



(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 201431908 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：102146827

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 17 日

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

B29C47/00 (2006.01)

(30)優先權：2012/12/17 日本

2012-274901

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

(72)發明人：加藤剛司 KATO, TAKESHI (JP)；副島裕司 SOEJIMA, YUJI (JP)；杉山二郎
SUGIYAMA, JIRO (JP)；古賀智子 KOGA, SATOKO (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 40 頁

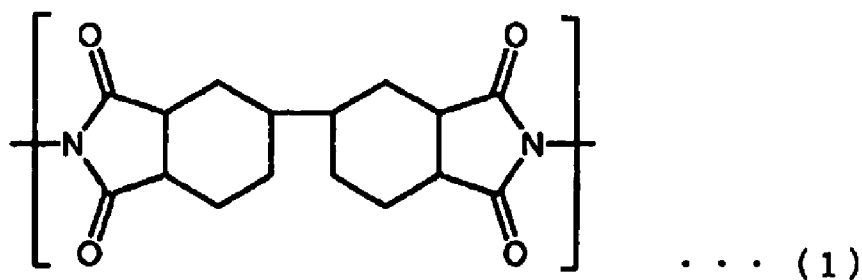
(54)名稱

熱可塑性聚醯亞胺

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種透明性、耐熱性、熔融熱穩定性、溶劑非揮發性等優異之熱可塑性聚醯亞胺及使該熱可塑性聚醯亞胺熔融擠出成形而成之熱可塑性聚醯亞胺成形體。本發明係關於一種熱可塑性聚醯亞胺，其具有脂環構造，末端胺基之封端率為 95.0%以上，且醯亞胺化率為 95.8%以上。

[化1]





(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 201431908 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：102146827

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 17 日

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

B29C47/00 (2006.01)

(30)優先權：2012/12/17 日本

2012-274901

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

(72)發明人：加藤剛司 KATO, TAKESHI (JP)；副島裕司 SOEJIMA, YUJI (JP)；杉山二郎
SUGIYAMA, JIRO (JP)；古賀智子 KOGA, SATOKO (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 40 頁

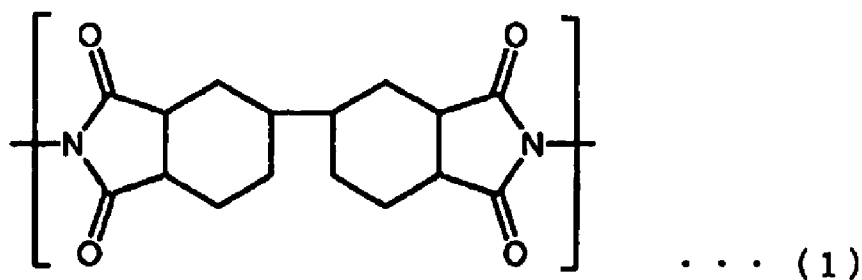
(54)名稱

熱可塑性聚醯亞胺

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種透明性、耐熱性、熔融熱穩定性、溶劑非揮發性等優異之熱可塑性聚醯亞胺及使該熱可塑性聚醯亞胺熔融擠出成形而成之熱可塑性聚醯亞胺成形體。本發明係關於一種熱可塑性聚醯亞胺，其具有脂環構造，末端胺基之封端率為 95.0%以上，且醯亞胺化率為 95.8%以上。

[化1]



發明摘要

※ 申請案號：102146827

※ 申請日：102/12/17

CO8G73/10 2006.01)
※IPC 分類：B29C47/05 2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

熱可塑性聚醯亞胺

【中文】

本發明之目的在於提供一種透明性、耐熱性、熔融熱穩定性、溶劑非揮發性等優異之熱可塑性聚醯亞胺及使該熱可塑性聚醯亞胺熔融擠出成形而成之熱可塑性聚醯亞胺成形體。本發明係關於一種熱可塑性聚醯亞胺，其具有脂環構造，末端胺基之封端率為 95.0%以上，且醯亞胺化率為 95.8%以上。

【英文】

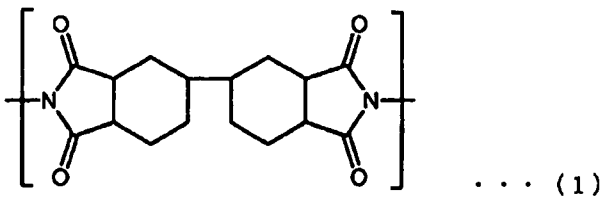
【代表圖】

【本案指定代表圖】： 無

【本代表圖之符號簡單說明】：
無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

[化1]



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

熱可塑性聚醯亞胺

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種透明性、耐熱性、熔融熱穩定性、溶劑非揮發性等優異之熱可塑性聚醯亞胺及使該熱可塑性聚醯亞胺熔融擠出成形而獲得之熱可塑性聚醯亞胺成形體。

【先前技術】

【0002】 聚醯亞胺於耐熱性或機械物性、耐化學品性、電氣特性等方面具有優異之特性，因此被廣泛用於汽車、航空宇宙產業、電氣、電子、電池等領域中。

【0003】 聚醯亞胺係通常具有耐熱性優異之特徵，另一方面不具有明確之玻璃轉移溫度之熱硬化性樹脂，於用作成形材料之情形時，必須使用燒結成形等特殊之方法。又，於利用燒結成形法獲得具有複雜之形狀之加工品時，存在需要使用數值控制(NC，Numerical control)車床等切削機械自聚醯亞胺之嵌段切出目標形狀等複雜、繁雜之加工步驟，而成為高成本之問題。進而，由於聚醯亞胺通常具有全芳香族骨架，故而成形品會著色。因此，亦存在無法用於要求透明性之用途等問題。

【0004】 因此，為了改善成形加工性，業界正開發與通用之熱可塑性樹脂同樣可於一定溫度以上進行熔融成形之熱可塑性聚醯亞胺。例如於專利文獻 1 中記載有以 3,3',4,4'-二苯醚四羧酸骨架作為基本骨架之熱可塑性聚醯亞胺。又，於專利文獻 1 中，作為聚醯亞胺之製造

方法，記載有使聚醯亞胺前驅物即聚醯胺酸樹脂溶液於溶液中進行醯亞胺化之方法。

【0005】 另一方面，為了改善透明性，業界正開發使用脂環式四羧酸二酐及脂肪族系二胺中之至少一者之透明聚醯亞胺。例如於專利文獻 2 中記載有使用 3,4,3',4'-二環己基四羧酸二酐骨架之透明聚醯亞胺，又，作為其製造方法，記載有藉由聚醯胺酸溶液之利用溶液流延法之成形及加熱醯亞胺化而獲得透明聚醯亞胺成形體之方法。又，於專利文獻 3 中記載有使具有脂肪族四羧酸骨架之聚醯胺酸樹脂於溶液中進行醯亞胺化而獲得聚醯亞胺之方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

專利文獻 1：日本專利特開平 4-331231 號公報

專利文獻 2：日本專利特開平 8-104750 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2005-15629 號公報

專利文獻 4：日本專利特開 2008-297360 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0007】 專利文獻 1 中所記載之聚醯亞胺之玻璃轉移溫度較高，並且具有結晶性，因此難以於通常之工業製程中之熔融溫度之上限而製成熔融狀態，成形方法通常限制於溶劑澆鑄法。又，由於具有大量芳香族骨架，故而所獲得之聚醯亞胺亦存在色調、透明性方面之問題。

【0008】 又，專利文獻 2 中所揭示之技術係為了獲得聚醯亞胺薄膜而藉由溶劑澆鑄法(溶液流延法)使聚醯胺酸之溶液成形之技術，但存

在只能製造薄膜狀之薄膜而其用途受到限制，由於溶劑之乾燥需要時間故而生產性變差等課題。又，由於聚醯胺酸溶液容易因空氣中之水分而發生水解，故而於保管中途分子量改變，黏度降低之方面亦存在課題。進而，根據本發明者等人之研究，亦發現聚醯亞胺之醯亞胺化率不充分，又，由於在末端殘留有一級胺基故而熔融熱穩定性不充分，又，其亦成為著色之原因之課題。

【0009】 另一方面，於專利文獻 3 中記載有以與溶劑混合之溶液狀態使用聚醯亞胺之溶劑澆鑄法，但其亦與專利文獻 2 同樣，存在只能製造薄膜狀之薄膜而用途受到限制、溶劑之乾燥需要時間、及因此成本變高等問題，進而，亦發現於聚醯亞胺之末端殘留有一級胺基而成為著色原因之問題。又，於使與溶劑混合而成之聚醯亞胺溶液熔融成形而獲得聚醯亞胺成形體之方法中，由於聚醯亞胺中含有溶劑，故而發生於熔融時可見明顯之發泡，或產生可燃性氣體等問題之可能性亦較高，於該方面亦需要改善。

【0010】 進而，於專利文獻 4 中記載有藉由控制具有脂環構造之聚醯亞胺之立體構造，而獲得對有機溶劑之溶解性優異之聚醯亞胺。然而，於專利文獻 4 中亦使用習知之使用溶劑澆鑄法之成形方法，而存在如上述專利文獻 2 及 3 中所列舉之課題。

【0011】 如專利文獻 2~4 中所記載之具有脂環構造之聚醯亞胺為熱可塑性，又，透明性或耐熱性優異，因此期待用作用於撓性裝置或有機電致發光(EL, Electro-Luminescence)等用途之聚醯亞胺薄膜，但習知，發現存在：於逐漸被用於聚醯亞胺之成形之溶劑澆鑄法等方法中生產性不充分、聚醯亞胺薄膜只能以薄膜之形式獲得而難以厚膜化、以及可能產生可燃性氣體等課題。

【0012】 本發明者等人已知：如上所述之溶劑澆鑄法中之課題可藉由熔融擠出成形法而解決，但另一方面，如專利文獻 2~4 中所記載之具有脂環構造之聚醯亞胺不具有可應用熔融擠出成形法之程度之熔融熱穩定性。

【0013】 本發明係鑒於上述習知技術之各種問題而成者。本發明之課題在於提供一種透明性、耐熱性、熔融熱穩定性、溶劑非揮發性等優異之熱可塑性聚醯亞胺及使該熱可塑性聚醯亞胺熔融擠出成形而成之熱可塑性聚醯亞胺成形體。

(解決問題之技術手段)

【0014】 本發明係鑒於以上之各種問題而成者。本發明者等人進行了努力研究，結果達成如下結論：如專利文獻 2~4 中所記載之聚醯亞胺之熔融熱穩定性之課題係起因於聚醯亞胺之醯亞胺化率不充分及末端胺基殘留。推測如專利文獻 1 中所記載之芳香族系聚醯亞胺由於其構造為剛性，故而不易殘留醯胺酸構造，而容易地進行醯亞胺化，相對於此，專利文獻 2~4 由於具有脂環構造，故而其構造之自由度變高，而容易殘留醯胺酸構造。

【0015】 如上所述，本發明者等人發現：對於具有脂環構造之聚醯亞胺，藉由提高醯亞胺化率及提高胺基之封端率，可獲得可應用於熔融擠出成形之程度之熔融熱穩定性優異之聚醯亞胺，從而完成本發明。

即，本發明之要旨在於以下之[1]~[9]。

【0016】 [1]一種熱可塑性聚醯亞胺，其具有脂環構造，末端胺基之封端率為 95.0%以上，且醯亞胺化率為 95.8%以上。

【0017】 [2]如[1]之熱可塑性聚醯亞胺，其中，重量平均分子量

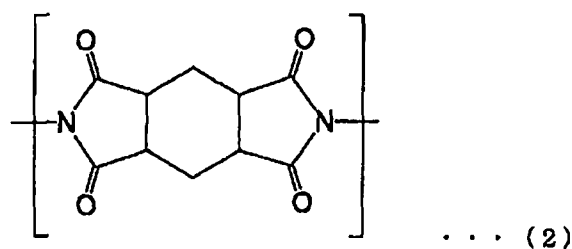
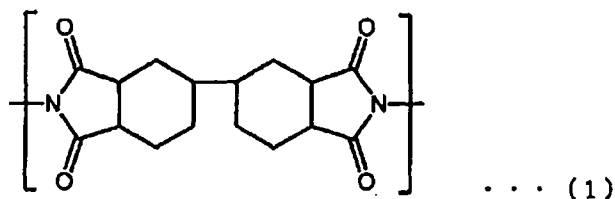
(Mw)為 10,000~500,000。

【0018】 [3]如[1]或[2]之熱可塑性聚醯亞胺，其中，上述脂環構造為環己烷環構造。

【0019】 [4]如[1]至[3]中任一項之熱可塑性聚醯亞胺，其中，上述脂環構造為與醯亞胺環構造共有 2 個碳原子且鄰接之構造。

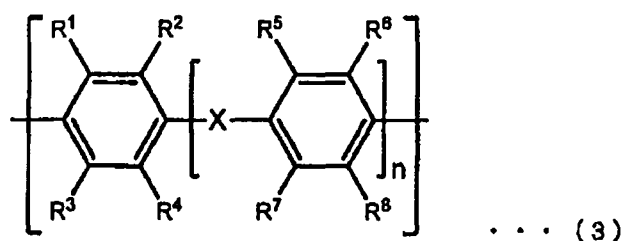
【0020】 [5]如[1]至[4]中任一項之熱可塑性聚醯亞胺，其中，具有下述式(1)所表示之構造單位及下述式(2)所表示之構造單位之至少一者作為上述脂環構造。

【0021】 [化 1]



【0022】 [6]如[1]至[5]中任一項之熱可塑性聚醯亞胺，其中，進而具有下述式(3)所表示之構造單位。

【0023】 [化 2]



【0024】 (上述式(3)中， $R^1 \sim R^8$ 可分別相互不同地為氫原子、碳數 1~4 之烷基、碳數 1~4 之氟烷基或羥基，X 為直接鍵、氧原子、

硫原子、碳數 1~4 之伸烷基、磺醯基、亞磺醯基、硫基、羰基、醯胺基、酯基或二級胺基，n 為 0~4 之整數)

【0025】 [7]如[1]至[6]中任一項之熱可塑性聚醯亞胺，其中，310℃下之複數剪切黏度(complex shear viscosity)(η^*)為 $1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5$ Pa · s。

【0026】 [8]如[1]至[7]中任一項之熱可塑性聚醯亞胺，其中，於310℃下經過 60 分鐘左右之複數剪切黏度之變化率為 300%以下。

【0027】 [9]一種熱可塑性聚醯亞胺成形體，其係使[1]至[8]中任一項之熱可塑性聚醯亞胺熔融擠出成形而獲得。

(對照先前技術之功效)

【0028】 根據本發明，提供一種透明性、耐熱性、溶劑非揮發性等優異，尤其是可進行熔融擠出成形之程度之熔融熱穩定性優異之熱可塑性聚醯亞胺。又，根據本發明，提供一種使該熱可塑性聚醯亞胺熔融擠出成形而獲得之熱可塑性聚醯亞胺成形體。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0029】

[熱可塑性聚醯亞胺]

本發明之熱可塑性聚醯亞胺係具有脂環構造，末端胺基之封端率為 95.0%以上，且醯亞胺化率為 95.8%以上者。

【0030】 本發明之熱可塑性聚醯亞胺與如上述專利文獻 2~4 中所記載之習知之具有脂環構造之聚醯亞胺相比，實現熔融熱穩定性顯著優異之效果。根據本發明者等人之詳細之研究，可知於專利文獻 2

~4 中未充分地進行醯亞胺化，而殘留醯胺酸，又，末端胺基之封端率並不充分。認為對於此種熱可塑性聚醯亞胺，於加熱至 300℃ 以上時於聚醯亞胺分子中之醯胺酸與末端胺基之間引起反應及於聚醯亞胺之分子間之醯胺酸彼此引起反應等會影響熔融熱穩定性。

【0031】

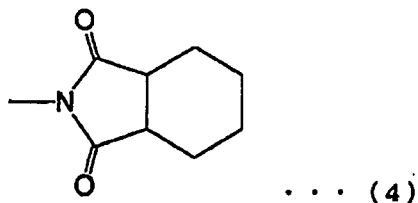
[化學構造]

本發明之熱可塑性聚醯亞胺具有脂環構造。該脂環構造並無特別限制，通常為碳數 5~12 之脂環構造，較佳為碳數 6~10 之脂環構造，尤佳為環己烷環構造。本發明之熱可塑性聚醯亞胺藉由具有脂環構造，而成為具有熱可塑性，又，透明性優異之聚醯亞胺。再者，本發明中之「脂環構造」係以亦包含在環構造中具有雜原子者之含義使用，但較佳者為於環構造中不具有雜原子之脂環構造。

【0032】 本發明之熱可塑性聚醯亞胺通常可如下所述以羧酸二酐(以下稱為「酸二酐」)二胺化合物作為原料而獲得。本發明之熱可塑性聚醯亞胺中之脂環構造可為源自酸二酐者，亦可為源自二胺化合物者，但較佳為源自酸二酐之脂環構造。

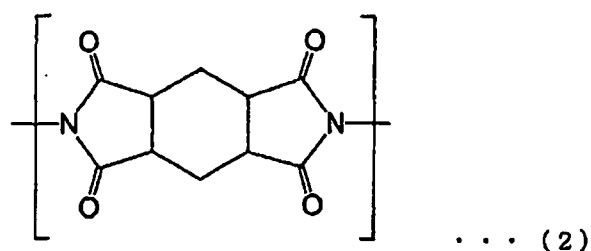
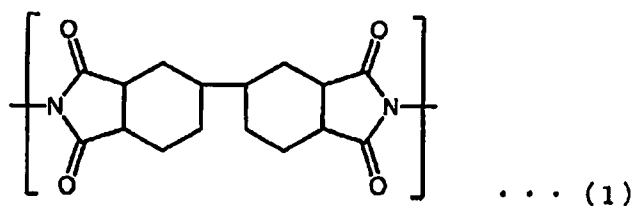
【0033】 本發明之熱可塑性聚醯亞胺之脂環構造較佳為與醯亞胺環構造共有 2 個碳原子且鄰接者。若脂環構造為與醯亞胺環構造共有 2 個碳原子且鄰接之構造，則容易兼具基於脂環構造之透明性與源自醯亞胺環構造之耐熱性、化學穩定性，因此較佳。作為脂環構造為與醯亞胺環構造共有 2 個碳原子且鄰接之構造之較佳者，例如可列舉該脂環構造為環己烷環構造者(下述式(4)所表示之構造)。

【0034】 [化 3]



【0035】 進而，較佳為具有下述式(1)所表示之構造單位及下述式(2)所表示之構造單位之至少一者作為本發明之熱可塑性聚醯亞胺中之脂環構造。若具有式(1)所表示之構造單位及式(2)所表示之構造單位之至少一者，則成為透明性、韌性尤其優異者，因此較佳。式(1)所表示之構造單位通常可由下述式(5)所表示之酸二酐導入，又，式(2)所表示之構造單位通常可由下述式(6)所表示之酸二酐導入。

【0036】 [化 4]



【0037】 本發明之熱可塑性聚醯亞胺藉由末端胺基之封端率為 95.0%以上，且醯亞胺化率為 95.8%以上，可獲得可進行熔融擠出成形之程度之優異熔融熱穩定性。

【0038】 本發明之熱可塑性聚醯亞胺就成為使熔融熱穩定性更加良好者之觀點而言，末端胺基之封端率較佳為 96.0%以上，更佳為 97.0%以上，進而較佳為 98.0%以上。熱可塑性聚醯亞胺之末端胺基之封端率之上限並無限制，通常為 100%。

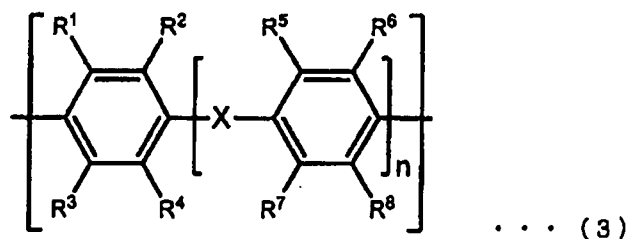
【0039】 如下所述，末端胺基之封端率可藉由作為原料之酸二酐與二胺化合物之使用比率、末端封端反應步驟中之末端封端劑之使用量及其種類、化學醯亞胺化反應步驟中之觸媒、脫水劑之種類及該等之使用量等而控制。又，末端胺基之封端率可藉由 $^1\text{H-NMR}$ 測定而求出。將其具體例示於實施例。再者，於本發明中，所謂「末端胺基之封端」，係以不僅包含將鍵結於末端之一級胺基之氫原子藉由末端封端劑取代，亦包含化學醯亞胺化反應步驟中之末端胺基與脫水縮合劑之反應等預計外之末端封端的含義使用。

【0040】 又，本發明之熱可塑性聚醯亞胺就成為使熔融熱穩定性更加良好者之觀點而言，醯亞胺化率較佳為 96.0% 以上，更佳為 96.5% 以上，進而較佳為 97.0% 以上，尤佳為 98.0% 以上。熱可塑性聚醯亞胺之醯亞胺化率之上限並無限制，通常為 100%。

【0041】 於本發明中，如下所述，醯亞胺化率可藉由末端封端步驟、化學醯亞胺化反應步驟之條件等而控制。為了不經過末端封端步驟而提高醯亞胺化率，可藉由如下所述般相對多量地使用化學醯亞胺化反應步驟中所使用之脫水縮合劑，而提高醯亞胺化率。又，本發明之熱可塑性聚醯亞胺之醯亞胺化率可藉由 $^1\text{H-NMR}$ 測定而求出，將其具體例示於實施例。再者，於無法藉由 $^1\text{H-NMR}$ 測定求出醯亞胺化率之情形時，可藉由基於除氫原子以外之原子之 NMR 測定而求出。

【0042】 本發明之熱可塑性聚醯亞胺較佳為具有下述式(3)所表示之構造單位。若具有式(3)所表示之構造單位，則有耐熱性、韌性變得更加良好之傾向，因此較佳。

【0043】 [化 5]



【0044】 於式(3)中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 可分別相互不同地為氫原子、碳數 1～4 之烷基、碳數 1～4 之氟烷基或羥基。於該等之中，較佳為氫原子或甲基。

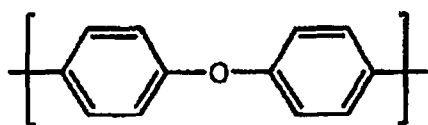
【0045】 於式(3)中，X 為直接鍵、氧原子、硫原子、碳數 1～4 之伸烷基、磺醯基、亞磺醯基、硫基、羰基、醯胺基、酯基或二級胺基。於該等之中，較佳為直接鍵、氧原子、硫原子、碳數 1～4 之伸烷基、磺醯基或醯胺基，尤佳為氧原子。

【0046】 於式(3)中，n 為 0～4 之整數。n 較佳為 1～4 之整數。

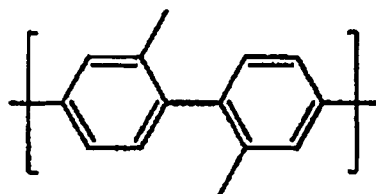
【0047】 再者，於熱可塑性聚醯亞胺 1 分子整體中之式(3)所表示之構造單位中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 、X、n 可未必全部相同。尤其是於 n 為 2 以上之整數之情形時，X 可為不同之構造。

【0048】 於式(3)所表示之構造單位之中，較佳為下述式(3-1)～式(3-6)所表示之構造單位之任一者所表示者。再者，於 1 分子之熱可塑性聚醯亞胺中可僅含有 1 種該等構造單位，亦可組合含有數種。

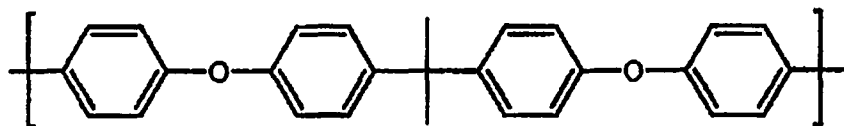
【0049】 [化 6]



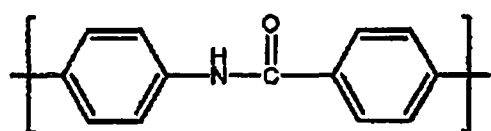
... (3-1)



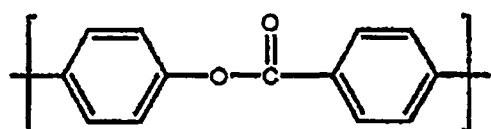
... (3-2)



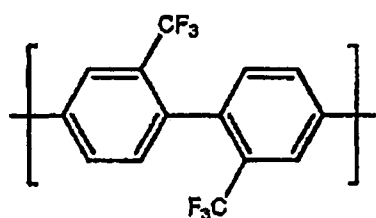
... (3-3)



... (3-4)



... (3-5)



... (3-6)

【0050】 本發明之熱可塑性聚醯亞胺除了以上列舉之式(1)~(3)所表示之構造單位以外，亦可具有其他構造單位。其他構造單位可基於除下述製造方法中列舉之式(5)~(7)所表示之化合物以外之原料而導入。

【0051】

[物性]

本發明之熱可塑性聚醯亞胺之重量平均分子量(Mw)較佳為 10,000 以上，更佳為 30,000 以上，尤佳為 45,000 以上，另一方面，較佳為 500,000 以下，更佳為 300,000 以下，進而較佳為 150,000 以下，尤佳

為 130,000 以下。若聚醯亞胺之重量平均分子量為上述下限值以上，則於製成聚醯亞胺成形體時之韌性之觀點而言較佳，另一方面，若為上述上限值以下，則於流動性、成形性之觀點而言較佳。再者，本發明之熱可塑性聚醯亞胺之重量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法(GPC 法)而測定。關於 GPC 測定之更詳細之條件等記載於後揭實施例中。

【0052】 本發明之熱可塑性聚醯亞胺於 310℃ 下之複數剪切黏度 (η^*) 較佳為 $1 \times 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上，更佳為 $1 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上，且較佳為 $5 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下，更佳為 $1 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下。複數剪切黏度為上述範圍會成為適合於成形之流動性，因此較佳。複數剪切黏度可藉由分子量、分子組成等而控制，通常若分子量較大，則複數剪切黏度變大。再者，複數剪切黏度可藉由後揭實施例中記載之方法進行測定。

【0053】 進而，本發明之熱可塑性聚醯亞胺係熔融熱穩定性優異者。具體而言，本發明之熱可塑性聚醯亞胺於 310℃ 下熔融 60 分鐘時、剛熔融後之初期複數剪切黏度 (η^*_{0}) 與經過 60 分鐘後之複數剪切黏度 (η^*_{60}) 之複數剪切黏度之變化率較佳為 300% 以下，更佳為 200% 以下，進而較佳為 100% 以下。複數剪切黏度之變化率係表示熔融時之流動穩定性者。因此，複數剪切黏度之變化率為上述上限值以下於熔融穩定性之觀點而言較佳，又，容易進行薄膜成形時之膜厚之控制，因此較佳。再者，複數剪切黏度之變化率之下限通常為 0。複數剪切黏度之變化率有末端胺基之封端率越高，其越變低之傾向。再者，於本發明中，複數剪切黏度之變化率可根據以下之式進行定義，藉由後揭實施例中記載之方法而測定。

$$(\text{複數剪切黏度之變化率}) = [(\eta^*_{60} - \eta^*_{0}) / \eta^*_{0}] \times 100$$

【0054】 本發明之熱可塑性聚醯亞胺之利用動態熱機械測定裝

置(DMS, Dynamic Mechanical Spectrometer)法所得之玻璃轉移溫度(Tg)較佳為 150℃ 以上，更佳為 200℃ 以上，尤佳為 250℃ 以上。玻璃轉移溫度為上述下限值以上就耐熱性之觀點而言較佳。另一方面，關於玻璃轉移溫度之上限並無特別限制，通常為 350℃ 以下。再者，利用 DMS 法所得之玻璃轉移溫度可藉由後揭實施例中記載之方法進行測定。

【0055】 本發明之熱可塑性聚醯亞胺之熱膨脹率較佳為於 100～200℃ 之範圍內為 100 ppm/℃ 以下，更佳為 70 ppm/℃ 以下。熱膨脹率為上述上限值以下於可製造尺寸精度較高之聚醯亞胺成形體之方面較佳。

【0056】

[熱可塑性聚醯亞胺之製造方法]

製造本發明之熱可塑性聚醯亞胺之方法並無限制，例如可將以下說明之特定之酸二酐與特定之二胺化合物作為原料而經過熱醯亞胺化反應步驟後，經過末端封端反應步驟及/或化學醯亞胺化步驟而獲得。再者，末端封端反應步驟與化學醯亞胺化步驟可以任意順序進行，又，亦可同時進行該等，但較佳為於經過末端封端反應步驟後，經過化學醯亞胺化反應步驟。

【0057】

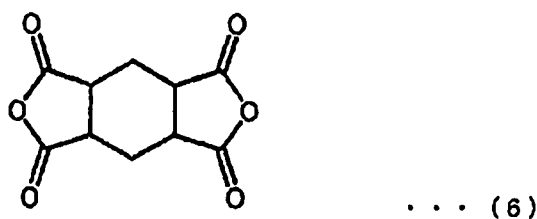
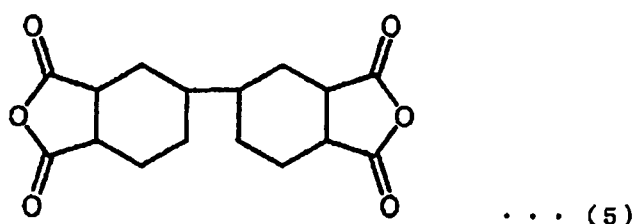
[原料]

本發明之熱可塑性聚醯亞胺通常可使用酸二酐與二胺化合物作為原料而獲得。本發明之熱可塑性聚醯亞胺之原料係使用在酸二酐與二胺化合物之至少一者中具有脂環構造之化合物，就原料準備、生產性等觀點而言，較佳為使用具有脂環構造之酸二酐。

【0058】 較佳為使用下述式(5)所表示之酸二酐(以下有時稱為

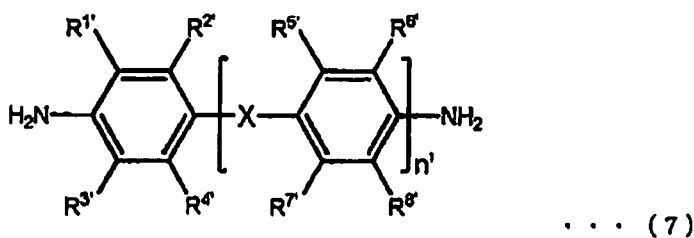
「H-BPDA」)及下述式(6)所表示之酸二酐(以下有時稱為「H-PMDA」)中之至少一者作為本發明之熱可塑性聚醯亞胺之原料。再者，H-BPDA為公知之化合物，例如可藉由日本專利特開 2011-45877 號公報中記載之方法等而獲得。又，H-PMDA 亦為公知之化合物，例如可藉由日本專利特開 2009-191253 號公報中記載之方法等而獲得。

【0059】 [化 7]



【0060】 又，較佳為使用下述式(7)所表示之二胺化合物作為本發明之熱可塑性聚醯亞胺之原料。

【0061】 [化 8]



【0062】 於上述式(7)中， $R^1 \sim R^8$ 與上述式(3)中之 $R^1 \sim R^8$ 同樣地定義， X' 與 X 同樣地定義。又， n' 與 n 同樣地定義。

【0063】 作為上述式(7)所表示之二胺化合物，例如可列舉 4,4'-二胺基二苯醚(以下有時稱為 ODA)、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-(4-

胺基苯氧基)苯基)六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯、雙(4-胺基苯基)對苯二甲酸酯、雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)砒、雙(4-胺基-3-羧基苯基)甲烷等。於該等之中，較佳為 4,4'-二胺基二苯醚、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯等。該等酸二酐可僅使用 1 種，亦可組合使用數種。

【0064】 本發明之熱可塑性聚醯亞胺亦可併用除 H-BPDA 及 H-PMDA 以外之酸二酐作為原料。作為除 H-BPDA 及 H-PMDA 以外之酸二酐，例如可列舉伸乙基四羧酸二酐、丁烷四羧酸二酐、環戊烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環己烷四羧酸二酐、均苯四甲酸二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)砒二酐、雙(3,4-二羧基苯基)醚二酐、雙(2,3-二羧基苯基)醚二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4-(對伸苯基二氧基)雙鄰苯二甲酸二酐、4,4-(間伸苯基二氧基)雙鄰苯二甲酸二酐、1,2,5,6-萘二羧酸二酐、1,4,5,8-萘二羧酸二酐、2,3,6,7-萘二羧酸二酐、1,2,3,4-苯四羧酸二酐、2,2',6,6'-聯苯四羧酸二酐、3,4,9,10-蒽四羧酸二酐、2,3,6,7-蒽四羧酸二酐、及 1,2,7,8-菲四羧酸二酐等，該等可僅使用 1 種，亦可組合使用數種。又，於使用除 H-BPDA 及 H-PMDA 以外之酸二酐之情形時，以相對於用作原料之全部酸二酐通常為 20 mol%以下、較佳為 10 mol%以下、更佳為 5

mol%以下使用。

【0065】 本發明之熱可塑性聚醯亞胺亦可併用除上述式(7)所表示之二胺化合物以外之二胺化合物作為原料。作為除上述式(7)所表示之二胺化合物以外之二胺化合物，例如可列舉 1,2-苯二胺、1,3-苯二胺、3,4'-二胺基二苯醚、1,3'-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、4,4'-雙(3-胺基苯氧基)二苯甲酮、4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、1,3-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯甲醯基]苯、雙(4-(3-胺基苯氧基)苯基)砒、1,3-雙(4-胺基苯氧基)新戊烷、雙(4-胺基-3-羧基苯基)甲烷、1,4-二胺基環己烷、4,4'-亞甲基雙(環己基胺)、4,4'-亞甲基雙(2-甲基環己基胺)、2-(4-胺基苯基)-5-胺基-1H-苯并咪唑、2-(4-胺基苯基)-5-1H-苯并噁唑、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、雙(3-胺基-4-羥基苯基)砒等，該等可僅使用 1 種，亦可組合使用數種。又，於使用除上述式(7)所表示之二胺化合物以外之二胺化合物之情形時，以相對於用作原料之全部二胺化合物通常為 20 mol%以下、較佳為 10 mol%以下、更佳為 5 mol%以下使用。

【0066】 對於本發明之熱可塑性聚醯亞胺，用作原料之酸二酐與二胺化合物之使用比率係相對於酸二酐 1 mol 使用二胺化合物較佳為通常 0.8 mol 以上，又，更佳為多於 1.0 mol。另一方面，較佳為使用 1.2 mol 以下，更佳為使用 1.1 mol 以下。若將用作原料之酸二酐與二胺化合物之使用比率設為上述範圍，則容易獲得分子量較大之聚醯亞胺，可獲得聚醯亞胺之韌性，因此較佳。尤其是藉由相對於酸二酐使用多於 1.0 mol 之二胺化合物，而控制為使末端胺基多於酸酐末端，提高藉由將其進行末端封端而最終獲得之聚醯亞胺之末端胺基的封端率，因此較佳。其原因在於：於酸二酐多於二胺化合物之情形時，容

易獲得末端為酸酐之聚醯亞胺，於將酸酐末端進行封端時，必須使用具有胺基之封端劑。

【0067】

[熱醯亞胺化反應步驟]

於本發明中，所謂「熱醯亞胺化反應步驟」，意指藉由視需要將溶劑及觸媒與上述原料混合並加熱而進行醯亞胺化反應(縮合及脫水環化反應)之步驟。

【0068】 作為熱醯亞胺化反應中所使用之溶劑，可列舉 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺及 N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基亞砒等。於該等之中，較佳為 N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮等。該等溶劑可僅使用 1 種，亦可組合使用 2 種以上。再者，較佳為使此處所使用之溶劑直接殘留而進行末端封端反應或化學醯亞胺化反應。

【0069】 作為熱醯亞胺化反應中所使用之觸媒，可列舉三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、三乙醇胺、吡啶、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、三仲乙基二胺、N-甲基吡咯啉、N-乙基吡咯啉、N-甲基哌啶、N-乙基哌啶、咪唑、喹啉、異喹啉等。該等觸媒可僅使用 1 種，亦可組合使用 2 種以上。

【0070】 熱醯亞胺化反應中之反應溫度較佳為 120~200℃，更佳為 130~190℃。又，熱醯亞胺化反應可於常壓(0.1 MPa)下、減壓下及加壓下之任一者進行，但通常係於常壓下進行。又，熱醯亞胺化反應之反應時間通常為 2 小時，較佳為 4 小時~20 小時。

【0071】 又，熱醯亞胺化反應較佳為於惰性氣體環境下進行，例如較佳為於氮氣環境下進行。進而，為了使熱醯亞胺化反應充分地進行，較佳為去除因醯亞胺化反應而產生之水，若於溶劑中添加甲苯或

二甲苯等共沸脫水劑，則可提高水之去除效率。

【0072】

[末端封端反應步驟]

於本發明中，所謂「末端封端反應步驟」，意指藉由末端封端劑將聚醯亞胺之末端胺基進行封端之步驟。

【0073】 作為末端封端反應步驟中所使用之末端封端劑，只要為與胺基反應而形成穩定之構造者，則無特別限制，例如可列舉鄰苯二甲酸酐、琥珀酸酐、1,2-環己烷二羧酸酐、4-甲基環己烷-1,2-二羧酸酐、(2-甲基-2-丙烯基)琥珀酸酐等酸酐；苯甲醯氯等有機醯氯等。以上列舉之末端封端劑可僅使用 1 種，亦可組合使用數種。再者，於將本發明之熱可塑性聚醯亞胺之末端酸酐基進行封端之情形時，亦可使用 3-胺基苯基乙炔、苯胺、環己胺等胺化合物作為末端封端劑。但是，末端酸酐基之封端不符合本發明中之末端胺基之封端。

【0074】 關於末端封端劑之使用量，相對於用作原料之二胺化合物之 mol 數與酸二酐之 mol 數之差(未反應之一級胺基量)，較佳為 1～10 倍之當量數，更佳為 2～8 倍之當量數。若末端封端劑之使用量為上述下限值以上，則提高末端胺基之封端率，因此較佳，另一方面，若為上述上限值以下，則未反應之末端封端劑之精製處理變少，因此較佳。再者，於不進行下述化學醯亞胺化反應步驟之情形時，增加末端封端劑之使用量可提高末端胺基之封端率，因此較佳。

【0075】 末端封端反應較佳為於溶劑中進行。作為末端封端反應中所使用之溶劑，可列舉 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺及 N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基亞碲等。於該等之中，較佳為 N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮等。該等溶劑可僅使用 1 種，亦可組合使用

2 種以上。

【0076】 末端封端反應步驟中之反應溫度通常為 80~200℃，較佳為 120~200℃。又，熱醯亞胺化反應可於常壓(0.1 MPa)下、減壓下及加壓下之任一者進行，但通常係於常壓下進行。又，末端封端反應之反應時間通常為 1 小時以上，較佳為 2 小時~10 小時。

【0077】

[化學醯亞胺化反應步驟]

於本發明中，所謂「化學醯亞胺化反應步驟」，通常意指將聚醯亞胺與有機胺化合物及脫水縮合劑於溶劑中混合而進行醯亞胺化反應之步驟。

【0078】 作為化學醯亞胺化反應步驟中所使用之有機胺化合物，可列舉三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺等三級烷基胺類；三乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺等烷醇胺類；三仲乙基二胺等仲烷基二胺類；吡啶等吡啶類；N-甲基吡咯啉、N-乙基吡咯啉等吡咯啉類；N-甲基哌啶、N-乙基哌啶等哌啶類；咪唑等咪唑類；喹啉、異喹啉等喹啉類等。該等觸媒可僅使用 1 種，亦可組合使用 2 種以上。有機胺化合物之使用量相對於聚醯亞胺樹脂之固形份，較佳為 0.1 重量%以上且未滿 15 重量%，更佳為 0.5 重量%以上且未滿 5 重量%。

【0079】 作為化學醯亞胺化反應步驟中所使用之脫水縮合劑，可列舉乙酸酐、三氟乙酸酐、氯乙酸酐等酸酐；N,N-二環己基碳二醯亞胺、N,N-二苯基碳二醯亞胺等 N,N-二取代碳二醯亞胺等。該等脫水劑可僅使用 1 種，亦可組合使用 2 種以上。脫水劑之使用量相對於聚醯亞胺樹脂固形份，較佳為 0.1 重量%以上，更佳為 0.5 重量%以上，尤

其是為了不經過末端封端步驟而獲得本發明之熱可塑性聚醯亞胺，較佳為使用大量脫水縮合劑，具體而言，較佳為使用 15 重量%以上。另一方面，脫水縮合劑之使用量之上限較佳為 30 重量%以下，更佳為 25 重量%以下。

【0080】 作為化學醯亞胺化反應步驟中所使用之溶劑，可列舉 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基亞碲等。於該等之中，較佳為 N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮等。該等溶劑可僅使用 1 種，亦可組合使用 2 種以上。

【0081】 化學醯亞胺化反應步驟之反應溫度通常為 40~200℃，較佳為 50~160℃。又，化學醯亞胺化反應可於常壓(0.1 MPa)下、減壓下及加壓下之任一者進行，但通常係於常壓下進行。又，化學醯亞胺化反應之反應時間通常為 30 分鐘以上，較佳為 1 小時~6 小時。

【0082】 再者，所獲得之聚醯亞胺較佳為藉由再沈澱、洗淨、過濾等而精製。藉由該精製，可去除殘留於系統中之原料或觸媒。

【0083】

[添加劑之調配]

於本發明之熱可塑性聚醯亞胺中，可於不損害本發明之效果之範圍內調配各種添加劑。作為添加劑，例如可列舉抗氧化劑、紫外線吸收劑、光穩定劑、抗靜電劑等。

【0084】 於以上列舉之添加劑之中，較佳為使用抗氧化劑。作為抗氧化劑，例如可列舉酚系抗氧化劑、硫系抗氧化劑、磷系抗氧化劑等。該等抗氧化劑可僅使用 1 種，亦可組合使用 2 種以上。

【0085】

[聚醯亞胺成形體]

藉由使本發明之熱可塑性聚醯亞胺成形，可獲得聚醯亞胺成形體。

【0086】

[成形方法]

於本發明中，熱可塑性聚醯亞胺成形體之成形方法並無特別限制。成形方法可配合各種用途採用，例如可列舉擠出成形法、射出成形法、中空成形法、壓縮成型法等。進而，利用該等方法形成而獲得之熱可塑性聚醯亞胺成形體可藉由積層成形法、輥加工法、延伸加工法、衝壓加工法、熱壓法等加工方法進行加工。於該等之中，如上所述，本發明之熱可塑性聚醯亞胺之熔融熱穩定性顯著優異，因此可進行利用熔融擠出成形之成形，又，熔融擠出成形於製造時間、步驟數等觀點而言可有效率地製造，因此較佳。

【0087】 關於熱可塑性聚醯亞胺成形體之成形條件並無特別限制。於進行擠出成形之情形時，亦可使用單軸擠出機或雙軸擠出機中之任一擠出機。擠出機之缸體之溫度通常為 280℃～380℃，自模具擠出之聚醯亞胺係利用冷卻輥進行冷卻。冷卻輥之溫度通常為 0℃～60℃。

【0088】

[物性]

本發明之熱可塑性聚醯亞胺成形體係透明性優異者。熱可塑性聚醯亞胺成形體之透明性係藉由基於 JIS K7105(1981 年)之全光線透過率進行評價，較佳為 70%以上，更佳為 75%以上，進而較佳為 80%以上，尤佳為 85%以上。此時之熱可塑性聚醯亞胺薄膜之厚度並無特別限制，通常為 0.01～10 mm，較佳為 0.02～5 mm，尤佳為 0.03～1 mm。

【0089】

[用途]

由本發明之熱可塑性聚醯亞胺所獲得之熱可塑性聚醯亞胺成形體係透明性、耐熱性、耐溶劑性、成形性、溶劑非揮發性等優異者。因此，不僅可應用於聚醯亞胺成形體之代表性之用途即薄膜用途，亦可應用於廣泛之用途。例如可用於撓性太陽能電池用構件、顯示器用構件、IC 包裝用托盤、IC 製造步驟用托盤、IC 插座、晶圓載體、連接器、插座、硬碟載體、液晶顯示器載體、晶體振盪器製造用托盤、影印機用分離爪、影印機用隔熱軸承、影印機用齒輪、推力墊圈、傳輸環、活塞環、油封環、軸承護圈、齒輪泵、輸送鏈、拉伸機用滑套、耐熱絕緣帶、耐熱黏著帶、高密度磁記錄基底、電容器或軟性印刷基板用之薄膜等。又，例如亦可用於利用玻璃纖維或碳纖維等進行補強之構造構件、小型線圈之線軸或終端絕緣用管之成形品之製造。又，可用於絕緣間隔件、磁頭間隔件或變壓器之間隔件等積層材料之製造。又，可用於電線/電纜絕緣被覆材料、低溫儲存罐、宇宙隔熱材料或積體電路等之搪瓷塗層材料之製造。進而，亦可用於具有耐熱性之紗、織物或不織布等之製造。

[實施例]

【0090】 以下，藉由實施例更具體地說明本發明，但本發明只要不超出其要旨，則不限定於以下之例。再者，以下之實施例中之各種製造條件或評價結果之值係具有作為本發明之實施態樣中之上限或下限之較佳值之含義者，較佳之範圍可為以上述上限或下限之值與後揭實施例之值或實施例彼此之值的組合所規定之範圍。

【0091】

[聚醯亞胺之評價方法]

以下之實施例中所製造之聚醯亞胺之構造、物性等之評價方法如下所述。

【0092】

[末端胺基之封端率]

末端胺基之封端率係進行 $^1\text{H-NMR}$ 測定，以下述方式求出。

相對於聚醯亞胺中之由 ODA 構成單位所得之末端胺基將鄰位峰 (6.75 ppm) 之積分值設為 S_1 ，將胺基末端被封端而移位之峰 (7.61 ppm) 之積分值設為 S_2 。根據以下之式，由該等值求出末端胺基之封端率。

$$(\text{末端胺基之封端率}) = 100 \times [S_2 / (S_1 + S_2)]$$

($^1\text{H-NMR}$ 測定條件)

溶劑：DMF-d7(N,N-二甲基甲醯胺-d7)

頻率：400 MHz

標準物質：DMF-d7 2.74 ppm

累積次數：256 次

弛豫時間(relaxation time)：1 秒

【0093】

[醯亞胺化率]

醯亞胺化率係根據末端胺基之封端率之測定中獲得之 NMR 圖表，以下述方式由醯胺酸殘留率而求出。

觀測聚醯亞胺中之 H-BPDA 構成單位中之 5 個質子為 1.0~2.0 ppm。

將該峰群之積分值之合計設為 S_3 。將由殘留於聚醯亞胺中之醯胺酸構造之醯胺氫產生之峰 (9.3~10.3 ppm) 之積分值設為 S_4 。根據以下之式，由該等值求出醯亞胺化率。

$$(\text{醯亞胺化率}) = 100 \times [1 - (5S_4/S_3)]$$

【0094】

[重量平均分子量(Mw)]

本發明之聚醯亞胺之聚苯乙烯換算之重量平均分子量係藉由凝膠滲透層析法(GPC)，利用下述方法求出。首先，於下述條件下測定標準聚苯乙烯之 GPC，並製作檢量線。繼而藉由相同之條件測定試樣(聚醯亞胺)之 GPC，而求出聚苯乙烯換算之平均分子量。

(GPC 測定條件)

管柱：昭和電工公司製造之 Shodex AD-80M/S 3 根

前置管柱：昭和電工公司製造之 Shodex KF-G 1 根

溶劑：N,N-二甲基甲醯胺(含有 50 mmol/L 之 LiBr)

流速：1.0 mL/min

溫度：管柱 35℃

試樣濃度：0.5 重量%

檢測器：UV 檢測器

校準試樣：單分散標準聚苯乙烯

【0095】

[複數剪切黏度(η^*)、複數剪切黏度之變化率]

使用旋轉型流變儀(TA Instruments 公司製造，ARES-100)，於下述測定條件下測定頻率 1 Hz 時之初期複數剪切黏度(η^*_{0})及 60 分鐘後之複數剪切黏度(η^*_{60})。

(旋轉型流變儀測定條件)

旋轉型流變儀(ARES)之時間分散測定之治具係使用直徑 25 mm 之水平板。

測定溫度：310℃

角頻率：1 rad/s

應變：1%

預熱時間：5 分鐘

測定時間：0～60 分鐘

【0096】

[3,3',4,4'-聯環己基四羧酸二酐(H-BPDA)之合成]

<合成例 1>

將 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(三菱化學股份有限公司製造)150 重量份溶解於使氫氧化鈉 83.3 重量份溶解於水 593 重量份而成之溶液中，而製作 3,3',4,4'-聯苯四羧酸四鈉鹽之水溶液，並對該鹽使用鈦/碳觸媒，於 10 MPaG(相對於大氣之相對壓力)、120℃下使芳香環氫化。其次，滴加 49%硫酸水溶液 429 重量份，並將所析出之固體過濾，藉此獲得 3,3',4,4'-聯環己基四羧酸(H-BTC)。

【0097】 將所獲得之 H-BTC 33.7 重量份及乙酸酐 90 重量份於氮氣下添加至反應器中。一面攪拌該混合物一面升溫，並於迴流溫度(130℃～140℃)下反應 3 小時。於反應後，將反應溶液冷卻至 10℃，並將固體過濾，藉此獲得白色之結晶。將所獲得之結晶利用甲苯洗淨，並利用減壓乾燥機進行乾燥，藉此獲得 3,3',4,4'-聯環己基四羧酸二酐(H-BPDA)。

【0098】

[聚醯亞胺之製造]

<實施例 1-1>

於設置有乾燥氮氣導入管、冷卻器、冷凝器、攪拌機之反應器中，

添加合成例 1 中獲得之 H-BPDA 60.0 重量份、4,4-二胺基二苯醚 (ODA)40.0 重量份、N,N-二甲基乙醯胺 200 重量份及甲苯 95 重量份。其次，將反應器內設為氮氣環境，並將內溫加熱至 145℃而進行熱醯亞胺化反應。將伴隨醯亞胺化產生之水與甲苯一同共沸去除。繼續加熱 12 小時、迴流、攪拌，可不再認為有水之產生。

【0099】 繼而，添加鄰苯二甲酸酐 2.2 重量份，並於 145℃下攪拌 3 小時，而進行末端封端反應。於攪拌 3 小時後，一面於減壓下去除甲苯一面加熱 1 小時。將內溫冷卻至 60℃後，添加三乙胺 1.0 重量份、乙酸酐 2.0 重量份，並於 60℃下攪拌 3 小時進行化學醯亞胺化反應，而獲得聚醯亞胺溶液。將所獲得之聚醯亞胺溶液滴加至甲醇中，將所析出之聚醯亞胺過濾回收，於減壓下以 80℃乾燥 3 小時後，於減壓下以 150℃乾燥 3 小時，而獲得聚醯亞胺之固體。將所獲得之聚醯亞胺之物性示於表 1。

【0100】

<實施例 1-2>

於實施例 1-1 中，將原料組成變更為表 1 所示之組成，除此以外，以與實施例 1-1 同樣之方式製造，而獲得聚醯亞胺。將所獲得之聚醯亞胺之物性示於表 1。

【0101】

<實施例 1-3>

於實施例 1-1 中，使用吡啶代替三乙胺，並將原料組成變更為表 1-1 所示之組成，除此以外，以與實施例 1-1 同樣之方式製造，而獲得聚醯亞胺。將所獲得之聚醯亞胺之物性示於表 1。

【0102】

< 實施例 1-4 >

於設置有乾燥氮氣導入管、冷卻器、冷凝器、攪拌機之反應器中，添加合成例 1 中獲得之 H-BPDA 59.1 重量份、4,4-二胺基二苯醚 (ODA)40.9 重量份、N,N-二甲基乙醯胺 200 重量份及甲苯 95 重量份。其次，將反應器內設為氮氣環境，將內溫加熱至 145℃，並將伴隨醯亞胺化產生之水與甲苯一同共沸去除。繼續加熱 12 小時、迴流、攪拌，可不再認為有水之產生。

【0103】 繼而，添加鄰苯二甲酸酐 6.0 重量份，並於 145℃ 下攪拌 3 小時。於攪拌 3 小時後，一面於減壓下去除甲苯一面加熱 1 小時，而獲得聚醯亞胺溶液。將所獲得之聚醯亞胺溶液滴加至甲醇中，將所析出之聚醯亞胺過濾回收，於減壓下以 80℃ 乾燥 3 小時後，於減壓下以 150℃ 乾燥 3 小時，而獲得聚醯亞胺之固體。將所獲得之聚醯亞胺之物性示於表 1。

【0104】

< 實施例 1-5 ~ 1-7 >

於實施例 1-1 中，將原料組成變更為表 1 所示之組成，除此以外，以與實施例 1-1 同樣之方式製造，而獲得聚醯亞胺。將所獲得之各個聚醯亞胺之物性示於表 1。

【0105】

< 實施例 1-8 >

於設置有乾燥氮氣導入管、冷卻器、冷凝器、攪拌機之反應器中，添加合成例 1 中獲得之 H-BPDA 60.0 重量份、4,4-二胺基二苯醚 (ODA)40.0 重量份、N,N-二甲基乙醯胺 200 重量份及甲苯 95 重量份。其次，將反應器內設為氮氣環境，將內溫加熱至 145℃，並將伴隨醯亞

胺化產生之水與甲苯一同共沸去除。繼續加熱 12 小時、迴流、攪拌，可不再認為有水之產生。

【0106】 繼而，將內溫冷卻至 60℃ 後，添加三乙胺 10 重量份、乙酸酐 20 重量份，並於 60℃ 下攪拌 3 小時，而獲得聚醯亞胺溶液。將所獲得之聚醯亞胺溶液滴加至甲醇中，將所析出之聚醯亞胺過濾回收，於減壓下以 80℃ 乾燥 3 小時後，於減壓下以 150℃ 乾燥 3 小時，而獲得聚醯亞胺之固體。將所獲得之各個聚醯亞胺之物性示於表 1。

【0107】

< 實施例 1-9 >

於實施例 1-4 中，將原料組成變更為表 1 所示之組成，除此以外，以與實施例 1-1 同樣之方式製造，而獲得聚醯亞胺。將所獲得之聚醯亞胺之物性示於表 1。

【0108】

< 實施例 1-10 >

於實施例 1-1 中，將原料組成變更為表 1 所示之組成，除此以外，以與實施例 1-1 同樣之方式製造，而獲得聚醯亞胺。將所獲得之聚醯亞胺之物性示於表 1。

【0109】

< 實施例 1-11 >

於實施例 1-8 中，將原料組成變更為表 1 所示之組成，除此以外，以與實施例 1-1 同樣之方式製造，而獲得聚醯亞胺。將所獲得之聚醯亞胺之物性示於表 1。

【0110】

< 比較例 1-1 ~ 1-5 >

於實施例 1-1 中，將原料組成變更為表 2 所示之組成，且不進行末端封端步驟及化學醯亞胺化步驟，除此以外，以與實施例 1-1 同樣之方式製造，而獲得聚醯亞胺。將所獲得之聚醯亞胺之物性示於表 2。

【 0111】 [表 1]

表 1

		實施例												
熱醃亞胺化反應步驟	原料	H-BPDA ODA 甲苯 共沸脫水劑	[重量份]	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11
				60	60	60	59	60	60	58	60	60	60	60
				40	40	40	41	40	40	42	40	40	40	40
				95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
末端封端反應步驟	末端封端劑	鄰苯二甲酸酐	[重量份]	1.1	3.4	3.4	6.0	2.8	3.6	12	-	5.6	-	-
				1.0	1.0	-	-	1.0	1.0	1.0	10	-	0.4	4.0
化學醃亞胺化反應步驟	有機胺化合物	三乙胺 吡啶 乙酸酐	[重量份]	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
				2.0	2.0	12	-	2.0	2.0	2.0	20	-	0.8	8.0
				100	100	100	99.0	100	100	100	100	95.8	97.8	100
				98.3	98.8	99.3	98.8	98.1	98.4	97.1	96.7	95.9	96.6	96.1
聚醃亞胺之評價	重量平均分子量(Mw)	- 動態剪切黏度 動態剪切黏度之變化率	[10^3 Pas] [%]	107,000	85,000	85,000	53,000	77,000	76,000	38,000	93,000	61,000	71,000	72,000
				12	3.0	3.0	1.0	2.0	0.9	0.1	18	0.9	2.6	3.0
				18	18	29	66	34	9	20	83	159	166	249
				※表 1 中，「-」表示未使用該原料等。										

【0112】 [表 2]

表 2

				比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
				1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
熱醯亞胺化反應步驟	原料	H-BPDA	[重量份]	60	60	60	60	60
		ODA	[重量份]	40	40	40	40	40
	共沸脫水劑	甲苯	[重量份]	95	95	95	95	95
末端封端反應步驟	末端封端劑	鄰苯二甲酸酐	[重量份]	3.4	1.1	0.2	5.5	5.6
化學醯亞胺化反應步驟	有機胺化合物	三乙胺	[重量份]	-	-	-	-	-
		吡啶	[重量份]	-	-	-	-	-
	脫水劑	乙酸酐	[重量份]	-	-	-	-	-
聚醯亞胺之評價	末端封端率		[%]	94.7	86.5	49.4	94.7	90.1
	醯亞胺化率		[%]	95.6	95.4	95.1	96.3	96.5
	重量平均分子量(Mw)		-	82,000	98,000	112,000	95,000	72,000
	動態剪切黏度		[10 ³ Pa·s]	1.1	4.2	18	2.1	2.2
	動態剪切黏度之變化率		[%]	1333	1234	592	531	315

※表 2 中，「-」表示未使用該原料等。

【0113】 由表 1 及表 2 可知，實施例 1-1～1-11 中獲得之聚醯亞胺之任一者之複數剪切黏度之變化率均為 300%以下，與比較例 1-1～1-5 相比，係熔融熱穩定性優異，而適合於熔融擠出成形之聚醯亞胺。尤其是實施例 1-1～1-8 中複數剪切黏度之變化率為 100%以下，係熔融熱穩定性顯著優異者。

【0114】

[聚醯亞胺成形體之評價]

以下之實施例中所製造之聚醯亞胺之構造、物性等之評價方法如下所述。

【0115】

[耐熱性：玻璃轉移溫度(Tg)]

使用動態熱機械測定裝置(SII Nano Technology 股份有限公司製造，DMS/SS6100)，於下述測定條件下測定相對於樣品之振動負重之樣品之儲存彈性模數、損失彈性模數，並根據損失正切而求出玻璃轉移溫度(Tg)。Tg 越高則評價為耐熱性越優異者。

(DMS 測定條件)

將以試片之儲存彈性模數(E')除以損失彈性模數(E'')所得之損失正切($\tan\delta$)之峰頂定義為玻璃轉移溫度。

測定溫度範圍：50℃～400℃(升溫速度：2℃/min)

拉伸負荷：5 g

樣品形狀：10 mm×10 mm

樣品厚度：記載於表 3 中

【0116】

[透明性：全光線透過率]

對於聚醯亞胺薄膜，按照 JIS 標準 K7105(1981 年)測定全光線透過率。全光線透過率越高，評價為透明性越優異者，只要全光線透過率為 70%以上，則設為合格。

【0117】

[溶劑非揮發性：殘留溶劑量]

使用熱重示差熱同步測定裝置(SII Nano Technology 股份有限公司製造之 TG/DTA6200)，按照下述測定條件進行測定。將聚醯亞胺片或聚醯亞胺熔融成形體 20 mg 以升溫速度 20℃/min 自 40℃加溫至 100℃後，於 100℃下靜置 30 分鐘。其後，以升溫速度 10℃/min 自 100℃加溫至 350℃，將自 150℃至 300℃之過程中之重量損失定義為殘留溶劑含量。該值越低，評價為溶劑非揮發性越優異者。

【0118】

[聚醯亞胺成形體之製造]

<實施例 2-1>

將實施例 1-1 中獲得之聚醯亞胺供給至單軸擠出機中，於 330℃下

熔融後，擠出至設定為 120℃ 之冷卻輥上進行冷卻固化，而獲得厚度 100 μm 之聚醯亞胺薄膜。對所獲得之聚醯亞胺薄膜進行上述評價。將其結果示於表 3。

【0119】

<實施例 2-2>

將實施例 1-2 中獲得之聚醯亞胺供給至雙軸延伸擠出機中，將於 330℃ 下熔融而獲得之樹脂股線水冷後，利用製粒機切割股線，而獲得聚醯亞胺顆粒。將所獲得之聚醯亞胺顆粒供給至單軸擠出機中，於 330℃ 下熔融後，擠出至設定為 120℃ 之冷卻輥上進行冷卻固化，而獲得厚度 100 μm 之聚醯亞胺薄膜。對所獲得之聚醯亞胺薄膜進行上述評價。將其結果示於表 3。

【0120】

<實施例 2-3>

使聚醯亞胺薄膜之厚度變為 50 μm，除此以外，以與實施例 2-2 同樣之方式實施，而獲得聚醯亞胺薄膜。又，對所獲得之聚醯亞胺薄膜進行上述評價。將其結果示於表 3。

【0121】 [表 3]

表 3

				實施例 2-1	實施例 2-2	實施例 2-3
熱可塑性聚醯亞胺				實施例 1-1	實施例 1-2	實施例 1-3
成形方法				熔融擠出 成形法	熔融擠出 成形法	熔融擠出 成形法
評價	薄膜膜厚		[μm]	100	100	50
	透明性	全光線透過率	[%]	89.5	89.5	89.7
	耐熱性	玻璃轉移溫度(Tg)	[℃]	256	254	253
	溶劑非揮發性	重量損失	[重量%]	0.1	0.1	0.1

【0122】 由表 3 可知，實施例 2-1~2-3 中獲得之聚醯亞胺薄膜之透明性、耐熱性優異。可知尤其是加熱前後之重量損失較少，溶劑非

揮發性優異。

【0123】 參照特定實施態樣而詳細地說明了本發明，但從業者明瞭可在不脫離本發明之精神與範圍之情況下施加各種變更或修正。本申請案係基於 2012 年 12 月 17 日提出申請之日本專利申請案(日本專利特願 2012-274901)者，其內容作為參照而併入本文中。

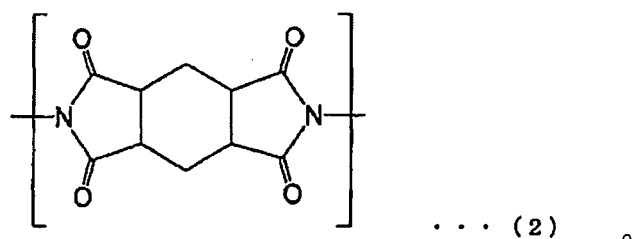
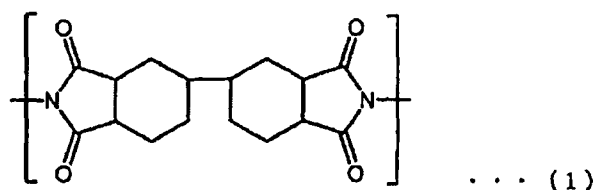
【符號說明】

無

申請專利範圍

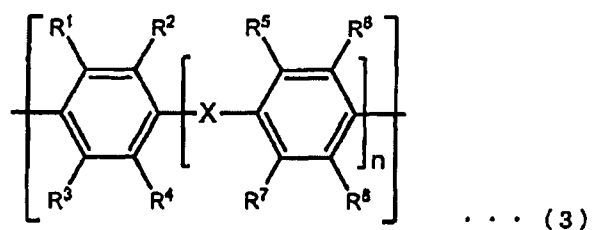
1. 一種熱可塑性聚醯亞胺，其具有脂環構造，末端胺基之封端率為 95.0%以上，且醯亞胺化率為 95.8%以上。
2. 如申請專利範圍第 1 項之熱可塑性聚醯亞胺，其中，重量平均分子量(Mw)為 10,000~500,000。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之熱可塑性聚醯亞胺，其中，上述脂環構造為環己烷環構造。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之熱可塑性聚醯亞胺，其中，上述脂環構造為與醯亞胺環構造共有 2 個碳原子且鄰接之構造。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之熱可塑性聚醯亞胺，其中，具有下述式(1)所表示之構造單位及下述式(2)所表示之構造單位之至少一者作為上述脂環構造，

[化 1]



6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之熱可塑性聚醯亞胺，其中，進而具有下述式(3)所表示之構造單位，

[化 2]



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

7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之熱可塑性聚醯亞胺，其中，
310°C 下之複數剪切黏度(η^*)為 $1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。
8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之熱可塑性聚醯亞胺，其中，
於 310°C 下經過 60 分鐘左右之複數剪切黏度之變化率為 300% 以下。
9. 一種熱可塑性聚醯亞胺成形體，其係使申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之熱可塑性聚醯亞胺熔融擠出成形而獲得。