



(21)申請案號：112109879

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 17 日

(51)Int. Cl. : C08G73/10 (2006.01)

C09D179/08 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

(30)優先權：2022/03/23 日本

2022-047253

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司(日本)MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

(72)發明人：星野舜 HOSHINO, SHUN (JP)；鈴木紘二 SUZUKI, KOUJI (JP)；畠山琢朗

HATAKEYAMA, TAKURO (JP)；村谷孝博 MURAYA, TAKAHIRO (JP)

(74)代理人：周良吉；林郁君；周宜新

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 45 頁

(54)名稱

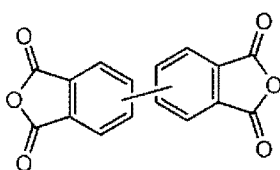
聚合物之製造方法、清漆、及清漆之製造方法

(57)摘要

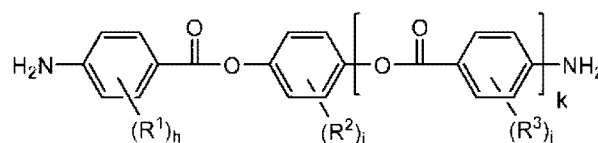
一種聚合物之製造方法，具有使二胺與四羧酸二酐聚合而得到聚合物之步驟 1，其中前述步驟 1 中，前述二胺相對於前述四羧酸二酐之莫耳比(二胺/四羧酸二酐)為 1.00 以上，未達 1.03，前述步驟 1 係使二胺與四羧酸二酐在三級丁醇與溶媒存在下進行聚合之步驟，前述聚合物係將選自由醯胺酸單元及醯亞胺單元構成之群組的至少 1 種作為重複單元，重量平均分子量為 300,000 以上。

A method for producing a polymer having a step 1 of obtaining a polymer by polymerizing a diamine and a tetracarboxylic dianhydride, wherein the molar ratio of the diamine relative to the tetracarboxylic dianhydride in step 1 (diamine / tetracarboxylic dianhydride) is at least 1.00 but less than 1.03, the step 1 is a step in which the diamine and the tetracarboxylic dianhydride are polymerized in the presence of tert-butanol and a solvent, and the polymer has at least one repeating structural unit selected from the group consisting of an amide acid unit and an imide unit and has a weight-average molecular weight of at least 300,000.

特徵化學式：



(a1)



(b1)

【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚合物之製造方法、清漆、及清漆之製造方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR PRODUCING POLYMER, VARNISH, AND METHOD FOR PRODUCING VARNISH

【中文】

一種聚合物之製造方法，具有使二胺與四羧酸二酐聚合而得到聚合物之步驟1，其中前述步驟1中，前述二胺相對於前述四羧酸二酐之莫耳比(二胺/四羧酸二酐)為1.00以上，未達1.03，前述步驟1係使二胺與四羧酸二酐在三級丁醇與溶媒存在下進行聚合之步驟，前述聚合物係將選自由醯胺酸單元及醯亞胺單元構成之群組的至少1種作為重複單元，重量平均分子量為300,000以上。

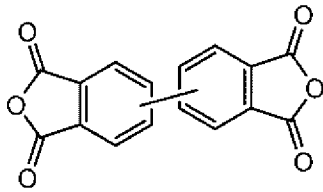
【英文】

A method for producing a polymer having a step 1 of obtaining a polymer by polymerizing a diamine and a tetracarboxylic dianhydride, wherein the molar ratio of the diamine relative to the tetracarboxylic dianhydride in step 1 (diamine / tetracarboxylic dianhydride) is at least 1.00 but less than 1.03, the step 1 is a step in which the diamine and the tetracarboxylic dianhydride are polymerized in the presence of tert-butanol and a solvent, and the polymer has at least one repeating structural unit selected from the group consisting of an amide acid unit and an imide unit and has a weight-average molecular weight of at least 300,000.

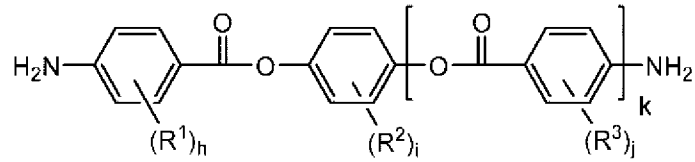
【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



(a1)



(b1)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚合物之製造方法、清漆、及清漆之製造方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR PRODUCING POLYMER, VARNISH, AND METHOD FOR PRODUCING VARNISH

【技術領域】

【0001】

本發明係關於聚合物之製造方法、清漆、及清漆之製造方法。

【先前技術】

【0002】

聚醯亞胺樹脂由於具有優異的機械特性及耐熱性，因此已經探討在電氣電子零件等領域中之各種應用。例如由於期望將液晶顯示器和OLED顯示器等影像顯示裝置所使用之玻璃基板取代為聚醯亞胺薄膜基板，因此進行滿足作為光學材料之性能的聚醯亞胺樹脂之開發。

作為用來製造以這樣的聚醯亞胺薄膜為首之聚醯亞胺成形體之原料，使用將聚醯亞胺或聚醯亞胺前驅物溶解於溶媒之溶液即清漆。為了使所得之聚醯亞胺成形體之性能提升，使成形體之製造變得容易，清漆亦經過改良。

【0003】

例如專利文獻1揭示了以提升保存安定性作為目的，以特定量含有聚醯胺酸等聚合物與溶媒、與1價的一級胺、一元醇等化合物之清漆。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

專利文獻1：日本特開2021-014564號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】

聚醯亞胺樹脂雖然如前述般具有優異的性質，但最近變得要求更高的強度、耐熱性。因此，變得需要聚醯亞胺樹脂之高分子量化。又，因應作為目的之聚醯亞胺薄膜之形狀和厚度、用途，需要各種樹脂濃度的清漆。另一方面，包含高分子量的聚醯亞胺或聚醯亞胺前驅物之清漆，具有在保存時易於發生黏度上升之問題。再者，若樹脂濃度改變則黏度大幅改變，但因應用途，所要求之樹脂濃度不同。像這樣，變得難以在各種樹脂濃度中，抑制清漆之黏度變化，維持安定性。尤其追求包含高分子量的聚醯亞胺或聚醯亞胺前驅物且保存安定性優異的清漆。

本發明係有鑑於這樣的狀況而完成者，本發明之課題係提供：可得到即使包含高分子量的樹脂，在廣泛的黏度範圍中黏度上升亦少，保存安定性優異的清漆之聚合物之製造方法；包含該聚合物之清漆；及清漆之製造方法。

[用來解決課題之手段]

【0006】

本案發明人等發現藉由在得到聚醯亞胺或聚醯亞胺前驅物即聚合物時將單體比設為特定的範圍，在三級丁醇存在下進行聚合，可解決上述課題，臻至完成發明。

【0007】

亦即，本發明係關於下述的[1]~[14]。

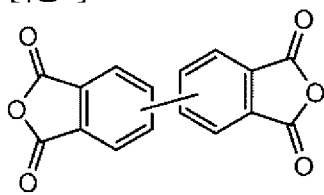
[1]一種聚合物之製造方法，具有使二胺與四羧酸二酐聚合而得到聚合物之步驟1，其中前述步驟1中，前述二胺相對於前述四羧酸二酐之莫耳比(二胺/四羧酸二酐)為1.00以上，未達1.03，前述步驟1係使二胺與四羧酸二酐在三級丁醇與溶媒存在下進行聚合之步驟，前述聚合物係將選自由醯胺酸單元及醯亞胺單元構成之群組的至少1種作為重複單元，重量平均分子量為300,000以上。

[2]如前述[1]所記載之聚合物之製造方法，其中前述聚合物係選自由聚醯胺酸、聚醯亞胺、及醯亞胺-醯胺酸共聚物構成之群組的至少一種。

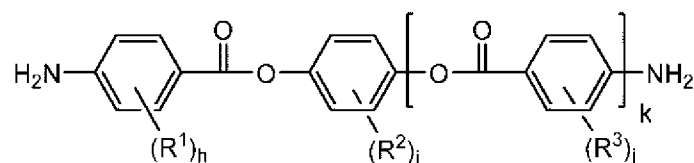
[3]如前述[1]或[2]所記載之聚合物之製造方法，其中前述聚合物為聚醯胺酸，步驟1係將包含二胺與溶媒之溶液、與四羧酸二酐及三級丁醇混合，使其聚合之步驟。

[4]如前述[1]~[3]中任一項所記載之聚合物之製造方法，其中前述聚合物為聚醯胺酸，前述四羧酸二酐包含下述式(a1)表示之化合物，前述二胺包含下述通式(b1)表示之化合物；

[化1]



(a1)



(b1)

式(b1)中， R^1 、 R^2 、 R^3 分別獨立地表示碳數1~20的有機基； h 、 i 、 j 、 k 為0~4的整數。

[5]如前述[1]或[2]所記載之聚合物之製造方法，其中前述聚合物為醯亞胺-醯胺酸共聚物，前述四羧酸二酐係由第1四羧酸二酐與第2四羧酸二酐構成，前

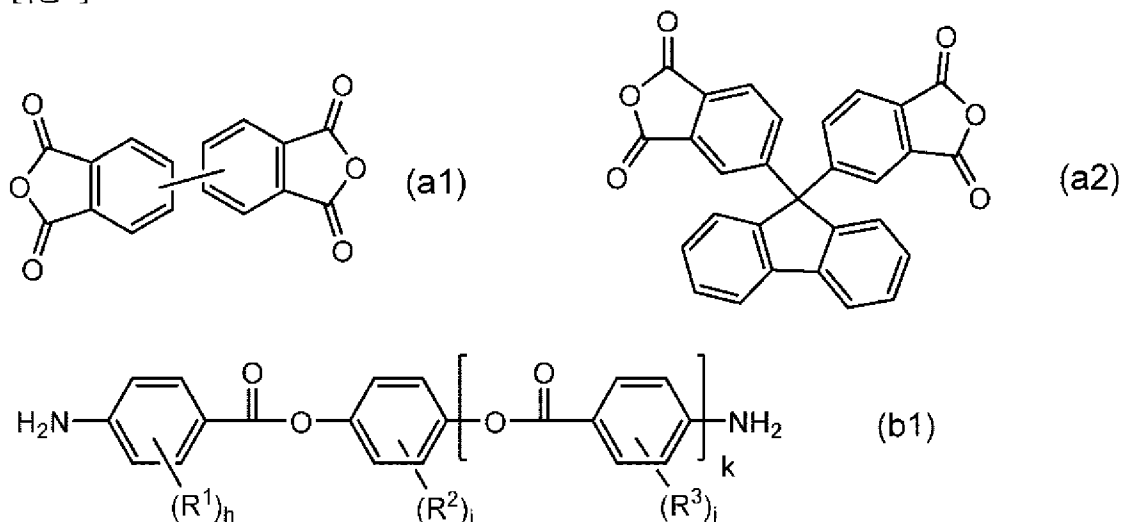
述二胺係由第1二胺與第2二胺構成，前述步驟1係由下述步驟1-1及下述步驟1-2構成；

步驟1-1：使第1四羧酸二酐與第1二胺在溶媒存在下進行反應，得到醯亞胺寡聚物之步驟，

步驟1-2：將步驟1-1所得之醯亞胺寡聚物、第2四羧酸二酐、第2二胺及三級丁醇混合，使其聚合之步驟。

[6]如前述[5]所記載之聚合物之製造方法，其中前述聚合物為醯亞胺-醯胺酸共聚物，前述第1四羧酸二酐包含下述式(a1)表示之化合物，前述第2四羧酸二酐包含下述式(a2)表示之化合物，前述第1二胺及前述第2二胺包含下述式(b1)表示之化合物；

[化2]



式(b1)中， R^1 、 R^2 、 R^3 分別獨立地表示碳數1~20的有機基； h 、 i 、 j 、 k 為0~4的整數。

[7]如前述[1]~[6]中任一項所記載之聚合物之製造方法，其中步驟1中的三級丁醇之量係相對於步驟1中的四羧酸二酐之總量，為2莫耳%以上。

[8]一種清漆，其包含藉由如前述[1]~[7]中任一項所記載之製造方法所得之聚合物、與溶媒。

[9]一種清漆之製造方法，具有使二胺與四羧酸二酐聚合而得到聚合物之步驟1，其中前述步驟1中，前述二胺相對於前述四羧酸二酐之莫耳比(二胺/四羧酸二酐)為1.00以上，未達1.03，前述步驟1係使二胺與四羧酸二酐在三級丁醇與溶媒存在下進行聚合之步驟，前述聚合物係將選自由醯胺酸單元及醯亞胺單元構成之群組的至少1種作為重複單元，重量平均分子量為300,000以上，前述清漆包含前述聚合物與溶媒。

[10]一種清漆，其係藉由如前述[9]所記載之製造方法所得。

[11]如前述[8]或[10]所記載之清漆，其中於23°C保存下保存到第7天的黏度之增加率相對於第0天的黏度為15%以下。

[12]如前述[8]、[10]或[11]所記載之清漆，其中溶媒包含選自由環狀醯胺、鏈狀醯胺及環狀酯構成之群組的至少一種。

[13]如前述[8]或[10]~[12]中任一項所記載之清漆，其中溶媒包含N-甲基吡咯啉酮。

[14]一種聚醯亞胺薄膜之製造方法，其包含：將如前述[8]或[10]~[13]中任一項所記載之清漆澆注於基材之步驟；與將澆注後之清漆乾燥，形成聚合物薄膜之步驟。

[發明之效果]

【0008】

依照本發明，可提供：可得到即使包含高分子量的樹脂，黏度上升亦少，保存安定性優異的清漆之聚合物之製造方法；包含該聚合物之清漆；及清漆之製造方法。又，亦可提供使用該清漆之聚醯亞胺薄膜之製造方法。

【實施方式】

【0009】

[聚合物之製造方法]

本發明之聚合物之製造方法具有使二胺與四羧酸二酐聚合而得到聚合物之步驟1，其中前述步驟1中，前述二胺相對於前述四羧酸二酐之莫耳比(二胺/四羧酸二酐)為1.00以上，未達1.03，前述步驟1係使二胺與四羧酸二酐在三級丁醇與溶媒存在下進行聚合之步驟，前述聚合物係將選自由醯胺酸單元及醯亞胺單元構成之群組的至少1種作為重複單元，重量平均分子量為300,000以上。

【0010】**<聚合物>**

首先，針對前述製造方法所製造之聚合物進行說明。

前述聚合物係將選自由醯胺酸單元及醯亞胺單元構成之群組的至少1種作為重複單元，但較佳為將醯胺酸單元作為構成單元，從提高保存安定性的觀點來看，更佳為將醯胺酸單元及醯亞胺單元兩者作為重複單元。

在此「將醯胺酸單元作為重複單元」係指下述四羧酸二酐與二胺各1個進行鍵結，具有醯胺酸結構之1個單元，係指在前述聚合物中重複之最小的單元。又，「將醯亞胺單元作為重複單元」係指下述四羧酸二酐與二胺各1個進行鍵結，具有醯亞胺結構之1個單元，係指在前述聚合物中重複之最小的單元。

前述聚合物較佳為選自由聚醯胺酸、聚醯亞胺、及醯亞胺-醯胺酸共聚物構成之群組的至少一種，更佳為選自由聚醯胺酸、及醯亞胺-醯胺酸共聚物構成之群組的至少一種，從得到高分子量的聚合物的觀點來看，進一步較佳為聚醯胺酸，從提高保存安定性的觀點來看，進一步較佳為醯亞胺-醯胺酸共聚物。

【0011】

從所得之聚醯亞胺薄膜之機械強度的觀點來看，前述聚合物之重量平均分子量(Mw)為300,000以上，較佳為400,000以上，更佳為500,000以上。又，上限並無限制，但較佳為1,000,000以下，更佳為700,000以下。又，從同樣的觀點來

看，數量平均分子量較佳為50,000~500,000。此外，該聚合物之重量平均分子量及數量平均分子量，可由藉由凝膠過濾層析法測定所為之標準聚苯乙烯(PS)換算值所求出。

【0012】

如上述，就前述步驟1而言，為了使二胺與四羧酸二酐在三級丁醇的存在下進行聚合，前述聚合物在末端的一部分具有源自三級丁醇的三級丁氧基。

【0013】

(聚合物之各構成單元)

前述聚合物具有源自四羧酸二酐的構成單元A及源自二胺的構成單元B。

此外，聚合物為聚醯胺酸之情形，構成單元A及構成單元B形成醯胺酸結構，聚合物為聚醯亞胺之情形，構成單元A及構成單元B形成醯亞胺結構，聚合物為醯亞胺-醯胺酸共聚物之情形，構成單元A及構成單元B同時形成醯亞胺結構與醯胺酸結構，但將源自四羧酸二酐的構成單元統稱為構成單元A，將源自二胺的構成單元統稱為構成單元B。

【0014】

(構成單元A)

構成單元A係源自四羧酸二酐的構成單元，只要是源自四羧酸二酐的構成單元則無特別限制，但較佳為包含源自芳香族四羧酸二酐的構成單元，更佳為源自芳香族四羧酸二酐的構成單元。

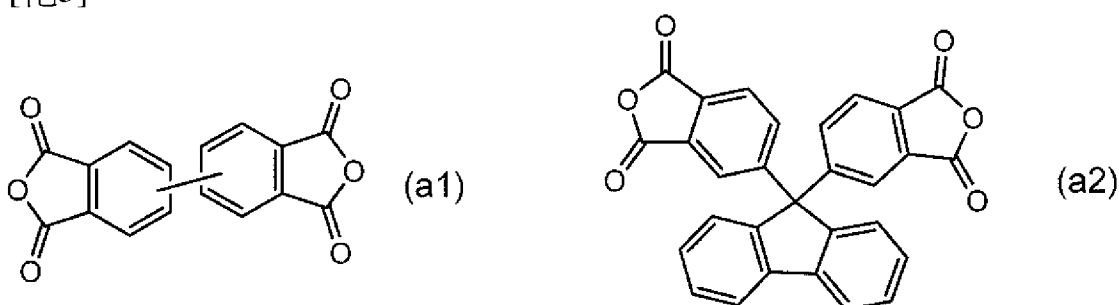
【0015】

作為賦予源自芳香族四羧酸二酐的構成單元之芳香族四羧酸二酐，可列舉：聯苯四甲酸二酐(BPDA)、9,9-雙(3,4-二羧基苯基)萘二酐(BPAF)、苯均四酸二酐、3,3',4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐、3,3',4,4'-二苯基砒四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四甲酸二酐等。

從達成高分子量化的觀點來看，此等之中又較佳為選自由下述式(a1)表示之化合物及下述式(a2)表示之化合物構成之群組的至少1種，更佳為下述式(a1)表示之化合物。

亦即，構成單元A較佳為包含選自由源自下述式(a1)表示之化合物的構成單元(A1)及源自下述式(a2)表示之化合物的構成單元(A2)構成之群組的至少1種，更佳為包含源自下述式(a1)表示之化合物的構成單元(A1)。

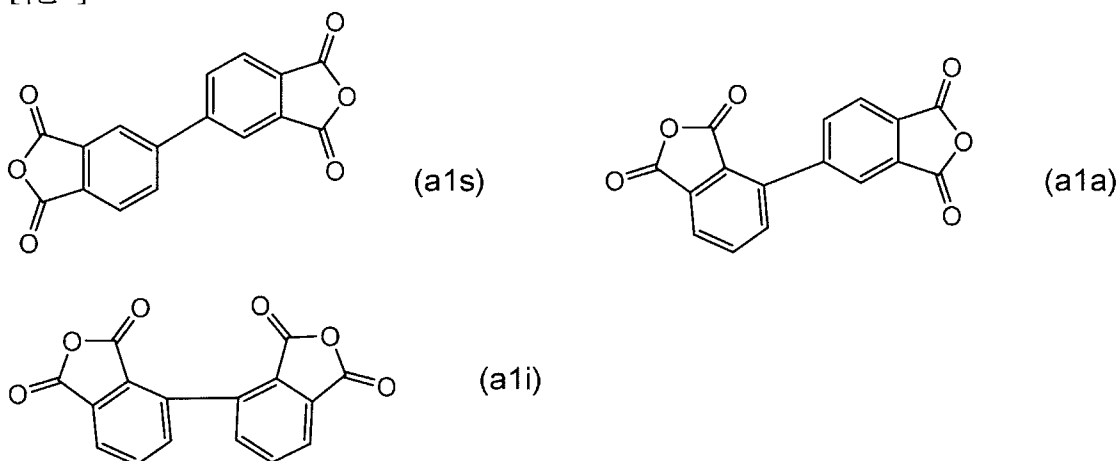
[化3]



【0016】

式(a1)表示之化合物係聯苯四甲酸二酐(BPDA)，作為其具體例，可列舉：下述式(a1s)表示之3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐(s-BPDA)、下述式(a1a)表示之2,3,3',4'-聯苯四甲酸二酐(a-BPDA)、下述式(a1i)表示之2,2',3,3'-聯苯四甲酸二酐(i-BPDA)。其中又以下述式(a1s)表示之3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐(s-BPDA)為較佳。

[化4]



【0017】

式(a2)表示之化合物係9,9'-雙(3,4-二羧基苯基)萘二酐(BPAF)。

【0018】

前述聚合物為聚醯胺酸之情形，包含構成單元(A1)為較佳。

前述聚合物為醯亞胺-醯胺酸共聚物之情形，聚醯亞胺單元包含構成單元(A2)，聚醯胺酸單元包含構成單元(A1)為較佳。

【0019】

構成單元A亦可包含芳香族四羧酸二酐以外的構成單元。作為賦予這樣的構成單元之四羧酸二酐，並未特別限定，但可列舉：脂環式四羧酸二酐、及脂肪族四羧酸二酐。

作為賦予源自脂環式四羧酸二酐的構成單元之脂環式四羧酸二酐，可列舉：1,2,4,5-環己烷四甲酸二酐、1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐、降莖烷-2-螺- α -環戊酮- α' -螺-2''-降莖烷-5,5'',6,6''-四甲酸二酐、雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四甲酸二酐、二環己基四甲酸二酐、5,5'-(1,4-phenylene)-bis[hexahydro-4,7-Methanoisobenzofuran-1,3-dione]、5,5'-雙-2-降莖烯-5,5',6,6'-四甲酸-5,5',6,6'-二酐、或此等之位置異構物等。

作為賦予源自脂肪族四羧酸二酐的構成單元之脂肪族四羧酸二酐，可列舉：1,2,3,4-丁烷四甲酸二酐等。

構成單元A所任意地包含之構成單元可為1種，亦可為2種以上。

此外，在本說明書中，芳香族四羧酸二酐係意指包含1個以上的芳香環之四羧酸二酐，脂環式四羧酸二酐係意指包含1個以上的脂環，且不包含芳香環之四羧酸二酐，脂肪族四羧酸二酐係意指不包含芳香環亦不包含脂環之四羧酸二酐。

【0020】

(構成單元B)

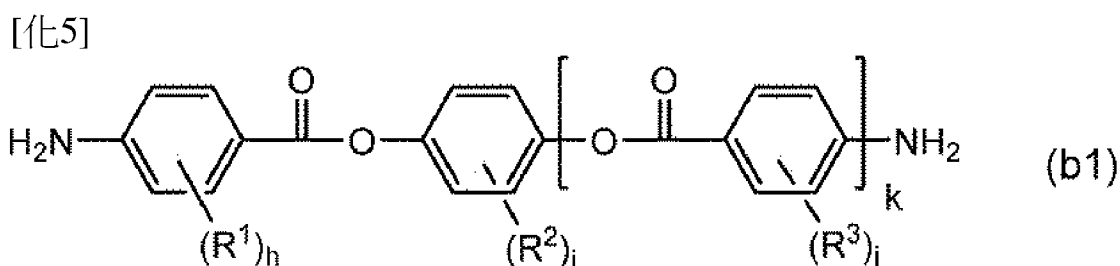
構成單元B係源自二胺的構成單元，只要是源自二胺的構成單元則無特別限制，但較佳為包含源自芳香族二胺的構成單元，更佳為源自芳香族二胺的構成單元。

【0021】

作為賦予源自芳香族二胺的構成單元之芳香族二胺，可列舉：4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯(4-BAAB)、2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(TFMB)、3,5-二胺基苯甲酸(3,5-DABA)、9,9-雙(4-胺基苯基)蒽(BAFL)、1,4-苯二胺、對二甲苯二胺、1,5-二胺基萘、2,2'-二甲基聯苯-4,4'-二胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、1,4-雙[2-(4-胺基苯基)-2-丙基]苯、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、4,4'-二胺基苯甲醯胺苯、1-(4-胺基苯基)-2,3-二氫-1,3,3-三甲基-1H-茛-5-胺、 α,α' -雙(4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯、N,N'-雙(4-胺基苯基)對苯二甲醯胺、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、及1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯等。

【0022】

從達成高分子量化的觀點來看，芳香族二胺之中又較佳為下述式(b1)表示之化合物。



式(b1)中， R^1 、 R^2 、 R^3 分別獨立地表示碳數1~20的有機基；h、i、j、k為0~4的整數。

亦即，構成單元B較佳為包含源自前述式(b1)表示之化合物的構成單元(B1)。

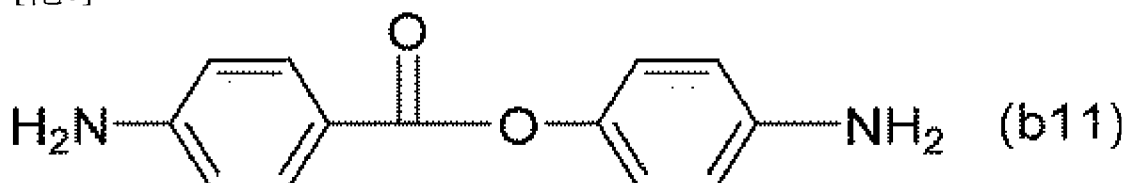
R^1 、 R^2 、 R^3 分別獨立地表示碳數1~20的有機基，較佳為 R^1 、 R^2 、 R^3 分別獨立地為甲基、三氟甲基。

h 、 i 、 j 、 k 為0~4的整數， h 、 i 、 j 、 k 分別為0為較佳。

此外，構成單元B包含源自前述式(b1)表示之化合物的構成單元(B1)之情形，構成單元A包含源自前述式(a1)表示之化合物的構成單元(A1)為較佳。亦即，前述聚合物之構成單元A包含源自前述式(a1)表示之化合物的構成單元(A1)，且前述聚合物之構成單元B包含源自前述式(b1)表示之化合物的構成單元(B1)為較佳。藉由設為上述的構成單元之組合，可得到薄膜物性優異的高分子量的聚合物，可使本發明之效果即保存安定性更明確地顯現。

【0023】

[化6]



上述式(b1)表示之化合物之中，又以式(b11)表示之化合物(4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯(4-BAAB))為特佳。

亦即，構成單元B特佳為包含源自前述式(b11)表示之化合物的構成單元(B11)。

此外，構成單元B包含源自前述式(b11)表示之化合物的構成單元(B11)之情形，構成單元A包含源自前述式(a1)表示之化合物的構成單元(A1)為較佳。亦即，前述聚合物之構成單元A包含源自前述式(a1)表示之化合物的構成單元(A1)，且前述聚合物之構成單元B包含源自前述式(b11)表示之化合物的構成單元(B11)為較佳。藉由設為上述的構成單元之組合，可得到薄膜物性優異的高分子量的聚合物，可使本發明之效果即保存安定性尤其明確地顯現。

【0024】

構成單元B亦可包含芳香族二胺以外的構成單元。作為賦予這樣的構成單元之二胺，並未特別限定，但可列舉：脂環式二胺、及脂肪族二胺。

作為賦予源自脂環式二胺的構成單元之脂環式二胺，可列舉：1,3-雙(胺基甲基)環己烷、及1,4-雙(胺基甲基)環己烷等。

作為賦予源自脂肪族二胺的構成單元之脂肪族二胺，可列舉：乙二胺及己二胺等。

構成單元B所任意地包含之構成單元可為1種，亦可為2種以上。

此外，在本說明書中，芳香族二胺係意指包含1個以上的芳香環之二胺，脂環式二胺係意指包含1個以上的脂環，且不包含芳香環之二胺，脂肪族二胺係指不包含芳香環亦不包含脂環之二胺。

【0025】

(聚合物之製造方法及清漆之製造方法)

前述聚合物之製造方法係如上述，具有使二胺與四羧酸二酐聚合而得到聚合物之步驟1，前述步驟1中，前述二胺相對於前述四羧酸二酐之莫耳比(二胺/四羧酸二酐)為1.00以上，未達1.03，前述步驟1係使二胺與四羧酸二酐在三級丁醇與溶媒存在下進行聚合之步驟，但藉由以下方法所為者為較佳。

前述聚合物包含醯亞胺單元及醯胺酸單元之任一者、或兩者，但可藉由改變製造方法而調節此等。

具體而言，在包含醯亞胺單元與醯胺酸單元兩者之情形的製造方法(醯亞胺-醯胺酸共聚物之製造方法)中，可藉由僅使用製作主要包含醯亞胺單元之部分(聚醯亞胺部分)之步驟，得到實質上由醯亞胺單元構成之聚合物(聚醯亞胺)，可藉由僅使用製作主要包含醯胺酸單元之部分(聚醯胺酸部分)之步驟，得到實質上由醯胺酸單元構成之聚合物(聚醯胺酸)。

【0026】

只要藉由上述方法，則可得到包含溶解於溶媒之聚合物的聚合物溶液。本發明之清漆可為在上述的聚合物溶液進一步追加溶媒者，亦可為進行濃縮而減少溶媒者。因此，本發明之清漆之製造方法涵蓋前述聚合物之製造方法。

換言之，本發明之清漆之製造方法具有使二胺與四羧酸二酐聚合而得到聚合物之步驟1，其中前述步驟1中，前述二胺相對於前述四羧酸二酐之莫耳比(二胺/四羧酸二酐)為1.00以上，未達1.03，前述步驟1係使二胺與四羧酸二酐在三級丁醇與溶媒存在下進行聚合之步驟，前述聚合物係將選自由醯胺酸單元及醯亞胺單元構成之群組的至少1種作為重複單元，重量平均分子量為300,000以上，前述清漆包含前述聚合物與溶媒。

前述清漆可為上述的聚合物之製造方法所得之聚合物溶液本身，亦可為進一步追加溶媒者，亦可為藉由濃縮等而減少溶媒者。亦即，前述清漆之製造方法可為僅具有前述步驟1之方法、具有在前述步驟1之後追加溶媒之步驟之方法、或具有在前述步驟1之後減少溶媒之步驟之方法之任一者。

【0027】

因應如前述般藉由本發明之製造方法所得之聚合物為醯亞胺-醯胺酸共聚物、聚醯亞胺、或聚醯胺酸，理想的步驟1之條件不同，但步驟1中的前述二胺相對於前述四羧酸二酐之莫耳比(二胺/四羧酸二酐)為1.00以上，未達1.03。步驟1中的前述二胺相對於前述四羧酸二酐之莫耳比(二胺/四羧酸二酐)較佳為1.005以上，更佳為1.010以上。又，較佳為1.025以下，更佳為1.020以下。藉由將步驟1中的前述二胺相對於前述四羧酸二酐之莫耳比設為前述範圍，可得到高分子量的聚合物，可得到即使包含高分子量的聚合物，黏度上升亦少，保存安定性優異的清漆。

又，步驟1所使用之三級丁醇之量係相對於步驟1中的四羧酸二酐之總量，較佳為2莫耳%以上，更佳為2.5莫耳%以上，進一步較佳為3莫耳%以上。又，較

佳為5莫耳%以下，更佳為4莫耳%以下，進一步較佳為3.5莫耳%以下。藉由將步驟1中的三級丁醇之量設為前述範圍，可得到即使包含高分子量的聚合物，黏度上升亦少，保存安定性優異的清漆。

【0028】

藉由將前述二胺相對於四羧酸二酐之莫耳比設為前述範圍，並且使用三級丁醇，可得到即使包含高分子量的聚合物，黏度上升亦少，保存安定性優異的清漆之理由並未確定，但認為藉由酸二酐與三級丁醇進行反應，抑制二胺與酸二酐之反應。

以下分成前述製造方法所得之聚合物為醯亞胺-醯胺酸共聚物之情形、為聚醯亞胺之情形、為聚醯胺酸之情形而進行詳細說明。

【0029】

(醯亞胺-醯胺酸共聚物之製造方法)

包含醯亞胺單元與醯胺酸單元兩者之聚合物(以下亦稱為醯亞胺-醯胺酸共聚物)之情形的較佳的製造方法，係四羧酸二酐係由第1四羧酸二酐與第2四羧酸二酐構成，二胺係由第1二胺與第2二胺構成，步驟1係由下述步驟1-1及下述步驟1-2構成。

步驟1-1：使第1四羧酸二酐與第1二胺在溶媒存在下進行反應，得到醯亞胺寡聚物之步驟，

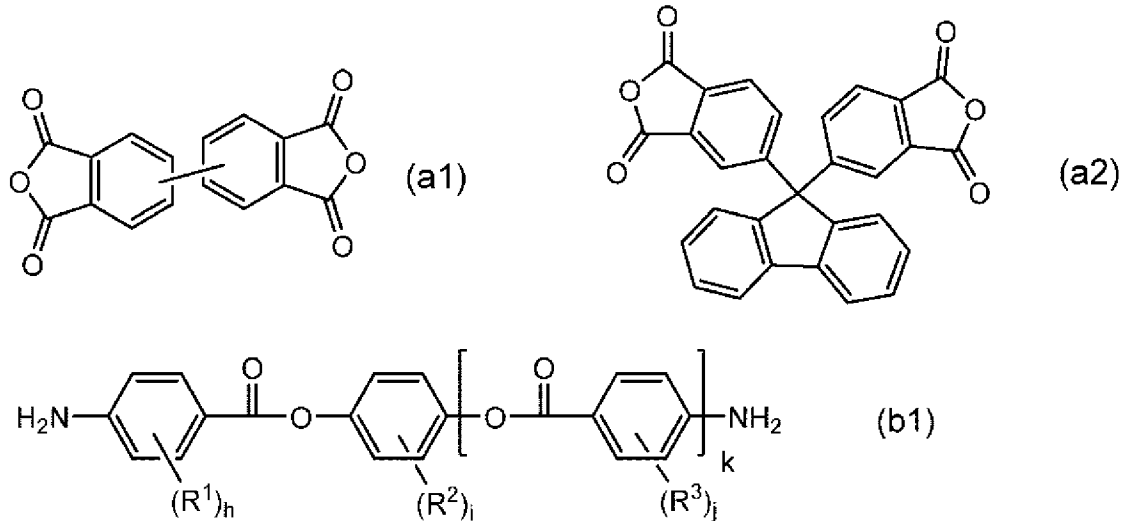
步驟1-2：將步驟1-1所得之醯亞胺寡聚物、第2四羧酸二酐、第2二胺及三級丁醇混合，使其聚合之步驟。

【0030】

關於各步驟所使用之較佳的四羧酸二酐及二胺，係在各步驟之說明中陳述，但本發明之製造方法所得之聚合物為醯亞胺-醯胺酸共聚物之情形，較佳為

前述第1四羧酸二酐包含下述式(a1)表示之化合物，前述第2四羧酸二酐包含下述式(a2)表示之化合物，前述第1二胺及前述第2二胺包含下述式(b1)表示之化合物。

[化7]



式(b1)中， R^1 、 R^2 、 R^3 分別獨立地表示碳數1~20的有機基； h 、 i 、 j 、 k 為0~4的整數。

R^1 、 R^2 、 R^3 分別獨立地表示碳數1~20的有機基，較佳為 R^1 、 R^2 、 R^3 分別獨立地為甲基、三氟甲基。

h 、 i 、 j 、 k 為0~4的整數， h 、 i 、 j 、 k 分別為0為較佳。

【0031】

[步驟1-1]

步驟1-1係使構成醯亞胺部分之第1四羧酸二酐與第1二胺在溶媒存在下進行反應，得到醯亞胺寡聚物之步驟。

作為步驟1-1所使用之第1四羧酸二酐，較佳為包含芳香族四羧酸二酐，更佳為芳香族四羧酸二酐。又，較佳為包含前述式(a2)表示之化合物。第1四羧酸二酐亦可包含芳香族四羧酸二酐以外的四羧酸二酐。

作為步驟1-1所使用之第1二胺，較佳為包含芳香族二胺，更佳為芳香族二胺。又，較佳為包含前述式(b1)表示之化合物，更佳為包含前述式(b11)表示之化合物。第1二胺亦可包含芳香族二胺以外的二胺。

在步驟1-1中，二胺相對於四羧酸二酐係以1.01~2莫耳為較佳，1.05~1.9莫耳為更佳，1.1~1.7莫耳為進一步較佳。

【0032】

在步驟1-1中用來得到醯亞胺寡聚物之使第1四羧酸二酐與第1二胺進行反應之方法並無特別限制，可使用周知的方法。

作為具體的反應方法，可列舉：(1)將四羧酸二酐、二胺、及溶媒投入反應器，在10~110°C下攪拌0.5~30小時，此後進行升溫而進行醯亞胺化反應之方法；(2)將二胺及溶媒投入反應器並使其溶解後，將四羧酸二酐投入，因應需要而在10~110°C下攪拌0.5~30小時，此後進行升溫而進行醯亞胺化反應之方法；(3)將四羧酸二酐、二胺、及溶媒投入反應器，立刻進行升溫而進行醯亞胺化反應之方法等。

【0033】

就醯亞胺化反應而言，使用Dean-Stark裝置等，一邊去除在製造時生成之水一邊進行反應為較佳。藉由進行這樣的操作，可使聚合度及醯亞胺化率更上升。

【0034】

在上述的醯亞胺化反應中，可使用周知的醯亞胺化觸媒。作為醯亞胺化觸媒，可列舉：鹼觸媒或酸觸媒。

作為鹼觸媒，可列舉：吡啶、喹啉、異喹啉、 α -甲基吡啶、 β -甲基吡啶、2,4-二甲吡啶、2,6-二甲吡啶、三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、三乙二胺、咪唑、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺等有機鹼觸媒、氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鉀、碳酸鈉、碳酸氫鉀、碳酸氫鈉等無機鹼觸媒。

又，作為酸觸媒，可列舉：巴豆酸、丙烯酸、反3-己烯酸、肉桂酸、苯甲酸、甲基苯甲酸、氧基苯甲酸、對苯二甲酸、苯磺酸、對甲苯磺酸、萘磺酸等。上述的醯亞胺化觸媒亦可單獨或組合2種以上而使用。

上述之中，從操作性的觀點來看，鹼觸媒為較佳，有機鹼觸媒為更佳，選自三乙胺及三乙二胺之1種以上為進一步較佳，三乙胺為更進一步較佳。

【0035】

從反應率及抑制凝膠化等的觀點來看，醯亞胺化反應之溫度較佳為120～250°C，更佳為160～200°C。又，反應時間係生成水之餾出開始後，較佳為0.5～10小時。

【0036】

藉由上述方法，得到包含溶解於溶媒之醯亞胺寡聚物之溶液。包含步驟1-1所得之醯亞胺寡聚物之溶液亦可在未損及本發明之效果的範圍，含有在步驟1-1中使用作為第1四羧酸二酐和第1二胺之成分之至少一部分作為未反應單體。

【0037】

[步驟1-2]

本發明之製造方法中的步驟1-2係將步驟1-1所得之醯亞胺寡聚物、第2四羧酸二酐、第2二胺及三級丁醇混合，使其聚合之步驟。

【0038】

作為步驟1-2所使用之第2四羧酸二酐，較佳為包含芳香族四羧酸二酐，更佳為芳香族四羧酸二酐。又，較佳為包含前述式(a1)表示之化合物。第2四羧酸二酐亦可包含芳香族四羧酸二酐以外的四羧酸二酐。

作為步驟1-2所使用之第2二胺，較佳為包含芳香族二胺，更佳為芳香族二胺。又，較佳為包含前述式(b1)表示之化合物，更佳為包含前述式(b11)表示之化合物。第2二胺亦可包含芳香族二胺以外的二胺。

由於步驟1-1及步驟1-2整體的二胺相對於四羧酸二酐之莫耳比(二胺/四羧酸二酐)為1.00以上，未達1.03，因此在步驟1-2中的二胺相對於四羧酸二酐之莫耳比，係考慮前述步驟1-1所使用之分別的量，以步驟1-1及步驟1-2整體的比成為1.00以上，未達1.03的方式決定。其中又以步驟1-2中的二胺相對於四羧酸二酐之莫耳比為0.70~1.00莫耳為較佳，0.80~0.95莫耳為更佳，0.85~0.90莫耳為進一步較佳。

【0039】

在步驟1-2中，除了前述醯亞胺寡聚物、第2四羧酸二酐、第2二胺以外，亦將三級丁醇混合。步驟1-2所使用之三級丁醇之量並無限制，但相對於步驟1-1與步驟1-2整體的四羧酸二酐之總量，較佳為2莫耳%以上，更佳為2.5莫耳%以上，進一步較佳為3莫耳%以上。又，較佳為5莫耳%以下，更佳為4莫耳%以下，進一步較佳為3.5莫耳%以下。藉由將步驟1-2中的三級丁醇之量設為前述範圍，可得到即使包含高分子量的聚合物，黏度上升亦少，保存安定性優異的清漆。

【0040】

在步驟1-2中，使步驟1-1所得之醯亞胺寡聚物、第2四羧酸二酐、第2二胺進行聚合之方法並無特別限制，可使用周知的方法。

作為具體的反應方法，可列舉：(1)將醯亞胺寡聚物、第2四羧酸二酐、第2二胺及三級丁醇投入反應器，在0~120°C，較佳為5~80°C的範圍下攪拌1~72小時之方法；(2)將醯亞胺寡聚物及溶媒投入反應器並使其溶解後，將第2四羧酸二酐、第2二胺及三級丁醇投入，在0~120°C，較佳為5~80°C的範圍下攪拌1~72小時之方法等。

此外，在任一方法中，皆以二胺預先溶解於溶媒為較佳。

在80°C以下進行反應之情形，步驟1-2所得之共聚物之分子量係不依存於聚合時的溫度歷程而變動，又亦可抑制熱醯亞胺化之進行，因此可安定地製造該共聚物。

【0041】

所得之溶液中的共聚物之濃度通常為1~50質量%，較佳為3~35質量%，更佳為5~30質量%之範圍。

【0042】

從所得之聚醯亞胺薄膜之機械強度的觀點來看，前述製造方法所得之醯亞胺-醯胺酸共聚物之重量平均分子量(Mw)為300,000以上，較佳為400,000以上，更佳為500,000以上。又，上限並無限制，但較佳為1,000,000以下，更佳為700,000以下。又，從同樣的觀點來看，數量平均分子量較佳為50,000~500,000。此外，該共聚物之重量平均分子量及數量平均分子量，可由藉由凝膠過濾層析法測定所為之標準聚苯乙烯(PS)換算值所求出。

【0043】

(聚醯胺酸之製造方法)

包含醯胺酸單元之聚合物(亦稱為聚醯胺酸)之情形的較佳的製造方法，係前述步驟1係將包含二胺與溶媒之溶液、與四羧酸二酐及三級丁醇混合，使其聚合之步驟。

【0044】

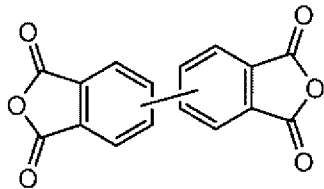
作為步驟1所使用之四羧酸二酐，係如前述，較佳為包含芳香族四羧酸二酐，更佳為芳香族四羧酸二酐。又，較佳為包含前述式(a1)表示之化合物。四羧酸二酐亦可包含芳香族四羧酸二酐以外的四羧酸二酐。

作為步驟1所使用之二胺，係如前述，較佳為包含芳香族二胺，更佳為芳香族二胺。又，較佳為包含前述式(b1)表示之化合物，更佳為包含前述式(b11)表示之化合物。二胺亦可包含芳香族二胺以外的二胺。

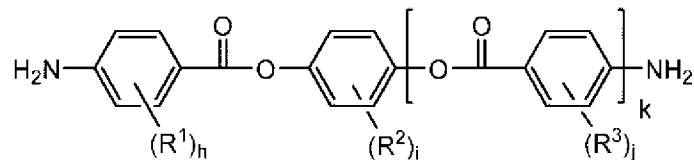
【0045】

亦即，本發明之製造方法所得之聚合物為聚醯胺酸之情形，較佳為前述四羧酸二酐包含下述式(a1)表示之化合物，前述二胺包含下述通式(b1)表示之化合物。

[化8]



(a1)



(b1)

式(b1)中， R^1 、 R^2 、 R^3 分別獨立地表示碳數1~20的有機基； h 、 i 、 j 、 k 為0~4的整數。

R^1 、 R^2 、 R^3 分別獨立地表示碳數1~20的有機基，較佳為 R^1 、 R^2 、 R^3 分別獨立地為甲基、三氟甲基。

h 、 i 、 j 、 k 為0~4的整數， h 、 i 、 j 、 k 分別為0為較佳。

【0046】

步驟1中的二胺相對於四羧酸二酐之莫耳比(二胺/四羧酸二酐)係如前述，為1.00以上，未達1.03。步驟1中的前述二胺相對於前述四羧酸二酐之莫耳比(二胺/四羧酸二酐)較佳為1.005以上，更佳為1.010以上。又，較佳為1.025以下，更佳為1.020以下。藉由將步驟1中的前述二胺相對於前述四羧酸二酐之莫耳比設為前述範圍，可得到高分子量的聚合物，可得到即使包含高分子量的聚合物，黏度上升亦少，保存安定性優異的清漆。

【0047】

在步驟1中係將包含二胺與溶媒之溶液、與四羧酸二酐及三級丁醇混合，使其聚合。步驟1所使用之三級丁醇之量並無限制，但係如前述，相對於步驟1中的四羧酸二酐之總量，較佳為2莫耳%以上，更佳為2.5莫耳%以上，進一步較佳為3莫耳%以上。又，較佳為5莫耳%以下，更佳為4莫耳%以下，進一步較佳為3.5莫耳%以下。藉由將步驟1中的三級丁醇之量設為前述範圍，可得到即使包含高分子量的聚合物，黏度上升亦少，保存安定性優異的清漆。

【0048】

在步驟1中，使四羧酸二酐與二胺進行聚合之方法並無特別限制，可使用周知的方法。

作為具體的反應方法，可列舉：將包含二胺與溶媒之溶液、與四羧酸二酐及三級丁醇投入反應器，在0~120°C，較佳為5~80°C的範圍下攪拌1~72小時之方法等。在80°C以下進行反應之情形，步驟1所得之聚醯胺酸之分子量係依賴聚合時的溫度歷程而無變動，又亦可抑制熱醯亞胺化之進行，因此可安定地製造該聚醯胺酸。

【0049】

所得之溶液中的聚醯胺酸之濃度通常為1~50質量%，較佳為3~35質量%，更佳為5~30質量%之範圍。

【0050】

從所得之聚醯亞胺薄膜之機械強度的觀點來看，前述製造方法所得之聚醯胺酸之重量平均分子量(Mw)為300,000以上，較佳為400,000以上，更佳為500,000以上。又，上限並無限制，但較佳為1,000,000以下，更佳為700,000以下。又，從同樣的觀點來看，數量平均分子量較佳為50,000~500,000。此外，該聚醯胺

酸之重量平均分子量及數量平均分子量，可由藉由凝膠過濾層析法測定所為之標準聚苯乙烯(PS)換算值所求出。

【0051】

(聚醯亞胺之製造方法)

包含醯亞胺單元之聚合物(亦稱為聚醯亞胺)之情形的較佳的製造方法，係前述步驟1係將包含二胺與溶媒之溶液、與四羧酸二酐及三級丁醇混合，使其聚合之步驟。

【0052】

作為步驟1所使用之四羧酸二酐，係如前述，較佳為包含芳香族四羧酸二酐，更佳為芳香族四羧酸二酐。又，較佳為包含前述式(a1)表示之化合物。四羧酸二酐亦可包含芳香族四羧酸二酐以外的四羧酸二酐。

作為步驟1所使用之二胺，係如前述，較佳為包含芳香族二胺，更佳為芳香族二胺。又，較佳為包含前述式(b1)表示之化合物，更佳為包含前述式(b11)表示之化合物。二胺亦可包含芳香族二胺以外的二胺。

步驟1中的二胺相對於四羧酸二酐之莫耳比(二胺/四羧酸二酐)係如前述，為1.00以上，未達1.03。步驟1中的前述二胺相對於前述四羧酸二酐之莫耳比(二胺/四羧酸二酐)較佳為1.005以上，更佳為1.010以上。又，較佳為1.025以下，更佳為1.020以下。藉由將步驟1中的前述二胺相對於前述四羧酸二酐之莫耳比設為前述範圍，可得到高分子量的聚合物，可得到即使包含高分子量的聚合物，黏度上升亦少，保存安定性優異的清漆。

【0053】

在步驟1中係將包含二胺與溶媒之溶液、與四羧酸二酐及三級丁醇混合，使其聚合。步驟1所使用之三級丁醇之量並無限制，但係如前述，相對於步驟1中的四羧酸二酐之總量，較佳為2莫耳%以上，更佳為2.5莫耳%以上，進一步較佳

為3莫耳%以上。又，較佳為5莫耳%以下，更佳為4莫耳%以下，進一步較佳為3.5莫耳%以下。藉由將步驟1中的三級丁醇之量設為前述範圍，可得到即使包含高分子量的聚合物，黏度上升亦少，保存安定性優異的清漆。

【0054】

在步驟1中，使四羧酸二酐與二胺進行聚合之方法並無特別限制，可使用周知的方法。

作為具體的反應方法，可列舉：(1)將包含二胺與溶媒之溶液、與四羧酸二酐及三級丁醇投入反應器，因應需要而在10~110°C下攪拌0.5~30小時，此後進行升溫而進行醯亞胺化反應之方法；(2)將包含二胺與溶媒之溶液、與四羧酸二酐及三級丁醇投入反應器，立刻進行升溫而進行醯亞胺化反應之方法等。

【0055】

就醯亞胺化反應而言，使用Dean-Stark裝置等，一邊去除在製造時生成之水一邊進行反應為較佳。藉由進行這樣的操作，可使聚合度及醯亞胺化率更上升。

【0056】

在上述的醯亞胺化反應中，可使用周知的醯亞胺化觸媒。作為醯亞胺化觸媒，可列舉：鹼觸媒或酸觸媒。

作為鹼觸媒，可列舉：吡啶、喹啉、異喹啉、 α -甲基吡啶、 β -甲基吡啶、2,4-二甲吡啶、2,6-二甲吡啶、三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、三乙二胺、咪唑、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺等有機鹼觸媒、氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鉀、碳酸鈉、碳酸氫鉀、碳酸氫鈉等無機鹼觸媒。

又，作為酸觸媒，可列舉：巴豆酸、丙烯酸、反3-己烯酸、肉桂酸、苯甲酸、甲基苯甲酸、氧基苯甲酸、對苯二甲酸、苯磺酸、對甲苯磺酸、萘磺酸等。上述的醯亞胺化觸媒亦可單獨或組合2種以上而使用。

上述之中，從操作性的觀點來看，鹼觸媒為較佳，有機鹼觸媒為更佳，選自三乙胺及三乙二胺之1種以上為進一步較佳，三乙胺為更進一步較佳。

【0057】

從反應率及抑制凝膠化等的觀點來看，醯亞胺化反應之溫度較佳為120～250°C，更佳為160～200°C。又，反應時間係生成水之餾出開始後，較佳為0.5～10小時。

【0058】

所得之溶液中的聚醯亞胺之濃度通常為1～50質量%，較佳為3～35質量%，更佳為5～30質量%之範圍。

【0059】

從所得之聚醯亞胺薄膜之機械強度之中尤其又以延伸率的觀點來看，前述製造方法所得之聚醯亞胺之重量平均分子量(Mw)為300,000以上，較佳為400,000以上，更佳為500,000以上。又，上限並無限制，但較佳為1,000,000以下，更佳為700,000以下。又，從同樣的觀點來看，數量平均分子量較佳為50,000～500,000。此外，該聚醯亞胺之重量平均分子量及數量平均分子量，可由藉由凝膠過濾層析法測定所為之標準聚苯乙烯(PS)換算值所求出。

其次針對本發明之聚合物(醯亞胺-醯胺酸共聚物、聚醯胺酸、聚醯亞胺)之製造方法及清漆之製造方法所使用之原料等進行說明。

【0060】**[四羧酸二酐]**

作為使用作為本製造方法中的原料之四羧酸二酐，只要是四羧酸二酐則無特別限制，但較佳為包含芳香族四羧酸二酐，更佳為芳香族四羧酸二酐。

從達成高分子量化的觀點來看，此等之中又較佳為選自由前述式(a1)表示之化合物及前述式(a2)表示之化合物構成之群組的至少1種，更佳為前述式(a1)表示之化合物。

前述聚合物為聚醯胺酸之情形，包含前述式(a1)表示之化合物為較佳。

前述聚合物為醯亞胺-醯胺酸共聚物之情形，聚醯亞胺單元之原料包含前述式(a2)表示之化合物，聚醯胺酸單元之原料包含前述式(a1)表示之化合物為較佳。

作為四羧酸二酐，可列舉酸二酐，但並不限於此，只要在可賦予前述聚合物中的構成單元A之範圍則亦可為其衍生物。作為該衍生物，可列舉：四羧酸(自由酸)及該四羧酸之烷基酯。此等之中又以酸二酐為較佳。

【0061】

[二胺]

作為使用作為本製造方法中的原料之二胺，只要是二胺則無特別限制，但較佳為包含芳香族二胺，更佳為芳香族二胺，進一步較佳為包含前述式(b1)表示之化合物，更進一步較佳為包含前述式(b11)表示之化合物。

作為二胺，可列舉二胺，但並不限於此，只要在可賦予前述聚合物中的構成單元B之範圍則亦可為其衍生物。作為該衍生物，可列舉：對應於二胺之二異氰酸酯。此等之中又以二胺為較佳。

【0062】

[封端劑]

又，聚合物之製造除了前述的四羧酸二酐、二胺及三級丁醇以外，亦可使用封端劑。封端劑係以在前述醯亞胺-醯胺酸共聚物之製造中，在步驟1-2時使用為較佳。

作為封端劑，係以單胺類或者二羧酸類為較佳。作為經導入之封端劑之投入量，係以相對於四羧酸成分1莫耳為0.0001~0.1莫耳為較佳，尤其0.001~0.06

莫耳為較佳。作為單胺類封端劑，例如可推薦：甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、苄胺、4-甲基苄胺、4-乙基苄胺、4-十二基苄胺、3-甲基苄胺、3-乙基苄胺、苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺等。此等之中，可理想地使用苄胺、苯胺。作為二羧酸類封端劑，係以二羧酸類為較佳，亦可將其一部分閉環。例如可推薦：鄰苯二甲酸、鄰苯二甲酸酐、4-氯鄰苯二甲酸、四氯鄰苯二甲酸、2,3-二苯甲酮二羧酸、3,4-二苯甲酮二羧酸、環戊烷-1,2-二甲酸、4-環己烯-1,2-二甲酸等。此等之中，可理想地使用鄰苯二甲酸、鄰苯二甲酸酐。

【0063】

[溶媒]

聚合物之製造方法所使用之溶媒，只要是可溶解生成之聚合物者即可。例如可列舉：非質子性溶媒、酚系溶媒、醚系溶媒、碳酸酯系溶媒等，選自由非質子性溶媒、酚系溶媒、醚系溶媒及碳酸酯系溶媒構成之群組的至少1種為較佳。

【0064】

作為非質子性溶媒之具體例，可列舉：環狀醯胺、鏈狀醯胺即醯胺系溶媒、含磷系醯胺系溶媒、含硫系溶媒、酮系溶媒、包含環狀酯之酯系溶媒等。

此等之中，溶媒又較佳為包含選自由環狀醯胺、鏈狀醯胺及環狀酯構成之群組的至少一種，更佳為包含環狀醯胺。

作為環狀醯胺，可列舉：N-甲基吡咯啉酮、N-甲基己內醯胺、1,3-二甲基咪唑啉酮等，N-甲基吡咯啉酮為較佳。

作為鏈狀醯胺，可列舉：N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、四甲基脲等。

作為環狀酯，可列舉： γ -丁內酯、 γ -戊內酯等。

作為其它酯系溶媒，可列舉：乙酸2-甲氧基-1-甲基乙酯等。

作為含磷系醯胺系溶媒，可列舉：六甲基磷醯胺、六甲基磷三醯胺等。

作為含硫系溶媒，可列舉：二甲基磺、二甲基亞磺、環丁磺等。

作為酮系溶媒，可列舉：丙酮、甲基乙基酮、環己酮、甲基環己酮等。

【0065】

作為酚系溶媒之具體例，可列舉：酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、2,3-二甲苯酚、2,4-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、2,6-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚等。

作為醚系溶媒之具體例，可列舉：1,2-二甲氧基乙烷、雙(2-甲氧基乙基)醚、1,2-雙(2-甲氧基乙氧基)乙烷、雙[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷等。

作為碳酸酯系溶媒之具體例，可列舉：碳酸二乙酯、碳酸甲基乙酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等。

上述溶媒之中又較佳為包含選自由環狀醯胺、鏈狀醯胺及環狀酯構成之群組的至少一種，更佳為包含環狀醯胺，進一步較佳為包含N-甲基吡咯啉酮。上述的溶媒亦可單獨或混合2種以上而使用。

【0066】

[清漆]

本發明之清漆包含藉由前述製造方法所得之聚合物、與溶媒。

溶媒只要是溶解聚合物者即可，並未特別限定，但作為聚合物之製造所使用之溶媒，將上述的化合物單獨或混合2種以上而使用為較佳。上述溶媒之中又較佳為包含選自由環狀醯胺、鏈狀醯胺及環狀酯構成之群組的至少一種，更佳為包含環狀醯胺，進一步較佳為包含N-甲基吡咯啉酮。

本發明之清漆可為上述的聚合物之製造方法所得之聚合物溶液本身，亦可為進一步追加溶媒者，亦可為藉由濃縮等而減少溶媒者。

【0067】

本發明之清漆所包含之聚合物為聚醯胺酸或醯亞胺-醯胺酸共聚物，且包含醯胺酸部分之情形，從使醯胺酸部分之醯亞胺化有效率地進行的觀點來看，本發明之清漆可進一步含有醯亞胺化觸媒及脫水觸媒。作為醯亞胺化觸媒，只要是沸點為40°C以上180°C以下的醯亞胺化觸媒即可，可列舉沸點為180°C以下的胺化合物作為較佳者。只要是沸點為180°C以下的醯亞胺化觸媒，則薄膜形成後，該薄膜在高溫下的乾燥時進行著色，無外觀受損之虞。又，只要是沸點為40°C以上的醯亞胺化觸媒，則可充分迴避在醯亞胺化進行前揮發之可能性。

作為理想地使用作為醯亞胺化觸媒之胺化合物，可列舉：吡啶或甲基吡啶。上述的醯亞胺化觸媒亦可單獨或組合2種以上而使用。

作為脫水觸媒，可列舉：乙酸酐、丙酸酐、正丁酸酐、苯甲酸酐、三氟乙酸酐等酸酐；二環己基碳二亞胺等碳二亞胺化合物等。此等亦可單獨或組合2種以上而使用。

【0068】

本發明之清漆所包含之聚合物由於具有溶媒溶解性，因此可作成高濃度的清漆。本發明之清漆係以包含3~40質量%的聚合物為較佳，包含5~40質量%為更佳，包含10~30質量%為進一步較佳。清漆之黏度係以1~200Pa·s為較佳，2~20Pa·s為更佳。清漆之黏度係使用E型黏度計而在25°C下測定之值。

又，本發明之清漆亦可在未損及聚醯亞胺薄膜之要求特性的範圍，包含無機填料、黏接促進劑、剝離劑、阻燃劑、紫外線安定劑、界面活性劑、均平劑、除泡劑、螢光增白劑、交聯劑、聚合起始劑、感光劑等各種添加劑。

【0069】

本發明之清漆即使包含高分子量的樹脂，在廣泛的黏度範圍中黏度上升亦少，保存安定性優異。因此，於23°C保存下保存到第7天的黏度之增加率相對於

第0天的黏度，較佳為20%以下，更佳為15%以下，進一步較佳為12%以下，更進一步較佳為9%以下。

【0070】

[聚醯亞胺薄膜之製造方法]

可使用前述清漆而製造聚醯亞胺薄膜。前述清漆由於包含高分子量的樹脂，因此可製造高強度的薄膜。又，前述清漆即使包含高分子量的樹脂，在廣泛的黏度範圍中黏度上升亦少，保存安定性優異，因此即使長期保存後亦可安定地製造高強度的薄膜。

【0071】

使用本發明之清漆而製造聚醯亞胺薄膜之方法並無特別限制，但藉由以下方法所為者為較佳。

亦即，理想的聚醯亞胺薄膜之製造方法包含將上述的清漆澆注於基材之步驟；與將澆注後之清漆乾燥，形成聚合物薄膜之步驟。

【0072】

作為基材，可列舉平滑的板狀物，例如可列舉：平滑的玻璃板、金屬板、塑膠板等。

「澆注於基材」係意指「塗布於基材上」，係指將清漆澆注於基材上，形成為薄膜狀。

將清漆澆注於基材後，藉由加熱而去除該清漆中所包含之溶媒並進行乾燥，形成聚合物薄膜。藉由進一步將聚合物薄膜在使用之溶媒之沸點以上的溫度下進行乾燥之步驟而製造聚醯亞胺薄膜為較佳。

可在將聚合物薄膜從基材剝離後在溶媒之沸點以上的溫度下進行乾燥而得到聚醯亞胺薄膜，亦可藉由在將聚合物薄膜從基材剝離前在溶媒之沸點以上的溫度下進行乾燥後，從基材剝離而得到聚醯亞胺薄膜。又，於前述聚合物薄膜

中的聚合物具有醯胺酸部分之情形，亦可同樣地藉由在溶媒之沸點以上的溫度下加熱而進行醯亞胺化(脫水閉環)而得到聚醯亞胺薄膜。

從聚醯亞胺薄膜之機械強度之中尤其又以延伸率的觀點來看，前述製造方法所得之聚醯亞胺薄膜所包含之聚醯亞胺之重量平均分子量(Mw)為300,000以上，較佳為400,000以上，更佳為500,000以上。又，上限並無限制，但較佳為1,000,000以下，更佳為700,000以下。又，從同樣的觀點來看，數量平均分子量較佳為50,000~500,000。此外，該聚醯亞胺之重量平均分子量及數量平均分子量，可由藉由凝膠過濾層析法測定所為之標準聚苯乙烯(PS)換算值所求出。

【0073】

作為使本發明之清漆乾燥而得到聚合物薄膜時的加熱溫度，較佳為50~150°C。加熱時間通常為1分鐘~6小時，較佳為5分鐘~2小時，更佳為15分鐘~1小時。

【0074】

包含將藉由加熱而去除清漆中所包含之溶媒後的聚合物薄膜，進一步在使用之溶媒之沸點以上的溫度下進行乾燥之步驟為較佳。於聚合物薄膜中的聚合物具有醯胺酸部分之情形，可在藉由化學醯亞胺化等而進行醯亞胺化後，在溶媒之沸點以上的溫度下進行乾燥，但在本乾燥步驟中係以進行熱醯亞胺化(脫水閉環)而作成聚醯亞胺薄膜為較佳。

作為將聚合物薄膜進一步乾燥時的加熱溫度，較佳為100~500°C，更佳為200~450°C，進一步較佳為300~430°C。又，加熱時間通常為1分鐘~6小時，較佳為5分鐘~2小時，更佳為15分鐘~1小時。

將前述聚合物薄膜在溶媒之沸點以上的溫度下進行乾燥時，可將加熱分成2階段以上。將加熱分成2階段以上之情形，較佳為2階段以上。上限並無限制，但較佳為5階段以下。

並未特別限定，但例如分成2階段以上之情形，最初的階段之加熱溫度較佳為100~300°C，加熱時間較佳為1分鐘~6小時。最後的階段之加熱溫度較佳為300~500°C，加熱時間較佳為1分鐘~6小時。分成2階段之情形，第1階段之加熱溫度較佳為100~300°C，加熱時間較佳為1分鐘~6小時。第2階段之加熱溫度較佳為300~500°C，加熱時間較佳為1分鐘~6小時。

將聚合物薄膜進一步乾燥時的氣體環境可列舉：空氣、氮氣、氧氣、氫氣、氮/氫混合氣體等，但為了抑制所得之聚醯亞胺薄膜之著色，氧濃度為100ppm以下的氮氣、以氫濃度0.5%以下的量包含氮之氮/氫混合氣體為較佳。

【0075】

本發明之聚醯亞胺薄膜之厚度可因應用途等而適當選擇，但較佳為1~250 μm ，更佳為5~100 μm ，進一步較佳為5~50 μm 。藉由厚度為1~250 μm ，作為自立膜之實用的應用成為可能。

聚醯亞胺薄膜之厚度可藉由調整清漆之固體成分濃度和黏度、澆注時的清漆之量而輕易地控制。

【0076】

本發明之聚醯亞胺薄膜能理想地使用作為濾色板、可撓性顯示器、半導體零件、光學構件等各種構件用之薄膜。本發明之聚醯亞胺薄膜尤其理想地使用作為液晶顯示器和OLED顯示器等影像顯示裝置之基板。

[實施例]

【0077】

以下藉由實施例而具體地說明本發明。但本發明並未因此等實施例而受到任何限制。

實施例及比較例所得之清漆之評價係藉由以下所示之方法而進行。

【0078】

(1) 聚合物之含量

將實施例及比較例所得之清漆秤取約3g，精秤其質量。其次利用乾燥機，使該清漆在氮氣下320°C的條件下充分乾燥，精秤乾燥後的清漆(聚合物)之質量。將乾燥前的清漆之質量設為(A)，將乾燥後的清漆(聚合物)之質量設為(B)。使用下式，算出清漆中的聚合物之含量(%)。

$$\text{聚合物之含量(\%)} = (B)/(A) \times 100$$

將各實施例及各比較例之清漆中的聚合物之含量示於表1-1及表1-2。

【0079】

(2) 聚合物之重量平均分子量

各實施例及各比較例所得之清漆所包含之聚合物之重量平均分子量，係由藉由凝膠過濾層析法測定所為之標準聚苯乙烯(Tosoh股份有限公司製)換算值所求出。溶析液係使用對於DMF(富士軟片和光純藥股份有限公司製、高速液態層析用)添加了24.8mM的LiBr·H₂O(富士軟片和光純藥股份有限公司製、純度99.5%)與63.2mM的磷酸(富士軟片和光純藥股份有限公司製、高速液態層析用)者。裝置係設為Shodex101(昭和電工股份有限公司製)，管柱係設為KD-806M(昭和電工股份有限公司製)，流速係設為1.0mL/min，管柱溫度係設為40°C。

將各實施例及各比較例之清漆所包含之聚合物之分子量示於表1-1及表1-2。

【0080】

(3) 保存安定性評價

將各實施例及各比較例所得之清漆以成為表1-1及表1-2所示之黏度、或聚合物含量(聚合物濃度)的方式以NMP(N-甲基-2-吡咯啉酮)稀釋。將剛稀釋之後(保存前)的溶液之黏度設為保存第0天的黏度(A)。將稀釋後的溶液投入玻璃製之螺旋管，進行氮氣沖洗後，在23°C、50%溼度下進行保存。在保存到第7天再度測定黏度，設為保存到第7天的黏度(B)。增黏率係使用下式而算出。

$$\text{增黏率(\%)} = [(B)-(A)]/(A) \times 100$$

將各實施例及各比較例之清漆之保存安定性評價之結果示於表1-1及表1-2。增黏率之值愈小，保存安定性愈優異。

【0081】

(4) 拉伸延伸率評價

使用從實施例及比較例所得之清漆，利用下述聚醯亞胺薄膜之製造所記載之方法所得之聚醯亞胺薄膜，評價薄膜物性即拉伸延伸率。

拉伸延伸率係根據JIS K7127：1999，使用拉伸試驗機「Strograph VG-1E」(東洋精機股份有限公司製)而測定。夾具間距離係設為50mm，試驗片尺寸係設為10mm×70mm，試驗速度係設為20mm/min，試驗次數係設為5次。將所得之延伸率之平均值為10%以上者設為A，將未達10%者設為B。延伸率之平均值愈大，拉伸延伸率愈優異，薄膜之物性愈良好。

將評價結果示於表1-1及表1-2。

【0082】

實施例及比較例所使用之四羧酸成分及二胺成分、以及其簡稱等係如下述。

<四羧酸二酐>

BPAF：9,9-雙(3,4-二羧基苯基)萘二酐(JFE Chemical股份有限公司製；式(a2)表示之化合物)

s-BPDA：3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐(Mitsubishi Chemical股份有限公司製；式(a1s)表示之化合物)

<二胺>

4-BAAB：4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯(日本純良藥品股份有限公司製；式(b11)表示之化合物)

【0083】

在實施例及比較例中使用之溶媒及觸媒之簡稱等係如下述。

NMP：N-甲基-2-吡咯啉酮(東京純藥工業股份有限公司製)

TEA：三乙胺(關東化學股份有限公司製)

【0084】

<實施例1：聚醯胺酸清漆之製造>

在具備不鏽鋼製半月型攪拌翼、氮氣導入管、安裝了冷卻管之Dean-Stark、溫度計、玻璃製端帽之500mL的5口圓底燒瓶，投入4-BAAB 26.101g(0.114莫耳)及NMP192.000g，在氮氣環境下將系統內溫度設為70°C，以轉速200rpm進行攪拌而得到溶液。

於該溶液添加三級丁醇0.254g(0.003莫耳)及NMP 24.000g，進一步添加s-BPDA 33.645g(0.114莫耳)及NMP 24.000g，在70°C下攪拌4小時，藉此得到包含聚醯胺酸之溶液。於其添加NMP，將25°C的黏度設為3Pa·s，作成保存安定性評價用之清漆。

【0085】

<實施例2：醯亞胺-醯胺酸共聚物清漆之製造>

在具備不鏽鋼製半月型攪拌翼、氮氣導入管、安裝了冷卻管之Dean-Stark、溫度計、玻璃製端帽之500mL的5口圓底燒瓶，投入4-BAAB 7.449g(0.033莫耳)及NMP49.695g，在氮氣環境下將系統內溫度設為70°C，以轉速200rpm進行攪拌而得到溶液。

於該溶液一口氣添加BPAF 9.974g(0.022莫耳)及NMP 15.000g後，投入TEA 0.110g、及NMP 5.000g作為醯亞胺化觸媒，以加熱套進行加熱，耗費約20分鐘而將反應系統內溫度上升至190°C。一邊捕集溜去之成分，一邊將反應系統內溫度保持在190°C而進行1小時迴流。此後，添加NMP 135.065g，將反應系統內溫度冷卻至50°C，得到包含具有醯亞胺重複結構單元之寡聚物的溶液。

於所得之溶液添加4-BAAB 17.754g(0.078莫耳)及NMP 15.000g，其次添加三級丁醇0.242g(0.003莫耳)及NMP 5.000g，進一步添加s-BPDA 25.606g(0.087莫耳)及NMP 15.000g，在70°C下攪拌4小時，藉此得到包含醯亞胺-醯胺酸共聚物之溶液。於其添加NMP，將25°C的黏度設為3Pa·s，作成保存安定性評價用之清漆。

【0086】

<實施例3：醯亞胺-醯胺酸共聚物清漆之製造>

除了在實施例2中將4-BAAB之量如表1-1所示般變更以外，與實施例2同樣地得到包含醯亞胺-醯胺酸共聚物之溶液。於其以25°C的黏度成為3Pa·s的方式添加NMP，作成保存安定性評價用之清漆。

【0087】

<實施例4及5：醯亞胺-醯胺酸共聚物清漆之製造>

與實施例3同樣地得到包含醯亞胺-醯胺酸共聚物之溶液。於其以固體成分(清漆中的聚合物之濃度)分別成為15質量%、20質量%的方式添加NMP，作成保存安定性評價用之清漆。

【0088】

<比較例1：聚醯胺酸清漆之製造>

除了在實施例1中未使用三級丁醇以外，與實施例1同樣地得到包含聚醯胺酸之溶液。於其以25°C的黏度成為3Pa·s的方式添加NMP，作成保存安定性評價用之清漆。

【0089】

<比較例2：聚醯胺酸清漆之製造>

與比較例1同樣地得到包含聚醯胺酸之溶液。於其以固體成分(清漆中的聚合物之濃度)成為15質量%的方式添加NMP，作成保存安定性評價用之清漆。

【0090】

<比較例3及4：聚醯胺酸清漆之製造>

除了在實施例1中使用甲醇或乙醇來取代三級丁醇以外，與實施例1同樣地得到包含聚醯胺酸之溶液。於其以25°C的黏度成為3Pa·s的方式添加NMP，作成保存安定性評價用之清漆。

【0091】

<比較例5：醯亞胺-醯胺酸共聚物清漆之製造>

除了在實施例2中未使用三級丁醇以外，與實施例2同樣地得到包含醯亞胺-醯胺酸共聚物之溶液。於其以25°C的黏度成為3Pa·s的方式添加NMP，作成保存安定性評價用之清漆。

【0092】

<比較例6及7：醯亞胺-醯胺酸共聚物清漆之製造>

與比較例5同樣地得到包含醯亞胺-醯胺酸共聚物之溶液。於其以固體成分(清漆中的聚合物之濃度)分別成為15質量%、20質量%的方式添加NMP，作成保存安定性評價用之清漆。

【0093】

<比較例8：醯亞胺-醯胺酸共聚物清漆之製造>

除了在比較例5中將s-BPDA之量如表1-2所示般變更以外，與比較例5同樣地得到包含醯亞胺-醯胺酸共聚物之溶液。於其以25°C的黏度成為3Pa·s的方式添加NMP，作成保存安定性評價用之清漆。

【0094】

<比較例9：醯亞胺-醯胺酸共聚物清漆之製造>

除了在實施例3中未使用三級丁醇以外，與實施例3同樣地得到包含醯亞胺-醯胺酸共聚物之溶液。於其以25°C的黏度成為3Pa·s的方式添加NMP，作成保存安定性評價用之清漆。

【0095】

<比較例10：醯亞胺-醯胺酸共聚物清漆之製造>

除了在比較例5中將4-BAAB之量如表1-2所示般變更以外，與比較例5同樣地得到包含醯亞胺-醯胺酸共聚物之溶液。於其以25°C的黏度成為3Pa·s的方式添加NMP，作成保存安定性評價用之清漆。

【0096】

<聚醯亞胺薄膜之製造>

前述拉伸延伸率評價所使用之聚醯亞胺薄膜係如以下般製造。

將前述實施例及比較例所製造之清漆藉由旋塗機而塗布於玻璃板上，以加熱板在80°C下保持20分鐘，此後，移至熱風乾燥機，在氮氣環境下，以升溫速度5°C/分升溫至420°C，在氮氣環境下，在熱風乾燥機中在420°C下加熱60分鐘，使溶媒蒸發，使其進行熱醯亞胺化，得到聚醯亞胺薄膜。

【0097】

[表1-1]

表1-1

			實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5
醯亞胺部分*)	四羧酸二酐	BPAF (a2)	-	20	20	20	20
	二胺	4-BAAB (b11)	-	30	30	30	30
醯胺酸部分*)	四羧酸二酐	s-BPDA (a1s)	100	80	80	80	80
	二胺	4-BAAB (b1)	100	70	71.5	71.5	71.5
醇類*)		三級丁醇	3	3	3	3	3
		甲醇	-	-	-	-	-
		乙醇	-	-	-	-	-
聚合物	重量平均分子量	-	506,000	352,000	303,000	303,000	303,000
清漆	聚合物含量	質量%	12.4	11.1	11.6	15.0	20.0
保存安定性試驗	保存第0天黏度(A)	Pa · s	3.00	3.00	3.00	10.61	131.20
	保存到第7天黏度(B)	Pa · s	3.57	3.54	3.21	11.67	149.57
	增黏率	%	19	18	7	10	14
薄膜物性	拉伸延伸率	-	A	A	A	A	A

*) 醯亞胺部分、醯胺酸部分、及醇類所記載之數字係表示莫耳比。

【0098】

[表1-2]

表1-2

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
醯亞胺 部分*)	四 羧酸 二酐	BPAF (a2)	-	-	-	-	20	20	20	20	20	20
	二胺	4-BAAB (b11)	-	-	-	-	30	30	30	30	30	30
醯胺酸 部分*)	四 羧酸 二酐	s-BPDA (a1s)	100	100	100	100	80	80	80	77	80	80
	二胺	4-BAAB (b1)	100	100	100	100	70	70	70	70	71.5	73
醇類*)		三級 丁醇	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		甲醇	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-
		乙醇	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-
聚合物	重量平均 分子量	-	550,000	550,000	504,000	538,000	376,000	376,000	376,000	280,000	331,000	258,000
清漆	聚合物 含量	質量%	10.5	15	12.5	11	10.8	15.0	20.0	12.7	11.3	14.5
保存安定 性試驗	保存第0天 黏度(A)	Pa·s	3.00	32.30	3.00	3.00	3.00	24.30	70.96	3.00	3.00	3.00
	保存到第7 天黏度(B)	Pa·s	4.08	170.50	3.90	4.08	5.61	66.58	207.20	4.92	3.72	3.30
	增黏率	%	36	428	30	36	87	174	192	64	24	10
薄膜 物性	拉伸 延伸率	-	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B

*) 醯亞胺部分、醯胺酸部分、及醇類所記載之數字係表示莫耳比。

【0099】

如表1-1及表1-2所示，可知包含本發明之製造方法所得之聚合物之清漆，可得到即使包含高分子量的樹脂(聚醯亞胺前驅物)，在廣泛的黏度範圍中黏度上升亦少，保存安定性優異的清漆。此外，比較例8及10係樹脂之分子量低者。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種聚合物之製造方法，具有使二胺與四羧酸二酐聚合而得到聚合物之步驟1，其中

該步驟1中，該二胺相對於該四羧酸二酐之莫耳比(二胺/四羧酸二酐)為1.00以上，未達1.03，

該步驟1係使二胺與四羧酸二酐在三級丁醇與溶媒存在下進行聚合之步驟，

該聚合物係將選自由醯胺酸單元及醯亞胺單元構成之群組的至少1種作為重複單元，重量平均分子量為300,000以上。

【請求項2】

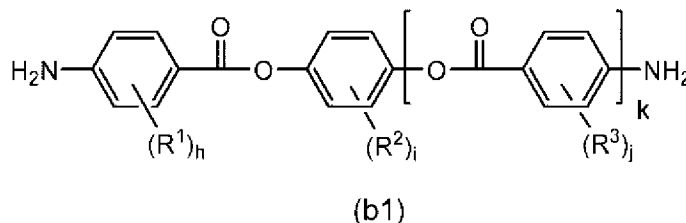
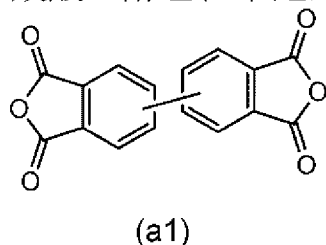
如請求項1之聚合物之製造方法，其中該聚合物係選自由聚醯胺酸、聚醯亞胺、及醯亞胺-醯胺酸共聚物構成之群組的至少一種。

【請求項3】

如請求項1或2之聚合物之製造方法，其中該聚合物為聚醯胺酸，步驟1係將包含二胺與溶媒之溶液與四羧酸二酐及三級丁醇混合，使其聚合之步驟。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之聚合物之製造方法，其中該聚合物為聚醯胺酸，該四羧酸二酐包含下述式(a1)表示之化合物，該二胺包含下述通式(b1)表示之化合物；



式(b1)中， R^1 、 R^2 、 R^3 分別獨立地表示碳數1~20的有機基； h 、 i 、 j 、 k 為0~4的整數。

【請求項5】

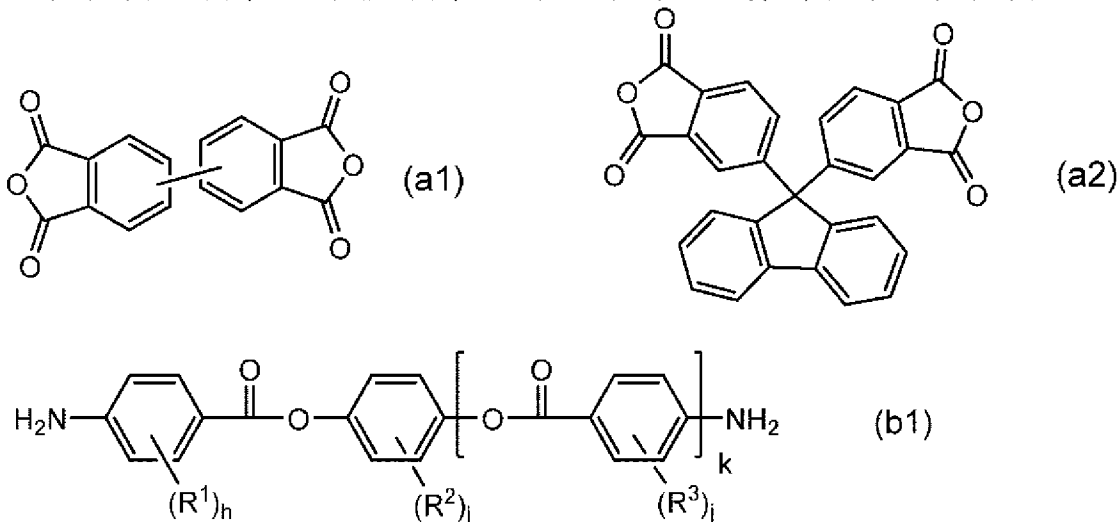
如請求項1或2之聚合物之製造方法，其中該聚合物為醯亞胺-醯胺酸共聚物，該四羧酸二酐係由第1四羧酸二酐與第2四羧酸二酐構成，該二胺係由第1二胺與第2二胺構成，該步驟1係由下述步驟1-1及下述步驟1-2構成；

步驟1-1：使第1四羧酸二酐與第1二胺在溶媒存在下進行反應，得到醯亞胺寡聚物之步驟，

步驟1-2：將步驟1-1所得之醯亞胺寡聚物、第2四羧酸二酐、第2二胺及三級丁醇混合，使其聚合之步驟。

【請求項6】

如請求項5之聚合物之製造方法，其中該聚合物為醯亞胺-醯胺酸共聚物，該第1四羧酸二酐包含下述式(a1)表示之化合物，該第2四羧酸二酐包含下述式(a2)表示之化合物，該第1二胺及該第2二胺包含下述式(b1)表示之化合物；



式(b1)中， R^1 、 R^2 、 R^3 分別獨立地表示碳數1~20的有機基； h 、 i 、 j 、 k 為0~4的整數。

【請求項7】

如請求項1至6中任一項之聚合物之製造方法，其中步驟1中的三級丁醇之量係相對於步驟1中的四羧酸二酐之總量，為2莫耳%以上。

【請求項8】

一種清漆，其包含藉由如請求項1至7中任一項之製造方法所得之聚合物、與溶媒。

【請求項9】

一種清漆之製造方法，具有使二胺與四羧酸二酐聚合而得到聚合物之步驟1，其中

該步驟1中，該二胺相對於該四羧酸二酐之莫耳比(二胺/四羧酸二酐)為1.00以上，未達1.03，

該步驟1係使二胺與四羧酸二酐在三級丁醇與溶媒存在下進行聚合之步驟，

該聚合物係將選自由醯胺酸單元及醯亞胺單元構成之群組的至少1種作為重複單元，重量平均分子量為300,000以上，

該清漆包含該聚合物與溶媒。

【請求項10】

一種清漆，其係藉由如請求項9之清漆之製造方法所得。

【請求項11】

如請求項8或10之清漆，其中於23°C保存下保存到第7天的黏度之增加率相對於第0天的黏度為15%以下。

【請求項12】

如請求項8、10或11之清漆，其中溶媒包含選自由環狀醯胺、鏈狀醯胺及環狀酯構成之群組的至少一種。

【請求項13】

如請求項8或10至12中任一項之清漆，其中溶媒包含N-甲基吡咯啉酮。

【請求項14】

一種聚醯亞胺薄膜之製造方法，其包含：將如請求項8或10至13中任一項之清漆澆注於基材之步驟；與將澆注後之清漆乾燥，形成聚合物薄膜之步驟。