



(21)申請案號：107129037

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 21 日

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

(30)優先權：2017/09/29 日本 2017-191995

(71)申請人：日商日鐵化學材料股份有限公司(日本)NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：山田裕明 YAMADA, HIROAKI (JP)；柿坂康太 KAKISAKA, KOTA (JP)；須藤芳樹 SUTO, YOSHIKI (JP)；西山哲平 NISHIYAMA, TEPPEI (JP)；平石克文 HIRAISHI, KATSUFUMI (JP)

(74)代理人：卓俊傑

(56)參考文獻：

TW 201410739A

TW 201710454A

TW 201805337A

審查人員：黃凱煜

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 21 頁

(54)名稱

聚醯亞胺的製造方法

(57)摘要

本發明提供一種可一面使用二聚物二胺組成物作為原料一面使特性良好的聚醯亞胺穩定地聚合的製造方法。一種聚醯亞胺的製造方法，其使用如下者：作為二聚物二胺組成物，(a)二聚物二胺；(b)將碳數 10～40 的範圍內的一元酸化合物的末端羧酸基取代為一級胺基甲基或胺基而獲得的單胺化合物；(c)將碳數 41～80 的範圍內的具有烴基的多元酸化合物的末端羧酸基取代為一級胺基甲基或胺基而獲得的胺化合物(其中，所述二聚物二胺除外)中，(a)的含量為 96 重量%以上，以 GPC 測定中的層析圖的面積百分率計 (b) 及 (c) 的合計為 4% 以下。



I877100

【發明摘要】**【中文發明名稱】** 聚醯亞胺的製造方法

【中文】 本發明提供一種可一面使用二聚物二胺組成物作為原料一面使特性良好的聚醯亞胺穩定地聚合的製造方法。一種聚醯亞胺的製造方法，其使用如下者：作為二聚物二胺組成物，(a) 二聚物二胺；(b) 將碳數10~40的範圍內的一元酸化合物的末端羧酸基取代為一級胺基甲基或胺基而獲得的單胺化合物；(c) 將碳數41~80的範圍內的具有烴基的多元酸化合物的末端羧酸基取代為一級胺基甲基或胺基而獲得的胺化合物（其中，所述二聚物二胺除外）中，(a) 的含量為96重量%以上，以GPC測定中的層析圖的面積百分率計(b)及(c)的合計為4%以下。

【指定代表圖】 無**【代表圖之符號簡單說明】** 無**【特徵化學式】** 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】聚醯亞胺的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種以二聚物二胺為原料的聚醯亞胺的製造方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，伴隨著電子機器的小型化、輕量化、省空間化的發展，對薄且輕量、具有柔性、即便反復彎曲也具有優異的耐久性的撓性印刷配線板（Flexible Printed Circuits，FPC）的需要增大。FPC 在有限的空間內也可立體且高密度的安裝，因此例如在硬碟驅動裝置（Hard Disk Drive，HDD）、數位影音光碟（Digital Video Disk，DVD）、智慧型手機等電子機器的可動部分的配線、或者電纜、連接器等零件中其用途逐漸擴大。

【0003】 另外，由於電子機器的高功能化的進一步發展，也需要應對對傳遞信號的高頻化。在傳遞高頻信號時，在傳遞路徑中的傳遞損失大的情況下，會產生電信號的損失或信號的延遲時間變長等不良情況。因此，今後在 FPC 中傳遞損失的減少也變得重要。要求應對高頻化的 FPC 或接著劑。

【0004】 且說，作為涉及以聚醯亞胺為主成分的接著層的技术，提出了將交聯聚醯亞胺樹脂應用於覆蓋膜的接著劑層中，所述交聯聚醯亞胺樹脂是使聚醯亞胺、與具有至少兩個一級胺基作為官

能基的胺化合物反應而獲得，所述聚醯亞胺是以由二聚酸（二聚物脂肪酸）等脂肪族二胺所衍生的二胺化合物為原料（例如，專利文獻 1）。另外，提出了將所述聚醯亞胺與環氧樹脂等熱硬化性樹脂及交聯劑並用的樹脂組成物應用於覆銅層壓板中（例如，專利文獻 2）。但是，專利文獻 1 及專利文獻 2 中，關於由原料中所含的二聚酸所衍生的二聚物二胺以外的副產物的影響，絲毫未進行考慮。

【0005】 已知二聚酸是在原料中使用例如大豆油脂肪酸、妥爾油脂肪酸、菜籽油脂肪酸等天然脂肪酸及將這些酸進行精製的油酸、亞油酸、亞麻酸、芥子酸等並進行狄爾斯-阿爾德反應（**Diels-Alder reaction**）而獲得的二聚化脂肪酸，由二聚酸所衍生的多元酸化合物可作為原料的脂肪酸或三聚化以上的脂肪酸的組成物而獲得（例如，專利文獻 3）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 [專利文獻 1]日本專利特開 2013-1730 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2017-119361 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2017-137375 號公報

【發明內容】

【0007】 [發明所要解決的問題]

作為控制以聚醯亞胺為主成分的樹脂的物性的方法，重要的是控制作為聚醯亞胺的前驅物的聚醯胺酸或聚醯亞胺的分子量。

然而，在應用二聚物二胺作為原料的情況下，可在包含由二聚酸所衍生的二聚物二胺以外的副產物的狀態下使用，因此難以將聚醯亞胺的分子量控制在一定範圍內。

【0008】 因此，本發明的目的在於提供一種可一面使用二聚物二胺作為原料一面使特性良好的聚醯亞胺穩定地聚合的製造方法。

[解決問題的技術手段]

【0009】 本發明者等人進行了努力研究，結果在以二聚物二胺組成物為原料的聚醯亞胺的製造中，著眼於二聚物二胺以外的胺化合物對聚醯亞胺的分子量帶來的影響，發現通過控制這些胺化合物的量，可穩定地製造聚醯亞胺，從而完成了本發明。

【0010】 即，本發明為一種聚醯亞胺的製造方法，其中所述聚醯亞胺是使四羧酸酐成分與含有二聚物二胺組成物的二胺成分反應而成，所述二聚物二胺組成物是以將二聚酸的兩個末端羧酸基取代為一級胺基甲基或胺基而成的二聚物二胺為主成分。

在本發明的聚醯亞胺的製造方法中，特徵在於：關於所述二聚物二胺組成物，下述成分（a）～成分（c）：

（a）二聚物二胺；

（b）將碳數 10～40 的範圍內的一元酸化合物的末端羧酸基取代為一級胺基甲基或胺基而獲得的單胺化合物；

（c）將碳數 41～80 的範圍內的具有烴基的多元酸化合物的末端羧酸基取代為一級胺基甲基或胺基而獲得的胺化合物（其中，所述二聚物二胺除外）中，

所述 (a) 成分的含量相對於所述二聚物二胺組成物而為 96 重量%以上，

以所述二聚物二胺組成物的使用膠體滲透層析法的測定中的層析圖的面積百分率計所述成分 (b) 及成分 (c) 的合計為 4% 以下。

【0011】 本發明的聚醯亞胺的製造方法也可為所述 (c) 成分的層析圖的面積百分率為 3% 以下。

【0012】 本發明的聚醯亞胺的製造方法也可為所述成分 (b) 及成分 (c) 的所述層析圖的面積百分率的比率 (b/c) 為 1 以上，所述情況下也可為所述四羧酸酐成分及所述二胺成分的莫耳比 (四羧酸酐成分/二胺成分) 為 0.97 以上且未滿 1.0。

【0013】 本發明的聚醯亞胺的製造方法也可為所述成分 (b) 及成分 (c) 的所述層析圖的面積百分率的比率 (b/c) 未滿 1，所述情況下也可為所述四羧酸酐成分及所述二胺成分的莫耳比 (四羧酸酐成分/二胺成分) 為 0.97 以上且 1.1 以下。

【0014】 本發明的聚醯亞胺的製造方法也可為所述聚醯亞胺的重量平均分子量為 40,000~150,000 的範圍內。

[發明的效果]

【0015】 本發明的聚醯亞胺的製造方法控制二聚物二胺組成物中的二聚物二胺以外的胺化合物的含量，因此在以二聚物二胺組成物為原料的聚醯亞胺的製造中可抑制每批次的聚醯亞胺的重量平均分子量的不均。其結果，可穩定地製造特性良好的聚醯亞胺，

可實現品質的穩定化與良率的提高。

【實施方式】

【0016】 對本發明的實施方式進行詳細說明。

【0017】 本發明的聚醯亞胺的製造方法是對使四羧酸酐成分與含有二聚物二胺組成物的二胺成分反應而獲得的前驅物的聚醯胺酸進行醯亞胺化，所述二聚物二胺組成物是以將二聚酸的兩個末端羧酸基取代為一級胺基甲基或胺基而成的二聚物二胺為主成分。

【0018】 [四羧酸酐成分]

作為本發明的實施方式的聚醯亞胺中使用的四羧酸酐成分，例如可列舉：3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、均苯四甲酸二酐、1,4-伸苯基雙(偏苯三甲酸單酯)二酐、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐、4,4'-氧基二鄰苯二甲酸酐、2,3,3,4-聯苯四羧酸二酐、2,2,3,3-二苯甲酮四羧酸二酐、2,3,3,4-二苯甲酮四羧酸二酐或 3,3,4,4-二苯甲酮四羧酸二酐、2,3,3,4-二苯醚四羧酸二酐、雙(2,3-二羧基苯基)醚二酐、3,3,4,4-對三聯苯四羧酸二酐、2,3,3,4-對三聯苯四羧酸二酐或 2,2,3,3-對三聯苯四羧酸二酐、2,2-雙(2,3-或 3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、雙(2,3-或 3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(2,3-或 3,4-二羧基苯基)砒二酐、1,1-雙(2,3-或 3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,2,7,8-菲-四羧酸二酐、1,2,6,7-菲-四羧酸二酐或 1,2,9,10-菲-四羧酸二酐、2,3,6,7-蒽四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)四氟丙烷二酐、2,3,5,6-環己烷二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、4,8-二甲基-1,2,3,5,6,7-六氫萘-1,2,5,6-

四羧酸二酐、2,6-二氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐或 2,7-二氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、2,3,6,7-（或 1,4,5,8-）四氯萘-1,4,5,8-（或 2,3,6,7-）四羧酸二酐、2,3,8,9-蒽-四羧酸二酐、3,4,9,10-蒽-四羧酸二酐、4,5,10,11-蒽-四羧酸二酐或 5,6,11,12-蒽-四羧酸二酐、環戊烷-1,2,3,4-四羧酸二酐、吡嗪-2,3,5,8-四羧酸二酐、吡咯烷-2,3,4,5-四羧酸二酐、噻吩-2,3,4,5-四羧酸二酐、4,4'-雙(2,3-二羧基苯氧基)二苯基甲烷二酐、2,2-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐、4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐、對苯雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)、乙二醇雙偏苯三酸酐等酸二酐。其中，尤其在使用 2,2,3,3-二苯甲酮四羧酸二酐、2,3,3,4-二苯甲酮四羧酸二酐或 3,3,4,4-二苯甲酮四羧酸二酐的情況下，有時分子骨架中存在的酮基與後述的成分（b）或成分（c）的胺基反應而形成 C=N 鍵，容易顯現本發明的效果。

【0019】 [二聚物二胺組成物]

本發明方法中使用的二聚物二胺組成物含有下述成分（a）且控制成分（b）及成分（c）的量。

【0020】 （a）二聚物二胺：

所謂（a）成分的二聚物二胺，是指二聚酸的兩個末端羧酸基（-COOH）被取代為一級胺基甲基（-CH₂-NH₂）或胺基（-NH₂）而成的二胺。二聚酸是利用不飽和脂肪酸的分子間聚合反應而獲得的已知的二元酸，其工業性製造工序在業界基本標準化，可利用黏土催化劑等對碳數 11～22 的不飽和脂肪酸進行二聚化而獲

得。工業上可獲得的二聚酸是通過對油酸或亞油酸、亞麻酸等碳數 18 的不飽和脂肪酸進行二聚化而獲得的碳數 36 的二元酸為主成分，根據精製的程度，含有任意量的單體酸（碳數 18）、三聚酸（碳數 54）、碳數 20~54 的其他聚合脂肪酸。另外，於二聚化反應後殘存有雙鍵，但本發明中，進而進行氫化反應而使不飽和度下降者也包含於二聚酸中。

【0021】 二聚物二胺組成物可使用通過分子蒸餾等精製方法將（a）成分的二聚物二胺含量提高至 96 重量%以上、較佳為 97 重量%以上、更佳為 98 重量%以上者。通過將（a）成分的二聚物二胺含量設為 96 重量%以上，可抑制聚醯亞胺的分子量分佈的擴大。再者，若技術上可能，則最好二聚物二胺組成物的全部（100 重量%）由（a）成分的二聚物二胺構成。

【0022】 （b）將碳數 10~40 的範圍內的一元酸化合物的末端羧酸基取代為一級胺基甲基或胺基而獲得的單胺化合物：

碳數 10~40 的範圍內的一元酸化合物是源自二聚酸的原料的碳數 10~20 的範圍內的一元性不飽和脂肪酸、及作為二聚酸的製造時的副產物的碳數 21~40 的範圍內的一元酸化合物的混合物。單胺化合物是將這些一元酸化合物的末端羧酸基取代為一級胺基甲基或胺基而獲得者。

【0023】 （b）成分的單胺化合物是抑制聚醯亞胺的分子量增加的成分。在聚醯胺酸或聚醯亞胺的聚合時，所述單胺化合物的單官能的胺基通過與聚醯胺酸或聚醯亞胺的末端酸酐基反應，末端酸

酞基受到密封，並抑制聚醯胺酸或聚醯亞胺的分子量增加。

【0024】 (c) 將碳數 41~80 的範圍內的具有烴基的多元酸化合物的末端羧酸基取代為一級胺基甲基或胺基而獲得的胺化合物（其中，所述二聚物二胺除外）：

碳數 41~80 的範圍內的具有烴基的多元酸化合物是以作為二聚酸的製造時的副產物的碳數 41~80 的範圍內的三元酸化合物為主成分的多元酸化合物。另外，也可包含碳數 41~80 的二聚酸以外的聚合脂肪酸。胺化合物是將這些多元酸化合物的末端羧酸基取代為一級胺基甲基或胺基而獲得者。

【0025】 (c) 成分的胺化合物是有助於聚醯亞胺的分子量增加的成分。以源自三聚酸的三胺物為主成分的三官能以上的胺基與聚醯胺酸或聚醯亞胺的末端酸酐基反應而使聚醯亞胺的分子量急劇增加。另外，由碳數 41~80 的二聚酸以外的聚合脂肪酸所衍生的胺化合物也使聚醯亞胺的分子量增加而成為聚醯胺酸或聚醯亞胺的膠體化的原因。

【0026】 所述二聚物二胺組成物通過使用了膠體滲透層析法（Gel Permeation Chromatography, GPC）的測定進行各成分的定量，但為了使二聚物二胺組成物的各成分的波峰起點、波峰頂點及波峰終點的確認容易，而使用利用乙酸酐及吡啶對二聚物二胺組成物進行處理的樣品，另外使用環己酮作為內部標準物質。使用以所述方式製備的樣品，以 GPC 的層析圖的面積百分率對各成分進行定量。各成分的波峰起點及波峰終點設為各波峰曲線的最小值，

以此為基準進行層析圖的面積百分率的計算。

【0027】 另外，二聚物二胺組成物可為以利用 GPC 測定而獲得的層析圖的面積百分率計成分 (b) 及成分 (c) 的合計為 4% 以上、較佳為未滿 4%。通過將成分 (b) 及成分 (c) 的合計設為 4% 以下，可抑制聚醯亞胺的分子量分佈的擴大。

【0028】 另外，(b) 成分的層析圖的面積百分率可為較佳為 3% 以下，更佳為 2% 以下，進而佳為 1% 以下。通過設為所述範圍內，可抑制聚醯亞胺的分子量的下降，進而可擴大四羧酸酐成分及二胺成分的裝入的莫耳比的範圍。再者，(b) 成分也可不含於二聚物二胺組成物中。

【0029】 另外，(c) 成分的層析圖的面積百分率可為較佳為 3% 以下，更佳為 2% 以下，進而佳為 1% 以下。通過設為所述範圍內，可抑制聚醯亞胺的分子量的急劇增加，進而可擴大四羧酸酐成分及二胺成分的裝入的莫耳比的範圍。再者，(c) 成分也可不含於二聚物二胺組成物中。

【0030】 另外，在成分 (b) 及成分 (c) 的層析圖的面積百分率的比率 (b/c) 為 1 以上的情況下，四羧酸酐成分及二胺成分的莫耳比 (四羧酸酐成分/二胺成分) 可為較佳為 0.97 以上且未滿 1.0，通過設為所述莫耳比，聚醯亞胺的分子量的控制變得更容易。

【0031】 另外，在成分 (b) 及成分 (c) 的所述層析圖的面積百分率的比率 (b/c) 未滿 1 的情況下，四羧酸酐成分及二胺成分的莫耳比 (四羧酸酐成分/二胺成分) 可為較佳為 0.97 以上且 1.1 以

下，通過設為所述莫耳比，聚醯亞胺的分子量的控制變得更容易。

【0032】 聚醯亞胺的重量平均分子量較佳為例如 10,000~200,000 的範圍內，若為所述範圍內，則聚醯亞胺的重量平均分子量的控制變得容易。另外，在作為例如 FPC 用的接著劑而應用的情況下，聚醯亞胺的重量平均分子量更佳為 40,000~150,000 的範圍內。在聚醯亞胺的重量平均分子量未滿 40,000 的情況下，存在耐流動性變差的傾向。另一方面，若聚醯亞胺的重量平均分子量超過 150,000，則存在黏度過度地增加且不溶於溶劑中，在塗敷作業時容易產生接著層的厚度不均、條紋等的不良的傾向。

【0033】 本發明中使用的二聚物二胺組成物較佳為以減少二聚物二胺以外的成分的目的進行精製。作為精製方法，並無特別限制，但較佳為蒸餾法或沉澱精製等公知的方法。精製前的二聚物二胺組成物可獲取市售品，例如可列舉日本禾大（Croda Japan KK.）公司製造的普利姆（PRIAMINE）1073（商品名）、該公司的普利姆（PRIAMINE）1074（商品名）、該公司的普利姆（PRIAMINE）1075（商品名）等。

【0034】 作為聚醯亞胺中使用的二聚物二胺以外的二胺化合物，可列舉芳香族二胺化合物、脂肪族二胺化合物。作為這些的具體例，可列舉：1,4-二胺基苯（p-PDA；對苯二胺）、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯（m-TB）、2,2'-正丙基-4,4'-二胺基聯苯（m-NPB）、4-胺基苯基-4'-胺基苯甲酸酯（APAB）、2,2-雙-[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砜、雙[4-(3-胺基苯氧基)]聯

苯、雙[1-(3-胺基苯氧基)]聯苯、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]甲烷、
 雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]醚、雙[4-(3-胺基苯氧基)]二苯甲酮、9,9-
 雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]芴、2,2-雙-[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟
 丙烷、2,2-雙-[4-(3-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、3,3'-二甲基-4,4'-
 二胺基聯苯、4,4'-伸甲基二-鄰甲苯胺、4,4'-伸甲基二-2,6-二甲代
 苯胺、4,4'-伸甲基-2,6-二乙基苯胺、3,3'-二胺基二苯基乙烷、3,3'-
 二胺基聯苯、3,3'-二甲氧基聯苯胺、3,3'-二胺基-對三聯苯、4,4-[1,4-
 伸苯基雙(1-甲基伸乙基)]雙苯胺、4,4-[1,3-伸苯基雙(1-甲基伸乙
 基)]雙苯胺、雙(對胺基環己基)甲烷、雙(p-β-胺基-第三丁基苯基)
 醚、雙(p-β-甲基-δ-胺基戊基)苯、p-雙(2-甲基-4-胺基戊基)苯、p-
 雙(1,1-二甲基-5-胺基戊基)苯、1,5-二胺基萘、2,6-二胺基萘、2,4-
 雙(β-胺基-第三丁基)甲苯、2,4-二胺基甲苯、間二甲苯-2,5-二胺、
 對二甲苯-2,5-二胺、間二甲苯二胺、對二甲苯二胺、2,6-二胺基吡
 啶、2,5-二胺基吡啶、2,5-二胺基-1,3,4-噁二唑、呱嗪、2-甲氧基-4,4-
 二胺基苯醯替苯胺、4,4-二胺基苯醯替苯胺、1,3-雙[2-(4-胺基苯
 基)-2-丙基]苯、6-胺基-2-(4-胺基苯氧基)苯並噁唑、1,3-雙(3-胺基
 苯氧基)苯等二胺化合物。

【0035】 聚醯亞胺可通過使所述四羧酸二酐與二胺化合物在溶媒
 中反應，在生成聚醯胺酸後進行加熱閉環而製造。例如，通過使
 四羧酸二酐與二胺化合物以大致等莫耳溶解於有機溶媒中，在 0
 °C ~ 100°C 的範圍內的溫度下攪拌 30 分鐘 ~ 24 小時並進行聚合反
 應，可獲得作為聚醯亞胺的前驅物的聚醯胺酸。在反應時，以生

成的前驅物在有機溶媒中成為 5 重量%~50 重量%的範圍內、較佳為 10 重量%~40 重量%的範圍內的方式溶解反應成分。作為聚合反應中使用的有機溶媒，例如可列舉：N,N-二甲基甲醯胺(N,N-Dimethyl Formamide, DMF)、N,N-二乙基乙醯胺(N,N-dimethyl acetamide, DMAc)、N,N-二乙基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮(N-Methyl-2-pyrrolidinone, NMP)、2-丁酮、二甲基亞砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)、六甲基磷醯胺、N-甲基己內醯胺、硫酸二甲酯、環己酮、二噁烷、四氫呋喃、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、甲酚等。也可將這些溶媒並用使用兩種以上，進而也可並用二甲苯、甲苯之類的芳香族烴。另外，作為所述有機溶媒的使用量，並無特別限制，較佳為調整為利用聚合反應而獲得的聚醯胺酸溶液的濃度成為 5 重量%~50 重量%左右的使用量而使用。

【0036】 所合成的聚醯胺酸通常有利的是用作反應溶媒溶液，但可視需要進行濃縮、稀釋或置換為其他有機溶媒。另外，聚醯胺酸通常溶媒可溶性優異，因此可有利地使用。聚醯胺酸溶液的黏度較佳為 500 cps~100,000 cps 的範圍內。若脫離所述範圍，則在利用塗布機等進行的塗敷作業時膜容易產生厚度不均、條紋等的不良。

【0037】 使聚醯胺酸醯亞胺化而形成聚醯亞胺的方法並無特別限制，例如可較佳地採用在所述溶媒中在 80°C~400°C 的範圍內的溫度條件下花費 1 小時~24 小時進行加熱的熱處理。另外，關於溫

度，可在一定的溫度條件下進行加熱，也可在步驟的中途改變溫度。

[實施例]

【0038】 以下，通過實施例對本發明進行具體說明，但本發明並不受到這些實施例的任何限定。再者，在以下的實施例中，只要無特別說明，則各種測定、評價是基於下述者。

【0039】 [胺價的測定方法]

在 200 mL~250 mL 的三角燒瓶中稱量約 2 g 的二聚物二胺組成物，使用酚酞作為指示劑，滴加 0.1 mol/L 的乙醇性氫氧化鉀溶液直至溶液呈現淺粉色為止，並溶解於進行了中和的丁醇約 100 mL 中。向其中加入 3 滴~7 滴的酚酞溶液，一面利用 0.1 mol/L 的乙醇性氫氧化鉀溶液進行攪拌一面滴加至樣品的溶液變為淺粉色為止。向其中加入 5 滴溴酚藍溶液，一面利用 0.2 mol/L 的鹽酸/異丙醇溶液進行攪拌一面滴加至樣品溶液變為黃色為止。

胺價利用下式 (1) 計算。

$$\text{胺價} = \{ (V_2 \times C_2) - (V_1 \times C_1) \} \times M_{\text{KOH}} / m \quad \dots (1)$$

此處，胺價是 mg-KOH/g 所表示的值， M_{KOH} 為氫氧化鉀的分子量 56.1。另外，V、C 分別為滴加中使用的溶液的體積與濃度，下標 1、2 分別表示 0.1 M 乙醇性氫氧化鉀溶液、0.2 mol/L 的鹽酸/異丙醇溶液。進而，m 為克所表示的樣品重量。

【0040】 [聚醯亞胺的重量平均分子量 (M_w) 的測定]

重量平均分子量利用膠體滲透層析 (使用東曹股份有限公司製造的 HLC-8220GPC) 進行測定。使用聚苯乙烯作為標準物質，展開溶媒使用四氫呋喃。

【0041】 [GPC 及層析圖的面積百分率的計算]

GPC 是將利用 200 μL 的乙酸酐、200 μL 的吡啶及 2 mL 的 THF 對 20 mg 的二聚物二胺組成物進行了前處理的 100 mg 的溶液以 10 mL 的 THF (含有 1000 ppm 的環己酮) 進行稀釋，而製備樣品。使用東曹股份有限公司製造的商品名：HLC-8220GPC，在管柱：TSK-gel G2000HXL、G1000HXL、流動量：1 mL/min、管柱 (烘箱) 溫度：40°C、注入量：50 μL 的條件下對所製備的樣品進行測定。再者，為了流出時間的修正，將環己酮作為標準物質進行處理。

【0042】 此時，以環己酮的主波峰的波峰頂點自滯留時間 27 分鐘變為 31 分鐘的方式且以自所述環己酮的主波峰的波峰起點開始至波峰終點為止成為 2 分鐘的方式進行調整，並且在以除了環己酮的波峰以外的主波峰的波峰頂點自 18 分鐘變為 19 分鐘的方式且在自除了所述環己酮的波峰以外的主波峰的波峰起點開始至波峰終點為止自 2 分鐘變為 4 分鐘 30 秒的條件下，檢測各成分 (a) ~ 成分 (c)：

(a) 主波峰所表示的成分；

(b) 以主波峰中的滯留時間晚的時間側的最小值為基準且以

更晚的時間檢測出的 GPC 波峰所表示的成分；

(c) 以主波峰中的滯留時間早的時間側的最小值為基準且以更早的時間檢測出的 GPC 波峰所表示的成分。

【0043】 本實施例中使用的略號表示以下的化合物。再者，b 成分、c 成分的“%”是指 GPC 測定中的層析圖的面積百分率。

BTDA：3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐

DDA1：對日本禾大 (Croda Japan KK.) 股份有限公司製造的商品名：普利姆 (PRIAMINE) 1075 進行蒸餾精製者 (a 成分：97 重量%、b 成分：0.4%、c 成分：2.1%、胺價：206 mgKOH/g)

DDA2：對日本禾大 (Croda Japan KK.) 股份有限公司製造的商品名：普利姆 (PRIAMINE) 1074 進行蒸餾精製者 (a 成分：96 重量%、b 成分：0%、c 成分：3.6%、胺價：210 mgKOH/g)

DDA3：對日本禾大 (Croda Japan KK.) 股份有限公司製造的商品名：普利姆 (PRIAMINE) 1074 進行蒸餾精製者 (a 成分：96 重量%、b 成分：0%、c 成分：3.9%、胺價：210 mgKOH/g)

DDA4：對日本禾大 (Croda Japan KK.) 股份有限公司製造的商品名：普利姆 (PRIAMINE) 1074 進行蒸餾精製者 (a 成分：96 重量%、b 成分：0%、c 成分：3.7%、胺價：208 mgKOH/g)

DDA5：對日本禾大 (Croda Japan KK.) 股份有限公司製造的商品名：普利姆 (PRIAMINE) 1075 進行蒸餾精製者 (a 成分：97 重量%、b 成分：2.8%、c 成分：1.0%、胺價：210 mgKOH/g)

NMP：N-甲基-2-吡咯烷酮

APB：1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯

BAPP：2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷

1,3-BAC：1,3-雙(胺基甲基)環己烷

BisDA：4,4'-[丙烷-2,2-二基雙(1,4-伸苯基氧基)]二鄰苯二甲酸二酐（沙伯基礎創新塑料（SABIC Innovative Plastics）合同公司製造、商品名：BisDA-1000）

再者，所述 DDA1～DDA5 的分子量利用下述式（1）計算。

$$\text{分子量} = 56.1 \times 2 \times 1000 / \text{胺價} \quad \dots (1)$$

【0044】 [實施例 1]

在 1000 ml 的分離式燒瓶中裝入 55.55 g 的 BTDA（0.17203 莫耳）、94.45 g 的 DDA1（0.17342 莫耳）、210 g 的 NMP 及 140 g 的二甲苯，在 40°C 下充分混合 1 小時，而製備聚醯胺酸溶液。將所述聚醯胺酸溶液升溫至 190°C，加熱 4 小時並進行攪拌，加入 140 g 的二甲苯，而製備完成了醯亞胺化的聚醯亞胺溶液 1（固體成分：30 重量%、重量平均分子量：84,800）。

【0045】 [實施例 2～實施例 19]

除了設為表 1 所示的原料組成以外，與實施例 1 同樣地製備聚醯亞胺溶液 2～聚醯亞胺溶液 19。

【0046】 [表 1]

實施例	聚醯亞胺 溶液	二聚物二胺組成物			二胺 (A) [莫耳%]	酸酐 (B) [莫耳%]	B/A 比	聚醯亞胺 重量平均 分子量
		b 成分 [%]	C 成分 [%]	胺價 [mgKOH/g]				
1	1	0.4	2.1	206	DDA1 (100)	BTDA (100)	0.992	84,800
2	2	0.4	2.1	206	DDA1 (100)	BTDA (100)	1.008	48,450
3	3	0.0	3.6	210	DDA2 (100)	BTDA (100)	1.008	44,790
4	4	0.0	3.6	210	DDA2 (100)	BTDA (100)	0.992	65,050
5	5	0.0	3.9	210	DDA3 (100)	BTDA (100)	1.008	45,700
6	6	0.0	3.9	210	DDA3 (100)	BTDA (100)	0.992	88,160
7	7	2.8	1.0	210	DDA5 (100)	BTDA (100)	0.992	67,820
8	8	2.8	1.0	210	DDA5 (100)	BTDA (100)	0.992	63,340
9	9	2.8	1.0	210	DDA5 (100)	BTDA (100)	0.992	66,270
10	10	2.8	1.0	210	DDA5 (100)	BTDA (100)	0.980	108,880
11	11	2.8	1.0	210	DDA5 (100)	BTDA (100)	0.985	85,450
12	12	0.4	2.1	206	DDA1 (100)	BTDA (100)	1.020	40,520
13	13	0.0	3.6	210	DDA2 (90) APB (10)	BTDA (100)	0.992	63,900
14	14	0.0	3.6	210	DDA2 (80) APB (20)	BTDA (100)	0.992	79,000
15	15	0.0	3.6	210	DDA2 (60) APB (40)	BTDA (100)	0.992	85,400
16	16	0.0	3.6	210	DDA2 (90) BAPP (10)	BTDA (100)	1.000	59,600
17	17	0.0	3.6	210	DDA2 (80) BAPP (20)	BTDA (100)	1.000	63,500
18	18	0.0	3.6	210	DDA2 (90) APB (10)	BTDA (100)	1.008	43,300
19	19	0.0	3.6	210	DDA2 (90) BAPP (10)	BTDA (100)	1.010	40,330

【0047】 將重量平均分子量為 40,000~150,000 的範圍內的聚醯亞胺的製造例示於實施例 1~實施例 19。

【0048】 實施例 1、實施例 4、實施例 6 及實施例 7~實施例 9 中，酸酐/二胺比為 0.992。此處，通過實施例 1 及實施例 7 中的聚醯亞胺的重量平均分子量的比較，示出了 b 成分為抑制聚醯亞胺的重量平均分子量的增加的成分，或者 c 成分為有助於聚醯亞胺的重量平均分子量的增加的成分，通過實施例 4 及實施例 6 的比較示出了 c 成分為有助於聚醯亞胺的重量平均分子量增加的成分。

【0049】 根據實施例 7～實施例 9 的結果，確認了聚醯亞胺的重量平均分子量中的批次間的不均小。另外，根據實施例 2、實施例 3 及實施例 5 的結果，確認了通過將酸酐/二酐比設為 1.008，可將聚醯亞胺的重量平均分子量抑制為 44,790～48,450 的範圍內。另外，根據實施例 7、實施例 10 及實施例 11 的結果，確認了通過在 b 成分/c 成分為 1 以上時使酸酐/二胺比自 0.992 減少為 0.980，可使聚醯亞胺的重量平均分子量自 67,820 增加為 108,880。另一方面，根據實施例 1、實施例 2 及實施例 12 的結果，確認了通過在 b 成分/c 成分未滿 1 時使酸酐/二胺比自 0.992 增加為 1.020，可使聚醯亞胺的重量平均分子量自 84,800 減少為 40,520。

【0050】 實施例 13～實施例 19 中，示出了使用二聚物二胺組成物以外的二胺作為二胺成分。根據實施例 13～實施例 15 的結果，確認了伴隨著 APB 的莫耳比的減少，二聚物二胺組成物中的 c 成分的比例增加，聚醯亞胺的重量平均分子量也增加。另外，根據實施例 13 及實施例 18 的結果，確認了通過使酸酐/二胺比自 0.992 變為 1.008，可將聚醯亞胺的重量平均分子量控制為 43,300。根據實施例 16 及實施例 17 的結果，確認了即便變更二聚物二胺組成物以外的二胺成分，也可同樣地控制聚醯亞胺的重量平均分子量。另外，根據實施例 14 及實施例 19 的結果，確認了即便變更酸酐/二胺比，也可同樣地控制聚醯亞胺的重量平均分子量。

【0051】 以上，以例示的目的對本發明的實施方式進行詳細說明，但本發明並不受所述實施方式的制約。

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種聚醯亞胺的製造方法，包括：使四羧酸酐成分與含有二聚物二胺組成物的二胺成分反應，所述二聚物二胺組成物是以將二聚酸的兩個末端羧酸基取代為一級胺基甲基或胺基而成的二聚物二胺為主成分，且所述聚醯亞胺的製造方法的特徵在於，

所述聚醯亞胺的重量平均分子量為 40,000~150,000 的範圍內，

關於所述二聚物二胺組成物，下述成分（a）~成分（c）中：

（a）二聚物二胺；

（b）將碳數 10~40 的範圍內的一元酸化合物的末端羧酸基取代為一級胺基甲基或胺基而獲得的單胺化合物；

（c）將碳數 41~80 的範圍內的具有烴基的多元酸化合物的末端羧酸基取代為一級胺基甲基或胺基而獲得的胺化合物，

所述成分（c）不包括所述二聚物二胺，

所述成分（a）的含量相對於所述二聚物二胺組成物而為 97 重量%以上，

以所述二聚物二胺組成物的使用膠體滲透層析法的測定中的層析圖的面積百分率計，所述成分（b）為 1%以下，所述成分（b）及成分（c）的合計為 3%以下，

所述成分（b）及成分（c）的所述層析圖的面積百分率的比率（b/c）為 1 以上的情況下，所述四羧酸酐成分及所述二胺成分的莫耳比（四羧酸酐成分/二胺成分）為 0.97 以上且未滿 1.0，

在所述比率 (b/c) 為 0.19 以下的情況下，所述四羧酸酐成分及所述二胺成分的莫耳比 (四羧酸酐成分/二胺成分) 為 0.97 以上且 1.1 以下。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述的聚醯亞胺的製造方法，其中所述成分 (c) 的層析圖的面積百分率為3%以下。

【第3項】 如申請專利範圍第1項所述的聚醯亞胺的製造方法，其中所述成分 (c) 的層析圖的面積百分率為2%以下。

【第4項】 如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述的聚醯亞胺的製造方法，其中對所述二聚物二胺組成物的原料進行精製，以獲得所述二聚物二胺組成物。