

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6743323号
(P6743323)

(45) 発行日 令和2年8月19日 (2020.8.19)

(24) 登録日 令和2年7月31日 (2020.7.31)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 9 D 179/08 (2006.01)

C O 9 D 179/08 A

C O 9 D 123/28 (2006.01)

C O 9 D 123/28

C O 9 D 127/12 (2006.01)

C O 9 D 127/12

C O 9 D 5/02 (2006.01)

C O 9 D 5/02

C O 8 K 5/17 (2006.01)

C O 8 K 5/17

請求項の数 8 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2020-507367 (P2020-507367)

(86) (22) 出願日 平成31年1月7日 (2019.1.7)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2019/000065

(87) 国際公開番号 W02019/181145

(87) 国際公開日 令和1年9月26日 (2019.9.26)

審査請求日 令和2年4月21日 (2020.4.21)

(31) 優先権主張番号 特願2018-52931 (P2018-52931)

(32) 優先日 平成30年3月20日 (2018.3.20)

(33) 優先権主張国・地域又は機関
日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000150512

株式会社仲田コーティング

神奈川県横浜市保土ヶ谷区東川島町82番
地

(74) 代理人 100106404

弁理士 江森 健二

(72) 発明者 松野 竹己

神奈川県横浜市保土ヶ谷区東川島町82
株式会社仲田コーティング内

(72) 発明者 北川 勝治

神奈川県横浜市保土ヶ谷区東川島町82
株式会社仲田コーティング内

(72) 発明者 花園 操

神奈川県横浜市保土ヶ谷区東川島町82
株式会社仲田コーティング内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性処理剤、水性処理剤の製造方法、及び水性処理剤の使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリイミド成形品を部分的に加水分解してなるイミド基含有化合物であって、前記イミド基含有化合物が、当該イミド基含有化合物を赤外分光測定した場合に得られる赤外分光スペクトルチャートにおいて、波数1375 cm⁻¹に、イミド基に由来した吸収ピークと、波数1600 cm⁻¹に、アミド基に由来した吸収ピークと、波数1413 cm⁻¹に、カルボキシル基に由来した吸収ピークと、を有するイミド基含有化合物と、

フッ素樹脂含有水性分散液と、

アミン化合物と、を含み、

表面側には、フッ素樹脂のリッチ層と、背面側には、ポリイミド樹脂のリッチ層とを含む、表面処理膜を形成する水性処理剤であって、

前記水性処理剤の溶媒が、前記アミン化合物を0.1～10重量%含む水であり、

前記水性処理剤が、前記イミド基含有化合物100重量部に対して、前記フッ素樹脂含有水性分散液に含まれるフッ素樹脂の配合量が、固形分換算で、5～10000重量部の範囲内の値となるように配合してあり、

前記アミン化合物の配合量を、前記イミド基含有化合物100重量部に対して、0.1～30重量部の範囲内の値とすることを特徴とする水性処理剤。

【請求項 2】

前記アミン化合物の沸点を50～350℃の範囲内の値とすることを特徴とする請求項1に記載の水性処理剤。

10

20

【請求項 3】

前記フッ素樹脂含有水性分散液が、前記フッ素樹脂粒子を含むとともに、当該フッ素樹脂粒子の平均粒径を $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内の値とすることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水性処理剤。

【請求項 4】

前記フッ素樹脂含有水性分散液が、界面活性剤を含むとともに、当該界面活性剤の配合量を、前記フッ素樹脂含有水性分散液の全体量に対して、 $0.01 \sim 10$ 重量% の範囲内の値とすることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の水性処理剤。

【請求項 5】

前記水性処理剤が、前記イミド基含有化合物 100 重量部に対して、前記フッ素樹脂含有水性分散液に含まれるフッ素樹脂の配合量が、固形分換算で、 $5 \sim 5000$ 重量部の範囲内の値となるように配合してあること特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の水性処理剤。

10

【請求項 6】

前記イミド基含有化合物が、粘度安定剤として、オルトギ酸エステル化合物、フィチン酸化合物、ダクロ化合物、及び EDTA の少なくとも一つを含むとともに、当該粘度安定剤の配合量を、前記イミド基含有化合物の全体量に対して、 $0.01 \sim 20$ 重量% の範囲内の値とすること特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の水性処理剤。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の水性処理剤の製造方法であって、下記工程 (1) ～ (3) を含むことを特徴とする水性処理剤の製造方法。

20

(1) 第 1 溶液として、イミド基含有化合物とアミン化合物を含み、イミド基含有化合物 100 重量部に対して、水性溶媒を、 $0.1 \sim 30$ 重量部の範囲内の値となるように配合し、

前記アミン化合物の配合量を、前記イミド基含有化合物 100 重量部に対して、 $0.1 \sim 30$ 重量部の範囲としてなるイミド基含有化合物溶液を準備する工程

(2) 第 2 溶液として、フッ素樹脂含有水性分散液を準備する工程

(3) 第 1 溶液と第 2 溶液を混合して、第 1 溶液に含まれるイミド基含有化合物 100 重量部に対して、第 2 溶液に含まれるフッ素樹脂の配合量が、固形分換算で、 $5 \sim 1000$ 重量部の範囲内の値であり、溶媒が前記アミン化合物を $0.1 \sim 10$ 重量% 含む水である、水性処理剤とする工程

30

【請求項 8】

請求項 1 に記載の水性処理剤の使用方法であって、下記工程 (1') ～ (3') を含むことを特徴とする水性処理剤の使用方法。

(1') 請求項 1 に記載の水性処理剤を準備する工程

(2') 水性処理剤を、被処理材の表面に積層する工程

(3') 被処理材の表面に積層した水性処理剤を、 200°C 以上の温度で加熱することにより、表面側には、フッ素樹脂のリッチ層と、背面側には、ポリイミド樹脂のリッチ層とを含む、表面処理膜を形成する工程

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、水性処理剤の製造方法、及び水性処理剤の使用方法水性処理剤に関する。特に、環境安全性や溶液安定性に優れ、かつ、各種被処理剤に対して優れた密着性を有する水性処理剤、そのような水性処理剤の効率的な製造方法、及びそのような水性処理剤の使用方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ポリイミドフィルムに代表されるポリイミド成形品は、優れた耐薬品性を有することから、各種溶剤に不溶であって、かつ、融点が高いことから、ポリスチレン等の熱可

50

塑性プラスチックのように、溶融して再利用することが困難であった。そのため、ポリイミド成形品等を廃棄処分する場合、高価であるものの、大部分は埋め立て処分されるか、あるいは焼却処分がなされており、リサイクル性や環境特性に乏しいという問題が見られた。

【0003】

そこで、廃棄すべきポリイミド成形品を化学的に加水分解して、ポリイミド樹脂等をリサイクルする方法が各種提案されている。例えば、芳香族ポリイミド成形品を、所定濃度のアルカリ共存下、所定温度条件で完全に加水分解して、原材料である芳香族テトラカルボン酸二無水物及び芳香族ジアミンを得ることが提案されている（特許文献1参照）。

【0004】

また、出願人は、ポリイミド成形品をリサイクルして、部分的に加水分解するとともに、赤外分光測定した場合に得られる赤外分光スペクトルチャートにおいて、所定吸収ピークを有する特定構造のイミド基含有化合物とすることにより、低温硬化可能であって、かつ溶解性や密着性に優れた、低温硬化性のイミド基含有化合物を提案している（特許文献2参照）。

【0005】

さらにまた、出願人は、ポリイミド成形品をリサイクルして、部分的に加水分解するとともに、所定の赤外吸収ピークを有する特定構造のイミド基含有化合物と、溶媒と、粘度安定剤と、を含むことにより、溶液状態であっても、粘度の上昇を低く抑えられるイミド基含有化合物組成物を提案している（特許文献3参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開昭60-81154号公報（特許請求の範囲等）

【特許文献2】特許第5627735号公報（特許請求の範囲等）

【特許文献3】特許第5697805号公報（特許請求の範囲等）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献1のポリイミド成形品の再生方法等は、基本的に、完全に加水分解させて、芳香族テトラカルボン酸二無水物及び芳香族ジアミンを析出させており、それらを分離回収し、ポリイミド原料や残った金属材料を得ることを主目的としていた。したがって、回収したポリイミド原料等に対して、再生ポリイミド樹脂の生成のみを考慮しており、フッ素樹脂含有水性分散液等を配合して、フッ素樹脂等のプライマー処理することまで、何ら考慮していなかった。

【0008】

また、特許文献2や特許文献3には、溶媒として、N-メチルピロリドンを用いるとともに、特定構造のイミド基含有化合物に対して、フッ素樹脂等を含む各種樹脂を一般的に配合しても良い旨の記載がなされている。しかしながら、特定構造のイミド基含有化合物に対して、フッ素含有水性分散液を特定割合で配合することによって、ポリイミド樹脂成形品の表面改質がなされ、高周波用回路基板等を構成できることまでは、何ら考慮されていなかった。また、従来使用されていたクロム処理等の表面処理にかわり、プライマー処理に使用されて、フライパン等のフッ素樹脂被覆成形品が提供できることまでは、何ら考慮されていなかった。すなわち、イミド基含有化合物及びフッ素樹脂含有水性分散液を特定割合で配合し、水性処理剤を構成した場合に、環境安全性や水性溶液安定性等に優れるとともに、使用時に、イミド基含有化合物と、フッ素樹脂とが、適度に相分離して、ポリイミド樹脂等や鉄等に対して、良好な密着性等を示すことまでは、見出せていなかった。

【0009】

そこで、本発明の発明者は鋭意検討した結果、特定構造のイミド基含有化合物と、所定のフッ素樹脂含有水性分散液に含まれるフッ素樹脂との間の相分離現象を利用して、良好

10

20

30

40

50

な環境安全性や水性溶液安定性が得られ、かつ、ポリイミド樹脂成形品やフッ素樹脂成形品を始めとして、各種樹脂成形品や金属等に対して、良好な密着性やプライマー処理性を発揮できることを見出し、本発明を完成させたものである。すなわち、本発明によれば、イミド基含有化合物、フッ素樹脂含有水性分散液、及びアミン化合物に由来した水性処理剤であって、環境安全性や水性溶液安定性が良好で取り扱いやすく、かつ、各種樹脂成形品や金属等に対して、良好な密着性等を発揮できる水性処理剤、その効率的な製造方法、及びその使用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】

【0010】

本発明によれば、ポリイミド成形品を部分的に加水分解してなるイミド基含有化合物と、フッ素樹脂含有水性分散液と、アミン化合物と、を含む水性処理剤であって、イミド基含有化合物100重量部に対して、フッ素樹脂含有水性分散液に含まれるフッ素樹脂の配合量が、固形分換算で、0.1～10000重量部の範囲内の値となるように配合しており、かつ、アミン化合物の配合量を、イミド基含有化合物100重量部に対して、0.1～30重量部の範囲内の値とすることを特徴とする水性処理剤が提供され、上述した課題を解決することができる。

このようにイミド基含有化合物と、フッ素樹脂含有水性分散液と、アミン化合物とを、固形分換算で、所定割合となるように配合することにより、良好な水性液安定性や環境安全性を得ることができる。より具体的には、例えば、室温～40℃、3か月の保管条件において、特に沈殿物が見いだせず、粘度増加も、初期粘度の3倍以下である。また、基本的に含水量が多く、消防法における非危険物に相当する。さらに、水性処理剤を基材等に塗布した後、所定の加熱処理を行うことにより、イミド基含有化合物に含まれるイミド基含有化合物と、フッ素樹脂含有水性分散液に含まれるフッ素系樹脂等とが、臨海的に相分離して、得られた表面処理膜（プライマー層等を含む。以下、同様である。）が、ポリイミド樹脂成形品やフッ素樹脂成形品を始めとして、各種樹脂成形品や金属等に対して、良好な密着性等を発揮できる。なお、本発明において、このようにイミド基含有化合物に対して、所定量のアミン化合物を配合してなる組成物を、水性イミド基含有化合物と称する場合がある。すなわち、所定量のアミン化合物を配合する前は、イミド基含有化合物は難溶性を示す場合があるが、かかるアミン化合物を所定量配合することによって、著しく水溶性となることから、水性イミド基含有化合物と称するものである。

【0011】

また、本発明の水性処理剤を構成するにあたり、アミン化合物の沸点（大気圧下、以下、同様である。）を50～350℃の範囲内の値とすることが好ましい。

このように、所定沸点を有するアミン化合物を配合することにより、水性処理剤を所定条件で加熱する際に、十分に飛散させ、ひいては得られる所定の表面処理膜の耐熱性や電気特性等を良好なものにできる。

【0012】

また、本発明の水性処理剤を構成するにあたり、フッ素樹脂含有水性分散液が、フッ素樹脂粒子を含むとともに、当該フッ素樹脂粒子の平均粒径を0.01～10μmの範囲内の値とすることが好ましい。

このようにフッ素樹脂粒子の平均粒径（メジアン径、D50）を所定範囲内の値とすることにより、得られた水性処理剤における水性溶液安定性をさらに良好なものにできるとともに、イミド基含有化合物との相分離がより臨海的かつ容易になって、各種被処理物等に対する密着性等をさらに高めることができる。

【0013】

また、本発明の水性処理剤を構成するにあたり、フッ素樹脂含有水性分散液が、界面活性剤を含むとともに、当該界面活性剤の配合量を、フッ素樹脂含有水性分散液の全体量に対して、0.01～10重量%の範囲内の値とすることが好ましい。

このように界面活性剤を所定量で配合することにより、水性溶液安定性をさらに良好なものにできるとともに、各種被処理物に対するさらに良好な表面塗布性等を発揮する水性

処理剤を得ることができる。

【0014】

また、本発明の水性処理剤を構成するにあたり、イミド基含有化合物が、当該イミド基含有化合物を赤外分光測定した場合に得られる赤外分光スペクトルチャートにおいて、波数1375 cm⁻¹に、イミド基に由来した吸収ピークと、波数1600 cm⁻¹に、アミド基に由来した吸収ピークと、波数1413 cm⁻¹に、カルボキシル基に由来した吸収ピークと、を有することが好ましい。

このようなイミド基含有化合物であれば、水溶性溶媒（水やアルコール等）に対する溶解性に優れており、かつ、比較的低温加熱であっても、短時間かつ確実に硬化反応させて、典型的なポリイミド樹脂とすることができる。また、このようなイミド基含有化合物であれば、フッ素樹脂含有水性分散液と広範囲に配合できるとともに、フッ素樹脂との間で、さらに臨海的に相分離させることができる。

10

【0015】

また、本発明の水性処理剤を構成するにあたり、イミド基含有化合物が、粘度安定剤として、オルトギ酸エステル化合物、フィチン酸化合物、ダクロ化合物、及びEDTAの少なくとも一つを含むとともに、当該粘度安定剤の配合量を、イミド基含有化合物の全体量に対して、0.01～20重量%の範囲内の値とすることが好ましい。

このように特定の粘度安定剤を所定量で配合することにより、保管時の水性処理剤の粘度上昇を効率的に抑制することができる。したがって、得られる水性処理剤の水性溶液安定性をさらに良好なものとするともに、各種被処理物や金属等に対する密着性や表面塗布性等をさらに確実かつ安定的に発揮することができる。

20

【0016】

また、本発明の別の態様は、ポリイミド成形品を部分的に加水分解してなるイミド基含有化合物と、フッ素樹脂含有水性分散液と、アミン化合物と、を含む水性処理剤の製造方法であって、下記工程（1）～（3）を含むことを特徴とする水性処理剤の製造方法である。

（1）第1溶液として、イミド基含有化合物100重量部に対して、水性溶媒を、固形分換算で、0.1～30重量部の範囲内の値となるように配合し、かつ、アミン化合物を、イミド基含有化合物100重量部に対して、0.1～30重量部の範囲内の値としてなるイミド基含有化合物の溶液（アミン溶液と称する場合がある。）を準備する工程

30

（2）第2溶液として、フッ素樹脂含有水性分散液を準備する工程

（3）第1溶液と第2溶液とを、第1溶液に含まれるイミド基含有化合物100重量部に対して、第2溶液に含まれるフッ素樹脂の配合量が、固形分換算で、0.1～10000重量部の範囲内の値となるように混合し、水性処理剤とする工程

このようにイミド基含有化合物のアミン溶液と、フッ素樹脂含有水性分散液とを固形分換算で、所定割合となるように配合することにより、良好な環境安全性や水性溶液安定性を有する水性処理剤を得ることができる。また、水性処理剤を基材等に塗布した後、所定の加熱処理を行うことにより、イミド基含有化合物に含まれるイミド基含有化合物と、フッ素樹脂含有水性分散液に含まれるフッ素系樹脂とが、臨海的に相分離して、各種樹脂成形品や金属等に対して、良好な密着性等を発揮する表面処理膜を形成することができる。なお、アミン化合物は、その沸点にもよるが、一部がイミド基含有化合物と反応して残留する場合があるが、ほとんどは、所定の加熱処理を行うことにより、飛散することになる。

40

【0017】

また、本発明のさらに別の態様は、ポリイミド成形品を部分的に加水分解してなるイミド基含有化合物と、フッ素樹脂含有水性分散液、アミン化合物と、を含む水性処理剤の使用方法であって、下記工程（1'）～（3'）を含むことを特徴とする水性処理剤の使用方法である。

（1'）ポリイミド成形品を部分的に加水分解してなるイミド基含有化合物と、フッ素樹脂含有水性分散液と、アミン化合物と、を含む水性処理剤であって、イミド基含有化合物

50

100重量部に対して、フッ素樹脂含有水性分散液に含まれるフッ素樹脂の配合量を、固形分換算で、0.1～10000重量部の範囲内の値とし、かつ、アミン化合物の配合量を、イミド基含有化合物100重量部に対して、0.1～30重量部の範囲内の値とする水性処理剤を準備する工程

(2') 水性処理剤を、被処理材の表面に積層する工程

(3') 被処理材の表面に積層した水性処理剤を、200℃以上の温度で加熱して、表面処理膜とする工程

このように、工程(1')で、イミド基含有化合物と、フッ素樹脂含有水性分散液とアミン化合物とを、固形分換算で、所定割合となるように配合することにより、良好な環境安全性や水性溶液安定性を有する水性処理剤を得ることができる。また、工程(2')で、水性処理剤を被処理材に積層(塗布)した後、工程(3')で、所定の加熱処理を行うことにより、所定の表面処理膜(プライマー処理層等を含む。)とすることができる。すなわち、イミド基含有化合物と、フッ素系樹脂等とが、臨海的に相分離して、ポリイミド樹脂成形品やフッ素樹脂成形品を始めとして、所定の撥水性や対汚染性等が得られるばかりか、各種樹脂成形品や金属等に対して、良好な密着性等を発揮できる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】図1(a)～(d)は、水性処理剤を用いて表面してなるポリイミド樹脂成形品等の構成例を説明するために供する図である。

【図2】図2は、一例のイミド基含有化合物の硬化前のFT-IRチャートである。

【図3】図3は、一例のイミド基含有化合物の硬化後のFT-IRチャートである。

【図4】図4(a)～(b)は、水性処理剤(別なイミド基含有化合物=100%)の硬化前及び硬化後のそれぞれのFT-IRチャートである。

【図5】図5(a)～(b)は、水性処理剤(別なイミド基含有化合物/フッ素樹脂=重量比9/1)の硬化前及び硬化後のそれぞれのFT-IRチャートである。

【図6】図6(a)～(b)は、水性処理剤(別なイミド基含有化合物/フッ素樹脂=重量比7/3)の硬化前及び硬化後のそれぞれのFT-IRチャートである。

【図7】図7(a)～(b)は、水性処理剤(別なイミド基含有化合物/フッ素樹脂=重量比5/5)の硬化前及び硬化後のそれぞれのFT-IRチャートである。

【図8】図8(a)～(b)は、水性処理剤(別なイミド基含有化合物/フッ素樹脂=重量比3/7)の硬化前及び硬化後のそれぞれのFT-IRチャートである。

【図9】図9(a)～(b)は、水性処理剤(フッ素樹脂=重量比100%)の硬化前及び硬化後のそれぞれのFT-IRチャートである。

【図10】図10は、水性処理剤に含まれるフッ素樹脂及びイミド基含有化合物の配合比率による、水性処理剤から得られる表面改質膜における表面張力への影響を説明するために供する図である。

【図11】図11(a)～(d)は、水性処理剤の使用方法を説明するために供する図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

[第1の実施形態]

第1の実施形態は、ポリイミド成形品を部分的に加水分解してなるイミド基含有化合物と、フッ素樹脂含有水性分散液と、アミン化合物と、を含む水性処理剤であって、イミド基含有化合物100重量部に対して、フッ素樹脂含有水性分散液に含まれるフッ素樹脂の配合量が、固形分換算で、0.1～10000重量部の範囲内の値となるように配合しており、かつ、アミン化合物の配合量を、イミド基含有化合物100重量部に対して、0.1～30重量部の範囲内の値とすることを特徴とする水性処理剤である。以下、第1の実施形態の水性処理剤につき、構成要件ごとに、具体的に説明する。また、図1(a)～(d)に言及して、第1の実施形態の水性処理剤を用いて表面処理してなるポリイミド樹脂成形品の構成例(単体の表面処理膜10、片面高周波回路用のポリイミドフィルム10'

10

20

30

40

50

、両面高周波回路用のポリイミドフィルム１０’、片面高周波用回路基板１４）についても、具体的に説明する。

【００２０】

１．イミド基含有化合物（水性イミド基含有化合物）

（１）ポリイミド成形品

部分的に加水分解して、所定のイミド基含有化合物とするにあたり、その原材料として、従来産業廃棄物等として処理されていたポリイミド成形品（リサイクル品）が幅広く対象となる。したがって、好適なポリイミド成形品として、例えば、ポリイミド製フィルム、ポリイミド塗膜、ポリイミド製レジスト、ポリイミド製電気部品筐体、ポリイミド製電子部品材料、ポリイミド製容器、ポリイミド製機械部品、ポリイミド製自動車部品等が挙げられる。

10

【００２１】

さらには、ポリイミドフィルム表面に金属回路パターンが形成された回路基板やＴＡＢテープ等の複合積層体であっても、金属回路パターンを除去して、本発明のイミド基含有化合物を製造する際の原材料としてのポリイミド成形品として使用することができる。その他、リサイクル処理が省略でき、かつ、品質や反応性がより安定化することから、製造直後に加水分解して、本発明に適するイミド基含有化合物を得るために、あえて製造したポリイミドフィルムやポリイミド樹脂を含んでおり、未使用のポリイミド成形品（非リサイクル品）であっても好適である。

【００２２】

（２）部分的加水分解物

また、所定のイミド基含有化合物は、図２に、硬化前の赤外分光スペクトルチャートの一例、図３に、硬化後の赤外分光スペクトルチャートの一例を示すように、所定構造を有するポリイミド成形品の部分的加水分解物である。すなわち、所定大きさのポリイミド成形品を、水及び塩基性化合物の存在下に、例えば、５０～１００℃の温度条件で部分的に加水分解して得られるイミド基含有化合物であって、下式（１）で示される所定構造を有するイミド基含有化合物が対象である。したがって、炭素原子からなる分子内等により、少なくともイミド基、アミド基、及びカルボキシ基、さらにはカルボニル基等を有することによって、相対的に低温硬化が可能であって、かつ、各種有機溶剤に対する良好な溶解性や、各種下地に対する良好な密着性を示すイミド基含有化合物とできる。

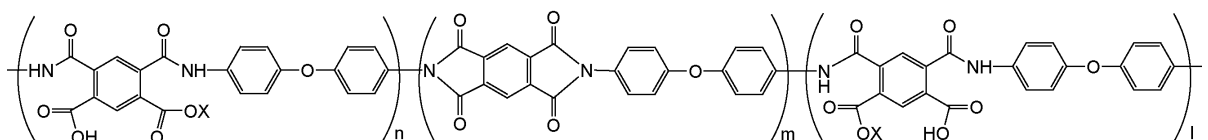
20

30

【００２３】

【化１】

式（１）



【００２４】

（式（１）中、記号Xは、アルカリ金属（リチウム／Li、ナトリウム／Na、カリウム／K、ルビジウム／Rb、又はセシウム／Cs）であり、添字n及びlは、ポリイミド構造の両側に位置するポリアミド酸構造の存在量（モル数）を示す記号であって、通常、０．１～０．８の範囲内の値であり、添字mは、ポリイミド構造の存在量（モル数）を示す記号であって、通常、０．２～０．９の範囲内の値である。）

40

【００２５】

また、イミド基含有化合物の分子末端については、下式（２）で示されるような所定構造を有すると推定されている。すなわち、記号Aで示されるように、ポリアミド酸構造と、記号Bで示されるように、ポリアミド酸及びアルカリ石鹼構造の混合物と、記号Cで示されるように、アルカリ石鹼構造と、がそれぞれ単独又は組み合わせられて、分子末端構造をなしているものと推定されている。したがって、このような分子末端とすることによ

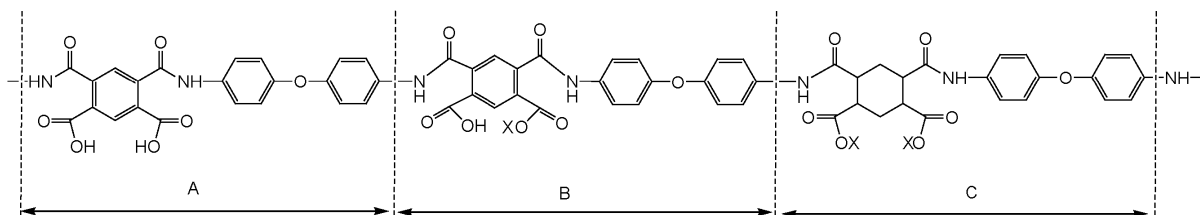
50

って、さらに低温硬化可能であって、かつ、各種有機溶剤に対する溶解性や密着性にさらに優れたイミド基含有化合物とできる。

【0026】

【化2】

式(2)



10

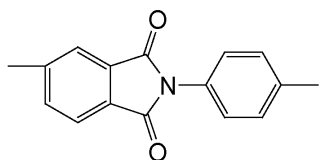
【0027】

但し、イミド基含有化合物は、炭素原子からなる一分子内に、必ずしもイミド基、アミド基、及びカルボキシル基を同時に含む必要はなく、下式(3)-1で示されるイミド基を有するポイリミドと、下式(3)-2で示されるアミド基を有するポリアミド酸と、及び下式(3)-3で示されるカルボキシル基を有するカルボン酸化合物と、の混合物であっても良い。

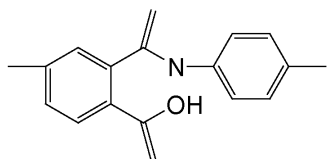
【0028】

【化3】

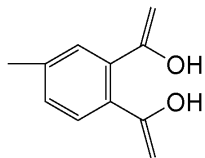
式(3)-1



式(3)-2



式(3)-3



【0029】

また、所定のイミド基含有化合物は、赤外分光測定した場合に得られる赤外分光スペクトルチャートにおいて、波数1375 cm⁻¹あるいはその近傍に、イミド基に由来した吸収ピークを有することを特徴とする。この理由は、このようにイミド基を分子内に有することによって、より低温硬化可能なイミド基含有化合物とすることができ、ひいては、熱硬化処理によって高分子量化してポイリミド樹脂となった場合に、所定の耐熱性を発揮できるためである。

【0030】

なお、所定のイミド基含有化合物におけるイミド基量(ピーク高さ)は、部分的な加水分解の程度を示す指標とすることもできるが、熱硬化してなるポイリミドの赤外分光ス

50

クトルチャートのイミド基量（ピーク高さ）を100とした時に、10～50の範囲とすることが好ましく、15～45の範囲がより好ましく、20～40の範囲がさらに好ましいことが判明している。その他、所定のイミド基含有化合物は、波数1770 cm⁻¹あるいはその近傍に、イミド基に由来した吸収ピークを有するので、上述した吸収ピークとともに、イミド基を有するか否かの参考にすることができる。

【0031】

また、所定のイミド基含有化合物は、波数1600 cm⁻¹あるいはその近傍に、アミド基に由来した吸収ピークを有することを特徴とする。この理由は、このようにアミド基を分子内に有することによって、より低温硬化可能なイミド基含有化合物とできるためである。

10

【0032】

また、所定のイミド基含有化合物は、波数1413 cm⁻¹あるいはその近傍に、カルボキシル基に由来した吸収ピークを有することを特徴とする。この理由は、このようにカルボキシル基を分子内に有することによって、良好な溶解性や密着性を有するイミド基含有化合物とできるためである。また、所定のイミド基含有化合物は、波数1710 cm⁻¹あるいはその近傍に、カルボニル基に由来した吸収ピークを有することが好ましい。この理由は、このようにカルボニル基を分子内に有することによって、より良好な溶解性を有するイミド基含有化合物とできるためである。

【0033】

(3) S1 / S2 の比率

20

また、所定のイミド基含有化合物の赤外分光スペクトルチャートにおいて、ベンゼン環に由来した波数1500 cm⁻¹における吸収ピーク（ピークD）の高さをS1とし、イミド基に由来した波数1375 cm⁻¹の吸収ピーク（ピークA）の高さをS2としたときに、S1 / S2 の比率を2～10の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、このようにイミド基の存在割合を規定することによって、より低温硬化可能なイミド基含有化合物とできるとともに、部分的な加水分解の程度を示す指標とできるためである。したがって、S1 / S2 の比率を3～8の範囲内の値とすることがより好ましく、S1 / S2 の比率を5～7の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0034】

(4) S1 / S3 の比率

30

また、所定のイミド基含有化合物の赤外分光スペクトルチャートにおいて、ベンゼン環に由来した波数1500 cm⁻¹における吸収ピーク（ピークD）の高さをS1とし、アミド基に由来した波数1600 cm⁻¹の吸収ピーク（ピークB）の高さをS3としたときに、S1 / S3 の比率を2～20の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、このようにアミド基の存在割合を規定することによって、水や所定有機溶剤に対する溶解性や、被処理物に対する密着性がさらに優れたイミド基含有化合物とできるとともに、部分的な加水分解の程度を示す指標とできるためである。したがって、S1 / S3 の比率を5～15の範囲内の値とすることがより好ましく、S1 / S3 の比率を7～12の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0035】

40

(5) S1 / S4 の比率

また、所定のイミド基含有化合物の赤外分光スペクトルチャートにおいて、ベンゼン環に由来した波数1500 cm⁻¹における吸収ピーク（ピークD）の高さをS1とし、カルボキシル基に由来した波数1413 cm⁻¹の吸収ピーク（ピークC）の高さをS4としたときに、S1 / S4 の比率を8～30の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、このようにカルボキシル基の存在割合を規定することによって、所定有機溶剤に対する溶解性や密着性がさらに優れたイミド基含有化合物とできるとともに、部分的な加水分解の程度を示す指標とできるためである。したがって、S1 / S4 の比率を10～25の範囲内の値とすることがより好ましく、S1 / S4 の比率を13～20の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

50

【0036】

(6) 平均重量分子量

また、所定のイミド基含有化合物の平均重量分子量を1,000～100,000の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、このような平均重量分子量とすることによって、所定の低温硬化性が得られるとともに、有機溶剤に対する良好な溶解性が得られるためである。したがって、イミド基含有化合物の平均重量分子量を3,000～60,000の範囲内の値とすることがより好ましく、5,000～30,000の範囲内の値とすることがさらに好ましい。なお、かかるイミド基含有化合物の平均重量分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィによって、ポリスチレン換算分子量として、測定することができる。

10

【0037】

(7) 粒子

また、イミド基含有化合物は、加水分解後にそのまま使用してもよいが、水性溶剤（水等）に溶解させる前に粒状として、その平均粒径を0.1～500 μ mの範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、このように構成することによって、取り扱い性や保管性が良好になるとともに、水や所定溶剤に対する溶解性がさらに優れたイミド基含有化合物とできるためである。したがって、イミド基含有化合物の粒子の平均粒径（メジアン径、D50）を5～100 μ mの範囲内の値とすることがより好ましく、10～50 μ mの範囲内の値とすることがさらに好ましい。なお、イミド基含有化合物の粒子の平均粒径は、JIS Z8901：2006に準じて、マイクロメーター、レーザー粒径測定装置、画像解析手段等によって、測定することができる。

20

【0038】

(8) イミド基含有化合物の性状等

イミド基含有化合物が、水やアルコールを含む水性溶剤を溶媒として、当該水性溶剤の配合量を、イミド基含有化合物の全体量に対して、通常、0.01～25重量%の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、このようなイミド基含有化合物が、イミド基含有化合物水溶液の状態であれば、取り扱いが容易となるばかりか、フッ素樹脂含有水性分散液と、正確な割合で配合して、より均一な水性処理剤とできるためである。また、イミド基含有化合物をより短時間で溶解させられることから、水性溶剤として、水やアルコール等に対して、予めアミン化合物の一部又は全部を溶解させてなる水性溶剤（アミン化合物の濃度は、例えば、0.1～10重量%）を用いることも好ましい。

30

【0039】

2. フッ素樹脂含有水性分散液

(1) フッ素樹脂の種類

フッ素樹脂含有水性分散液に含まれるフッ素樹脂の種類については、特に制限されるものでないが、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリビニリデンフロライド（PVDF）、ポリヘキサフルオロプロピレン（HFP）、パーフルオロプロピルビニルエーテル（PPVE）、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）等の少なくとも一種であることが好ましい。また、これらのフッ素樹脂のうち、比較的安価で、イミド基含有化合物との混合分散性に優れ、かつ、少量配合で相分離しやすく、表面改質効果が大きいことから、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を主成分としたものが好適である。さらに、主剤であるフッ素樹脂の分子内に対して、アミノ基、カルボキシル基、水酸基等を導入したフッ素樹脂であることも好ましい。

40

【0040】

(2) フッ素樹脂の配合量1

フッ素樹脂含有水性分散液の配合量、すなわち、フッ素樹脂含有水性分散液に含まれるフッ素樹脂の配合量として、固形分換算で、イミド基含有化合物に含まれるイミド基含有化合物100重量部に対して、0.1～10000重量部の範囲内の値とすることの特徴とする。この理由は、かかるフッ素樹脂含有水性分散液（フッ素樹脂）の配合量が過度に

50

少なくなると、配合効果が発揮せず、水性処理剤に起因した撥水性等が発現しない場合があるためである。したがって、被処理物として、ポリイミドフィルムを用いた場合に、当該ポリイミドフィルムの表面の撥水性が向上しないばかりか、誘電率の低下に基づく高周波特性等も向上しない場合があるためである。一方、かかるフッ素樹脂含有水性分散液の配合量が過度に多くなると、被処理物の機械的強度が低下したり、あるいは、耐熱性や低温硬化性が乏しくなったりする場合があるためである。したがって、フッ素樹脂含有水性分散液に含まれるフッ素樹脂の配合量を、固形分換算で、通常、イミド基含有化合物に含まれるイミド基含有化合物 100 重量部に対して、1～5000 重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、10～500 重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0041】

(3) フッ素樹脂の配合量 2

また、用途にもよるが、例えば、被処理物として、ポリイミドフィルムを用いた高周波回路基板等を想定し、ポリイミドフィルム等の表面改質を主として考慮した場合、フッ素樹脂含有水性分散液の配合量を比較的少量とすることができる。例えば、イミド基含有化合物 100 重量部に対して、5 重量部のフッ素樹脂を配合して表面改質膜を形成しただけで、表面張力が 45 mN/m のポリイミドフィルムが、23 mN/m の表面改質膜を備えたポリイミドフィルムとなることが判明している。したがって、ポリイミドフィルム等の表面改質を主として考慮した場合、フッ素樹脂含有水性分散液に含まれるフッ素樹脂の配合量を、固形分換算で、イミド基含有化合物に含まれるイミド基含有化合物 100 重量部に対して、0.1～80 重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、1～50 重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましく、3～30 重量部の範囲内の値とすることが最も好ましい。

【0042】

さらにまた、用途として、例えば、フライパンやホットプレート等のフッ素樹脂被覆基材としての鉄やアルミニウム等に対するプライマー処理を考慮した場合、フッ素樹脂被覆に対する接着性が特に良好となることから、フッ素樹脂含有水性分散液の配合量を相対的に多くすることが好ましいと言える。したがって、鉄等に対するプライマー処理を考慮した場合、フッ素樹脂含有水性分散液に含まれるフッ素樹脂の配合量を、固形分換算で、イミド基含有化合物に含まれるイミド基含有化合物 100 重量部に対して、80 超～1000 重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、150～5000 重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましく、200～1000 重量部の範囲内の値とすることが最も好ましい。

【0043】

(4) フッ素樹脂の平均分子量

フッ素樹脂含有水性分散液に含まれるフッ素樹脂の平均分子量（重量平均分子量、以下、同様である。）を 60 万以上の値とすることが好ましい。この理由は、フッ素樹脂の平均分子量（重量平均分子量）が 60 万未満となると、加熱溶解して、冷却した場合に結晶しにくくなって、光沢や透明性を有する表面処理膜が得られない場合があったり、あるいは、下地に対する表面処理膜の密着力や機械的強度が過度に低下したりする場合があるためである。したがって、フッ素樹脂の平均分子量を 80～200 万の範囲内の値とすることが好ましく、100～150 万の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

但し、フッ素樹脂の平均分子量が 60 万未満の場合、例えば、10～55 万の場合であっても、イミド基含有化合物に対する混合性が良好になったり、さらには、加熱方法等によっては、光沢や透明性を有する水性処理剤が得られたりする場合がある。

【0044】

(5) フッ素樹脂の平均粒径

フッ素樹脂含有水性分散液に含まれるフッ素樹脂の粒子における平均粒径（メジアン径、D50）を 0.01～10 μm の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、このようにフッ素樹脂粒子の平均粒径を所定範囲内の値とすることにより、水性処理剤における水性溶液安定性をさらに良好にすることができる。また、各種被処理材に対するさらに

10

20

30

40

50

良好な表面塗布性や表面改質性を発揮し、さらには、良好な密着性が得られるためである。

【0045】

より具体的には、フッ素樹脂の粒子における平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ の値になると、各種被処理材に対する表面塗布性や表面改質性が低下したり、あるいは、各種被処理材に対する良好な密着性を得たりすることが、困難となる場合があるためである。一方、フッ素樹脂の粒子における平均粒径が $10\mu\text{m}$ を超えると、フッ素樹脂含有水性分散液における安定性のみならず、水性処理剤における水性溶液の安定性が低下し、白濁したり、フッ素樹脂等の粒子が堆積したりする場合があるためである。したがって、フッ素樹脂の粒子における平均粒径（メジアン径、 $D50$ ）を $0.05\sim 8\mu\text{m}$ の範囲内の値とすることがより好ましく、 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ の範囲内の値とすることがさらに好ましい。なお、フッ素樹脂の粒子における平均粒径（ $D50$ ）は、JIS Z 8901:2006に準拠して、顕微鏡写真の粒子から、画像解析装置等を用いて測定したり、レーザー光による粒子測定装置を用いたりして、それぞれ測定することができる。

10

【0046】

（6）界面活性剤

フッ素樹脂含有水性分散液に界面活性剤を配合することが好ましい。すなわち、界面活性剤の種類として、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等があるが、具体的には、アンモニウム塩系界面活性剤、アミン塩系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、シロキサン系界面活性剤、高分子界面活性剤等が挙げられる。特に、非イオン性界面活性剤であれば、比較的少量の配合によって、フッ素樹脂粒子が凝集するのを有効に防止し、良好な水性溶液安定性を得ることができることから好適な界面活性剤である。

20

【0047】

また、界面活性剤の配合量は、イミド基含有化合物に対するフッ素樹脂含有水性分散液にもよるが、当該界面活性剤の配合量を、水性処理剤の全体量に対して、固形分換算で、 $0.01\sim 20$ 重量部の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、界面活性剤の配合量が過度に少なくなると、フッ素樹脂含有水性分散液における水性溶液安定性が過度に低下する場合があるためである。一方、界面活性剤の配合量が過度に多くなると、硬化潜在性が低下したり、耐熱性や機械的特性が乏しくなったりする場合があるためである。したがって、界面活性剤の配合量を、水性処理剤の全体量に対して、固形分換算で、 $0.1\sim 10$ 重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、 $0.5\sim 5$ 重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

30

【0048】

（7）フッ素樹脂含有水性分散液の粘度

また、フッ素樹脂含有水性分散液の粘度を $10\sim 50,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ （測定温度： 25°C 、固形分： 60 重量%、以下同様である。）の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、フッ素樹脂含有水性分散液の粘度を所定範囲に制限することによって、取り扱いが容易になるためである。そればかりか、良好な貯蔵安定性が得られ、かつ、塗布性が向上し、さらには、他の配合成分、例えば、熱可塑性樹脂成分、熱硬化性樹脂成分、光硬化性樹脂成分、金属材料、セラミック材料等を均一かつ迅速に配合できるためである。したがって、フッ素樹脂含有水性分散液の粘度を、 $20\sim 10,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ の範囲内の値とすることがより好ましく、 $30\sim 5,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

40

【0049】

（8）フッ素樹脂含有水性分散液の溶媒

また、フッ素樹脂含有水性分散液の溶媒の種類としては、基本的に水とすることが好ましい。この理由は、水であれば、少なくとも 100°C 以上、さらには、 150°C 以上の温度で加熱すれば、容易かつ迅速に飛散して、残留するのを有効に防止できるためである。なお、フッ素樹脂含有水性分散液は、白濁していても良いが、取り扱い性が良好となるこ

50

とから、透明性を有すること、例えば、可視光透過率が90%以上であることがより好適である。

【0050】

3. アミン化合物

(1) 種類1

アミン化合物の種類は、取り扱い性や沸点等を考慮して定めることが好ましい。したがって、例えば、ジエチルアミン（沸点：55.5℃）、トリエチルアミン（沸点：89.5℃）等の少なくとも一種や、直鎖のアルキル基を有するアミン化合物である、プロピルアミン（沸点：49℃）、ジプロピルアミン（沸点：117℃）、トリプロピルアミン（沸点：156℃）、エチルプロピルアミン（沸点：83℃）、ブチルアミン（78℃）、トリブチルアミン（沸点：216℃）、エチルブチルアミン（沸点：125℃）、ペンチルアミン（沸点：103℃）、ヘキシルアミン（沸点：131℃）等の少なくとも一種が挙げられる。

10

【0051】

また、分岐アルキル基を有するアミン化合物も好適であるが、具体的に、イソプロピルアミン（沸点：34℃）、ジイソプロピルアミン（沸点：84℃）、トリイソプロピルアミン（沸点：47℃）、エチルイソプロピルアミン、イソブチルアミン（沸点：69℃）、ジイソブチルアミン、tert-ブチルアミン（沸点：46℃）、ジsec-ブチルアミン（沸点：135℃）、ジメチルアミノエタノール（沸点：134℃）、トリイソブチルアミン（沸点：192℃）等の少なくとも一種が挙げられる。

20

【0052】

また、脂環式構造を有するアミン化合物は、加熱処理した場合に変色しにくいことから好適に使用することができる。例えば、シクロヘキシルアミン（沸点：134℃）、ジシクロヘキシルアミン（沸点169℃）等が挙げられる。

また、ヒドロキシアルキル基を持つエタノールアミンとして、ジエタノールアミン（沸点：280℃）、トリエタノールアミン（沸点：335℃）、N-メチルエタノールアミン（沸点：160℃）、プロパノールアミン（沸点：160℃）、イソプロパノールアミン（沸点：159℃）、ジイソプロパノールアミン（沸点：84℃）、トリプロパノールアミン（190℃）、トリイソプロパノールアミン（沸点：190℃）等も挙げられる。

【0053】

(2) 種類2

さらにまた、耐熱性等を低下させないことから、芳香族環を持つベンジルアミンも好適に使用することができる。したがって、例えば、N, N-ジメチルベンジルアミン（沸点：180℃）、フェニルアミン（=アニリン、沸点：180℃）、ジフェニルアミン（沸点：302℃）、トリフェニルアミン（沸点：347℃）、N, N-ジメチルアニリン（沸点：194℃）等が挙げられる。また、窒素を含む芳香族環を持つN, N-ジメチル-p-トルイジン（沸点：211℃）、2-アミノピリジン（沸点：204℃）、4-アミノピリジン（沸点：273℃）、4-ジメチルアミノピリジン、テトラヒドロ-1, 4-オキサジジン（=モルホリン、沸点：129℃）、ピリジン（沸点：115℃）、ヘキサヒドロピリジン（=ピペリジン、沸点：106℃）、ピロリジン（沸点：87℃）等も挙げられる。特に、モルホリンであれば、耐熱性等を低下させずに、加熱処理した場合に変色しにくいことから好適に使用することができる。

30

40

【0054】

(3) 種類3

さらにまた、分子構造中に2つのアミノ基を有するジアミン化合物であっても良い。そして、ジアミン化合物としては、芳香族系、脂肪族系いずれの化合物も挙げられるが、芳香族系の化合物であることがよい。したがって、このようなジアミン化合物としては、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、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エタン、4, 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スルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフォ

50

ン、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 5-ジアミノ-3'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3, 5-ジアミノ-4'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 7-ジアミノフルオレン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2, 2', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジメトキシビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-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、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、1, 4-ビス(4-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、1, 3'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4, 4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4'-(m-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニル等の芳香族ジアミンが好ましい。

10

【0055】

20

(4) 種類4

また、ジアミノテトラフェニルチオフェン等の芳香環に結合された2個のアミノ基と当該アミノ基の窒素原子以外のヘテロ原子を有する芳香族ジアミンも好ましい。さらに、1, 1-メタキシリレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4, 4-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、イソフォロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4, 7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6, 2, 1, 0^{2.7}]-ウンデシレンジメチルジアミン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)等の脂肪族ジアミン及び脂環式ジアミン等が好適に挙げられる。

30

【0056】**(5) 種類5**

いずれにしても、アミン化合物の種類は、配合する水性処理剤の用途や目的、あるいは臭気等を考慮して、定めることが好ましい。例えば、イミド基含有化合物の配合量/フッ素樹脂の配合量の比率が比較的多い場合、例えば、かかる比率が1~10の場合、比較的低温加熱条件であっても十分反応させられることから、比較的沸点が低く、例えば、150℃以下の沸点を有するアミン化合物であることが好ましい。一方、イミド基含有化合物の配合量/フッ素樹脂の配合量の比率が比較的小さい場合、例えば、かかる比率が0.1~1未満の場合、比較的高温加熱条件で、フッ素樹脂を加熱する必要があることから、比較的沸点が高く、例えば、150℃超の沸点を有するアミン化合物を用いることが好ましい。

40

【0057】**(6) 沸点**

アミン化合物の沸点(大気圧下)を50~350℃の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、アミン化合物の沸点が50℃未満となると、室温でも蒸発しやすくなって、取り扱い性が困難となったり、環境安全性に問題が生じたりする場合があるためである。一方、アミン化合物の沸点が350℃を超えると、加熱処理した場合であっても、表面処理膜中に残留しやすくなって、密着性や機械的強度を低下させる場合があるためである。したがって、アミン化合物の沸点を60~300℃の範囲内の値とすることがより好ましく、70~200℃の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

50

【0058】

(7) 配合量

アミン化合物の配合量を、固形分換算で、イミド基含有化合物に含まれるイミド基含有化合物100重量部に対して、0.1～30重量部の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかるアミン化合物の配合量が0.1重量部未満となると、水性処理剤への添加効果が発現しない場合があって、イミド基含有化合物と、フッ素樹脂含有水性分散液との間で、良好な水性溶液安定性が得られない場合があるためである。一方、かかるアミン化合物の配合量が30重量部を超えると、腐食性や残留性が高まったり、臭気が激しくなったり、さらには、水性処理剤が、経時とともに、茶褐色に変色しやすくなったりする場合があるためである。したがって、アミン化合物の配合量を、固形分換算で、イミド基含有化合物に含まれるイミド基含有化合物100重量部に対して、1～20重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、3～10重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

10

【0059】

4. 粘度安定剤

(1) 種類

また、イミド基含有化合物は、不可避免的な金属イオンを含んでおり、所定のカルボキシル基や水酸基に由来した疑似架橋状態となる場合がある。そうした場合に、所定の粘度安定剤を添加しても良く、あるいは、疑似架橋状態となる前に、それを防止するために、オルトギ酸エステル化合物（オルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチル等）、フィチン酸化合物、ダクロ化合物、あるいはEDTA等の少なくとも一つを添加することが好ましい。よって、所定の粘度安定剤を配合することによって、カルボキシル基や水酸基に由来した疑似架橋の原因となると思われる金属イオンを捕捉してキレート化させ、疑似架橋状態となって粘度測定不可のイミド基含有化合物を、低粘度（100～100000mPsec、測定温度20℃）であって、容易にろ過したり、あるいは、容易に塗布可能な状態にすることができる。

20

【0060】

(2) 配合量

したがって、所定の粘度安定剤の配合量としては、イミド基含有化合物（疑似架橋状態前）100重量部あたり、0.01～10重量部の範囲内の値とすることが好ましく、0.1～7重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、0.5～5重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

30

【0061】

5. 溶媒

(1) 種類1

水性処理剤の溶媒（分散液も含む）の種類としては、基本的に水、あるいはアミン化合物を0.1～10重量%含んでなる水とすることが好ましい。この理由は、溶媒がこのような水であれば、水性処理剤の塗布後、少なくとも100℃以上、さらには、150℃以上の温度で加熱すれば、容易かつ迅速に飛散して、表面処理膜中に残留するのを有効に防止できるためである。

40

【0062】

(2) 種類2

一方、水性処理剤の用途によっては、有機溶剤を所定量配合することも好ましい。このような有機溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、メチルジグリム、メチルトリグリム、ジオキサン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、γ-ブチロラクトン、トルエン、エチルアセテート、ブチルアセテート、セロソルブ、メチルエチルケトン（MEK）、アニソール等の少なくとも一つが挙げられる。

【0063】

特に、N-メチルピロリドンと、メタノール、イソパノール、ブタノール、酢酸エチル

50

、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ジメチルアセトアミド、N，N－ジメチルホルムアミド、水の少なくとも一つと、の混合物（NMP／その他溶媒の重量比率＝80／20等）であれば、モータコイルに用いられるエナメル線の樹脂被覆を膨潤させることなく、イミド基含有化合物を均一かつ強固に含浸できることから、良好な溶媒である。

【0064】

（3）配合量

また、水性処理剤の溶媒（主として水）の配合量に関して、その全体量（100重量％）に対して、溶媒の配合量を、40～99重量％の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる溶媒の配合量を所定範囲に調整することによって、取り扱いが容易になるためである。また、塗布乾燥が容易になって、さらには、他の配合成分、例えば、熱可塑性樹脂成分、熱硬化性樹脂成分、光硬化性樹脂成分、金属材料、セラミック材料等を均一かつ迅速に配合できるためである。

10

【0065】

より具体的には、かかる溶媒の配合量が40重量％未満の値になると、イミド基含有化合物の溶解性やフッ素樹脂の分散性が不十分となって、取り扱い性が著しく低下する場合があるためである。一方、かかる溶媒の配合量が99重量％を超えた値になると、粘度が過度に低下し、所定膜厚でかつ均一な表面処理膜を形成するのが困難となったり、沈殿物が生じやすくなったりする場合があるためである。したがって、溶媒の配合量を、水性処理剤の全体量に対して、50～90重量％の範囲内の値とすることがより好ましく、60～80重量％の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

20

【0066】

6．水性処理剤の粘度

また、水性処理剤の粘度を、通常、10～50，000mPa・sec（測定温度：25℃、固形分濃度：20～60重量％、以下同様である。）の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、水性処理剤の粘度を所定範囲に制限することによって、取り扱いが容易になるばかりか、良好な貯蔵安定性が得られるためである。また、塗布性が向上し、さらには、他の配合成分、例えば、熱可塑性樹脂成分、熱硬化性樹脂成分、光硬化性樹脂成分、金属材料、セラミック材料等を均一かつ迅速に配合できるためである。したがって、水性処理剤の粘度を、50～10，000mPa・secの範囲内の値とすることがより好ましく、100～5，000mPa・secの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

30

【0067】

7．添加剤

また、水性処理剤中に、当該水溶液の安定性を向上させたり、イミド基含有化合物の分散性を向上させたり、塗布する被処理材への濡れ性を向上させたり、さらには、得られた塗膜の表面平滑性を調整するために、上記粘度安定剤とは異なる、所定の界面活性剤を配合することが好ましい。また、界面活性剤を配合する場合、その配合量を、通常、水性処理剤の全体量（100重量％）に対して、0.005～10重量％の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる界面活性剤の配合量が、0.005重量％未満の値になると、添加効果が発現しない場合があるためであり、かかる界面活性剤の配合量が、10重量％を超えると、得られるポリイミド樹脂膜の耐熱性や機械的強度が低下する場合があるためである。したがって、界面活性剤の種類にもよるが、その配合量を、水性処理剤の全体量に対して、0.01～5重量％の範囲内の値とすることがより好ましく、0.05～1重量％の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

40

【0068】

さらにまた、無機フィラー、有機フィラー、無機繊維、有機繊維、導電性材料、電気絶縁性材料、金属イオン捕捉剤、軽量化剤、増粘剤、充填剤、研磨剤、着色剤、酸化防止剤、加水分解防止剤、紫外線吸収剤等の少なくとも一つの公知の添加剤を、配合することも好ましい。そして、これらの公知の添加剤の少なくとも一つを配合する場合、その配合量

50

を、通常、水性処理剤の全体量（１００重量％）に対して、０．１～５０重量％の範囲内の値とすることが好ましく、０．５～３０重量％の範囲内の値とすることがより好ましく、１～１０重量％の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【００６９】

８．低温硬化性及び用途

（１）一次加熱

また、水性処理剤の低温硬化性に関し、例えば、１２０℃、６０分の加熱条件で一次加熱させて、硬化させ、ＪＩＳ Ｋ ７１２０に準拠して、熱天秤で測定される１０重量％減少温度が、２００℃以上の値である所定樹脂（主成分はポリアミドイミド樹脂）となることを特徴とする。すなわち、このような低温条件で一次加熱することによって、水性処理剤に含まれるイミド基含有化合物が、所定構造のポリアミドイミド樹脂となり、１０％重量減少温度が２００℃を超え、高い耐熱性や機械的強度が得られるためである。そして、主として、一次加熱において、イミド基含有化合物と、フッ素系樹脂とが、臨海的に相分離することから、後述する二次加熱後、ポリイミド樹脂成形品やフッ素樹脂成形品を始めとして、各種樹脂成形品や金属等に対して、より良好な密着性等を発揮できると言える。

10

【００７０】

（２）二次加熱

また、水性処理剤を被処理物に積層した後、通常、２００℃、６０分以上の加熱条件で二次加熱（追加加熱）することが好ましい。すなわち、１２０℃×６０分で一次加熱した後、２００℃、６０分で二次加熱することが好ましい（これをステップキュアと呼ぶ場合がある。）。この理由は、ＪＩＳ Ｋ ７１２０に準拠して、熱天秤で測定される１０重量％減少温度が、２５０℃以上の値となる表面処理膜とできるためである。したがって、このような追加加熱としてのステップキュアによって、所定構造のポリイミド樹脂となり、さらには、フッ素樹脂が十分に溶解して結晶性となることにより、１０％重量減少温度が２５０℃を超え、より高い耐熱性や機械的強度を得ることができる。

20

【００７１】

ここで、図４（ａ）～（ｂ）は、水性処理剤（ＰＩ樹脂：１００％）の硬化前（自然乾燥６０分）及び硬化後（自然乾燥６０分＋６０～３６０℃への昇温硬化、合計１００分）のそれぞれのＦＴ－ＩＲチャートである（その１）また、図５（ａ）～（ｂ）は、水性処理剤（イミド基含有化合物／フッ素樹脂：９／１）の硬化前（自然乾燥６０分）及び硬化後（自然乾燥６０分＋６０～３６０℃への昇温硬化、合計１００分）のそれぞれのＦＴ－ＩＲチャートである（その２）。また、図６（ａ）～（ｂ）は、水性処理剤（イミド基含有化合物／フッ素樹脂：７／３）の硬化前（自然乾燥６０分）及び硬化後（自然乾燥６０分＋６０～３６０℃への昇温硬化、合計１００分）のそれぞれのＦＴ－ＩＲチャートである（その３）。

30

【００７２】

また、図７（ａ）～（ｂ）は、水性処理剤（イミド基含有化合物／フッ素樹脂：５／５）の硬化前（自然乾燥６０分）及び硬化後（自然乾燥６０分＋６０～３６０℃への昇温硬化、合計１００分）のそれぞれのＦＴ－ＩＲチャートである（その４）。また、図８（ａ）～（ｂ）は、水性処理剤（イミド基含有化合物／フッ素樹脂：５／５）の硬化前（自然乾燥６０分）及び硬化後（自然乾燥６０分＋６０～３６０℃への昇温硬化、合計１００分）のそれぞれのＦＴ－ＩＲチャートである（その５）。また、図９（ａ）～（ｂ）は、水性処理剤（フッ素樹脂：１００％）の硬化前（自然乾燥６０分）及び硬化後（自然乾燥６０分＋６０～３６０℃への昇温硬化、合計１００分）のそれぞれのＦＴ－ＩＲチャートである（その６）。

40

【００７３】

したがって、これらの加熱処理前後のＦＴ－ＩＲチャートから、イミド基含有化合物については、加熱処理によって硬化反応がすすみ、所定ピークの高さ（ベンゼン環に由来した波数１５００ｃｍ⁻¹における吸収ピークの高さ：Ｓ１、イミド基に由来した波数１３７

50

5 cm⁻¹の吸収ピークの高さ：S 2、アミド基に由来した波数1600 cm⁻¹の吸収ピークの高さをS 3、カルボキシル基に由来した波数1413 cm⁻¹の吸収ピークの高さ：S 4)がそれぞれ変化していることが理解される。一方、フッ素樹脂については、加熱処理によって、所定ピークの高さが若干変化しているものの、イミド基含有化合物におけるピーク高さ変化と比較すれば、その変化の程度がかなり小さいことが理解される。

【0074】

(3) 昇温加熱

また、ステップキュアと一部似ている部分があるが、例えば、室温から開始して、1℃/分～20℃/分の昇温速度で、200℃以上、より好ましくは250℃以上、さらに、好ましくは300～380℃程度まで温度を上げて、積層した水性処理剤を昇温しながら、イミド基含有化合物のみならず、フッ素樹脂についても加熱処理させることが好ましい。この理由は、ステップキュアの場合、一旦、加熱炉を変え、室温付近に戻してから二次加熱することが多いが、昇温加熱の場合、室温付近に戻すことなく、所定温度まで、昇温を連続的に行うという特徴がある。したがって、昇温加熱によれば、イミド基含有化合物は十分反応して、熱硬化してなるポリイミド化合物となる一方、フッ素樹脂を十分に溶解させて結晶化（場合によって、非結晶化）させることができ、光沢のある、透明性に富んだ表面処理膜を得ることができる。

【0075】

そして、昇温加熱方式であれば、水性処理剤に含まれるイミド基含有化合物と、フッ素樹脂とが、臨海的に相分離し、形成された表面処理膜におけるイミド基含有化合物のリッチ層を利用して、各種樹脂成形品や金属等に対して、より良好な密着性を発揮することができる。一方、相分離して同時に形成された表面処理膜におけるフッ素樹脂のリッチ層を利用して、良好な撥水性や剥離性、あるいは、フッ素系樹脂に対する良好な密着性を発揮することができる。

【0076】

ここで、図10に言及して、表面処理膜における相分離状態をより具体的に説明する。すなわち、図10の横軸に、水性処理剤に含まれるイミド基含有化合物及びフッ素樹脂の配合比率（－）を採って示してあり、縦軸に、表面処理膜における表面張力の値（mN/m）を採って示してある。

【0077】

そして、図10中に記載された特性曲線が示すように、固形分ベースでのフッ素樹脂／イミド基含有化合物の配合比率が約90／10～10／90の範囲では、いずれもフッ素樹脂単体の表面張力の値である22 mN/mに近似した値であって、顕著な差はみられない状況である。すなわち、図1（a）等々に示されるように、相分離によって得られる表面処理膜10の一方の面を表面側とし、もう一方の面を背面側としたときに、表面側には、フッ素樹脂のリッチ層10aが形成される一方、表面処理膜10の背面側（反対側）には、イミド基含有化合物の硬化物であるポリイミド樹脂のリッチ層10bが形成されていると強く推認される。

【0078】

それに対して、固形分ベースでのフッ素樹脂／イミド基含有化合物の配合比率が10／90を超え、5／95を経過し、0／100に近づくにつれ、急激に表面張力の値が増加し、ポリイミド樹脂単体の表面張力の値である44 mN/mとほぼ同様の値となっている。すなわち、かかる配合比率が10／90を超えて、0／100に近づくとき、基本的にポリイミド樹脂の含有量が相当多いため、フッ素樹脂と、ポリイミド樹脂との間で、相分離をほとんどしないか、あるいは、多少は相分離するものの、ポリイミド樹脂の存在量が相当多いため、ポリイミド樹脂単体の表面張力の値を示すと強く推認される。

【0079】

(4) 具体例

本発明の水性処理剤の用途については、特に制限されるものではないが、例えば、各種樹脂フィルム、樹脂成形品、金属フィルム、金属成形品、セラミックフィルム、セラミッ

10

20

30

40

50

ク成形品、あるいは紙や木材の水性処理剤としても用いることができる。すなわち、水性処理剤に含まれるポリイミド樹脂と、フッ素樹脂との相分離に由来して、フッ素樹脂／ポリイミド樹脂の配合比率にもよるが、比較的少ないフッ素樹脂の配合比率でもって、表面処理膜の表面側には、撥水性、剥離性、低誘電率等のフッ素樹脂のリッチ層を形成することができる一方、表面処理膜の背面側には、各種基材に対する密着性、耐熱性、機械的特性、紫外線吸収性等に優れた、ポリイミド樹脂のリッチ層を形成することができる。そして、フッ素樹脂のリッチ層と、ポリイミド樹脂のリッチ層との間の境界は明確でなく、強固に結合していると推定される。

【0080】

よって、このような表面処理膜のフッ素樹脂のリッチ層を利用して、耐熱用水性処理剤、撥水性用水性処理剤、耐紫外線用水性処理剤、高誘電率用水性処理剤、耐電気絶縁用水性処理剤、装飾剤用水性処理剤等の少なくとも一つに好適である。また、表面処理膜のポリイミド樹脂のリッチ層を利用して、良好な耐熱性等を有するポリイミドフィルム、耐熱性電気部品筐体、耐熱性電子部品成形品、耐熱性回路基板、耐熱性容器、耐熱性機械部品、耐熱性自動車部品、紫外線吸収性成形品、紫外線吸収フィルム等を製造する際の原材料とすることができる。

【0081】

ここで、図1(a)～(d)に再度言及して、水性処理剤に由来した表面処理膜10、及びそれを用いてなるポリイミド樹脂成形品の構成例(表面処理膜10、片面高周波回路用のポリイミドフィルム10'、両面高周波回路用のポリイミドフィルム10''、及び片面高周波用回路基板14)を具体的に説明する。すなわち、図1(a)に示す表面処理膜10は、本発明の水性処理剤を、剥離部材等に適用した後、所定温度で加熱処理し、イミド基含有化合物と、フッ素樹脂との間で相分離が生じ、フッ素樹脂のリッチ層10aと、ポリイミド樹脂のリッチ層10bとが形成されていることを示している。したがって、事実上、二層構造の表面処理膜10として、剥離部材から除去することができ、それを、各種用途に使用することができる。よって、図面上、表面側に低誘電率のフッ素樹脂のリッチ層10aを備え、下層側に、耐熱性、機械的強度、密着性、耐紫外線等に優れたポリイミド樹脂のリッチ層10bを備えた表面処理膜10を得ることができる。

【0082】

また、図1(b)は、ポリイミドフィルム10cの片側表面に、事実上、二層構造の表面処理膜10が形成されてなる、複合ポリイミド樹脂成形品としての、例えば、片面高周波回路用のポリイミドフィルム10'を示している。このように、かかるポリイミドフィルム10cと、表面処理膜10とからなる片面高周波回路用のポリイミドフィルム10'であれば、表面張力が所定範囲に調整され、表面側に低誘電率のフッ素樹脂のリッチ層10aを備えた複合ポリイミドフィルム積層体として、所定の金属導体等を強固に積層することができる。したがって、表面処理膜10とからなる片面高周波回路用のポリイミドフィルム10'を用いて、低誘電率の高周波用回路基板や耐熱性回路基板等の電気絶縁用基板(電気絶縁用フィルムを含む。)を構成することができる。

【0083】

また、図1(c)は、ポリイミドフィルム10cの両面に、それぞれ水性処理剤を適用した後、所定温度で加熱処理して、両面に、フッ素樹脂のリッチ層10a及びポリイミド樹脂のリッチ層10bを含む第1の表面処理膜と、フッ素樹脂のリッチ層10a'及びポリイミド樹脂のリッチ層10b'を含む第2の表面処理膜とを形成してなる、両面高周波回路用のポリイミドフィルム10''の一例を示している。このように、ポリイミドフィルム10cの両面に、低誘電率のフッ素樹脂のリッチ層10a、10a'を有する両面高周波回路用のポリイミドフィルム10''を得ることができる。したがって、それら第1の表面処理膜及び第2の表面処理膜の表面に、それぞれ導体層を形成した後、フォトリソグラフィ法等によって、所定回路を形成すれば、低誘電率の両面高周波用回路基板や両面耐熱性回路基板等を構成することができる。

【0084】

また、図1(d)は、ポリイミドフィルム10cの上に、プライマー処理として、本発明の水性処理剤を片側に適用し、さらに所定温度で加熱処理することにより、フッ素樹脂のリッチ層10a及びポリイミド樹脂のリッチ層10bを含んでなる表面処理膜10が形成され、さらに、その上に、所定機能膜(金属層)12や別なプライマー層12aを備えた片面高周波用回路基板を示している。このように、ポリイミドフィルム10cの片面に、プライマー層としての表面処理膜10を備えることにより、表面処理膜10の上方に形成する、別なプライマー層12a及び所定機能膜(金属層)12との間で、強固な接着力を得ることができる。したがって、所定機能膜12として、用途に応じて、例えば、金属層、導電膜、帯電処理膜、電気絶縁膜、ガスバリア膜、離型層(フッ素樹脂層)、装飾層等を、それぞれ強固に形成することができる。

10

【0085】

その他、本発明の水性処理剤は、紫外線吸収剤等を新たに配合しない場合であっても、紫外線吸収性に優れているという特徴がある。したがって、例えば、厚さ8~20 μ m程度の薄膜塗膜であっても、300~400nmの波長の紫外線を99%以上、より好ましくは、99.9%以上カットすることが判明している。すなわち、本発明の水性処理剤、及びそれから得られる紫外線吸収層は、薄膜であっても紫外線吸収性や耐候性が極めて優れていることから、剥離部材、粘着剤、ポリエステル基材、及び本発明の水性処理剤から形成された紫外線吸収層を含む紫外線吸収フィルムとしても好適に使用することができる。

【0086】

20

[第2の実施形態]

第2の実施形態は、ポリイミド成形品を部分的に加水分解してなるイミド基含有化合物と、フッ素樹脂含有水性分散液と、アミン化合物と、を含む水性処理剤の製造方法であって、下記工程(1)~(3)を含むことを特徴とする水性処理剤の製造方法である。

(1) 第1溶液として、イミド基含有化合物100重量部に対して、水性溶媒を、固形分換算で、0.1~30重量部の範囲内の値となるように配合し、かつ、アミン化合物を、イミド基含有化合物100重量部に対して、0.1~30重量部の範囲内の値としてなるイミド基含有化合物の溶液を準備する工程

(2) 第2溶液として、フッ素樹脂含有水性分散液を準備する工程

(3) 第1溶液と第2溶液とを、第1溶液に含まれるイミド基含有化合物100重量部に対して、第2溶液に含まれるフッ素樹脂の配合量が、固形分換算で、0.1~10000重量部の範囲内の値となるように混合し、水性処理剤とする工程

30

以下、工程(1)~(3)等に沿って、第2実施形態の水性処理剤の製造方法を順次に説明する。

【0087】

1. 工程(1)

工程(1)は、ポリイミド成形品を切断し、所定大きさとする準備工程を含んでいる。したがって、ポリイミド成形品を、切削装置、粉碎装置、分級装置等を用いて、産業廃棄物等としてのポリイミド成形品を切断したり、分級したりして、その最大幅や平均粒径を予め調整することが好ましい。すなわち、より均一かつ迅速に部分的な加水分解が可能となるように、カッター、ナイフ、チョッパー、シュレッダー、ボールミル、粉碎装置、ふるい、パンチングメタル、サイクロン等を用いて、産業廃棄物等としてのポリイミド成形品を切断したり、分級したりして、その最大幅や平均粒径を予め調整することが好ましい。

40

【0088】

より具体的には、ポリイミド成形品を短冊状に調整する場合、その平均幅を10mm以下、より好ましくは1~5mmの範囲内の値とすることが好ましい。また、ポリイミド成形品を粒状に調整する場合、その平均粒径を10mm以下、より好ましくは1~5mmの範囲内の値としたりすることが好ましい。そして、さらに最大幅や平均粒径を揃えるべく、ドライアイス等を用いて冷却しながら、パンチングメタルやふるい等を備えた樹脂用粉

50

砕機に投入して粉碎し、小片状あるいは粒状のポリイミド粉碎品とすることが好ましい。

【0089】

次いで、所定大きさのポリイミド成形品を、少なくとも水及び塩基性化合物の存在下に、40～100℃の温度条件、より好ましくは50～80℃の温度条件で部分的に加水分解し、粗製イミド基含有化合物とする工程である。したがって、少なくとも水及び塩基性化合物の存在下に、所定温度下、例えば、常圧で、1～48時間の条件で、ポリイミド成形品を加水分解することが好ましい。ここで、塩基性化合物としては、水酸化物イオンを発生させる化合物を意味するが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸水素ナトリウムなどが挙げられる。

【0090】

なお、上述したように、赤外分光測定した場合に得られる赤外分光スペクトルチャートにおけるイミド基に由来した吸収ピーク、アミド基に由来した吸収ピーク、カルボキシル基に由来した吸収ピーク等の有りなしや、それぞれのピーク高さ、さらには、ベンゼン環に由来した吸収ピークとの相対高さ比等が所定範囲内の数値であることを確認することによって、ポリイミド成形品が、部分的に加水分解されて、所望の粗製イミド基含有化合物が得られているか否かを確認することができる。

【0091】

次いで、粗製イミド基含有化合物を精製し、赤外分光測定した場合に得られる赤外分光スペクトルチャートにおいて、波数1375 cm⁻¹に、イミド基に由来した吸収ピークと、波数1600 cm⁻¹に、アミド基に由来した吸収ピークと、波数1413 cm⁻¹に、カルボキシル基に由来した吸収ピークと、を有するイミド基含有化合物とする工程である。したがって、所定の吸収ピークを有するイミド基含有化合物となった後、例えば、酸処理（塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、有機酸処理等）をして中和させ、さらに水洗工程を例えば、5回繰り返して行い、粗製イミド基含有化合物を精製し、不純物が除去されたイミド基含有化合物（粒状）とすることが好ましい。

【0092】

そして、粗製イミド基含有化合物中に残留する酸成分やアルカリ成分の影響、例えば、耐熱性や金属腐食等への影響を効果的に避けるべく、酸処理に、弱酸であるリン酸を使用することがより好ましく、アルカリ処理として、水酸化カリウムを使用することがより好ましい。その上、粗製イミド基含有化合物を精製し、乾燥させた後、粒度を揃えるために、ふるいを用いて、イミド基含有化合物を所定粒径ごとに分級することが好ましい。

【0093】

なお、粗製イミド基含有化合物が十分に精製されたか否かにつき、塩素、硫黄、リン、アルミニウム、マグネシウム等の元素（あるいは元素イオン）が所定量以下であることを、イオンクロマトグラフやX線光電子分光法（XPS）を用いて定量することによって、確認することができる。より具体的には、例えば、塩素イオンが、100 ppm以下、より好ましくは10 ppm以下、さらに好ましくは1 ppm以下であることを、イオンクロマトグラフ元素分析によって定量し、粗製イミド基含有化合物の精製度合いを確認することができる。

【0094】

最後に、前工程で得られたイミド基含有化合物を、所定量の水性溶媒に溶解させて、イミド基含有化合物溶液とする。この際、水性溶媒として、最初は、NMP等単独で、かつ少量用い、公知の攪拌装置の少なくとも一つを用いて均一溶液（マスターバッチ）とした後に、次いで、水性溶媒を、希釈剤として配合することによって、極めて短時間でイミド基含有化合物溶液が作成できることから、イミド基含有化合物溶液の製造方法として実務的である。

【0095】

一方、水性溶媒に、所定量のアミン化合物を配合してなる水溶液を用いれば、容易にイミド基含有化合物が溶解することから、短時間でイミド基含有化合物溶液が作成できることが判明している。いずれにしても、イミド基含有化合物溶液を作成した段階あるいはそ

10

20

30

40

50

の途中で、粘度安定剤として、所定量のフィチン酸やオルトギ酸トリエチル等を配合することが好適である。

【0096】

2. 工程(2)

工程(2)は、フッ素樹脂含有水性分散液を準備する工程である。すなわち、固形分が30～70重量%のフッ素樹脂の粒子(平均粒径:0.01～10 μ m)を、水に直接、あるいは、界面活性剤とともに配合し、均一に混合して準備するフッ素樹脂含有水性分散液を準備する工程である。なお、フッ素樹脂の粒子の平均粒径等が所定範囲内であれば、市販のフッ素樹脂含有水性分散液を用いることも可能である。

【0097】

3. 工程(3)

工程(3)は、工程(1)で得られたイミド基含有化合物溶液と、工程(2)で得られたフッ素樹脂含有水性分散液とを混合し、水性処理剤とする工程である。すなわち、固形分換算で、イミド基含有化合物100重量部に対して、フッ素樹脂含有水性分散液に含まれるフッ素樹脂の配合量を、0.1～10000重量部の範囲内の値としてなる水性処理剤を準備する工程である。より具体的には、プロペラミキサー、プラネタリーミキサー、ボールミル、ジェットミル、振動ミル、三本ロール等の公知の攪拌装置の少なくとも一つを用いて、均一になるまで、穏やかに攪拌し、イミド基含有化合物及びフッ素樹脂等を含んでなる水性処理剤とすることができる。

【0098】

4. その他の検査工程

得られた水性処理剤の固形分、粘度、外観、反応性等を検査する検査工程を設けて、所定範囲内の値であることを確認することが好ましい。

【0099】

[第3の実施形態]

第3の実施形態は、ポリイミド成形品を部分的に加水分解してなるイミド基含有化合物と、フッ素樹脂含有水性分散液と、を含む水性処理剤を用いてなる表面処理方法であって、下記工程(1')～(3')を含むことを特徴とする表面処理方法である。

(1')ポリイミド成形品を部分的に加水分解してなるイミド基含有化合物と、フッ素樹脂含有水性分散液と、アミン化合物と、を含む水性処理剤であって、イミド基含有化合物100重量部に対して、フッ素樹脂含有水性分散液に含まれるフッ素樹脂の配合量を、固形分換算で、0.1～10000重量部の範囲内の値とし、かつ、アミン化合物の配合量を、イミド基含有化合物100重量部に対して、0.1～30重量部の範囲内の値としてなる水性処理剤を準備する工程

(2')水性処理剤を、被処理材の表面に積層する工程

(3')被処理材の表面に積層した水性処理剤を、200℃以上の温度で加熱して、表面処理膜とする工程

以下、図10(a)～(d)に言及しながら、工程(1')～(3')等に沿って、第3の実施形態の水性処理剤の使用方法を順次に説明する。

【0100】

1. 工程(1')

工程(1')は、水性処理剤の準備工程であって、上述した実施形態2の水性処理剤の製造方法と実質的に同一内容であることから、再度の説明を省略する。

【0101】

2. 工程(2')

工程(2')は、工程(1')で得られた水性処理剤を、被処理材50の表面に積層する工程である。ここで、被処理材50としては、ポリイミド系樹脂成形品(フィルム)やフッ素系樹脂成形品(フィルム)、あるいは金属(鉄やアルミニウム等)が代表的である。すなわち、ポリイミド系樹脂成形品は、通常、耐薬品性(耐アルカリ性)に若干弱く、密着性が高すぎ、防汚性が低く、その上、誘電損失が若干高い場合がある。したがって、

10

20

30

40

50

そのような場合に、得られた水性処理剤を、ポリイミド系樹脂成形品や鉄基材に塗布した後、加熱処理することによって、ポリイミド系樹脂成形品や鉄基材の表面に、耐薬品性（耐アルカリ性）に強く、密着性や誘電特性等を調節できる表面処理膜を形成することができる。

【0102】

また、フッ素系樹脂成形品は、通常、機械的強度が弱く、かつ、表面撥水性が高すぎ、表面の密着性が低い場合がある。したがって、そのような場合に、得られた水性処理剤を、フッ素系樹脂成形品の表面に塗布した後、加熱処理することによって、フッ素系樹脂成形品の表面に、機械的強度に強く、密着性や誘電特性等を調節できる表面調整層を形成することができる。さらに、ポリエステル系樹脂成形品は、通常、機械的強度や耐熱性、あるいは耐紫外線特性が不十分であって、かつ、密着性が低い場合がある。したがって、得られた水性処理剤を、ポリエステル系樹脂成形品の表面に塗布した後、加熱処理することによって、ポリエステル系樹脂成形品の機械的強度や耐熱性、あるいは耐紫外線特性を向上させ、さらには、優れた密着性や誘電特性等を得ることができる。

10

【0103】

よって、得られた水性処理剤を適用する各種被処理材としては特に制限されるものでないが、例えば、上述した樹脂成形品のみならず、それ以外の各種樹脂成形品（フィルム）、金属フィルム、金属成形品、セラミックフィルム、セラミック成形品（ガラス成形品も含む。）、紙や木材等にも好適に適用し、所望の表面処理特性を発揮することができる。なお、被処理材50の厚さとしては、通常、50～5000 μmの範囲内の値とすることが好ましく、100～2000 μmの範囲内の値とすることがより好ましく、200～1000 μmの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

20

【0104】

5. 工程（3'）

次いで、工程（3'）は、図11（b）に示すように、水性処理剤を被処理材50の表面に積層した後、例えば、室温に1～24時間放置し、さらに、200℃で以上の温度で加熱処理して、所定の表面処理膜52とする工程である。すなわち、このように加熱処理することによって、水性処理剤に含まれる水分やアミン化合物を飛散させるとともに、基本的に、イミド基含有化合物と、フッ素樹脂とを相分離させ、事実上、二層構造の表面処理膜52とする工程である。また、このように加熱処理することにより、水性処理剤に含まれるフッ素樹脂を溶解させて、結晶化させ、均一な表面とするとともに、表面撥水性や剥離性を向上させるためでもある。

30

【0105】

そして、第1の実施形態で述べたように、二次加熱を行っても良いし、さらには、1℃/分～20℃/分の昇温速度で、200℃以上、より好ましくは250℃以上、さらに、好ましくは300℃以上まで挙げて、昇温加熱処理をすることも好ましい。なお、表面処理膜52の厚さとしては、通常、1～1000 μmの範囲内の値とすることが好ましく、10～500 μmの範囲内の値とすることがより好ましく、20～300 μmの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0106】

6. 追加工程（4）

次いで、追加工程（4）は、図11（c）に示すように、所定の表面処理膜52の上方に、任意層であるが、着色層53を形成する工程である。すなわち、着色剤53aとして、白色酸化チタン等を含むフッ素系樹脂に由来した着色材分散用樹脂層53bを含んでなる着色層53を形成する工程を実施することが好ましい。このように着色層53を形成することによって、装飾性が一段と向上し、かつ、フライパンやホットプレート等として用いた場合に、料理等との区別が明確について、料理自体が容易になるという利点がある。かかる着色層53の厚さとしては、通常、1～100 μmの範囲内の値とすることが好ましく、10～80 μmの範囲内の値とすることがより好ましく、20～60 μmの範囲内の値とすることがさらに好ましい。なお、所定の表面処理膜52の上方に、着色層53を

40

50

より強固に形成するためには、所定の表面処理膜 5 2 を形成する際の温度を 170～200℃の範囲とし、所定の表面処理膜 5 2 が、一部未乾燥の状態において、着色層 5 3 を、例えば、300℃～380℃の温度範囲で加熱処理して、形成することが好ましい。

【0107】

7. 追加工程 (5)

次いで、追加工程 (5) は、図 11 (d) に示すように、所定の着色層 5 3 の上方に、透明フッ素系樹脂等からなるオーバーコート層 5 4 を形成する工程である。すなわち、表面保護層として、比較的高分子量のフッ素樹脂やガラス質材料（シリカ、ポリシラザン膜、ダイヤモンドカーボン等）からなるオーバーコート層 5 4 を形成する工程である。このようにオーバーコート層 5 4 を形成することによって、装飾性が一段と向上し、かつ、フライパンやホット等として用いた場合に、着色層 5 3 や表面処理膜 5 2 の機械的保護や耐久性を向上させるという利点がある。かかるオーバーコート層 5 4 の厚さとしては、通常、1～1000 μm の範囲内の値とすることが好ましく、10～500 μm の範囲内の値とすることがより好ましく、20～100 μm の範囲内の値とすることがさらに好ましい。なお、所定の表面処理膜 5 2 の上方、あるいは、着色層 5 3 及び表面処理膜 5 2 の上方に、オーバーコート層 5 4 をより強固に形成するためには、所定の表面処理膜 5 2 あるいは、着色層 5 3 及び表面処理膜 5 2 を形成する際の温度を 170～200℃の範囲とし、所定の表面処理膜 5 2、あるいは、所定の着色層 5 3 及び表面処理膜 5 2 が、一部未乾燥の状態において、オーバーコート層 5 4 を、例えば、300℃～380℃の温度範囲で加熱処理して、形成することが好ましい。

【0108】

8. その他

上述したオーバーコート層 5 4 は、基本的に透明性（可視光透過率が、例えば、90%以上）であって、下地としての着色層 5 3 が視認できることが好ましい。但し、下地としての着色層 5 3 を省略した場合や、オーバーコート層 5 4 の機械的強度、耐熱性、耐久性等を向上させるために、酸化アルミニウム、酸化ケイ素（シリカ）、酸化ジルコニウム、チタン、酸化チタン、炭酸カルシウム、コランダム、ガラス粉等の少なくとも一種の無機フィラーを、所定量配合することも好ましい。

【実施例】

【0109】

以下、実施例にもとづき、本発明をさらに詳細に説明する。

【0110】

[実施例 1]

1. 水性処理剤の製造

(1) 工程 (1)

ポリイミド成形品としてのカプトンフィルム（カプトンー 100H が主体であるが、他のカプトンフィルムの混合品、東レ・デュポン（株）製）を、チョッパーを用いて、幅 10mm 以下の短冊状に切断した。次いで、ドライアイスを追加して冷却しながら、直径 3mm のパンチングメタルを備えた樹脂用粉砕機（型番 P-1314、株式会社ホーライ）に投入して、当該パンチングメタルを通過するポリイミド成形品（平均粒径：約 3mm）を、部分的に加水分解する対象としてのポリイミド粉砕品とした。

【0111】

次いで、攪拌装置付きの 1000ml 容器内に、得られたポリイミド粉砕品 5g と、イオン交換水 400g と、塩基性物質として、水酸化カリウム 2g と、を収容した。次いで、容器内の温度を 50℃に加温した後、収容物を攪拌しながら、24 時間の条件で、加水分解処理を行い、粗製イミド基含有化合物を含む溶液を得た。

【0112】

次いで、粗製イミド基含有化合物を含む溶液につき、酸処理（リン酸）、水洗、アルカリ処理、及び水洗の一連工程を、5 回繰り返して行い、粗製イミド基含有化合物を精製して、粒状のイミド基含有化合物（平均粒径：5 μm）とした。なお、粒状のイミド基含有

化合物中に、カリウムが約0.2重量%、Siが約0.02重量%、Caが約0.02重量%、Feが0.005重量%、それぞれ含まれていることを、定量分析によって、確認した。

【0113】

次いで、攪拌装置付きの容器内に、300gの水性溶媒を収容した後、100gの粒状（平均粒径：0.3mm）のイミド基含有化合物を投入し、攪拌機を用いて均一なイミド基含有化合物水溶液となるまで攪拌した。次いで、イミド基含有化合物水溶液の希釈剤として、100gの水を追加配合し、さらに、粘度安定剤として、オルトギ酸トリエチルを8.2g投入した。

【0114】

10

（2）工程（2）

次いで、フッ素樹脂含有水性分散液を製造した。すなわち、固形分が60重量%となるように、フッ素樹脂の粒子（平均粒径：0.2μm、フッ素樹脂Aと称する。）を、非イオン界面活性剤（1重量%）とともに配合し、均一に混合して、フッ素樹脂含有水性分散液とした。

【0115】

（3）工程（3）

得られたイミド基含有化合物（固形分：約20重量%）と、得られたフッ素樹脂含有水性分散液（固形分：60重量%）とを混合し、プロペラミキサーでゆっくり（5～50rpm）と均一になるまで攪拌して、水性処理剤とした。すなわち、イミド基含有化合物100重量部に対して、固形分換算で、フッ素樹脂含有水性分散液の配合量を5重量部、また、アミン化合物（A1）としてジメチルアミノエタノール（沸点：134℃）を用い、イミド基含有化合物100重量部に対して、1重量部の割合となるように配合し、水性処理剤を作成した。なお、アミン化合物を配合するに際して、水性処理剤において、イミド基含有化合物がより均一に溶解できるように、フッ素樹脂含有水性分散液を配合する前に、イミド基含有化合物と、アミン化合物とを予め混合しておくことが好ましい。すなわち、アミン化合物と、イミド基含有化合物とを予め混合し、イミド基含有化合物が有するカルボキシル基に対してアミン化合物を反応させることにより、得られたイミド基含有化合物の水溶性がより向上するためである。

20

【0116】

30

（4）工程（4）

得られた水性処理剤（黒色透明液）を、被処理材としてのポリイミド樹脂フィルム（カプトンHフィルム、厚さ50μm）の表面に、ナイフコーターで、乾燥後の厚さが10μmとなるように積層した。

【0117】

（5）工程（5）

最後に、被処理材としてのポリイミド樹脂フィルムの表面に、水性処理剤を積層し、さらに、室温に1～24時間放置した。次いで、循環式の加熱オーブンを用いて、200℃、30分の加熱条件で加熱処理（1段階）し、さらに、280℃、30分の加熱条件で加熱処理（2段階）して、表面処理膜（乾燥後厚さ：10μm）を備えたポリイミド樹脂フィルムとした。

40

【0118】

2. 水性処理剤の評価

（1）水性溶液安定性（評価1）

得られた水性処理剤を、25℃、3か月の条件で静置し、水性溶液安定性を、下記基準にて、目視にて評価した。

◎：透明であって、顕著な沈殿物が観察されなかった。

○：一部混濁しているが、顕著な沈殿物が観察されなかった。

△：一部混濁しているが、顕著な沈殿物が少々観察された。

×：混濁し、顕著な沈殿物が観察された。

50

【0119】

(2) 外観性 (評価2)

得られた表面処理膜を備えたポリイミド樹脂フィルムの外観を、下記基準にて、目視にて評価した。

- ◎：透明であって、色つやが大変良い。
- ：ほぼ透明であって、色つやが良い。
- △：一部不透明であって、色つやが少々悪い。
- ×：不透明であって、色つやが悪い。

【0120】

(3) 密着性 (評価3)

J I S K 5600に準拠して、基盤目試験を実施し、得られた表面処理膜を備えたポリイミド樹脂フィルムにおいて、表面処理膜と、ポリイミド樹脂フィルムと間の密着性を、下記基準に沿って評価した。

- ◎：残留基盤目が100個/100個である。
- ：残留基盤目が95個以上/100個である。
- △：残留基盤目が80個以上/100個である。
- ×：残留基盤目が80個未満/100個である。

【0121】

(4) 撥水性 (評価4)

得られた表面処理膜における表面張力(25℃)を測定し、下記基準に沿って撥水性を評価した。

- ◎：表面張力が22mN/m以下である。
- ：表面張力が25mN/m以下である。
- △：表面張力が40mN/m以下である。
- ×：表面張力が40mN/m超である。

【0122】

(5) 耐熱性 (評価5)

J I S K 7120に準拠して、熱天秤(メトラー社製、TG-DTA分析装置)を用い、100ml/分の窒素気流中で、30~500℃まで加熱(昇温速度10℃/分)し、TG-DTA曲線を得た。そして、TG-DTA曲線のうち、TG曲線をもとに、以下の基準で、得られた表面処理膜を備えたポリイミド樹脂フィルムの耐熱性評価を行った。

- ◎：10%重量減少温度が250℃以上である。
- ：10%重量減少温度が200℃以上である。
- △：10%重量減少温度が150℃以上である。
- ×：10%重量減少温度が150℃未満である。

【0123】

[実施例2]

実施例2では、イミド基含有化合物のイミド基含有化合物100重量部に対して、固形分換算で、フッ素樹脂含有水性分散液に含まれるフッ素樹脂(A)の配合量が10重量部、アミン化合物の配合量が、5重量部となるように水性処理剤(黒色透明液)を作成して、実施例1と同様に評価した。

【0124】

[実施例3]

実施例3では、イミド基含有化合物に含まれるイミド基含有化合物100重量部に対して、固形分換算で、フッ素樹脂含有水性分散液に含まれるフッ素樹脂(A)の配合量が30重量部、アミン化合物の配合量が10重量部となるように水性処理剤(黒色透明液)を作成して、実施例1と同様に評価した。

【0125】

[実施例4]

10

20

30

40

50

実施例 4 では、イミド基含有化合物に含まれるイミド基含有化合物 100 重量に対して、固形分換算で、フッ素樹脂含有水性分散液に含まれるフッ素樹脂 (A) の配合量が 50 重量部、アミン化合物の配合量が 20 重量部となるように水性処理剤 (黒色透明液) を作成して、実施例 1 と同様に評価した。

【0126】

[実施例 5]

実施例 5 では、イミド基含有化合物に含まれるイミド基含有化合物 100 重量部に対して、固形分換算で、フッ素樹脂含有水性分散液に含まれるフッ素樹脂 (A) の配合量が 70 重量部、アミン化合物の配合量が 20 重量部となるように水性処理剤 (黒色透明液) を作成して、実施例 1 と同様に評価した。

10

【0127】

[実施例 6]

実施例 6 では、フッ素樹脂含有水性分散液に含まれるフッ素樹脂の平均粒径を 0.1 μ m (フッ素樹脂 B と称する。) とするとともに、フッ素樹脂の配合量を 150 重量部としたほかは、実施例 4 と同様に、水性処理剤 (黒色透明液) を作成し、評価した。

【0128】

[実施例 7]

実施例 7 では、フッ素樹脂含有水性分散液に含まれるフッ素樹脂の平均粒径を 0.5 μ m (フッ素樹脂 C と称する。) とするとともに、フッ素樹脂の配合量を 300 重量部とし、さらにアミン化合物の種類をトリエチルアミン (アミン化合物 A2 と称する。) としたほかは、実施例 4 と同様に、水性処理剤 (黒色透明液) を作成し、評価した。

20

【0129】

[実施例 8]

実施例 8 では、フッ素樹脂含有水性分散液に含まれるフッ素樹脂の平均粒径を 2.0 μ m (フッ素樹脂 D と称する。) とするとともに、フッ素樹脂の配合量を 1000 重量部とし、さらにアミン化合物の種類をモルホリン (アミン化合物 A3 と称する。) としたほかは、実施例 4 と同様に、水性処理剤 (淡黄色透明液) を作成し、評価した。

【0130】

[比較例 1]

比較例 1 では、イミド基含有化合物 100 重量部に対して、フッ素樹脂含有水性分散液を全く配合しなかった、すなわち、固形分換算で、フッ素樹脂含有水性分散液を 0 重量部とした水性処理剤 (黒色透明液) を作成したほかは、実施例 3 と同様に評価した。

30

【0131】

[比較例 2]

比較例 2 では、固形分換算で、イミド基含有化合物 100 重量部に対して、フッ素樹脂 A を含むフッ素樹脂含有水性分散液の配合量が 10500 重量部となるように水性処理剤 (淡黒色透明液) を作成したほかは、実施例 4 と同様に評価した。

【0132】

【表 1】

	被 処 理 物	イミド基 含有化合 物	フッ素 樹脂	アミ ン	評価 1	評価 2	評価 3	評価 4	評価 5
実 施 例 1	P I	100	A 5	A1 1	◎	◎	◎	○	◎
実 施 例 2	P I	100	A 10	A1 5	◎	◎	◎	◎	◎
実 施 例 3	P I	100	A 30	A1 10	◎	◎	◎	◎	◎
実 施 例 4	P I	100	A 50	A1 20	◎	◎	◎	◎	◎
実 施 例 5	P I	100	A 70	A1 20	◎	◎	○	◎	◎
実 施 例 6	P I	100	B 150	A1 20	◎	◎	○	◎	◎
実 施 例 7	P I	100	C 300	A2 20	◎	○	○	◎	○
実 施 例 8	P I	100	D 1000	A3 20	○	○	○	◎	○
比 較 例 1	P I	100	O	A1 10	◎	◎	◎	×	◎
比 較 例 2	P I	100	A 10500	A1 20	△	△	△	○	○

評価 1：水性溶液安定性

評価 2：外観性

評価 3：密着性（基盤目試験）

評価 4：撥水性

評価 5：耐熱性

【0133】

[実施例 9～10]

実施例 9～10 では、被処理材として、ポリイミド樹脂フィルム（カプトン H フィルム、厚さ 50 μm）等のかわりに、フッ素樹脂フィルム 100 μm を用いたほかは、実施例 4 及び実施例 5 と同様に、それぞれ水性処理剤を製造し、フッ素樹脂フィルムに対して適用して、複合フィルムとしての評価を行った。その結果、表 2 に示すように、被処理物として、フッ素樹脂フィルム（PF）を用いた場合、実施例 9～10 において、評価 1～5 の結果が得られた。また、表 2 に示さないものの、実施例 9～10 では、評価 6 として、それぞれ得られた複合フィルムの紫外線透過率（波長 375 nm）を、紫外線透過率計を用いて測定したところ、0%であった。

【0134】

[実施例 11～12]

実施例 11～12 では、被処理材として、ポリイミド樹脂フィルム（カプトン H フィルム、厚さ 50 μm）等のかわりに、ポリエステルフィルム 100 μm（東レ製、ルミラー

）を用いたほかは、実施例 4 及び実施例 5 と同様に、それぞれ水性処理剤を製造し、ポリエステルフィルムに対して適用して、複合フィルムとしての評価を行った。その結果、表 2 に示すように、被処理物として、ポリエステルフィルム（PET）を用いた場合、実施例 11～12 において、評価 1～5 の結果が得られた。また、表 2 に示さないものの、実施例 11～12 では、評価 6 として、得られた複合フィルムの紫外線透過率（波長 375 nm）を、紫外線透過率計を用いて測定したところ、0 % であった。

【0135】

[比較例 3]

比較例 3 では、イミド基含有化合物 100 重量部に対して、フッ素樹脂含有水性分散液を全く配合しなかった、すなわち、固形分換算で、0 重量部としてなる水性処理剤（黒色透明液）を作成したほかは、実施例 8 と同様に、被処理物としてのフッ素樹脂フィルムに対して評価を行った。また、表 2 に示さないものの、比較例 3 では、評価 6 として、得られた複合フィルムの紫外線透過率（波長 375 nm）を、紫外線透過率計を用いて測定したところ、70 % であった。

【0136】

[比較例 4]

比較例 4 では、イミド基含有化合物 100 重量部に対して、フッ素樹脂含有水性分散液を全く配合しなかった、すなわち、固形分換算で、0 重量部としてなる水性処理剤（黒色透明液）を作成したほかは、実施例 8 と同様に、被処理物としてのポリエステルフィルムに対して評価を行った。また、表 2 に示さないものの、比較例 4 では、評価 6 として、得られた複合フィルムの紫外線透過率（波長 375 nm）を紫外線透過率計を用いて測定したところ、98 % であった。

【0137】

【表 2】

	被処理物	イミド基含有化合物	フッ素樹脂	アミン	評価 1	評価 2	評価 3	評価 4	評価 5
実施例 9	P F	100	A 50	A1 20	◎	◎	◎	◎	○
実施例 10	P F	100	A 70	A1 20	◎	◎	◎	◎	○
実施例 11	P E T	100	A 50	A1 20	◎	◎	◎	○	○
実施例 12	P E T	100	A 70	A2 20	◎	◎	◎	◎	○
比較例 3	P F	100	無し	A3 20	◎	◎	◎	×	×
比較例 4	P E T	100	無し	A3 20	◎	◎	◎	×	×

評価 1：水性溶液安定性

評価 2：外観性

評価 3：密着性（基盤目試験）

評価 4：撥水性

評価 5：耐熱性

【産業上の利用可能性】

【0138】

以上の説明の通り、本発明によれば、産業廃棄物等としてのポリイミド成形品を部分的に加水分解し、赤外分光スペクトルチャートにおいて、所定吸収ピークを有する特定構造のイミド基含有化合物と、所定のフッ素樹脂含有水性分散液と、を所定割合で配合してなる水性処理剤によって、環境安全性や水性溶液安定性に優れた水性処理剤を供給できるようになった。また、得られた水性処理剤によれば、ポリイミド樹脂と、フッ素樹脂との間の臨海的な相分離によって、表処理膜の一方の片面に、熱硬化したポリイミド樹脂のリッチ層を形成し、反対側の片面に、結晶化等したフッ素樹脂のリッチ層を形成することができ、さらには、ポリイミド樹脂のリッチ層と、フッ素樹脂のリッチ層とが、強固に結合している表処理膜を提供できるようになった。よって、ポリイミド樹脂のリッチ層及びフッ素樹脂のリッチ層を利用して、ポリイミド樹脂成形品やフッ素樹脂成形品をはじめとして、各種被処理材に対して、良好な接着性を示すとともに、耐熱性付与、耐機械的特性付与、耐紫外線性付与、耐薬品性付与等のための表面処理を確実に施せるようになった。

10

【0139】

さらにまた、得られた水性処理剤は、溶液状態であっても保存安定性に優れており、粘度増加（初期値の約3倍以内）から判断して、室温のみならず、温度40℃であっても、少なくとも3月以上のシェルフライフを有することが確認された。よって、得られた水性処理剤は、環境安全性や水性溶液安定性に優れ、しかも、安価（非リサイクル品のポリイミド樹脂の1/10～1/2の価格）なイミド基含有化合物を含む水性処理剤として、各種被処理材に対して、幅広く適用されることが期待される。

20

【符号の説明】

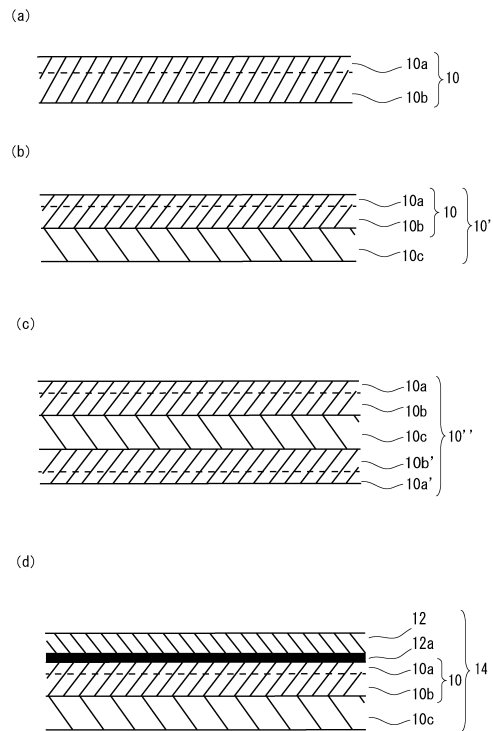
【0140】

- 10：表面処理膜
- 10a、10a'：フッ素樹脂のリッチ層
- 10b、10b'：ポリイミド樹脂のリッチ層
- 10c：ポリイミドフィルム
- 10'：片面高周波回路用のポリイミドフィルム
- 10''：両面高周波回路用のポリイミドフィルム
- 12：所定機能膜（金属層）
- 12a：プライマー層
- 14：片面高周波用回路基板
- 50：被処理材
- 52：表面処理膜
- 53：着色層
- 53a：着色材
- 53b：着色材分散用樹脂層
- 54：オーバーコート層
- 60：フッ素樹脂層を備えた金属成形品

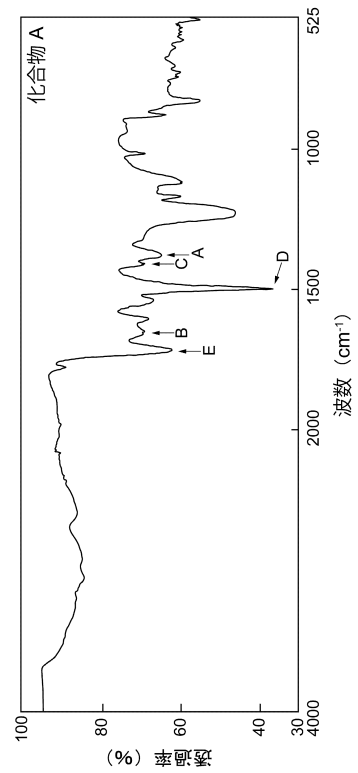
30

40

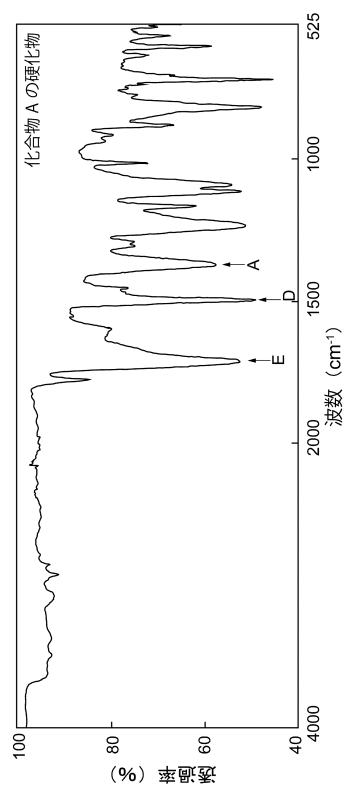
【図 1】



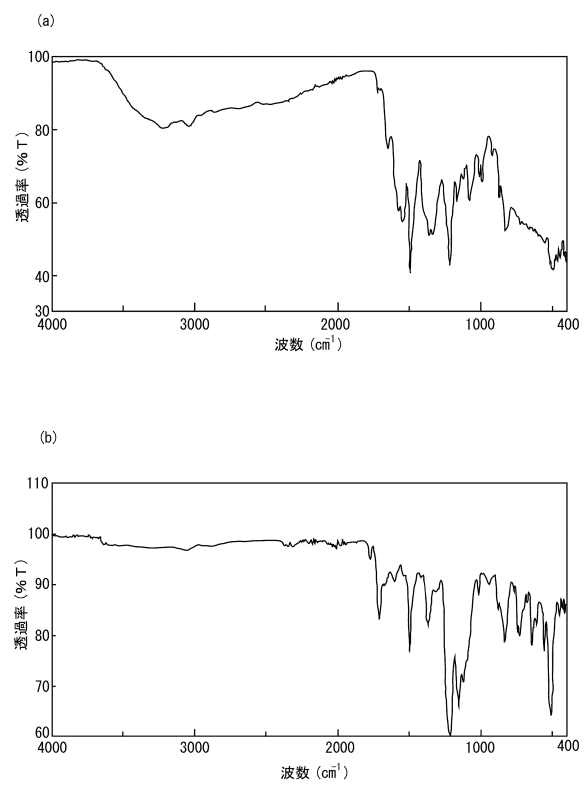
【図 2】



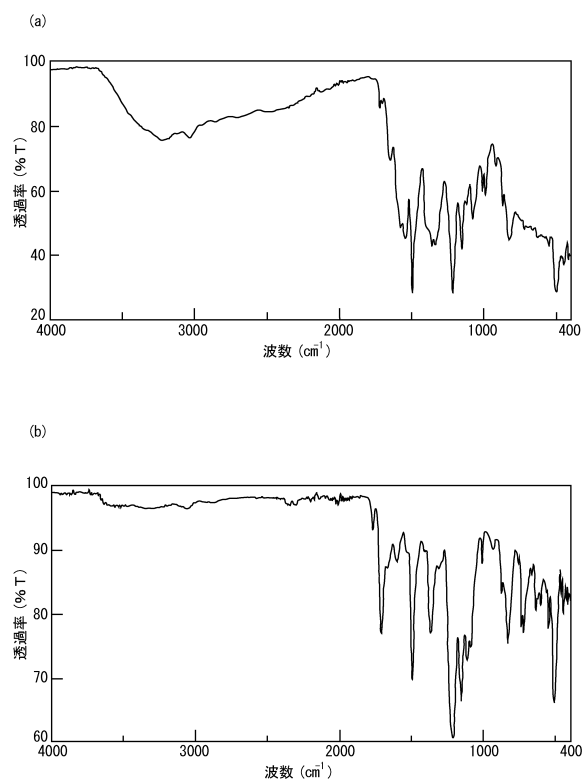
【図 3】



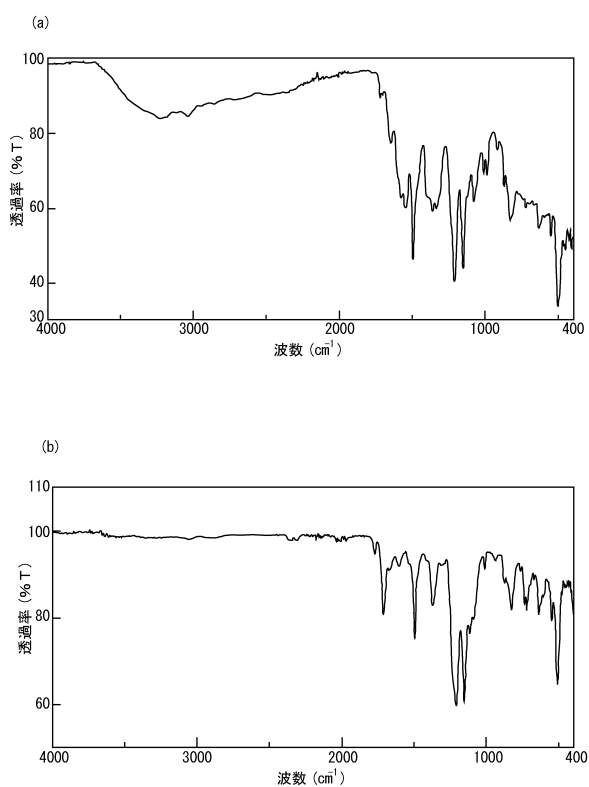
【図 4】



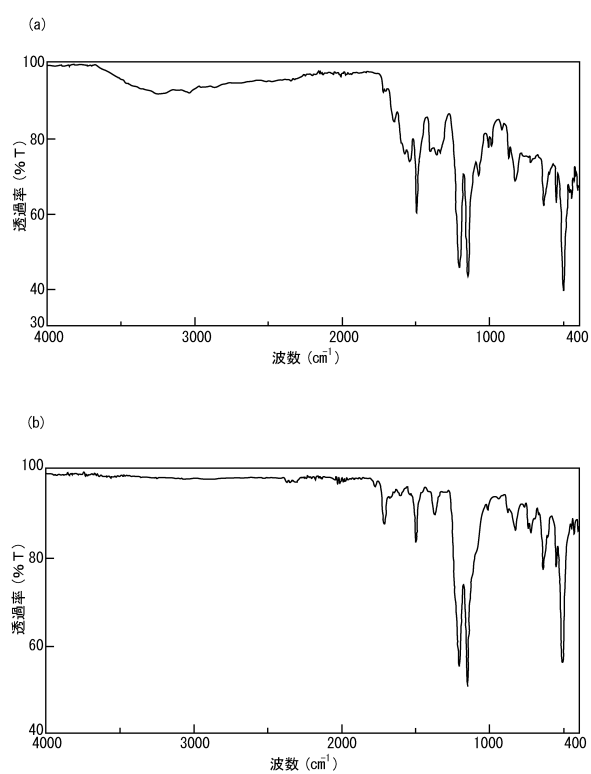
【図 5】



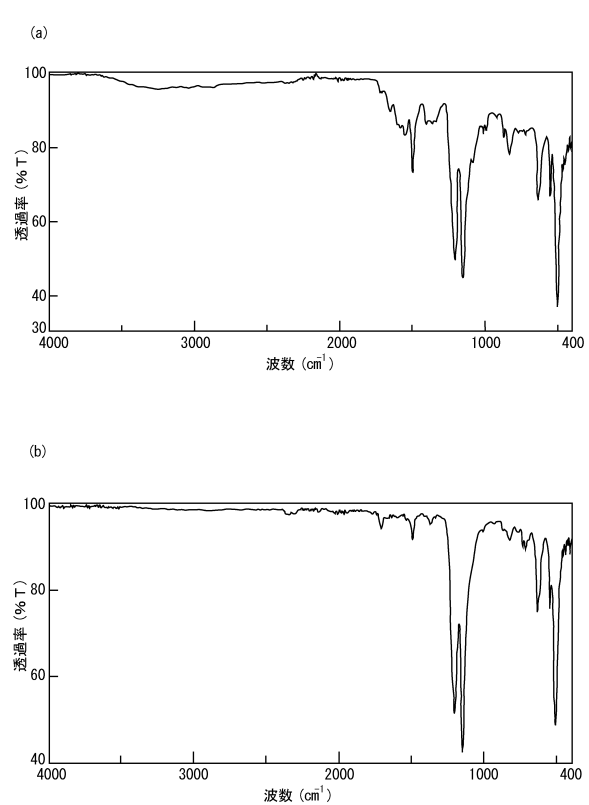
【図 6】



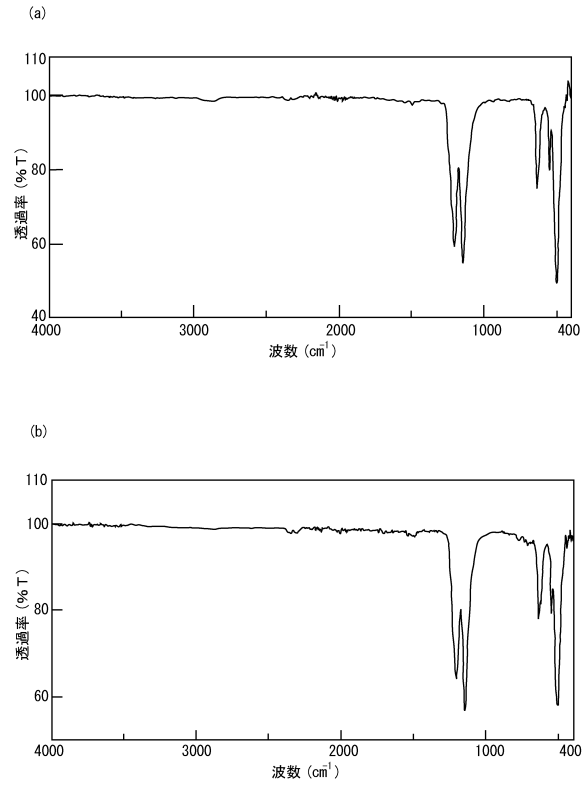
【図 7】



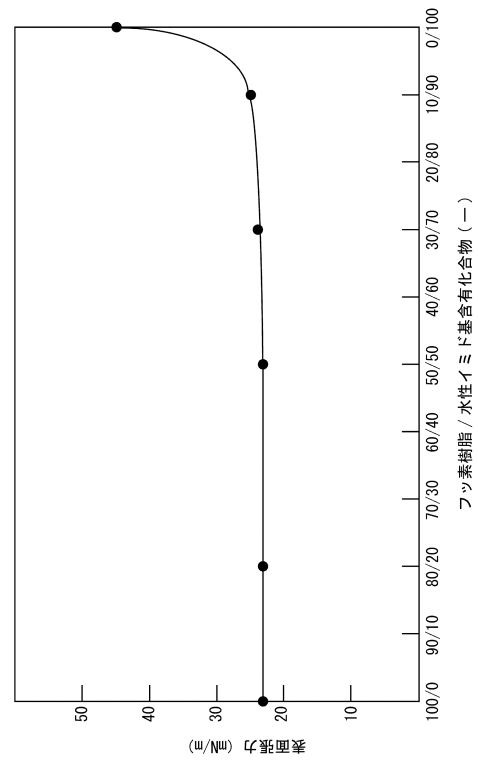
【図 8】



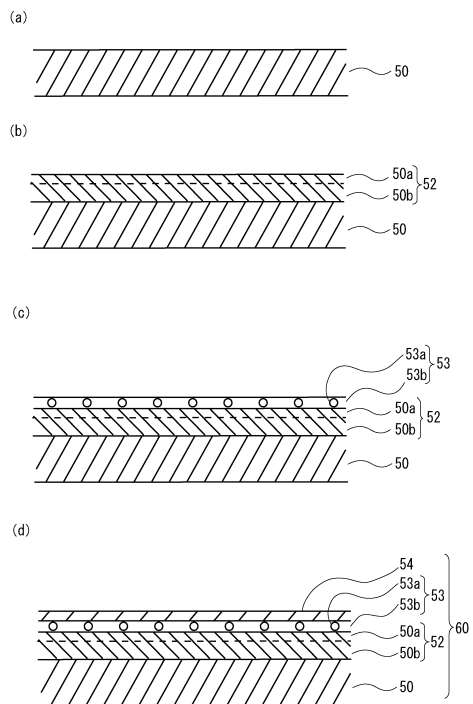
【図 9】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 27/12 (2006.01) C 0 8 L 27/12
C 0 8 L 79/08 (2006.01) C 0 8 L 79/08

(72)発明者 下澤 億良
神奈川県横浜市保土ヶ谷区東川島町 8 2 株式会社仲田コーティング内

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 5 / 0 7 9 7 1 7 (WO, A 1)
特開 2 0 0 0 - 3 3 6 2 8 8 (JP, A)
特開 2 0 1 3 - 0 0 6 9 5 9 (JP, A)
特開 2 0 1 6 - 0 2 0 4 8 8 (JP, A)
特開 2 0 1 2 - 0 9 7 2 5 4 (JP, A)
特開 2 0 1 4 - 1 4 9 4 0 8 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 D 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
C 0 8 K 5 / 1 7
C 0 8 L 2 7 / 1 2
C 0 8 L 7 9 / 0 8