

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-306555
(P2006-306555A)

(43) 公開日 平成18年11月9日(2006.11.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 6 5 H 20/20 (2006.01)	B 6 5 H 20/20 Z	3 F 1 0 3
B 2 9 C 41/24 (2006.01)	B 2 9 C 41/24	3 F 1 0 4
B 2 9 C 41/34 (2006.01)	B 2 9 C 41/34	4 F 2 0 5
B 2 9 C 55/02 (2006.01)	B 2 9 C 55/02	4 F 2 1 0
B 6 5 H 23/022 (2006.01)	B 6 5 H 23/022	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 20 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2005-129763 (P2005-129763)
(22) 出願日 平成17年4月27日 (2005. 4. 27)

(71) 出願人 000003160
東洋紡績株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 挽 正治
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 谷口 清士
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 河原 恵造
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 前田 郷司
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

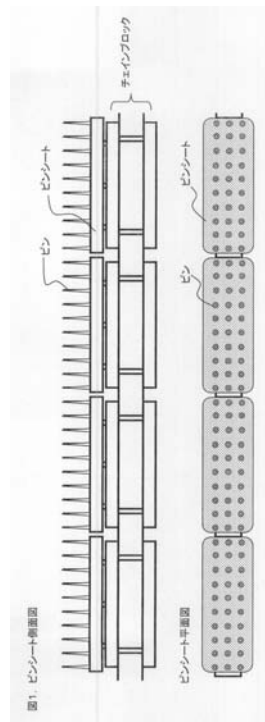
(54) 【発明の名称】 高分子フィルムの製造装置および高分子フィルムの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高分子フィルム特にポリイミドフィルムを製造する際に、乾燥や熱処理をテンター式搬送装置を使用して実施する場合に、ピンを喰い込ませた孔でのフィルムの幅方向に長孔状に破断する問題を抑制できる高分子フィルムの製造に適した製造装置とその装置を使用して製造する高分子フィルムの製造方法を提供する。

【解決手段】 高分子フィルム、又はその前駆体からなるフィルムをテンター式処理部を有する高分子フィルム製造装置において、ピンがフィルム両側端部を突き刺して搬送するフィルム把持開始時点でピンの温度が180未満となるように冷却する手段を有する高分子フィルムの製造装置とこれを使用する高分子フィルム製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高分子フィルム、又はその前駆体からなるフィルムをフィルム端部固定式テンターにて熱処理などの処理をする際に、フィルムの幅方向の両側端部におけるフィルム端部把持が、多数のピンシートと個々のピンシートに配された多数のピンで構成され、該ピンがフィルム両側端部を突き刺すこととなされ、幅方向および又は搬送方向に張設した状態でフィルムを搬送するテンター式処理部を有する高分子フィルム製造装置において、該ピンがフィルム両側端部を突き刺して搬送する時点でピンの温度が180 未満となるように冷却する手段を有することを特徴とする高分子フィルムの製造装置。

【請求項 2】

高分子フィルム、又はその前駆体からなるフィルムをフィルム端部固定式テンターにて熱処理などの処理をする際に、フィルムの幅方向の両側端部におけるフィルム端部把持が、多数のピンシートと個々のピンシートに配された多数のピンで構成され、該ピンがフィルム両側端部を突き刺すこととなされ、幅方向および又は搬送方向に張設した状態でフィルムを搬送するテンター式処理部を有する高分子フィルム製造装置を用いて高分子フィルムを製造する際に、該ピンがフィルム両側端部を突き刺して搬送する時点でピンの温度が180 未満となるように冷却することを特徴とする高分子フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は高分子フィルムの製造装置にかんするものであり、特に高分子フィルムを製造する際の最終熱処理時に、前駆体フィルムを高温熱処理して高分子フィルムとなす際におけるテンター式（フィルム搬送）処理部に特徴を有する高分子フィルムの製造装置にかんし、またこの装置を使用した高分子フィルムの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリイミドフィルムを製造するとき、未乾燥前駆体フィルム（グリーンフィルム）を高温でイミド化するが、この場合未乾燥な前駆体フィルムを搬送しながら熱処理し乾燥および熱処理を行うが、これらの溶媒を少なからず保有しているフィルムや前駆体フィルムは一般的に乾燥される従って収縮する。このようなフィルムの搬送・乾燥・熱処理において、フィルムの幅方向の両側端部を多数のピンやクリップで保持することによりフィルムの幅方向を張設した状態で搬送しフィルムを製造する装置として、所謂テンターと呼ばれるフィルム（シート）のテンター式搬送装置が知られている（特許文献1参照）。

また、ポリイミドフィルムの製造にテンター式搬送装置を使用することも多数知られている（特許文献2参照）。

【特許文献1】特公昭39 029211号公報。

【特許文献2】特開平09 - 188763号公報

【0003】

フィルム搬送装置は、布を染色した後の乾燥工程で布に皺が発生しないように乾燥する用途への使用も古くから良く知られている。布の乾燥の他にも溶剤製膜法での未乾燥なプラスチックフィルムのフィルムを乾燥工程で搬送しながら乾燥する場合にも使用される。

フィルム搬送装置を使用することにより乾燥・熱処理時の熱でフィルムがその幅方向に収縮するのを抑制し、乾燥・熱処理後のフィルムに収縮による皺が発生しないようにすることができる。

フィルムの収縮はフィルムの幅方向に限らず全方向に生じるが、フィルムの搬送方向は搬送テンションが作用しており収縮に対しての抑制効果がある。このように、未乾燥のフィルムを乾燥・熱処理する際にフィルムのテンター式搬送装置を使用して搬送することにより、乾燥・熱処理されたフィルムに必要な強度および平面性を確保することができる。

【0004】

フィルムテンター式搬送装置のうち、フィルムの両側端部に沿って多数のピンを喰い込

10

20

30

40

50

ませることによりフィルムを幅方向に張設した状態で保持するフィルムのテンター式搬送装置は、平行に配置された一对の移動チェンに列設支持されたピンシート上に多数のピンが配設されて構成される。このフィルムのテンター式搬送装置は、前記クリップ等のフィルム搬送装置に比べ構造が簡単であることあるいは乾燥室内での搬送コンベアの経路を反転させる構造にできる等のことから、装置コスト、装置のコンパクト化の点で優れている一方、フィルムにピンを喰い込ませる際にフィルムの微小片が発塵するために、なるべくピン本数を少なくする必要がある。また、フィルムの収縮力が大きくなると、フィルム面にピンを喰い込ませた孔がフィルムの幅方向に長孔状に破断するなどの課題を抱えている。

【0005】

10

これらの改良のために、フィルムのピンによる把持部において引き裂き強度大きいフィルムを別途補強用として重ねて使用する方式も提案されている（特許文献3参照）。

さらに、ウェブなどを搬送する際、ウェブの両側端部に置けるピンの配列を最内側のピン密度を大きくし、外側のピンの配列密度をより小さくしたテンター式搬送装置も提案されている（特許文献4参照）。これら改良提案においても、ピンの搬送方向における配列特にピンシート間のピン配列に配慮されたものはなく、フィルムの収縮によるピンを喰い込ませた孔におけるフィルムの幅方向に長孔状に破断が生じ易いフィルムの製造においては課題を有していた。

従来フィルムのテンター式搬送装置は、ピンを喰い込ませた孔でのフィルムの幅方向に長孔状に破断する問題、皺の発生などの品質不良が発生し易く、生産ロスの原因となると共に生産効率の低下を招き、使用者にとって十分満足できるものではなかった。

20

【特許文献3】特開平 11 - 254521号公報

【特許文献4】特開平 09 - 077315号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、ポリイミドフィルムを製造する際に、乾燥や熱処理をテンター式搬送装置を使用して実施する場合に、ピンを喰い込ませた孔でのフィルムの幅方向に長孔状に破断する問題を抑制できる高分子フィルムの製造に適した製造装置とその装置を使用して製造する高分子フィルムの製造方法を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは鋭意検討した結果、ポリイミドフィルムなど高分子フィルムの製造をテンター式搬送装置を用いて乾燥や熱処理をなす場合に、フィルムの両側端部をピンで把持して搬送するときのピンの配列を工夫することで、ピンを喰い込ませた孔でのフィルムの幅方向外向きに長孔状に破断する問題を抑制できることを見出し、高分子フィルム製造に適した高分子フィルム製造装置を創出した。

すなわち本発明は、下記の構成からなる。

1. 高分子フィルム、又はその前駆体からなるフィルムをフィルム端部固定式テンターにて熱処理などの処理をする際に、フィルムの幅方向の両側端部におけるフィルム端部把持が、多数のピンシートと個々のピンシートに配された多数のピンで構成され、該ピンがフィルム両側端部を突き刺すこととなされ、幅方向および又は搬送方向に張設した状態でフィルムを搬送するテンター式処理部を有する高分子フィルム製造装置において、該ピンがフィルム両側端部を突き刺して搬送する時点でピンの温度が180 未満となるように冷却する手段を有することを特徴とする高分子フィルムの製造装置。

40

2. 高分子フィルム、又はその前駆体からなるフィルムをフィルム端部固定式テンターにて熱処理などの処理をする際に、フィルムの幅方向の両側端部におけるフィルム端部把持が、多数のピンシートと個々のピンシートに配された多数のピンで構成され、該ピンがフィルム両側端部を突き刺すこととなされ、幅方向および又は搬送方向に張設した状態でフィルムを搬送するテンター式処理部を有する高分子フィルム製造装置を用いて高分子フィ

50

フィルムを製造する際に、該ピンがフィルム両側端部を突き刺して搬送する時点でピンの温度が180 未満となるように冷却することを特徴とする高分子フィルムの製造方法。

【発明の効果】

【0008】

本発明の高分子フィルム製造装置は、ポリイミドフィルムなどの高分子フィルムにおけるテンター式処理部（搬送装置）において、フィルム両側端部のピンシートが相対する側のピンシートと並行に走行している間において、ピンが、フィルムを把持する際には180 未満に冷却されているため、フィルムの把持部においてフィルムの変形が抑制され、ピンを喰い込ませた孔でのフィルムの主として幅方向に長孔状に破断することが抑制され、その結果フィルム全体での歪の低減とフィルム厚み斑の低減が達成し得るものとなる、また頻りにテンター内でピンはずれが生じ、フィルムが詰まるなどのトラブルが多いことやピン部分が裂けやすく、裂けた際にフィルムの破片がピンテンター内に散らばり環境を害し高品位なフィルムを得ることができないなどの課題の解消にも効果があり、高品質なポリイミドフィルムなど高分子フィルムが得られ易く、高分子フィルム製造の生産性にも寄与し、高分子フィルムの製造装置としてまた高分子フィルムの製造方法として工業的に極めて有効である。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明において、高分子フィルムとは、ポリアミドイミド、ポリイミド、酢酸セルロース、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、アラミドなど高融点や非溶融性高分子からのフィルムが挙げられる。

20

本発明の高分子フィルムは、これらの高分子を含む溶液を流延し、乾燥、熱処理してフィルムとなす。これらの高分子を含む溶液に用いられる溶剤としては、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、塩化メチレン、テトラヒドロフラン、メタノール、メタクレゾールなどが挙げられる。

本発明において好ましく用いられる高分子溶液としては、ポリアミドイミドのN - メチル - 2 - ピロリドン溶液、N , N - ジメチルアセトアミド溶液、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸のN - メチル - 2 - ピロリドン溶液、N , N - ジメチルアセトアミド溶液、溶剤可溶性ポリイミドのN - メチル - 2 - ピロリドン溶液、N , N - ジメチルアセトアミド溶液、酢酸セルロースの塩化メチレン溶液、メタノール溶液、ポリカーボネートの塩化メチレン溶液、メタクレゾール溶液、ポリ塩化ビニルのテトラヒドロフラン溶液、アラミドのN - メチル - 2 - ピロリドン溶液などが挙げられる。

30

【0010】

本発明の高分子フィルムの製造装置および製造方法は、特にポリイミド前駆体であるポリアミド酸のN - メチル - 2 - ピロリドン溶液、N , N - ジメチルアセトアミド溶液やポリイミドベンゾオキサゾールの前駆体であるポリアミド酸の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等の溶液を使用する流延製膜方法による場合に最も好ましく適用し得る。以下ポリイミドフィルムについて詳述するがこれらに限定されるものではない。

本発明に好ましく適用し得る、ポリイミドフィルムを得るための芳香族ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸類との反応は、溶媒中で芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸（無水物）類とを（開環）重付加反応に供してポリイミド前駆体であるポリアミド酸の溶液を得て、次いで、このポリアミド酸の溶液から前駆体フィルム（グリーンフィルム）を成形した後に乾燥・熱処理・脱水縮合（イミド化）することにより製造される。

40

【0011】

本発明におけるポリイミドフィルムは、特に限定されるものではないが、下記の芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸（無水物）類との組み合わせが好ましい例として挙げられる。

A . ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸類との組み合わせ。

50

B. ジアミノジフェニルエーテル骨格を有する芳香族ジアミン類とピロメリット酸骨格を有する芳香族テトラカルボン酸類との組み合わせ。

C. フェニレンジアミン骨格を有する芳香族ジアミン類とピフェニルテトラカルボン酸骨格を有する芳香族テトラカルボン酸類との組み合わせ。

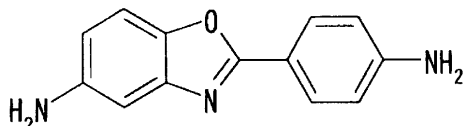
D. 上記のA B Cの一種以上の組み合わせ。

本発明で好ましく使用できるベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類として、下記の化合物が例示できる。

【0012】

【化1】

5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール

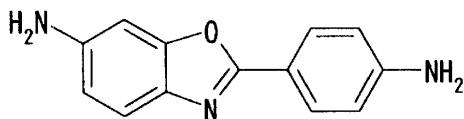


10

【0013】

【化2】

6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール

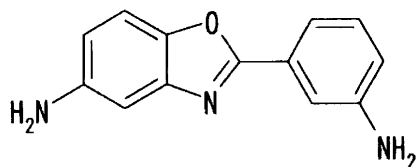


20

【0014】

【化3】

5-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール

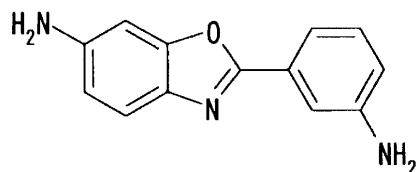


30

【0015】

【化4】

6-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール



40

【0016】

2, 2' - p - フェニレンビス(5-アミノベンゾオキサゾール)、2, 2' - p - フェニレンビス(6-アミノベンゾオキサゾール)、1 - (5-アミノベンゾオキサゾロ) - 4 - (6-アミノベンゾオキサゾロ)ベンゼン、2, 6 - (4, 4' - ジアミノジフェニル)ベンゾ〔1, 2 - d : 5, 4 - d'〕ビスオキサゾール、2, 6 - (4, 4' - ジアミノジフェニル)ベンゾ〔1, 2 - d : 4, 5 - d'〕ビスオキサゾール、2, 6 - (3, 4' - ジアミノジフェニル)ベンゾ〔1, 2 - d : 5, 4 - d'〕ビスオキサゾール

50

、2, 6 - (3, 4' - ジアミノジフェニル) ベンゾ [1, 2 - d : 4, 5 - d'] ビスオキサゾール、2, 6 - (3, 3' - ジアミノジフェニル) ベンゾ [1, 2 - d : 5, 4 - d'] ビスオキサゾール、2, 6 - (3, 3' - ジアミノジフェニル) ベンゾ [1, 2 - d : 4, 5 - d'] ビスオキサゾール。

【0017】

これらの中でも、合成のし易さの観点から、アミノ(アミノフェニル)ベンゾオキサゾールの各異性体が好ましい。ここで、「各異性体」とは、アミノ(アミノフェニル)ベンゾオキサゾールが有する2つアミノ基が配位位置に応じて定められる各異性体である(例; 上記「化1」~「化4」に記載の各化合物)。これらのジアミンは、単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

10

本発明においては、前記ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミンを70モル%以上使用することが好ましい。

【0018】

本発明におけるジアミノジフェニルエーテル骨格を有する芳香族ジアミン類としては、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル(DADE)、3, 3' - ジアミノジフェニルエーテルおよび3, 4' - ジアミノジフェニルエーテルおよびそれらの誘導体が挙げられる。

本発明におけるフェニレンジアミン骨格を有する芳香族ジアミン類としては、p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、o - フェニレンジアミンおよびそれらの誘導体が挙げられる。

20

【0019】

本発明におけるポリイミドフィルムには前記に限定されない下記の芳香族ジアミンを使用してもよい。

例えば、4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、m - アミノベンジルアミン、p - アミノベンジルアミン、

【0020】

3, 3' - ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 4' - ジアミノジフェニルスルホキシド、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノジフェニルメタン、3, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 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 - (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]プロパン、

30

40

【0021】

1, 1 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 4 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 3 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2 - [4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル] - 2 - [4 - (4 - アミノフェノキシ) - 3 - メチルフェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ) - 3 - メチルフェニル]プロパン、2 - [4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル] - 2 - [4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル] - 2 - [4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル] - 2 - [4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]

50

シ) - 3, 5 - ジメチルフェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、

【0022】

1, 4 - ビス(3 - 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、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)ピフェニル、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 4 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、4, 4' - ビス[(3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 1 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、3, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、

10

【0023】

2, 2 - ビス[3 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]エタン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、4, 4' - ビス[3 - (4 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス[3 - (3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス[4 - (4 - アミノ - , - ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4, 4' - ビス[4 - (4 - アミノ - , - ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、ビス[4 - {4 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ}フェニル]スルホン、1, 4 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノ - 6 - トリフルオロメチルフェノキシ) - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノ - 6 - メチルフェノキシ) - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノ - 6 - シアノフェノキシ) - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、

20

30

【0024】

3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジフェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ5, 5' - ジフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4, 5' - ジフェノキシベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノ - 4 - フェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5 - フェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4 - フェノキシベンゾフェノン3, 4' - ジアミノ - 5' - フェノキシベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジビフェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5, 5' - ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4, 5' - ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノ - 4 - ビフェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5 - ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4 - ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 5' - ビフェノキシベンゾフェノン、1, 3 - ビス(3 - アミノ - 4 - フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4 - ビス(3 - アミノ - 4 - フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノ - 5 - フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4 - ビス(4 - アミノ - 5 - フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3 - ビス(3 - アミノ - 4 - ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4 - ビス(3 - アミノ - 4 - ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノ - 5 - ビフェノキシベンゾイル)ベンゼ

40

50

ン、1,4-ビス(4-アミノ-5-ピフェノキシベンゾイル)ベンゼン、2,6-ビス[4-(4-アミノ-, -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾニトリルおよび上記芳香族ジアミンにおける芳香環上の水素原子の一部もしくは全てがハロゲン原子、炭素数1~3のアルキル基又はアルコキシル基、シアノ基、又はアルキル基又はアルコキシル基の水素原子の一部もしくは全部がハロゲン原子で置換された炭素数1~3のハロゲン化アルキル基又はアルコキシル基で置換された芳香族ジアミン等が挙げられる。

本発明におけるポリイミドフィルムに置ける好ましく使用できる芳香族テトラカルボン酸類として、ピロメリット酸骨格を有する芳香族テトラカルボン酸類すなわちピロメリット酸およびその無水物又はハロゲン化物、ピフェニルテトラカルボン酸骨格を有する芳香族テトラカルボン酸類すなわちピフェニルテトラカルボン酸およびその無水物又はハロゲン化物が挙げられる。

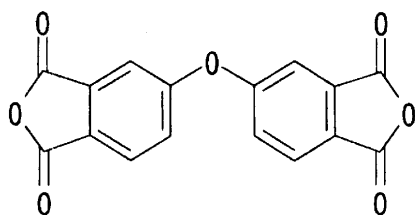
10

前記に限定されないで下記の芳香族テトラカルボン酸を使用してもよい。

【0025】

【化5】

4,4'-オキシジフタル酸無水物

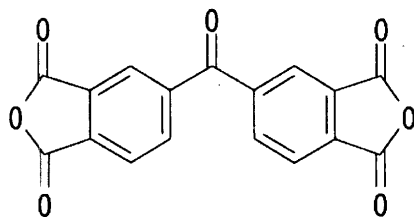


20

【0026】

【化6】

3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物

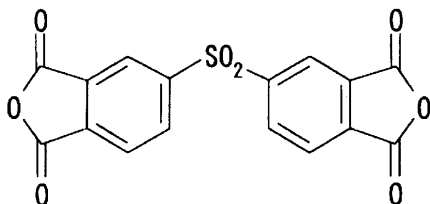


30

【0027】

【化7】

3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸無水物

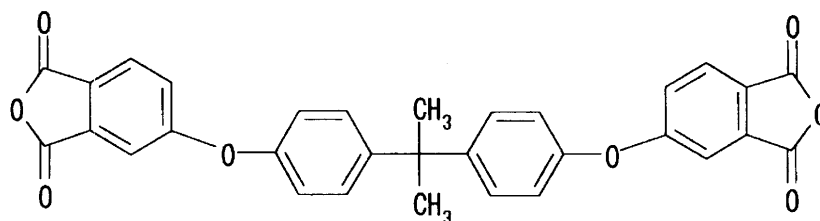


40

【0028】

【化 8】

2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン酸無水物



これらのテトラカルボン酸は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

10

【0029】

芳香族ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸無水物類とを重合してポリアミド酸を得るときに用いる溶媒は、原料となるモノマーおよび生成するポリアミド酸のいずれをも溶解するものであれば特に限定されないが、極性有機溶媒が好ましく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリックアミド、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、スルホラン、ハロゲン化フェノール類等があげられるが、なかでもN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミドが好ましく適用される。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。溶媒の使用量は、原料となるモノマーを溶解するのに十分な量であればよく、具体的な使用量としては、モノマーを溶解した溶液に占めるモノマーの質量が、通常5~40質量%、好ましくは10~20質量%となるような量が挙げられる。

20

【0030】

ポリアミド酸を得るための重合反応（以下、単に「重合反応」ともいう）の条件は従来公知の条件を適用すればよく、具体例として、有機溶媒中、0~80の温度範囲で、10分~30時間連続して攪拌および/又は混合することが挙げられる。必要により重合反応を分割したり、温度を上下させてもかまわない。この場合に、両モノマーの添加順序には特に制限はないが、芳香族ジアミン類の溶液中に芳香族テトラカルボン酸無水物類を添加するのが好ましい。重合反応によって得られるポリアミド酸溶液に占めるポリアミド酸の質量は、好ましくは5~40質量%、より好ましくは10~30質量%であり、前記溶液の粘度はブルックフィールド粘度計による測定（25）で、送液の安定性の点から、好ましくは10~2000 Pa・sであり、より好ましくは100~1000 Pa・sである。

30

本発明におけるポリアミド酸の還元粘度（sp/C）は、特に限定するものではないが3.0 dl/g以上が好ましく、4.0 dl/g以上がさらに好ましく、なおさらに5.0 dl/g以上が好ましい。

【0031】

また、重合反応の前に芳香族ジアミン類に少量の末端封止剤を添加して重合を制御することを行ってもよい。末端封止剤としては、無水マレイン酸等といった炭素-炭素二重結合を有する化合物が挙げられる。無水マレイン酸を使用する場合の使用量は、芳香族ジアミン類1モル当たり好ましくは0.001~1.0モルである。

40

重合反応中に真空脱泡することは、良質なポリアミド酸の溶液を製造するのに有効である。

さらに、以下述べるポリアミド酸の溶液を支持体上に流延・塗布するに際して予め減圧などの処理によって該溶液中の気泡や溶存気体を除去しておくことも、本発明のポリイミドフィルムを得るために有効な処理である。

【0032】

ポリアミド酸溶液を塗布する支持体は、ポリアミド酸溶液をフィルム状に成形するに足る程度の平滑性、剛性を有していればよく、表面が金属、プラスチック、ガラス、磁器な

50

どであるドラム又はベルト状回転体などが挙げられる。また、適度な剛性と高い平滑性を有する高分子フィルムを利用する方法も好ましい態様である。中でも、支持体の表面は好ましくは金属であり、より好ましくは錆びなくて耐腐食に優れるステンレスである。支持体の表面にはCr、Ni、Snなどの金属メッキを施してもよい。支持体表面は必要に応じて鏡面にしたり、あるいは梨地状に加工することができる。また支持体の差によって乾燥における風量や温度は適宜選択採用すればよく、支持体へのポリアミド酸溶液の塗布は、スリット付き口金からの流延、押出機による押出し、スキージコーティング、リバースコーティング、ダイコーティング、アプリケーションコーティング、ワイヤーバーコーティング等を含むが、これらに限られず、従来公知の溶液の塗布手段を適宜用いることができる。

10

【0033】

イミド化・熱処理として、閉環（イミド化）触媒や脱水剤を含まないポリアミド酸溶液を用いて、熱処理に供することでイミド化反応を進行させる方法（所謂、熱閉環法）やポリアミド酸溶液に閉環触媒および脱水剤を含有させておいて、上記閉環触媒および脱水剤の作用によってイミド化反応を行わせる、化学閉環法を挙げることができる。

熱閉環法の熱処理温度は、150～500 が好ましく、熱処理温度がこの範囲より低いと十分に閉環されづらくなり、またこの範囲より高いと劣化が進行し、フィルムが脆くなりやすくなる。より好ましい態様としては、150～250 で3～20分間処理した後に350～500 で3～20分間熱処理するところの初期段階熱処理と後段階熱処理とを有する2段階熱処理工程が挙げられる。

20

【0034】

閉環触媒をポリアミド酸溶液に加えるタイミングは特に限定はなく、ポリアミド酸を得るための重合反応を行う前に予め加えておいてもよい。閉環触媒の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミンなどといった脂肪族第3級アミンや、イソキノリン、ピリジン、ベータピコリンなどといった複素環式第3級アミンなどが挙げられ、中でも、複素環式第3級アミンから選ばれる少なくとも一種のアミンが好ましい。ポリアミド酸1モルに対する閉環触媒の使用量は特に限定はないが、好ましくは0.5～8モルである。

脱水剤をポリアミド酸溶液に加えるタイミングも特に限定はなく、ポリアミド酸を得るための重合反応を行う前に予め加えておいてもよい。脱水剤の具体例としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸などといった脂肪族カルボン酸無水物や、無水安息香酸などといった芳香族カルボン酸無水物などが挙げられ、中でも、無水酢酸、無水安息香酸あるいはそれらの混合物が好ましい。また、ポリアミド酸1モルに対する脱水剤の使用量は特に限定はないが、好ましくは0.1～4モルである。脱水剤を用いる場合には、アセチルアセトンなどといったゲル化遅延剤を併用してもよい。

30

【0035】

熱閉環反応であっても、化学閉環法であっても、支持体に形成されたポリイミドフィルムの前駆体（グリーンシート、フィルム）を完全にイミド化する前に支持体から剥離してもよいし、イミド化後に剥離してもよい。

ポリイミドフィルムの厚さは特に限定されないが、後述するプリント配線基板用ベース基板に用いることを考慮すると、5～150 μm 、好ましくは10～100 μm である。この厚さはポリアミド酸溶液を支持体に塗布する際の塗布量や、ポリアミド酸溶液の濃度によって容易に制御し得る。

40

本発明のポリイミドフィルムには、滑剤をポリイミド中に添加含有せしめるなどしてフィルム表面に微細な凹凸を付与しフィルムの滑り性を改善することが好ましい。

滑剤としては、無機や有機の0.03 μm ～3 μm 程度の平均粒子径を有する微粒子が使用でき、具体例として、酸化チタン、アルミナ、シリカ、炭酸カルシウム、燐酸カルシウム、燐酸水素カルシウム、ピロ燐酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、粘土鉱物などが挙げられる。

【0036】

本発明の高分子フィルム、又はその前駆体からなるフィルムをフィルム端部固定式テン

50

ターにて熱処理などの処理をする際に、フィルムの幅方向の両側端部におけるフィルム端部把持が、多数のピンシートと個々のピンシートに配された多数のピンで構成され、該ピンがフィルム両側端部を突き刺すこととなされ、幅方向および又は搬送方向に張設した状態でフィルムを搬送するテンター式処理部を有する高分子フィルム製造装置において、該ピンがフィルム両側端部を突き刺して搬送する時点でピンの温度が180 未満となるように冷却する手段を有することを特徴とする高分子フィルムの製造装置における、ピン冷却手段を詳述する。

かかるピンを固定手段として用いるテンターはピンテンターと称される。ピンテンターのピンシートは多くの場合駆動チェーンに組み合わせられ、無限軌道として設置される。ピンテンターの駆動チェーンは、往復とも処理炉内を通る型式と、袋は処理路の外を通るよう10
に配置される型式が知られているが、本発明では、往復とも処理炉内を通る型式に適用されることが好ましい。このような型式の場合には装置全体をコンパクトにすることが可能である。

図2に示すように熱処理などの処理を受ける処理室内では、多数のピンが配されたピンシートが多数フィルム両端部に配されており、個々のピンシートには最内側に搬送方向に直列配列された複数ピンとそれ以外の複数ピンが設けられており、これらのピンがフィルム両端を把持して搬送し、処理室内ではこの複数ピンシートはフィルム両端で互いに並行に走行しているものでありかつ極めて高温に維持されてフィルムの熱処理がおこなわれるもので、少なくともこの処理室内ではピンもピンシートも高温に曝されフィルム熱処理が20
終了してターンして元の位置にてまた新たにフィルムを把持する様になっている。

本発明においてピンおよびピンシートの冷却は、処理路の入り口側における駆動チェーンの復路からピンニングゾーンまでに間にて行うことが好ましい。

【0037】

従来テンター式搬送装置では、このピンおよびピンシートがフィルム両端を把持して搬送を開始する時点で、一端熱処理温度例えば450 に加熱され冷却手段がなく高温が維持されており、ピンによるフィルム両端の突き刺しにおいて、フィルム把持の均一性が保たれ難く、ピンを喰い込ませた孔でのフィルムの幅方向又は搬送方向にも孔が拡大することや破断が生じることが容易くなり、フィルム全体での歪の増加、フィルム厚み斑の拡大が生じる、そのため本発明ではピンがフィルム熱処理が終了してターンしてフィルム把持を開始する位置に戻る直前の部位において冷却手段を設けて、ピンがフィルム把持開始30
時点においては十分に冷却されており、ピンによるフィルム両端の突き刺しにおいて、フィルム把持の均一性が保たれ、ピンを喰い込ませた孔でのフィルムの幅方向又は搬送方向にも孔が拡大することや破断が生じることが抑制され、フィルム全体での歪の減少、フィルム厚み斑の低減が達成できる。

本発明における冷却手段としては、空冷、水冷いずれでもよく、また空気、水以外の冷媒を用いても良い。冷却効率の点からは液体の冷媒を用いることが好ましく、さらに、テンター自身が一般の有機溶剤の発火点以上に加熱されることを考えると、水冷仕様による冷却手段にすることが最も好ましい。また冷却部付近においては結露を防止するため、雰囲気、並びに冷媒として空気を用いる場合には冷風の露点制御することが好ましい。

【実施例】

【0038】

以下、実施例および比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。なお、以下の実施例における物性の評価方法は以下の通りである。

1. ポリアミド酸の還元粘度 (sp / C)

ポリマー濃度が0.2 g / dlとなるようにN-メチル-2-ピロリドン(又は、N,N-ジメチルアセトアミド)に溶解した溶液をウペローデ型の粘度管により30 で測定した。(ポリアミド酸溶液の調製に使用した溶媒がN,N-ジメチルアセトアミドの場合は、N,N-ジメチルアセトアミドを使用してポリマーを溶解し、測定した。)

【0039】

10

20

30

40

50

2. フィルムの厚さ

マイクロメーター（ファインリ्यूフ社製、ミリトロン（登録商標）1245D）を用いて測定した。

3. フィルムの引張弾性率、引張破断強度および引張破断伸度

測定対象のポリイミドフィルムを、流れ方向（MD方向）および幅方向（TD方向）にそれぞれ100mm×10mmの短冊状に切り出したものを試験片とした。引張試験機（島津製作所製、オートグラフ（登録商標）、機種名AG-5000A）を用い、引張速度50mm/分、チャック間距離40mmの条件で、MD方向、TD方向それぞれについて、引張弾性率、引張破断強度および引張破断伸度を測定した。

【0040】

10

4. フィルムの線膨張係数（CTE）

下記条件で伸縮率を測定し、30～300℃までを15℃間隔で分割し、各分割範囲の伸縮率/温度の平均値より求めた。

装置名 ; MACサイエンス社製TMA4000S
 試料長さ ; 20mm
 試料幅 ; 2mm
 昇温開始温度 ; 25
 昇温終了温度 ; 400
 昇温速度 ; 5 / min
 雰囲気 ; アルゴン

20

【0041】

5. フィルムの融点、ガラス転位温度

試料を下記条件でDSC測定し、融点（融解ピーク温度 T_p ）とガラス転移点（ T_g ）をJIS K 7121に準拠して下記測定条件で求めた。

装置名 ; MACサイエンス社製DSC3100S
 パン ; アルミパン（非気密型）
 試料質量 ; 4mg
 昇温開始温度 ; 30
 昇温速度 ; 20 / min
 雰囲気 ; アルゴン

30

6. フィルムの熱分解温度

熱分解温度は、十分に乾燥した試料を下記条件でTGA測定（熱天秤測定）して、5%質量減をもって規定した。

装置名 ; MACサイエンス社製TG-DTA2000S
 パン ; アルミパン（非気密型）
 試料質量 ; 10mg
 昇温開始温度 ; 30
 昇温速度 ; 20 / min
 雰囲気 ; アルゴン

【0042】

40

〔参考例1〕

（無機粒子の予備分散）

アモルファスシリカの球状粒子シーホスターKE-P10（日本触媒株式会社製）を1.22質量部、N-メチル-2-ピロリドン420質量部を、容器の接液部、および輸液用配管はオーステナイト系ステンレス鋼SUS316Lである容器に入れホモジナイザーT-25ベシック（IKA Labor technik社製）にて、回転数1000回転/分で1分間攪拌し予備分散液を得た。予備分散液中の平均粒子径は0.11 μ mであった。

（ポリアミド酸溶液の調製）

窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた容器の接液部、および輸液用配管はオーステナイト

50

ト系ステンレス鋼 SUS 316L である反応容器内を窒素置換した後、223質量部の5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾールを入れた。次いで、4000質量部のN-メチル-2-ピロリドンを加えて完全に溶解させてから、先に得た予備分散液を420質量部と217質量部のピロメリット酸二無水物を加えて、25にて24時間攪拌すると、褐色の粘調なポリアミド酸溶液Aが得られた。この還元粘度 (sp / C) は 3.8 dl / g であった。

【0043】

〔参考例2〕

窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた容器の接液部、および輸液用配管はオーステナイト系ステンレス鋼 SUS 316L である反応容器内を窒素置換した後、5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール223質量部、N,N-ジメチルアセトアミド4416質量部を加えて完全に溶解させた後、コロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなるスノーテックスDMAC-ST30(日産化学工業(株)製)40.5質量部(シリカを8.1質量部含む)、ピロメリット酸二無水物217質量部を加え、25の反応温度で24時間攪拌すると、褐色で粘調なポリアミド酸溶液Bが得られた。このものの sp / C は 4.0 dl / g であった。

10

【0044】

〔参考例3〕

(無機粒子の予備分散)

アモルファスシリカの球状粒子シーホスターKE-P10(日本触媒株式会社製)を7.6質量部、N-メチル-2-ピロリドン390質量部を容器の接液部、および輸液用配管はオーステナイト系ステンレス鋼 SUS 316L である容器に入れホモジナイザーT-25ベイシック(IKA Labor Technik社製)にて、回転数1000回転/分で1分間攪拌し予備分散液を得た。

20

(ポリアミド酸溶液の調製)

窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた容器の接液部、および輸液用配管はオーステナイト系ステンレス鋼 SUS 316L である反応容器内を窒素置換した後、200質量部のジアミノジフェニルエーテルを入れた。次いで、3800質量部のN-メチル-2-ピロリドンを加えて完全に溶解させてから、先に得た予備分散液を390質量部と217質量部のピロメリット酸二無水物を加えて、25にて5時間攪拌すると、褐色の粘調なポリアミド酸溶液Cが得られた。この還元粘度 (sp / C) は 3.7 dl / g であった。

30

【0045】

〔参考例4〕

(無機粒子の予備分散)

アモルファスシリカの球状粒子シーホスターKE-P10(日本触媒株式会社製)を3.7質量部、N-メチル-2-ピロリドン420質量部を容器の接液部、および輸液用配管はオーステナイト系ステンレス鋼 SUS 316L である容器に入れホモジナイザーT-25ベイシック(IKA Labor Technik社製)にて、回転数1000回転/分で1分間攪拌し予備分散液を得た。

40

(ポリアミド酸溶液の調製)

窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた容器の接液部、および輸液用配管はオーステナイト系ステンレス鋼 SUS 316L である反応容器内を窒素置換した後、108質量部のフェニレンジアミンを入れた。次いで、3600質量部のN-メチル-2-ピロリドンを加えて完全に溶解させてから、先に得た予備分散液を420質量部と292.5質量部のジフェニルテトラカルボン酸二無水物を加えて、25にて12時間攪拌すると、褐色の粘調なポリアミド酸溶液Dが得られた。この還元粘度 (sp / C) は 4.5 dl / g であった。

【0046】

〔実施例1~4〕

参考例1~4で得たポリアミド酸溶液を、ポリエチレンテレフタレート製フィルムA-

50

4100 (東洋紡績(株)製)の無滑剤面上に、コンマコーターを用いてコーティングし(ギャップは、150 μ m、塗工幅1240mm)、90にて60分間乾燥した。乾燥後に自己支持性となったポリアミド酸フィルムを支持体から剥離して両端をカットし、厚さ21 μ m、幅1200mmのそれぞれのグリーンフィルムを得た。

得られたこれらのグリーンフィルムを、図1に示すように、ピンシートが並んだ際にピン間隔が一定となるようにピンが配置されたピンシートを有し、ピン刺しの直前部にピンおよびピンシートの水冷による冷却機構を有するピンテナー(図2)に通し、ピンシート間隔を1140mm、すなわちグリーンフィルム両端の各30mmをピンに刺仕込み、第1段が200で5分、昇温速度4/秒で昇温して第2段として450で5分の条件で2段階の加熱を施して、イミド化反応を進行させた。なお、ピン刺し直前部でのピンおよびピンシートの温度は150プラスマイナス8の範囲にて制御された。 10

フィルムの搬送状態は良好であり、テナー内でのピンはずれは生じなかった。またテナー出口でのピン刺し部分のフィルム裂け幅は1mm程度以内であった。

得られたフィルムを室温にまで冷却し、フィルムの両端部の平面性が悪い部分をスリッターにて切り落とし、ロール状に巻き上げ、褐色を呈する実施例1~4のそれぞれのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの特性などの測定結果を表1に記載する。ここにピンシートの長さは65.0mm、ピン間隔は7.0mmである、

【0047】

なお、フィルムの平面性、有効幅は以下のように定義した。

まず得られたフィルムを清浄な表面を有する定盤に広げ、フィルム端部にてウネリにより定盤との間に空間が空いてしまう部分を平面性不良な部分として捉えた。フィルムの端部が定盤表面から持ち上がらずに、フィルム全体が定盤に密着するようになるまで、フィルム両端をカットし、その時のフィルム幅を有効幅と定義した。 20

【0048】

〔実施例5~12〕

以下、ピンおよびピンシートの温度を変えて実施例と同様に製膜を行い評価した。結果を表2に示す。

【0049】

〔比較例1~4〕

参考例1~4のポリアミド酸溶液を、実施例と同様に支持体上に塗布乾燥し、乾燥後に自己支持性となったポリアミド酸フィルムを支持体から剥離して、厚さ21 μ mのそれぞれのグリーンフィルムを得た。 30

得られたこれらのグリーンフィルムを、実施例1と同様にピンテナーにて熱処理を行った。なお比較例においてはピンおよびピンシートの冷却は行っていない。製膜中ピンおよびピンシートの温度は205プラスマイナス12程度の幅にて推移した。

以下、実施例と同様にフィルムの両端部の平面性が悪い部分をスリッターにて切り落とし、ロール状に巻き上げ、褐色を呈する比較例1~4のそれぞれのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの特性など結果を表1に記載する。

結果のとおり、比較例においてはピンはずれが生じやすく、またピン裂けが大きく、フィルム端の平面性が悪い部分の幅が広く、結果的に有効幅が狭くなっていることが判る。 40

【0050】

【 表 1 】

実施例／比較例		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ピン温度	中心値	150	150	150	150	205	205	205	205
	変動幅	±7	±7	±7	±7	±12	±12	±12	±12
有効幅	mm	1110	1110	1120	1110	1050	1000	1020	1030
	有無	なし	なし	なし	なし	あり	あり	あり	あり
ピンはずれ	mm	1	1	0	1	5	4	6	6
	mm	10.4	9.6	9.8	10.4	10.7	9.9	9.5	10.8
厚さ	L側	10.7	9.5	9.9	9.2	9.8	10.7	9.3	9.8
	中央	11.0	9.2	10.7	9.7	9.8	9.6	9.4	9.5
	R側	9.4	10.3	10.1	10.1	10.4	9.9	9.0	9.3
	平均	354	333	328	344	402	283	242	350
引張破断強度	MD	339	296	343	301	305	301	246	332
	TD	7	7	9	7	9	8	4	8
引張り弾性率	MD	7	7	10	8	7	7	4	8
	TD	35	50	45	42	34	40	62	50
引張破断伸度	MD	33	47	53	54	33	36	59	36
	TD	6	3	3	15	6	3	26	16
CTE	MD	6	2	2	14	5	5	29	18
	TD	無	無	無	無	無	無	無	無
融点	ガラス転位温度	無	無	無	無	無	無	無	無
	熱分解温度	610	610	595	610	610	610	590	610

【 0 0 5 1 】

10

20

30

40

【表 2】

実施例／比較例		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
ポリイミド酸		参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4
ピン温度	中心値	120	120	120	120	170	170	170	170
	変動幅	±6	±6	±6	±6	±8	±8	±8	±8
有効幅	mm	1110	1110	1120	1110	1100	1100	1100	1090
	有無	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
ピン裂け幅	mm	1	1	1	1	2	1	2	1
	mm	9.9	9.9	9.8	10.8	10.3	9.9	10.0	10.2
厚さ	L側	10.6	9.6	9.9	10.1	10.0	10.3	10.3	9.6
	中央	10.4	9.5	9.6	9.9	9.5	9.8	10.4	10.2
	R側	9.5	10.3	9.5	9.5	10.5	9.9	9.6	10.3
	平均	348	322	235	343	382	302	330	339
引張破断強度	MD	340	314	236	344	325	295	330	302
	TD	8	8	4	8	8	7	9	7
引張り弾性率	MD	9	8	4	8	7	7	9	7
	TD	33	44	63	47	31	35	47	49
引張破断伸び度	MD	33	46	58	42	30	34	45	52
	TD	6	3	25	18	5	3	3	17
CTE	MD	7	2	25	17	4	4	2	16
	TD	無	無	無	無	無	無	無	無
融点	ガラス転位温度	無	無	無	無	無	無	無	無
	熱分解温度	610	610	590	610	610	610	595	610

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

【0052】

本発明は、高分子フィルム特にポリイミドフィルムを製造する際に、乾燥や熱処理をテント式搬送装置を使用して実施する場合に、ピンを喰い込ませた孔でのフィルムの幅方向に長孔状に破断する問題を抑制できる高分子フィルムの製造に適したピンおよびピンシートの冷却手段を有する製造装置とその装置を使用して製造する高分子フィルムの製造方法であり、フィルムの把持部（ピン突き刺し部）におけるフィルム把持開始時点で、ピンが十分に冷却されて、ピンを突き刺した孔でのフィルムの幅方向外向きに長孔状に破断が

50

低減され、フィルム全体での歪の低減、フィルム厚み斑の低減が達成し得るものとなり、フィルムは幅方向の品位、フィルム厚の均一性にも優れた高品質なポリイミドフィルムなど高分子フィルムが得られ易く、高分子フィルム製造の生産性にも寄与し、高分子フィルムの製造装置としてまた高分子フィルムの製造方法として工業的に極めて有意義である。

ポリイミドフィルム、セルロース系フィルム、ポリアミドフィルム、ポリアミドイミドフィルムなどの流延製膜方法として有効な製造装置と製造方法であり、産業上有意義なものである

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図1】本発明のテンター式フィルム処理機におけるピンシートの概略を示す。

10

【図2】本発明のテンター式フィルム処理機における全体の概略を示す。

【 図 1 】

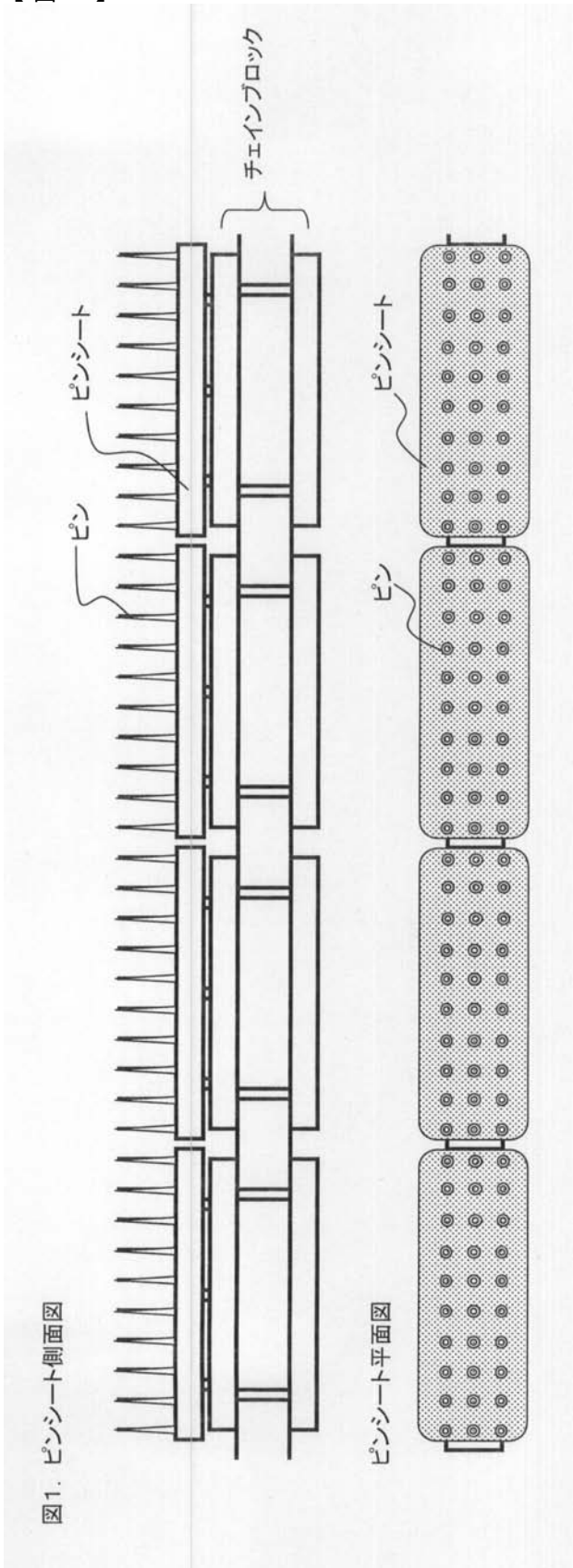
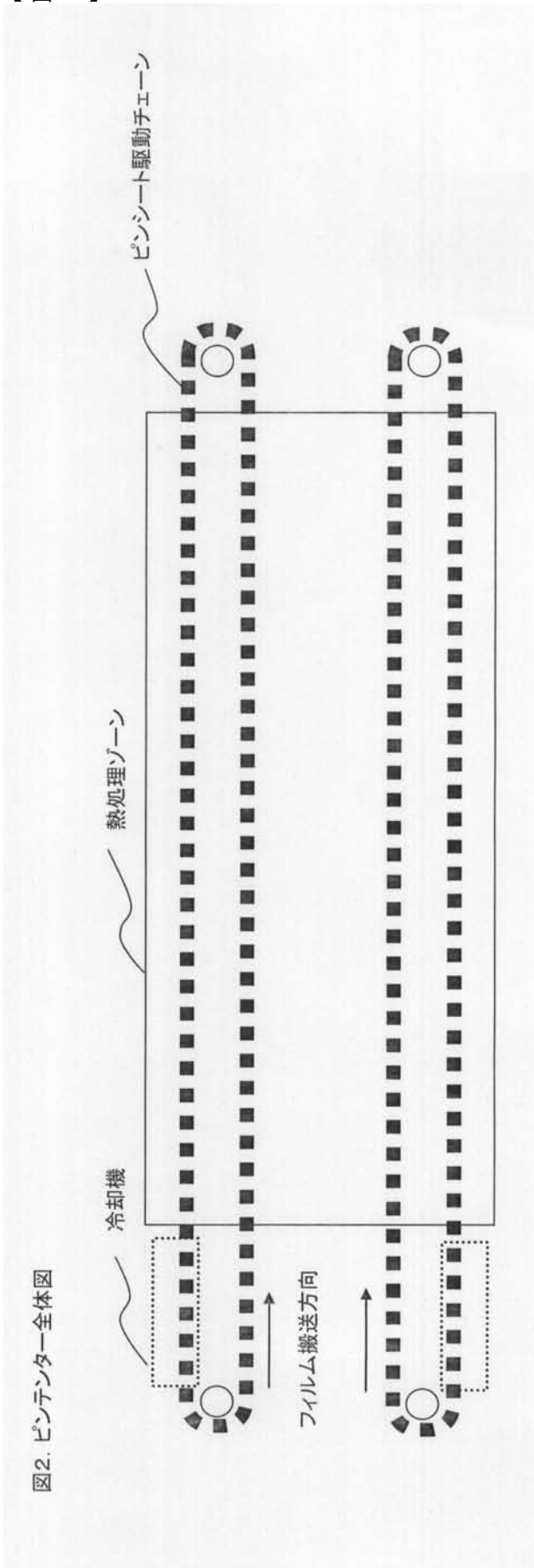


図1. ピンシート側面図

ピンシート平面図

【 図 2 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 2 9 L 7/00 (2006.01) B 2 9 L 7:00

Fターム(参考) 3F103 AA03 BE02 BE13
3F104 AA03 BA00
4F205 AA40 AC05 AG01 AJ02 AJ03 AM32 AR06 GA07 GB02 GC02
GC07 GF24 GN08 GN22 GN29 GW05
4F210 AC03 AG01 AP05 AR04 AR06 QA02 QC03 QG01 QG18 QL12
QL16 QL18