



(21) 申請案號：112102279

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 01 月 18 日

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

C08J5/18 (2006.01)

(30) 優先權：2022/04/08 日本

2022-064437

(71) 申請人：日商杰富意化學股份有限公司 (日本) JFE CHEMICAL CORPORATION (JP)  
日本

(72) 發明人：木下尚文 KINOSHITA, NAOBUMI (JP) ; 北原芳德 KITAHARA, YOSHINORI (JP) ; 小倉丈人 OGURA, TAKEHITO (JP)

(74) 代理人：林志剛

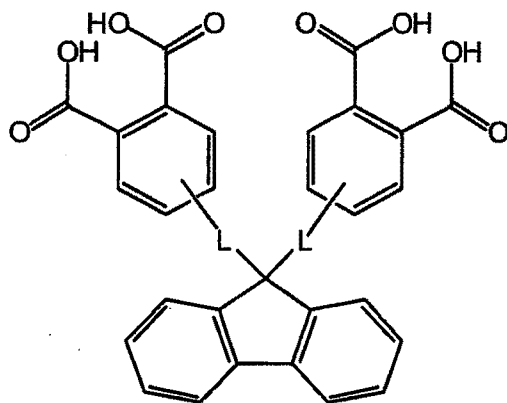
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 27 頁

## (54) 名稱

聚醯亞胺前驅物組成物、及聚醯亞胺

## (57) 摘要

本發明之課題在於提供可獲得低著色之聚醯亞胺膜之聚醯亞胺前驅物組成物及自上述組成物所得之聚醯亞胺。本發明之聚醯亞胺前驅物組成物含有二胺與羧酸二酐聚縮合而成之聚醯胺酸、與以下述式(A)表示之化合物，上述化合物之含量，相對於上述羧酸二酐之含量，為 0.5~5.0mol%。



(A)

式(A)中，L 表示單鍵或 2 價連結基。

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

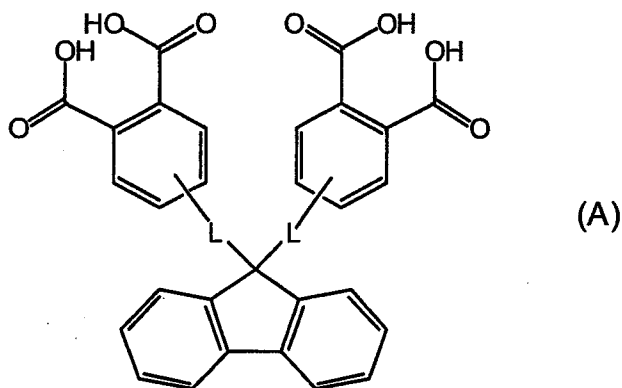
聚醯亞胺前驅物組成物、及聚醯亞胺

### 【英文發明名稱】

POLYIMIDE PRECURSOR COMPOSITION AND POLYIMIDE

### 【中文】

本發明之課題在於提供可獲得低著色之聚醯亞胺膜之聚醯亞胺前驅物組成物及自上述組成物所得之聚醯亞胺。本發明之聚醯亞胺前驅物組成物含有二胺與羧酸二酐聚縮合而成之聚醯胺酸、與以下述式(A)表示之化合物，上述化合物之含量，相對於上述羧酸二酐之含量，為0.5~5.0mol%。



式(A)中，L表示單鍵或2價連結基。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

聚醯亞胺前驅物組成物、及聚醯亞胺

## 【英文發明名稱】

POLYIMIDE PRECURSOR COMPOSITION AND POLYIMIDE

## 【技術領域】

【0001】本發明有關聚醯亞胺前驅物組成物、及聚醯亞胺。

## 【先前技術】

【0002】聚醯亞胺係不僅耐熱性優異，而且耐藥品性、耐放射線性、電絕緣性、機械性能等特性亦優異之樹脂。因此為了使聚醯亞胺成為適於各種用途之材料，正積極進行使聚醯亞胺進而高機能化之研究。

【0003】近年來，為了將耐熱性優異之聚醯亞胺作為玻璃替代用途而使用，已進行為了減低其著色之研究(例如專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

## 【0004】

[專利文獻1] 日本特開2006-282884號公報

[專利文獻2] 日本特開2015-28106號公報

**【發明內容】**

[發明欲解決之課題]

**【0005】** 專利文獻1中，作為減低聚醯亞胺著色之方法之一，針對抑制Pb與Na之含量，以含氟化合物為原料製作氟化聚醯亞胺進行記述。然而，由於含氟化合物難以製造且非常昂貴，故氟化聚醯亞胺就成本方面亦不利。

**【0006】** 專利文獻1記載作為其他方法，記載以脂環式酸二酐為原料製造聚醯亞胺之方法，但由於原料亦非常昂貴，故經濟上亦不優。

**【0007】** 又，專利文獻2中，作為使聚醯亞胺高機能化之方法，記載對聚醯亞胺前驅物添加四羧酸之方法。雖記載對於聚醯亞胺前驅物添加開環型之均苯四甲酸(1,2,5,6-苯四羧酸)，調製低黏度且固形分濃度提高之聚醯亞胺前驅體，藉由將其環化獲得聚醯亞胺之方法，但關於聚醯亞胺之著色並無記述。

**【0008】** 因此本發明之目的係提供可獲得低著色之聚醯亞胺膜之聚醯亞胺前驅物組成物及自上述組成物所得之聚醯亞胺。

[用以解決課題之手段]

**【0009】** 本發明人等為了達成上述目的進行積極研究。

其結果，發現藉由對於將二胺與羧酸二酐聚縮合而成之聚醯胺酸添加特定量之以後述式(A)表示之化合物，使其環合反應而成之聚醯亞胺膜的顏色較少，因而完成本發明。

亦即，本發明人等發現藉由以下構成可解決上述課題。

### 【0010】

(1) 一種聚醯亞胺前驅物組成物，其含有二胺與羧酸二酐聚縮合而成之聚醯胺酸、與以後述式(A)表示之化合物，

上述化合物之含量，相對於上述羧酸二酐之含量，為0.5~5.0mol%。

(2) 如上述(1)之聚醯亞胺前驅物組成物，其中上述二胺為芳香族二胺。

(3) 如上述(1)或(2)之聚醯亞胺前驅物組成物，其中上述羧酸二酐係芳香族羧酸二酐。

(4) 如上述(1)至(3)中任一項之聚醯亞胺前驅物組成物，其中進而含有溶劑。

(5) 一種聚醯亞胺，其係使如上述(1)至(4)中任一項之聚醯亞胺前驅物組成物環化反應而成。

### [發明效果]

【0011】如以下所示，依據本發明，可提供可獲得低著色之聚醯亞胺膜之聚醯亞胺前驅物組成物及自上述組成

物所得之聚醯亞胺。

### 【實施方式】

【0012】以下，針對本發明之實施形態詳細說明。然而，以下記載之實施形態為一例，本發明不限於以下記載之實施形態。

又，本說明書中使用「~」表示之數值範圍意指包含以「~」之前後記載之數值作為下限值及上限值的範圍。

又，各成分可單獨使用1種，亦可併用2種以上。此處，關於各成分並用2種以上時，關於該成分之含量，只要未特別說明，則指合計含量。

又，關於所得之聚醯亞胺薄膜，著色少、機械特性及熱特性優異亦可說是「本發明之效果等優異」。

### 【0013】

[聚醯亞胺前驅體組成物]

本發明之聚醯亞胺前驅物組成物(以下亦簡稱為「本發明之組成物」)含有二胺與羧酸二酐聚縮合而成之聚醯胺酸、與以後述式(A)表示之化合物(以下亦簡稱「特定化合物」)，

上述特定化合物之含量，相對於上述羧酸二酐(源自上述羧酸二酐之單位)之含量，為0.5~5.0mol%。

【0014】認為本發明之組成物由於成為此等構成而可解決上述課題。其理由尚不清楚，但認為大致如下。

對本發明之組成物的膜進行加熱處理等時，認為組成

物中之聚醯胺酸經環化，並且特定化合物作為交聯劑發揮作用而與聚醯胺酸反應。因此，認為所得之聚醯亞胺成為經導入特定化合物者。此處認為由於特定化合物具有蒽構造，故作為減低著色之成分發揮作用，結果獲得低著色之聚醯亞胺膜。

**【0015】** 以下，針對本發明之組成物所含之各成分加以說明。

**【0016】**

[聚醯胺酸]

上述聚醯胺酸係由二胺與羧酸二酐聚縮合而成之聚醯胺酸。

**【0017】**

<二胺>

本發明中，聚醯胺聚縮合時使用之二胺未特別限制。作為二胺舉例如選自由芳香族二胺、脂環族二胺、直鏈狀脂肪族二胺及分支鏈狀脂肪族二胺所成之群中之至少1種二胺。

**【0018】** 作為芳香族二胺舉例如 3,5-二胺基三氟化苯、2,5-二胺基三氟化苯、3,3'-雙三氟甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-雙三氟甲基-5,5'-二胺基聯苯、雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基二苯、雙(氟化烷基)-4,4'-二胺基二苯、二氯-4,4'-二胺基二苯、二溴-4,4'-二胺基二苯、雙(氟化烷基)-4,4'-二胺基二苯、二苯基-4,4'-二胺基二苯、4,4'-雙(4-胺基四氟苯氧基)四氟苯、4,4'-雙(4-胺基四氟苯氧基)八氟聯

苯、4,4'-聯萘胺、鄰-、間-、對-苯二胺、2,4-二胺基甲  
 苯、2,5-二胺基甲苯、2,4-二胺基二甲苯、2,4-二胺基均四  
 甲苯、二甲基-4,4'-二胺基二苯、二烷基-4,4'-二胺基二  
 苯、二甲氧基-4,4'-二胺基二苯、二乙氧基-4,4'-二胺基二  
 苯、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯醚、3,4'-二  
 胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基  
 砜、4,4'-二胺基二苯甲酮、3,3'-二胺基二苯甲酮、1,3-雙  
 (3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺  
 基苯氧基)苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、雙[4-(3-胺基  
 苯氧基)苯基]砜、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砜、2,2-雙[4-  
 (4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]  
 六氟丙烷、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-  
 (3-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基-2-三氟  
 甲基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(3-胺-5-三氟甲基苯  
 氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、2,2-  
 雙(3-胺基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟  
 丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-甲基苯基)六氟丙烷、4,4'-雙(4-胺  
 基苯氧基)八氟聯苯、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、鄰-甲苯  
 胺、間-甲苯胺、2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺等。亦可併用該  
 等之2種以上。

作為芳香族二胺，基於使本發明效果等更優異之觀  
 點，較佳為4,4'-二胺基二苯醚(ODA)、對-苯二胺、間-甲  
 苯胺、2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺等。

**【0019】** 作為脂環族二胺舉例如4,4'-亞甲基雙(環己

基胺)、反式-1,4-環己烷二胺、異佛爾酮二胺、反式-1,4-二胺基環己烷、1,3-二胺基金剛烷、2,2-雙(4-胺基環己基)丙烷、2,2-雙(4-胺基環己基)六氟丙烷、1,4-環己烷雙(甲胺)、2,5-雙(胺基甲基)雙環[2.2.1]庚烷、2,6-雙(胺基甲基)雙環[2.2.1]庚烷、3,8-雙(胺基甲基)三環[5.2.1.0]癸烷等。可併用該等之2種以上。

作為脂環族二胺，較佳為4,4'-亞甲基雙(環己基胺)、反式-1,4-環己烷二胺等。

【0020】作為直鏈狀脂肪族二胺舉例如1,3-丙二胺、1,4-四亞甲基二胺、1,5-五亞甲基二胺、1,6-六亞甲基二胺、1,7-七亞甲基二胺、1,8-八亞甲基二胺、1,9-九亞甲基二胺等。亦可併用該等之2種以上。

【0021】作為分支鏈狀脂肪族二胺舉例如2-甲基-1,5-戊二胺、2-甲基-1,8-辛二胺、4-甲基-1,8-辛二胺、5-甲基-1,9-壬二胺等。亦可併用該等之2種以上。

#### 【0022】

<羧酸二酐>

作為羧酸二酐，只要在不顯著損及聚醯亞胺前驅物之聚合反應性、自聚醯亞胺前驅物所得之聚醯亞胺之要求特性之範圍內，則未特別限定。

作為羧酸二酐較佳為選自例如芳香族羧酸二酐、脂環族羧酸二酐及鏈狀脂肪族羧酸二酐所成之群中之至少1種羧酸二酐。該等中，更佳為芳香族羧酸二酐。

作為芳香族羧酸二酐舉例如均苯四甲酸二酐、

2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,3,5,6-吡啶四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、3,4,9,10-芘四羧酸二酐、4,4'-磺醯基二鄰苯二甲酸二酐、4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、9,9-雙(3,4-二羧基苯基)萘二酐等。亦可併用該等之2種以上。

其中，作為芳香族羧酸二酐較佳為均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐等。

作為脂環族四羧酸二酐舉例如1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐。亦可併用該等之2種以上。

作為鏈狀脂肪族四羧酸二酐舉例如伸乙基四羧酸二酐、丁烷四羧酸二酐、內消旋-丁烷-1,2,3,4-四羧酸二酐等。亦可併用該等之2種以上。

**【0023】** 二胺與羧酸二酐之聚縮合比例，基於使本發明效果等更優異之理由，相對於二胺1莫耳，較佳羧酸二酐為0.90~1.00莫耳，更佳為0.95~0.98莫耳。

#### **【0024】**

<較佳態樣>

上述聚醯胺酸較佳由二胺與羧酸二酐於溶劑中聚縮合而成。

#### **【0025】**

(溶劑)

上述溶劑只要為可溶解單體的二胺及羧酸二酐即可，

其種類未特別限制，但較佳為極性溶劑。

較佳具體舉例如N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮等之醯胺溶劑； $\gamma$ -丁內酯、 $\gamma$ -戊內酯、 $\delta$ -戊內酯、 $\gamma$ -己內酯、 $\epsilon$ -己內酯、 $\alpha$ -甲基- $\gamma$ -丁內酯等之環狀酯溶劑；碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等之碳酸酯溶劑；三乙二醇等之二醇系溶劑；間-甲酚、對-甲酚、3-氯苯酚、4-氯苯酚等之酚系溶劑；苯乙酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、環丁砜、二甲基亞砜等。特別是基於本發明之效果等更優異之理由，較佳為醯胺溶劑，更佳為N,N-二甲基乙醯胺。

此外，其他一般有機溶劑，具體而言亦可使用例如苯酚、鄰-甲酚、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丁酯、丙二醇乙酸甲酯、乙基溶纖素、丁基溶纖素、2-甲基溶纖素乙酸酯、乙基溶纖素乙酸酯、丁基溶纖素乙酸酯、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、甲基異丁基酮、二異丁基酮、環己酮、甲基乙基酮、丙酮、丁醇、乙醇、二甲苯、甲苯、氯苯、萘品、礦物油、石油腦系溶劑等。

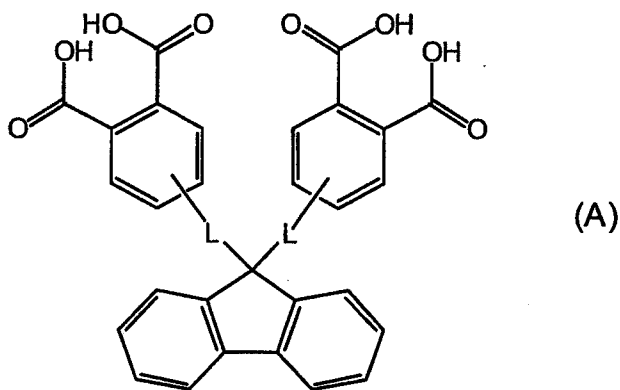
### 【0026】

[特定化合物]

上述特定化合物係以下述式(A)表示之化合物。

### 【0027】

【化1】



【0028】式(A)中，L表示單鍵或2價連接基。

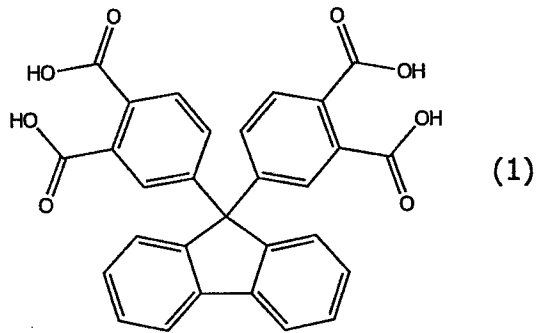
基於本發明之效果等更優越之理由，上述L較佳為單鍵。

【0029】上述2價連接基未特別限制，作為其具體例舉例如直鏈狀、分支狀或環狀之2價脂肪族烴基(例如亞甲基、伸乙基、伸丙基等之伸烷基)、2價芳香族烴基(例如伸苯基)、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-NR<sub>L</sub>-、-CO-、-NH-、-COO-、-CONR<sub>L</sub>-、-O-CO-O-、-SO<sub>3</sub>-、-NHCOO-、-SO<sub>2</sub>NR<sub>L</sub>-、-NH-CO-NH-或該等之2種以上組合之基(例如伸苯氧基、伸烷氧基、伸烷氧基羰基、伸烷基羰基氧基等)等。此處，R<sub>L</sub>表示氫原子或烷基(較佳碳數1~10)。

【0030】基於本發明效果等更優異之理由，特定化合物較佳為以下述式(1)表示之9,9-雙(3,4-二羧基苯基)蒽(BPAF-TA)或以下述式(2)表示之9,9-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]蒽(BPF-TA)，更佳為BPAF-TA。

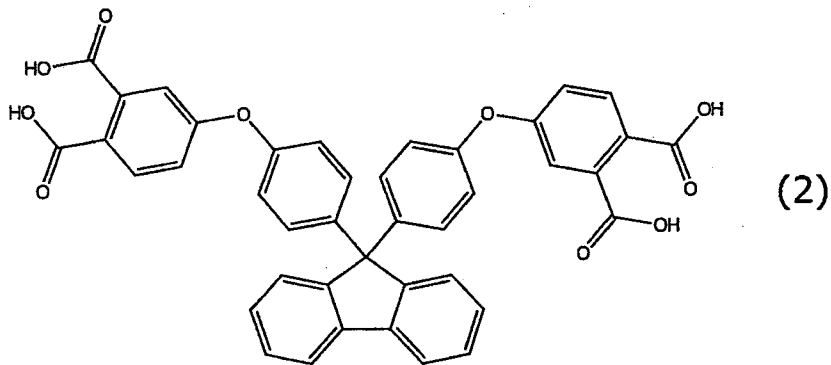
【0031】

【化2】



【 0032】

【化3】



【 0033】

<含量>

本發明之組成物中，特定化合物之含量，相對於上述聚醯胺之聚縮合中使用之羧酸二酐(源自羧酸二酐之單位)含量為0.5~5.0莫耳%。基於本發明效果等更優異並且容易溶於溶劑之理由，上述特定化合物之含量較佳為1.0~4.0莫耳%。

【 0034】以下，相對於聚醯胺酸之聚縮合中使用之羧酸二酐(源自羧酸二酐之單位)含量的特定化合物含量亦簡稱為「特定化合物含量」。

又例如，於後述實施例1之情況，上述特定化合物含量為3.4 ( $=0.33/9.62 \times 100$ )(莫耳%)。

### 【0035】

#### [溶劑]

基於本發明效果等更優異之理由，本發明之組成物較佳進而含有溶劑。

上述溶劑之具體例以及較佳態樣及其理由與上述聚醯胺酸之聚縮合的溶劑相同。

【0036】本發明之組成物進而含有溶劑時，上述聚醯胺酸之濃度未特別限制，但基於本發明效果等更優異之理由，較佳為5~35質量%，更佳為7~30質量%。

### 【0037】

#### [其他成分]

本發明之組成物亦可含有上述成分以外之成分。作為此等成分之具體例舉例為氧化穩定劑、填料、矽烷偶合劑、感光劑、光聚合起始劑、增感劑等。

### 【0038】

#### [製造方法]

以下，針對製造本發明之組成物的較佳具體方法加以描述。

首先，將二胺溶解於聚合溶劑中，於其中緩慢添加羧酸二酐粉末並使用機械攪拌器攪拌。攪拌時之溫度較佳為0~100℃，更佳為5~60℃。攪拌時間較佳為0.5~100小時，更佳為1~50小時。

基於聚醯胺酸溶液之聚合度提高，聚醯亞胺之韌性良好之理由，聚合溶劑中之單體(二胺及羧酸二酐)之下限濃度較佳為5質量%，更佳為7質量%。聚合溶劑中之單體(二胺及羧酸二酐)之上限濃度較佳為35質量%，更佳為30質量%。

對於該聚醯胺酸溶液添加特定化合物之粉末，使用機械攪拌器攪拌。攪拌時之溫度較佳為0~100℃，更佳為5~60℃。攪拌時間較佳為0.5~10小時，更佳為1~5小時。

【0039】本發明之組成物根據需要進行稀釋並供於下一步驟的聚醯亞胺製造。

#### 【0040】

[聚醯亞胺]

本發明之聚醯亞胺係使上述本發明之組成物環化反應而得之聚醯亞胺。環化反應之方法未特別限制，可採用習知使聚醯亞胺前驅物環化之方法。

【0041】以下描述本發明之聚醯亞胺膜(polyimide film)之製造方法。

將本發明之組成物(聚醯亞胺前驅物溶液)塗佈於由玻璃、鋼、鋁、矽等所成之基板上，於烘箱中乾燥。乾燥溫度較佳為40~180℃，更佳為50~150℃。因此，獲得本發明之組成物的膜(聚醯亞胺前驅物膜)。

將所得之聚醯亞胺前驅物膜於基板上加熱。藉此，發生環化反應而於基板上製造聚醯亞胺膜。

基於充分發生環化反應之觀點，加熱溫度較佳為200

°C 以上，更佳為 250°C 以上。

另一方面，基於抑制所得之聚醯亞胺膜著色或一部分熱分解之觀點，加熱溫度較佳為 430°C 以下，更佳為 400°C 以下。

環化反應較佳於真空中或氮氣等惰性氣體中進行，但只要加熱溫度不過高，亦可在空氣中進行。

**【0042】** 環化反應亦可藉由加熱聚醯亞胺前驅物膜之方法以外的方法進行。

例如，將聚醯亞胺前驅物膜在吡啶或三乙胺等之 3 級胺存在下，浸漬於含有乙酸酐等之脫水劑的溶液中。

**【0043】** 又，聚醯亞胺前驅物溶液可直接使用或使用相同溶劑適度稀釋後，加熱至 150~200°C，藉此可容易地製造含聚醯亞胺之溶液。

以下，含聚醯亞胺之溶液亦稱為聚醯亞胺溶液。

此時，為了將環化反應之副產物的水等共沸去除，亦可添加甲苯或二甲苯等。亦可添加  $\gamma$ -甲基吡啶等之鹼作為觸媒。

**【0044】** 所得之聚醯亞胺溶液亦可藉由將其滴入大量水或甲醇等弱溶劑中之後過濾，而將聚醯亞胺以粉末單離。

將聚醯亞胺粉末再溶解於上述聚合溶劑中，亦可獲得聚醯亞胺溶液。

將聚醯亞胺溶液塗佈於基材上並乾燥亦可形成聚醯亞胺膜。乾燥溫度較佳為 40~400°C，更佳為 100~250°C。

藉由將聚醯亞胺粉末加熱壓縮，可製造聚醯亞胺成形體。加熱壓縮時之溫度較佳為200~450℃，更佳為250~430℃。

根據需要，可將氧化穩定劑、填料、矽烷偶合劑、感光劑、光聚合起始劑及增感劑等添加劑添加於聚醯亞胺中。

#### [實施例]

**【0045】** 以下，舉例實施例具體說明本發明。然而，本發明不限於以下之實施例。

#### **【0046】**

#### [實施例1]

#### **【0047】**

#### [聚醯亞胺前驅物組成物之製造]

於附攪拌器之密閉反應容器中將10mmol之4,4'-二氨基二苯醚(ODA)溶解於N,N-二甲基乙醯胺中，獲得溶液。

於所得溶液中，緩緩加入3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(BPDA) 9.62mmol，使用機械攪拌器於室溫下攪拌22小時同時進行聚縮合。又聚合溶劑(N,N-二甲基乙醯胺)中之單體(ODA及BPDA)濃度為20質量%。如此，獲得由ODA與BPDA聚縮合所得之聚醯胺酸溶液。

**【0048】** 於所得聚醯胺酸溶液中，緩緩添加9,9-雙(3,4-二羧基苯基)萘(BPAF-TA) 0.33mmol，使用機械攪拌器於室溫下攪拌3小時使BPAF-TA溶解。如此，獲得含有

聚醯胺酸、BPAF與N,N-二甲基乙醯胺之透明且黏稠之聚醯亞胺前驅物溶液(聚醯亞胺前驅物組成物)。

#### 【0049】

[聚醯亞胺膜之製造]

將所得之聚醯亞胺前驅物溶液塗佈於玻璃基板上，在100°C (30分鐘)，隨後150°C (30分鐘)，隨後200°C (30分鐘)之條件下加熱乾燥，獲得聚醯亞胺前驅物組成物之膜(聚醯亞胺前驅物膜)。所得聚醯亞胺前驅物膜顯示可撓性，於180°彎曲試驗中未觀察到斷裂。此顯示所得之聚醯亞胺前驅物(聚醯胺酸)為充分之高分子量體。

將所得之聚醯亞胺前驅物膜於基板上以200°C (10分鐘)，隨後250°C (30分鐘)，隨後350°C (30分鐘)之條件下加熱處理進行環化。如此，獲得膜厚50μm左右之具有可撓性之聚醯亞胺膜。所得之聚醯亞胺膜藉由180°彎曲試驗並未斷裂顯示可撓性。

#### 【0050】

[實施例2]

除了將9,9-雙(3,4-二羧基苯基)蒾(BPAF-TA)變更為9,9-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]蒾(BPF-TA)以外，與實施例1同樣，製造聚醯亞胺前驅物組成物，製造聚醯亞胺膜。

#### 【0051】

[實施例3]

#### 【0052】

### [聚醯亞胺前驅物組成物之製造]

於附攪拌器之密閉反應容器中將 10mmol 之 4,4'-二胺基二苯醚 (ODA) 溶解於 N,N-二甲基乙醯胺中，獲得溶液。

於所得溶液中，緩緩加入均苯四甲酸二酐 (PMDA) 9.88mmol，使用機械攪拌器於室溫下攪拌 22 小時同時進行聚縮合。又聚合溶劑 (N,N-二甲基乙醯胺) 中之單體 (ODA 及 PMDA) 濃度為 20 質量 %。如此，獲得由 ODA 與 PMDA 聚縮合所得之聚醯胺酸溶液。

**【0053】** 於所得聚醯胺酸溶液中，緩緩添加 9,9-雙(3,4-二羧基苯基)萘 (BPAF-TA) 0.12mmol，使用機械攪拌器於室溫下攪拌 3 小時使 BPAF-TA 溶解。如此，獲得含有聚醯胺酸、BPAF 與 N,N-二甲基乙醯胺之透明且黏稠之聚醯亞胺前驅物溶液 (聚醯亞胺前驅物組成物)。

### **【0054】**

### [聚醯亞胺膜之製造]

將所得之聚醯亞胺前驅物溶液塗佈於玻璃基板上，在 100°C (30 分鐘)，隨後 150°C (30 分鐘)，隨後 200°C (30 分鐘) 之條件下加熱乾燥，獲得聚醯亞胺前驅物組成物之膜 (聚醯亞胺前驅物膜)。所得聚醯亞胺前驅物膜顯示可撓性，於 180° 彎曲試驗中未觀察到斷裂。此顯示所得之聚醯亞胺前驅物 (聚醯胺酸) 為充分之高分子量體。

將所得之聚醯亞胺前驅物膜於基板上以 200°C (10 分鐘)，隨後 250°C (30 分鐘)，隨後 350°C (30 分鐘) 之條件下加熱處理進行環化。如此，獲得膜厚 50μm 左右之具有可撓

性之聚醯亞胺膜。所得之聚醯亞胺膜藉由180°彎曲試驗並未斷裂顯示可撓性。

#### 【0055】

[實施例4]

除了將9,9-雙(3,4-二羧基苯基)蒾(BPAF-TA)變更為9,9-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]蒾(BPF-TA)以外，與實施例3同樣，製造聚醯亞胺前驅物組成物，製造聚醯亞胺膜。

#### 【0056】

[比較例1]

除了未添加9,9-雙(3,4-二羧基苯基)蒾(BPAF-TA)以外，與實施例1同樣，製造聚醯亞胺前驅物組成物，製造聚醯亞胺膜。

#### 【0057】

[比較例2]

除了將9,9-雙(3,4-二羧基苯基)蒾(BPAF-TA)變更為開環型之均苯四甲酸(PMTA)以外，與實施例1同樣，製造聚醯亞胺前驅物組成物，製造聚醯亞胺膜。

#### 【0058】

[比較例3]

除了將9,9-雙(3,4-二羧基苯基)蒾(BPAF-TA)變更為開環型之3,3',4,4'-聯苯四羧酸(BPTA)以外，與實施例1同樣，製造聚醯亞胺前驅物組成物，製造聚醯亞胺膜。

#### 【0059】

## [比較例 4]

除了將 9,9-雙(3,4-二羧基苯基)蒾(BPAF-TA)變更為 9,9-雙(3,4-二羧基苯基)蒾二酐(BPAF)以外，與實施例 1 同樣，製造聚醯亞胺前驅物組成物，製造聚醯亞胺膜之結果，引起凝膠化，無法獲得聚醯亞胺膜。

## 【0060】

## [比較例 5]

除了將 9,9-雙(3,4-二羧基苯基)蒾(BPAF-TA)變更為 9,9-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]蒾二酐(BPF-PA)以外，與實施例 1 同樣，製造聚醯亞胺前驅物組成物，製造聚醯亞胺膜之結果，引起凝膠化，無法獲得聚醯亞胺膜。

## 【0061】

## [比較例 6]

除了未添加 9,9-雙(3,4-二羧基苯基)蒾(BPAF-TA)以外，與實施例 3 同樣，製造聚醯亞胺前驅物組成物，製造聚醯亞胺膜。

## 【0062】

## [評價]

針對所得之聚醯亞胺膜進行以下評價。又關於比較例 4~5，由於如上述無法獲得聚醯亞胺膜，故未進行以下評價。

## 【0063】

## [YI(黃色指數)]

使用色差計(日本電色工業製，SE7700)，測定聚醯亞

胺膜之 YI (黃色指數)。結果示於表 1。可謂 YI 越小，越為低著色。

#### 【0064】

[全光線透過率]

使用濁度計(日本電色工業製，濁度計 NDH 5000)測定聚醯亞胺膜之全光線透過率(%)。結果示於表 1。可謂全光線透過率越高，越為低著色。

#### 【0065】

[彈性模數、斷裂強度及斷裂伸長率]

使用拉伸試驗機(島津製作所公司製，Autograph AGS-J)對聚醯亞胺膜試驗片(10mm×70mm)實施拉伸試驗(拉伸速度：102mm/min)。自應力-應變曲線之初期梯度求出彈性模數[GPa]，自膜斷裂時之荷重求出斷裂強度[MPa]，自該時之伸長率求出斷裂伸長率[%]。結果示於表 1。均可謂越高，機械特性越優異。

#### 【0066】

[玻璃轉移溫度：T<sub>g</sub>]

使用動態黏彈性測定裝置(TA 儀器公司製，DMAQ800)實施動態黏彈性測定，自頻率 0.1Hz、升溫速度 5°C/min 下之損失波峰求出聚醯亞胺膜之玻璃轉移溫度[°C]。結果示於表 1。可謂玻璃轉移溫度越高，熱特性越優異。

#### 【0067】

[5%質量減少溫度：Td<sup>5</sup>]

使用熱重量分析儀(島津製作所製，DTG-60)，測定於氮氣中、升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之升溫過程中，聚醯亞胺膜之初期質量減少5%時之溫度 $[\text{C}]$ 。該溫度越高表示熱特性(熱穩定性)越高。

### 【0068】

[線熱膨脹係數：CTE]

使用熱機械分析裝置(島津製作所製，TMA60)實施熱機械分析，自荷重 $1.6\text{g}$ /膜厚 $1\mu\text{m}$ 、升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 下之試驗片之伸長度，求出聚醯亞胺膜之線熱膨脹係數 $[\text{ppm}/\text{K}]$ 作為 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 之範圍的平均值。可謂熱膨脹係數越小，熱特性越優異。

### 【0069】

[表1]

表1	組成														色相			機械特性			熱特性				
	添加羧酸(二酐)																								
	聚醯胺酸		二胺												YI	全光線透過率 %	彈性模數 GPa	斷裂強度 MPa	斷裂伸長率 %	Tg °C	Td <sup>5</sup> °C	CTE ppm/K			
	二胺	羧酸二酐	BPDA	PMDA	BPAF-TA	BPF-TA	PMTA	BPTA	BPAF	BPF-PA	相對於羧酸二酐之含量 mol%	mmol	mmol	mmol									mmol	mmol	mmol
實施例1	10	9.62	0	0.33	0	0.33	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	84	2.5	136	76	293	584	35
實施例2	10	9.62	0	0	0	0.33	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	53	80	2.5	114	36	286	573	33
實施例3	10	0	9.88	0.12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	75	78	1.8	102	73	>400	573	34
實施例4	10	0	9.88	0	0.12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	82	73	1.7	108	82	>400	580	35
比較例1	10	9.62	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	96	42	2.7	114	28	284	569	32
比較例2	10	9.62	0	0	0	0	0.33	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	68	69	2.8	120	47	294	577	35
比較例3	10	9.62	0	0	0	0	0	0.33	0	0	0	0.33	0	0	0	0	0	64	72	2.7	141	87	286	584	32
比較例4	10	9.62	0	0	0	0	0	0	0	0.33	0	0	0.33	0	0	0	0	無法膜化							
比較例5	10	9.62	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.33	0	0	0	無法膜化							
比較例6	10	0	9.88	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	98	60	1.7	141	141	>400	596	34

【0070】表1中，「相對於羧酸二酐之含量」表示添加羧酸(二酐)之聚醯胺酸之相對於羧酸成分的羧酸二酐之含量的含量[mol%]，關於實施例1~4相當於上述特定化合物之含量。

### 【0071】

[評價結果彙總]

基於 ODA/BPDA 系聚醯亞胺前驅物組成物(實施例 1~2、比較例 1~3)之對比，與未添加特定化合物之比較例 1、及代替特定化合物而添加特定化合物以外的羧酸之比較例 2~3 相比，添加特定化合物之實施例 1~2，所得之聚醯亞胺膜的著色較少。其中，關於特定化合物，式(A)中 L 為單鍵之實施例 1 著色更少。且，機械特性及熱特性亦為作為顯示器材料等之光學樹脂使用時不成問題之物性。代替特定化合物而添加羧酸二酐之比較例 4~5，如上述引起膠凝化而無法獲得聚醯亞胺膜。

【0072】同樣地，基於 ODA/PMDA 系聚醯亞胺前驅物組成物(實施例 3~4、比較例 6)之對比，與未添加特定化合物之比較例 6 相比可知，添加特定化合物之實施例 3~4，產生所得之聚醯亞胺膜之著色較少，全光線透過率較高之特定化合物之添加效果。

[產業上之可利用性]

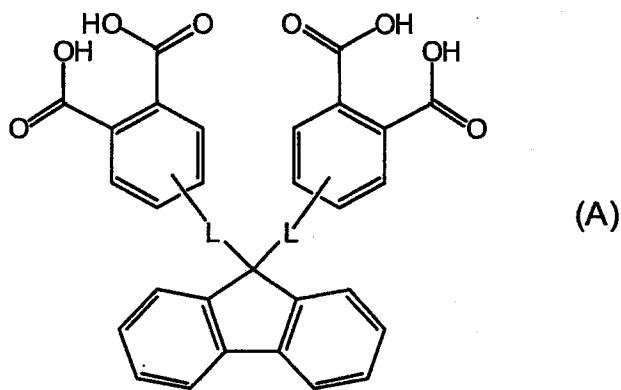
【0073】由本發明之聚醯亞胺前驅物組成物所得之聚醯亞胺膜適合作為顯示器材料等之光學樹脂，可期待於各

種工業領域之利用。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種聚醯亞胺前驅物組成物，其含有二胺與羧酸二酐聚縮合而成之聚醯胺酸，與以下述式(A)表示之化合物，

前述化合物之含量，相對於前述羧酸二酐之含量，為0.5~5.0mol%，



式(A)中，L表示單鍵或2價連結基。

【請求項2】如請求項1之聚醯亞胺前驅物組成物，其中前述二胺為芳香族二胺。

【請求項3】如請求項1之聚醯亞胺前驅物組成物，其中前述羧酸二酐係芳香族羧酸二酐。

【請求項4】如請求項1之聚醯亞胺前驅物組成物，其中進而含有溶劑。

【請求項5】一種聚醯亞胺，其係使如請求項1至4中任一項之聚醯亞胺前驅物組成物環化反應而成。