



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102712754 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 03

(21) 申请号 201080051783. 6

代理人 朱黎明

(22) 申请日 2010. 11. 19

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

61/263, 266 2009. 11. 20 US

C08G 73/10 (2006. 01)

C09D 179/08 (2006. 01)

H01L 21/77 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 05. 11

H01L 23/14 (2006. 01)

H01L 23/29 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/057423 2010. 11. 19

H05K 1/03 (2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

W02011/063229 EN 2011. 05. 26

(71) 申请人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 B · C · 奥曼 M · L · 邓巴 T · 何

K · 库塔基斯

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

权利要求书 2 页 说明书 26 页

(54) 发明名称

表护层组合物及与其相关的方法

(57) 摘要

本公开涉及包含聚酰亚胺薄膜和粘合剂层的表护层。所述聚酰亚胺薄膜由聚酰亚胺和亚微米级填料组成。所述聚酰亚胺衍生自至少一种芳族二酸酐组分和至少一种芳族二胺组分,所述芳族二酸酐组分选自刚棒二酸酐、非刚棒二酸酐以及它们的组合,所述芳族二胺组分选自刚棒二胺、非刚棒二胺以及它们的组合。所述二酸酐与二胺的摩尔比为 48-52 : 52-48, 并且 X : Y 的比率为 20-80 : 80-20, 其中 X 为刚棒二酸酐和刚棒二胺的摩尔百分比, 并且 Y 为非刚棒二酸酐和非刚棒二胺的摩尔百分比。所述亚微米级填料在至少一个尺寸上小于 550 纳米; 具有大于 3 : 1 的长宽比, 在所有尺寸上小于所述薄膜的厚度。

1. 表护层组合物,包含:

A) 聚酰亚胺薄膜,包含:

a) 衍生自以下物质的聚酰亚胺:

i) 至少一种芳族二酸酐组分,所述芳族二酸酐组分选自刚棒二酸酐、非刚棒二酸酐以及它们的组合,和

ii) 至少一种芳族二胺组分,所述芳族二胺组分选自刚棒二胺、非刚棒二胺以及它们的组合;

其中基于所述聚酰亚胺的总二酸酐组分和总二胺组分计,所述二酸酐与二胺的摩尔比为 48-52 : 52-48,并且 X : Y 的比率为 20-80 : 80-20,其中 X 为刚棒二酸酐和刚棒二胺的摩尔百分比,并且 Y 为非刚棒二酸酐和非刚棒二胺的摩尔百分比;和

b) 亚微米级填料:

i) 在至少一个尺寸上小于(数均)550 纳米;

ii) 具有大于 3 : 1 的长宽比;

iii) 在所有尺寸上小于所述聚酰亚胺薄膜厚度;

iv) 以所述聚酰亚胺薄膜的 10 体积%至 45 体积%的量存在;

其中所述聚酰亚胺薄膜具有 5 微米至 150 微米的厚度;和

B) 粘合剂层,所述粘合剂层选自聚酰亚胺树脂、环氧树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、丙烯酸树脂、氰酸酯树脂或它们的组合。

2. 根据权利要求 1 的表护层组合物,其中所述亚微米级填料在至少一个尺寸上小于 400 纳米。

3. 根据权利要求 1 的表护层组合物,其中所述亚微米级填料在至少一个尺寸上小于 200 纳米。

4. 根据权利要求 1 的表护层组合物,其中所述亚微米级填料选自氧化物、氮化物、碳化物以及它们的组合。

5. 根据权利要求 1 的表护层组合物,其中所述亚微米级填料为针状二氧化钛、滑石、SiC 纤维、板形 Al_2O_3 或它们的混合物。

6. 根据权利要求 1 的表护层组合物,其中所述聚酰亚胺衍生自:

a) 至少 70 摩尔%的所述芳族二酸酐组分为均苯四酸二酐;并且

b) 至少 70 摩尔%的所述芳族二胺组分为 4,4' - 二氨基二苯醚。

7. 根据权利要求 6 的表护层组合物,其中所述亚微米级填料为针状二氧化钛、滑石、SiC 纤维、板形 Al_2O_3 或它们的混合物。

8. 根据权利要求 1 的表护层组合物,其中:

a) 至少 75 摩尔%的所述芳族二酸酐组分为均苯四酸二酐;并且

b) 70 摩尔%的 4,4' - 二氨基二苯醚和 30 摩尔%的 1,4 二氨基苯作为所述芳族二胺组分。

9. 根据权利要求 1 的表护层组合物,其中所述聚酰亚胺为嵌段共聚物。

10. 根据权利要求 9 的表护层组合物,其中所述嵌段共聚物衍生自 4,4' - 二氨基二苯醚和 1,4 二氨基苯与均苯四酸二酐和 3,3',4,4' - 联苯四酸二酐。

11. 根据权利要求 9 的薄膜组合物,其中所述嵌段共聚物衍生自:

a) 10 摩尔%至 40 摩尔%的均苯四酸二酐和 1,4 二氨基苯嵌段；

b) 90 摩尔%至 60 摩尔%的均苯四酸二酐和 4,4' - 二氨基二苯醚嵌段。

12. 根据权利要求 11 的表护层组合物,其中所述亚微米级填料为针状二氧化钛、滑石、SiC 纤维、板形 Al_2O_3 或它们的混合物。

13. 根据权利要求 1 的表护层组合物,其中所述亚微米级填料涂覆有偶联剂、分散剂或它们的组合。

14. 根据权利要求 1 的表护层组合物,其中所述粘合剂层为环氧树脂,所述环氧树脂选自:双酚 A 环氧树脂、双酚 F 环氧树脂、双酚 S 环氧树脂、苯酚酚醛环氧树脂、甲酚酚醛环氧树脂、联苯环氧树脂、联苯芳烷基环氧树脂、芳烷基环氧树脂、二环戊二烯环氧树脂、多官能环氧树脂、萘环氧树脂、含磷环氧树脂、橡胶改性的环氧树脂、以及它们的混合物。

15. 根据权利要求 1 的表护层组合物,其中所述聚酰亚胺为无规共聚物,所述无规共聚物衍生自 4,4' - 二氨基二苯醚和 1,4 二氨基苯与均苯四酸二酐和 3,3', 4,4' - 联苯四酸二酐。

16. 根据权利要求 1 的表护层组合物,其中所述聚酰亚胺为无规共聚物,所述无规共聚物衍生自 4,4' - 二氨基二苯醚和 1,4 二氨基苯与均苯四酸二酐。

表护层组合物及其相关的方法

发明领域

[0001] 本公开一般涉及表护层。更具体地讲,所述表护层包含聚酰亚胺薄膜和粘合剂层。所述聚酰亚胺薄膜包含亚微米级填料,并且聚酰亚胺聚合物具有杂合体主链结构。

[0002] 发明背景

[0003] 表护层被用作作用于柔性印刷电路板、电子元器件和集成电路封装引脚框的保护性覆盖物薄膜。所述表护层可防止由划痕、氧化和污染造成损伤。

[0004] 表护层需要具有优良的电特性(如介电强度)以及可接受的结构特性,所述结构特性用于保护不需要的目测和由所述表护层保护的电子元器件的干涉的安全。

[0005] 存在对于具有改善的热稳定性和尺寸稳定性的低成本表护层的需求。

[0006] 发明概述

[0007] 本公开涉及包含聚酰亚胺薄膜和粘合剂层的表护层。所述聚酰亚胺薄膜衍生自:

[0008] i) 至少一种芳族二酸酐组分,所述芳族二酸酐组分选自刚棒二酸酐、非刚棒二酸酐以及它们的组合,和

[0009] ii) 至少一种芳族二胺组分,所述芳族二胺组分选自刚棒二胺、非刚棒二胺以及它们的组合。

[0010] 基于所述聚酰亚胺的总二酸酐组分和总二胺组分计,二酸酐与二胺的摩尔比为 48-52 : 52-48,并且 X : Y 的比率为 20-80 : 80-20,其中 X 为刚棒二酸酐和刚棒二胺的摩尔百分比,并且 Y 为非刚棒二酸酐和非刚棒二胺的摩尔百分比。所述聚酰亚胺薄膜还包含在至少一个尺寸上小于(数均)550 纳米,具有大于 3 : 1 的长宽比,在所有尺寸上小于所述聚酰亚胺薄膜厚度,并以聚酰亚胺薄膜的 10 体积%至 45 体积%的量存在的亚微米级填料。所述聚酰亚胺薄膜具有 5 微米至 150 微米的厚度。

[0011] 所述粘合剂层选自聚酰亚胺树脂、环氧树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、丙烯酸树脂、氰酸酯树脂或它们的组合。

[0012] 发明详述

[0013] 定义

[0014] “薄膜”旨在表示基板上的自立式薄膜或涂层。术语“薄膜”与术语“层”互换使用并且是指覆盖所期望的区域。

[0015] 如本文所用,“二酸酐”旨在包括“二酸酐”前体或衍生物,它们在技术上可以不是二酸酐,但是由于能够与二胺反应生成聚酰胺酸(其继而可转化成聚酰亚胺),因此将在功能上等同于二酸酐。

[0016] 如本文所用,“二胺”旨在包括二胺前体或衍生物,它们在技术上可以不是二胺,但是由于能够与二酸酐反应生成聚酰胺酸(其继而可转化成聚酰亚胺),因此将在功能上等同于二胺。

[0017] 如本文所用,“聚酰胺酸”旨在包括衍生自二酸酐和二胺单体的组合或它们的功能等同物并能够转化成聚酰亚胺的任何聚酰亚胺前体材料。

[0018] “亚微米”旨在描述具有至少一个尺寸小于(数均)微米的颗粒。

[0019] 如本文所用,“化学转化”或“化学地转化的”表示使用催化剂(促进剂)或脱水剂(或两者)将聚酰胺酸转化为聚酰亚胺,并且旨在包括部分化学转化的聚酰亚胺,随后在高温下将其干燥至固含量大于 98%。

[0020] “长宽比”旨在表示一个尺寸与另一个的比率,如长度与宽度的比率。

[0021] 在描述某些聚合物时,应当理解,有时申请人提及聚合物时使用的是用来制成它们的单体或用来制成它们的单体的量。尽管此类描述可能不包括用于描述最终聚合物的具体命名或可能不含以方法限定产品的术语,但对单体和量的任何此类提及应被解释为是指聚合物由那些单体制成,除非上下文另外指明或暗示。

[0022] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其它变型均旨在涵盖非排他性的包括。例如,包括要素列表的方法、工艺、制品或设备不必仅仅限于那些要素而是可包括未明确列出的或此类方法、工艺、制品或设备固有的其它要素。此外,除非明确指明相反,“或”是指包含性的“或”而非排他性的“或”。例如,以下任何一种情况均满足条件 A 或 B:A 是真实的(或存在的)且 B 是虚假的(或不存在的),A 是虚假的(或不存在的)且 B 是真实的(或存在的),以及 A 和 B 都是真实的(或存在的)。

[0023] 此外,冠词“一个”用来描述本发明的元件和组件。这仅仅是为了方便并且给出本发明的一般含义。这种描述应被理解为包括一个或至少一个,并且该单数也包括复数,除非很明显地另指他意。

[0024] 概述

[0025] 所述表护层包含聚酰亚胺薄膜和粘合剂层。本公开的聚酰亚胺薄膜包含聚酰亚胺和亚微米级填料。本公开的亚微米级填料一般能够以相对高的负载被掺入到本公开的聚酰亚胺中而不会引起所述聚酰亚胺薄膜不适当的脆性,同时保持或降低热膨胀系数并增加储能模量。所述聚酰亚胺具有包含刚棒部分和非刚棒部分的杂合体主链结构。

[0026] 聚酰亚胺

[0027] 本公开的聚酰亚胺衍生自某个芳族二酸酐与某个芳族二胺的聚合反应以提供包含刚棒部分和非刚棒部分两者的聚合物主链结构。所述刚棒部分由芳族刚棒单体的聚合引入所述聚酰亚胺,而所述非刚棒部分由非刚棒芳族单体的聚合引入所述聚酰亚胺。芳族刚棒单体提供对于聚合物主链共直线(约 180°)的构型,因此当聚合到聚酰亚胺中时,几乎没有相对运动能力。

[0028] 芳族刚棒二胺单体的实例为:

[0029] 1,4-二氨基苯(PPD)、

[0030] 4,4'-二氨基联苯基、

[0031] 2,2'-双(三氟甲基)4,4'-二氨基联苯基(TFMB)、

[0032] 1,4-萘二胺、

[0033] 1,5-萘二胺、

[0034] 4,4"-二氨基三联苯基、

[0035] 4,4'-二氨基苯酰替苯胺、

[0036] 苯甲酸-4,4'-二氨基苯酯、

[0037] 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯基、

[0038] 2,5-二氨基甲苯等。

[0039] 芳族刚棒二酸酐单体的实例为：

[0040] 均苯四酸二酐 (PMDA)、

[0041] 2,3,6,7- 萘四酸二酐,和

[0042] 3,3',4,4' - 联苯四酸二酐 (BPDA)。

[0043] 具有旋转运动或弯曲 (一旦被聚合到聚酰亚胺中) 自由度大体上等于或小于上述实例的单体 (刚棒二胺和刚棒二酸酐) 旨在被认为都是为了本公开之目的刚棒单体。

[0044] 为了本公开之目的非刚棒单体旨在表示能够聚合到聚酰亚胺主链结构中的芳族单体,所述单体具有比上文所述并举例说明的刚棒单体显著更大的运动自由度。所述非刚棒单体被聚合到聚酰亚胺中时,提供具有弯曲的主链结构,或换句话讲沿着它们形成的聚酰亚胺主链是非共线的 (如,不是约 180°)。根据本公开的非刚棒单体实例包括能够沿着所述聚酰亚胺主链提供转动或弯曲架桥基团的任何二胺和任何二酸酐。转动或弯曲架桥基团的实例包括 -O-、-S-、-SO₂-、-C(O)-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂- 和 -C(R, R')- 其中 R 和 R' 相同或不同并且为能够键合到碳上的任何有机基团。

[0045] 非刚棒二胺的实例包括:4,4' - 二氨基二苯醚 (“ODA”)、2,2- 双 (4- 氨基苯基) 丙烷、1,3- 二氨基苯 (MPD)、4,4' - 二氨基二苯甲酮、4,4' - 二氨基二苯甲烷、4,4' - 二氨基二苯基硫醚、4,4' - 二氨基二苯砜、3,3' - 二氨基二苯砜、双 (4- (4- 氨基苯氧基) 苯砜 (BAPS)、4,4' - 双 (氨基苯氧基) 联苯 (BAPB)、3,4' - 二氨基二苯醚、4,4' - 二氨基二苯甲酮、4,4' - 异亚丙基二苯胺、2,2' - 双 (3- 氨基苯基) 丙烷、N,N- 双 (4- 氨基苯基) 正丁胺、N,N- 双 (4- 氨基苯基) 甲胺、间氨基苯甲酰基对氨基苯胺、4- 氨基苯基 -3- 氨基苯甲酸盐、N,N- 双 (4- 氨基苯基) 苯胺、2,4- 二氨基甲苯、2,6- 二氨基甲苯、2,4- 二胺 -5- 氯甲苯、2,4- 二氨基 -6- 氯甲苯、2,4- 双 (β- 氨基叔丁基) 甲苯、双 (对-β- 氨基叔丁基苯基) 醚、对-双-2- (2- 甲基 -4- 氨基戊基) 苯、间苯二甲基二胺、对苯二甲基二胺、1,2- 双 (4- 氨基苯氧基) 苯、1,3- 双 (4- 氨基苯氧基) 苯、1,2- 双 (3- 氨基苯氧基) 苯、1,3- 双 (3- 氨基苯氧基) 苯、1- (4- 氨基苯氧基) -3- (3- 氨基苯氧基) 苯、1,4- 双 (4- 氨基苯氧基) 苯、1,4- 双 (3- 氨基苯氧基) 苯、1- (4- 氨基苯氧基) -4- (3- 氨基苯氧基) 苯、2,2- 双 (4- [4- 氨基苯氧基] 苯基) 丙烷 (BAPP)、2,2' - 双 (4- 氨基苯基) 六氟丙烷 (6F 二胺)、2,2' - 双 (4- 苯氧基苯胺) 异亚丙基、4,4' - 二氨基 -2,2' - 三氟甲基二苯醚、3,3' - 二氨基 -5,5' - 三氟甲基二苯醚、4,4' - 三氟甲基 -2,2' - 二氨基联苯基、2,4,6- 三甲基 -1,3- 二氨基苯、4,4' - 氧代 - 双 [2- 三氟甲基) 苯胺] (1,2,4-OBABTF)、4,4' - 氧代 - 双 [3- 三氟甲基) 苯胺]、4,4' - 硫代 - 双 [(2- 三氟甲基) 苯胺]、4,4' - 硫代双 [(3- 三氟甲基) 苯胺]、4,4' - 亚砜基 - 双 [(2- 三氟甲基) 苯胺]、4,4' - 亚砜基 - 双 [(3- 三氟甲基) 苯胺] 和 4,4' - 酮基 - 双 [(2- 三氟甲基) 苯胺]。

[0046] 非刚棒芳族二酸酐的实例包括 2,2',3,3' - 二苯甲酮四酸二酐、2,3,3',4,4' - 二苯甲酮四酸二酐、3,3',4,4' - 二苯甲酮四酸二酐 (BTDA)、2,2',3,3' - 联苯四酸二酐、2,3,3',4,4' - 联苯四酸二酐、4,4' - 硫代邻苯二甲酸酐、双 (3,4- 二羧基苯基) 砜二酸酐 (DSDA)、双 (3,4- 二羧基苯基) 亚砜二酸酐、4,4' - 氧双邻苯二甲酸酐 (ODPA)、双 (3,4- 二羧基苯基) 硫代醚二酸酐、2,2- 双 [4- (3,4- 二羧基苯氧基) 苯基] 丙烷二酸酐 (BPADA)、双酚 S 二酸酐、2,2- 双 - (3,4- 二羧基苯基) 1,1,1,3,3,3, - 六氟丙烷二酸酐 (6FDA)、5,5-[2,2,2]- 三氟 -1- (三氟甲基) 亚乙基、双 -1,3- 异苯并呋喃二酮、双 (3,4- 二

羧基苯基) 甲烷二酸酐、环戊二烯基四甲酸二酸酐、乙烯基四甲酸二酸酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基) 丙烷二酸酐。

[0047] 在一些实施方案中,基于所述聚酰亚胺的总二酸酐组分和二胺组分计,二酸酐与二胺的摩尔比为 48-52 : 52-48,并且 X : Y 的比率为 20-80 : 80-20,其中 X 为刚棒二酸酐和刚棒二胺的摩尔百分比,并且 Y 为非刚棒二酸酐和非刚棒二胺的摩尔百分比。并且在一个可供选择的实施方案中,可为在那个宽泛的比率内任何子范围(如,20 至 80 包括任何介于它们之间并任选地包括 20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75 和 80 的范围,并且 80 至 20 包括任何介于它们之间并任选地包括 80、75、70、65、60、55、45、40、35、30 和 25 的范围)。

[0048] 在一个实施方案中,本公开的聚酰亚胺衍生自大体上等于摩尔量的 4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA) 非刚棒单体和均苯四酸二酐(PMDA) 刚棒单体。在另一个实施方案中,至少 70 摩尔%的芳族二酸酐组分为均苯四酸二酐;并且至少 70 摩尔%的芳族二胺组分为 4,4'-二氨基二苯醚。在一些实施方案中,至少 70 摩尔%、75 摩尔%、80 摩尔%、85 摩尔%、90 摩尔%或 95 摩尔%的芳族二酸酐组分为均苯四酸二酐(基于所述聚酰亚胺的总二酸酐含量计);并且至少 70 摩尔%、75 摩尔%、80 摩尔%、85 摩尔%、90 摩尔%或 95 摩尔%的芳族二胺组分为 4,4'-二氨基二苯醚(基于所述聚酰亚胺的总二胺含量计)。已发现,此类 PMDA//4,4' ODA 聚酰亚胺尤其适宜地适合与本公开的亚微米级填料组合以用于以相对低的成本来改善特性。在另一个实施方案中,所述聚酰亚胺衍生自 100 摩尔%的均苯四酸二酐和 100 摩尔%的 4,4'-二氨基二苯醚。在另一个实施方案中,所述聚酰亚胺为无规共聚物,其衍生自 4,4'-二氨基二苯醚和 1,4 二氨基苯与均苯四酸二酐和 3,3', 4,4'-联苯四酸二酐。在另一个实施方案中,所述聚酰亚胺为无规共聚物,其衍生自 4,4'-二氨基二苯醚和 1,4 二氨基苯与均苯四酸二酐。

[0049] 在另一个实施方案中,至少 75 摩尔%的芳族二酸酐组分为均苯四酸二酐,并且 70 摩尔% 4,4'-二氨基二苯醚和 30 摩尔% 1,4 二氨基苯作为所述芳族二胺组分。

[0050] 在另一个实施方案中,所述聚酰亚胺为嵌段共聚物。嵌段共聚物相对于完全无规分布的单体序列为其中沿着所述聚合物主链有基本上一二酸酐/二胺组合序列的聚合物。通常在所述聚酰胺酸制备期间,这通过连续添加不同的单体来实现。

[0051] 在另一个实施方案中,所述聚酰亚胺为衍生自 4,4'-二氨基二苯醚和 1,4-二氨基苯与均苯四酸二酐的嵌段共聚物。在另一个实施方案中,所述聚酰亚胺为衍生自 4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA) 和 1,4-二氨基苯(PPD) 与均苯四酸二酐(PMDA) 和 3,3', 4,4'-联苯四酸二酐(BPDA) 嵌段共聚物。在另一个实施方案中,所述聚酰亚胺由基本上刚性的嵌段(PMDA 与 PPD 反应)和基本上更柔性的嵌段(PMDA 与 ODA 反应)组成的嵌段共聚物。在另一个实施方案中,所述嵌段共聚物衍生自 10 摩尔%至 40 摩尔%的均苯四酸二酐和 1,4-二氨基苯的嵌段和 90 摩尔%至 60 摩尔%的均苯四酸二酐和 4,4'-二氨基二苯醚的嵌段。

[0052] 亚微米级填料

[0053] 根据本公开,所述填料为亚微米级(在至少一个尺寸上)填料或亚微米级填料的混合物。

[0054] 在一个实施方案中,本公开的聚酰亚胺薄膜包含至少一种亚微米级填料,所述亚

微米级填料：

[0055] 1. 在至少一个尺寸上（由于填料可在任何尺寸上具有多种形状并且由于填料形状可沿任何尺寸改变，所述“至少一个尺寸”旨在为沿着该尺寸的数字平均）为小于 550 纳米（且在一些实施方案中，小于 475 纳米、450 纳米、425 纳米、400 纳米、375 纳米、350 纳米、325 纳米、300 纳米、275 纳米、250 纳米、225 纳米或 200 纳米）；

[0056] 2. 具有大于 3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14 或 15 至 1 的平均长宽比；

[0057] 3. 在所有尺寸上小于聚酰亚胺薄膜厚度的 100%、95%、90%、85%、80%、75%、70%、65%、60%、55%、50%、45%、40%、35%、30%、25%、20%、15% 或 10%；并且

[0058] 4. 以介于它们之间并任选地包括任何两个下列百分比的量存在：所述聚酰亚胺薄膜的 10%、15%、20%、25%、30%、35%、40% 和 45% 体积%。

[0059] 适宜的亚微米级填料在高于 300℃、350℃、400℃、425℃ 或 450℃ 的温度下一般是稳定的，并且在一些实施方案中没有显著地降低所述聚酰亚胺薄膜的电气绝缘特性。在一些实施方案中，所述亚微米级填料选自针样填料（针状）、纤维填料、小片填料以及它们的混合物。在一个实施方案中，所述亚微米级填料基本上为非聚集的。所述亚微米级填料可为空心的、多孔的或实心的。

[0060] 在一个实施方案中，本公开的亚微米级填料显示具有至少 3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14 或 15 至 1 的长宽比。在一个实施方案中，所述亚微米级填料长宽比为 5：1 或更大。在另一个实施方案中，亚微米级填料长宽比为 10：1 或更大；在另一个实施方案中，长宽比为 12：1 或更大。在一些实施方案中，所述亚微米级填料选自氧化物（例如，包含硅、镁和 / 或铝的氧化物）、氮化物（例如，包含硼和 / 或硅的氮化物）或碳化物（例如，包含钨和 / 或硅的碳化物）以及它们的组合。在一些实施方案中，所述亚微米级填料为针状二氧化钛、滑石、SiC 纤维、板形 Al₂O₃ 或它们的混合物。在一些实施方案中，所述亚微米级填料在所有尺寸上小于（数均）50 微米、25 微米、20 微米、15 微米、12 微米、10 微米、8 微米、6 微米、5 微米、4 微米或 2 微米。

[0061] 在另一个实施方案中，碳纤维和石墨能够与其它亚微米级填料联合使用以增加机械特性。然而在一个实施方案中，石墨、碳纤维和 / 或导电的填料的加载可能需要低于渗漏阈值（可能小于 10 体积%），因为石墨和碳纤维填料可减少电气绝缘特性并且在一些实施方案中，削弱的电气绝缘特性是不可取的。

[0062] 在一些实施方案中，所述亚微米级填料涂覆有偶联剂。在一些实施方案中，亚微米级填料涂覆有氨基硅烷偶联剂。在一些实施方案中，亚微米级填料涂覆有分散剂。在一些实施方案中，亚微米级填料涂覆有偶联剂和分散剂的组合。作为另外一种选择，偶联剂和 / 或分散剂能够被直接掺入到聚酰亚胺薄膜中而不必涂覆到亚微米级填料上。在一些实施方案中，所述亚微米级填料包括针状二氧化钛，其至少一部分涂覆有氧化铝。

[0063] 在一些实施方案中，选择亚微米级填料使得其在期望的加工温度下本身不会降解或产生废气。类似地，在一些实施方案中，选择亚微米级填料使得其不会有助于聚合物的降解。

[0064] 在一个实施方案中，可使用填料复合材料（例如单或多核 / 壳结构），其中在一个颗粒中，一种氧化物包封另一种氧化物。

[0065] 聚酰亚胺薄膜

[0066] 已发现,相对比较便宜的聚酰亚胺可用本公开的亚微米级填料来填充,因此在至少某些方面表现更类似于较昂贵的聚酰亚胺,但成本要低得多。较昂贵的单体,如 BPDA 或氟化的单体,可至少部分地(或全部地)用比较便宜的单体替代。除了昂贵的单体以外,一些聚酰亚胺更难于商业加工,如 BPDA//PPD,因为其会起泡。较低的生产率推高所述薄膜的成本。此外,衍生自所有刚棒单体的聚酰亚胺可具有低的 CTE 和高模量,但是当被填充时具有低伸长率。已发现,具有 3 : 1 或更大长宽比的亚微米级填料可以相对高的加载含量被掺入(10 体积%至 45 体积%)到比较便宜的、易于加工的聚酰亚胺中。本公开的亚微米级填料趋向增加储能模量并降低或大约保持本公开聚酰亚胺薄膜的 CTE,而不会引起所述聚酰亚胺薄膜变得不适当的脆性。

[0067] 令人惊讶的是,本公开的亚微米级填料不会在所有的聚酰亚胺中以相同的方式表现。令人惊讶地,在刚棒聚酰亚胺(BPDA//PPD)中,所述 CTE 可大于未填充的刚棒聚酰亚胺。

[0068] 当被掺入到本公开的聚酰亚胺中时,本公开的亚微米级填料与它们常规的非高长宽比(小于 3 : 1 的长宽比)相应物相比产生具有更好特性(或特性均衡)的聚酰亚胺薄膜。

[0069] 在一些实施方案中,所述聚酰亚胺薄膜包含衍生自 100 摩尔%的均苯四酸二酐作为芳族二酸酐组分;和 100 摩尔%的 4,4' - 二氨基二苯醚作为芳族二胺组分的聚酰亚胺,并且所述亚微米级填料为针状二氧化钛、滑石、SiC 纤维、板形 Al₂O₃ 或它们的混合物。在一些实施方案中,所述聚酰亚胺为均苯四酸二酐和 4,4' - 二氨基二苯醚的均聚物。

[0070] 在另一个实施方案中,所述聚酰亚胺薄膜包含聚酰亚胺,其中所述聚酰亚胺为衍生自:10 摩尔%至 40 摩尔%均苯四酸二酐和 1,4 二氨基苯嵌段;90 摩尔%至 60 摩尔%均苯四酸二酐和 4,4' - 二氨基二苯醚嵌段的嵌段共聚物,并且所述亚微米级填料为针状二氧化钛、滑石或它们的混合物。

[0071] 热稳定性和尺寸稳定性

[0072] 尽管一般已知的是添加填料将降低 CTE 并增加储能模量,令人惊讶的是,对于本公开的亚微米级填料,观察到有在储能模量上显著增加和/或在 CTE 降低的之上的阈值。在一个实施方案中,所述亚微米级填料将基本上保持(在 80%、70%、60%、50%、40%、30%、20%、10%、5%、4%、3%、2%或 1%之内,加或减)的热膨胀系数(CTE)的同时改善机械特性和热特性。

[0073] 在一个实施方案中,本公开的聚酰亚胺薄膜具有介于(并任选地包括)以下任何两者之间的范围内的面内热膨胀系数:1ppm/°C、5ppm/°C、10ppm/°C、15ppm/°C、20ppm/°C、25ppm/°C、30ppm/°C 和 35ppm/°C,其中面内热膨胀系数(CTE)在 60°C(或 50°C)和 350°C 之间测量。

[0074] 本公开的一些未填充的嵌段或无规共聚物可具有相对低的 CTE。因此,在一些实施方案中,本公开的亚微米级填料在嵌段共聚物的 CTE 几乎不具有影响。在一些实施方案中,本公开的亚微米级填料可增加具有低的 CTE 的嵌段或无规共聚物的 CTE,但所述 CTE 仍保持在期望的范围内。

[0075] 聚酰亚胺薄膜的厚度也能够影响 CTE,其中较薄的薄膜趋于给出较低的 CTE(并且薄膜越厚,则 CTE 就越高)。因此,根据所选择的任何特定应用,聚酰亚胺薄膜厚度能够用于微调薄聚酰亚胺薄膜的 CTE。本公开的聚酰亚胺薄膜具有介于(并任选地包括)以下厚度

(单位为微米)的任何两者之间的范围内的厚度:5微米、6微米、8微米、10微米、12微米、15微米、20微米、25微米、50微米、75微米、100微米、125微米和150微米。本公开范围内的单体和亚微米级填料还能够被选择或最优化以在以上范围内微调热膨胀系数。取决于特定应用,普通技术和实验在微调本公开的聚酰亚胺薄膜的任何特定热膨胀系数中可能是必要的。在一些实施方案中,所述聚酰亚胺薄膜的面内CTE能够利用TA仪器TMA-2940通过热机械分析获得,所述仪器在10°C/min下运行直至400°C,随后冷却并再次加热至400°C,其中在50°C和350°C之间的再加热扫描期间获得CTE,单位为ppm/°C。在另一个实施方案中,所述薄膜的平面内CTE可通过Thermal Mechanical Analysis(TA仪器,TMA-2940,在10°C/分钟下加热,直到460°C,然后冷却并再次加热至500°C),在50至350°C之间的再加热评估。在另一个实施方案中,所述薄膜的平面内CTE可通过Thermal Mechanical Analysis(TA仪器,TMA-2940,在10°C/分钟下加热,直到380°C,然后冷却并再次加热至380°C),并在50至350°C之间的再加热评估。

[0076] 在一些实施方案中,亚微米级填料在聚酰亚胺的玻璃化转变温度(T_g)之上增加储能模量。在一些实施方案中,本公开的亚微米级填料与具有长宽比小于3:1的亚微米级填料相比在25°C下增加储能模量至少20%、22%、24%、26%、28%或30%。在一些实施方案中,本公开的亚微米级填料与具有长宽比小于3:1的亚微米级填料相比在480°C至500°C下增加储能模量至少40%、42%、44%或46%。在一些实施方案中,在25°C下,本公开的亚微米级填料与未填充的聚酰亚胺相比增加储能模量至少38%、40%、42%、44%或46%。在一些实施方案中,在480°C至500°C下,本公开的亚微米级填料与未填充的聚酰亚胺相比增加储能模量至少52%、53%、54%或55%。

[0077] 通常,当在薄膜中填料的量增加,所述薄膜趋向变得更脆并难于加工。通常当拉伸伸长率小于20%时,薄膜难于加工,因此具有有限的商业价值。令人惊讶的是,当本公开的亚微米级填料被加入到具有二酸酐与二胺为48-52:52-48摩尔比并且X:Y为20-80:80-20比率的聚酰亚胺中时,其中X为刚棒二酸酐和刚棒二胺的摩尔百分比,并且Y为非刚棒二酸酐和非刚棒二胺的摩尔百分比时,所述拉伸伸长率保持为可接受的。在一些实施方案中,当使用了大于10体积%的亚微米级填料时,所述拉伸伸长率保持为可接受的。在一个实施方案中,当使用了大于30体积%的亚微米级填料时,所述拉伸伸长率保持为可接受的。在另一个实施方案中,当使用了大于40体积%的亚微米级填料时,所述拉伸伸长率保持为可接受的。

[0078] 一般来讲,当形成聚酰亚胺时,化学转化工艺(与热转化工艺相对)将提供较低热膨胀系数的聚酰亚胺薄膜。因此,在理解本公开对于化学或热转变两者的聚酰亚胺优点的同时,掺入本公开亚微米级填料的优点对于本公开的化学转变的聚酰亚胺是最有用的。

[0079] 聚酰亚胺薄膜的形成

[0080] 本公开的聚酰亚胺薄膜可通过本领域熟知的方法制备。在一些实施方案中,所述聚酰亚胺薄膜可通过将上述单体与溶剂混合到一起以形成聚酰胺酸(也被称为聚酰胺酸溶液)来产生。二酸酐和二胺组分通常以0.90至1.10的芳族二酸酐组分与芳族二胺组分的摩尔比混合。能够通过调节二酸酐和二胺组分的摩尔比来调节分子量。

[0081] 化学或热转变可被用于本公开的实践中。在使用化学转变的实例中,聚酰胺酸浇铸溶液衍生自所述聚酰胺酸溶液。在一个实施方案中,所述聚酰胺酸浇铸溶液包含聚酰胺

酸溶液与转变化学品的混合,如:(i)一种或多种脱水剂,如脂族酸酐(乙酸酐等),和芳族酸酐;和(ii)一种或多种催化剂,如脂族叔胺(三乙胺等),芳族叔胺(二甲基苯胺等)和杂环的叔胺(吡啶、甲基吡啶、异喹啉等)。酸酐脱水剂通常以与共聚酰胺酸中的酰胺酸基团相比摩尔过量的量使用。乙酸酐的用量通常为约2.0至3.0摩尔/当量胺酸。一般来讲,使用相当量的叔胺催化剂。

[0082] 在一个实施方案中,所述聚酰胺酸以约5重量%到至多40重量%并包括40重量%的浓度溶解于有机溶剂中。在一个实施方案中,所述聚酰胺酸以约5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%或40重量%的浓度溶解于有机溶剂中。适宜的溶剂的实例包括:甲酰胺溶剂(N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺等)、乙酰胺溶剂(N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺等)、吡咯烷酮溶剂(N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮等)、苯酚溶剂(苯酚、邻-、间-或对甲酚、二甲苯酚、卤化的苯酚、儿茶酚等)、六甲基磷酸酰胺和 γ -丁内酯。希望使用这些溶剂中的一种或它们的混合物。还可使用这些溶剂与芳族烃,如二甲苯和甲苯,或包含醚的溶剂,如二甘醇二甲醚、丙二醇甲基醚、丙二醇、甲基醚乙酸酯、四氢呋喃等的组合。

[0083] 在一个实施方案中,可制备所述预聚物并与使用许多变型的所述亚微米级填料(它们的分散体或胶体)混合以形成本公开所述的聚酰亚胺薄膜。“预聚物”旨在表示通常用少量化学计量过量的(约2%至4%)的二胺单体(或过量的二酸酐单体)制成的较低分子量的聚合物。增加预聚物的分子量(和溶液粘度)可通过添加增加量的附加二酸酐(或附加二胺,在其中所述二酸酐单体在所述预聚物中一开始就过量的情况下)以便接近1:1二酸酐与二胺的化学计量比实现。

[0084] 根据本公开生产薄膜可用的方法可见于授予Kreuz等人的U. S. 5,166,308。许多变型也是可能的,如:(a)所述二胺组分和二酸酐组分初步混合到一起,然后将所述混合物在搅拌的同时分批加入到溶剂中的方法,(b)将溶剂加入到搅拌的二胺和二酸酐组分混合物中的方法(与上文(a)相反),(c)二胺唯一地溶解于溶剂中,然后将二酸酐以允许控制所述反应速率这样的比率加入到溶剂中的方法,(d)其中所述二酸酐组分唯一地溶解于溶剂中,然后将胺组分以允许控制所述反应速率这样的比率加入到溶剂中的方法,(e)所述二胺组分和所述二酸酐组分分别溶解于溶剂中,然后这些溶液在反应器中混合的方法,(f)所述聚酰胺酸与过量的胺组分以及其它聚酰胺酸与过量的二酸酐组分初步形成,然后在反应器中彼此反应,尤其是关于形成非无规或嵌段共聚物这样的方法,(g)所述胺组分和所述二酸酐组分的具体部分首先反应,然后反应残余的二胺组分,或反之亦然的方法,(h)转换化学品与所述聚酰胺酸混合以形成聚酰胺酸浇铸溶液,然后浇铸以形成凝胶薄膜的方法,(i)所述组分以一部分或全部以任何顺序被加入到部分或全部溶剂中,并且其中部分或所有任何组分可被作为在部分或所有溶剂中的溶液被添加的方法,(j)首先将一种所述二酸酐组分与一种所述二胺组分反应,提供第一聚酰胺酸,然后将其它二酸酐组分与其它胺组分反应以提供第二聚酰胺酸,然后在薄膜形成之前,以许多种方法中的任何一种混合酰胺酸的方法,和(k)通过顺序添加,例如加入第一二胺和第一二酸酐以形成具有过量的二酸酐(或过量的二胺)聚酰胺酸以形成第一嵌段,然后向所述聚酰胺酸中添加第二二胺和第二二酸酐,在所述第一嵌段存在下以形成第二嵌段而形成嵌段共聚物;作为另外一种选择,嵌段可基于不同的二酸酐(和相同的二胺)或基于不同的二酸酐和不同的二胺(在每个嵌段)制

备的方法,取决于期望的具体应用或特性。

[0085] 所述亚微米级填料(它们的分散体或胶体)可在聚酰亚胺薄膜制备中的多个点被添加。在一个实施方案中,所述胶体或分散体被掺入到预聚物中以便在 25℃ 下产生在约 50 至 100 泊范围内的 Brookfield 溶液粘度。在一个可供选择的实施方案中,所述胶体或分散体可与所述单体直接混合,并且在这种情况下,聚合在填料存在于所述反应期间发生。在该“原位”聚合期间,所述单体可具有任何一种单体过量(二胺或二酐)。所述单体还可以 1:1 的比率添加。在单体以所述胺(情况 i)或所述二酐(情况 ii)过量被添加的这种情况下,如果必需,增加分子量(和溶液粘度)可通过添加增加量的附加二酐(情况 i)或二胺(情况 ii)以接近二酐与胺 1:1 化学计量比来实现。

[0086] 然后所述聚酰胺酸浇铸溶液可被浇铸或施涂到载体上,如环形带或转筒上。所述聚酰胺酸包含转换化学反应物。接着,所述包含溶剂的薄膜可通过在适当的温度烘焙(热固化)以移除溶剂或与所述化学转换反应物一起烘焙(化学固化)被转换成自承薄膜。然后所述薄膜可被从所述支撑上分离,通过诸如拉幅取向,随后继续热固化以提供聚酰亚胺薄膜。

[0087] 一般来讲,薄膜光滑度可能是期望的,因为表面粗糙:i. 会干扰沉积于其上的一层或多层本公开的聚酰亚胺薄膜的功能,ii. 会增加电缺陷或机械缺陷的可能性,和 iii. 会降低沿着聚酰亚胺薄膜的性能一致性。在一个实施方案中,亚微米级填料(及任何其它不连续区域)在薄膜形成期间充分分散,使得亚微米级填料(及任何其它不连续区域)充分介于聚酰亚胺薄膜形成的表面之间以提供具有小于 1000 纳米、750 纳米、500 纳米或 400 纳米的平均表面粗糙度(Ra)的最终聚酰亚胺薄膜。如本文所提供的表面粗糙度可通过光学表面形貌术测定以提供 Ra 值,例如,通过在 Veeco Wyco NT 1000 系列设备上以 VSI 模式于 25.4x 或 51.2x 下利用 Wyco Vision 32 软件测量。

[0088] 所述聚酰胺酸(和浇铸溶液)可进一步包含许多添加剂中任何一种,如加工助剂(如低聚物)、抗氧化剂、光稳定剂、阻燃添加剂、抗静电剂、热稳定剂、紫外线吸收剂、填料或各种增强剂。

[0089] 可在加工期间通过在配方之前预处理所述亚微米级填料来添加烷氧基硅烷偶联剂(或任何常规的、非常规的、目前已知的或将来发现的偶联剂)。烷氧基硅烷偶联剂还可通过将所述填料和单体与烷氧基硅烷混合在所述“原位”聚合期间被添加,一般只要所述偶联剂不干扰所述聚合反应。

[0090] 在一些情况下,所述二酐可与所述亚微米级填料接触。然而不受任何特别的理论或假设所束缚,据信介于所述二酐和所述亚微米级填料之间的此类接触可在进一步与所述单体或预聚物反应之前用所述二酐官能化所述亚微米级填料。最终,填充的聚酰胺酸组合物一般被流延成薄膜,其经受干燥和固化(化学固化和/或热固化)以形成填充的聚酰亚胺薄膜。制造填充聚酰亚胺薄膜的任何常规或非常规方法能够根据本公开使用。一般来讲,填充聚酰亚胺薄膜的制造为人们所熟知而不必在此进一步描述。在一个实施方案中,本公开用于聚酰亚胺薄膜的聚酰亚胺具有大于 300℃、310℃、320℃、330℃、340℃、350℃、360℃、370℃、380℃、390℃或 400℃的高玻璃化转变温度。高玻璃化转变温度一般有助于在高温下保持机械特性,例如储能模量。

[0091] 在一些实施方案中,可添加电绝缘填料以改进聚酰亚胺薄膜的电性能。在一些实

施方案中,重要的是聚酰亚胺薄膜不含针孔或其它缺陷(杂质粒子、凝胶、填料附聚物或其它污染),所述缺陷会不利地影响聚酰亚胺薄膜的电气完整性及介电强度,该问题一般能够借助过滤来解决。此类过滤能够在聚酰亚胺薄膜制造的任何阶段进行,例如,在溶剂化填料添加到一种或多种单体中之前或之后对其进行过滤和/或过滤聚酰胺酸,尤其是当聚酰胺酸为低粘度时,或换句话说讲在制造工艺的允许过滤的任何步骤中过滤。在一个实施方案中,此类过滤在最小的合适过滤器孔径下进行,或者在刚刚超过所选填充材料的最大尺寸的程度下进行。在一些实施方案中,当被掺入到所述薄膜(或掺入到聚酰亚胺前体)中以抑制不需要的超过期望的最大填料尺寸的附聚,或破碎可能最初就存在于所述亚微米级填料中的聚集体时,所述亚微米级填料经受强烈的分散能量,如搅拌和/或高剪切混合或介质研磨或其它分散技术,包括使用分散剂。当所述亚微米级填料的长宽比增加时,所述亚微米级填料的长轴进行排列或换句话说讲使其自身平行于聚酰亚胺薄膜的外表面的倾向也增加。

[0092] 在尝试减少由薄膜内有害的(或过大的)不连续相材料造成的缺陷效应中会使得单层薄膜较厚。作为另外一种选择,多层聚酰亚胺可用于减少任何特定层中的任何特定缺陷(尺寸能够伤害期望性能的有害不连续相材料)的伤害,并且一般而言,此类多层将比相同厚度的单层聚酰亚胺在性能方面具有较少缺陷。利用多层聚酰亚胺薄膜能够减少或消除可横跨薄膜总厚度的缺陷的发生,这是由于具有在单独层的每一个中重叠的缺陷的可能性趋于极小。因此,所述层的任一个中的缺陷不太可能造成穿过薄膜整个厚度的电或其它类型的故障。在一些实施方案中,聚酰亚胺薄膜包括两个或更多个聚酰亚胺层。在一些实施方案中,聚酰亚胺层相同。在一些实施方案中,聚酰亚胺层不同。在一些实施方案中,聚酰亚胺层可独立地包括热稳定填料、增强织物、无机纤维纸、片材、稀松布或它们的组合。任选地,0-55%重量的薄膜还包括其它成分以改进任何特定应用所期望或需要的性能。

[0093] 表护层

[0094] 本公开的表护层包含上述的聚酰亚胺薄膜和用于保持表护层薄膜一旦应用后的放置的粘合剂层。在一些实施方案中,所述粘合剂为可流动并在低于所述聚酰亚胺粘合剂分解温度的温度下键合的聚酰亚胺树脂。在一个实施方案中,所述粘合剂为聚酰亚胺热塑性树脂,任选地进一步包含热固性粘合剂,如环氧树脂和/或酚醛树脂。对于具有热塑性和热固性组分两者的粘合剂,在所述粘合剂层中热固性树脂的含量一般为每 100 重量份不是所述热固性树脂的树脂组分的 5-400 重量份,优选 50-200 重量份的范围内。

[0095] 在一些实施方案中,所述粘合剂层选自聚酰亚胺树脂、环氧树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、丙烯酸树脂、氰酸酯树脂或它们的组合。

[0096] 在一些实施方案中,所述粘合剂为选自以下的环氧树脂:双酚 A 环氧树脂、双酚 F 环氧树脂、双酚 S 环氧树脂、苯酚酚醛环氧树脂、甲酚酚醛环氧树脂、联苯环氧树脂、联苯芳烷基环氧树脂、芳烷基环氧树脂、二环戊二烯环氧树脂、多官能环氧树脂、萘环氧树脂、含磷环氧树脂、橡胶改性的环氧树脂、以及它们的混合物。

[0097] 在一些实施方案中,所述粘合剂环氧树脂包含硬化剂,并任选地进一步包含附加的组分,如弹性体增强剂、固化促进剂、填料和阻燃剂。

[0098] 在一些实施方案中,适宜的硬化剂包括选自以下的酚类化合物:酚醛苯酚树脂、芳烷基苯酚树脂、联苯芳烷基苯酚树脂、多官能苯酚树脂、含氮苯酚树脂、二环戊二烯苯酚树脂和含磷苯酚树脂。

[0099] 在另一个实施方案中,所述硬化剂为选自以下的芳族二胺化合物:二氨基联苯基化合物,如 4,4'-二氨基联苯基和 4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯;二氨基二苯基烷烃化合物,如 4,4'-二氨基二苯甲烷和 4,4'-二氨基二苯基乙烷;二氨基二苯基醚化合物,如 4,4'-二氨基二苯醚和二(4-氨基-3-乙基苯基)醚;二氨基二苯基硫醚化合物,如 4,4'-二氨基二苯基硫醚和二(4-氨基-3-丙基苯基)硫醚;二氨基二苯基砜化合物,如 4,4'-二氨基二苯基砜和二(4-氨基-3-异丙基苯基)砜;和苯二胺。在一个实施方案中,所述硬化剂为选自以下的胺化合物:胍,如双氰胺(DICY);以及脂族二胺,如 1,2-乙二胺和二亚乙基二胺。

[0100] 本公开的表护层具有密切匹配下面的电路的 CTE、高温尺寸稳定性和优良的挠曲耐久性。在本公开的聚酰亚胺中的本公开的亚微米级填料提供对于更高性能更低成本表护层的可能性。

[0101] 以上举例说明和描述的实施方案仅作为本发明的某些优选实施方案的实例提供。如所附权利要求所限定的,本领域的技术人员在不违背本发明的实质和范围的情况下可对本文所列出的实施方案作出各种变化和修改。

实施例

[0102] 本发明将在以下实施例中进一步描述,所述实施例并不旨在限制权利要求中所述的本发明范围。

[0103] 在所有实施例中,对于计算转化组合物重量%至当量体积%,使用对于针状二氧化钛 4.2g/cc、对于滑石 2.75g/cc、对于 SiC 3.22g/cc 和对于聚酰亚胺 1.42g/cc 的密度。

[0104] 实施例 1-4 展示了 10 体积%或更高体积%的本公开的亚微米级填料在与未填充的比较实施例 1 进行比较时显著地增加了储能模量并降低了 CTE,同时保持适当的断裂伸长率。

[0105] 实施例 1

[0106] 在 PMDA//ODA 中 15 体积%(34.3 重量%)针状 TiO₂。

[0107] 将 25.0 克的针状 TiO₂(FTL-110, Ishihara Corporation, USA) 与 141.11 克的无水 DMAC 混合。该浆液使用配备有方孔、高剪切筛网的 Silverson Model L4RT 高剪切混合器(Silverson Machines, LTD, Chesham Bucks, England) 在高剪切下混合大约 10 至 15 分钟(具有大约 4000rpm 的叶片速度)。

[0108] 在一个圆底烧瓶中,将 74.1 克包含针状 TiO₂ 的浆液与 116.94 克的 PMDA//ODA 预聚物(在无水的 DMAC 中 20 重量%溶液)混合,并将所得的混合物搅拌大约 24 小时。在该操作期间,在圆底烧瓶中使用温和的氮气吹扫。

[0109] 在搅拌大约 24 小时后,将该材料通过 45 微米过滤介质(Millipore, 45 微米聚丙烯筛网, PP4504700) 过滤。

[0110] 在一个不同的容器中,通过将 9.00g PMDA(Aldrich 412287, Allentown, PA) 与 15mL DMAC 组合来制备 6%重量的均苯四酸酐(PMDA) 溶液。

[0111] 将 PMDA 溶液缓慢添加到预聚物浆液中以实现 1090 泊的最终粘度。将该制剂在 0°C 下贮藏过夜以使其脱气。

[0112] 利用 25mil 的刮粉刀将该制剂流延到玻璃板表面上以形成 3" × 4" 的薄膜。然

后将流延薄膜和玻璃板浸泡到包含 110ml 的 3- 甲基吡啶 (β 甲基吡啶, Aldrich, 242845) 和 110ml 的乙酸酐 (Aldrich, 98%, P42053) 的溶液中。

[0113] 随后将薄膜提离所述玻璃表面并安装在 3" $\times$ 4" 的针板架上。将安装的薄膜置于炉子中 (Thermolyne, F6000 箱式炉)。炉子用氮气吹扫并根据以下温度方案进行加热:

[0114] 40°C 至 125°C (斜率为 4°C /min)

[0115] 125°C 至 125°C (浸泡 30min)

[0116] 125°C 至 250°C (斜率为 4°C /min)

[0117] 250°C (浸泡 30min)

[0118] 250°C 至 400°C (斜率为 5°C /min)

[0119] 400°C (浸泡 20min)

[0120] 通过热机械分析 (TMA) 测量热膨胀系数。TA Instrument 2940 型被用于张力模式。该仪器用 N_2 以 30 至 50ml/min 的速率吹扫。还使用了机械冷却器, 其使仪器的温度在加热循环之间快速冷却。将所述薄膜剪成 2.0mm 的宽度和 6 至 9mm 的长度 (在纵向或浇铸方向)。所述薄膜被纵向地夹紧至 7.5 至 9.0mm 的长度。预加载的张力被设定为 5 克的力。然后将所述薄膜以 10°C /min 的速率经受从 0°C 至 400°C 的加热, 在 400°C 保持 3 分钟, 并冷却回 0°C。以同样的方式进行第二个加热循环 400°C。报道了对于第二加热循环用于流延方向 (纵向) 的 60°C 至 400°C 的单位为 $\mu m/m-C$ (或 $pp/^\circ C$) 的热膨胀系数的计算。

[0121] 通过动态机械分析 (DMA) 仪器测量的储能模量 (E') 被用于表征所述薄膜的机械特性。动态机械分析操作基于经受小的振荡应变 (例如, 10 μm) 的聚合物的粘弹响应 (TA 仪器, New Castle, DE, USA, DMA2980), 所述振荡应变为温度和时间的函数。将所述薄膜在张力下置于多频的应变模式下。将限定尺寸的直角样品在固定夹具和能够运动的夹具之间夹紧。所述薄膜为 6 至 6.4mm 宽, 0.03 至 0.05mm 厚和 10mm 长。使用纵向方向, 并且所述薄膜用 3in-lb 扭矩的力扣紧。长度方向的静力为 0.05N, 其中自动张力为 125%。在 1Hz 的频率下以 3°C /min 的速率将薄膜由 0°C 加热至 500°C。测得 25°C 下的储能模量为 5757MPa。

[0122] 所述薄膜的拉伸特性 (包括断裂伸长率) 在 Instron 3345 型仪器上测量。夹头间隙 (样品测试长度) 为 1 英寸 (2.54 厘米), 且宽度为 0.5 英寸 (1.27 厘米)。夹头速度为 1 英寸 (2.54 厘米)/min。

[0123] 结果示于表 1 中。

[0124] 实施例 2

[0125] 在 PMDA//ODA 中 10 体积% (24.70 重量%) 针状 TiO_2 (FTL-110)。

[0126] 遵循如在实施例 1 中所述的相同方法, 除了下列不同之处。将 54.24 克包含针状 TiO_2 的浆液 (FTL-110, 15 重量% 于 DMAC 中) 与 136.15 克的 PMDA//ODA 预聚物 (20 重量% 于 DMAC 中) 混合。

[0127] 用 PMDA 溶液将所述材料整理至 99 泊粘度。

[0128] CTE、 E' 和断裂伸长率如实施例 1 中那样测量。

[0129] 结果示于表 1 中。

[0130] 实施例 3

[0131] 在 PMDA//ODA 中 20 体积% (42.5 重量%) 针状 TiO_2 (FTL-110)。

[0132] 遵循如在实施例 1 中所述的相同方法, 除了下列不同之处。将 57.7 克的包含针

状 TiO_2 (FTL-110, 15 重量%于 DMAC 中, 高剪切混合) 的浆液与 63.3 克 PMDA//ODA 预聚物 (20.6 重量%于 DMAC 中) 混合。

[0133] 用 PMDA 溶液将所述材料整理至 1380 泊粘度。

[0134] CTE、E' 和断裂伸长率如实施例 1 中那样测量。

[0135] 结果示于表 1 中。

[0136] 实施例 4

[0137] 在 PMDA//ODA 中 10 体积%的 SiC 纤维 (20.1 重量%)。

[0138] 遵循如在实施例 1 中所述的相同方法, 除下列不同之外。将 24.75 克的 SiC 纤维 (**Silar**[®] Silicon Carbide whiskers, β 型, Advanced Composites Materials, Greer, SC, USA) 与 140.25 克的无水 DMAC 混合。所述浆液在高剪切条件下混合, 如实施例 1 中所述。

[0139] 将 45.62 克的该浆液与 144.44 克的 PMDA//ODA 预聚物 (20.6 重量%于 DMAC 中) 混合。

[0140] CTE、E' 和断裂伸长率如实施例 1 中那样测量。

[0141] 结果示于表 1 中。

[0142] 比较实施例 1

[0143] 未填充的 PMDA//ODA

[0144] 遵循如在实施例 1 中所述的相同方法, 除了下列不同之处。包含所述无机颗粒的浆液未被加入到所述 PDMA//ODA 预聚物 (预聚物为 20 重量%于 DMAC) 中。

[0145] 用 PMDA 溶液将所述材料整理至 890 泊粘度。

[0146] CTE、E' 和断裂伸长率如实施例 1 中那样测量。

[0147] 结果示于表 1 中。

[0148] 比较实施例 2 至 5 展示了存在低于 10 体积%的本公开的亚微米级填料不会产生储能模量的显著增加 (尤其是在 500°C 下的储能模量) 或降低 CTE (在储能模量和 CTE 上相对微小的改善)。

[0149] 比较实施例 2

[0150] 在 PMDA//ODA 中 2.5 体积% (7 重量%) 的针状 TiO_2 。

[0151] 使用类似于在实施例 1 中所述的方法, 除下列不同之外。将 24.08 克的针状 TiO_2 (FTL-110, Ishihara Corporation, USA) 与 135.92 克的无水 DMAC 混合, 并在高剪切下混合所述浆液。

[0152] 将 10.1 克包含针状 TiO_2 的浆液与 109.9 克的 PMDA//ODA 预聚物混合。

[0153] CTE、E' 和断裂伸长率如实施例 1 中那样测量。

[0154] 结果示于表 1 中。

[0155] 比较实施例 3

[0156] 在 PMDA//ODA 中 5 体积% (13.5 重量%) 针状 TiO_2 。

[0157] 使用类似于在实施例 1 中所述的方法, 除下列不同之外。将 24.08 克的针状 TiO_2 (FTL-110, Ishihara Corporation, USA) 与 135.92 克的无水 DMAC 混合, 并在高剪切下混合所述浆液。

[0158] 将 19.1 克包含针状 TiO_2 的浆液与 100.9 克 PMDA//ODA 预聚物混合。

[0159] CTE、E' 和断裂伸长率如实施例 1 中那样测量。

- [0160] 结果示于表 1 中。
- [0161] 比较实施例 4
- [0162] 在 PMDA//ODA 中 6.5 体积% (17.1 重量%) 针状 TiO₂。
- [0163] 使用类似于在实施例 1 中所述的方法,除下列不同之外。将 24.08 克的针状 TiO₂(FTL-110, Ishihara Corporation, USA) 与 135.92 克的无水 DMAC 混合,并在高剪切下混合所述浆液。
- [0164] 将 23.96 克包含针状 TiO₂ 的浆液与 96.1 克 PMDA//ODA 预聚物混合。
- [0165] CTE、E' 和断裂伸长率如实施例 1 中那样测量。
- [0166] 结果示于表 1 中。
- [0167] 比较实施例 5
- [0168] 在 PMDA//ODA 中 8.5 体积% (21.6 重量%) 针状 TiO₂。
- [0169] 使用类似于在实施例 1 中所述的方法,除下列不同之外。
- [0170] 将 24.08 克的针状 TiO₂(FTL-110, Ishihara Corporation, USA) 与 135.92 克的无水 DMAC 混合,并在高剪切下混合所述浆液。
- [0171] 将 30.0 克包含针状 TiO₂ 的浆液与 90.0 克 PMDA//ODA 预聚物混合。
- [0172] CTE、E' 和断裂伸长率如实施例 1 中那样测量。
- [0173] 结果示于表 1 中。
- [0174] 比较实施例 6
- [0175] 在 PMDA//ODA 中 15 体积% (34.3 重量%) 小于 3 : 1 长宽比的 TiO₂。
- [0176] 比较实施例 6 展示了具有小于 3 : 1 长宽比的填料与在 15 体积%下具有至少 3 : 1 长宽比的亚微米级填料的实施例 1 相比产生具有更低储能模量和更高 CTE 的薄膜。所述薄膜在边缘为脆性的,并在商业制造方法中是不可行的。
- [0177] 遵循如在实施例 1 中所述的相同方法,除了下列不同之处。将 33.84 克包含 DuPont Light Stabilized Titania, 210 (Du Pont, Wilmington, Delaware, 25 重量%于 DMAC 中,高剪切混合) 的浆液与 86.2 克的 PMDA//ODA 预聚物 (20.6 重量%于 DMAC 中) 混合。
- [0178] 用 PMDA 溶液将所述材料整理至 1100 泊粘度。
- [0179] DuPont Titania 210 为以重量基准,具有颗粒分布在 130-140nm 的范围内居中的细小白色粉末。所述颗粒为大致球形。
- [0180] CTE、E' 和断裂伸长率如实施例 1 中那样测量。
- [0181] 结果示于表 1 中。
- [0182] 比较实施例 7
- [0183] 未填充的 BPDA//PPD。
- [0184] 遵循如比较实施例 8 所述的相同方法,不同的是针状 TiO₂ 未被添加到所述制剂中。
- [0185] CTE、E' 和断裂伸长率如实施例 1 中那样测量。
- [0186] 结果示于表 1 中。
- [0187] 比较实施例 8 至 9 展示了本公开的亚微米级填料在所有聚酰亚胺中的表现是不可预测的。在 BPDA//PPD 体系的情况下,CTE 随着引入大约 15 体积%的针状 TiO₂ 显著增加 (大于 2 倍)。

[0188] 比较实施例 8

[0189] 在 BPDA//PPD 中 14.64 体积% (33.7 重量%) 针状 TiO₂(FTL-110)。

[0190] CTE 随着针状 TiO₂ 的引入而增加。

[0191] 将 BPDA//PPD 预聚物 (无水 DMAC 中 69.3g 17.5% 重量的溶液) 与 5.62g 针状 TiO₂(FTL-110, Ishihara Corporation, USA) 组合并对所得浆液搅拌 24 小时。在一个不同的容器中, 通过将 0.9g PMDA (Aldrich 412287, Allentown, PA) 与 15mL DMAC 组合来制备 6% 重量的均苯四酸酐 (PMDA) 溶液。

[0192] 将 PMDA 溶液缓慢添加到预聚物浆液中以实现 653 泊的最终粘度。将该制剂在 0°C 下贮藏过夜以使其脱气。

[0193] 利用 25ml 的刮粉刀将该制剂流延到玻璃板表面上以形成 3" × 4" 的薄膜。用隔离剂对玻璃进行预处理以有利于将薄膜从玻璃表面上除去。使薄膜在热板上在 80°C 下干燥 20 分钟。随后将薄膜提离表面并安装在 3" × 4" 的针板架上。

[0194] 进一步在室温下真空干燥 12 小时后, 将固定好的薄膜置于炉子 (Thermolyne, F6000 箱式炉) 中。炉子用氮气吹扫并根据以下温度方案进行加热:

[0195]

- 125°C (30min)
- 125°C 至 350°C (斜率为 4°C/min)
- 350°C (30min)
- 350°C 至 450°C (斜率为 5°C/min)
- 450°C (20min)
- 450°C 至 40°C (以 8°C/min 冷却)

[0196] CTE、E' 和断裂伸长率如实施例 1 中那样测量。

[0197] 结果示于表 1 中。

[0198] 比较实施例 9

[0199] 在 BPDA//PPD 中 14.64 体积%针状 TiO₂(FTL-110)。

[0200] 所述断裂伸长率非常低。所述薄膜太脆而不能被制造。

[0201] 使用如在实施例 1 中所述的相同方法, 除下列不同之外。将 33.99 克的针状 TiO₂(FTL-110, Ishihara Corporation, USA) 与 191.9 克的无水 DMAC 混合。该浆液使用配备有方孔、高剪切筛网的 Silverson Model L4RT 高剪切混合器 (Silverson Machines, LTD, Chesham Bucks, England) 在高剪切下混合大约 10 至 15 分钟 (具有大约 4000rpm 的叶片速度)。

[0202] 将 129.25g 的 BPDA//PPD 预聚物 (在无水 DMAC 的 17.5 重量%溶液中) 与 69.335 克包含针状 TiO₂ 的浆液混合。将所得浆液搅拌 24 小时。在一个不同的容器中, 通过将 0.9g PMDA (Aldrich 412287, Allentown, PA) 与 15mL DMAC 组合来制备 6% 重量的均苯四酸酐 (PMDA) 溶液。

[0203] 将 PMDA 溶液缓慢添加到预聚物浆液中以实现 998 泊的最终粘度。

[0204] 在化学亚胺化以后, 所述薄膜被从玻璃表面提离并安装在 3" × 4" 的针板架上。将安装的薄膜置于炉子中 (Thermolyne, F6000 箱式炉)。炉子用氮气吹扫并根据以下温度方案进行加热:

[0205]

125℃	(30min)
125℃至350℃	(斜率为4℃/min)
350℃	(30min)
350℃至450℃	(斜率为5℃/min)
450℃	(20min)
450℃至40℃	(以8℃/min冷却)

[0206] CTE、E' 和断裂伸长率如实施例 1 中那样测量。

[0207] 结果示于表 1 中。

[0208] 比较实施例 10

[0209] 未填充的 PMDA//ODA

[0210] 将三份 180g 的 PMDA 和 ODA 预聚物 (以约 20.6% 在 DMAC 中制备, 大约 50 泊的粘度) 通过添加 26g 的 DMAC 稀释至 18% 聚合物固体以提供三份 206g 的稀释的聚合物。通过在彻底搅拌下在 DMAC 中逐步滴加 6 重量% PMDA 溶液, 将这些三份稀释的预聚物样品中的一份反应 (“整理”) 至粘度约 2100 泊 (Brookfield DV-II+ 粘度计, 具有 #LV5 转子) 以增加分子量 (下文中被称为 “整理的聚合物”)。在通过聚丙烯筛网过滤器盘 (45 微米) 压滤所述溶液后, 将所述溶液在真空下脱气以移除气泡, 然后将该溶液浇铸到信纸尺寸的澄清聚酯薄膜片上 (大约 3 密耳厚)。涂覆在所述聚酯片上的聚酰胺酸随后被浸渍在包含 1/1v/v 乙酸酐和 3- 甲基吡啶浴的混合物中。在约 2 分钟后, 一旦部分亚胺化的涂层开始从所述聚酯片上分离, 将其从浴中移除并钉在大约 8" × 8" 的针板架上并使其在一个实验室罩盖上达到室温约 10 至 20min。接着, 将在所述针板架上的薄膜置于氮吹扫炉中, 并在约 40℃ 吹扫 30 分钟后, 该炉经过 70 分钟梯度升温至 320℃, 在炉中保持 30 分钟, 然后经过约 16 分钟梯度升温至 450℃, 并在那保持 4 分钟, 以便固化聚酰亚胺。在冷却后, 所得的 2.4 密耳 (61 微米) 薄膜被从所述炉和针板架上移除。

[0211] 经由 Dynamic Mechanical Analysis (TA Instruments, DMA-2980, 5℃ /min) 的储能模量 (E') 通过以 5℃ /min 从室温加热至 500℃ 测量。

[0212] 经由 Thermal Mechanical Analysis (TA 仪器, TMA-2940, 在 10℃ / 分钟下加热, 直到 460℃, 然后冷却并再加热至 500℃) 的热膨胀系数 (CTE) 在 50 至 350℃ 之间的再加热评估。

[0213] % 拉伸伸长率 (Instron model 3345 张力检验器) - 0.5 样品宽度、1 英寸 (2.54 厘米) 标距、1 英寸 (2.54 厘米) /min 夹头速度。

[0214] 结果示于表 1 中。

[0215] 比较实施例 11

[0216] 在 PMDA//ODA 中 5.4 体积% (10 重量%) 滑石。

[0217] 比较实施例 11 展示了滑石低于约 5.5 体积% 的表现是不可预测的。

[0218] 以类似于比较实施例 10 的方法将一部分的 PMDA 和 ODA (在 DMAC 以约 20.6% 制备, 大约 50 泊粘度) 的预聚物通过添加 DMAC 来稀释至 18% 聚合物固体。然后, 在 Thinky ARE-250 离心式混合器中将所述预聚物与 SF310 滑石混合若干分钟, 以产生填料在所述 PAA 溶液中的分散体, 以在所述 PI 薄膜中获得约 10 重量% 的负载。整理、过滤、浇铸和固化类似于比较实施例 10 中所述。产生 1 密耳 (25 微米) 的薄膜。

[0219] CTE、E' 和断裂伸长率如在比较实施例 10 中那样测量。

[0220] 结果示于表 1 中。

[0221] 实施例 5 至 9 展示了滑石超过约 5.5 体积%显著地增加了储能模量并降低 CTE,同时保持适当的断裂伸长率。

[0222] 实施例 5

[0223] 在 PMDA//ODA 中 14.0 体积% (24 重量%) 滑石。

[0224] 遵循如在实施例 1 中所述的相同方法,除了下列不同之处。将 25 克滑石 (Flextalc 610, Kish Company, Inc., Mentor, OH) 在高剪切下与 141 克无水 DMAC 混合。

[0225] 将 55.9 克的该浆液与 134.7 克的 PMDA//ODA 预聚物混合。

[0226] CTE、E' 和断裂伸长率如实施例 1 中那样测量。

[0227] 结果示于表 1 中。

[0228] 实施例 6

[0229] 在 PMDA//ODA 中 18 体积% (30 重量%) 滑石。

[0230] 以类似于比较实施例 11 的方法将得自比较实施例 10 的第二部分 206g 的稀释的预聚物与 14.77g 的 Flextalc 610 (Lot M1085, Kish Co., Mentor, OH) 混合。整理、过滤、浇铸和固化类似于比较实施例 10 中所述。在所述聚酰亚胺薄膜中填料负载为大约 30 重量%。产生 3.2 密耳 (81 微米) 薄膜。

[0231] CTE、E' 和断裂伸长率如在比较实施例 10 中那样测量。

[0232] 结果示于表 1 中。

[0233] 实施例 7

[0234] 在 PMDA//ODA 中 18.1 体积% (30 重量%) 滑石。

[0235] 以类似于比较实施例 11 的方法将得自比较实施例 10 的第三部分 206g 的稀释的预聚物与 14.77g 的 SF310 滑石 (Kish Co., Mentor, OH) 混合。整理、过滤、浇铸和固化类似于比较实施例 10 中所述。在所述聚酰亚胺薄膜中填料负载为大约 30 重量%。产生 3.2 密耳 (81 微米) 薄膜。

[0236] CTE、E' 和断裂伸长率如在比较实施例 10 中那样测量。

[0237] 结果示于表 1 中。

[0238] 实施例 8

[0239] 在 PMDA//ODA 中 34 体积% (50 重量%) 滑石。

[0240] 以类似于比较实施例 11 的方法将所述 PMDA//ODA 预聚物与 SF310 滑石混合以在所述 PI 薄膜中获得约 50 重量%的负载。整理、过滤、浇铸和固化类似于比较实施例 10 中所述,在所述聚酰亚胺薄膜中的填料负载大约为 50 重量%。产生 1.8 密耳 (46 微米) 薄膜。

[0241] CTE、E' 和断裂伸长率如在比较实施例 10 中那样测量。

[0242] 结果示于表 1 中。

[0243] 实施例 9

[0244] 在 PMDA//ODA 中 43.6 体积% (60 重量%) 滑石。

[0245] 以类似于比较实施例 11 的方法将所述 PMDA//ODA 预聚物与 SF310 滑石混合以在所述 PI 薄膜中获得约 60 重量%的负载。整理、过滤、浇铸和固化类似于比较实施例 10 中所述。产生 1.3 密耳 (33 微米) 薄膜。

[0246] CTE、E' 和断裂伸长率如在比较实施例 10 中那样测量。

[0247] 结果示于表 1 中。

[0248] 实施例 10 至 11 展示了本公开亚微米级填料在与比较实施例 13 的未填充的共聚物进行比较时,在聚酰亚胺共聚物中超过 10 体积%显著地增加了储能模量并降低了 CTE。

[0249] 实施例 10

[0250] 在 PMDA//ODA/PPD 100//70/30 的无规共聚物中 18.1 体积% (30 重量%) 滑石。

[0251] 以类似于比较实施例 11 的方法将得自比较实施例 13 的一部分 186.87g 的预聚物与 13.13g 的 Flexcalc 610 (Lot M6734, Kish Co., Mentor, OH) 混合。整理、过滤、浇铸和固化类似于比较实施例 10 中所述。在所述聚酰亚胺薄膜中填料负载为大约 30 重量%。产生 2.2 密耳 (56 微米) 薄膜。

[0252] CTE、E' 和断裂伸长率如在比较实施例 10 中那样测量。

[0253] 结果示于表 1 中。

[0254] 实施例 11

[0255] 在 PMDA//ODA/PPD 100//70/30 无规共聚物中 12.6 体积% (30 重量%) 针状 TiO₂。

[0256] 以类似于比较实施例 11 的方法将得自比较实施例 13 的一部分 173g 的预聚物与 27g 的研磨的 / 分散的 45 重量%的针状 TiO₂ (得自 Ishihara Corp. (USA) 的 FTL-110 粉末) 在 DMAC 中的浆液混合。整理、过滤、浇铸和固化类似于比较实施例 10 中所述。在所述聚酰亚胺薄膜中填料负载为大约 30 重量%。产生 1.1 密耳 (28 微米) 薄膜。

[0257] CTE、E' 和断裂伸长率如在比较实施例 10 中那样测量。

[0258] 结果示于表 1 中。

[0259] 比较实施例 12

[0260] 未填充的 PMDA//ODA/PPD 100//70/30 无规共聚物。

[0261] 在一个氮吹扫的手套箱中的一个 1.5 升烧杯中,将 15.118g 的 PPD (0.1398 摩尔) 和 65.318g (0.3262 摩尔) 的 ODA 添加至 779.2g 的 DMAC 中,用机械搅拌器充分搅拌。在室温下简短混合后,将 99.612g (0.4567 摩尔) 的 PMDA 缓慢添加,保持所述温度低于 40°C,随后加入 41.0g 的 DMAC 并使所述反应进行约 2 小时。将所得的预聚物溶液 (二酐酐对二胺 98% 总体化学计量,18% 聚合物固体),淬析至瓶子中并存储在冰箱中直至使用。将一部分该预聚物如类似于实施例 A 中所整理、过滤然后将薄膜浇铸并类似于比较实施例 10 固化。产生 1.4 密耳 (36 微米) 薄膜。

[0262] CTE、E' 和断裂伸长率如在比较实施例 10 中那样测量。

[0263] 结果示于表 1 中。

[0264] 实施例 12 和 13 展示了本公开的亚微米级填料混合物在与比较实施例 10 中的未填充的聚酰亚胺进行比较时显著地增加储能模量并降低 CTE。

[0265] 实施例 12

[0266] 在 PMDA//ODA 聚合物中 10 重量%滑石、20 重量%针状 TiO₂。

[0267] 将一部分 168.21g 的 PMDA 和 ODA 预聚物 (在 DMAC 中以约 20.6% 制备,大约 50 泊的粘度) 与 4.60g 的 SF310 滑石和 20.46g 的 FTL-110TiO₂ (如在实施例 11 中所述的 45% 浆液) 混合到一起以获得在所述 PI 薄膜中亚微米级填料分别 10 重量%和 20 重量%负载 (总共 30 重量%)。整理、过滤、浇铸和固化类似于比较实施例 10 中所述。产生 1.0 密耳 (25 微米) 薄膜。

[0268] CTE、E' 和断裂伸长率如在比较实施例 10 中那样测量。

[0269] 结果示于表 1 中。

[0270] 实施例 13

[0271] 在 PMDA//ODA 聚合物中 10 重量%滑石、20 重量%针状 TiO₂。

[0272] 在类似于实施例 12 的方法中,将一部分 173.13 的 PMDA//ODA 预聚物与 9.45g 的 SF310 滑石和 10.50g 的 FTL-110 TiO₂(如在实施例 11 中所述的 45%浆液)混合到一起以获得在所述 PI 薄膜中亚微米级填料分别 20 重量%和 10 重量%负载(总共 30 重量)。整理、过滤、浇铸和固化类似于比较实施例 10 中所述。产生 2.2 密耳(56 微米)薄膜。

[0273] CTE、E' 和断裂伸长率如在比较实施例 10 中那样测量。

[0274] 结果示于表 1 中。

[0275] 实施例 14 和 15 展示了本公开的 TiO₂ 亚微米级填料对于 CTE 在所有聚酰亚胺中没有以相同的方式表现。

[0276] 实施例 14

[0277] 在 PMDA//ODA/PPD 100//80/20 嵌段共聚物中 11.7 体积%的针状 TiO₂(28.23 重量%)。

[0278] 在实施例 14 的嵌段共聚物中具有高长宽比的 TiO₂ 与比较实施例 13 的未填充的嵌段共聚物相比显著地增加了储能模量,同时在很大程度上保持 CTE。

[0279] 使用如在实施例 1 中所述的类似方法,除下列不同之外。为了制备所述预聚物,将 1.36 克的 PPD 与 110.0 克的无水 DMAC 混合并搅拌,在 40℃温和加热大约 20 分钟。然后将 2.71 克的 PMDA 加入到该混合物中以形成所述第一嵌段,其在温和加热(35 至 40℃)下搅拌大约 2.5 小时。使混合物冷却至室温。

[0280] 向该制剂中加入 10.10 克的 ODA,并使其溶解进入所述制剂中约 5 分钟。然后使用冰水浴以在随后的 PMDA 添加中控制温度。将 10.9g 的 PMDA 缓慢加入到该混合物中。将额外的 15 克的 DMAC 加入到所述制剂中,并使所述反应在温和的加热(30-35℃)下搅拌 90 分钟。使混合物在室温下搅拌大约 18 小时。

[0281] 在一个不同的容器中,将 20.88 克的针状 TiO₂(FTL-11)与 25.52g 的无水 DMAC 和 0.426g 的 Solplus D540(Lubrizol)混合,并在广口瓶研磨器中使用 8mm 球形研磨介质研磨 24 小时。

[0282] 将 14.2 克的包含 TiO₂ 的浆液与 105.8 克上文所述的预聚物制剂混合。

[0283] 使用改进的加热方法,如下所示:

[0284]

40℃至 125℃	(斜率为 4℃/min)
125℃	(浸泡 30min)
125℃至 350℃	(斜率为 4℃/min)
350℃至 350℃	(浸泡 30min)
350℃至 450℃	(斜率为 5℃/min)
450℃	(浸泡 20min)

[0285] CTE、E' 和断裂伸长率如实施例 1 中那样测量。

[0286] 结果示于表 1 中。

[0287] 实施例 15

[0288] 在 PMDA//ODA/PPD 100//80/20 嵌段共聚物中 17.5 体积%的针状 TiO₂ (38.5 重量%)。

[0289] 在所述嵌段共聚物 15 中,具有高长宽比的 TiO₂ 与比较实施例 13 中未填充的嵌段共聚物相比显著地增加了储能模量,同时在所述横向略微降低了 CTE。

[0290] 使用如在实施例 1 中所述的类似方法,除下列不同之外。为了制备所述预聚物,将 1.36 克的 PPD 与 113.0 克的无水 DMAC 混合并搅拌,在 40℃温和加热大约 20 分钟。然后将 2.71 克的 PMDA 加入到该混合物中以形成所述第一嵌段,其在温和加热 (35-40℃) 下搅拌大约 2.5 小时。使混合物冷却至室温。

[0291] 向该制剂中加入 10.10 克的 ODA,并使其溶解进入所述制剂中约 5 分钟。然后使用冰水浴以在随后的 PMDA 添加中控制温度。将 10.9g 的 PMDA 缓慢加入到该混合物中。将额外的 12 克的 DMAC 加入到所述制剂中,并使所述反应在温和的加热 (30-35℃) 下搅拌 90 分钟。使混合物在室温下搅拌大约 18 小时。

[0292] 在一个不同的容器中,将 20.88 克的针状 TiO₂ (FTL-11) 与 25.52g 的无水 DMAC 和 0.426g 的 Solplus D540 (Lubrizol) 混合并在一个 4" (内直径) 尼龙广口瓶研磨器中使用 8mm 球形研磨介质研磨 24 小时,以 80rpm 旋转。

[0293] 将 15.34 克的包含 TiO₂ 的浆液与 72.0 克的上文所述的预聚物制剂混合。

[0294] 使用改进的加热方法,如下所示:

[0295]

40℃至 125℃	(斜率为 4℃/min)
125℃	(浸泡 30min)
125℃至 350℃	(斜率为 4℃/min)
350℃至 350℃	(浸泡 30min)
350℃至 450℃	(斜率为 5℃/min)
450℃	(浸泡 20min)

[0296] CTE、E' 和断裂伸长率如实施例 1 中那样测量。

[0297] 结果示于表 1 中。

[0298] 比较实施例 13

[0299] 未填充的 PMDA//ODA/PPD 100//80/20 嵌段共聚物。

[0300] 使用如在实施例 15 中所述相同的方法,不同的是所述针状 TiO₂ 浆液未被添加到所述制剂中。所述制剂的最终粘度为 1000 至 1200 泊。

[0301] CTE、E' 和断裂伸长率如实施例 1 中那样测量。

[0302] 结果示于表 1 中。

[0303] 实施例 16

[0304] 12.6 体积%的针状 TiO₂ (30 重量%) 填充的 PMDA//ODA/PPD100//70/30 嵌段共聚物。

[0305] 实施例 16 展示了本公开的针状 TiO₂ 亚微米级填料对于 CTE 在所有聚酰亚胺中没有以相同的方式表现。与在比较实施例 14 中未填充的嵌段共聚物相比,CTE 增加了,但仍保持在所期望的范围内。

[0306] 以类似于比较实施例 11 的方法将得自比较实施例 14 的一部分 173g 的预聚物与 27g 的研磨的 / 分散的 45 重量%的针状 TiO₂ (得自 Ishihara Corp. (USA) 的 FTL-110 粉

末) 在 DMAC 中的浆液混合。整理、过滤、浇铸和固化类似于比较实施例 10 中所述。在所述聚酰亚胺薄膜中填料负载为大约 30 重量%。产生 3.0 密耳 (76 微米) 薄膜。

[0307] CTE、E' 和断裂伸长率如在比较实施例 10 中那样测量。

[0308] 结果示于表 1 中。

[0309] 比较实施例 14

[0310] 未填充的 PMDA//ODA/PPD 100//70/30 嵌段共聚物。

[0311] 在一个氮吹扫的手套箱中的一个 1.5 升烧杯中, 将 15.115g 的 PPD 添加至 396.7g 的 DMAC 中, 用机械搅拌器充分搅拌。在室温下简短混合后 (一些但不是所有 PPD 已被溶解), 将 28.962g 的 PMDA 缓慢添加以保持所述温度低于 40℃。使溶解并反应的单体以及所述聚酰胺酸 (PAA) 溶液搅拌 1 小时。随后, 用 382.3g 的 DMAC 稀释所述溶液, 然后添加 65.304g 的 ODA。将该溶液搅拌 30min, 并且所述 ODA 溶解于 PAA 溶液中。随后, 缓慢添加 70.627g 的 PMDA, 然后是 41.0g 的 DMAC, 并使所述反应进行约 2 小时。将所得的预聚物溶液 (二酸酐对二胺 98% 总体化学计量, 18% 聚合物固体), 淬析至瓶子中并存储在冰箱中直至使用。将一部分 180g 的该预聚物如比较实施例 10 中整理至约 2200 泊, 过滤, 然后将薄膜浇铸并类似于比较实施例 10 固化。所得的 2.2 密耳 (56 微米) 薄膜的特性

[0312] CTE、E' 和断裂伸长率如在比较实施例 10 中那样测量。

[0313] 结果示于表 1 中。

[0314] 实施例 17-20 展示了具有滑石超过约 5.5 体积% 的嵌段共聚物显著地增加储能模量并在保持 CTE 的同时, 保持适当的断裂伸长率。

[0315] 实施例 17

[0316] 18.1 体积% 的滑石 (30 重量%) 填充的 PMDA//ODA/PPD 100//70/30 嵌段共聚物。

[0317] 将一部分 186.87g 的在比较实施例 14 中制备的所述预聚物与 13.13g 的 SF-310 滑石 (Lot M685, Kish Co., Mentor, OH) 以类似于比较实施例 11 的方法混合。包含 PAA 溶液的该填料如类似于比较实施例 10 整理以产生大约 2000 泊的粘度。将所述溶液通过 45 微米的聚丙烯筛网压滤, 并在真空下脱气以移除气泡。类似于比较实施例 10 浇铸并固化薄膜。在所述聚酰亚胺薄膜中填料负载为大约 30 重量%。产生 2.6 密耳 (66 微米) 的薄膜。

[0318] CTE、E' 和断裂伸长率如在比较实施例 10 中那样测量。

[0319] 结果示于表 1 中。

[0320] 实施例 18

[0321] 18.1 体积% 的滑石 (30 重量%) 填充的 PMDA//ODA/PPD 100//70/30 嵌段共聚物。

[0322] 以类似于比较实施例 11 的方法将得自比较实施例 14 的一部分 186.87g 的预聚物与 13.13g 的 Flextal 610 (Lot M1085, Kish Co., Mentor, OH) 混合。整理、过滤、浇铸和固化类似于比较实施例 10 中所述。在所述聚酰亚胺薄膜中填料负载为大约 30 重量%。产生 2.9 密耳 (74 微米) 的薄膜。

[0323] CTE、E' 和断裂伸长率如在比较实施例 10 中那样测量。

[0324] 结果示于表 1 中。

[0325] 实施例 19

[0326] 25.6 体积% 的滑石 (40 重量%) 填充的 PMDA//ODA/PPD 100//70/30 嵌段共聚物。

[0327] 以类似于比较实施例 15 的方法将所述 PMDA//ODA/PPD 100//70/30 嵌段预聚物与

SF310 滑石混合以在所述 PI 薄膜中获得约 40 重量%的负载。整理、过滤、浇铸和固化类似于比较实施例 10 中所述。产生 1.8 密耳 (46 微米) 的薄膜。

[0328] CTE、E' 和断裂伸长率如在比较实施例 10 中那样测量。

[0329] 结果示于表 1 中。

[0330] 实施例 20

[0331] 34 体积%的滑石 (50 重量%) 填充的 PMDA//ODA/PPD 100//70/30 嵌段共聚物。

[0332] 以类似于比较实施例 14 的方法用 ODA 与 PPD 70/30 的比率制备嵌段预聚物。然后以类似于比较实施例 11 的方法将一部分 171.75g 的该预聚物与 28.255g 的 SF310 滑石混合以在所述 PI 薄膜中获得约 50 重量%负载。整理、过滤、浇铸和固化类似于比较实施例 10 中所述。产生 1.5 密耳 (38 微米) 的薄膜。

[0333] CTE、E' 和断裂伸长率如在比较实施例 10 中那样测量。

[0334] 结果示于表 1 中。

[0335] 比较实施例 15

[0336] 5.4 体积%的滑石 (10 重量%) 填充的 PMDA//ODA/PPD 100//70/30 嵌段共聚物。

[0337] 比较实施例 15 展示了滑石低于约 5.5 体积%未显著地增加储能模量。

[0338] 以类似于比较实施例 14 的方法用 ODA 与 PPD 70/30 的比率制备嵌段预聚物。然后以类似于比较实施例 11 的方法将一部分 187.16g 的该预聚物与 3.48g 的 SF310 滑石混合以在所述 PI 薄膜中获得约 10 重量%负载。整理、过滤、浇铸和固化类似于比较实施例 10 中所述。产生 1.7 密耳 (43 微米) 的薄膜。

[0339] CTE、E' 和断裂伸长率如在比较实施例 10 中那样测量。

[0340] 结果示于表 1 中。

[0341] 实施例 21-24 示出了在本发明组合中包括附加的共单体并仍然获得所期望的特性的能力。

[0342] 实施例 21

[0343] 18.1 体积%的滑石 (30 重量%) 填充的 PMDA/BPDA//ODA/PPD95/5//70/30 嵌段共聚物。

[0344] 以类似于比较实施例 14 中的方法,由在 393.4g 的 DMAC 中的 14.988g 的 PPD 和 28.720g 的 PMDA,随后通过用 386.8g 的 DMAC 稀释,然后添加 64.758g 的 ODA,然后 6.796g 的 BPDA (使其溶解/反应),然后 64.998g 的 PMDA,随后通过 41.0g 的 DMAC 产生预聚物。将一部分 186.8g 的该预聚物与 13.17g 的 SF310 滑石 (Lot M685, Kish Co., Mentor, OH) 类似于比较实施例 11 混合,如比较实施例 10 整理,然后类似于比较实施例 10 浇铸并固化薄膜。产生 2.0 密耳 (51 微米) 的薄膜。

[0345] CTE、E' 和断裂伸长率如在比较实施例 10 中那样测量。

[0346] 结果示于表 1 中。

[0347] 实施例 22

[0348] 12.6 体积% (30 重量%) 针状 TiO₂ 填充的 PMDA/BPDA//ODA/PPD95/5//70/30 嵌段共聚物。

[0349] 以类似于实施例 21 的方法,将一部分 172.7g 的得自实施例 21 的预聚物与一部分 27.3g 的 TiO₂ 浆液如实施例 16 中所述的混合。整理、过滤、浇铸和固化类似于比较实施例

10 中所述。在所述聚酰亚胺薄膜中填料负载为大约 30 重量%。产生 2.2 密耳 (56 微米) 的薄膜。

[0350] CTE、E' 和断裂伸长率如在比较实施例 10 中那样测量。

[0351] 结果示于表 1 中。

[0352] 实施例 23

[0353] 18.1 体积%的滑石 (30 重量%) 填充的 PMDA/BPDA//ODA/PPD75/25//70/30 嵌段共聚物。

[0354] 以类似于比较实施例 14 中的方法,由在 378.1g 的 DMAC 中的 14.407g 的 PPD 和 27.607g 的 PMDA,随后通过用 401g 的 DMAC 稀释,然后添加 62.249g 的 ODA,然后 32.666g 的 BPDA (使其溶解/反应),然后 43.106g 的 PMDA,随后通过 41.0g 的 DMAC 产生预聚物。将一部分 186.8g 的该预聚物与 13.17g 的 SF310 滑石 (Lot M685, Kish Co., Mentor, OH) 类似于比较实施例 11 混合、整理、类似于比较实施例 10 浇铸并固化薄膜。产生 1.7 密耳 (43 微米) 薄膜。

[0355] CTE、E' 和断裂伸长率如在比较实施例 10 中那样测量。

[0356] 结果示于表 1 中。

[0357] 实施例 24

[0358] 12.6 体积% (30 重量%) 针状 TiO₂ 填充的 PMDA/BPDA//ODA/PPD75/25//70/30 嵌段共聚物。

[0359] 以类似于实施例 23 的方法,将一部分 172.7g 的得自实施例 23 的预聚物与一部分 27.3g 的 TiO₂ 浆液如实施例 16 中所述的混合。整理、过滤、浇铸和固化类似于比较实施例 10 中所述。产生 2.3 密耳 (58 微米) 的薄膜。

[0360] CTE、E' 和断裂伸长率如在比较实施例 10 中那样测量。

[0361] 结果示于表 1 中。

[0362] 下列实施例展示了颗粒 (长宽比小于 3 : 1) 的特性对高长宽比 (长宽比大于 3 : 1) 的小片填料在聚酰亚胺薄膜的特性上的影响。所述小片填料以当量重量负载导致有利的更高的模量和更低的 CTE。(值得注意的是,尽管这两种填料的平均粒度通过粒度分析 (Horiba LA-930 粒度分析仪) 似乎显著地不同 (小片的显著地更大),据信在特性上的效应主要由于所述填料形状,而不是在平均粒度上的任何差异)。

[0363] 比较实施例 16

[0364] 在 PMDA//ODA 中, (40 重量%) 小于 3 : 1 长宽比的 Al₂O₃ (颗粒)

[0365] 将 PMDA 和 ODA 一部分的聚酰胺酸预聚物 (在 DMAC 中以约 20.6 % 制备, 大约 50 泊粘度) 与颗粒氧化铝填料 (Martoxid MZS-1, Albermarle Corporation) 在 Silverson (L4RT-A 型) 高剪切混合器下混合。选择氧化铝的量以便最后产生最终在聚酰亚胺中具有 40 重量%氧化铝负载的聚酰亚胺薄膜。然后将所述聚酰胺酸通过逐步添加 6 重量%的在 DMAC 中的 PMDA 溶液,通过高扭矩机械混合器/搅拌叶片的彻底混合,进一步反应 (“整理”) 至粘度约 537 泊 (具有一个 #LV5 锭子的 Brookfield DV-II+ 粘度计)。随后将所述聚合物浇铸在玻璃板上并加热至约 80℃ 直至获得无粘性的薄膜。将所述薄膜仔细地从玻璃上剥离,并置于针板架上,并放置在循环空气烘箱中,并将温度缓慢斜率升至 320℃ 并保持在那 30 分钟。接着,将所述薄膜从 320℃ 烘箱中移除,并置于 400℃ 热空气箱中 5 分

钟。然后,从烘箱中移除在针板架上的聚酰亚胺薄膜,并使其冷却至室温。然后将薄膜从针板架上分离。

[0366] E' 如比较实施例 10 中所测量。CTE 在相同的仪器上测量,并以比较实施例 10 中相同的速率,不同的是所述样品被加热至 380℃,然后冷却,并再加热至 380℃,并评估介于 50 至 350℃之间的再加热。

[0367] 结果示于表 1 中。

[0368] 实施例 25

[0369] 在 PMDA//ODA 中 (40 重量%) 长宽比大于 3 : 1 的 Al_2O_3 (板形)。

[0370] 以类似于比较实施例 16 的方法,将一部分的 PMDA//ODA 预聚物与如得自比较实施例 16 的特别的氧化铝相同的负载含量的小片形状的氧化铝 (得自 Advanced Nanotechnology Limited, Australia 的 "Platyl") 混合,并整理至 Brookfield 粘度 502 泊。该填充的聚合物溶液如比较实施例 16 被浇铸并热固化。

[0371] E' 如比较实施例 10 中的测量。CTE 在相同的仪器上测量,并以与比较实施例 16 中相同的速率。

[0372] 结果示于表 1 中。

[0373] 要注意的是并非需要以上在一般描述或实施例中所述的所有行为,具体行为的一部分可能不需要,并且除了所述那些的另外的行为也可进行。此外,其中所列出的每种行为的顺序不必为其中它们被进行的顺序。读完本说明书之后,技术人员将能够确定哪种行为能够用于他们具体的需求或期望。

[0374] 在前述说明书中,本发明已参照具体的实施方案进行了描述。然而,本领域的普通技术人员认识到,在不脱离如下文权利要求中所述的本发明范围的情况下,可进行各种修改和变化。因此,说明书被认为是例证性的而非限制性的,并且所有此类变型旨在包括于本发明的范围内。

[0375] 上文已结合具体的实施方案描述了有益效果、其它优点以及问题的解决方案。然而,有益效果、优点、问题的解决方案、以及可造成任何有益效果、优点或解决方案发生或变得更突出的任何因素不被解释为任何或所有权利要求中的关键的、必需的或基本的特征。

[0376] 当数量、浓度或其它值或参数给定为范围、优选范围或上限值与下限值的列表时,不管范围是否单独公开,均不应当理解为具体公开了由任何上限范围或优选值及任何下限范围或优选值中的任何一对形成的所有范围。除非另行指出,凡在本文中给出某一数值范围之处,该范围均旨在包含其端点,以及位于该范围内的所有整数和分数。当定义一个范围时,不旨在将本发明的范围限定于所列举的具体值。

[0377]

表 1

	聚合物 (ODA/PPD比率)	填料	重量 %	当量体积%, 使用对于 聚合物 1.42g/cc、对于 针状 TiO ₂ 4.2g/cc、对 于滑石 2.75g/cc、对于 SiC 3.22g/cc 的密度。	在 50°C 下的 E' (除非另外 指明) GPa	在 300°C 下的 E', GPa	在 480°C 下的 E', GPa	CTE MD, ppm/C	CTE TD, ppm/C	%拉伸断 裂伸长率 MD/TD
1	PMDA/ODA	针状 TiO ₂	34.3	15.00	5.7 (25°C)	3.2	0.854 (500°C)	24.0	26.4	35.6MD
2	PMDA/ODA	针状 TiO ₂	24.7	10.00	6.2 (25°C)	3.5	0.875 (500°C)	24.6	32.4	
3	PMDA/ODA	针状 TiO ₂	42.5	20.00	6.14 (25°C)	3.6	1.02 (500°C)	27.1	17.4	
4	PMDA/ODA	SiC 纤维	20.1	10.00	5.3 (25°C)	2.7	0.27 (500°C)	22.0	31.2	35.8MD
比较实 施例 1	PMDA/ODA	无	0	0.00	3.5 (25°C)	1.8	0.4 (500°C)	38.4	39.6	
比较实 施例 2	PMDA/ODA	针状 TiO ₂	7	2.50	3.9 (25°C)	2.1	0.51 (500°C)	38.0	38.6	
比较实 施例 3	PMDA/ODA	针状 TiO ₂	13.5	5.00	4.4 (25°C)	2.3	0.55 (500°C)	31.0	36.8	
比较实 施例 4	PMDA/ODA	针状 TiO ₂	17.1	6.50	4.4 (25°C)	2.4	0.61 (500°C)	30.0	33.8	
比较实 施例 5	PMDA/ODA	针状 TiO ₂	21.6	8.50	4.3 (25°C)	2.2	0.51 (500°C)	32.9	34.1	
比较实 施例 6	PMDA/ODA	球形 TiO ₂	34.3	15.00	4.42 (25°C)	2.2	0.48 (500°C)	37.7	43.5	
比较实 施例 7	BPDA/PPD	无	0	0.00				10.8		
比较实 施例 8	BPDA/PPD	针状 TiO ₂	33.7	14.64				23.0		
比较实 施例 9	BPDA/PPD 全部刚棒	针状 TiO ₂	33.7	14.64						6
比较实 施例 10	PMDA/ODA	无	0	0.00	2.9		0.29	43.0	42.0	
比较实 施例 11	PMDA/ODA	滑石	10	5.42	3.0		0.21	29.0	23.0	126/136
5	PMDA/ODA	滑石	24	14.02	5.7 (25°C)			25.4		
6	PMDA/ODA	滑石	30	18.08	5.8		0.78	24.0	23.0	178/181

[0378]

7	PMDA/ODA	滑石	30	18.08	5.4			0.86	21.0	19.0	171/148
8	PMDA/ODA	滑石	50	34.00	8.9			1.20	11.0	13.0	56/73
9	PMDA/ODA	滑石	60	43.60	11.1			1.96	8.0	9.0	42/56
10	PMDA/ODA/PPD 无规的 (70/30)	滑石	30	18.08	7.1			1.17	13.0	17.0	63/41
11	PMDA/ODA/PPD 无规的 (70/30)	针状 TiO ₂	30	12.64	6.3			0.87	18.0	25.0	27/45
比较实 施例 12	PMDA/ODA/PPD 无规的 (70/30)	无	0	0.00	4.5			0.45	23.0	25.0	122/123
12	PMDA/ODA	滑石 10 重量 %, TiO ₂ , 20 重量%									
13	PMDA/ODA	滑石 20 重量 %, TiO ₂ , 10 重量%			7.3			0.94	21.0	29.0	69/72
14	PMDA/ODA/PPD80/20	针状 TiO ₂	28.23	11.74	5.9	6.8 (25℃)	4.0	0.94	19.0	21.0	76/78
15	PMDA/ODA/PPD80/20	针状 TiO ₂	38.5	17.50	7.1 (25℃)	7.1 (25℃)	4.1	1.3 (500℃)	20.0	17.5	
比较实 施例 13	PMDA/ODA/PPD80/20	无	0	0.00	3.5	1.2 (500℃)	2.0	1.2 (500℃)	23.0	24.0	
16	PMDA/ODA/PPD70/30	针状 TiO ₂	30	12.64	7.5			1.22	15.0	14.0	41/53
比较实 施例 14	PMDA/ODA/PPD70/30	无	0	0.00	5.2			0.70	7.0	9.0	107/124
17	PMDA/ODA/PPD70/30	滑石	30	18.08	6.9			1.24	9.0	9.0	84/69
18	PMDA/ODA/PPD70/30	滑石	30	18.08	7.4			1.34	8.0	13.0	62/54
19	PMDA/ODA/PPD70/30	滑石	40	25.62	9.5			1.80	10.0	9.0	58/52
20	PMDA/ODA/PPD70/30	滑石	50	34.00	11.1			2.60	8.0	7.0	31/41
比较实 施例 15	PMDA/ODA/PPD70/30	滑石	10	5.42	5.4			0.72	9.0	4.0	60/66
21	PMDA/BPDA/ODA/PPD 95/5/70/30	滑石	30	18.08	9.7 (25℃)			1.42 (498℃)	6.0	10.0	60/80
22	PMDA/BPDA/ODA/PPD 95/5/70/30	针状 TiO ₂	30	12.64	8.3 (25℃)			1.26 (498℃)	11.0	17.0	40/56
23	PMDA/BPDA/ODA/PPD 75/25/70/30	滑石	30	18.08	10.9 (25℃)			0.88 (498℃)	8.0	11.0	51/38
24	PMDA/BPDA/ODA/PPD 75/25/70/30	针状 TiO ₂	30	12.64	9 (25℃)			0.61 (498℃)	11.0	20.0	32/68
比较实 施例 16	PMDA/ODA	颗粒 Al ₂ O ₃	40		4.1			0.28	52.0		
25	PMDA/ODA	板形 Al ₂ O ₃	40		6.6			1.10	20.0		