(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
2017 年 9 月 28 日(28.09.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/164336 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 9/04 (2006.01) *H01G 9/02* (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) *H01G 11/52* (2013.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/011848

(22) 国際出願日: 2017 年 3 月 23 日(23.03.2017)

(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 2016-062689 2016 年 3 月 25 日(25.03.2016) JP

(71) 出願人: 日産化学工業株式会社(**NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.**) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町３丁目７番地１ Tokyo (JP).

(72) 発明者: 沢畑 清(**SAWAHATA, Kiyoshi**); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町４８８番地６ 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 栗原浩之, 外(**KURIHARA, Hiroyuki** et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾１丁目３番１５号 岩崎ビル６階 栗原国際特許事務所 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, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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)）

WO 2017/164336 A1

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING POROUS FILM

(54) 発明の名称 : 多孔質膜の製造方法

(57) **Abstract**: The method of the present invention comprises: a film-forming step in which a polymer coating film is formed so as to contain pyrolysable groups that generate gas when broken down by heat; and a step in which the pyrosable functional groups are broken down by heating the polymer coating film, thereby forming a porous membrane.

(57) 要約: 熱により分解してガスを発生する熱分解性官能基を含む高分子塗布膜を形成する膜形成工程と、前記高分子塗布膜を加熱することにより前記熱分解性官能基を分解し、多孔質膜とする多孔化工程とを具備する。

明　細　書

発明の名称 ： 多孔質膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、多孔質膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリマー多孔質膜は、電池用セパレータや電解コンデンサ用隔膜、集塵、精密濾過、膜分離など様々な用途に用いられている。特にポリイミド多孔質膜は、ポリイミド由来の優れた耐熱性、力学特性、耐薬品性を有するためその応用展開が期待されている。ポリイミド多孔質膜の製造法としては、非溶媒誘起相分離法（ＮＩＰＳ）、蒸気誘起相分離法（ＶＩＰＳ）、熱誘起相分離法（ＴＩＰＳ）などの方法が知られている。

[0003] 特許文献１には、非溶媒誘起相分離法によるポリイミド多孔質膜の製造方法が開示されている。ここに開示されているポリイミド多孔質膜の製造方法は、ビフェニルテトラカルボン酸成分とジアミン成分とから得られるポリイミド前駆体ワニスキャストフィルムに多孔質膜を積層した後、非溶媒に浸漬する操作を利用する方法である。

[0004] 特許文献２には、蒸気誘起相分離法によるポリイミド多孔質膜の製造方法が開示されている。ここに開示されているポリイミド多孔質膜の製造方法は、ポリイミド前駆体０．３～６０重量％と溶媒９９．７～４０重量％とからなる溶液をフィルム状に流延し、得られたポリイミド前駆体のフィルム状物を蒸気暴露する処理を行った後、凝固溶媒に浸漬もしくは接触させる操作を利用する方法である。

[0005] 特許文献３には、凝固浴を用いずにポリイミド多孔質膜を製造する方法が開示されている。ここに開示されているポリイミド多孔質膜の製造方法は、高沸点の非溶媒を予めポリアミド前駆体溶液（ポリアミック酸溶液）に混合した後、成膜を行い、次いで加熱することで多孔質膜とするドライキャスト法である。さらに詳しく云うと、この文献には、ポリイミド前駆体とアミド

系溶媒、そしてアミド系溶媒より１５℃以上（好ましくは５０℃以上）高い沸点を有するエーテル系溶媒を含有するポリイミド前駆体溶液を基材上に流延してポリイミド前駆体膜を形成させ、次いで加熱乾燥・イミド化させる操作を利用するポリイミド多孔質膜の製造方法が開示されている。この文献には、この方法では、互いの沸点が異なる溶媒を用いることにより、ポリイミド前駆体膜の加熱イミド化の際に発泡が起こり、気孔率の高いポリイミド多孔質膜が得られると説明されている。

[0006] 特許文献４には、特許文献３に記載の方法により製造されたポリイミド多孔質膜に対して表面研磨処理あるいはレーザー照射などの表面処理を行うことにより気孔率がさらに向上したポリイミド多孔質膜が得られるとの開示がある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平１０－１５３４８０号公報

特許文献2：特開平１１－２６５３４７号公報

特許文献3：特開２００７－２１１１３６号公報（特許第４９４７９８９号公報）

特許文献4：特開２０１３－６４１２２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献１と２に開示されているポリイミド多孔質膜の製造方法は、凝固溶媒への浸漬もしくは接触という追加的な作業が必要となるため、ポリイミド多孔質膜（多孔質フィルム）の工業的な製造法としては不利となる。さらに、ポリイミド多孔質フィルムを工業的に製造する場合には、凝固浴等の厳密な管理も必要となることも有利とはいえない。

[0009] 特許文献３に記載のポリイミド多孔質膜の製造方法では、特許文献４の記載からも明らかなように、充分高い気孔率のポリイミド多孔質膜を得ること

が難しいという問題がある。すなわち、特許文献３に記載のポリイミド多孔質膜の製造方法を利用することにより膜厚が３００μｍ以上の比較的厚い多孔質膜を得ることは出来るものの、膜厚が薄いと気孔率が顕著に低下し、このため膜厚が１００μｍ以下で空孔率の高い多孔質膜を製造することは困難となる。これは、この文献に記載の方法では、ポリイミド前駆体溶液を支持体表面に流延し、加熱乾燥した際に、そのポリイミド前駆体溶液膜の大気接触面（Ａ面）にポリイミド皮膜（スキン）層が形成されて、多孔質膜の両表面が開孔した透気度の高い多孔質膜が得られにくいためであると理解される。この理解は、特許文献４の記載からも裏付けられる。

[0010] 従って、本発明の目的は、耐熱性、耐薬品性に優れ、空孔率（気孔率）が高いポリイミド多孔質膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 発明者らは、上記課題を解決する為に鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成させた。即ち、本発明は、以下の要旨を有するものである。

１．熱により分解してガスを発生する熱分解性官能基を含む高分子塗布膜を形成する膜形成工程と、前記高分子塗布膜を加熱することにより前記熱により分解してガスを発生する熱分解性官能基を分解し、多孔質膜とする多孔化工程とを具備することを特徴とする多孔質膜の製造方法。

２．前記高分子塗布膜は、前記熱分解性官能基を有する高分子化合物を含むことを特徴とする１に記載の多孔質膜の製造方法。

３．前記高分子塗布膜は、テトラカルボン酸誘導体とジアミン成分とを反応させて得られるポリイミド前駆体及びそれをイミド化して得られるポリイミド、またはジイソシアネートとジアミン成分とを反応させて得られるポリウレアからなる群から選ばれる少なくとも１種の重合体を含む多孔質膜形成用樹脂組成物から形成されたものであり、前記少なくとも１種の重合体のうちの何れかは、前記熱分解性官能基を有するモノマーを重合又は共重合させたものであることを特徴とする１又は２に記載の多孔質膜の製造方法。

４．前記多孔質膜形成用樹脂組成物は、テトラカルボン酸誘導体とジアミン

成分とを反応させて得られるポリイミド前駆体及びそれをイミド化して得られるポリイミドを含み、前記熱分解性官能基を有するモノマーは、ジアミン化合物であることを特徴とする３に記載の多孔質膜の製造方法。

５．前記ジアミン成分として、前記熱分解性官能基を有するジアミンと、他のジアミン化合物とを含むことを特徴とする３又は４に記載の多孔質膜の製造方法。

６．前記熱分解性官能基が、ｔ－ブトキシカルボニル基（Ｂｏｃ基）であることを特徴とする１～５の何れかに記載の多孔質膜の製造方法。

７．前記膜形成工程は、塗布工程の後、乾燥する乾燥工程を含むことを特徴とする１～６の何れかに記載の多孔質膜の製造方法。

８．前記多孔化工程の前には、膜を完全固化せず、前記多孔化工程で含有される前記熱分解性官能基を熱分解することを特徴とする１～７の何れかに記載の多孔質膜の製造方法。

９．前記膜形成工程で形成された高分子塗布膜の膜厚が０．５μｍ以上であることを特徴とする１～８の何れか一項に記載の多孔質膜の製造方法。

１０．前記多孔化工程は、前記高分子塗布膜の所定領域のみを部分的に加熱するレーザー照射により行い、前記所定領域のみを多孔質膜とすることを特徴とする１～９の何れかに記載の多孔質膜の製造方法。

１１．前記多孔化工程の後、前記多孔質膜を熱処理する多孔化工程を具備することを特徴とする１～１０の何れかに記載の多孔質膜の製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、耐熱性、耐薬品性に優れ、空孔率（気孔率）が高いポリイミド多孔質膜の製造方法を提供することが出来る。なおかつ、従来のポリイミド多孔質膜と比べてより簡便に製造が出来、部分的な多孔質膜化も可能であり、各種用途への展開が期待出来るものである。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例２の多孔質膜の断面のＳＥＭ観察写真である。

[図2]実施例３の多孔質膜の断面のＳＥＭ観察写真である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明をより詳細に説明する。

＜本発明の概要＞

本発明は、熱により分解してガスを発生する熱分解性官能基を含む高分子塗布膜を形成する膜形成工程と、前記高分子塗布膜を加熱することにより前記熱により分解してガスを発生する熱分解性官能基を分解し、多孔質膜とする多孔化工程とを具備する。

[0015] ここで、高分子塗布膜を形成する膜形成工程では、多孔質膜形成用樹脂組成物を用いるので、まず、多孔質膜形成用樹脂組成物について説明する。

[0016] ＜多孔質膜形成用樹脂組成物＞

本発明で膜形成工程で用いる多孔質膜形成用樹脂組成物は、熱分解性官能基を含む化合物又は高分子化合物及び溶媒を含有する組成物のことを表す。その中でも、多孔質膜の出来やすさ及び膜の安定性の観点から、熱分解性官能基を含む高分子化合物が用いられるのが好ましい。

[0017] すなわち、多孔質膜形成用樹脂組成物は、基本的には、高分子膜を形成するための少なくとも１種の前駆体又は重合体（以下、前駆体及び重合体をあわせて重合体ともいう）を含むが、これらの重合体のなかに、熱分解性官能基を含む重合体が含まれていればよい。この場合、重合体を製造する際に用いるモノマーとして、熱分解性官能基を有するモノマーが含まれており、かかるモノマーが反応、重合又は共重合して熱分解性官能基を含む重合体となる。

[0018] 重合体としては、ジアミン成分とテトラカルボン酸誘導体とを反応させて得られるポリアミック酸、ポリアミック酸エステル、又は該ポリアミック酸及び／又はポリアミック酸エステルを脱水閉環（イミド化）して得られるポリイミド、又はジアミン成分とジイソシアネート成分とを反応して得られるポリウレア、又はこれらの混合物などを挙げることができる。ここで、ポリアミック酸及びポリアミック酸エステルは、ポリイミドの前駆体であるが、ポリアミック酸又はポリアミック酸エステルからなる多孔質膜としての用途

もあるので、重合体でもある。

[0019] このような重合体に熱分解性官能基を含ませるには、熱分解性官能基を有するジアミン成分、熱分解性官能基を有するテトラカルボン酸誘導体、又は熱分解性官能基を有するポリイソシアネート成分を、原料の少なくとも一部として用いればよい。これにより、熱分解性官能基を含む重合体とすることができる。特に、ジアミン成分として、熱分解性官能基を有するジアミンを少なくとも一部に用いるのが好ましい。例えば、熱分解性官能基を有するジアミンを用いたポリアミック酸と、熱分解性官能基を有さないポリアミック酸とをブレンドして多孔質膜形成用樹脂組成物としてもよいし、熱分解性官能基を有するジアミンと熱分解性官能基を有さないポリアミック酸とを用いてテトラカルボン酸誘導体と共重合させたポリアミック酸を含有する多孔質膜形成用樹脂組成物としてもよい。

[0020] ここで、熱分解性官能基は、熱分解により脱ガスする官能基であり、その構造は特に限定されないが、ｔ－ブトキシカルボニル基（Ｂｏｃ基）、ベンジルオキシカルボニル基、９－フルオレニルメチルオキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、などを挙げることができる。脱離温度、効率等の観点から、ｔ－ブトキシカルボニル基が好ましい。

[0021] ＜熱分解性官能基＞

本発明の多孔質膜形成用樹脂組成物に用いられる、熱分解性官能基とは、加熱によりガスを発生させる官能基であれば、その構造は特に限定されないが、脱ガスの温度及び効率の観点から、ｔ－ブトキシカルボニル基（Ｂｏｃ基）が特に好ましい。

[0022] ＜高分子化合物＞

本発明の多孔質膜形成用樹脂組成物に用いられる高分子化合物はポリアミック酸、ポリアミック酸エステル、ポリイミド、ポリウレア、ポリウレタン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート等、その構造は、効率的に熱分解性官能基を導入出来る構造であれば特に限定はされないが、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル、ポリイミドおよびポリウレアが、膜の機械的強

度、安定性等の観点から好ましい。

[0023] ＜ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル＞

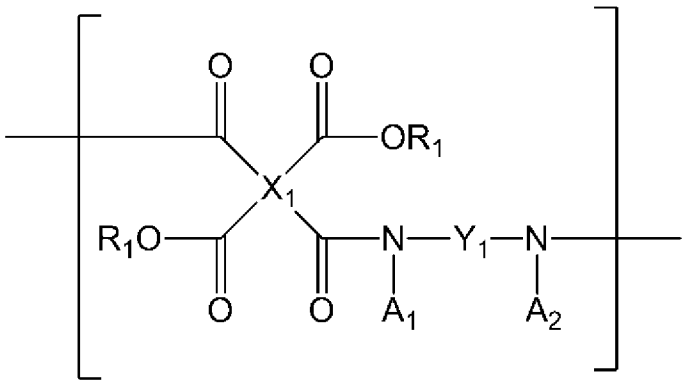
ポリアミック酸及びポリアミック酸エステル（以下、ポリイミド前駆体とも称する）は、テトラカルボン酸誘導体とジアミン成分とを反応させて得られる。ポリイミド前駆体をイミド化すると、ポリイミドが得られる。

[0024] ポリイミド前駆体に熱分解性官能基を導入するためには、熱分解性官能基を導入したテトラカルボン酸誘導体及び／又は、熱分解性官能基を導入したジアミンを用いることが必要である。その中でも、原料合成及び重合の容易性の観点から、熱分解性官能基を導入したジアミンを用いることが好ましい。

[0025] ＜ポリイミド前駆体＞

本発明の多孔質膜形成用樹脂組成物に含有されるポリイミド前駆体は、以下の式（１）で表す繰り返し単位を含有する。

[0026] [化1]



(1)

[0027] 式中X_1は、テトラカルボン酸誘導体由来の４価の有機基であり、Y_1はジアミン由来の２価の有機基であり、熱分解性官能基をその構造中に含有する。R_1は、水素原子又は炭素原子数１～５のアルキレンを表す。加熱時のイミド化反応の進行のしやすさの観点から、R_1は水素原子、メチル基、エチル基が好ましく、水素原子又はメチル基がより好ましい。

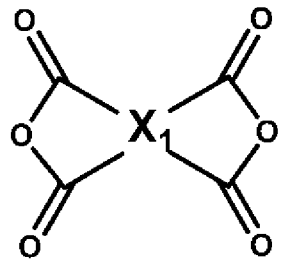
[0028] A_1及びA_2は、それぞれ独立して、水素原子又は、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基、炭素数２～５のアルキニル基である。液晶配向性の観点から、A_1及びA_2は水素原子、又はメチル基が好ましい。

[0029] ＜テトラカルボン酸誘導体＞

本発明の多孔質膜形成用樹脂組成物に含有される、上記式（１）の構造単位を有する重合体を作製するためのテトラカルボン酸誘導体成分としては、テトラカルボン酸二無水物だけでなく、そのテトラカルボン酸誘導体であるテトラカルボン酸、テトラカルボン酸ジハライド化合物、テトラカルボン酸ジアルキルエステル化合物またはテトラカルボン酸ジアルキルエステルジハライド化合物を用いることもできる。

[0030] テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体としては、下記式（２）で示されるテトラカルボン酸二無水物及びその誘導体から選ばれる少なくとも１つを用いることがより好ましい。

[0031] [化2]

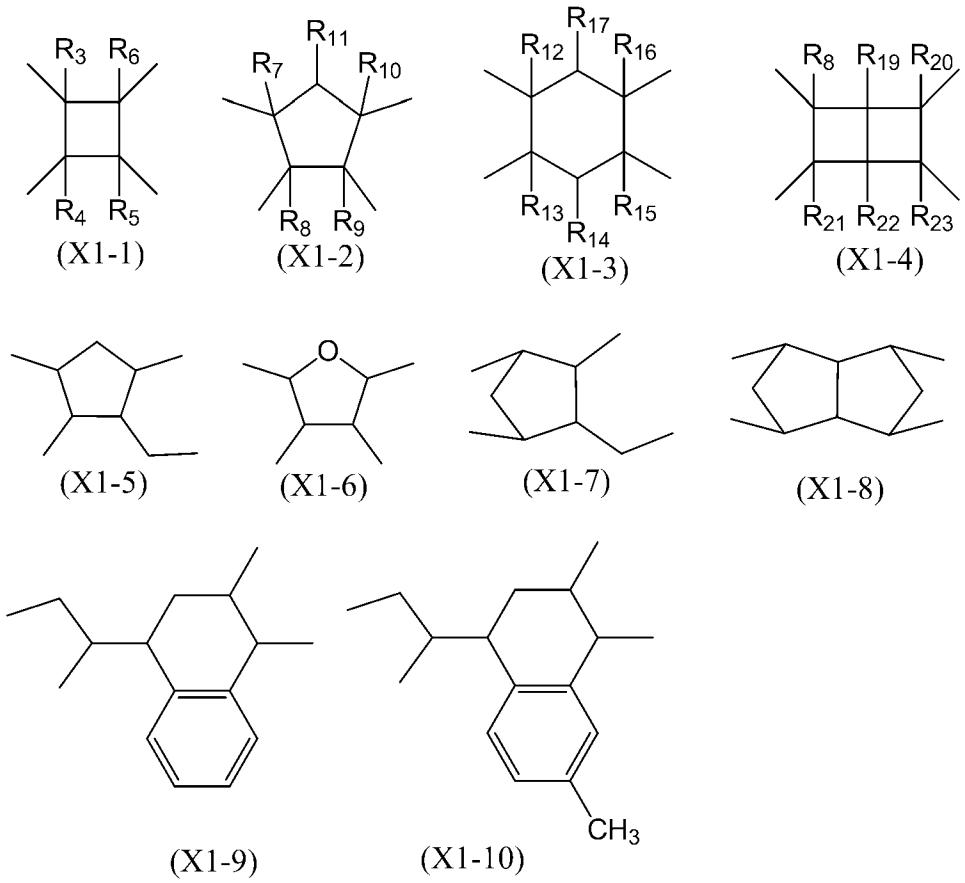


(2)

[0032] X_1は４価の有機基であり、その構造は特に限定されるものではないが、多孔質膜化のしやすさの観点から、脂環式構造を有する４価の有機基であることが好ましい。具体例としては、下記式（Ｘ１－１）～（Ｘ１－１０）が挙げられる。

[0033]

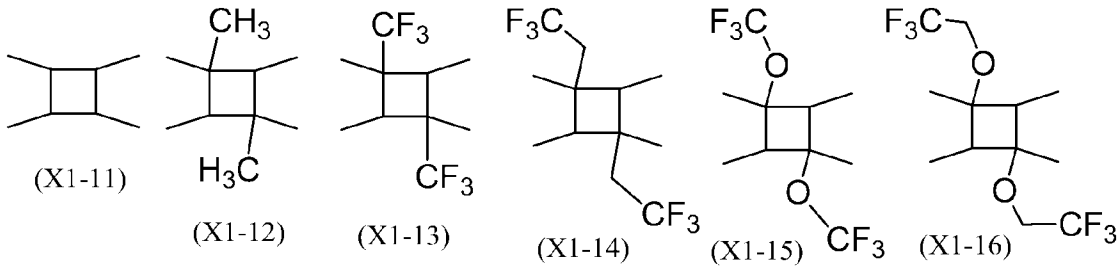
[化3]



[0034] 式（Ｘ１－１）～（Ｘ１－４）において、R_3からR_{23}はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～６のアルケニル基、炭素数２～６のアルキニル基、フッ素原子を含有する炭素数１～６の１価の有機基、又はフェニル基であり、同一でも異なってもよい。液晶配向性の観点から、R_3からR_{23}は、水素原子、ハロゲン原子、メチル基、又はエチル基が好ましく、水素原子、又はメチル基がより好ましい。式（Ｘ１－１）の具体的な構造としては、下記式（Ｘ１－１１）～（Ｘ１－１６）で表される構造が挙げられる。多孔質膜の出来やすさ、及び膜の機械的強度の観点から（Ｘ１－１１）が特に好ましい。

[0035]

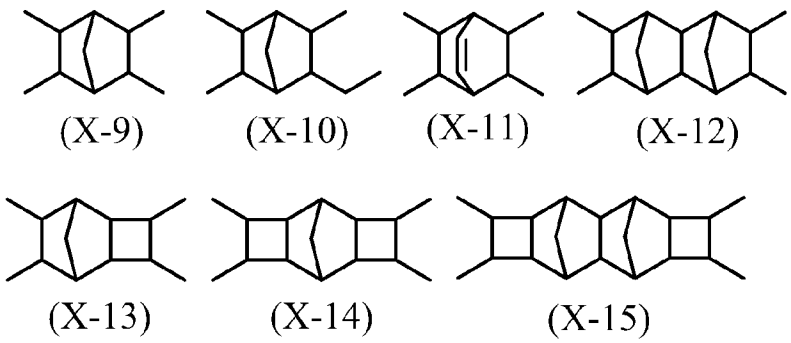
[化4]



(X1-11) (X1-12) (X1-13) (X1-14) (X1-15) (X1-16)

[0036] X_1のその他の具体例としては、以下のような構造が挙げられる。

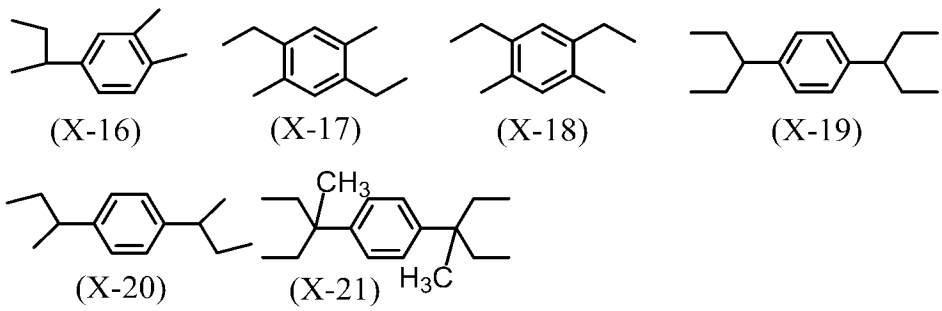
[0037] [化5]



(X-9) (X-10) (X-11) (X-12)

(X-13) (X-14) (X-15)

[0038] [化6]

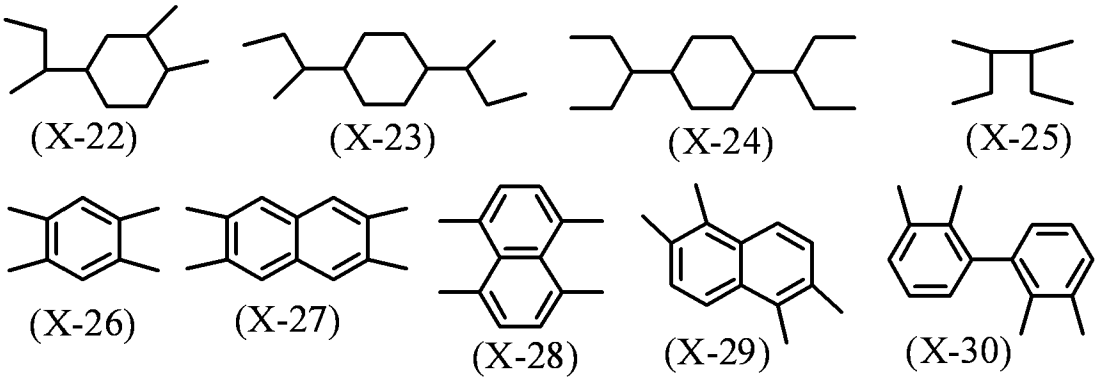


(X-16) (X-17) (X-18) (X-19)

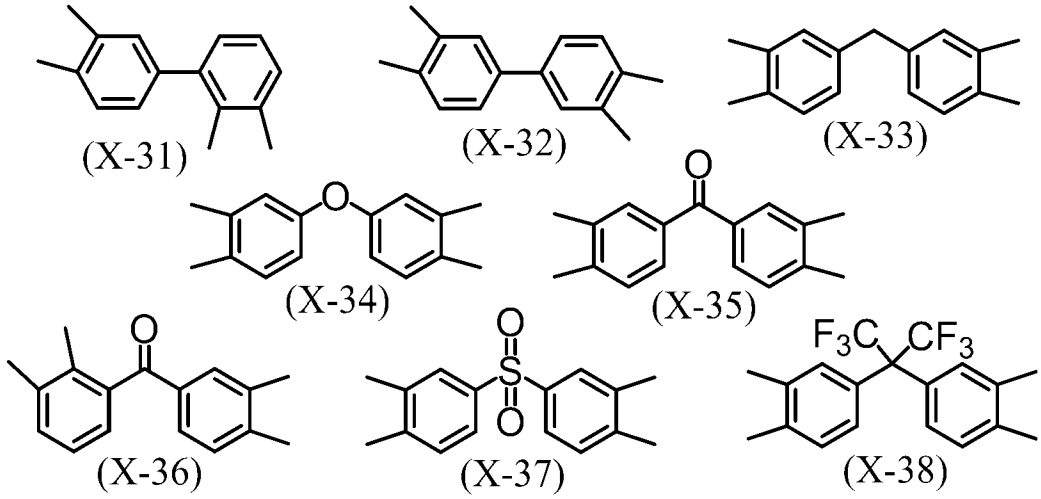
(X-20) (X-21)

[0039]

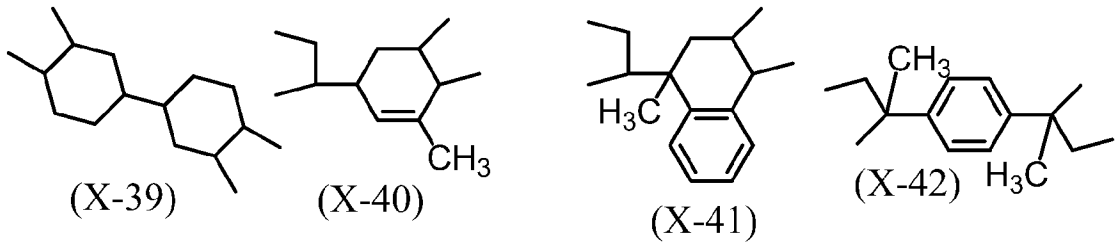
[化7]



[0040] [化8]



[0041] [化9]

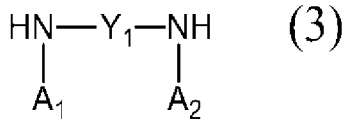


[0042] ＜特定ジアミン１＞

本発明の多孔質膜形成用樹脂組成物に用いられるジアミン成分は、熱分解性官能基をその構造中に含有するジアミン（以下、特定ジアミン１とも称する）を含有する。上記式（１）の構造を持つ重合体の重合に用いられるジアミンは以下の式（３）で一般式化することが出来る。Y_1の構造を例示すると

、以下の通りである。

[0043] [化10]

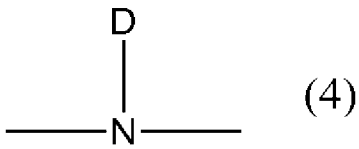


(3)

[0044] 上記式（３）のＡ$_1$及びＡ$_2$は好ましい例も含めて、上記式（１）のＡ$_1$及びＡ$_2$と同様の定義である。

[0045] Ｙ$_1$の構造中には、下記式（４）で表される構造を含有する。

[0046] [化11]



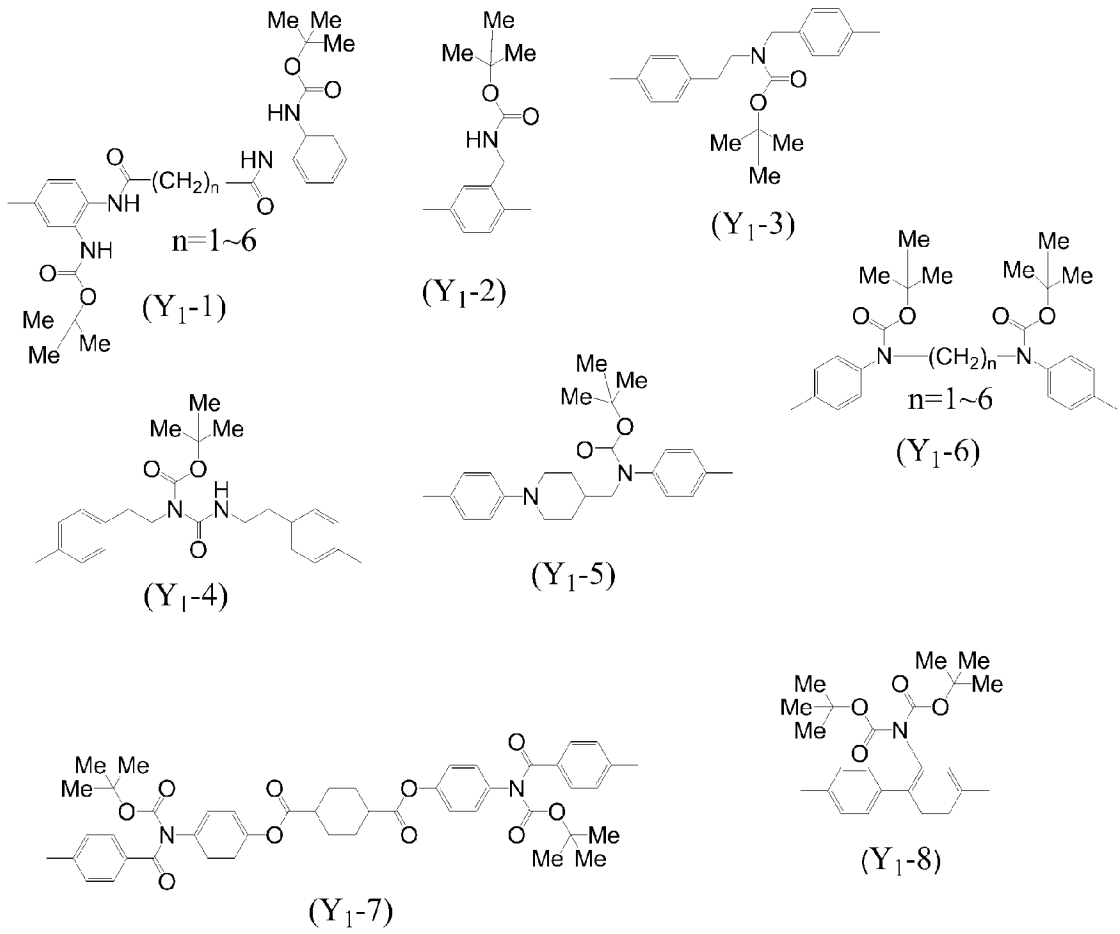
(4)

[0047] 上記式（４）において、Ｄは熱分解性官能基であり、ベンジルオキシカルボニル基、９－フルオレニルメチルオキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、ｔ－ブトキシカルボニル基などに代表されるカルバメート系の有機基が挙げられるが、熱による脱離の効率が良く、比較的低い温度で脱離し、脱離した際に無害な気体として排出されるという観点ではｔ－ブトキシカルボニル基が特に好ましい。多孔質膜の出来やすさの観点から上記式（４）がベンゼン環に直結していることが好ましい。

[0048] 上記式（４）で表される構造を含むＹ$_1$の具体例としては、以下のような構造が挙げられる。一分子内に複数のｔ－ブトキシカルボニル基を有する（Ｙ$_1$－１）（Ｙ$_1$－６）（Ｙ$_1$－７）（Ｙ$_1$－８）が特に好ましい。

[0049]

[化12]



[0050] 本発明で用いる多孔質膜形成用樹脂組成物においては、熱分解性官能基の濃度が重要である。高分子塗布膜（溶媒が蒸発したものとして）１ｇ当たり、熱分解性官能基が０．５ｍｍｏｌ以上、好ましくは１ｍｍｏｌ以上含有されるのが望ましい。

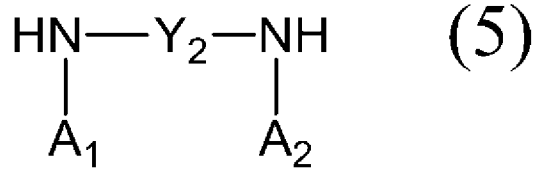
[0051] ＜特定ジアミン２＞

本発明の多孔質膜形成用樹脂組成物に用いられるジアミン成分は、カルボン酸基をその構造中に含有するジアミン（以下、特定ジアミン２とも称する）を含有することが好ましい。カルボン酸基を含有することによって、多孔質膜化に必要な温度を下げることが出来る。

[0052] 特定ジアミン２は、下記式で一般式化される。

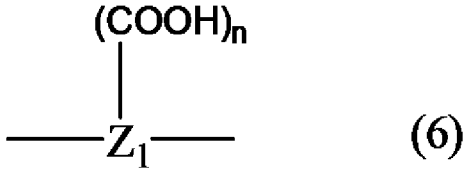
[0053]

[化13]



[0054] Y_2の構造中には、下記式（６）で表される構造を含有する。

[0055] [化14]

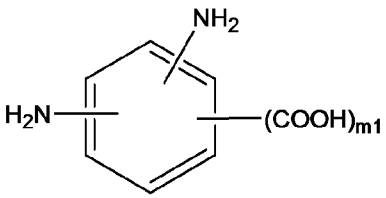


[0056] Z_1は炭素数６から３０の芳香族環を有する有機基であり、ｎは１から４の整数である。

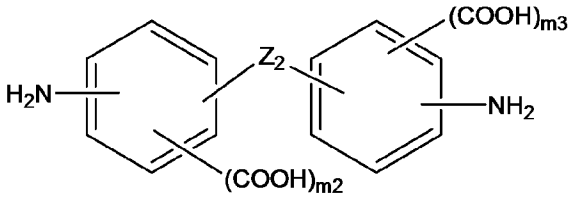
[0057] 式［２］の好ましい構造としては、下記の式（７）から（１１）の構造が挙げられる。

[0058]

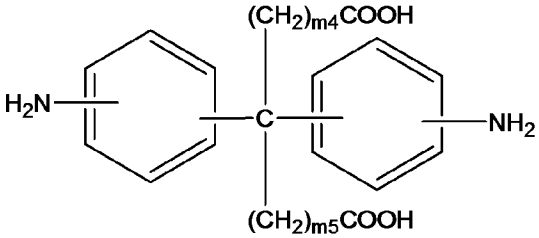
[化15]



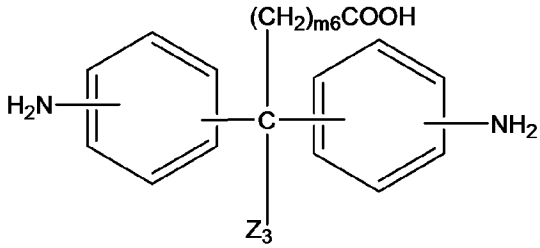
(7)



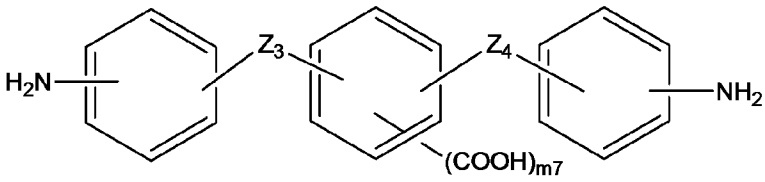
(8)



(9)



(10)



(11)

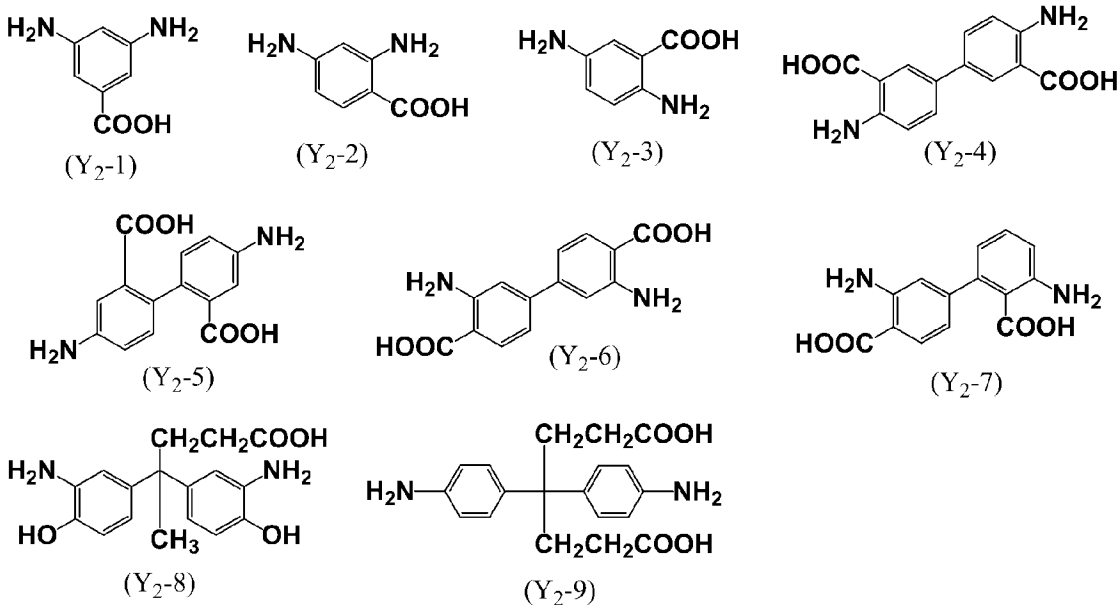
[0059] 式（７）中、ｍ１は１から４の整数であり、式（８）中、Z_2は単結合、－CH_2－、－C_2H_4－、－C（CH_3）$_2$－、－CF_2－、－C（CF_3）$_2$－、－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＮＨ－、－Ｎ（CH_3）－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－CH_2O－、－OCH_2－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮ（CH_3）－、又は－Ｎ（CH_3）ＣＯ－であり、ｍ２、ｍ３はそれぞれ０から４の整数を示し、かつｍ２＋ｍ３は１から４の整数を示し、式（９）中、ｍ４、ｍ５はそれぞれ１から５の整数であり、式（１０）中、Z_3は炭素数１から５の直鎖又は分岐アルキル基であり、ｍ６は１から５の整数であり、式［１１］中、Z_4は単結合、－CH_2－、－C_2H_4－、－C（CH_3）$_2$－、－CF_2－、－C（CF_3）$_2$－、－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＮＨ－、－Ｎ（CH_3）－、－Ｃ

ＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＨ$_2$Ｏ－、－ＯＣＨ$_2$－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮ（ＣＨ$_3$）－、又は－Ｎ（ＣＨ$_3$）ＣＯ－であり、ｍ７は１から４の整数である。

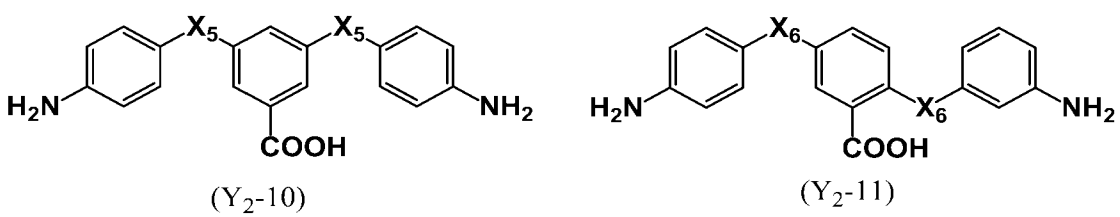
[0060] 好ましくは、式（７）中、ｍ１が１から２の整数である構造、式（８）中、Ｚ$_2$が単結合、－ＣＨ$_2$－、－Ｃ$_2$Ｈ$_4$－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＮＨ－、－Ｎ（ＣＨ$_3$）－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＯ－、又は－ＯＣＯ－であり、ｍ２及びｍ３は共に１の整数である構造、式（１１）中、Ｚ$_4$は単結合、－ＣＨ$_2$－、－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＮＨ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＨ$_2$Ｏ－、－ＯＣＨ$_2$－、－ＣＯＯ－、又は－ＯＣＯ－であり、ｍ７は１から２の整数である構造である。なかでも、式（７）で表される構造が特に好ましい。

[0061] ジアミン化合物（Ｂ）の具体例としては、以下のような構造が挙げられる。

[0062] [化16]



[0063] [化17]



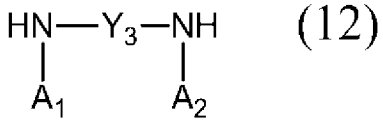
[0064] 式（Y_2-１０）中、X_5は単結合、－CH_2－、－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＮＨ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－CH_2Ｏ－、－ＯCH_2－、－ＣＯＯ－、又は－ＯＣＯ－であり、式（Y_2-１１）中、X_6は単結合、－CH_2－、－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＮＨ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－CH_2Ｏ－、－ＯCH_2－、－ＣＯＯ－、又は－ＯＣＯ－である。

[0065] また、本発明で用いる多孔質膜形成用樹脂組成物においては、熱分解性官能基の濃度同様、上述したカルボン酸基の濃度も重要である。８０℃５分乾燥膜の残溶媒を除く全固形物１ｇ中に存在する熱分解性官能基の量とカルボン酸の量の積が、５．７×１０$^{-6}$ｍｏｌ^{2}以上であることが、多孔質化の効率上の観点から好ましい。８０℃５分乾燥膜の残溶媒を除く全固形物１ｇ中に存在する熱分解性官能基の量とカルボン酸の量の積が、４．１×１０$^{-6}$ｍｏｌ^{2}以上であることが、多孔質化の効率上の観点から好ましい。特に好ましくは５．７×１０$^{-6}$ｍｏｌ^{2}以上である。

[0066] ＜その他のジアミン＞

本発明の多孔質膜形成用樹脂組成物に用いられるジアミン成分には、上述した特定ジアミン１、２の他に、本発明の効果を奏し得る程度において、他のジアミンを含有していても良い。その他のジアミンの構造については、特に限定されないが、例えば以下のように一般式化される。

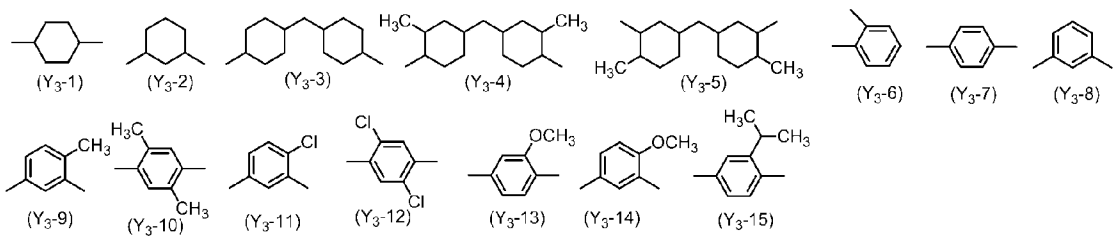
[0067] [化18]



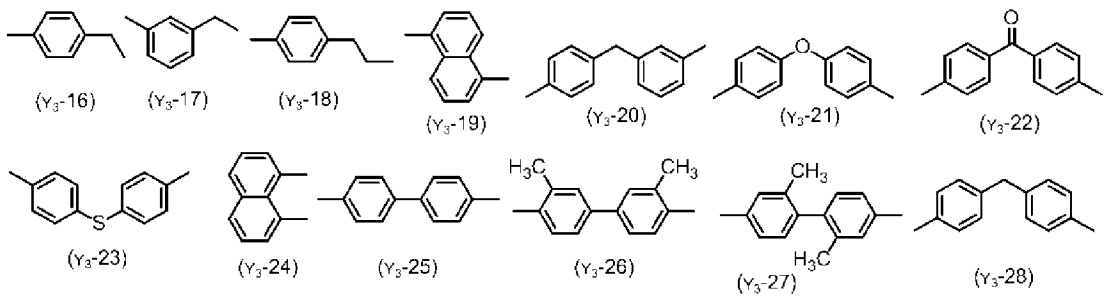
(12)

[0068] Y_3の具体的な構造としては、以下の構造が列挙される。

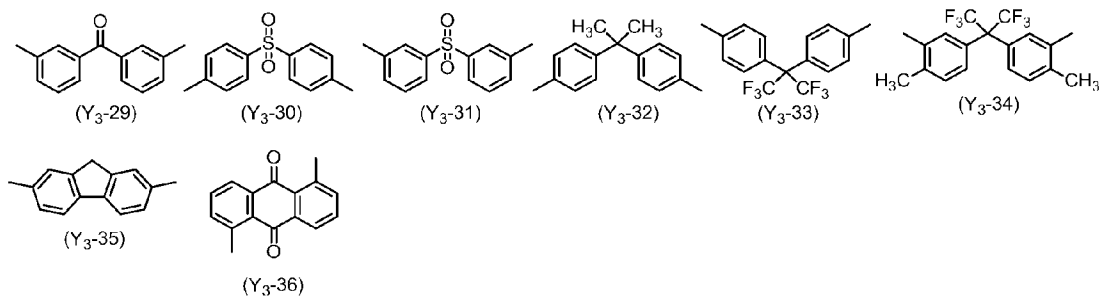
[0069] [化19]



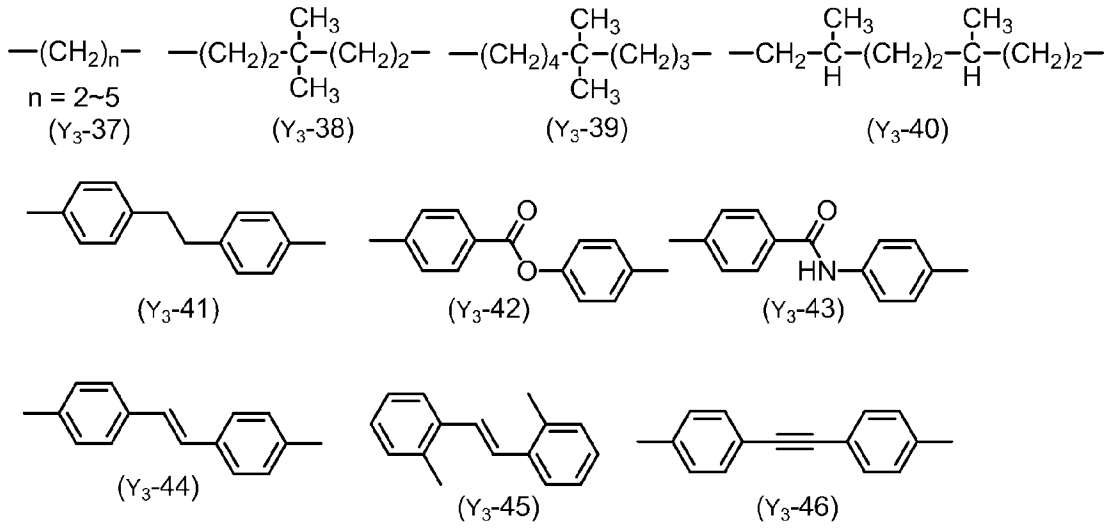
[0070] [化20]



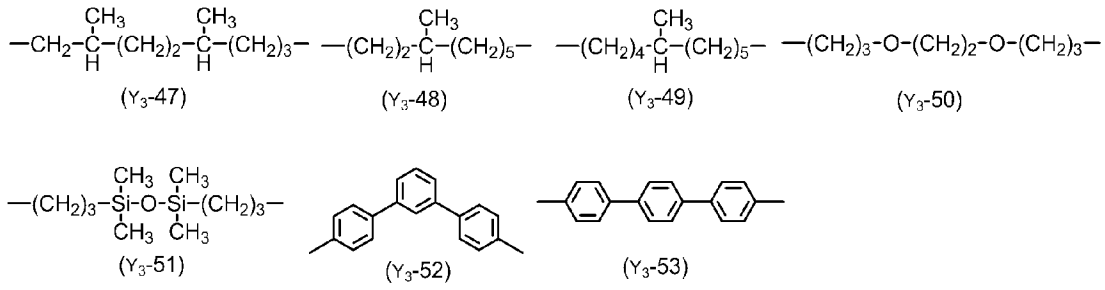
[0071] [化21]



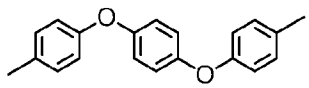
[0072] [化22]

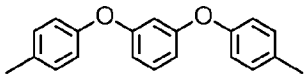


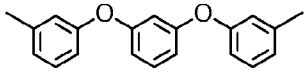
[0073] [化23]

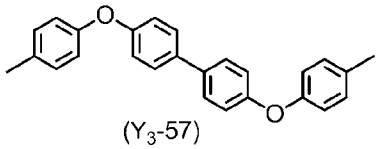


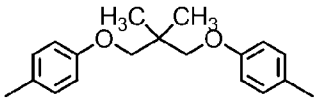
[0074] [化24]

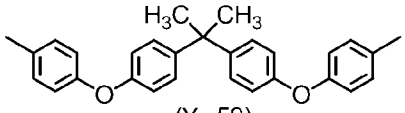

(Y_3-54)

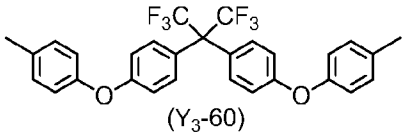

(Y_3-55)

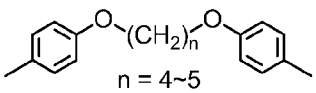

(Y_3-56)

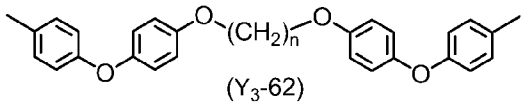

(Y_3-57)

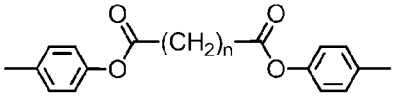

(Y_3-58)

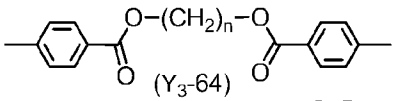

(Y_3-59)


(Y_3-60)

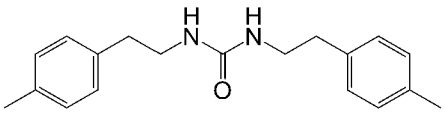

n = 4~5
(Y_3-61)

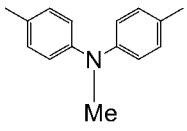

(Y_3-62)
n=2~5

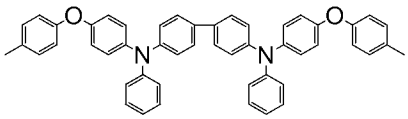

(Y_3-63)
n = 2~5

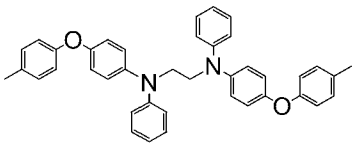

(Y_3-64)
n = 2~5

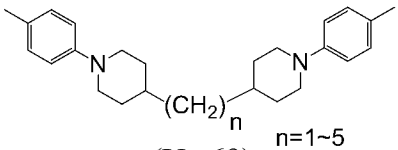
[0075] [化25]

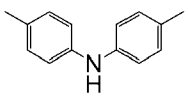

(Y_3-65)

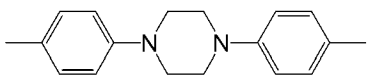

(Y_3-66)

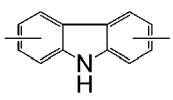

(Y_3-67)

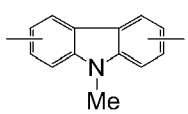

(Y_3-68)


n=1~5
(Y_3-69)


(Y_3-70)

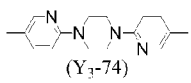

(Y_3-71)

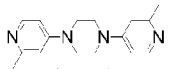

(Y_3-72)

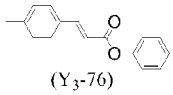

(Y_3-73)

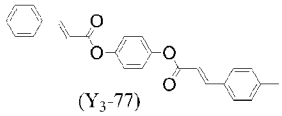
[0076]

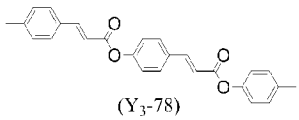
[化26]

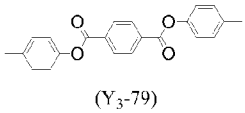

(Y3-74)

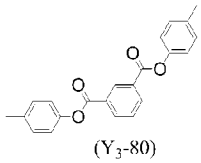

(Y3-75)

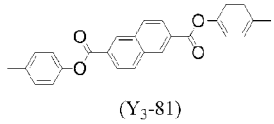

(Y3-76)

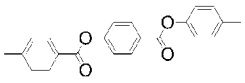

(Y3-77)

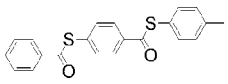

(Y3-78)

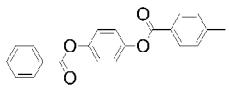

(Y3-79)

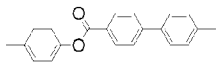

(Y3-80)


(Y3-81)

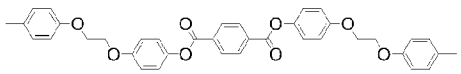

(Y3-82)

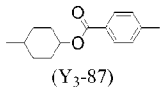

(Y3-83)

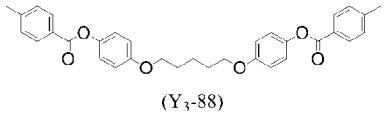

(Y3-84)

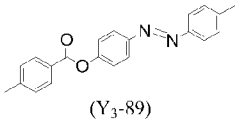

(Y3-85)

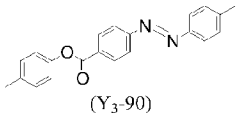
[0077] [化27]

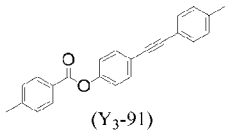

(Y3-86)


(Y3-87)

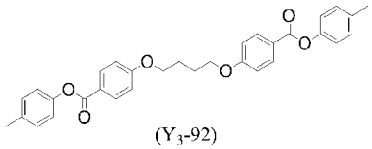

(Y3-88)

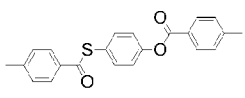

(Y3-89)

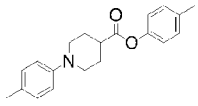

(Y3-90)

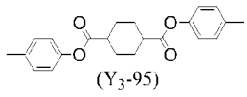

(Y3-91)

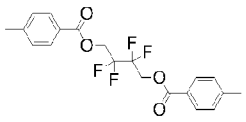
[0078] [化28]

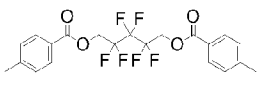

(Y3-92)

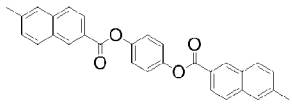

(Y3-93)

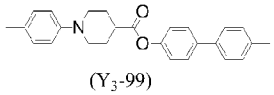

(Y3-94)

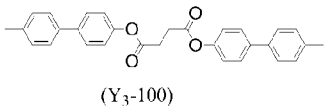

(Y3-95)

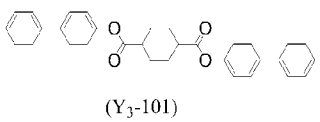

(Y3-96)


(Y3-97)

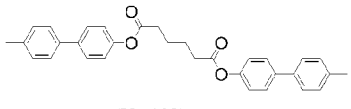

(Y3-98)

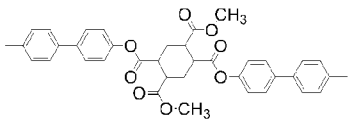

(Y3-99)

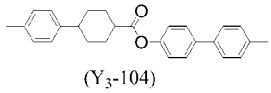

(Y3-100)

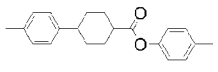

(Y3-101)

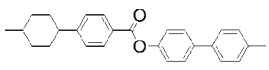
[0079] [化29]

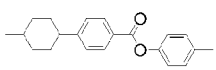

(Y3-102)

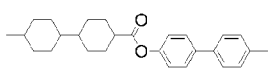

(Y3-103)


(Y3-104)

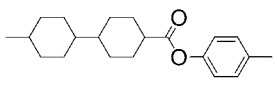

(Y3-105)


(Y3-106)

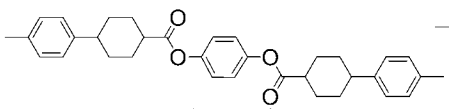

(Y3-107)


(Y3-108)

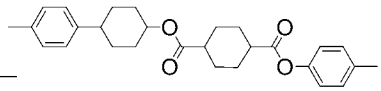
[0080] [化30]



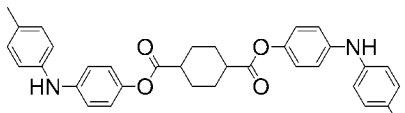
(Y_3-109)



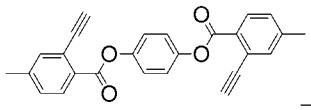
(Y_3-110)



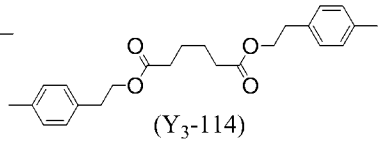
(Y_3-111)



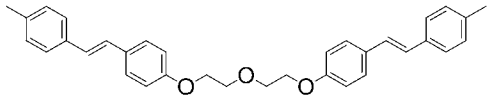
(Y_3-112)



(Y_3-113)

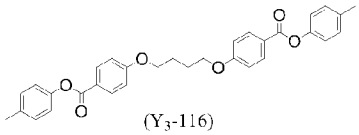


(Y_3-114)

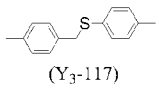


(Y_3-115)

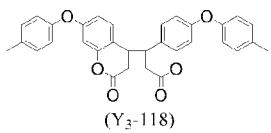
[0081] [化31]



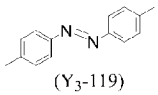
(Y_3-116)



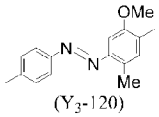
(Y_3-117)



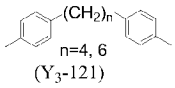
(Y_3-118)



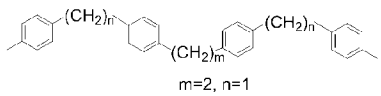
(Y_3-119)



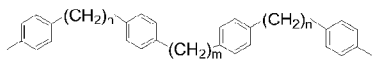
(Y_3-120)



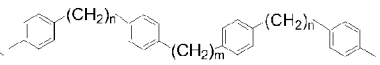
n=4, 6
(Y_3-121)



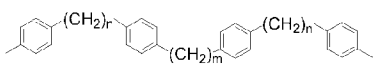
m=2, n=1
(Y_3-122)



m=2, n= 2
(Y_3-123)

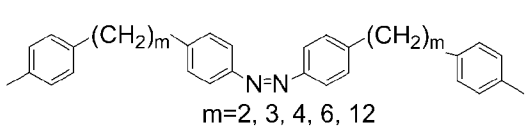


m=3, n=1
(Y_3-124)

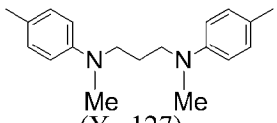


m=3, n=2
(Y_3-125)

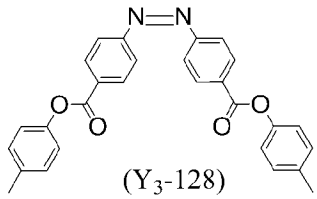
[0082] [化32]



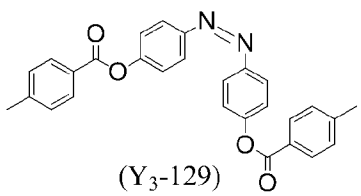
m=2, 3, 4, 6, 12
(Y_3-126)



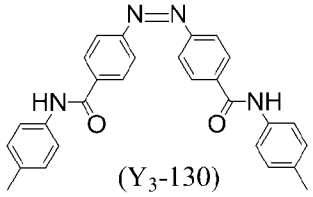
(Y_3-127)



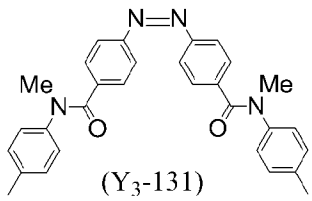
(Y_3-128)



(Y_3-129)



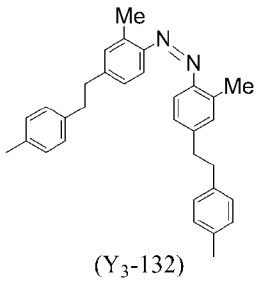
(Y_3-130)

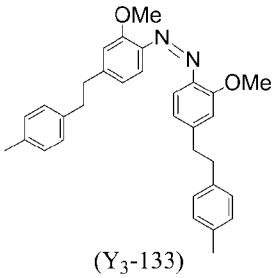


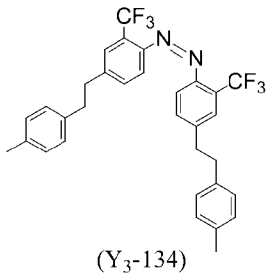
(Y_3-131)

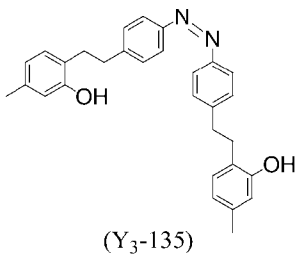
[0083]

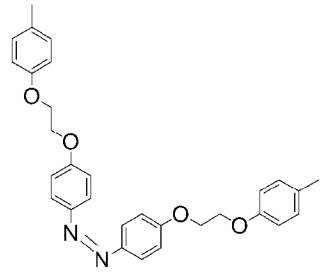
[化33]

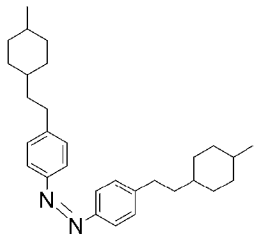

(Y3-132)

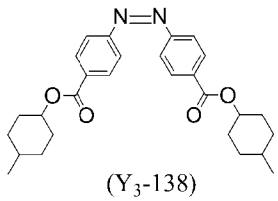

(Y3-133)


(Y3-134)

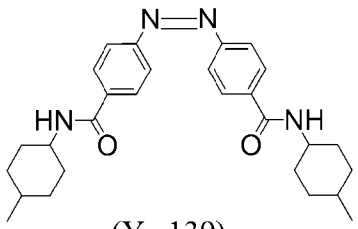

(Y3-135)

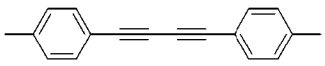

(Y3-136)

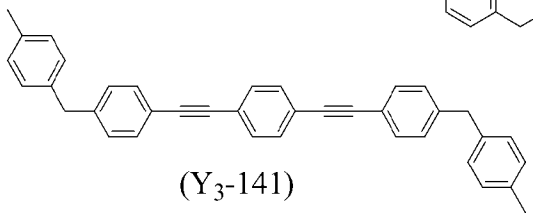

(Y3-137)

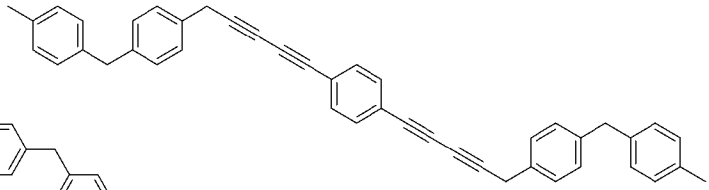

(Y3-138)

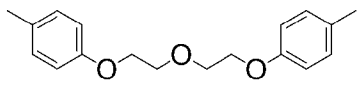
[0084] [化34]

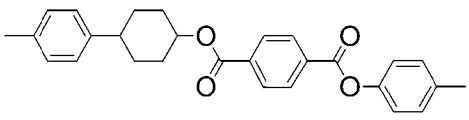

(Y3-139)


(Y3-140)


(Y3-141)

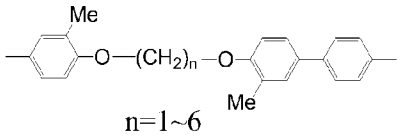

(Y3-142)


(Y3-143)

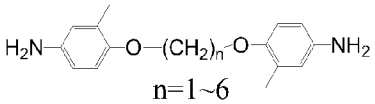

(Y3-144)

[0085]

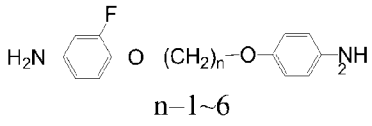
[化35]



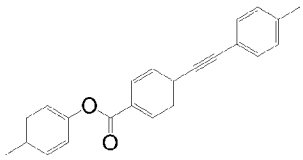
(Y3-145)



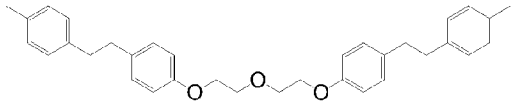
(Y3-146)



(Y3-147)



(Y3-148)



(Y3-149)

[0086] ＜ポリウレア＞

本発明の多孔質膜形成用樹脂組成物に用いられる高分子化合物がポリウレアである場合、その原料であるジイソシアネート成分としては、例えば、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。好ましいジイソシアネート成分は、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネートである。

[0087] ここで、芳香族ジイソシアネートとは、ジイソシアネート構造（Ｏ＝Ｃ＝Ｎ－Ｒ－Ｎ＝Ｃ＝Ｏ）のＲの基が、芳香族環を含む構造を含むものをいう。また脂肪族ジイソシアネートとは、前記イソシアネート構造のＲの基が、環状または非環状の脂肪族構造からなるものをいう。

[0088] 芳香族ジイソシアネートの具体例としては、ｏ－フェニレンジイソシアネート、ｍ－フェニレンジイソシアネート、ｐ － フェニレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート類（例えば、２，４－ジイソシアン酸トリレン）、１，４－ジイソシアン酸－２－メトキシベンゼン、２，５－ジイソシアン酸キシレン類、２，２’－ビス（４－ジイソシアン酸フェニル）プロパン、４，４’－ジイソシアン酸ジフェニルメタン、４，４’－ジイソシアン酸ジフェニルエーテル、４，４’－ジイソシアン酸ジフェニルスルホン、３，３’－ジイソシアン酸ジフェニルスルホン、２，２’－ジイソシアン酸ベンゾフェノン等が挙げられる。芳香族ジイソシアネートとしては、好ましく

は、２，４－ジイソシアン酸トリレンが挙げられる。脂肪族ジイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチルエチレンジイソシアネート等が挙げられる。脂肪族ジイソシアネートとしては、好ましくは、イソホロンジイソシアネートが挙げられる。なかでも、イソホロンジイソシアネートと２，４－ジイソシアン酸トリレンが重合反応性、電圧保持率の観点から好ましく、さらに、イソホロンジイソシアネートが、入手性、重合反応性、電圧保持率の観点からより好ましい。

[0089] 本発明の多孔質膜形成用樹脂組成物に用いられる高分子化合物がポリウレアである場合、その原料であるジアミン成分の種類及び要件については、上述したジアミン化合物と同様である。

[0090] ＜ポリアミック酸エステルの製造方法＞

本発明に用いられるポリイミド前駆体であるポリアミック酸エステルは、以下に示す（１）、（２）又は（３）の方法で合成することができる。

[0091] （１）ポリアミック酸から合成する場合

ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸二無水物とジアミンから得られるポリアミック酸をエステル化することによって合成することができる。

[0092] 具体的には、ポリアミック酸とエステル化剤を有機溶剤の存在下で－２０℃～１５０℃、好ましくは０℃～５０℃において、３０分～２４時間、好ましくは１～４時間反応させることによって合成することができる。

[0093] エステル化剤としては、精製によって容易に除去できるものが好ましく、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドジメチルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドジエチルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドジプロピルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドジネオペンチルブチルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドジ－ｔ－ブチルアセタール、１－メチル－３－ｐ－トリルトリアゼン、１－エチル－３－ｐ－トリルトリアゼン、１－プロピル－３－ｐ－トリルトリアゼン、４－（４，６－ジメトキシ－１，３

，５－トリアジン－２－イル）－４－メチルモルホリニウムクロリドなどが挙げられる。エステル化剤の添加量は、ポリアミック酸の繰り返し単位１モルに対して、２～６モル当量が好ましい。

[0094] 上記の反応に用いる溶媒は、ポリマーの溶解性からＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、又はγ－ブチロラクトンが好ましく、これらは１種又は２種以上を混合して用いてもよい。合成時の濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体が得やすいという観点から、１～３０質量％が好ましく、５～２０質量％がより好ましい。

[0095] （２）テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンとの反応により合成する場合

ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンから合成することができる。

[0096] 具体的には、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンとを塩基と有機溶剤の存在下で－２０℃～１５０℃、好ましくは０℃～５０℃において、３０分～２４時間、好ましくは１～４時間反応させることによって合成することができる。

[0097] 前記塩基には、ピリジン、トリエチルアミン、４－ジメチルアミノピリジンなどが使用できるが、反応が穏和に進行するためにピリジンが好ましい。塩基の添加量は、除去が容易な量で、かつ高分子量体が得やすいという観点から、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドに対して、２～４倍モルであることが好ましい。

[0098] 上記の反応に用いる溶媒は、モノマーおよびポリマーの溶解性からＮ－メチル－２－ピロリドン、又はγ－ブチロラクトンが好ましく、これらは１種又は２種以上を混合して用いてもよい。合成時のポリマー濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体が得やすいという観点から、１～３０質量％が好ましく、５～２０質量％がより好ましい。また、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドの加水分解を防ぐため、ポリアミック酸エステルの合成に用いる溶媒はできるだけ脱水されていることが好ましく、窒素雰囲

気中で、外気の混入を防ぐのが好ましい。

[0099] （３）テトラカルボン酸ジエステルとジアミンからポリアミック酸エステルを合成する場合

ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸ジエステルとジアミンを重縮合することにより合成することができる。

[0100] 具体的には、テトラカルボン酸ジエステルとジアミンを縮合剤、塩基、及び有機溶剤の存在下で０℃～１５０℃、好ましくは０℃～１００℃において、３０分～２４時間、好ましくは３～１５時間反応させることによって合成することができる。

[0101] 前記縮合剤には、トリフェニルホスファイト、ジシクロヘキシルカルボジイミド、１－エチル－３－（３－ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド塩酸塩、Ｎ，Ｎ’－カルボニルジイミダゾール、ジメトキシ－１，３，５－トリアジニルメチルモルホリニウム、Ｏ－（ベンゾトリアゾール－1－イル）－Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルウロニウムテトラフルオロボラート、Ｏ－（ベンゾトリアゾール－１－イル）－Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスファート、（２，３－ジヒドロ－２－チオキソ－３－ベンゾオキサゾリル)ホスホン酸ジフェニルなどが使用できる。縮合剤の添加量は、テトラカルボン酸ジエステルに対して２～３倍モルが好ましい。

[0102] 前記塩基には、ピリジン、トリエチルアミンなどの３級アミンが使用できる。塩基の添加量は、除去が容易な量で、かつ高分子量体が得やすいという観点から、ジアミン成分に対して２～４倍モルが好ましい。

[0103] また、上記反応において、ルイス酸を添加剤として加えることで反応が効率的に進行する。ルイス酸としては、塩化リチウム、臭化リチウムなどのハロゲン化リチウムが好ましい。ルイス酸の添加量はジアミン成分に対して０～１．０倍モルが好ましい。

[0104] 上記３つのポリアミック酸エステルの合成方法の中でも、高分子量のポリアミック酸エステルが得られるため、上記（１）又は上記（２）の合成法が

特に好ましい。

[0105] 上記のようにして得られるポリアミック酸エステルの溶液は、よく撹拌させながら貧溶媒に注入することで、ポリマーを析出させることができる。析出を数回行い、貧溶媒で洗浄後、常温あるいは加熱乾燥して精製されたポリアミック酸エステルの粉末を得ることができる。貧溶媒は、特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、ヘキサン、ブチルセロソルブ、アセトン、トルエン等が挙げられる。

[0106] ＜ポリアミック酸の製造方法＞

本発明に用いられるポリイミド前駆体であるポリアミック酸は、以下に示す方法により合成することができる。

[0107] 具体的には、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを有機溶媒の存在下で－２０℃～１５０℃、好ましくは０℃～５０℃において、３０分～２４時間、好ましくは１～１２時間反応させることによって合成できる。

[0108] 上記の反応に用いる有機溶媒は、モノマーおよびポリマーの溶解性からＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、又はγ－ブチロラクトンが好ましく、これらは１種又は２種以上を混合して用いてもよい。ポリマーの濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体が得やすいという観点から、１～３０質量％が好ましく、５～２５質量％がより好ましい。

[0109] 上記のようにして得られたポリアミック酸は、反応溶液をよく撹拌させながら貧溶媒に注入することで、ポリマーを析出させて回収することができる。また、析出を数回行い、貧溶媒で洗浄後、常温あるいは加熱乾燥することで精製されたポリアミック酸の粉末を得ることができる。貧溶媒は、特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、ヘキサン、ブチルセロソルブ、アセトン、トルエン等が挙げられる。

[0110] ＜ポリイミドの製造方法＞

本発明に用いられるポリイミドは、前記ポリアミック酸エステル又はポリアミック酸をイミド化することにより製造することができる。ポリアミック

酸エステルからポリイミドを製造する場合、前記ポリアミック酸エステル溶液、又はポリアミック酸エステル樹脂粉末を有機溶媒に溶解させて得られるポリアミック酸溶液に塩基性触媒を添加する化学的イミド化が簡便である。化学的イミド化は、比較的低温でイミド化反応が進行し、イミド化の課程で重合体の分子量低下が起こりにくいので好ましい。

[0111] 化学的イミド化は、イミド化させたいポリアミック酸エステルを、有機溶媒中において塩基性触媒存在下で撹拌することにより行うことができる。有機溶媒としては前述した重合反応時に用いる溶媒を使用することができる。塩基性触媒としてはピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン等を挙げることができる。中でもトリエチルアミンは反応を進行させるのに充分な塩基性を持つので好ましい。

[0112] イミド化反応を行うときの温度は、－２０℃～１４０℃、好ましくは０℃～１００℃であり、反応時間は１～１００時間で行うことができる。塩基性触媒の量はアミック酸エステル基の０．５～３０モル倍、好ましくは２～２０モル倍である。得られる重合体のイミド化率は、触媒量、温度、反応時間を調節することで制御することができる。イミド化反応後の溶液には、添加した触媒等が残存しているので、以下に述べる手段により、得られたイミド化重合体を回収し、有機溶媒で再溶解して、本発明の液晶配向剤とすることが好ましい。

[0113] ポリアミック酸からポリイミドを製造する場合、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物との反応で得られた前記ポリアミック酸の溶液に触媒を添加する化学的イミド化が簡便である。化学的イミド化は、比較的低温でイミド化反応が進行し、イミド化の過程で重合体の分子量低下が起こりにくいので好ましい。

[0114] 化学的イミド化は、イミド化させたい重合体を、有機溶媒中において塩基性触媒と酸無水物の存在下で撹拌することにより行うことができる。有機溶媒としては前述した重合反応時に用いる溶媒を使用することができる。塩基性触媒としてはピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチ

ルアミン、トリオクチルアミン等を挙げることができる。中でもピリジンは反応を進行させるのに適度な塩基性を持つので好ましい。また、酸無水物としては無水酢酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等を挙げることができ、中でも無水酢酸を用いると反応終了後の精製が容易となるので好ましい。

[0115] イミド化反応を行うときの温度は、－２０℃～１４０℃、好ましくは０℃～１００℃であり、反応時間は１～１００時間で行うことができる。塩基性触媒の量はアミック酸基の０．５～３０モル倍、好ましくは２～２０モル倍であり、酸無水物の量はアミック酸基の１～５０モル倍、好ましくは３～３０モル倍である。得られる重合体のイミド化率は、触媒量、温度、反応時間を調節することで制御することができる。

[0116] ポリアミック酸エステル又はポリアミック酸のイミド化反応後の溶液には、添加した触媒等が残存しているので、以下に述べる手段により、得られたイミド化重合体を回収し、有機溶媒で再溶解して、本発明の液晶配向剤とすることが好ましい。

[0117] 上記のようにして得られるポリイミドの溶液は、よく撹拌させながら貧溶媒に注入することで、重合体を析出させることができる。析出を数回行い、貧溶媒で洗浄後、常温あるいは加熱乾燥して精製されたポリアミック酸エステルの粉末を得ることができる。

[0118] 前記貧溶媒は、特に限定されないが、メタノール、アセトン、ヘキサン、ブチルセルソルブ、ヘプタン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、トルエン、ベンゼン等が挙げられる。

[0119] ＜溶媒＞

以上説明したように製造される熱分解性官能基を含む高分子化合物は、適宜混合される溶媒と共に多孔質膜形成用樹脂組成物とされる。

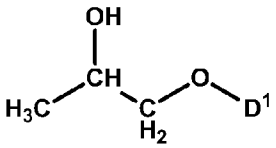
[0120] 本発明の多孔質膜形成用樹脂組成物に用いる溶媒は、本発明に記載のポリイミド前駆体及びポリイミドを溶解させる溶媒（良溶媒ともいう）であれば特に限定されない。下記に、良溶媒の具体例を挙げるが、これらの例に限定

されるものではない。

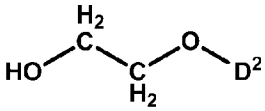
[0121] 例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン、ジメチルスルホキシド、γ－ブチロラクトン、１，３－ジメチル－イミダゾリジノン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン又は４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノンなどを挙げることができる。なかでも、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン、γ－ブチロラクトンを用いることが好ましい。

[0122] 更に、本発明に記載のポリイミド前駆体及びポリイミドの溶媒への溶解性が高い場合は、下記式［Ｄ－１］～式［Ｄ－３］で示される溶媒を用いることが好ましい。

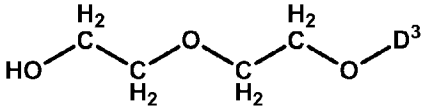
[0123] [化36]



[D－1]



[D－2]



[D－3]

[0124] 式［Ｄ－１］中、D^1は炭素数１～３のアルキル基を示し、式［Ｄ－２］中、D^2は炭素数１～３のアルキル基を示し、式［Ｄ－３］中、D^3は炭素数１～４のアルキル基を示す。

[0125] 液晶配向剤における良溶媒は、溶媒全体の２０～９９質量％であることが好ましく、２０～９０質量％がより好ましく、３０～８０質量％が特に好ましい。

[0126] 液晶配向剤は、本発明の効果を損なわない限り、液晶配向剤を塗布した際の液晶配向膜の塗膜性や表面平滑性を向上させる溶媒（貧溶媒ともいう）を含有することができる。これら貧溶媒は、液晶配向剤に含まれる溶媒全体の１～８０質量％が好ましい。なかでも、１０～８０質量％が好ましい。より好ましいのは２０～７０質量％である。

[0127] 下記に、貧溶媒の具体例を挙げるが、これらの例に限定されるものではな

い。例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、１－ブタノール、２－ブタノール、イソブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、３－ペンタノール、２－メチル－１－ブタノール、イソペンチルアルコール、ｔｅｒｔ－ペンチルアルコール、３－メチル－２－ブタノール、ネオペンチルアルコール、１－ヘキサノール、２－メチル－１－ペンタノール、２－メチル－２－ペンタノール、２－エチル－１－ブタノール、１－ヘプタノール、２－ヘプタノール、３－ヘプタノール、１－オクタノール、２－オクタノール、２－エチル－１－ヘキサノール、シクロヘキサノール、１－メチルシクロヘキサノール、２－メチルシクロヘキサノール、３－メチルシクロヘキサノール、１，２－エタンジオール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、２－メチル－２，４－ペンタンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、１，２－ブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、２－ペンタノン、３－ペンタノン、２－ヘキサノン、２－ヘプタノン、４－ヘプタノン、３－エトキシブチルアセタート、１－メチルペンチルアセタート、２－エチルブチルアセタート、２－エチルヘキシルアセタート、エチレングリコールモノアセタート、エチレングリコールジアセタート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、２－（メトキシメトキシ）エタノール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソアミルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、２－（ヘキシルオキシ）エタノール、フルフリルアルコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、１－（ブトキ

シエトキシ）プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノアセタート、エチレングリコールジアセタート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、２－（２－エトキシエトキシ）エチルアセタート、ジエチレングリコールアセタート、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸メチルエチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸、３－メトキシプロピオン酸、３－メトキシプロピオン酸プロピル、３－メトキシプロピオン酸ブチル、乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸ｎ－プロピルエステル、乳酸ｎ－ブチルエステル、乳酸イソアミルエステル又は前記式［Ｄ－１］～式［Ｄ－３］で示される溶媒などを挙げることができる。

[0128] なかでも、１－ヘキサノール、シクロヘキサノール、１，２－エタンジオール、１，２－プロパンジオール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート又はジプロピレングリコールジメチルエーテルを用いることが好ましい。

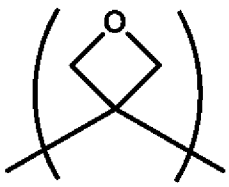
[0129] 本発明で用いる多孔質膜形成用樹脂組成物は、他の成分として、エポキシ基、イソシアネート基、オキセタン基又はシクロカーボネート基を有する架橋性化合物、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基及び低級アルコキシア

ルキル基からなる群より選ばれる少なくとも１種の置換基を有する架橋性化合物、又は重合性不飽和結合を有する架橋性化合物を導入しても良い。

[0130] エポキシ基又はイソシアネート基を有する架橋性化合物としては、例えば、ビスフェノールアセトングリシジルエーテル、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルアミノジフェニレン、テトラグリシジル－ｍ－キシレンジアミン、テトラグリシジル－１，３－ビス（アミノエチル）シクロヘキサン、テトラフェニルグリシジルエーテルエタン、トリフェニルグリシジルエーテルエタン、ビスフェノールヘキサフルオロアセトジグリシジルエーテル、１，３－ビス（１－（２，３－エポキシプロポキシ）－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロメチル）ベンゼン、４，４－ビス（２，３－エポキシプロポキシ）オクタフルオロビフェニル、トリグリシジル－ｐ－アミノフェノール、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、２－（４－（２，３－エポキシプロポキシ）フェニル）－２－（４－（１，１－ビス（４－（２，３－エポキシプロポキシ）フェニル）エチル）フェニル）プロパン又は１，３－ビス（４－（１－（４－（２，３－エポキシプロポキシ）フェニル）－１－（４－（１－（４－（２，３－エポキシプロポキシ）フェニル）－１－メチルエチル）フェニル）エチル）フェノキシ）－２－プロパノールなどが挙げられる。

[0131] オキセタン基を有する架橋性化合物は、下記式［４Ａ］で示されるオキセタン基を少なくとも２個有する化合物である。

[0132] [化37]

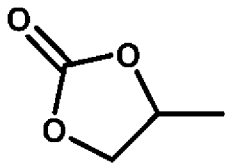


[4A]

[0133] 具体的には、国際公開公報ＷＯ２０１１／１３２７５１号（２０１１．１０．２７公開）の５８～５９頁に掲載される式［４ａ］～式［４ｋ］で示される架橋性化合物が挙げられる。

[0134] シクロカーボネート基を有する架橋性化合物としては、下記式［５Ａ］で示されるシクロカーボネート基を少なくとも２個有する架橋性化合物である。

[0135] [化38]



[5A]

[0136] 具体的には、国際公開公報ＷＯ２０１２／０１４８９８号（２０１２．２．２公開）の７６～８２頁に掲載される式［５－１］～式［５－４２］で示される架橋性化合物が挙げられる。

[0137] ヒドロキシル基及びアルコキシル基からなる群より選ばれる少なくとも１種の置換基を有する架橋性化合物としては、例えば、ヒドロキシル基又はアルコキシル基を有するアミノ樹脂、例えば、メラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂、グリコールウリル－ホルムアルデヒド樹脂、スクシニルアミド－ホルムアルデヒド樹脂又はエチレン尿素－ホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。具体的には、アミノ基の水素原子がメチロール基又はアルコキシメチル基又はその両方で置換されたメラミン誘導体、ベンゾグアナミン誘導体、又はグリコールウリルを用いることができる。このメラミン誘導体又はベンゾグアナミン誘導体は、２量体又は３量体として存在することも可能である。これらはトリアジン環１個当たり、メチロール基又はアルコキシメチル基を平均３個以上６個以下有するものが好ましい。

[0138] 上記のメラミン誘導体又はベンゾグアナミン誘導体の例としては、市販品のトリアジン環１個当たりメトキシメチル基が平均３．７個置換されているＭＸ－７５０、トリアジン環１個当たりメトキシメチル基が平均５．８個置換されているＭＷ－３０（以上、三和ケミカル社製）やサイメル３００、３０１、３０３、３５０、３７０、７７１、３２５、３２７、７０３、７１２などのメトキシメチル化メラミン、サイメル２３５、２３６、２３８、２１２、２５３、２５４などのメトキシメチル化ブトキシメチル化メラミン、サ

イメル５０６、５０８などのブトキシメチル化メラミン、サイメル１１４１のようなカルボキシル基含有メトキシメチル化イソブトキシメチル化メラミン、サイメル１１２３のようなメトキシメチル化エトキシメチル化ベンゾグアナミン、サイメル１１２３－１０のようなメトキシメチル化ブトキシメチル化ベンゾグアナミン、サイメル１１２８のようなブトキシメチル化ベンゾグアナミン、サイメル１１２５－８０のようなカルボキシル基含有メトキシメチル化エトキシメチル化ベンゾグアナミン（以上、三井サイアナミド社製）が挙げられる。また、グリコールウリルの例として、サイメル１１７０のようなブトキシメチル化グリコールウリル、サイメル１１７２のようなメチロール化グリコールウリルなど、パウダーリンク１１７４のようなメトキシメチロール化グリコールウリル等が挙げられる。

[0139] ヒドロキシル基又はアルコキシル基を有するベンゼン又はフェノール性化合物としては、例えば、１，３，５－トリス（メトキシメチル）ベンゼン、１，２，４－トリス（イソプロポキシメチル）ベンゼン、１，４－ビス（ｓｅｃ－ブトキシメチル）ベンゼン又は２，６－ジヒドロキシメチル－ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールが挙げられる。

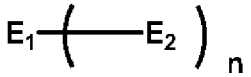
[0140] より具体的には、国際公開公報ＷＯ２０１１／１３２７５１号（２０１１．１０．２７公開）の６２～６６頁に掲載される、式［６－１］～式［６－４８］の架橋性化合物が挙げられる。

[0141] 重合性不飽和結合を有する架橋性化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン又はグリセリンポリグリシジルエーテルポリ（メタ）アクリレートなどの重合性不飽和基を分子内に３個有する架橋性化合物、更に、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロ

ピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイドビスフェノールＡ型ジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイドビスフェノール型ジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ（メタ）アクリレート又はヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートなどの重合性不飽和基を分子内に２個有する架橋性化合物、加えて、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、２－フェノキシ－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－（メタ）アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロピルフタレート、３－クロロ－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルリン酸エステル又はＮ－メチロール（メタ）アクリルアミド等の重合性不飽和基を分子内に１個有する架橋性化合物等が挙げられる。

[0142] 更に、下記式［７Ａ］で示される化合物を用いることもできる。

[0143] [化39]

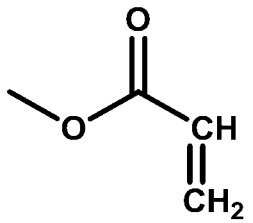


[7A]

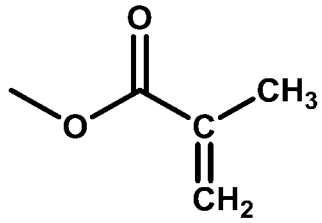
[0144] （式［７Ａ］中、E_1はシクロヘキサン環、ビシクロヘキサン環、ベンゼン環、ビフェニル環、ターフェニル環、ナフタレン環、フルオレン環、アントラセン環又はフェナントレン環からからなる群から選ばれる基を示し、E_2は下記式［７ａ］又は式［７ｂ］から選ばれる基を示し、ｎは１～４の整数を示す）。

[0145]

[化40]



[7a]



[7b]

[0146] 上記は架橋性化合物の一例であり、これらに限定されるものではない。また、本発明の液晶配向剤に用いる架橋性化合物は、１種類でも、２種類以上組み合わせてもよい。

[0147] 本発明の液晶配向剤における、架橋性化合物の含有量は、全ての重合体成分１００質量部に対して、０．１～１５０質量部が好ましい。なかでも、架橋反応が進行し目的の効果を発現させるためには、重合体成分１００質量部に対して、０．１～１００質量部が好ましい。より好ましいのは、１～５０質量部である。

[0148] 本発明の液晶配向剤は、本発明の効果を損なわない限り、液晶配向剤を塗布した際の液晶配向膜の膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物を用いることができる。

[0149] 液晶配向膜の膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物としては、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤などが挙げられる。

[0150] より具体的には、例えば、エフトップＥＦ３０１、ＥＦ３０３、ＥＦ３５２（以上、トーケムプロダクツ社製）、メガファックＦ１７１、Ｆ１７３、Ｒ－３０（以上、大日本インキ社製）、フロラードＦＣ４３０、ＦＣ４３１（以上、住友スリーエム社製）、アサヒガードＡＧ７１０、サーフロンＳ－３８２、ＳＣ１０１、ＳＣ１０２、ＳＣ１０３、ＳＣ１０４、ＳＣ１０５、ＳＣ１０６（以上、旭硝子社製）などが挙げられる。

[0151] 界面活性剤の使用量は、液晶配向剤に含有される全ての重合体成分１００質量部に対して、好ましくは０．０１～２質量部、より好ましくは０．０１～１質量部である。

[0152] 更に、液晶配向剤には、液晶配向膜中の電荷移動を促進して素子の電荷抜けを促進させる化合物として、国際公開公報ＷＯ２０１１／１３２７５１号（２０１１．１０．２７公開）の６９～７３頁に掲載される、式［Ｍ１］～式［Ｍ１５６］で示される窒素含有複素環アミン化合物を添加することもできる。このアミン化合物は、液晶配向剤に直接添加しても構わないが、濃度０．１～１０質量％、好ましくは１～７質量％の溶液にしてから添加することが好ましい。この溶媒は、特定重合体（Ａ）を溶解させるならば特に限定されない。

[0153] 本発明の液晶配向剤には、上記の貧溶媒、架橋性化合物、樹脂被膜又は液晶配向膜の膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物及び電荷抜けを促進させる化合物の他に、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、本発明に記載の重合体以外の重合体、配向膜と基板との密着性を向上させる目的のシランカップリング剤、さらには塗膜を焼成する際にポリイミド前駆体の加熱によるイミド化を効率よく進行させる目的のイミド化促進剤等を添加しても良い。

[0154] 本発明で用いる多孔質膜形成用樹脂組成物においては、熱分解性官能基の濃度が重要である。例えば、８０℃５分乾燥膜の残溶媒を除く全固形物とした高分子塗布膜１ｇ当たり、熱分解性官能基が０．５ｍｍｏｌ以上、好ましくは、１ｍｍｏｌ以上含有されるのが望ましい。

[0155] また、上述したカルボン酸基の濃度も重要であり、８０℃５分乾燥膜の残溶媒を除く全固形物とした高分子塗布膜１ｇ当たり、２ｍｍｏｌ以上、好ましくは、２．５ｍｍｏｌ以上含有されるのが望ましい。

[0156] さらに具体的には、熱分解官能基とカルボン酸基の両者の量が重要であり、例えば、８０℃５分乾燥膜の残溶媒を除く全固形物とした高分子塗布膜１ｇ中に存在する熱分解性官能基の量とカルボン酸基の量の積が、４．１×１０$^{-6}$ｍｏｌ^{2}以上であるのが好ましい。特に好ましくは５．７×１０$^{-6}$ｍｏｌ^{2}以上である。

[0157] ＜膜形成工程＞

本発明は、上述した多孔質膜形成用樹脂組成物を用いて、熱により分解してガスを発生する熱分解性官能基を含む高分子塗布膜を形成する膜形成工程を具備する。具体的な手順の一例は、以下の通りである。

[0158] 膜形成工程は、熱により分解してガスを発生する熱分解性官能基を含む高分子塗布膜を形成するための多孔質膜形成用樹脂組成物を塗布して塗膜を形成する工程を必須とし、乾燥工程は含まなくてもよい。すなわち、多孔質膜形成用樹脂組成物を塗布後、すぐに高温加熱して多孔化工程を実施してもよい。

[0159] また、膜形成工程は、塗膜を乾燥する工程を含んでもよい。塗膜を乾燥する工程は、自然乾燥でも、塗膜を加温して乾燥してもよい。乾燥工程での加温は、後述する多孔化工程とは異なり、樹脂組成物に含まれる溶媒の少なくとも一部を除去すればよく、完全に溶媒が除去されるまで加温してはならない。且つ熱分解性官能基の熱分解が生じない条件で行う必要があり、例えば、１００℃未満の温度を付与することをいう。

[0160] 塗布工程で用いる塗布方法は特に限定されないが、工業的には、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、インクジェットなどで行う方法が一般的である。その他の塗布方法としては、ディップ、ロールコーター、スリットコーター、スピンナーなどがあり、目的に応じてこれらを用いてもよい。

[0161] 多孔質膜形成用樹脂組成物を基板上に塗布した後の乾燥工程は、ホットプレートなどの加熱手段により４０℃から１５０℃、好ましくは６０℃から１３０℃で行い、溶媒を蒸発させて、塗膜を形成させることができる。乾燥後に形成される塗膜の厚みは、好ましくは０．５μｍから５００μｍ、より好ましくは５μｍから１００μｍである。

[0162] ＜多孔化工程＞

次いで、本発明は、高分子塗布膜を加熱することにより、前記熱分解性官能基を分解し、多孔質膜とする多孔化工程とを具備する。

[0163] 多孔化工程は、高分子塗布膜を加熱することより、高分子塗布膜中に含有

される熱分解性官能基を熱分解する工程であり、熱分解性官能基が熱分解して脱離する（脱ガスする）ことにより（脱ガス工程）、気体となり、高分子塗布膜中に空隙を形成し、多孔膜とする工程である。この多孔化工程の詳細は後述するが、加熱温度は、熱分解性官能基が熱分解する温度であればよく、１００℃以上、好ましくは、１５０℃以上である。

[0164] 脱ガス工程は、この多孔化工程まで、例えば、上述した乾燥工程やその後において生じないことが重要であり、この多孔化工程で全ての脱ガス工程を完結するのが好ましい。

[0165] ＜多孔質膜＞

以上のようにして製造された多孔質膜は、膜厚方向に長い柱状の空隙を有する多孔質構造を有する。多孔質構造の空隙の大きさは、膜厚によって異なるが、幅１～１０μｍ程度、高さ１～３０μｍ程度の大きさとなる。

[0166] 上述した多孔化工程により、乾燥工程後の膜のヘーズ値が０％であるのに対し、ヘーズ値が１０～８５％の白濁した膜となる。

[0167] ＜多孔質膜の用途＞

本発明の多孔質膜形成用樹脂組成物を用いることにより製造された多孔質膜は、優れた耐熱性、力学特性、耐薬品性を有し、膜中に大量の空隙が存在するため誘電率が低く、Ｌｏｗ－ｋ材料としての応用が期待できる。また、空隙に存在する空気は容易に液体にも置換可能であり、電池用セパレータや電解コンデンサ用隔膜への応用も期待できる。また、膜中にカルボン酸やスルホン酸などの酸性基を含有するため、プロトン輸送能が発現されるため燃料電池における固体電解質や正極、負極用バインダーへの応用も期待できる。また、フッ素基やアルキル側鎖といった撥水性を付与させる官能基の導入も可能であり、エレクトレットとして使用する際に高い性能と耐久性が期待できる。また、防音材や断熱材への応用も期待できる。

実施例

[0168] 以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0169] 以下に、本実施例及び比較例で使用した化合物の略号、及び各特性の測定方法は、以下のとおりである。

ＮＭＰ ：Ｎ－メチル－２－ピロリドン

ＤＡ－１：下記式（ＤＡ－１）参照

ＤＡ－２：４，４´－ジアミノジフェニルメタン

ＤＡ－３：下記式（ＤＡ－３）参照

ＤＡ－４：下記式（ＤＡ－４）参照

ＤＡ－５：下記式（ＤＡ－５）参照

ＤＡ－６：下記式（ＤＡ－６）参照

ＤＡ－７：３，５－ジアミノ安息香酸

ＤＡ－８：下記式（ＤＡ－８）参照

ＤＡＨ－１：シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

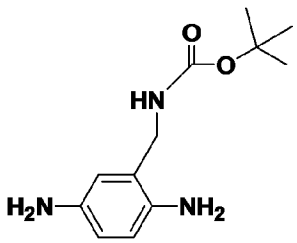
ＤＡＨ－２：下記式（ＤＡＨ－２）参照

ＤＡＨ－３：ピロメリット酸二無水物

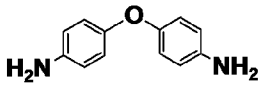
ＤＡＨ－４：下記式（ＤＡＨ－４）参照

[0170]

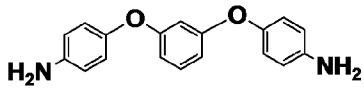
[化41]



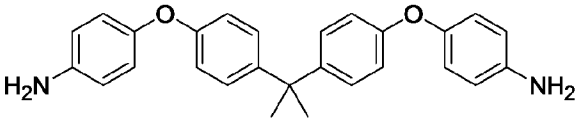
DA-1



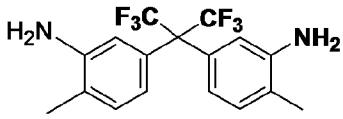
DA-2



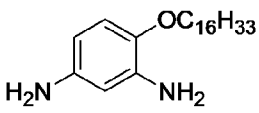
DA-3



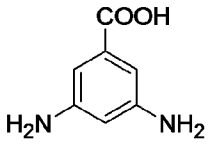
DA-4



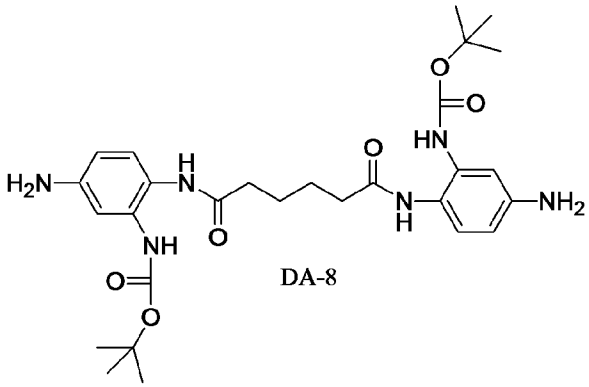
DA-5



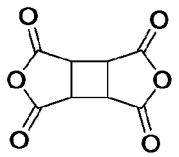
DA-6



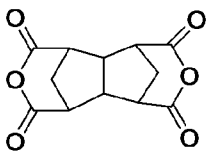
DA-7



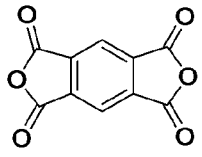
DA-8



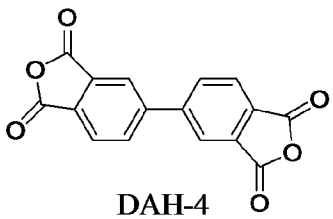
DAH-1



DAH-2



DAH-3



DAH-4

[0171] 実施例で使用した各特性の測定方法は、以下のとおりである。

[0172] [ヘーズ値の測定]

透明電極付きガラス基板上に塗布されたフィルムを、フィルムの塗布されていない透明電極付きガラス基板をリファレンスとして、分光ヘーズメータ

ー（ＴＣ－１８００Ｈ）（（有）東京電色製）にてヘーズ値を測定した。

[0173] [膜厚の測定]

透明電極付きガラス基板上に塗布されたフィルムの一部をカッターの刃で基板面まで削り取って生じた段差を干渉顕微鏡（ＣｏｎｔｏｕｒＧＴ－Ｋ）（ブルカーエイエックス株式会社製）にて測定することでフィルムの膜厚を測定した。

[0174] [誘電率の測定]

透明電極付きガラス基板上に塗布されたフィルムに表面積４ｍｍ^{2}のアルミニウム電極を真空蒸着した後、ＬＣＲメーター（ＺＭ２３５４）（株式会社エムエフ回路設計ブロック社製）を用い１Ｖ１ＫＨｚの条件にて誘電率を測定した。

[0175] （合成例１）

撹拌装置付き及び窒素導入管付きの１００ｍＬ四つ口フラスコに、ＤＡ－１を１３．０５ｇ（５５ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰを３７ｇ加えて、窒素を送りながら撹拌し溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながらＤＡＨ－１を１０．２５ｇ（５２．２５ｍｍｏｌ）添加し、更に固形分濃度が２５質量％になるようにＮＭＰを加え、室温で２４時間撹拌してポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１）を得た。このポリアミック酸溶液の温度２５℃における粘度をＥ型粘度計（東機産業社製）で確認したところ、４．３２Ｐａ・ｓであった。

[0176] （合成例２）

撹拌装置付き及び窒素導入管付きの１００ｍＬ四つ口フラスコに、ＤＡ－１を７．１２ｇ（３０ｍｍｏｌ）、ＤＡ－２を６．０１ｇ（３０ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰを３７ｇ加えて、窒素を送りながら撹拌し溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながらＤＡＨ－１を１１．１８ｇ（５７ｍｍｏｌ）添加し、更に固形分濃度が２５質量％になるようにＮＭＰを加え、室温で２４時間撹拌してポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－２）を得た。このポリアミック酸溶液の温度２５℃における粘度をＥ型粘度計（東機産業社製）で確認したと

ころ、５．１６Ｐａ・ｓであった。

[0177] （合成例３）

撹拌装置付き及び窒素導入管付きの１００ｍＬ四つ口フラスコに、ＤＡ－２を１２．０１ｇ（６０ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰを３５ｇ加えて、窒素を送りながら撹拌し溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながらＤＡＨ－１を１０．３５ｇ（５２．８ｍｍｏｌ）添加し、更に固形分濃度が２５質量％になるようにＮＭＰを加え、室温で２４時間撹拌してポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－３）を得た。このポリアミック酸溶液の温度２５℃における粘度をＥ型粘度計（東機産業社製）で確認したところ、４．５５Ｐａ・ｓであった。

[0178] （合成例４）

撹拌装置付き及び窒素導入管付きの１００ｍＬ四つ口フラスコに、ＤＡ－１を１１．８７ｇ（５０ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰを４０ｇ加えて、窒素を送りながら撹拌し溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながらＤＡＨ－２を１２．１９ｇ（４８．７５ｍｍｏｌ）添加し、更に固形分濃度が２５質量％になるようにＮＭＰを加え、６０℃で４８時間撹拌してポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－４）を得た。このポリアミック酸溶液の温度２５℃における粘度をＥ型粘度計（東機産業社製）で確認したところ、４．１３Ｐａ・ｓであった。

[0179] （合成例５）

撹拌装置付き及び窒素導入管付きの１００ｍＬ四つ口フラスコに、ＤＡ－１を１２．５８ｇ（５３ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰを５８ｇ加えて、窒素を送りながら撹拌し溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながらＤＡＨ－３を１０．９８ｇ（５０．３５ｍｍｏｌ）添加し、更に固形分濃度が２５質量％になるようにＮＭＰを加え、室温で２４時間撹拌してポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－５）を得た。このポリアミック酸溶液の温度２５℃における粘度をＥ型粘度計（東機産業社製）で確認したところ、９．６６Ｐａ・ｓであった。

[0180] （合成例６）

撹拌装置付き及び窒素導入管付きの１００ｍＬ四つ口フラスコに、ＤＡ－１を１０．６８ｇ（４５ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰを４３ｇ加えて、窒素を送りながら撹拌し溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながらＤＡＨ－４を１２．５８ｇ（４２．７５ｍｍｏｌ）添加し、更に固形分濃度が２５質量％になるようにＮＭＰを加え、室温で２４時間撹拌してポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－６）を得た。このポリアミック酸溶液の温度２５℃における粘度をＥ型粘度計（東機産業社製）で確認したところ、７．８８Ｐａ・ｓであった。

[0181] （合成例７）

撹拌装置付き及び窒素導入管付きの１００ｍＬ四つ口フラスコに、ＤＡ－１を６．５３ｇ（２７．５ｍｍｏｌ）、ＤＡ－３を６．５８ｇ（２２．５ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰを４４ｇ加えて、窒素を送りながら撹拌し溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながらＤＡＨ－１を９．３１ｇ（４７．５ｍｍｏｌ）添加し、更に固形分濃度が２５質量％になるようにＮＭＰを加え、室温で２４時間撹拌してポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－７）を得た。このポリアミック酸溶液の温度２５℃における粘度をＥ型粘度計（東機産業社製）で確認したところ、４．１８Ｐａ・ｓであった。

[0182] （合成例８）

撹拌装置付き及び窒素導入管付きの１００ｍＬ四つ口フラスコに、ＤＡ－１を６．８０ｇ（２８．６７ｍｍｏｌ）、ＤＡ－４を７．５２ｇ（１８．３３ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰを４０ｇ加えて、窒素を送りながら撹拌し溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながらＤＡＨ－１を８．７６ｇ（４４．６５ｍｍｏｌ）添加し、更に固形分濃度が２５質量％になるようにＮＭＰを加え、室温で２４時間撹拌してポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－８）を得た。このポリアミック酸溶液の温度２５℃における粘度をＥ型粘度計（東機産業社製）で確認したところ、４．３６Ｐａ・ｓであった。

[0183] （合成例９）

撹拌装置付き及び窒素導入管付きの１００ｍＬ四つ口フラスコに、ＤＡＨ

－１を９．８１ｇ（５０ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰを４６ｇ加えて、窒素を送りながら撹拌し溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながらＤＡ－１を６．６４ｇ（２８ｍｍｏｌ）、ＤＡ－５を７．２５ｇ（２０ｍｍｏｌ）添加し、更に固形分濃度が２５質量％になるようにＮＭＰを加え、室温で２４時間撹拌してポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－９）を得た。このポリアミック酸溶液の温度２５℃における粘度をＥ型粘度計（東機産業社製）で確認したところ、１０．４９Ｐａ・ｓであった。

[0184] （合成例１０）

撹拌装置付き及び窒素導入管付きの１００ｍＬ四つ口フラスコに、ＤＡ－１を１２．７９ｇ（５３．９ｍｍｏｌ）、ＤＡ－６を０．３８ｇ（１．１ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰを４０ｇ加えて、窒素を送りながら撹拌し溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながらＤＡＨ－１を１０．２５ｇ（５２．２５ｍｍｏｌ）添加し、更に固形分濃度が２５質量％になるようにＮＭＰを加え、室温で２４時間撹拌してポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１０）を得た。このポリアミック酸溶液の温度２５℃における粘度をＥ型粘度計（東機産業社製）で確認したところ、５．４２Ｐａ・ｓであった。

[0185] （合成例１１）

撹拌装置付き及び窒素導入管付きの１００ｍＬ四つ口フラスコに、ＤＡ－１を５．５８ｇ（２３．５ｍｍｏｌ）、ＤＡ－７を４．０３ｇ（２６．５ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰを４５ｇ加えて、窒素を送りながら撹拌し溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながらＤＡＨ－１を９．４１ｇ（４８ｍｍｏｌ）添加し、更に固形分濃度が２５質量％になるようにＮＭＰを加え、室温で２４時間撹拌してポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１１）を得た。このポリアミック酸溶液の温度２５℃における粘度をＥ型粘度計（東機産業社製）で確認したところ、４．７４Ｐａ・ｓであった。

[0186] （合成例１２）

撹拌装置付き及び窒素導入管付きの１００ｍＬ四つ口フラスコに、ＤＡ－７を１０．６５ｇ（７０ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰを５６ｇ加えて、窒素を送

りながら撹拌し溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながらＤＡＨ－１を１３．０４ｇ（６６．５ｍｍｏｌ）添加し、更に固形分濃度が２５質量％になるようにＮＭＰを加え、室温で２４時間撹拌してポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１２）を得た。このポリアミック酸溶液の温度２５℃における粘度をＥ型粘度計（東機産業社製）で確認したところ、７．４０Ｐａ・ｓであった。

[0187] （合成例１３）

撹拌子を入れた５０ｍＬサンプル管に合成例１で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１）を１７．５６ｇ取り、合成例１２で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１２）を１５．８９ｇ入れ室温で２４時間撹拌し混ぜ合わせ、ポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１３）を得た。

[0188] （合成例１４）

撹拌装置付き及び窒素導入管付きの１００ｍＬ四つ口フラスコに、ＤＡ－８を１７．８１ｇ（３２ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰを４１ｇ加えて、窒素を送りながら撹拌し溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながらＤＡＨ－１を５．９０ｇ（３０．０８ｍｍｏｌ）添加し、更に固形分濃度が２５質量％になるようにＮＭＰを加え、室温で２４時間撹拌してポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１４）を得た。このポリアミック酸溶液の温度２５℃における粘度をＥ型粘度計（東機産業社製）で確認したところ、１０．２４Ｐａ・ｓであった。

[0189] （合成例１５）

撹拌装置付き及び窒素導入管付きの１００ｍＬ四つ口フラスコに、ＤＡ－８を１２．２５ｇ（２２ｍｍｏｌ）取り、ＤＡ－７を３．３５ｇ（２２ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰを３８ｇ加えて、窒素を送りながら撹拌し溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながらＤＡＨ－１を８．２４ｇ（４２．０２ｍｍｏｌ）添加し、更に固形分濃度が２５質量％になるようにＮＭＰを加え、室温で２４時間撹拌してポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１５）を得た。このポリアミック酸溶液の温度２５℃における粘度をＥ型粘度計（東機産業社製）

で確認したところ、７．２８Ｐａ・ｓであった。

[0190] （実施例１）

合成例１で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１）を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、温度８０℃のホットプレート上で５分間乾燥させ、膜厚２０μｍの透明な膜を得た。その後、温度２５０℃の熱風循環式オーブンで５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が８１％の白濁した膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に均一に空気孔を有する多孔質膜であった。

[0191] （実施例２）

合成例２で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－２）を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、温度８０℃のホットプレート上で５分間乾燥させ、膜厚２０μｍの透明な膜を得た。その後、温度２３０℃の熱風循環式オーブンで５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が７３％の白濁した膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に均一に空気孔を有する多孔質膜であった。

[0192] この多孔質膜の比誘電率を測定したところ、３．８５Ｐａ・ｓであった。

[0193] この多孔質膜を下地の透明電極付きガラス基板ごとＦＩＢにて断面資料を作成し、ＳＥＭ観察を行った。その結果、膜内には直径１０μｍ程度の多孔質構造（図１（ａ）参照）と、孔内の壁面に数１００ｎｍの細孔（図１（ｂ）参照）の存在が確認された。

[0194] （実施例３）

合成例２で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－２）を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、温度８０℃のホットプレート上で５分間乾燥させ、膜厚２０μｍの透明な膜を得た。その後、温度２５０℃の熱風循環式オーブンで５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が８１％の白濁した膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に均一に空気孔を有する多孔質膜であった。

[0195] この多孔質膜の比誘電率を測定したところ、２．１０Ｐａ・ｓであった。

[0196] この多孔質膜を下地の透明電極付きガラス基板ごとＦＩＢにて断面資料を作成し、ＳＥＭ観察を行った。その結果、膜内には幅１０μｍ程度、高さ３０μｍ程度の多孔質構造（図２（ａ）参照）と、孔内の壁面に数１００ｎｍの細孔（図２（ｂ）参照）の存在が確認された。

[0197] （比較例１）

合成例３で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－３）を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、温度８０℃のホットプレート上で５分間乾燥させ、膜厚２０μｍの透明な膜を得た。その後、温度２５０℃の熱風循環式オーブンで５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が０％の透明な膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に空気孔が存在しなかった。

[0198] （比較例２）

撹拌子を入れた５０ｍＬサンプル管に合成例３で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－３）を２５．３ｇ取り、ＤＡ－１を２．６２ｇ加え、室温で２４時間撹拌し溶解させた。２４時間前後の粘度変化がなかったことからＤＡ－１はポリアミック酸と反応せずに溶媒中に溶解しただけだということが分かった。このＤＡ－１が溶解したポリアミック酸溶液を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、温度８０℃のホットプレート上で５分間乾燥させ、膜厚２０μｍの透明な膜を得た。その後、温度２５０℃の熱風循環式オーブンで５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が０％の透明な膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に空気孔が存在しなかった。

[0199] （実施例４）

合成例１で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１）を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、温度８０℃のホットプレート上で５分間乾燥させ、膜厚２０μｍの透明な膜を得た。その後、温度１９０℃のホットプレートで５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が８０％の白濁した膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に均一に

空気孔を有する多孔質膜であった。

[0200] （実施例５）

合成例１で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１）を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上に実施例４と同様の条件でスピンコートし、温度１９０℃のホットプレート上で５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が８０％の白濁した膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に均一に空気孔を有する多孔質膜であった。

[0201] （実施例６）

合成例２で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－２）を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、温度８０℃のホットプレート上で５分間乾燥させ、膜厚２０μｍの透明な膜を得た。その後、温度１９０℃のホットプレートで５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が７９％の白濁した膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に均一に空気孔を有する多孔質膜であった。

[0202] 因みに、多孔化工程の加熱条件を、温度１７０℃のホットプレートで５分間焼成としたところ、ヘーズ値が０％の透明な膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に空気孔が存在しなかった。

[0203] （実施例７）

合成例２で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－２）を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上に実施例６と同様の条件でスピンコートし、温度１９０℃のホットプレート上で５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が８０％の白濁した膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に均一に空気孔を有する多孔質膜であった。

[0204] 因みに、多孔化工程の加熱条件を、温度１７０℃のホットプレートで５分間焼成としたところ、ヘーズ値が０％の透明な膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に空気孔が存在しなかった。

[0205] （実施例８）

合成例４で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－４）を、厚さ１．１ｍ

ｍの透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、温度８０℃のホットプレート上で５分間乾燥させ、膜厚２０μｍの透明な膜を得た。その後、温度２１０℃のホットプレートで５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が８２％の白濁した膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に均一に空気孔を有する多孔質膜であった。

[0206] 因みに、多孔化工程の加熱条件を、温度１９０℃のホットプレートで５分間焼成としたところ、ヘーズ値が０％の透明な膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に空気孔が存在しなかった。

[0207] （実施例９）

合成例５で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－５）を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、温度８０℃のホットプレート上で５分間乾燥させ、膜厚２０μｍの透明な膜を得た。その後、温度２５０℃のホットプレートで５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が５１％の白濁した膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に均一に空気孔を有する多孔質膜であった。

[0208] 因みに、多孔化工程の加熱条件を、温度２３０℃のホットプレートで５分間焼成としたところ、ヘーズ値が０％の透明な膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に空気孔が存在しなかった。

[0209] （実施例１０）

合成例６で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－６）を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、温度８０℃のホットプレート上で５分間乾燥させ、膜厚２０μｍの透明な膜を得た。その後、温度２２０℃のホットプレートで５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が７８％の白濁した膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に均一に空気孔を有する多孔質膜であった。

[0210] 因みに、多孔化工程の加熱条件を、温度２００℃のホットプレートで５分間焼成としたところ、ヘーズ値が０％の透明な膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に空気孔が存在しなかった。

[0211] （実施例１１）

合成例７で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－７）を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、温度８０℃のホットプレート上で５分間乾燥させ、膜厚２０μｍの透明な膜を得た。その後、温度２１０℃のホットプレートで５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が８３％の白濁した膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に均一に空気孔を有する多孔質膜であった。

[0212] 因みに、多孔化工程の加熱条件を、温度１９０℃のホットプレートで５分間焼成としたところ、ヘーズ値が０％の透明な膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に空気孔が存在しなかった。

[0213] （実施例１２）

合成例８で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－８）を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、温度８０℃のホットプレート上で５分間乾燥させ、膜厚２０μｍの透明な膜を得た。その後、温度２５０℃のホットプレートで５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が５３％の白濁した膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に均一に空気孔を有する多孔質膜であった。

[0214] 因みに、多孔化工程の加熱条件を、温度２００℃のホットプレートで５分間焼成としたところ、ヘーズ値が０％の透明な膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に空気孔が存在しなかった。

[0215] （実施例１３）

合成例９で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－９）を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、温度８０℃のホットプレート上で５分間乾燥させ、膜厚２０μｍの透明な膜を得た。その後、温度２３０℃のホットプレートで５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が８１％の白濁した膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に均一に空気孔を有する多孔質膜であった。

[0216] 因みに、多孔化工程の加熱条件を、温度２１０℃のホットプレートで５分

間焼成としたところ、ヘーズ値が０％の透明な膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に空気孔が存在しなかった。

[0217] （実施例１４）

合成例１０で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１０）を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、温度８０℃のホットプレート上で５分間乾燥させ、膜厚２０μｍの透明な膜を得た。その後、温度２００℃のホットプレートで５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が７２％の白濁した膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に均一に空気孔を有する多孔質膜であった。

[0218] 因みに、多孔化工程の加熱条件を、温度１７０℃のホットプレートで５分間焼成としたところ、ヘーズ値が０％の透明な膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に空気孔が存在しなかった。

[0219] （実施例１５）

合成例１１で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１１）を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、温度８０℃のホットプレート上で５分間乾燥させ、膜厚２０μｍの透明な膜を得た。その後、温度１７０℃のホットプレートで５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が８０％の白濁した膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に均一に空気孔を有する多孔質膜であった。

[0220] 因みに、多孔化工程の加熱条件を、温度１５０℃のホットプレートで５分間焼成としたところ、ヘーズ値が０％の透明な膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に空気孔が存在しなかった。

[0221] （実施例１６）

撹拌子を入れた５０ｍＬサンプル管に合成例２で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－２）を３５．１３ｇ取り、パラトルエンスルホン酸一水和物を０．６８１１ｇ入れ室温で２４時間撹拌し混ぜ合わせた。

[0222] このポリアミック酸溶液を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、温度８０℃のホットプレート上で５分間乾燥させ、膜厚

２０μｍの透明な膜を得た。その後、温度１８０℃のホットプレートで５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が８４％の白濁した膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に均一に空気孔を有する多孔質膜であった。

[0223] 因みに、多孔化工程の加熱条件を、温度１６０℃のホットプレートで５分間焼成としたところ、ヘーズ値が０％の透明な膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に空気孔が存在しなかった。

[0224] （実施例１７）

合成例１３で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１３）を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、温度８０℃のホットプレート上で５分間乾燥させ、膜厚２０μｍの透明な膜を得た。その後、温度１７０℃のホットプレートで５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が７７％の白濁した膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に均一に空気孔を有する多孔質膜であった。

[0225] 因みに、多孔化工程の加熱条件を、温度１５０℃のホットプレートで５分間焼成としたところ、ヘーズ値が０％の透明な膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に空気孔が存在しなかった。

[0226] （実施例１８）

合成例１４で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１４）を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、温度８０℃のホットプレート上で５分間乾燥させ、膜厚２０μｍの透明な膜を得た。その後、温度１８０℃のホットプレートで５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が８２％の白濁した膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に均一に空気孔を有する多孔質膜であった。

[0227] 因みに、多孔化工程の加熱条件を、温度１６０℃のホットプレートで５分間焼成としたところ、ヘーズ値が０％の透明な膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に空気孔が存在しなかった。

[0228] （実施例１９）

合成例１５で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１５）を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、温度８０℃のホットプレート上で５分間乾燥させ、膜厚２０μｍの透明な膜を得た。その後、温度１５５℃のホットプレートで５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が８３％の白濁した膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に均一に空気孔を有する多孔質膜であった。

[0229] 因みに、多孔化工程の加熱条件を、温度１４０℃のホットプレートで５分間焼成としたところ、ヘーズ値が０％の透明な膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に空気孔が存在しなかった。

[0230] ＜試験例１＞

撹拌子を入れた５０ｍＬサンプル管に合成例１５で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１５）を１２．６７ｇ取り、ＮＭＰを１９．０１ｇ加え、室温で２４時間撹拌してポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１６）を得た。このポリアミック酸溶液の温度２５℃における粘度をＥ型粘度計（東機産業社製）で確認したところ、７１．７ｍＰａ・ｓであった。

[0231] このＰＡＡ－１６を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上に種々の回転数でスピンコートし、温度８０℃のホットプレート上で５分間乾燥させ、膜厚４４０～１２２０ｎｍの透明な膜を得た。その後、温度３００℃のホットプレートで５分間焼成を行った。この膜のヘーズ値測定と顕微鏡観察の結果を表１にまとめる。

[0232] この結果、粘度が７１．７ｍＰａ・ｓである多孔質膜樹脂組成物に関しては、膜厚が５５０～１２２０ｎｍの高分子塗布膜とした場合に、多孔質膜が得られたが、４４０～４９０ｎｍの場合には、多孔質化しなかったことがわかった。なお、これは特定の粘度での試験にすぎず、多孔質化するのが５５０～１２２０ｎｍの高分子塗布膜だけであることを示すものではない。

[0233] [表1]

スピンコート回転数 / rpm	1500	2000	2500	3000	3500	4000
80℃5分乾燥時膜厚 / nm	1220	920	710	550	490	440
ヘーズ値 / %	88	86	40	15	1	0
膜中の気泡	有	有	有	有	無	無

[0234] ＜試験例２＞

合成例１で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１）を用いて、多孔質化する条件の検討を行った。なお、この条件は、特定の多孔質膜形成用樹脂組成物を用いた場合についてであり、本発明における一般的な条件を限定するものではない。なお、本発明で、高分子塗布膜を加熱することにより熱分解性官能基を分解して多孔質膜を製造する条件は、上述した多孔質膜形成用樹脂組成物を用いて高分子塗布膜を形成し、その後、高分子塗布膜を加熱することより、高分子塗布膜中に含有される熱分解性官能基を熱分解して脱離する（脱ガスする）ことにより（脱ガス工程）、気体となり、高分子塗布膜中に空隙を形成する多孔化工程を実施すればよく、好適な加熱温度や時間は、１００℃以上、好ましくは、１５０℃以上である熱分解性官能基が熱分解する温度で行えば、容易に調整可能である。また、脱ガス工程は、この多孔化工程まで、例えば、上述した乾燥工程やその後において生じないことが重要であり、この多孔化工程で全ての脱ガス工程を完結するのが好ましい。

[0235] （試験例２－１）

合成例１で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１）を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、温度８０℃のホットプレート上で５分間乾燥させ、膜厚２０μｍの透明な膜を得た。その後、温度２５０℃の熱風循環式オーブンで５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が８１％の白濁した膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に均一に空気孔を有する多孔質膜であった。

[0236] （試験例２－２）

合成例１で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１）を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、温度８０℃のホットプレート上で５分間乾燥させ、膜厚２０μｍの透明な膜を得た。その後、温度１９０℃のホットプレートで５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が８０％の白濁した膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に均一に空気孔を有する多孔質膜であった。

[0237] （試験例２－３）

合成例１で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１）を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上に実施例３と同様の条件でスピンコートし、温度１９０℃のホットプレート上で５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が８０％の白濁した膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に均一に空気孔を有する多孔質膜であった。

[0238] （試験例２－４）

合成例１で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１）を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、温度８０℃のホットプレート上で５分間乾燥させ、膜厚２０μｍの透明な膜を得た。その後、温度１７０℃のホットプレートで５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が０％の透明な膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に空気孔が存在しなかった。

[0239] この例では、多孔化工程の加熱温度・時間が足りなかったと推定される。

[0240] （試験例２－５）

合成例１で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１）を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、温度１７０℃のホットプレート上で５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が０％の透明な膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に空気孔が存在しなかった。

[0241] この例でも、多孔化工程の加熱温度・時間が足りなかったと推定される。

[0242] （試験例２－６）

合成例１で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１）を、厚さ１．１ｍｍの透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、温度１７０℃のホットプレート上で５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が０％の透明な膜が得られた。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に空気孔が存在しなかった。この基板に温度１９０℃のホットプレートで５分間焼成を行ったところ、ヘーズ値が０％の透明な膜のままであった。この焼成膜を顕微鏡観察したところ、膜内に空気孔が存在しなかった。

[0243] この例では、最初の焼成では加熱温度・時間が足りず多孔化せず、この段階で膜が完全固化されたと推定される。完全固化後に熱分解性官能基を熱分解しても多孔化しないことが確認された。

請求の範囲

[請求項1] 熱により分解してガスを発生する熱分解性官能基を含む高分子塗布膜を形成する膜形成工程と、

前記高分子塗布膜を加熱することにより前記熱により分解してガスを発生する熱分解性官能基を分解し、多孔質膜とする多孔化工程とを具備する

ことを特徴とする多孔質膜の製造方法。

[請求項2] 前記高分子塗布膜は、前記熱分解性官能基を有する高分子化合物を含む

ことを特徴とする請求項１に記載の多孔質膜の製造方法。

[請求項3] 前記高分子塗布膜は、テトラカルボン酸誘導体とジアミン成分とを反応させて得られるポリイミド前駆体及びそれをイミド化して得られるポリイミド、またはジイソシアネートとジアミン成分とを反応させて得られるポリウレアからなる群から選ばれる少なくとも１種の重合体を含む多孔質膜形成用樹脂組成物から形成されたものであり、前記少なくとも１種の重合体のうちの何れかは、前記熱分解性官能基を有するモノマーを重合又は共重合させたものである

ことを特徴とする請求項１又は２に記載の多孔質膜の製造方法。

[請求項4] 前記多孔質膜形成用樹脂組成物は、テトラカルボン酸誘導体とジアミン成分とを反応させて得られるポリイミド前駆体及びそれをイミド化して得られるポリイミドを含み、

前記熱分解性官能基を有するモノマーは、ジアミン化合物である

ことを特徴とする請求項３に記載の多孔質膜の製造方法。

[請求項5] 前記ジアミン成分として、前記熱分解性官能基を有するジアミンと、他のジアミン化合物とを含む

ことを特徴とする請求項３又は４に記載の多孔質膜の製造方法。

[請求項6] 前記熱分解性官能基が、ｔ－ブトキシカルボニル基（Ｂｏｃ基）である

ことを特徴とする請求項１～５の何れか一項に記載の多孔質膜の製造方法。

[請求項7] 前記膜形成工程は、塗布工程の後、乾燥する乾燥工程を含む

ことを特徴とする請求項１～６の何れか一項に記載の多孔質膜の製造方法。

[請求項8] 前記多孔化工程の前には、膜を完全固化せず、前記多孔化工程で含有される前記熱分解性官能基を熱分解する

ことを特徴とする請求項１～７の何れか一項に記載の多孔質膜の製造方法。

[請求項9] 前記膜形成工程で形成された高分子塗布膜の膜厚が０．５μｍ以上である

ことを特徴とする請求項１～８の何れか一項に記載の多孔質膜の製造方法。

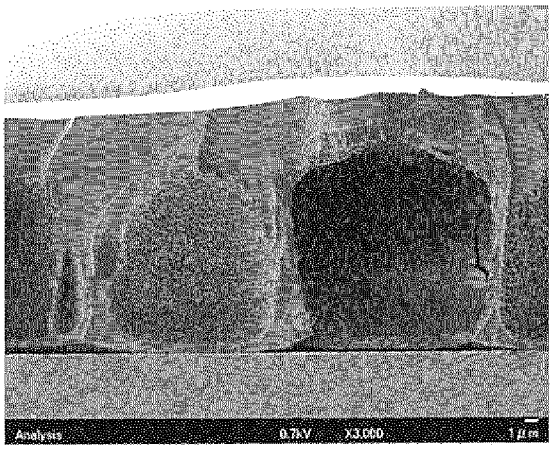
[請求項10] 前記多孔化工程は、前記高分子塗布膜の所定領域のみを部分的に加熱するレーザー照射により行い、前記所定領域のみを多孔質膜とする

ことを特徴とする請求項１～９の何れか一項に記載の多孔質膜の製造方法。

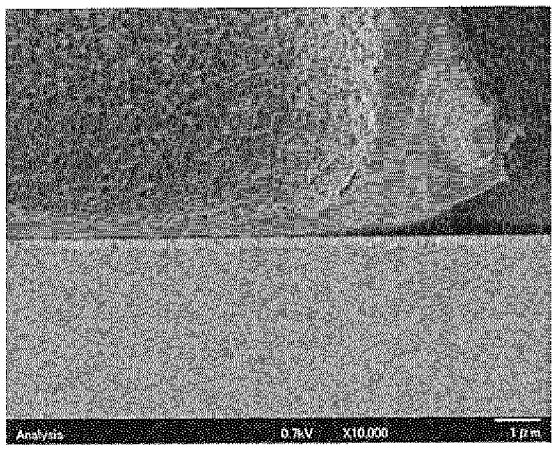
[請求項11] 前記多孔化工程の後、前記多孔質膜を熱処理する多孔化工程を具備する

ことを特徴とする請求項１～１０の何れか一項に記載の多孔質膜の製造方法。

[図1]

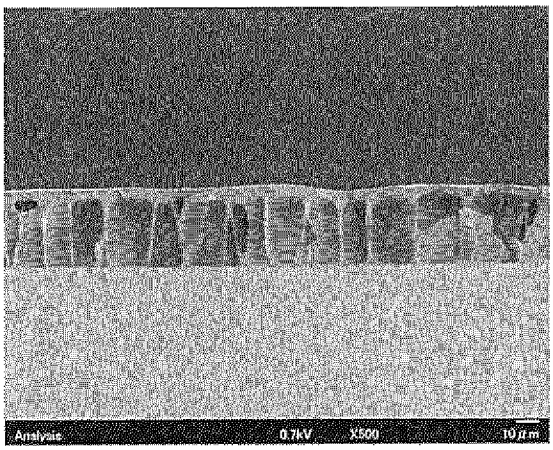

Analysis
0.7kV X3,000
1 μm

(a)

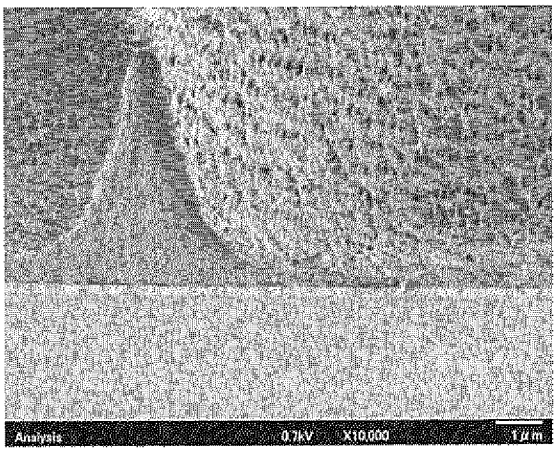

Analysis
0.7kV X10,000
1 μm

(b)

[図2]


Analysis
0.7kV X500
10 μm

(a)


Analysis
0.7kV X10,000
1 μm

(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/011848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J9/04(2006.01)i, *C08G73/10*(2006.01)i, *H01G9/02*(2006.01)i, *H01G11/52*(2013.01)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)
C08J9/04, C08G73/10, H01G9/02, H01G11/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-237241 A (Hitachi, Ltd.), 31 August 2001 (31.08.2001), claim 4; paragraphs [0030], [0031], [0034], [0037] (Family: none)	1,8,11 2-7,9-10
X A	JP 2004-43732 A (3M Innovative Properties Co.), 12 February 2004 (12.02.2004), claims 1, 2, 4; paragraphs [0023], [0041], [0043]; paragraph [0053], table 1; paragraph [0056], table 2; paragraph [0059], table 3 (Family: none)	1,2,6,7,9 3-5,8,10,11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 June 2017 (23.06.17)	04 July 2017 (04.07.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/011848

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-2812 A (Oji Paper Co., Ltd.), 08 January 2004 (08.01.2004), claims 1, 5; paragraphs [0033], [0038], [0041], [0054]; paragraph [0073], table 1 (Family: none)	1,2,6,7-9,11 3-5,10
A	JP 2005-54176 A (Oji Paper Co., Ltd.), 03 March 2005 (03.03.2005), claims 1, 5; paragraphs [0026], [0031], [0034], [0070] to [0075]; tables 1, 2 & US 2006/0210785 A1 claims 1, 5; paragraphs [0068], [0077], [0093] & WO 2005/007730 A1 & EP 1647570 A1 & TW 200510474 A & KR 10-2006-0041238 A & CN 1823120 A & KR 10-1036793 B1	1-11
A	JP 2002-8446 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 11 January 2002 (11.01.2002), claim 1; paragraphs [0014], [0015] (Family: none)	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１１８４８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J9/04(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, H01G9/02(2006.01)i, H01G11/52(2013.01)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.　C08J9/04, C08G73/10, H01G9/02, H01G11/52

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　　１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報　　１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報　　１９９４－２０１７年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2001-237241 A（株式会社日立製作所）2001.08.31, 【請求項４】【００３０】【００３１】【００３４】【００３７】 （ファミリーなし）	1,8,11 2-7,9-10
X A	JP 2004-43732 A（スリーエム　イノベイティブ　プロパティズ　カンパニー）2004.02.12, 【請求項１】【請求項２】【請求項４】【００２３】【００４１】 【００４３】【００５３】【表１】【００５６】【表２】【００５９】 【表３】 （ファミリーなし）	1,2,6,7,9 3-5,8,10,11

☑　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
２３．０６．２０１７	０４．０７．２０１７

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）　４Ｆ　３９７４
横島　隆裕
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３０

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
X A	JP 2004-2812 A（王子製紙株式会社）2004.01.08, 【請求項１】【請求項５】【００３３】【００３８】【００４１】 【００５４】【００７３】【表１】　（ファミリーなし）	1,2,6,7-9,11 3-5,10
A	JP 2005-54176 A（王子製紙株式会社）2005.03.03, 【請求項１】【請求項５】【００２６】【００３１】【００３４】 【００７０】～【００７５】【表１】【表２】 & US 2006/0210785 A1,Claims1.5.[0068][0077][0093] & WO 2005/007730 A1 & EP 1647570 A1 & TW 200510474 A & KR 10-2006-0041238 A & CN 1823120 A & KR 10-1036793 B1	1-11
A	JP 2002-8446 A（住友ベークライト株式会社）2002.01.11, 【請求項１】【００１４】【００１５】　（ファミリーなし）	1-11