

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-325580

(43)公開日 平成4年(1992)11月13日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 179/08	P L X	8830-4 J		
C 0 8 G 73/10	N T F	9285-4 J		
H 0 1 B 3/30		D 9059-5 G		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平3-96622	(71)出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号
(22)出願日	平成3年(1991)4月26日	(72)発明者	佐々木 重邦 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内
		(72)発明者	安藤 慎治 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内
		(72)発明者	松浦 徹 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内
		(74)代理人	弁理士 若林 忠

(54)【発明の名称】 耐熱性コーティング剤

(57)【要約】

【目的】 良好な耐熱性を有するポリアミド酸コーティング、およびそれを加熱キュア処理して良好な耐熱性、耐湿性ポリイミドコーティング剤を作製し、このポリイミドによって被覆したワイヤが良好な耐熱性、耐湿性を示すことを特徴とする。

【構成】 この発明によるコーティング剤は従来のポリイミド系コーティング剤に比較して、吸水率が1桁少ないという良好な特徴を持っていて、軟銅線に被覆することが可能である。

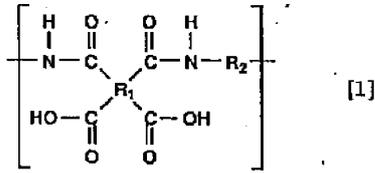
1

2

【特許請求の範囲】

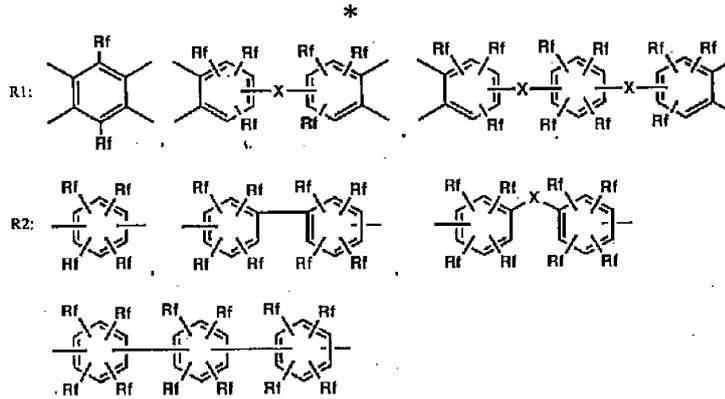
【請求項1】 下記一般式 [1] :

【化1】

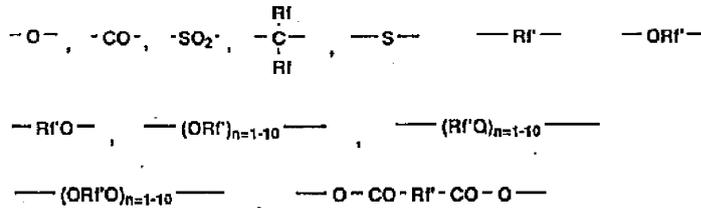


\* (ここで式中 R<sub>1</sub> , R<sub>2</sub> は下記の構造式:

【化2】



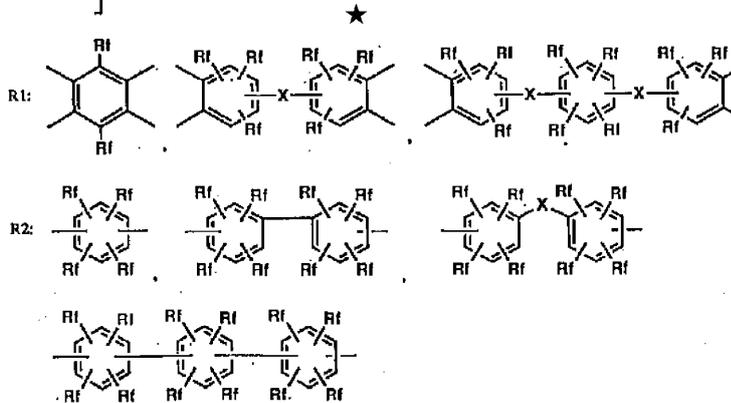
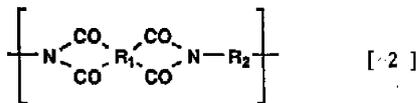
ここで式中 R f はフッ素、又はパーフルオロアルキル基、Xは下記構造式: ※【化3】



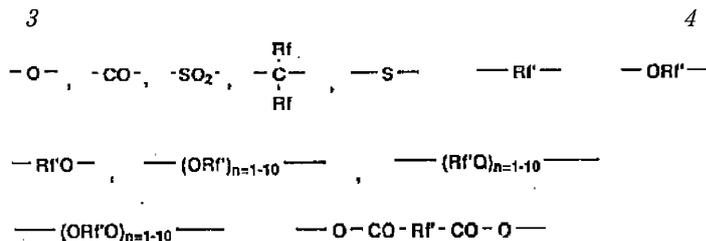
ここで式中 R f ' はパーフルオロアルキレン基を示す。\*) で表わされる全フッ素化ポリアミド酸を主成分とする耐熱性コーティング剤。 ★ (ここで式中 R<sub>1</sub> , R<sub>2</sub> は下記の構造式: 30 【化5】

【請求項2】 下記一般式 [2] :

【化4】



ここで式中 R f はフッ素、又はパーフルオロアルキル基、Xは下記構造式: 【化6】



ここで式中 R f ' はパーフルオロアルキレン基を示す。) で表わされる全フッ素化ポリイミド酸を主成分とすることを特徴とする耐熱性コーティング剤。

【請求項3】 請求項2によるポリイミドを主成分とする被膜を用いることを特徴とするポリイミド被覆ワイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は耐湿性に優れた耐熱性コーティング剤に関する。さらに詳しくは加熱キュア後に耐湿性に優れたコーティング膜を与える耐熱性コーティング剤に関するものであり、更に耐湿性に優れたポリマー被覆ワイヤ、特にポリイミド被覆ワイヤに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリマー系のコーティング剤としては種々のものが製造されている。例えば、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミドなどを有機溶媒に溶解したコーティング剤が製造されている。コーティング剤には用途により種々の性能が要求されるが、最も基本的な性質として信頼性、安定性に優れていること、すなわちコーティング膜の劣化要因である熱、湿気に強いことが要求される。耐熱性の観点で見れば、ポリマー系のコーティング剤ではポリイミドコーティング剤が最も優れており、多量の熱が発生する場所では、ポリイミドコーティング剤以外は使用できないことがある。しかしながらポリイミドコーティング剤には、加熱キュア後に形成されたコーティング膜が水分を吸収し易いという欠点があり、耐熱性に優れ、かつ耐湿性にも優れたコーティング膜を与えるコーティング剤の開発が望まれている。

【0003】 ポリマー被覆ワイヤはコイル、トランス等多くの静止機器、回転機器に用いられている。被覆用のポリマーには、耐摩耗性、耐熱性、耐湿性などが要求され、用途に応じてポリアミド、ウレタン樹脂、ポリエス

テル、ポリエステルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミドなどが用いられている。電子レンジや自動車などに用いられるポリマー被覆ワイヤには特に耐熱性が要求されるので、ポリエステルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミドが用いられ、更に、高度な耐熱性が必要な場所にはポリイミドが使用されている。しかしポリイミドは耐熱性に優れている反面、吸水率が大きく、そのために耐湿性が劣るという欠点があり、高湿度条件下でのポリイミド被覆ワイヤの信頼性に問題があった。耐熱性に優れ、かつ耐湿性にも優れたポリマー被覆ワイヤの開発が望まれている。

【0004】

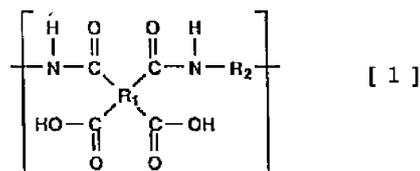
【発明が解決しようとする課題】 本発明はこのような現状にかんがみてなされたものであり、その目的は加熱キュア後に耐熱性に優れ、かつ耐湿性にも優れたコーティング膜を与えるコーティング剤を提供することにある、更に耐熱性、耐湿性に優れたポリマー被覆ワイヤを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明を概説すれば、本発明の第一の発明は全フッ素化ポリアミド酸を用いた耐熱性コーティング剤に関する発明であって、下記一般式 [1] :

【0006】

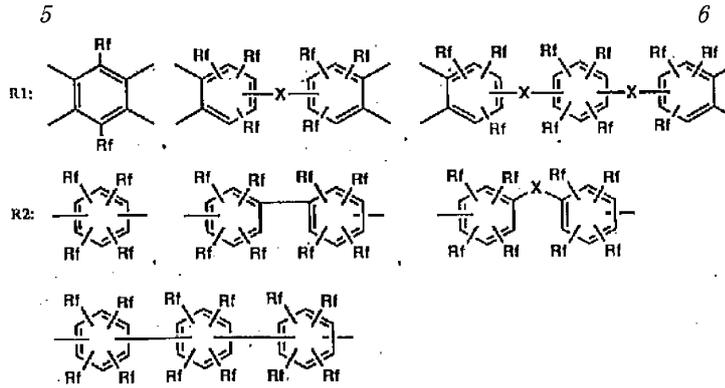
【化7】



(ここで式中 R<sub>1</sub> , R<sub>2</sub> は下記の構造式:

【0007】

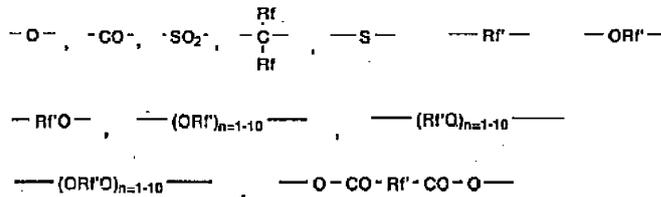
【化8】



ここで式中Rfはフッ素、又はパーフルオロアルキル基、Xは下記構造式：

\*【0008】

\*【化9】

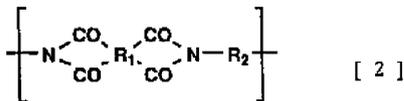


ここで式中Rf'はパーフルオロアルキレン基を示す。)で表わされる繰り返し単位を有する全フッ素化ポリアミド酸を主成分とすることを特徴とする。

【0009】また、本発明の第二の発明は全フッ素化ポリアミドを用いた耐熱性コーティング剤に関する発明であって、下記一般式【2】：

【0010】

【化10】



(式中R1, R2は上記【1】式の場合と同義である。)で表わされる繰り返し単位を有する全フッ素化ポリアミドを主成分とすることを特徴とする。

【0011】また、本発明の第三の発明は特定のポリアミドをワイヤに用いたポリアミド被覆ワイヤに関する発明であって、上記一般式【2】で表わされる繰り返し単位を有する全フッ素化ポリアミドを被覆に用いることを特徴とする。

【0012】本発明者らは、耐熱性、耐湿性に優れたポリアミド系コーティング剤に関する検討を進めた結果、コーティング剤の構成要素であるポリアミド酸またはポリアミドに未知の特定のポリアミド酸またはポリアミドを用いることにより、耐熱性、耐湿性に優れたポリアミド系コーティング剤が得られるという新しい事実を見いだし、このポリアミドを用いることにより耐熱性、耐湿性に優れたポリアミド被覆ワイヤが得られるという新しい事実を見いだし、本発明を完成するに至った。本発明の構成要素である、全フッ素化ポリアミド酸、全フッ素化ポリアミドはアルキル基、フェニル環等の炭素に結

合するすべての1価元素をフッ素、またはパーフルオロアルキル基とし、化学構造的に湿気の影響を受け難くすることによって耐湿性を向上させた。

【0013】本発明の全フッ素化ポリアミド酸、全フッ素化ポリアミドを製造する時に使用するテトラカルボン酸またはその誘導体としては、分子内のアルキル基、フェニル環等の炭素に結合するすべての1価元素をフッ素、またはパーフルオロアルキル基としたものであればどのようなものでもよい。テトラカルボン酸並びにその誘導体としての酸無水物、酸塩化物、エステル化物等として次のようなものが挙げられる。ここではテトラカルボン酸としての例を挙げると1、4-ジフルオロピロメリット酸、1-トリフルオロメチル-4-フルオロピロメリット酸、1、4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、1、4-ジ(ペンタフルオロエチル)ピロメリット酸、ヘキサフルオロ-3、3'、4、4'-ピフェニルテトラカルボン酸、ヘキサフルオロ-3、3'、4、4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2、2-ビス(3、4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1、3-ビス(3、4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1、4-ビス(3、4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン、ヘキサフルオロ-3、3'、4、4'-オキシビスフタル酸等が挙げられる。この中でピロメリット酸二無水物のベンゼン環にフルオロアルキル基を導入した含フッ素酸二無水物である1、4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物、1、4-ジ(ペンタフルオロエチル)ピロメリット酸二無水物等の製造方法は特願昭63-165056号に記載されている。

【0014】また本発明に用いることのできるジアミン

の例としては、アルキル基、フェニル環等の炭素に結合するすべての1価元素をフッ素、またはパーフルオロアルキル基としたものであればどのようなものでもよく、3、4、5、6-テトラフルオロ-1、2-フェニレンジアミン、2、4、5、6-テトラフルオロ-1、3-フェニレンジアミン、2、3、5、6-テトラフルオロ-1、4-フェニレンジアミン、4、4'-ジアミノオクタフルオロピフェニル、ビス(2、3、5、6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテル、ビス(2、3、5、6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)スルホン、ヘキサフルオロ-2、2'-(ビストリフルオロメチル)-4、4'-ジアミノピフェニル等が挙げられる。

【0015】本発明の全フッ素化ポリアミド酸の製造方法は、通常のポリアミド酸の製造条件と同じでよく、一般的にはN-メチル-2-ピロリドン、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミドなどの極性有機溶媒中で反応させる。本発明においてはジアミンまたはテトラカルボン酸二無水物とも単一化合物で用いるばかりでなく、複数のジアミン、テトラカルボン酸二無水物を混合して用いる場合がある。その場合は、複数または単一のジアミンのモル数の合計と複数または単一のテトラカルボン酸二無水物のモル数の合計が等しいかほぼ等しくするようにする。また全フッ素化ポリアミド酸を製造するときに、全フッ素化ではない酸無水物成分、ジアミン成分を用いることにより、一部フッ素化されていないポリアミド酸が製造されるが、その比率が大きくなければ特に問題はない。このようにして製造した全フッ素化ポリアミド酸の溶液そのものに更に必要であれば増量剤、着色剤、接着性カップリング剤等種々の添加剤を加えて、本発明のコーティング剤を得る。また溶媒を変更する場合には、製造したポリアミド酸溶液を貧溶媒に滴下し、析出したポリアミド酸固形物を好ましい溶媒に溶解してポリアミド酸溶液を得る。この溶液に必要であれば上記の添加剤を加えて本発明の耐熱性コーティング剤を得ることも可能である。また通常のポリイミドは、溶媒に対して不溶であるが、全フッ素化ポリイミドは溶媒に可溶なものが多く、ポリアミド酸から化学的または熱によりポリイミド化した後に溶媒に溶かして、コーティング剤を得ることも可能である。

【0016】本発明のポリイミド被覆ワイヤを製造する時には、このコーティング剤を軟銅線などの導体に塗布後加熱キュアし、ポリイミド被覆ワイヤを得る。

【0017】

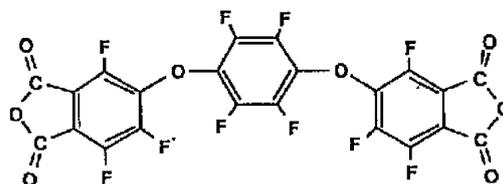
【実施例】以下の実施例により本発明の全フッ素化ポリアミド酸および全フッ素化ポリイミドを主成分とする耐熱性コーティング剤および本発明のポリイミド被覆ワイヤを詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

三角フラスコに以下の構造式を持つ1、4-ビス(3、4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物11.64g(20.0mmol)と2、4、5、6-テトラフルオロ-1、3-フェニレンジアミン3.602g(20.0mmol)、及びN、N-ジメチルアセトアミド(DMAc)86gを加えた。この溶液を窒素雰囲気中、室温で3日間攪拌し、ポリアミド酸のDMAc溶液を得た。この溶液を純水の中に滴下し、析出した全フッ素化ポリアミド酸を分離し、乾燥した。この固形全フッ素化ポリアミド酸をN、N-ジメチルホルムアミドに溶解し、耐熱性コーティング剤を得た。

【0018】

【化11】



20

このコーティング剤をアルミ板上にスピコーティングし、窒素雰囲気下70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、350℃で1時間加熱イミド化を行った。この試料を10%塩酸水溶液に浸し、アルミ板を溶解してポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの赤外吸収スペクトルを測定すると、イミド基に特有の吸収が1790cm<sup>-1</sup>に現れ、イミド化が完全に進行したことが確認できた。このポリイミドフィルムの飽和吸水率を測定した結果0.2%以下であった。

30

【0019】同一のDMAc溶液をコーティング剤として軟銅線に塗布し、上記と同一の加熱条件によって加熱イミド化を行って、ポリイミド被覆ワイヤを作製した。

実施例2

実施例1において固形全フッ素化ポリアミド酸の溶媒として使用したN、N-ジメチルホルムアミドのかわりに酢酸エチルを用いて耐熱性コーティング剤を作製した。本コーティング剤から得たポリイミドフィルムの飽和吸水率も0.2%以下であった。

実施例3

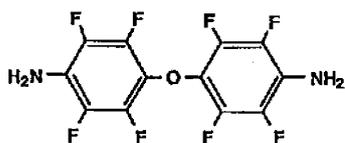
40

三角フラスコに1、4-ビス(3、4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物11.644g(20.0mmol)と以下の構造式で示されるビス(2、3、5、6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテル6.883g(20.0mmol)、及びN、N-ジメチルアセトアミド(DMAc)105gを加え、以下実施例1と同様の方法で溶剤がN、N-ジメチルホルムアミドの耐熱性コーティング剤を得た。このコーティング剤から作製したポリイミドフィルムの飽和吸水率も0.2%以下であった。

50

【0020】

【化12】



このDMAc溶液から実施例1と同様の方法でポリイミド被覆ワイヤを作製した。

## 実施例4

実施例3の固形全フッ素化ポリアミド酸の溶媒としてN、N-ジメチルホルムアミドのかわりに酢酸エチルを用いて耐熱性コーティング剤を得た。このコーティング剤から作製したポリイミドフィルムの飽和吸水率も0.2%以下であった。

## 実施例5

実施例1で作製したポリイミドフィルムを酢酸エチルに溶解して固形分が全フッ素化ポリイミドである耐熱性コーティング剤を得た。このコーティング剤から作製したポリイミドフィルムの飽和吸水率も0.2%以下であった。

## 実施例6

実施例3で作製したポリイミドフィルムを酢酸エチルに溶解して固形分が全フッ素化ポリイミドである耐熱性コーティング剤を得た。このコーティング剤から作製したポリイミドフィルムの飽和吸水率も0.2%以下であった。

## 実施例7

三角フラスコに1,4-ジフルオロピロメリット酸二無水物5.082g(20.0mmol)と2,4,5,6-テトラフルオロ-1,3-フェニレンジアミン3.602g(20.0mmol)、及びN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)49gを加え、以下実施例1と同様の方法で溶媒がN,N-ジメチルホルムアミドの耐熱性コーティング剤を得た。このコーティング剤から作製したポリイミドフィルムの飽和吸水率も0.2%以下であった。

【0021】このDMAc溶液から実施例1と同様の方法でポリイミド被覆ワイヤを作製した。

## 実施例8

三角フラスコに1,4-ジフルオロピロメリット酸二無水物5.082g(20.0mmol)とビス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテル6.883g(20.0mmol)、及びN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)68gを加え、以下実施例1と同様の方法で溶媒がN,N-ジメチルホルムアミドの耐熱性コーティング剤を得た。このコーティング剤から作製したポリイミドフィルムの飽和吸水率も0.2%以下であった。

【0022】このDMAc溶液から実施例1と同様の方法でポリイミド被覆ワイヤを作製した。

## 比較例1

無水ピロメリット酸とオキシジアニンを原料とするポリアミド酸コーティング剤から実施例1と同様の方法によって作製したポリイミドフィルムの飽和吸水率は2.0%であった。

20 【0023】このポリアミド酸コーティング剤から実施例1と同様の方法でポリイミド被覆ワイヤを作製した。

【0024】これらの結果から、本発明の耐熱性コーティング剤は従来のポリイミド系コーティング剤に比較して吸水率が一桁小さく耐湿性に優れていることが明らかとなった。またこのコーティング剤から得られるフィルム、皮膜は、低誘電率、低屈折率、低複屈折及び近赤外領域での光透過性に優れているという性質も合わせてもっており、これらの特徴を利用して種々の部品等のコーティング剤として利用できる。

30 【0025】また、本発明のポリイミド被覆ワイヤは従来のポリイミド被覆ワイヤに比較して耐湿性に優れていることが明らかとなった。またこのポリイミド被覆ワイヤに用いられるポリイミドは、低誘電率という性質も合わせてもっており、高周波特性の優れていることが期待できる。