

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96139616

※ 申請日期：96/10/23

※IPC 分類：C08G 73/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

聚醯亞胺樹脂 / POLYIMIDE RESIN

二、申請人：(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

(1) 新田股份有限公司 / NITTA CORPORATION (ニッタ株式会社)

(2) 井上真一 / INOUE Shinichi (井上真一)

代表人：(中文/英文)

(1) 新田長彦 / NITTA Takehiko (新田長彦)

住居所或營業所地址：(中文/英文)

(1) 日本國大阪府大阪市浪速區桜川 4 丁目 4 番 26 號

4-26, Sakuragawa 4-chome, Naniwa-ku, Osaka-shi, Osaka 556-0022,
JAPAN

(2) 日本國愛知縣常滑市千代ヶ丘 5 丁目 1 番地

5-1, Chiyogaoka, Tokoname-shi, Aichi 479-0834, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

(1)~(2) 日本 / Japan

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

(1) 西尾智博 / NISHIO Tomohiro (西尾智博)

(2) 井上清孝 / INOUE Kiyotaka

(3) 井上真一 / INOUE Shinichi (井上真一)

國 籍：(中文/英文)

(1)~(3) 日本 / Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2006/10/24；2006-288268

2.

3.

4.

5.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於柔軟性·撓曲性等優良之聚醯亞胺樹脂。

【先前技術】

聚醯亞胺樹脂作為工程塑膠而為人所知，其具有優良之物理強度·耐熱性等，因此近來於電氣·電子設備用途、汽車零件用途、航空·宇宙產業用途、商用設備用途等中之需求量急速高漲。一般而言，聚醯亞胺樹脂係藉由熱及觸媒等使由四羧酸二酐與二胺化合物合成之聚醯胺酸進行醯亞胺化而獲得。

然而，以此種方式獲得之聚醯亞胺樹脂雖強度·耐熱性等優良，但因樹脂構造剛直，故有缺乏柔軟性、撓曲性等不佳之問題。若將柔軟性·撓曲性等不佳之聚醯亞胺樹脂製成例如片材·薄膜等，則有片材·薄膜等產生翹曲之虞。又，例如，若用作皮帶等，則有於驅動過程中皮帶產生龜裂、或皮帶斷裂之虞。尤其，伴隨設備之小型化及高速化，使用小徑滑輪之情形變多，上述問題愈發顯著（例如，參照專利文獻 1、2）。因此，迫切期望開發出柔軟性·撓曲性等優於習知之聚醯亞胺樹脂之聚醯亞胺樹脂。

作為柔軟性·撓曲性等優良之聚醯亞胺樹脂，例如，專利文獻 3 中揭示有使二異氰酸酯化合物、包括雙官能性羥基末端聚丁二烯之一種以上之二醇化合物、與以既定之化學式表示之雙官能性羥基末端醯亞胺寡聚物反應而獲得之改質聚醯亞胺樹脂。專利文獻 4 中揭示有含有具有以既

定之通式表示之重複單元的聚醯亞胺樹脂之聚醯亞胺樹脂組成物。上述文獻中揭示，該等聚醯亞胺樹脂之柔軟性・撓曲性等優良。

然而，現狀是，即便為專利文獻 3、4 所揭示之聚醯亞胺樹脂，亦未必可獲得充分之柔軟性・撓曲性等。因此，期望開發出具有更優良之柔軟性・撓曲性等之聚醯亞胺樹脂。

[專利文獻 1] 日本專利特開 2006-133510 號公報(第 2 頁右欄 16-23 行)

[專利文獻 2] 日本專利特開 2006-243146 號公報(第 2 頁右欄 3-8 行)

[專利文獻 3] 日本專利特開 2006-104462 號公報

[專利文獻 4] 日本專利特開 2005-036025 號公報

【發明內容】

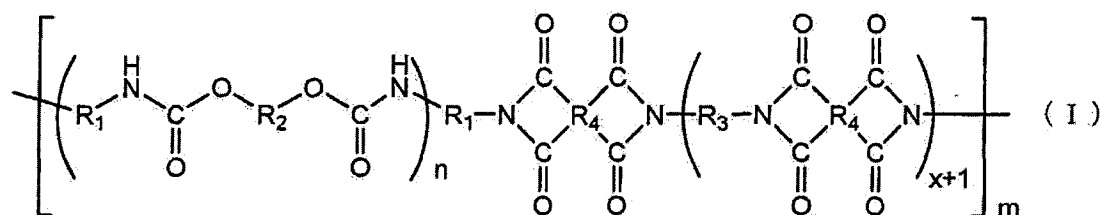
(發明所欲解決之問題)

本發明之課題在於提供柔軟性・撓曲性等優良之新型聚醯亞胺樹脂。

(解決問題之手段)

用以解決上述課題之本發明之聚醯亞胺樹脂係以通式 (I)：

◎[化 1]



[式中， R_1 表示含有芳香族環或脂肪族環之2價有機基。 R_2 表示重量平均分子量為100~10,000之2價有機基。 R_3 表示含有芳香族環、脂肪族環或脂肪族鏈之2價有機基。 R_4 表示含有4個以上之碳之4價有機基。 n 表示1~100之整數。 m 表示2~100之整數。 x 表示1~50之整數]表示。此本發明之聚醯亞胺樹脂係未於文獻中揭示之新型化合物。

(發明效果)

本發明之以上述通式(I)表示之聚醯亞胺樹脂含有聚胺基甲酸乙酯作為彈性體成分，並可控制於主鏈上連續之醯亞胺單元之分布，且以所需之比例(醯亞胺分率)導入該醯亞胺單元，故可容易地使彈性模數成為所需值。藉此，上述聚醯亞胺樹脂具有保持強度、耐熱性等，且柔軟性、撓曲性等優良之效果。

【實施方式】

本發明之聚醯亞胺樹脂係以上述通式(I)表示。該式中，上述 R_1 表示含有芳香族環或脂肪族環之2價有機基，作為該有機基，例如，可舉出：於可根據後述反應方程式(A)，與多元醇(b)形成胺基甲酸乙酯預聚物(c)之二異氰酸酯(a)中除去異氰酸基(-NCO)的殘基等。

上述 R_2 表示重量平均分子量為100~10,000、較佳為300~5,000之2價有機基，作為該有機基，例如，可舉出：於可根據反應方程式(A)，與二異氰酸酯(a)形成胺基甲酸乙酯預聚物(c)之多元醇(b)中除去2個羥基(-OH)的

殘基等。

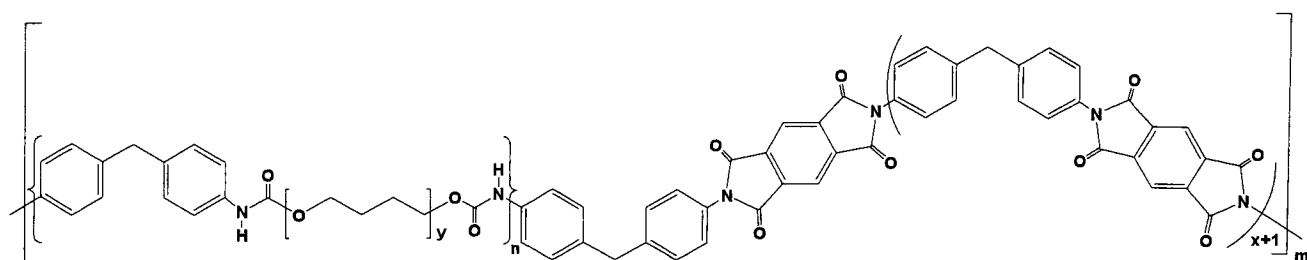
上述 R_3 表示含有芳香族環、脂肪族環或脂肪族鏈之 2 價有機基，作為該有機基，例如，可舉出：於自可根據後述反應方程式(B)，使胺基甲酸乙酯預聚物(c)、與二異氰酸酯(a)藉由脲鍵實現鏈伸長之碳數 6~27 之芳香族二胺化合物、碳數 6~24 之脂肪族二胺化合物及碳數 6~24 之脂環式二胺化合物中所選擇之至少一種二胺化合物中，除去胺基($-\text{NH}_2$)的殘基等。上述脂肪族鏈亦包含碳數為 1 者。

上述 R_4 表示含有 4 個以上之碳之 4 價有機基，作為該有機基，例如，可舉出：自可根據後述反應方程式(C)對脲鍵部導入醯亞胺單元之碳數 6~18 之芳香族四羧酸二酐及碳數 4~6 之脂環式四羧酸二酐中所選擇之至少一種四羧酸二酐(f)的殘基等。

n 表示 1~100、較佳為 2~50 之整數。 m 表示 2~100、較佳為 2~50 之整數。 x 表示 1~50、較佳為 1~30 之整數。

作為以上述通式(I)表示之聚醯亞胺樹脂(以下，亦稱為聚醯亞胺樹脂(I))之具體例，可舉出以下式(1)表示之聚醯亞胺樹脂等。

◎[化 2]



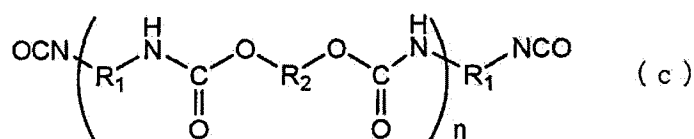
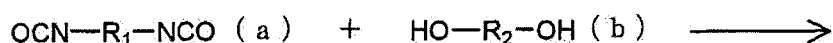
(1)

[式中， n 表示 1~100 之整數。 m 表示 2~100 之整數。
 x 表示 1~30 之整數。 y 表示 10~100 之整數。]

聚醯亞胺樹脂(I)較佳為，可容易地使彈性模數成為所需之值，且係以二胺化合物使由二異氰酸酯及多元醇所得之分子兩末端具有異氰酸基之胺基甲酸乙酯預聚物、與二異氰酸酯藉由脲鍵實現鏈伸長，並以四羧酸二酐對脲鍵部導入醯亞胺單元的嵌段共聚物。此種聚醯亞胺樹脂例如可經由以下所示之反應方程式(A)~(C)而製造。

[反應方程式(A)]

◎[化 3]



[式中， R_1 、 R_2 、 n 與上述相同。]

(胺基甲酸乙酯預聚物(c)之合成)

如上述反應方程式(A)所示，首先，由二異氰酸酯(a)及多元醇(b)獲得分子兩末端具有異氰酸基之胺基甲酸乙酯預聚物(c)。本發明之聚醯亞胺樹脂(I)以該胺基甲酸乙酯預聚物(c)為彈性體成分，故橡膠狀區域(室溫上下)之彈性模數變低，可更具彈性，並且可藉由控制該胺基甲酸乙酯預聚物(c)之分子量，而控制於主鏈上連續之醯亞胺胺單元之分布且以所需之比例導入該醯亞胺單元。

具體而言，作為上述二異氰酸酯(a)，例如，可舉出：

2,4-甲苯二異氰酸酯(TDI, Tolylene Diisocyanate)、2,6-甲苯二異氰酸酯(TDI)、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI, Diphenylmethane Diisocyanate)、聚合MDI(Cr.MDI)、二甲氧基苯胺二異氰酸酯(DADL, Dianisidine Diisocyanate)、二苯基醚二異氰酸酯(PEDI)、鄰聯甲苯二異氰酸酯(TODI, Bitolylene Diisocyanate)、萘二異氰酸酯(NDI, Naphthalene Diisocyanate)、六亞甲基二異氰酸酯(HMDI, Hexamethylene Diisocyanate)、異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI, Isophorone Diisocyanate)、離胺酸二異氰酸酯甲酯(LDI, Lysine Diisocyanate)、間二甲苯二異氰酸酯(MXDI, Metaxylylene Diisocyanate)、2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯(TMDI, Trimethyl-hexamethylene Diisocyanate)、2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯(TMDI)、二聚酸二異氰酸酯(DDI, Dimer acid Diisocyanate)、亞異丙基雙(4-環己基異氰酸酯)(IPCI, Isopropylidene Bis(4-Cyclohexyl Isocyanate))、環己基甲烷二異氰酸酯(氫化MDI)、甲基環己烷二異氰酸酯(氫化TDI)、TDI二聚物(TT)等,該等可使用1種或混合使用2種以上,較佳為使用經減壓蒸餾者。

作為上述多元醇(b),例如,可舉出:聚丙二醇(PPG, Polypropylene Glycol)、聚氧伸丁二醇(PTMG, Polyoxytetramethylene Glycol)、聚合物多元醇等聚醚多元醇;己二酸酯系多元醇(縮合聚酯多元醇)、聚己內酯

系多元醇等聚酯多元醇；聚碳酸酯多元醇；聚丁二烯多元醇；丙烯酸多元醇等，該等可使用 1 種或混合使用 2 種以上。

對於多元醇(b)，較佳為使用於 70～90℃、1～5 mmHg、10 小時～30 小時左右之條件下經減壓乾燥者。又，較佳為，多元醇(b)之重量平均分子量為 100～10,000，較佳為 300～5,000。上述重量平均分子量係以凝膠滲透層析儀(GPC, Gel Permeation Chromatography)對多元醇(b)進行測定，並對所獲得之測定值進行聚苯乙烯換算而得之值。

就反應而言，於以既定之比例混合上述所例示之二異氰酸酯(a)與多元醇(b)後，於氬氣等惰性氣體環境下，於室溫反應 1 小時～5 小時左右即可。二異氰酸酯(a)與多元醇(b)之混合，較佳為與多元醇(b)相比過量地添加二異氰酸酯(a)，具體而言，較佳為，以二異氰酸酯(a)與多元醇(b)之莫耳比(二異氰酸酯/多元醇)為 2 以上、較佳為 2～5 之比例混合。藉此，於後述反應方程式(B)中，可使游離之二異氰酸酯(a)存在於反應系內，從而可有效地進行反應。

較佳為，所獲得之胺基甲酸乙酯預聚物(c)之重量平均分子量為 300～50,000，較佳為 500～45,000。若將胺基甲酸乙酯預聚物(c)之重量平均分子量控制於該範圍內，以所需之比例導入醯亞胺單元，則可獲得保持強度·耐熱性等、且柔軟性·撓曲性等優良之聚醯亞胺樹脂(I)。

更具體而言，若使胺基甲酸乙酯預聚物(c)之重量平均分子量處於上述既定之範圍，則可控制於主鏈上連續之醯亞胺單元之分布，且以所需之比例(醯亞胺分率)導入該醯亞胺單元。亦即，可使聚醯亞胺樹脂(I)之醯亞胺分率(醯亞胺成分含有率)為45重量%以上，較佳為45~90重量%。該醯亞胺分率意指聚醯亞胺樹脂中之醯亞胺成分之比例，若調整該醯亞胺分率，則可調整聚醯亞胺樹脂(I)之彈性模數。亦即，可藉由調整上述醯亞胺分率，容易地使聚醯亞胺樹脂(I)之彈性模數成為所需值。尤其，若使醯亞胺分率為45重量%以上，則可使導入主鏈之連續之醯亞胺單元之分布及比例最佳化，其結果，聚醯亞胺樹脂(I)成為可保持強度·耐熱性等，且柔軟性·撓曲性等確實優良者。

上述醯亞胺分率係可根據原料亦即二異氰酸酯(a)、多元醇(b)、後述二胺化合物(d)及四羧酸二酐(f)之添加量而算出之值，更具體而言，係可根據下式(α)算出之值。

◎[數1]

$$\text{醯亞胺分率}(\%) = [(W_{a'} + W_c + W_d) / W_{\text{總計}}] \times 100 \cdots (\alpha)$$

$$W_{\text{總計}} : W_a + W_b + W_c + W_d$$

W_a : 二異氰酸酯添加量(莫耳)×二異氰酸酯式量

W_b : 多元醇添加量(莫耳)×多元醇式量

W_c : 二胺化合物添加量(莫耳)×二胺化合物式量

W_d : 四羧酸二酐添加量(莫耳)×四羧酸二酐式量

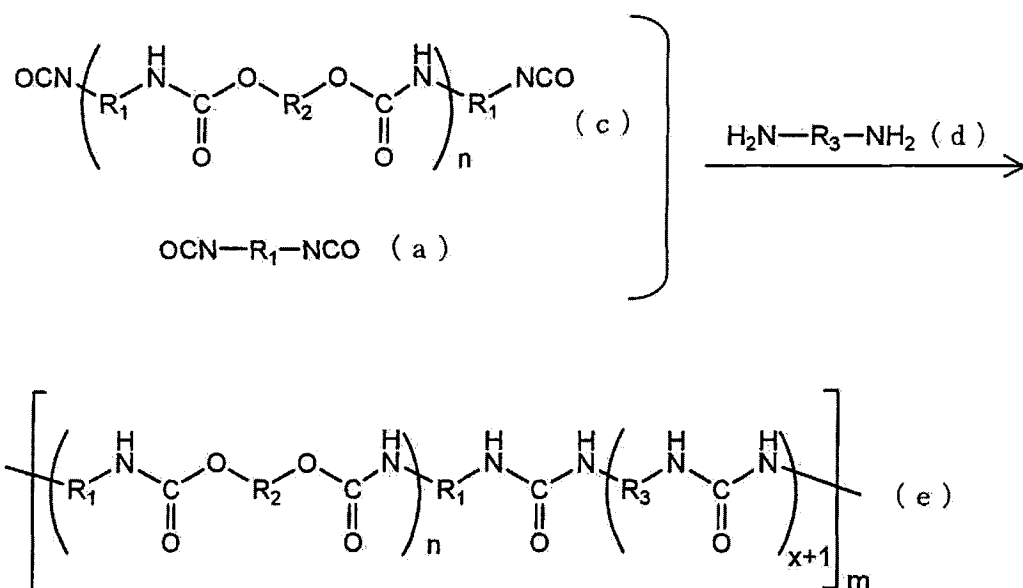
$W_{a'}$: [二異氰酸酯添加量(莫耳) - 多元醇添加量(莫耳)] × 二異氰酸酯式量

耳)] $\times$ 二異氰酸酯式量

又，胺基甲酸乙酯預聚物(c)之重量平均分子量於上述範圍內越小，可獲得越硬之聚醯亞胺樹脂(I)。相對於此，上述分子量小於300時，有聚醯亞胺樹脂(I)變得過硬，柔軟性下降之虞。又，大於50,000時，有聚醯亞胺樹脂(I)變得過軟，強度及耐熱性下降之虞，故欠佳。上述重量平均分子量係以GPC對胺基甲酸乙酯預聚物(c)進行測定，並對所得之測定值進行聚苯乙烯換算而得之值。

[反應方程式(B)]

◎[化4]



[式中， $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 、 n 、 m 、 x 與上述相同。]

(聚胺基甲酸乙酯-脲化合物(e)之合成)

其次，使用上述所得之胺基甲酸乙酯預聚物(c)、及二異氰酸酯(a)，根據反應方程式(B)合成作為醯亞胺前驅物之聚胺基甲酸乙酯-脲化合物(e)。亦即，以二胺化合物(d)使胺基甲酸乙酯預聚物(c)、與二異氰酸酯(a)藉由脲鍵實

現鏈伸長而獲得聚胺基甲酸乙酯-脲化合物(e)。

此處，如上述反應步驟(A)中所說明，若以既定之莫耳比混合二異氰酸酯(a)與多元醇(b)，則游離之二異氰酸酯(a)存在於反應系內，故可利用該游離之二異氰酸酯(a)有效地合成聚胺基甲酸乙酯-脲化合物(e)。因此，於該情況下，即便於反應步驟(B)中不添加二異氰酸酯(a)亦可進行反應，但亦可視需要添加二異氰酸酯(a)。

作為上述二胺化合物(d)，例如，可舉出：1,4-二胺基苯(別名：對苯二胺，簡稱：PPD)、1,3-二胺基苯(別名：間苯二胺，簡稱：MPD)、2,4-二胺基甲苯(別名：2,4-甲苯二胺，簡稱：2,4-TDA)、4,4'-二胺基二苯基甲烷(別名：4,4'-亞甲基二苯胺，簡稱：MDA)、4,4'-二胺基二苯基醚(別名：4,4'-氧化二苯胺，簡稱：ODA、DPE)、3,4'-二胺基二苯基醚(別名：3,4'-氧化二苯胺，簡稱：3,4'-DPE)、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯(別名：鄰聯甲苯胺，簡稱：TB)、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯(別名：間聯甲苯胺，簡稱：m-TB)、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(簡稱：TFMB)、3,7-二胺基-二甲基二苯并噻吩-5,5-二氧化物(別名：鄰聯甲苯胺砒，簡稱：TSN)、4,4'-二胺基二苯基酮、3,3'-二胺基二苯基酮、4,4'-雙(4-胺基苯基)硫醚(別名：4,4'-硫代二苯胺，簡稱：ASD)、4,4'-二胺基二苯基砒(別名：4,4'-磺基二苯胺，簡稱：ASN)、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺(簡稱：DABA)、1,n-雙(4-胺基苯氧基)烷($n=3、4、5$ ，簡稱：DAnMG)、1,3-雙(4-胺基苯

氧基)-2,2-二甲基丙烷(簡稱：DANPG)、1,2-雙[2-(4-胺基苯氧基)乙氧基]乙烷(簡稱：DA3EG)、9,9-雙(4-胺基苯基)蒽(簡稱：FDA)、5(6)-胺基-1-(4-胺基甲基)-1,3,3-三甲基茚烷、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯(簡稱：TPE-Q)、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯(別名：間苯二酚氧化二苯胺，簡稱：TPE-R)、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯(簡稱：APB)、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯(簡稱：BAPB)、4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、2,2-雙(4-胺基苯氧基苯基)丙烷(簡稱：BAPP)、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砒(簡稱：BAPS)、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砒(簡稱：BAPS-M)、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷(簡稱：HFBAPP)、3,3'-二羧基-4,4'-二胺基二苯基甲烷(簡稱：MBAA)、4,6-二羥基-1,3-苯二胺(別名：4,6-二胺基間苯二酚)、3,3'-二羥基-4,4'-二胺基聯苯(別名：3,3'-二羥基聯苯胺，簡稱：HAB)、3,3',4,4'-四胺基聯苯(別名：3,3'-二胺基聯苯胺，簡稱：TAB)等碳數 6~27 之芳香族二胺化合物；1,6-六亞甲基二胺(HMDA)、1,8-八亞甲基二胺(OMDA，Octamethylenediamine)、1,9-九亞甲基二胺、1,12-十二亞甲基二胺(DMDA，Dodecamethylenediamine)、1-胺基-3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己烷(別名：異佛爾酮二胺)、4,4'-二環己基甲烷二胺、環己烷二胺等碳數 6~24 之脂肪族或脂環式二胺化合物；1,3-雙(3-胺基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷等聚矽氧系二胺化合物等，該等可使用 1 種或混合使用 2 種以上。

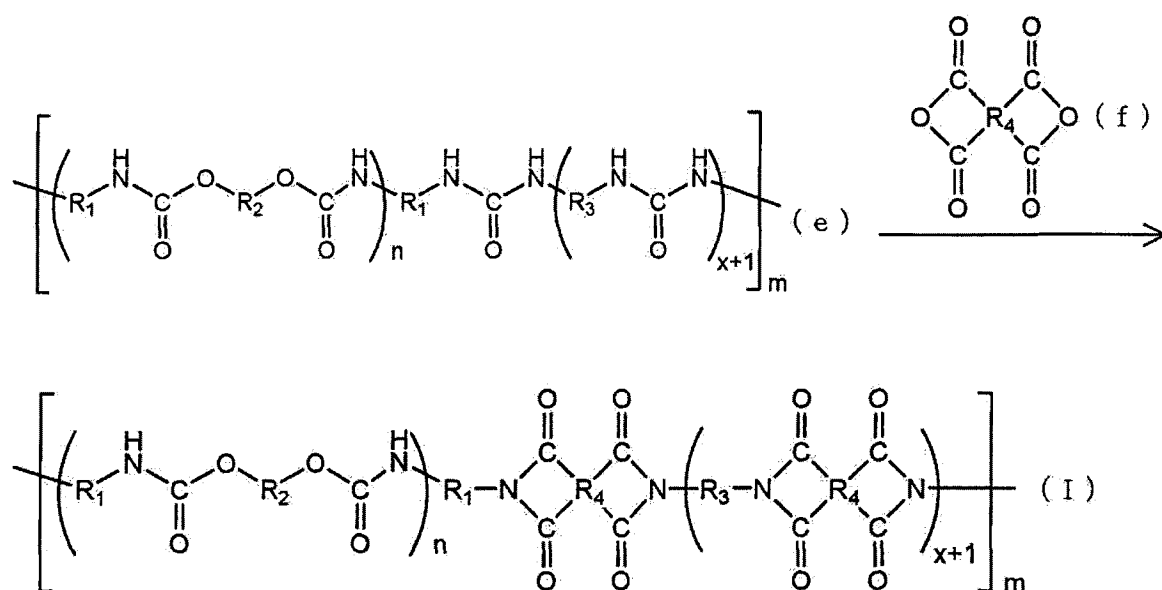
尤其於使用 1,6-六亞甲基二胺(HMDA)時，可獲得強度優異之聚醯亞胺樹脂(I)。

就反應而言，以等莫耳、較佳為 NCO/NH₂ 比為 1.0 左右之比例將胺基甲酸乙酯預聚物(c)及二異氰酸酯(a)、與上述所例示之二胺化合物(d)加以混合後，於氬氣等惰性氣體環境下，於室溫～100℃、較佳為 50～100℃，進行 2 小時～30 小時左右之溶液聚合反應或整體聚合反應即可。

作為上述溶液聚合反應中可使用之溶劑，例如，可舉出：N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP，N-Methyl-2-Pyrrolidone)、N-己基-2-吡咯啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等，尤佳為 N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、N-己基-2-吡咯啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。該等溶劑可使用 1 種或混合使用 2 種以上，較佳為，使用依常法加以脫水處理者。

[反應方程式(C)]

◎[化 5]



[式中， $R_1 \sim R_4$ 、 n 、 m 、 x 與上述相同。]

(聚醯亞胺樹脂(I)之合成)

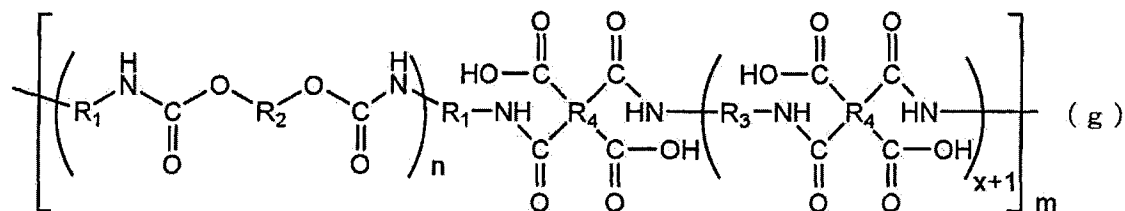
使用上述所得之聚胺基甲酸乙酯-脲化合物(e)，根據反應方程式(C)合成聚醯亞胺樹脂(I)。亦即，以四羧酸二酐(f)對脲鍵部導入醯亞胺單元而獲得作為嵌段共聚物之聚醯亞胺樹脂(I)。

具體而言，作為上述四羧酸二酐(f)，例如，可舉出：均苯四甲酸酐(PMDA, Pyromellitic Dianhydride)、氧化二鄰苯二甲酸二酐(ODPA, Oxydiphthalic Anhydride)、聯苯-3,4,3',4'-四羧酸二酐(BPDA)、二苯基酮-3,4,3',4'-四羧酸二酐(BTDA)、二苯基砜-3,4,3',4'-四羧酸二酐(DSDA)、4,4'-(2,2-六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸二酐(6FDA)、間(對)聯三苯-3,4,3',4'-四羧酸二酐等碳數 6~18 之芳香族四羧酸二酐；環丁烷-1,2,3,4-四羧酸二酐、1-羧基甲基-2,3,5-環戊烷三羧酸-2,6:3,5-二酐等碳數 4~6 之脂環式四羧酸二酐等，該等可使用 1 種或混合使用 2 種以上。

反應係聚胺基甲酸乙酯-脲化合物(e)與四羧酸二酐(f)之醯亞胺化反應。該醯亞胺化反應可於溶劑下、或無溶劑下之任一條件下進行。於溶劑條件下進行醯亞胺化反應之情況，首先，將聚胺基甲酸乙酯-脲化合物(e)、與上述所例示之四羧酸二酐(f)以既定之比例加入溶劑中，於氫氣等惰性氣體環境下，於 100~300℃，較佳為 135~200℃，更佳為 150~170℃，反應 1 小時~10 小時左右，獲得含

有以下式(g)表示之聚胺基甲酸乙酯醯胺酸(PUA)之溶液(PUA 溶液)。

◎[化 6]



[式中， $R_1 \sim R_4$ 、 n 、 m 、 x 與上述相同。]

此處，對於聚胺基甲酸乙酯-脲化合物(e)與四羧酸二酐(f)之混合，較佳為，以聚胺基甲酸乙酯-脲化合物(e)之合成中使用之二胺化合物(d)與四羧酸二酐(f)之混合比(莫耳)為二胺化合物(d)：四羧酸二酐(f)=1：2～1：2.02之範圍的比例加以混合。藉此，可對脲鍵部可靠地導入醯亞胺單元。

作為可使用之溶劑，可例示：與上述反應方程式(B)之溶液聚合反應中使用之溶劑的例示相同之溶劑。再者，於在反應方程式(B)中以溶液聚合反應獲得聚胺基甲酸乙酯-脲化合物(e)之情況，亦可於該溶劑中進行醯亞胺化反應。

繼而，使上述獲得之 PUA 溶液流入至例如離心成形機等中，於 100～300℃，較佳為 135～200℃，更佳為 150～170℃，以 100～2,000 rpm，離心成形 30 分鐘～2 小時左右而成形為片狀，獲得 PUA 片材。

接著，對該 PUA 片材進行加熱處理(脫水縮合反應)，藉此獲得片狀之以通式(I)表示之聚醯亞胺樹脂(聚胺基甲

酸乙酯鹽亞胺：PUI)。加熱處理較佳為於 PUA 片材不會產生熱分解之條件下進行，例如，較佳為，於減壓條件下，於 $150\sim 450^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ ，加熱處理 1 小時 $\sim$ 5 小時左右。所獲得之片材(PUI 片材)之厚度例如為 $50\sim 500\ \mu\text{m}$ 左右。

於無溶劑條件下進行鹽亞胺化反應之情況，除可於通常之攪拌槽型反應器中進行之外，亦可於具備具有排氣系統之加熱手段之擠出機中進行，故可擠出所獲得之聚鹽亞胺樹脂(I)，直接成形為薄膜狀或板狀。

以上述方式而獲得之聚鹽亞胺樹脂(I)，可藉由調整上述所說明之鹽亞胺分率，而容易地使聚鹽亞胺樹脂(I)之彈性模數成為所需之值。具體而言，較佳為，上述彈性模數、亦即 50°C 之貯存模數 E' 為 $1.1\times 10^8\ \text{Pa}$ 以上，較佳為 $1.1\times 10^8\sim 6.0\times 10^9\ \text{Pa}$ 。藉此，聚鹽亞胺樹脂(I)成為可保持強度·耐熱性等，且柔軟性·撓曲性等確實優良者。如後述，該 50°C 之貯存模數 E' 係使用動態黏彈性測定裝置進行測定而獲得之值。

作為聚鹽亞胺樹脂(I)成為可保持強度·耐熱性等、且柔軟性·撓曲性等確實優良者之理由，可推測出下述理由。亦即，如上述所說明，本發明之聚鹽亞胺樹脂(I)，可控制於主鏈上連續之鹽亞胺單元之分布且以所需之比例(鹽亞胺分率)導入該鹽亞胺單元，故包含該鹽亞胺單元之硬鏈段之凝集均勻且強固。因此，聚鹽亞胺樹脂(I)形成更均勻且強固之微相分離構造，其結果，即便含有聚

胺基甲酸乙酯作為柔軟成分而賦予柔軟性・撓曲性等，亦可具有高強度及高耐熱性。

較佳為，聚醯亞胺樹脂(I)之重量平均分子量為10,000~1000,000，較佳為50,000~800,000，更佳為50,000~500,000。相對於此，若上述分子量小於10,000，則有強度及耐熱性下降之虞，若大於1000,000，則有成形性下降之虞，故欠佳。上述重量平均分子量係由以GPC對上述PUA溶液進行測定、並將所獲得之測定值進行聚苯乙烯換算而得之值所導出之值。再者，以GPC測定上述PUA溶液而不是聚醯亞胺樹脂(I)之原因為，聚醯亞胺樹脂(I)不溶於GPC之測定溶劑。

本發明之聚醯亞胺樹脂可利用通常所使用之射出成形機、擠出成形機、吹塑成形機等容易地成形，可用於例如片材、薄膜、皮帶、管子、軟管、輥齒輪、封裝材料、隔音材料、防震材料、皮靴(boots)、墊片、帶層壓製品、被覆材料、全蒸發用分離膜、光學非線性材料、彈性纖維、壓電元件、致動器、其他各種汽車零件、工業機械零件、運動用品等，但並不限定於該等用途。

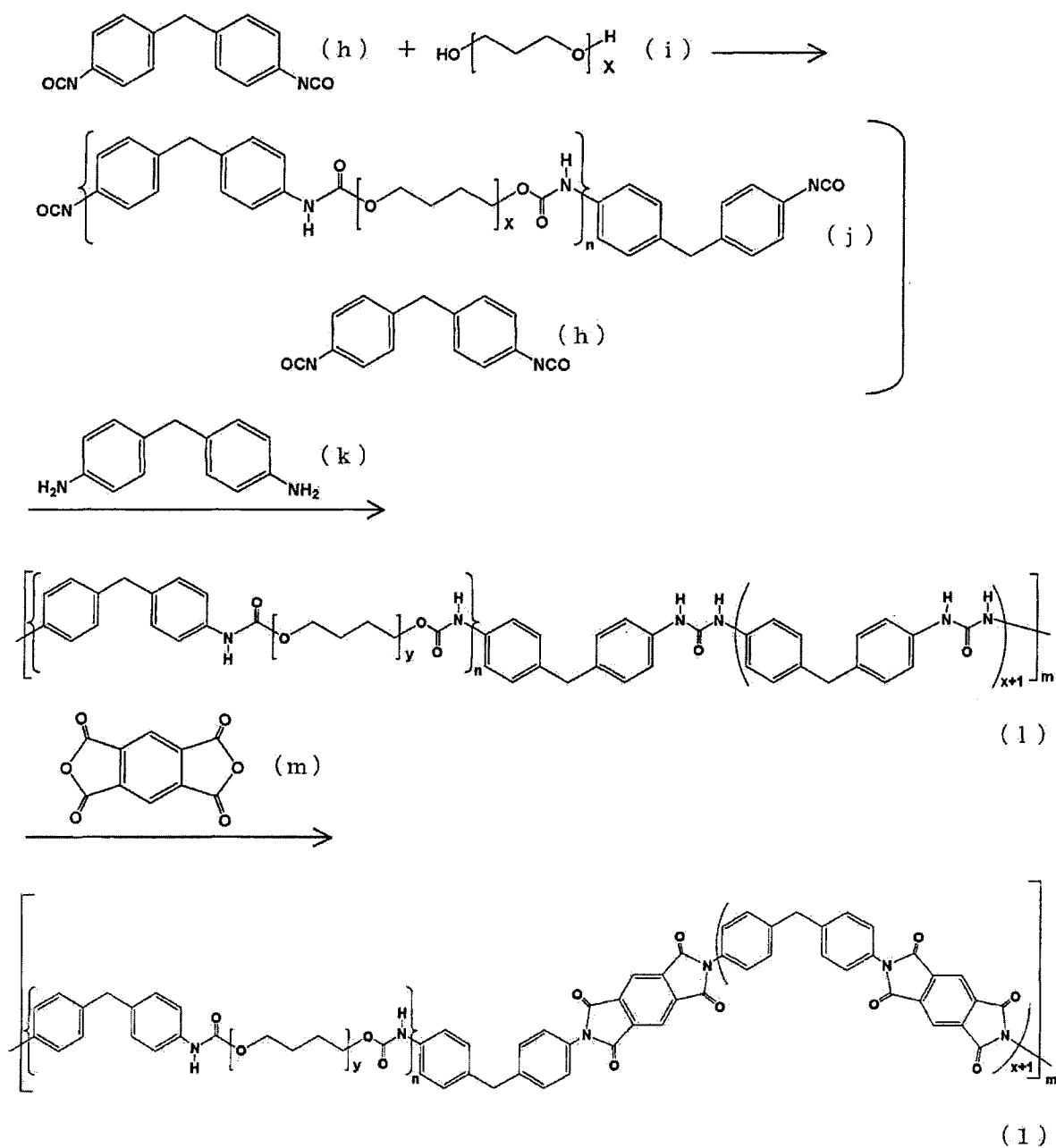
以下，舉出合成例及實施例就本發明之聚醯亞胺樹脂加以詳細說明，但本發明並非僅限定於下述合成例及實施例。

下述實施例中使用之聚醯亞胺樹脂為以下2種。

<合成例1>

根據下式合成聚醯亞胺樹脂(1)。

◎ [化 7]



[式中， n 表示 1~100 之整數。 m 表示 2~100 之整數。
 x 表示 1~30 之整數。 y 表示 10~100 之整數。]

(胺基甲酸乙酯預聚物(j)之合成)

首先，對 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)(h)[日本聚胺基甲酸乙酯工業(股)公司製造]進行減壓蒸餾。又，以 80℃、2~3 mmHg、24 小時之條件對聚氧伸丁二醇

(PTMG)(i)[保土谷化學(股)公司製造之商品名「PTMG1000」,重量平均分子量:1,000]進行減壓乾燥。

其次,將 40.7 g 上述 MDI(h)、及 59.3 g PTMG(i)分別加入至具有攪拌機及氣體導入管之 500 ml 之四口可拆式燒瓶[莫耳比(二異氰酸酯/多元醇)為 2.7],於氫氣環境下,於 80°C 攪拌 2 小時,獲得含有分子兩末端具有異氰酸基之胺基甲酸乙酯預聚物(j)之反應物。根據利用 GPC 對該反應物進行測定後,以聚苯乙烯換算而得之值,胺基甲酸乙酯預聚物(j)之重量平均分子量為 0.67×10^4 。又,根據 GPC 之測定結果,確認反應物中存在游離之 MDI(h)。(聚胺基甲酸乙酯-脲化合物(1)之合成)

將使 10 g 上述所獲得之含有胺基甲酸乙酯預聚物(j)及游離之 MDI(h)之反應物,溶解於 60 ml 之經脫水處理之 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)所得者、及使 2.056 g 4,4'-二胺基二苯基甲烷(MDA)(k)溶解於 20 ml 之經脫水處理之 NMP 所得者分別加入至具備攪拌機及氣體導入管之 500 ml 之四口可拆式燒瓶,於氫氣環境下,於室溫(23°C)攪拌 24 小時,獲得聚胺基甲酸乙酯-脲化合物(1)之溶液。

(聚醯亞胺樹脂(1)之合成)

於上述所獲得之聚胺基甲酸乙酯-脲化合物(1)之溶液中,加入 4.524 g 均苯四甲酸酐(PMDA)(m),於氫氣環境下,於 150°C 攪拌 2 小時,獲得聚胺基甲酸乙酯醯胺酸(PUA)溶液。其次,使該 PUA 溶液流入至離心成形機,於 150°C,以 1,000 rpm 離心成形 1 小時而獲得 PUA 片材。於減壓乾

燥器內於 200°C 對該 PUA 片材進行 2 小時加熱處理(脫水縮合反應)，獲得厚度為 100 μm 之片狀聚醯亞胺樹脂(1)(PUI 片材)(醯亞胺分率：52 重量%)。目測觀察該 PUI 片材，結果發現未產生翹曲。再者，上述醯亞胺分率係根據上述式(α)計算所得之值。

利用 KBr 法對所獲得之聚醯亞胺樹脂(1)測定 IR 光譜。將其結果示於圖 1。

圖 1 表明，於 1780 cm^{-1} 、1720 cm^{-1} 及 1380 cm^{-1} 處觀察到源自於醯亞胺環之吸收。

< 合成例 2 >

除將 40.7 g MDI(h)設為 36.0 g、將 59.3 g PTMG(i)設為 64.0 g[莫耳比(二異氰酸酯/多元醇)為 2.2]以外，以與上述合成例 1 相同之方法，獲得含有重量平均分子量為 1.0×10^4 之胺基甲酸乙酯預聚物(j)之反應物。以與合成例 1 相同之方法，確認所獲得之反應物中存在游離之 MDI(h)。其次，除將 2.056 g MDA(k)設為 1.586 g 以外，以與上述合成例 1 相同之方法，獲得聚胺基甲酸乙酯-脲化合物(1)之溶液。

除將加入至該聚胺基甲酸乙酯-脲化合物(1)之溶液中 4.524 g PMDA(m)設為 3.49 g 以外，以與上述合成例 1 相同之方法，獲得厚度為 100 μm 之片狀聚醯亞胺樹脂(2)(PUI 片材)(醯亞胺分率：47 重量%)。目測觀察該 PUI 片材，結果發現未產生翹曲。以與上述合成例 1 相同之方法，對所獲得之聚醯亞胺樹脂(2)測定 IR 光譜。將其結果

示於圖 2。

圖 2 表明，於 1780 cm^{-1} 、 1720 cm^{-1} 及 1380 cm^{-1} 處觀察到源自於醯亞胺環之吸收。

將上述所獲得之聚醯亞胺樹脂(1)、(2)示於表 1。

◎[表 1]

聚醯亞胺樹脂	(1)	(2)
胺基甲酸乙酯預聚物 重量平均分子量(Mw)	0.67×10^4	1.0×10^4
醯亞胺分率 (重量%)	52	47

[實施例 1]

對上述合成例 1、2 中獲得之聚醯亞胺樹脂(1)、(2)之各 PUI 片材進行拉伸試驗及動態黏彈性試驗。以下表示各試驗方法，並且將其結果示於表 2 及圖 3、圖 4。

(拉伸試驗方法)

將 PUI 片材以 3 號啞鈴打製，以標線間距為 20 mm、500 mm/分鐘之條件，依據 JIS K6251，分別測定應力、斷裂強度(TB)及伸長率(EB)。

(動態黏彈性試驗方法)

使用精工電子有限公司(Seiko Instruments Inc.)製造之動態黏彈性測定裝置「DMS 6100」，於 20 Hz、5°C/分鐘、 $-100 \sim 400^\circ\text{C}$ 之升溫過程中進行測定。

[比較例 1]

除使用宇部興產製造之商品名「U-Varnish-A」作為 PUA 溶液以外，以與上述實施例 1 相同之方法，獲得 PUA 片材，以與上述實施例 1 相同之方法，對該 PUA 片材進行加熱處理（脫水縮合反應），獲得厚度為 100 μm 之 PUI 片材。目測觀察該 PUI 片材，結果發現產生翹曲。其次，以與上述實施例 1 相同之方法，對獲得之 PUI 片材進行拉伸試驗及動態黏彈性試驗。將其結果示於表 2。

◎[表 2]

聚醯亞胺樹脂	(1)	(2)	比較例 1
胺基甲酸乙酯預聚物 重量平均分子量(Mw)	0.67×10^4	1.0×10^4	—
醯亞胺分率 (重量%)	52	47	—
斷裂強度 TB(MPa)	45	43	160
伸長率 EB(%)	250	310	70
50°C 之貯存模數 E' (Pa)	3.4×10^8	1.1×10^8	1.89×10^9
片材有無翹曲	無	無	有

根據表 1 及表 2 可知，含有聚胺基甲酸乙酯作為彈性體成分之聚醯亞胺樹脂(1)、(2)，可藉由控制胺基甲酸乙酯預聚物之分子量，而控制於主鏈上連續之醯亞胺單元之分布且以所需之比例（醯亞胺分率）導入該醯亞胺單元。繼

而，可藉由調整醯亞胺分率，而調整 50°C 之貯存模數 E' 。

又，根據表 2 及圖 3 可知，聚醯亞胺樹脂(1)、(2)具有優良之物理強度(應力·斷裂強度)、以及柔軟性(伸長率·片材有無翹曲)。根據該結果，可期待聚醯亞胺樹脂(1)、(2)亦具有優良之撓曲性。進而，根據圖 4 可知，聚醯亞胺樹脂(1)、(2)亦具有優良之耐熱性。相對於此，比較例 1 之聚醯亞胺樹脂顯示斷裂強度優良之結果，但就柔軟性(伸長率·片材有無翹曲)而言，顯示顯著低於聚醯亞胺樹脂(1)、(2)之結果。

【圖式簡單說明】

圖 1 係由合成例 1 所獲得之聚醯亞胺樹脂(1)之 IR 光譜。

圖 2 係由合成例 2 所獲得之聚醯亞胺樹脂(2)之 IR 光譜。

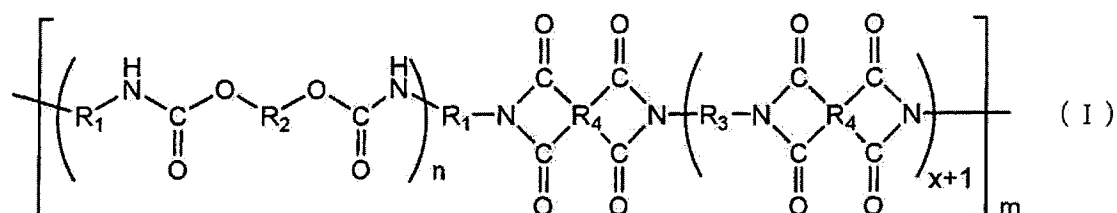
圖 3 係表示實施例 1 之拉伸試驗之結果之圖表。

圖 4 係表示實施例 1 之動態黏彈性試驗之結果之圖表。

五、中文發明摘要：

本發明係以通式(I)：

◎[化 10]



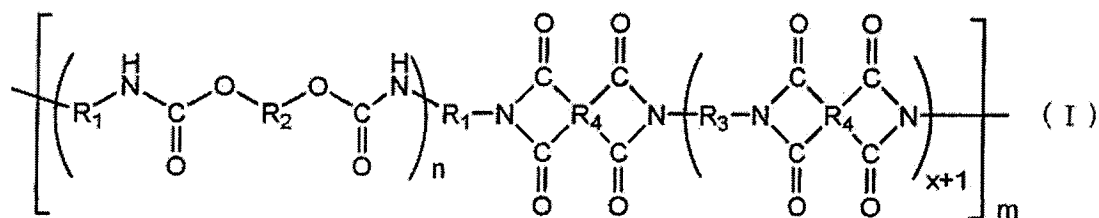
[式中，R₁表示含有芳香族環或脂肪族環之2價有機基。R₂表示重量平均分子量為100~10,000之2價有機基。R₃表示含有芳香族環、脂肪族環或脂肪族鏈之2價有機基。R₄表示含有4個以上之碳之4價有機基。n表示1~100之整數。m表示2~100之整數。x表示1~50之整數]所表示之聚醯亞胺樹脂。該聚醯亞胺樹脂保持強度·耐熱性等，且柔軟性·撓曲性等優良。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種聚醯亞胺樹脂，其以係通式(I)所表示：

◎[化 8]



[式中， R_1 表示含有芳香族環或脂肪族環之2價有機基， R_2 表示重量平均分子量為100~10,000之2價有機基， R_3 表示含有芳香族環、脂肪族環或脂肪族鏈之2價有機基， R_4 表示含有4個以上之碳之4價有機基， n 表示1~100之整數， m 表示2~100之整數， x 表示1~50之整數]。

2. 如申請專利範圍第1項之聚醯亞胺樹脂，其中，上述通式(I)中，上述 R_1 係於可與多元醇形成胺基甲酸乙酯預聚物之二異氰酸酯中除去異氰酸基(-NCO)的殘基，上述 R_2 係於可與二異氰酸酯形成胺基甲酸乙酯預聚物之多元醇中除去2個羥基(-OH)的殘基。

3. 如申請專利範圍第1項之聚醯亞胺樹脂，其中，上述通式(I)中，上述 R_3 係於自可使胺基甲酸乙酯預聚物與二異氰酸酯藉由脲鍵實現鏈伸長之碳數6~27之芳香族二胺化合物、碳數6~24之脂肪族二胺化合物及碳數6~24之脂環式二胺化合物中所選擇之至少一種二胺化合物中，除去胺基(-NH₂)的殘基。

4. 如申請專利範圍第 1 項之聚醯亞胺樹脂，其中，上述通式 (I) 中，上述 R_4 係自可對脲鍵部導入醯亞胺單元之均苯四甲酸酐 (PMDA)、氧化二鄰苯二甲酸二酐 (ODPA)、聯苯-3, 4, 3', 4'-四羧酸二酐 (BPDA)、二苯基酮-3, 4, 3', 4'-四羧酸二酐 (BTDA)、二苯基砜-3, 4, 3', 4'-四羧酸二酐 (DSDA)、4, 4'-(2, 2-六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸二酐 (6FDA)、間(對)聯三苯-3, 4, 3', 4'-四羧酸二酐之碳數 6~18 之芳香族四羧酸二酐；及環丁烷-1, 2, 3, 4-四羧酸二酐、1-羧基甲基-2, 3, 5-環戊烷三羧酸-2, 6:3, 5-二酐之碳數 4~6 之脂環式四羧酸二酐中所選擇之至少一種四羧酸二酐的殘基。

5. 如申請專利範圍第 1 項之聚醯亞胺樹脂，其係以二胺化合物使由二異氰酸酯及多元醇所得之分子兩末端具有異氰酸基之胺基甲酸乙酯預聚物、與二異氰酸酯藉由脲鍵實現鏈伸長，並以四羧酸二酐對脲鍵部導入醯亞胺單元而獲得的嵌段共聚物。

6. 如申請專利範圍第 5 項之聚醯亞胺樹脂，其中，上述二異氰酸酯與多元醇之莫耳比(二異氰酸酯/多元醇)為 2 以上。

7. 如申請專利範圍第 5 項之聚醯亞胺樹脂，其中，上述胺基甲酸乙酯預聚物之重量平均分子量為 300~50,000。

8. 如申請專利範圍第 5 項之聚醯亞胺樹脂，其中，上述二胺化合物為 1, 6-六亞甲基二胺。

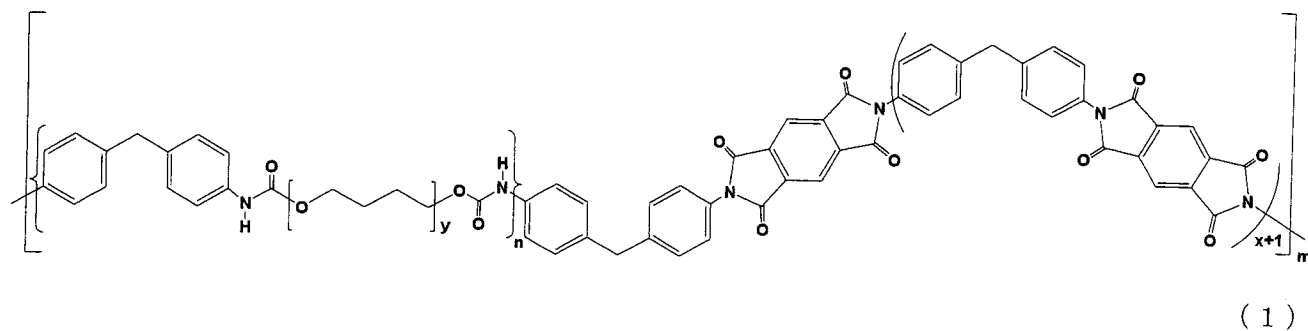
9. 如申請專利範圍第 1 項之聚醯亞胺樹脂，其中，醯亞

胺分率為 45 重量%以上。

10. 如申請專利範圍第 1 項之聚醯亞胺樹脂，其中，50℃之貯存模數 E' 為 1.1×10^8 Pa 以上。

11. 一種聚鹽亞胺樹脂，其係以式(1)所表示：

◎ [化 9]



[式中，n 表示 1~100 之整數，m 表示 2~100 之整數，x 表示 1~30 之整數，y 表示 10~100 之整數]。

十一、圖式：

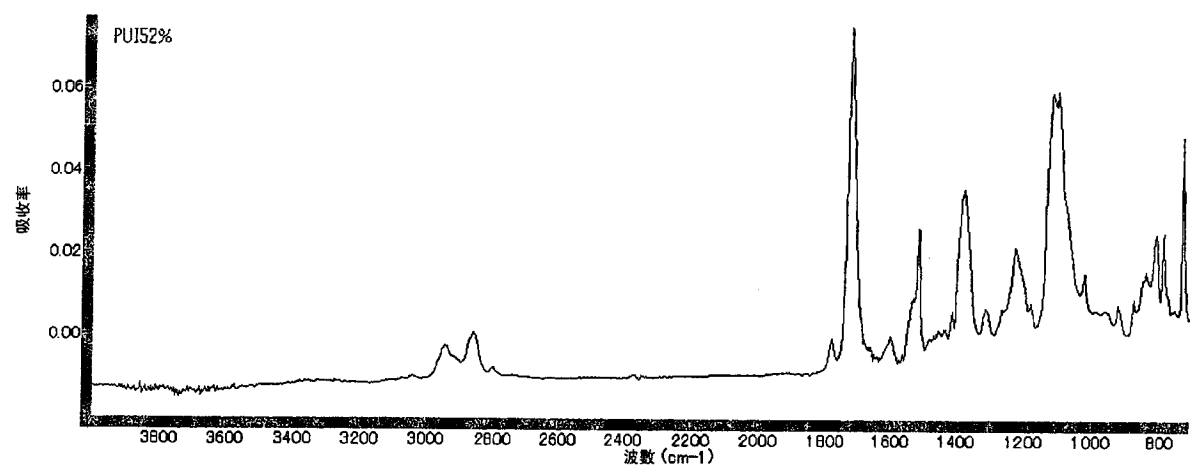


圖1

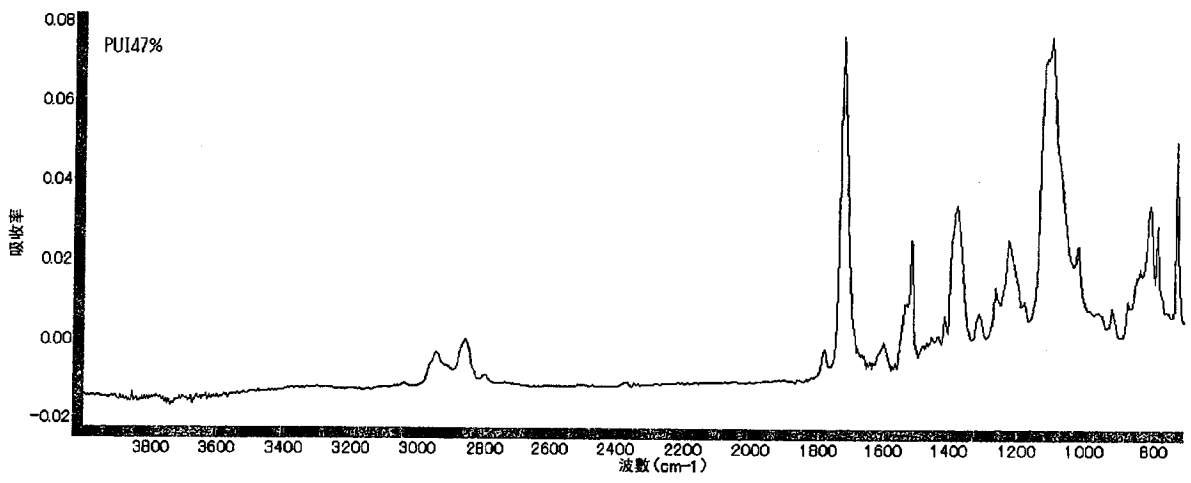


圖2

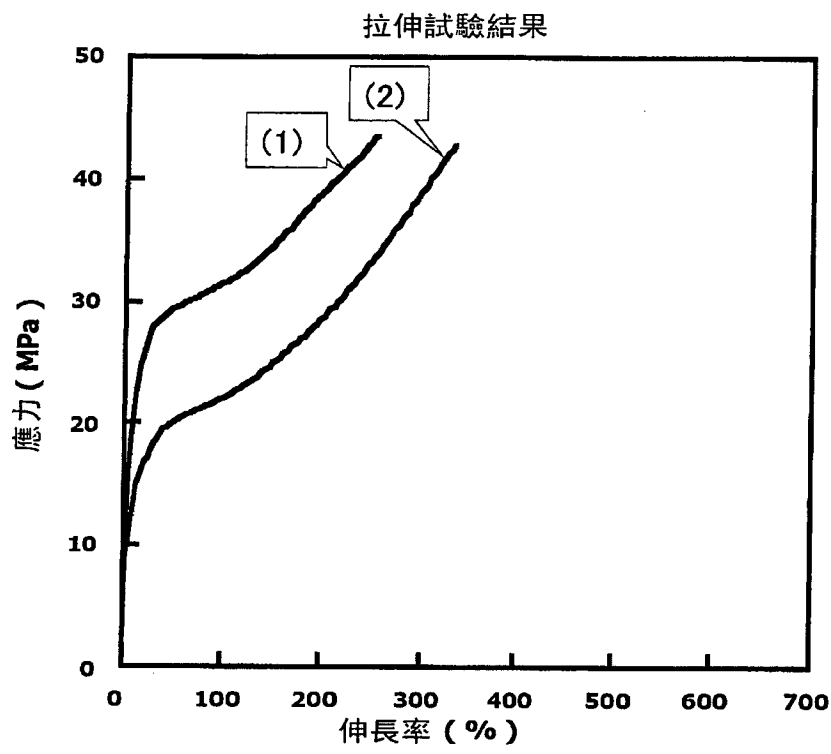


圖3

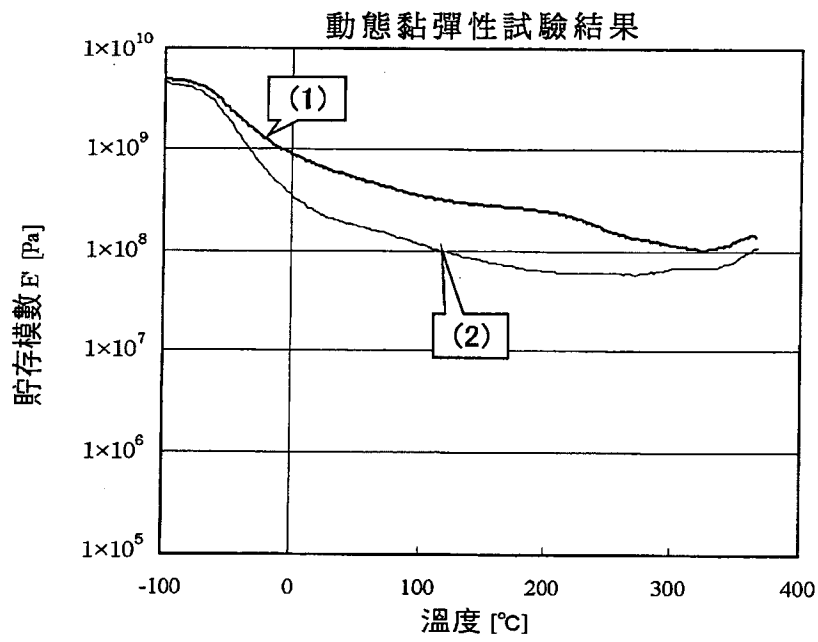


圖4

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

◎[化 8]

