



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202444802 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：113109495 (22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 03 月 14 日

(51)Int. Cl. : C08G73/10 (2006.01) C08G81/00 (2006.01)
C08L79/08 (2006.01) C08J5/00 (2006.01)
H01B3/30 (2006.01) H05K1/03 (2006.01)

(30)優先權：2023/05/01 世界智慧財產權組織 PCT/JP2023/017047

(71)申請人：日商力森諾科股份有限公司 (日本) RESONAC CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：前野智亮 MAENO, TOMOAKI (JP)；川端泰典 KAWABATA, YASUNORI (JP)；
畠山有紗 HATAKEYAMA, ARISA (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：34 項 圖式數：0 共 80 頁

(54)名稱

嵌段共聚物、嵌段共聚物的製造方法、絕緣材料、耐熱絕緣材料、組成物、絕緣體用組成物、耐熱絕緣體用組成物、印刷基板用組成物、聚醯亞胺、成形體、絕緣體、耐熱絕緣體、及印刷基板

(57)摘要

本揭示是有關於一種嵌段共聚物，其包含聚醯亞胺嵌段 (BI) 以及聚醯胺酸嵌段 (BA)，且包含具有基 (X) 的結構單元 (X)，所述基 (X) 包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上。



【發明摘要】

【中文發明名稱】嵌段共聚物、嵌段共聚物的製造方法、絕緣材料、聚醯亞胺、印刷電路板

【中文】

本揭示是有關於一種嵌段共聚物，其包含聚醯亞胺嵌段(BI)以及聚醯胺酸嵌段(BA)，且包含具有基(X)的結構單元(X)，所述基(X)包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為9以上。

【指定代表圖】無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 嵌段共聚物、嵌段共聚物的製造方法、絕緣材料、聚醯亞胺、印刷電路板

【技術領域】

【0001】 本揭示是有關於一種嵌段共聚物、嵌段共聚物的製造方法、絕緣材料、耐熱絕緣材料、組成物、絕緣體用組成物、耐熱絕緣體用組成物、印刷基板用組成物、聚醯亞胺、成形體、絕緣體、耐熱絕緣體、及印刷基板。

【先前技術】

【0002】 隨著汽車安全駕駛輔助系統（Driving Safety Support System，DSSS）的普及，車載毫米波雷達的需求越來越高。對於車載毫米波雷達用基板的絕緣材料，要求傳輸訊號的損耗小，具有可承受發動機附近的高溫的高耐熱性的樹脂。作為耐熱性優異的絕緣材料，已知有聚醯亞胺（例如專利文獻 1）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 專利文獻 1：國際公開第 2010/113412 號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】 本揭示提供一種可獲得低介電常數、低介電損耗角正切、及低熱膨脹率的聚醯亞胺的嵌段共聚物及其製造方法。另外，本

揭示提供顯示出優異的絕緣性、優異的耐熱性、或所述兩者的聚醯亞胺、成形體、絕緣體、耐熱絕緣體、及印刷基板、以及可獲得該些中的任一種的絕緣材料、耐熱絕緣材料、組成物、絕緣體用組成物、耐熱絕緣體用組成物、及印刷基板用組成物。

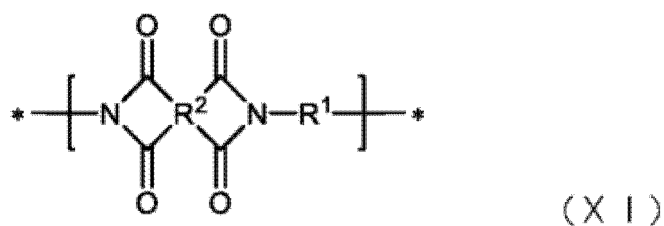
[解決課題之手段]

【0005】 本發明包括以下的實施方式。本發明並不限定於以下的實施方式。

【0006】 一實施方式是有關於一種嵌段共聚物，其包含聚醯亞胺嵌段（BI）以及聚醯胺酸嵌段（BA），且包含具有基（X）的結構單元（X），所述基（X）包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上。

【0007】 另一實施方式是有關於一種嵌段共聚物，其包含聚醯亞胺嵌段（BI）以及聚醯胺酸嵌段（BA），且包含選自由下述式（XI）所表示的結構單元及下述式（XA）所表示的結構單元所組成的群組中的至少一種。

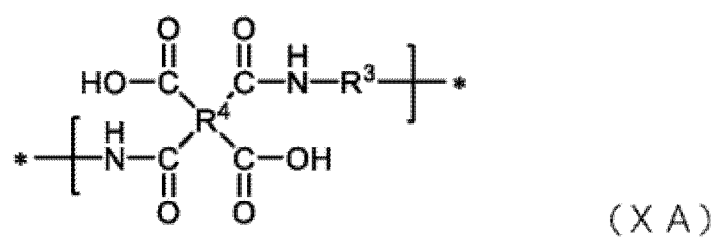
[化 1]



（式中， R^1 及 R^2 分別獨立地表示有機基， R^1 及 R^2 的至少一

者為包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上的基 (X))

[化 2]



(式中，R³ 及 R⁴ 分別獨立地表示有機基，R³ 及 R⁴ 的至少一者為包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上的基 (X))

【0008】 另一實施方式是有關於一種嵌段共聚物，其包含聚醯亞胺嵌段 (BI) 以及聚醯胺酸嵌段 (BA)，且具有源自二胺或二異氰酸酯的結構、以及源自四羧酸二酐的結構，所述源自二胺或二異氰酸酯的結構及所述源自四羧酸二酐的結構中的至少一者包含具有基 (X) 的結構，所述基 (X) 包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上。

【0009】 另一實施方式是有關於一種嵌段共聚物的製造方法，其包括：使用二胺或二異氰酸酯、以及四羧酸二酐而獲得聚醯亞胺 (PI)；使用二胺、以及四羧酸二酐而獲得聚醯胺酸 (PA)；以及使用所述聚醯亞胺 (PI)、以及所述聚醯胺酸 (PA) 而獲得嵌段共

聚物，選自由用於獲得所述聚醯亞胺的二胺或二異氰酸酯、及四羧酸二酐、以及用於獲得所述聚醯胺酸的二胺及四羧酸二酐所組成的群組中的至少一種具有包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上的基 (X)。

【0010】 另一實施方式是有關於一種含有所述任一種嵌段共聚物的絕緣材料及耐熱絕緣材料。

【0011】 另一實施方式是有關於一種含有所述任一種嵌段共聚物或所述任一種材料的組成物、絕緣體用組成物、耐熱絕緣體用組成物、及印刷基板用組成物。

【0012】 另一實施方式是有關於一種使用所述任一種嵌段共聚物、所述任一種材料、或所述任一種組成物而獲得的聚醯亞胺。

【0013】 另一實施方式是有關於一種使用所述任一種嵌段共聚物、所述任一種材料、或所述任一種組成物獲得，或者包含所述聚醯亞胺的成形體、絕緣體、及耐熱絕緣體。

【0014】 另一實施方式是有關於一種印刷基板，所述印刷基板使用所述任一種嵌段共聚物、所述任一種材料、或所述任一種組成物獲得，或者包含所述聚醯亞胺、所述成形體、所述絕緣體或所述耐熱絕緣體。

[發明的效果]

【0015】 根據本揭示，可得到一種可獲得低介電常數、低介電損耗角正切、及低熱膨脹率的聚醯亞胺的嵌段共聚物及其製造方法。另外，根據本揭示，可得到顯示出優異的絕緣性、優異的耐熱性、

或所述兩者的聚醯亞胺、成形體、絕緣體、耐熱絕緣體、及印刷基板、以及可獲得該些中的任一種的絕緣材料、耐熱絕緣材料、組成物、絕緣體用組成物、耐熱絕緣體用組成物、及印刷基板用組成物。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0016】 對本發明的實施方式進行說明。本發明並不限定於以下的實施方式。另外，以下的實施方式能夠單獨實施或組合實施。本發明亦包含多個實施方式的組合。

【0017】 在本揭示中階段性記載的數值範圍中，某一數值範圍中記載的上限值或下限值可替換為另一數值範圍的上限值或下限值。另外，本揭示中記載的數值範圍的上限值或下限值可替換為實施例中所示的值。可自本揭示中階段性地記載的上限的數值與下限的數值中分別選擇某一數值，作為階段性的數值範圍。另外，本揭示中記載的上限的數值與下限的數值可替換為實施例中所示的值。

在本揭示中，各成分可包含多種相當的物質。在組成物中存在多種與各成分相當的物質的情況下，各成分的含有率或含量只要並無特別說明則是指組成物中存在的所述多種物質的總的含有率或含量。

在本揭示中，聚合物中的各結構可包含多種相當的結構。在

聚合物中存在多種與各結構相當的結構的情況下，各結構的含有率或含量只要並無特別說明則是指聚合物中存在的所述多種結構的總的含有率或含量。

在本揭示中，對於術語「層」，不僅包括當觀察該層所存在的區域時，形成於該區域整體的層、亦包括僅形成於該區域的一部分的層。對於「膜」亦同樣。

【0018】 <嵌段共聚物>

在本發明的幾個實施方式中，嵌段共聚物包含聚醯亞胺嵌段（BI）以及聚醯胺酸嵌段（BA）。嵌段共聚物包含基（X），所述基（X）包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上。在本揭示中，有時將「包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上的基（X）」簡稱為「基（X）」或「烴基（X）」。

【0019】 聚醯胺酸嵌段（BA）可為藉由醯胺酸鍵閉環而形成為與聚醯亞胺嵌段（BI）不同的聚醯亞胺嵌段（BI-A）的嵌段。嵌段共聚物可更包含與聚醯亞胺嵌段（BI）及聚醯胺酸嵌段（BA）不同的任意嵌段。嵌段共聚物可包含一種或兩種以上的任意嵌段。

【0020】 在本揭示中，嵌段是相同還是不同可根據嵌段中所含的結構單元來區分。例如，在存在包含於其中一個嵌段且不包含於另一個嵌段的結構單元的情況下，則兩者為不同的嵌段。作為不同的兩種嵌段的組合的例子，可列舉：嵌段 1 包含結構單元 1、嵌段 2 包含結構單元 2 的情況；嵌段 1 包含結構單元 1、嵌段 2 包含

結構單元 1 以及結構單元 2 的情況；嵌段 1 包含結構單元 1 以及結構單元 2、嵌段 2 包含結構單元 1 以及結構單元 3 的情況等。此處的說明中所使用的結構單元 1、結構單元 2、以及結構單元 3 為相互不同的結構單元。在本揭示中，各嵌段中所含的結構單元的種類的數量並不限定於 1 或 2，亦可為 3 以上。在本揭示中，嵌段共聚物中所含的嵌段的種類的數量並不限定於 2，亦可為 3 以上。

【0021】 包含聚醯亞胺嵌段（BI）以及聚醯胺酸嵌段（BA）的嵌段共聚物在聚合物鏈中包含醯亞胺鍵（亦稱為「醯亞胺基」）及醯胺酸鍵（亦稱為「醯胺酸結構」或「醯胺酸基」）。烴基（X）可為位於醯亞胺基與醯亞胺基、醯胺酸基與醯胺酸基、或者醯亞胺基與醯胺酸基之間的基。嵌段共聚物可包含一種或兩種以上的烴基（X）。

【0022】 藉由共聚物具有嵌段結構，可獲得熱膨脹率低的聚醯亞胺。藉由嵌段共聚物具有烴基（X），可獲得介電常數低且介電損耗角正切低的聚醯亞胺。進而，藉由嵌段共聚物具有烴基（X），容易獲得吸水率低的聚醯亞胺。

【0023】 [包含結構單元（X）的嵌段共聚物]

在本發明的幾個實施方式中，嵌段共聚物包含聚醯亞胺嵌段（BI）以及聚醯胺酸嵌段（BA），並且包含具有基（X）的結構單元（X）。在本揭示中，有時將「具有包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上的基（X）的結構單元（X）」簡稱為「結構單元（X）」。

【0024】 嵌段共聚物亦可包含結構單元 (X) 以外的結構單元。作為結構單元 (X) 以外的結構單元，例如可列舉後述的結構單元 (Y)。結構單元 (Y) 為不具有烴基 (X) 的結構單元。

【0025】 在嵌段共聚物中，僅聚醯亞胺嵌段 (BI) 及聚醯胺酸嵌段 (BA) 中的任一者包含結構單元 (X)，或者聚醯亞胺嵌段 (BI) 及聚醯胺酸嵌段 (BA) 均包含結構單元 (X)。聚醯亞胺嵌段 (BI) 及聚醯胺酸嵌段 (BA) 可分別獨立地包含一種或兩種以上的結構單元 (X)。在嵌段共聚物包含結構單元 (Y) 的情況下，可為僅聚醯亞胺嵌段 (BI) 及聚醯胺酸嵌段 (BA) 中的任一者包含結構單元 (Y)，或者可為聚醯亞胺嵌段 (BI) 及聚醯胺酸嵌段 (BA) 均包含結構單元 (Y)。聚醯亞胺嵌段 (BI) 及聚醯胺酸嵌段 (BA) 可分別獨立地包含一種或兩種以上的結構單元 (Y)。

【0026】 (結構單位 (X))

結構單元 (X) 至少包含烴基 (X)。結構單元 (X) 可更包含醯亞胺基及醯胺酸基中的至少一種。醯亞胺基及醯胺酸基中所含的碳的數量不包含於烴基 (X) 中的至少一個非芳香族烴基的合計碳數中。例如，結構單元 (X) 為包含烴基 (X)、醯亞胺基或醯胺酸基的結構單元。嵌段共聚物可在聚合物鏈中包含結構單元 (X) 中所含的烴基 (X)、醯亞胺基或醯胺酸基。結構單元 (X) 可包含一種或兩種以上的烴基 (X)。結構單元 (X) 可更包含烴基 (X)、醯亞胺基及醯胺酸基以外的任意的基。作為任意的基，例如可列舉不相當於烴基 (X) 的有機基。在本揭示中，有機基為包含至少

一個碳原子的基。在本揭示中，有時將不相當於烴基（X）的、烴基（X）以外的有機基稱為「有機基（Y）」。有機基（Y）可為位於醯亞胺基與醯亞胺基、醯胺酸基與醯胺酸基、或醯亞胺基與醯胺酸基之間的基。嵌段共聚物可在聚合物鏈中包含有機基（Y）。

【0027】（烴基（X））

烴基（X）包含至少一個非芳香族烴基。在烴基（X）中，至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上。在烴基（X）包含一個非芳香族烴基的情況下，合計碳數是指所述一個非芳香族烴基中所含的所有碳數。在烴基（X）包含兩個以上的非芳香族烴基的情況下，合計碳數是指所述兩個以上的非芳香族烴基中所含的所有碳數。在烴基（X）包含兩個以上的非芳香族烴基的情況下，非芳香族烴基可相互相同亦可不同。烴基（X）可更包含非芳香族烴基以外的任意的基。烴基（X）例如為 1 價～4 價的基。結構單位（X）較佳為包含 2 價～4 價的烴基（X），更佳為包含 2 價或 4 價的烴基（X），進而佳為包含 2 價的烴基（X）。

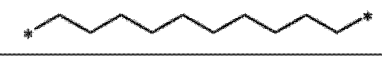
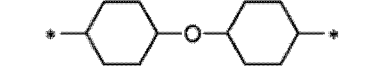
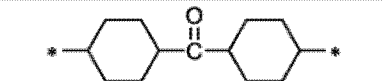
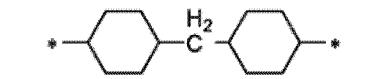
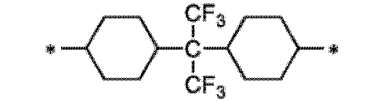
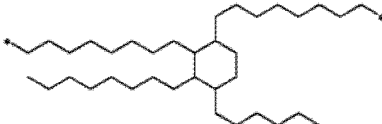
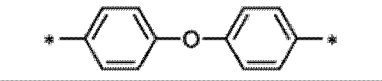
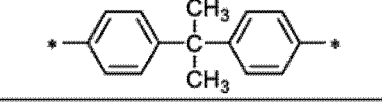
【0028】 非芳香族烴基為不包含芳香環的非芳香族性的烴基。非芳香族烴基例如為飽和脂肪族烴基、不飽和脂肪族烴基、飽和脂環式烴基、不飽和脂環式烴基、或包含選自該些的兩種以上的基。飽和脂肪族烴基可為直鏈狀或分支狀。不飽和脂肪族烴基可為直鏈狀或分支狀。在烴基（X）包含兩種以上的非芳香族烴基的情況下，兩種以上的非芳香族烴基可相互相同亦可不同。

【0029】 以下列舉烴基（X）、以及該烴基（X）中所含的至少一

個非芳香族烴基的合計碳數的例子。另外，作為參考例，可列舉有機基（Y）、以及該有機基（Y）中所含的至少一個非芳香族烴基的合計碳數的例子。如後所述，-C(O)-基中所含的碳數不包含於合計碳數中。在本揭示中，式中的「*」表示與其他原子的鍵結位置。

【0030】 [表 1]

表 1

	基	碳數
烴基 (X)		9
		10
		12
		12
		13
		15
		36
有機基 (Y)		0
		3
		6

【0031】 烴基（X）中所含的至少一個非芳香族烴基的合計碳數可為 9～50。碳數例如為 12 以上、16 以上、20 以上、24 以上、28

以上、32 以上或 36 以上。碳數例如為 48 以下、44 以下、40 以下或 36 以下。碳數例如為 12~48、20~44、或 28~40。認為在非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上的情況下，藉由自由體積的增加、極性的降低等理由，可獲得介電常數低且介電損耗角正切低的聚醯亞胺。在非芳香族烴基的合計碳數為 50 以下的情況下，可保持在溶媒中的良好的溶解性。嵌段共聚物可具有芳香族烴基及雜芳香環化合物基的合計碳數為 9 以上的基代替烴基（X），但由於自由體積小，而無法獲得介電常數低且介電損耗角正切低的聚醯亞胺。

【0032】 以下列舉烴基（X）可包含的飽和脂肪族烴基、不飽和脂肪族烴基、飽和脂環式烴基、不飽和脂環式烴基、及包含選自該些的兩種以上的基的例子。以下的例子可應用於本揭示中的飽和脂肪族烴基、不飽和脂肪族烴基、飽和脂環式烴基、不飽和脂環式烴基、及包含選自該些的兩種以上的基。

【0033】 飽和脂肪族烴基的碳數例如為 1~50、2~40、3~30、4~20、或 5~10。飽和脂肪族烴基例如是自直鏈狀或分支狀的烷烴中除去 1~4 個氫原子的原子團。作為烷烴的例子，可列舉：甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷、十六烷、十七烷、十八烷、十九烷、二十烷、二十一烷、二十二烷、二十三烷、二十四烷、二十六烷、二十八烷、三十烷、四十烷、及五十烷。

【0034】 不飽和脂肪族烴基的碳數例如為 2~50、2~40、3~30、

4~20、或 5~10。不飽和脂肪族烴基中所含的碳-碳不飽和鍵為一個以上，例如可為 5 個以下、4 個以下、3 個以下、或 2 個以下。不飽和脂肪族烴可為包含一個碳-碳雙鍵的烯烴或包含一個碳-碳三鍵的炔烴。不飽和脂肪族烴基例如是自直鏈狀或分支狀的烯烴中除去 1~4 個氫原子的原子團、或自直鏈狀或分支狀的炔烴中除去 1~4 個氫原子的原子團。作為烯烴的例子，可列舉：乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一烯、十二烯、十三烯、十四烯、十五烯、十六烯、十七烯、十八烯、十九烯、二十烯、二十一烯、二十二烯、二十三烯、二十四烯、二十五烯、二十六烯、二十七烯、二十八烯、二十九烯、三十烯、四十烯、及五十烯。作為炔烴的例子，可列舉：乙炔、丙炔、丁炔、戊炔、己炔、庚炔、辛炔、壬炔、癸炔、十一炔、十二炔、十三炔、十四炔、十五炔、十六炔、十七炔、十八炔、十九炔、二十炔、二十一炔、二十二炔、二十三炔、二十四炔、二十五炔、二十六炔、二十七炔、二十八炔、二十九炔、三十炔、四十炔、及五十炔。

【0035】 飽和脂環式烴基的碳數例如為 3~20、4~16、5~10 或 6~8。飽和脂環式烴基例如是自環烷烴中除去 1~4 個氫原子的原子團。作為環烷烴的例子，可列舉：環丙烷、環丁烷、環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷、降冰片烷、十氫萘、雙環丁烷、雙環己烷、雙環辛烷、螺環戊烷、螺環庚烷、四環庚烷、及金剛烷。

【0036】 不飽和脂環式烴基的碳數例如為 4~20、5~10、或 6~8。

不飽和脂肪族烴基中所含的碳-碳不飽和鍵為一個以上，例如可為 5 個以下、4 個以下、3 個以下、或 2 個以下。不飽和脂肪族烴可為包含一個碳-碳雙鍵的環烯烴、或包含一個碳-碳三鍵的環炔烴。不飽和脂環式烴基例如是自環烯烴中除去 1 個～4 個氫原子的原子團、或自環炔烴中除去 1 個～4 個氫原子的原子團。作為不飽和脂環式烴的例子，可列舉：環丁烯、環戊烯、環戊二烯、環己烯、環己二烯、環庚烯、降冰片烯、降冰片二烯、及雙環辛二烯。

【0037】 包含選自該些的兩種以上的基的碳數例如為 4～50、9～50、16～48、24～44、或 32～40。包含選自該些的兩種以上的基包括選自由飽和脂肪族烴基、不飽和脂肪族烴基、飽和脂環式烴基、及不飽和脂環式烴基所組成的群組中的兩種以上的基，且為所述兩種以上的基相互鍵結的基。具有選自該些的兩種以上的基例如包括：選自由包含飽和脂肪族烴基以及飽和脂環式烴基的基、包含飽和脂肪族烴基以及不飽和脂環式烴基的基、包含不飽和脂肪族烴基以及飽和脂環式烴基的基、及包含不飽和脂肪族烴基以及不飽和脂環式烴基的基所組成的群組中的至少一種。

【0038】 作為烴基（X）可包含的任意的基，例如可列舉芳香族烴基、芳香族雜環化合物基、及包含雜原子的基。以下的例子可應用於本揭示的芳香族烴基、芳香族雜環化合物基、及包含雜原子的基。

【0039】 芳香族烴基的碳數例如為 6～30、6～20、或 6～10。芳香族烴基例如是自芳香族烴中除去 1～4 個氫原子的原子團。作為

芳香族烴的例子，可列舉：苯、萘、蒽、芘、及戊烷。芳香族雜環化合物基的碳數為 2~30、4~20、或 5~10。芳香族雜環化合物基例如是自芳香族雜環化合物中除去 1 個~4 個氫原子的原子團。作為芳香族雜環化合物的例子，可列舉：吡啶、呋喃、苯並呋喃、噻吩、及苯並噻吩。

【0040】 作為包含雜原子的基，例如可列舉：包含雜原子的連結基（其中，醯亞胺基及醯胺酸基除外）、及包含雜原子的取代基。作為包含雜原子的連結基的例子，可列舉：氧基、硫基、磺醯基、亞磺醯基、羰基、羰基氧基、亞胺基等。作為包含雜原子的取代基的例子，可列舉：烴基、巯基、磺基、亞磺基、羧基、氟基、氯基等。在本揭示中，包含雜原子的基中所含的-C(O)-基的碳數不包含於至少一個非芳香族烴基的合計碳數中。

【0041】 烴基（X）例如包含碳數 9 以上的非芳香族烴基。在烴基（X）包含非芳香族烴基的情況下，烴基（X）不包含芳香族烴基、芳香族雜環化合物基、以及包含雜原子的基。烴基（X）例如為碳數 9 以上的飽和脂肪族烴基；碳數 9 以上的不飽和脂肪族烴基；碳數 9 以上的飽和脂環式烴基；碳數 9 以上的不飽和脂環式烴基；或為包含選自飽和脂肪族烴基、不飽和脂肪族烴基、飽和脂環式烴基、及不飽和脂環式烴基中的兩種以上的碳數 9 以上的基。飽和脂肪族烴基可為直鏈狀或分支狀。不飽和脂肪族烴基可為直鏈狀或分支狀。在烴基（X）包含碳數 9 以上的非芳香族烴基的情況下，容易降低嵌段共聚物中所含的極性基的濃度。

【0042】 烴基 (X) 較佳為包含選自由飽和脂環式烴基及不飽和脂環式烴基所組成的群組中的至少一種基，更佳為包含飽和脂環式烴基。在嵌段共聚物包含飽和脂環式烴基及不飽和脂環式烴基中的至少一者的情況下，存在容易獲得介電常數更低的聚醯亞胺的傾向。推測其理由在於藉由聚醯亞胺具有脂環式結構，自由體積增加。其中，本發明不受以上推測限定。

【0043】 烴基 (X) 較佳為包含選自由碳數 6 以上的直鏈狀的飽和脂肪族烴基及碳數 6 以上的直鏈狀的不飽和脂肪族烴基所組成的群組中的至少一種基，更佳為包含碳數 6 以上的直鏈狀的飽和脂肪族烴基。在嵌段共聚物包含碳數 6 以上的直鏈狀的飽和脂肪族烴基及碳數 6 以上的直鏈狀的不飽和脂肪族烴基中的至少一種的情況下，存在容易獲得介電損耗角正切更低的聚醯亞胺的傾向。推測其理由在於藉由聚醯亞胺具有長鏈結構，聚醯亞胺中的醯亞胺基的濃度變低，即，聚醯亞胺中的極性基的數量相對減少。其中，本發明不受以上推測限定。

【0044】 在幾個實施方式中，烴基 (X) 中所含的飽和脂肪族烴基與不飽和脂肪族烴基的合計碳數可大於烴基 (X) 中所含的飽和脂環式烴基與不飽和脂環式烴基的合計碳數。

【0045】 在幾個實施方式中，烴基 (X) 可不包含芳香族烴基及芳香族雜環化合物基。

【0046】 烴基 (X) 較佳為包含下述式 (G1) 所表示的基。

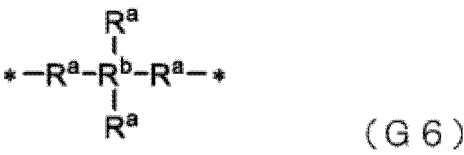
【0047】 [化 3]



【0048】 式中，R^x 表示包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上的基（X）。

【0049】 烴基（X）更佳為包含選自由下述式（G2）所表示基～下述式（G6）所表示基所組成的群組中的至少一種。

【0050】 [化 4]

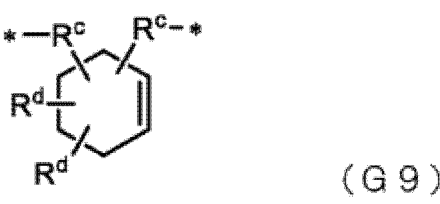
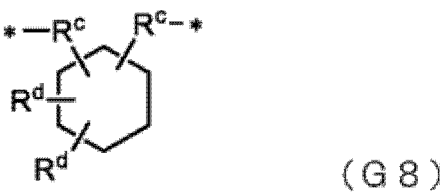
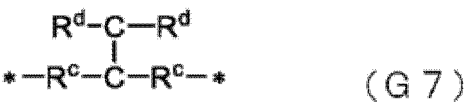


【0051】 式中，R^a 分別獨立地表示直鏈狀或分支狀的飽和脂肪族烴基（碳數例如為 1 以上、6 以上、或 8 以上）或者直鏈狀或分支狀的不飽和脂肪族烴基（碳數例如為 1 以上、6 以上、或 8 以上），

較佳為表示直鏈狀的飽和脂肪族烴基(碳數例如為 1 以上、6 以上、或 8 以上)或者直鏈狀的不飽和脂肪族烴基(碳數例如為 1 以上、6 以上、或 8 以上)。R^b 分別獨立地表示飽和脂環式烴基或不飽和脂環式烴基，較佳為表示飽和脂環式烴基(碳數例如為 6(環己烷基)或 7(降冰片烷基))。L 表示單鍵或包含雜原子的連結基(其中，醯亞胺基及醯胺酸基除外)。R^a 及 R^b 分別獨立地可具有取代基或可不具有取代基。R^a 及 R^b 的碳數的上限例如為 48 以下、44 以下、40 以下或 36 以下。

【0052】 烴基(X)進而佳為包含選自由下述式(G7)所表示的基、下述式(G8)所表示的基、及下述式(G9)所表示的基所組成的群組中的至少一種。該些基可例如藉由使用二聚物二胺作(dimer diamine)為用於獲得嵌段共聚物的單體導入至嵌段共聚物中。烴基(X)特佳為包含式(G8)所表示的基。在結構單元(X)包含選自由式(G7)所表示的基、式(G8)所表示的基、及式(G9)所表示的基所組成的群組中的至少一種的情況下，存在容易獲得低介電常數、低介電損耗角正切、及低熱膨脹率的充分效果的傾向。

【0053】 [化 5]



【0054】 式中，R^c 分別獨立地表示直鏈狀的伸烷基或直鏈狀的伸烯基（碳數例如為 6 以上、8 以上、或 9 以上），R^d 分別獨立地表示直鏈狀的烷基或直鏈狀的烯基（碳數例如為 6 以上、8 以上、或 9 以上）。R^c 及 R^d 分別獨立地可具有取代基或可不具有取代基。R^c 及 R^d 的碳數的上限例如為 48 以下、44 以下、40 以下或 36 以下。

【0055】 （有機基（Y））

結構單元（X）可包含有機基（Y）。有機基（Y）例如為飽和脂肪族烴基、不飽和脂肪族烴基、飽和脂環式烴基、不飽和脂環式烴基、芳香族烴基、芳香族雜環化合物基、及包括選自由包含該些的兩種以上的基所組成的群組中的至少一種的基。在有機基（Y）包含至少一個非芳香族烴基的情況下，所述至少一個非芳香族烴基中所含的合計碳數為 8 以下。有機基（Y）較佳為包含芳香

族烴基。有機基（Y）可更包括包含雜原子的連結基、包含雜原子的取代基等。有機基（Y）例如為 1 價～4 價的基。結構單元（X）較佳為包含 2 價～4 價的有機基（Y），更佳為包含 2 價或 4 價的有機基（Y），進而佳為包含 4 價的有機基（Y）。

【0056】 有機基（Y）較佳為包含下述式（G11）所表示的基。

【0057】 [化 6]



【0058】 式中，R^y 表示有機基（Y）。

【0059】 有機基（Y）更佳為包含選自由下述式（G12）所表示的基～下述式（G14）所表示的基所組成的群組中的至少一種。

【0060】 [化 7]



【0061】 式中， R^e 分別獨立地表示芳香族烴基或芳香族雜環化合物，較佳為表示芳香族烴基，更佳為表示苯基。 R^f 表示直鏈狀或分支狀的飽和脂肪族烴基、或者直鏈狀或分支狀的不飽和脂肪族烴基。 R^f 的碳數為 8 以下。 L 表示單鍵或包含雜原子的連結基（其中，醯亞胺基及醯胺酸基除外）。 R^e 及 R^f 分別獨立地可具有取代基或可不具有取代基。

【0062】 根據幾個實施方式，有機基（Y）包含選自由式（G12）所表示的基及式（G14）所表示的基所組成的群組中的至少一種，較佳為包含選自由式（12）所表示且 R^e 為苯基的基、及式（14）所表示、 R^e 為苯基、且 L 為單鍵或包含雜原子的連結基（例如羰基）的基所組成的群組中的至少一種。例如，有機基（Y）包含式（12）所表示且 R^e 為苯基的基。例如，有機基（Y）包含式（14）所表示、 R^e 為苯基、且 L 為單鍵的基。例如，有機基（Y）包含式（14）所表示、 R^e 為苯基、且 L 為包含雜原子的連結基（例如羰基）的基。

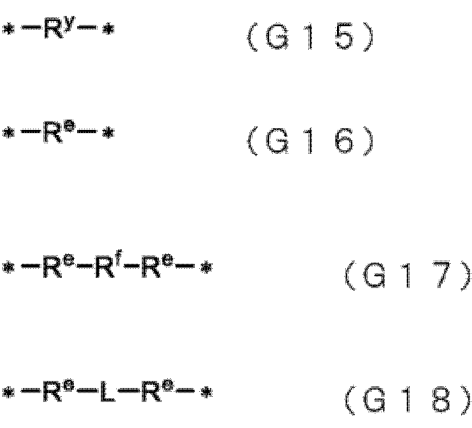
【0063】 作為結構單元（X）的例子，可列舉後述的式（XI）所表示的結構單元及式（XA）所表示的結構單元。在較佳的實施方式中，結構單元（X）包含選自由式（XI）所表示的結構單元及式（XA）所表示的結構單元所組成的群組中的至少一種。作為結構單元（X）的例子，可列舉後述的結構單元（Xd）。在較佳的實施方式中，結構單元（X）包含結構單元（Xd）。

【0064】 （結構單元（Y））

嵌段共聚物可包含結構單元（Y）。結構單元（Y）為不具有
烴基（X）的結構單元。結構單元（Y）例如可具有所述有機基（Y）。
結構單元（Y）可更包含醯亞胺基及醯胺酸基中的至少一種。例如，
結構單元（Y）為包含有機基（Y）、以及醯亞胺基或醯胺酸基的
結構單元。嵌段共聚物可在聚合物鏈中包含結構單元（Y）所含的
有機基（Y）、以及醯亞胺基或醯胺酸基。結構單元（Y）可包含
一種或兩種以上的有機基（Y）。

【0065】 根據幾個實施方式，在結構單元（Y）中，有機基（Y）
較佳為包含所述式（G11）所表示的基以及下述式（G15）所表示
的基，更佳為包含選自由所述式（G12）所表示的基～式（G14）
所表示的基所組成的群組中的至少一種、以及選自由下述式（G16）
所表示的基～下述式（G18）所表示的基所組成的群組中的至少一
種。

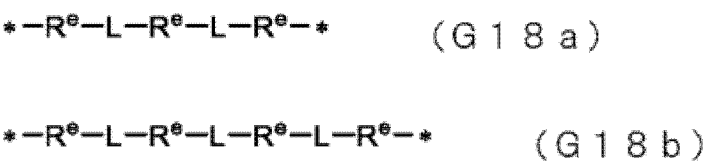
【0066】 [化 8a]



【0067】 式中， R^y 表示有機基（Y）。 R^e 分別獨立地表示芳香族烴基或芳香族雜環化合物基，較佳為表示芳香族烴基，更佳為表示苯基。 R^f 表示直鏈狀或分支狀的飽和脂肪族烴基、或者直鏈狀或分支狀的不飽和脂肪族烴基。 R^f 的碳數為 8 以下。L 表示單鍵或包含雜原子的連結基（其中，醯亞胺基及醯胺酸基除外）。 R^e 及 R^f 分別獨立地可具有取代基或可不具有取代基。

【0068】 根據幾個實施方式，在結構單元（Y）中，有機基（Y）例如包含選自由所述式（G12）所表示的基～式（G14）所表示的基所組成的群組中的至少一種、選自由所述式（G16）所表示的基～所述式（G18）所表示的基、下述式（G18a）所表示的基、及下述式（G18b）所表示的基所組成的群組中的至少一種；較佳為包含選自由所述式（G12）所表示的基及所述式（G14）所表示的基所組成的群組中的至少一種、以及選自由所述式（G16）所表示的基、所述式（G18）所表示的基、及下述式（G18b）所表示的基所組成的群組中的至少一種。

【0069】 [化 8b]



【0070】 式中， R^e 分別獨立地表示芳香族烴基或芳香族雜環化合

物基，較佳為表示芳香族烴基，更佳為表示苯基。L 表示單鍵或包含雜原子的連結基（其中，醯亞胺基及醯胺酸基除外）。R^e 分別獨立地可具有取代基或可不具有取代基。

【0071】 作為結構單元（Y）的例子，可列舉後述的式（YI）所表示的結構單元及式（YA）所表示的結構單元。在較佳的實施方式中，結構單元（Y）包含選自由式（YI）所表示的結構單元及式（YA）所表示的結構單元所組成的群組中的至少一種。作為結構單元（Y）的例子，可列舉後述的結構單元（Yd）。在較佳的實施方式中，結構單元（Y）包含結構單元（Yd）。

【0072】 [包含式（XI）所表示的結構單元及/或式（XA）所表示的結構單元的嵌段共聚物]

在本發明的幾個實施方式中，嵌段共聚物包含聚醯亞胺嵌段（BI）以及聚醯胺酸嵌段（BA），並且包含選自由下述式（XI）所表示的結構單元及下述式（XA）所表示的結構單元所組成的群組中的至少一種結構單元。作為嵌段共聚物的例子，可列舉：聚醯亞胺嵌段（BI）包含式（XI）所表示的結構單元的嵌段共聚物；聚醯胺酸嵌段（BA）包含式（XA）所表示的結構單元的嵌段共聚物；聚醯亞胺嵌段（BI）包含式（XI）所表示的結構單元且聚醯胺酸嵌段（BA）包含式（XA）所表示的結構單元的嵌段共聚物等。

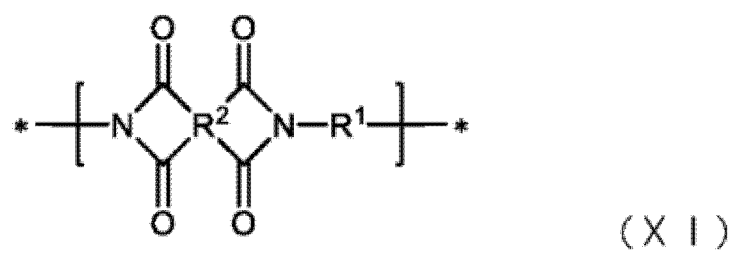
【0073】 嵌段共聚物亦可包含下述式（XI）所表示的結構單元及下述式（XA）所表示的結構單元以外的結構單元。作為下述式（XI）所表示的結構單元及下述式（XA）所表示的結構單元以外的結構

單元，例如可列舉後述的式（YI）所表示的結構單元及式（YA）所表示的結構單元。嵌段共聚物可包含選自由式（YI）所表示的結構單元及式（YA）所表示的結構單元所組成的群組中的至少一種結構單元。式（YI）所表示的結構單元及式（YA）所表示的結構單元不具有烴基（X）。

【0074】 式（XI）所表示的結構單元及式（XA）所表示的結構單元為相當於結構單元（X）的結構單元，作為式（XI）所表示的結構單元及式（XA）所表示的結構單元的例子，可列舉後述的結構單元（Xd）。式（YI）所表示的結構單元及式（YA）所表示的結構單元為相當於結構單元（Y）的結構單元，作為式（YI）所表示的結構單元及式（YA）所表示的結構單元的例子，可列舉後述的結構單元（Yd）。

【0075】 （式（XI）所表示的結構單元）

【0076】 [化 9]



【0077】 式中，R¹ 及 R² 分別獨立地表示有機基，R¹ 及 R² 中的至少一者為烴基（X）。

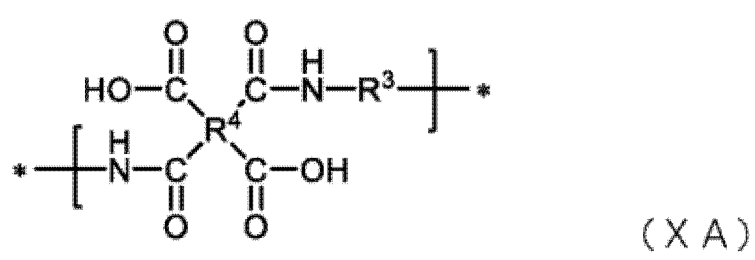
【0078】 作為有機基的例子，可列舉烴基（X）以及有機基（Y）。

【0079】 根據幾個實施方式，在式（XI）所表示的結構單元中，例如， R^1 為烴基（X）， R^2 為有機基（Y），較佳為 R^1 為選自由式（G2）所表示的基～式（G6）所表示的基所組成的群組中的基， R^2 為選自由式（G12）所表示的基～式（G14）所表示的基所組成的群組中的基；更佳為 R^1 為選自由（G4）所表示的基及式（G7）所表示的基～式（G9）所表示的基所組成的群組中的基， R^2 為式（G12）所表示的基；進而佳為 R^1 為式（G8）所表示的基， R^2 由式（G12）表示且 R^e 為苯基。

【0080】 根據幾個實施方式，在式（XI）所表示的結構單元中，例如， R^1 為選自由式（G2）所表示的基～式（G6）所表示的基所組成的群組中的基， R^2 為選自由式（G12）所表示的基～式（G14）所表示的基所組成的群組中的基；較佳為 R^1 為選自由（G4）所表示的基及式（G7）所表示的基～式（G9）所表示的基所組成的群組中的基， R^2 為選自由式（G12）所表示的基及式（G14）所表示的基所組成的群組中的基。例如，式（XI）所表示的結構單元包含 R^1 為式（G8）所表示的基、 R^2 為式（G12）所表示的基（ R^e 為苯基）的結構單元。例如，式（XI）所表示的結構單元包含 R^1 為式（G8）所表示的基、 R^2 為式（G14）所表示的基（ R^e 為苯基，L 為包含雜原子的連結基（例如羰基））的結構單元。

【0081】 （式（XA）所表示的結構單元）

【0082】 [化 10]



【0083】 式中，R³ 及 R⁴ 分別獨立地表示有機基，R³ 及 R⁴ 的至少一者為烴基（X）。

【0084】 作為有機基的例子，可列舉烴基（X）以及有機基（Y）。

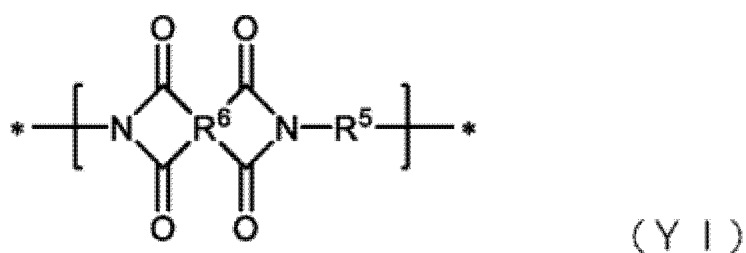
【0085】 根據幾個實施方式，在式（XA）所表示的結構單元中，例如 R³ 為烴基(X)，R⁴ 為有機基(Y)，較佳為 R³ 為選自由式(G2)所表示的基～式（G6）所表示的基所組成的群組中的基，R⁴ 為選自由式（G12）所表示的基～式（G14）所表示的基所組成的群組中的基；更佳為 R³ 為選自由（G4）所表示的基及式（G7）所表示的基～式（G9）所表示的基所組成的群組中的基，R⁴ 為式（G14）所表示的基；進而佳為 R³ 為式（G8）所表示的基，R⁴ 由式（G14）表示且 R^e 為苯基。

【0086】 根據幾個實施方式，在式（XA）所表示的結構單元中，例如，R³ 為選自由式（G2）所表示的基～式（G6）所表示的基所組成的群組中的基，R⁴ 為選自由式(G12)所表示的基～式（G14）所表示的基所組成的群組中的基；較佳為 R³ 為選自由（G4）所表示的基及式（G7）所表示的基～式（G9）所表示的基所組成的群

組中的基， R^4 為選自由式 (G12) 所表示的基及式 (G14) 所表示的基所組成的群組中的基。例如，式 (XA) 所表示的結構單元包含 R^3 為式 (G8) 所表示的基、 R^4 為式 (G12) 所表示的基 (R^e 為苯基) 的結構單元。例如，式 (XA) 所表示的結構單元包含 R^3 為式 (G8) 所表示的基、 R^4 為式 (G14) 所表示的基 (R^e 為苯基，L 為單鍵) 的結構單元。

【0087】 (式 (YI) 所表示的結構單元)

【0088】 [化 11]



【0089】 式中， R^5 及 R^6 分別獨立地表示有機基 (Y)。

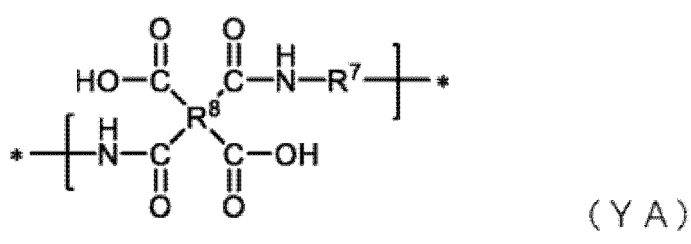
【0090】 根據幾個實施方式，在式 (YI) 所表示的結構單元中，例如， R^5 為選自由式 (G16) 所表示的基～式 (G18) 所表示的基所組成的群組中的基， R^6 為選自由式 (G12) 所表示的基～式 (G14) 所表示的基所組成的群組中的基；較佳為 R^5 為式 (G16) 所表示的基或式 (G18) 所表示的基， R^6 為式 (G12) 所表示的基或式 (G14) 所表示的基；更佳為 R^5 由式 (G16) 表示且 R^e 為苯基，或者 R^5 由式 (18) 表示且 R^e 為苯基、 R^6 由式 (G12) 表示且 R^e 為苯基或

者 R⁶ 由式 (14) 表示且 R^e 為苯基。

【0091】 根據幾個實施方式，在式 (YI) 所表示的結構單元中，例如，R⁵ 為選自由式 (G16) 所表示的基～式 (G18b) 所表示的基所組成的群組中的基，R⁶ 為選自由式 (G12) 所表示的基～式 (G14) 所表示的基所組成的群組中的基；較佳為 R⁵ 為選自由式 (G16) 所表示的基、式 (G18) 所表示的基、及式 (G18b) 所表示的基所組成的群組中的基，R⁶ 為式 (G12) 所表示的基或式 (G14) 所表示的基；更佳為 R⁵ 為式 (G18) 所表示的基，R⁶ 為式 (12) 所表示的基。例如，式 (YI) 所表示的結構單元包括 R⁵ 為式 (G18) 所表示的基 (R^e 為苯基，L 為包含雜原子的基 (例如氧基))、R⁶ 為式 (12) 所表示的基 (R^e 為苯基) 的結構單元。

【0092】 (式 (YA) 所表示的結構單元)

【0093】 [化 12]



【0094】 式中，R⁷ 及 R⁸ 分別獨立地表示有機基 (Y)。

【0095】 根據幾個實施方式，在式 (YA) 所表示的結構單元中，例如，R⁷ 為選自由式 (G16) 所表示的基～式 (G18) 所表示的基

所組成的群組中的基， R^8 為選自由式 (G12) 所表示的基～式 (G14) 所表示的基所組成的群組中的基；較佳為 R^7 為式 (G16) 所表示的基或式 (G18) 所表示的基， R^8 為式 (G12) 所表示的基或式 (G14) 所表示的基；更佳為 R^7 由式 (G16) 表示且 R^e 為苯基或者 R^7 由式 (18) 表示且 R^e 為苯基、 R^8 由式 (G12) 表示且 R^e 為苯基或者 R^8 由式 (14) 表示且 R^e 為苯基。

【0096】 根據幾個實施方式，在式 (YA) 所表示的結構單元中，例如， R^7 為選自由式 (G16) 所表示的基～式 (G18b) 所表示的基所組成的群組中的基， R^8 為選自由式 (G12) 所表示的基～式 (G14) 所表示的基所組成的群組中的基；較佳為 R^7 為選自由式 (G16) 所表示的基、式 (G18) 所表示的基、及式 (G18b) 所表示的基所組成的群組中的基， R^6 為式 (G12) 所表示的基或式 (G14) 所表示的基；更佳為 R^7 為式 (16) 所表示的基或式 (18b) 所表示的基， R^8 為式 (14) 所表示的基。例如，式 (YA) 所表示的結構單元包括 R^7 為式 (16) 所表示的基 (R^e 為苯基)、 R^8 為式 (G14) 所表示的基 (R^e 為苯基，L 為單鍵) 的結構單元。例如，式 (YA) 所表示的結構單元包括 R^7 為式 (18b) 所表示的基 (R^e 為苯基，L 分別獨立地為單鍵或包含雜原子的基(例如氧基))、 R^8 為式 (G14) 所表示的基 (R^e 為苯基，L 為單鍵) 的結構單元。

【0097】 (含有率等)

聚醯亞胺嵌段 (BI) 較佳為包含式 (XI) 所表示的結構單元，更佳為包含式 (XI) 所表示且烴基 (X) 包含飽和脂環式烴基的結

構單元。

【0098】 在聚醯亞胺嵌段(BI)中，以 $R^1 \sim R^8$ 的合計質量為基準，
 烴基(X)的含有率較佳為 0 質量%~70 質量%、10 質量%~60
 質量%、或 20 質量%~50 質量%。特別是在烴基(X)的含有率為
 20 質量%以上的情況下，容易獲得介電常數低、且介電損耗角正
 切低的聚醯亞胺。在聚醯亞胺嵌段(BI)中，以 $R^1 \sim R^8$ 的合計質
 量為基準，有機基(Y)的含有率較佳為 0 質量%~60 質量%、2
 質量%~50 質量%、或 4 質量%~40 質量%。特別是在包含芳香族
 烴基及芳香族雜環化合物基中的至少一者的有機基(Y)的含有率
 為 4 質量%以上的情況下，容易獲得具有良好的機械強度及耐熱性
 的聚醯亞胺。在本揭示中，根據嵌段或聚合物中所含的結構，「 R^1
 $\sim R^8$ 的合計質量」中的 $R^1 \sim R^8$ 的任意一個以上的質量可為 0。

【0099】 聚醯胺酸嵌段(BA)較佳為包含式(YA)所表示的結構
 單元，更佳為包含式(YA)所表示且有機基(Y)包含芳香族烴
 基的結構單元。

【0100】 在聚醯胺酸嵌段(BA)中，以 $R^1 \sim R^8$ 的合計質量為基準，
 烴基(X)的含有率較佳為 0 質量%~80 質量%、0 質量%~50 質
 量%、或 0 質量%~30 質量%。在聚醯胺酸嵌段(BA)中，以 R^1
 $\sim R^8$ 的合計質量為基準，有機基(Y)的含有率較佳為 20 質量%
 ~100 質量%、30 質量%~80 質量%、或 40 質量%~60 質量%。
 特別是在包含芳香族烴基及芳香族雜環化合物基中的至少一者的
 有機基(Y)的含有率為 40 質量%以上的情況下，容易獲得具有

良好的機械強度及耐熱性的聚醯亞胺。

【0101】 在嵌段共聚物中，以 $R^1 \sim R^8$ 的合計質量為基準，烴基(X)的含有率較佳為 5 質量%~70 質量%、10 質量%~60 質量%、或 20 質量%~50 質量%。就降低介電常數及介電損耗角正切的觀點而言，較佳為烴基(X)的含有率大。特別是在烴基(X)的含有率為 10 質量%以上的情況下，容易獲得介電常數低、且介電損耗角正切低的聚醯亞胺。

【0102】 在嵌段共聚物中，以 $R^1 \sim R^8$ 的合計質量為基準，有機基(Y)的含有率較佳為 30 質量%~95 質量%、40 質量%~90 質量%、或 50 質量%~80 質量%。就獲得良好的機械強度及耐熱性的觀點而言，有機基(Y)較佳為包含芳香族烴基及芳香族雜環化合物基中的至少一者，較佳為此種有機基(Y)的含有率大。特別是在包含芳香族烴基及芳香族雜環化合物基中的至少一者的有機基(Y)的含有率為 50 質量%以上的情況下，容易獲得具有良好的機械強度及耐熱性的聚醯亞胺。

【0103】 (任意的結構單元)

嵌段共聚物除了可包含式(YI)所表示的結構單元及式(YA)所表示的結構單元以外，可更包含其他任意的結構單元。在嵌段共聚物中，對於其他任意的結構單元的含有率，例如以嵌段共聚物中所含的全部結構單元的合計質量為基準計而為 0 質量%~10 質量%或 0 質量%~5 質量%。作為其他任意的結構單元，例如可包含：包含源自三官能以上的多胺的結構或源自三官能以上的聚

異氰酸酯的結構的結構單元、具有醯胺鍵（亦稱為醯胺基）的結構單元、具有醯亞胺基以及醯胺基的結構單元、具有醯胺酸基以及醯胺基的結構單元等任意的結構單元。該些任意的結構單元可包含烴基（X）或者可不包含烴基（X）。

【0104】 [包含源自二胺或二異氰酸酯的結構以及源自四羧酸二酐的結構的嵌段共聚物]

在本發明的幾個實施方式中，嵌段共聚物包含聚醯亞胺嵌段（BI）以及聚醯胺酸嵌段（BA），且具有源自二胺或二異氰酸酯的結構以及源自四羧酸二酐的結構，所述源自二胺或二異氰酸酯的結構及所述源自四羧酸二酐的結構中的至少一者包含具有烴基（X）的結構。作為具有烴基（X）的結構的例子，可列舉：源自具有烴基（X）的二胺或二異氰酸酯的結構、以及源自具有烴基（X）的四羧酸二酐的結構。在本揭示中，「二胺或二異氰酸酯」是指「選自由二胺及二異氰酸酯所組成的群組中的至少一種化合物」。

【0105】 在較佳的實施方式中，至少源自二胺或二異氰酸酯的結構包含源自具有烴基（X）的二胺或二異氰酸酯的結構。源自四羧酸二酐的結構亦可包含源自具有烴基（X）的四羧酸二酐的結構。

【0106】 在較佳的實施方式中，至少源自四羧酸二酐的結構包含源自具有有機基（Y）的四羧酸二酐的結構。源自二胺或二異氰酸酯的結構亦可包含源自具有有機基（Y）的二胺或二異氰酸酯的結構。

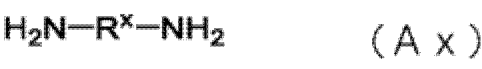
【0107】 在本揭示中，具有源自二胺或二異氰酸酯的結構以及源

自四羧酸二酐的結構，有時將所述源自二胺或二異氰酸酯的結構及所述源自四羧酸二酐的結構中的至少一者中，包含具有烴基(X)的結構的結構單元稱為「結構單元(Xd)」。

【0108】 (具有烴基(X)的二胺)

具有烴基(X)的二胺例如可由下述式(Ax)表示。

【0109】 [化 13]



【0110】 式中，R^x表示烴基(X)。作為R^x的例子，可列舉所述式(G2)所表示的基～式(G9)所表示的基。

【0111】 作為具有烴基(X)的二胺的具體例，可列舉以下。

1,9-二胺基壬烷、1,10-二胺基癸烷、1,11-二胺基十一烷、1,12-二胺基十二烷、1,14-二胺基十四烷、1,16-二胺基十六烷等具有飽和脂肪族烴基的碳數為9以上的二胺；

1,9-二胺基壬烯、1,10-二胺基癸烯、1,11-二胺基十一烯、1,12-二胺基十二烯、1,14-二胺基十四烯、1,16-二胺基十六烯等具有不飽和脂肪族烴基的碳數為9以上的二胺；

異氰醯二胺、雙(胺基甲基)降冰片烷、1,3-二胺基金剛烷、4,4'-二胺基二環己基甲烷等具有飽和脂環式烴基的碳數為9以上的二胺；

雙(胺基甲基)降冰片烯、4,4'-二胺基二環己烯基甲烷等具有不飽和脂環式烴基的碳數為 9 以上的二胺；

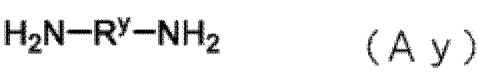
巴豆酸、肉豆蔻油酸、棕櫚油酸、順式-6-十六碳烯酸(Sapienic acid)、油酸、反油酸、異油酸、鱈油酸、二十烯酸(eicosenoic acid)、芥酸、神經酸等單不飽和脂肪酸；亞麻油酸、二十碳二烯酸(eicosadienoic acid)、二十二碳二烯酸(docosadienoic acid) 等二不飽和脂肪酸；次亞麻油酸、皮諾釵酸、桐酸(Eleostearic acid)、米德酸、二高- γ -次亞麻油酸、二十碳三烯酸等三不飽和脂肪酸等由不飽和脂肪酸的二聚體（亦稱為二聚物酸）衍生的二胺；及在所述二胺中，分子內所含的碳-碳雙鍵經氫化的化合物即二胺等碳數為 9 以上的二聚物二胺

【0112】 作為碳數為 9 以上的二聚物二胺的市售品，例如可列舉：日本禾大（ Croda Japan ）股份有限公司製造的「普利阿敏（ PRIAMINE ） 1075」、「普利阿敏（ PRIAMINE ） 1074」等。

【0113】 （具有有機基（ Y ）的二胺）

具有有機基（ Y ）的二胺例如可由下述式（ A_y ）表示。

【0114】 [化 14]



【0115】 式中，R^y 表示有機基（ Y ）。作為 R^y 的例子，可列舉所述

式（G16）所表示的基～式（G18b）所表示的基。

【0116】 作為具有有機基（Y）的二胺的具體例，可列舉以下。

1,2-乙二胺、1,2-二胺基丙烷、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,6-二胺基己烷等具有飽和脂肪族烴基的碳數為 8 以下的二胺；

1,4-二胺基環己烷、1,3-雙(胺基甲基)環己烷、1,4-雙(胺基甲基)環己烷等具有飽和脂肪族烴基的碳數為 8 以下的二胺；

1,4-苯二胺、4,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基丙烷、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)丙烷、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯等具有芳香族烴基的、非芳香族烴基的碳數為 8 以下的二胺

【0117】 （具有烴基（X）的二異氰酸酯）

具有烴基（X）的二異氰酸酯例如可由下述式（Ix）表示。

【0118】 [化 15]



【0119】 式中，R^x表示烴基（X）。作為 R^x的例子，可列舉所述式（G2）所表示的基～式（G9）所表示的基。

【0120】 作為具有烴基（X）的二異氰酸酯的具體例，可列舉除了

將胺基替換為異氰酸酯基以外，具有與作為所述二胺的具體例所示的化合物相同的結構的化合物。

【0121】 （具有有機基（Y）的二異氰酸酯）

具有有機基（Y）的二異氰酸酯例如可由下述式（I_y）表示。

【0122】 [化 16]



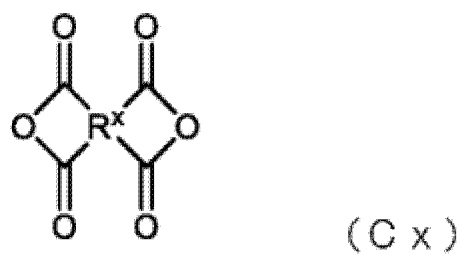
【0123】 式中，R^y 表示有機基（Y）。作為 R^y 的例子，可列舉所述式（G16）所表示的基～式（G18b）所表示的基。

【0124】 作為具有有機基（Y）的二異氰酸酯的具體例，可列舉除了將胺基替換為異氰酸酯基以外，具有與作為所述二胺的具體例所示的化合物相同的結構的化合物。

【0125】 （具有烴基（X）的四羧酸二酐）

具有烴基（X）的四羧酸二酐例如可由下述式（C_x）表示。

【0126】 [化 17]



【0127】 式中，R^x 表示烴基（X）。烴基（X）的較佳例子如上所

述。

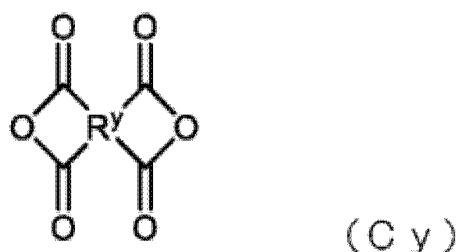
【0128】 作為具有烴基(X)的四羧酸二酐的具體例，可列舉以下。
以下的「碳數」是烴基(X)的碳數，在以下的「碳數」中不包含羧酸酐基中所含的碳的數量。

3,3',4,4'-雙環己基四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基環己基)丙烷二酐等具有脂環式烴基的碳數 9 以上的四羧酸二酐

【0129】 (具有有機基(Y)的四羧酸二酐)

具有有機基(Y)的四羧酸二酐例如可由下述式(Cy)表示。

【0130】 [化 18]



【0131】 式中，R^y 表示有機基(Y)。作為 R^y 的例子，可列舉所述式(G12)所表示的基～式(G14)所表示的基。

【0132】 作為具有有機基(Y)的四羧酸二酐的具體例，可列舉以下。以下的「碳數」是有機基(Y)中所含的非芳香族烴基的碳數，以下的「碳數」中不包含芳香環及羧酸酐基中所含的碳的數量。

1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、1,2,5,6-己烷四羧酸二酐等具有飽和脂肪族烴基的碳數 8 以下的四羧酸二酐；

1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐等具有飽和脂環式烴基的碳數 8 以下的四羧酸二酐；

均苯四甲酸二酐、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、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4'-氧基二鄰苯二甲酸酐、3,4'-氧基二鄰苯二甲酸酐等具有芳香族烴基的碳數 8 以下的四羧酸二酐；

吡啶四羧酸二酐、噻吩四羧酸二酐等具有芳香族雜環化合物基的碳數 8 以下的四羧酸二酐

【0133】 源自二胺或二異氰酸酯的結構較佳為包含源自具有烴基(X)的二胺或二異氰酸酯的結構；更佳為包含選自由源自具有飽和脂肪族烴基的碳數為 9 以上的二胺的結構、源自具有不飽和脂肪族烴基的碳數為 9 以上的二胺的結構、源自具有飽和脂環式烴基的碳數為 9 以上的二胺的結構、源自具有不飽和脂環式烴基的碳數為 9 以上的二胺的結構、及源自碳數為 9 以上的二聚物二胺的結構所組成的群組中的至少一種，進而佳為包含源自碳數為 9 以上的二聚物二胺的結構。

【0134】 源自二胺或二異氰酸酯的結構較佳為包含源自具有烴基(X)的二胺或二異氰酸酯的結構，更佳為包含源自具有烴基(X)的二胺或二異氰酸酯的結構、以及源自具有芳香族烴基的二胺或二異氰酸酯的結構。

【0135】 在嵌段共聚物中，例如聚醯胺酸嵌段(BA)中所含的源自二胺或二異氰酸酯的結構包含源自具有芳香族烴基的二胺或二

異氰酸酯的結構。

【0136】 源自四羧酸二酐的結構較佳為包含源自具有有機基（Y）的四羧酸二酐的結構；更佳為包含源自具有芳香族烴基的四羧酸二酐的結構；進而佳為包含選自由源自均苯四甲酸二酐的結構及源自 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐的結構所組成的群組中的至少一種。

【0137】 （含有率等）

在聚醯亞胺嵌段（BI）中，以源自二胺或二異氰酸酯的結構與源自四羧酸二酐的結構的合計質量為基準，具有烴基（X）的結構的含有率例如為 0 質量%～95 質量%，較佳為 40 質量%～95 質量%、50 質量%～95 質量%、或 70 質量%～90 質量%。特別是在具有烴基（X）的結構的含有率為 70 質量%以上的情況下，容易獲得介電常數低且介電損耗角正切低的聚醯亞胺。在聚醯亞胺嵌段（BI）中，以源自二胺或二異氰酸酯的結構與源自四羧酸二酐的結構的合計質量為基準，具有有機基（Y）的結構的含有率例如為 5 質量%～100 質量%，較佳為 5 質量%～60 質量%、5 質量%～50 質量%、或 10 質量%～30 質量%。特別是在具有包含芳香族烴基及芳香族雜環化合物基中的至少一者的有機基（Y）的結構的含有率為 10 質量%以上的情況下，容易獲得具有良好的機械強度及耐熱性的聚醯亞胺。

【0138】 在聚醯胺酸嵌段（BA）中，以源自二胺或二異氰酸酯的結構與源自四羧酸二酐的結構的合計質量為基準，具有烴基（X）

的結構的含有率較佳為 0 質量%~60 質量%、10 質量%~50 質量%、或 20 質量%~40 質量%。特別是在具有烴基 (X) 的結構的含有率為 10 質量%以上的情況下，容易獲得介電常數低且介電損耗角正切低的聚醯亞胺。在聚醯胺酸嵌段 (BA) 中，以源自二胺或二異氰酸酯的結構與源自四羧酸二酐的結構的合計質量為基準，具有有機基 (Y) 的結構的含有率較佳為 30 質量%~100 質量%、50 質量%~95 質量%、或 70 質量%~90 質量%。特別是在具有包含芳香族烴基及芳香族雜環化合物基中的至少一者的有機基 (Y) 的結構的含有率為 70 質量%以上的情況下，容易獲得具有良好的機械強度及耐熱性的聚醯亞胺。

【0139】 在嵌段共聚物中，以源自二胺或二異氰酸酯的結構與源自四羧酸二酐的結構的合計質量為基準，具有烴基 (X) 的結構的含有率較佳為 3 質量%~60 質量%、5 質量%~50 質量%、或 10 質量%~40 質量%。就降低介電常數及介電損耗角正切的觀點而言，具有烴基 (X) 的結構的含有率較佳為大。特別是在具有烴基 (X) 的結構的含有率為 5 質量%以上的情況下，容易獲得介電常數低且介電損耗角正切低的聚醯亞胺。

【0140】 在嵌段共聚物中，以源自二胺或二異氰酸酯的結構與源自四羧酸二酐的結構的合計質量為基準，具有有機基 (Y) 的結構的含有率較佳為 40 質量%~97 質量%、50 質量%~95 質量%、或 60 質量%~90 質量%。就獲得良好的機械強度及耐熱性的觀點而言，有機基 (Y) 較佳為包含芳香族烴基及芳香族雜環化合物基中

的至少一者，較佳為此種具有有機基（Y）的結構的含有率大。特別是在具有包含芳香族烴基及芳香族雜環化合物基中的至少一者的有機基（Y）的結構的含有率為 50 質量%以上的情況下，容易獲得具有良好的機械強度及耐熱性的聚醯亞胺。

【0141】（任意的結構）

嵌段共聚物除了包含源自二胺或二異氰酸酯的結構以及源自四羧酸二酐的結構以外，可更包含其他任意的結構。在嵌段共聚物中，關於其他任意的結構單元的含有率，例如以嵌段共聚物中所含的全部結構的合計質量為基準計而為 0 質量%～10 質量%、或 0 質量%～5 質量%。作為其他任意的結構，可包含源自三官能以上的多胺或聚異氰酸酯的結構、源自二羧酸化合物的結構、源自三羧酸化合物的結構等任意的結構。該些任意的結構可包含烴基（X），或者亦可不包含烴基（X）。

【0142】 [使用二胺或二異氰酸酯、以及四羧酸二酐而獲得的嵌段共聚物]

在本發明的幾個實施方式中，嵌段共聚物是如下的嵌段共聚物：使用聚醯亞胺（PI）以及聚醯胺酸（PA）而獲得，所述聚醯亞胺（PI）使用二胺或二異氰酸酯、以及四羧酸二酐而獲得，所述聚醯胺酸（PA）使用二胺以及四羧酸二酐而獲得，選自由用於獲得所述聚醯亞胺（PI）的二胺或二異氰酸酯及四羧酸二酐、以及用於獲得所述聚醯胺酸（PA）的二胺及四羧酸二酐所組成的群組中的至少一種具有烴基（X）。稍後將描述獲得聚醯亞胺（PI）、

聚醯胺酸 (PA)、及嵌段共聚物的方法。

【0143】 [聚醯亞胺嵌段 (BI)]

藉由嵌段共聚物具有聚醯亞胺嵌段 (BI)，可防止在獲得嵌段共聚物時或將醯胺酸基閉環時發生交換反應或形成交聯。

【0144】 在本揭示中，聚醯亞胺嵌段 (BI) 中，醯亞胺基相對於醯亞胺基與醯胺酸基的合計的含有率例如為超過 50 莫耳%、80 莫耳%以上、或 90 莫耳%以上。醯亞胺基的含有率的上限可為 100 莫耳%。在本揭示中，可藉由傅立葉轉換紅外分光光度計 (傅立葉轉換紅外光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)) 測定含有率。

【0145】 聚醯亞胺嵌段 (BI) 可包含結構單元 (X) 或者亦可不包含結構單元 (X)。在嵌段共聚物中聚醯亞胺嵌段 (BI) 不包含結構單元 (X) 的情況下，聚醯亞胺嵌段 (BI) 包含結構單元 (Y)。在嵌段共聚物中聚醯亞胺嵌段 (BI) 不包含結構單元 (X) 的情況下，聚醯胺酸嵌段 (BA) 包含結構單元 (X)。

【0146】 聚醯亞胺嵌段 (BI) 的數量平均分子量例如為 500 以上、1,000 以上、2,000 以上、或 3,000 以上。聚醯亞胺嵌段 (BI) 的數量平均分子量例如為 10,000 以下、8,000 以下、7,000 以下、或 5,000 以下。若數量平均分子量為 500 以上，則存在容易獲得膨脹係數低的聚醯亞胺的傾向。若數量平均分子量為 10,000 以下，則存在容易確保嵌段共聚物在溶媒中的溶解性的傾向。聚醯亞胺嵌段 (BI) 的數量平均分子量例如為 500~10,000、1,000~8,000、2,000~

7,000、或 3,000~5,000。在本揭示中，數量平均分子量可藉由凝膠滲透層析術（gel permeation chromatography，GPC），使用標準聚苯乙烯的校準曲線來測定。具體而言，可藉由實施例中記載的方法來求出。

【0147】聚醯亞胺嵌段（BI）可為直鏈狀嵌段或分支狀嵌段，較佳為直鏈狀嵌段。

【0148】[聚醯胺酸嵌段（BA）]

藉由嵌段共聚物包含聚醯胺酸嵌段，存在容易獲得在溶媒中良好的溶解性的傾向。

【0149】在本揭示中，聚醯胺酸嵌段（BA）中，醯胺酸基相對於醯亞胺基與醯胺酸基的合計的含有率例如為超過 50 莫耳%、80 莫耳%以上、或 90 莫耳%以上。醯胺酸基的含有率的上限可為 100 莫耳%。含有率可藉由 FTIR 進行測定。

【0150】聚醯胺酸嵌段（BA）可包含結構單元（X）或者亦可不包含結構單元（X）。在嵌段共聚物中聚醯胺酸嵌段（BA）不包含結構單元（X）的情況下，聚醯胺酸嵌段（BA）包含結構單元（Y）。在嵌段共聚物中聚醯胺酸嵌段（BA）不包含結構單元（X）的情況下，聚醯亞胺嵌段（BI）包含結構單元（X）。

【0151】聚醯胺酸嵌段（BA）的數量平均分子量例如為 500 以上、1,000 以上、3,000 以上、或 6,000 以上。聚醯胺酸嵌段（BA）的數量平均分子量例如為 30,000 以下、25,000 以下、20,000 以下、或 10,000 以下。若數量平均分子量為 500 以上，則存在容易獲得

良好的成膜性的傾向。若數量平均分子量為 30,000 以下，則存在容易將包含嵌段共聚物以及溶媒的組成物調整為適合塗佈的黏度的傾向。聚醯胺酸嵌段(BA)的數量平均分子量例如為 500~30,000、1,000~25,000、3,000~20,000、或 6,000~10,000。

【0152】 聚醯胺酸嵌段(BA)可為直鏈狀嵌段或者亦可為分支狀嵌段，較佳為直鏈狀嵌段。

【0153】 [嵌段共聚物的分子量、結構單元(X)的含有率等]

藉由嵌段共聚物包含聚醯亞胺嵌段(BI)以及聚醯胺酸嵌段(BA)，存在容易獲得具有低熱膨脹率的聚醯亞胺的傾向。認為其原因在於藉由具有嵌段結構，聚醯亞胺分子容易配向。

【0154】 在嵌段共聚物中，僅聚醯亞胺嵌段(BI)及聚醯胺酸嵌段(BA)中的任一者包含烴基(X)，或者聚醯亞胺嵌段(BI)及聚醯胺酸嵌段(BA)均包含烴基(X)。聚醯亞胺嵌段(BI)及聚醯胺酸嵌段(BA)可分別獨立地包含一種或兩種以上的烴基(X)。

【0155】 嵌段共聚物的數量平均分子量例如為 5,000 以上、10,000 以上、20,000 以上、或 30,000 以上。嵌段共聚物的數量平均分子量例如為 100,000 以下、80,000 以下、70,000 以下、或 60,000 以下。若數量平均分子量為 5,000 以上，則存在容易獲得良好的成膜性的傾向。若數量平均分子量為 100,000 以下，則存在容易將包含嵌段共聚物以及溶媒的組成物調整為適合塗佈的黏度的傾向。嵌段共聚物的數量平均分子量例如為 5,000~100,000、10,000~80,000、20,000~70,000、或 30,000~60,000。

【0156】 以嵌段共聚物的質量為基準，嵌段共聚物中的聚醯亞胺嵌段（BI）的含有率超過 0 質量%且小於 100 質量%。聚醯亞胺嵌段（BI）的含有率例如為超過 0 質量%、30 質量%以上、60 質量%以上、或 90 質量%以上。聚醯亞胺嵌段（BI）的含有率例如小於 100 質量%、70 質量%以下、40 質量%以下、或 10 質量%以下。聚醯亞胺嵌段（BI）的含有率例如為超過 0 質量%且 70 質量%以下、超過 0 質量%且 40 質量%以下、30 質量%以上且小於 100 質量%、或 60 質量%以上且小於 100 質量%。聚醯亞胺嵌段（BI）的含有率例如可為 10 質量%～60 質量%或 20 質量%～50 質量%。

【0157】 以嵌段共聚物的質量為基準，嵌段共聚物中的聚醯胺酸嵌段（BA）的含有率超過 0 質量%且小於 100 質量%。聚醯胺酸嵌段（BA）的含有率例如為超過 0 質量%、30 質量%以上、60 質量%以上、或 90 質量%以上。聚醯胺酸嵌段（BA）的含有率例如為小於 100 質量%、70 質量%以下、40 質量%以下、或 10 質量%以下。聚醯胺酸嵌段（BA）的含有率例如為超過 0 質量%且 70 質量%以下、超過 0 質量%且 40 質量%以下、30 質量%以上且小於 100 質量%、或 60 質量%以上且小於 100 質量%。聚醯亞胺嵌段（BI）的含有率例如可為 40 質量%～90 質量%或 50 質量%～80 質量%。

【0158】 聚醯亞胺嵌段（BI）的含有率越大，越可防止在獲得嵌段共聚物時或將醯胺酸基閉環時，發生交換反應或形成交聯。另一方面，聚醯胺酸嵌段（BA）的含有率越大，嵌段共聚物越容易溶解於有機溶媒中。

【0159】 在嵌段共聚物中，例如，聚醯亞胺嵌段（BI）的數量平均分子量小於聚醯胺酸嵌段（BA）的數量平均分子量。較佳為嵌段共聚物包含聚醯亞胺嵌段（BI）、以及數量平均分子量大於聚醯亞胺嵌段（BI）的聚醯胺酸嵌段（BA）。在聚醯亞胺嵌段（BI）的數量平均分子量小於聚醯胺酸嵌段（BA）的數量平均分子量的情況下，存在容易合成嵌段共聚物、並且可確保嵌段共聚物的溶解性的傾向。藉由包含數量平均分子量大於聚醯亞胺嵌段（BI）的聚醯胺酸嵌段（BA），存在容易合成具有充分的數量平均分子量的嵌段共聚物的傾向。

【0160】 對於嵌段共聚物，較佳為使用嵌段共聚物而獲得的聚醯亞胺滿足後述的相對介電常數、介電損耗角正切、熱膨脹率、及吸水率中的任一者以上。特佳為，對於嵌段共聚物，使用嵌段共聚物而獲得的聚醯亞胺滿足後述的相對介電常數、介電損耗角正切、及熱膨脹率中的任一者以上。

【0161】 [用途]

在本發明的幾個實施方式中，使用嵌段共聚物可獲得低介電常數、低介電損耗角正切、及低熱膨脹率的聚醯亞胺。所獲得的聚醯亞胺可用於各種電子零件及機械零件，例如可用於顯示器、太陽能電池、觸控面板、有機 EL 照明、毫米波雷達、高頻天線、高速傳輸用基板等。該些中，可較佳地用於在高頻區域使用的設備，例如可列舉毫米波雷達、高頻天線、高速傳輸用基板等。毫米波雷達是向對象物發送毫米波，接收來自對象物的反射波，並

檢測對象物的雷達，搭載於車輛等的車載毫米波雷達應用於碰撞防止系統、自動駕駛系統等。在高頻天線中，為了在通訊設備等中實現高速通訊化，要求高頻及高速傳輸，在小型通訊設備等中將高頻天線收容在框體內的情況下，期望具備更低介電常數及低介電損耗角正切的材料。作為高速傳輸用基板，可列舉高速傳輸電纜及高速傳輸連接器等。

【0162】 <嵌段共聚物的製造方法>

在本發明的幾個實施方式中，嵌段共聚物的製造方法包括：使用二胺或二異氰酸酯、以及四羧酸二酐而獲得聚醯亞胺（PI）；使用二胺、以及四羧酸二酐而獲得聚醯胺酸（PA）；以及使用所述聚醯亞胺（PI）以及所述聚醯胺酸（PA）而獲得嵌段共聚物，選自由用於獲得所述聚醯亞胺（PI）的二胺或二異氰酸酯、及四羧酸二酐、以及用於獲得所述聚醯胺酸（PA）的二胺及四羧酸二酐所組成的群組中的至少一種具有烴基（X）。根據該製造方法，可容易地製造所述實施方式的嵌段共聚物。

【0163】 聚醯亞胺（PI）及聚醯胺酸（PA）的合成中可使用如上所述的二胺、二異氰酸酯、四羧酸二酐、多胺、聚異氰酸酯、二羧酸化合物、三羧酸化合物等單體。

【0164】 單體的反應可藉由溶液聚合來進行。作為反應時的溶媒，例如可使用：N-甲基-2-吡咯啉酮（N-methyl-2-pyrrolidone，NMP）、N-乙基-2-吡咯啉酮（N-ethyl-2-pyrrolidone，NEP）、 γ -丁內酯（Gamma-Butyrolactone，GBL）、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺

(3-Methoxy-N,N-dimethylpropanamide , MPA)、N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基丙烯脲〔 1,3-二甲基-3,4,5,6-四氫嘧啶-2(1H)-酮 〕、二甲基亞砷、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、環丁砜等極性溶媒；二甲苯、甲苯等芳香族烴溶媒；甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮系溶媒等。溶媒較佳為包含選自由 N-甲基-2-吡咯啉酮 (NMP)、N-乙基-2-吡咯啉酮 (NEP)、 γ -丁內酯 (GBL)、及 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺 (MPA) 所組成的群組中的至少一種，更佳為包含選自由 N-甲基-2-吡咯啉酮 (NMP)、 γ -丁內酯 (GBL)、及 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺 (MPA) 所組成的群組中的至少一種。

【0165】 相對於單體的合計量 100 質量份，溶媒的使用量較佳為 100 質量份～600 質量份，更佳為 200 質量份～400 質量份。藉由溶媒的使用量為 100 質量份以上，可使各單體均勻地反應。藉由溶媒的使用量為 600 質量份以下，可促進聚合反應。另外，藉由溶媒的使用量少，可獲得以高濃度含有聚醯亞胺 (PI) 或聚醯胺酸 (PA) 的聚醯亞胺 (PI) 或聚醯胺酸 (PA) 含有液。

【0166】 使用單體合成聚醯胺酸時的反應溫度並無特別限制。反應溫度例如可為 10℃～50℃，亦可為 20℃～40℃。反應時間例如為 30 分鐘～24 小時、1 小時～12 小時、或 3 小時～6 小時。對反應生成物進行採樣，測定數量平均分子量、殘存的胺基或異氰酸酯基的濃度等，可調整反應時間以獲得預期的反應生成物。

【0167】 使用聚醯胺酸獲得聚醯亞胺時 (即，進行醯亞胺化時)

的溫度並無特別限制。醯亞胺化溫度例如可為 $120^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，亦可為 $160^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 。反應時間例如為 30 分鐘～24 小時、1 小時～12 小時、或 3 小時～6 小時。對反應生成物進行採樣，測定數量平均分子量、殘存的醯胺酸基的濃度等，可調整反應時間以獲得預期的反應生成物。

【0168】就合成容易的方面而言，較佳為聚醯亞胺（PI）的聚合物鏈的末端為羧酸酐基，聚醯胺酸（PA）的聚合物鏈的末端為胺基。關於用於獲得聚醯亞胺（PI）的二胺或二異氰酸酯與四羧酸二酐的比率，以二胺或二異氰酸酯為基準，四羧酸二酐例如為超過 1.00 莫耳%、1.05 莫耳%以上、或 1.10 莫耳%以上。關於用於獲得聚醯胺酸（PA）的二胺與四羧酸二酐的比率，以二胺為基準，四羧酸二酐例如為小於 1.00 莫耳%、0.98 莫耳%以下、或 0.97 莫耳%以下。

【0169】使用聚醯亞胺（PI）與聚醯胺酸（PA）合成嵌段共聚物。合成中亦可更使用任意的聚合物。

【0170】聚醯亞胺（PI）與聚醯胺酸（PA）的反應可藉由溶液聚合而進行。作為反應時的溶媒，可使用所述溶媒。

【0171】反應溫度並無特別限制。就使反應充分進行的觀點而言，反應溫度例如可為 $20^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、 $30^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 或 $40^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ 。反應時間例如為 30 分鐘～24 小時、1 小時～12 小時、或 3 小時～6 小時。對反應生成物進行採樣，測定數量平均分子量、殘存的胺基或異氰酸酯基的濃度等，可調整反應時間以獲得預期的反應生

成物。

【0172】 <絕緣材料、耐熱絕緣材料>

在本發明的幾個實施方式中，絕緣材料及耐熱絕緣材料含有所述任一實施方式的嵌段共聚物。關於嵌段共聚物，由於使用其而獲得的聚醯亞胺具有優異的絕緣性及耐熱絕緣性，因此可較佳地用作絕緣材料或耐熱絕緣材料。

【0173】 <組成物>

在本發明的幾個實施方式中，組成物含有所述任一實施方式的嵌段共聚物以及溶媒。作為組成物中所含的溶媒，可列舉可用於嵌段共聚物的合成的所述反應時的溶媒。溶媒較佳為包含選自由 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）、N-乙基-2-吡咯啉酮（NEP）、 γ -丁內酯（GBL）、及 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺（MPA）所組成的群組中的至少一種，更佳為包含選自由 N-乙基-2-吡咯啉酮（NEP）、 γ -丁內酯（GBL）、及 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺（MPA）所組成的群組中的至少一種。組成物可較佳地用作絕緣體用組成物、耐熱絕緣體用組成物、或印刷基板用組成物。

【0174】 組成物可更含有聚醯胺、聚醚砜、丙烯酸聚合物、環氧化合物、異氰酸酯化合物、三聚氰胺化合物、填充材、消泡劑、防腐劑、界面活性劑等任意成分。組成物例如可藉由將嵌段共聚物及溶媒、以及根據需要使用的任意成分混合並加以攪拌的方法來製造。

【0175】 嵌段共聚物的含有率可處於適合於組成物的用途的範圍。

以組成物的質量為基準，嵌段共聚物的含有率例如為 5 質量%～50 質量%、8 質量%～40 質量%、或 10 質量%～30 質量%。

【0176】 組成物的黏度在 30℃ 下較佳為 2 Pa·s～30 Pa·s，更佳為 5 Pa·s～20 Pa·s，進而佳為 10 Pa·s～15 Pa·s。在本揭示中，黏度可使用旋轉式 B 型黏度計，在 30℃ 下使用 No.3 轉子進行測定。

【0177】 <聚醯亞胺>

在本發明的幾個實施方式中，聚醯亞胺可使用所述任一實施方式的嵌段共聚物或所述任一實施方式的組成物而獲得。例如，由於嵌段共聚物包含聚醯胺酸嵌段 (BA)，因此藉由使醯胺酸基閉環而將其轉換成醯亞胺基 (在本揭示中，有時將該轉換稱為「醯亞胺化」)，而獲得聚醯亞胺。醯亞胺化的方法並無特別限定。就簡便的方面而言，可較佳地使用對嵌段共聚物進行加熱的方法。加熱溫度例如為 250℃～400℃。

【0178】 由嵌段共聚物獲得的聚醯亞胺包含聚醯亞胺嵌段 (BI)、以及作為聚醯胺酸嵌段 (BA) 經醯亞胺化而得的嵌段的聚醯亞胺嵌段 (BI-A)。聚醯亞胺嵌段 (BI) 與聚醯亞胺嵌段 (BI-A) 為不同的嵌段。聚醯亞胺藉由具有嵌段結構而顯示出低的熱膨脹率。聚醯亞胺藉由具有烴基 (X)，而顯示出低的介電常數且低的介電損耗角正切。進而，聚醯亞胺藉由具有烴基 (X)，而存在顯示出低的吸水率的傾向。

【0179】 就獲得優異的絕緣性的觀點而言，聚醯亞胺的相對介電常數例如為 3.5 以下、3.0 以下、或 2.5 以下。聚醯亞胺的相對介

電常數並無特別限定，例如為 2.0 以上。關於相對介電常數(Dk)，可使用聚醯亞胺膜（例如厚度 25 μm ），利用空腔諧振器法（TE 模式）在頻率 10 GHz、測定溫度 25°C 的條件下進行測定。相對介電常數（Dk）可為如下的值、即，將聚醯亞胺膜充分乾燥後，在溫度 23°C、相對濕度 50%的環境下靜置 24 小時後立即測定而求出的值。

【0180】就抑制傳輸損耗的觀點而言，聚醯亞胺的介電損耗角正切例如為 0.0100 以下、0.0050 以下、或 0.0020 以下。聚醯亞胺的介電損耗角正切並無特別限定，例如為 0.0005 以上。關於介電損耗角正切（Df），可使用聚醯亞胺膜（例如厚度 25 μm ），利用空腔諧振器法（TE 模式）在頻率 10 GHz、測定溫度 25°C 的條件下進行測定。介電損耗角正切（Df）可為如下的值、即，將聚醯亞胺膜充分乾燥後，在溫度 23°C、相對濕度 50%的環境下靜置 24 小時後立即測定而求出的值。

【0181】就獲得優異的耐熱性的觀點而言，聚醯亞胺的熱膨脹率（熱膨脹係數（Coefficient of Thermal Expansion，CTE））例如為 80 ppm/K 以下、50 ppm/K 以下、或 20 ppm/K 以下。對於聚醯亞胺的熱膨脹率，例如考慮到將聚醯亞胺膜黏貼於其他材料來使用的情況，則為 -5 ppm/K 以上、0 ppm/K 以上、10 ppm/K 以上、或 15 ppm/K 以上。關於熱膨脹率（ppm/K），可對使用聚醯亞胺膜（例如厚度 25 μm ），利用熱機械分析裝置在升溫速度 10°C/分鐘的條件下測定出的 30°C ~ 200°C 的平均線熱膨脹係數（ppm/°C）進行換

算而求出。熱膨脹率例如可為 70 ppm/K 以下、60 ppm/K 以下、40 ppm/K 以下、或 30 ppm/K 以下。

【0182】就成形體的耐熱性的觀點而言，聚醯亞胺的玻璃轉移溫度（T_g）例如為 200℃ 以上、250℃ 以上或 300℃ 以上。聚醯亞胺的玻璃轉移溫度（T_g）並無特別限制，例如為 600℃ 以下。關於玻璃轉移溫度，可作為如下的溫度、即，與使用聚醯亞胺膜（例如厚度 25 μm）、利用熱機械分析裝置在升溫速度 10℃/分鐘的條件下測定出的 30℃～200℃ 的線熱膨脹係數曲線中的拐點對應的溫度（℃）而求出。

【0183】就防止吸濕引起的介電特性的變化的觀點而言，聚醯亞胺的吸水率例如為 1.0%以下、0.5%以下、或 0.3%以下。聚醯亞胺的吸水率並無特別限制，例如為 0.0%以上。關於吸水率（%），可在使聚醯亞胺膜（例如厚度 25 μm、寬度 70 mm、長度 70 mm）乾燥後，根據在 23℃ 的水中浸漬 24 小時前後的重量，使用下述計算式而算出。

吸水率（%）＝（吸水後的聚醯亞胺膜的重量-吸水前的聚醯亞胺膜的重量）/吸水前的聚醯亞胺膜的重量×100

【0184】更具體而言，關於聚醯亞胺的相對介電常數、介電損耗角正切、熱膨脹率、玻璃轉移溫度、及吸水率，可分別按照實施例中記載的方法製作聚醯亞胺膜，使用所製作的聚醯亞胺膜按照

實施例中記載的方法進行測定。

【0185】 <成形體、絕緣體、耐熱絕緣體>

在本發明的幾個實施方式中，成形體、絕緣體、及耐熱絕緣體可使用所述任一實施方式的嵌段共聚物、材料或組成物而獲得，或者包含所述實施方式的聚醯亞胺。較佳為絕緣體的相對介電常數為 3.5 以下，介電損耗角正切為 0.0100 以下。較佳為耐熱絕緣體的相對介電常數為 3.5 以下，介電損耗角正切為 0.0100 以下，熱膨脹率為 80 ppm/K 以下。

【0186】 對成形體、絕緣體、及耐熱絕緣體的形狀並無特別限制，可為適合用途的形狀。例如，可為膜、板、薄膜、層等的形狀。成形體、絕緣體、及耐熱絕緣體可用於各種電子零件及機械零件。

【0187】 <印刷基板>

在本發明的幾個實施方式中，印刷基板可使用所述任一實施方式的嵌段共聚物、材料、或組成物而獲得，或者包含所述實施方式的聚醯亞胺、成形體、絕緣體、或耐熱絕緣體。作為本發明的實施方式的印刷基板的傳輸損耗小、且耐熱性優異。

【0188】 作為印刷基板的例子，可列舉印刷配線板以及印刷電路板。作為印刷基板的例子，可列舉柔性基板以及剛性基板。作為印刷基板的例子，可列舉：單面基板、雙面基板、及多層基板。例如，該些基板的材料、保護膜、絕緣層等使用嵌段共聚物而獲得，或者包含聚醯亞胺等。

【0189】 作為柔性基板的例子，可列舉包括基膜、且基膜使用嵌

段共聚物而獲得或者包含聚醯亞胺等的基板。作為柔性基板的另一例，可列舉包括基膜以及形成於基膜上的耐熱絕緣層、且至少耐熱絕緣層使用嵌段共聚物而獲得或者包含聚醯亞胺等的基板。

【0190】 <實施方式的例子>

以下列舉本發明的實施方式的例子。本發明並不限定於以下的實施方式。

[1] 一種嵌段共聚物，包含聚醯亞胺嵌段（BI）以及聚醯胺酸嵌段（BA），且包含具有基（X）的結構單元（X），

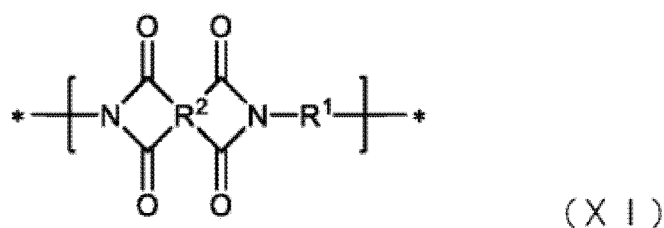
所述基（X）包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上。

[2] 一種嵌段共聚物，包含聚醯亞胺嵌段（BI）以及聚醯胺酸嵌段（BA），且

包含選自由下述式（XI）所表示的結構單元及下述式（XA）所表示的結構單元所組成的群組中的至少一種。

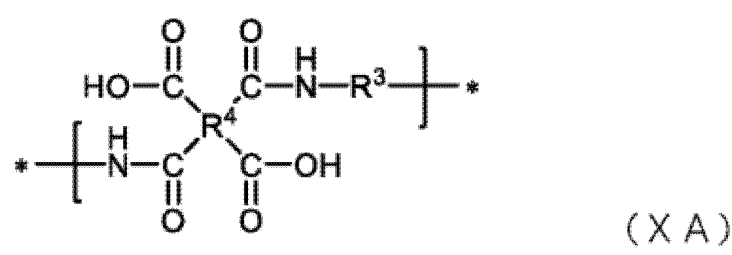
或者，一種嵌段共聚物，滿足所述[1]與[2]。

[化 19]



(式中， R^1 及 R^2 分別獨立地表示有機基， R^1 及 R^2 的至少一者為包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上的基 (X))

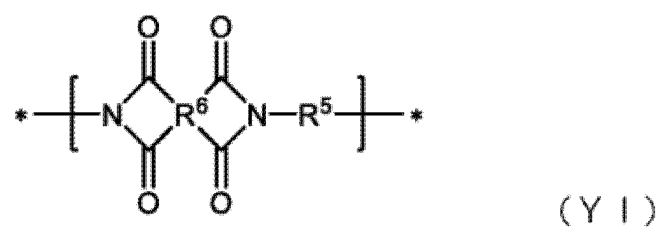
[化 20]



(式中， R^3 及 R^4 分別獨立地表示有機基， R^3 及 R^4 的至少一者為包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上的基 (X))。

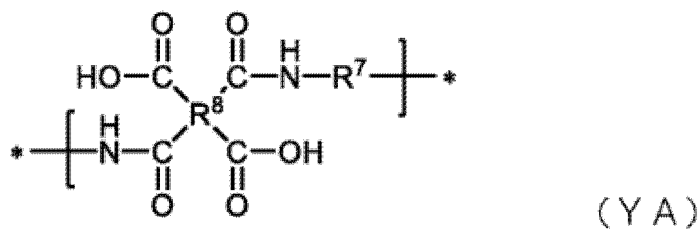
[3] 如所述[2]所述的嵌段共聚物，更包含選自由下述式(YI)所表示的結構單元及下述式(YA)所表示的結構單元所組成的群組中的至少一種，

[化 21]



(式中， R^5 及 R^6 分別獨立地表示有機基 (Y)，有機基 (Y) 為不相當於所述基 (X) 的有機基)

[化 22]



(式中， R^7 及 R^8 分別獨立地表示有機基 (Y)，有機基 (Y) 為不相當於所述基 (X) 的有機基)。

[4] 如所述[3]所述的嵌段共聚物，其中以 $R^1 \sim R^8$ 的合計質量為基準，所述基 (X) 的含有率為 5 質量%~70 質量%。

[5] 如所述[3]或[4]所述的嵌段共聚物，其中所述式 (YI) 及所述式 (YA) 中，所述有機基 (Y) 包含芳香族烴基。

[6] 如所述[3]至[5]中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述聚醯胺酸嵌段 (BA) 包含所述式 (YA) 所表示的結構單元。

[7] 一種嵌段共聚物，包含聚醯亞胺嵌段 (BI) 以及聚醯胺酸嵌段 (BA)，且

具有源自二胺或二異氰酸酯的結構、以及源自四羧酸二酐的結構，

所述源自二胺或二異氰酸酯的結構及所述源自四羧酸二酐的

結構中的至少一者包含具有基（X）的結構，所述基（X）包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上。

或者，一種嵌段共聚物，滿足所述[1]與[7]、所述[2]與[7]、或所述[1]、[2]、以及[7]。

[8] 如所述[7]所述的嵌段共聚物，其中以所述源自二胺或二異氰酸酯的結構與所述源自四羧酸二酐的結構的合計質量為基準，所述具有基（X）的結構的含有率為 3 質量%~60 質量%。

[9] 如所述[7]或[8]所述的嵌段共聚物，其中所述源自二胺或二異氰酸酯的結構包括源自具有所述基（X）的二胺或二異氰酸酯的結構、以及源自具有芳香族烴基的二胺或二異氰酸酯的結構。

[10] 如所述[9]所述的嵌段共聚物，其中所述聚醯胺酸嵌段（BA）中所含的所述源自二胺或二異氰酸酯的結構包含所述源自具有芳香族烴基的二胺或二異氰酸酯的結構。

[11] 如所述[1]至[10]中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述至少一個非芳香族烴基為飽和脂肪族烴基、不飽和脂肪族烴基、飽和脂環式烴基、不飽和脂環式烴基或者為包含選自該些的兩種以上的基。

[12] 如所述[1]至[11]中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述基（X）為碳數 9 以上的飽和脂肪族烴基、碳數 9 以上的不飽和脂肪族烴基、碳數 9 以上的飽和脂環式烴基、碳數 9 以上的不飽和脂環式烴基或者為包含選自飽和脂肪族烴基、不飽和脂肪族烴基、

飽和脂環式烴基、及不飽和脂環式烴基中的兩種以上的碳數 9 以上的基。

[13] 如所述[1]至[12]中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述基（X）包含飽和脂環式烴基。

[14] 如所述[1]至[13]中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述基（X）包含碳數 6 以上的直鏈狀的飽和脂肪族烴基。

[15] 如所述[1]至[14]中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述碳數為 12 以上。

[16] 如所述[1]至[15]中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述碳數為 28 以上。

[17] 如所述[1]至[16]中任一項所述的嵌段共聚物，其中僅所述聚醯亞胺嵌段（BI）及所述聚醯胺酸嵌段（BA）中的任一者包含所述基（X）。

[18] 如所述[1]至[16]中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述聚醯亞胺嵌段（BI）及所述聚醯胺酸嵌段（BA）均包含所述基（X）。

[19] 如所述[1]至[18]中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述聚醯亞胺嵌段（BI）的數量平均分子量為 500～10,000。

[20] 如所述[1]至[19]中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述聚醯胺酸嵌段（BA）的數量平均分子量為 500～30,000。

[21] 一種嵌段共聚物的製造方法，包括：

使用二胺或二異氰酸酯、以及四羧酸二酐而獲得聚醯亞胺（PI）；

使用二胺、以及四羧酸二酐而獲得聚醯胺酸（PA）；以及
使用所述聚醯亞胺（PI）、以及所述聚醯胺酸（PA）而獲得嵌
段共聚物，

選自由用於獲得所述聚醯亞胺（PI）的二胺或二異氰酸酯、
及四羧酸二酐、以及用於獲得所述聚醯胺酸（PA）的二胺及四羧
酸二酐所組成的群組中的至少一種包含具有基（X）的化合物，所
述基（X）包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴
基的合計碳數為 9 以上。

或者，一種嵌段共聚物的製造方法，滿足所述[1]、[2]、及[7]
中的任一者以上、以及[21]。

[22] 一種絕緣材料，含有如所述[1]至[20]中任一項所述的嵌
段共聚物。

[23] 一種耐熱絕緣材料，含有如所述[1]至[20]中任一項所述
的嵌段共聚物。

[24] 一種組成物，含有如所述[1]至[20]中任一項所述的嵌段
共聚物、以及溶媒。

[25] 一種絕緣體用組成物，含有如所述[1]至[20]中任一項所
述的嵌段共聚物或如所述[22]所述的絕緣材料、以及溶媒。

[26] 一種耐熱絕緣體用組成物，含有如所述[1]至[20]中任一
項所述的嵌段共聚物或如所述[23]所述的耐熱絕緣材料、以及溶
媒。

[27] 一種印刷基板用組成物，含有如所述[1]至[20]中任一項

所述的嵌段共聚物、如所述[22]所述的絕緣材料、或如所述[23]所述的耐熱絕緣材料、以及溶媒。

[28] 一種聚醯亞胺，使用如所述[1]至[20]中任一項所述的嵌段共聚物、或如所述[24]所述的組成物而獲得。

[29] 一種成形體，使用如所述[1]至[20]中任一項所述的嵌段共聚物、如所述[22]所述的絕緣材料、如所述[23]所述的耐熱絕緣材料、或如所述[24]至[27]中任一項所述的組成物而獲得，或者包含如所述[28]所述的聚醯亞胺。

[30] 一種絕緣體，使用如所述[1]至[20]中任一項所述的嵌段共聚物、如所述[22]所述的絕緣材料、如所述[23]所述的耐熱絕緣材料、或如所述[24]至[27]中任一項所述的組成物而獲得，或者包含如所述[28]所述的聚醯亞胺。

[31] 如所述[30]所述的絕緣體，其中相對介電常數為 3.5 以下，介電損耗角正切為 0.0100 以下。

[32] 一種耐熱絕緣體，使用如所述[1]至[20]中任一項所述的嵌段共聚物、如所述[22]所述的絕緣材料、如所述[23]所述的耐熱絕緣材料、或如所述[24]至[27]中任一項所述的組成物而獲得，或者包含如所述[28]所述的聚醯亞胺。

[33] 如所述[32]所述的耐熱絕緣體，其中相對介電常數為 3.5 以下，介電損耗角正切為 0.0100 以下，熱膨脹率為 80 ppm/K 以下。

[34] 一種印刷基板，使用如所述[1]至[20]中任一項所述的嵌段共聚物、如所述[22]所述的絕緣材料、如所述[23]所述的耐熱絕

緣材料、或如所述[24]至[27]中任一項所述的組成物而獲得，或者包含如所述[28]所述的聚醯亞胺、如所述[29]所述的成形體、如所述[30]或[31]所述的絕緣體、或如所述[32]或[33]所述的耐熱絕緣體。

【0191】 [35] 如所述[1]至[34]中任一項的實施方式，其中所述嵌段共聚物包含選自由：由所述式（XI）表示、 R^1 為包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 12 以上的基（X）的結構單元，以及由所述式（XA）表示、 R^3 為包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 12 以上的基（X）的結構單元所組成的群組中的至少一種。

[36] 如所述[1]至[35]中任一項的實施方式，其中所述源自二胺或二異氰酸酯的結構包含具有碳數為 12 以上的基（X）的結構。

[37] 如所述[1]至[36]中任一項的實施方式，其中所述基（X）中所含的飽和脂肪族烴基與不飽和脂肪族烴基的合計碳數大於所述基（X）中所含的飽和脂環式烴基與不飽和脂環式烴基的合計碳數。

[38] 如所述[1]至[37]中任一項的實施方式，其中所述基（X）不包含芳香族烴基以及芳香族雜環化合物基。

[39] 如所述[1]至[38]中任一項的實施方式，其中所述碳數為 16 以上。

【0192】 本申請案的揭示與在 2023 年 5 月 1 日提出申請的日本專利 PCT/JP2023/017047 中記載的主題相關，將其全部揭示內容藉

由參照而引用於此。

實施例

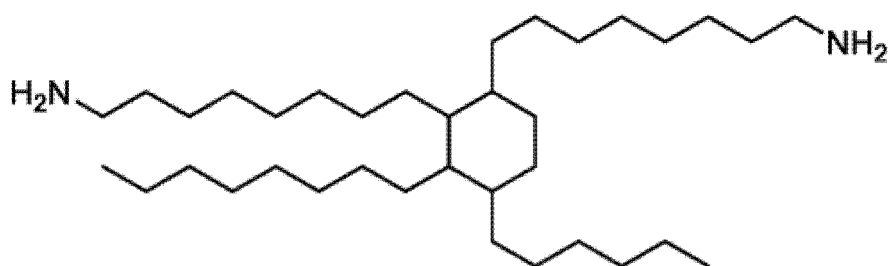
【0193】 藉由實施例對本發明的實施方式進行具體說明。但本發明的實施方式並不限定於以下的實施例。

【0194】 <聚醯亞胺（PI）及聚醯胺酸（PA）的合成>

[聚醯亞胺（PI-1）]

將二聚物二胺（「普利阿敏（PRIAMINE）1075」、日本禾大（Croda Japan）股份有限公司、包含下述式所表示的二聚物二胺）（以下稱為「DDA」）62.3 g（0.12 莫耳）溶解於二甲基乙醯胺 400.0 g 及甲苯 20.0 g 中，獲得二胺溶液。向二胺溶液中加入均苯四甲酸二酐（pyromellitic dianhydride）（以下稱為「PMDA」）29.0 g（0.13 莫耳），使其反應直至成為均勻的透明溶液。反應是將溶液在 50℃ 以下攪拌 1 小時以上來進行。然後，將透明溶液在 180℃ 下攪拌 4 小時以上的同時進行脫水熱醯亞胺化反應，獲得末端具有 PMDA 來源的酸酐結構的聚醯亞胺（PI-1）的溶液（清漆）。聚醯亞胺（PI-1）的數量平均分子量為 6,100。

【0195】 [化 23]



【0196】 [聚醯亞胺 (PI-2) ~ 聚醯亞胺 (PI-9)]

使用表 2 所示的二胺及四羧酸二酐，除此以外，與聚醯亞胺 (PI-1) 同樣地操作，獲得聚醯亞胺 (PI-2) ~ 聚醯亞胺 (PI-9) 的溶液。

【0197】 [聚醯胺酸 (PA-1)]

將對苯二胺 (p-phenylenediamine) (以下稱為「PPD」) 32.6 g (0.30 莫耳) 溶解於二甲基乙醯胺 485.6 g 中，獲得二胺溶液。向二胺溶液中加入 3,3',4,4'- 聯苯四羧酸二酐 (3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride) (以下稱為「BPDA」) 84.9 g (0.29 莫耳) 進行反應，獲得末端具有 PPD 來源的胺結構的聚醯胺酸 (聚醯亞胺前驅物) (PA-1) 的溶液。反應是將溶液在 50℃ 以下攪拌 8 小時以上來進行。聚醯胺酸 (PA-1) 的數量平均分子量為 9,100。

【0198】 [聚醯胺酸 (PA-2) ~ 聚醯胺酸 (PA-9)]

使用表 2 所示的二胺及四羧酸二酐及作為溶媒的二甲基乙醯胺以及 N-甲基-2-吡咯啉酮，除此以外，與聚醯胺酸 (PA-1) 同樣地操作，獲得聚醯胺酸 (PA-2) ~ 聚醯胺酸 (PA-9) 的溶液。

【0199】 <嵌段共聚物 (嵌段聚醯胺酸醯亞胺) 的合成>

[實施例 1]

將聚醯亞胺 (PI-1) 的溶液 506.5 g 與聚醯胺酸 (PA-1) 的溶液 603.1 g 混合使其反應，獲得嵌段聚醯胺酸醯亞胺 1 的清漆。反

應是將溶液在 100℃ 以下攪拌 1 小時以上來進行。嵌段聚醯胺酸醯亞胺 1 的數量平均分子量為 25,240。以清漆的質量為基準，嵌段聚醯胺酸醯亞胺 1 的濃度為 19.5 質量%。清漆是含有嵌段共聚物以及溶媒的組成物。

【0200】 [實施例 2～實施例 9]

使用表 2 所示的聚醯亞胺及聚醯胺酸的溶液，除此以外，與實施例 1 同樣地操作，獲得嵌段聚醯胺酸醯亞胺 2～嵌段聚醯胺酸醯亞胺 9 的清漆。

【0201】 <聚醯胺酸的合成>

[比較例 1]

將 4,4'-二胺基二苯醚（4,4'-diaminodiphenyl ether）（以下稱為「ODA」）76.6 g（0.38 莫耳）溶解於二甲基乙醯胺 640.0 g 中，獲得二胺溶液。向二胺溶液中加入均苯四甲酸二酐（以下稱為「PMDA」）81.8 g（0.38 莫耳）進行反應，獲得聚醯胺酸（聚醯亞胺前驅物）的溶液。反應是將溶液在 50℃ 以下攪拌 8 小時以上來進行。

【0202】 [比較例 2～比較例 6]

使用表 3 所示的二胺及四羧酸二酐，除此以外，與比較例 1 同樣地操作，獲得聚醯胺酸 2～聚醯胺酸 6 的清漆。

【0203】 表 2 及表 3 中示出聚醯亞胺及聚醯胺酸的合成中使用的二胺及四羧酸二酐、與嵌段聚醯胺酸醯亞胺的合成中使用的聚醯亞胺及聚醯胺酸的種類及量。另外，表 2 及表 3 中示出聚醯亞胺

及聚醯胺酸的數量平均分子量。數量平均分子量按照下述方法測定。

【0204】 表 2 及表 3 中的縮寫的含義如以下所示。

- PMDA：均苯四甲酸二酐
- BTDA：3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐
- BPDA：3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐
- DDA：二聚物二胺
- NBDA：雙(胺基甲基)降冰片烷
- ODA：4,4'-二胺基二苯醚
- PPD：對苯二胺
- BODA：4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯

【0205】 [表 2]

				實施例 1		實施例 2		實施例 3		實施例 4		實施例 5		實施例 6		實施例 7		實施例 8		實施例 9	
				質量 (g)	含有率 (質量 %)	質量 (g)	含有率 (質量 %)	質量 (g)	含有率 (質量 %)	質量 (g)	含有率 (質量 %)	質量 (g)	含有率 (質量 %)	質量 (g)	含有率 (質量 %)	質量 (g)	含有率 (質量 %)	質量 (g)	含有率 (質量 %)	質量 (g)	含有率 (質量 %)
聚 醯 胺 嵌 段	酸 酐	PMDA	有 機 基 (Y)	29.0	13.9	29.0	14.2	8.7	9.0	36.5	19.6	17.6	17.8								
		BTDA	有 機 基 (Y)											28.5	17.8	35.6	22.3	42.8	26.7	35.6	28.5
	二 胺	DDA	基 (X)	62.3	29.9	62.3	30.5	16.0	16.5					35.5	22.2	44.4	27.7	53.2	33.3	44.4	35.4
		NBDA	基 (X)									10.9	11.1								
		ODA	有 機 基 (Y)							30.2	16.2										
	數量平均分子量			約 6000		約 6000		約 3000		約 4000		約 3000		約 3000		約 3000		約 3000		約 3000	
聚 醯 胺 嵌 段	酸 酐	BPDA	有 機 基 (Y)	84.9	40.6	73.4	35.9	47.0	48.5	77.7	41.7	45.5	46.2	38.7	24.2	30.7	19.2	22.7	14.2	30.7	24.5
		DDA	基 (X)			14.0	6.9	9.0	9.3	14.9	8.0	8.7	8.8								
	二 胺	PPD	有 機 基 (Y)	32.6	15.6	25.5	12.5	16.4	16.9	27.0	14.5	15.8	16.1							14.5	11.6
		BODA	有 機 基 (Y)											57.3	35.8	49.3	30.8	41.3	25.8		
	數量平均分子量			約 9000		約 9000		約 9000		約 9000		約 9000		約 4000		約 2500		約 2000		約 2000	
聚 醯 胺 嵌 段	數量平均分子量			25240		25160		24800		24320		24160		63970		56180		61990		63630	
聚 醯 胺	相對介電常數 (Dk)			3.0		3.0		2.8		2.6		2.8		3.1		3.0		2.9		2.9	
	介電損耗角正切 (Df)			0.0062		0.0018		0.0015		0.0028		0.0084		0.0022		0.0020		0.0017		0.0029	
	線膨脹係數 (ppm/K)			-2.2		24		21		31		18		39		58		60		7	
	吸水率 (%)			0.4		0.3		0.5		0.8		0.8		0.4		0.3		0.2		0.3	
	玻璃轉移溫度 (℃)			370		383		392		382		367		394		383		355		379	

【0206】 [表 3]

				比較例 1		比較例 2		比較例 3		比較例 4		比較例 5		比較例 6	
				質量 (g)	含有率 (質量%)	質量 (g)	含有率 (質量%)	質量 (g)	含有率 (質量%)	質量 (g)	含有率 (質量%)	質量 (g)	含有率 (質量%)	質量 (g)	含有率 (質量%)
聚 醯 胺 酸	酸 酐	PMDA	有機基(Y)	81.8	51.6			45.4	28.5			91.8	58.1	0.3	10.4
		BPDA	有機基(Y)			114.7	72.7			103.7	65.7			1.3	43.4
	二 胺	DDA	基(X)					113.7	71.5	19.2	12.2			0.9	30.6
		NBDA	基(X)									66.3	41.9		
		ODA	有機基(Y)	76.6	48.4										
		PPD	有機基(Y)			43.0	27.3			35.0	22.2			0.5	15.5
	數量平均分子量			20900		20100		37700		22300		18600		25200	
聚 醯 亞 胺	相對介電常數 (Dk)			3.4		3.6		2.4		3.4		3.1		2.9	
	介電損耗角正切 (Df)			0.0164		0.0020		0.0018		0.0017		0.0184		0.0013	
	線膨脹係數 (ppm/K)			38		9.1		429		19		64		74	
	吸水率 (%)			1.5		1.4		0.1		0.5		1.9		0.1	
	玻璃轉移溫度 (℃)			385		420		72		410		295		368	

【0207】（數量平均分子量）

數量平均分子量（ M_n ）藉由凝膠滲透層析術（GPC）進行測定，使用標準聚苯乙烯的校準曲線進行換算。校準曲線使用標準聚苯乙烯的 5 個樣品組（「TSK 標準聚苯乙烯（standard POLYSTYRENE）」、東曹股份有限公司製造）以 3 次式近似。GPC 的條件如以下所示。

GPC 裝置：高速 GPC 裝置 HLC-8320GPC（東曹股份有限公司製造）

檢測器：紫外吸光檢測器 UV-8320（東曹股份有限公司製造）

管柱：吉爾帕（Gelpack）GL-S300MDT-5（共 2 根）（力森諾科（Resonac）股份有限公司製造）

洗脫液：THF/DMF=1/1（容積比）+LiBr（0.06 mol/L）+H₃PO₄（0.06 mol/L）

流量：1 mL/分鐘

管柱尺寸：8 mm I.D.×300 mm

試樣濃度：5 mg/1 mL

注入量：5 μ L

測定溫度：40℃

【0208】＜膜的製作＞

[實施例 1]

使用所獲得的清漆（組成物），按照以下順序來製作膜。

利用丙酮對市售的玻璃基板的表面進行脫脂，使用帶有膜厚

調整功能的膜塗敷器以使醯亞胺化後的膜厚成為 25 μm 的方式塗佈嵌段聚醯胺酸醯亞胺 1 的清漆。並使用加熱板 (hot plate) 在 80℃ 下將所塗佈的清漆預乾燥 60 分鐘，形成嵌段聚醯胺酸醯亞胺 1 的層。接下來，使用惰性氣體烘箱，在氮氣環境下在 350℃ 下對嵌段聚醯胺酸醯亞胺 1 的層加熱 1 小時，獲得嵌段聚醯亞胺 1 的膜。將形成有膜的玻璃基板在溫水中浸漬 15 分鐘左右後，將膜自玻璃基板上剝離。

【0209】 [實施例 2～實施例 9 及比較例 1～比較例 6]

將嵌段聚醯胺酸醯亞胺 1 的清漆變更為實施例 2～實施例 9 及比較例 1～比較例 6 的清漆，除此以外，利用與所述相同的方法獲得膜。

【0210】 < 膜的評價 >

按照以下方法，對使用實施例 1～實施例 9 及比較例 1～比較例 6 的清漆製作的膜的特性進行評價。將評價結果示於表 2 及表 3。關於拉伸強度、拉伸彈性係數、及斷裂伸長率，實施例 1～實施例 9 均顯示出良好的結果。

【0211】 (相對介電常數及介電損耗角正切)

將膜切成 60 mm×60 mm 尺寸，在 125℃ 下進行 1 小時乾燥處理後，在溫度 23℃、相對濕度 50% 的條件下放置 24 小時。在放置後，立即利用空腔諧振器法 (TE 模式) 測定膜的介電特性 (相對介電常數 D_k 及介電損耗角正切 D_f)。測定中使用安立 (ANRITSU) 股份有限公司製造的「MS46122B」。條件設為頻率 10 GHz、測定

溫度 25℃。

【0212】（線熱膨脹係數（熱膨脹率）及玻璃轉移溫度）

將膜切成寬 4 mm、長 25 mm，製作試驗片。測定中使用熱機械分析裝置（「TMA7100」、日立高科技科學（Hitachi High-Tech Science）股份有限公司製造）。針對試驗片，在卡盤間距離 10 mm，荷重 10 g 的條件下，利用拉伸法以 10℃/分鐘的速度自室溫升溫至 350℃ 後，以 10℃/分鐘的速度冷卻至 30℃。再次以 10℃/分鐘的速度升溫，算出自 30℃ 至 200℃ 的平均線熱膨脹係數（ppm/℃），將所獲得的值作為線熱膨脹係數（ppm/K）。另外，將與線熱膨脹係數曲線的拐點對應的溫度設為玻璃轉移溫度（℃）。

【0213】（吸水率）

將膜切成寬 70 mm、長 70 mm 的尺寸，製作試驗片。將試驗片在 125℃ 下乾燥處理 1 小時後，測定試驗片的重量。接下來，將試驗片在 23℃ 的水中浸漬 24 小時後，將試驗片自水中取出，將表面的水完全除去。取出後 1 分鐘後測定試驗片的重量，求出試驗前後的重量的增加量。基於下述式算出吸水率。

吸水率（%）=（吸水後的試驗片的重量-吸水前的試驗片的重量）/吸水前的試驗片的重量×100

【0214】（拉伸強度、拉伸彈性係數、及斷裂伸長率）

將膜切成寬 10 mm、長 60 mm 的尺寸，製作試驗片。在以下

的測定條件下進行拉伸試驗，將拉伸試驗中施加的最大拉伸應力作為拉伸強度（MPa）。斷裂伸長率（%）藉由將直至斷裂的試驗片的伸長量除以卡盤間距離 20 mm 而算出。另外，由應力上升初期的彈性變形區域的斜率算出楊氏模量（MPa），將所獲得的值作為拉伸彈性係數（MPa）。其他的詳細條件及算出方法依照國際標準（國際標準組織（International Standardization Organization, ISO）5271（1993）進行。

裝置名：島津製作所股份有限公司製造的「奧托古拉夫（AUTOGRAPH）AGS-100NG」（商品名）

試驗速度：5 mm/min

卡盤間距離：20 mm

試驗片尺寸：寬 10 mm、長 60 mm

設定溫度：室溫（25℃）

【符號說明】

【0215】

無

【發明申請專利範圍】

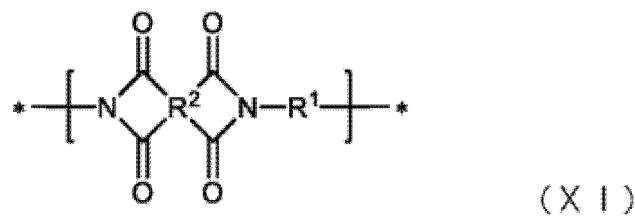
【請求項1】 一種嵌段共聚物，包含聚醯亞胺嵌段（BI）以及聚醯胺酸嵌段（BA），且包含具有基（X）的結構單元（X），

所述基（X）包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上。

【請求項2】 一種嵌段共聚物，包含聚醯亞胺嵌段（BI）以及聚醯胺酸嵌段（BA），且

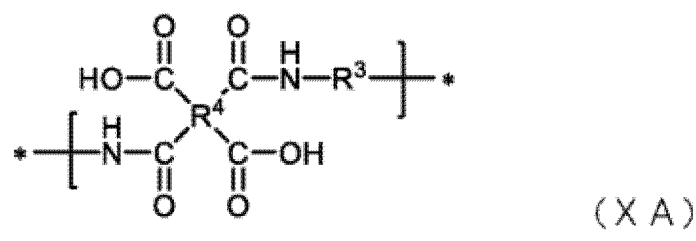
包含選自由下述式（XI）所表示的結構單元及下述式（XA）所表示的結構單元所組成的群組中的至少一種，

[化 1]



（式中，R¹ 及 R² 分別獨立地表示有機基，R¹ 及 R² 的至少一者為包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上的基（X））

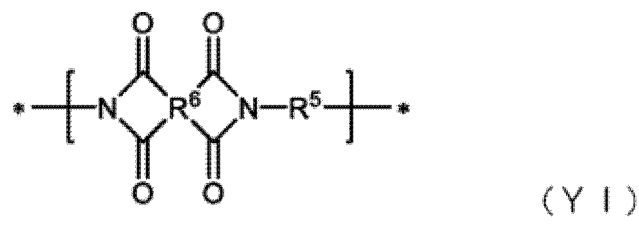
[化 2]



（式中， R^3 及 R^4 分別獨立地表示有機基， R^3 及 R^4 的至少一者為包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上的基（X））。

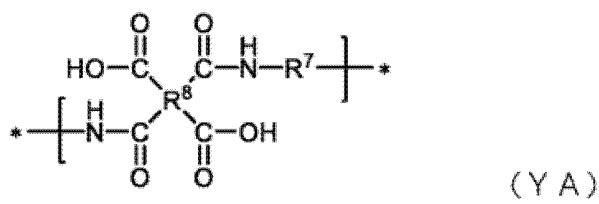
【請求項3】 如請求項 2 所述的嵌段共聚物，更包含選自由下述式（YI）所表示的結構單元及下述式（YA）所表示的結構單元所組成的群組中的至少一種，

[化 3]



（式中， R^5 及 R^6 分別獨立地表示有機基（Y），有機基（Y）為不相當於所述基（X）的有機基）

[化 4]



(式中，R⁷及 R⁸分別獨立地表示有機基 (Y)，有機基 (Y) 為不相當於所述基 (X) 的有機基)。

【請求項4】 如請求項 3 所述的嵌段共聚物，其中以 R¹~R⁸ 的合計質量為基準，所述基 (X) 的含有率為 5 質量%~70 質量%。

【請求項5】 如請求項 3 或 4 所述的嵌段共聚物，其中所述式(YI)及所述式 (YA) 中，所述有機基 (Y) 包含芳香族烴基。

【請求項6】 如請求項 5 所述的嵌段共聚物，其中所述聚醯胺酸嵌段 (BA) 包含所述式 (YA) 所表示的結構單元。

【請求項7】 一種嵌段共聚物，包含聚醯亞胺嵌段 (BI) 以及聚醯胺酸嵌段 (BA)，且

具有源自二胺或二異氰酸酯的結構、以及源自四羧酸二酐的結構，

所述源自二胺或二異氰酸酯的結構及所述源自四羧酸二酐的結構中的至少一者包含具有基 (X) 的結構，所述基 (X) 包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上。

【請求項8】 如請求項 7 所述的嵌段共聚物，其中以所述源自二胺或二異氰酸酯的結構與所述源自四羧酸二酐的結構的合計質量

為基準，所述具有基(X)的結構的含有率為 3 質量%～60 質量%。

【請求項9】 如請求項 7 或 8 所述的嵌段共聚物，其中所述源自二胺或二異氰酸酯的結構包括源自具有所述基(X)的二胺或二異氰酸酯的結構、以及源自具有芳香族烴基的二胺或二異氰酸酯的結構。

【請求項10】 如請求項 9 所述的嵌段共聚物，其中所述聚醯胺酸嵌段(BA)中所含的所述源自二胺或二異氰酸酯的結構包含所述源自具有芳香族烴基的二胺或二異氰酸酯的結構。

【請求項11】 如請求項 1 至 10 中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述至少一個非芳香族烴基為飽和脂肪族烴基、不飽和脂肪族烴基、飽和脂環式烴基、不飽和脂環式烴基或者為包含選自該些的兩種以上的基。

【請求項12】 如請求項 1 至 11 中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述基(X)為碳數 9 以上的飽和脂肪族烴基、碳數 9 以上的不飽和脂肪族烴基、碳數 9 以上的飽和脂環式烴基、碳數 9 以上的不飽和脂環式烴基或者為包含選自飽和脂肪族烴基、不飽和脂肪族烴基、飽和脂環式烴基、及不飽和脂環式烴基中的兩種以上的碳數 9 以上的基。

【請求項13】 如請求項 1 至 12 中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述基(X)包含飽和脂環式烴基。

【請求項14】 如請求項 1 至 13 中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述基(X)包含碳數 6 以上的直鏈狀的飽和脂肪族烴基。

【請求項15】 如請求項 1 至 14 中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述碳數為 12 以上。

【請求項16】 如請求項 1 至 15 中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述碳數為 28 以上。

【請求項17】 如請求項 1 至 16 中任一項所述的嵌段共聚物，其中僅所述聚醯亞胺嵌段（BI）及所述聚醯胺酸嵌段（BA）中的任一者包含所述基（X）。

【請求項18】 如請求項 1 至 16 中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述聚醯亞胺嵌段（BI）及所述聚醯胺酸嵌段（BA）均包含所述基（X）。

【請求項19】 如請求項 1 至 18 中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述聚醯亞胺嵌段（BI）的數量平均分子量為 500～10,000。

【請求項20】 如請求項 1 至 19 中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述聚醯胺酸嵌段（BA）的數量平均分子量為 500～30,000。

【請求項21】 一種嵌段共聚物的製造方法，包括：

使用二胺或二異氰酸酯、以及四羧酸二酐而獲得聚醯亞胺（PI）；

使用二胺、以及四羧酸二酐而獲得聚醯胺酸（PA）；以及

使用所述聚醯亞胺（PI）、以及所述聚醯胺酸（PA）而獲得嵌段共聚物，

選自由用於獲得所述聚醯亞胺（PI）的二胺或二異氰酸酯、及四羧酸二酐、以及用於獲得所述聚醯胺酸（PA）的二胺及四羧

酸二酐所組成的群組中的至少一種包含具有基 (X) 的化合物，所述基 (X) 包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上。

【請求項22】 一種絕緣材料，含有如請求項 1 至 20 中任一項所述的嵌段共聚物。

【請求項23】 一種耐熱絕緣材料，含有如請求項 1 至 20 中任一項所述的嵌段共聚物。

【請求項24】 一種組成物，含有如請求項 1 至 20 中任一項所述的嵌段共聚物、以及溶媒。

【請求項25】 一種絕緣體用組成物，含有如請求項 1 至 20 中任一項所述的嵌段共聚物或如請求項 22 所述的絕緣材料、以及溶媒。

【請求項26】 一種耐熱絕緣體用組成物，含有如請求項 1 至 20 中任一項所述的嵌段共聚物或如請求項 23 所述的耐熱絕緣材料、以及溶媒。

【請求項27】 一種印刷基板用組成物，含有如請求項 1 至 20 中任一項所述的嵌段共聚物、如請求項 22 所述的絕緣材料、或如請求項 23 所述的耐熱絕緣材料、以及溶媒。

【請求項28】 一種聚醯亞胺，使用如請求項 1 至 20 中任一項所述的嵌段共聚物、或如請求項 24 所述的組成物而獲得。

【請求項29】 一種成形體，使用如請求項 1 至 20 中任一項所述的嵌段共聚物、如請求項 22 所述的絕緣材料、如請求項 23 所

述的耐熱絕緣材料、或如請求項 24 至 27 中任一項所述的組成物而獲得，或者包含如請求項 28 所述的聚醯亞胺。

【請求項30】 一種絕緣體，使用如請求項 1 至 20 中任一項所述的嵌段共聚物、如請求項 22 所述的絕緣材料、如請求項 23 所述的耐熱絕緣材料、或如請求項 24 至 27 中任一項所述的組成物而獲得，或者包含如請求項 28 所述的聚醯亞胺。

【請求項31】 如請求項 30 所述的絕緣體，其中相對介電常數為 3.5 以下，介電損耗角正切為 0.0100 以下。

【請求項32】 一種耐熱絕緣體，使用如請求項 1 至 20 中任一項所述的嵌段共聚物、如請求項 22 所述的絕緣材料、如請求項 23 所述的耐熱絕緣材料、或如請求項 24 至 27 中任一項所述的組成物而獲得，或者包含如請求項 28 所述的聚醯亞胺。

【請求項33】 如請求項 32 所述的耐熱絕緣體，其中相對介電常數為 3.5 以下，介電損耗角正切為 0.0100 以下，熱膨脹率為 80 ppm/K 以下。

【請求項34】 一種印刷基板，使用如請求項 1 至 20 中任一項所述的嵌段共聚物、如請求項 22 所述的絕緣材料、如請求項 23 所述的耐熱絕緣材料、或如請求項 24 至 27 中任一項所述的組成物而獲得，或者包含如請求項 28 所述的聚醯亞胺、如請求項 29 所述的成形體、如請求項 30 或 31 所述的絕緣體、或如請求項 32 或 33 所述的耐熱絕緣體。



【發明摘要】

【中文發明名稱】嵌段共聚物、嵌段共聚物的製造方法、絕緣材料、耐熱絕緣材料、組成物、絕緣體用組成物、耐熱絕緣體用組成物、印刷基板用組成物、聚醯亞胺、成形體、絕緣體、耐熱絕緣體、及印刷基板

【中文】

本揭示是有關於一種嵌段共聚物，其包含聚醯亞胺嵌段(BI)以及聚醯胺酸嵌段(BA)，且包含具有基(X)的結構單元(X)，所述基(X)包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為9以上。

【指定代表圖】無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 嵌段共聚物、嵌段共聚物的製造方法、絕緣材料、耐熱絕緣材料、組成物、絕緣體用組成物、耐熱絕緣體用組成物、印刷基板用組成物、聚醯亞胺、成形體、絕緣體、耐熱絕緣體、及印刷基板

【技術領域】

【0001】 本揭示是有關於一種嵌段共聚物、嵌段共聚物的製造方法、絕緣材料、耐熱絕緣材料、組成物、絕緣體用組成物、耐熱絕緣體用組成物、印刷基板用組成物、聚醯亞胺、成形體、絕緣體、耐熱絕緣體、及印刷基板。

【先前技術】

【0002】 隨著汽車安全駕駛輔助系統（Driving Safety Support System，DSSS）的普及，車載毫米波雷達的需求越來越高。對於車載毫米波雷達用基板的絕緣材料，要求傳輸訊號的損耗小，具有可承受發動機附近的高溫的高耐熱性的樹脂。作為耐熱性優異的絕緣材料，已知有聚醯亞胺（例如專利文獻 1）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 專利文獻 1：國際公開第 2010/113412 號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】 本揭示提供一種可獲得低介電常數、低介電損耗角正切、及低熱膨脹率的聚醯亞胺的嵌段共聚物及其製造方法。另外，本揭示提供顯示出優異的絕緣性、優異的耐熱性、或所述兩者的聚醯亞胺、成形體、絕緣體、耐熱絕緣體、及印刷基板、以及可獲得該些中的任一種的絕緣材料、耐熱絕緣材料、組成物、絕緣體用組成物、耐熱絕緣體用組成物、及印刷基板用組成物。

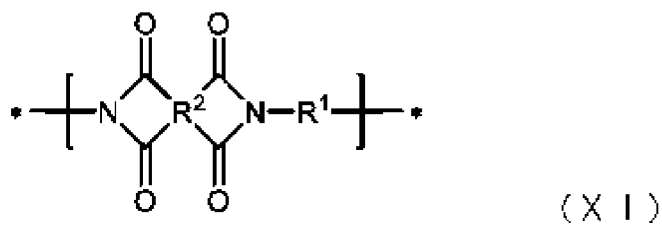
[解決課題之手段]

【0005】 本發明包括以下的實施方式。本發明並不限定於以下的實施方式。

【0006】 一實施方式是有關於一種嵌段共聚物，其包含聚醯亞胺嵌段（BI）以及聚醯胺酸嵌段（BA），且包含具有基（X）的結構單元（X），所述基（X）包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上。

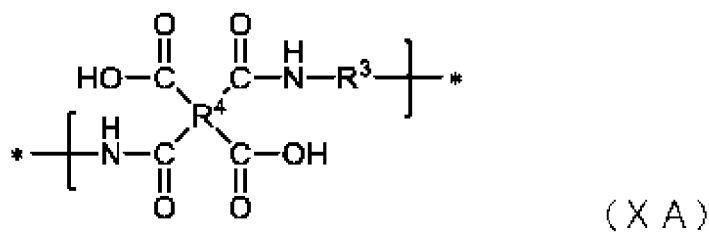
【0007】 另一實施方式是有關於一種嵌段共聚物，其包含聚醯亞胺嵌段（BI）以及聚醯胺酸嵌段（BA），且包含選自由下述式（XI）所表示的結構單元及下述式（XA）所表示的結構單元所組成的群組中的至少一種。

[化 1]



(式中， R^1 及 R^2 分別獨立地表示有機基， R^1 及 R^2 的至少一者為包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上的基 (X))

[化 2]



(式中， R^3 及 R^4 分別獨立地表示有機基， R^3 及 R^4 的至少一者為包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上的基 (X))

【0008】 另一實施方式是有關於一種嵌段共聚物，其包含聚醯亞胺嵌段 (BI) 以及聚醯胺酸嵌段 (BA)，且具有源自二胺或二異氰酸酯的結構、以及源自四羧酸二酐的結構，所述源自二胺或二異氰酸酯的結構及所述源自四羧酸二酐的結構中的至少一者包含具有基 (X) 的結構，所述基 (X) 包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上。

【0009】 另一實施方式是有關於一種嵌段共聚物的製造方法，其包括：使用二胺或二異氰酸酯、以及四羧酸二酐而獲得聚醯亞胺（PI）；使用二胺、以及四羧酸二酐而獲得聚醯胺酸（PA）；以及使用所述聚醯亞胺（PI）、以及所述聚醯胺酸（PA）而獲得嵌段共聚物，選自由用於獲得所述聚醯亞胺的二胺或二異氰酸酯、及四羧酸二酐、以及用於獲得所述聚醯胺酸的二胺及四羧酸二酐所組成的群組中的至少一種具有包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上的基（X）。

【0010】 另一實施方式是有關於一種含有所述任一種嵌段共聚物的絕緣材料及耐熱絕緣材料。

【0011】 另一實施方式是有關於一種含有所述任一種嵌段共聚物或所述任一種材料的組成物、絕緣體用組成物、耐熱絕緣體用組成物、及印刷基板用組成物。

【0012】 另一實施方式是有關於一種使用所述任一種嵌段共聚物、所述任一種材料、或所述任一種組成物而獲得的聚醯亞胺。

【0013】 另一實施方式是有關於一種使用所述任一種嵌段共聚物、所述任一種材料、或所述任一種組成物獲得，或者包含所述聚醯亞胺的成形體、絕緣體、及耐熱絕緣體。

【0014】 另一實施方式是有關於一種印刷基板，所述印刷基板使用所述任一種嵌段共聚物、所述任一種材料、或所述任一種組成物獲得，或者包含所述聚醯亞胺、所述成形體、所述絕緣體或所述耐熱絕緣體。

[發明的效果]

【0015】 根據本揭示，可得到一種可獲得低介電常數、低介電損耗角正切、及低熱膨脹率的聚醯亞胺的嵌段共聚物及其製造方法。另外，根據本揭示，可得到顯示出優異的絕緣性、優異的耐熱性、或所述兩者的聚醯亞胺、成形體、絕緣體、耐熱絕緣體、及印刷基板、以及可獲得該些中的任一種的絕緣材料、耐熱絕緣材料、組成物、絕緣體用組成物、耐熱絕緣體用組成物、及印刷基板用組成物。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0016】 對本發明的實施方式進行說明。本發明並不限定於以下的實施方式。另外，以下的實施方式能夠單獨實施或組合實施。本發明亦包含多個實施方式的組合。

【0017】 在本揭示中階段性記載的數值範圍中，某一數值範圍中記載的上限值或下限值可替換為另一數值範圍的上限值或下限值。另外，本揭示中記載的數值範圍的上限值或下限值可替換為實施例中所示的值。可自本揭示中階段性地記載的上限的數值與下限的數值中分別選擇某一數值，作為階段性的數值範圍。另外，本揭示中記載的上限的數值與下限的數值可替換為實施例中所示的值。

在本揭示中，各成分可包含多種相當的物質。在組成物中存

在多種與各成分相當的物質的情況下，各成分的含有率或含量只要並無特別說明則是指組成物中存在的所述多種物質的總的含有率或含量。

在本揭示中，聚合物中的各結構可包含多種相當的結構。在聚合物中存在多種與各結構相當的結構的情況下，各結構的含有率或含量只要並無特別說明則是指聚合物中存在的所述多種結構的總的含有率或含量。

在本揭示中，對於術語「層」，不僅包括當觀察該層所存在的區域時，形成於該區域整體的層、亦包括僅形成於該區域的一部分的層。對於「膜」亦同樣。

【0018】 <嵌段共聚物>

在本發明的幾個實施方式中，嵌段共聚物包含聚醯亞胺嵌段（BI）以及聚醯胺酸嵌段（BA）。嵌段共聚物包含基（X），所述基（X）包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上。在本揭示中，有時將「包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上的基（X）」簡稱為「基（X）」或「烴基（X）」。

【0019】 聚醯胺酸嵌段（BA）可為藉由醯胺酸鍵閉環而形成為與聚醯亞胺嵌段（BI）不同的聚醯亞胺嵌段（BI-A）的嵌段。嵌段共聚物可更包含與聚醯亞胺嵌段（BI）及聚醯胺酸嵌段（BA）不同的任意嵌段。嵌段共聚物可包含一種或兩種以上的任意嵌段。

【0020】 在本揭示中，嵌段是相同還是不同可根據嵌段中所含的

結構單元來區分。例如，在存在包含於其中一個嵌段且不包含於另一個嵌段的結構單元的情況下，則兩者為不同的嵌段。作為不同的兩種嵌段的組合的例子，可列舉：嵌段 1 包含結構單元 1、嵌段 2 包含結構單元 2 的情況；嵌段 1 包含結構單元 1、嵌段 2 包含結構單元 1 以及結構單元 2 的情況；嵌段 1 包含結構單元 1 以及結構單元 2、嵌段 2 包含結構單元 1 以及結構單元 3 的情況等。此處的說明中所使用的結構單元 1、結構單元 2、以及結構單元 3 為相互不同的結構單元。在本揭示中，各嵌段中所含的結構單元的種類的數量並不限定於 1 或 2，亦可為 3 以上。在本揭示中，嵌段共聚物中所含的嵌段的種類的數量並不限定於 2，亦可為 3 以上。

【0021】 包含聚醯亞胺嵌段（BI）以及聚醯胺酸嵌段（BA）的嵌段共聚物在聚合物鏈中包含醯亞胺鍵（亦稱為「醯亞胺基」）及醯胺酸鍵（亦稱為「醯胺酸結構」或「醯胺酸基」）。烴基（X）可為位於醯亞胺基與醯亞胺基、醯胺酸基與醯胺酸基、或者醯亞胺基與醯胺酸基之間的基。嵌段共聚物可包含一種或兩種以上的烴基（X）。

【0022】 藉由共聚物具有嵌段結構，可獲得熱膨脹率低的聚醯亞胺。藉由嵌段共聚物具有烴基（X），可獲得介電常數低且介電損耗角正切低的聚醯亞胺。進而，藉由嵌段共聚物具有烴基（X），容易獲得吸水率低的聚醯亞胺。

【0023】 [包含結構單元（X）的嵌段共聚物]

在本發明的幾個實施方式中，嵌段共聚物包含聚醯亞胺嵌段

(BI) 以及聚醯胺酸嵌段 (BA)，並且包含具有基 (X) 的結構單元 (X)。在本揭示中，有時將「具有包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上的基 (X) 的結構單元 (X)」簡稱為「結構單元 (X)」。

【0024】 嵌段共聚物亦可包含結構單元 (X) 以外的結構單元。作為結構單元 (X) 以外的結構單元，例如可列舉後述的結構單元 (Y)。結構單元 (Y) 為不具有烴基 (X) 的結構單元。

【0025】 在嵌段共聚物中，僅聚醯亞胺嵌段 (BI) 及聚醯胺酸嵌段 (BA) 中的任一者包含結構單元 (X)，或者聚醯亞胺嵌段 (BI) 及聚醯胺酸嵌段 (BA) 均包含結構單元 (X)。聚醯亞胺嵌段 (BI) 及聚醯胺酸嵌段 (BA) 可分別獨立地包含一種或兩種以上的結構單元 (X)。在嵌段共聚物包含結構單元 (Y) 的情況下，可為僅聚醯亞胺嵌段 (BI) 及聚醯胺酸嵌段 (BA) 中的任一者包含結構單元 (Y)，或者可為聚醯亞胺嵌段 (BI) 及聚醯胺酸嵌段 (BA) 均包含結構單元 (Y)。聚醯亞胺嵌段 (BI) 及聚醯胺酸嵌段 (BA) 可分別獨立地包含一種或兩種以上的結構單元 (Y)。

【0026】 (結構單位 (X))

結構單元 (X) 至少包含烴基 (X)。結構單元 (X) 可更包含醯亞胺基及醯胺酸基中的至少一種。醯亞胺基及醯胺酸基中所含的碳的數量不包含於烴基 (X) 中的至少一個非芳香族烴基的合計碳數中。例如，結構單元 (X) 為包含烴基 (X)、醯亞胺基或醯胺酸基的結構單元。嵌段共聚物可在聚合物鏈中包含結構單元 (X)。

中所含的烴基 (X)、醯亞胺基或醯胺酸基。結構單元 (X) 可包含一種或兩種以上的烴基 (X)。結構單元 (X) 可更包含烴基 (X)、醯亞胺基及醯胺酸基以外的任意的基。作為任意的基，例如可列舉不相當於烴基 (X) 的有機基。在本揭示中，有機基為包含至少一個碳原子的基。在本揭示中，有時將不相當於烴基 (X) 的、烴基 (X) 以外的有機基稱為「有機基 (Y)」。有機基 (Y) 可為位於醯亞胺基與醯亞胺基、醯胺酸基與醯胺酸基、或醯亞胺基與醯胺酸基之間的基。嵌段共聚物可在聚合物鏈中包含有機基 (Y)。

【0027】 (烴基 (X))

烴基 (X) 包含至少一個非芳香族烴基。在烴基 (X) 中，至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上。在烴基 (X) 包含一個非芳香族烴基的情況下，合計碳數是指所述一個非芳香族烴基中所含的所有碳數。在烴基 (X) 包含兩個以上的非芳香族烴基的情況下，合計碳數是指所述兩個以上的非芳香族烴基中所含的所有碳數。在烴基 (X) 包含兩個以上的非芳香族烴基的情況下，非芳香族烴基可相互相同亦可不同。烴基 (X) 可更包含非芳香族烴基以外的任意的基。烴基 (X) 例如為 1 價～4 價的基。結構單位 (X) 較佳為包含 2 價～4 價的烴基 (X)，更佳為包含 2 價或 4 價的烴基 (X)，進而佳為包含 2 價的烴基 (X)。

【0028】 非芳香族烴基為不包含芳香環的非芳香族性的烴基。非芳香族烴基例如為飽和脂肪族烴基、不飽和脂肪族烴基、飽和脂環式烴基、不飽和脂環式烴基、或包含選自該些的兩種以上的基。

飽和脂肪族烴基可為直鏈狀或分支狀。不飽和脂肪族烴基可為直鏈狀或分支狀。在烴基（X）包含兩種以上的非芳香族烴基的情況下，兩種以上的非芳香族烴基可相互相同亦可不同。

【0029】 以下列舉烴基（X）、以及該烴基（X）中所含的至少一個非芳香族烴基的合計碳數的例子。另外，作為參考例，可列舉有機基（Y）、以及該有機基（Y）中所含的至少一個非芳香族烴基的合計碳數的例子。如後所述，-C(O)-基中所含的碳數不包含於合計碳數中。在本揭示中，式中的「*」表示與其他原子的鍵結位置。

【0030】 [表 1]

表 1

由體積小，而無法獲得介電常數低且介電損耗角正切低的聚醯亞胺。

【0032】 以下列舉烴基（X）可包含的飽和脂肪族烴基、不飽和脂肪族烴基、飽和脂環式烴基、不飽和脂環式烴基、及包含選自該些的兩種以上的基的例子。以下的例子可應用於本揭示中的飽和脂肪族烴基、不飽和脂肪族烴基、飽和脂環式烴基、不飽和脂環式烴基、及包含選自該些的兩種以上的基。

【0033】 飽和脂肪族烴基的碳數例如為 1～50、2～40、3～30、4～20、或 5～10。飽和脂肪族烴基例如是自直鏈狀或分支狀的烷烴中除去 1～4 個氫原子的原子團。作為烷烴的例子，可列舉：甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷、十六烷、十七烷、十八烷、十九烷、二十烷、二十一烷、二十二烷、二十三烷、二十四烷、二十六烷、二十八烷、三十烷、四十烷、及五十烷。

【0034】 不飽和脂肪族烴基的碳數例如為 2～50、2～40、3～30、4～20、或 5～10。不飽和脂肪族烴基中所含的碳-碳不飽和鍵為一個以上，例如可為 5 個以下、4 個以下、3 個以下、或 2 個以下。不飽和脂肪族烴可為包含一個碳-碳雙鍵的烯烴或包含一個碳-碳三鍵的炔烴。不飽和脂肪族烴基例如是自直鏈狀或分支狀的烯烴中除去 1～4 個氫原子的原子團、或自直鏈狀或分支狀的炔烴中除去 1～4 個氫原子的原子團。作為烯烴的例子，可列舉：乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一烯、十

二烯、十三烯、十四烯、十五烯、十六烯、十七烯、十八烯、十九烯、二十烯、二十一烯、二十二烯、二十三烯、二十四烯、二十五烯、二十六烯、二十七烯、二十八烯、二十九烯、三十烯、四十烯、及五十烯。作為炔烴的例子，可列舉：乙炔、丙炔、丁炔、戊炔、己炔、庚炔、辛炔、壬炔、癸炔、十一炔、十二炔、十三炔、十四炔、十五炔、十六炔、十七炔、十八炔、十九炔、二十炔、二十一炔、二十二炔、二十三炔、二十四炔、二十五炔、二十六炔、二十七炔、二十八炔、二十九炔、三十炔、四十炔、及五十炔。

【0035】 飽和脂環式烴基的碳數例如為 3~20、4~16、5~10 或 6~8。飽和脂環式烴基例如是自環烷烴中除去 1~4 個氫原子的原子團。作為環烷烴的例子，可列舉：環丙烷、環丁烷、環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷、降冰片烷、十氫萘、雙環丁烷、雙環己烷、雙環辛烷、螺環戊烷、螺環庚烷、四環庚烷、及金剛烷。

【0036】 不飽和脂環式烴基的碳數例如為 4~20、5~10、或 6~8。不飽和脂環式烴基中所含的碳-碳不飽和鍵為一個以上，例如可為 5 個以下、4 個以下、3 個以下、或 2 個以下。不飽和脂環式烴可為包含一個碳-碳雙鍵的環烯烴、或包含一個碳-碳三鍵的環炔烴。不飽和脂環式烴基例如是自環烯烴中除去 1 個~4 個氫原子的原子團、或自環炔烴中除去 1 個~4 個氫原子的原子團。作為不飽和脂環式烴的例子，可列舉：環丁烯、環戊烯、環戊二烯、環己烯、環己二烯、環庚烯、降冰片烯、降冰片二烯、及雙環辛二烯。

【0037】 包含選自該些的兩種以上的基的碳數例如為 4~50、9~50、16~48、24~44、或 32~40。包含選自該些的兩種以上的基包括選自由飽和脂肪族烴基、不飽和脂肪族烴基、飽和脂環式烴基、及不飽和脂環式烴基所組成的群組中的兩種以上的基，且為所述兩種以上的基相互鍵結的基。具有選自該些的兩種以上的基例如包括：選自由包含飽和脂肪族烴基以及飽和脂環式烴基的基、包含飽和脂肪族烴基以及不飽和脂環式烴基的基、包含不飽和脂肪族烴基以及飽和脂環式烴基的基、及包含不飽和脂肪族烴基以及不飽和脂環式烴基的基所組成的群組中的至少一種。

【0038】 作為烴基（X）可包含的任意的基，例如可列舉芳香族烴基、芳香族雜環化合物基、及包含雜原子的基。以下的例子可應用於本揭示的芳香族烴基、芳香族雜環化合物基、及包含雜原子的基。

【0039】 芳香族烴基的碳數例如為 6~30、6~20、或 6~10。芳香族烴基例如是自芳香族烴中除去 1~4 個氫原子的原子團。作為芳香族烴的例子，可列舉：苯、萘、蒽、芘、及戊烷。芳香族雜環化合物基的碳數為 2~30、4~20、或 5~10。芳香族雜環化合物基例如是自芳香族雜環化合物中除去 1 個~4 個氫原子的原子團。作為芳香族雜環化合物的例子，可列舉：吡啶、呋喃、苯並呋喃、噻吩、及苯並噻吩。

【0040】 作為包含雜原子的基，例如可列舉：包含雜原子的連結基（其中，醯亞胺基及醯胺酸基除外）、及包含雜原子的取代基。

作為包含雜原子的連結基的例子，可列舉：氧基、硫基、磺醯基、亞磺醯基、羰基、羰基氧基、亞胺基等。作為包含雜原子的取代基的例子，可列舉：羥基、巰基、磺基、亞磺基、羧基、氟基、氯基等。在本揭示中，包含雜原子的基中所含的-C(O)-基的碳數不包含於至少一個非芳香族羥基的合計碳數中。

【0041】 羥基 (X) 例如包含碳數 9 以上的非芳香族羥基。在羥基 (X) 包含非芳香族羥基的情況下，羥基 (X) 不包含芳香族羥基、芳香族雜環化合物基、以及包含雜原子的基。羥基 (X) 例如為碳數 9 以上的飽和脂肪族羥基；碳數 9 以上的不飽和脂肪族羥基；碳數 9 以上的飽和脂環式羥基；碳數 9 以上的不飽和脂環式羥基；或為包含選自飽和脂肪族羥基、不飽和脂肪族羥基、飽和脂環式羥基、及不飽和脂環式羥基中的兩種以上的碳數 9 以上的基。飽和脂肪族羥基可為直鏈狀或分支狀。不飽和脂肪族羥基可為直鏈狀或分支狀。在羥基 (X) 包含碳數 9 以上的非芳香族羥基的情況下，容易降低嵌段共聚物中所含的極性基的濃度。

【0042】 羥基 (X) 較佳為包含選自由飽和脂環式羥基及不飽和脂環式羥基所組成的群組中的至少一種基，更佳為包含飽和脂環式羥基。在嵌段共聚物包含飽和脂環式羥基及不飽和脂環式羥基中的至少一者的情況下，存在容易獲得介電常數更低的聚醯亞胺的傾向。推測其理由在於藉由聚醯亞胺具有脂環式結構，自由體積增加。其中，本發明不受以上推測限定。

【0043】 羥基 (X) 較佳為包含選自由碳數 6 以上的直鏈狀的飽和

脂肪族烴基及碳數 6 以上的直鏈狀的不飽和脂肪族烴基所組成的群組中的至少一種基，更佳為包含碳數 6 以上的直鏈狀的飽和脂肪族烴基。在嵌段共聚物包含碳數 6 以上的直鏈狀的飽和脂肪族烴基及碳數 6 以上的直鏈狀的不飽和脂肪族烴基中的至少一種的情況下，存在容易獲得介電損耗角正切更低的聚醯亞胺的傾向。推測其理由在於藉由聚醯亞胺具有長鏈結構，聚醯亞胺中的醯亞胺基的濃度變低，即，聚醯亞胺中的極性基的數量相對減少。其中，本發明不受以上推測限定。

【0044】 在幾個實施方式中，烴基（X）中所含的飽和脂肪族烴基與不飽和脂肪族烴基的合計碳數可大於烴基（X）中所含的飽和脂環式烴基與不飽和脂環式烴基的合計碳數。

【0045】 在幾個實施方式中，烴基（X）可不包含芳香族烴基及芳香族雜環化合物基。

【0046】 烴基（X）較佳為包含下述式（G1）所表示的基。

【0047】 [化 3]

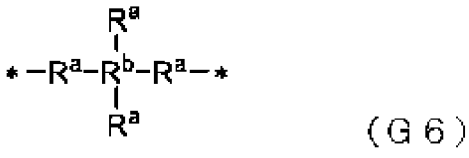
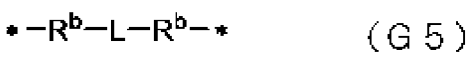
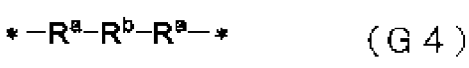
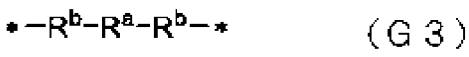


【0048】 式中，R^x 表示包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上的基（X）。

【0049】 烴基（X）更佳為包含選自由下述式（G2）所表示基～

下述式（G6）所表示基所組成的群組中的至少一種。

【0050】 [化 4]

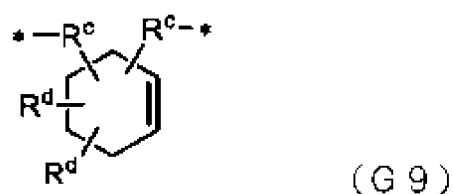
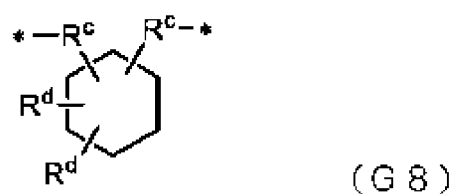
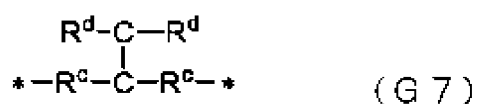


【0051】 式中，R^a 分別獨立地表示直鏈狀或分支狀的飽和脂肪族
 烴基（碳數例如為 1 以上、6 以上、或 8 以上）或者直鏈狀或分支
 狀的不飽和脂肪族烴基（碳數例如為 1 以上、6 以上、或 8 以上），
 較佳為表示直鏈狀的飽和脂肪族烴基（碳數例如為 1 以上、6 以上、
 或 8 以上）或者直鏈狀的不飽和脂肪族烴基（碳數例如為 1 以上、
 6 以上、或 8 以上）。R^b 分別獨立地表示飽和脂環式烴基或不飽和
 脂環式烴基，較佳為表示飽和脂環式烴基（碳數例如為 6（環己烷
 基）或 7（降冰片烷基））。L 表示單鍵或包含雜原子的連結基（其
 中，醯亞胺基及醯胺酸基除外）。R^a 及 R^b 分別獨立地可具有取代

基或可不具有取代基。 R^a 及 R^b 的碳數的上限例如為 48 以下、44 以下、40 以下或 36 以下。

【0052】 烴基 (X) 進而佳為包含選自由下述式 (G7) 所表示的基、下述式 (G8) 所表示的基、及下述式 (G9) 所表示的基所組成的群組中的至少一種。該些基可例如藉由使用二聚物二胺作 (dimer diamine) 為用於獲得嵌段共聚物的單體導入至嵌段共聚物中。烴基 (X) 特佳為包含式 (G8) 所表示的基。在結構單元 (X) 包含選自由式 (G7) 所表示的基、式 (G8) 所表示的基、及式 (G9) 所表示的基所組成的群組中的至少一種的情況下，存在容易獲得低介電常數、低介電損耗角正切、及低熱膨脹率的充分效果的傾向。

【0053】 [化 5]



【0054】 式中， R^c 分別獨立地表示直鏈狀的伸烷基或直鏈狀的伸烯基（碳數例如為 6 以上、8 以上、或 9 以上）， R^d 分別獨立地表示直鏈狀的烷基或直鏈狀的烯基（碳數例如為 6 以上、8 以上、或 9 以上）。 R^c 及 R^d 分別獨立地可具有取代基或可不具有取代基。 R^c 及 R^d 的碳數的上限例如為 48 以下、44 以下、40 以下或 36 以下。

【0055】 （有機基（Y））

結構單元（X）可包含有機基（Y）。有機基（Y）例如為飽和脂肪族烴基、不飽和脂肪族烴基、飽和脂環式烴基、不飽和脂環式烴基、芳香族烴基、芳香族雜環化合物基、及包括選自由包含該些的兩種以上的基所組成的群組中的至少一種的基。在有機基（Y）包含至少一個非芳香族烴基的情況下，所述至少一個非芳香族烴基中所含的合計碳數為 8 以下。有機基（Y）較佳為包含芳香族烴基。有機基（Y）可更包括包含雜原子的連結基、包含雜原子的取代基等。有機基（Y）例如為 1 價～4 價的基。結構單元（X）較佳為包含 2 價～4 價的有機基（Y），更佳為包含 2 價或 4 價的有機基（Y），進而佳為包含 4 價的有機基（Y）。

【0056】 有機基（Y）較佳為包含下述式（G11）所表示的基。

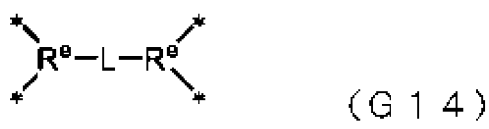
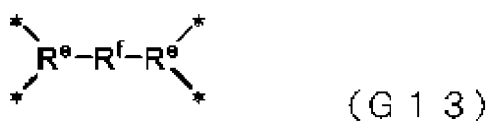
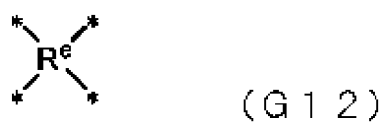
【0057】 [化 6]



【0058】 式中， R^y 表示有機基（Y）。

【0059】 有機基（Y）更佳為包含選自由下述式（G12）所表示的基～下述式（G14）所表示的基所組成的群組中的至少一種。

【0060】 [化 7]



【0061】 式中， R^e 分別獨立地表示芳香族烴基或芳香族雜環化合物，較佳為表示芳香族烴基，更佳為表示苯基。 R^f 表示直鏈狀或分支狀的飽和脂肪族烴基、或者直鏈狀或分支狀的不飽和脂肪族烴基。 R^f 的碳數為 8 以下。 L 表示單鍵或包含雜原子的連結基（其中，醯亞胺基及醯胺酸基除外）。 R^e 及 R^f 分別獨立地可具有取代基或可不具有取代基。

【0062】 根據幾個實施方式，有機基（Y）包含選自由式（G12）所表示的基及式（G14）所表示的基所組成的群組中的至少一種，較佳為包含選自由式（12）所表示且 R^e 為苯基的基、及式（14）

所表示、 R^e 為苯基、且 L 為單鍵或包含雜原子的連結基（例如羰基）的基所組成的群組中的至少一種。例如，有機基（ Y ）包含式（12）所表示且 R^e 為苯基的基。例如，有機基（ Y ）包含式（14）所表示、 R^e 為苯基、且 L 為單鍵的基。例如，有機基（ Y ）包含式（14）所表示、 R^e 為苯基、且 L 為包含雜原子的連結基（例如羰基）的基。

【0063】 作為結構單元（ X ）的例子，可列舉後述的式（ XI ）所表示的結構單元及式（ XA ）所表示的結構單元。在較佳的實施方式中，結構單元（ X ）包含選自由式（ XI ）所表示的結構單元及式（ XA ）所表示的結構單元所組成的群組中的至少一種。作為結構單元（ X ）的例子，可列舉後述的結構單元（ Xd ）。在較佳的實施方式中，結構單元（ X ）包含結構單元（ Xd ）。

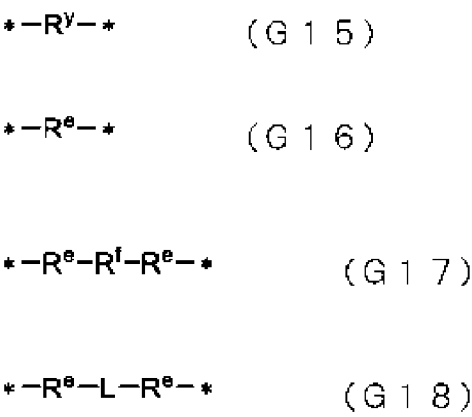
【0064】 （結構單元（ Y ））

嵌段共聚物可包含結構單元（ Y ）。結構單元（ Y ）為不具有烴基（ X ）的結構單元。結構單元（ Y ）例如可具有所述有機基（ Y ）。結構單元（ Y ）可更包含醯亞胺基及醯胺酸基中的至少一種。例如，結構單元（ Y ）為包含有機基（ Y ）、以及醯亞胺基或醯胺酸基的結構單元。嵌段共聚物可在聚合物鏈中包含結構單元（ Y ）所含的有機基（ Y ）、以及醯亞胺基或醯胺酸基。結構單元（ Y ）可包含一種或兩種以上的有機基（ Y ）。

【0065】 根據幾個實施方式，在結構單元（ Y ）中，有機基（ Y ）較佳為包含所述式（ $G11$ ）所表示的基以及下述式（ $G15$ ）所表示

的基，更佳為包含選自由所述式（G12）所表示的基～式（G14）所表示的基所組成的群組中的至少一種、以及選自由下述式（G16）所表示的基～下述式（G18）所表示的基所組成的群組中的至少一種。

【0066】 [化 8a]

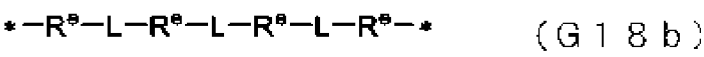
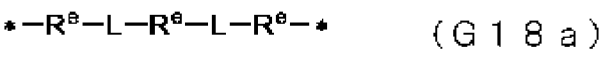


【0067】 式中，R^y表示有機基（Y）。R^e分別獨立地表示芳香族烴基或芳香族雜環化合物基，較佳為表示芳香族烴基，更佳為表示苯基。R^f表示直鏈狀或分支狀的飽和脂肪族烴基、或者直鏈狀或分支狀的不飽和脂肪族烴基。R^f的碳數為 8 以下。L 表示單鍵或包含雜原子的連結基（其中，醯亞胺基及醯胺酸基除外）。R^e及 R^f分別獨立地可具有取代基或可不具有取代基。

【0068】 根據幾個實施方式，在結構單元（Y）中，有機基（Y）例如包含選自由所述式（G12）所表示的基～式（G14）所表示的基所組成的群組中的至少一種、選自由所述式（G16）所表示的基

～所述式（G18）所表示的基、下述式（G18a）所表示的基、及下述式（G18b）所表示的基所組成的群組中的至少一種；較佳為包含選自由所述式（G12）所表示的基及所述式（G14）所表示的基所組成的群組中的至少一種、以及選自由所述式（G16）所表示的基、所述式（G18）所表示的基、及下述式（G18b）所表示的基所組成的群組中的至少一種。

【0069】 [化 8b]



【0070】 式中，R^e 分別獨立地表示芳香族烴基或芳香族雜環化合物基，較佳為表示芳香族烴基，更佳為表示苯基。L 表示單鍵或包含雜原子的連結基（其中，醯亞胺基及醯胺酸基除外）。R^e 分別獨立地可具有取代基或可不具有取代基。

【0071】 作為結構單元（Y）的例子，可列舉後述的式（YI）所表示的結構單元及式（YA）所表示的結構單元。在較佳的實施方式中，結構單元（Y）包含選自由式（YI）所表示的結構單元及式（YA）所表示的結構單元所組成的群組中的至少一種。作為結構單元（Y）的例子，可列舉後述的結構單元（Yd）。在較佳的實施方式中，結構單元（Y）包含結構單元（Yd）。

【0072】 [包含式 (XI) 所表示的結構單元及/或式 (XA) 所表示的結構單元的嵌段共聚物]

在本發明的幾個實施方式中，嵌段共聚物包含聚醯亞胺嵌段 (BI) 以及聚醯胺酸嵌段 (BA)，並且包含選自由下述式 (XI) 所表示的結構單元及下述式 (XA) 所表示的結構單元所組成的群組中的至少一種結構單元。作為嵌段共聚物的例子，可列舉：聚醯亞胺嵌段 (BI) 包含式 (XI) 所表示的結構單元的嵌段共聚物；聚醯胺酸嵌段 (BA) 包含式 (XA) 所表示的結構單元的嵌段共聚物；聚醯亞胺嵌段 (BI) 包含式 (XI) 所表示的結構單元且聚醯胺酸嵌段 (BA) 包含式 (XA) 所表示的結構單元的嵌段共聚物等。

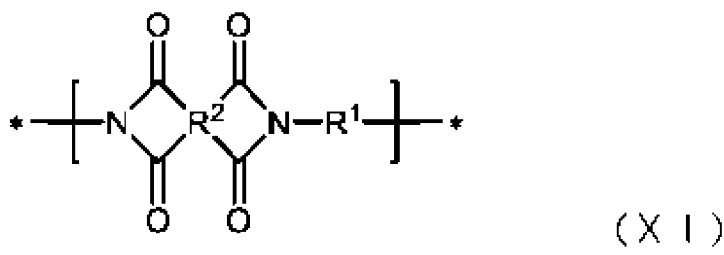
【0073】 嵌段共聚物亦可包含下述式 (XI) 所表示的結構單元及下述式 (XA) 所表示的結構單元以外的結構單元。作為下述式 (XI) 所表示的結構單元及下述式 (XA) 所表示的結構單元以外的結構單元，例如可列舉後述的式 (YI) 所表示的結構單元及式 (YA) 所表示的結構單元。嵌段共聚物可包含選自由式 (YI) 所表示的結構單元及式 (YA) 所表示的結構單元所組成的群組中的至少一種結構單元。式 (YI) 所表示的結構單元及式 (YA) 所表示的結構單元不具有氫基 (X)。

【0074】 式 (XI) 所表示的結構單元及式 (XA) 所表示的結構單元為相當於結構單元 (X) 的結構單元，作為式 (XI) 所表示的結構單元及式 (XA) 所表示的結構單元的例子，可列舉後述的結構單元 (Xd)。式 (YI) 所表示的結構單元及式 (YA) 所表示的結

構單元為相當於結構單元（Y）的結構單元，作為式（YI）所表示的結構單元及式（YA）所表示的結構單元的例子，可列舉後述的結構單元（Yd）。

【0075】 （式（XI）所表示的結構單元）

【0076】 [化 9]



【0077】 式中，R¹及 R²分別獨立地表示有機基，R¹及 R²中的至少一者為烴基（X）。

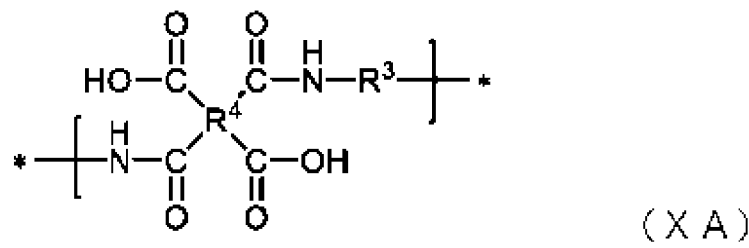
【0078】 作為有機基的例子，可列舉烴基（X）以及有機基（Y）。

【0079】 根據幾個實施方式，在式（XI）所表示的結構單元中，例如，R¹為烴基（X），R²為有機基（Y），較佳為 R¹為選自由式（G2）所表示的基～式（G6）所表示的基所組成的群組中的基，R²為選自由式（G12）所表示的基～式（G14）所表示的基所組成的群組中的基；更佳為 R¹為選自由（G4）所表示的基及式（G7）所表示的基～式（G9）所表示的基所組成的群組中的基，R²為式（G12）所表示的基；進而佳為 R¹為式（G8）所表示的基，R²由式（G12）表示且 R^e為苯基。

【0080】 根據幾個實施方式，在式（XI）所表示的結構單元中，例如， R^1 為選自由式（G2）所表示的基～式（G6）所表示的基所組成的群組中的基， R^2 為選自由式（G12）所表示的基～式（G14）所表示的基所組成的群組中的基；較佳為 R^1 為選自由（G4）所表示的基及式（G7）所表示的基～式（G9）所表示的基所組成的群組中的基， R^2 為選自由式（G12）所表示的基及式（G14）所表示的基所組成的群組中的基。例如，式（XI）所表示的結構單元包含 R^1 為式（G8）所表示的基、 R^2 為式（G12）所表示的基（ R^e 為苯基）的結構單元。例如，式（XI）所表示的結構單元包含 R^1 為式（G8）所表示的基、 R^2 為式（G14）所表示的基（ R^e 為苯基， L 為包含雜原子的連結基（例如羰基））的結構單元。

【0081】 （式（XA）所表示的結構單元）

【0082】 [化 10]



【0083】 式中， R^3 及 R^4 分別獨立地表示有機基， R^3 及 R^4 的至少一者為烴基（X）。

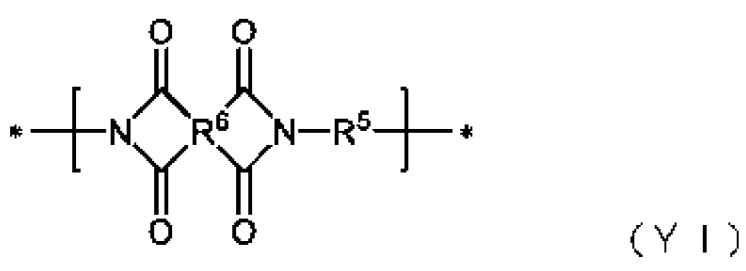
【0084】 作為有機基的例子，可列舉烴基（X）以及有機基（Y）。

【0085】 根據幾個實施方式，在式（XA）所表示的結構單元中，例如 R^3 為烴基（X）， R^4 為有機基（Y），較佳為 R^3 為選自由式（G2）所表示的基～式（G6）所表示的基所組成的群組中的基， R^4 為選自由式（G12）所表示的基～式（G14）所表示的基所組成的群組中的基；更佳為 R^3 為選自由（G4）所表示的基及式（G7）所表示的基～式（G9）所表示的基所組成的群組中的基， R^4 為式（G14）所表示的基；進而佳為 R^3 為式（G8）所表示的基， R^4 由式（G14）表示且 R^e 為苯基。

【0086】 根據幾個實施方式，在式（XA）所表示的結構單元中，例如， R^3 為選自由式（G2）所表示的基～式（G6）所表示的基所組成的群組中的基， R^4 為選自由式（G12）所表示的基～式（G14）所表示的基所組成的群組中的基；較佳為 R^3 為選自由（G4）所表示的基及式（G7）所表示的基～式（G9）所表示的基所組成的群組中的基， R^4 為選自由式（G12）所表示的基及式（G14）所表示的基所組成的群組中的基。例如，式（XA）所表示的結構單元包含 R^3 為式（G8）所表示的基、 R^4 為式（G12）所表示的基（ R^e 為苯基）的結構單元。例如，式（XA）所表示的結構單元包含 R^3 為式（G8）所表示的基、 R^4 為式（G14）所表示的基（ R^e 為苯基，L 為單鍵）的結構單元。

【0087】 （式（YI）所表示的結構單元）

【0088】 [化 11]



【0089】 式中，R⁵ 及 R⁶ 分別獨立地表示有機基（Y）。

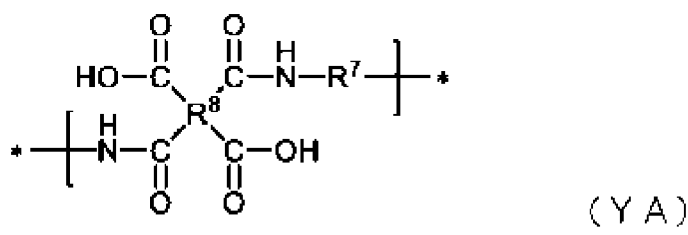
【0090】 根據幾個實施方式，在式（YI）所表示的結構單元中，例如，R⁵ 為選自由式（G16）所表示的基～式（G18）所表示的基所組成的群組中的基，R⁶ 為選自由式（G12）所表示的基～式（G14）所表示的基所組成的群組中的基；較佳為 R⁵ 為式（G16）所表示的基或式（G18）所表示的基，R⁶ 為式（G12）所表示的基或式（G14）所表示的基；更佳為 R⁵ 由式（G16）表示且 R^e 為苯基，或者 R⁵ 由式（18）表示且 R^e 為苯基、R⁶ 由式（G12）表示且 R^e 為苯基或者 R⁶ 由式（14）表示且 R^e 為苯基。

【0091】 根據幾個實施方式，在式（YI）所表示的結構單元中，例如，R⁵ 為選自由式（G16）所表示的基～式（G18b）所表示的基所組成的群組中的基，R⁶ 為選自由式（G12）所表示的基～式（G14）所表示的基所組成的群組中的基；較佳為 R⁵ 為選自由式（G16）所表示的基、式（G18）所表示的基、及式（G18b）所表示的基所組成的群組中的基，R⁶ 為式（G12）所表示的基或式（G14）所表示的基；更佳為 R⁵ 為式（G18）所表示的基，R⁶ 為式（12）所表示的基。例如，式（YI）所表示的結構單元包括 R⁵ 為式（G18）

所表示的基（ R^e 為苯基，L 為包含雜原子的基（例如氧基））、 R^6 為式（12）所表示的基（ R^e 為苯基）的結構單元。

【0092】（式（YA）所表示的結構單元）

【0093】[化 12]



【0094】式中， R^7 及 R^8 分別獨立地表示有機基（Y）。

【0095】根據幾個實施方式，在式（YA）所表示的結構單元中，例如， R^7 為選自由式（G16）所表示的基～式（G18）所表示的基所組成的群組中的基， R^8 為選自由式（G12）所表示的基～式（G14）所表示的基所組成的群組中的基；較佳為 R^7 為式（G16）所表示的基或式（G18）所表示的基， R^8 為式（G12）所表示的基或式（G14）所表示的基；更佳為 R^7 由式（G16）表示且 R^e 為苯基或者 R^7 由式（18）表示且 R^e 為苯基、 R^8 由式（G12）表示且 R^e 為苯基或者 R^8 由式（14）表示且 R^e 為苯基。

【0096】根據幾個實施方式，在式（YA）所表示的結構單元中，例如， R^7 為選自由式（G16）所表示的基～式（G18b）所表示的基所組成的群組中的基， R^8 為選自由式（G12）所表示的基～式

(G14) 所表示的基所組成的群組中的基；較佳為 R^7 為選自由式 (G16) 所表示的基、式 (G18) 所表示的基、及式 (G18b) 所表示的基所組成的群組中的基， R^6 為式 (G12) 所表示的基或式 (G14) 所表示的基；更佳為 R^7 為式 (16) 所表示的基或式 (18b) 所表示的基， R^8 為式 (14) 所表示的基。例如，式 (YA) 所表示的結構單元包括 R^7 為式 (16) 所表示的基 (R^e 為苯基)、 R^8 為式 (G14) 所表示的基 (R^e 為苯基，L 為單鍵) 的結構單元。例如，式 (YA) 所表示的結構單元包括 R^7 為式 (18b) 所表示的基 (R^e 為苯基，L 分別獨立地為單鍵或包含雜原子的基(例如氧基))、 R^8 為式 (G14) 所表示的基 (R^e 為苯基，L 為單鍵) 的結構單元。

【0097】 (含有率等)

聚醯亞胺嵌段 (BI) 較佳為包含式 (XI) 所表示的結構單元，更佳為包含式 (XI) 所表示且烴基 (X) 包含飽和脂環式烴基的結構單元。

【0098】 在聚醯亞胺嵌段 (BI) 中，以 $R^1 \sim R^8$ 的合計質量為基準，烴基 (X) 的含有率較佳為 0 質量%~70 質量%、10 質量%~60 質量%、或 20 質量%~50 質量%。特別是在烴基 (X) 的含有率為 20 質量%以上的情況下，容易獲得介電常數低、且介電損耗角正切低的聚醯亞胺。在聚醯亞胺嵌段 (BI) 中，以 $R^1 \sim R^8$ 的合計質量為基準，有機基 (Y) 的含有率較佳為 0 質量%~60 質量%、2 質量%~50 質量%、或 4 質量%~40 質量%。特別是在包含芳香族烴基及芳香族雜環化合物基中的至少一者的有機基 (Y) 的含有率

為 4 質量%以上的情況下，容易獲得具有良好的機械強度及耐熱性的聚醯亞胺。在本揭示中，根據嵌段或聚合物中所含的結構，「 $R^1 \sim R^8$ 的合計質量」中的 $R^1 \sim R^8$ 的任意一個以上的質量可為 0。

【0099】聚醯胺酸嵌段 (BA) 較佳為包含式 (YA) 所表示的結構單元，更佳為包含式 (YA) 所表示且有機基 (Y) 包含芳香族烴基的結構單元。

【0100】在聚醯胺酸嵌段 (BA) 中，以 $R^1 \sim R^8$ 的合計質量為基準，烴基 (X) 的含有率較佳為 0 質量%~80 質量%、0 質量%~50 質量%、或 0 質量%~30 質量%。在聚醯胺酸嵌段 (BA) 中，以 $R^1 \sim R^8$ 的合計質量為基準，有機基 (Y) 的含有率較佳為 20 質量%~100 質量%、30 質量%~80 質量%、或 40 質量%~60 質量%。特別是在包含芳香族烴基及芳香族雜環化合物基中的至少一者的有機基 (Y) 的含有率為 40 質量%以上的情況下，容易獲得具有良好的機械強度及耐熱性的聚醯亞胺。

【0101】在嵌段共聚物中，以 $R^1 \sim R^8$ 的合計質量為基準，烴基 (X) 的含有率較佳為 5 質量%~70 質量%、10 質量%~60 質量%、或 20 質量%~50 質量%。就降低介電常數及介電損耗角正切的觀點而言，較佳為烴基 (X) 的含有率大。特別是在烴基 (X) 的含有率為 10 質量%以上的情況下，容易獲得介電常數低、且介電損耗角正切低的聚醯亞胺。

【0102】在嵌段共聚物中，以 $R^1 \sim R^8$ 的合計質量為基準，有機基 (Y) 的含有率較佳為 30 質量%~95 質量%、40 質量%~90 質量

%、或 50 質量%~80 質量%。就獲得良好的機械強度及耐熱性的觀點而言，有機基（Y）較佳為包含芳香族烴基及芳香族雜環化合物基中的至少一者，較佳為此種有機基（Y）的含有率大。特別是在包含芳香族烴基及芳香族雜環化合物基中的至少一者的有機基（Y）的含有率為 50 質量%以上的情況下，容易獲得具有良好的機械強度及耐熱性的聚醯亞胺。

【0103】（任意的結構單元）

嵌段共聚物除了可包含式(YI)所表示的結構單元及式(YA)所表示的結構單元以外，可更包含其他任意的結構單元。在嵌段共聚物中，對於其他任意的結構單元的含有率，例如以嵌段共聚物中所含的全部結構單元的合計質量為基準計而為 0 質量%~10 質量%或 0 質量%~5 質量%。作為其他任意的結構單元，例如可包含：包含源自三官能以上的多胺的結構或源自三官能以上的聚異氰酸酯的結構的結構單元、具有醯胺鍵（亦稱為醯胺基）的結構單元、具有醯亞胺基以及醯胺基的結構單元、具有醯胺酸基以及醯胺基的結構單元等任意的結構單元。該些任意的結構單元可包含烴基（X）或者可不包含烴基（X）。

【0104】 [包含源自二胺或二異氰酸酯的結構以及源自四羧酸二酐的結構的嵌段共聚物]

在本發明的幾個實施方式中，嵌段共聚物包含聚醯亞胺嵌段（BI）以及聚醯胺酸嵌段（BA），且具有源自二胺或二異氰酸酯的結構以及源自四羧酸二酐的結構，所述源自二胺或二異氰酸酯的

結構及所述源自四羧酸二酐的結構中的至少一者包含具有烴基(X)的結構。作為具有烴基(X)的結構的例子，可列舉：源自具有烴基(X)的二胺或二異氰酸酯的結構、以及源自具有烴基(X)的四羧酸二酐的結構。在本揭示中，「二胺或二異氰酸酯」是指「選自由二胺及二異氰酸酯所組成的群組中的至少一種化合物」。

【0105】 在較佳的實施方式中，至少源自二胺或二異氰酸酯的結構包含源自具有烴基(X)的二胺或二異氰酸酯的結構。源自四羧酸二酐的結構亦可包含源自具有烴基(X)的四羧酸二酐的結構。

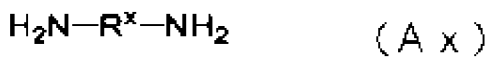
【0106】 在較佳的實施方式中，至少源自四羧酸二酐的結構包含源自具有有機基(Y)的四羧酸二酐的結構。源自二胺或二異氰酸酯的結構亦可包含源自具有有機基(Y)的二胺或二異氰酸酯的結構。

【0107】 在本揭示中，具有源自二胺或二異氰酸酯的結構以及源自四羧酸二酐的結構，有時將所述源自二胺或二異氰酸酯的結構及所述源自四羧酸二酐的結構中的至少一者中，包含具有烴基(X)的結構的結構單元稱為「結構單元(Xd)」。

【0108】 (具有烴基(X)的二胺)

具有烴基(X)的二胺例如可由下述式(Ax)表示。

【0109】 [化 13]



【0110】 式中， R^x 表示烴基（X）。作為 R^x 的例子，可列舉所述式（G2）所表示的基～式（G9）所表示的基。

【0111】 作為具有烴基（X）的二胺的具體例，可列舉以下。

1,9-二胺基壬烷、1,10-二胺基癸烷、1,11-二胺基十一烷、1,12-二胺基十二烷、1,14-二胺基十四烷、1,16-二胺基十六烷等具有飽和脂肪族烴基的碳數為 9 以上的二胺；

1,9-二胺基壬烯、1,10-二胺基癸烯、1,11-二胺基十一烯、1,12-二胺基十二烯、1,14-二胺基十四烯、1,16-二胺基十六烯等具有不飽和脂肪族烴基的碳數為 9 以上的二胺；

異氟爾酮二胺、雙(胺基甲基)降冰片烷、1,3-二胺基金剛烷、4,4'-二胺基二環己基甲烷等具有飽和脂環式烴基的碳數為 9 以上的二胺；

雙(胺基甲基)降冰片烯、4,4'-二胺基二環己烯基甲烷等具有不飽和脂環式烴基的碳數為 9 以上的二胺；

巴豆酸、肉豆蔻油酸、棕櫚油酸、順式-6-十六碳烯酸(Sapienic acid)、油酸、反油酸、異油酸、鱈油酸、二十烯酸(eicosenoic acid)、芥酸、神經酸等單不飽和脂肪酸；亞麻油酸、二十碳二烯酸(eicosadienoic acid)、二十二碳二烯酸(docosadienoic acid)等二不飽和脂肪酸；次亞麻油酸、皮諾斂酸、桐酸(Eldestearic acid)、米德酸、二高- γ -次亞麻油酸、二十碳三烯酸等三不飽和脂肪酸等由不飽和脂肪酸的二聚體（亦稱為二聚物酸）衍生的二胺；及在

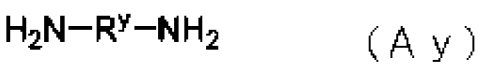
所述二胺中，分子內所含的碳-碳雙鍵經氫化的化合物即二胺等碳數為 9 以上的二聚物二胺

【0112】 作為碳數為 9 以上的二聚物二胺的市售品，例如可列舉：日本禾大（Croda Japan）股份有限公司製造的「普利阿敏（PRIAMINE）1075」、「普利阿敏（PRIAMINE）1074」等。

【0113】 （具有有機基（Y）的二胺）

具有有機基（Y）的二胺例如可由下述式（Ay）表示。

【0114】 [化 14]



【0115】 式中，R^y 表示有機基（Y）。作為 R^y 的例子，可列舉所述式（G16）所表示的基～式（G18b）所表示的基。

【0116】 作為具有有機基（Y）的二胺的具體例，可列舉以下。

1,2-乙二胺、1,2-二胺基丙烷、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,6-二胺基己烷等具有飽和脂肪族烴基的碳數為 8 以下的二胺；

1,4-二胺基環己烷、1,3-雙(胺基甲基)環己烷、1,4-雙(胺基甲基)環己烷等具有飽和脂肪族烴基的碳數為 8 以下的二胺；

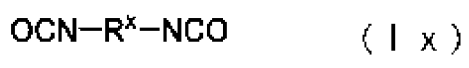
1,4-苯二胺、4,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基丙烷、1,4-雙

(4-胺基苯氧基)苯、2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)丙烷、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯等具有芳香族烴基的、非芳香族烴基的碳數為 8 以下的二胺

【0117】（具有烴基（X）的二異氰酸酯）

具有烴基（X）的二異氰酸酯例如可由下述式（Ix）表示。

【0118】 [化 15]



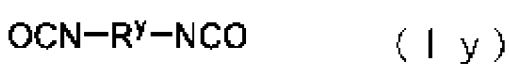
【0119】 式中，R^x表示烴基（X）。作為 R^x的例子，可列舉所述式（G2）所表示的基～式（G9）所表示的基。

【0120】 作為具有烴基（X）的二異氰酸酯的具體例，可列舉除了將胺基替換為異氰酸酯基以外，具有與作為所述二胺的具體例所示的化合物相同的結構的化合物。

【0121】（具有有機基（Y）的二異氰酸酯）

具有有機基（Y）的二異氰酸酯例如可由下述式（Iy）表示。

【0122】 [化 16]



【0123】 式中，R^y表示有機基（Y）。作為 R^y的例子，可列舉所述

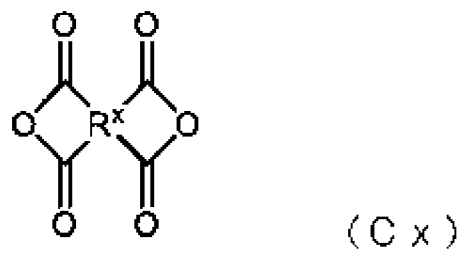
式（G16）所表示的基～式（G18b）所表示的基。

【0124】 作為具有有機基（Y）的二異氰酸酯的具體例，可列舉除了將胺基替換為異氰酸酯基以外，具有與作為所述二胺的具體例所示的化合物相同的結構的化合物。

【0125】 （具有烴基（X）的四羧酸二酐）

具有烴基（X）的四羧酸二酐例如可由下述式（Cx）表示。

【0126】 [化 17]



【0127】 式中，R^x 表示烴基（X）。烴基（X）的較佳例子如上所述。

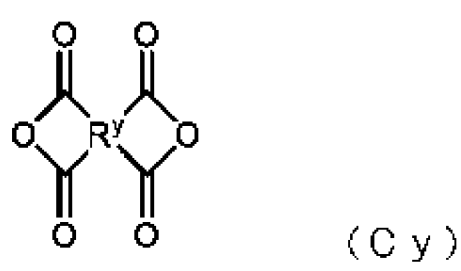
【0128】 作為具有烴基（X）的四羧酸二酐的具體例，可列舉以下。以下的「碳數」是烴基（X）的碳數，在以下的「碳數」中不包含羧酸酐基中所含的碳的數量。

3,3',4,4'-雙環己基四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基環己基)丙烷二酐等具有脂環式烴基的碳數 9 以上的四羧酸二酐

【0129】 （具有有機基（Y）的四羧酸二酐）

具有有機基（Y）的四羧酸二酐例如可由下述式（Cy）表示。

【0130】 [化 18]



【0131】 式中， R^y 表示有機基（Y）。作為 R^y 的例子，可列舉所述式（G12）所表示的基～式（G14）所表示的基。

【0132】 作為具有有機基（Y）的四羧酸二酐的具體例，可列舉以下。以下的「碳數」是有機基（Y）中所含的非芳香族烴基的碳數，以下的「碳數」中不包含芳香環及羧酸酐基中所含的碳的數量。

1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、1,2,5,6-己烷四羧酸二酐等具有飽和脂肪族烴基的碳數 8 以下的四羧酸二酐；

1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐等具有飽和脂環式烴基的碳數 8 以下的四羧酸二酐；

均苯四甲酸二酐、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、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4'-氧基二鄰苯二甲酸酐、3,4'-氧基二鄰苯二甲酸酐等具有芳香族烴基的碳數 8 以下的四羧酸二酐；

吡啶四羧酸二酐、噻吩四羧酸二酐等具有芳香族雜環化合物基的碳數 8 以下的四羧酸二酐

【0133】 源自二胺或二異氰酸酯的結構較佳為包含源自具有烴基

(X)的二胺或二異氰酸酯的結構；更佳為包含選自由源自具有飽和脂肪族烴基的碳數為 9 以上的二胺的結構、源自具有不飽和脂肪族烴基的碳數為 9 以上的二胺的結構、源自具有飽和脂環式烴基的碳數為 9 以上的二胺的結構、源自具有不飽和脂環式烴基的碳數為 9 以上的二胺的結構、及源自碳數為 9 以上的二聚物二胺的結構所組成的群組中的至少一種，進而佳為包含源自碳數為 9 以上的二聚物二胺的結構。

【0134】 源自二胺或二異氰酸酯的結構較佳為包含源自具有烴基(X)的二胺或二異氰酸酯的結構，更佳為包含源自具有烴基(X)的二胺或二異氰酸酯的結構、以及源自具有芳香族烴基的二胺或二異氰酸酯的結構。

【0135】 在嵌段共聚物中，例如聚醯胺酸嵌段(BA)中所含的源自二胺或二異氰酸酯的結構包含源自具有芳香族烴基的二胺或二異氰酸酯的結構。

【0136】 源自四羧酸二酐的結構較佳為包含源自具有有機基(Y)的四羧酸二酐的結構；更佳為包含源自具有芳香族烴基的四羧酸二酐的結構；進而佳為包含選自由源自均苯四甲酸二酐的結構及源自 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐的結構所組成的群組中的至少一種。

【0137】 (含有率等)

在聚醯亞胺嵌段(BI)中，以源自二胺或二異氰酸酯的結構與源自四羧酸二酐的結構的合計質量為基準，具有烴基(X)的結

構的含有率例如為 0 質量%~95 質量%，較佳為 40 質量%~95 質量%、50 質量%~95 質量%、或 70 質量%~90 質量%。特別是在具有烴基（X）的結構的含有率為 70 質量%以上的情況下，容易獲得介電常數低且介電損耗角正切低的聚醯亞胺。在聚醯亞胺嵌段（BI）中，以源自二胺或二異氰酸酯的結構與源自四羧酸二酐的結構的合計質量為基準，具有有機基（Y）的結構的含有率例如為 5 質量%~100 質量%，較佳為 5 質量%~60 質量%、5 質量%~50 質量%、或 10 質量%~30 質量%。特別是在具有包含芳香族烴基及芳香族雜環化合物基中的至少一者的有機基（Y）的結構的含有率為 10 質量%以上的情況下，容易獲得具有良好的機械強度及耐熱性的聚醯亞胺。

【0138】 在聚醯胺酸嵌段（BA）中，以源自二胺或二異氰酸酯的結構與源自四羧酸二酐的結構的合計質量為基準，具有烴基（X）的結構的含有率較佳為 0 質量%~60 質量%、10 質量%~50 質量%、或 20 質量%~40 質量%。特別是在具有烴基（X）的結構的含有率為 10 質量%以上的情況下，容易獲得介電常數低且介電損耗角正切低的聚醯亞胺。在聚醯胺酸嵌段（BA）中，以源自二胺或二異氰酸酯的結構與源自四羧酸二酐的結構的合計質量為基準，具有有機基（Y）的結構的含有率較佳為 30 質量%~100 質量%、50 質量%~95 質量%、或 70 質量%~90 質量%。特別是在具有包含芳香族烴基及芳香族雜環化合物基中的至少一者的有機基（Y）的結構的含有率為 70 質量%以上的情況下，容易獲得具有良好的

機械強度及耐熱性的聚醯亞胺。

【0139】 在嵌段共聚物中，以源自二胺或二異氰酸酯的結構與源自四羧酸二酐的結構的合計質量為基準，具有烴基（X）的結構的含有率較佳為 3 質量%～60 質量%、5 質量%～50 質量%、或 10 質量%～40 質量%。就降低介電常數及介電損耗角正切的觀點而言，具有烴基（X）的結構的含有率較佳為大。特別是在具有烴基（X）的結構的含有率為 5 質量%以上的情況下，容易獲得介電常數低且介電損耗角正切低的聚醯亞胺。

【0140】 在嵌段共聚物中，以源自二胺或二異氰酸酯的結構與源自四羧酸二酐的結構的合計質量為基準，具有有機基（Y）的結構的含有率較佳為 40 質量%～97 質量%、50 質量%～95 質量%、或 60 質量%～90 質量%。就獲得良好的機械強度及耐熱性的觀點而言，有機基（Y）較佳為包含芳香族烴基及芳香族雜環化合物基中的至少一者，較佳為此種具有有機基（Y）的結構的含有率大。特別是在具有包含芳香族烴基及芳香族雜環化合物基中的至少一者的有機基（Y）的結構的含有率為 50 質量%以上的情況下，容易獲得具有良好的機械強度及耐熱性的聚醯亞胺。

【0141】 （任意的結構）

嵌段共聚物除了包含源自二胺或二異氰酸酯的結構以及源自四羧酸二酐的結構以外，可更包含其他任意的結構。在嵌段共聚物中，關於其他任意的結構單元的含有率，例如以嵌段共聚物中所含的全部結構的合計質量為基準計而為 0 質量%～10 質量%、或

0 質量%～5 質量%。作為其他任意的結構，可包含源自三官能以上的多胺或聚異氰酸酯的結構、源自二羧酸化合物的結構、源自三羧酸化合物的結構等任意的結構。該些任意的結構可包含烴基（X），或者亦可不包含烴基（X）。

【0142】 [使用二胺或二異氰酸酯、以及四羧酸二酐而獲得的嵌段共聚物]

在本發明的幾個實施方式中，嵌段共聚物是如下的嵌段共聚物：使用聚醯亞胺（PI）以及聚醯胺酸（PA）而獲得，所述聚醯亞胺（PI）使用二胺或二異氰酸酯、以及四羧酸二酐而獲得，所述聚醯胺酸（PA）使用二胺以及四羧酸二酐而獲得，選自由用於獲得所述聚醯亞胺（PI）的二胺或二異氰酸酯及四羧酸二酐、以及用於獲得所述聚醯胺酸（PA）的二胺及四羧酸二酐所組成的群組中的至少一種具有烴基（X）。稍後將描述獲得聚醯亞胺（PI）、聚醯胺酸（PA）、及嵌段共聚物的方法。

【0143】 [聚醯亞胺嵌段（BI）]

藉由嵌段共聚物具有聚醯亞胺嵌段（BI），可防止在獲得嵌段共聚物時或將醯胺酸基閉環時發生交換反應或形成交聯。

【0144】 在本揭示中，聚醯亞胺嵌段（BI）中，醯亞胺基相對於醯亞胺基與醯胺酸基的合計的含有率例如為超過 50 莫耳%、80 莫耳%以上、或 90 莫耳%以上。醯亞胺基的含有率的上限可為 100 莫耳%。在本揭示中，可藉由傅立葉轉換紅外分光光度計（傅立葉轉換紅外光譜儀（Fourier Transform Infrared Spectroscopy，FTIR））

測定含有率。

【0145】 聚醯亞胺嵌段 (BI) 可包含結構單元 (X) 或者亦可不包含結構單元 (X)。在嵌段共聚物中聚醯亞胺嵌段 (BI) 不包含結構單元 (X) 的情況下，聚醯亞胺嵌段 (BI) 包含結構單元 (Y)。在嵌段共聚物中聚醯亞胺嵌段 (BI) 不包含結構單元 (X) 的情況下，聚醯胺酸嵌段 (BA) 包含結構單元 (X)。

【0146】 聚醯亞胺嵌段 (BI) 的數量平均分子量例如為 500 以上、1,000 以上、2,000 以上、或 3,000 以上。聚醯亞胺嵌段 (BI) 的數量平均分子量例如為 10,000 以下、8,000 以下、7,000 以下、或 5,000 以下。若數量平均分子量為 500 以上，則存在容易獲得膨脹係數低的聚醯亞胺的傾向。若數量平均分子量為 10,000 以下，則存在容易確保嵌段共聚物在溶媒中的溶解性的傾向。聚醯亞胺嵌段 (BI) 的數量平均分子量例如為 500~10,000、1,000~8,000、2,000~7,000、或 3,000~5,000。在本揭示中，數量平均分子量可藉由凝膠滲透層析術 (gel permeation chromatography, GPC)，使用標準聚苯乙烯的校準曲線來測定。具體而言，可藉由實施例中記載的方法來求出。

【0147】 聚醯亞胺嵌段 (BI) 可為直鏈狀嵌段或分支狀嵌段，較佳為直鏈狀嵌段。

【0148】 [聚醯胺酸嵌段 (BA)]

藉由嵌段共聚物包含聚醯胺酸嵌段，存在容易獲得在溶媒中良好的溶解性的傾向。

【0149】 在本揭示中，聚醯胺酸嵌段（BA）中，醯胺酸基相對於醯亞胺基與醯胺酸基的合計的含有率例如為超過 50 莫耳%、80 莫耳%以上、或 90 莫耳%以上。醯胺酸基的含有率的上限可為 100 莫耳%。含有率可藉由 FTIR 進行測定。

【0150】 聚醯胺酸嵌段（BA）可包含結構單元（X）或者亦可不包含結構單元（X）。在嵌段共聚物中聚醯胺酸嵌段（BA）不包含結構單元（X）的情況下，聚醯胺酸嵌段（BA）包含結構單元（Y）。在嵌段共聚物中聚醯胺酸嵌段（BA）不包含結構單元（X）的情況下，聚醯亞胺嵌段（BI）包含結構單元（X）。

【0151】 聚醯胺酸嵌段（BA）的數量平均分子量例如為 500 以上、1,000 以上、3,000 以上、或 6,000 以上。聚醯胺酸嵌段（BA）的數量平均分子量例如為 30,000 以下、25,000 以下、20,000 以下、或 10,000 以下。若數量平均分子量為 500 以上，則存在容易獲得良好的成膜性的傾向。若數量平均分子量為 30,000 以下，則存在容易將包含嵌段共聚物以及溶媒的組成物調整為適合塗佈的黏度的傾向。聚醯胺酸嵌段（BA）的數量平均分子量例如為 500～30,000、1,000～25,000、3,000～20,000、或 6,000～10,000。

【0152】 聚醯胺酸嵌段（BA）可為直鏈狀嵌段或者亦可為分支狀嵌段，較佳為直鏈狀嵌段。

【0153】 [嵌段共聚物的分子量、結構單元（X）的含有率等]

藉由嵌段共聚物包含聚醯亞胺嵌段（BI）以及聚醯胺酸嵌段（BA），存在容易獲得具有低熱膨脹率的聚醯亞胺的傾向。認為其

原因在於藉由具有嵌段結構，聚醯亞胺分子容易配向。

【0154】 在嵌段共聚物中，僅聚醯亞胺嵌段（BI）及聚醯胺酸嵌段（BA）中的任一者包含烴基（X），或者聚醯亞胺嵌段（BI）及聚醯胺酸嵌段（BA）均包含烴基（X）。聚醯亞胺嵌段（BI）及聚醯胺酸嵌段（BA）可分別獨立地包含一種或兩種以上的烴基（X）。

【0155】 嵌段共聚物的數量平均分子量例如為 5,000 以上、10,000 以上、20,000 以上、或 30,000 以上。嵌段共聚物的數量平均分子量例如為 100,000 以下、80,000 以下、70,000 以下、或 60,000 以下。若數量平均分子量為 5,000 以上，則存在容易獲得良好的成膜性的傾向。若數量平均分子量為 100,000 以下，則存在容易將包含嵌段共聚物以及溶媒的組成物調整為適合塗佈的黏度的傾向。嵌段共聚物的數量平均分子量例如為 5,000～100,000、10,000～80,000、20,000～70,000、或 30,000～60,000。

【0156】 以嵌段共聚物的質量為基準，嵌段共聚物中的聚醯亞胺嵌段（BI）的含有率超過 0 質量%且小於 100 質量%。聚醯亞胺嵌段（BI）的含有率例如為超過 0 質量%、30 質量%以上、60 質量%以上、或 90 質量%以上。聚醯亞胺嵌段（BI）的含有率例如小於 100 質量%、70 質量%以下、40 質量%以下、或 10 質量%以下。聚醯亞胺嵌段（BI）的含有率例如為超過 0 質量%且 70 質量%以下、超過 0 質量%且 40 質量%以下、30 質量%以上且小於 100 質量%、或 60 質量%以上且小於 100 質量%。聚醯亞胺嵌段（BI）的含有率例如可為 10 質量%～60 質量%或 20 質量%～50 質量%。

【0157】 以嵌段共聚物的質量為基準，嵌段共聚物中的聚醯胺酸嵌段（BA）的含有率超過 0 質量%且小於 100 質量%。聚醯胺酸嵌段（BA）的含有率例如為超過 0 質量%、30 質量%以上、60 質量%以上、或 90 質量%以上。聚醯胺酸嵌段（BA）的含有率例如為小於 100 質量%、70 質量%以下、40 質量%以下、或 10 質量%以下。聚醯胺酸嵌段（BA）的含有率例如為超過 0 質量%且 70 質量%以下、超過 0 質量%且 40 質量%以下、30 質量%以上且小於 100 質量%、或 60 質量%以上且小於 100 質量%。聚醯亞胺嵌段（BI）的含有率例如可為 40 質量%～90 質量%或 50 質量%～80 質量%。

【0158】 聚醯亞胺嵌段（BI）的含有率越大，越可防止在獲得嵌段共聚物時或將醯胺酸基閉環時，發生交換反應或形成交聯。另一方面，聚醯胺酸嵌段（BA）的含有率越大，嵌段共聚物越容易溶解於有機溶媒中。

【0159】 在嵌段共聚物中，例如，聚醯亞胺嵌段（BI）的數量平均分子量小於聚醯胺酸嵌段（BA）的數量平均分子量。較佳為嵌段共聚物包含聚醯亞胺嵌段（BI）、以及數量平均分子量大於聚醯亞胺嵌段（BI）的聚醯胺酸嵌段（BA）。在聚醯亞胺嵌段（BI）的數量平均分子量小於聚醯胺酸嵌段（BA）的數量平均分子量的情況下，存在容易合成嵌段共聚物、並且可確保嵌段共聚物的溶解性的傾向。藉由包含數量平均分子量大於聚醯亞胺嵌段（BI）的聚醯胺酸嵌段（BA），存在容易合成具有充分的數量平均分子量的嵌段共聚物的傾向。

【0160】 對於嵌段共聚物，較佳為使用嵌段共聚物而獲得的聚醯亞胺滿足後述的相對介電常數、介電損耗角正切、熱膨脹率、及吸水率中的任一者以上。特佳為，對於嵌段共聚物，使用嵌段共聚物而獲得的聚醯亞胺滿足後述的相對介電常數、介電損耗角正切、及熱膨脹率中的任一者以上。

【0161】 [用途]

在本發明的幾個實施方式中，使用嵌段共聚物可獲得低介電常數、低介電損耗角正切、及低熱膨脹率的聚醯亞胺。所獲得的聚醯亞胺可用於各種電子零件及機械零件，例如可用於顯示器、太陽能電池、觸控面板、有機 EL 照明、毫米波雷達、高頻天線、高速傳輸用基板等。該些中，可較佳地用於在高頻區域使用的設備，例如可列舉毫米波雷達、高頻天線、高速傳輸用基板等。毫米波雷達是向對象物發送毫米波，接收來自對象物的反射波，並檢測對象物的雷達，搭載於車輛等的車載毫米波雷達應用於碰撞防止系統、自動駕駛系統等。在高頻天線中，為了在通訊設備等中實現高速通訊化，要求高頻及高速傳輸，在小型通訊設備等中將高頻天線收容在框體內的情況下，期望具備更低介電常數及低介電損耗角正切的材料。作為高速傳輸用基板，可列舉高速傳輸電纜及高速傳輸連接器等。

【0162】 <嵌段共聚物的製造方法>

在本發明的幾個實施方式中，嵌段共聚物的製造方法包括：使用二胺或二異氰酸酯、以及四羧酸二酐而獲得聚醯亞胺（PI）；

使用二胺、以及四羧酸二酐而獲得聚醯胺酸（PA）；以及使用所述聚醯亞胺（PI）以及所述聚醯胺酸（PA）而獲得嵌段共聚物，選自由用於獲得所述聚醯亞胺（PI）的二胺或二異氰酸酯、及四羧酸二酐、以及用於獲得所述聚醯胺酸（PA）的二胺及四羧酸二酐所組成的群組中的至少一種具有烴基（X）。根據該製造方法，可容易地製造所述實施方式的嵌段共聚物。

【0163】聚醯亞胺（PI）及聚醯胺酸（PA）的合成中可使用如上所述的二胺、二異氰酸酯、四羧酸二酐、多胺、聚異氰酸酯、二羧酸化合物、三羧酸化合物等單體。

【0164】單體的反應可藉由溶液聚合來進行。作為反應時的溶媒，例如可使用：N-甲基-2-吡咯啉酮（N-methyl-2-pyrrolidone，NMP）、N-乙基-2-吡咯啉酮（N-ethyl-2-pyrrolidone，NEP）、 γ -丁內酯（Gamma-Butyrolactone，GBL）、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺（3-Methoxy-N,N-dimethylpropanamide，MPA）、N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基丙烯脲〔1,3-二甲基-3,4,5,6-四氫嘧啶-2(1H)-酮〕、二甲基亞砜、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、環丁砜等極性溶媒；二甲苯、甲苯等芳香族烴溶媒；甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮系溶媒等。溶媒較佳為包含選自由 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）、N-乙基-2-吡咯啉酮（NEP）、 γ -丁內酯（GBL）、及 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺（MPA）所組成的群組中的至少一種，更佳為包含選自由 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）、 γ -丁內酯（GBL）、及 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺（MPA）所組成的群組中的至少一

種。

【0165】 相對於單體的合計量 100 質量份，溶媒的使用量較佳為 100 質量份～600 質量份，更佳為 200 質量份～400 質量份。藉由溶媒的使用量為 100 質量份以上，可使各單體均勻地反應。藉由溶媒的使用量為 600 質量份以下，可促進聚合反應。另外，藉由溶媒的使用量少，可獲得以高濃度含有聚醯亞胺（PI）或聚醯胺酸（PA）的聚醯亞胺（PI）或聚醯胺酸（PA）含有液。

【0166】 使用單體合成聚醯胺酸時的反應溫度並無特別限制。反應溫度例如可為 10℃～50℃，亦可為 20℃～40℃。反應時間例如為 30 分鐘～24 小時、1 小時～12 小時、或 3 小時～6 小時。對反應生成物進行採樣，測定數量平均分子量、殘存的胺基或異氰酸酯基的濃度等，可調整反應時間以獲得預期的反應生成物。

【0167】 使用聚醯胺酸獲得聚醯亞胺時（即，進行醯亞胺化時）的溫度並無特別限制。醯亞胺化溫度例如可為 120℃～200℃，亦可為 160℃～180℃。反應時間例如為 30 分鐘～24 小時、1 小時～12 小時、或 3 小時～6 小時。對反應生成物進行採樣，測定數量平均分子量、殘存的醯胺酸基的濃度等，可調整反應時間以獲得預期的反應生成物。

【0168】 就合成容易的方面而言，較佳為聚醯亞胺（PI）的聚合物鏈的末端為羧酸酐基，聚醯胺酸（PA）的聚合物鏈的末端為胺基。關於用於獲得聚醯亞胺（PI）的二胺或二異氰酸酯與四羧酸二酐的比率，以二胺或二異氰酸酯為基準，四羧酸二酐例如為超

過 1.00 莫耳%、1.05 莫耳%以上、或 1.10 莫耳%以上。關於用於獲得聚醯胺酸 (PA) 的二胺與四羧酸二酐的比率，以二胺為基準，四羧酸二酐例如為小於 1.00 莫耳%、0.98 莫耳%以下、或 0.97 莫耳%以下。

【0169】 使用聚醯亞胺 (PI) 與聚醯胺酸 (PA) 合成嵌段共聚物。合成中亦可更使用任意的聚合物。

【0170】 聚醯亞胺 (PI) 與聚醯胺酸 (PA) 的反應可藉由溶液聚合而進行。作為反應時的溶媒，可使用所述溶媒。

【0171】 反應溫度並無特別限制。就使反應充分進行的觀點而言，反應溫度例如可為 20℃～100℃、30℃～80℃或 40℃～70℃。反應時間例如為 30 分鐘～24 小時、1 小時～12 小時、或 3 小時～6 小時。對反應生成物進行採樣，測定數量平均分子量、殘存的胺基或異氰酸酯基的濃度等，可調整反應時間以獲得預期的反應生成物。

【0172】 <絕緣材料、耐熱絕緣材料>

在本發明的幾個實施方式中，絕緣材料及耐熱絕緣材料含有所述任一實施方式的嵌段共聚物。關於嵌段共聚物，由於使用其而獲得的聚醯亞胺具有優異的絕緣性及耐熱絕緣性，因此可較佳地用作絕緣材料或耐熱絕緣材料。

【0173】 <組成物>

在本發明的幾個實施方式中，組成物含有所述任一實施方式的嵌段共聚物以及溶媒。作為組成物中所含的溶媒，可列舉可用

於嵌段共聚物的合成的所述反應時的溶媒。溶媒較佳為包含選自由 N-甲基-2-吡咯啉酮 (NMP)、N-乙基-2-吡咯啉酮 (NEP)、 γ -丁內酯 (GBL)、及 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺 (MPA) 所組成的群組中的至少一種,更佳為包含選自由 N-乙基-2-吡咯啉酮(NEP)、 γ -丁內酯 (GBL)、及 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺 (MPA) 所組成的群組中的至少一種。組成物可較佳地用作絕緣體用組成物、耐熱絕緣體用組成物、或印刷基板用組成物。

【0174】 組成物可更含有聚醯胺、聚醚砜、丙烯酸聚合物、環氧化合物、異氰酸酯化合物、三聚氰胺化合物、填充材、消泡劑、防腐劑、界面活性劑等任意成分。組成物例如可藉由將嵌段共聚物及溶媒、以及根據需要使用的任意成分混合並加以攪拌的方法來製造。

【0175】 嵌段共聚物的含有率可處於適合於組成物的用途的範圍。以組成物的質量為基準,嵌段共聚物的含有率例如為 5 質量%~50 質量%、8 質量%~40 質量%、或 10 質量%~30 質量%。

【0176】 組成物的黏度在 30℃ 下較佳為 2 Pa·s~30 Pa·s,更佳為 5 Pa·s~20 Pa·s,進而佳為 10 Pa·s~15 Pa·s。在本揭示中,黏度可使用旋轉式 B 型黏度計,在 30℃ 下使用 No.3 轉子進行測定。

【0177】 <聚醯亞胺>

在本發明的幾個實施方式中,聚醯亞胺可使用所述任一實施方式的嵌段共聚物或所述任一實施方式的組成物而獲得。例如,由於嵌段共聚物包含聚醯胺酸嵌段 (BA),因此藉由使醯胺酸基閉

環而將其轉換成醯亞胺基（在本揭示中，有時將該轉換稱為「醯亞胺化」），而獲得聚醯亞胺。醯亞胺化的方法並無特別限定。就簡便的方面而言，可較佳地使用對嵌段共聚物進行加熱的方法。加熱溫度例如為 $250^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 。

【0178】 由嵌段共聚物獲得的聚醯亞胺包含聚醯亞胺嵌段（BI）、以及作為聚醯胺酸嵌段（BA）經醯亞胺化而得的嵌段的聚醯亞胺嵌段（BI-A）。聚醯亞胺嵌段（BI）與聚醯亞胺嵌段（BI-A）為不同的嵌段。聚醯亞胺藉由具有嵌段結構而顯示出低的熱膨脹率。聚醯亞胺藉由具有烴基（X），而顯示出低的介電常數且低的介電損耗角正切。進而，聚醯亞胺藉由具有烴基（X），而存在顯示出低的吸水率的傾向。

【0179】 就獲得優異的絕緣性的觀點而言，聚醯亞胺的相對介電常數例如為 3.5 以下、3.0 以下、或 2.5 以下。聚醯亞胺的相對介電常數並無特別限定，例如為 2.0 以上。關於相對介電常數（Dk），可使用聚醯亞胺膜（例如厚度 $25\ \mu\text{m}$ ），利用空腔諧振器法（TE 模式）在頻率 10 GHz、測定溫度 25°C 的條件下進行測定。相對介電常數（Dk）可為如下的值、即，將聚醯亞胺膜充分乾燥後，在溫度 23°C 、相對濕度 50% 的環境下靜置 24 小時後立即測定而求出的值。

【0180】 就抑制傳輸損耗的觀點而言，聚醯亞胺的介電損耗角正切例如為 0.0100 以下、0.0050 以下、或 0.0020 以下。聚醯亞胺的介電損耗角正切並無特別限定，例如為 0.0005 以上。關於介電損

耗角正切（Df），可使用聚醯亞胺膜（例如厚度 25 μm ），利用空腔諧振器法（TE 模式）在頻率 10 GHz、測定溫度 25°C 的條件下進行測定。介電損耗角正切（Df）可為如下的值、即，將聚醯亞胺膜充分乾燥後，在溫度 23°C、相對濕度 50%的環境下靜置 24 小時後立即測定而求出的值。

【0181】就獲得優異的耐熱性的觀點而言，聚醯亞胺的熱膨脹率（熱膨脹係數（Coefficient of Thermal Expansion，CTE））例如為 80 ppm/K 以下、50 ppm/K 以下、或 20 ppm/K 以下。對於聚醯亞胺的熱膨脹率，例如考慮到將聚醯亞胺膜黏貼於其他材料來使用的情況，則為 -5 ppm/K 以上、0 ppm/K 以上、10 ppm/K 以上、或 15 ppm/K 以上。關於熱膨脹率（ppm/K），可對使用聚醯亞胺膜（例如厚度 25 μm ），利用熱機械分析裝置在升溫速度 10°C/分鐘的條件下測定出的 30°C ~ 200°C 的平均線熱膨脹係數（ppm/°C）進行換算而求出。熱膨脹率例如可為 70 ppm/K 以下、60 ppm/K 以下、40 ppm/K 以下、或 30 ppm/K 以下。

【0182】就成形體的耐熱性的觀點而言，聚醯亞胺的玻璃轉移溫度（T_g）例如為 200°C 以上、250°C 以上或 300°C 以上。聚醯亞胺的玻璃轉移溫度（T_g）並無特別限制，例如為 600°C 以下。關於玻璃轉移溫度，可作為如下的溫度、即，與使用聚醯亞胺膜（例如厚度 25 μm ）、利用熱機械分析裝置在升溫速度 10°C/分鐘的條件下測定出的 30°C ~ 200°C 的線熱膨脹係數曲線中的拐點對應的溫度（°C）而求出。

【0183】就防止吸濕引起的介電特性的變化的觀點而言，聚醯亞胺的吸水率例如為 1.0%以下、0.5%以下、或 0.3%以下。聚醯亞胺的吸水率並無特別限制，例如為 0.0%以上。關於吸水率（%），可在使聚醯亞胺膜（例如厚度 25 μm、寬度 70 mm、長度 70 mm）乾燥後，根據在 23℃ 的水中浸漬 24 小時前後的重量，使用下述計算式而算出。

吸水率（%）=（吸水後的聚醯亞胺膜的重量-吸水前的聚醯亞胺膜的重量）/吸水前的聚醯亞胺膜的重量×100

【0184】更具體而言，關於聚醯亞胺的相對介電常數、介電損耗角正切、熱膨脹率、玻璃轉移溫度、及吸水率，可分別按照實施例中記載的方法製作聚醯亞胺膜，使用所製作的聚醯亞胺膜按照實施例中記載的方法進行測定。

【0185】＜成形體、絕緣體、耐熱絕緣體＞

在本發明的幾個實施方式中，成形體、絕緣體、及耐熱絕緣體可使用所述任一實施方式的嵌段共聚物、材料或組成物而獲得，或者包含所述實施方式的聚醯亞胺。較佳為絕緣體的相對介電常數為 3.5 以下，介電損耗角正切為 0.0100 以下。較佳為耐熱絕緣體的相對介電常數為 3.5 以下，介電損耗角正切為 0.0100 以下，熱膨脹率為 80 ppm/K 以下。

【0186】對成形體、絕緣體、及耐熱絕緣體的形狀並無特別限制，

可為適合用途的形狀。例如，可為膜、板、薄膜、層等的形狀。成形體、絕緣體、及耐熱絕緣體可用於各種電子零件及機械零件。

【0187】 <印刷基板>

在本發明的幾個實施方式中，印刷基板可使用所述任一實施方式的嵌段共聚物、材料、或組成物而獲得，或者包含所述實施方式的聚醯亞胺、成形體、絕緣體、或耐熱絕緣體。作為本發明的實施方式的印刷基板的傳輸損耗小、且耐熱性優異。

【0188】 作為印刷基板的例子，可列舉印刷配線板以及印刷電路板。作為印刷基板的例子，可列舉柔性基板以及剛性基板。作為印刷基板的例子，可列舉：單面基板、雙面基板、及多層基板。例如，該些基板的材料、保護膜、絕緣層等使用嵌段共聚物而獲得，或者包含聚醯亞胺等。

【0189】 作為柔性基板的例子，可列舉包括基膜、且基膜使用嵌段共聚物而獲得或者包含聚醯亞胺等的基板。作為柔性基板的另一例，可列舉包括基膜以及形成於基膜上的耐熱絕緣層、且至少耐熱絕緣層使用嵌段共聚物而獲得或者包含聚醯亞胺等的基板。

【0190】 <實施方式的例子>

以下列舉本發明的實施方式的例子。本發明並不限定於以下的實施方式。

[1] 一種嵌段共聚物，包含聚醯亞胺嵌段（BI）以及聚醯胺酸嵌段（BA），且包含具有基（X）的結構單元（X），

所述基（X）包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非

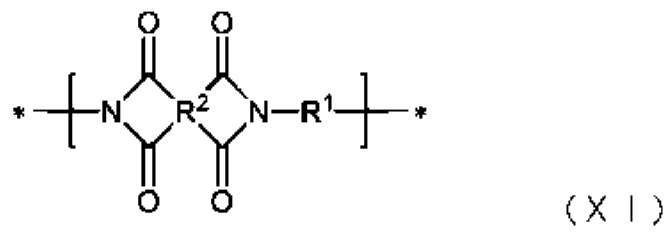
芳香族烴基的合計碳數為 9 以上。

[2] 一種嵌段共聚物，包含聚醯亞胺嵌段（BI）以及聚醯胺酸嵌段（BA），且

包含選自由下述式（XI）所表示的結構單元及下述式（XA）所表示的結構單元所組成的群組中的至少一種。

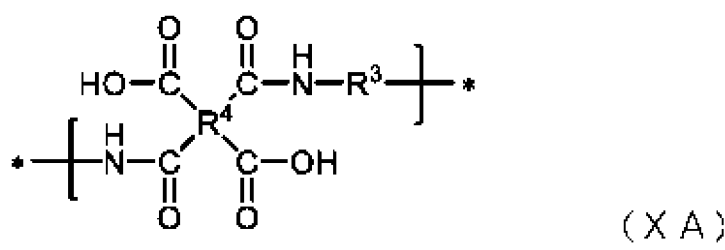
或者，一種嵌段共聚物，滿足所述[1]與[2]。

[化 19]



（式中，R¹及 R²分別獨立地表示有機基，R¹及 R²的至少一者為包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上的基（X））

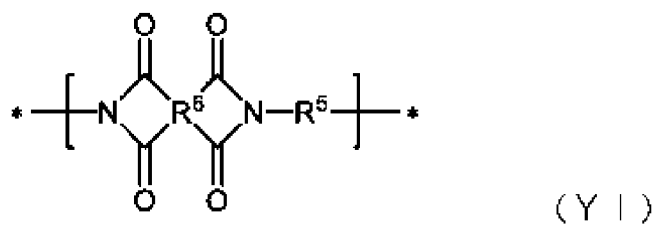
[化 20]



(式中， R^3 及 R^4 分別獨立地表示有機基， R^3 及 R^4 的至少一者為包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上的基 (X))。

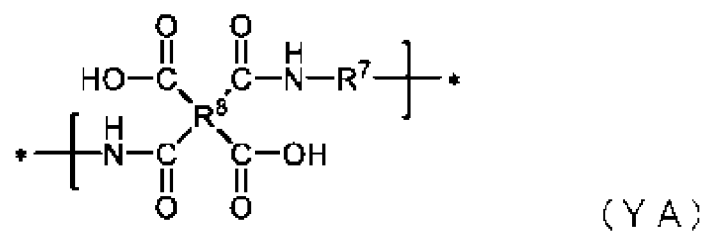
[3] 如所述[2]所述的嵌段共聚物，更包含選自由下述式(YI)所表示的結構單元及下述式(YA)所表示的結構單元所組成的群組中的至少一種，

[化 21]



(式中， R^5 及 R^6 分別獨立地表示有機基 (Y)，有機基 (Y) 為不相當於所述基 (X) 的有機基)

[化 22]



(式中， R^7 及 R^8 分別獨立地表示有機基 (Y)，有機基 (Y)

為不相當於所述基（X）的有機基）。

[4] 如所述[3]所述的嵌段共聚物，其中以 $R^1 \sim R^8$ 的合計質量為基準，所述基（X）的含有率為 5 質量%～70 質量%。

[5] 如所述[3]或[4]所述的嵌段共聚物，其中所述式（YI）及所述式（YA）中，所述有機基（Y）包含芳香族烴基。

[6] 如所述[3]至[5]中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述聚醯胺酸嵌段（BA）包含所述式（YA）所表示的結構單元。

[7] 一種嵌段共聚物，包含聚醯亞胺嵌段（BI）以及聚醯胺酸嵌段（BA），且

具有源自二胺或二異氰酸酯的結構、以及源自四羧酸二酐的結構，

所述源自二胺或二異氰酸酯的結構及所述源自四羧酸二酐的結構中的至少一者包含具有基（X）的結構，所述基（X）包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上。

或者，一種嵌段共聚物，滿足所述[1]與[7]、所述[2]與[7]、或所述[1]、[2]、以及[7]。

[8] 如所述[7]所述的嵌段共聚物，其中以所述源自二胺或二異氰酸酯的結構與所述源自四羧酸二酐的結構的合計質量為基準，所述具有基（X）的結構的含有率為 3 質量%～60 質量%。

[9] 如所述[7]或[8]所述的嵌段共聚物，其中所述源自二胺或二異氰酸酯的結構包括源自具有所述基（X）的二胺或二異氰酸酯

的結構、以及源自具有芳香族烴基的二胺或二異氰酸酯的結構。

[10] 如所述[9]所述的嵌段共聚物，其中所述聚醯胺酸嵌段（BA）中所含的所述源自二胺或二異氰酸酯的結構包含所述源自具有芳香族烴基的二胺或二異氰酸酯的結構。

[11] 如所述[1]至[10]中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述至少一個非芳香族烴基為飽和脂肪族烴基、不飽和脂肪族烴基、飽和脂環式烴基、不飽和脂環式烴基或者為包含選自該些的兩種以上的基。

[12] 如所述[1]至[11]中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述基（X）為碳數 9 以上的飽和脂肪族烴基、碳數 9 以上的不飽和脂肪族烴基、碳數 9 以上的飽和脂環式烴基、碳數 9 以上的不飽和脂環式烴基或者為包含選自飽和脂肪族烴基、不飽和脂肪族烴基、飽和脂環式烴基、及不飽和脂環式烴基中的兩種以上的碳數 9 以上的基。

[13] 如所述[1]至[12]中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述基（X）包含飽和脂環式烴基。

[14] 如所述[1]至[13]中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述基（X）包含碳數 6 以上的直鏈狀的飽和脂肪族烴基。

[15] 如所述[1]至[14]中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述碳數為 12 以上。

[16] 如所述[1]至[15]中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述碳數為 28 以上。

[17] 如所述[1]至[16]中任一項所述的嵌段共聚物，其中僅所述聚醯亞胺嵌段（BI）及所述聚醯胺酸嵌段（BA）中的任一者包含所述基（X）。

[18] 如所述[1]至[16]中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述聚醯亞胺嵌段（BI）及所述聚醯胺酸嵌段（BA）均包含所述基（X）。

[19] 如所述[1]至[18]中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述聚醯亞胺嵌段（BI）的數量平均分子量為 500～10,000。

[20] 如所述[1]至[19]中任一項所述的嵌段共聚物，其中所述聚醯胺酸嵌段（BA）的數量平均分子量為 500～30,000。

[21] 一種嵌段共聚物的製造方法，包括：

使用二胺或二異氰酸酯、以及四羧酸二酐而獲得聚醯亞胺（PI）；

使用二胺、以及四羧酸二酐而獲得聚醯胺酸（PA）；以及

使用所述聚醯亞胺（PI）、以及所述聚醯胺酸（PA）而獲得嵌段共聚物，

選自由用於獲得所述聚醯亞胺（PI）的二胺或二異氰酸酯、及四羧酸二酐、以及用於獲得所述聚醯胺酸（PA）的二胺及四羧酸二酐所組成的群組中的至少一種包含具有基（X）的化合物，所述基（X）包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 9 以上。

或者，一種嵌段共聚物的製造方法，滿足所述[1]、[2]、及[7]中的任一者以上、以及[21]。

[22] 一種絕緣材料，含有如所述[1]至[20]中任一項所述的嵌段共聚物。

[23] 一種耐熱絕緣材料，含有如所述[1]至[20]中任一項所述的嵌段共聚物。

[24] 一種組成物，含有如所述[1]至[20]中任一項所述的嵌段共聚物、以及溶媒。

[25] 一種絕緣體用組成物，含有如所述[1]至[20]中任一項所述的嵌段共聚物或如所述[22]所述的絕緣材料、以及溶媒。

[26] 一種耐熱絕緣體用組成物，含有如所述[1]至[20]中任一項所述的嵌段共聚物或如所述[23]所述的耐熱絕緣材料、以及溶媒。

[27] 一種印刷基板用組成物，含有如所述[1]至[20]中任一項所述的嵌段共聚物、如所述[22]所述的絕緣材料、或如所述[23]所述的耐熱絕緣材料、以及溶媒。

[28] 一種聚醯亞胺，使用如所述[1]至[20]中任一項所述的嵌段共聚物、或如所述[24]所述的組成物而獲得。

[29] 一種成形體，使用如所述[1]至[20]中任一項所述的嵌段共聚物、如所述[22]所述的絕緣材料、如所述[23]所述的耐熱絕緣材料、或如所述[24]至[27]中任一項所述的組成物而獲得，或者包含如所述[28]所述的聚醯亞胺。

[30] 一種絕緣體，使用如所述[1]至[20]中任一項所述的嵌段共聚物、如所述[22]所述的絕緣材料、如所述[23]所述的耐熱絕緣

材料、或如所述[24]至[27]中任一項所述的組成物而獲得，或者包含如所述[28]所述的聚醯亞胺。

[31] 如所述[30]所述的絕緣體，其中相對介電常數為 3.5 以下，介電損耗角正切為 0.0100 以下。

[32] 一種耐熱絕緣體，使用如所述[1]至[20]中任一項所述的嵌段共聚物、如所述[22]所述的絕緣材料、如所述[23]所述的耐熱絕緣材料、或如所述[24]至[27]中任一項所述的組成物而獲得，或者包含如所述[28]所述的聚醯亞胺。

[33] 如所述[32]所述的耐熱絕緣體，其中相對介電常數為 3.5 以下，介電損耗角正切為 0.0100 以下，熱膨脹率為 80 ppm/K 以下。

[34] 一種印刷基板，使用如所述[1]至[20]中任一項所述的嵌段共聚物、如所述[22]所述的絕緣材料、如所述[23]所述的耐熱絕緣材料、或如所述[24]至[27]中任一項所述的組成物而獲得，或者包含如所述[28]所述的聚醯亞胺、如所述[29]所述的成形體、如所述[30]或[31]所述的絕緣體、或如所述[32]或[33]所述的耐熱絕緣體。

【0191】 [35] 如所述[1]至[34]中任一項的實施方式，其中所述嵌段共聚物包含選自由：由所述式（XI）表示、 R^1 為包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 12 以上的基（X）的結構單元，以及由所述式（XA）表示、 R^3 為包含至少一個非芳香族烴基且所述至少一個非芳香族烴基的合計碳數為 12 以上的基（X）的結構單元所組成的群組中的至少一種。

[36] 如所述[1]至[35]中任一項的實施方式，其中所述源自二胺或二異氰酸酯的結構包含具有碳數為 12 以上的基(X)的結構。

[37] 如所述[1]至[36]中任一項的實施方式，其中所述基(X)中所含的飽和脂肪族烴基與不飽和脂肪族烴基的合計碳數大於所述基(X)中所含的飽和脂環式烴基與不飽和脂環式烴基的合計碳數。

[38] 如所述[1]至[37]中任一項的實施方式，其中所述基(X)不包含芳香族烴基以及芳香族雜環化合物基。

[39] 如所述[1]至[38]中任一項的實施方式，其中所述碳數為 16 以上。

【0192】 本申請案的揭示與在 2023 年 5 月 1 日提出申請的日本專利 PCT/JP2023/017047 中記載的主題相關，將其全部揭示內容藉由參照而引用於此。

實施例

【0193】 藉由實施例對本發明的實施方式進行具體說明。但本發明的實施方式並不限定於以下的實施例。

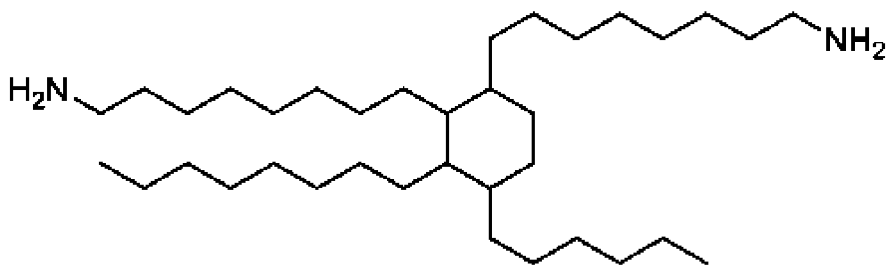
【0194】 <聚醯亞胺 (PI) 及聚醯胺酸 (PA) 的合成>

[聚醯亞胺 (PI-1)]

將二聚物二胺(「普利阿敏 (PRIAMINE) 1075」、日本禾大 (Croda Japan) 股份有限公司、包含下述式所表示的二聚物二胺)(以下稱為「DDA」)62.3 g(0.12 莫耳)溶解於二甲基乙醯胺 400.0 g 及甲苯 20.0 g 中，獲得二胺溶液。向二胺溶液中加入均苯四甲酸

二酐 (pyromellitic dianhydride) (以下稱為「PMDA」) 29.0 g (0.13 莫耳)，使其反應直至成為均勻的透明溶液。反應是將溶液在 50℃ 以下攪拌 1 小時以上來進行。然後，將透明溶液在 180℃ 下攪拌 4 小時以上的同時進行脫水熱醯亞胺化反應，獲得末端具有 PMDA 來源的酸酐結構的聚醯亞胺 (PI-1) 的溶液 (清漆)。聚醯亞胺 (PI-1) 的數量平均分子量為 6,100。

【0195】 [化 23]



【0196】 [聚醯亞胺 (PI-2) ~ 聚醯亞胺 (PI-9)]

使用表 2 所示的二胺及四羧酸二酐，除此以外，與聚醯亞胺 (PI-1) 同樣地操作，獲得聚醯亞胺 (PI-2) ~ 聚醯亞胺 (PI-9) 的溶液。

【0197】 [聚醯胺酸 (PA-1)]

將對苯二胺 (p-phenylenediamine) (以下稱為「PPD」) 32.6 g (0.30 莫耳) 溶解於二甲基乙醯胺 485.6 g 中，獲得二胺溶液。向二胺溶液中加入 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 (3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride) (以下稱為「BPDA」)

84.9 g (0.29 莫耳) 進行反應，獲得末端具有 PPD 來源的胺結構的聚醯胺酸 (聚醯亞胺前驅物) (PA-1) 的溶液。反應是將溶液在 50℃ 以下攪拌 8 小時以上來進行。聚醯胺酸 (PA-1) 的數量平均分子量為 9,100。

【0198】 [聚醯胺酸 (PA-2) ~ 聚醯胺酸 (PA-9)]

使用表 2 所示的二胺及四羧酸二酐及作為溶媒的二甲基乙醯胺以及 N-甲基-2-吡咯啉酮，除此以外，與聚醯胺酸 (PA-1) 同樣地操作，獲得聚醯胺酸 (PA-2) ~ 聚醯胺酸 (PA-9) 的溶液。

【0199】 <嵌段共聚物 (嵌段聚醯胺酸醯亞胺) 的合成>

[實施例 1]

將聚醯亞胺 (PI-1) 的溶液 506.5 g 與聚醯胺酸 (PA-1) 的溶液 603.1 g 混合使其反應，獲得嵌段聚醯胺酸醯亞胺 1 的清漆。反應是將溶液在 100℃ 以下攪拌 1 小時以上來進行。嵌段聚醯胺酸醯亞胺 1 的數量平均分子量為 25,240。以清漆的質量為基準，嵌段聚醯胺酸醯亞胺 1 的濃度為 19.5 質量%。清漆是含有嵌段共聚物以及溶媒的組成物。

【0200】 [實施例 2 ~ 實施例 9]

使用表 2 所示的聚醯亞胺及聚醯胺酸的溶液，除此以外，與實施例 1 同樣地操作，獲得嵌段聚醯胺酸醯亞胺 2 ~ 嵌段聚醯胺酸醯亞胺 9 的清漆。

【0201】 <聚醯胺酸的合成>

[比較例 1]

將 4,4'-二胺基二苯醚（4,4'-diaminodiphenyl ether）（以下稱為「ODA」）76.6 g（0.38 莫耳）溶解於二甲基乙醯胺 640.0 g 中，獲得二胺溶液。向二胺溶液中加入均苯四甲酸二酐（以下稱為「PMDA」）81.8 g（0.38 莫耳）進行反應，獲得聚醯胺酸（聚醯亞胺前驅物）的溶液。反應是將溶液在 50℃ 以下攪拌 8 小時以上來進行。

【0202】 [比較例 2～比較例 6]

使用表 3 所示的二胺及四羧酸二酐，除此以外，與比較例 1 同樣地操作，獲得聚醯胺酸 2～聚醯胺酸 6 的清漆。

【0203】 表 2 及表 3 中示出聚醯亞胺及聚醯胺酸的合成中使用的二胺及四羧酸二酐、與嵌段聚醯胺酸醯亞胺的合成中使用的聚醯亞胺及聚醯胺酸的種類及量。另外，表 2 及表 3 中示出聚醯亞胺及聚醯胺酸的數量平均分子量。數量平均分子量按照下述方法測定。

【0204】 表 2 及表 3 中的縮寫的含義如以下所示。

- PMDA：均苯四甲酸二酐
- BTDA：3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐
- BPDA：3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐
- DDA：二聚物二胺
- NBDA：雙(胺基甲基)降冰片烷
- ODA：4,4'-二胺基二苯醚
- PPD：對苯二胺

BODA：4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯

【0205】 [表 2]

				實施例 1		實施例 2		實施例 3		實施例 4		實施例 5		實施例 6		實施例 7		實施例 8		實施例 9	
				質量 (g)	含有率 (質量 %)	質量 (g)	含有率 (質量 %)	質量 (g)	含有率 (質量 %)	質量 (g)	含有率 (質量 %)	質量 (g)	含有率 (質量 %)	質量 (g)	含有率 (質量 %)	質量 (g)	含有率 (質量 %)	質量 (g)	含有率 (質量 %)	質量 (g)	含有率 (質量 %)
聚 醯 胺 嵌 段	酸 酐	PMDA	有 機 基 (Y)	29.0	13.9	29.0	14.2	8.7	9.0	36.5	19.6	17.6	17.8								
		BTDA	有 機 基 (Y)											28.5	17.8	35.6	22.3	42.8	26.7	35.6	28.5
	二 胺	DDA	基 (X)	62.3	29.9	62.3	30.5	16.0	16.5					35.5	22.2	44.4	27.7	53.2	33.3	44.4	35.4
		NBDA	基 (X)									10.9	11.1								
		ODA	有 機 基 (Y)							30.2	16.2										
	數量 平均分子量			約 6000		約 6000		約 3000		約 4000		約 3000		約 3000		約 3000		約 3000		約 3000	
聚 醯 胺 嵌 段	酸 酐	BPDA	有 機 基 (Y)	84.9	40.6	73.4	35.9	47.0	48.5	77.7	41.7	45.5	46.2	38.7	24.2	30.7	19.2	22.7	14.2	30.7	24.5
		DDA	基 (X)			14.0	6.9	9.0	9.3	14.9	8.0	8.7	8.8								
	二 胺	PPD	有 機 基 (Y)	32.6	15.6	25.5	12.5	16.4	16.9	27.0	14.5	15.8	16.1							14.5	11.6
		BODA	有 機 基 (Y)											57.3	35.8	49.3	30.8	41.3	25.8		
	數量 平均分子量			約 9000		約 9000		約 9000		約 9000		約 9000		約 4000		約 2500		約 2000		約 2000	
聚 醯 胺 醯 亞 胺	數量 平均分子量			25240		25160		24800		24320		24160		63970		56180		61990		63630	
聚 醯 胺	相對介電常數 (Dk)			3.0		3.0		2.8		2.6		2.8		3.1		3.0		2.9		2.9	
	介電損耗角正切 (Df)			0.0062		0.0018		0.0015		0.0028		0.0084		0.0022		0.0020		0.0017		0.0029	
	線膨脹係數 (ppm/K)			-2.2		24		21		31		18		39		58		60		7	
	吸水率 (%)			0.4		0.3		0.5		0.8		0.8		0.4		0.3		0.2		0.3	
	玻璃轉移溫度 (℃)			370		383		392		382		367		394		383		355		379	

【0206】 [表 3]

				比較例 1		比較例 2		比較例 3		比較例 4		比較例 5		比較例 6	
				質量 (g)	含有率 (質量 %)	質量 (g)	含有率 (質量 %)	質量 (g)	含有率 (質量 %)	質量 (g)	含有率 (質量 %)	質量 (g)	含有率 (質量 %)	質量 (g)	含有率 (質量 %)
聚 醯 胺 酸	酸 酐	PMDA	有機基(Y)	81.8	51.6			45.4	28.5			91.8	58.1	0.3	10.4
		BPDA	有機基(Y)			114.7	72.7			103.7	65.7			1.3	43.4
	二 胺	DDA	基 (X)					113.7	71.5	19.2	12.2			0.9	30.6
		NBDA	基 (X)									66.3	41.9		
		ODA	有機基(Y)	76.6	48.4										
		PPD	有機基(Y)			43.0	27.3			35.0	22.2			0.5	15.5
	數量平均分子量			20900		20100		37700		22300		18600		25200	
聚 醯 亞 胺	相對介電常數 (Dk)			3.4		3.6		2.4		3.4		3.1		2.9	
	介電損耗角正切 (Df)			0.0164		0.0020		0.0018		0.0017		0.0184		0.0013	
	線膨脹係數 (ppm/K)			38		9.1		429		19		64		74	
	吸水率 (%)			1.5		1.4		0.1		0.5		1.9		0.1	
	玻璃轉移溫度 (℃)			385		420		72		410		295		368	

【0207】（數量平均分子量）

數量平均分子量（ M_n ）藉由凝膠滲透層析術（GPC）進行測定，使用標準聚苯乙烯的校準曲線進行換算。校準曲線使用標準聚苯乙烯的 5 個樣品組（「TSK 標準聚苯乙烯（standard POLYSTYRENE）」、東曹股份有限公司製造）以 3 次式近似。GPC 的條件如以下所示。

GPC 裝置：高速 GPC 裝置 HLC-8320GPC（東曹股份有限公司製造）

檢測器：紫外吸光檢測器 UV-8320（東曹股份有限公司製造）

管柱：吉爾帕（Gelpack）GL-S300MDT-5（共 2 根）（力森諾科（Resonac）股份有限公司製造）

洗脫液：THF/DMF=1/1（容積比）+LiBr（0.06 mol/L）+H₃PO₄（0.06 mol/L）

流量：1 mL/分鐘

管柱尺寸：8 mm I.D.×300 mm

試樣濃度：5 mg/1 mL

注入量：5 μL

測定溫度：40℃

【0208】＜膜的製作＞

[實施例 1]

使用所獲得的清漆（組成物），按照以下順序來製作膜。

利用丙酮對市售的玻璃基板的表面進行脫脂，使用帶有膜厚

調整功能的膜塗敷器以使醯亞胺化後的膜厚成為 25 μm 的方式塗佈嵌段聚醯胺酸醯亞胺 1 的清漆。並使用加熱板 (hot plate) 在 80°C 下將所塗佈的清漆預乾燥 60 分鐘，形成嵌段聚醯胺酸醯亞胺 1 的層。接下來，使用惰性氣體烘箱，在氮氣環境下在 350°C 下對嵌段聚醯胺酸醯亞胺 1 的層加熱 1 小時，獲得嵌段聚醯亞胺 1 的膜。將形成有膜的玻璃基板在溫水中浸漬 15 分鐘左右後，將膜自玻璃基板上剝離。

【0209】 [實施例 2～實施例 9 及比較例 1～比較例 6]

將嵌段聚醯胺酸醯亞胺 1 的清漆變更為實施例 2～實施例 9 及比較例 1～比較例 6 的清漆，除此以外，利用與所述相同的方法獲得膜。

【0210】 < 膜的評價 >

按照以下方法，對使用實施例 1～實施例 9 及比較例 1～比較例 6 的清漆製作的膜的特性進行評價。將評價結果示於表 2 及表 3。關於拉伸強度、拉伸彈性係數、及斷裂伸長率，實施例 1～實施例 9 均顯示出良好的結果。

【0211】 (相對介電常數及介電損耗角正切)

將膜切成 60 mm×60 mm 尺寸，在 125°C 下進行 1 小時乾燥處理後，在溫度 23°C、相對濕度 50% 的條件下放置 24 小時。在放置後，立即利用空腔諧振器法 (TE 模式) 測定膜的介電特性 (相對介電常數 D_k 及介電損耗角正切 D_f)。測定中使用安立 (ANRITSU) 股份有限公司製造的「MS46122B」。條件設為頻率 10 GHz、測定

溫度 25℃。

【0212】（線熱膨脹係數（熱膨脹率）及玻璃轉移溫度）

將膜切成寬 4 mm、長 25 mm，製作試驗片。測定中使用熱機械分析裝置（「TMA7100」、日立高科技科學（Hitachi High-Tech Science）股份有限公司製造）。針對試驗片，在卡盤間距離 10 mm，荷重 10 g 的條件下，利用拉伸法以 10℃/分鐘的速度自室溫升溫至 350℃ 後，以 10℃/分鐘的速度冷卻至 30℃。再次以 10℃/分鐘的速度升溫，算出自 30℃ 至 200℃ 的平均線熱膨脹係數（ppm/℃），將所獲得的值作為線熱膨脹係數（ppm/K）。另外，將與線熱膨脹係數曲線的拐點對應的溫度設為玻璃轉移溫度（℃）。

【0213】（吸水率）

將膜切成寬 70 mm、長 70 mm 的尺寸，製作試驗片。將試驗片在 125℃ 下乾燥處理 1 小時後，測定試驗片的重量。接下來，將試驗片在 23℃ 的水中浸漬 24 小時後，將試驗片自水中取出，將表面的水完全除去。取出後 1 分鐘後測定試驗片的重量，求出試驗前後的重量的增加量。基於下述式算出吸水率。

吸水率（%）=（吸水後的試驗片的重量-吸水前的試驗片的重量）/吸水前的試驗片的重量×100

【0214】（拉伸強度、拉伸彈性係數、及斷裂伸長率）

將膜切成寬 10 mm、長 60 mm 的尺寸，製作試驗片。在以下

的測定條件下進行拉伸試驗，將拉伸試驗中施加的最大拉伸應力作為拉伸強度（MPa）。斷裂伸長率（%）藉由將直至斷裂的試驗片的伸長量除以卡盤間距離 20 mm 而算出。另外，由應力上升初期的彈性變形區域的斜率算出楊氏模量（MPa），將所獲得的值作為拉伸彈性係數（MPa）。其他的詳細條件及算出方法依照國際標準（國際標準組織（International Standardization Organization, ISO）5271（1993）進行。

裝置名：島津製作所股份有限公司製造的「奧托古拉夫（AUTOGRAPH）AGS-100NG」（商品名）

試驗速度：5 mm/min

卡盤間距離：20 mm

試驗片尺寸：寬 10 mm、長 60 mm

設定溫度：室溫（25℃）

【符號說明】

【0215】

無