



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102120825 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 19

(21) 申请号 201010621002. 4

(22) 申请日 2002. 02. 26

(30) 优先权数据

2001-052235 2001. 02. 27 JP

2001-086452 2001. 03. 23 JP

2001-099369 2001. 03. 30 JP

2001-165791 2001. 05. 31 JP

2001-172893 2001. 06. 07 JP

2001-367440 2001. 11. 30 JP

2002-038287 2002. 02. 15 JP

(62) 分案原申请数据

02801457. X 2002. 02. 26

(73) 专利权人 钟渊化学工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 金城永泰 伊藤利尚 薮田胜典

赤堀廉一

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 刘多益

(51) Int. Cl.

C08G 73/10 (2006. 01)

C08J 5/18 (2006. 01)

B29C 41/24 (2006. 01)

C08L 79/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5231162 A, 1993. 07. 27, 说明书全部实施
例.

EP 0984030 A2, 2000. 03. 08, 说明书全部实
施例.

US 5686559 A, 1997. 11. 11, 全部权利要求.

审查员 孙捷

权利要求书 1 页 说明书 39 页 附图 4 页

(54) 发明名称

聚酰亚胺膜及其制造方法

(57) 摘要

包括以下工序的方法:将聚酰胺酸的有机溶
剂溶液流延或涂布在支承体上后干燥,制成部分
固化和/或部分干燥的聚酰胺酸膜的工序;用叔
胺或叔胺溶液浸渍或涂布该聚酰胺酸膜的工序;
使聚酰胺酸进行酰亚胺化、并干燥该膜的工序。或
者,该方法包括以下工序:在聚酰胺酸的有机溶
剂溶液中混入化学转化剂与催化剂后,将该混合
物流延在支承体上,经加热后,将该膜从支承体上
剥离,得到所含残留挥发性组分中 50 重量份以上
是催化剂、30 重量份以下是溶剂、且 20 重量份以
下是化学转化剂和/或来自化学转化剂的组分
的部分固化和/或部分干燥的聚酰胺酸膜,使残余
的酰胺酸继续酰亚胺化,并干燥该膜。

1. 聚酰亚胺膜的制造方法,它至少包括以下工序:将聚酰胺酸的有机溶剂溶液流延或涂布在支承体上后干燥,制成部分固化和/或部分干燥的聚酰亚胺膜即凝胶膜的工序;使所述的凝胶膜经酰亚胺化形成聚酰亚胺膜的工序,

其特征在于,用以下(4)的制造工序由凝胶膜制成聚酰亚胺膜,

(4)包括以下步骤的聚酰亚胺膜的制造工序:使所述凝胶膜经酰亚胺化形成聚酰亚胺膜的步骤;将该凝胶膜的端部固定后实施热处理的扩幅加热步骤,通过所述的凝胶膜的残余挥发性组分含量控制为50~300重量%,且所述扩幅加热工序中的初期温度设为200~400℃,控制弹性模量和线膨胀系数,

上述残余挥发性组分的含量由下式算出:

$$(A-B) \times 100/B \quad \cdots \cdots \text{式 (1)}$$

式(1)中,A、B定义如下:

A:凝胶膜的重量

B:凝胶膜于450℃加热20分钟后的重量。

2. 如权利要求1所述的聚酰亚胺膜的制造方法,其特征在于,所述凝胶膜的酰亚胺化率在50%以上。

3. 如权利要求1所述的聚酰亚胺膜的制造方法,其特征在于,所述的凝胶膜的残余挥发性组分含量为50~150重量%时,所述扩幅加热步骤中的初期温度设为250~400℃。

4. 如权利要求1所述的聚酰亚胺膜的制造方法,其特征在于,所述的凝胶膜的残余挥发性组分含量为150~300重量%时,所述扩幅加热步骤中的初期温度设为200~350℃。

5. 如权利要求1、3、4中任何一项所述的聚酰亚胺膜的制造方法,其特征在于,所述的聚酰胺酸主要通过以芳香族四羧酸二酐和芳香族二元胺作为原料单体的缩聚反应制得,所述的二元胺组分中使用占全部二元胺组分20摩尔%以上65摩尔%以下的对苯二胺。

6. 聚酰亚胺膜,它由权利要求1~5中任何一项所述的聚酰亚胺膜的制造方法制成。

7. 如权利要求6所述的聚酰亚胺膜,其特征在于,折射率在0.15以上。

聚酰亚胺膜及其制造方法

[0001] 本案申请是第 200710127849.5 号中国发明专利申请的分案,该申请是国际申请号为 PCT/JP 02/01727,国际申请日为 2002 年 2 月 26 日,进入中国国家阶段的申请号为 02801457.X,名称为“聚酰亚胺膜及其制造方法”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及高质量的聚酰亚胺膜和能合适地生产它的制造方法。

[0003] 本发明还涉及生产率好、且具有高强度的聚酰亚胺膜的制造方法。

[0004] 本发明还涉及具有机械强度、且宽度方向机械特性偏差小的聚酰亚胺膜及其制造方法。本发明还涉及面内各向同性良好、还具有经改善的尺寸稳定性的聚酰亚胺膜及其制造方法。

[0005] 本发明还涉及具有高弹性和低线膨胀系数的聚酰亚胺膜及其制造方法。

背景技术

[0006] 聚酰亚胺膜具有耐热性、绝缘性、耐溶剂性和耐低温性等,广泛用作计算机和 IC 控制的电气·电子仪器元件材料,可例举可挠性印刷电路板或 TAB 用载带(carrier tape)的基膜(base film)、飞机等的电线包覆剂、磁记录带的基膜、超导线圈(coil)的线材包覆剂等。在这些各种用途中,可根据各自的用途适当地选择合适的聚酰亚胺膜。

[0007] 对于这种聚酰亚胺膜的需求日益增大,迫切需要开发出具有更高生产率的聚酰亚胺膜的制造方法。

[0008] 近年来,移动电话等小型通用仪器中使用聚酰亚胺膜的很多,电气·电子元件随着小型化和薄层化,电路倾向于细线化,所用元件的尺寸变化恐怕会对细线化的电路结构带来断路或短路的故障。因此,要求电气·电子元件中所用的元件具有高精度的尺寸稳定性。

[0009] 但是,聚酰亚胺膜的制造方法大多是将作为前体的聚酰胺酸的有机溶液流延或涂布在支承体上,经固化,然后再进行加热处理的方法来制造该膜的。由此制造聚酰亚胺膜及其制造方法中存在以下问题。

[0010] 通常,上述的制造方法可采用热固化法或化学固化法中任一方法来制造。即,在采用热固化法的情况下,使从作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸树脂液(varnish)中除去溶剂,形成聚酰胺酸膜,然后通过加热使之转化成聚酰亚胺膜。该方法中,如果缩短加热时间,则不能呈现出足够的物性,会产生薄膜破裂等的问题。而在采用化学固化法的情况下,是在聚酰胺酸树脂液中混入化学酰亚胺化剂,得到凝胶膜(gel film),再使其固化、干燥,得到聚酰亚胺膜,如果为了提高生产率使部分固化和/或部分干燥的聚酰胺酸膜(凝胶膜)的形成时间缩短,则凝胶膜的化学酰亚胺化就不充分,结果会产生导致所制成的聚酰亚胺膜的撕裂传播强度、拉伸强度和粘合强度等基本的机械强度降低的问题。

[0011] 另外,作为聚酰亚胺膜的制造方式,大多如图 4 所示,将作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸溶液组合物在挤出机 102 中与化学酰亚胺化剂溶液混合,从挤出机 102 沿宽度方向扩展后,通过缝模 104 的狭缝状间隙,在环状导带(endless belt)上连续地挤出成平滑的薄

膜,在经酰亚胺化的同时,经干燥、冷却而固化至具有自支承性的程度,然后再经加热处理来制造的。

[0012] 在这种通过使作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸组合物通过 T 型模头的流延法,经成膜、加热、干燥,完成酰亚胺化,制得聚酰亚胺膜的情况下,流延工序中如果酰亚胺化反应激烈地进行,则树脂膜中会产生部分酰亚胺化,在膜上产生胶状缺陷,从而产生部分酰亚胺化胶状物堵塞在缝模处而不能进行涂布工序的问题。作为用于避免该问题的控制酰亚胺化反应的方法,将聚酰胺酸溶液组合物冷却到 0℃ 以下虽然是有效的,但由此聚酰胺酸溶液组合物的粘度有特别升高的倾向。

[0013] 在采用上述粘度范围、即粘度像这样较高的树脂溶液组合物的情况下,树脂溶液组合物具有弹性。因此,如图 5 所示,从缝模 120 挤出的具有流动性的树脂溶液组合物的帘流 (curtain) 122 随着导带速度的变成高速而沿着行进方向拉伸。在帘流 122 沿行进方向拉伸时,帘流 122 和取出机的导带 124 之间的着地角度 θ 变小,所以在帘流 122 到达导带 124 的表面之际容易卷入周围的空气。

[0014] 结果,在树脂膜 126 和导带 124 之间封入了空气,在树脂膜 126 的表面上残留下大大小小的泡状突起部分。这种卷入气泡的现象,导致干燥工序中树脂膜的膜厚变薄时卷入的空气膨胀使树脂膜破裂从而形成破损部分,结果严重损害了树脂膜的表面性。

[0015] 此外,如上所述的高粘度帘流比低粘度帘流的弹性更强,而且对导带的粘合力更大,因此能随着导带的运动沿行进方向拉伸。但是,在帘流随着导带向行进方向拉伸一定的距离时,会由于树脂膜的弹力使与行进方向反向的力起作用,从而使帘流的着地点周期性地变化。随着这种周期变化,所制成的树脂膜的厚度变化,结果,在行进方向上产生周期性的厚度偏差,产生作为最终制品的膜的形状呈现出条纹状的问题。

[0016] 针对该问题,日本公开特许公报特开平 11-198157 号公报(公开日 1999 年 7 月 27 日)中,披露了以防止树脂膜流延时卷入气泡、改善厚度偏差为目的的降低模头中的粘度的流延制膜法。作为降低模头中的粘度的方法,可举出降低树脂溶液组合物的聚合度的方法、和提高树脂溶液组合物的溶剂比率的方法。

[0017] 但是,由特开平 11-198157 号公报中披露的降低聚合度的方法得到的聚酰亚胺膜,和等摩尔量的由二元胺组分和四元羧酸二酐组分得到的聚酰亚胺膜相比,膜的机械物性大幅下降。而且,在特开平 11-198157 号公报中披露的提高树脂溶液组合物的溶剂比率的方法中,为了在环状导带上干燥至具有自支承性,必须大幅升高导带的温度,结果所得聚酰亚胺膜的机械物性下降。

[0018] 如上所述,在特开平 11-198157 号公报中披露的防止树脂膜流延时卷入气泡、改善厚度偏差的流延制膜法中,所得聚酰亚胺膜的机械物性大幅下降。这种机械物性的下降,在制造可挠性印刷电路板或 TAB 用载带的基膜、飞机等的电线包覆剂、磁记录带的基膜、超导线圈的线材包覆剂等的工序中随膜的拉伸产生松弛,结果妨碍了稳定生产。而且,该制品的机械物性下降还导致制品的可靠性降低。

[0019] 此外,在前述的固化至具有自支承性的程度后再进行加热处理的工序中,大多数情况下采用将端部固定在夹子 (clip) 或销 (pin) 上进行加热处理的方法(也称为扩幅 (tenter) 方式)。

[0020] 但是,夹在夹子或销等固定夹具的膜端部的温度难以升高,在扩展所制成的聚酰

亚胺膜的宽度时,于高温下进行热处理之际炉内温度通常不均匀,其原因是在宽度方向上产生焙烧不均,特别是在端部的焙烧明显不够。而在下一次弥补端部焙烧不足时,导致中心部过焙烧,结果产生了物性下降的问题。

[0021] 而且,虽然所述扩幅方式是用于抵抗加热工序中在加热炉内干燥和固化工序中凝胶膜的固化收缩、同时保持宽度或拉伸的合适的公知技术,但被夹持的端部和不受拘束的中央部在收缩度一致性上容易产生偏差。因此,聚酰亚胺分子链特别在端部沿斜向以 45℃取向的现象已成为长期问题。这种分子取向的各向异性,与涉及尺寸稳定性的特性密切相关,因此成了沿方向特性差的原因,所以不能满足作为日益高精密化的可挠性印刷电路板等材料的要求。

[0022] 为此,作为制得各向同性膜的方法,日本公开特许公报特开昭 60-190314 号公报(公开日 1985 年 9 月 27 日)、日本公开特许公报特开平 5-237928 号公报(公开日 1993 年 9 月 17 日)和日本公开特许公报特开平 8-81571 号公报(公开日 1996 年 3 月 26 日)已经披露了这类方法。

[0023] 通常将生产出来的膜剪切成适当的所需宽度,为了提高由一张原来的膜制得多个制品的收率,也进行过宽度宽的膜的制造。

[0024] 但是,在上述电气·电子元件中使用的元件所需要的特性之一是尺寸稳定性。为了提高作为这种尺寸稳定性的重要特性之一的弹性模量,迄今众所周知采用具有作为二元胺组分的对苯二胺所持的刚直结构的单体、即线性高的二元胺是较好的,例如日本公开特许公报特开昭 64-13242 号公报(公开日 1989 年 1 月 18 日)中记载了均苯四酸酐、4,4'-二氨基二苯基醚、对苯二胺的三元组分体系聚酰亚胺的例子。但是如果大量使用刚直的高线性单体,膜的线膨胀系数会降低过多,使其不能适用于与铜箔等金属膜贴合的用途。而一般使用刚直的高线性单体会使膜的柔软性丧失,难以产生作为可挠性印刷电路板优点之一的挠曲性。而且,为了提高弹性模量,例如日本公开特许公报特开昭 61-111359 号公报(公开日 1986 年 5 月 29 日)中记载了加入 3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐的四元组分体系聚酰亚胺。但是,随着单体组分数的增加,作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸的聚合工序变得复杂,使生产上操作性变得困难。此外,还必须使用特殊的单体,有时会对成本不利。还有,日本公开特许公报特开昭 64-20238 号公报(公开日 1989 年 1 月 24 日)中叙述了由拉伸改良物性的尝试。但是,制造工序中需要引入烦杂的拉伸装置,而且存在着根据聚酰亚胺的种类,拉伸处理过程中膜容易破裂的问题。

发明内容

[0025] 为达到上述目的,本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法的特征在于该方法包括以下工序:将聚酰胺酸的有机溶剂溶液流延或涂布在支承体上后干燥,制成部分固化和/或部分干燥的聚酰胺酸膜的工序;将该聚酰胺酸膜浸渍于叔胺或叔胺溶液中,或在该聚酰胺酸膜上涂布叔胺或叔胺溶液的工序;之后,使聚酰胺酸酰亚胺化成聚酰亚胺、并干燥该膜的工序。

[0026] 本发明所涉及的聚酰亚胺膜,可由上述方法制成。

[0027] 又,为达到上述目的,本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法的特征在于该方法包括以下工序:在聚酰胺酸的有机溶剂溶液中混入化学转化剂与催化剂后,将所得的聚酰

胺酸组合物流延在支承体上,在支承体上以至少 2 个温度标准加热,然后将聚酰胺酸膜从支承体上剥下,得到部分固化和 / 或部分干燥的聚酰胺酸膜,之后使聚酰胺酸膜中所含的残余酰胺酸酰亚胺化,并干燥该膜。

[0028] 本发明所涉及的聚酰亚胺膜,也可由上述方法制成。

[0029] 又,为达到上述目的,本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法的特征在于该方法包括以下工序:在聚酰胺酸的有机溶剂溶液中混入化学转化剂和催化剂后,将其流延在支承体上,经加热后,在残留有挥发性组分的状态下将聚酰胺酸膜从支承体上剥下,得到残留挥发性组分为 100 重量份时催化剂在 50 重量份以上、溶剂在 30 重量份以下、且化学转化剂和 / 或来自化学转化剂的组分在 20 重量份以下的部分固化和 / 或部分干燥的酰胺酸膜,使残余的聚酰胺酸继续酰亚胺化,并干燥该膜。

[0030] 本发明所涉及的聚酰亚胺膜,也可由前述方法制成。

[0031] 又,为达到上述目的,本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法的特征在于,在将含有聚酰胺酸的组合物流延制膜制成聚酰亚胺膜的方法中,在聚酰胺酸的有机溶剂溶液中加入固化剂,所述的固化剂含有相对于酰胺酸为 1 摩尔当量以上的脱水剂和相对于酰胺酸的 0.2 摩尔当量以上的酰亚胺化催化剂,且所述脱水剂和所述酰亚胺化催化剂的摩尔比为 1 : 0.15 ~ 1 : 0.75。

[0032] 本发明所涉及的聚酰亚胺膜,也可由前述方法制成。

[0033] 又,为达到上述目的,本发明所涉及的聚酰亚胺膜的特征在于,所述的聚酰亚胺膜在制造时的宽度在 1 米以上,它沿总宽度测得的撕裂传播强度的最大值与最小值之比在 0.7 以上,且撕裂传播强度测定时的 R 值在 0.6g 以下。

[0034] 而且,本发明人发现:①将由聚酰胺酸、脱水剂、闭环催化剂和有机溶剂构成的聚酰胺酸混合溶液流延在旋转的支承体上,进行部分加热 / 干燥至其具有自支承性时,在支承体上产生凝胶膜的收缩现象;②通过以特定的比例混入脱水剂和闭环催化剂,在支承体上加热 / 干燥的过程中,由凝胶膜与支承体之间的合适粘合力可将凝胶膜保持在支承体上从而抑制收缩;③另外,在含有受控量挥发性组分的状态下剥下凝胶膜,将其宽度方向端部固定后运送到加热炉进行热处理工序时,在特定的温度条件下开始加热,就能获得面内各向同性优异的聚酰亚胺膜,从而完成了本发明。

[0035] 也就是说,本发明通过提供具有以下结构的新型聚酰亚胺膜及其制造方法,达到了上述目的。

[0036] 1) 能以 1250 毫米以上的膜宽生产、膜中任意部位的分子取向度 MOR-c 都在 1.30 以下、拉伸弹性模量在 2.5Gpa (吉帕) 以上 5.0 以下的聚酰亚胺膜。

[0037] 2) 聚酰亚胺膜的制造方法,其特征在于,将由聚酰胺酸、脱水剂、闭环催化剂和有机溶剂构成的聚酰胺酸混合溶液流延在支承体上,部分固化和 / 或干燥直至形成具有自支承性的膜 (以下称为凝胶膜),将该凝胶膜的两端固定后使其通过加热炉,从而制成聚酰亚胺膜,该方法中,

[0038] (1) 所述的聚酰胺酸混合溶液,混合有相对于酰胺酸单元为 1.0 ~ 5.0 当量的脱水剂和 0.2 ~ 2.0 当量的闭环催化剂,且

[0039] (2) 所述加热炉中的加热起始温度控制在支承体温度 +100℃ 以下、且 150 ~ 250℃ 的范围内。

[0040] 3) 如 2) 所述的聚酰亚胺膜的制造方法,其特征在于,所述的凝胶膜的残余挥发性组分含量为 15 ~ 150%。

[0041] 4) 如 2) 或 3) 所述的聚酰亚胺膜的制造方法,其特征在于,所述的聚酰胺酸通过以二元胺组分和酸二酐组分作为原料单体的缩聚反应制得,所述的二元胺组分含有占全部二元胺组分 20 摩尔%以上的对苯二胺。

[0042] 此外,为达到上述目的,本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法,着眼于使作为前体的聚酰胺酸成为部分固化和 / 或干燥、并具有自支承性的所谓凝胶膜:(1) 固化和 / 或干燥至具有特定的残余挥发性组分含量、和 (2) 在之后的加热处理时于特定的温度条件下开始加热,通过上述 (1)、(2) 的条件,能使弹性模量和线膨胀系数得以控制。

[0043] 即,为达到上述目的,本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法的特征在于,在包括将由聚酰胺酸、脱水剂、闭环催化剂和有机溶剂构成的聚酰胺酸混合溶液流延在支承体上,经部分固化和 / 或干燥直至形成具有自支承性的膜(以下称为凝胶膜)的流延工序,以及在将上述凝胶膜的端部固定后实施热处理的扩幅加热工序在内的聚酰亚胺膜的制造方法中,通过控制所述凝胶膜的残余挥发性组分含量和扩幅加热工序中的初期温度设定,来控制弹性模量和线膨胀系数。

[0044] 又,本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法的特征在于,在包括将由聚酰胺酸、脱水剂、闭环催化剂和有机溶剂构成的聚酰胺酸混合溶液流延在支承体上,经部分固化和 / 干燥直至形成具有自支承性的膜(以下称为凝胶膜)的工序;以及将上述凝胶膜的端部固定后实施热处理的扩幅加热工序在内的聚酰亚胺膜的制造方法中,通过控制所述的凝胶膜的残余挥发性组分含量和扩幅加热工序中的初期温度设定,使弹性模量提高到 1.0Gpa 的范围,或者线膨胀系数降低到 4ppm 以内的范围内。

[0045] 而且,本发明所涉及的聚酰亚胺膜的特征在于,它可由上述的聚酰亚胺膜的制造方法制得,其双折射率在 0.15 以上。

[0046] 本发明的其它目的、特征和优点,可通过以下所述来充分了解。此外,本发明的得益可参照附图,由以下说明来明确。

[0047] 附图简述

[0048] 图 1 是求出的撕裂传播强度 R 值的形态示图。

[0049] 图 2 是由分子取向计获得的微波透射曲线和取向主轴的示图。

[0050] 图 3 是双折射率测定的简要示图。

[0051] 图 4 是聚酰亚胺膜的制造工艺示图。

[0052] 图 5 是由流延制膜法从模唇(die lip)挤出的流帘状态示图。

[0053] 实施发明的最佳方式

[0054] 本发明的聚酰亚胺膜的制造方法,基本上能适用于任何聚酰亚胺膜的制造。

[0055] 其中“份”全部是指重量份。

[0056] 本发明中所用的聚酰胺酸是聚酰亚胺的前体,基本上公知的所有聚酰胺酸都可使用。作为本发明中聚酰胺酸的聚合方法,可用所有公知的方法,但作为特别好的聚合方法可列举如下所述的方法:

[0057] (1) 将芳香族二元胺溶解于有机极性溶剂中,使其与基本上等摩尔的芳香族四羧酸二酐反应来进行聚合的方法;

[0058] (2) 将芳香族四羧酸二酐与相对于它摩尔量较小的芳香族二元胺化合物在有机极性溶剂中反应,得到两末端有酸酐基的预聚物。接着,在整个过程中使芳香族四羧酸二酐与芳香族二元胺化合物在都基本上等摩尔的状态下用芳香族二元胺化合物进行聚合的方法;

[0059] (3) 将芳香族四羧酸二酐与相对于它摩尔量过量的芳香族二元胺化合物在有机极性溶剂中反应,得到两末端有氨基的聚合物。继续在其中再加入芳香族二元胺化合物后,在整个过程中使芳香族四羧酸二酐和芳香族二元胺化合物在都基本上等摩尔的状态下用芳香族四羧酸二酐进行聚合的方法;

[0060] (4) 将芳香族四羧酸二酐溶解和 / 或分散于有机极性溶剂中后,在使这两者基本上等摩尔的状态下用芳香族二元胺化合物进行聚合的方法;

[0061] (5) 将基本上等摩尔的芳香族四羧酸二酐与芳香族二元胺化合物的混合物在有机极性溶剂中反应来进行聚合的方法。

[0062] 以下对本发明作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸的制造中所用的原料进行说明。

[0063] 作为聚酰胺酸的制造中所用的酸酐,例如包括:均苯四酸二酐、2,3,6,7- 萘四羧酸二酐、3,3',4,4'- 联苯基四羧酸二酐、1,2,5,6- 萘四羧酸二酐、2,2',3,3'- 联苯基四羧酸二酐、3,3',4,4'- 二苯甲酮四羧酸二酐、2,2'- 二(3,4- 二羧基苯基) 丙烷二酐、3,4,9,10- 花四羧酸二酐、二(3,4- 二羧基苯基) 丙烷二酐、1,1'- 二(2,3- 二羧基苯基) 乙烷二酐、1,1'- 二(3,4- 二羧基苯基) 乙烷二酐、二(2,3- 二羧基苯基) 甲烷二酐、二(3,4- 二羧基苯基) 乙烷二酐、羟基二邻苯二甲酸二酐、二(3,4- 二羧基苯基) 砒二酐、对- 亚苯基二(偏苯三酸单酯酸酐)、亚乙基二(偏苯三酸单酯酸酐) 和它们的类似物。它们可单独使用,也按任意比例的混合物使用。

[0064] 其中,本发明作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸中,最适合使用的酸二酐为:均苯四酸二酐、3,3',4,4'- 二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'- 联苯基四羧酸二酐、对- 亚苯基二(偏苯三酸单酯酸酐),它们可单独使用,或按任意比例的混合物使用。

[0065] 本发明所涉及的作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸的制造中,所使用的合适二元胺包括:4,4'- 二氨基二苯基丙烷、4,4'- 二氨基二苯基甲烷、联苯胺、3,3'- 二氯联苯胺、4,4'- 二氨基二苯硫醚、3,3'- 二氨基二苯砒、4,4'- 二氨基二苯砒、4,4'- 二氨基二苯醚、3,3'- 二氨基二苯醚、3,4'- 二氨基二苯醚、1,5- 二氨基萘、4,4'- 二氨基二苯基二乙基硅烷、4,4'- 二氨基二苯基硅烷、4,4'- 二氨基二苯基乙基膦化氧(phosphine oxide)、4,4'- 二氨基二苯基 N- 甲胺、4,4'- 二氨基二苯基 N- 苯胺、1,4- 二氨基苯并(对苯二胺)、1,3- 二氨基苯、1,2- 二氨基苯、以及它们的类似物,它们可单独使用,或按任意比例的混合物使用。

[0066] 这些二元胺中,4,4'- 二氨基二苯基醚和对苯二胺特别好,使用它们时优选使用以摩尔比 100 : 0 到 0 : 100(100 : 0 到 10 : 90 较好) 的比例混合而成的混合物。

[0067] 用于合成聚酰胺酸的较好的溶剂为酰胺类溶剂,即 N,N- 二甲基甲酰胺、N,N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基-2- 吡咯烷酮等,N,N- 二甲基甲酰胺或 N,N- 二甲基乙酰胺可单独使用,或按任意比例的混合物使用。

[0068] 聚酰胺酸溶液的浓度通常为 5 ~ 35 重量%,较好的是 10 ~ 30 重量%。浓度在该范围内时,能获得适当的分子量和溶液粘度。

[0069] 此外,聚酰亚胺可通过作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸的酰亚胺化制得,酰亚胺化

中可使用热固化法或化学固化法中的任一方法。热固化法是不通过脱水剂或酰亚胺化催化剂等起作用而是仅通过加热来进行酰亚胺化反应的方法。而化学固化法是在聚酰胺酸有机溶液中由以乙酸酐等酸酐为代表的脱水剂和以异喹啉、 β -吡咯啉、吡啶等叔胺类为代表的酰亚胺化催化剂起作用的方法。也可将化学固化法和热固化法并用。酰亚胺化的反应条件可根据聚酰胺酸的种类、膜厚、热固化法和 / 或化学固化法的选择等而变化。

[0070] 由化学固化法进行酰亚胺化时,本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造中,在聚酰胺酸溶液加入的脱水剂,可例举脂肪族酸酐、芳香族酸酐、N,N-二烷基碳化二亚胺、低级脂肪族卤化物、卤代低级脂肪族卤化物、卤代低级脂肪酸酐、芳基膦酸二卤化物、亚硫酰卤或它们中两种以上的混合物。其中,使用乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐等脂肪族酸酐或它们中两种以上的混合物较好。

[0071] 为有效地进行酰亚胺化,在脱水剂中同时使用酰亚胺化催化剂较好。可用脂肪族叔胺、芳香族叔胺、杂环式叔胺等作为酰亚胺化催化剂。其中,使用选自杂环式叔胺的物质特别好。具体有喹啉、异喹啉、 β -吡咯啉、吡啶等较好。

[0072] 本发明的聚酰亚胺膜的制造方法中,部分固化和 / 或部分干燥的聚酰胺酸膜(也称为凝胶膜)的制造工艺可用公知的方法进行。即,将上述调节过的聚酰胺酸的有机溶剂溶液流延或涂布在玻璃板、环状不锈钢导带、不锈钢转鼓等支承体上,在热的条件下进行酰亚胺化。或者,在低温下于聚酰胺酸溶液中混入脱水剂和催化剂,接着将该聚酰胺酸溶液在支承体上流延成膜状,通过加热使脱水剂和酰亚胺化催化剂活化。这样,通过热或化学酰亚胺化,制成部分固化的具有自支承性的聚酰胺酸膜(凝胶膜)。而且,本说明书中所用的术语“部分固化”或“部分干燥”,其含意是初期的聚酰胺酸溶液中所含的酰胺键一部分经酰亚胺化或初期的聚酰胺酸溶液中所含的挥发性组分一部分经蒸发干燥。这和对膜的全部表面进行部分固化或干燥的含义所使用的术语是不同的。

[0073] 凝胶膜是由聚酰胺酸转化为聚酰亚胺的固化中间阶段,它具有自支承性。凝胶膜的状态可通过残余挥发性组分的含量和酰亚胺化率来表征。残余挥发性组分的含量和酰亚胺化率可由下式算出。

[0074] 残余挥发性组分的含量由下式算出:

[0075] $(A-B) \times 100/B$ 式(1)

[0076] (式(1)中,A、B定义如下。

[0077] A:凝胶膜的重量

[0078] B:凝胶膜于 450℃ 加热 20 分钟后的重量)

[0079] 酰亚胺化率用红外线吸光分析法由式 2 算出:

[0080] $(C/D) \times 100/(E/F)$ 式(2)

[0081] (式 2 中,C、D、E、F 定义如下。

[0082] C:凝胶膜在 1370 厘米⁻¹ 处的吸收峰高度

[0083] D:凝胶膜在 1500 厘米⁻¹ 处的吸收峰高度

[0084] E:聚酰亚胺膜在 1370 厘米⁻¹ 处的吸收峰高度

[0085] F:聚酰亚胺膜在 1500 厘米⁻¹ 处的吸收峰高度)

[0086] 然后,用销或夹子固定住凝胶膜宽度方向的两端,运送到加热炉中,干燥掉有机溶剂等的挥发性组分后进行加热处理,该膜成为聚酰亚胺膜。

[0087] 以下说明本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法的一个例子。

[0088] 本发明中的术语“帘流”，是指具有流动性的树脂溶液组合物从缝模挤出后到达导带时具有存在气隙 (air gap) 的间隙的帘状物。

[0089] 本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法包括：在前述聚酰胺酸的有机溶剂溶液中加入固化剂，所述的固化剂含有相对于酰胺酸为 1 摩尔当量以上的脱水剂和相对于酰胺酸为 0.2 摩尔当量以下的酰亚胺化催化剂，且所述脱水剂与所述酰亚胺化催化剂的摩尔比为 1 : 0.15 ~ 1 : 0.75，将由此制成树脂溶液组合物进行流延制膜，从而制成聚酰亚胺膜，由该方法可制得机械物性不发生下降、并能防止树脂膜在流延时卷入气泡、厚度偏差得以改善的聚酰亚胺膜。

[0090] 聚酰亚胺膜是这样形成的：将上述方法制得的聚酰胺酸树脂液与固化剂混合后，由缝模以平滑的薄膜状帘流形式连续挤出，流延在环状导带上，经干燥冷却形成具有自支承性的凝胶膜。再对该凝胶膜进行加热处理，得到具有所需机械物性的聚酰亚胺膜。

[0091] 此外，脱水剂的用量相对于酰胺酸为 1 ~ 5 摩尔当量，1.2 ~ 4 摩尔当量较好，1.5 ~ 3 摩尔当量更好。如果其用量在该范围以外，化学酰亚胺化率就会下降到合适范围以下，从支承体上脱离的性质会变差。

[0092] 催化剂的用量相对于酰胺酸为 0.2 ~ 1.5 摩尔当量，0.25 ~ 1.2 摩尔当量较好，0.3 ~ 1 摩尔当量更好。如果其用量在该范围以外，化学酰亚胺化率就会下降到合适范围以下，从支承体上脱离的性质会变差。

[0093] 这些脱水剂和酰亚胺化催化剂的用量满足上述合适范围，并且可以摩尔比 1 : 0.15 ~ 1 : 0.75、较好的是 1 : 0.2 ~ 1 : 0.7 的比例使用。酰亚胺化催化剂的用量相对于 1 摩尔脱水剂为不到 0.15 摩尔时，化学酰胺化不能充分地进行，这是导致强度下降的原因，从而使得膜难以从支承体脱离。而酰亚胺化催化剂的用量相对于 1 摩尔脱水剂超过 0.75 时，固化速度会有加快的倾向，则在树脂膜上发生部分酰亚胺化，膜上产生胶状缺陷，从而容易引起部分酰亚胺化胶状物堵塞缝模头而不能进行涂布工序的问题。

[0094] 此外，在 100 份聚酰胺酸溶液中加入的固化剂量为 30 ~ 80 份，35 ~ 75 份较好，35 ~ 70 份更好。固化剂的加入量小于 30 份时，加入固化剂后形成的树脂溶液组合物的粘度会升高，从而卷入气泡，容易引起厚度偏差增大等现象。而固化剂的加入量超过 80 份时，干燥所需的时间增加，使生产率下降，溶剂的使用量增加，所以存在成本变高等问题。

[0095] 加入固化剂后形成的树脂溶液组合物的粘度，在 0℃ 时用 B 型粘度计测定的旋转粘度在 600 泊以下较好，400 泊以下更好。加入固化剂后形成的树脂溶液组合物的粘度高于 600 泊时，在维持高生产率时容易引起厚度偏差的增大、卷入气泡量的增多等问题。

[0096] 本发明的聚酰亚胺膜的制造方法的另一例子，是包括将上述凝胶膜即聚酰胺酸膜浸渍于叔胺或叔胺溶液中，或者在聚酰胺酸膜上涂布叔胺或叔胺溶液的工序的制造方法。即，包括以下工序的方法：

[0097] 将聚酰胺酸的有机溶剂溶液流延或涂布在支承体上后干燥，制成部分固化和 / 或部分干燥的聚酰胺酸膜的工序，

[0098] 将该聚酰胺酸膜浸渍于叔胺或叔胺溶液中、或在聚酰胺酸膜上涂布叔胺或叔胺溶液的工序，

[0099] 之后使聚酰胺酸经酰亚胺化为聚酰亚胺、并干燥该膜的工序。

[0100] 在该方法中,聚酰胺酸的酰亚胺化也可用化学固化法,在这种情况下,脱水剂的用量为聚酰胺酸溶液中酰胺酸摩尔数的 0.5 ~ 5 倍量,1 ~ 4 倍量较好,1.5 ~ 3 倍更好。

[0101] 酰亚胺化催化剂的用量为聚酰胺酸溶液中酰胺酸摩尔数的 0.1 ~ 2 倍,0.2 ~ 1 倍较好。其用量比该范围小时,酰亚胺化率会有变得小于合适范围的倾向,其用量比该范围多时,固化加快,从而在支承体上流延变得困难。

[0102] 凝胶膜的残余挥发性组分含量在 5 ~ 500% 的范围内,在 5 ~ 100% 较好,在 10 ~ 80% 更好,在 30 ~ 60% 最好。使用该范围内的膜是合适的,而且不太会呈现出不要的效果。而胶体磨的酰亚胺化率在 50% 以上的范围内,在 80% 较好,在 85% 更好,在 90% 最好。使用该范围内的膜是合适的,如使用范围外的膜,则很难得到设定的效果。

[0103] 采用本发明的聚酰亚胺膜的制造方法,可得到挥发性组分含量、酰亚胺化率在上述范围内的凝胶膜,其凝胶膜的制造时间能比迄今的凝胶膜制造时间缩短 10 ~ 70%,甚至 20 ~ 70%。

[0104] 下面所述的是在由上述热固化法或化学固化法得到的部分固化和 / 或部分干燥的聚酰胺酸膜上涂布叔胺或叔胺溶液、或者将所述部分固化和 / 或部分干燥的聚酰胺酸膜浸渍于叔胺或叔胺溶液的工序。

[0105] 作为用于涂布或浸渍部分固化和 / 或部分干燥的聚酰胺酸膜(凝胶膜)的叔胺,可用脂肪族叔胺、芳香族叔胺、杂环式叔胺等。其中,使用选自杂环式叔胺的叔胺特别好。具体的可使用喹啉、异喹啉、 β -吡咯啉、吡啶等。这些叔胺可单独使用,也可作为两种以上的混合物使用。还可用作有机溶剂溶液,在这种情况下用溶剂稀释也无妨,酰胺类溶剂即 N, N-二甲基甲酰胺、N, N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮,其中 N, N-二甲基甲酰胺或 N, N-二甲基乙酰胺可单独使用或按任意比例的混合物使用。稀释后使用时,可采用任何浓度,较好的是使用配制成叔胺浓度为 100 ~ 5 重量%的溶液。如果使用过于稀薄的溶液,作为本发明目的之一的抑制强度降低效果就会变小。

[0106] 在凝胶膜上涂布叔胺或叔胺溶液的方法,可用从业者使用的公知方法,例如使用凹版涂布机、喷涂机、刮刀涂布机涂布的方法,从涂布量的控制和均匀性观点来看,其中凹版涂布法特别好。涂布量为 1 克 / 米² 以上至 40 克 / 米² 较好,在 5 克 / 米² 以上至 30 克 / 米² 更好。涂布量比该范围小时,抑制强度下降变得困难。比该范围多时,膜的外观会变差。

[0107] 而在浸渍于叔胺或叔胺溶液的情况下,没有特别的限制,通常采用蘸涂法。具体地说,是在装有上述溶液的槽中连续或间歇地浸渍凝胶膜。浸渍时间为 1 秒以上至 100 秒,较好的是 1 ~ 20 秒。浸渍时间比该范围长时,膜的外观会变差,浸渍时间太短时,抑制强度下降变得困难。

[0108] 用叔胺或叔胺溶液涂布或浸渍凝胶膜之后,还可增加除去膜表面的残余液滴的工序,因为这样能得到膜表面上不产生不均匀现象的外观优异的聚酰亚胺膜。液滴的除去可用轧辊(nip roller)挤压掉液体、用空气刮刀(air knife)、刮板(doctorblade)、擦拭、吸干等公知的方法,从膜的外观、除液性和操作性等观点来看,用轧辊挤压的方法较好。

[0109] 如上所述,涂布或浸渍了叔胺或叔胺溶液的凝胶膜,在将其端部固定以防止固化时收缩后,进行加热工序。除去凝胶膜中的水分、残留溶剂。残余转化剂和催化剂,使未酰亚胺化的酰胺酸完全地酰亚胺化,从而得到聚酰亚胺膜。该干燥工序的温度条件最好在在

终升温至 500 ~ 580℃ 的范围内加热 1 ~ 400 秒。温度比该温度高和 / 或加热时间长时,会产生膜发生热劣化的问题。而温度比该温度低和 / 或加热时间短时,不能呈现出设定的效果。

[0110] 由上述的本发明聚酰亚胺膜的制造方法制成的聚酰亚胺膜,即使缩短了凝胶膜的制造时间,也能得到保持所需机械强度的聚酰亚胺膜。因此,可通过缩短凝胶膜的制造时间,来提高生产率,得到撕裂传播强度和粘合强度的下降得以防止、拉伸强度得以提高的聚酰亚胺膜。

[0111] 本发明所涉及的聚酰亚胺膜可较好的用作可挠性基板、通常用于磁记录等的磁带、磁盘、太阳电池等半导体元件的钝化膜 (passivation film) 等。

[0112] 下面说明本发明聚酰亚胺膜的制造方法的又一例子。

[0113] 该制造方法是在控制残留有挥发性组分的状态下将凝胶膜从支承体上剥下,使该膜继续酰亚胺化的方法,即,

[0114] 本发明的聚酰亚胺膜的制造方法包括:在上述聚酰胺酸的有机溶剂溶液中混入脱水剂和酰亚胺化催化剂后,将其流延在支承体上,经加热后,将凝胶膜在残留有挥发性组分的状态下从支承体上剥下,得到残余挥发性组分为 100 重量份时催化剂在 50 重量份以上、溶剂在 30 重量份以下、且脱水剂和 / 或来自脱水剂的组分在 20 重量份以下的部分固化和 / 或部分干燥的聚酰胺酸膜,使残余的酰胺酸继续酰亚胺化,并干燥该膜。

[0115] 脱水剂相对于聚酰胺酸溶液的加入量,可根据溶液中聚酰胺酸的浓度、聚酰胺酸分子中的酰胺酸键部位的密度来适当决定,例如在均苯四酸酐和 4,4'-二氨基二苯基醚构成的浓度为 18.5 重量%的聚酰胺酸的情况下,相对于 100 重量份聚酰胺酸溶液,脱水剂的用量为 1 ~ 80 份,5 ~ 70 份较好,10 ~ 50 份更好。其用量过多时容易引起混合不良,过少时化学酰亚胺化的进行(固化)会有变迟的倾向。

[0116] 酰亚胺化催化剂相对于聚酰胺酸溶液的加入量,可根据溶液中聚酰胺酸的浓度和聚酰胺酸分子中的酰胺酸键部位的密度来适当决定,例如在均苯四酸酐和 4,4'-二氨基二苯基醚构成的浓度为 18.5 重量%的聚酰胺酸的情况下,相对于 100 重量份聚酰胺酸溶液,催化剂的用量为 0.1 ~ 30 份,0.5 ~ 20 份较好,1 ~ 15 份更好。其用量过少时化学酰亚胺化变得难以进行(固化),过多时化学酰亚胺化的进行(固化)变快,从而难以流延在支承体上。

[0117] 于低温下在聚酰胺酸溶液中混入脱水剂和酰亚胺化催化剂,接着将该聚酰胺酸溶液流延在玻璃板、铝箔、环状不锈钢导带、不锈钢转鼓等支承体上形成膜状,在 80 ~ 200℃、较好的是 100 ~ 180℃ 的温度区域内进行加热,以使脱水剂和催化剂活化,经部分固化和 / 或部分干燥后,将该膜从支承体上剥下,得到凝胶膜。

[0118] 凝胶膜的残余挥发性组分含量在 5 ~ 500 重量%的范围内,10 ~ 200 重量%较好,10 ~ 80 重量%更好、30 ~ 60 重量%最好。用该范围内的膜是合适的,这能在残余挥发性组分含量实际上在 100 重量%以下的标准进行制造所以较好。如超出上述范围就很难得到设定的效果。

[0119] 另外,此时的加热条件可使用以下条件:上述制得的凝胶膜在 N-甲基-2-吡咯烷酮中震荡 48 小时同时进行浸渍后,由气相色谱法测定来定量的凝胶膜中残存的催化剂和主要溶剂的含量,其含量是:凝胶膜中总残余挥发性组分为 100 重量份(但不考虑含水量)

时催化剂在 50 重量份以上、60 重量份以上较好、70 重量份以上更好；溶剂在 30 重量份以下、25 重量份以下较好、20 重量份以下更好；且脱水剂和 / 或来自脱水剂的组分在 20 重量份以下、15 重量份以下较好、10 重量份以下更好。具体地说，包括主要溶剂与催化剂重量比的变化、干燥温度的变化、热风量的变化、热风风速的变化、加热时间的变化、支承体温度的变化等。这些条件可根据催化剂和主要催化剂的沸点、催化剂的加入量、膜的厚度、聚酰胺酸的种类和生产速度等来变化。

[0120] 催化剂、溶剂、脱水剂和 / 或来自脱水剂的组分的含量在上述范围之外时，难以同时达到本发明提高生产率和抑制强度下降的目的。

[0121] 将上述凝胶膜的端部固定后进行加热，使残余的酰胺酸完全酰亚胺化，由本发明的制造方法可得到使生产率得以改善、撕裂传播强度和粘合强度的下降得以防止、拉伸强度得以提高的聚酰亚胺膜。

[0122] 此时，最好在最终为 500 ~ 580℃ 的温度下加热 15 ~ 400 秒。比该温度高和 / 或加热时间长时，会引起膜发生热劣化的问题。而比该温度低和 / 或加热时间短时，就不能呈现出所设定的效果。

[0123] 而且，由此得到的聚酰亚胺膜由下式 (3)：

[0124] $(\text{加热损失率}) = (X - Y) / Y$ 式 (3)

[0125] X：于 150℃ 加热 10 分钟后的膜质量

[0126] Y：于 450℃ 加热 20 分钟后的膜质量

[0127] 计算出的加热损失率为 0.2 ~ 2.5 重量%，0.3 ~ 2.0 重量%较好，0.3 ~ 1.5 重量%更好，0.5 ~ 1.5 重量%最好，并且热损失组分中催化剂占膜总重量的 0.01 重量%以上，0.05 重量%以上较好，0.1 重量份%以上最好，为了使加热损失率和加热损失组分在上述范围内，在本制造方法的全部加热阶段中调节加热温度和加热时间为宜。如果加热损失率和加热损失组分超出上述范围以外，就得不到所设定的效果。

[0128] 加热损失的测定方法如下。即，用测定过皮重的铝箔包起该膜，于 150℃ 加热 10 分钟。经过 10 分钟时将其从烘箱中取出，迅速移到干燥器 (desiccator) 中。冷却 2 分钟后，将膜连同铝箔一起称重，将扣除铝箔皮重所得的重量定为初始重量 X。测定了初始重量 X 后，接着于 450℃ 加热 20 分钟。经过 20 分钟时将其从烘箱中取出，迅速移到干燥器中。冷却 2 分钟后，连同铝箔一起称重，将扣除铝箔皮重所得的重量定为加热后的重量 Y。本测定中，为了使膜立即吸湿，全部操作都必须快速地进行。

[0129] 下面说明本发明聚酰亚胺膜的制造方法的又一例子。该制造方法包括以下工序：将聚酰胺酸组合物流延在支承体上，对支承体上的聚酰胺酸组合物以至少 2 个温度标准连续地加热，即

[0130] 本发明的聚酰亚胺膜的制造方法包括：在上述聚酰胺酸的有机溶剂溶液中混入脱水剂和酰亚胺化催化剂之后，将所得的聚酰胺酸组合物流延在支承体上，对该支承体用至少 2 个以上温度阶段加热后，将该膜从支承体上剥下，得到部分固化和 / 或部分干燥的聚酰胺酸膜，之后使残余的酰胺酸酰亚胺化，并干燥该膜。

[0131] 脱水剂的用量相对于 100 份聚酰胺酸溶液为 1 ~ 80 份，5 ~ 70 份较好，10 ~ 50 份更好。其用量过少时，酰亚胺化率会有比合适范围小的倾向，太多时固化加快，从而难以流延在支承体上。

[0132] 酰亚胺化催化剂的用量相对于 100 份聚酰胺酸溶液为 0.1 ~ 30 份, 0.5 ~ 20 份较好, 1 ~ 15 份更好。其用量过少时, 酰亚胺化率会有比合适范围小的倾向, 太多时固化变快, 从而难以流延在支承体上。

[0133] 于低温下在聚酰胺酸溶液中混入脱水剂和酰亚胺化催化剂, 接着将由此得到的聚酰胺酸组合物流延在玻璃板、铝箔、环状不锈钢导带、不锈钢转鼓等支承体上, 形成膜状, 在 80 ~ 200℃、较好是 100 ~ 180℃ 的温度区域内以至少 2 个温度标准分阶段对该支承体加热, 以使脱水剂和催化剂活化, 从而经部分固化和 / 或干燥后, 将膜从支承体上剥下, 得到凝胶膜。

[0134] 凝胶膜的挥发性组分含量在 5 ~ 500% 的范围内, 5 ~ 100% 较好, 10 ~ 80% 更好, 30 ~ 60% 最好。使用该范围内的膜是合适的, 如超出上述范围就很难得到设定的效果。

[0135] 以至少 2 个温度标准分阶段加热时, 最初的加热阶段在 80℃ ~ 160℃、较好是 100℃ ~ 140℃ 的温度区域内加热为宜。此时, 第 1 阶段的温度 T1 如果过低则凝胶膜中的挥发性组分含量就有增大的倾向, 如果过高则脱水剂和催化剂的挥发速度加快, 从而使化学酰亚胺化的进行成为困难。

[0136] 而且, 以至少 2 个温度阶段分阶段加热时, 最后的加热阶段在 120 ~ 200℃、较好是 140 ~ 180℃ 的温度区域内加热为宜。该温度 T2 如果过低, 则凝胶膜中的挥发性组分含量就有增大的倾向, 为了将温度控制在合适范围内, 需要延长加热时间, 即因而降低生产率。而温度 T2 如果过高, 则凝胶膜中的挥发性组分含量容易变得比合适范围小, 这就难以得到所设定的效果。

[0137] 此外, 以 3 个以上温度标准分阶段加热时, 除最初和最后加热阶段以外的中间加热阶段, 在 80 ~ 200℃、较好是 100 ~ 180℃ 的温度区域内加热为宜。

[0138] 而以至少 2 个温度标准分阶段加热时, 加热的初期阶段中, 必须在一边抑制脱水剂和催化剂的挥发一边使脱水剂和催化剂活化的状态下进行固化; 在后期阶段中必须进行干燥, 所以最好随着加热阶段的进行而提高加热温度。

[0139] 上述第 1 阶段的温度 T1 的温度变化幅度较好为 -10℃ ~ +10℃, 更好为 -5℃ ~ +5℃。同样, 最终阶段的温度 T2 的温度变化幅度较好为 -10℃ ~ +10℃, 更好为 -5℃ ~ +5℃。在必要时进行的第 3 阶段以上的温度下加热时, 也采用同样的温度变化幅度。

[0140] 为缩短生产时间, 以温度 T1 加热后, 在短时间内升温至温度 T2 为宜。

[0141] 在避免由上述所得的凝胶膜在端部固定后固化时收缩的状态下, 进行干燥, 除去水、残余溶剂、残存转化剂和催化剂, 然后使残余的酰胺酸完全酰亚胺化, 由本发明的制造方法得到生产率得以改善、撕裂传播强度和粘合强度的下降得以防止、拉伸强度得以提高的聚酰亚胺膜。

[0142] 此时, 最好在最终为 500 ~ 580℃ 的温度下加热 5 ~ 400 秒。比该温度高和 / 或加热时间长时, 会引起膜发生热劣化的问题。而比该温度低和 / 或加热时间短时, 就不能呈现出所设定的效果。

[0143] 另外, 由此所得的聚酰亚胺膜由上式 (3) 计算出的加热损失率为 0.2 ~ 2.5 重量%, 较好为 0.3 ~ 2.0 重量%, 更好为 0.3 ~ 1.5 重量%, 最好为 0.5 ~ 1.5 重量%, 且加热损失组分中催化剂占膜总重量的 0.01 重量% 以上, 较好的是在 0.05 重量% 以上, 更好的是在 0.1 重量% 以上, 为了使加热损失率和加热损失组分在上述范围内, 在本制造方法中

的全部加热阶段中调节加热温度和加热时间为宜。如果加热损失率和加热损失组分会超出上述范围或就得不到所设定的效果。

[0144] 此外,本发明的聚酰亚胺膜在制造时的幅宽在 1 米以上,沿着总宽度测得的撕裂传播强度的最大值与最小值之比在 0.7 以上,且在测定最端部的撕裂传播强度时的 R 值在 0.6g 以下时,最端部充分焙烧,且与中心部的焙烧不均小。

[0145] 此处的撕裂传播强度的最大值与最小值之比在 0.7 以上较好,在 0.75 以上更好,在 0.80 以上还要好。最佳焙烧温度可根据聚酰亚胺的种类而异,可适当改变、重新设定,但通常撕裂传播强度在焙烧不足的情况下有增大的倾向,在过焙烧的情况下有减小的倾向。因此,撕裂传播强度的最大值与最小值之比如果小于 0.7,则物性大多会呈现出沿着宽度方向显著变差。沿总宽度测定的撕裂传播强度的最大值与最小值之比,在膜的宽度方向上以 10 厘米的间隔采样,按照 ASTM D-1938 测定这些样点的撕裂传播强度,求出(最小值)/(最大值)的比值。

[0146] 而且,希望测定最端部的撕裂传播强度时的 R 值在 0.6g 以下,在 0.4g 以下较好,在 0.3g 以下更好。该值如果超过 0.6g,则焙烧不足或过焙烧的情况很多。测定最端部的撕裂传播强度时的 R 值,是以从销、夹子等固定的部位到膜内侧 10 毫米的部位为基点所采取的 2.5 厘米 × 7.5 厘米的试样,该试样测定中最大值与最小值之差求得值。

[0147] 本发明的聚酰亚胺膜例如由以下方法得到:在聚酰胺酸的有机溶剂溶液中加入固化剂,所述的固化剂含有相对于酰胺酸为 1.0 ~ 3.0 摩尔当量的脱水剂和 0.3 摩尔当量以上的酰亚胺化催化剂,将由此形成的树脂溶液用流延法成膜。

[0148] 脱水剂相对于酰胺酸为 1.0 ~ 3.0 摩尔当量,较好为 1.5 ~ 2.5 摩尔当量,酰亚胺化催化剂相对于酰胺酸为 0.3 摩尔当量以上,较好为 0.4 摩尔当量以上。脱水剂的用量如果在合适范围以外,聚酰亚胺膜的各种特性会下降。而酰亚胺化催化剂如果过少,化学酰亚胺化就不充分。制得的聚酰亚胺膜的各种特性会有降低的倾向。

[0149] 聚酰亚胺膜由以下方法得到较好:将由上述方法得到的聚酰胺酸树脂液与固化剂混合后,从缝模以平滑的薄膜状帘流形式连续挤出,流延在不锈钢制转鼓或环状导带等支承体上,在 80 ~ 200℃、较好是 100 ~ 180℃ 的温度区域内在支承体上加热,以使脱水剂和酰亚胺化催化剂活化,经部分固化和 / 或干燥后,将膜从支承体上剥下,得到凝胶膜。

[0150] 凝胶膜的残余挥发性组分含量在 5 ~ 500 重量% 的范围内,较好为 5 ~ 100 重量%,更好为 10 ~ 80 重量%、最好为 30 ~ 60 重量%。用该范围内的膜是合适的,如果在该范围以外,则难以得到具有优异机械强度的膜。

[0151] 在避免由上述所得的凝胶膜在端部固定后固化时收缩的状态下,进行干燥,除去水、残余溶剂、残存转化剂和催化剂,然后使残余的酰胺酸完全酰亚胺化,可得到本发明的机械特性在总宽度上偏差小的聚酰亚胺膜。

[0152] 此时,最好在最终为 500 ~ 580℃ 的温度下加热 5 ~ 400 秒。比该温度高和 / 或加热时间长时,容易引起膜的热劣化,从而经常发生宽度方向焙烧不均的增大。

[0153] 下面说明本发明聚酰亚胺膜的又一例子。

[0154] 本发明的聚酰亚胺膜可以 1250 毫米以上的膜宽生产,膜中任何部位的分子取向度 MOR-c 都在 1.30 以下,拉伸弹性模量在 2.5GPa 以上 5.0GPa 以下。

[0155] 这样的膜例如由以下方法制成:将由聚酰胺酸、脱水剂、酰亚胺化催化剂和有机溶

剂构成的聚酰胺酸混合溶液流延在支承体上,形成部分固化和 / 或干燥至具有自支承性的膜 (以下称为凝胶膜), 将该凝胶膜的两端固定后通过加热炉, 从而制成聚酰亚胺膜, 该方法中,

[0156] (1) 所述的聚酰胺酸混合溶液, 混合有相对于酰胺酸单元为 1.0 ~ 5.0 当量的脱水剂和 0.2 ~ 2.0 当量的酰亚胺化催化剂, 且

[0157] (2) 所述加热炉中的加热起始温度控制在支承体温度 +100℃ 以下、且 150 ~ 250℃ 的范围内。

[0158] 脱水剂的加入量, 从将支承体上处于加热 / 干燥阶段的膜的收缩限制到最小限度的观点考虑, 配制成相对于聚酰胺酸的酰胺酸单元为 1.0 ~ 5.0 当量较好, 2.0 ~ 4.0 当量更好, 1.5 ~ 3.0 当量最好后添加。如果在该范围以外, 就不能得到各向同性好的膜, 而如果小于 1.0 范围, 则酰亚胺化不能充分进行, 从而得不到足够强度的凝胶膜。将凝胶膜从支承体上剥下也变得困难。而超过 5.0 时, 聚酰胺酸的酰亚胺化加快, 从而损害了凝胶膜与支承体的合适的粘合性, 凝胶膜会有在支承体上收缩的倾向。

[0159] 酰亚胺化催化剂的加入量相对于聚酰胺酸的酰胺酸单元较好为 0.1 ~ 2.0 当量, 更好为 0.3 ~ 1.5 当量, 最好为 0.5 ~ 1.0 当量。

[0160] 酰亚胺化催化剂的量超过 2.0 时, 聚酰胺酸的酰亚胺化会加快, 支承体上或者与聚酰胺酸混合过程中会发生部分酰亚胺化, 在膜上产生胶状缺陷。而且, 胶状缺陷物会堵塞缝模, 从而会有产生条状缺陷的倾向。而小于 0.1 时, 支承体上的固化 / 干燥就不能充分地进行, 从而会有引起强度下降的倾向。

[0161] 将脱水剂和酰亚胺化催化剂按上述合适范围混合入的聚酰胺酸混合溶液经缝模流延在旋转的金属转鼓、环状导带等支承体上形成膜状, 通过在支承体上加热来进行部分固化和 / 或干燥, 得到具有自支承性的凝胶膜。在对流延在支承体上的聚酰胺酸混合溶液加热时, 可供应热风或远红外线幅射热。或者, 也可对支承体本身直接加热。还可以将供应热风或远红外线幅射热的方式与对支承体直接加热的方式组合起来。

[0162] 此时的酰亚胺化率在 50% 以上, 较好为 80% 以上, 最好为 90% 以上。上述“部分酰亚胺化”以在该范围内位移, 如果在该范围以外就会出现难以呈现出所设定效果的情况。

[0163] 而残余挥发性组分含量的范围在 15 ~ 300%, 15 ~ 150% 较好, 30 ~ 80% 更好, 30 ~ 60% 最好。使用残余挥发性组分含量在该范围内的凝胶膜是合适的, 小于该范围对支承体上的膜加热时, 则不仅进行酰亚胺化和干燥, 还会进行热劣化, 所得的聚酰亚胺膜难以保持足够的强度。而超过该范围时, 在后续加热工序中会发生膜破裂等损害生产率的情况。

[0164] 之后, 用销或夹子等夹住凝胶膜的宽度方向的两端, 将其运送到加热炉中, 干燥掉有机溶剂等挥发性组分后进行热处理, 成为聚酰亚胺膜。加热炉可采用随着运送而连续升温的构造, 也可采用分阶段升温的构造, 两者没有本质上的不同, 在任何情况下, 其加热起始温度都最好在上述支承体上的气氛温度 +100℃ 以下, 在支承体上的气氛温度 +80℃ 以下更好。且重要的是控制在 150 ~ 250℃、更好是 180 ~ 200℃ 的范围内。支承体与加热炉的温度差在该范围以外时, 会得不到各向同性优良的膜。而加热起始温度在该合适范围以外时, 而在凝胶膜中所含挥发性组分因暴沸而在膜表面产生发泡缺陷, 从而损害膜的平滑性。

[0165] 然后, 经过在最终为 450℃ ~ 580℃、较好是 500 ~ 580℃ 的温度下加热 15 ~ 40 秒的加热工序, 从而构成了本发明的聚酰亚胺膜的制造方法。

[0166] 本发明中,所谓能以 1250 毫米以上的幅宽生产的膜,是指能以 1250 毫米以上的幅宽通过加热炉而制造膜。虽然以这样宽的幅宽制造膜的工序中能呈现出显著的效果,但当然可将所得的膜剪切成所需的宽度。

[0167] 由此制成的各向同性聚酰胺膜,宽度方向上任意一点的分子取向的各向异性小。即,宽度方向上任意一点的分子取向度 MOR-c 值在 1.3 以下,较好是 1.2 以下,能将弹性模量、抗张力、线膨胀系数等特性沿测定方向的差异限制到最小限度。该膜能很好地适用于要求有特别高的尺寸稳定性的层合金属箔或金属薄膜的可挠性印刷电路板或 TAB 用载带或可挠性电路板用覆盖层膜。

[0168] 下面说明制造本发明聚酰胺膜的又一例子。

[0169] 本发明中所用的聚酰胺酸通常是如下制成的:将基本上等摩尔量的至少一种芳香族二酐与至少一种芳香族二元胺溶解于有机溶剂中,在受控的温度条件下搅拌所得的聚酰胺酸有机溶液,直至上述酸二酐与二元胺的聚合完成。这种聚酰胺酸溶液的浓度通常为 15 ~ 25 重量%。浓度在该范围内时,可得到适当的分子量和溶液粘度。

[0170] 此外,本发明中的酰亚胺化可合适地采用化学固化法。

[0171] 所述的二元胺,在本例中可并用 4,4'-二氨基二苯基醚和对苯二胺较好。特别是为了提高弹性模量和实现与金属同样的低线膨胀系数,对苯二胺的用量占全部二元胺的 20 摩尔%以上 65 摩尔%以下较好,而在 25 摩尔%以上 50 摩尔%以下更好。如果小于该范围,就会得不到本发明的效果。而如果超过该范围,线膨胀系数会变得太小,则不能适用于金属层经粘合剂层合或直接层合而成的可挠性印刷电路板等用途。

[0172] 本例中,上述脱水剂的用量相对于 100 份聚酰胺酸的有机溶剂溶液为 1 ~ 80 份,5 ~ 70 份较好,10 ~ 50 份更好。

[0173] 本例中,上述酰亚胺化催化剂的用量相对于 100 份聚酰胺酸有机溶液为 0.1 ~ 30 份,0.5 ~ 20 份较好,1 ~ 15 份更好。如果太少,则酰亚胺化率会比合适范围小,如果太多则固化加快,从而难以流延在支承体上。

[0174] 本例中,由上述式(2)算出的酰亚胺化率在 50%以上,70%以上较好,80%以上最好。上述的“部分酰亚胺化”在该范围内为宜。如果小于该范围,会产生难以将凝胶膜从支承体上剥下或自支承性有问题的情况。

[0175] 此外,本例中,由上式(1)算出的凝胶膜的残余挥发性组分含量在 50 ~ 300%的范围内,80 ~ 250%较好,100 ~ 200%最好。使用该范围内的膜是合适的,如果使用残余挥发性组分含量比该范围高的凝胶膜,则会缺乏自支承性,恐怕将凝胶膜运送至加热炉时会因拉伸而破裂,从而不能稳定地生产。而如果使用残余挥发性组分含量比该范围低的凝胶膜,则会难以呈现出所设定的效果。

[0176] 而且,通过加热上述凝胶膜来除去(干燥)残余溶剂、同时完成固化(酰亚胺化),但为了防止干燥和固化时的凝胶膜收缩,需要将凝胶膜的端部用销或夹子等固定在扩幅架(tenter frame)上运送到加热炉中。此时,上述加热炉中的初始温度为 200 ~ 400℃较好,如进一步在 250 ~ 350℃的范围,就更能发挥出所设定的效果。如果在比上述温度高的温度范围,则由于急剧加热膜会在炉内破裂。或者,恐怕会因溶剂等残余的挥发性组分暴沸而在表面上产生泡状缺陷。如果在比上述温度低的温度范围,则难以呈现出所设定的效果。

[0177] 如上所述,本发明人发现,凝胶膜的残余挥发性组分含量和扩幅加热炉的初始温

度设定控制在特定范围内,能为最终所得的聚酰亚胺膜的弹性模量和线膨胀系数直接带来效果。而且,为了避免凝胶膜破裂和膜表面发泡、在不损害生产率的情况下最有效地发挥这些效果,具体控制范围如下。

[0178] 上述合适范围的残余挥发性组分含量中的残余挥发性组分含量较低时,即在 50 ~ 150 重量%、更好是 80 ~ 150 重量%、最好是 100 ~ 150 重量%的范围时,扩幅加热炉中的初始温度设定为 250 ~ 400℃为宜,较好为 300 ~ 400℃,最好为 350 ~ 400℃。此时凝胶膜的残余挥发性组分少,自支承性优异,因此不太会产生膜的破裂或残余挥发性组分的暴沸,所以可将扩幅加热炉的初期温度设高。

[0179] 另一方面,上述合适范围的残余挥发性组分含量中的残余挥发性组分含量较高时,即在 150 ~ 300 重量%、更好是 150 ~ 250 重量%、最好是 150 ~ 200 重量%的范围时,扩幅加热炉中的初始温度设定为 200 ~ 350℃为宜,较好为 200 ~ 300℃,最好为 200 ~ 250℃。此时凝胶膜的残余挥发性组分多,自支承性变差,所以为了在生产率不下降的情况下获得本发明的效果,可将扩幅加热炉的初始温度设定在上述合适范围中较低的范围。

[0180] 凝胶膜的残余挥发性组分含量可根据聚酰亚胺树脂的种类、厚度、所用的溶剂、支承体的加热时间和加热能力等来控制,总之,将残余挥发性组分含量控制在上述合适范围内,就能决定扩幅加热炉中的初始温度。

[0181] 之后,经过在最终为 450 ~ 600℃、较好是 500 ~ 600℃的温度下加热 15 ~ 400 秒的工序,构成了本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法。该加热炉可采用连续(不分阶段)升温至上述合适的温度范围、即所谓的最高焙烧温度的构造,也可采用分阶段升温的构造,两者本质上没有区别,重要的是在任何情况下加热初始温度都设定在上述合适范围内。

[0182] 由上制成的聚酰亚胺膜与用相同原料(作为前体的聚酰胺酸相同)由其它制膜方法制成的聚酰亚胺膜相比,双折射率大,可达到高弹性和低线膨胀系数。例如,可得到双折射率在 0.15 以上的聚酰亚胺膜。更具体地说,通过本发明的方法,可以不损害生产率地使弹性模量在 1.0GPa 以内,线膨胀系数在 4ppm 以内。因此,通过本发明,可制得适用于作为日益高精密化的可挠性印刷电路板的基膜、覆盖层膜或 TAB 用载带的基膜的聚酰亚胺膜。

[0183] 以下例举实施例来具体说明本发明的效果,但本发明并不限于这些实施例,从业者可在不背离本发明范围的条件下作出各种变更、修正和改变。

[0184] 聚酰亚胺膜的撕裂传播强度按照 ASTM D 1938 测定,拉伸强度按照 JIS C-2318 测定。

[0185] 粘合强度是通过用尼龙·环氧系粘合剂将电解铜箔(三井金属矿业公司制造,商品名 3ECVLP,厚度为 35 微米)与聚酰亚胺膜粘合,制成 3 层覆铜箔层合板,按照 JIS C-6481,在铜的图案宽度为 3 毫米的条件下以 90 度剥下来评价的。

[0186] 凝胶膜的加热工序的温度条件在比较例和实施例中都相同。

[0187] 比较例 1

[0188] 将均苯四酸二酐 / 4,4'-二氨基二苯基醚 / 对苯二胺以 4/3/1 的摩尔比合成聚酰胺酸。将该聚酰胺酸调制成其含量为 18.5 重量%的 DMF(二甲基甲酰胺)溶液 100 克,混合入由 35 克乙酸酐与 5 克 β -吡咯啉构成的转化剂,经搅拌、离心分离脱泡后,将其在铝箔上流延涂布成 400 微米厚。从搅拌到脱泡都在冷却至 0℃时进行。以 120℃对该铝箔与聚酰胺酸溶液(layer)加热 150 秒,得到具有自支承性的凝胶膜。该凝胶膜的残余挥发性组

分含量为 41 重量%，酰亚胺化率为 81%。将该凝胶膜从铝箔上剥下，固定在架子上。对该凝胶膜分别于 300℃、400℃、500℃时各加热 30 秒，制成 25 微米厚的聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的基本机械特性如表 1 所示。

[0189] 比较例 2

[0190] 除了以 160℃对铝箔与聚酰胺酸溶液的层合体加热 75 秒以外，其余和比较例 1 完全相同，制成 25 微米厚的聚酰亚胺膜。在中间阶段经过的凝胶膜的残余挥发性组分含量为 36 重量%，酰亚胺化率为 78%。该聚酰亚胺膜的基本机械特性如表 1 所示。

[0191] 比较例 3

[0192] 除了以 1/1 的摩尔比例使用均苯四酸二酐 /4,4'-二氨基二苯基醚以外，其余和比较例 1 完全相同，制成 25 微米厚的聚酰亚胺膜。在中间阶段经过的凝胶膜的残余挥发性组分含量为 40 重量%，酰亚胺化率为 89%。该聚酰亚胺膜的撕裂传播强度如表 1 所示。

[0193] 比较例 4

[0194] 除了以 160℃对铝箔与聚酰胺酸溶液的层合体加热 75 秒以外，其余和比较例 3 完全相同，制成 25 微米厚的聚酰亚胺膜。在中间阶段经过的凝胶膜的残余挥发性组分含量为 38 重量%，酰亚胺化率为 87%。该聚酰亚胺膜的基本机械特性如表 1 所示。

[0195] 比较例 1 与 2 相比、以及比较例 3 与 4 相比，如果缩短凝胶膜的制造时间，撕裂传播强度、拉伸强度、粘合强度等机械强度都显示出下降。

[0196] 实施例 1

[0197] 和比较例 2 相同地制得残余挥发性组分含量为 48 重量%，酰亚胺化率为 78%的凝胶膜。将该凝胶膜浸渍于异喹啉中，通过轧辊来除去多余的液滴后，分别于 300℃、400℃、500℃下各加热 30 秒，制得 25 微米厚的聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的基本机械特性示于表 1。

[0198] 实施例 2

[0199] 和比较例 2 相同地制得残余挥发性组分含量为 53 重量%，酰亚胺化率为 78%的凝胶膜。将该凝胶膜浸渍于异喹啉的 35 重量% DMF 溶液中，通过吹入压缩空气除去多余的液滴后，在和比较例 2 相同的条件下加热，制得 25 微米厚的聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的基本机械特性示于表 1。

[0200] 实施例 3

[0201] 和比较例 4 相同地制得残余挥发性组分含量为 49 重量%，酰亚胺化率为 87%的凝胶膜。将该凝胶膜浸渍于异喹啉中，通过吹入压缩空气除去多余的液滴后，在和比较例 4 相同的条件下加热，制得 25 微米厚的聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的基本机械特性示于表 1。

[0202] 实施例 4

[0203] 和比较例 4 相同地制得残余挥发性组分含量为 52 重量%，酰亚胺化率为 87%的凝胶膜。将该凝胶膜浸渍于异喹啉的 35 重量% DMF 溶液中，通过吹入压缩空气除去多余的液滴后，在和比较例 2 相同的条件下加热，制得聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的基本机械特性示于表 1。

[0204] 实施例 5

[0205] 和比较例 4 相同地制得残余挥发性组分含量为 51 重量%，酰亚胺化率为 85%的凝胶膜。将该凝胶膜浸渍于 β -吡咯啉中，通过吹入压缩空气除去多余的液滴后，在和比较例

2 相同的条件下加热,制得聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的基本机械特性示于表 1。

[0206] 实施例 6

[0207] 将均苯四酸二酐 /4,4'-二氨基二苯基醚以 1/1 的摩尔比合成聚酰胺酸。将该聚酰胺酸调制成其含量为 18.5 重量%的 DMF(二甲基甲酰胺)溶液 100 克,混合入由 35 克乙酸酐与 5 克 β -吡咯啉构成的转化剂,经搅拌、离心分离脱泡后,将其在铝箔上流延涂布 400 微米厚。从搅拌到脱泡都在冷却至 0℃时进行。以 140℃对该铝箔与聚酰胺酸溶液的层合体加热 110 秒,得到具有自支承性的凝胶膜。该凝胶膜的残余挥发性组分含量为 46 重量%,酰亚胺化率为 82%。将该凝胶膜浸渍于异喹啉中,通过轧辊来除去多余液滴后,分别于 300℃、400℃、500℃下各加热 30 秒,制成 25 微米厚的聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的基本机械特性如表 1 所示。

[0208] 实施例 7

[0209] 将均苯四酸二酐 /4,4'-二氨基二苯基醚以 1/1 的摩尔比合成聚酰胺酸。将该聚酰胺酸调制成其含量为 18.5 重量%的 DMF(二甲基甲酰胺)溶液 100 克,混合入由 35 克乙酸酐与 5 克 β -吡咯啉构成的转化剂,经搅拌、离心分离脱泡后,将其在铝箔上流延涂布 400 微米厚。从搅拌到脱泡都在冷却至 0℃时进行。以 170℃对该铝箔与聚酰胺酸溶液的层合体加热 60 秒,得到具有自支承性的凝胶膜。该凝胶膜的残余挥发性组分含量为 42 重量%,酰亚胺化率为 88%。将该凝胶膜浸渍于异喹啉中,通过轧辊来除去多余液滴后,分别于 300℃、400℃、500℃时各加热 30 秒,制成 25 微米厚的聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的基本机械特性如表 1 所示。

[0210]

表 1

	聚酰亚胺组成	叔胺	加热温度 (°C)	凝胶膜制 作时间 (秒)	撕裂传播强度 (克/毫米)	拉伸强度 (千克/毫米 ²)	拉伸破裂 时伸长率 (%)	粘合强度 (牛/厘米)
比较例 1	PMDA/4, 4' ODA/p-PDA	无	120	150	267	285	70	11.0
比较例 2			160	75	220	263	71	8.9
比较例 3	PMDA/4, 4' ODA		120	150	325	240	99	11.1
比较例 4			160	75	253	222	101	9.2
实施例 1	PMDA/4, 4' ODA/p-PDA	异喹啉	160	75	265	310	71	10.9
实施例 2		异喹啉/35 重量%DMF			263	307	72	11.3
实施例 3	PMDA/4, 4' ODA	异喹啉			331	258	103	10.9
实施例 4		异喹啉/35 重量%DMF			323	265	98	11.2
实施例 5		β -吡咯啉	160	75	320	263	100	11.0
实施例 6		异喹啉	140	110	318	256	100	11.0
实施例 7		异喹啉	170	60	315	260	98	10.8

N. D. : 检测不出

[0211] 表中, PMDA 表示均苯四酸二酐, 4,4' ODA 表示 4,4' - 二氨基二苯基醚, p-PDA 表示对苯二胺。

[0212] 实施例 1 至 7 中, 尽管也缩短了凝胶膜的制造时间, 但所得聚酰亚胺膜的机械强度的数值可与胶体制作时间长的比较例 1 和 3 所得的聚酰亚胺膜相匹敌。

[0213] 通过本发明, 可制成生产率更好、具有更高机械特性的聚酰亚胺膜。

[0214] 以下实施例和比较例中, 聚酰亚胺膜的撕裂传播强度按照 ASTM D-1938 来评价, 拉伸强度按照 JIS C-2318 来评价, 粘合强度通过用尼龙・环氧系粘合剂将电解铜箔(三井金属矿业公司制造, 商品名 3ECVLP, 厚度为 35 微米)与聚酰亚胺膜粘合, 制成 3 层覆铜箔层合板, 按照 JIS C-6481, 在铜的图案宽度为 3 毫米的条件下以 90 度剥下来评价。

[0215] 此外, 对于加热损失组分中的催化剂量, 用热分解气相色谱法(ヒューレットパツカード公司制 HP 5890-II, 分解条件: 445℃ 20 秒确定)。

[0216] 比较例 5

[0217] 将均苯四酸二酐/4,4'-二氨基二苯基醚/对苯二胺以 4/3/1 的摩尔比合成聚酰胺酸。将该聚酰胺酸调制成其含量为 18.5 重量%的 DMF 溶液 100 克, 混合入由 35 克乙酸酐与 5 克 β -吡咯啉构成的转化剂, 经搅拌、离心分离脱泡后, 将其在铝箔上流延涂布 400 微米厚。从搅拌到脱泡都在冷却至 0℃ 时进行。以 120℃ 对该铝箔与聚酰胺酸溶液的层合体加热 150 秒, 得到具有自支承性的凝胶膜。该凝胶膜的残余挥发性组分含量为 38 重量%。将该凝胶膜从铝箔上剥下, 固定在架子上。分别于 300℃、400℃、500℃ 下各加热 30 秒, 制成 25 微米厚的聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的基本机械特性如表 2 所示。

[0218] 比较例 6

[0219] 除了以 160℃ 对铝箔与聚酰胺酸溶液的层合体加热 75 秒以外, 其余和比较例 5 完全相同, 制成 25 微米厚的聚酰亚胺膜。在中间阶段经过的凝胶膜的残余挥发性组分含量为 39 重量%。该聚酰亚胺膜的基本机械特性如表 2 所示。

[0220] 实施例 8

[0221] 和比较例 5 相同, 将聚酰胺酸流延涂布在铝箔上。将该铝箔与聚酰胺酸溶液的层合体于 120℃ 加热 10 秒, 于 140℃ 加热 10 秒, 以及于 160℃ 加热 55 秒, 得到具有自支承性的凝胶膜。该凝胶膜的残余挥发性组分含量为 56 重量%。对该凝胶膜分别于 300℃、400℃、接着是 500℃ 下各加热 30 秒, 制成 25 微米厚的聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的基本机械特性如表 2 所示。

[0222] 比较例 7

[0223] 除了以 1/1 的摩尔比例使用均苯四酸二酐/4,4'-二氨基二苯基醚以外, 其余和比较例 5 完全相同, 制成 25 微米厚的聚酰亚胺膜。在中间阶段经过的凝胶膜的残余挥发性组分含量为 35 重量%。该聚酰亚胺膜的基本机械特性如表 2 所示。

[0224] 比较例 8

[0225] 除了以 160℃ 对铝箔与聚酰胺酸溶液的层合体加热 75 秒以外, 其余和比较例 7 完全相同, 制成 25 微米厚的聚酰亚胺膜。在中间阶段经过的凝胶膜的残余挥发性组分含量为 37 重量%。该聚酰亚胺膜的基本机械特性如表 2 所示。

[0226] 实施例 9

[0227] 和比较例 2 相同, 将聚酰胺酸流延涂布在铝箔上。将该铝箔与聚酰胺酸溶液的层合体于 120℃ 加热 10 秒, 于 140℃ 加热 10 秒, 以及于 160℃ 加热 55 秒, 得到具有自支承性的凝胶膜。该凝胶膜的残余挥发性组分含量为 54 重量%。对该凝胶膜分别于 300℃、400℃、

接着是 500℃下各加热 30 秒,制成 25 微米厚的聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的基本机械特性如表 2 所示。

[0228]

表 2

	聚酰亚胺组成	凝胶膜制作 时间(秒)	撕裂传播强度 (克/毫米)	拉伸强度 (千克/毫米 ²)	拉伸破裂时 伸长率(%)	粘合强度 (牛/厘米)	加热损失率 (重量%)	催化剂残量 (重量%)
比较例 5	PMDA/4, 4' ODA/p-PDA	150	267	285	70	11.0	0.76	N.D.
比较例 6		75	220	263	71	8.9	0.68	N.D.
实施例 8		75	255	312	68	12.1	0.82	0.005
比较例 7	PMDA/4, 4' ODA	150	325	240	99	11.1	0.78	N.D.
比较例 8		75	253	222	101	9.2	0.80	N.D.
实施例 9		75	318	268	100	12.9	0.83	0.008

N.D. : 检测不出

[0229] 通过本发明,可制成生产率更好、具有更高机械特性的聚酰亚胺膜。

[0230] 以下实施例和比较例中,聚酰亚胺膜的撕裂传播强度按照 ASTM D-1938 来评价,拉伸强度按照 JIS C-2318 来评价,粘合强度通过用尼龙·环氧系粘合剂将电解铜箔(三井金属矿业公司制造,商品名 3ECVLP,厚度为 35 微米)与聚酰亚胺膜粘合,制成 3 层覆铜箔层合板,按照 JIS C-6481,在铜的图案宽度为 3 毫米的条件下以 90 度剥下来评价。

[0231] 此外,凝胶膜中的残留催化剂量和主要的溶剂量,是通过将凝胶膜在 N-甲基-2-吡咯烷酮中浸渍 48 小时,由气相色谱法分析该液体来确定的。但残余挥发性组分中所含的水分不计,乙酸酐用浸渍于 N-甲基-2-吡咯烷酮中水解而成的乙酸来定量。

[0232] 比较例 9

[0233] 将均苯四酸二酐 /4,4'-二氨基二苯基醚 / 对苯二胺以 4/3/1 的摩尔比合成聚酰胺酸。将该聚酰胺酸调制成其含量为 18.5 重量%的 DMF 溶液 100 克,在其中混入由 38 克乙酸酐、4.5 克异喹啉与 15 克 DMF 构成的转化剂,经搅拌、离心分离脱泡后,将其流延涂布在铝箔上。从搅拌到脱泡都在冷却至 0℃ 时进行。以 120℃ 对该铝箔与聚酰胺酸溶液的层合体加热 150 秒,得到具有自支承性的凝胶膜。该凝胶膜的残余挥发性组分含量为 40 重量%,残余挥发性组分中的 DMF 为 39 重量%,异喹啉为 51 重量%,乙酸为 10 重量%。将该凝胶膜从铝箔上剥下,固定在架子上。分别于 300℃、400℃、500℃ 下各加热 30 秒,制成 25 微米厚的聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的基本机械特性如表 3 所示。

[0234] 比较例 10

[0235] 除了以 160℃ 对铝箔与聚酰胺酸溶液的层合体加热 75 秒以外,其余和比较例 9 完全相同,制成 25 微米厚的聚酰亚胺膜。在中间阶段经过的凝胶膜的残余挥发性组分含量为 39 重量%,残余挥发性组分中的 DMF 为 38 重量%,异喹啉为 45 重量%,乙酸为 17 重量%。该聚酰亚胺膜的基本机械特性如表 3 所示。

[0236] 实施例 10

[0237] 除了使用由 20 克乙酸酐、10 克异喹啉和 30 克 DMF 构成的添加剂,以 160℃ 对铝箔与聚酰胺酸溶液的层合体加热 75 秒以外,其余和比较例 9 完全相同,制成 25 微米厚的聚酰亚胺膜。在中间阶段经过的凝胶膜的残余挥发性组分含量为 44 重量%,残余挥发性组分中的 DMF 为 17 重量%,异喹啉为 75 重量%,乙酸为 8 重量%。该聚酰亚胺膜的基本机械特性如表 3 所示。

[0238] 比较例 11

[0239] 除了以 1/1 的摩尔比例使用均苯四酸二酐 /4,4'-二氨基二苯基醚合成聚酰胺酸以外,其余和比较例 9 完全相同,制成 25 微米厚的聚酰亚胺膜。在中间阶段经过的凝胶膜的残余挥发性组分含量为 35 重量%。残余挥发性组分中的 DMF 为 37 重量%,异喹啉为 56 重量%,乙酸为 7 重量%。该聚酰亚胺膜的基本机械特性如表 3 所示。

[0240] 比较例 12

[0241] 除了以 160℃ 对铝箔与聚酰胺酸溶液的层合体加热 75 秒以外,其余和比较例 9 完全相同,制成 25 微米厚的聚酰亚胺膜。在中间阶段经过的凝胶膜的残余挥发性组分含量为 38 重量%,残余挥发性组分中的 DMF 为 36 重量%,异喹啉为 43 重量%,乙酸为 21 重量%。该聚酰亚胺膜的基本机械特性如表 3 所示。

[0242] 实施例 11

[0243] 除了使用由 20 克乙酸酐、10 克异喹啉和 30 克 DMF 构成的添加剂,以 160℃对铝箔与聚酰胺酸溶液的层合体加热 75 秒以外,其余和比较例 3 完全相同,制成 25 微米厚的聚酰亚胺膜。在中间阶段经过的凝胶膜的残余挥发性组分含量为 50 重量%,残余挥发性组分中的 DMF 为 18 重量%,异喹啉为 72 重量%,乙酸为 10 重量%。该聚酰亚胺膜的基本机械特性如表 3 所示。

[0244]

表 3

	聚酰亚胺组成	凝胶膜制作 时间(秒)	撕裂传播强度 (克/毫米)	拉伸强度 (千克/毫米 ²)	拉伸破裂时 伸长率(%)	粘合强度 (牛/厘米)	加热损失率 (重量%)	催化剂残量 (重量%)
比较例 9	PMDA/4, 4' ODA/p-PDA	150	265	283	71	11.3	0.75	N. D.
比较例 10		75	235	263	71	8.9	0.68	N. D.
实施例 10		75	268	307	69	11.8	0.83	0.11
比较例 11	PMDA/4, 4' ODA	150	325	240	99	11.1	0.79	N. D.
比较例 12		75	265	225	100	9.2	0.81	N. D.
实施例 11		75	318	268	102	12.1	0.82	0.12

N. D.：检测不出

[0245] 通过本发明,可制成生产率更好、具有更高机械特性的聚酰亚胺膜。

[0246] 以下实施例和比较例中,实施例中的“份”表示重量份,“%”表示重量%。

[0247] (评价方法)

[0248] 1) 抗张力的测定

[0249] 按照 ASTM D 882 测定。

[0250] 2) MD 方向的 R 值的测定

[0251] 将所得的聚酰亚胺膜的中央部沿 MD 方向取样 5 米,用接触式的连续厚度计连续进行厚度测定,由图表来读取最高厚度与最低厚度。

[0252] $R \text{ 值} = [\text{最高厚度}] - [\text{最低厚度}]$

[0253] 由上述求出 R 值。单位是微米。

[0254] 比较例 13

[0255] 在均苯四酸二酐 /4,4'-二氨基二苯基醚 / 对苯二胺以 4/3/1 的摩尔比合成的聚酰胺酸的 18.5 重量% DMF 溶液中,混入由 573 克乙酸酐、73 克异喹啉与 154 克 DMF 构成的固化剂,以所述固化剂相对于聚酰胺酸 DMF 溶液的重量比为 40% 的状态下用混合机快速地搅拌,从 T 型模头挤出后,在模头下以 12 米 / 分钟的速度行进 25 毫米,流延在不锈钢制环状导带上。此时在 T 型模头中树脂溶液的粘度在 0℃ 时为 750 泊。而且,此时作为脱水剂的乙酸酐相对于 1 摩尔聚酰胺酸树脂液的酰胺酸的摩尔比是 : 作为脱水剂的乙酸酐为 3.0 倍,作为催化剂的异喹啉为 0.3 倍。对该树脂膜以 130℃ × 100 秒、300℃ × 20 秒、450℃ × 20 秒、500℃ × 20 秒干燥、酰亚胺化,得到 25 微米厚聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的特性示于表 4。在检验该膜时,看到膜的两端卷入无数个直径 5 毫米左右的气泡。

[0256] 比较例 14

[0257] 在均苯四酸二酐 /4,4'-二氨基二苯基醚 / 对苯二胺以 4/3/1 的摩尔比合成的聚酰胺酸的 18.5 重量% DMF 溶液中,混入由 764 克乙酸酐、97 克异喹啉与 336 克 DMF 构成的固化剂,以所述固化剂相对于聚酰胺酸 DMF 溶液的重量比为 60% 的状态下用混合机快速地搅拌,从 T 型模头挤出后,在模头下以 16 米 / 分钟的速度行进 25 毫米,流延在不锈钢制环状导带上。此时在 T 型模头中树脂溶液的粘度在 0℃ 时为 460 泊。而且,此时作为脱水剂的乙酸酐相对于 1 摩尔聚酰胺酸树脂液的酰胺酸的摩尔比是 : 作为脱水剂的乙酸酐为 4.0 倍,作为催化剂的异喹啉为 0.4 倍。对该树脂膜以 140℃ × 100 秒、300℃ × 20 秒、450℃ × 20 秒、500℃ × 20 秒干燥、酰亚胺化,得到 25 微米厚聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的特性示于表 4。在检验该膜时,可看到膜的两端卷入无数个直径 5 毫米左右的气泡。

[0258] 比较例 15

[0259] 在均苯四酸二酐 /4,4'-二氨基二苯基醚以 1/1 的摩尔比合成的聚酰胺酸的 18.5 重量% DMF 溶液中,混入由 632 克乙酸酐、80 克异喹啉与 88 克 DMF 构成的固化剂,以所述固化剂相对于聚酰胺酸 DMF 溶液的重量比为 40% 的状态下用混合机快速地搅拌,从 T 型模头挤出后,在模头下以 12 米 / 分钟的速度行进 25 毫米,流延在不锈钢制环状导带上。此时在 T 型模头中树脂溶液的粘度在 0℃ 时为 790 泊。而且,此时作为脱水剂的乙酸酐相对于 1 摩尔聚酰胺酸树脂液的酰胺酸的摩尔比是 : 作为脱水剂的乙酸酐为 3.5 倍,作为催化剂的异喹啉为 0.35 倍。对该树脂膜以 130℃ × 100 秒、300℃ × 20 秒、450℃ × 20 秒、500℃ × 20 秒干燥、酰亚胺化,得到 25 微米厚聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的特性示于表 4。在检验该膜时,可看到膜的两端卷入无数个直径 5 毫米左右的气泡。

[0260] 比较例 16

[0261] 在均苯四酸二酐 /4,4'-二氨基二苯基醚以 1/1 的摩尔比合成的聚酰胺酸的 18.5 重量% DMF 溶液中,混入由 813 克乙酸酐、103 克异喹啉与 285 克 DMF 构成的固化剂,以所述固化剂相对于聚酰胺酸 DMF 溶液的重量比为 60% 的状态下用混合机快速地搅拌,从 T 型模头挤出后,在模头下以 16 米 / 分钟的速度行进 25 毫米,流延在不锈钢制环状导带上。此时在 T 型模头中树脂溶液的粘度在 0℃ 时为 480 泊。而且,此时作为脱水剂的乙酸酐相对于 1 摩尔聚酰胺酸树脂液的酰胺酸的摩尔比是:作为脱水剂的乙酸酐为 4.5 倍,作为催化剂的异喹啉为 0.45 倍。对该树脂膜以 140℃ × 100 秒、300℃ × 20 秒、450℃ × 20 秒、500℃ × 20 秒干燥、酰亚胺化,得到 25 微米厚聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的特性示于表 4。在检验该膜时,可看到膜的两端卷入无数个直径 5 毫米左右的气泡。

[0262] 实施例 12

[0263] 在均苯四酸二酐 /4,4'-二氨基二苯基醚 / 对苯二胺以 4/3/1 的摩尔比合成的聚酰胺酸的 18.5 重量% DMF 溶液中,混入由 382 克乙酸酐、97 克异喹啉与 318 克 DMF 构成的固化剂,以所述固化剂相对于聚酰胺酸 DMF 溶液的重量比为 40% 的状态下用混合机快速地搅拌,从 T 型模头挤出后,在模头下以 12 米 / 分钟的速度行进 25 毫米,流延在不锈钢制环状导带上。此时在 T 型模头中树脂溶液的粘度在 0℃ 时为 520 泊。而且,此时作为脱水剂的乙酸酐相对于 1 摩尔聚酰胺酸树脂液的酰胺酸的摩尔比是:作为脱水剂的乙酸酐为 2.0 倍,作为催化剂的异喹啉为 0.4 倍。对该树脂膜以 130℃ × 100 秒、300℃ × 20 秒、450℃ × 20 秒、500℃ × 20 秒干燥、酰亚胺化,得到 25 微米厚聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的特性示于表 4。

[0264] 实施例 13

[0265] 在均苯四酸二酐 /4,4'-二氨基二苯基醚 / 对苯二胺以 4/3/1 的摩尔比合成的聚酰胺酸的 18.5 重量% DMF 溶液中,混入由 382 克乙酸酐、169 克异喹啉与 249 克 DMF 构成的固化剂,以所述固化剂相对于聚酰胺酸 DMF 溶液的重量比为 60% 的状态下用混合机快速地搅拌,从 T 型模头挤出后,在模头下以 16 米 / 分钟的速度行进 25 毫米,流延在不锈钢制环状导带上。此时在 T 型模头中树脂溶液的粘度在 0℃ 时为 320 泊。而且,此时作为脱水剂的乙酸酐相对于 1 摩尔聚酰胺酸树脂液的酰胺酸的摩尔比是:作为脱水剂的乙酸酐为 2.0 倍,作为催化剂的异喹啉为 0.7 倍。对该树脂膜以 140℃ × 100 秒、300℃ × 20 秒、450℃ × 20 秒、500℃ × 20 秒干燥、酰亚胺化,得到 25 微米厚聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的特性示于表 4。

[0266] 实施例 14

[0267] 在均苯四酸二酐 /4,4'-二氨基二苯基醚以 1/1 的摩尔比合成的聚酰胺酸的 18.5 重量% DMF 溶液中,混入由 361 克乙酸酐、103 克异喹啉与 336 克 DMF 构成的固化剂,以所述固化剂相对于聚酰胺酸 DMF 溶液的重量比为 40% 的状态下用混合机快速地搅拌,从 T 型模头挤出后,在模头下以 12 米 / 分钟的速度行进 25 毫米,流延在不锈钢制环状导带上。此时在 T 型模头中树脂溶液的粘度在 0℃ 时为 580 泊。而且,此时作为脱水剂的乙酸酐相对于 1 摩尔聚酰胺酸树脂液的酰胺酸的摩尔比是:作为脱水剂的乙酸酐为 2.0 倍,作为催化剂的异喹啉为 0.45 倍。对该树脂膜以 130℃ × 100 秒、300℃ × 20 秒、450℃ × 20 秒、500℃ × 20 秒干燥、酰亚胺化,得到 25 微米厚聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的特性示于表 4。

[0268] 实施例 15

[0269] 在均苯四酸二酐 /4,4'-二氨基二苯基醚以 1/1 的摩尔比合成的聚酰胺酸的 18.5 重量% DMF 溶液中,混入由 271 克乙酸酐、228 克异喹啉与 301 克 DMF 构成的固化剂,以所述固化剂相对于聚酰胺酸 DMF 溶液的重量比为 60% 的状态下用混合机快速地搅拌,从 T 型模头挤出后,在模头下以 16 米 / 分钟的速度行进 25 毫米,流延在不锈钢制环状导带上。此时在 T 型模头中树脂溶液的粘度在 0℃ 时为 360 泊。而且,此时作为脱水剂的乙酸酐相对于 1 摩尔聚酰胺酸树脂液的酰胺酸的摩尔比是:作为脱水剂的乙酸酐为 1.5 倍,作为催化剂的异喹啉为 1.0 倍。对该树脂膜以 140℃ × 100 秒、300℃ × 20 秒、450℃ × 20 秒、500℃ × 20 秒干燥、酰亚胺化,得到 25 微米厚聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的特性示于表 4。

[0270] 表 4

[0271]

	聚酰亚胺组成	脱水剂/ 催化剂 (摩尔比)	拉伸强度 (千克/毫米 ²)	拉伸破裂时 伸长率(%)	厚度偏差 (微米)	卷入 气泡
比较例 13	PMDA/4,4'-ODA	1/0.1	307	70	2.8	有
比较例 14	/p-PDA		285	71	3.3	有
比较例 15	PMDA/4,4'-ODA		260	105	3.0	有
比较例 16			223	106	3.5	有
实施例 12	PMDA/4,4'-ODA	1/0.2	310	72	1.5	无
实施例 13	/p-PDA	1/0.35	313	75	1.8	无
实施例 14	PMDA/4,4'-ODA	1/0.23	265	110	1.6	无
实施例 15		1/0.67	270	108	1.9	无

[0272] 按照本发明,通过调节固化剂组成,可降低挤出模头中的溶液粘度,从而防止在高速制膜时卷入气泡,可制成既能防止沿 MD 方向产生厚度偏差又具有优异机械特性的聚酰亚胺膜。

[0273] 以下实施例和比较例中,各种测定按如下进行。

[0274] (评价方法)

[0275] 1) 抗张力的测定

[0276] 按照 ASTM D 882 测定。

[0277] 2) 撕裂传播强度的测定

[0278] 按照 ASTM D 1938 测定。

[0279] 3) 撕裂传播强度的最大值与最小值之比的测定。

[0280] 沿膜的宽度方向以 10 厘米的间隔取样测定,测定其撕裂传播强度,由 (最小值) / (最大值) 算出它们之比。

[0281] 4) 撕裂传播强度 R 值

[0282] 通过读取一个试样测定中最大值与最小值之差来评价。(参照图 1)

[0283] 而所谓膜的最端部是指用销或夹子等固定的部位到膜内侧 10 微米处。

[0284] 5) 粘合强度

[0285] 通过用尼龙·环氧系粘合剂将电解铜箔(三井金属矿业公司制造,商品名 3ECVLP,厚度为 35 微米)与聚酰亚胺膜粘合,制成 3 层覆铜箔层合板,按照 JISC-6481,在铜的图案宽度为 3 毫米的条件下以 90 度剥下来评价。

[0286] 另外,膜的加热在和所有实施例与比较例相同的条件下进行。

[0287] 实施例 16

[0288] 在均苯四酸二酐 /4,4'-二氨基二苯基醚 / 对苯二胺以 4/3/1 的摩尔比合成的聚酰胺酸的 18.5 重量% DMF 溶液中,混入由 38 份乙酸酐、10 份异喹啉与 52 份 DMF 构成的固化剂,以所述固化剂相对于 100 份聚酰胺酸 DMF 溶液为 50 份的比例用混合机快速地搅拌,从 T 型模头挤出后,在模头下行进 20 毫米,流延在不锈钢制环状导带上。此时作为脱水剂的乙酸酐相对于 1 摩尔聚酰胺酸树脂液的酰胺酸的摩尔比是:作为脱水剂的乙酸酐为 2.0 倍,作为催化剂的异喹啉为 0.4 倍。对该树脂膜以 130℃ × 100 秒加热后,将该膜从支承体上剥下,用销固定住其端部,然后以 300℃ × 20 秒、450℃ × 20 秒、500℃ × 20 秒干燥、酰亚胺化,得到 25 微米厚、1500 毫米宽的聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的特性示于表 5。

[0289] 实施例 17

[0290] 在均苯四酸二酐 /4,4'-二氨基二苯基醚 / 对苯二胺以 4/3/1 的摩尔比合成的聚酰胺酸的 18.5 重量% DMF 溶液中,混入由 38 份乙酸酐、19 份异喹啉与 43 份 DMF 构成的固化剂,以所述固化剂相对于 100 份聚酰胺酸 DMF 溶液为 50 份的比例用混合机快速地搅拌,从 T 型模头挤出后,在模头下行进 20 毫米,流延在不锈钢制环状导带上。此时作为脱水剂的乙酸酐相对于 1 摩尔聚酰胺酸树脂液的酰胺酸的摩尔比是:作为脱水剂的乙酸酐为 2.0 倍,作为催化剂的异喹啉为 0.8 倍。对该树脂膜以 130℃ × 100 秒加热后,将该膜从支承体上剥下,用销固定住其端部,然后以 300℃ × 20 秒、450℃ × 20 秒、500℃ × 20 秒干燥、酰亚胺化,得到 25 微米厚、1500 毫米宽的聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的特性示于表 5。

[0291] 实施例 18

[0292] 在均苯四酸二酐 /4,4'-二氨基二苯基醚 1/1 的摩尔比合成的聚酰胺酸的 18.5 重量% DMF 溶液中,混入由 28 份乙酸酐、14 份异喹啉与 58 份 DMF 构成的固化剂,以所述固化剂相对于 100 份聚酰胺酸 DMF 溶液为 65 份的比例用混合机快速地搅拌,从 T 型模头挤出后,在模头下行进 20 毫米,流延在不锈钢制环状导带上。此时作为脱水剂的乙酸酐相对于 1 摩尔聚酰胺酸树脂液的酰胺酸的摩尔比是:作为脱水剂的乙酸酐为 2.0 倍,作为催化剂的异喹啉为 0.8 倍。对该树脂膜以 130℃ × 100 秒干燥后,将该膜从支承体上剥下,用销固定住其端部,然后以 300℃ × 20 秒、450℃ × 20 秒、500℃ × 20 秒干燥、酰亚胺化,得到 25 微米厚、1500 毫米宽的聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的特性示于表 5。

[0293] 比较例 17

[0294] 在均苯四酸二酐 /4,4'-二氨基二苯基醚 / 对苯二胺以 4/3/1 的摩尔比合成的聚酰胺酸的 18.5 重量% DMF 溶液中,混入由 67 份乙酸酐、8 份异喹啉与 25 份 DMF 构成的固化剂,以所述固化剂相对于 100 份聚酰胺酸 DMF 溶液为 50 份的比例用混合机快速地搅拌,从 T 型模头挤出后,在模头下行进 20 毫米,流延在不锈钢制环状导带上。此时作为脱水剂的

乙酸酐相对于 1 摩尔聚酰胺酸树脂液的酰胺酸的摩尔比是：作为脱水剂的乙酸酐为 3.5 倍，作为催化剂的异喹啉为 0.35 倍。对该树脂膜以 $130^{\circ}\text{C} \times 100$ 秒加热后，将该膜从支承体上剥下，用销固定住其端部，然后以 $300^{\circ}\text{C} \times 20$ 秒、 $450^{\circ}\text{C} \times 20$ 秒、 $500^{\circ}\text{C} \times 20$ 秒干燥、酰亚胺化，得到 25 微米厚、1500 毫米宽的聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的特性示于表 5。

[0295] 比较例 18

[0296] 在均苯四酸二酐 /4,4'-二氨基二苯基醚 1/1 的摩尔比合成的聚酰胺酸的 18.5 重量% DMF 溶液中，混入由 36 份乙酸酐、5 份异喹啉与 59 份 DMF 构成的固化剂，以所述固化剂相对于 100 份聚酰胺酸 DMF 溶液为 50 份的比例用混合机快速地搅拌，从 T 型模头挤出后，在模头下行进 20 毫米，流延在不锈钢制环状导带上。此时作为脱水剂的乙酸酐相对于 1 摩尔聚酰胺酸树脂液的酰胺酸的摩尔比是：作为脱水剂的乙酸酐为 2.0 倍，作为催化剂的异喹啉为 0.2 倍。对该树脂膜以 $130^{\circ}\text{C} \times 100$ 秒加热后，将该膜从支承体上剥下时，不能将其剥离支承体。

[0297]

表 5

	撕裂传播强度 (克)				拉伸特性		粘合强度 (牛/厘米)
	最大值	最小值	最端部 R 值		弹性模量 (GPa)	伸长率 (%)	
实施例 16	7.15	6.47	0.21	中央部	4.22	80	11.3
				最端部	4.16	89	11.5
实施例 17	7.31	6.53	0.15	中央部	4.21	78	11.8
				最端部	4.18	84	11.5
实施例 18	8.21	7.74	0.22	中央部	3.31	129	10.5
				最端部	3.20	136	10.8
比较例 17	8.80	6.53	1.33	中央部	4.13	82	12.2
				最端部	4.38	99	8.36

[0298] 按照本发明,通过调节固化剂组成,可减小连续制膜时宽度方向上机械强度和粘合强度的偏差。

[0299] 实施例 19

[0300] 在均苯四酸二酐 /4,4'-二氨基二苯基醚 / 对苯二胺以 4/3/1 的摩尔比合成的聚酰胺酸的 18.5 重量% DMF 溶液中,加入由乙酸酐、异喹啉和 DMF 构成的转化剂,以所述转化剂相对于聚酰胺酸 DMF 溶液为 50 重量%的比例进行混合、搅拌。此时,配制成相对于聚酰胺酸的酰胺酸基,乙酸酐和异喹啉分别为 2.0 和 0.4 摩尔当量。将该混合物由 T 型缝模流延在旋转的不锈钢制环状导带上,用 150℃ 的热风加热流延好的树脂膜,得到残余挥发性组分为 55 重量%、厚约 0.20 毫米的具有自支承性的凝胶膜。将该凝胶膜从环状导带上剥下,将其两端固定在扩幅架上,运送到 220℃、370 速度、550℃ 的加热炉中,经端部剪切的工序,得到 1500 微米宽、25 微米厚的聚酰亚胺膜。按照下述方式评价该聚酰亚胺膜的分子取向度 MOR-c、弹性模量、抗张力和线膨胀系数,其结果示于表 6。

[0301] (分子取向度 MOR-c)

[0302] 从所得 1500 毫米宽的膜的中央部、离开中央 375 毫米处、以及沿端部即离开中央 750 毫米处,各切出 40 毫米 × 40 毫米的正方形。分子取向度 MOR-c 用 KS システムズ公司制造的微波分子取向计 MOA 2012 A 型测定。由该测定器测得的 MOR 值,是表示膜面内分子取向各向异性程度的数值,由于它与厚度成比例,所以由下式将 MOR 值换算成 75 微米厚。而且, MOR-c 接近于 1.0 则表示膜是各向同性的。

[0303]
$$\text{MOR-c} = 1 + (\text{MOR} - 1) \times t / 75$$

[0304] 式中, MOR 和 t 定义如下。即,

[0305] MOR : 换算成厚度前的分子取向度

[0306] t : 被测定物的厚度 (微米)。

[0307] 本测定装置,是通过在膜面与微波行进方向相垂直的状态下将测定试样插入微波共振波导管中,使试样旋转,测定微波穿透强度。图 2 简要地显示了所得的穿透强度曲线,其穿透强度最小的方位是取向主轴,对于与该取向主轴平行或垂直的方向,按照下述测定弹性模量和线膨胀系数。此外,1 为分子取向的取向主轴,2 为微波穿透强度曲线,3 为取向角。

[0308] (弹性模量)

[0309] 在所得 1500 毫米宽的膜的中央部、离开中央部 375 毫米处、以及端部即离开中央部 750 毫米处取 5 点试样,按照 JIS C-2318 来评价其弹性模量和抗张力。并且,在用上述分子取向计测得与取向主轴平行和垂直的方向上切出试样,对其进行测定。

[0310] (线膨胀系数)

[0311] 在所得 1500 毫米宽的膜的中央部、离开中央部 375 毫米处、以及端部即离开中央部 750 毫米处取 5 点试样,通过使用理学电气公司制造的热物理试验机 TMA-8140,首先在 10℃ / 分钟条件下从室温加热至 400℃,然后冷却到室温。在相同条件下再次升温,求出 100 ~ 200℃ 温度范围内的线膨胀系数。

[0312] 比较例 19

[0313] 除了配制成相对于聚酰胺酸的酰胺酸基,乙酸酐和异喹啉分别为 5.5 和 2.0 摩尔当量以外,其余用和实施例 19 相同的方法,得到残余挥发性组分为 45 重量%的约 0.20 毫米厚的凝胶膜。将该凝胶膜从环状导带上剥下,将其两端固定在扩幅架上,运送到 200℃、350℃、550℃ 的加热炉中。经端部剪切工序,得到 1500 毫米宽、25 微米厚的聚酰亚胺膜。该

聚酰亚胺膜的分子取向度 MOR-c、弹性模量、抗张力和线膨胀系数示于表 6。

[0314] 比较例 20

[0315] 除了运送到设为 300℃、450℃、550℃的加热炉中进行加热以外,其余用和实施例 19 相同的方法,得到 1500 毫米宽、25 微米厚的聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的分子取向度 MOR-c、弹性模量、抗张力和线膨胀系数示于表 6。

[0316] 实施例 20

[0317] 在均苯四酸二酐 /4,4'-二氨基二苯基醚 / 对苯二胺以 4/3/1 的摩尔比合成的聚酰胺酸的 18.5 重量% DMF 溶液中,加入由乙酸酐、异喹啉与 DMF 构成的转化剂,以所述转化剂相对于聚酰胺酸 DMF 溶液为 50 重量%的比例进行混合、搅拌。此时配制成相对于聚酰胺酸的酰胺酸单元,乙酸酐和异喹啉分别为 2.0 和 0.4 摩尔当量。将该混合物由 T 型缝模流延在旋转的不锈钢制环状导带上,用 150℃的热风加热流延好的树脂膜,得到残余挥发性组分为 50 重量%、厚约 0.10 毫米的具有自支承性的凝胶膜。将该凝胶膜从环状导带上剥下,将其两端固定在扩幅架上,运送到 200℃、350 速度、550℃的加热炉中进行加热,经端部剪切的工序,得到 1500 微米宽、12.5 微米厚的聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的分子取向度 MOC-c、弹性模量、抗张力和线膨胀系数示于表 7。

[0318] 比较例 21

[0319] 除了配制成相对于聚酰胺酸的酰胺酸基,乙酸酐和异喹啉分别为 5.5 和 2.0 摩尔当量以外,其余用和实施例 19 相同的方法,得到残余挥发性组分为 45 重量%的 0.10 毫米厚的凝胶膜。将该凝胶膜从环状导带上剥下,将其两端固定在扩幅架上,运送到 200℃、350℃、550℃的加热炉中。经端部剪切工序,得到 1500 毫米宽、25 微米厚的聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的分子取向度 MOR-c、弹性模量、抗张力和线膨胀系数示于表 7。

[0320] 比较例 22

[0321] 除了运送到设为 300℃、450℃、550℃的加热炉中进行加热以外,其余用和实施例 19 相同的方法,得到 1500 毫米宽、12.5 微米厚的聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的分子取向度 MOR-c、弹性模量、抗张力和线膨胀系数示于表 7。

[0322] 由表 6 和表 7 可知,如果膜宽度方向上任何部位的分子取向度 MOR-c 值都在 1.30 以下、甚至是 1.20 以下,则取向主轴和与取向主轴垂直方向上特性的偏差极小,即可视为具有各向同性。

[0323]

表 6

	离开中央的位置	750 毫米		375 毫米		0 毫米		375 毫米		750 毫米	
实施例 19	MOR-c 值	1.20		1.12		1.05		1.13		1.13	
	弹性模量 (GPa)	4.20	4.1	4.2	4.2	4.2	4.2	4.1	4.0	4.2	4.1
	抗张力 (MPa)	311	308	304	300	305	301	300	298	310	290
	线膨胀系数 (ppm)	15	16	15	16	16	16	15	16	15	16
比较例 19	MOR-c 值	1.40		1.20		1.03		1.22		1.35	
	弹性模量 (GPa)	4.7	3.6	4.3	3.9	4.1	4.0	4.3	3.9	4.6	3.7
	抗张力 (MPa)	343	281	315	298	305	301	310	290	340	275
	线膨胀系数 (ppm)	13	18	15	18	16	16	15	17	13	19
比较例 20	MOR-c 值	1.48		1.29		1.11		1.28		1.43	
	弹性模量 (GPa)	4.6	3.5	4.4	3.8	4.1	3.9	4.2	3.8	4.5	3.6
	抗张力 (MPa)	351	288	318	295	310	300	309	289	340	271
	线膨胀系数 (ppm)	13	20	15	18	16	17	14	18	13	19

左栏：取向主轴方向； 右栏：与取向主轴垂直的方向

[0324]

表 7

	离开中央的位置	750 毫米		375 毫米		0 毫米		375 毫米		750 毫米	
		1.18		1.15		1.10		1.13		1.15	
实施例 20	MOR-c 值										
	弹性模量 (GPa)	4.3	4.2	4.2	4.2	4.3	4.2	4.2	4.2	4.3	4.2
	抗张力 (MPa)	320	305	315	311	307	305	309	306	316	304
	线膨胀系数 (ppm)	15	16	16	16	16	16	15	16	15	16
比较例 21	MOR-c 值	1.46		1.19		1.02		1.15		1.40	
	弹性模量 (GPa)	4.8	3.5	4.4	4.0	4.3	4.3	4.3	4.1	4.7	3.7
	抗张力 (MPa)	350	293	327	300	310	310	312	310	344	299
	线膨胀系数 (ppm)	12	19	13	17	16	16	13	17	13	19
比较例 22	MOR-c 值	1.50		1.25		1.15		1.28		1.43	
	弹性模量 (GPa)	4.6	3.5	4.4	3.8	4.1	3.9	4.2	3.8	4.5	3.6
	抗张力 (MPa)	351	288	318	295	310	300	309	289	340	271
	线膨胀系数 (ppm)	13	20	15	18	16	17	14	18	13	19

左栏：取向主轴方向；右栏：与取向主轴垂直的方向

[0325] 通过本发明，能提供特别是端部的面内各向同性得以改善、任意部位的力学性质特性差极小的各向同性膜。它适用于可挠性电路板或 TAB 用载带或可挠性印刷电路板用覆

盖层膜等要求精密尺寸稳定性的用途中。

[0326] 以下的实施例和比较例中,聚酰亚胺膜的弹性模量和抗张力按照 JIS C-2318 来评价。

[0327] 线膨胀系数的测定,是使用理学电气公司制造的热物理试验机 TMA-8140,首先在 10℃ / 分钟 的条件下从室温加热至 400℃,然后冷却到室温。在相同条件下再次升温,求出 100 ~ 200℃ 温度范围内的线膨胀系数。

[0328] 而本发明中所述的双折射率,是膜面内任意方向上的折射率与厚度方向上折射率之差,由下式算出。

[0329] 双折射率 $\Delta n = (\text{面内方向上的折射率 } N_x) - (\text{厚度方向上的折射率 } N_z)$

[0330] 以简单的例子说明具体的测定方法,如图 3 所示,将膜试样 21 切成楔形 22,对楔形的底面、即和膜面平行照射钠光 24,用偏光显微镜观察时看到干涉波纹 25。以该干涉波纹数为 n ,双折射率 Δn 由下式表示:

[0331] $\Delta n = n \times \lambda / d$

[0332] 其中, λ 是钠 D 线的波长 589 纳米, d 是试样的宽度 (纳米)。具体在《新实验化学讲座》第 19 卷 (丸善 (株)) 等文献中有记载。

[0333] 比较例 23

[0334] 在 100 克由均苯四酸二酐 / 4,4'-二氨基二苯基醚 / 对苯二胺以 4/3/1 的摩尔比合成的聚酰胺酸的 18.5 重量% N,N-二甲基甲酰胺溶液中,加入 35 克乙酸酐和 5 克异喹啉,经混合、搅拌、离心分离脱泡后,将其流延涂布在铝箔上,形成 400 微米厚的树脂膜。从搅拌到脱泡都在冷却至 0℃ 时进行。以 100℃ 对该树脂膜加热 120 秒,然后将其从铝箔上剥下,得到具有自支承性的凝胶膜。该凝胶膜的残余挥发性组分含量为 160 重量%,酰亚胺化率为 81%。之后,将该凝胶膜的端部固定在销架 (pin flame) 上。分别于 150℃、250℃、450℃、500℃ 下各加热 30 秒,制成 25 微米厚的聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的物性如表 8 所示。

[0335] 比较例 24

[0336] 在 100 克由均苯四酸二酐 / 4,4'-二氨基二苯基醚 / 对苯二胺以 4/3/1 的摩尔比合成的聚酰胺酸的 18.5 重量% N,N-二甲基甲酰胺溶液中,加入 40 克乙酸酐和 8 克异喹啉,经混合、搅拌、离心分离脱泡后,将其流延涂布在铝箔上,形成 400 微米厚的树脂膜。从搅拌到脱泡都在冷却至 0℃ 时进行。以 140℃ 对该树脂膜加热 150 秒,然后将其从铝箔上剥下,得到具有自支承性的凝胶膜。这时该凝胶膜的残余挥发性组分含量为 35 重量%,酰亚胺化率为 92%。之后,将该凝胶膜的端部固定在销架上。分别于 350℃、400℃、450℃、500℃ 下各加热 30 秒,制成 25 微米厚的聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的物性如表 8 所示。

[0337] 实施例 21

[0338] 使用和比较例 23 完全相同的方法得到的残余挥发性组分含量为 160%、酰亚胺化率为 81% 的凝胶膜,将其端部固定在销架上,分别于 350℃、400℃、450℃、500℃ 下各加热 30 秒,制成 25 微米厚的聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的物性如表 8 所示。

[0339] 比较例 25

[0340] 在 100 克由对-亚苯基二 (偏苯三酸单酯酸酐) / 均苯四酸二酐 / 4,4'-二氨基二苯基醚 / 对苯二胺以 3/1/3/1 的摩尔比合成的聚酰胺酸的 18.5 重量% N,N-二甲基甲酰胺溶液中,加入由 35 克乙酸酐和 3.5 克 β -吡咯啉,经混合、搅拌、离心分离脱泡后,将其流延

涂布在铝箔上,形成 400 微米厚的树脂膜。从搅拌到脱泡都在冷却至 0℃ 时进行。以 90℃ 对该树脂膜加热 120 秒,将其从铝箔上剥下,得到具有自支承性的凝胶膜。此时该凝胶膜的残余挥发性组分含量为 140 重量%,酰亚胺化率为 80%。之后,将该凝胶膜的端部固定在销架上。分别于 180℃、370℃、520℃ 下各加热 45 秒,制成 25 微米厚的聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的物性如表 8 所示。

[0341] 比较例 26

[0342] 在 100 克由对-亚苯基二(偏苯三酸单酯酸酐)/均苯四酸二酐/4,4'-二氨基二苯基醚/对苯二胺以 3/1/3/1 的摩尔比合成的聚酰胺酸的 18.5 重量% N,N-二甲基甲酰胺溶液中,加入由 35 克乙酸酐和 4.2 克 β-吡咯啉,经混合、搅拌、离心分离脱泡后,将其流延涂布在铝箔上,形成 400 微米厚的树脂膜。从搅拌到脱泡都在冷却至 0℃ 时进行。以 90℃ 对该树脂膜加热 120 秒,将其从铝箔上剥下,得到具有自支承性的凝胶膜。此时该凝胶膜的残余挥发性组分含量为 33 重量%,酰亚胺化率为 95%。之后,将该凝胶膜的端部固定在销架上。分别于 350℃、450℃、520℃ 下各加热 45 秒,制成 25 微米厚的聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的物性如表 8 所示。

[0343] 实施例 22

[0344] 使用和比较例 25 完全相同的方法得到的残余挥发性组分含量为 140%、酰亚胺化率为 80% 的凝胶膜,将其端部固定在销架上,分别于 350℃、400℃、450℃、520℃ 下各加热 45 秒,制成 25 微米厚的聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺膜的物性如表 8 所示。

[0345] 表 8

[0346]

	比较例 23	比较例 24	实施例 21	比较例 25	比较例 26	实施例 22
残余挥发性组分含量(%)	160	35	160	140	33	140
加热初始温度(℃)	150	350	350	180	350	350
双折射率	0.12	0.13	0.15	0.13	0.13	0.16
弹性模量(GPa)	4.0	4.1	4.5	4.6	4.9	5.4
抗张力(MPa)	270	277	328	300	304	319
线膨胀系数(ppm)	16.8	15.9	14.0	15.0	14.5	13.3

[0347] 根据本发明,可不增加单体组分数、不引入高价的刚直单体也不引入烦杂的拉伸设备等、用先有技术所没有的方法经济而稳定地提供具有高弹性模量和低线膨胀系数的聚酰亚胺膜。根据本发明,可适用于可挠性印刷电路板或 TAB 用载带、或者可挠性印刷电路板用覆盖层膜等要求精密尺寸精度的用途中。

[0348] 本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法包括以下工序:将聚酰胺酸有机溶剂溶液流延或涂布在支承体上后干燥,制成部分固化和/或部分干燥的聚酰胺酸膜的工序;将所述的聚酰胺酸膜浸渍于叔胺或叔胺溶液、或者在该聚酰胺酸膜上涂布叔胺或叔胺溶液的工

序;之后使聚酰胺酸经酰亚胺化为聚酰亚胺,并干燥该膜的工序。

[0349] 本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法还包括除去膜表面残存的多余液滴的工序。

[0350] 而且,本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法中,部分固化和/或部分干燥的聚酰胺酸膜的残余挥发性组分含量在 5 ~ 100 重量%以下,酰亚胺化率在 50%以上。

[0351] 另外,本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法中,所述的叔胺选自喹啉、异喹啉、 β -吡咯啉、吡啶。

[0352] 本发明所涉及的聚酰亚胺膜,可由上述的任一方法制成。

[0353] 又,本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法为达到上述目的,还可包括以下工序:在聚酰胺酸的有机溶剂溶液中混入化学转化剂与催化剂后,将所得的聚酰胺酸组合物流延在支承体上,在支承体上以至少 2 个温度标准加热,然后将聚酰胺酸膜从支承体上剥下,得到部分固化和/或部分干燥的聚酰胺酸膜,之后使聚酰胺酸膜中所含的残余酰胺酸酰亚胺化,并干燥该膜。

[0354] 本发明所涉及的聚酰亚胺膜,可由上述方法制成。

[0355] 又,本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法还可包括以下工序:在聚酰胺酸的有机溶剂溶液中混入化学转化剂与催化剂后,将所得的聚酰胺酸组合物流延在支承体上,在支承体上以至少 2 个温度标准加热,然后将聚酰胺酸膜从支承体上剥下,得到部分固化和/或部分干燥的聚酰胺酸膜,之后使聚酰胺酸膜中所含的残余酰胺酸酰亚胺化,并经干燥得到该膜,加热损失率为 0.2 ~ 2.5 重量%,且该加热损失中催化剂占膜总重量的 0.01 重量%以上。

[0356] 又,本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法,为达到上述目的,还可包括以下工序:在聚酰胺酸的有机溶剂溶液混入化学转化剂和催化剂后,将其流延在支承体上,经加热后,在残留有挥发性组分的状态下将膜从支承体上剥下,得到残留挥发性组分为 100 重量份时催化剂在 50 重量份以上、溶剂在 30 重量份以下、且化学转化剂和/或来自化学转化剂的组分在 20 重量份以下的部分固化和/或部分干燥的聚酰胺酸膜,使残余的聚酰胺酸继续酰亚胺化,并干燥该膜。

[0357] 又,本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法中,部分固化和/或部分干燥的聚酰胺酸膜中残余挥发性组分含量,以该酰胺酸膜于 450℃ 下加热 20 分钟后重量为基准,在 100 重量%以下。

[0358] 本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法中,可用叔胺作为催化剂。

[0359] 本发明所涉及的聚酰亚胺膜,可以用上述方法制成的聚酰亚胺膜。

[0360] 本发明所涉及的聚酰亚胺膜,由下式确定的加热损失率为 0.2 ~ 2.5 重量%,且该加热损失中,催化剂占膜总重量的 0.01 重量%以上。

[0361] (加热损失率) = $(X - Y) / Y$

[0362] X: 于 150℃ 加热 10 分钟后的膜质量

[0363] Y: 于 450℃ 加热 20 分钟后的膜质量

[0364] 又,本发明所涉及的制造方法中,为达到上述目的还包括:在将含有聚酰胺酸的组合物流延制膜制成聚酰亚胺膜的方法中,在聚酰胺酸的有机溶剂溶液中加入固化剂,所述的固化剂含有相对于酰胺酸为 1 摩尔当量以上的脱水剂和相对于酰胺酸的 0.2 摩尔当

量以上的酰亚胺化催化剂,且所述脱水剂和所述酰亚胺化催化剂的摩尔比为 1 : 0.15 ~ 1 : 0.75。

[0365] 又,本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法,可在上述聚酰亚胺膜的制造方法中,于 100 份的聚酰亚胺酸的有机溶剂溶液中加入 30 ~ 70 份的固化剂。

[0366] 又,本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法,可在上述聚酰亚胺膜的制造方法中,在聚酰胺酸的有机溶剂溶液中加入固化剂所形成的树脂溶液组合物在 0℃时的粘度在 600 泊以下。

[0367] 又,本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法,可在上述聚酰亚胺膜的制造方法中,在聚酰胺酸的有机溶剂溶液中加入固化剂所形成的树脂溶液组合物在 0℃时的粘度在 400 泊以下。

[0368] 又,本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法,可用叔胺作为酰亚胺化催化剂。

[0369] 又,本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法,可由上述方法来制造聚酰亚胺膜。

[0370] 又,本发明所涉及的聚酰亚胺膜,为达到上述目的,所述的聚酰亚胺膜在制造时的宽度在 1 米以上,它沿总宽度测得的撕裂传播强度的最大值与最小值之比在 0.7 以上,且撕裂传播强度测定时的 R 值在 0.6g 以下。

[0371] 又,本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法,可包括:在聚酰胺酸的有机溶剂溶液中加入固化剂,所述的固化剂含有相对于酰胺酸为 1.0 ~ 3.0 摩尔当量以上的脱水剂和 0.3 摩尔当量以上的酰亚胺化催化剂,将由此形成的树脂溶液流延制膜。

[0372] 又,本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法,可用叔胺作为酰亚胺化催化剂。

[0373] 又,本发明可以是以下结构的新型聚酰亚胺膜及其制造方法。

[0374] 1) 能以 1250 毫米以上的膜宽生产、膜中任意部位的分子取向度 MOR-c 都在 1.30 以下、拉伸弹性模量在 2.5GPa (吉帕) 以上 5.0GPa 以下的聚酰亚胺膜。

[0375] 2) 聚酰亚胺膜的制造方法,它包括:将由聚酰胺酸、脱水剂、闭环催化剂和有机溶剂构成的聚酰胺酸混合溶液流延在支承体上,经部分固化和 / 或干燥直至形成具有自支承性的膜 (以下称为凝胶膜),将该凝胶膜的两端固定后使其通过加热炉,从而制成聚酰亚胺膜,该方法中,

[0376] (1) 所述的聚酰胺酸混合溶液,混合有相对于酰胺酸单元为 1.0 ~ 5.0 当量的脱水剂和 0.2 ~ 2.0 当量的闭环催化剂,且

[0377] (2) 所述加热炉中的加热起始温度控制在支承体温度 +100℃ 以下、且在 150 ~ 250℃ 的范围内。

[0378] 3) 如 2) 所述的聚酰亚胺膜的制造方法,其特征在于,所述的凝胶膜的挥发性组分含量为 15 ~ 150%。

[0379] 4) 如 2) 或 3) 所述的聚酰亚胺膜的制造方法,其特征在于,所述的聚酰胺酸通过以二元胺组分和酸二酐组分作为原料单体的缩聚反应制得,所述的二元胺组分含有占全部二元胺组分 20 摩尔%以上的对苯二胺。

[0380] 此外,本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法可包括以下工序:将由聚酰胺酸、脱水剂、闭环催化剂和有机溶剂构成的聚酰胺酸混合溶液流延在支承体上,经部分固化和 / 或干燥直至形成具有自支承性的膜 (以下称为凝胶膜) 的流延工序,以及在将上述凝胶膜的端部固定后实施热处理的扩幅加热工序在内的聚酰亚胺膜的制造方法中,通过控制所述

凝胶膜的残余挥发性组分含量和扩幅加热工序中的初期温度设定,控制弹性模量和线膨胀系数。

[0381] 此外,本发明所涉及的聚酰亚胺膜的制造方法,其特征在于,在包括将由聚酰胺酸、脱水剂、闭环催化剂和有机溶剂构成的聚酰胺酸混合溶液流延在支承体上,形成经部分固化和/干燥至具有自支承性的膜(以下称为凝胶膜)的工序;以及将上述凝胶膜的端部固定后实施热处理的扩幅加热工序在内的聚酰亚胺膜的制造方法中,通过控制所述的凝胶膜的残余挥发性组分含量和扩幅加热工序中的初期温度设定,使弹性模量提高到 1.0GPa 的范围内,或者线膨胀系数降低到 4ppm 以内的范围。

[0382] 上述聚酰亚胺膜的制造方法还包括,凝胶膜的残余挥发性组分含量为 50 ~ 300 重量%,且扩幅加热工序中的初始温度设为 200 ~ 400℃。

[0383] 上述聚酰亚胺膜的制造方法还包括,凝胶膜的残余挥发性组分含量为 50 ~ 150 重量%时,所述扩幅加热工序中的初始温度设为 250 ~ 400℃;或者,凝胶膜的残余挥发性组分含量为 150 ~ 300 重量%时,所述扩幅加热工序中的初始温度设为 200 ~ 350℃。

[0384] 上述聚酰亚胺膜的制造方法还包括,作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸,主要是以芳香族四羧酸二酐和芳香族二元胺作为原料单体的缩聚反应制得,所述的二元胺组分中使用占全部二元胺组分 20 摩尔%以上 65 摩尔%以下的对苯二胺。

[0385] 本发明所涉及的聚酰亚胺膜可由上述聚酰亚胺膜的制造方法制得,其双折射率在 0.15 以上。

[0386] 而且,为实施本发明的最佳方式中的具体实施方式或实施例,始终能明了本发明的技术内容,但这不应狭义地解释为本发明只限于这些具体例子,本发明可在其精神和下述的权利要求的范围内,进行各种变更。

[0387] 工业实用性

[0388] 本发明涉及生产率良好、且具有高机械强度的聚酰亚胺膜及其制造方法,它可适用于计算机和 IC 控制的电气·电子仪器元件材料等领域。

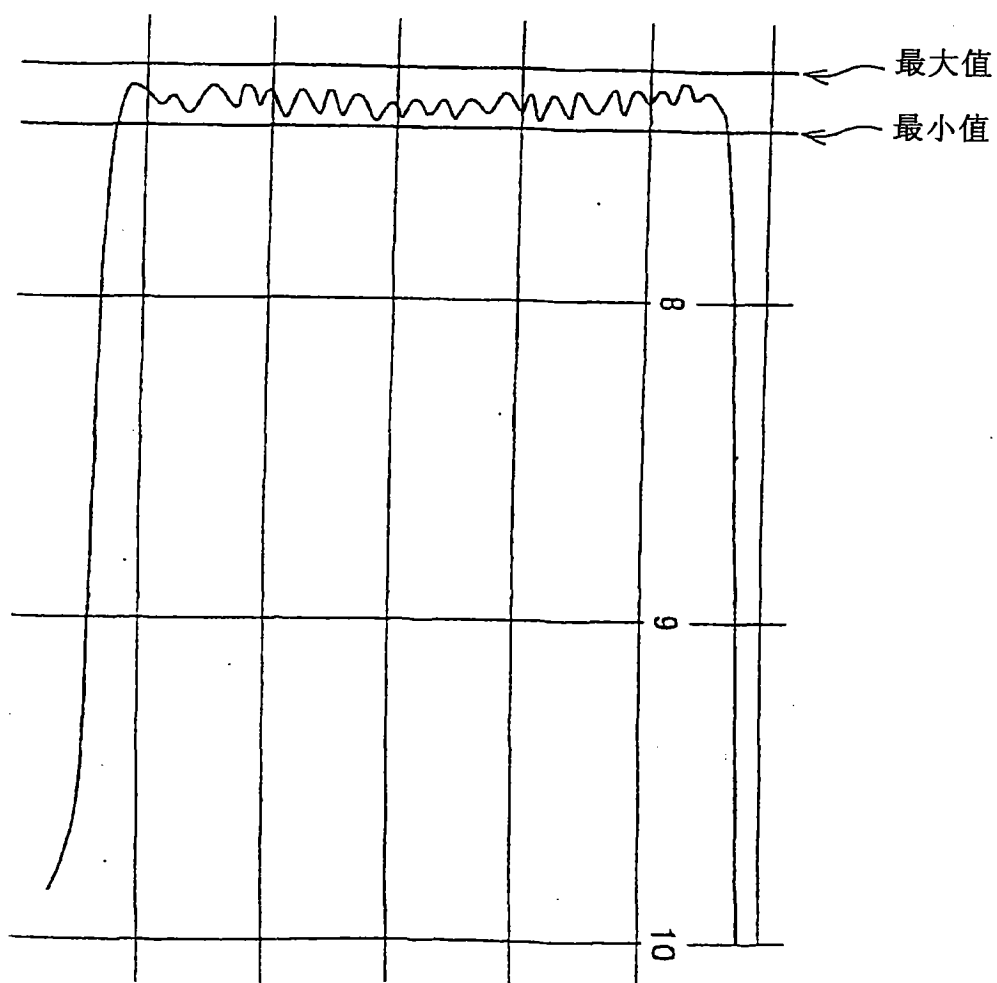


图 1

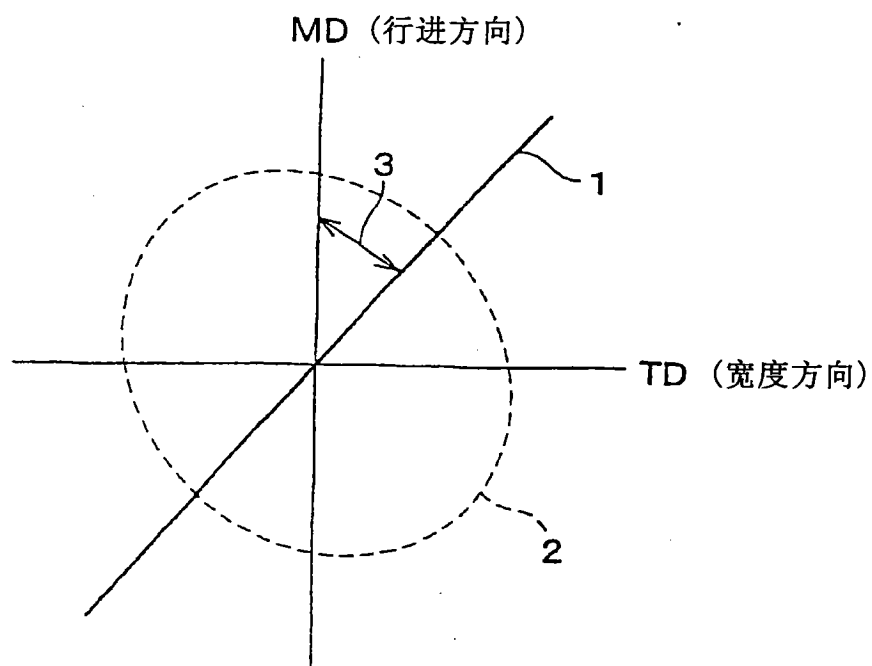


图 2

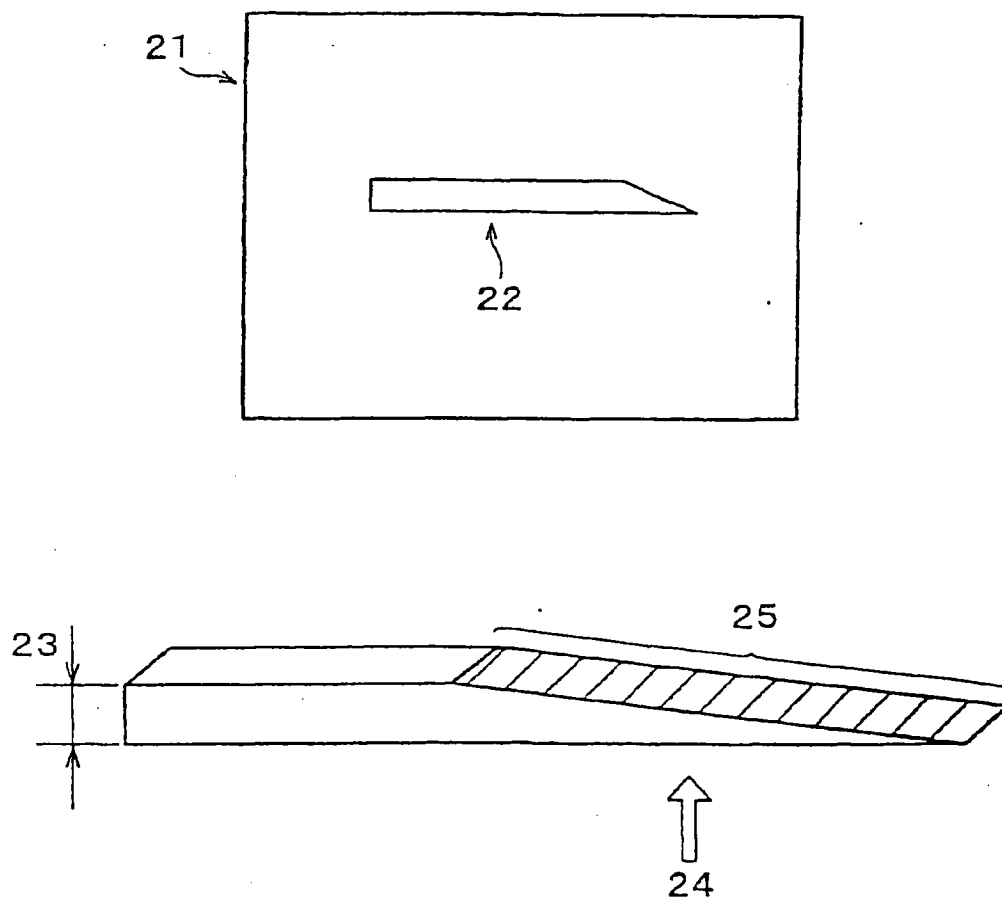


图 3

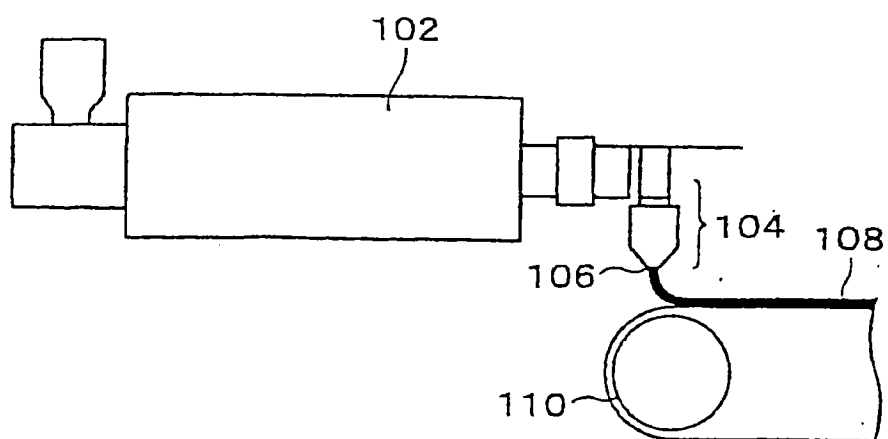


图 4

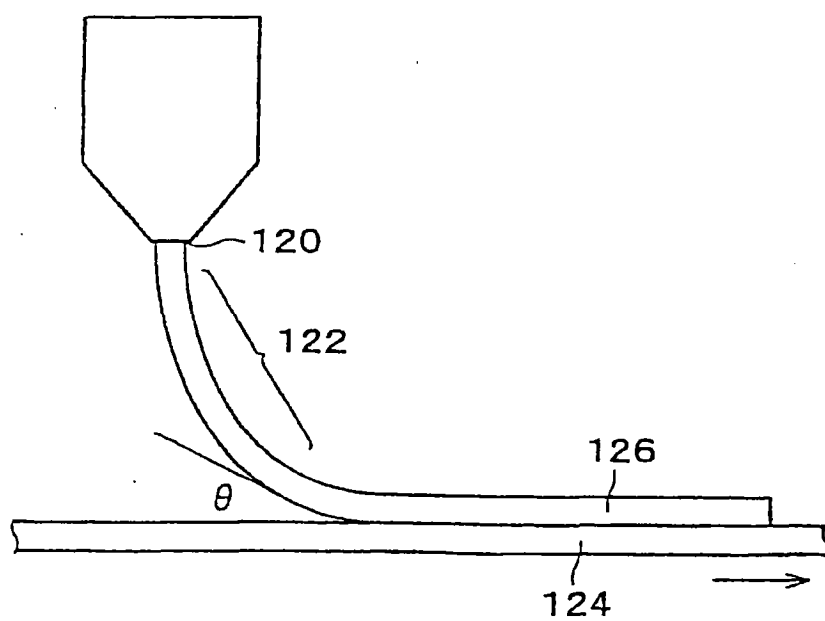


图 5