(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
2019年5月31日(31.05.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/102994 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 179/08 (2006.01) *C25D 13/00* (2006.01)
C09D 5/25 (2006.01) *C25D 13/06* (2006.01)
C09D 5/44 (2006.01) *H01B 3/30* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/042831

(22) 国際出願日： 2018年11月20日(20.11.2018)

(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 2017-223537 2017年11月21日(21.11.2017) JP

(71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社 (**MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目３番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 平野 耕司(**HIRANO Koji**); 〒3110102 茨城県那珂市向山１００２番地１４ 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 飯田 慎太郎(**IIDA Shintaro**); 〒3110102 茨城県那珂市向山１００２番地１４ 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 桜井 英章(**SAKURAI Hideaki**); 〒3110102 茨城県那珂市向山１００２番地１４ 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 松沼 泰史, 外(**MATSUNUMA Yasushi** et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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,

(54) **Title:** RESIN FOR FORMING INSULATING COATING FILM, VARNISH, ELECTRODEPOSITION LIQUID, AND METHOD FOR PRODUCING INSULATED CONDUCTOR

(54) 発明の名称： 絶縁皮膜形成用樹脂、ワニス、電着液、絶縁導体の製造方法

(57) **Abstract:** This resin for forming an insulating coating film contains at least one of a modified polyamide-imide which has an OH group or an SH group at an end and a modified polyimide which has an OH group or an SH group at an end. A varnish according to the present invention contains this resin for forming an insulating coating film, and a solvent. An electrodeposition liquid according to the present invention contains this resin for forming an insulating coating film, a polar solvent, water, a poor solvent, and a base. A method for producing an insulated conductor according to the present invention comprises a step wherein the above-described varnish is applied to the surface of a conductor, thereby forming a coating layer on the surface of the conductor, and a step wherein the coating layer is heated, thereby baking and bonding the thus-formed insulating coating film onto the conductor; or alternatively, a method for producing an insulated conductor according to the present invention comprises a step wherein the above-described electrodeposition liquid is electrodeposited on the surface of a conductor, thereby forming an electrodeposition layer on the surface of the conductor, and a step wherein the electrodeposition layer is heated, thereby baking and bonding the thus-formed insulating coating film onto the conductor.

(57) 要約：絶縁皮膜形成用樹脂は、末端がＯＨ基又はＳＨ基である変性ポリアミドイミド、及び末端がＯＨ基又はＳＨ基である変性ポリイミドの少なくとも一方を含む。ワニスは、上記の絶縁皮膜形成用樹脂と、溶剤とを含む。電着液は、上記の絶縁皮膜形成用樹脂と、極性溶媒と、水と、貧溶媒と、塩基とを含む。絶縁導体の製造方法は、上記のワニスを導体の表面に塗布して、前記導体の表面に塗布層を形成する工程と、前記塗布層を加熱して、生成した絶縁皮膜を前記導体に焼き付ける工程とを有する方法、あるいは上記の電着液を導体の表面に電着させて、前記導体の表面に電着層を形成する工程と、前記電着層を加熱して、生成した絶縁皮膜を前記導体に焼き付ける工程とを有する方法である。

WO 2019/102994 A1

［続葉有］

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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ：

絶縁皮膜形成用樹脂、ワニス、電着液、絶縁導体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、絶縁皮膜形成用樹脂、ワニス、電着液、絶縁導体の製造方法に関するものである。

本願は、２０１７年１１月２１日に、日本に出願された特願２０１７－２２３５３７号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 銅線などの導体を絶縁皮膜で被覆した絶縁導体は、モータや変圧器などの各種電気機器用の電気コイルに使用されている。絶縁導体の絶縁皮膜の材料としては、ポリアミドイミドやポリイミド等の樹脂が広く利用されている。

[0003] 絶縁導体の製造方法としては、塗布法と電着法とが知られている。塗布法は、絶縁皮膜形成用の樹脂と溶剤とを含むワニスを、導体の表面に塗布して塗布層を形成し、次いで塗布層を加熱して、生成した絶縁皮膜を導体に焼き付ける方法である。電着法は、絶縁皮膜形成用の樹脂と極性溶媒と水と貧溶媒と塩基を含む電着液を、導体の表面に電着させて電着層を形成し、次いで電着層を加熱して、生成した絶縁皮膜を導体に焼き付ける方法である。

[0004] 絶縁導体は、高温環境下に曝されると導体の酸化や絶縁皮膜の劣化によって、導体と絶縁皮膜との密着性が低下することがある。

特許文献１には、高温環境下での導体との密着性が高い絶縁皮膜を形成することができるワニス（絶縁塗料）として、沸点が１６０℃以上の、炭素数が１０以上の化合物である、一級アルコール、二級アルコール、一級チオールおよび二級チオールからなる群から選ばれる少なくとも１種の還元剤を添加した絶縁塗料が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特許第５８７１４３９号公報（Ａ）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献１に記載されている絶縁塗料では、その絶縁塗料を用いて製造した絶縁導体の絶縁皮膜中に還元剤を残留させて、その残留させた還元剤で導体の酸化を抑制することによって、高温環境下での導体と絶縁皮膜の密着性を維持できるようにされている。しかしながら、還元剤を残留させた絶縁皮膜は、高温環境下で長期間保存すると、絶縁皮膜中に残留している還元剤が徐々に揮発してしまい、還元剤による導体の酸化抑制効果が消失するおそれがあった。

[0007] この発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、高温環境下で長期間保存しても導体との密着性に優れる絶縁皮膜を形成することができる絶縁皮膜形成用樹脂と、ワニスと、電着液と、絶縁導体の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記の課題を解決するために、本発明の絶縁皮膜形成用樹脂は、末端がＯＨ基又はＳＨ基である変性ポリアミドイミド、及び末端がＯＨ基又はＳＨ基である変性ポリイミドの少なくとも一方を含むことを特徴としている。

[0009] 本発明の絶縁皮膜形成用樹脂によれば、変性ポリアミドイミド及び変性ポリイミドは、末端がＯＨ基又はＳＨ基であり、高い還元力を有するので、この絶縁皮膜形成用樹脂を用いて形成した絶縁皮膜で導体を被覆することによって、高温環境下での導体の酸化を抑制することができ、これにより導体の酸化による導体と絶縁皮膜との密着性の低下を抑えることが可能となる。また、変性ポリアミドイミド及び変性ポリイミドは、従来より還元剤として利用されている化合物と比較して、沸点温度が高く高温環境下での安定性が高いので、高温環境下で長期間保存してもＯＨ基又はＳＨ基による導体の酸化抑制効果が消失しにくい。よって、本発明の絶縁皮膜形成用樹脂によれば、高温環境下で長期間保存しても導体との密着性に優れる絶縁皮膜を形成する

ことが可能となる。

[0010] ここで、本発明の絶縁皮膜形成用樹脂において、前記変性ポリアミドイミド及び前記変性ポリイミドは、重量平均分子量が１０×１０^{4}以上３０×１０^{4}以下の範囲にあるか、あるいは数平均分子量が２×１０^{4}以上５×１０^{4}以下の範囲にあることが好ましい。

この場合、変性ポリアミドイミド及び変性ポリイミドの分子量が大きいので、高温環境下で長期間保存しても揮発が起こりにくくなる。従って、高温環境下で長期間保存しても導体との密着性に優れる絶縁皮膜をより確実に形成することが可能となる。

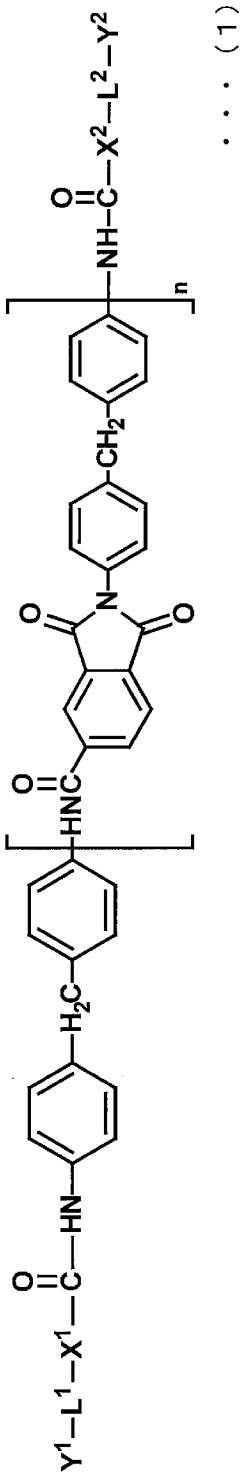
[0011] また、本発明の絶縁皮膜形成用樹脂において、前記変性ポリアミドイミドは、末端がＮＣＯ基であるポリアミドイミドのＮＣＯ基と直鎖状ジオールのＯＨ基又は直鎖状ジチオールのＳＨ基とが結合したものであることが好ましい。

この場合、変性ポリアミドイミドは、直鎖状ジオールに由来するＯＨ基又は直鎖状ジチオールに由来するＳＨ基を有するので、還元力が高くなる。

[0012] また、本発明の絶縁皮膜形成用樹脂において、前記変性ポリアミドイミドは、下記の一般式（１）で表される化合物であることが好ましい。

[0013]

[化1]



[0014] （式中、X^1及びX^2は、それぞれ独立してＯ又はＳであり、L^1及びL^2は、それぞれ独立して炭素原子数が２～１２の範囲にあるアルキレン基であり、Y^1は、X^1がＳの場合はＳＨであってX^1がＯの場合はＯＨであり、Y^2は、

X^2がＳの場合はＳＨであってX^2がＯの場合はＯＨであり、ｎは、３０以上の整数である。）

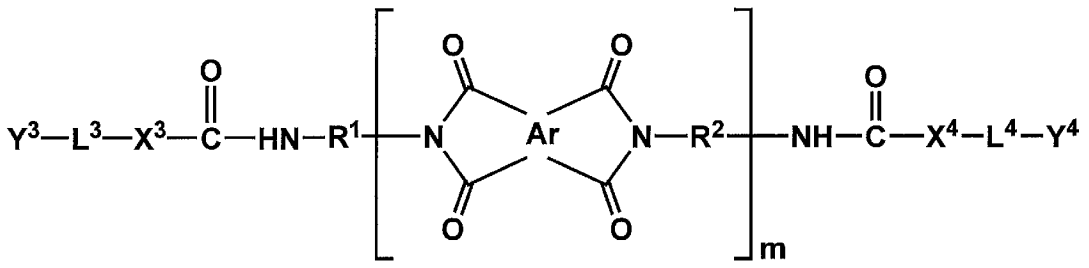
[0015] この場合、変性ポリアミドイミドは、末端のＯＨ基又はＳＨ基がアルキレン基に結合しているので、還元力がさらに高くなる。

[0016] また、本発明の絶縁皮膜形成用樹脂において、前記変性ポリイミドは、末端がＮＣＯ基であるポリイミドのＮＣＯ基と直鎖状ジオールのＯＨ基又は直鎖状ジチオールのＳＨ基とが結合したものであることが好ましい。

この場合、変性ポリイミドは、直鎖状ジオールに由来するＯＨ基又は直鎖状ジチオールに由来するＳＨ基を有するので、還元力が高くなる。

[0017] また、本発明の絶縁皮膜形成用樹脂において、前記変性ポリイミドは、下記の一般式（２）で表される化合物であることが好ましい。

[0018] [化2]



・・・（２）

[0019] （式中、Ａｒは、４価の芳香族基であり、R^1及びR^2は、それぞれ独立して２価の有機基であり、X^3及びX^4は、それぞれ独立してＯ又はＳであり、L^3及びL^4は、それぞれ独立して炭素原子数が２～１２の範囲にあるアルキレン基であり、Y^3は、X^3がＳの場合はＳＨであってX^3がＯの場合はＯＨであり、Y^4は、X^4がＳの場合はＳＨであってX^4がＯの場合はＯＨであり、ｍは、３０以上の整数である。）

[0020] この場合、変性ポリイミドは、末端のＯＨ基又はＳＨ基がアルキレン基に結合しているので、還元力がさらに高くなる。

[0021] 本発明のワニスは、絶縁皮膜形成用樹脂と、極性溶媒とを含むワニスであって、前記絶縁皮膜形成用樹脂が、前述の絶縁皮膜形成用樹脂であることを

特徴としている。

本発明のワニスによれば、絶縁皮膜形成用樹脂として、前述の絶縁皮膜形成用樹脂を含むので、高温環境下で長期間保存しても導体との密着性に優れる絶縁皮膜を形成することが可能となる。

[0022] 本発明の前述のワニスを用いた絶縁導体の製造方法は、前述のワニスを導体の表面に塗布して、前記導体の表面に塗布層を形成する工程と、前記塗布層を加熱して、生成した絶縁皮膜を前記導体に焼き付ける工程と、を有することを特徴としている。

本発明の絶縁導体の製造方法によれば、前述のワニスを用いて生成させた絶縁皮膜を導体に焼き付けるので、高温環境下で長期間保存しても導体と絶縁皮膜の密着性に優れる絶縁導体を製造することが可能となる。

[0023] 本発明の電着液は、絶縁皮膜形成用樹脂と、極性溶媒と、水と、貧溶媒と、塩基とを含む電着液であって、前記絶縁皮膜形成用樹脂が、前述の絶縁皮膜形成用樹脂であることを特徴としている。

本発明の電着液によれば、絶縁皮膜形成用樹脂として、前述の絶縁皮膜形成用樹脂を含むので、高温環境下で長期間保存しても導体との密着性に優れる絶縁皮膜を形成することが可能となる。

[0024] 本発明の前述の電着液を用いた絶縁導体の製造方法は、前述の電着液を導体の表面に電着させて、前記導体の表面に電着層を形成する工程と、前記電着層を加熱して、生成した絶縁皮膜を前記導体に焼き付ける工程と、を有することを特徴としている。

本発明の絶縁導体の製造方法によれば、前述の電着液を用いて生成させた絶縁皮膜を導体に焼き付けるので、高温環境下で長期間保存しても導体と絶縁皮膜の密着性に優れる絶縁導体を製造することが可能となる。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、高温環境下で長期間保存しても導体との密着性に優れる絶縁皮膜を形成することができる絶縁皮膜形成用樹脂と、ワニスと、電着液と、絶縁導体の製造方法を提供することが可能となる。

発明を実施するための形態

[0026] 以下に、本発明の一実施形態である絶縁皮膜形成用樹脂、ワニス、電着液、絶縁導体の製造方法について説明する。

本実施形態において、「絶縁導体」とは表面に絶縁皮膜が形成された導体（被塗装体）である。導体の例としては、銅線、アルミウム線、鋼線、銅合金線、アルミニウム合金線等が挙げられる。絶縁皮膜の膜厚は、通常は、１０μｍ以上７０μｍ以下の範囲である。

[0027] ＜絶縁皮膜形成用樹脂＞

本実施形態の絶縁皮膜形成用樹脂は、末端がＯＨ基又はＳＨ基である変性ポリアミドイミド、及び末端がＯＨ基又はＳＨ基である変性ポリイミドの少なくとも一方を含む。すなわち、絶縁皮膜形成用樹脂は、末端がＯＨ基であるＯＨ基変性ポリアミドイミド、末端がＳＨ基であるＳＨ基変性ポリアミドイミド、末端がＯＨ基であるＯＨ基変性ポリイミド、末端がＳＨ基であるＳＨ基変性ポリイミドを含む。これらの樹脂は、一種を単独で使用してもよいし、二種以上を組合せて使用してもよい。

[0028] 変性ポリアミドイミド及び変性ポリイミドの末端であるＯＨ基又はＳＨ基は還元剤として作用し、導体の表面に生成した酸化物を還元して、導体の酸化による絶縁皮膜の密着性の低下を抑える効果がある。変性ポリアミドイミド及び変性ポリイミドに含まれるＯＨ基又はＳＨ基の量は、変性ポリアミドイミド及び変性ポリイミド１００ｇに対して０．００５モル以上０．０２モル以下の範囲にあることが好ましい。ＯＨ基又はＳＨ基の量が上記の範囲にある変性ポリアミドイミド及び変性ポリイミドを用いて形成された絶縁皮膜は、高温環境下での導体の酸化をより確実に抑制することができる。

[0029] 変性ポリアミドイミド及び変性ポリイミドは、重量平均分子量が１０×１０^{4}以上３０×１０^{4}以下の範囲とされ、かつ数平均分子量が２×１０^{4}以上５×１０^{4}以下の範囲とされている。重量平均分子量及び数平均分子量が上記の範囲にある変性ポリアミドイミド及び変性ポリイミドを用いて形成された絶縁皮膜は、高温環境下で長期間保存しても揮発が起こりにくくなる。また、

重量平均分子量が１０×１０^{4}未満で、かつ数平均分子量が２×１０^{4}未満であると、発泡の無い膜厚均一性に優れた絶縁皮膜を形成するのが困難となるおそれがある。一方、重量平均分子量が３０×１０^{4}を超え、かつ数平均分子量が５×１０^{4}を超える変性ポリアミドイミド及び変性ポリイミドは合成が困難で、製造コストが高くなるおそれがある。

[0030] （末端がＯＨ基又はＳＨ基である変性ポリアミドイミド）

末端がＯＨ基又はＳＨ基である変性ポリアミドイミドは、末端がＮＣＯ基であるポリアミドイミドのＮＣＯ基と直鎖状ジオールのＯＨ基又は直鎖状ジチオールのＳＨ基とが結合したものであることが好ましい。すなわち、変性ポリアミドイミドは、末端に直鎖状ジオール由来のＯＨ基又は直鎖状ジチオールのＳＨ基由来のＳＨ基を有することが好ましい。直鎖状ジオール由来のＯＨ基又は直鎖状ジチオールのＳＨ基由来のＳＨ基は、水素が離脱しやすい。このため、直鎖状ジオール由来のＯＨ基又は直鎖状ジチオールのＳＨ基由来のＳＨ基を有する変性ポリアミドイミドは、還元力が高くなる。

[0031] 末端がＮＣＯ基であるポリアミドイミドは、イソシアネート法によって製造できる。イソシアネート法は、トリメリット酸無水物とジイソシアネート化合物とを反応させる方法である。イソシアネート法によって製造されたポリアミドイミドは、ジイソシアネート化合物に由来するＮＣＯ基を末端に有する。

[0032] 直鎖状ジオールは、直鎖状炭化水素のうちの２つの炭素原子に１つのヒドロキシ基が置換している構造を持つ化合物である。直鎖状ジオールは、炭素原子数が２～１２の範囲にあることが好ましい。直鎖状ジオールの例としては、１，２－エタンジオール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサジオール、１，７－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオールを挙げることができる。

[0033] 直鎖状ジチオール、直鎖状炭化水素のうちの２つの炭素原子に１つのヒドロキシ基が置換している構造を持つ化合物である。直鎖状ジチオールは、炭素原子数が２～１２の範囲にあることが好ましい。直鎖状ジオールの例とし

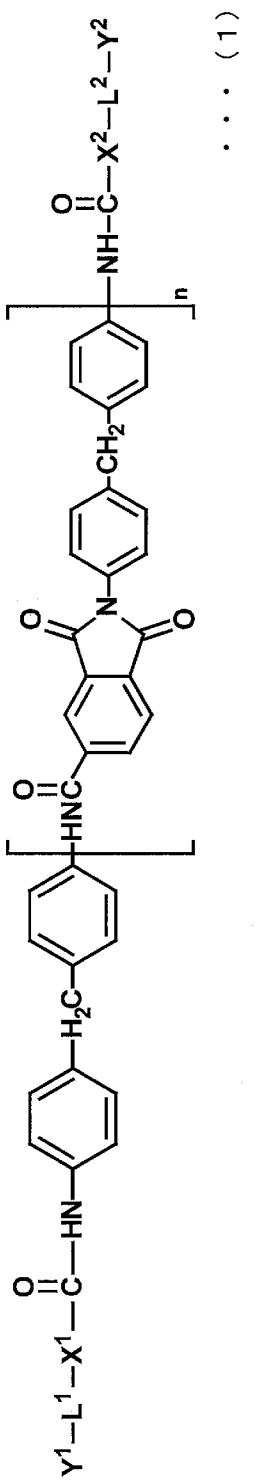
ては、１，２－エタンジチオール、１，３－プロパンジチオール、１，４－ブタンジチオール、１，５－ペンタンジチオール、１，６－ヘキサジチオール、１，７－ヘプタンジチオール、１，８－オクタンジチオールを挙げることができる。

[0034] ポリアミドイミドのＮＣＯ基と直鎖状ジオールのＯＨ基とを結合させる方法としては、例えば、ポリアミドイミドと直鎖状ジオールとを溶剤中で混合し、得られた混合液を５０℃以上８０℃以下の温度で加熱する方法を用いることができる。また、ポリアミドイミドのＮＣＯ基と直鎖状ジチオールのＳＨ基とを結合させる方法としては、例えば、ポリアミドイミドと直鎖状ジチオールとを溶剤中で混合し、得られた混合液を５０℃以上８０℃以下の温度で加熱する方法を用いることができる。

[0035] 末端がＯＨ基又はＳＨ基である変性ポリアミドイミドは、下記の一般式（１）で表される化合物であることが好ましい。炭素原子数が２～１２の範囲にあるアルキレン基に結合しているＯＨ基又はＳＨ基は、水素が離脱しやすい。このため、炭素原子数が２～１２の範囲にあるアルキレン基に結合しているＯＨ基又はＳＨ基を有する変性ポリアミドイミドは、還元力が高くなる。

[0036]

[化3]



[0037] 式中、X^1及びX^2は、それぞれ独立してO又はSである。X^1及びX^2は同一であることが好ましい。

Ｌ[1]及びＬ[2]は、それぞれ独立して炭素原子数が２～１２の範囲にあるアルキレン基である。Ｌ[1]及びＬ[2]は同一であることが好ましい。

Ｙ[1]は、Ｘ[1]がＳの場合はＳＨであってＸ[1]がＯの場合はＯＨであり、Ｙ[2]は、Ｘ[2]がＳの場合はＳＨであってＸ[2]がＯの場合はＯＨである。

ｎは、３０以上の整数である。

[0038] （末端がＯＨ基又はＳＨ基である変性ポリイミド）

末端がＯＨ基又はＳＨ基である変性ポリイミドは、末端がＮＣＯ基であるポリイミドのＮＣＯ基と直鎖状ジオールのＯＨ基又は直鎖状ジチオールのＳＨ基とが結合したものであることが好ましい。すなわち、変性ポリイミドは、末端に直鎖状ジオール由来のＯＨ基又は直鎖状ジチオールのＳＨ基由来のＳＨ基を有することが好ましい。直鎖状ジオール由来のＯＨ基又は直鎖状ジチオールのＳＨ基由来のＳＨ基は、水素が離脱しやすい。このため、直鎖状ジオール由来のＯＨ基又は直鎖状ジチオールのＳＨ基由来のＳＨ基を有する変性ポリイミドは、還元力が高くなる。

[0039] 末端がＮＣＯ基であるポリイミドは、イソシアネート法によって製造できる。イソシアネート法は、カルボン酸二無水物とジイソシアネート化合物とを反応させる方法である。イソシアネート法によって製造されたポリイミドは、ジイソシアネート化合物に由来するＮＣＯ基を末端に有する。

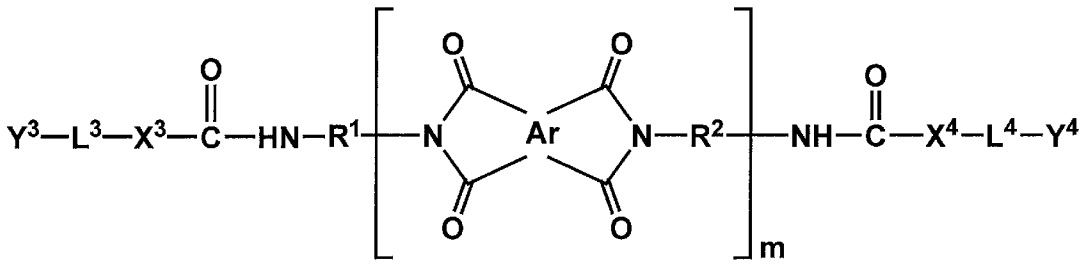
[0040] ポリイミドのＮＣＯ基と結合させる直鎖状ジオール及び直鎖状ジチオールは、変性ポリアミドイミドの場合と同じものを用いることができる。

[0041] ポリイミドのＮＣＯ基と直鎖状ジオールのＯＨ基とを結合させる方法としては、例えば、ポリイミドと直鎖状ジオールとを溶剤中で混合し、得られた混合液を５０℃以上８０℃以下の温度で加熱する方法を用いることができる。また、ポリイミドのＮＣＯ基と直鎖状ジチオールのＳＨ基とを結合させる方法としては、例えば、ポリイミドと直鎖状ジチオールとを溶剤中で混合し、得られた混合液を５０℃以上８０℃以下の温度で加熱する方法を用いることができる。

[0042] 末端がＯＨ基又はＳＨ基である変性ポリイミドは、下記の一般式（２）で

表される化合物であることが好ましい。炭素原子数が２～１２の範囲にあるアルキレン基に結合しているＯＨ基又はＳＨ基は、水素が離脱しやすい。このため、炭素原子数が２～１２の範囲にあるアルキレン基に結合しているＯＨ基又はＳＨ基を有する変性ポリイミドは、還元力が高くなる。

[0043] [化4]



・・・（２）

[0044] 式中、Ａｒは、４価の芳香族基である。

Ｒ[1]及びＲ[2]は、それぞれ独立して２価の有機基である。２価の有機基は、２価の芳香族基、あるいは２価の芳香族基と２価の連結基を組合せた基であることが好ましい。２価の芳香族基は、フェニレン基であることが好ましい。２価の芳香族基と２価の連結基を組合せた基は、２価の芳香族基と２価の連結基と２価の芳香族基とがこの順で連結した基であることが好ましい。２価の連結基の例としては、炭素原子数が１～１２の範囲にあるアルキレン基、カルボニル基（－ＣＯ－）、オキシ基（－Ｏ－）、炭素原子数が１～８の範囲にあるアルキル基で置換されていてもよいイミノ基（－ＮＲ－：但し、Ｒは、水素原子もしくは炭素原子数が１～８個の範囲にあるアルキル基である）、チオ基（－Ｓ－）、スルフィニル基（－ＳＯ－）、スルホニル基（－SO_2－）等を挙げることができる。

[0045] Ｘ[3]及びＸ[4]は、それぞれ独立してＯ又はＳである。Ｘ[3]及びＸ[4]は同一であることが好ましい。

Ｌ[3]及びＬ[4]は、それぞれ独立して炭素原子数が２～１２の範囲にあるアルキレン基である。Ｌ[3]及びＬ[4]は同一であることが好ましい。

Ｙ[3]は、Ｘ[3]がＳの場合はＳＨであってＸ[3]がＯの場合はＯＨであり、Ｙ[4]は

、X^4がＳの場合はＳＨであってX^4がＯの場合はＯＨである。

ｍは、３０以上の整数である。

[0046] ＜ワニス＞

本実施形態のワニスは、上述の本実施形態の絶縁皮膜形成用樹脂と、極性溶媒とを含む。絶縁皮膜形成用樹脂は極性溶媒に溶解していることが好ましい。

[0047] 極性溶媒は、変性ポリアミドイミド及び変性ポリイミドを溶解させることができるものであれば特に制限はない。極性溶媒の例としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、プロピレンカーボネイト、ジメチルスルホキシド、４－ブチロラクトン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン等の非プロトン性溶剤等が挙げられる。

[0048] ワニスに含まれる絶縁皮膜形成用樹脂と極性溶媒の配合比は、質量比で５～３０／７０～９５（＝絶縁皮膜形成用樹脂／極性溶媒樹脂溶剤）であることが好ましい。また、ワニスの粘度は、２５℃で１０００～１００００ｍＰａ・ｓであることが好ましい。

[0049] ワニスは、本発明の効果を損なわない範囲で添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、例えば、安定剤、可塑剤、消泡剤、難燃剤等が挙げられる。

[0050] ＜ワニスを用いた絶縁導体の製造方法＞

上記のワニスは、塗布法により絶縁導体を製造する際の原料として使用することができる。ワニスを用いた本実施形態の絶縁導体の製造方法は、ワニスを導体の表面に塗布して、導体の表面に塗布層を形成する工程（塗布工程）と、塗布層を加熱して、生成した絶縁皮膜を導体に焼き付ける工程（加熱工程）と、を有する。

[0051] 塗布工程において、ワニスを導体の表面に塗布する方法としては、特に制限はなく、浸漬法（ディップ法）や噴霧法等の一般にワニスの塗布方法として利用されている方法を用いることができる。

加熱工程において、塗布層の加熱温度は、２００℃以上６００℃以下の範囲であることが好ましい。

[0052] ＜電着液＞

本実施形態の電着液は、上述の本実施形態の絶縁皮膜形成用樹脂と、極性溶媒と、水と、貧溶媒と、塩基とを含む。貧溶媒は、絶縁皮膜形成用樹脂に対して溶解度が低い溶媒である。電着液は、水と、貧溶媒とを含むので、絶縁皮膜形成用樹脂は、微粒子の状態で電着液に分散している。絶縁皮膜形成用樹脂の粒子は、平均粒子径が４００ｎｍ以下であることが好ましい。絶縁皮膜形成用樹脂粒子の平均粒径は、動的光散乱粒径分布測定装置（株式会社堀場製作所製、ＬＢ－５５０）を用いて測定された体積基準平均粒径である。

[0053] 電着液で用いる極性溶媒は、絶縁皮膜形成用樹脂を可溶でかつ親水性であることが好ましい。極性溶媒の例としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、プロピレンカーボネイト、ジメチルスルホキシド、４－ブチロラクトン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン等が挙げられる。

[0054] 貧溶媒の例としては、イソプロピルアルコール、１－メトキシ－２－プロパノール、シクロヘキサノン等が挙げられる。

[0055] 塩基の例としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエタノール、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリエタノールアミン、イミダゾール等が挙げられる。

[0056] 電着液に含まれる絶縁皮膜形成用樹脂と極性溶媒と水と貧溶媒と塩基の配合比は、質量比で、１～２０／６０～８０／１０～２０／５～１５／０．０１～０．５（＝絶縁皮膜形成用樹脂／極性溶媒／水／貧溶媒／塩基）であることが好ましい。また、電着液の粘度は、２５℃で３～２０ｍＰａ・ｓであることが好ましい。

[0057] 電着液は、絶縁皮膜形成用樹脂と溶剤と貧溶媒と塩基水を含む混合液に、水を滴下することによって調製することが好ましい。水の滴下は、混合液を

８０００ｒｐｍ以上１２０００ｒｐｍ以下の速度で攪拌しながら行うことが好ましい。

[0058] 電着液は、本発明の効果を損なわない範囲で添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、例えば、安定剤、可塑剤、消泡剤、難燃剤等が挙げられる。

[0059] ＜電着液を用いた絶縁導体の製造方法＞

上記の電着液は、電着法により絶縁導体を製造する際の原料として使用することができる。電着液を用いた本実施形態の絶縁導体の製造方法は、電着液を導体の表面に電着させて、導体の表面に電着層を形成する工程（電着工程）と、電着層を加熱して、生成した絶縁皮膜を導体に焼き付ける工程（加熱工程）と、を有する。

[0060] 電着工程において、電着液を導体の表面に電着させる方法としては、電着液に対向電極と導体とを浸漬し、次いで、対向電極を陰極とし、導体を陽極として、直流電圧を印加する方法を用いることができる。印加する直流電圧は、１Ｖ以上６００Ｖ以下の範囲にあることが好ましい。直流電圧印加時の電着液の温度は、５℃以上６０℃以下の範囲にあることが好ましい。直流電圧の印加時間は０．０１秒以上３０秒以下の範囲にあることが好ましい。

加熱工程において、電着層の加熱温度は、２００℃以上６００℃以下の範囲であることが好ましい。

[0061] 以上のような構成とされた本実施形態の絶縁皮膜形成用樹脂によれば、変性ポリアミドイミド及び変性ポリイミドは高い還元力を有するので、この絶縁皮膜形成用樹脂を用いて形成した絶縁皮膜で導体を被覆することによって、高温環境下での導体の酸化を抑制することができ、これにより導体の酸化による導体と絶縁皮膜との密着性の低下を抑えることができる。また、変性ポリアミドイミド及び変性ポリイミドは、従来より還元剤として利用されている化合物と比較して、沸点温度が高く高温環境下での安定性が高いので、高温環境下で長期間保存しても導体の酸化抑制効果が消失しにくい。よって、本実施形態の絶縁皮膜形成用樹脂によれば、高温環境下で長期間保存して

も導体との密着性に優れる絶縁皮膜を形成することが可能となる。

[0062] また、本実施形態の絶縁皮膜形成用樹脂においては、変性ポリアミドイミド及び変性ポリイミドは、重量平均分子量が１０×１０^{4}以上３０×１０^{4}以下の範囲とされ、かつ数平均分子量が２×１０^{4}以上５×１０^{4}以下の範囲と大きいので、高温環境下で長期間保存しても揮発が起こりにくくなる。従って、高温環境下で長期間保存しても導体との密着性に優れる絶縁皮膜をより確実に形成することが可能となる。

[0063] 本実施形態のワニスによれば、絶縁皮膜形成用樹脂として、上述の本実施形態の絶縁皮膜形成用樹脂を含むので、高温環境下で長期間保存しても導体との密着性に優れる絶縁皮膜を形成することが可能となる。また、このワニスを用いた本実施形態の絶縁導体の製造方法によれば、上述の本実施形態のワニスを用いて生成させた絶縁皮膜を導体に焼き付けるので、高温環境下で長期間保存しても導体と絶縁皮膜の密着性に優れる絶縁導体を製造することが可能となる。

[0064] 本実施形態の電着液によれば、絶縁皮膜形成用樹脂として、上述の本実施形態の絶縁皮膜形成用樹脂を含むので、高温環境下で長期間保存しても導体との密着性に優れる絶縁皮膜を形成することが可能となる。また、この電着液を用いた本実施形態の絶縁導体の製造方法は、上述の本実施形態の電着液を用いて生成させた絶縁皮膜を導体に焼き付けるので、高温環境下で長期間保存しても導体と絶縁皮膜の密着性に優れる絶縁導体を製造することが可能となる。

[0065] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

例えば、本実施形態では、変性ポリアミドイミド及び変性ポリイミドは、重量平均分子量が１０×１０^4～３０×１０^{4}の範囲とされ、かつ数平均分子量が２×１０^4～５×１０^{4}の範囲とされているが、重量平均分子量と数平均分子量の両者が、この範囲を必ずしも満足する必要はない。但し、重量平均

分子量及び数平均分子量のいずれか一方が上記の範囲を満足することが好ましい。

実施例

[0066] 以下に、本発明の作用効果を実施例により説明する。

[0067] ＜本発明例１＞

（１）末端がＮＣＯ基であるポリアミドイミドの合成

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた２リットルの四つ口フラスコに、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）１２２ｇ（１．２３モル）と、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート６９ｇ（０．２８モル）と、無水トリメリット酸５２ｇ（０．２７モル）とを仕込み、攪拌して混合液を得た。得られた混合液を、攪拌しながら１８０℃まで昇温し、この温度で１．５時間攪拌して反応させて、末端がＮＣＯ基であるポリアミドイミド（ＰＡＩ）を生成させた後、Ｎ－メチル－２－ピロリドン３３６ｇ（３．３９モル）を加えて希釈し、その後６０℃まで冷却して、ポリアミドイミド溶液（ＰＡＩ／ＮＭＰ＝２０／８０質量％）を得た。

[0068] （２）ＯＨ基変性ポリアミドイミドの合成

上記（１）で得られたポリアミドイミド溶液に、１，６－ヘキサンジオール１．６ｇ（０．０１モル）を加え、６０℃で１２時間攪拌して、ポリアミドイミドのＮＣＯ基と１，６－ヘキサンジオールとをウレタン結合させてＯＨ基変性ポリアミドイミドを生成させ、ＯＨ基変性ポリアミドイミド溶液を得た。

[0069] （３）電着液の調製

上記（２）で得られたＯＨ基変性ポリアミドイミド溶液２５ｇを１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン５０ｇでさらに希釈した。次いで、貧溶媒として１－メトキシ－２－プロパノール８ｇ、塩基としてトリプロピルアミン０．２ｇを加え、よく攪拌して混合液を得た。得られた混合液を１００００ｒｍｐの高速で攪拌しながら水１７ｇを滴下して加え、ＯＨ基変性ポリアミドイミド微粒子が分散した電着液を得た。

[0070] （４）絶縁銅線の製造

上記（３）で得られた電着液に、対向電極の銅板と被塗装体の銅線（丸線）とを浸漬し、銅板を陰極に、銅線を陽極に接続した。次いで、銅板（陰極）と銅線（陽極）との間に５００Ｖの直流電圧を印加して、銅線の表面に電着層を形成した。そして、この電着層を有する銅線を２５０℃のマッフル炉に３分間静置し乾燥、焼付を実施して、絶縁銅線を製造した。得られた絶縁銅線は、発泡の無い膜厚均一性に優れた皮膜厚さ４０μｍのポリアミドイミド絶縁皮膜で被覆されていた。

[0071] ＜本発明例２＞

本発明例１（２）において、ポリアミドイミド溶液に、１，６－ヘキサンジオールの代わりに１，３－プロパンジオール０．７６ｇ（０．０１モル）を加えたこと以外は、本発明例１と同様にしてＯＨ基変性ポリアミドイミド溶液を調製した。そして、本発明例１（３）において、得られたＯＨ基変性ポリアミドイミド溶液２５ｇを用いたこと以外は、本発明例１と同様にして電着液を調製し、この電着液を用いて絶縁銅線を製造した。得られた絶縁銅線は、発泡の無い膜厚均一性に優れた皮膜厚さ４０μｍのポリアミドイミド絶縁皮膜で被覆されていた。

[0072] ＜比較例１＞

本発明例１（３）において、ＯＨ基変性ポリアミドイミド溶液の代わりに、本発明例１（１）で得られたポリアミドイミド溶液を用いたこと以外は、本発明例１と同様にして電着液を調製し、この電着液を用いて絶縁銅線を製造した。得られた絶縁銅線は、発泡の無い膜厚均一性に優れた皮膜厚さ４０μｍのポリアミドイミド絶縁皮膜で被覆されていた。

[0073] ＜比較例２＞

本発明例１（３）において、ＯＨ基変性ポリアミドイミド溶液の代わりに、本発明例１（１）で得られたポリアミドイミド溶液を用いたこと、さらにポリアミドイミド樹脂溶液２５ｇを１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン５０ｇでさらに希釈した後、１－メトキシプロパノール８ｇ、トリプロピ

ルアミン０．２ｇと共に添加剤として、ゲラニオール３ｇを加えたこと以外は、本発明例１と同様にして電着液を調製し、この電着液を用いて絶縁銅線を製造した。得られた絶縁銅線は、発泡の無い膜厚均一性に優れた皮膜厚さ４０μｍのポリアミドイミド絶縁皮膜で被覆されていた。

[0074] ［ポリアミドイミドの分子量］

本発明例１、２で用いたＯＨ基変性ポリアミドイミド及び比較例１、２で用いたポリアミドイミドの重量平均分子量と数平均分子量とを、高速ＧＰＣ装置（東ソー株式会社製：ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ）を使用し、両親媒性で排除限界分子量4×10^{7}以上のカラムを用い、示唆屈折計にて検出した数値を標準ポリスチレン換算して測定した。なお、移動相には、ジメチルアセトアミドに吸着抑制剤として臭化リチウムとリン酸を添加したものを用いた。

[0075] ［絶縁銅線の耐熱性評価］

平角銅線（長さ３００ｍｍ×幅１０ｍｍ）に、本発明例１、２及び比較例１、２で調製した電着液を用いて絶縁皮膜を形成して、絶縁銅線を得た。絶縁銅線は、銅線として平角銅線を用いたこと以外は、本発明例１（４）と同様にして製造した。得られた絶縁導線の絶縁皮膜の厚さを表１に示す。

[0076] 次いで、得られた絶縁銅線を３００℃で３分、５分、１０分、３０分の各時間加熱した。加熱後の絶縁銅線（試験片）について、平角銅線と絶縁皮膜との密着性（浮き長さ）、及び絶縁皮膜の弾性率を下記の方法により測定した。その結果を、表１に示す。

[0077] 密着性は、ＪＩＳ　Ｃ　３２１６－３（巻線試験方法－第３部：機械的特性）の「５．５密着試験」に規定された方法に準拠して測定した。試験片（長さ３００ｍｍ×幅１０ｍｍ）の長さ方向の中央に、絶縁皮膜表面から銅線表面に達する切れ目を入れ、次いで試験片を卓上形精密万能試験機（株式会社島津製作所製、オートグラフＡＧＳ－１０ｋＮＸ）を用い１秒間当り５±１ｍｍの速度で、伸長率が１５％となるまで伸長させた後、試験片に入れた切れ目の周囲を観察し、銅線から浮いている絶縁皮膜の長さ（浮き長さ）を測定した。なお、浮き長さの測定は、試験片の全面に対して行い、各面で測

定された浮き長さのうち最大の長さを表１に記載した。

[0078] 弾性率は、ＪＩＳ　Ｋ　７１２７（プラスチック－引張特性の試験方法－第３部：フィルム及びシートの試験条件）に記載された方法に準拠して測定した。試験片（長さ３００ｍｍ×幅１０ｍｍ）から絶縁被膜片（長さ１５０ｍｍ、幅１０ｍｍ）を剥がし取った。そして、剥がし取った縁被膜片の弾性率を、試験速度５ｍｍ／分の条件で測定した。

[0079]

[表1]

	電着液				絶縁被膜の厚さ（μm）	絶縁銅線の耐熱性評価							
	ポリアミドイミド			添加剤		300℃×3分		300℃×5分		300℃×10分		300℃×30分		300℃×60分	
	末端基	数平均分子量	重量平均分子量			密着性（浮き長さ）（mm）	弾性率（MPa）	密着性（浮き長さ）（mm）	弾性率（MPa）	密着性（浮き長さ）（mm）	弾性率（MPa）	密着性（浮き長さ）（mm）	弾性率（MPa）	密着性（浮き長さ）（mm）	弾性率（MPa）
本発明例1	OH基	3.1×10^4	19.0×10^4	無	38	0.2	3000	0.6	3100	0.7	3200	1.2	3200	1.5	3200
本発明例2	OH基	2.9×10^4	21.7×10^4	無	41	0.3	3200	0.6	3300	0.6	3300	1.2	3400	1.4	3400
比較例1	NCO基	2.5×10^4	25.6×10^4	無	41	20<	3000	20<	3300	20<	3300	20<	3300	20<	3300
比較例2	NCO基	2.5×10^4	25.6×10^4	有（ゲラニオール）	37	0.5	3100	1.6	3300	5.4	3400	20<	3400	20<	3400

[0080] 末端がＮＣＯ基であるポリアミドイミドを含む比較例１の電着液を用いて製造した絶縁銅線は、３００℃で３分間加熱したときの絶縁皮膜の浮き長さが２０ｍｍ以上であり、高温環境下での平角銅線と絶縁皮膜との密着性が大きく低下した。

末端がＮＣＯ基であるポリアミドとゲラニオールとを含む比較例２の電着液を用いて製造した絶縁銅線は、３００℃で３分間加熱したときの絶縁皮膜の浮き長さは０．５ｍｍであったが、３００℃で３０分間加熱したときの絶縁皮膜の浮き長さは２０ｍｍ以上であり、平角銅線と絶縁皮膜との密着性を維持できる時間が短かった。

[0081] これに対して末端がＯＨ基であるＯＨ基変性ポリアミドイミドを含む本発明例１、２の電着液を用いて製造した絶縁銅線は、３００℃で６０分間加熱したときの絶縁皮膜の浮き長さが１．５ｍｍ以下であった。また、本発明例１、２の電着液を用いて製造した絶縁銅線は、弾性率も比較例１、２と同程度であり、弾性率を維持しながら平角銅線と絶縁皮膜との密着性を維持できる時間が顕著に長くなった。

産業上の利用可能性

[0082] 高温環境下で長期間保存しても導体との密着性に優れる絶縁皮膜を形成することができる絶縁皮膜形成用樹脂と、ワニスと、電着液と、絶縁導体の製造方法を提供することが可能となる。

請求の範囲

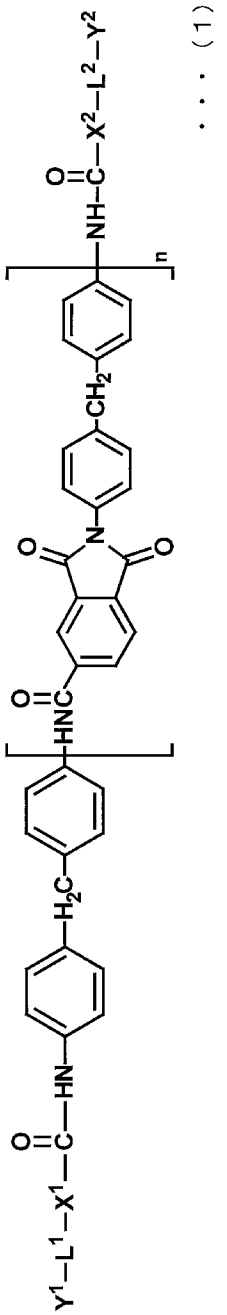
[請求項1] 末端がＯＨ基又はＳＨ基である変性ポリアミドイミド、及び末端がＯＨ基又はＳＨ基である変性ポリイミドの少なくとも一方を含むことを特徴とする絶縁皮膜形成用樹脂。

[請求項2] 前記変性ポリアミドイミド及び前記変性ポリイミドは、重量平均分子量が１０×１０^4～３０×１０^{4}の範囲にあるか、あるいは数平均分子量が２×１０^4～５×１０^{4}の範囲にあることを特徴とする請求項１に記載の絶縁皮膜形成用樹脂。

[請求項3] 前記変性ポリアミドイミドは、末端がＮＣＯ基であるポリアミドイミドのＮＣＯ基と直鎖状ジオールのＯＨ基又は直鎖状ジチオールのＳＨ基とが結合したものであることを特徴とする請求項１または２に記載の絶縁皮膜形成用樹脂。

[請求項4] 前記変性ポリアミドイミドは、下記の一般式（１）で表される化合物であることを特徴とする請求項３に記載の絶縁皮膜形成用樹脂：

[化1]

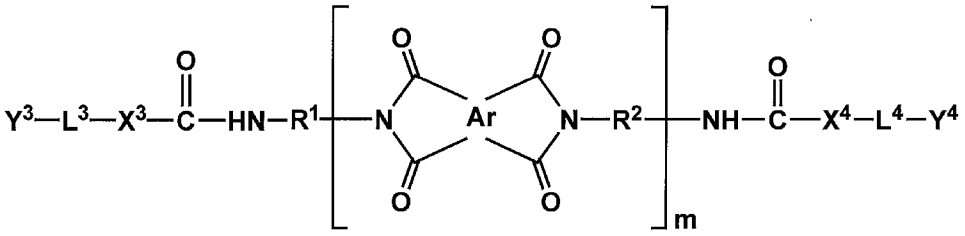


（式中、X^1及びX^2は、それぞれ独立してＯ又はＳであり、L^1及びL^2は、それぞれ独立して炭素原子数が２～１２の範囲にあるアルキレン基であり、Y^1は、X^1がＳの場合はＳＨであってX^1がＯの場合はＯＨであり、Y^2は、X^2がＳの場合はＳＨであってX^2がＯの場合はＯＨであり、ｎは、３０以上の整数である。）

[請求項5] 前記変性ポリイミドは、末端がＮＣＯ基であるポリイミドのＮＣＯ基と直鎖状ジオールのＯＨ基又は直鎖状ジチオールのＳＨ基とが結合したものであることを特徴とする請求項１又は２に記載の絶縁皮膜形成用樹脂。

[請求項6] 前記変性ポリイミドは、下記の一般式（２）で表される化合物であることを特徴とする請求項５に記載の絶縁皮膜形成用樹脂：

[化2]



・・・（２）

（式中、Ａｒは、４価の芳香族基であり、R^1及びR^2は、それぞれ独立して２価の有機基であり、X^3及びX^4は、それぞれ独立してＯ又はＳであり、L^3及びL^4は、それぞれ独立して炭素原子数が２～１２の範囲にあるアルキレン基であり、Y^3は、X^3がＳの場合はＳＨであってX^3がＯの場合はＯＨであり、Y^4は、X^4がＳの場合はＳＨであってX^4がＯの場合はＯＨであり、ｍは、３０以上の整数である。）

[請求項7] 絶縁皮膜形成用樹脂と、極性溶媒とを含むワニスであって、

前記絶縁皮膜形成用樹脂が、請求項１～６のうちいずれか１項に記載の絶縁皮膜形成用樹脂であることを特徴とするワニス。

[請求項8] 請求項７に記載のワニスを導体の表面に塗布して、前記導体の表面に塗布層を形成する工程と、

前記塗布層を加熱して、生成した絶縁皮膜を前記導体に焼き付ける工程と、

を有することを特徴とする絶縁導体の製造方法。

[請求項9] 絶縁皮膜形成用樹脂と、極性溶媒と、水と、貧溶媒と、塩基とを含む電着液であって、

前記絶縁皮膜形成用樹脂が、請求項１～６のうちいずれか１項に記載の絶縁皮膜形成用樹脂であることを特徴とする電着液。

[請求項10] 請求項９に記載の電着液を導体の表面に電着させて、前記導体の表面に電着層を形成する工程と、

前記電着層を加熱して、生成した絶縁皮膜を前記導体に焼き付ける工程と、

を有することを特徴とする絶縁導体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/042831

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C09D179/08(2006.01)i, C09D5/25(2006.01)i, C09D5/44(2006.01)i, C25D13/00(2006.01)i, C25D13/06(2006.01)i, H01B3/30(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)
Int.Cl. C09D179/08, C09D5/25, C09D5/44, C25D13/00, C25D13/06, H01B3/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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.
X Y	JP 2007-217496 A (SOKEN CHEM & ENG CO., LTD.) 30 August 2007, claim 1, paragraphs [0002], [0003], [0008], [0010], [0011], [0018], examples (Family: none)	1-3, 7-8 4, 9-10
X	JP 2007-217499 A (SOKEN CHEM & ENG CO., LTD.) 30 August 2007, claim 1, paragraphs [0001], [0002], [0005], [0020], examples (Family: none)	1

☒ 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	Date of mailing of the international search report
26.12.2018	15.01.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/042831

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2017/141885 A1 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 24 August 2017, claim 1, examples 1-10 & CN 108603074 A & KR 10-2018-0112789 A	4, 9-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０４２８３１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D179/08(2006.01)i, C09D5/25(2006.01)i, C09D5/44(2006.01)i, C25D13/00(2006.01)i, C25D13/06(2006.01)i, H01B3/30(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D179/08, C09D5/25, C09D5/44, C25D13/00, C25D13/06, H01B3/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１８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
X Y	JP 2007-217496 A（綜研化学株式会社）2007.08.30, 請求項１、［０００２］－［０００３］、［０００８］、［００１０］－［００１１］、［００１８］、実施例（ファミリーなし）	1-3, 7-8 4, 9-10
X	JP 2007-217499 A（綜研化学株式会社）2007.08.30, 請求項１、［０００１］－［０００２］、［０００５］、［００２０］、実施例（ファミリーなし）	1

☑　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	国際調査報告の発送日
２６．１２．２０１８	１５．０１．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｚ　３１２２
井上　能宏
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

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
Y	WO 2017/141885 A1（三菱マテリアル株式会社）2017.08.24, 請求項１、実施例１－１０ & CN 108603074 A & KR 10-2018-0112789 A	4, 9-10