



(21) 申請案號：112130021

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 08 月 10 日

(51) Int. Cl. :

C09D179/08 (2006.01)

C08G73/10 (2006.01)

C03C17/30 (2006.01)

B32B17/10 (2006.01)

B32B37/24 (2006.01)

G02F1/1333 (2006.01)

H10K59/10 (2023.01)

H10K59/80 (2023.01)

(30) 優先權：2022/08/12 日本

2022-128876

(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：島山琢朗 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：13 項 圖式數：0 共 38 頁

(54) 名稱

聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法

(57) 摘要

一種聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法，包括下列步驟(A)及下列步驟(B)，且從步驟(A)之開始時間點至步驟(B)之結束時間點係在乾燥氣體環境下。步驟(A)係使含有脂肪族四羧酸二酐之四羧酸成分及含有芳香族二胺之二胺成分，在有機溶劑中，於 100~210°C 進行聚合，而得到聚合物之步驟；步驟(B)係使步驟(A)中得到之聚合物與烷氧基矽基胺化合物於 60~130°C 進行反應之步驟。

A method for producing polyimide resin varnish comprising the following steps (A) and (B), wherein a dry gas atmosphere is maintained from the start of step (A) to the end of step (B). Step (A) is a step of obtaining a polymer by polymerizing a tetracarboxylic acid component containing an aliphatic tetracarboxylic dianhydride and a diamine component containing an aromatic diamine in an organic solvent at 100 to 210°C, and step (B) is a step of reacting the polymer obtained in step (A) with an alkoxy silyl amine compound at 60 to 130°C.

【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法

【英文發明名稱】

A METHOD FOR PRODUCING POLYIMIDE RESIN VARNISH

【中文】

一種聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法，包括下列步驟(A)及下列步驟(B)，且從步驟(A)之開始時間點至步驟(B)之結束時間點係在乾燥氣體環境下。步驟(A)係使含有脂肪族四羧酸二酐之四羧酸成分及含有芳香族二胺之二胺成分，在有機溶劑中，於100~210°C進行聚合，而得到聚合物之步驟；步驟(B)係使步驟(A)中得到之聚合物與烷氧基矽基胺化合物於60~130°C進行反應之步驟。

【英文】

A method for producing polyimide resin varnish comprising the following steps (A) and (B), wherein a dry gas atmosphere is maintained from the start of step (A) to the end of step (B). Step (A) is a step of obtaining a polymer by polymerizing a tetracarboxylic acid component containing an aliphatic tetracarboxylic dianhydride and a diamine component containing an aromatic diamine in an organic solvent at 100 to 210°C, and step (B) is a step of reacting the polymer obtained in step (A) with an alkoxy silyl amine compound at 60 to 130°C.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法

【英文發明名稱】

A METHOD FOR PRODUCING POLYIMIDE RESIN VARNISH

【技術領域】

【0001】

本發明係關於聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法、及聚醯亞胺-玻璃疊層體之製造方法。

【先前技術】

【0002】

聚醯亞胺樹脂具有優異的機械特性及耐熱性，故有人研究對於各種用途之應用。最近，亦有人開發透明性優異之聚醯亞胺，且亦有人開發在液晶顯示器、OLED顯示器等圖像顯示裝置中使用了聚醯亞胺薄膜之產品。因此，有人進行符合作為光學材料的性能之聚醯亞胺樹脂之開發。

於薄膜之製造過程中，塗佈於無機材料的支持體進行薄膜化時，需要與支持體之密接性使其在乾燥中不會從支持體剝離。對於如此需求，有人研究對於聚醯亞胺前驅物賦予反應性。

【0003】

例如，專利文獻1中揭示了一種烷氧基矽烷改性聚醯胺酸溶液，其目的在於即使是厚膜亦能夠不剝離地製膜，並會穩定保存，且可藉由含有胺基之烷氧基矽烷化合物，與使四羧酸二酐和芳香族二胺以特定之比進行反應而得之聚醯胺酸之反應而得到。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]國際公開第2014/123045號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】

考量成形性方面，期望含有可溶於溶劑的聚醯亞胺樹脂之清漆。又，考量抑制著色等的觀點，由清漆製作聚醯亞胺薄膜時，亦期望藉由低溫來乾燥塗佈於玻璃表面之清漆，但藉由低溫之乾燥時存在無法得到充分的密接性之問題。

因此，有人曾尋求含有可溶於溶劑的聚醯亞胺樹脂，且即使藉由低溫乾燥時，聚醯亞胺樹脂之對於玻璃之密接性亦不會降低之清漆。

本發明係鑑於如此狀況而成，且本發明之課題在於提供能得到玻璃與聚醯亞胺樹脂之密接性優異之疊層體的聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法、聚醯亞胺樹脂、及聚醯亞胺-玻璃疊層體之製造方法。

[解決課題之手段]

【0006】

本發明人等發現下列製造方法能夠解決上述課題，乃至完成本發明：於乾燥氣體環境下，將含有脂肪族四羧酸二酐及芳香族二胺之原料以特定溫度進行聚合，進一步以特定溫度使烷氧基矽基胺化合物進行反應之製造方法。

【0007】

亦即，本發明係關於下述[1]~[13]。

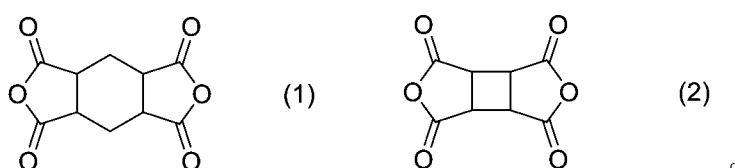
[1]一種聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法，包括下列步驟(A)及下列步驟(B)，且從步驟(A)之開始時間點至步驟(B)之結束時間點係在乾燥氣體環境下；

步驟(A)：使含有脂肪族四羧酸二酐之四羧酸成分及含有芳香族二胺之二胺成分，在有機溶劑中，於100~210°C進行聚合，而得到聚合物之步驟；

步驟(B)：使步驟(A)中得到之聚合物與烷氧基矽基胺化合物於60~130°C進行反應之步驟。

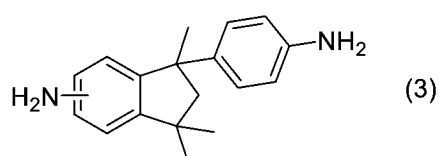
[2]如上述[1]之聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法，其中，前述四羧酸成分含有選自由下式(1)表示之化合物及下式(2)表示之化合物構成之群組中之至少一者，

[化1]



[3]如上述[1]或[2]之聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法，其中，前述二胺成分含有下式(3)表示之化合物，

[化2]

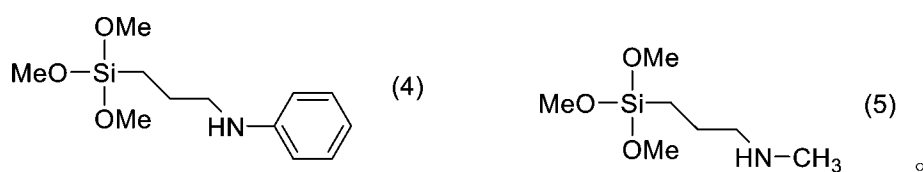


[4]如上述[1]至[3]中任一項之聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法，其中，前述烷氧基矽基胺化合物之量，相對於前述四羧酸成分與前述二胺成分之合計量100質量份，為0.01~1.00質量份。

[5]如上述[1]至[4]中任一項之聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法，其中，前述烷氧基矽基胺化合物包含具有三烷氧基矽基之二級胺。

[6]如上述[1]至[5]中任一項之聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法，其中，前述烷氧基矽基胺化合物包含選自由下式(4)表示之化合物及下式(5)表示之化合物構成之群組中之至少一者，

[化3]



[7]如上述[1]至[6]中任一項之聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法，其中，前述步驟(B)之反應溫度為80~130°C。

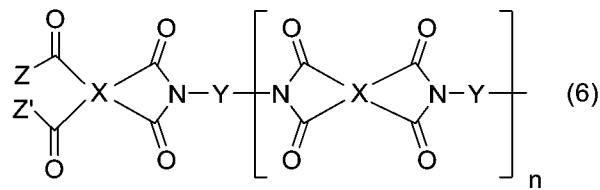
[8]如上述[1]至[7]中任一項之聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法，其中，前述有機溶劑包含選自由γ-丁內酯及N,N-二甲基乙醯胺構成之群組中之至少1種。

[9]一種聚醯亞胺-玻璃疊層體之製造方法，係將如上述[1]至[8]中任一項之聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法中得到之聚醯亞胺樹脂清漆塗佈於玻璃表面，並於60~200°C進行加熱、乾燥，而得到聚醯亞胺-玻璃疊層體。

[10]如上述[9]之聚醯亞胺-玻璃疊層體之製造方法，其中，前述聚醯亞胺-玻璃疊層體具有聚醯亞胺層，該聚醯亞胺層之厚度為0.8~5μm。

[11]一種聚醯亞胺樹脂，含有下列通式(6)表示之結構，

[化4]



式(6)中，X為4價脂肪族四羧酸殘基，Y為2價芳香族二胺殘基，Z為烷氧基矽基胺基，Z'為烷氧基矽基胺基或-OR¹，n為正整數；再者，R¹表示氫原子、碳數1~20之烴基。

[12]一種聚醯亞胺樹脂清漆，含有如上述[11]之聚醯亞胺樹脂及有機溶劑。

[13]一種聚醯亞胺-玻璃疊層體，係如上述[11]之聚醯亞胺樹脂與玻璃疊層而成。

[發明之效果]

【0008】

根據本發明，能夠提供能得到玻璃與聚醯亞胺樹脂之密接性優異之疊層體的聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法、聚醯亞胺樹脂、及聚醯亞胺-玻璃疊層體之製造方法。

【實施方式】

【0009】

[聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法]

本發明之聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法，係包括下列步驟(A)及下列步驟(B)，且從步驟(A)之開始時間點至步驟(B)之結束時間點係在乾燥氣體環境下的聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法。

步驟(A)：使含有脂肪族四羧酸二酐之四羧酸成分及含有芳香族二胺之二胺成分，在有機溶劑中，於100~210°C進行聚合，而得到聚合物之步驟。

步驟(B)：使步驟(A)中得到之聚合物與烷氧基矽基胺化合物於60~130°C進行反應之步驟。

【0010】

本發明之聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法中，從步驟(A)之開始時間點至步驟(B)之結束時間點係在乾燥氣體環境下。

此處，「步驟(A)之開始時間點」，係指開始加熱之時間點。亦即，係指為了使四羧酸成分及二胺成分聚合，而含有四羧酸成分、二胺成分及有機溶劑之溶液之溫度上升開始之時間點。將四羧酸成分、二胺成分及有機溶劑等投入反應容器中時，亦於乾燥氣體環境下進行較理想。

接著，「步驟(B)之結束時間點」，係指前述聚合物與烷氧基矽基胺化合物之反應結束，即使繼續加熱，反應液亦不再變化之時間點。加熱足以完全結束反應之充分時間，之後，於乾燥氣體環境下進行直至開始冷卻為止較理想。

再者，如上述，本製造方法中，從步驟(A)之開始時間點至步驟(B)之結束時間點係在乾燥氣體環境下，但在不損害本發明之效果的範圍內，混入少量乾燥氣體以外之氣體的情況亦包含於本發明之製造方法中。就混入少量乾燥氣體以外之氣體的情況而言，例如可列舉在追加投入原料時或取樣反應液時混入少量空氣的情況等。

乾燥氣體較佳為不活潑的氣體，更佳為氮氣氣體。

此處，本發明之製造方法中之「乾燥氣體」，係指水分濃度為20ppm以下之氣體。乾燥氣體之水分濃度較佳為10ppm以下。

【0011】

<步驟(A)>

本發明之聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法，首先，使含有脂肪族四羧酸二酐之四羧酸成分及含有芳香族二胺之二胺成分，在有機溶劑中，於100~210°C進行聚合，而得到聚合物。

前述聚合物係聚醯亞胺。本步驟中，藉由在有機溶劑中進行聚合、醯亞胺化，能夠有效地得到含有可溶於溶劑的聚醯亞胺樹脂之清漆。

【0012】

(四羧酸成分)

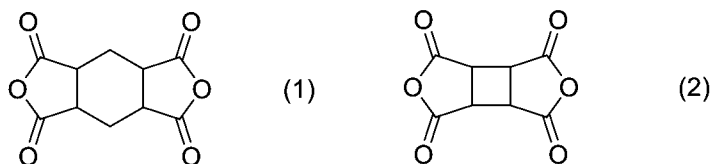
本步驟中供聚合用之四羧酸成分含有脂肪族四羧酸二酐。本步驟中供聚合用之四羧酸成分，於脂肪族四羧酸二酐之中，較佳含有選自由下式(1)表示之化合物及下式(2)表示之化合物構成之群組中之至少一者，更佳含有下式(1)表示之化合物。又，本步驟中供聚合用之四羧酸成分較佳為脂環族四羧酸二酐，更佳為選自由下式(1)表示之化合物及下式(2)表示之化合物構成之群組中之至少一者，又更佳為下式(1)表示之化合物。

本步驟中使用之四羧酸成分中之下式(1)表示之化合物與下式(2)表示之化合物之合計比例，較佳為50莫耳%以上，更佳為70莫耳%以上，又更佳為90莫耳%以上，再更佳為95莫耳%以上。下式(1)表示之化合物與下式(2)表示之化合物之合計比例的上限值並無特別限定，為100莫耳%以下即可。

在下式(1)表示之化合物及下式(2)表示之化合物之中，僅使用下式(1)表示之化合物的情況下，本步驟中使用之四羧酸成分中之下式(1)表示之化合物之比例，較佳

為50莫耳%以上，更佳為70莫耳%以上，又更佳為90莫耳%以上，再更佳為95莫耳%以上。下式(1)表示之化合物之比例的上限值並無特別限定，為100莫耳%以下即可。

[化5]



【0013】

就脂環族四羧酸二酐而言，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-伸苯基)-雙[六氫-4,7-甲異苯并呋喃-1,3-二酮]、5,5'-雙-2-降莖烯-5,5',6,6'-四甲酸-5,5',6,6'-二酐、或它們的位置異構物等。

此等之中，較佳為係前述式(1)表示之化合物之1,2,4,5-環己烷四甲酸二酐及係前述式(2)表示之化合物之1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐，更佳為1,2,4,5-環己烷四甲酸二酐。

藉由使用脂環族四羧酸二酐，所得到之聚醯亞胺樹脂會成為可溶於溶劑，透明性優異，而且與玻璃之密接性優異者。尤其，藉由使用前述式(1)表示之化合物及前述式(2)表示之化合物中之任一者或兩者，所得到之聚醯亞胺樹脂會成為可溶於溶劑，透明性非常優異，與玻璃之密接性亦非常優異者。

【0014】

就本步驟中供聚合用之四羧酸成分而言，亦可含有脂環族四羧酸二酐以外之四羧酸二酐。就如此的四羧酸二酐而言，並無特別限定，可列舉芳香族四羧酸二酐、及脂肪族四羧酸二酐。

就芳香族四羧酸二酐而言，可列舉聯苯四甲酸二酐、9,9-雙(3,4-二羧基苯基)萘二酐、均苯四甲酸二酐、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。

就脂肪族四羧酸二酐而言，可列舉1,2,3,4-丁烷四甲酸二酐等。

本步驟中供聚合用之四羧酸成分可為1種，亦可為2種以上。

再者，本說明書中，芳香族四羧酸二酐係意指含有1個以上之芳香環之四羧酸二酐，脂環族四羧酸二酐係意指含有1個以上之脂環且不含芳香環之四羧酸二酐。脂肪族四羧酸二酐係意指不含芳香環之四羧酸二酐，但只有在與脂環族四羧酸二酐一併記載的情況下，意指不含芳香環亦不含脂環之四羧酸二酐。

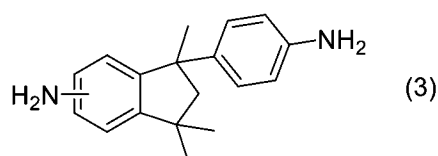
【0015】

(二胺成分)

本步驟中供聚合用之二胺成分含有芳香族二胺。本步驟中供聚合用之二胺，於芳香族二胺之中，較佳含有下式(3)表示之化合物。又，本步驟中供聚合用之二胺成分較佳為芳香族二胺，更佳為下式(3)表示之化合物。

本步驟中使用之二胺成分中之下式(3)表示之化合物之比例，較佳為20莫耳%以上，更佳為30莫耳%以上，又更佳為50莫耳%以上，再更佳為70莫耳%以上，再又更佳為90莫耳%以上。下式(3)表示之化合物之比例的上限值並無特別限定，為100莫耳%以下即可。

[化6]



【0016】

就芳香族二胺而言，可列舉1-(4-胺基苯基)-1,3,3-三甲基苯基二氫茛胺、 α,α' -雙(4-胺基苯基)-1,3-二異丙基苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯、2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺、3,5-二胺基苯甲酸、9,9-雙(4-胺基苯基)蒾、1,4-苯二胺、對苯二甲胺、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'-二胺基苯甲醯苯胺、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。

【0017】

此等之中，較佳為係前述式(3)表示之化合物之1-(4-胺基苯基)-1,3,3-三甲基苯基二氫茛胺。

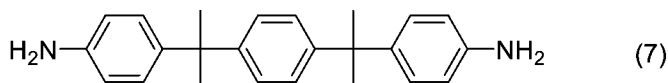
藉由使用芳香族二胺，所得到之聚醯亞胺樹脂會成為可溶於溶劑，透明性優異，而且與玻璃之密接性優異者。尤其，藉由使用前述式(3)表示之化合物，所得到之聚醯亞胺樹脂會成為可溶於溶劑，透明性非常優異，與玻璃之密接性亦非常優異者。

係前述式(3)表示之化合物之1-(4-胺基苯基)-1,3,3-三甲基苯基二氫茛胺，較佳為選自由1-(4-胺基苯基)-1,3,3-三甲基苯基二氫茛-6-胺及1-(4-胺基苯基)-1,3,3-三甲基苯基二氫茛-5-胺構成之群組中之至少一者，更佳係使用1-(4-胺基苯基)-1,3,3-三甲基苯基二氫茛-6-胺及1-(4-胺基苯基)-1,3,3-三甲基苯基二氫茛-5-胺兩者。

【0018】

又，前述式(3)表示之化合物以外之芳香族二胺之中，較佳為係下式(7)表示之化合物之 α,α' -雙(4-胺基苯基)-1,3-二異丙基苯。

[化7]



就本步驟中供聚縮合用之二胺成分而言，在使用前述式(3)表示之化合物及前述式(7)表示之化合物兩者的情況下，式(3)表示之化合物與式(7)表示之化合物之莫耳比[(3)/(7)]，較佳為5/95~70/30，更佳為10/90~50/50，又更佳為20/80~40/60。

【0019】

本步驟中供聚合用之二胺成分亦可含有芳香族二胺以外之二胺。就如此的二胺而言，並無特別限定，可列舉脂環族二胺、及脂肪族二胺。

就脂環族二胺而言，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。

就脂肪族二胺而言，可列舉乙二胺及六亞甲基二胺等。

本步驟中供聚合用之二胺成分可為1種，亦可為2種以上。

再者，本說明書中，芳香族二胺係意指含有1個以上之芳香環之二胺，脂環族二胺係意指含有1個以上之脂環且不含芳香環之二胺，脂肪族二胺係意指不含芳香環亦不含脂環之二胺。

【0020】

(聚合反應)

本步驟係使含有脂肪族四羧酸二酐之四羧酸成分及含有芳香族二胺之二胺成分，在有機溶劑中，於100~210°C進行聚合，而得到聚合物之步驟，但本步驟中之聚合反應如下進行較理想。

【0021】

本步驟中之聚合反應係在有機溶劑中進行。

就聚合反應中使用之有機溶劑而言，為能夠溶解所生成之聚醯亞胺者即可，可列舉非質子性溶劑、苯酚系溶劑、醚系溶劑、碳酸酯系溶劑等，較佳為選自由非質子性溶劑、苯酚系溶劑、醚系溶劑及碳酸酯系溶劑構成之群組中之至少1種。

【0022】

就非質子性溶劑之具體例而言，可列舉係環狀醯胺或鏈狀醯胺之醯胺系溶劑、含磷系之醯胺系溶劑、含硫系溶劑、酮系溶劑、含有環狀酯之酯系溶劑等。

此等之中，有機溶劑較佳包含選自由環狀醯胺、鏈狀醯胺及環狀酯構成之群組中之至少1種，更佳包含選自由鏈狀醯胺及環狀酯構成之群組中之至少1種，較理想包含環狀酯。又，有機溶劑較佳為選自由環狀醯胺、鏈狀醯胺及環狀酯構成之群組中之至少1種，更佳為選自由鏈狀醯胺及環狀酯構成之群組中之至少1種，較理想為環狀酯。

【0023】

就環狀醯胺而言，可列舉N-甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基己內醯胺、1,3-二甲基咪唑啉酮等，較佳為N-甲基-2-吡咯烷酮。

就鏈狀醯胺而言，可列舉N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、四甲基尿素等。

就環狀酯而言，可列舉 γ -丁內酯、 γ -戊內酯等。

就其他酯系溶劑而言，可列舉乙酸(2-甲氧基-1-甲基乙酯)等。

就含磷系之醯胺系溶劑而言，可列舉六甲基磷醯胺、六甲基磷三醯胺等。

就含硫系溶劑而言，可列舉二甲基砜、二甲基亞砜、環丁砜等。

就酮系溶劑而言，可列舉丙酮、甲乙酮、環己酮、甲基環己酮等。

【0024】

就苯酚系溶劑之具體例而言，可列舉苯酚、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。

就醚系溶劑之具體例而言，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。

就碳酸酯系溶劑之具體例而言，可列舉碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等。

【0025】

此等具體的有機溶劑之中，有機溶劑較佳包含選自由 γ -丁內酯、N,N-二甲基乙醯胺及N-甲基-2-吡咯烷酮構成之群組中之至少1種，更佳包含選自由 γ -丁內酯及N,N-二甲基乙醯胺構成之群組中之至少1種，較理想包含 γ -丁內酯。又，有機溶劑較佳為選自由 γ -丁內酯、N,N-二甲基乙醯胺及N-甲基-2-吡咯烷酮構成之群組中之至少1種，更佳為選自由 γ -丁內酯及N,N-二甲基乙醯胺構成之群組中之至少1種，較理想為 γ -丁內酯。

上述有機溶劑亦可單獨使用或混合使用2種以上。

【0026】

本步驟中，對於使四羧酸成分及二胺成分聚合之方法並無特別限制，能夠使用公知的方法。

就具體的反應方法而言，可列舉下列方法：(1)將含有二胺成分及有機溶劑之溶液、及四羧酸成分加入到反應器中，並視需要於10~110°C攪拌0.5~30小時，

然後予以升溫進行聚合反應之方法；(2)將含有二胺成分及有機溶劑之溶液、及四羧酸成分加入到反應器中，立即予以升溫進行聚合反應之方法等。

【0027】

本步驟中，聚醯亞胺樹脂之製造中使用之四羧酸成分與二胺成分之加入量比，係相對於四羧酸成分1莫耳，二胺成分為0.9~1.1莫耳較理想。

聚縮合反應中，由於醯亞胺化而生成水，故使用迪安-斯塔克裝置(Dean-Stark apparatus)等，邊去除製造時所生成之水邊進行反應較理想。藉由進行如此操作，能夠使聚合度及醯亞胺化率更上升。

【0028】

上述醯亞胺化反應中，能夠使用公知的醯亞胺化觸媒。就醯亞胺化觸媒而言，可列舉鹼觸媒或酸觸媒。

就鹼觸媒而言，可列舉吡啶、喹啉、異喹啉、 α -甲吡啶、 β -甲吡啶、2,4-二甲吡啶、2,6-二甲吡啶、三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、三伸乙二胺、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，就酸觸媒而言，可列舉巴豆酸、丙烯酸、反式-3-己烯酸、桂皮酸、苯甲酸、甲基苯甲酸、羥基苯甲酸、對苯二甲酸、苯磺酸、對甲苯磺酸、萘磺酸等。上述醯亞胺化觸媒亦可單獨使用或組合使用2種以上。

上述之中，考量操作性的觀點，較佳為鹼觸媒，更佳為有機鹼觸媒，又更佳為選自三乙胺及三伸乙二胺中之1種以上，再更佳為三乙胺及三伸乙二胺。

【0029】

考量抑制反應率及凝膠化等的觀點，本聚合步驟中之聚合反應之溫度為100~210°C，較佳為150~210°C。又，反應時間，於開始餾出生成水後，較佳為0.5~20小時，更佳為2~20小時，又更佳為4~15小時，再更佳為6~15小時，再又更佳為6~10小時。

又，本聚合步驟係如前述於乾燥氣體環境下進行。藉由將反應時間設為上述範圍，反應率會提升，故能夠使所得到之聚醯亞胺樹脂之與玻璃之密接性更提升。

【0030】

聚合反應後所得到之反應產物(聚合物溶液)中的聚合物(聚醯亞胺)之濃度，較佳為1~50質量%，更佳為3~35質量%，又更佳為5~30質量%。

【0031】

本步驟中得到之聚合物(聚醯亞胺)之重量平均分子量(Mw)，考量所得到之聚醯亞胺之機械物性的觀點，較佳為300,000以上，更佳為400,000以上，又更佳為500,000以上。又，上限並無限制，較佳為1,000,000以下，更佳為700,000以下。又，數量平均分子量，考量同樣的觀點，較佳為50,000~500,000。再者，該聚合物之重量平均分子量及數量平均分子量，能夠由利用凝膠過濾層析測定得到之標準聚苯乙烯換算值求得。

【0032】

本聚合步驟中，除了前述之四羧酸成分及二胺成分以外，亦可使用封端劑。

就封端劑而言，較佳為單胺類或者二羧酸類。就所導入之封端劑之加入量而言，相對於四羧酸成分1莫耳，較佳為0.0001~0.1莫耳，更佳為0.001~0.06莫耳。就單胺類封端劑而言，例如較佳為甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、苄胺、4-甲基苄胺、4-乙基苄胺、4-十二烷基苄胺、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，能夠理想使用苄胺、苯胺。就二羧酸類封端劑而言，較佳為二羧酸類，亦

可將其一部分進行閉環。例如，較佳為鄰苯二甲酸、鄰苯二甲酸酐、4-氯鄰苯二甲酸、四氯鄰苯二甲酸、2,3-二苯甲酮二甲酸、3,4-二苯甲酮二甲酸、環戊烷-1,2-二甲酸、4-環己烯-1,2-二甲酸等。此等之中，能夠理想使用鄰苯二甲酸、鄰苯二甲酸酐。

【0033】

<步驟(B)>

本發明之聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法，包括在係聚合步驟之步驟(A)之後，使步驟(A)中得到之聚合物與烷氧基矽基胺化合物於60~130°C進行反應之步驟。藉由進行本步驟，能夠得到含有可溶於溶劑的聚醯亞胺樹脂，且即使藉由低溫乾燥時，聚醯亞胺樹脂之對於玻璃之密接性亦不會降低之聚醯亞胺樹脂清漆。

【0034】

<烷氧基矽基胺化合物>

本步驟中與聚合物進行反應之烷氧基矽基胺化合物並無特別限制，為1分子中具有烷氧基矽基之胺化合物即可。以下針對理想的烷氧基矽基胺化合物進行說明。

【0035】

前述烷氧基矽基胺化合物具有烷氧基矽基。就烷氧基矽基而言，較佳為選自由三烷氧基矽基、二烷氧基(烷基)矽基及單烷氧基(二烷基)矽基構成之群組中之至少一者，更佳為三烷氧基矽基。就三烷氧基矽基而言，較佳為選自由三甲氧基矽基及三乙氧基矽基構成之群組中之至少一者，更佳為三甲氧基矽基。藉由具有三烷氧基矽基，所得到之聚醯亞胺樹脂會成為可溶於溶劑，並且即使藉由低溫乾燥時，對於玻璃之密接性亦不會降低者。

【0036】

前述烷氧基矽基胺化合物為一級胺、二級胺、三級胺中之任一者皆可，較佳為選自由一級胺及二級胺構成之群組中之至少一者，更佳為二級胺。

作為聚醯亞胺樹脂的原料而使用於本發明之製造方法中之脂肪族四羧酸二酐，與芳香族四羧酸二酐相比，其對於胺之反應性較低，故對於前述烷氧基矽基胺化合物要求高度親核性。然而，親核性高的一級胺，因其高度親核性，故有時取決於有機溶劑之種類而會與有機溶劑反應。另一方面，二級胺不會與有機溶劑反應，並具有能夠與脂肪族四羧酸二酐反應之適度親核性。因此，據認為由於是二級胺，可得到可溶於溶劑，且即使藉由低溫乾燥時，對於玻璃之密接性亦不會降低之聚醯亞胺樹脂。

因而，前述烷氧基矽基胺化合物較佳包含具有三烷氧基矽基之二級胺，且前述烷氧基矽基胺化合物更佳為具有三烷氧基矽基之二級胺。

更具體而言，前述烷氧基矽基胺化合物較佳包含選自由下式(4)表示之化合物及下式(5)表示之化合物構成之群組中之至少一者，更佳包含下式(4)表示之化合物。

又，前述烷氧基矽基胺化合物更佳為選自由下式(4)表示之化合物及下式(5)表示之化合物構成之群組中之至少一者，又更佳包含下式(4)表示之化合物。若前述烷氧基矽基胺化合物為下式(4)表示之化合物時，則所得到之聚醯亞胺樹脂之穩定性高。

下式(4)及下式(5)中之Me為甲基。

[化8]



【0037】

本步驟中使用之烷氧基矽基胺化合物之量，相對於步驟(A)中使用之前述四羧酸成分與前述二胺成分之合計量100質量份，較佳為0.01~2.00質量份，更佳為0.01~1.00質量份，又更佳為0.10~1.00質量份，再更佳為0.15~1.00質量份，再又更佳為0.30~1.00質量份，更理想為0.50~1.00質量份，又更理想為0.50~0.80質量份。若烷氧基矽基胺化合物之使用量為上述範圍時，則能夠使所得到之聚醯亞胺樹脂之與玻璃之密接性更提升。

【0038】

前述烷氧基矽基胺化合物添加到步驟(A)中得到之聚合物之溶液中較理想，前述烷氧基矽基胺化合物與有機溶劑同時或以有機溶劑溶液的狀態，添加到步驟(A)中得到之聚合物之溶液中更理想。此處所使用之有機溶劑較佳為前述聚合反應中使用之有機溶劑，更佳為和聚合物之溶液中含有之有機溶劑相同之有機溶劑。

【0039】

(聚合物與烷氧基矽基胺化合物之反應)

使聚合物與烷氧基矽基胺化合物進行反應之本步驟(B)之反應溫度為60~130°C，較佳為70~130°C，更佳為80~130°C，較理想為80~110°C。藉由將本步驟(B)之反應溫度設為上述範圍，能夠無副反應地將烷氧基矽基導入到聚醯亞胺樹脂中，並能夠使聚醯亞胺樹脂之與玻璃之密接性更提升。

使聚合物與烷氧基矽基胺化合物進行反應之本步驟(B)之反應時間，亦可取決於反應溫度、烷氧基矽基胺化合物之種類而予以變更，較佳為0.5~50小時，更佳為1~30小時，較理想為2~10小時。

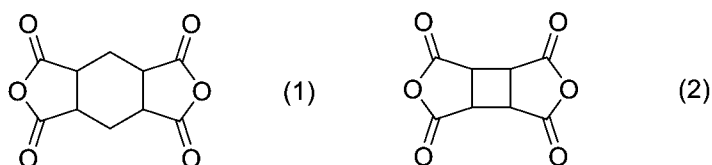
【0040】

[聚醯亞胺樹脂]

前述聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法中得到之聚醯亞胺樹脂清漆中，含有聚醯亞胺樹脂。該聚醯亞胺樹脂含有來自前述四羧酸成分之構成單元及來自前述二胺成分之構成單元。

具體而言，聚醯亞胺樹脂較佳含有來自脂環族四羧酸二酐之構成單元，更佳含有選自由來自下式(1)表示之化合物之構成單元及來自下式(2)表示之化合物之構成單元構成之群組中之至少一者，更理想含有來自下式(1)表示之化合物之構成單元。來自四羧酸成分之構成單元中之來自下式(1)表示之化合物之構成單元與來自下式(2)表示之化合物之構成單元之合計比例，較佳為50莫耳%以上，更佳為70莫耳%以上，又更佳為90莫耳%以上，再更佳為95莫耳%以上。來自下式(1)表示之化合物之構成單元與來自下式(2)表示之化合物之構成單元之合計比例的上限值並無特別限定，為100莫耳%以下即可。

[化9]



藉由含有來自前述式(1)表示之化合物之構成單元及來自前述式(2)表示之化合物之構成單元中之任一者或兩者，聚醯亞胺樹脂會成為可溶於溶劑，透明性非常優異，與玻璃之密接性亦非常優異者。

【0041】

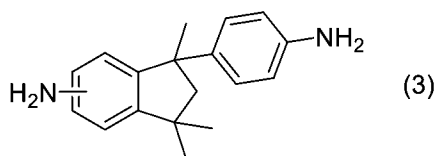
就來自四羧酸成分之構成單元而言，亦可含有來自脂環族四羧酸二酐之構成單元以外之來自四羧酸二酐之構成單元。就如此的來自四羧酸二酐之構成單元而言，並無特別限定，可列舉來自芳香族四羧酸二酐之構成單元、及來自脂肪族四羧酸二酐之構成單元。

來自四羧酸二酐之構成單元為1種以上即可，可為1種，亦可為2種以上。

【0042】

聚醯亞胺較佳含有來自芳香族二胺之構成單元，更佳含有來自下式(3)表示之化合物之構成單元。來自二胺之構成單元中之來自下式(3)表示之化合物之構成單元之比例，較佳為20莫耳%以上，更佳為30莫耳%以上，又更佳為50莫耳%以上，再更佳為70莫耳%以上，再又更佳為90莫耳%以上。來自下式(3)表示之化合物之構成單元之比例的上限值並無特別限定，為100莫耳%以下即可。

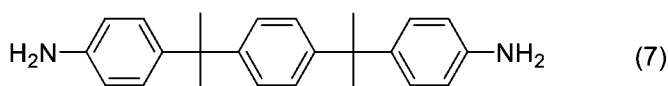
[化10]



藉由含有來自前述式(3)表示之化合物之構成單元，會成為可溶於溶劑，透明性非常優異，且與玻璃之密接性亦非常優異之聚醯亞胺樹脂。

又，亦可含有來自下式(7)表示之化合物之構成單元。

[化11]



在含有來自前述式(3)表示之化合物之構成單元及來自前述式(7)表示之化合物之構成單元兩者的情況下，來自式(3)表示之化合物之構成單元與來自式(7)表示之化合物之構成單元之莫耳比[(3)/(7)]，較佳為5/95~70/30，更佳為10/90~50/50，又更佳為20/80~40/60。

【0043】

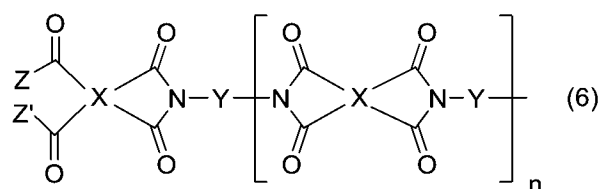
來自二胺之構成單元亦可含有來自芳香族二胺之構成單元以外之來自二胺之構成單元。就如此的來自二胺之構成單元而言，並無特別限定，可列舉來自脂環族二胺之構成單元、及來自脂肪族二胺之構成單元。

來自二胺之構成單元為1種以上即可，可為1種，亦可為2種以上。

【0044】

本發明之聚醯亞胺樹脂中，包含含下列通式(6)表示之結構之聚醯亞胺樹脂。

[化12]



式(6)中，X為4價脂肪族四羧酸殘基，Y為2價芳香族二胺殘基，Z為烷氧基矽基胺基，Z'為烷氧基矽基胺基或-OR¹，n為正整數；再者，R¹表示氫原子、碳數1~20之烴基。

【0045】

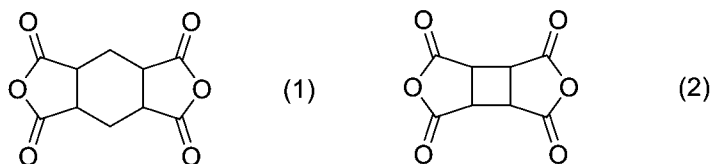
X為4價脂肪族四羧酸殘基。「脂肪族四羧酸殘基」係指從所對應之脂肪族四羧酸二酐取去2個酸酐基(4個羧基)之部分。

對應於X之脂肪族四羧酸二酐，較佳含有選自由下式(1)表示之化合物及下式(2)表示之化合物構成之群組中之至少一者，更佳含有下式(1)表示之化合物。又，對應於X之脂環族四羧酸二酐，較佳為選自由下式(1)表示之化合物及下式(2)表示之化合物構成之群組中之至少一者，更佳為下式(1)表示之化合物。

對應於X之脂肪族四羧酸二酐中之下式(1)表示之化合物與下式(2)表示之化合物之合計比例，較佳為50莫耳%以上，更佳為70莫耳%以上，又更佳為90莫耳%以

上，再更佳為95莫耳%以上。下式(1)表示之化合物與下式(2)表示之化合物之合計比例的上限值並無特別限定，為100莫耳%以下即可。

[化13]



藉由含有脂環族四羧酸殘基，所得到之聚醯亞胺樹脂會成為可溶於溶劑，透明性優異，而且與玻璃之密接性優異者。尤其，藉由含有來自前述式(1)表示之化合物及前述式(2)表示之化合物中之任一者或兩者之脂環族四羧酸殘基，聚醯亞胺樹脂會成為可溶於溶劑，透明性非常優異，與玻璃之密接性亦非常優異者。

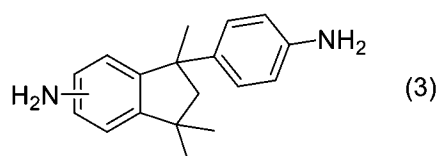
【0046】

Y為2價芳香族二胺殘基。「芳香族二胺殘基」係指從所對應之芳香族二胺取去2個胺基之部分。

對應於Y之芳香族二胺較佳含有下式(3)表示之化合物。又，對應於Y之芳香族二胺更佳為下式(3)表示之化合物。

對應於Y之芳香族二胺中之下式(3)表示之化合物之比例，較佳為20莫耳%以上，更佳為30莫耳%以上，又更佳為50莫耳%以上，再更佳為70莫耳%以上，再又更佳為90莫耳%以上。下式(3)表示之化合物之比例的上限值並無特別限定，為100莫耳%以下即可。

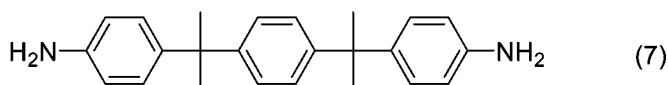
[化14]



藉由含有芳香族二胺殘基，聚醯亞胺樹脂會成為可溶於溶劑，透明性優異，而且與玻璃之密接性優異者。尤其，藉由含有來自前述式(3)表示之化合物之芳香族二胺殘基，聚醯亞胺樹脂會成為可溶於溶劑，透明性非常優異，與玻璃之密接性亦非常優異者。

又，對應於Y之芳香族二胺亦可含有下式(7)表示之化合物。

[化15]



在對應於Y之芳香族二胺含有前述式(3)表示之化合物及前述式(7)表示之化合物兩者的情況下，式(3)表示之化合物與式(7)表示之化合物之莫耳比[(3)/(7)]，較佳為5/95~70/30，更佳為10/90~50/50，又更佳為20/80~40/60。

【0047】

Z為烷氧基矽基胺基。又，Z'為烷氧基矽基胺基或-OR¹。R¹表示氫原子、碳數1~20之烴基。此處，烷氧基矽基胺基具有胺基之氮與相鄰之碳鍵結而成之結構。亦即，本發明之聚醯亞胺樹脂的末端具有至少一個烷氧基矽基胺基。

再者，利用上述製造方法得到之聚醯亞胺樹脂清漆中含有之聚醯亞胺樹脂中，通常亦包含具有前述通式(6)表示之結構之中，Z及Z'中之任一者皆為-OR¹之結構之聚醯亞胺樹脂。

就前述烷氧基矽基胺基中含有之烷氧基矽基而言，較佳為選自由三烷氧基矽基、二烷氧基(烷基)矽基及單烷氧基(二烷基)矽基構成之群組中之至少一者，更佳為三烷氧基矽基。就三烷氧基矽基而言，較佳為選自由三甲氧基矽基及三乙氧基矽基構成

之群組中之至少一者，更佳為三甲氧基矽基。藉由具有三烷氧基矽基，聚醯亞胺樹脂會成為可溶於溶劑，並且即使藉由低溫乾燥時，對於玻璃之密接性亦不會降低者。

【0048】

前述烷氧基矽基胺基的胺基為二級胺基及三級胺基中之任一者皆可，更佳為三級胺基。藉由前述烷氧基矽基胺基的胺基為三級胺基，會成為可溶於溶劑，且即使藉由低溫乾燥時，對於玻璃之密接性亦不會降低之聚醯亞胺樹脂。

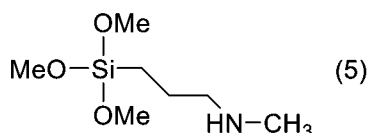
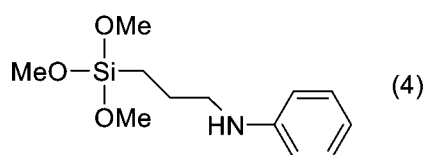
因而，前述烷氧基矽基胺基較佳為具有三烷氧基矽基且對應於二級胺之烷氧基矽基胺基。

就對應於前述烷氧基矽基胺基之烷氧基矽基胺化合物而言，較佳包含選自由下式(4)表示之化合物及下式(5)表示之化合物構成之群組中之至少一者，更佳包含下式(4)表示之化合物。

又，對應於前述烷氧基矽基胺基之前述烷氧基矽基胺化合物更佳為選自由下式(4)表示之化合物及下式(5)表示之化合物構成之群組中之至少一者，又更佳包含下式(4)表示之化合物。若前述烷氧基矽基胺化合物為下式(4)表示之化合物時，所得到之聚醯亞胺樹脂之穩定性高。

下式(4)及下式(5)中之Me為甲基。

[化16]



【0049】

Z' 亦可為 $-OR^1$ 。 R^1 表示氫原子、碳數1~20之烴基。 R^1 較佳為氫原子、碳數1~4之烷基，更佳為氫原子。亦即，在 Z' 為 $-OR^1$ 的情況下， Z' 較佳為選自由烴基、及碳數1~4之烷氧基構成之群組中之至少一者。

n 為正整數。 n 能夠依聚醯亞胺樹脂之分子量適當調整，並取決於各分子而不同。 n 的平均值較佳為10~10000，更佳為100~1000。再者，式(6)中僅展示構成聚醯亞胺樹脂之分子的一端，但在構成聚醯亞胺樹脂之分子的另一末端也可鍵結有來自脂肪族四羧酸之脂肪族四羧酸殘基，亦可進一步鍵結有與 Z 或 Z' 同樣的取代基。

【0050】

[聚醯亞胺樹脂清漆]

本發明之聚醯亞胺樹脂清漆係前述聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法中得到之聚醯亞胺樹脂清漆，且含有聚醯亞胺樹脂及有機溶劑。又，本發明之聚醯亞胺樹脂清漆亦包含含有前述聚醯亞胺樹脂及有機溶劑之聚醯亞胺樹脂清漆。具體而言，亦包含含有含前述通式(6)表示之結構之聚醯亞胺樹脂及有機溶劑之聚醯亞胺樹脂清漆。

【0051】

聚醯亞胺樹脂清漆中含有之有機溶劑，係與前述步驟(A)或前述步驟(B)中使用之有機溶劑相同。亦可將前述步驟(B)中得到之溶液直接作為聚醯亞胺樹脂清漆使用，並能夠藉由於前述步驟(B)中調整成適於聚醯亞胺樹脂清漆之聚醯亞胺濃度(固體成分)，而將前述步驟(B)中得到之溶液直接作為聚醯亞胺樹脂清漆使用。

【0052】

聚醯亞胺樹脂清漆係聚醯亞胺會均勻溶解者，其聚醯亞胺之濃度(固體成分)較佳為5~40質量%，更佳為10~30質量%。聚醯亞胺清漆之黏度(25°C)較佳為1~200Pa·s，更佳為1~100Pa·s。

又，聚醯亞胺樹脂清漆中，在不損害本發明之效果的範圍內，亦可含有無機填料、黏接促進劑、剝離劑、阻燃劑、紫外線穩定劑、界面活性劑、調平劑、消泡劑、螢光增白劑、交聯劑、聚合起始劑、感光劑等各種添加劑。

【0053】

[聚醯亞胺-玻璃疊層體及其製造方法]

本發明之聚醯亞胺-玻璃疊層體，較佳為將聚醯亞胺樹脂清漆塗佈於玻璃表面，並進行加熱、乾燥而得到之聚醯亞胺-玻璃疊層體。又，本發明之聚醯亞胺-玻璃疊層體亦包含前述聚醯亞胺樹脂與玻璃疊層而成之聚醯亞胺-玻璃疊層體。具體而言，亦包含含前述通式(6)表示之結構之聚醯亞胺樹脂與玻璃疊層而成之聚醯亞胺-玻璃疊層體。

本發明之聚醯亞胺-玻璃疊層體，其聚醯亞胺層之對於玻璃之密接性優異。

【0054】

前述聚醯亞胺-玻璃疊層體中包含之玻璃為板狀。亦即，具有厚度(厚度方向之長度)相較於縱及橫之長度短之形狀。玻璃之厚度依用途適當選擇即可，較佳為0.05~50mm，更佳為0.1~30mm，又更佳為0.3~20mm，再更佳為0.5~10mm。

針對玻璃之種類並無特別限定，能夠利用無鹼玻璃(硼矽酸玻璃)、鹼玻璃、鈉玻璃、無螢光玻璃、磷酸系玻璃、硼酸系玻璃、石英等。

為了使其與無機膜之密接性良好，玻璃基板的上表面之平坦性高較理想。具體而言，表面粗度 R_{max} 為 $10\mu\text{m}$ 以下較理想， R_{max} 為 $1\mu\text{m}$ 以下更理想。

【0055】

前述聚醯亞胺-玻璃疊層體具有聚醯亞胺層。聚醯亞胺層係由前述聚醯亞胺樹脂、或利用前述製造方法得到之聚醯亞胺樹脂清漆中含有之聚醯亞胺構成。

前述聚醯亞胺層之厚度依用途適當選擇即可，較佳為0.1~20 μm ，更佳為0.5~10 μm ，又更佳為0.8~5 μm ，再更佳為1~2 μm 。

【0056】

本發明之聚醯亞胺-玻璃疊層體，如前述，係將聚醯亞胺樹脂清漆塗佈於玻璃表面，並進行加熱、乾燥而得到之聚醯亞胺-玻璃疊層體較理想。

此處所使用之聚醯亞胺樹脂清漆，較佳為已於前述[聚醯亞胺樹脂清漆]項目中說明之聚醯亞胺樹脂清漆，更佳為本發明之製造方法中得到之聚醯亞胺樹脂清漆、或含有含式(6)表示之結構之聚醯亞胺樹脂及有機溶劑之聚醯亞胺樹脂清漆中之任一者，又更佳為本發明之製造方法中得到之聚醯亞胺樹脂清漆。

聚醯亞胺樹脂清漆對於玻璃表面之塗佈，能夠使用玻璃棒、塗佈機等。

塗佈清漆之後，藉由進行加熱、乾燥，去除有機溶劑。藉由去除有機溶劑，能夠在玻璃表面形成聚醯亞胺層。乾燥溫度較佳為50~250 $^{\circ}\text{C}$ ，更佳為60~200 $^{\circ}\text{C}$ ，又更佳為80~190 $^{\circ}\text{C}$ ，再更佳為120~180 $^{\circ}\text{C}$ 。為了在乾燥前將已塗佈之清漆均勻化，亦可進行預備加熱，進行預備加熱時之溫度較佳為50~120 $^{\circ}\text{C}$ ，更佳為60~100 $^{\circ}\text{C}$ 。

本發明之聚醯亞胺樹脂清漆，因含有可溶於溶劑的聚醯亞胺樹脂，且即使藉由低溫乾燥時，聚醯亞胺樹脂之對於玻璃之密接性亦不會降低，故即使是上述範圍之乾燥溫度，亦能夠得到聚醯亞胺層與玻璃之密接性優異的聚醯亞胺-玻璃疊層體。又，本發明之製造方法中得到之聚醯亞胺樹脂清漆，亦因含有可溶於溶劑的聚醯亞胺樹脂，且即使藉由低溫乾燥時，聚醯亞胺樹脂之對於玻璃之密接性亦不會降低，故即使是上述範圍之乾燥溫度，亦能夠得到聚醯亞胺層與玻璃之密接性優異的聚醯亞胺-玻璃疊層體。

如上，就較理想的聚醯亞胺-玻璃疊層體之製造方法之一例而言，可列舉：將前述製造方法中得到之聚醯亞胺樹脂清漆塗佈於玻璃表面，並於60~200°C進行加熱、乾燥，而得到聚醯亞胺-玻璃疊層體之方法。

如此而得到之聚醯亞胺-玻璃疊層體，其聚醯亞胺層之對於玻璃之密接性優異。

【0057】

本發明之聚醯亞胺-玻璃疊層體因聚醯亞胺層之對於玻璃之密接性優異，故能夠理想使用於光學材料等各種用途。

[實施例]

【0058】

以下藉由實施例具體說明本發明。惟，本發明不受此等實施例任何限制。實施例及比較例中得到之疊層體之評價係利用以下所示之方法進行。

【0059】

(1)密接性評價

在下述<聚醯亞胺-玻璃疊層體之製造>中得到之聚醯亞胺-玻璃疊層體的聚醯亞胺樹脂面使用切割刀，切出到達玻璃之6條切口，製作25個棋盤格。此時，切口之間隔係設為1mm。之後，用力使玻璃紙膠帶(cellophane tape)壓接於棋盤格部分，並將膠帶的端部以45°之角度一舉剝離，藉由以下基準評價密接性。聚醯亞胺樹脂之剝落面積越小，密接性越優異。

(評價基準)

5：聚醯亞胺樹脂之剝落面積為0%(棋盤格的聚醯亞胺樹脂全部殘留)。

4：聚醯亞胺樹脂之剝落面積超過0%且未達5%。

3：聚醯亞胺樹脂之剝落面積為5%以上且未達15%。

2：聚醯亞胺樹脂之剝落面積為15%以上且未達35%。

1：聚醯亞胺樹脂之剝落面積為35%以上且未達65%。

0：聚醯亞胺樹脂之剝落面積為65%以上。

【0060】

(2)熱水浸漬後之密接性評價

使用實施例1~6中得到之聚醯亞胺樹脂清漆，並使用所得到之聚醯亞胺-玻璃疊層體，來進行熱水浸漬後之密接性評價。在前述聚醯亞胺-玻璃疊層體的聚醯亞胺樹脂面使用切割刀，切出到達玻璃之6條切口，製作25個棋盤格。此時，切口之間隔係設為1mm。接著，使玻璃基板浸漬於80°C之熱水(高溫的水)，並使其靜置1小時。之後，拭去附著之水，用力使玻璃紙膠帶(cellophane tape)壓接於棋盤格部分，並將膠帶的端部以45°之角度一舉剝離，藉由以下基準評價密接性。其結果，使用了實施例1之清漆之疊層體，其聚醯亞胺樹脂在熱水浸漬後且密接性評價前剝落。使用了實施例2之清漆之疊層體於下述評價基準為3，使用了實施例3及4之清漆之疊層體於下述評價基準為5，使用了實施例5之清漆之疊層體於下述評價基準為0，使用了實施例6之清漆之疊層體於下述評價基準為1。聚醯亞胺樹脂之剝落面積越小，密接性越優異。

(評價基準)

5：聚醯亞胺樹脂之剝落面積為0%(棋盤格的聚醯亞胺樹脂全部殘留)。

4：聚醯亞胺樹脂之剝落面積超過0%且未達5%。

3：聚醯亞胺樹脂之剝落面積為5%以上且未達15%。

2：聚醯亞胺樹脂之剝落面積為15%以上且未達35%。

1：聚醯亞胺樹脂之剝落面積為35%以上且未達65%。

0：聚醯亞胺樹脂之剝落面積為65%以上。

【0061】

實施例及比較例中使用之四羧酸成分及二胺成分、以及其縮寫等係如下述。

<四羧酸成分>

HPMDA：1,2,4,5-環己烷四甲酸二酐(式(1)表示之化合物，三菱瓦斯化學股份有限公司製)

CBDA：環丁烷四甲酸二酐(式(2)表示之化合物)

<二胺成分>

BisAP： α,α' -雙(4-胺基苯基)-1,3-二異丙基苯(式(7)表示之化合物，MITSUI FINE CHEMICALS股份有限公司製)

TMDA：1-(4-胺基苯基)-1,3,3-三甲基苯基二氫茛-6-胺和1-(4-胺基苯基)-1,3,3-三甲基苯基二氫茛-5-胺之混合物(式(3)表示之化合物，日本純良藥品股份有限公司製)

<烷氧基矽基胺化合物>

KBM-573：N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷(式(4)表示之化合物，信越化學工業股份有限公司製)

TMPS：N-甲基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷(式(5)表示之化合物)

【0062】

實施例及比較例中使用之溶劑及觸媒的縮寫等係如下述。

GBL： γ -丁內酯(三菱化學股份有限公司製)

TEA：三乙胺(關東化學股份有限公司製)

TEDA：三伸乙二胺(東京化成工業股份有限公司製)

【0063】

<聚醯亞胺樹脂清漆之製造>

實施例1

(步驟(A)：聚合步驟)

對於具備有不鏽鋼製半月型攪拌葉、氮氣導入管、安裝了冷卻管之迪安-斯塔克裝置、溫度計、玻璃製端蓋之300mL的5口圓底燒瓶，投入35.1958g(0.1318莫耳)的TMDA及77.7159g的GBL，並於乾燥氮氣(水分濃度：10ppm以下)環境下，系內溫度設為80°C，以轉速200rpm攪拌而得到溶液。再者，由氮氣導入管導入乾燥氮氣直至得到聚醯亞胺樹脂清漆為止。

在此溶液中，一次性添加29.5593g(0.1318莫耳)的HPMDA及14.5764g的GBL之後，投入作為醯亞胺化觸媒之0.7110g的TEA、0.0302g的TEDA及4.9903g的GBL，並藉由加熱包進行加熱，花費約30分鐘將反應系內溫度升至190°C。伴隨著反應之進行而收集餾去之成分，且同時將反應系內溫度保持於190°C並攪拌3小時，而得到聚合物溶液。

【0064】

(步驟(B)：聚醯亞胺樹脂清漆製造步驟)

在前述聚合物溶液中添加82.0983g的GBL之後，將系內溫度設為80°C，添加0.1203g的KBM-573、11.8604g的GBL，將反應系內溫度保持於80°C並攪拌4小時。將所得到之溶液予以冷卻，得到聚醯亞胺樹脂清漆。

【0065】

實施例2~9及比較例5~6

使步驟(A)中使用之四羧酸成分及二胺成分之種類和使用量為如表1中記載地實施，使步驟(A)之反應條件為如表1中記載地實施，使步驟(B)中使用之烷氧基矽基

胺化合物之種類和使用量為如表1中記載地實施，使步驟(B)之反應條件為如表1中記載地實施，除此以外，與實施例1同樣地進行，而得到聚醯亞胺樹脂清漆。

【0066】

比較例1~3

將步驟(A)中使用之四羧酸成分及二胺成分之種類和使用量變更為如表1中記載，且未實施步驟(B)，除此以外，與實施例1同樣地進行，而得到聚醯亞胺樹脂清漆。

【0067】

比較例4

於步驟(A)中與TMDA同時投入KBM-573，且於步驟(B)中未使用KBM-573，除此以外，與實施例1同樣地進行，而得到聚醯亞胺樹脂清漆。

【0068】

比較例7

於步驟(B)中，在聚合物溶液中添加GBL之後，將由氮氣導入管導入之氮氣變更為含水之氮氣(水分濃度：176ppm)，除此以外，與實施例1同樣地進行，而得到聚醯亞胺樹脂清漆。

【0069】

<聚醯亞胺-玻璃疊層體之製造>

將實施例及比較例中得到之聚醯亞胺樹脂清漆，藉由旋塗塗佈到玻璃基板上，並以加熱板於80°C保持20分鐘，之後，於空氣環境下、熱風乾燥機中、160°C加熱60分鐘使溶劑蒸發，得到聚醯亞胺-玻璃疊層體。

形成於玻璃基板上之由聚醯亞胺樹脂構成之聚醯亞胺層之厚度為5 μ m。

再者，此處所使用之玻璃基板，係使用將AN100玻璃(無鹼玻璃，AGC股份有限公司製，大小為100mm×100mm×0.7mm)藉由水、1%(w/v)氫氧化鉀水溶液予以清洗，並經UV照射者。

【0070】

[表1]

		實施例									比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	
步驟 (A)	四羧酸成分 (數字表示 莫耳比)	HPMDA(1)	100	100	100	100	100	100	100	-	100	100	100	-	100	100	100	100
		CBDA(2)	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	100	-	-	-	-
	二胺成分 (數字表示 莫耳比)	BisAP(7)	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	70	-	-	-	-	-
		TMDA(3)	100	100	100	100	100	100	30	100	100	100	30	100	100	100	100	100
	烷氧基矽基 胺化合物 ^{*)}	KBM-573(4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-
	反應環境		乾燥 氮氣	乾燥 氮氣	乾燥 氮氣	乾燥 氮氣	乾燥 氮氣	乾燥 氮氣	乾燥 氮氣	乾燥 氮氣	乾燥 氮氣	乾燥 氮氣	乾燥 氮氣	乾燥 氮氣	乾燥 氮氣	乾燥 氮氣	乾燥 氮氣	乾燥 氮氣
	反應時間	[hr]	3	5	7	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	反應溫度	[°C]	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190
步驟 (B)	烷氧基矽基 胺化合物 ^{*)}	KBM-573(4)	0.2	0.2	0.2	0.4	0.6	0.2	0.2	0.2	-	-	-	-	0.2	0.2	0.2	
		TMPS(5)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-
	反應環境		乾燥 氮氣	乾燥 氮氣	乾燥 氮氣	乾燥 氮氣	乾燥 氮氣	乾燥 氮氣	乾燥 氮氣	乾燥 氮氣	乾燥 氮氣	-	-	-	-	乾燥 氮氣	乾燥 氮氣	含水之 氮氣
反應溫度	[°C]	80	80	80	80	80	130	130	130	130	-	-	-	-	140	180	80	
物性 評價	薄膜膜厚	[μm]	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	密接性評價		5	5	5	5	5	5	5	5	5	0	0	0	0	0	0	

^{*)}烷氧基矽基胺化合物之欄之數字，係相對於四羧酸成分與前述二胺成分之合計量100質量份之質量份。

【0071】

如表1中所示，可知使用實施例之聚醯亞胺樹脂清漆而製成之聚醯亞胺-玻璃疊層體，儘管藉由低溫乾燥，但聚醯亞胺樹脂與玻璃之密接性仍優異。又，可知實施例之聚醯亞胺樹脂清漆係均勻，且清漆中含有之聚醯亞胺樹脂係可溶於溶劑。因而，可知本發明之聚醯亞胺樹脂清漆，能夠得到玻璃與聚醯亞胺樹脂之密接性優異之疊層體。又，可知本發明之製造方法中得到之聚醯亞胺樹脂清漆，能夠得到玻璃與聚醯亞胺樹脂之密接性優異之疊層體。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

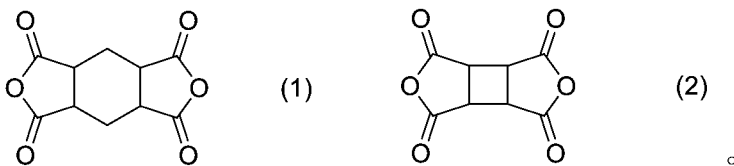
一種聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法，包括下列步驟(A)及下列步驟(B)，且從步驟(A)之開始時間點至步驟(B)之結束時間點係在乾燥氣體環境下；

步驟(A)：使含有脂肪族四羧酸二酐之四羧酸成分及含有芳香族二胺之二胺成分，在有機溶劑中，於100~210°C進行聚合，而得到聚合物之步驟；

步驟(B)：使步驟(A)中得到之聚合物與烷氧基矽基胺化合物於60~130°C進行反應之步驟。

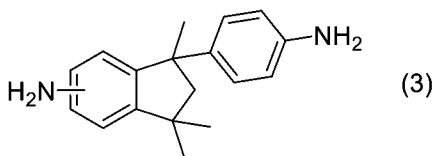
【請求項2】

如請求項1之聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法，其中，該四羧酸成分含有選自由下式(1)表示之化合物及下式(2)表示之化合物構成之群組中之至少一者，



【請求項3】

如請求項1或2之聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法，其中，該二胺成分含有下式(3)表示之化合物，



【請求項4】

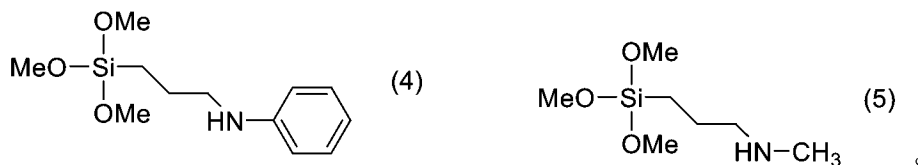
如請求項1至3中任一項之聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法，其中，該烷氧基矽基胺化合物之量，相對於該四羧酸成分與該二胺成分之合計量100質量份，為0.01~1.00質量份。

【請求項5】

如請求項1至4中任一項之聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法，其中，該烷氧基矽基胺化合物包含具有三烷氧基矽基之二級胺。

【請求項6】

如請求項1至5中任一項之聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法，其中，該烷氧基矽基胺化合物包含選自由下式(4)表示之化合物及下式(5)表示之化合物構成之群組中之至少一者，

**【請求項7】**

如請求項1至6中任一項之聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法，其中，該步驟(B)之反應溫度為80~130°C。

【請求項8】

如請求項1至7中任一項之聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法，其中，該有機溶劑包含選自由γ-丁內酯及N,N-二甲基乙醯胺構成之群組中之至少1種。

【請求項9】

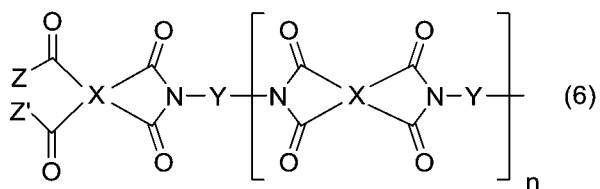
一種聚醯亞胺-玻璃疊層體之製造方法，係將如請求項1至8中任一項之聚醯亞胺樹脂清漆之製造方法中得到之聚醯亞胺樹脂清漆塗佈於玻璃表面，並於60~200°C進行加熱、乾燥，而得到聚醯亞胺-玻璃疊層體。

【請求項10】

如請求項9之聚醯亞胺-玻璃疊層體之製造方法，其中，該聚醯亞胺-玻璃疊層體具有聚醯亞胺層，該聚醯亞胺層之厚度為0.8~5 μm 。

【請求項11】

一種聚醯亞胺樹脂，含有下列通式(6)表示之結構，



式(6)中，X為4價脂肪族四羧酸殘基，Y為2價芳香族二胺殘基，Z為烷氧基矽基胺基，Z'為烷氧基矽基胺基或-OR¹，n為正整數；再者，R¹表示氫原子、碳數1~20之烴基。

【請求項12】

一種聚醯亞胺樹脂清漆，含有如請求項11之聚醯亞胺樹脂及有機溶劑。

【請求項13】

一種聚醯亞胺-玻璃疊層體，係如請求項11之聚醯亞胺樹脂與玻璃疊層而成。