



(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 I804465 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：106114415

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 01 日

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

C08L79/08 (2006.01)

(30)優先權：2016/05/02 日本

2016-092590

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司(日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

(72)發明人：安孫子洋平 ABIKO, YOHEI (JP)；末永修也 SUENAGA, SHUYA (JP)；關口慎司 SEKIGUCHI, SHINJI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

TW 201506061A

CN 101627074A

期刊 Mi Hie Yi et al., "SOLUBLE AND COLORLESS POLYIMIDES FROM ALLCYCLIC DIAMINES", J.M.S.-PURE APPL. CHEM., Vol.35, No.12, October 1998, pages 2009-2022 .

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：1 共 51 頁

(54)名稱

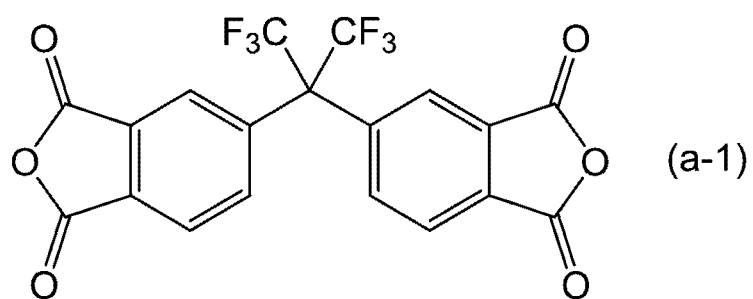
聚醯亞胺樹脂、聚醯亞胺樹脂組成物及聚醯亞胺薄膜

(57)摘要

本發明係關於一種聚醯亞胺樹脂，具有來自四羧酸二酐之構成單元 A、及來自二胺之構成單元 B，構成單元 A 含有來自 4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐之構成單元(A-1)，構成單元 B 含有來自脂肪族二胺之構成單元，並關於含有該聚醯亞胺樹脂與無機微粒之聚醯亞胺樹脂組成物、及含有該聚醯亞胺樹脂或該聚醯亞胺樹脂組成物之聚醯亞胺薄膜，係提供可形成除了耐熱性、無色透明性尚兼具低吸水性之薄膜之聚醯亞胺樹脂、聚醯亞胺樹脂組成物及聚醯亞胺薄膜。

The present invention relates to a polyimide resin having a structural unit A derived from a tetracarboxylic dianhydride and a structural unit B derived from a diamine, wherein the structural unit A includes a structural unit (A-1) derived from 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride and the structural unit B includes a structural unit derived from an aliphatic diamine, and also relates to a polyimide resin composition containing the polyimide resin and inorganic microparticles, and a polyimide film containing the polyimide resin or the polyimide resin composition. The invention provides a polyimide resin, a polyimide resin composition and a polyimide film capable of forming a film having good heat resistance and colorless transparency, as well as low moisture absorption.

特徵化學式：





I804465

【發明摘要】

【中文發明名稱】 聚醯亞胺樹脂、聚醯亞胺樹脂組成物及聚醯亞胺薄膜

【英文發明名稱】 POLYIMIDE RESIN, POLYIMIDE RESIN
COMPOSITION, AND POLYIMIDE FILM

【中文】

本發明係關於一種聚醯亞胺樹脂，具有來自四羧酸二酐之構成單元A、及來自二胺之構成單元B，構成單元A含有來自4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐之構成單元(A-1)，構成單元B含有來自脂肪族二胺之構成單元，並關於含有該聚醯亞胺樹脂與無機微粒之聚醯亞胺樹脂組成物、及含有該聚醯亞胺樹脂或該聚醯亞胺樹脂組成物之聚醯亞胺薄膜，係提供可形成除了耐熱性、無色透明性尚兼具低吸水性之薄膜之聚醯亞胺樹脂、聚醯亞胺樹脂組成物及聚醯亞胺薄膜。

【英文】

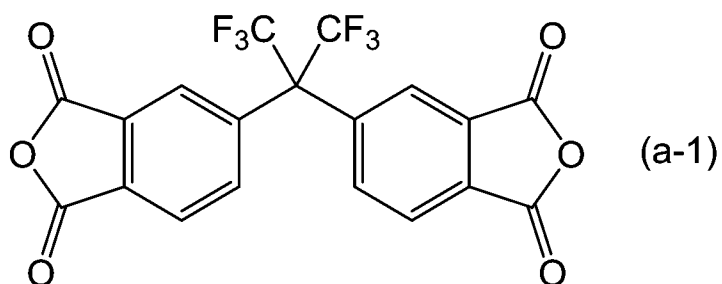
The present invention relates to a polyimide resin having a structural unit A derived from a tetracarboxylic dianhydride and a structural unit B derived from a diamine, wherein the structural unit A includes a structural unit (A-1) derived from 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride and the structural unit B includes a structural unit derived from an aliphatic diamine, and also relates to a polyimide resin composition containing the polyimide resin and inorganic microparticles, and a polyimide film containing the polyimide resin or the polyimide resin composition. The invention provides a polyimide resin, a polyimide resin composition and a polyimide film capable of forming a film having good heat resistance and colorless transparency, as well as low moisture absorption.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 聚醯亞胺樹脂、聚醯亞胺樹脂組成物及聚醯亞胺薄膜

【英文發明名稱】 POLYIMIDE RESIN, POLYIMIDE RESIN
COMPOSITION, AND POLYIMIDE FILM

【技術領域】

【0001】

本發明係關於聚醯亞胺樹脂、聚醯亞胺樹脂組成物、及含有該聚醯亞胺樹脂或該聚醯亞胺樹脂組成物之聚醯亞胺薄膜。

【先前技術】

【0002】

一般而言，聚醯亞胺樹脂係由芳香族四羧酸酐與芳香族二胺獲得，因為分子之剛直性、共振安定化、強化學鍵結，具有優良的耐熱性、耐藥品性、機械物性、電特性，所以廣泛使用在成形材料、複合材料、電氣・電子零件、光學材料、顯示器、航太等領域。

但是以往的聚醯亞胺樹脂，多為吸水率高者，且於薄層的用途會有吸濕尺寸安定性不佳的等問題。

【0003】

在此，專利文獻1揭示使用含有酯基之芳香族四羧酸二酐製得之聚醯亞胺樹脂呈現低吸水率。

專利文獻2揭示使用具有構成芳香族二胺化合物之芳香環介隔單鍵及醯胺鍵連結而成的結構且單鍵、醯胺鍵及胺基於對位鍵結而得的芳香族二胺化合物製得的聚醯亞胺樹脂呈現低吸水率。

又，對於以聚醯亞胺樹脂作為材料之薄膜要求比以前更高的透明性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]國際公開第2008／091011號

[專利文獻2]日本特開2010-180292號公報

【發明內容】

【0005】

(發明欲解決之課題)

但是專利文獻1及2揭示之聚醯亞胺樹脂，難以兼顧耐熱性、無色透明性、低吸水性。

亦即，本發明欲解決之課題係提供可形成除了耐熱性、無色透明性，尚兼顧低吸水性之薄膜之聚醯亞胺樹脂、聚醯亞胺樹脂組成物、及含有該聚醯亞胺樹脂或該聚醯亞胺樹脂組成物之聚醯亞胺薄膜。

(解決課題之方式)

【0006】

發明人們等努力研究，結果發現以特定構成單元構成之聚醯亞胺樹脂、及含有該聚醯亞胺樹脂之聚醯亞胺樹脂組成物，可以形成耐熱性、無色透明性、低吸水性優異之薄膜。基於該等見解，達成本發明。亦即本發明係關於下列[1]～[3]。

[1] 一種聚醯亞胺樹脂，具有來自四羧酸二酐之構成單元A、及來自二胺之構成單元B，

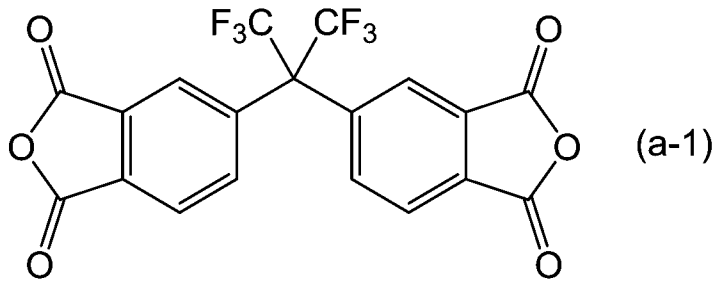
構成單元A含有來自下式(a-1)表示之化合物之構成單元(A-1)，

第 2 頁，共 45 頁(發明說明書)

構成單元B含有來自脂肪族二胺之構成單元；

【0007】

[化1]



[2] 一種聚醯亞胺樹脂組成物，包含前述聚醯亞胺樹脂與無機微粒。

[3] 一種聚醯亞胺薄膜，包含前述聚醯亞胺樹脂或前述聚醯亞胺樹脂組成物。

(發明之效果)

【0008】

依照本發明，可以提供能形成除了耐熱性、無色透明性，尚兼顧低吸水性之薄膜之聚醯亞胺樹脂、聚醯亞胺樹脂組成物、及含有該聚醯亞胺樹脂或該聚醯亞胺樹脂組成物之聚醯亞胺薄膜。

【圖式簡單說明】

【0009】

圖1(a)~(b)係顯示測定聚醯亞胺薄膜之變形回復率之方法之概念圖。

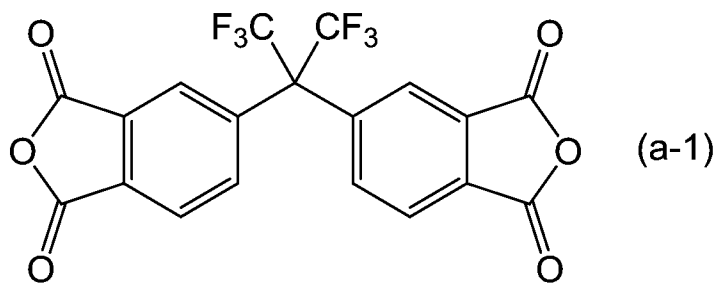
【實施方式】

【0010】

本發明之聚醯亞胺樹脂具有來自四羧酸二酐之構成單元A、及來自二胺之構成單元B，構成單元A含有來自下式(a-1)表示之化合物之構成單元(A-1)，構成單元B含有來自脂肪族二胺之構成單元。

【0011】

[化2]



【0012】

又，本發明中，“脂肪族二胺”代表胺基直接鍵結在脂肪族基之二胺，其結構之一部分也可以含有脂肪族基、脂環族基、芳香族基、其他取代基，也可以具有選自由羧基、羥基及羰基構成之群組中之至少一種官能基。“脂環族二胺”，代表胺基直接鍵結在脂環族基之二胺，其結構之一部分也可以含有脂肪族基、脂環族基、芳香族基、其他取代基，也可以具有選自由羧基、羥基及羰基構成之群組中之至少一種官能基。“芳香族二胺”，係表示胺基直接鍵結於芳香族環之二胺，其結構之一部分也可以含有脂肪族基、脂環族基、芳香族基、其他取代基。例如：1,3-或1,4-雙(胺基甲基)環己烷、及間亞二甲苯二胺，因為胺基係直接鍵結於脂肪族基(亞甲基)，故係脂肪族二胺。

以下針對本發明之聚醯亞胺樹脂說明。

【0013】

[構成單元A]

本發明之聚醯亞胺中含有的構成單元A，係來自四羧酸二酐之構成單元。四羧酸二酐可單獨使用或將2種以上組合使用。

構成單元A含有來自上式(a-1)表示之化合物之構成單元(A-1)。構成單元A藉由含有構成單元(A-1)，低吸水性、透明性改善，且變形回復率變得良好。在此，

本發明中之變形回復率，係如圖1所示，代表1片薄膜從彎折狀態回復到原本狀態的程度，係依實施例記載的方法測定。

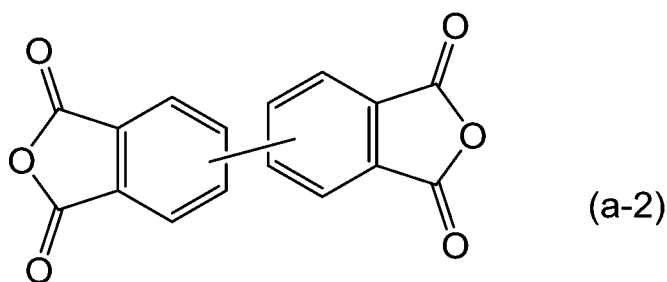
構成單元(A-1)相對於構成單元A之比例較佳為30～100莫耳%，更佳為40～100莫耳%，又更佳為50～100莫耳%，更佳為60～100莫耳%，又更佳為80～100莫耳%。

【0014】

構成單元A，考量耐熱性、機械物性(彈性模數)、耐有機溶劑性之觀點，也可以含有來自下式(a-2)表示之化合物之構成單元(A-2)。

【0015】

[化3]



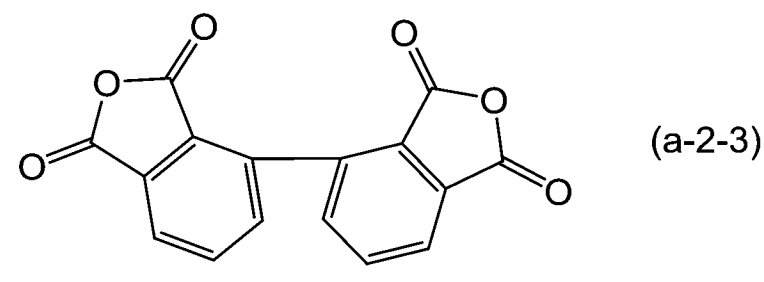
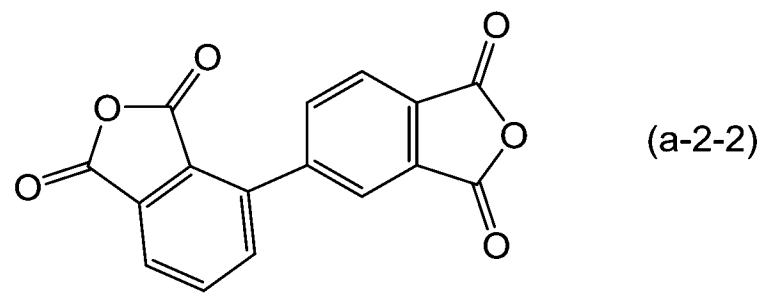
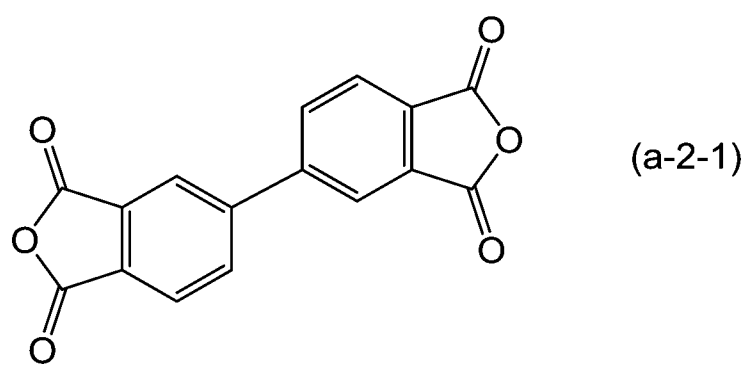
【0016】

就式(a-2)表示之化合物而言，可以列舉下式(a-2-1)表示之3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(s-BPDA)、下式(a-2-2)表示之2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐(a-BPDA)、下式(a-2-3)表示之2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐(i-BPDA)，其中下式(a-2-1)表示之3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐為較佳。式(a-2)表示之化合物可單獨使用或將2種以上組合使用。

s-BPDA，於考量耐有機溶劑性之觀點，為較理想，a-BPDA及i-BPDA，於考量耐熱性、溶液加工性之觀點，為較理想。

【0017】

[化4]



【0018】

構成單元(A-2)相對於構成單元A之比例，考量低吸水性、透明性、變形回復率之觀點，為70莫耳%以下較理想，60莫耳%以下更佳，50莫耳%以下又更佳，40莫耳%以下更理想，20莫耳%以下又更理想。

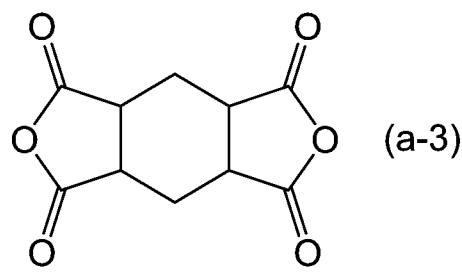
構成單元A含有構成單元(A-2)時，構成單元(A-1)與構成單元(A-2)之莫耳比，考量低吸水性、透明性之觀點，30：70～99：1較理想，40：60～95：5更佳，40：60～90：10又更佳，50：50～85：15更理想，50：50～80：20又更理想。

【0019】

構成單元A，考量無色透明性、耐熱性之觀點，也可以含有來自下式(a-3)表示之化合物之構成單元(A-3)。

【0020】

[化5]



【0021】

構成單元(A-3)相對於構成單元A之比例，考量低吸水性、耐有機溶劑性、變形回復率之觀點，40莫耳%以下較理想，30莫耳%以下更佳，20莫耳%以下更理想。

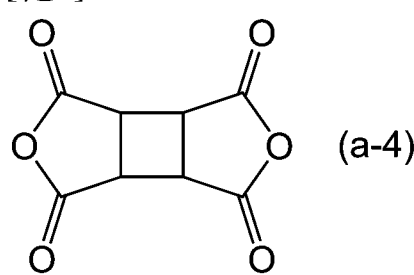
構成單元A含有構成單元(A-3)時，構成單元(A-1)與構成單元(A-3)之莫耳比，考量低吸水性、耐有機溶劑性、變形回復率之觀點，為60：40～99：1較理想，70：30～95：5更佳，80：20～90：10更理想。

【0022】

構成單元A，考量無色透明性、耐熱性之觀點，也可以含有來自下式(a-4)表示之化合物之構成單元(A-4)。

【0023】

[化6]



【0024】

構成單元(A-4)相對於構成單元A之比例，考量低吸水性、耐有機溶劑性、變形回復率之觀點，為60莫耳%以下較理想，50莫耳%以下更佳，40莫耳%以下又更佳、20莫耳%以下又更理想。

構成單元A含有構成單元(A-4)時，構成單元(A-1)與構成單元(A-4)之莫耳比，考量低吸水性之觀點，為40：60～99：1較理想，50：50～95：5更佳，40：60～90：10更理想、80：20～90：10又更理想。

【0025】

作為構成本發明之聚醯亞胺樹脂之構成單元A，含有選自於由構成單元(A-2)～(A-4)構成之群組中之至少一者時，相對於構成單元A，構成單元(A-2)～(A-4)之合計所佔比例，考量低吸水性、透明性、變形回復率或機械強度(拉伸彈性模數、拉伸強度)之觀點，較佳為70莫耳%以下，更佳為60莫耳%以下，又更佳為50莫耳%以下。

相對於構成之本發明之聚醯亞胺樹脂之構成單元A，構成單元(A-1)～(A-4)之合計所佔之比例，考量低吸水性、透明性、變形回復率之觀點，較佳為70～100莫耳%，更佳為85～100莫耳%，又更佳為99～100莫耳%，更佳為100莫耳%。

【0026】

本發明之聚醯亞胺樹脂，在無損本發明效果之範圍內，在構成單元A中，也可以含有來自上式(a-1)～(a-4)表示之化合物以外之四羧酸二酐之構成單元作為上述構成單元(A-1)～(A-4)以外之構成單元。

上式(a-1)～(a-4)以外之四羧酸二酐可以列舉1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-環戊烷四羧酸二酐、雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、二環己基四羧酸二酐或該等之位置異構物、苯均四酸酐、2,3,5,6-甲苯四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐等。它們可單獨使用或組合使用2種以上。

【0027】

[構成單元B]

本發明之聚醯亞胺中含有的構成單元B係來自二胺之構成單元。該二胺可單獨使用或將2種以上組合使用。

本發明之聚醯亞胺中含有的構成單元B，含有來自脂肪族二胺之構成單元，較佳為含有具脂環族基之來自二胺之構成單元。藉由含有該構成單元，低吸水性、耐有機溶劑性、透明性改善且變形回復率變得良好。

在此，“脂環族基”，係具有碳原子鍵結成環狀之結構之2價脂肪族烴基。具有脂環族基之二胺可列舉後述脂環族二胺、其結構之一部分具有脂環族基之脂肪族二胺等。

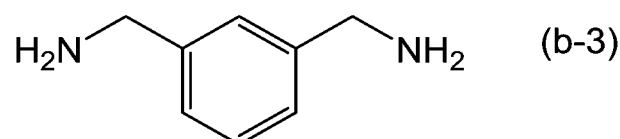
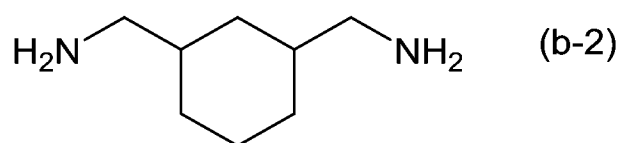
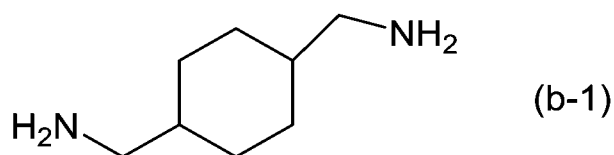
脂肪族二胺之碳數較佳為2～15，更佳為4～12，又更佳為6～8。

具有脂環族基之二胺之碳數較佳為4～15，更佳為6～12，又更佳為6～8。

【0028】

來自脂肪族二胺之構成單元宜為選自於由來自下式(b-1)表示之化合物之構成單元(B-1)、來自下式(b-2)之構成單元(B-2)、及來自下式(b-3)表示之化合物之構成單元(B-3)構成之群組中之至少1種較佳。前述構成單元B藉由含有選自於由構成單元(B-1)及(B-2)構成之群組中之至少1種，低吸水性、耐有機溶劑性、透明性改善，且變形回復率變得良好。前述構成單元B藉由具有構成單元(B-3)，低吸水性、機械物性(彈性模數)、透明性改善且變形回復率變得良好。

【0029】**[化7]**



【0030】

式(b-1)及式(b-2)表示之化合物之順式：反式比，考量耐有機溶劑性、耐熱性之觀點，各為0：100～100：0較理想，0：100～80：20更佳，0.1：99.9～70：30又更佳，0.5：99.5～60：40更理想，1：99～20：80又更理想。

【0031】

聚醯亞胺樹脂之構成單元B中之來自脂肪族二胺之構成單元之合計所佔比例，考量低吸水性、耐有機溶劑性、變形回復率、透明性之觀點，10～100莫耳%較理想，20～100莫耳%更佳，20～90莫耳%又更佳，40～80莫耳%更理想，50～80莫耳%又更理想。

來自脂肪族二胺之構成單元中之構成單元(B-1)、(B-2)及(B-3)之合計所佔比例，考量低吸水性、耐有機溶劑性、變形回復率、透明性之觀點，60莫耳%以上較理想，80莫耳%以上更佳，90莫耳%以上又更佳，100莫耳%又更理想。

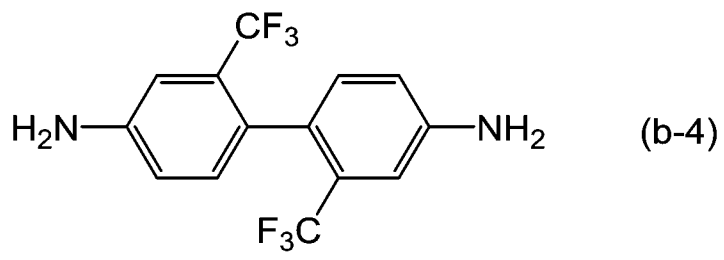
【0032】

本發明之聚醯亞胺樹脂在無損本發明效果之範圍內，於構成單元B中也可以含有脂肪族二胺以外之來自二胺之構成單元。

該脂肪族二胺以外之二胺可列舉後述芳香族二胺。例如：構成單元B，考量耐熱性、機械物性之觀點，宜含有來自下式(b-4)表示之化合物之構成單元(B-4)較佳。

【0033】

[化8]



【0034】

構成單元(B-4)相對於構成單元B之比例，考量低吸水性、耐有機溶劑性、變形回復率之觀點，為90莫耳%以下較理想，80莫耳%以下更佳，50莫耳%以下更理想。又，構成單元(B-4)相對於構成單元B之比例，考量耐熱性、機械物性之觀點，為10莫耳%以上較理想，20莫耳%以上更理想。

構成單元B含有構成單元(B-4)時，來自脂肪族二胺之構成單元與構成單元(B-4)之莫耳比，考量低吸水性、耐有機溶劑性、變形回復率之觀點，10：90～99：1較理想，20：80～90：10更佳，40：60～85：15更理想。

相對於構成本發明之聚醯亞胺樹脂之構成單元B，來自脂肪族二胺之構成單元、及構成單元(B-4)之合計之含量較佳為70～100莫耳%，更佳為85～100莫耳%，又更佳為99～100莫耳%，較佳為100莫耳%。

【0035】

[構成單元A及構成單元B之組合]

構成單元(A-1)相對於構成單元A之比例超過90莫耳%且為100莫耳%以下時，就構成單元B之例而言，宜含有選自於由構成單元(B-1)及(B-3)構成之群組

中之至少一者與構成單元(B-4)較佳，含有構成單元(B-1)與構成單元(B-4)更佳。構成單元A及構成單元B藉由如前述組合，低吸水性改善，光線透過率、變形回復率變得良好。

前述組合例中，選自於由構成單元(B-1)及(B-3)構成之群組中之至少一者與構成單元(B-4)之莫耳比，考量低吸水性、光線透過率、變形回復率之觀點，為10：90～90：10較理想，15：85～85：15更佳，20：80～80：20更理想。

【0036】

構成單元(A-1)相對於構成單元A之比例為90莫耳%以下，較佳為40～90莫耳%，更佳為50～80莫耳%時，就構成單元(A-1)以外之構成單元A之例而言，宜含有選自於由構成單元(A-2)、(A-3)及(A-4)構成之群組中之至少一者較佳，含有選自於由構成單元(A-2)及(A-4)構成之群組中之至少一者更佳，含有構成單元(A-2)更理想。又，就構成單元B之例而言，宜含有選自於由構成單元(B-1)及(B-2)構成之群組中之至少一者較佳，含有選自於由構成單元(B-1)及(B-2)構成之群組中之至少一者與構成單元(B-4)更佳。構成單元A及構成單元B藉由如前述組合，除了低吸水性、耐有機溶劑性，光線透過率、變形回復率、機械強度(拉伸彈性模數、拉伸強度)亦變得良好。

前述組合例中，選自於由構成單元(B-1)及(B-2)構成之群組中之至少一者與構成單元(B-4)之莫耳比，考量低吸水性、光線透過率、耐有機溶劑性、變形回復率之觀點，為20：80～100：0較理想，30：70～95：5較理想，40：60～90：10更佳，50：50～80：20更理想。

【0037】

[聚醯亞胺樹脂之製造方法]

聚醯亞胺樹脂係藉由使二胺成分與四羧酸成分反應而獲得。

【0038】

四羧酸成分可列舉四羧酸或其衍生物。四羧酸成分可單獨使用或將2種以上組合使用。

四羧酸之衍生物可列舉該四羧酸之酐或烷酯。

就四羧酸之烷酯而言，烷基之碳數為1～3較佳，例如：四羧酸之二甲酯、二乙酯、及二丙酯。

四羧酸成分需為4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸或其衍生物，較佳為包括4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐[上式(a-1)]。

再者，四羧酸成分宜含有選自於由聯苯四羧酸及其衍生物、1,2,4,5-環己烷四羧酸及其衍生物、及1,2,3,4-環丁烷四羧酸及其衍生物構成之群組中之至少一者較佳，含有選自於由聯苯四羧酸二酐[上式(a-2)]、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐[上式(a-3)]、及1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐[上式(a-4)]構成之群組中之至少一者更佳，含有選自於由3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐[上式(a-2-1)]、及1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐[上式(a-4)]構成之群組中之至少一者更理想。

【0039】

作為上述以外之四羧酸成分，可列舉苯均四酸、2,3,5,6-甲苯四羧酸、1,4,5,8-萘四羧酸等芳香族四羧酸及它們的衍生物；1,2,4,5-環戊烷四羧酸、雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸、二環己基四羧酸或該等之位置異構物等含有脂環族烴基之四羧酸及它們的衍生物；1,2,3,4-丁烷四羧酸、1,2,3,4-戊烷四羧酸等或該等之位置異構物及它們的衍生物。它們可單獨使用或組合使用2種以上。

此四羧酸成分之使用量，相對於全部四羧酸成分，較佳為20莫耳%以下，更佳為10莫耳%以下，又更佳為1莫耳%以下，更佳為0莫耳%。

【0040】

二胺成分係以脂肪族二胺為必要。脂肪族二胺之碳數較佳為2～15，更佳為4～12，又更佳為6～8。

【0041】

前述脂肪族二胺，例如：乙二胺、六亞甲基二胺、聚乙二醇雙(3-胺基丙基)醚、聚丙二醇雙(3-胺基丙基)醚、1,3-雙(胺基甲基)環己烷、1,4-雙(胺基甲基)環己烷、對亞二甲苯二胺、間亞二甲苯二胺、矽氧烷二胺類等。它們可單獨使用或組合使用2種以上。

作為脂肪族二胺，宜含有選自於由1,3-雙(胺基甲基)環己烷[上式(b-2)]、1,4-雙(胺基甲基)環己烷[上式(b-1)]、間亞二甲苯二胺[上式(b-3)]、對亞二甲苯二胺等脂肪族二胺；異佛酮二胺、降莖烷二胺、雙(4-胺基環己基)甲烷、雙(4-胺基環己基)異亞丙基等脂環族二胺構成之群組中之至少一者較佳，含有選自於由1,3-雙(胺基甲基)環己烷、1,4-雙(胺基甲基)環己烷、及間亞二甲苯二胺構成之群組中之至少一者更佳，含有選自於由1,3-雙(胺基甲基)環己烷、及1,4-雙(胺基甲基)環己烷構成之群組中之至少一者更理想。

【0042】

前述式(b-1)、(b-2)及(b-3)表示之脂肪族二胺以外之脂肪族二胺之使用量，相對於全部二胺成分較佳為10莫耳%以下，更佳為5莫耳%以下，又更佳為1莫耳%以下，更佳為0莫耳%。

【0043】

二胺成分，就上述碳數4~15之脂肪族二胺以外之二胺而言，考量耐熱性、機械物性之觀點，也可含有芳香族二胺。

前述芳香族二胺，例如：2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺[上式(b-4)]、2,2'-二甲基聯苯胺、1,4-苯二胺、1,3-苯二胺、2,4-甲苯二胺、4,4'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯基甲烷、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、 α,α' -雙(4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯、 α,α' -雙(3-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、4,4'-二胺基二苯

基砒、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砒、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砒、2,6-二胺基萘、1,5-二胺基萘等。它們可單獨使用或組合使用2種以上。

該等之中，考量低吸水性、透明性之觀點，2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺較佳。

2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺以外之芳香族二胺之使用量，相對於全部二胺成分，較佳為20莫耳%以下，更佳為10莫耳%以下，又更佳為1莫耳%以下，更佳為0莫耳%。

【0044】

製造本發明之聚醯亞胺樹脂時，四羧酸成分與二胺成分之添加量比，相對於四羧酸成分1莫耳，二胺成分為0.9～1.1莫耳較佳。

【0045】

製造本發明之聚醯亞胺樹脂時，除了前述四羧酸成分、前述二胺成分以外，也可使用封端劑。封端劑宜為單元胺類或二羧酸類為較佳。就導入之封端劑之添加量而言，相對於四羧酸成分1莫耳宜為0.0001～0.1莫耳較理想，0.001～0.06莫耳更理想。單元胺類封端劑，例如：甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、苄胺、4-甲基苄胺、4-乙基苄胺、4-十二基苄胺、3-甲基苄胺、3-乙基苄胺、苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺等為較佳例。該等之中，苄胺、苯胺為較理想。二羧酸類封端劑宜為二羧酸類較理想，也可將其一部分閉環。例如：鄰苯二甲酸、鄰苯二甲酸酐、4-氯鄰苯二甲酸、四氯鄰苯二甲酸、2,3-二苯酮二羧酸、3,4-二苯酮二羧酸、環己烷-1,2-二羧酸、環戊烷-1,2-二羧酸、4-環己烯-1,2-二羧酸等為理想例。該等之中，鄰苯二甲酸、鄰苯二甲酸酐較理想。

【0046】

使前述四羧酸成分與二胺成分反應之方法無特殊限制，可使用公知之方法。

具體的反應方法可列舉：(1)將四羧酸成分、二胺成分、及反應溶劑添加到反應器，於室溫～80℃進行0.5～30小時攪拌，之後升溫並進行醯亞胺化反應之

方法、(2)將二胺成分及反應溶劑添加到反應器並使其溶解後，添加四羧酸成分，視需要於室溫 $\sim 80^{\circ}\text{C}$ 進行0.5 $\sim$ 30小時攪拌，之後升溫並進行醯亞胺化反應之方法、(3)將四羧酸成分、二胺成分、及反應溶劑添加到反應器，直即升溫並進行醯亞胺化反應之方法等。

【0047】

聚醯亞胺樹脂之製造中使用的反應溶劑，只要不妨礙醯亞胺化反應，能夠溶解生成之聚醯亞胺樹脂者即可。例如：非質子性溶劑、苯酚系溶劑、醚系溶劑、碳酸酯系溶劑等。

【0048】

非質子性溶劑之具體例可列舉N,N-二甲基異丁基醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基己內醯胺、1,3-二甲基咪唑啉酮、四甲基尿素等醯胺系溶劑、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯等內酯系溶劑、六甲基磷醯胺、六甲基磷三醯胺等含磷系醯胺系溶劑、二甲基砜、二甲基亞砜、環丁砜等含硫系溶劑、丙酮、環己酮、甲基環己烷等酮系溶劑、甲基吡啶、吡啶等胺系溶劑、乙酸(2-甲氧基-1-甲基乙酯)等酯系溶劑等。

【0049】

苯酚系溶劑之具體例可列舉苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、2,3-二甲酚、2,4-二甲酚、2,5-二甲酚、2,6-二甲酚、3,4-二甲酚、3,5-二甲酚等。

醚系溶劑之具體例可列舉1,2-二甲氧基乙烷、雙(2-甲氧基乙基)醚、1,2-雙(2-甲氧基乙氧基)乙烷、雙[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷等。

又，碳酸酯系溶劑之具體例可列舉碳酸二乙酯、碳酸甲基乙酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等。

上述反應溶劑之中，醯胺系溶劑或內酯系溶劑為較佳。又，上述反應溶劑可單獨使用或混用2種以上。

【0050】

醯亞胺化反應，宜使用迪安-斯塔克裝置等邊去除製造時生成之水邊進行反應較佳。藉由如此的操作，能使聚合度及醯亞胺化率更為上昇。

【0051】

上述醯亞胺化反應可使用公知之醯亞胺化觸媒。醯亞胺化觸媒可列舉鹼觸媒或酸觸媒。

鹼觸媒可列舉吡啶、喹啉、異喹啉、 α -甲基吡啶、 β -甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、咪唑、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺等有機鹼觸媒、氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鉀、碳酸鈉、碳酸氫鉀、碳酸氫鈉等無機鹼觸媒。

又，酸觸媒可列舉巴豆酸、丙烯酸、反式-3-己烯酸、桂皮酸、苯甲酸、甲基苯甲酸、氧基苯甲酸、對苯二甲酸、苯磺酸、對甲苯磺酸、萘磺酸等。上述醯亞胺化觸媒可單獨使用或組合使用2種以上。

上述之中，考量操作性之觀點，宜使用鹼觸媒較佳，使用有機鹼觸媒更佳，使用三乙胺更理想。

【0052】

使用上述觸媒時，醯亞胺化反應之溫度，考量反應率及抑制凝膠化等之觀點，較佳為120～250℃，更佳為160～190℃，又更佳為180～190℃。又，反應時間，宜自生成水開始餾出起0.5～10小時。

又，不使用觸媒時之醯亞胺化反應之溫度較佳為200～350℃。

【0053】

[聚醯亞胺樹脂／聚醯亞胺樹脂組成物]

本發明之聚醯亞胺樹脂之數量平均分子量，考量獲得之聚醯亞胺薄膜的機械強度之觀點，較佳為5,000~100,000。又，聚醯亞胺樹脂之數量平均分子量，可利用凝膠過濾層析等進行測定。

【0054】

本發明之聚醯亞胺樹脂組成物含有本發明之聚醯亞胺樹脂與無機微粒。前述組成物中藉由含有無機微粒，可無損本發明之聚醯亞胺樹脂擁有之耐熱性、無色透明性、低吸水性之特徵，而提升機械物性(彈性模數)。

無機微粒，例如宜為選自於由二氧化矽、氧化鈦、氧化鋁、氧化鋯、鈦酸鋇、氧化鉻、氧化鋅、氧化鎂、氧化鈾、氧化鐵、氧化銅及氧化錫構成之群組中之金屬氧化物微粒較理想，考量可無損本發明之聚醯亞胺樹脂擁有之耐熱性、無色透明性、低吸水性之特徵而提升機械物性(彈性模數)之觀點，氧化鋁更佳。

此等無機微粒可以單獨使用或組合使用2種以上。

【0055】

前述無機微粒，為了提高對於聚醯亞胺樹脂溶液之分散性，增進聚醯亞胺薄膜之透明性，也可視需要進行表面處理。其中，前述無機微粒宜經過矽烷偶聯劑等表面處理劑進行表面處理較佳。

矽烷偶聯劑可使用公知者，但考量和聚醯亞胺樹脂之親和性之觀點，宜為含有胺基之矽烷偶聯劑較佳。含有胺基之矽烷偶聯劑，例如：3-(2-胺基乙胺基)丙基二甲氧基甲基矽烷、3-(2-胺基乙胺基)丙基三甲氧基矽烷、3-(2-胺基乙胺基)丙基三乙氧基矽烷、3-(3-胺基丙胺基)丙基三乙氧基矽烷、3-(3-胺基丙胺基)丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基二乙氧基甲基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷等。它們可單獨使用或組合使用2種以上。

【0056】

無機微粒之利用矽烷偶聯劑所為之表面處理方法無特殊限制，可使用公知之方法。例如製備使無機微粒分散在有機溶劑等而得之分散液，於其中添加前述矽烷偶聯劑，於室溫 $\sim 80^{\circ}\text{C}$ 左右之溫度下進行數小時攪拌以進行。此時，也可添加少量水並促進處理反應。

【0057】

無機微粒之平均粒徑較佳為 $1\sim 500\text{nm}$ ，更佳為 $5\sim 300\text{nm}$ ，又更佳為 $5\sim 200\text{nm}$ 、更佳為 $5\sim 100\text{nm}$ ，又更佳為 $8\sim 70\text{nm}$ 之範圍。該平均粒徑若為 1nm 以上，則容易製備無機微粒，若為 500nm 以下，則透明性良好。又，該平均粒徑係一次粒子之平均粒徑。

【0058】

無機微粒之形狀不特別限定，可列舉球狀、板狀、鱗片狀、柱狀、或纖維狀等。其中，考量透明性、分散性之觀點，球狀較佳。

無機微粒為橢圓形狀、板狀、鱗片狀、柱狀、或纖維狀時，無機微粒之縱橫比は較佳為 $2\sim 700$ ，更佳為 $2\sim 500$ 。

無機微粒之平均粒徑及縱橫比例如可使用掃描型電子顯微鏡(SEM)或穿透型電子顯微鏡(TEM)觀察，由3處以上之測定值之平均求出。

【0059】

本發明之聚醯亞胺樹脂組成物之製造方法無特殊限制，可使用公知之方法。考量無機微粒之製備容易性、對於含聚醯亞胺樹脂之溶液之摻合容易性及分散性之觀點，例如製備無機微粒之分散液，將該分散液摻合在含有聚醯亞胺樹脂之溶液較佳。

無機微粒之分散液之分散介質無特殊限制，可使用水或有機溶劑中之任一者。有機溶劑可列舉甲醇、丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、二乙二醇、二丙二醇、乙二醇單丙醚等醇系溶劑；甲乙酮、甲基異丁

酮等酮系溶劑；甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶劑；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等醯胺系溶劑；乙酸乙酯、乙酸丁酯、 γ -丁內酯等酯系溶劑；四氫呋喃、1,4-二噁烷等醚系溶劑。該等之中，醇系溶劑或酮系溶劑為較佳。此等有機溶劑可單獨使用或混用2種以上。

【0060】

聚醯亞胺樹脂組成物中含有的前述無機微粒之含量，相對於聚醯亞胺樹脂100質量份較佳為10～60質量份，更佳為15～50質量份，又更佳為20～45質量份。前述無機微粒之含量若為10質量份以上，則機械物性(彈性模數)良好，若為60質量份以下，則無機微粒之分散性及製成聚醯亞胺薄膜時之透明性良好。

【0061】

本發明之聚醯亞胺樹脂及聚醯亞胺樹脂組成物中，可在無損本發明效果之範圍內，更混合各種添加劑。添加劑，例如：抗氧化劑、光安定劑、界面活性劑、阻燃劑、塑化劑、前述聚醯亞胺樹脂以外之高分子化合物等。

高分子化合物可列舉本發明之聚醯亞胺樹脂以外之聚醯亞胺、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚對苯二甲酸乙二醇酯等聚酯、聚醚砜、聚羧酸、聚縮醛、聚仲苯醚、聚砜、聚丁烯、聚丙烯、聚丙烯醯胺、聚氯乙烯等。

【0062】

含有本發明之聚醯亞胺樹脂或本發明之聚醯亞胺樹脂組成物之溶液之固體成分濃度，可因應形成後述聚醯亞胺薄膜時之作業性等而適當選擇，可藉由使本發明之聚醯亞胺樹脂之製造中使用的反應溶劑揮發而凝結、或藉由添加有機溶劑以調整含有本發明之聚醯亞胺樹脂或本發明之聚醯亞胺樹脂組成物之溶液之固體成分濃度、黏度。該有機溶劑只要是可溶解聚醯亞胺樹脂者即可，並無特殊限制。

含有本發明之聚醯亞胺樹脂或本發明之聚醯亞胺樹脂組成物之溶液之固體成分濃度宜為5~60質量%較理想，10~45質量%更理想。本發明之聚醯亞胺樹脂或本發明之聚醯亞胺樹脂組成物之黏度宜為1~200Pa·s較理想，5~150Pa·s更理想。

【0063】

[聚醯亞胺薄膜]

本發明之聚醯亞胺薄膜，特徵為含有本發明之聚醯亞胺樹脂或本發明之聚醯亞胺樹脂組成物，透明性及耐熱性優異，有低吸水性。本發明之聚醯亞胺薄膜，宜由本發明之聚醯亞胺樹脂或本發明之聚醯亞胺樹脂組成物之硬化物構成較佳。

本發明之聚醯亞胺薄膜之製作方法無特殊限制，可使用公知之方法。例如將含有本發明之聚醯亞胺樹脂或本發明之聚醯亞胺樹脂組成物之溶液、或將包含含有本發明之聚醯亞胺樹脂或本發明之聚醯亞胺樹脂組成物之溶液與既述之各種添加劑之溶液塗佈在玻璃板、金屬板、塑膠等平滑的支持體上，或成形為薄膜狀後，將該溶液中含有的有機溶劑等溶劑成分除去之方法等。

【0064】

含有前述聚醯亞胺樹脂之溶液，可為利用聚合法獲得之聚醯亞胺樹脂溶液本身。又，也可係對於前述聚醯亞胺樹脂溶液混合了前述例示之化合物中選出之至少1種作為溶解聚醯亞胺樹脂之溶劑者。藉由調整含有如上述聚醯亞胺樹脂或聚醯亞胺樹脂組成物之溶液之固體成分濃度、黏度，可以輕易地控制本發明之聚醯亞胺薄膜之厚度。

【0065】

也可在前述支持體之表面視需要塗佈脫模劑。就在前述支持體塗佈含有前述聚醯亞胺樹脂或前述聚醯亞胺樹脂組成物之溶液後，進行加熱而使溶劑成分

蒸發之方法而言，宜為以下之方法較佳。亦即，於120℃以下之溫度使溶劑蒸發而製得自支持性薄膜後，將該自支持性薄膜從支持體剝離，並將該自支持性薄膜之端部固定，於使用之溶劑成分之沸點以上350℃以下之溫度乾燥，而製造聚醯亞胺薄膜較佳。又，宜於氮氣環境下乾燥較佳。乾燥氣體環境之壓力為減壓、常壓、加壓中之任一者皆可。

【0066】

本發明之聚醯亞胺薄膜之厚度可因應用途等適當選擇，較佳為1～250μm，更佳為5～100μm，又更佳為10～80μm之範圍。厚度藉由為1～250μm，可作為自立膜方式而實際使用。

本發明中，可成為厚度80μm之全光線透射率較佳為85%以上，更佳為88%以上，又更佳為89%以上，為90%以上之聚醯亞胺薄膜。

本發明中，可製成黃色指數(YI值)較佳為3.5以下，更佳為3.0以下，又更佳為2.9以下，再更佳為2.6以下之聚醯亞胺薄膜。

本發明中，可製成吸水率較佳為1.4%以下，更佳為1.2%以下，又更佳為1.0%以下，再更佳為0.95%以下之聚醯亞胺薄膜。

本發明中，可製得玻璃轉移溫度為較佳為200℃以上，更佳為220℃以上，又更佳為235℃以上，再更佳為250℃以上之聚醯亞胺薄膜。

聚醯亞胺薄膜之全光線透射率、YI值、吸水率及玻璃轉移溫度，具體而言可依實施例記載的方法進行測定。

【0067】

含有本發明之聚醯亞胺樹脂或本發明之聚醯亞胺樹脂組成物之聚醯亞胺薄膜，適合使用作為彩色濾光片、可撓性顯示器、半導體零件、光學構件等各種構件用之薄膜。

[實施例]

【0068】

以下依實施例對於本發明具體說明。但本發明並不受限於該等實施例。

本實施例中，固體成分濃度及薄膜厚度依下列方式求出。

(1)固體成分濃度：

聚醯亞胺樹脂之固體成分濃度之測定，係以AS ONE(股)公司製之小型電爐MMF-1將試樣以 $300^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ 的條件加熱，從加熱前後之試樣重量差算出。

(2)薄膜厚度：

薄膜厚度之測定係使用MITUTOYO(股)公司製之測微器測定。

【0069】

下列實施例及比較例獲得之聚醯亞胺薄膜之物性，係依以下所示之方法測定。

(1)於波長400nm及450nm之光線透射率

使用島津製作所(股)公司製紫外可見近紅外分光光度計「UV-3100PC」測定。

【0070】

(2)拉伸彈性模數、拉伸強度

測定係依循ASTM-882-88，使用東洋精機(股)公司製拉伸試驗機「Strograph VC-1」進行。

【0071】

(3)全光線透射率、YI值

測定係依循JIS K7361-1，使用日本電色工業(股)公司製色彩・濁度同時測定器「COH400」進行。

【0072】

(4)玻璃轉移溫度

測定係使用SII Technology(股)公司製之差示掃描熱量計裝置(DSC6200)，以升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之條件進行DSC測定，並求玻璃轉移溫度(T_g)。

【0073】**(5)吸水率**

依JIS K7209求出。

將 $50\text{mm}\times 50\text{mm}$ 之聚醯亞胺薄膜於 50°C 乾燥24小時後，於乾燥箱內回到室溫，於 23°C 、濕度60%之環境下測定重量(W_0)。然後將此薄膜於 23°C 之蒸餾水浸漬24小時，擦掉表面的水分後，測定1分鐘後之重量(W_1)。依下式算出吸水率。

$$\text{吸水率}(\%) = [(W_1 - W_0) / W_0] \times 100$$

【0074】**(6)變形回復率**

如圖1(a)所示，將裁成 10mm 寬 $\times 100\text{mm}$ 長的聚醯亞胺薄膜1以治具固定於 $R=3\text{mm}$ ，於 60°C 、90%RH條件下靜置240小時。之後於 23°C 、50%RH取走治具，靜置2小時後，測定圖1(b)所示之角度 θ 以評價測定薄膜之回復。又，測定的角度越小，代表變形回復率越優良，數值較小者為較佳。

【0075】**(7)耐有機溶劑性**

在 50mL 的三角燒瓶中裝入N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)，並裝入聚醯亞胺薄膜使其成為 $1\text{mg}/\text{mL}$ ，以磁攪拌子攪拌24小時，評價耐有機溶劑性。聚醯亞胺薄膜未溶解時評為“A”，聚醯亞胺薄膜未溶解但膨潤時評為“B”，聚醯亞胺薄膜溶解時評為“C”。

【0076】**[實施例1]**

於配備不銹鋼製半月型攪拌葉片、氮氣導入管、已安裝冷卻管之迪安-斯塔克裝置、溫度計、玻璃製端帽之300mL之5口圓底燒瓶中，裝入作為二胺成分之1,4-雙(胺基甲基)環己烷(三菱瓦斯化學(股)公司製，以下記載為1,4-BAC：反式比85%)8.016g(0.056莫耳)及2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(和歌山精化工業(股)公司製)4.512g(0.014莫耳)、作為有機溶劑之 γ -丁內酯(三菱化學(股)公司製)49.72g、作為醯亞胺化觸媒之三乙胺(關東化學(股)公司製)0.356g，於系內溫度70℃、氮氣環境下以轉速200rpm攪拌，獲得溶液。於其中一次添加作為四羧酸成分之4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐(大金(股)公司製)31.295g(0.070莫耳)與係有機溶劑之 γ -丁內酯(三菱化學(股)公司製)12.43g後，以加熱包加熱，費時約20分鐘，將反應系內溫度提高到190℃。捕集餾去之成分，邊配合黏度上昇邊調整轉速，並將反應系內溫度保持在190℃而進行2小時回流，以獲得聚醯亞胺溶液。之後，反應系內溫度冷卻到120℃後隨即添加N,N-二甲基乙醯胺(三菱瓦斯化學(股)公司製)103.59g，再攪拌約3小時，進行均勻化，獲得固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺樹脂溶液(A)。

【0077】

然後將聚醯亞胺樹脂溶液(A)塗佈在玻璃基板上，於60℃保持30分鐘，於100℃保持1小時，使溶劑揮發，以獲得有自支持性之無色透明的一次乾燥薄膜，進一步將該薄膜固定在不銹鋼框，於280℃在氮氣環境下乾燥2小時，以去除溶劑，獲得厚度56 μ m之薄膜。利用獲得之薄膜之FT-IR分析，確認原料峰部之消失及出現了來自醯亞胺骨架之峰部。此聚醯亞胺薄膜之拉伸彈性模數為2.6GPa，拉伸強度為127MPa，全光線透射率為91.6%，透射率@400nm為87.0%，透射率@450nm為90.0%，YI值為2.6，T_g為227℃，吸水率為0.8%，變形回復率為20°，不溶於DMAc(1mg/mL)。

【0078】

[實施例2]

於配備不銹鋼製半月型攪拌葉片、氮氣導入管、已安裝冷卻管之迪安-斯塔克裝置、溫度計、玻璃製端帽之300mL之5口圓底燒瓶中，裝入作為二胺成分之1,4-雙(胺基甲基)環己烷(三菱瓦斯化學(股)公司製，反式比85%)5.010g(0.035莫耳)及2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(和歌山精化工業(股)公司製)11.280g(0.035莫耳)、作為有機溶劑之 γ -丁內酯(三菱化學(股)公司製)54.22g、作為醯亞胺化觸媒之三乙胺(關東化學(股)公司製)0.356g，於系內溫度70℃、氮氣環境下，以轉速200rpm攪拌，獲得溶液。於其中一次添加作為四羧酸成分之4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐(大金(股)公司製)31.295g(0.070莫耳)與係有機溶劑之 γ -丁內酯(三菱化學(股)公司製)13.55g後，以加熱包加熱，費時約20分鐘將反應系內溫度升高到190℃。捕集溜去的成分，邊配合黏度上昇調整轉速，邊保持反應系內溫度於190℃並進行2小時回流，以獲得聚醯亞胺溶液。之後將反應系內溫度冷卻到120℃，添加N,N-二甲基乙醯胺(三菱瓦斯化學(股)公司製)112.95g，再攪拌約3小時，進行均勻化，獲得固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺樹脂溶液(B)。

【0079】

然後將聚醯亞胺樹脂溶液(B)塗佈在玻璃基板上，於60℃保持30分鐘，於100℃保持1小時，使溶劑揮發，獲得有自支持性之無色透明的一次乾燥薄膜，進而將該薄膜固定於不銹鋼框，於280℃在氮氣環境下乾燥2小時，以去除溶劑，獲得厚度58 μ m之薄膜。利用獲得之薄膜之FT-IR分析，確認原料峰部之消失及出現來自醯亞胺骨架之峰部。此聚醯亞胺薄膜之拉伸彈性模數為2.4GPa，拉伸強度為118MPa，全光線透射率為91.0%，透射率@400nm為78.5%，透射率@450nm為89.4%，YI值為2.3，T_g為265℃，吸水率為0.6%，變形回復率為65°，可溶於DMAc(1mg/mL)。

【0080】

[實施例3]

於配備了不銹鋼製半月型攪拌葉片、氮氣導入管、已安裝冷卻管之迪安-斯塔克裝置、溫度計、玻璃製端帽之300mL之5口圓底燒瓶中，投入作為二胺成分之1,4-雙(胺基甲基)環己烷(三菱瓦斯化學(股)公司製，反式比85%)1.725g(0.012莫耳)及2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(和歌山精化工業(股)公司製)15.539g(0.049莫耳)、作為有機溶劑之 γ -丁內酯(三菱化學(股)公司製)50.55g、作為醯亞胺化觸媒之三乙胺(關東化學(股)公司製)0.307g，於系內溫度70℃、氮氣環境下，以轉速200rpm攪拌，獲得溶液。於其中一次添加作為四羧酸成分之4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐(大金(股)公司製)29.945g(0.061莫耳)及係有機溶劑之 γ -丁內酯(三菱化學(股)公司製)12.64g後，以加熱包加熱，費時約20分鐘，將反應系內溫度升溫到190℃。捕集餾去之成分，邊配合黏度上昇調整轉速，邊將反應系內溫度保持在190℃並回流2小時，以獲得聚醯亞胺溶液。之後將反應系內溫度冷卻到120℃，然後添加N,N-二甲基乙醯胺(三菱瓦斯化學(股)公司製)105.31g，再攪拌約3小時，進行均勻化，獲得固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺樹脂溶液(C)。

【0081】

然後將聚醯亞胺樹脂溶液(C)塗佈在玻璃基板上，於60℃保持30分鐘，於100℃保持1小時，使溶劑揮發，以獲得有自支持性之無色透明之一次乾燥薄膜，再將該薄膜固定在不銹鋼框，於280℃氮氣環境下乾燥2小時，以去除溶劑，獲得厚度55 μ m之薄膜。利用獲得之薄膜之FT-IR分析確認原料峰部之消失及出現來自醯亞胺骨架之峰部。此聚醯亞胺薄膜之拉伸彈性模數為2.5GPa，拉伸強度為111MPa，全光線透射率為90.8%，透射率@400nm為77.7%，透射率@450nm為89.4%，YI值為2.4，T_g為294℃，吸水率為0.4%，變形回復率為55°，可溶於DMAc(1mg/mL)。

【0082】

[實施例4]

於配備了不銹鋼製半月型攪拌葉片、氮氣導入管、已安裝冷卻管之迪安-斯塔克裝置、溫度計、玻璃製端帽之300mL之5口圓底燒瓶中，投入作為二胺成分之間亞二甲苯二胺(三菱瓦斯化學(股)公司製)4.797g(0.035莫耳)及2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(和歌山精化工業(股)公司製)11.280g(0.035莫耳)、作為有機溶劑之 γ -丁內酯(三菱化學(股)公司製)53.957g、作為醯亞胺化觸媒之三乙胺(關東化學(股)公司製)0.356g，於系內溫度70℃、氮氣環境下，以轉速200rpm攪拌，獲得溶液。於其中一次添加作為四羧酸成分之4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐(大金(股)公司製)31.357g(0.070莫耳)與係有機溶劑之 γ -丁內酯(三菱化學(股)公司製)13.489g後，以加熱包加熱，費時約20分鐘，將反應系內溫度升溫到190℃。捕集餾去之成分，邊配合黏度上昇調整轉速，將反應系內溫度保持在190℃，回流2小時，以獲得聚醯亞胺溶液。之後，將反應系內溫度冷卻到120℃，之後添加N,N-二甲基乙醯胺(三菱瓦斯化學(股)公司製)113.618g，再攪拌約3小時，進行均勻化，獲得固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺樹脂溶液(D)。

【0083】

然後，將聚醯亞胺樹脂溶液(D)塗佈在玻璃基板上，於60℃保持30分鐘，於100℃保持1小時，使溶劑揮發，以獲得有自支持性之無色透明之一次乾燥薄膜，進而將該薄膜固定於不銹鋼框，於280℃於氮氣環境下乾燥2小時，以去除溶劑，獲得厚度30 μ m之薄膜。利用獲得之薄膜之FT-IR分析確認原料峰部之消失及出現來自醯亞胺骨架之峰部。此聚醯亞胺薄膜之拉伸彈性模數為3.1GPa，拉伸強度為116MPa，全光線透射率為91.4%，透射率@400nm為79.6%，透射率@450nm為89.7%，YI值為1.8，T_g為248℃，吸水率為0.5%，變形回復率為40°，可溶於DMAc(1mg/mL)。

【0084】

[比較例1]

在配備了不銹鋼製半月型攪拌葉片、氮氣導入管、已安裝冷卻管之迪安-斯塔克裝置、溫度計、玻璃製端帽之300mL之5口圓底燒瓶中，投入作為二胺成分之2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷(和歌山精化工業(股)公司製)21.595g(0.042莫耳)、作為有機溶劑之 γ -丁內酯(三菱化學(股)公司製)48.19g、作為醯亞胺化觸媒之三乙胺(關東化學(股)公司製)0.211g，於系內溫度70℃、氮氣環境下以轉速200rpm攪拌，獲得溶液。於其中一次添加作為四羧酸成分之4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐(大金(股)公司製)18.503g(0.042莫耳)及係有機溶劑之 γ -丁內酯(三菱化學(股)公司製)12.05g後，以加熱包加熱，費時約20分鐘，將反應系內溫度升溫到190℃。捕集餾去之成分，邊配合黏度上昇調整轉速，將反應系內溫度保持在190℃，進行2小時回流，獲得聚醯亞胺溶液。之後將反應系內溫度冷卻到120℃，添加N,N-二甲基乙醯胺(三菱瓦斯化學(股)公司製)97.40g，再攪拌約3小時，進行均勻化，獲得固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺樹脂溶液(E)。

【0085】

然後將聚醯亞胺樹脂溶液(E)塗佈在玻璃基板上，於60℃保持30分鐘，於100℃保持1小時，使溶劑揮發，以獲得有自支持性之透明之一次乾燥薄膜，再將該薄膜固定於不銹鋼框，於280℃氮氣環境下進行2小時乾燥，以去除溶劑，獲得厚度62 μ m之薄膜。利用獲得之薄膜之FT-IR分析確認原料峰部之消失及出現來自醯亞胺骨架之峰部。此聚醯亞胺薄膜之拉伸彈性模數為2.1GPa，拉伸強度為79MPa，全光線透射率為90.5%，透射率@400nm為15.6%，透射率@450nm為83.4%，YI值為10.4，Tg為262℃，吸水率為0.4%，變形回復率為40°，可溶於DMAc(1mg/mL)。

【0086】

[比較例2]

於配備不銹鋼製半月型攪拌葉片、氮氣導入管、已安裝冷卻管之迪安-斯塔克裝置、溫度計、玻璃製端帽之300mL之5口圓底燒瓶中，投入作為二胺成分之2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(和歌山精化工業(股)公司製)17.363g(0.054莫耳)、作為有機溶劑之 γ -丁內酯(三菱化學(股)公司製)49.82g、作為醯亞胺化觸媒之三乙胺(關東化學(股)公司製)0.274g，於系內溫度70℃、氮氣環境下，以轉速200rpm攪拌，獲得溶液。於其中一次添加作為四羧酸成分之4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐(大金(股)公司製)24.087g(0.054莫耳)與係有機溶劑之 γ -丁內酯(三菱化學(股)公司製)12.45g後，以加熱包加熱，費時約20分鐘將反應系內溫度升溫到190℃。捕集餾去之成分，邊配合黏度上昇邊調整轉速，將反應系內溫度保持在190℃並回流2小時，獲得聚醯亞胺溶液。之後將反應系內溫度冷卻到120℃後隨即添加N,N-二甲基乙醯胺(三菱瓦斯化學(股)公司製)95.97g，再攪拌約3小時並均勻化，獲得固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺樹脂溶液(F)。

【0087】

然後將聚醯亞胺樹脂溶液(F)塗佈在玻璃基板上，於60℃保持30分鐘，於100℃保持1小時，使溶劑揮發，以獲得有自支持性之無色透明之一次乾燥薄膜，再將該薄膜固定於不銹鋼框，於280℃於氮氣環境下進行2小時乾燥以去除溶劑，獲得厚度59 μ m之薄膜。利用獲得之薄膜之FT-IR分析確認原料峰部之消失及出現來自醯亞胺骨架之峰部。此聚醯亞胺薄膜之拉伸彈性模數為2.5GPa，拉伸強度為104MPa，全光線透射率為90.6%，透射率@400nm為80.3%，透射率@450nm為88.9%，YI值為3.9，Tg為328℃，吸水率為1.3%，變形回復率為85°，可溶於DMAc(1mg/mL)。

【0088】

[實施例5]

於配備不銹鋼製半月型攪拌葉片、氮氣導入管、已安裝冷卻管之迪安-斯塔克裝置、溫度計、玻璃製端帽之300mL之5口圓底燒瓶中，投入作為二胺成分之1,3-雙(胺基甲基)環己烷(三菱瓦斯化學(股)公司製，以下記載為1,3-BAC：反式比30%)8.554g(0.060莫耳)及2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(和歌山精化工業(股)公司製)4.814g(0.015莫耳)、作為有機溶劑之 γ -丁內酯(三菱化學(股)公司製)50.34g、作為醯亞胺化觸媒之三乙胺(關東化學(股)公司製)0.380g，於系內溫度70℃、氮氣環境下以轉速200rpm攪拌，獲得溶液。於其中一次添加作為四羧酸成分之4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐(大金(股)公司製)26.714g(0.060莫耳)、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(三菱化學(股)公司製)4.423g(0.015莫耳)與係有機溶劑之 γ -丁內酯(三菱化學(股)公司製)12.58g後，以加熱包加熱，費時約20分鐘將反應系內溫度升溫到190℃。捕集餾去之成分，邊配合黏度上昇邊調整轉速，將反應系內溫度保持於190℃並回流2小時以獲得聚醯亞胺溶液。之後將反應系內溫度冷卻到120℃後隨即添加N,N-二甲基乙醯胺(三菱瓦斯化學(股)公司製)104.87g，再攪拌約3小時而均勻化，獲得固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺樹脂溶液(G)。

【0089】

然後將聚醯亞胺樹脂溶液(G)塗佈在玻璃基板上，於60℃保持30分鐘，於100℃保持1小時而使溶劑揮發以獲得有自支持性之無色透明之一次乾燥薄膜，再將該薄膜固定在不銹鋼框，於280℃在氮氣環境下進行2小時乾燥，以去除溶劑，獲得厚度35 μ m之薄膜。利用獲得之薄膜之FT-IR分析確認原料峰部之消失及出現來自醯亞胺骨架之峰部。此聚醯亞胺薄膜之拉伸彈性模數為2.5GPa，拉伸強度為106MPa，全光線透射率為90.8%，透射率@400nm為73.5%，透射率@450nm為86.4%，YI值為3.0，Tg為236℃，吸水率為0.9%，變形回復率為40°，不溶於DMAc(膨潤)(1mg/mL)。

【0090】

[實施例6]

於配備不銹鋼製半月型攪拌葉片、氮氣導入管、安裝了冷卻管之迪安-斯塔克裝置、溫度計、玻璃製端帽之300mL之5口圓底燒瓶中，投入作為二胺成分之1,3-雙(胺基甲基)環己烷(三菱瓦斯化學(股)公司製，反式比30%)9.138g(0.064莫耳)及2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(和歌山精化工業(股)公司製)5.143g(0.016莫耳)、作為有機溶劑之 γ -丁內酯(三菱化學(股)公司製)49.42g、作為醯亞胺化觸媒之三乙胺(關東化學(股)公司製)0.406g，於系內溫度70℃、氮氣環境下以轉速200rpm攪拌，獲得溶液。於其中一次添加作為四羧酸成分之4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐(大金(股)公司製)17.837g(0.040莫耳)、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(三菱化學(股)公司製)11.813g(0.040莫耳)及係有機溶劑之 γ -丁內酯(三菱化學(股)公司製)12.35g後，以加熱包加熱，費時約20分鐘將反應系內溫度升溫到190℃。捕集餾去之成分，邊配合黏度上昇邊調整轉速，將反應系內溫度保持於190℃並回流2小時以獲得聚醯亞胺溶液。之後將反應系內溫度冷卻到120℃後隨即添加N,N-二甲基乙醯胺(三菱瓦斯化學(股)公司製)102.949g，再攪拌約3小時而均勻化，獲得固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺樹脂溶液(H)。

【0091】

然後將聚醯亞胺樹脂溶液(H)塗佈在玻璃基板上，於60℃保持30分鐘，於100℃保持1小時，使溶劑揮發，以獲得有自支持性之無色透明之一次乾燥薄膜，再將該薄膜固定於不銹鋼框，於280℃於氮氣環境下進行2小時乾燥，以去除溶劑，獲得厚度40 μ m之薄膜。利用獲得之薄膜之FT-IR分析確認原料峰部之消失及出現來自醯亞胺骨架之峰部。此聚醯亞胺薄膜之拉伸彈性模數為2.7GPa，拉伸強度為119MPa，全光線透射率為89.7%，透射率@400nm為71.6%，透射率@450nm為88.2%，YI值為2.9，T_g為239℃，吸水率為1.0%，變形回復率為50°，不溶於DMAc(1mg/mL)。

【0092】

[實施例7]

於配備不銹鋼製半月型攪拌葉片、氮氣導入管、安裝了冷卻管之迪安-斯塔克裝置、溫度計、玻璃製端帽之300mL之5口圓底燒瓶中，投入作為二胺成分之1,3-雙(胺基甲基)環己烷(三菱瓦斯化學(股)公司製，反式比30%)13.056g(0.092莫耳)、作為有機溶劑之 γ -丁內酯(三菱化學(股)公司製)52.58g、作為醯亞胺化觸媒之三乙胺(關東化學(股)公司製)0.464g，於系內溫度70℃、氮氣環境下以轉速200rpm攪拌，獲得溶液。於其中一次添加作為四羧酸成分之4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐(大金(股)公司製)20.388g(0.046莫耳)、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(三菱化學(股)公司製)13.502g(0.046莫耳)及係有機溶劑之 γ -丁內酯(三菱化學(股)公司製)12.15g後，以加熱包加熱，費時約20分鐘將反應系內溫度升溫到190℃。捕集餾去之成分，邊配合黏度上昇邊調整轉速，將反應系內溫度保持於190℃並回流2小時以獲得聚醯亞胺溶液。之後將反應系內溫度冷卻到120℃後隨即添加N,N-二甲基乙醯胺(三菱瓦斯化學(股)公司製)109.55g，再攪拌約3小時而均勻化，獲得固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺樹脂溶液(I)。

【0093】

然後將聚醯亞胺樹脂溶液(I)塗佈在玻璃基板上，於60℃保持30分鐘、於100℃保持1小時而使溶劑揮發以獲得有自支持性之無色透明之一次乾燥薄膜，再將該薄膜固定於不銹鋼框，於280℃於氮氣環境下進行2小時乾燥，以去除溶劑，獲得厚度58 μ m之薄膜。利用獲得之薄膜之FT-IR分析確認原料峰部之消失及出現來自醯亞胺骨架之峰部。此聚醯亞胺薄膜之拉伸彈性模數為2.1GPa，拉伸強度為71MPa，全光線透射率為89.8%，透射率@400nm為85.4%，透射率@450nm為88.1%，YI值為2.7，T_g為228℃，吸水率為1.1%，變形回復率為40°，不溶於DMAc(1mg/mL)。

【0094】

[實施例8]

於配備不銹鋼製半月型攪拌葉片、氮氣導入管、安裝了冷卻管之迪安-斯塔克裝置、溫度計、玻璃製端帽之300mL之5口圓底燒瓶中，投入作為二胺成分之1,3-雙(胺基甲基)環己烷(三菱瓦斯化學(股)公司製，1,3-BAC：反式比30%)5.711g(0.040莫耳)及2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(和歌山精化工業(股)公司製)12.858g(0.040莫耳)、作為有機溶劑之 γ -丁內酯(三菱化學(股)公司製)54.539g、作為醯亞胺化觸媒之三乙胺(關東化學(股)公司製)0.406g，於系內溫度70℃、氮氣環境下以轉速200rpm攪拌，獲得溶液。於其中一次添加作為四羧酸成分之4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐(大金(股)公司製)17.873g(0.040莫耳)、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(三菱化學(股)公司製)11.818g(0.040莫耳)與係有機溶劑之 γ -丁內酯(三菱化學(股)公司製)13.634g後，以加熱包加熱，費時約20分鐘將反應系內溫度升溫到190℃。捕集餾去之成分，邊配合黏度上昇邊調整轉速，將反應系內溫度保持在190℃並回流1小時，以獲得聚醯亞胺溶液。之後將反應系內溫度冷卻到120℃後隨即添加N,N-二甲基乙醯胺(三菱瓦斯化學(股)公司製)113.618g，再攪拌約3小時而均勻化，獲得固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺樹脂溶液(J)。

【0095】

然後將聚醯亞胺樹脂溶液(J)塗佈在玻璃基板上，於60℃保持30分鐘、於100℃保持1小時而使溶劑揮發，以獲得有自支持性之無色透明之一次乾燥薄膜，再將該薄膜固定在不銹鋼框，於280℃於氮氣環境下進行2小時乾燥，以去除溶劑，獲得厚度50 μ m之薄膜。利用獲得之薄膜之FT-IR分析確認原料峰部之消失及出現來自醯亞胺骨架之峰部。此聚醯亞胺薄膜之拉伸彈性模數為3.0GPa，拉伸強度為125MPa，全光線透射率為90.6%，透射率@400nm為65.9%，透射率@450nm

為88.0%，YI值為2.6，T_g為257℃，吸水率為0.9%，變形回復率為45°，不溶於DMAc(1mg/mL)。

【0096】

[實施例9]

於配備不銹鋼製半月型攪拌葉片、氮氣導入管、安裝了冷卻管之迪安-斯塔克裝置、溫度計、玻璃製端帽之300mL之5口圓底燒瓶中，投入作為二胺成分之1,3-雙(胺基甲基)環己烷(三菱瓦斯化學(股)公司製、1,3-BAC：反式比30%)5.711g(0.040莫耳)及2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(和歌山精化工業(股)公司製)12.858g(0.040莫耳)、作為有機溶劑之N,N-二甲基乙醯胺(三菱瓦斯化學(股)公司製)36.358g、作為醯亞胺化觸媒之三乙胺(關東化學(股)公司製)0.406g，於系內溫度70℃、氮氣環境下以轉速200rpm攪拌，獲得溶液。於其中一次添加作為四羧酸成分之4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐(大金(股)公司製)17.873g(0.040莫耳)、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(三菱化學(股)公司製)11.818g(0.040莫耳)與係有機溶劑之γ-丁內酯(三菱化學(股)公司製)9.089g後，以加熱包加熱，費時約20分鐘將反應系內溫度升溫到165℃。捕集餾去之成分，邊配合黏度上昇邊調整轉速，將反應系內溫度保持在165℃並回流5小時，以獲得聚醯亞胺溶液。之後將反應系內溫度冷卻到120℃，添加N,N-二甲基乙醯胺(三菱瓦斯化學(股)公司製)136.341g，再攪拌約3小時而均勻化，獲得固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺樹脂溶液(K)。

【0097】

然後將聚醯亞胺樹脂溶液(K)塗佈在玻璃基板上，於60℃保持30分鐘、於100℃保持1小時而使溶劑揮發，以獲得有自支持性之無色透明之一次乾燥薄膜，再將該薄膜固定在不銹鋼框，於280℃在氮氣環境下進行2小時乾燥，以去除溶劑，獲得厚度40μm之薄膜。利用獲得之薄膜之FT-IR分析確認原料峰部之消失及出現

來自醯亞胺骨架之峰部。此聚醯亞胺薄膜之拉伸彈性模數為3.2GPa，拉伸強度為120MPa，全光線透射率為90.5%，透射率@400nm為69.3%，透射率@450nm為88.8%，YI值為2.2，T_g為257℃，吸水率為0.9%，變形回復率為45°，可溶於DMAc(1mg/mL)。

【0098】

[實施例10]

於配備不銹鋼製半月型攪拌葉片、氮氣導入管、溫度計、玻璃製端帽之300ml之4口圓底燒瓶中，投入氧化鋁粒子分散液(ALMIBK30WT%-H06、CIK Nanotech (股)公司製(固體成分濃度30質量%))6.67g、依和實施例9同樣的方法獲得之固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺樹脂溶液(K)50.00g，於室溫、氮氣環境下以轉速200rpm攪拌，獲得聚醯亞胺樹脂-氧化鋁複合溶液(L)。

【0099】

然後將聚醯亞胺樹脂-氧化鋁複合溶液(L)塗佈在玻璃基板上，於60℃保持30分鐘、於100℃保持1小時而使溶劑揮發，以獲得有自支持性之無色透明之一次乾燥薄膜，再將該薄膜固定在不銹鋼框，於280℃在氮氣環境下進行2小時乾燥，以去除溶劑，獲得厚度50μm之薄膜。此聚醯亞胺薄膜之拉伸彈性模數為4.2GPa，拉伸強度為126MPa，全光線透射率為90.0%，透射率@400nm為60.5%，透射率@450nm為88.0%，YI值為2.6，T_g為248℃，吸水率為1.4%，變形回復率為50°，可溶於DMAc(1mg/mL)。

【0100】

[實施例11]

於配備不銹鋼製半月型攪拌葉片、氮氣導入管、溫度計、玻璃製端帽之300ml之4口圓底燒瓶中，投入氧化鋁粒子分散液(ALMIBK30WT%-H06、CIK Nanotech (股)公司製(固體成分濃度30質量%))13.33g、依和實施例4同樣的方法獲得之固體

成分濃度20質量%之聚醯亞胺樹脂溶液(D)50.00g，於室溫、氮氣環境下以轉速200rpm攪拌，獲得聚醯亞胺樹脂-氧化鋁複合溶液(M)。

【0101】

然後將聚醯亞胺樹脂-氧化鋁複合溶液(M)塗佈在玻璃基板上，於60℃保持30分鐘、於100℃保持1小時而使溶劑揮發，以獲得有自支持性之無色透明之一次乾燥薄膜，再將該薄膜固定在不銹鋼框，於280℃在氮氣環境下進行2小時乾燥以去除溶劑，獲得厚度35 μ m之薄膜。此聚醯亞胺薄膜之拉伸彈性模數為4.3GPa，拉伸強度為111MPa，全光線透射率為90.3%，透射率@400nm為82.9%，透射率@450nm為88.5%，YI值為2.1，Tg為248℃，吸水率為0.8%，變形回復率為40°，可溶於DMAc(1mg/mL)。

【0102】

[實施例12]

於配備不銹鋼製半月型攪拌葉片、氮氣導入管、安裝了冷卻管之迪安-斯塔克裝置、溫度計、玻璃製端帽之300mL之5口圓底燒瓶中，投入作為二胺成分之1,4-雙(胺基甲基)環己烷(三菱瓦斯化學(股)公司製，反式比85%)8.554g(0.060莫耳)及2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(和歌山精化工業(股)公司製)4.814g(0.015莫耳)、作為有機溶劑之 γ -丁內酯(三菱化學(股)公司製)50.34g、作為醯亞胺化觸媒之三乙胺(關東化學(股)公司製)0.380g，於系內溫度70℃、氮氣環境下以轉速200rpm攪拌，獲得溶液。於其中一次添加作為四羧酸成分之4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐(大金(股)公司製)26.714g(0.060莫耳)、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(三菱化學(股)公司製)4.423g(0.015莫耳)與係有機溶劑之 γ -丁內酯(三菱化學(股)公司製)12.58g後，以加熱包加熱，費時約20分鐘將反應系內溫度升溫到190℃。捕集餾去之成分，邊配合黏度上昇邊調整轉速，將反應系內溫度保持於190℃並回流2小時以獲得聚醯亞胺溶液。之後將反應系內溫度冷卻到120℃，添加N,N-二甲基乙醯胺

(三菱瓦斯化學(股)公司製)104.87g，再攪拌約3小時而均勻化，獲得固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺樹脂溶液(N)。

【0103】

然後將聚醯亞胺樹脂溶液(N)塗佈在玻璃基板上，於60℃保持30分鐘、於100℃保持1小時而使溶劑揮發，以獲得有自支持性之無色透明之一次乾燥薄膜，再將該薄膜固定在不銹鋼框，於280℃、氮氣環境下進行2小時乾燥以去除溶劑，獲得厚度60μm之薄膜。利用獲得之薄膜之FT-IR分析確認原料峰部之消失及出現來自醯亞胺骨架之峰部。此聚醯亞胺薄膜之拉伸彈性模數為2.3GPa，拉伸強度為109MPa，全光線透射率為90.7%，透射率@400nm為83.8%，透射率@450nm為89.6%，YI值為2.5，Tg為260℃，吸水率為1.0%，變形回復率為55°，不溶於DMAc(1mg/mL)。

【0104】

[實施例13]

於配備不銹鋼製半月型攪拌葉片、氮氣導入管、安裝了冷卻管之迪安-斯塔克裝置、溫度計、玻璃製端帽之300mL之5口圓底燒瓶中，投入作為二胺成分之1,4-雙(胺基甲基)環己烷(三菱瓦斯化學(股)公司製，反式比85%)5.711g(0.040莫耳)及2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(和歌山精化工業(股)公司製)12.858g(0.040莫耳)、作為有機溶劑之γ-丁內酯(三菱化學(股)公司製)54.539g、作為醯亞胺化觸媒之三乙胺(關東化學(股)公司製)0.406g，於系內溫度70℃、氮氣環境下以轉速200rpm攪拌，獲得溶液。於其中一次添加作為四羧酸成分之4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐(大金(股)公司製)17.873g(0.040莫耳)、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(三菱化學(股)公司製)11.818g(0.040莫耳)與係有機溶劑之γ-丁內酯(三菱化學(股)公司製)13.634g後，以加熱包加熱，費時約20分鐘將反應系內溫度升溫到190℃。捕集餾去之成分，邊配合黏度上昇邊調整轉速，將反應系內溫度保持在190℃並回

流1小時，以獲得聚醯亞胺溶液。之後將反應系內溫度冷卻到120℃，添加N,N-二甲基乙醯胺(三菱瓦斯化學(股)公司製)113.618g，再攪拌約3小時而均勻化，獲得固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺樹脂溶液(O)。

【0105】

然後，將聚醯亞胺樹脂溶液(O)塗佈在玻璃基板上，於60℃保持30分鐘、於100℃保持1小時而使溶劑揮發，以獲得有自支持性之無色透明之一次乾燥薄膜、再將該薄膜固定在不銹鋼框，於280℃、氮氣環境下進行2小時乾燥，以去除溶劑，獲得厚度30μm之薄膜。利用獲得之薄膜之FT-IR分析確認原料峰部之消失及出現來自醯亞胺骨架之峰部。此聚醯亞胺薄膜之拉伸彈性模數為3.0GPa，拉伸強度為123MPa，全光線透射率為90.3%，透射率@400nm為68.5%，透射率@450nm為88.2%，YI值為2.6，T_g為283℃，吸水率為0.8%，變形回復率為40°，不溶於DMAc(1mg/mL)。

【0106】

[實施例14]

於配備不銹鋼製半月型攪拌葉片、氮氣導入管、安裝了冷卻管之迪安-斯塔克裝置、溫度計、玻璃製端帽之300mL之5口圓底燒瓶中，投入作為二胺成分之1,3-雙(胺基甲基)環己烷(三菱瓦斯化學(股)公司製、1,3-BAC：反式比30%)2.134g(0.015莫耳)及2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(和歌山精化工業(股)公司製)19.214g(0.060莫耳)、作為有機溶劑之γ-丁內酯(三菱化學(股)公司製)61.29g、作為醯亞胺化觸媒之三乙胺(關東化學(股)公司製)0.228g，於系內溫度70℃、氮氣環境下以轉速200rpm攪拌，獲得溶液。於其中一次添加作為四羧酸成分之4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐(大金(股)公司製)26.714g(0.060莫耳)、1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐(和光純藥工業(股)公司製)2.942g(0.015莫耳)與係有機溶劑之γ-丁內酯(三菱化學(股)公司製)15.32g後，以加熱包加熱，費時約20分鐘將

反應系內溫度升溫到190℃。捕集餾去之成分，邊配合黏度上昇邊調整轉速，將反應系內溫度保持於190℃並回流2小時以獲得聚醯亞胺溶液。之後將反應系內溫度冷卻到120℃後隨即添加 γ -丁內酯(三菱化學(股)公司製)116.87g，再攪拌約3小時而均勻化，獲得固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺樹脂溶液(P)。

【0107】

然後將聚醯亞胺樹脂溶液(P)塗佈在玻璃基板上，於60℃保持30分鐘、於100℃保持1小時而使溶劑揮發，以獲得有自支持性之無色透明之一次乾燥薄膜，再將該薄膜固定在不銹鋼框，於280℃、氮氣環境下進行2小時乾燥，以去除溶劑，獲得厚度60 μ m之薄膜。利用獲得之薄膜之FT-IR分析確認原料峰部之消失及出現來自醯亞胺骨架之峰部。此聚醯亞胺薄膜之拉伸彈性模數為2.5GPa，拉伸強度為122MPa，全光線透射率為91.3%，透射率@400nm為72.4%，透射率@450nm為86.8%，YI值為2.2，T_g為295℃，吸水率為0.8%，變形回復率60°，可溶於DMAc。

【0108】

[實施例15]

於配備不銹鋼製半月型攪拌葉片、氮氣導入管、安裝了冷卻管之迪安-斯塔克裝置、溫度計、玻璃製端帽之300mL之5口圓底燒瓶中，投入作為二胺成分之1,3-雙(胺基甲基)環己烷(三菱瓦斯化學(股)公司製，1,3-BAC：反式比30%)8.554g(0.060莫耳)及2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(和歌山精化工業(股)公司製)4.814g(0.015莫耳)、作為有機溶劑之 γ -丁內酯(三菱化學(股)公司製)42.08g、作為醯亞胺化觸媒之三乙胺(關東化學(股)公司製)0.2228g，於系內溫度70℃、氮氣環境下以轉速200rpm攪拌，獲得溶液。於其中一次添加作為四羧酸成分之4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐(大金(股)公司製)26.714g(0.060莫耳)、1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐(和光純藥工業(股)公司製)2.942g(0.015莫耳)與係有機溶劑之 γ -丁內酯(三菱化學(股)公司製)10.52g後，以加熱包加熱，費時約20分鐘將反應系內溫

度升溫到190℃。捕集餾去之成分，邊配合黏度上昇邊調整轉速，將反應系內溫度保持於190℃並回流2小時以獲得聚醯亞胺溶液。之後將反應系內溫度冷卻到120℃後隨即添加γ-丁內酯(三菱化學(股)公司製)108.729g，再攪拌約3小時而均勻化，獲得固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺樹脂溶液(Q)。

【0109】

然後將聚醯亞胺樹脂溶液(Q)塗佈在玻璃基板上，於60℃保持30分鐘、於100℃保持1小時而使溶劑揮發，以獲得有自支持性之無色透明之一次乾燥薄膜，再將該薄膜固定在不銹鋼框，於280℃、氮氣環境下進行2小時乾燥，以去除溶劑，獲得厚度63μm之薄膜。利用獲得之薄膜之FT-IR分析確認原料峰部之消失及出現來自醯亞胺骨架之峰部。此聚醯亞胺薄膜之拉伸彈性模數為2.7GPa，拉伸強度為103MPa，全光線透射率為91.3%，透射率@400nm為84.1%，透射率@450nm為89.4%，YI值為2.5，Tg為240℃，吸水率為1.2%，變形回復率為40°，可溶於DMAc。

【0110】

[比較例3]

於配備不銹鋼製半月型攪拌葉片、氮氣導入管、安裝了冷卻管之迪安-斯塔克裝置、溫度計、玻璃製端帽之300mL之5口圓底燒瓶，投入作為二胺成分之2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(和歌山精化工業(股)公司製)21.136g(0.066莫耳)、作為有機溶劑之γ-丁內酯(三菱化學(股)公司製)49.06g、作為醯亞胺化觸媒之三乙胺(關東化學(股)公司製)0.334g，於系內溫度70℃、氮氣環境下以轉速200rpm攪拌，獲得溶液。於其中一次添加作為四羧酸成分之4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐(大金(股)公司製)14.660g(0.033莫耳)與1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐(三菱瓦斯化學(股)公司製)7.398g(0.033莫耳)、係有機溶劑之γ-丁內酯(三菱化學(股)公司製)12.27g後，以加熱包加熱，費時約20分鐘將反應系內溫度升溫到190℃。捕集餾去之成

分，邊配合黏度上昇邊調整轉速，將反應系內溫度保持於190℃並回流2小時以獲得聚醯亞胺溶液。之後，反應系內溫度冷卻到120℃後隨即添加N,N-二甲基乙醯胺(三菱瓦斯化學(股)公司製)102.22g，再攪拌約3小時而均勻化，獲得固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺樹脂溶液(R)。

【0111】

然後，將聚醯亞胺樹脂溶液(R)塗佈在玻璃基板上，於60℃保持30分鐘、於100℃保持1小時而使溶劑揮發，以獲得有自支持性之無色透明之一次乾燥薄膜，再將該薄膜固定在不銹鋼框，於280℃、氮氣環境下進行2小時乾燥，以去除溶劑，獲得厚度59μm之薄膜。利用獲得之薄膜之FT-IR分析確認原料峰部之消失及出現來自醯亞胺骨架之峰部。此聚醯亞胺薄膜之拉伸彈性模數為3.4GPa，拉伸強度為139MPa，全光線透射率為91.0%，透射率@400nm為80.7%，透射率@450nm為89.2%，YI值為2.0，Tg為349℃，吸水率為1.5%，變形回復率為80°，可溶於DMAc(1mg/mL)。

【0112】

【表1】

			實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例11	比較例1	比較例2
聚醯亞胺	四羧酸成分 (莫耳%)	6FDA	100	100	100	100	100	100	100
		s-BPDA	-	-	-	-	-	-	-
		CBDA	-	-	-	-	-	-	-
		HPMDA	-	-	-	-	-	-	-
	二胺成分 (莫耳%)	1,4-BAC*1	80	50	20	-	-	-	-
		1,3-BAC*2	-	-	-	-	-	-	-
		MXDA	-	-	-	50	50	-	-
		TFMB	20	50	80	50	50	-	100
		HFBAPP	-	-	-	-	-	100	-
無機微粒之含量 *3			0	0	0	0	40	0	0
評價	拉伸彈性模數(GPa)		2.6	2.4	2.5	3.1	4.3	2.1	2.5
	拉伸強度(MPa)		127	118	111	116	111	79	104
	全光線透射率(%)		91.6	91.0	90.8	91.4	90.3	90.5	90.6
	透射率@400nm(%)		87.0	78.5	77.7	79.6	82.9	15.6	80.3
	透射率@450nm(%)		90.0	89.4	89.4	89.7	88.5	83.4	88.9
	YI值		2.6	2.3	2.4	1.8	2.1	10.4	3.9
	Tg(℃)		227	265	294	248	248	262	328
	吸水率(%)		0.8	0.6	0.4	0.5	0.8	0.4	1.3
	變形回復率(°)		20	65	55	40	40	40	85
	耐有機溶劑性		A	C	C	C	C	C	C

*1:1,4-BAC:反式比85% *2:1,3-BAC:反式比30%

*3:相對於聚醯亞胺樹脂100質量份之比例(質量份)

【0113】

【表2】

			實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例10
聚醯亞胺	四羧酸成分(莫耳%)	6FDA	80	50	50	50	50	50
		s-BPDA	20	50	50	50	50	50
		CBDA	-	-	-	-	-	-
		HPMDA	-	-	-	-	-	-
	二胺成分(莫耳%)	1,4-BAC*1	-	-	-	-	-	-
		1,3-BAC*2	80	80	100	50	50	50
		MXDA	-	-	-	-	-	-
		TFMB	20	20	-	50	50	50
		HFBAPP	-	-	-	-	-	-
無機微粒之含量 *3			0	0	0	0	20	
評價	拉伸彈性模數(GPa)		2.5	2.7	2.1	3.0	3.2	4.2
	拉伸強度(MPa)		106	119	71	125	120	126
	全光線透射率(%)		90.8	89.7	89.8	90.6	90.5	90.0
	透射率@400nm(%)		73.5	71.6	85.4	65.9	69.3	60.5
	透射率@450nm(%)		86.4	88.2	88.1	88.0	88.8	88.0
	YI值		3.0	2.9	2.7	2.6	2.2	2.6
	Tg(℃)		236	239	228	257	257	248
	吸水率(%)		0.9	1.0	1.1	0.9	0.9	1.4
	變形回復率(°)		40	50	40	45	45	50
	耐有機溶劑性		B	A	A	A	C	C

*1:1,4-BAC:反式比85% *2:1,3-BAC:反式比30%

*3:相對於聚醯亞胺樹脂100質量份之比例(質量份)

【0114】

【表3】

			實施例12	實施例13	實施例14	實施例15	比較例3
聚醯亞胺	四羧酸成分(莫耳%)	6FDA	80	50	80	80	50
		s-BPDA	20	50	-	-	-
		CBDA	-	-	20	20	-
		HPMDA	-	-	-	-	50
	二胺成分(莫耳%)	1,4-BAC*1	80	50	-	-	-
		1,3-BAC*2	-	-	20	80	-
		MXDA	-	-	-	-	-
		TFMB	20	50	80	20	100
		HFBAPP	-	-	-	-	-
無機微粒之含量 *3			0	0	0	0	
評價	拉伸彈性模數(GPa)		2.3	3.0	2.5	2.7	3.4
	拉伸強度(MPa)		109	123	122	103	139
	全光線透射率(%)		90.7	90.3	91.3	91.3	91.0
	透射率@400nm(%)		83.8	68.5	72.4	84.1	80.7
	透射率@450nm(%)		89.6	88.2	86.8	89.4	89.2
	YI值		2.5	2.6	2.2	2.5	2.0
	Tg(°C)		260	283	295	240	349
	吸水率(%)		1.0	0.8	0.8	1.2	1.5
	變形回復率(°)		55	40	60	40	80
	耐有機溶劑性		A	A	C	C	C

*1:1,4-BAC:反式比85% *2:1,3-BAC:反式比30%

*3:相對於聚醯亞胺樹脂100質量份之比例(質量份)

【0115】

表中之簡稱如下。

6FDA：4,4’-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐[式(a-1)表示之化合物]

s-BPDA：3,3’,4,4’-聯苯四羧酸二酐[式(a-2-1)表示之化合物]

HPMDA：1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐[式(a-3)表示之化合物]

CBDA：1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐[式(a-4)表示之化合物]

1,4-BAC：反式比85%：1,4-雙(胺基甲基)環己烷[順式：反式＝15：85(莫耳比)、式(b-1)表示之化合物]

1,3-BAC：反式比30%：1,3-雙(胺基甲基)環己烷[順式：反式＝70：30(莫耳比)式(b-2)表示之化合物]

MXDA：間亞二甲苯二胺[式(b-3)表示之化合物]

TFMB：2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺[式(b-4)表示之化合物]

HFBAPP：2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷

【0116】

由表1～表3，實施例1～13之聚醯亞胺薄膜的無色透明性、耐熱性、低吸水性皆良好，取得均衡性，變形回復率也可說優良。實施例14、15之聚醯亞胺薄膜，無色透明性、耐熱性、低吸水性亦皆良好，取得均衡性。又，實施例10～11之聚醯亞胺薄膜，無損於無色透明性、耐熱性、低吸水性皆良好且取得均衡性之特徵，而可提高彈性模數。反觀比較例1～3之聚醯亞胺薄膜，吸水率高、或YI值高，無色透明性、耐熱性、及低吸水性無法皆良好。

【符號說明】

【0117】

1：聚醯亞胺薄膜

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種聚醯亞胺樹脂，具有來自四羧酸二酐之構成單元A、及來自二胺之構成單元B，

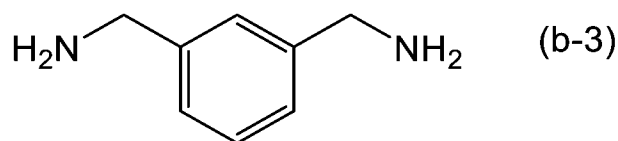
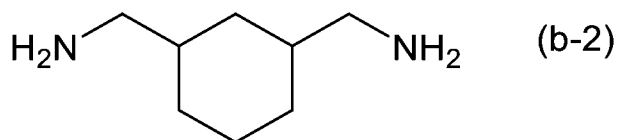
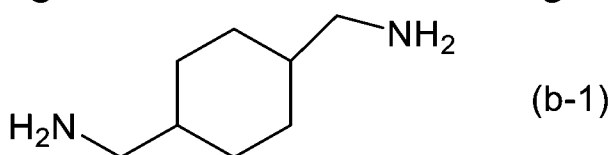
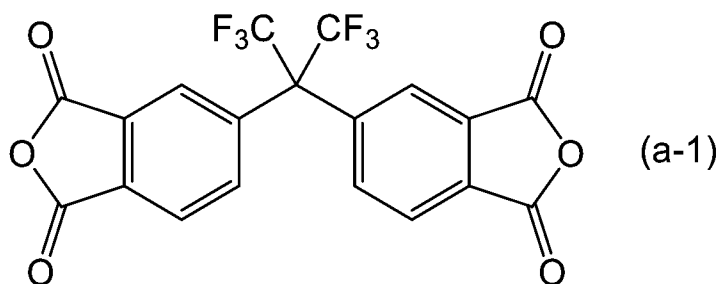
該構成單元A含有來自下式(a-1)表示之化合物之構成單元(A-1)，

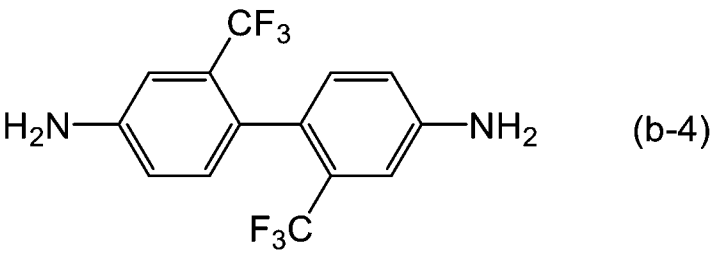
該構成單元B含有來自脂肪族二胺之構成單元，

該構成單元B更含有來自下式(b-4)表示之化合物之構成單元(B-4)，

該來自脂肪族二胺之構成單元為選自於由來自下式(b-1)表示之化合物之構成單元(B-1)、來自下式(b-2)之構成單元(B-2)、及來自下式(b-3)表示之化合物之構成單元(B-3)構成之群組中之至少1種，

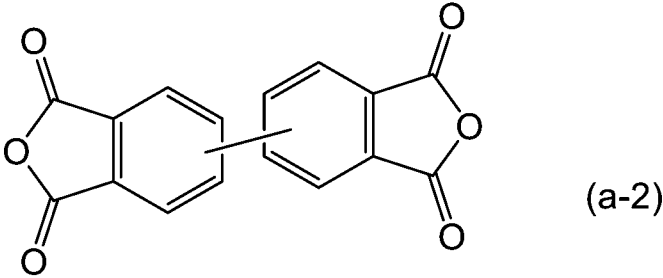
該來自脂肪族二胺之構成單元之合計相對於該構成單元B所佔之比例為40～90莫耳%；





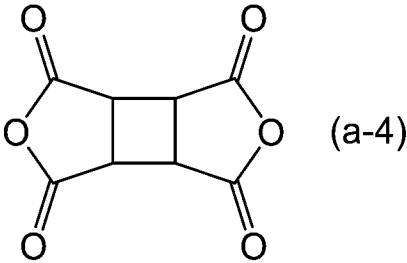
【第2項】

如申請專利範圍第1項之聚醯亞胺樹脂，其中，該構成單元A更含有來自下式(a-2)表示之化合物之構成單元(A-2)；



【第3項】

如申請專利範圍第1或2項之聚醯亞胺樹脂，其中，該構成單元A更含有來自下式(a-4)表示之化合物之構成單元(A-4)；



【第4項】

如申請專利範圍第1或2項之聚醯亞胺樹脂，其中，該構成單元(A-1)相對於該構成單元A之比例為30莫耳%以上。

【第5項】

如申請專利範圍第1或2項之聚醯亞胺樹脂，其中，該來自脂肪族二胺之構成單元相對於該構成單元B之比例為40～80莫耳%。

【第6項】

如申請專利範圍第1或2項之聚醯亞胺樹脂，其中，該構成單元B含有該構成單元(B-1)，該式(b-1)表示之化合物之順式：反式比為0：100～100：0。

【第7項】

如申請專利範圍第1或2項之聚醯亞胺樹脂，其中，該構成單元B含有該構成單元(B-2)，該式(b-2)表示之化合物之順式：反式比為0：100～100：0。

【第8項】

一種聚醯亞胺樹脂組成物，含有如申請專利範圍第1至7項中任一項之聚醯亞胺樹脂，及無機微粒。

【第9項】

如申請專利範圍第8項之聚醯亞胺樹脂組成物，其中，無機微粒為金屬氧化物微粒。

【第10項】

如申請專利範圍第8或9項之聚醯亞胺樹脂組成物，其中，無機微粒為氧化鋁。

【第11項】

如申請專利範圍第8或9項之聚醯亞胺樹脂組成物，其中，無機微粒之平均粒徑為1～500nm。

【第12項】

如申請專利範圍第8或9項之聚醯亞胺樹脂組成物，其中，無機微粒之含量相對於聚醯亞胺樹脂100質量份為10～60質量份。

【第13項】

一種聚醯亞胺薄膜，含有如申請專利範圍第1至7項中任一項之聚醯亞胺樹脂或如申請專利範圍第8至12項中任一項之聚醯亞胺樹脂組成物。

【發明圖式】

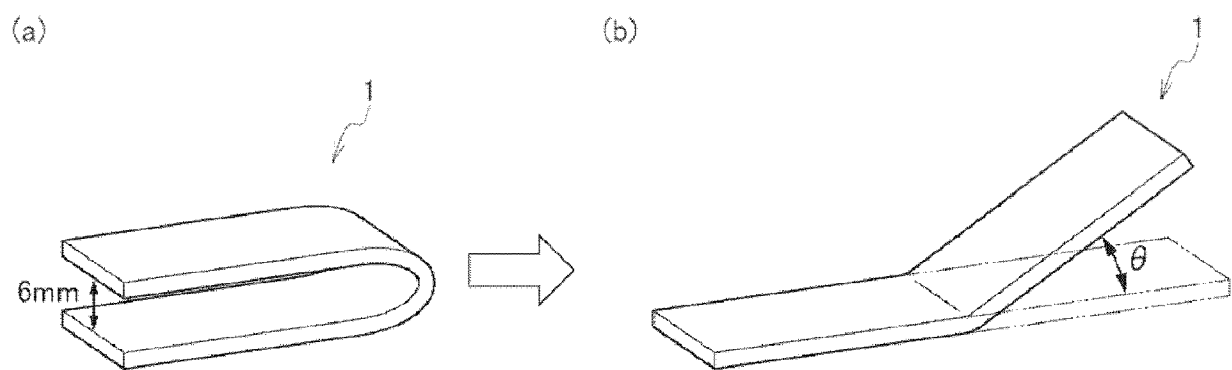


圖 1