

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 11 月 27 日(27.11.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/189002 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 79/08 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/063215
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 19 日(19.05.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-106450 2013 年 5 月 20 日(20.05.2013) JP
- (71) 出願人: ユニチカ株式会社(UNITIKA LTD.) [JP/JP];
〒6600824 兵庫県尼崎市東本町 1 丁目 5 0 番地
Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 繁田 朗(SHIGETA, Akira); 〒6110021 京
都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会
社宇治事業所内 Kyoto (JP). 吉田 猛(YOSHIDA,
Takeshi); 〒6110021 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番
地 ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP).
山田 祐己(YAMADA, Yuki); 〒6110021 京都府宇
治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会社宇治
事業所内 Kyoto (JP). 森北 達弥(MORIKITA, Tat-
suya); 〒6110021 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地
ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP). 細田
雅弘(HOSODA, Masahiro); 〒6110021 京都府宇治
市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会社宇治事
業所内 Kyoto (JP). 越後 良彰(ECHIGO, Yoshiaki);
〒6110021 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユ
ニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.);
〒5300017 大阪府大阪市北区角田町 8 番 1 号梅
田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所
Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYIMIDE PRECURSOR SOLUTION

(54) 発明の名称: ポリイミド前駆体溶液

(57) Abstract: The purpose of the invention is to provide a polyimide precursor solution having excellent environmental compatibility and good storage stability and leveling properties, the polyimide precursor solution making it possible to produce a polyimide molded article having excellent mechanical strength. The invention provides a polyimide precursor solution obtained by dissolving polyamic acid and a salt of a weakly basic compound having an acid dissociation constant (pKa) of 4.5-8.5 in a solvent containing a polyhydric alcohol.

(57) 要約: 本発明は機械的強度に優れたポリイミド成形体を製造することができ、環境適合性に優れ、保存安定性やレベリング性が良好なポリイミド前駆体溶液の提供を目的とする。本発明は、ポリアミック酸と酸解離定数 (pKa) が 8.5 以下、4.5 以上の弱塩基性化合物との塩が、多価アルコールを含む溶媒に溶解してなるポリイミド前駆体溶液を提供する。



WO 2014/189002 A1

明 細 書

発明の名称：ポリイミド前駆体溶液

技術分野

[0001] 本発明は、ポリイミド前駆体溶液に関する。このポリイミド前駆体溶液から得られるポリイミド成形体は、優れた機械的強度と高い耐熱性を有する。

背景技術

[0002] 芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンから得られる芳香族ポリイミドからなる成形体は、耐熱性、機械的強度、電気特性、耐溶剤性などの特性が優れるために、電子産業分野、複写機分野、航空機分野などで広く用いられている。この芳香族ポリイミドは溶解性が乏しいので、通常は、ポリイミド前駆体であるポリアミック酸をNMP（N-メチル-2-ピロリドン）、DMF（N,N-ジメチルホルムアミド）、DMAc（N,N-ジメチルアセトアミド）等のアミド系溶媒に溶解した溶液を、基材表面上に塗布し、次いで高温で硬化（イミド化）させて、フィルムやベルト等のポリイミド成形体を得ている。このポリアミック酸溶液に溶媒として前記アミド系溶媒を使用した場合、このアミド系溶媒がポリイミド成形時に大気中に放出されるので、環境適合性の観点から改良すべき点があった。

[0003] そこで、前記アミド系溶媒を使用しないポリイミド前駆体溶液が提案されている。

[0004] 例えば、特許文献1～6にはポリアミック酸と塩基性化合物との塩を、実質的に有機溶媒を含まない水に溶解させて得られるポリイミド前駆体溶液が提案されている。

[0005] しかしながら、特許文献1～6で開示されたような、高濃度の水を含有するポリイミド前駆体溶液は、水固有の高い表面張力の為、基材表面に塗布して成形する際にレベリング性が充分ではなく、塗膜のはじき現象が発生したり、厚みムラが生じやすいという問題があった。また保存安定性にも問題があった。

[0006] また、特許文献 7、8 には、特定のアルコールを含む溶媒を反応溶媒とし、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の強塩基性化合物の存在下に、テトラカルボン酸成分と、ジアミン成分とを反応させて得られるポリイミド前駆体溶液が提案されている。しかしながら、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の強塩基性化合物が配合されたアルコールを重合溶媒として用いると、高重合度のポリイミド前駆体を得ることが困難である上、保存安定性にも問題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平 8－5 9 8 3 2 号公報
特許文献2：特開 2 0 0 2－2 2 6 5 8 2 号公報
特許文献3：国際公開 2 0 1 2／8 5 4 3 号
特許文献4：国際公開 2 0 1 3／3 5 8 0 6 号
特許文献5：国際公開 2 0 1 3／1 0 5 6 1 0 号
特許文献6：特開 2 0 1 3－1 4 4 7 5 0 号公報
特許文献7：特開 2 0 1 3－1 4 4 7 5 1 号公報
特許文献8：特開 2 0 1 4－3 1 4 4 5 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] そこで、本発明は上記課題を解決するものであって、機械的強度に優れたポリイミド成形体を製造することができ、環境適合性に優れ、保存安定性やレベリング性が良好なポリイミド前駆体溶液の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究した結果、ポリアミク酸と特定の塩基性化合物との塩が特定の溶媒に溶解し、均一なポリイミド前駆体溶液が得られ、その溶液から機械的強度に優れたポリイミド成形体を製造することができることを見出し本発明の完成に至った。

即ち、本発明は下記を趣旨とするものである。

- 1) ポリアミック酸と酸解離定数 (pK_a) が 8.5 以下、4.5 以上の弱塩基性化合物との塩が、多価アルコールを含む溶媒に溶解してなるポリイミド前駆体溶液。
- 2) 多価アルコールを含む溶媒が多価アルコールと水との混合溶媒である前記ポリイミド前駆体溶液。
- 3) 混合溶媒が 70 質量%未満の水含有量を示す前記ポリイミド前駆体溶液。
- 4) ポリアミック酸として、単離された固体状ポリアミック酸を用いた前記ポリイミド前駆体溶液。

発明の効果

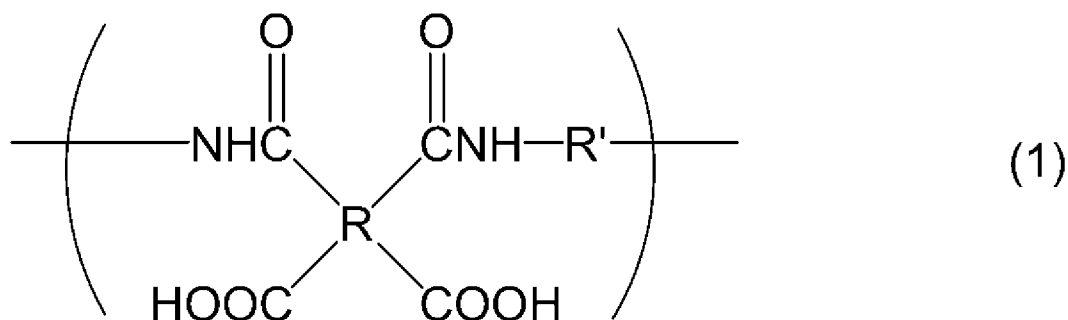
[0010] 本発明のポリイミド前駆体溶液は、アミド系溶媒を使用しないので環境適合性に優れ、保存安定性や塗膜のレベリング性が良好であり、さらに多価アルコールという比較的沸点の高い溶媒を使用するので成形の際のプロセス制御が容易となり、厚みの均一な塗膜が得られる。従い、本発明のポリイミド前駆体溶液は、ポリイミド前駆体溶液として好適に使用することができ、この溶液からは優れた特性を有するポリイミド成形体を得られる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明におけるポリイミド前駆体は芳香族ポリイミド前駆体であって、一般式 (1) で表される構成ユニットを有するポリアミック酸のホモポリマーまたはコポリマーである。このポリイミド前駆体から得られるポリイミドは、非熱可塑性ポリイミドであることが好ましく、そのガラス転移温度は 250℃以上であることが好ましい。

[0012]

[化1]



[0013] ここで、Rは少なくとも1つの炭素6員環を含む4価の芳香族残基を示し、4価のうちの2価ずつは対をなし、各一对の2価は炭素6員環内の隣接する炭素原子により提供される。

[0014] また、R'は1～4個の炭素6員環を持つ2価の芳香族残基を示す。

[0015] 前記ポリアミック酸はテトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応させて得ることができる。

[0016] 前記テトラカルボン酸成分は、芳香族環を有するテトラカルボン酸類（テトラカルボン酸、その二無水物或いはエステル化物など）であって、具体的には、例えば、ピロメリット酸類、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸類、4, 4'-オキシジフタル酸類、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸類、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸類、p-ターフェニルテトラカルボン酸類、m-ターフェニルテトラカルボン酸類等、及びそれらの混合物を挙げることができる。

[0017] これらの中で、ピロメリット酸類、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸類、4, 4'-オキシジフタル酸類、及びそれらの混合物が好ましい。

[0018] 前記ジアミン成分は、芳香族ジアミンであって、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エーテル（4, 4'-オキシジアニリン）、3, 4'-オキシジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 4-トルエンジアミン、

2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)メタン、2, 4-ジアミノトルエンなどを挙げることができる。

[0019] これらの中で、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エーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、及びそれらの混合物が好ましい。

[0020] 前記ポリアミック酸としては、単離された固体状ポリアミック酸を用いることが好ましい。単離された固体状ポリアミック酸を用いる、とは、本発明のポリイミド前駆体溶液の製造に際し、予め別の系で重合された固体状ポリアミック酸を用いる、という意味である。固体状ポリアミック酸としては、例えば、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを懸濁重合して得られるポリアミック酸粉体を好ましく用いることができる。懸濁重合法によるポリアミック酸は、例えば、特許第2951484号公報や3386856号公報等に記載されている方法で得ることが出来る。即ち、前記テトラカルボン酸成分とジアミン成分の略等モルを、このポリアミック酸を溶解しない貧溶媒中で反応させて得ることができる。この反応温度は、-20~60℃、特に0~30℃が好ましい。このように貧溶媒中で反応させると、反応生成物であるポリアミック酸は、貧溶媒には溶解せずに、溶媒中に懸濁状態になっているので、濾過・乾燥などの通常の方法によって溶媒を除去して粉体状のポリアミック酸を得ることが出来る。ここで、貧溶媒とは、25℃でポリアミック酸の溶解度が溶媒100gに対し1g未満である溶媒を言い、具体的には、エーテル類、ケトン類等の溶媒を用いることができる。これらの中で、THF（テトラヒドロフラン）、アセトン及びそれらの混合物が好ましく用いられる。このような懸濁重合法により高重合度の固体状ポリアミック酸を得ることができ、これを用い、高重合度のポリイミド前駆体溶液を得ることができる。得られた粉体状のポリアミック酸中の貧溶媒の含有量

は粉体全質量に対し、1質量%未満としておくことが好ましい。

[0021] 本発明のポリイミド前駆体溶液は、前記ポリアミック酸と酸解離定数 (pK_a) が8.5以下、4.5以上、好ましくは8.5以下、5.5以上、より好ましくは8.5以下、7.0以上の弱塩基性化合物からなる塩をポリイミド前駆体として使用する。ここで、塩基性化合物の pK_a とは、塩基の強さを定量的に表すための指標のひとつであり、その塩基の共役酸の酸解離定数の値である。すなわち、酸からプロトンが放出される解離反応の平衡定数 (K_a) の負の常用対数で表され、測定温度25℃で酸塩基滴定を行って求められる。 pK_a の値は大きいほど強い塩基であることを示す。 pK_a が8.5以下、4.5以上の弱塩基性化合物の代表的な例としては、含窒素複素環式化合物を挙げることができる。具体的には、ピリジン、2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン等のピリジン誘導体、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、4-エチル-2-メチルイミダゾール、1-メチル-4-エチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、キノリン、イソキノリン等のキノリン誘導体等を挙げることが出来る。これらの中で、1,2-ジメチルイミダゾールおよび2-エチル-4-メチルイミダゾールが好ましく用いられる。なお、複数の pK_a 値を有する塩基性化合物については、最大値を、その塩基性化合物の pK_a 値とする。

[0022] 前記ポリアミック酸に対する弱塩基性化合物の配合量としては、ポリアミック酸の構成ユニット1モルに対し、1~4モルが好ましく、1.5~3モルがより好ましい。弱塩基性化合物は2種以上組み合わせて配合されてよく、その場合、それらの合計配合量が上記範囲内であればよい。

[0023] 本発明のポリイミド前駆体溶液は、前記ポリアミック酸に、弱塩基性化合物と多価アルコールとを含む溶媒を加えて溶解させ溶液とすることにより得られる。ここで、多価アルコールとは、一分子内に2個以上のアルコール性水酸基を有する有機化合物を言う。多価アルコールの具体例としては、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、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等を挙げることが出来る。これらの中でエチレングリコール、ジエチレングリコールが好ましく用いられる。

[0024] 前記多価アルコールを含む溶媒として、多価アルコールのみからなる溶媒を用いることができるし、または多価アルコールと水との混合溶媒を用いることができる。いずれの溶媒においても、多価アルコールは1種またはそれ以上組み合わせて使用してもよい。原料コスト低減の観点から、好ましくは多価アルコールと水との混合溶媒を用いる。多価アルコールと水との混合溶媒中の水含有量は、保存安定性、塗膜レベリング性およびフィルム強度の観点から、溶媒全質量に対して70質量%未満であることが好ましく、60質量%未満であることがさらに好ましい。

[0025] 前記多価アルコールを含む溶媒は、多価アルコールおよび水以外の溶媒を含まないことが好ましく、特にアミド系溶媒の含有量は、環境適合性の観点から、溶媒全質量に対して2質量%未満であることが好ましく、1質量%未満であることがさらに好ましい。アミド系溶媒とは、水素原子がアルキル基により置換されていてもよいアミド結合を有する有機溶媒のことであり、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。

[0026] 溶液とする際、前記ポリイミド前駆体の濃度は、0.1～60質量%が好ましく、1～40質量%がより好ましく、10～30質量%が更に好ましい。ポリイミド前駆体の濃度は、ポリアミック酸と弱塩基性化合物との合計質量の、ポリイミド前駆体溶液全質量に対する割合として算出される。

[0027] また、前記ポリイミド前駆体の固有粘度 $[\eta]$ は、0.7以上が好ましく、1.0以上がより好ましく、1.2以上が更に好ましい。 $[\eta]$ の値が大

きいほど、閉環させポリイミドとした時に強度や弾性率等の特性が良好なものが得られやすい。なお、 $[\eta]$ は重合体の分子量と直接関係する値であり、N，N－ジメチルアセトアミド溶媒中でポリイミド前駆体濃度0.5質量％、25℃で測定する。

[0028] 本発明のポリイミド前駆体溶液は、弱塩基性化合物が共存する多価アルコールを含む溶媒中で、テトラカルボン酸成分とジアミン成分を直接反応させることにより得ることもできる。ただ、このようにすると、重合反応中にモノマである前記テトラカルボン酸成分の分解反応が進行し高重合度のポリアミック酸が得られにくいことがあるので、前記したように、単離された固体状ポリアミック酸と弱塩基性化合物とを多価アルコールを含む溶媒に溶解させることにより得ることが好ましい。ポリイミド前駆体溶液は、多価アルコールや水を含有すると、長期間保存により、ポリアミック酸の分子量が低下することがある。従い、ポリイミドの成形直前に、粉末状のポリアミック酸を溶液とすることが好ましい。また、得られたポリアミック酸溶液は、保存温度としては、10℃以下とすることが好ましく、0℃以下がより好ましい。

[0029] 本発明のポリイミド前駆体溶液は、通常の方法でフィルムやベルトに加工したり、被膜を形成させたりすることができる。フィルムに加工するには、ポリイミド前駆体の溶液をフィルムアプリーケーターによって所望の厚さにガラス板等の基材上にキャストし、溶媒を除去し、次いで加熱してイミド化すると、ポリイミドフィルムが得られる。同様にして目的の基材上に溶液を塗布して、乾燥、加熱すれば、基材をポリイミドで被覆することができる。

[0030] さらに、本発明のポリイミド前駆体溶液は、必要に応じ、例えば、顔料、導電性のカーボンプラック及び金属粒子のような充填材、リチウム2次電池活物質、研磨材、誘電体、潤滑剤等公知のフィラーを配合することができる。また、他の重合体や例えばエーテル類、一価アルコール類、ケトン類、エステル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類等の溶媒を本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。

[0031] 本発明のポリイミド前駆体溶液から製造されたフィルム、および被膜は、例えば、各種電気絶縁フィルム（耐熱絶縁テープ、耐熱粘着テープ、高密度磁気記録ベース、コンデンサー、FPC等）、複写機用中間転写ベルト、複写機用定着ベルト、リチウム2次電池用電極、フッ素樹脂やグラファイト等を充填した摺動部材、ガラス繊維や炭素繊維で強化した構造部材、各種スペーサ（パワートランジスターの絶縁スペーサ、磁気ヘッドスペーサ、パワーリレーのスペーサ、トランスのスペーサ等）、電線・ケーブル絶縁被覆、エナメルコーティング材（太陽電池、低温貯蔵タンク、宇宙断熱材、集積回路、スロットライナー等）、限外濾過膜、ガス分離膜等の製造に好適に用いられる。

実施例

[0032] 以下、実施例に基づき本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0033] <ポリアミック酸粉体の調製>

実施例及び比較例で使用したポリアミック酸粉体を以下のようにして調製した。

[0034] <ポリアミック酸粉体A>

特許第2951484号実施例1記載の方法により、ピロメリット酸二無水物（PMDA）と4,4'-オキシジアニリン（ODA）からポリアミック酸粉体を得た。すなわち、PMDA 21.9gをTHF 500mlに溶解し、0℃に保った。これにODA 20.0gのTHF溶液500mlを徐々に加え、0℃で2時間反応させポリアミック酸を含有する懸濁液を得た。懸濁液からポリアミック酸を単離してポリアミック酸の粉体を得た。このときのポリアミック酸の $[\eta]$ は、1.50であった。これをポリアミック酸粉体Aとする。

[0035] <ポリアミック酸粉体B>

特許第2951484号実施例3記載の方法により、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）と4,4'-オキシジ

アニリン（ODA）からポリアミック酸粉体を得た。すなわち、BPDA 2.96 gをTHF 50 mlに懸濁し、0℃に保った。これにODA 2.00 gをTHF 50 mlに溶解した溶液を徐々に加え、0℃で2時間反応させポリアミック酸の懸濁液を得た。懸濁液からポリアミック酸を単離してポリアミック酸の粉体を得た。このときのポリアミック酸の $[\eta]$ は、2.19であった。これをポリアミック酸粉体Bとする。

[0036] <ポリアミック酸粉体C>

3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）とp-フェニレンジアミン（PDA）からポリアミック酸粉体を得た。すなわち、BPDA 8.06 gをアセトン 60 mlに懸濁し、室温（20℃）に保った。これにPDA 2.91 gをアセトン 129 mlに溶解した溶液を徐々に加え、室温で1時間反応させポリアミック酸の懸濁液を得た。懸濁液からポリアミック酸を単離してポリアミック酸の粉体を得た。このときのポリアミック酸の $[\eta]$ は、1.85であった。これをポリアミック酸粉体Cとする。

[0037] 下記の実施例及び比較例において得られたポリイミド前駆体溶液の特性等は、以下の方法で評価した。

[0038] <保存安定性>

ポリイミド前駆体溶液を25℃で100時間放置した後のポリアミック酸の固有粘度を測定し、その変化率が10%未満である場合、保存安定性が「良好」、その変化率が10%以上である場合、保存安定性が「不良」と判定した。

[0039] <レベリング性>

ポリイミド前駆体溶液を基材であるガラス板上にフィルムアプリーケーターを用いて塗布し、その塗膜を、窒素ガス雰囲気下、50℃で10分間、80℃で30分間、120℃で30分間、200℃で20分間、300℃で20分間、次いで350℃で10分間加熱処理して、厚みが約20 μ mのポリイミドフィルム塗膜を形成した。その後、ポリイミドフィルムをガラス板か

ら剥離して10平方cm角に切り出した後、任意の9か所の厚みを測定した。その厚みの変動幅が平均値に対し±10%未満である場合、レベリング性が「良好」、その変動幅が±10%以上である場合、レベリング性が「不良」と判定した。

[0040] <フィルム強度特性>

前記ポリイミドフィルムの引張強度をASTM D882に基づいて測定し、ポリイミドフィルムの引張強度が12kg/mm²以上である場合、機械的強度が「良好」、ポリイミドフィルムの引張強度が12kg/mm²未満である場合、機械的強度が「不良」と判定した。

[0041] [実施例1]

ポリアミック酸粉体Aと1,2-ジメチルイミダゾール (pKa 7.7)との混合物(1,2-ジメチルイミダゾールはポリアミック酸の構成ユニット1モルに対し2.5モル使用)を25℃でエチレングリコールに溶解し、ポリイミド前駆体として15質量%の濃度を有するポリイミド前駆体溶液A-1を得た。この前駆体溶液の特性評価結果を表1に示す。

[0042] [実施例2]

ポリアミック酸粉体Bと1,2-ジメチルイミダゾール (pKa 7.7)との混合物(1,2-ジメチルイミダゾールはポリアミック酸の構成ユニット1モルに対し2.5モル使用)を25℃でエチレングリコールに溶解し、ポリイミド前駆体として15質量%の濃度を有するポリイミド前駆体溶液B-1を得た。この前駆体溶液の特性評価結果を表1に示す。

[0043] [実施例3]

塩基性化合物として、2-エチル-4-メチルイミダゾール (pKa 8.3)を用いたこと以外は、実施例2と同様にしてポリイミド前駆体溶液B-2を得た。この前駆体溶液の特性評価結果を表1に示す。

[0044] [実施例4]

溶媒として、ジエチレングリコールを用いたこと以外は、実施例1と同様にしてポリイミド前駆体溶液A-2を得た。この前駆体溶液の特性評価結果

を表 1 に示す。

[0045] [実施例 5]

溶媒として、ジエチレングリコールを用いたこと以外は、実施例 2 と同様にしてポリイミド前駆体溶液 B-3 を得た。この前駆体溶液の特性評価結果を表 1 に示す。

[0046] [実施例 6]

溶媒として、エチレングリコールと水の混合溶媒（混合質量比 エチレングリコール：水＝80：20）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリイミド前駆体溶液 A-3 を得た。この前駆体溶液の特性評価結果を表 1 に示す。

[0047] [実施例 7]

溶媒として、エチレングリコールと水の混合溶媒（混合質量比 エチレングリコール：水＝80：20）を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にしてポリイミド前駆体溶液 B-4 を得た。この前駆体溶液の特性評価結果を表 1 に示す。

[0048] [実施例 8]

ポリアミック酸粉体 C と 1, 2-ジメチルイミダゾール（ pK_a 7.7）との混合物（1, 2-ジメチルイミダゾールはポリアミック酸の構成ユニット 1 モルに対し 2.5 モル使用）を 25℃でエチレングリコールと水の混合溶媒（混合質量比 エチレングリコール：水＝80：20）に溶解し、ポリイミド前駆体として 15 質量%の濃度を有するポリイミド前駆体溶液 C-1 を得た。この前駆体溶液の特性評価結果を表 1 に示す。

[0049] [実施例 9]

溶媒として、エチレングリコールと水の混合溶媒（混合質量比 エチレングリコール：水＝50：50）を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にしてポリイミド前駆体溶液 B-5 を得た。この前駆体溶液の特性評価結果を表 1 に示す。

[0050] [実施例 10]

溶媒として、ジエチレングリコールと水の混合溶媒（混合質量比 ジエチレングリコール：水＝60：40）を用いたこと以外は、実施例8と同様にしてポリイミド前駆体溶液C-2を得た。この前駆体溶液の特性評価結果を表1に示す。

[0051] [比較例1]

溶媒として、メタノールを用いたこと以外は、実施例1と同様にしてポリイミド前駆体溶液A-4を得ようとしたが、ポリアミック酸粉体Aが完全に溶解せず均一な溶液を得ることができなかった。

[0052] [比較例2]

溶媒として、エタノールを用いたこと以外は、実施例2と同様にしてポリイミド前駆体溶液B-6を得ようとしたが、ポリアミック酸粉体Bが完全に溶解せず均一な溶液を得ることができなかった。

[0053] [比較例3]

溶媒をn-ブタノールとしたこと以外は、実施例2と同様にしてポリイミド前駆体溶液B-7を得ようとしたが、ポリアミック酸粉体Bが完全に溶解せず均一な溶液を得ることができなかった。

[0054] [比較例4]

塩基性化合物として、強塩基性化合物であるトリエチルアミン（ pK_a 11.8）としたこと以外は、実施例1と同様にしてポリイミド前駆体溶液A-5を得た。これらの前駆体溶液の特性評価結果を表1に示す。

[0055] [比較例5]

塩基性化合物として、強塩基性化合物であるトリエチレンジアミン（ pK_a 8.8）としたこと以外は、実施例1と同様にしてポリイミド前駆体溶液A-6を得た。これらの前駆体溶液の特性評価結果を表1に示す。

[0056] [比較例6]

溶媒を水としたこと以外は、実施例2と同様にしてポリイミド前駆体溶液B-8を得た。これらの前駆体溶液の特性評価結果を表1に示す。

[0057] [比較例7]

溶媒を水、塩基性化合物を強塩基性化合物であるトリエチルアミン（ $pK_a = 11.8$ ）としたこと以外は、実施例 2 と同様にしてポリイミド前駆体溶液 B-9 を得た。これらの前駆体溶液の特性評価結果を表 1 に示す。

[0058] [表1]

	ポリイミド 前駆体溶液	特性評価結果		
		保存安定性	レベリング性	フィルム 機械的強度
実施例 1	A-1	良好	良好	良好
実施例 2	B-1	良好	良好	良好
実施例 3	B-2	良好	良好	良好
実施例 4	A-2	良好	良好	良好
実施例 5	B-3	良好	良好	良好
実施例 6	A-3	良好	良好	良好
実施例 7	B-4	良好	良好	良好
実施例 8	C-1	良好	良好	良好
実施例 9	B-5	良好	良好	良好
実施例 10	C-2	良好	良好	良好
比較例 1	A-4	—	—	—
比較例 2	B-6	—	—	—
比較例 3	B-7	—	—	—
比較例 4	A-5	不良	良好	不良
比較例 5	A-6	不良	良好	不良
比較例 6	B-8	不良	不良	良好
比較例 7	B-9	不良	不良	良好

[0059] 前記結果から、本発明のポリイミド前駆体溶液は、保存安定性やレベリング性に優れることが判る。さらに、このポリイミド前駆体溶液から得られるポリイミドフィルムは優れた機械的強度を有していることが判る。また、アミド系溶媒を使用していないので、環境適合性に優れている。

産業上の利用可能性

[0060] 本発明のポリイミド前駆体溶液は、FPC等の電気絶縁フィルム、複写機用ベルト、リチウム二次電池用電極、電線・ケーブル絶縁被覆、離膜等の製造に好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリアミック酸と酸解離定数（ pK_a ）が8.5以下、4.5以上の弱塩基性化合物との塩が、多価アルコールを含む溶媒に溶解してなるポリイミド前駆体溶液。
- [請求項2] 多価アルコールを含む溶媒が多価アルコールと水との混合溶媒である請求項1に記載のポリイミド前駆体溶液。
- [請求項3] 混合溶媒が70質量%未満の水含有量を示す請求項2に記載のポリイミド前駆体溶液。
- [請求項4] ポリアミック酸として、単離された固体状ポリアミック酸を用いた請求項1～3のいずれかに記載のポリイミド前駆体溶液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063215

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L79/08(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L79/08, C08G73/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-50611 A (Ube Industries, Ltd.), 06 March 2008 (06.03.2008), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 8-157599 A (Unitika Ltd.), 18 June 1996 (18.06.1996), entire text & US 5719253 A & EP 705862 A1 & DE 69514976 D	1-4

☒ 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
16 July, 2014 (16.07.14)

Date of mailing of the international search report
29 July, 2014 (29.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063215

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 53-90338 A (Dr. Beck & Co. AG), 09 August 1978 (09.08.1978), entire text & US 4169085 A & GB 1540554 A & DE 2702121 A & FR 2378072 A & CH 639993 A & MX 5662 U & AT 927477 A & SE 7800679 A & ES 465037 A & BR 7800216 A & IN 147590 A & IT 1111352 A	1-4
A	JP 52-108497 A (Showa Electric Wire & Cable Co., Ltd.), 10 September 1977 (10.09.1977), entire text (Family: none)	1-4
P,X	JP 2013-163800 A (Ube Industries, Ltd.), 22 August 2013 (22.08.2013), claims; paragraphs [0034] to [0059] & WO 2013/105611 A1 & TW 201335237 A	1-4
P,X	JP 2014-31445 A (Ube Industries, Ltd.), 20 February 2014 (20.02.2014), claims; paragraph [0025] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L79/08(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L79/08, C08G73/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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
A	JP 2008-50611 A（宇部興産株式会社）2008.03.06, 全文（ファミリーなし）	1-4
A	JP 8-157599 A（ユニチカ株式会社）1996.06.18, 全文 & US 5719253 A & EP 705862 A1 & DE 69514976 D	1-4
A	JP 53-90338 A（ドクトル・ベツク・ウント・コムパニー・アクチエ ンゲゼルシャフト）1978.08.09, 全文 & US 4169085 A & GB 1540554 A & DE 2702121 A & FR 2378072 A	1-4

☒ 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

16.07.2014

国際調査報告の発送日

29.07.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

久保 道弘

4 J

4514

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	& CH 639993 A & MX 5662 U & AT 927477 A & SE 7800679 A & ES 465037 A & BR 7800216 A & IN 147590 A & IT 1111352 A JP 52-108497 A (昭和電線電纜株式会社) 1977. 09. 10, 全文 (ファミリーなし)	1 - 4
P X	JP 2013-163800 A (宇部興産株式会社) 2013. 08. 22, 特許請求の範囲、【0034】 - 【0059】 & WO 2013/105611 A1 & TW 201335237 A	1 - 4
P X	JP 2014-31445 A (宇部興産株式会社) 2014. 02. 20, 特許請求の範囲、【0025】 (ファミリーなし)	1 - 4