



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119137188 A

(43) 申请公布日 2024.12.13

(21) 申请号 202380038546.3

(22) 申请日 2023.04.12

(30) 优先权数据

2022-084848 2022.05.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.11.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/014789 2023.04.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/228613 JA 2023.11.30

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本

(72) 发明人 安藤康太 齐藤辉彦 伊延穗波

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

专利代理师 陈建全

(51) Int.Cl.

C08G 73/10 (2006.01)

C08J 11/18 (2006.01)

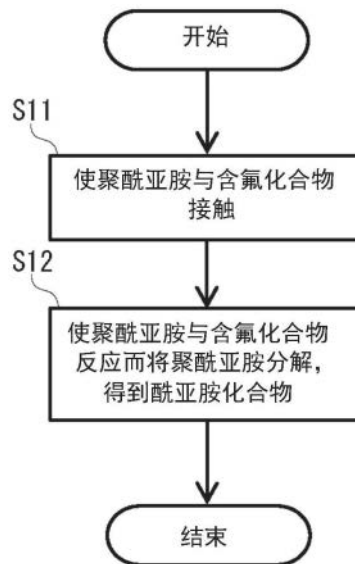
权利要求书2页 说明书18页 附图4页

(54) 发明名称

聚酰亚胺、酰亚胺化合物的制造方法以及再生聚酰亚胺的制造方法

(57) 摘要

本公开的一个方案中的聚酰亚胺由含有主链的非交联结构构成。所述主链含有Si-O-C键。所述主链可以含有C-O-Si-O-C键。所述主链例如含有由 $-OSi(R_1)(R_2)O-$ 表示的基团。所述基团中所含有的至少一个氧原子例如与相邻于所述基团的碳原子键合而形成了Si-O-C键。



1. 一种聚酰亚胺,其由含有主链的非交联结构构成,所述主链含有Si-O-C键。

2. 根据权利要求1所述的聚酰亚胺,其中,所述主链含有C-O-Si-O-C键。

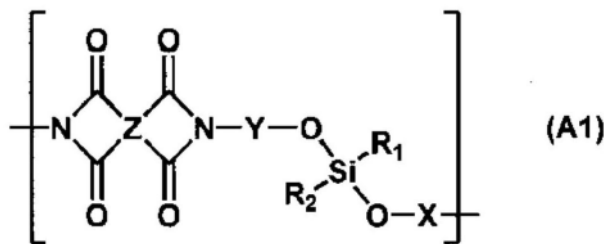
3. 根据权利要求1或2所述的聚酰亚胺,其中,所述主链含有由-O-Si(R₁)(R₂)O-表示的基团,

所述基团中所含有的至少一个氧原子与相邻于所述基团的碳原子键合而形成所述Si-O-C键,

在所述基团中,R₁和R₂相互独立地含有选自由H、C、N、O、S、F、Cl、Br和I组成的组中的至少一个原子。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的聚酰亚胺,其中,所述非交联结构含有由下述式(A1)表示的第一结构单元,

[化学式编号1]



在所述式(A1)中,

R₁和R₂相互独立地含有选自由H、C、N、O、S、F、Cl、Br和I组成的组中的至少一个原子,

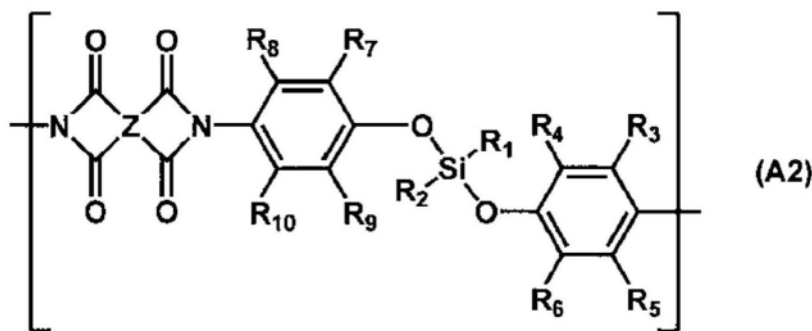
X和Y相互独立地为含有选自由H、C、N、O、S、F、Cl、Br和I组成的组中的至少一个原子的二价基团,

Z是含有选自由H、C、N、O、S、F、Cl、Br和I组成的组中的至少一个原子的四价基团,

选自由X和Y组成的组中的至少一个与相邻的氧原子键合而形成所述Si-O-C键。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的聚酰亚胺,其中,所述非交联结构含有由下述式(A2)表示的第二结构单元,

[化学式编号2]



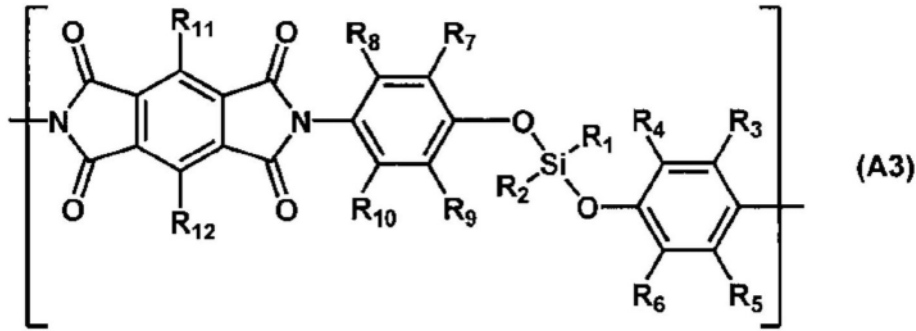
在所述式(A2)中,

R₁至R₁₀相互独立地含有选自由H、C、N、O、S、F、Cl、Br和I组成的组中的至少一个原子,

Z是含有选自由H、C、N、O、S、F、Cl、Br和I组成的组中的至少一个原子的四价基团。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的聚酰亚胺,其中,所述非交联结构含有由下述式(A3)表示的第三结构单元,

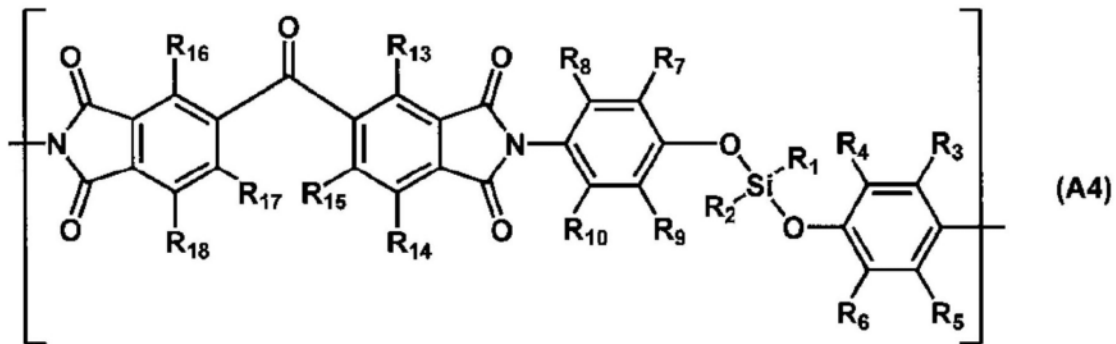
[化学式编号3]



在所述式 (A3) 中, R_1 至 R_{12} 相互独立地含有选自由 H、C、N、O、S、F、Cl、Br 和 I 组成的组中的至少一个原子。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的聚酰亚胺, 其中, 所述非交联结构含有由下述式 (A4) 表示的第四结构单元,

[化学式编号 4]



在所述式 (A4) 中, R_1 至 R_{10} 和 R_{13} 至 R_{18} 相互独立地含有选自由 H、C、N、O、S、F、Cl、Br 和 I 组成的组中的至少一个原子。

8. 根据权利要求 3 至 7 中任一项所述的聚酰亚胺, 其中, R_1 和 R_2 相互独立地为氢原子或碳原子数为 1 以上且 6 以下的烷基。

9. 一种聚酰亚胺, 其具备含有 Si-O-C 键的主链,

所述主链中所含有的硅原子的数量相对于所述主链中所含有的酰亚胺基的数量的比率为 2% 以上且 50% 以下。

10. 根据权利要求 1 或 9 所述的聚酰亚胺, 其重均分子量为 1000 以上。

11. 一种酰亚胺化合物的制造方法, 其包含: 使权利要求 1 至 10 中任一项所述的聚酰亚胺与含氟化合物接触; 和

使所述聚酰亚胺与所述含氟化合物反应, 得到作为所述聚酰亚胺的分解物的酰亚胺化合物。

12. 根据权利要求 11 所述的制造方法, 其中, 所述含氟化合物含有氟化物盐。

13. 根据权利要求 12 所述的制造方法, 其中, 所述氟化物盐含有四丁基氟化铵。

14. 一种再生聚酰亚胺的制造方法, 其包含: 将权利要求 1 至 10 中任一项所述的聚酰亚胺进行分解, 得到所述聚酰亚胺的分解物; 和

使用所述分解物来合成再生聚酰亚胺。

聚酰亚胺、酰亚胺化合物的制造方法以及再生聚酰亚胺的制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及聚酰亚胺、酰亚胺化合物的制造方法以及再生聚酰亚胺的制造方法。

背景技术

[0002] 聚酰亚胺等热固性树脂的成型品由于具有优异的耐化学药品性,因此存在难以溶解于所有溶剂的倾向。该成型品由于具有优异的耐热性,因此与聚苯乙烯等热塑性塑料不同,也有难以熔融再利用的倾向。因此,该成型品难以且不适合进行再生处理或资源化处理,而是通过填埋进行废弃处理或通过焚烧进行废弃处理。在本说明书中,成型品包括薄膜。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2013-87148号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2022-12362号公报

[0007] 专利文献3:日本特开2021-195319号公报

[0008] 非专利文献

[0009] 非专利文献1:Lin Fan等人,“High Thermally Stable and Melt Processable Polyimide Resins Based on Phenylethynyl-Terminated Oligoimides Containing Siloxane Structure”Materials,2020,vol.13,p.3742.

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 但是,从地球环境污染问题、资源枯竭等观点出发,需求有效地再利用热固性树脂、特别是聚酰亚胺的技术。

[0012] 本公开的目的是提供一种适于再利用的新的聚酰亚胺。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本公开的一个方案中的聚酰亚胺由含有主链的非交联结构构成,所述主链含有Si-O-C键。

[0015] 发明效果

[0016] 本公开提供一种适于再利用的新的聚酰亚胺。

附图说明

[0017] 图1是涉及本公开的一实施方式的酰亚胺化合物的制造方法的流程图。

[0018] 图2是涉及本公开的一实施方式的再生聚酰亚胺的制造方法的流程图。

[0019] 图3是表示测定例1中的聚酰胺酸的¹H-NMR谱的谱图。

[0020] 图4是表示测定例1中的聚酰亚胺的红外吸收光谱的谱图。

[0021] 图5是表示测定例1中的聚酰亚胺的分解物的¹H-NMR谱的谱图。

具体实施方式

[0022] (成为本公开的基础的见解)

[0023] 聚酰亚胺作为工程塑料,具有优良的耐热性、机械特性、滑动特性等。因此,近年来,在电气电子设备用途、汽车零部件用途、航空航天产业用途、办公用设备用途等中,聚酰亚胺的需求迅速提高。

[0024] 例如,聚酰亚胺膜可以通过下述的步骤来制作:涂布含有作为聚酰亚胺的前体的聚酰胺酸的涂布液,将得到的涂布膜干燥后,利用由加热等引起的脱水环化反应而将聚酰胺酸进行酰亚胺化。聚酰亚胺膜等树脂成型品为极其刚性,具有良好的电特性、耐磨性等,与此同时具有优异的耐化学药品性和耐热性。作为一个例子,聚酰亚胺不溶于有机溶剂等药品,在高温下也不熔融。但是,聚酰亚胺膜等树脂成型品与通常的包括工程塑料在内的许多树脂不同,破碎后即使再次制作成型品,成型品中的树脂界面的接合也不充分,不能得到令人满意的特性。

[0025] 从提高机械特性、绝缘性等观点出发,还已知聚酰亚胺与玻璃纤维、碳纤维等纤维材料的复合材料。但是,由于聚酰亚胺的耐热性和耐溶剂性高,所以对于纤维材料也是进行粉碎后填埋的废弃处理。这样一来,还需求从复合材料中分离回收聚酰亚胺和纤维材料的技术。

[0026] 以往,还研究了将聚酰亚胺转换为其他化合物,并将转换后的化合物作为原料进行再利用的化学再利用。例如,已尝试用酸或碱的水溶液水解聚酰亚胺。但是,就该方法而言,由于得到的分解物不是均匀的成分,因此循环利用该分解物而制作的产品的特性有较低的倾向。因此,聚酰亚胺的材料回收工艺还有改进的余地。

[0027] 在考虑化学再利用的基础上,作为能够形成和切断的键,可利用硅-氧键。例如,就已知作为醇的保护基的甲硅烷基保护基而言,通过与氟阴离子的反应,硅-氧键被切断,由此能够进行脱保护。

[0028] 专利文献1中公开了使用了碱性水溶液的聚酰亚胺的碱水解。根据该方法,可以将聚酰亚胺分解成低分子量体。通过分解可以使聚酰亚胺膜均匀地溶解在溶剂中。但是,根据该方法,由于分解物具有复杂的组成,因此分解物难以再利用。

[0029] 在专利文献2、专利文献3和非专利文献1中分别公开了含有硅原子的聚酰亚胺。但是,这些文献中公开的聚酰亚胺并不是设想进行分解再利用来制作的。特别是非专利文献1的聚酰亚胺具有复杂的交联结构。例如,非专利文献1的聚酰亚胺具有来自碳-碳三键的交联结构和含有硅原子的交联结构。由此,分解性低。另外,非专利文献1的聚酰亚胺即使被分解,由于得到的分解物具有复杂的交联结构,因此也难以再利用。专利文献2和专利文献3的聚酰亚胺也有耐溶剂性低、热膨胀系数高的倾向。

[0030] [聚酰亚胺的特性]

[0031] 聚酰亚胺存在具有高耐热性、阻燃性、机械特性的倾向。进而,聚酰亚胺具有高的电绝缘性,因此可以用作电路的绝缘材料或基板材料。聚酰亚胺的线热膨胀系数作为有机物而言非常低,是接近于金属的值。因此,如果使用聚酰亚胺作为电路的绝缘材料,则不易产生由与金属布线的热膨胀导致的应变,能够以高精度进行布线加工。

[0032] [聚酰亚胺的合成方法]

[0033] 聚酰亚胺通常可以通过使二胺和酸酐以等摩尔量缩合来合成。作为一个例子,可以使二胺和酸酐在高极性的有机溶剂中进行反应,然后通过将所得到的聚酰胺酸在高温下进行加热来合成聚酰亚胺。在本说明书中,有时将通过对聚酰胺酸进行加热处理等来合成聚酰亚胺的工序称为酰亚胺化。

[0034] [聚酰亚胺的成形方法]

[0035] 聚酰亚胺通常不具有热塑性,不溶于各种有机溶剂。为此,要通过涂布含有高浓度的作为前体的聚酰胺酸的溶液、进行酰亚胺化的方法来进行成型。

[0036] [聚酰亚胺的分解方法]

[0037] 聚酰亚胺的成型品通常不具有热塑性,大多不溶于各种溶剂。因此,该成型品与热塑性树脂不同,难以熔融再利用。关于成型品,提出了高温高压条件下的水解反应、使用了碱水溶液等的分解和回收方法等。但是,在高温高压条件下的分解中,投入的能量较多。在分解时使用强碱的情况下,处理后需要中和工序等。

[0038] [聚酰亚胺的高功能化]

[0039] 对于聚酰亚胺来说,根据需要,通过调整作为原料使用的二胺和酸酐的种类,就能够根据以热物性、机械特性、电绝缘性、光学特性等特性为目的的用途来进行适当设计。因此,有时也将两种以上的二胺组合使用。例如,为了实现低的热膨胀性,可以选择刚性且线性高的二胺和酸酐。但是,对于仅由刚性单体构成的聚酰亚胺,存在主链彼此之间缺乏缠绕的倾向。因此,根据需要,可以使用混合一部分能够赋予弯曲性的二胺来合成聚酰亚胺的方法。为了降低聚酰亚胺的介电常数和吸水率,可以选择具有三氟甲基等含氟基团的二胺或酸酐。另外,通过选择脂环式酸酐,可以得到介电常数低、透明性高的聚酰亚胺。为了对聚酰亚胺赋予粘接性和屈挠性,可以选择具有聚硅氧烷结构的二胺。这种情况下,二胺中的聚硅氧烷结构越长,聚酰亚胺就越具有明确的相分离结构。此时已知的是,以表面状态为代表的聚酰亚胺的特性发生了大幅变化。通过特性的大幅变化,可以得到可溶于有机溶剂的聚酰亚胺。该聚酰亚胺可以用于粘接剂等用途。

[0040] 如上所述,在聚酰亚胺的技术领域中,进行了很多有助于物性方面的分子结构的设计。另一方面,据本发明人们所知,迄今为止还没有实现以赋予聚酰亚胺分解性等再利用为目的的分子结构的设计。本发明人们经过仔细研究,结果完成了在不需要时等能够简便分解的新的聚酰亚胺。

[0041] (本公开的一个方案的概要)

[0042] 本公开的第一方案的聚酰亚胺由含有主链的非交联结构构成,所述主链含有Si-O-C键。

[0043] 第一方案的聚酰亚胺例如可以通过与含氟化合物的反应而容易地分解。该聚酰亚胺适于再利用。

[0044] 在本公开的第二方案中,例如,根据第一方案的聚酰亚胺,所述主链可以含有C-O-Si-O-C键。

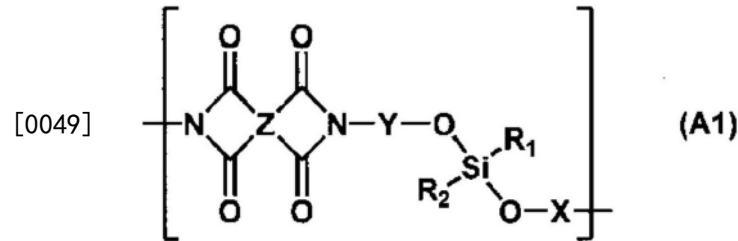
[0045] 在利用含氟化合物分解第二方案的聚酰亚胺的情况下,作为分解物的酰亚胺化合物例如具有2个羟基。该酰亚胺化合物可以容易地被再利用。

[0046] 在本公开的第三方案中,例如,根据第一或第二方案的聚酰亚胺,所述主链可以含

有由 $-\text{OSi}(\text{R}_1)(\text{R}_2)\text{O}-$ 表示的基团,所述基团中所含有的至少一个氧原子可以与相邻于所述基团的碳原子键合而形成所述 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 键。在上述基团中, R_1 和 R_2 可以相互独立地含有选自由 H 、 C 、 N 、 O 、 S 、 F 、 Cl 、 Br 和 I 组成的组中的至少一个原子。

[0047] 在本公开的第四方案中,例如,根据第一至第三方案中任一项所述的聚酰亚胺,所述非交联结构可以含有由下述式(A1)表示的第一结构单元。

[0048] [化学式编号1]



[0050] 在所述式(A1)中,

[0051] R_1 和 R_2 相互独立地含有选自由 H 、 C 、 N 、 O 、 S 、 F 、 Cl 、 Br 和 I 组成的组中的至少一个原子,

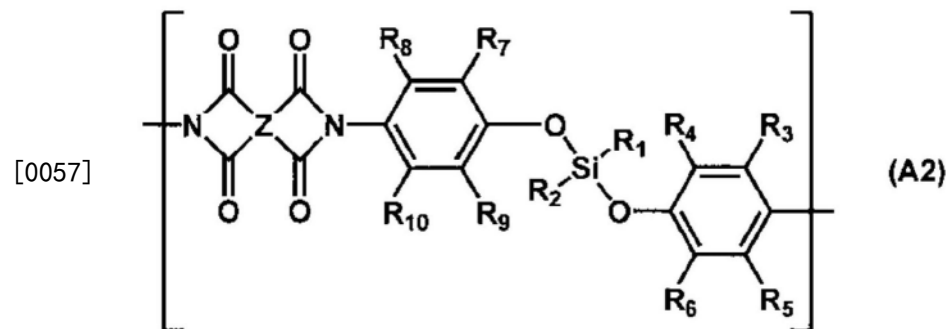
[0052] X 和 Y 相互独立地为含有选自由 H 、 C 、 N 、 O 、 S 、 F 、 Cl 、 Br 和 I 组成的组中的至少一个原子的二价基团,

[0053] Z 是含有选自由 H 、 C 、 N 、 O 、 S 、 F 、 Cl 、 Br 和 I 组成的组中的至少一个原子的四价基团,

[0054] 选自由 X 和 Y 组成的组中的至少一个也可以含有与相邻的氧原子键合而形成所述 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 键的碳原子。

[0055] 在本公开的第五方案中,例如,根据第一至第四方案中任一项所述的聚酰亚胺,所述非交联结构可以含有由下述式(A2)表示的第二结构单元。

[0056] [化学式编号2]



[0058] 在所述式(A2)中,

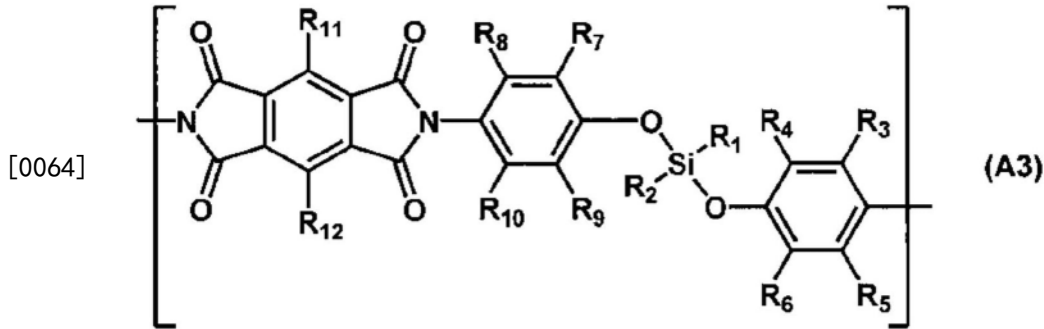
[0059] R_1 至 R_{10} 可以相互独立地含有选自由 H 、 C 、 N 、 O 、 S 、 F 、 Cl 、 Br 和 I 组成的组中的至少一个原子,

[0060] Z 可以是含有选自由 H 、 C 、 N 、 O 、 S 、 F 、 Cl 、 Br 和 I 组成的组中的至少一个原子的四价基团。

[0061] 在利用含氟化合物分解第三至第五方案的聚酰亚胺的情况下,作为分解物的酰亚胺化合物在其末端具有酚结构等醇结构。该酰亚胺化合物可以更简便地被再利用。

[0062] 在本公开的第六方案中,例如,根据第一至第五方案中任一项所述的聚酰亚胺,所述非交联结构可以含有由下述式(A3)表示的第三结构单元。

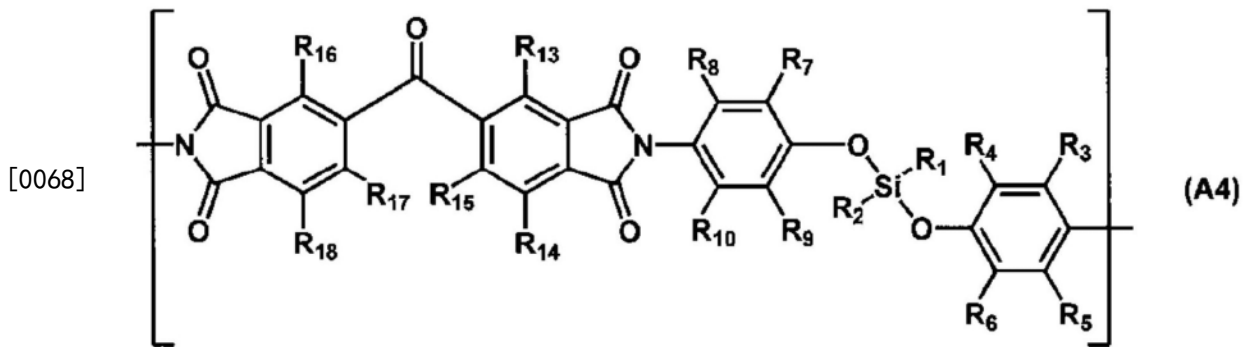
[0063] [化学式编号3]



[0065] 在所述式(A3)中, R_1 至 R_{12} 可以相互独立地含有选自由H、C、N、O、S、F、Cl、Br和I组成的组中的至少一个原子。

[0066] 在本公开的第七方案中,例如,根据第一至第六方案中任一项所述的聚酰亚胺,所述非交联结构可以含有由下述式(A4)表示的第四结构单元。

[0067] [化学式编号4]



[0069] 在所述式(A4)中, R_1 至 R_{10} 和 R_{13} 至 R_{18} 可以相互独立地含有选自由H、C、N、O、S、F、Cl、Br和I组成的组中的至少一个原子。

[0070] 第六方案和第七方案的聚酰亚胺存在具有优异的耐溶剂性和热物性的倾向。含有作为该聚酰亚胺的前体的聚酰胺酸的涂布液还存在涂布性和成膜性优异的倾向。第六方案和第七方案的聚酰亚胺在不需要时,例如通过与含氟化合物的反应,可以容易地分解。在分解该聚酰亚胺的情况下,可以得到在末端具有酚结构、适于再利用的酰亚胺化合物。

[0071] 在本公开的第八方案中,例如,根据第三至第七方案中任一项所述的聚酰亚胺, R_1 和 R_2 可以相互独立地为氢原子或碳原子数为1以上且6以下的烃基。

[0072] 第八方案的聚酰亚胺可以容易地合成。进而,该聚酰亚胺例如通过与含氟化合物的反应,可以容易地分解。

[0073] 本公开的第九方案的聚酰亚胺可以具备含有Si-O-C键的主链,所述主链中所含有的硅原子的数量相对于所述主链中所含有的酰亚胺基的数量的比率为2%以上且50%以下。

[0074] 在本公开的第十方案中,例如,根据第一或第九方案的聚酰亚胺,其重均分子量可以为1000以上。

[0075] 第九和第十方案的聚酰亚胺存在具有良好的耐溶剂性和热物性的倾向。

[0076] 在本公开的一个方案的聚酰亚胺中,所述非交联结构可以含有多个结构单元。例如,上述非交联结构可以含有由上述式(A3)表示的上述第三结构单元和由上述式(A4)表示

的上述第四结构单元。

[0077] 本公开的第十一方案的酰亚胺化合物的制造方法包含：

[0078] 使第一至第十方案中任一项所述的聚酰亚胺与含氟化合物接触；和

[0079] 使所述聚酰亚胺与所述含氟化合物反应，得到作为所述聚酰亚胺的分解物的酰亚胺化合物。

[0080] 根据第十一方案，可以分解聚酰亚胺而容易地制造酰亚胺化合物。

[0081] 在本公开的第十二方案中，例如，根据第十一方案的制造方法，所述含氟化合物可以含有氟化物盐。

[0082] 根据第十二方案，可以使用比较容易得到的廉价的氟化物盐来制造酰亚胺化合物。

[0083] 在本公开的第十三方案中，例如，根据第十二方案的制造方法，所述氟化物盐可以含有四丁基氟化铵。

[0084] 根据第十三方案，例如，可以在室温下分解聚酰亚胺而制造酰亚胺化合物。

[0085] 本公开的第十四方案的再生聚酰亚胺的制造方法包含：将第一至第十方案中任一项所述的聚酰亚胺进行分解，得到所述聚酰亚胺的分解物；和

[0086] 使用所述分解物来合成再生聚酰亚胺。

[0087] 根据第十四方案，能够再利用聚酰亚胺。

[0088] 以下，将在参照附图的同时对本公开的实施方式进行说明。本公开不限于以下的实施方式。

[0089] (实施方式)

[0090] 本实施方式的聚酰亚胺P在主链上具有Si-O-C键。换言之，聚酰亚胺P含有在主链上具有Si-O-C键的结构单元A。从回收的容易性的观点出发，聚酰亚胺P也可以在主链上具有C-O-Si-O-C键。例如，如果将在主链上具有C-O-Si-O-C键的聚酰亚胺P分解，则可以得到具有2个羟基的酰亚胺化合物。该酰亚胺化合物可以容易被再利用。

[0091] 聚酰亚胺P由非交联结构构成。即，聚酰亚胺P不具有交联结构，将具有交联结构者排除在外。详细而言，聚酰亚胺P将具有多个主链、且该多个主链相互交联者排除在外。换言之，就本实施方式的聚酰亚胺P而言，主链的数量为1。在聚酰亚胺P中，主链例如呈直线状延伸。另外，本实施方式的聚酰亚胺P是含有Si-O-C键的一个主链，不具有多个主链。上述的聚酰亚胺P也可以含有具有交联性结构的结构单元。

[0092] 聚酰亚胺P也可以具有由 $-\text{OSi}(\text{R}_1)(\text{R}_2)\text{O}-$ 表示的基团g。换言之，在聚酰亚胺P中，上述结构单元A也可以具有基团g。基团g中所含有的至少一个氧原子例如与相邻于基团g的碳原子键合而形成Si-O-C键。

[0093] 在上述的基团g中， R_1 和 R_2 可以相同，也可以不同。 R_1 和 R_2 相互独立地含有选自H、C、N、O、S、F、Cl、Br和I组成的组中的至少一个原子。 R_1 和 R_2 也可以相互独立地含有选自H、C、O、F、Cl、Br和I组成的组中的至少一个原子。 R_1 和 R_2 也可以相互独立地含有氢原子、卤原子或烃基。

[0094] 作为卤原子，可以列举出F、Cl、Br、I等。在本说明书中，有时将卤原子称为卤基。

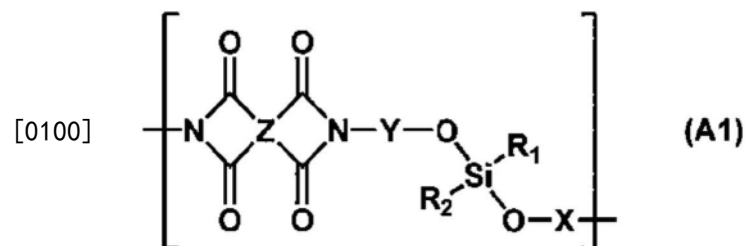
[0095] 烃基的碳原子数没有特别限定，例如为1以上且20以下，也可以为1以上且10以下，也可以为1以上且6以下。烃基可以是直链状，也可以是支链状，也可以是环状。

[0096] 作为烃基,可以列举出脂肪族饱和烃基、脂环式烃基、脂肪族不饱和烃基、芳香族烃基等。脂肪族饱和烃基可以是烷基。作为脂肪族饱和烃基,可以列举出 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_{19}\text{CH}_3$ 等。作为脂环式烃基,可以列举出环丙基、环丁基、环戊基、环己基、金刚烷基等。作为脂肪族不饱和烃基,可以列举出 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 等。作为芳香族烃基,可以列举出苯基等。

[0097] R_1 和 R_2 可以相互独立地为氢原子或碳原子数为1以上且6以下的烃基,也可以是甲基或苯基,也可以是甲基。在 R_1 和 R_2 为氢原子或碳原子数为1以上且6以下的烃基的情况下,由于 R_1 和 R_2 的空间位阻小,因此例如聚酰亚胺P与含氟化合物的反应不易受到阻碍。换言之,通过与含氟化合物反应,可以容易地切断聚酰亚胺P中的Si-O键,因此可以容易地分解聚酰亚胺P。在 R_1 和 R_2 为氢原子或碳原子数为1以上且6以下的烃基的情况下,由于能够比较容易地得到原料,因此也有能够简便地合成聚酰亚胺P的倾向。

[0098] 在聚酰亚胺P中,上述的结构单元A也可以由下述式(A1)表示。换言之,聚酰亚胺P也可以含有由下述式(A1)表示的结构单元A1。

[0099] [化学式编号5]



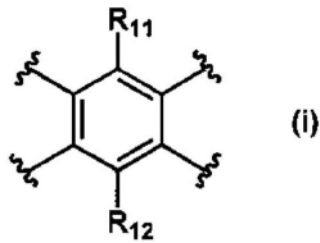
[0101] 在式(A1)中, R_1 和 R_2 相互独立地含有选自H、C、N、O、S、F、Cl、Br和I组成的组中的至少一个原子。作为 R_1 和 R_2 的例子,可以列举出上面针对基团g所述的那些。

[0102] X和Y相互独立地为含有选自H、C、N、O、S、F、Cl、Br和I组成的组中的至少一个原子的二价基团。选自X和Y组成的组中的至少一个例如含有与相邻的氧原子键合而形成Si-O-C键的碳原子。

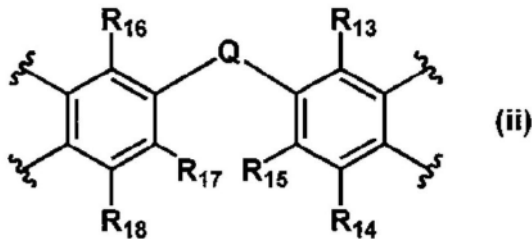
[0103] X和Y可以相互独立地为可具有取代基的2价烃基。作为2价烃基,可以列举出亚芳基、亚烷基等。X和Y分别可以为可具有取代基的亚苯基。在这种情况下,通过分解聚酰亚胺P,可以得到在末端具有酚结构、适于再利用的酰亚胺化合物。作为二价烃基的取代基,可以列举出上面针对基团g的 R_1 和 R_2 所述的那些。

[0104] Z是含有选自H、C、N、O、S、F、Cl、Br和I组成的组中的至少一个原子的四价基团。作为Z,可以列举出由下述式(i)表示的基团、由下述式(ii)表示的基团等。

[0105] [化学式编号6]



[0106]



[0107] 在式(i)中, R_{11} 和 R_{12} 相互独立地含有选自由H、C、N、O、S、F、Cl、Br和I组成的组中的至少一个原子。作为 R_{11} 和 R_{12} 的例子,可以列举出上面针对基团g的 R_1 和 R_2 所述的那些。 R_{11} 和 R_{12} 分别也可以是氢原子。

[0108] 在式(ii)中, R_{13} 至 R_{18} 相互独立地含有选自由H、C、N、O、S、F、Cl、Br和I组成的组中的至少一个原子。作为 R_{13} 至 R_{18} 的例子,可以列举出上面针对基团g的 R_1 和 R_2 所述的那些。 R_{13} 至 R_{18} 分别也可以是氢原子。

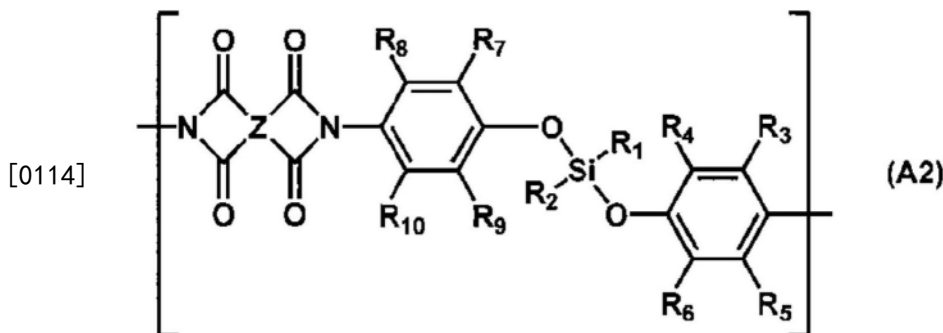
[0109] 式(ii)中,Q为单键、或含有选自由H、C、N、O、S、F、Cl、Br和I组成的组中的至少一个原子的二价基团。在Q中,二价基团例如含有选自由醚基、酰基、酯基和磺酰基组成的组中的至少一个官能团。二价基团也可以含有酰基。二价基团可以代替上述官能团而含有二价烷基、或者同时含有上述官能团和二价烷基。二价烷基还可以具有上述官能团以外的取代基。作为二价烷基,可以列举出上面针对X和Y所述的那些。

[0110] 在Z为由式(ii)表示的基团的情况下,聚酰亚胺P有具有柔软性的倾向。

[0111] Z也可以是由式(i)表示的基团和由式(ii)表示的基团以外的其他基团。作为一个例子,Z也可以是含有脂环式烃基的基团。在这种情况下,聚酰亚胺P有具有高透明性的倾向。

[0112] 上述结构单元A也可以由下述式(A2)表示。换言之,聚酰亚胺P可以含有由下述式(A2)表示的结构单元A2。

[0113] [化学式编号7]



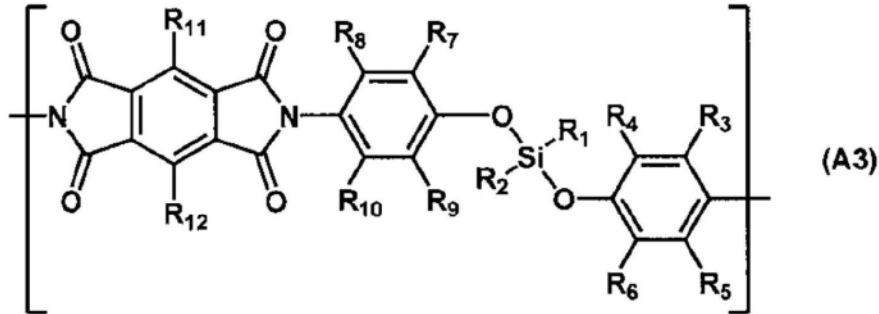
[0115] 在式(A2)中, R_1 至 R_{10} 相互独立地含有选自由H、C、N、O、S、F、Cl、Br和I组成的组中的至少一个原子。作为 R_1 至 R_{10} 的例子,可以列举出上面针对基团g的 R_1 和 R_2 所述的那些。 R_3 至 R_{10}

分别也可以是氢原子。

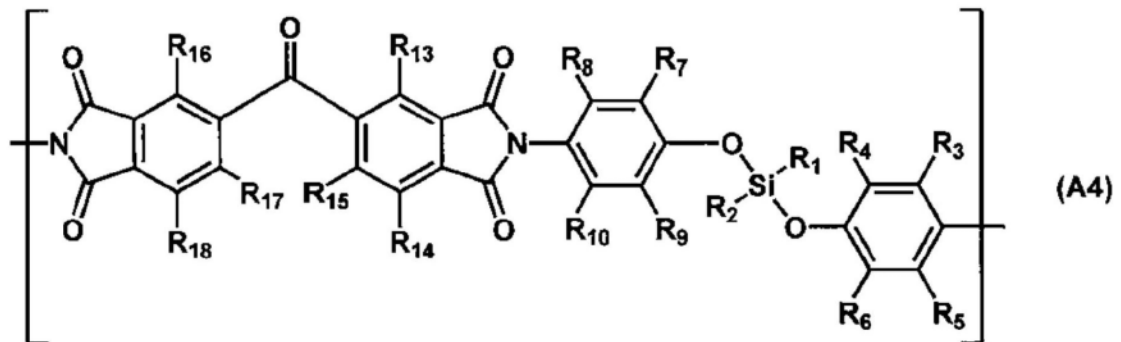
[0116] 在式(A2)中,Z是含有选自由H、C、N、O、S、F、Cl、Br和I组成的组中的至少一个原子的四价基团。作为Z的例子,可以列举出上面针对式(A1)所述的那些。

[0117] 上述结构单元A可以由下述式(A3)或下述式(A4)表示。换言之,聚酰亚胺P可以含有选自由下述式(A3)表示的结构单元A3和由下述式(A4)表示的结构单元A4组成的组中的至少一个。

[0118] [化学式编号8]



[0119]



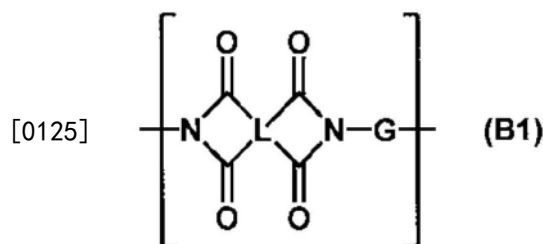
[0120] 在式(A3)中, R_1 至 R_{12} 相互独立地含有选自由H、C、N、O、S、F、Cl、Br和I组成的组中的至少一个原子。作为 R_1 至 R_{12} 的例子,可以列举出上面针对基团g的 R_1 和 R_2 所述的那些。

[0121] 在式(A4)中, R_1 至 R_{10} 和 R_{13} 至 R_{18} 相互独立地含有选自由H、C、N、O、S、F、Cl、Br和I组成的组中的至少一个原子。作为 R_1 至 R_{10} 和 R_{13} 至 R_{18} 的例子,可以列举出上面针对基团g的 R_1 和 R_2 所述的那些。

[0122] 聚酰亚胺P中的结构单元A的含有率例如为2摩尔%以上,也可以为5摩尔%以上,也可以为10摩尔%以上,也可以为30摩尔%以上,也可以为50摩尔%以上,也可以为80摩尔%以上,也可以为90摩尔%以上。聚酰亚胺P可以实质上仅由结构单元A构成。不过,根据情况,聚酰亚胺P中的结构单元A的含有率也可以为80摩尔%以下。

[0123] 聚酰亚胺P还可以含有上述结构单元A以外的其他结构单元B。结构单元B典型地不含Si-O-C键。结构单元B例如由下述式(B1)表示。

[0124] [化学式编号9]



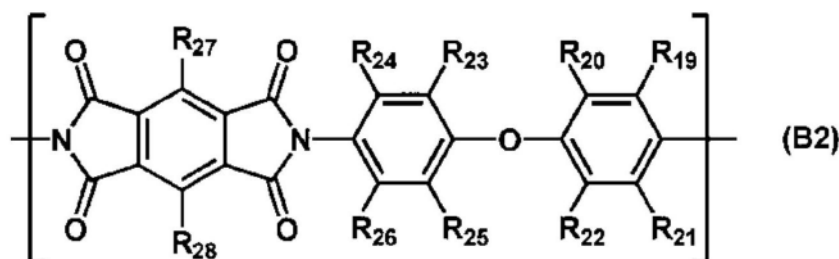
[0125]

[0126] 在式(B1)中,G是含有选自由H、C、N、O、S、F、Cl、Br和I组成的组中的至少一个原子的二价基团。在G中,二价基团例如含有选自由醚基、酰基、酯基、酰胺基、硫醚基、二硫醚基和磺酰基组成的组中的至少一个官能团。二价基团可以含有醚基。二价基团例如同时含有上述官能团和二价烃基。二价烃基还可以具有上述官能团以外的取代基。作为二价烃基,可以列举出上面针对X和Y所述的那些。二价基团可以在含有醚基的同时含有亚苯基。

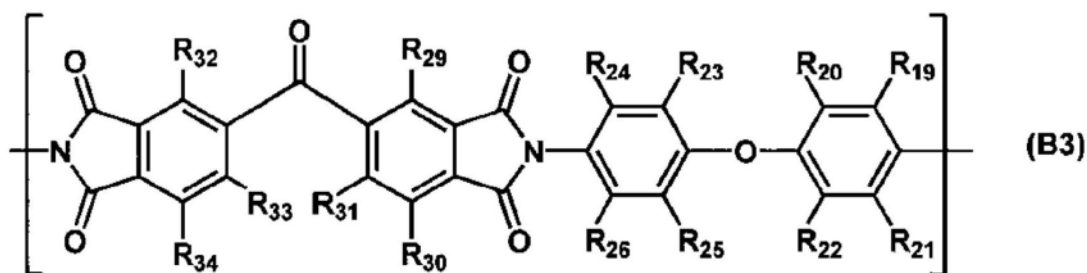
[0127] L是含有选自由H、C、N、O、S、F、Cl、Br和I组成的组中的至少一个原子的四价基团。作为L的例子,可以列举出上面针对Z所述的那些。

[0128] 结构单元B可以由下述式(B2)或下述式(B3)表示。换言之,聚酰亚胺P可以含有选自由下述式(B2)表示的结构单元B2和由下述式(B3)表示的结构单元B3组成的组中的至少一个。

[0129] [化学式编号10]



[0130]



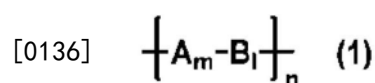
[0131] 在式(B2)中, R_{19} 至 R_{28} 相互独立地含有选自由H、C、N、O、S、F、Cl、Br和I组成的组中的至少一个原子。作为 R_{19} 至 R_{28} 的例子,可以列举出上面针对基团g的 R_1 和 R_2 所述的那些。 R_{19} 至 R_{28} 分别也可以为氢原子。

[0132] 在式(B3)中, R_{19} 至 R_{26} 和 R_{29} 至 R_{34} 相互独立地含有选自由H、C、N、O、S、F、Cl、Br和I组成的组中的至少一个原子。作为 R_{19} 至 R_{26} 和 R_{29} 至 R_{34} 的例子,可以列举出上面针对基团g的 R_1 和 R_2 所述的那些。 R_{19} 至 R_{26} 和 R_{29} 至 R_{34} 分别也可以为氢原子。

[0133] 聚酰亚胺P中的结构单元B的含有率没有特别限定,例如为98摩尔%以下,也可以为95摩尔%以下,也可以为90摩尔%以下,也可以为70摩尔%以下,也可以为50摩尔%以下,也可以为20摩尔%以下,也可以为10摩尔%以下。聚酰亚胺P也可以不含结构单元B。不过,根据情况,聚酰亚胺P中的结构单元B的含有率也可以为20摩尔%以上。

[0134] 聚酰亚胺P可以由下述式(1)表示。

[0135] [化学式编号11]



[0137] 在式(1)中,A表示结构单元A,B表示结构单元B。 n 、 m 和 l 相互独立地为任意整数。由

式(1)表示的聚酰亚胺P基于与以往的聚酰亚胺同样的分子设计而容易调整物性。

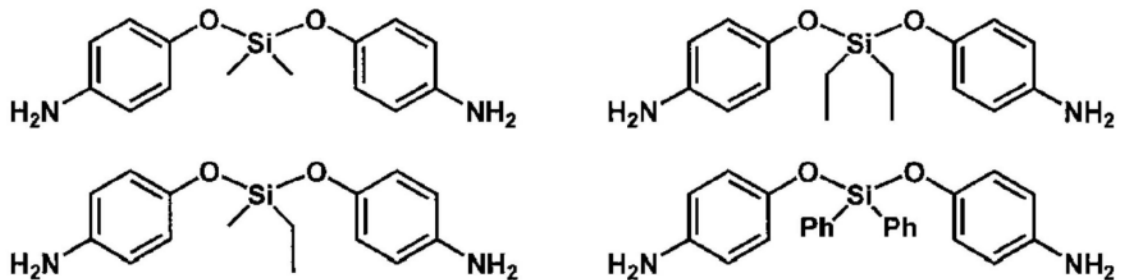
[0138] 在聚酰亚胺P中,硅原子的数量相对于酰亚胺基的数量的比率p例如为2%以上。更具体而言,在具备含有Si-O-C键的主链的聚酰亚胺P中,该主链中所含有的硅原子的数量相对于该主链中所含有的酰亚胺基的数量的比率p为2%以上且50%以下。比率p也可以为2%以上且40%以下,也可以为2%以上且30%以下,还可以为2%以上且10%以下。换言之,比率p可以满足 $2\% \leq p \leq 50\%$ 、 $2\% \leq p \leq 40\%$ 、 $2\% \leq p \leq 30\%$ 或 $2\% \leq p \leq 10\%$ 。通过将比率p调整到上述范围,可以抑制聚酰亚胺P的耐溶剂性和热物性的下降。进而,含有作为聚酰亚胺P的前体的聚酰胺酸的涂布液具有良好的粘度,也有涂布性和成膜性优异的倾向。

[0139] 另外,在聚酰亚胺P中,含有Si-O-C键的主链容易被分解。由此,可以容易地得到作为聚酰亚胺P的分解物的酰亚胺化合物。另外,得到的酰亚胺化合物在有机溶剂中显示出良好的溶解性,可以用于再生聚酰亚胺的制造。

[0140] 聚酰亚胺P的重均分子量例如为1000以上,也可以为2500以上,也可以为5000以上,也可以为10000以上。聚酰亚胺P的重均分子量的上限值没有特别限定,例如为1000000。

[0141] 聚酰亚胺P可以通过二胺与四羧酸二酐反应来合成。在本说明书中,有时将四羧酸二酐简称为酸酐。作为用于形成结构单元A的二胺的具体例子,可以列举如下。

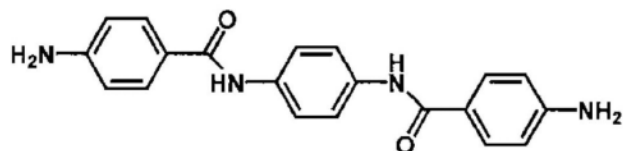
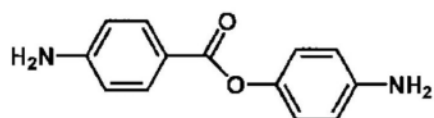
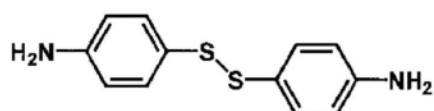
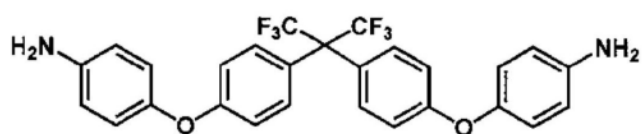
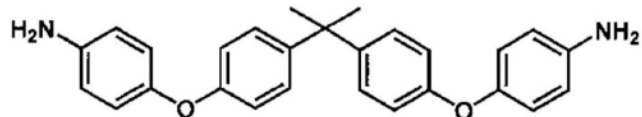
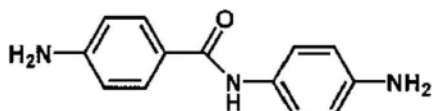
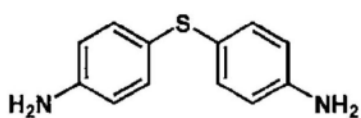
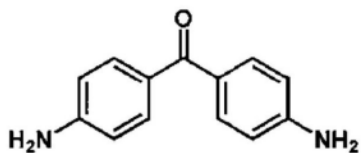
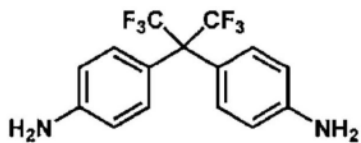
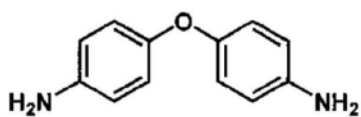
[0142] [化学式编号12]



[0144] 作为用于形成聚酰亚胺P的其他二胺的具体例子,可以列举如下。

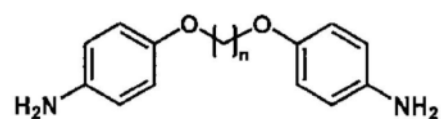
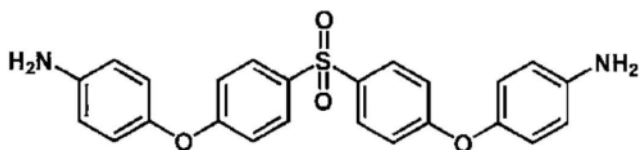
[0145] [化学式编号13]

[0146]



15

[0147]

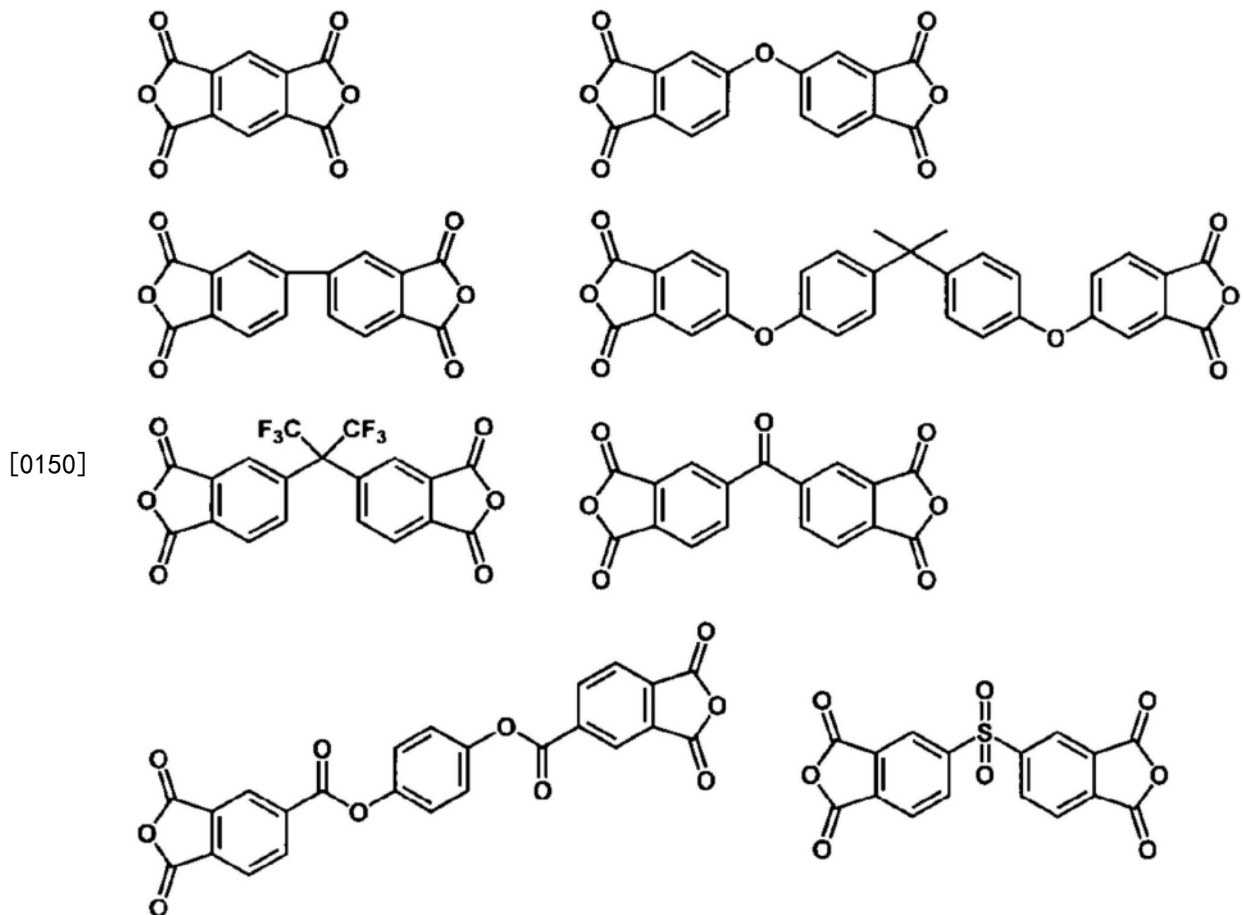


[0148]

作为用于形成聚酰亚胺P的酸酐的具体例子,可以列举如下。

[0149]

[化学式编号14]



[0151] 聚酰亚胺P的物性可以通过合成中使用的二胺和酸酐的组合来适当调整。作为聚酰亚胺P的物性,可列举出耐热性、耐溶剂性、透明性、介电常数、热膨胀系数等。作为一个例子,在二胺或酸酐在主链上含有芳香环且具有刚性结构的情况下,对于聚酰亚胺P而言,可以在提高耐热性和耐溶剂性的同时,将热膨胀系数调整为较低的值。在二胺或酸酐含有脂环式羟基的情况下,对于聚酰亚胺P而言,可以在提高透明性的同时将介电常数调整为较低的值。在聚酰亚胺P的合成中,二胺和酸酐分别可以组合使用两种以上。

[0152] 聚酰亚胺P可以实现与以往的聚酰亚胺相同程度的耐热性和耐溶剂性。因此,聚酰亚胺P可以用于与以往相同的用途。作为一个例子,聚酰亚胺P可以用作基板材料或纤维增强塑料等复合材料中所含有的树脂。

[0153] [酰亚胺化合物的制造方法]

[0154] 如上所述,聚酰亚胺P在主链上具有Si-O-C键,且由非交联结构构成。具有上述这种结构的聚酰亚胺P能够容易地分解,由此能够得到作为聚酰亚胺P的分解物的酰亚胺化合物。

[0155] 酰亚胺化合物例如可以通过以下的方法来制造。图1是关于酰亚胺化合物的制造方法的流程图。首先,在步骤S11中,使聚酰亚胺P与含氟化合物接触。含氟化合物也可以含有氟化物盐。氟化物盐可溶于水、有机溶剂等。氟化物盐也可以是能够比较容易得到的廉价的铵类氟化物盐。铵类氟化物盐有对溶剂具有适当的溶解性的倾向。氟化物盐也可以含有作为铵类氟化物盐的四丁基氟化铵。

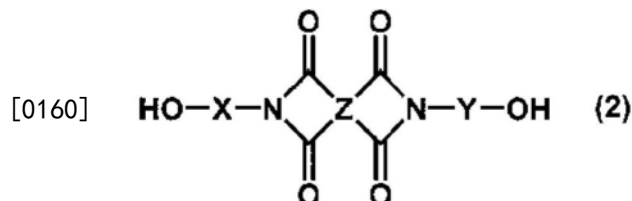
[0156] 在步骤S11中,也可以在溶剂中使聚酰亚胺P和含氟化合物接触。作为溶剂,例如可

以使用水、四氢呋喃 (THF) 等极性溶剂。

[0157] 接着,在步骤S12中,使聚酰亚胺P与含氟化合物反应。聚酰亚胺P和含氟化合物的反应例如可以通过使聚酰亚胺P在与含氟化合物接触的状态下放置来进行。在步骤S12中,可以通过调整含氟化合物的使用量、反应温度、有无搅拌等来促进反应。

[0158] 如果使聚酰亚胺P与含氟化合物反应,则聚酰亚胺P的Si-O键断裂,聚酰亚胺P分解。由此,作为分解物得到在末端具有酚结构等醇结构的酰亚胺化合物。作为一个例子,在将含有上述结构单元A1的聚酰亚胺P分解的情况下,可以得到由下述式(2)表示的酰亚胺化合物。在式(2)中,X、Y和Z与上面针对式(A1)所述的那些相同。

[0159] [化学式编号15]



[0161] [再生聚酰亚胺的制造方法]

[0162] 对于聚酰亚胺P的分解物,可以进行进一步的分子转换。特别是在分解物为在末端具有醇结构的酰亚胺化合物的情况下,可以容易地进行分子转换。通过进行分子变换,可以再利用聚酰亚胺P。换言之,可以升级再造 (upcycle) 聚酰亚胺P。作为一个例子,也可以使用聚酰亚胺P的分解物来合成再生聚酰亚胺P1。再生聚酰亚胺P1的组成可以与聚酰亚胺P不同,也可以相同。

[0163] 再生聚酰亚胺P1例如可以通过以下的方法来制造。图2是关于再生聚酰亚胺P1的制造方法的流程图。首先,在步骤S21中,将聚酰亚胺P分解。聚酰亚胺P的分解例如可以通过上述的步骤S11和S12来进行。通过分解聚酰亚胺P,可以得到聚酰亚胺P的分解物。如上所述,聚酰亚胺P的分解物例如是在末端具有醇结构的酰亚胺化合物。在通过聚酰亚胺P的分解而得到多种酰亚胺化合物的情况下,也可以根据需要进行分离操作和提纯操作。

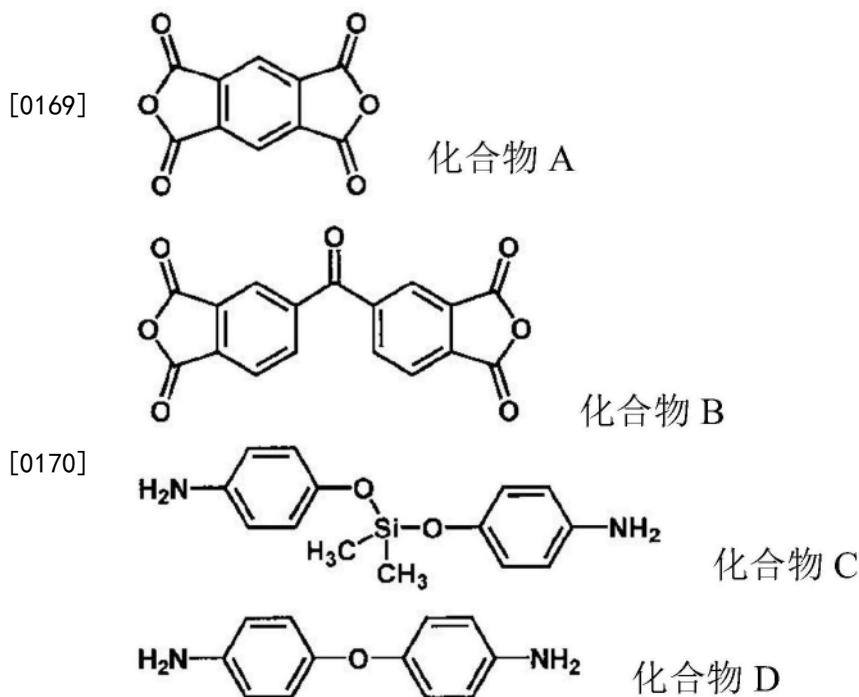
[0164] 然后,在步骤S22中,使用聚酰亚胺P的分解物来合成再生聚酰亚胺P1。再生聚酰亚胺P1的合成条件可以根据上述分解物的组成、作为目标的再生聚酰亚胺P1的组成等适当设定。这样一来,根据本实施方式的制造方法,可以由聚酰亚胺P制造再生聚酰亚胺P1,可以再利用聚酰亚胺P。

[0165] 实施例

[0166] 以下,通过实施例更详细地说明本发明。另外,以下的实施例是一个例子,本公开不限于以下的实施例。

[0167] 首先,作为聚酰亚胺的合成原料,准备了酸酐和二胺。详细而言,作为酸酐,准备了以下的化合物A(东京化成工业公司制)和化合物B(Sigma-Aldrich公司制)。作为二胺,准备了以下的化合物C和化合物D(东京化成工业公司制)。另外,作为反应中使用的溶剂,准备了二甲基乙酰胺(富士胶片和光纯药公司制造,超脱水等级)。

[0168] [化学式编号16]



[0171] [化合物C的合成]

[0172] 化合物C是根据Thermochimica Acta 2019,671,119-126.中记载的方法来合成的。化合物C通过¹H-NMR来鉴定。

[0173] <实施例1>

[0174] [聚酰胺的合成]

[0175] 通过在氮气下进行以下的操作,合成了聚酰亚胺。首先,量取1.090g (5mmol) 化合物A,加入8.5g二甲基乙酰胺(超脱水)。一边将得到的化合物A的二甲基乙酰胺溶液以100rpm左右的转速搅拌,一边加入另外计量的1.090g (4mmol) 化合物C和0.200g (1mmol) 化合物D的混合物。此时,一点一点地将混合物用2分钟左右的时间加入到溶液中。将溶液在室温下搅拌30分钟,由此得到聚酰胺酸的二甲基乙酰胺溶液。

[0176] 接着,将聚酰胺酸的二甲基乙酰胺溶液涂布在玻璃板上。玻璃板的尺寸为5cm见方,厚1cm。接着,在热板上用50°C加热16小时,使其干燥,由此得到由聚酰胺酸构成的薄膜。

[0177] 通过将由聚酰胺酸构成的薄膜进行在热板上于80°C下加热1小时的操作、于100°C下加热1小时的操作和于130°C下加热1小时的操作,由此得到实施例1的聚酰亚胺。聚酰亚胺通过红外吸收光谱进行了鉴定。确认到:在与聚酰胺酸的红外吸收光谱进行比较的情况下,就聚酰亚胺的红外吸收光谱而言,在1715cm⁻¹处,来自酰亚胺基的吸收有所增加。

[0178] [分解性的评价]

[0179] 在100mg合成的聚酰亚胺中,加入3mL含有浓度为1mol/L的四丁基氟化铵(TBAF)的THF溶液,在室温下静置48小时。聚酰亚胺在加入了上述THF溶液的阶段开始溶解于该溶液中,48小时后完全溶解。推测实施例1的聚酰亚胺通过与四丁基氟化铵反应而被分解,由此溶解于THF溶液中。

[0180] 作为比较实验,在合成的聚酰亚胺100mg中加入了3mL THF。此时,聚酰亚胺在室温下静置48小时也不溶解于THF,静置96小时也完全看不到变化。

[0181] <实施例2>

[0182] 除了使用0.682g (2.5mmol) 化合物C和使用0.500g (2.5mmol) 化合物D以外,利用与实施例1相同的方法合成了实施例2的聚酰亚胺。进而,关于合成的聚酰亚胺,利用与实施例1相同的方法进行了分解性的评价,结果得到了与实施例1相同的结果。

[0183] <实施例3>

[0184] 除了使用0.137g (0.5mmol) 化合物C和使用0.900g (4.5mmol) 化合物D以外,利用与实施例1相同的方法合成了实施例3的聚酰亚胺。进而,关于合成的聚酰亚胺,利用与实施例1相同的方法进行了分解性的评价,结果得到了与实施例1相同的结果。

[0185] <实施例4>

[0186] 除了使用0.068g (0.25mmol) 化合物C和使用0.950g (4.75mmol) 化合物D以外,利用与实施例1相同的方法合成了实施例4的聚酰亚胺。进而,关于合成的聚酰亚胺,利用与实施例1相同的方法进行了分解性的评价,结果得到了与实施例1相同的结果。

[0187] <实施例5>

[0188] 除了使用1.610g (5mmol) 化合物B以代替化合物A以外,利用与实施例3相同的方法合成了实施例5的聚酰亚胺。进而,关于合成的聚酰亚胺,利用与实施例1相同的方法进行了分解性的评价,结果得到了与实施例1相同的结果。

[0189] <实施例6>

[0190] 除了使用1.365g (5mmol) 化合物C和不使用化合物D以外,利用与实施例1同样的方法合成了实施例6的聚酰亚胺。但是,实施例6中,聚酰胺酸的二甲基乙酰胺溶液的粘度低,不能制作由聚酰胺酸构成的薄膜。因此,在实施例6中,制作由聚酰胺酸构成的粉体,通过对该粉体进行加热处理,由此得到由聚酰亚胺构成的粉体。进而,关于合成的聚酰亚胺,利用与实施例1相同的方法进行了分解性的评价,结果得到了与实施例1相同的结果。

[0191] <比较例1>

[0192] 不使用化合物C而使用1.001g (5.0mmol) 化合物D,并且对由聚酰胺酸构成的薄膜进行了在80°C加热1小时的操作、在100°C加热1小时的操作、在130°C加热1小时的操作和在150°C加热1小时的操作,除此以外,利用与实施例1同样的方法合成了比较例1的聚酰亚胺。

[0193] 对于合成的聚酰亚胺,利用与实施例1相同的方法进行了分解性的评价。其结果是,使用含有浓度为1mol/L的四丁基氟化铵的THF溶液,即使在室温下静置48小时,聚酰亚胺也不会溶解于溶液中,外观上完全看不到变化。同样地,即使在室温下静置120小时,外观上也完全看不到变化。在比较实验中,与在聚酰亚胺中只加入THF的情况相比,外观上也完全看不到变化。

[0194] <比较例2>

[0195] 除了使用1.610g (5mmol) 化合物B以代替化合物A以外,利用与比较例1相同的方法合成了比较例2的聚酰亚胺。

[0196] 对于合成的聚酰亚胺,利用与实施例1相同的方法进行了分解性的评价。其结果是,使用含有浓度为1mol/L的四丁基氟化铵的THF溶液,即使在室温下静置48小时,聚酰亚胺也不会溶解于溶液中,外观上完全看不到变化。同样地,即使在室温下静置120小时,外观上也完全看不到变化。在比较实验中,与在聚酰亚胺中只加入THF的情况相比,外观上也完全看不到变化。

[0197] <重均分子量的测定>

[0198] 对实施例和比较例中合成的聚酰胺酸,在下述条件下测定分子量分布,确定了重均分子量。结果如表1所示。

[0199] • 测定条件

[0200] 装置:液相色谱装置(岛津制作所制,LC-Vp)

[0201] 色谱柱:TSKgel Super AWM-HL Super AW2500(东曹公司制)

[0202] 洗脱液:N,N-二甲基甲酰胺+30mmol/L溴化锂+10mmol/L磷酸

[0203] 流速:0.5mL/min

[0204] 注入量:40 μ L

[0205] 柱温:40 $^{\circ}$ C

[0206] 标准试样:单分散聚环氧乙烷、聚乙二醇

[0207] 检测器:差示折射计(RI)

[0208] 表1

[0209]

	硅原子的数量/酰亚胺基的数量	分解性	重均分子量	酸酐的种类
实施例1	40%	良好	4100	化合物A
实施例2	25%	良好	4000	化合物A
实施例3	5%	良好	14000	化合物A
实施例4	2.5%	良好	12000	化合物A
实施例5	5%	良好	14000	化合物B
实施例6	50%	良好	1200	化合物A
比较例1	0%	不良	61000	化合物A
比较例2	0%	不良	18000	化合物B

[0210] 表1中,将溶解于含有TBAF的THF溶液中的聚酰亚胺的分解性记载为“良好”,将不溶于含有TBAF的THF溶液的聚酰亚胺的分解性记载为“不良”。由表1可知,与比较例相比,主链上具有Si-O-C键的实施例的聚酰亚胺具有更良好的分解性,适于再利用。特别是实施例的聚酰亚胺通过使用含氟化合物,可以在室温下简便地分解。

[0211] 此外,从表1等可知,存在下述倾向:使用的化合物C的比例越增加,聚酰胺酸的重均分子量越减少。据推测该结果的起因是:聚酰胺酸的硅原子部分容易水解,根据硅原子的摩尔分率,聚酰胺酸的主链中的断裂部位个数增加,明显容易低分子量化。

[0212] 在实施例6中,由于聚酰胺酸的重均分子量比较小,为1200,因此聚酰胺酸的二甲基乙酰胺溶液的粘度低,涂布性和成膜性低。与此对照,在实施例1至5中,聚酰胺酸具有适于涂布和成膜的重均分子量。

[0213] <测定例1>

[0214] 接着,为了鉴定聚酰亚胺的分子结构、其分解物的分子结构等,进行了以下的测定。

[0215] (NMR管实验)

[0216] [聚酰胺酸的合成]

[0217] 以实施例6的约1/1000的比例,实施了使用氘代DMF溶剂的NMR管实验。在该实验中,对化合物A的氘代DMF溶剂添加化合物C后,在室温下经过了10分钟左右的阶段,通过 ^1H -NMR可以确认聚酰胺酸的生成。图3是表示测定例1中的聚酰胺酸的 ^1H -NMR谱的谱图。聚酰胺

酸的¹H-NMR谱如下所述。

[0218] ¹H-NMR (600MHz, DMF-d7), δ (ppm) : 10.42 (s, 2H), 8.41-8.00 (s, 2H), 7.75 (m, 4H), 7.03 (m, 4H), 0.41 (t, J=5.4Hz, 6H)。

[0219] (聚酰亚胺的红外吸收光谱)

[0220] 对实施例6中合成的聚酰亚胺进行红外分光测定,得到了红外吸收光谱。图4是表示测定例1中的聚酰亚胺的红外吸收光谱的谱图。由图4可知,从聚酰亚胺的红外吸收光谱中,确认到了来自酰亚胺基的吸收。

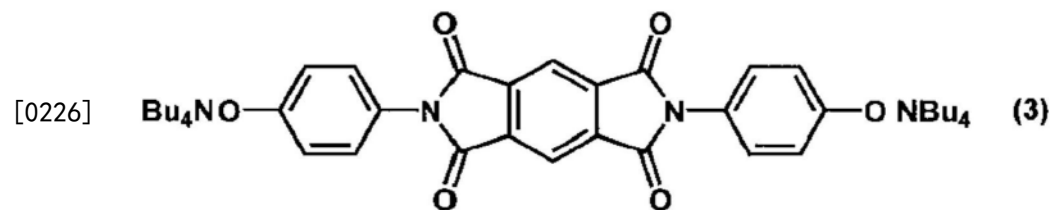
[0221] (NMR管实验)

[0222] [聚酰亚胺的分解]

[0223] 将实施例6中合成的聚酰亚胺和氘代DMSO溶剂加入至NMR管中,进行¹H-NMR测定。其结果是,聚酰亚胺不溶于氘代DMSO溶剂中,没有得到来自聚酰亚胺的信号。接着,加入含有1mol/L的四丁基氟化铵的THF溶液,立即进行了¹H-NMR测定。由此,得到了来自聚酰亚胺的分解物的¹H-NMR信号。图5是显示测定例1中的聚酰亚胺的分解物的¹H-NMR谱的谱图。

[0224] 根据图5的图,判定分解物为由下述式(3)表示的化合物。该化合物是通过切断聚酰亚胺的Si-O键得到的。该化合物的末端的O⁻与⁺NBu₄形成了盐。

[0225] [化学式编号16]



[0227] 可以认为,对于实施例1至5的聚酰亚胺而言也同样地通过与含氟化合物的反应, Si-O键被切断,生成分解物。就实施例1至6的分解性的评价而言,可以认为,通过从聚酰亚胺生成分解物,聚酰亚胺完全溶解在THF溶液中。

[0228] 产业上的可利用性

[0229] 本公开的聚酰亚胺P有耐溶剂性和热物性优异的倾向。进而,聚酰亚胺P在不需要时可以简便地分解除去。因此,聚酰亚胺P可以用作基板材料、或者纤维增强塑料等复合材料中所含有的树脂。

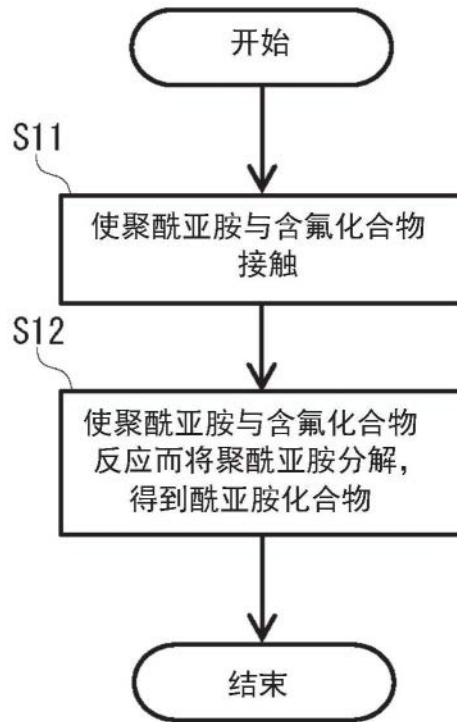


图1

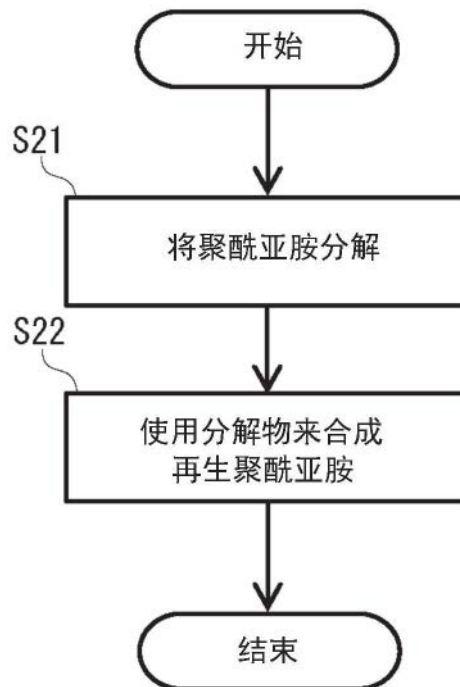


图2

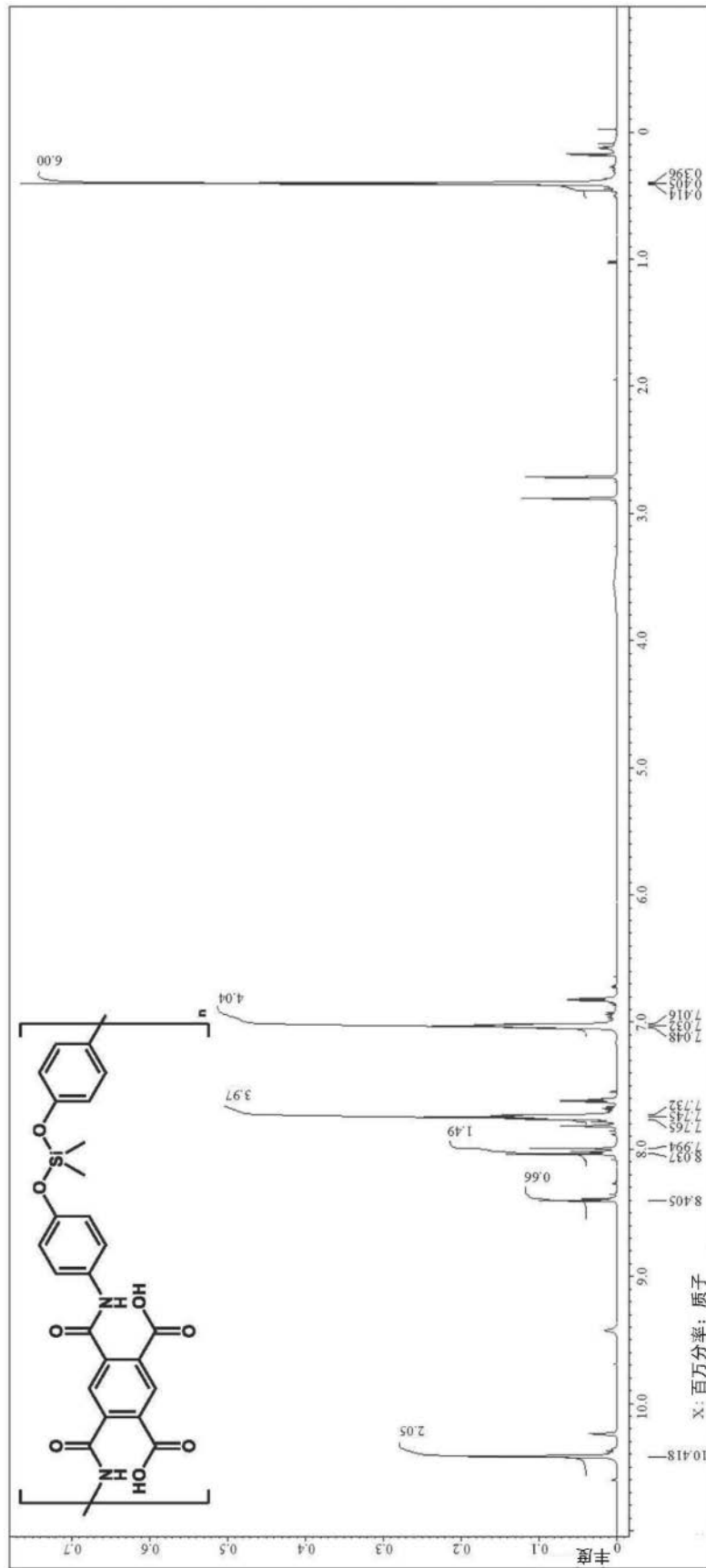


图3

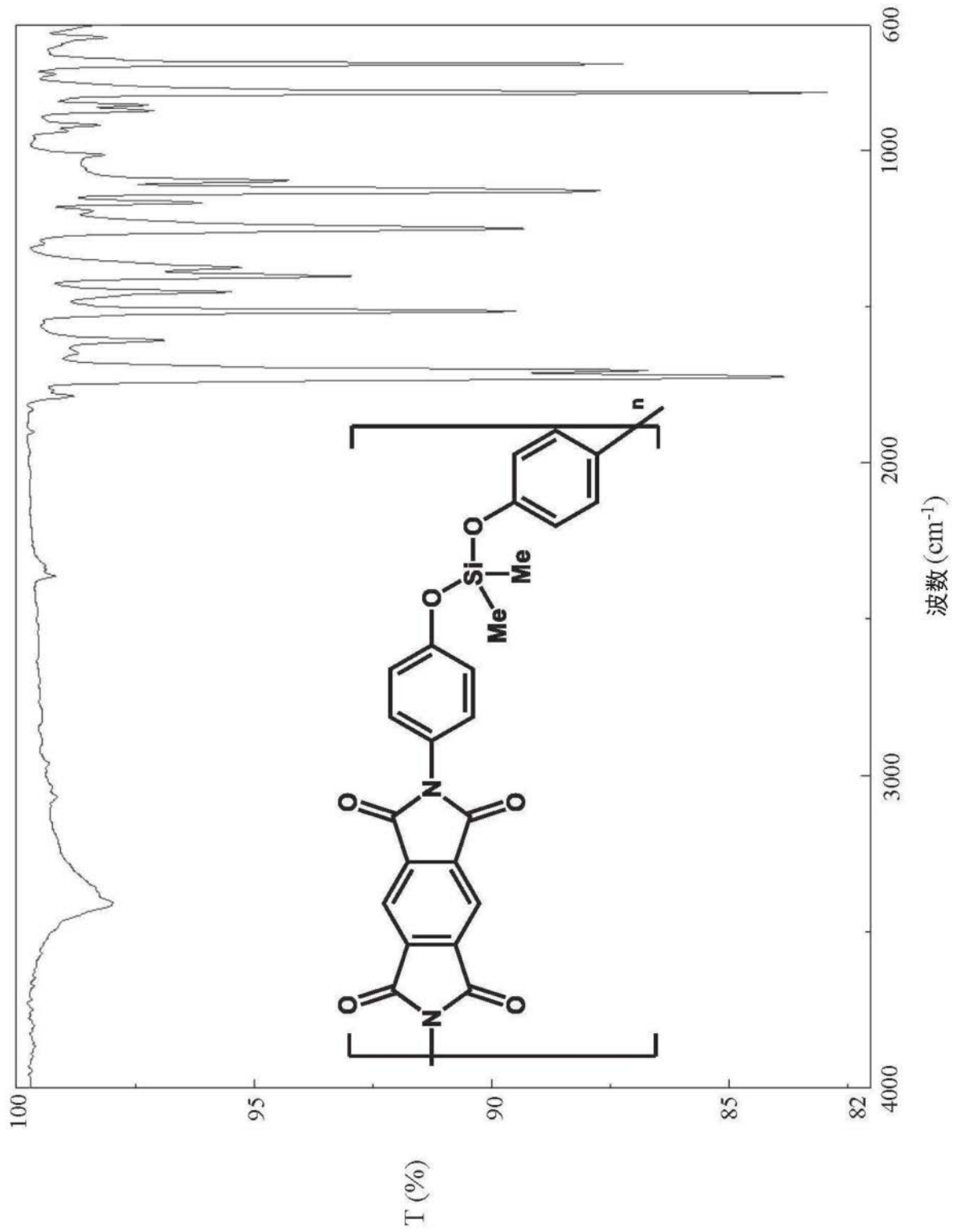


图4

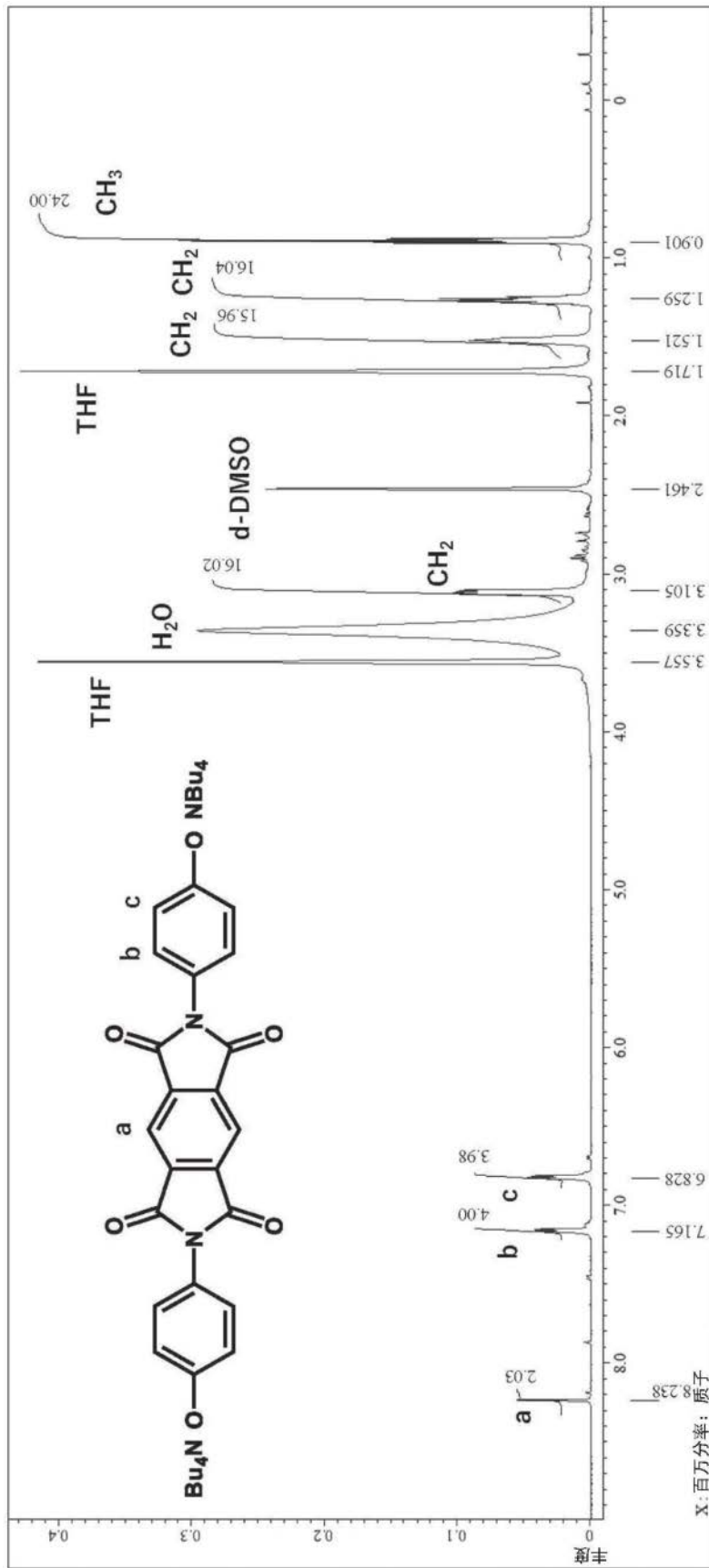


图5