



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I516524 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：100126008

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 22 日

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

C07D307/89 (2006.01)

C07C211/36 (2006.01)

(30)優先權：	2010/07/22	日本	2010-165367
	2010/07/22	日本	2010-165368
	2010/12/02	日本	2010-269053
	2010/12/09	日本	2010-274277
	2010/12/15	日本	2010-279547
	2011/07/21	日本	2011-159837
	2011/07/21	日本	2011-159850
	2011/07/21	日本	2011-159898
	2011/07/21	日本	2011-159902
	2011/07/21	日本	2011-159910
	2011/07/21	日本	2011-159919
	2011/07/21	日本	2011-159931
	2011/07/21	日本	2011-160371

(71)申請人：宇部興產股份有限公司 (日本) UBE INDUSTRIES, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：高澤亮一 TAKASAWA, RYOICHI (JP)；岡卓也 OKA, TAKUYA (JP)；小濱幸德 KOHAMA, YUKINORI (JP)；中川美晴 NAKAGAWA, MIHARU (JP)；久野信治 HISANO, NOBUHARU (JP)；幸田政文 KOHDA, MASAFUMI (JP)；中山剛成 NAKAYAMA, TAKESHIGE (JP)；中山知則 NAKAYAMA, TOMONORI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

TW 200619269A

TW 200932831A

JP 2003-207894A

審查人員：李志清

申請專利範圍項數：22 項 圖式數：11 共 155 頁

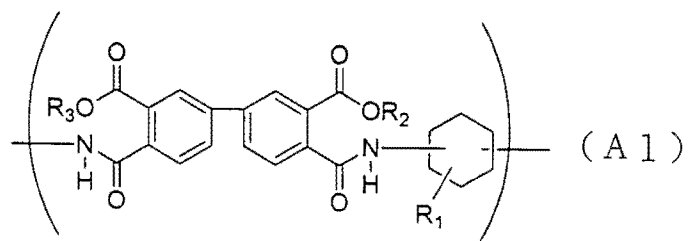
(54)名稱

聚醯亞胺前驅體、聚醯亞胺及製造聚醯亞胺所使用之材料

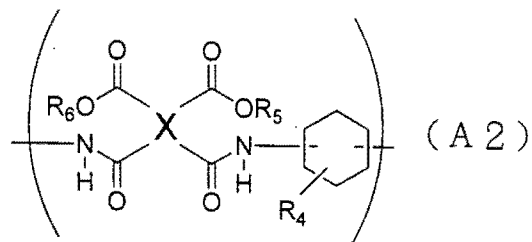
POLYIMIDE PRECURSOR, POLYIMIDE, AND MATERIAL USED FOR PRODUCING SAME

(57)摘要

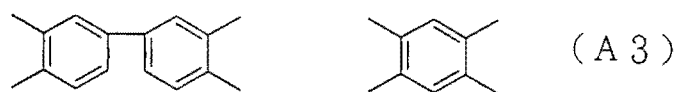
本發明揭示用於獲得高透明性之聚醯亞胺的新穎的共聚合聚醯亞胺前驅體。該共聚合聚醯亞胺前驅體，具有以下述通式(A1)表示之單位構造及以下述通式(A2)表示之單位構造；



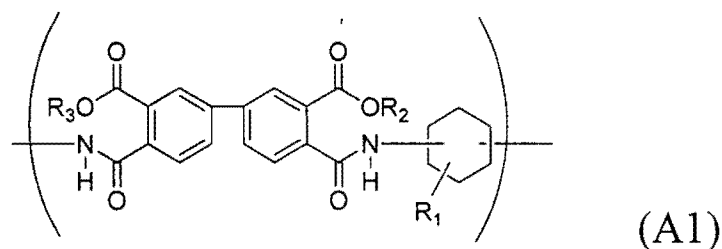
[式(A1)中， R_1 為氫原子或碳數 1~4 之烷基， R_2 、 R_3 均為獨立而為氫原子、碳數 1~6 之烷基或碳數 3~9 之烷基矽基。]



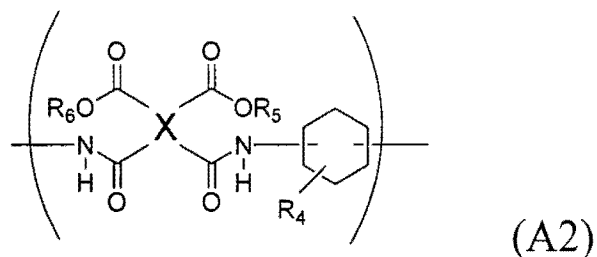
[式(A2)中， R_4 為氫原子或碳數 1~4 之烷基， R_5 、 R_6 均為獨立，而為氫或碳數 1~6 之烷基、碳數 3~9 之烷基矽基，X 代表下述通式(A3)以外之 4 價的基。]



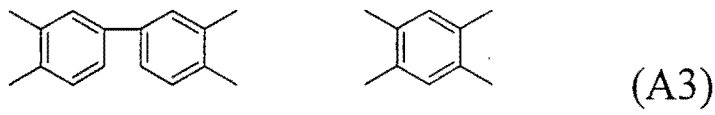
The present invention discloses a novel polyimide copolymer precursor used for obtaining a polyimide with high transparency. This polyimide copolymer precursor comprises unit structures represented by general formula (A1) below, and unit structures represented by general formula (A2) below.



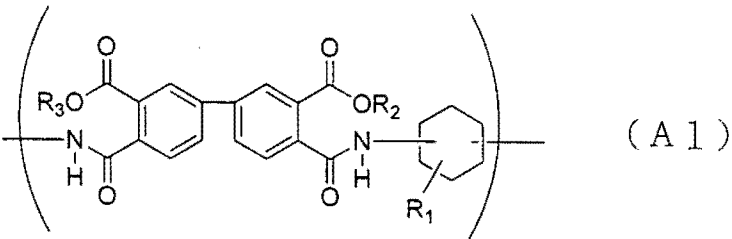
[In formula A1, R_1 represents a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 4 carbon atoms, and each of R_2 and R_3 independently represents a hydrogen atom, an alkyl group of 1 to 6 carbon atoms, or an alkylsilyl group of 3 to 9 carbon atoms.]



[In formula A2, R_4 represents a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 4 carbon atoms, each of R_5 and R_6 independently represents a hydrogen atom, an alkyl group of 1 to 6 carbon atoms, or an alkylsilyl group of 3 to 9 carbon atoms, and X represents a tetravalent group other than those represented by general formula (A3) below.



特徵化學式：



公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100126008

C08G 73/10 (2006.01)

※ 申請日：100.7.22

※IPC 分類：C07D 307/89 (2006.01)

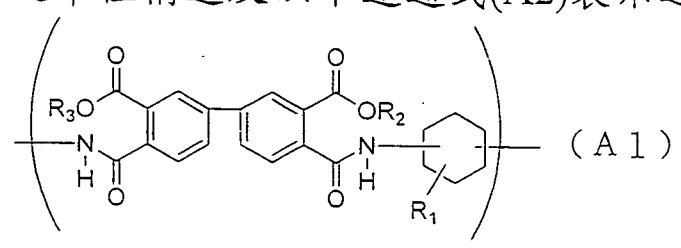
C07C 211/36 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

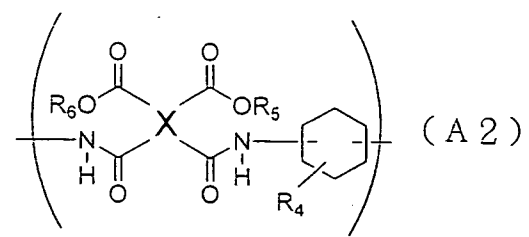
聚醯亞胺前驅體、聚醯亞胺及製造聚醯亞胺所使用之材料
POLYIMIDE PRECURSOR, POLYIMIDE, AND MATERIAL
USED FOR PRODUCING SAME

二、中文發明摘要：

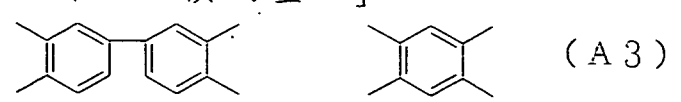
本發明揭示用於獲得高透明性之聚醯亞胺的新穎的共聚合聚醯亞胺前驅體。該共聚合聚醯亞胺前驅體，具有以下述通式(A1)表示之單位構造及以下述通式(A2)表示之單位構造；



[式(A1)中，R₁ 為氫原子或碳數 1~4 之烷基，R₂、R₃ 均為獨立而為氫原子、碳數 1~6 之烷基或碳數 3~9 之烷基矽基。]

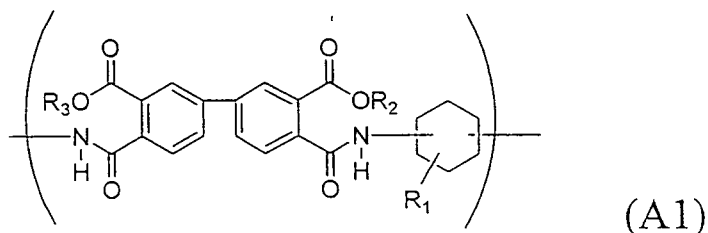


[式(A2)中，R₄ 為氫原子或碳數 1~4 之烷基，R₅、R₆ 均為獨立，而為氫或碳數 1~6 之烷基、碳數 3~9 之烷基矽基，X 代表下述通式(A3)以外之 4 價的基。]

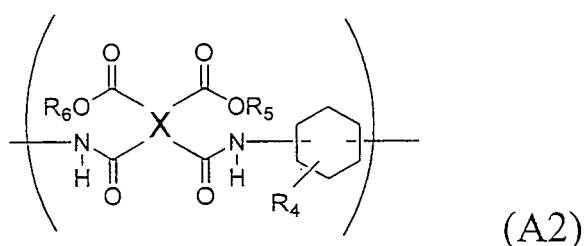


三、英文發明摘要：

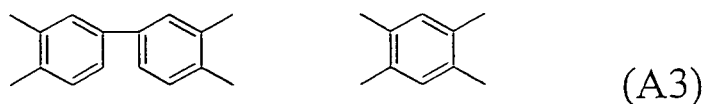
The present invention discloses a novel polyimide copolymer precursor used for obtaining a polyimide with high transparency. This polyimide copolymer precursor comprises unit structures represented by general formula (A1) below, and unit structures represented by general formula (A2) below.



[In formula A1, R₁ represents a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 4 carbon atoms, and each of R₂ and R₃ independently represents a hydrogen atom, an alkyl group of 1 to 6 carbon atoms, or an alkylsilyl group of 3 to 9 carbon atoms.]



[In formula A2, R₄ represents a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 4 carbon atoms, each of R₅ and R₆ independently represents a hydrogen atom, an alkyl group of 1 to 6 carbon atoms, or an alkylsilyl group of 3 to 9 carbon atoms, and X represents a tetravalent group other than those represented by general formula (A3) below.



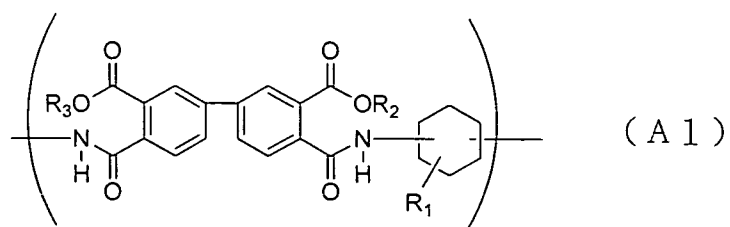
四、指定代表圖：

(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

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於兼具高透明性、高機械強度且同時具有低線熱膨脹係數的聚醯亞胺及適於製造該聚醯亞胺之聚醯亞胺前驅體。

【先前技術】

近年來伴隨高度資訊化社會的到來，於光通訊領域之光纖或光導波路等顯示裝置領域的液晶配向膜或彩色濾光片用保護膜等光學材料的開發已有所進展。尤其，於顯示裝置領域，有人探討取代玻璃基板而使用質輕且可撓性優異的塑膠基板，對於可彎曲或圓滑化的顯示器的開發活躍地進行中，需要可用於如此的用途之性能更高的光學材料。

一般而言，聚醯亞胺由於分子內共軛或電荷移動錯合物之形成，本質上會著色為黃褐色。其解決方式，有人提出例如導入氟，或對於主鏈賦予曲折性，或導入體積大的側鏈等，而妨礙電荷移動錯合物形成並使能展現透明性的方法(非專利文獻 1)。又，也有人提出藉由使用原理上不形成電荷移動錯合物的半脂環或全脂環聚醯亞胺樹脂而展現透明性的方法{ 日本特開 2002-348374 號公報(專利文獻 1)、日本特開 2005-15629 號公報(專利文獻 2)、日本特開 2002-161136 號公報(專利文獻 3)、非專利文獻 2 }。

尤其，就二胺成分而言使用反式-1,4-二胺基環己烷類、就四羧酸成分而言使用 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐之半脂環聚醯亞胺，已知兼具優異的透明性、高耐熱性、低熱線膨脹係數(專利文獻 3)。如此，使用脂環二胺作為單體成分係用於獲得透明聚醯亞胺之有效方法。

但是，從該半脂環聚醯亞胺獲得之膜，斷裂伸長率為 5~7%，作為可撓性顯示器等基材使用並不完美(非專利文獻 2)。又，脂肪族二胺，會與聚合初期生成之低分子量醯胺酸中之羧基反應而形成溶劑不溶性之鹽，常會引起妨礙聚合進行此類的重大問題。就避免

的方法而言，已知有於聚合反應初期的鹽形成後，將聚合反應混合物於高溫例如 120°C 進行短時間加熱而可溶化之方法(專利文獻 3)。但該方法中，聚醯亞胺前驅體之分子量會依存於聚合時之溫度履歷而變動，且會由於熱使醯亞胺化進行，因此無法安定製造聚醯亞胺前驅體。再者，獲得之聚醯亞胺前驅體溶液，由於在調製步驟需要將鹽於高溫溶解，故濃度不能提高，而且難控制聚醯亞胺膜之膜厚等，操作性差，保存安定性也不好。

如以上，於使用脂環二胺之聚醯亞胺前驅體，強烈需求能於溫和條件進行安定製造，且同時於由該聚醯亞胺前驅體獲得之聚醯亞胺，具優異透明性、高耐熱性、低熱線膨脹係數而且兼具就可撓性顯示器或觸控面板等基材要求之彎折耐性(韌性，亦即充分大的斷裂伸長率)。

另一方面，關於透明性，即使在使用反式-1,4-二胺基環己烷之半脂環聚醯亞胺，仍於透光光譜中觀察到 400nm 附近之吸收。據推測，聚醯亞胺之著色不僅是由於電荷移動錯合物形成所致吸收等來自於分子構造的著色，而且也起因於來自聚醯亞胺前驅體清漆之原料的著色。

聚醯亞胺原料之四羧酸成分之一有 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐。該 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐，相較於常作為聚醯亞胺原料之苯均四酸二酐或 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐等其他酸二酐，關於精製方法等尚未經充分探討。

日本特開 2006-328040 號公報(專利文獻 4)中，揭示一種粉末狀 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐的製造方法，其特徵為將 2,3,3',4'-聯苯四羧酸於鈍性氣體氛圍下、180~195°C，為了使酐化完成而加熱充分時間。

日本特開 2009-019014 號公報(專利文獻 5)，揭示將 2,3,3',4'-聯苯四羧酸於鈍性氣體流通下，於使在 200°C 以上之溫度熔融之狀態攪拌熔融物，而加熱並酐化，以製造 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐之方法。在此，係將獲得之 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐冷卻固化後，以

粉碎機等粉碎，而獲得粉末狀之 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐。

日本特開 2004-196687 號公報(專利文獻 6)記載一種聯苯四羧酸酐之精製方法，包含將聯苯四羧酸四甲酯水解、脫水，並於溶劑中加入吸附劑並過濾後、再結晶，並記載再結晶使用之溶劑以乙酸酐較佳。但是，該處所記載者係 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐之精製方法，並沒有關於 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐之記載。

又，關於為聚醯亞胺原料之四羧酸成分之一的 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐，於日本特開 2005-314296 號公報(專利文獻 7)記載將 3,3',4,4'-聯苯四羧酸加熱酐化之產物加熱熔融後，於減壓下，於將系內氧濃度保持為 10ppm 以下之狀態，以 307°C 以上、330°C 以下之溫度使蒸發，並將其蒸氣冷卻並結晶化，藉此獲得少著色的 3,3',4,4'-聯苯四羧酸加熱酐化產物。

日本特開 2006-45198 號公報(專利文獻 8)，記載將 3,3',4,4'-聯苯四羧酸使用特定加熱裝置，於特定壓力條件下，使最高到達溫度定為 210°C~250°C 之範圍內，並以特定升溫速度升溫，且於 150°C~250°C 保持特定時間，藉此脫水環化，而獲得 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐，將獲得之 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐再於 250°C 以上之溫度，於減壓下進行昇華精製處理，而獲得少著色之 3,3',4,4'-聯苯四羧酸加熱酐化產物。

日本特開 2004-196687 號公報(專利文獻 6)，記載一種聯苯四羧酸酐之精製方法，包含將 3,3',4,4'-聯苯四羧酸四甲酯水解、脫水，並於溶劑中加入吸附劑並過濾後再結晶，並記載再結晶使用之溶劑以乙酸酐較佳。

又，關於為半脂環聚醯亞胺之二胺成分之原料的反式-1,4-二胺基環己烷，如美國專利第 2606925 號公報、美國專利第 3636108 號公報、及日本特開 2008-74754 號公報(專利文獻 9~11)所揭示，已有各種以步驟簡化或產率改善為目的之關於製造方法的探討。但是，並沒有關於著色減少的反式-1,4-二胺基環己烷粉末相關的探討。

又，非專利文獻 2 也沒有關於著色減少的反式-1,4-二胺基環己烷粉末，或將其作為二胺成分使用之著色減少的聚醯亞胺的探討。

關於為聚醯亞胺原料之四羧酸成分之一的 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐，於日本特開 2000-281616 號公報(專利文獻 12)，揭示製造步驟簡化、以高產率獲得 2,2',3,3'-聯苯四羧酸之製造方法，及使用該製造方法之聚醯亞胺樹脂。日本特開 2009-79009 號公報(專利文獻 13)，揭示使用乙酸酐，將 2,2',3,3'-聯苯四羧酸進行酐化，並獲得 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐之方法。但是於其中所記載者為 2,2',3,3'-聯苯四羧酸及 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐之合成方法，對於關於目的為減少著色之 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐之精製方法，無記載也沒有啟示。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【專利文獻 1】日本特開 2002-348374 號公報

【專利文獻 2】日本特開 2005-15629 號公報

【專利文獻 3】日本特開 2002-161136 號公報

【專利文獻 4】日本特開 2006-328040 號公報

【專利文獻 5】日本特開 2009-019014 號公報

【專利文獻 6】日本特開 2004-196687 號公報

【專利文獻 7】日本特開 2005-314296 號公報

【專利文獻 8】日本特開 2006-45198 號公報

【專利文獻 9】美國專利第 2606925 號公報

【專利文獻 10】美國專利第 3636108 號公報

【專利文獻 11】日本特開 2008-74754 號公報

【專利文獻 12】日本特開 2000-281616 號公報

【專利文獻 13】日本特開 2009-79009 號公報

【非專利文獻】

【非專利文獻 1】Polymer, 47,2337(2006)

【非專利文獻 2】M. Hasegawa, High Perform. Polym. 13, (2001)

S93-S106

【發明內容】

(發明欲解決之問題)

本案發明人為了獲得高透明性之聚醯亞胺，從化學構造方面探討並從原料純度方面探討，而完成本發明。

本發明之態樣之一，係能於溫和條件製造安定的共聚合聚醯亞胺前驅體，且提供一種共聚合聚醯亞胺，其具優異透明性、高耐熱性、高玻璃轉移溫度、及低熱線膨脹係數，且亦兼具耐彎折性(韌性，亦即足夠大的斷裂伸長率)。

本發明之不同態樣，目的為提供適於獲得高透明性之聚醯亞胺的原料。

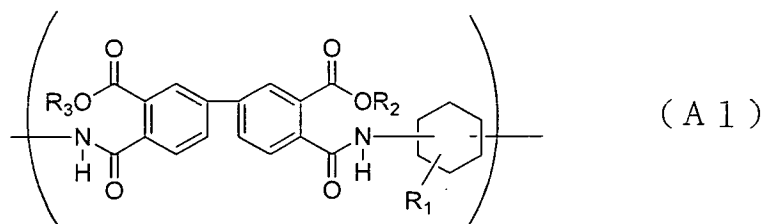
本發明之各態樣之目的由以下記載可明白。

(解決問題之方式)

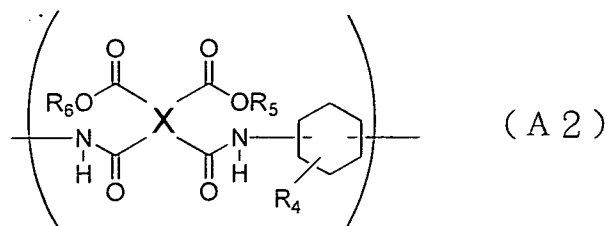
本發明之各態樣如下。

<第 1 態樣(A 部分)>

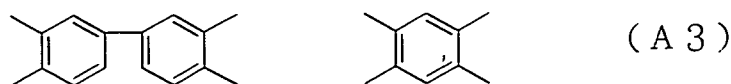
一種共聚合聚醯亞胺前驅體，包含以下述通式(A1)表示單位構造，及以下述通式(A2)表示之單位構造。



[式(A1)中， R_1 為氫原子或碳數 1~4 之烷基， R_2 、 R_3 各自獨立，而為氫原子、碳數 1~6 之烷基或碳數 3~9 之烷基矽基。]

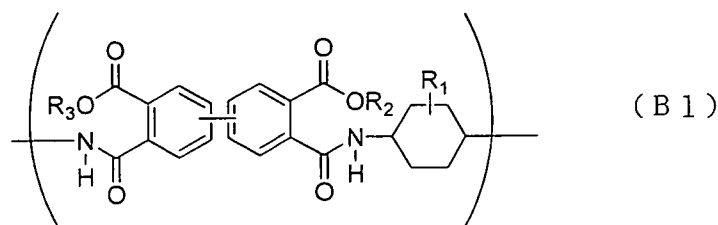


[式(A2)中， R_4 為氫原子或碳數 1~4 之烷基， R_5 、 R_6 各自獨立而為氫或碳數 1~6 之烷基、碳數 3~9 之烷基矽基，X 代表下述通式(A3)以外之 4 價的基。]



<第 2 態樣(B 部分)>

一種聚醯亞胺前驅體，其特徵為包含以下述通式(B1)表示之單位構造式。



[通式(B1)中， R_1 為氫原子或碳數 1~4 之烷基， R_2 、 R_3 為氫原子或碳數 3~9 之烷基矽基， R_2 及 R_3 至少其中之一為碳數 3~9 之烷基矽基。]

<第 3 態樣(C 部分)>

(主要態樣)

一種 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末，其特徵為：對於以 10 質量%的濃度溶於 2 當量氫氧化鈉水溶液而成的溶液，波長 400nm、光路長 1cm 的透光率為 85%以上。

(不同的主要態樣)

一種 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末之精製方法，其特徵為：將於 25°C 對於 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐之溶解度為 1g/100g 以上之溶劑，與 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末，於至少有一部分的 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末為不溶解之不均勻狀態混合，其次，從混合液分離回收未溶解的 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末。

<第 4 態樣(D 部分)>

一種 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐二酐粉末之精製方法，其特徵

為：將於 25°C 對於 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐之溶解度為 0.1g/100g 以上之溶劑，與 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末，於至少一部分 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末不溶解之不均勻狀態混合，其次從混合液分離回收未溶解之 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末。

<第 5 態樣(E 部分)>

一種反式-1,4-二胺基環己烷粉末，其特徵為：對於以 10 質量 % 之濃度溶解反式-1,4-二胺基環己烷粉末於純水而成之溶液，波長 400nm、光路長 1cm 之透光率為 90% 以上。

<第 6 態樣(F 部分)>

一種 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末，其特徵為：對於以 10 質量 % 之濃度溶解於為溶劑之 2 當量氫氧化鈉水溶液而成的溶液，波長 400nm、光路長 1cm 之透光率為 80% 以上。

<第 7 態樣(G 部分)>

(主要態樣)

一種聚醯亞胺，其係使二胺成分與四羧酸成分反應而獲得，其特徵為：

前述二胺成分，含有透光率 90% 以上之不具芳香環之二胺類(包含其衍生物。以下同)、或透光率為 80% 以上之具芳香環之二胺類(包含其衍生物。以下同)(惟，二胺成分之穿透率，係代表相對於以 10 質量 % 之濃度溶解於純水或 N、N-二甲基乙醯胺而得到之溶液，波長 400nm、光路長 1cm 之透光率)，

前述四羧酸成分，含有透光率為 75% 以上之四羧酸類(包含其衍生物。以下同)(惟，四羧酸成分之穿透率，代表對於以 10 質量 % 之濃度溶解於 2 當量氫氧化鈉溶液而獲得之溶液，波長 400nm、光路長 1cm 之穿透率。))。

(不同之主要態樣)

一種聚醯亞胺前驅體，其相對於使用之二胺成分之總莫耳量，含有不具芳香環之二胺類為 50 莫耳 % 以上，其特徵為：對於以 10 質量 % 之濃度溶解於極性溶劑而獲得之溶液，波長 400nm、光路長

1cm 之透光率為 90%以上。

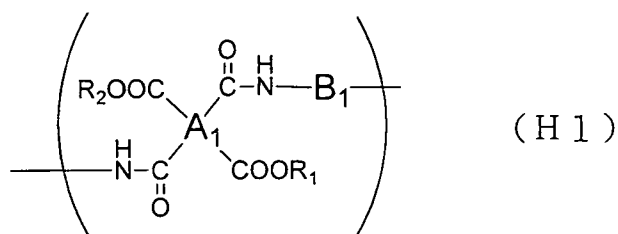
(不同之主要態樣)

一種聚醯亞胺前驅體，其相對於使用之二胺成分之總莫耳量，含有具芳香環之二胺類 50 莫耳%以上，其特徵為：對於以 10 質量%之濃度溶解於極性溶劑而獲得之溶液，波長 400nm、光路長 1cm 之透光率為 50%以上。

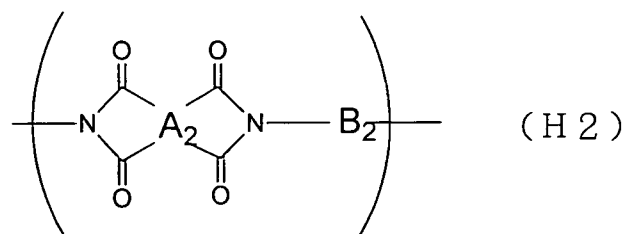
<第 8 態樣(H 部分)>

一種清漆之製造方法，其係製造至少包含有機溶劑、以下述通式(H1)表示之聚醯亞胺前驅體或以下述通式(H2)表示之聚醯亞胺的清漆，其特徵為：

係使用於光路長 1cm、400nm 之透光率為 89%以上之有機溶劑作為前述清漆中所含之有機溶劑(以下稱為使用之有機溶劑)，而製造前述清漆。



(通式(H1)中，A₁ 為 4 價的脂肪族基或芳香族基，B₁ 為 2 價之脂肪族基或芳香族基，R₁ 及 R₂ 彼此獨立而為氫原子、碳數 1~6 之烷基或碳數 3~9 之烷基矽基。)



(通式(H2)中，A₂ 為 4 價的脂肪族基或芳香族基，B₂ 為 2 價之脂肪族基或芳香族基。)

(發明之效果)

依照本發明之態樣之一，能以溫和條件安定製造共聚合聚醯亞胺前驅體，且可提供具優異透明性、高耐熱性、高玻璃轉移溫度、

及低熱線膨脹係數，同時也兼具耐彎折性(韌性，亦即足夠大的斷裂伸長率)的共聚合聚醯亞胺。本發明之聚醯亞胺，尤適於使用為可撓性顯示器或觸控面板等顯示裝置中的透明性基板、太陽能電池用基板。

依照本發明之不同態樣，可提供適用於獲得高透明性之聚醯亞胺的原料。

本發明之各態樣所得的效果由以下記載可明白。

【實施方式】

(實施發明之形態)

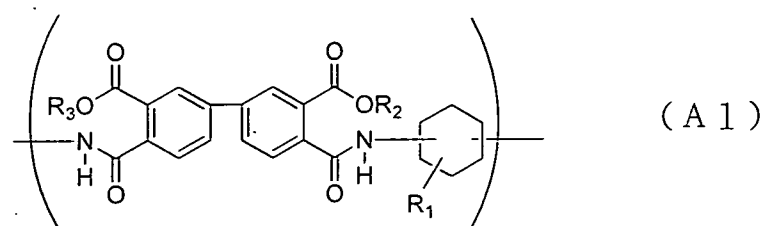
本發明之第 1~8 態樣(以下記載只稱為發明)，分成 A 部分~H 部分說明。各部分的記載中，「本發明」意指一般在該部分中記載之發明，但只要不矛盾，也可意指其他部分中記載的發明。但是，依上下文，或從該部分記載之發明的觀點來看，與其他部分的發明有所矛盾時，僅意指於該部分記載的發明。又，A 部分~H 部分記載之發明，只要不矛盾，也可組合。

<<A 部分>>

A 部分揭示之發明，可於溫和條件製造安定的共聚合聚醯亞胺前驅體，目的為提供一種共聚合聚醯亞胺，其具優異的透明性、高耐熱性、高玻璃轉移溫度、及低熱線膨脹係數，同時也兼具耐彎折性(韌性，亦即足夠大的斷裂伸長率)。

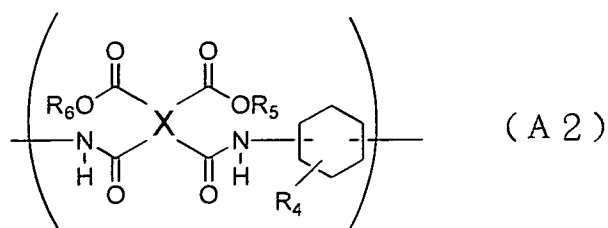
A 部分揭示之發明係關於以下各項。

1. 一種共聚合聚醯亞胺前驅體，其包含以下述通式(A1)表示之單位構造，及以下述通式(A2)表示之單位構造。

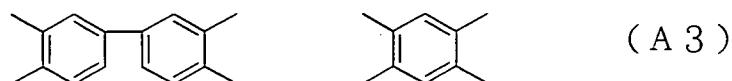


[式(A1)中， R_1 為氫原子或碳數 1~4 之烷基， R_2 、 R_3 各自獨立而為

氮原子、碳數 1~6 之烷基或碳數 3~9 之烷基矽基。]

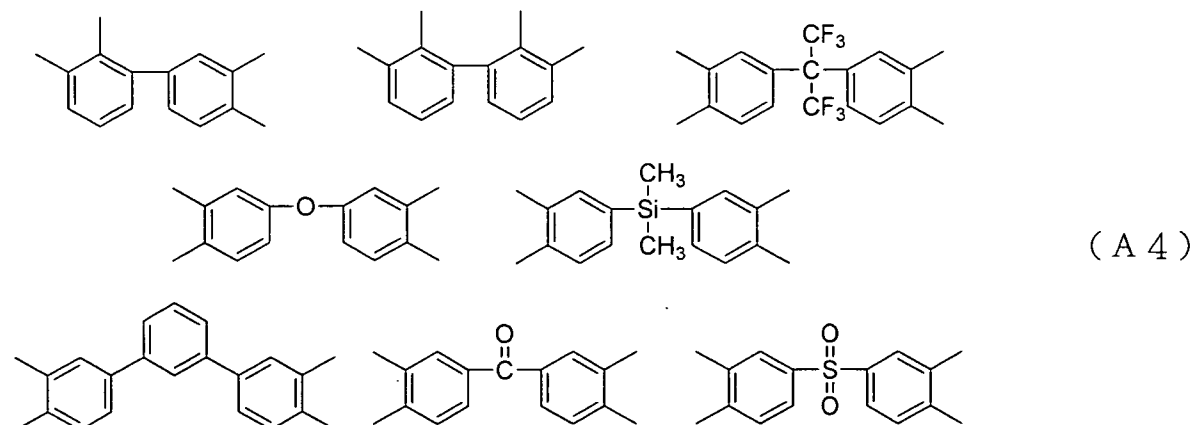


[式(A2)中， R_4 為氮原子或碳數 1~4 之烷基， R_5 、 R_6 各自獨立而為氮或碳數 1~6 之烷基、碳數 3~9 之烷基矽基，X 代表下述通式(A3)以外之 4 價的基。]



2. 如前述 1.記載之共聚合聚醯亞胺前驅體，其中以通式(A1)表示之單位構造與以通式(A2)表示之單位構造之比率[通式(A1)之數目/通式(A2)之數目]，為 50/50~99.5/0.5。

3. 如前述 1.或 2.之共聚合聚醯亞胺前驅體，其中通式(A2)中之 X 為以下述通式(A4)表示之 4 價的基中任一者或此等之混合物。



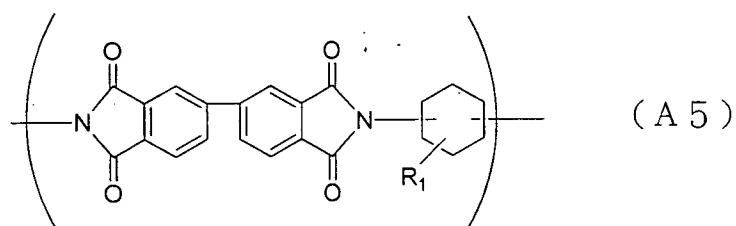
4. 如前述 1.至 3.中任一項之共聚合聚醯亞胺前驅體，其中，於 30°C、0.5g/dL 之 N,N-二甲基乙醯胺溶液中，對數黏度為 0.2dL/g 以上。

5. 如前述 1.至 4.中任一項之共聚合聚醯亞胺前驅體之製造方法，其係於溶劑中，使二胺成分、四羧酸成分於溫度 100°C 以下反應。

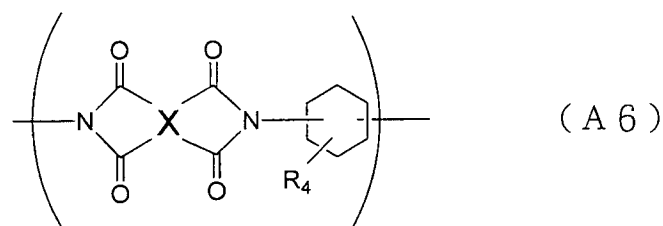
6. 如前述 5.之共聚合聚醯亞胺前驅體之製造方法，其中，使用之溶劑之純度(從 GC 分析求得的純度)為 99.8%以上。

7. 如前述 5. 或 6. 之共聚合聚醯亞胺前驅體之製造方法，其中，係對於使四羧酸成分與二胺成分之莫耳比為二胺成分過量而反應得到的聚醯亞胺前驅體，再添加大概相當於過量二胺分量之莫耳數之量的羧酸衍生物，使四羧酸及羧酸衍生物成分之大概相當的總量與二胺成分之莫耳比在當量上為接近。

8. 一種共聚合聚醯亞胺，包含以下述通式(A5)表示之單位構造，及以下述通式(A6)表示之單位構造。



[式(A5)中， R_1 為氫原子或碳數 1~4 之烷基。]



[式(A6)中， R_4 為氫原子或碳數 1~4 之烷基，X 代表前述通式(A3)以外之 4 價的基。]

9. 如前述 8. 之共聚合聚醯亞胺，其中，以通式(A5)表示之單位構造與以通式(A6)表示之單位構造之比率[通式(A5)之數目/通式(A6)之數目]，為 50/50~99.5/0.5。

10. 如前述 8. 或 9. 之共聚合聚醯亞胺，其中，通式(A6)中之 X 為以前述通式(A4)表示之 4 價的基中任一者或此等之混合物。

11. 如前述 8. 至 10. 中任一項之共聚合聚醯亞胺，其中，具有形成膜厚 10 μ m 之膜時於室溫之斷裂伸長率為 8% 以上之韌性，且具有於 400nm 之透光性為 50% 以上之透明性。

12. 如前述 8. 至 11. 中任一項之共聚合聚醯亞胺，其中，具有形成膜厚 10 μ m 之膜時於室溫之彈性係數為 3GPa 以上、斷裂伸長率為 10% 以上之韌性，且具有於 400nm 之透光性為 75% 以上之透明性。

13. 如前述 8. 至 12. 中任一項之共聚合聚醯亞胺，其中，形成膜厚 $10\mu\text{m}$ 之膜時，於 $50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的平均線熱膨脹係數為 20ppm/K 以下。

14. 如前述 8. 至 13. 中任一項之共聚合聚醯亞胺，其中，於形成膜厚 $10\mu\text{m}$ 之膜時的動態黏彈性測定，相較於由在 $\tan\delta$ 之極大點求得之玻璃轉移溫度上的儲存彈性係數的極小值，在該極小值之溫度以上具有儲存彈性係數之極大值。

依照 A 部分揭示之發明，能於溫和條件製造穩定的共聚合聚醯亞胺前驅體，且可提供具有優異透明性、高耐熱性、高玻璃轉移溫度、及低熱線膨脹係數，同時也兼具耐彎折性(韌性，亦即足夠大的斷裂伸長率)的共聚合聚醯亞胺。本發明之聚醯亞胺，尤適用作為於可撓性顯示器或觸控面板等顯示裝置中的透明性基板、太陽能電池用基板。

以下詳述 A 部分揭示之發明。

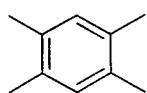
該部分揭示之發明之共聚合聚醯亞胺前驅體，其特徵為包含：以前述通式(A1)表示之單位構造，與以前述通式(A2)表示之單位構造。

在此，以通式(A1)表示之單位構造與以通式(A2)表示之單位構造之比率[通式(A1)之數目/通式(A2)之數目]，雖不特別限定，但較佳為以通式(A1)表示之單位構造之比率為 40/60 以上，更佳為 50/50 以上，又更佳為 80/20 以上，尤佳為 90/10 以上之範圍，且較佳為 99.5/0.5 以下，更佳為 98/2 以下之範圍。以通式(A1)表示之單位構造之比率若太低，則獲得之共聚合聚醯亞胺之熱線膨脹係數可能增大，若太高，聚醯亞胺前驅體製造時，會產生缺乏溶解性的鹽，變得無法以溫和條件製造，而且獲得之共聚合聚醯亞胺可能得不到韌性(足夠大的斷裂伸長率)。

本發明之共聚合聚醯亞胺前驅體之通式(A2)中之 X，只要是前述通式(A3)以外之 4 價的基即可，無特別限定，但較佳為以通式(A4)表示之 4 價的基中任一者或此等的混合物。

再者，本發明之共聚合聚醯亞胺前驅體，除了前述以通式(A1)

表示之單位構造(第 1 單位構造)及以前述通式(A2)表示之單位構造(第 2 單位構造)以外，在本發明之效果之範圍內，可更包含第 3 單位構造。該第 3 單位構造，較佳為以前述通式(A2)表示之單位構造中之 X 為代表 4 價的芳香族或脂肪族的單位構造。因此，第 3 單位構造與前述以通式(A1)表示之單位構造(第 1 單位構造)不同，且較佳為第 3 單位構造中之 X 係選擇使與以前述式(A4)表示之 4 價的基及此等之混合物之以通式(A2)表示之單位構造(第 2 單位構造)不同。第 3 單位構造中之 X，由於以下通式(A7)之 4 價芳香族，於高溫之彈性係數高，故為較佳。



(A7)

第 3 單位構造不特別限定，通常為全部單位構造數中之 20% 以下，較佳為 10% 以下，更佳為 5% 以下。

本發明之共聚合聚醯亞胺前驅體之通式(A1)、通式(A2)中之 R_1 及 R_4 ，各自獨立而為氫原子或甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基等碳數 1~4 之直鏈狀或分支鏈狀烷基。由獲得之聚醯亞胺之熱線膨脹係數低的觀點， R_1 及 R_4 各自獨立為氫原子或甲基較佳， R_1 及 R_4 為氫更佳。

雖不特別限定，但本發明之共聚合聚醯亞胺前驅體中，通式(A1)、通式(A2)中之環己烷與胺基之取代位置，較佳為 50%~100%，更佳為 80%~100%、又更佳為 90%~100%、尤佳為 100% 之 1,4 位取代體。再者，1,4-環己烷取代體之異構物構造，較佳為 50%~100%，更佳為 80%~100%、又更佳為 90%~100%、尤佳為 100% 之反式異構物構成。若 1,4-環己烷取代體或反式配置之異構物之含有率低，聚醯亞胺前驅體之分子量不易提高，且有時獲得之聚醯亞胺之熱線膨脹係數會提高或容易著色。

本發明之共聚合聚醯亞胺前驅體之通式(A1)、通式(A2)中之 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 ，雖不特別限定，但為氫，或為碳數 1~6 之烷基時，例如為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二

丁基等，為碳數 3~9 之烷基矽基時，例如：三甲基矽基、二甲基異丙基矽基、第三丁基二甲基矽基、三異丙基矽基。從經濟性，為烷基矽基時，以三甲基矽基更佳。

再者，通式(A1)之 R_2 、 R_3 至少其中之一為碳數 1~6 之烷基或碳數 3~9 之烷基矽基，通式(A2)之 R_5 、 R_6 至少其中之一為碳數 1~6 之烷基、碳數 3~9 之烷基矽基較佳。 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 的一部分為烷基、烷基矽基時，可改善聚醯胺酸製造時析出等不良現象，同時可防止醯亞胺化過程產生分子量降低，獲得之共聚合聚醯亞胺之韌性(斷裂伸長率)會提高，或熱線膨脹係數降低。

本發明之共聚合聚醯亞胺前驅體之對數黏度，不特別限定，於溫度：30°C、濃度：0.5g/dL、溶劑：N,N-二甲基乙醯胺溶液中，對數黏度為 0.2dL/g 以上，較佳為 0.5dL/g 以上。0.2dL/g 以上時由於聚醯亞胺前驅體之分子量高，故獲得之聚醯亞胺膜之機械強度會提高。又，本發明之聚醯亞胺前驅體之對數黏度，不特別限定，但較佳為 2.5dL/g 以下，更佳為 2.0dL/g 以下，尤佳為 1.5dL/g 以下。對數黏度低時，聚醯亞胺前驅體清漆之黏度會減低，製膜步驟之操作性良好。

本發明之共聚合聚醯亞胺前驅體，可依照 R_2 、 R_3 、 R_5 、及 R_6 採取的化學構造，以化學構造分類為 1)聚醯胺酸、2)聚醯胺酸酯、3)聚醯胺酸矽酯。又，各前述分類，可依照以下之製造方法輕易製造。惟，本發明之聚醯亞胺前驅體之製造方法，並不限於以下之製造方法。

1)聚醯胺酸

於有機溶劑中溶解二胺，於該溶液攪拌的狀態，在該溶液中緩慢添加四羧酸二酐，於 0~120°C，較佳為 5~80°C 之範圍攪拌 1~72 小時，藉此可獲得聚醯亞胺前驅體。於 80°C 以上使反應時，分子量會依存於聚合時之溫度履歷而變動，且由於熱會使醯亞胺化進行，因此可能無法安定製造聚醯亞胺前驅體。

2)聚醯胺酸酯

使四羧酸二酐與任意醇反應，而獲得二酯二羧酸後，使與氯化試藥(亞硫醯氯、草醯氯等)反應，獲得二酯二羧醯氯。將該二酯二羧醯氯與二胺於 $-20\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $-5\sim 80^{\circ}\text{C}$ 之範圍攪拌 $1\sim 72$ 小時，藉此獲得聚醯亞胺前驅體。於 80°C 以上反應時，分子量會依存於聚合時之溫度履歷而變動，且由於熱會使醯亞胺化進行，故可能無法安定製造聚醯亞胺前驅體。又，將二酯二羧酸與二胺，使用磷系縮合劑或碳二醯亞胺縮合劑等進行脫水縮合，也能簡便地獲得聚醯亞胺前驅體。以該方法得到的聚醯亞胺前驅體，為安定之故，也可加入水或醇等溶劑進行再沉澱等精製。

3) 聚醯胺酸矽酯

預先使二胺與矽基化劑反應，獲得經矽基化之二胺(視需要，以蒸餾等進行經矽基化之二胺之精製)，並於經脫水之溶劑中先溶解經矽基化之二胺，於攪拌狀態，緩慢加入四羧酸二酐，於 $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $5\sim 80^{\circ}\text{C}$ 之範圍，攪拌 $1\sim 72$ 小時，藉此獲得聚醯亞胺前驅體。於 80°C 以上反應時，由於分子量會依存於聚合時之溫度履歷而變動，且由於熱會使醯亞胺化進行，故可能無法安定製造聚醯亞胺前驅體。在此使用的矽基化劑，使用不含氯之矽基化劑時，由於不需將經矽基化之二胺精製故為較佳。不含氯原子之矽基化劑，例如： N,O -雙(三甲基矽基)三氟乙醯胺、 N,O -雙(三甲基矽基)乙醯胺、六甲基二矽氮烷。由不含氯原子、成本低之觀點， N,O -雙(三甲基矽基)乙醯胺、六甲基二矽氮烷較佳。又，二胺之矽基化反應，為了促進反應，可使用吡啶、哌啶、三乙胺等胺系觸媒。該觸媒可直接使用作為聚醯亞胺前驅體之聚合觸媒。

又，前述製造方法均可於有機溶劑中理想地進行，故其結果，可輕易獲得本發明之共聚合聚醯亞胺前驅體溶液組成物。

該等製造方法，均為四羧酸成分/二胺成分之莫耳比，可視必要之聚醯亞胺前驅體之黏度而任意設定，但較佳為 $0.90\sim 1.10$ ，更佳為 $0.95\sim 1.05$ 。

本發明之共聚合聚醯亞胺前驅體之四羧酸成分，可使用構成通

式(A1)之四羧酸成分的 3,3',4,4'-聯苯四羧酸類，且可使用構成通式(A2)之四羧酸成分的 3,3',4,4'-聯苯四羧酸類、苯均四酸類以外之四羧酸成分。3,3',4,4'-聯苯四羧酸類、苯均四酸類以外之四羧酸成分，不特別限定，只要是通常的聚醯亞胺採用的四羧酸類即可，芳香族四羧酸類較佳。如此的四羧酸類，例如：2,3,3',4'-聯苯四羧酸類、2,2',3,3'-聯苯四羧酸類、氧基二鄰苯二甲酸類、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸類、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸類、間聯三苯基-3,3',4,4'-四羧酸類、4,4'-(2,2-六氟異伸丙基)二鄰苯二甲酸類、2,2'-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷類、1,4,5,8-萘四羧酸類、2,3,6,7-萘四羧酸類、(1,1':3',1''-聯三苯基)-3,3'',4,4''-四羧酸類、4,4'-(二甲基矽氮基)二鄰苯二甲酸類、4,4'-(1,4-伸苯基雙(氧基))二鄰苯二甲酸類等為較佳。使用 2,3,3',4'-聯苯四羧酸類、2,2',3,3'-聯苯四羧酸類、氧基二鄰苯二甲酸類、4,4'-(2,2-六氟異伸丙基)二鄰苯二甲酸類、4,4'-(二甲基矽氮基)二鄰苯二甲酸類時，可展現尤高的透明性，故為更佳。使用 2,3,3',4'-聯苯四羧酸類、2,2',3,3'-聯苯四羧酸類、氧基二鄰苯二甲酸類時，由於熱膨脹係數減低，故為尤佳，使用 4,4'-(2,2-六氟異伸丙基)二鄰苯二甲酸類、4,4'-(二甲基矽氮基)二鄰苯二甲酸類時，可展現非常高的透明性，故為尤佳。

又，前述四羧酸類包含四羧酸、四羧酸二酐、及四羧酸酯化物等衍生物，可作為較佳化學構造的化合物使用為前述製造方法之原料。

二胺成分，較佳為使用構成通式(A1)及通式(A2)之具也可具取代基之環己烷構造的二胺。雖不限定，但例如 1,4-二胺基環己烷、1,4-二胺基-2-甲基環己烷、1,4-二胺基-2-乙基環己烷、1,4-二胺基-2-正丙基環己烷、1,4-二胺基-2-異丙基環己烷、1,4-二胺基-2-正丁基環己烷、1,4-二胺基-2-異丁基環己烷、1,4-二胺基-2-第二丁基環己烷、1,4-二胺基-2-第三丁基環己烷、1,2-二胺基環己烷較佳、尤其從獲得之聚醯亞胺膜之熱線膨脹係數低之觀點，1,4-二胺基環己烷更佳。又，上述具 1,4-環己烷構造之二胺之 1,4 位之立體構造，雖

不特別限定，但反式構造較佳。順式構造有時會發生容易著色等不良現象。

前述製造方法使用之有機溶劑，只要可溶解原料單體及生成之聚醯亞胺前驅體即可無問題地使用，故其構造不特別限定，例如採用 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等醯胺溶劑、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 δ -戊內酯、 γ -己內酯、 ϵ -己內酯、 α -甲基- γ -丁內酯等環狀酯溶劑、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等碳酸酯溶劑、三乙二醇等二醇系溶劑、間甲酚、對甲酚、3-氯苯酚、4-氯苯酚等苯酚系溶劑、苯乙酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、環丁砜、二甲基亞砜等較佳。尤其，從溶解性優異的觀點，N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、二甲基亞砜等非質子性溶劑更佳。再者其他一般的有機溶劑，亦即苯酚、0-甲酚、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丁酯、丙二醇甲基乙酸酯、乙基賽路蘇、丁基賽路蘇、2-甲基賽路蘇乙酸酯、乙基賽路蘇乙酸酯、丁基賽路蘇乙酸酯、四氫呋喃、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、二丁醚、二乙二醇二甲醚、甲基異丁酮、二異丁酮、環戊酮、環己酮、甲基乙酮、丙酮、丁醇、乙醇、二甲苯、甲苯、氯苯、萘烯、礦精、石油腦系溶劑等也可使用。該等溶劑，宜為利用蒸餾、脫水劑處理等精製除去酸性成分、鹼成分、金屬成分、水分者，其純度為 99.5% 以上，較佳為 99.7% 以上，更佳為 99.9% 以上。溶劑純度高時，得到之聚醯亞胺之透光率高，故為較佳。在此例示之有機溶劑，在該部分之他處、及其他部分，係以「製造方法使用之有機溶劑」提及，若無明示，較佳有機溶劑亦同。

該部分敘述使用之有機溶劑(有時表示記載為有機溶劑、或溶劑)，係指與聚醯亞胺前驅體清漆之製造相關之所有步驟使用之有機溶劑，例如代表於聚合步驟使用之有機溶劑、於將清漆稀釋為目的濃度・黏度之步驟使用之有機溶劑、加入添加劑等時預先製成稀釋溶液時使用之有機溶劑等。

本發明之製造方法中，當四羧酸成分與二胺成分之莫耳比為二

胺成分過量時，視需要可加入與過量二胺分量之莫耳數大概相當量之羧酸衍生物，使四羧酸成分與二胺成分之莫耳比於當量上為接近。在此所指之羧酸衍生物，係實質上不增加聚醯亞胺前驅體溶液之黏度(亦即實質上不涉及分子鏈延長)之四羧酸或，作為末端停止劑之功能的三羧酸及其酸酐、二羧酸及及酸酐。

四羧酸衍生物，例：3,3',4,4'-聯苯四羧酸、2,3,3',4'-聯苯四羧酸、2,2',3,3'-聯苯四羧酸、1,2,3,4-丁烷四羧酸、苯-1,2,4,5-四羧酸，三羧酸，例：偏苯三甲酸、環己烷-1,2,4-三羧酸、與此等之酸酐，二羧酸，例：鄰苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸、順式-降莖烯-內向-2,3-二羧酸、環己烷二羧酸、琥珀酸、馬來酸及該等之酸酐。藉由使用此等羧酸衍生物，可防止加熱時熱著色、熱劣化。尤其，聯苯四羧酸等四羧酸衍生物，或具反應性官能基之羧酸衍生物，在醯亞胺化時進行反應，可提高耐熱性，故為較佳。

本發明之共聚合聚醯亞胺前驅體溶液組成物，至少包含本發明之共聚合聚醯亞胺前驅體與溶劑。相對於溶劑與四羧酸成分與二胺成分之合計量，四羧酸成分與二胺成分之合計量為5質量%以上，較佳為10質量%以上，更佳為15質量%以上之比例較佳。又，通常為60質量%以下，較佳為50質量%以下較佳。若濃度過低，得到的共聚合聚醯亞胺膜有時膜厚難以控制。

本發明之共聚合聚醯亞胺前驅體溶液組成物所含之溶劑，只要可溶解聚醯亞胺前驅體即無問題，其構造不特別限定。具體的溶劑，例如於前述「製造方法使用之溶劑」例示者。又，也可組合多數例示之溶劑後使用。該等溶劑，宜為利用蒸餾、脫水劑處理等精製除去酸性成分、鹼成分、金屬成分、水分者，其純度為99.5%以上，較佳為99.7%以上，更佳為99.9%以上。

本發明之聚醯亞胺前驅體溶液組成物，可視需要添加化學醯亞胺化劑(乙酸酐等酸酐或吡啶、異喹啉等胺化合物)、抗氧化劑、填料、染料、顏料、矽烷偶聯劑等偶聯劑、底塗劑、難燃材、消泡劑、塗平劑、流變控制劑(流動輔助劑)、剝離劑等。

本發明之共聚合聚醯亞胺，特徵為包含以前述通式(A5)表示之單位構造及以前述通式(A6)表示之單位構造而構成，但本發明之共聚合聚醯亞胺前驅體進行脫水閉環反應(醯亞胺化反應)可獲得較佳的共聚合聚醯亞胺。因此，關於前述共聚合聚醯亞胺前驅體所記述之事項(例如單位構造之比率、第3單位構造等)，可適用於獲得之聚醯亞胺，亦即本發明之共聚合聚醯亞胺。醯亞胺化之方法不特別限定，可理想地適用公知之熱醯亞胺化、化學醯亞胺化之方法。獲得之聚醯亞胺之形態，較佳例，例：膜、聚醯亞胺膜與其他基材之疊層體、塗覆膜、粉末、珠粒、成型體、發泡體及清漆等。

本發明之共聚合聚醯亞胺，較佳為製成膜厚 $10\mu\text{m}$ 之膜時，於拉伸試驗的室溫的斷裂伸長率為 8% 以上，且於 400nm 之透光率為 50% 以上，更佳為於室溫之彈性係數為 3GPa 以上，斷裂伸長率為 10% 以上，且於 400nm 之透光率為 75% 以上，具優異的透明性與耐彎折的韌性(足夠的斷裂伸長率)。

又，本發明之共聚合聚醯亞胺雖不限定，但製成膜時於 $50^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 之膜面方向之平均熱線膨脹係數為 20ppm/K 以下，更佳為 15ppm/K 以下。

再者，本發明之共聚合聚醯亞胺雖不限定，但於製成膜厚 $10\mu\text{m}$ 之膜時之動態黏彈性測定，相較於從 $\tan\delta$ 之極大點求得之玻璃轉移溫度以上之儲存彈性係數之極小值，於該極小值之溫度以上具有儲存彈性係數之極大值較佳。藉由於玻璃轉移溫度以上具有儲存彈性係數之極大值，能防止於高溫的彈性係數降低，可獲得能因應高溫處理的聚醯亞胺膜。

由本發明之共聚合聚醯亞胺構成之膜，雖視用途而不同，但膜厚度以約 $1\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ 程度較佳，更佳為約 $1\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 。

本發明之聚醯亞胺，具透明性、耐彎折性、高耐熱性等優異特性，且兼具極低熱線膨脹係數或耐溶劑性，故適用於顯示用透明基板、觸控面板用透明基板、或太陽能電池用基板用途。

以下就使用本發明之聚醯亞胺前驅體之聚醯亞胺膜/基材疊層

體、或聚醯亞胺膜之製造方法之一例敘述。惟，不限於以下方法。在此記載之聚醯亞胺前驅體之應用例，於其他部分揭示之聚醯亞胺前驅體也能適用。

於例如陶瓷(玻璃、矽、氧化鋁)、金屬(銅、鋁、不銹鋼)、耐熱塑膠膜(聚醯亞胺)等基材使本發明之聚醯亞胺前驅體溶液組成物流延，並於真空中、氮氣等鈍性氣體中，或空氣中，使用熱風或紅外線，於 20~180°C、較佳為 20~150°C 之溫度範圍進行乾燥。其次將獲得之聚醯亞胺前驅體膜在基材上、或將聚醯亞胺前驅體膜從基材上剝離，於其膜之端部固定的狀態，於真空中、氮氣等鈍性氣體中，或空氣中，使用熱風或紅外線，於約 200~500°C，更佳為約 250~450°C 之溫度進行加熱醯亞胺化，藉此可製造聚醯亞胺膜/基材疊層體、或聚醯亞胺膜。又，為了防止獲得的聚醯亞胺膜氧化劣化，加熱醯亞胺化理想為於真空中，或鈍性氣體中進行。加熱醯亞胺化之溫度若不過高，也可在空氣中無妨。在此，聚醯亞胺膜(聚醯亞胺膜/基材疊層體的情形為聚醯亞胺膜層)之厚度，由於之後步驟之輸送性，較佳為 1~250 μ m，更佳為 1~150 μ m。

又，聚醯亞胺前驅體之醯亞胺化反應，替代如前述利用加熱處理之加熱醯亞胺化，也可利用將聚醯亞胺前驅體於吡啶或三乙胺等 3 級胺存在下，浸泡於含有乙酸酐等脫水環化試藥之溶液等的化學處理以進行。又，將該等脫水環化試藥預先投入到聚醯亞胺前驅體溶液組成物中並攪拌，並將其於基材上流延、乾燥，也可藉此製作部分醯亞胺化之聚醯亞胺前驅體，再將其進行如前述加熱處理，可獲得聚醯亞胺膜/基材疊層體、或聚醯亞胺膜。

藉由在如此獲得之聚醯亞胺膜/基材疊層體、或聚醯亞胺膜的單面或兩面形成導電性層，可獲得可撓性導電性基板。

在此，若說明使用前述聚醯亞胺/基板疊層體之疊層體之製造方法之一例，包含以下步驟：將聚醯亞胺前驅體溶液組成物塗佈於陶瓷基板、金屬基板、或耐熱性塑膠基板，於真空中、氮氣或空氣中，加熱至 200~500°C 並醯亞胺化，並製造聚醯亞胺/基板疊層體；

及不將聚醯亞胺從基板剝離，而於獲得之疊層體之聚醯亞胺表面形成陶瓷薄膜或金屬薄膜，並製造薄膜/聚醯亞胺/基板疊層體；及之後從基板剝離聚醯亞胺。藉由不將聚醯亞胺從基板剝離，而以聚醯亞胺/基板疊層體之狀態，利用濺鍍蒸鍍等形成前述薄膜等，用於之後之加工，能使經濟性、輸送性良好、尺寸安定性或加工時之尺寸精度高。

可撓性導電性基板，例如可依照以下方法獲得。亦即，就第一方法而言，不從聚醯亞胺膜/基材疊層體之基材剝離聚醯亞胺膜，而在其聚醯亞胺膜表面利用濺鍍蒸鍍、印刷等形成導電性物質(金屬或金屬氧化物、導電性有機物、導電性碳等)導電層，而製造導電性層/聚醯亞胺膜/基材之導電性疊層體。之後視需要從基材剝離導電層/聚醯亞胺膜疊層體，可獲得由導電性層/聚醯亞胺膜疊層體構成之透明且可撓性的導電性基板。

第二方法，係從聚醯亞胺膜/基材疊層體之基材剝離聚醯亞胺膜，獲得聚醯亞胺膜，在該聚醯亞胺膜表面與第一方法以同樣方式形成導電性物質(金屬或金屬氧化物、導電性有機物、導電性碳等)之導電層，而獲得由導電性層/聚醯亞胺膜疊層體構成之透明且可撓性之導電性基板。

又，第一、第二方法中，視需要在聚醯亞胺膜之表面形成導電層之前，也可利用濺鍍蒸鍍或凝膠-溶膠法等，形成水蒸氣、氧氣等氣體阻隔層、光調整層等無機層。

又，導電層宜利用光微影法或各種印刷法、噴墨法等方法形成電路。

本發明之基板，係於由本發明之聚醯亞胺構成之聚醯亞胺膜之表面，視需要隔著氣體阻隔層或無機層，形成有導電層之電路者。該基板為可撓性，透明性、彎折性、耐熱性優異，且兼具極低熱線膨脹係數或耐溶劑性，因此容易形成微細電路。因此，該基板適用於作為顯示器用、觸控面板用、或太陽能電池用之基板。

亦即，適於在該基板利用蒸鍍、各種印刷法、或噴墨法等進一

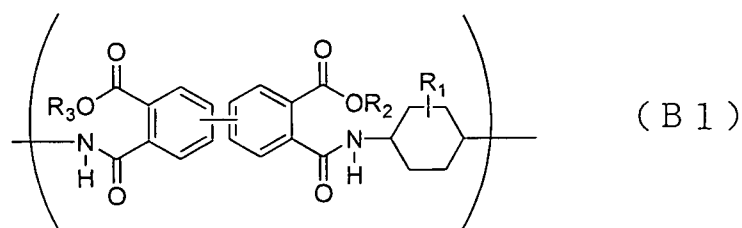
步形成電晶體(無機電晶體、有機電晶體)而製造可撓性薄膜電晶體，並且作為顯示裝置用之液晶元件、EL 元件、光電元件。以上之聚醯亞胺前驅體之應用例，於其他部分揭示之聚醯亞胺前驅體也可適用。

<<B 部分>>

B 部分揭示之發明，目的為提供能以適於實際的工業製造的製造方法製造，操作性或保存安定性良好之使用脂環二胺之聚醯亞胺前驅體。由該聚醯亞胺前驅體獲得之聚醯亞胺，由於兼具高透明性、高玻璃轉移溫度、低線熱膨脹係數、及足夠強韌性，尤適於作為液晶顯示器、EL 顯示器、電子紙等顯示裝置用之玻璃基板代替用塑膠基板。

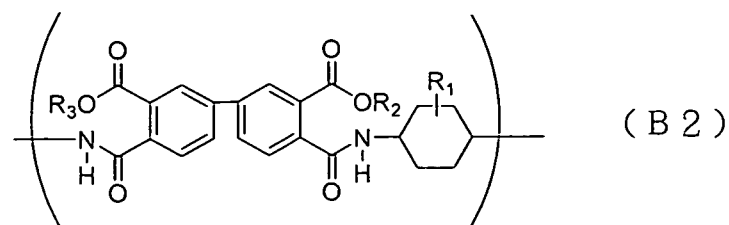
B 部分揭示之發明，係關於以下各項。

1. 一種聚醯亞胺前驅體，其特徵為包含以下述通式(B1)表示之單位構造式。



[通式(B1)中， R_1 為氫原子或碳數 1~4 之烷基， R_2 、 R_3 為氫原子或碳數 3~9 之烷基矽基， R_2 及 R_3 中至少其中之一為碳數 3~9 之烷基矽基。]

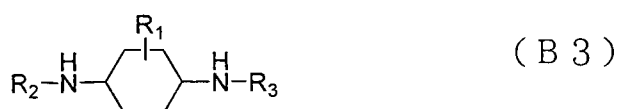
2. 如前述 1. 之聚醯亞胺前驅體，其中通式(B1)係以下述通式(B2)表示。



[通式(B2)中， R_1 為氫原子或碳數 1~4 之烷基， R_2 、 R_3 為氫原子或碳數 3~9 之烷基矽基， R_2 及 R_3 中至少其中之一為碳數 3~9 之烷基

矽基。]

3. 如前述 1. 或 2. 之聚醯亞胺前驅體，其中通式(B1)之 1,4-環己烷構造係由反式異構物構成。
4. 如前述 1. 至 3. 中任一項之聚醯亞胺前驅體，其中，於 30°C、0.5g/dL 之 N,N-二甲基乙醯胺溶液中的對數黏度為 0.2dL/g 以上。
5. 一種聚醯亞胺前驅體溶液組成物，其特徵為：如前述 1. 至 4. 中任一項之聚醯亞胺前驅體係均勻溶解於溶劑中。
6. 一種聚醯亞胺，其特徵為：係將如前述 1. 至 4. 中任一項之聚醯亞胺前驅體予以醯亞胺化而獲得。
7. 如前述 6. 之聚醯亞胺，其中，製成厚度 10μm 之膜時，於 400nm 之透光率為 50% 以上、斷裂伸長率為 8% 以上。
8. 如前述 6. 之聚醯亞胺，其中，製成厚度 10μm 之膜時，於 50°C~200°C 之平均線熱膨脹係數為 19ppm/K 以下。
9. 一種聚醯亞胺前驅體之製造方法，係獲得含有前述通式(B1)之單位構造的聚醯亞胺前驅體，其特徵為：聚合溫度條件為 0°C~100°C。
10. 一種聚醯亞胺前驅體之製造方法，其特徵為：至少使聯苯四羧酸二酐與下述通式(B3)之二胺反應，而獲得含有前述通式(B1)之單位構造的聚醯亞胺前驅體。



[通式(B3)中，R₁ 為氫原子或碳數 1~4 之烷基，R₂、R₃ 為氫原子或碳數 3~9 之烷基矽基，R₂ 及 R₃ 中至少其中之一為碳數 3~9 之烷基矽基。]

11. 一種聚醯亞胺前驅體之製造方法，其特徵為：使用不含氯原子、溴原子之矽基化劑，獲得含有前述通式(B1)之單位構造的聚醯亞胺前驅體。

依照 B 部分揭示之發明，可以用適於實際工業製造之製造方法製造，可獲得操作性或保存安定性良好之使用脂環二胺的聚醯亞胺前驅體。由該聚醯亞胺前驅體獲得之聚醯亞胺，兼具高透明性、高

玻璃轉移溫度、低線熱膨脹係數、及足夠的強韌度，因此尤適於作為液晶顯示器、EL 顯示器、電子紙等顯示裝置用之玻璃基板代替用塑膠基板。

以下詳述 B 部分揭示之發明。

本發明之以包含前述通式(B1)之單位構造式為特徵的聚醯亞胺前驅體，不特別限定，但可藉由使預先經矽基化之前述通式(B3)之二胺與四羧酸二酐反應之方法，或同時加入二胺、四羧酸二酐及矽基化劑並反應之方法而獲得。前者之方法由於可抑制於聚合反應初期之鹽形成，故為較佳。

前述通式(B3)之二胺，不特別限定，但可藉由將以下述化學式(B4)表示之二胺以矽基化劑等予以矽基化而獲得。



[通式(B4)中， R_1 為氫原子或碳數 1~4 之烷基。]

以通式(B4)表示之二胺，例如 R_1 為氫原子、或具甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基等碳數 1~4 之直鏈狀或分支鏈狀烷基的二胺，此等之中，1,4-二胺基環己烷、1,4-二胺基-2-甲基環己烷、1,4-二胺基-2-乙基環己烷、1,4-二胺基-2-正丙基環己烷、1,4-二胺基-2-異丙基環己烷、1,4-二胺基-2-正丁基環己烷、1,4-二胺基-2-異丁基環己烷、1,4-二胺基-2-第二丁基環己烷、1,4-二胺基-2-第三丁基環己烷較佳，從得到的聚醯亞胺膜的熱線膨脹係數特別低的觀點，1,4-二胺基環己烷更佳。

將以通式(B4)表示之二胺予以矽基化而獲得以通式(B3)表示之二胺的方法不特別限定，例如：1)使二胺與不含氯原子、溴原子之矽基化劑反應，而獲得經矽基化之二胺與矽基化劑殘渣化合物之混合物的方法、2)使二胺與三烷基矽基氯反應後以蒸餾等進行精製，獲得經矽基化之二胺的方法。前述 1)之方法，由於不需經過精製，能縮短步驟故為較佳。

前述 1)之方法，藉由使二胺與不含氯原子、溴原子之矽基化劑

於鈍性氣體氛圍中於 20~100°C 反應 10 分鐘~10 小時，能輕易獲得經矽基化的二胺。

本發明使用之矽基化劑不特別限定，但以不含氯原子、溴原子之矽基化劑較佳，例如 N,O-雙(三甲基矽基)三氟乙醯胺、N,O-雙(三甲基矽基)乙醯胺、六甲基二矽氮烷。使用不含氯原子、溴原子之矽基化劑時，即使不進行精製等，也不會殘留對於環境有所顧慮的氯、溴化合物為殘渣，故為較佳。且由不含氯原子之低成本的觀點，以 N,O-雙(三甲基矽基)乙醯胺、六甲基二矽氮烷較佳。又，為了促進矽基化反應，可使用吡啶、哌啶、三乙胺等觸媒。該觸媒可直接使用作為聚醯亞胺前驅體之聚合觸媒。

本發明中，以通式(B3)表示之經矽基化之二胺，其矽基化率於製造聚醯亞胺前驅體時，只要是不發生析出等不良現象的最小限度的矽基化率以上即不特別限定，但矽基化率，相對於二胺矽基化前之胺基總莫耳量，經矽基化之胺之莫耳量為 25%~100%，較佳為 50%~100%。矽基化率低時，獲得聚醯亞胺前驅體之反應中之溶解性會降低，容易發生析出。

本發明中，以通式(B3)表示之經矽基化之二胺，例如通式(B3)中， R_1 為氫原子、或具甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基等碳數 1~4 之直鏈狀或分支鏈狀烷基的二胺，該等之中， R_1 為氫原子、甲基較佳，尤其從獲得之聚醯亞胺膜之熱線膨脹係數低的觀點， R_1 為氫更佳。又， R_2 、 R_3 任一者為碳數 3~9 之烷基矽基即可，雖不特別限定，但例如三甲基矽基、二甲基異丙基矽基、第三丁基二甲基矽基、三異丙基矽基。從經濟性，以三甲基矽基較佳。

又，雖不特別限定，但通式(B3)中之 1,4-環己烷環構造，較佳為反式配置之異構物佔全構造中之 50 莫耳%~100 莫耳%，較佳為 60 莫耳%~100 莫耳%，更佳為 80 莫耳%~100 莫耳%。反式配置之異構物之含有率若低，則聚醯亞胺前驅體之分子量不易上升，且有時熱線膨脹係數會提高。

本發明之聚醯亞胺前驅體製造所使用之聯苯四羧酸二酐，也可使用 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,2',3'-聯苯四羧酸二酐其中任一的構造異構物。又，也可組合該等構造異構物使用。此時，3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐之含有率，只要不損及要求特性即不特別限定，但聯苯四羧酸二酐之總莫耳量之中，佔 50~100 莫耳%，較佳為 80~100 莫耳%，更佳為 90~100 莫耳%之範圍，尤佳為 100 莫耳%。3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐之含有率高時，獲得之聚醯亞胺膜之熱線膨脹係數會減小。又，用於製造本發明之聚醯亞胺前驅體使用之聯苯四羧酸二酐，於使用 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,2',3'-聯苯四羧酸二酐時，由於聚醯亞胺前驅體之溶解性改善，容易製造，且製成聚醯亞胺時的斷裂伸長率會增大或透光性增大。

製造本發明之聚醯亞胺前驅體使用之四羧酸二酐，係將前述聯苯四羧酸二酐以外之四羧酸二酐，相對於四羧酸二酐之總莫耳量，使用 50%以下，較佳為 20%以下，尤佳為 10%以下。藉由使用聯苯四羧酸二酐以外之四羧酸二酐，聚醯亞胺前驅體之溶解性會改善且容易製造。聯苯四羧酸二酐以外之四羧酸二酐成分，不特別限定，只要是通常之聚醯亞胺採用之四羧酸二酐即可，以芳香族四羧酸二酐較佳。如此的四羧酸二酐，例如苯均四酸二酐、氧基二鄰苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐、間聯三苯基-3,3',4,4'-四羧酸二酐、4,4'-(2,2-六氟異伸丙基)二鄰苯二甲酸二酐、2,2'-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷類、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、(1,1':3',1''-聯三苯基)-3,3'',4,4''-四羧酸二酐、4,4'-(二甲基矽氮基)二鄰苯二甲酸二酐、4,4'-(1,4-伸苯基雙(氧基))二鄰苯二甲酸二酐等，更佳為 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐。

本發明之聚醯亞胺前驅體之製造方法，不特別限定，較佳為於氮氣等鈍性氣體氛圍下，使經矽基化之二胺先溶於經脫水的溶劑，於攪拌狀態添加四羧酸二酐之方法。此時的反應溫度為 0~100℃，

較佳為 20~80°C，尤佳為 40~80°C。反應溫度為 100°C 以下由於不發生醯亞胺化反應，故能安定而獲得聚醯亞胺前驅體，且可減低製造成本，故為較佳。反應時間，係以聚醯亞胺前驅體之黏度成為固定的時點作為反應終點，但視四羧酸酐與二胺之種類或溫度而定，通常為 3~12 小時。

該製造方法，由於聚醯亞胺前驅體與習知的聚醯亞胺前驅體(聚醯胺酸)不同，溶解性優異，因此聚醯亞胺前驅體與二胺的鹽不易析出，適於實際的工業生產。藉由黏度或 GPC 測定一面確認其分子量一面調整四羧酸二酐與二胺之莫耳比並進行聚合反應，可控制聚醯亞胺前驅體之分子量，可安定的製造。又，本發明之聚醯亞胺前驅體由於溶解性優異，因此可製造較高濃度的聚醯亞胺前驅體溶液(組成物)。

本發明之聚醯亞胺前驅體之製造方法，使用有機溶劑較佳。具體的有機溶劑，例如 A 部分中所例示之「製造方法使用之有機溶劑」。

本發明中，最終獲得之聚醯亞胺前驅體溶液(組成物)中，由四羧酸二酐與二胺構成的單體成分的濃度，不特別限定，但相對於前述單體成分與溶劑之合計量，為 5 重量%以上，較佳為 10 重量%以上，更佳為 15~50 重量%。若單體成分之濃度高，可獲得厚的聚醯亞胺膜。

使用之四羧酸二酐與二胺之莫耳比[四羧酸二酐/二胺]，可視需要的聚醯亞胺前驅體之黏度任意設定，但較佳為 0.90~1.10，更佳為 0.95~1.05。

本發明之聚醯亞胺前驅體之製造方法，當相對於四羧酸二酐之總莫耳量，二胺的總莫耳量為過量時，可於聚醯亞胺前驅體溶液進一步添加四酸衍生物或酸酐衍生物。四酸衍生物，例如、1,2,3,4-丁烷四羧酸、苯-1,2,4,5-四羧酸、聯苯四羧酸，酸酐例如：鄰苯二甲酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、順式-降莢烯-內向-2,3-二羧酸酐、環己烷二羧酸酐、琥珀酸酐、馬來酸酐等。藉由使用四酸衍生物或酸

酐，更能防止加熱時熱著色、熱劣化。

本發明之聚醯亞胺前驅體之對數黏度，不特別限定，於 0.5g/dL N,N-二甲基乙醯胺溶液中，於 30°C 之對數黏度為 0.2dL/g 以上較佳，0.5dL/g 以上更佳。0.2dL/g 以下時，由於聚醯亞胺前驅體之分子量低，獲得之聚醯亞胺膜之機械強度低。又，對數黏度為 2.5dL/g 以下較佳，2.0dL/g 以下更佳。2.0dL/g 以下時，由於聚醯亞胺前驅體溶液組成物之黏度低，故聚醯亞胺膜製造時之操作性良好。

本發明之聚醯亞胺前驅體溶液組成物(清漆)，係主要由聚醯亞胺前驅體與溶劑構成的聚醯亞胺前驅體溶液組成物，由四羧酸二酐與二胺構成的單體成分的濃度，相對於前述單體成分與溶劑之合計量，為 10 重量%以上，更佳為 15 重量%~50 重量%。單體濃度為 10 重量%以下時，難以控制獲得之聚醯亞胺膜之膜厚。本發明之聚醯亞胺前驅體，由於溶解性高，故可獲得較高濃度的聚醯亞胺前驅體溶液組成物。

本發明之聚醯亞胺前驅體組成物所含之溶劑，只要聚醯亞胺前驅體能溶解即無問題，對其構造無特別限定。具體的溶劑，例如 A 部分例示之「製造方法使用之有機溶劑」者。

本發明之聚醯亞胺前驅體溶液組成物，視需要，可添加通常使用之化學醯亞胺化劑(乙酸酐等酸酐，或吡啶、異喹啉等胺化合物)、抗氧化劑、填料、染料、無機顏料、矽烷偶聯劑、難燃材、消泡劑、塗平劑、流變控制劑(流動輔助劑)、剝離劑等。

本發明之聚醯亞胺，可藉由將本發明之聚醯亞胺前驅體進行閉環反應(醯亞胺化反應)而製造。醯亞胺化之方法不特別限定，可適用公知之熱醯亞胺化、化學醯亞胺化方法。聚醯亞胺可使用之形態，例：膜、金屬/聚醯亞胺膜疊層體、陶瓷/聚醯亞胺膜疊層體、塑膠膜/聚醯亞胺疊層體、粉末、成型體及清漆。

本發明之聚醯亞胺，當製成膜厚 10 μ m 之膜時，於 400nm 之透光率較佳為 50%以上，更佳為 75%以上，又更佳為 80%以上，具優異的透明性。

再者，本發明之聚醯亞胺製成膜時，於 50°C~200°C 之平均熱線膨脹係數，較佳為 50ppm/K 以下，更佳為 -5~19ppm/K，又更佳為 0~15ppm/K，具極低的熱線膨脹係數。

又，由本發明之聚醯亞胺構成之膜，雖視用途而異，但其膜厚度較佳為約 1 μ m~250 μ m，更佳為約 1 μ m~150 μ m。

本發明之聚醯亞胺，具透明性、耐彎折性、高耐熱性等優異特性，而且兼具極低的熱線膨脹係數或耐溶劑性，故適用於顯示器用透明基板、觸控面板用透明基板、或太陽能電池用基板的用途。

使用本發明之聚醯亞胺前驅體，可製造聚醯亞胺膜/基材疊層體、或聚醯亞胺膜。製造方法，例如 A 部分所述，可與 A 部分以同樣方式製造聚醯亞胺膜/基材疊層體、或聚醯亞胺膜，並可以同樣方式製造可撓性導電基板性基板。

<<C 部分>>

C 部分揭示之發明，係關於少著色的 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末之精製方法、該粉末、及使用其之聚醯亞胺。在此，2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末，係指以 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐作為主成分，適於用在實質上由 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐構成的化學原料的粉末。

如先前技術所說明，日本特開 2006-328040 號公報、日本特開 2009-019014 號之公報製造方法，目的係製造能獲得高對數黏度之聚醯胺酸的高純度 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐的粉末，其目的雖已達成，但並沒有進行關於減低 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐之粉末著色的探討，關於著色仍有改善的餘地。

又，如日本特開 2009-019014 號公報(段落 0032~0033 等)所記載，2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐之粉末，與 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐之粉末顯示完全不同的行為。亦即，結晶性低，容易和結晶部同時生成非晶部。該非晶部，據認為係引起品質劣化的原因，不僅結晶性與非晶性有差異，色澤，例如水分含量等成分組成也明顯不同。

C 部分揭示之發明，係為改良具有如此特異性質之 2,3,3',4'-

聯苯四羧酸二酐粉末之著色，而進行各種探討的結果。

亦即，C 部分揭示之發明，目的在於提供能以簡單操作輕易獲得少著色之 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末的精製方法，少著色之 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末，及適於作為高性能光學材料用之透光性經改良的聚醯亞胺。

C 部分揭示之發明係關於以下各項。

1. 一種 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末之精製方法，其特徵為：使對於 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐於 25°C 之溶解度為 1g/100g 以上之溶劑，與 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末，以至少一部分 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末為未溶解之不均勻狀態混合，其次從混合液分離回收未溶解之 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末。
2. 如前述 1. 之精製方法，其中，溶劑對於 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐，於 25°C 之溶解度為 1g/100g~30g/100g。
3. 如前述 1. 或 2 之精製方法，其中溶劑為丙酮。
4. 一種 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末，其特徵為：對於以 10 質量 % 的濃度溶解於 2 當量之氫氧化鈉水溶液而成的溶液，波長 400nm、光路長 1cm 的透光率為 85% 以上。
5. 如前述 4. 之 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末，其中波長 400nm、光路長 1cm 之透光率為 90% 以上。
6. 一種聚醯亞胺，其特徵為：係使用如前述 4. 或 5. 之 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末製造，製成膜時的透光率有所改良。
7. 如前述 6. 之聚醯亞胺，其中，製成膜厚 10 μ m 之膜時，於 400nm 之透光率為 70% 以上。

依照 C 部分揭示之發明，可提供能以簡單操作輕易獲得少著色之 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末之精製方法、少著色之 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末、及適於作為高性能光學材料用使用之透光性有所改良的聚醯亞胺。

藉由將依照 C 部分揭示之發明得到的 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末，代替習知技術的 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末，可獲得更

為透明的最終製品，尤其聚醯亞胺。

依照 C 部分揭示之發明而獲得之 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末，也可理想地用在 A 部分及 B 部分說明之聚醯亞胺前驅體之製造。

以下詳述 C 部分揭示之發明。

C 部分揭示之發明之 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末之精製方法，其特徵為：將相對於 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐於 25°C 之溶解度為 1g/100g 以上之溶劑，與 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末，於至少一部分 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末為未溶解之不均勻狀態混合，其次從混合液分離回收未溶解之 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末。

本發明使用之溶劑，係對於 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐於 25°C 之溶解度為 1g/100g 以上，較佳為 3g/100g 以上，更佳為 7g/100g 以上，且較佳為 100g/100g 以下，更佳為 50g/100g 以下，又更佳為 30g/100g 以下，尤佳為 20g/100g 以下之溶劑。溶解度若過小，難以輕易獲得少著色之 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末。若溶解度過大，則原料會過量溶解，回收率低落，沒有經濟性。該溶劑不需為單一種溶劑，也可為多種溶劑之混合物，只要混合物的溶解度為 1g/100g 以上即可。

本發明使用之溶劑，不特別限定，例如正己烷、環己烷、庚烷、辛烷等脂肪族烴類、苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴類、甲醇、乙醇、丁醇、異丙基醇、正丙醇、丁醇、第三丁醇、丁二醇、乙基己醇、苄醇等醇類、丙酮、甲基乙酮、甲基異丁酮、二異丁酮、環己酮等酮類、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸甲氧基丁酯、乙酸賽珞蘇、乙酸戊酯、乙酸正丙酯、乙酸異丙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、 γ -戊內酯、 δ -戊內酯、 γ -己內酯、 ϵ -己內酯、 α -甲基- γ -丁內酯等酯類、二甲醚、乙基甲醚、二乙醚、呋喃、二苯并呋喃、環氧丙烷、四氫呋喃、四氫吡喃、甲基賽珞蘇、賽珞蘇、丁基賽珞蘇、二噁烷、甲基第三丁醚、丁基卡必醇、乙二醇、二乙二醇、三

乙二醇、丙二醇、二乙二醇單甲醚、三乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、乙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯等醚類、乙腈、丙腈、丁腈等腈類、N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等醯胺類、二甲基亞碲等碲類、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等碳酸酯類、間甲酚、對甲酚、3-氯苯酚、4-氯苯酚等苯酚類，其他，苯乙酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、環丁碲、水等。溶解度小於 1g/100g 的溶劑，可以與溶解度為 1g/100g 以上之溶劑組合，以混合物之溶解度為 1g/100g 以上的形式使用。使用醇類或水等時，由於有時會與酸酐反應而發生開環反應，故於精製後進行加熱處理等較佳。又，為了於精製後不需經加熱處理，該等溶劑以不含水分或醇成分之高純度溶劑較佳。

該等溶劑之中，丙酮、甲基乙酮、甲基異丁酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、四氫呋喃等，由精製效率高且操作容易的觀點，尤佳。

對於 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐於 25°C 之溶解度，係指於 25°C，以 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐溶於為對象之溶劑 100g 之量(g)。

本發明中，該溶解度係以下列方法測定。

亦即，將純度 99% 以上之 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末 10g 與為對象的溶劑 20g 混合，於 25°C 攪拌 3 小時，獲得混合液。(於事前確認該攪拌條件會成為飽和狀態。若未飽和時增加粉末量為 2 倍、3 倍……)。將該混合液中未溶解之 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末以 Advantec 公司製濾紙 5A 分濾，得到 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐之飽和溶液為濾液。於培養皿秤取該 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐的飽和溶液 5g，將其於 80°C 加熱 1 小時，其次於 200°C 加熱 1 小時，將溶劑除去。求取加熱後培養皿之 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐之質量，由其值計算 25°C 之溶解度。

本發明之精製方法，係將對於 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐於 25°C 之溶解度為 1g/100g 以上之溶劑，與 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末，於至少一部分 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末為未溶解之不均勻

狀態混合。亦即，在此獲得之混合液，係於溶劑混合超過其溶解度之量的 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末，雖其一部分溶解，但殘餘的粉末會成為未溶解之不均勻混合狀態的混合液。因此，溶劑與 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末之混合比例，只要是 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末為超過已混合的混合液的溫度(較佳為於 25°C 之)溶解度的比例即可，但較佳為溶解度之 2~100 倍，更佳為 2~50 倍，尤佳為 5~20 倍程度的比例。若過少，則溶解而無法回收的比例會增高，故不經濟，若過多，則有時精製效果會不足。

操作混合液時之溫度不特別限定，較佳為室溫程度(約 0~50°C)為簡便且經濟的，故為較佳。定為低溫或高溫，會使步驟複雜，且不經濟。又，溶劑為水或含水時，或溶劑具有容易與酸酐反應之官能基等時，為了抑制水或官能基與酸酐反應，宜以較低溫操作混合液。

又，在此使用之 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末，不特別限定，可理想地使用以往公知者。例如以專利文獻 1、2 記載之製造方法製造者亦可，以其他公知之製造方法製造者亦可。為了於精製後立即適於作為化學原料使用，純度為 98 質量%以上，較佳為 99 質量%以上，更佳為 99.5 質量%以上者較佳。關於粒徑或粒子形態不特別限定，通常為粒徑 5mm 以下，較佳為 1mm 以下之粉末為宜。又，關於粉末結晶性的程度，不特別限定。

本發明中，於溶劑混合 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末而獲得之一部分 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末溶解且其餘的 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末未溶解之不均勻狀態的混合液，較佳為使用攪拌裝置進行攪拌。攪拌時間，只要是能充分獲得精製效果即可，不特別限定。本發明中，混合液中之溶液部分不一定要為飽和狀態，只要粉末一部分溶解而著色有所改善即可，不特別限定。攪拌時間通常為約 0.5~6 小時。

混合液充分攪拌後，將混合液中之未溶解之 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末與溶劑分離並回收。藉此分離，將著色原因與溶劑一起

分離，可理想地回收少著色的 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末。分離步驟，通常可利用分濾而理想地進行。經分離的 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末含有溶劑。因此，可視需要，於鈍性氣體氛圍中，利用加熱、送風、減壓等使充分乾燥。又，溶劑使用水或含水溶劑時，有時精製步驟中，酐環的一部分(極少量)會由於水解而成為二羧酸基，但此時宜將溶劑之乾燥於容易發生酐化之高溫(100°C 以上，較佳為 150 度以上)進行，而同時進行乾燥與酐化。

如下述比較例 C3 所示，即使將 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末再結晶，仍難以獲得少著色品。但是，依照本發明之精製方法，可輕易獲得少著色的 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末。其理由可推定係在於：2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末係由結晶部與非晶部形成的特殊構成，再者，非晶部含有較多量著色的原因物質，同時相較於於結晶表層部存在更多，且溶液溶於溶劑的特殊條件。

本發明之 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末，係少著色而透明性高者，其特徵為對於以 10 質量%之濃度溶解於 2 當量氫氧化鈉水溶液而成之溶液，波長 400nm 之透光率為 85%以上，較佳為 90%以上。具有如此的透光率的 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐，能提高使用其之聚醯亞胺之透明性，故極適於作為高性能光學材料用之聚醯亞胺之四羧酸成分。

本發明之聚醯亞胺，係將對於以 10 質量%之濃度溶解於 2 當量氫氧化鈉水溶液而成的溶液，波長 400nm 之透光率為 85%以上，較佳為 90%以上 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末，作為四羧酸成分使用而成之聚醯亞胺，製成膜時透光率有所改良。又，較佳為製成膜厚 10μm 之膜時，於 400nm 之透光率為 70%以上。

本發明之聚醯亞胺，可藉由將滿足上述當量之 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末，作為四羧酸成分的至少一部分使用而理想地獲得。四羧酸成分，也可含有滿足上述當量之 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐以外的其他四羧酸成分。其他四羧酸成分，雖不限定，但例如苯均四酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、二苯酮四羧酸二酐、氧基二鄰

苯二甲酸二酐等較佳。

二胺成分不特別限定，可使用任一已知的公知二胺成分作為聚醯亞胺的二胺成分，但為了提高聚醯亞胺的透明性，較佳為使用從脂肪族二胺類、具脂環構造之二胺類、及具有鹵基、羰基、磺醯基任一取代基之芳香族二胺類(換言之，就取代基而言具有鹵基、羰基、磺醯基中任一者之芳香族二胺類)構成的群組中選出的二胺類。在此，二胺類，係指作為聚醯亞胺之原料通常採用的二胺或二異氰酸酯等二胺或二胺衍生物。二胺衍生物，於賦予反應性或產物之溶解性之目的，也可為使二胺與矽基化劑(醯胺系矽基化劑等)反應成的二胺衍生物。

脂肪族二胺類，例如二胺基丁烷、二胺基戊烷、二胺基己烷、二胺基庚烷、二胺基辛烷、二胺基壬烷、二胺基癸烷、二胺基十一烷、二胺基十二烷等直鏈狀及分支狀脂肪族二胺及其衍生物。

具脂環構造之二胺類，例如 1,4-二胺基環己烷、1,3-二胺基環己烷、1,2-二胺基環己烷、3-甲基-1,4-二胺基環己烷、3-甲基-、3-胺基甲基-、5,5-二甲基環己胺、1,3-雙胺基甲基環己烷、雙(4,4'-胺基環己基)甲烷、雙(3,3'-甲基-4,4'-胺基環己基)甲烷、雙(胺基甲基)降莖烷、雙(胺基甲基)-參環[5,2,1,0]癸烷、異佛爾酮二胺、1,3-二胺基金剛烷等具脂環構造之二胺及其衍生物。

具有鹵基、羰基、磺醯基任一取代基之芳香族二胺類，例如：3,5-二胺基三氟甲苯、2-(三氟甲基)-1,4-伸苯基二胺、5-(三氟甲基)-1,3-伸苯基二胺、1,3-二胺基-2,4,5,6-四氟苯、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]-六氟丙烷、2,2-雙(3-胺基苯基)1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2'-雙-(4-胺基苯基)-六氟丙烷、4,4-雙(三氟甲氧基)聯苯胺、3,3'-二胺基-5,5'-三氟甲基聯苯、3,3'-二胺基-6,6'-三氟甲基聯苯、3,3'-雙(三氟甲基)聯苯胺；2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、4,4'-三氟甲基-2,2'-二胺基聯苯、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、3,3-二氯-4,4'-二胺基聯苯、2,2',5,5'-二氯-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-亞甲基-雙(2-氯苯胺)等具有鹵基之芳香族二胺及其衍生物、4,4'-二胺

基二苯酮、3,3'-二胺基二苯酮、4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯、對苯二甲酸雙(4-胺基苯基)酯、聯苯-4,4'-二羧酸雙(4-胺基苯基)1,4-雙(4-胺基苯甲醯基氧)苯、1,3-雙(4-胺基苯甲醯基氧)苯、4,4'-二胺基苯醯替苯胺、N,N-雙(4-胺基苯基)對苯二甲醯胺、N,N'-對伸苯基雙(對胺基苯甲醯胺)、N,N'-間伸苯基雙(對胺基苯甲醯胺)等具羰基之芳香族二胺及其衍生物、3,3'-二胺基二苯基砜、3,4'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯基砜、O-甲苯胺砜、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砜、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砜等具磺醯基之芳香族二胺及其衍生物。

該等二胺類，以 1,4-二胺基環己烷、雙(4,4'-胺基環己基)甲烷、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基二苯基砜及其衍生物，由於獲得之聚醯亞胺之透明性與耐熱性優異，故為更佳，再者，反式-1,4-二胺基環己烷及其衍生物由於獲得之聚醯亞胺之熱線膨脹係數低，故為尤佳。

本發明之聚醯亞胺，可依照以往公知之製造方法理想地獲得。於較低溫於溶劑中使四羧酸成分與二胺成分反應，而生成聚醯亞胺前驅體之聚醯胺酸後，將其進行加熱處理並醯亞胺化，或以乙酸酐等進行化學醯亞胺化，可理想地獲得。或於較高溫於溶劑中使四羧酸成分與二胺成分反應，直接生成聚醯亞胺，可理想地獲得。於電子零件或顯示裝置領域等，聚醯亞胺尤適於成形為膜狀使用。

<<D 部分>>

D 部分揭示之發明，係關於少著色的 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末之精製方法、及使用其之聚醯亞胺。在此，3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末，係指以 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐為主成分，且適於作為實質上由 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐構成的化學原料使用的粉末。

如先前技術所說明，依照日本特開 2005-314296 號公報、日本特開 2006-45198 號公報之製造方法，可獲得少著色的 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐。但是於該文獻記載之製造方法，必需要有於加熱熔

融後在減壓下於特定氧濃度氣體氛圍下進行高溫蒸發用的裝置，或用於酐化的具特殊構造的加熱裝置等龐大設備，於設備成本方面有問題。且，有要求於嚴格操作條件下進行複雜操作的問題，需要改善。

日本特開 2004-196687 號公報之製造方法，可獲得鹼金屬減少的 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐。但是，以乙酸酐再結晶的著色減低效果並不充分。

D 部分揭示之發明，係就關於不需要龐大設備，能以於溫和條件下簡便操作的方法，輕易獲得少著色的 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末的精製方法進行各種探討的結果。

亦即，於 D 部分揭示之發明，目的為提供一種精製方法，其不需龐大設備可於溫和條件下利用簡便操作的方法，獲得少著色的 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末，並提供使用該精製方法而獲得之少著色的 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末而獲得之透光性良好的聚醯亞胺。

D 部分揭示之發明，係關於以下各項。

1. 一種 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐二酐粉末之精製方法，其特徵為：將對於 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐於 25°C 之溶解度為 0.1g/100g 以上之溶劑，與 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末，以至少一部分 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末為未溶解之不均勻狀態混合，其次，從混合液分離回收未溶解之 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末。
2. 如前述 1. 之精製方法，其中溶劑對於 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐於 25°C 之溶解度為 1g/100g 以上。
3. 如前述 1. 或 2. 之精製方法，其中溶劑為 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮。
4. 如前述 1. 至 3. 中任一項之精製方法，其中對於將經分離回收的 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末以 10 質量%之濃度溶解於 2 當量氫氧化鈉水溶液而成之溶液，波長 400nm、光路長 1cm 之透光率為 75% 以上。

5. 如前述 1. 至 4. 中任一項之精製方法，其中將經分離回收之 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末進一步昇華。
6. 一種聚醯亞胺，其特徵為：四羧酸成分係含有以如前述 1. 至 5. 中任一項之精製方法分離回收的 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末而構成，二胺成分係由選自於脂肪族二胺類、具脂環構造之二胺類、及具有鹵基、羰基、磺醯基任一取代基之芳香族二胺類構成之群組中的二胺類構成，製成膜厚 10 μ m 之膜時，於 400nm 之透光率為 80% 以上。
7. 如前述 6. 之聚醯亞胺，其係作為光學材料。
8. 一種聚醯亞胺之製造方法，其特徵為：將含有以前述 1. 至 5. 中任一項之精製方法分離回收的 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末而構成之四羧酸成分，與具有選自於脂肪族二胺類、具脂環構造之二胺類、及具有鹵基、羰基、磺醯基任一取代基之芳香族二胺類構成的群組的二胺類構成之二胺成分，進行聚合醯亞胺化。

依照 D 部分揭示之發明，可提供不需龐大設備，能於溫和條件下以簡便操作之方法，輕易獲得少著色的 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末的精製方法。又，使用依照本發明之精製方法獲得之少著色的 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末，可提供透光性良好之高性能光學材料用，尤其可撓性顯示器或觸控面板等顯示裝置中的透明性基材用的聚醯亞胺。

藉由依照 D 部分揭示之發明得到的 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末替代習知技術的 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末，可獲得更透明的最終製品，尤其聚醯亞胺。

依照 D 部分揭示之發明獲得之 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末，也可理想地使用在 A 部分及 B 部分說明之聚醯亞胺前驅體之製造。

以下詳述 D 部分揭示之發明。

以下記載中，有時會將 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐簡稱為 s-BPDA、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末簡稱為 s-BPDA 粉末。

D 部分揭示之發明之 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末之精製方法，其特徵為：將對於 s-BPDA 於 25°C 之溶解度為 0.1g/100g 以上之溶劑，與原料之 s-BPDA 粉末，以至少一部分 s-BPDA 粉末為未溶解之不均勻狀態混合，其次從混合液分離回收未溶解之 s-BPDA 粉末。

在此，於 25°C 之 s-BPDA 之溶解度為 0.1g/100g 以上溶劑，係指於作為對象的溶劑 100g，於 25°C，s-BPDA 有 0.1g 以上溶解。

本發明中，s-BPDA 之溶解度以下列方法測定。

亦即，將純度 99% 以上之 s-BPDA 粉末 5.0g 與作為對象的溶劑 50.0g 混合，於 25°C 攪拌 3 小時，獲得混合液。(事前確認以該攪拌條件成為飽和狀態。若未飽和時，則增加粉末之量為 2 倍、3 倍 . . .)。將該混合液中未溶解之 s-BPDA 粉末以 Advantec 公司製濾紙 5A 分濾，獲得 s-BPDA 的飽和溶液作為濾液。以培養皿稱取該 s-BPDA 之飽和溶液 5g，將其於 80°C 加熱 1 小時，其次於 200°C 加熱 1 小時，除去溶劑。求取加熱後之培養皿之 s-BPDA 之質量，從該值計算 25°C 之溶解度。

本發明之精製方法使用之溶劑，於 25°C 之 s-BPDA 之溶解度為 0.1g/100g 以上，較佳為 1.0g/100g 以上，更佳為 2.0g/100g 以上，較佳為 100.0g/100g 以下，更佳為 30.0g/100g 以下之溶劑為理想。若溶解度小，獲得少著色的 s-BPDA 粉末會變難。溶解度若大，可獲得少著色的 s-BPDA 粉末，但原料過量溶解而回收率低，故不經濟。該溶劑不需為單一之溶劑，也可為多種溶劑之混合物，以混合物的形式之溶解度為 0.1g/100g 以上即可。

本發明使用之溶劑不特別限定，例如 C 部分例示為 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐之精製使用之溶劑者。尤其，二甲基亞砷、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮較佳。溶解度小於 0.1g/100g 之溶劑，可與溶解度為 0.1g/100g 以上之溶劑組合，以混合物之溶解度為 0.1g/100g 以上之形式使用。使用醇類或水等時，由於有時會與酸酐反應而發生開環

反應，故於精製後進行加熱處理等較佳。又，為了於精製後不必經加熱處理，該等溶劑宜為不含水分或醇成分的高純度溶劑較佳。

本發明中，藉由將具適當溶解度之溶劑與 s-BPDA 粉末，以至少一部分 s-BPDA 粉末為未溶解之不均勻狀態混合，使 s-BPDA 粉末之著色原因選擇性地溶於溶劑，並將未溶解之著色減少的 s-BPDA 粉末分離回收，能以高產率輕易獲得著色減少的 s-BPDA 粉末。

亦即，在此獲得之混合液，係於溶劑中混合超過其溶解度之量的 s-BPDA 粉末，雖其一部分溶解，但其餘的粉末是未溶解之不勻混合狀態的混合液。因此，溶劑與 s-BPDA 粉末的混合比例，只要是 s-BPDA 粉末超過已混合之混合液之溫度(較佳為於 25°C 之)的溶解度的比例即可，但較佳為溶解度之 2~5000 倍，更佳為 5~2000 倍，又更佳為 5~200 倍，尤佳為 5~100 倍程度的比例。若過少，由於溶解而無法回收的比例增高，故不經濟，但若過多，有時精製效果不夠。

本發明之精製方法中，溶劑與 s-BPDA 粉末混合之溫度，宜為不到溶劑沸點的較低溫較佳。具體而言，150°C 以下，較佳為 100°C 以下，更佳為低於 70°C，又更佳為 0~50°C。尤其，於不進行加熱處理的 0~50°C 的室溫進行較佳。若加熱使成高溫或回流，有時溶劑會反應、或分解、或氧化劣化而著色。又，於高溫有時 s-BPDA 粉末本身會因為氧化等而著色。

混合液較佳為利用攪拌裝置攪拌。攪拌時間只要能充分獲得精製效果即可，不特別限定。本發明中，混合液中之溶液部分不一定需為飽和狀態，只要粉末一部分溶解而著色有所改善即可。又，攪拌時間通常為約 0.5~6 小時。

又，本發明之精製方法使用之原料之 s-BPDA 粉末不限，可理想地使用以往公知者。例如可為依照專利文獻 1、2 記載之 s-BPDA 之製造方法製造者，也可為依照其他公知之製造方法製造者。為了於精製後立即可理想地作為化學原料使用，純度為 98 質量%以上，

較佳為 99 質量%以上，更佳為 99.5 質量%以上者較佳。關於粒徑或粒子形態無特別限定。通常為粒徑約 5mm 以下，較佳為 1mm 以下的粉末。又，粉末之結晶性(結晶化度)無特別限定。

本發明之精製方法，較佳為將混合液充分攪拌後，將混合液中之未溶解之 s-BPDA 粉末與溶劑分離而回收。藉由該分離，著色原因與溶劑一起分離，可理想地回收著色少的 s-BPDA 粉末。從混合液分離回收未溶解之 s-BPDA 粉末的方法，可理想地利用於常壓的過濾、加壓過濾、抽吸過濾、離心過濾等公知方法。又，分離步驟係於將混合液之混合・攪拌時為大致相同溫度條件下進行較佳。分離步驟之溫度若低於混合液之混合・攪拌時之溫度，有時已溶於溶劑的著色原因物質會再度析出而使 s-BPDA 粉末著色。

於分離回收的 s-BPDA 粉末中，有溶劑附著並殘存。因此，較佳為於鈍性氣體氛圍中，以熱風乾燥、加熱乾燥、真空乾燥等公知方法使充分乾燥。又，精製步驟中，有時一部分酸酐會發生開環反應。於此情形，較佳為利用乾燥時之加熱等而閉環。

本發明之精製方法中，較佳為將對於 s-BPDA 於 25°C 之溶解度為 0.1g/100g 以上之溶劑，及 s-BPDA 粉末，以至少一部分 s-BPDA 粉末未溶解之不均勻狀態混合並其次從混合液分離回收未溶解之 s-BPDA 粉末而獲得之 s-BPDA，進一步進行昇華。

該昇華不需於特別條件下進行，可依照以往公知之條件理想地進行。如日本特開 2005-314296 號公報、日本特開 2006-45198 號公報所揭示，使 s-BPDA 粉末加熱熔融後，於減壓下於 250°C 以上之高溫使蒸發，並使該蒸氣冷卻並結晶化之方法亦可使用。又，也可利用不加熱熔融，於約 100~250°C 之較低溫使昇華，而理想地獲得著色更少的 s-BPDA 結晶。該 s-BPDA 結晶即使凝固，也可利用粉碎而輕易地粉末化。

依照本發明之精製方法，不需龐大設備，可於溫和條件下進行簡便操作，而輕易獲得少著色的 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末。對於獲得之 s-BPDA 粉末以 10 質量%濃度溶解於 2 當量氫氧化鈉

水溶液而獲得之溶液，波長 400nm 之透光率超過 75%，較佳為 80% 以上。

使用依照本發明之精製方法獲得之 s-BPDA 粉末，可輕易獲得可適用於作為透光性良好之高性能光學材料用使用的聚醯亞胺。

因此，本發明也關於以下之聚醯亞胺及聚醯亞胺之製造方法。亦即，本發明之聚醯亞胺，特徵為：四羧酸成分係包含以本發明之精製方法分離回收之 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末而構成，二胺成分係選自於由脂肪族二胺類、具脂環構造之二胺類、及具鹵基、羰基、磺醯基任一取代基之芳香族二胺類構成的群組的二胺類構成，製成膜厚 10 μ m 之膜時於 400nm 之透光率為 70% 以上。

本發明之聚醯亞胺中，四羧酸成分，可將本發明之 s-BPDA 粉末以外之四羧酸成分，於相對於四羧酸成分之總莫耳量為 50% 以下，較佳為 25% 以下，尤佳為 10% 以下使用。藉由使用 s-BPDA 以外之四羧酸成分，可改善聚醯亞胺前驅體之溶解性，有時製造會變得容易。

本發明之 s-BPDA 粉末以外之四羧酸成分，不特別限定，只要是通常之聚醯亞胺作為原料採用之四羧酸成分即可，但以芳香族四羧酸二酐較佳。如此的四羧酸二酐，例：2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、苯均四酸二酐、氧基二鄰苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、間聯三苯基-3,3',4,4'-四羧酸二酐、4,4'-(2,2-六氟異伸丙基)二鄰苯二甲酸二酐、2,2'-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷類、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、(1,1':3',1''-聯三苯基)-3,3'',4,4''-四羧酸二酐、4,4'-(二甲基矽氮基)二鄰苯二甲酸二酐、4,4'-(1,4-伸苯基雙(氧基))二鄰苯二甲酸二酐等，更佳為 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐。

二胺成分可使用於 C 部分說明過之二胺類。

與 C 部分之記載同樣，該等二胺類中，1,4-二胺基環己烷、雙(4,4'-胺基環己基)甲烷、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-

二胺基二苯基砒及其衍生物由於獲得之聚醯亞胺之透明性與耐熱性優異，故更佳，再者，反式-1,4-二胺基環己烷及其衍生物由於獲得之聚醯亞胺之熱線膨脹係數低，故為尤佳。

本發明之聚醯亞胺，特徵為製成膜厚 $10\mu\text{m}$ 之膜時於 400nm 之透光率為 80% 以上。因此，適於作為光學材料。

本發明之聚醯亞胺之製造方法，特徵為：將含有以本發明之精製方法分離回收之 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末而構成之四羧酸成分，與以選自於脂肪族二胺類、具脂環構造之二胺類、及具鹵基、羰基、磺醯基中任一取代基之芳香族二胺類構成的群組的二胺類構成之二胺成分，進行聚合醯亞胺化。

聚合醯亞胺化之方法或條件不特別限定，可理想地採用習知之聚醯亞胺之製造方法採用之聚合醯亞胺化方法或條件，但利用以下說明之經由聚醯亞胺之前驅體的製造方法，可更為容易地製造。

1) 聚醯胺酸

於有機溶劑中溶解二胺並於該溶液攪拌狀態，緩慢添加四羧酸二酐，於 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之範圍攪拌 1~72 小時，可獲得聚醯亞胺前驅體。

2) 聚醯胺酸矽酯

預先使二胺與矽基化劑反應，獲得經矽基化之二胺。視需要，以蒸餾等進行經矽基化之二胺之精製。於經脫水之溶劑中使經矽基化之二胺溶解，於攪拌狀態緩慢加入四羧酸二酐，並於 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之範圍攪拌 1~72 小時，藉此獲得聚醯亞胺前驅體。在此使用的矽基化劑，若使用不含氯的矽基化劑，由於不需將經矽基化之二胺進行精製故為較佳。不含氯原子之矽基化劑，例如：N,O-雙(三甲基矽基)三氟乙醯胺、N,O-雙(三甲基矽基)乙醯胺、六甲基二矽氮烷。再者，由不含氟原子為低成本之觀點，N,O-雙(三甲基矽基)乙醯胺、六甲基二矽氮烷較佳。又，二胺之矽基化反應中，為了促進反應，可使用吡啶、哌啶、三乙胺等胺系觸媒。該觸媒可直接作為聚醯亞胺前驅體之聚合觸媒使用。

前述製造方法均可於有機溶劑中理想地進行，其結果可輕易獲

得聚醯亞胺前驅體溶液組成物。

該等製造方法，均為四羧酸成分與二胺成分之莫耳比，可視需要之聚醯亞胺前驅體之黏度而任意設定，但較佳為 0.90~1.10，更佳為 0.95~1.05。

前述製造方法使用之有機溶劑，具體而言，以 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亞砷等非質子性溶劑較佳，但只要可溶解原料單體與生成之聚醯亞胺前驅體則可無問題而使用，其構造不特別限定。可使用之有機溶劑，例如 A 部分中以「製造方法使用之有機溶劑」所例示者。

本發明中，可於聚醯亞胺前驅體溶液組成物視需要添加化學醯亞胺化劑(乙酸酐等酸酐或吡啶、異喹啉等胺化合物)、抗氧化劑、填料、染料、無機顏料、矽烷偶聯劑、難燃材、消泡劑、塗平劑、流變控制劑(流動輔助劑)、剝離劑等。

本發明之聚醯亞胺，可藉由將聚醯亞胺前驅體進行脫水閉環反應(醯亞胺化反應)而製造。醯亞胺化之方法不特別限定，可適用公知之熱醯亞胺化、化學醯亞胺化方法。獲得之聚醯亞胺之形態，例如膜、聚醯亞胺疊層體、粉末、珠粒、成型體、發泡體及清漆等為佳。

使用聚醯亞胺前驅體，可製造聚醯亞胺/基板疊層體、及聚醯亞胺膜。製造方法例如 A 部分所述，可與 A 部分以同樣方式製造聚醯亞胺膜/基材疊層體、或聚醯亞胺膜，且可以同樣方式而製造可撓性導電性基板。

該聚醯亞胺膜或聚醯亞胺/基板疊層體，可在聚醯亞胺之表面形成陶瓷薄膜或金屬薄膜等，而適用於作為就材料而言要求透明性的例如顯示用透明基材、觸控面板用透明基材、太陽能電池用透明基板。

<<E 部分>>

E 部分揭示之發明，係關於著色減低之反式-1,4-二胺基環己烷粉末、及使用其於二胺成分的聚醯亞胺。在此，反式-1,4-二胺基環

己烷粉末，係指以反式-1,4-二胺基環己烷為主成分，適於作為實質上由反式-1,4-二胺基環己烷構成的化學原料使用的粉末。

E 部分揭示之發明，係以以往就聚醯亞胺之用途未充分探討的高性能光學材料開展為目的，以改善反式-1,4-二胺基環己烷粉末之著色為目的進行各種探討的結果。

亦即，E 部分揭示之發明，目的在於提出著色減低之反式-1,4-二胺基環己烷粉末，及將其用於二胺成分的著色減低的聚醯亞胺。

E 部分揭示之發明，係關於以下事項。

1. 一種反式-1,4-二胺基環己烷粉末，其特徵為：對於於純水中以 10 質量%之濃度溶解反式-1,4-二胺基環己烷粉末而得之溶液，波長 400nm、光路長 1cm 之透光率為 90%以上。
2. 如前述 1.之反式-1,4-二胺基環己烷粉末，其中波長 400nm、光路長 1cm 之透光率為 95%以上。
3. 一種聚醯亞胺，其特徵為：二胺成分使用如前述 1.或 2.之反式-1,4-二胺基環己烷粉末，製成膜厚 10 μ m 之膜時於 400nm 之透光率為 80%以上。
4. 如前述 3.之聚醯亞胺，其係光學材料用途。

藉由 E 部分揭示之發明，可提供著色減低的反式-1,4-二胺基環己烷粉末、及使用其於二胺成分的著色減低的聚醯亞胺。本發明之使用著色減低之反式-1,4-二胺基環己烷粉末的聚醯亞胺，於 400nm 之透光率為 80%以上，適於作為光學材料用途的聚醯亞胺。

藉由以依照 E 部分揭示之發明而獲得之反式-1,4-二胺基環己烷粉末，替代習知技術之反式-1,4-二胺基環己烷粉末，可獲得更透明之最終製品，尤其聚醯亞胺。

依照 E 部分揭示之發明而得之反式-1,4-二胺基環己烷粉末，也可理想地使用於 A 部分及 B 部分說明之聚醯亞胺前驅體之製造。

以下詳述 E 部分揭示之發明。

E 部分揭示之發明之反式-1,4-二胺基環己烷粉末(以下有時將反式-1,4-二胺基環己烷簡稱為 t-DACH、反式-1,4-二胺基環己烷粉

末簡稱為 t-DACH 粉末。), 特徵為對於以 10 質量%之濃度溶解於純水而獲得之溶液, 波長 400nm 之透光率為 90%以上, 較佳為 95%以上。透光率低於 90%時, 會呈淡黃色, 無法達成本發明之目的。

本發明中, 原料之粗製 t-DACH 之合成方法為任意, 較佳為可使用將對硝基苯胺之硝基及苯環氫化, 並還原為 1,4-二氨基環己烷之方法(美國專利第 2606925 號公報(專利文獻 9)), 或將對伸苯基二胺氫化而製造之方法 {美國專利第 3636108 號公報、日本特開 2008-74754 號公報(專利文獻 10、11)}。一般而言, 利用前述製造方法, 可獲得於習知聚醯亞胺製造可使用之純度 95%以上, 較佳為 99%以上之(粗製)t-DACH 粉末。

本發明之著色減低之 t-DACH 粉末, 可理想地藉由將(粗製)t-DACH 粉末(1)進行昇華之精製方法、(2)以吸附劑處理之精製方法而獲得。該等精製方法, 可單獨使用任一精製方法進行, 也可重複數次, 或組合進行而精製。該等精製使用之(粗製)t-DACH 之純度, 為 90%以上, 更佳為 95%以上。低於 90%時, 有時無法以該等精製步驟充分地去除著色。

(1)昇華之精製方法, 不特別限定, 可於鈍性氣體中於常壓或減壓進行加熱, 藉此使原料之 t-DACH 昇華, 使昇華物附著於冷卻的壁面, 並視需要加以粉碎, 藉此獲得著色減低之 t-DACH 粉末(結晶)。就昇華條件而言, 壓力為常壓以下, 較佳為 50Torr 以下, 更佳為 1Torr 以下, 溫度於減壓下時為 20°C~150°C, 較佳為 50°C~100°C, 於常壓下時為 120°C~200°C, 較佳為 150°C~180°C。

(2)以吸附劑處理之精製方法, 例如溶於溶劑並使與吸附劑接觸之方法, 或加熱融解並使吸附劑接觸之方法。吸附劑例如活性碳、石墨碳黑、活性白土、矽藻土、活性氧化鋁、矽膠、分子篩、碳分子篩、合成吸附劑、鹼性陰離子交換樹脂、螯合劑樹脂等較佳。吸附劑之使用量, 相對於 t-DACH 質量為 0.001~0.5 倍量, 較佳為 0.005~0.1 倍量。條件不特別限定, 溫度為 150°C 以下, 較佳為 100°C 以下, 處理時間為 5 分鐘~2 小時, 較佳為 30 分鐘~1 小時, 又氣體

氛圍宜於鈍性氣體氛圍下較佳。

溶於溶劑使與吸附劑接觸之方法中，當從吸附劑處理後之溶液回收 t-DACH 粉末時，可將溶劑餾去，但是使 t-DACH 析出並再結晶較佳。使用之溶劑，只要 t-DACH 會溶解之溶劑即可，不特別限定，例：脂肪族烴系溶劑、芳香族烴系溶劑、醇系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醚系溶劑、腈系溶劑、醯胺系溶劑、礆系溶劑、碳酸酯溶劑、苯酚系溶劑、水等。尤其，正己烷、環己烷、正庚烷等脂肪族烴系溶劑，適於之後之再結晶故為較佳。

本發明之著色減少的聚醯亞胺，二胺成分藉由使用著色減少的 400nm 的透光率為 90% 以上，較佳為 95% 以上之反式-1,4-二胺基環己烷粉末，可理想地獲得。

二胺成分，也可同時更使用 t-DACH 以外之二胺。t-DACH 以外之二胺成分不特別限定，只要是通常之聚醯亞胺採用的二胺即無妨，但為了提高聚醯亞胺之透明性，較佳為使用 C 部分說明過之二胺類(惟，排除 t-DACH)。該等二胺類，除了 t-DACH 以外，視需要可更作為二胺成分使用。

本發明之聚醯亞胺使用之二胺成分，為了賦予反應性或產物之溶解性，也可理想地使前述二胺與矽基化劑(醯胺系矽基化劑等)反應，並作為二胺衍生物使用。

本發明之聚醯亞胺之四羧酸成分，不特別限定，只要是通常之聚醯亞胺採用的四羧酸成分即無妨，芳香族四羧酸二酐、脂環四羧酸二酐較佳。

芳香族四羧酸二酐，例如 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、2,3',3,4'-聯苯四羧酸二酐、苯均四酸二酐、氧基二鄰苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基礆四羧酸二酐、間聯三苯基-3,3',4,4'-四羧酸二酐、4,4'-(2,2-六氟異伸丙基)二鄰苯二甲酸二酐、2,2'-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷類、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、(1,1':3',1''-聯三苯基)-3,3'',4,4''-四羧酸二酐、4,4'-(二甲基矽氮基)二鄰苯二甲酸二

酐、4,4'-(1,4-伸苯基雙(氧基))二鄰苯二甲酸二酐等、脂環四羧酸二酐例如：雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、雙環[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸二酐、5-(二側氧基四氫呋喃-3-甲基)-3-環己烯-1,2-二羧酸酐、4-(2,5-二側氧基四氫呋喃-3-基)-四氫萘-1,2-二羧酸酐、四氫呋喃-2,3,4,5-四羧酸二酐、雙環-3,3',4,4'-四羧酸二酐、3c-羧基甲基環戊烷-1r,2c,4c-三羧酸 1,4,2,3-二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐等。尤其從聚醯亞胺之機械特性或耐熱性優異之觀點，聯苯四羧酸二酐為較佳。

本發明之聚醯亞胺，可藉由將四羧酸成分，與著色減少的於 400nm 的透光率為 90%以上，較佳為 95%以上之反式-1,4-二胺基環己烷粉末予以聚合醯亞胺化而理想地獲得。

聚合醯亞胺化之方法或條件無特別限制，可理想地採用習知之聚醯亞胺之製造方法所採用之聚合醯亞胺化之方法或條件，但藉由於 D 部分說明過之聚醯亞胺之前驅體之製造方法、亦即經由 1)聚醯胺酸或 2)聚醯胺酸矽酯之製造方法，可較容易製造。

前述製造方法均於有機溶劑中可理想地進行，其結果為可輕易獲得聚醯亞胺前驅體溶液組成物。

該等製造方法均可將四羧酸成分與二胺成分之莫耳比，視需要之聚醯亞胺前驅體之黏度而任意設定，但較佳為 0.90~1.10，更佳為 0.95~1.05。

前述製造方法使用之有機溶劑，具體而言，以 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亞碲等非質子性溶劑較佳，但只要能溶解原料單體與生成之聚醯亞胺前驅體，即能無問題地使用，其構造不特別限定。可使用之有機溶劑，例如於 A 部分例示之「製造方法使用之有機溶劑」。

本發明中，在聚醯亞胺前驅體溶液組成物中可視需要添加化學醯亞胺化劑(乙酸酐等酸酐或吡啶、異喹啉等胺化合物)、抗氧化劑、填料、染料、無機顏料、矽烷偶聯劑、難燃材、消泡劑、塗平劑、

流變控制劑(流動輔助劑)、剝離劑等。

本發明之聚醯亞胺，可藉由將聚醯亞胺前驅體進行脫水閉環反應(醯亞胺化反應)而製造。醯亞胺化之方法不特別限定，可適用公知之熱醯亞胺化、化學醯亞胺化方法。獲得之聚醯亞胺之形態，例如較佳者有：膜、聚醯亞胺疊層體、粉末、珠粒、成型體、發泡體及清漆等。

使用聚醯亞胺前驅體可製造聚醯亞胺/基板疊層體、及聚醯亞胺膜。製造方法，例如於A部分已述，可與A部分以同樣方式製造聚醯亞胺膜/基材疊層體、或聚醯亞胺膜，可以同樣方式製造可撓性導電性基板。

該聚醯亞胺膜或聚醯亞胺/基板疊層體，可在聚醯亞胺表面形成陶瓷薄膜或金屬薄膜等，而理想地用於作為就材料而言要求透明性之例如顯示用透明基材、觸控面板用透明基材、太陽能電池用透明基板等光學材料。

<<F 部分>>

F部分揭示之發明，係關於少著色的2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末之精製方法、該粉末、及使用其之聚醯亞胺。在此，2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末，係指以2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐為主成分，且可理想地作為實質上由2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐構成的化學原料使用之粉末。

如先前技術所說明，日本特開2000-281616號公報雖揭示關於2,2',3,3'-聯苯四羧酸之製造方法，但是未記載關於2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐之製造。而且，雖記載由2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐與4,4'-氧基-二氫萘獲得之聚醯亞胺樹脂相較於習知的聚醯亞胺樹脂的著色為低，但是係起因於習知的聚醯亞胺的分子構造與來自於2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐之分子構造的差異而引起的效果，並沒有關於由於2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐之著色減低造成之效果的記載。

日本特開2009-79009號公報中，雖記載利用乙酸酐，或利用加熱而獲得2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐之方法，但並未有2,2',3,3'-

聯苯四羧酸二酐之精製方法，或其著色相關的記載。

F 部分揭示之發明，係以超過以往的聚醯亞胺的用途，應用在高性能光學材料為目的，對於 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末之著色進行各種探討的結果。

亦即，F 部分揭示之發明，目的在於提供以簡單操作輕易獲得少著色的 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末之精製方法、少著色的 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末、及使用其之透光性經改良的聚醯亞胺。

F 部分揭示之發明係關於以下各項。

1. 一種 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末，其特徵為：對於以 10 質量 % 的濃度溶解有溶劑之 2 當量氫氧化鈉水溶液而成之溶液，波長 400nm、光路長 1cm 之透光率為 80% 以上。
2. 如前述 1. 之 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末，其中，波長 400nm、光路長 1cm 之透光率為 90% 以上。
3. 一種 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末之精製方法，其特徵為：將溶劑與 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末，以至少一部分 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末為未溶解之不均勻狀態混合，其次，從混合液分離回收未溶解之 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末。
4. 如前述 3. 之 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末之精製方法，其中溶劑包含醇系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醚系溶劑、腈系溶劑、醯胺系溶劑、砜系溶劑、碳酸酯溶劑、苯酚系溶劑、水中至少任一者。
5. 如前述 3 或 4. 之 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末之精製方法，其中使用於 25°C 之 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐之溶解度為 0.5g/100g 以上之溶劑。
6. 如前述 3. 或 4. 之 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末之精製方法，其中使用於 25°C 之 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐之溶解度為 3g/100g~20g/100g 之溶劑。
7. 如前述 3. 至 6. 中任一項之 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末之精製方法，其中溶劑為二甲基亞砜、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙

醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮。

8. 一種 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末之精製方法，其特徵為：將含 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐之粉末以含酸酐之溶液進行再結晶。
9. 一種 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末之精製方法，其特徵為：將含 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐之粉末加熱於 150°C~350°C，並於 50Torr 以下之減壓下昇華。
10. 一種聚醯亞胺，其特徵為：係使用如前述 1.或 2.之 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末製造，製成膜時透光率有所改良。
11. 如前述 10.之聚醯亞胺，其中製成膜厚 10μm 之膜時，於 400nm 之透光率為 80%以上。

依照 F 部分揭示之發明，可提供能以簡單操作輕易獲得少著色的 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末的精製方法、少著色的 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末、及使用其之透光性有所改良之聚醯亞胺。

藉由將 F 部分揭示之發明之 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末，代替習知技術之 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末，可獲得更透明之最終製品，尤其聚醯亞胺。

F 部分揭示之發明之 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末，在 A 部分及 B 部分說明之聚醯亞胺前驅體之製造亦可理想地使用。

F 部分揭示之發明之 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末(以下有時將 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐簡稱為 i-BPDA、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末簡稱為 i-BPDA 粉末。)，其特徵為：對於以 10 質量%的濃度溶解於 2 當量氫氧化鈉水溶液而得之溶液，波長 400nm、光路長 1cm 之透光率為 80%以上。透光率小於 80%時，會呈現淡黃色，無法達成本發明之目的。透光率較佳為 90%以上。

i-BPDA 之合成方法為任意，但可藉由獲得中間體 2,2',3,3'-聯苯四羧酸並將其酐化而獲得。

2,2',3,3'-聯苯四羧酸之合成方法，宜為以下之製造方法：

a)Journal of Chemical Society,1914, vol.105, p.2471 記載之於銅粉存在下，於高溫加熱而進行偶聯反應之使用所謂 Ullmann 反應之製造

方法，或 b) 以專利文獻 1 記載之二烷基苯單硝基化合物作為起始原料，依序進行還原反應與聯苯胺轉位反應與脫胺基化反應及氧化反應的製造方法，或 c) 以專利文獻 2 記載之 2-二甲基-3-氯苯作為起始原料，依序進行偶聯反應與氧化反應之製造方法。

將 2,2',3,3'-聯苯四羧酸予以酞化並合成 i-BPDA 之方法，可理想地使用公知方法。例如，加入乙酸酐等酸酐並脫水之方法，或加入與水共沸的溶劑使過熱並脫水之方法，或於鈍性氣體或減壓下加熱並脫水之方法等。一般而言，於上述之製造方法，可獲得以往之聚醯亞胺製造可使用之純度 90% 以上，較佳為 95% 以上之 i-BPDA 粉末。

本發明之 i-BPDA 粉末之製造方法，為了減少著色，宜含有以下任一精製步驟等：

(1) 將溶劑、i-BPDA 粉末於至少一部分 i-BPDA 粉末未溶解之不均勻狀態混合，其次從混合液分離回收未溶解之 i-BPDA 粉末，

(2) 以含酸酐之溶液再結晶，

(3) 於加熱減壓下昇華。

該等方法也可重複多次，或組合進行精製。又，精製前之 i-BPDA 之純度，可為 90% 以上，較佳為 95% 以上，更佳為 98% 以上。低於 90% 時，有時該等精製步驟無法充分除去著色。

本發明之(1)之精製方法中，可使用將於 25°C 之 i-BPDA 之溶解度為 0.5g/100g 以上之溶劑，與 i-BPDA 粉末，於至少一部分 i-BPDA 粉末為未溶解之不均勻狀態混合，其次從混合液回收分離未溶解之 i-BPDA 粉末之精製方法。在此，於 25°C 之 i-BPDA 之溶解度為 0.5g/100g 以上之溶劑，係指於 25°C 於溶劑 100g 可溶解 i-BPDA 0.5g 以上之溶劑。本發明中，i-BPDA 之溶解度，係用實施例記載之方法求得者。

本發明之(1)之精製方法使用之溶劑，可使用於 25°C 之 i-BPDA 之溶解度為 0.5g/100g 以上，較佳為 3g/100g~20g/100g 之溶劑。若為具適當溶解度之溶劑，藉由設定處理溫度，可以簡便去除來自於

i-BPDA 之劣化物或微量雜質等，能以高產率輕易獲得著色減低之 i-BPDA 粉末。該溶劑不需為單一種溶劑，也可為多種溶劑之混合物，只要混合物之溶解度為 0.5g/100g 以上即可。

較佳溶劑不特別限定，例如：甲醇、乙醇、丁醇、異丙醇、正丙醇、丁醇、第三丁醇、丁烷二醇、乙基己醇、苄醇等醇系溶劑、丙酮、甲基乙酮、甲基異丁酮、二異丁酮、環己酮之酮系溶劑、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸甲氧基丁基、乙酸賽珞蘇、乙酸戊酯、乙酸正丙酯、乙酸異丙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、 γ -戊內酯、 δ -戊內酯、 γ -己內酯、 ϵ -己內酯、 α -甲基- γ -丁內酯等酯系溶劑、二甲醚、乙基甲醚、二乙醚、呋喃、二苯并呋喃、環氧丙烷、四氫呋喃、四氫吡喃、甲基賽珞蘇、賽珞蘇、丁基賽珞蘇、二噁烷、甲基第三丁醚、丁基卡必醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二乙二醇單甲醚、三乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、乙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯等醚系溶劑、乙腈、丙腈、丁腈等腈系溶劑、N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等醯胺系溶劑、二甲基亞碲等碲系溶劑、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等碳酸酯溶劑、間甲酚、對甲酚、3-氯苯酚、4-氯苯酚等苯酚系溶劑，此外，苯乙酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、環丁碲、水等，尤其二甲基亞碲、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮為佳。該等溶劑較佳為不含雜質、金屬成分、水分之高純度溶劑。使用醇系溶劑或水等時，有時一部分酸酐會發生開環反應，因此宜於之後的操作中利用加熱等進行閉環。

本發明之(1)之精製方法中，混合溶劑與 i-BPDA 粉末之溫度，只要低於溶劑之沸點即無妨，但為 150°C 以下，較佳為 100°C 以下，更佳為 0~50°C。若在溶劑沸點溫度附近進行處理，有時溶劑會反應或分解，或由於氧化劣化而著色。

本發明之(1)之精製方法中，從混合液分離回收未溶解之

i-BPDA 粉末之方法，宜利用於常壓之過濾、加壓過濾、抽吸過濾、離心過濾等公知方法。於常溫以上進行溶劑萃取時，為了防止析出，進行加熱較佳。又，若萃取時之溫度在直到分濾前下降時，有時已溶於溶劑之雜質會析出，故為不佳。

本發明之(1)之精製方法中，宜將 i-BPDA 粉末分離回收後乾燥。該乾燥方法可適當利用熱風乾燥、於鈍性氣體氣流下之加熱乾燥、真空乾燥等公知方法。溶劑萃取時有時一部分酸酐會起開環反應，故於乾燥時利用加熱等進行閉環更佳。

本發明之(2)之精製方法中，宜使用將含 i-BPDA 90%以上之粉末，於含酸酐之溶液進行再結晶之精製步驟。在此使用之含酸酐之溶液，宜為含有乙酸酐、丙酸酐等脂肪族系酸酐為 2,2',3,3'-聯苯四羧酸之 2 倍莫耳以上之溶液較佳。溶劑可理想地使用與前述(1)之精製方法為同樣之溶劑。精製物之分濾、乾燥方法，可理想地使用前述方法。

本發明之(3)之精製方法，可理想地使用將 i-BPDA 於溫度 350°C 以下、50Torr 以下之減壓下進行昇華之精製步驟。昇華精製條件，為溫度 350°C 以下、減壓 50Torr 以下，較佳為溫度 150~300°C 以下、減壓 5Torr 以下。溫度為 350°C 以上時，有可能 i-BPDA 會分解並著色，為 150°C 以下時，製造效率會下降。又，減壓 50Torr 以上時，有可能 i-BPDA 會氧化並著色。又，也可以日本特開 2005-314296 公報、日本特開 2006-45198 公報記載之製造方法連續製造。

本發明之聚醯亞胺，係使 400nm、光路長 1cm 之透光率為 80% 以上之 i-BPDA 與二胺成分反應而獲得者，相較於使 400nm 之透光率小於 80% 之 i-BPDA 與二胺成分反應而得者，聚醯亞胺之透光率有所提高。較佳為製成膜厚 10 μ m 之膜時，於 400nm 之透光率為 70% 以上，更佳為 80% 以上。

本發明之聚醯亞胺，可將四羧酸二酐，甚至為 i-BPDA 以外之四羧酸二酐，以相對於四羧酸二酐之總莫耳量，為 90% 以下，較佳

為 50% 以下的比例使用。藉由使用 i-BPDA 以外之四羧酸二酐，聚醯亞胺前驅體之溶解性會改善，容易製造。i-BPDA 以外之四羧酸二酐成分，不特別限定，只要是通常聚醯亞胺採用之四羧酸二酐均可，芳香族四羧酸二酐較佳。如此的四羧酸二酐，例：3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,3',3,4'-聯苯四羧酸二酐、苯均四酸二酐、氧基二鄰苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐、間聯三苯基-3,3',4,4'-四羧酸二酐、4,4'-(2,2-六氟異伸丙基)二鄰苯二甲酸二酐、2,2'-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷類、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、(1,1':3',1''-聯三苯基)-3,3'',4,4''-四羧酸二酐、4,4'-(二甲基矽氮基)二鄰苯二甲酸二酐、4,4'-(1,4-伸苯基雙(氧基))二鄰苯二甲酸二酐、等，更佳為 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐。

本發明之聚醯亞胺使用之二胺成分，不特別限定，可使用於 C 部分說明過之二胺類。

與 C 部分之記載同樣，該等二胺類中又以 1,4-二胺基環己烷、雙(4,4'-胺基環己基)甲烷、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基二苯基砒及其衍生物，由於獲得之聚醯亞胺之透明性、耐熱性優異故為更佳，反式-1,4-二胺基環己烷由於熱線膨脹係數低，故為尤佳。

二胺成分，於賦予反應性或賦予產物之溶解性之目的，也可使前述二胺與矽基化劑(醯胺系矽基化劑等)反應而以二胺衍生物的形式理想地使用。

本發明之聚醯亞胺之前驅體，不特別限定，可依照 D 部分說明過之聚醯亞胺之前驅體之製造方法，亦即經由 1) 聚醯胺酸或 2) 聚醯胺酸矽酯之製造方法而輕易製造。

又，前述製造方法均可於有機溶劑中理想地進行，其結果可輕易獲得本發明之聚醯亞胺前驅體溶液組成物。

該等製造方法中，四羧酸成分與二胺成分之莫耳比均可視需要之聚醯亞胺前驅體之黏度而任意設定，但較佳為 0.90~1.10，更佳

為 0.95~1.05。

前述製造方法使用之有機溶劑，具體而言，以 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亞砷等非質子性溶劑較佳，但只要原料單體與生成之聚醯亞胺前驅體會溶解即無問題可使用，故其構造不特別限定。可使用之有機溶劑，例於 A 部分就製造方法使用之有機溶劑而言列舉過者。

本發明之聚醯亞胺前驅體，視需要可添加化學醯亞胺化劑(乙酸酐等酸酐或吡啶、異喹啉等胺化合物)、抗氧化劑、填料、染料、無機顏料、矽烷偶聯劑、難燃材、消泡劑、塗平劑、流變控制劑(流動輔助劑)、剝離劑等。

本發明之聚醯亞胺，可藉由將本發明之聚醯亞胺前驅體進行脫水閉環反應(醯亞胺化反應)而製造。醯亞胺化之方法不特別限定，可適用公知之熱醯亞胺化、化學醯亞胺化方法。獲得之聚醯亞胺之形態，例如膜、聚醯亞胺疊層體、粉末、珠粒、成型體、發泡體及清漆等為佳。

又，本發明之聚醯亞胺雖不限定，但製成膜時於 50°C~200°C 之平均熱線膨脹係數為 50ppm/K 以下，較佳為 30ppm/K 以下，更佳為 20ppm/K 以下。

由本發明之聚醯亞胺構成之膜，雖視用途而不同，但膜的厚度宜為約 1 μ m~200 μ m，更佳為約 1 μ m~100 μ m。

本發明之聚醯亞胺雖不特別限定，但由於具優異透明性與韌性之特性，適於作為光學材料。例如可適於作為顯示用透明基材、觸控面板用透明基材、太陽能電池用透明基板。

使用聚醯亞胺前驅體，可製造聚醯亞胺/基板疊層體、及聚醯亞胺膜。製造方法，例如 A 部分所述，可與 A 部分同樣製造聚醯亞胺膜/基材疊層體、或聚醯亞胺膜，並同樣製造可撓性導電性基板。

<<G 部分>>

G 部分揭示之發明，係關於高透明性、高機械強度、且兼具低

線熱膨脹係數之聚醯亞胺，及該聚醯亞胺之前驅體。

G 部分揭示之發明之目的在於，提供適於可撓性顯示器用或太陽能電池用、觸控面板用之透明基材的兼具優異透明性與高機械強度、低熱線膨脹係數之聚醯亞胺及其聚醯亞胺前驅體，藉由嚴格控制二胺、四羧酸二酐之穿透率，能大幅改善習知之聚醯亞胺之透明性。

G 部分揭示之發明，係關於以下各項。

1. 一種聚醯亞胺，係使二胺成分與四羧酸成分反應而得，其特徵為：

前述二胺成分含有透光率為 90% 以上之不具芳香環之二胺類(包含其衍生物。以下同)、或透光率為 80% 以上之具芳香環之二胺類(包含其衍生物。以下同)(惟，二胺成分之穿透率係代表對於以 10 質量%之濃度溶於純水或 N、N-二甲基乙醯胺而獲得之溶液，波長 400nm、光路長 1cm 之透光率。)，

前述四羧酸成分含有透光率為 75% 以上之四羧酸類(包含其衍生物。以下同)(惟，四羧酸成分之穿透率，係代表對於以 10 質量%之濃度溶於 2 當量氫氧化鈉溶液而獲得之溶液，波長 400nm、光路長 1cm 之透光率)。

2. 如前述 1. 之聚醯亞胺，其中二胺類之波長 400nm、光路長 1cm 之透光率為 95% 以上，四羧酸類之透光率為 80% 以上。

3. 如前述 1. 或 2. 之聚醯亞胺，其中四羧酸類、二胺類之中至少有一者為芳香族化合物。

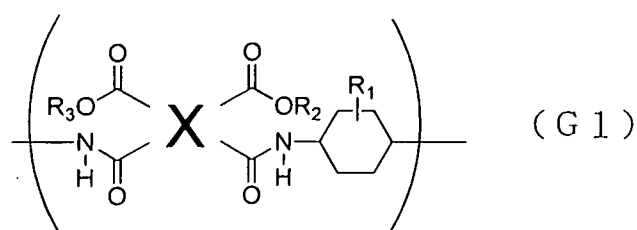
4. 如前述 1. 或 2. 之聚醯亞胺，其中四羧酸類為芳香族四羧酸化合物，二胺類為脂肪族二胺化合物。

5. 如前述 1. 至 4. 中任一項之聚醯亞胺，其中四羧酸類為聯苯四羧酸類。

6. 如前述 1. 至 4. 中任一項之聚醯亞胺，其中二胺類為反式-1,4-二胺基環己烷。

7. 如前述 1. 至 6. 中任一項之聚醯亞胺，其中製成膜厚 10 μ m 之膜時，於 400nm 之透光率為 80% 以上。

8. 如前述 1. 至 7. 中任一項之聚醯亞胺，其係光學材料用途。
9. 一種聚醯亞胺前驅體，其係相對於使用之二胺成分之總莫耳量，含有不具芳香環之二胺類 50 莫耳%以上，其特徵為：對於以 10 質量%之濃度溶於極性溶劑中而獲得之溶液，波長 400nm、光路長 1cm 之透光率為 90%以上。
10. 一種聚醯亞胺前驅體，其相對於使用之二胺成分之總莫耳量，含有具芳香環之二胺類 50 莫耳%以上，其特徵為：對於以 10 質量%之濃度溶於極性溶劑而獲得之溶液，波長 400nm、光路長 1cm 之透光率為 50%以上。
11. 如前述 9. 或 10. 之聚醯亞胺前驅體，其中於 30°C、0.5g/dL N、N-二甲基乙醯胺溶液中之對數黏度為 0.2dL/g 以上。
12. 如前述 9. 或 11. 之聚醯亞胺前驅體，其包含下述通式(G1)之單位構造式：



[通式(G1)中，X 為 4 價的有機基，R₁ 為氫原子或碳數 1~4 之烷基，R₂、R₃ 為氫原子、碳數 1~6 之烷基或碳數 3~9 之烷基矽基。]

13. 一種聚醯亞胺前驅體溶液組成物，其特徵為：如前述 9. 至 12. 中任一項之聚醯亞胺前驅體係均勻溶解於溶劑中。
14. 一種聚醯亞胺，其特徵為：係將如前述項 9. 至 12. 中任一項之聚醯亞胺前驅體予以醯亞胺化而獲得。

依照 G 部分揭示之發明，可提供適於可撓性顯示器用或太陽能電池用、觸控面板用之透明基材的兼具優異透明性與高機械強度、低熱線膨脹係數之聚醯亞胺及其聚醯亞胺前驅體。

G 部分揭示之發明之聚醯亞胺，特徵為：於使二胺成分與四羧酸成分反應而得之聚醯亞胺之中，

二胺成分含有透光率為 90%以上，較佳為 95%以上之不具芳香

環之二胺類(如前，包含其衍生物。)、或透光率為 70%以上，較佳為 80%以上之具芳香環之二胺類(如前述，包含其衍生物。)(惟，透光率代表對於以 10 質量%之濃度溶解在純水或 N、N-二甲基乙醯胺而獲得之溶液，波長 400nm、光路長 1cm 之透光率)、

四羧酸成分含有透光率為 80%以上，較佳為 85%以上，更佳為 90%以上之四羧酸類(如前述，包含其衍生物。)(惟，透光率代表對於以 10 質量%之濃度溶解於 2 當量氫氧化鈉溶液而獲得之溶液，波長 400nm、光路長 1cm 之穿透率)。構成二胺成分之二胺類、構成四羧酸成分之四羧酸類之透光率為上述之範圍時，獲得之聚醯亞胺之著色會減低故為良好。又，構成二胺成分之二胺類(1 種或 2 種以上)較佳為 80%以上，更佳為 90%以上、又更佳為 95%以上、最佳為 100%滿足上述透光率。構成四羧酸成分之四羧酸類(1 種或 2 種以上)之較佳為 80%以上，更佳為 90%以上、又更佳為 95%以上，最佳為 100%滿足上述透光率。

本發明之聚醯亞胺，不特別限定，但四羧酸成分、二胺成分至少任一者為芳香族化合物時，耐熱性高故為較佳。再者，四羧酸成分實質上為芳香族四羧酸類，二胺成分實質上為脂肪族二胺類時，能改善透明性，且達成低線熱膨脹係數，故為更佳。

本發明之聚醯亞胺使用之四羧酸成分，不特別限定，只要是通常的聚醯亞胺採用的四羧酸成分即無妨，但以芳香族四羧酸二酐、脂環四羧酸二酐較佳。芳香族四羧酸二酐、及脂環四羧酸二酐，例如於 E 部分所例示者。

尤其從聚醯亞胺之機械特性或耐熱性優異之觀點，3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、2,3',3,4'-聯苯四羧酸二酐、苯均四酸二酐、4,4'-(2,2-六氟異伸丙基)二鄰苯二甲酸二酐、4,4'-(二甲基矽氮基)二鄰苯二甲酸二酐為佳。3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、2,3',3,4'-聯苯四羧酸二酐，尤其聚醯亞胺之熱線膨脹係數低，故為尤佳。

本發明使用之四羧酸類，為了減低著色，進行精製較佳。精製

方法，不特別限制，可利用公知方法，但以下列方法較佳。

(1)將溶劑與四羧酸類(例如四羧酸二酐)之粉末，於至少一部分的四羧酸類粉末未溶解之不均勻狀態混合，其次從混合液分離回收未溶解之四羧酸類之粉末，

(2)以含酸酐之溶液進行再結晶，

(3)於加熱減壓下昇華。

又，也可藉由將該等方法重複多次或組合而進行精製。

二胺成分不特別限定，只要是通常聚醯亞胺採用之二胺類即無妨，但為了提高聚醯亞胺之透明性，宜使用 C 部分說明過之二胺類。

使用 1,4-二胺基環己烷、雙(4,4'-胺基環己基)甲烷、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基二苯基砜之聚醯亞胺，由於透明性、耐熱性優異故為更佳，反式-1,4-二胺基環己烷由於熱線膨脹係數低，故為尤佳。

本發明使用之二胺類，為了減少著色，進行精製較佳。精製方法，不特別限定，可使用公知方法，但以下列方法較佳。

(1)昇華

(2)以吸附劑處理

(3)再結晶

又，也可藉由將該等方法重複多次或組合而進行精製。

二胺成分，為了賦予反應性或賦予產物之溶解性，將前述二胺類與矽基化劑(醯胺系矽基化劑等)反應而成為二胺衍生物的化合物亦可理想地使用。

本發明之聚醯亞胺前驅體，相對於使用之二胺成分之總莫耳量，含有不具芳香環之二胺類為 50 莫耳%以上時，對於以 10 質量%之濃度溶解於極性溶劑而獲得之溶液，波長 400nm、光路長 1cm 之透光率為 90%以上，較佳為 95%以上。另一方面，相對於使用之二胺成分之總莫耳量，含有具芳香環之二胺類 50 莫耳%以上時，對於以 10 質量%之濃度溶解於極性溶劑而獲得之溶液，波長 400nm、光路長 1cm 之透光率為 50%以上，較佳為 55%以上。在此測定使

用之極性溶劑，只要是能溶解聚醯亞胺前驅體之溶劑即可，不特別限定，採用以下溶劑較佳：N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮等醯胺溶劑、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 δ -戊內酯、 γ -己內酯、 ϵ -己內酯、 α -甲基- γ -丁內酯等環狀酯溶劑、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等碳酸酯溶劑、三乙二醇等二醇系溶劑、間甲酚、對甲酚、3-氯苯酚、4-氯苯酚等苯酚系溶劑、苯乙酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、環丁砜、二甲基亞砜等。再者，也可使用其他一般的有機溶劑，即：苯酚、0-甲酚、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丁酯、丙二醇甲基乙酸酯、乙基賽路蘇、丁賽路蘇、2-甲基賽路蘇乙酸酯、乙基賽路蘇乙酸酯、丁基賽路蘇乙酸酯、四氫呋喃、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、二丁醚、二乙二醇二甲醚、甲基異丁酮、二異丁酮、環戊酮、環己酮、甲基乙酮、丙酮、丁醇、乙醇等。也可組合多數此等溶劑使用。

本發明之聚醯亞胺前驅體，雖不特別限定，但可利用 D 部分說明過之聚醯亞胺之前驅體之製造方法，亦即 1)經由聚醯胺酸或 2)聚醯胺酸矽酯之製造方法、或以下之經由 3)聚醯胺酸酯之製造方法而輕易製造。

3)聚醯胺酸酯

使四羧酸二酐與任意醇反應，獲得二酯二羧酸後，使與氯化試藥(亞硫醯氯、草醯氯等)反應，獲得二酯二羧醯氯。藉由使該二酯二羧醯氯與二胺反應，可獲得聚醯亞胺前驅體。又，藉由將二酯二羧酸與二胺使用磷系縮合劑或碳二醯亞胺縮合劑等進行脫水縮合，也可簡便地獲得聚醯亞胺前驅體。又，該聚醯亞胺前驅體，為安定之故，也可加入水或醇等溶劑進行再沉澱等精製。

又，前述製造方法(上述 1)~3)之製造方法)，均於有機溶劑中可理想地進行，因此其結果可輕易獲得本發明之聚醯亞胺前驅體溶液組成物。

該等製造方法中，均為四羧酸成分與二胺成分之莫耳比可視需要之聚醯亞胺前驅體之黏度任意設定，但較佳為 0.90~1.10，更佳

3





亞胺膜。製造方法，例如 A 部分所述，可與 A 部分同樣進行，而製造聚醯亞胺膜/基材疊層體、或聚醯亞胺膜，並同樣進行可製造可撓性導電性基板。

<<H 部分>>

H 部分揭示之發明，係關於可獲得具有作為高耐熱性光學材料最適之高透明性的聚醯亞胺的聚醯亞胺前驅體清漆、及聚醯亞胺清漆之製造方法。詳而言之，藉由嚴格管理使用之有機溶劑之純度可達成此等。

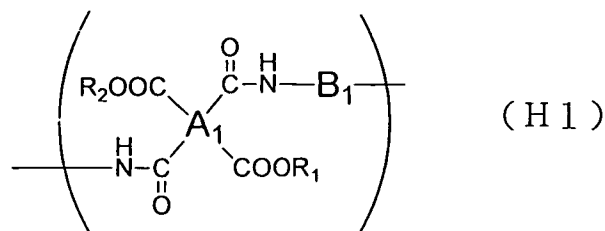
如先前技術所說明，使用反式-1,4-二胺基環己烷之半脂環聚醯亞胺時，在透光光譜仍會在 400nm 附近觀察到吸收。據推定：該聚醯亞胺之著色並非僅來自於 CT 吸收等分子構造的著色，而是起因於來自於聚醯亞胺前驅體清漆之原料的著色。聚醯亞胺前驅體及聚醯亞胺由於為難溶性，故一般會使用含氮溶劑。含氮溶劑於高溫容易著色，因此懷疑有來自於溶劑之著色，但在習知技術中並未探討如何抑制。

H 部分揭示之發明之目的，在於提供可獲得適於可撓性顯示器用或太陽能電池用、觸控面板用之透明基材之高透明性的聚醯亞胺的聚醯亞胺前驅體清漆，及聚醯亞胺清漆之製造方法。

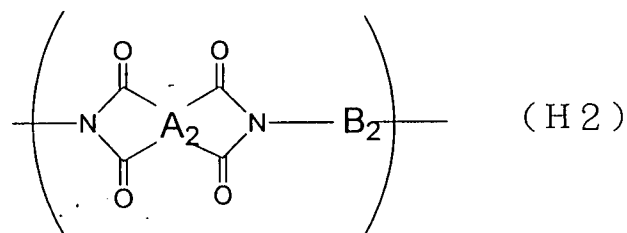
H 部分揭示之發明，係關於以下各項。

1. 一種清漆之製造方法，係製造至少含有有機溶劑與以下述通式(H1)表示之聚醯亞胺前驅體或以下述通式(H2)表示之聚醯亞胺的清漆，其特徵為：

使用於光路長 1cm、400nm 之透光率為 89% 以上之有機溶劑作為前述清漆中含有的有機溶劑(以下稱為使用之有機溶劑)，而製造前述清漆。



(通式(H1)中， A_1 為 4 價的脂肪族基或芳香族基， B_1 為 2 價之脂肪族基或芳香族基， R_1 及 R_2 彼此獨立而為氫原子、碳數 1~6 之烷基或碳數 3~9 之烷基矽基。)



(通式(H2)中， A_2 為 4 價的脂肪族基或芳香族基， B_2 為 2 價之脂肪族基或芳香族基。)

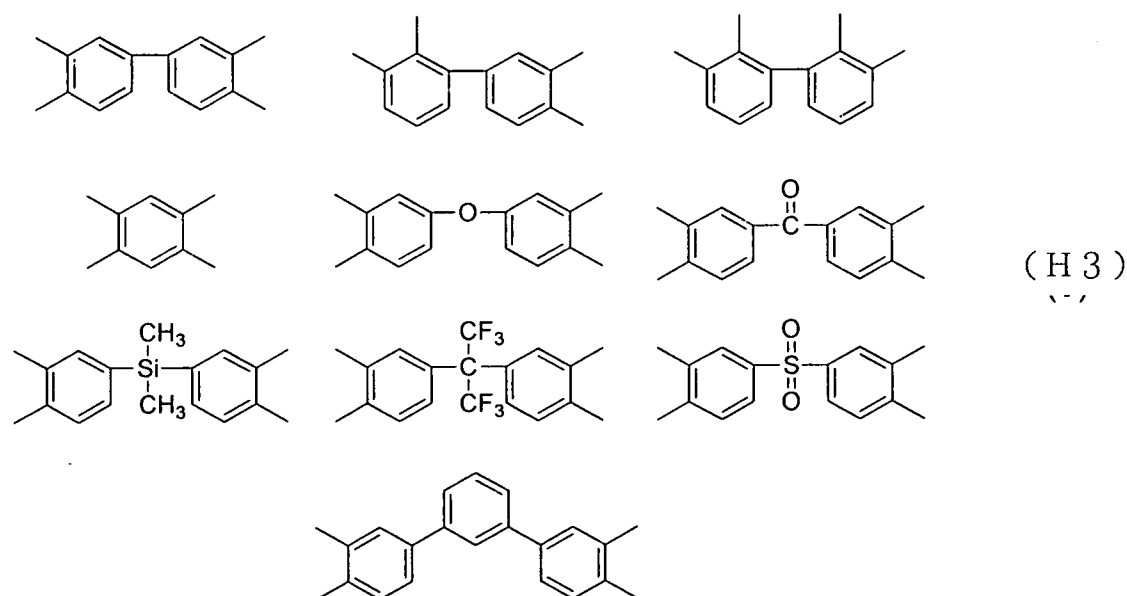
2. 如前述 1.之清漆之製造方法，其中，係使用於氮氣中進行 3 小時加熱回流後之於光路長 1cm、400nm 之透光率為 20%以上之有機溶劑，作為使用之有機溶劑。
3. 如前述 1.或 2.之清漆之製造方法，其中，係使用由氣體層析分析求得之純度為 99.8%以上之有機溶劑，作為使用之有機溶劑。
4. 如前述 1.至 3.中任一項之清漆之製造方法，其中，係使用相對於以氣體層析分析求得之主成分峰部之滯留時間，顯現於長時間側之雜質峰部之總量少於 0.2%之有機溶劑，作為使用之有機溶劑。
5. 如前述 1.至 4.中任一項之清漆之製造方法，其中，使用之有機溶劑之純度為 99.9%以上。
6. 如前述 1.至 5.中任一項之清漆之製造方法，其中，使用之有機溶劑於 250°C 之非揮發成分為 0.1%以下。
7. 如前述 1.至 6.中任一項之清漆之製造方法，其中，使用之有機溶劑之金屬成分之含有率為 10ppm 以下。
8. 如前述 1.至 7.中任一項之清漆之製造方法，其中，使用之有機溶劑為含氮化合物。
9. 如前述 8.之清漆之製造方法，其中，使用之有機溶劑係選自於由 N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、二甲基咪唑啉酮及該等之 2 種以上之組合構成的群組。

10. 如前述 1. 至 9. 中任一項之清漆之製造方法，其中，通式(H1)中之 A_1 及通式(H2)中之 A_2 為 4 價的芳香族基，通式(H1)中之 B_1 及通式(H2)之 B_2 為 2 價之芳香族基。

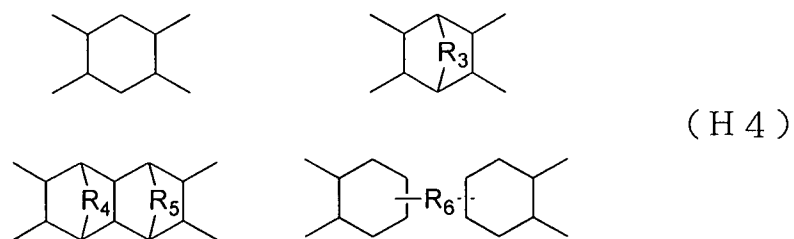
11. 如前述 1. 至 9. 中任一項之清漆之製造方法，其中，通式(H1)中之 A_1 及通式(H2)中之 A_2 為 4 價的芳香族基，通式(H1)中之 B_1 及通式(H2)之 B_2 為 2 價之脂肪族基。

12. 如前述 1. 至 9. 中任一項之清漆之製造方法，其中，通式(H1)中之 A_1 及通式(H2)中之 A_2 為 4 價的脂肪族基，通式(H1)中之 B_1 及通式(H2)之 B_2 為 2 價之芳香族基。

13. 如前述 10. 或 11. 之清漆之製造方法，其中，通式(H1)中之 A_1 及通式(H2)中之 A_2 ，係選自於由下述式(H3)表示之 4 價芳香族基構成的群組：

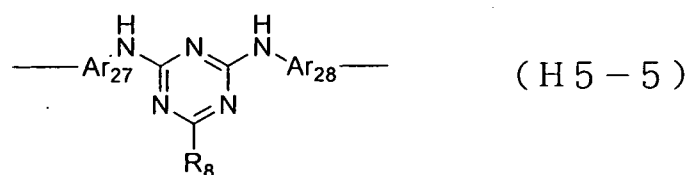
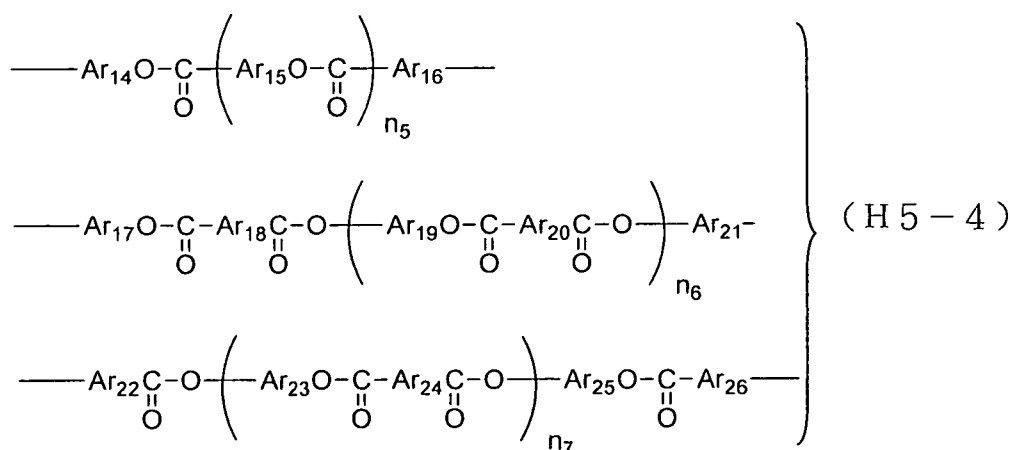
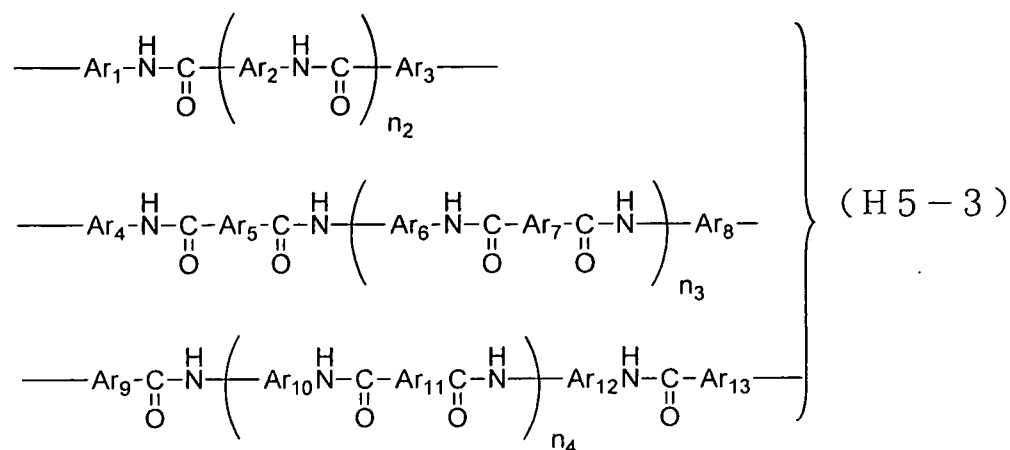
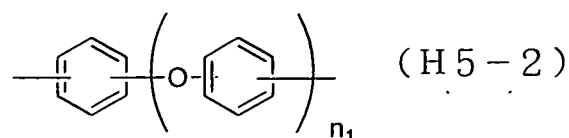
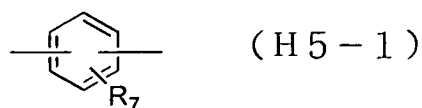


14. 如前述 12. 之清漆之製造方法，其中，通式(H1)中之 A_1 及通式(H2)中之 A_2 係選自於下述通式(H4)表示之 4 價脂肪族基構成的群組。



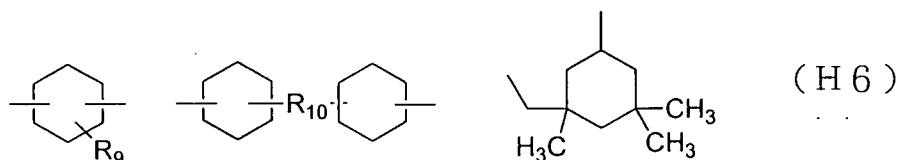
(通式(H4)中， $R_3 \sim R_5$ 係獨立而代表 CH_2 基、 C_2H_4 基、氧原子、或硫原子， R_6 代表直接鍵結、 CH_2 基、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 基、 SO_2 基、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 基、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 基、氧原子或硫原子。)

15. 如前述 10. 或 12. 之清漆之製造方法，其中，通式(H1)中之 B_1 及通式(H2)之 B_2 係選自於下述通式(H5-1)~(H5-5)表示之 2 價芳香族基構成的群組。



(通式(H5-1)~(H5-5)中， R_7 為氫、甲基、乙基， R_8 為 1 價之有機基， $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_{28}$ 各自獨立而為碳數 6~18 之具芳香族環之 2 價之基， n_1 為 1~5 之整數， $n_2 \sim n_7$ 各自獨立而為 0~5 之整數。)

16. 如前述 11. 之清漆之製造方法，其中，通式(H1)中之 B_1 及通式(H2)之 B_2 係選自於下述通式(H6)表示之 2 價脂肪族基構成的群組。



(通式(H6)中， R_9 代表氫或碳數 1~3 之烴基， R_{10} 代表直接鍵結、 CH_2 基、 $C(CH_3)_2$ 基、 SO_2 基、 $Si(CH_3)_2$ 基、 $C(CF_3)_2$ 基、氧原子或硫原子。)

17. 如前述 1. 至 16. 中任一項之清漆之製造方法，其中使用當依照如前述 1. 至 16. 中任一項之製造方法製造之清漆來製造膜厚 $10\mu m$ 之聚醯亞胺膜時，該聚醯亞胺膜之 $400nm$ 之透光率相較於使用不滿足各前述項中規定的條件之有機溶劑而製造之聚醯亞胺膜有所增加。

18. 如前述 1. 至 16. 中任一項之清漆之製造方法，其中，使用當依照如前述 1. 至 16. 中任一項之製造方法製造之清漆來製造膜厚 $10\mu m$ 之聚醯亞胺膜時，該聚醯亞胺膜具有 $400nm$ 之透光性 70% 以上之透明性。

19. 一種聚醯亞胺之製造方法，其特徵為：係使用如前述 1. 至 18. 中任一項之製造方法製造之清漆，而製造聚醯亞胺。

20. 一種製造光學材料之方法，係使用依照如前述 1. 至 18. 中任一項之製造方法製造之清漆，使光透過或反射而使用。

依照 H 部分揭示之發明，可提供能獲得具高透明性之聚醯亞胺的聚醯亞胺前驅體清漆及聚醯亞胺清漆之製造方法。該等聚醯亞胺前驅體清漆及聚醯亞胺清漆，可適用於作為可撓性顯示器用或太陽能電池用、觸控面板用之透明耐熱基材。

本案發明人等經過努力探討，發現有機溶劑之純度對於聚醯亞胺之著色有強大的影響。如前述，聚醯亞胺之著色據認為一般係依據其化學構造，又，另一方面，據認為含氮溶劑於高溫會劣化而無法避免著色，因此有機溶劑之純度對於聚醯亞胺之著色有強大影響。

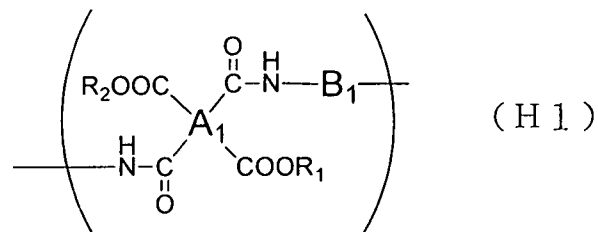
係於料想之外。尤其有機溶劑在清漆中所佔重量多，因此據認為微量雜質等係聚醯亞胺之著色原因。

如以下詳述，使用以使用之有機溶劑之純度相關之特性亦即透光率、加熱回流處理後之透光率、氣體層析分析獲得之純度、氣體層析分析獲得之雜質峰部之比例、非揮發成分之量、及金屬成分之含有率至少其中之一為指標而嚴格管理純度的有機溶劑，進行含聚醯亞胺前驅體或聚醯亞胺之清漆之製造，可獲得使用該清漆而透明性有大幅改良的聚醯亞胺。

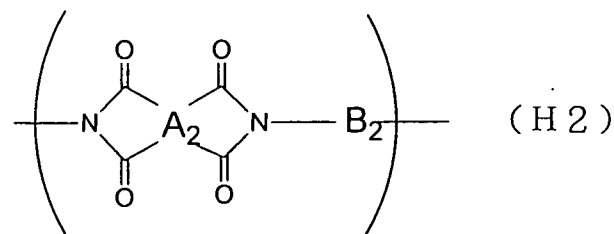
依照 H 部分揭示之發明，相較於習知製造方法所製造之聚醯亞胺，可獲得更透明的聚醯亞胺。H 部分揭示之發明，在 A 部分及 B 部分說明過之聚醯亞胺前驅體之製造也可理想地使用。

以下詳述 H 部分揭示之發明。

依照 H 部分揭示之發明製造之清漆，至少含有：有機溶劑，及以下述通式(H1)表示之聚醯亞胺前驅體或以下述通式(H2)表示之聚醯亞胺。



(通式(H1)中，A₁ 為 4 價的脂肪族基或芳香族基，B₁ 為 2 價之脂肪族基或芳香族基，R₁ 及 R₂ 彼此獨立而為氫原子、碳數 1~6 之烷基或碳數 3~9 之烷基矽基。)



(通式(H2)中，A₂ 為 4 價的脂肪族基或芳香族基，B₂ 為 2 價之脂肪族基或芳香族基。)

本說明書中，用語「清漆」無特別明示時，意指含有以通式(H1)

表示之聚醯亞胺前驅體的清漆及含有以通式(H2)表示之聚醯亞胺之清漆兩者。

於清漆製造過程的一些步驟中使用有機溶劑。製造步驟中使用之有機溶劑，排除少量蒸發掉的量，幾乎以原狀態的量含有於清漆中。本發明中，「使用之有機溶劑」，意指清漆之製造相關的所有步驟中使用的有機溶劑的總和。更具體而言，「使用之有機溶劑」，包含聚合步驟使用之作為聚合溶劑的有機溶劑，再者，包含視需要使用之溶劑，例如將清漆稀釋為目的濃度・黏度之步驟中所使用的有機溶劑、添加添加劑時預先製成稀釋溶液時所使用之有機溶劑等。

本發明中使用之有機溶劑，就下述純度相關之特性，亦即包含(a)透光率、(b)加熱回流處理後之透光率、(c)以氣體層析分析得到之純度、(d)以氣體層析分析得到之雜質峰部之比例、(e)非揮發成分之量、及(f)金屬成分之含有率的特性中，至少其中之一滿足以下規定的條件。

亦即，本發明係一種至少含有有機溶劑及以前述通式(H1)表示之聚醯亞胺前驅體或以前述通式(H2)表示之聚醯亞胺的清漆之製造方法，滿足選自於以下條件(a)~(f)中至少其中之一：

(a) 使用於光路長 1cm、400nm 之透光率為 89%以上之有機溶劑作為使用之有機溶劑，而製造前述清漆；

(b) 使用於氮氣中進行 3 小時加熱回流後於光路長 1cm、400nm 之透光率為 20%以上之有機溶劑作為有機溶劑；

(c) 使用由氣體層析分析求得之純度為 99.8%以上之有機溶劑作為使用的有機溶劑；

(d) 使用相對於由氣體層析分析求得之主成分峰部之滯留時間，於長時間側顯現之雜質峰部之總量低於 0.2%的有機溶劑作為使用之有機溶劑；

(e)使用之有機溶劑於 250℃之非揮發成分為 0.1%以下；及

(f)使用之有機溶劑之金屬成分之含有率為 10ppm 以下。

又，該等特性中的條件，係基於使用之有機溶劑之總和者。亦

即，使用之有機溶劑不限 1 種，也可為 2 種以上。使用之有機溶劑為 2 種以上，係指於特定步驟中使用混合溶劑之情形，以及例如聚合溶劑與添加劑之稀釋溶劑不同時，依據步驟使用不同溶劑之情形任一者。使用之有機溶劑為 2 種以上時(以下指混合溶劑)，對於混合溶劑全體適用純度相關之各特性的條件，於多數步驟使用有機溶劑時，對於最終在清漆中所含之所有有機溶劑混合成的混合溶劑適用純度相關之各特性之條件。可以實際上混合有機溶劑並測定各特性，也可以就個別有機溶劑求取特性，並以計算求取混合物全體之特性。例如，當使用純度 100% 之溶劑 A 70 份、純度 90% 之溶劑 B 30 份時，使用之有機溶劑之純度計算為 97%。

針對各條件進一步詳細探討。

(a)透光率

使用之有機溶劑，於光路長 1cm、400nm 之透光率為 89% 以上較佳，90% 以上更佳，91% 以上尤佳。使用高透光率之溶劑時，於聚醯亞胺膜之製造步驟中膜之著色會減少，故為較佳。

一般而言，形成 10 μ m 膜厚之聚醯亞胺膜(除了自立膜，也意指塗膜)時，若於波長 400nm 之穿透率成為 70% 以上，則透明性用途的範圍會更廣，因此「10 μ m 膜厚且於波長 400nm 之穿透率 70% 以上」係一基準。本發明中，藉由管理有機溶劑之純度使所使用之有機溶劑之上述成為透光率為 89% 以上，可獲得能提供超越該基準之高透明性之聚醯亞胺的清漆(參照實施例)。

(b)加熱回流處理後之透光率

使用之有機溶劑，於將使用之有機溶劑於氮氣氛圍下進行 3 小時加熱回流後，於光路長 1cm、400nm 之透光率為 20% 以上較佳，40% 以上更佳，80% 以上尤佳。使用於氮氣中進行 3 小時加熱回流時之透光率高之溶劑時，於聚醯亞胺膜之製造步驟中膜之著色會減低，故為較佳。藉由使用管理純度使滿足上述範圍之有機溶劑，可獲得能提供「10 μ m 膜厚且於波長 400nm 之穿透率 70% 以上」之聚醯亞胺的清漆(參照實施例)。

(c)以氣體層析分析得到之純度

使用之有機溶劑，由氣體層析分析求得之純度為 99.8% 以上較佳，更佳為 99.9% 以上，又更佳為 99.99% 以上。有機溶劑之純度高時，最終獲得之聚醯亞胺膜之透光率高，故為較佳。

一般而言，清漆中含有之有機溶劑之純度的分析結果若為上述範圍，則可說使用之有機溶劑之純度處於上述範圍。

有機溶劑有時會含有微量的其他溶劑(例如後面例示之有機溶劑以外者)，但不影響著色者(例如相較於主成分為低沸點者等)，在本發明不作為會影響有機溶劑純度的「雜質」考慮。

(d)由氣體層析分析到之雜質峰部之比例

使用之有機溶劑，相對於由氣體層析分析求得之主成分峰部之滯留時間，顯示於長時間側之雜質峰部之總量較佳為少於 0.2%，更佳為 0.1% 以下，尤佳為 0.05% 以下。相對於溶劑之主成分峰部，顯現於滯留時間為長時間側的雜質，為高沸點雜質，為分子間相互作用大之雜質，因此於聚醯亞胺膜之製造步驟不易揮發，容易殘留成為膜中之雜質，故會成為著色原因。使用 2 種以上有機溶劑時，相較於於氣體層析分析中顯示於滯留時間為長時間側的主成分的峰部，顯現於長時間側之雜質峰部之總量為上述範圍較佳。

(e)非揮發成分之量

本發明使用之有機溶劑，使用之有機溶劑於 250°C 加熱 30 分鐘後之非揮發成分，為 0.1% 以下較佳，0.05% 以下更佳，0.01% 以下尤佳。溶劑之非揮發成分，在聚醯亞胺膜之製造步驟不易揮發，容易殘留成為膜中之雜質，成為膜著色原因，因此為少量較佳。

(f)金屬成分之含有率

使用之有機溶劑為，使用之有機溶劑之金屬(例如 Li、Na、Mg、Ca、Al、K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Cd)成分之含有率為 10ppm 以下較佳，1ppm 以下更佳，500ppb 以下尤佳，尤其較佳為 300ppb 以下。金屬成分之含有率低時，於高溫處理時對於溶劑之著色低，於聚醯亞胺膜之製造步驟中，膜著色會減

低，故為較佳。

上述(a)~(f)所述條件，可各自獨立採用作為提供高透明性之聚醯亞胺的條件。亦即，就(a)~(f)各敘述之條件的每一個，獨立成立本發明之1態樣。惟，(a)~(f)之中之2個以上條件均滿足亦為較佳，通常滿足更多條件較佳。

使用之有機溶劑之種類，只要能溶解前述聚醯亞胺前驅體或聚醯亞胺之溶劑(混合溶劑的情形，只要混合溶劑能溶解聚醯亞胺前驅體或聚醯亞胺即可。)，即不特別限定。例如採用N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等醯胺溶劑、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 δ -戊內酯、 γ -己內酯、 ϵ -己內酯、 α -甲基- γ -丁內酯等環狀酯溶劑、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等碳酸酯溶劑、三乙二醇等二醇系溶劑、間甲酚、對甲酚、3-氯苯酚、4-氯苯酚等苯酚系溶劑、苯乙酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、環丁砜、二甲基亞砜等較佳。尤其，從溶解性優異的觀點，N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、二甲基亞砜等非質子性溶劑更佳。再者，其他一般的有機溶劑，即苯酚、0-甲酚、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丁酯、丙二醇甲基乙酸酯、乙基賽路蘇、丁基賽路蘇、2-甲基賽路蘇乙酸酯、乙基賽路蘇乙酸酯、丁基賽路蘇乙酸酯、四氫呋喃、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、二丁醚、二乙二醇二甲醚、甲基異丁酮、二異丁酮、環戊酮、環己酮、甲基乙酮、丙酮、丁醇、乙醇、二甲苯、甲苯、氯苯、萘烯、礦精、石油腦系溶劑等也可使用。從聚醯亞胺前驅體清漆及聚醯亞胺清漆之溶解性優異的觀點，含氮化合物較佳，N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、二甲基咪唑啉酮更佳。其中又以N,N-二甲基乙醯胺於高溫不易著色，因此於聚醯亞胺膜之製造步驟中的膜著色會減低，故為較佳。

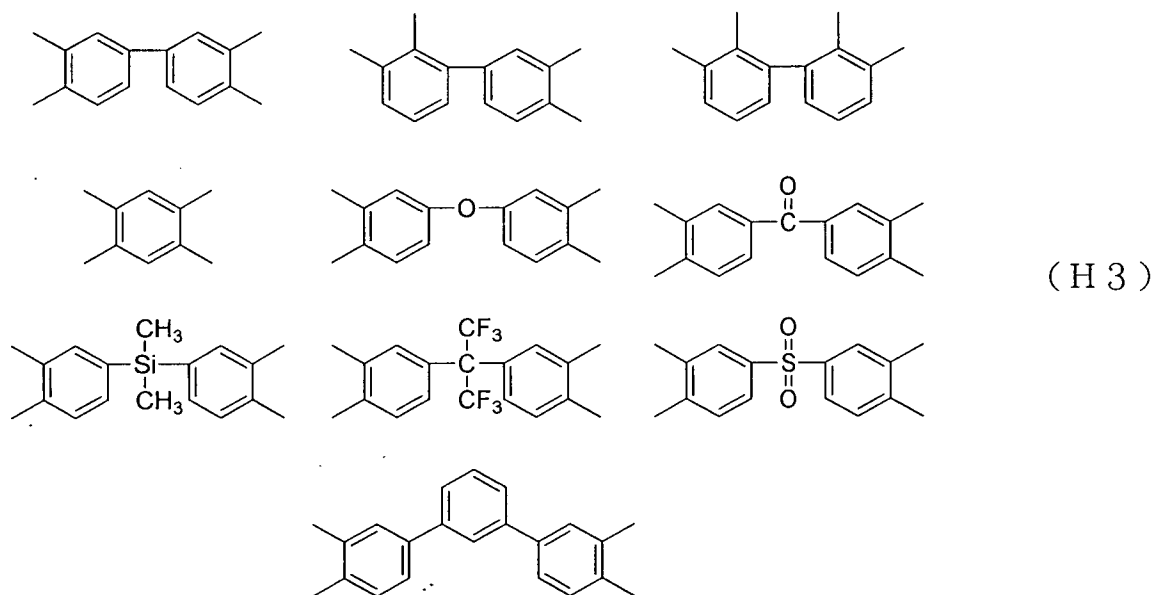
本發明製造之清漆所含之聚醯亞胺前驅體或聚醯亞胺如前述。通式(H1)中之 A_1 及通式(H2)中之 A_2 表示之4價的脂肪族基或芳香族基，係從四羧酸除去4個羧基(-COOH)而得之4價的殘基，

除去 4 個羧基之前之四羧酸及其酸酐，於以下稱為四羧酸成分。

又，通式(H1)中之 B_1 及通式(H2)中之 B_2 表示之 2 價之脂肪族基或芳香族基，係從二胺去除 2 個胺基($-NH_2$)後之殘基，去除 2 個胺基之前之二胺，於以下稱為二胺成分。

四羧酸成分與二胺成分之組合(四羧酸成分/二胺成分)，為芳香族四羧酸成分/芳香族二胺成分、芳香族四羧酸成分/脂肪族二胺成分、脂肪族四羧酸成分/芳香族二胺成分時，由於耐熱性優異故為較佳，各成分使用脂肪族時，以具脂環構造者更佳。

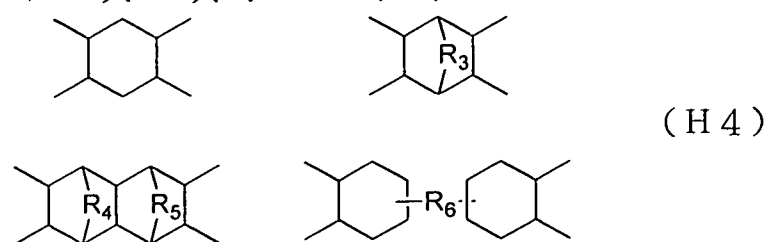
芳香族四羧酸成分，只要是一般作為聚醯亞胺之四羧酸成分使用之芳香族四羧酸成分即不特別限定，但 A_1 或 A_2 為選自於以式(H3)表示之芳香族基的四羧酸成分，尤其獲得之聚醯亞胺之耐熱性高，故為較佳。



其中，又以從 3,3',4,4'-聯苯四羧酸、2,3,3',4'-聯苯四羧酸、2,2',3,3'-聯苯四羧酸、4,4'-氧基二鄰苯二甲酸、4,4'-(二甲基矽氮基)二鄰苯二甲酸及該等酸酐中選出的四羧酸成分，獲得之聚醯亞胺之透明性高故為更佳，3,3',4,4'-聯苯四羧酸、2,3,3',4'-聯苯四羧酸、2,2',3,3'-聯苯四羧酸及該等之酸酐，獲得之聚醯亞胺之熱膨脹係數更低，故為尤佳。

脂肪族四羧酸成分只要是一般作為聚醯亞胺之四羧酸成分使

用之脂肪族四羧酸成分即不特別限定，從獲得之聚醯亞胺之耐熱性高之觀點，具脂環構造之四羧酸成分較佳， A_1 或 A_2 為通式(H4)表示之具 6 員環之脂環構造的四羧酸成分更佳，



(通式(H4)中， $R_3 \sim R_5$ 獨立而代表 CH_2 基、 C_2H_4 基、氧原子、或硫原子， R_6 代表直接鍵結、 CH_2 基、 $C(CH_3)_2$ 基、 SO_2 基、 $Si(CH_3)_2$ 基、 $C(CF_3)_2$ 基、氧原子或硫原子)

，其中，多脂環型或交聯環型之四羧酸成分，獲得之聚醯亞胺之耐熱性、熱膨脹係數更低，故為尤佳。

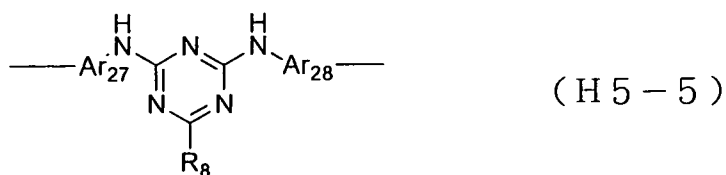
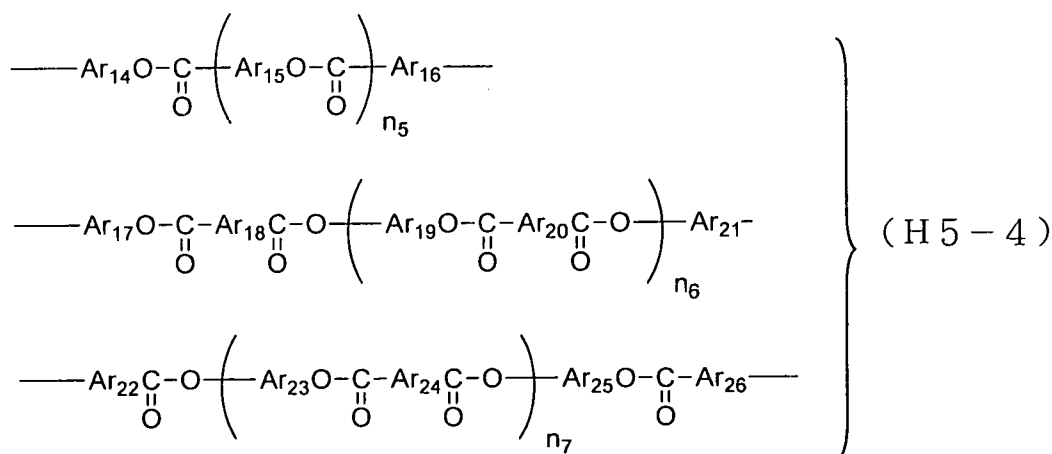
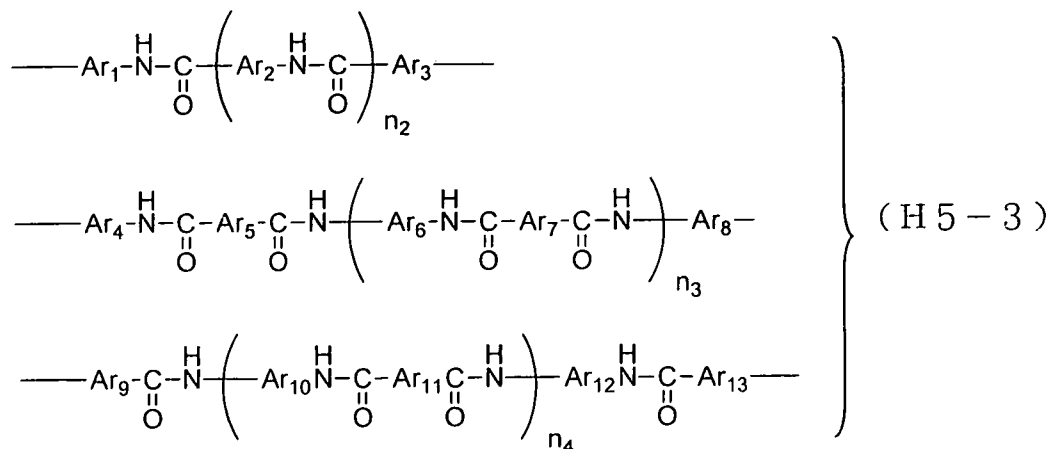
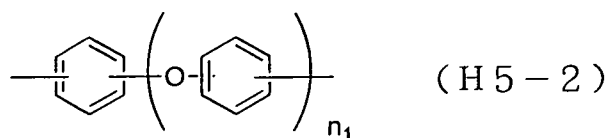
具 6 員環之脂環構造之脂肪族四羧酸成分，例如環己烷-1,2,4,5-四羧酸、[1,1'-雙(環己烷)]-3,3',4,4'-四羧酸、[1,1'-雙(環己烷)]-2,3,3',4'-四羧酸、[1,1'-雙(環己烷)]-2,2',3,3'-四羧酸、4,4'-亞甲基雙(環己烷-1,2-二羧酸)、4,4'-(丙烷-2,2-二基)雙(環己烷-1,2-二羧酸)、4,4'-氧基雙(環己烷-1,2-二羧酸)、4,4'-硫雙(環己烷-1,2-二羧酸)、4,4'-磺醯基雙(環己烷-1,2-二羧酸)、4,4'-(二甲基矽氮基)雙(環己烷-1,2-二羧酸)、4,4'-(四氟丙烷-2,2-二基)雙(環己烷-1,2-二羧酸)及該等之酸酐。

該等之中，環己烷-1,2,4,5-四羧酸、[1,1'-雙(環己烷)]-3,3',4,4'-四羧酸、[1,1'-雙(環己烷)]-2,3,3',4'-四羧酸、[1,1'-雙(環己烷)]-2,2',3,3'-四羧酸及該等之酸酐較佳。

多脂環型或交聯環型之脂肪族四羧酸成分，例如八氫戊搭烯-1,3,4,6-四羧酸、雙環[2.2.1]庚烷-2,3,5,6-四羧酸、6-(羧基甲基)雙環[2.2.1]庚烷-2,3,5-三羧酸、雙環[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸、雙環[2.2.2]辛-5-烯-2,3,7,8-四羧酸、參環[4.2.2.02,5]癸烷-3,4,7,8-四羧酸、參環[4.2.2.02,5]癸-7-烯-3,4,9,10-四羧酸、9-氧雜參環[4.2.1.02,5]

壬烷-3,4,7,8-四羧酸、十氫-1,4:5,8-二甲橋萘-2,3,6,7-四羧酸及該等之酸酐。該等之中，雙環[2.2.1]庚烷-2,3,5,6-四羧酸、雙環[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸、十氫-1,4:5,8-二甲橋萘-2,3,6,7-四羧酸及該等之酸酐，從製造方法容易，獲得之聚醯亞胺之耐熱性優異的觀點，為較佳。

芳香族二胺成分，只要一般可作為聚醯亞胺之二胺成分使用之芳香族二胺成分即不特別限定，但 B_1 或 B_2 為從以通式(H5-1)~(H5-5)表示之2價之芳香族基選出之二胺成分時，由於獲得之聚醯亞胺之耐熱性高，故為較佳。 B_1 或 B_2 為以前述通式(H5-3)~(H5-5)表示之二胺時，由於獲得之聚醯亞胺之熱膨脹係數低，為更佳。



(通式(H5-1)~(H5-5)中， R_7 為氫、甲基、乙基， R_8 為1價之有機基， $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_{28}$ 各自獨立而為碳數6~18之具芳香族環之2價之基， n_1 為1~5之整數， $n_2 \sim n_7$ 各自獨立而為0~5之整數。)

以通式(H5-1)表示之芳香族二胺，例如對伸苯基二胺、間伸苯基二胺、鄰伸苯基二胺、2,4-甲苯二胺、2,5-甲苯二胺、2,6-甲苯二胺等或該等之衍生物。其中，對伸苯基二胺、2,5-甲苯二胺，耐熱性特別優異，故為較佳。

以通式(H5-2)表示之具醚鍵之芳香族二胺，例如：4,4'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯等或該等之衍生物。其中，4,4'-二胺基二苯醚，耐熱性特別優異故為較佳。

以通式(H5-3)表示之具醯胺鍵之芳香族二胺，例如 4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、3'-氯-4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、2'-氯-4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、2',6'-二氯-4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、3'-甲基-4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、2'-甲基-4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、2',6'-二甲基-4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、3'-三氟甲基-4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、2'-三氟甲基-4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、3-氯-4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、3-溴-4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、3-甲基-4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、2-氯-4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、2-溴-4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、2-甲基-4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、4,3'-二胺基苯甲醯苯胺、4'-氯-4,3'-二胺基苯甲醯苯胺、4'-氯-4,3'-二胺基苯甲醯苯胺、4'-溴-4,3'-二胺基苯甲醯苯胺、3,4'-二胺基苯甲醯苯胺、4-氯-3,4'-二胺基苯甲醯苯胺、4-甲基-3,4'-二胺基苯甲醯苯胺、N,N'-雙(4-胺基苯基)對苯二甲醯胺、N,N'-雙(4-胺基苯基)-2,5-二氯對苯二甲醯胺、N,N'-雙(4-胺基苯基)-2,5-二甲基對苯二甲醯胺、N,N'-雙(4-胺基苯基)-2,3,5,6-四氯對苯二甲醯胺、N,N'-雙(4-胺基苯基)-2,3,5,6-四氯對苯二甲醯胺、N,N'-雙(4-胺基苯基)-2,3,5,6-四溴對苯二甲醯胺、N,N'-雙(4-胺基苯基)-4-溴間苯二甲醯胺、N,N'-雙(4-胺基苯基)-5-第三丁基間苯二甲醯胺、N,N'-對伸苯基雙(對胺基苯甲醯胺)、N,N'-間伸苯基雙(對胺基苯甲醯胺)等或該等之衍生物。其中，4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、N,N'-雙(4-胺基苯基)對苯二甲醯胺、N,N'-對伸苯基雙(對胺基

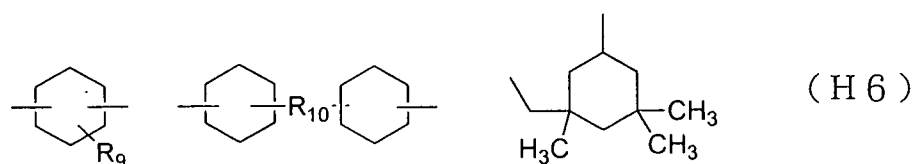
苯甲醯胺)較佳，N,N'-雙(4-胺基苯基)對苯二甲醯胺、N,N'-對伸苯基雙(對胺基苯甲醯胺)，獲得之聚醯亞胺之熱膨脹係數特別低，故為更佳。

以通式(H5-4)表示之具有酯鍵的芳香族二胺，例：4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯、3-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯、4-胺基苯基-3-胺基苯甲酸酯、雙(4-胺基苯基)對苯二甲酸、雙(4-胺基苯基)間苯二甲酸、雙(4-胺基苯基)聯苯-4,4'-二羧酸、1,4-雙(4-胺基苯甲醯基氧)苯、1,3-雙(4-胺基苯甲醯基氧)苯、聯苯-4,4'-二基雙(4-胺基苯甲酸酯)等或該等之衍生物。其中，4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯、雙(4-胺基苯基)對苯二甲酸、1,4-雙(4-胺基苯甲醯基氧)苯，獲得之聚醯亞胺之熱膨脹係數特別低，故為更佳，1,4-雙(4-胺基苯甲醯基氧)苯，獲得之聚醯亞胺之透光率優異，故為尤佳。

通式(H5-5)中，以 R_8 表示之有機基，例如氫、碳數至多 20 之烷基或芳基、也可經碳數至多 20 之烷基或芳基取代之胺基等。具體而言，以通式(H5-5)表示之具三吡構造之芳香族二胺，2,4-雙(4-胺基苯胺基)-1,3,5-三吡、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-甲基-1,3,5-三吡、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-乙基-1,3,5-三吡、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-苯基-1,3,5-三吡、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-胺基-1,3,5-三吡、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-甲胺基-1,3,5-三吡、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-二甲胺基-1,3,5-三吡、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-乙胺基-1,3,5-三吡、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-二乙胺基-1,3,5-三吡、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-苯胺基-1,3,5-三吡、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-二苯胺基-1,3,5-三吡等或該等之衍生物。其中，從獲得聚醯亞胺之熱膨脹係數特別低的觀點，2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-胺基-1,3,5-三吡、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-甲胺基-1,3,5-三吡、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-乙胺基-1,3,5-三吡、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-苯胺基-1,3,5-三吡較佳，2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-苯胺基-1,3,5-三吡更佳。

脂肪族二胺成分，只要是一般可作為聚醯亞胺之二胺成分使用之脂肪族二胺成分，即不特別限定，從獲得之聚醯亞胺之耐熱性高

的觀點，具 2 價之脂環構造之二胺成分較佳， B_1 或 B_2 為從以通式 (H6) 表示之 6 員環之脂環構造選出的二胺成分更佳。



(通式(H6)中， R_9 代表氫或碳數 1~3 之烴基， R_{10} 代表直接鍵結、 CH_2 基、 $C(CH_3)_2$ 基、 SO_2 基、 $Si(CH_3)_2$ 基、 $C(CF_3)_2$ 基、氧原子或硫原子。)

以前述通式(H6)表示之具 6 員環之脂環構造的二胺成分，例如 1,4-二胺基環己烷、1,4-二胺基-2-甲基環己烷、1,4-二胺基-2-乙基環己烷、1,4-二胺基-2-正丙基環己烷、1,4-二胺基-2-異丙基環己烷、1,4-二胺基-2-正丁基環己烷、1,4-二胺基-2-異丁基環己烷、1,4-二胺基-2-第二丁基環己烷、1,4-二胺基-2-第三丁基環己烷、1,2-二胺基環己烷、雙(環己烷)-4,4'-二胺、4,4'-亞甲基二環己烷胺、4,4'-(丙烷-2,2-二基)二環己烷胺、4,4'-磺醯基二環己烷胺、4,4'-(二甲基矽基)二環己烷胺、4,4'-(全氟丙烷-2,2-二基)二環己烷胺、4,4'-氧基二環己烷胺、4,4'-硫二環己烷胺、異佛爾酮二胺較佳，尤其，從獲得之聚醯亞胺之熱線膨脹係數低之觀點，1,4-二胺基環己烷更佳。又，上述具 1,4-環己烷構造之二胺之 1,4 位之立體構造，不特別限定，但以反式構造較佳。順式構造有時會發生容易著色等不良現象。

本發明製造之聚醯亞胺前驅體清漆之前述通式(H1)中之 R_1 、 R_2 ，均各自獨立而為氫原子、碳數 1~6 之烷基或碳數 3~9 之烷基矽基。

R_1 、 R_2 均為氫原子時，從製造成本低之觀點為較佳。

R_1 、 R_2 各自獨立而為甲基、乙基、丙基、異丙基時，從聚醯亞胺前驅體清漆之黏度安定性優異，且獲得之聚醯亞胺之耐熱性優異之觀點為較佳。

R_1 、 R_2 各自獨立而為三甲基矽基、第三丁基二甲基矽基、三異丙基矽基時，從可改善聚醯亞胺前驅體清漆製造時發生之析出等

問題，且獲得之聚醯亞胺之耐熱性優異之觀點為較佳。

又，本發明製造之聚醯亞胺清漆，相較於聚醯亞胺前驅體清漆，於能以低溫製造聚醯亞胺膜之觀點為較佳。

本發明製造之清漆，依照化學構造，可分類為 1)聚醯胺酸清漆、2)聚醯胺酸酯清漆、3)聚醯胺酸矽酯清漆、4)聚醯亞胺清漆。1)~3)，係含有聚醯亞胺前驅體之清漆，其係依照前述通式(H1)中之 R_1 、 R_2 採用的化學構造分類，4)為含有以前述通式(H2)表示之聚醯亞胺之清漆。並且，依各該等化學構造之分類，可依照以下之聚合方法輕易製造。惟，本發明之聚醯亞胺前驅體清漆或聚醯亞胺清漆之製造方法，並不限於以下之製造方法。

1)聚醯胺酸清漆之製造方法

於有機溶劑溶解二胺，於該溶液為攪拌狀態，緩慢添加四羧酸二酐，於 $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ 較佳為 $5\sim 80^{\circ}\text{C}$ 之範圍攪拌 $1\sim 72$ 小時，藉此獲得聚醯亞胺前驅體。於 80°C 以上進行反應時，分子量會依存於聚合時之溫度履歷而變動，且會因熱使醯亞胺化進行，因此有可能無法安定製造聚醯亞胺前驅體。

2)聚醯胺酸酯清漆之製造方法

使四羧酸二酐與任意醇反應，獲得二酯二羧酸後，使與氯化試藥(亞硫醯氯、草醯氯等)反應，獲得二酯二羧醯氯。將該二酯二羧醯氯與二胺於 $-20\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $-5\sim 80^{\circ}\text{C}$ 之範圍攪拌 $1\sim 72$ 小時，藉此獲得聚醯亞胺前驅體。於 80°C 以上進行反應時，分子量會依存於聚合時之溫度履歷而變動，且會因為熱使醯亞胺化進行，因此有可能無法安定製造聚醯亞胺前驅體。又，藉由使二酯二羧酸與二胺使用磷系縮合劑或碳二醯亞胺縮合劑等進行脫水縮合，也可簡便地獲得聚醯亞胺前驅體。以該方法得到之聚醯亞胺前驅體，為求安定，也可加入水或醇等溶劑，進行再沉澱等精製。

3)聚醯胺酸矽酯清漆之製造方法

預先使二胺與矽基化劑反應，獲得經矽基化之二胺(視需要，以蒸餾等進行經矽基化之二胺之精製)。於經脫水之溶劑中溶解經

矽基化之二胺，於攪拌狀態，緩慢添加四羧酸二酐，於 0~120°C，較佳為 5~80°C 之範圍進行 1~72 小時攪拌，藉此獲得聚醯亞胺前驅體。於 80°C 以上進行反應時，分子量會依存於聚合時之溫度履歷而變動，且會因為熱使醯亞胺化進行，故可能無法安定製造聚醯亞胺前驅體。在此使用之矽基化劑，使用不含氯之矽基化劑時，由於不需精製經矽基化之二胺，故為較佳。不含氯原子之矽基化劑，例如 N,O-雙(三甲基矽基)三氟乙醯胺、N,O-雙(三甲基矽基)乙醯胺、六甲基二矽氮烷。從不含氯原子為低成本之觀點，N,O-雙(三甲基矽基)乙醯胺、六甲基二矽氮烷較佳。又，二胺之矽基化反應時，為了促進反應，可使用吡啶、哌啶、三乙胺等胺系觸媒。該觸媒可以直接使用作為聚醯亞胺前驅體之聚合觸媒。

4) 聚醯亞胺清漆之製造方法

依照預先獲得前述 1)~3) 之聚醯亞胺前驅體後，或加入四羧酸成分、二胺成分與溶劑後，加熱至 150°C 以上並進行熱醯亞胺化之方法，或加入化學醯亞胺化劑(例如乙酸酐等酸酐及吡啶、異喹啉等胺系觸媒)之方法，可獲得聚醯亞胺清漆。又，進行熱醯亞胺化時，由溶劑之著色減少之觀點，於氮氣氛圍中反應較佳。

又，前述製造方法均為於有機溶劑中可理想地進行，故其結果可輕易獲得本發明之聚醯亞胺前驅體清漆或聚醯亞胺清漆。

該等製造方法均為四羧酸成分/二胺成分之莫耳比可視需要之聚醯亞胺前驅體之黏度任意設定，但較佳為 0.90~1.10，更佳為 0.95~1.05。

本發明之製造方法中，四羧酸成分與二胺成分之莫耳比為二胺成分過量時，可添加與過量二胺分量的莫耳數大致相當量之羧酸衍生物，並使四羧酸成分與二胺成分之莫耳比在當量上接近。在此的羧酸衍生物，係選自於實質上不會增加聚醯亞胺前驅體溶液之黏度(亦即實質上未涉及分子鏈延長)之四羧酸、作為末端停止劑的功能的三羧酸及其酸酐、二羧酸及其酸酐。

使用之羧酸衍生物，例如：3,3',4,4'-聯苯四羧酸、2,3,3',4'-聯

苯四羧酸、2,2',3,3'-聯苯四羧酸、1,2,3,4-丁烷四羧酸、苯-1,2,4,5-四羧酸等四羧酸；偏苯三甲酸、環己烷-1,2,4-三羧酸等三羧酸及該等之酸酐；鄰苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸、順式-降莢烯-內向-2,3-二羧酸、環己烷二羧酸、琥珀酸、馬來酸等二羧酸及該等之酸酐。藉由使用該等羧酸衍生物，可防止加熱時之熱著色、熱劣化。尤其，聯苯四羧酸等四羧酸衍生物，或具反應性官能基之羧酸衍生物，會在醯亞胺化時反應，使耐熱性提高，故為較佳。

本發明製造之清漆，相對於有機溶劑與四羧酸成分及二胺成分的合計量，四羧酸成分與二胺成分之合計量為 5 質量%以上，較佳為 10 質量%以上，更佳為 15 質量%以上之比例為佳。又，通常為 60 質量%以下，較佳為 50 質量%以下為佳。濃度若過低，有時難控制獲得之聚醯亞胺膜之膜厚。

本發明之聚醯亞胺前驅體清漆或聚醯亞胺清漆之製造方法，可於將聚醯亞胺前驅體或聚醯亞胺聚合後，再加入有機溶劑並稀釋。稀釋使用之有機溶劑，宜為也可滿足選自於前述條件(a)~(f)中的條件當中至少 1 條件的有機溶劑。

本發明之聚醯亞胺前驅體清漆或聚醯亞胺清漆之製造方法，視需要可添加化學醯亞胺化劑(乙酸酐等酸酐，或吡啶、異喹啉等胺化合物)、抗氧化劑、填料、染料、顏料、矽烷偶聯劑等偶聯劑、底塗劑、難燃材、消泡劑、塗平劑、流變控制劑(流動輔助劑)、剝離劑等添加劑。該等可於使用高純度有機溶劑製造聚醯亞胺前驅體清漆或聚醯亞胺清漆後進行添加，也可預先在高純度(例如純度 99.8%以上)之有機溶劑中溶解或分散該等而添加，而進行聚醯亞胺前驅體清漆或聚醯亞胺清漆製造。

本發明之製造方法製造之清漆，當製成膜厚 10 μ m 之聚醯亞胺膜時，於 400nm 之透光性為 70%以上較佳，75%以上更佳、80%以上又更佳。

本發明之製造方法製造之清漆，由獲得之聚醯亞胺之著色改善，透光性優異之觀點，適於作為光學用途例如使光透過或反射而

使用之光學材料用途中使用的清漆。

本發明之製造方法製造之清漆可用於製造如下的聚醯亞胺。首先，為聚醯亞胺前驅體清漆時，可藉由將聚醯亞胺前驅體進行脫水閉環反應(醯亞胺化反應)，而理想地製造聚醯亞胺。醯亞胺化之方法不特別限定，可適用公知之熱醯亞胺化、化學醯亞胺化之方法。又，為聚醯亞胺清漆之情形，藉由使聚醯亞胺清漆所含之有機溶劑加熱蒸發、減壓蒸發，或使聚醯亞胺析出，可獲得聚醯亞胺。獲得之聚醯亞胺之形態，不特別限定，例如膜、聚醯亞胺膜與其他基材之疊層體、塗覆膜、粉末、中空珠粒、成型體、發泡體等為較佳。

【實施例】

以下依實施例及比較例進一步說明本發明。又，本發明不限於以下實施例。

<<A 部分之實施例>>

以下各例的評價係依以下方法進行。

聚醯亞胺前驅體之評價

[清漆固體成分]

於鋁製培養皿中稱取聚醯亞胺前驅體溶液 1g，於 200℃ 之熱風循環烘箱中進行 2 小時加熱，除去固體成分以外成分，從殘留成分的質量求出清漆固體成分(加熱殘留成分質量%)。

[旋轉黏度]

使用東機產業製 TV-22 E 型旋轉黏度計，於溫度 25℃ 以剪切速度 20sec⁻¹ 求取聚醯亞胺前驅體溶液之黏度。

[對數黏度]

將 0.5g/dL 聚醯亞胺前驅體之 N,N-二甲基乙醯胺溶液，使用 Ubbelohde 黏度計於 30℃ 進行測定，求取對數黏度。

[溶劑純度]

使用島津製作所製 GC-2010，依以下條件進行測定。純度(GC)係由峰部面積分率求出。

管柱： J&W 公司製 DB-FFAP 0.53mmID×30m

溫度：40°C(保持 5 分鐘)+40°C~250°C(10 分/分)+250°C(保持 9 分鐘)

注入口溫度：240°C

檢測器溫度：260°C

載流氣體：氮氣 10ml/分

注入量：1μL

聚醯亞胺膜之評價

[透光率]

使用大塚電子製 MCPD-300，測定膜厚約 10μm 之聚醯亞胺膜於 400nm 之透光率。

[彈性係數、斷裂伸長率]

將膜厚約 10μm 之聚醯亞胺膜打孔成 IEC450 規格的啞鈴形狀，作為試片，使用 ORIENTEC 公司製 TENSILON，設定夾頭間為 30mm、拉伸速度為 2mm/min，測定起始彈性係數、斷裂伸長率。

[熱膨脹係數(CTE)]

將膜厚約 10μm 之聚醯亞胺膜切成寬 4mm 之短冊狀，作為試片，使用島津製作所製 TMA-50，設定夾頭間長 15mm、負荷 2g、昇溫速度 20°C/min，升溫至 300°C。從獲得之 TMA 曲線，求出 50°C 至 200°C 之平均熱膨脹係數。

[動態黏彈性測定]

將膜厚約 10μm 之聚醯亞胺膜切成短冊狀，作為試片，使用 TA Instruments 公司製固體黏彈性分析儀 RSAIII，依以下條件進行測定。

測定模式：拉伸模式

拂掠型(SWEEP TYPE)：溫度梯度 3°C/min 浸泡時間 0.5min

頻率：10Hz (62.8rad/sec)

應變：0.2~2%

溫度範圍：25°C~測定極限

氣體氛圍：氮氣流中

[實施例 A1]

於反應容器中放入反式-1,4-二胺基環己烷(以下有時簡稱為 t-DACH)10.82g(0.0947 莫耳)，溶解於經過使用分子篩脫水的 N,N-二甲基乙醯胺(以下有時簡稱為 DMAc)313.0g。於該溶液中緩慢加入 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(以下有時簡稱為 s-BPDA)26.48g(0.090 莫耳)與 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐(以下有時簡稱為 a-BPDA)1.394g(0.0047 莫耳)，加熱至 120°C，於約 5 分鐘時確認鹽開始溶解後，急速冷卻至室溫，維持該狀態於室溫攪拌 8 小時，獲得均勻且黏稠的共聚合聚醯亞胺前驅體溶液組成物。

將獲得之聚醯亞胺前驅體溶液組成物塗佈於玻璃基板，以此狀態在基板上，於 120°C 加熱 1 小時、150°C 加熱 30 分鐘、200°C 加熱 30 分鐘，其次最終升溫到 400°C，進行熱醯亞胺化，獲得無色透明的共聚合聚醯亞胺/玻璃疊層體。其次，將獲得之共聚合聚醯亞胺/玻璃疊層體浸泡於水後剝離，獲得膜厚約 10 μ m 之共聚合聚醯亞胺膜。測定該膜之特性，結果如表 A1。

[實施例 A2]

於反應容器中放入反式-1,4-二胺基環己烷 6.851g(0.06 莫耳)，溶於使用分子篩脫水之 N,N-二甲基乙醯胺 220.5g。於該溶液中緩慢加入 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 15.89g(0.054 莫耳)與 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐 1.765g(0.006 莫耳)，加熱至 120°C，於約 5 分鐘確認鹽開始溶解後，急速冷卻至室溫，於此狀態於室溫攪拌 8 小時，獲得均勻且黏稠的共聚合聚醯亞胺前驅體溶液組成物。

將獲得之聚醯亞胺前驅體溶液組成物塗佈於玻璃基板，以此狀態在基板上，於 120°C 加熱 1 小時、150°C 加熱 30 分鐘、200°C 加熱 30 分鐘，其次最終升溫到 400°C，進行熱醯亞胺化，獲得無色透明的共聚合聚醯亞胺/玻璃疊層體。其次，將獲得之共聚合聚醯亞胺/玻璃疊層體浸泡於水後剝離，獲得膜厚約 10 μ m 之共聚合聚醯亞胺膜。測定該膜之特性，結果如表 A1。

[實施例 A3]

於反應容器中裝入反式-1,4-二胺基環己烷 2.28g(0.02 莫耳)，溶於使用分子篩脫水之 N,N-二甲基乙醯胺(以下若無特別記載，係使用純度(GC)99.99%之高純度 DMAc。)73.51g 後，於該溶液中緩慢加入 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 4.71g(0.016 莫耳)與 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐 1.18g(0.004 莫耳)，於 25°C 攪拌 24 小時。獲得均一且黏稠的聚醯亞胺前驅體溶液組成物。

將獲得之聚醯亞胺前驅體溶液組成物塗佈於玻璃基板，以此狀態在基板上，於 120°C 加熱 1 小時、150°C 加熱 30 分鐘、200°C 加熱 30 分鐘，其次最終升溫到 400°C，進行熱醯亞胺化，獲得無色透明的共聚合聚醯亞胺/玻璃疊層體。其次，將獲得之共聚合聚醯亞胺/玻璃疊層體浸泡於水後剝離，獲得膜厚約 10 μ m 之共聚合聚醯亞胺膜。測定該膜之特性，結果如表 A1。

[實施例 A4]

將反式-1,4-二胺基環己烷 3.00g(0.026 莫耳)於氮氣氛圍下溶於 N,N-二甲基乙醯胺 52.39g。其次，添加 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 6.18g(0.021 莫耳)、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐 1.55g(0.005 莫耳)。於 40°C 攪拌，於 80 分鐘後所有固體溶解。再攪拌 8 小時，獲得黏稠的聚醯亞胺前驅體。

[實施例 A5]

將反式-1,4-二胺基環己烷 3.00g(0.026 莫耳)於氮氣氛圍下溶於 N-甲基吡咯烷酮(以下若無特別記載，使用純度(GC)99.96%者。以下有時簡稱為 NMP)52.38g。其次，添加 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 6.18g(0.021 莫耳)、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐 1.55g(0.005 莫耳)。於 40°C 攪拌，135 分鐘後所有固體溶解。再者，攪拌 8 小時，獲得黏稠的聚醯亞胺前驅體。

[實施例 A6]

於反應容器中，將反式-1,4-二胺基環己烷 3.00g(0.026 莫耳)於氮氣氛圍下溶於 N,N-二甲基乙醯胺 60.35g。之後，加入 N,O-雙(三甲基矽基)乙醯胺 5.55g(0.0273 莫耳)，於 80°C 攪拌 2 小時，進

行矽基化。將該溶液冷卻至 40°C 後，添加 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 6.77g(0.023 莫耳)、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐 0.88g(0.003 莫耳)。於 40°C 攪拌，於 1 小時以內所有固體溶解。再於 40°C 攪拌 8 小時，獲得均一且黏稠的共聚合聚醯亞胺前驅體溶液組成物。

將獲得之聚醯亞胺前驅體溶液塗佈於玻璃基板，於氮氣氛圍下(氧濃度 200ppm 以下)，以此狀態在基板上，於 120°C 加熱 1 小時、150°C 加熱 30 分鐘、200°C 加熱 30 分鐘，其次於 350°C 加熱 3 分鐘，進行熱醯亞胺化，獲得無色透明的共聚合聚醯亞胺/玻璃疊層體。其次，將獲得之共聚合聚醯亞胺/玻璃疊層體浸泡於水後剝離，獲得膜厚約 10 μ m 之共聚合聚醯亞胺膜。測定該膜之特性，結果如表 A1。

[比較例 A1]

於反應容器中裝入反式-1,4-二胺基環己烷 2.284g(0.02 莫耳)，溶於使用分子篩脫水之 N,N-二甲基乙醯胺(泛用品)73.51g 後，於該溶液中緩慢加入 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 5.884g(0.02 莫耳)，加熱至 120°C，於約 5 分鐘確認鹽開始溶解後，急速冷卻至室溫，於此狀態於室溫攪拌 8 小時。於反應容器之壁面確認有白色析出物，但藉由加壓過濾，獲得均一且黏稠的聚醯亞胺前驅體溶液組成物。

將獲得之聚醯亞胺前驅體溶液塗佈於玻璃基板，以此狀態在基板上，於 120°C 加熱 1 小時、150°C 加熱 30 分鐘、200°C 加熱 30 分鐘，最終升溫至 400°C，進行熱醯亞胺化，獲得膜厚約 10 μ m 之無色透明的聚醯亞胺膜。測定該膜之特性，結果如表 A1。

[比較例 A2]

於反應容器中裝入反式-1,4-二胺基環己烷 2.284g(0.02 莫耳)，溶於使用分子篩脫水之 N,N-二甲基乙醯胺 73.51g 後，於該溶液中緩慢加入 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 5.884g(0.02 莫耳)，於 25°C 攪拌 48 小時。該溶液有白色固體之不溶成分，未獲得均勻的聚醯亞胺前驅體溶液。

[比較例 A3]

將反式-1,4-二胺基環己烷 3.00g(0.026 莫耳)於氮氣氛圍下溶於 N,N-二甲基乙醯胺 52.39g。其次，添加 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 7.73g(0.026 莫耳)。於 40°C 攪拌，於 16 小時後所有固體溶解。再攪拌 8 小時，獲得黏稠的聚醯亞胺前驅體。

[比較例 A4]

將反式-1,4-二胺基環己烷 3.00g(0.026 莫耳)於氮氣氛圍下溶於 N-甲基吡咯烷酮(純度(GC) 99.62%) 52.38g。其次，添加 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 7.73g(0.026 莫耳)。於 40°C 攪拌，於 11 小時後所有的固體溶解。再攪拌 8 小時，獲得黏稠的聚醯亞胺前驅體。

【表 1】
表 A1

	實施例 A1	實施例 A2	實施例 A3	實施例 A4	實施例 A5	實施例 A6	比較例 A1	比較例 A2	比較例 A3	比較例 A4
聚醯亞胺前驅體										
胺成分	t-DACH(1.00)	t-DACH(1.00)	t-DACH(1.00)	t-DACH(1.00)	t-DACH(1.00)	t-DACH(1.00)	t-DACH(1.00)	t-DACH(1.00)	t-DACH(1.00)	t-DACH(1.00)
羧酸成分	s-BPDA(0.95)	s-BPDA(0.90)	s-BPDA(0.80)	s-BPDA(0.80)	s-BPDA(0.80)	s-BPDA(0.90)	s-BPDA(1.00)	s-BPDA(1.00)	s-BPDA(1.00)	s-BPDA(1.00)
	a-BPDA(0.05)	a-BPDA(0.10)	a-BPDA(0.20)	a-BPDA(0.20)	a-BPDA(0.20)	a-BPDA(0.10)				
矽基化劑成分						BSA(1.05)				
單體濃度 (wt%)	10	10	10	17	17	15	10	10	17	17
聚合條件 (溶劑)	120°C×5min +25°C×8hr (泛用 DMAc)	120°C×5min +25°C×8hr (泛用 DMAc)	25°C×24hr (高純度 DMAc)	40°C×80min 溶解 +40°C×8hr (高純度 DMAc)	40°C×135min 溶解 +40°C×8hr (高純度 NMP)	40°C×1hr 溶解 +40°C×8hr (高純度 DMAc)	120°C×5min +25°C×8hr (泛用 DMAc)	25°C×48hr (高純度 DMAc)	40°C×16hr 溶解 +40°C×8hr (高純度 DMAc)	40°C×11hr 溶解 +40°C×8hr (泛用 NMP)
對數黏度 (dL/g)	1.20	1.64	1.02	0.76	1.03	1.60	1.26	為不溶物，故 無法測定	1.20	1.29
聚醯亞胺膜										
透光率(%)	62	67	81	81	71	80	70	-	72	59
彈性係數(GPa)	5.7	4.9	3.8	3.6	4.3	5.5	7.5	-	8.2	7.7
斷裂伸長率(%)	17.8	18.4	11	8.2	8.5	24.5	4.3	-	2.4	2.5
線熱膨脹係數 (ppm/K)	17.8	19.9	22.5	29	27	9.9	7.9	-	7.9	8.8

註)成分記載後之括弧代表莫耳比。

從表 A1 所示結果可知，本發明之共聚合聚醯亞胺前驅體，藉由共聚合，可在 25°C 的溫和條件聚合，另一方面，確認於聚合溫度 40°C 可於短時間獲得均勻溶液。再者，從該聚合聚醯亞胺前驅體獲得之共聚合聚醯亞胺，製成膜時具有優異的透光性、低線熱膨脹係數，同時，相較於比較例 A1 具有充分大的斷裂伸長率。

再者，可知：聚醯胺酸矽酯型之共聚合聚醯亞胺前驅體(實施例 A6)，相較於聚醯胺酸之共聚合聚醯亞胺前驅體(實施例 A2)，製成聚醯亞胺膜時之線熱膨脹係數可以更低。

以下各例使用之原材料之簡稱、純度、前處理等，如下所示。(沒有特別記載前處理等時，係不進行前處理等而使用。)

t-DACH：將反式-1,4-二胺基環己烷 純度(GC) 99.1%進行過再結晶精製或昇華精製。

t-1,2-DACH：使用反式-1,2-二胺基環己烷 純度(GC) 99.9%。

s-BPDA：3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 純度 99.9%(開環後 3,3',4,4'-聯苯四羧酸以 HPLC 分析求得之純度)、酸酐化率 99.8%、Na、K、Ca、Al、Cu、Si：各<0.1ppm、Fe：0.1ppm、Cl：<1ppm，使用加入同質量 N-甲基-2-吡咯烷酮，於室溫下攪拌 3 小時後，回收未溶殘留的粉末並使真空乾燥者。

a-BPDA：2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐 純度 99.6%(開環後 2,3,3',4'-聯苯四羧酸以 HPLC 分析求得之純度)、酸酐化率 99.5%、Na、K、Al、Cu、Si：各<0.1ppm、Ca，Fe：各為 0.1ppm、Cl：<1ppm，使用同質量丙酮，於室溫下 3 小時攪拌後回收未溶殘留的粉末，並使真空乾燥者。

i-BPDA：2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐純度 99.9%(開環後 2,2',3,3'-聯苯四羧酸以 HPLC 分析求得之純度)、酸酐化率 99%，使用加入同質量 N-甲基-2-吡咯烷酮並於室溫下攪拌 3 小時後，回收未溶殘留之粉末並使於真空乾燥者。

6FDA：4,4'-(2,2-六氟異伸丙基)二鄰苯二甲酸二酐純度 99.77%(以 H-NMR 求出之純度)

ODPA：4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐純度 99.9%(開環後 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸以 HPLC 分析求出之純度)、酸酐化率 99.7%

DPSDA：4,4'-(二甲基矽氮基)二鄰苯二甲酸二酐 純度 99.8%(HPLC 分析)

BTDA：3,3',4,4'-二苯酮羧酸二酐 純度 97%以上

PMDA：將苯均四酸二酐 純度 97%以上以乙酸酐再結晶。

s-BPTA：3,3',4,4'-聯苯四羧酸

DMAc：N,N-二甲基乙醯胺 蒸餾精製品 純度(GC)高純度品 99.99%

NMP：N-甲基-2-吡咯烷酮 純度(GC) 高純度品 99.96%、泛用品 99.62%

[實施例 A7]

於經氮氣取代之反應容器中裝入 t-DACH 1.40g(12.2 毫莫耳)，加入經過使用分子篩脫水的 N,N-二甲基乙醯胺 36.6g，加熱於 60°C 並溶解。於該溶液中緩慢加入 s-BPDA 3.46g(11.8 毫莫耳)與 a-BPDA 0.09g(0.3 毫莫耳)，升溫至 70°C 並攪拌。於旋轉黏度超過 5Pa·sec 之時點，加入 s-BPTA 0.03g(0.1 毫莫耳)，再攪拌 2 小時，獲得均勻且黏稠的聚醯亞胺前驅體溶液。測定該聚醯亞胺前驅體溶液之特性，結果如表 A2。將其以 PTFE 製濾膜過濾，用於膜之製作。

將獲得之聚醯亞胺前驅體溶液塗佈於玻璃基板，於氮氣氛圍下(氧濃度 200ppm 以下)，以此狀態在基板上，於 120°C 加熱 1 小時、150°C 加熱 30 分鐘、200°C 加熱 30 分鐘，其次於 350°C 加熱 3 分鐘，進行熱處理而實施熱醯亞胺化，獲得無色透明的共聚合聚醯亞胺/玻璃疊層體。其次，將獲得之共聚合聚醯亞胺/玻璃疊層體浸於水後剝離，獲得膜厚約 10μm 之共聚合聚醯亞胺膜。測定該膜之特性，結果如表 A2。

[實施例 A8]

於經過氮氣取代之反應容器中，裝入作為二胺成分之 t-DACH 1.40g(12.2 毫莫耳)，溶於使用分子篩脫水之 N,N-二甲基乙醯胺，

其量為使加入的單體(二胺成分與羧酸成分之總和)成為 15 質量%之量(28.4g)。將該溶液加熱至 50°C，緩慢加入 s-BPDA 3.24g(11.0 毫莫耳)與 a-BPDA 0.35g(1.2 毫莫耳)。於 50°C 攪拌 8 小時，獲得均勻且黏稠的聚醯亞胺前驅體溶液。測定該聚醯亞胺前驅體溶液之特性，結果如表 A2。將該方法得到之聚醯亞胺前驅體溶液以 PTFE 製濾膜過濾，用於膜之製作。

將獲得之聚醯亞胺前驅體溶液塗佈於玻璃基板，於氮氣氛圍下(氧濃度 200ppm 以下)，以此狀態在基板上，於 120°C 加熱 1 小時、150°C 加熱 30 分鐘、200°C 加熱 30 分鐘，其次升溫至 350°C 加熱 5 分鐘，進行熱處理而實施熱醯亞胺化，獲得無色透明的聚醯亞胺/玻璃疊層體。其次，將獲得之聚醯亞胺/玻璃疊層體浸於水後剝離，獲得膜厚約 10 μ m 之聚醯亞胺膜。測定該膜之特性，結果如表 A2。

[實施例 A9~15]

二胺成分、羧酸成分使用表 A2 記載之莫耳量、為溶劑之 N,N-二甲基乙醯胺使用使各加入之單體總質量(二胺成分與羧酸成分之總和)成為 15 質量%之量，除此以外，與實施例 A8 同樣進行，獲得聚醯亞胺前驅體溶液、共聚合聚醯亞胺膜。測定該聚醯亞胺前驅體溶液、共聚合聚醯亞胺膜之特性，結果如表 A2。

[實施例 A16~17]

二胺成分、羧酸成分使用表 A2 記載之莫耳量、溶劑使用於實施例 A16 中以 GC 分析求得之純度 99.96%之 N-甲基-2-吡咯烷酮、實施例 A17 中以 GC 分析求得之純度 99.62%、N-甲基-2-吡咯烷酮，使用量為使加入之單體總質量(二胺成分與羧酸成分之總和)成為 12 質量%之量，除此以外，與實施例 A8 同樣進行，獲得聚醯亞胺前驅體溶液、共聚合聚醯亞胺膜。測定該聚醯亞胺前驅體溶液、共聚合聚醯亞胺膜之特性，結果如表 A2。

[比較例 A5]

於經過氮氣取代之反應容器中，裝入作為二胺成分之 t-DACH 10 毫莫耳(1.14g)，加入經過使用分子篩脫水之 N,N-二甲基乙醯

胺，其量為加入單體(二胺成分與羧酸成分之總和)成為 15 質量%之量(22.7g)並溶解。於該溶液中緩慢加入作為羧酸成分的 s-BPDA 9 毫莫耳(2.65g)與 PMDA 1 毫莫耳(0.218g)，升溫至 50°C 並攪拌 12 小時。該溶液有白色固體之不溶成分，未獲得均勻的聚醯亞胺前驅體溶液。

【表 2】

表 A2

	實施例 A7	實施例 A8	實施例 A9	實施例 A10	實施例 A11	實施例 A12	實施例 A13	實施例 A14	實施例 A15	實施例 A16	實施例 A17	比較例 A5
聚醯亞胺前驅體												
胺成分 (毫莫耳)	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	11	12.2	12.2	10
									1.2			
羧酸成分 (毫莫耳)	11.8	11	11	11	11	11	11	11	11.9	11.9	11.9	9
	0.3	1.2						0.6	0.3	0.3	0.3	
			1.2									
				1.2								
					1.2							
						1.2						
							1.2					1
清漆固體成分(wt%)	0.1											
	11	14	14	12	13	14	13	11	14	11	11	
	8.0	165	51	30	43	20	1.8	1.4	70	7.3	3.9	
	1.32	1.60	1.36	1.54	1.42	1.24	0.88	0.98	1.45	1.24	1.05	有不溶成分
聚醯亞胺膜												
400nm 透光率(%)	80	80	81	80	71	81	60	81	75	73	67	
彈性係數(GPa)	6.4	5.5	4.7	5.5	6.8	5.8	6.2	6.4	5.4	7.0	7.8	
斷裂伸長率(%)	17	16	13	10	9	10	11	9	9	12	10	
線熱膨脹係數(ppm/K)	8	14	19	21	12	20	11	10	18	16	16	

從表 A2 所示結果可知，由本發明之聚合聚醯亞胺前驅體獲得之共聚合聚醯亞胺，具有優異透光性、低線熱膨脹係數，且相較於比較例 A1 具有充分大的斷裂伸長率。

再者，就羧酸成分而言使用 s-BPDA、PMDA 之比較例 A5，未獲得均勻的聚醯亞胺前驅體溶液，相對於此，實施例 A14 中，於 s-BPDA 與 a-BPDA 之共聚合進一步將作為第 3 羧酸成分之 PMDA 進行共聚合，藉此可獲得均勻之聚醯亞胺前驅體溶液。

相較於使用純度(GC)低之溶劑的實施例 A17，使用高純度溶劑之實施例(與使用相同原料單體之系統比較)，可達成高透光率。

實施例 A8、9、14 獲得之聚醯亞胺膜之動態黏彈性測定之結果(儲存彈性係數 E' 、損失彈性係數 E'' 、 $\tan\delta$)各如圖 1~3 所示，由該結果，從 $\tan\delta$ 之極大點求出之玻璃轉移溫度、玻璃轉移溫度上的儲存彈性係數的極小值、於儲存彈性係數的極小值的溫度以上的彈性係數的極大值，如表 A3。

【表 3】

表 A3

		實施例 A8	實施例 A9	實施例 A14
玻璃轉移	溫度(°C)	364	359	334
	$\tan\delta$ 最大值	0.21	0.32	0.25
於玻璃轉移溫度以上的 儲存彈性係數的極小點	儲存彈性係數(GPa)	*	0.18	0.26
	溫度(°C)		392	395
於儲存彈性係數極小以上之溫度 的儲存彈性係數的極大點	儲存彈性係數(GPa)	*	0.22	0.35
	溫度(°C)		434	443

* 由於係單純減少，無極小・極大點

實施例 A9、14 中，於儲存彈性係數之極小值之溫度以上出現儲存彈性係數之極大，故推測已形成交聯構造，該結果，由防止在

高溫區域之彈性係數降低的觀點，確認適於高溫處理。

依照 A 部分揭示之發明，可於溫和條件安定進行共聚合聚醯亞胺前驅體之製造，再者，可提供兼具優異透明性、高耐熱性、高玻璃轉移溫度、及低熱線膨脹係數，且具耐彎折性(韌性，亦即足夠大的斷裂伸長率)的共聚合聚醯亞胺。本發明之聚醯亞胺，尤適於在可撓性顯示器或觸控面板等顯示裝置中作為透明性基材。

<<B 部分之實施例>>

以下各例中的評價以下列方法實施。

[對數黏度]、[透光率]、[彈性係數、斷裂伸長率]、及[熱膨脹係數(CTE)]，以於 A 部分所說明之方法評價。

[實施例 B1]

於反應容器中裝入反式-1,4-二胺基環己烷(以下有時簡稱為 t-DACH) 3.220g(0.0282 莫耳)，溶於經過使用分子篩脫水之 N,N-二甲基乙醯胺(以下有時簡稱為 DMAc)103.7g 後，以注射針筒加入 N,O-雙(三甲基矽基)乙醯胺 6.281g(0.0296 莫耳)，於 80°C 攪拌 2 小時進行矽基化。於該溶液中緩慢加入 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(以下有時簡稱為 s-BPDA)8.272g(0.0281 莫耳)，於室溫攪拌 8 小時，藉此獲得均勻且黏稠的聚醯亞胺前驅體溶液。

將獲得之聚醯亞胺前驅體溶液塗佈於玻璃基板，於此狀態在基板上於 120°C 加熱 1 小時、150°C 加熱 30 分鐘、200°C 加熱 30 分鐘，其次升溫至 400°C，進行熱醯亞胺化，獲得聚醯亞胺/玻璃疊層體。再將聚醯亞胺/玻璃疊層體浸於水後剝離，獲得膜厚約 10 μ m 之聚醯亞胺膜，並測定聚醯亞胺膜之特性。

結果如表 B1。

[實施例 B2]

於反應容器中將反式-1,4-二胺基環己烷 3.00g(0.026 莫耳)於氮氣氛圍下溶於 N,N-二甲基乙醯胺 60.35g。之後，加入 N,O-雙(三甲基矽基)乙醯胺 5.55g(0.0273 莫耳)，於 80°C 攪拌 2 小時進行矽基化。將該溶液冷卻至 40°C 後，添加 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐

6.77g(0.023 莫耳)、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐 0.88g(0.003 莫耳)。於 40°C 攪拌，於 1 小時以內所有固體溶解。再於 40°C 攪拌 8 小時，獲得均勻且黏稠的共聚合聚醯亞胺前驅體溶液組成物。

將獲得之聚醯亞胺前驅體溶液塗佈於玻璃基板，於氮氣氛圍下(氧濃度 200ppm 以下)於此狀態在基板上於 120°C 加熱 1 小時、150°C 加熱 30 分鐘、200°C 加熱 30 分鐘，其次於 350°C 加熱 3 分鐘，進行熱處理而實施熱醯亞胺化，獲得無色透明的共聚合聚醯亞胺/玻璃疊層體。其次，將獲得之共聚合聚醯亞胺/玻璃疊層體浸於水後剝離，獲得膜厚約 10 μ m 之共聚合聚醯亞胺膜。測定該膜之特性，結果如表 B1。

[比較例 B1]

於反應容器中裝入反式-1,4-二胺基環己烷 2.284g(0.02 莫耳)，溶於經過使用分子篩脫水之 N,N-二甲基乙醯胺 73.51g 後，於該溶液中緩慢加入 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 5.884g(0.02 莫耳)，於室溫攪拌 8 小時。

但是，該反應溶液維持白濁，未獲得均勻的聚醯亞胺前驅體溶液。

結果如表 B1。

[比較例 B2]

於反應容器中裝入反式-1,4-二胺基環己烷 6.85g(0.06 莫耳)，溶於經過使用分子篩脫水之 N,N-二甲基乙醯胺 98.02g 後，於該溶液中緩慢加入 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 17.65g(0.06 莫耳)，加熱至 120°C，於約 5 分鐘確認鹽開始溶解後，急速冷卻至室溫，於此狀態於室溫攪拌 8 小時。

但是，該反應溶液有白色沉澱物殘留，未獲得均勻的聚醯亞胺前驅體溶液。

結果如表 B1。

[比較例 B3]

於反應容器中裝入反式-1,4-二胺基環己烷 2.284g(0.02 莫

耳)，溶於經過使用分子篩脫水之 N,N-二甲基乙醯胺 73.51g 後，於該溶液中緩慢加入 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 5.884g(0.02 莫耳)，加熱至 120°C，於約 5 分鐘確認鹽開始溶解後，急速冷卻至室溫，於此狀態於室溫攪拌 8 小時。

該反應溶液中確認在反應容器的壁面有白色析出物，但藉由加壓過濾，獲得均勻且黏稠的聚醯亞胺前驅體溶液。

將該聚醯亞胺前驅體清漆塗佈於玻璃基板，於室溫進行 1 小時真空乾燥，以此狀態於基板上於 120°C 加熱 1 小時、150°C 加熱 30 分鐘、200°C 加熱 30 分鐘，其次升溫至 400°C，進行熱醯亞胺化，獲得聚醯亞胺/玻璃疊層體。再將聚醯亞胺/玻璃疊層體浸於水後剝離，獲得膜厚約 10 μ m 之聚醯亞胺膜，測定聚醯亞胺膜的特性。

結果如表 B1。

[比較例 B4]

於反應容器中裝入反式-1,4-二胺基環己烷 6.851g(0.06 莫耳)，溶於經過使用分子篩脫水之 N,N-二甲基乙醯胺 220.5g。於該溶液中緩慢加入 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 15.89g(0.054 莫耳)與 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐 1.765g(0.006 莫耳)，加熱至 120°C，於約 5 分鐘確認鹽開始溶解後，急速冷卻至室溫，於此狀態於室溫攪拌 8 小時，獲得均勻且黏稠的共聚合聚醯亞胺前驅體溶液組成物。

將獲得之聚醯亞胺前驅體溶液組成物塗佈於玻璃基板，以此狀態於基板上，於 120°C 加熱 1 小時、150°C 加熱 30 分鐘、200°C 加熱 30 分鐘，其次最終升溫至 400°C，進行熱醯亞胺化，獲得無色透明的共聚合聚醯亞胺/玻璃疊層體。其次，將獲得之共聚合聚醯亞胺/玻璃疊層體浸於水後剝離，獲得膜厚約 10 μ m 之共聚合聚醯亞胺膜。測定該膜之特性，結果如表 B1。

【表 4】

表 B1

			實施例 B1	實施例 B2	比較例 B1	比較例 B2	比較例 B3	比較例 B4
聚醯亞胺前驅體								
化學組成	二胺成分	t-DACH	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
		矽基化劑	BSA	1.05	1.05			
	酸成分	s-BPDA	1.00	0.90	1.00	1.00	1.00	0.90
		a-BPDA		0.10				0.10
單體濃度(wt%)			10	15	10	20	10	10
聚合溫度條件(°C)			25°Cx8hr	40°Cx1hr +40°Cx8hr	25°Cx8hr	120°Cx5min +25°Cx8hr	120°Cx5min +25°Cx8hr	120°Cx5min +25°Cx8hr
聚合反應後之狀態 (目視觀察)			均勻溶解	均勻溶解	不均勻	不均勻	不均勻 (過濾後均勻)	均勻溶解
對數黏度(dL/g)			1.98	1.60	-	-	1.26	1.64
聚醯亞胺膜之評價結果								
400nm 透光率(%)			66	80	-	-	70	67
彈性係數(GPa)			6.9	5.5	-	-	7.5	4.9
斷裂伸長率(%)			11.0	24.5	-	-	4.3	18.4
線熱膨脹係數 (ppm/K)			10.1	9.9	-	-	7.9	19.9

註：化學組成欄之數值代表莫耳比。

從表 B1 所示結果可知，本發明之聚醯亞胺前驅體，由於不會發生析出等，可於溫和條件聚合，適於實際的工業製造。又，獲得之聚醯亞胺膜，係具有優異透光性、足夠斷裂伸長率、低線熱膨脹係數者。實施例 B2 中，藉由使用多種酸成分，確認可兼具更優異透光性、高斷裂伸長率，及低線熱膨脹係數。

依照 B 部分揭示之發明，可以用適於實際工業製造之製造方法製造，可獲得操作性或保存安定性良好之使用脂環二胺之聚醯亞胺前驅體。從該聚醯亞胺前驅體獲得之聚醯亞胺，兼具有高透明性、高玻璃轉移溫度、低線熱膨脹係數、及充分的強韌度，故尤適於作為液晶顯示器、EL 顯示器、電子紙等顯示裝置用之玻璃基板代替用塑膠基板。

<<C 部分之實施例>>

以下各例使用之原材料如下。

2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐(a-BPDA)：宇部興產(股)公司製 純度 99.6%(開環後之 2,3,3',4'-聯苯四羧酸以 HPLC 分析求出之純度)、酸酐化率 99.5%

1,3-雙(4-胺基苯甲醯基氧)苯(13P-BABB)：三國製藥工業(股)公司製，使用經活性碳處理後昇華精製者。

各溶劑：和光純藥(股)公司製 相當於特級或 1 級之產品

2N 氫氧化鈉水溶液：東京化成(股)公司製氫氧化鈉水溶液

以下各例之評價以下列方法進行。

2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐(a-BPDA)之評價

[25°C 之 a-BPDA 之溶解度]

於玻璃製容器中裝入純度 99.6%、酸酐化率 99.5%之 a-BPDA 粉末 10.0g、溶劑 20.0g，於 25°C 充分攪拌 3 小時。將未溶殘留的 a-BPDA 使用 Advantec 製濾紙 5A 分濾，獲得 a-BPDA 飽和溶液。將 a-BPDA 飽和溶液 5g 放入鋁製培養皿，於 80°C 加熱 1 小時、200°C 加熱 1 小時。從加熱後殘留成分求出飽和溶液中所含之 a-BPDA 之質量，計算溶解度。

[透光率]

將既定量之 a-BPDA 粉末溶於 2 當量之氫氧化鈉水溶液，獲得

10 質量%水溶液。使用大塚電子製 MCPD-300、光路長 1cm 之標準比色管，以 2 當量氫氧化鈉水溶液作為背景值，測定 10 質量%a-BPDA 粉末/2 當量氫氧化鈉水溶液於 400nm 之透光率。

聚醯亞胺前驅體之評價

[對數黏度]

與 A 部分同樣進行測定。

[透光率]

將聚醯亞胺前驅體以 N,N-二甲基乙醯胺稀釋成 10 質量%之聚醯亞胺前驅體溶液。使用大塚電子製 MCPD-300、光路長 1cm 之標準比色管，以 N,N-二甲基乙醯胺作為背景值，測定 10 質量%之聚醯亞胺前驅體溶液於 400nm 之透光率。

聚醯亞胺之評價

針對[透光率]、[彈性係數]、[熱膨脹係數(CTE)]，與 A 部分同樣進行測定。

[實施例 C1]

於玻璃製容器中裝入原料之 a-BPDA 粉末 10.0g、作為溶劑之二甲基亞砜 10.0g，於 25°C 充分攪拌 3 小時。將其分濾溶液、獲得之粉末於 100°C 進行 2 小時真空乾燥，獲得著色減少的 a-BPDA 粉末。使用之溶劑之溶解度、獲得之 a-BPDA 粉末之透光率或回收率之結果如表 C1。

[實施例 C2~5]

將溶劑改為表 C1 記載之溶劑，除此以外，與實施例 C1 同樣進行，獲得著色減少的 a-BPDA 粉末。使用之溶劑之溶解度、獲得之 a-BPDA 粉末之透光率或回收率的結果如表 C1。

[比較例 C1]

進行本發明之精製方法前之原料之 a-BPDA 粉末之透光率如表 C1。

[比較例 C2~3]

溶劑改為表 C1 記載之溶劑，除此以外與實施例 C1 同樣進行，獲得 a-BPDA 粉末。使用之溶劑之溶解度、獲得之 a-BPDA 粉末之透光率或回收率之結果如表 C1。

[比較例 C4]

於玻璃製容器中裝入原料之 a-BPDA 10.0g、乙酸酐 90.0g，於 120°C 攪拌 3 小時，所有 a-BPDA 溶解。加熱溶解時確認對於溶液有著色。於攪拌狀態冷卻至 25°C，使結晶析出。分濾溶液，將獲得之固體於 100°C 進行 2 小時真空乾燥。產量為 6.0g。再結晶獲得之 a-BPDA 粉末之透光率之結果如表 C1。

【表 5】

表 C1

	溶劑(或精製方法)	於 25°C 之溶解 度 (g/100g)	回收率(%)	400nm 之透光 率(%)
實施例 C1	二甲基亞砒	32	51	98
實施例 C2	N,N-二甲基甲醯胺	36	51	97
實施例 C3	丙酮	10	88	94
實施例 C4	四氫呋喃	11	85	92
實施例 C5	丙酮/甲苯 (質量比：2/8)	1.9	92	89
比較例 C1	(未精製)			77
比較例 C2	甲苯	0.2	97	81
比較例 C3	丙酮/甲苯 (質量比：1/9)	0.8	95	84
比較例 C4	(再結晶)		60	84

從表 C1 所示結果可知，本發明之著色性減少的 a-BPDA，於 400nm 之透光率改善為 85% 以上，較佳為 90% 以上，適於作為高性能光學材料用之聚醯亞胺之原料。

[實施例 C6]

於反應容器中，加入活性碳處理後進行昇華精製之 1,3-雙(4-氨基苯甲醯基氧)苯(13p-BABB) 3.484g(0.01 莫耳)、經過使用分子篩脫水之 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc) 37.31g，於 50°C、於氮氣流下

溶解。於該溶液中緩慢加入實施例 C3 獲得之 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末(a-BPDA 粉末) 3.102g(0.01 莫耳)，於 50°C 攪拌 12 小時，獲得均勻且黏稠的聚醯亞胺前驅體溶液。

將獲得之聚醯亞胺前驅體溶液塗佈於玻璃基板，於氮氣氛圍下於 120°C 加熱 1 小時、150°C 加熱 30 分鐘、200°C 加熱 30 分鐘、350°C 加熱 5 分鐘，進行熱醯亞胺化，獲得無色透明的聚醯亞胺/玻璃疊層體。其次，將獲得之聚醯亞胺/玻璃疊層體浸於水後剝離，獲得膜厚約 10 μ m 之聚醯亞胺膜。測定該膜之特性，結果如表 C2。

[比較例 C5]

使用未經精製的原狀態的原料之 a-BPDA 粉末，除此以外與實施例 C6 同樣進行，獲得聚醯亞胺前驅體溶液、及聚醯亞胺膜。測定特性，結果如表 C2。

【表 6】

表 C2

		實施例 C6	比較例 C5
聚醯亞胺之化學組成(莫耳比)			
酸成分	a-BPDA(實施例 C3、透光率：94%)	1	
	a-BPDA(比較例 C1、透光率：77%)		1
胺成分	1,3-雙(4-胺基苯甲醯氧)苯	1	1
聚醯亞胺前驅體之評價結果			
對數黏度		0.37	0.31
聚醯亞胺膜之評價結果			
透光率(%)		74	68
彈性係數(GPa)		2.7	2.3
熱膨脹係數(ppm/K)		55	

從表 C2 所示結果可知，本發明之使用著色性減少的 a-BPDA 的聚醯亞胺膜，就膜而言之透光性有所改良。

依照 C 部分揭示之發明，能提供以簡單操作輕易獲得少著色的

2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末之精製方法、少著色的 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末，及適於作為高性能光學材料用之透光性有所改良之聚醯亞胺。

<<D 部分之實施例>>

以下各例使用之原材料如下。

3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(s-BPDA)：宇部興產(股)公司製 純度 99.9%(開環後 3,3',4,4'-聯苯四羧酸以 HPLC 分析求出之純度)、酸酐化率 99.8%

2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐(以下有時簡稱為 a-BPDA)：宇部興產(股)公司製純度 99.6%(開環後 2,3,3',4'-聯苯四羧酸以 HPLC 分析求出之純度)、酸酐化率 99.5%，使用經丙酮洗滌過者

2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐(以下有時簡稱為 i-BPDA)：CHANGZHOU WEIJIA CHEMICAL(股)公司製 純度 99.9%(開環後 2,2',3,3'-聯苯四羧酸以 HPLC 分析求出之純度)、酸酐化率 99%，使用經 NMP 洗滌過者

各溶劑：和光純藥(股)公司製 相當於特級或 1 級之產品

2N 氫氧化鈉水溶液：東京化成(股)公司製 氫氧化鈉水溶液

反式-1,4-二胺基環己烷(以下有時簡稱為 t-DACH))：

ZHEJIANG TAIZHOU QINGQUAN MEDICAL & CHEMICAL(股)公司製 純度 99.1%(GC 分析)，使用經昇華精製者

以下各例中之評價，係以下列方法進行。

3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末之評價

[25°C 之 s-BPDA 之溶解度]

於玻璃製容器裝入純度 99.9%、酸酐化率 99.8%之 s-BPDA 粉末 5.0g、溶劑 50.0g，於 25°C 充分攪拌 3 小時。將未溶殘留的 s-BPDA 以 Advantec 製濾紙 5A 分濾，獲得 s-BPDA 飽和溶液。將 s-BPDA 飽和溶液 5g 裝入鋁製培養皿，於 80°C 加熱 1 小時、200°C 加熱 1 小時。從加熱後殘存成分求出飽和溶液中所含之 s-BPDA 之質量，計算溶解度。

[透光率]

將既定量之 s-BPDA 粉末溶於 2N 氫氧化鈉水溶液，獲得 10

質量%溶液。使用大塚電子製 MCPD-300、光路長 1cm 之標準比色管，以 2N 氫氧化鈉水溶液作為背景值，測定 s-BPDA 溶液於 400nm 之透光率。

聚醯亞胺前驅體、聚醯亞胺之評價

[對數黏度]

與 A 部分同樣進行測定。

[透光率(聚醯亞胺前驅體)]

與 C 部分同樣進行測定。

針對[透光率(聚醯亞胺)]、[彈性係數、斷裂伸長率]、[熱膨脹係數(CTE)]，與 A 部分同樣進行測定。

[實施例 D1]

於玻璃製容器中裝入未精製之 s-BPDA 10.0g、作為溶劑的 N,N-二甲基甲醯胺 10.0g，於 25°C 充分攪拌 3 小時。分濾溶液，將獲得之固體於 100°C 進行 2 小時真空乾燥，獲得 s-BPDA 粉末。又，產量為 9.7g。獲得之 s-BPDA 粉末之評價結果如表 D1。

[實施例 D2~7]

將溶劑改為表 D1 記載之溶劑，除此以外與實施例 D1 同樣進行，獲得 s-BPDA 粉末。又，產量為 9.6g(實施例 D2)、9.4g(實施例 D3)、9.5g(實施例 D4)、9.6g(實施例 D5)、9.7g(實施例 D6)、9.6g(實施例 D7)。獲得之 s-BPDA 粉末之評價結果如表 D1。

[實施例 D8]

於玻璃製容器裝入 s-BPDA 20.0g、作為溶劑之 N-甲基-2-吡咯烷酮 200g，於 25°C 充分攪拌 3 小時。分濾溶液，將獲得之固體於 100°C 進行 2 小時真空乾燥，獲得 s-BPDA 粉末。產量為 15.2g。

將該 s-BPDA 粉末 5.0g 裝入玻璃製昇華裝置，減壓至 1Torr 以下，將與 s-BPDA 粉末接觸之壁底面的溫度加熱至 200~220°C，使 s-BPDA 昇華，於設置於昇華裝置上部之調溫成 25°C 的壁面，獲得已冷卻固化的 s-BPDA 結晶粉末。產量為 3.1g。獲得之 s-BPDA 粉末之評價結果如表 D1。

[比較例 D1]

未進行精製等處理之 s-BPDA 粉末之評價結果如表 D1。

[比較例 D2~3]

將溶劑改為表 D1 記載之溶劑，除此以外，與實施例 D1 同樣進行，獲得 s-BPDA 粉末。又，產量為 9.7g(比較例 D2)、9.7g(比較例 D3)。獲得之 s-BPDA 粉末之評價結果如表 D1。

[比較例 D4]

將未進行精製等處理之 s-BPDA 粉末 5.0g 裝入玻璃製昇華裝置中，與實施例 D8 同樣進行昇華。產量為 4.4g。獲得之 s-BPDA 粉末之評價結果如表 D1。

[比較例 D5]

於玻璃製容器中裝入 s-BPDA 粉末 5.0g、乙酸酐 200g，加熱回流並攪拌 3 小時使溶解。此時溶液著色為黃色。冷卻至 25℃ 並使析出。分濾溶液，將獲得之固體於 100℃ 進行 2 小時真空乾燥，獲得 s-BPDA 粉末。產量為 4.2g。獲得之 s-BPDA 粉末之評價結果如表 D1。

【表 7】

表 D1

	使用之溶劑/操作	使用之溶劑於 25℃ 之溶解度(g/100g)	獲得之 s-BPDA 粉末於 400nm 之透光率(%)
實施例 D1	N,N-二甲基甲醯胺	1.3	81
實施例 D2	N,N-二甲基乙醯胺	1.3	81
實施例 D3	N-甲基-2-吡咯烷酮	2.3	82
實施例 D4	乙腈	0.1	78
實施例 D5	丙酮	0.1	79
實施例 D6	γ-丁內酯	0.4	79
實施例 D7	四氫呋喃	0.3	79
實施例 D8	N-甲基-2-吡咯烷酮/昇華	-	91
比較例 D1	未精製	-	75
比較例 D2	甲苯	<0.1	75
比較例 D3	氯仿	<0.1	75
比較例 D4	昇華	-	72
比較例 D5	再結晶	-	3

如表 D1 所示結果可知，本發明之著色性減少的 s-BPDA，對於以 10 質量%之濃度溶解於 2 當量氫氧化鈉水溶液而獲得之溶

液，波長 400nm 之透光率超過 75%，較佳為 80%以上。

以下就四羧酸成分係含有以本發明之精製方法分離回收之 s-BPDA 而構成，二胺成分係選自於由脂肪族二胺類、具脂環構造之二胺類、及具鹵基、羰基、磺醯基中任一取代基之芳香族二胺類構成的群組而構成的聚醯亞胺，以實施例加以說明。

[實施例 D9]

於反應容器中裝入反式-1,4-二胺基環己烷(t-DACH) 1.40g(0.0122 莫耳)，溶於經過使用分子篩脫水之 N,N-二甲基乙醯胺 28.4g。將該溶液加熱至 50°C，緩慢加入實施例 D3 獲得之 s-BPDA 粉末 3.50g(0.0119 莫耳)與 a-BPDA 粉末 0.09g(0.0003 莫耳)。於 50°C 攪拌 6 小時，獲得均勻且黏稠的聚醯亞胺前驅體溶液。

將獲得之聚醯亞胺前驅體溶液塗佈於玻璃基板，於氮氣氛圍下於 120°C 加熱 1 小時、150°C 加熱 30 分鐘、200°C 加熱 30 分鐘、升溫至 350°C 並加熱 5 分鐘，實施熱醯亞胺化，獲得無色透明的聚醯亞胺/玻璃疊層體。其次，將獲得之聚醯亞胺/玻璃疊層體浸於水後剝離，獲得膜厚 10 μ m 之聚醯亞胺膜。

測定膜特性，結果如表 D2。

[實施例 D10]

使用表 D2 記載之酸成分，除此以外與實施例 D9 同樣進行，獲得聚醯亞胺前驅體溶液及聚醯亞胺膜。

測定膜特性，結果如表 D2。

[比較例 D6]

使用未進行比較例 D1 之精製之 s-BPDA 粉末作為四羧酸成分，除此以外與實施例 D9 同樣進行，獲得聚醯亞胺前驅體溶液及聚醯亞胺膜。

測定膜特性，結果如表 D2。

【表 8】

表 D2

			實施例 D9	實施例 D10	比較例 D6
化學組成	二胺成分	t-DACH	1.00	1.00	1.00
	四羧酸成分	s-BPDA(實施例 D3)	0.975	0.90	
		s-BPDA(比較例 D1)			0.975
		a-BPDA	0.025		0.025
		i-BPDA		0.10	
聚醯亞胺前驅體之評價					
對數黏度(dL/g)			1.61	1.36	1.54
400nm 穿透率(%)			90	90	89
聚醯亞胺膜之評價結果					
400nm 透光率(%)			81	81	78
彈性係數(GPa)			6.1	4.7	6.1
熱膨脹係數(ppm/K)			9.1	20	-

註：化學組成之框內代表莫耳比。-代表未施行。

如表 D2 可知，藉由使用以本發明之精製方法分離回收之 s-BPDA，獲得之聚醯亞胺之穿透性有所改善，製成膜厚 10 μ m 之膜時於 400nm 之透光率可為 80%以上。

依照 D 部分揭示之發明，不需大型設備，可提供利用於溫和條件下進行簡便操作，而輕易獲得少著色的 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末的精製方法。又，使用依照本發明之精製方法獲得之少著色的 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末，可提供透光性良好之高性能光學材料用，尤其適於作為可撓性顯示器或觸控面板等顯示裝置中的透明性基材用的聚醯亞胺。

<<E 部分之實施例>>

以下各例使用之原材料如下。

反式-1,4-二胺基環己烷：ZHEJIANG TAIZHOU QINGQUAN MEDICAL & CHEMICAL(股)公司製 純度 99.1%(GC 分析)

吸附劑：日本 Norit(股)公司製 活性碳 Norit SX Plus，以 BET 法求出之比表面積為 1100m²/g

3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(s-BPDA)：宇部興產(股)公司製 純度 99.9%(開環後 3,3',4,4'-聯苯四羧酸以 HPLC 分析求出之純度)、酸

酐化率 99.8%，使用加入同質量之 N-甲基-2-吡咯烷酮於室溫下攪拌 3 小時後，回收未溶殘留之粉末並真空乾燥者。

2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐(a-BPDA)：宇部興產(股)公司製 純度 99.6%(開環後 2,3,3',4'-聯苯四羧酸以 HPLC 分析求出之純度)、酸酐化率 99.5%，使用加入同質量之丙酮於室溫下攪拌 3 小時後，回收未溶殘留的粉末，並使真空乾燥者。

2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐(i-BPDA)：CHANGZHOU WEIJIA CHEMICAL(股)公司製 純度 99.9%(開環後 2,2',3,3'-聯苯四羧酸以 HPLC 分析求出之純度)、酸酐化率 99%，使用加入同質量之 N-甲基-2-吡咯烷酮於室溫下攪拌 3 小時後，回收未溶殘留之粉末並使真空乾燥者。

4,4'-(2,2-六氟異伸丙基)二鄰苯二甲酸二酐(6FDA)：WEY LICHEN(股)公司製 純度 99.77%(以 H-NMR 求出之純度)

4,4'-(二甲基矽氮基)二鄰苯二甲酸二酐(DPSDA)：Toray fine chemical (股)公司製純度 99.8%(HPLC 分析)

2N 氫氧化鈉水溶液：東京化成(股)公司製氫氧化鈉水溶液

各溶劑：和光純藥(股)公司製 特級或 1 級相當品

以下各例中之評價以下列方法進行。

反式-1,4-二胺基環己烷粉末之評價

[透光率]

將既定量之反式-1,4-二胺基環己烷粉末溶於純水，獲得 10 質量%溶液。使用大塚電子製 MCPD-300、光路長 1cm 之標準比色管，以純水作為背景值，測定反式-1,4-二胺基環己烷溶液於 400nm 之透光率。

聚醯亞胺前驅體、聚醯亞胺之評價

[對數黏度]

與 A 部分同樣測定。

[透光率(聚醯亞胺前驅體)]

與 C 部分同樣測定。

針對[透光率(聚醯亞胺)]、[彈性係數、斷裂伸長率]、[熱膨脹係數(CTE)]，與 A 部分同樣測定。

[實施例 E1]

於玻璃製昇華裝置中放入未精製之反式-1,4-二胺基環己烷 10.0g，減壓至 1Torr 以下。將反式-1,4-二胺基環己烷所接觸的壁底面的溫度加熱至 50°C，於調溫至 5°C 之相對面的壁頂面獲得昇華物。產量為 8.2g。該方法獲得之反式-1,4-二胺基環己烷粉末之透光率之結果如表 E1。

[實施例 E2]

於玻璃製容器放入未精製之反式-1,4-二胺基環己烷 5.0g、作為溶劑之正己烷 25g，於氮氣氛圍下於 60°C 溶解。於其中加入作為吸附劑之吸附劑(Norit SX Puls) 0.05g，於 60°C 攪拌 1 小時。保持 60°C，將吸附劑分濾，獲得無色透明的溶液。一面攪拌該溶液，一面緩慢冷卻至 25°C，使結晶析出。分濾結晶，將獲得之結晶於真空乾燥。該方法獲得之反式-1,4-二胺基環己烷粉末之透光率之結果如表 E1。

[參考例 E1]

未精製之反式-1,4-二胺基環己烷粉末之透光率如表 E1。

[參考例 E2]

於玻璃製容器中放入未精製之反式-1,4-二胺基環己烷 5.0g、作為溶劑之正己烷 25g，於 60°C 加熱溶解。以傾析除去不溶成分，冷卻至 25°C，使結晶析出。分濾結晶，將得到之結晶真空乾燥。該方法獲得之反式-1,4-二胺基環己烷粉末之透光率之結果如表 E1。

【表 9】

表 E1

	精製方法	於 400nm 之透光率(%)
實施例 E1	昇華	96
實施例 E2	吸附劑處理	96
參考例 E1	未精製	86
參考例 E2	再結晶	89

由表 E1 所示結果可知，本發明之著色減少的反式-1,4-二胺基環己烷，於 400nm 之透光率為 90% 以上，較佳為 95% 以上，適於作為光學材料用途聚醯亞胺之原料。

[實施例 E3]

於經過氮氣取代之反應容器中，加入作為二胺成分之實施例

E1 得到之反式-1,4-二胺基環己烷(t-DACH) 1.40g(0.0122 莫耳)、經過使用分子篩脫水之 N,N-二甲基乙醯胺 28.4g 並溶解。將該溶液加熱至 50°C, 於該溶液中緩慢加入 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(s-BPDA) 3.50g(0.0119 莫耳)與 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐(a-BPDA) 0.09g(0.0003 莫耳)。該溶液之單體成分(二胺成分與羧酸成分之總和)濃度為 15 質量%。將該溶液於 50°C 攪拌 6 小時, 獲得均勻且黏稠的聚醯亞胺前驅體溶液。

測定該聚醯亞胺前驅體溶液之特性, 結果如表 E2。

將獲得之聚醯亞胺前驅體溶液以 PTFE 製濾膜過濾後, 塗佈於玻璃基板, 於氮氣氛圍下依序於 120°C 加熱 1 小時、150°C 加熱 30 分鐘、200°C 加熱 30 分鐘、350°C 加熱 5 分鐘, 一面分段升溫一面進行加熱處理, 獲得無色透明的聚醯亞胺/玻璃疊層體。其次將獲得之共聚合聚醯亞胺/玻璃疊層體浸於水後剝離, 獲得膜厚 10 μ m 之聚醯亞胺膜。測定該膜之特性, 結果如表 E2。

[實施例 E4~7]

使用表 E2 記載之二胺成分與四羧酸成分, 將溶液之單體成分(二胺成分與羧酸成分之總和)濃度定為 15 質量%, 與實施例 E3 同樣進行, 獲得聚醯亞胺前驅體溶液及聚醯亞胺膜。測定特性之結果如表 E2。

[比較例 E1]

使用參考例 E1 之未精製之 t-DACH 作為胺成分, 除此以外與實施例 E3 同樣進行, 獲得聚醯亞胺前驅體溶液及聚醯亞胺膜。測定特性之結果如表 E2。

【表 10】

表 E2

		實施例 E3	實施例 E4	實施例 E5	實施例 E6	實施例 E7	比較例 E1
聚醯亞胺之原料組成							
二胺成分	t-DACH (實施例 E1)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
	t-DACH (參考例 E1)						1.00
四羧酸成分	s-BPDA	0.975	0.90	0.90			0.975
	a-BPDA	0.025		0.10			0.025
	i-BPDA		0.10				
	6FDA				1.00		
	DPSDA					1.00	
聚醯亞胺前驅體之評價							
對數黏度(dL/g)		1.61	1.36	1.29	0.79	1.37	1.42
400nm 透光率(%)		90	90	90	91	96	82
聚醯亞胺膜之評價							
400nm 透光率(%)		81	81	82	89	89	78
彈性係數(GPa)		6.1	4.7	3.8	2.8	2.6	6.3
熱膨脹係數(ppm/K)		9.1	20	-	60	72	-

註：化學組成之框內代表莫耳比。-代表未施行。

從表 E2 所示結果可知，本發明之使用著色減少之反式-1,4-二胺基環己烷粉末的聚醯亞胺，於 400nm 之透光率為 80%以上，適於作為光學材料用途之聚醯亞胺。

依照 E 部分揭示之發明，可提出著色減少之反式-1,4-二胺基環己烷粉末、及使用其作為二胺成分之著色減少之聚醯亞胺。本發明之使用著色減少之反式-1,4-二胺基環己烷粉末之聚醯亞胺，於 400nm 之透光率為 80%以上，適於作為光學材料用途之聚醯亞胺。

<<F 部分之實施例>>

以下各例使用之原材料如下。

2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐(i-BPDA)：CHANGZHOU WEIJIA CHEMICAL(股)公司製 純度 99.9%(開環後 2,2',3,3'-聯苯四羧酸以 HPLC 分析求出之純度)、酸酐化率 99%

3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(s-BPDA)：使用於宇部興產(股)公司製 純度 99.9%(開環後 3,3',4,4'-聯苯四羧酸以 HPLC 分析求出之純

度)、酸酐化率 99.8% 中加入同質量 N-甲基-2-吡咯烷酮，於室溫下攪拌 3 小時後，回收未溶殘留之粉末並真空乾燥者。

2N 氫氧化鈉水溶液：東京化成(股)公司製 氫氧化鈉水溶液
反式-1,4-二胺基環己烷(t-DACH)：使用將 ZHEJIANG
TAIZHOU QINGQUAN MEDICAL & CHEMICAL(股)公司製 純
度 99.1%(GC 分析)昇華精製後者。

1,4-雙(4-胺基苯甲醯基氧)苯(BABB)：使用將三國製藥工業(股)
公司製品經活性碳處理後、昇華精製者
以下各例之評價依以下方法進行。

[25°C 之 i-BPDA 之溶解度]

於玻璃製容器中放入純度 99.9%、酸酐化率 99% 之 i-BPDA 粉
末 5.0g、溶劑 50.0g，於 25°C 充分攪拌 3 小時。將未溶殘留的
i-BPDA 使用 Advantec 製濾紙 5A 分濾，獲得 i-BPDA 飽和溶液。
將 i-BPDA 飽和溶液 5g 放入鋁製培養皿，於 80°C 加熱 1 小時、200°C
加熱 1 小時。從加熱後殘留成分求出飽和溶液中所含之 i-BPDA 之
質量，計算溶解度。

[透光率]

將既定量之 i-BPDA 粉末溶於 2N 氫氧化鈉水溶液，獲得 10 質
量%溶液。使用大塚電子製 MCPD-300、光路長 1cm 之標準比色管，
以 2N 氫氧化鈉水溶液作為背景值，測定 i-BPDA 溶液於 400nm 之
透光率。

聚醯亞胺前驅體、聚醯亞胺之評價

[對數黏度]

與 A 部分同樣測定。

[透光率(聚醯亞胺前驅體)]

與 C 部分同樣測定。

針對[透光率(聚醯亞胺)]、[彈性係數、斷裂伸長率]、[熱膨脹
係數(CTE)]，與 A 部分同樣測定。

[實施例 F1]

於玻璃製容器中裝入 i-BPDA 10.0g、作為溶劑之二甲基亞砷
10.0g，於 25°C 充分攪拌 3 小時。分濾溶液，將獲得之固體於 100°C

進行 2 小時真空乾燥，獲得著色減少的 i-BPDA。該方法得到的 i-BPDA 之透光率之結果如表 F1。

[實施例 F2~3]

將溶劑改為表 F1 記載之溶劑，除此以外與實施例 F1 同樣進行，獲得著色減少的 i-BPDA。該方法獲得之 i-BPDA 之透光率之結果如表 F1。

[實施例 F4] 於鈍性氣體氛圍下之再結晶

於玻璃製容器中裝入 i-BPDA 10.0g、乙酸酐 150g，於氮氣流下進行加熱回流並溶解。溶解後立即於攪拌狀態冷卻至 25°C，使結晶析出。分濾溶液，將獲得之粉末於 100°C 進行 2 小時真空乾燥。產量為 7.9g。該方法獲得之 i-BPDA 之透光率結果如表 F1。

[實施例 F5] 於鈍性氣體氛圍下之再結晶

於玻璃製容器中裝入 i-BPDA 5.0g、乙酸酐 75g，於氮氣流下，加熱至 130°C 並溶解。溶解後，加入活性碳(Norit SX plus) 0.05g，攪拌 30 分鐘。將活性碳以過濾去除，於攪拌濾液之狀態冷卻至 25°C。將獲得之粉末於 100°C 進行 2 小時真空乾燥。產量為 4.1g。該方法得到之 i-BPDA 之透光率之結果如表 F1。

[實施例 F6] 於 300°C 以下之昇華

於玻璃製昇華裝置中裝入與實施例 F6 以同樣方法獲得之 i-BPDA 10.0g，減壓至 1Torr 以下。將 i-BPDA 所接觸之壁面之溫度加熱至 230~250°C，於通入 25°C 之冷卻水的玻璃面獲得昇華物。產量為 8.8g。該方法獲得之 i-BPDA 之透光率之結果如表 F1。

[實施例 F7] 於 300°C 以上之昇華

於玻璃製昇華裝置裝入與實施例 F6 以同樣方法得到的 i-BPDA 10.0g，減壓至 1Torr 以下。將 i-BPDA 所接觸之壁面之溫度加熱至 300~320°C，於通入 25°C 之冷卻水的玻璃面獲得昇華物。產量為 8.4g。該方法獲得之 i-BPDA 之透光率之結果如表 F1。

[比較例 F1]

未經精製等處理之 i-BPDA 之透光率如表 F1。

[比較例 F2]

將溶劑改為表 F1 記載之溶劑，除此以外與實施例 F1 同樣進

行，獲得 i-BPDA。該方法獲得之 i-BPDA 之透光率之結果如表 F1。
[比較例 F3] 於空氣下之再結晶

於玻璃製容器中裝入 i-BPDA 5.0g、乙酸酐 75g，於空氣氣體
氛圍下，進行 3 小時加熱回流。溶解後冷卻至 25℃，使結晶析出。
分濾溶液，將獲得之粉末於 100℃ 進行 2 小時真空乾燥。產量為
3.6g。該方法獲得之 i-BPDA 之透光率之結果如表 F1。

【表 11】

表 F1

	溶劑	於 25℃ 之 溶解度(g/100g)	於 400nm 之 透光率(%)
實施例 F1	二甲基亞碲	3.2	91
實施例 F2	N,N-二甲基乙醯胺	4.4	92
實施例 F3	N-甲基-2-吡咯烷酮	6.8	93
實施例 F4	(於氮氣中再結晶)	-	93
實施例 F5	(活性碳處理+再結晶)	-	91
實施例 F6	(230-250℃ 昇華)	-	95
實施例 F7	(300-320℃ 昇華)	-	89
比較例 F1	(未精製)	-	79
比較例 F2	甲苯	<0.1	79
比較例 F3	(空氣下再結晶)	-	66

註：溶劑欄之括弧內代表精製方法等。

由表 F1 所示結果可知，本發明之著色性減少的 i-BPDA，於
400nm 之透光率為 80%以上，較佳為 90%以上，適於作為光學材
料用途聚醯亞胺之原料。

[實施例 F8]

於反應容器中裝入經昇華精製之反式-1,4-二胺基環己烷
(t-DACH) 1.40g(0.0122 莫耳)，溶於經過使用分子篩脫水之 N,N-二
甲基乙醯胺 28.4g。將該溶液加熱至 50℃，緩慢加入 3,3',4,4'-聯苯
四羧酸二酐(s-BPDA) 3.25g(0.0110 莫耳)與實施例 F3 得到之
i-BPDA 0.36g(0.0012 莫耳)。於 50℃ 攪拌 6 小時，獲得均勻且黏
稠的聚醯亞胺前驅體溶液。

將獲得之聚醯亞胺前驅體溶液塗佈於玻璃基板，於氮氣氛圍下
升溫至 120℃ 加熱 1 小時、150℃ 加熱 30 分鐘、200℃ 加熱 30 分鐘、
350℃ 加熱 5 分鐘，進行熱醯亞胺化，獲得無色透明的聚醯亞胺/玻

璃疊層體。其次，將獲得之共聚合聚醯亞胺/玻璃疊層體浸於水後剝離，獲得膜厚 10 μ m 之聚醯亞胺膜。測定該膜之特性，結果如表 F2。

[比較例 F4]

使用未精製之 i-BPDA 作為 i-BPDA，除此以外與實施例 F9 以同樣方法，獲得聚醯亞胺膜。測定該膜之特性，結果如表 F2。

[實施例 F9]

於反應容器中加入經活性碳處理後、經昇華精製之 1,4-雙(4-氨基苯甲醯基氧)苯(BABB) 3.48g(0.01 莫耳)、經過使用分子篩脫水之 N,N-二甲基乙醯胺 36.41g，於 50°C、氮氣流下溶解。於該溶液中緩慢加入實施例 F3 得到之 i-BPDA 2.94g(0.01 莫耳)，於 50°C 攪拌 12 小時，獲得均勻且黏稠的聚醯亞胺前驅體溶液。

將獲得之聚醯亞胺前驅體溶液塗佈於玻璃基板，於氮氣氛圍下於 120°C 加熱 1 小時、150°C 加熱 30 分鐘、200°C 加熱 30 分鐘、350°C 加熱 5 分鐘，進行熱醯亞胺化，獲得無色透明的聚醯亞胺/玻璃疊層體。其次，將獲得之共聚合聚醯亞胺/玻璃疊層體浸於水後剝離，獲得膜厚 10 μ m 之聚醯亞胺膜。測定該膜之特性，結果如表 F2。

【表 12】

表 F2

化學組成	400nm 穿透率		實施例 F8	實施例 F9	比較例 F4
胺成分	穿透率 90%以上	t-DACH	1.00		
	穿透率 80%以上	BABB		1.00	1.00
酸成分	穿透率 80%以上	i-BPDA (實施例 F3)	0.10	1.00	
		s-BPDA	0.90		
	穿透率 80%以下	i-BPDA(未精製)			1.00
聚醯亞胺前驅體之評價					
對數黏度(dL/g)			1.36	0.24	0.21
400nm 穿透率(%)			90	59	47
聚醯亞胺膜之評價結果					
400nm 透光率(%)			81	80	72
彈性係數(GPa)			4.7	2.2	-
熱膨脹係數(ppm/K)			21	-	-

註：化學組成之框內代表莫耳比。-代表未施行。

依照 F 部分揭示之發明，可提供以 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐作為主成分且少著色的 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐。又，本發明之使用 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐之聚醯亞胺及其前驅體，可展現高透明性，故尤適於作為可撓性顯示器或觸控面板等顯示裝置中的透明性基材。

<<G 部分之實施例>>

以下各例使用之原材料如下。

反式-1,4-二胺基環己烷：ZHEJIANG TAIZHOU QINGQUAN MEDICAL & CHEMICAL(股)公司製 純度 99.1%(GC 分析)

1,4-雙(4-胺基苯甲醯基氧)苯(BABB)：三國製藥工業(股)公司製 BABB

3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(s-BPDA)：宇部興產(股)公司製 純度 99.9%(開環後 3,3',4,4'-聯苯四羧酸以 HPLC 分析求出之純度)、酸酐化率 99.8%、Na、K、Ca、Al、Cu、Si：各<0.1ppm、Fe：0.1ppm、Cl：<1ppm

2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐(a-BPDA): 宇部興產(股)公司製 純度 99.6%(開環後 2,3,3',4'-聯苯四羧酸以 HPLC 分析求出之純度)、酸酐化率 99.5%、Na、K、Al、Cu、Si: 各<0.1ppm、Ca、Fe: 各 0.1ppm、Cl: <1ppm

2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐(i-BPDA): CHANGZHOU WEIJA CHEMICAL(股)公司製 純度 99.9%(開環後 2,2',3,3'-聯苯四羧酸以 HPLC 分析求出之純度)、酸酐化率 99%

4,4'-(2,2-六氟異伸丙基)二鄰苯二甲酸二酐(6FDA): Daikin 工業(股)公司製 純度 99%

4,4'-(二甲基矽氮基)二鄰苯二甲酸二酐、(DPSDA): Toray fine chemical (股)公司製 純度 99.8%(開環後 3,3',4,4'-聯苯四羧酸以 HPLC 分析求出之純度)、酸酐化率 99%

各溶劑: 和光純藥(股)公司製 特級、1 級相當品或該等經過精製者

2N 氫氧化鈉水溶液: 東京化成(股)公司製 氫氧化鈉水溶液

吸附劑: 日本 Norit (股)公司製活性碳 Norit SX Plus 以 BET 法求出之比表面積為 1100m²/g

以下各例中之評價以下列方法進行。

二胺粉末、四羧酸酐粉末之評價

[透光率]

將既定量之二胺粉末、四羧酸酐粉末溶於測定溶劑，獲得 10 質量%溶液。使用大塚電子製 MCPD-300、光路長 1cm 之標準比色管，以測定溶劑作為背景值，測定二胺粉末、四羧酸酐粉末於 400nm 之透光率。

聚醯亞胺前驅體之評價

[對數黏度]

與 A 部分同樣測定。

[透光率(聚醯亞胺前驅體)]

將聚醯亞胺前驅體以 N,N-二甲基乙醯胺稀釋成 10 質量%之聚醯亞胺前驅體溶液。使用大塚電子製 MCPD-300、光路長 1cm 之標準比色管，以 N,N-二甲基乙醯胺作為背景值，測定 10 質量%之聚

醯亞胺前驅體溶液於 400nm 之透光率。

聚醯亞胺之評價

針對[透光率(聚醯亞胺)]、[彈性係數、斷裂伸長率]、[熱膨脹係數(CTE)]，與 A 部分同樣測定。

[參考例 G1] t-DACH 粉末之精製

於玻璃製昇華裝置中放入未精製之反式-1,4-二胺基環己烷 10.0g，減壓至 1Torr 以下。將反式-1,4-二胺基環己烷所接觸之壁底面之溫度加熱至 50°C，於調溫為 5°C 之相對面的壁頂面獲得昇華物。產量為 8.2g。該方法獲得之反式-1,4-二胺基環己烷粉末之透光率之結果如表 G1。

[參考例 G2] BABB 粉末之精製

於玻璃製容器中加入 BABB 20.0g、N,N-二甲基乙醯胺 140g，加熱至 60°C 並溶解。於溶液中加入吸附劑(Norit SX Plus)0.20g，攪拌 2 小時。將吸附劑以過濾去除，加入純水，冷卻至 5°C，並回收析出物。再者，將獲得之析出物 10.0g 裝入玻璃製昇華裝置中，減壓至 1Torr 以下。將 BABB 所接觸之壁底面的溫度加熱至 300~350°C，於調溫為 25°C 之相對面的壁頂面獲得昇華物。產量為 8.5g。該方法獲得之 BABB 之透光率之結果如表 G1。

[參考例 G3] s-BPDA 粉末之精製

於玻璃製容器中放入未精製之 s-BPDA 10.0g、作為溶劑之 N-甲基-2-吡咯烷酮 10.0g，於 25°C 充分攪拌 3 小時。分濾溶液，將獲得之固體於 100°C 進行 2 小時真空乾燥，獲得著色減少的 s-BPDA 粉末。透光率之結果如表 G1。

[參考例 G4] a-BPDA 粉末之精製

於玻璃製容器中裝入未精製之 a-BPDA 10.0g、作為溶劑之丙酮 10.0g，於 25°C 充分攪拌 3 小時。分濾溶液，將獲得之固體於 100°C 進行 2 小時真空乾燥，獲得著色減少的 a-BPDA 9.4g。透光率之結果如表 G1。

[參考例 G5] i-BPDA 粉末之精製

於玻璃製容器中裝入未精製之 i-BPDA 10.0g、作為溶劑之 N-甲基-2-吡咯烷酮 10.0g，於 25°C 充分攪拌 3 小時。分濾溶液，將獲

得之固體於 100℃ 進行 2 小時真空乾燥，獲得著色減少的 i-BPDA。
透光率之結果如表 G1。

【表 13】

表 G1

	化合物名	於 400nm 之穿透率(%)		
		測定溶劑	未精製	精製
參考例 G1	t-DACH	純水	86	96
參考例 G2	BABB	N,N-二甲基乙醯胺	69	82
參考例 G3	s-BPDA	2N NaOH 水溶液	75	82
參考例 G4	a-BPDA	2N NaOH 水溶液	79	95
參考例 G5	i-BPDA	2N NaOH 水溶液	79	93
	6FDA	2N NaOH 水溶液	81	
	DPSDA	2N NaOH 水溶液	97	

[實施例 G1]

於反應容器中裝入與參考例 G1 以同樣方法精製的反式-1,4-二胺基環己烷(t-DACH) 1.40g(0.0122 莫耳)，溶於經過使用分子篩脫水之 N,N-二甲基乙醯胺 28.4g。將該溶液加熱至 50℃，緩慢加入與參考例 G3 以同樣方法精製之 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(s-BPDA) 3.50g(0.0119 莫耳)以及與參考例 G4 以同樣方法精製的 a-BPDA 0.09g(0.0003 莫耳)。於 50℃ 攪拌 6 小時，獲得均勻且黏稠的聚醯亞胺前驅體溶液。

將獲得之聚醯亞胺前驅體溶液塗佈於玻璃基板，於氮氣氛圍下升溫至 120℃ 加熱 1 小時、150℃ 加熱 30 分鐘、200℃ 加熱 30 分鐘、350℃ 加熱 5 分鐘，實施熱醯亞胺化，獲得無色透明的聚醯亞胺/玻璃疊層體。其次，將獲得之共聚合聚醯亞胺/玻璃疊層體浸於水後剝離，獲得膜厚 10μm 之聚醯亞胺膜。測定該膜之特性，結果如表 G2。

[實施例 G2~6]

使用表 G2 記載之二胺成分、酸成分，除此以外與實施例 G1 同樣進行，獲得聚醯亞胺前驅體溶液及聚醯亞胺膜。測定特性之結果如表 G2。

[比較例 G1~3]

使用表 G2 記載之二胺成分、酸成分，除此以外與實施例 G1 同樣進行，獲得聚醯亞胺前驅體溶液及聚醯亞胺膜。測定特性之結果如表 G2。

【表 14】
表 G2

化學組成		400nm 穿透率	實施例 G1	實施例 G2	實施例 G3	實施例 G4	實施例 G5	實施例 G6	比較例 G1	比較例 G2	比較例 G3
胺成分	無芳香環	90%以上	1.00	1.00	1.00		1.00	1.00		1.00	
		90%以下							1.00		
	有芳香環	80%以上				1.00					
		80%以下									1.00
酸成分	80%以上	於參考例 G1 經精製之 t-DACH	1.00	1.00	1.00						
		於參考例 G2 經精製之 BABB									
		BABB									
		於參考例 G3 經精製之 s-BPDA	0.975	0.90	0.90				0.975		
		於參考例 G4 經精製之 a-BPDA	0.025		0.10				0.025	0.025	
	於參考例 G5 經精製之 i-BPDA		0.10		1.00						
	80%以下									1.00	
聚醯亞胺前驅體之評價結果											
對數黏度(dL/g)			1.61	1.36	1.29	0.24	0.79	1.37	1.42	1.54	0.21
400nm 穿透率(%)			90	90	90	59	91	96	82	89	47
聚醯亞胺膜之評價結果											
400nm 透光率(%)			81	81	82	80	90	91	78	78	72
彈性係數(GPa)			6.1	4.7	3.8	2.2	2.8	2.6	6.3	6.1	-
熱膨脹係數(ppm/K)			9.1	20	-	-	-	-	-	-	-

註：化學組成之框內代表莫耳比。-代表未施行。

如表 G2 所示結果可知，本發明之聚醯亞胺於 400nm 之透光率為 80%以上，適於作為光學材料用途聚醯亞胺。

依照 G 部分揭示之發明，可提供適於可撓性顯示器用或太陽能電池用、觸控面板用之透明基材之兼具優異透明性與高機械強度、低熱線膨脹係數之聚醯亞胺及其聚醯亞胺前驅體。

<<H 部分之實施例>>

以下各例使用之原材料之簡稱、純度如下。

[二胺成分]

1,4-t-DACH：反式-1,4-二胺基環己烷 純度 99.1%(GC 分析)

1,2-t-DACH：反式-1,2-二胺基環己烷

ODA：4,4'-氧基二苯胺 純度 99.9%(GC 分析)

DABAN：4,4'-二胺基苯甲醯苯胺 純度 99.90%(GC 分析)

4-APTP：N,N'-雙(4-胺基苯基)對苯二甲醯胺 純度 99.95%(GC 分析)

AZDA：2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-苯胺基-1,3,5-三吡 純度 99.9%(GC 分析)

BABB：1,4-雙(4-胺基苯甲醯基氧)苯 純度 99.8%(GC 分析)

[四羧酸成分]

s-BPDA：3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 純度 99.9%(開環後 3,3',4,4'-聯苯四羧酸以 HPLC 分析求出之純度)、酸酐化率 99.8%、Na、K、Ca、Al、Cu、Si：各<0.1ppm、Fe：0.1ppm、Cl：<1ppm

a-BPDA：2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐 純度 99.6%(開環後 2,3,3',4'-聯苯四羧酸以 HPLC 分析求出之純度)、酸酐化率 99.5%、Na、K、Al、Cu、Si：各<0.1ppm、Ca、Fe：各 0.1ppm、Cl：<1ppm

i-BPDA：2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐 純度 99.9%(開環後 2,2',3,3'-聯苯四羧酸以 HPLC 分析求出之純度)、酸酐化率 99%

6FDA：4,4'-(2,2-六氟異伸丙基)二鄰苯二甲酸二酐 純度 99%

ODPA：4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐 純度 100%(開環後 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸以 HPLC 分析求出之純度)、酸酐化率

99.8%

DPSDA：4,4'-(二甲基矽氮基)二鄰苯二甲酸二酐 純度
99.8%(開環後 4,4'-(二甲基矽氮基)二鄰苯二甲酸二酐以 HPLC 分析
求出之純度)、酸酐化率 99%

PMDA：苯均四酸酐

s-BPTA：3,3',4,4'-聯苯四羧酸

PMDA-H：1R,2S,4S,5R-環己烷四羧酸二酐 純度
92.7%(GC 分析),就氫化苯均四酸二酐而言的純度 99.9%(GC 分析)

BTA-H：雙環[2.2.2]辛烷-2,3：5,6-四羧酸二酐 純度
99.9%(GC 分析)

BPDA-H：3,3',4,4'-雙環己基四羧酸二酐 純度 99.9%(GC 分
析)

[有機溶劑]

NMP：N-甲基-2-吡咯烷酮，使用經適當精密蒸餾精製等處
理，並使用分子篩脫水者

DMAc：N,N-二甲基乙醯胺，使用經適當精密蒸餾精製等處
理，並使用分子篩脫水者

DMI：1,3-二甲基-2-咪唑啉酮，使用經適當精密蒸餾精製等處
理，並使用分子篩脫水者

以下各例中之評價依以下方法進行。

有機溶劑之評價

[GC 分析：溶劑之純度]

使用島津製作所製 GC-2010，依以下條件測定。純度(GC)係
從峰部面積分率求出。

管柱：J&W 公司製 DB-FFAP 0.53mmID×30m

溫度：40°C(保持 5 分鐘)+40°C~250°C(10 分/分)+250°C(保持 9
分鐘)

注入口溫度：240°C

檢測器溫度：260°C

載流氣體：氮氣 10ml/分

注入量：1μL

[非揮發成分]

於玻璃製容器中稱量溶劑 5g，於 250°C 之熱風循環烘箱中加熱 30 分鐘。冷卻至室溫，稱量其殘留分量。從該質量求出溶劑之非揮發成分(質量%)。

[透光率]

使用大塚電子製 MCPD-300、光路長 1cm 之石英標準比色管進行測定。以超純水作為背景值，測定溶劑於 400nm 之透光率。

又，回流後之透光率，係於氧濃度 200ppm 以下之氮氣氛圍下，測定經過 3 小時加熱回流之溶劑。

[金屬成分之定量]

使用 Perkin elmer 製 ElanDRC II 電感耦合式電漿質量分析儀(ICP-MS)，測定溶劑中含有的金屬成分。

聚醯亞胺前驅體清漆及聚醯亞胺清漆之評價

[清漆固體成分]

於鋁培養皿稱取聚醯亞胺前驅體溶液 1g，於 200°C 之熱風循環烘箱中加熱 2 小時，除去固體成分以外的成分，從其殘餘分量的質量求出清漆固體成分(加熱殘留成分 質量%)。

[旋轉黏度]

使用東機產業製 TV-22 E 型旋轉黏度計，求出於溫度 25°C、剪切速度 20sec⁻¹ 之聚醯亞胺前驅體溶液之黏度。

[對數黏度]

使用 Ubbelohde 黏度計，於 30°C 測定 0.5g/dL 聚醯亞胺前驅體之 N,N-二甲基乙醯胺溶液，求出對數黏度。

聚醯亞胺膜之評價

[透光率]

使用大塚電子製 MCPD-300，測定膜厚約 10μm 之聚醯亞胺膜於 400nm 之透光率。

[彈性係數、斷裂伸長率]

將聚醯亞胺膜打孔為 IEC450 規格之啞鈴形狀，作為試片，使用 ORIENTEC 公司製 TENSILON，設定夾頭間 30mm、拉伸速度 2mm/min，測定起始彈性係數、斷裂伸長率。

[熱膨脹係數(CTE)]

將聚醯亞胺膜切成寬 4mm 之短冊狀，作為試片，使用島津製作所製 TMA-50，以夾頭間長 15mm、負荷 2g、升溫速度 20°C/min 升溫至 300°C。從獲得之 TMA 曲線，求出 50°C 至 200°C 之平均熱膨脹係數。

[參考例 H1]

聚醯亞胺前驅體清漆、聚醯亞胺清漆之製造使用之有機溶劑之評價，如表 H1。又，圖 4~圖 7 各代表 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP) 純度 99.96%(圖 4)、N,N-二甲基乙醯胺(DMAc) 純度 99.99%(圖 5)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP) 純度 99.62%(圖 6)、及 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(DMI) 純度 99.30%(圖 7)之 GC 分析結果。

[實施例 H1]

於氮氣氛圍下，於反應容器中放入反式-1,4-二氨基環己烷(1,4-t-DACH) 1.40g(0.0122 莫耳)，溶於 N-甲基-2-吡咯烷酮(純度 99.96%) 28.4g。將該溶液加熱至 50°C，緩慢加入 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(s-BPDA) 3.50g(0.0119 莫耳)與 2,3',3,4'-聯苯四羧酸二酐(a-BPDA) 0.09g(0.0003 莫耳)。於 50°C 攪拌 6 小時，獲得均勻且黏稠的聚醯亞胺前驅體清漆。測定該清漆之特性，結果如表 H2。

將獲得之聚醯亞胺前驅體清漆塗佈於玻璃基板，於氮氣氛圍下升溫至 120°C 加熱 1 小時、150°C 加熱 30 分鐘、200°C 加熱 30 分鐘、350°C 加熱 5 分鐘，實施熱醯亞胺化，獲得無色透明的聚醯亞胺/玻璃疊層體。其次，將獲得之共聚合聚醯亞胺/玻璃疊層體浸於水後剝離，獲得膜厚為 10μm 之聚醯亞胺膜。測定該膜之特性，結果如表 H2。

[實施例 H2~18]

使用表 H1 記載之二胺成分、四羧酸成分、有機溶劑，除此以外與實施例 H1 同樣進行，獲得聚醯亞胺前驅體清漆及聚醯亞胺膜。測定特性之結果如表 H2。

[實施例 H19]

於反應容器中將反式-1,4-二氨基環己烷 3.00g(0.026 莫耳)於氮氣氛圍下溶於 N,N-二甲基乙醯胺(純度 99.99%) 60.35g。之後，

加入 N,O-雙(三甲基矽基)乙醯胺 5.55g(0.0273 莫耳),於 80°C 攪拌 2 小時進行矽基化。將該溶液冷卻至 40°C 後,添加 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 6.77g(0.023 莫耳)、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐 0.88g(0.003 莫耳)。於 40°C 攪拌,於 1 小時以內所有固體溶解。再於 40°C 攪拌 8 小時,獲得均勻且黏稠的聚醯亞胺前驅體清漆。

將獲得之聚醯亞胺前驅體清漆塗佈於玻璃基板,於氮氣氛圍下(氧濃度 200ppm 以下),於此狀態在基板上於 120°C 加熱 1 小時、150°C 加熱 30 分鐘、200°C 加熱 30 分鐘,其次於 350°C 加熱 3 分鐘,實施熱處理而進行熱醯亞胺化,獲得無色透明的共聚合聚醯亞胺/玻璃疊層體。其次,將獲得之共聚合聚醯亞胺/玻璃疊層體浸於水後剝離,獲得膜厚為約 10 μ m 之共聚合聚醯亞胺膜。測定該膜之特性,結果如表 H2。

[實施例 H20]

於反應容器中加入 1,4-雙(4-胺基苯甲醯基氧)苯(BABB)1.742g(0.005 莫耳)、經過使用分子篩脫水之 N,N-二甲基乙醯胺(純度 99.99%) 22.44g,於室溫(25°C)、氮氣流下溶解。於該溶液中加入 N,O-雙(三甲基矽基)三氟乙醯胺(BSTFA) 2.70g(0.0105 莫耳)、吡啶 0.79g(0.01 莫耳),攪拌 2 小時攪拌進行矽基化。再者,於該溶液中緩慢加入 4,4'-(2,2-六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸二酐(6FDA)2.223g(0.005 莫耳),於室溫(約 25°C)攪拌 12 小時,獲得均勻且黏稠的聚醯亞胺前驅體清漆。

將獲得之聚醯亞胺前驅體清漆塗佈於玻璃基板,於此狀態在基板上於 100°C 加熱 15 分、200°C 加熱 60 分鐘、300°C 加熱 10 分鐘,進行熱醯亞胺化,獲得無色透明的聚醯亞胺/玻璃疊層體。再將聚醯亞胺/玻璃疊層體浸於水後剝離,獲得膜厚約 10 μ m 之膜,測定該膜之特性。結果如表 H2。

[實施例 H21]

於經氮氣取代之反應容器中放入 4,4'-氧基二苯胺 2.00g(10 毫莫耳),加入經過使用分子篩脫水之 N,N-二甲基乙醯胺(純度 99.99%),其量為使單體(二胺成分與羧酸成分之總和)成為 15 質量%之量(24.03g),於 50°C 攪拌 2 小時。

於該溶液中緩慢加入 PMDA-H 2.24g(10 毫莫耳)。於 50°C 攪拌 6 小時後，加熱至 160°C。一面以 Dean-Stark trap 除去經精製之水一面攪拌。以紅外吸收光譜測定確認醯亞胺化反應已完成後，冷卻至室溫，獲得均勻且黏稠的聚醯亞胺清漆。

測定該聚醯亞胺清漆之特性，結果如表 H2。

將經 PTFE 製濾膜過濾之聚醯亞胺清漆塗佈於玻璃基板，於氮氣氛圍下(氧濃度 200ppm 以下)於此狀態在玻璃基板上於 120°C 加熱 1 小時、150°C 加熱 30 分鐘、200°C 加熱 30 分鐘，升溫至 350°C 並加熱 5 分鐘，獲得無色透明的聚醯亞胺膜/玻璃疊層體。其次，將獲得之聚醯亞胺膜/玻璃疊層體浸於水後剝離，獲得膜厚約 10 μ m 之聚醯亞胺膜。

測定該聚醯亞胺膜之特性，結果如表 H2。

[比較例 H1~2]

使用表 H2 記載之二胺成分、四羧酸成分、有機溶劑，除此以外與實施例 H1 以同樣方式，獲得聚醯亞胺前驅體清漆及聚醯亞胺膜。測定特性之結果如表 H2。

【表 15】

表 H1

溶劑		NMP (99.96%)	DMAc (99.99%)	NMP (99.62%)	DMI (99.30%)
GC 分析	主成分之滯留時間(min)	17.34	14.28	17.72	15.72
	主成分之面積%	99.9553	99.9929	99.6248	99.2952
	短滯留時間 雜質之峰部面積%	0.0071	0.0000	0.0343	0.0120
	長滯留時間 雜質之峰部面積%	0.0376	0.0071	0.3408	0.6929
非揮發成分	質量%	0.002	< 0.001	0.126	0.162
透光率	400nm 透光率(%)	89	92	88	
	回流後之 400nm 透光率 (%)	41	92	0.1	
金屬成分	Na (ppb)	120			
	Fe (ppb)	< 2			
	Cu (ppb)	< 2			
	Mo (ppb)	< 1			

【表 16】

表 H2

聚醯亞胺前驅體清漆/聚醯亞胺清漆之組成		實施例 H1	實施例 H2	實施例 H3	實施例 H4	實施例 H5	實施例 H6	實施例 H7	實施例 H8	實施例 H9	實施例 H10	實施例 H11
二胺成分 (其耳比)	脂肪族	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0
	芳香族								0.1			
四羧酸 成分 (其耳比)	1,4-t-DACH											
	1,2-t-DACH											
	ODA											
	DABAN											
	4-APTP											
	AZDA											
	BABB											
	s-BPDA	0.975	0.900	0.900	0.900	0.900	0.900	0.900	0.975	0.965		
	a-BPDA	0.025	0.100					0.050	0.025	0.025		
	i-BPDA			0.100							1.000	
溶劑 (重量比)	6FDA				0.100							
	ODPA					0.100						
	DPSDA						0.100					1.000
	PMDA							0.050				
	s-BPTA									0.010		
	PMDA-H											
	BTAA-H											
	BPDA-H											
	NMP：純度 99.96%	1.0										
	DMAc：純度 99.99%		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
聚醯亞胺前驅體清漆/聚醯亞胺清漆 清漆固體成分(wt%)	純度											
	99.7%以上											
	純度											
	99.7%以下											
聚醯亞胺前驅體清漆/聚醯亞胺清漆 旋轉黏度(Pa sec)	NMP：純度 99.62%											
	DMI：純度 99.30%											
	純度											
	99.7%以下											
聚醯亞胺前驅體清漆/聚醯亞胺清漆 對數黏度(dL/g)	純度											
	99.7%以上											
	純度											
	99.7%以下											
聚醯亞胺前驅體清漆/聚醯亞胺清漆 400nm 透光率(%)	純度	11	14	14	12	13	14	11	14	11	14	14
	99.7%以上											
	純度	7.3	165	51	30	43	20	1.4	70	8.0		
	99.7%以下	1.24	1.60	1.36	1.54	1.42	1.24	0.98	1.45	1.32	0.79	1.37
聚醯亞胺前驅體清漆/聚醯亞胺清漆 彈性係數(GPa)	純度											
	99.7%以上											
	純度											
	99.7%以下											
聚醯亞胺前驅體清漆/聚醯亞胺清漆 斷裂伸長率(%)	純度											
	99.7%以上											
	純度											
	99.7%以下											
聚醯亞胺前驅體清漆/聚醯亞胺清漆 線熱膨脹係數(ppm/K)	純度											
	99.7%以上											
	純度											
	99.7%以下											

* 表中數值，係聚醯亞胺前驅體清漆/聚醯亞胺清漆之組成之二胺成分，四羧酸成分之欄代表其耳比，有機溶劑之欄代表使用之有機溶劑之重量比。

【表 17】
表 H2(續前)

聚醯亞胺前驅體清漆/聚醯亞胺清漆之組成		實施例 H12	實施例 H13	實施例 H14	實施例 H15	實施例 H16	實施例 H17	實施例 H18	實施例 H19	實施例 H20	實施例 H21	比較例 H1	比較例 H2
二胺成分 (莫耳比)	脂肪族												
	1,4-t-DACH								1.0			1.0	1.0
	1,2-t-DACH												
	芳香族	1.0	1.0	1.0							1.0		
四羧酸 成分 (莫耳比)	DABAN			1.0									
	4-APTP				1.0								
	AZDA					1.0							
	BABB						1.0	1.0		1.0			
	s-BPDA								0.900			0.975	0.975
	a-BPDA						1.000		0.100			0.025	0.025
	i-BPDA							1.000					
	6FDA									1.000			
	ODPA												
	DPDA												
	PMDA												
	s-BPTA												
溶劑 (重量 比)	脂肪族	1.000		1.000		1.000					1.000		
	PMDA-H		1.000										
	BTA-H				1.000								
	BPDA-H												
清漆固體成分 (wt%)	NMP：純度 99.96%												
	DMAc：純度 99.99%	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
	NMP：純度 99.62%											1.0	
旋轉黏度 (Pa sec)	99.7%以上												
	99.7%以下												
	DMI：純度 99.30%												1.0
聚醯亞胺膜	清漆固體成分	17	14	14	14	14	14	14	12	14	14	11	11
	400nm 透光率(%)												
	彈性係數(GPa)	27	0.3	0.4	42	0.3	0.3	0.2	24	1.0	0.4	3.9	10.5
	對數黏度(dL/g)	1.02	0.56	0.60	1.62	0.60	0.42	0.24	1.60	0.85	0.73	1.05	1.15
聚醯亞胺膜	線熱膨脹係數(ppm/K)												
	400nm 透光率(%)	86	84	84	80	76	76	78	80	80	83	67	67
	彈性係數(GPa)	3.1	2.2	4.4	3.9	3.4	6.5	6.8	5.5	3.5	3.2	7.8	7.5
	斷裂伸長率(%)	73	10	35	71	20	-	-	25	-	20	10	7
* 表中之數值為聚醯亞胺前驅體清漆/聚醯亞胺清漆之組成之二胺成分，四羧酸成分之欄代表使用之有機溶劑之重量比。													

從表 H2 所示結果可知，由本發明之製造方法獲得之聚醯亞胺前驅體清漆及聚醯亞胺清漆獲得之聚醯亞胺膜，於 400nm 之透光率為 70% 以上，適於作為光學材料用途聚醯亞胺。另一方面，如比較例 H1~2 所示，使用不適當的溶劑製造的聚醯亞胺前驅體清漆，於 400nm 之透光率低於 70%，確認有黃色的著色。

[實施例 H22~31、比較例 H3~4]

使用表 H3 記載之有機溶劑，除此以外與實施例 H1 同樣進行，獲得聚醯亞胺前驅體清漆及聚醯亞胺膜。測定特性之結果如表 H3。

【表 18】

表 H3

	實施例 H22	實施例 H23	實施例 H24	實施例 H25	實施例 H26	實施例 H27	實施例 H28	實施例 H29	實施例 H30	實施例 H 31	比較例 H3	比較例 H4
溶劑	DMAc	DMAc	DMAc	DMAc	DMAc	DMAc	DMAc	DMAc	NMP	DMAc/NM P 質量比 3/1 之混合溶劑	NMP	NMP
溶劑之評價												
GC 分析	純度 (主成分面積%)	99.99	99.98	99.95	99.93	99.90	99.88	99.85	99.84	99.96	99.77	99.62
		0.00	0.02	0.03	0.06	0.09	0.12	0.08	0.16	0.04	0.21	0.34
非揮發成分	長滯留時間雜質 (峰部面積%)	0.001										
		0.001										
透光率	加熱殘渣(質量%)	92	92	92	92	91	91	90	91	89	87	88
		92	92	92	92					41	9	0.14
金屬成分	Na (ppb)		120	110	93					66		
	Fe (ppb)		<2	<2	<2					<2		
	Cu (ppb)		<2	6.7	<2					<2		
	Mo (ppb)		<1	<1	<1					<1		
聚醯亞胺膜之評價												
400nm 透光率(%)		80	78	77	81	79	79	77	75	73	76	59
彈性係數(GPa)		6.6	6.0	6.8	6.7	6.4	5.9	6.5	6.8	7.0	7.2	8.2
斷裂伸長率(%)		14.2	24.0	12.8	11.3	16.0	23.9	20.6	9.7	11.7	18.3	4.5
斷裂強度(MPa)		288	259	247	228	253	269	358	261	265	293	246
線熱膨脹係數(ppm/K)		11.0	11.7	9.4	11.8	12.2	11.5	11.7	8.7	15.9	8.7	7.9

圖 8 代表溶劑之純度(%)與聚醯亞胺膜之 400nm 透光率(%)之間的關係，圖 9 代表長滯留時間雜質之峰部面積(%)與聚醯亞胺膜之 400nm 透光率(%)之間的關係，圖 10 代表溶劑之 400nm 透光率(%)與聚醯亞胺膜之 400nm 透光率(%)之間的關係，圖 11 代表回流後溶劑之 400nm 透光率(%)與聚醯亞胺膜之 400nm 透光率(%)之間的關係。

依照 H 部分揭示之發明，可提供能獲得具高透明性之聚醯亞胺的聚醯亞胺前驅體清漆及聚醯亞胺清漆之製造方法。該等聚醯亞胺前驅體清漆及聚醯亞胺清漆，適於作為可撓性顯示器用，或太陽能電池用、觸控面板用之透明的耐熱基材。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示實施例 A8 獲得之膜之動態黏彈性之測定結果。

圖 2 顯示實施例 A9 獲得之動態黏彈性之測定結果。

圖 3 顯示實施例 A14 獲得之膜之動態黏彈性之測定結果。

圖 4 顯示 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP) 純度 99.96%之 GC 分析結果圖表。

圖 5 顯示 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc) 純度 99.99%之 GC 分析結果圖表。

圖 6 顯示 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP) 純度 99.62%之 GC 分析結果圖表。

圖 7 顯示 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(DMI) 純度 99.30%之 GC 分析結果圖表。

圖 8 顯示溶劑純度(%)與聚醯亞胺膜之 400nm 透光率(%)之間的關係。

圖 9 顯示長滯留時間雜質之峰部面積(%)與聚醯亞胺膜之 400nm 透光率(%)之間的關係。

圖 10 顯示溶劑之 400nm 透光率(%)與聚醯亞胺膜之 400nm 透光率(%)之關係。

圖 11 顯示加熱回流處理後之溶劑之 400nm 透光率(%)與聚醯

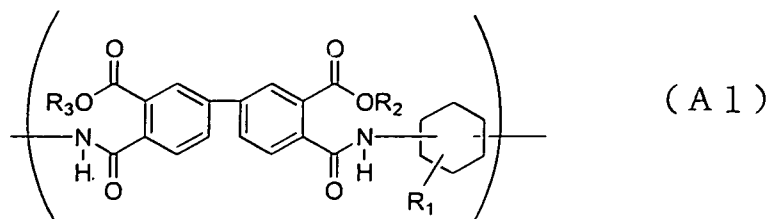
亞胺膜之 400nm 透光率(%)之間的關係。

【主要元件符號說明】

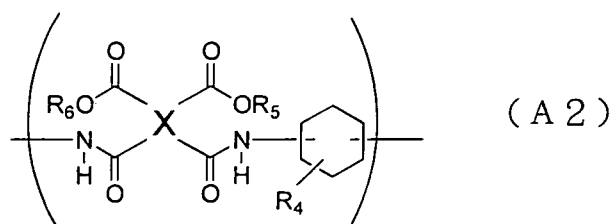
無

七、申請專利範圍：

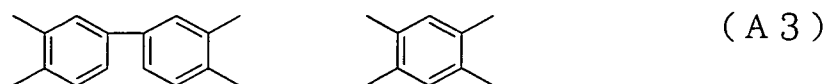
1. 一種共聚合聚醯亞胺前驅體，其係具有以下述通式(A1)表示之單位構造及以下述通式(A2)表示之單位構造：



[式(A1)中， R_1 為氫原子或碳數 1~4 之烷基， R_2 、 R_3 各自獨立而為氫原子、碳數 1~6 之烷基或碳數 3~9 之烷基矽基]

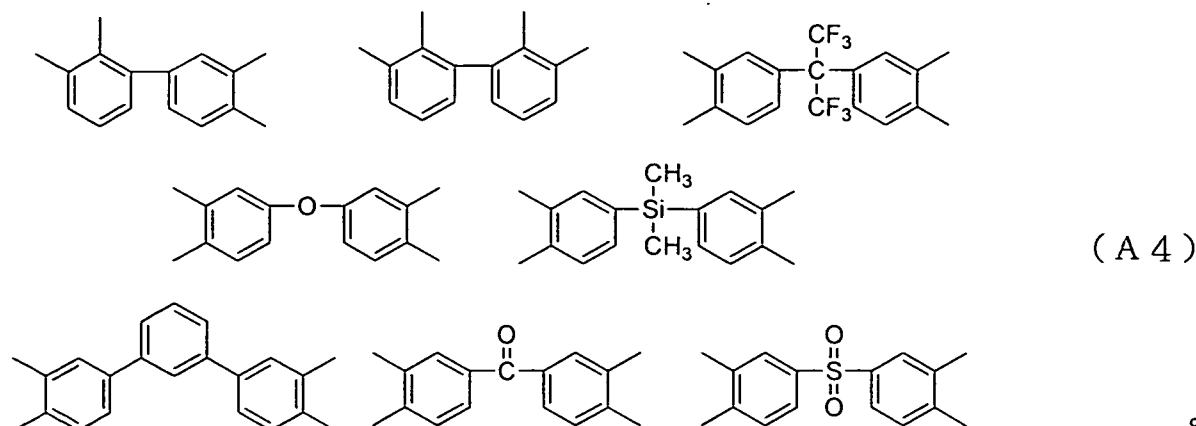


[式(A2)中， R_4 為氫原子或碳數 1~4 之烷基， R_5 、 R_6 各自獨立而為氫或碳數 1~6 之烷基、碳數 3~9 之烷基矽基，X 代表下述通式(A3)以外之 4 價的基]



2. 如申請專利範圍第 1 項之共聚合聚醯亞胺前驅體，其中以通式(A1)表示之單位構造與以通式(A2)表示之單位構造之比率[通式(A1)之數目/通式(A2)之數目]，為 50/50~99.5/0.5。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之共聚合聚醯亞胺前驅體，其中通式(A2)中之 X 為以下述通式(A4)表示之 4 價的基中任一者或此等之混合物：



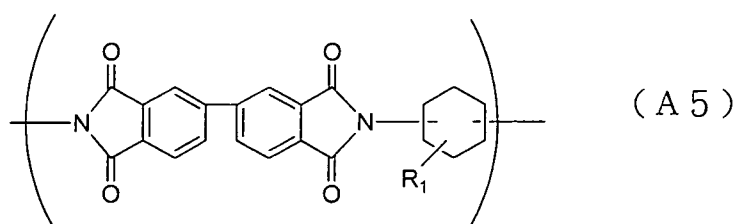
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之共聚合聚醯亞胺前驅體，其中於 30°C、0.5g/dL 之 N,N-二甲基乙醯胺溶液中的對數黏度為 0.2dL/g 以上。

5. 一種共聚合聚醯亞胺前驅體之製造方法，係製造如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之共聚合聚醯亞胺前驅體，其係於溶劑中，使二胺成分、四羧酸成分於溫度 100°C 以下反應。

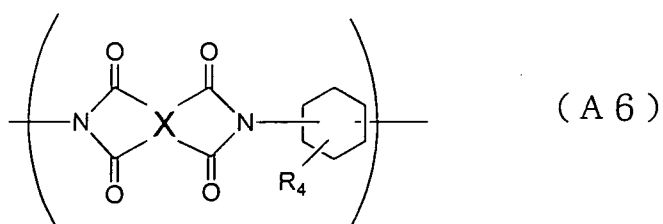
6. 如申請專利範圍第 5 項之共聚合聚醯亞胺前驅體之製造方法，其中，使用之溶劑之純度(由 GC 分析求得之純度)為 99.8% 以上。

7. 如申請專利範圍第 5 或 6 項之共聚合聚醯亞胺前驅體之製造方法，其中，對於使四羧酸成分與二胺成分之莫耳比為二胺成分過量而反應得到之聚醯亞胺前驅體，再添加大致相當於過量二胺分量之莫耳數之量的羧酸衍生物，使得四羧酸及羧酸衍生物成分之大致相當總量與二胺成分之莫耳比在當量上接近。

8. 一種共聚合聚醯亞胺，其係具有以下述通式(A5)表示之單位構造及以下述通式(A6)表示之單位構造：



[式(A5)中，R₁ 為氫原子或碳數 1~4 之烷基]



[式(A6)中，R₄ 為氫原子或碳數 1~4 之烷基，X 代表前述通式(A3)以外之 4 價的基]。

9. 如申請專利範圍第 8 項之共聚合聚醯亞胺，其中以通式(A5)表示之單位構造與以通式(A6)表示之單位構造之比率[通式(A5)之數目/通式(A6)之數目]，為 50/50~99.5/0.5。

10. 如申請專利範圍第 8 或 9 項之共聚合聚醯亞胺，其中，通式(A6)中之 X 係以該通式(A4)表示之 4 價的基中任一者或此等之混合物。

11. 如申請專利範圍第 8 或 9 項之共聚合聚醯亞胺，其中，當製成膜厚 10 μ m 之膜時，具有於室溫之斷裂伸長率為 8%以上之韌性，及 400nm 之透光性為 50%以上之透明性。

12. 如申請專利範圍第 8 或 9 項之共聚合聚醯亞胺，其中，當製成膜厚 10 μ m 之膜時，具有於室溫之彈性係數為 3GPa 以上、斷裂伸長率為 10%以上之韌性，及 400nm 之透光性為 75%以上之透明性。

13. 如申請專利範圍第 8 或 9 項之共聚合聚醯亞胺，其中，當製成膜厚 10 μ m 之膜時，於 50~200 $^{\circ}$ C 之平均線熱膨脹係數為 20ppm/K 以下。

14. 如申請專利範圍第 8 或 9 項之共聚合聚醯亞胺，其中，於製成膜厚 10 μ m 之膜時之動態黏彈性測定，相較於從 $\tan\delta$ 之極大點求出之玻璃轉移溫度上的儲存彈性係數的極小值，在該極小值之溫度以上具有儲存彈性係數之極大值。

15. 一種 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐粉末，其特徵為：對於以 10 質量%之濃度溶於 2 當量氫氧化鈉水溶液而成之溶液，波長 400nm、光路長 1cm 之透光率為 85%以上。

16. 一種 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐二酐粉末之精製方法，其特徵為：係將對於 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐於 25 $^{\circ}$ C 之溶解度為 0.1g/100g 以上之溶劑，與 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末，以至少一部分的 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末為未溶解之不均勻狀態混合，其次從混合液分離回收未溶解之 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐粉末。

17. 一種反式-1,4-二胺基環己烷粉末，其特徵為：對於將反式-1,4-二胺基環己烷粉末以 10 質量%之濃度溶於純水而得之溶液，波長 400nm、光路長 1cm 之透光率為 90%以上。

18. 一種 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐粉末，其特徵為：對於以

10 質量%之濃度溶於溶劑之 2 當量之氫氧化鈉水溶液而成之溶液，波長 400nm、光路長 1cm 之透光率為 80%以上。

19. 一種聚醯亞胺，係使二胺成分與四羧酸成分反應而獲得，其特徵為：

該二胺成分含有透光率為 90%以上之不具芳香環之二胺類(包含其衍生物，以下同)、或透光率為 80%以上之具芳香環之二胺類(包含其衍生物，以下同)(惟，二胺成分之穿透率，代表對以 10 質量%之濃度溶於純水或 N、N-二甲基乙醯胺而得到之溶液，波長 400nm、光路長 1cm 之透光率)，

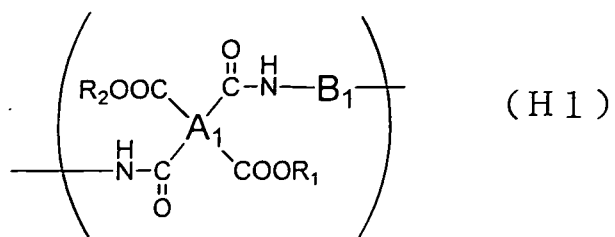
該四羧酸成分，係含有透光率為 75%以上之四羧酸類(包含其衍生物，以下同)(惟，四羧酸成分之穿透率，代表相對於以 10 質量%之濃度溶於 2 當量氫氧化鈉溶液而得到之溶液，波長 400nm、光路長 1cm 之穿透率)。

20. 一種聚醯亞胺前驅體，其相對於使用之二胺成分之總莫耳量，含有不具芳香環之二胺類為 50 莫耳%以上，其特徵為：對於以 10 質量%之濃度溶解於極性溶劑而獲得之溶液，波長 400nm、光路長 1cm 之透光率為 90%以上。

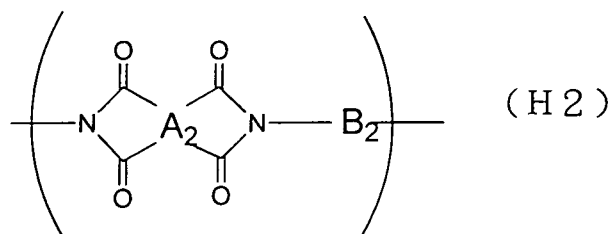
21. 一種聚醯亞胺前驅體，其相對於使用之二胺成分之總莫耳量，含有具芳香環之二胺類 50 莫耳%以上，其特徵為：對於以 10 質量%之濃度溶於極性溶劑而得到之溶液，波長 400nm、光路長 1cm 之透光率為 50%以上。

22. 一種清漆之製造方法，該清漆至少含有有機溶劑，及以下述通式(H1)表示之聚醯亞胺前驅體或以下述通式(H2)表示之聚醯亞胺，其特徵為：

係使用於光路長 1cm、400nm 之透光率為 89%以上之有機溶劑，作為該清漆中所含之有機溶劑(以下稱為使用之有機溶劑)，而製造該清漆：



(通式(H1)中， A_1 為 4 價的脂肪族基或芳香族基， B_1 為 2 價之脂肪族基或芳香族基， R_1 及 R_2 彼此獨立而為氫原子、碳數 1~6 之烷基或碳數 3~9 之烷基矽基)



(通式(H2)中， A_2 為 4 價的脂肪族基或芳香族基， B_2 為 2 價之脂肪族基或芳香族基)。

八、圖式：

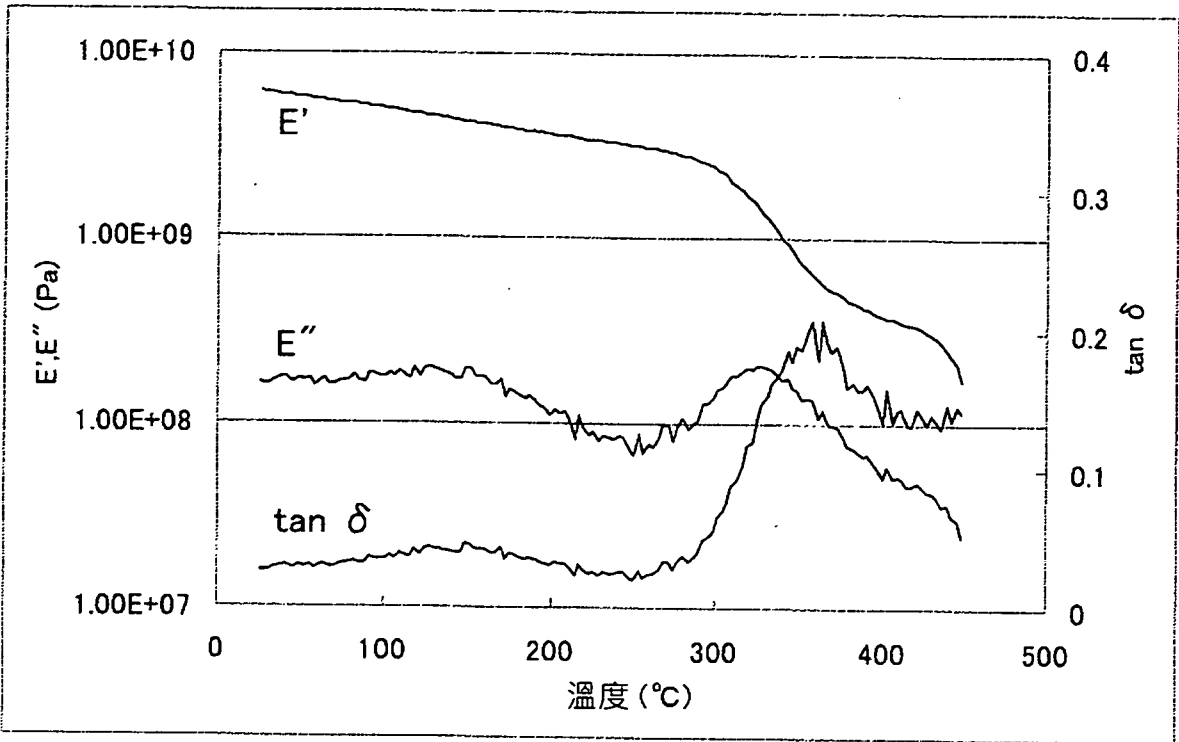


圖 1

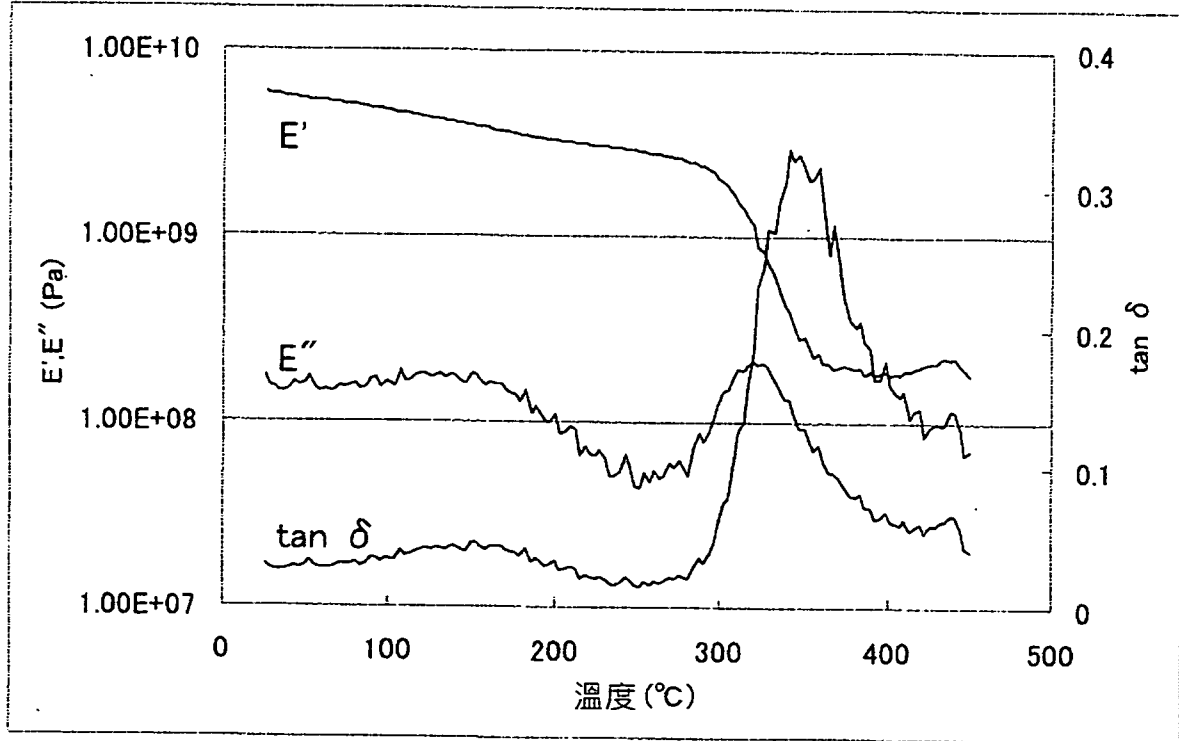


圖 2

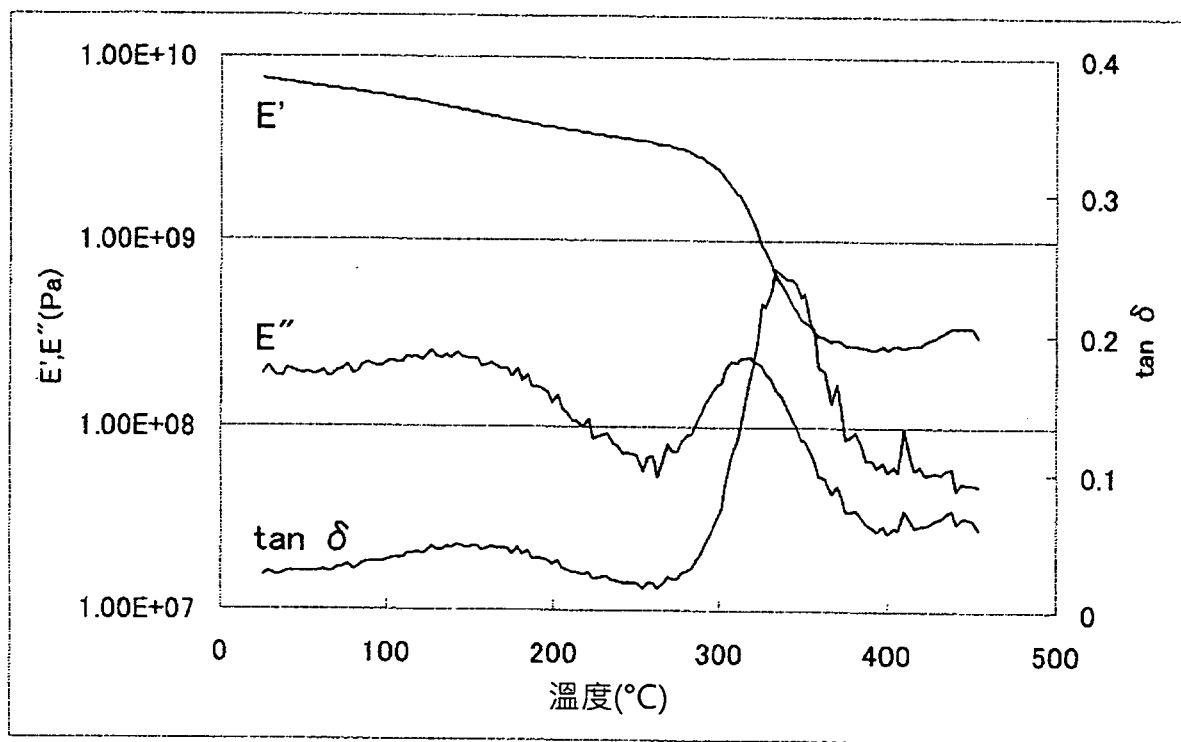


圖 3

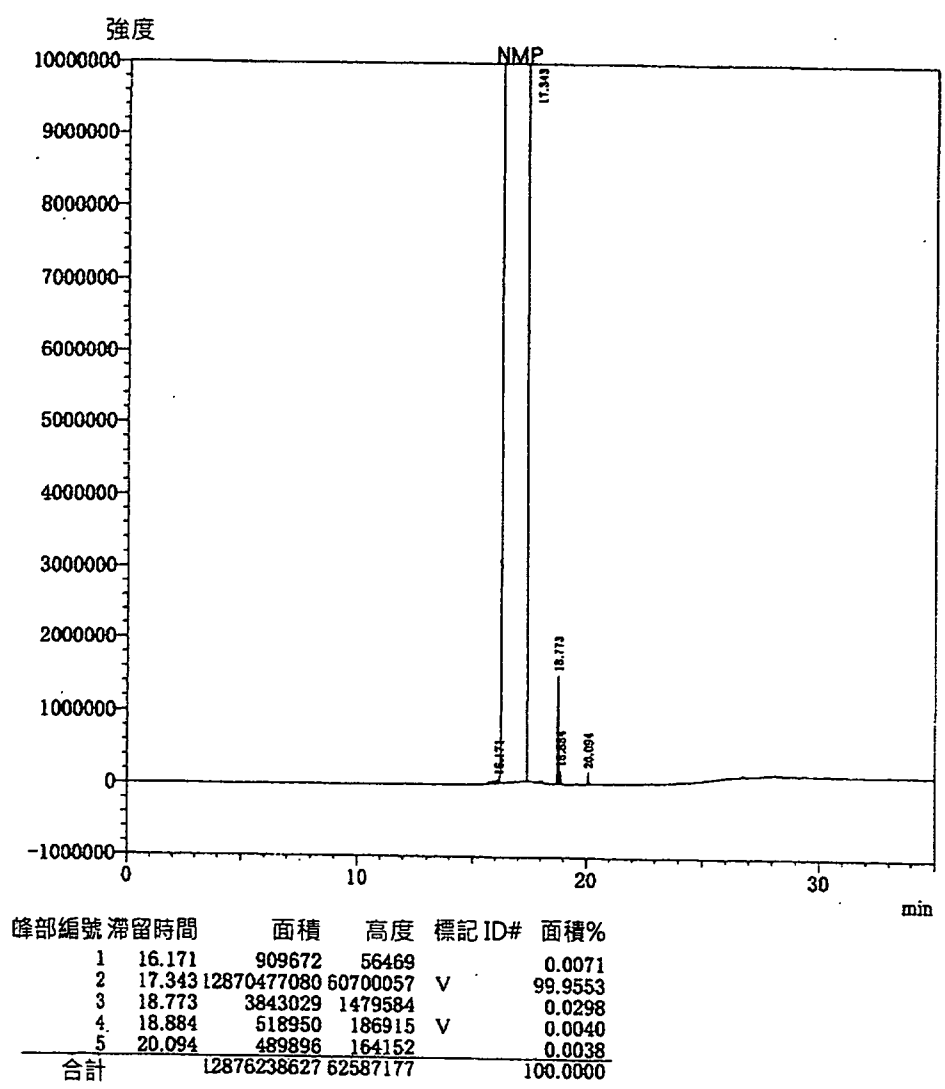


圖 4

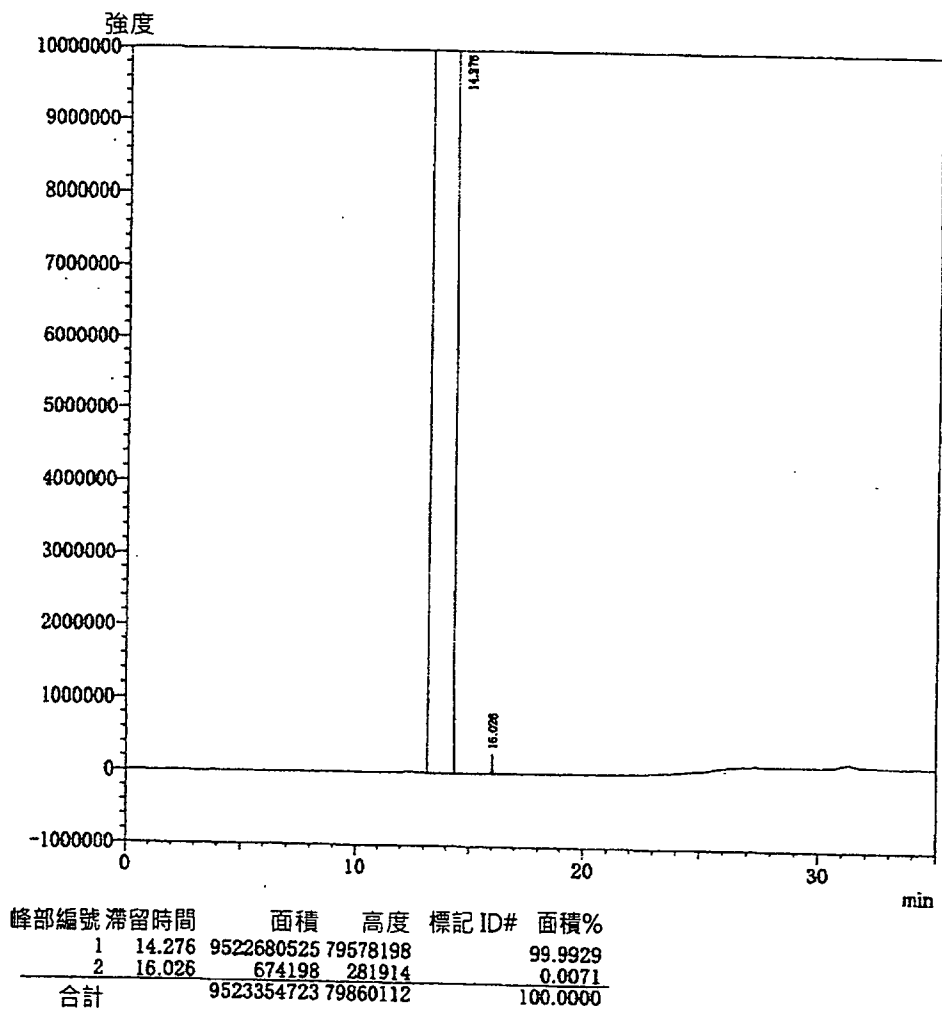


圖 5

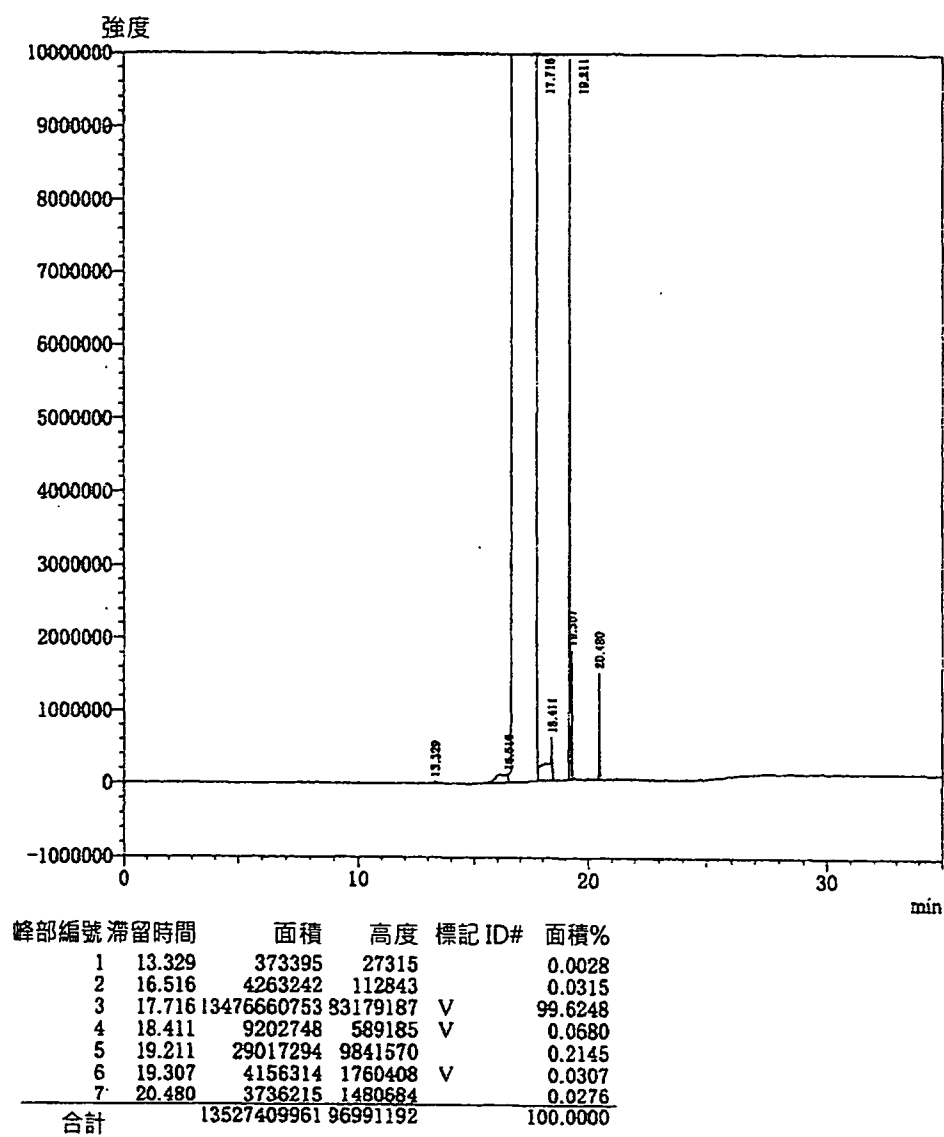
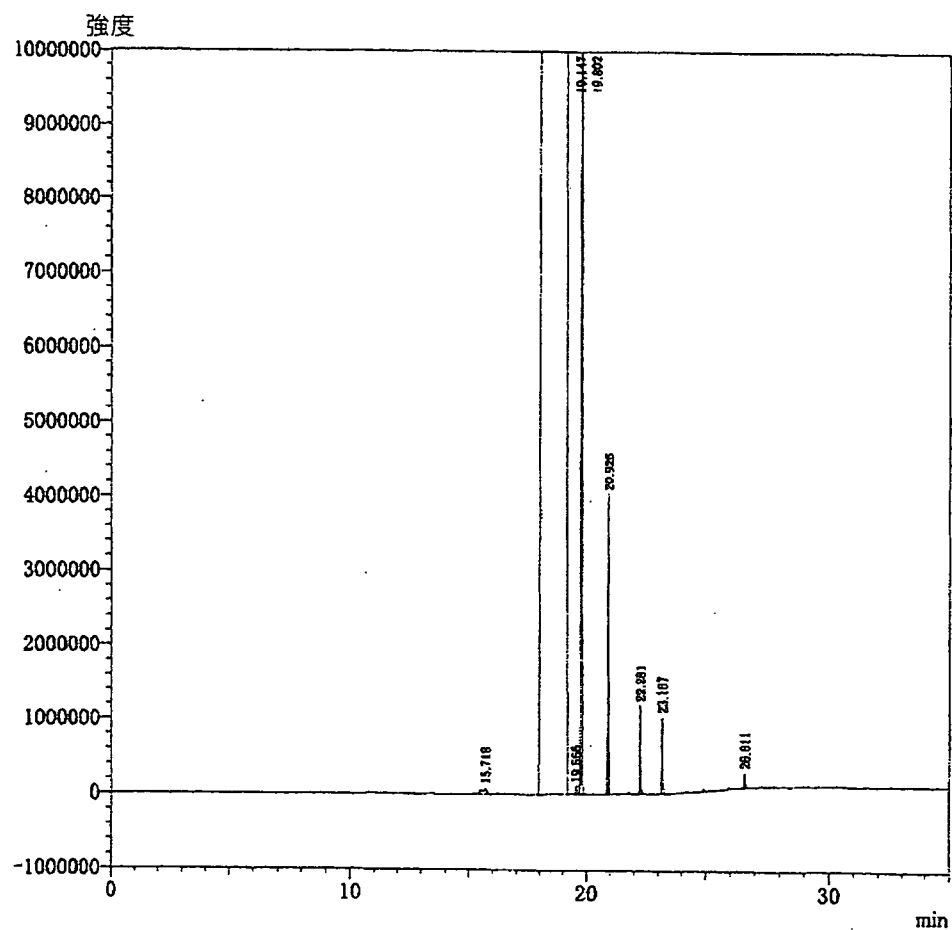


圖 6



峰部編號	滯留時間	面積	高度	標記 ID#	面積%
1	15.718	1144920	79294		0.0120
2	19.147	9492977497	56103527		99.2952
3	19.566	390646	101196		0.0041
4	19.802	48954495	17420129		0.5121
5	20.926	10566737	3985247		0.1105
6	22.281	3094248	1182699		0.0324
7	23.167	2638015	1018379		0.0276
8	26.611	591055	198846		0.0062
合計		9560357613	80089317		100.0000

圖 7

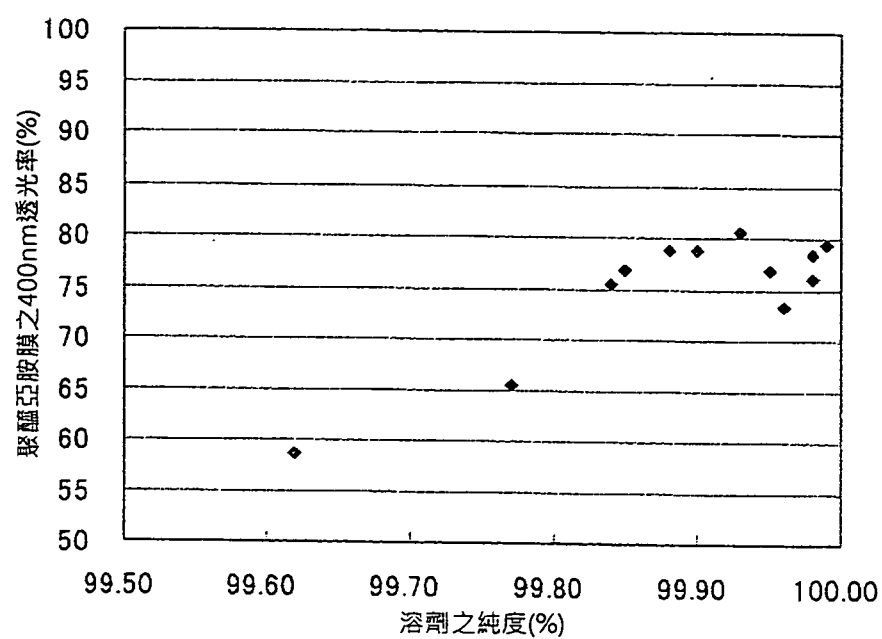


圖 8

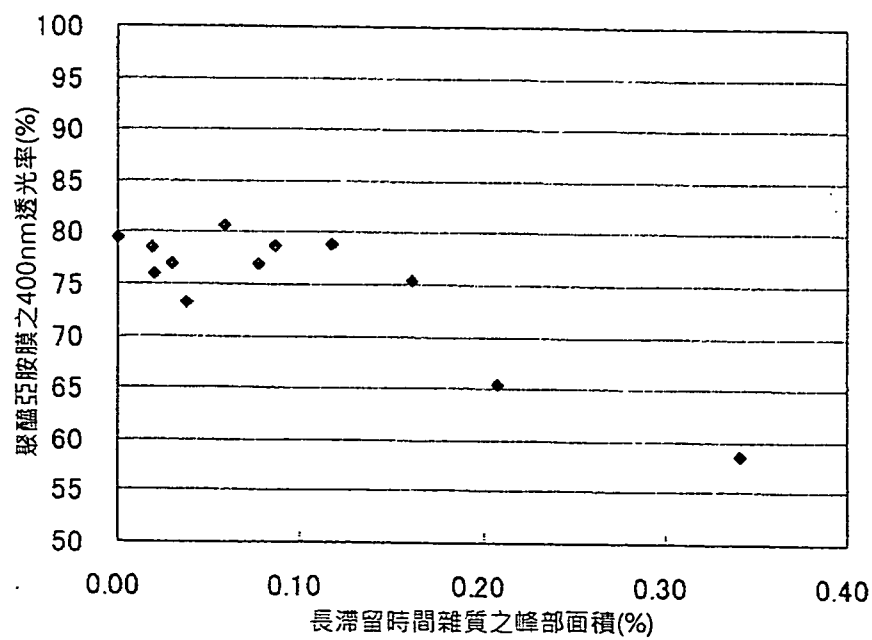


圖 9

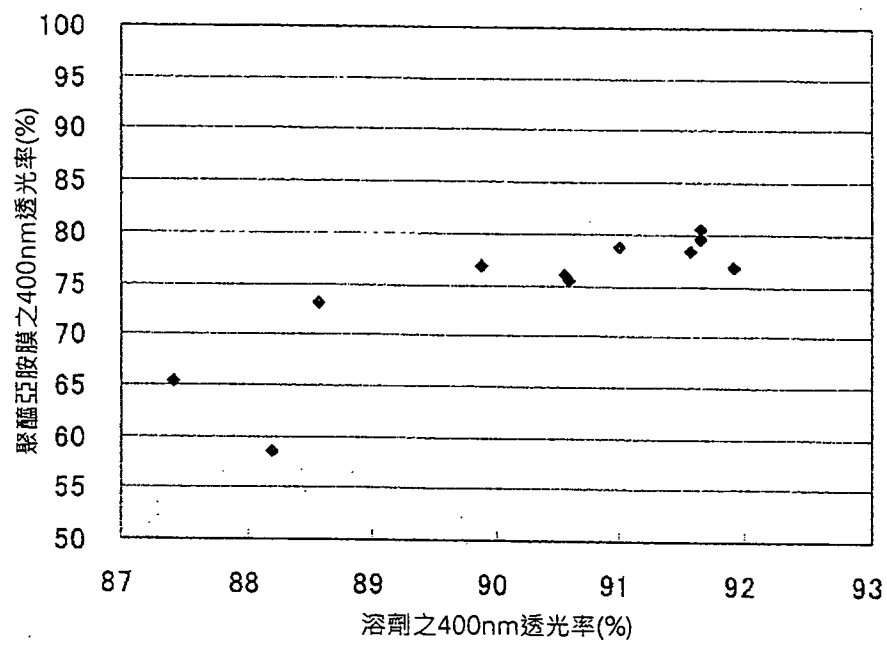


圖 10

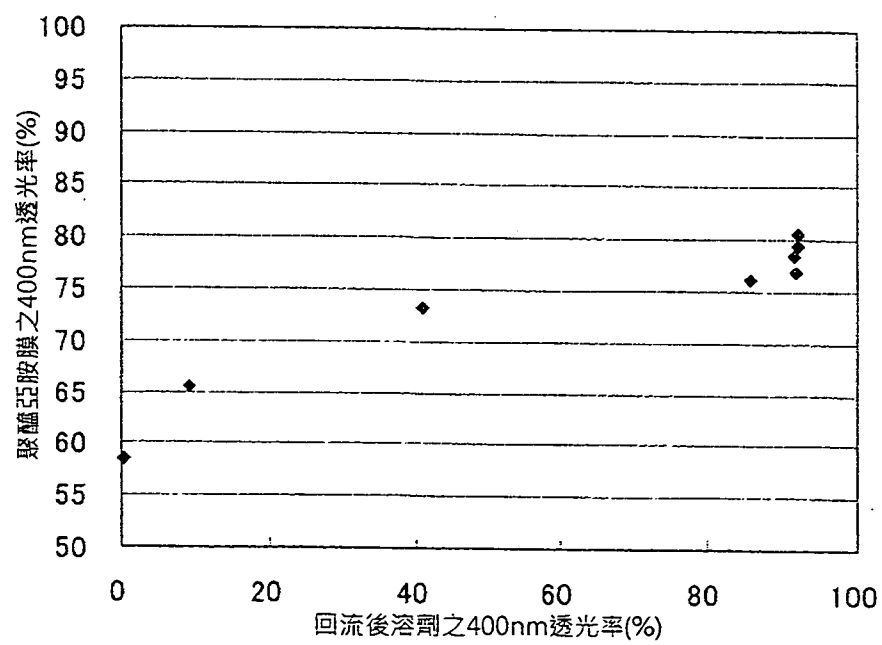


圖 11