

(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
2014 年 12 月 11 日(11.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/196435 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 9/26 (2006.01) **C08L 79/08** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/064164
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 28 日(28.05.2014)
- (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 2013-120410 2013 年 6 月 7 日(07.06.2013) JP
- (71) 出願人: 東京応化工業株式会社(TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 菅原 司(SUGAWARA, Tsukasa); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之(SHOBAYASHI, Masayuki); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1-7-1 2 サピアタワー 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, 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, 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, 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.

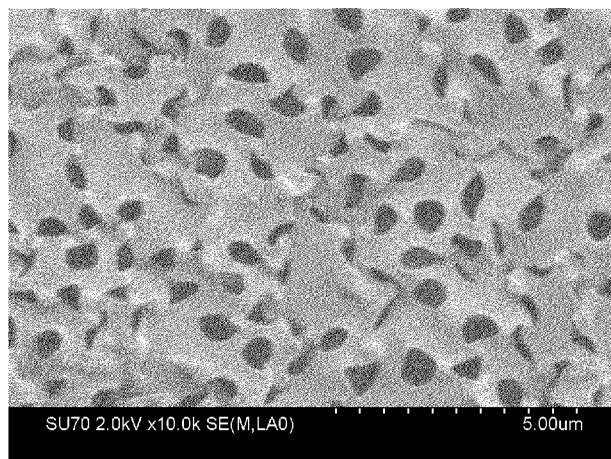
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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))

(54) Title: VARNISH, POROUS POLYIMIDE FILM PRODUCED USING SAID VARNISH, AND METHOD FOR PRODUCING SAID FILM

(54) 発明の名称: ワニス、それを用いて製造した多孔質ポリイミド膜、及びその製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a production method which enables the production of a homogeneous and highly dense porous polyimide film and a separator equipped with the porous polyimide film by removing resin microparticles from a polyimide film containing the resin microparticles by thermal decomposition. A method for producing a porous polyimide film according to the present invention comprises: a baking step of baking an unbaked composite film comprising a polyamic acid or polyimide, resin microparticles and a condensing agent at a temperature that is lower than the decomposition temperature of the resin microparticles to produce a polyimide-(resin microparticle) composite film; and a microparticle removal step of removing the resin microparticles from the polyimide-(resin microparticle) composite film.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/196435 A1



樹脂微粒子を含有するポリイミド膜から加熱分解により樹脂微粒子を取り除くことにより、均質で密度の高い多孔質ポリイミド膜及びそれを用いたセパレータを製造できる製造方法を提供すること。本発明の多孔質ポリイミド膜の製造方法は、ポリアミド酸又はポリイミド、樹脂微粒子、及び縮合剤を含有する未焼成複合膜を、上記樹脂微粒子の分解温度未満の温度で焼成してポリイミド樹脂微粒子複合膜とする焼成工程と、上記ポリイミド樹脂微粒子複合膜から前記樹脂微粒子を取り除く微粒子除去工程と、を有する。

明 細 書

発明の名称：

ワニス、それを用いて製造した多孔質ポリイミド膜、及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ワニス、それを用いて製造した多孔質ポリイミド膜、及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、リチウムイオン電池のセパレータや燃料電池電解質膜、ガス又は液体の分離用膜、低誘電率材料として多孔質ポリイミドの研究がなされている。

[0003] 例えば、特定の混合溶剤をポリアミド酸溶液に用い多孔質化する方法、親水性ポリマーを含むポリアミド酸を加熱イミド化した後、親水性ポリマーを取り除き多孔質化する方法、シリカ粒子を含有するポリイミドからシリカを取り除き多孔質化する方法等が公知である（特許文献１～３参照）。

[0004] なかでも、シリカ粒子を含有するポリイミドからシリカを取り除いて多孔質化する方法は均質で緻密な多孔質ポリイミド膜を形成できる有効な手段であるが、多孔質化するために、焼成後のポリイミド膜をフッ酸で処理してシリカ粒子を取り除く必要があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開２００７－２１１１３６号公報

特許文献２：特開２０００－０４４７１９号公報

特許文献３：特開２０１２－１０７１４４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記シリカ粒子を用いる多孔質ポリイミド膜の製造方法に使用されるフッ酸（HF）は危険性が高いため、その取り扱いに注意を要す

る、管理された設備を必要とする、廃液処理に費用を要する等の問題があり、フッ酸を使用しない多孔質ポリイミド膜の製造方法が望まれていた。

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、樹脂微粒子を含有するポリイミド膜から加熱分解により樹脂微粒子を取り除くことにより、均質で密度の高い多孔質ポリイミド膜及びそれを用いたセパレータを製造できる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

[0008] 本発明者らは、含有される樹脂微粒子の分解温度未満でポリイミド樹脂微粒子複合膜を製造した後、加熱分解によりその樹脂微粒子を取り除くことで、フッ酸を用いなくとも、均質で密度の高い多孔質ポリイミド膜を製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 本発明の第一の態様は、ポリアミド酸又はポリイミド、樹脂微粒子、及び縮合剤を含有する未焼成複合膜を、上記樹脂微粒子の分解温度未満の温度で焼成してポリイミド樹脂微粒子複合膜とする焼成工程と、上記ポリイミド樹脂微粒子複合膜から上記樹脂微粒子を取り除く微粒子除去工程と、を有する多孔質ポリイミド膜の製造方法である。

[0010] 本発明の第二の態様は、第一の態様の方法で製造される多孔質ポリイミド膜である。

[0011] 本発明の第三の態様は、第二の態様の多孔質ポリイミド膜からなるセパレータである。

[0012] 本発明の第四の態様は、ポリアミド酸又はポリイミド、樹脂微粒子、及び縮合剤を含有する未焼成複合膜を、前記樹脂微粒子の分解温度未満の温度で焼成する焼成工程を有するポリイミド樹脂微粒子複合膜の製造方法である。

[0013] 本発明の第五の態様は、ポリアミド酸又はポリイミド、樹脂微粒子、縮合剤、及び有機溶剤を含有するワニスである。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、樹脂微粒子を含有するポリイミド膜から加熱分解により

樹脂微粒子を取り除くことにより、フッ酸を用いなくとも、均質で密度の高い多孔質ポリイミド膜及びそれを用いたセパレータを製造することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明のワニスを用いて成膜したポリイミド樹脂微粒子複合膜の強度を示す図である。

[図2]本発明の多孔質ポリイミド膜を示す図である。

[図3]比較例1の多孔質ポリイミド膜裏面を拡大した図である。

[図4]実施例1の多孔質ポリイミド膜裏面を拡大した図である。

[図5]実施例2の多孔質ポリイミド膜裏面を拡大した図である。

[図6]実施例3の多孔質ポリイミド膜裏面を拡大した図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施態様について詳細に説明するが、本発明は、以下の実施態様に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。

[0017] 本発明の多孔質ポリイミド膜の製造方法は、ポリアミド酸又はポリイミド、樹脂微粒子、及び縮合剤を含有する未焼成複合膜を、上記樹脂微粒子の分解温度未満の温度で焼成してポリイミド樹脂微粒子複合膜とする焼成工程と、上記ポリイミド樹脂微粒子複合膜から上記樹脂微粒子を取り除く微粒子除去工程と、を有する。

[0018] [ワニスの製造]

本発明の多孔質ポリイミド膜の製造方法では、まず、ポリアミド酸又はポリイミド、樹脂微粒子、縮合剤、及び有機溶剤を含有するワニスを準備する。上記ワニスの準備は、下記所定の樹脂微粒子を分散したポリアミド酸又はポリイミド溶液を製造することにより行う。

[0019] 上記ワニスは、予め微粒子が分散した有機溶剤とポリアミド酸又はポリイミドを任意の比率で混合するか、微粒子を予め分散した有機溶剤中でテトラカルボン酸二無水物及びジアミンを重合してポリアミド酸とするか、更にイ

ミド化してポリイミドとすることで製造でき、最終的に、その粘度を300～1500 cPとすることが好ましく、400～700 cPの範囲がより好ましい。ワニスの粘度がこの範囲内であれば、均一に成膜をすることが可能である。

[0020] 上記ワニスには、微粒子を、焼成してポリイミド樹脂微粒子複合膜とした際に微粒子／ポリイミドの比率が1～3.5（質量比）となるように樹脂微粒子とポリアミド酸又はポリイミドとを混合でき、1.2～3（質量比）であることが好ましい。ポリイミド樹脂微粒子複合膜とした際に微粒子／ポリイミドの体積比率が1.5～4.5となるように、微粒子とポリアミド酸又はポリイミドとを混合するとよい。1.8～3（体積比）とすることが更に好ましい。微粒子／ポリイミドの質量比又は体積比が下限値以上であれば、セパレータとして適切な密度の孔を得ることができ、上限値以下であれば、粘度の増加や膜中のひび割れ等の問題を生じることなく安定的に成膜することができる。

[0021] <樹脂微粒子>

本発明で用いられる樹脂微粒子は、ワニスに使用する有機溶剤に不溶で、成膜後選択的に除去可能なものなら、特に限定されることなく使用することができる。また、真球率が高く、粒径分布指数の小さいものが好ましい。これらの条件を備えた微粒子は、ワニス中での分散性に優れ、互いに凝集していない状態で使用することができる。使用する微粒子の粒径（平均直径）としては、例えば、100～2000 nmのものをを用いることができる。これらの条件を満たすことで、微粒子を取り除いて得られる多孔質膜の孔径を揃えることができるため、特にセパレータとして使用した場合に、印加される電界を均一化でき好ましい。

[0022] 樹脂微粒子の材質としては、例えば、通常の線状ポリマーや公知の解重合性ポリマーから、目的に応じ限定されることなく使用できる。通常の線状ポリマーは、熱分解時にポリマーの分子鎖がランダムに切断されるポリマーであり、解重合性ポリマーは、熱分解時にポリマーが単量体に分解するポリマ

一である。いずれも、加熱時に、単量体、低分子量体、あるいは、 CO_2 まで分解することによって、ポリイミド膜から消失する。使用される樹脂微粒子の分解温度は $200\sim 320^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $230\sim 260^\circ\text{C}$ であることが更に好ましい。分解温度が 200°C 以上であれば、ワニスに高沸点溶剤を使用した場合も成膜を行うことができ、ポリイミドの焼成条件の選択の幅が広がる。また、分解温度が 320°C 未満であれば、ポリイミドに熱的なダメージを与えることなく樹脂微粒子のみを消失させることができる。

- [0023] 上記線状ポリマーとしては、例えば、低密度又は非晶質のポリエチレン、非晶質ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル共重合樹脂、ポリアミド等を使用することができる。また、上記解重合性ポリマーとしては、例えば、(メタ)アクリル系樹脂、 α -メチルスチレン系樹脂、ポリアセタール系ホモポリマーやコポリマー等をいずれも使用することができる。
- [0024] 上記(メタ)アクリル系樹脂としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステルから得られる単独ポリマーや二種以上を共重合させて得られる共重合ポリマー等が挙げられる。更に、上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とし、これと共重合可能な他の単量体(例えば、グリシジルメタクリレート、スチレン等)と共重合させたものを使用してもよい。
- [0025] 上記 α -メチルスチレン系樹脂としては、 α -メチルスチレンの単独ポリマー、 α -メチルスチレンを主成分とし、これと共重合可能な他の単量体との共重合ポリマーが挙げられる。上記解重合性ポリマーは、単独でも、組合せて使用してもよい。
- [0026] これら解重合性ポリマーのうち、熱分解温度の低いメタクリル酸メチル若しくはメタクリル酸イソブチルの単独(ポリメチルメタクリレート若しくはポリイソブチルメタクリレート)、あるいはこれを主成分とする共重合ポリマーが孔形成時の取り扱い上好ましい。

[0027] <ポリアミド酸>

本発明に用いるポリアミド酸は、任意のテトラカルボン酸二無水物とジアミンを重合して得られるものが、特に限定されることなく使用できる。テトラカルボン酸二無水物及びジアミンの使用量は特に限定されないが、テトラカルボン酸二無水物 1 モルに対して、ジアミンを 0.50～1.50 モル用いるのが好ましく、0.60～1.30 モル用いるのがより好ましく、0.70～1.20 モル用いるのが特に好ましい。

[0028] テトラカルボン酸二無水物は、従来からポリアミド酸の合成原料として使用されているテトラカルボン酸二無水物から適宜選択することができる。テトラカルボン酸二無水物は、芳香族テトラカルボン酸二無水物であっても、脂肪族テトラカルボン酸二無水物であってもよいが、得られるポリイミド樹脂の耐熱性の点から、芳香族テトラカルボン酸二無水物を使用することが好ましい。テトラカルボン酸二無水物は、2 種以上を組合せて用いてもよい。

[0029] 芳香族テトラカルボン酸二無水物の好適な具体例としては、ピロメリット酸二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、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、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2, 6, 6'-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、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノン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)エーテル二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4-(p-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物、4

、4-(*m*-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1,2,7,8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、9,9-ビス無水フタル酸フルオレン、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、エチレンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。これらの中では、価格、入手容易性等から、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物及びピロメリット酸二無水物が好ましい。また、これらのテトラカルボン酸二無水物は、単独あるいは二種以上混合して用いることもできる。

[0030] ジアミンは、従来からポリアミド酸の合成原料として使用されているジアミンから適宜選択することができる。このジアミンは、芳香族ジアミンであっても、脂肪族ジアミンであってもよいが、得られるポリイミド樹脂の耐熱性の点から、芳香族ジアミンが好ましい。これらのジアミンは、2種以上を組合せて用いてもよい。

[0031] 芳香族ジアミンとしては、フェニル基が1個あるいは2～10個程度が結合したジアミノ化合物を挙げることができる。具体的には、フェニレンジアミン及びその誘導体、ジアミノビフェニル化合物及びその誘導体、ジアミノジフェニル化合物及びその誘導体、ジアミノトリフェニル化合物及びその誘導体、ジアミノナフタレン及びその誘導体、アミノフェニルアミノインダン及びその誘導体、ジアミノテトラフェニル化合物及びその誘導体、ジアミノヘキサフェニル化合物及びその誘導体、カルド型フルオレンジアミン誘導体

である。

[0032] フェニレンジアミンはm-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン等であり、フェニレンジアミン誘導体としては、メチル基、エチル基等のアルキル基が結合したジアミン、例えば、2,4-ジアミノトルエン、2,4-トリフェニレンジアミン等である。

[0033] ジアミノビフェニル化合物は、2つのアミノフェニル基がフェニル基同士で結合したものである。例えば、4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル等である。

[0034] ジアミノジフェニル化合物は、2つのアミノフェニル基が他の基を介してフェニル基同士で結合したものである。結合はエーテル結合、スルホニル結合、チオエーテル結合、アルキレン又はその誘導体基による結合、イミノ結合、アゾ結合、ホスフィンオキシド結合、アミド結合、ウレイレン結合等である。アルキレン結合は炭素数が1～6程度のものであり、その誘導体基はアルキレン基の水素原子の1以上がハロゲン原子等で置換されたものである。

[0035] ジアミノジフェニル化合物の例としては、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルケトン、3,4'-ジアミノジフェニルケトン、2,2'-ビス(p-アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス(p-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4-メチル-2,4-ビス(p-アミノフェニル)-1-ペンテン、4-メチル-2,4-ビス(p-アミノフェニル)-2-ペンテン、イミノジアニリン、4-メチル-2,4-ビス(p-アミノフェニル)ペンタン、ビス(p-アミノフェニル)ホスフィンオキシド、4,4'-ジアミノアゾベンゼン、4,4'-ジアミ

ノジフェニル尿素、4, 4'-ジアミノジフェニルアミド、1, 4-ビス(4-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、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフォン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフォン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等が挙げられる。

[0036] これらの中では、価格、入手容易性等から、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、及び4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルが好ましい。

[0037] ジアミノトリフェニル化合物は、2つのアミノフェニル基と1つのフェニレン基が何れも他の基を介して結合したものであり、他の基は、ジアミノジフェニル化合物と同様のものが選ばれる。ジアミノトリフェニル化合物の例としては、1, 3-ビス(m-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン等を挙げることができる。

[0038] ジアミノナフタレンの例としては、1, 5-ジアミノナフタレン及び2, 6-ジアミノナフタレンを挙げることができる。

[0039] アミノフェニルアミノインダンの例としては、5又は6-アミノ-1-(p-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン等を挙げることができる。

[0040] ジアミノテトラフェニル化合物の例としては、4, 4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2'-ビス[p-(p'-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[p-(p'-アミノフェノキシ)ビフェニル]プロパン、2, 2'-ビス[p-(m-アミノフェノキシ)フェニル]ベンゾフェノン等を挙げることができる。

[0041] カルド型フルオレンジアミン誘導体は、9, 9-ビスアニリンフルオレン

等が挙げられる。

[0042] 脂肪族ジアミンは、例えば、炭素数が2～15程度のものがよく、具体的には、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン等が挙げられる。

[0043] なお、これらのジアミンの水素原子がハロゲン原子、メチル基、メトキシ基、シアノ基、フェニル基等の群より選択される少なくとも1種の置換基により置換された化合物であってもよい。

[0044] 本発明で使用されるポリアミド酸を製造する手段に特に制限はなく、例えば、有機溶剤中で酸、ジアミン成分を反応させる方法等の公知の手法を用いることができる。

[0045] テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、通常、有機溶剤中で行われる。テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応に使用される有機溶剤は、テトラカルボン酸二無水物及びジアミンを溶解させることができ、テトラカルボン酸二無水物及びジアミンと反応しないものであれば特に限定されない。有機溶剤は単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

[0046] テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応に用いる有機溶剤の例としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルカプロラクタム、N,N,N',N'-テトラメチルウレア等の含窒素極性溶剤； β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のラクトン系極性溶剤；ジメチルスルホキシド；アセトニトリル；乳酸エチル、乳酸ブチル等の脂肪酸エステル類；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、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチルセルソルブアセテート、エチルセルソルブアセテート等のエーテル類；クレゾール類等のフェノール系溶剤が挙げられる。これらの有機溶剤は単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。有機溶剤の使用量に特に制限はないが、生成するポリアミド酸の含

有量が5～50質量%とするのが望ましい。

[0047] これらの有機溶剤の中では、生成するポリアミド酸の溶解性から、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルカプロラクタム、N,N,N',N'-テトラメチルウレア等の含窒素極性溶剤が好ましい。

[0048] 重合温度は一般的には-10～120℃、好ましくは5～30℃である。重合時間は使用する原料組成により異なるが、通常は3～24hr（時間）である。また、このような条件下で得られるポリアミド酸溶液の固有粘度は、好ましくは1000～10万cP（センチポアズ）、より一層好ましくは5000～7万cPの範囲である。

[0049] <ポリイミド>

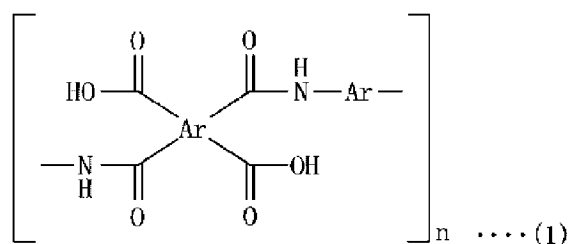
本発明に用いるポリイミドは、本発明のワニスに使用する有機溶剤に溶解可能な可溶性ポリイミドなら、その構造や分子量に限定されることなく、公知のものが使用できる。ポリイミドについて、側鎖にカルボキシ基等の縮合可能な官能基又は焼成時に架橋反応等を促進させる官能基を有していてもよい。

[0050] 有機溶剤に可溶なポリイミドとするために、主鎖に柔軟な屈曲構造を導入するためのモノマーの使用、例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン等の脂肪族ジアミン；2-メチル-1,4-フェニレンジアミン、o-トリジン、m-トリジン、3,3'-ジメトキシベンジジン、4,4'-ジアミノベンズアニリド等の芳香族ジアミン；ポリオキシエチレンジアミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシブチレンジアミン等のポリオキシアルキレンジアミン；ポリシロキサンジアミン；2,3,3',4'-オキシジフタル酸無水物、3,4,3',4'-オキシジフタル酸無水物、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンジベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二

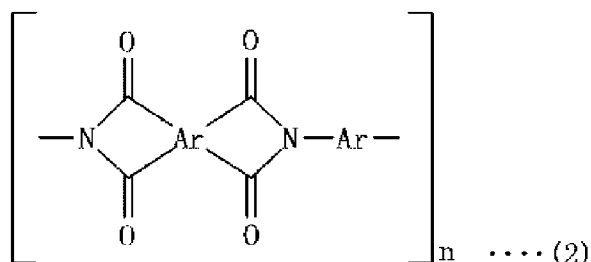
無水物等の使用が有効である。また、有機溶剤への溶解性を向上する官能基を有するモノマーの使用、例えば、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、2-トリフルオロメチル-1, 4-フェニレンジアミン等のフッ素化ジアミンを使用することも有効である。更に、上記ポリイミドの溶解性を向上するためのモノマーに加えて、溶解性を阻害しない範囲で、上記ポリアミド酸の欄に記したものと同一モノマーを併用することもできる。

[0051] 本発明で用いられる、有機溶剤に溶解可能なポリイミドを製造する手段に特に制限はなく、例えば、ポリアミド酸を化学イミド化又は加熱イミド化させ、有機溶剤に溶解させる方法等の公知の手法を用いることができる。そのようなポリイミドとしては、脂肪族ポリイミド（全脂肪族ポリイミド）、芳香族ポリイミド等を挙げることができ、芳香族ポリイミドが好ましい。芳香族ポリイミドとしては、式（1）で示す繰り返し単位を有するポリアミド酸を熱又は化学的に閉環反応によって取得したもの、若しくは式（2）で示す繰り返し単位を有するポリイミドを溶媒に溶解したものでよい。式中Arはアリール基を示す。

[化1]



[化2]



[0052] <縮合剤>

本発明の多孔質ポリイミド膜の製造方法では、未焼成複合膜を樹脂微粒子の熱分解温度未満で焼成することを目的として、上記ワニス中に更に縮合剤を含有させる。

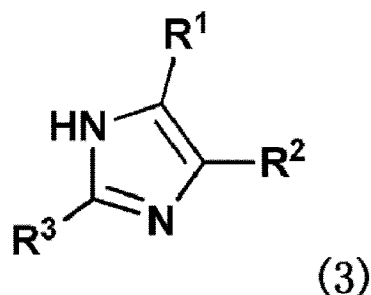
[0053] 上記縮合剤は、加熱イミド化時にイミド化促進効果を有し、未焼成複合膜を樹脂微粒子の熱分解温度未満で焼成することができれば、特に限定されることなく公知のものを使用することができる。

[0054] 縮合剤としては、例えば、アニリン、ジエチルー ϵ -ブチルアミン、ジイソプルエチルアミン、フェネチルアミン、ドデシルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン等のアミン化合物；イミダゾール、ピリジン等の含窒素複素環化合物；4級アンモニウム塩、カルバメート化合物等の熱により分解して塩基を発生する熱塩基発生剤等を挙げることができる。

[0055] 上記熱塩基発生剤としては、更に好ましいものとして、熱により分解してイミダゾール化合物を発生する化合物（A-1）を挙げることができる。以下、化合物（A-1）について詳細に説明する。

[0056] 化合物（A-1）が発生するイミダゾール化合物は、塩基性のイミド化触媒として、ポリアミド酸の閉環を促進する。化合物（A-1）が発生するイミダゾール化合物は、イミダゾールであっても、イミダゾール中の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部が置換基で置換された化合物であってもよく、下記式（3）で表されるイミダゾール化合物であることが好ましい。

[化3]



（式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、

ニトロソ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホナト基、又は有機基を示す。)

[0057] R^1 、 R^2 、又は R^3 により示される有機基としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。この有機基は、ヘテロ原子を含んでいてもよい。また、この有機基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。この有機基は、通常は1価であるが、環状構造を形成する場合等には、2価以上となり得る。

[0058] R^1 及び R^2 は、それらが結合して環状構造を形成していてもよく、ヘテロ原子の結合を含んでいてもよい。環状構造としては、ヘテロシクロアルキル基、ヘテロアリール基等が挙げられ、縮合環であってもよい。

[0059] R^1 、 R^2 、又は R^3 により示される有機基がヘテロ原子を含む場合、そのヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、珪素原子が挙げられる。ヘテロ原子を含む結合の具体例としては、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、チオカルボニル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、イミノ結合 ($-N=C(-R)-$ 又は $-C(=NR)-$ (ただし、 R は水素原子又は有機基を示す)。以下、同じ)、カーボネート結合、スルホニル結合、スルフィニル結合、アゾ結合等が挙げられる。中でも、イミダゾール化合物の耐熱性の観点から、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、チオカルボニル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、イミノ結合、カーボネート結合、スルホニル結合、スルフィニル結合が好ましい。

[0060] R^1 、 R^2 、又は R^3 により示される、有機基以外の基に含まれる水素原子は、炭化水素基によって置換されていてもよい。この炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれでもよい。

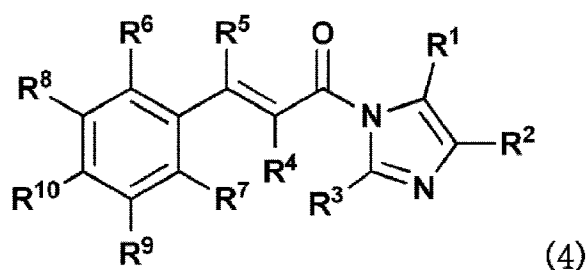
[0061] R^1 、 R^2 、及び R^3 としては、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、及びハロゲン原子が好ましく、水素原子がより好ましい。 R^1 、 R^2 、及び R^3 がいずれも水素原子であるイミダゾールは、立体的な障害の少ない単純な

構造であるため、イミド化触媒としてポリアミド酸に容易に作用することができる。

[0062] 化合物（A－1）は、熱により分解してイミダゾール化合物、好ましくは上記式（3）で表されるイミダゾール化合物を発生させることができる化合物であれば特に限定されない。従来から感光性組成物に配合されている、光の作用によりアミンを発生する化合物について、露光時に発生するアミンに由来する骨格を、イミダゾール化合物、好ましくは上記式（3）で表されるイミダゾール化合物に由来する骨格に置換することにより、化合物（A－1）として使用される化合物が得られる。

[0063] 好適な化合物（A－1）としては、下記式（4）で表される化合物が挙げられる。

[化4]



（式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、ホスフィノ基、スルホナト基、ホスフィニル基、ホスホナト基、又は有機基を示す。 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、又は有機基を示す。 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基、又は有機基

を示す。 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} は、それらの2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよく、ヘテロ原子の結合を含んでいてもよい。）

[0064] 式(4)において、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、式(3)について説明したものと同様である。

[0065] 式(4)において、 R^4 又は R^5 により示される有機基としては、 R^1 、 R^2 、及び R^3 について例示したものが挙げられる。この有機基は、 R^1 、 R^2 、及び R^3 の場合と同様に、ヘテロ原子を含んでいてもよい。また、この有機基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。

[0066] R^4 及び R^5 としては、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数4～13のシクロアルキル基、炭素数4～13のシクロアルケニル基、炭素数7～16のアリールオキシアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、シアノ基を有する炭素数2～11のアルキル基、水酸基を有する炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～11のアミド基、炭素数1～10のアルキルチオ基、炭素数1～10のアシル基、炭素数2～11のエステル基($-COOR$ 又は $-OCOR$ (ただし、 R は炭化水素基を示す。))、炭素数6～20のアリール基、電子供与性基及び／又は電子吸引性基が置換した炭素数6～20のアリール基、電子供与性基及び／又は電子吸引性基が置換したベンジル基、シアノ基、メチルチオ基であることが好ましい。より好ましくは、 R^4 及び R^5 の両方が水素原子であるか、又は R^4 がメチル基であり、 R^5 が水素原子である。

[0067] 式(4)において、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、又は R^{10} により示される有機基としては、 R^1 、 R^2 、及び R^3 において例示したものが挙げられる。この有機基は、 R^1 及び R^2 の場合と同様に、ヘテロ原子を含んでいてもよい。また、この有機基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。

[0068] R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} は、それらの2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよく、ヘテロ原子の結合を含んでいてもよい。環状構造としては、ヘテロシクロアルキル基、ヘテロアリール基等が挙げられ、縮合環であってもよい。例えば、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} は、それらの2つ

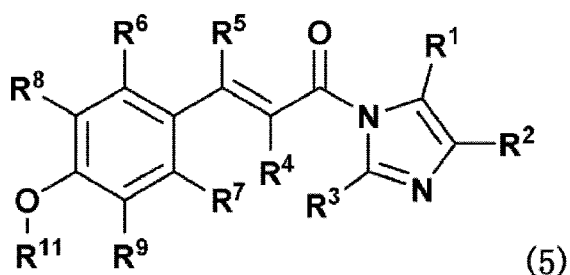
以上が結合して、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} が結合しているベンゼン環の原子を共有してナフタレン、アントラセン、フェナントレン、インデン等の縮合環を形成してもよい。

[0069] R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} としては、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数4～13のシクロアルキル基、炭素数4～13のシクロアルケニル基、炭素数7～16のアリールオキシアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、シアノ基を有する炭素数2～11のアルキル基、水酸基を有する炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～11のアミド基、炭素数1～10のアルキルチオ基、炭素数1～10のアシル基、炭素数2～11のエステル基、炭素数6～20のアリール基、電子供与性基及び／又は電子吸引性基が置換した炭素数6～20のアリール基、電子供与性基及び／又は電子吸引性基が置換したベンジル基、シアノ基、メチルチオ基、ニトロ基であることが好ましい。

[0070] また、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} としては、それらの2つ以上が結合して、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} が結合しているベンゼン環の原子を共有してナフタレン、アントラセン、フェナントレン、インデン等の縮合環を形成している場合も好ましい。

[0071] 上記式(4)で表される化合物の中では、下記式(5)で表される化合物が好ましい。

[化5]



(式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、式(3)及び(4)と同義である。 R^4 ～ R^9 は式(4)と同義である。 R^{11} は、水素原子又は有機基を示す。 R^6 及び R^7 が水酸基となることはない。 R^6 、 R^7 、 R^8 、及び R^9 は、それらの2つ以上

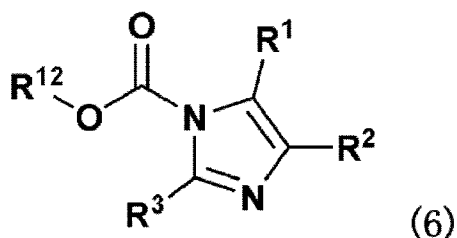
が結合して環状構造を形成していてもよく、ヘテロ原子の結合を含んでいてもよい。）

[0072] 式（５）で表される化合物は、置換基－Ｏ－Ｒ^{１１}を有するため、有機溶剤に対する溶解性に優れる。

[0073] 式（５）において、Ｒ^{１１}が有機基である場合、その有機基としては、Ｒ^１、Ｒ^２、及びＲ^３において例示したものが挙げられる。この有機基は、ヘテロ原子を含んでいてもよい。また、この有機基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。Ｒ^{１１}としては、水素原子、又は炭素数１～１２のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0074] 好適な化合物（Ａ－１）としては、下記式（６）で表される化合物も挙げられる。

[化6]



（式中、Ｒ^１、Ｒ^２、及びＲ^３は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、ホスフィノ基、スルホナト基、ホスフィニル基、ホスホナト基、又は有機基を示す。Ｒ^{１２}は、置換されていてもよい炭化水素基を示す。）

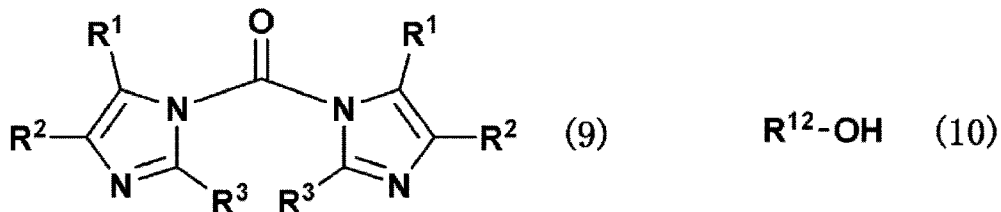
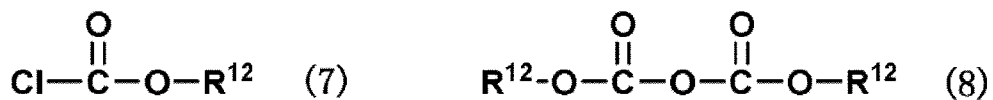
[0075] 式（６）において、Ｒ^１、Ｒ^２、及びＲ^３は、式（３）について説明したものと同様である。

[0076] 式（６）において、Ｒ^{１２}としては、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数２～２０のアルケニル基、炭素数２～２０のアルキニル基、置換されていてもよい炭素数６～２０のアリール基、置換されていてもよい炭素数７～２０のアラルキル基が挙げられ、置換されていてもよい炭素数７～２０のアラルキル基が好ましい。上記アリール基又はアラルキル基が置換されている場合

、置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基が挙げられる。

[0077] 式 (6) で表される化合物は、式 (3) で表されるイミダゾール化合物と下記式 (7) で表されるクロロギ酸エステルとの反応、式 (3) で表されるイミダゾール化合物と下記式 (8) で表されるジカーボネートとの反応、又は下記式 (9) で表されるカルボニルジイミダゾール化合物と下記式 (10) で表されるアルコールとの反応により合成することができる。

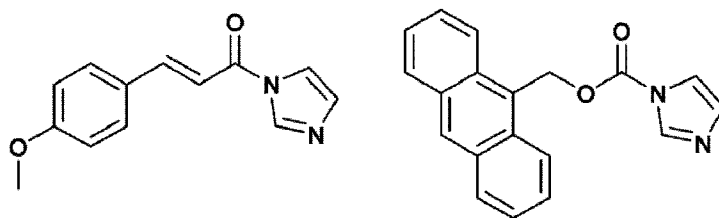
[化7]



(式 (7) ～ (10) 中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、式 (3) と同義である。 R^{12} は式 (6) と同義である。)

[0078] 化合物 (A-1) として特に好適な化合物の具体例を以下に示す。

[化8]



[0079] ワニスにおける縮合剤の含有量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。その含有量は、ポリアミド酸又はポリイミド 100 質量に対して 1～300 質量部が好ましく、1～50 質量部が好ましく、1～25 質量部がより好ましい。

[0080] 本発明では、ワニス中の微粒子を均一に分散することを目的に、上記微粒子とともに更に分散剤を添加してもよい。分散剤を添加することにより、ポ

リアミド酸又はポリイミドと微粒子とを一層均一に混合でき、更には、成形又は成膜した前駆体膜中の微粒子を均一に分布させることができる。その結果、最終的に得られる多孔質ポリイミドの表面に稠密な開口を設け、且つ、表裏面を効率よく連通させることが可能となり、フィルムの透気度が向上する。

[0081] [未焼成複合膜の製造]

本発明のポリアミド酸又はポリイミド、樹脂微粒子、及び縮合剤を含有する未焼成複合膜の成膜は、基板上又は離型層を設けた基板上へ上記ワニスを塗布し、常圧又は真空下で0～50℃、好ましくは常圧10～30℃で乾燥して行う。

[0082] 離型層を設けた基板の作製は、基板上に離型剤を塗布して乾燥あるいは焼き付けを行って行う。ここで使用する離型剤は、アルキルリン酸アンモニウム塩系、フッ素系又はシリコン等の公知の離型剤が特に制限なく使用可能である。上記乾燥したポリアミド酸膜又はポリイミドを基板から剥離して未焼成複合膜とするが、その際、未焼成複合膜の剥離面にわずかながら離型剤が残存する。この残存した離型剤は、焼成時に変色したり、フィルム表面の濡れ性や電気特性に大きく影響を及ぼす。そのため、特に未焼成複合膜を基板より剥離して焼成工程に移る場合は、離型剤を取り除いておくことが好ましい。

[0083] そこで、本発明では、基板より剥離した未焼成複合膜を、有機溶剤を用いて洗浄工程を設けてもよい。その場合、用いる有機溶剤は、離型剤を溶解し、未焼成複合膜を溶解又は膨潤させないものであれば、特に限定なく使用することができる。例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール類が好ましく使用できる。洗浄の方法は、洗浄液にフィルムを浸漬した後取り出す方法や、シャワー洗浄する方法等の公知の方法を選択することができる。

[0084] 続いて、洗浄液の除去を目的として、洗浄工程後の未焼成複合膜をそのまま乾燥してもよいが、水と水溶性有機溶剤との混合溶剤を用いて、更に複数

回洗浄を繰り返し行ってもよい。

[0085] [ポリイミド樹脂微粒子複合膜の製造（焼成工程）]

基板より剥離して、又は、剥離せずに、上記未焼成複合膜に加熱による後処理（焼成）を行ってポリイミドと微粒子とからなるポリイミド樹脂微粒子複合膜とすることができる。焼成工程においては、イミド化を完結させることが好ましい。

[0086] ここで、ポリイミド膜の焼成温度は、ポリアミド酸の構造や選択した縮合剤により異なるが、縮合剤がイミド化を促進する範囲内で、高くとも適用される樹脂微粒子の分解温度未満に設定される。なかでも、180～320℃未満とすることが好ましく、180℃～250度がより好ましい。

[0087] 焼成を行う場合、例えば、焼成温度を230℃とするとき、室温～230℃までを3時間で昇温させた後、230℃で20分間保持させる方法や室温から50℃刻みで段階的に230℃まで昇温（各ステップ20分保持）し、最終的に230℃で20分保持させる等の段階的な乾燥－熱イミド化法を用いることもできる。また、基板より剥離して焼成する場合は、未焼成複合膜の端部をSUS製の型枠等に固定し変形を防ぐ方法を採用することもできる。

[0088] できあがったポリイミド樹脂微粒子複合膜の膜厚は、例えばマイクロメータ等で複数の箇所の厚さを測定し平均することで求めることができる。どのような平均膜厚が好ましいかは、ポリイミド樹脂微粒子複合膜又は多孔質ポリイミド膜の用途によって異なるが、例えば、セパレータ等に使用する場合は、5～500μmであることが好ましく、10～100μmであることが更に好ましい。

[0089] [ポリイミド樹脂微粒子複合膜の多孔化（微粒子除去工程）]

ポリイミド樹脂微粒子複合膜から、樹脂微粒子を熱分解して除去することにより、多孔質ポリイミド膜を、再現性よく製造することができる。

[0090] 微粒子除去は、230～350℃であって選択した樹脂微粒子の熱分解温度又は熱分解温度以上の温度に一定時間保持することで行う。保持する温度が350℃未満であれば、ポリイミド膜に熱劣化がみられないため好ましい

。微粒子除去は、不活性ガスに酸素又は水蒸気を添加した雰囲気中で行うことが好ましい。

実施例

[0091] 以下、実施例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明の範囲は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0092] <実施例 1 ～ 3、比較例 1 ～ 2>

実施例及び比較例では、以下に示すテトラカルボン酸二無水物、ジアミン、有機溶剤、微粒子、及び縮合剤を用いた。

- ・テトラカルボン酸二無水物（A）、（A 1）：ピロメリット酸二無水物
- ・ジアミン（B）、（B 1）：4，4'－ジアミノジフェニルエーテル
- ・有機溶剤（C）、（C 1）：N，N－ジメチルアセトアミド
- ・微粒子

シリカ：700 nmシリカ（密度：2.2）

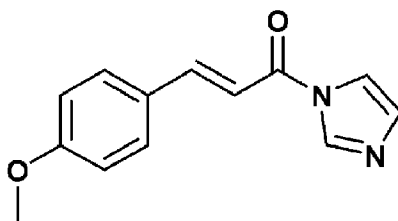
PMMA：ポリメチルメタクリレート（密度：1.17）

- ・縮合剤（E）

（E 1）：イミダゾール

（E 2）：

[化9]



[0093] [ワニスの調製]

攪拌機、攪拌羽根、還流冷却機、窒素ガス導入管を備えたセパラブルフラスコに、テトラカルボン酸二無水物と、ジアミンと、有機溶剤とを投入した。窒素ガス導入管よりフラスコ内に窒素を導入し、フラスコ内を窒素雰囲気とした。次いで、フラスコの内容物を攪拌しながら、50℃で20時間、テトラカルボン酸二無水物と、ジアミンとを反応させて、ポリアミド酸溶液を

得た。得られたポリアミド酸溶液に、縮合剤及び微粒子を、表 1 に記載の量で添加し攪拌して、ワニスを調製した。なお、実施例 3 についてはシリカ微粒子の場合と膜中の体積が同等（ポリイミドー微粒子複合膜とした際に微粒子／ポリイミドの体積比率が約 2.6）になるように予め配合量を調整した。

[0094] [表1]

	酸二無水物 (種類/g)	ジアミン (種類/g)	有機溶剤 (種類/g)	微粒子 (種類/g)	縮合剤 (種類/g)
比較例 1	(A1)/6.5	(B1)/6.7	(C1)/30	シリカ/53	なし/-
比較例 2	(A1)/6.5	(B1)/6.7	(C1)/30	シリカ/53	なし/-
実施例 1	(A1)/6.5	(B1)/6.7	(C1)/30	PMMA/53	(E1)/1.5
実施例 2	(A1)/6.5	(B1)/6.7	(C1)/30	PMMA/53	(E2)/1.5
実施例 3	(A1)/6.5	(B1)/6.7	(C1)/30	PMMA/28	(E1)/1.5

[0095] [ポリイミドー樹脂微粒子複合膜の成膜]

上記のワニスを、離型剤を塗布したガラス板にアプリケーションャーを用い製膜した。70℃で5分間プリベークして、膜厚25μmの未焼成複合膜を形成した。基材から未焼成複合膜を剥離後、エタノールで離型剤を除去し、比較例 1 は、320℃で15分間、比較例 2 及び実施例 1～3 については、230℃で15分間焼成処理を施し、イミド化を完結させた。比較例 1, 2 及び実施例 1, 2 の成膜したポリイミドー樹脂微粒子複合膜の膜強度及び伸びの測定結果を図 1 (a) 及び (b) にそれぞれ示す。なお、実施例 3 の膜強度及び伸びの測定結果は実施例 1 と同等であった。

[0096] [多孔質ポリイミド膜の形成（微粒子除去工程）]

上記ポリイミドー樹脂微粒子複合膜を、実施例では、270℃で30分熱処理、比較例では、10%HF溶液中に10分間浸漬することで、それぞれ膜中に含まれる微粒子を除去した。得られた多孔質ポリイミド膜表面のSEM像を図2～5に示す。

[0097] 図 1 に示した、実施例 1, 2 と比較例 1, 2 との比較によれば、縮合剤として (E1) 又は (E2) を添加することで、230℃という低温で熱処理した場合であっても、高温における熱イミド化した比較例 1 と同等に膜強度

が良好なポリイミド膜が得られることが分かる。これに対し、縮合剤を含まない比較例 2 は、膜強度が大幅に低下した。

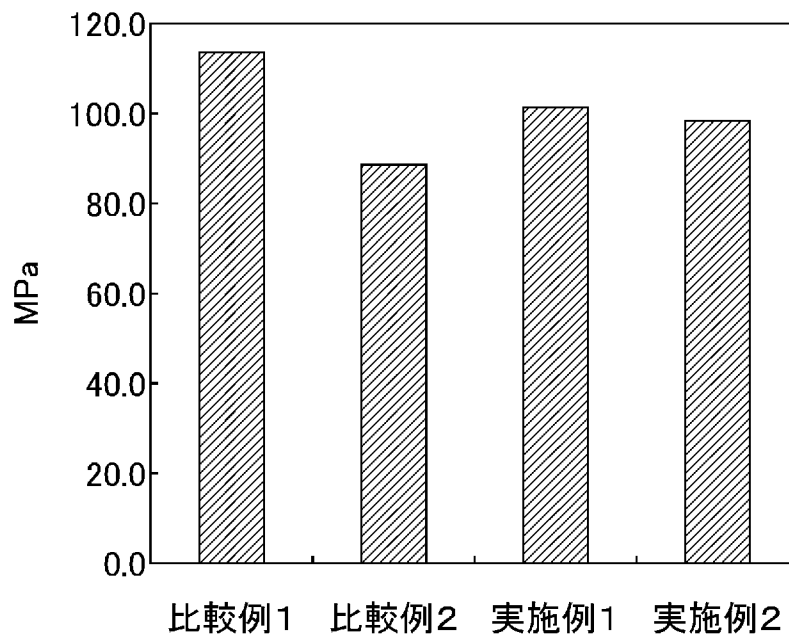
[0098] 図 2 には、比較例 1 及び実施例 1 ～ 3 で作成した多孔質ポリイミド膜の表面、裏面、断面の SEM 像を示す。更に、比較例 1 及び実施例 1 ～ 3 の裏面の拡大した SEM 像を、図 3 ～ 6 に示す。これらの図から、PMMA は 270℃で分解して消失し、従来のシリカを HF 処理して行うものと同様にポリイミド膜を多孔質化できることを確かめることができた。

請求の範囲

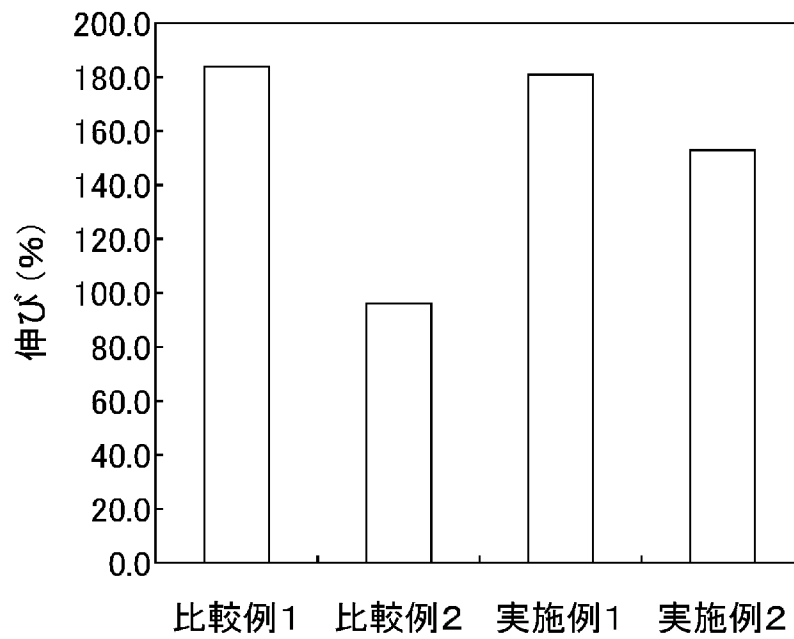
- [請求項1] ポリアミド酸又はポリイミド、樹脂微粒子、及び縮合剤を含有する未焼成複合膜を、前記樹脂微粒子の分解温度未満の温度で焼成してポリイミド樹脂微粒子複合膜とする焼成工程と、
- 前記ポリイミド樹脂微粒子複合膜から前記樹脂微粒子を取り除く微粒子除去工程と、
- を有する多孔質ポリイミド膜の製造方法。
- [請求項2] 請求項1記載の方法で製造される多孔質ポリイミド膜。
- [請求項3] 請求項2記載の多孔質ポリイミド膜からなるセパレータ。
- [請求項4] ポリアミド酸又はポリイミド、樹脂微粒子、及び縮合剤を含有する未焼成複合膜を、前記樹脂微粒子の分解温度未満の温度で焼成する焼成工程を有するポリイミド樹脂微粒子複合膜の製造方法。
- [請求項5] ポリアミド酸又はポリイミド、樹脂微粒子、縮合剤、及び有機溶剤を含有するワニス。

[図1]

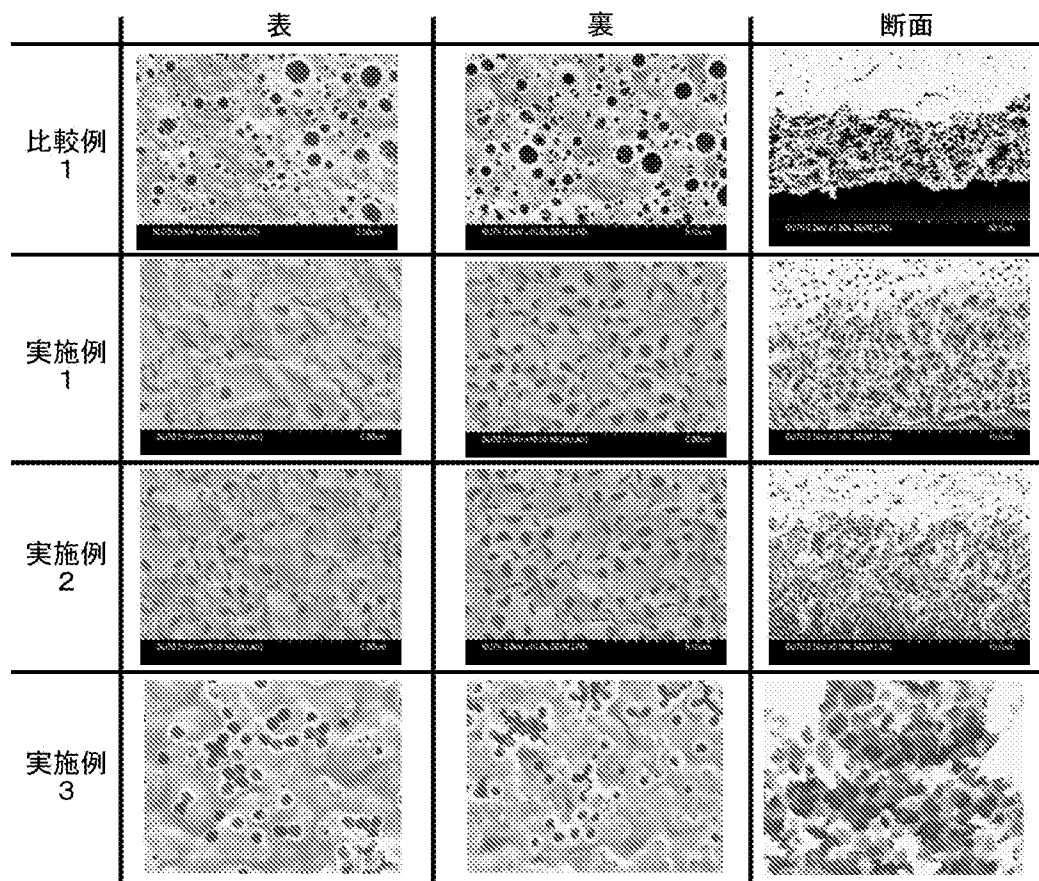
(a) 膜強度



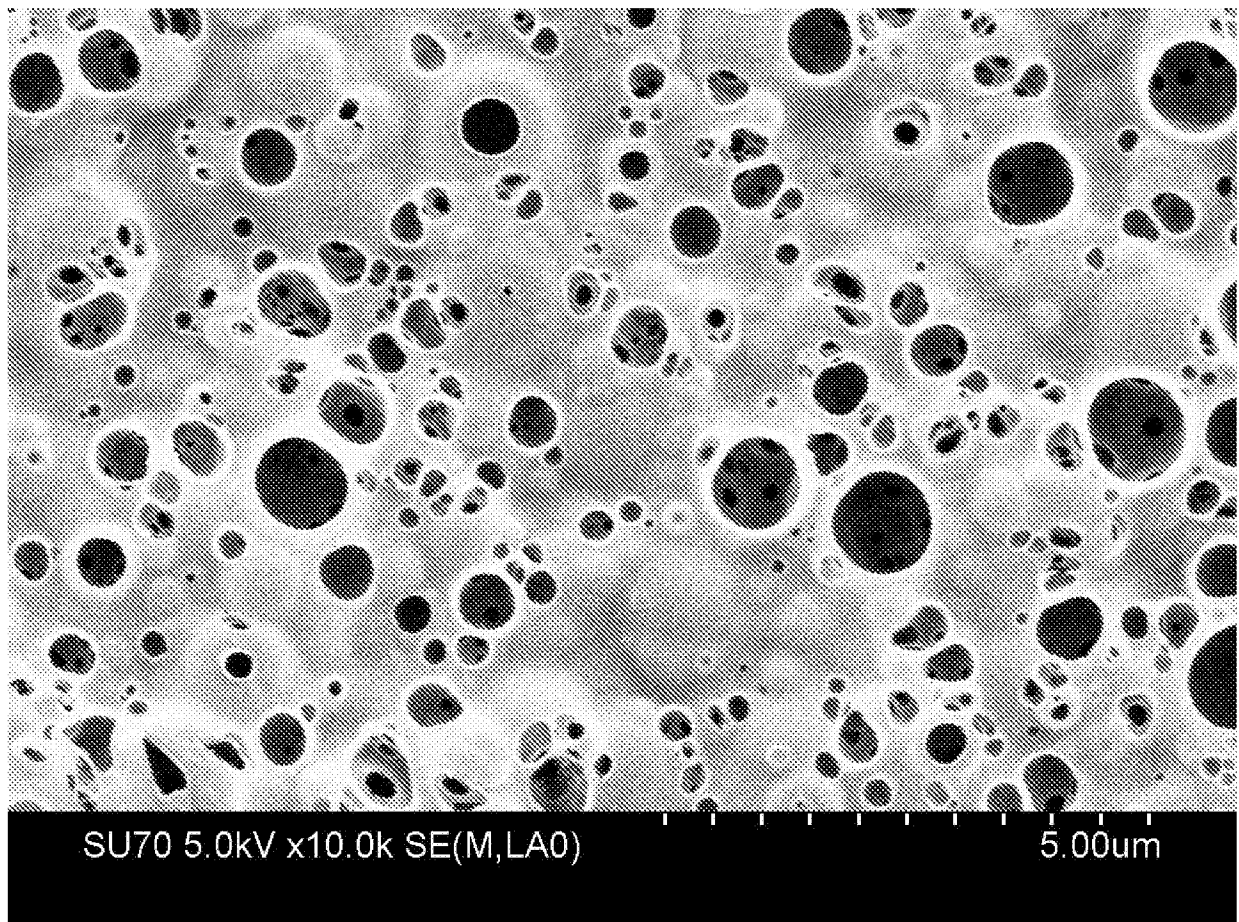
(b) 伸び



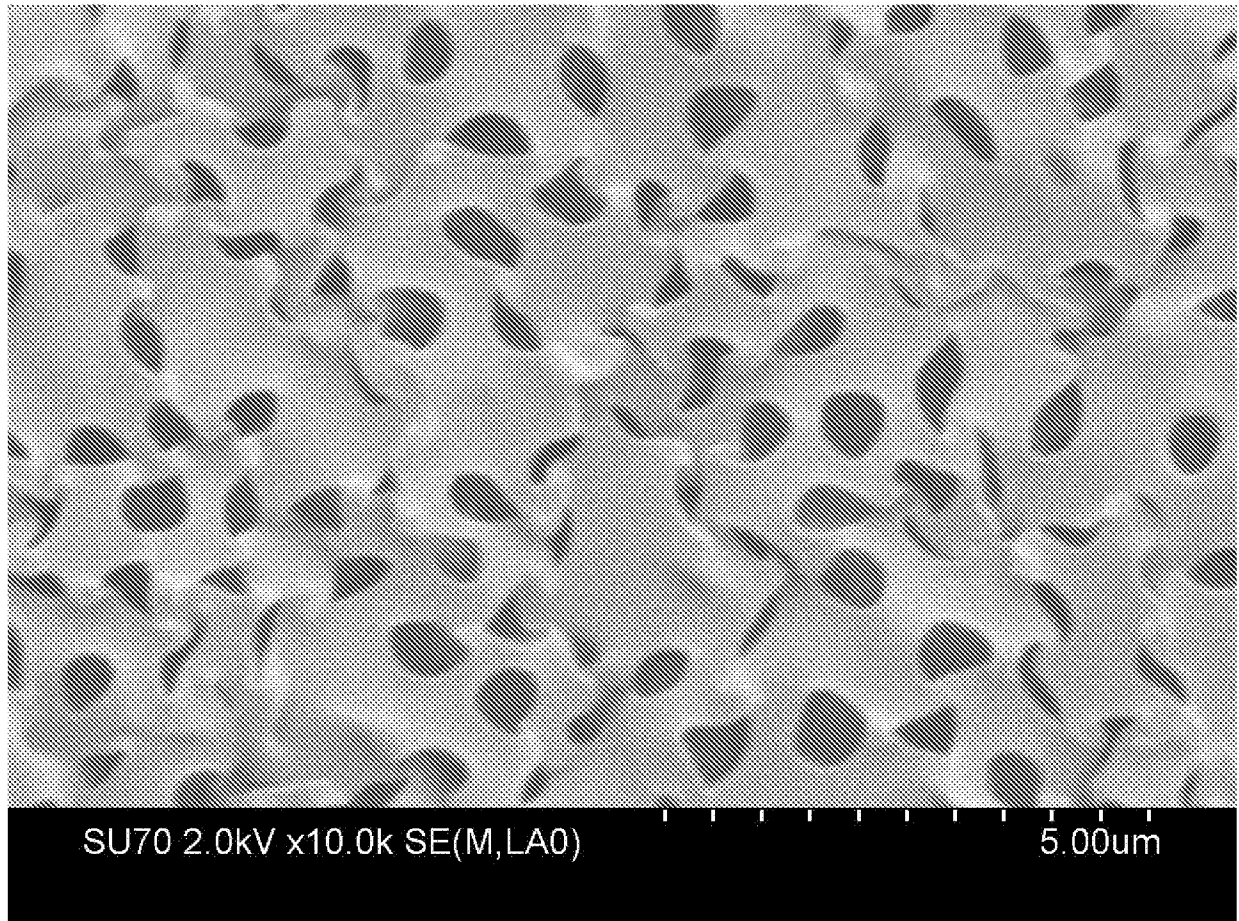
[図2]



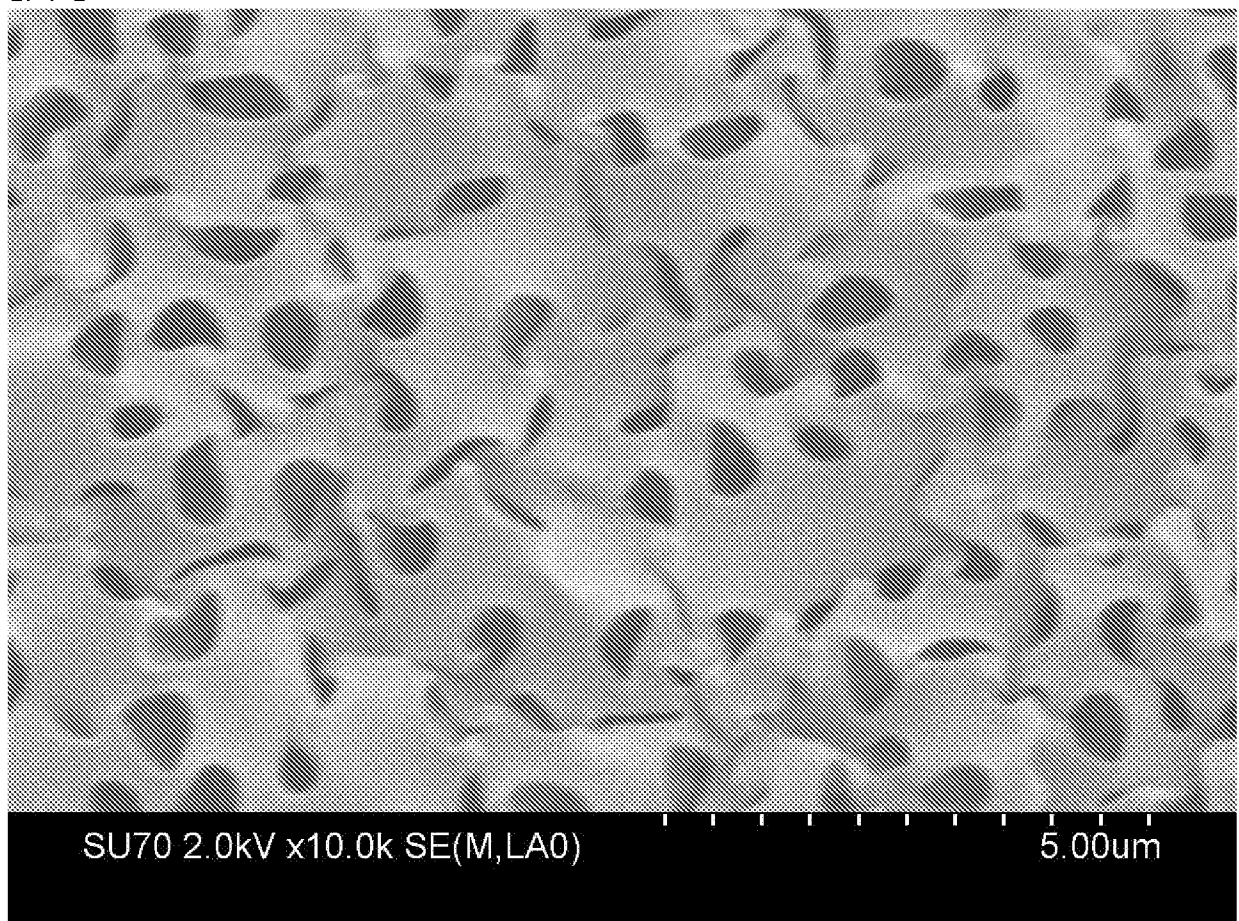
[図3]



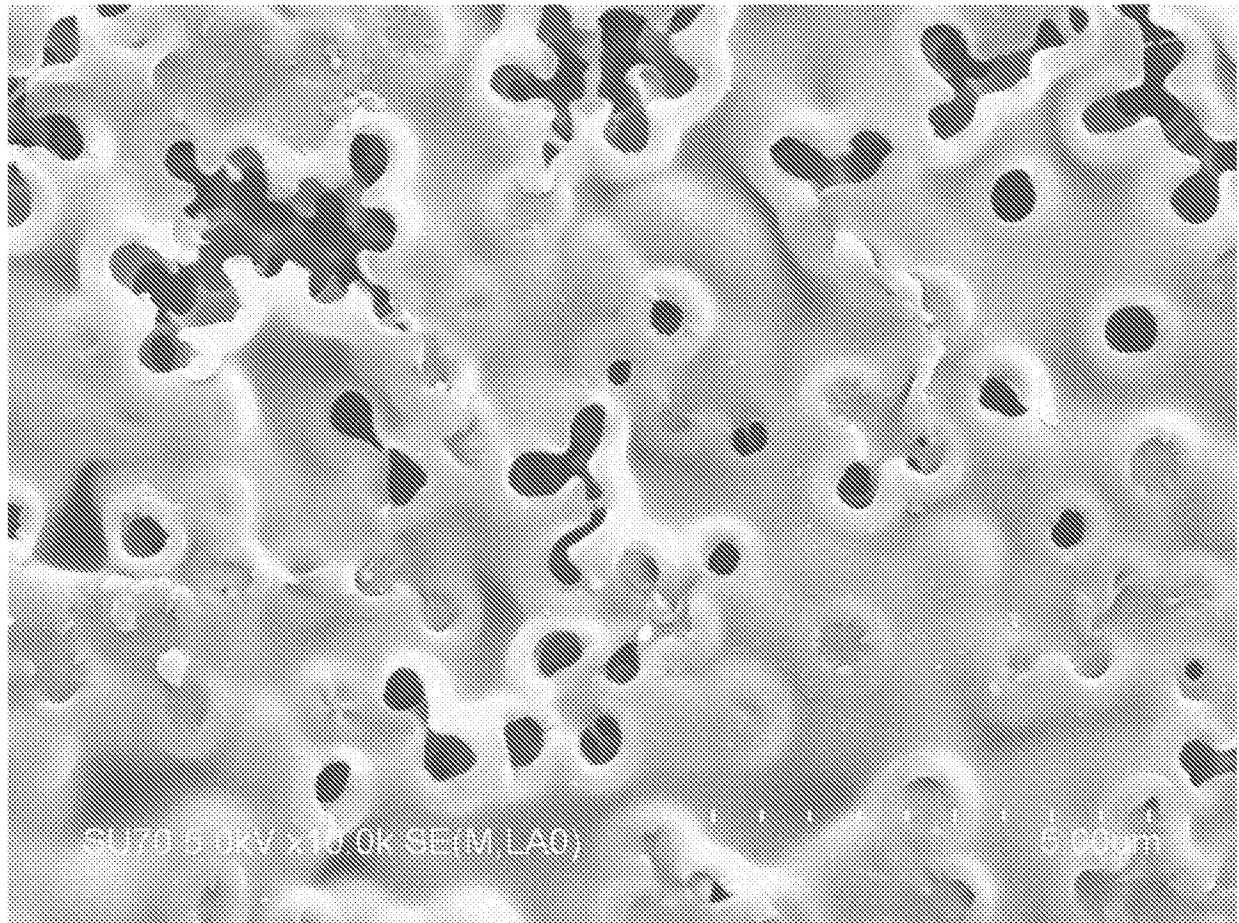
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/064164

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J9/26(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J9/00-9/42, C08L1/00-101/14

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
Y	JP 2010-24385 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), claims; paragraphs [0013], [0015]; examples (Family: none)	1-5
Y	WO 2012/169383 A1 (Nitto Denko Corp.), 13 December 2012 (13.12.2012), claims 1, 5; paragraphs [0033], [0034], [0054]; example 1; comparative example 1 & JP 2013-14742 A	1-5
X	JP 2010-43134 A (Nitto Denko Corp.), 25 February 2010 (25.02.2010), claim 1; paragraphs [0013], [0020], [0037]; examples (Family: none)	5

☒ 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
11 August, 2014 (11.08.14)

Date of mailing of the international search report
19 August, 2014 (19.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/064164

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-165905 A (Du Pont-Toray Co., Ltd.), 10 June 2003 (10.06.2003), claim 1; paragraphs [0012], [0021], [0023], [0036], [0038] (Family: none)	5
A	JP 2011-12207 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 20 January 2011 (20.01.2011), claims 1, 4, 14, 16 (Family: none)	1-5
A	JP 2004-26954 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 29 January 2004 (29.01.2004), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2002-356577 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 13 December 2002 (13.12.2002), entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J9/26(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J9/00-9/42, C08L1/00-101/14

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
Y	JP 2010-24385 A（積水化学工業株式会社）2010.02.04, 特許請求の範囲, 【0013】, 【0015】, 実施例（ファミリーなし）	1-5
Y	WO 2012/169383 A1（日東電工株式会社）2012.12.13, 請求項1, 5, [0033], [0034], [0054], 実施例1, 比較例1 & JP 2013-14742 A	1-5
X	JP 2010-43134 A（日東電工株式会社）2010.02.25, 請求項1, 【0013】, 【0020】, 【0037】, 実施例（ファミリーなし）	5

☒ 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

1 1 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

家城 雅美

4 F

4 1 7 0

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	JP 2003-165905 A (東レ・デュポン株式会社) 2003.06.10, 請求項 1, 【0012】, 【0021】, 【0023】, 【0036】, 【0038】 (ファミリーなし)	5
A	JP 2011-12207 A (三井化学株式会社) 2011.01.20, 請求項 1, 4, 14, 16 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2004-26954 A (三菱化学株式会社) 2004.01.29, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2002-356577 A (住友ベークライト株式会社) 2002.12.13, 全文 (ファミリーなし)	1-5