



(21)申請案號：104132662

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 05 日

(51)Int. Cl.：

C08L79/08 (2006.01)

C08G73/10 (2006.01)

D01F6/78 (2006.01)

D04H1/4326 (2012.01)

D04H1/728 (2012.01)

H01G11/52 (2013.01)

(30)優先權：2014/10/10 日本

2014-208592

(71)申請人：東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

日本

(72)發明人：茶山奈津子 CHAYAMA, NATSUKO (JP)；富川真佐夫 TOMIKAWA, MASAO

(JP)；弓場智之 YUBA, TOMOYUKI (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 35 頁

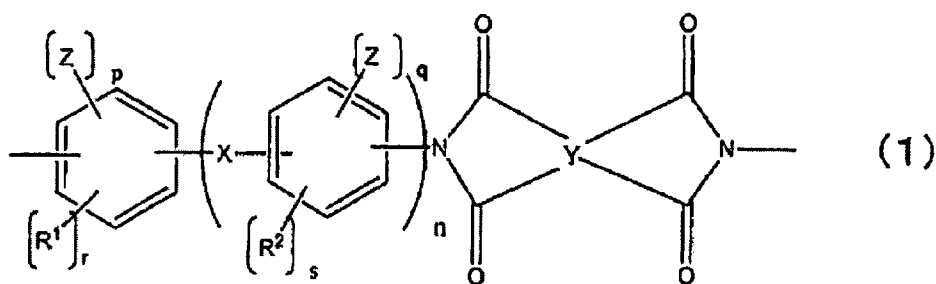
(54)名稱

聚醯亞胺溶液、耐熱性不織布及其製造方法

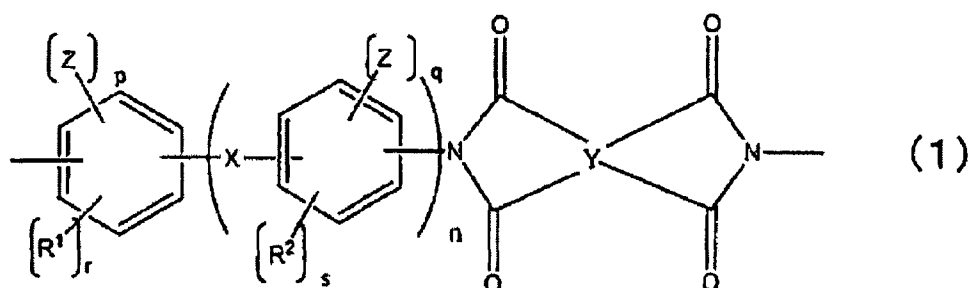
(57)摘要

本發明提供一種聚醯亞胺溶液，其係於得到具有耐熱性的聚醯亞胺不織布時，無需高溫下的環化步驟，又於藉由電紡織法而纜絲時，不易受環境濕度的影響，在任何情況下皆可得到直徑穩定的紡線。

一種聚醯亞胺溶液，其包含：(a)樹脂，以樹脂整體之 50 莫耳%以上包含通式(1)所表示的結構單元；及(b)溶劑。



特徵化學式：



發明摘要

※ 申請案號：104132662

※ 申請日：104.10.5

※IPC 分類：

C08L79/08(2006.01)
 C08G73/10(2006.01)
 D01F6/78(2006.01)
 D04H1/4326(2012.01)
 D04H1/728(2012.01)
H01G11/52(2013.01)

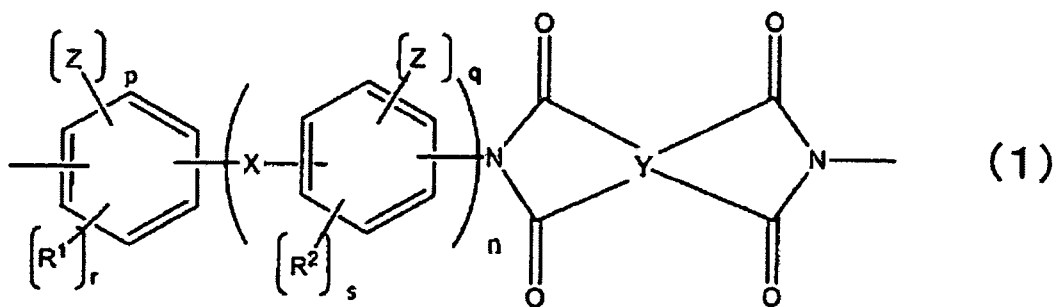
【發明名稱】(中文/英文)

、 聚醯亞胺溶液、耐熱性不織布及其製造方法

【中文】

本發明提供一種聚醯亞胺溶液，其係於得到具有耐熱性的聚醯亞胺不織布時，無需高溫下的環化步驟，又於藉由電紡織法而縲絲時，不易受環境濕度的影響，在任何情況下皆可得到直徑穩定的紡線。

一種聚醯亞胺溶液，其包含：(a)樹脂，以樹脂整體之50莫耳%以上包含通式(1)所表示的結構單元；及(b)溶劑。



【英文】

無。

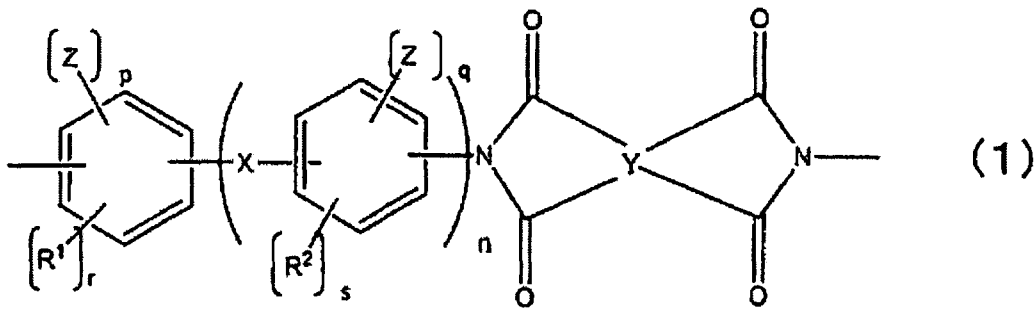
【代表圖】

【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】：



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)

聚醯亞胺溶液、耐熱性不織布及其製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種可用於低介電常數基板的基材、飛機等的吸音材料、電磁波遮蔽材料、分離過濾器、耐熱過濾袋、鋰離子二次電池的電極或分離器、雙電層電容器的電極或分離器等耐熱性不織布及其製造方法。更詳細而言，係關於一種在繅絲時不易受濕度影響且耐熱性優異的不織布及其製造方法。

【先前技術】

【0002】近幾年，電子元件係被要求低介電常數化，因此需要具有空隙的耐熱材料。而作為這種材料之基材，具有可耐受焊接製程之耐熱性的不織布則為強力候選之一。又，耐熱性不織布係藉由進行金屬鍍覆，而作為離子穿透性優異且具有高機械強度與耐熱性的材料受到矚目。就具體的用途而言，可列舉輕量且優異的電磁波遮蔽材料、形成鋰離子二次電池或雙電層電容器之輕量且高容量的電極材料、去除由工廠等產生的燃燒氣體中之粉塵的耐熱過濾袋、氣體分離膜或水分離膜、鋰離子二次電池或雙電層電容器的分離器等。

【0003】又，在飛機等則對於在高溫、低溫環境下具有高可靠度之多空隙的隔熱吸音材料之要求高漲。

【0004】專利文獻1中揭示了一種用於在高溫下使用的過濾袋用之具有適於電紡織法(ESP法)之特定結構的聚醯亞胺組成物與不織布之製造方法

專利文獻2中揭示了使聚醯亞胺溶液從噴嘴吐出，衝擊與其交叉的高速氣流，以獲得聚醯亞胺纖維，及使用其之在耐熱過濾袋、隔熱吸音材料、耐熱服等的應用。

專利文獻3中揭示了一種使用了使聚醯胺酸與含有環氧基的烷氧矽烷部分縮合物反應之樹脂溶液的鋰離子二次電池用之分離器。

專利文獻4中揭示了一種將高分枝聚合物塗布於不織布等之多孔質結構材料的分離器。

專利文獻5中揭示了一種將使用了特定結構的聚醯亞胺之發泡體打漿，以包含聚醯亞胺短纖維的不織布。

專利文獻6中揭示了一種於鋰離子二次電池使用積層有多孔質薄膜與不織布的分離器，以在電解液的吸液速度提高之同時具有高絕緣性的分離器。

專利文獻7中揭示了一種薄而強韌，耐熱性、尺寸穩定性、電絕緣性、化學抗性、低吸水性優異，均勻且多孔性的冷凝器用電極分離器，其適於使用了脂肪族聚酮不織布之高密度且內部電阻低的冷凝器之生產。

專利文獻8中揭示了一種將具有直徑 $10\text{nm} \sim 50\mu\text{m}$ 的聚醯亞胺纖維電紡織，而形成包含複數聚醯亞胺纖維的不織布，並將此不織布以全氟聚合物進行了處理的高性能疏油性聚醯亞胺膜。

專利文獻9中揭示了使用具有特定結構的聚醯亞胺

溶液，而以電紡織法得到奈米尺寸的細微纖維。

專利文獻10中揭示了將包含聚醯亞胺纖維的聚合體用於鋰離子電池分離器、過濾袋、燃料排氣過濾器，以企圖兼具耐熱性與可溶性。

專利文獻11中揭示了在包含以電紡織法(ESP法)所製作之有機纖維層的分離器使用聚醯胺醯亞胺、聚醯胺、聚醯亞胺，藉以能抑制鋰離子電池的容量降低。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本特開2011-132611號公報(申請專利範圍)

[專利文獻2]日本特開2011-9769號公報(申請專利範圍)

[專利文獻3]國際公開第2009/054349(申請專利範圍)

[專利文獻4]日本特開2012-134145號公報(申請專利範圍)

[專利文獻5]國際公開第2011/074641號

[專利文獻6]日本特開2011-210680號公報

[專利文獻7]日本特開2006-351733號公報

[專利文獻8]日本特開2013-217008號公報

[專利文獻9]日本特開2011-132651號公報

[專利文獻10]日本特開2015-74866號公報

[專利文獻11]日本特開2014-41817號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

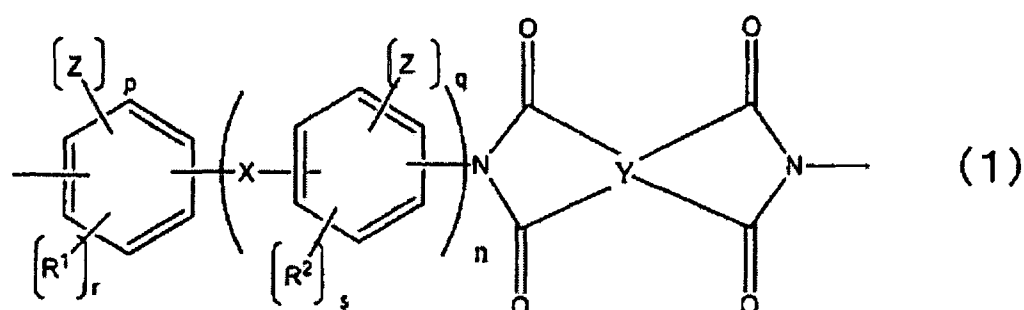
【0006】然而，專利文獻1、10等所揭示的聚醯亞胺係吸水率高，電解液或水所導致的膨潤大，因此而有所謂所得到之不織布的開口尺寸容易變化的問題。又，專利文獻3所揭示的紡織方法，係必須一直對紡線吹送高溫氣流，能量消耗變大。又，具有所謂若燈頭部的溫度上升，溶媒蒸發，則容易堵塞的問題。

【0007】本發明之目的在於提供一種聚醯亞胺樹脂組成物與使用其之耐熱性不織布及其製造方法，該聚醯亞胺樹脂組成物係於得到具有耐熱性的聚醯亞胺不織布時，亦無需高溫下的環化步驟，又，在藉由電紡織法之繅絲時，不易受環境濕度的影響，在任何情況下皆可得到直徑穩定的紡線。

[解決課題之手段]

【0008】本發明係一種聚醯亞胺溶液，其包含：(a)樹脂，以樹脂整體之50莫耳%以上包含通式(1)所表示的結構單元；及(b)溶劑。

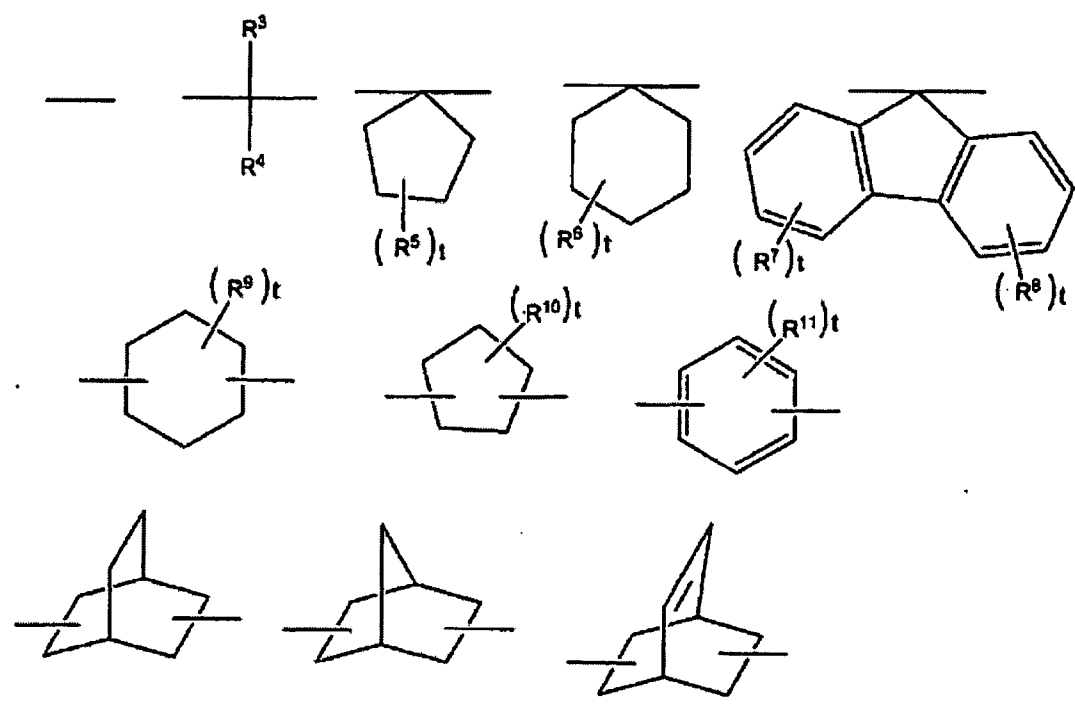
【0009】



【0010】(式中， R^1 ， R^2 分別獨立表示碳數1~10的烷基、氟烷基、氰基或硝基，Z表示羥基或羧基；Y表示

碳數 4～30 的 4 價有機基；X 為下列所示之結構所表示的任一種結構；p、q、r、s 為 0～4 的整數；其中， $p+q>1$ ；n 表示 0～4 的整數； R^3 及 R^4 分別獨立表示氫原子、碳數 1～4 的烷基、氟烷基或苯基； $R^5\sim R^{11}$ 表示碳數 1～4 的烷基、氟烷基或苯基，可全部相同亦可不同；t 為 0～3 的整數）。

【0011】



【0012】本發明係使用本發明之聚醯亞胺溶液所形成的不織布。又，本發明係以電紡織法於基板上紡織聚醯亞胺而製造不織布的不織布之製造方法。又，本發明係使用本發明之不織布的吸音材料、電磁波遮蔽材料、分離過濾器、耐熱過濾器、電池用分離器、雙電層電容器用分離器。

[發明之效果]

【0013】根據本發明，可得到雖聚醯亞胺本身的吸

濕性低，但具有水溶性之取代基的聚醯亞胺。因此，可得到的聚醯亞胺溶液係即使聚醯亞胺溶液中的水分量增加，亦不會有聚醯亞胺溶液中之聚醯亞胺的溶解度降低而溶液白化的情況。藉由使用該聚醯亞胺溶液，即使縲絲時的溫度、濕度多少有變化，亦可形成形狀穩定的紡線。此結果，能夠無需將裝置放入大規模之可管理溫度・濕度的噴台，即獲得作為目標的不織布。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

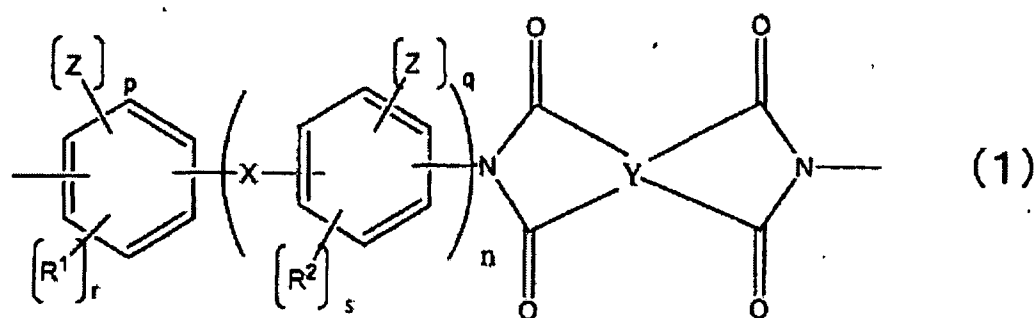
[實施發明之形態]

【0014】本發明之聚醯亞胺溶液係含有：以樹脂整體之50莫耳%以上包含通式(1)所表示之結構單元的樹脂、與(b)溶劑之聚醯亞胺溶液。

關於聚醯亞胺結構，其必須係可溶於溶劑的結構，從使穩定的形狀之紡線形成的觀點來看，較佳為相對介電常數為3.2以上。

又，本發明之不織布，其特徵為可藉由將聚醯亞胺溶液以電紡織法進行紡織而得。

【0015】



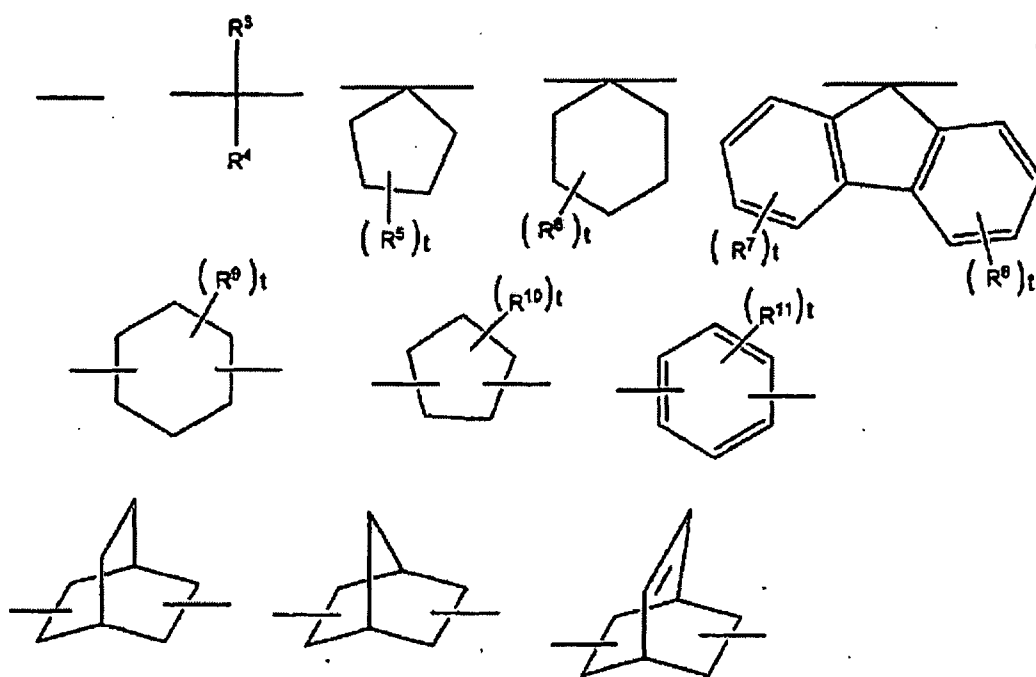
【0016】通式(1)所表示的結構為聚醯亞胺的結構單元。通式(1)所表示的結構單元，具有下述特徵：含有磺基、酮基、羥基等的高極性成分，即使水混入聚醯亞胺溶液的溶媒內，聚醯亞胺亦不易從溶媒析出。又，使對於N-甲基吡咯啉酮、二甲基乙醯胺等的非質子性有機溶媒的溶解性提高。於電紡織法，可藉由對聚醯亞胺溶液施加高電壓，使電荷集中於噴嘴前端的液滴，而因其互相排斥，液滴就擴散，溶液流被延長，藉此而進行紡織。電紡織法係特別適於得到微米尺寸以下之細直徑的紡線。然而，對該聚醯亞胺溶液施加電壓而飛散的環境之濕度高的情況，水會浸入聚醯亞胺溶液。其結果，聚醯亞胺會在途中從聚醯亞胺溶液析出，而產生白色的脆弱之膜狀固體成分。為了抑制此情況，迄今通常需將進行電紡織的環境控制為低濕度。

【0017】用於本發明之聚醯亞胺溶液的聚醯亞胺，即使水分進入溶媒，亦由於對聚醯亞胺導入的高極性成分而不易白化。

【0018】本發明中之(a)通式(1)所表示的結構中，X為下列所示之結構所表示的任一種結構，Z表示羥基或羧基， p 、 q 為0~4的整數。從使穩定的細微形狀之紡線形成的觀點來看，為了導入有助於高介電常數化的羥基、羧基，係 $p+q>1$ 。

【0019】又，從使穩定的細微形狀之紡線形成的觀點來看，僅在X為有助於高介電常數化的極性基之磺基、酮基的情況下，亦可為 $p=q=0$ 。

【0020】



【0021】 R^3 及 R^4 分別獨立表示氫原子、碳數1~4的烷基、氟烷基或苯基。

從抑制所得到之聚醯亞胺溶液的吸濕並進一步使穩定的細微形狀之紡線形成的觀點來看， R^3 及 R^4 較佳為碳數1~4的烷基、氟烷基，更佳為異丙基、六氟化異丙基。

$R^5 \sim R^{11}$ 表示碳數1~4的烷基、氟烷基或苯基，可全部相同亦可不同。 t 為0~3的整數。

【0022】就具有羥基或羧基的二胺而言，可列舉例如2,2-雙(胺基羥苯基)六氟丙烷、雙(胺基羥苯基)萸等。又，此外還較佳使用雙(胺基羥苯基)蒽、雙(胺基羥苯基)萘、或雙(胺基羥苯基)全氟丁烷等。又，此外還可列舉二胺基甲苯、二胺基三氟甲基苯、二胺基二甲苯、雙(三氟甲基)二胺基聯苯、二胺基二甲基聯苯、雙(三氟甲基)二胺基聯苯、二胺基二乙基聯苯、雙(三五氟乙基)二

胺基聯苯等的二胺化物之以羥基或羧基取代加成於芳香族環之氫原子的二胺化物。

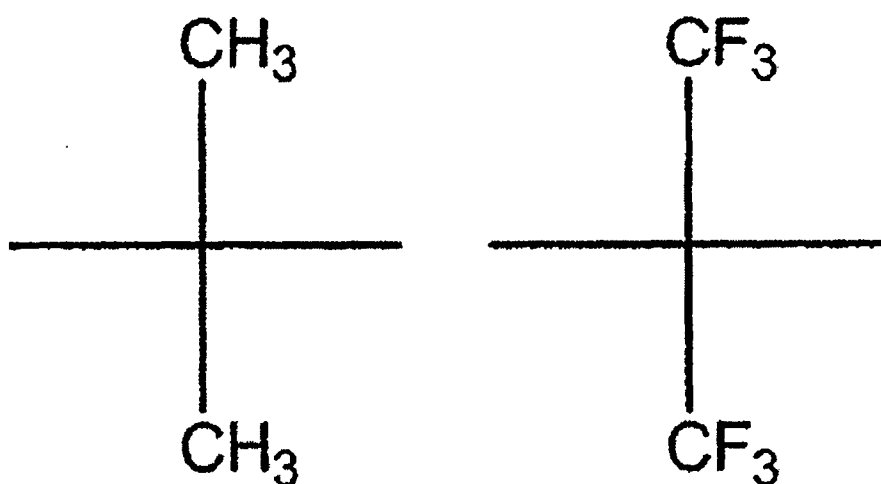
【0023】X為有助於高介電常數化的極性基之磺基、酮基的情況，就較佳的二胺而言，可列舉3,4'-二胺基苯磺、3,3'-二胺基苯磺、4,4'-二胺基苯磺、3,4'-二胺基二苯基酮、3,3'-二胺基二苯基酮、4,4'-二胺基二苯基酮。

【0024】本發明中通式(1)所表示的結構，包含 R^1 及 R^2 所示的碳數1~10之烷基、氟烷基、氰基或硝基係鍵結於苯環之結構。較佳為 R^1 及 R^2 包含1個以上的甲基、乙基、丙基、丁基、三氟甲基、五氟乙基、全氟丙基或全氟丁基係鍵結於苯環之結構。就此等之例而言，可列舉二胺基甲苯、二胺基三氟甲基苯、二胺基二甲苯、雙(三氟甲基)二胺基聯苯、二胺基二甲基聯苯、雙(三氟甲基)二胺基聯苯、二胺基二乙基聯苯、雙(三五氟乙基)二胺基聯苯等。又，此外還可舉出將加成於2,2-雙(胺基羥苯基)六氟丙烷、雙(胺基羥苯基)萸等所包含之芳香族環的氫原子，以 R^1 及 R^2 所示的碳數1~10之烷基、氟烷基、氰基或硝基取代的二胺化物之殘基。

r 、 s 為0~4的整數。從所得之聚醯亞胺不織布的強度的觀點來看，較佳為 $r=s=0$ 。

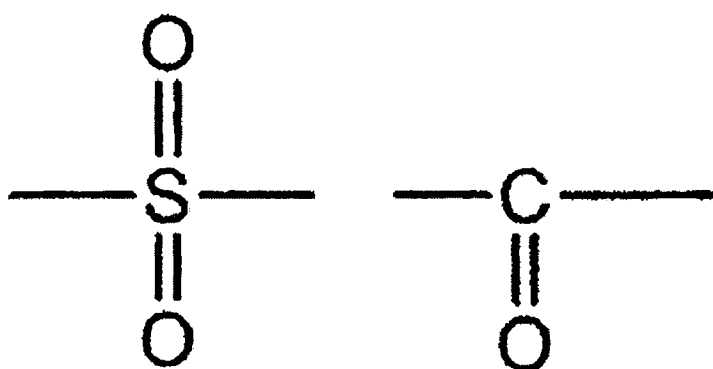
作為X的結構，更佳為5~50莫耳%為下列所示的任一種結構。若小於該範圍，則不具藉由抑制吸濕而使穩定的細微形狀之紡線形成的效果，若大於該範圍，則比起抑制吸濕，對於極性降低所導致的紡線之不穩定化的影響會變大。

【 0025 】



【 0026 】 從使穩定的細微形狀之紡線形成的觀點來看，最佳為進一步 X 的 40 ~ 95 莫耳 % 為下列所示的任一種結構。

【 0027 】



【 0028 】 本發明中之 (a) 通式 (1) 所表示的結構係聚醯亞胺的結構單元。聚醯亞胺係可藉由使二胺與四羧酸進行反應而得。

特別是為了使反應容易進行，較佳為使四羧酸二酐與二胺進行反應。又，亦可使四羧酸之二氯化物或二酯與二胺進行反應而得。

通式 (1) 所表示的結構之中，四羧酸的殘基係相當於

Y所表示的部分，Y表示碳數4～30的4價有機基。又，Y所表示的四羧酸之殘基，較佳為包含含有苯、環丁烷、環庚烷、環己烷、萘、聯苯、聯三苯、二苯基醚、三苯基醚、二苯甲烷或二苯基六氟丙烷、二苯砜、二苯基酮之有機基。

作為包含此等之結構的四羧酸之例，可列舉苯均四酸、萘四羧酸、聯苯四羧酸、聯三苯四羧酸、二苯基醚四羧酸、三苯基醚四羧酸、二苯甲烷四羧酸、二苯基六氟丙烷四羧酸、二苯砜四羧酸、二苯基酮四羧酸等之芳香族系的四羧酸；環丁烷四羧酸、環己烷四羧酸、環庚烷四羧酸等之單環狀的四羧酸等。

此外，可組合而使用全氟戊烷四羧酸、雙(三氟甲基)苯均四酸、雙(全氟乙基)苯均四酸、環丙烷四羧酸、環戊烷四羧酸、環辛烷四羧酸、環壬烷四羧酸、環癸烷四羧酸、環十一烷四羧酸、環十二烷四羧酸等之單環狀的四羧酸；芳香族系的二苯基酮四羧酸；具有縮合環結構的雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸、五環[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]四癸烷-5,6,11,12-四羧酸、雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸、五環[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]四癸烷-5,6,11,12-四羧酸、五環[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]四癸烷-5,6,11,12-四羧酸、雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸、五環[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]四癸烷-5,6,11,12-四羧酸、1,2,4,5-雙環己烯四羧酸等的四羧酸；此等之酯化物、酸氯化物、醯胺化合物等。

【0029】又，為了更提高溶解性，可在酸成分的50

莫耳%以下，將偏苯三甲酸等的三羧酸；對苯二甲酸、間苯二甲酸、馬來酸、琥珀酸、己二酸、戊烷二羧酸、癸烷二羧酸等的二羧酸共聚合。

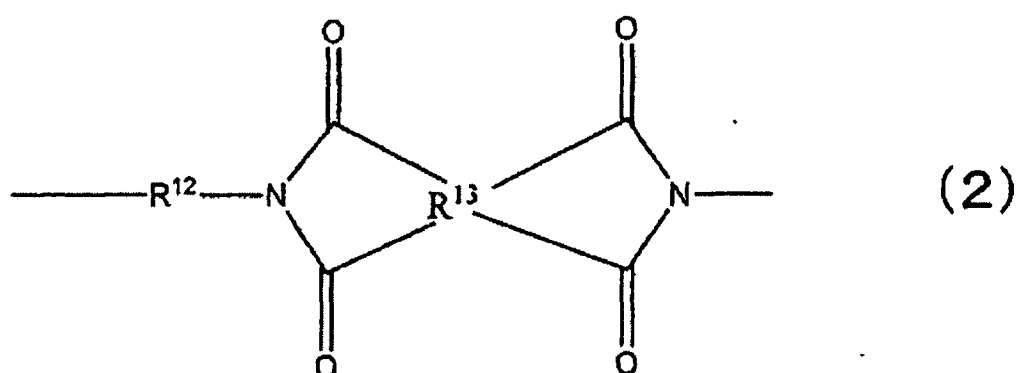
【0030】從使穩定的細微形狀之紡線形成的觀點來看，就Y所表示的四羧酸之殘基的較佳具體例而言，係有助於高介電常數化之極性基比例多的二苯砒四羧酸、二苯基酮四羧酸。又，進一步較佳為此等之殘基為Y的40莫耳%以上。

【0031】為了更增加聚合物整體之極性基的比例，最佳為在Y的40莫耳%以上為二苯砒四羧酸及/或二苯基酮四羧酸的殘基之同時，Y的5～50莫耳%為苯均四酸的殘基。上述殘基不在此範圍內的情況下，紡線形成係容易不穩定化。

【0032】本發明所使用的樹脂為聚醯亞胺的前驅物之聚醯胺酸或聚醯胺酸酯的狀態之溶液的情況下，係必須於電紡織後加熱使其環化成為聚醯亞胺，故期望使用聚醯亞胺。本發明所使用的(a)成分，只要是以樹脂整體之50莫耳%以上包含通式(1)所表示的聚醯亞胺的結構單元，則亦可包含聚醯亞胺前驅物結構。

【0033】又，本發明之聚醯亞胺溶液，係含有通式(2)所表示的樹脂及(b)溶劑，且為形成不織布用的聚醯亞胺溶液。

【0034】



【0035】 R^{12} 表示二胺的殘基。 R^{12} 為至少具有2個以上碳原子的2價有機基，其中又較佳為含有芳香族環或環狀脂肪族基的碳原子數5~40之有機基。

【0036】 就二胺的具體例而言，可列舉3,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯甲烷、4,4'-二胺基二苯甲烷、3,4'-二胺基苯砜、3,3'-二胺基苯砜、4,4'-二胺基苯砜、3,4'-二胺基二苯基酮、3,3'-二胺基二苯基酮、4,4'-二胺基二苯基酮、3,4'-二胺基二苯硫醚、4,4'-二胺基二苯硫醚、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、聯苯胺、間苯二胺、對苯二胺、1,5-萘二胺、2,6-萘二胺、雙(4-胺基苯氧基苯基)砜、雙(3-胺基苯氧基苯基)砜、雙(4-胺基苯氧基)聯苯、雙{4-(4-胺基苯氧基)苯基}醚、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯、2,2',3,3'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3',4,4'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、9,9-雙(4-胺基苯基)蒽、2,2-雙(胺基苯基)六氟丙烷、雙(胺基苯基)砜或是將此等之芳香族環的氫原子之至少一部分以烷基、鹵素原

子、羥基、羧基取代的化合物、或脂肪族的環己二胺、亞甲基雙環己胺等此等易可使用2種以上。

【0037】從使穩定的形狀之紡線形成的觀點來看，就較佳之具體例而言，可列舉有助於高介電常數化的極性基之比例多的9,9-雙(胺基羥苯基)萸、2,2-雙(胺基羥苯基)六氟丙烷、雙(胺基羥苯基)砒、3,4'-二胺基苯砒、3,3'-二胺基苯砒、4,4'-二胺基苯砒、3,4'-二胺基二苯基酮、3,3'-二胺基二苯基酮、4,4'-二胺基二苯基酮等。

R^{13} 表示酸二酐的殘基。 R^{13} 為至少具有2個以上碳原子的4價有機基，其中又較佳為含有芳香族環或環狀脂肪族基的碳原子數5~40之有機基。

就酸二酐的具體例而言，可列舉苯均四酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基酮四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)砒二酐、雙(3,4-二羧基苯基)醚二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、9,9-雙(3,4-二羧基苯基)萸酸二酐、9,9-雙{4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基}萸酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、2,3,5,6-吡啶四羧酸二酐、3,4,9,10-花四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐、3,3',4,4'-二苯砒四羧酸二酐及下列所示結構的酸二酐等之芳香族四羧酸二酐；或丁烷四羧酸

二酐、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐等之脂肪族四羧酸二酐等。此等亦可使用2種以上。

從使穩定的形狀之紡線形成的觀點來看，就較佳具體例而言，可列舉有助於高介電常數化的極性基之比例多的苯均四酸二酐、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基酮四羧酸二酐、雙(3,4-二羧基苯基)砒二酐等。

【0038】本發明所使用的聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺，係可藉由普遍為人所知的在N-甲基吡咯啉酮、二甲基乙醯胺等的非質子性溶媒中，使酸酐與二胺反應的方法獲得。此反應在60℃以下可得到聚醯胺酸，在其以上的溫度則可得到聚醯亞胺。又，欲得到聚醯胺酸酯的情況，一般而言係可使酸酐與醇在吡啶或三乙胺等觸媒的存在下反應，之後，藉由將二羧酸以磺醯基氯、琥珀酸氯、亞硫醯氯等酸氯化，或使用二環己碳二亞胺等的縮合劑進行聚合而獲得。

【0039】作為反應溶媒而使用的有機溶媒，只要是會溶解本發明之聚醯亞胺的溶媒即可使用。一般而言較佳為非質子性極性溶媒。可列舉二苯砒、二甲基亞砒、環丁砒、二甲基砒、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、二乙基砒、二乙基亞砒、1,4-二甲基噁唑烷酮、六甲基三醯胺、1,3-二甲基咪唑啉酮等。

又，亦可加入環己酮等之高沸點的酮系溶媒；乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇甲基乙基醚、二

乙二醇二乙醚、1,2-丙二醇二甲醚、1,2-丙二醇甲基乙基醚、1,2-丙二醇二乙醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇甲基乙基醚、二丙二醇二乙醚等之二醇系溶媒；及於該等甲苯、二甲苯等的芳香族烴系溶媒；丙二醇單甲醚乙酸酯、甲基-甲氧基丁醇乙酸酯等的酯系溶媒等。

【0040】聚縮合所使用的溶媒量，係較佳為相對於所有單體之重量100重量份為50重量份以上，更佳為200重量份以上。藉由使溶媒的量相對於所有單體之重量為50重量份以上，而攪拌等之操作會變得容易，聚縮合反應係容易順利進行。另一方面，較佳為2000重量份以下，更佳為800重量份以下。藉由使其為2000重量份以下，而溶媒中的單體濃度會變高且聚合速度提升之故，可容易得到重量平均分子量30,000以上的高分子量聚合物。在本發明中，亦可將作為樹脂之反應溶媒而使用的溶媒直接作為聚醯亞胺溶液的溶劑來使用。

【0041】本發明中之樹脂的重量平均分子量較佳為5,000～100,000的範圍，特佳為10,000～100,000的範圍。此外，本發明中重量平均分子量，係指藉由凝膠滲透層析(GPC)法，使用於NMP/H₃PO₄的混合溶媒中加入1M濃度之氯化鋰的溶媒來測定聚醯亞胺樹脂的分子量，並使用標準聚苯乙烯的校正曲線而算出的值。

【0042】又，本發明之聚醯亞胺溶液中亦可添加界面活性劑。又，亦可為了使分解性提升，而添加光分解性的重氮萘醌化合物、薰草素化合物；為了提高接著性，而添加矽烷偶合劑、鈦螯合物、鋁螯合物等。再者，

亦可以提高化學抗性爲目的，而添加交聯性之化合物的2官能以上之環氧化合物、環氧丙烷化合物、羥甲基化合物、烷氧基羥甲基化合物等。又，亦可爲了提高硬度，而添加二氧化矽等的微粒子。相對於聚醯亞胺成分，該等添加成分係可添加1ppm至30重量%左右。

【0043】針對使用本發明之聚醯亞胺溶液所形成的不織布進行說明。使用本發明之聚醯亞胺溶液所製造的不織布，係藉由電紡織法進行製造。電紡織法係藉由對聚醯亞胺溶液施加高電壓，使電荷集中於噴嘴前端的液滴，而因其互相排斥，液滴就擴散，溶液流被延長，藉此而進行紡織的方法。以此方法可得到細徑的紡線。因此，若根據電紡織法，則可得到直徑爲數十奈米至數微米之細的紡線，結果可形成厚度爲10 μ m之薄的不織布。再者，由於此不織布係從已完成醯亞胺化的聚醯亞胺溶液進行紡織，故可在紡織後無需用以醯亞胺化的加熱處理，而極簡便地得到耐熱性、機械特性優異的不織布。

【0044】又，本發明之聚醯亞胺溶液係具有包含高極性之磺基、酮基、羥基或羧基的特徵。因此具有下述特徵：即使水混入聚醯亞胺溶液之溶媒內，亦可保持聚醯亞胺本身的高溶解性，故聚醯亞胺不易從溶媒析出。因此，迄今在高濕度的環境中進行電紡織步驟時，具有下述的問題：水浸入聚醯亞胺溶液，而在紡織步驟的途中，聚合物會在聚醯亞胺溶液中析出，並產生白色的脆弱之膜狀固體成分。然而，使用本發明之聚醯亞胺溶液的情況下，聚合物從聚醯亞胺溶液之析出不易發生，即

使電紡纖維步驟的濕度稍微變化，亦可形成穩定的形狀之紡線。其結果，能夠無需將電紡纖維裝置放入大規模之可管理溫度及濕度的噴台，而在簡便的噴台內得到穩定的不織布。

【0045】又，高極性的聚醯亞胺結構係因聚合物的分子間力強，而在電紡纖維後的去溶媒狀態下會呈現高玻璃轉移溫度。從應用於耐熱不織布的觀點來看，玻璃轉移溫度較佳為 200°C 以上。若低於此，則由於熱所引起的軟化，不織布的結構會改質，而有發生經時變化所導致的性能降低之可能性。

【0046】本發明之不織布，作為高階加工品，可用於耐熱過濾袋、電磁波遮蔽材料、低介電常數基板的芯材、氣體分離膜、電池或電容器的電極、分離器、隔熱吸音材料等。特別是使用本申請發明之不織布作為分離器的電池、雙電層電容器，係分離器的耐熱性高且厚度薄。因此，孔隙率變大，可得到短時間的充電或放電特性優異的電池、電容器。

[實施例]

【0047】以下舉出實施例及技術說明本發明，但本發明並不限定於此等之例子。

<吸水率的測定>

將聚醯亞胺溶液旋轉塗布於6英寸的矽晶圓上，使 120°C 下乾燥4分鐘後的膜厚成為約 $15\mu\text{m}$ 。旋轉塗布後，以隨附於DAINIPPON SCREEN MFG製塗布顯影裝置SCW-636的加熱板，於 120°C 下乾燥4分鐘後，使用Koyo

Thermo Systems公司製inert oven INH-9CD，於300℃下進行加熱處理1小時，得到聚醯亞胺薄膜。在室溫下將形成有該薄膜的晶圓浸漬於45%的氫氟酸水溶液3分鐘，並以去離子水進行水洗10分鐘，將其從晶圓剝離。測定此薄膜的重量，之後，於200℃下使其乾燥1小時，求出絕對乾燥重量。使用下式從吸水時的重量與絕對乾燥重量求出吸水率。

吸水率 = (吸水重量 - 絕對乾燥重量) / 絕對乾燥重量 × 100(%)。

<相對介電常數的測定>

將聚醯亞胺溶液旋轉塗布於鋁基板。在旋轉塗布後，以隨附於DAINIPPON SCREEN MFG製塗布顯影裝置SCW-636的加熱板，於120℃下乾燥4分鐘後，使用Koyo Thermo Systems公司製inert oven INH-9CD，於300℃下進行加熱處理1小時，得到厚度5μm的聚醯亞胺薄膜。使用日本真空技術股份有限公司製真空蒸鍍機EBH-6，於此膜上蒸鍍上部鋁電極，而作為測定樣本。

接著，使用Yokogawa Hewlett-Packard製的LCR Meter 4284A，測定1MHz中的靜電容量，由下式求出相對介電常數(ε)。

$\epsilon = C \cdot d / \epsilon_0 \cdot S$ (其中，C為靜電容量(單位：F)、d為試片膜厚(單位：m)、 ϵ_0 為真空中的介電常數、S為上部電極面積(單位：m²))。

<玻璃轉移溫度的測定>

將聚醯亞胺溶液旋轉塗布於矽基板。旋轉塗布後，

以隨附於 DAINIPPON SCREEN MFG 製塗布顯影裝置 SCW-636 的加熱板，於 120℃ 下乾燥 4 分鐘後，使用 Koyo Thermo Systems 公司製 inert oven INH-9CD，於 300℃ 下進行加熱處理 1 小時，得到厚度 10 μ m 的聚醯亞胺薄膜。在室溫下，將形成有該薄膜的晶圓浸漬於 45% 的氫氟酸水溶液 3 分鐘，並以去離子水進行水洗 10 分鐘，將其從晶圓剝離。於 120℃ 下將此膜乾燥 2 小時使其脫水，並以重量為 5mg 的方式切出作為樣本。關於此樣本，使用島津製作所製 DSC-50，以升溫速度 10℃ /min，從室溫加熱至 400℃，進行玻璃轉移溫度的測定。

【0048】實施例 1

於安裝有氮導入管、攪拌棒、溫度計的 500mL 三頸燒瓶中，在乾燥氮氣流下、40℃ 以下，使 3.66g 之 2,2-雙(3-胺基-4-羥苯基)六氟丙烷(0.01 莫耳、AZ MATERIALS 製)、3.20g 之 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(0.01 莫耳、和歌山精化製)溶解於 30g 之 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP、三菱化學製)、10g 之甲苯(東京化成製)中。於此添加 4.36g 苯均四酸二酐(0.02 莫耳、Daicel Chemical Industries 製)，於 40℃ 下進行攪拌 2 小時，之後，將液體溫度升溫至 180℃，再進行攪拌 4 小時，一邊去除餾出的甲苯與水，一邊進行反應。

【0049】將如此進行所得到的樹脂溶液以 2 μ m 的聚四氟乙烯製薄膜過濾器進行過濾，得到聚醯亞胺溶液。將此聚醯亞胺溶液在室溫、濕度 50% 的環境下旋轉塗布於 4 英寸矽晶圓上，塗布後，即使放置 120 秒，溶液亦無

白化的情形。

又，吸水率為1.9%、相對介電常數為2.9、玻璃轉移溫度為170℃。

【0050】實施例2

於安裝有氮導入管、攪拌棒、溫度計的500mL三頸燒瓶中，在乾燥氮氣流、40℃以下，使22.8g雙(3-胺基-4-羥苯基)萸(0.06莫耳、AZ MATERIALS製)與4.88g之2,4-二胺基甲苯(0.04莫耳、東京化成製)溶解於235g之NMP、10g之甲苯(東京化成製)中。於此添加31.0g之3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐(0.1莫耳、Manac製)，於40℃下攪拌1小時，之後使溶液體溫度度成為180℃並進行攪拌6小時。

【0051】將如此進行所得到的樹脂溶液以2μm的聚四氟乙烯製薄膜過濾器進行過濾，得到聚醯亞胺溶液。將此聚醯亞胺溶在室溫、濕度50%的環境下液旋轉塗布於4英寸矽晶圓上，塗布後，即使放置120秒，溶液亦無白化的情形。

又，吸水率為1.5%、相對介電常數為3.2、玻璃轉移溫度為200℃。

【0052】實施例3

於安裝有氮導入管、攪拌棒、溫度計的500mL三頸燒瓶中，在乾燥氮氣流、40℃以下，使11.5g之2,2-雙(3-羧基-4-胺基苯基)甲烷(和歌山精化製、0.05莫耳)、12.8g之2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(和歌山精化製、0.04莫耳)、2.48g之1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷(

信越化學製、0.01莫耳)溶解於240g之NMP。於此添加10.9g苯均四酸二酐(Daicel Chemical Industries製0.05莫耳)、22.2g之2,2-雙(六氟丙烷)鄰苯二甲酸酐(0.05莫耳、大金工業製)，並於40℃下進行攪拌2小時，之後，將液體溫度升溫至180℃，再進行攪拌4小時，一邊去除餾出的甲苯與水，一邊進行反應。

【0053】將如此進行所得到的樹脂溶液以2 μ m的聚四氟乙烯製薄膜過濾器進行過濾，得到聚醯亞胺溶液。將此聚醯亞胺溶液在室溫、濕度50%的環境下旋轉塗布於4英寸矽晶圓上，塗布後，即使放置120秒，溶液亦無白化的情形。

又，吸水率為2.5%、相對介電常數為3.0、玻璃轉移溫度為180℃。

【0054】實施例4

於安裝有氮導入管、攪拌棒、溫度計的500mL三頸燒瓶中，在乾燥氮氣流、40℃下，使28.0g雙(3-胺基-4-羥苯基)砒(0.1莫耳、AZ MATERIALS製)溶解於230g之NMP10g之甲苯。於此添加10.9g苯均四酸二酐(0.05莫耳、Daicel Chemical Industries製)、17.9g之3,3',4,4'-二苯砒四羧酸二酐(0.05莫耳、新日本理化製)，於40℃下進行攪拌2小時，之後，將液體溫度升溫至180℃，再進行攪拌4小時，一邊去除餾出的甲苯與水，一邊進行反應。

將如此進行所得到的樹脂溶液以2 μ m的聚四氟乙烯製薄膜過濾器進行過濾，得到聚醯亞胺溶液。將此聚醯亞胺溶液在室溫、濕度50%的環境下旋轉塗布於4英寸矽

晶圓上，塗布後，即使放置120秒，溶液亦無白化的情形，但吸水率為9.0%、相對介電常數為3.6、玻璃轉移溫度為220℃。

【0055】實施例5

於安裝有氮導入管、攪拌棒、溫度計的500mL三頸燒瓶中，在乾燥氮氣流、40℃以下，使14.9g雙(3-胺基-4-羥苯基)環己烷(0.05莫耳、東京化成製)、12.8g之2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(0.04莫耳、和歌山精化製)、2.48g之1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷(0.01莫耳、信越化學製)溶解於205g之NMP。於此添加10.9苯均四酸二酐(0.05莫耳、Daicel Chemical Industries製)、9.8g環丁酸二酐(0.05莫耳、東京化成製)，於40℃下進行攪拌2小時，之後，將液體溫度升溫至180℃，再進行攪拌4小時，一邊去除餾出的甲苯與水，一邊進行反應。

【0056】將如此進行所得到的樹脂溶液以2 μ m的聚四氟乙烯製薄膜過濾器進行過濾，得到聚醯亞胺溶液。將此聚醯亞胺溶液在室溫、濕度50%的環境下旋轉塗布於4英寸矽晶圓上，塗布後，即使放置120秒，溶液亦無白化的情形。

又，吸水率為1.4%、相對介電常數為2.9、玻璃轉移溫度為190℃。

【0057】實施例6

於安裝有氮導入管、攪拌棒、溫度計的500mL三頸燒瓶中，在乾燥氮氣流、40℃以下，使1.04g雙(3-胺基-4-羥苯基)環戊烷(0.05莫耳、東京化成製)、2,2'-雙(三氟甲

基)-4,4'-二胺基聯苯(0.05莫耳、和歌山精化製)溶解於40g之N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP、三菱化學股份有限公司製)。於此添加10.9苯均四酸二酐(0.05莫耳、Daicel Chemical Industries製)、22.2g環丁酸二酐(0.05莫耳、東京化成製)，於40℃下進行攪拌2小時，之後，將液體溫度升溫至180℃，再進行攪拌4小時，一邊去除餾出的甲苯與水，一邊進行反應。

【0058】將如此進行所得到的樹脂溶液以2 μ m的聚四氟乙烯製薄膜過濾器進行過濾，得到聚醯亞胺溶液。將此聚醯亞胺溶液在室溫、濕度50%的環境下，旋轉塗布於4英寸矽晶圓上，塗布後，即使放置120秒，溶液亦無白化的情形。

【0059】又，吸水率為1.5%、相對介電常數為2.9、玻璃轉移溫度為180℃。

【0060】比較例1

於安裝有氮導入管、攪拌棒、溫度計的500mL三頸燒瓶中，在乾燥氮氣流、40℃下，使2.8g之4,4'-二胺基二苯基醚(0.05莫耳、和歌山精化製)、1.60g之2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(0.05莫耳、和歌山精化製)溶解於40gNMP、10g甲苯(東京化成股份有限公司製)。於此添加22.2g之2,2'-雙(六氟亞異丙基)鄰苯二甲酸酐(0.05莫耳、大金工業製)，並於40℃下進行攪拌2小時，之後，將液體溫度升溫至180℃，再進行攪拌4小時，一邊去除餾出的甲苯與水，一邊進行反應。

【0061】將如此進行所得到的樹脂溶液以2 μ m的聚

四氟乙烯製薄膜過濾器進行過濾，得到聚醯亞胺溶液。將此聚醯亞胺溶液在室溫、濕度50%的環境下，旋轉塗布於4英寸矽晶圓上，塗布後，因30秒即吸收濕氣之故，塗布膜整體白化。

【0062】又，吸水率為1.0%、相對介電常數為2.6、玻璃轉移溫度為170℃。

【0063】實施例7

將實施例1所得到的聚醯亞胺溶液稀釋成濃度12%，使用電噴塗裝置，在接地的鋁箔上，在溫度24℃、濕度50%的環境下，使用噴嘴的內徑為0.84mm(G18)的針(needle)，使噴嘴與鋁箔的距離為250mm，以20 μ L/min的總液量送出溶液，並以電壓15kV進行塗布。此結果，於鋁箔上得到了聚醯亞胺的不織布。

【0064】比較例2

以與實施例7相同的方式，將比較例1所得到的聚醯亞胺溶液製成聚醯亞胺的不織布，但發生了吸收濕氣，形成白色的脆弱之膜，而未成為強韌的不織布。

實施例8～25、比較例3

除了使用表1及表2所顯示的二胺、NMP量、酸二酐代替3.66g之2,2-雙(3-胺基-4-羥苯基)六氟丙烷(0.01莫耳、AZ MATERIALS製)、3.20g之2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(0.01莫耳、和歌山精化製)、30g之N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP、三菱化學製)、10g甲苯(東京化成製)、以及4.36g苯均四酸二酐(0.02莫耳、Daicel Chemical Industries製)以外，係以與實施例1相同的方式而得到聚

醯亞胺溶液。將此聚醯亞胺溶液在室溫、濕度50%的環境下旋轉塗布於4英寸矽晶圓上，測定塗布膜整體有無白化、吸水率、相對介電常數、玻璃轉移溫度。

實施例26～48、比較例4

以與實施例7相同的方法，對實施例2～6、實施例8～25、比較例3所得到的聚醯亞胺溶液實施不織布形成測試，測定形成不織布形成狀態、形成不織布之纖維直徑的平均值。

將實施例及比較例的結果顯示於表1、表2及表3。

【0065】[表1]

	二胺成分	NMP量 (g)	酸二酐成分	膜白化	吸水率 (%)	相對介電 常數	玻璃轉移 溫度 (℃)
實施例1	2,2'-雙(3-胺基-4-羥苯基)六氟丙烷3.66g(0.01莫耳・AZ MATERIALS製) 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯3.20g(0.01莫耳・和歌山精化製)	30	苯均四酸二酐4.36g(0.02莫耳・Daicel Chemical Industries製)	無	1.9	2.9	170
實施例2	雙(3-胺基-4-羥苯基)肼22.8g(0.06莫耳・AZ MATERIALS製) 2,4-二胺基甲苯4.88g(0.04莫耳・東京化成製)	235	3,3',4,4'-二苯基噻四羧酸二酐31.0g(0.1莫耳・Manac股份有限公司製)	無	1.5	3.2	200
實施例3	2,2'-雙(3-胺基-4-胺基苯基)甲烷11.5g(0.05莫耳・和歌山精化製) 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯12.8g(0.04莫耳・和歌山精化製) 1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷2.48g(0.01莫耳・信越化學製)	240	苯均四酸二酐10.9g(0.05莫耳・Daicel Chemical Industries製) 2,2'-雙(六氟丙烷)鄰苯二甲酸酐22.2g(0.05莫耳・大金工業製)	無	2.5	3	180
實施例4	雙(3-胺基-4-羥苯基)肼28.0g(0.01莫耳・AZ MATERIALS製)	230	苯均四酸二酐10.9g(0.05莫耳・Daicel Chemical Industries製) 3,3',4,4'-二苯基噻四羧酸二酐17.9g(0.05莫耳・新日本理化製)	無	9	3.6	220
實施例5	雙(3-胺基-4-羥苯基)環己烷14.9g(0.05莫耳・東京化成製) 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯12.8g(0.04莫耳・和歌山精化製) 1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷2.48g(0.01莫耳・信越化學製)	205	苯均四酸二酐10.9g(0.05莫耳・Daicel Chemical Industries製) 環丁酸二酐9.8g(0.05莫耳・東京化成製)	無	1.4	2.9	190
實施例6	雙(3-胺基-4-羥苯基)環戊烷1.04g(0.05莫耳・東京化成製) 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯16.0g(0.05莫耳・和歌山精化製)	40	苯均四酸二酐10.9g(0.05莫耳・Daicel Chemical Industries製) 環丁酸二酐22.2g(0.05莫耳・東京化成製)	無	1.5	2.9	180
實施例8	3,3'-二胺基苯肼24.3g(0.098莫耳・和歌山精化製) 雙(3-胺基-4-羥苯基)肼0.760g(0.002莫耳・AZ MATERIALS製)	130	3,3',4,4'-二苯基噻四羧酸二酐31.0g(0.1莫耳・Manac製)	無	3.5	3.3	180
實施例9	3,3'-二胺基苯肼23.6g(0.095莫耳・和歌山精化製) 雙(3-胺基-4-羥苯基)肼1.90g(0.005莫耳・AZ MATERIALS製)	132	3,3',4,4'-二苯基噻四羧酸二酐31.0g(0.1莫耳・Manac製)	無	2.5	3.3	190
實施例10	3,3'-二胺基苯肼9.93g(0.04莫耳・和歌山精化製) 雙(3-胺基-4-羥苯基)肼22.8g(0.06莫耳・AZ MATERIALS製)	149	3,3',4,4'-二苯基噻四羧酸二酐31.0g(0.1莫耳・Manac製)	無	1.5	3.3	210
實施例11	3,3'-二胺基苯肼7.45g(0.03莫耳・和歌山精化製) 雙(3-胺基-4-羥苯基)肼26.6g(0.07莫耳・AZ MATERIALS製)	152	3,3',4,4'-二苯基噻四羧酸二酐31.0g(0.1莫耳・Manac製)	無	1.5	3.2	210
實施例12	2,2'-雙(3-胺基-4-羥苯基)肼1.83g(0.005莫耳・AZ MATERIALS製) 雙(3-胺基-4-羥苯基)肼36.1g(0.095莫耳・AZ MATERIALS製)	161	3,3',4,4'-二苯基噻四羧酸二酐31.0g(0.1莫耳・Manac製)	無	1.5	3.2	200
實施例13	2,2'-雙(3-胺基-4-羥苯基)肼18.3g(0.05莫耳・AZ MATERIALS製) 雙(3-胺基-4-羥苯基)肼19.0g(0.05莫耳・AZ MATERIALS製)	159	3,3',4,4'-二苯基噻四羧酸二酐31.0g(0.1莫耳・Manac製)	無	1.2	3	180

【 0066 】【 表 2 】

	二胺成分	NMP 量 (g)	酸二酐成分	膜白化	吸水率 (%)	相對介電 常數	玻璃轉移 溫度 (℃)
實施例 14	2,2'-雙(3-胺基-4-羥苯基)六氟丙烷 22.0g(0.06 莫耳・AZ MATERIALS 製) 雙(3-胺基-4-羥苯基)葑 15.2g(0.04 莫耳・AZ MATERIALS 製)	159	3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐 31.0g(0.1 莫耳・Manac 製)	無	1.2	3	190
實施例 15	2,2'-雙(3-胺基-4-羥苯基)六氟丙烷 36.6g(0.1 莫耳・AZ MATERIALS 製)	158	3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐 31.0g(0.1 莫耳・Manac 製)	無	0.8	2.9	170
實施例 16	雙(3-胺基-4-羥苯基)葑 22.8g(0.06 莫耳・AZ MATERIALS 製) 2,4'-二胺基甲苯 4.88g(0.04 莫耳・東京化成製)	136	3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐 29.5g(0.095 莫耳・Manac 製) 苯均四酸二酐 1.09g(0.005 莫耳・Daicel Chemical Industries 製)	無	1.5	3.2	200
實施例 17	雙(3-胺基-4-羥苯基)葑 22.8g(0.06 莫耳・AZ MATERIALS 製) 2,4'-二胺基甲苯 4.88g(0.04 莫耳・東京化成製)	126	3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐 15.5g(0.05 莫耳・Manac 製) 苯均四酸二酐 10.9g(0.05 莫耳・Daicel Chemical Industries 製)	無	1.5	3.3	210
實施例 18	雙(3-胺基-4-羥苯基)葑 22.8g(0.06 莫耳・AZ MATERIALS 製) 2,4'-二胺基甲苯 4.88g(0.04 莫耳・東京化成製)	115	苯均四酸二酐 21.8g(0.1 莫耳・Daicel Chemical Industries 製)	無	3.2	3.3	220
實施例 19	雙(3-胺基-4-羥苯基)葑 22.8g(0.06 莫耳・AZ MATERIALS 製) 2,4'-二胺基甲苯 4.88g(0.04 莫耳・東京化成製)	138	3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐 21.7g(0.07 莫耳・Manac 製) 3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐 9.67g(0.03 莫耳・Daicel Chemical Industries 製)	無	3.3	3.3	200
實施例 20	雙(3-胺基-4-羥苯基)葑 22.8g(0.06 莫耳・AZ MATERIALS 製) 2,4'-二胺基甲苯 4.88g(0.04 莫耳・東京化成製)	138	3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐 18.6g(0.06 莫耳・Manac 製) 3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐 12.9g(0.04 莫耳・Daicel Chemical Industries 製)	無	1.4	3.3	200
實施例 21	雙(3-胺基-4-羥苯基)葑 22.8g(0.06 莫耳・AZ MATERIALS 製) 2,4'-二胺基甲苯 4.88g(0.04 莫耳・東京化成製)	140	3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐 32.2g(0.1 莫耳・Daicel Chemical Industries 製)	無	1.5	3.3	210
實施例 22	3,3'-二胺基苯磺 14.9g(0.06 莫耳・和歌山精化製) 2,2'-雙(3-胺基-4-羥苯基)六氟丙烷 14.6g(0.04 莫耳・AZ MATERIALS 製)	130	3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐 15.5g(0.05 莫耳・Manac 製) 苯均四酸二酐 10.9g(0.05 莫耳・Daicel Chemical Industries 製)	無	1.5	3.4	210
實施例 23	3,3'-二胺基苯磺 19.9g(0.08 莫耳・和歌山精化製) 2,2'-雙(3-胺基-4-羥苯基)六氟丙烷 7.32g(0.02 莫耳・AZ MATERIALS 製)	137	3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐 15.5g(0.05 莫耳・Manac 製) 3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐 16.1g(0.05 莫耳・Daicel Chemical Industries 製)	無	1.5	3.4	210
實施例 24	3,3'-二胺基苯磺 14.9g(0.06 莫耳・和歌山精化製) 2,2'-雙(3-胺基-4-羥苯基)六氟丙烷 14.6g(0.04 莫耳・AZ MATERIALS 製)	132	3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐 16.1g(0.05 莫耳・Daicel Chemical Industries 製) 苯均四酸二酐 10.9g(0.05 莫耳・Daicel Chemical Industries 製)	無	1.5	3.5	200
實施例 25	3,3'-二胺基苯磺 19.9g(0.08 莫耳・和歌山精化製) 2,2'-雙(3-胺基-4-羥苯基)六氟丙烷 7.32g(0.02 莫耳・AZ MATERIALS 製)	127	3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐 16.1g(0.05 莫耳・Daicel Chemical Industries 製) 苯均四酸二酐 10.9g(0.05 莫耳・Daicel Chemical Industries 製)	無	1.5	3.5	210
比較例 1	4,4'-二胺基二苯基醚 10.0g(0.05 莫耳・和歌山精化製) 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯 16.0g(0.05 莫耳・和歌山精化製)	164	2,2'-雙(六氟亞異丙基)聯苯二甲酸酐 44.4g(0.1 莫耳・大釜工業製)	有	1	2.6	170
比較例 3	2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯 32.0g(0.1 莫耳・和歌山精化製)	147	3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐 31.0g(0.1 莫耳・Manac 製)	有	1	2.7	190

【0067】[表 3]

	對應之聚醯亞胺溶液的實施例	不織布形成	纖維直徑(μm)
實施例 7	實施例 1	良好	6
實施例 26	實施例 2	良好	3.6
實施例 27	實施例 3	良好	4
實施例 28	實施例 4	良好	4
實施例 29	實施例 5	良好	4
實施例 30	實施例 6	良好	4
實施例 31	實施例 8	良好	3.2
實施例 32	實施例 9	良好	2.8
實施例 33	實施例 10	良好	2.8
實施例 34	實施例 11	良好	3.2
實施例 35	實施例 12	良好	3
實施例 36	實施例 13	良好	3
實施例 37	實施例 14	良好	5
實施例 38	實施例 15	良好	6
實施例 39	實施例 16	良好	2.6
實施例 40	實施例 17	良好	2.6
實施例 41	實施例 18	良好	3.6
實施例 42	實施例 19	良好	3.2
實施例 43	實施例 20	良好	2
實施例 44	實施例 21	良好	2
實施例 45	實施例 22	良好	1.4
實施例 46	實施例 23	良好	1.4
實施例 47	實施例 24	良好	1
實施例 48	實施例 25	良好	1
比較例 2	比較例 1	不良(白化)	-
比較例 4	比較例 3	不良(白化)	-

【符號說明】

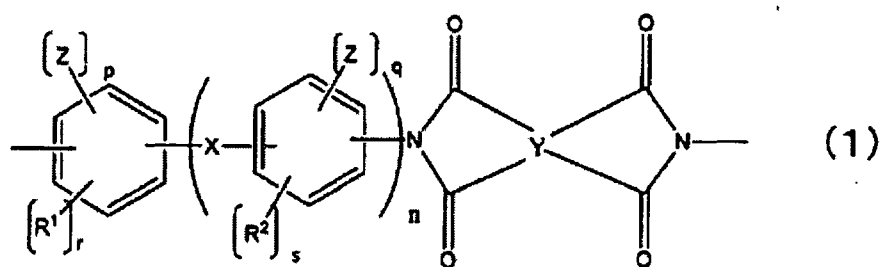
無。

申請專利範圍

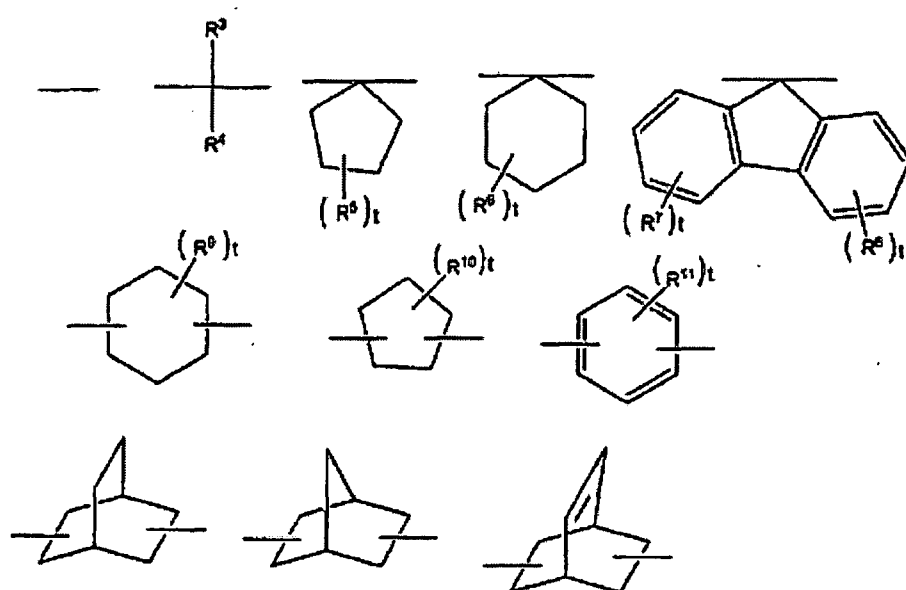
1. 一種聚醯亞胺溶液，其包含：

(a) 樹脂，以樹脂整體之 50 莫耳 % 以上包含通式 (1) 所表示的結構單元；及

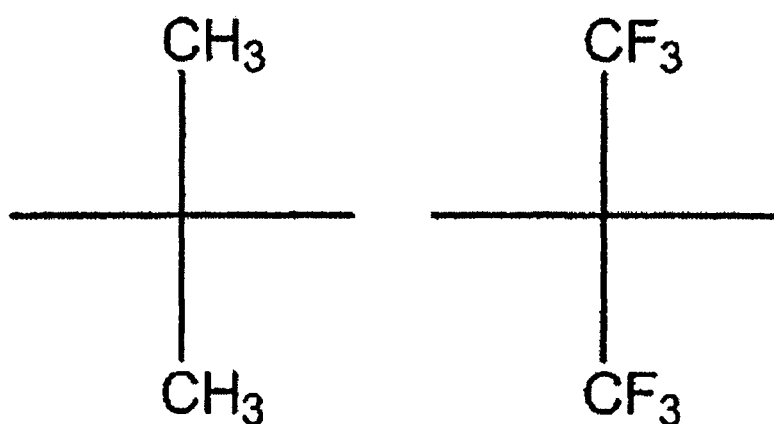
(b) 溶劑；



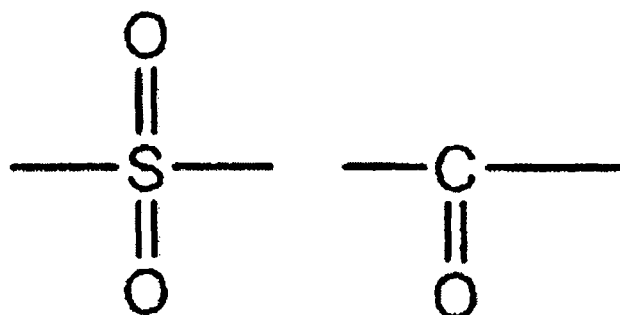
(式中， R^1 ， R^2 分別獨立表示碳數 1~10 的烷基、氟烷基、氰基或硝基，Z 表示羥基或羧基；Y 表示碳數 4~30 的 4 價有機基；X 為下列所示之結構所表示的任一種結構；p、q、r、s 為 0~4 的整數；其中， $p+q>1$ ；n 表示 0~4 的整數； R^3 及 R^4 分別獨立表示氫原子、碳數 1~4 的烷基、氟烷基或苯基； $R^5 \sim R^{11}$ 表示碳數 1~4 的烷基、氟烷基或苯基，可全部相同亦可不同；t 為 0~3 的整數)；



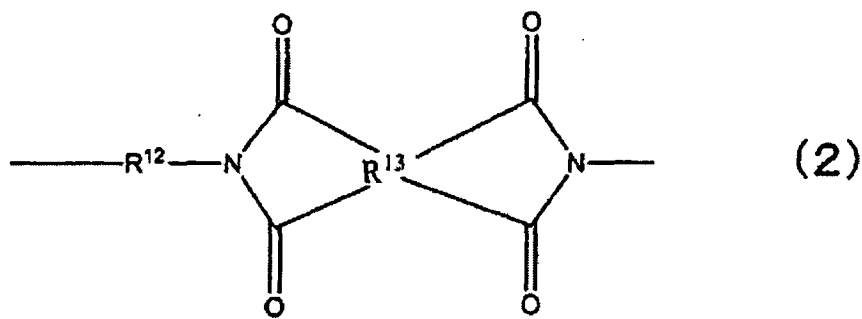
- 2.如請求項1之聚醯亞胺溶液，其中，該樹脂的相對介電常數為3.2以上。
- 3.如請求項1或2之聚醯亞胺溶液，其中，在該通式(1)中，Y表示包含二苯砜或二苯基酮的有機基。
- 4.如請求項1或2之聚醯亞胺溶液，其中，在該通式(1)中，Y表示包含苯、環丁烷、環庚烷、環己烷、萘、聯苯、聯三苯、二苯基醚、三苯基醚、二苯甲烷或二苯基六氟丙烷的有機基。
- 5.如請求項1至4中任一項之聚醯亞胺溶液，其中，該通式(1)之X為磺基或酮基中任一種， $p=q=0$ 。
- 6.如請求項1至5中任一項之聚醯亞胺溶液，其中，X的5～50莫耳%為下列所示的任一種結構；



- 7.如請求項1至5中任一項之聚醯亞胺溶液，其中，X的40～95莫耳%為下列所示的任一種結構；



- 8.如請求項3之聚醯亞胺溶液，其中，Y的40莫耳%以上為二苯砜或二苯基酮。
- 9.如請求項4之聚醯亞胺溶液，其中，Y的5～50莫耳%為苯。
- 10.一種聚醯亞胺溶液，其含有通式(2)所表示的樹脂及(b)溶劑，用於形成不織布；



(式中， R^{12} 表示至少具有2個以上碳原子的2價有機基， R^{13} 表示至少具有2個以上碳原子的4價有機基)。

- 11.一種不織布，其係使用如請求項1至9中任一項之聚醯亞胺溶液所形成。
- 12.一種不織布之製造方法，其係如請求項11之不織布的製造方法，藉由電紡織法形成該不織布。
- 13.如請求項11之不織布，其係藉由電紡織法所形成。
- 14.如請求項11之不織布，其玻璃轉移溫度為 200°C 以上。
- 15.一種高階加工品，其使用如請求項11、13、14中任一項之不織布。
- 16.如請求項15之高階加工品，其用於電池用分離器、吸音材料、電磁波遮蔽材料、分離過濾器或耐熱過濾袋。
- 17.一種雙電層電容器用分離器，其使用如請求項11、13、14中任一項之不織布。

乙二醇二乙醚、1,2-丙二醇二甲醚、1,2-丙二醇甲基乙基醚、1,2-丙二醇二乙醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇甲基乙基醚、二丙二醇二乙醚等之二醇系溶媒；及甲苯、二甲苯等的芳香族烴系溶媒；丙二醇單甲醚乙酸酯、甲基-甲氧基丁醇乙酸酯等的酯系溶媒等。

【0040】聚縮合所使用的溶媒量，係較佳為相對於所有單體之重量100重量份為50重量份以上，更佳為200重量份以上。藉由使溶媒的量相對於所有單體之重量為50重量份以上，而攪拌等之操作會變得容易，聚縮合反應係容易順利進行。另一方面，較佳為2000重量份以下，更佳為800重量份以下。藉由使其為2000重量份以下，而溶媒中的單體濃度會變高且聚合速度提升之故，可容易得到重量平均分子量30,000以上的高分子量聚合物。在本發明中，亦可將作為樹脂之反應溶媒而使用的溶媒直接作為聚醯亞胺溶液的溶劑來使用。

【0041】本發明中之樹脂的重量平均分子量較佳為5,000～100,000的範圍，特佳為10,000～100,000的範圍。此外，本發明中重量平均分子量，係指藉由凝膠滲透層析(GPC)法，使用於NMP/H₃PO₄的混合溶媒中加入1M濃度之氯化鋰的溶媒來測定聚醯亞胺樹脂的分子量，並使用標準聚苯乙烯的校正曲線而算出的值。

【0042】又，本發明之聚醯亞胺溶液中亦可添加界面活性劑。又，亦可為了使分解性提升，而添加光分解性的重氮萘醌化合物、薰草素化合物；為了提高接著性，而添加矽烷偶合劑、鈦螯合物、鋁螯合物等。再者，

以隨附於 DAINIPPON SCREEN MFG 製塗布顯影裝置 SCW-636 的加熱板，於 120℃ 下乾燥 4 分鐘後，使用 Koyo Thermo Systems 公司製 inert oven INH-9CD，於 300℃ 下進行加熱處理 1 小時，得到厚度 10 μ m 的聚醯亞胺薄膜。在室溫下，將形成有該薄膜的晶圓浸漬於 45% 的氫氟酸水溶液 3 分鐘，並以去離子水進行水洗 10 分鐘，將其從晶圓剝離。於 120℃ 下將此膜乾燥 2 小時使其脫水，並以重量為 5mg 的方式切出作為樣本。關於此樣本，使用島津製作所製 DSC-50，以升溫速度 10℃ /min，從室溫加熱至 400℃，進行玻璃轉移溫度的測定。

【0048】實施例 1

於安裝有氮導入管、攪拌棒、溫度計的 500mL 三頸燒瓶中，在乾燥氮氣流下、40℃ 以下，使 3.66g 之 2,2-雙(3-胺基-4-羥苯基)六氟丙烷(0.01 莫耳、AZ Electronic Materials 製)、3.20g 之 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(0.01 莫耳、和歌山精化製)溶解於 30g 之 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP、三菱化學製)、10g 之甲苯(東京化成製)中。於此添加 4.36g 苯均四酸二酐(0.02 莫耳、Daicel Chemical Industries 製)，於 40℃ 下進行攪拌 2 小時，之後，將液體溫度升溫至 180℃，再進行攪拌 4 小時，一邊去除餾出的甲苯與水，一邊進行反應。

【0049】將如此進行所得到的樹脂溶液以 2 μ m 的聚四氟乙烯製薄膜過濾器進行過濾，得到聚醯亞胺溶液。將此聚醯亞胺溶液在室溫、濕度 50% 的環境下旋轉塗布於 4 英寸矽晶圓上，塗布後，即使放置 120 秒，溶液亦無

白化的情形。

又，吸水率為 1.9%、相對介電常數為 2.9、玻璃轉移溫度為 170℃。

【0050】實施例 2

於安裝有氮導入管、攪拌棒、溫度計的 500mL 三頸燒瓶中，在乾燥氮氣流、40℃ 以下，使 22.8g 雙(3-胺基-4-羥苯基)萸(0.06 莫耳、AZ Electronic Materials 製)與 4.88g 之 2,4-二胺基甲苯(0.04 莫耳、東京化成製)溶解於 23.5g 之 NMP、10g 之甲苯(東京化成製)中。於此添加 31.0g 之 3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐(0.1 莫耳、Manac 製)，於 40℃ 下攪拌 1 小時，之後使溶液體溫度度成為 180℃ 並進行攪拌 6 小時。

【0051】將如此進行所得到的樹脂溶液以 2μm 的聚四氟乙烯製薄膜過濾器進行過濾，得到聚醯亞胺溶液。將此聚醯亞胺溶在室溫、濕度 50% 的環境下液旋轉塗布於 4 英寸矽晶圓上，塗布後，即使放置 120 秒，溶液亦無白化的情形。

又，吸水率為 1.5%、相對介電常數為 3.2、玻璃轉移溫度為 200℃。

【0052】實施例 3

於安裝有氮導入管、攪拌棒、溫度計的 500mL 三頸燒瓶中，在乾燥氮氣流、40℃ 以下，使 11.5g 之 2,2-雙(3-羧基-4-胺基苯基)甲烷(和歌山精化製、0.05 莫耳)、12.8g 之 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(和歌山精化製、0.04 莫耳)、2.48g 之 1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷(

信越化學製、0.01莫耳)溶解於240g之NMP。於此添加10.9g苯均四酸二酐(Daicel Chemical Industries製0.05莫耳)、22.2g之2,2-雙(六氟丙烷)鄰苯二甲酸酐(0.05莫耳、大金工業製)，並於40℃下進行攪拌2小時，之後，將液體溫度升溫至180℃，再進行攪拌4小時，一邊去除餾出的甲苯與水，一邊進行反應。

【0053】將如此進行所得到的樹脂溶液以2μm的聚四氟乙烯製薄膜過濾器進行過濾，得到聚醯亞胺溶液。將此聚醯亞胺溶液在室溫、濕度50%的環境下旋轉塗布於4英寸矽晶圓上，塗布後，即使放置120秒，溶液亦無白化的情形。

又，吸水率為2.5%、相對介電常數為3.0、玻璃轉移溫度為180℃。

【0054】實施例4

於安裝有氮導入管、攪拌棒、溫度計的500mL三頸燒瓶中，在乾燥氮氣流、40℃以下，使28.0g雙(3-胺基-4-羥苯基)砒(0.1莫耳、AZ Electronic Materials製)溶解於230g之NMP、10g之甲苯。於此添加10.9g苯均四酸二酐(0.05莫耳、Daicel Chemical Industries製)、17.9g之3,3',4,4'-二苯砒四羧酸二酐(0.05莫耳、新日本理化製)，於40℃下進行攪拌2小時，之後，將液體溫度升溫至180℃，再進行攪拌4小時，一邊去除餾出的甲苯與水，一邊進行反應。

將如此進行所得到的樹脂溶液以2μm的聚四氟乙烯製薄膜過濾器進行過濾，得到聚醯亞胺溶液。將此聚醯亞胺溶液在室溫、濕度50%的環境下旋轉塗布於4英寸矽

晶圓上，塗布後，即使放置120秒，溶液亦無白化的情形，但吸水率為9.0%、相對介電常數為3.6、玻璃轉移溫度為220℃。

【0055】實施例5

於安裝有氮導入管、攪拌棒、溫度計的500mL三頸燒瓶中，在乾燥氮氣流、40℃以下，使14.9g雙(3-胺基-4-羥苯基)環己烷(0.05莫耳、東京化成製)、12.8g之2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(0.04莫耳、和歌山精化製)、2.48g之1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷(0.01莫耳、信越化學製)溶解於205g之NMP。於此添加10.9g苯均四酸二酐(0.05莫耳、Daicel Chemical Industries製)、9.8g環丁酸二酐(0.05莫耳、東京化成製)，於40℃下進行攪拌2小時，之後，將液體溫度升溫至180℃，再進行攪拌4小時，一邊去除餾出的甲苯與水，一邊進行反應。

【0056】將如此進行所得到的樹脂溶液以2μm的聚四氟乙烯製薄膜過濾器進行過濾，得到聚醯亞胺溶液。將此聚醯亞胺溶液在室溫、濕度50%的環境下旋轉塗布於4英寸矽晶圓上，塗布後，即使放置120秒，溶液亦無白化的情形。

又，吸水率為1.4%、相對介電常數為2.9、玻璃轉移溫度為190℃。

【0057】實施例6

於安裝有氮導入管、攪拌棒、溫度計的500mL三頸燒瓶中，在乾燥氮氣流、40℃以下，使1.04g雙(3-胺基-4-羥苯基)環戊烷16.0g(0.05莫耳、東京化成製)、2,2'-雙(三氟甲

基)-4,4'-二胺基聯苯(0.05莫耳、和歌山精化製)溶解於40g之N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP、三菱化學股份有限公司製)。於此添加10.9g苯均四酸二酐(0.05莫耳、Daicel Chemical Industries製)、22.2g環丁酸二酐(0.05莫耳、東京化成製)，於40℃下進行攪拌2小時，之後，將液體溫度升溫至180℃，再進行攪拌4小時，一邊去除餾出的甲苯與水，一邊進行反應。

● 【0058】將如此進行所得到的樹脂溶液以2μm的聚四氟乙烯製薄膜過濾器進行過濾，得到聚醯亞胺溶液。將此聚醯亞胺溶液在室溫、濕度50%的環境下，旋轉塗布於4英寸矽晶圓上，塗布後，即使放置120秒，溶液亦無白化的情形。

【0059】又，吸水率為1.5%、相對介電常數為2.9、玻璃轉移溫度為180℃。

【0060】比較例1

● 於安裝有氮導入管、攪拌棒、溫度計的500mL三頸燒瓶中，在乾燥氮氣流、40℃以下，使10.0g之4,4'-二胺基二苯基醚(0.05莫耳、和歌山精化製)、16.0g之2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(0.05莫耳、和歌山精化製)溶解於40gNMP、10g甲苯(東京化成股份有限公司製)。於此添加44.4g之2,2-雙(六氟亞異丙基)鄰苯二甲酸酐(0.1莫耳、大金工業製)，並於40℃下進行攪拌2小時，之後，將液體溫度升溫至180℃，再進行攪拌4小時，一邊去除餾出的甲苯與水，一邊進行反應。

【0061】將如此進行所得到的樹脂溶液以2μm的聚

四氟乙烯製薄膜過濾器進行過濾，得到聚醯亞胺溶液。將此聚醯亞胺溶液在室溫、濕度50%的環境下，旋轉塗布於4英寸矽晶圓上，塗布後，因30秒即吸收濕氣之故，塗布膜整體白化。

【0062】又，吸水率為1.0%、相對介電常數為2.6、玻璃轉移溫度為170℃。

【0063】實施例7

將實施例1所得到的聚醯亞胺溶液稀釋成濃度12%，使用電噴塗裝置，在接地的鋁箔上，在溫度24℃、濕度50%的環境下，使用噴嘴的內徑為0.84mm(G18)的針(needle)，使噴嘴與鋁箔的距離為250mm，以20μL/min的總液量送出溶液，並以電壓15kV進行塗布。此結果，於鋁箔上得到了聚醯亞胺的不織布。

【0064】比較例2

以與實施例7相同的方式，將比較例1所得到的聚醯亞胺溶液製成聚醯亞胺的不織布，但發生了吸收濕氣，形成白色的脆弱之膜，而未成為強韌的不織布。

實施例8～25、比較例3

除了使用表1及表2所顯示的二胺、NMP量、酸二酐代替3.66g之2,2-雙(3-胺基-4-羥苯基)六氟丙烷(0.01莫耳、AZ Electronic Materials製)、3.20g之2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(0.01莫耳、和歌山精化製)、30g之N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP、三菱化學製)、10g甲苯(東京化成製)、4.36g苯均四酸二酐(0.02莫耳、Daicel Chemical Industries製)以外，係以與實施例1相同的方式而得到聚

【 0065】[表 1]

	二胺成分	NMP量 (g)	酸二酐成分	吸水性 (%)	相對介電 常數	玻璃轉移 溫度 (℃)
實施例 1	2,2'-雙(3-胺基-4-煙苯基)六氟丙烷3.66g(0.01莫耳・AZ Electronic Materials 製) 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯3.20g(0.01莫耳・和歌山精化製)	30	苯均四酸二酐4.36g(0.02莫耳・Daicel Chemical Industries 製)	1.9	2.9	170
實施例 2	雙(3-胺基-4-煙苯基)那22.8g(0.06莫耳・AZ Electronic Materials 製) 2,4'-二胺基甲苯4.88g(0.04莫耳・東京化成製)	235	3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐31.0g(0.1莫耳・Manac股份有限公司製)	1.5	3.2	200
實施例 3	2,2'-雙(3-胺基-4-胺基苯基)甲烷11.5g(0.05莫耳・和歌山精化製) 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯12.8g(0.04莫耳・和歌山精化製) 1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷2.48g(0.01莫耳・信越化學製)	240	苯均四酸二酐10.9g(0.05莫耳・Daicel Chemical Industries 製) 2,2'-雙(六氟丙烷)鄰苯二甲酸酐22.2g(0.05莫耳・大金工業製)	2.5	3	180
實施例 4	雙(3-胺基-4-煙苯基)那28.0g(0.01莫耳・AZ Electronic Materials 製)	230	苯均四酸二酐10.9g(0.05莫耳・Daicel Chemical Industries 製) 3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐17.9g(0.05莫耳・新日本理化製)	9	3.6	220
實施例 5	雙(3-胺基-4-煙苯基)環戊烷14.9g(0.05莫耳・東京化成製) 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯12.8g(0.04莫耳・和歌山精化製) 1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷2.48g(0.01莫耳・信越化學製)	205	苯均四酸二酐10.9g(0.05莫耳・Daicel Chemical Industries 製) 環丁酸二酐9.8g(0.05莫耳・東京化成製)	1.4	2.9	190
實施例 6	雙(3-胺基-4-煙苯基)環戊烷1.04g(0.05莫耳・東京化成製) 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯16.0g(0.05莫耳・和歌山精化製)	40	苯均四酸二酐10.9g(0.05莫耳・Daicel Chemical Industries 製) 環丁酸二酐22.2g(0.05莫耳・東京化成製)	1.5	2.9	180
實施例 8	3,3'-二胺基苯那24.3g(0.098莫耳・和歌山精化製) 雙(3-胺基-4-煙苯基)那0.760g(0.002莫耳・AZ Electronic Materials 製)	130	3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐31.0g(0.1莫耳・Manac製)	3.5	3.3	180
實施例 9	3,3'-二胺基苯那23.6g(0.095莫耳・和歌山精化製) 雙(3-胺基-4-煙苯基)那1.90g(0.005莫耳・AZ Electronic Materials 製)	132	3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐31.0g(0.1莫耳・Manac製)	2.5	3.3	190
實施例 10	3,3'-二胺基苯那9.93g(0.04莫耳・和歌山精化製) 雙(3-胺基-4-煙苯基)那22.8g(0.06莫耳・AZ Electronic Materials 製)	149	3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐31.0g(0.1莫耳・Manac製)	1.5	3.3	210
實施例 11	3,3'-二胺基苯那7.45g(0.03莫耳・和歌山精化製) 雙(3-胺基-4-煙苯基)那26.6g(0.07莫耳・AZ Electronic Materials 製)	152	3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐31.0g(0.1莫耳・Manac製)	1.5	3.2	210
實施例 12	2,2'-雙(3-胺基-4-煙苯基)六氟丙烷1.83g(0.005莫耳・AZ Electronic Materials 製) 雙(3-胺基-4-煙苯基)那36.1g(0.095莫耳・AZ Electronic Materials 製)	161	3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐31.0g(0.1莫耳・Manac製)	1.5	3.2	200
實施例 13	2,2'-雙(3-胺基-4-煙苯基)六氟丙烷18.3g(0.05莫耳・AZ Electronic Materials 製) 雙(3-胺基-4-煙苯基)那19.0g(0.05莫耳・AZ Electronic Materials 製)	159	3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐31.0g(0.1莫耳・Manac製)	1.2	3	180

【 0066】[表 2]

	二胺成分	NMP 量 (g)	酸二酐成分	膜白化	吸水率 (%)	相對介電 常數	玻璃轉移 溫度 (℃)
實施例 14	2,2-雙(3-胺基-4-煙苯基)六氟丙烷22.0g(0.06莫耳・AZ Electronic Materials 製) 雙(3-胺基-4-煙苯基)別15.2g(0.04莫耳・AZ Electronic Materials 製)	159	3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐 31.0g(0.1 莫耳・Manac 製)	無	1.2	3	190
實施例 15	2,2-雙(3-胺基-4-煙苯基)六氟丙烷36.6g(0.1莫耳・AZ Electronic Materials 製)	158	3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐 31.0g(0.1 莫耳・Manac 製)	無	0.8	2.9	170
實施例 16	雙(3-胺基-4-煙苯基)別22.8g(0.06莫耳・AZ Electronic Materials 製) 2,4-二胺基甲苯4.88g(0.04莫耳・東京化成製)	136	3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐 29.5g(0.095 莫耳・Manac 製) 苯均四酸二酐 1.09g(0.005 莫耳・Daicel Chemical Industries 製)	無	1.5	3.2	200
實施例 17	雙(3-胺基-4-煙苯基)別22.8g(0.06莫耳・AZ Electronic Materials 製) 2,4-二胺基甲苯4.88g(0.04莫耳・東京化成製)	126	3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐 15.5g(0.05 莫耳・Manac 製) 苯均四酸二酐 10.9g(0.05 莫耳・Daicel Chemical Industries 製)	無	1.5	3.3	210
實施例 18	雙(3-胺基-4-煙苯基)別22.8g(0.06莫耳・AZ Electronic Materials 製) 2,4-二胺基甲苯4.88g(0.04莫耳・東京化成製)	115	苯均四酸二酐 21.8g(0.1 莫耳・Daicel Chemical Industries 製)	無	3.2	3.3	220
實施例 19	雙(3-胺基-4-煙苯基)別22.8g(0.06莫耳・AZ Electronic Materials 製) 2,4-二胺基甲苯4.88g(0.04莫耳・東京化成製)	138	3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐 21.7g(0.07 莫耳・Manac 製) 3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐 9.67g(0.03 莫耳・Daicel Chemical Industries 製)	無	3.3	3.3	200
實施例 20	雙(3-胺基-4-煙苯基)別22.8g(0.06莫耳・AZ Electronic Materials 製) 2,4-二胺基甲苯4.88g(0.04莫耳・東京化成製)	138	3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐 18.6g(0.06 莫耳・Manac 製) 3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐 12.9g(0.04 莫耳・Daicel Chemical Industries 製)	無	1.4	3.3	200
實施例 21	雙(3-胺基-4-煙苯基)別22.8g(0.06莫耳・AZ Electronic Materials 製) 2,4-二胺基甲苯4.88g(0.04莫耳・東京化成製)	140	3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐 32.2g(0.1 莫耳・Daicel Chemical Industries 製)	無	1.5	3.3	210
實施例 22	3,3'-二胺基苯磺14.9g(0.06莫耳・和歌山精化製) 2,2-雙(3-胺基-4-煙苯基)六氟丙烷14.6g(0.04莫耳・AZ Electronic Materials 製)	130	3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐 15.5g(0.05 莫耳・Manac 製) 苯均四酸二酐 10.9g(0.05 莫耳・Daicel Chemical Industries 製)	無	1.5	3.4	210
實施例 23	3,3'-二胺基苯磺19.9g(0.08莫耳・和歌山精化製) 2,2-雙(3-胺基-4-煙苯基)六氟丙烷7.32g(0.02莫耳・AZ Electronic Materials 製)	137	3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐 15.5g(0.05 莫耳・Manac 製) 3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐 16.1g(0.05 莫耳・Daicel Chemical Industries 製)	無	1.5	3.4	210
實施例 24	3,3'-二胺基苯磺14.9g(0.06莫耳・和歌山精化製) 2,2-雙(3-胺基-4-煙苯基)六氟丙烷14.6g(0.04莫耳・AZ Electronic Materials 製)	132	3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐 16.1g(0.05 莫耳・Daicel Chemical Industries 製) 苯均四酸二酐 10.9g(0.05 莫耳・Daicel Chemical Industries 製)	無	1.5	3.5	200
實施例 25	3,3'-二胺基苯磺19.9g(0.08莫耳・和歌山精化製) 2,2-雙(3-胺基-4-煙苯基)六氟丙烷7.32g(0.02莫耳・AZ Electronic Materials 製)	127	3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐 16.1g(0.05 莫耳・Daicel Chemical Industries 製) 苯均四酸二酐 10.9g(0.05 莫耳・Daicel Chemical Industries 製)	無	1.5	3.5	210
比較例 1	4,4'-二胺基-二苯基醚10.0g(0.05莫耳・和歌山精化製) 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯16.0g(0.05莫耳・和歌山精化製)	164	2,2-雙(六氟亞異丙基)鄰苯二甲酸酐 44.4g(0.1 莫耳・大金工業製)	有	1	2.6	170
比較例 3	2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯32.0g(0.1莫耳・和歌山精化製)	147	3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐 31.0g(0.1 莫耳・Manac 製)	有	1	2.7	190