



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118891307 A

(43) 申请公布日 2024.11.01

(21) 申请号 202380028248.6

(22) 申请日 2023.03.13

(30) 优先权数据

2022-047253 2022.03.23 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/009565 2023.03.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/182038 JA 2023.09.28

(71) 申请人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 星野舜 铃木纮二 田山琢朗

村谷孝博

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 石腾飞

(51) Int.Cl.

C08G 73/10 (2006.01)

权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

聚合物的制造方法、清漆和清漆的制造方法

(57) 摘要

一种聚合物的制造方法,其具有使二胺与四羧酸二酐进行聚合而得到聚合物的工序1,前述工序1中的前述二胺相对于前述四羧酸二酐的摩尔比(二胺/四羧酸二酐)为1.00以上且小于1.03,前述工序1为使二胺与四羧酸二酐在叔丁醇与溶剂的存在下进行聚合的工序,前述聚合物以选自由酰胺酸单元和酰亚胺单元组成的组中的至少一者作为重复单元,且重均分子量为300,000以上。

1. 一种聚合物的制造方法,其具有使二胺与四羧酸二酐进行聚合而得到聚合物的工序1,

所述工序1中的所述二胺相对于所述四羧酸二酐的摩尔比(二胺/四羧酸二酐)为1.00以上且小于1.03,

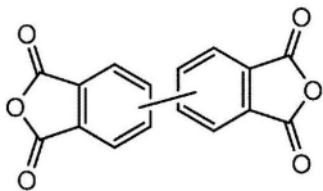
所述工序1为使二胺与四羧酸二酐在叔丁醇与溶剂的存在下进行聚合的工序,

所述聚合物以选自由酰胺酸单元和酰亚胺单元组成的组中的至少一者作为重复单元,且重均分子量为300,000以上。

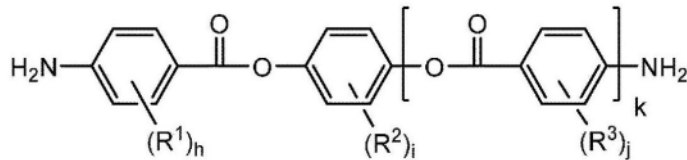
2. 根据权利要求1所述的聚合物的制造方法,其中,所述聚合物为选自由聚酰胺酸、聚酰亚胺和酰亚胺-酰胺酸共聚物组成的组中的至少一种。

3. 根据权利要求1或2所述的聚合物的制造方法,其中,所述聚合物为聚酰胺酸,工序1为将包含二胺和溶剂的溶液与四羧酸二酐及叔丁醇混合、进行聚合的工序。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的聚合物的制造方法,其中,所述聚合物为聚酰胺酸,所述四羧酸二酐包含下述式(a1)所示的化合物,所述二胺包含下述通式(b1)所示的化合物,



(a1)



(b1)

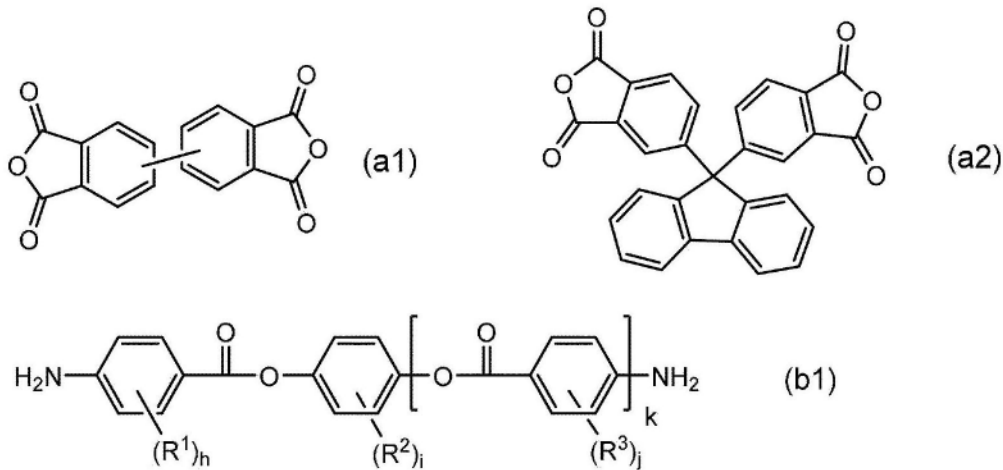
式(b1)中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 各自独立地表示碳数1~20的有机基团; $h$ 、 $i$ 、 $j$ 、 $k$ 为0~4的整数。

5. 根据权利要求1或2所述的聚合物的制造方法,其中,所述聚合物为酰亚胺-酰胺酸共聚物,所述四羧酸二酐包含第1四羧酸二酐和第2四羧酸二酐,所述二胺包含第1二胺和第2二胺,所述工序1包括下述工序1-1和下述工序1-2,

工序1-1:使第1四羧酸二酐与第1二胺在溶剂的存在下反应,得到酰亚胺低聚物的工序

工序1-2:将工序1-1中得到的酰亚胺低聚物、第2四羧酸二酐、第2二胺和叔丁醇混合,进行聚合的工序。

6. 根据权利要求5所述的聚合物的制造方法,其中,所述聚合物为酰亚胺-酰胺酸共聚物,所述第1四羧酸二酐包含下述式(a1)所示的化合物,所述第2四羧酸二酐包含下述式(a2)所示的化合物,所述第1二胺和所述第2二胺包含下述式(b1)所示的化合物,



式(b1)中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 各自独立地表示碳数1~20的有机基团; $h$ 、 $i$ 、 $j$ 、 $k$ 为0~4的整数。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的聚合物的制造方法,其中,工序1中的叔丁醇的量相对于工序1中的四羧酸二酐的总量为2摩尔%以上。

8. 一种清漆,其包含通过权利要求1~7中任一项所述的制造方法得到的聚合物和溶剂。

9. 一种清漆的制造方法,其具有使二胺与四羧酸二酐进行聚合而得到聚合物的工序1,所述工序1中的所述二胺相对于所述四羧酸二酐的摩尔比(二胺/四羧酸二酐)为1.00以上且小于1.03,

所述工序1为使二胺与四羧酸二酐在叔丁醇与溶剂的存在下进行聚合的工序,

所述聚合物以选自由酰胺酸单元和酰亚胺单元组成的组中的至少一者作为重复单元,且重均分子量为300,000以上,

所述清漆包含所述聚合物和溶剂。

10. 一种清漆,其通过权利要求9所述的制造方法而得到。

11. 根据权利要求8或10所述的清漆,其中,在23°C下保管第7天的粘度的增加率相对于第0天的粘度为15%以下。

12. 根据权利要求8、10或11所述的清漆,其中,溶剂包含选自由环状酰胺、链状酰胺和环状酯组成的组中的至少一种。

13. 根据权利要求8或10~12中任一项所述的清漆,其中,溶剂包含N-甲基吡咯烷酮。

14. 一种聚酰亚胺薄膜的制造方法,其包括:将权利要求8或10~13中任一项所述的清漆流延于基材的工序;和将流延的清漆进行干燥,形成聚合物薄膜的工序。

## 聚合物的制造方法、清漆和清漆的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物的制造方法、清漆和清漆的制造方法。

### 背景技术

[0002] 聚酰亚胺树脂由于具有优异的机械特性和耐热性,因此研究了在电气·电子部件等领域中的各种应用。例如由于期望将液晶显示器、OLED显示器等图像显示装置所使用的玻璃基板替代为聚酰亚胺薄膜基板,因此进行了满足作为光学材料的性能的聚酰亚胺树脂的开发。

[0003] 作为用来制造以这样的聚酰亚胺薄膜为首的聚酰亚胺成形体的原料,使用在溶剂中溶解有聚酰亚胺或聚酰亚胺前体的溶液即清漆。为了使得到的聚酰亚胺成形体的性能提升,使成形体的制造变得容易,也对清漆进行了研究。

[0004] 例如专利文献1公开了以提升保存稳定性为目的而以特定量含有聚酰胺酸等聚合物与溶剂、以及1价的伯胺、一元醇等化合物的清漆。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2021-014564号公报

### 发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 虽然聚酰亚胺树脂如上所述具有优异的性质,但最近逐渐要求更高的强度、耐热性。因此,逐渐需要聚酰亚胺树脂的高分子量化。另外,根据目标聚酰亚胺薄膜的形状、厚度、用途,需要各种树脂浓度的清漆。另一方面,包含高分子量的聚酰亚胺或聚酰亚胺前体的清漆有在保存时容易发生粘度上升的问题。进而,若树脂浓度改变则粘度大幅改变,但根据用途,所要求的树脂浓度不同。像这样,在各种树脂浓度下抑制清漆的粘度变化、维持稳定性是困难的。特别是谋求包含高分子量的聚酰亚胺或聚酰亚胺前体且保存稳定性优异的清漆。

[0010] 本发明正是鉴于这样的状况而作出的,本发明的课题是提供一种聚合物的制造方法、包含该聚合物的清漆、及清漆的制造方法,该聚合物的制造方法可得到即使包含高分子量的树脂,在宽泛的粘度范围中粘度上升也少,保存稳定性优异的清漆。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 本发明人等发现,通过在得到聚酰亚胺或聚酰亚胺前体即聚合物时将单体比设为特定的范围,且在叔丁醇存在下进行聚合,可解决上述课题,从而完成了发明。

[0013] 即,本发明涉及下述的[1]~[14]。

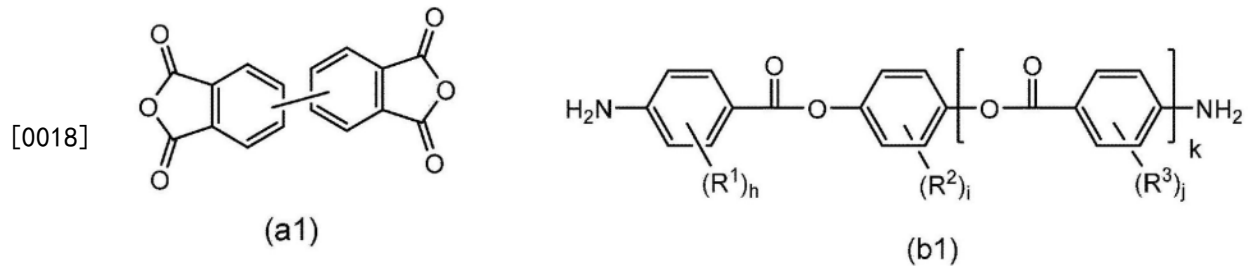
[0014] [1]一种聚合物的制造方法,其具有使二胺与四羧酸二酐进行聚合而得到聚合物的工序1,前述工序1中的前述二胺相对于前述四羧酸二酐的摩尔比(二胺/四羧酸二酐)为1.00以上且小于1.03,前述工序1为使二胺与四羧酸二酐在叔丁醇与溶剂的存在下进行聚

合的工序,前述聚合物以选自由酰胺酸单元和酰亚胺单元组成的组中的至少一者作为重复单元,且重均分子量为300,000以上。

[0015] [2]根据前述[1]所述的聚合物的制造方法,其中,前述聚合物为选自由聚酰胺酸、聚酰亚胺和酰亚胺-酰胺酸共聚物组成的组中的至少一种。

[0016] [3]根据前述[1]或[2]所述的聚合物的制造方法,其中,前述聚合物为聚酰胺酸,工序1为将包含二胺和溶剂的溶液与四羧酸二酐及叔丁醇混合、进行聚合的工序。

[0017] [4]根据前述[1]~[3]中任一项所述的聚合物的制造方法,其中,前述聚合物为聚酰胺酸,前述四羧酸二酐包含下述式(a1)所示的化合物,前述二胺包含下述通式(b1)所示的化合物。



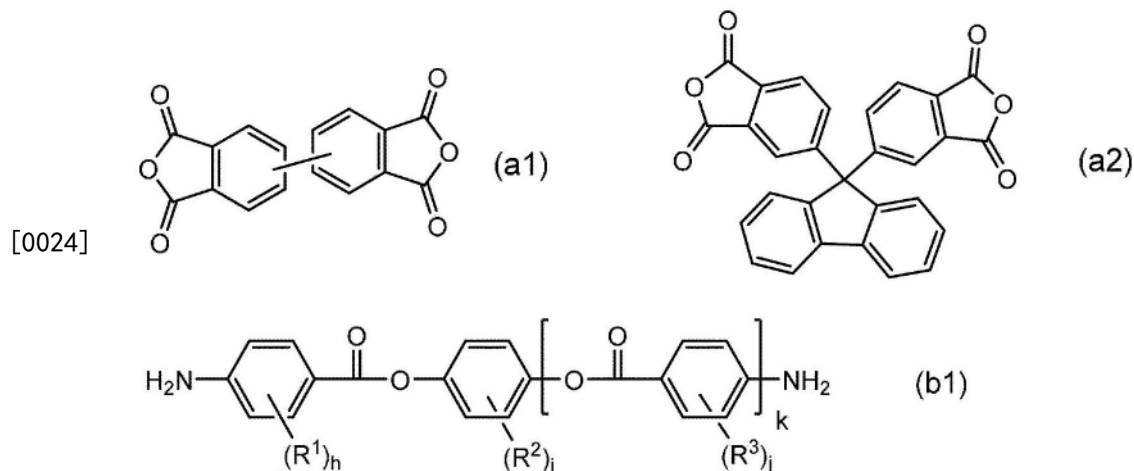
[0019] (式(b1)中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 各自独立地表示碳数1~20的有机基团。 $h$ 、 $i$ 、 $j$ 、 $k$ 为0~4的整数。)

[0020] [5]根据前述[1]或[2]所述的聚合物的制造方法,其中,前述聚合物为酰亚胺-酰胺酸共聚物,前述四羧酸二酐包含第1四羧酸二酐和第2四羧酸二酐,前述二胺包含第1二胺和第2二胺,前述工序1包括下述工序1-1和下述工序1-2。

[0021] 工序1-1:使第1四羧酸二酐与第1二胺在溶剂的存在下反应,得到酰亚胺低聚物的工序

[0022] 工序1-2:将工序1-1中得到的酰亚胺低聚物、第2四羧酸二酐、第2二胺和叔丁醇混合,进行聚合的工序

[0023] [6]根据前述[5]所述的聚合物的制造方法,其中,前述聚合物为酰亚胺-酰胺酸共聚物,前述第1四羧酸二酐包含下述式(a1)所示的化合物,前述第2四羧酸二酐包含下述式(a2)所示的化合物,前述第1二胺和前述第2二胺包含下述式(b1)所示的化合物。



[0025] (式(b1)中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 各自独立地表示碳数1~20的有机基团。 $h$ 、 $i$ 、 $j$ 、 $k$ 为0~4的整数。)

[0026] [7]根据前述[1]~[6]中任一项所述的聚合物的制造方法,其中,工序1中的叔丁醇的量相对于工序1中的四羧酸二酐的总量为2摩尔%以上。

[0027] [8]一种清漆,其包含通过前述[1]~[7]中任一项所述的制造方法得到的聚合物和溶剂。

[0028] [9]一种清漆的制造方法,其具有使二胺与四羧酸二酐进行聚合而得到聚合物的工序1,前述工序1中的前述二胺相对于前述四羧酸二酐的摩尔比(二胺/四羧酸二酐)为1.00以上且小于1.03,前述工序1为使二胺与四羧酸二酐在叔丁醇与溶剂的存在下进行聚合的工序,前述聚合物以选自由酰胺酸单元和酰亚胺单元组成的组中的至少一者作为重复单元,且重均分子量为300,000以上,前述清漆包含前述聚合物和溶剂。

[0029] [10]一种清漆,其通过前述[9]所述的制造方法而得到。

[0030] [11]根据前述[8]或[10]所述的清漆,其中,在23°C下保管第7天的粘度的增加率相对于第0天的粘度为15%以下。

[0031] [12]根据前述[8]、[10]或[11]所述的清漆,其中,溶剂包含选自由环状酰胺、链状酰胺和环状酯组成的组中的至少一种。

[0032] [13]根据前述[8]或[10]~[12]中任一项所述的清漆,其中,溶剂包含N-甲基吡咯烷酮。

[0033] [14]一种聚酰亚胺薄膜的制造方法,其包括:将前述[8]或[10]~[13]中任一项所述的清漆流延于基材的工序;和将流延的清漆进行干燥,形成聚合物薄膜的工序。

[0034] 发明的效果

[0035] 根据本发明,可提供一种聚合物的制造方法、包含该聚合物的清漆和清漆的制造方法,该聚合物的制造方法可得到即使包含高分子量的树脂,粘度上升也少,保存稳定性优异的清漆。另外,也可以提供使用该清漆的聚酰亚胺薄膜的制造方法。

## 具体实施方式

[0036] [聚合物的制造方法]

[0037] 本发明的聚合物的制造方法具有使二胺与四羧酸二酐进行聚合而得到聚合物的工序1,前述工序1中的前述二胺相对于前述四羧酸二酐的摩尔比(二胺/四羧酸二酐)为1.00以上且小于1.03,前述工序1为使二胺与四羧酸二酐在叔丁醇与溶剂的存在下进行聚合的工序,前述聚合物以选自由酰胺酸单元和酰亚胺单元组成的组中的至少一者作为重复单元,且重均分子量为300,000以上。

[0038] <聚合物>

[0039] 首先,针对通过前述制造方法制造的聚合物进行说明。

[0040] 前述聚合物以选自由酰胺酸单元和酰亚胺单元组成的组中的至少一者作为重复单元,优选以酰胺酸单元作为结构单元,从提高保存稳定性的观点出发,更优选以酰胺酸单元和酰亚胺单元这两者作为重复单元。

[0041] 此处,“以酰胺酸单元作为重复单元”是指下述四羧酸二酐与二胺各1个进行键合、且具有酰胺酸结构的1个单元,是指在前述聚合物中重复的最小的单元。另外,“以酰亚胺单元作为重复单元”是指下述四羧酸二酐与二胺各1个进行键合、且具有酰亚胺结构的1个单元,是指在前述聚合物中重复的最小的单元。

[0042] 前述聚合物优选为选自自由聚酰胺酸、聚酰亚胺和酰亚胺-酰胺酸共聚物组成的组中的至少一种,更优选为选自自由聚酰胺酸和酰亚胺-酰胺酸共聚物组成的组中的至少一种,从得到高分子量的聚合物的观点出发,进一步优选为聚酰胺酸,从提高保存稳定性的观点出发,进一步优选为酰亚胺-酰胺酸共聚物。

[0043] 从得到的聚酰亚胺薄膜的机械强度的观点出发,前述聚合物的重均分子量(Mw)为300,000以上,优选为400,000以上,更优选为500,000以上。另外,上限没有限制,但优选为1,000,000以下,更优选为700,000以下。另外,从同样的观点出发,数均分子量优选为50,000~500,000。此外,该聚合物的重均分子量和数均分子量可由基于凝胶渗透色谱法测定的标准聚苯乙烯(PS)换算值求出。

[0044] 如上所述,在前述工序1中,使二胺与四羧酸二酐在叔丁醇的存在下进行聚合,因此前述聚合物在末端的一部分具有源自叔丁醇的叔丁氧基。

[0045] (聚合物的各结构单元)

[0046] 前述聚合物具有源自四羧酸二酐的结构单元A和源自二胺的结构单元B。

[0047] 需要说明的是,聚合物为聚酰胺酸的情况下,结构单元A和结构单元B形成酰胺酸结构,聚合物为聚酰亚胺的情况下,结构单元A和结构单元B形成酰亚胺结构,聚合物为酰亚胺-酰胺酸共聚物的情况下,结构单元A和结构单元B同时形成酰亚胺结构与酰胺酸结构,将源自四羧酸二酐的结构单元统称为结构单元A,将源自二胺的结构单元统称为结构单元B。

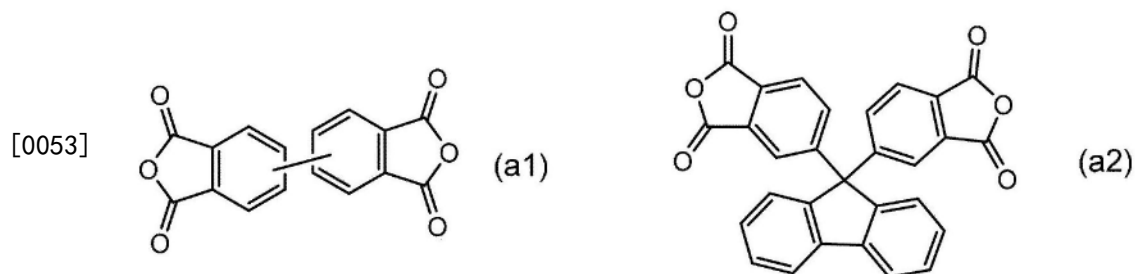
[0048] (结构单元A)

[0049] 结构单元A为源自四羧酸二酐的结构单元,只要是源自四羧酸二酐的结构单元就没有特别限制,优选包含源自芳香族四羧酸二酐的结构单元,更优选为源自芳香族四羧酸二酐的结构单元。

[0050] 作为赋予源自芳香族四羧酸二酐的结构单元的芳香族四羧酸二酐,可列举:联苯四羧酸二酐(BPDA)、9,9-双(3,4-二羧基苯基)茱二酐(BPAF)、均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-(六氟异丙叉基)二邻苯二甲酸酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐等。

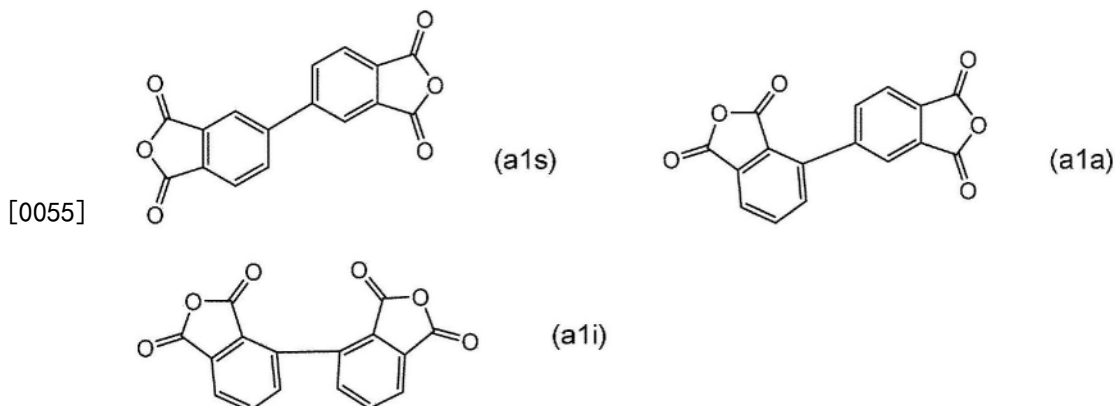
[0051] 从达成高分子量化的观点出发,这些之中优选为选自自由下述式(a1)所示的化合物和下述式(a2)所示的化合物组成的组中的至少1种,更优选为下述式(a1)所示的化合物。

[0052] 即,结构单元A优选包含选自自由源自下述式(a1)所示的化合物的结构单元(A1)和源自下述式(a2)所示的化合物的结构单元(A2)组成的组中的至少1种,更优选包含源自下述式(a1)所示的化合物的结构单元(A1)。



[0054] 式(a1)所示的化合物为联苯四羧酸二酐(BPDA),作为其具体例,可列举:下述式(a1s)所示的3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(s-BPDA)、下述式(a1a)所示的2,3,3',4'-联苯四羧酸二酐(a-BPDA)、下述式(a1i)所示的2,2',3,3'-联苯四羧酸二酐(i-BPDA)。其中优选下

述式(a1s)所示的3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(s-BPDA)。



[0056] 式(a2)所示的化合物为9,9'-双(3,4-二羧基苯基)茱二酐(BPAF)。

[0057] 前述聚合物为聚酰胺酸的情况下,优选包含结构单元(A1)。

[0058] 前述聚合物为酰亚胺-酰胺酸共聚物的情况下,优选的是聚酰亚胺单元包含结构单元(A2),聚酰胺酸单元包含结构单元(A1)。

[0059] 结构单元A也可以包含芳香族四羧酸二酐以外的结构单元。作为赋予这样的结构单元的四羧酸二酐,没有特别限定,但可列举:脂环式四羧酸二酐和脂肪族四羧酸二酐。

[0060] 作为赋予源自脂环式四羧酸二酐的结构单元的脂环式四羧酸二酐,可列举:1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、降冰片烷-2-螺- $\alpha$ -环戊酮- $\alpha'$ -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、二环己基四羧酸二酐、5,5'-(1,4-亚苯基)-双[六氢-4,7-甲桥异苯并呋喃-1,3-二酮]、5,5'-双-2-降冰片烯-5,5',6,6'-四羧酸-5,5',6,6'-二酐、或它们的位置异构体等。

[0061] 作为赋予源自脂肪族四羧酸二酐的结构单元的脂肪族四羧酸二酐,可列举:1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐等。

[0062] 结构单元A中任意地包含的结构单元可为1种,也可以为2种以上。

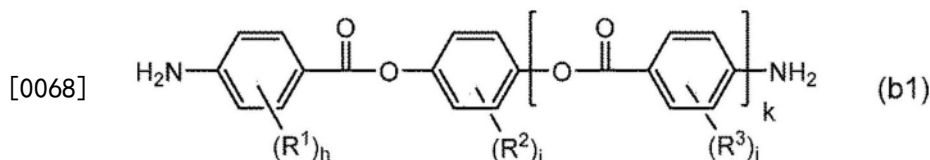
[0063] 此外,在本说明书中,芳香族四羧酸二酐是指包含1个以上芳香环的四羧酸二酐,脂环式四羧酸二酐是指包含1个以上脂环、且不包含芳香环的四羧酸二酐,脂肪族四羧酸二酐是指不包含芳香环也不包含脂环的四羧酸二酐。

[0064] (结构单元B)

[0065] 结构单元B是源自二胺的结构单元,只要是源自二胺的结构单元就没有特别限制,但优选包含源自芳香族二胺的结构单元,更优选为源自芳香族二胺的结构单元。

[0066] 作为赋予源自芳香族二胺的结构单元的芳香族二胺,可列举:4-氨基苯基-4-氨基苯甲酸酯(4-BAAB)、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)、3,5-二氨基苯甲酸(3,5-DABA)、9,9-双(4-氨基苯基)茱(BAFL)、1,4-苯二胺、对苯二甲胺、1,5-二氨基萘、2,2'-二甲基联苯-4,4'-二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、1,4-双[2-(4-氨基苯基)-2-丙基]苯、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、1-(4-氨基苯基)-2,3-二氢-1,3,3-三甲基-1H-茛-5-胺、 $\alpha,\alpha'$ -双(4-氨基苯基)-1,4-二异丙基苯、N,N'-双(4-氨基苯基)对苯二甲酰胺、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷和1,4-双(4-氨基苯氧基)苯等。

[0067] 从达成高分子量化的观点出发,芳香族二胺中优选下述式(b1)所示的化合物。



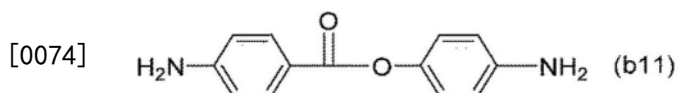
[0069] (式 (b1) 中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  各自独立地表示碳数 1 ~ 20 的有机基团。h、i、j、k 为 0 ~ 4 的整数。)

[0070] 即, 结构单元 B 优选包含源自前述式 (b1) 所示的化合物的结构单元 (B1)。

[0071]  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  各自独立地表示碳数 1 ~ 20 的有机基团, 优选  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  各自独立地为甲基、三氟甲基。

[0072] h、i、j、k 为 0 ~ 4 的整数, h、i、j、k 分别优选为 0。

[0073] 需要说明的是, 结构单元 B 包含源自前述式 (b1) 所示的化合物的结构单元 (B1) 的情况下, 优选结构单元 A 包含源自前述式 (a1) 所示的化合物的结构单元 (A1)。即, 优选的是, 前述聚合物的结构单元 A 包含源自前述式 (a1) 所示的化合物的结构单元 (A1), 且前述聚合物的结构单元 B 包含源自前述式 (b1) 所示的化合物的结构单元 (B1)。通过设为上述的结构单元的组合, 可得到薄膜物性优异的高分子量的聚合物, 可使本发明的效果即保存稳定性更明确地显现。



[0075] 上述式 (b1) 所示的化合物之中, 特别优选式 (b11) 所示的化合物 (4-氨基苯基-4-氨基苯甲酸酯 (4-BAAB))。

[0076] 即, 结构单元 B 特别优选包含源自前述式 (b11) 所示的化合物的结构单元 (B11)。

[0077] 需要说明的是, 结构单元 B 包含源自前述式 (b11) 所示的化合物的结构单元 (B11) 的情况下, 优选结构单元 A 包含源自前述式 (a1) 所示的化合物的结构单元 (A1)。即, 优选的是, 前述聚合物的结构单元 A 包含源自前述式 (a1) 所示的化合物的结构单元 (A1), 且前述聚合物的结构单元 B 包含源自前述式 (b11) 所示的化合物的结构单元 (B11)。通过设为上述的结构单元的组合, 可得到薄膜物性优异的高分子量的聚合物, 可使本发明的效果即保存稳定性尤其明确地显现。

[0078] 结构单元 B 也可以包含芳香族二胺以外的结构单元。作为赋予这样的结构单元的二胺, 没有特别限定, 可列举脂环式二胺和脂肪族二胺。

[0079] 作为赋予源自脂环式二胺的结构单元的脂环式二胺, 可列举: 1,3-双(氨基甲基)环己烷和 1,4-双(氨基甲基)环己烷等。

[0080] 作为赋予源自脂肪族二胺的结构单元的脂肪族二胺, 可列举乙二胺和己二胺等。

[0081] 结构单元 B 中任意地包含的结构单元可为 1 种, 也可以为 2 种以上。

[0082] 此外, 在本说明书中, 芳香族二胺是指包含 1 个以上芳香环的二胺, 脂环式二胺是指包含 1 个以上脂环、且不包含芳香环的二胺, 脂肪族二胺是指不包含芳香环也不包含脂环的二胺。

[0083] (聚合物的制造方法和清漆的制造方法)

[0084] 如上所述, 前述聚合物的制造方法具有使二胺与四羧酸二酐进行聚合而得到聚合物的工序 1, 前述工序 1 中的前述二胺相对于前述四羧酸二酐的摩尔比 (二胺/四羧酸二酐)

为1.00以上且小于1.03,前述工序1为使二胺与四羧酸二酐在叔丁醇与溶剂的存在下进行聚合的工序,优选通过以下方法进行。

[0085] 前述聚合物包含酰亚胺单元和酰胺酸单元的任一者或两者,可通过改变制造方法而调节它们。

[0086] 具体而言,在包含酰亚胺单元与酰胺酸单元这两者时的制造方法(酰亚胺-酰胺酸共聚物的制造方法)中,可通过仅使用制造主要包含酰亚胺单元的部分(聚酰亚胺部分)的工序而得到实质上由酰亚胺单元构成的聚合物(聚酰亚胺),可通过仅使用制造主要包含酰胺酸单元的部分(聚酰胺酸部分)的工序而得到实质上由酰胺酸单元构成的聚合物(聚酰胺酸)。

[0087] 若通过上述方法,则可得到包含溶解于溶剂的聚合物的聚合物溶液。本发明的清漆可以为在上述的聚合物溶液中进一步追加溶剂而成者,也可以为进行浓缩来减少溶剂而成者。因此,本发明的清漆的制造方法中包括前述聚合物的制造方法。

[0088] 换言之,本发明的清漆的制造方法具有使二胺与四羧酸二酐进行聚合而得到聚合物的工序1,前述工序1中的前述二胺相对于前述四羧酸二酐的摩尔比(二胺/四羧酸二酐)为1.00以上且小于1.03,前述工序1为使二胺与四羧酸二酐在叔丁醇与溶剂的存在下进行聚合的工序,前述聚合物以选自由酰胺酸单元和酰亚胺单元组成的组中的至少一者作为重复单元,且重均分子量为300,000以上,前述清漆包含前述聚合物与溶剂。

[0089] 前述清漆可以为上述的聚合物的制造方法中得到的聚合物溶液本身,也可以为进一步追加溶剂而成者,也可以为通过浓缩等减少溶剂而成者。即,前述清漆的制造方法可以为仅具有前述工序1的方法、具有在前述工序1之后追加溶剂的工序的方法、或具有在前述工序1之后减少溶剂的工序的方法的任意者。

[0090] 如上所述,在通过本发明的制造方法得到的聚合物为酰亚胺-酰胺酸共聚物、聚酰亚胺或为聚酰胺酸的情况下,适宜的工序1的条件是不同的,但工序1中的前述二胺相对于前述四羧酸二酐的摩尔比(二胺/四羧酸二酐)为1.00以上且小于1.03。工序1中的前述二胺相对于前述四羧酸二酐的摩尔比(二胺/四羧酸二酐)优选为1.005以上,更优选为1.010以上。另外,优选为1.025以下,更优选为1.020以下。通过将工序1中的前述二胺相对于前述四羧酸二酐的摩尔比设为前述范围,可得到高分子量的聚合物,可得到即使包含高分子量的聚合物,粘度上升也少,保存稳定性优异的清漆。

[0091] 另外,相对于工序1中的四羧酸二酐的总量,工序1中使用的叔丁醇的量优选为2摩尔%以上,更优选为2.5摩尔%以上,进一步优选为3摩尔%以上。另外,优选为5摩尔%以下,更优选为4摩尔%以下,进一步优选为3.5摩尔%以下。通过将工序1中的叔丁醇的量设为前述范围,可得到即使包含高分子量的聚合物,粘度上升也少,保存稳定性优异的清漆。

[0092] 通过将前述二胺相对于四羧酸二酐的摩尔比设为前述范围,且使用叔丁醇,从而可得到即使包含高分子量的聚合物,粘度上升也少,保存稳定性优异的清漆的理由尚不明确,但认为通过酸二酐与叔丁醇进行反应,从而抑制二胺与酸二酐的反应。

[0093] 以下分成通过前述制造方法得到的聚合物为酰亚胺-酰胺酸共聚物的情况、聚酰亚胺的情况、聚酰胺酸的情况而进行详细说明。

[0094] (酰亚胺-酰胺酸共聚物的制造方法)

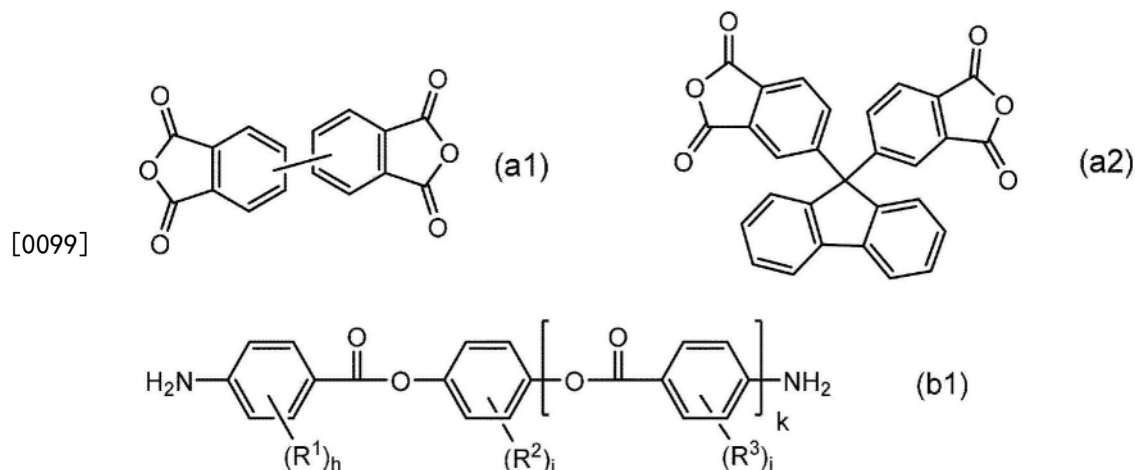
[0095] 包含酰亚胺单元与酰胺酸单元这两者的聚合物(以下也称为酰亚胺-酰胺酸共聚

物)的情况下的优选的制造方法中,四羧酸二酐包含第1四羧酸二酐和第2四羧酸二酐,二胺包含第1二胺和第2二胺,工序1包括下述工序1-1和下述工序1-2。

[0096] 工序1-1:使第1四羧酸二酐与第1二胺在溶剂的存在下进行反应,得到酰亚胺低聚物的工序

[0097] 工序1-2:将工序1-1中得到的酰亚胺低聚物、第2四羧酸二酐、第2二胺和叔丁醇混合,进行聚合的工序。

[0098] 关于各工序所使用的优选的四羧酸二酐和二胺,在各工序的说明中陈述,但通过本发明的制造方法得到的聚合物为酰亚胺-酰胺酸共聚物的情况下,优选的是前述第1四羧酸二酐包含下述式(a1)所示的化合物,前述第2四羧酸二酐包含下述式(a2)所示的化合物,前述第1二胺和前述第2二胺包含下述式(b1)所示的化合物。



[0100] (式(b1)中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 各自独立地表示碳数1~20的有机基团。 $h$ 、 $i$ 、 $j$ 、 $k$ 为0~4的整数。)

[0101]  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 各自独立地表示碳数1~20的有机基团,优选 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 各自独立地为甲基、三氟甲基。

[0102]  $h$ 、 $i$ 、 $j$ 、 $k$ 为0~4的整数, $h$ 、 $i$ 、 $j$ 、 $k$ 分别优选为0。

[0103] (工序1-1)

[0104] 工序1-1是使构成酰亚胺部分的第1四羧酸二酐与第1二胺在溶剂存在下进行反应,得到酰亚胺低聚物的工序。

[0105] 作为工序1-1中使用的第1四羧酸二酐,优选包含芳香族四羧酸二酐,更优选为芳香族四羧酸二酐。另外,优选包含前述式(a2)所示的化合物。第1四羧酸二酐也可以包含芳香族四羧酸二酐以外的四羧酸二酐。

[0106] 作为工序1-1所使用的第1二胺,优选包含芳香族二胺,更优选为芳香族二胺。另外,优选包含前述式(b1)所示的化合物,更优选为包含前述式(b11)所示的化合物。第1二胺也可以包含芳香族二胺以外的二胺。

[0107] 工序1-1中,二胺相对于四羧酸二酐优选为1.01~2摩尔,更优选为1.05~1.9摩尔,进一步优选为1.1~1.7摩尔。

[0108] 在工序1-1中用于得到酰亚胺低聚物的、使第1四羧酸二酐与第1二胺反应的方法没有特别限制,可使用公知的方法。

[0109] 作为具体的反应方法,可列举:(1)将四羧酸二酐、二胺和溶剂投入反应器,在10~

110°C下搅拌0.5~30小时,此后升温而进行酰亚胺化反应的方法;(2)将二胺和溶剂投入反应器并溶解后,投入四羧酸二酐,根据需要在10~110°C下搅拌0.5~30小时,此后升温而进行酰亚胺化反应的方法;(3)将四羧酸二酐、二胺和溶剂投入反应器,立刻升温而进行酰亚胺化反应的方法等。

[0110] 酰亚胺化反应中,优选使用Dean-Stark装置等,边去除在制造时生成的水边进行反应。通过进行这样的操作,可使聚合度和酰亚胺化率更加上升。

[0111] 在上述的酰亚胺化反应中,可使用公知的酰亚胺化催化剂。作为酰亚胺化催化剂,可列举碱催化剂或酸催化剂。

[0112] 作为碱催化剂,可列举:吡啶、喹啉、异喹啉、 $\alpha$ -甲基吡啶、 $\beta$ -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、三乙二胺、咪唑、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺等有机碱催化剂、氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钾、碳酸钠、碳酸氢钾、碳酸氢钠等无机碱催化剂。

[0113] 另外,作为酸催化剂,可列举:巴豆酸、丙烯酸、反式-3-己烯酸、肉桂酸、苯甲酸、甲基苯甲酸、羟基苯甲酸、对苯二甲酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、萘磺酸等。上述的酰亚胺化催化剂也可以单独或组合2种以上而使用。

[0114] 上述之中,从操作性的观点出发,优选碱催化剂,更优选有机碱催化剂,进一步优选选自三乙胺和三乙二胺中的1种以上,更进一步优选三乙胺。

[0115] 从反应率和抑制凝胶化等的观点出发,酰亚胺化反应的温度优选为120~250°C,更优选为160~200°C。另外,反应时间优选为在生成水的馏出开始后0.5~10小时。

[0116] 通过上述方法,得到包含溶解于溶剂的酰亚胺低聚物的溶液。在不损害本发明的效果的范围,包含工序1-1中得到的酰亚胺低聚物的溶液也可以含有在工序1-1中用作第1四羧酸二酐、第1二胺的成分的至少一部分作为未反应单体。

[0117] (工序1-2)

[0118] 本发明的制造方法中的工序1-2是将工序1-1中得到的酰亚胺低聚物、第2四羧酸二酐、第2二胺和叔丁醇混合,进行聚合的工序。

[0119] 作为工序1-2中使用的第2四羧酸二酐,优选包含芳香族四羧酸二酐,更优选为芳香族四羧酸二酐。另外,优选包含前述式(a1)所示的化合物。第2四羧酸二酐也可以包含芳香族四羧酸二酐以外的四羧酸二酐。

[0120] 作为工序1-2所使用的第2二胺,优选包含芳香族二胺,更优选为芳香族二胺。另外,优选包含前述式(b1)所示的化合物,更优选包含前述式(b11)所示的化合物。第2二胺也可以包含芳香族二胺以外的二胺。

[0121] 由于工序1-1和工序1-2整体的二胺相对于四羧酸二酐的摩尔比(二胺/四羧酸二酐)为1.00以上且小于1.03,因此对于工序1-2中的二胺相对于四羧酸二酐的摩尔比,考虑前述工序1-1中使用的各自的量,以工序1-1和工序1-2整体的比成为1.00以上且小于1.03的方式来决定。其中优选工序1-2中的二胺相对于四羧酸二酐的摩尔比为0.70~1.00摩尔,更优选为0.80~0.95摩尔,进一步优选为0.85~0.90摩尔。

[0122] 在工序1-2中,除了前述酰亚胺低聚物、第2四羧酸二酐、第2二胺以外,也将叔丁醇进行混合。工序1-2中使用的叔丁醇的量没有限制,相对于工序1-1与工序1-2整体的四羧酸二酐的总量优选为2摩尔%以上,更优选为2.5摩尔%以上,进一步优选为3摩尔%以上。另

外,优选为5摩尔%以下,更优选为4摩尔%以下,进一步优选为3.5摩尔%以下。通过将工序1-2中的叔丁醇的量设为前述范围,可得到即使包含高分子量的聚合物,粘度上升也少,保存稳定性优异的清漆。

[0123] 在工序1-2中,使工序1-1所得的酰亚胺低聚物、第2四羧酸二酐、第2二胺进行聚合的方法没有特别限制,可使用公知的方法。

[0124] 作为具体的反应方法,可列举:(1)将酰亚胺低聚物、第2四羧酸二酐、第2二胺和叔丁醇投入反应器,在0~120°C、优选5~80°C的范围下搅拌1~72小时的方法;(2)将酰亚胺低聚物和溶剂投入反应器并使其溶解后,投入第2四羧酸二酐、第2二胺和叔丁醇,在0~120°C、优选5~80°C的范围下搅拌1~72小时的方法等。

[0125] 需要说明的是,在任一方法中,均优选将二胺预先溶解于溶剂中。

[0126] 在80°C以下进行反应的情况下,工序1-2中得到的共聚物的分子量不依赖聚合时的温度历程而变动,另外也可以抑制热酰亚胺化的进行,因此可稳定地制造该共聚物。

[0127] 得到的溶液中的共聚物的浓度通常为1~50质量%,优选为3~35质量%,更优选为5~30质量%的范围。

[0128] 从得到的聚酰亚胺薄膜的机械强度的观点出发,前述制造方法所得的酰亚胺-酰胺酸共聚物的重均分子量(Mw)为300,000以上,优选为400,000以上,更优选为500,000以上。另外,上限没有限制,优选为1,000,000以下,更优选为700,000以下。另外,从同样的观点出发,数均分子量优选为50,000~500,000。需要说明的是,该共聚物的重均分子量和数均分子量可通过基于凝胶渗透色谱法测定的标准聚苯乙烯(PS)换算值求出。

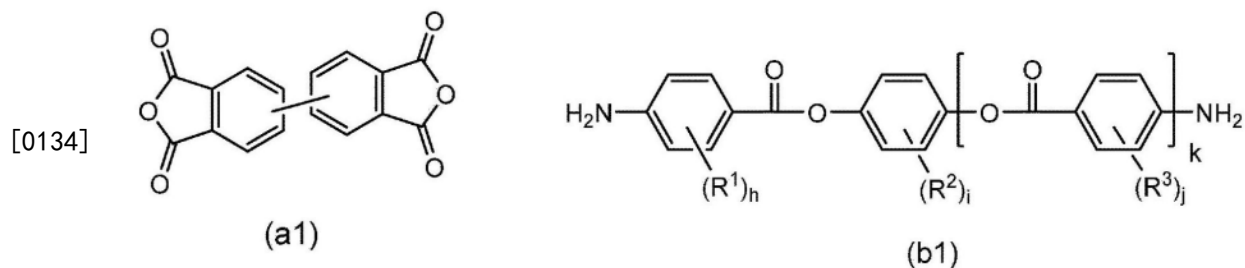
[0129] (聚酰胺酸的制造方法)

[0130] 包含酰胺酸单元的聚合物(也称为聚酰胺酸)的情况下优选的制造方法中,前述工序1为将包含二胺与溶剂的溶液与四羧酸二酐及叔丁醇混合,进行聚合的工序。

[0131] 作为工序1所使用的四羧酸二酐,如上所述,优选包含芳香族四羧酸二酐,更优选为芳香族四羧酸二酐。另外,优选包含前述式(a1)所示的化合物。四羧酸二酐也可以包含芳香族四羧酸二酐以外的四羧酸二酐。

[0132] 作为工序1所使用的二胺,如上所述,优选包含芳香族二胺,更优选为芳香族二胺。另外,优选包含前述式(b1)所示的化合物,更优选包含前述式(b11)所示的化合物。二胺也可以包含芳香族二胺以外的二胺。

[0133] 即,本发明的制造方法中得到的聚合物为聚酰胺酸的情况下,优选的是,前述四羧酸二酐包含下述式(a1)所示的化合物,前述二胺包含下述通式(b1)所示的化合物。



[0135] (式(b1)中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 各自独立地表示碳数1~20的有机基团。 $h$ 、 $i$ 、 $j$ 、 $k$ 为0~4的整数。)

[0136]  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 各自独立地表示碳数1~20的有机基团,优选 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 各自独立地为甲基、

三氟甲基。

[0137] h、i、j、k为0~4的整数,h、i、j、k分别优选为0。

[0138] 如上所述,工序1中的二胺相对于四羧酸二酐的摩尔比(二胺/四羧酸二酐)为1.00以上且小于1.03。工序1中的前述二胺相对于前述四羧酸二酐的摩尔比(二胺/四羧酸二酐)优选为1.005以上,更优选为1.010以上。另外,优选为1.025以下,更优选为1.020以下。通过将工序1中的前述二胺相对于前述四羧酸二酐的摩尔比设为前述范围,可得到高分子量的聚合物,可得到即使包含高分子量的聚合物,粘度上升也少,保存稳定性优异的清漆。

[0139] 工序1中,将包含二胺与溶剂的溶液与四羧酸二酐及叔丁醇混合,进行聚合。工序1中使用的叔丁醇的量没有限制,如上所述,相对于工序1中的四羧酸二酐的总量优选为2摩尔%以上,更优选为2.5摩尔%以上,进一步优选为3摩尔%以上。另外,优选为5摩尔%以下,更优选为4摩尔%以下,进一步优选为3.5摩尔%以下。通过将工序1中的叔丁醇的量设为前述范围,可得到即使包含高分子量的聚合物,粘度上升也少,保存稳定性优异的清漆。

[0140] 在工序1中,使四羧酸二酐与二胺进行聚合的方法没有特别限制,可使用公知的方法。

[0141] 作为具体的反应方法,可列举:将包含二胺与溶剂的溶液与四羧酸二酐及叔丁醇投入反应器,在0~120°C、优选5~80°C的范围下搅拌1~72小时的方法等。

[0142] 在80°C以下进行反应的情况下,工序1中得到的聚酰胺酸的分子量不依赖聚合时的温度历程而变动,另外也可以抑制热酰亚胺化的进行,因此可稳定地制造该聚酰胺酸。

[0143] 得到的溶液中的聚酰胺酸的浓度通常为1~50质量%,优选为3~35质量%,更优选为5~30质量%的范围。

[0144] 从得到的聚酰亚胺薄膜的机械强度的观点出发,通过前述制造方法得到的聚酰胺酸的重均分子量(Mw)为300,000以上,优选为400,000以上,更优选为500,000以上。另外,上限没有限制,但优选为1,000,000以下,更优选为700,000以下。另外,从同样的观点出发,数均分子量优选为50,000~500,000。此外,该聚酰胺酸的重均分子量和数均分子量可通过基于凝胶渗透色谱法测定的标准聚苯乙烯(PS)换算值求出。

[0145] (聚酰亚胺的制造方法)

[0146] 包含酰亚胺单元的聚合物(也称为聚酰亚胺)的情况下的优选的制造方法中,前述工序1是将包含二胺和溶剂的溶液与四羧酸二酐及叔丁醇混合,进行聚合的工序。

[0147] 作为工序1所使用的四羧酸二酐,如上所述,优选包含芳香族四羧酸二酐,更优选为芳香族四羧酸二酐。另外,优选包含前述式(a1)所示的化合物。四羧酸二酐也可以包含芳香族四羧酸二酐以外的四羧酸二酐。

[0148] 作为工序1所使用的二胺,如上所述,优选包含芳香族二胺,更优选为芳香族二胺。另外,优选包含前述式(b1)所示的化合物,更优选包含前述式(b11)所示的化合物。二胺也可以包含芳香族二胺以外的二胺。

[0149] 如上所述,工序1中的二胺相对于四羧酸二酐的摩尔比(二胺/四羧酸二酐)为1.00以上且小于1.03。工序1中的前述二胺相对于前述四羧酸二酐的摩尔比(二胺/四羧酸二酐)优选为1.005以上,更优选为1.010以上。另外,优选为1.025以下,更优选为1.020以下。通过将工序1中的前述二胺相对于前述四羧酸二酐的摩尔比设为前述范围,可得到高分子量的聚合物,可得到即使包含高分子量的聚合物,粘度上升也少,保存稳定性优异的清漆。

[0150] 工序1中,将包含二胺和溶剂的溶液与四羧酸二酐及叔丁醇混合,进行聚合。工序1中使用的叔丁醇的量没有限制,如上所述,相对于工序1中的四羧酸二酐的总量优选为2摩尔%以上,更优选为2.5摩尔%以上,进一步优选为3摩尔%以上。另外,优选为5摩尔%以下,更优选为4摩尔%以下,进一步优选为3.5摩尔%以下。通过将工序1中的叔丁醇的量设为前述范围,可得到即使包含高分子量的聚合物,粘度上升也少,保存稳定性优异的清漆。

[0151] 在工序1中,使四羧酸二酐与二胺进行聚合的方法没有特别限制,可使用公知的方法。

[0152] 作为具体的反应方法,可列举:(1)将包含二胺和溶剂的溶液与四羧酸二酐及叔丁醇投入反应器,根据需要在10~110℃下搅拌0.5~30小时,此后升温而进行酰亚胺化反应的方法;(2)将包含二胺和溶剂的溶液与四羧酸二酐及叔丁醇投入反应器,立刻升温而进行酰亚胺化反应的方法等。

[0153] 酰亚胺化反应中,优选使用Dean-Stark装置等,边去除在制造时生成的水边进行反应。通过进行这样的操作,可使聚合度和酰亚胺化率更加上升。

[0154] 在上述的酰亚胺化反应中,可使用公知的酰亚胺化催化剂。作为酰亚胺化催化剂,可列举碱催化剂或酸催化剂。

[0155] 作为碱催化剂,可列举:吡啶、喹啉、异喹啉、 $\alpha$ -甲基吡啶、 $\beta$ -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、三乙二胺、咪唑、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺等有机碱催化剂、氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钾、碳酸钠、碳酸氢钾、碳酸氢钠等无机碱催化剂。

[0156] 另外,作为酸催化剂,可列举:巴豆酸、丙烯酸、反式-3-己烯酸、肉桂酸、苯甲酸、甲基苯甲酸、羟基苯甲酸、对苯二甲酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、萘磺酸等。上述的酰亚胺化催化剂也可以单独或组合2种以上而使用。

[0157] 上述之中,从操作性的观点出发,优选碱催化剂,更优选有机碱催化剂,进一步优选选自三乙胺和三乙二胺中的1种以上,更进一步优选三乙胺。

[0158] 从反应率和抑制凝胶化等的观点出发,酰亚胺化反应的温度优选为120~250℃,更优选为160~200℃。另外,反应时间优选为生成水的馏出开始后0.5~10小时。

[0159] 得到的溶液中的聚酰亚胺的浓度通常为1~50质量%,优选为3~35质量%,更优选为5~30质量%的范围。

[0160] 从得到的聚酰亚胺薄膜的机械强度中特别是伸长率的观点出发,通过前述制造方法得到的聚酰亚胺的重均分子量(Mw)为300,000以上,优选为400,000以上,更优选为500,000以上。另外,上限没有限制,但优选为1,000,000以下,更优选为700,000以下。另外,从同样的观点出发,数均分子量优选为50,000~500,000。此外,该聚酰亚胺的重均分子量和数均分子量可通过凝胶渗透色谱法测定的标准聚苯乙烯(PS)换算值求出。

[0161] 接着针对本发明的聚合物(酰亚胺-酰胺酸共聚物、聚酰胺酸、聚酰亚胺)的制造方法和清漆的制造方法中使用的原料等进行说明。

[0162] (四羧酸二酐)

[0163] 作为用作本制造方法中的原料的四羧酸二酐,只要是四羧酸二酐就没有特别限制,优选包含芳香族四羧酸二酐,更优选为芳香族四羧酸二酐。

[0164] 从达成高分子量化的观点出发,它们之中优选为选自前述式(a1)所示的化合物

和前述式 (a2) 所示的化合物组成的组中的至少一者,更优选为前述式 (a1) 所示的化合物。

[0165] 前述聚合物为聚酰胺酸的情况下,优选包含前述式 (a1) 所示的化合物。

[0166] 前述聚合物为酰亚胺-酰胺酸共聚物的情况下,优选的是,聚酰亚胺单元的原料包含前述式 (a2) 所示的化合物,聚酰胺酸单元的原料包含前述式 (a1) 所示的化合物。

[0167] 作为四羧酸二酐,可列举酸二酐,但不限于此,只要为可赋予前述聚合物中的结构单元A的范围,也可以为其衍生物。作为该衍生物,可列举四羧酸(游离酸)和该四羧酸的烷基酯。它们之中优选酸二酐。

[0168] (二胺)

[0169] 作为用作本制造方法中的原料的二胺,只要是二胺就没有特别限制,优选包含芳香族二胺,更优选为芳香族二胺,进一步优选包含前述式 (b1) 所示的化合物,更进一步优选为包含前述式 (b11) 所示的化合物。

[0170] 作为二胺,可列举二胺,但不限于此,只要为可赋予前述聚合物中的结构单元B的范围,也可以为其衍生物。作为该衍生物,可列举对应于二胺的二异氰酸酯。它们之中优选二胺。

[0171] (封端剂)

[0172] 另外,聚合物的制造中,除了前述的四羧酸二酐、二胺和叔丁醇以外也可以使用封端剂。在所述酰亚胺-酰胺酸共聚物的制造中,封端剂优选在工序1-2时使用。

[0173] 作为封端剂,优选单胺类或二羧酸类为。作为导入的封端剂的投入量,优选相对于四羧酸成分1摩尔为0.0001~0.1摩尔,特别优选为0.001~0.06摩尔。作为单胺类封端剂,例如推荐甲胺、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。它们之中,可适宜地使用苄胺、苯胺。作为二羧酸类封端剂,优选二羧酸类,也可以将其一部分闭环。例如推荐邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、4-氯邻苯二甲酸、四氟邻苯二甲酸、2,3-二苯甲酮二羧酸、3,4-二苯甲酮二羧酸、环戊烷-1,2-二甲酸、4-环己烯-1,2-二甲酸等。它们之中,可适宜地使用邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐。

[0174] (溶剂)

[0175] 对于聚合物的制造方法中使用的溶剂,只要是可溶解生成的聚合物者即可。例如可列举:非质子性溶剂、酚系溶剂、醚系溶剂、碳酸酯系溶剂等,优选选自由非质子性溶剂、酚系溶剂、醚系溶剂和碳酸酯系溶剂组成的组中的至少1种。

[0176] 作为非质子性溶剂的具体例,可列举:环状酰胺、链状酰胺即酰胺系溶剂、含磷系酰胺系溶剂、含硫系溶剂、酮系溶剂、包含环状酯的酯系溶剂等。

[0177] 这些之中,溶剂优选包含选自由环状酰胺、链状酰胺和环状酯组成的组中的至少一种,更优选包含环状酰胺。

[0178] 作为环状酰胺,可列举:N-甲基吡咯烷酮、N-甲基己内酰胺、1,3-二甲基咪唑啉酮等,优选N-甲基吡咯烷酮。

[0179] 作为链状酰胺,可列举:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、四甲基脲等。

[0180] 作为环状酯,可列举: $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯等。

[0181] 作为其它酯系溶剂,可列举:乙酸2-甲氧基-1-甲基乙酯等。

[0182] 作为含磷系酰胺系溶剂,可列举:六甲基磷酰胺、六甲基磷三酰胺等。

- [0183] 作为含硫系溶剂,可列举:二甲基砷、二甲基亚砷、环丁砷等。
- [0184] 作为酮系溶剂,可列举:丙酮、甲乙酮、环己酮、甲基环己酮等。
- [0185] 作为酚系溶剂的具体例,可列举:苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、2,3-二甲苯酚、2,4-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、2,6-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚等。
- [0186] 作为醚系溶剂的具体例,可列举:1,2-二甲氧基乙烷、双(2-甲氧基乙基)醚、1,2-双(2-甲氧基乙氧基)乙烷、双[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷等。
- [0187] 作为碳酸酯系溶剂的具体例,可列举:碳酸二乙酯、碳酸甲基乙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等。
- [0188] 上述溶剂中,优选包含选自由环状酰胺、链状酰胺和环状酯组成的组中的至少一种,更优选包含环状酰胺,进一步优选包含N-甲基吡咯烷酮。上述的溶剂也可以单独或混合2种以上而使用。
- [0189] [清漆]
- [0190] 本发明的清漆包含通过前述制造方法得到的聚合物和溶剂。
- [0191] 溶剂只要会溶解聚合物即可,没有特别限定,优选将作为聚合物的制造中使用的溶剂的上述化合物单独或混合2种以上而使用。上述溶剂中优选包含选自由环状酰胺、链状酰胺和环状酯组成的组中的至少一种,更优选包含环状酰胺,进一步优选包含N-甲基吡咯烷酮。
- [0192] 本发明的清漆可为上述的聚合物的制造方法中得到的聚合物溶液本身,也可以为进一步追加溶剂而成者,也可以为通过浓缩等减少溶剂而成者。
- [0193] 本发明的清漆中包含的聚合物为聚酰胺酸或酰亚胺-酰胺酸共聚物,且包含酰胺酸部分的情况下,从使酰胺酸部分的酰亚胺化效率良好地进行的观点出发,本发明的清漆可进一步含有酰亚胺化催化剂和脱水催化剂。作为酰亚胺化催化剂,只要是沸点为40°C以上且180°C以下的酰亚胺化催化剂即可,可列举沸点为180°C以下的胺化合物作为优选者。若是沸点为180°C以下的酰亚胺化催化剂,则薄膜形成后,该薄膜没有在高温下的干燥时产生着色而外观受损的担忧。另外,若是沸点为40°C以上的酰亚胺化催化剂,则可充分避免在酰亚胺化进行前挥发的可能性。
- [0194] 作为适宜地用作酰亚胺化催化剂的胺化合物,可列举吡啶或甲基吡啶。上述的酰亚胺化催化剂可以单独或组合2种以上而使用。
- [0195] 作为脱水催化剂,可列举:乙酸酐、丙酸酐、正丁酸酐、苯甲酸酐、三氟乙酸酐等酸酐;二环己基碳二亚胺等碳二亚胺化合物等。它们可以单独或组合2种以上而使用。
- [0196] 本发明的清漆中包含的聚合物由于具有溶剂溶解性,因此可制成高浓度的清漆。本发明的清漆优选包含3~40质量%的聚合物,更优选包含5~40质量%,进一步优选包含10~30质量%。清漆的粘度优选为1~200Pa·s,更优选2~20Pa·s。清漆的粘度是使用E型粘度计在25°C下测定的值。
- [0197] 另外,在不损害聚酰亚胺薄膜的要求特性的范围,本发明的清漆也可以包含无机填料、粘接促进剂、剥离剂、阻燃剂、紫外线稳定剂、表面活性剂、流平剂、消泡剂、荧光增白剂、交联剂、聚合引发剂、感光剂等各种添加剂。
- [0198] 本发明的清漆即使包含高分子量的树脂,在宽泛的粘度范围中粘度上升也少,保存稳定性优异。因此,在23°C下保管第7天的粘度的增加率相对于第0天的粘度优选为20%

以下,更优选为15%以下,进一步优选为12%以下,更进一步优选为9%以下。

[0199] [聚酰亚胺薄膜的制造方法]

[0200] 可使用前述清漆来制造聚酰亚胺薄膜。前述清漆由于包含高分子量的树脂,因此可制造高强度的薄膜。另外,前述清漆即使包含高分子量的树脂,在宽泛的粘度范围中粘度上升也少,保存稳定性优异,因此即使长期保存后也可以稳定地制造高强度的薄膜。

[0201] 使用本发明的清漆来制造聚酰亚胺薄膜的方法没有特别限制,优选通过以下方法进行。

[0202] 即,适宜的聚酰亚胺薄膜的制造方法包括将上述的清漆流延于基材的工序;和将流延的清漆进行干燥,形成聚合物薄膜的工序。

[0203] 作为基材,可列举平滑的板状物,例如可列举:平滑的玻璃板、金属板、塑料板等。

[0204] “流延于基材”是指“涂布于基材上”,是将清漆流入于基材上,成形为薄膜状。

[0205] 将清漆流延于基材后,通过加热而去除该清漆中包含的溶剂并进行干燥,形成聚合物薄膜。优选通过进一步将聚合物薄膜在使用的溶剂的沸点以上的温度下进行干燥的工序而制造聚酰亚胺薄膜。

[0206] 可以在将聚合物薄膜从基材剥离后在溶剂的沸点以上的温度下进行干燥而得到聚酰亚胺薄膜,也可以通过在将聚合物薄膜从基材剥离前在溶剂的沸点以上的温度下进行干燥后,从基材剥离而得到聚酰亚胺薄膜。另外,在所述聚合物薄膜中的聚合物具有酰胺酸部分的情况下,也可以同样地通过在溶剂的沸点以上的温度下加热而进行酰亚胺化(脱水闭环)而得到聚酰亚胺薄膜。

[0207] 从聚酰亚胺薄膜的机械强度中特别是伸长率的观点出发,通过前述制造方法得到的聚酰亚胺薄膜中包含的聚酰亚胺的重均分子量(Mw)为300,000以上,优选为400,000以上,更优选为500,000以上。另外,上限没有限制,但优选为1,000,000以下,更优选为700,000以下。另外,从同样的观点出发,数均分子量优选为50,000~500,000。此外,该聚酰亚胺的重均分子量和数均分子量可通过基于凝胶渗透色谱法测定的标准聚苯乙烯(PS)换算值求出。

[0208] 作为使本发明的清漆干燥而得到聚合物薄膜时的加热温度,优选为50~150°C。加热时间通常为1分钟~6小时,优选为5分钟~2小时,更优选为15分钟~1小时。

[0209] 优选包括下述工序:将通过加热而去除清漆中包含的溶剂后的聚合物薄膜进一步在使用的溶剂的沸点以上的温度下进行干燥。在聚合物薄膜中的聚合物具有酰胺酸部分的情况下,可在通过化学酰亚胺化等而进行酰亚胺化后,在溶剂的沸点以上的温度下进行干燥,但优选在本干燥工序中进行热酰亚胺化(脱水闭环)而制作聚酰亚胺薄膜。

[0210] 作为将聚合物薄膜进一步干燥时的加热温度,优选为100~500°C,更优选为200~450°C,进一步优选为300~430°C。另外,加热时间通常为1分钟~6小时,优选为5分钟~2小时,更优选为15分钟~1小时。

[0211] 将前述聚合物薄膜在溶剂的沸点以上的温度下进行干燥时,可将加热分成2阶段以上。将加热分成2阶段以上的情况下,优选为2阶段以上。上限没有限制,但优选为5阶段以下。

[0212] 虽然没有特别限定,但例如分成2阶段以上的情况下,最初的阶段的加热温度优选为100~300°C,加热时间优选为1分钟~6小时。最后的阶段的加热温度优选为300~500°C,

加热时间优选为1分钟~6小时。分成2阶段的情况下,第1阶段的加热温度优选为100~300°C,加热时间优选为1分钟~6小时。第2阶段的加热温度优选为300~500°C,加热时间优选为1分钟~6小时。

[0213] 将聚合物薄膜进一步干燥时的气氛可列举:空气、氮气、氧气、氢气、氮/氢混合气体等,但为了抑制得到的聚酰亚胺薄膜的着色,优选氧浓度为100ppm以下的氮气、以氢浓度0.5%以下的量包含氢的氮/氢混合气体。

[0214] 本发明的聚酰亚胺薄膜的厚度可根据用途等而适当选择,优选为1~250 $\mu\text{m}$ ,更优选为5~100 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为5~50 $\mu\text{m}$ 。通过厚度为1~250 $\mu\text{m}$ ,作为自支撑膜的实用的应用成为可能。

[0215] 聚酰亚胺薄膜的厚度可通过调整清漆的固体成分浓度和粘度、流延时的清漆的量而容易地控制。

[0216] 本发明的聚酰亚胺薄膜能适宜地用作滤色器、柔性显示器、半导体部件、光学构件等各种构件用的薄膜。本发明的聚酰亚胺薄膜特别适宜用作液晶显示器、OLED显示器等图像显示装置的基板。

[0217] 实施例

[0218] 以下通过实施例具体地说明本发明。但本发明不受到这些实施例的任何限制。

[0219] 实施例和比较例中得到的清漆的评价通过以下所示的方法进行。

[0220] (1) 聚合物的含量

[0221] 取约3g实施例和比较例中得到的清漆,精称其质量。接着利用干燥机,使该清漆在氮气下320°C的条件下充分干燥,精称干燥后的清漆(聚合物)的质量。将干燥前的清漆的质量设为(A),将干燥后的清漆(聚合物)的质量设为(B)。使用下式,算出清漆中的聚合物的含量(%)。

[0222] 聚合物的含量(%) = (B)/(A) × 100

[0223] 将各实施例和各比较例的清漆中的聚合物的含量示于表1-1及表1-2。

[0224] (2) 聚合物的重均分子量

[0225] 对于各实施例和各比较例中得到的清漆中包含的聚合物的重均分子量,通过基于凝胶渗透色谱法测定的标准聚苯乙烯(东曹株式会社制)换算值求出。洗脱相使用对于DMF(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制、高效液相色谱用)添加了24.8mM的LiBr·H<sub>2</sub>O(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制、纯度99.5%)与63.2mM的磷酸(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制、高效液相色谱用)而得者。装置为Shodex101(昭和电工株式会社制),色谱柱为KD-806M(昭和电工株式会社制),流速设为1.0mL/min,柱温设为40°C。

[0226] 将各实施例和各比较例的清漆中包含的聚合物的分子量示于表1-1和表1-2。

[0227] (3) 保存稳定性评价

[0228] 将各实施例和各比较例中得到的清漆以成为表1-1和表1-2所示的粘度或聚合物含量(聚合物浓度)的方式用NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)进行稀释。将刚稀释之后(保管前)的溶液的粘度设为保管第0天的粘度(A)。将稀释后的溶液投入玻璃制的螺口管,进行氮气吹扫后,在23°C、50%湿度下进行保管。保管至第7天再次测定粘度,设为保管第7天的粘度(B)。增粘率使用下式算出。

[0229] 增粘率(%) = [(B) - (A)] / (A) × 100

[0230] 将各实施例和各比较例的清漆的保存稳定性评价的结果示于表1-1和表1-2。增粘率的值越小,保存稳定性越优异。

[0231] (4) 拉伸伸长率评价

[0232] 使用由实施例和比较例中得到的清漆通过下述聚酰亚胺薄膜的制造中记载的方法而得的聚酰亚胺薄膜,评价作为薄膜物性的拉伸伸长率。

[0233] 对于拉伸伸长率,依据JIS K7127:1999,使用拉伸试验机“Strograph VG-1E”(TOYO SEIKI CO.,LTD.制)进行测定。夹具间距离设为50mm,试验片尺寸设为10mm×70mm,试验速度设为20mm/min,试验次数设为5次。将得到的伸长率的平均值为10%以上者设为A,将小于10%者设为B。伸长率的平均值越大,拉伸伸长率越优异,薄膜的物性越良好。

[0234] 将评价结果示于表1-1和表1-2。

[0235] 实施例和比较例中使用的四羧酸成分和二胺成分、以及其简称等如下所述。

[0236] <四羧酸二酐>

[0237] BPAF:9,9-双(3,4-二羧基苯基)茱二酐(JFE Chemical Corporation制;式(a2)所示的化合物)

[0238] s-BPDA:3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(三菱化学株式会社制;式(a1s)所示的化合物)

[0239] <二胺>

[0240] 4-BAAB:4-氨基苯基-4-氨基苯甲酸酯(Nipponjunryo Chemicals Co.,Ltd.制;式(b11)所示的化合物)

[0241] 在实施例和比较例中使用的溶剂及催化剂的简称等如下所述。

[0242] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)

[0243] TEA:三乙胺(关东化学株式会社制)

[0244] <实施例1:聚酰胺酸清漆的制造>

[0245] 在具备不锈钢制半月型搅拌叶片、氮气导入管、安装有冷却管的Dean-Stark装置、温度计、玻璃制端帽的500mL的5口圆底烧瓶中,投入4-BAAB 26.101g(0.114摩尔)和NMP 192.000g,在氮气气氛下将系统内温度设为70°C,以转速200rpm进行搅拌而得到溶液。

[0246] 在该溶液中添加叔丁醇0.254g(0.003摩尔)和NMP 24.000g,进而添加s-BPDA 33.645g(0.114摩尔)和NMP 24.000g,在70°C下搅拌4小时,由此得到包含聚酰胺酸的溶液。向其中添加NMP,将25°C的粘度设为3Pa·s,制作保存稳定性评价用的清漆。

[0247] <实施例2:酰亚胺-酰胺酸共聚物清漆的制造>

[0248] 在具备不锈钢制半月型搅拌叶片、氮气导入管、安装有冷却管的Dean-Stark装置、温度计、玻璃制端帽的500mL的5口圆底烧瓶中,投入4-BAAB 7.449g(0.033摩尔)和NMP 49.695g,在氮气气氛下将系统内温度设为70°C,以转速200rpm进行搅拌而得到溶液。

[0249] 在该溶液中一次性添加BPAF 9.974g(0.022摩尔)和NMP 15.000g后,投入作为酰亚胺化催化剂的TEA0.110g和NMP 5.000g,用覆套加热器进行加热,历时约20分钟使反应体系内温度上升至190°C。一边收集馏去的成分,一边将反应体系内温度保持在190°C而进行1小时回流。此后,添加NMP 135.065g,将反应体系内温度冷却至50°C,得到包含具有酰亚胺重复结构单元的低聚物的溶液。

[0250] 在得到的溶液中添加4-BAAB 17.754g (0.078摩尔)和NMP 15.000g,接着添加叔丁醇0.242g (0.003摩尔)和NMP 5.000g,进而添加s-BPDA25.606g (0.087摩尔)和NMP 15.000g,在70°C下搅拌4小时,由此得到包含酰亚胺-酰胺酸共聚物的溶液。向其中添加NMP,将25°C的粘度设为3Pa·s,制作保存稳定性评价用的清漆。

[0251] 〈实施例3:酰亚胺-酰胺酸共聚物清漆的制造〉

[0252] 除了在实施例2中如表1-1所示变更4-BAAB的量以外,与实施例2同样地得到包含酰亚胺-酰胺酸共聚物的溶液。向其中以25°C的粘度成为3Pa·s的方式添加NMP,制作保存稳定性评价用的清漆。

[0253] 〈实施例4和5:酰亚胺-酰胺酸共聚物清漆的制造〉

[0254] 与实施例3同样地得到包含酰亚胺-酰胺酸共聚物的溶液。向其中以固体成分(清漆中的聚合物的浓度)分别成为15质量%、20质量%的方式添加NMP,制作保存稳定性评价用的清漆。

[0255] 〈比较例1:聚酰胺酸清漆的制造〉

[0256] 除了在实施例1中未使用叔丁醇以外,与实施例1同样地得到包含聚酰胺酸的溶液。向其中以25°C的粘度成为3Pa·s的方式添加NMP,制作保存稳定性评价用的清漆。

[0257] 〈比较例2:聚酰胺酸清漆的制造〉

[0258] 与比较例1同样地得到包含聚酰胺酸的溶液。向其中以固体成分(清漆中的聚合物的浓度)成为15质量%的方式添加NMP,制作保存稳定性评价用的清漆。

[0259] 〈比较例3和4:聚酰胺酸清漆的制造〉

[0260] 除了在实施例1中使用甲醇或乙醇来代替叔丁醇以外,与实施例1同样地得到包含聚酰胺酸的溶液。向其中以25°C的粘度成为3Pa·s的方式添加NMP,制作保存稳定性评价用的清漆。

[0261] 〈比较例5:酰亚胺-酰胺酸共聚物清漆的制造〉

[0262] 除了在实施例2中未使用叔丁醇以外,与实施例2同样地得到包含酰亚胺-酰胺酸共聚物的溶液。向其中以25°C的粘度成为3Pa·s的方式添加NMP,制作保存稳定性评价用的清漆。

[0263] 〈比较例6和7:酰亚胺-酰胺酸共聚物清漆的制造〉

[0264] 与比较例5同样地得到包含酰亚胺-酰胺酸共聚物的溶液。向其中以固体成分(清漆中的聚合物的浓度)分别成为15质量%、20质量%的方式添加NMP,制作保存稳定性评价用的清漆。

[0265] 〈比较例8:酰亚胺-酰胺酸共聚物清漆的制造〉

[0266] 除了在比较例5中如表1-2所示变更s-BPDA的量以外,与比较例5同样地得到包含酰亚胺-酰胺酸共聚物的溶液。向其中以25°C的粘度成为3Pa·s的方式添加NMP,制作保存稳定性评价用的清漆。

[0267] 〈比较例9:酰亚胺-酰胺酸共聚物清漆的制造〉

[0268] 除了在实施例3中未使用叔丁醇以外,与实施例3同样地得到包含酰亚胺-酰胺酸共聚物的溶液。向其中以25°C的粘度成为3Pa·s的方式添加NMP,制作保存稳定性评价用的清漆。

[0269] 〈比较例10:酰亚胺-酰胺酸共聚物清漆的制造〉

[0270] 除了 in 比较例5中如表1-2所示变更4-BAAB的量以外,与比较例5同样地得到包含酰亚胺-酰胺酸共聚物的溶液。向其中以25°C的粘度成为3Pa·s的方式添加NMP,制作保存稳定性评价用的清漆。

[0271] 〈聚酰亚胺薄膜的制造〉

[0272] 前述拉伸伸长率评价中使用的聚酰亚胺薄膜如下制造。

[0273] 将前述实施例和比较例中制造的清漆通过旋涂机涂布于玻璃板上,用加热板在80°C下保持20分钟,然后,移至热风干燥机,在氮气气氛下以升温速度5°C/分钟升温至420°C,在氮气气氛下在热风干燥机中在420°C下加热60分钟,使溶剂蒸发,使其进行热酰亚胺化,得到聚酰亚胺薄膜。

[0274] [表1-1]

[0275] 表1-1

[0276]

			实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
酰亚胺部分*)	四羧酸二酐	BPAF (a2)	-	20	20	20	20
	二胺	4-BAAB (b11)	-	30	30	30	30
酰胺酸部分*)	四羧酸二酐	s-BPDA (a1s)	100	80	80	80	80
	二胺	4-BAAB (b1)	100	70	71.5	71.5	71.5
醇类*)		叔丁醇	3	3	3	3	3
		甲醇	-	-	-	-	-
		乙醇	-	-	-	-	-
聚合物	重均分子量	-	506,000	352,000	303,000	303,000	303,000
清漆	聚合物含量	质量%	12.4	11.1	11.6	15.0	20.0
保存稳定性试验	保管第0天粘度(A)	Pa·s	3.00	3.00	3.00	10.61	131.20
	保管第7天粘度(B)	Pa·s	3.57	3.54	3.21	11.67	149.57
	增粘率	%	19	18	7	10	14
薄膜物性	拉伸伸长率	-	A	A	A	A	A

[0277] \*) 酰亚胺部分、酰胺酸部分和醇类中记载的数字表示摩尔比。

[0278] [表1-2]

[0279] 表1-2

[0280]

			比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9	比较例 10
酰亚胺 部分*)	四羧酸 二酐	BPAF (a2)	-	-	-	-	20	20	20	20	20	20
	二胺	4-BAAB (b11)	-	-	-	-	30	30	30	30	30	30
酰胺酸 部分*)	四羧酸 二酐	s-BPDA (a1s)	100	100	100	100	80	80	80	77	80	80
	二胺	4-BAAB (b1)	100	100	100	100	70	70	70	70	71.5	73
醇类*)		叔丁醇	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		甲醇	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-
		乙醇	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-
聚合物	重均 分子量	-	550,000	550,000	504,000	538,000	376,000	376,000	376,000	280,000	331,000	258,000
清漆	聚合物 含量	质量%	10.5	15	12.5	11	10.8	15.0	20.0	12.7	11.3	14.5
保存稳定性 试验	保管第0天 粘度(A)	Pa·s	3.00	32.30	3.00	3.00	3.00	24.30	70.96	3.00	3.00	3.00
	保管第7天 粘度(B)	Pa·s	4.08	170.50	3.90	4.08	5.61	66.58	207.20	4.92	3.72	3.30
	增粘率	%	36	428	30	36	87	174	192	64	24	10
薄膜 物性	拉伸伸长率	-	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B

[0281] \*) 酰亚胺部分、酰胺酸部分和醇类中记载的数字表示摩尔比。

[0282] 如表1-1和表1-2所示,可知包含本发明的制造方法中得到的聚合物的清漆可得到即使包含高分子量的树脂(聚酰亚胺前体),在宽泛的粘度范围中粘度上升也少,保存稳定性优异的清漆。需要说明的是,比较例8和10中树脂的分子量低。