



(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 I725138 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：106108933

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 17 日

(51)Int. Cl. : **C08L79/08 (2006.01)**
C08G73/10 (2006.01)
H01B3/30 (2006.01)
H01B7/02 (2006.01)

C08L39/04 (2006.01)
C08F226/06 (2006.01)
H01B3/44 (2006.01)
H01B17/62 (2006.01)

(30)優先權：2016/04/01 日本

特願 2016-074346

(71)申請人：日商三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION
(JP)

日本

(72)發明人：加藤剛司 KATO, TAKESHI (JP)；石窪章 ISHIKUBO, AKIRA (JP)；越後優
ECHIGO, YU (JP)；松本美香 MATSUMOTO, MIKA (JP)；杉山二郎 SUGIYAMA,
JIRO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201612215A

TW 201612243A

GB 1590465A

審查人員：林君燕

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 45 頁

(54)名稱

樹脂組合物

(57)摘要

本發明係一種絕緣被覆材料用樹脂組合物，其包含聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物、及側鏈具有雜環之聚合物，且相對於該聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物 100 重量份，包含 0.1~7 重量份之該側鏈具有雜環之聚合物。藉由添加特定量之側鏈具有雜環之聚合物，可製成維持耐熱性且耐彎曲性亦優異之絕緣被覆材料用樹脂組合物。



I725138

【發明摘要】

IPC分類：

【中文發明名稱】

樹脂組合物

【中文】

本發明係一種絕緣被覆材料用樹脂組合物，其包含聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物、及側鏈具有雜環之聚合物，且相對於該聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物100重量份，包含0.1～7重量份之該側鏈具有雜環之聚合物。藉由添加特定量之側鏈具有雜環之聚合物，可製成維持耐熱性且耐彎曲性亦優異之絕緣被覆材料用樹脂組合物。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

樹脂組合物

【技術領域】

本發明係關於一種高耐熱性且耐彎曲性、進而耐磨耗性優異之聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物組合物、及使用該樹脂組合物之金屬被覆材料。

【先前技術】

先前，於電氣、電子零件、傳輸機器、航太、航天飛機等領域中，廣泛利用耐熱性、電氣絕緣特性、耐磨耗性、耐化學品性及機械特性等優異之聚醯亞胺。於作為聚醯亞胺之代表性之用途之絕緣被膜中，隨著最終製品之高性能化，對絕緣樹脂要求更高之性能。例如，於軟性印刷電路基板(FPC)中，隨著裝置之小型化，不僅要求絕緣被膜之薄膜化以使FPC薄型化，亦要求較高之彎曲性以收納於裝置之殼體內。因此，對絕緣被膜要求用以達成即便為薄膜亦充分之耐久性之機械強度、及防止彎曲時之斷裂之柔軟性。顯示面板中之絕緣被膜為了實現顯示器之薄型化及可撓化，與適於FPC之絕緣被膜同樣地要求柔軟性，並且為了耐受藉由觸控筆等之接觸，要求較高之機械強度。進而，汽車所使用之各種電線之絕緣被覆材料亦要求伴隨汽車之高輸出化之高耐熱性、及較高之柔軟性及機械強度以應對伴隨配線之高密度化之電線之高彎曲化及電線彼此之摩擦。

針對此種問題，進行使用具有柔軟性之聚醯胺醯亞胺樹脂作為被覆材料之研究，但未獲得耐熱性、耐磨耗性及耐彎曲性均良好者(專利文獻1)。

近年來，進行將與聚醯胺醯亞胺樹脂相比耐熱性優異之聚醯亞胺樹

脂用於被覆材料之漆包線之開發(專利文獻2)。然而，通常，聚醯亞胺樹脂藉由使分子骨架為剛性之結構而提昇耐熱性，故而耐磨耗性因該分子骨架之剛性化而提高(成為高彈性模數)，但分子之移動性降低，柔軟性降低，耐彎曲性較差。

另一方面，於重視伸長率特性而於聚醯亞胺樹脂中導入柔軟之骨架之情形時，以耐熱性或彈性模數為代表之機械特性明顯降低，無法應用於要求機械強度之用途。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本專利特開平4-288377號公報

專利文獻2：日本專利特開2011-29100號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明係解決上述問題者，本發明之目的在於提供一種高耐熱性且耐彎曲性、進而耐磨耗性優異之樹脂組合物、及使用該樹脂組合物之金屬被覆材料。

[解決問題之技術手段]

本發明者等人為了解決上述問題而進行努力研究，結果發現藉由於聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物(有時將聚醯亞胺樹脂及其前驅物合稱為「聚醯亞胺樹脂類」)中添加特定量之側鏈具有雜環之聚合物，可製成維持耐熱性且耐彎曲性亦優異之聚醯亞胺樹脂組合物，進而，藉由於聚醯亞胺樹脂類之重複單元中導入特定之結構，可提高耐磨耗性，從而完成本發明。

即，本發明係以如下作為主旨。

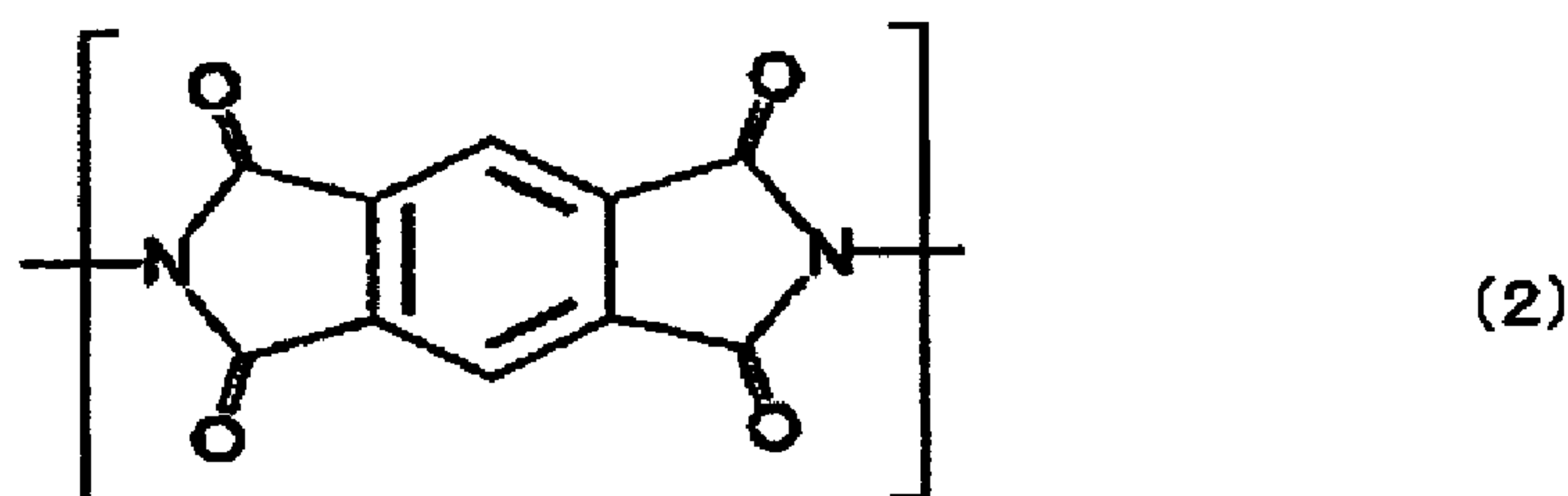
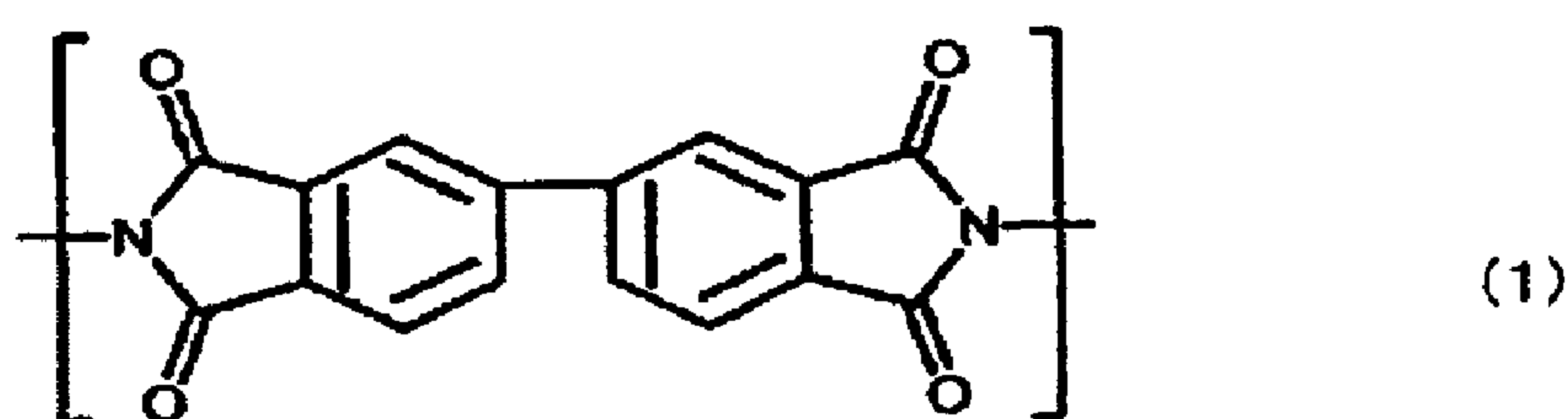
[1]一種絕緣被覆材料用樹脂組合物，其包含聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物、及側鏈具有雜環之聚合物，且相對於該聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物100重量份，包含0.1～7重量份之該側鏈具有雜環之聚合物。

[2]如[1]記載之絕緣被覆材料用樹脂組合物，其中上述側鏈具有雜環之聚合物係選自由聚乙炔基吡咯啉酮、聚乙炔基吡啶、以及包含乙炔基吡咯啉酮及乙炔基吡啶之至少一者作為共聚成分之共聚物所組成之群的1種或2種以上。

[3]如[1]或[2]記載之絕緣被覆材料用樹脂組合物，其中上述聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物之玻璃轉移溫度(T_g)為250～400℃。

[4]如[1]至[3]中任一項記載之絕緣被覆材料用樹脂組合物，其中上述聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物具有下述式(1)所表示之結構單元及下述式(2)所表示之結構單元之至少一者。

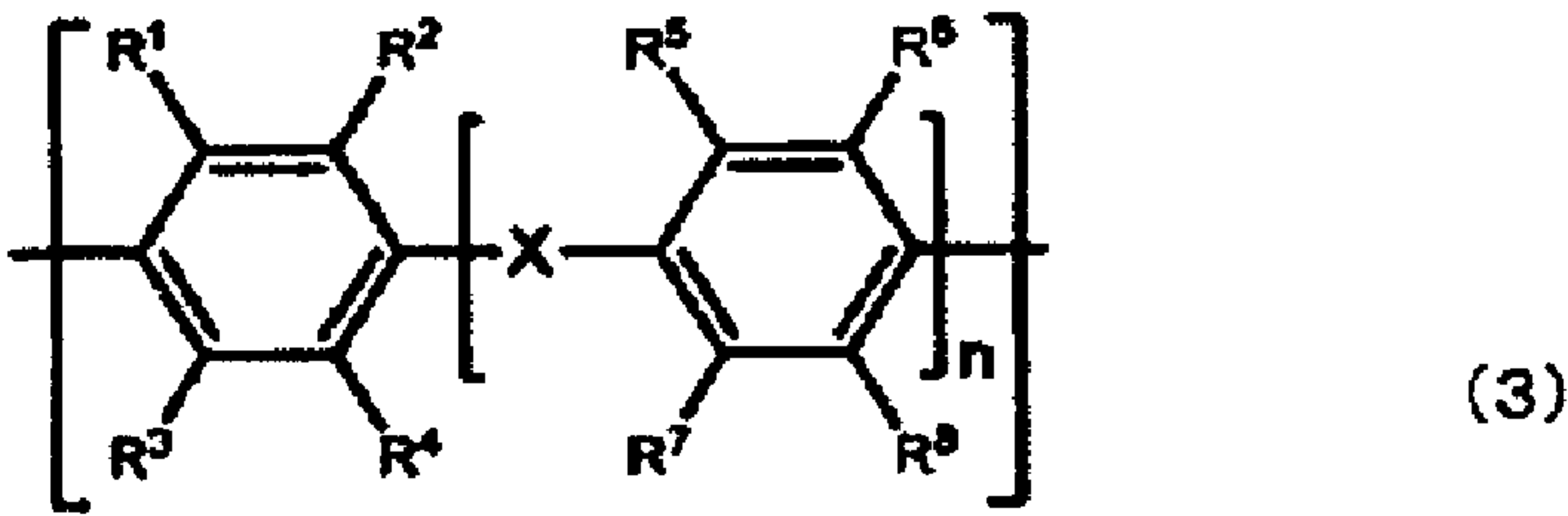
[化1]



[5]如[1]至[4]中任一項記載之絕緣被覆材料用樹脂組合物，其中上

述聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物具有下述式(3)所表示之結構單元。

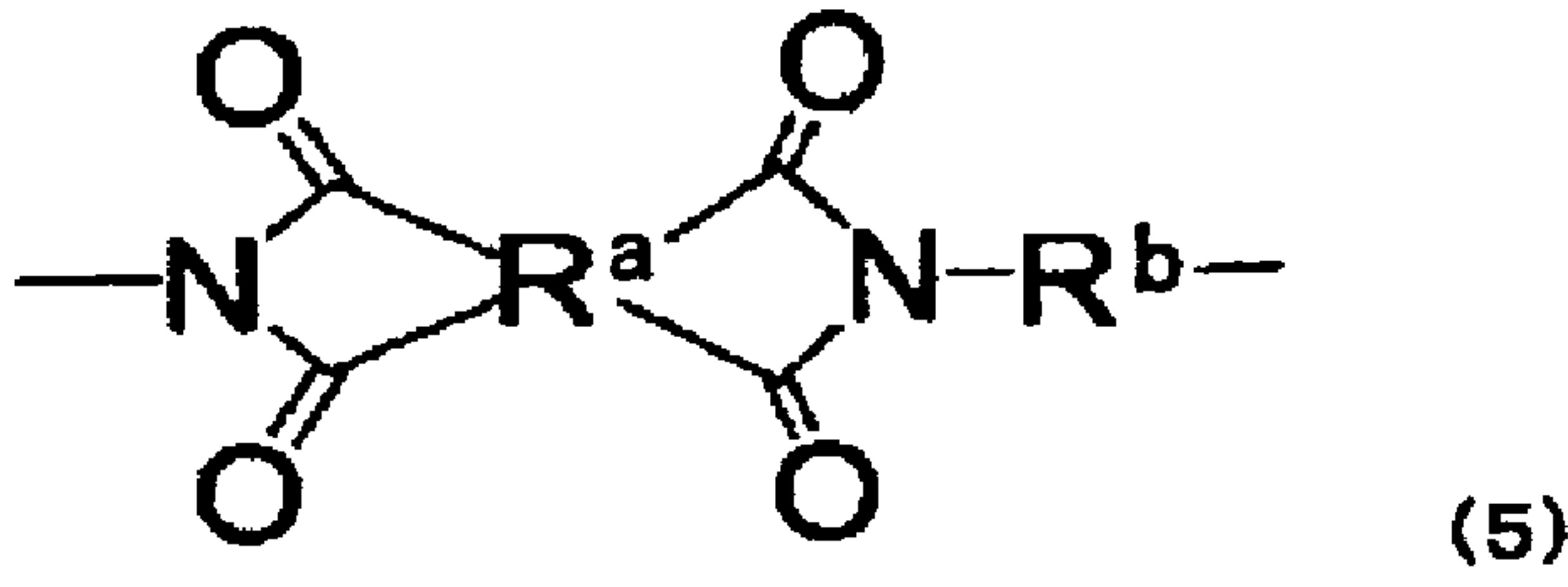
[化2]



(上述式(3)中， $R^1 \sim R^8$ 可分別相互相同，亦可不同，為氫原子、碳數1～4之烷基、碳數1～4之氟烷基或羥基，X為直接鍵、氧原子、硫原子、碳數1～4之伸烷基、磺醯基、亞磺醯基、硫基、羰基、酯基或二級胺基，n為0～4之整數)

[6]如[1]至[5]中任一項記載之絕緣被覆材料用樹脂組合物，其中上述聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物具有包含下述式(5)所表示之結構之重複單元、及包含選自由-NH-、=NH、-C(O)NH-、-NHC(O)O-、-NHC(O)NH-、-NHC(S)NH-、-NH₂、-OH、-C(O)OH、-SH、-C(O)N(OH)-、-(O)S(O)-、-C(O)-及-C(O)SH所組成之群之至少1種結構的重複單元。

[化3]



(上述式(5)中， R^a 表示四羧酸殘基， R^b 表示二胺殘基)

[7]如[6]記載之絕緣被覆材料用樹脂組合物，其中上述聚醯亞胺樹脂

及/或其前驅物具有包含上述式(5)所表示之結構之重複單元、及包含-C(O)NH-結構之重複單元。

[8]如[7]記載之絕緣被覆材料用樹脂組合物，其中上述-C(O)NH-結構係源自4,4'-二胺基苯甲醯苯胺之結構。

[9]如[1]至[8]中任一項記載之絕緣被覆材料用樹脂組合物，其中上述聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物之分子末端經封端。

[10]一種金屬被覆材料，其至少具有包含如[1]至[9]中任一項記載之絕緣被覆材料用樹脂組合物之樹脂層。

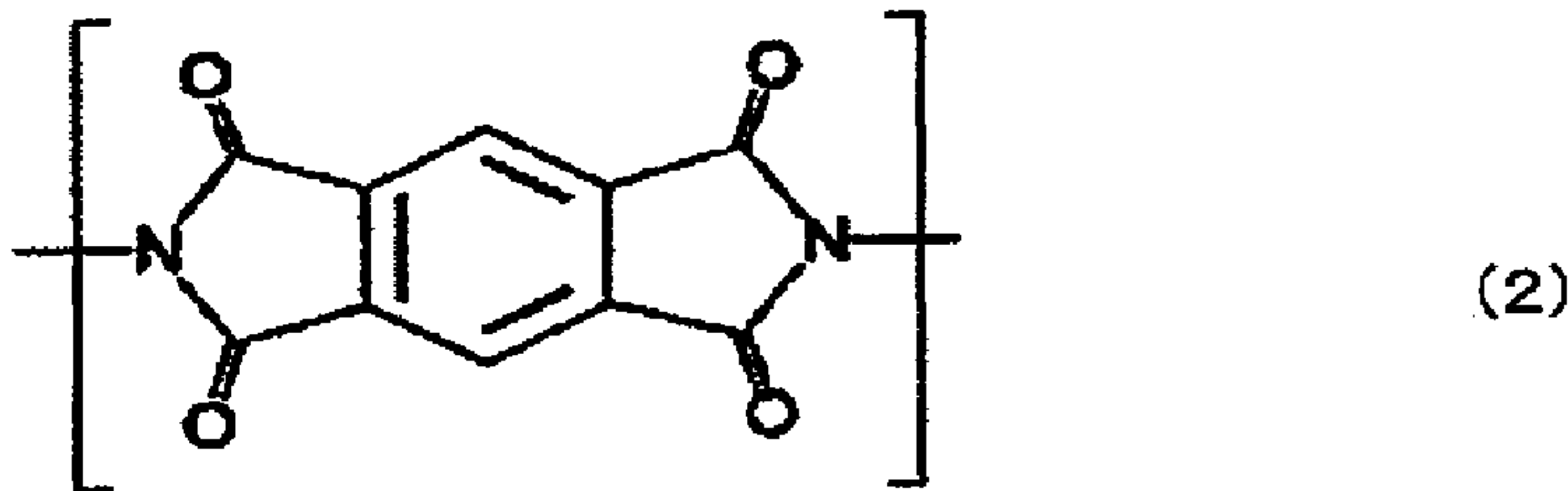
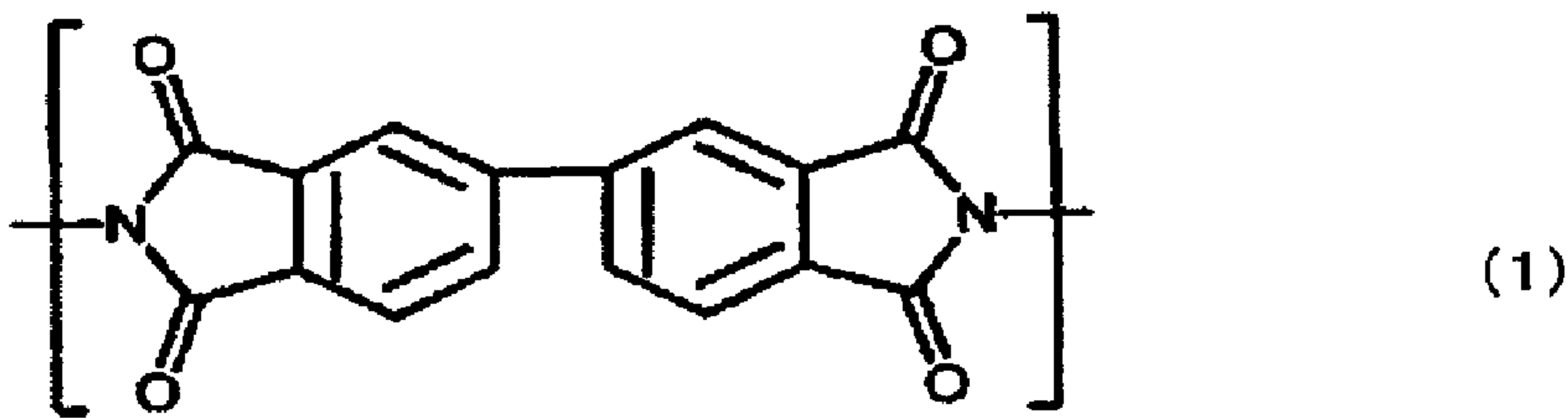
[11]一種樹脂組合物，其包含聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物、及側鏈具有雜環之聚合物，該聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物之含量為3～80重量%，且相對於該聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物100重量份，包含0.1～7重量份之該側鏈具有雜環之聚合物。

[12]如[11]記載之樹脂組合物，其中上述側鏈具有雜環之聚合物係選自由聚乙炔基吡咯啉酮、聚乙炔基吡啶、以及包含乙炔基吡咯啉酮及乙炔基吡啶之至少一者作為共聚成分之共聚物所組成之群的1種或2種以上。

[13]如[11]或[12]記載之樹脂組合物，其中上述聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物之玻璃轉移溫度(T_g)為250～400℃。

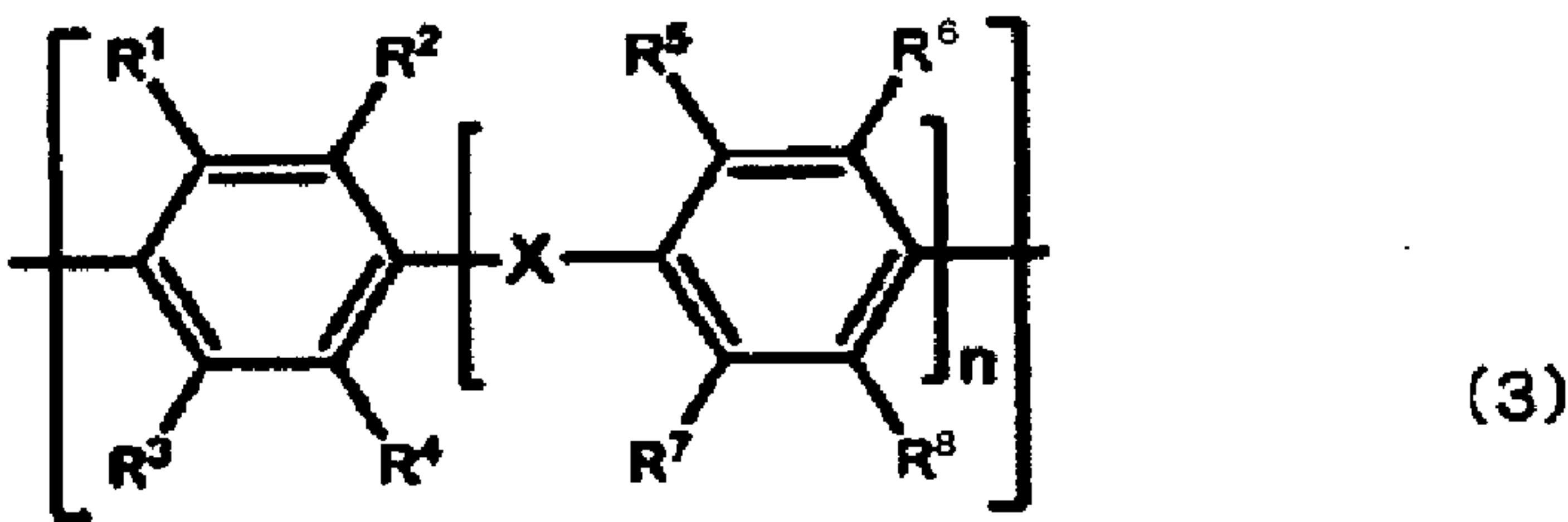
[14]如[11]至[13]中任一項記載之樹脂組合物，其中上述聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物具有下述式(1)所表示之結構單元及下述式(2)所表示之結構單元之至少一者。

[化4]



[15]如[11]至[14]中任一項記載之樹脂組合物，其中上述聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物具有下述式(3)所表示之結構單元。

[化5]

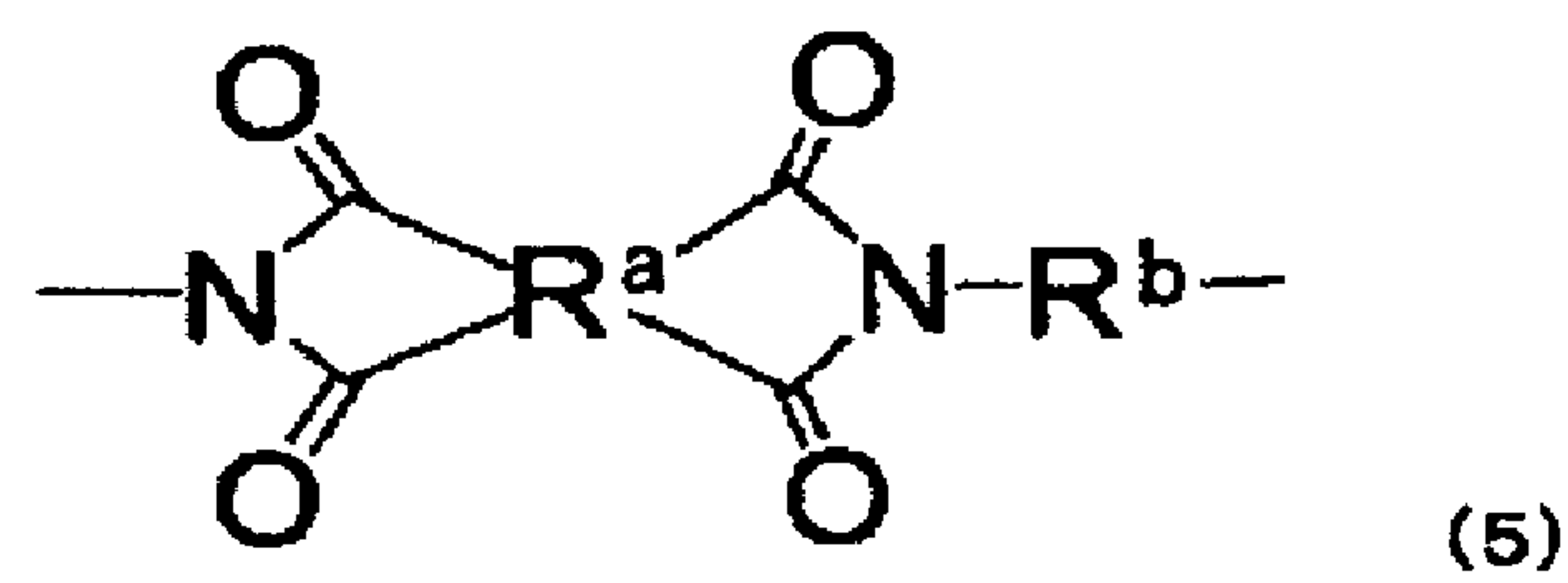


(上述式(3)中， $R^1 \sim R^8$ 可分別相互相同，亦可不同，為氫原子、碳數1～4之烷基、碳數1～4之氟烷基或羥基，X為直接鍵、氧原子、硫原子、碳數1～4之伸烷基、磺醯基、亞磺醯基、硫基、羰基、酯基或二級胺基，n為0～4之整數)

[16]如[11]至[15]中任一項記載之樹脂組合物，其中上述聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物具有包含下述式(5)所表示之結構之重複單元、及包含選自由 -NH- 、 =NH 、 -C(O)NH- 、 -NHC(O)O- 、 -NHC(O)NH- 、 -

NHC(S)NH-、-NH₂、-OH、-C(O)OH、-SH、-C(O)N(OH)-、-(O)S(O)-、-C(O)-及-C(O)SH所組成之群之至少1種結構的重複單元。

[化6]



(上述式(5)中，R^a表示四羧酸殘基，R^b表示二胺殘基)

[17]如[16]記載之樹脂組合物，其中上述聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物具有包含上述式(5)所表示之結構之重複單元、及包含-C(O)NH-結構之重複單元。

[18]如[17]記載之樹脂組合物，其中上述-C(O)NH-結構係源自4,4'-二胺基苯甲醯苯胺之結構。

[19]如[11]至[18]中任一項記載之樹脂組合物，其中上述聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物之分子末端經封端。

[20]一種金屬被覆材料，其至少具有包含如[11]至[19]中任一項記載之樹脂組合物之樹脂層。

[發明之效果]

根據本發明，提供一種高耐熱性且耐彎曲性、進而耐磨耗性優異之聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物組合物、及使用該組合物之金屬被覆材料。

【實施方式】

以下，詳細地說明本發明之實施形態，但以下之說明為本發明之實施形態之一例，本發明只要不超出其主旨，則並不限定於以下之記載內

容。再者，於本說明書中，於使用「 $\sim$ 」之表現之情形時，係作為包含其前後之數值或物性值之表現使用。

本發明之樹脂組合物係關於如下絕緣被覆材料用樹脂組合物，其特徵在於包含聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物、及側鏈具有雜環之聚合物，且相對於該聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物(於包含兩者之情形時為其合計量)100重量份，包含0.1 $\sim$ 7重量份之側鏈具有雜環之聚合物。

又，本發明之樹脂組合物係關於如下樹脂組合物：其包含聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物、及側鏈具有雜環之聚合物，該聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物(於包含兩者之情形時為其合計量)之含量為3 $\sim$ 80重量%，且相對於該聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物(於包含兩者之情形時為其合計量)100重量份，包含0.1 $\sim$ 7重量份之該側鏈具有雜環之聚合物。

有時將下述聚醯亞胺清漆或聚醯胺酸清漆稱為「本發明之組合物」。具體而言，本發明之樹脂組合物係包含下述聚醯亞胺清漆或聚醯胺酸清漆者。再者，於聚醯亞胺清漆中可包含聚醯胺酸(但是，為少於聚醯亞胺之量)，於聚醯胺酸清漆中可包含聚醯亞胺(但是，為少於聚醯胺酸之量)。

再者，於本發明中，聚醯亞胺或聚醯胺酸之重量平均分子量(Mw)並無特別限制，以聚苯乙烯換算之重量平均分子量計，通常為1000以上，較佳為3000以上，更佳為5000以上。又，通常為2000000以下，較佳為1800000以下，更佳為1500000以下。藉由成為該範圍，有對溶劑之溶解性、組合物黏度等容易藉由通常之製造設備進行處理之傾向，故而較佳。再者，聚苯乙烯換算之重量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法(GPC)求出。

[作用機制]

藉由於聚醯亞胺樹脂類中以特定之比率調配側鏈具有雜環之聚合物，可維持聚醯亞胺樹脂類之耐熱性，並且提昇耐彎曲性(彎曲追隨性)之原因之詳情雖不明確，但推測其原因在於聚乙炔基吡咯啉酮之類之側鏈具有雜環之聚合物容易配位於聚醯亞胺樹脂類之分子間，藉由使該等配位於聚醯亞胺樹脂類之分子間，而聚醯亞胺分子間之牢固之分子間力變弱，聚醯亞胺分子之移動性提昇。

再者，聚乙炔基吡咯啉酮係用作碳黑或奈米碳管之類之凝集力較高之物質於聚醯胺酸清漆或聚醯亞胺清漆中的分散性提昇劑(例如日本專利特開2009-91500號公報、國際公開第2005-068556號、日本專利特開2015-72899號公報)。此處，認為藉由使聚乙炔基吡咯啉酮配位於碳黑或奈米碳管之周圍，而提高其分散性，提昇與聚醯胺酸清漆或聚醯亞胺清漆之相溶性，絲毫未提示對本發明中之聚醯亞胺樹脂之作用效果。

關於本發明中之耐磨耗性提昇之作用機制，於下文敘述。

[聚醯亞胺樹脂]

聚醯亞胺樹脂通常可藉由使用四羧酸二酐及二胺化合物作為原料，獲得聚醯胺酸(聚醯亞胺前驅物)後，將該聚醯胺酸進行醯亞胺化而獲得，亦可自四羧酸二酐及二胺化合物藉由醯亞胺化反應而直接製造聚醯亞胺樹脂。

作為四羧酸二酐，可列舉：鏈狀脂肪族四羧酸二酐、脂環式四羧酸二酐、芳香族四羧酸二酐等。該等化合物可單獨使用1種，亦可以任意之比率及組合使用2種以上。

作為鏈狀脂肪族四羧酸二酐，例如可列舉：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。

作為脂環式四羧酸二酐，例如可列舉：3,3',4,4'-雙環己烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、5-(2,5-二側氧四氫呋喃基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸酐、三環[6.4.0.0^{2,7}]十二烷-1,8:2,7-四羧酸二酐、二環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、4-(2,5-二側氧四氫呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氫化萘-1,2-二羧酸酐、1,1'-二環己烷-3,3',4,4'-四羧酸二酐等。

作為芳香族四羧酸二酐，例如可列舉：均苯四甲酸二酐、1,2,3,4-苯四羧酸二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)砒二酐、雙(3,4-二羧基苯基)醚二酐、雙(2,3-二羧基苯基)醚二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐、4,4-(對伸苯基二氧基)二鄰苯二甲酸二酐、4,4-(間伸苯基二氧基)二鄰苯二甲酸二酐、2,2',6,6'-聯苯四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4',5,5'-聯苯四羧酸二酐、4,4'-(六氟三亞甲基)-二鄰苯二甲酸二酐、4,4'-(八氟四亞甲基)-二鄰苯二甲酸二酐、4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐、1,2,5,6-萘二羧酸二酐、1,4,5,8-萘二羧酸二酐、2,3,6,7-萘二羧酸二酐、3,4,9,10-蒽四羧酸二酐、2,3,6,7-蒽四羧酸二酐、1,2,7,8-菲四羧酸二酐等。

作為二胺化合物，可列舉：芳香族二胺化合物、鏈狀脂肪族二胺化合物、脂環式二胺化合物等。該等化合物可單獨使用1種，亦可以任意之

比率及組合使用2種以上。

作為芳香族二胺化合物，例如可列舉：1,4-苯二胺、1,2-苯二胺、1,3-苯二胺、4,4'-(聯苯-2,5-二基雙氧基)雙苯胺、4,4'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)丙烷、雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)砜、雙(4-(3-胺基苯氧基)苯基)砜、1,3-雙(4-胺基苯氧基)新戊烷、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-二甲基聯苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基聯苯、雙(4-胺基-3-羧基苯基)甲烷、4,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯基硫醚、N-(4-胺基苯氧基)-4-胺基苯胺、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、雙(3-胺基苯基)砜、降萘烷二胺、4,4'-二胺基-2-(三氟甲基)二苯醚、5-三氟甲基-1,3-苯二胺、2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)六氟丙烷、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯、2,2-雙[4-{4-胺基-2-(三氟甲基)苯氧基}苯基]六氟丙烷、2-三氟甲基對苯二胺、2,2-雙(3-胺基-4-甲基苯基)六氟丙烷、4,4'-(9-亞芴基)二苯胺、2,7-二胺基芴、1,5-二胺基萘及3,7-二胺基-2,8-二甲基二苯并噻吩-5,5-二氧化物等。

作為鏈狀脂肪族二胺化合物，例如可列舉：1,2-伸乙基二胺、1,2-二胺基丙烷、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,6-六亞甲基二胺、1,5-二胺基戊烷、1,10-二胺基癸烷、1,2-二胺基-2-甲基丙烷、2,3-二胺基-2,3-丁烷二胺及2-甲基-1,5-二胺基戊烷等。

作為脂環式二胺化合物，例如可列舉：1,3-雙(胺基甲基)環己烷、1,4-雙(胺基甲基)環己烷、1,4-二胺基環己烷、4,4'-亞甲基雙(環己基胺)及4,4'-亞甲基雙(2-甲基環己基胺)等。

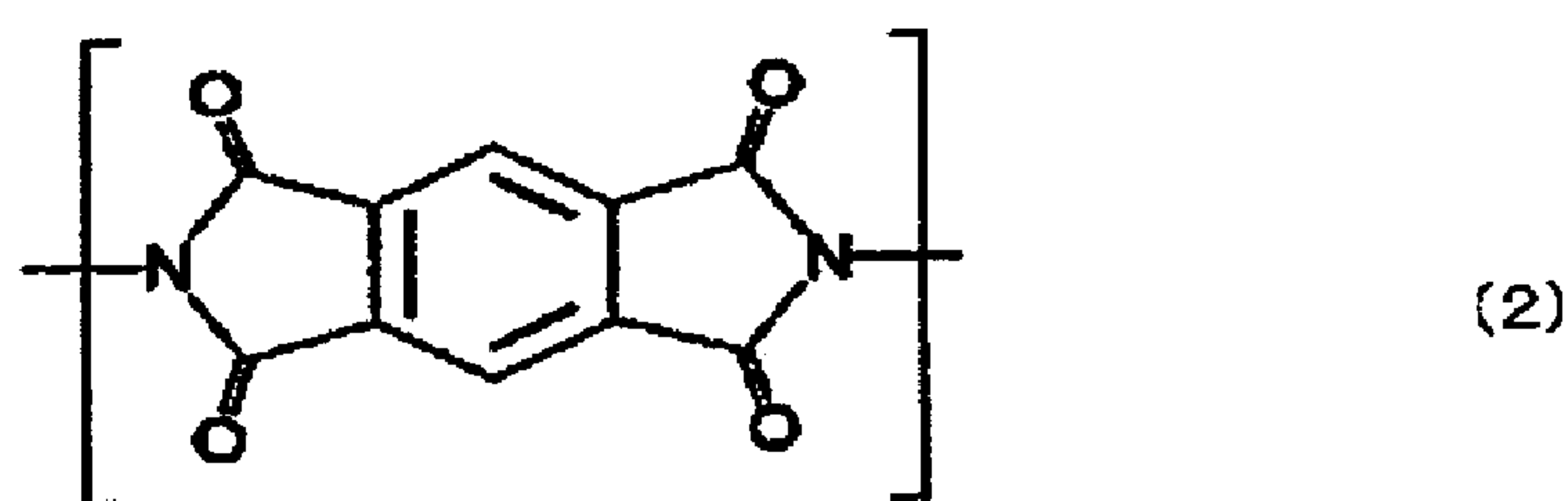
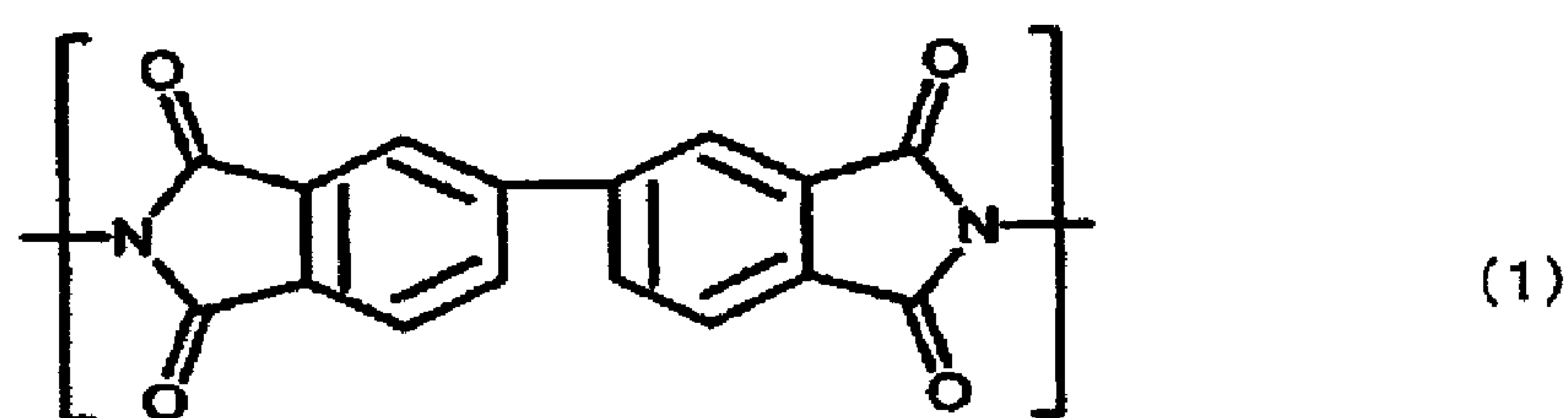
<其他成分>

於聚醯亞胺樹脂類之製造時，可進而根據目的使用具有成為交聯點之乙炔基、乙烯基、烯丙基、氰基、異氰酸酯基等之化合物(以下，有時稱為「其他單體」)。

<較佳態樣1>

就耐熱性、生產性之觀點而言，本發明中使用之聚醯亞胺樹脂類較佳為具有下述式(1)所表示之結構單元及下述式(2)所表示之結構單元之至少一者。

[化7]

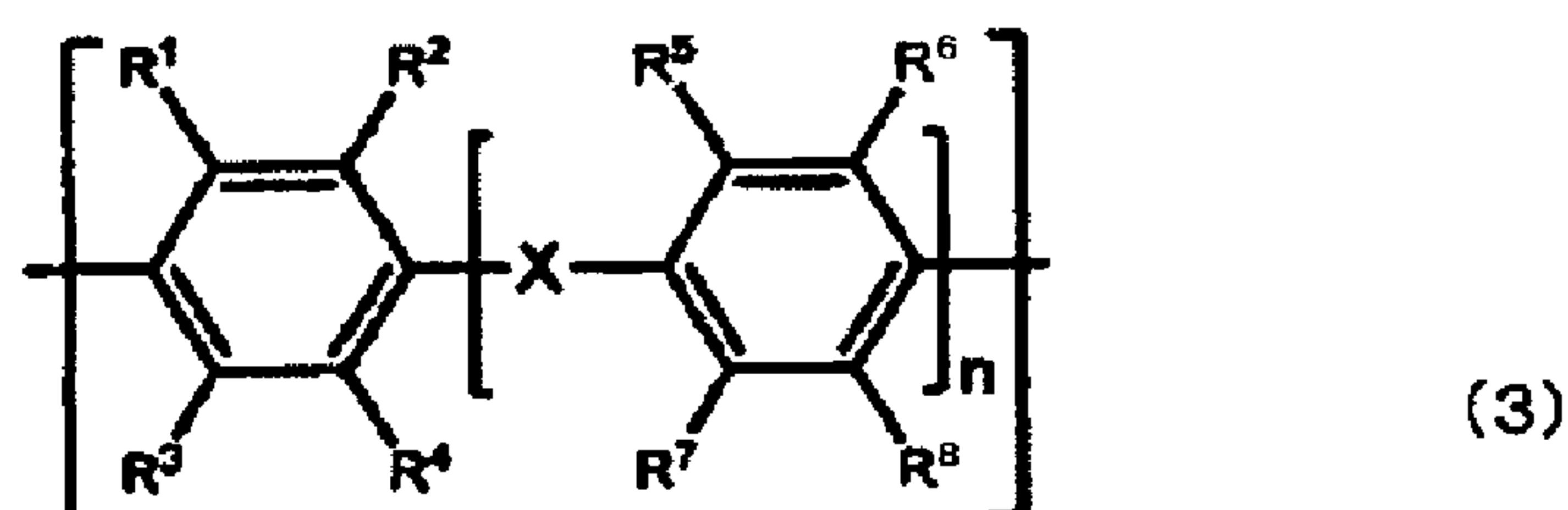


上述式(1)、(2)所表示之結構單元可為源自四羧酸二酐者，亦可為源自二胺化合物者，通常，藉由四羧酸二酐而導入至聚醯亞胺樹脂類。因此，本發明中使用之聚醯亞胺樹脂較佳為至少使用均苯四甲酸二酐及/或3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐作為原料四羧酸二酐而製造者。

又，就耐熱性之觀點而言，本發明中使用之聚醯亞胺樹脂類較佳為

具有下述式(3)所表示之結構單元。

[化8]



於上述式(3)中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 可分別相互相同，亦可不同，為氫原子、碳數1～4之烷基、碳數1～4之氟烷基或羥基。於該等中，較佳為氫原子或甲基。

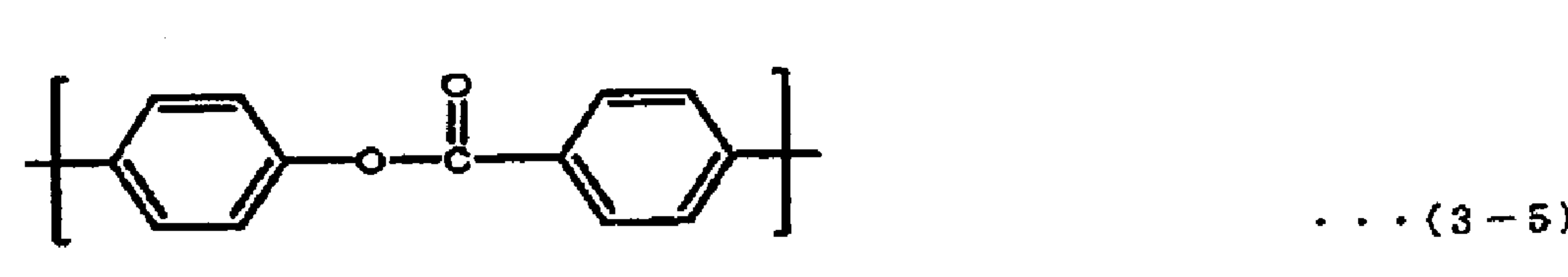
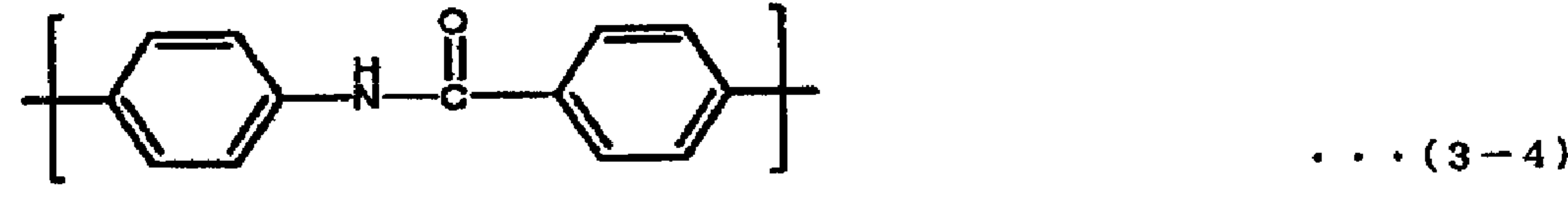
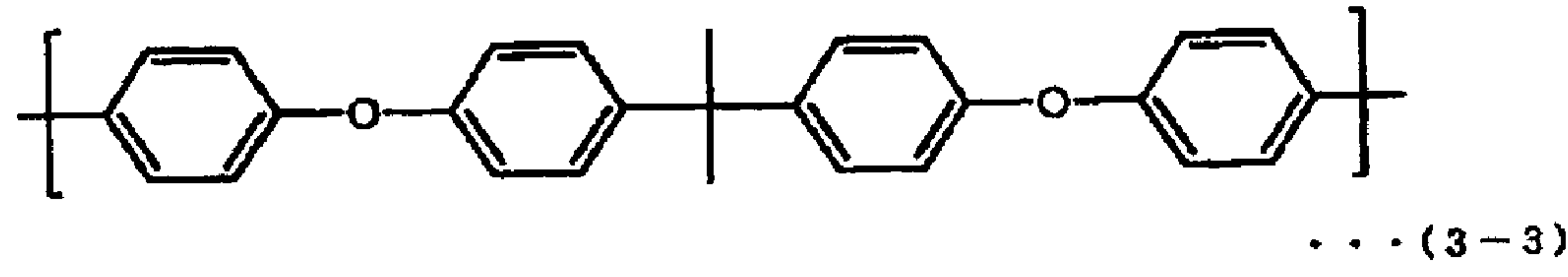
於上述式(3)中，X為直接鍵、氧原子、硫原子、碳數1～4之伸烷基、磺醯基、亞磺醯基、硫基、羰基、醯胺基、酯基或二級胺基。於該等中，較佳為直接鍵、氧原子、硫原子、碳數1～4之伸烷基、磺醯基或醯胺基，尤佳為氧原子。

於上述式(3)中，n為0～4之整數。n較佳為1～4之整數。

再者，於聚醯亞胺1分子整體中之式(3)所表示之結構單元中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 、X、n可未必全部相同。尤其於n為2以上之整數之情形時，X可為不同之結構。

於式(3)所表示之結構單元中，較佳為下述式(3-1)～式(3-6)所表示之結構單元之任一者所表示者。再者，於1分子之聚醯亞胺中，可僅包含1種該等結構單元，亦可組合複數種而包含。

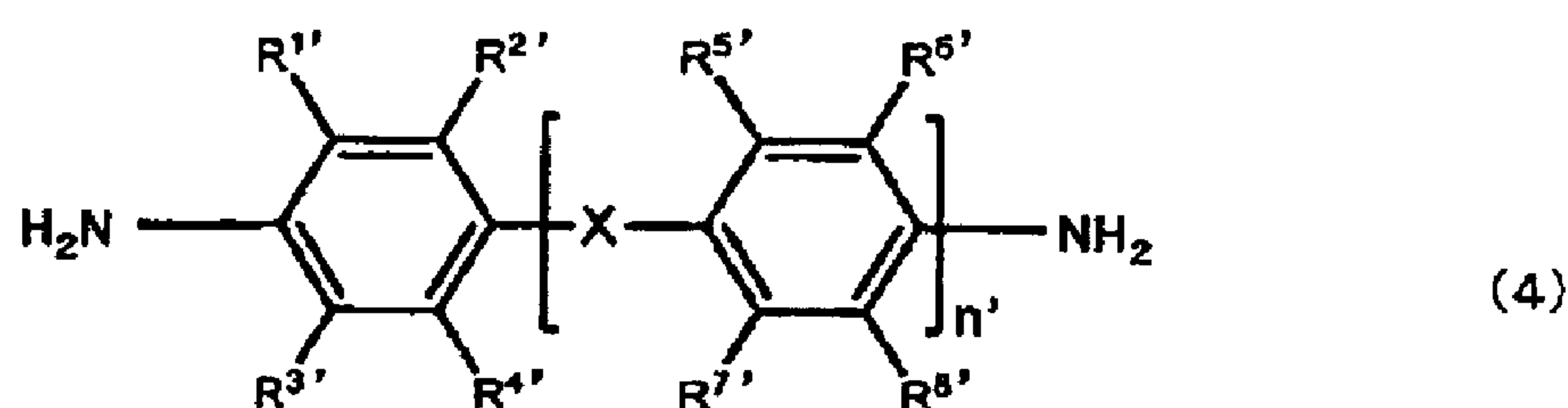
[化9]



上述式(3)所表示之結構單元可為源自四羧酸二酐者，亦可為源自二胺化合物者，通常，藉由二胺化合物而導入至聚醯亞胺樹脂。

因此，本發明中使用之聚醯亞胺樹脂類較佳為至少使用下述式(4)所表示之二胺化合物作為二胺化合物而製造。

[化10]



於上述式(4)中， $R^{1'} \sim R^{8'}$ 係與上述式(3)中之 $R^1 \sim R^8$ 同樣地定義， X' 係與 X 同樣地定義。又， n' 係與 n 同樣地定義。

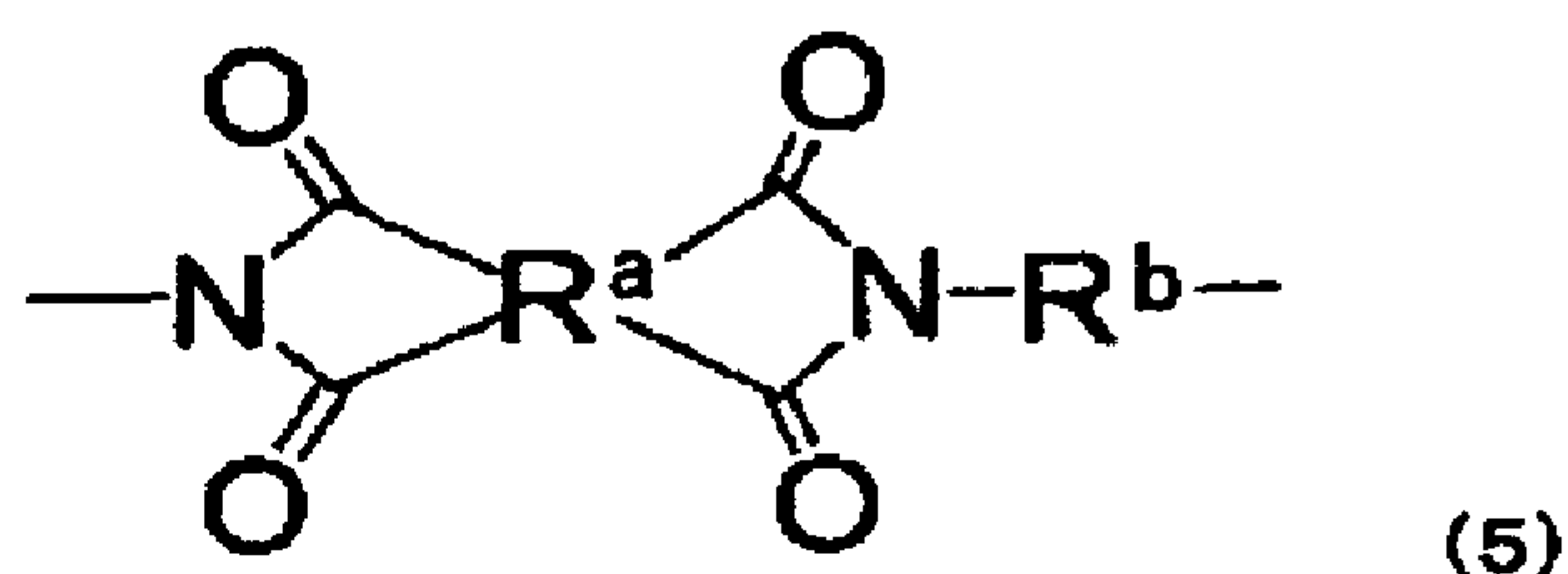
作為上述式(4)所表示之二胺化合物，例如可列舉：4,4'-二胺基二苯醚、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基苯甲醯基苯胺、4-胺基苯甲酸4-胺基苯酯、對苯二甲酸雙(4-胺基苯基)酯、雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)砒、雙(4-胺基-3-羧基苯基)甲烷等。於該等中，較佳為4,4'-二胺基二苯醚、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯等。

本發明中使用之聚醯亞胺樹脂類可具有上述式(1)或(2)所表示之結構單元、上述式(3)所表示之結構單元以外之結構單元，就有效地獲得由上述式(1)或(2)所表示之結構單元、上述式(3)所表示之結構單元所帶來之上述效果的方面而言，較佳為於源自構成聚醯亞胺樹脂類之四羧酸二酐之所有結構單元中，包含80莫耳%以上、尤其是90~100莫耳%之式(1)及/或(2)所表示之結構單元，於源自構成聚醯亞胺樹脂類之二胺化合物之所有結構單元中，包含80莫耳%以上、尤其是90~100莫耳%之式(3)所表示之結構單元。

<較佳態樣2>

就耐熱性、耐磨耗性、耐彎曲性之觀點而言，本發明中使用之聚醯亞胺樹脂類較佳為具有包含下述式(5)所表示之結構之重複單元、及包含選自由-NH-(亞胺基鍵；有時亦稱為亞胺基)、=NH(亞胺基)、-C(O)NH-(醯胺鍵；有時亦稱為醯胺基)、-NHC(O)O-(胺基甲酸酯鍵；有時亦稱為胺基甲酸酯基)、-NHC(O)NH-(脲鍵；有時亦稱為脲基)、-NHC(S)NH-(硫脲鍵；有時亦稱為硫脲基)、-NH₂(胺基)、-OH(羥基)、-C(O)OH(羧基)、-SH(硫醇基)、-C(O)N(OH)-(羥基醯胺基)、-(O)S(O)-(磺醯基)、-C(O)-(羰基)及-C(O)SH(硫羧基)所組成之群之至少1種結構(以下，有時將該等結構稱為「氫鍵形成結構」)之重複單元。

[化11]



(式中，R^a表示四羧酸殘基(即源自四羧酸二酐之結構單元)，R^b表示二胺殘基(即源自二胺化合物之結構單元))

其係基於以下之原因。

已知若藉由化學鍵而連結分子鏈間，則彈性模數變高。化學鍵有共價鍵及非共價鍵，於藉由共價鍵而連結分子鏈間之情形時，彈性模數變高(即，耐磨耗性提昇)，但機械之柔軟性(伸長率)降低。即，耐彎曲性降低。通常，若聚醯亞胺樹脂或聚醯胺酸以一定之溫度以上進行焙燒，則分子之末端與其他分子或分子內之特定部位等進行反應而形成共價鍵，故而柔軟性降低，但藉由使分子具有包含形成非共價鍵之結構之重複單元，而

與分子間及/或分子內之特定部位等形成非共價鍵(以下，有時簡稱為「非共價鍵」)，藉由分子間相互作用而具有適度之彈性模數，可兼具耐磨耗性及耐彎曲性。

作為非共價鍵，可列舉：離子鍵、 π - π 堆疊及氫鍵等，就聚醯亞胺樹脂類之耐熱性變高，又，機械特性亦優異之方面而言，較佳為氫鍵，於本發明之較佳態樣2中，將其效果尤其優異之上述氫鍵形成結構作為形成氫鍵之結構導入至聚醯亞胺樹脂類。

於上述氫鍵形成結構中，尤佳為-C(O)NH-(醯胺鍵)、-NHC(O)NH-(脲鍵)、-OH(羥基)，就上述導入效果優異之方面而言，尤佳為-C(O)NH-(醯胺鍵)。

作為聚醯亞胺分子中之氫鍵形成結構之含量，並無特別限制，於聚醯胺酸之情形時，若將聚醯胺酸中之所有重複單元各包含1個氫鍵形成結構之情形設為100%，則通常大於0%，較佳為2%以上，更佳為5%以上，且通常未達100%，較佳為75%以下，更佳為50%以下。又，於聚醯亞胺樹脂之情形時，亦若將所有重複單元各包含1個形成非共價鍵之結構之情形設為100%，則通常大於0%，較佳為2%以上，更佳為5%以上，且通常未達100%，較佳為75%以下，更佳為50%以下。藉由使導入量處於該範圍，可製成拉伸彈性模數或伸長率等機械特性更良好之聚醯亞胺樹脂。

再者，聚醯亞胺分子中之氫鍵形成結構之含量通常可藉由NMR(nuclear magnetic resonance，核磁共振)、IR(infrared radiation，紅外線)、拉曼、滴定或質譜法等求出。

作為將氫鍵形成結構導入至聚醯亞胺樹脂類之重複單元中之方法，可列舉：於製造聚醯亞胺樹脂類時使具有氫鍵形成結構之單體進行聚合之

方法、藉由聚合反應而形成氫鍵形成結構之方法，尤佳為使用具有1種以上之氫鍵形成結構之單體作為聚醯亞胺樹脂類之製造原料而進行聚合的方法。

作為具有1種以上之氫鍵形成結構之單體(以下，有時稱為「氫鍵形成單體」)，可列舉具有1種以上之氫鍵形成結構之四羧酸二酐或二胺化合物。

具體而言，作為該四羧酸二酐，可列舉3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐等，作為二胺化合物之例，可列舉：4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、4,4'-雙(4-胺基苯甲醯胺)-3,3'-二羥基聯苯、2,2'-雙(3-胺基-4-羥基苯基)砒、2,2'-雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基聯苯、雙(4-胺基-3-羧基苯基)甲烷等。該等氫鍵形成單體可單獨使用1種，亦可以任意之比率及組合使用2種以上。

於該等中，就導入效果優異之方面而言，尤佳為使用4,4'-二胺基苯甲醯苯胺。

作為該等氫鍵形成單體之導入量，並無特別限制，於聚醯胺酸之情形時，於聚醯胺酸之所有重複單元中，通常為0.5 mol%以上，較佳為5 mol%以上，更佳為10 mol%以上，且通常為50 mol%以下，較佳為40 mol%以下，更佳為30 mol%以下。又，於聚醯亞胺樹脂之情形時，亦於聚醯亞胺樹脂之所有重複單元中，通常為0.5 mol%以上，較佳為5 mol%以上，更佳為10 mol%以上，且通常為50 mol%以下，較佳為40 mol%以下，更佳為30 mol%以下。藉由使氫鍵形成單體之導入量處於該範圍，容易獲得兼具高彈性及高伸長率之聚醯亞胺樹脂。以下，將該氫鍵形成單體導入量稱為「氫鍵形成單體導入量」。

<較佳態樣3>

本發明之聚醯亞胺樹脂較佳為分子末端經封端，藉由將分子末端封端，而抑制上述較佳態樣2之項中所說明之共價鍵之形成，維持柔軟性，藉此耐彎曲性進一步提昇。

作為獲得分子末端經封端之聚醯亞胺樹脂之方法，有於製造聚醯胺酸或聚醯亞胺樹脂時，以單官能之化合物作為末端封端劑進行反應之方法。作為此種末端封端劑，並無特別限定，例如可列舉：酸酐、胺、環氧樹脂、異氰酸酯及醇等。於該等中，為了維持反應效率或耐熱性，較佳為酸酐或胺。

作為酸酐，可列舉芳香族酸酐及脂肪族酸酐等。

作為芳香族酸酐，例如可列舉：鄰苯二甲酸酐、2,3-萘二羧酸酐、1,2-萘二羧酸酐、4-甲基鄰苯二甲酸酐、3-甲基鄰苯二甲酸酐、4-氯鄰苯二甲酸酐、4-第三丁基鄰苯二甲酸酐及4-氟鄰苯二甲酸酐等。

脂肪族酸酐有直鏈結構、環狀結構，作為具有直鏈結構之脂肪族酸酐，可列舉：丁基丁二酸酐、癸基丁二酸酐、正辛基丁二酸酐、十二烷基丁二酸酐、(2-甲基-2-丙基)-丁二酸酐及2-辛基丁二酸酐等。

又，作為具有環狀結構之脂肪族酸酐，可列舉：順式-1,2-環己基羧酸酐、反式-1,2-環己基二羧酸酐及4-甲基環己烷-1,2-二羧酸酐等。

為了維持機械特性、耐熱性，尤佳為鄰苯二甲酸酐、2,3-萘二羧酸酐、1,2-萘二羧酸酐、4-甲基鄰苯二甲酸酐或3-甲基鄰苯二甲酸酐。

作為胺，可列舉芳香族胺及脂肪族胺等。

作為芳香族胺，例如可列舉：苯胺、1-萘基胺、1-胺基蒽、2-胺基蒽、9-胺基蒽、N,N-二甲基-1,4-苯二胺、2-氯苯胺、4-氯苯胺、4-胺基吡

啖、胞嘧啶、對甲苯胺、4-丁基苯胺、4-(2-胺基乙基)吡啶、4-胺基-4-乙基吡啶、4-胺基-3-乙基吡啶及異煙醯胺等。

脂肪族胺有直鏈結構、環狀結構，作為具有直鏈結構之脂肪族胺，可列舉：乙胺、第三丁胺、異丙胺、異丁胺、新戊胺及丙胺等。

作為具有環狀結構之脂肪族胺，可列舉：環己胺、4-甲基環己胺、3-甲基環己胺、胺基甲基環己烷、4-(2-胺基乙基)環己胺及4-丁基環己胺等。

為了維持機械特性、耐熱性，較佳為鄰苯二甲酸酐、苯胺、4-胺基吡啶及1-萘基胺。

作為環氧樹脂，可列舉：苯基縮水甘油醚、甲基苯基縮水甘油醚、二甲基苯基縮水甘油醚、三甲基苯基縮水甘油醚、四甲基苯基縮水甘油醚、乙基苯基縮水甘油醚、二乙基苯基縮水甘油醚、三乙基苯基縮水甘油醚、四乙基苯基縮水甘油醚、異丙基苯基縮水甘油醚、二異丙基苯基縮水甘油醚、三異丙基苯基縮水甘油醚、四異丙基苯基縮水甘油醚、鄰苯基苯酚縮水甘油醚、間苯基苯酚縮水甘油醚、對苯基苯酚縮水甘油醚、對第三丁基苯基縮水甘油醚、鄰第三丁基苯基縮水甘油醚、間第三丁基苯基縮水甘油醚、氯苯基縮水甘油醚、二氯苯基縮水甘油醚、三氯苯基縮水甘油醚、四氯苯基縮水甘油醚、溴苯基縮水甘油醚、二溴苯基縮水甘油醚、三溴苯基縮水甘油醚及四溴苯基縮水甘油醚等。

作為異氰酸酯，可列舉：異氰酸正丁酯、異氰酸異丙酯、異氰酸苯酯、異氰酸苄酯等單官能異氰酸酯化合物；(甲基)丙烯醯基異氰酸酯、異氰酸2-(甲基)丙烯醯氧基乙酯、異氰酸3-(甲基)丙烯醯氧基丙酯、異氰酸2-(甲基)丙烯醯氧基-1-甲基乙酯及異氰酸2-(甲基)丙烯醯氧基-2-甲基乙酯

等異氰酸(甲基)丙烯醯氧基烷基酯等。

作為醇，可列舉如下一元醇：甲醇；乙醇；碳數為3之1-丙醇及2-丙醇；碳數為4之1-丁醇、2-丁醇、異丁醇及第三丁醇；碳數為5之1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇及2-乙基-1-丙醇等；碳數為6之1-己醇、2-己醇、3-己醇、2-甲基-1-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、2-乙基-1-丁醇、3-乙基-2-丁醇、2,3-二甲基-1-丁醇及環己醇等；碳數為7之1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、4-庚醇、2-甲基-1-己醇、2-甲基-3-己醇、2-甲基-4-己醇、3-甲基-1-己醇、3-甲基-2-己醇、3-甲基-4-己醇、2-乙基-1-戊醇、2-乙基-3-戊醇、2,2-二甲基-1-戊醇、2,3-二甲基-1-戊醇及2,4-二甲基-1-戊醇等；碳數為8之1-辛醇、2-辛醇、3-辛醇、4-辛醇、2-甲基-1-庚醇、2-甲基-3-庚醇、2-甲基-4-庚醇、2-乙基-1-己醇、2-乙基-3-己醇、2-乙基-4-己醇、2-丙基-1-戊醇、2-丙基-3-戊醇、2-丙基-4-戊醇、2,3-二甲基-1-己醇及2,4-二甲基-1-己醇等；碳數為9之1-壬醇、2-壬醇、3-壬醇、4-壬醇、5-壬醇、2-甲基-1-辛醇、2-甲基-3-辛醇、2-甲基-4-辛醇、2-甲基-5-辛醇、2-甲基-6-辛醇、2-乙基-1-庚醇、2-乙基-3-庚醇、2-乙基-4-庚醇、2-乙基-5-庚醇、2,6-二甲基-1-庚醇、2,6-二甲基-4-庚醇、3,5,5-三甲基-1-己醇、3,5,5-三甲基-2-己醇及2,2,4-三甲基-1-己醇等；碳數為10之1-癸醇、2-癸醇、3-癸醇、4-癸醇、5-癸醇、2-甲基-1-壬醇、2-甲基-3-壬醇、2-甲基-4-壬醇、2-甲基-5-壬醇、2-乙基-1-辛醇、2-乙基-3-辛醇、2-乙基-4-辛醇及2-乙基-5-辛醇等；碳數為11之1-十一烷醇、2-十一烷醇、3-十一烷醇、4-十一烷醇、2-甲基-1-癸醇、2-乙基-1-壬醇及2-丙基-1-庚醇等；碳數為12之1-十二烷醇、2-十二烷醇、3-十二烷醇、1-乙基-1-癸醇、2-乙基-1-癸醇、3-乙基-1-癸醇

及2-丁基-1-辛醇等；碳數為13之1-十三烷醇、2-十三烷醇、3-十三烷醇、1-乙基-1-十一烷醇、2-乙基-1-十一烷醇、3-乙基-1-十一烷醇及2-丁基-1-壬醇等；碳數為14之1-十四烷醇、2-十四烷醇、3-十四烷醇、2-甲基-1-十三烷醇、2-乙基-1-十二烷醇及2-丙基-1-十一烷醇等；碳數為15之1-十五烷醇、2-十五烷醇、3-十五烷醇、2-甲基-1-十四烷醇、2-乙基-1-十三烷醇、2-丙基-1-十二烷醇等；碳數為16之1-十六烷醇、2-十六烷醇、3-十六烷醇、2-甲基-1-十五烷醇、2-乙基-1-十四烷醇及2-丙基-1-十三烷醇等；碳數為17之1-十七烷醇、2-十七烷醇、3-十七烷醇、2-甲基-1-十六烷醇、2-乙基-1-十五烷醇及2-丙基-1-十四烷醇等；碳數為18之1-十八烷醇、2-十八烷醇、3-十八烷醇、2-甲基-1-十七烷醇、2-乙基-1-十六烷醇及2-丙基-1-十五烷醇等；碳數為19之1-十九烷醇、2-十九烷醇、3-十九烷醇、2-甲基-1-十八烷醇、2-乙基-1-十七烷醇及2-丙基-1-十六烷醇等；碳數為20之1-二十烷醇、2-二十烷醇、3-二十烷醇、2-甲基-1-十九烷醇、2-乙基-1-十八烷醇及2-丙基-1-十七烷醇等。

聚醯亞胺樹脂之分子末端之封端率較佳為30%以上，更佳為50%以上，進而較佳為80%以上，尤佳為90%以上，且上限為100%。聚醯亞胺樹脂之末端封端率尤佳為80%以上且100%以下。

聚醯亞胺樹脂之末端封端率通常可藉由NMR、IR、拉曼、滴定或質譜法等求出。

再者，本發明中使用之聚醯亞胺樹脂可為僅具備上述較佳態樣1之要件者，可為僅具備較佳態樣2之要件者，可為僅具備較佳態樣3之要件者，可為具備較佳態樣1～3中之任意兩者之要件者，亦可為具備所有要件者。

<製造方法>

聚醯亞胺樹脂之製造方法並無特別限制，可使用先前公知之醯亞胺化方法。例如可列舉：於反應溶劑之存在下，將上述四羧酸二酐及二胺化合物藉由加熱脫水或者脫水試劑進行醯亞胺化反應之方法；於反應溶劑之存在下，使該四羧酸二酐與二胺化合物進行醯胺化反應而獲得聚醯亞胺前驅物(聚醯胺酸)，其後，將該前驅物藉由加熱脫水或者脫水試劑進行醯亞胺化反應之方法等。藉由使該反應體系內存在上述氫鍵形成單體、或進而存在必需量之末端封端劑，可製造具有包含氫鍵形成結構之重複單元之聚醯亞胺樹脂、或進而分子末端經封端之聚醯亞胺樹脂。進而，可使該反應體系中存在上述其他單體而進行反應。

以下，將四羧酸二酐、二胺化合物、氫鍵形成單體、末端封端劑、其他單體統稱為「四羧酸二酐及二胺化合物等原料」。

作為脫水試劑，可使用先前公知之試劑，例如可列舉：乙酸酐、丙酸酐、苯甲酸酐、三氟乙酸酐、氯乙酸酐等酸酐。

於溶劑中使四羧酸二酐及二胺化合物等原料進行反應之方法並無特別限定。又，四羧酸二酐及二胺化合物等原料之添加順序或添加方法亦並無特別限定。例如，可於溶劑中依序投入四羧酸二酐及二胺化合物，於適當之溫度下進行攪拌，藉此獲得聚醯亞胺或聚醯胺酸。

二胺化合物之量相對於四羧酸二酐1莫耳，通常為0.7莫耳以上，較佳為0.8莫耳以上，且通常為1.3莫耳以下，較佳為1.2莫耳以下。藉由將二胺化合物之量設為此種範圍，有獲得高聚合度之聚醯亞胺或聚醯胺酸，製膜性、造膜性提昇之傾向。

溶劑中之四羧酸二酐及二胺化合物等原料之濃度可根據反應條件或所獲得之聚醯亞胺前驅物之黏度而適當設定。

四羧酸二酐及二胺化合物等原料之合計量並無特別限制，相對於包含四羧酸二酐及二胺化合物等原料以及溶劑之溶液總量，通常為1重量%以上，較佳為5重量%以上，且通常為70重量%以下，較佳為50重量%以下。藉由於該濃度範圍內進行聚合，可獲得均勻且高聚合度之聚醯亞胺清漆或聚醯胺酸清漆。於以四羧酸二酐及二胺化合物等原料之合計濃度未達1重量%進行聚合之情形時，有聚醯亞胺或聚醯胺酸之聚合度不夠高，最終獲得之聚醯亞胺樹脂變得脆弱之情形。另一方面，若以高於70重量%之濃度進行聚合，則有溶液黏度增大，難以進行攪拌之情形。

於在溶液中獲得聚醯亞胺樹脂之情形時，於溶劑中使四羧酸二酐及二胺化合物等原料進行反應之溫度只要為進行反應之溫度，則並無特別限制，通常為20℃以上，較佳為40℃以上，且通常為240℃以下，較佳為220℃以下。

反應時間通常為1小時以上，較佳為2小時以上，且通常為100小時以下，較佳為42小時以下。藉由於此種條件下進行，有可低成本且高產率地獲得聚醯亞胺樹脂之傾向。

反應時之壓力可為常壓、加壓或減壓之任一者。環境可為空氣下，亦可為惰性環境下，就所獲得之聚醯亞胺樹脂、以及本發明之金屬被覆材料之彎曲追隨性的觀點而言，較佳為惰性環境。

於在溶液中獲得聚醯胺酸之情形時，於溶劑中使四羧酸二酐及二胺化合物等原料進行反應之溫度只要為進行反應之溫度，則並無特別限制，通常為0℃以上，較佳為20℃以上，且通常為120℃以下，較佳為100℃以下。

反應時間通常為1小時以上，較佳為2小時以上，且通常為100小時以

下，較佳為42小時以下。藉由於此種條件下進行，有可低成本且高產率地獲得聚醯胺酸之傾向。

反應時之壓力可為常壓、加壓或減壓之任一者。環境可為空氣下，亦可為惰性環境下，就所獲得之聚醯亞胺樹脂、以及本發明之金屬被覆材料之彎曲追隨性的觀點而言，較佳為惰性環境。

作為使四羧酸二酐及二胺化合物等原料進行反應時使用之溶劑，並無特別限定，例如可列舉：己烷、環己烷、庚烷、苯、石腦油、甲苯、二甲苯、均三甲苯、苯甲醚等烴系溶劑；四氯化碳、二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、氯苯、二氯苯、氟苯等鹵化烴溶劑；二乙醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、甲氧基苯等醚系溶劑；丙酮、甲基乙基酮、環己酮、甲基異丁基酮等酮系溶劑；乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯等二醇系溶劑；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮等醯胺系溶劑；二甲基亞碲等碲系溶劑；吡啶、甲基吡啶、二甲基吡啶、喹啉、異喹啉等雜環系溶劑；苯酚、甲酚等酚系溶劑； γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 δ -戊內酯等內酯系溶劑等。其中，二醇系溶劑、醯胺系溶劑、內酯系溶劑有聚醯亞胺樹脂類之溶解性較高，組合物黏度等容易藉由通常之製造設備進行處理之傾向，故而較佳。該等溶劑可單獨使用1種，亦可以任意之比率及組合使用2種以上。

為了提高四羧酸二酐與二胺化合物等之原料反應性，可使用有機胺化合物作為觸媒。作為有機胺化合物，可列舉：三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺等三級烷基胺類；三乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺等烷醇胺類；三仲乙基二胺等仲烷基二胺類；吡啶等吡啶類；N-甲基吡咯啉、N-乙基吡咯啉等吡咯啉類；N-甲基哌啶、N-乙基哌啶等哌

啖類；咪唑等咪唑類；喹啉、異喹啉等喹啉類等。該等可單獨使用1種，亦可以任意之比率及組合使用2種以上。

所獲得之聚醯亞胺或聚醯胺酸可添加以下之側鏈具有雜環之聚合物而直接以清漆使用，又，亦可藉由添加於不良溶劑中固體狀地析出，而作為聚醯亞胺或聚醯胺酸(聚醯亞胺前驅物)組合物獲得。

使用之不良溶劑並無特別限制，可根據聚醯亞胺或聚醯亞胺前驅物之種類而適當選擇，可列舉：二乙醚或二異丙醚等醚系溶劑；丙酮、甲基乙基酮、異丁基酮、甲基異丁基酮等酮系溶劑；甲醇、乙醇、異丙醇等醇系溶劑等。其中，甲醇、異丙醇等醇系溶劑有高效率地獲得析出物，沸點較低且容易乾燥之傾向，故而較佳。該等溶劑可單獨使用1種，亦可以任意之比率及組合使用2種以上。

亦可使藉由不良溶劑析出而獲得之聚醯亞胺或聚醯胺酸再溶解於溶劑中而以聚醯亞胺清漆或聚醯胺酸清漆使用。

<玻璃轉移溫度(Tg)>

本發明中使用之聚醯亞胺樹脂藉由DMS(dynamic mechanical spectroscopy，動態機械分光)法(動態熱機械測定裝置)所測得之玻璃轉移溫度(Tg)較佳為250℃以上，更佳為260℃以上，進而較佳為270℃以上，尤佳為280℃以上。就耐熱性之觀點而言，較佳為玻璃轉移溫度為上述下限值以上。另一方面，關於玻璃轉移溫度(Tg)之上限，並無特別限制，通常為400℃以下，亦有不具有Tg者。再者，藉由DMS法測得之玻璃轉移溫度(Tg)可藉由下述實施例中記載之方法進行測定。

[其他成分]

就塗佈性賦予、加工特性賦予、各種功能賦予等觀點而言，本發明

之組合物可含有界面活性劑、消泡劑、有機顏料等著色材料、抗氧化劑、紫外線吸收劑、受阻胺系光穩定劑等穩定劑、抗靜電劑、潤滑油、抗靜電劑、阻燃劑、塑化劑、脫模劑、調平劑等。又，亦可於無損本發明之目的之範圍內含有其他樹脂、或無機系填充材料或有機系填充材料。

作為無機系填充材料，例如可列舉：二氧化矽、矽藻土、氧化鋁、浮石及浮石中空球等無機氧化物；氫氧化鋁及氫氧化鎂等氫氧化物；碳酸鈣、碳酸鎂、鹼性碳酸鎂、白雲石及碳鈉鋁石等金屬碳酸鹽；硫酸鈣、硫酸鋇、硫酸鋁及亞硫酸鈣等金屬硫酸鹽以及亞硫酸鹽；滑石、黏土、雲母、石棉、玻璃纖維、玻璃中空球、玻璃珠、矽酸鈣、蒙脫石及膨潤土等矽酸鹽；硫化鋁、硼酸鋅、偏硼酸鋁、硼酸鈣、硼酸鈉及硼纖維等粉末狀、粒狀、板狀或纖維狀之無機填充材料；碳化矽、氮化矽、氧化鋯、氮化鋁、碳化鈦及鈦酸鉀等粉末狀、粒狀、纖維狀或晶鬚狀之陶瓷填充材料等。

作為有機系填充材料，例如可列舉：穀殼等殼纖維、木粉、木棉、黃麻、紙碎片、塞璐玢片、芳香族聚醯胺纖維、纖維素纖維、尼龍纖維、聚酯纖維、聚丙烯纖維、熱硬化性樹脂粉末及橡膠等。

作為填充材料，可使用不織布等加工為平板狀者，亦可混合複數種材料而使用。

該等各種填充材料及添加成分可於製造本發明之組合物之任一步驟之任一階段添加。

若於其他成分中包含調平劑，則有所形成之聚醯亞胺膜之平滑性提昇之傾向，故而較佳。作為調平劑，例如可列舉聚矽氧系化合物等。聚矽氧系化合物並無特別限定，例如可列舉：聚醚改性矽氧烷、聚醚改性聚二

甲基矽氧烷、聚醚改性含羟基聚二甲基矽氧烷、聚醚改性聚甲基烷基矽氧烷、聚酯改性聚二甲基矽氧烷、聚酯改性含羟基聚二甲基矽氧烷、聚酯改性聚甲基烷基矽氧烷、芳烷基改性聚甲基烷基矽氧烷、高聚合聚矽氧、胺基改性聚矽氧、胺基衍生物聚矽氧、苯基改性聚矽氧及聚醚改性聚矽氧等。

[側鏈具有雜環之聚合物]

本發明中使用之側鏈具有雜環之聚合物通常為具有乙烯基之雜環化合物之聚合物，可為均聚物(homopolymer)，亦可為共聚物。

關於作為構成側鏈具有雜環之聚合物之單體成分的具有乙烯基之雜環化合物，可列舉：乙烯基吡咯啉酮、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯、乙烯基卞啉、乙烯基吡啶、乙烯基鄰苯二甲醯亞胺、乙烯基噻吩等，包含氮原子之雜環化合物由於與聚醯亞胺樹脂類之相溶性優異，故而較佳。又，就對溶劑之溶解性之觀點而言，較佳為5員環及/或6員環之雜環化合物。

作為包含該等雜環化合物之均聚物，可列舉：聚乙烯基吡咯啉酮、
聚乙烯基吡啶、聚乙烯基吡咯、聚乙烯基卟啉、聚乙烯基呋喃、聚乙烯基
鄰苯二甲醯亞胺、聚乙烯基噻吩等。

側鏈具有雜環之聚合物可為該等具有乙烯基之雜環化合物之2種以上之共聚物、或具有乙烯基之雜環化合物之1種或2種以上與其他乙烯系單體之1種或2種以上的共聚物，作為具有乙烯基之雜環化合物與其他乙烯系單體之共聚物，可列舉：聚乙烯基吡啶-聚苯乙烯共聚物、聚乙烯基吡咯啶酮-聚乙烯醇共聚物等。

作為側鏈具有雜環之聚合物，尤其較佳為雜環包含氮原子及碳原子者，較佳為聚乙炔基吡咯啉酮、聚乙炔基吡啶、或者以乙炔基吡咯啉酮及

/或乙烯基吡啶作為共聚成分之共聚物，尤佳為聚乙烯基吡咯啉酮、聚乙烯基吡啶。再者，包含乙烯基吡咯啉酮及/或乙烯基吡啶作為共聚成分之共聚物較佳為相對於源自構成共聚物之單體之所有結構單元，包含50莫耳%以上之源自乙烯基吡咯啉酮及/或乙烯基吡啶之結構單元。

本發明中使用之側鏈具有雜環之聚合物較佳為分子量為5,000～2,000,000者，更佳為分子量為10,000～2,000,000者，進而較佳為分子量為20,000～1,800,000者，尤佳為分子量為30,000～1,500,000者。若分子量為10,000以下、尤其是5,000以下，則容易配位於聚醯亞胺樹脂之分子間，但若分子量小於10,000、尤其是小於5,000，則於配位於聚醯亞胺樹脂之分子間之情形時，有減弱聚醯亞胺分子間力之功能不充分之情形。再者，此處所謂「分子量」為重量平均分子量(Mw)，為藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定之聚苯乙烯換算之值。

該等側鏈具有雜環之聚合物可單獨使用1種，亦可以任意之比率及組合使用2種以上。

本發明之組合物相對於上述聚醯亞胺樹脂100重量份，包含0.1～7重量份之側鏈具有雜環之聚合物。若側鏈具有雜環之聚合物之含量相對於聚醯亞胺樹脂100重量份未達0.1重量份，則無法充分地獲得由調配側鏈具有雜環之聚合物所帶來之耐彎曲性之提昇效果，若超過7重量份，則側鏈具有雜環之聚合物之分子容易因漆包線加工時等之熱而斷裂，可能無法獲得目標耐彎曲性。

本發明之組合物中之側鏈具有雜環之聚合物之含量相對於聚醯亞胺樹脂100重量份，較佳為0.5～5重量份。

以上述比率包含側鏈具有雜環之聚合物的本發明之組合物係藉由於

利用上述方法所製造之聚醯亞胺樹脂類、即聚醯亞胺前驅物(聚醯胺酸)或聚醯亞胺樹脂中混合側鏈具有雜環之聚合物而製造。

再者，本發明之組合物中之聚醯亞胺前驅物(聚醯胺酸)或聚醯亞胺樹脂之濃度並無特別限制，就組合物之生產性、其後之使用時之操作性、成膜性、成膜時之表面平滑性等觀點而言，通常為3重量%以上，較佳為5重量%以上，更佳為7重量%以上，且通常為80重量%以下，較佳為60重量%以下，更佳為50重量%以下，進而較佳為45重量%以下。

組合物中之聚醯亞胺前驅物(聚醯胺酸)或聚醯亞胺樹脂之濃度可使用先前已知之方法而適當確認。例如，可使用減壓乾燥等方法蒸餾去除組合物之溶劑或其他成分，根據蒸餾去除前後之重量比求出。

[用途]

本發明之組合物之用途並無特別限制，因其高耐熱性、耐彎曲性、進而耐磨耗性而可用於絕緣被覆材料、金屬線或金屬板等金屬被覆材料、聚醯亞胺膜、聚醯亞胺積層體等，尤其適於絕緣被覆材料。再者，絕緣係指於電氣機械或電路中，以電流不會流向周邊零件或導體之方式遮斷。

於任一用途中，本發明之組合物均通常成膜於基材上而供於各種用途。

使用本發明之組合物之膜之形成方法並無特別限制，可列舉塗佈於基材等之方法等。

作為塗佈之方法，可列舉：模嘴塗佈、旋轉塗佈、浸漬塗佈、網版印刷、噴霧、澆鑄法、使用塗佈機之方法、藉由吹送進行之塗佈方法、浸漬法、壓延法及流延法等。該等方法可根據塗佈面積及被塗佈面之形狀等而適當選擇。

使藉由塗佈等所形成之膜中所包含之溶劑揮發之方法亦並無特別限制。通常，藉由將塗佈有組合物之載體基板進行加熱而使溶劑揮發。加熱方法並無特別限制，例如可列舉：熱風加熱、真空加熱、紅外線加熱、微波加熱、及使用熱板、加熱輥等之藉由接觸進行之加熱等。

上述情形時之加熱溫度可根據溶劑之種類而使用適宜之溫度。加熱溫度通常為40℃以上，較佳為100℃以上，進而較佳為200℃以上，尤佳為300℃以上，且通常為1000℃以下，較佳為700℃以下，進而較佳為600℃以下，尤佳為500℃以下。於加熱溫度為40℃以上之情形時，就使溶劑充分揮發之方面而言較佳。又，於加熱溫度為300℃以上之情形時，醯亞胺化反應之進行較快，故而可於短時間內進行焙燒。又，加熱之環境可為空氣下，亦可為惰性環境下，並無特別限制，於對聚醯亞胺要求無色透明時，較佳為於氮氣等惰性環境下進行加熱以抑制著色。

<聚醯亞胺膜>

於使用本發明之組合物成膜聚醯亞胺膜而使用之情形時，該聚醯亞胺膜之厚度通常為1 μm以上，較佳為2 μm以上，且通常為300 μm以下，較佳為200 μm以下。藉由使厚度為1 μm以上，有聚醯亞胺膜成為具有充分之強度之自持膜，處理性提昇之傾向。又，藉由使厚度為300 μm以下，有容易確保膜之均勻性之傾向。

對聚醯亞胺膜所要求之性能取決於用途，較佳為具有如下所述之機械強度。

聚醯亞胺膜之拉伸彈性模數並無特別限制，就耐磨耗性之觀點而言，較佳為2000 MPa以上，更佳為2500 MPa以上，進而較佳為3000 MPa以上，尤佳為3500 MPa以上，另一方面，就耐彎曲性之觀點而言，

較佳為10 GPa以下，更佳為5000 MPa以下。

又，拉伸伸長率並無特別限制，就耐彎曲性之觀點而言，較佳為20%以上，更佳為30%以上，進而較佳為50%以上，就彎曲追隨性之觀點而言，並無特別上限，較佳為伸長率較高。

藉由使聚醯亞胺膜兼具此種拉伸彈性模數及拉伸伸長率，而兼具高彈性模數及高伸長率，良好地用於表面保護層、裝置用基板、絕緣膜或配線膜等各種用途。又，於成膜為膜時，若滿足此種拉伸彈性模數及拉伸伸長率，則於下述作為金屬被覆材料之用途中，例如亦滿足與近年來馬達之小型、高輸出化之要求相應之耐彎曲性及耐磨耗性。

由本發明之組合物所形成之聚醯亞胺膜例如可藉由如上所述於支持體塗佈本發明之組合物後進行加熱並自該支持體將膜剝離而獲得。

自支持體剝離聚醯亞胺膜之方法並無特別限制，就可無損膜等之性能而剝離之方面而言，較佳為物理地剝離之方法、藉由雷射進行剝離之方法。

物理地剝離之方法例如可列舉：分離包含聚醯亞胺膜/支持體之積層體之周緣而獲得聚醯亞胺膜之方法；抽吸周緣部而獲得聚醯亞胺膜之方法；固定周緣並使支持基材移動而獲得聚醯亞胺膜之方法等。

<聚醯亞胺積層體>

如上所述，可於基材塗佈本發明之組合物後進行加熱，於基材上成膜聚醯亞胺膜，將其不剝離而直接與基材進行一體化，從而製成聚醯亞胺積層體。

作為基材，較佳為硬質且具有耐熱性。即，較佳為使用於製造步驟上所需之溫度條件下不會變形之素材。具體而言，較佳為藉由具有通常為

200℃以上、較佳為250℃以上之玻璃轉移溫度之素材而構成基材。作為此種基材，例如可列舉：玻璃、陶瓷、金屬及矽晶圓等。

於使用玻璃作為基材之情形時，作為所使用之玻璃，並無特別限定，例如可列舉：藍板玻璃(鹼玻璃)、高矽酸玻璃、鈉鈣玻璃、鉛玻璃、鋁硼矽酸玻璃、無鹼玻璃(硼矽酸玻璃、康寧公司製造之Eagle XG等)及鋁矽酸鹽玻璃等。

於使用金屬作為基材之情形時，作為所使用之金屬，並無特別限定，例如可列舉：金、銀、銅、鋁及鐵等。亦可使用該等之各種合金。

<金屬被覆材料>

本發明之金屬被覆材料係具有包含上述本發明之組合物之樹脂層者，尤其因其高耐熱性及耐彎曲性、進而耐磨耗性，而可良好地用作電線/電纜絕緣被覆材料、低溫儲存罐、太空隔熱材料或積體電路等之琺瑯塗層材料等。

藉由本發明之組合物而被覆之金屬之種類並無特別限制，例如可列舉：金、銀、銅、鋁、鐵、或包含該等金屬之1種或2種以上之合金。

包含本發明之組合物之樹脂被覆層能夠以與上述聚醯亞胺膜之成膜方法相同之方式形成，通常形成為1~200 μm左右之厚度。

實施例

以下，藉由實施例更詳細地說明本發明，但本發明只要不超出其主旨，則並不限定於以下之實施例。再者，以下之實施例中之各種製造條件或評價結果之值具有作為本發明之實施態樣中之上限或下限之較佳值的含義，較佳之範圍可為藉由上述上限或下限值與下述實施例之值或實施例彼此之值之組合而規定的範圍。

[評價方法]

以下之實施例、比較例中所獲得之聚醯亞胺樹脂及聚醯亞胺樹脂組合物係藉由以下之方法進行評價。

[耐彎曲性(拉伸伸長率)及耐磨耗性(拉伸彈性模數)]

<較佳態樣1之實施例及比較例>

依據 JIS K6301，使用拉伸試驗機[Orientec 公司製造，製品名「Tensilon UTM-聚醯亞胺樹脂-100」]，於夾頭間距離 50 mm、拉伸速度 10 mm/分鐘下對製成寬度 10 mm、長度 80 mm、厚度約 30 μm 之短條狀之聚醯亞胺膜試片實施拉伸試驗，製作應力-變形曲線，求出拉伸彈性模數 (MPa)，並且測定試片發生斷裂之時點之伸長率作為拉伸伸長率。該拉伸彈性模數越大，則耐磨耗性越優異。又，該拉伸伸長率越大，則評價為柔軟性越優異，耐彎曲性(彎曲追隨性)越優異。

<較佳態樣2之實施例及比較例>

於上述較佳態樣1之實施例及比較例之拉伸彈性模數與拉伸伸長率之測定中，將聚醯亞胺膜之厚度設為下述表-2所示之厚度，除此以外，以相同之方式測定拉伸彈性模數及拉伸伸長率。

[耐熱性(玻璃轉移溫度)]

使用動態熱機械測定裝置(SII Nano Technology 股份有限公司製造，DMS/SS6100)，於下述測定條件下測定相對於樣本之振動負載之樣本之儲存彈性模數、損耗彈性模數，根據損耗正切而求出玻璃轉移溫度(T_g)。該玻璃轉移溫度(T_g)相當於聚醯亞胺樹脂之玻璃轉移溫度(T_g)， T_g 越高，則評價為耐熱性越優異。

(DMS測定條件)

將聚醯亞胺膜之試片之儲存彈性模數(E')除以損耗彈性模數(E'')所獲得之損耗正切($\tan\delta$)之峰頂定義為玻璃轉移溫度。

測定溫度範圍：50℃～400℃(升溫速度：3℃/min)

拉伸負荷：5 g

試片形狀：10 mm×10 mm

[使用原料]

實施例及比較例之聚醯亞胺樹脂組合物之製造中所使用之原料如下所述。

3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(BPDA)：三菱化學股份有限公司製造

4,4'-二胺基二苯醚(ODA)：和歌山精化工業股份有限公司製造

4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯(BODA)：和歌山精化工業股份有限公司製造

4,4'-二胺基苯甲醯苯胺(DABA)：和歌山精化工業股份有限公司製造

N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)：三菱瓦斯化學股份有限公司製造

聚乙烯基吡咯啉酮K-30(PVP K-30)：第一工業製藥股份有限公司製造

聚乙烯基吡咯啉酮K-50(PVP K-50)：第一工業製藥股份有限公司製造

聚乙烯基吡咯啉酮K-85(PVP K-85)：第一工業製藥股份有限公司製造

聚乙烯基吡咯啉酮K-90(PVP K-90)：第一工業製藥股份有限公司製造

聚(4-乙基吡啶-共聚-苯乙烯)(PVPy-St)：東京化成公司製造

[較佳態樣1之合成例、實施例及比較例]

[聚醯亞胺前驅物之合成]

<合成例1>

於具備氮氣導入管、冷凝器、攪拌機之4口燒瓶中加入53.0重量份之

BPDA、37.2重量份之ODA、411重量份之DMAc。一面攪拌該混合物一面升溫，於80℃下使之反應6小時，獲得固形物成分濃度18重量%之聚醯亞胺前驅物1。

<合成例2>

於具備氮氣導入管、冷凝器、攪拌機之4口燒瓶中加入41.2重量份之BPDA、53.7重量份之BODA、432重量份之DMAc。一面攪拌該混合物一面升溫，於80℃下使之反應6小時，獲得固形物成分濃度18重量%之聚醯亞胺前驅物2。

[塗液之製備]

按照表-1所示之調配組成，製備聚醯胺酸清漆PI-1～PI-11(實施例用)及PI-12～PI-16(比較例用)。再者，表-1所示之清漆之使用量表示以固形物成分計之重量份。

[聚醯亞胺膜之製作]

使用500 μm之敷料器將PI-1～PI-16之聚醯胺酸清漆塗佈於玻璃板，於350℃之熱風乾燥爐中加熱硬化30分鐘後，自乾燥爐取出玻璃板-聚醯亞胺之積層體。使該積層體恢復至室溫後，將積層體浸漬於90℃之熱水中，將玻璃及膜剝離。繼而，利用100℃之無氧化乾燥機將膜乾燥60分鐘，藉此獲得表-1所示之膜厚之聚醯亞胺膜。

將所獲得之聚醯亞胺膜之評價結果示於表-1。

[表1]

表-1

	聚醯胺酸清漆					膜之膜厚 [μm]	評價結果		
	聚醯亞胺前驅物		側鏈具有雜環之聚合物		拉伸彈性模數 [MPa]		拉伸伸長率 [%]	Tg [°C]	
	種類	組成	使用量 [重量份]	種類					添加量 [重量份]
實施例1	PI-1	BPDA/ODA	100	PVP K-30	0.5	32	3322	69	284
實施例2	PI-2	BPDA/ODA	100	PVP K-50	2	31	3116	64	284
實施例3	PI-3	BPDA/ODA	100	PVP K-85	2	28	3368	38	284
實施例4	PI-4	BPDA/ODA	100	PVP K-90	3	31	3106	56	284
實施例5	PI-5	BPDA/ODA	100	PVP K-90	5	30	3182	47	284
實施例6	PI-6	BPDA/ODA	100	PVPy-ST	2	29	3259	35	284
實施例7	PI-7	BPDA/BODA	100	PVP K-30	0.5	32	3110	38	276
實施例8	PI-8	BPDA/BODA	100	PVP K-30	1	31	3155	36	276
實施例9	PI-9	BPDA/BODA	100	PVP K-30	5	30	3187	38	276
實施例10	PI-10	BPDA/BODA	100	PVP K-90	1	36	3008	76	276
實施例11	PI-11	BPDA/BODA	100	PVP K-90	2	31	2990	40	276
比較例1	PI-12	BPDA/ODA	100	-	0	29	3593	28	284
比較例2	PI-13	BPDA/BODA	100	-	0	27	3050	29	276
比較例3	PI-14	BPDA/ODA	100	PVP K-90	10	29	3234	11	284
比較例4	PI-15	BPDA/BODA	100	PVP K-30	10	32	2959	12	276
比較例5	PI-16	BPDA/BODA	100	PVP K-90	10	27	3211	19	276

※表-1中之「-」表示未添加側鏈具有雜環之聚合物。

[較佳態樣2之合成例及實施例]

<合成例3>

於具備氮氣導入管、冷凝器、攪拌機之4口燒瓶中加入59.0重量份之BPDA、38.6重量份之ODA、2.3重量份之DABA、403重量份之DMAc。一面攪拌該混合物一面升溫，於80℃下使之反應6小時，獲得固形物成分濃度18重量%之聚醯亞胺前驅物3。

該聚醯亞胺前驅物3係使95 mol%之ODA及5.0 mol%之DABA與100 mol%之BPDA進行反應而成者，氮鍵形成單體導入量即DABA導入量為2.5 mol%。

<合成例4～6>

以DABA導入量成為10 mol%、25 mol%或30 mol%之方式，變更DABA及ODA之使用量，除此以外，以與合成例3相同之方式進行反應，分別獲得固形物成分濃度18重量%之聚醯亞胺前驅物4、5、6。

[塗液之製備]

按照表-2所示之調配組成，製備聚醯胺酸清漆PI-17～PI-20(實施例用)。再者，表-2所示之清漆之使用量表示以固形物成分計之重量份。

[聚醯亞胺膜之製作]

使用旋轉塗佈機將PI-17～PI-20之聚醯胺酸清漆塗佈於玻璃板，於350℃之熱風乾燥爐中加熱硬化30分鐘後，自乾燥爐取出玻璃板-聚醯亞胺之積層體。使該積層體恢復至室溫後，將積層體浸漬於90℃之熱水中，將玻璃及膜剝離。繼而，利用100℃之無氧化乾燥機將膜乾燥60分鐘，藉此獲得表-2所示之膜厚之聚醯亞胺膜。

將所獲得之聚醯亞胺膜之評價結果示於表-2。

[表2]

表-2

	聚醯胺酸清漆						膜之膜厚 [μm]		評價結果		
	聚醯亞胺前驅物			側鏈具有雜環之聚合物							
	種類	組成	DABA 導入量 [mol%]	使用量 [重量份]	種類	添加量 [重量份]	拉伸彈性模數 [MPa]	拉伸伸長率 [%]	Tg [°C]		
實施例12	PI-17	BPDA/ODA/DABA	5	100	PVP K-30	0.5	15	4013	78	289	
實施例13	PI-18	BPDA/ODA/DABA	10	100	PVP K-30	0.5	18	3885	117	284	
實施例14	PI-19	BPDA/ODA/DABA	25	100	PVP K-30	0.5	10	4956	45	301	
實施例15	PI-20	BPDA/ODA/DABA	30	100	PVP K-30	0.5	22	3748	58	304	

根據表-1及表-2可知，於聚醯亞胺樹脂中於本發明之範圍內添加側鏈具有雜環之聚合物而成的實施例之聚醯亞胺膜具有較高之耐熱性，並且拉伸伸長率較大，耐彎曲性優異，尤其於採用較佳態樣2之表-2之實施例12～15中，拉伸彈性模數較大，耐磨耗性優異。

相對於此，可知：於未添加側鏈具有雜環之聚合物之比較例1、2中，拉伸伸長率較小，彎曲追隨性較差。於側鏈具有雜環之聚合物之添加量過多之比較例3～5中，拉伸伸長率反而降低，有損耐彎曲性。

已詳細地且參照特定之實施態樣對本發明進行了說明，但業者應當明白可不脫離本發明之精神及範圍而加以各種變更或修正。本申請案係基於2016年4月1日提出申請之日本專利申請案(日本專利特願2016-74346)者，其內容係以參照之形式併入本文中。

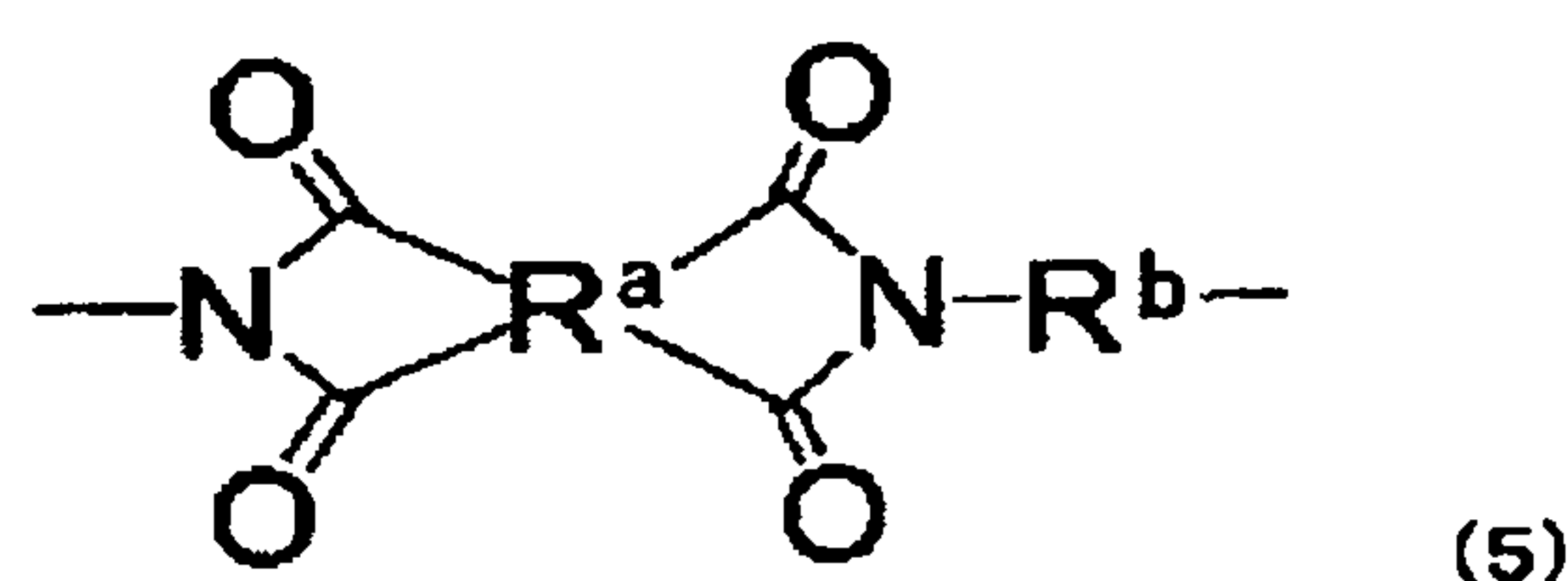
【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種絕緣被覆材料用樹脂組合物，其包含聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物、及側鏈具有雜環之聚合物，且相對於該聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物100重量份，包含0.1～7重量份之該側鏈具有雜環之聚合物，

上述側鏈具有雜環之聚合物係選自由聚乙烯基吡咯啉酮、聚乙烯基吡啶、以及包含乙烯基吡咯啉酮及乙烯基吡啶之至少一者作為共聚成分之共聚物所組成之群的1種或2種以上，

上述聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物具有包含下述式(5)所表示之結構之重複單元、及包含選自由-NH-、=NH、-C(O)NH-、-NHC(O)O-、-NHC(O)NH-、-NHC(S)NH-、-NH₂、-OH、-C(O)OH、-SH、-C(O)N(OH)-、-(O)S(O)-、-C(O)-及-C(O)SH所組成之群之至少1種結構的重複單元：



(上述式(5)中，R^a表示四羧酸殘基，R^b表示二胺殘基)，

上述聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物之所有重複單元中，具有選自由-NH-、=NH、-C(O)NH-、-NHC(O)O-、-NHC(O)NH-、-NHC(S)NH-、-NH₂、-OH、-C(O)OH、-SH、-C(O)N(OH)-、-(O)S(O)-、-C(O)-及-C(O)SH所組成之群之至少1種結構的單體之導入量為0.5 mol%以上且50 mol%以下。

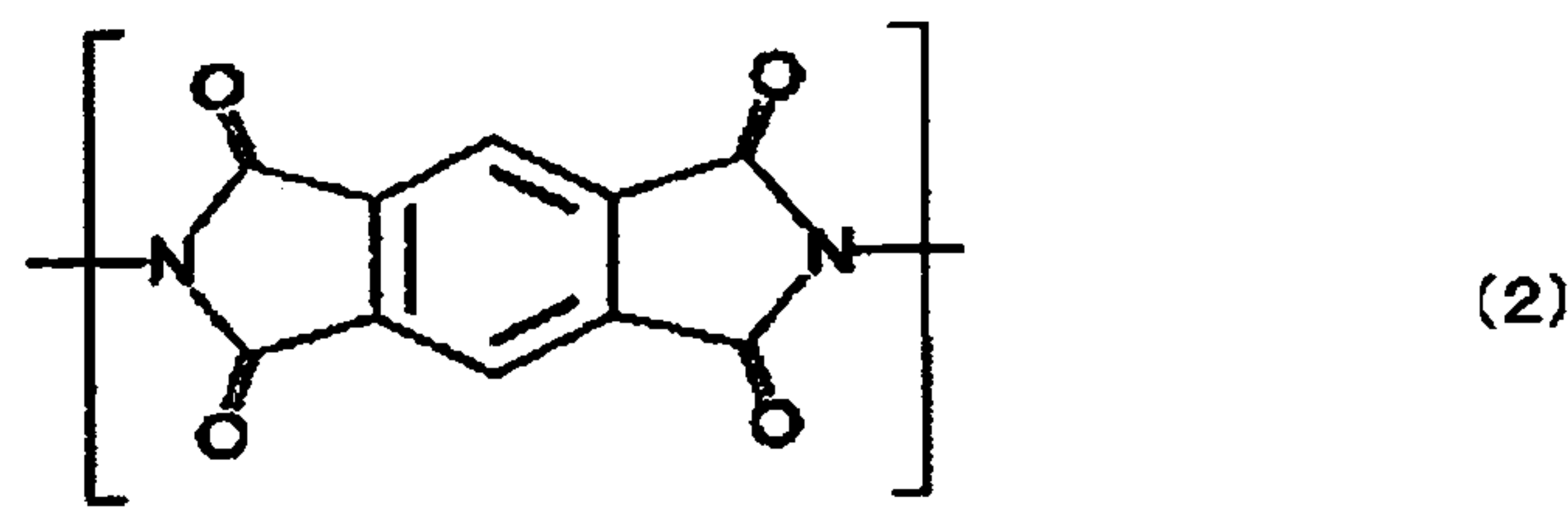
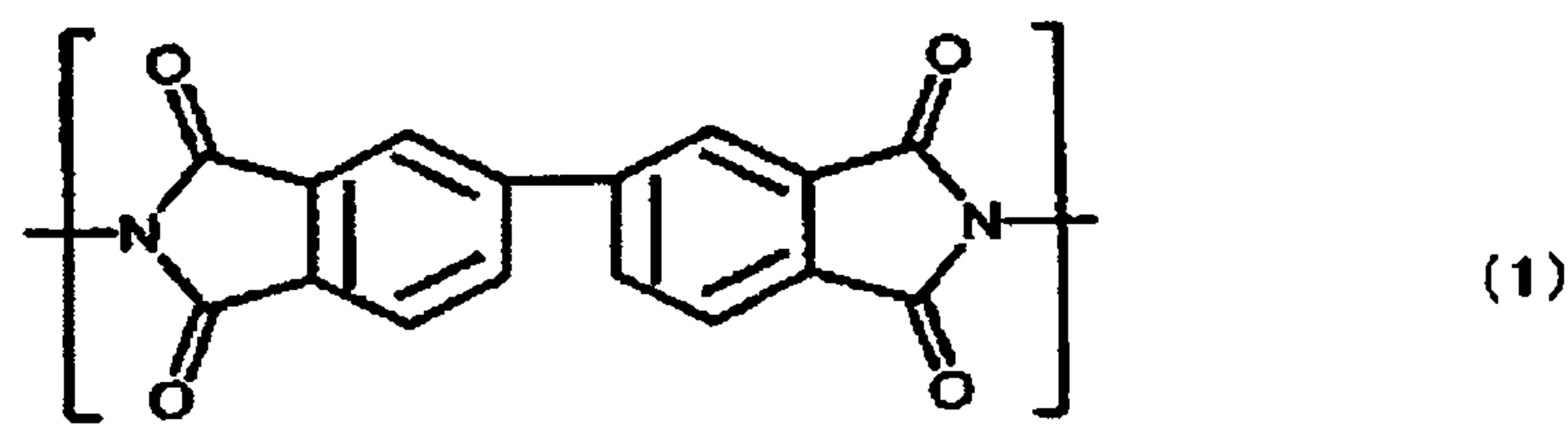
【第2項】

如請求項1之絕緣被覆材料用樹脂組合物，其中上述聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物之玻璃轉移溫度(Tg)為250～400℃。

【第3項】

如請求項1或2之絕緣被覆材料用樹脂組合物，其中上述聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物具有下述式(1)所表示之結構單元及下述式(2)所表示之結構單元之至少一者：

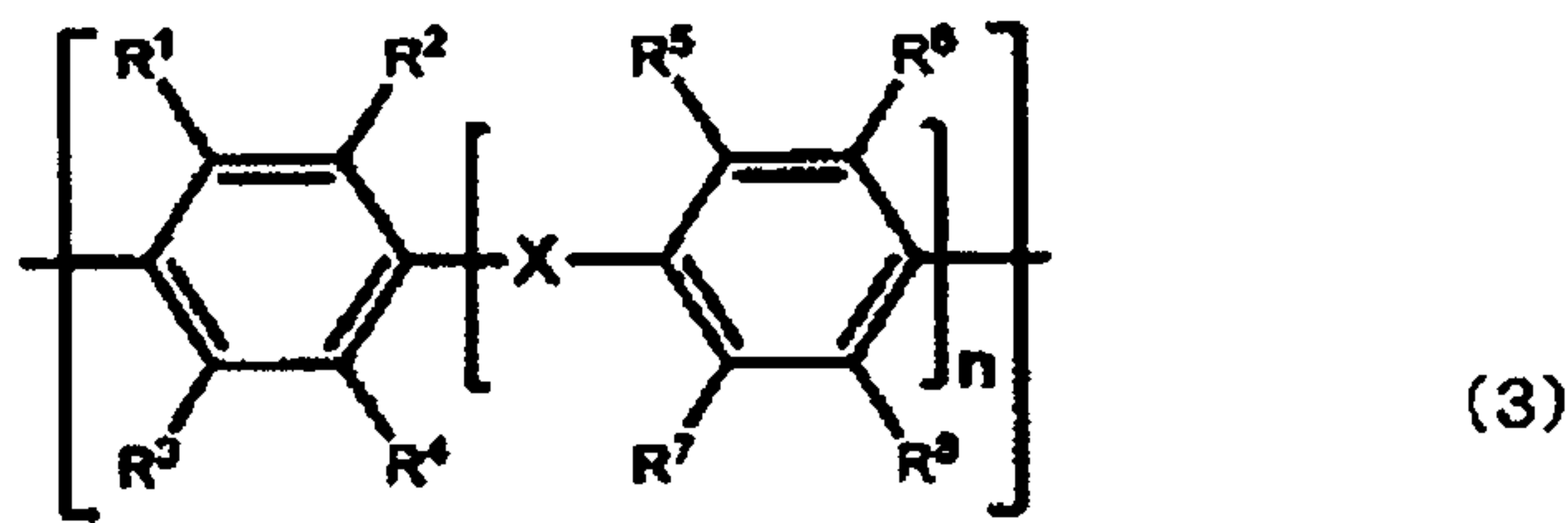
[化1]



【第4項】

如請求項1或2之絕緣被覆材料用樹脂組合物，其中上述聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物具有下述式(3)所表示之結構單元：

[化2]



(上述式(3)中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 可分別相互相同，亦可不同，為氫原子、碳數1～4之烷基、碳數1～4之氟烷基或羥基， X 為直接鍵、氧原子、硫原子、碳數1～4之伸烷基、磺醯基、亞磺醯基、硫基、羰基、酯基或二級胺基， n 為0～4之整數)。

【第5項】

如請求項1或2之絕緣被覆材料用樹脂組合物，其中上述聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物具有包含上述式(5)所表示之結構之重複單元、及包含- $\text{C}(\text{O})\text{NH}$ -結構之重複單元。

【第6項】

如請求項5之絕緣被覆材料用樹脂組合物，其中上述- $\text{C}(\text{O})\text{NH}$ -結構係源自4,4'-二胺基苯甲醯苯胺之結構。

【第7項】

如請求項1或2之絕緣被覆材料用樹脂組合物，其中上述聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物之分子末端經封端。

【第8項】

一種金屬被覆材料，其至少具有包含如請求項1至7中任一項之絕緣被覆材料用樹脂組合物之樹脂層。

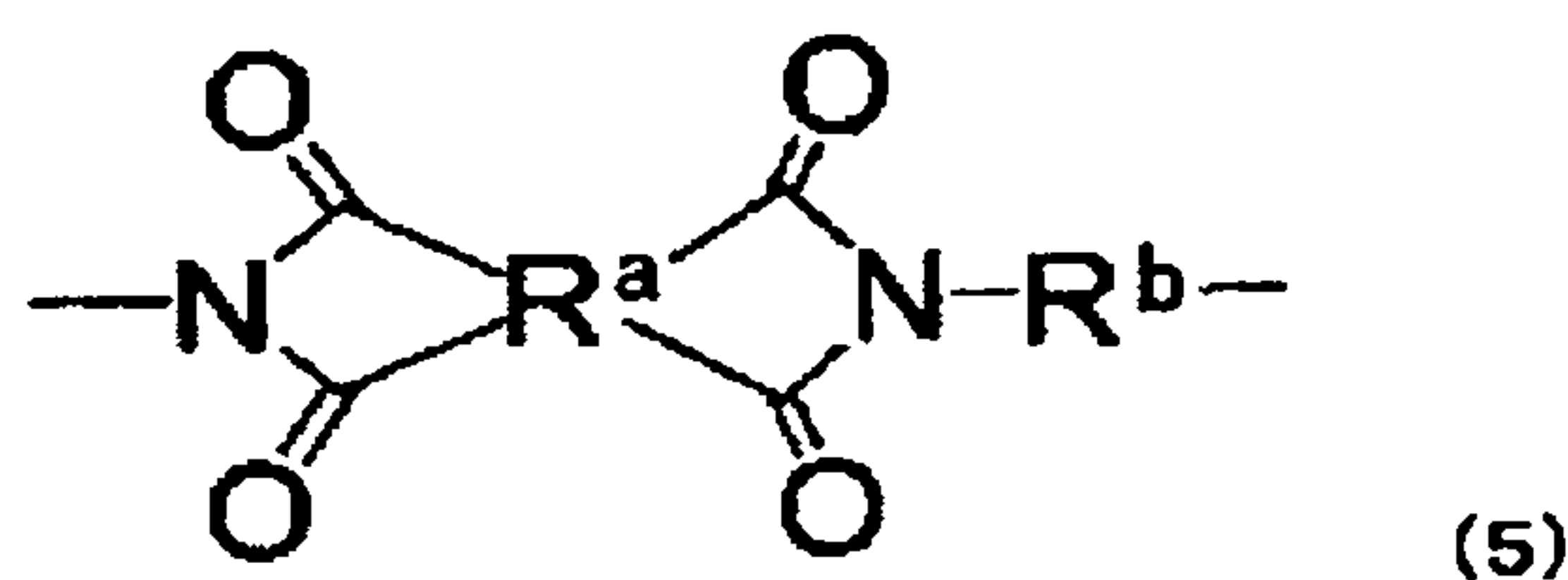
【第9項】

一種樹脂組合物，其包含聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物、及側鏈具有雜環之聚合物，該聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物之含量為3～80重量%，且

相對於該聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物100重量份，包含0.1～7重量份之該側鏈具有雜環之聚合物，

上述側鏈具有雜環之聚合物係選自由聚乙炔基吡咯啉酮、聚乙炔基吡啶、以及包含乙炔基吡咯啉酮及乙炔基吡啶之至少一者作為共聚成分之共聚物所組成之群的1種或2種以上，

上述聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物具有包含下述式(5)所表示之結構之重複單元、及包含選自由-NH-、=NH、-C(O)NH-、-NHC(O)O-、-NHC(O)NH-、-NHC(S)NH-、-NH₂、-OH、-C(O)OH、-SH、-C(O)N(OH)-、-(O)S(O)-、-C(O)-及-C(O)SH所組成之群之至少1種結構的重複單元：



(上述式(5)中，R^a表示四羧酸殘基，R^b表示二胺殘基)，

上述聚醯亞胺樹脂及/或其前驅物之所有重複單元中，具有選自由-NH-、=NH、-C(O)NH-、-NHC(O)O-、-NHC(O)NH-、-NHC(S)NH-、-NH₂、-OH、-C(O)OH、-SH、-C(O)N(OH)-、-(O)S(O)-、-C(O)-及-C(O)SH所組成之群之至少1種結構的單體之導入量為0.5 mol%以上且50 mol%以下。