



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I878610 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：110133580

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 09 日

(51)Int. Cl. : C08L79/08 (2006.01)

C08G73/10 (2006.01)

(30)優先權：2020/09/09 日本

2020-151667

(71)申請人：日商K J化成品股份有限公司(日本) KJ CHEMICALS CORPORATION (JP)  
日本

(72)發明人：平田明理 HIRATA, MEIRI (JP)；增田英樹 MASUDA, HIDEKI (JP)

(74)代理人：張耀暉；李元戎；莊志強

(56)參考文獻：

TW 201326305A

TW 201817776A

TW 201827485A

JP S63-021917A

JP 2018-150473A

JP 2019-172974A

審查人員：楊淨淳

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 69 頁

## (54)名稱

樹脂合成用溶媒以及使用該溶媒之合成樹脂的製造方法、聚醯亞胺前驅物或聚醯胺醯亞胺前驅物的製造方法、聚醯亞胺或聚醯胺醯亞胺的製造方法、聚胺基甲酸酯的製造方法、聚胺基甲酸酯分散液及其製造方法、聚醯亞胺膜之製造方法、樹脂清漆、黏合劑樹脂、油墨組成物、感光性樹脂組成物、接著劑樹脂組成物、潤滑塗膜用樹脂組成物、耐熱性塗料

## (57)摘要

本發明提供一種溶媒及使用該溶媒之合成樹脂的製造方法，前述溶媒係用於合成聚醯亞胺樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂等合成樹脂，能夠於短時間合成高分子量之聚合物，反應溶液於反應中與反應後均不白濁，具有高的透明性及保存穩定性。一種樹脂合成用溶媒(C)，係含有 10 質量%至 99.9999 質量%之醯胺系溶媒(A)、及 0.0001 質量%至 5 質量%之反應促進劑(B)，前述反應促進劑(B)為分子內具有一個以上之三級胺基的脂肪族或芳香族三級胺化合物。

Solvents for resin synthesis and method for making synthetic resins using the solvents are provided. The solvents(C) comprising 10 to 99.9999% by mass of amide solvents(A) and 0.0001 to 5% by mass of reaction accelerators(B), the reaction accelerators(B) are aliphatic or aromatic tertiary amine compounds having one or more tertiary amino groups. The solvents(C) can be utilized in resin synthesis such as making polyimide resins and polyurethane resins, which can be obtained high molecular weight polymers in short reaction time. Moreover, the resin syntheses proceed without becoming cloudy during and after the reaction, and the obtained resin solutions have high transparency and high storage stability.



I878610

**【發明摘要】**

**【中文發明名稱】** 樹脂合成用溶媒以及使用該溶媒之合成樹脂的製造方法、聚醯亞胺前驅物或聚醯胺醯亞胺前驅物的製造方法、聚醯亞胺或聚醯胺醯亞胺的製造方法、聚胺基甲酸酯的製造方法、聚胺基甲酸酯分散液及其製造方法、聚醯亞胺膜之製造方法、樹脂清漆、黏合劑樹脂、油墨組成物、感光性樹脂組成物、接著劑樹脂組成物、潤滑塗膜用樹脂組成物、耐熱性塗料

**【英文發明名稱】** SOLVENTS FOR RESIN SYNTHESIS AND METHOD FOR MAKING SYNTHETIC RESINS USING THE SOLVENTS, METHOD FOR MAKING POLYIMIDE PRECURSOR OR POLYAMIDE-IMIDE PRECURSOR, METHOD FOR MAKING POLYIMIDE OR POLYAMIDE-IMIDE, METHOD FOR MAKING POLYURETHANE, POLYURETHANE DISPERSION AND METHOD FOR MAKING THE SAME, METHOD FOR MAKING POLYIMIDE FILM, RESIN VARNISH, BINDER RESIN, INK COMPOSITION, PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, ADHESIVE RESIN COMPOSITION, RESIN COMPOSITION FOR LUBRICATING COATING, HEAT-RESISTANT COATING MATERIAL

**【中文】**

本發明提供一種溶媒及使用該溶媒之合成樹脂的製造方法，前述溶媒係用於合成聚醯亞胺樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂等合成樹脂，能夠於短時間合成高分子量之聚合物，反應溶液於反應中與反應後均不白濁，具有高的透明性及保存穩定性。一種樹脂合成用溶媒(C)，係含有 10 質量%至 99.9999 質量%之醯胺系溶媒(A)、及 0.0001 質量%至 5 質量%之反應促進劑(B)，前述反應促進劑(B)為分子內具有一個以上之三級胺基的脂肪族或芳香族三級胺化合物。

## 【英文】

Solvents for resin synthesis and method for making synthetic resins using the solvents are provided. The solvents(C) comprising 10 to 99.9999% by mass of amide solvents(A) and 0.0001 to 5% by mass of reaction accelerators(B), the reaction accelerators(B) are aliphatic or aromatic tertiary amine compounds having one or more tertiary amino groups. The solvents(C) can be utilized in resin synthesis such as making polyimide resins and polyurethane resins, which can be obtained high molecular weight polymers in short reaction time. Moreover, the resin syntheses proceed without becoming cloudy during and after the reaction, and the obtained resin solutions have high transparency and high storage stability.

【指定代表圖】 無。

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 樹脂合成用溶媒以及使用該溶媒之合成樹脂的製造方法、聚醯亞胺前驅物或聚醯胺醯亞胺前驅物的製造方法、聚醯亞胺或聚醯胺醯亞胺的製造方法、聚胺基甲酸酯的製造方法、聚胺基甲酸酯分散液及其製造方法、聚醯亞胺膜之製造方法、樹脂清漆、黏合劑樹脂、油墨組成物、感光性樹脂組成物、接著劑樹脂組成物、潤滑塗膜用樹脂組成物、耐熱性塗料

【英文發明名稱】 SOLVENTS FOR RESIN SYNTHESIS AND METHOD FOR MAKING SYNTHETIC RESINS USING THE SOLVENTS, METHOD FOR MAKING POLYIMIDE PRECURSOR OR POLYAMIDE-IMIDE PRECURSOR, METHOD FOR MAKING POLYIMIDE OR POLYAMIDE-IMIDE, METHOD FOR MAKING POLYURETHANE, POLYURETHANE DISPERSION AND METHOD FOR MAKING THE SAME, METHOD FOR MAKING POLYIMIDE FILM, RESIN VARNISH, BINDER RESIN, INK COMPOSITION, PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, ADHESIVE RESIN COMPOSITION, RESIN COMPOSITION FOR LUBRICATING COATING, HEAT-RESISTANT COATING MATERIAL

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂等合成樹脂之合成用溶媒及使用該溶媒之合成樹脂的製造方法。

### 【先前技術】

【0002】 聚醯亞胺一類(聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚酯醯亞胺、聚醚醯亞胺等)不僅具有牢固之分子結構而耐熱性優異，而且亦具有其他樹脂所不具備之機械性質或化學性質，作為高性能塑膠而被廣泛地用於膜、塗劑、保護膜、電

氣絕緣材料全部、軸承、耐熱塗料、隔熱軸、隔熱托盤、電子零件、汽車零件等各種領域。尤其芳香族聚醯亞胺係由芳香族二胺與芳香族四羧酸二酐所合成，具有牢固之分子結構及牢固之分子間力，藉此作為合成樹脂中具有最高水準之熱性質、機械性質、化學性質之超級工程塑膠而廣為人知。聚醯亞胺通常為不熔不溶性，故而係藉由下述方式合成：於有機溶媒中使二胺或二異氰酸酯與酸二酐於室溫左右之低溫反應，合成聚醯胺酸作為前驅物，將所得之前驅物之溶液加工為膜等後，藉由加熱或藉由化學反應進行環化脫水(cyclodehydration)(醯亞胺化)。另外，於合成可溶於有機溶媒之聚醯亞胺或熱塑性聚醯亞胺等之情形時，可於合成聚醯亞胺前驅物後，於相同溶媒中進行加熱，藉此進行醯亞胺化。各種聚醯亞胺中，為了獲取高性能之製品，需要穩定地合成高分子量之前驅物溶液(清漆)，且所得之前驅物溶液需要具有優異之保存穩定性(溶液穩定性)，與前驅物之合成有關之研究亦受到關注。

【0003】適當之溶媒(良溶媒)之種類係根據聚醯亞胺之化學結構而不同，但聚醯亞胺前驅物之合成通常可使用醯胺系溶媒等有機極性溶媒。已知醯胺系溶媒具有下述特徵：具有優異之溶解力、高的沸點或著火點，且為熱穩定、化學穩定，但常用於合成聚醯亞胺前驅物之N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP；N-methyl-2-pyrrolidone)、二甲基甲醯胺(DMF；dimethylformamide)、二甲基乙醯胺(DMAC；dimethylacetamide)係若接觸皮膚或眼睛則容易產生發炎，而且可能有致癌性或致畸形性(teratogenicity)等，對人體之有害性成問題，尤其NMP係於環境上、毒理學及／或行政上(REACH；Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals；關於化學品註冊、評估、許可和限制法案)亦有問題(專利文獻1及專利文獻2)。

【0004】 為了解決NMP、DMF等醯胺系溶媒之低安全性等問題，近來作為安全性與溶解力均高之醯胺系溶媒，N-丁基-2-吡咯啉酮(NBP；N-Butyl-2-pyrrolidone)、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺(KJCMIPA(註冊商標))作為聚醯亞胺前驅物等聚醯亞胺一類之合成用溶媒而受到關注(專利文獻3及專利文獻4)。然而，這些先前技術係以僅是將NBP或KJCMIPA用作代替NMP之溶媒為目的，故而只要發揮與先前之NMP相同程度之溶解力等效果即可，並未解決先前NMP所具有之各種問題，例如：聚醯亞胺前驅物之分子量不易增長、聚醯亞胺前驅物之溶液穩定性低(容易白濁)、於聚醯亞胺成膜時容易白化、容易產生表面不均一等問題。另一方面，為了解決聚醯亞胺成膜時之白化問題或產生表面不均一之問題，亦有使用KJCMIPA或3-丁氧基-N,N-二甲基丙醯胺(KJCBIPA(註冊商標))之報告(專利文獻5至專利文獻7)，但這些溶媒必須同時混合非極性有機溶媒或醇、水而使用。然而，具活性氫之醇或水的大量導入會導致發生酸酐之水解反應、或作為所生成之前驅物的聚醯胺酸之水解等副反應，結果反而容易引起下述問題：無法避免聚醯亞胺前驅物溶液之白濁化、無法達成聚醯亞胺前驅物之高分子量化等。

【0005】 另外，聚胺基甲酸酯雖為塑膠材料，但如橡膠般柔軟，抗張力(拉伸強度)或耐磨耗性、彈性、耐油性優異，被用於運動鞋之鞋底、衣物等日用品到防音材或保溫材、接著劑等工業用材料、保險桿或頭枕等汽車用材料之所有工業用品。聚胺基甲酸酯之合成係根據該聚胺基甲酸酯之結構、用途而可列舉各種方法，胺基甲酸酯化反應伴隨放熱反應，故而大多數熱塑性聚胺基甲酸酯係由溶液聚合法穩定地合成。尤其為了高分子量化，多使用DMF等作為能將所

生成之聚胺基甲酸酯均勻溶解之極性溶媒。然而，如前文所述，DMF所致之安全性問題依然令人擔憂。

**【0006】** 如以上所述，下述溶媒尚不為人所知，該溶媒係適宜用於合成聚醯亞胺前驅物、聚醯胺醯亞胺前驅物等聚醯胺酸、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚胺基甲酸酯等，能夠高效率且穩定地合成高分子量之聚合物，反應溶液於反應中與反應後均不白濁，具有高的透明性及保存穩定性，且能夠獲取對基材之密接性優異之合成樹脂。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

**【0007】**

[專利文獻 1]日本特開 2016-194025 號公報。

[專利文獻 2]日本特開 2013-023583 號公報。

[專利文獻 3]日本特表 2017-517582 號公報。

[專利文獻 4]日本特開 2015-511935 號公報。

[專利文獻 5]日本特開 2017-149796 號公報。

[專利文獻 6]日本特開 2017-061603 號公報。

[專利文獻 7]日本特開 2017-052877 號公報。

**【發明內容】**

[發明所欲解決之課題]

**【0008】** 本發明之課題在於提供一種溶媒及使用該溶媒之前述合成樹脂的製造方法，該溶媒能夠高效率且穩定地合成高分子量之聚合物，反應溶液於反應中與反應後均不白濁，具有高的透明性及保存穩定性，且能夠獲取對基材

之密接性優異之合成樹脂，適宜用於合成聚醯亞胺前驅物、聚醯胺醯亞胺前驅物等聚醯胺酸、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚胺基甲酸酯等。

[用以解決課題之手段]

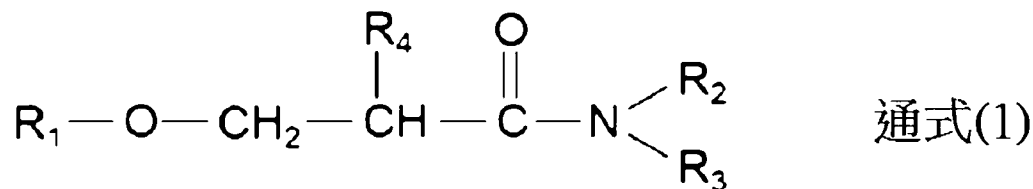
【0009】 本案發明人為了解決前述課題反覆進行了潛心研究，結果發現了含有醯胺系溶媒(A)及反應促進劑(B)之樹脂合成用溶媒(C)，以至完成了本發明。

【0010】 亦即，本發明提供下述發明。

(1)一種樹脂合成用溶媒(C)，係含有 10 質量%至 99.9999 質量%之醯胺系溶媒(A)、及 0.0001 質量%至 5 質量%之反應促進劑(B)，前述反應促進劑(B)為分子內具有一個以上之三級胺基的脂肪族或芳香族三級胺化合物。

(2)如(1)所記載之樹脂合成用溶媒(C)，其中醯胺系溶媒(A)為通式(1)所示之烷氧基-N-取代丙醯胺。

[化 1]

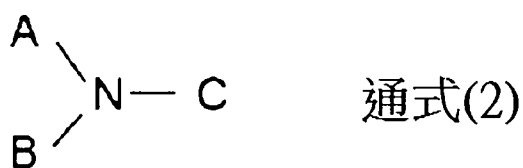


(式中， $\text{R}_1$  至  $\text{R}_3$  分別獨立地表示碳數 1 至 22 之直鏈狀烷基、碳數 3 至 22 之支鏈狀烷基、碳數 2 至 22 之烷基醚基、碳數 3 至 22 之脂環式烴基以及碳數 6 至 22 之芳香族烴基， $\text{R}_4$  表示氫原子或甲基。另外，包含下述情況： $\text{R}_2$  與  $\text{R}_3$  分別獨立為氫原子(摒除同時為氫原子之情形)，或與攜載  $\text{R}_2$  與  $\text{R}_3$  之氮原子一起形成飽和 5 員環至 7 員環(包含具氧原子之環))。

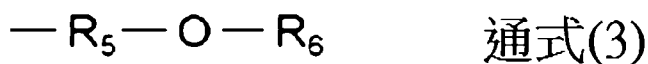
(3)如(1)或(2)所記載之樹脂合成用溶媒(C)，其中反應促進劑(B)為通式(2)所示之脂肪族或芳香族三級胺化合物，於分子內具有一個以上之三級胺基，進而於分子內具有選自醚基、酯基及醯胺基中的一種以上之官能基。

(式中，A、B及C分別獨立地表示碳數1至22之直鏈狀烷基、碳數3至22之支鏈狀之烷基或烷基醚基、烷基酯基、烷基醯胺基、碳數3至22之脂環式烴基以及碳數6至22之芳香族烴基、通式(3)所表示之具醚基之取代基、通式(4)所表示之具酯基之取代基、通式(5)所表示之具醯胺基之取代基(式中之 $R_5$ 、 $R_7$ 及 $R_9$ 分別表示碳數1至22之直鏈狀伸烷基、碳數3至22支鏈狀之伸烷基或伸烷基醚基、碳數3至22之脂環式烴基以及碳數6至22之芳香族烴基。 $R_6$ 、 $R_8$ 、 $R_{10}$ 及 $R_{11}$ 表示碳數1至22之直鏈狀烷基、碳數3至22之支鏈狀之烷基或烷基醚基、烷基酯基、烷基醯胺基、碳數3至22之脂環式烴基以及碳數6至22之芳香族烴基。另外， $R_{10}$ 與 $R_{11}$ 可分別獨立地為氫原子， $R_{10}$ 與 $R_{11}$ 亦可與攜載 $R_{10}$ 與 $R_{11}$ 之氮原子一起形成飽和5員環至7員環(包含具氧原子之環)))。

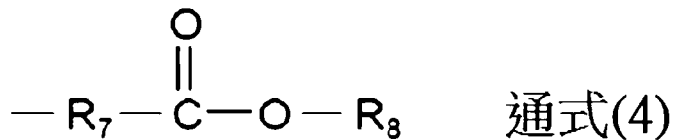
[化2]



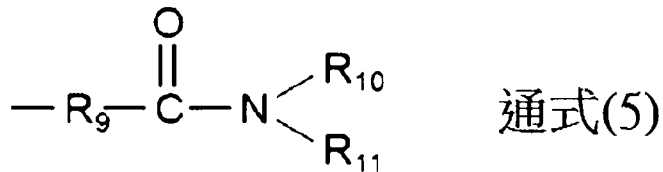
[化3]



[化4]



[化 5]



(4)如(1)至(3)中任一項所記載之樹脂合成用溶媒(C)，其中樹脂合成用溶媒(C)進而含有穩定劑(D)及／或離子性液體，前述穩定劑(D)為分子中具有活性氫之化合物。

(5)如(1)至(4)中任一項所記載之樹脂合成用溶媒(C)，係用於合成聚醯亞胺前驅物、聚醯胺醯亞胺前驅物、聚酯醯亞胺前驅物、聚醚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚酯醯亞胺樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、由選自前述各種樹脂之前驅物中的任意兩種以上所構成之聚醯亞胺系共聚樹脂、聚醯胺樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚酯樹脂、聚丙烯酸樹脂、氟樹脂。

(6)一種聚醯亞胺前驅物、聚醯胺醯亞胺前驅物的製造方法以及將這些前驅物加以加熱醯亞胺化之聚醯亞胺的製造方法，係使用如(1)至(5)中任一項所記載之樹脂合成用溶媒(C)，將酸二酐與二胺及／或二異氰酸酯混合並加以聚合。

(7)一種聚胺基甲酸酯的製造方法、及使聚胺基甲酸酯分散於水之聚胺基甲酸酯分散液的製造方法，係使用如(1)至(5)中任一項所記載之樹脂合成用溶媒(C)，將多元醇與二異氰酸酯混合並加以聚合。

(8)一種聚胺基甲酸酯分散液，係含有如(1)至(5)中任一項所記載之樹脂合成用溶媒(C)。

(9)一種樹脂清漆，係選自聚醯亞胺清漆、聚醯胺醯亞胺清漆、聚酯醯亞胺清漆、聚醚醯亞胺清漆、聚胺基甲酸酯樹脂清漆、聚醯胺樹脂清漆、聚丙烯酸樹脂清漆、氟樹脂清漆中的任一種，含有如(1)至(5)中任一項所記載之樹脂合成用溶媒(C)。

(10)一種黏合劑樹脂，係含有：如(1)至(5)中任一項所記載之樹脂合成用溶媒(C)；以及選自聚醯亞胺清漆、聚醯胺醯亞胺清漆、聚酯醯亞胺清漆、聚醚醯亞胺清漆、聚胺基甲酸酯樹脂清漆、聚醯胺樹脂清漆、聚丙烯酸樹脂清漆、氟樹脂清漆中的任一種以上之樹脂清漆。

(11)一種油墨組成物，係含有：如(1)至(5)中任一項所記載之樹脂合成用溶媒(C)；以及選自聚醯亞胺清漆、聚醯胺醯亞胺清漆、聚酯醯亞胺清漆、聚醚醯亞胺清漆、聚胺基甲酸酯樹脂清漆、聚醯胺樹脂清漆、聚丙烯酸樹脂清漆、氟樹脂清漆中的任一種以上之樹脂清漆。

(12)一種感光性樹脂組成物，係含有：如(1)至(5)中任一項所記載之樹脂合成用溶媒(C)；以及選自聚醯亞胺清漆、聚醯胺醯亞胺清漆、聚酯醯亞胺清漆、聚醚醯亞胺清漆、聚胺基甲酸酯樹脂清漆、聚醯胺樹脂清漆、聚丙烯酸樹脂清漆、氟樹脂清漆中的任一種以上之樹脂清漆。

(13)一種接著劑樹脂組成物，係含有：如(1)至(5)中任一項所記載之樹脂合成用溶媒(C)；以及選自聚醯亞胺清漆、聚醯胺醯亞胺清漆、聚酯醯亞胺清漆、聚醚醯亞胺清漆、聚胺基甲酸酯樹脂清漆、聚醯胺樹脂清漆、聚丙烯酸樹脂清漆、氟樹脂清漆中的任一種以上之樹脂清漆。

(14)一種潤滑塗膜用樹脂組成物，係含有：如(1)至(5)中任一項所記載之樹脂合成用溶媒(C)；以及選自聚醯亞胺清漆、聚醯胺醯亞胺清漆、聚酯醯亞胺清

漆、聚醯醯亞胺清漆、聚胺基甲酸酯樹脂清漆、聚醯胺樹脂清漆、聚丙烯酸樹脂清漆、氟樹脂清漆中的任一種以上之樹脂清漆。

(15)一種耐熱性塗料，係含有：如(1)至(5)中任一項所記載之樹脂合成用溶媒(C)；以及選自聚醯亞胺清漆、聚醯胺醯亞胺清漆、聚酯醯亞胺清漆、聚醯醯亞胺清漆、氟樹脂清漆中的任一種以上之樹脂清漆。

#### [發明功效]

【0011】本發明之樹脂合成用溶媒係含有醯胺系溶媒(A)及反應促進劑(B)，藉由將該合成用溶媒用作由酸二酐與二胺及／或二異氰酸酯來合成聚醯亞胺前驅物、聚醯胺醯亞胺前驅物等時之反應溶媒，而能夠於以可控之高速度進行這些反應之同時獲得高分子量之各種前驅物(聚醯胺酸)，所得之聚醯胺酸溶液具有優異透明性，即便長期保管亦不白濁，保存穩定性良好。可由此種各種聚醯胺酸溶液來容易地製造具有高透明性、高平滑性且優異之機械強度的聚醯亞胺膜、耐熱性塗料等。進而，本發明之樹脂合成用溶媒亦可適宜地用於多元醇與二異氰酸酯之胺基甲酸酯化反應，能夠於以可控之高速度進行反應之同時獲取高分子量且高性能之聚胺基甲酸酯。

#### 【實施方式】

【0012】以下，詳細記載本發明之實施形態。

本發明之實施形態係一種含有醯胺系溶媒(A)及反應促進劑(B)之樹脂合成用溶媒(C)。醯胺系溶媒(A)為分子內具有一個以上之醯胺基的化合物，相對於樹脂合成用溶媒(C)，該醯胺系溶媒(A)之含量為 10 質量%至 99.9999 質量%。醯胺系溶媒(A)較佳為分子內不具有活性氫及／或與活性氫反應之官能基的化合物，而且於該醯胺系溶媒(A)之含量為 80 質量%以上之情形時，為了保持樹脂合成用

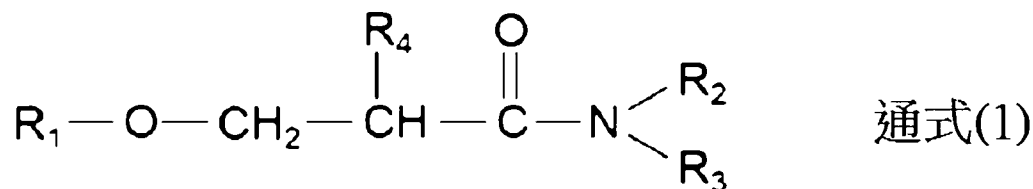
溶媒(C)於反應溫度之流動性，更佳為醯胺系溶媒(A)於 0°C至 140°C之溫度範圍之狀態為液體。

【0013】 前述醯胺系溶媒(A)並無特別限定，較佳為對人之健康、生態或環境的危險性或有害性低，更佳為對人之健康、生態或環境無影響之高安全性化合物。作為此種化合物，例如可列舉：N-烷基(碳數4以上)-2-吡咯啉酮(N-丁基-2-吡咯啉酮、N-己基-2-吡咯啉酮等)、N-烷基(碳數1以上)烷烴(碳數2以上)醯胺(N-乙基己醯胺、N-丁基丁醯胺等)、N,N-二烷基(碳數1以上)烷烴(碳數2以上)醯胺(N,N-二甲基丁醯胺、N,N-二甲基辛醯胺等)、烷氧基(碳數1以上)-N-烷基((碳數1以上)烷烴(碳數2以上)醯胺(乙氧基-N-甲基丙醯胺、己氧基-N-乙基丁醯胺等)、烷氧基(碳數1以上)-N,N-二烷基((碳數1以上)烷烴(碳數2以上)醯胺(甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、乙氧基-N,N-二甲基丁醯胺、月桂氧基-N,N-二甲基丙醯胺、苯氧基-N,N-甲基乙基丙醯胺等)、烷醯基(碳數2以上)嗎啉(丙醯基嗎啉、丁醯基嗎啉、己醯基嗎啉、辛醯基嗎啉等)、烷氧基(碳數1以上)烷醯基(碳數2以上)嗎啉(甲氧基乙醯基嗎啉、4-(3-甲氧基丙醯基)嗎啉等)、N,N-二烷基(碳數2以上)乙醯胺(N,N-二乙基乙醯胺、N,N-二丙基乙醯胺、N,N-二異丙基乙醯胺、N,N-二丁基乙醯胺、N,N-二異丁基乙醯胺、N,N-二己基乙醯胺等)。這些醯胺系溶媒(A)可單獨使用一種，另外亦可併用兩種以上。

【0014】 醯胺系溶媒(A)較佳為下述通式(1)(式中， $R_1$ 至 $R_3$ 分別獨立地表示碳數1至22之直鏈狀烷基、碳數3至22之支鏈狀烷基、碳數2至22之烷基醚基、碳數3至22之脂環式烴基或碳數6至22之芳香族烴基， $R_4$ 表示氫原子或甲基。另外，包含下述情況： $R_2$ 與 $R_3$ 分別獨立地為氫原子(摒除同時為氫原子之情形)，或者與攜載 $R_2$ 與 $R_3$ 之氮原子一起形成飽和5員環至7員環(包含具氧原子之環))所示之烷

氧基-N-取代丙醯胺及烷氧基-N,N-二取代丙醯胺。原因在於，烷氧基-N-取代丙醯胺及烷氧基-N,N-二取代丙醯胺係以工業方式製造，進而分子內同時具有醚基與醯胺基，對各種合成樹脂及這些合成樹脂之原料的溶解性優異。

[化 6]

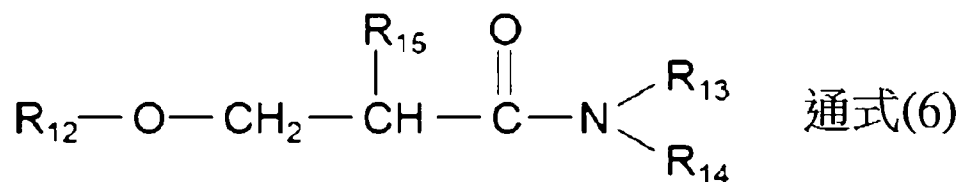


【0015】 前述烷氧基-N-取代丙醯胺及烷氧基-N,N-二取代丙醯胺為將 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 及 $\text{R}_3$ 所示之官能基任意組合而構成之化合物，例如可列舉：甲氧基-N-甲基丙醯胺( $\text{R}_1$ 及 $\text{R}_2$ 為甲基， $\text{R}_3$ 為氫原子之情形)、甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺( $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 及 $\text{R}_3$ 全部為甲基之情形)、丁氧基-N,N-二甲基丙醯胺( $\text{R}_1$ 為丁基， $\text{R}_2$ 及 $\text{R}_3$ 為甲基之情形)、月桂氧基-N,N-二甲基丙醯胺( $\text{R}_1$ 為月桂基， $\text{R}_2$ 及 $\text{R}_3$ 為甲基之情形)、硬脂氧基-N-乙基丙醯胺( $\text{R}_1$ 為硬脂基， $\text{R}_2$ 為氫原子， $\text{R}_3$ 為乙基之情形)、苯氧基-N,N-甲基乙基丙醯胺( $\text{R}_1$ 為苯基， $\text{R}_2$ 為甲基， $\text{R}_3$ 為乙基之情形)、乙氧基-N-苯基丙醯胺( $\text{R}_1$ 為乙基， $\text{R}_2$ 為氫原子， $\text{R}_3$ 為苯基之情形)、甲氧基-N-環己基丙醯胺( $\text{R}_1$ 為甲基， $\text{R}_2$ 為環己基， $\text{R}_3$ 為氫原子之情形)、異辛氧基-N-乙氧基乙基丙醯胺( $\text{R}_1$ 為異辛基， $\text{R}_2$ 為氫原子， $\text{R}_3$ 為乙氧基乙基之情形)、環己氧基-N,N-甲基油基丙醯胺( $\text{R}_1$ 為環己基， $\text{R}_2$ 為甲基， $\text{R}_3$ 為油基之情形)、4-(3-甲氧基丙醯基)嗎啉( $\text{R}_1$ 為甲基， $\text{R}_2$ 及 $\text{R}_3$ 與攜載 $\text{R}_2$ 及 $\text{R}_3$ 之氮原子一起形成具氧原子之飽和6員環之情形)等。這些化合物可單獨使用一種，另外亦可併用兩種以上。

【0016】 另外，烷氧基-N-取代丙醯胺及烷氧基-N,N-二取代丙醯胺為通式(6)(式中， $\text{R}_{12}$ 表示碳數1至18之直鏈狀或碳數3至18之支鏈狀之烷基， $\text{R}_{13}$ 及 $\text{R}_{14}$ 分

別獨立地表示氫原子、或者碳數1至6之直鏈狀或碳數3至6之支鏈狀之烷基(摒除同時為氫原子之情形)， $R_{15}$ 表示氫原子或甲基)所表示之化合物之情況下，容易取得價廉之工業品原料，且由於為立體性障礙低之結構故而能夠高產率地進行工業製造，因而較佳。進而，甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺及丁氧基-N,N-二甲基丙醯胺係對作業員或環境之安全性高，作為工業品而進行一般操作，故而尤佳。

[化 7]



【0017】本發明中之反應促進劑(B)為分子內具有一個以上之三級胺基的化合物。反應促進劑(B)之胺基所具有之取代基並無特別限定，可為脂肪族亦可為芳香族，另外可為鏈狀亦可為環狀，可具有不飽和基亦可不具有不飽和基。另外，於反應促進劑(B)於分子內不具有與雜原子鍵結之氫原子之情形時，反應促進劑(B)不與作為合成樹脂之原料的酸酐或異氰酸酯化合物等發生副反應，能夠於短時間獲取高分子量之合成樹脂，故而較佳。於使用樹脂合成用溶媒(C)進行樹脂之合成反應時，關於反應促進劑(B)，選擇沸點高於反應溫度之化合物之情況下，於反應中不揮發，能夠高效率地促進反應，故而較佳。作為前述反應促進劑(B)，例如可列舉：三烷基(碳數1以上，可相同亦可不同)胺、二烷基(碳數1以上，可相同亦可不同)環己基胺、三環己基胺等三級脂肪族胺；二烷基(碳數1以上，可相同亦可不同)苯胺、二烷基(碳數1以上，可相同亦可不同)2,4,6-三甲基苯胺、N-甲基二苯基胺、三苯基胺等三級芳香族胺；N,N-二甲基苄基胺、

N-甲基二苄基胺等具有芳香族取代基之三級脂肪族胺。這些反應促進劑(B)可單獨使用一種，另外亦可併用兩種以上。

【0018】反應促進劑(B)更佳為進而於分子內具有選自醚基、酯基及醯胺基中的一種以上之官能基。藉由具有這些官能基，而有反應促進劑(B)對反應之促進效果(反應速度提高及／或生成聚合物之分子量提高)提高之傾向。與這些效果有關之機制雖不明確，但發明人推測原因在於，由於醚基、酯基或醯胺基之共存而使得反應促進劑(B)之極性變強。

【0019】分子內具有醚基之反應促進劑(B)(以下亦稱為「反應促進劑(b1)」或簡稱為「b1」)並無特別限定，只要於三級胺基所具有之任一取代基具有一個以上之醚基即可。另外，這些醚基可由鏈狀之結構形成，亦可由環狀之結構形成。例如可列舉：(甲氧基乙基)二乙基胺、(乙氧基乙基)二丁基胺、(甲氧基己基)乙基己基胺、(甲氧基乙基)二苯基胺、二(甲氧基乙基)環己基胺、三(丁氧基甲基)胺等。這些反應促進劑(b1)可單獨使用一種，另外亦可併用兩種以上。

【0020】分子內具有酯基之反應促進劑(B)(以下亦稱為「反應促進劑(b2)」或簡稱為「b2」)並無特別限定，只要於三級胺基所具有之任一取代基具有一個以上之酯基即可。另外，這些酯基可由鏈狀之結構形成，亦可由環狀之結構形成。例如可列舉：二甲基胺基丙酸甲酯、二甲基胺基丙酸丁酯、二丁基胺基丙酸甲酯、二丁基胺基丙酸丁酯、二乙基胺基丁酸乙酯、乙基己基胺基乙酸丁酯、嗎啉基丙酸異丙酯、甲基苄基胺基月桂酸乙酯等。這些反應促進劑(b2)可單獨使用一種，另外亦可併用兩種以上。

【0021】分子內具有醯胺基之反應促進劑(B)(以下亦稱為「反應促進劑(b3)」或簡稱為「b3」)係摒除醯胺系溶媒(A)，並無特別限定，只要於三級胺基

所具有之任一取代基具有一個以上之醯胺基即可。另外，這些醯胺基可由鏈狀之結構形成，亦可由環狀之結構形成。例如可列舉：二甲基胺基-N,N-二甲基丙醯胺、二甲基-N,N-二丁基胺基丙醯胺、二丁基胺基-N,N-二甲基丙醯胺、二丁基胺基-N,N-二丁基丙醯胺、二乙基胺基-N,N-二甲基丁醯胺、乙基己基胺基-N,N-二乙基乙醯胺、嗎啉基丙酸嗎啉醯胺(morpholinopropionic acid morpholide)、甲基苄基胺基-N,N-二甲基月桂醯胺等。這些反應促進劑(b3)可單獨使用一種，另外亦可併用兩種以上。

**【0022】** 分子內具有醚基之反應促進劑(b1)、分子內具有酯基之反應促進劑(b2)及分子內具有醯胺基之反應促進劑(b3)係可單獨使用選自由這些反應促進劑所組成之群組中的一種，另外亦可併用兩種以上。

**【0023】** 本實施形態之樹脂合成用溶媒(C)係含有醯胺系溶媒(A)，相對於樹脂合成用溶媒(C)之總體，醯胺系溶媒(A)之含量為10質量%至99.9999質量%。醯胺系溶媒(A)之含量較佳為20質量%至99.99質量%，更佳為30質量%至99.8質量%。若於樹脂合成用溶媒(C)中含有10質量%以上之醯胺系溶媒(A)，則對各種樹脂合成用原料、所得之合成樹脂具有充分之溶解力，故而較佳。另外，於含有99.9999質量%以下之醯胺系溶媒(A)之情形時，可含有0.0001質量%以上之作為樹脂合成用溶媒(C)之必需構成成分之反應促進劑(B)，能夠確認由反應促進劑(B)所帶來之反應促進效果，故而較佳。

**【0024】** 本實施形態之樹脂合成用溶媒(C)除了醯胺系溶媒(A)以外，還含有反應促進劑(B)。相對於樹脂合成用溶媒(C)之總體，反應促進劑(B)之含量為0.0001質量%至5質量%。若樹脂合成用溶媒(C)中含有0.0001質量%以上之反應促進劑(B)，則可發揮對樹脂合成反應之促進效果，故而較佳。另一方面，若相對

於合成用溶媒(C)之總體，反應促進劑(B)之含量超過5質量%，則有可能難以控制反應速度而欠佳。反應促進劑(B)具有三級胺基，故而容易與樹脂合成中所生成之羧酸基形成中和鹽，藉由以中和鹽之形式保護作為聚醯亞胺前驅物及聚醯胺亞胺前驅物的聚醯胺酸之羧酸基，而提高這些前驅物溶液之透明性及保存穩定性。此種中和鹽可伴隨前驅物之加熱醯亞胺化而蒸發，藉由經去保護之羧酸基之醯亞胺化反應而獲得高分子量之聚醯亞胺樹脂及聚醯胺醯亞胺樹脂。就這些觀點而言，相對於樹脂合成用溶媒(C)之總體，反應促進劑(B)之含量較佳為0.001質量%至2質量%，更佳為0.01質量%至1質量%。

【0025】另外，關於反應促進劑(B)可含有之上述反應促進劑(b1)、反應促進劑(b2)及反應促進劑(b3)之含量，因b1、b2及b3可分別單獨使用，故而相對於樹脂合成用溶媒(C)總體，b1、b2及b3分別為0.0001質量%至5質量%。然而，於將自b1、b2及b3中任意選擇之兩種以上混合使用之情形時，相對於樹脂合成用溶媒(C)總體，這些反應促進劑之合計含量不超過5質量%。

【0026】反應促進劑(B)較佳為分子內具有醯胺基之反應促進劑(b3)。可認為，藉由具有一個以上之胺基及一個以上之醯胺基，而分子總體之極性提高，並且因醯胺基之影響而使胺基對反應之促進效果提高，或者藉由b3之分子內的醯胺基與胺基之相互作用，除了胺基以外，亦產生醯胺基對反應之促進效果。另外，可根據樹脂合成之原料或產物之種類、各種原料之饋入比、反應溫度或反應時間等反應條件，進而根據生成之合成樹脂之所需分子量等，將b3與分子中具有酯基之反應促進劑(b2)混合使用，或者將b3與分子中具有醚基之反應促進劑(b1)混合使用，或者將b3與b2及b1混合使用。

【0027】 作為樹脂合成用溶媒(C)之一實施形態，可併用醯胺系溶媒(A)與其他溶媒。作為其他溶媒，例如可列舉：二甲苯、溶劑石腦油(solvent naphtha)、甲苯、乙基苯、四氫萘等芳香族烴系溶媒；1,3-二甲基脲、1,3-二乙基脲、1,3-二苯基脲、1,3-二環己基脲、四甲基脲、四乙基脲、2-咪唑啉酮、伸丙基脲、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N,N-二甲基伸丙基脲等具有脲基之脲系溶媒； $\beta$ -丙內酯、 $\gamma$ -丁內酯、 $\alpha$ -乙醯基- $\gamma$ -丁內酯、 $\gamma$ -戊內酯、 $\delta$ -戊內酯、 $\epsilon$ -己內酯等內酯系溶媒；二丁基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二丙二醇二甲基醚、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單丁基醚乙酸酯、1,4-二噁烷、2-甲基四氫呋喃、環戊基甲基醚、4-甲基四氫呋喃、苯乙酮、乙醯丙酮、乙酸丁酯、苯甲酸乙酯、乙酸2-乙氧基乙酯、乙酸2-丁氧基乙酯、乙醯乙酸乙酯、乙酸異戊酯、乙酸正戊酯、丙酸乙酯等醚系溶媒；酮溶媒、酯系溶媒；1,3-二氧戊環、二甲基亞砷、硝基苯等通用溶媒。這些溶媒可作為其他溶媒而單獨使用一種，另外亦可併用兩種以上。

【0028】 相對於樹脂合成用溶媒(C)總體，其他溶媒之含量為89.9999質量%以下，較佳為5質量%至50質量%，更佳為10質量%至30質量%。於含有89.9999質量%以下之其他溶媒之情形時，可含有10質量%以上之作為樹脂合成用溶媒(C)之必需構成成分之醯胺系溶媒(A)、及0.0001質量%以上之反應促進劑(B)，能夠確認由醯胺系溶媒(A)所帶來之對各種樹脂合成用原料、所得之合成樹脂的高溶解力及由反應促進劑(B)所帶來之反應促進效果，故而較佳。

【0029】 一實施形態中，醯胺系溶媒(A)及其他溶媒之沸點較佳為於常壓為80°C至400°C。另外，這些溶媒之沸點更佳為於常壓為100°C至350°C，尤佳為180°C至280°C。若溶媒之沸點未達80°C，則於合成樹脂之製造步驟中於80°C以

上之溫度進行反應之情形時，因溶媒蒸發而反應液之濃度變化，變得難以再現所得之樹脂之前驅物或合成樹脂之分子量、溶液黏度。另一方面，若溶媒之沸點超過400°C，則於將聚醯胺酸之溶液於金屬等之基板上造膜並於100°C至500°C之溫度階段性地醯亞胺化之製造步驟中，有時溶媒未完全蒸發而大量殘存於所得之聚醯亞胺膜等製品中，或者於製品中碳化，有製品之透明性、強度、伸度、耐熱性、耐化學藥品性等降低之問題。

**【0030】** 作為樹脂合成用溶媒(C)之一實施形態，可併用醯胺系溶媒(A)與離子性液體。另外，樹脂合成用溶媒(C)可併用醯胺系溶媒(A)、其他溶媒及離子性液體。本發明中，離子性液體為由陰離子及陽離子所構成之鹽，於0°C至150°C之溫度範圍之狀態為液體。離子性液體係極性高，具有對難溶性合成樹脂之優異溶解力，故而藉由含有離子性液體，而能夠獲得透明性、穩定性更高之聚醯胺酸溶液等。另外，離子性液體係難揮發性、難燃性，且熱穩定性及化學穩定性高，具有高的離子傳導性或優異之電化學特性，故而於聚醯胺酸之高溫醯亞胺化反應中亦不會造成不良影響，藉由使聚醯亞胺膜等製品中含有微量之離子性液體，而能夠對製品賦予柔軟性，能夠於玻璃轉移溫度以上之溫度進行醯亞胺化反應，耐熱性進一步提高。

**【0031】** 離子性液體若以構成該離子性液體的基本骨架之陽離子分類，則可列舉：咪唑鎊鹽、吡咯啉鎊鹽、吡啶鎊鹽、哌啶鎊鹽、銨鹽、鎘鹽。另外，藉由改變這些鹽之陰離子種，或者改變陽離子及陰離子所具有之烷基等取代基，而可選擇各種離子性液體。其中，咪唑鎊鹽、吡咯啉鎊鹽、吡啶鎊鹽、哌啶鎊鹽、銨鹽具有氮原子而顯示鹼性，故而較佳。可認為原因在於，樹脂合成用溶媒(C)所含之醯胺系溶媒大多為中性至弱鹼性，顯示鹼性之離子性液體係與

醯胺系溶媒之相容性良好。另外，咪唑鎊鹽及鎊鹽係容易取得高純度之工業品，故而更佳。這些離子性液體可單獨使用一種，另外亦可併用兩種以上。

**【0032】** 相對於樹脂合成用溶媒(C)總體，離子性液體之含量為20質量%以下，較佳為0.001質量%至10質量%，更佳為0.01質量%至5質量%。若離子性液體之含量超過20質量%，則將聚醯胺酸之溶液直接加熱而獲取的聚醯亞胺膜等最終製品中，離子性液體大量殘存，另外即便將聚醯胺酸之溶液暫且加以沈澱處理後進行醯亞胺化，亦有最終製品中之離子性液體少量殘存而對製品之品質造成不良影響之虞。另一方面，藉由含有0.001質量%以上之離子性液體，而能夠對聚醯亞胺膜等最終製品提供柔軟性、伸度、電化學特性，故而較佳。

**【0033】** 本實施形態之樹脂合成用溶媒(C)可進而含有穩定劑(D)。本說明書中所謂之穩定劑(D)，為分子中具有活性氫之化合物，具體可列舉水、醇、胺等。穩定劑(D)係分子中具有活性氫，故而藉由與作為合成樹脂之原料的酸二酐或二異氰酸酯反應，保護這些化合物之反應基，而能夠根據需要來緩和樹脂合成之反應速度或者防止反應液白濁、產生不溶物(膠化)，能夠更精密地進行樹脂合成反應之速度控制、樹脂之分子量控制、樹脂溶液之穩定性控制等。尤其於一邊使溫度等反應條件變化一邊進行反應之多階段式之反應中，藉由併用反應促進劑(B)與穩定劑(D)，而能夠於廣範圍之溫度順利進行反應，可獲取高分子量之樹脂、或具有高的透明性及保存穩定性之樹脂溶液。

**【0034】** 前述穩定劑(D)就容易去保護之觀點而言，較佳為水、沸點未達140°C之醇或沸點未達140°C之胺(摒除(B))。另外，穩定劑(D)就能夠藉由蒸餾自反應液容易地去除之觀點而言，更佳為水、沸點為120°C以下之醇或沸點為120°C

以下之胺(摒除(B))，尤佳為沸點為100°C以下之醇或沸點為100°C以下之胺(摒除(B))。穩定劑(D)可單獨使用一種，另外亦可併用兩種以上。

**【0035】** 作為穩定劑(D)之醇並無特別限定，只要分子內具有羥基即可。作為醇，可使用分子內具有僅一個羥基之單官能醇、分子內具有兩個羥基之二官能醇、分子內具有三個以上之羥基之多官能醇。其中，單官能醇係保護反應與去保護反應均相對較容易進行，故而較佳。作為單官能醇，例如可列舉：甲醇、乙醇、異丙醇、三級丁醇、9-癸烯-1-醇、1-二十八烷醇、二乙二醇單甲基醚、丙二醇-1-單甲基醚、4-二甲基胺基-1-丁醇、環己醇、苜醇等分子內具有一個一級或二級之羥基的單官能醇。其中，甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇及三級丁醇之沸點於常壓為120°C以下，能夠於低溫進行去保護，故而更佳。這些醇可單獨使用一種，另外亦可併用兩種以上。

**【0036】** 作為穩定劑(D)之胺只要為將反應性促進劑(B)摒除的分子內具有胺基之一級胺及二級胺，則並無特別限定。其中，二級胺係保護反應與去保護反應均相對較容易進行，故而較佳。作為二級胺，例如可列舉：二甲基胺、乙基甲基胺、二乙基胺、二丙基胺、二異丙基胺、二丁基胺、二異丁基胺、二環己基胺、二烯丙基胺、哌啶、吡咯啶、嗎啉、N-甲基苜基胺及二苜基胺等二級胺。其中，二甲基胺、乙基甲基胺、二乙基胺、二丙基胺、二異丙基胺、二烯丙基胺、哌啶、吡咯啶之沸點於常壓為120°C以下，能夠於低溫進行去保護，故而更佳。這些胺可單獨使用一種，另外亦可併用兩種以上。

**【0037】** 穩定劑(D)可單獨使用選自由水、前述之各種醇及前述之各種胺所組成之群組中的任一種，或亦可併用兩種以上。

【0038】於使用穩定劑(D)之情形時，推測作用機制根據穩定劑(D)之種類及樹脂合成反應之原料之種類而不同。例如，於由酸二酐及二胺來合成聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺樹脂時，首先藉由使酸二酐與二胺於溶媒中進行開環聚加成反應(ring opening polyaddition reaction)，而獲得聚醯胺酸(具有羧酸基及醯胺)作為聚醯亞胺前驅物，然後藉由進行加熱而引起聚醯胺酸之分子內環化脫水(藉由羧酸基與醯胺基之脫水而形成醯亞胺基)反應，獲得聚醯亞胺。若該反應系統內存在水，則將酸二酐的一個羧酸酐基水解而生成兩個羧酸基，與胺基反應之官能基數增加，饋入之二胺與酸二酐之化學計量性被破壞而聚醯胺酸之聚合度不提高，最終無法獲得高分子量之聚醯亞胺樹脂，故而添加水作為穩定劑係欠佳。另一方面，若該反應系統內存在醇或胺，則一個羧酸酐基與醇反應而生成一個羧酸基及一個羧酸酯基，或者一個羧酸酐基與胺反應而生成一個羧酸基及一個羧酸醯胺基，與胺基反應之官能基數未變化，可獲得高聚合度的經局部取代為醯胺酸酯基之聚醯胺酸或經局部取代為醯胺酸醯胺基之聚醯胺酸。聚醯胺酸酯及聚醯胺酸醯胺與相應之聚醯胺酸相比，溶液之穩定性更高，故而藉由將醇或胺作為穩定劑添加於樹脂合成用溶媒，而可獲取高透明性、高穩定性之聚醯亞胺前驅物溶液。另外，聚醯胺酸酯及聚醯胺酸醯胺藉由加熱，伴隨醇或胺之脫離而醯亞胺化，最終可獲得高分子量之聚醯亞胺樹脂。因此，於由酸二酐及二胺來合成聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺樹脂之情形時，較佳為於該溶媒添加醇、胺作為穩定劑。

【0039】另外，於使用穩定劑(D)由酸二酐及二異氰酸酯來合成聚醯胺醯亞胺前驅物及聚醯胺醯亞胺樹脂之情形時，藉由反應系統內含有少量之水而酸酐基水解，獲得羧酸基，所得之羧酸基與二異氰酸酯之異氰酸酯基反應而生成醯

胺基，作為聚醯胺醯亞胺前驅物之聚醯胺酸之聚合度不降低，反而可見反應速度之提高及分子量(聚合度)之提高。另外，若該反應系統內存在醇或胺，則可見與聚醯亞胺前驅物之反應系統同樣之效果，並且醇或胺具有對異氰酸酯基之保護效果，故而藉由根據需要進行保護或去保護，而可獲得更高透明性、高穩定性、高分子量之聚醯亞胺前驅物溶液及高分子量之聚醯胺醯亞胺樹脂。因此，於由酸二酐及二異氰酸酯來合成聚醯胺醯亞胺前驅物及聚醯胺醯亞胺樹脂之情形時，較佳為於該溶媒添加水、醇、胺作為穩定劑。

**【0040】** 穩定劑(D)之含量可根據樹脂合成反應之種類、所使用之反應促進劑(B)或穩定劑(D)之種類而適當變更，相對於反應促進劑(B)之總體量，較佳為10質量%至500質量%。若為該範圍內，則聚醯胺醯亞胺前驅物、聚醯亞胺前驅物等前驅物之合成與聚胺基甲酸酯之合成中，均能夠容易地控制預定之溫度範圍的反應速度。另外，相對於反應促進劑(B)，穩定劑(D)之含量更佳為20質量%至300質量%，尤佳為50質量%至200質量%。

**【0041】** 本實施形態之樹脂合成用溶媒(C)可適宜地用於合成聚醯亞胺前驅物、聚醯胺醯亞胺前驅物、聚酯醯亞胺前驅物、聚醚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚酯醯亞胺樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、由選自前述各種樹脂前驅物中的任意兩種以上所構成之聚醯亞胺系共聚樹脂、聚醯胺樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚酯樹脂、聚丙烯酸樹脂、氟樹脂。

**【0042】** 用作聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚酯醯亞胺樹脂、聚醚醯亞胺樹脂及這些任一者之前驅物之原料的酸二酐例如可列舉：均苯四甲酸二酐、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'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、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、4,4'-氧雙鄰苯二甲酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、9,9-雙(3,4-二羧基苯基)蒽酸二酐、9,9-雙(4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基)蒽酸二酐、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-芘四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐、丁烷四羧酸二酐等脂肪族四羧酸二酐；1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐等含有環狀脂肪族基之脂肪族四羧酸二酐等。這些酸二酐可單獨使用一種，另外亦可併用兩種以上。

【0043】 用作聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚酯醯亞胺樹脂、聚醚醯亞胺樹脂及這些任一者之前驅物之原料的二胺化合物例如可列舉：3,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、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)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(三氟甲基)-5,5'-二羥基聯苯胺、3,5-二胺基苯甲酸、3,4-二胺基苯甲酸、2,5-二胺基苯甲酸、這些之芳香族環之氫原子之至少一部分經烷基或鹵素原子取代的化合物等芳香族二胺；環己基二胺、亞甲基雙環己基胺等含有環狀脂肪族基之脂肪族二胺等。這些二胺化合物可單獨使用一種，另外亦可併用兩種以上。

【0044】 用作聚醯胺醯亞胺樹脂或其前驅物之原料、及聚胺基甲酸酯樹脂之原料的二異氰酸酯例如可列舉：脂肪族二異氰酸酯、芳香族二異氰酸酯及芳香脂肪族二異氰酸酯等。這些二異氰酸酯化合物可單獨使用一種，另外亦可併用兩種以上。

【0045】 作為脂肪族二異氰酸酯，例如可列舉：仲乙基二異氰酸酯、三亞甲基二異氰酸酯、四亞甲基二異氰酸酯、五亞甲基二異氰酸酯(PDI；pentamethylene diisocyanate)、六亞甲基二異氰酸酯(HDI；hexamethylene diisocyanate)、八亞甲基二異氰酸酯、九亞甲基二異氰酸酯、2,2'-二甲基戊烷二異氰酸酯、2,2,4-三甲基己烷二異氰酸酯、十亞甲基二異氰酸酯、丁烯二異氰酸酯、1,3-丁二烯-1,4-二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、1,6,11-十一亞甲基三異氰酸酯、1,3,6-六亞甲基三異氰酸酯、1,8-二異氰酸酯-4-異氰酸基甲基辛烷、2,5,7-三甲基-1,8-二異氰酸酯-5-異氰酸基甲基辛烷、碳酸雙(異氰酸基乙基)酯、雙(異氰酸基乙基)醚、1,4-丁二醇二丙基醚- $\omega,\omega'$ -二異氰酸酯、離胺酸異氰酸基甲酯、離胺酸三異氰酸酯、2-異氰酸基乙基-2,6-二異氰酸酯己酸酯、2-異氰酸基丙基-2,6-二異氰酸酯己酸酯、雙(4-異氰酸酯-正亞丁基)季戊四醇、2,6-二異氰酸酯己酸甲酯等脂肪族二異氰酸酯。

【0046】 另外，作為脂肪族二異氰酸酯中之具有環狀結構之脂環族二異氰酸酯，例如可列舉：異佛酮二異氰酸酯(IPDI；isophorone diisocyanate)、1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷或1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷或者這些之混合物(雙(異氰酸基甲基)環己烷(H6XDI))、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯或2,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯或2,2'-二環己基甲烷二異氰酸酯或者這些之混合物(H12MDI)、1,3-環己烷二異氰酸酯或1,4-環己烷二異氰酸酯或者這些之混合物、1,3-雙(異氰酸基乙基)

環己烷或1,4-雙(異氰酸基乙基)環己烷、甲基環己烷二異氰酸酯、2,2'-二甲基二環己基甲烷二異氰酸酯、二聚酸二異氰酸酯、2,5-二異氰酸基甲基雙環[2,2,1]-庚烷或2,6-二異氰酸基甲基雙環[2,2,1]-庚烷(NBDI)、2-異氰酸基甲基-2-(3-異氰酸基丙基)-5-異氰酸基甲基雙環-[2,2,1]-庚烷、2-異氰酸基甲基-2-(3-異氰酸基丙基)-6-異氰酸基甲基雙環-[2,2,1]-庚烷、2-異氰酸基甲基-3-(3-異氰酸基丙基)-5-(2-異氰酸基乙基)-雙環-[2,2,1]-庚烷、2-異氰酸基甲基-3-(3-異氰酸基丙基)-6-(2-異氰酸基乙基)-雙環-[2,2,1]-庚烷、2-異氰酸基甲基-2-(3-異氰酸基丙基)-5-(2-異氰酸基乙基)-雙環-[2,2,1]-庚烷、2-異氰酸基甲基-2-(3-異氰酸基丙基)-6-(2-異氰酸基乙基)-雙環-[2,2,1]-庚烷等脂環族二異氰酸酯。

【0047】 作為芳香族二異氰酸酯，例如可列舉：2,4-甲苯二異氰酸酯及2,6-甲苯二異氰酸酯、以及這些甲苯二異氰酸酯之異構物混合物(TDI；tolylene diisocyanate)、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯及2,2'-二苯基甲烷二異氰酸酯、以及這些二苯基甲烷二異氰酸酯之任意之異構物混合物(MDI；diphenylmethane diisocyanate)、甲苯胺二異氰酸酯(TODI；toluidine diisocyanate)、對苯二異氰酸酯、萘二異氰酸酯(NDI；naphthalene diisocyanate)等芳香族二異氰酸酯。

【0048】 作為前述芳香脂肪族二異氰酸酯，例如可列舉：1,3-二甲苯二異氰酸酯或1,4-二甲苯二異氰酸酯或者其混合物(XDI；xylylene diisocyanate)、1,3-四甲基二甲苯二異氰酸酯或1,4-四甲基二甲苯二異氰酸酯或者其混合物(TMxDI；tetramethylxylylene diisocyanate)等芳香脂肪族二異氰酸酯。

【0049】 作為用作聚胺基甲酸酯樹脂之原料的多元醇之具體例，可列舉：聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚胺基甲酸酯多元醇、環氧多元

醇、植物油多元醇、聚烯烴多元醇、丙烯酸多元醇、聚矽氧多元醇、氟多元醇、乙烯基單體改質多元醇。這些多元醇可單獨使用一種，另外亦可併用兩種以上。

**【0050】** 本實施形態之樹脂合成用溶媒(C)係對聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚酯醯亞胺樹脂、聚醚醯亞胺樹脂及這些樹脂之前驅物、以及聚胺基甲酸酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚丙烯酸樹脂、氟樹脂等的溶解性優異，故而可適宜地用作用於各種樹脂之製造及溶解的溶媒。另外，藉由使用本實施形態之樹脂合成用溶媒(C)，而能夠於短時間完成前述各種樹脂之合成反應，反應即便於低溫亦容易進行，即便於高溫亦能夠容易地控制，可獲取具有高分子量、高透明性及良好之耐熱性、機械特性之樹脂。

**【0051】** 於使用樹脂合成用溶媒(C)來合成各種樹脂之情形時，可於公知之反應條件進行合成。亦即，反應裝置、原料及原料饋入比、原料之饋入方法、反應溫度、反應時間、純化方法等係如先前般。另外，關於反應溫度，於合成聚醯亞胺前驅物、聚醯胺醯亞胺前驅物(以下亦一併稱為聚醯胺酸)、聚胺基甲酸酯時，與先前相比，即便為更低溫度亦能夠完成反應。另一方面，各種前驅物之脫水醯亞胺化反應與先前相比，能夠於更高溫度進行處理，能夠獲得具有更高耐熱性、高耐化學藥品性之聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺等樹脂製品。

**【0052】** 於使用一實施形態中之樹脂合成用溶媒(C)由酸二酐及二胺來合成聚醯亞胺前驅物之反應中，反應溫度為 $-20^{\circ}\text{C}$ 至 $80^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $0^{\circ}\text{C}$ 至 $70^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $10^{\circ}\text{C}$ 至 $60^{\circ}\text{C}$ 。於由酸二酐及二異氰酸酯來合成聚醯胺醯亞胺前驅物之反應中，反應溫度為 $40^{\circ}\text{C}$ 至 $140^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $60^{\circ}\text{C}$ 至 $130^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $80^{\circ}\text{C}$ 至 $120^{\circ}\text{C}$ 。關於這些前驅物之合成，若反應溫度為各自之下限溫度以上，則反應能夠以充分之速度進行，能夠於短時間完成，故而生產性良好。另外，於反應溫度為各自之

上限溫度以下之情形時，所生成之聚醯胺酸之分子內醯亞胺化反應之進行得到抑制，聚醯胺酸溶液之透明性變良好，而且並無經時之白濁或膠狀不溶物之析出，保存穩定性良好。再者，這些反應之反應時間係根據反應溫度而變化，通常為1小時至24小時之範圍。

【0053】於使用一實施形態中之樹脂合成用溶媒(C)由多元醇及二異氰酸酯來合成聚胺基甲酸酯之反應中，反應溫度通常為20°C至150°C，較佳為30°C至120°C，更佳為40°C至110°C。因存在反應促進劑(B)，故而即便於20°C左右之低溫亦能夠進行胺基甲酸酯化反應，而且可獲得高分子量之聚胺基甲酸酯。另外，若存在醇或胺作為穩定劑，則二異氰酸酯之異氰酸酯基得到保護，能夠抑制由加熱所致之二異氰酸酯之自聚合(脲二酮(uretidione)化或異氰脲酸酯化等)、於高溫之二異氰酸酯與醯胺系溶媒之副反應，能夠獲取未膠化之高分子量聚胺基甲酸酯溶液。如此獲得之聚胺基甲酸酯溶液之黏度低，能夠適宜地用作塗劑用途、油墨用途、接著劑用途等之黏合劑樹脂。

【0054】使用含有一實施形態中製造之合成用溶媒(C)的聚胺基甲酸酯樹脂溶液，將該聚胺基甲酸酯樹脂溶液添加至水中，使聚胺基甲酸酯樹脂分散於水，藉此製造聚胺基甲酸酯分散液(PUDs；polyurethane dispersions)。PUDs被廣泛地用於考慮到環境的低VOC(Volatile Organic Compounds；揮發性有機化合物)型之水系塗料、接著劑、油墨黏合劑、塗劑等。PUDs所含有之有機溶媒係要求水溶性及優異之安全性，故而可認為樹脂合成用溶媒(C)最適宜作為針對PUDs之聚胺基甲酸酯樹脂之合成用溶媒。含有樹脂合成用溶媒(C)之PUDs係異氰酸酯基由穩定劑(D)保護，故而保存穩定性優異，即便長期間保存亦不發生分散液之二層分離或產生不溶物(膠化)等，能夠於-20°C至80°C之廣的溫度範圍儲存。另

外，樹脂合成用溶媒(C)中之醯胺系溶媒(A)之醯胺基具有對橡膠、塑膠到金屬之各種基材的良好密接性，故而PUDs適宜用於熔融鍍鋅鋼板、電鍍鋅鋼板、熱軋鋼板、冷軋鋼板等各種鋼板所使用之鋼板處理劑；適宜用於橡膠塗劑；適宜用於聚對苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸、聚氯乙烯、聚醯胺等之膜、基板之塗劑、底漆。本發明所製造之聚胺基甲酸酯樹脂係能夠高分子量化，可根據目的而任意調整由該聚胺基甲酸酯樹脂所製備之PUDs之黏度，能夠應用於噴墨印刷、網版印刷、柔版印刷、凹版印刷等各種印刷形式，能夠用作對織物(印染)、膜、片材等之印刷油墨用黏合劑。

**【0055】** 使用本實施形態之樹脂合成用溶媒(C)所製造之聚醯亞胺前驅物溶液(亦稱為聚醯胺酸溶液、樹脂清漆)係於長期保存中(運輸或儲存)或使用時(聚醯亞胺成形體之製造)之穩定性良好。使用樹脂合成用溶媒(C)所得之聚醯亞胺前驅物溶液可作為黏合劑樹脂而用於聚醯亞胺成形體或聚醯胺醯亞胺成形體之形成塗敷液、油墨、絕緣性保護膜、導電性油墨、感光性樹脂、耐熱性塗料等。另外，關於聚醯亞胺成形體之形成塗敷液，例如可藉由通常之成膜法(旋塗法、浸塗法、溶媒澆鑄法、狹縫式塗佈法(slot die coating)、噴塗法、輥塗法等)於金屬或玻璃基材上形成具有所需厚度之塗膜後，藉由階段性加熱醯亞胺化而用於聚醯亞胺膜、聚醯亞胺片材、聚醯胺醯亞胺耐熱塗膜、潤滑塗膜、金屬接著用接著膜、液晶配向膜等成形體之成形。

**【0056】** 可使用本實施形態之樹脂合成用溶媒(C)來製造聚醯亞胺膜。製造方法並無特別限定，可列舉：使用利用樹脂合成用溶媒(C)所合成之聚醯亞胺清漆(聚醯亞胺前驅物溶液、經局部醯亞胺化之聚醯亞胺前驅物溶液)或聚醯亞胺樹脂溶液(可溶性聚醯亞胺樹脂之溶液)，於金屬或玻璃基材上形成塗膜後，利用高

溫對流烘箱等在100°C至500°C之溫度下藉由階段性熱處理進行醃亞胺化之方法。熱處理係於氮等惰性氣體氛圍下，於100°C至300°C進行10分鐘至60分鐘，於300°C至400°C進行30分鐘至60分鐘，於400°C至500°C進行5分鐘至30分鐘，較佳為於100°C至150°C進行10分鐘至30分鐘，於220°C至250°C進行10分鐘至30分鐘，於350°C進行30分鐘，於450°C進行10分鐘。以此種溫度及時間進行熱處理而成之聚醃亞胺膜係能夠將溶媒階段性且完全去除，具有高透明性、高耐熱性。

**【0057】** 可使用本實施形態之樹脂合成用溶媒(C)來製造聚醃亞胺粒子。製造方法並無特別限定，可列舉：將使用樹脂合成用溶媒(C)所合成之聚醃亞胺清漆(聚醃亞胺前驅物溶液、經局部醃亞胺化之聚醃亞胺前驅物溶液)一邊攪拌一邊於50°C至300°C之溫度下階段性地加熱，進行醃亞胺化，使不溶之聚醃亞胺粒子分散、沈澱的方法；以及將使用樹脂合成用溶媒(C)所合成之聚醃亞胺清漆添加至高沸點之非極性溶媒(不良溶媒)中，一邊進行超音波照射或者一邊攪拌一邊於50°C至300°C之溫度下階段性地加熱，進行醃亞胺化，使不溶之聚醃亞胺粒子分散、沈澱的方法。作為高沸點之非極性溶媒，可列舉二甲苯、苯乙酮、苯甲酸乙酯、苯甲酸苄酯、四氫萘等。此處，所謂於50°C至300°C階段性地加熱，係指於50°C至200°C加熱30分鐘至120分鐘，於200°C至300°C加熱10分鐘至60分鐘，較佳為於70°C加熱60分鐘，於120°C加熱60分鐘，於240°C加熱30分鐘。由這些方法製造之聚醃亞胺粒子較佳為藉由離心分離或減壓乾燥處理製成粉末後，進而於350°C進行120分鐘熱處理。

**【0058】** 由本發明的製造方法所得之聚醃亞胺粒子係與聚醃亞胺樹脂同樣地具有高耐熱性、耐溶劑性(耐化學藥品性)、優異之電氣絕緣性等特性，被廣泛地用於電氣、電子產業技術領域或航空、宇宙技術領域等高科技產業。例如，

期待展開應用於圖像形成用之粉末色劑(powder toner)添加劑、電氣絕緣零件之塗材、成形用填充材、液晶用間隔件等電氣、電子材料、耐熱性塗料或潤滑劑之添加劑等複合材料。

【0059】藉由使用本發明之樹脂合成用溶媒(C)，而可獲取高品質之聚醯亞胺清漆、聚醯胺醯亞胺清漆、聚酯醯亞胺清漆、聚醚醯亞胺清漆、聚胺基甲酸酯樹脂清漆、聚醯胺樹脂清漆、聚丙烯酸樹脂清漆、氟樹脂清漆。另外，藉由對這些清漆適當進行加熱處理、成形加工，而可獲得高品質之聚醯亞胺系、聚醯胺醯亞胺系、聚酯醯亞胺系、聚醚醯亞胺系、聚胺基甲酸酯系、聚醯胺系、聚丙烯酸系、氟系之樹脂、膜、粒子等。這些樹脂、膜、粒子等成形體可適宜地用作可撓性電子基板膜、覆銅積層膜、層壓膜、電氣絕緣膜、燃料電池用多孔質膜、分離膜等之聚醯亞胺膜或聚醯亞胺片材、絕緣被膜、耐熱性皮膜、IC(Integrated Circuit; 積體電路)封裝體、接著膜、液晶配向膜、阻劑膜(resist film)、平坦化膜、微透鏡陣列膜、電線被覆膜、光纖被覆膜等聚醯亞胺被膜、驅動帶、電子照相方式之圖像形成裝置用途之帶(例如中間轉印帶、轉印帶、定影帶、搬運帶)等帶構件。

#### [實施例]

【0060】以下，列舉實施例及比較例對本發明加以更具體說明，但本發明不限定於這些實施例。再者，下文中，「份」及「%」、「/」只要無特別記載，則全部為質量基準。

【0061】實施例及比較例所用之材料如下。

#### (A)醯胺系溶媒

##### A-1：N-丁基-2-吡咯啉酮

A-2：3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺(KJ 化學(KJ Chemicals)公司製造，註冊商標「KJCPMA」)

A-3：3-丁氧基-N,N-二甲基丙醯胺(KJ 化學公司製造，註冊商標「KJCBPA」)

A-4：3-月桂氧基-N,N-二甲基丙醯胺

A-5：3-甲氧基-N,N-二乙基丙醯胺

A-6：3-乙氧基-N-苯基丙醯胺

A-7：3-甲氧基-N-環己基丙醯胺

A-8：N,N-二乙基丁醯胺

A-9：N-丙醯基嗎啉

A-10：4-(3-甲氧基丙醯基)嗎啉

A-11：N,N-二異丙基乙醯胺

A-12：3-異丙氧基-N,N-二甲基丙醯胺

(B)反應促進劑

B-1：三丁基胺

B-2：三乙烯二胺

b1-1：(甲氧基乙基)二苯基胺

b1-2：N,N-二甲基二甲氧基甲胺

b2-1：二甲基胺基丙酸甲酯

b2-2：二丁基胺基丙酸丁酯

b2-3：3-甲氧基丙酸甲酯

b3-1：二丁基胺基-N,N-二甲基丙醯胺

b3-2：嗎啉基丙酸嗎啉醯胺

b3-3：二甲基胺基-N,N-二甲基丙醯胺

b3-4：N,N-二甲基丙醯胺

(D)穩定劑

D-1：水

D-2：甲醇

D-3：異丙醇

D-4：二乙基胺

D-5：吡咯啉

(E)離子性液體

E-1：三氟甲磺酸四丁基銨

E-2：1-甲基-3-丙基咪唑鎊雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺

(F)其他溶媒

F-1：1,3-二甲基-2-咪唑啉酮

F-2：二甲基亞砷

F-3： $\gamma$ -戊內酯

F-4： $\gamma$ -丁內酯

F-5：N-甲醯基嗎啉

F-6：4-乙醯基嗎啉

F-7：二丙二醇二甲基醚

F-8：4-甲基四氫吡喃

F-9：環戊基甲基醚

F-10：二甲苯

**【0062】 實施例1(聚醯亞胺前驅物溶液之合成及評價)**

於具備攪拌棒、溫度計、滴液漏斗、氮氣導入管之容量 1000mL 之四口燒瓶，饋入作為溶媒之 C-1(表 1 所示)350g、及作為二胺化合物之 4,4'-二胺基二苯基醚(ODA；oxydianiline)25.0g(125mmol)。一邊流通氮氣一邊於室溫攪拌 30 分鐘，獲得無色、透明之溶液後，將溶液之溫度升溫至 80°C，一邊維持 80°C一邊緩緩添加作為酸二酐之 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(BPDA；biphenyl tetracarboxylic diandhydride)37.8g(128mmol)。於 80°C進一步繼續攪拌 1 小時後，冷卻至室溫，以固形物濃度成為 15 質量%之方式添加溶媒 C-1(5g)，獲得無色、透明之具黏性之聚醯亞胺前驅物溶液(清漆)。藉由目視來觀測所得之清漆之透明性、有無著色，藉由下述方法進行黏度測定及聚醯亞胺前驅物之數量平均分子量分析，將結果表示於表 1。另外，將所得之清漆於 40°C保管 30 天後，進行黏度測定，藉由下述式算出經時黏度變化率，將保管後之黏度及經時黏度變化率表示於表 1。

$$\text{經時黏度變化率(\%)} = (\text{30 天後之黏度} - \text{初期黏度}) / \text{初期黏度} \times 100\%$$

**【0063】**

[黏度測定]

使用錐板型黏度計(東機產業公司製造，RE550 型黏度計)，依據 JIS(Japanese Industrial Standards；日本工業標準)K5600-2-3，於 25°C測定清漆之黏度。

**【0064】**

[數量平均分子量]

使用日立製作所製造之高效液相層析儀 L6000 及日立製作所製造之資料分析裝置 ATT-8，管柱使用 Gelpack GL-S300MDT-5(2 根)，使用使磷酸(0.06M)及溴化鋰(0.06M)溶解於 DMF/THF=1/1(L/L)之混合物而成之溶媒作為移動相。

以試樣濃度 0.2%、流量 1.0ml/min 之條件進行測定，數量平均分子量係藉由使用聚苯乙烯標準樣本之校準曲線而算出。

#### 【0065】 聚醯亞胺膜之製作及評價

將所得之聚醯亞胺前驅物溶液(清漆)塗佈於玻璃基板，使用熱風乾燥機於氮氣流下於 120°C 進行 10 分鐘加熱處理，於 250°C 進行 10 分鐘加熱處理，於 350°C 進行 30 分鐘加熱處理。將聚醯亞胺膜與玻璃基板之積層體於水浸漬 10 分鐘，自玻璃基板剝離聚醯亞胺膜，使用熱風乾燥機於 80°C 乾燥 10 分鐘，獲得膜厚為約 10 $\mu$ m 之無色、透明之聚醯亞胺膜。藉由下述方法對所得之聚醯亞胺膜之外觀、光穿透性、強度、伸度、線熱膨脹係數進行評價，將結果表示於表 1。

#### 【0066】

##### [聚醯亞胺膜之外觀]

使用所得之聚醯亞胺膜，藉由目視進行觀察，確認發泡或破裂等不良情況之產生狀況，藉由以下之基準進行評價。

- ◎：為淡黃色、透明，且並無發泡及破裂。
- ：為淡黃色至黃色、透明，稍有發泡或破裂。
- △：為黃色或半透明，有數個發泡或破裂。
- x：為黃色至褐色或不透明，有多數之發泡或破裂。

#### 【0067】

##### [透明性]

於溫度 23°C、相對濕度 50%之條件下將所得之聚醯亞胺膜靜置一夜後，測定光穿透率。測定係使用霧度計(日本電色工業製造，NDH-2000)依據 JIS K7105 進行測定。光穿透率越高，則聚醯亞胺膜之透明性越良好。

**【0068】**

[拉伸強度及拉伸伸度]

將所得之聚醯亞胺膜裁斷成長度 100mm、寬度 10mm 之試片，於溫度 23°C、相對濕度 50%之條件下靜置 24 小時後，使用拉伸試驗機(ORIENTEC 公司製造，Tensilon RTA-100)，以夾頭間距 50mm、拉伸速度 50mm/min、n=5 進行試驗。拉伸強度越高，則聚醯亞胺膜之強度越高。另外，拉伸伸度越高，則聚醯亞胺膜之伸度越高。

**【0069】**

[線熱膨脹係數]

將所得之聚醯亞胺膜裁斷成長度 20mm、寬度 2mm 之試片，於溫度 23°C、相對濕度 50%之條件下靜置一夜後，使用熱機械分析裝置(SII Nano-Technology 公司製造，EXSTAR6000)於氮氣流下進行測定。測定方法為：以 5°C/min 之速率自室溫升溫至 220°C為止，自 220°C降溫至室溫為止，然後以 5°C/min 之速率進行第二次升溫，測定 50°C至 200°C之平均線膨脹係數。平均線膨脹係數越低，則耐熱性或尺寸穩定性越高。

**【0070】 實施例2至實施例12及比較例1至比較例6**

實施例 2 至實施例 12 中，除了使用表 1 及表 2 所記載之二胺成分、酸二酐成分、溶媒(C-2 至 C-12)及其他成分以外，其餘與實施例 1 同樣地合成固形物濃度為 15 質量%之聚醯亞胺前驅物溶液(清漆)，進而進行聚醯亞胺膜之製作。與實施例 1 同樣地實施所得之清漆及膜之評價，結果表示於表 1 及表 2。另外，比較例 1 至比較例 6 中，使用表 3 所記載之二胺成分、酸二酐成分、溶媒及其他成

分，與實施例 1 同樣地進行聚醯亞胺前驅物溶液(清漆)之合成及聚醯亞胺膜之製作。與實施例 1 同樣地實施所得之清漆及膜之評價，結果表示於表 3。

## 【0071】

[表 1]

			實施例											
			1		2		3		4		5		6	
聚醯亞胺前驅物合成	原料 (莫耳比)	二胺	ODA	1.0	PDA	1.0	ODA	0.5	ODA	1.0	PDA	0.7	DACH	1.0
						DACH	0.5			DACH	0.3			
		酸二酐	BPDA	1.0	BPDA	1.0	OPDA	1.0	BPDA	0.7	PMDA	1.0	BPDA	0.5
									PMDA	0.3			OPDA	0.5
	溶媒(質量%)		C-1		C-2		C-3		C-4		C-5		C-6	
			A-1	50	A-2	99.99	A-3	99.8	A-4	70	A-5	60	A-6	75
			B-1	0.0001	b2-1	0.01	b2-2	0.05	b3-4	0.20	b1-2	0.10	A-2	20
			b1-1	0.0001			b3-1	0.15	D-2	0.02	b3-2	0.40	b3-3	0.05
									D-5	0.20	D-4	0.40		
	其他溶媒(質量%)		F-1	29.9998					F-1	29.58	F-3	39.10	F-2	5.05
		F-4	20											
	反應溫度(°C)	80		40		60		30		45		50		
	反應時間(小時)	1		6		4		18		8		10		
前驅物溶液(清漆)	外觀	無色、透明		無色、透明		無色、透明		無色、透明		無色、透明		無色、透明		
	聚醯亞胺前驅物分子量(Mn)	10000		25000		30000		50000		70000		55000		
	黏度(Pa·s)	1.20		5.20		6.50		12.80		16.60		13.20		
	保管後黏度(Pa·s)	1.18		5.18		6.46		12.95		16.62		13.19		
	黏度變化率(%)	-1.67		-0.38		-0.61		1.17		0.12		0.08		
聚醯亞胺膜	外觀	○		◎		◎		◎		◎		◎		
	光穿透率(%)	88		92		94		96		98		93		
	拉伸強度(MPa)	190		222		225		228		240		235		
	拉伸伸度(%)	88		95		102		96		92		98		
	線熱膨脹係數(ppm/°C)	8.9		8.1		7.5		8.3		8.2		8.5		

ODA：4,4'-二胺基二苯基醚

PDA：對苯二胺

DACH：1,4-二胺基環己烷

BPDA：3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐

ODPA：4,4'-氧雙鄰苯二甲酸酐

PMDA：均苯四甲酸二酐

【0072】

[表 2]

			實施例											
			7		8		9		10		11		12	
聚醯亞胺前驅物合成	原料 (莫耳比)	二胺	ODA	1.0	PDA	1.0	DACH	1.0	ODA	1.0	PDA	0.5	DACH	1.0
		酸二酐	PMDA	1.0	BPDA	0.2	OPDA	1.0	BPDA	0.5	PMDA	1.0	BPDA	1.0
	溶媒(質量%)	C-7		C-8		C-9		C-10		C-11		C-12		
		A-7	20	A-8	10	A-9	30	A-10	40	A-11	70	A-12	88	
		b2-3	5	B-2	0.005	b3-1	0.2	b3-1	0.01	b2-1	0.25	b3-3	2	
		D-3	5	E-1	0.005	D-3	1	D-5	0.02	b3-2	0.75	E-2	5	
	其他溶媒(質量%)	F-6	70	F-5	89.99	F-7	50	F-8	59.97	F-9	29.00	F-3	5	
						F-10	18.8							
	反應溫度(°C)		-15		40		25		35		0		20	
	反應時間(小時)		24		10		18		16		22		20	
前驅物溶液 (清漆)	外觀		無色、透明		無色、透明		無色、透明		無色、透明		無色、透明		無色、透明	
	聚醯亞胺前驅物分子量(Mn)		200000		15000		45000		22000		55000		150000	
	黏度(Pa·s)		22.55		1.25		6.80		4.85		8.80		18.22	
	保管後黏度(Pa·s)		22.45		1.24		6.85		4.90		8.83		18.15	
	黏度變化率(%)		-0.44		-0.80		0.74		1.03		0.34		-0.38	
聚醯亞胺膜	外觀		◎		◎		◎		◎		◎		◎	
	光穿透率(%)		96		94		95		97		94		91	
	拉伸強度(MPa)		215		268		210		212		252		208	
	拉伸伸度(%)		125		90		85		105		90		88	
	線熱膨脹係數(ppm/°C)		8.9		8.5		8.8		8.2		8.6		9.1	

ODA：4,4'-二胺基二苯基醚

PDA：對苯二胺

DACH：1,4-二胺基環己烷

BPDA：3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐

ODPA：4,4'-氧雙鄰苯二甲酸酐

PMDA：均苯四甲酸二酐

【0073】

[表 3]

			比較例											
			1		2		3		4		5		6	
聚醯亞胺前驅物合成	原料 (莫耳比)	二胺	ODA	1.0	ODA	1.0	ODA	1.0	ODA	1.0	ODA	1.0	ODA	1.0
		酸二酐	BPDA	1.0	BPDA	1.0	BPDA	1.0	BPDA	1.0	BPDA	1.0	BPDA	1.0
	溶媒(質量%)	A-1	9						A-1	100	A-5	5		
		B-1	3	B-1	3	b1-1	0.05				b2-1	0.1	b3-1	1
		D-2	6	D-2	6	D-3	1				D-4	0.1	E-1	20
	其他溶媒(質量%)	F-1	50	F-3	91	F-3	78				F-5	44.8	F-4	79
		F-2	32			F-4	20.95				F-7	50		
	反應溫度(°C)		80		60		40			30		50		45
	反應時間(小時)		1		5		12			14		8		10
	前驅物溶液 (清漆)	外觀		淡黃色、渾濁		黃色、渾濁		白色、渾濁		淡黃色、渾濁		黃色、渾濁		淡黃色、渾濁
聚醯亞胺前驅物分子量(Mn)			5400		60000		120000		8400		46000		1200	
黏度(Pa·s)			0.6		38.5		146.8		0.68		13.8		0.23	
保管後黏度(Pa·s)			0.2		8.8		76.5		0.28		1.6		0.15	
黏度變化率(%)			-66.7		-77.1		-47.9		-58.8		-88.4		-34.8	
聚醯亞胺膜	外觀		×		×		×		×		×		×	
	光穿透率(%)		62		43		8		54		38		70	
	拉伸強度(MPa)		- <sup>*1</sup>		108		168		- <sup>*1</sup>		88		- <sup>*1</sup>	
	拉伸伸度(%)		- <sup>*1</sup>		45		8.8		- <sup>*1</sup>		36		- <sup>*1</sup>	
	線熱膨脹係數(ppm/°C)		- <sup>*1</sup>		22.4		18.4		- <sup>*1</sup>		46.5		- <sup>*1</sup>	

ODA：4,4'-二胺基二苯基醚

BPDA：3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐

\*1：所得之聚醯亞胺膜脆，無法將試片裁斷。

【0074】如由表1至表3所示之實施例及比較例之結果得知，作為本發明之實施形態之樹脂合成用溶媒(C)藉由含有醯胺系溶媒(A)及反應促進劑(B)，而能夠使二胺化合物與酸二酐之反應迅速且穩定地進行，能夠製造高透明性、無色、

低黏度之聚醯亞胺前驅物溶液(清漆)。另外，所得之清漆之黏度之經時變化率極低，能夠應對長期之儲存或運輸。進而得知，使用這些清漆所得之聚醯亞胺膜係具有高透明性、高光穿透性、低著色性，且強度、伸度及耐熱性或尺寸穩定性優異。本發明之效果係由作為樹脂合成用溶媒(C)之構成成分的醯胺系溶媒(A)之優異溶解力、與反應促進劑(B)對反應之促進的協同效果所得，係並非僅醯胺系溶媒(A)或是反應促進劑(B)與其他溶媒之組合的情況下所能獲得。

**【0075】 實施例13(聚醯胺醯亞胺前驅物溶液之合成)**

於具備攪拌機、冷凝管、溫度計及氮氣導入管之 3L 之四口燒瓶，饋入偏苯三甲酸酐(TMA； trimellitic anhydride)117.6g(0.6mol)、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐(DSDA； diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride )128.8g(0.4mol)、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)250.2g(1.0mol)及溶媒 C-13(表 4 所示)500g，一邊攪拌一邊升溫至 120°C，於 120°C反應 6 小時。反應結束後，將反應液冷卻至 80°C，以固形物濃度成為 30 質量%之方式利用溶媒 C-13(660g)稀釋，以無色透明溶液之形式獲得聚醯胺醯亞胺前驅物溶液(清漆)。利用前述同樣之方法來測定所得之前驅物溶液之黏度及前驅物之數量平均分子量，測定結果表示於表 4。

**【0076】 實施例14至實施例24及比較例7至比較例12**

實施例 14 至實施例 24 中，除了使用表 4 及表 5 所記載之酸二酐成分、二異氰酸酯成分、溶媒(C-14 至 C-24)及其他成分以外，其餘與實施例 13 同樣地進行聚醯胺醯亞胺前驅物溶液之合成。另外，比較例 7 至比較例 12 中，使用表 6 所記載之酸二酐成分、二異氰酸酯成分、溶媒及其他成分，與實施例 13 同樣地進行聚醯胺醯亞胺前驅物溶液之合成。利用前述同樣之方法測定所得之各種前驅物溶液之黏度及前驅物之數量平均分子量，測定結果表示於表 4 至表 6。

**【0077】 塗膜製作及評價**

將所得之聚醯胺醯亞胺前驅物溶液(清漆)作為試驗用塗料以成為乾燥膜厚約 5 $\mu$ m 之方式塗佈於厚度 1.0mm 之鋁基板或銅箔上，於 80°C進行 20 分鐘預乾燥，於 400°C進行 10 分鐘煅燒，藉此獲得塗膜。使用所得之塗膜來評價密接性、耐彎折性、耐酸性、耐鹼性及耐蒸汽性，結果表示於表 4 至表 6。

**【0078】**

[密接性]

依據 JIS-K5600 於塗膜製作 100 個 1mm 之棋盤格，藉由膠帶進行剝離試驗。對剩餘棋盤格之個數進行計數，按下述基準評價密接性。

◎：100 個未剝離

○：95 個至 99 個未剝離

△：70 個至 94 個未剝離

×：0 個至 69 個未剝離

**【0079】**

[耐彎折性]

於以塗膜(附帶鋁板)之塗佈面為外側進行彎折時，於彎折部夾持用於塗佈之鋁板，根據彎折部出現龜裂時所夾持之板之片數，如下述基準般評價耐彎折性。

◎：0 片

○：1 片至 2 片

△：3 片至 5 片

×：6 片以上

**【0080】**

## [耐酸性]

將塗膜(附帶鋁板)之非塗佈面經膠帶保護之試片浸漬於 5%硫酸溶液，於室溫靜置一週後，藉由目視來觀察塗膜之狀態，按下述基準評價耐酸性。

○：未變化

△：可見起泡

×：塗膜剝離

## 【0081】

## [耐鹼性]

將塗膜(附帶鋁板)之非塗佈面經膠帶保護之試片浸漬於 5%氫氧化鈉溶液，於室溫靜置一週間後，藉由目視來觀察塗膜之狀態，按下述基準評價耐鹼性。

○：未變化

△：可見起泡

×：塗膜剝離

## 【0082】

## [耐蒸汽性]

使塗膜(附帶鋁板)於高壓釜中與經加壓至 2atm 的 120°C之蒸汽接觸 100 小時，然後與前述同樣地評價密接性，密接性越高，則評價為耐蒸汽性越高。

## 【0083】

## [表 4]

			實施例											
			13		14		15		16		17		18	
聚醯 胺醯 亞胺 前驅 物合	原料 (莫耳比)	酸二酐	DSDA	0.4	TMA	1.0	BTDA	1.0	BTDA	0.3	TMA	1.0	BTDA	1.0
			TMA	0.6					TMA	0.7				
		二異氰酸酯	MDI	1.0	MDI	1.0	TDI	1.0	MDI	1.0	TDI	1.0	MDI	1

成	溶媒(質量%)		C-13		C-14		C-15		C-16		C-17		C-18	
			A-2	90	A-5	20	A-3	90	A-4	60	A-1	50	A-6	10
			b2-1	0.01	B-1	5	A-8	9.9998	D-2	2	b1-1	0.5	b1-2	1
			b3-3	0.005	D-1	2	b3-1	0.0002	D-4	6	b3-4	0.2	b2-2	0.5
	其他溶媒(質量%)		F-3	9.985	F-1	30			F-4	32	F-5	49.2	F-6	88.5
					F-2	43								
	反應溫度(°C)		120		80		140		90		40		60	
	反應時間(小時)		6		10		3		8		24		18	
聚醯胺醯亞胺前驅物溶液(清漆)	外觀		無色、透明		無色、透明		無色、透明		無色、透明		無色、透明		無色、透明	
	固形物濃度(質量%)		30		32		26		20		30		20	
	聚醯胺醯亞胺分子量(Mn)		25000		32400		28600		22800		20500		16500	
	黏度(Pa·s)		1.30		1.90		1.50		2.00		1.10		0.85	
	保管後黏度(Pa·s)		1.31		1.90		1.49		2.00		1.11		0.85	
	黏度變化率(%)		0.77		0.00		-0.67		0.00		0.91		0.00	
塗膜評價	密接性	鋁基板	○		◎		○		◎		○		○	
		銅箔	◎		◎		◎		◎		○		○	
	耐彎折性		◎		◎		◎		◎		○		◎	
	耐蒸汽性		◎		○		○		◎		○		◎	
	耐酸性		◎		◎		○		◎		○		◎	
	耐鹼性		○		○		◎		○		◎		○	

TMA：偏苯三甲酸酐

BTDA：3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐

DSDA：3,3',4,4'-二苯基磺四羧酸二酐

MDI：二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯

TDI：甲苯二異氰酸酯

【0084】

[表 5]

			實施例											
			19		20		21		22		23		24	
聚醯胺醯亞胺前驅物合	原料 (莫耳比)	酸二酐	DSDA	1.0	TMA	0.5	BTDA	1.0	BTDA	0.3	TMA	1.0	BTDA	1.0
					BTDA	0.5			TMA	0.7				
		二異氰酸酯	MDI	1.0	MDI	1.0	MDI	1.0	MDI	1.0	MDI	1.0	MDI	1.0

成	溶媒(質量%)		C-19		C-20		C-21		C-22		C-23		C-24	
			A-7	30	A-8	20	A-9	40	A-10	70	A-11	50	A-12	75
			b2-3	0.01	b3-3	0.2	b3-1	0.2	b2-2	2	b1-1	0.05	b2-2	0.1
			D-4	0.04	D-5	1	D-2	0.8	D-3	10	b3-4	0.05	b3-4	0.2
	其他溶媒(質量%)		F-7	69.95	F-8	60	F-5	50	F-4	18	F-5	49.9	F-6	20
					F-10	18.8	F-9	9					F-8	4.7
	反應溫度(°C)		60		70		120		100		11		80	
反應時間(小時)		22		16		4		8		6		14		
聚醯胺醯亞胺前驅物溶液(清漆)	外觀		無色、透明		無色、透明		無色、透明		無色、透明		無色、透明		無色、透明	
	固形物濃度(質量%)		30		30		30		30		30		30	
	聚醯胺醯亞胺分子量(Mn)		26000		28400		32600		28400		22500		26000	
	黏度(Pa·s)		1.46		1.65		2.11		2.02		1.36		1.58	
	保管後黏度(Pa·s)		1.45		1.66		2.11		2.01		1.36		1.56	
	黏度變化率(%)		-0.68		0.61		0.00		-0.49		0.00		-1.26	
塗膜評價	密接性	鋁基板	○		◎		○		◎		○		○	
		銅箔	◎		◎		◎		◎		○		○	
	耐彎折性		◎		◎		◎		◎		○		○	
	耐蒸氣性		◎		◎		◎		◎		○		○	
	耐酸性		◎		◎		◎		◎		○		○	
	耐鹼性		○		◎		◎		◎		○		○	

TMA：偏苯三甲酸酐

BTDA：3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐

DSDA：3,3',4,4'-二苯基磺四羧酸二酐

MDI：二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯

TDI：甲苯二異氰酸酯

【0085】

[表 6]

			比較例											
			7		8		9		10		11		12	
聚醯胺醯亞胺前驅物合成	原料(莫耳比)	酸二酐	TMA	1.0	TMA	1.0	TMA	1.0	TMA	1.0	TMA	1.0	TMA	1.0
		二異氰酸酯	MDI	1.0	MDI	1.0	MDI	1.0	MDI	1.0	MDI	1.0	MDI	1.0
	溶媒(質量%)		A-1	100	A-2	5			A-11	9	A-1	8	b3-3	1
					b1-1	1	b3-1	0.1	B-1	6	D-1	2	D-4	5

其他溶媒(質量%)			F-3	94	F-4	99.9	F-5	85	F-1	40	F-4	94
反應溫度(°C)		120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
反應時間(小時)		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
聚醯胺醯亞胺前驅物溶液(清漆)	外觀	黃色、渾濁	淡黃色、渾濁	黃色、渾濁	淡黃色、渾濁	黃色、渾濁	淡黃色、渾濁	黃色、渾濁	黃色、渾濁	黃色、渾濁	黃色、渾濁	黃色、渾濁
	固形物濃度(質量%)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	聚醯胺醯亞胺分子量(Mn)	165000	3400	1400	44800	1800	2500					
	黏度(Pa·s)	27.80	0.90	0.24	0.98	0.17	0.18					
	保管後黏度(Pa·s)	清漆固化	0.28	產生析出物	0.64	產生析出物	清漆固化					
	黏度變化率(%)	- <sup>*1</sup>	-71.71	- <sup>*1</sup>	-34.69	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>					
塗膜評價	密接性	鋁基板	- <sup>*1</sup>	×	- <sup>*1</sup>	×	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>
		銅箔	- <sup>*1</sup>	△	- <sup>*1</sup>	△	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>
	耐彎折性	- <sup>*1</sup>	×	- <sup>*1</sup>	△	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>
	耐蒸汽性	- <sup>*1</sup>	△	- <sup>*1</sup>	△	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>
	耐酸性	- <sup>*1</sup>	×	- <sup>*1</sup>	×	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>
	耐鹼性	- <sup>*1</sup>	×	- <sup>*1</sup>	×	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>
			- <sup>*1</sup>	×	- <sup>*1</sup>	×	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>	- <sup>*1</sup>

TMA：偏苯三甲酸酐

MDI：二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯

\*1：清漆固化或析出沈澱物，故而無法進行評價實驗。

【0086】如由表4至表6所示之實施例及比較例之結果得知，作為本發明之實施形態之樹脂合成用溶媒(C)藉由含有醯胺系溶媒(A)及反應促進劑(B)，而於二異氰酸酯化合物與酸二酐反應時，能夠使反應穩定地進行，且反應速度高，能夠製造高透明性、無色、低黏度之聚醯胺醯亞胺前驅物溶液(清漆)。另外，所得之清漆之黏度之經時變化率極低，能夠應對長期之儲存或運輸。進而，藉由使用這些清漆塗佈於金屬基板上，於300°C至550°C之高溫之燒結作業，而能夠獲取具有優異之密接性、耐彎折性、耐酸性、耐鹼性及耐蒸汽性之高性能塗膜。本發明之效果係由作為樹脂合成用溶媒(C)之構成成分的醯胺系溶媒(A)之優異溶解力、與反應促進劑(B)對反應之促進的協同效果所得，係並非僅醯胺系溶媒(A)或是反應促進劑(B)與其他溶媒之組合的情況下所能獲得。如此獲得之塗膜具

有燒結溫度以上之耐熱性，故而由本發明所得之各種聚醯胺醯亞胺前驅物溶液(清漆)可適宜地用作耐熱性塗料。

**【0087】 實施例25(聚胺基甲酸酯樹脂溶液之合成)**

於具備攪拌機、冷凝管及溫度計之 2L 之四口燒瓶，饋入聚丙二醇(PPG； polypropylene glycol)150.0g(0.05mol)、聚 酯 多 元 醇 (PEs； polyester polyol)100.0g(0.05mol)、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)62.6g(0.25mol)及溶媒 C-25(表 7 所示)800g，一邊攪拌一邊升溫至 70°C，於 70°C反應 2 小時，獲得預聚物。繼而，添加乙二醇(EG； ethylene glycol)9.3g(0.15mol)，於 60°C反應 3 小時。將反應液冷卻至室溫，以固形物(聚胺基甲酸酯樹脂)濃度成為 25.0 質量%之方式利用溶媒 C-25(490g)稀釋，以無色透明溶液之形式獲得聚胺基甲酸酯樹脂溶液。利用前述同樣之方法測定所得之樹脂溶液之黏度及樹脂之數量平均分子量，表示於表 7。

**【0088】 實施例26至實施例36及比較例13至比較例18**

除了變更為表 7 至表 9 所記載之條件以外，其餘與實施例 25 同樣地進行實施例 26 至實施例 36 及比較例 13 至比較例 18 之聚胺基甲酸酯樹脂之合成。利用前述同樣之方法測定所得之各種樹脂溶液之黏度及樹脂之數量平均分子量，表示於表 7 至表 9。

**【0089】** 使用所得之聚胺基甲酸酯樹脂溶液，藉由下述方法製作塗膜。藉由前述同樣之拉伸試驗測定塗膜之拉伸強度(斷裂強度)及拉伸伸度(斷裂伸度)，表示於表7至表9。

**【0090】**

[透濕性試驗及耐水壓試驗]

使用所得之聚胺基甲酸酯樹脂溶液，利用輥襯刮刀塗佈機(roll-on-knife coater)以乾燥後之厚度成為 40 $\mu$ m 之方式塗佈於經實施撥水處理之尼絲紡(nylon taffeta)上，於水中凝固 2 分鐘。進而於 50 $^{\circ}$ C之溫水浸漬 3 分鐘進行洗淨，於 150 $^{\circ}$ C 進行 1 分鐘乾燥，藉此獲得具有聚胺基甲酸酯樹脂膜之透濕防水布料。使用所得之透濕防水布料，基於 JIS L-1099(A-1 法)測定透濕度，另外，基於 JIS L-1092 測定耐水壓。這些之測定結果表示於表 7 至表 9。

## 【0091】

[表 7]

			實施例											
			25		26		27		28		29		30	
聚胺基甲酸酯樹脂合成	原料 (莫耳比)	多元醇	PPG	0.5	PC	1.0	PPG	0.3	PEs	0.6	PPG	1.0	PEs	1.0
			PEs	0.5			PC	0.7	PC	0.4				
		二異氰酸酯	MDI	2.5	MDI	3.5	TDI	2.0	MDI	5.5	TDI	2.5	MDI	3.5
		鏈延長劑	EG	1.5	DB	2.6	EG	1.1	DB	4.4	EG	1.5	DB	2.6
	溶媒(質量%)		C-25		C-26		C-27		C-28		C-29		C-30	
			A-1	99	A-2	79	A-3	20	A-4	60	A-5	99.9999	A-6	10
			B-1	0.50	b1-2	0.80	A-4	50	b2-2	0.10	b3-3	0.0001	B-2	5
			b1-1	0.50	D-2	0.20	b3-1	0.10	D3-3	0.30			D-2	1
													D-4	4
		其他溶媒(質量%)			F-1	20	F-2	29.90	F-4	39.60			F-3	80
聚胺基甲酸酯樹脂溶液	外觀	無色、透明		無色、透明		無色、透明		無色、透明		無色、透明		無色、透明		
	固形物濃度(質量%)	25.0		25.0		25.0		25.0		25.0		25.0		
	聚胺基甲酸酯分子量(Mn)	120,000		135,800		140,600		130,200		165,000		126,000		
	黏度(Pa·s)	40.0		85.0		56.5		82.0		75.2		62.5		
	保管後黏度(Pa·s)	40.1		85.2		56.5		82.2		75.2		62.4		
	黏度變化率(%)	0.25		0.23		0.00		0.24		0.00		-0.16		
塗膜評價	拉伸強度(MPa)	20.5		30.2		28.7		27.5		24.2		26.4		
	拉伸伸度(%)	265		366		310		252		288		325		
	透濕度(g/m <sup>2</sup> ·24小時)	7,500		10,500		10,200		8,100		8,800		9,600		
	耐水壓(mmH <sub>2</sub> O)	7,800		11,000		11,800		8,800		8,600		9,900		

PPG：聚丙二醇(數量平均分子量 3000，二醇型)

PEs：聚酯多元醇(數量平均分子量 2000，二醇型，可樂麗(Kuraray)股份有限公司製造之 P-2010)

PC：聚碳酸酯二醇(數量平均分子量 2000，二醇型，可樂麗股份有限公司製造之 C-2090)

MDI：二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯

TDI：甲苯二異氰酸酯

EG：乙二醇

BD：1,4-丁二醇

【0092】

[表 8]

			實施例											
			31		32		33		34		35		36	
聚胺基甲酸酯樹脂合成	原料 (莫耳比)	多元醇	PPG	1.0	PC	1.0	PEs	1.0	PEs	0.8	PPG	0.1	PC	1.0
		二異氰酸酯	MDI	2.2	MDI	2.5	TDI	2.0	MDI	1.5	MDI	2.1	TDI	2.5
		鏈延長劑	DB	1.2	EG	1.6	EG	1.1	DB	1.4	EG	1.2	EG	1.6
	溶媒(質量%)	C-31		C-32		C-33		C-34		C-35		C-36		
		A-7	30	A-8	40	A-9	50	A-9	70	A-11	80	A-12	90	
		b2-1	0.20	b2-3	0.08	b3-2	1	b3-4	0.05	b2-3	0.01	b3-4	3	
		D-4	1.00	D-2	0.10	D-5	0.10	D-3	0.15	b3-3	0.01	D-3	1	
				D-5	0.30							D-4	2	
	其他溶媒(質量%)	F-5	50	F-6	59.52	F-7	48.90	F-8	29.8	F-9	19.98	F-10	5	
		F-12	18.8											
聚胺基甲酸酯樹脂溶液	外觀		無色、透明		無色、透明		無色、透明		無色、透明		無色、透明			
	固形物濃度(質量%)		25.0		25.0		25.0		25.0		25.0			
	聚胺基甲酸酯分子量(Mn)		135,000		144,000		162,000		138,000		150,000			
	黏度(Pa·s)		43.6		55.2		64.8		58.8		75.6			
	保管後黏度(Pa·s)		43.6		55.3		64.7		58.8		75.7			
	黏度變化率(%)		0.00		0.23		-0.18		0.00		0.13			
塗膜評價	拉伸強度(MPa)		22.6		33.4		36.8		29.6		28.2			
	拉伸伸度(%)		215		280		266		282		316			

透濕度(g/m <sup>2</sup> ·24小時)	8,200	9,800	12,400	7,900	10,400	12,200
耐水壓(mmH <sub>2</sub> O)	8,100	9,200	12,000	8,000	10,600	11,900

PPG：聚丙二醇(數量平均分子量 3000，二醇型)

PEs：聚酯多元醇(數量平均分子量 2000，二醇型，可樂麗股份有限公司製造之 P-2010)

PC：聚碳酸酯二醇(數量平均分子量 2000，二醇型，可樂麗股份有限公司製造之 C-2090)

MDI：二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯

TDI：甲苯二異氰酸酯

EG：乙二醇

BD：1,4-丁二醇

【0093】

[表 9]

			比較例											
			13		14		15		16		17		18	
聚胺基甲酸酯樹脂合成	原料 (莫耳比)	多元醇	PPG	1.0	PC	1.0	PEs	1.0	PPG	0.5	PPG	0.5	PC	1.0
		二異氰酸酯	MDI	2.5	MDI	2.5	TDI	2.5	MDI	2.5	MDI	2.5	MDI	2.5
		鏈延長劑	EG	1.6	DB	1.6	EG	1.6	DB	1.6	EG	1.5	DB	1.6
	溶媒(質量%)		A-1	100			A-3	9.50			A-1	50		
					B-1	1	b2-1	0.50	b2-2	2			B-2	1
									D-2	10			D-4	1
	其他溶媒(質量%)				F-1	99	F-3	90	F-5	70	F-7	50	F-4	98
								F-10	18					
聚胺基甲酸酯樹脂溶液	外觀		黃色、渾濁		黃色、有結塊		黃色、渾濁		黃色、渾濁		黃色、渾濁		黃色、有結塊	
	固形物濃度(質量%)		25.0		25.0		25.0		25.0		25.0		25.0	
	聚胺基甲酸酯分子量(Mn)		20,000		8,400		360,000		5,600		650,000		260,800	
	黏度(Pa·s)		10.2		4.5		225.6		8.4		177.5		125.0	
	保管後黏度(Pa·s)		2.8		1.6		黏度增加，無法測定		82.2		黏度增加，無法測定		黏度增加，無法測定	
	黏度變化率(%)		-72.50		-64.40				878.57					

塗膜 評價	拉伸強度(MPa)	12.2	10.5	*1	7.5	*1	*1
	拉伸伸度(%)	84	136	*1	22	*1	*1
	透濕度(g/m <sup>2</sup> ·24小時)	2,600	1,500	*1	1,100	*1	*1
	耐水壓(mmH <sub>2</sub> O)	2,800	1,800	*1	1,300	*1	*1

PPG：聚丙二醇(數量平均分子量 3000，二醇型)

PEs：聚酯多元醇(數量平均分子量 2000，二醇型，可樂麗股份有限公司製造之 P-2010)

PC：聚碳酸酯二醇(數量平均分子量 2000，二醇型，可樂麗股份有限公司製造之 C-2090)

MDI：二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯

TDI：甲苯二異氰酸酯

EG：乙二醇

BD：1,4-丁二醇

\*1：因無法形成塗膜，故而無法進行評價實驗。

【0094】如由表7至表9所示之結果得知，作為本發明之實施形態之樹脂合成用溶媒(C)藉由含有醯胺系溶媒(A)及反應促進劑(B)，而能夠使多元醇與二異氰酸酯之反應穩定地進行，且所得之聚胺基甲酸酯樹脂之分子量高，能夠製造高透明性、無色之聚胺基甲酸酯樹脂溶液。另外，所得之聚胺基甲酸酯樹脂溶液之黏度之經時變化率極低，能夠應對長期之儲存或運輸。進而，藉由使用這些聚胺基甲酸酯樹脂溶液塗佈於脫模紙或塑膠片材上，而能夠獲得高強度及高伸度之塗膜，藉由塗佈於尼絲紡上，而能夠製造兼具透濕性與耐水性之透濕防水布料等耐水性製品。本發明之效果係由作為樹脂合成用溶媒(C)之構成成分的醯胺系溶媒(A)之優異溶解力、與反應促進劑(B)對反應之促進的協同效果所得，

係並非僅醃胺系溶媒(A)或是反應促進劑(B)與其他溶媒之組合的情況下所能獲得。另外，由本發明所得之聚胺基甲酸酯樹脂係具有優異耐水性，故而藉由分散於水，而能夠製造各種聚胺基甲酸酯分散液(PUDs)。

**【0095】 實施例37至實施例46(潤滑塗料)及比較例19至比較例24**

使用實施例 1 至實施例 24 及比較例 1 至比較例 12 中所得之各種清漆(聚醃亞胺前驅物溶液、聚醃胺醃亞胺前驅物溶液)，與表 10 及表 11 所示之固體潤滑劑、添加劑混合，以固形物濃度成為 15 質量%之方式藉由用於各清漆之溶媒加以稀釋，製備潤滑塗料。使用所製備之潤滑塗料，利用下述方法評價塗料性、塗裝性，結果表示於表 10。另外，藉由下述方法由潤滑塗料製作潤滑塗膜，評價耐磨耗性、密接性，結果表示於表 10 及表 11。再者，表中，「MoS<sub>2</sub>」表示二硫化鉬(住礦潤滑劑公司製造，Molypowder PS，密度 4.8g/cm<sup>3</sup>)，「PTFE」表示聚四氟乙烯(中央硝子(Central Glass)公司製造，Cefral Lube)，「石墨」表示鱗片狀石墨 W-5(伊藤石墨工業公司製造，密度 2.2g/cm<sup>3</sup>)，「環氧樹脂」表示酚醛清漆型環氧樹脂(油化殼牌公司製造，EPIKOTE 152)。

**【0096】**

[塗料性]

針對所製備之潤滑塗料，藉由目視來確認固體潤滑劑之分散狀態、及樹脂清漆(聚醃亞胺清漆、聚醃胺醃亞胺清漆)有無凝聚，按以下之基準進行評價。

◎：於混合過程及製備後之潤滑塗料中未見凝聚物，樹脂清漆溶解而為均質(實用水準)。

○：於混合過程中雖然固體潤滑劑未均勻分散，但最終潤滑塗料中無凝聚物，清漆樹脂溶解而為均質(實用水準)。

x：混合過程或製備後之潤滑塗料中之清漆樹脂因凝聚而引起膠化。

**【0097】**

[塗裝性]

使用所製備之潤滑塗料，藉由噴霧塗裝法於 SUS316 圓盤(直徑 100mm，厚度 5mm)之表面塗裝厚度 10 $\mu$ m 之被膜。藉由目視來確認塗裝面之狀態，按以下基準進行評價。

○：塗裝面均勻而良好(實用水準)。

x：塗裝面不均勻，有凹凸及不均一。

**【0098】**

[滑動特性(耐磨耗性)]

使用所製備之潤滑塗料，以塗膜之厚度成為 10 $\mu$ m 之方式噴霧塗裝於經預熱至 90°C之 SUS316 圓盤(直徑 100mm，厚度 5mm)之表面。然後，於 100°C乾燥 10 分鐘，於 200°C乾燥 10 分鐘，進而於 400°C加熱 1 小時，獲得塗膜試片，以鋼球(SUJ2)作為對象材料進行往返滑動磨耗試驗。滑動試驗條件設為 15mm/s 且 100 循環。滑動試驗後，測定塗膜之磨耗深度，按以下之基準進行評價。

◎：消耗最大之部分之磨耗深度為 3 $\mu$ m 以下(實用水準)。

○：消耗最大之部分之磨耗深度為超過 3 $\mu$ m 至 5 $\mu$ m 以下(實用水準)。

△：消耗最大之部分之磨耗深度為超過 5 $\mu$ m 至 7 $\mu$ m 以下(實用水準)。

x：消耗最大之部分之磨耗深度為 7 $\mu$ m 以上。

**【0099】**

[密接性]

將所製備之潤滑塗料以塗膜之厚度成為 10 $\mu$ m 之方式固定塗裝條件而噴霧塗裝於 SUS316 板(直徑 50mm×50mm，厚度 5mm)之表面。將塗裝面於 100°C 乾燥 10 分鐘，於 200°C 乾燥 10 分鐘，進而於 400°C 加熱 1 小時而形成塗膜。按照 JIS-K5600 於塗膜製作 100 個 1mm 之棋盤格，藉由膠帶進行剝離試驗。對剩餘棋盤格之個數進行計數，按下述基準評價密接性。

◎：100 個未剝離

○：95 個至 99 個未剝離

△：70 個至 94 個未剝離

×：0 個至 69 個未剝離

### 【0100】

[表 10]

		實施例									
		37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
樹脂 清漆	種類	實施 例 2	實施 例 3	實施 例 4	實施 例 5	實施 例 13	實施 例 14	實施 例 15	實施 例 16	實施 例 20	實施 例 22
	質量份	65	70	70	70	65	70	70	65	70	70
固體 潤滑劑	種類	MoS <sub>2</sub>	PTFE	石墨	MoS <sub>2</sub>	PTFE	石墨	MoS <sub>2</sub>	PTFE	石墨	MoS <sub>2</sub>
	質量份	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
添加劑	種類	環氧 樹脂				環氧 樹脂			環氧 樹脂		
	質量份	5				5			5		
潤滑 塗料	塗料性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	塗裝性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
潤滑 塗膜	耐磨耗性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	密接性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

### 【0101】

[表 11]

	比較例					
	19	20	21	22	23	24

樹脂清漆	種類	比較例 2	比較例 3	比較例 5	比較例 6	比較例 8	比較例 10
	質量份	65	70	70	70	65	70
固體 潤滑劑	種類	MoS <sub>2</sub>	PTFE	石墨	MoS <sub>2</sub>	PTFE	石墨
	質量份	30	30	30	30	30	30
添加劑	種類	環氧 樹脂				環氧 樹脂	
	質量份	5				5	
潤滑塗料	塗料性	×	×	×	×	×	×
	塗裝性	×	×	×	×	×	×
潤滑塗膜	耐磨耗性	×	△	×	×	×	△
	密接性	×	×	△	×	×	×

**【0102】 實施例47至實施例52(接著劑)及比較例25至比較例28**

使用桌上塗敷機(塗佈機 TC-1，三井電氣精機股份有限公司製造)，利用刮棒塗佈機(RDS 公司製造之#15)將實施例 1 至實施例 24 及比較例 1 至比較例 12 中所得之各種清漆(聚醯亞胺前驅物溶液、聚醯胺醯亞胺前驅物溶液)以乾燥後之厚度成為 35 $\mu$ m 之方式塗佈於聚醯亞胺膜(杜邦(Dupont)公司製造，Kapton ENS，縱×橫×厚度=200mm×300mm×25 $\mu$ m)的單面，於 100°C 進行 10 分鐘乾燥，於 200°C 進行 10 分鐘乾燥，製成接著劑層厚度 35 $\mu$ m 之覆蓋層膜(cover lay film)。將所得之覆蓋層膜(接著劑層側)放置於表面的防銹金屬層經去除之銅箔上(聚醯亞胺膜／接著劑層／銅箔)，以溫度 400°C、壓力 1MPa、時間 1 分鐘之條件壓製，然後利用烘箱以溫度 400°C、時間 24 小時之條件進行加熱，獲得聚醯亞胺膜／接著劑層／銅箔之三層構成之積層體。

**【0103】 準備將聚醯亞胺覆銅積層板(新日鐵化學公司製造，Espanex MC18-25-00FRM)進行電路加工而形成有配線寬／配線間隔(L／S)=1mm／1mm之電路的印刷基板，將上述覆蓋層膜(接著劑層側)放置於印刷基板之電路面(聚醯亞胺膜／接著劑層／印刷基板／接著劑層／聚醯亞胺膜)，以溫度400°C、**

壓力1MPa、時間1分鐘之條件進行壓製，然後利用烘箱以溫度400°C、時間24小時之條件進行加熱，獲得具備覆蓋層膜之配線基板(聚醯亞胺膜／接著劑層／印刷基板／接著劑層／聚醯亞胺膜之五層構成之積層體)。

【0104】 藉由下述方法測定所得之積層體之接著強度，按下述基準進行評價，結果表示於表12。另外，利用下述方法對所得之配線基板之焊料耐熱性(乾燥及耐濕)進行評價，結果表示於表12。

【0105】

[接著強度]

將積層體切出成寬度 10mm、長度 100mm 之試片，使用拉伸試驗機(東洋精機公司製造，Strograph-M1)，於 180°方向以 50mm/分鐘之速度撕下聚醯亞胺膜及銅箔，將剝離強度作為接著強度，按下述基準進行評價。

◎：0.35kN/m 以上

○：0.2kN/m 以上至未達 0.35kN/m

×：未達 0.2kN/m

【0106】

[焊料耐熱性(乾燥)]

將所得之配線基板於溫度 105°C、相對濕度 50%之恆溫恆濕槽放置 1 小時後，於經加熱之焊料浴中浸漬 10 秒鐘，觀察接著狀態，確認有無發泡、鼓起、剝離等不良情況，按下述基準進行評價。

○：即便焊料浴溫度為 300°C亦無發泡、鼓起、剝離等不良情況。

×：焊料浴溫度未達 300°C便有發泡、鼓起、剝離等不良情況。

【0107】

## [焊料耐熱性(耐濕)]

將所得之配線基板於溫度 85°C、相對濕度 85%之恆溫恆濕槽放置 24 小時後，於經加熱之焊料浴中浸漬 10 秒鐘，觀察接著狀態，確認有無發泡、鼓起、剝離等不良情況。

○：即便焊料浴溫度為 280°C亦無發泡、鼓起、剝離等不良情況。

×：焊料浴溫度未達 280°C便有發泡、鼓起、剝離等不良情況。

## 【0108】

[表 12]

		實施例						比較例			
		47	48	49	50	51	52	25	26	27	28
樹脂清漆	種類	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 13	實施例 14	實施例 15	比較例 2	比較例 3	比較例 6	比較例 8
積層體	接著強度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×
配線基板	焊料耐熱性(乾燥)	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
	焊料耐熱性(耐濕)	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

## 【0109】 實施例53至實施例58(感光性樹脂)及比較例29至比較例32

將實施例 1 至實施例 12 及比較例 1 至比較例 6 中所得之各種清漆(聚醯亞胺前驅物溶液)以固形物成為 10g 之方式計量，添加  $\alpha,\alpha,\alpha'$ -三(4-羥基苯基)-1-乙基-4-異丙基苯之 1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯(東洋合成工業公司製造，TS150-A)1.6g 作為醌二疊氮化合物、WPAG-567(富士膜和光純藥公司製造)0.42g 作為光酸產生劑，獲得感光性聚醯亞胺前驅物組成物。將所得之感光性聚醯亞胺前驅物組成物以預焙後之膜厚成為 14 $\mu\text{m}$  至 16 $\mu\text{m}$  之方式塗佈於 6 吋之矽晶圓上，使用加熱板(東京威力科創(Tokyo Electron)公司製造之塗佈顯影裝置 Mark-7)於 120°C 進行 2 分

鐘預焙，獲得感光性樹脂膜。繼而，於曝光機(GCA 公司製造之 i 射線步進機 DSW-8000)設置圖案經切斷之倍縮光罩(reticle)，以 365nm 之強度使曝光時間變化，利用水銀燈之 i 射線(365nm)將所得之感光性樹脂膜進行曝光。使用東京威力科創公司製造之 Mark-7 之顯影裝置，以 50 轉將氫氧化四甲基銨之 2.38%水溶液噴霧至曝光後之膜 10 秒鐘。然後，以 0 轉靜置 40 秒鐘，再次噴霧 10 秒鐘，靜置 40 秒鐘之後，以 400 轉利用水進行淋洗處理，以 3000 轉用乾 10 秒鐘，獲得顯影後之感光性樹脂膜。對顯影後之感光性樹脂膜使用光洋熱系統(Koyo Thermo Systems)公司製造之惰性烘箱 INH-21CD，於氮氣流下(氧濃度 20ppm 以下)於 140°C進行 30 分鐘熱處理，然後以 1 小時升溫至 350°C並於 350°C進行 1 小時熱處理，製作固化膜。

【0110】藉由下述方法評價所得之感光性聚醯亞胺前驅物組成物之保存穩定性、圖案加工中之敏感度及解析度、加熱處理前後之膜厚之收縮率、及固化膜之接著特性，結果表示於表13。

【0111】

[保存穩定性]

算出製備感光性聚醯亞胺前驅物組成物後迅速進行圖案加工之情況的最適曝光時間、與於 23°C放置兩週後進行圖案加工之情況的最適曝光時間之差之絕對值，按下述基準進行評價。

◎：差之絕對值為 100msec 以下

○：差之絕對值為超過 100msec 至 200msec 以下

×：差之絕對值超過 200msec

【0112】

## [敏感度]

求出於曝光及顯影後，50 $\mu\text{m}$  之線與間隙圖案(line and space pattern)(1L/1S) 形成一比一之寬度的曝光時間(最適曝光時間)，按下述基準進行評價。最適曝光時間越短，則敏感度越高。

◎：最適曝光時間為 700msec 以下

○：最適曝光時間為超過 700msec 至 800msec 以下

×：最適曝光時間超過 800msec

## 【0113】

## [解析度]

測定於曝光及顯影後，最適曝光時間之最小圖案尺寸，按下述基準進行評價。最小圖案尺寸越小，則解析度越高。

◎：最小圖案尺寸為 5 $\mu\text{m}$  以下

○：最小圖案尺寸為超過 5 $\mu\text{m}$  至 10 $\mu\text{m}$  以下

×：最小圖案尺寸超過 10 $\mu\text{m}$

## 【0114】

## [收縮率]

使用大日本網屏製造(Dainippon Screen Mfg)公司製造之 Lambda Ace STM-602，測定顯影後之感光性樹脂膜之膜厚(折射率 1.629)及固化膜之膜厚(折射率 1.773)，按照以下之算式算出膜厚之收縮率，按下述基準進行評價。

收縮率(%)=(顯影後之膜厚－固化後之膜厚) $\div$ 顯影後之膜厚 $\times$ 100

◎：收縮率為 25%以下

○：收縮率為超過 25%至 30%以下

×：收縮率超過 30%

**【0115】**

[接著特性]

將感光性聚醯亞胺前驅物組成物以預焙後之膜厚成為 10 $\mu\text{m}$  之方式塗佈於矽基板上，使用加熱板(東京威力科創公司製造之塗佈顯影裝置 Mark-7)於 120 $^{\circ}\text{C}$  進行 2 分鐘預焙。然後，於空氣氛圍下於 170 $^{\circ}\text{C}$  進行 30 分鐘加熱處理，於 350 $^{\circ}\text{C}$  進行 1 小時加熱處理，獲得聚醯亞胺膜。將聚醯亞胺膜以 121 $^{\circ}\text{C}$ 、2 個大氣壓之飽和條件進行 400 小時之高壓蒸煮試驗(PCT；pressure cooker test)處理後，製作 100 個 2mm 之棋盤格，藉由膠帶進行剝離試驗。對剝落之棋盤格之個數進行計數，按下述基準評價接著特性。

○：剝落個數未達 30

×：剝落個數為 30 以上

**【0116】**

[表 13]

		實施例						比較例			
		53	54	55	56	57	58	29	30	31	32
聚醯亞胺 清漆	種類	實施 例 2	實施 例 3	實施 例 5	實施 例 7	實施 例 8	實施 例 10	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 5
感光性聚 醯亞胺 前驅物組 成物	保存 穩定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×
圖案 加工性	敏感度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×
	解析度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×
固化膜	收縮率(%)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×
	接著特性	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

**【0117】** 實施例59至實施例64(油墨組成物)及比較例33至比較例36

將實施例 1 至實施例 24 及比較例 1 至比較例 12 中所得之各種清漆(聚醯亞胺前驅物溶液、聚醯胺醯亞胺前驅物溶液)直接用作油墨組成物，藉由下述方法評價印刷(塗佈、乾燥)後之翹曲、耐溶劑性、耐鍍敷性、難燃性及印刷性，表示於表 14。

**【0118】****[翹曲]**

將各種清漆以乾燥後之膜厚成為 10 $\mu$ m 之方式塗佈於縱 $\times$ 橫 $\times$ 厚度 = 50mm $\times$ 50mm $\times$ 13 $\mu$ m 之銅箔上。然後，利用烘箱以溫度 400 $^{\circ}$ C、時間 30 分鐘之條件進行加熱乾燥，獲得於銅箔(基材)上積層有聚醯亞胺樹脂層或聚醯胺醯亞胺樹脂層之積層體。求出該積層體的四角之翹曲量之平均值，按下述基準進行評價。

◎：翹曲量之平均值為 1mm 以下

○：翹曲量之平均值為超過 1mm 至 2mm 以下

×：翹曲量之平均值超過 2mm

**【0119】****[耐溶劑性試驗]**

將上述(翹曲)試驗中所得之積層體(基材：銅箔)分別於室溫於表 14 所示之溶媒浸漬 5 分鐘，藉由目視來觀察表面(樹脂層)之狀態，按下述基準進行評價。

◎：未變化

○：於表面的一部分可見毛糙或溶解

×：溶解

**【0120】**

## [耐鍍敷性]

按以下所示之步驟對上述(翹曲)試驗中所得的積層體(基材：銅箔)分別實施無電解鍍金處理，獲得試驗體。具體而言，將積層體依序浸漬於各步驟之槽後，進行乾燥。目視觀察所得之試驗體之表面狀態，按下述基準進行評價。

## (無電解鍍金處理步驟)

脫脂處理(酸性脫脂=酸處理)、水洗、軟蝕刻、水洗、除膠渣處理(desmear treatment)、氯化鈹觸媒化、鍍鎳(硝酸鎳)、鍍金(金氰化鉀(gold potassium cyanide))、水洗、乾燥。

## (評價基準)

◎：無變化

○：於端部附近有損傷

x：表面附著有粒狀鍍敷物

## 【0121】

## [難燃性]

將各種清漆以乾燥後之膜厚成為 10 $\mu$ m 之方式塗佈於聚醯亞胺膜(東麗杜邦(Toray Dupont)公司製造，Kapton 100H、厚度 25 $\mu$ m)上。然後，利用烘箱以溫度 400°C、時間 30 分鐘之條件進行加熱乾燥，獲得於聚醯亞胺膜(基材)上積層有聚醯亞胺樹脂層或聚醯胺醯亞胺樹脂層之積層體(基材：聚醯亞胺膜)。針對所得之積層體，依據 UL94 膜材料之垂直燃燒性試驗(VTM；Vertical Testing of Thin Materials)，按下述燃燒性分類來評價難燃性。

◎：V-0

○：V-1

x : V-2

## 【0122】

[印刷性]

將各種清漆於聚醯亞胺膜(東麗杜邦公司製造，Kapton 100H，厚度 25 $\mu$ m)上，隔著厚度 100 $\mu$ m 之不銹鋼製金屬遮罩來印刷線寬 500 $\mu$ m、間隙 500 $\mu$ m 之線與間隙之圖案。具體而言，利用下述方法進行印刷：於聚醯亞胺膜上載置金屬遮罩並密接，於該金屬遮罩上將各種清漆擴展開，利用氟樹脂製抹刀於金屬遮罩之開口部填充液體後，刮去多餘液體，緩緩去除金屬遮罩。印刷後，迅速於濕度約 100%、溫度 50 $^{\circ}$ C 之恆溫恆濕槽保持 8 分鐘，進而利用烘箱以溫度 400 $^{\circ}$ C、時間 30 分鐘之條件進行加熱，獲得於聚醯亞胺膜(基材)上積層有厚度 15 $\mu$ m 至 20 $\mu$ m 之聚醯亞胺樹脂層或聚醯胺醯亞胺樹脂層之積層體(基材：聚醯亞胺膜)。按下述基準評價所得之積層體之印刷性。

- ◎：圖案並無滲色或泛白。
- ：雖能夠辨識圖案，但稍有滲色或泛白。
- x：有無法確認圖案之程度之滲色或泛白。

## 【0123】

[表 14]

		實施例						比較例				
		59	60	61	62	63	64	33	34	35	36	
樹脂清漆	種類	實施例 2	實施例 3	實施例 8	實施例 13	實施例 14	實施例 15	比較例 1	比較例 6	比較例 8	比較例 9	
積層體(基材:銅箔)	翹曲	◎	◎	◎	◎	◎	◎	x	x	x	x	
	耐溶劑性	乙醇	◎	◎	◎	◎	◎	◎	x	x	x	x
		丙酮	◎	◎	◎	◎	◎	◎	x	x	x	x
		10% $H_2SO_4$	◎	◎	◎	◎	◎	◎	x	x	x	x
		10%HCl	◎	◎	◎	◎	◎	◎	x	x	x	x

	10%NaOH	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×
	耐鍍敷性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×
積層 體(基 材:聚 醯亞 胺膜)	難燃性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×
	印刷性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×

【0124】如由表10至表14所示之實施例及比較例之結果得知，使用作為本發明之實施形態的含有醯胺系溶媒(A)及反應促進劑(B)之樹脂合成用溶媒(C)所合成的聚醯亞胺前驅物及聚醯胺醯亞胺前驅物係具有高分子量，並且可獲得低黏度、高透明性及高穩定性的這些之前驅物溶液(樹脂清漆)。此種樹脂清漆可作為各種黏合劑樹脂而適宜地用作潤滑塗膜(潤滑塗料)、接著劑、感光性樹脂、油墨組成物。

[產業可利用性]

【0125】如以上所說明，作為本發明之實施形態的樹脂合成用溶媒(C)係含有醯胺系溶媒(A)及反應促進劑(B)，可適宜地用於合成聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚酯醯亞胺、這些任一者之前驅物及／或由選自這些中之兩種以上之前驅物所構成的聚醯亞胺系共聚物、以及聚胺基甲酸酯樹脂。使用作為本發明之實施形態的樹脂合成用溶媒所製造之聚醯亞胺清漆、聚醯胺醯亞胺清漆、聚胺基甲酸酯樹脂清漆等樹脂清漆係適宜用作各種用途之黏合劑樹脂，而且藉由成形加工所得之聚醯亞胺膜顯示優異之物性，可適宜地用作半導體元件之表面保護膜或層間絕緣膜、有機EL(electroluminescence；電致發光)元件之絕緣層或間隔件層、薄膜電晶體基板之平坦化膜、有機電晶體之絕緣膜、可撓性印刷基板、可撓性之器件用基板或液晶顯示器用基板、有機EL顯示器用基板、電子紙用基板、薄膜太陽能電池用基板等的受光器件之基板等，進而可適宜地用作鋰離子

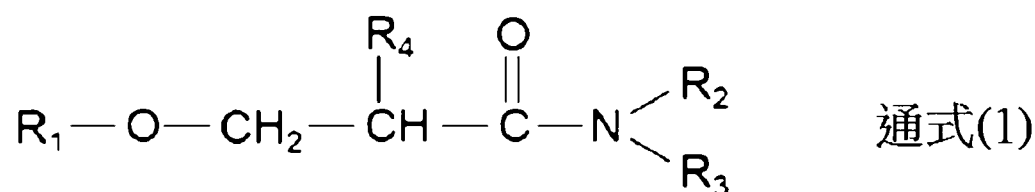
二次電池之電極用黏合劑、半導體用接著劑等。另外，使用作為本發明之實施形態的樹脂合成用溶媒所製造之聚醯亞胺前驅物係對可溶性聚醯亞胺具有優異溶解性，故而適宜用於製造液晶配向劑。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種樹脂合成用溶媒(C)，係含有10質量%至99.9999質量%之醯胺系溶媒(A)、0.0001質量%至5質量%之反應促進劑(B)、以及穩定劑(D)及／或0.001質量%至20質量%之離子性液體，前述反應促進劑(B)為分子內具有一個以上之三級胺基的脂肪族或芳香族三級胺化合物，前述穩定劑(D)為分子中具有活性氫之化合物；前述穩定劑(D)之含量相對於前述反應促進劑(B)之總體量為10質量%至500質量%。

【請求項2】 如請求項1所記載之樹脂合成用溶媒(C)，其中醯胺系溶媒(A)為通式(1)所示之烷氧基-N-取代丙醯胺；

[化1]

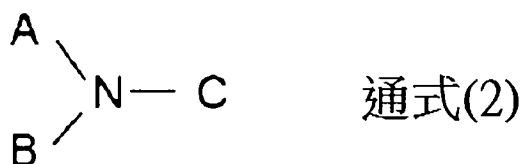


通式(1)中， $R_1$ 至 $R_3$ 分別獨立地表示碳數1至22之直鏈狀烷基、碳數3至22之支鏈狀烷基、碳數2至22之烷基醚基、碳數3至22之脂環式烴基以及碳數6至22之芳香族烴基， $R_4$ 表示氫原子或甲基；另外，包含下述情況： $R_2$ 與 $R_3$ 分別獨立地為氫原子但摒除同時為氫原子之情形，或者與攜載前述 $R_2$ 及 $R_3$ 的氮原子一起形成飽和5員環至7員環，前述環包含具氧原子之環。

【請求項3】 如請求項1或2所記載之樹脂合成用溶媒(C)，其中反應促進劑(B)為通式(2)所示之脂肪族或芳香族三級胺化合物，於分子內具有一個以上之三級胺基，進而於分子內具有選自醚基、酯基及醯胺基中的一種以上之官能基；

通式(2)中，A、B及C分別獨立地表示碳數1至22之直鏈狀烷基、碳數3至22之支鏈狀之烷基或烷基醚基、烷基酯基、烷基醯胺基、碳數3至22之脂環式烴基以及碳數6至22之芳香族烴基、通式(3)所表示之具醚基之取代基、通式(4)所表示之具酯基之取代基、通式(5)所表示之具醯胺基之取代基；通式(3)至通式(5)中之 $R_5$ 、 $R_7$ 及 $R_9$ 分別表示碳數1至22之直鏈狀伸烷基、碳數3至22支鏈狀之伸烷基或伸烷基醚基、碳數3至22之脂環式烴基以及碳數6至22之芳香族烴基； $R_6$ 、 $R_8$ 、 $R_{10}$ 及 $R_{11}$ 表示碳數1至22之直鏈狀烷基、碳數3至22之支鏈狀之烷基或烷基醚基、烷基酯基、烷基醯胺基、碳數3至22之脂環式烴基以及碳數6至22之芳香族烴基；另外， $R_{10}$ 與 $R_{11}$ 亦可分別獨立地為氫原子， $R_{10}$ 與 $R_{11}$ 亦可與攜載前述 $R_{10}$ 及 $R_{11}$ 的氮原子一起形成飽和5員環至7員環，前述環包含具氧原子之環；

[化 2]



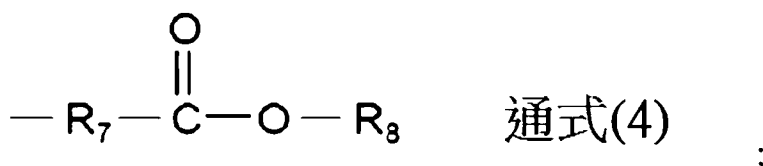
;

[化 3]



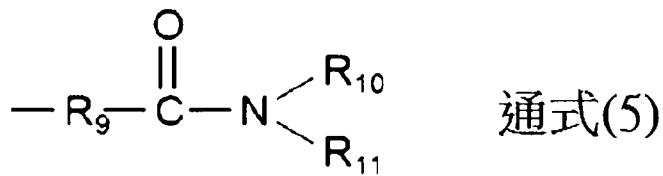
;

[化 4]



;

[化 5]



【請求項4】如請求項1或2所記載之樹脂合成用溶媒(C)，係用於合成聚醯亞胺前驅物、聚醯胺醯亞胺前驅物、聚酯醯亞胺前驅物、聚醚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚酯醯亞胺樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、由選自前述各種前驅物中的任意兩種以上所構成之聚醯亞胺系共聚樹脂、聚醯胺樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚酯樹脂、聚丙烯酸樹脂、氟樹脂。

【請求項5】一種聚醯亞胺前驅物的製造方法，係使用如請求項1至4中任一項所記載之樹脂合成用溶媒(C)，將酸二酐與二胺及／或二異氰酸酯混合並加以聚合。

【請求項6】一種聚醯胺醯亞胺前驅物的製造方法，係使用如請求項1至4中任一項所記載之樹脂合成用溶媒(C)，將酸二酐與二胺及／或二異氰酸酯混合並加以聚合。

【請求項7】一種聚醯亞胺的製造方法，係將如請求項5所記載之聚醯亞胺前驅物進行加熱醯亞胺化。

【請求項8】一種聚醯胺醯亞胺的製造方法，係將如請求項6所記載之聚醯胺醯亞胺前驅物進行加熱醯亞胺化。

【請求項9】一種聚胺基甲酸酯的製造方法，係使用如請求項1至4中任一項所記載之樹脂合成用溶媒(C)，將多元醇與二異氰酸酯混合並加以聚合。

【請求項10】一種聚胺基甲酸酯分散液的製造方法，係將如請求項9所記載之聚胺基甲酸酯分散於水。

【請求項11】 一種聚胺基甲酸酯分散液，係含有如請求項 1 至 4 中任一項所記載之樹脂合成用溶媒(C)。

【請求項12】 一種樹脂清漆，係選自聚醯亞胺清漆、聚醯胺醯亞胺清漆、聚酯醯亞胺清漆、聚醚醯亞胺清漆、聚胺基甲酸酯樹脂清漆、聚醯胺樹脂清漆、聚丙烯酸樹脂清漆、氟樹脂清漆中的任一種，含有如請求項 1 至 4 中任一項所記載之樹脂合成用溶媒(C)。

【請求項13】 一種黏合劑樹脂，係含有：如請求項 1 至 4 中任一項所記載之樹脂合成用溶媒(C)；以及選自聚醯亞胺清漆、聚醯胺醯亞胺清漆、聚酯醯亞胺清漆、聚醚醯亞胺清漆、聚胺基甲酸酯樹脂清漆、聚醯胺樹脂清漆、聚丙烯酸樹脂清漆、氟樹脂清漆中的任一種以上之樹脂清漆。

【請求項14】 一種油墨組成物，係含有：如請求項 1 至 4 中任一項所記載之樹脂合成用溶媒(C)；以及選自聚醯亞胺清漆、聚醯胺醯亞胺清漆、聚酯醯亞胺清漆、聚醚醯亞胺清漆、聚胺基甲酸酯樹脂清漆、聚醯胺樹脂清漆、聚丙烯酸樹脂清漆、氟樹脂清漆中的任一種以上之樹脂清漆。

【請求項15】 一種感光性樹脂組成物，係含有：如請求項 1 至 4 中任一項所記載之樹脂合成用溶媒(C)；以及選自聚醯亞胺清漆、聚醯胺醯亞胺清漆、聚酯醯亞胺清漆、聚醚醯亞胺清漆、聚胺基甲酸酯樹脂清漆、聚醯胺樹脂清漆、聚丙烯酸樹脂清漆、氟樹脂清漆中的任一種以上之樹脂清漆。

【請求項16】 一種接著劑樹脂組成物，係含有：如請求項 1 至 4 中任一項所記載之樹脂合成用溶媒(C)；以及選自聚醯亞胺清漆、聚醯胺醯亞胺清漆、聚酯醯亞胺清漆、聚醚醯亞胺清漆、聚胺基甲酸酯樹脂清漆、聚醯胺樹脂清漆、聚丙烯酸樹脂清漆、氟樹脂清漆中的任一種以上之樹脂清漆。

【請求項17】 一種潤滑塗膜用樹脂組成物，係含有：如請求項 1 至 4 中任一項所記載之樹脂合成用溶媒(C)；以及選自聚醯亞胺清漆、聚醯胺醯亞胺清漆、聚酯醯亞胺清漆、聚醚醯亞胺清漆、聚胺基甲酸酯樹脂清漆、聚醯胺樹脂清漆、聚丙烯酸樹脂清漆、氟樹脂清漆中的任一種以上之樹脂清漆。

【請求項18】 一種耐熱性塗料，係含有：如請求項 1 至 4 中任一項所記載之樹脂合成用溶媒(C)；以及選自聚醯亞胺清漆、聚醯胺醯亞胺清漆、聚酯醯亞胺清漆、聚醚醯亞胺清漆、氟樹脂清漆中的任一種以上之樹脂清漆。

【請求項19】 一種聚醯亞胺膜之製造方法，係將含有如請求項 1 至 4 中任一項所記載之樹脂合成用溶媒(C)、以及聚醯亞胺清漆或聚醯亞胺樹脂溶液之塗敷液於基材上形成塗膜後，藉由階段性熱處理進行醯亞胺化；前述聚醯亞胺清漆為聚醯亞胺前驅物溶液或經局部醯亞胺化之聚醯亞胺前驅物溶液；前述聚醯亞胺樹脂溶液為可溶性聚醯亞胺樹脂之溶液。