

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2009年1月15日 (15.01.2009)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/008499 A1

- (51) 国際特許分類: C08J 9/02 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/062562
- (22) 国際出願日: 2008年7月11日 (11.07.2008)
- (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2007-182549 2007年7月11日 (11.07.2007) JP  
特願2007-283597 2007年10月31日 (31.10.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社 (Ube Industries, Ltd.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 新井 竜哉 (ARAI, Tatsuya) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 山口 裕章 (YAMAGUCHI, Hiroaki) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目8番6号赤坂HKNビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF POLYIMIDE FOAM, AND POLYIMIDE FOAM

(54) 発明の名称: ポリイミド発泡体の製造方法及びポリイミド発泡体

(57) Abstract: Disclosed is a polyimide foam which comprises an aromatic polyimide produced from a 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid component and an aromatic diamine component. The polyimide foam has such a level or more of flexibility that no cracking occurs when a specimen of the polyimide foam having a cross-section area of 1 cm x 1 cm and a length of 5 cm is deformed until the both ends in the width-wise direction of the specimen is contacted with each other to form a ring-like shape. The polyimide foam can be produced by dissolving a 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid component and an aromatic diamine component in a solvent in the presence of an acidic phosphoric acid ester having a specified structure to form a polyimide precursor and expanding the polyimide precursor by heating.

(57) 要約: 3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからなる芳香族ポリイミドによって構成されたポリイミド発泡体であって、寸法が断面1cm×1cmで長さ5cmの前記ポリイミド発泡体を長手方向の両端部同士が接触して環状になるまで変形しても亀裂が生じない程度以上の可撓性を有することを特徴とするポリイミド発泡体。このポリイミド発泡体は、溶媒中で3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とを特定構造の酸性リン酸エステルの存在下に溶解させて得られるポリイミド前駆体を、加熱処理して発泡させることにより得られる。

WO 2009/008499 A1

## 明 細 書

### ポリイミド発泡体の製造方法及びポリイミド発泡体

#### 技術分野

[0001] 本発明は、変形しても容易に亀裂が発生しない可撓性や優れたクッション性などの発泡体としての実用的な機械的特性を有するポリイミド発泡体、或いは発泡体セルが均一で独立気泡率が高いポリイミド発泡体の製造方法に関する。

特に、本発明は、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからなるポリイミド発泡体であって、発泡体セルが均一で細かなものであり、変形しても容易に亀裂が発生しない可撓性や優れたクッション性などの発泡体としての実用的な機械的特性を有したポリイミド発泡体及びその製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] ポリイミド発泡体は、耐熱性などの優れた特性が期待できることから種々の検討がなされている。それらの多くは、例えば、ジアミンとテトラカルボン酸エステルとからなるポリイミド前駆体を加熱処理やマイクロ波放射線に暴露したりして、発泡を伴いながら重合イミド化させてポリイミド発泡体を得るものであった。

特許文献1には、ジアミンと3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸エステルとの溶液を噴霧乾燥器で微粒子化する、ポリイミド発泡体を形成できる粒子状ポリイミド前駆体の製造方法が記載されている。

特許文献2には、ジアミンとテトラカルボン酸エステルとからなるポリイミド発泡体を形成できる液体樹脂前駆体、乃至前記液体樹脂前駆体を乾燥粉末化した粉末状ポリイミド前駆体を、マイクロ波放射線に暴露させてポリイミド発泡体を製造する方法が開示されている。

特許文献3には、ジアミン成分として脂肪族ジアミンを用いることによって、短周期の動的疲れ試験でも砕けたり破断したりしない耐久性を有するポリイミド発泡体の製造方法が記載されているが、脂肪族ジアミンの使用に伴って耐熱性を犠牲にしている。

特許文献4には、テトラカルボン酸に無水物、整泡剤、水、第3級アミノ基含有多価アルコールを反応させてアミド酸結合を有する樹脂発泡体とすることを特徴とするアミ

ド酸フォームの製造方法が開示されている。ここにはリン酸エステルを用いることが記載されている。しかし、酸性リン酸エステルを用いることについては記載がない。

[0003] また、特許文献5には、テトラカルボン酸成分として3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジエステルを用いたポリイミド発泡体が開示されている。

ところで、テトラカルボン酸成分として3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジエステルを用いると、芳香族ジアミン成分との均一な溶液を得ることが難しい(容易に析出が起こる)ので、換言すれば3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンとが好適に分散したポリイミド前駆体を調製することが難しいので、その結果、実用的な機械的特性を有するポリイミド発泡体を得ることができなかった。

特許文献6には、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジエステルをTHFなどのエーテルと(水素結合により)錯形成させることによって芳香族ジアミンとの均一な溶液とし、その均一な溶液から得られたポリイミド前駆体からポリイミド発泡体を製造することが記載されている。しかしながら、ここで得られた3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジエステルからなるポリイミド発泡体は、発泡体セルが極めて粗く且つ不均一なものであった。さらに、発泡倍率が小さい(見掛け密度が大きい)ために、容易に変形できず且つクッション性が劣るなど、発泡体として実用的な機械的特性を有したものではなかった。

[0004] 特許文献1:特開昭57-53533号公報

特許文献2:特開昭57-80427号公報

特許文献3:特開昭61-195126号公報

特許文献4:特開2005-330392号公報

特許文献5:特開昭59-145222号公報

特許文献6:特表2000-515584号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 前記のような製造方法で得られるポリイミド発泡体を構成するポリイミドは、しばしば可撓性が十分でなかった。このため、変形しても容易に亀裂が発生しない可撓性や

、優れたクッション性などの発泡体としての実用的な機械的特性が改良された発泡ポリイミドの製造方法が望まれていた。さらに、発泡体としては、発泡体セルが均一で独立気泡率が高いポリイミド発泡体を容易に得ることができるポリイミド発泡体の製造方法が望まれていた。

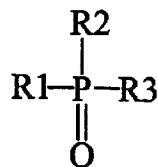
従って、本発明の目的は、変形しても容易に亀裂が発生しない可撓性や優れたクッション性などの発泡体としての実用的な機械的特性を有するポリイミド発泡体、或いは発泡体セルが均一で独立気泡率が高いポリイミド発泡体の製造方法を提供することである。

[0006] また、本発明は、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからなるポリイミド発泡体であつて、発泡体セルが均一で細かなものであり、変形しても容易に亀裂が発生しない可撓性や優れたクッション性などの発泡体としての実用的な機械的特性を有したポリイミド発泡体及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、溶媒中で芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とを下記化学式(1)の酸性リン酸エステルの存在下に溶解させて得られるポリイミド前駆体を、加熱処理して発泡させることを特徴とするポリイミド発泡体の製造方法に関する。

[0008] [化1]



化学式(1)

ここで、(a) R1はOHであり、R2及びR3はそれぞれ独立にORである、(b) R1及びR2はOHであり、R3はORである、又は(c) R1はCH<sub>2</sub>COOYであり、R2及びR3はそれぞれ独立にORである。

なお、Rは炭素数が1～25のアルキル基又は炭素数が1～25のアルケニル基であり、これらの基は更に炭素数が1～25のアルコキシ基又は炭素数が1～5のアルキル基からなる置換基を有してもよい。また、Yは水素原子又は炭素数が1～5のアルキ

ル基である。

- [0009] また、本発明は、芳香族テトラカルボン酸成分が、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分である前記ポリイミド発泡体の製造方法に関する。
- [0010] また、本発明は、酸性リン酸エステルが、芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分との合計100質量部に対して0.1~10質量部である前記ポリイミド発泡体の製造方法に関する。
- [0011] また、本発明は、酸性リン酸エステルが180°C以上の分解温度を有するものである前記ポリイミド発泡体の製造方法に関する。
- [0012] また、本発明は、ポリイミド前駆体の粉末からなるグリーン体を加熱処理して発泡させる前記ポリイミド発泡体の製造方法に関する。
- [0013] また、本発明は、ポリイミド前駆体と、水、アルコール、エーテルから選ばれる少なくとも1種類の常温で液体の化合物との混合物を加熱処理して発泡させる前記ポリイミド発泡体の製造方法に関する。
- [0014] また、本発明は、加熱処理をマイクロ波加熱によって行う前記ポリイミド発泡体の製造方法に関する。
- [0015] また、本発明は、加熱処理によって発泡させた後、発泡ポリイミドを構成しているポリイミドのガラス転移温度よりも高い温度で更に加熱処理する前記ポリイミド発泡体の製造方法に関する。
- [0016] また、本発明は、前記の何れかのポリイミド発泡体の製造方法によって製造されたポリイミド発泡体に関する。
- [0017] また、本発明は、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからなる芳香族ポリイミドによって構成されたポリイミド発泡体であって、寸法が断面1cm×1cmで長さ5cmの前記ポリイミド発泡体を長手方向の両端部同士が接触して環状になるまで変形しても亀裂が生じない程度以上の可撓性を有することを特徴とするポリイミド発泡体に関する。
- [0018] また、本発明は、寸法が2cm×2cm×2cmの前記ポリイミド発泡体の一面に荷重を掛けて厚さを0.2cmになるまで圧縮し、その状態で30秒間保持した後で、荷重を取り除いたときに、厚みの永久歪みが10%以下のクッション性を有する前記ポリイミド

発泡体に関する。

[0019] また、本発明は、断面積の80%以上が、径が1~1000  $\mu$  mの範囲内の発泡体セルで構成されている前記ポリイミド発泡体に関する。

[0020] また、本発明は、前記芳香族ジアミン成分が、m-フェニレンジアミン、3, 4'-オキシジアニリン、2, 4-ジアミノトルエンの何れか、或いはそれらの混合物からなる前記ポリイミド発泡体に関する。

[0021] また、本発明は、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからなる芳香族ポリイミドによって構成されたポリイミド発泡体であって、発泡倍率が150倍以上(見掛け密度が0.0092g/cm<sup>3</sup>以下)であることを特徴とするポリイミド発泡体に関する。

[0022] また、本発明は、前記の何れかに記載の3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからなる芳香族ポリイミドによって構成されたポリイミド発泡体を製造する方法であって、溶媒中で3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とを前記化学式(1)の酸性リン酸エステルの存在下に溶解させて得られるポリイミド前駆体を、加熱処理して発泡させることを特徴とするポリイミド発泡体の製造方法に関する。

発明を実施するための最良の形態

[0023] 本発明で用いる芳香族テトラカルボン酸成分としては、特に限定されるものではないが、例えば3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸成分、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸成分、ピロメリット酸成分、4, 4'-オキシジフタル酸成分、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸成分、2, 2-ビス(4-フェノキシフェニル)プロパンテトラカルボン酸成分、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸成分、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸成分などを挙げるができる。これらは単独でも、複数種を混合して用いても構わない。ここで、テトラカルボン酸成分とは、テトラカルボン酸、その酸無水物或いはエステル化誘導体などの、ポリイミドを形成し得るテトラカルボン酸類を意味する。

本発明においては、炭素数が1~6の低級(アルキル)アルコールのエステル化誘

導体、特に炭素数が1～6の低級アルコールの芳香族テトラカルボン酸ジエステル(芳香族テトラカルボン酸ジエステルジカルボン酸)を好適に用いることができる。前記芳香族テトラカルボン酸ジエステルは、炭素数が1～6の低級アルコールに芳香族テトラカルボン酸二無水物を加えて120℃以下の温度で0.1～24時間、好ましくは1～12時間程度反応させることによって容易に得ることができる。炭素数が1～6の低級アルコールとしては、具体的にはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、或いはそれらの混合物が好ましい。

さらに、本発明においては、ビフェニルテトラカルボン酸ジエステル、ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジエステル、或いはそれらの混合物を特に好適に用いることができる。

[0024] 本発明で用いる芳香族ジアミン成分としては、芳香族ジアミン、或いはそのアミノ基をイソシアネート基などに変性した誘導体などのポリイミドを形成し得るジアミン類であれば特に限定するものではないが、例えば3,4'-オキシジアニリン、4,4'-オキシジアニリン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、4,4'-メチレンジアニリン、2,6-ジアミノトルエンなどの芳香族ジアミン或いはその誘導体を挙げることができる。これらは単独でも複数種を混合して用いても構わない。

本発明においては、芳香族ジアミン成分として芳香族ジアミンを用いることが好ましく、中でも、m-フェニレンジアミン、3,4'-オキシジアニリン、2,4-ジアミノトルエン、4,4'-メチレンジアニリンのいずれか、或いはそれらの混合物を特に好適に用いることができる。

なお、本発明においては、少量(ジアミン成分中の5モル%以下特に3モル%以下)の、例えば1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルシランのようなジアミノシロキサンを用いても構わない。

[0025] 本発明で用いる酸性リン酸エステルは、前記化学式(1)で示される化合物である。すなわち、酸性リン酸エステルとは、分子中に少なくとも一つの水酸基を有する5価のリン化合物、或いは分子中に少なくとも一つの $\text{CH}_2\text{COOY}$ 基を有する5価のリン化合物をも意味する。具体的には、例えば、モノメチルホスフェート、ジメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、ジエチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジブチルホスフェート、モノ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、モノオレイルホスフェート、ジオレイルホスフェート、モノイソプロピルホスフェート、ジイソプロピルホスフェート、モノステアリルホスフェート、ジステアリルホスフェート、さらに、エチルジエチルホスホノアセテートを好適に挙げることができる。

これらの酸性リン酸エステルは、エチルアシッドホスフェートJP-502、ブチルアシッドホスフェートJP-504、2-エチルヘキシルアシッドホスフェートJP-508、オレイルアシッドホスフェートJP-518-0(以上、城北化学工業株式会社製)などのモノエステル体とジエステル体の混合物として、また、エチルアシッドホスフェートJUMP-18-0、ステアリルアシッドホスフェートJUMP-18(以上、城北化学工業株式会社製)などのモノエステル体として、また、ジブチルホスフェートDBP、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフェートLB-58(以上、城北化学工業株式会社製)などのジエステル体として好適に入手できる。また、エチルジエチルホスホノアセレートJC-224(城北化学工業株式会社製)として好適に入手することができる。

また、本発明においては、酸性リン酸エステルが $180^\circ\text{C}$ 以上の分解(開始)温度を有することが好適である。ポリイミド発泡体の製造においては、以下に説明するとおり通常 $180^\circ\text{C}$ 以上の高温まで加熱処理する。酸性リン酸エステルが $180^\circ\text{C}$ 未満で分解する場合には、ポリイミド発泡体の製造過程において、特に機械的特性に大きな影響を与える工程で、酸性リン酸エステルの効果を得ることができなくなる。さらに好ましくは酸性リン酸エステルの分解温度は $300^\circ\text{C}$ 未満、特に $290^\circ\text{C}$ 未満である。ポリイミド発泡体の最高加熱処理温度は通常は $300^\circ\text{C}$ 或いはそれ以上であり、酸性リン酸エステルが加熱処理時に分解してポリイミド発泡体に残存しない方がクッション性などの機械的特性を向上する上で好適である。

[0026] 本発明のポリイミド発泡体の製造方法は、少なくとも前記芳香族テトラカルボン酸成

分、前記芳香族ジアミン成分、及び前記酸性リン酸エステルを、例えば溶媒中で均一に溶解して混合することによって得ることができる分子分散した(それらが分子レベルで均一分散している状態、芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミンとが塩を形成していても構わない)ポリイミド前駆体を用いて発泡するところに特徴がある。

すなわち、本発明で用いるポリイミド前駆体は、芳香族テトラカルボン酸成分(例えば芳香族テトラカルボン酸ジエステル)の溶液に、芳香族ジアミン成分及び酸性リン酸エステルを加えて、好ましくは60°C以下(通常室温、例えば24°C)で、好ましくは0.1~6時間(通常1~2時間)程度混合・攪拌することによって容易に得ることができる。ここでは、芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とが略等モル、具体的にはモル比(芳香族テトラカルボン酸成分/芳香族ジアミン成分)が0.95~1.05の範囲で用いることが好適である。また、酸性リン酸エステルの添加量は、均一な溶液になる範囲で好適に用いることが出来るが、好ましくは芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分との合計100質量部に対して0.1~10質量部、より好ましくは1~5質量部、特に好ましくは2~3質量部である。

[0027] なお、酸性リン酸エステルを10質量部を越えて添加すると、発泡工程中に酸性リン酸エステルが分解して、その分解生成物がポリイミド発泡体の特性に悪影響を与えて特性を低下させることがある。一方、酸性リン酸エステルを添加しないか、0.1質量部未満しか添加しない場合には、沈殿が生じて均一な溶液を得ることができず、その結果、実用的な機械的特性を有するポリイミド発泡体を得ることができない。

[0028] ポリイミド前駆体の調製に用いる溶媒は、芳香族テトラカルボン酸成分、芳香族ジアミン成分及び酸性リン酸エステルを溶解できるものであれば特に限定されない。アルコール、エーテル、ケトン、或いは他の有機溶媒を好適に用いることができるが、ポリイミド前駆体を粉末化して粉末状のポリイミド前駆体を得る場合には、低沸点溶媒が好適に採用される。

なお、ポリイミド前駆体の調製は、低級アルコール中で芳香族テトラカルボン酸二無水物を反応させて芳香族テトラカルボン酸ジエステルとし、次いで、その反応溶液に芳香族ジアミン成分及び酸性リン酸エステルを加える方法でも構わない。

[0029] 本発明において、ポリイミド前駆体には、必要に応じて界面活性剤、触媒、難燃剤

などの添加剤を好適に加えることができる。これらの添加剤は、芳香族テトラカルボン酸ジエステル溶液に、芳香族ジアミン成分及び酸性リン酸エステルを加えて均一な溶液にする際には、芳香族ジアミン成分の添加に先立って加えることが好適であるが、芳香族ジアミン成分の添加後に加えても構わない。

界面活性剤(整泡剤)としては、ポリウレタンフォームの整泡剤として好適に使用される界面活性剤を好適に使用することができる。中でも、ポリジメチルシロキサンのメチル基の一部がポリエチレンオキサイド基、ポリ(エチレン-プロピレン)オキサイド基又はプロピレンオキサイド基などのポリアルキレンオキサイド基で置換されたグラフト共重合体(置換したポリアルキレンオキサイド基の末端は水酸基又はメチルエーテルなどのアルキルエーテル基やアセチル基などのアルキルエステル基である)などのポリエーテル変性シリコーンオイルが特に好適である。

ポリエーテル変性シリコーンオイルの具体例としては、SH-193、SH-192、SH-194、SH-190、SF-2937、SF-2908、SF-2904、SF-2964、SRX-298、SRX-2908、SRX-274C、SRX-295、SRX-294A、SRX-280A(以上、東レダウコーニングシリコーン社製)、L-5340、SZ-1666、SZ-1668(以上、日本ユニカー社製)、TFA4205(GE東芝シリコーン社製)、X-20-5148(信越化学社製)などが挙げられる。

触媒としては、重合イミド化を促進するために、1,2-ジメチルイミダゾール、ベンズイミダゾールなどのイミダゾール類、イソキノリンなどのキノリン類、ピリジンなどのピリジン類などを加えても構わない。

また、本発明のポリイミド発泡体は高い難燃性を有しているが、それを更に難燃化するために、3価の亜リン酸エステルなどのリン化合物を用いてもよい。

[0030] 本発明のポリイミド発泡体は、例えば、芳香族テトラカルボン酸成分(例えば芳香族テトラカルボン酸ジエステル)の溶液に、芳香族ジアミン成分及び酸性リン酸エステルを加えて得られたポリイミド前駆体を、その溶液のまま加熱処理することによって好適に得ることができる。また、本発明のポリイミド発泡体は、ポリイミド前駆体の溶液から溶媒(例えばアルコール)を除去することによって容易に得ることができる粉末状のポリイミド前駆体を用いて、例えば前記粉末状のポリイミド前駆体を圧縮して得られる

グリーン体を加熱処理することによって好適に得ることができる。また、本発明のポリイミド発泡体は、前記粉末状のポリイミド前駆体を再度適当な溶媒と混合した混合体(溶液又はスラリー)を、加熱処理することによって好適に得ることができる。その際の溶媒としては、水、アルコール(特に炭素数が1~6の低級(アルキル)アルコール)、エーテルなどの低沸点(好ましくは沸点が150°C以下より好ましくは100°C以下)の溶媒を好適に挙げることができる。

- [0031] ポリイミド前駆体の粉末化は、ポリイミド前駆体溶液から溶媒を蒸発させて乾固させ、得られた乾固物(固形物)を粉砕するか、或いはスプレードライヤーを用いて溶媒の蒸発と粉末化を同時に行う方法によって好適に行うことができる。溶媒の蒸発に際しては発泡が生じない低い温度範囲内、好ましくは100°C以下、より好ましくは50°C以上で加熱処理するのが好適である。前記温度よりも高温で蒸発を行って得られたポリイミド前駆体粉末は発泡性が著しく低下する。なお、溶媒の蒸発や粉末の乾燥は常圧下でも、加圧下でも、あるいは減圧下でも構わない。
- [0032] グリーン体は、例えばポリイミド前駆体の粉末を室温で金型に充填し、圧縮形成することで好適に得ることができる。また、グリーン体は、例えば低級アルコールなどの適当な溶媒に溶解させたポリイミド前駆体溶液を型枠中に流延させ、そのまま溶媒を蒸発させて乾固させる方法でも得られる。
- [0033] ポリイミド前駆体粉末を再度溶媒と混合する際は、ポリイミド前駆体粉末と適量の溶媒、好ましくは低級アルコールとを混合して、混合体(溶解若しくはスラリー化させたもの)を得る。この混合体を得るための混合時には加熱してもよいが、好ましくは100°C以下、より好ましくは60°C以下、さらに好ましくは加熱しないで室温ないし室温以下で行うことが好適である。
- [0034] ポリイミド前駆体を発泡させてポリイミド発泡体を得るための加熱処理は、発泡させるための加熱を行うことができれば限定されるものではないが、例えばオーブン或いはマイクロ波装置などの加熱装置を用いて好適に行うことができる。この時の加熱処理条件(加熱温度や時間など)は、ポリイミド前駆体の種類や処理量に対応して適宜選択することができる。
- [0035] オーブンで加熱する場合は、発泡のために、好ましくは80~200°C、より好ましくは

100～180℃、特に好ましくは130～150℃の温度範囲で加熱処理することが必要であり、また加熱処理時間は好ましくは5～60分間、より好ましくは10～30分間程度である。前記の加熱温度よりも温度が低くなると発泡させるために長時間が必要となるので好ましくなくなる。また前記の加熱温度よりも温度が高くなると得られるポリイミド発泡体の発泡体セルを均一にするのが難しくなるので好適ではない。

[0036] マイクロ波加熱装置を日本で用いる際は、通常は電波法に基づいて2.45GHzの周波数で行う。ポリイミド前駆体の処理量を増すとより大きな出力が必要になる。例えば、ポリイミド前駆体の粉末数十グラム～数千グラムに対して1～5kwの出力が好適に採用される。マイクロ波を照射すると、通常は1～2分間程度で発泡が開始し、照射時間が5～10分間で発泡は収束する。

オープン加熱或いはマイクロ波照射のいずれの場合も、発泡が終了した段階では、得られたポリイミド発泡体は十分な機械的強度を有していない。従って、得られたポリイミド発泡体を例えばオープンなどの加熱装置によって、更に後加熱することが好適である。

[0037] 後加熱は、得られたポリイミド発泡体の大きさに依存するが、200℃以上でポリイミド発泡体の[ガラス転移温度+10℃]以下の温度範囲、好ましくはガラス転移温度から[ガラス転移温度+10℃]の温度範囲、通常は200～400℃、好ましくは280～370℃の温度範囲で、5分～24時間加熱することによって好適に行うことができる。後加熱は、例えば200℃程度の比較的低温から10℃/分の昇温速度で徐々に昇温し、300℃程度或いはそれ以上の高温で最終的に加熱処理するような所定の温度プロフィールにしたがって加熱温度を変える方法であっても構わない。

[0038] なお、発泡倍率や見掛け密度(密度)は、発泡時の揮発成分(重合イミド化の際に発生するアルコールや水、更に溶媒やその他の揮発性の添加物など)の量や、加熱処理の方法や、加熱時の温度プロフィールなどの諸条件によって適宜制御することができる。

[0039] 本発明において、前記化学式(1)の酸性リン酸エステルは、本来溶解性が良好ではない芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とを均一な溶液にし、さらに何らかの作用によって、それらが分子レベルで相互に作用して、いわゆる分子分

散したポリイミド前駆体を形成する役割を有していると思われる。さらに、前記化学式(1)の酸性リン酸エステルは、ポリイミド前駆体が加熱処理されて発泡しながら重合イミド化の際に重合イミド化を促進する作用を有していると思われる。しかも、その重合イミド化を促進する作用は後加熱の工程においても特に有効に作用する。その結果として、本発明で得られるポリイミド発泡体は、従来に比べてより大きな分子量を有するポリイミドによって形成されると思われる。

すなわち、本発明で得られるポリイミド発泡体は、均一に分散したポリイミド前駆体を用いたことに加えて、十分に大きな分子量を有するポリイミドによって発泡体セルが形成されるために、発泡工程において均一で細かな発泡体セルを形成することが可能であり、更に変形しても容易に亀裂が発生しない可撓性や優れたクッション性などの発泡体としての実用的な機械的特性を有している。

[0040] 本発明で得られるポリイミド発泡体は、好ましくは発泡体セルが均一で細かなものである。発泡体セルとは、独立気泡でも連続気泡でも構わないが、発泡体を形成する発泡工程で一つの気泡として発泡したと見なされる気泡を意味する。したがって、発泡後に連続気泡化していても、各々を一つの発泡体セルと見なす。本発明で得られるポリイミド発泡体は、発泡体セルの径が概ね $5000\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $3000\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.1\sim 2000\ \mu\text{m}$ 、特に $1\sim 1000\ \mu\text{m}$ の範囲内である。ここで「概ね」とは断面積の80%以上、特に90%以上の面積が該発泡体セルで構成されていることであり、また発泡体セルの径とはポリイミド発泡体の断面における各発泡体セルの最大の内径を意味する。

[0041] すなわち、本発明のポリイミド発泡体は、発泡体セルが均一で細かなものであり、特に好ましくは、断面積の80%以上、好ましくは90%以上の面積が、径が $1\sim 1000\ \mu\text{m}$ の範囲内の発泡体セルで構成されている。

また、本発明のポリイミド発泡体は、発泡倍率が、好ましくは50倍以上(見掛け密度が $0.0272\text{g}/\text{cm}^3$ 以下)、より好ましくは100倍以上(見掛け密度が $0.0136\text{g}/\text{cm}^3$ 以下)であり、好ましくは500倍以下(見掛け密度が $0.0027\text{g}/\text{cm}^3$ 以上)、より好ましくは400倍以下(見掛け密度が $0.0034\text{g}/\text{cm}^3$ 以上)のものである。発泡倍率が50倍未満では、剛直になって可撓性やクッション性を得ることができなくなるの

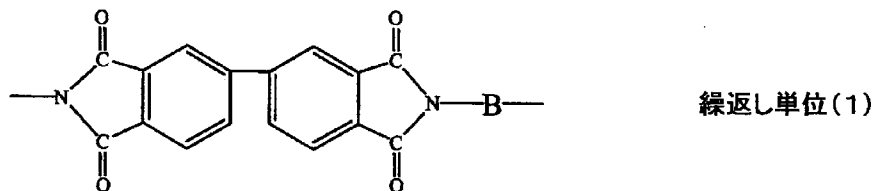
みならず、軽量化などの発泡体として通常期待される特質や特長が得られなくなる。一方、発泡倍率が500倍を越えると、発泡体セルの壁が薄くなり機械的特性が低下して変形によって亀裂が発生し易くなるので、可撓性や優れたクッション性などの発泡体としての実用的な機械的特性を有したポリイミド発泡体を得ることが難しくなる。

[0042] 本発明においては、均一で細かな発泡体セルが十分に大きな分子量を持ったポリイミドによって構成された、低発泡倍率(高密度)のポリイミド発泡体のみならず、高発泡倍率(低密度)であって且つ可撓性やクッション性が優れたポリイミド発泡体を好適に得ることができる。すなわち、限定されるものではないが、本発明のポリイミド発泡体は、好ましくは発泡倍率が50～500倍であって、且つ変形しても容易に亀裂が発生しない可撓性やクッション性などの発泡体としての実用的な機械的特性が優れたポリイミド発泡体である。

[0043] 特に、芳香族テトラカルボン酸成分として3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分を用いた「3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからなる芳香族ポリイミドによって構成された本発明のポリイミド発泡体」は、寸法が断面1cm×1cmで長さ5cmの前記ポリイミド発泡体を長手方向の両端部同士が接触して環状になるまで変形しても亀裂が生じない程度以上の可撓性を有するポリイミド発泡体(以下、本発明のポリイミド発泡体Aという)である。

本発明のポリイミド発泡体Aを構成するポリイミドは、下記繰返し単位(1)を有しているポリイミドからなる。

[0044] [化2]



(ここで、Bは芳香族からなる二価の基である。)

[0045] 本発明のポリイミド発泡体Aは、テトラカルボン酸成分として3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分以外のテトラカルボン酸成分を、本発明の効果の範囲内で含んでも構わない。好ましくは、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分は、

全テトラカルボン酸成分中60モル%以上であり、より好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上、特に100モル%である。3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分が全テトラカルボン酸成分中60モル%以上であると、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分からなるポリイミドが有する耐熱性、耐加水分解性、耐アルカリ性、ガラス転移温度、機械的強度などの優れた特性を容易に得ることができる。60モル%未満では前記のような特性を得ることが難しくなる。

3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分以外のテトラカルボン酸成分としては、ピロメリット酸成分、ベンゾフェノンテトラカルボン酸成分、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分、4, 4'-オキシジフタル酸成分、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸成分、2, 2-ビス(4-フェノキシフェニル)プロパンテトラカルボン酸成分などを挙げることができる。ここでテトラカルボン酸成分とは、テトラカルボン酸、その酸無水物或いはエステル化誘導体などの、ポリイミドを形成し得るテトラカルボン酸類を意味する。

[0046] 本発明のポリイミド発泡体Aを構成するポリイミドの芳香族ジアミン成分は、m-フェニレンジアミン、3, 4'-オキシジアニリン、2, 4-ジアミノトルエンの何れか、或いはそれらの混合物からなることが、発泡体セルが均一で細かなものであって、変形しても容易に亀裂が発生しない可撓性や優れたクッション性などの発泡体としての実用的な機械的特性を有したポリイミド発泡体を容易に得ることができるので好適である。

[0047] 本発明のポリイミド発泡体Aは、発泡体セルが均一で細かなものである。発泡体セルとは、独立気泡でも連続気泡でも構わないが、発泡体を形成する発泡工程で一つの気泡として発泡したと見なされる気泡を意味する。したがって、発泡後に連続気泡化していても、各々を一つの発泡体セルと見なす。本発明のポリイミド発泡体Aは、発泡体セルの径が概ね5000  $\mu$  m以下、好ましくは3000  $\mu$  m以下、より好ましくは0.1 ~ 2000  $\mu$  m、特に1 ~ 1000  $\mu$  mの範囲内である。ここで「概ね」とは断面積の80%以上特に90%以上の面積が該発泡体セルで構成されていることであり、また発泡体セルの径とはポリイミド発泡体の断面における各発泡体セルの最大の内径を意味する。

[0048] 本発明のポリイミド発泡体Aは、変形しても容易に亀裂が発生しない可撓性や優れ

たクッション性などの発泡体としての実用的な機械的特性を有する。ここで、変形しても容易に亀裂が生じない可撓性は、寸法が断面1cm×1cmで長さ5cmのポリイミド発泡体について、長手方向の両端部同士が接触して環状になるまで変形した時に亀裂が生じるかどうかを目視によって観察して評価した。また、クッション性は、寸法が2cm×2cm×2cmのポリイミド発泡体について、その上面から荷重を掛けて厚さを0.2cm(圧縮前の厚みの10分の1)になるまで圧縮し、その状態で30秒間保持した後で荷重を取り除き、厚みが回復したときの永久歪み(回復できなかった厚み)を測定して圧縮前の厚みに対する割合で評価した。

そして、本発明のポリイミド発泡体Aは、前記のポリイミド発泡体を環状に変形する可撓性を評価する試験によっても亀裂を生じない程度以上の可撓性を有しており、さらに前記クッション性の試験によっても永久歪みが10%以下である程度以上のクッション性を有している。本発明では、前記の如き実用的な評価法によって本発明のポリイミド発泡体Aを評価したが、これらの結果から、本発明のポリイミド発泡体Aは、発泡体として極めて高い機械的特性を有していることがわかる。

[0049] 更に、本発明のポリイミド発泡体Aは、発泡体セルが均一で細かなものであり、特に好ましくは、断面積の80%以上好ましくは90%以上の面積が、径が1~1000 $\mu$ mの範囲内の発泡体セルで構成されている。

また、本発明のポリイミド発泡体Aの発泡倍率は、好ましくは50倍以上、より好ましくは100倍以上であり、好ましくは500倍以下、より好ましくは400倍以下のものである。発泡倍率が50倍未満では、剛直になって可撓性やクッション性を得ることができなくなるのみならず、軽量化などの発泡体として通常期待される特質や特長が得られなくなる。一方、発泡倍率が500倍を越えると、機械的特性が低下して変形によって亀裂が発生し易くなるので、可撓性や優れたクッション性などの発泡体としての実用的な機械的特性を有したポリイミド発泡体を得ることが難しくなる。

[0050] 本発明のポリイミド発泡体Aは、前述のとおり、均一で細かな発泡体セルが、十分に大きな分子量を持ったポリイミドによって構成されたものであるから、低発泡倍率(高密度)のポリイミド発泡体のみならず、高発泡倍率(低密度)であつて且つ可撓性やクッション性が優れた軟質のポリイミド発泡体とすることが容易にできる。

[0051] すなわち、本発明のポリイミド発泡体Aは、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからなる芳香族ポリイミドによって構成されたポリイミド発泡体であって、寸法が断面1cm×1cmで長さ5cmの前記ポリイミド発泡体を長手方向の両端部同士が接触して環状になるまで変形しても亀裂が生じない程度以上の可撓性を有すること、寸法が2cm×2cm×2cmの前記ポリイミド発泡体の一面に荷重を掛けて厚さを0.2cmになるまで圧縮し、その状態で30秒間保持した後で、荷重を取り除いたときに、厚みの永久歪みが10%以下のクッション性を有すること、或いは断面積の80%以上が、径が1~1000 $\mu$ mの範囲内の発泡体セルで構成されていることを特徴とするポリイミド発泡体である。

[0052] 更に、本発明のポリイミド発泡体Aは、発泡倍率の下限が、好ましくは150倍以上（見掛け密度が0.0092g/cm<sup>3</sup>以下）、より好ましくは170倍以上（見掛け密度が0.0081g/cm<sup>3</sup>以下）、更に好ましくは185倍以上（見掛け密度が0.0075g/cm<sup>3</sup>以下）、特に好ましくは200倍以上（見掛け密度が0.0068g/cm<sup>3</sup>以下）であり、発泡倍率の上限が、好ましくは500倍以下（見掛け密度が0.0027g/cm<sup>3</sup>以上）、より好ましくは400倍以下（見掛け密度が0.0034g/cm<sup>3</sup>以上）のポリイミド発泡体である。本発明のポリイミド発泡体Aにおいて、限定するものではないが、前記範囲の発泡倍率（見掛け密度）を有するとき、変形しても容易に亀裂が発生しない可撓性や優れたクッション性などの発泡体としての実用的な機械的特性を有した軟質のポリイミド発泡体を得ることが容易になるので好適である。

### 実施例

[0053] 次に、実施例によって本発明を更に詳しく説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0054] 以下の例において、各略号は次の化合物を意味する。

s-BPDA: 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

a-BPDA: 2, 3', 3, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

MPD: m-フェニレンジアミン

3, 4'-ODA: 3, 4'-オキシジアニリン

2, 4-DAT: 2, 4-ジアミノトルエン

MDA: 4, 4'-メチレンジアニリン

MeOH: メタノール

(酸性リン酸エステル)

JP-502: エチルアシッドホスフェートJP-502(城北化学工業株式会社製)、モノエチルエステル体とジエチルエステル体の混合物、分解温度: 200°C

JP-508: 2-エチルヘキシルアシッドホスフェートJP-508(城北化学工業株式会社製)、モノ(エチルヘキシル)エステル体とジ(エチルヘキシル)エステル体の混合物、分解温度: 198°C

JC-224: エチルジエチルホスホノアセテートJC-224(城北化学工業株式会社製)、エチルジエチルホスホノアセテート、分解温度: 240°C

JP-518-0: オレイルアシッドホスフェートJP-518-0(城北化学工業株式会社製)、モノオレイルエステル体とジオレイルエステル体の混合物、分解温度: 200°C

[0055] 本発明で用いた測定方法について説明する。なお、特に記載がない事項については、JIS K-6400に準じた。

[見掛け密度(ポリイミド発泡体の密度)]

ポリイミド発泡体を50mm×50mm×50mmの立方体に切り出し、その重量を測定することによって、見掛け密度を算出した。

測定はサンプルを25°C、50%RHの条件下で24時間保持したものを同条件下で行った。

[0056] [発泡倍率]

ポリイミド発泡体を構成しているものと同じテトラカルボン酸成分とジアミン成分とからなるポリイミドフィルムを、最高加熱温度をポリイミド発泡体の加熱温度と同一にして作成した。このポリイミドフィルムの密度(真密度)を密度勾配管及びピクノメーターを用いて測定した。

得られたポリイミドフィルムの真密度を、前記ポリイミド発泡体の見掛け密度で除することで発泡倍率を算出した。

測定はサンプルを25°C、50%RHの条件下で24時間保持したものを同条件下で行った。

## [0057] [発泡体セルの観察(均一性)]

ポリイミド発泡体から、マイクロームで負荷が掛からないようにして寸法:2cm×2cm×2cmのサンプルを切り出した。そのサンプルの各断面について走査型電子顕微鏡(SEM)により、倍率20倍で、断面写真を撮影した。なお、SEM測定は、発泡体サンプルを25℃、50%RHの条件下で24時間保持したものを同条件下で行った。

前記SEMによる断面写真を、画像処理ソフト(Scion Corporation社製「Scion Image」)を用いて解析した。すなわち、SEMによる断面写真の特定の発泡体セルの一端をクリックし、もう一端にドラッグすることで、その発泡体セルの内径を算出した。また、特定の発泡体セルの周囲をドラッグしながら囲むことでその面積を算出した。そして、特定の発泡体セルの面積の和を全断面積で除することで、特定の発泡体セルの全断面積に対する面積比率を算出した。

本発明では、前記方法に従って、サンプルの各断面積について測定し、その平均値を求めた。そして、発泡体セルの均一性は、径が1~1000 $\mu$ mの範囲内の発泡体セルの断面積の総和が全断面積に対して80%以上を○(特に径が1~500 $\mu$ mの範囲内の発泡体セルの断面積の総和が全断面積に対して80%以上は◎)、80%未満で50%以上を△、50%未満を×として評価した。

また、前記方法において、独立孔の発泡体セルの面積の和を全断面積で除することによって、独立気泡率(%)を算出した。

## [0058] [可撓性]

断面1cm×1cmで長さ5cmのポリイミド発泡体を切り出してサンプルとした。サンプルの長手方向の両端部をもって、両端部同士が接触して環状になるまで5秒間程度で変形させた。目視観察で亀裂の有無を確認し、亀裂が入ってサンプルが2つに折れたものを×、亀裂が入ったがサンプルは2つに折れなかったものを△、亀裂が生じないものを○で評価した。

測定はサンプルを25℃、50%RHの条件下で24時間保持したものを同条件下で行った。

## [0059] [クッション性]

2cm×2cm×2cmのポリイミド発泡体を切り出してサンプルとした。そのサンプルの

上面から荷重を掛けて厚さを0.2cm(圧縮前の厚みの10分の1)になるまで引張り圧縮試験機(オリエンテック社製 ORIENTEC TENSILON RPA-500)によって上面と底面とが平行を保つようにして圧縮し、その状態で30秒間保持した後で荷重を取り除き、30秒後の厚みが回復したときの永久歪み(回復できなかった厚み)を測定した。クッション性は、永久歪みの圧縮前の厚みに対する割合で評価した。永久歪みが0~10%を○、11~20%を△、20%以上を×として評価した。

なお、サンプルに異方性がある場合には3方向の測定値の平均値とした。測定はサンプルを25°C、50%RHの条件下で24時間保持したものを同条件下で行った。

[0060] [実施例1]

1000mlナス型フラスコにs-BPDA 50g(0.1699mol)、MeOH 94.5823gを仕込み、80°Cのオイルバス中で、還流させながら、120分間加熱攪拌を行い、s-BPDAをエステル化し、均一な反応溶液とした。得られた反応溶液を室温まで冷却した後、酸性リン酸エステルの2-エチルヘキシルアシッドホスフェートJP-508(城北化学工業株式会社製) 2.8375g、芳香族ジアミン成分のMPD 18.3730g(0.1699mol)、シリコーン系界面活性剤のX-20-5148(信越シリコーン社製) 0.9458gを加えて攪拌して、沈殿物を生じることなく均一な溶液を得た。この溶液をエバポレーターで溶媒のMeOHを除去して濃縮後、室温で減圧乾燥器を用い乾燥し固形物を得た。得られた固形物を、乳鉢を用いて細かく粉砕してポリイミド前駆体粉末とした。次に、ポリイミド前駆体粉末を100mm×100mm×10mmの金枠に敷き詰め、スパーサーを使用して、圧縮成型機(株式会社神藤金属工業所製 S-37.5)により、室温で圧縮成型した。得られた成型体を電子レンジ(シャープ株式会社製RE-6200)を用いて、1120Wで5分間、マイクロ波加熱処理して発泡させて、ポリイミド発泡体を得た。この発泡体を200°Cに設定した熱風オーブン(光洋サーモシステム(株)製ハイテンプオーブンHTO-9B)に投入し、最高温度360°Cで後加熱処理を行った。得られたポリイミド発泡体は発泡体セルが細かく、均一で、可撓性及びクッション性が優れていた。結果を表1に示す。

[0061] [実施例2]

酸性リン酸エステルとしてエチルアシッドホスフェートJP-502(城北化学工業株式

会社製)を、芳香族ジアミン成分として3, 4'-ODAを用い、後加熱処理の最高温度を260°Cで行った以外は実施例1に準じてポリイミド発泡体を得た。得られたポリイミド発泡体は発泡体セルが細かく、均一で、可撓性及びクッション性が優れていた。結果を表1に示す。

[0062] [実施例3]

酸性リン酸エステルとしてエチルジエチルホスホアセテートJC-224(城北化学工業株式会社製)を、芳香族ジアミン成分として2, 4-DATを用い、後加熱処理の最高温度を370°Cで行った以外は実施例1に準じてポリイミド発泡体を得た。得られたポリイミド発泡体は発泡体セルが細かく、均一で、可撓性及びクッション性が優れていた。結果を表1に示す。

[0063] [実施例4]

酸性リン酸エステルとしてオレイルアシッドホスフェートJP-518-0(城北化学工業株式会社製)を用いた以外は、実施例1に準じてポリイミド前駆体粉末を得た。得られたポリイミド前駆体粉末100gをイソプロピルアルコール10gに均一に再溶解させた。その溶液を用いて、実施例1のマイクロ波加熱条件、後加熱処理条件に準じて、ポリイミド発泡体を得た。得られたポリイミド発泡体は発泡体セルが細かく、均一で、可撓性及びクッション性が優れていた。結果を表1に示す。

[0064] [実施例5]

1000mlナス型フラスコにa-BPDA 50g(0.1699mol)、MeOH 94.5823gを仕込み、80°Cのオイルバス中で、還流させながら、120分間加熱攪拌を行い、a-BPDAをエステル化し、均一な反応溶液とした。得られた反応溶液を室温まで冷却した後、酸性リン酸エステルの2-エチルヘキシルアシッドホスフェートJP-508(城北化学工業株式会社製) 2.8375g、芳香族ジアミン成分のMDA 33.6925g(0.1699mol)、シリコーン系界面活性剤のX-20-5148(信越シリコーン社製) 0.9458gを加えて攪拌して、沈殿物を生じることなく均一な溶液を得た。この溶液をエバポレーターで溶媒のMeOHを除去して濃縮後、室温で減圧乾燥器を用い乾燥し固形物を得た。得られた固形物を、乳鉢を用いて細かく粉砕してポリイミド前駆体粉末とした。次に、ポリイミド前駆体粉末を100mm×100mm×10mmの金枠に敷き詰め

、スペーサーを使用して、圧縮成型機(株式会社神藤金属工業所製 S-37.5)により、室温で圧縮成型した。得られた成型体を電子レンジ(シャープ株式会社製RE-6200)を用いて、1120Wで5分間、マイクロ波加熱処理して発泡させて、ポリイミド発泡体を得た。この発泡体を200°Cに設定した熱風オーブン(光洋サーモシステム(株)製ハイテンプオーブンHTO-9B)に投入し、最高温度300°Cで後加熱処理を行った。得られたポリイミド発泡体は発泡体セルが細かく、均一で、可撓性及びクッション性が優れていた。結果を表1に示す。

[0065] [実施例6]

酸性リン酸エステルとしてエチルジエチルホスホノアセテートJC-224(城北化学工業株式会社製)を用いたこと以外は実施例5に準じてポリイミド発泡体を得た。得られたポリイミド発泡体は発泡体セルが細かく、均一で、可撓性及びクッション性が優れていた。結果を表1に示す。

[0066] [実施例7]

実施例5に準じてポリイミド前駆体粉末を得た。得られたポリイミド前駆体粉末100gをMeOH12gに均一に再溶解させた。その溶液を用いて、実施例5のマイクロ波加熱条件、後加熱処理条件に準じて、ポリイミド発泡体を得た。得られたポリイミド発泡体は発泡体セルが細かく、均一で、可撓性及びクッション性が優れていた。結果を表1に示す。

[0067] [比較例1]

酸性リン酸エステルを加えないこと以外は実施例1に準じて、1000mlナス型フラスコにs-BPDA 50g(0.1699mol)、MeOH 94.5823gを仕込み、80°Cのオイルバス中で、還流させながら、120分間加熱撈拌を行い、s-BPDAをエステル化して均一な反応溶液とした。得られた反応液を室温まで冷却した後、芳香族ジアミン成分のMPD 18.3730g(0.1699mol)、シリコーン系界面活性剤のX-20-5148(信越シリコーン社製) 0.9458gを加えて撈拌したところ、沈殿物を生じた。この混合溶液について実施例1に準じて濃縮、乾燥し、得られた固形物の粉末を加熱処理した。発泡は極めて不均一にしか起こらなかった。また、得られたポリイミド発泡体は、本発明のポリイミド発泡体とは全く相違して、発泡体セルの目が極めて粗く且つ不均

一であり、クッション性及び可撓性がない(脆い)ものであった。結果を表1に示した。

[0068] [比較例2]

酸性リン酸エステルを加えなかったこと以外は実施例5に準じてポリイミド発泡体を得た。得られたポリイミド発泡体は可撓性或クッション性が良好ではなかった。結果を表1に示した。

[0069] [比較例3]

酸性リン酸エステルの変わりにトリブチルホスフェートを用いたこと以外は実施例5に準じてポリイミド発泡体の製造を試みたが、均一なポリイミド発泡体を得ることはできなかった。結果を表1に示した。

[0070] [比較例4]

s-BPDA 706g (2.4mol)を、480gのTHFと280gのMeOHに室温で分散させ、70°Cに加熱して6時間攪拌し、均一溶液とした。この溶液に、3,4'-ODA 488g (2.4mol)を添加して2時間攪拌し、均一なポリイミド前駆体溶液を得た。この溶液をステンレス製のバットに流延し、70°Cで14時間乾燥した。この乾燥物を冷却し、微粉末に粉碎した。この粉末を、80°Cで加熱してプロトンnmr測定でTHF含有量が3.9重量%の固体状ポリイミド前駆体を得た。この固体状ポリイミド前駆体を140°Cで60分間加熱処理して発泡を行い、さらに300°Cで60分間加熱処理してイミド化した。得られたポリイミド発泡体を更に200°Cで2時間後加熱処理し、揮発成分を完全に除去した。これは特許文献6の例に従って発泡体を得た例であるが、ここで得られたポリイミド発泡体は、本発明のポリイミド発泡体とは全く相違して、発泡体セルの目が極めて粗く且つ不均一であり、クッション性及び可撓性がない(脆い)ものであった。結果を表1に示した。

[0071] [表1]

	実 施 例							比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
酸成分 (モル%)	s-BPDA	100	100	100	100	—	—	100	—	—	100
	a-BPDA	—	—	—	—	100	100	100	100	100	—
ジアミン成分 (モル%)	MPD	100	—	—	100	—	—	—	—	—	—
	3, 4'-ODA	—	100	—	—	—	—	100	—	—	100
	2, 4-DAT	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—
	MDA	—	—	—	—	100	100	100	100	100	—
酸性リン酸エステル	JP-508	IP-502	JC-224	JP-518 -0	JP-508	JC-224	JP-508	なし	なし	なし(トリブチルホスファイト)	なし
発泡体の特性	発泡体セルの均一性	◎	○	○	◎	○	◎	×	◎	×	×
	独立気泡率 (%)	91	93	90	91	95	92	94	93	—	—
	発泡倍率	298	265	250	389	143	147	203	69	106	52
	見掛け密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.0045	0.0051	0.0054	0.0035	0.0097	0.0094	0.0068	0.020	0.013	0.026
	可撓性	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
クッション性	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	

産業上の利用可能性

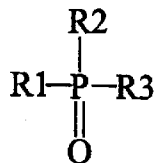
[0072] 本発明によって、変形しても容易に亀裂が発生しない可撓性や優れたクッション性などの発泡体としての実用的な機械的特性を有するポリイミド発泡体、或いは発泡体セルが均一で独立気泡率が高いポリイミド発泡体の製造方法を得ることができる。

[0073] 特に、本発明によって、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分と芳香族ジ  
アミン成分とからなるポリイミド発泡体であって、発泡体セルが均一で細かなものであ  
り、変形しても容易に亀裂が発生しない可撓性や優れたクッション性などの発泡体と  
しての実用的な機械的特性を有したポリイミド発泡体、及びその製造方法を得ること  
ができる。

## 請求の範囲

- [1] 溶媒中で芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とを下記化学式(1)の酸性リン酸エステルの存在下に溶解させて得られるポリイミド前駆体を、加熱処理して発泡させることを特徴とするポリイミド発泡体の製造方法。

[化1]



化学式(1)

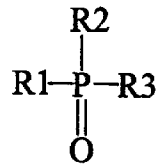
ここで、(a) R1はOHであり、R2及びR3はそれぞれ独立にORである、(b) R1及びR2はOHであり、R3はORである、又は(c) R1はCH<sub>2</sub>COOYであり、R2及びR3はそれぞれ独立にORである。

なお、Rは炭素数が1～25のアルキル基又は炭素数が1～25のアルケニル基であり、これらの基は更に炭素数が1～25のアルコキシ基又は炭素数が1～5のアルキル基からなる置換基を有してもよい。また、Yは水素原子又は炭素数が1～5のアルキル基である。

- [2] 芳香族テトラカルボン酸成分が、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分である請求の範囲第1項記載のポリイミド発泡体の製造方法。
- [3] 酸性リン酸エステルの量が、芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分との合計100質量部に対して0.1～10質量部である請求の範囲第1項又は第2項記載のポリイミド発泡体の製造方法。
- [4] 酸性リン酸エステルが、180℃以上の分解温度を有するものである請求の範囲第1～3項の何れかに記載のポリイミド発泡体の製造方法。
- [5] ポリイミド前駆体の粉末からなるグリーン体を加熱処理して発泡させる請求の範囲第1～4項の何れかに記載のポリイミド発泡体の製造方法。
- [6] ポリイミド前駆体と、水、アルコール、エーテルから選ばれる少なくとも1種類の常温で液体の化合物との混合物を加熱処理して発泡させる請求の範囲第1～4項の何れかに記載のポリイミド発泡体の製造方法。

- [7] 加熱処理をマイクロ波加熱によって行う請求の範囲第1～6項の何れかに記載のポリイミド発泡体の製造方法。
- [8] 加熱処理によって発泡させた後、発泡ポリイミドを構成しているポリイミドのガラス転移温度よりも高い温度で更に加熱処理する請求の範囲第1～7項の何れかに記載のポリイミド発泡体の製造方法。
- [9] 請求の範囲第1～8項の何れかに記載の製造方法によって製造されたポリイミド発泡体。
- [10] 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからなる芳香族ポリイミドによって構成されたポリイミド発泡体であって、寸法が断面1cm×1cmで長さ5cmの前記ポリイミド発泡体を長手方向の両端部同士が接触して環状になるまで変形しても亀裂が生じない程度以上の可撓性を有することを特徴とするポリイミド発泡体。
- [11] 寸法が2cm×2cm×2cmの前記ポリイミド発泡体の一面に荷重を掛けて厚さを0.2cmになるまで圧縮し、その状態で30秒間保持した後で、荷重を取り除いたときに、厚みの永久歪みが10%以下のクッション性を有する請求の範囲第10項記載のポリイミド発泡体。
- [12] 断面積の80%以上が、径が1～1000 μmの範囲内の発泡体セルで構成されている請求の範囲第10項又は第11項記載のポリイミド発泡体。
- [13] 芳香族ジアミン成分が、m-フェニレンジアミン、3, 4'-オキシジアニリン、2, 4-ジアミノトルエンの何れか、或いはそれらの混合物とからなる請求の範囲第10～12項の何れかに記載のポリイミド発泡体。
- [14] 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからなる芳香族ポリイミドによって構成されたポリイミド発泡体であって、発泡倍率が150倍以上（見掛け密度が0.0092g/cm<sup>3</sup>以下）であることを特徴とするポリイミド発泡体。
- [15] 請求の範囲第10～14項の何れかに記載のポリイミド発泡体を製造する方法であって、溶媒中で3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とを下記化学式(1)の酸性リン酸エステルの存在下に溶解させて得られるポリイミド前駆体を、加熱処理して発泡させることを特徴とするポリイミド発泡体の製造方法。

[化2]



化学式(1)

ここで、(a) R1はOHであり、R2及びR3はそれぞれ独立にORである、(b) R1及びR2はOHであり、R3はORである、又は(c) R1はCH<sub>2</sub>COOYであり、R2及びR3はそれぞれ独立にORである。

なお、Rは炭素数が1～25のアルキル基又は炭素数が1～25のアルケニル基であり、これらの基は更に炭素数が1～25のアルコキシ基又は炭素数が1～5のアルキル基からなる置換基を有してもよい。また、Yは水素原子又は炭素数が1～5のアルキル基である。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/062562

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J9/02(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J9/02, C08G73/10

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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.
A	JP 2001-294704 A (Ube Industries, Ltd.), 23 October, 2001 (23.10.01), Claims; Par. Nos. [0011] to [0017], [0024] (Family: none)	1-15
X A	JP 2007-63380 A (Ube Industries, Ltd.), 15 March, 2007 (15.03.07), Claims; Par. Nos. [0009] to [0010], [0018] to [0019] (Family: none)	14 1-13, 15
A	JP 2005-330392 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 02 December, 2005 (02.12.05), Claims; Par. Nos. [0017] to [0018], [0024] to [0025] (Family: none)	1-15



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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 September, 2008 (01.09.08)Date of mailing of the international search report  
09 September, 2008 (09.09.08)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/062562

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 1-313537 A (Ethyl Corp.), 19 December, 1989 (19.12.89), Claims; example 8 (Solution B) & US 4816493 A                      & EP 340028 A2 & AU 8933237 A	1-15
P,A	WO 2008/013288 A1 (Ube Industries, Ltd.), 31 January, 2008 (31.01.08), Claims; Par. No. [0179] (Family: none)	1-15

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2008/062562

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A common technical feature among the inventions of claims 1-9, claims 10-13 and 15 (a part of claim 15 which depends on claims 10-13) and claims 14 and 15 (a part of claim 15 which depends on claim 14) is a polyimide foam which comprises an aromatic polyimide produced from a 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid component and an aromatic diamine component. However, the foam is already known, and therefore these inventions do not involve the same or corresponding special technical feature.

Consequently, these inventions are not so linked as to form a single general inventive concept.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**  
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C08J9/02(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C08J9/02, C08G73/10

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 1971-2008年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2008年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2008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 請求の範囲の番号
A	J P 2 0 0 1 - 2 9 4 7 0 4 A (宇部興産株式会社) 2001.10.23, 特許請求の範囲, 【0011】 - 【0017】, 【0024】 (ファミリーなし)	1-15
X A	J P 2 0 0 7 - 6 3 3 8 0 A (宇部興産株式会社) 2007.03.15, 特許請求の範囲, 【0009】 - 【0010】, 【0018】 - 【0019】 (ファミリーなし)	14 1-13, 15

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。

<p>* 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</p>	<p>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                  「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日 01.09.2008	国際調査報告の発送日 09.09.2008
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 内田 靖恵 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2005-330392 A (東洋ゴム工業株式会社) 2005.12.02, 特許請求の範囲, 【0017】-【0018】, 【0024】-【0025】 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 1-313537 A (エチル・コーポレーション) 1989.12.19, 特許請求の範囲, 実施例8 (溶液B) &US 4816493 A &EP 340028 A2 &AU 8933237 A	1-15
P, A	WO 2008/013288 A1 (宇部興産株式会社) 2008.01.31, 特許請求の範囲, 【0179】 (ファミリーなし)	1-15

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
  
2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
  
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-9、請求の範囲10-13及び15（請求の範囲10-13を引用する部分）並びに請求の範囲14及び15（請求の範囲14を引用する部分）に記載された発明に共通する技術的特徴は、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからなる芳香族ポリイミドによって構成されたポリイミド発泡体であるが、該発泡体は公知であるから、これらの発明は、同一の又は対応する特別な技術的特徴を含まない。よって、これらの発明は、単一の一般的発明概念を形成するように関連していない。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。