

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6035632号
(P6035632)

(45) 発行日 平成28年11月30日 (2016.11.30)

(24) 登録日 平成28年11月11日 (2016.11.11)

(51) Int. Cl.	F I
DO 1 F 6/74 (2006.01)	DO 1 F 6/74 A
DO 1 D 10/02 (2006.01)	DO 1 D 10/02
DO 1 D 5/04 (2006.01)	DO 1 D 5/04

請求項の数 1 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2013-532899 (P2013-532899)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成23年10月5日 (2011.10.5)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2013-539824 (P2013-539824A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成25年10月28日 (2013.10.28)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/054863		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02012/047960		アメリカ合衆国デラウェア州19805.
(87) 国際公開日	平成24年4月12日 (2012.4.12)		ウィルミントン. センターロード974.
審査請求日	平成26年10月3日 (2014.10.3)		ピー・オー・ボックス2915. チェスナ
(31) 優先権主張番号	12/899,770		ット・ラン・プラザ
(32) 優先日	平成22年10月7日 (2010.10.7)	(74) 代理人	100092093
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 辻居 幸一
		(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド酸繊維からポリイミド繊維へ的高速熱転化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリイミド繊維を形成するためにポリアミド酸繊維を第1温度～第2温度の範囲の温度で5秒間～5分間の範囲の時間加熱する工程を含む方法であって、

前記第1温度が前記ポリアミド酸のイミド化温度であり、前記第2温度が前記ポリイミドの分解温度であり、

前記ポリアミド酸繊維の数平均繊維径が1500nm以下である、
方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2010年10月7日出願された米国特許出願公開第12/899770号明細書の外国優先権およびその利益を主張するものであり、その全体を本明細書の一部を構成するものとしてここに援用する。

【0002】

関連出願の相互参照

本出願の主題は、2009年12月15日出願された同時係属出願である米国仮特許出願第61/286618号明細書、米国仮特許出願第61/286628号明細書および米国仮特許出願第61/286623号明細書に関連する。

【0003】

本発明は、ポリアミド酸繊維、ポリアミド酸ナノ繊維またはポリアミド酸ナノウェブを、それぞれポリイミド繊維、ポリイミドナノ繊維およびポリイミドナノウェブに高速熱転化する方法を対象とする。

【背景技術】

【0004】

ポリイミド (PI) は高機能ポリマーの中でも重要な種類であり、幅広い用途、例えば、マイクロエレクトロニクス、航空産業、分離膜、電池のセパレータに使用されている。PIは、従来、2段階プロセスを用いて合成されている。まず最初に、テトラカルボン酸二無水物および有機ジアミンを非プロトン性極性溶媒中で低温で重縮合させることによってポリアミド酸が調製される。次いで、こうして調製されたポリアミド酸が、熱的に、化学的にまたはこれらの両方を併用することによってポリイミドに転化される。Bryant, R. G., Polyimides, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2006に述べられているように、ポリアミド酸からポリイミドへの転化の基礎となっている機構に基づけば、イミド化速度は、ポリマーのTgが低く、かつ閉環を助ける溶媒が利用しやすい転化の初期段階の方が速い。ところが、転化率が上昇すると、ポリマーのTgが上昇するとともに溶媒が利用しにくくなるのでイミド化速度は低下する。速度が2段階になるこの現象は、繊維（高表面積）やキャストフィルム（フィルムが厚肉である方が初期のイミド化速度が速い）で認められていた。さらに、表面積対体積比が最も高いポリアミド酸乾燥粉末のイミド化が最も長時間を要する。文献に開示されているポリアミド酸からポリイミドへの熱転化は長時間を要し、20分間から何時間もかかるものもある。

【0005】

Huangら, European Polymer Journal 42 (2006) 1099~1104には、電界紡糸されたBPDA-PDAポリアミド酸を真空中100~450の範囲の温度で熱アニールすることによってイミド化を行うことによる、BPDA-PDAポリイミドフィルムおよび電界紡糸ナノ繊維シートの作製が開示されているが、これに要する時間は合計3時間を超える。

【0006】

Zhangら, The 2006 International Conference on MEMS, NANO and Smart Systemsには、80~300で一連の熱処理を順次行うことによりPMDA-ODA PAA電界紡糸繊維をポリイミドに転化することが開示されているが、これには合計4時間30分を要する。

【0007】

Jirsakら, Journal of Nanomaterials, doi:10.1155/2010/842831には、ODPA-ODAポリアミド酸の電界紡糸繊維の薄層を60~300の範囲の温度の一連の熱アニールステップに従うことによって熱的にイミド化することが開示されているが、これには合計6時間を要する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

PAAをPIに転化するために長時間イミド化を行うと全体的な製造コストが増加し、今度は利益率に影響が出兼ねない。したがって、ポリアミド酸からポリイミドへの熱転化時間が短縮された、ポリアミド酸繊維からポリイミド繊維を製造する新規な方法が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

一態様においては、本発明は、ポリイミド繊維を形成するためにポリアミド酸繊維を第1温度~第2温度の範囲の温度で5秒間~5分間の範囲の時間加熱する工程を含み、第1温度はポリアミド酸のイミド化温度であり、第2温度はポリイミドの分解温度である、方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】例示的なエレクトロブローイング装置の略図である。

【図2】例示的な赤外線オーブンの一部分の略図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明により、ポリイミド繊維を形成するためにポリアミド酸(PAA)繊維を第1温度～第2温度の範囲の温度で5秒間～5分間の範囲の時間加熱する工程を含む方法であって、第1温度がポリアミド酸のイミド化温度であり、第2温度がポリイミドの分解温度である、方法を提供する。

10

【0012】

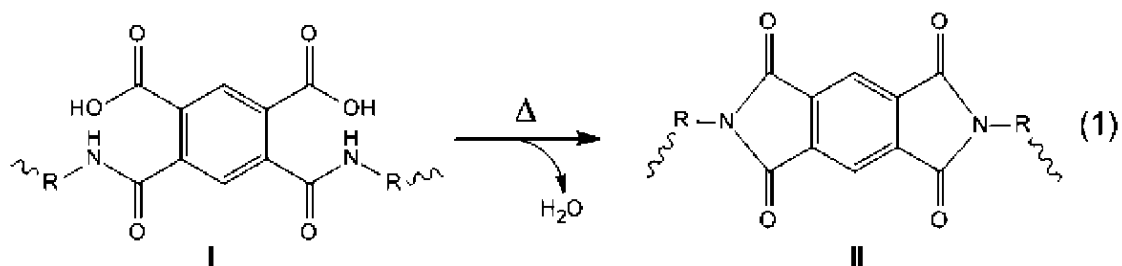
本明細書において用いられる「繊維」という語は、数平均径が10ミクロン未満、さらには3ミクロン未満、さらには1500nm未満でさえある繊維を指す。さらに、本明細書において用いられる「ナノ繊維」という語は、数平均径が1000nm未満、さらには800nm未満、さらには50nm～500nm、さらには100～400nmでさえある繊維を指す。断面が円形ではないナノ繊維の場合、本明細書において用いられる「径」という語は、断面の最大寸法を指す。

【0013】

ポリアミド酸IからポリイミドIIへの転化は、熱的に、化学的に、またはこれらの両方を併用して、以下の反応スキーム(1)に示すように行うことができる。R基の性質に応じて、ポリイミドIIを部分芳香族性とすることも全芳香族性とすることもできる。本明細書に開示するPAA I繊維をPI II繊維に転化する本発明は、熱転化のみを対象とする。しかしながら、本明細書に開示するPAA IからPI IIへの熱転化は、転化時間をさらに短縮するかまたは方法を最適化するために化学的転化と併用することができる。

20

【化1】



30

【0014】

ポリアミド酸繊維は任意の好適な方法により製造することができる。本発明に好適な方法においては、ポリアミド酸繊維は、以下に詳述するように、ポリアミド酸の溶液をエレクトロブローイング(electroblowing)することにより得られる。他の方法においては、ポリアミド酸繊維は、ポリアミド酸の溶液を電界紡糸することにより得られる。電界紡糸は当該技術分野においてよく知られており、Huangら, Adv. Mat. DOI: 10.1002/adma.200501806に、ポリアミド酸溶液を電界紡糸してポリアミド酸ナノ繊維のマットを形成することが開示されている。一方、マルチブロー等の他の繊維製造技法も使用することができる。一実施形態においては、ポリアミド酸繊維は、ポリアミド酸ナノ繊維を含む。他の実施形態においては、ポリアミド酸ナノ繊維は、ポリアミド酸ナノウェブの形態にある。一実施形態においては、ナノウェブは、複数のポリアミド酸ナノ繊維を含む。

40

【0015】

本明細書において用いられる「ナノウェブ」という語は「不織」物の一群を表し、その

50

繊維は、数平均断面径 (number average cross-sectional diameter) が 1000 nm 未満であることを特徴とする「ナノ繊維」と称されるものである。本発明においては、ISO 9092 の「不織」物という語の定義を使用するものとする：「シート、ウェブまたはバットの製造物で、繊維が特定の方向またはランダムに配向しており、摩擦および/または凝集および/または粘着により繊維が結合されたもの。紙、織製品、編製品、タフト品、結合用の糸もしくは長繊維が組み込まれた縫合品または湿式縮絨によりフェルト化された製造物は除き、さらに針が打ち込まれていてもいなくてもよい。繊維は天然物でも製造物であってもよい。これらはステープルであっても連続フィラメントであってもよいし、あるいはその場で形成されたものであってもよい。」本明細書において用いられるナノウェブは、比較的平坦であり、可撓性を有し、多孔質である平面構造を画定し、1本または2本以上の連続フィラメントを寝かせる (lay-down) ことにより形成される。

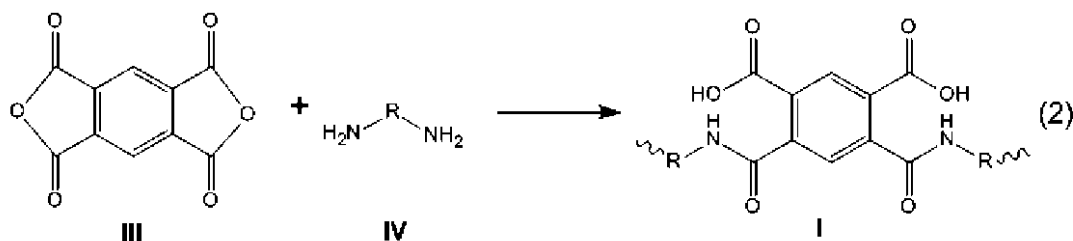
10

【0016】

後述するエレクトロブローイングおよび電界紡糸に使用されるポリアミド酸 I は、反応スキーム (2) に示すように、非プロトン性極性溶媒中においてテトラカルボン酸二無水物 III および有機ジアミン IV を低温から中温で反応させることによって得ることができる。

【化 2】

20



【0017】

反応 (2) におけるテトラカルボン酸二無水物 III および有機ジアミン IV のモル比は、0.2 ~ 6 または 0.5 ~ 2.0 または 0.9 ~ 1.0 である。

30

【0018】

反応スキーム (2) においては、任意の好適なテトラカルボン酸二無水物 III を使用することができ、これらに限定されるものではないが、ピロメリット酸二無水物 (PMDA)；ピフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA)；3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA)；2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物；3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物；1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物；2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物；2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物；ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物；ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物；ナフタレン-1,2,4,5-テトラカルボン酸二無水物；ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物；ピラジン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物；2,2'-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物；1,1'-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物；1,1'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物；ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物；ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物；ベンゼン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物；3,4,3',4'-テトラカルボキシベンゾフェノン二無水物；ペリレエン (perylene) -3,4,9,10-テトラカルボン酸二無水物；ビス-(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテルテトラカルボン酸二無水物；およびこれらの混合物が挙げられる。

40

50

【 0 0 1 9 】

好適な有機ジアミンⅣとしては、これらに限定されるものではないが、オキシジアニン(ODA)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(RODA)および1,4-フェニレンジアミン(PDA); m-フェニレンジアミン; p-フェニレンジアミン; 4,4'-ジアミノジフェニルプロパン; 4,4'-ジアミノジフェニルメタンベンジジン; 4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド; 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン; 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル; 1,5-ジアミノナフタレン; 3,3'-ジメチルベンジジン; 3,3'-ジメトキシベンジジン; ビス-(パラ-ベータ-アミノ-t-ブチルフェニル)エーテル; 1-イソプロピル-2,4-m-フェニレンジアミン; m-キシリレンジアミン; p-キシリレンジアミン; ジ(パラアミノシクロヘキシル)メタン(Di(paraminocyclohexyl)methane); ヘキサメチレンジアミン(hexamethylenediamine); ヘプタメチレンジアミン; オクタメチレンジアミン; デカメチレンジアミン; ノナメチレンジアミン; 4,4'-ジメチルヘプタメチレンジアミン(Dimethylheptamethylenediamine)-2,11-ジアミノドデカン; 1,2-ビス(3-アミノプロポキシエタン); 2,2'-ジメチルプロピレンジアミン; 3-メトキシヘキサメチレンジアミン; 2,5'-ジメチルヘキサメチレンジアミン; 3-メチルヘプタメチレンジアミン; ピペラジン; 1,4-ジアミノシクロヘキサン; 1,12-ジアミノオクタデカン; 2,5-ジアミノ-1,3,4-チアジアゾール; 2,6-ジアミノアントラキノン; 9,9'-ビス(4-アミノフェニルフルオレン); p,p'-4,4ビス(アミノフェノキシ); 5,5'-ジアミノ-2,2'-ビピリジルスルフィド(bipyridylsulfide); 2,4-ジアミノイソプロピルベンゼン; およびこれらの混合物が挙げられる。

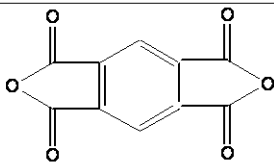
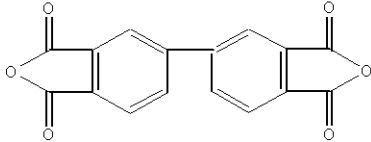
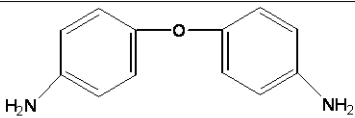
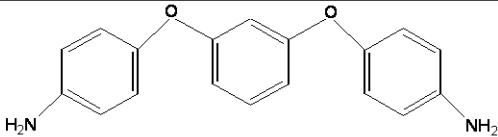
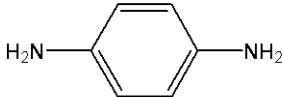
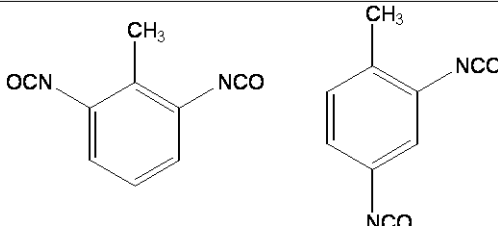
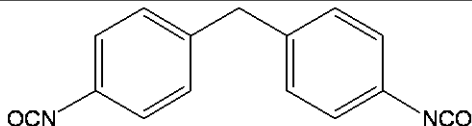
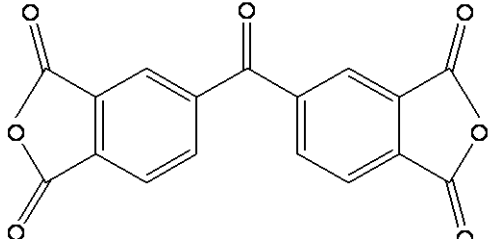
【 0 0 2 0 】

本発明に関し、ポリイミドの技術分野において実際に慣用されている数種の二無水物ⅠⅠおよびジアミンⅣの略称および呼称を表1に示す。

【 0 0 2 1 】

10

20

表 1		
略称	化学名	化学構造
PMDA	ピロメリット酸二無水物	 PMDA
BPDA	ビフェニルテトラカルボン酸二無水物	 BPDA
ODA	オキシジアニリン	 ODA
RODA	1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン	 RODA
PDA	1,4-フェニレンジアミン	 PDA
TDI	2,4-トルエンジイソシアネートおよび2,6-トルエンジイソシアネート	
MDI	メチレンジフェニル4,4'-ジイソシアネート	
BTDA	3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物	

【 0 0 2 2 】

反応スキーム(2)におけるポリアミド酸Ⅰの合成には任意の好適な非プロトン性極性溶媒を使用することができる。好適な有機溶媒は、ポリアミド酸および反応体の少なくとも1種の溶媒として作用する。好適な溶媒は反応体(二無水物ⅠⅠⅠまたはジアミンⅠⅤ)に対し不活性である。一実施形態においては、溶媒は、ポリアミド酸ならびに二無水物およびジアミンの両方の溶媒である。通常は液体であるN,N-ジアルキルカルボキシルアミドに分類される有機溶媒が本発明の方法の溶媒として有用である。例示的な溶媒とし

10

20

30

40

50

ては、これらに限定されるものではないが、N，N - ジメチルホルムアミドおよびN，N - ジメチルアセトアミド（DMAC）、N，N - ジエチルホルムアミド（DMF）、N，N - ジエチルアセトアミド、N，N - ジメチルメトキシアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - メチルカプロラクタム等が挙げられる。本発明に使用することができる他の溶媒は、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレンスルホン、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、ブチロラクトンおよびN - アセチル2 - ピロリドンである。この溶媒は、単独で使用することも、溶媒と組み合わせることも、貧溶媒（ベンゼン、ベンゾニトリル、ジオキサン、キシレン、トルエン、シクロヘキサン等）と組み合わせることもできる。

【0023】

反応スキーム（2）により得られるポリアミド酸Ⅰの分子量は、モノマーの純度、防湿の程度、溶媒の選択、低温～中温の維持等の幾つかの要素に依存する。反応（2）は、175 までの温度で実施することができるが、75 未満の温度とすることが好ましい。この温度制限の理由は、分子量を制限することになる3種の反応：（a）ポリアミド酸Ⅰを加水分解することになる水を放出する、ポリイミドへの部分転化；（b）加水分解を起こすことに加えて、反応媒体から低分子量のポリマーを早期に析出させる可能性のある、100 超でのポリイミドⅡへの高度な転化；および（c）可能性のある溶媒とのアミド交換、が起こり得るためである。

【0024】

本明細書における方法は、こうして得られたポリアミド酸繊維を、ポリイミド繊維を形成するために、第1温度～第2温度の範囲の温度で5秒間～5分間または5秒間～4分間または5秒間～3分間または5秒間～30秒間の範囲の時間加熱する工程を含む。第1温度はポリアミド酸のイミド化温度である。本発明においては、所与のポリアミド酸繊維のイミド化温度は500 未満の温度であり、これは、昇温速度が50 /分、重量減少（%/）が1.0未満、好ましくは0.5未満、精度が±0.005%（重量%）および±0.05 となるように熱重量分析（TGA）を行った場合のものである。第2温度は、所与のポリアミド酸繊維から形成されたポリイミド繊維の分解温度である。さらに、本発明においては、ポリイミド繊維の分解温度は、重量減少（%/）が1.0を超え、好ましくは0.5を超え、精度が±0.005%（重量%）および±0.05 となるように熱重量分析（TGA）を行った場合の、イミド化温度を超える温度である。

【0025】

本発明の実施に好適な一方法においては、ポリアミド酸繊維をイミド化温度～分解温度の範囲の温度に加熱する工程の前に、ポリアミド酸繊維を室温～イミド化温度の範囲の温度に予備加熱する。このイミド化温度未満でのさらなる予備加熱工程により、ポリアミド酸繊維中に存在する残留溶媒をゆっくりと除去することが可能になり、イミド化温度以上で加熱した場合に高濃度の溶媒蒸気が急激に除去されることによってフラッシュ火災（flash fire）が発生する可能性をなくすることができる。

【0026】

ポリアミド酸繊維をポリイミド繊維に熱転化する工程は、対流式オーブン、真空オーブン、赤外線オーブンをを用いて、空气中または不活性雰囲気（アルゴン、窒素等）中で加熱するなどの任意の好適な技法を用いて実施することができる。好適なオーブンは、単一温度に設定することができるか、あるいは各領域が異なる温度に設定される複数の温度領域を有することができるものである。一実施形態においては、加熱は、回分式プロセスで行われるように、段階的に行うことができる。他の実施形態においては、加熱は連続式プロセスで行うことができ、その場合は試料が温度勾配を受ける可能性がある。特定の実施形態においては、ポリアミド酸繊維は、60 /分～250 /秒または250 /分～250 /秒の範囲の速度で加熱される。

【0027】

一実施形態においては、ポリアミド酸繊維は複数の領域を有する赤外線オーブンで、各領域を異なる温度に設定して加熱される。代替的な実施形態においては、すべての領域が

10

20

30

40

50

同一温度に設定される。他の実施形態においては、赤外線オーブンは、コンベアベルトの上または下にさらに赤外線ヒーターを備える。本発明に使用するのに好適な赤外線オーブンのさらなる実施形態においては、各温度領域が室温～第4温度の範囲の温度に設定され、第4温度は第2温度よりも150℃高い。図2は、後に詳述する例示的な6領域赤外線オーブンの一部の例示的な略図である。各領域の温度は、具体的なポリアミド酸、曝露時間、繊維径、放射器間の距離、残留溶媒濃度、置換用空気の温度および流量、繊維ウェブの目付（目付は材料1平方メートル当たりの重量（グラム単位））により決定されることに留意されたい。例えば、従来のアニール範囲は、PMDA/ODAの場合は400～500℃であるが、BPDA/RODAの場合は200℃付近であり、BPDA/RODAは400℃で加熱すると分解するであろう。また、曝露時間を短縮することもできるが、その場合は赤外線オーブンの温度が高くなり、その逆も同様である。一実施形態においては、繊維ウェブはコンベアベルト上で搬送されてオーブン内を通過し、各領域を通過する時間の合計はコンベアベルトの速度により設定され、5秒間～5分間の範囲にある。他の実施形態においては、繊維ウェブはコンベアベルトで支持されない。

【0028】

ポリアミド酸繊維を第1温度～第2温度の範囲の温度に加熱する方法により、以下に定義するイミド化度（degree of imidization）（DOI）が少なくとも0.51、好ましくはDOIが少なくとも0.54、最も好ましくはDOIが少なくとも0.57となる。ほとんどの環境下では、例えば長時間イミド化を行っても完全なイミド化が達成されることは稀であることが分析方法から示されている。実際的には、完全なイミド化は、この分野の専門技術者が必要に応じ定めた何らかの選択された時間内で、イミド化率対時間曲線の傾きがゼロに近づいたときに達成される。

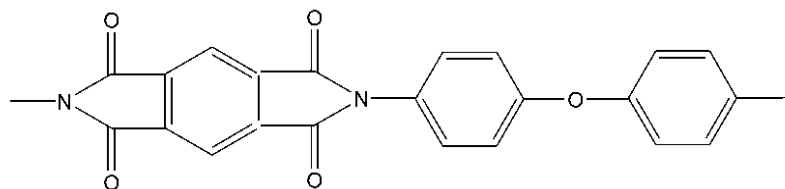
【0029】

一実施形態においては、ポリアミド酸繊維は、ポリアミド酸ナノ繊維を含む。他の実施形態においては、ポリアミド酸ナノ繊維は、ポリアミド酸ナノウェブの形態にある。本発明の実施に好適な方法においては、ポリアミド酸ナノウェブは、ポリアミド酸をポリイミドに転化するためにポリアミド酸を第1温度～第2温度の範囲の温度に加熱する工程の前にカレンダー処理される。

【0030】

典型的には、ポリイミドの呼称は、モノマー単位を形成する縮合反応体の名称に基づく。本明細書においてもこの習慣に従うものとする。したがって、ピロメリット酸二無水物（PMDA）およびオキシジアニリン（ODA）のモノマー単位から形成された、以下の構造で表されるポリイミドは、PMDA/ODAと称される。

【化3】



【0031】

一実施形態においては、ポリイミドナノウェブは、ピロメリット酸二無水物（PMDA）およびオキシジアニリン（ODA）のモノマー単位から上述した方法を用いて形成されるポリイミドナノ繊維から本質的になる。

【0032】

他の実施形態においては、本発明のポリイミド繊維は、1種もしくは2種以上の全芳香族ポリイミドを80重量%超、1種もしくは2種以上の全芳香族ポリイミドを90重量%

超、１種もしくは２種以上の全芳香族ポリイミドを９５重量％超、１種もしくは２種以上の全芳香族ポリイミドを９９重量％超、１種もしくは２種以上の全芳香族ポリイミドを９９．９重量％超または１種もしくは２種以上の全芳香族ポリイミドを１００重量％含む。本明細書において用いられる「全芳香族ポリイミド」という語は、具体的には、 1375 cm^{-1} のイミドC - Nの赤外吸収対 1500 cm^{-1} のp - 置換C - H赤外吸収の比が0．51を超え、ポリマー主鎖中の隣接しているフェニル環の間の結合の少なくとも９５％が、共有結合またはエーテル結合のいずれかにより形成されているポリイミドを指す。この結合の２５％まで、好ましくは２０％まで、最も好ましくは１０％までが、脂肪族炭素、スルフィド、スルホン、リン化物もしくはホスホン官能基またはこれらの組み合わせにより形成されていてもよい。ポリマー主鎖を構成する芳香環の５％までが、環の置換基として脂肪族炭素、スルフィド、スルホン、リン化物またはホスホンを有していてもよい。好ましくは、本発明に使用するのに好適な全芳香族ポリイミドは、脂肪族炭素、硫化物、スルホン、リン化物およびホスホンを含まない。

10

【実施例】

【００３３】

試験方法

イミド化度（DOI）の測定

所与の試験片の赤外スペクトルを測定し、 1375 cm^{-1} のイミドのC - N吸収対 1500 cm^{-1} のp - 置換C - Hの吸収の比を求めた。この比をイミド化度（DOI）とした。最大限にイミド化させるのに必要と思われる時間を十分に超える時間イミド化条件に付したPMDA / ODAポリアミド酸ナノウェブのDOIは0．57であることが分かった。これと比較すると、PMDA / ODAフィルム試験片のDOIは0．65であった。この差は、フィルムには存在しないナノウェブ中のナノ繊維の配向等の、試験片の影響に起因する可能性がある。

20

【００３４】

本発明においては、完全にイミド化されたナノウェブは、 $1375 / 1500\text{ cm}^{-1}$ のピーク比（DOI）が0．51を上回る。

【００３５】

本明細書におけるポリイミドナノウェブをNicolet Magna 560 FTIR (ThermoFisher Scientific)の付属品であるDuraSampl IR (ASI Applied Systems)を用いてATR - IRで分析した。 $4000 \sim 600\text{ cm}^{-1}$ のスペクトルを収集し、ATR効果に関する補正を行った（周波数に対するもぐり込み深さ）。

30

【００３６】

結晶度法（CRYSTALLINITY INDEX METHOD）

本明細書において用いる「結晶度」というパラメータは、広角X線回折（WAXD）により求められる相対的な結晶化度のパラメータを指す。X線用放物面鏡（Parabolic X-ray Mirror）および平行平板コリメータを取り付けたPANalytical X'Pert MPDでCu放射線を用いてX線回折データを収集した。薄肉のフィルムを全体の厚みが約0．7mmになるように重ねることによって透過法用の試験片を作製した。2θが3～45°の範囲でステップ幅を0．1°としてデータを収集した。データポイント毎の計数時間を最低10秒間とし、透過軸（transmission axis）に対し0．1回転／秒の回転数で試験片を回転させた。

40

【００３７】

こうして生成したWAXDのピーク波形（scan）の構成には３つの要素が寄与していた：１）バックグラウンドシグナル；２）秩序を有するが非晶性である領域からの散乱；および３）結晶領域からの散乱。回折データのベースラインに多項式バックグラウンドをフィッティングした。バックグラウンド関数を2θの回折角を変数とする３次多項式となるように選択した。次いでバックグラウンドを差し引いたデータを秩序を持つ非晶性成分または結晶性成分のいずれかを表す一連のガウス型ピークを用いて最小二乗法でフィッ

50

ティングした。組成が同一で結晶化度が幅広く異なる多数の試料からの知見に基づき、結晶領域を表すピークを決定した。こうして選択された結晶のピークの積分値対バックグラウンドを差し引いた曲線全体の積分値の比を結晶度とした。

【 0 0 3 8 】

表 2 に示すピークは P M D A - O D A ポリイミドに関し得られたものである。

【 0 0 3 9 】

結晶相の一部と認められると思われる十分にシャープなピークはある程度任意に決定されるので、試験片の結晶含有率の絶対値は依然として不明である。しかしながら、このようにして決定された結晶度から、数種のポリマーのうちの 2 種のポリマーの相対的な結晶化度を比較することは可能である。

10

【 0 0 4 0 】

表 2

WAXD (2 θ ($^{\circ}$))

11.496

15.059

16.828

22.309

【 0 0 4 1 】

20

粘度測定

R V / H A / H B - 5 または - 6 スピンドルを取り付けたプログラム機能を有する粘度計である B r o o k f i e l d E n g i n e e r i n g H A D V - I I + を N I S T トレサブルなシリコンオイルを用いて校正し、これを用いて溶液粘度を測定した。スピンドルを室温でポリマー溶液中に、液面がスピンドルの凹みに達するまで、浸漬した。モーターを公称トルクの 1 0 ~ 2 0 % となる R P M に設定して駆動させた。4 0 ~ 7 0 ポイズの溶液の場合は R V / H A / H B - 5 スピンドルを用いると 1 0 ~ 2 0 r p m が適切であることが分かり、R V / H A / H B - 6 スピンドルでは 2 0 r p m が適切であることが分かった。

【 0 0 4 2 】

30

繊維径測定

以下の方法を用いて繊維径を測定した。

- 1 . ナノウェブ表面の S E M (走査型電子顕微鏡) 画像を、測定可能な繊維が 2 0 ~ 6 0 本含まれる倍率で 1 または 2 枚以上撮影した。
- 2 . 目視で観察して各画像毎にナノウェブの平均的な外観を示しているように見える 3 つの位置を選択した。
- 3 . 画像解析ソフトウェアを使用して 6 0 ~ 1 8 0 本の繊維の繊維径を測定し、選択した範囲の平均値を求めた。

【 0 0 4 3 】

ポリマーの調製

40

ポリ (アミド酸) 溶液 1 (P A A - 1)

1 0 0 ガロン容のステンレス鋼製攪拌型反応器内で、P M D A (D u P o n t M i t s u b i s h i G a s L t d .) 3 4 . 1 0 k g を、4 , 4 O D A (和歌山精化工業) 3 2 . 1 9 k g および無水フタル酸 (A l d r i c h C h e m i c a l) 1 . 3 0 k g と D M F (D u P o n t) 2 3 4 . 3 3 k g 中で合一した。まず最初に O D A を D M F に添加し、次いで P M D A を添加し、最後に無水フタル酸を添加することによりこれらを混合して、室温で 3 0 時間攪拌しながら反応させることによりポリアミド酸を形成した。結果として得られたポリアミド酸の室温における溶液粘度は 6 8 ポイズであった。

【 0 0 4 4 】

同様の手順を用いて他の 2 種類のポリアミド酸溶液 (P A A - 2 および P A A - 3) を

50

形成した。表 3 に、使用した反応体、そのモル比、固形分の重量 % および各ポリアミド酸溶液の粘度をまとめる。

【 0 0 4 5 】

表 3						
試験片#	モノマー（モル比）			ポリアミド酸溶液		
	PMDA	ODA	無水フタル酸	溶媒	ポリマー（重量%）	粘度（ポイズ）
PAA-1	0.97	1.0	0.06	DMF	22.4	68
PAA-2	0.98	1.0	0.04	DMF	23.7	72
PAA-3	0.97	1.0	0.06	DMF	23.5	67

10

【 0 0 4 6 】

ナノウェブの作製装置

電界紡糸による細径繊維の生産性の問題を解決するためにエレクトロブローイングを導入した。エレクトロブローイングでは、紡糸される繊維に乱気流を当て、それによって、ターゲット面上に吹き落とされる高分子繊維の「雲」を形成すると同時に静電気によって付着させる。送風および静電気力を組み合わせることにより、系の生産性が大幅に増大する。エレクトロブローイングは米国特許出願公開第 2 0 0 5 0 0 6 7 7 3 2 号明細書に詳

20

【 0 0 4 7 】

上述したように調製されたポリアミド酸からエレクトロブローイングによりナノウェブを作製した。図 1 に好適なエレクトロブローイング装置の一実施形態を示す。ポリマー溶液をシリンジ（図示せず）を用いて手作業で 2 5 0 m l 容の H o k e シリンダー 1 0 0 に装入した。この溶液を、紡糸口金の中心から 1 c m の間隔で配設された 3 つのノズル（それぞれ直径 0 . 3 8 m m 、長さ 3 . 8 m m ）を有する 1 0 c m 幅の紡糸口金 1 0 2 に加圧室素供給装置 1 0 1 を用いて送液した。高温の圧縮空気 1 0 8 を紡糸口金に供給し、スロット 1 0 6 から吐出した。繊維 1 0 3 を空気で吹き飛ばしながら、電池式の巻き取り装置 1 1 3 を介して接地を維持した金属板コレクタ 1 1 0 に D C 電位によって引き寄せた。スクリム材の巻回物 1 1 4 を板状コレクタの端部に取り付けた。代替的な配置においては、金属板コレクタ 1 1 0 、電池式巻き取り装置 1 1 3 およびスクリム材 1 1 4 を取り外して、接地された回転式ドラムコレクタ（図示せず）と交換した。高温の加圧空気 1 1 5 を、紡糸装置全体を収容した P l e x i g l a s （登録商標）の格納容器 1 0 7 内にも吹き込んだ。格納容器内を大気圧に維持するために排気ブロワー 1 1 6 を用いて揮発した溶媒をすべて除去した。

30

【 0 0 4 8 】

ナノウェブの作製

ナノウェブ # 3 （ N W - 1 ）

図 1 に示す装置に P A A - 1 を 6 0 c c を手作業で装入した。ノズル 1 0 4 から金属板コレクタ 1 1 0 までの距離を 3 5 . 6 c m とし、ノズルおよびベルトの間に 1 1 0 k V の電位差を印加した。溶液の吐出圧を 5 7 p s i g とし、温度 2 3 ° C におけるプロセスガスの流量を 1 5 c f m とした。補助空気供給装置 1 1 5 を 5 5 ° C に加熱し、繊維紡糸室 1 0 7 に 1 0 立方フィート毎分の流量で吹き込んだ。ナノウェブ構造体を回転式ドラムコレクタで捕集した。

40

【 0 0 4 9 】

ナノウェブ # 2 ~ 6 （ N W 2 ~ 5 ）

P A A - 2 ~ P A A - 6 を使用し、 N W - 1 の作製に用いた設備および手順を用いてナノウェブを作製した。 N W - 1 ~ N W - 6 の作製に用いた具体的な条件を表 4 にまとめた。

50

【 0 0 5 0 】

次いで、このナノウェブを、BF Perkinsカレンダー装置を用いて、室温中、表4に示す圧力（ポンド毎インチ）で、硬質鋼ロールおよび綿で覆ったロールの間でカレンダー処理した。

【 0 0 5 1 】

表 4								
試験片 #	ポリマ ー溶液	溶液温 度(℃)	溶液供 給圧力 (psi)	プロセ スガス 温度 (℃)	プロセ スガス 流量 (cfm)	補助空 気温度(℃)	補助空気 流量 (cf m)	カレンダ ー処理圧 力 (pli)
NW-1	PAA-1	26	57	23	15	55	10	1245
NW-2	PAA-1	27	75	24	17	75	10	1245
NW-3	PAA-2	25	90	22	18	110	10	1245
NW-4	PAA-3	30	130	24	18	130	10	830
NW-5	PAA-3	30	130	24	18	130	10	830

10

【 0 0 5 2 】

ポリイミドナノウェブの作製

20

次いで、カレンダー処理したポリアミド酸ナノウェブ（NW - 1 ~ NW - 5）を、同一のパネルがナノウェブの上方および下方に位置するように配置された加熱パネルを有し、放射器間の距離が9インチであるGlenro Radplane（登録商標）赤外線オーブンを通過させることによって加熱した。図2に、赤外オーブンの一部200の略図を示す。オーブンの筐体222は4つの加熱パネル223を収容しており、それぞれが3つの温度領域に分割されているものとした。パネル223の互いに対面している領域は、ナノウェブ221の上方および下方の温度が等しくなるように制御し、それによってオープン200に合計6つの温度領域が生じるようにした。オープン200内の加熱される長さの全長を48インチとした。オープン200は、図2に示すように、ナノウェブ221用の任意選択的な支持媒体225を備えるものとした。ナノウェブNW - 1およびNW - 2はオープン内でガラス繊維織布225により支持し、これをスクリムまたは支持材としてナノウェブと一緒に搬送した。ナノウェブNW - 3、NM - 4およびNW - 5は支持体を用いなかった。赤外線オープン200は、溶媒の蒸気が実験室に侵入するのを防止するための排気システムも備えるものとした。室温の空気をオープン200の入口および出口の開口部から引き込み、プレナム224を介して排気した。放射器の各温度領域の温度およびナノウェブのオープン200内の総滞留時間を表5にまとめる。ナノウェブの温度は測定しなかった。

30

【 0 0 5 3 】

表 5

イミド化およびアニール条件

実施例	ポリアミド酸ナノウェブ	領域 1 の温度(℃)	領域 2 の温度(℃)	領域 3 の温度(℃)	領域 4 の温度(℃)	領域 5 の温度(℃)	領域 6 の温度(℃)	滞留時間(秒)
PI-NW-1	NW-1	400	500	550	606	650	650	6
PI-NW-2	NW-2	400	400	450	500	550	550	16
PI-NW-3	NW-3	400	500	550	606	650	650	16
PI-NW-4	NW-4	400	500	550	606	650	650	35
PI-NW-5	NW-5	400	500	550	606	650	650	16

【 0 0 5 4 】

加熱後のナノウェブから試験片を切り出して、上述した試験方法に従いイミド化度および結晶化度を測定した。イミド化度および結晶化度に差があるか否かを確認するために P I - N W 1 . 1、1 . 2 および 3 . 1 から複数の試験片を採取した。これは特に、ガラス繊維支持体ウェブを使用して処理した実施例に関し懸念されたことである。これらの場合においては、複数の試験片を採取したことに加えて、機器内で上を向いていた面または下を向いていた面のいずれかの分析を実施した。「上面」と注記したものは、処理中にガラス繊維支持体と接していなかった面を用いて分析した試験片であり、「底面」と注記したものは、オープン内で支持体と接していた面を用いて分析したものである。目付はナノウェブの 1 平方メートル当たりの重量（グラム単位）である。走査型電子顕微鏡画像を観察することにより平均繊維径を求め、画像解析ソフトウェアを用いて 1 0 0 本の繊維の径を推定した。結果を以下の表 6 にまとめる。

【 0 0 5 5 】

表 6

実施例	イミド化/アニール時間（秒）	試験片	DOI(IR ピーク比)	結晶度	目付 (g/m ²)	平均繊維径 (nm)
PI-NW-1	6	A 上面	0.58	0.35	未測定	665
		B 上面	0.57	0.43		
		C 上面	0.58	0.39		
		A 底面	0.59	0.43		
		B 底面	0.53	0.33		
		C 底面	0.59	0.40		
PI-NW-2	16	A 上面	0.60	0.29	12.2	910
		B 上面	0.60	0.31		
		C 上面	0.61	0.32		
		A 底面	0.61	0.24		
		B 底面	0.59	0.28		
		C 底面	0.59	0.32		
PI-NW-3	16	A	0.59	0.31	10.3	876
PI-NW-4	35	A	0.59	0.44	12.8	1077
		B	0.59	0.29		
PI-NW-5	6	A	0.57	0.38	14.4	1077

【 0 0 5 6 】

上述した高速加熱方法を実施している間にナノウェブの温度を直接測定することはでき

ないが、対流損失があることおよび赤外線の吸収が完全ではないことにより加熱放射器の温度を下回ると予想するのは理に適ったことである。

【 0 0 5 7 】

表 6 から、P I - N W - 5 (直径 1 0 7 7 n m) を、D O I が 0 . 5 3 ~ 0 . 5 9 の範囲にある P I - N W - 1 (直径 6 6 0 n m) と同じ時間である 6 秒間イミド化を行うことによって、同程度の D O I である 0 . 5 7 までイミド化することが可能であることが分かる。さらに、サブミクロンサイズおよびミクロンサイズの繊維を秒オーダーという非常に短い時間でイミド化することが可能である。例えば、P I - N W - 5 は、例え平均繊維径が 1 0 7 7 n m であっても、6 秒間という非常に短い時間で完全にイミド化した。P I - N W - 5 は、2 ~ 3 ミクロンという長い繊維および 1 0 0 n m という短い繊維が少ない、繊維径分布を有していた。

10

【 0 0 5 8 】

より長い時間加熱を行う比較例 A A および B B :

P M D A を 0 . 9 8 モル、O D A を 1 モルおよび無水フタル酸を 0 . 0 4 モルを用いて P M D A、O D A および無水フタル酸の D M F 中ポリアミド酸溶液を形成した。図 1 の装置を用いて、以下の表 7 に示す条件に従い、固形分 2 2 重量 % のポリアミド酸溶液を紡糸してナノウェブにした。

【 0 0 5 9 】

表 7							
試験片 #	溶液温度 (°C)	溶液供給 圧力 (psi)	プロセス ガス温度 (°C)	プロセス ガス流量 (cfm)	補助空 気温度 (°C)	補助空 気 流量 (cf m)	カレンダー ー処理の 圧力(pli)
NW-AA	24	90	25	17	102	14	1250
NW-BB	23	50	25	17	80	14	1500

20

【 0 0 6 0 】

ナノウェブ N W - A A および N W - B B を裁断してハンドシートとし、カレンダー処理に付した。ハンドシートを表 8 に示す温度および時間に設定した対流式オープン内に載置した。対流式オープンが設定温度まで昇温する途中の様々な温度で試験片をオープンから取り出した。次いで、イミド化度を上述したように測定した。

30

【 0 0 6 1 】

表 8		
試験片	熱的イミド化手順	DOI (ピーク比)
NW-AA-a	200 °Cで2分間; 350 °Cで4 分間	0.55
NW-AA-b	200 °Cで2 分間; 350 °Cで4 分間; 400 °Cで2 分間	0.57
NW-AA-c	200 °Cで2 分間; 350 °Cで2 分間; 450 °Cで2 分間	0.57
NW-AA-d	200°Cで2 分間; 500 °Cで2 分間; 450 °Cで2 分間;	0.57
NW-BB-a	175 °Cまで昇温、30 分間保持;475 °Cまで昇温、 30 分間 保持(総時間:79 分間)	0.56
NW-BB-b	475 °Cで30 分間	0.62
NW-BB-c	175 °Cまで昇温、30 分間保持; 350°Cまで昇温、30 分間保持	0.55
NW-BB-d	350 °Cで30 分間	0.55

40

【 0 0 6 2 】

これらの比較例から、加熱時間を長くして加熱方法も変化させると、イミド化度に幾分差が生じることが分かる。実施例 N W - B B - a および N W - B B - b の比較は、例えど

50

これらの試験片も 475 で 30 分間保持したとしても、保持する前にこの温度まで昇温した試験片 NW - BB - a は、昇温を行うことなく直接 475 の対流式オープンに載置した試験片 NW - BB - b よりもイミド化度の測定値が低かったことを示している。これらの結果から、実際に、ポリイミドナノウェブの赤外分析を行って $1375 / 1500 \text{ cm}^{-1}$ のピーク比が 0.57 の 90% である 0.51 を超えれば完全にイミド化したと見なすことができると言える。

次に、本発明の態様を示す。

1. ポリイミド繊維を形成するためにポリアミド酸繊維を第 1 温度～第 2 温度の範囲の温度で 5 秒間～5 分間の範囲の時間加熱する工程を含む方法であって、前記第 1 温度が前記ポリアミド酸のイミド化温度であり、前記第 2 温度が前記ポリイミドの分解温度である、方法。

10

2. 前記ポリアミド酸繊維を第 1 温度～第 2 温度の範囲の温度で加熱する前記工程の前に、前記ポリアミド酸繊維を室温～前記第 1 温度の範囲の温度で予備加熱する工程をさらに含む、態様 1 に記載の方法。

3. 前記ポリアミド酸繊維をある温度に加熱する前記工程が、前記ポリアミド酸繊維を 60 / 分～250 / 秒の範囲の速度で加熱することを含む、態様 1 に記載の方法。

4. 前記ポリアミド酸繊維を加熱する前記工程が、ポリアミド酸繊維を赤外線オープンで加熱することを含む、態様 1 に記載の方法。

5. 前記ポリアミド酸繊維が全芳香族ポリアミド酸繊維を含む、態様 1 に記載の方法。

6. 前記全芳香族ポリアミド酸繊維が PMDA / ODA を含む、態様 5 に記載の方法。

20

7. 前記ポリイミド繊維が PMDA / ODA を含む、態様 1 に記載の方法。

8. 前記ポリアミド酸繊維が複数のポリアミド酸ナノ繊維を含む、態様 1 に記載の方法。

9. 前記複数のポリアミド酸ナノ繊維がポリアミド酸ナノウェブの形態にある、態様 8 に記載の方法。

10. 前記ポリアミド酸繊維をある温度で加熱する前記工程の前に、前記ポリアミド酸ナノウェブをカレンダー処理する工程をさらに含む、態様 9 に記載の方法。

11. 前記ポリアミド酸繊維の数平均繊維径が 10 ミクロン以下である、態様 1 に記載の方法。

12. 前記ポリアミド酸繊維の数平均繊維径が 1500 nm 以下である、態様 1 に記載の方法。

30

13. 前記ポリアミド酸繊維の数平均繊維径が 100 nm ～ 1000 nm の範囲にある、態様 1 に記載の方法。

【図 1】

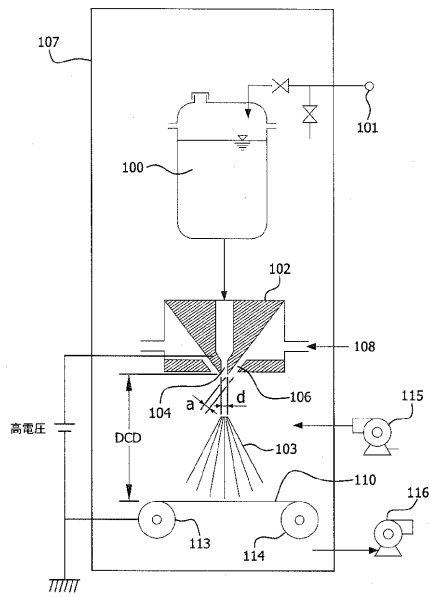


FIG. 1

【図 2】

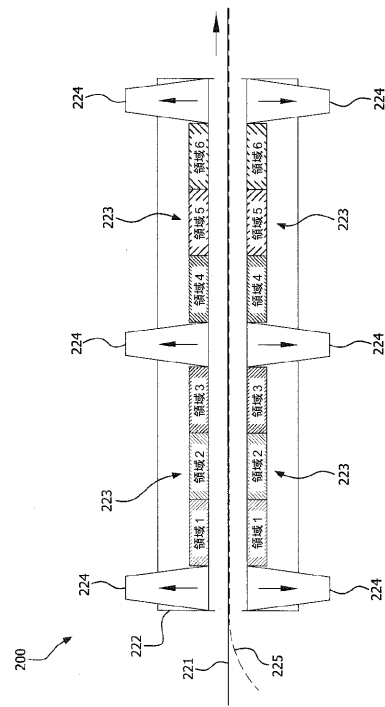


FIG. 2

フロントページの続き

- (74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
- (74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫
- (74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき
- (72)発明者 デンズ ティー ジョセフ
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 19365 パークスパーグ ウェスト エイス アヴェニ
ュー 425
- (72)発明者 クリシュナムールティ ラクシュミー
アメリカ合衆国 デラウェア州 19808 ウィルミントン ヴィデア ドライブ 2825
- (72)発明者 シモンズ グレン エドワード
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 19311 エイヴンデール ファーンウッド ドライブ
139
- (72)発明者 フリスク サイモン
アメリカ合衆国 デラウェア州 19711 ニューアーク コルゲート レーン 710

審査官 久保田 葵

- (56)参考文献 特開2011-132651(JP,A)
特開平11-269268(JP,A)
特開2008-002011(JP,A)
特開2013-256731(JP,A)
米国特許出願公開第2010/0178830(US,A1)
欧州特許出願公開第00984030(EP,A1)
特開2000-071268(JP,A)
特開2009-203314(JP,A)
特開2004-308031(JP,A)
特表2013-514466(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D01F 1/00-6/96、9/00-9/04