

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5846136号
(P5846136)

(45) 発行日 平成28年1月20日(2016.1.20)

(24) 登録日 平成27年12月4日(2015.12.4)

(51) Int. Cl.

C08G 73/10 (2006.01)

F 1

C08G 73/10

請求項の数 11 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2013-17934 (P2013-17934)
 (22) 出願日 平成25年1月31日 (2013.1.31)
 (65) 公開番号 特開2014-148602 (P2014-148602A)
 (43) 公開日 平成26年8月21日 (2014.8.21)
 審査請求日 平成26年7月24日 (2014.7.24)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000005496
 富士ゼロックス株式会社
 東京都港区赤坂九丁目7番3号
 (74) 代理人 110001519
 特許業務法人太陽国際特許事務所
 (72) 発明者 宮本 剛
 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
 ゼロックス株式会社内
 (72) 発明者 宮崎 佳奈
 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
 ゼロックス株式会社内
 (72) 発明者 額田 克己
 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
 ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

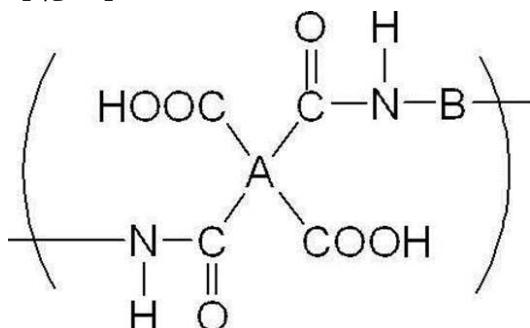
(54) 【発明の名称】ポリイミド前駆体組成物、及びポリイミド前駆体組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水性溶媒に、下記一般式(I)で表される繰り返し単位を有し、末端にアミノ基を有し、且つイミド化率が0.2以下である樹脂と、3級アミンを有するモルホリン類から選ばれる少なくとも一種の3級アミンモルホリン化合物と、が溶解しており、前記3級アミンモルホリン化合物を含む脂肪族環状アミン化合物を、前記樹脂中に含まれるカルボキシル基に対して、50モル%以上305.4モル%以下で含有するポリイミド前駆体組成物。

【化1】



(I)

10

20

(一般式(I)中、Aは4価の有機基を示し、Bは2価の有機基を示す。)

【請求項2】

前記3級アミンモルホリン化合物を含む脂肪族環状アミン化合物を、前記水性溶媒に対して、2.8質量%以上17.0質量%以下で含有する請求項1に記載のポリイミド前駆体組成物。

【請求項3】

前記樹脂が、芳香族テトラカルボン酸二無水物と、芳香族ジアミン化合物と、から合成されてなる請求項1又は2に記載のポリイミド前駆体組成物。

10

【請求項4】

前記樹脂が、ピロメリット酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、およびベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物から選ばれる少なくとも一種の芳香族テトラカルボン酸二無水物と、フェニレンジアミン、およびジアミノジフェニルエーテルから選ばれる少なくとも一種の芳香族ジアミン化合物と、から合成されてなる請求項1~3のいずれか1項に記載のポリイミド前駆体組成物。

【請求項5】

前記樹脂の数平均分子量が、1000以上100000以下である請求項1~4のいずれか1項に記載のポリイミド前駆体組成物。

【請求項6】

前記樹脂が、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とが、前記テトラカルボン酸二無水物のモル当量より前記ジアミン化合物のモル当量が過剰となる条件で重合されてなる請求項1~5のいずれか1項に記載のポリイミド前駆体組成物。

20

【請求項7】

前記テトラカルボン酸二無水物の前記ジアミン化合物に対するモル当量の比が0.970以上0.990以下である請求項6に記載のポリイミド前駆体組成物。

【請求項8】

水性溶媒中で、3級アミンを有する脂肪族環状アミン化合物である脂肪族環状3級アミン化合物の存在下、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを重合して樹脂を生成する工程を有し、前記ジアミン化合物のモル当量は、前記テトラカルボン酸二無水物のモル当量より過剰に添加し、前記脂肪族環状3級アミン化合物を含む脂肪族環状アミン化合物の含有量は、前記樹脂中に含まれるカルボキシル基に対して、50モル%以上305.4モル%以下であるポリイミド前駆体組成物の製造方法。

30

【請求項9】

前記脂肪族環状3級アミン化合物が、モルホリン類から選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項8に記載のポリイミド前駆体組成物の製造方法。

【請求項10】

前記脂肪族環状3級アミン化合物を含む脂肪族環状アミン化合物を、前記水性溶媒に対して、2.8質量%以上17.0質量%以下で含有する請求項8又は9に記載のポリイミド前駆体組成物の製造方法。

40

【請求項11】

前記テトラカルボン酸二無水物の前記ジアミン化合物に対するモル当量の比が0.970以上0.990以下である請求項8~10のいずれか1項に記載のポリイミド前駆体組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリイミド前駆体組成物、及びポリイミド前駆体組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

50

【0002】

ポリイミド樹脂は、高耐久性、耐熱性に優れた特性を有する材料であり、電子材料用途に広く使用されている。

ポリイミド樹脂の成形体を製造する方法として、その前駆体であるポリアミック酸を、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の非プロトン系極性溶剤に溶解したポリイミド前駆体組成物を基材上に塗布して、熱処理によって、乾燥・イミド化することでポリイミド成形体を製造する方法が知られている(例えば、特許文献1参照)。

【0003】

また、ポリイミド前駆体組成物の製造において、NMP等の非プロトン系極性溶剤中でポリイミド前駆体樹脂を重合し、再沈殿法によりポリイミド前駆体樹脂を取り出した後にアミン塩を作用させて水に溶解させるプロセスを経ることも知られている(例えば、特許文献2~5参照)。

10

【0004】

なお、ポリアミック酸を溶解する溶剤としては、NMPの他、ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、-ブチロラクトン(-BL)などが挙げられる(例えば非特許文献1参照)。

【0005】

一方、非プロトン系極性溶媒として、水溶性アルコール系溶剤化合物、及び/又は水溶性エーテル系溶剤化合物を用いて、具体的には、テトラヒドロフラン(THF)及びメタノールの混合溶媒中、又はTHF及び水の混合溶媒中の反応系に3級アミンを添加することで、析出させないでポリイミド前駆体組成物を得ることが知られている(例えば、特許文献6参照)。

20

【0006】

アミン化合物として特定構造のイミダゾールの共存下、水中でポリイミド前駆体を重合して水系ポリイミド前駆体組成物を得ることも知られている(例えば、特許文献7~8参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許第4238528号公報

30

【特許文献2】特開平08-120077号公報

【特許文献3】特開平08-015519号公報

【特許文献4】特開2003-13351号公報

【特許文献5】特開平08-059832号公報

【特許文献6】特開平08-157599号公報

【特許文献7】特開2012-036382号公報

【特許文献8】特開2012-140582号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】Journal of Polymer Science. Macromolecular Reviews, Vol.11, P164 (1976)

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の課題は、ポリイミド成形体の成形の際にイミド化が効率的に促進されるポリイミド前駆体組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記目的を達成するため、以下の発明が提供される。

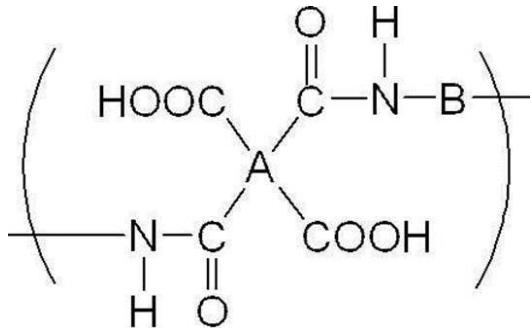
【0011】

50

請求項 1 に係る発明は、

水性溶媒に、下記一般式 (I) で表される繰り返し単位を有し、末端にアミノ基を有し、且つイミド化率が 0.2 以下である樹脂と、3 級アミンを有するモルホリン類から選ばれる少なくとも一種の3 級アミンモルホリン化合物と、が溶解しており、前記 3 級アミンモルホリン化合物を含む脂肪族環状アミン化合物を、前記樹脂中に含まれるカルボキシル基に対して、50 モル% 以上 305.4 モル% 以下で含有するポリイミド前駆体組成物。

【化 1】



10

(I)

20

(一般式 (I) 中、A は 4 値の有機基を示し、B は 2 値の有機基を示す。)

【0015】

請求項 2 に係る発明は、

前記 3 級アミンモルホリン化合物を含む脂肪族環状アミン化合物を、前記水性溶媒に対して、2.8 質量% 以上 17.0 質量% 以下で含有する請求項 1 に記載のポリイミド前駆体組成物。

【0016】

請求項 3 に係る発明は、

前記樹脂が、芳香族テトラカルボン酸二無水物と、芳香族ジアミン化合物と、から合成されてなる請求項 1 又は 2 に記載のポリイミド前駆体組成物。

30

【0017】

請求項 4 に係る発明は、

前記樹脂が、ピロメリット酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、およびベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物から選ばれる少なくとも一種の芳香族テトラカルボン酸二無水物と、フェニレンジアミン、およびジアミノジフェニルエーテルから選ばれる少なくとも一種の芳香族ジアミン化合物と、から合成されてなる請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリイミド前駆体組成物。

【0019】

請求項 5 に係る発明は、

前記樹脂の数平均分子量が、1000 以上 100000 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポリイミド前駆体組成物。

40

請求項 6 に係る発明は、

前記樹脂が、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とが、前記テトラカルボン酸二無水物のモル当量より前記ジアミン化合物のモル当量が過剰となる条件で重合されてなる請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリイミド前駆体組成物。

請求項 7 に係る発明は、

前記テトラカルボン酸二無水物の前記ジアミン化合物に対するモル当量の比が 0.97 以上 0.990 以下である請求項 6 に記載のポリイミド前駆体組成物。

【0020】

50

請求項 8 に係る発明は、

水性溶媒中で、3級アミンを有する脂肪族環状アミン化合物である脂肪族環状3級アミン化合物の存在下、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを重合して樹脂を生成する工程を有し、前記ジアミン化合物のモル当量は、前記テトラカルボン酸二無水物のモル当量より過剰に添加し、前記脂肪族環状3級アミン化合物を含む脂肪族環状アミン化合物の含有量は、前記樹脂中に含まれるカルボキシル基に対して、50モル%以上305.4モル%以下であるポリイミド前駆体組成物の製造方法。

請求項 9 に係る発明は、

前記脂肪族環状3級アミン化合物が、モルホリン類から選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項 8 に記載のポリイミド前駆体組成物の製造方法。

10

請求項 10 に係る発明は、

前記脂肪族環状3級アミン化合物を含む脂肪族環状アミン化合物を、前記水性溶媒に対して、2.8質量%以上17.0質量%以下で含有する請求項 8 又は 9 に記載のポリイミド前駆体組成物の製造方法。

請求項 11 に係る発明は、

前記テトラカルボン酸二無水物の前記ジアミン化合物に対するモル当量の比が0.970以上0.990以下である請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のポリイミド前駆体組成物の製造方法。

【発明の効果】

【0021】

20

請求項 1、3、4に係る発明によれば、脂肪族環状アミン化合物としてモルホリン類から選ばれる少なくとも一種の化合物が溶解しておらず、樹脂の全末端にカルボキシル基を有する場合に比べ、ポリイミド成形体の成形の際にイミド化が効率的に促進され、製膜性に優れるポリイミド前駆体組成物が提供される。

【0022】

また、請求項 1 に係る発明によれば、モルホリン類から選ばれる少なくとも一種の化合物が3級アミン化合物でない場合に比べ、製膜性に優れたポリイミド前駆体組成物が提供される。

【0023】

請求項 5 に係る発明によれば、樹脂の数平均分子量が上記範囲外である場合に比べ、製膜性に優れたポリイミド前駆体組成物が提供される。

30

【0024】

請求項 8 に係る発明によれば、脂肪族環状アミン化合物の存在下で樹脂を生成しない場合に比べ、ポリイミド成形体の成形の際にイミド化が効率的に促進されるポリイミド前駆体組成物の製造方法が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【0026】

<ポリイミド前駆体組成物>

40

本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物は、水性溶媒に、一般式(I)で表される繰り返し単位を有し、且つイミド化率が0.2以下である樹脂(以下、「特定ポリイミド前駆体」と称する)と、脂肪族環状アミン化合物と、が溶解している組成物である。つまり、特定ポリイミド前駆体及び脂肪族環状アミン化合物は、水性溶媒に溶解した状態で組成物中に含まれる。なお、溶解とは、溶解物の残存が目視にて確認でない状態を示す。

【0027】

本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物は、溶媒として水性溶媒を適用する。ここで、水性溶媒とは、少なくとも水を70質量%以上含有する溶媒をさす。

【0028】

本実施形態では水性溶媒を適用しているため環境適性に優れる。またポリイミド前駆体

50

組成物を用いたポリイミド成形体の成形のとき、溶媒留去のための加熱温度の低減、及び加熱時間の短縮化が実現される。

【0029】

更に、本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物では、脂肪族環状アミン化合物が溶解している。そのため、特定ポリイミド前駆体（そのカルボキシル基）が脂肪族環状アミン化合物によりアミン塩化された状態となるため水性溶媒に対する溶解性が高められ、更に製膜性にも優れる。

また、ポリイミド前駆体組成物を用いたポリイミド成形体の成形のとき、脂肪族環状アミン化合物は優れたイミド化促進作用を発揮するため機械的強度に優れたポリイミド樹脂成形体が得られ、また耐熱性、電気特性、耐溶剤性などの諸特性にも優れたポリイミド樹脂成形体が得られる。更に、上記イミド化促進作用により生産性も向上する。10

また、脂肪族環状アミン化合物は、特定ポリイミド前駆体（そのカルボキシル基）にアミン塩化した状態で溶媒に溶解していることから、アミン化合物特有の臭気も抑えられる。

更に、長期間に渡ってもポリイミド前駆体組成物の粘度の変化が小さく、安定な塗工加工を行い得る。

【0030】

加えて、水性溶媒に前記特定ポリイミド前駆体と脂肪族環状アミン化合物とが溶解した本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物を用いることで、ポリイミド成形体の成形のとき、下地となる基材の腐食が抑制される。これは、特定ポリイミド前駆体のカルボキシル基の酸性が共存する脂肪族環状アミン化合物の塩基性によって抑制されたためと考えられる。20

【0031】

また特に、一般式（I）中、Aが4価の芳香族系有機基を示し、Bが2価の芳香族系有機基を示す特定ポリイミド前駆体（つまり、芳香族系ポリイミド前駆体）を適用した場合、通常、溶媒に溶解し難い傾向があるものの、溶媒として水性溶媒を適用し、これに特定ポリイミド前駆体が脂肪族環状アミン化合物によりアミン塩化された状態で溶解する。このため、特定ポリイミド前駆体として、芳香族系ポリイミド前駆体を適用した場合であっても、製膜性が高く、環境適性に優れる。

【0032】

尚、本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物は、上記の通り溶媒として水性溶媒を適用するが、該水性溶媒には非プロトン系極性溶剤を含まないことが好ましい。

なお、非プロトン系極性溶剤とは、沸点150以上300以下で、双極子モーメントが3.0D以上5.0D以下の溶剤である。非プロトン系極性溶剤として具体的には、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（DMF）、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ヘキサメチレンホスホルアミド（HMPA）、N-メチルカプロラクタム、N-アセチル-2-ピロリドン等が挙げられる。

【0033】

N-メチル-2-ピロリドン（NMP）に代表される非プロトン系極性溶剤は、沸点が150以上と高く、ポリイミド成形体の製造における乾燥工程後も、組成物中の溶剤が成形体中に残留することが多い。この非プロトン系極性溶剤が、ポリイミド成形体中に残留すると、ポリイミド前駆体の高分子鎖の再配向を引き起こし、高分子鎖のパッキング性を損なうため、得られるポリイミド成形体の機械的強度の低下を引き起こすことがある。40

【0034】

これに対して、本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物において、水性溶媒に非プロトン系極性溶剤を含まないことにより、得られるポリイミド成形体中においても、非プロトン系極性溶剤が含まれない。その結果、本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物によるポリイミド成形体は機械的強度の低下が抑制される。

ポリイミド前駆体としての特定ポリイミド前駆体は、低分子化合物ではなく、また、50

次構造に屈曲鎖や脂肪族環状構造等を導入して高分子鎖間の相互作用力を下げて、溶媒への溶解性を高めた構造ではなく、溶媒として水性溶媒を適用し、特定ポリイミド前駆体（そのカルボキシル基）は、脂肪族環状アミン化合物によりアミン塩化して溶解している。このため、従来のポリイミド前駆体樹脂において溶解性を改善するための方法に見られるポリイミド前駆体の低分子化、ポリイミド前駆体の分子構造変更により生じるポリイミド成形体の機械的強度の低下を起こさず、ポリイミド前駆体の水溶化が図られる。

また、機械的強度に加え、耐熱性、電気特性、耐溶剤性等の諸特性に優れたポリイミド樹脂成形体が得られ易い。

【0035】

以下、本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物の各成分について説明する。

10

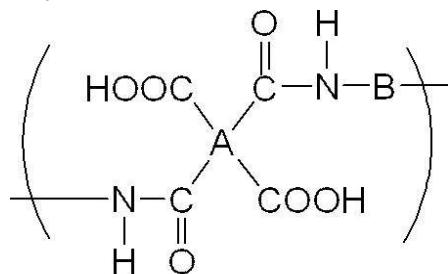
【0036】

（特定ポリイミド前駆体）

特定ポリイミド前駆体は、一般式（I）で表される繰り返し単位を有し、且つイミド化率が0.2以下である樹脂（ポリアミック酸）である。

【0037】

【化2】



20

(I)

【0038】

（一般式（I）中、Aは4価の有機基を示し、Bは2価の有機基を示す。）

30

【0039】

ここで、一般式（I）中、Aが表す4価の有機基としては、原料となるテトラカルボン酸二無水物より4つのカルボキシル基を除いたその残基である。

一方、Bが表す2価の有機基としては、原料となるジアミン化合物から2つのアミノ基を除いたその残基である。

【0040】

つまり、一般式（I）で表される繰り返し単位を有する特定ポリイミド前駆体は、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物との重合体である。

【0041】

テトラカルボン酸二無水物としては、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。つまり、一般式（I）中、Aが表す4価の有機基は、芳香族系有機基であることがよい。

40

【0042】

芳香族系テトラカルボン酸としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、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、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-フランテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビス（

50

3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4' - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4' - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4' - パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p - フェニレン - ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m - フェニレン - ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸) - 4, 4' - ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸) - 4, 4' - ジフェニルメタン二無水物等を挙げられる。

【0043】

10

脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4 - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5 - トリカルボキシシクロヘキサメチル酢酸二無水物、3, 5, 6 - トリカルボキシノルボナン - 2 - 酢酸二無水物、2, 3, 4, 5 - テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフラン) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸二無水物、ビシクロ[2, 2, 2] - オクト - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族又は脂環式テトラカルボン酸二無水物；、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト[1, 2 - c]フラン - 1, 3 - ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 5 - メチル - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト[1, 2 - c]フラン - 1, 3 - ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 8 - メチル - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト[1, 2 - c]フラン - 1, 3 - ジオン等の芳香環を有する脂肪族テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

【0044】

20

これらの中でも、テトラカルボン酸二無水物としては、芳香族系テトラカルボン酸二無水物がよく、具体的には、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物がよく、更に、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物がよく、特に、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物がよい。

30

【0045】

なお、テトラカルボン酸二無水物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて併用してもよい。

また、2種以上を組み合わせて併用する場合、芳香族テトラカルボン酸、または脂肪族テトラカルボン酸を各々併用しても、芳香族テトラカルボン酸と脂肪族テトラカルボン酸とを組み合わせてもよい。

40

【0046】

一方、ジアミン化合物は、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る。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。つまり、一般式(I)中、Bが表す2価の有機基は、芳香族系有機基であることがよい。

【0047】

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фон、1, 5 - ジアミノナフタレン、3, 3 - ジメチル - 4

50

, 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；、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；、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挙げられる。
10

【0048】

これらの中でも、ジアミン化合物としては、芳香族系ジアミン化合物がよく、具体的には、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スルフィド、4 , 4' -ジアミノジフェニルスルフォンがよく、特に、4 , 4' -ジアミノジフェニルエーテル、p -フェニレンジアミンがよい。
20

【0049】

なお、ジアミン化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて併用してもよい。また、2種以上を組み合わせて併用する場合、芳香族ジアミン化合物、または脂肪族ジアミン化合物を各々併用しても、芳香族ジアミン化合物と脂肪族ジアミン化合物とを組み合わせてもよい。

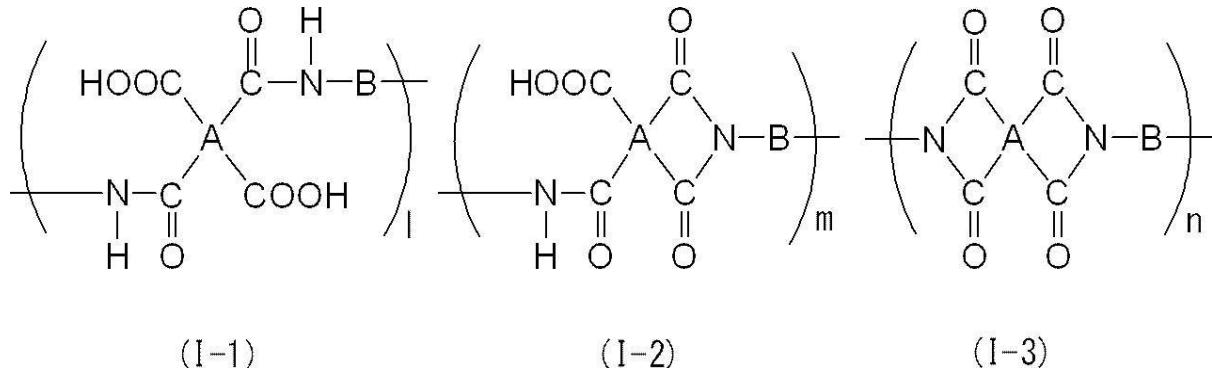
【0050】

特定ポリイミド前駆体は、イミド化率が0 . 2以下の樹脂である。つまり、特定ポリイミド前駆体は、一部がイミド化された樹脂であってもよい。
30

具体的には、特定ポリイミド前駆体としては、例えば、一般式 (I - 1) 、一般式 (I - 2) 及び一般式 (I - 3) で表される繰り返し単位を有する樹脂が挙げられる。

【0051】

【化3】



10

【0052】

一般式(I-1)、一般式(I-2)及び一般式(I-3)中、Aは4価の有機基を示し、Bは2価の有機基を示す。なお、A及びBは、一般式(I)中のA及びBと同義である。

1は1以上の整数を示し、m及びnは、各々独立に0又は1以上の整数を示し、且つ $(2n+m)/(21+2m+2n) = 0.2$ の関係を満たす。

【0053】

一般式(I-1)～(I-3)中、1は1以上の整数を示すが、望ましくは1以上200以下の整数、より望ましくは1以上100以下の整数を示すことがよい。m及びnは、各々独立に0又は1以上の整数を示すが、望ましくは各々独立に0又は1以上200以下の整数、より望ましくは0又は1以上100以下の整数を示すことがよい。

20

そして、1、m及びnは、 $(2n+m)/(21+2m+2n) = 0.2$ の関係を満たすが、望ましくは $(2n+m)/(21+2m+2n) = 0.15$ の関係、より望ましくは $(2n+m)/(21+2m+2n) = 0.10$ を満たすことである。

【0054】

ここで、「 $(2n+m)/(21+2m+2n)$ 」は、特定ポリイミド前駆体の結合部(テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物との反応部)において、イミド閉環している結合部数($2n+m$)の全結合部数($21+2m+2n$)に対する割合を示している。

つまり、「 $(2n+m)/(21+2m+2n)$ 」は特定ポリイミド前駆体のイミド化率を示している。

30

そして、特定ポリイミド前駆体のイミド化率(「 $(2n+m)/(21+2m+2n)$ 」の値)を0.2以下(望ましくは0.15以下、より望ましくは0.10以下)とすることにより、特定ポリイミド前駆体のゲル化や析出分離を引き起こすことが抑制される。

【0055】

特定ポリイミド前駆体のイミド化率(「 $(2n+m)/(21+2m+2n)$ 」の値)は、次の方法により測定される。

【0056】

- ポリイミド前駆体のイミド化率の測定 -

・ ポリイミド前駆体試料の作製

40

(i) 測定対象となるポリイミド前駆体組成物を、シリコーンウェハー上に、膜厚1μm以上10μm以下の範囲で塗布して、塗膜試料を作製する。

(ii) 塗膜試料をテトラヒドロフラン(THF)中に20分間浸漬させて、塗膜試料中の溶剤をテトラヒドロフラン(THF)に置換する。浸漬させる溶媒は、THFに限定されることなく、ポリイミド前駆体を溶解せず、ポリイミド前駆体組成物に含まれている溶媒成分と混和し得る溶剤より選択できる。具体的には、メタノール、エタノールなどのアルコール溶媒、ジオキサンなどのエーテル化合物が使用できる。

(iii) 塗膜試料を、THF中より取り出し、塗膜試料表面に付着しているTHFにN₂ガスを吹き付け、取り除く。10mmHg以下の減圧下、5以上25以下の範囲にて12時間以上処理して塗膜試料を乾燥させ、ポリイミド前駆体試料を作製する。

50

【0057】

・100%イミド化標準試料の作製

(iv) 上記(i)と同様に、測定対象となるポリイミド前駆体組成物をシリコーンウェハー上に塗布して、塗膜試料を作製する。

(v) 塗膜試料を380にて60分間加熱してイミド化反応を行い、100%イミド化標準試料を作製する。

【0058】

・測定と解析

(vi) フーリエ変換赤外分光光度計(堀場製作所製FT-730)を用いて、100%イミド化標準試料、ポリイミド前駆体試料の赤外吸光スペクトルを測定する。100%イミド化標準試料の1500cm⁻¹付近の芳香環由来吸光ピーク(Ab'(1500cm⁻¹))に対する、1780cm⁻¹付近のイミド結合由来の吸光ピーク(Ab'(1780cm⁻¹))の比I'(100)を求める。

(vii) 同様にして、ポリイミド前駆体試料について測定を行い、1500cm⁻¹付近の芳香環由来吸光ピーク(Ab(1500cm⁻¹))に対する、1780cm⁻¹付近のイミド結合由来の吸光ピーク(Ab(1780cm⁻¹))の比I(x)を求める。

【0059】

そして、測定した各吸光ピークI'(100)、I(x)を使用し、下記式に基づき、ポリイミド前駆体のイミド化率を算出する。

$$\cdot \text{式: } \text{ポリイミド前駆体のイミド化率} = I(x) / I'(100) \quad 20$$

$$\cdot \text{式: } I'(100) = (Ab'(1780\text{cm}^{-1})) / (Ab'(1500\text{cm}^{-1}))$$

$$\cdot \text{式: } I(x) = (Ab(1780\text{cm}^{-1})) / (Ab(1500\text{cm}^{-1}))$$

【0060】

なお、このポリイミド前駆体のイミド化率の測定は、芳香族系ポリイミド前駆体のイミド化率の測定に適用される。脂肪族ポリイミド前駆体のイミド化率を測定する場合、芳香環の吸収ピークに代えて、イミド化反応前後で変化のない構造由来のピークを内部標準ピークとして使用する。

【0061】

-ポリイミド前駆体の末端アミノ基-

特定ポリイミド前駆体は、末端にアミノ基を有するポリイミド前駆体(樹脂)を含むことがよく、望ましくは全ての末端にアミノ基を有するポリイミド前駆体とすることがよい。

ポリイミド前駆体の分子末端にアミノ基を持たせるには、例えば、重合反応の際に使用するジアミン化合物のモル当量を、テトラカルボン酸二無水物のモル当量より過剰に添加することで実現される。ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物とのモル当量の比は、テトラカルボン酸のモル当量を1に対して、1.0001以上1.2以下の範囲とすることが望ましく、より望ましくは、1.001以上1.2以下の範囲である。

ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物とのモル当量の比が1.0001以上であれば、分子末端のアミノ基の効果が大きく、良好な分散性が得られる。また、モル当量の比が1.2以下であれば、得られるポリイミド前駆体の分子量が大きく、例えば、フィルム状のポリイミド成形体としたときに、十分なフィルム強度(引裂き強度、引張り強度)が得られ易い。

【0062】

特定ポリイミド前駆体の末端アミノ基は、ポリイミド前駆体組成物にトリフルオロ酢酸無水物(アミノ基に対して定量的に反応)を作用させることによって検出される。すなわち、特定ポリイミド前駆体の末端アミノ基をトリフルオロ酢酸によりアミド化する。処理後、特定ポリイミド前駆体を再沈殿などで精製して過剰のトリフルオロ酢酸無水物、トリフルオロ酢酸残渣を除去する。処理後の特定ポリイミド前駆体について、核磁気共鳴(NMR)法によって定量することで、特定ポリイミド前駆体の末端アミノ基量が測定される。

10

20

30

40

50

【0063】

特定ポリイミド前駆体の数平均分子量は、1000以上100000以下であることがよく、より望ましくは5000以上50000以下、更に望ましくは10000以上30000以下である。

特定ポリイミド前駆体の数平均分子量を上記範囲とすると、特定ポリイミド前駆体の溶剤に対する溶解性の低下が抑制され、製膜性が確保され易くなる。特に、末端にアミノ基を有する樹脂を含む特定ポリイミド前駆体を適用した場合、分子量が低くなると、末端アミノ基の存在率が高まり、ポリイミド前駆体組成物中の共存する脂肪族環状アミン化合物の影響を受けて溶解性が低下し易いが、特定ポリイミド前駆体の数平均分子量の範囲を上記範囲にすることで、溶解性の低下を抑制することができる。

なお、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とのモル当量の比を、調整することで、目的とする数平均分子量の特定ポリイミド前駆体が得られる。

【0064】

特定ポリイミド前駆体の数平均分子量は、下記測定条件のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（G P C）法で測定される。

- ・カラム：東ソー T S K g e l - M (7.8 mm I. D × 30 cm)
- ・溶離液：D M F (ジメチルホルムアミド) / 30 mM LiBr / 60 mM リン酸
- ・流速：0.6 mL/min
- ・注入量：60 μL
- ・検出器：R I (示差屈折率検出器)

【0065】

特定ポリイミド前駆体の含有量（濃度）は、全ポリイミド前駆体組成物に対して、0.1質量以上40質量%以下であることがよく、望ましくは0.5質量%以上25質量%以下、より望ましくは1質量%以上20質量%以下である。

【0066】

(脂肪族環状アミン化合物)

脂肪族環状アミン化合物は、特定ポリイミド前駆体（そのカルボキシル基）をアミン塩化して、水性溶媒に対する溶解性を高めると共に、イミド化促進剤としても機能する化合物である。

なお、脂肪族環状アミン化合物は、水溶性の化合物であることがよい。ここで、水溶性とは、25において、対象物質が水に対して1質量%以上溶解することを意味する。

【0067】

脂肪族環状アミン化合物としては、2級アミン化合物、3級アミン化合物が挙げられる。

これらの中でも、脂肪族環状アミン化合物としては、3級アミン化合物がよい。脂肪族環状アミン化合物として、3級アミン化合物を適用すると、特定ポリイミド前駆体の水性溶媒に対する溶解性が高まり易くなり、製膜性が向上し易くなる。

【0068】

また、脂肪族環状アミン化合物としては、1価のアミン化合物以外にも、2価以上の多価アミン化合物も挙げられる。2価以上の多価アミン化合物を適用すると、特定ポリイミド前駆体の分子間に疑似架橋構造を形成し易くなり、特定ポリイミド前駆体が低分子量体でも、ポリイミド組成物粘度を上げられ、製膜性が向上し易くなる。

【0069】

尚、脂肪族環状アミン化合物としては、例えば、ピペリジン類、ピペラジン類、モルホリン類、ピロリジン類、ピラゾリジン類などが挙げられる。

これらの中でも、下記式（1）で表されるピペリジン類、下記式（2）で表されるピペラジン類、下記式（3）で表されるモルホリン類、下記式（4）で表されるピロリジン類、および下記式（5）で表されるピラゾリジン類が好ましい。

【0070】

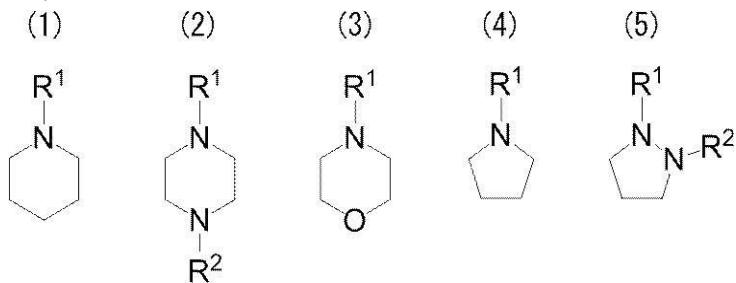
10

20

30

40

【化4】



10

【0071】

上記式(1)～(5)において、R¹およびR²は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1以上6以下のアルキル基、またはフェニル基を表す。

尚、R¹およびR²としては、更に、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、またはフェニル基がよい。

【0072】

脂肪族環状アミン化合物としては、中でもモルホリン類がより好ましく、モルホリン、メチルモルホリン、またはエチルモルホリンが更に好ましい。

【0073】

また、脂肪族環状アミン化合物としては、沸点が60以上(望ましくは60以上200以下、より望ましくは70以上150以下)の化合物であることがよい。脂肪族環状アミン化合物の沸点を60以上とすると、保管時に、ポリイミド前駆体組成物から脂肪族環状アミン化合物が揮発するのを抑制し、特定ポリイミド前駆体の水性溶媒に対する溶解性の低下が抑制され易くなる。

20

【0074】

脂肪族環状アミン化合物は、特定ポリイミド前駆体中に含まれるカルボキシル基に対して、50モル%以上500モル%以下で含有することがよく、望ましくは80モル%以上400モル%以下、より望ましくは100モル%以上300モル%以下で含有することである。

30

脂肪族環状アミン化合物の含有量を上記範囲とすると、特定ポリイミド前駆体の水性溶媒に対する溶解性が高まり易くなり、製膜性が向上し易くなる。また、特に前記カルボキシル基に対して等量より多く含有することで、優れた溶液安定性が得られる。

【0075】

(水性溶媒)

本実施形態における水性溶媒は、少なくとも水を70質量%以上含有する溶媒である。水としては、例えば、蒸留水、イオン交換水、限外濾過水、純水等が挙げられる。

【0076】

水は、水性溶媒において70質量%以上100質量%以下で含有され、望ましくは80質量%以上100質量以下、より望ましくは90質量%以上100質量%以下で含有され、水以外の溶媒を含まないことが特に好ましい。

40

【0077】

尚、水性溶媒として水以外の溶媒を含有する場合、例えば水溶性の有機溶剤が好適に用いられる。

水溶性の有機溶剤としては、例えば、水溶性エーテル系溶剤、水溶性ケトン系溶剤、水溶性アルコール系溶剤等が挙げられる。ここで、水溶性とは、25において、対象物質が水に対して1質量%以上溶解することを意味する。

【0078】

上記水溶性有機溶剤は、1種単独で用いてもよいが、2種以上併用する場合、例えば、水溶性エーテル系溶剤と水溶性アルコール系溶剤との組合せ、水溶性ケトン系溶剤と水溶

50

性アルコール系溶剤との組合せ、水溶性エーテル系溶剤と水溶性ケトン系溶剤と水溶性アルコール系溶剤とのとの組合せが挙げられる。

【0079】

水溶性エーテル系溶剤は、一分子中にエーテル結合を持つ水溶性の溶剤である。水溶性エーテル系溶剤としては、例えば、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、トリオキサン、1,2ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。これらの中でも、水溶性エーテル系溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサンが望ましい。

【0080】

水溶性ケトン系溶剤は、一分子中にケトン基を持つ水溶性の溶剤である。水溶性ケトン系溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等が挙げられる。これらの中でも、水溶性ケトン系溶剤としては、アセトンが望ましい。

【0081】

水溶性アルコール系溶剤は、一分子中にアルコール性水酸基を持つ水溶性の溶剤である。水溶性アルコール系溶剤は、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、tert-ブチルアルコール、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、グリセリン、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール等が挙げられる。これらの中でも、水溶性アルコール系溶剤としては、メタノール、エタノール、2-プロピパノール、エチレングリコールが望ましい。

【0082】

水性溶媒として水以外の溶媒を含有する場合、併用される溶媒は、沸点が160以下であることがよく、望ましくは40以上150以下、より望ましくは50以上120以下である。併用される溶媒の沸点を上記範囲とすると、その溶媒がポリイミド成形体に残留し難くなり、機械的強度の高いポリイミド成形体が得られ易くなる。

【0083】

(その他の添加剤)

本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物は、これを用いて製造するポリイミド成形体に導電性や、機械強度などの各種機能を付与することを目的として、各種フィラーなどを含んでもよいし、また、イミド化反応促進のための触媒や、製膜品質向上のためのレベリング材などを含んでもよい。

【0084】

導電性付与のため添加される導電材料としては、導電性(例えば体積抵抗率 10^7 ・cm未満、以下同様である)もしくは半導電性(例えば体積抵抗率 10^7 ・cm以上 10^{13} ・cm以下、以下同様である)のものが挙げられ、使用目的により選択される。

導電剤としては、例えば、カーボンブラック(例えばpH5.0以下の酸性カーボンブラック)、金属(例えばアルミニウムやニッケル等)、金属酸化物(例えば酸化イットリウム、酸化錫等)、イオン導電性物質(例えばチタン酸カリウム、LiCl等)、導電性高分子(例えばポリアニリン、ポリピロール、ポリサルファン、ポリアセチレンなど)等が挙げられる。

これら導電材料は、1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

また、導電材料が粒子状の場合、その一次粒径が $10\mu\text{m}$ 未満、望ましくは $1\mu\text{m}$ 以下の粒子であることがよい。

【0085】

機械強度向上のため添加されるフィラーとしては、シリカ粉、アルミナ粉、硫酸バリウム粉、酸化チタン粉、マイカ、タルクなどの粒子状材料が挙げられる。また、ポリイミド成形体表面の撥水性、離型性改善のためには、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)など

10

20

30

40

50

のフッ素樹脂粉末などを添加してもよい。

【0086】

イミド化反応促進のための触媒には、酸無水物など脱水剤、フェノール誘導体、スルホン酸誘導体、安息香酸誘導体などの酸触媒などを使用してもよい。

【0087】

ポリイミド成形体の製膜品質の向上には、界面活性剤を添加してもよい。使用する界面活性剤は、カチオン系、アニオン系、ノニオン系、のいずれを用いてもよい。

【0088】

その他の添加剤の含有量は、製造するポリイミド成形体の使用目的に応じて選択すればよい。

10

【0089】

<ポリイミド前駆体組成物の製造方法>

本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物は、特に限定されるものではないが、水性溶媒中で、脂肪族環状アミン化合物の存在下、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを重合して樹脂（以下、「ポリイミド前駆体」と称する）を生成するとの製造方法により、簡便に行い得る。

【0090】

本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物の製造方法では、非プロトン系極性溶剤を含まないか、または少なくとも非プロトン系極性溶剤の含有量が低減された水性溶媒中で、脂肪族環状アミン化合物の存在下、ポリイミド前駆体の生成を行う。

20

【0091】

本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物の製造方法は、水性溶媒として、ポリイミド成形体の機械的強度の低下の原因となる非プロトン系極性溶剤を使用しないかまたは低減され、また、脂肪族環状アミン化合物を添加することから、脂肪族環状アミン化合物によりポリイミド前駆体の生成阻害（重合反応の阻害）が抑制される。

このため、本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物の製造方法では、機械的強度の高いポリイミド成形体が得られるポリイミド前駆体組成物が製造される。

また、本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物の製造方法では、機械的強度に加え、耐熱性、電気特性、耐溶剤性等の諸特性に優れたポリイミド成形体が得られ易いポリイミド前駆体組成物が製造される。

30

【0092】

また、本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物の製造方法では、溶媒として、水性溶媒を適用しているため、生産性も高く、ポリイミド前駆体組成物が製造される。

【0093】

ポリイミド前駆体の重合反応時の反応温度は、例えば、0 以上 70 以下であることがよく、望ましくは 10 以上 60 以下、より望ましくは 20 以上 55 以下である。この反応温度を 0 以上とすることで、重合反応の進行を促進し、反応に要する時間が短時間化され、生産性が向上し易くなる。一方、反応温度を 70 以下とすると、生成したポリイミド前駆体の分子内で生じるイミド化反応の進行が抑制され、ポリイミド前駆体の溶解性低下に伴う析出、又はゲル化が抑制され易くなる。

40

なお、ポリイミド前駆体の重合反応時の時間は、反応温度により 1 時間以上 24 時間以下の範囲とすることがよい。

【0094】

<ポリイミド前駆体組成物の使用例>

本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物は、ポリイミド成形体の形成用塗工液として利用される。ポリイミド成形体の形成用塗工液としては、例えば、ポリイミドフィルム形成用塗工液、ポリイミド被膜形成用塗工液等が挙げられる。

なお、ポリイミド成形体としてのポリイミドフィルムは、フレキシブル電子基板フィルム、銅張積層フィルム、ラミネートフィルム、電気絶縁フィルム、燃料電池用多孔質フィルム、分離フィルム等が例示される。

50

ポリイミド成形体としてのポリイミド被膜は、絶縁被膜、耐熱性皮膜、ICパッケージ、接着膜、液晶配向膜、レジスト膜、平坦化膜、マイクロレンズアレイ膜、電線被覆膜、光ファイバー被覆膜等が例示される。

その他のポリイミド成形体としては、ベルト部材が挙げられる。ベルト部材としては、駆動ベルト、電子写真方式の画像形成装置用のベルト（例えば、中間転写ベルト、転写ベルト、定着ベルト、搬送ベルト）等が例示される。

【0095】

＜ポリイミド成形体の製造方法＞

本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物を被塗布物上に塗布して形成した塗膜に加熱処理を施すことでポリイミド成形体が得られる。

10

ポリイミド前駆体組成物を用いて製造するポリイミド成形体は特に限定されない。以下、本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物を用いてポリイミド成形体を製造する方法の一例として、無端ベルトを製造する方法について詳細に説明する。

本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物を用いてポリイミド成形体を製造する方法は、本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物を被塗布物上に塗布して塗膜を形成する工程と、前記被塗布物上に形成した前記塗膜に加熱処理を施して無端ベルトを形成する工程と、前記被塗布物から前記無端ベルトを取り外す工程と、を含む。

【0096】

まず、本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物を金型の内面又は外面に塗布する。金型としては、例えば、円筒形の金属製金型が好適に用いられる。金属製の代わりに、樹脂製、ガラス製、セラミック製など、他の素材の成形型を用いてもよい。また、成形型の表面にガラスコートやセラミックコートなどを設けたり、シリコーン系やフッ素系の剥離剤を使用してもよい。

20

【0097】

次に、ポリイミド前駆体組成物を塗布した円筒状金属製金型を、加熱又は真空環境に置いて乾燥を行い、含有溶剤の30質量%以上、望ましくは50質量%以上を揮発させる。

【0098】

次に、乾燥膜に対して、イミド化処理を行う。これにより、ポリイミド樹脂層が形成される。

30

イミド化処理の加熱条件としては、例えば150以上400以下（望ましくは200以上300以下）で、20分間以上60分間以下加熱することで、イミド化反応が起こり、ポリイミド樹脂層が形成される。加熱反応の際、加熱の最終温度に達する前に、温度を段階的、又は一定速度で徐々に上昇させて加熱することがよい。イミド化の温度は、例えば原料として用いたテトラカルボン酸二無水物及びジアミンの種類によって異なり、イミド化が不充分であると機械的特性及び電気的特性に劣るため、イミド化が完結する温度に設定する。

その後、円筒状金属製金型から表面に形成された円筒状フィルムを取り外し、無端ベルトを得る。

【0099】

本実施形態に係るポリイミド成形体を中間転写ベルトとして使用する場合、その外周面の表面抵抗率は、常用対数値で8（Log /）以上13（Log /）以下であることが望ましく、8（Log /）以上12（Log /）以下であることがより望ましい。表面抵抗率の常用対数値が13（Log /）を超えると、二次転写時に記録媒体と中間転写体とが静電吸着し、記録媒体が剥離し難くなる場合がある。一方、表面抵抗率の常用対数値が8（Log /）未満であると、中間転写体に一次転写されたトナー像の保持力が不足し画質の粒状性や像乱れが発生する場合がある。

なお、前記表面抵抗率の常用対数値は、導電材料の種類、及び導電材料の添加量により制御される。

【0100】

40

50

(ポリイミド成形体)

本実施形態にかかるポリイミド前駆体組成物より成形されるポリイミド成形体には、本実施形態にかかるポリイミド前駆体組成物に含まれる水性溶媒、および本実施形態にかかるポリイミド前駆体組成物に含まれる脂肪族環状アミン化合物、が含有される。

本実施形態にかかるポリイミド前駆体組成物より成形されるポリイミド成形体に含有される水性溶媒は、ポリイミド成形体中、1 p p b 以上 1 % 未満である。ポリイミド成形体中に含有される水性溶媒の量は、ポリイミド成形体を加熱して発生するガス分をガスクロマトグラフィー法により定量される。また、ポリイミド成形体中に含まれる、脂肪族環状アミン化合物の量についても、ポリイミド成形体を加熱して発生するガス分をガスクロマトグラフィー法により定量される。

10

【実施例】

【0101】

以下に実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下の説明において、特に断りのない限り、「部」及び「%」はすべて質量基準である。また、以下に示す実施例 15、16 及び 19 は、本発明に対する参考例として示すものである。

【0102】

<実施例 1>

[ポリイミド前駆体組成物 (A-1) の作製]

攪拌棒、温度計、滴下ロートを取り付けたフラスコに、水 900 g を充填した。ここに、p-フェニレンジアミン (以下、PDA と表記: 分子量 108.14) 27.28 g (252.27 ミリモル) と、メチルモルホリン (以下、MMO と表記: 脂肪族環状アミン化合物) 51.03 g (504.54 ミリモル) とを添加し、20 で 10 分間攪拌して分散させた。この溶液に 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (以下、BPDA と表記: 分子量 294.22) 72.72 g (247.16 ミリモル) を添加し、反応温度 20 に保持しながら、24 時間攪拌して溶解、反応を行い、ポリイミド前駆体組成物 (A-1) を得た。

20

尚、生成したポリイミド前駆体のイミド化率は 0.02 であり、既述の末端アミノ基量の測定の結果、少なくとも末端にアミノ基を有するものを含有するものであった。

【0103】

30

なお、各測定は以下の通りである。

【0104】

(粘度測定方法)

粘度は、E 型粘度計を用いて下記条件で測定を行った。

- ・測定装置: E 型回転粘度計 TV-20H (東機産業株式会社)
- ・測定プローブ: No. 3 型ローター 3° × R 14
- ・測定温度: 22

【0105】

(固形分測定方法)

固形分は、示唆熱熱重量同時測定装置を用いて下記条件で測定した。なお、380 の測定値をもって、固形分はポリイミドとしての固形分率として測定した。

40

- ・測定装置: 示差熱熱重量同時測定装置 TGA/DTA 6200 (セイコーインスツルメンツ株式会社)
- ・測定範囲: 20 以上 400 以下
- ・昇温速度: 20 / 分

【0106】

<評価>

得られたポリイミド前駆体組成物 (A-1) を用いて製膜を行って、フィルムを作製し、その製膜性について評価した。また、得られた製膜フィルムの力学特性 (引張り強度、引張り伸び) を測定した。

50

【0107】

(製膜性)

ポリイミド前駆体組成物(A-1)を用い、下記操作により製膜を行った。製膜フィルムについて、(1)ボイド痕、(2)表面ムラ・模様を評価した。

・塗布方法：塗布厚100μmとなるようにスペーサーを設置した塗布ブレードを用いたバーコート法。

・塗布基材：1.1mm厚ガラス板

・乾燥温度：60 × 10分

・焼成温度：250 × 30分

【0108】

10

(1)ボイド痕

製膜フィルム表面のボイド痕の有無を評価した。評価基準は以下の通りである。

：ボイド痕の発生が見られない。

：製膜フィルム表面に1個以上10個未満のボイド痕が確認できる。

：製膜フィルム表面に10個以上50個未満のボイド痕が点在する。

×：製膜フィルム表面に無数のボイド痕が一様に発生している。

【0109】

(2)表面ムラ・模様

製膜フィルム表面に発生する表面ムラ、模様の有無を評価した。評価基準は以下の通りである。

20

：表面ムラ、模様の発生が見られない。

：製膜フィルム表面の一部に表面ムラ、模様が僅かに確認できる(製膜フィルム表面面積の10%未満)。

：製膜フィルム表面の一部に表面ムラ、模様が確認できる。

×：製膜フィルム表面に表面ムラ、模様が一様に発生している(製膜フィルム表面面積の10%以上)。

【0110】

(引張り強度・伸び)

作製した製膜フィルムより、ダンベル3号を用いて試料片を打ち抜き成形した。試料片を引張り試験機に設置し、下記条件で、試料片が引張り破断する印加荷重(引張り強度)、破断伸び(引張り伸び)を測定した。

30

・試験装置：アイコーエンジニアリング社製引張り試験機1605型

・試料長さ：30mm

・試料幅：5mm

・引張り速度：10mm/min

【0111】

<実施例2～19>

[ポリイミド前駆体組成物(A-2)～(A-19)の作製]

ポリイミド前駆体組成物の合成条件を、下記表1～表2に記載の条件に変更した以外は、実施例1と同様にして、ポリイミド前駆体組成物(A-2)～(A-19)を作製した。

40

そして、実施例1と同様にして、製膜フィルムを作製し、評価をした。評価結果を表1～表2に示す。

【0112】

<比較例1>

[ポリイミド前駆体組成物(X-1)の作製]

攪拌棒、温度計、滴下ロートを取り付けたフラスコに、N-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPと表記)900gを充填した。乾燥した窒素ガスを通じながら、PDA(分子量108.14)27.28g(252.27ミリモル)を添加した。溶液温度を30

に保ちながら攪拌を行い、BPDA(分子量294.22)72.72g(247.1

50

6ミリモル)を徐々に添加した。ジアミン化合物、テトラカルボン酸二無水物の溶解を確認後、さらに、反応温度を30℃に保持しながら、24時間反応を行った。前述の方法でポリイミド前駆体溶液(固形分10質量%)の粘度を測定したところ、50Pasであった。

得られたポリイミド前駆体溶液を、ポリイミド前駆体組成物(X-1)とした。

【0113】

得られたポリイミド前駆体組成物(X-1)を用いて、実施例1と同様にして、製膜フィルムを作製し、評価をした。評価結果を表3に示す。

その結果、焼成温度を実施例1と同じく、250℃とすると、膜中にNMPが残留するため、引張り強度、引張り伸びともに、実施例1に比べて低くなってしまった。ポリイミド前駆体組成物(X-1)に含まれる高沸点のNMPが製膜フィルム中に残留することで、機械的強度低下を引き起こすことが原因の一つと考えられる。

【0114】

<比較例2>

[ポリイミド前駆体組成物(X-2)の作製]

比較例1で作製したポリイミド前駆体組成物(X-1)を、10倍容量のアセトン中に添加し、ポリイミド前駆体を再沈殿した。ろ過後、40℃/減圧(10mmHg)下で24時間乾燥した。乾燥後、ポリイミド前駆体10g(カルボキシル基49.71ミリモル当量)に、水90g、ジメチルアミノエタノール(以下、DMAEtと表記:分子量89.14)4.43g(9.71ミリモル)を加え、25℃にて6時間攪拌溶解させポリイミド前駆体組成物(X-2)を得た。

【0115】

得られたポリイミド前駆体組成物(X-2)を用いて、実施例1と同様にして、製膜フィルムを作製し、評価をした。結果を表3に示す。

その結果、製膜性は、実施例1同様に良好であった。引張り試験の結果、実施例1に比べ、引張り強度、引張り伸びともに低いことがわかった。

ポリイミド前駆体組成物(X-2)中に残留しているNMP含有率を液体クロマトグラフィー法にて分析したところ、溶剤中6重量%であった。ポリイミド前駆体組成物(X-2)を用いた製膜試料の引張り特性の低下の原因が、比較例1と同様に成膜フィルム中のNMPが残留するためと考えられる。

【0116】

<比較例3>

[ポリイミド前駆体組成物(X-3)の作製]

比較例1の重合時に有機アミン化合物を添加し、下記に示すようにして重合を行った。

攪拌棒、温度計、滴下ロートを取り付けたフラスコに、NMP900gを充填した。乾燥した窒素ガスを通じながら、PDA27.28g(252.27ミリモル)、DMAEt44.97g(504.54ミリモル)を添加した。溶液温度を30℃に保ちながら攪拌を行い、BPDA72.72g(247.16ミリモル)を徐々に添加した。ジアミン化合物、テトラカルボン酸二無水物の溶解を確認後、さらに、反応温度30℃に保持しながら、24時間反応を行った。前述の方法でポリイミド前駆体溶液(固形分20質量%)の粘度を測定したところ、5Pasであった。

得られたポリイミド前駆体溶液を、ポリイミド前駆体組成物(X-3)とした。

そして、得られたポリイミド前駆体組成物(X-3)を用いて、実施例1と同様にして、製膜フィルムを作製し、評価をした。評価結果を表3に示す。

【0117】

<比較例4>

[ポリイミド前駆体組成物(X-4)の作製]

攪拌棒、温度計、滴下ロートを取り付けたフラスコに、水450gを充填した。ここに、p-フェニレンジアミン(PDA)13.44g(124ミリモル)と、1,2-ジメチルイミダゾール(1,2-DMZ:分子量96.13)29.87g(310.73ミリモル)を加え、25℃にて6時間攪拌溶解させた。

10

20

30

40

50

リモル)とを添加し、25℃で1時間攪拌して溶解した。この溶液に3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)36.56g(124ミリモル)を添加し、ジアミン化合物、テトラカルボン酸二無水物の溶解を確認後、さらに、反応温度25℃に保持しながら、12時間攪拌して反応を行い、ポリイミド前駆体組成物(X-4)を得た。

尚、生成したポリイミド前駆体のイミド化率は0.05であり、既述の末端アミノ基量の測定の結果、ほぼ芳香族ジアミン化合物由来のアミノ基は検出されなかった。

そして、得られたポリイミド前駆体組成物(X-4)を用いて、実施例1と同様にして、製膜フィルムを作製し、評価をした。評価結果を表3に示す。

【0118】

10

<比較例5>

[ポリイミド前駆体組成物(X-5)の作製]

実施例1においてポリイミド前駆体組成物(A-1)に添加するアミン化合物を、メチルモルホリン(MMO/脂肪族環状アミン、504.54ミリモル)に変えて、トリエタノールアミン(以下、TEAと表記:脂肪族鎖状アミン、504.54ミリモル)とした以外、実施例1と同様にして重合を行ったが、モノマーが溶解せず、重合が行えなかった。

【0119】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
合成条件	ポリイミド前駆体組成物 化学種 g	A-1 BPDA	A-3 BPDA	A-4 BPDA	A-5 BPDA	A-6 BPDA	A-7 BPDA	A-8 BPDA	A-9 BPDA	A-10 BPDA
	テトラカルボン酸 二無水物 mmol	72.72 247.16	70.83 240.75	71.93 244.47	72.34 245.88	72.65 246.91	72.75 247.25	72.84 247.58	58.90 200.24	51.52 236.21
	ジアミン 化合物 mmol	PDA 27.28	PDA 28.93	PDA 27.83	PDA 27.41	PDA 27.11	PDA 27.01	PDA 26.91	ODA 40.90	ODA 48.24
	テトラカルボン酸二無水物 /ジアミン化合物(mol比)	0.98 252.27	0.90 267.50	0.95 257.33	0.97 253.48	0.95 250.67	0.97 249.75	0.95 248.83	0.98 204.27	0.95 240.92
	アミン化合物 化学種 g	MMO 51.03	MMO 54.11	MMO 52.06	MMO 51.28	MMO 50.71	MMO 50.52	MMO 50.34	MMO 41.32	MMO 48.74
	処理率 モル%	100 100	100 100	100 100	100 100	100 100	100 100	100 100	100 100	47.61 470.69
	水性溶媒 g	水 900	水 900	水 900	水 900	水 900	水 900	水 900	水 900	水 900
	ポリイミド前駆体 固形分	% 10	% 10	% 10	% 10	% 10	% 10	% 10	% 10	% 10
	液状 イミド化率	均一溶解 0.02	均一溶解 0.02	均一溶解 0.02	均一溶解 0.02	均一溶解 0.02	均一溶解 0.02	均一溶解 0.02	均一溶解 0.02	均一溶解 0.02
	分子量 固形分 粘度	Mn % Pas	20000 9.1 50	1000 9.1 5	50000 9.1 20	100000 9.1 30	300000 9.1 60	500000 9.1 80	1000000 9.1 120	200000 9.1 40
製膜性	末端アミノ基 ホイップ痕 表面ムラ・模様	含有 ◎ ◎	含有 ◎ ◎	含有 ◎ ◎	含有 ◎ ◎	含有 ◎ ◎	含有 ◎ ◎	含有 ◎ ◎	含有 ◎ ◎	含有 ◎ ◎
	力学 特性	引張り強度 引張り伸び	Mpa % 40	Mpa % 30	Mpa % 35	Mpa % 40	Mpa % 45	Mpa % 35	Mpa % 30	Mpa % 20

【表2】

		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
合成条件	ポリイミド前駆体組成物	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19
	化学種	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA
	テトラカルボン酸二無水物	g	72.72	72.72	72.72	72.72	72.72	72.72	72.72	51.52
	mmol	247.16	247.16	247.16	247.16	247.16	247.16	247.16	247.16	236.21
	化学種	PDA	PDA	PDA	PDA	PDA	PDA	PDA	PDA	ODA
	g	27.28	27.28	27.28	27.28	27.28	27.28	27.28	27.28	48.24
	mmol	252.27	252.27	252.27	252.27	252.27	252.27	252.27	252.27	240.92
	テトラカルボン酸二無水物/ジアミン化合物(mol比)	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
	アミン化合物	化学種	MMO	MMO	MMO	MMO	MMO	1-メチルヒペリジン	NN-ジメチルペリジン	
	g	101.80	152.70	25.45	40.72	203.60	254.49	50.04	57.61	35.88
水性溶媒	mmol	1006.40	1509.60	251.60	402.56	2012.80	2516.00	504.54	504.54	504.54
	モル%	200	300	50	80	400	500	100	100	100
	化学種	水	水	水	水	水	水	水	水	水
	g	900	900	900	900	900	900	900	900	900
ポリイミド前駆体	固形分	%	10	10	10	10	10	10	10	10
	液状		均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解
製膜性	イミド化率		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05	0.05	0.06
	分子量	Mn	20000	20000	20000	20000	20000	100000	100000	200000
	固形分	%	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.3
	粘度	Pas	60	70	120	100	20	10	40	20
	末端アミノ基		含有	含有	含有	含有	含有	含有	含有	含有
力学特性	ホイク痕	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	表面ムラ・模様	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	引張り強度	Mpa	300	300	280	280	260	300	300	280
力学特性	引張り伸び	%	40	40	35	35	35	40	40	35

【0 1 2 1】

【表3】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
合成条件	ポリミド前駆体組成物	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5
	化学種	BPDA	→	BPDA	BPDA	BPDA
	テトラカルボン酸二無水物	72.72	↑	72.72	36.56	72.72
	mmol	247.16	↑	247.16	124	247.16
	ジアミン化合物	PDA	↑	PDA	PDA	PDA
	g	27.28	↑	27.28	13.44	27.28
	mmol	252.27	↑	252.27	124	252.27
	テトラカルボン酸二無水物/ジアミン化合物(mol比)	0.98	↑	0.98	1	0.98
	化学種	—	↑	DMAEt	1,2-DMZ	TEA
	ジアミン化合物	g	—	—	44.97	29.87
溶媒	mmol	—	↑	504.54	310.73	504.54
	モル%	—	↑	100	125	100
	化学種	NMP	→	NMP	水	水
	g	900	↑	900	450	900
	ポリミド前駆体固形分	%	10	10	10	10
液状		均一溶解	均一溶解 (溶媒置換)	均一溶解	均一溶解	不溶
イミド化率		0.02	0.02	0.02	0.05	—
分子量	Mn	20000	↑	10000	150000	—
固形分	%	9.1	↑	20	9	—
粘度	Pas	50	60	5	16.3	—
製膜性	末端アミノ基量	含有	含有	含有	検知せず	—
	ホイド痕	◎	◎	○	×	—
力学特性	表面マラ・摸様	◎	◎	○	×	—
	引張り強度 Mpa	100	90	50	100	—
	引張り伸び %	10	10	10	10	—

【0122】

上記結果から、本実施例は、比較例に比べ、製膜性、力学特性の評価について良好な結果が得られたことがわかる。

【0123】

なお、表1～表3中の略称については、以下の通りである。また、表1～表3中、「-」は未添加又は未実施を意味し、「」は左欄と同じであることを意味している。

【0124】

- ・テトラカルボン酸：「BPDA」(3,3',4,4' - ピフェニルテトラカルボン酸二無水物)、「PMDA」ピロメリット酸二無水物、「BTDA」3,4,3',4' - テトラカルボン酸二無水物
- ・ジアミン化合物：「PDA」(p-フェニレンジアミン)、「ODA」(4,4' - ジアミノジフェニルエーテル)
- ・アミン化合物：MMO(メチルモルホリン)、DMAEt(ジメチルアミノエタノール)、1-メチルピペリジン(分子量Mw 99.17)、N,N-ジメチルピペラジン(分子量Mw 114.19)、ピロリジン(分子量Mw 71.12)、1,2-DMZ(1,2-ジメチルイミダゾール)
- ・溶媒：NMP(N-メチル-2-ピロリドン)

【 0 1 2 5 】

なお、本実施例において、「処理率」は、ポリイミド前駆体中に含まれるカルボキシル基の理論量に対するアミン化合物量（モル%）である。ここで、カルボキシル基の理論量とは、ポリイミド前駆体に含まれるテトラカルボン酸のモル量を2倍した値を示す。

フロントページの続き

審査官 繁田 えい子

(56)参考文献 特開2013-144750(JP,A)
特公昭45-040673(JP,B1)