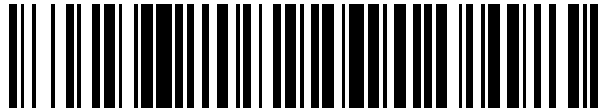


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 131**

51 Int. Cl.:

C08J 9/26 (2006.01)

B29C 41/12 (2006.01)

B29C 41/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2011 E 11765888 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2015 EP 2557110**

54 Título: **Membrana de poliimida porosa y procedimiento para la producción de la misma**

30 Prioridad:

07.04.2010 JP 2010089056

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

27.08.2015

73 Titular/es:

**UBE INDUSTRIES, LTD. (100.0%)
1978-96, Oaza Kogushi
Ube-shi, Yamaguchi 780-8633, JP**

72 Inventor/es:

**OHYA, SHYUSEI;
SHIMAZAKI, HIROSHI;
BABAZONO, MAKOTO;
WATANABE, YOSHIAKI;
YOKOYAMA, DAI;
FUJII, YUUICHI y
MATSUO, MAKOTO**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PALMERO, Fe

ES 2 544 131 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Membrana de poliimida porosa y procedimiento para la producción de la misma

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una película de poliimida porosa y a un procedimiento para producir la película.

10 **Técnica anterior**

Una película de poliimida porosa se usa para separadores para células y diafragmas para condensadores electrolíticos, y también para la recogida de polvo, filtración de precisión, separación, etc. Por ejemplo, el documento de patente 1 da a conocer una poliimida para película porosa que tiene un gran número de poros pasantes que se comunican entre sí y que tienen cada uno un diámetro de desde aproximadamente 0,1 hasta 5 μm .

15 El documento US-A-2003/018094 da a conocer una película porosa de poliimida que tiene poros a ambos lados en la que todos los poros satisfacen las condiciones 1) la diferencia en el tamaño medio de poro de ambos lados es inferior al 20% basándose en el valor promedio más pequeño del tamaño medio de poro, 2) el coeficiente de variación para el tamaño de poro en cada lado es inferior al 70%, 3) el coeficiente de variación para la distancia entre centroides de poros en cada lado es inferior al 50%, y 4) el tamaño medio de poro en cada lado es de 0,05 – 5 μm .

25 El documento EP 2 354 180 A1 (solicitud anterior del presente solicitante, documento según el art. 54(3) del CPE) da a conocer una membrana de poliimida porosa con una estructura de tres capas que es estructuralmente muy similar a la película de la presente invención. Sin embargo, los poros de las tres capas tienen un diámetro promedio de poro de 0,01 a 5 μm .

Lista de citas30 **Bibliografía de patentes**

[Documento de patente 1]: Documento JP-A 11-310658

35 **Sumario de invención****Problema técnico**

40 El problema que va a resolverse mediante la presente invención es proporcionar una película de poliimida porosa que tiene un número mayor de macrohuecos, que es más excelente en cuanto a la permeabilidad a sustancias para vapor o similares que películas de poliimida porosas convencionales, tiene una alta porosidad, es excelente en cuanto a la suavidad de ambas superficies de la misma, tiene una resistencia relativamente alta y es excelente en cuanto a la resistencia al esfuerzo de compresión en la dirección del grosor de la misma aunque tiene una alta porosidad, y proporcionar un procedimiento para producir la película.

45 **Solución al problema**

La presente invención proporciona una película de poliimida porosa y un procedimiento para producir la película mencionada anteriormente.

50 [1] Una película (1) de poliimida porosa que tiene una estructura de tres capas que comprende dos capas (a) (2) y (b) (4) de superficie y una capa (3) de macrohuecos intercalada entre las capas (a) (2) y (b) (4) de superficie, en la que:

55 la capa (3) de macrohuecos tiene una pared (32) de división que se une a las capas (a) (2) y (b) (4) de superficie, y múltiples macrohuecos (31) rodeados cada uno por la pared (32) de división y las capas (a) (2) y (b) (4) de superficie y que tienen un tamaño medio de poro en la dirección de plano de la película de desde 10 hasta 500 μm , y

60 la pared (32) de división de la capa (3) de macrohuecos tiene un grosor de desde 0,1 hasta 50 μm y tiene múltiples poros (35) que tienen un tamaño medio de poro de desde 0,01 hasta 50 μm , las capas (a) (2) y (b) (4) de superficie tienen cada una un grosor de desde 0,1 hasta 50 μm , al menos una de las capas (2) y (4) de superficie tiene múltiples poros (35) que tienen un tamaño medio de poro de desde más de 5 μm hasta 200 μm , y la otra capa (2) o (4) de superficie, respectivamente, tiene múltiples poros (35) que tienen un tamaño medio de poro de desde 0,01 hasta 200 μm , y los poros (35) en la pared (32) de división de la capa (3) de macrohuecos así como en las capas (a) (2) y (b) (4) de superficie se comunican entre sí y se comunican además con los macrohuecos (31);

65

teniendo la película (1) de poliimida porosa un grosor total de desde 5 hasta 500 μm y una porosidad de desde el 60 hasta el 95%.

5 [2] La película (1) de poliimida porosa según [1], en la que las capas (a) (2) y (b) (4) de superficie tienen ambas múltiples poros (35) que tienen un tamaño medio de poro de desde más de 5 μm hasta 200 μm .

10 [3] La película (1) de poliimida porosa según [1] o [2], en la que la capa (3) de macrohuecos tiene múltiples macrohuecos (31) que tienen un tamaño medio de poro en la dirección de plano de la película de desde 10 hasta 500 μm , cuando se observa desde el lado de la capa (a) (2) de superficie y/o el lado de la capa (b) (4) de superficie.

[4] La película (1) de poliimida porosa según cualquiera de [1] a [3], en la que el grosor de la capa (3) de macrohuecos y el de las capas (a) (2) y (b) (4) de superficie son casi iguales.

15 [5] La película (1) de poliimida porosa según cualquiera de [1] a [4], en la que el valor de Gurley es como máximo de 10 segundos.

[6] La película (1) de poliimida porosa según cualquiera de [1] a [5], en la que el cambio del grosor de película tras aplicar una carga de esfuerzo de compresión de 0,5 MPa a 250°C durante 15 minutos es como máximo del 5%.

20 [7] La película (1) de poliimida porosa según cualquiera de [1] a [6], en cuya sección transversal cortada en vertical a la dirección de plano de la película, la sección transversal de los macrohuecos (31) que tienen un tamaño medio de poro en la dirección de plano de la película de desde 10 hasta 500 μm representa al menos el 50% de la sección transversal de la película.

25 [8] La película (1) de poliimida porosa según cualquiera de [1] a [7], en cuya sección transversal cortada en vertical a la dirección de plano de la película, al menos el 60% de los macrohuecos (31) son tales que la razón de la longitud de los mismos en la dirección de plano de la película (L) con respecto a la longitud de los mismos en la dirección del grosor de película (d), L/d se encuentra dentro de un intervalo de desde 0,5 hasta 3.

30 [9] La película (1) de poliimida porosa según cualquiera de [1] a [8], que tiene una temperatura de transición vítrea de 240°C o más, o que no tiene un punto de transición definido a 300°C o más.

35 [10] Un procedimiento para producir una película (1) de poliimida porosa según cualquiera de [1] a [9], que comprende:

una etapa de colar a modo de película una composición de disolución de ácido poliámico que contiene una disolución de ácido poliámico (A) que comprende desde el 0,3 hasta el 60% en masa de un ácido poliámico que comprende una unidad de ácido tetracarboxílico y una unidad de diamina y desde el 40 hasta el 99,7% en masa de un disolvente polar orgánico, y un compuesto orgánico (B) que tiene un grupo polar o un compuesto polimérico (C) que tiene un grupo polar en la cadena lateral del mismo, en una cantidad de desde 0,1 hasta 200 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del ácido poliámico, y después sumergir la película resultante en un disolvente de solidificación que comprende agua como componente indispensable del mismo o ponerla en contacto con el disolvente para así formar una película porosa del ácido poliámico, y

45 una etapa de imidar la película porosa del ácido poliámico obtenida en la etapa anterior, mediante tratamiento térmico, en la que:

50 el compuesto orgánico (B) y el compuesto polimérico (C) son cada uno un compuesto orgánico que puede fomentar la penetración de agua en el producto colado a modo de película de la composición de disolución de ácido poliámico, y en el tratamiento térmico, la velocidad de calentamiento dentro de un intervalo de temperatura de 200°C o más es de al menos 25°C/min.

55 [11] El procedimiento para producir una película (1) de poliimida porosa de [10], en el que el ácido poliámico se obtiene a partir de al menos un dianhídrido de ácido tetracarboxílico seleccionado de un grupo que consiste en dianhídrido de ácido bifeniltetracarboxílico y dianhídrido de ácido piromelítico, y al menos una diamina seleccionada de un grupo que consiste en bencenodiamina, diaminodifenil éter y bis(aminofenoxi)fenilo.

60 [12] El procedimiento para producir una película (1) de poliimida porosa de [10] u [11], en el que el compuesto orgánico (B) es ácido benzoico.

[13] El procedimiento para producir una película (1) de poliimida porosa de [10] u [11], en el que el compuesto polimérico (C) es poliacrilonitrilo.

65 [14] El procedimiento para producir una película (1) de poliimida porosa según cualquiera de [10] a [13], en el que el disolvente de solidificación que comprende agua como componente indispensable del mismo es agua o un líquido mixto con desde el 5% en masa hasta menos del 100% en masa de agua y desde más del 0% en masa hasta el

95% en masa de un disolvente polar orgánico.

Efectos ventajosos de la invención

5 La película de poliimida porosa de la presente invención tiene las siguientes ventajas excelentes:

1) Una parte principal de la estructura en sección transversal de la película tiene una estructura simétrica, y la película es extremadamente fácil de usar como diversos materiales de película plana.

10 2) La película tiene una gran porosidad, y por ejemplo, cuando se usa como sustrato aislante, puede reducirse la constante dieléctrica de la misma.

15 3) Ambas superficies y la capa de soporte la misma tienen poros pasantes que discurren desde una superficie hasta la otra superficie, y por tanto la película facilita el llenado con, o movimiento de, sustancias en la misma.

4) La película tiene macrohuecos, y por tanto la cantidad de llenado con sustancias en la misma puede ser grande.

5) Ambas superficies de la película son excelentes en cuanto a la suavidad.

20 6) Una parte principal de ambas capas de superficie y el soporte tiene una estructura escalonada, y por tanto, en comparación con la densidad aparente de la misma, la resistencia de la película es relativamente alta; y aunque tiene una alta porosidad, la resistencia al esfuerzo de compresión en la dirección del grosor de película es alta y la estabilidad dimensional de la película también es alta; y cambio del grosor de película tras aplicar una carga de esfuerzo de compresión de 0,5 MPa a 250°C durante 15 minutos es pequeña.

25 Además, el procedimiento para producir una película de poliimida porosa de la presente invención produce la película de poliimida porosa de la presente invención de manera eficaz y de una manera simplificada.

Breve descripción de dibujos

30 La figura 1(a) es una vista en sección plana de una realización preferida de la película de poliimida porosa de la presente invención; y la figura 1(b) es una vista en sección transversal B-B de la figura 1(a).

35 La figura 2 es una vista en sección lateral ampliada de una realización preferida de la película de poliimida porosa de la presente invención.

La figura 3 es una microfotografía electrónica de barrido de la sección lateral de una realización preferida de la película de poliimida porosa de la presente invención.

40 La figura 4 es una imagen ampliada de la estructura intercalada de panal de la figura 3.

La figura 5 es una microfotografía electrónica de barrido de la superficie en el lado de aire de la película de poliimida porosa del ejemplo 1.

45 La figura 6 es una microfotografía electrónica de barrido de la superficie en el lado de sustrato de la película de poliimida porosa del ejemplo 1.

La figura 7 es una microfotografía electrónica de barrido de la superficie en el lado de aire de la película de poliimida porosa del ejemplo 2.

50 La figura 8 es una microfotografía electrónica de barrido de la superficie en el lado de sustrato de la película de poliimida porosa del ejemplo 2.

55 La figura 9 es una microfotografía electrónica de barrido de la superficie en el lado de aire de la película de poliimida porosa del ejemplo 3.

La figura 10 es una microfotografía electrónica de barrido de la superficie en el lado de sustrato de la película de poliimida porosa del ejemplo 3.

60 La figura 11 es una microfotografía electrónica de barrido de la superficie en el lado de aire de la película de poliimida porosa del ejemplo 4.

La figura 12 es una microfotografía electrónica de barrido de la superficie en el lado de sustrato de la película de poliimida porosa del ejemplo 4.

65 La figura 13 es una microfotografía electrónica de barrido de la sección lateral de la película de poliimida porosa del

ejemplo 4.

La figura 14 es una microfotografía electrónica de barrido de la superficie en el lado de aire de la película de poliimida porosa del ejemplo 5.

La figura 15 es una microfotografía electrónica de barrido de la superficie en el lado de sustrato de la película de poliimida porosa del ejemplo 5.

La figura 16 es una microfotografía electrónica de barrido de la sección lateral de la película de poliimida porosa del ejemplo 5.

La figura 17 es una microfotografía electrónica de barrido de la superficie en el lado de aire de la película de poliimida porosa del ejemplo 6.

La figura 18 es una microfotografía electrónica de barrido de la superficie en el lado de sustrato de la película de poliimida porosa del ejemplo 6.

La figura 19 es una microfotografía electrónica de barrido de la superficie en el lado de aire de la película de poliimida porosa del ejemplo 7.

La figura 20 es una microfotografía electrónica de barrido de la superficie en el lado de sustrato de la película de poliimida porosa del ejemplo 7.

La figura 21 es una microfotografía electrónica de barrido de la superficie en el lado de aire de la película de poliimida porosa del ejemplo 8.

La figura 22 es una microfotografía electrónica de barrido de la superficie en el lado de sustrato de la película de poliimida porosa del ejemplo 8.

Descripción de realizaciones

Se describen realizaciones preferidas de la película de poliimida porosa de la presente invención con referencia a los dibujos.

La figura 1(a) es una vista en sección plana de una realización preferida de la película de poliimida porosa de la presente invención; y la figura 1(b) es una vista en sección transversal B-B de la figura 1(a). La figura 2 es una vista en sección lateral ampliada de una realización preferida de la película de poliimida porosa de la presente invención. La figura 3 es una microfotografía electrónica de barrido de la sección lateral de una realización preferida de la película de poliimida porosa de la presente invención. La figura 4 es una imagen ampliada de la estructura intercalada de panal de la figura 3.

Tal como se muestra en las figuras 1 y 2, la película 1 de poliimida porosa de la presente invención es una película de poliimida porosa de tres capas que tiene dos capas 2 y 4 de superficie (capas (a) y (b) de superficie) y una capa 3 de macrohuecos intercalada entre las capas 2 y 4 de superficie.

El grosor de las capas 2 y 4 de superficie es individualmente de desde 0,1 hasta 50 μm , pero es preferiblemente de desde 0,5 hasta 10 μm desde el punto de vista de la resistencia de la película de poliimida, más preferiblemente desde 1 hasta 9 μm , incluso más preferiblemente desde 2 hasta 8 μm , todavía más preferiblemente desde 2 hasta 7 μm . Desde el punto de vista de usar la película de poliimida para diversos materiales de película plana, es deseable que el grosor de las capas 2 y 4 de superficie sean casi iguales.

Las capas 2 y 4 de superficie tienen cada una múltiples poros 25 y 45. En la presente invención, el tamaño medio de poro de los poros en al menos una capa de superficie es de desde más de 5 μm hasta 200 μm , preferiblemente desde 5,5 hasta 200 μm , más preferiblemente desde 7 hasta 200 μm , incluso más preferiblemente desde 10 hasta 200 μm , todavía más preferiblemente desde 10 hasta 100 μm . En este caso, el tamaño medio de poro de los poros en la otra capa de superficie es de desde 0,01 hasta 200 μm , preferiblemente desde 1 hasta 200 μm , más preferiblemente desde 5,5 hasta 200 μm , incluso más preferiblemente desde 10 hasta 100 μm , todavía más preferiblemente desde 15 hasta 70 μm . Preferiblemente, ambas capas 2 y 4 de superficie tienen múltiples poros que tienen un tamaño medio de poro de desde más de 5 μm hasta 200 μm .

El tamaño de poro máximo de los poros 24 y 45 es preferiblemente como máximo de 500 μm , más preferiblemente desde 0,1 hasta 500 μm , incluso más preferiblemente desde 0,1 hasta 200 μm . Los poros se comunican entre sí y se comunican además con los macrohuecos 31.

De esa manera, la película de poliimida de la presente invención tiene poros pasantes que discurren desde una

superficie hasta la otra superficie de la misma, y por tanto facilita el llenado con, y movimiento de, sustancias en la misma y es excelente en cuanto a la permeabilidad a sustancias para vapor, etc. Por otro lado, dado que el tamaño medio de poro de los poros formados en la superficie de película es pequeño y por tanto sólo una sustancia que tiene un tamaño dado puede pasar a través de los poros, o, es decir, la película de poliimida de la presente invención tiene una función de filtración. Además, dado que el tamaño medio de poro de los poros formados en la superficie de película es pequeño, la película de poliimida de la presente invención es excelente en cuanto a la suavidad de la superficie.

La capa 3 de macrohuecos tiene múltiples macrohuecos 31 y una pared 32 de división que separa los macrohuecos 31 unos de otros. El macrohuevo 31 es un espacio rodeado por la pared 32 de división y las capas 2 y 4 de superficie, y el tamaño medio de poro del mismo en la dirección de plano de la película es de desde 10 hasta 500 μm , preferiblemente desde 10 hasta 100 μm , más preferiblemente desde 10 hasta 80 μm . Cuando la capa 3 de macrohuecos se corta en la dirección paralela a la dirección de plano de la película, la sección transversal de la misma tiene, tal como se muestra esquemáticamente en la figura 1(a), una estructura de panal o una estructura similar a la misma, en a que existen múltiples macrohuecos que tienen cada uno un tamaño de poro predeterminado separados por la pared de división unos de otros. Específicamente, la película de poliimida de la presente invención tiene una denominada "estructura intercalada de panal". En la presente memoria descriptiva, la "estructura de panal" simplemente significa una estructura en la que múltiples espacios individualmente seccionalizados unos de otros están empaquetados estrechamente, pero no significa únicamente una estructura en la que los espacios tienen cada uno exactamente una sección transversal hexagonal.

Al tener los macrohuecos 31, la película de poliimida de la presente invención tiene una gran región de espacio vacío y tiene una alta porosidad. Por consiguiente, por ejemplo, cuando se usa la película como sustrato aislante, la constante dieléctrica de la misma puede reducirse; y cuando se llenan los huecos con una sustancia, la cantidad de llenado puede aumentarse.

El grosor de la pared 32 de división que separa los macrohuecos 31 unos de otros es de desde 0,1 hasta 50 μm ; y desde el punto de vista de la resistencia de la película 1 de poliimida y de la comunicación entre los macrohuecos 31, el grosor es preferiblemente de desde 1 hasta 15 μm , más preferiblemente desde 2 hasta 12 μm , incluso más preferiblemente desde 3 hasta 10 μm , todavía más preferiblemente desde 4 hasta 8 μm . Preferiblemente, el grosor de la pared 32 de división y el de las capas 2 y 4 de superficie son casi iguales.

Como las capas 2 y 4 de superficie, la pared 32 de división también tiene múltiples poros 35. Los poros 35 tienen un tamaño medio de poro de desde 0,01 hasta 5 μm , preferiblemente desde 0,01 hasta 3 μm , más preferiblemente desde 0,02 hasta 2 μm . El tamaño de poro máximo de los poros 35 es preferiblemente como máximo de 10 μm , más preferiblemente desde 0,1 hasta 5 μm , incluso más preferiblemente desde 0,1 hasta 3 μm . Los poros se comunican entre sí y se comunican además con los macrohuecos 31.

De esa manera, en la película de poliimida de la presente invención, los macrohuecos también se comunican entre sí facilitando por tanto el llenado con, y movimiento de, sustancias en la película, y por consiguiente, la película es excelente en cuanto a la permeabilidad a sustancias para vapor, etc. Por otro lado, dado que los poros formados por la pared de división tienen un tamaño medio de poro pequeño, la película puede atrapar en la misma la sustancia que ha penetrado en los macrohuecos.

Tal como se muestra en las figuras 1(b) y 2 a 4, la pared 32 de división se une a las capas 2 y 4 de superficie. La pared 32 de división desempeña un papel de separar los macrohuecos 31 unos de otros y también funciona como soporte para soportar las capas 2 y 4 de superficie. Por consiguiente, aunque tiene una alta porosidad, la película de poliimida de la presente invención es resistente al esfuerzo de compresión en la dirección del grosor de película y tiene una alta estabilidad dimensional.

En particular, tal como se muestra en las figuras 3 y 4, en la sección transversal de la película de poliimida de la presente invención, cortada en vertical a la dirección de plano de la película, las paredes 32 de división y las capas 2 y 4 de superficie están constituidas para formar una configuración escalonada. Específicamente, las paredes 32 de división están formadas casi en la dirección vertical a la dirección de plano de la película y casi a intervalos regulares, y está unida a las capas 2 y 4 de superficie.

Desde el punto de vista de la permeabilidad a sustancias de la misma, en la sección transversal de la película de poliimida de la presente invención cortada en vertical a la dirección de plano de la película, el área en sección transversal de los macrohuecos que tienen un tamaño medio de poro en la dirección de plano de la película de desde 10 hasta 500 μm es preferiblemente de al menos el 50% del área en sección transversal de la película, más preferiblemente al menos el 60%, incluso más preferiblemente al menos el 70%, todavía más preferiblemente al menos el 75%, y también preferiblemente como máximo el 98%, más preferiblemente como máximo el 95%, incluso más preferiblemente como máximo el 90%, todavía más preferiblemente como máximo el 85%.

Desde el punto de vista de la permeabilidad a sustancias, el peso ligero y la capacidad de retención de la estructura

de la película, en la sección transversal de la película de poliimida de la presente invención cortada en vertical a la dirección de plano de la película, la razón de la longitud en la dirección de plano de la película de los macrohuecos que tienen un tamaño medio de poro de desde 10 hasta 500 μm en la dirección de plano de la película (L) con respecto a la longitud de los mismos en la dirección del grosor de película (d), L/d se encuentra preferiblemente dentro de un intervalo de desde 0,5 hasta 3, más preferiblemente L/d es de desde 0,8 hasta 3, incluso más preferiblemente L/d es de desde 1 hasta 3, todavía más preferiblemente L/d es de desde 1,2 hasta 3. Preferiblemente, el número de los macrohuecos que satisfacen la razón L/d anterior representa al menos el 60%, más preferiblemente al menos el 70%, incluso más preferiblemente desde el 75 hasta el 100%. Tal como se muestra en la figura 4, la longitud de los macrohuecos en la dirección del grosor de película (d) es la longitud máxima en la dirección del grosor de película de los macrohuecos; y la longitud de los macrohuecos en la dirección de plano de la película (L) es la longitud máxima en la dirección de plano de la película de los macrohuecos.

El grosor total de película de la película de poliimida de la presente invención es de desde 5 hasta 500 μm , pero desde el punto de vista de la resistencia mecánica de la película, el grosor total es preferiblemente de al menos 10 μm , más preferiblemente al menos 20 μm , incluso más preferiblemente al menos 25 μm , y es preferiblemente de cómo máximo 300 μm , más preferiblemente cómo máximo 100 μm , incluso más preferiblemente cómo máximo 50 μm , todavía más preferiblemente cómo máximo 40 μm .

La porosidad de la película de poliimida de la presente invención es de desde el 60 hasta el 95%, y desde el punto de vista de la permeabilidad a sustancias, la resistencia mecánica y la capacidad de retención de la estructura de la película de la película, la porosidad de la misma es preferiblemente de desde el 70 hasta el 92%, más preferiblemente desde el 71 hasta el 85%, incluso más preferiblemente desde el 71 hasta el 80%.

Desde el punto de vista de la permeabilidad al vapor de la misma, el valor de Gurley (el número de segundos necesarios para que 100 cc de aire penetren a través de la película a una presión de 0,879 g/m^2) de la película de poliimida de la presente invención es preferiblemente de cómo máximo 20 segundos, más preferiblemente cómo máximo 10 segundos, incluso más preferiblemente cómo máximo 2 segundos, todavía más preferiblemente cómo máximo 0,5 segundos, y el límite inferior del mismo, aunque no está específicamente definido, es preferiblemente un límite de detección o superior. El valor de Gurley puede determinarse según la norma JIS P8117. La película de poliimida de la presente invención es extremadamente excelente en cuanto a la permeabilidad al vapor.

Preferiblemente, el cambio del grosor de película de la película de poliimida de la presente invención, tras aplicar una carga de esfuerzo de compresión de 0,5 MPa a 250°C durante 15 minutos, es de cómo máximo el 5%, más preferiblemente cómo máximo el 3%, incluso más preferiblemente desde el 0 hasta el 1%. También preferiblemente, la estabilidad dimensional de la película en la dirección de plano a 200°C durante 2 horas, según la norma ASTM D1204, está preferiblemente dentro del $\pm 1\%$, más preferiblemente dentro del $\pm 0,8\%$, incluso más preferiblemente dentro del $\pm 0,5\%$.

Desde el punto de vista de la resistencia térmica y la estabilidad dimensional a altas temperaturas de la misma, preferiblemente, la película de poliimida de la presente invención tiene una temperatura de transición vítrea de 240°C o más, o no tiene un punto de transición definido a 300°C o más.

La película de poliimida porosa de la presente invención es una película de poliimida porosa que comprende, como componente principal de la misma, una poliimida producida a partir de un dianhídrido de ácido tetracarboxílico y una diamina, y es preferiblemente una película de poliimida porosa formada por una poliimida producida a partir de un dianhídrido de ácido tetracarboxílico y una diamina.

En este caso puede usarse cualquier dianhídrido de ácido tetracarboxílico, y puede seleccionarse de manera adecuada según las propiedades deseadas de la película. Los ejemplos específicos de dianhídridos de ácido tetracarboxílico incluyen dianhídrido de ácido piromelítico, dianhídridos de ácido bifeniltetracarboxílico tales como dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (s-BPDA) y dianhídrido de ácido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico (a-BPDA), así como dianhídrido de ácido oxidiftálico, dianhídrido de ácido difenilsulfona-3,4,3',4'-tetracarboxílico, dianhídrido de sulfuro de bis(3,4-dicarboxifenilo), dianhídrido de 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano, dianhídrido de ácido 2,3,3',4'-benzofenona-tetracarboxílico, dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico, dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil)metano, dianhídrido de 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)propano, p-fenileno-bis(dianhídrido de monoéster de ácido trimelítico), p-bifenileno-bis(dianhídrido de monoéster de ácido trimelítico), dianhídrido de ácido m-terfenil-3,4,3',4'-tetracarboxílico, dianhídrido de ácido p-terfenil-3,4,3',4'-tetracarboxílico, dianhídrido de 1,3-bis(3,4-dicarboxifenoxi)benzeno, dianhídrido de 1,4-bis(3,4-dicarboxifenoxi)benzeno, dianhídrido de 1,4-bis(3,4-dicarboxifenoxi)bifenilo, dianhídrido de 2,2-bis[(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]propano, dianhídrido de ácido 2,3,6,7-naftaleno-tetracarboxílico, dianhídrido de ácido 1,4,5,8-naftaleno-tetracarboxílico, dianhídrido de ácido 4,4'-(2,2-hexafluoroisopropilideno)-diftálico, etc. También se prefiere el uso de ácidos tetracarboxílicos aromáticos tales como ácido 2,3,3',4'-difenilsulfona-tetracarboxílico, etc. En este caso puede usarse uno solo o dos o más de los mismos o bien de manera individual o bien combinados.

De ellos, lo más preferido es al menos un dianhídrido de ácido tetracarboxílico aromático seleccionado de un grupo

que consiste en dianhídrido de ácido bifeniltetracarboxílico y dianhídrido de ácido piromelítico. Como dianhídrido de ácido bifeniltetracarboxílico, se prefiere el uso de dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico.

En este caso puede usarse cualquier diamina. A continuación se mencionan ejemplos específicos de la diamina.

1) Bencenodiaminas que tienen un núcleo de benceno, tales como 1,4-diaminobenceno(parafenilenodiamina), 1,3-diaminobenceno, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, etc.;

2) Diaminas que tienen dos núcleos de benceno, por ejemplo, diaminodifenil éteres tales como 4,4'-diaminodifenil éter y 3,4'-diaminodifenil éter, así como 4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminobifenilo, 2,2'-dimetil-4,4'-diaminobifenilo, 2,2'-bis(trifluorometil)-4,4'-diaminobifenilo, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3'-dicarboxi-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano, sulfuro de bis(4-aminofenilo), 4,4'-diaminobenzanilida, 3,3'-diclorobencidina, 3,3'-dimetilbencidina, 2,2'-dimetilbencidina, 3,3'-dimetoxibencidina, 2,2'-dimetoxibencidina, 3,3'-diaminodifenil éter, 3,4'-diaminodifenil éter, 4,4'-diaminodifenil éter, sulfuro de 3,3'-diaminodifenilo, sulfuro de 3,4'-diaminodifenilo, sulfuro de 4,4'-diaminodifenilo, 3,3'-diaminodifenil-sulfona, 3,4'-diaminodifenil-sulfona, 4,4'-diaminodifenil-sulfona, 3,3'-diaminobenzofenona, 3,3'-diamino-4,4'-diclorobenzofenona, 3,3'-diamino-4,4'-dimetoxibenzofenona, 3,3'-diaminodifenilmetano, 3,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,2-bis(3-aminofenil)propano, 2,2-bis(4-aminofenil)propano, 2,2-bis(3-aminofenil)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano, 2,2-bis(4-aminofenil)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano, 3,3'-diaminodifenilsulfóxido, 3,4'-diaminodifenilsulfóxido, 4,4'-diaminodifenilsulfóxido, etc.;

3) Diaminas que tienen tres núcleos de benceno, tales como 1,3-bis(3-aminofenil)benceno, 1,3-bis(4-aminofenil)benceno, 1,4-bis(3-aminofenil)benceno, 1,4-bis(4-aminofenil)benceno, 1,3-bis(4-aminofenoxi)benceno, 1,4-bis(3-aminofenoxi)benceno, 1,4-bis(4-aminofenoxi)benceno, 1,3-bis(3-aminofenoxi)-4-trifluorometilbenceno, 3,3'-diamino-4-(4-fenil)fenoxibenzofenona, 3,3'-diamino-4,4'-di(4-fenilfenoxi)benzofenona, 1,3-bis(3-aminofenilsulfuro)benceno, 1,3-bis(4-aminofenilsulfuro)benceno, 1,4-bis(4-aminofenilsulfuro)benceno, 1,3-bis(3-aminofenilsulfona)benceno, 1,3-bis(4-aminofenilsulfona)benceno, 1,4-bis(4-aminofenilsulfona)benceno, 1,3-bis[2-(4-aminofenil)isopropil]benceno, 1,4-bis[2-[(3-aminofenil)isopropil]benceno, 1,4-bis[2-(4-aminofenil) isopropil]benceno, etc.;

4) Diaminas que tienen cuatro núcleos de benceno, tales como 3,3'-bis(3-aminofenoxi)bifenilo, 3,3'-bis(4-aminofenoxi)bifenilo, 4,4'-bis(3-aminofenoxi)bifenilo, 4,4'-bis(4-aminofenoxi)bifenilo, bis[3-(3-aminofenoxi)fenil] éter, bis[3-(4-aminofenoxi)fenil] éter, bis[4-(3-aminofenoxi)fenil] éter, bis[4-[(4-aminofenoxi)fenil] éter, bis[3-(3-aminofenoxi)fenil] cetona, bis[3-(4-aminofenoxi)fenil] cetona, bis[4-(3-aminofenoxi)fenil] cetona, bis[4-[(4-aminofenoxi)fenil] cetona, sulfuro de bis(3-(3-aminofenoxi)fenilo), sulfuro de bis[3-(4-aminofenoxi)fenilo], sulfuro de bis[4-(3-aminofenoxi)fenilo], sulfuro de bis[4-(4-aminofenoxi)fenilo], bis[3-(3-aminofenoxi)fenil]sulfona, bis[3-(4-aminofenoxi)fenil]sulfona, bis[4-(3-aminofenoxi)fenil]sulfona, bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]sulfona, bis[3-(3-aminofenoxi)fenil]metano, bis[3-(4-aminofenoxi)fenil]metano, bis[4-(3-aminofenoxi)fenil]metano, bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]metano, 2,2-bis[3-(3-aminofenoxi)fenil]propano, 2,2-bis[3-(4-aminofenoxi)fenil]propano, 2,2-bis[4-(3-aminofenoxi)fenil]propano, 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano, 2,2-bis[3-(3-aminofenoxi)fenil]-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano, 2,2-bis[3-(4-aminofenoxi)fenil]-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano, 2,2-bis[4-(3-aminofenoxi)fenil]-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano, 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano, etc.

En este caso puede usarse una sola o dos o más de las mismas o bien de manera individual o bien combinadas. Las diaminas que van a usarse en este caso pueden seleccionarse de manera adecuada según las propiedades previstas de las mismas.

De ellas, se prefieren compuestos de diamina aromática, y preferiblemente se usan en este caso 3,3'-diaminodifenil éter, 3,4'-diaminodifenil éter, 4,4'-diaminodifenil éter, parafenilenodiamina, 1,3-bis(3-aminofenil)benceno, 1,3-bis(4-aminofenil)benceno, 1,4-bis(3-aminofenil)benceno, 1,4-bis(4-aminofenil)benceno, 1,3-bis(4-aminofenoxi)benceno, 1,4-bis(3-aminofenoxi)benceno. Se prefiere especialmente al menos una diamina seleccionada de un grupo que consiste en bencenodiamina, diaminodifenil éter y bis(aminofenoxi)fenilo.

Desde el punto de vista de la resistencia térmica y la estabilidad dimensional a altas temperaturas de la misma, preferiblemente, la película de poliimida porosa se forma por una poliimida producida a partir de una combinación de un dianhídrido de ácido tetracarboxílico y una diamina, y tiene una temperatura de transición vítrea de 240°C o más, o no tiene ningún punto de transición definido a 300°C o más.

Desde el punto de vista de la resistencia térmica y la estabilidad dimensional a altas temperaturas de la misma, preferiblemente, la película de poliimida porosa de la presente invención es una película de poliimida porosa formada por la poliimida aromática mencionada a continuación.

(i) Una poliimida aromática que comprende al menos una unidad de ácido tetracarboxílico seleccionado de un grupo que consiste en una unidad de ácido bifeniltetracarboxílico y una unidad de ácido piromelítico, y una unidad de diamina aromática,

(ii) Una poliimida aromática que comprende una unidad de ácido tetracarboxílico y al menos una unidad de diamina aromática seleccionada de un grupo que consiste en una unidad de bencenodiamina, unidad de diaminodifenil éter y una unidad de bis(aminofenoxi)fenilo, y/o

5 (iii) Una poliimida aromática que comprende al menos una unidad de ácido tetracarboxílico seleccionado de un grupo que consiste en una unidad de ácido bifeniltetracarboxílico y una unidad de ácido piromelítico, y al menos una unidad de diamina aromática seleccionada de un grupo que consiste en una unidad de bencenodiamina, una unidad de diaminodifenil éter y una unidad de bis(aminofenoxi)fenilo.

10 A continuación se describe un procedimiento para producir la película de poliimida porosa de la presente invención.

El procedimiento para producir una película de poliimida porosa de la presente invención comprende una etapa de colar a modo de película una composición de disolución de ácido poliámico que contiene una disolución de ácido poliámico (A) que comprende desde el 0,3 hasta el 60% en masa de un ácido poliámico que comprende una unidad de ácido tetracarboxílico y una unidad de diamina y desde el 40 hasta el 99,7% en masa de un disolvente polar orgánico, y un compuesto orgánico (B) que tiene un grupo polar o un compuesto polimérico (C) que tiene un grupo polar en la cadena lateral del mismo, en una cantidad de desde 0,1 hasta 200 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del ácido poliámico, y después sumergir la película resultante en un disolvente de solidificación que comprende agua como componente indispensable del mismo o ponerla en contacto con el disolvente para así formar una película porosa del ácido poliámico, y una etapa de imidar la película porosa del ácido poliámico obtenida en la etapa anterior, mediante tratamiento térmico. En esto, el compuesto orgánico (B) y el compuesto polimérico (C) son cada uno un compuesto orgánico que puede fomentar la penetración de agua en el producto colado a modo de película de la composición de disolución de ácido poliámico.

25 El ácido poliámico es un precursor de poliimida o un precursor de poliimida parcialmente imidado que comprende una unidad de ácido tetracarboxílico y una amina unidad. El ácido poliámico puede obtenerse mediante polimerización de un dianhídrido de ácido tetracarboxílico y una diamina. La imidación térmica o imidación química de un ácido poliámico provoca el cierre de anillo para dar una poliimida. La tasa de imidación para dar la poliimida en la presente invención es preferiblemente de al menos aproximadamente el 80%, más preferiblemente al menos el 85%, incluso más preferiblemente al menos el 90%, todavía más preferiblemente al menos el 95%.

Cualquier disolvente polar orgánico puede usarse como disolvente para polimerizar el ácido poliámico. Por ejemplo, en el presente documento pueden usarse disolventes polares orgánicos tales como p-clorofenol, o-clorofenol, N-metil-2-pirrolidona (NMP), piridina, N,N-dimetilacetamida (DMAc), N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, tetrametilurea, fenol, cresol, etc. Se prefiere especialmente para su uso en el presente documento N-metil-2-pirrolidona (NMP) o N,N-dimetilacetamida (DMAc). Como dianhídrido de ácido tetracarboxílico y diamina, se prefieren para su uso en el presente documento los mencionados anteriormente.

40 El ácido poliámico puede producirse según cualquier método usando un dianhídrido de ácido tetracarboxílico, una diamina y el disolvente polar orgánico mencionado anteriormente. Por ejemplo, se hacen reaccionar un ácido tetracarboxílico y una diamina casi a una razón molar equivalente de los dos, preferiblemente a 100°C o menos, más preferiblemente a 80°C o menos, incluso más preferiblemente a desde 0 hasta 60°C, todavía más preferiblemente a desde 20 hasta 60°C, y preferiblemente durante aproximadamente 0,2 horas o más, más preferiblemente durante desde 0,3 hasta 60 horas, dando así una disolución de ácido poliámico.

45 Al producir la disolución de ácido poliámico, puede añadirse cualquier agente de control del peso molecular a la disolución de reacción para controlar el peso molecular del ácido poliámico que va a producirse.

50 La viscosidad logarítmica del ácido poliámico (a 30°C, a una concentración de 0,5 g/100 ml, en un disolvente de NMP) puede ser cualquiera que pueda producir la película de poliimida porosa de la presente invención. En el procedimiento de la presente invención, la viscosidad logarítmica del ácido poliámico que va a usarse es preferiblemente de al menos 0,3, más preferiblemente desde 0,5 hasta 7.

55 También puede usarse ácido poliámico de un tipo que está parcialmente imidado en la presente invención siempre que la imidación parcial pueda entrar dentro de un intervalo que no tiene ninguna influencia en la presente invención.

60 La disolución de ácido poliámico (A) comprende desde el 0,3 hasta el 60% en masa de un ácido poliámico y desde el 40 hasta el 99,7% en masa de un disolvente polar orgánico. Cuando el contenido del ácido poliámico es inferior al 0,3% en masa, entonces se reducirá la resistencia de película de la película de poliimida porosa producida; pero cuando es superior al 60% en masa, entonces se reducirá la permeabilidad a sustancias de la película de poliimida porosa. El contenido del ácido poliámico en la disolución de ácido poliámico (A) es preferiblemente de desde el 1 hasta el 30% en masa, más preferiblemente desde el 2 hasta el 15% en masa, incluso más preferiblemente desde el 5 hasta el 10% en masa; y el contenido del disolvente polar orgánico en la disolución de ácido poliámico (A) es preferiblemente de desde el 70 hasta el 99% en masa, más preferiblemente desde el 85 hasta el 98% en masa, incluso más preferiblemente desde el 90 hasta el 95% en masa.

La disolución de ácido poliámico (A) puede ser una disolución obtenida mediante polimerización de un dianhídrido de ácido tetracarboxílico y una diamina en presencia de un disolvente polar orgánico, o una disolución obtenida disolviendo un ácido poliámico en un disolvente polar orgánico.

5 La composición de disolución de ácido poliámico incluye una composición que contiene la disolución de ácido poliámico (A) y un compuesto orgánico (B) que tiene un grupo polar, o una composición que contiene la disolución de ácido poliámico (A) y un compuesto polimérico (C) que tiene un grupo polar, o una composición que contiene la disolución de ácido poliámico (A), un compuesto orgánico (B) que tiene un grupo polar y un compuesto polimérico (C) que tiene un grupo polar. Se prefiere una composición que contiene la disolución de ácido poliámico (A) y un
10 compuesto orgánico (B) que tiene un grupo polar, o una composición que contiene la disolución de ácido poliámico (A) y un compuesto polimérico (C) que tiene un grupo polar.

El compuesto orgánico (B) que tiene un grupo polar, y el compuesto polimérico (C) que tiene un grupo polar son cada uno un compuesto orgánico que puede fomentar la penetración de agua en el producto colado a modo de película de la composición de disolución de ácido poliámico. Fomentar la penetración de agua en el producto colado a modo de película de la composición de disolución de ácido poliámico hace posible formar macrohuecos que tienen un tamaño medio de poro de desde 10 hasta 500 μm en la película de poliimida.

El compuesto orgánico (B) que tiene un grupo polar puede ser uno que puede realizar el efecto de fomentar más la solidificación del ácido poliámico en la etapa de sumergir el producto colado a modo de película de la composición de disolución de ácido poliámico en un baño de solidificación, que en la etapa de solidificación del ácido poliámico en la composición de disolución de ácido poliámico que no contiene el compuesto orgánico (B) que tiene grupo polar, pero preferiblemente es uno que tiene el efecto de fomentar la solidificación rápida desde la superficie mantenida en contacto con el baño de solidificación hacia el interior en la dirección del grosor de película. Por
20 consiguiente, el compuesto orgánico (B) que tiene un grupo polar es preferiblemente un compuesto no reactivo o apenas reactivo con el ácido poliámico.

Como compuesto orgánico (B) que tiene un grupo polar, por ejemplo, en el presente documento pueden usarse compuestos orgánicos que tienen un grupo de ácido carboxílico tal como ácido benzoico, ácido ftálico, etc.,
30 compuestos orgánicos que tienen un grupo nitrilo, compuestos orgánicos que tienen un grupo hidroxilo, compuestos orgánicos que tienen un grupo de ácido sulfónico, etc. En este caso pueden usarse uno solo o dos o más de los mismos o bien de manera individual o bien combinados. En particular, como compuesto orgánico que tiene un grupo polar, se prefiere especialmente un compuesto orgánico que tiene un grupo de ácido carboxílico tal como ácido benzoico, ácido ftálico o similares.

El compuesto polimérico (C) que tiene un grupo polar puede ser uno cualquiera que puede realizar el efecto de fomentar más la solidificación del ácido poliámico en la etapa de sumergir el producto colado a modo de película de la composición de disolución de ácido poliámico en un baño de solidificación, que en la etapa de solidificación del ácido poliámico en la composición de disolución de ácido poliámico que no contiene el compuesto polimérico (C),
40 pero es preferiblemente uno que tiene el efecto de fomentar la solidificación rápida desde la superficie mantenida en contacto con el baño de solidificación hacia el interior en la dirección del grosor de película. Por consiguiente, el compuesto polimérico (C) es preferiblemente un compuesto no reactivo o apenas reactivo con el ácido poliámico.

Como compuesto polimérico (C) que tiene un grupo polar, se mencionan un polímero (por ejemplo, polímero de vinilo) que tiene un grupo polar tal como un grupo CN, un grupo OH, un grupo COOH, un grupo SO₃H, un grupo NH₂ o similares en la cadena lateral del mismo, etc. Puede usarse uno solo o dos o más de los mismos o bien de manera individual o bien combinados. En particular, como compuesto polimérico (C) que tiene un grupo polar, se prefiere un polímero de vinilo que tiene un grupo polar tal como un grupo CN, un grupo OH, un grupo COOH, un grupo SO₃H,
50 un grupo NH₂ o similares en la cadena lateral del mismo, por ejemplo, poliacrilonitrilo, etc.

El contenido del compuesto polimérico (C) en la composición de disolución de ácido poliámico es preferiblemente de desde 0,1 hasta 200 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del ácido poliámico en la misma, preferiblemente desde 1 hasta 150 partes en masa, más preferiblemente desde 10 hasta 100 partes en masa, incluso más preferiblemente desde 20 hasta 70 partes en masa, desde el punto de vista de formación de macrohuecos en la película.

En el caso en el que la composición de disolución de ácido poliámico contiene compuesto orgánico (B) que tiene un grupo polar y un compuesto polimérico (C) que tiene un grupo polar, el contenido total del compuesto orgánico (B) y el compuesto polimérico (C) puede ser de desde 0,1 hasta 200 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del ácido poliámico en la misma, preferiblemente desde 1 hasta 150 partes en masa, más preferiblemente desde 10 hasta 100 partes en masa, incluso más preferiblemente desde 20 hasta 70 partes en masa, desde el punto de vista de formación de macrohuecos en la película.

El compuesto polimérico (C) que tiene un grupo polar satisface preferiblemente al menos uno de los siguientes requisitos (C1) a (C4), más preferiblemente los siguientes requisitos (C1) a (C3), incluso más preferiblemente todos de los siguientes requisitos (C1) a (C4):

(C1) El compuesto es insoluble o apenas soluble en agua, el disolvente de solidificación y/o el disolvente polar orgánico.

5 (C2) El compuesto puede descomponerse en la etapa de imidación térmica.

(C3) El compuesto polimérico (C) que tiene un grupo polar se suspende de manera homogénea en la composición de disolución de ácido poliámico.

10 (C4) El compuesto es inmisible con el ácido poliámico.

Aunque no queda claro, puede considerarse que el mecanismo de acción del compuesto polimérico (C) que tiene un grupo polar es de la siguiente manera:

15 c1) El compuesto polimérico (C) puede permanecer en el ácido poliámico como sustancia inmisible con el ácido. Una parte o la totalidad del compuesto polimérico (C) se disuelve en el baño de solidificación mientras se forma una película porosa del ácido poliámico sumergiendo la composición de disolución de ácido poliámico en el disolvente de solidificación o poniéndola en contacto con el disolvente, y después se descompone en la etapa posterior de imidación térmica. Como resultado, la parte en la que el compuesto polimérico (C) extraído existía en la pared de
20 división de la capa de macrohuecos y las capas (a) y (b) de superficie de la película de poliimida forma poros, y de ese modo se potencia la permeabilidad a sustancias de la película de poliimida, y/o

c2) El compuesto puede tener cierta influencia sobre la etapa de solidificación, por ejemplo, fomentando la solidificación de la composición de disolución de ácido poliámico en la etapa, y de ese modo se potencia la permeabilidad a sustancias de la película de poliimida.
25

En el caso en el que se añade un compuesto polimérico (C) que tiene un grupo polar a la composición de disolución de ácido poliámico, el compuesto polimérico (C) que va a añadirse a la misma puede ser una sustancia simple del mismo, o también puede añadirse una disolución o suspensión del compuesto a la composición.
30

En la producción de la composición de disolución de ácido poliámico, la disolución puede estar en forma de una suspensión. En tal caso, la suspensión puede agitarse durante un periodo de tiempo suficiente para mantener un estado homogéneo, y la suspensión de ese tipo puede usarse para producir la poliimida en la presente invención.

35 La viscosidad de la disolución de la composición de disolución de ácido poliámico es preferiblemente de desde 10 hasta 10000 poises (de 1 a 1000 Pa·s), desde el punto de vista de la facilidad de colada y resistencia de la película, más preferiblemente desde 100 hasta 3000 poises (de 10 a 300 Pa·s), incluso más preferiblemente desde 200 hasta 2000 poises (de 20 a 200 Pa·s), todavía más preferiblemente desde 300 hasta 1000 poises (de 30 a 100 Pa·s).

40 (Colada)

En el procedimiento de producción para la poliimida porosa en la presente invención, en primer lugar se cuele a modo de película una composición de disolución de ácido poliámico. El método de colada no está específicamente definido. Por ejemplo, se usa una composición de disolución de ácido poliámico como líquido lubricante, y usando una paleta, una boquilla en T o similares, se cuele la composición de disolución de ácido poliámico a modo de película sobre una placa de vidrio, una placa inoxidable o similares. Según sea el caso, la composición de disolución de ácido poliámico puede colarse a modo de película de manera intermitente o continua en un tambor o cinta de funcionamiento sin fin, produciendo así de manera continua piezas coladas cortadas individualmente o un producto colado largo. La cinta o el tambor pueden ser uno cualquiera que no se ve influido por la condición de la disolución de ácido poliámico y la disolución de solidificación, y en este caso pueden usarse los compuestos por metal inoxidable o similares o los compuestos por resina de politetrafluoroetileno o similares. La composición de disolución de ácido poliámico que se ha conformado a modo de película a través de la boquilla en T puede ponerse en un baño de solidificación directamente tal cual. Si se desea, puede ponerse una superficie o ambas superficies del producto colado en contacto con un vapor (aire, gas inerte, etc.) que contiene vapor de agua o similares.
50

55 (Producción de la película porosa de ácido poliámico)

A continuación, el producto colado se sumerge en, o se pone en contacto con, un disolvente de solidificación que comprende agua como componente indispensable del mismo, precipitando así un ácido poliámico y formando poros en el mismo para dar una película porosa del ácido poliámico. Si se desea, la película porosa del ácido poliámico así obtenida puede lavarse y/o secarse.
60

Como disolvente de solidificación que comprende agua como componente indispensable del mismo, en el presente documento puede usarse agua, o una disolución mixta con desde el 5% en masa hasta menos del 100% en masa de agua y desde más del 0% en masa hasta el 95% en masa de un disolvente polar orgánico. Desde el punto de vista del aspecto de seguridad frente al fuego y el coste de producción y desde el punto de vista de garantizar la
65

homogeneidad de la película que va a obtenerse, se prefiere usar un disolvente de solidificación que contiene agua y un disolvente polar orgánico. El disolvente polar orgánico que puede usarse para el disolvente de solidificación incluye alcoholes tales como etanol, metanol y otros, y acetona y similares que son malos disolventes para ácido poliámico.

5 En el caso en el que el disolvente de solidificación es una disolución mixta de agua y un disolvente polar orgánico, el contenido de agua en el 100% en masa del disolvente de solidificación es preferiblemente de desde el 5% en masa hasta menos del 100% en masa, más preferiblemente desde el 20% en masa hasta menos del 100% en masa, incluso más preferiblemente desde el 30 hasta el 95% en masa, todavía más preferiblemente desde el 45 hasta el 10 90% en masa. El contenido del disolvente polar orgánico en el 100% en masa del disolvente de solidificación es preferiblemente de desde más del 0% en masa hasta el 95% en masa, más preferiblemente desde más del 0% en masa hasta el 80% en masa, incluso más preferiblemente desde el 5 hasta el 70% en masa, todavía más preferiblemente desde el 10 hasta el 55% en masa.

15 La temperatura del disolvente de solidificación puede determinarse de manera adecuada según el objeto de la misma, y por ejemplo, la temperatura puede encontrarse dentro de un intervalo de desde -30 hasta 70°C, preferiblemente desde 0 hasta 60°C, más preferiblemente desde 10 hasta 50°C.

(Tratamiento de imidación)

20 A continuación, se imida la película porosa de ácido poliámico obtenida para dar una película de poliimida porosa. La imidación incluye un tratamiento de imidación térmico, tratamiento de imidación químico, etc. En la presente invención, se prefiere un tratamiento de imidación térmico.

25 (Tratamiento de imidación térmico)

Para el tratamiento de imidación térmico, por ejemplo, la película porosa de ácido poliámico puede fijarse sobre un soporte mediante el uso de pasadores, cuñas, rodillos de presión o similares de modo que la película no puede perder la planitud mediante contracción térmica, y se calienta al aire. Con respecto a la condición de reacción, por ejemplo, la temperatura de calentamiento puede ser de desde 280 hasta 600°C, preferiblemente desde 350 hasta 30 550°C y el tiempo de calentamiento puede ser de desde 1 hasta 120 minutos, preferiblemente desde 2 hasta 120 minutos, más preferiblemente desde 3 hasta 90 minutos, incluso más preferiblemente desde 5 hasta 60 minutos.

En el procedimiento de la presente invención, la velocidad de calentamiento en un intervalo de temperatura de 35 200°C o más para el tratamiento de imidación térmico es de al menos 25°C/min, peor es preferiblemente de al menos 50°C/min; y el límite superior de la velocidad de calentamiento no está específicamente definido. En el caso en el que se fija el límite superior de la velocidad de calentamiento, la velocidad de calentamiento puede ser de desde 50 hasta 500°C/min, pero es preferiblemente de desde 50 hasta 400°C/min, más preferiblemente desde 70 hasta 300°C/min, incluso más preferiblemente desde 120 hasta 200°C/min. El calentamiento a la velocidad de 40 calentamiento mencionada anteriormente en el intervalo de temperatura de 200°C o más en el que se produce la reacción de imidación potencia notablemente en gran medida la tasa de apertura de superficie y el tamaño de poro, proporcionando así la película de poliimida porosa de la presente invención que tiene una permeabilidad a sustancias enormemente potenciada para vapor, etc.

45 En el caso en el que se usa la composición de disolución de ácido poliámico que contiene un compuesto polimérico (C) que tiene un grupo polar, preferiblemente, la película porosa del ácido poliámico se calienta para la imidación térmica a una temperatura no inferior a la temperatura de inicio de descomposición térmica del compuesto polimérico (C). La temperatura de inicio de descomposición térmica del compuesto polimérico (C) puede medirse al 50 aire y en la condición de 10°C/min, por ejemplo, usando un analizador termogravimétrico (TGA).

En general, en el caso en el que se forma una película de poliimida a partir de un producto colado de una disolución de ácido poliámico, un calentamiento rápido para el aumento de temperatura da como resultado la evaporación del disolvente induciendo un fenómeno de formación de espuma, y por tanto no puede obtenerse una buena película. Por tanto, el sistema se calienta a una velocidad de calentamiento suave hasta que se ha eliminado por evaporación 55 una cantidad predeterminada de disolvente y se gelifica la disolución. Por otro lado, en el caso de una película de poliimida porosa, se extrae una parte principal del disolvente bueno en la etapa de inmersión en un baño de solidificación de disolvente malo que es la etapa de formación del precursor, película porosa de ácido poliámico, y por tanto, no se produce el fenómeno de formación de espuma mencionado anteriormente en la etapa de imidación térmica. Sin embargo, en el caso en el que el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura 60 extremadamente alta en comparación con el perfil de temperatura de tal manera que la temperatura de transición vítrea del ácido poliámico aumenta según el procedimiento de la reacción de imidación, entonces el polímero puede fluir y taponar los poros provocando por tanto un problema porque la película puede aumentar de densidad y de ese modo puede empeorar la permeabilidad al vapor de la misma.

65 Al contrario que esto, los presentes inventores han encontrado que, en el tratamiento de imidación térmico de una película porosa de ácido poliámico, cuando se calienta la película a una velocidad de calentamiento de al menos

50°C/min, preferiblemente al menos 70°C/min, más preferiblemente al menos 100°C/min en un intervalo de temperatura de 200°C o más, entonces la película de poliimida porosa obtenida en la presente invención puede tener una tasa de apertura de superficie y tamaño de poro enormemente potenciados y por tanto puede tener una permeabilidad a sustancias enormemente potenciada para vapor y otros. El mecanismo de acción de la potenciación de la permeabilidad a sustancias de la película a una velocidad de calentamiento de 50°C/min o más aún no queda claro. Sin embargo, con respecto a esto, puede considerarse que en el película porosa de ácido poliámico que tiene macrohuecos, el movimiento de sustancias que provoca la densificación de la película no se producirá debido a la alta porosidad de la película, y el compuesto orgánico (B) que tiene un grupo polar que se usa como material de partida impedirá que las moléculas de ácido poliámico fluyan.

En el caso en el que la película de poliimida porosa de la presente invención se produce mediante una disolución de ácido poliámico o una disolución de poliimida, la porosidad, el grosor de película, el tamaño medio de poro en la superficie, el tamaño de poro máximo y el tamaño medio de poro en la parte central de la película puede planificarse de manera adecuada seleccionando de manera adecuada el tipo del polímero que va a usarse, la concentración de polímero, la viscosidad y el disolvente orgánico en la disolución de polímero, y la condición de solidificación (incluyendo el tipo y la temperatura de la capa de control de la tasa de sustitución de disolvente, y el disolvente de solidificación), etc.

Dependiendo del uso previsto de la misma, la película de poliimida porosa de la presente invención puede someterse a tratamiento de superficie en al menos una superficie de la misma mediante tratamiento por descarga de corona, tratamiento por descarga de plasma mediante descarga de plasma a baja temperatura o descarga de plasma a presión normal, o grabado químico. También si se desea, las capas (a) y/o (b) de superficie pueden revestirse. Estos tratamientos controlan la permeabilidad a sustancias, el tamaño de poro en la superficie y la humectabilidad de la película.

La película de poliimida porosa de la presente invención es excelente en cuanto a la permeabilidad a sustancias para vapor o similares, y por tanto se usa favorablemente para filtros de vapor, filtros de líquido, elementos permeables al vapor, etc.

Además, dado que la poliimida es excelente en cuanto a la resistencia térmica en comparación con otros plásticos, la película de poliimida porosa de la presente invención puede usarse en un intervalo de temperatura de funcionamiento de 250°C o más. Como ejemplos concretos, se mencionan películas protectoras para elementos acústicos tales como micrófonos para teléfonos móviles, etc., y la película no se rompe ni siquiera debido a la historia térmica durante un tratamiento de soldadura. La película también puede usarse como filtros resistentes al calor. Los filtros resistentes al calor formados por material textil de aramida no tejido usados hasta ahora en la técnica se degradan térmicamente durante el uso, y el aglutinante contenido en los mismos se carboniza pasando a ser una fuente de polvo; sin embargo, los filtros resistentes al calor formados por la película de poliimida porosa de la presente invención están libres de tales problemas. Además, la película puede usarse como filtros resistentes al calor a prueba de polvo para líneas de circulación de aire caliente en cabinas de recubrimiento de carrocerías de vehículos.

Ejemplos

La presente invención se describe con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos, pero la presente invención no se limita a estos ejemplos.

(Evaluación de película de poliimida porosa)

1) Grosor de película

Se midió el grosor de película con un indicador de grosor de tipo por contacto.

2) Permeabilidad al vapor

Se midió el valor de Gurley (el número de segundos necesarios para que 100 cc de aire penetren a través de la película a una presión de 0,879 g/m²) de la película según la norma JIS P8117.

3) Estabilidad dimensional

Se analizó la película para determinar la estabilidad dimensional de la misma en la condición a 200°C y durante 2 horas, según la norma ASTM D1204.

4) Tamaño medio de poro en la superficie

En la microfotografía electrónica de barrido de la superficie de la película porosa, se analizaron al menos 200 poros para determinar el área de poro de los mismos. A partir del valor medio de los datos de área de poro y según la

siguiente fórmula (1), se calculó el diámetro medio de los poros considerado cada uno como un círculo auténtico.

[Fórmula numérica 1]

$$5 \qquad \qquad \qquad \text{Tamaño medio de poro} = 2 \times (S_a/\pi)^{1/2} \qquad (1)$$

(En la fórmula, S_a significa el valor medio del área de poro).

5) Tamaño de poro máximo en la superficie

10 En la microfotografía electrónica de barrido de la película porosa superficie, se analizaron al menos 200 poros para determinar el área de poro de los mismos. A partir del área de poro, se calculó el diámetro de cada poro considerado como un círculo auténtico, y se tomó el valor máximo como el tamaño de poro máximo.

15 6) Porosidad

Se midió el grosor de película y la masa de la película porosa cortada a un tamaño predeterminado, y a partir del peso unitario de la película, se calculó la porosidad de la misma según la siguiente fórmula (2).

20 [Fórmula numérica 2]

$$\text{Porosidad} = S \times d \times D/w \times 100 \qquad (2)$$

25 (En la fórmula, S significa el área de la película porosa, d significa el grosor de película, w significa la masa hallada, y D significa la densidad de políimida. La densidad de políimida es de $1,34 \text{ g/cm}^3$).

7) Temperatura de transición vítrea ($^{\circ}\text{C}$)

30 Usando un analizador de viscoelasticidad de sólidos, se midió la viscoelasticidad dinámica de la película en un modo de tensión en la condición de una frecuencia de 10 Hz y una deformación del 2% en una atmósfera de gas nitrógeno, y en el perfil de distribución de temperatura de la misma, se tomó la temperatura a la que la tangente de pérdida muestra el valor máximo como la temperatura de transición vítrea.

8) Viscosidad de disolución

35 Se midió la viscosidad de disolución con un viscosímetro rotatorio de tipo E. A continuación se muestra el procedimiento para la medición.

40 (i) Se puso la disolución de ácido poliámico preparada en el ejemplo de producción en una cámara cerrada, y se mantuvo en un baño con termostato a 30°C durante 10 horas.

45 (ii) Usando un viscosímetro de tipo E (de Tokyo Keiki, viscosímetro rotatorio de cono y placa de alta viscosidad (de tipo EHD), rotor de cono: $1^{\circ}34'$), se analizó la disolución de ácido poliámico preparada en (i) a una temperatura de $30 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Se analizó una muestra tres veces en la misma condición, y se calculó el promedio de los datos resultantes. En el caso en el que los datos hallados fluctuaron en un 5% o más, la muestra se analizó dos veces más, y se calculó el promedio de todos los datos hallados en cinco veces para dar el valor medio.

9) Prueba de carga de esfuerzo de compresión a 250°C durante 15 minutos a $0,5 \text{ MPa}$

50 Se cortó la película que iba a analizarse en un cuadrado de 3 cm, y se aplicaron 9 marcas en forma de retícula en la superficie de la misma usando un rotulador indeleble, y se midió el grosor de película con un indicador de grosor de tipo por contacto. A continuación, usando una prensa caliente de alta precisión de una platina de compresión que tenía un grado de paralelismo de menos de $\pm 10 \mu\text{m}$ y una fluctuación de temperatura de $\pm 1^{\circ}\text{C}$, se comprimió la película que iba a analizarse a 250°C durante 15 minutos a $0,5 \text{ MPa}$. Posteriormente, se puso la película en una placa de SUS a temperatura ambiente durante 30 minutos, y usando el indicador de grosor de tipo por contacto, se midió el grosor de película en la parte marcada. Se determinó el cambio del grosor de película antes y después de la compresión en 9 puntos marcados según la siguiente fórmula (3). El valor medio de los 9 puntos es el cambio del grosor de película.

60 [Fórmula numérica 3]

$$\text{Cambio del grosor de película (\%)} = (1 - ((\text{grosor de película tras la compresión}) / (\text{grosor de película antes de la compresión}))) \times 100 \qquad (3)$$

65 Ejemplo de producción 1

(Preparación de composición de disolución de ácido poliámico A).

Usando N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente, se pusieron dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (s-BPDA) como ácido anhídrido y 4,4'-diaminodifenil éter como diamina en un matraz de decantación de 500 ml, para medir que su razón molar pudiera ser casi de 1 y la concentración de polímero pudiera ser del 6% en masa. Posteriormente, se cubrió esto con una cubierta extraíble equipada con una paleta de agitación, un conducto de introducción de nitrógeno y un conducto de escape, y se inició la agitación del contenido en el mismo. Tras 23 horas, se añadieron al matraz ácido benzoico en una cantidad de 30 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del ácido poliámico, y ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico en una cantidad de 1 parte en masa con respecto a 100 partes en masa del ácido poliámico, y se continuó adicionalmente la agitación de los mismos. Tras 30 horas, se detuvo la agitación, y se filtró el lubricante en el matraz a través de un filtro de presión (papel de filtro: papel de filtro n.º 60 de Advantec Toyo para líquido viscoso) para dar una composición de disolución de ácido poliámico A. La composición de disolución A era un líquido de suspensión viscoso, y la viscosidad del mismo era de 450 poises (45 Pa·s) (25°C).

Ejemplo de producción 2

(Preparación de composición de disolución de ácido poliámico B)

Se preparó una composición de disolución de ácido poliámico B de la misma manera que en el ejemplo de producción 1 excepto porque se cambió ácido benzoico por poliacrilonitrilo granular (nombre comercial de Mitsui Chemical: Valex 2090MN). La composición de disolución B era un líquido de suspensión viscoso, y la viscosidad del mismo era de 420 poises (42 Pa·s) (25°C).

Ejemplo de producción 3

(Preparación de composición de disolución de ácido poliámico C)

Se preparó una composición de disolución de ácido poliámico C de la misma manera que en el ejemplo de producción 1 excepto porque no se añadió ácido benzoico. La composición de disolución C era un líquido de suspensión viscoso.

Ejemplo 1

A temperatura ambiente usando un dispositivo de recubrimiento automático de mesa, se coló de manera uniforme la composición de disolución de ácido poliámico A preparada en el ejemplo de producción 1 y se aplicó sobre un sustrato inoxidable cuadrado de 20 cm cuya superficie se había pulido, con un grosor de recubrimiento de aproximadamente 150 μm . Posteriormente, se dejó al aire a una temperatura de 23°C y una humedad del 40% durante 90 segundos, y después de eso se puso todo el sustrato en un baño de solidificación (80 partes en masa de agua/20 partes en masa de NMP, temperatura ambiente). Después de ponerlo en el mismo, se dejó el sustrato en el mismo durante 8 minutos para así preparar la película de ácido poliámico depositada sobre el sustrato. Posteriormente, se sacó el sustrato del baño, y se desprendió la película de ácido poliámico depositada sobre el sustrato, y después se sumergió en agua pura durante 3 minutos para producir una película de ácido poliámico. Se secó la película de ácido poliámico al aire a una temperatura de 23°C y una humedad del 40%, después se ajustó sobre un bastidor de pasadores cuadrado de 10 cm y se endureció en un horno eléctrico. Se calentó hasta 150°C a una velocidad de calentamiento de aproximadamente 10°C/min, después se calentó adicionalmente hasta 380°C a una velocidad de calentamiento de 100°C/min, y se mantuvo así durante 3 minutos. El tratamiento térmico según el perfil de temperatura dio una película de poliimida porosa. En la tabla 1 se muestran las propiedades de la película obtenida.

Se investigó la sección transversal de la película de poliimida porosa con un microscopio electrónico de barrido, lo cual confirmó un gran número de macrohuecos que tenían una longitud en la dirección lateral de la película de al menos 10 μm , y se confirmó lo siguiente:

De los huecos que tenían una longitud en la dirección lateral de al menos 5 μm , el número de huecos, cuya razón de la longitud en la dirección lateral (L) con respecto a la longitud en la dirección del grosor de película (d), L/d se encontraba dentro de un intervalo de desde 0,5 hasta 3, era de al menos el 70%.

La película tenía un gran número de macrohuecos que tenían una longitud en la dirección lateral de la película de al menos 10 μm , y el área en sección transversal de esos macrohuecos era de al menos el 70% del área en sección transversal global de la película.

La temperatura de transición vítrea de la película de poliimida porosa era de aproximadamente 280°C, y la estabilidad dimensional a 200°C estaba dentro del 1%. El cambio del grosor de película tras la carga de esfuerzo de compresión a 250°C durante 15 minutos a 0,5 MPa era como máximo del 1%.

Se investigó la superficie de la película de poliimida porosa con un microscopio electrónico de barrido, lo cual confirmó que la superficie tenía una estructura porosa con un gran número de poros pasantes que discurrían hacia la superficie en el lado del sustrato de la película.

5 Ejemplo 2

Se produjo una película de poliimida porosa de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se cambió la velocidad de calentamiento desde 150°C hasta 380°C a 150°C/min. En la tabla 1 se muestran las propiedades de la película obtenida.

10 Se investigó la sección transversal de la película de poliimida porosa con un microscopio electrónico de barrido, lo que confirmó en la misma un gran número de macrohuecos que tenían una longitud en la dirección lateral de la película de al menos 10 μm , y se confirmó lo siguiente:

15 De los huecos que tenían una longitud en la dirección lateral de al menos 5 μm , el número de huecos, cuya razón de la longitud en la dirección lateral (L) con respecto a la longitud en la dirección del grosor de película (d), L/d se encontraba dentro de un intervalo de desde 0,5 hasta 3, era de al menos el 70%.

20 La película tenía un gran número de macrohuecos que tenían una longitud en la dirección lateral de la película de al menos 10 μm , y el área en sección transversal de esos macrohuecos era de al menos el 70% del área en sección transversal global de la película.

25 La temperatura de transición vítrea de la película de poliimida porosa del ejemplo 2 era de aproximadamente 280°C, y la estabilidad dimensional a 200°C estaba dentro del 1%. El cambio del grosor de película tras la carga de esfuerzo de compresión a 250°C durante 15 minutos a 0,5 MPa era cómo máximo del 1%.

30 Se investigó la superficie de la película de poliimida porosa del ejemplo 2 con un microscopio electrónico de barrido, lo que confirmó que la superficie tenía una estructura porosa con un gran número de poros pasantes que discurrían hacia la superficie en el lado de sustrato de la película.

Ejemplo 3

35 Se produjo una película de poliimida porosa de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se cambió la composición de disolución de ácido poliámico A por la composición de disolución de ácido poliámico B, y porque se calentó el sustrato hasta 150°C a una velocidad de calentamiento de aproximadamente 10°C/min y después hasta 380°C a una velocidad de calentamiento de 50°C/min. En la tabla 1 se muestran las propiedades de la película obtenida.

40 Se investigó la sección transversal de la película de poliimida porosa del ejemplo 3 con un microscopio electrónico de barrido, lo que confirmó en la misma un gran número de macrohuecos que tenían una longitud en la dirección lateral de la película de al menos 10 μm , y se confirmó lo siguiente:

45 De los huecos que tenían una longitud en la dirección lateral de al menos 5 μm , el número de huecos, cuya razón de la longitud en la dirección lateral (L) con respecto a la longitud en la dirección del grosor de película (d), L/d se encuentra dentro de un intervalo de desde 0,5 hasta 3, era de al menos el 70%.

50 La película tenía un gran número de macrohuecos que tenían una longitud en la dirección lateral de la película de al menos 10 μm , y el área en sección transversal de esos macrohuecos era de al menos el 70% del área en sección transversal global de la película.

La temperatura de transición vítrea de la película de poliimida porosa del ejemplo 3 era de aproximadamente 280°C, y la estabilidad dimensional a 200°C estaba dentro del 1%. El cambio del grosor de película tras la carga de esfuerzo de compresión a 250°C durante 15 minutos a 0,5 MPa era cómo máximo del 1%.

55 Se investigó la superficie de la película de poliimida porosa del ejemplo 3 con un microscopio electrónico de barrido, lo que confirmó que la superficie tenía una estructura porosa con un gran número de poros pasantes que discurrían hacia la superficie en el lado de sustrato de la película.

Ejemplo 4

60 Se produjo una película de poliimida porosa de la misma manera que en el ejemplo 3 excepto porque se calentó el sustrato hasta 150°C a una velocidad de calentamiento de aproximadamente 10°C/min y después hasta 380°C a una velocidad de calentamiento de 100°C/min. En la tabla 1 se muestran las propiedades de la película obtenida.

65 Ejemplo 5

Se produjo una película de poliimida porosa de la misma manera que en el ejemplo 3 excepto porque se calentó el sustrato hasta 150°C a una velocidad de calentamiento de aproximadamente 10°C/min y después hasta 380°C a una velocidad de calentamiento de 150°C/min. En la tabla 1 se muestran las propiedades de la película obtenida.

5

Ejemplo 6

Se produjo una película de poliimida porosa de la misma manera que en el ejemplo 3 excepto porque se calentó el sustrato 150°C a una velocidad de calentamiento de aproximadamente 10°C/min y después hasta 380°C a una velocidad de calentamiento de 200°C/min. En la tabla 1 se muestran las propiedades de la película obtenida.

10

Se investigó la sección transversal de cada película de poliimida porosa de los ejemplos 4, 5 y 6 con un microscopio electrónico de barrido, lo que confirmó en la misma un gran número de macrohuecos que tenían una longitud en la dirección lateral de la película de al menos 10 μm y se confirmó lo siguiente:

15

De los huecos que tenían una longitud en la dirección lateral de al menos 5 μm , el número de huecos, cuya razón de la longitud en la dirección lateral (L) con respecto a la longitud en la dirección del grosor de película (d), L/d se encuentra dentro de un intervalo de desde 0,5 hasta 3, era de al menos el 70%.

20

Las películas tenían cada una un gran número de macrohuecos que tenían una longitud en la dirección lateral de la película de al menos 10 μm , y el área en sección transversal de esos macrohuecos era de al menos el 70% del área en sección transversal global de la película.

25

La temperatura de transición vítrea de cada película de poliimida porosa de los ejemplos 4, 5 y 6 era de aproximadamente 280°C, y la estabilidad dimensional a 200°C estaba dentro del 1%. El cambio del grosor de película tras la carga de esfuerzo de compresión a 250°C durante 15 minutos a 0,5 MPa era como máximo del 1%. Se investigó la superficie de cada película de poliimida porosa de los ejemplos 4, 5 y 6 con un microscopio electrónico de barrido, lo que confirmó que la superficie tenía una estructura porosa con un gran número de poros pasantes que discurrían hacia la superficie en el lado de sustrato de la película.

30

Ejemplo 7

Se produjo una película de poliimida porosa de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se cambió la velocidad de calentamiento desde 150°C hasta 380°C a 25°C/min. En la tabla 1 se muestran las propiedades de la película obtenida.

35

Ejemplo 8

Se produjo una película de poliimida porosa de la misma manera que en el ejemplo 3 excepto porque se cambió la velocidad de calentamiento desde 150°C hasta 380°C a 25°C/min. En la tabla 1 se muestran las propiedades de la película obtenida.

40

Se investigó la superficie de cada película de poliimida porosa de los ejemplos 7 y 8 con un microscopio electrónico de barrido, lo que confirmó que la superficie tenía una estructura porosa con un gran número de poros pasantes que discurrían hacia la superficie en el lado de sustrato de la película.

45

Ejemplo comparativo 1

Se produjo una película de poliimida porosa de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se cambió la composición de disolución de ácido poliámico A por la composición de disolución de ácido poliámico C. En la tabla 1 se muestran las propiedades de la película obtenida.

50

Se investigó la sección transversal de la película de poliimida porosa del ejemplo comparativo 1 con un microscopio electrónico de barrido, lo que confirmó que no existía una estructura de tres capas con dos capas de superficie y una capa de macrohuecos intercalada entre las mismas, y existían pocos macrohuecos en la misma.

55

Se comprobaron las películas de poliimida porosas obtenidas en los ejemplos 1 a 8 para determinar la superficie y la sección transversal de las mismas, usando un microscopio electrónico de barrido. En las figuras 5 a 22 se muestran las microfotografías electrónicas de barrido de esas películas de poliimida porosas.

60

Las figuras 5, 7, 9, 11, 14, 17, 19 y 21 son las microfotografías electrónicas de barrido (x 100) de las películas de poliimida porosas de los ejemplos 1 a 8, respectivamente, en la superficie de aire de cada película de poliimida porosa opuesta a la superficie de lado de sustrato inoxidable de las mismas.

65

Las figuras 6, 8, 10, 12, 15, 18, 20 y 22 son las microfotografías electrónicas de barrido (x 100) de las películas de poliimida porosas de los ejemplos 1 a 8, respectivamente, en la superficie de sustrato inoxidable de cada película de

poliimida porosa.

Las figuras 13 y 16 son las microfotografías electrónicas de barrido (x 500) de la sección lateral transversal de las películas de poliimida porosas de los ejemplos 4 y 5, respectivamente.

5 Tal como resulta evidente a partir de las figuras 5, 7, 9, 11, 14, 17, 19 y 21, se detectó un gran número de poros que tenían cada uno un diámetro de como máximo 0,3 μm en la superficie en el lado de aire de cada película. Tal como resulta evidente a partir de las figuras 6, 8, 10, 12, 15, 18, 20 y 22, se detectó un gran número de poros que se encontraban dentro de un intervalo de desde aproximadamente 0,1 μm hasta aproximadamente 5 μm en la superficie en el lado de sustrato de cada película. Además, tal como resulta evidente a partir de la figura 13 y la figura 16, se formó una capa de la superficie en el lado de aire y una capa de la superficie en el lado de sustrato y además una pared de división que soportaba esas superficies y dividía los macrohuecos, y se confirmó que las dos superficies y la pared de división (soporte) estaban unidas casi a modo escalonado entre sí. En las figuras 13 y 16, el lado superior es una capa de la superficie en el lado de aire y el lado inferior es una capa de la superficie en el lado de sustrato. La anchura del espacio (macrohueco) intercalado entre las dos superficies y el soporte era casi de al menos 10 μm , y se confirmó que la longitud en la dirección lateral de la misma era casi de al menos 10 μm . Además, tal como resulta evidente a partir de las figuras 13 y 16, la sección transversal de la capa de la superficie en el lado de aire, la sección transversal de la capa de la superficie del lado de sustrato y la sección transversal del soporte tenían todas una estructura porosa y tenían un gran número de poros formados en todas estas secciones transversales.

[Tabla 1]

Tabla 1

	Composición de disolución de ácido ámico	Aditivo	Velocidad de calentamiento en tratamiento térmico ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Grosor de película (μm)	Porosidad (%)	Valor de Gurley (s)	Superficie		Lado trasero (superficie del lado de sustrato)	
							Tamaño medio de poro (μm)	Tasa de apertura (%)	Tamaño medio de poro (μm)	Tasa de apertura (%)
Ejemplo 1	A	ácido benzoico	50	27	74	0,4	36,2	29,0	132,0	19,0
Ejemplo 2			100	26	73	0,1	55,6	35,2	196,0	28,4
Ejemplo 3	B	PAN	50	27	71	1,3	12,7	19,0	20,3	8,9
Ejemplo 4			100	26	72	0,2	24,6	20,7	26,8	20,5
Ejemplo 5			150	26	71	0,1	59,1	34,0	45,1	28,0
Ejemplo 6			200	25	69	0,1	94,1	36,0	63,3	33,0
Ejemplo comparativo 1	C	ninguno	50	20	58	36,0	2,5	0,5	0,7	8,0
Ejemplo 7	A	ácido benzoico	25	28	78	18,0	17,2	23,0	5,8	2,0
Ejemplo 8	B	PAN	25	28	76	13,0	12,5	22,6	8,1	0,6

PAN: Poliacrilonitrilo

30 Tal como se observa en la tabla 1, en el ejemplo comparativo 1 en el que la película porosa de un ácido poliámico se formó usando la composición de disolución de ácido ámico C que no contenía ácido benzoico o poliacrilonitrilo, no pudo producirse una película de poliimida porosa que tenía una estructura de tres capas con dos capas de superficie y una capa de macrohuecos intercalada entre las capas de superficie y excelente en cuanto a la permeabilidad a sustancias, como en la presente invención.

35 Al contrario que esto, las películas de poliimida porosas de los ejemplos 1 a 6 tienen un valor de Gurley extremadamente bajo de desde 0,1 hasta 1,7 y son excelentes en cuanto a la permeabilidad a sustancias.

Con respecto a los ejemplos 1, 2 y 7, el valor de Gurley es menor y la tasa de apertura es mayor en el orden de la

película del ejemplo 2, la película del ejemplo 1 y la película del ejemplo 7. Esto puede estar provocado por la velocidad de calentamiento en el tratamiento térmico.

5 Con respecto a los ejemplos 3 a 6 y 8, el valor de Gurley es menor, la tasa de apertura es mayor y el tamaño medio de poro es mayor en el orden de la película del ejemplo 6, la película del ejemplo 5, la película del ejemplo 4, la película del ejemplo 3 y la película del ejemplo 8. Esto puede estar provocado por la velocidad de calentamiento en el tratamiento térmico.

10 Ejemplos comparativos 2 y 3

10 Se sometieron a prueba material textil no tejido de politetrafluoroetileno (PTFE) y filtro de membrana comercialmente disponibles (nombre comercial de Millipore: OMNIPORE, tipo de filtro: JC de 10 μm) para determinar el cambio del grosor de película tras la carga de esfuerzo de compresión a 250°C durante 15 minutos a 0,5 MPa. El cambio del grosor de película de los dos fue del 52% y el 78%, respectivamente.

15 **Aplicabilidad industrial**

20 La película de poliimida porosa de la presente invención es excelente para la permeabilidad a sustancias para vapor, etc., y se usa favorablemente para filtros de vapor, filtros de líquido, elementos permeables al vapor, etc. Además, la película de poliimida porosa de la presente invención es excelente en cuanto a la resistencia térmica y puede usarse incluso en un intervalo de temperatura de funcionamiento de 250°C o más, y por tanto se usa favorablemente para películas protectoras para elementos acústicos, filtros resistentes al calor, etc.

25 **Descripción de signos y números de referencia**

- 25 1 Película de poliimida porosa
- 2 Capa (a) de superficie
- 30 25 Poro
- 3 Capa de macrohuecos
- 31 Macrohueco
- 35 32 Pared de división (soporte)
- 35 Poro
- 40 4 Capa (b) de superficie
- 45 Poro

REIVINDICACIONES

1. Película (1) de poliimida porosa que tiene una estructura de tres capas que comprende dos capas (a) (2) y (b) (4) de superficie y una capa (3) de macrohuecos intercalada entre las capas (a) (2) y (b) (4) de superficie, en la que:
- la capa (3) de macrohuecos tiene una pared (32) de división que se une a las capas (a) (2) y (b) (4) de superficie, y múltiples macrohuecos (31) rodeados cada uno por la pared (32) de división y las capas (a) (2) y (b) (4) de superficie y que tienen un tamaño medio de poro en la dirección de plano de la película de desde 10 hasta 500 μm , y
- la pared (32) de división de la capa (3) de macrohuecos tiene un grosor de desde 0,1 hasta 50 μm y tiene múltiples poros (35) que tienen un tamaño medio de poro de desde 0,01 hasta 50 μm , las capas (a) (2) y (b) (4) de superficie tienen cada una un grosor de desde 0,1 hasta 50 μm , al menos una de las capas (2) y (4) de superficie tiene múltiples poros (35) que tienen un tamaño medio de poro de desde más de 5 μm hasta 200 μm , y la otra capa (2) o (4) de superficie, respectivamente, tiene múltiples poros (35) que tienen un tamaño medio de poro de desde 0,01 hasta 200 μm , y los poros (35) en la pared (32) de división de la capa (3) de macrohuecos así como en las capas (a) (2) y (b) (4) de superficie se comunican entre sí y se comunican además con los macrohuecos (31);
- teniendo la película (1) de poliimida porosa un grosor total de desde 5 hasta 500 μm y una porosidad de desde el 60 hasta el 95%.
2. Película (1) de poliimida porosa según la reivindicación 1, en la que las capas (a) (2) y (b) (4) de superficie tienen ambas múltiples poros (35) que tienen un tamaño medio de poro de desde más de 5 μm hasta 200 μm .
3. Película (1) de poliimida porosa según la reivindicación 1 ó 2, en la que la capa (3) de macrohuecos tiene múltiples macrohuecos (31) que tienen un tamaño medio de poro en la dirección de plano de la película de desde 10 hasta 500 μm , cuando se observa desde el lado de la capa (a) (2) de superficie y/o el lado de la capa (b) (4) de superficie.
4. Película (1) de poliimida porosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el grosor de la pared (32) de división de la capa (3) de macrohuecos y el de las capas (a) (2) y (b) (4) de superficie son casi iguales.
5. Película (1) de poliimida porosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, cuyo valor de Gurley es cómo máximo de 10 segundos.
6. Película (1) de poliimida porosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, cuyo cambio del grosor de película tras aplicar una carga de esfuerzo de compresión de 0,5 MPa a 250°C durante 15 minutos es cómo máximo del 5%.
7. Película (1) de poliimida porosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en cuya sección transversal cortada en vertical a la dirección de plano de la película, la sección transversal de los macrohuecos (31) que tienen un tamaño medio de poro en la dirección de plano de la película de desde 10 hasta 500 μm representa al menos el 50% de la sección transversal de la película.
8. Película (1) de poliimida porosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en cuya sección transversal cortada en vertical a la dirección de plano de la película, al menos el 60% de los macrohuecos (31) son tal que la razón de la longitud de los mismos en la dirección de plano de la película (L) con respecto a la longitud de los mismos en la dirección del grosor de película (d), L/d se encuentra dentro de un intervalo de desde 0,5 hasta 3.
9. Película (1) de poliimida porosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que tiene una temperatura de transición vítrea de 240°C o más, o que no tiene un punto de transición definido a 300°C o más.
10. Procedimiento para producir una película (1) de poliimida porosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende:
- una etapa de colar a modo de película una composición de disolución de ácido poliámico que contiene una disolución de ácido poliámico (A) que comprende desde el 0,3 hasta el 60% en masa de un ácido poliámico que comprende una unidad de ácido tetracarboxílico y una unidad de diamina y desde el 40 hasta el 99,7% en masa de un disolvente polar orgánico, y un compuesto orgánico (B) que tiene un grupo polar o un compuesto polimérico (C) que tiene un grupo polar en la cadena lateral del mismo, en una cantidad de

desde 0,1 hasta 200 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del ácido poliámico, y después sumergir la película resultante en un disolvente de solidificación que comprende agua como componente indispensable del mismo o ponerla en contacto con el disolvente para así formar una película porosa del ácido poliámico, y

5 una etapa de imidar la película porosa del ácido poliámico obtenida en la etapa anterior, mediante tratamiento térmico, en el que:

10 el compuesto orgánico (B) y el compuesto polimérico (C) son cada uno un compuesto orgánico que puede fomentar la penetración de agua en el producto colado a modo de película de la composición de disolución de ácido poliámico, y en el tratamiento térmico, la velocidad de calentamiento dentro de un intervalo de temperatura de 200°C o más es de al menos 25°C/min.

15 11. Procedimiento para producir una película (1) de poliimida porosa según la reivindicación 10, en el que el ácido poliámico se obtiene a partir de al menos un dianhídrido de ácido tetracarboxílico seleccionado de un grupo que consiste en dianhídrido de ácido bifeniltetracarboxílico y dianhídrido de ácido piromelítico, y al menos una diamina seleccionada de un grupo que consiste en bencenodiamina, diaminodifenil éter y bis(aminofenoxi)fenilo.

20 12. Procedimiento para producir una película (1) de poliimida porosa según la reivindicación 10 u 11, en el que el compuesto orgánico (B) es ácido benzoico.

25 13. Procedimiento para producir una película (1) de poliimida porosa según la reivindicación 10 u 11, en el que el compuesto polimérico (C) es poliacrilonitrilo.

30 14. Procedimiento para producir una película (1) de poliimida porosa según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que el disolvente de solidificación que comprende agua como componente indispensable del mismo es agua o un líquido mixto con desde el 5% en masa hasta menos del 100% en masa de agua y desde más del 0% en masa hasta el 95% en masa de un disolvente polar orgánico.

Fig. 1(a)

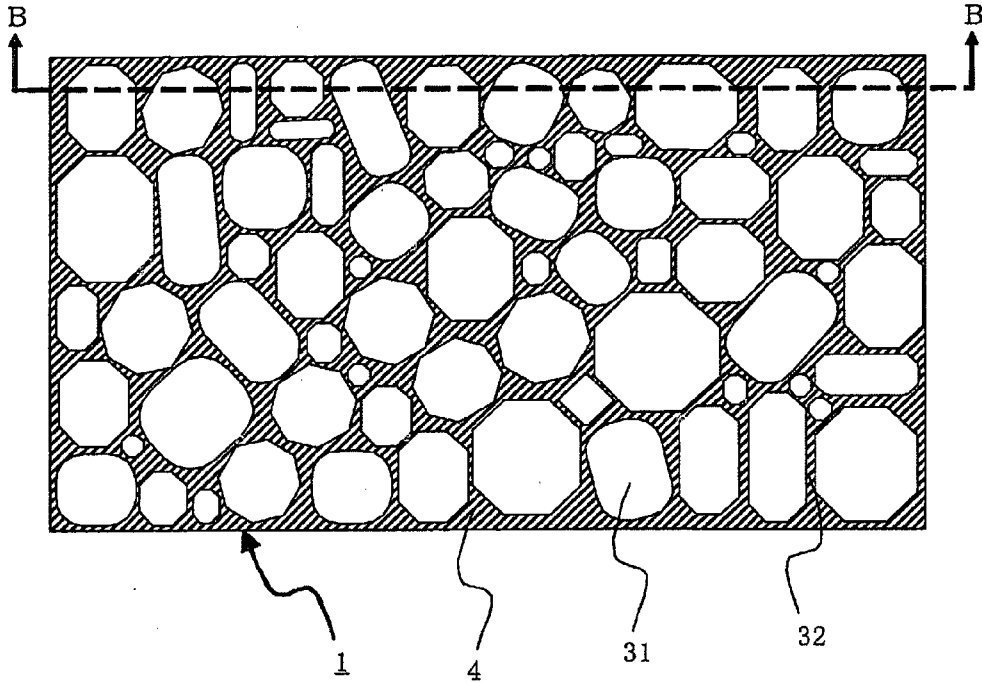


Fig. 1(b)

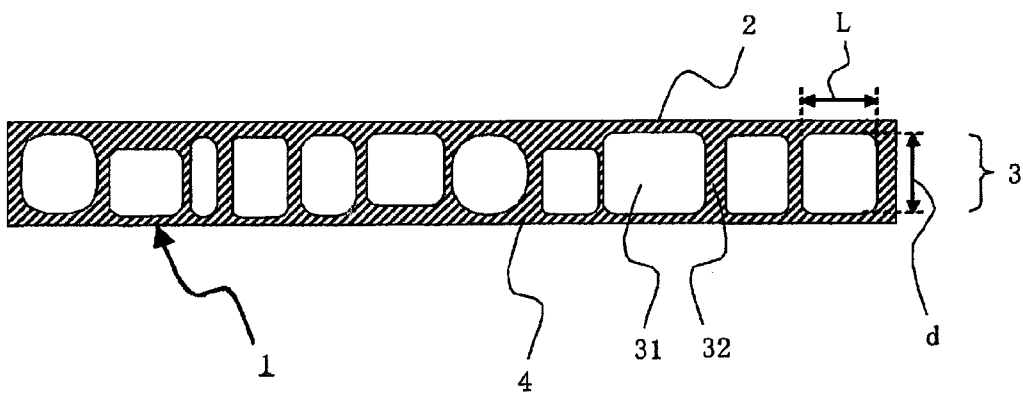


Fig. 2

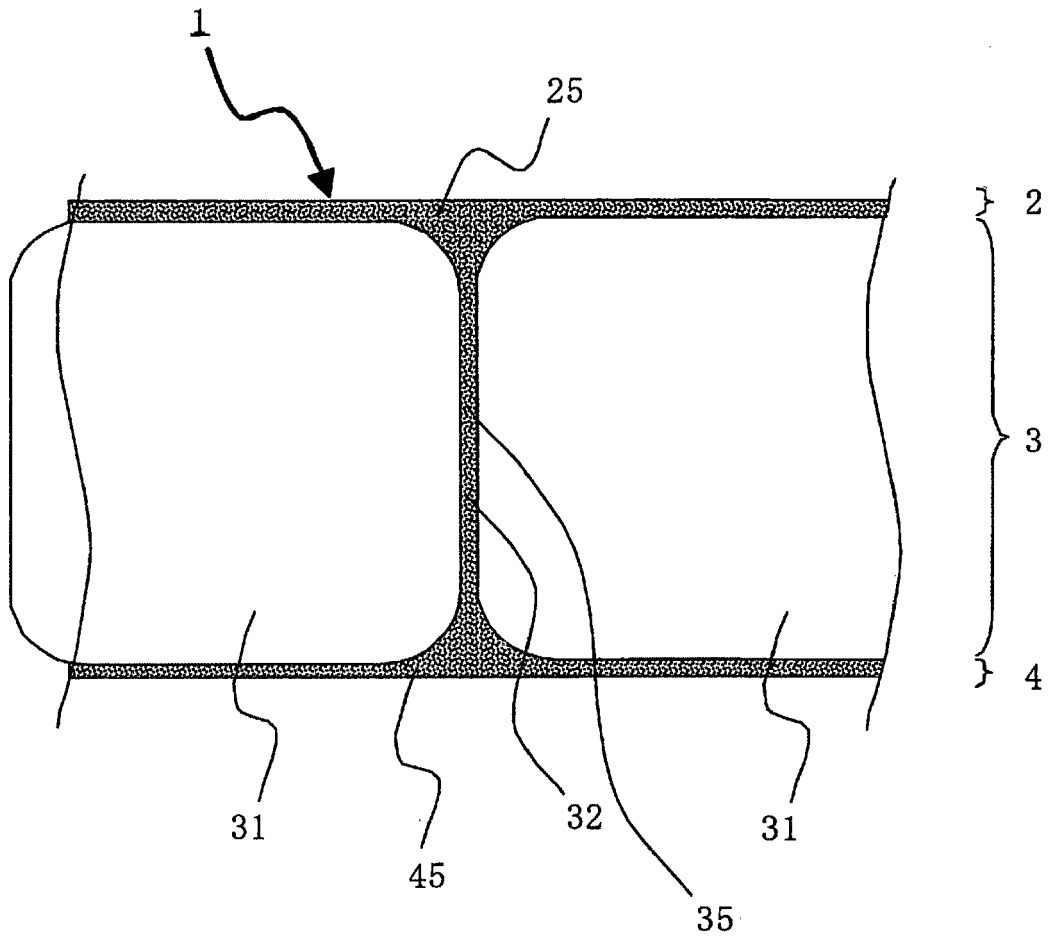


Fig. 3

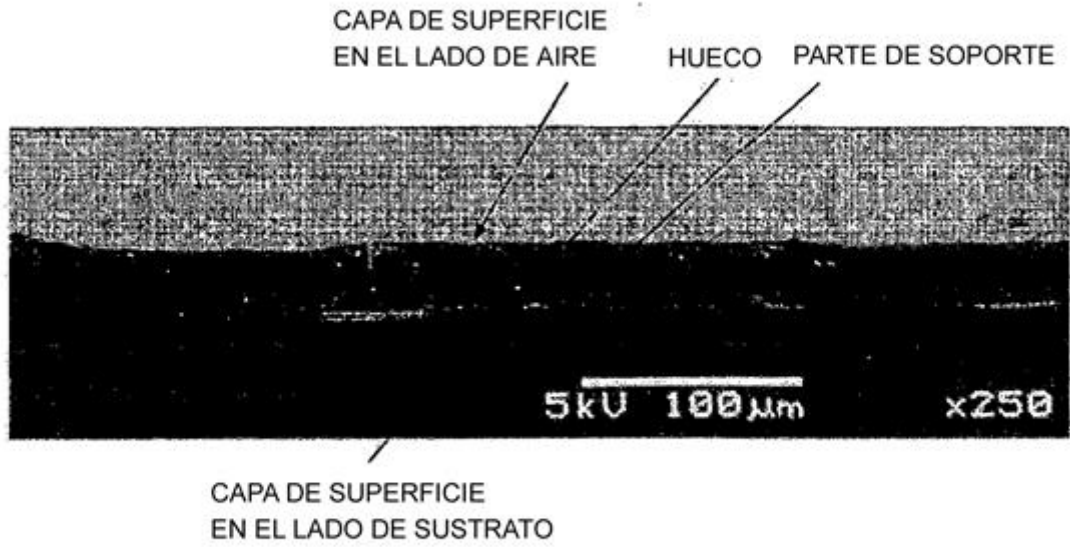


Fig. 4

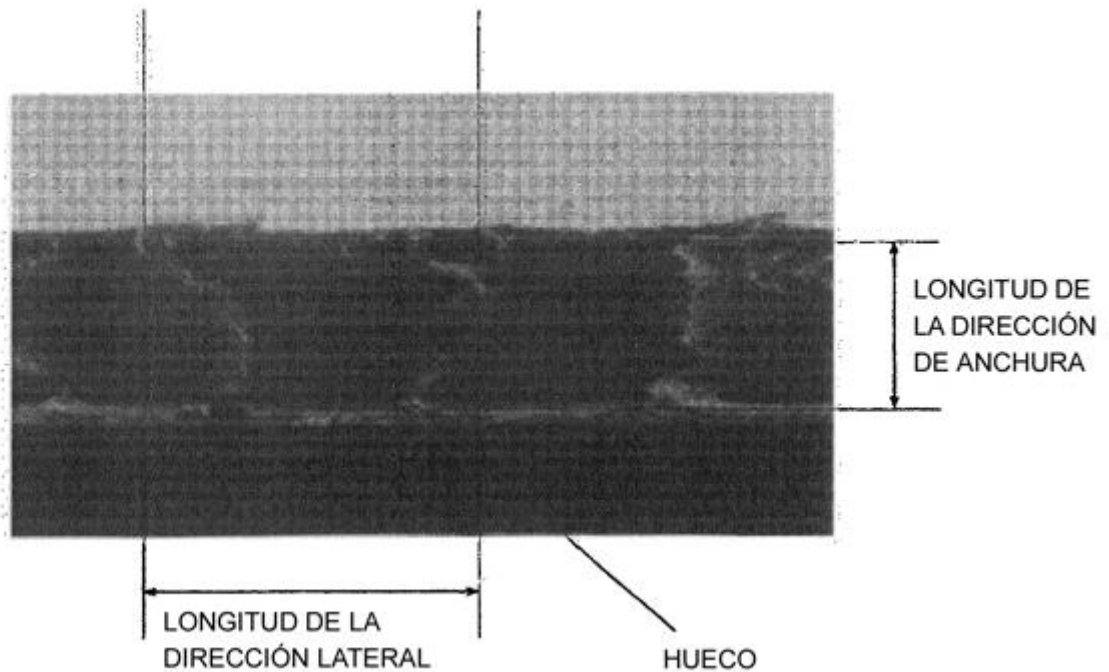


Fig . 5

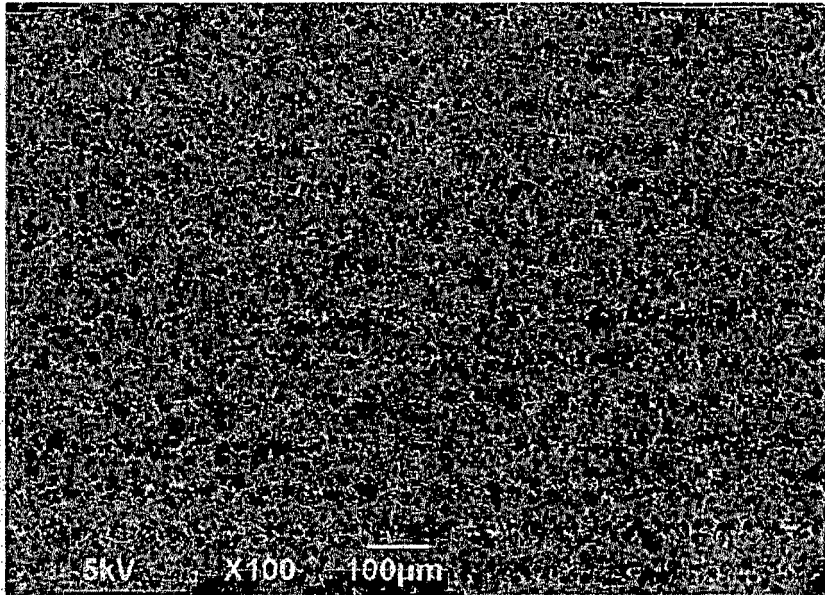


Fig . 6

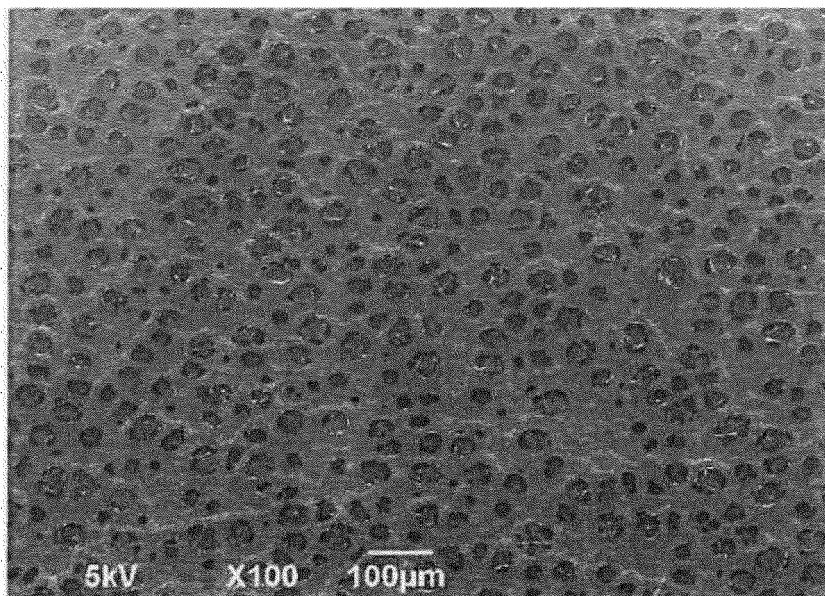


Fig . 7

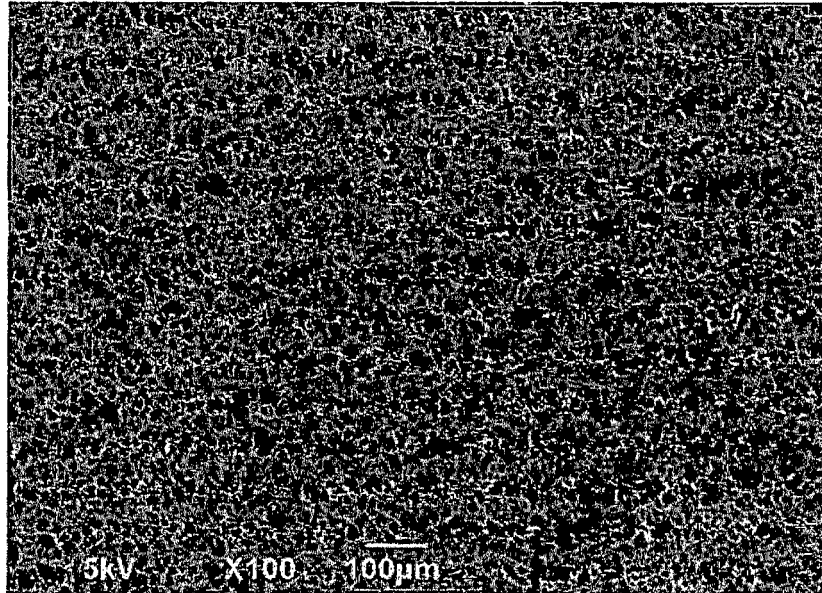


Fig . 8

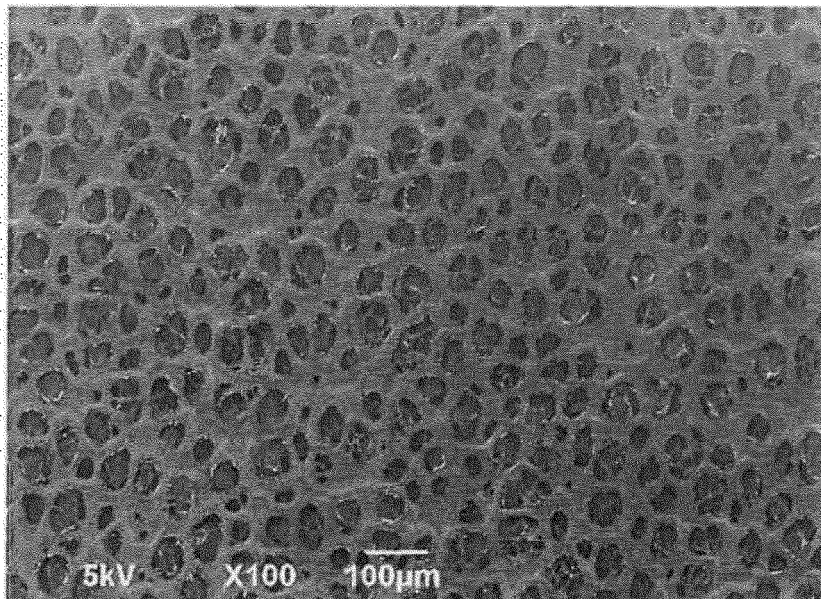


Fig . 9

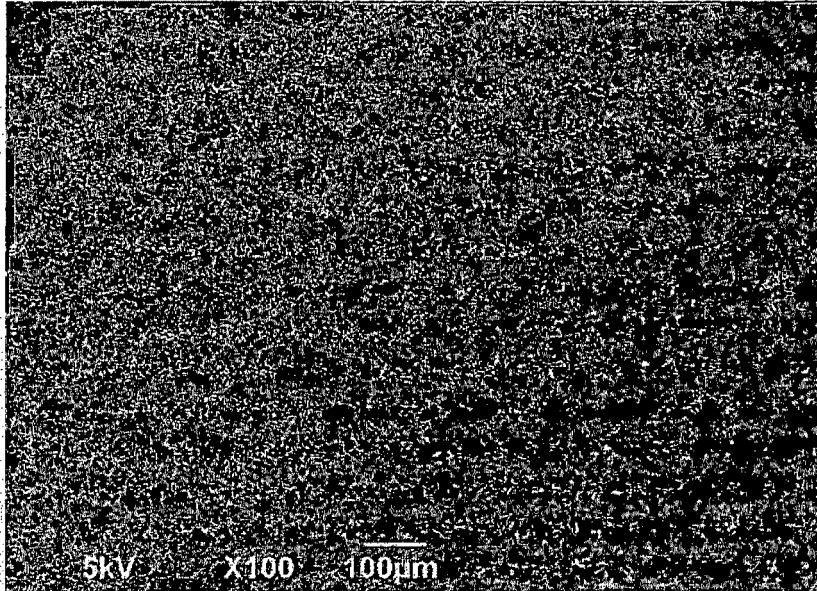


Fig . 10

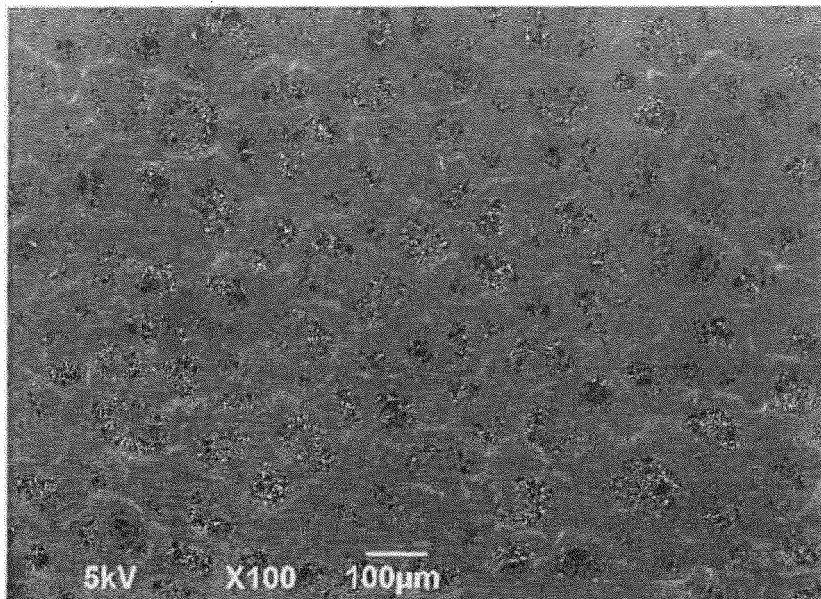


Fig . 11

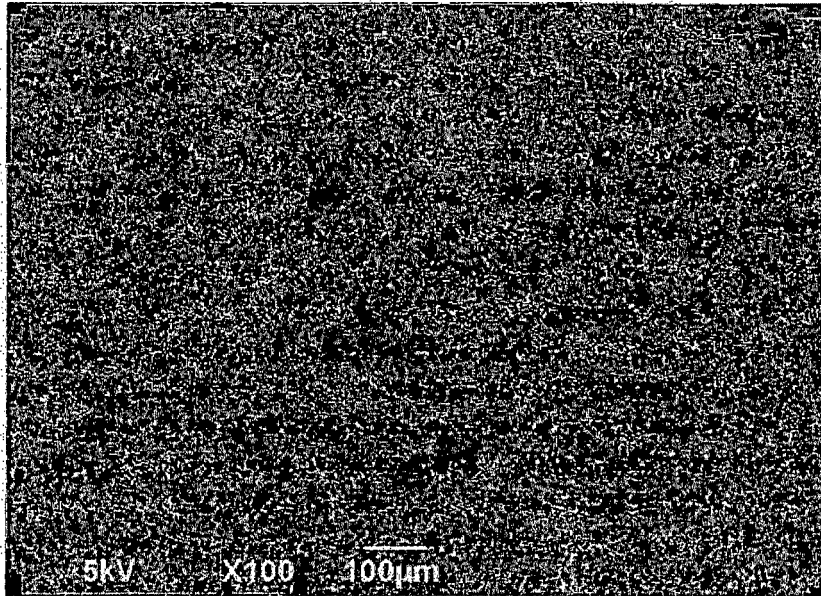


Fig . 12

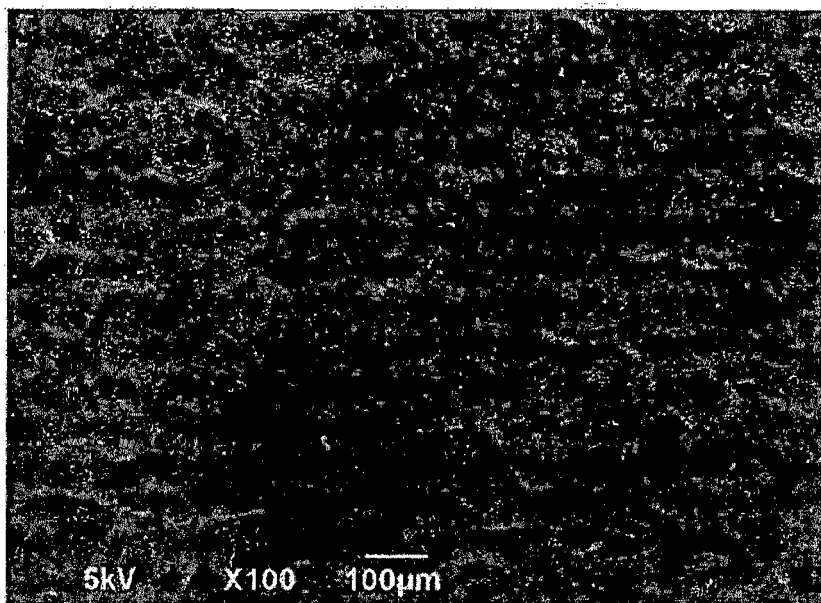


Fig . 13

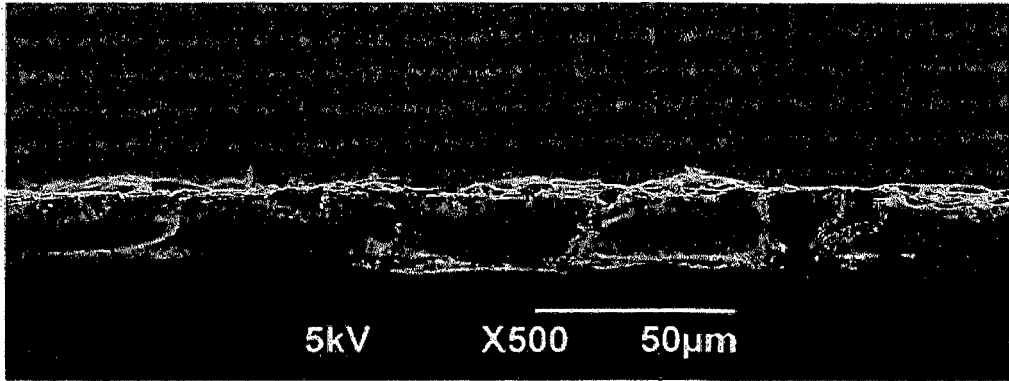


Fig . 14

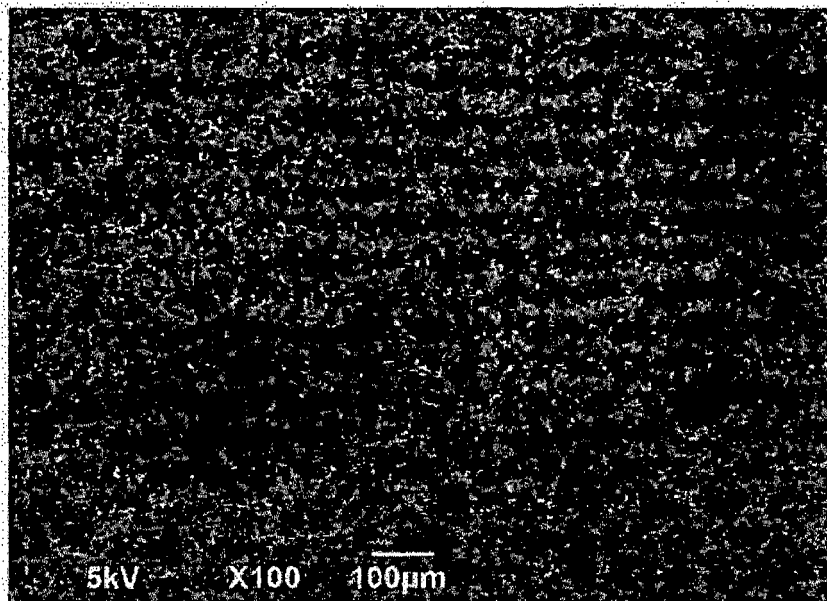


Fig . 15

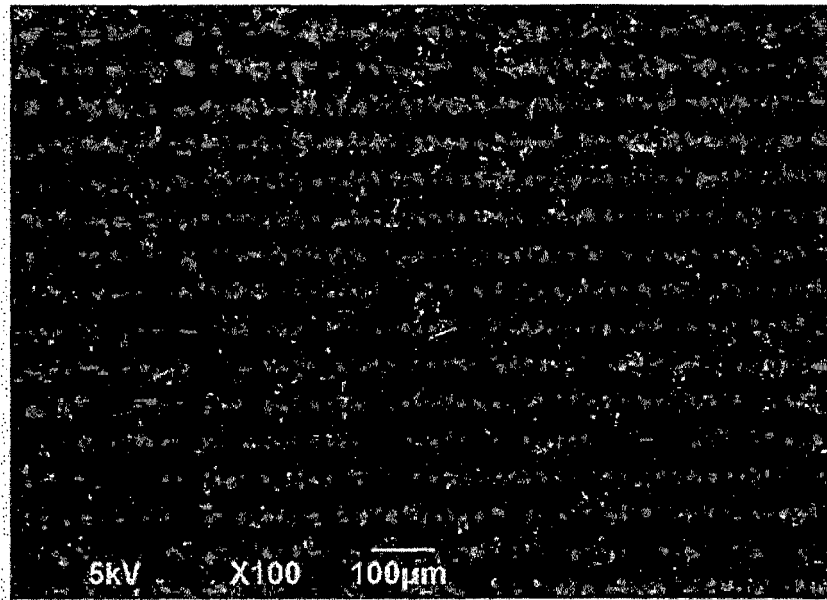


Fig . 16

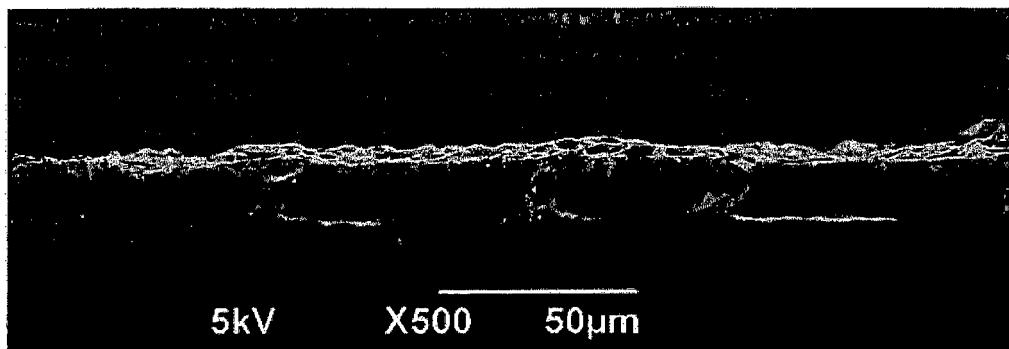


Fig . 17

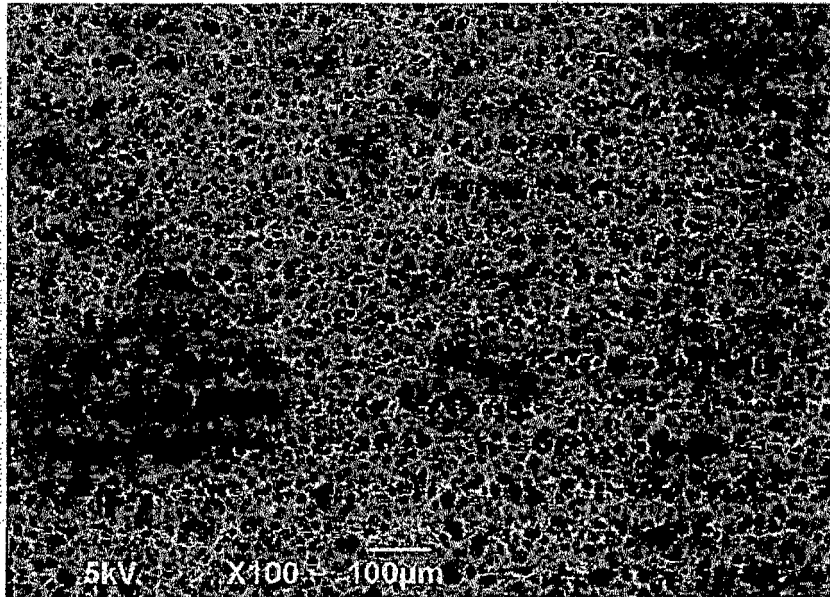
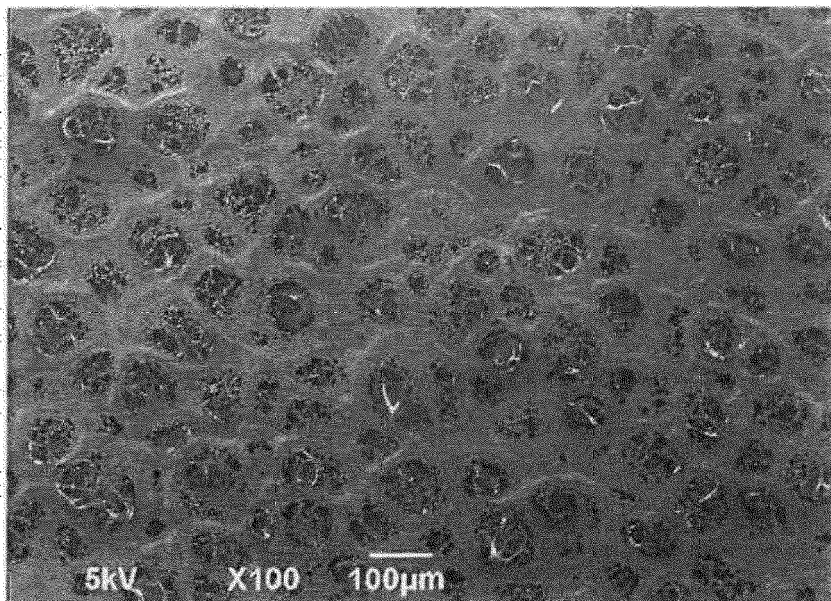
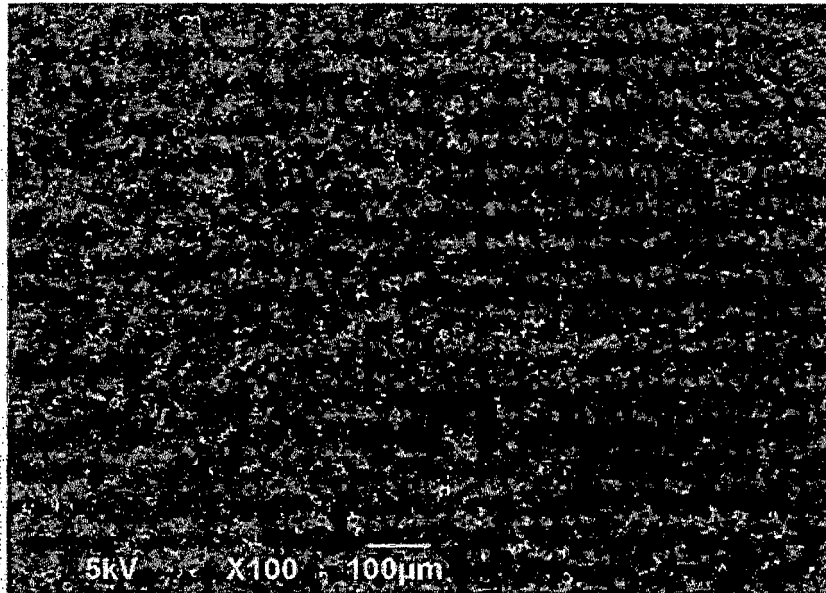


Fig . 18



F i g . 19



F i g . 20

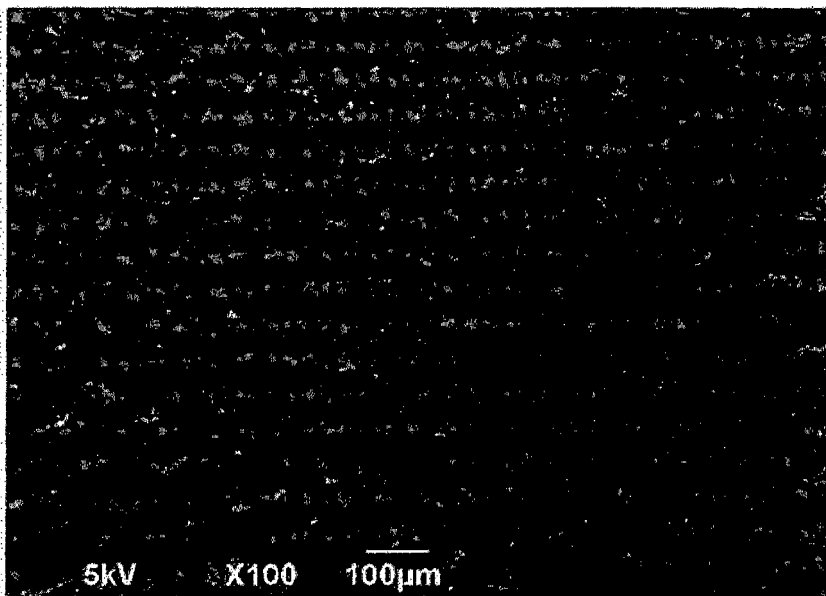


Fig . 21

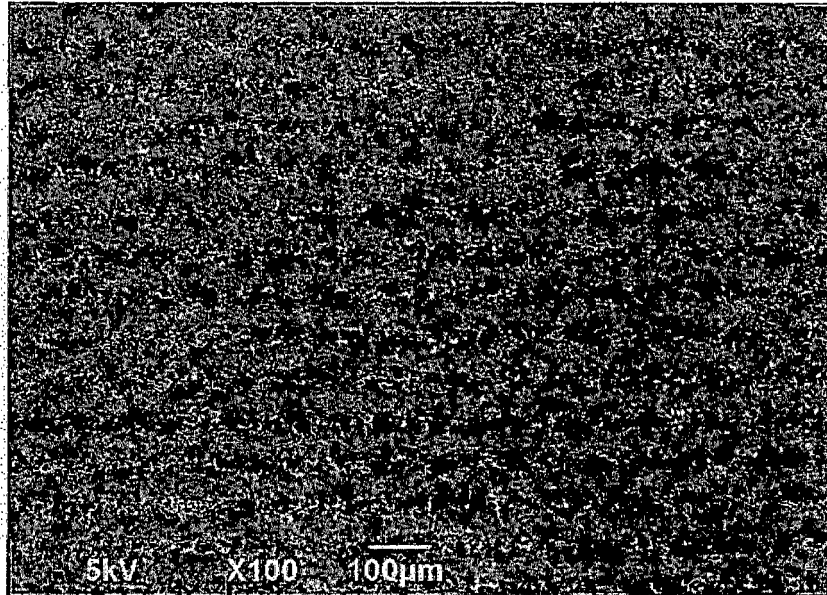


Fig . 22

