un tipo de cetona, tal como metil etil cetona o metil isobutil cetona.

30 El peso molecular de la resina de poliamidaimida usada en la presente invención corresponde a de 0,8 a 2,5 dl/g, más preferiblemente, corresponde a de 0,9 a 2,3 dl/g, y más preferiblemente, corresponde a de 1,0 a 2,0 dl/g en términos de viscosidad inherente a 30°C en N-metil-2-pirrolidona (concentración de polímero: 0,5 g/dl). Cuando la

viscosidad inherente es inferior a 0,8 dl/g, las características mecánicas pueden volverse insuficientes aunque, cuando es superior a 2,5 dl/g, la viscosidad de la disolución se vuelve alta, por lo que el procedimiento de moldeado en un material laminar revestido de metal flexible puede hacerse difícil, y eso no es preferido.

5 El control de la viscosidad inherente se lleva a cabo ajustando la razón molar entre el componente ácido y el componente de amina. Puede lograrse, por ejemplo, ajustando apropiadamente la razón molar entre el componente ácido y el componente de amina mientras se tiene en cuenta la reacción de un isocianato con la disolución.

También, si es necesario, con el fin de mejorar diversas características de un material laminar revestido de metal flexible o la placa de circuitos impresos flexible, tales como características mecánicas, características eléctricas, propiedad de deslizamiento o piroretardante, la disolución de resina termorresistente anterior de la presente invención puede mezclarse con otra resina, compuesto orgánico o compuesto inorgánico o puede hacerse que reaccione con ellos. De este modo, por ejemplo, un lubricante (tal como sílice, talco o silicona), promotor de adhesión, piroretardante (tal como el de un tipo de fósforo o un tipo de triazina o hidróxido de aluminio), estabilizante (tal como antioxidante, absorbente de ultravioleta o inhibidor de polimerización), activador de revestimiento con metales, carga orgánica o inorgánica (tal como talco, óxido de titanio, partículas finas de polímero de tipo de flúor, pigmento, tinte o carburo cálcico) y otro compuesto orgánico o resina que incluyen un compuesto de silicona, compuesto de flúor, compuesto de isocianato, compuesto de isocianato bloqueado, resina acrílica, resina de uretano, resina de poliéster, resina de poliimida, resina epoxídica o resina fenólica, o un compuesto inorgánico tal como un agente de curado para los anteriores, óxido de silicio, óxido de titanio, carbonato cálcico u óxido de hierro, pueden usarse junto con ellos dentro de una medida tal que el objeto de la presente invención no se deteriore.

En el anhídrido de ácido ciclohexanotricarboxílico usado en la presente invención, hay isómeros tales como compuestos cis, trans, axial y ecuatoriales. Esos isómeros pueden separarse y purificarse mediante un método conocido, tal como destilación o recristalización, y su proporción de mezcla no está limitada particularmente.

En cuanto al componente ácido usado en la presente invención, el dianhídrido de ácido ciclohexanotricarboxílico es esencial y, dentro de una medida tal que las ventajas de la presente invención no se deterioren, también es posible usar otro componente ácido junto con él. Los ejemplos del mismo incluyen dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico, dianhídrido del ácido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico, dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-benzofenonetetracarboxílico, dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-difenilsulfonetetracarboxílico, anhídrido del ácido 4,4'-oxidiftálico, dianhídrido del ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico, dianhídrido del ácido 1,4,5,6-naftalenotetracarboxílico, dianhídrido del ácido 2,3,6,7-naftalenotetracarboxílico, dianhídrido del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico, anhídrido del ácido butano-1,2,3,4-tetracarboxílico, anhídrido del ácido ciclopentano-1,2,3,4-tetracarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido ciclohexano-4,4'-dicarboxílico y anhídrido del ácido butano-1,2,4-tricarboxílico, y no son limitantes. Cada uno de esos componentes ácidos pueden usarse solos o pueden usarse dos o más de los mismos conjuntamente.

35 En las fórmulas (2), (3), (4), (5) y (6), también es posible usar otra diamina o diisocianato junto con ellas, dentro de una medida tal que las ventajas de la presente invención no se deterioren. Ejemplos de los mismos son una diamina aromática tal como 2,2'-bis(trifluorometil)bencidina, p-fenilendiamina, m-fenilendiamina, 2,4-diaminotolueno, 2,5-diaminotolueno, 2,4-diaminoxileno, 2,4-diaminodureno, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-metilenbis(2-metilaniлина), 4,4'-metilenbis(2-etilaniлина), 4,4'-metilenbis(2,6-dimetilaniлина), 4,4'-metilenbis(2,6-dietilaniлина), 3,4'-diaminodifeniléter, 3,3'-diaminodifeniléter, 2,4'-diaminodifeniléter, 4,4'-diaminodifenilsulfona, 3,3'-diaminodifenilsulfona, 4,4'-diaminobenzofenona, 3,3'-diaminobenzofenona, 4,4'-diaminodifenilsulfuro, 3,3'-diaminodifenilsulfuro, 4,4'-diaminodifenilpropano, 3,3'-diaminodifenilpropano, 4,4'-diaminobenzanilida, p-xilendiamina, m-xilendiamina, 1,4-naftalendiamina, 1,5-naftalendiamina, 2,6-naftalendiamina, 2,7-naftalendiamina, bencidina, 3,3'-dihidroxibencidina, 3,3'-dimetoxibencidina, m-tolidina, 1,4-bis(4-aminofenoxi)benceno, 1,3-bis(4-aminofenoxi)benceno, 1,3-bis(3-aminofenoxi)benceno, 4,4'-bis(4-aminofenoxi)bifenilo, bis(4-(3-aminofenoxi)fenil)sulfona, bis(4-(4-aminofenoxi)fenil)sulfona, 2,2-bis(4-(4-aminofenoxi)fenil)propano, 2,2-bis(4-aminofenoxi)fenil)hexafluoropropano, 2,2-bis(4-aminofenil)hexafluoropropano o p-terfenlndiamina; compuestos de diisocianato de estas aminas aromáticas; una diamina alifática tal como trans-1,4-diaminociclohexano, cis-1,4-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano (una mezcla de trans/cis), 1,3-diaminociclohexano, 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) (trans, cis y una mezcla de trans/cis), isoforonadiazina, 1,4-ciclohexanobis(metilamina), 2,5-bis(aminometil)biciclo[2.2.1]heptano, 2,6-bis(aminometil)biciclo[2.2.1]heptano, 3,8-bis(aminometil)tríciclo[5.2.1.0]decano, 1,3-diaminoadamantano, 4,4'-metilenbis(2-metilciclohexilamina), 4,4'-metilenbis(2-etilciclohexilamina), 4,4'-metilenbis(2,6-dimetilciclohexilamina), 4,4'-metilenbis(2,6-dietilciclohexilamina), 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)hexafluoropropano, 1,3-propanodiamina, 1,4-tetrametilendiamina, 1,5-pentametilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, 1,7-heptametilendiamina, 1,8-octametilendiamina o 1,9-nonametilendiamina; y compuestos de isocianato de estas diaminas alifáticas, etc., y no son limitantes. También es posible usar dos o más de los mismos conjuntamente. Cada una de esas diaminas pueden usarse solas o pueden usarse conjuntamente dos o más de las mismas.

60 El material laminar revestido de metal flexible de la presente invención es fabricado de tal manera que la disolución de la poliamidaimida preparada en la polimerización anterior se aplica directamente sobre una lámina metálica, seguido por secado y curado, o que una película se prepara en primer lugar usando la disolución de poliamidaimida

anterior, y luego la película es laminada sobre una lámina metálica usando un adhesivo. En cuanto a un método para la fabricación de un material laminar revestido de metal flexible por medio de una aplicación directa de la disolución de poliamidaimida sobre la lámina metálica, seguido por secado y curado, no hay una limitación particular, pero puede usarse cualquier método que ya se conozca. Por ejemplo, la disolución de poliamidaimida aplicada sobre la lámina metálica de un grosor deseado se seca a una temperatura de 40°C a 180°C, y luego se somete a un tratamiento térmico a una temperatura de 200°C a 400°C en aire, en una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno o a vacío, para proporcionar el material laminar revestido de metal flexible de la presente invención. También es posible que las caras no metálicas de la lámina de los dos materiales laminares revestidos de metal flexibles resultantes se adhieran, o que la cara no metálica de la lámina del material laminar revestido de metal flexible resultante se adhiera a una lámina de cobre usando un adhesivo, para proporcionar un material laminar revestido de metal de doble cara flexible.

En cuanto a un método para la fabricación de una material laminar revestido de metal mediante una manera tal que se prepara en primer lugar una película usando la disolución de poliamidaimida y luego es laminada con una lámina metálica usando un adhesivo, no hay una limitación particular, pero puede usarse cualquier método que ya se conozca. Por ejemplo, la disolución de poliamidaimida se aplica sobre un soporte tal como una cinta sin fin, tambor o película portadora, el revestimiento aplicado se seca a una temperatura de 40°C a 180°C, la película se separa de dicho soporte si es necesario, seguido por tratamiento a una temperatura de 200°C a 400°C, para fabricar una película de poliamidaimida, y dicha película se adhiere a una lámina metálica usando un adhesivo por un medio de laminación en caliente por ejemplo, tras lo cual se prepara el material laminar revestido de metal de la presente invención. También es posible que la lámina metálica se adhiera a la cara no metálica de la lámina del material laminar revestido de metal flexible resultante usando un adhesivo, para proporcionar un material laminar revestido de metal de doble cara flexible.

No es necesario decir que la resina de poliamidaimida usada para la fabricación del material laminar revestido de metal flexible puede ser poli(amida/ácidoámico) que es un precursor y, en ese caso, su fabricación es posible cambiando las condiciones, tal como la temperatura, en cada una de las etapas de secado y curado anteriores.

En cuanto a una lámina metálica usada en la presente invención, es posible usar, por ejemplo, lámina de cobre, lámina de aluminio, lámina de acero o lámina de níquel, y también es posible usar una lámina metálica compuesta en la que las anteriores están combinadas, o una lámina metálica tratada con otro metal tal como un compuesto de cinc o cromo. Aunque no hay una limitación particular para el grosor de la lámina metálica, puede usarse ventajosamente, por ejemplo de 1 a 50 μm . Con el fin de suprimir el enrollamiento de la placa de circuitos impresos flexible, se recomienda una lámina metálica en la que la resistencia a la tracción es preferiblemente no inferior a 350 N/mm^2 , más preferiblemente, no inferior a 550 N/mm^2 .

En cuanto a un adhesivo usado para la formación del material laminar revestido de metal flexible, no hay una limitación particular, y puede usarse un adhesivo de tipo de caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR), de tipo de poliamida, de tipo de poliéster, de tipo de poli(éster-uretano), de tipo de resina epoxídica, de tipo de resina acrílica, de tipo de poliimida, de tipo de poliamidaimida o de tipo de poliésterimida y, en vista de la transparencia incolora y resistencia a la flexión, se prefiere la de tipo de poliéster o poli(éster-uretano) o una composición de resina en la que dicha resina está combinada con resina epoxídica. El grosor de la capa adhesiva preferido es aproximadamente de 5 a 30 μm . En vista de la resistencia térmica y de la adhesividad, se prefiere la de tipo de resina de poliimida o de tipo de resina de poliamidaimida o una composición de resina en la que dicha resina se combina con resina epoxídica. El grosor de la capa adhesiva preferido es aproximadamente de 5 a 30 μm . No hay una limitación particular para el grosor del adhesivo, hasta donde no deteriore el logro de las propiedades de la placa de circuitos impresos flexible. Sin embargo, cuando el grosor es demasiado delgado, puede no lograrse una adhesividad suficiente mientras que, cuando es demasiado grueso, puede disminuir la capacidad de elaboración (propiedad de secado o propiedad de aplicación).

El grosor de la capa de poliamidaimida en el material laminar revestido de metal flexible de la presente invención puede seleccionarse de un amplio intervalo y, en general, es aproximadamente de 5 a 100 μm , preferiblemente, aproximadamente de 10 a 50 μm en términos de grosor después de un secado absoluto. Cuando el grosor es inferior a 5 μm , las propiedades mecánicas tales como resistencia de la película y las propiedades de manipulación de la película son inferiores mientras que, cuando es superior a 100 μm , las características tales como la flexibilidad y capacidad de elaboración (propiedad de secado o propiedad de aplicación) tienden a disminuir. La temperatura de transición vítrea de la capa de poliamidaimida preferida es no inferior a 250°C, más preferiblemente, no inferior a 280°C, y más preferiblemente, no inferior a 300°C. Cuando es inferior a 250°C, existe un riesgo de generación de inconvenientes en términos de resistencia térmica tras soldadura, etc. Si es necesario, el material laminar revestido de metal flexible de la presente invención puede someterse a un tratamiento superficial. Por ejemplo, puede llevarse a cabo un tratamiento superficial tal como hidrólisis, plasma de baja temperatura, tratamiento físico de rugosidad o tratamiento de revestimiento de fácil adhesión.

Cuando dicha resina de poliamidaimida se convierte en una película en la que el grosor de la película seca es de 12,5 μm , es necesario que la transmitancia a la luz de la película, a la longitud de onda de 500 nm, no sea inferior a 80%. Más preferiblemente, la transmitancia a la luz no es inferior a 85%, y lo más preferiblemente, no inferior a 90%. Cuando la transmitancia a la luz es inferior a 80%, la transparencia tras convertirla en una placa de circuitos

impresos flexible, usando la presente resina, no es suficiente, y existe el riesgo de que la característica como sustrato transparente que ha de usarse en un visualizador de cristal líquido, etc. no sea muy satisfactoria. Un ejemplo de técnica para una mejora adicional de la transparencia de dicha resina de poliamidaimida es hacer mucho mayor el índice de anhídrido de ácido ciclohexanotricarboxílico frente al total de componentes ácidos. Además, se prefiere que el coeficiente de dilatación térmica de la resina de poliamidaimida usada en la presente invención no sea inferior a 1 ppm y no sea superior a 40 ppm, más preferiblemente, no inferior a 5 ppm y no superior a 35 ppm, y más preferiblemente, no inferior a 10 ppm y no superior a 30 ppm. Cuando el coeficiente es inferior a 1 ppm o superior a 40 ppm, puede producirse el alabeo del material laminar, o distorsión o agrietamiento del material laminar, debido al resto de tensión interna, a causa de una gran diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica cuando la resina de poliamidaimida se combina con la capa metálica (tal como cobre con un coeficiente de dilatación térmica de 18 ppm) o una capa de óxido metálico, por lo que esto no es preferido.

Por cierto, dicho coeficiente de dilatación térmica puede lograrse seleccionando apropiadamente la estructura y composición de la resina de la presente invención, por ejemplo, haciendo grande el índice de isocianato de o-tolidina o naftalen-diisocianato frente al total de los componentes de amina.

Como resultado del uso del material laminar revestido de metal flexible de la presente invención, ahora es posible preparar una placa de circuitos impresos flexible con una resistencia térmica y flexibilidad excelentes, junto con una transparencia incolora suficiente. En cuanto a un método para fabricar la misma, es posible usar un procedimiento conocido convencionalmente. Por ejemplo, se prepara en primer lugar una película para cubierta con un adhesivo, en la que una capa de adhesivo es laminada sobre una película tal como poliimida. Por otro lado, un circuito deseado se diseña sobre la superficie de la lámina metálica del material laminar revestido de metal flexible de la presente invención, y luego se somete a los tratamientos de ataque químico, lavado con agua y secado, para preparar un material laminar revestido de metal flexible sometido a una elaboración de circuitos. La película para cubierta con un adhesivo y el material laminar revestido de metal flexible sometido a la elaboración de circuitos como tal se adhieren, tras lo cual puede prepararse la placa de circuitos impresos flexible de la presente invención. Aunque no hay una limitación particular para la película usada en la preparación de la película para cubierta con un adhesivo, se usa preferiblemente una película de tipo de poliimida que contiene un grupo alicíclico o una película de tipo de poliamidaimida que contiene un grupo alicíclico, en vista de la resistencia térmica y la transparencia incolora y, más preferiblemente, se usa una película que comprende la resina de poliamidaimida usada para el material laminar revestido de metal flexible de la presente invención con resistencia térmica, transparencia incolora y flexibilidad excelentes.

En cuanto a un método para cubrir la superficie de los circuitos, también puede adoptarse un método en el que se aplica un agente de revestimiento líquido a una placa de circuitos por medio de un método de serigrafía. En cuanto al agente de revestimiento líquido, puede usarse una tinta conocida convencionalmente de tipo epoxídico o de tipo de poliimida, y es particularmente preferida la de tipo de poliimida en vista de la resistencia térmica. Aunque no hay una limitación particular, se usa preferiblemente una resina de poliimida que contiene un grupo alicíclico o una resina de poliamidaimida que contiene un grupo alicíclico, en vista de la resistencia térmica y la transparencia incolora y, más preferiblemente, se usa la resina de poliamidaimida usada para el material laminar revestido de metal flexible de la presente invención con resistencia térmica, transparencia incolora y flexibilidad excelentes.

En la placa de circuitos impresos flexible de la presente invención, la transmitancia a la luz a la longitud de onda de 500 nm en la superficie sin circuitos, después de la adhesión de la película protectora o la aplicación del agente de revestimiento líquido, seguido por curado y secado, no es inferior a 50%, más preferiblemente, no inferior a 60%, más preferiblemente, no inferior a 70%, y lo más preferiblemente, 100%. Cuando la transmitancia a la luz es inferior a 50%, la transparencia no es suficiente, y existe el riesgo de que la característica como un sustrato de película transparente usado para un visualizador líquido, etc., no se satisfaga bien. La alta transmitancia a la luz como tal puede lograrse mediante el uso de mucha más cantidad de anhídrido de ácido ciclohexanotricarboxílico como componente ácido de la resina de poliamidaimida.

En cuanto a la película protectora, se prefiere usar la resina de la presente invención o la película de la presente invención.

Ejemplos

La presente invención se ilustrará ahora más específicamente usando los siguientes ejemplos, aunque la presente invención no está limitada a ellos. Los valores medidos mencionados en los ejemplos se miden como sigue. En los ejemplos, la expresión descrita simplemente como "partes" hace referencia a partes en masa.

Viscosidad inherente: el polímero se disolvió en N-metil-2-pirrolidona para preparar una concentración de polímero de 0,5 g/dl, y se midió la viscosidad de la disolución y la viscosidad del disolvente de la disolución resultante a 30°C, usando un tubo para viscosidad de tipo Ubbelohde, y se calculó usando la siguiente fórmula.

$$\text{Viscosidad inherente (g/dl)} = [\ln(V1/V2)]/V3$$

En la fórmula anterior, V1 es la viscosidad de la disolución medida con un tubo de viscosidad Ubbelohde, V2 es la viscosidad del disolvente medida con el tubo de viscosidad Ubbelohde, y V1 y V2 se determinan a partir del tiempo

en que la disolución del polímero y el disolvente (N-metil-2-pirrolidona) pasaron a través del capilar del tubo de viscosidad. V3 es la concentración del polímero (g/dl).

- 5 Tg: la temperatura de transición vítrea de la capa de película de resina de la cual la lámina metálica del material laminar revestido de metal flexible de la presente invención se sometió a una retirada por ataque químico, se midió con el método de carga de tracción TMA (análisis termomecánico; fabricado por Rigaku K. K.) en las condiciones siguientes. De este modo, la medición se llevó a cabo para la película que se calentó una vez hasta un punto de inflexión, a una velocidad de subida de 10°C/minuto en nitrógeno, y luego se enfrió a temperatura ambiente.

Carga: 5 g

Tamaño de la muestra: 4 (ancho) x 20 (largo) mm

- 10 Velocidad de subida: 10°C/minuto

Atmósfera: nitrógeno

- 15 Coeficiente de dilatación térmica: el coeficiente de dilatación térmica de la capa de película de resina de la cual la lámina metálica del material laminar revestido de metal flexible de la presente invención se sometió a una retirada por ataque químico, se midió con el método de carga de tracción TMA (análisis termomecánico; fabricado por Rigaku K. K.) en las condiciones siguientes. De este modo, la medición se llevó a cabo para la película que se calentó una vez hasta un punto de inflexión, a una velocidad de subida de 10°C/minuto en nitrógeno, y luego se enfrió a temperatura ambiente.

Carga: 1 g

Tamaño de la muestra: 4 (ancho) x 20 (largo) mm

- 20 Velocidad de subida: 10°C/minuto

Atmósfera: nitrógeno

Intervalo de temperatura medido: de 100°C a 200°C.

- 25 Resistencia térmica tras soldadura: la lámina metálica del material laminar revestido de metal flexible se sometió a un procedimiento de ataque químico mediante un método sustractivo (disolución de cloruro férrico al 35%) para preparar un diseño de circuitos en el que la anchura fue 1 mm. Esta muestra se humedeció a 25°C y 65% (humedad) durante 24 horas, se sometió a un lavado con material fundente y se bañó en un baño de soldadura por chorro de 300°C durante 20 segundos, y se observó el aspecto para detectar anomalías, si las hubiera, tales como pelado o hinchamiento.

(Dictamen) o: no se observaron anomalías en el aspecto

- 30 Δ: se observaron pocas anomalías en el aspecto

x: se notaron anomalías en el aspecto

Fuerza de adhesión: de acuerdo con IPC-FC 241 (IPC-TM-650, 2.4.9 (A)), se usó una muestra en la que se formó un diseño de circuitos mediante un método sustractivo, y se midió la fuerza de adhesión entre el diseño de circuitos y la capa de resina de poliimida.

- 35 Resistencia a la tracción, elongación de ruptura y módulo de tracción de la película: una muestra de 10 mm de anchura y 100 mm de longitud se preparó a partir de la película de resina que resultó al someter la lámina metálica a una retirada por ataque químico, y luego la medición se llevó a cabo mediante una máquina para ensayos de tracción ("Tensilon Tensile Tester" (nombre comercial); fabricada por Tokyo Baldwin) en la que la velocidad de tracción fue de 20 mm/min y la distancia entre las piezas de sujeción fue de 40 mm.

- 40 Transmitancia a la luz: se midió la transmitancia a la luz mediante un espectrofotómetro ("UV-3150" (nombre comercial); fabricado por Shimadzu Corporation).

- 45 Cambio dimensional: se midieron los valores antes y después de la elaboración de circuitos (método B) conforme a IPC-TM-650, 2.2.2 (b), mientras que se midieron los valores antes y después del tratamiento térmico (método C: bajo las condiciones de 150°C durante 30 minutos) conforme a IPC-TM-50, 2.2.4 (c) en cada dirección MD (en la dirección de la máquina).

Ejemplo 1

Dentro de un reactor se colocaron 19,8 g (0,1 moles) de anhídrido de ácido ciclohexanotricarboxílico, 26,4 g de diisocianato de o-tolidina y 0,11 g de fluoruro potásico, y la mezcla se disolvió en 150 g de N-metil-2-pirrolidona, y se hicieron reaccionar de 80°C a 150°C durante 8 horas en una corriente de nitrógeno con agitación, para proporcionar

una disolución de poliamidaimida transparente y viscosa. La viscosidad inherente de la poliamidaimida resultante fue de 1,1 dl/g.

5 Una lámina electrolítica de cobre de 18 μm de grosor (nombre comercial: "FWL"; fabricada por Furukawa Circuit Foil K. K.) se revistió con la disolución de poliamidaimida preparada como tal, usando una máquina de recubrimiento con
 10 cuchilla para hacer el grosor, después de la retirada del disolvente, de 12,5 μm . Después de eso, se secó a 100°C durante 5 minutos, para proporcionar un material laminar revestido de metal flexible con un secado primario. Luego, el material laminar sometido a un secado primario se enrolló sobre un tubo de aluminio con un diámetro externo de 15,2 cm (6 pulgadas) para preparar la superficie revestida hacia afuera, se sometió a un tratamiento térmico escalonado en una estufa inerte con una corriente de nitrógeno (caudal: 20 litros/minuto), a 200°C durante 1 hora, a 250°C durante 1 hora y a 300°C durante 30 minutos, y se evaluaron diversas características del material laminar resultante, como se muestra en la tablas 1 y 2. Además, una película de poliéster para liberación de 100 μm de grosor se revistió con la disolución de poliamidaimida para hacer el grosor, después de secado, de 12,5 μm , se secó a 100°C durante 5 minutos y se liberó de la película de poliéster para liberación. La película liberada se fijó con un bastidor de hierro y se sometió a un tratamiento térmico escalonado en una estufa inerte con una corriente de nitrógeno (caudal: 20 litros/minuto), a 200°C durante 1 hora, a 250°C durante 1 hora y a 300°C durante 30 minutos, y se evaluaron diversas características de la película de poliamidaimida resultante, como se muestra en la tablas 1 y 2. Los resultados se muestran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo 2

20 Dentro de un reactor se colocaron 17,8 g (0,09 moles) de anhídrido de ácido ciclohexanotricarboxílico, 1,7 g (0,01 moles) de ácido tereftálico, 26,4 g (0,1 moles) de diisocianato de o-tolidina y 0,15 g de trietilendiamina, y la mezcla se disolvió en 150 g de N-metil-2-pirrolidona, y se hicieron reaccionar de 80°C a 150°C durante 8 horas en una corriente de nitrógeno con agitación, para proporcionar una disolución de poliamidaimida transparente y viscosa. La viscosidad inherente de la poliamidaimida resultante fue de 1,0 dl/g.

25 Una lámina electrolítica de cobre de 18 μm de grosor (nombre comercial: "FWL"; fabricada por Furukawa Circuit Foil K. K.) se revistió con la disolución de poliamidaimida preparada como tal, usando una máquina de recubrimiento con cuchilla para hacer el grosor, después de la retirada del disolvente, de 12,5 μm . Después de eso, se secó a 100°C durante 5 minutos, para proporcionar un material laminar revestido de metal flexible con un secado primario. Luego, el material laminar sometido a un secado primario se enrolló sobre un tubo de aluminio con un diámetro externo de 15,2 cm (6 pulgadas) para preparar la superficie revestida hacia afuera, se sometió a un tratamiento térmico escalonado en una estufa inerte con una corriente de nitrógeno (caudal: 20 litros/minuto), a 200°C durante 1 hora, a 250°C durante 1 hora y a 300°C durante 30 minutos, y se evaluaron diversas características del resultante, como se muestra en la tablas 1 y 2. Además, una película de poliéster para liberación de 100 μm de grosor se revistió con la disolución de poliamidaimida para hacer el grosor, después de secado, de 12,5 μm , se secó a 100°C durante 5 minutos y se liberó de la película de poliéster para liberación. La película liberada se fijó con un bastidor de hierro y se sometió a un tratamiento térmico escalonado en una estufa inerte con una corriente de nitrógeno (caudal: 20 litros/minuto), a 200°C durante 1 hora, a 250°C durante 1 hora y a 300°C durante 30 minutos, y se evaluaron diversas características de la película de poliamidaimida resultante, como se muestra en la tablas 1 y 2. Los resultados se muestran en las tablas 1 y 2.

Ejemplos 3 a 5

40 Las disoluciones de poliamidaimida, materiales laminares revestidos de metal flexibles y películas mencionados en las tablas 1 y 2, se prepararon de la misma manera que en los ejemplos 1 y 2, y se evaluaron diversas características de los mismos. Los resultados se muestran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo comparativo 1

45 Se llevó a cabo la misma operación que en el ejemplo 2, excepto que las cantidades de anhídrido de ácido ciclohexanotricarboxílico y ácido tereftálico fueron 7,9 g (0,04 moles) y 10,0 g (0,06 moles), respectivamente, tras lo cual se preparó una disolución de poliamidaimida. Sin embargo, la resina se separó tras la polimerización y la mezcla se hizo insoluble.

Ejemplo 6

50 Dentro de un reactor se colocaron 17,8 g (0,09 moles) de anhídrido de ácido ciclohexanotricarboxílico, 1,9 g (0,01 moles) de anhídrido del ácido trimelítico, 26,4 g (0,1 moles) de diisocianato de o-tolidina y 0,15 g de trietilendiamina, y la mezcla se disolvió en 150 g de N-metil-2-pirrolidona, y se hicieron reaccionar de 80°C a 150°C durante 8 horas en una corriente de nitrógeno con agitación, para proporcionar una disolución de poliamidaimida transparente y viscosa. La viscosidad inherente de la poliamidaimida resultante fue de 1,1 dl/g.

55 Una lámina electrolítica de cobre de 18 μm de grosor (nombre comercial: "FWL"; fabricada por Furukawa Circuit Foil K. K.) se revistió con la disolución de poliamidaimida preparada como tal, usando una máquina de recubrimiento con cuchilla para hacer el grosor, después de la retirada del disolvente, de 12,5 μm . Después de eso, se secó a 100°C durante 5 minutos, para proporcionar un material laminar revestido de metal flexible con un secado primario. Luego,

el material laminar sometido a un secado primario se enrolló sobre un tubo de aluminio con un diámetro externo de 15,2 cm (6 pulgadas) para preparar la superficie revestida hacia afuera, se sometió a un tratamiento térmico escalonado en una estufa inerte con una corriente de nitrógeno (caudal: 20 litros/minuto), a 200°C durante 1 hora, a 250°C durante 1 hora y a 300°C durante 30 minutos, y se evaluaron diversas características del material laminar resultante, como se muestra en la tablas 1 y 2. Además, una película de poliéster para liberación de 100 µm de grosor se revistió con la disolución de poliamidaimida para hacer el grosor, después de secado, de 12,5 µm, se secó a 100°C durante 5 minutos y se liberó de la película de poliéster para liberación. La película liberada se fijó con un bastidor de hierro y se sometió a un tratamiento térmico escalonado en una estufa inerte con una corriente de nitrógeno (caudal: 20 litros/minuto), a 200°C durante 1 hora, a 250°C durante 1 hora y a 300°C durante 30 minutos, y se evaluaron diversas características de la película de poliamidaimida resultante, como se muestra en la tablas 1 y 2. Los resultados se muestran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo 7

Dentro de un reactor se colocaron 17,8 g (0,09 moles) de anhídrido de ácido ciclohexanotricarboxílico, 2,4 g (0,01 moles) de ácido 4,4'-bifenildicarboxílico, 26,4 g (0,1 moles) de diisocianato de o-tolidina y 0,15 g de trietilendiamina, y la mezcla se disolvió en 150 g de N-metil-2-pirrolidona, y se hicieron reaccionar de 80°C a 150°C durante 8 horas en una corriente de nitrógeno con agitación, para proporcionar una disolución de poliamidaimida transparente y viscosa. La viscosidad inherente de la poliamidaimida resultante fue de 1,1 dl/g.

Una lámina electrolítica de cobre de 18 µm de grosor (nombre comercial: "FWL"; fabricada por Furukawa Circuit Foil K. K.) se revistió con la disolución de poliamidaimida preparada como tal, usando una máquina de recubrimiento con cuchilla para hacer el grosor, después de la retirada del disolvente, de 12,5 µm. Después de eso, se secó a 100°C durante 5 minutos, para proporcionar un material laminar revestido de metal flexible con un secado primario. Luego, el material laminar sometido a un secado primario se enrolló sobre un tubo de aluminio con un diámetro externo de 15,2 cm (6 pulgadas) para preparar la superficie revestida hacia afuera, se sometió a un tratamiento térmico escalonado en una estufa inerte con una corriente de nitrógeno (caudal: 20 litros/minuto), a 200°C durante 1 hora, a 250°C durante 1 hora y a 300°C durante 30 minutos, y se evaluaron diversas características del material laminar resultante, como se muestra en la tablas 1 y 2. Además, una película de poliéster para liberación de 100 µm de grosor se revistió con la disolución de poliamidaimida para hacer el grosor, después de secado, de 12,5 µm, se secó a 100°C durante 5 minutos y se liberó de la película de poliéster para liberación. La película liberada se fijó con un bastidor de hierro y se sometió a un tratamiento térmico escalonado en una estufa inerte con una corriente de nitrógeno (caudal: 20 litros/minuto), a 200°C durante 1 hora, a 250°C durante 1 hora y a 300°C durante 30 minutos, y se evaluaron diversas características de la película de poliamidaimida resultante, como se muestra en la tablas 1 y 2. Los resultados se muestran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo comparativo 2

Se llevó a cabo la misma operación que en el ejemplo 6, excepto que las cantidades de anhídrido del ácido trimelítico, diisocianato de o-tolidina y toluendiisocianato fueron 19,0 g (0,10 moles), 21,1 g (0,08 moles) y 3,5 g (0,02 moles), respectivamente, tras lo cual se preparó una resina de poliamidaimida. La viscosidad inherente de la poliamidaimida resultante fue de 1,5 dl/g. Después de eso, se llevó a cabo la misma operación que en el ejemplo 6, para preparar un material laminar revestido de metal flexible y una película, y luego se evaluaron diversas características como se muestra en las tablas 1 y 2, tras lo cual se observa una disminución significativa en la transmitancia a la luz. Los resultados se muestran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo comparativo 3

Se llevó a cabo la misma operación que en el ejemplo 6, excepto que la cantidad de diisocianato de o-tolidina fue 25,1 g (0,095 moles), tras lo cual se preparó una resina de poliamidaimida. La viscosidad inherente de la poliamidaimida resultante fue de 0,4 dl/g. Después de eso, se llevó a cabo la misma operación que en el ejemplo 6, para preparar un material laminar revestido de metal flexible y una película, y luego se evaluaron diversas características como se muestra en las tablas 1 y 2. Los resultados se muestran en las tablas 1 y 2.

ES 2 456 691 T3

Tabla 1

Tabla 1: viscosidad inherente y características físicas de la película

	Composición	Viscosidad inherente	Tg (°C)	CDT (ppm/K)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación de ruptura (%)	Módulo de tracción (GPa)	Transmitancia a la luz	Observaciones
Ejemplo 1	CHT/TODI 100/100 mol	1,1	300	33	140	30	3,9	89	
Ejemplo 2	CHT/TPA/TODI 90/10/100 mol	1,0	305	30	140	24	4,0	87	
Ejemplo 3	CHT/TPA/TODI 90/10/99 mol	0,8	303	31	120	20	4,0	87	
Ejemplo 4	CHT/TPA/TODI 90/10/101 mol	2,3	306	30	165	40	4,1	88	
Ejemplo 5	CHT/TPA/TODI 90/10/100 mol	1,0	306	29	142	23	4,1	86	Se añade lubricante
Ejemplo comparativo 1	CHT/TPA/TODI 40/60/100 mol	Insoluble	-	-	-	-	-	-	
Ejemplo 6	CHT/TMA/TODI 90/10/100 mol	1,1	305	31	135	26	4,0	86	
Ejemplo 7	CHT/BB/TODI 90/10/100 mol	1,1	310	29	145	20	4,2	85	
Ejemplo 10	CHT/TMA/TODI 40/60/100 mol	1,2	310	29	155	23	4,3	45	
Ejemplo 11	CHT/TMA/TODI 60/40/100 mol	0,9	300	33	160	19	4,0	55	
Ejemplo comparativo 2	TMA/TODI/TDI 100/80/20 mol	1,5	300	30	170	40	6,0	35	
Ejemplo comparativo 3	CHT/TMA/TODI 90/10/95 mol	0,4	240	35	45	3	4,0	86	
Ejemplo comparativo 4	CHT/TPA/TODI 90/10/95 mol	0,5	300	32	50	5	3,9	86	
Ejemplo comparativo 5	CHT/TPA/TODI 90/10/102 mol	Gelificación	-	-	-	-	-	-	

Tabla 2

Tabla 2: características del material laminar revestido de metal flexible (se lamina una lámina de cobre sobre una cara)

	Composición	Resistencia térmica tras soldadura	Fuerza de adhesión (N/cm)	Cambio dimensional Método B	Cambio dimensional Método C	Observaciones
Ejemplo 1	CHT/TODI 100/100 mol	o	10,6	-0,08	-0,05	
Ejemplo 2	CHT/TPA/TODI 90/10/100 mol	o	9,8	-0,06	-0,04	
Ejemplo 3	CHT/TPA/TODI 90/10/99 mol	o	8,8	-0,05	-0,03	
Ejemplo 4	CHT/TPA/TODI 90/10/101 mol	o	10,0	-0,07	-0,05	
Ejemplo 5	CHT/TPA/TODI 90/10/100 mol	o	9,7	-0,06	-0,04	Se añade lubricante
Ejemplo comparativo 1	CHT/TPA/TODI 40/60/100 mol	o	-	-	-	
Ejemplo 6	CHT/TMA/TODI 90/10/100 mol	o	10,1	-0,05	-0,05	
Ejemplo 7	CHT/BB/TODI 90/10/100 mol	o	9,6	-0,04	-0,04	
Ejemplo 10	CHT/TMA/TODI 40/60/100 mol	o	10,3	-0,04	-0,04	
Ejemplo 11	CHT/TMA/TODI 60/40/100 mol	o	9,5	-0,06	-0,08	
Ejemplo comparativo 2	TMA/TODI/TDI 100/80/20 mol	o	10,0	-0,03	-0,03	
Ejemplo comparativo 3	CHT/TMA/TODI 90/10/95 mol	o	Rotura del sustrato	Rotura del sustrato	Rotura del sustrato	
Ejemplo comparativo 4	CHT/TPA/TODI 90/10/95 mol	o	Rotura del sustrato	Rotura del sustrato	Rotura del sustrato	
Ejemplo comparativo 5	CHT/TPA/TODI 90/10/102 mol	o	-	-	-	

5 Ejemplos comparativos 4 y 5

Las disoluciones de poliamidaimida, materiales laminares revestidos de metal flexibles y películas mencionados en las tablas 1 y 2 se prepararon de la misma manera que en el ejemplo 2, y se evaluaron diversas características de los mismos. Los resultados se muestran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo 8

- 10 El material laminar revestido de metal flexible preparado en el ejemplo 2 se aplicó con KW (de tipo poli(éster-uretano)/epoxídico; un adhesivo fabricado por Toyobo Co., Ltd.), usando un dispositivo de revestimiento de coma para hacer el grosor, después de secado, de 15 µm, y luego se secó a 80°C durante 3 minutos y a 150°C durante 3

minutos, para proporcionar un material laminar revestido de cobre con un adhesivo. Después de eso, una cara áspera (cara tratada) de lámina electrolítica de cobre (FWL; fabricada por Furukawa Circuit Foil K. K.) y la cara adhesiva del material laminar revestido de cobre anterior con un adhesivo se estratificaron y se sometieron a una laminación con rodillos, en condiciones de temperatura de 160°C, presión de 20 kgf/cm² y velocidad de paso de 3 m/min. Luego, se llevó a cabo un curado posterior en condiciones de 100°C durante 16 horas, para proporcionar un material laminar revestido de metal de doble cara flexible, con un buen aspecto sin enrollarse. Luego, se evaluaron diversas características como se muestra en la tabla 3.

Ejemplo 9

El material laminar revestido de metal flexible preparado en el ejemplo 2 se aplicó con un adhesivo fabricado por Toyobo Co., Ltd. (poliéster; GK390 (fabricado por Toyobo Co., Ltd.) / resina epoxídica; BLEN S (fabricada por Nippon Kayaku Co., Ltd.) / agente de curado; dianhídrido del ácido benzofenonatetracarboxílico (fabricado por Daicel Chemical Industries, Ltd.) = 100 partes / 45 partes / 8 partes, concentración: 40% en peso, disolvente: metil etil cetona/tolueno), usando un dispositivo de revestimiento de coma para hacer el grosor, después de secado, de 15 µm, y luego se secó a 80°C durante 3 minutos y a 150°C durante 3 minutos, para proporcionar un material laminar revestido de cobre con un adhesivo. Después de eso, una cara áspera (cara tratada) de lámina electrolítica de cobre (FWL; fabricada por Furukawa Circuit Foil K. K.) y la cara adhesiva del material laminar revestido de cobre anterior con un adhesivo se estratificaron y se sometieron a una laminación con rodillos, en condiciones de temperatura de 160°C, presión de 20 kgf/cm² y velocidad de paso de 1 m/min. Luego, se llevó a cabo un curado posterior en condiciones de 150°C durante 8 horas, para proporcionar un material laminar revestido de metal de doble cara flexible, con un buen aspecto sin enrollarse. Luego, se evaluaron diversas características como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3

Tabla 3: características del material laminar revestido de metal flexible (las láminas de cobre se laminan sobre las dos caras)

	Composición de adhesivo	Transmitancia del sustrato (500 nm, %)	Resistencia térmica tras soldadura	Fuerza de adhesión (N/cm)	Cambio dimensional Método B	Cambio dimensional Método C
Ejemplo 8	KW fabricado por Toyobo Co., Ltd.	73	o	9,8	-0,07	-0,04
Ejemplo 9	GK fabricado por Toyobo Co., Ltd.	75	o	9,7	-0,06	-0,04

Ejemplo 10

Se llevó a cabo la misma operación que en el ejemplo 6, excepto que las cantidades de anhídrido del ácido ciclohexanotricarboxílico y anhídrido del ácido trimelítico fueron 7,9 g (0,04 moles) y 11,5 g (0,06 moles), respectivamente, tras lo cual se preparó una resina de poliamidaimida. La viscosidad inherente de la poliamidaimida resultante fue de 1,2 dl/g. Después de eso, se llevó a cabo la misma operación que en el ejemplo 6, para preparar un material laminar revestido de metal flexible y una película, y luego se evaluaron diversas características como se muestra en las tablas 1 y 2. Los resultados se muestran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo 11

Las disoluciones de poliamidaimida, materiales laminares revestidos de metal flexibles y películas mencionados en las tablas 1 y 2, se prepararon de la misma manera que en el ejemplo 10, y se evaluaron diversas características de los mismos. Los resultados se muestran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo 12

La capa protectora fotosensible fue laminada sobre la superficie de la lámina de cobre del material laminar revestido de metal flexible preparado en el ejemplo 9, y luego se sometió a exposición a la luz usando una película enmascaradora, seguido por impresión y revelado, para transferir el diseño necesario (un diseño para la evaluación descrito en IPC-FC241, JIS Z 3197, o JIS C 5016). Después de eso, la lámina de cobre se sometió a una retirada por ataque químico, usando una disolución de cloruro cúprico al 35% a 40°C, se retiró la capa protectora usada para la formación de los circuitos usando un álcali, y se llevó a cabo la elaboración de los circuitos sobre las dos caras del sustrato.

Después de eso, se aplicó una tinta (compuesta por 100 partes de resina de poliamidaimida alicíclica, 2 partes de resina acrílica (AC-326F fabricada por Kyoeshia K. K.) y 10 partes de sílice) en la que se usó como base un agente de revestimiento HR15ET (fabricado por Toyobo Co., Ltd.) sobre toda la superficie de las dos caras del sustrato, por medio de un método de serigrafía, usando una placa de impresión de número de mallas de 200 hecha de acero inoxidable, para hacer el grosor de la película de 10 μm , seguido por secado a 80°C durante 5 minutos, 150°C durante 1 hora y 180°C durante 20 minutos.

La transmitancia de la superficie sin circuitos de la placa de circuitos impresos flexible resultante, fue de 80%, mostrando una buena transparencia incolora.

Ejemplo comparativo 6

Se llevó a cabo la misma operación que el en ejemplo 12, excepto que se cambió la tinta para un revestimiento de cobertura por una tinta de revestimiento de cobertura AS 710 (de tipo de resina de amidaimida aromática), fabricada por Toyobo Co., Ltd., tras lo cual se preparó una placa de circuitos impresos flexible. La transmitancia de la superficie sin circuitos de la placa de circuitos impresos flexible resultante correspondía a un color marrón amarillento.

Ejemplo 13

Se aplicó un adhesivo de tipo de poli(éster-uretano) (KW fabricado por Toyobo Co., Ltd.) sobre la película de poliamidaimida preparada en el ejemplo 1, usando un dispositivo de revestimiento de coma, para hacer el grosor, después de secado, de 15 μm , seguido por secado a 80°C durante 3 minutos y a 150°C durante 3 minutos, para preparar una película con un adhesivo.

Después de eso, las dos caras del sustrato del material laminar revestido de metal de doble cara flexible del ejemplo 9, se sometieron a una elaboración de circuitos mediante el mismo método que en el ejemplo 12, y las caras de los circuitos (las dos caras) del sustrato resultante se laminaron con la cara de adhesivo de la película anterior con un adhesivo, seguido por laminación en prensa (160°C durante 4 minutos, a una presión de 20 kgf/cm^2 (196,138 N/cm^2)), y un curado posterior (100°C durante 16 horas), tras lo cual se preparó una placa de circuitos impresos flexible en la que las dos caras se sometieron a una elaboración de capa protectora.

La transmitancia de la superficie sin circuitos de la placa de circuitos impresos flexible resultante fue 85%, mostrando una buena transparencia incolora.

Ejemplo comparativo 7

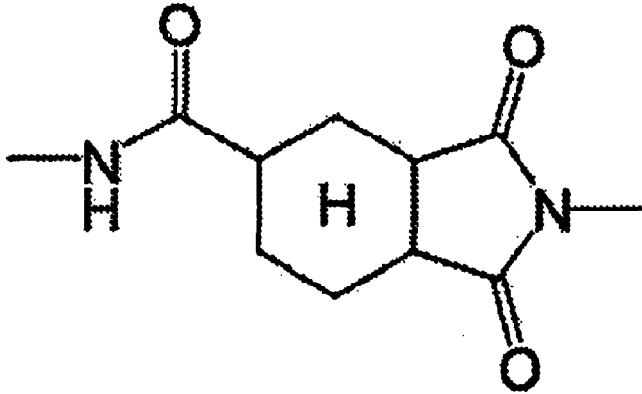
Se llevó a cabo la misma operación que en el ejemplo 13, excepto que se usó una película de poliimida aromática disponible comercialmente (APICAL NPI, fabricada por Kaneka Corporation) de 12,5 μm , en vez de la película de poliamidaimida usada para la fabricación de una película con un adhesivo, tras lo cual se preparó una placa de circuitos impresos flexible en la que las dos caras se sometieron a una elaboración de capa protectora. La transmitancia a la luz de la superficie sin circuitos de la placa de circuitos resultante fue 20%, y no pudo lograrse una transparencia incolora satisfactoria.

Aplicabilidad industrial

Como se ha descrito anteriormente, conforme a la presente invención, es posible fabricar un material laminar revestido de metal flexible con una excelente resistencia térmica, flexibilidad y una baja dilatación térmica, junto una suficiente transparencia incolora, y una placa de circuitos impresos flexible incolora y transparente usando el mismo a bajo coste. Pueden usarse en un campo amplio, tal como en instrumentos electrónicos. Son particularmente ventajosos como sustrato de película transparente usado, por ejemplo, en visualizadores líquidos.

REIVINDICACIONES

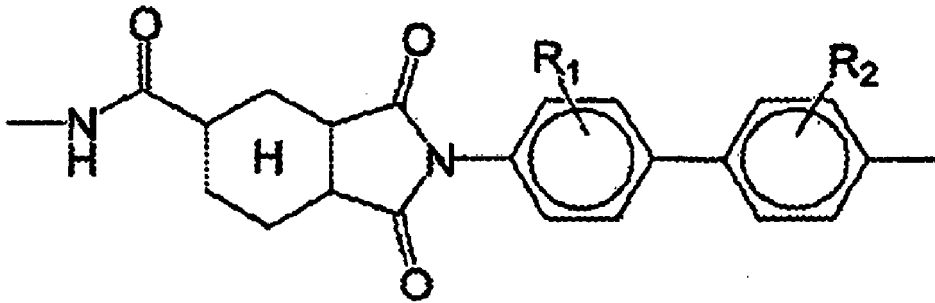
1. Una resina de poliamidaimida, que se caracteriza por tener una estructura alicíclica que contiene la estructura representada por la siguiente fórmula (1):



(1)

5 en la que la resina tiene una viscosidad inherente de 0,8 dl/g o más y 2,5 dl/g o menos, determinada a 30°C, y a una concentración de polímero de 0,5 g/dl en N-metil-2-pirrolidona.

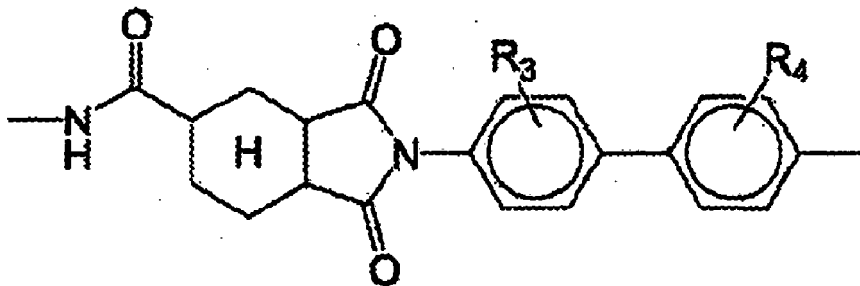
2. La resina de poliamidaimida conforme a la reivindicación 1, en la que la resina tiene una estructura alicíclica que contiene la estructura representada por la siguiente fórmula (2):



(2)

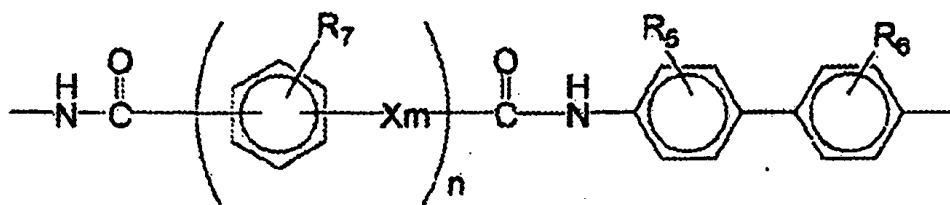
10 en la que R₁ y R₂, cada uno es hidrógeno, un grupo alquílico con de 1 a 3 átomo(s) de carbono o un grupo alílico en el que puede estar contenido en él nitrógeno, oxígeno, azufre o halógeno.

3. La resina de poliamidaimida conforme a la reivindicación 1, en la que la resina tiene una estructura alicíclica que contiene la estructura representada por las siguientes fórmulas (3) y (4), y en la que el cociente de (unidad representada por la fórmula (3))/(unidad representada por la fórmula (4)) está dentro de un intervalo de 99,9/0,1 a 50/50:



(3)

en la que R₃ y R₄, cada uno es hidrógeno, un grupo alquílico con de 1 a 3 átomo(s) de carbono o un grupo alílico en el que puede estar contenido en él nitrógeno, oxígeno, azufre o halógeno;



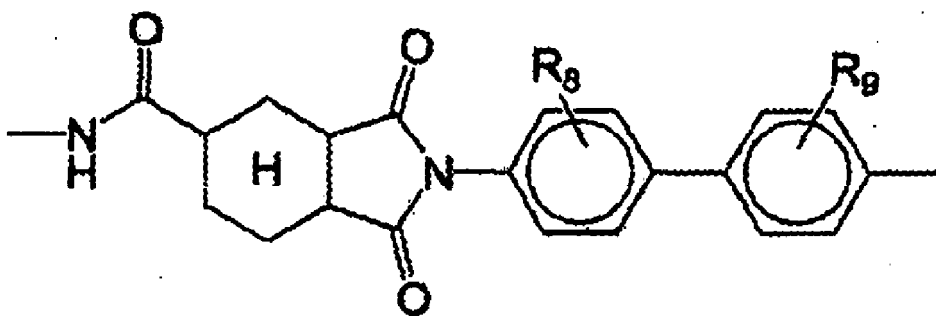
(4)

en la que R_5 y R_6 , cada uno es hidrógeno, un grupo alquílico con de 1 a 3 átomo(s) de carbono o un grupo alílico en el que puede estar contenido en él nitrógeno, oxígeno, azufre o halógeno; R_7 es un grupo alquílico con de 1 a 3 átomo(s) de carbono o un grupo alílico en el que puede estar contenido en él nitrógeno, oxígeno, azufre o halógeno;

5 X es un grupo de éter, un grupo de sulfona, o un grupo alquílico con de 1 a 3 átomo(s) de carbono o un grupo alílico; m es un número entero de 0 a 2; y n es un número entero de 1 a 3.

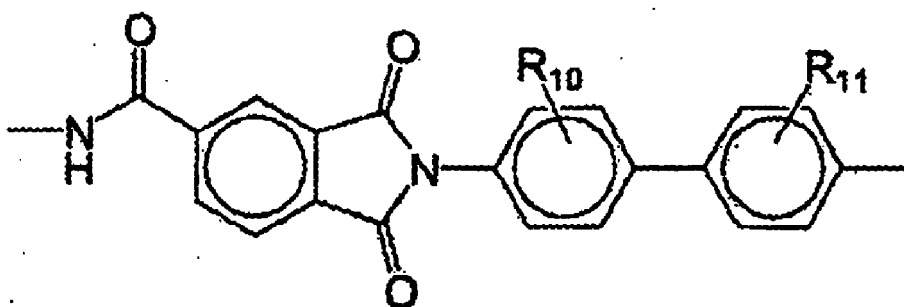
4. La resina de poliamidaimida conforme a la reivindicación 1, en la que la resina tiene una estructura alicíclica que contiene la estructura representada por las siguientes fórmulas (5) y (6), y en la que el cociente de (unidad representada por la fórmula (5))/(unidad representada por la fórmula (6)) está dentro de un intervalo de 99,9/0,1 a 50/50:

10



(5)

en la que R_8 y R_9 , cada uno es hidrógeno, un grupo alquílico con de 1 a 3 átomo(s) de carbono o un grupo alílico en el que puede estar contenido en él nitrógeno, oxígeno, azufre o halógeno;



(6)

15 en la que R_{10} y R_{11} , cada uno es hidrógeno, un grupo alquílico con de 1 a 3 átomo(s) de carbono o un grupo alílico en el que puede estar contenido en él nitrógeno, oxígeno, azufre o halógeno.

5. La resina de poliamidaimida conforme a la reivindicación 1, en la que la temperatura de transición vítrea de la resina de poliamidaimida no es inferior a 250°C y, cuando dicha resina de poliamidaimida está hecha en forma de película cuyo grosor tras el secado es de 12,5 μm , la transmitancia a la luz de la película, a la longitud de onda de 500 nm, no es inferior a 80%, y su coeficiente de dilatación lineal no es superior a 40 ppm/K.

20

6. Una película de poliamidaimida incolora y transparente preparada usando la resina de poliamidaimida conforme a la reivindicación 1.

7. Un material laminar revestido de metal flexible incoloro y transparente, en el que la lámina de metal es laminada directamente o es laminada por medio de una capa adhesiva sobre al menos una cara de la capa de resina de poliamidaimida conforme a la reivindicación 1.
- 5 8. Una placa de circuitos impresos flexible incolora y transparente, preparada usando el material laminar revestido de metal flexible conforme a la reivindicación 7.
9. La placa de circuitos impresos flexible incolora y transparente conforme a la reivindicación 8, preparada usando la resina de poliamidaimida que contiene un grupo alicíclico conforme a la reivindicación 1 como material protector.
10. La placa de circuitos impresos flexible incolora y transparente conforme a la reivindicación 8, preparada usando la película de poliamidaimida incolora y transparente conforme a la reivindicación 6 como película protectora.
- 10 11. La placa de circuitos impresos flexible incolora y transparente conforme a la reivindicación 8, en la que la transmitancia a la luz de la superficie sin circuitos, después del procedimiento de laminación del material protector, a la longitud de onda de 500 nm, no es inferior a 50%.