



(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 I774848 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：107133708

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 26 日

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

C09D179/08 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

(30)優先權：2017/09/29 日本

2017-191909

(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)；佐藤紗惠子 SATO, SAEKO (JP)；大東葵 DAITO, AOI (JP)；末永修也 SUENAGA, SHUYA (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

TW 201348295A

審查人員：王嘉薇

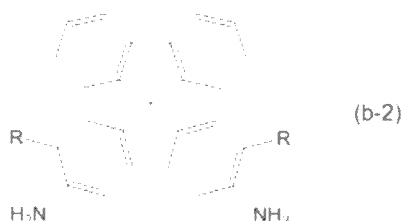
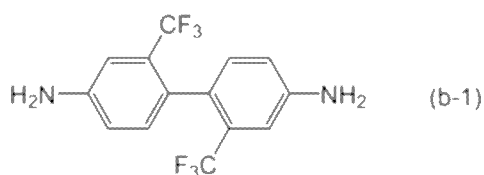
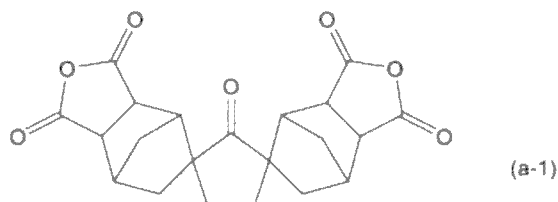
申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

聚醯亞胺樹脂、聚醯亞胺清漆及聚醯亞胺薄膜

(57)摘要

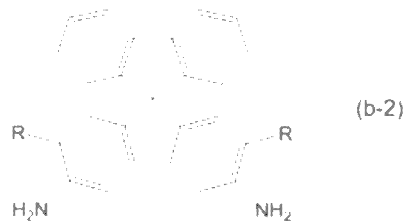
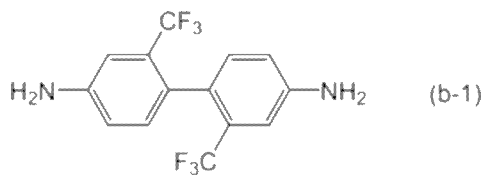
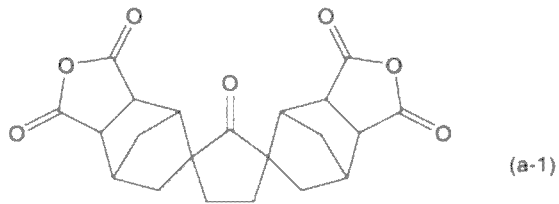
一種聚醯亞胺樹脂，含有來自四羧酸二酐之構成單元 A、及來自二胺之構成單元 B，構成單元 A 包含來自下式(a-1)所示的化合物之構成單元(A-1)，構成單元 B 包含來自下式(b-1)所示的化合物之構成單元(B-1)及來自下式(b-2)所示的化合物之構成單元(B-2)，構成單元(A-1)在構成單元 A 中之比例為 50 莫耳%以上，構成單元(B-1)在構成單元 B 中之比例為 45 莫耳%以上 85 莫耳%以下，構成單元(B-2)在該構成單元 B 中之比例為 15 莫耳%以上 55 莫耳%以下。



式(b-2)中，R 各自獨立地表示氫原子、氟原子或甲基。

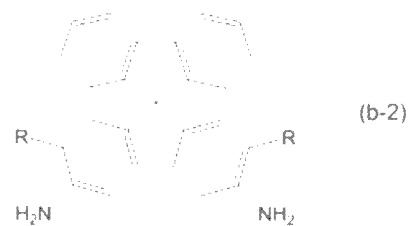
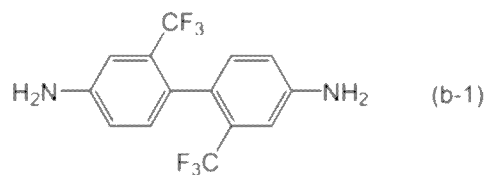
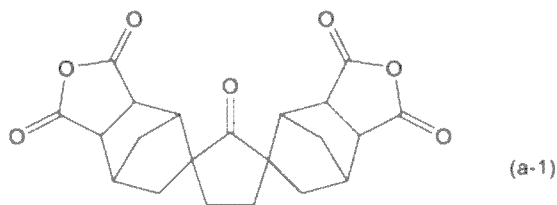
This invention provides a polyimide resin comprising a constituting unit A derived from a tetracarboxylic acid dianhydride and a constituting unit B derived from a diamine, wherein the constituting

unit A contains a constituting unit (A-1) derived from a compound represented by the following formula (a-1), the constituting unit B contains a constituting unit (B-1) derived from a compound represented by the following formula (b-1) and a constituting unit (B-2) derived from a compound represented by the following formula (b-2), the ratio of constituting unit (A-1) in the constituting unit A is 50 mol% or more, the ratio of constituting unit (B-1) in the constituting unit B is 45 mol % or more and 85 mol% or less, and the ratio of constituting unit (B-2) in the constituting unit B is 15 mol% or more and 55 mol% or less.



(In the formula (b-2), each R independently represents a hydrogen atom, a fluorine atom or a methyl group).

特徵化學式：





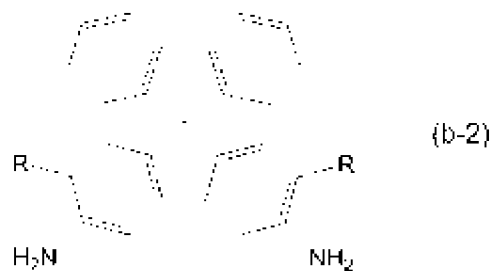
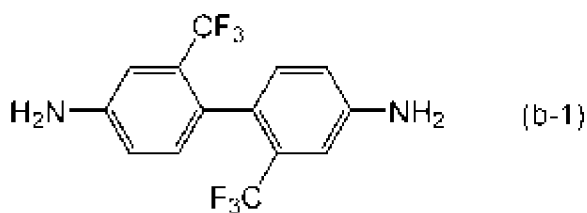
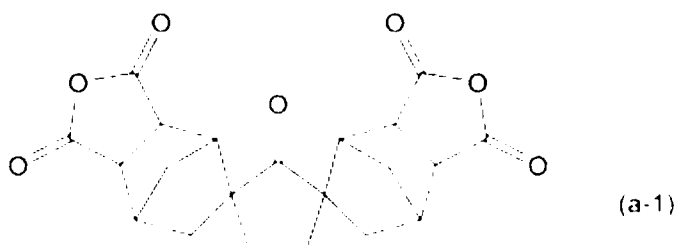
I774848

## 【發明摘要】

- 【中文發明名稱】 聚醯亞胺樹脂、聚醯亞胺清漆及聚醯亞胺薄膜
- 【英文發明名稱】 POLYIMIDE RESIN, POLYIMIDE VARNISH AND POLYIMIDE FILM

## 【中文】

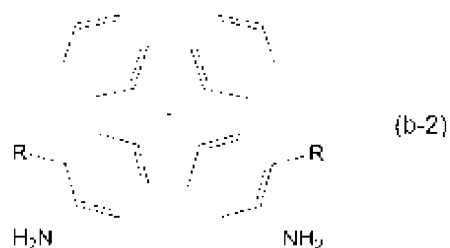
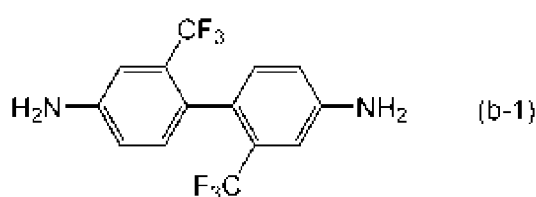
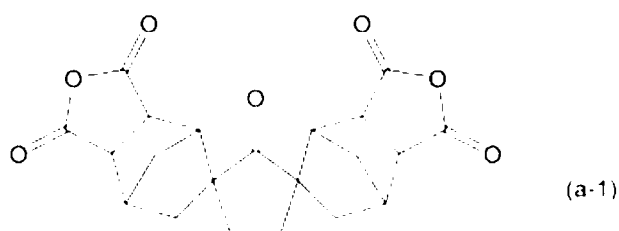
一種聚醯亞胺樹脂，含有來自四羧酸二酐之構成單元A、及來自二胺之構成單元B，構成單元A包含來自下式(a-1)所示的化合物之構成單元(A-1)，構成單元B包含來自下式(b-1)所示的化合物之構成單元(B-1)及來自下式(b-2)所示的化合物之構成單元(B-2)，構成單元(A-1)在構成單元A中之比例為50莫耳%以上，構成單元(B-1)在構成單元B中之比例為45莫耳%以上85莫耳%以下，構成單元(B-2)在該構成單元B中之比例為15莫耳%以上55莫耳%以下。



式(b-2)中，R各自獨立地表示氫原子、氟原子或甲基。

## 【英文】

This invention provides a polyimide resin comprising a constituting unit A derived from a tetracarboxylic acid dianhydride and a constituting unit B derived from a diamine, wherein the constituting unit A contains a constituting unit (A-1) derived from a compound represented by the following formula (a-1), the constituting unit B contains a constituting unit (B-1) derived from a compound represented by the following formula (b-1) and a constituting unit (B-2) derived from a compound represented by the following formula (b-2), the ratio of constituting unit (A-1) in the constituting unit A is 50 mol% or more, the ratio of constituting unit (B-1) in the constituting unit B is 45 mol % or more and 85 mol% or less, and the ratio of constituting unit (B-2) in the constituting unit B is 15 mol% or more and 55 mol% or less.

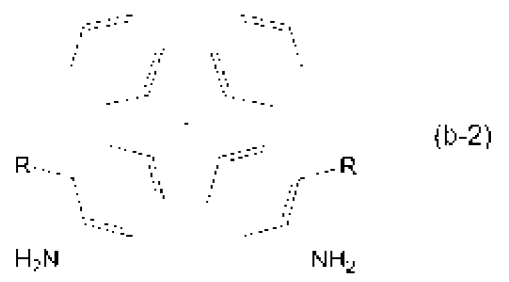
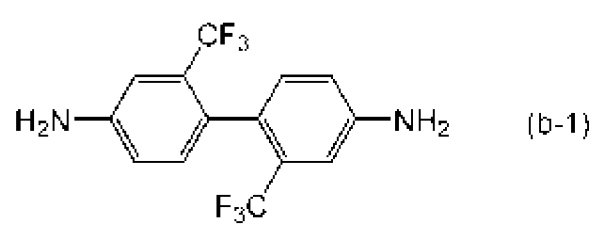
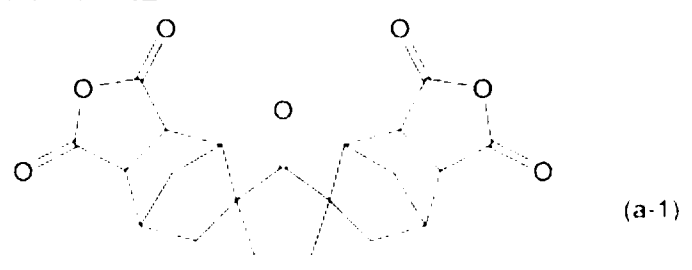


(In the formula (b-2), each R independently represents a hydrogen atom, a fluorine atom or a methyl group.).

【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、聚醯亞胺清漆及聚醯亞胺薄膜  
【英文發明名稱】 POLYIMIDE RESIN, POLYIMIDE VARNISH AND  
POLYIMIDE FILM

### 【技術領域】

#### 【0001】

本發明係關於聚醯亞胺樹脂、聚醯亞胺清漆及聚醯亞胺薄膜。

### 【先前技術】

#### 【0002】

聚醯亞胺樹脂，由於具有優異的機械特性及耐熱性，有人探討在電、電子零件等領域中之各種利用。例如，為了裝置的輕量化、可撓化，期望將使用於液晶顯示器、OLED顯示器等圖像顯示裝置之玻璃基板替代成塑膠基板，亦在進行適於該塑膠材料之聚醯亞胺樹脂之研究。如此的用途之聚醯亞胺樹脂，亦需要無色透明性，此外，為求可對應圖像顯示裝置之製造步驟的高溫製程，對於熱之高尺寸安定性(即低線熱膨脹係數)亦有所需求。

#### 【0003】

作為具有低線熱膨脹係數之聚醯亞胺樹脂，例如，專利文獻1中記載了由均苯四酸酐等第一之四羧酸成分、與3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐等第二之四羧酸成分、與聯甲苯胺砜骨架二胺成分合成而得之聚醯亞胺樹脂，專利文獻2中記載了由包含苯並呋啶基之二胺化合物與芳香族四羧酸二酐合成而得之聚醯亞胺樹脂。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

【0004】

〔專利文獻1〕日本特開2010-053336號公報

〔專利文獻2〕日本特開2015-093915號公報

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

【0005】

一般而言聚醯亞胺樹脂，雖係機械特性及耐熱性優異者，但以改善無色透明性、更進一步以改善對於熱之尺寸安定性為目的而變更聚醯亞胺樹脂之結構的結果，有這些特性受損的可能，機械特性、耐熱性、無色透明性及對於熱之尺寸安定性的平衡良好之聚醯亞胺樹脂的開發並不充分。

本發明之課題，係提供一種機械特性及耐熱性良好，無色透明性及對於熱之尺寸安定性優異的聚醯亞胺樹脂。

〔解決課題之手段〕

【0006】

本案發明者們，發現以特定的比例含有特定的構成單元之組合的聚醯亞胺樹脂可解決上述課題，而完成了本發明。

【0007】

即，本發明關於下列〔1〕～〔5〕。

〔1〕一種聚醯亞胺樹脂，含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包含來自下式(a-1)所示的化合物之構成單元(A-1)，

該構成單元B包含來自下式(b-1)所示的化合物之構成單元(B-1)及來自下式(b-2)所示的化合物之構成單元(B-2)，

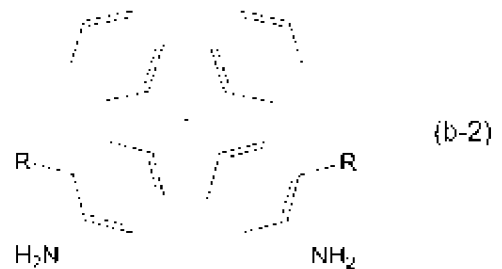
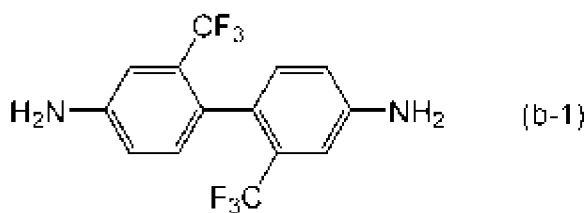
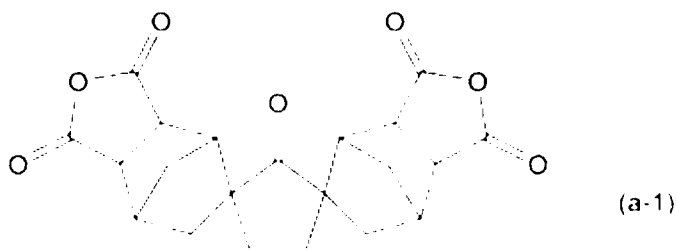
該構成單元(A-1)在該構成單元A中之比例為50莫耳%以上，

該構成單元(B-1)在該構成單元B中之比例為45莫耳%以上85莫耳%以下，

該構成單元(B-2)在該構成單元B中之比例為15莫耳%以上55莫耳%以下，

**【0008】**

〔化1〕



**【0009】**

(式(b-2)中，R各自獨立地表示氫原子、氟原子或甲基。)

**【0010】**

〔2〕如〔1〕之聚醯亞胺樹脂，其中，該構成單元(A-1)在該構成單元A中之比例為100莫耳%。

〔3〕如〔1〕或〔2〕之聚醯亞胺樹脂，其中，R表示氫原子。

〔4〕一種聚醯亞胺清漆，係將如〔1〕至〔3〕中任一項之聚醯亞胺樹脂溶解於有機溶劑而成。

〔5〕一種聚醯亞胺薄膜，含有如〔1〕至〔3〕中任一項之聚醯亞胺樹脂。

〔發明之效果〕

【0011】

本發明之聚醯亞胺樹脂，機械特性及耐熱性良好，無色透明性及對於熱之尺寸安定性優異。

【實施方式】

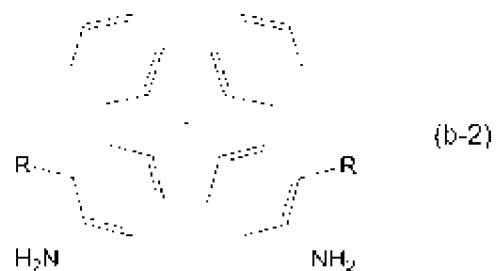
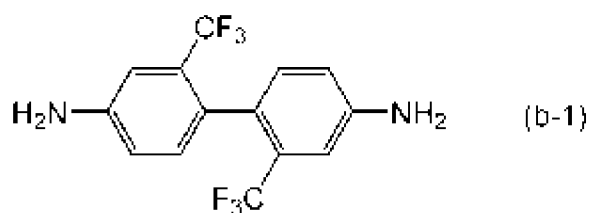
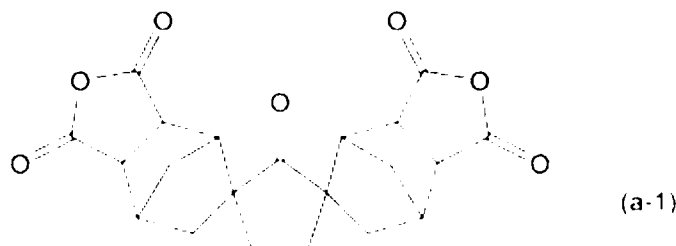
【0012】

〔聚醯亞胺樹脂〕

本發明之聚醯亞胺樹脂，含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包含來自下式(a-1)所示的化合物之構成單元(A-1)，構成單元B包含來自下式(b-1)所示的化合物之構成單元(B-1)及來自下式(b-2)所示的化合物之構成單元(B-2)。構成單元(A-1)在構成單元A中之比例為50莫耳%以上，構成單元(B-1)在構成單元B中之比例為45莫耳%以上85莫耳%以下，構成單元(B-2)在構成單元B中之比例為15莫耳%以上55莫耳%以下。

【0013】

〔化2〕



**【0014】**

(式(b-2)中，R各自獨立地表示氫原子、氟原子或甲基。)

**【0015】**

<構成單元A>

構成單元A為來自四羧酸二酐之構成單元，包含來自式(a-1)所示的化合物之構成單元(A-1)。式(a-1)所示的化合物係降莖烷-2-螺- $\alpha$ -環戊酮- $\alpha'$ -螺-2''-降莖烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐。藉由構成單元A包含構成單元(A-1)，而使耐熱性、無色透明性及尺寸安定性提升。

構成單元A中之構成單元(A-1)的比例為50莫耳%以上。構成單元(A-1)的比例若未達50莫耳%，則有耐熱性、無色透明性及尺寸安定性惡化之虞。構成單元(A-1)的比例，宜為70莫耳%以上，更宜為90莫耳%以上。構成單元(A-1)的含有比例之上限值並無特別限定，即為100莫耳%。構成單元A亦可僅由構成單元(A-1)構成。

**【0016】**

構成單元A亦可包含構成單元(A-1)以外之構成單元。作為形成構成單元(A-1)以外之構成單元的四羧酸二酐，並無特別限定，可列舉均苯四酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、及4,4'-(六氟異亞丙基)二酞酸酐等芳香族四羧酸二酐；1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐及1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐等脂環族四羧酸二酐(惟，不包括式(a-1)所示的化合物)；及1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐等脂肪族四羧酸二酐。

又，本說明書中，芳香族四羧酸二酐係指含有1個以上的芳香環之四羧酸二酐，脂環族四羧酸二酐係指含有1個以上的脂環且不含芳香環之四羧酸二酐，脂肪族四羧酸二酐係指不含芳香環亦不含脂環之四羧酸二酐。

構成單元A中任意地包含的構成單元(即構成單元(A-1)以外的構成單元)，可為1種亦可為2種以上。

### 【0017】

#### <構成單元B>

構成單元B係來自二胺之構成單元，包含來自式(b-1)所示的化合物之構成單元(B-1)及來自式(b-2)所示的化合物之構成單元(B-2)。

式(b-1)所示的化合物係2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺。藉由構成單元B包含構成單元(B-1)，而改善機械特性及尺寸安定性。

式(b-2)中，R係各自獨立地選自由氫原子、氟原子、及甲基構成之群組，宜為氫原子。作為式(b-2)所示的化合物，可列舉9,9-雙(4-胺苯基)萘、9,9-雙(3-氟-4-胺苯基)萘、及9,9-雙(3-甲基-4-胺苯基)萘等，宜為9,9-雙(4-胺苯基)萘。藉由構成單元B包含構成單元(B-2)，而使耐熱性提升。

### 【0018】

構成單元B中之構成單元(B-1)的比例為45莫耳%以上85莫耳%以下。構成單元(B-1)的比例若未達45莫耳%，則有機械特性及/或尺寸安定性惡化之虞，若超過85%則有耐熱性惡化之虞。構成單元(B-1)的比例宜為50莫耳%以上80莫耳%以下。

構成單元B中之構成單元(B-2)的比例為15莫耳%以上55莫耳%。構成單元(B-1)的比例若未達15莫耳%則有耐熱性惡化之虞，若超過55%則有機械特性及/或尺寸安定性惡化之虞。構成單元(B-2)的比例，宜為20莫耳%以上50莫耳%以下。

構成單元B中之構成單元(B-1)與構成單元(B-2)之合計的含有比例為60莫耳%以上，宜為70莫耳%以上，更宜為80%以上。構成單元(B-1)與構成單元(B-2)之合計的含有比例之上限值並無特別限定，即為100莫耳%。構成單元B亦可僅由構成單元(B-1)與構成單元(B-2)構成。

## 【0019】

構成單元B亦可含有構成單元(B-1)及(B-2)以外的構成單元。作為形成如此的構成單元之二胺，並無特別限定，可列舉1,4-苯二胺、對亞二甲苯二胺、3,5-二胺基苯甲酸、2,2'-二甲基聯苯-4,4'-二胺、4,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基甲烷、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、雙(4-胺基苯基)砜、4,4'-二胺基苯甲醯胺、1-(4-胺基苯基)-2,3-二羥基-1,3,3-三甲基-1H-茚-5-胺、 $\alpha,\alpha'$ -雙(4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯、N,N'-雙(4-胺基苯基)對苯二甲醯胺、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、及2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)六氟丙烷等芳香族二胺(惟，不包括式(b-1)所示的化合物及式(b-2)所示的化合物)；1,3-雙(胺基甲基)環己烷及1,4-雙(胺基甲基)環己烷等脂環族二胺；及乙二胺及己二胺等脂肪族二胺。

又，本說明書中，芳香族二胺係指含有1個以上的芳香環之二胺，脂環族二胺係指含有1個以上的脂環且不含芳香環之二胺，脂肪族二胺係指不含芳香環亦不含脂環之二胺。

構成單元B中任意地包含的構成單元(即構成單元(B-1)及(B-2)以外的構成單元)，可為1種亦可為2種以上。

## 【0020】

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之機械強度的觀點，宜為5,000~100,000。又，聚醯亞胺樹脂之數量平均分子量，例如可藉由凝膠過濾層析測定之標準聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)換算值來求得。

## 【0021】

本發明之聚醯亞胺樹脂，由於機械特性及耐熱性良好且無色透明性及對於熱之尺寸安定性優異，可具有如以下的物性值。

本發明之聚醯亞胺樹脂之拉伸強度宜為80MPa以上，更宜為85MPa以上，又更宜為90MPa以上，尤宜為95MPa以上。

本發明之聚醯亞胺樹脂之拉伸彈性係數宜為2.2GPa以上，更宜為2.4GPa以上，又更宜為2.5GPa以上，尤宜為2.8GPa以上。

#### 【0022】

本發明之聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度(Tg)，宜為350°C以上，更宜為380°C以上，又更宜為400°C以上，尤宜為430°C以上。

#### 【0023】

本發明之聚醯亞胺樹脂製成厚度10 $\mu$ m之聚醯亞胺薄膜時全光線穿透率，宜為85%以上，更宜為88%，又更宜為90%以上，尤宜為91%以上。

本發明之聚醯亞胺樹脂，製成厚度10 $\mu$ m之聚醯亞胺薄膜時黃色指數(YI)宜為3.0以下，更宜為2.0以下，又更宜為1.5以下，尤宜為1.2以下。

#### 【0024】

本發明之聚醯亞胺樹脂之線熱膨脹係數(CTE)，以100~200°C之CTE而言，宜為25ppm/°C以下，更宜為20ppm/°C以下，又更宜為15ppm/°C以下，尤宜為10ppm/°C以下；以100~350°C之CTE而言，宜為30ppm/°C以下，更宜為25ppm/°C以下，又更宜為20ppm/°C以下，尤宜為15ppm/°C以下。

又，本發明中之拉伸彈性係數、拉伸強度、玻璃轉移溫度(Tg)、全光線穿透率、黃色指數(YI)、及線熱膨脹係數(CTE)具體而言可依實施例記載之方法測定。

#### 【0025】

〔聚醯亞胺樹脂之製造方法〕

本發明之聚醯亞胺樹脂，可藉由使含有提供上述構成單元(A-1)之化合物的四羧酸成分、與含有提供上述構成單元(B-1)之化合物及提供上述構成單元(B-2)之化合物的二胺成分進行反應來製造。

**【0026】**

作為提供構成單元(A-1)之化合物，可列舉式(a-1)所示的化合物，但不限於此，在可形成相同構成單元之範圍內亦可為其衍生物。作為該衍生物，可列舉對應式(a-1)所示的四羧酸二酐之四羧酸(即降莖烷-2-螺- $\alpha$ -環戊酮- $\alpha'$ -螺-2''-降莖烷-5,5'',6,6''-四羧酸)、及該四羧酸之烷酯。作為提供構成單元(A-1)之化合物，宜為式(a-1)所示的化合物(即二酐)。

作為提供構成單元(B-1)之化合物，可列舉式(b-1)所示的化合物，但不限於此，在可形成相同構成單元之範圍內亦可為其衍生物。作為該衍生物，可列舉對應式(b-1)所示的二胺之二異氰酸酯。作為提供構成單元(B-1)之化合物，宜為式(b-1)所示的化合物(即二胺)。

作為提供構成單元(B-2)之化合物，可列舉式(b-2)所示的化合物，但不限於此，在可形成相同構成單元之範圍內亦可為其衍生物。作為該衍生物，可列舉對應式(b-2)所示的二胺之二異氰酸酯。作為提供構成單元(B-2)之化合物，宜為式(b-2)所示的化合物(即二胺)。

**【0027】**

四羧酸成分含有50莫耳%以上之提供構成單元(A-1)之化合物，宜為含有70莫耳%，更宜為含有90莫耳%以上。提供構成單元(A-1)之化合物的含有比例之上限值並無特別限定，即100莫耳%。四羧酸成分亦可僅由提供構成單元(A-1)之化合物構成。

**【0028】**

四羧酸成分亦可含有提供構成單元(A-1)之化合物以外的化合物，作為該化合物，可列舉上述芳香族四羧酸二酐、脂環族四羧酸二酐、及脂肪族四羧酸二酐、以及它們的衍生物(四羧酸、四羧酸之烷酯等)。

四羧酸成分中任意地包含的化合物(即提供構成單元(A-1)之化合物以外的化合物)，可為1種亦可為2種以上。

**【0029】**

二胺成分含有45莫耳%以上85莫耳%以下之提供構成單元(B-1)之化合物，宜為50莫耳%以上80莫耳%以下。又，二胺成分含有15莫耳%以上55莫耳%以下之提供構成單元(B-2)之化合物，宜為20莫耳%以上50莫耳%以下。

二胺成分含有提供構成單元(B-1)之化合物與提供構成單元(B-2)之化合物之合計為60莫耳%以上，宜為70莫耳%以上，更宜為80莫耳%以上。提供構成單元(B-1)之化合物與提供構成單元(B-2)之化合物之合計的含有比例之上限值並無特別限定，即100莫耳%。二胺成分亦可僅由提供構成單元(B-1)之化合物與提供構成單元(B-2)之化合物構成。

**【0030】**

二胺成分亦可含有提供構成單元(B-1)之化合物及提供構成單元(B-2)之化合物以外的化合物，作為該化合物，可列舉上述芳香族二胺、脂環族二胺、及脂肪族二胺，以及它們的衍生物(二異氰酸酯等)。

二胺成分中任意地包含的化合物(即提供構成單元(B-1)之化合物及提供構成單元(B-2)之化合物以外的化合物)，可為1種亦可為2種以上。

**【0031】**

本發明中，用於製造聚醯亞胺樹脂之四羧酸成分與二胺成分的進料量比，相對於1莫耳之四羧酸成分，二胺成分宜為0.9~1.1莫耳。

**【0032】**

又，本發明中，於聚醯亞胺樹脂之製造中，除了前述四羧酸成分及二胺成分之外，亦可使用封端劑。作為封端劑宜為單胺類或二羧酸類。以導入的封端劑之進料量而言，相對於四羧酸成分1莫耳宜為0.0001~0.1莫耳，尤宜為0.001

~0.06莫耳。作為單胺類封端劑，推薦例如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、苄胺、4-甲基苄胺、4-乙基苄胺、4-十二烷基苄胺、3-甲基苄胺、3-乙基苄胺、苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺等。它們之中，可理想地使用苄胺、苯胺。以二羧酸類封端劑而言，宜為二羧酸類，其一部分也可予以閉環。推薦例如酞酸、酞酸酐、4-氯酞酸、四氯酞酸、2,3-二苯甲酮二羧酸、3,4-二苯甲酮二羧酸、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。它們之中，可理想地使用酞酸、酞酸酐。

### 【0033】

使前述四羧酸成分與二胺成分反應的方法並無特別限制，可使用公知的方法。

作為具體的反應方法，可列舉：(1)將四羧酸成分、二胺成分、及反應溶劑進料於反應器中，於室溫~80°C攪拌0.5~30小時，其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進料於反應器中並使其溶解後，再進料四羧酸成分，因應需要於室溫~80°C攪拌0.5~30小時，其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、及反應溶劑進料於反應器中，立刻升溫並進行醯亞胺化反應之方法等。

### 【0034】

使用於製造聚醯亞胺樹脂之反應溶劑，只要是不妨礙醯亞胺化反應，且可溶解生成之聚醯亞胺者即可。可列舉如非質子性溶劑、苯酚系溶劑、醚系溶劑、碳酸酯系溶劑等。

### 【0035】

以非質子性溶劑之具體例而言，可列舉N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、N-甲基己內醯胺、1,3-二甲基咪唑啉酮、四甲基脲等醯胺系溶劑； $\gamma$ -丁內酯、 $\gamma$ -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；二甲基砒、二甲基亞砒、環丁砒等含硫系溶劑；丙酮、環己烷、甲基環己烷等酮系溶劑；甲吡啶、吡啶等胺系溶劑；乙酸(2-甲氧基-1-甲基乙酯)等酯系溶劑等。

### 【0036】

以苯酚系溶劑之具體例而言，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。

以醚系溶劑之具體例而言，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，以碳酸酯系溶劑之具體例而言，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，更宜為醯胺系溶劑或內酯系溶劑。又，上述反應溶劑亦可單獨使用或混合2種以上使用。

### 【0037】

醯亞胺化反應中，宜使用迪安-斯塔克(Dean-Stark)裝置等，邊將製造時生成的水去除邊進行反應。藉由實施如此的操作，可進一步提升聚合度及醯亞胺化率。

### 【0038】

上述醯亞胺化反應中，可使用公知的醯亞胺化觸媒。作為醯亞胺化觸媒，可列舉鹼觸媒或酸觸媒。

作為鹼觸媒，可列舉吡啶、喹啉、異喹啉、 $\alpha$ -甲吡啶、 $\beta$ -甲吡啶、2,4-二甲吡啶、2,6-二甲吡啶、三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、三仲乙二胺、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，作為酸觸媒，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、羥基苯甲酸、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可組合2種以上使用。

上述之中，考量操作性之觀點，宜使用鹼觸媒，更宜使用有機鹼觸媒，又更宜使用三乙胺，尤宜組合使用三乙胺與三伸乙二胺。

#### 【0039】

醯亞胺化反應之溫度，考量反應率及抑制凝膠化等之觀點，宜為120~250℃，更宜為160~200℃。又，反應時間在生成水之餾出開始後，宜為0.5~10小時。

#### 【0040】

##### 〔聚醯亞胺清漆〕

本發明之聚醯亞胺清漆，係本發明之聚醯亞胺樹脂溶解於有機溶劑而成者。即，本發明之聚醯亞胺清漆，含有本發明之聚醯亞胺樹脂及有機溶劑，該聚醯亞胺樹脂係溶解於該有機溶劑。

有機溶劑只要係會溶解聚醯亞胺樹脂者即可，並無特別限定，做為用於製造聚醯亞胺樹脂之反應溶劑，宜單獨或混合使用2種以上之上述化合物。

本發明之聚醯亞胺樹脂由於係具有溶劑溶解性，可製成於室溫係安定之高濃度之清漆。本發明之聚醯亞胺清漆，宜含有5~40質量%之本發明之聚醯亞胺樹脂，更宜含有10~30質量%。聚醯亞胺清漆的黏度宜為1~200Pa·s，更宜為5~150Pa·s。

又，本發明之聚醯亞胺清漆，亦可在不損及聚醯亞胺薄膜所要求的特性之範圍內，含有無機填料、黏接促進劑、剝離劑、阻燃劑、紫外線安定劑、界面活性劑、勻塗劑、消泡劑、螢光增白劑、交聯劑、聚合起始劑、感光劑等各種添加劑。

本發明之聚醯亞胺清漆之製造方法並無特別限定，可適用公知的方法。

#### 【0041】

〔聚醯亞胺薄膜〕

本發明之聚醯亞胺薄膜含有本發明之聚醯亞胺樹脂。因此，本發明之聚醯亞胺薄膜係機械特性及耐熱性良好，且無色透明性及對於熱之尺寸安定性優異。

本發明之聚醯亞胺薄膜之製作方法並無特別限制，可使用公知的方法。例如，可舉例將本發明之聚醯亞胺清漆塗佈或成形成薄膜狀後，再去除有機溶劑之方法等。

#### 【0042】

本發明之聚醯亞胺薄膜，由於係機械特性及耐熱性良好且無色透明性及對於熱之尺寸安定性優異者，可理想地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。本發明之聚醯亞胺薄膜，尤其可理想地使用作為液晶顯示器、OLED顯示器等圖像顯示裝置之基板。

〔實施例〕

#### 【0043】

以下藉由實施例具體地說明本發明。但本發明並不因這些實施例而受任何限制。

實施例及比較例中獲得的聚醯亞胺清漆之固體成分濃度及聚醯亞胺薄膜之各物性係藉由以下所示之方法進行測定。

#### 【0044】

##### (1)固體成分濃度

聚醯亞胺清漆之固體成分濃度之測定，係利用AS ONE(股)公司製之小型電爐「MMF-1」將試樣以 $320^{\circ}\text{C} \times 120\text{min}$ 的條件加熱，並從加熱前後之試樣的質量差來算出。

## (2) 薄膜厚度

薄膜厚度係使用Mitutoyo股份有限公司製之測微計進行測定。

## (3) 拉伸強度、拉伸彈性係數

測定係依據JIS K7127，使用東洋精機股份有限公司製之拉伸試驗機「StrographVG-1E」來進行。

## (4) 玻璃轉移溫度(Tg)

使用日立 High-Tech Science 股份有限公司製之熱機械分析儀「TMA/SS6100」，於拉伸模式以試樣尺寸2mm×20mm、荷重0.1N、升溫速度10°C/min之條件升溫至Tg以上，去除殘留應力，其後以相同條件從50°C至500°C實施TMA測定，求得Tg。

## (5) 全光線穿透率、黃色指數(YI)

測定係依據JIS K7361-1，使用日本電色工業股份有限公司製之色彩、濁度同時測定器「COH400」來進行。

## (6) 線熱膨脹係數(CTE)

使用日立 High-Tech Science 股份有限公司製之熱機械分析儀「TMA/SS6100」，於拉伸模式以試樣尺寸2mm×20mm、荷重0.1N、升溫速度10°C/min之條件進行TMA測定，求得100~200°C之CTE及100~350°C之CTE。

**【0045】**

## &lt;實施例1&gt;

在具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16.012g(0.050莫耳)之2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(和歌山精化工業股份有限公司製)、17.423g(0.050莫耳)之9,9-雙(4-胺苯基)蒽(田岡化學工業股份有限公司製)、85.688g之 $\gamma$ -丁內酯

(三菱化學股份有限公司製)，於系內溫度70°C、氮氣環境下，以轉速200rpm攪拌而獲得溶液。

於該溶液中，一次添加38.438g(0.100莫耳)之降莖烷-2-螺- $\alpha$ -環戊酮- $\alpha'$ -螺-2''-降莖烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐(JX energy股份有限公司製)及21.422g之 $\gamma$ -丁內酯(三菱化學股份有限公司製)後，投入作為醯亞胺化觸媒之0.506g之三乙胺(關東化學股份有限公司製)及0.056g之三伸乙二胺(東京化成工業股份有限公司製)，並以加熱包(mantle heater)進行加熱，歷時約20分鐘將反應系內溫度升至190°C。收集餾去的成分，並配合黏度上升調整轉速，同時將反應系內溫度保持在190°C，進行5小時回流。

其後，添加169.87g之 $\gamma$ -丁內酯(三菱化學股份有限公司製)，並將反應系內溫度冷卻至120°C後，再攪拌約3小時使其均勻化，獲得固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺清漆。然後將得到的聚醯亞胺清漆塗佈到玻璃板上，並以加熱板保持於80°C、20分鐘，其後，於氮氣環境下，於熱風乾燥機中以400°C加熱30分鐘使溶劑蒸發，獲得厚度10 $\mu$ m的薄膜。結果示於表1。

#### 【0046】

##### <實施例2>

在具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25.619g(0.080莫耳)之2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(和歌山精化工業股份有限公司製)、6.969g(0.020莫耳)之9,9-雙(4-胺苯基)蒽(田岡化學工業股份有限公司製)、86.703g之 $\gamma$ -丁內酯(三菱化學股份有限公司製)，於系內溫度70°C、氮氣環境下，以轉速200rpm攪拌而獲得溶液。

於該溶液中，一次添加38.438g(0.100莫耳)之降莖烷-2-螺- $\alpha$ -環戊酮- $\alpha'$ -螺-2''-降莖烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐(JXenergy股份有限公司製)及21.676g之 $\gamma$ -丁內酯

(三菱化學股份有限公司製)後，投入作為醯亞胺化觸媒之0.506g之三乙胺(關東化學股份有限公司製)及0.056g之三伸乙二胺(東京化成工業股份有限公司製)，並以加熱包進行加熱，歷時約20分鐘將反應系內溫度升至190°C。收集餾去的成分，並配合黏度上升調整轉速，同時將反應系內溫度保持在190°C，進行5小時回流。

其後，添加169.82g之 $\gamma$ -丁內酯(三菱化學股份有限公司製)，並將反應系內溫度冷卻至120°C後，再攪拌約3小時使其均勻化，獲得固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺清漆。然後將得到的聚醯亞胺清漆塗佈到玻璃板上，並以加熱板保持於80°C、20分鐘，其後，於氮氣環境下，於熱風乾燥機中以400°C加熱30分鐘使溶劑蒸發，獲得厚度10 $\mu$ m的薄膜。結果示於表1。

#### 【0047】

##### <實施例3>

在具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22.417g(0.070莫耳)之2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(和歌山精化工業股份有限公司製)、10.454g(0.030莫耳)之9,9-雙(4-胺苯基)蒽(田岡化學工業股份有限公司製)、85.570g之 $\gamma$ -丁內酯(三菱化學股份有限公司製)，於系內溫度70°C、氮氣環境下，以轉速200rpm攪拌而獲得溶液。

於該溶液中，一次添加38.438g(0.100莫耳)之降莖烷-2-螺- $\alpha$ -環戊酮- $\alpha'$ -螺-2''-降莖烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐(JX energy股份有限公司製)及21.392g之 $\gamma$ -丁內酯(三菱化學股份有限公司製)後，投入作為醯亞胺化觸媒之0.506g之三乙胺(關東化學股份有限公司製)及0.056g之三伸乙二胺(東京化成工業股份有限公司製)，並以加熱包進行加熱，歷時約20分鐘將反應系內溫度升至190°C。收集餾去的成分，並配合黏度上升調整轉速，同時將反應系內溫度保持在190°C，進行3小時回流。

其後，添加163.855g之 $\gamma$ -丁內酯(三菱化學股份有限公司製)，並將反應系內溫度冷卻至120°C後，再攪拌約3小時使其均勻化，獲得固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺清漆。然後將得到的聚醯亞胺清漆塗佈到玻璃板上，並以加熱板保持於80°C、20分鐘，其後，於氮氣環境下，於熱風乾燥機中以400°C加熱30分鐘使溶劑蒸發，獲得厚度10 $\mu$ m的薄膜。結果示於表1。

#### 【0048】

##### <比較例1>

在具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34.845g(0.100莫耳)之9,9-雙(4-胺苯基)萘(田岡化學工業股份有限公司製)、88.395g之 $\gamma$ -丁內酯(三菱化學股份有限公司製)，於系內溫度70°C、氮氣環境下，以轉速200rpm攪拌而獲得溶液。

於該溶液中，一次添加38.438g(0.100莫耳)之降莧烷-2-螺- $\alpha$ -環戊酮- $\alpha'$ -螺-2''-降莧烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐(JX energy股份有限公司製)及22.099g之丁內酯(三菱化學股份有限公司製)後，投入作為醯亞胺化觸媒之0.506g之三乙胺(關東化學股份有限公司製)及0.056g之三伸乙二胺(東京化成工業股份有限公司製)，並以加熱包進行加熱，歷時約20分鐘將反應系內溫度升至190°C。收集餾去的成分，並配合黏度上升調整轉速，同時將反應系內溫度保持在190°C，進行5小時回流。

其後，添加169.74g之 $\gamma$ -丁內酯(三菱化學股份有限公司製)，並將反應系內溫度冷卻至120°C後，再攪拌約3小時使其均勻化，獲得固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺清漆。然後將得到的聚醯亞胺清漆塗佈到玻璃板上，並以加熱板保持於80°C、20分鐘，其後，於氮氣環境下，於熱風乾燥機中以400°C加熱30分鐘使溶劑蒸發，獲得厚度10 $\mu$ m的薄膜。結果示於表1。

#### 【0049】

## &lt;比較例2&gt;

在具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3.202g(0.010莫耳)之2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(和歌山精化工業股份有限公司製)、31.361g(0.090莫耳)之9,9-雙(4-胺苯基)蒾(田岡化學工業股份有限公司製)、87.601g之 $\gamma$ -丁內酯(三菱化學股份有限公司製)，於系內溫度70°C、氮氣環境下，以轉速200rpm攪拌而獲得溶液。

於該溶液中，一次添加38.438g(0.100莫耳)之降莖烷-2-螺- $\alpha$ -環戊酮- $\alpha'$ -螺-2''-降莖烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐(JX energy股份有限公司製)及21.900g之 $\gamma$ -丁內酯(三菱化學股份有限公司製)後，投入作為醯亞胺化觸媒之0.506g之三乙胺(關東化學股份有限公司製)及0.056g之三伸乙二胺(東京化成工業股份有限公司製)，並以加熱包進行加熱，歷時約20分鐘將反應系內溫度升至190°C。收集餾去的成分，並配合黏度上升調整轉速，同時將反應系內溫度保持在190°C，進行5小時回流。

其後，添加168.086g之 $\gamma$ -丁內酯(三菱化學股份有限公司製)，並將反應系內溫度冷卻至120°C後，再攪拌約3小時使其均勻化，獲得固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺清漆。然後將得到的聚醯亞胺清漆塗佈到玻璃板上，並以加熱板保持於80°C、20分鐘，其後，於氮氣環境下，於熱風乾燥機中以400°C加熱30分鐘使溶劑蒸發，獲得厚度10 $\mu$ m的薄膜。結果示於表1。

## 【0050】

## &lt;比較例3&gt;

在具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9.607g(0.030莫耳)之2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(和歌山精化工業股份有限公司製)、24.392g(0.070莫耳)之9,9-雙(4-胺苯基)蒾(田岡化學工業股份有限公司製)、86.924g之 $\gamma$ -丁內酯(三

菱化學股份有限公司製)，於系內溫度70°C、氮氣環境下，以轉速200rpm攪拌而獲得溶液。

於該溶液中，一次添加38.438g(0.100莫耳)之降莖烷-2-螺- $\alpha$ -環戊酮- $\alpha'$ -螺-2''-降莖烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐(JX energy股份有限公司製)及21.731g之 $\gamma$ -丁內酯(三菱化學股份有限公司製)後，投入作為醯亞胺化觸媒之0.506g之三乙胺(關東化學股份有限公司製)及0.056g之三伸乙二胺(東京化成工業股份有限公司製)，並以加熱包進行加熱，歷時約20分鐘將反應系內溫度升至190°C。收集餾去的成分，並配合黏度上升調整轉速，同時將反應系內溫度保持在190°C，進行5小時回流。

其後，添加166.676g之 $\gamma$ -丁內酯(三菱化學股份有限公司製)，並將反應系內溫度冷卻至120°C後，再攪拌約3小時使其均勻化，獲得固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺清漆。然後將得到的聚醯亞胺清漆塗佈到玻璃板上，並以加熱板保持於80°C、20分鐘，其後，於氮氣環境下，於熱風乾燥機中以400°C加熱30分鐘使溶劑蒸發，獲得厚度10 $\mu$ m的薄膜。結果示於表1。

### 【0051】

〔表1〕

		實施例1	實施例2	實施例3	比較例1	比較例2	比較例3
聚醯亞胺組成	四羧酸成分	CpODA					
	二胺成分(括號內之數字係表示莫耳比)	TFMB(50)	TFMB(80)	TFMB(70)	BAFL(100)	TFMB(10)	TFMB(30)
		BAFL(50)	BAFL(20)	BAFL(30)		BAFL(90)	BAFL(70)
薄膜評估	薄膜厚度 [ $\mu$ m ]	10	10	10	10	10	10
	拉伸強度 [ MPa ]	90	100	118	91	102	126
	拉伸彈性係數 [ GPa ]	2.5	3.0	3.1	2.6	2.8	2.8
	Tg [ °C ]	440	409	441	480	477	446
	全光線穿透率 [ % ]	91.3	91.0	91.0	90.9	90.0	90.3
	YI	1.1	1.1	1.6	1.3	1.4	1.5
	CTE(100-200°C) [ ppm/°C ]	12	7	11	41	38	30
CTE(100-350°C) [ ppm/°C ]	17	12	19	41	39	36	

**【0052】**

表中的簡稱係如以下所述。

CpODA：降莰烷-2-螺- $\alpha$ -環戊酮- $\alpha'$ -螺-2''-降莰烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐(式(a-1)所示的化合物)

TFMB：2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(式(b-1)所示的化合物)

BAFL：9,9-雙(4-胺苯基)芴(式(b-2)所示的化合物)

**【0053】**

如表1所示，實施例1~3之聚醯亞胺薄膜係機械特性及耐熱性良好，且無色透明性及對於熱之尺寸安定性優異。反觀，比較例1~3之聚醯亞胺薄膜雖然耐熱性優異，但對於熱之尺寸安定性非常低劣。

## 【發明申請專利範圍】

### 【第1項】

一種聚醯亞胺樹脂，含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包含來自下式(a-1)所示的化合物之構成單元(A-1)，

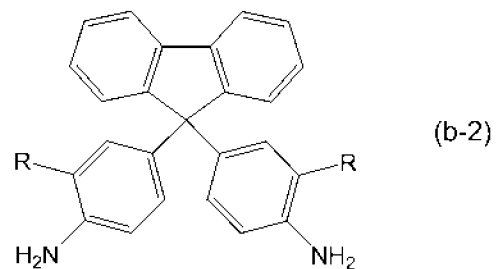
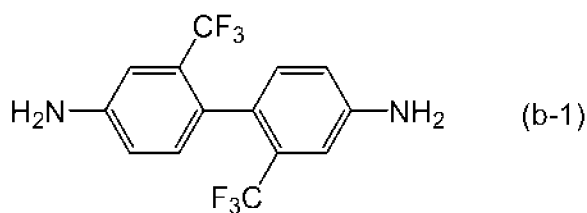
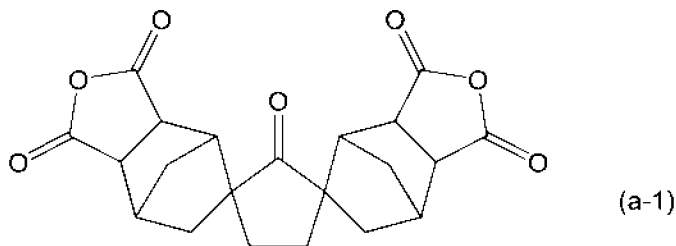
該構成單元B包含來自下式(b-1)所示的化合物之構成單元(B-1)及來自下式(b-2)所示的化合物之構成單元(B-2)，

該構成單元(A-1)在該構成單元A中之比例為50莫耳%以上，

該構成單元(B-1)在該構成單元B中之比例為45莫耳%以上80莫耳%以下，

該構成單元(B-2)在該構成單元B中之比例為20莫耳%以上55莫耳%以下，且

在該構成單元B中，該構成單元(B-1)與該構成單元(B-2)的合計含有比例為80莫耳%以上；



式(b-2)中，R各自獨立地表示氫原子、氟原子或甲基。

### 【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-1)在該構成單元A中之比例為100莫耳%。

**【第3項】**

如申請專利範圍第1或2項之聚醯亞胺樹脂，其中，R表示氫原子。

**【第4項】**

一種聚醯亞胺清漆，係將如申請專利範圍第1至3項中任一項之聚醯亞胺樹脂溶解於有機溶劑而成。

**【第5項】**

一種聚醯亞胺薄膜，含有如申請專利範圍第1至3項中任一項之聚醯亞胺樹脂。