

(由本局填寫)

承辦人代碼：

大類：

IPC分類：

A6

B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期：7/13/2001 案號：2001-213743，☒有 ☐無主張優先權
 日本 7/13/2001 2001-213744 ✓

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

發明背景

發明領域

本發明涉及耐熱性、耐藥性、拒水性、介電特性、電氣特性和光學特性優良的聚醯亞胺，作為其前驅物有用的聚醯胺酸以及用該聚醯亞胺構成的光學材料。

背景技術

作為情報化社會的基幹產業的電子產業目前非常興隆。對該電子技術的進展做出貢獻的高分子材料的作用非常大，可以說如果沒有絕緣用及細緻加工高分子就沒有今天的電子時代。這種以不導電為其主要特徵的高分子材料，由於只要其分子及聚集體構造具備了適當的條件，就可以表現強介電性、電子或離子的高導電性、超傳導性、和強磁性等，以前認為是金屬或半導體以及無機材料的特徵的諸多功能，所以近年來作為電子功能材料的高分子研究領域變得非常寬。近年來，在電晶體、矽可控整流器、IC 等層間絕緣膜或鈍化材料、以矽樹脂為代表的接合塗層材料、緩和鑄膜應力的晶片塗層(チッピコート)用緩衝材料、作為記憶體件的軟錯誤對策的 α 線遮罩材料、晶片焊接材料、保護層材料、半導體密封材料、混合 IC 的防濕塗層材料、TAB (膠帶自動接合) 用載晶片帶、多層電路基板等各種各樣的用途中被使用。

這些高分子材料中，聚醯亞胺因其優良的功能和耐熱性等優點而受到注目，其研究與開發目前正積極地進行，

五、發明說明(2)

現在積極嘗試著如上所述用途的應用。例如，特開平 5-1148 號公報中公開了由只含有碳-氟鍵 (C-F 鍵) 以代替碳-氫鍵 (C-H 鍵) 的重覆單元構成的全氟化聚醯亞胺。但是，該聚醯亞胺雖然對製作光電子積體電路具有充分的耐熱性，在近紅外線，尤其在光通信波長區域 (1.0~1.7 μ m) 的光透過損失極其少，但用上述材料的組合分別製造光波導或光纖的磁心敷層時，折射率差 $\Delta n=0.2\%$ 左右，無法提供能夠耐於實際應用的折射率差 Δn 為 0.5% 以上。

另外，如上所述，對耐熱性、耐藥性、拒水性、介電特性、電氣特性和光學特性優良的聚醯亞胺的要求高，目前尚不存在。即本發明是鑒於上面記載的情況而進行的，目的在於提供耐熱性、耐藥性、拒水性、介電特性、電氣特性和光學特性優良，對於現有的全氟化聚醯亞胺折射率差 Δn 超過 0.5% 的聚醯亞胺，以及作為其原料有用的聚醯胺酸。

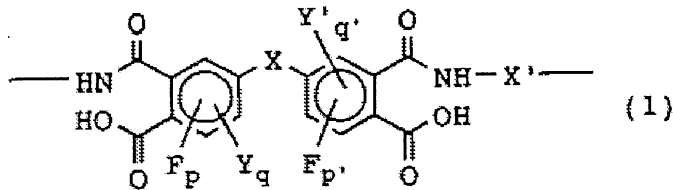
本發明的另一目的在於提供用上述聚醯亞胺構成的光學材料。

發明概述

本發明者們為了達到上述各目的進行了專心研討其結果，發現由碳-氟鍵 (C-F 鍵) 和/或碳-氯鍵 (C-Cl 鍵) 構成並且由特定的重覆單元構成的聚醯亞胺具有優良的耐熱性、耐藥性、拒水性、介電特性、電氣特性和光學特性，基於該見解，完成了本發明。

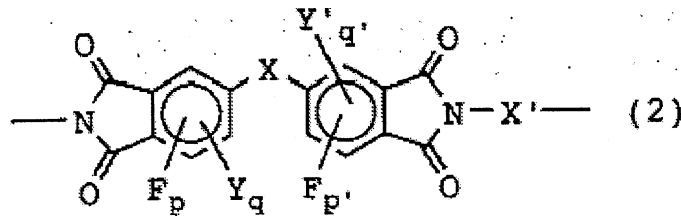
五、發明說明 (3)

本發明提供含有氯原子和氟原子，並且由下述式 (1) 所示重覆單元構成的聚醯胺酸。



(式中，X 和 X' 各自獨立表示二價的有機基團；Y 和 Y' 各自獨立，表示氯、溴或碘原子；p 和 p' 各自獨立，表示相應的苯環中氟原子 (式 (1) 中的 F) 的鍵結數，為 0~3 的整數；q 和 q' 各自獨立，為 0~3 的整數；且 p+q 為 3，p'+q' 為 3。)

另外，本發明提供含有氯原子和氟原子，並且由下述式 (2) 所示重覆單元構成的聚醯亞胺。



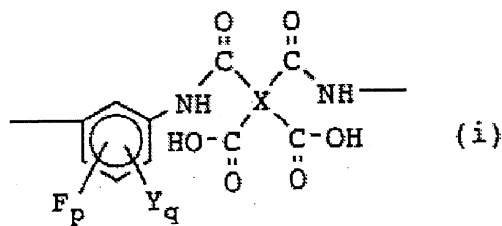
(式中，X 和 X' 各自獨立表示二價的有機基團；Y 和 Y' 各自獨立，表示氯、溴或碘原子；p 和 p' 各自獨立，表示相應的苯環中氟原子 (式 (2) 中的 F) 的鍵結數，為 0~3 的整數；q 和 q' 各自獨立為 0~3 的整數；且 p+q 為 3，p'+q' 為 3。) 該聚醯亞胺不僅同時滿足在通信波長全區域的高透光性和耐熱性，而且還具有優良的耐藥性、拒水性、介電特性、電氣特性和光學特性，因此有望有用於印刷電路基板、LSI 用層間絕緣膜、半導體零件用密封材料、光學零件、光電子積體電路 (OEIC)、光電子混載實裝配線

五、發明說明 (4)

板中的光波導等各種各樣的光學材料。

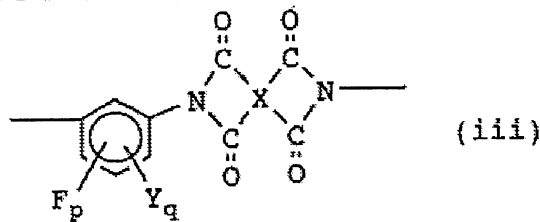
另外，本發明者們爲了達到上述各目的進行了專心研討，其結果發現，並不是只由碳-氟鍵（C-F 鍵）構成，而是將其一部分用碳和氟原子以外的其他鹵原子的一價元素的化學鍵取代的聚醯亞胺在耐熱性、耐藥性、拒水性、介電特性、電氣特性和光學特性方面優良，基於該見解，完成了本發明。

即本發明提供具有下述式（i）所示重覆單元的聚醯胺酸。



（式中，X 表示四價的有機基團；Y 表示氯、溴或碘原子；p 表示苯環中氟原子（式（i）中的 F）的鍵結數，爲 0～3 的整數；q 爲 1～4 的整數；且 p+q 爲 4。）

還提供具有下述式（iii）所示重覆單元的聚醯亞胺。



（式中，X 表示四價的有機基團；Y 表示氯、溴或碘原子；p 表示苯環中氟原子（式（iii）中的 F）的鍵結數，爲 0～3 的整數；q 爲 1～4 的整數；且 p+q 爲 4。）該聚醯亞胺不僅同時滿足在通信波長全區域的高透光性和耐熱性，而

五、發明說明 (5)

且還具有優良的耐藥性、拒水性、介電特性、電氣特性和光學特性，因此有望有用於印刷電路基板、LSI 用層間絕緣膜、半導體零件用密封材料、光學零件、光電子積體電路 (OEIC)、和光電子混載實裝配線板中的光波導等各種各樣的光學材料。

附圖簡要說明

圖 1 表示實施例 1 得到的聚醯胺酸的 IR 光譜圖

圖 2 表示實施例 2 得到的聚醯亞胺的 IR 光譜圖

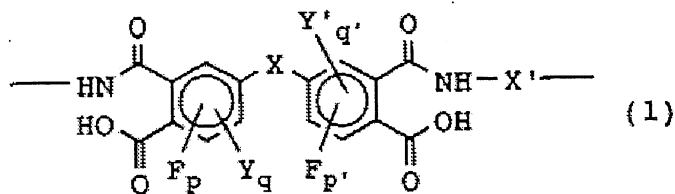
圖 3 表示實施例 3 得到的聚醯胺酸的 IR 光譜圖

圖 4 表示實施例 4 得到的聚醯亞胺的 IR 光譜圖

優選實施方案的說明

下面詳細說明本發明。

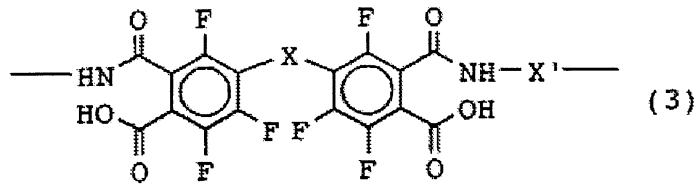
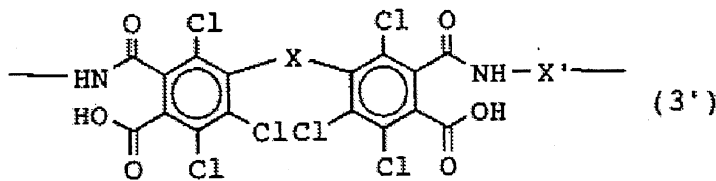
本發明的第一部分是含有氯原子和氟原子，並且由下述式 (1) 所示重覆單元構成的聚醯胺酸。



(式中，X 和 X' 各自獨立表示二價的有機基團；Y 和 Y' 各自獨立，表示氯、溴或碘原子；p 和 p' 各自獨立，表示相應的苯環中氟原子 (式 (1) 中的 F) 的鍵結數，為 0~3 的整數；q 和 q' 各自獨立，為 0~3 的整數；且 $p+q$ 為 3， $p'+q'$ 為 3。)

五、發明說明 (6)

以及具有下述式 (3) 和 / 或 (3') 所示重覆單元的前述 (1) 記載的聚醯胺酸。



(式中，X 和 X' 各自獨立，表示二價的有機基團。)

這樣的由碳-氟鍵 (C-F 鍵) 和 / 或碳-氯鍵 (C-Cl 鍵) 構成並且由特定的重覆單元構成的聚醯胺酸，作為在耐熱性、耐藥性、拒水性、介電特性、電氣特性和光學特性方面優良的聚醯亞胺的原料是有用的。

本發明中，聚醯胺酸必須含有氯原子和氟原子。此時，對於聚醯胺酸中存在的氯原子的含量沒有特別的限制，可以考慮製造上的容易性以及所需特性 (例如溶解性、耐熱性、耐藥性、拒水性、介電特性、電氣特性和光學特性) 來適當選擇，但優選相對於聚醯胺酸的全體質量含有 60 重量%以下含量的氯原子。氯原子的含量如果超過 60 重量%，則聚醯胺酸的溶解性低，可能導致製造聚醯胺酸困難的情況。還有，本發明的聚醯胺酸因必須含有氯原子，所以聚醯胺酸的氯原子的含量的下限不能成為 0 重量%。這樣考慮到形成的聚醯亞胺的介電率、折射率、耐熱性和耐吸濕性等，聚醯胺酸中存在的氯原子的含量相對於聚醯胺

五、發明說明 (7)

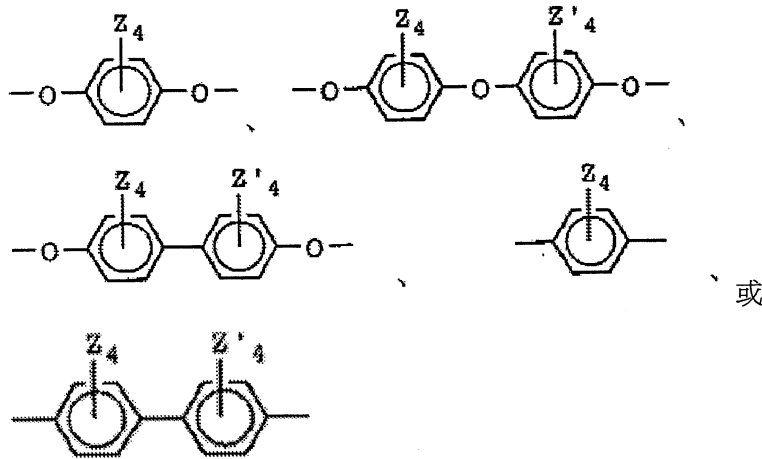
酸的全體質量更優選含有 4~55 重量%，特別優選 4~30 重量%。

另外，在本發明中，聚醯胺酸必須含有前述式 (1) 所示重覆單元。通過由這種特定的重覆單元構成，這樣形成的聚醯亞胺能夠達到所需的折射率（即相對於現有全氟化聚醯亞胺的折射率差 Δn ）。還有，本發明的聚醯胺酸考慮到在近紅外線、尤其在光通信波長區域（1.0~1.7 μm ）的光透過損失，優選不存在碳-氫鍵（C-H 鍵）。

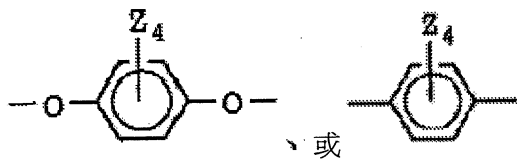
在上述式 (1) 中，X 和 X' 表示二價的有機基團。此時 X 和 X' 可以相同或不同。另外，作為二價的有機基團，可舉例來自環烷基、鏈烷基、烯烴、乙二醇等的二價脂肪族有機基團；來自苯聯苯、聯苯醚、雙苯基苯、雙苯氧基苯等的二價芳香族有機基團；以及它們的含鹵脂肪族有機基團和芳香族有機基團等。其中，作為上述 (1) 中的“X”和“X'”優選二價芳香族有機基團，更優選二價含鹵芳香族有機基團，最優選二價全鹵芳香族有機基團。另外，本說明書中“全鹵化芳香族有機基團”是指，在其基團中存在的所有碳-氫鍵（C-H 鍵）被碳-鹵鍵（如碳-氟鍵（C-F 鍵）或碳-氯鍵（C-Cl 鍵））取代的基團。由此，這樣形成的聚醯亞胺能夠達到所需的折射率（即在對於現有全氟化聚醯亞胺的折射率差 Δn ）和在光通信波長區域（1.0~1.7 μm ）的光透過損失。另外，作為這樣的二價全鹵化芳香族有機基團的例子，可舉例來自苯聯苯、聯苯醚、雙苯基、雙苯氧基苯等的二價全鹵化芳香族有機基團。

五、發明說明 (8)

其中，作為上述 (1) 中的 “X” 優選的二價有機基團的例子優選連接鍵或下述式：



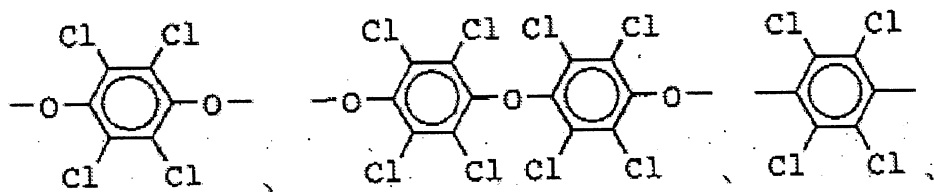
表示的二價的基團。其中 X 為連接鍵或下述式：



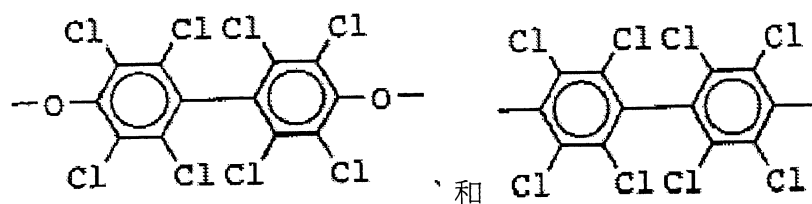
表示的二價基團。

上述表示 “X” 的式中，Z 和 Z' 表示鹵原子，即氟、氯、溴或碘原子，優選表示氟原子或氯原子，最優選表示氯原子。上述表示 “X” 的式中，對於存在 Z 和 Z' 兩者的情況，Z 和 Z' 可以相同或不同，另外，在各個苯環中存在的多個 Z 和 Z'，各自獨立在各個苯環中可以相同或不同。

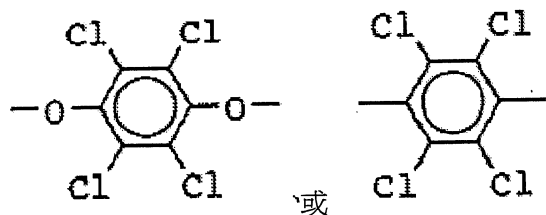
即，作為上述 (1) 中的 “X” 更優選為連接鍵或下述式的任意一種表示的二價有機基團。



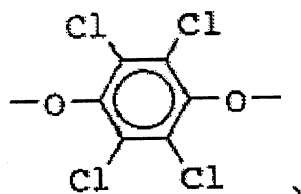
五、發明說明(9)



另外，上述“X”中，優選下述的任意一式：

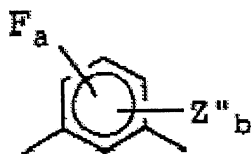


所示的二價有機基團，特別優選下式：



所示的二價有機基團。

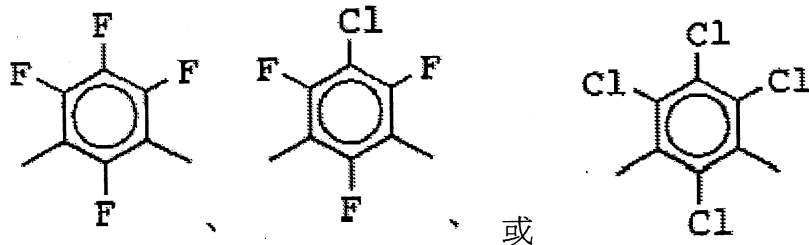
另外，作為上述(1)中的“X”優選的二價有機基團的例子可舉例下述式所示的基團：



此時 Z'' 表示氯、溴或碘原子，優選表示氯或溴原子，最優選表示氯原子。且 a 表示苯環上的氟原子的鍵結數，為 0 ~ 4 的整數，優選 0、3 或 4。 b 表示苯環的 Z'' 的鍵結數，為 0 ~ 4 的整數，優選 0、1 或 4。另外，在上述式中， Z'' 在苯環中存在多個（即 b 為 2 ~ 4 的整數）的情況， Z'' 各自在苯環中可以相同或不同。另外，在上述式中， a 和 b 的總計必須為 4（即 $a+b=4$ ）。這是因為，考慮到作為最終

五、發明說明 (10)

產物的聚醯亞胺在光通信波長區域的低光損失，聚醯胺酸中優選不存在 C-H 鍵的緣故。進而，作為上述 (1) 中的“X'”優選下述式：



所示的二價基團。

上述式 (1) 中，Y 和 Y' 表示氯、溴或碘原子，優選表示氯或溴原子，最優選表示氯原子。此時 Y 和 Y' 可以相同或不同。另外，在上述式 (1) 中，p 和 p' 各自表示相應的苯環中氟原子的鍵結數，為 0~3 的整數，優選 0 或 3。此時 p 和 p' 可以相同或不同。進一步，在上述式 (1) 中，q 和 q' 各自表示相應的苯環中 Y 和 Y' 的鍵結數，為 0~3 的整數，優選 0 或 3。此時 q 和 q' 可以相同或不同。另外在上述式中，Y 和 Y' 在苯環中存在多個（即 q 和 q' 為 2~3 的整數）的情況，Y 和 Y' 各自在苯環中可以相同或不同。另外，上述式 (1) 中，p 和 q 的總計必須為 3（即 $p+q=3$ ），p' 和 q' 的總計必須為 3（即 $p'+q'=3$ ）。這是因為，考慮到作為最終產物的聚醯亞胺在光通信波長區域的低光損失，聚醯胺酸中優選不存在 C-H 鍵的緣故。

即，作為本發明聚醯胺酸的優選例子，有具有前述式 (3) 和/或 (3') 所示重覆單元的聚醯胺酸，更優選在式 (3) 和/或 (3') 中，X 和 X' 表示上述優選的二價有機基

五、發明說明 (11)

團的聚醯胺酸，特別優選具有下述任意一式所示重覆單元的聚醯胺酸：

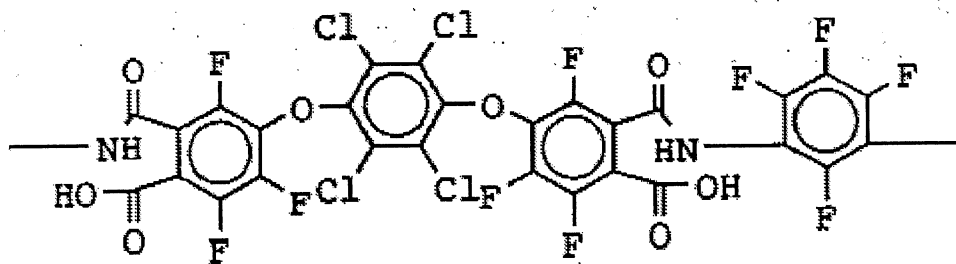
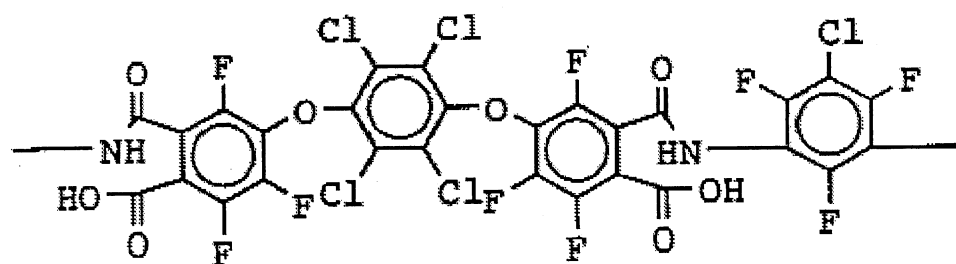
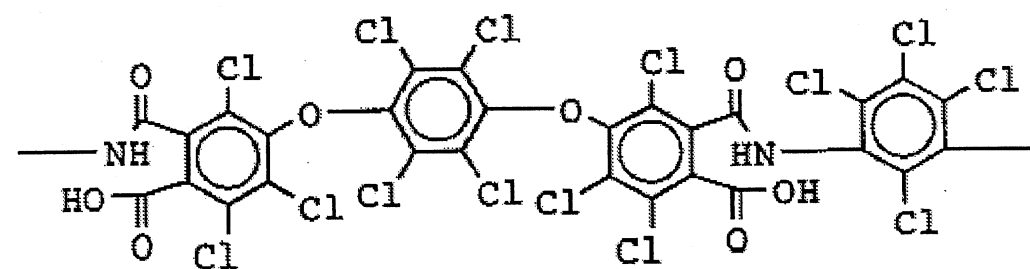
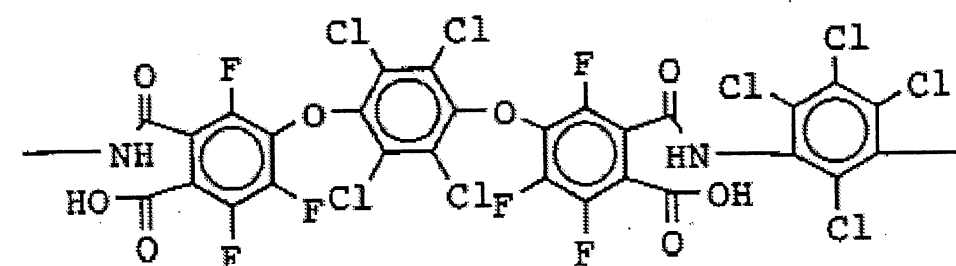
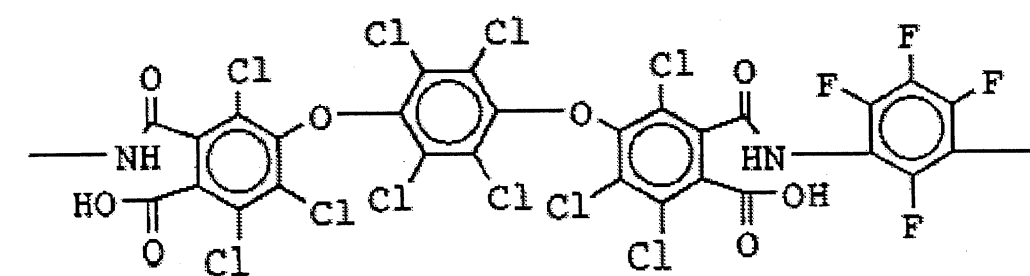
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)



或

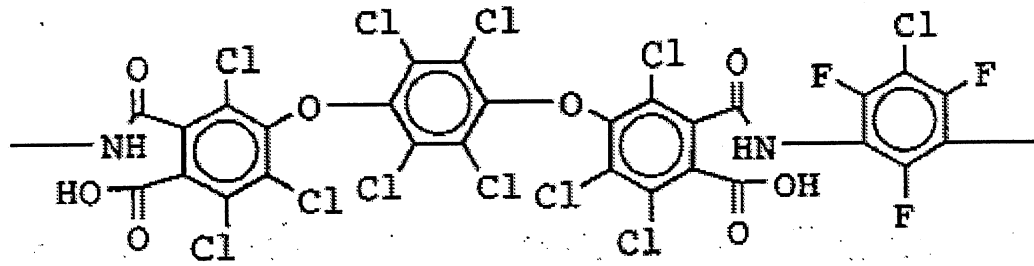
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)



下面對本發明聚醯胺酸的製造方法進行詳細說明，但從該記載，本發明聚醯胺酸的末端是根據二胺化合物和四羧酸衍生物的添加量（莫耳比）而不同，但可以認為是胺末端或酸衍生物末端的任一種。另外，本發明的聚醯胺酸可以是由相同的重覆單元構成，也可以是由不同的重覆單元構成，對於後者的情況，該重覆單元可以是嵌段狀也可以是無序狀。

在本發明中，聚醯胺酸只要至少存在一個氫原子，可以是含有全氟化型的重覆單元（例如 X 和 X' 表示氫原子（C-H 鍵）全部被氟原子（C-F 鍵）取代的全氟化型的二價的有機基團，p 和 p' 為 3 的式 (1) 的重覆單元）的物質。這樣具有在一部分含有全氟化型重覆單元的共聚物形態的聚醯胺酸，從對於有機溶劑的溶解性、耐熱性和耐吸濕性方面考慮，在本發明中是優選的。此時，這些重覆單元（全氟化型重覆單元和非全氟化型重覆單元）可以是嵌段狀也可以是無序狀。

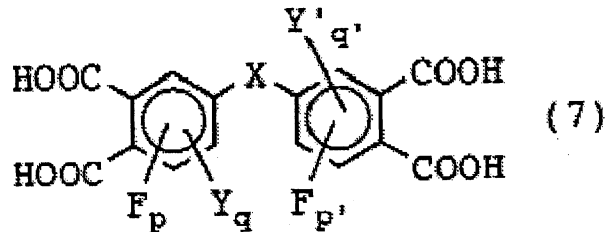
本發明的聚醯胺酸可以通過公知的技術的組合製造，對於其製造方法不做特別限制。一般優選使用在有機溶劑中使下述式 (5) 所示的二胺化合物和下述式 (7) 所示的四羧酸、其酸酐或醯氯或其酯化物等反應的方法。即，本

五、發明說明 (14)

發明的第二部分是，由在有機溶劑中使下述式 (5) 所示二胺化合物 (在本說明書中也簡稱為 “二胺化合物”) 和下述式 (7) 所示四羧酸、其酸酐或醯氯或其酯化物 (在本發明中一起總稱為 “四羧酸衍生物”) 反應構成的上述聚醯胺酸的製造方法。



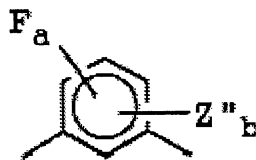
(式中，X' 表示二價的有機基團。)



(式中，X 表示二價的有機基團；Y 和 Y' 各自獨立，表示氯、溴或碘原子；p 和 p' 各自獨立，表示相應的苯環中氟原子 (式 (7) 中的 F) 的鍵結數，為 0~3 的整數；q 和 q' 各自獨立，為 0~3 的整數；且 p+q 為 3，p'+q' 為 3。)

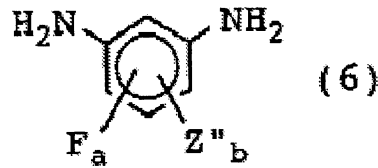
還有，上述式 (5) 中的 “X'” 以及上述式 (7) 中的 “X”、“Y”、“Y'”、“p”、“q”、“p'”、“q'” 因與上述式 (1) 中的定義相同，所以在這裏省略其說明。

作為本發明的第二部分，下面是對例如上述式 (1) 中 X' 為下述式：



所示二價基團的上述式 (1) 的聚醯胺酸的情況進行說明。
即，在有機溶劑中，通過使下述式 (6)：

五、發明說明 (15)



所示 1,3-二胺基苯衍生物 (在本說明書中也簡稱為 “1,3-二胺基苯衍生物”) 和上述式 (7) 的四羧酸衍生物反應的方法可製造所需聚醯胺酸。另外，下述實施方案是對把作為本發明優選例子的 1,3-二胺基苯衍生物作為原料使用的情況進行說明的，本發明的方法除了使用適當選擇的二胺化合物代替 1,3-二胺基苯衍生物之外，可以與下述實施方案相同來適用。另外，上述式 (6) 中 “Z'”、“a”、“b” 由於與 “X'” 的優選例子中的定義相同，所以這裏省略其說明。

在本發明中，1,3-二胺基苯衍生物只要是具有上述式 (6) 所示並且能夠與鹵化四羧酸衍生物反應製造所需聚醯胺酸的結構就可以，對此沒有特別的限制。因此，從本發明優選的聚醯胺酸的結構優選 1,3-二胺基-2,4,5,6-四氟苯、5-氯-1,3-二胺基-2,4,6-三氟苯、2,4,5,6-四氯-1,3-二胺基苯、4,5,6-三氯-1,3-二胺基-2-氟苯、5-溴-1,3-二胺基-2,4,6-三氟苯、2,4,5,6-四溴-1,3-二胺基苯，特別優選 1,3-二胺基-2,4,5,6-四氟苯和 5-氯-1,3-二胺基-2,4,6-三氟苯。另外，這些 1,3-二胺基苯衍生物可以單獨使用或以兩種以上混合物的形態使用。

在本發明中，1,3-二胺基苯衍生物的添加量是，只要能夠有效率地與鹵化四羧酸衍生物反應的量就可以，對此也

五、發明說明 (16)

沒有特別的限制。具體來講，1,3-二胺基苯衍生物的添加量從化學量論角度考慮應該是與鹵化四羧酸衍生物等莫耳，但對於把鹵化四羧酸衍生物的全體莫耳數作為 1 莫耳，優選 0.8~1.2 莫耳，更優選 0.9~1.1 莫耳。此時，1,3-二胺基苯衍生物的添加量如果不到 0.8 莫耳，因鹵化四羧酸衍生物殘留多量，有可能使純化工序變得複雜，另外，有可能聚合度不變大，相反，如果超過 1.2 莫耳，因 1,3-二胺基苯衍生物殘留多量，所以有可能使純化工藝變得複雜，還有可能聚合度不變大。

在本發明中，鹵化四羧酸衍生物為上述式 (7) 所示的鹵化四羧酸、其酸酐或醯氯、或其酯化物。具體來說，可舉例六氟-3,3',4,4'-聯苯四羧酸、六氯-3,3',4,4'-聯苯四羧酸、雙(3,4-二羧基三氟苯基)硫醚、雙(3,4-二羧基三氯苯)硫醚、1,4-雙(3,4-二羧基三氟苯氧基)四氟苯、1,4-雙(3,4-二羧基三氯苯氧基)四氯苯、1,4-雙(3,4-二羧基三氯苯氧基)四氯苯、3,6-二氟均苯四甲酸、3,6-二氯均苯四甲酸、3-氯-6-氟均苯四甲酸等上述式(7)的鹵化四羧酸；相應的二酸酐；相應的醯氯；甲基酯、乙基酯等相應的酯化物等。其中優選六氟-3,3',4,4'-聯苯四羧酸、1,4-雙(3,4-二羧基三氟苯氧基)四氟苯、1,4-雙(3,4-二羧基三氯苯氧基)四氯苯、及其對應的二酸酐和醯氯，特別優選 1,4-雙(3,4-二羧基三氯苯氧基)四氯苯、1,4-雙(3,4-二羧基三氯苯氧基)四氯苯、及其對應的二酸酐和醯氯。另外，這些鹵化四羧酸

五、發明說明 (17)

衍生物可以單獨使用或以兩種以上混合物的形態使用。

對於在本發明使用的上述式 (7) 所示的鹵化四羧酸沒有特別的限制，可以通過特開平 11-147955 號公報記載的方法等公知的技術或其組合製造。

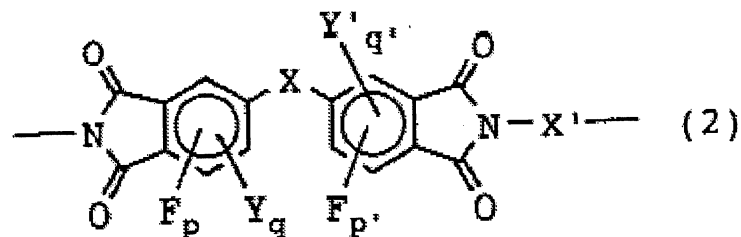
在本發明中使用的有機溶劑只要是能夠有效率地進行 1,3-二胺基苯衍生物和鹵化四羧酸衍生物的反應，並且對這些原料是惰性的就可以，對此沒有特別的限制。可列舉例如 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、環丁砷、甲基異丁基酮、乙腈、苯甲腈等極性有機溶劑。另外，這些有機溶劑可以單獨使用或以兩種以上混合物的形態使用。另外，有機溶劑的量只要是能夠有效率地進行 1,3-二胺基苯衍生物和鹵化四羧酸衍生物的反應就可以，對此沒有特別的限制，但優選的量是使有機溶劑中的 1,3-二胺基苯衍生物的濃度達到 1~80 重量%，更優選達到 5~50 重量%。

在本發明中，1,3-二胺基苯衍生物和鹵化四羧酸衍生物間的反應條件是，只要是能夠充分進行該反應的條件就可以，對此沒有特別的限制。例如，反應溫度優選 0~100℃，更優選 10~50℃。另外，反應時間通常是 1~240 小時，優選 1~72 小時，更優選 2~48 小時。另外，反應可以在加壓下、常壓下或減壓下等任意壓力下進行，但優選在常壓下進行。還有，1,3-二胺基苯衍生物和鹵化四羧酸衍生物間的反應考慮到反應效率和聚合度等，優選在乾燥的惰性氣體氛圍下進行，此時反應氣氛的相對濕度優選 10%以

五、發明說明 (18)

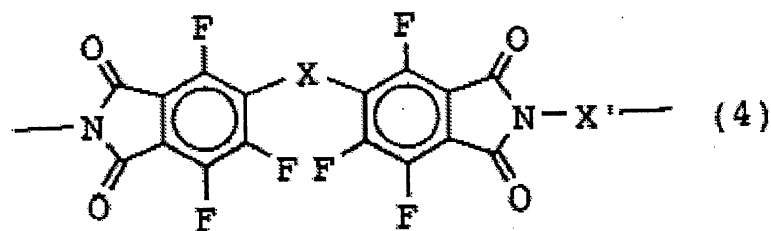
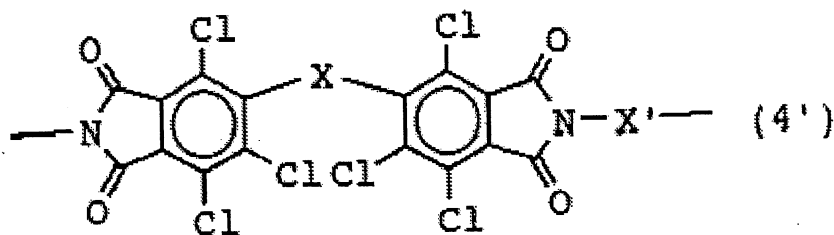
下，更優選 1% 以下，作為惰性氣體，可以使用氮氣、氬氣、氫氣等。

在本發明中，通過加熱閉環本發明的聚醯胺酸，可以製備新型的聚醯亞胺。即本發明的第三部分是含有氯原子和氟原子並且由下述式(2)所示重覆單元構成的聚醯亞胺。



(條件是，X 和 X' 各自獨立表示二價的有機基團；Y 和 Y' 各自獨立，表示氯、溴或碘原子；p 和 p' 各自獨立，表示相應的苯環中氟原子(式(2)中的 F)的鍵結數，為 0~3 的整數；q 和 q' 各自獨立，為 0~3 的整數；且 p+q 為 3，p'+q' 為 3。)

以及具有下述式(4)和/或(4')所示重覆單元的所述的聚醯亞胺。



(式中，X 和 X' 各自獨立，表示二價的有機基團。)

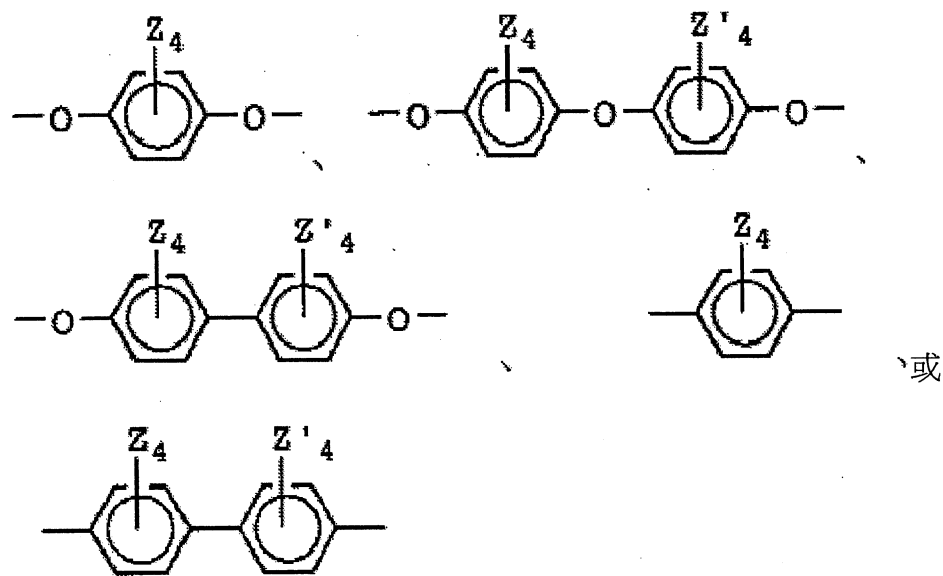
五、發明說明 (19)

這樣的由碳-氟鍵 (C-F 鍵) 和 / 或碳-氯鍵 (C-Cl 鍵) 構成並且由特定的重覆單元構成的聚醯亞胺，因具有優良的耐熱性、耐藥性、拒水性、介電特性、電氣特性和光學特性，所以在印刷電路板、LSI 用層間絕緣膜、半導體零件用密封材料、光學零件、光電子積體電路 (OEIC)、光電子混載實裝配線板中的光波導等各種各樣的光學材料中是有用的。

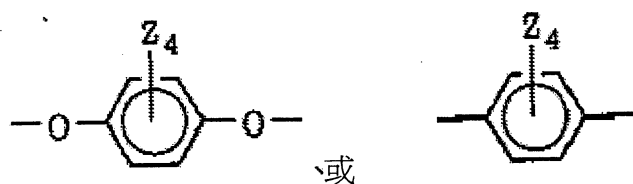
在本發明中，聚醯亞胺必須含有氯原子和氟原子。此時，由於聚醯亞胺中存在的氯原子的含量沒有特別的制限，可以考慮製造上的容易程度和所需特性 (例如溶解性、耐熱性、耐藥性、拒水性、介電特性、電氣特性和光學特性) 來適宜選擇，但優選相對於聚醯亞胺的全體質量含有 60 重量 % 以下含量的氯原子。氯原子的含量如果超過 60 重量 %，有可能介電率和折射率變高，而且，由於氟原子的含量因隨著氯原子的含量增加而下降，所以還有可能耐熱性降低。另外，由於本發明的聚醯亞胺必須含有氯原子，所以聚醯亞胺的氯原子含量的下限不能到 0 重量 %。考慮到聚醯亞胺的介電率、折射率、耐熱性和耐吸濕性等，聚醯亞胺中存在的氯原子的含量更優選相對於聚醯亞胺的全體質量含有 4 ~ 55 重量 %，特別優選 4 ~ 30 重量 %。

另外，在本發明中，聚醯亞胺必須含有前述式 (2) 所示重覆單元。通過由這種特定的重覆單元構成，能夠達到所需的折射率 (即，相對於現有全氟化聚醯亞胺的折射率差 Δn)。另外，本發明的聚醯亞胺，考慮到在近紅外線、

作為本發明聚醯亞胺的優選的例子，可列舉，具有上述式（4）和/或（4'）所示重覆單元的聚醯亞胺。上述式（4）和/或（4'）中，“X”和“X'”與上述式（1）中的定義相同。即，作為上述（4）中的“X”優選的二價有機基團的例子，有連接鍵或下述式：



所示二價有機基團。其中“X”優選連接鍵或下述式：



所示二價的有機基團。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

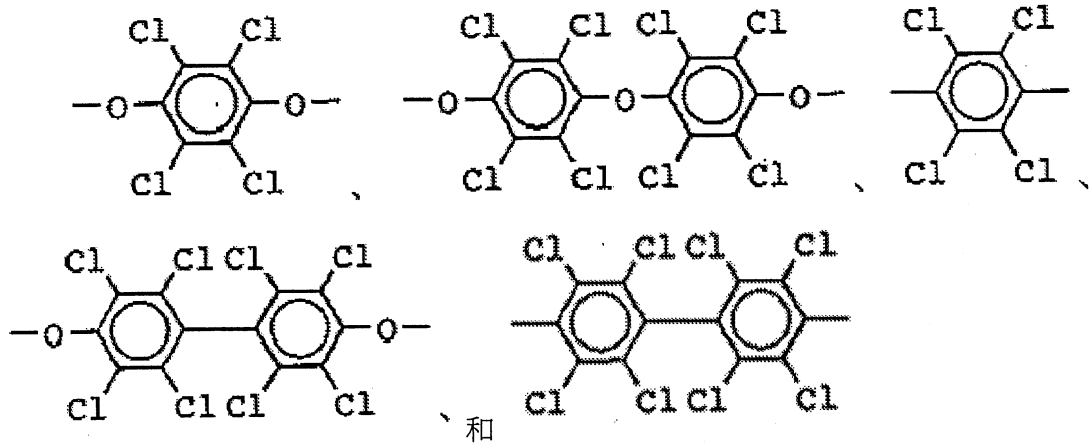
裝

訂

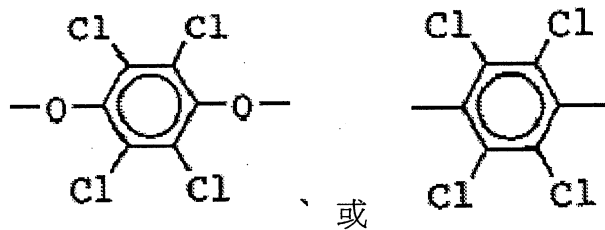
線

五、發明說明 (21)

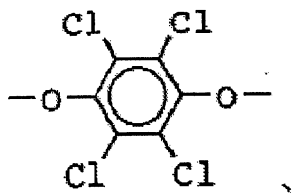
具體來說，X 更優選連接鍵或下述式中的任意一個所示的二價有機基團。



更優選

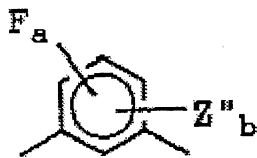


所示的二價有機基團，尤其是下述式：



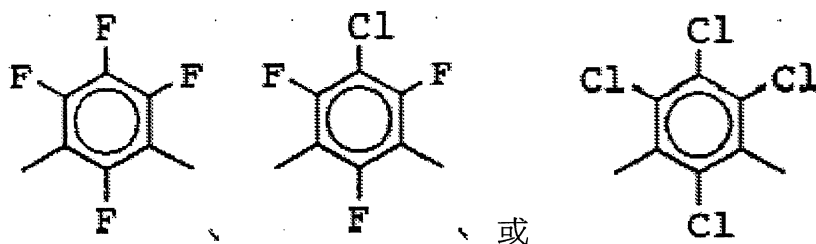
所示的二價有機基團。

另外，上述式 (4) 中，X' 也與上述式 (1) 中的定義相同，優選下述式：



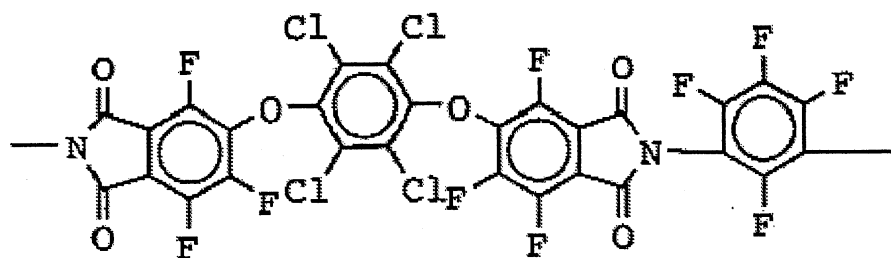
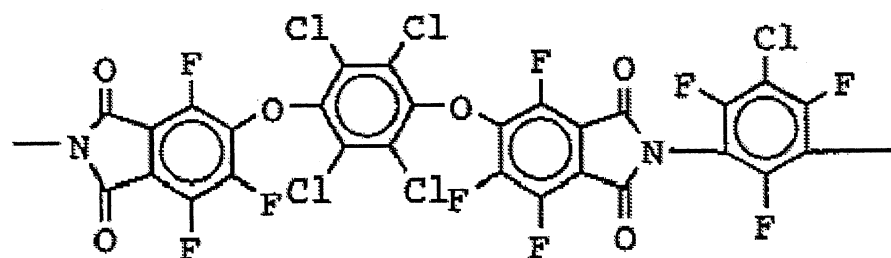
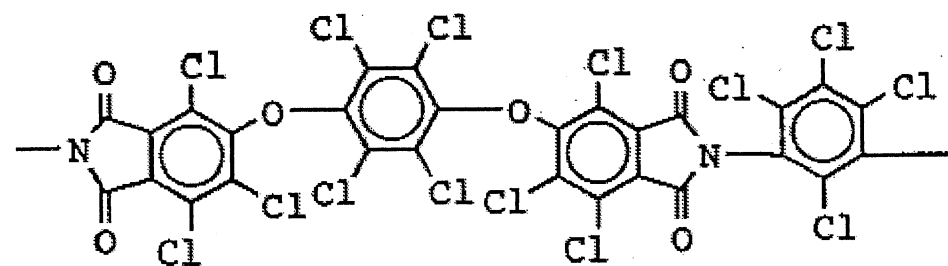
所示的二價有機基團。具體來說最優選下述式：

五、發明說明 (22)



所示的二價基團。

本發明的聚醯亞胺尤其優選具有下述的任意一式：



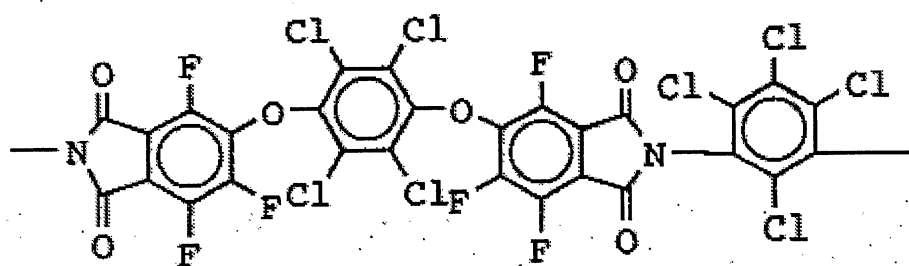
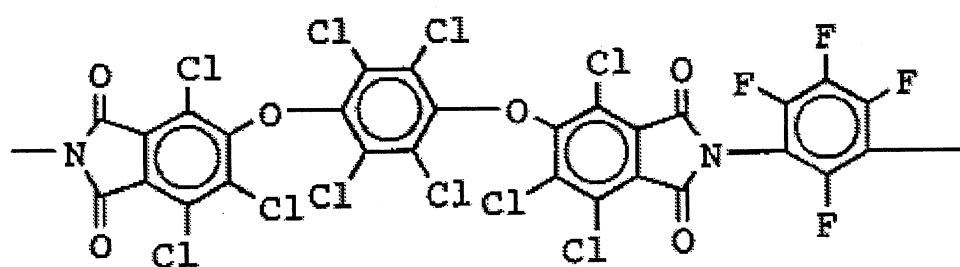
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

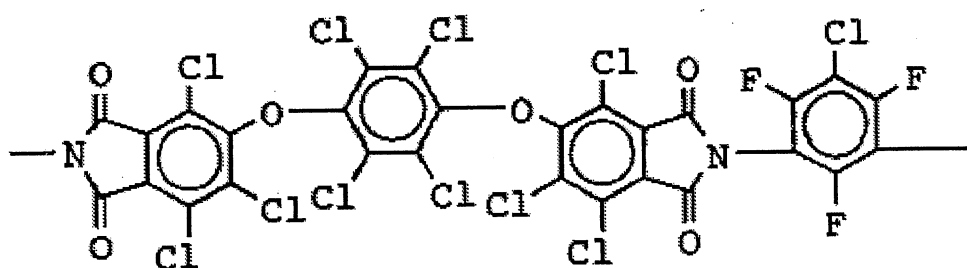
訂

線

五、發明說明 (23)



、或



所示重覆單元的聚醯亞胺。

另外，本發明的聚醯亞胺，如在下面詳細說明的，可以通過加熱閉環聚醯胺酸來製造，但這樣後，本發明聚醯亞胺的末端會因使用的聚醯胺酸的結構而不同，但認為是胺末端或酸衍生物末端。另外，本發明的聚醯亞胺可以由同一重覆單元構成的，也可以是由不同重覆單元構成的，對於後者的情況，其重覆單元可以是嵌段狀也可以是无序狀的。

在本發明中，聚醯亞胺只要至少存在一個氫原子，可以是含有全氟化型的重覆單元（例如 X 和 X' 表示氫原子（C-H 鍵）全部被氟原子（C-F 鍵）取代的全氟化型的二

五、發明說明 (24)

價的有機基團， p 和 p' 為 3 的式 (2) 的重覆單元) 的物質。這樣，具有在一部分含有全氟化型重覆單元的共聚物形態的聚醯亞胺，從中對於有機溶劑的溶解性、耐熱性和耐吸濕性方面考慮，在本發明中是優選的。此時，這些重覆單元 (全氟化型重覆單元和全非氟化型重覆單元) 可以是嵌段狀也可以是無序狀的。

本發明聚醯亞胺可以通過公知的技術組合製造，對於其製造方法雖沒有特別的限制，但是一般通過加熱閉環本發明的聚醯胺酸來製造。即，本發明的第四部分是提供由加熱閉環本發明第一部分的聚醯胺酸構成的本發明第三部分的聚醯亞胺的製造方法。

在本發明中，聚醯胺酸的加熱處理可以在溶劑中進行，或也可以在不存在溶劑的條件下進行，但考慮到反應效率，優選在溶劑中進行。此時，聚醯胺酸可以以從上述聚醯胺衍生物的製造工序中 1,3-二胺基苯衍生物和鹵化四羧酸衍生物的反應得到的溶液的形態加熱處理，也可以從這裏將聚醯胺酸作為固體分離後，再溶解於溶劑後加熱處理。作為在後者的方法中能夠使用的其他溶劑，可列舉例如， N -甲基-2-吡咯烷酮、 N,N -二甲基乙醯胺、乙腈、苯甲腈、硝基苯、硝基甲烷、二甲基亞砷、丙酮、甲基乙基酮、異丁酮和甲醇等極性有機溶劑或甲苯或二甲苯等非極性溶劑等。其中，優選使用 N -甲基-2-吡咯烷酮和 N,N -二甲基乙醯胺。另外，這些溶劑可以單獨使用或以兩種以上混合物的形態使用。

五、發明說明 (25)

在本發明第四部分中，對於聚醯胺酸的加熱處理條件沒有特別的限制，只要是能夠使本發明聚醯胺酸有效閉環，製造所需聚醯亞胺的條件即可。具體來說，加熱處理是通常在空氣中、優選在氮氣、氬氣、氫氣等惰性氣體氛圍中，在 70~350℃ 左右進行 2~5 小時左右，本發明中的加熱處理可以是階段性地進行，也可以是連續性地進行。優選的實施方案為聚醯胺酸在 70℃ 2 小時、160℃ 1 小時、250℃ 30 分鐘，和 350℃ 1 小時，階段性地進行加熱處理。

本發明的聚醯亞胺是耐藥性、拒水性、介電特性、電氣特性和光學特性優秀的產品。另外，本發明的聚醯亞胺尤其在分子鏈內不含有碳-氫鍵 (C-H 鍵) 時，在近紅外區吸收光譜上不存在 C-H 鍵的伸縮振動的高次諧波或 C-H 鍵的伸縮信號的高次諧波和分子變角振動的結合振動引起的峰，因而在整個光通信波長區 (1.0~1.7 μm) 能夠達到低的光損失，所以在印刷電路板、LSI 用層間絕緣膜、半導體零件用密封材料、光學零件、光電子積體電路 (OEIC)、光電子混載實裝配線板中的光波導等各種各樣的光學材料中是有用的。

本發明的第五部分是提供含有本發明聚醯亞胺的光學材料。

本發明的光學材料必須含有第三部分發明的聚醯亞胺，但除此之外，為了進一步提高所需的特性，例如透光性、耐熱性、耐藥性、拒水性、介電特性、電氣特性和光學特性等特性，可以含有其他成分。此時，作為其他成分

五、發明說明 (26)

可列舉例如，聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、環氧樹脂、酚醛樹脂、三聚氰胺樹脂、尿素樹脂、鄰苯二甲酸二烯丙基酯樹脂、不飽和聚酯樹脂、聚氨酯、加成型聚醯亞胺樹脂、矽樹脂、聚對乙烯基酚樹脂、聚苯基硫醚、聚醚、聚醚醚酮、聚丙烯和聚甲亞胺；聚四氟乙烯 (PTFE)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (FEP)、乙烯-四氟乙烯共聚物 (ETFE)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物 (PFA) 和聚氯三氟乙烯 (PCTFE) 等氟樹脂；碳酸鈣、二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、氫氧化鋁、矽酸鋁、矽酸鋯、鋯石、玻璃、滑石、雲母、石墨、鋁、銅和鐵等粉末或短纖維狀的無機填料；脂肪酸或蠟類等脫模劑；環氧矽烷、乙烯基矽烷、硼烷系化合物和烷基鈦酸酯系化合物等偶合劑；銻或磷的化合物和含鹵化合物等阻燃劑；以及分散劑或溶劑等各種添加劑。

本發明光學材料的應用方法是，除了使用第三部分發明的聚醯亞胺之外，可以與現有方法同樣地使用。例如，把本發明光學材料用於印刷電路板時，通過在基板上將聚醯胺酸溶液用鑄塑法 (流延法)、旋轉塗層法 (旋轉塗布法)、輥塗法、噴塗法、刮塗法、苯胺印刷法、和浸塗法等公知的方法塗布後，在氮氣、氬氣、氙氣等惰性氣體氛圍中在 70~350℃ 加熱 2~5 小時，在基板上可形成聚醯亞胺薄膜。在上述方法中，聚醯胺酸溶液可以直接使用在上述聚醯胺酸的製造工序中 1,3-二胺基苯衍生物和鹵化四羧酸衍生物反應得到的溶液的形態，或是從這裏分離聚醯胺酸後，再溶解於其他溶劑後使用。在後者的方法中，作為可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

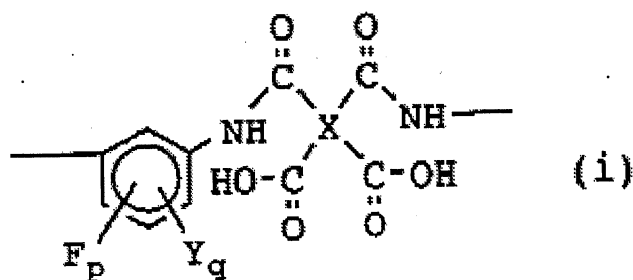
訂

線

五、發明說明 (27)

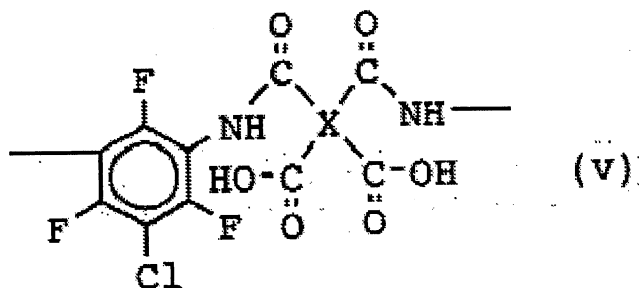
使用的其他溶劑，可列舉例如，N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、乙腈、苯甲腈、硝基苯、硝基甲烷、二甲基亞砷、丙酮、甲基乙基酮、異丁酮和甲醇等極性有機溶劑或甲苯或二甲苯等非極性溶劑等。其中，優選使用 N-甲基-2-吡咯烷酮和 N,N-二甲基乙醯胺。另外，這些溶劑可以單獨使用或以兩種以上混合物的形態使用。另外，在上述方法中，薄膜的厚度等可以根據其用途而適宜選擇，可以與公知的值相同的使用。

本發明的第六部分是具有下述式 (i) 所示重覆單元的聚醯胺酸。



(其中，X 表示四價有機基團；Y 表示氯、溴或碘原子；p 表示苯環中氟原子 (式 (i) 中的 F) 的鍵結數，為 0~3 的整數；q 為 1~4 的整數；且 p+q 為 4。)

或，具有下述式 (v) 所示重覆單元的前述聚醯胺酸。



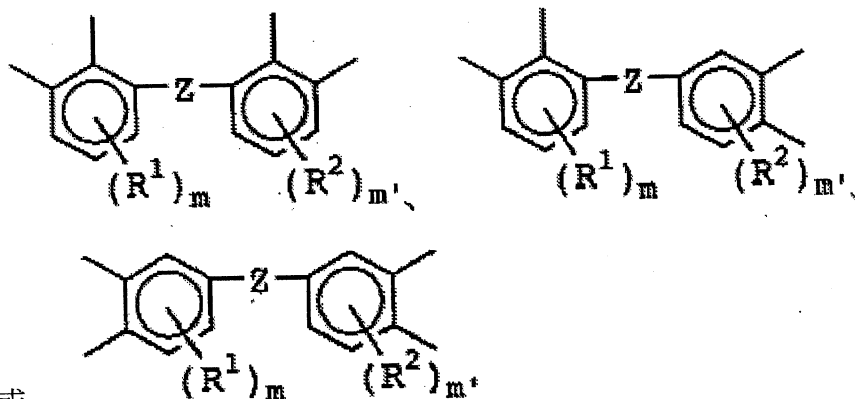
(其中，X 表示四價有機基團。)

本發明涉及上述式 (i) 所示聚醯胺酸。具有這種構造

五、發明說明 (28)

的聚醯胺酸作為耐熱性、耐藥性、拒水性、介電特性、電氣特性和光學特性優良的聚醯亞胺的原料是有用的。

在上述式 (i) 中，X 表示四價有機基團。此時，作為四價的有機基團，可列舉例如，來自環烷基、鏈烷基、烯烴、乙二醇等的四價脂肪族有機基團；來自苯聯苯、聯苯醚、雙苯基苯、雙苯氧基苯等的四價芳香族有機基團；以及它們的含鹵脂肪族和芳香族有機基團等。其中，作為上述 (i) 中的“X”優選四價芳香族有機基團，更優選四價含鹵芳香族有機基團。其中，作為上述 (i) 中“X”特別優選的四價有機基團的例子有下述式：



表示的四價基團。

在上述式 (i) 中表示 X 的優選四價有機基團的式中， R^1 和 R^2 表示鹵原子，即表示氟、氯、溴或碘原子，優選表示氟原子或氯原子，最優選表示氟原子。此時 R^1 和 R^2 可以相同或不同，另外， R^1 和 R^2 在各自相應的苯環中存在多個（即 m 和 m' 為 2 或 3）時， R^1 和 R^2 各自在各個苯環中可以相同或不同。另外， m 和 m' 各自表示相應的苯環中的 R^1 和 R^2 的鍵結數，為 1~3 的整數，由於考慮到耐熱

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

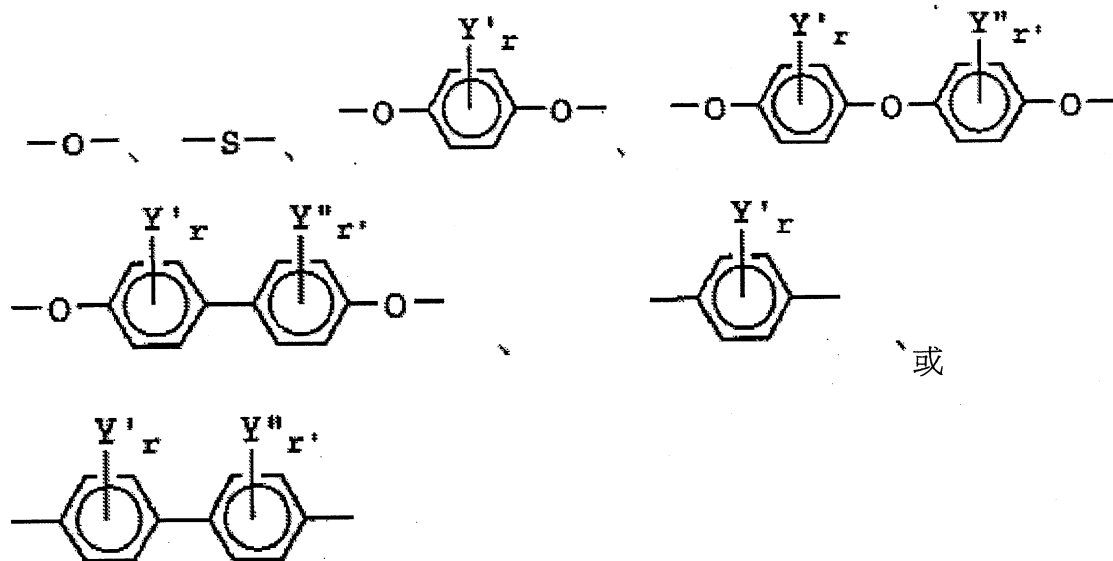
訂

線

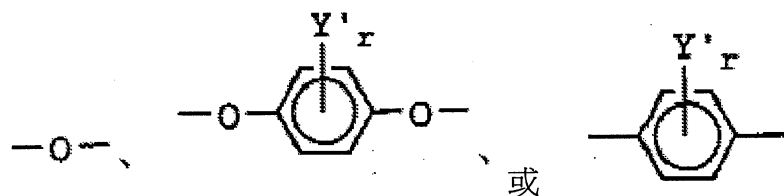
五、發明說明 (29)

性、耐藥性、拒水性和低介電性，優選不存在 C-H 鍵，所以優選為 3。此時，m 和 m' 可以是相同的數位也可以是不同的數位。

另外，上述式中，Z 為連接鍵或下述式：



所示的二價基團。這裏，Z 優選連接鍵或下述式：



所示的二價基團。

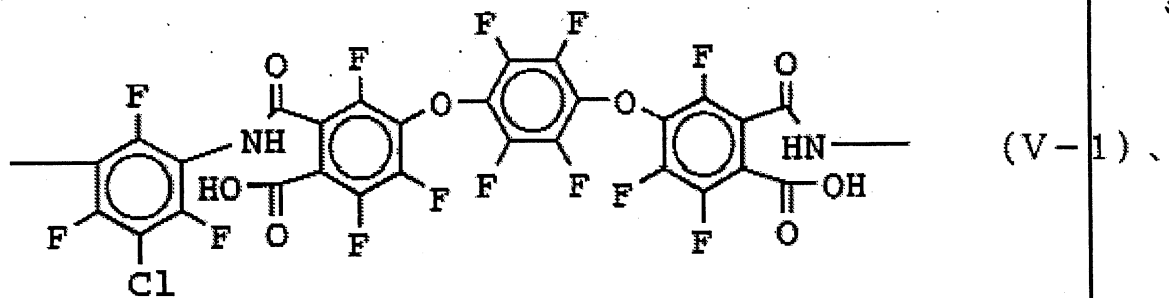
上述表示“Z”的式中，Y'和 Y''表示鹵原子，即表示氟、氯、溴或碘原子，優選表示氟原子或氯原子，最優選表示氟原子。上述表示“Z”的式中，對於存在 Y'和 Y'' 兩者的情況，Y'和 Y''可以相同或不同，另外，當 Y'和 Y'' 在各自相應的苯環中存在多個（即 r 及 r' 為 2~4 的整數）時，Y'和 Y''各自在各個苯環中可以相同或不同。另外，r 及 r'各自表示相應的苯環的 Y'和 Y''的鍵結數，為 1~4，

五、發明說明 (30)

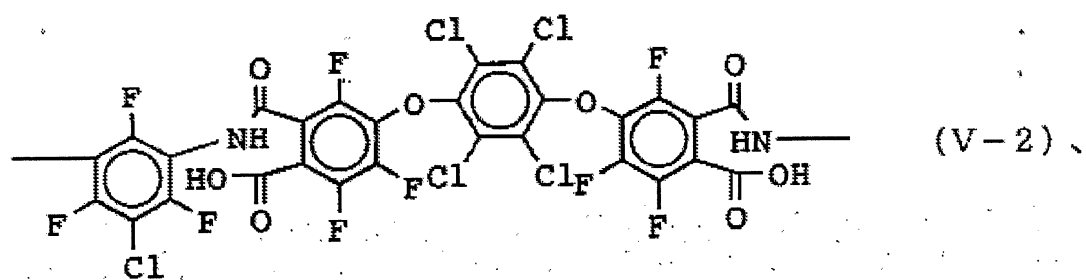
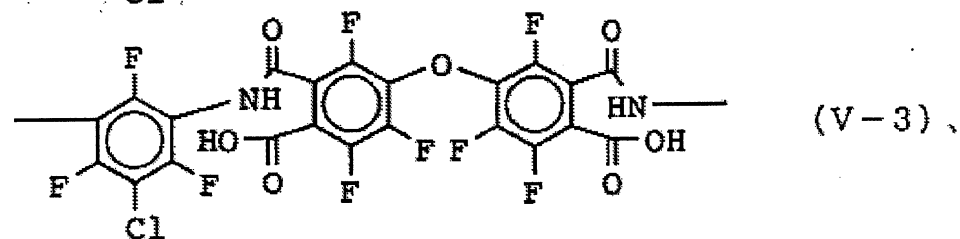
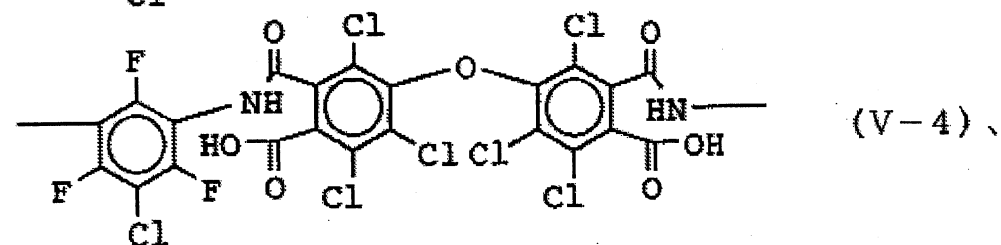
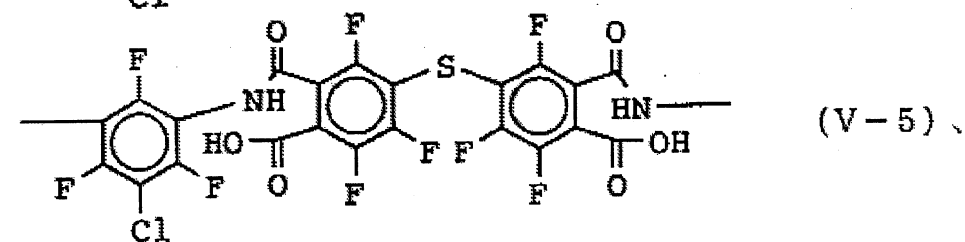
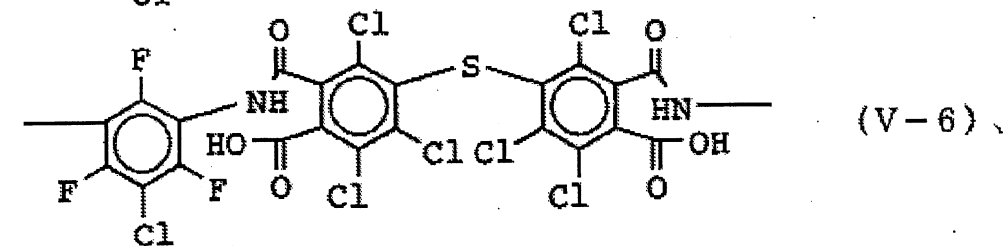
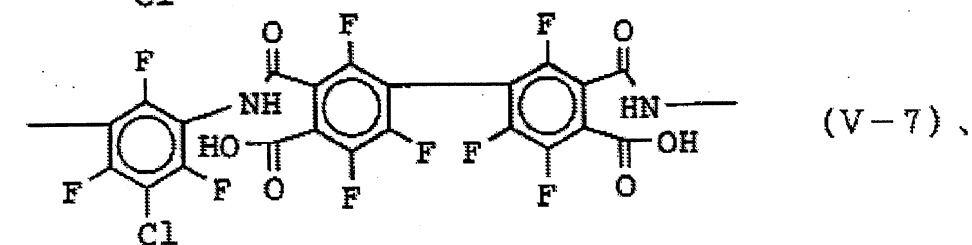
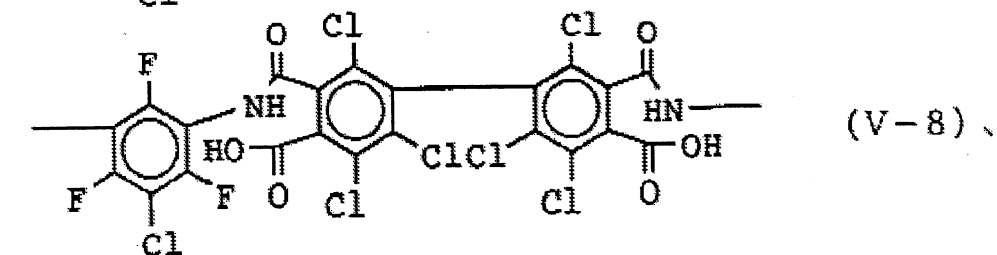
優選為 2~4 的整數，由於考慮到耐熱性、耐藥性、拒水性和低介電性，優選不存在 C-H 鍵，所以優選為 4。此時 r 和 r' 可以是相同的數位也可以是不同的數位。

上述式 (i) 中，Y 表示氯、溴或碘原子，優選表示氯或溴原子，最優選表示氯原子。另外，上述式 (i) 中， p 表示苯環中氟原子的鍵結數，為 0~3 的整數，優選 1~3 的整數，更優選為 3。進一步，上述式 (i) 中， q 表示苯環中 Y 的鍵結數，為 1~4 的整數，優選 1~3 的整數，更優選為 1。另外，上述式中，對於 Y 在苯環中存在多個（即 q 為 2~4 的整數）的情況，Y 各自在苯環中可以相同或可以不同。另外，上述式 (i) 中， p 和 q 的總計必須為 4（即 $p+q=4$ ）。這是因為，考慮到作為最終產物的聚醯亞胺的耐熱性、耐藥性、拒水性和低介電性，聚醯胺酸中優選不存在 C-H 鍵的緣故。

即，作為本發明聚醯胺酸的優選例子，可列舉具有前述式 (v) 所示重覆單元的聚醯胺酸。更優選下述式：



五、發明說明 (31)



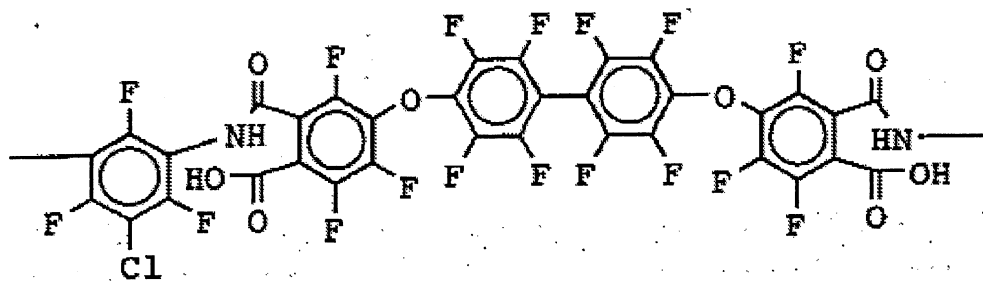
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

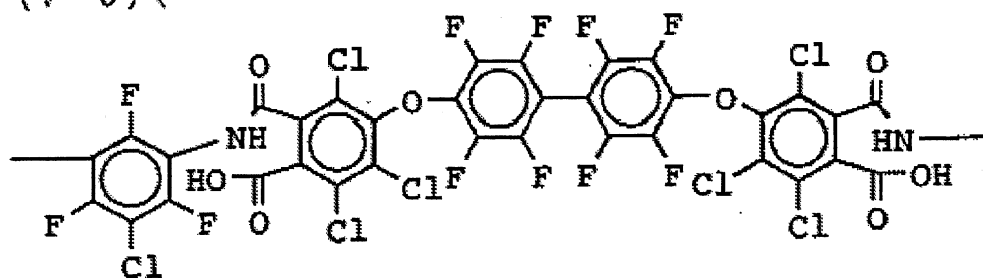
訂

線

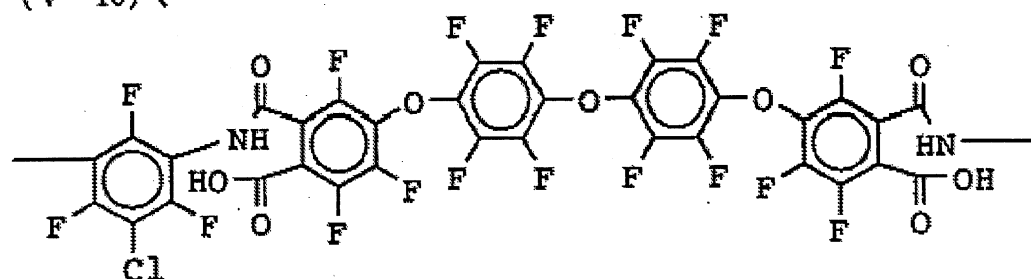
五、發明說明 (32)



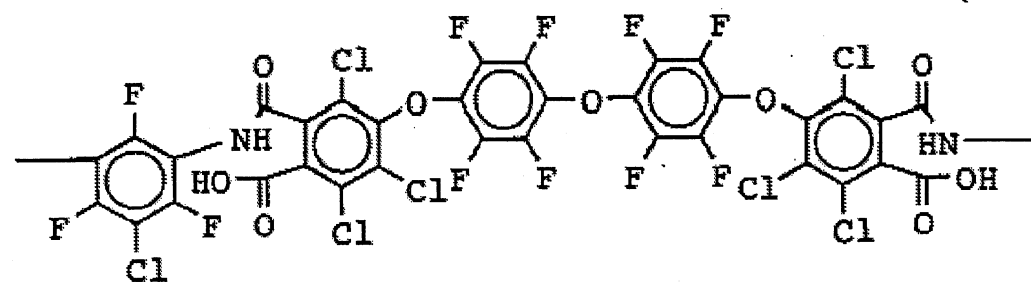
(V-9)、



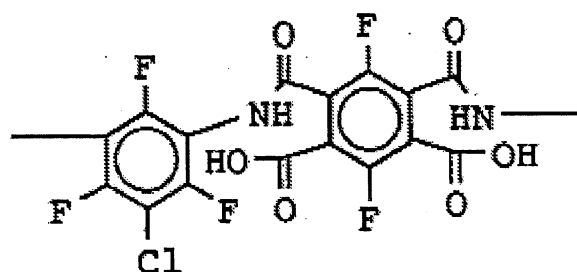
(V-10)、



(V-11)、



(V-12)、



(V-13)、

和

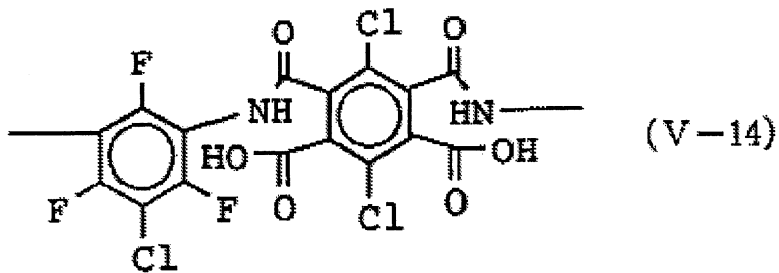
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

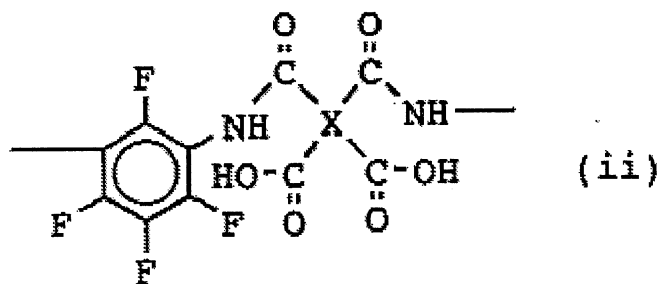
五、發明說明 (33)



所示重覆單元的聚醯胺酸。其中，特別優選具有上述 (V-1) ~ (V-3) 所示重覆單元的聚醯胺酸。

另外，下面對本發明聚醯胺酸的製造方法進行詳細說明，但從該記載，本發明聚醯胺酸的末端是根據 1,3-二胺基苯衍生物和鹵化四羧酸衍生物的添加量 (莫耳比) 而不同，但可以認為是胺末端或酸衍生物末端中的任一種。另外，本發明的聚醯胺酸可以是由相同的重覆單元構成，也可以是由不同的重覆單元構成，對於後者的情況，該重覆單元可以是嵌段狀也可以是無序狀。

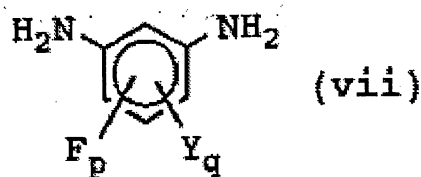
本發明的聚醯胺酸可以除了具有式 (i) 所示重覆單元外，進一步具有苯環被全氟化的前述式 (ii) 所示的重覆單元。



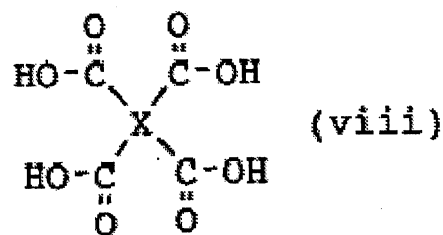
這樣具有由式 (i) 和式 (ii) 的重覆單元構成的共聚物形態的聚醯胺酸，從相對於有機溶劑的溶解性、耐熱性和耐吸濕性方面考慮，在本發明是優選的。此時，式 (i) 和式 (ii) 的重覆單元可以是嵌段狀也可以是無序狀。

五、發明說明 (34)

本發明聚醯胺酸可以通過公知技術組合製造，對於其製造方法沒有特別的限制，但一般優選使用在有機溶劑中使下述式 (vii) 所示的 1,3-二胺基苯衍生物和下述式 (viii) 所示的鹵化四羧酸、其酸酐或醯氯或其酯化物等反應的方法。即，本發明的第七部分是，由在有機溶劑中使下述式 (vii) 所示的 1,3-二胺基苯衍生物（在本說明書中也簡稱為“1,3-二胺基苯衍生物”）和下述式 (viii) 所示的鹵化四羧酸、其酸酐或醯氯或其酯化物（在本發明中也一起總稱為“鹵化四羧酸衍生物”）反應構成的所述聚醯胺酸的製造方法。



（式中，Y 表示氯、溴或碘原子；p 表示苯環中氟原子（式 (vii) 中的 F）的鍵結數，為 0~3 的整數；q 為 1~4 的整數；且 p+q 為 4。）



（式中，X 表示四價有機基團。）

另外，上述式 (vii) 中的“Y”、“p”和“q”、以及上述式 (viii) 中的“X”與上述式 (i) 中的定義相同。

在本發明的第七部分中，1,3-二胺基苯衍生物只要是具

五、發明說明 (35)

有上述式 (vii) 所示的並且能夠與鹵化四羧酸衍生物反應製造所需聚醯胺酸的結構就可以，對此沒有特別的限制。因此，從本發明的優選的聚醯胺酸的結構優選 5-氯-1,3-二胺基-2,4,6-三氟苯、2,4,5,6-四氯-1,3-二胺基苯、4,5,6-三氯-1,3-二胺基-2-氟苯、5-溴-1,3-二胺基-2,4,6-三氟苯、2,4,5,6-四溴-1,3-二胺基苯，特別優選 5-氯-1,3-二胺基-2,4,6-三氟苯。另外，這些 1,3-二胺基苯衍生物可以單獨使用或以兩種以上混合物的形態使用。

在本發明中的第七部分，1,3-二胺基苯衍生物的添加量是，只要是能夠有效率地與鹵化四羧酸衍生物反應的量就可以，對此沒有特別的限制。具體來講，1,3-二胺基苯衍生物的添加量從化學量論角度考慮應該是與鹵化四羧酸衍生物等莫耳，但對於把鹵化四羧酸衍生物的全體莫耳數作為 1 莫耳，優選 0.8~1.2 莫耳，更優選 0.9~1.1。此時，1,3-二胺基苯衍生物的添加量如果不到 0.8 莫耳，因鹵化四羧酸衍生物殘留多量，有可能使提純工藝變得複雜，還有可能聚合度不變大，相反，如果超過 1.2 莫耳，因 1,3-二胺基苯衍生物殘留多量，所以有可能使提純工藝變得複雜，還有可能聚合度不變大。

在本發明的第七部分中，鹵化四羧酸衍生物為上述式 (viii) 所示的鹵化四羧酸、其酸酐或醯氯、或其酯化物。具體來說，有六氟-3,3',4,4'-聯苯基四羧酸、六氯-3,3',4,4'-聯苯基四羧酸、六氟-3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸、六氯-3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸、雙(3,4-二羧基三氟苯基)硫

五、發明說明 (36)

醚、雙(3,4-二羧基三氯苯基)硫醚、1,4-雙(3,4-二羧基三氯苯氧基)四氯苯、1,4-雙(3,4-二羧基三氯苯氧基)四氯苯、1,4-雙(3,4-二羧基三氯苯氧基)四氯苯、1,4-雙(3,4-二羧基三氯苯氧基)四氯苯、3,6-二氯均苯四甲酸、3,6-二氯均苯四甲酸、3-氯-6-氯均苯四甲酸等上述式(vii)的鹵化四羧酸；相應的二酸酐；相應的醯氯；甲酯、乙酯等相應的酯化物等。其中優選六氟-3,3',4,4'-聯苯基四羧酸、六氟-3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸、1,4-雙(3,4-二羧基三氯苯氧基)四氯苯、1,4-雙(3,4-二羧基三氯苯氧基)四氯苯、及其對應的二酸酐和醯氯，特別優選六氟-3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸、1,4-雙(3,4-二羧基三氯苯氧基)四氯苯、1,4-雙(3,4-二羧基三氯苯氧基)四氯苯、及其對應的二酸酐。另外，這些鹵化四羧酸衍生物可以單獨使用或以兩種以上混合物的形態使用。

對於本發明的第七部分中使用的上述式(viii)所示的鹵化四羧酸沒有特別的限制，可以通過特開平 11-147955 號公報中記載的方法等公知的技術或其組合製造。

本發明的第七部分中使用的有機溶劑只要是能夠有效率地進行 1,3-二胺基苯衍生物和鹵化四羧酸衍生物的反應，並且對這些原料表現為惰性就可以，對此沒有特別的限制。可列舉例如，N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、環丁砷、甲基異丁基酮、乙腈、苯甲腈等極性有機溶劑。另外，這些有機溶劑可以單獨使用或以兩種以上混合物的形態使用。另外，

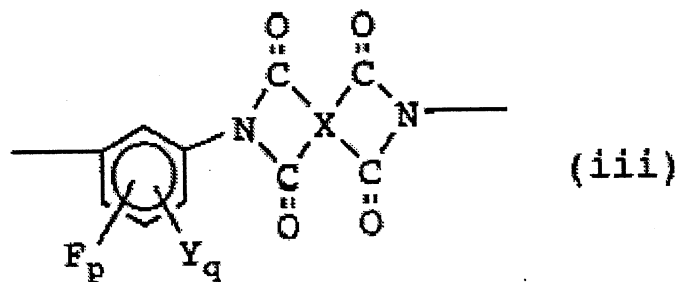
五、發明說明 (37)

有機溶劑的量是只要能夠有效率地進行 1,3-二胺基苯衍生物和鹵化四羧酸衍生物的反應就可以，對此沒有特別的限製，但優選的量是使有機溶劑中的 1,3-二胺基苯衍生物的濃度達到 1~80 重量%，更優選達到 5~50 重量%。

在本發明的第七部分中，1,3-二胺基苯衍生物和鹵化四羧酸衍生物間的反應條件是，只要是能夠充分進行該反應的條件就可以，對此沒有特別的限製。例如，反應溫度優選 0~100℃，更優選 10~50℃。還有，反應時間是通常 1~240 小時，優選 1~72 小時，更優選 2~48 小時。另外，反應可以在加壓下、常壓下或減壓下等任意壓力下進行，但優選在常壓下進行。另外，1,3-二胺基苯衍生物和鹵化四羧酸衍生物間的反應考慮到反應效率和吸水性等，優選在乾燥的惰性氣體氛圍下進行，此時反應氣氛的相對濕度優選 10%以下，更優選 1%以下，作為惰性氣體可以使用氮氣、氬氣、氫氣等。

在本發明中，通過加熱閉環根據本發明第六或第七部分方法製造的聚醯胺酸，可以製備新型的聚醯亞胺。

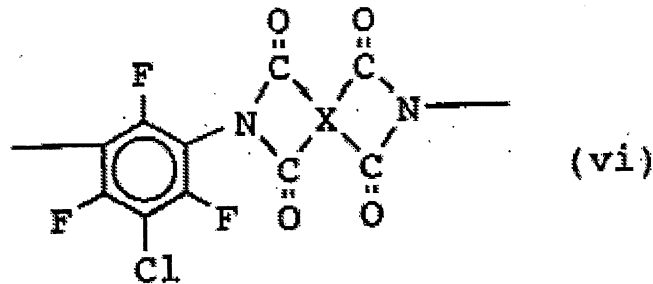
即，本發明的第八部分是具有下述式 (iii) 所示重覆單元的聚醯亞胺。



五、發明說明 (38)

(其中，X 表示四價有機基團；Y 表示氯、溴或碘原子；p 表示苯環中氟原子 (式 (iii) 中的 F) 的鍵結數，為 0~3 的整數；q 為 1~4 的整數；以及 p+q 為 4。)

或，具有下述式 (vi) 所示重覆單元的前述聚醯亞胺。



(其中，X 表示四價有機基團。)

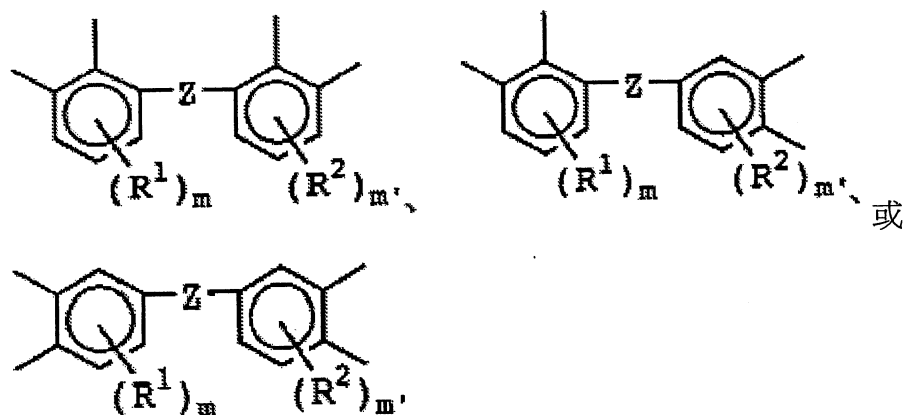
本發明的第九部分是提供由加熱閉環通過本發明第六或第七部分的方法製造的聚醯胺酸構成的本發明第八部分的聚醯亞胺的製造方法。具有這種結構的聚醯亞胺具有優良的耐熱性、耐藥性、拒水性、介電特性、電氣特性及光學特性。另外，上述式 (iii) 中的 “X”、“Y”、“p” 和 “q” 與上述式 (i) 中的定義相同。

本發明的第八部分中，聚醯亞胺只要是上述式 (iii) 所示的就可以，對此沒有特別的限制，但考慮到耐熱性、耐藥性、拒水性和低介電性，優選為具有不含有 C-H 鍵的結構。

即，作為第八部分發明的聚醯亞胺的優選的例子可列舉具有前述式 (vi) 所示重覆單元的聚醯亞胺。上述式 (vi) 中，“X” 與上述第一部分 (上述式 (i)) 中的定義相同。即上述式 (vi) 中的 “X” 優選四價的芳香族有機基團，更優選四價的含鹵芳香族有機基團。其中，作為上述 (vi)

五、發明說明 (39)

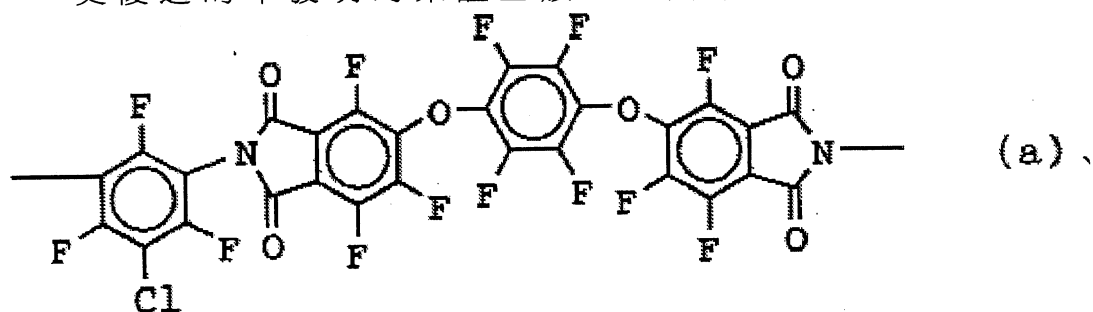
中的“X”特別優選的四價有機基團的例子，可列舉下述式：



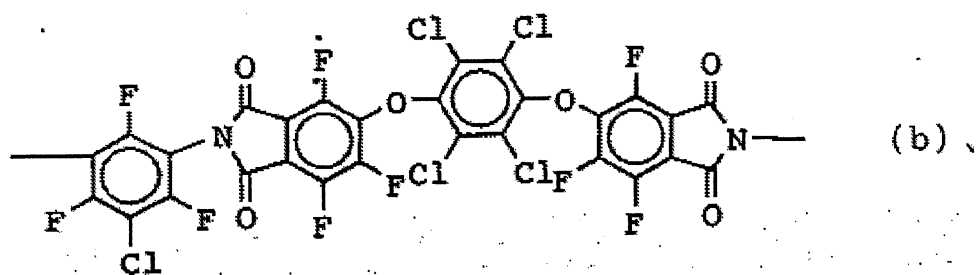
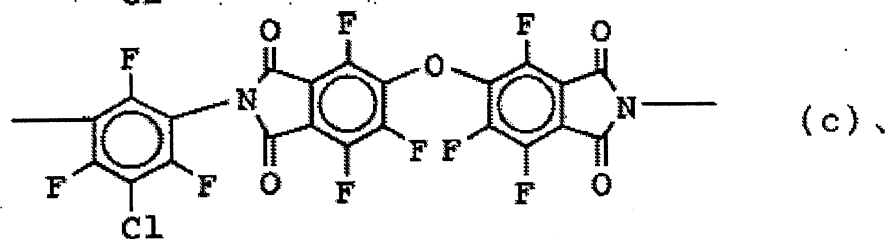
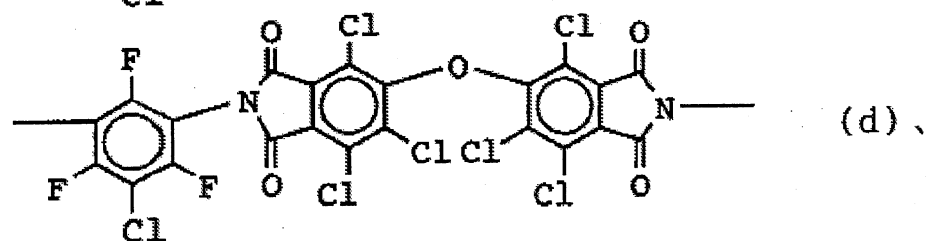
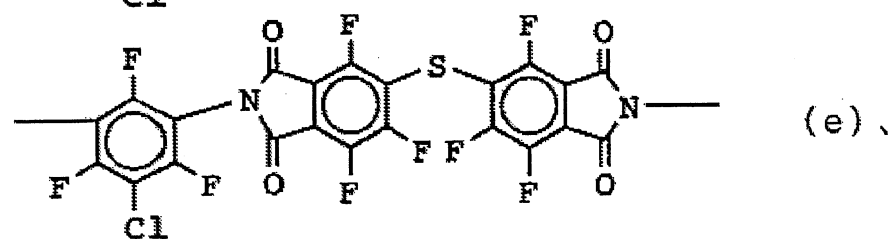
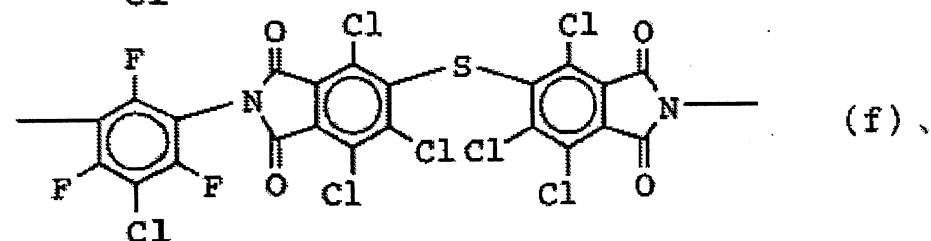
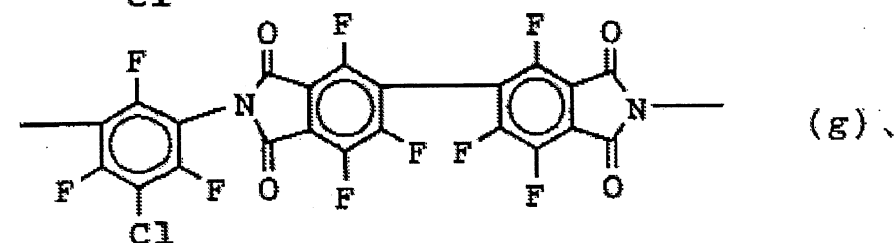
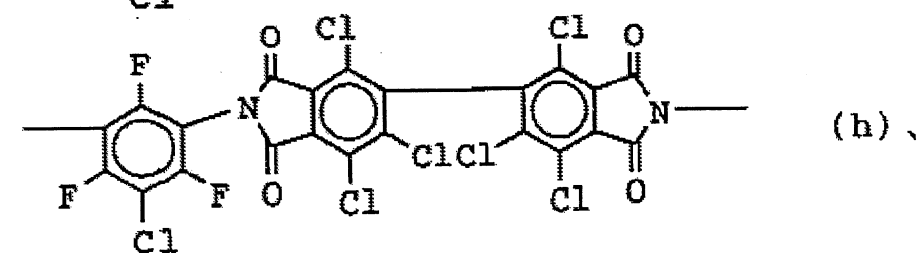
表示的四價基團。

在上述式 (vi) 中表示 X 的優選的四價有機基團的式中，Z、R¹ 和 R²、m 和 m' 與上述式 (i) 中表示 X 的優選的四價有機基團的式中的定義相同，所以省略其說明。

更優選的本發明的聚醯亞胺，可列舉具有下述式：



五、發明說明 (40)



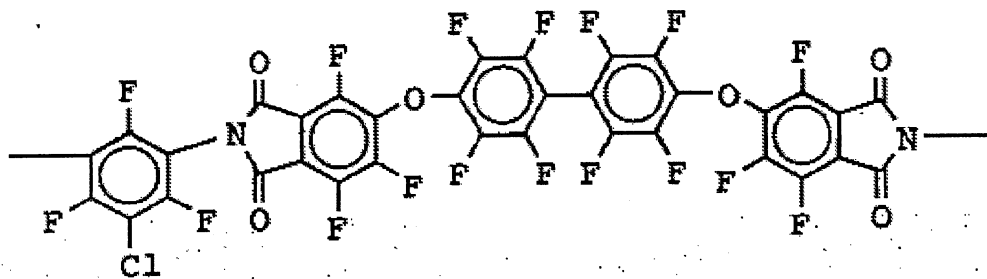
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

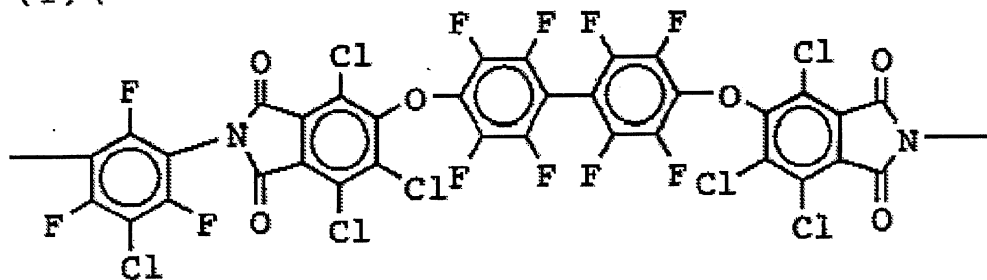
訂

線

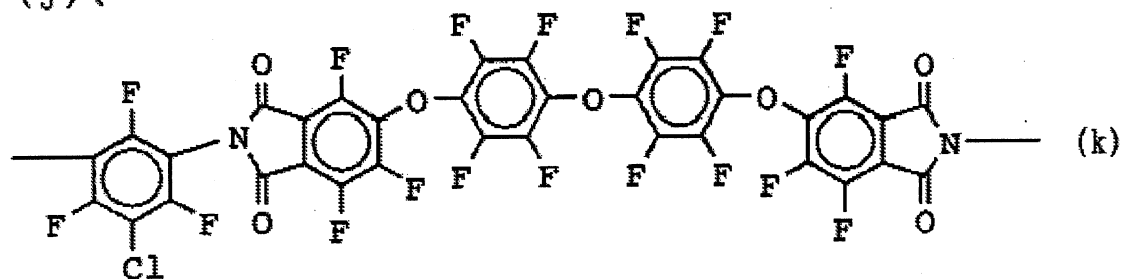
五、發明說明 (41)



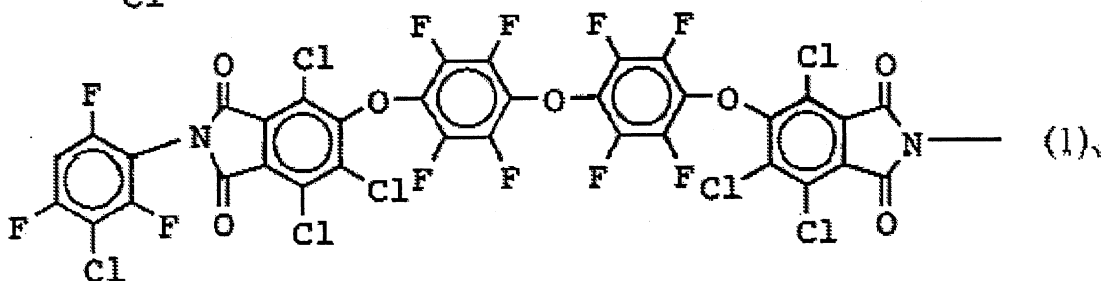
(i)、



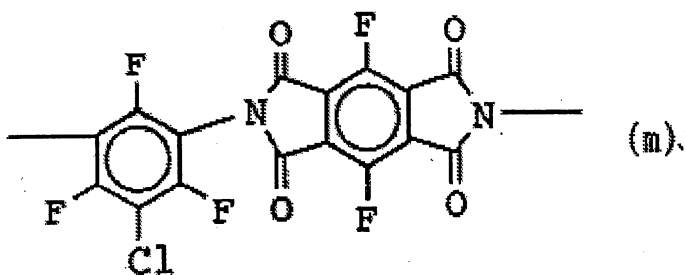
(j)、



(k)



(l)、



(m)、

和

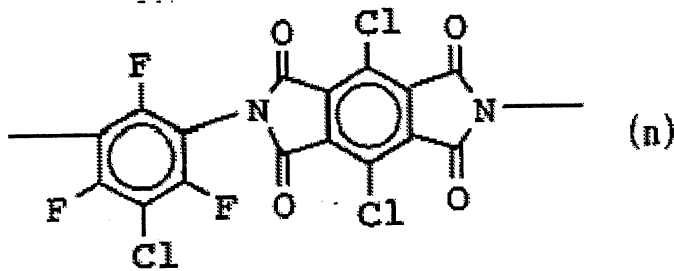
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

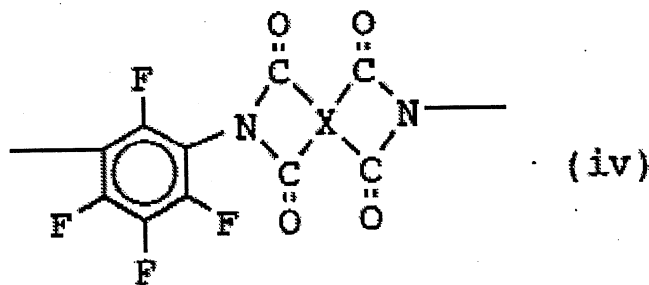
五、發明說明 (42)



所示重覆單元的聚醯亞胺，其中，特別優選具有上述 (a) ~ (c) 所示重覆單元的聚醯亞胺。

另外，本發明的聚醯亞胺是通過加熱閉環本發明聚醯胺酸來製造的，本發明聚醯亞胺的末端會因使用的聚醯胺酸的結構而不同，但可認為是胺末端或酸衍生物末端。另外，本發明的聚醯亞胺可以是由同一重覆單元構成的，也可以是由不同重覆單元構成的，對於後者的情況，其重覆單元可以是嵌段狀也可以是無序狀。

第八部分發明的聚醯亞胺可以除了式 (iii) 所示重覆單元外，進一步可具有苯環被全氟化的下述式 (iv) 所示的重覆單元。



(式中，X 表示四價有機基團。)

這樣具有由式 (iii) 和式 (iv) 的重覆單元構成的共聚物形態的聚醯亞胺，從對於有機溶劑的溶解性、耐熱性和耐吸濕性方面考慮，在本發明是優選的。此時，式 (iii) 和式 (iv) 的重覆單元可以是嵌段狀也可以是無序狀。

五、發明說明 (43)

本發明的第九部分中，本發明第八部分的聚醯亞胺是根據加熱閉環本發明的聚醯胺酸來製造的，此時聚醯胺酸的加熱處理可以在溶劑中進行，或也可以在不存在溶劑的條件下進行，但考慮到反應效率等優選在溶劑中進行。此時，聚醯胺酸可以以從上述聚醯胺酸的製造工序中的 1,3-二胺基苯衍生物和鹵化四羧酸衍生物的反應得到的溶液的形態加熱處理，也可以從中把聚醯胺酸作為固體分離後，再溶解於溶劑後加熱處理。在後者的方法中，作為可使用的其他溶劑可列舉例如，N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、乙腈、苯甲腈、硝基苯、硝基甲烷、二甲基亞砷、丙酮、甲基乙基酮、異丁酮及甲醇等極性有機溶劑或甲苯或二甲苯等非極性溶劑等。其中，優選使用 N-甲基-2-吡咯烷酮和 N,N-二甲基乙醯胺。另外，這些溶劑可以單獨使用或以兩種以上混合物的形態使用。

在本發明第九部分中，對於加熱處理條件沒有特別的限制，只要是能夠使本發明聚醯胺酸有效閉環，製造所需聚醯亞胺的條件即可。具體來說，加熱處理是通常在空氣中、優選在氮氣、氬氣、氫氣等惰性氣體氛圍中在 70~350℃ 左右進行 2~5 小時左右，本發明中的加熱處理可以是階段性地進行，也可以是連續性地進行。優選的實施方案為聚醯胺酸在 70℃ 2 小時、160℃ 1 小時、250℃ 30 分鐘，和 350℃ 1 小時，階段性地進行加熱處理。

本發明的聚醯亞胺因在分子鏈內不含有碳-氫鍵 (C-H 鍵)，所以在近紅外區吸收光譜上不存在 C-H 鍵的伸縮振

五、發明說明 (44)

動的高次諧波或 C-H 鍵的伸縮信號的高次諧波和分子變角振動的結合振動引起的峰，因而在整個光通信波長區域 (1.0 ~ 1.7 μm) 能夠達到低的光損失。因此，本發明聚醯亞胺不僅同時滿足在通信波長全區域的高透光性和耐熱性，而且還具有優良的耐藥性、拒水性、介電特性、電氣特性及光學特性，所以在印刷電路板、LSI 用層間絕緣膜、半導體零件用密封材料、光學零件、光電子積體電路 (OEIC)、光電子混載實裝配線板中的光波導等各種各樣的光學材料中是有用的。

接著，本發明在第十部分提供含有第八部分發明的聚醯亞胺的光學材料。

第十部分中，本發明的光學材料必須含有第八部分發明的聚醯亞胺，但除此以外，爲了進一步提高所需的特性，例如透光性、耐熱性、耐藥性、拒水性、介電特性、電氣特性和光學特性等特性，可以含有其他成分。此時，作爲其他成分所列舉例如，聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、環氧樹脂、酚醛樹脂、三聚氰胺樹脂、鄰苯二甲酸二烯丙基酯、不飽和聚酯樹脂、聚氨酯樹脂、加成型聚醯亞胺樹脂、矽樹脂、聚對乙基苯酚樹脂、聚苯基硫醚、聚醚、聚醚醚酮、聚丙烯和聚甲亞胺；聚四氟乙烯 (PTFE)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (FEP)、乙烯-四氟乙烯共聚物 (ETFE)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物 (PFA) 和聚氯三氟乙烯 (PCTFE) 等有機氟樹脂；碳酸鈣、二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、氫氧化鋁、矽酸鋁、矽酸鋯、鋯石、玻璃、滑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (45)

石、雲母、石墨、鋁、銅和鐵等粉末或短纖維狀的無機填料；脂肪酸或蠟類等脫模劑；環氧矽烷、乙烯基矽烷、硼烷系化合物和烷基鈦酸酯系化合物等偶合劑；銻或磷的化合物和含鹵化合物等阻燃劑；以及分散劑或溶劑等各種添加劑。

本發明第十部分的光學材料的應用方法是，除了使用第八部分發明的聚醯亞胺之外，可以與現有方法同樣地使用。例如，把本發明第十部分的光學材料用於印刷電路板時，通過在基板上將聚醯胺酸溶液用鑄塑法（流延法）、旋轉塗層法（旋轉塗布法）、輥塗法、噴塗法、刮塗法、苯胺印刷法、和浸塗法等公知的方法塗布後，在氮氣、氬氣、氫氣等惰性氣體氛圍中在 70~350℃ 加熱 2~5 小時，在基板上可形成聚醯亞胺薄膜。在上述方法中，聚醯胺酸溶液可以直接使用在上述第七部分方法中，從 1,3-二胺基苯衍生物和鹵化四羧酸衍生物的反應得到的溶液的形態，或是從這裏分離聚醯胺酸後，再溶解於其他溶劑使用。在後者的方法中作為可使用的其他溶劑，可列舉例如，N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、乙腈、苯甲腈、硝基苯、硝基甲烷、二甲基亞砷、丙酮、甲基乙基酮、異丁酮和甲醇等極性有機溶劑或甲苯或二甲苯等非極性溶劑等。其中，優選使用 N-甲基-2-吡咯烷酮和 N,N-二甲基乙醯胺。另外，這些溶劑可以單獨使用或以兩種以上混合物的形態使用。另外，上述方法中，薄膜的厚度可以根據其用途而適宜選擇，也可以與公知的值相同的使用。

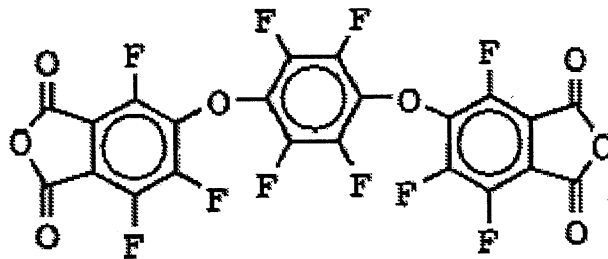
五、發明說明 (46)

實施例

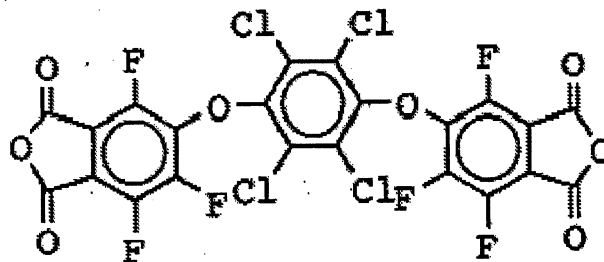
下面，通過本發明的實施進一步進行具體說明。

實施例 1

在 50ml 容積的三口燒瓶中，加入 1,3-二胺基-2,4,5,6-四氟苯 1.88g (10 毫莫耳)、下述式：



所示的 4,4'-[(2,3,5,6-四氟-1,4-苯撐) 雙 (氧)] 雙 (3,5,6-三氟鄰苯二甲酸酐) 1.21g (2 毫莫耳)、下述式：



所示的 4,4'-[(2,3,5,6-四氯-1,4-苯撐) 雙 (氧)] 雙 (3,5,6-三氟鄰苯二甲酸酐) 5.41g (8 毫莫耳)、和 N,N-二甲基乙醯胺 11.5g。把該混合液在氮氣氛圍中，在室溫下攪拌兩天，得到聚醯胺酸溶液。

對於這樣得到的聚醯胺酸進行 IR 光譜分析，得到如圖 1 所示結果。

比較例 1

五、發明說明 (47)

在實施例 1 中，除了作為酸酐只使用 4,4'-[(2,3,5,6-四氟-1,4-苯撐)雙(氧基)]雙(3,5,6-三氟鄰苯二甲酸酐) 6.05g (10 毫莫耳) 以外，重複實施例 1 記載的操作，得到對照聚醯胺酸溶液。

實施例 2

將實施例 1 和比較例 1 得到聚醯胺酸溶液和對照聚醯胺酸溶液，分別在直徑 4 英寸大小的矽基板上進行旋轉塗層，使薄膜的膜厚達到 $8\mu\text{m}$ ，並在氮氣氛圍中分別在 70°C 2 小時、 160°C 1 小時、 250°C 30 分鐘，和 350°C 1 小時進行加熱，在矽基板上形成聚醯亞胺薄膜和對照聚醯亞胺薄膜。

對於這樣得到的聚醯亞胺薄膜進行 IR 光譜分析，得到如圖 2 所示結果。

另外，對於這樣得到的聚醯亞胺薄膜測定在光通信波長區域 ($0.8\sim 1.7\mu\text{m}$) 的光的吸收時，確認在該波長區域的光透過損失極其少。

進一步，對於這樣得到的聚醯亞胺薄膜和對照聚醯亞胺薄膜測定在 633 和 1300nm 的折射率，得到如下表 1 所示的結果。

五、發明說明 (48)

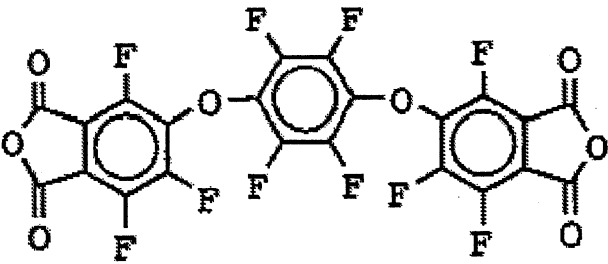
表 1

	波長			
	633nm		1300nm	
	TE	TM	TE	TM
對照聚醯亞胺薄膜	1.546	1.538	1.522	1.515
聚醯亞胺薄膜	1.569	1.562	1.544	1.538
折射率差 (%)	1.49	1.69	1.45	1.51

如表 1 所示，本發明聚醯亞胺薄膜的折射率差超過 1.0%，可以考察為能夠充分經得起以光波導為售的各種各樣的光學材料的實際應用。

實施例 3

在 50ml 容積的三口燒瓶中，加入 5-氯-1,3-二胺基-2,4,6-三氟苯 1.072g (5.5 毫莫耳)、下述式：



所示的 4,4'-[(2,3,5,6-四氟-1,4-苯撐) 雙 (氧)] 雙 (3,5,6-三氟鄰苯二甲酸酐) 3.177g (5.5 毫莫耳)、和 N,N-二甲基乙醯胺 5.7g。把該混合液在氮氣氛圍中，在室溫下攪拌兩天，得到聚醯胺酸溶液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (49)

對於這樣得到的聚醯胺酸進行 IR 光譜分析，得到如圖 3 所示結果。

比較例 2

在實施例 3 中，除了用 0.99g (5.5 毫莫耳) 的 1,3-二胺基-2,4,5,6-四氟苯代替 5-氯-1,3-二胺基-2,4,6-三氟苯以外，重複實施例 3 記載的操作，得到對照聚醯胺酸溶液。

實施例 4

將實施例 3 和比較例 2 得到聚醯胺酸溶液及對照聚醯胺酸溶液，分別在直徑 4 英寸大小的矽基板上進行旋轉塗層，使薄膜的膜厚達到 $8\mu\text{m}$ ，並在氮氣氛圍中分別在 70°C 2 小時、 160°C 1 小時、 250°C 30 分鐘，和 350°C 1 小時進行加熱，在矽基板上形成聚醯亞胺薄膜和對照聚醯亞胺薄膜。

對於這樣得到的聚醯亞胺薄膜進行 IR 光譜分析，得到如圖 4 所示結果。

還有，對於這樣得到的聚醯亞胺薄膜測定在光通信波長區域 ($0.8\sim 1.7\mu\text{m}$) 的光的吸收時，確認在該波長區域的光透過損失極其少。

進一步，對於這樣得到的聚醯亞胺薄膜和對照聚醯亞胺薄膜測定在 633 和 1300nm 的折射率，得到如下表 2 所示的結果。

五、發明說明 (50)

表 2

	波 長			
	633 nm		1300 nm	
	TE	TM	TE	TM
對照聚醯亞胺薄膜	1.546	1.538	1.522	1.515
聚醯亞胺薄膜	1.556	1.549	1.532	1.526
折射率差 (%)	0.65	0.72	0.66	0.73

如表 2 所示，本發明聚醯亞胺薄膜的折射率差超過 0.5%，可以考察為能夠經得起以光波導為售的各種各樣的光學材料的實際應用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

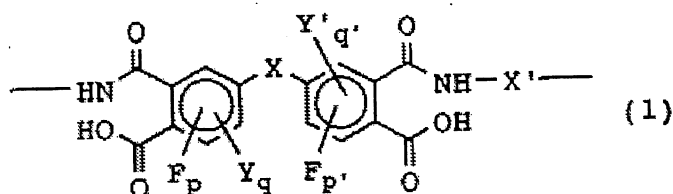
裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 聚醯胺酸及聚醯亞胺及其光學材料)

本發明提供耐熱性、耐藥性、拒水性、介電特性、電氣特性和光學特性優良的聚醯亞胺，以及作為其原料有用的聚醯胺酸。是含有氯原子和氟原子，並且由下述式 (1) 所示重覆單元構成的聚醯胺酸。



(式中，X 和 X'各自獨立表示二價的有機基團；Y 和 Y'各自獨立表示氯、溴或碘原子；p 和 p'各自獨立表示相應的苯環中氟原子 (式 (1) 中的 F) 的鍵結數，為 0~3 的整數；q 和 q'各自獨立為 0~3 的整數；且 $p+q$ 為 3， $p'+q'$ 為 3。)

英文發明摘要 (發明之名稱：)

裝

訂

線

圖 1

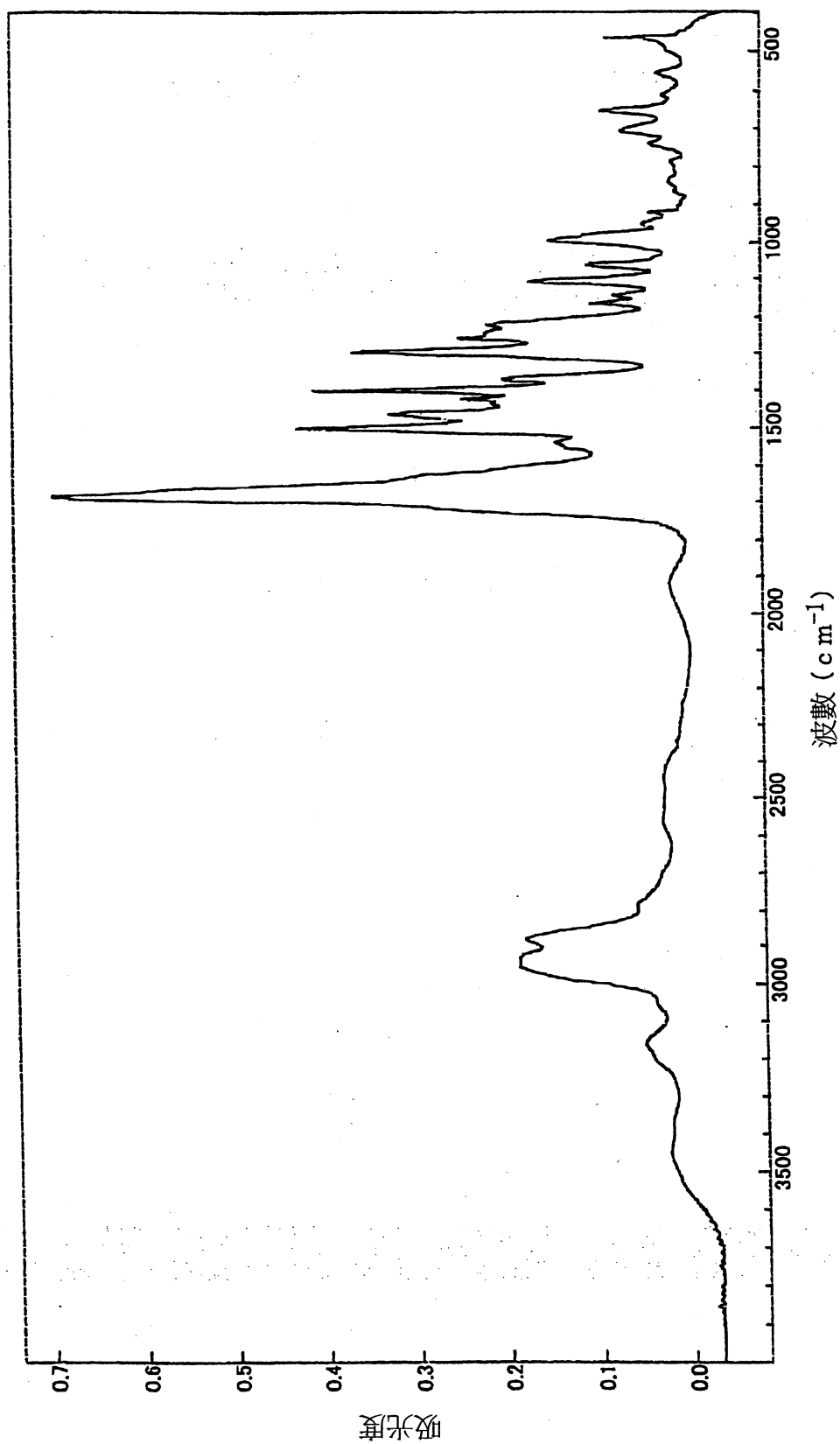


圖 2

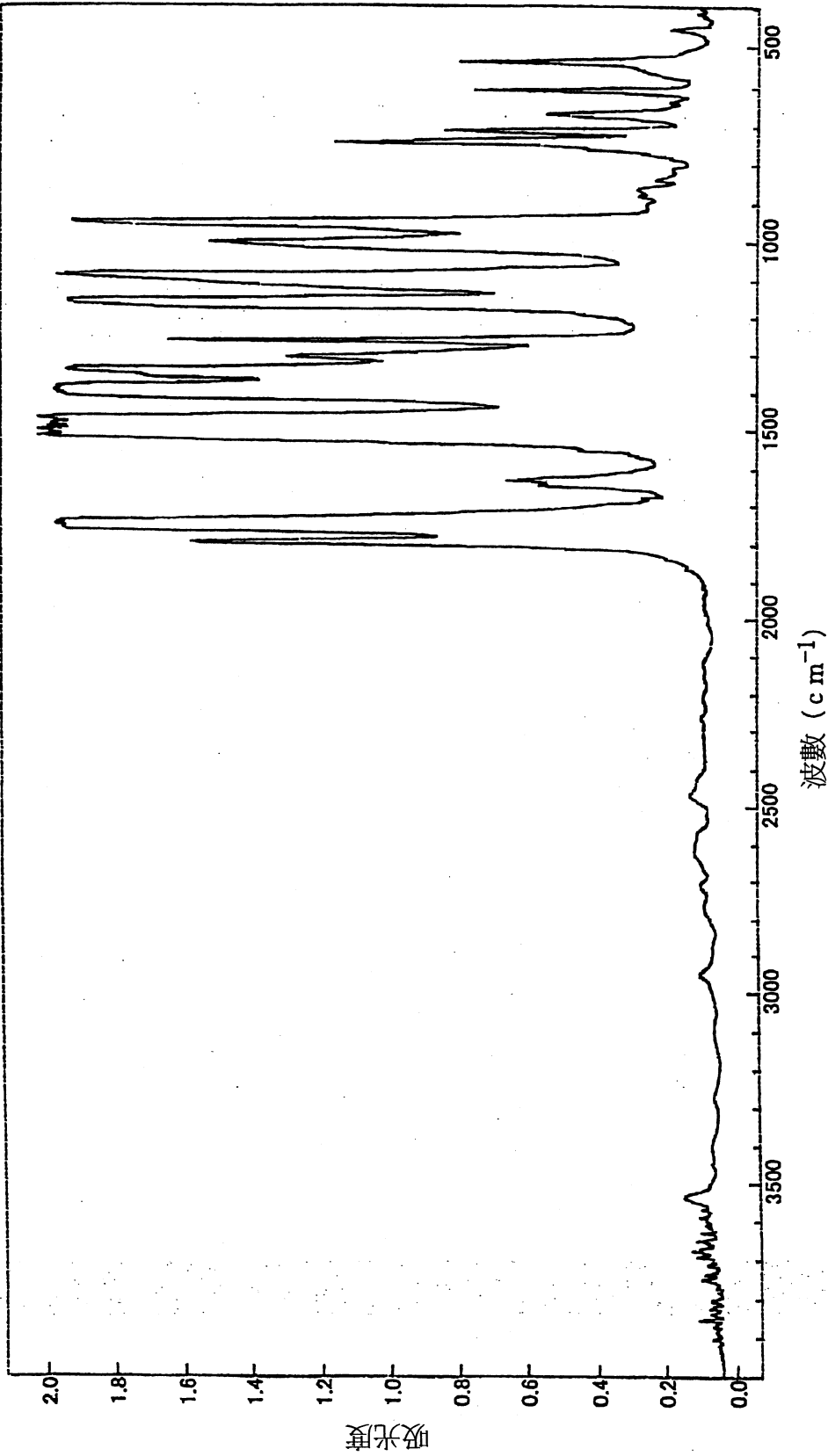


圖 3

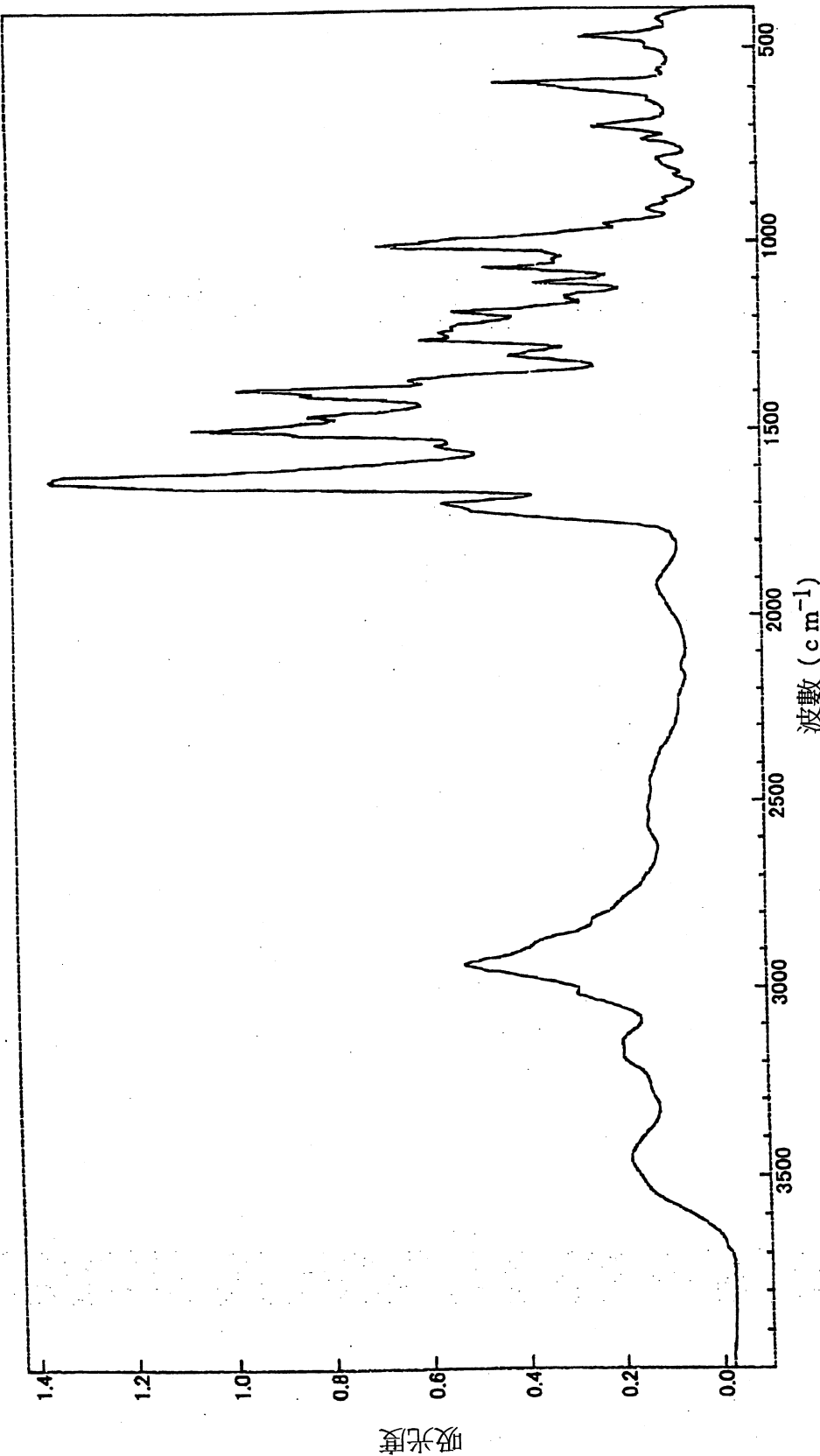
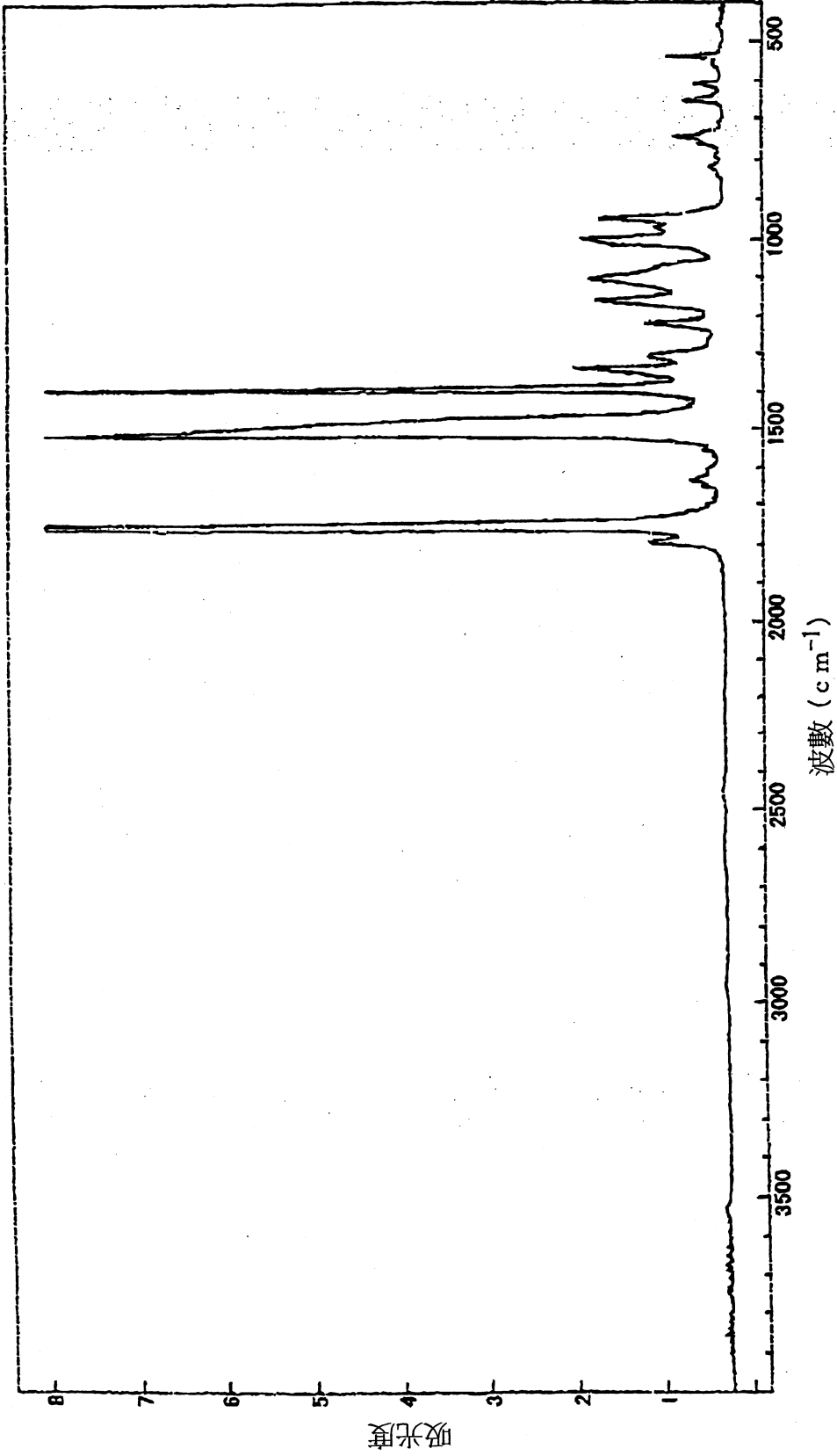


圖 4





發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 91115100

※ 申請日期： 91.9.8

※IPC 分類： C08G 67/3100

一、發明名稱：(中文/英文)

聚醯胺酸及聚醯亞胺及其光學材料

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日本觸媒股份有限公司

Nippon Shokubai Co., Ltd.

代表人：(中文/英文) 近藤 忠夫 / Tadao KONDO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府大阪市中心區高麗橋 4 丁目 1 番 1 號

1-1, Koraihashi 4-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0043, Japan

國 籍：(中文/英文) 日本 / Japan

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 田尻 浩三 / TAJIRI, KOZO

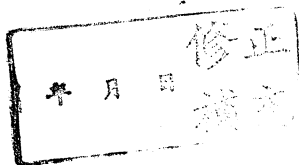
2. 桑原 正芳 / KUWABARA, MASAYOSHI

3. 奥村 康則 / OKUMURA, YASUNORI

4. 松浦 徹 / MATSUURA, TOHRU

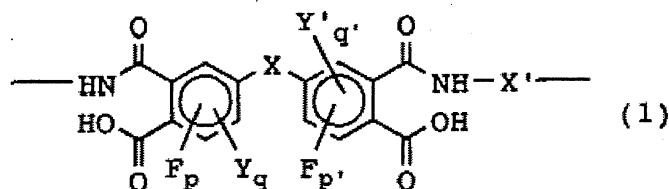
5. 山田 典義 / YAMADA, NORIYOSHI

國 籍：(中文/英文) 1.-5. 日本 / Japan



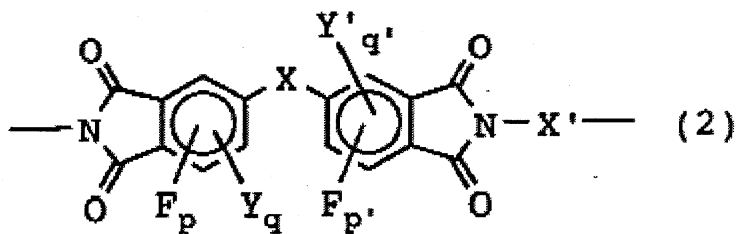
申請專利範圍

1. 一種含有氯原子和氟原子並且由下述式 (1) 所示的重覆單元構成的聚醯胺酸：



式中，X 和 X' 各自獨立表示二價芳香族有機基團；Y 和 Y' 各自獨立，表示氯、溴或碘原子；p 和 p' 表示相應的苯環中氟原子，式 (1) 中的 F，的鍵結數，各自獨立的為 0~3 的整數；q 和 q' 各自獨立為 0~3 的整數；且 $p+q$ 為 3， $p'+q'$ 為 3。

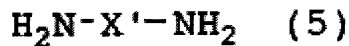
2. 一種含有氯原子和氟原子並且由下述式 (2) 所示的重覆單元構成的聚醯亞胺：



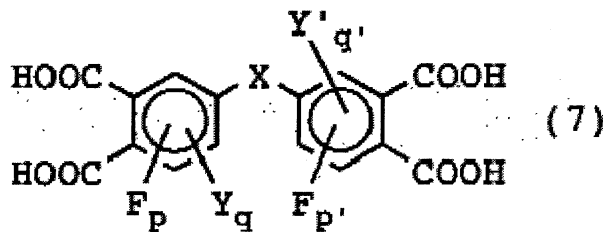
式中，X 和 X' 各自獨立表示二價的芳香族有機基團；Y 及 Y' 各自獨立，表示氯、溴或碘原子；p 和 p' 表示相應的苯環中氟原子，式 (2) 中的 F，的鍵結數，各自獨立的為 0~3 的整數；q 和 q' 各自獨立，為 0~3 的整數；且 $p+q$ 為 3， $p'+q'$ 為 3。

3. 一種如申請專利範圍第 1 項所述的聚醯胺酸的製造方法，其特徵在於：由在有機溶劑中使下述式 (5) 所示的

二胺化合物和下述式 (7) 所示的四羧酸、其酸酐或醯氯或其酯化物進行反應：



式中，X' 表示二價的芳香族有機基團；

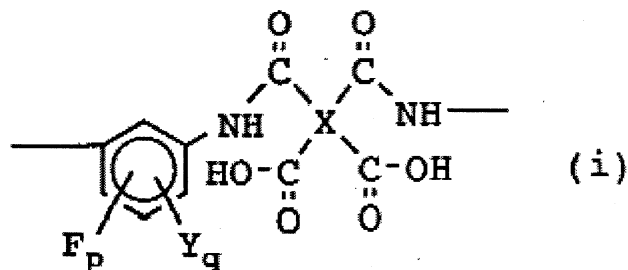


式中，X 表示二價芳香族有機基團；Y 和 Y' 各自獨立，表示氯、溴或碘原子；p 和 p' 表示相應的苯環中氟原子，式 (7) 中的 F，的鍵結數，各自獨立的為 0~3 的整數；q 和 q' 各自獨立的為 0~3 的整數；且 p+q 為 3，p'+q' 為 3。

4. 一種如申請專利範圍第 2 項所述的聚醯亞胺的製造方法，包含加熱閉環如申請專利範圍第 1 項記載的聚醯胺酸。

5. 一種含有如申請專利範圍第 2 項所述的聚醯亞胺的光學材料。

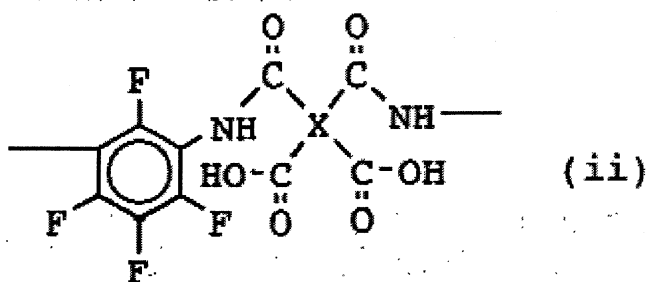
6. 一種具有下述式 (i) 所示重覆單元的聚醯胺酸：



式中，X 表示四價芳香族有機基團；Y 表示氯、溴或碘原子；p 表示苯環中氟原子，式 (i) 中的 F，的鍵結數，其

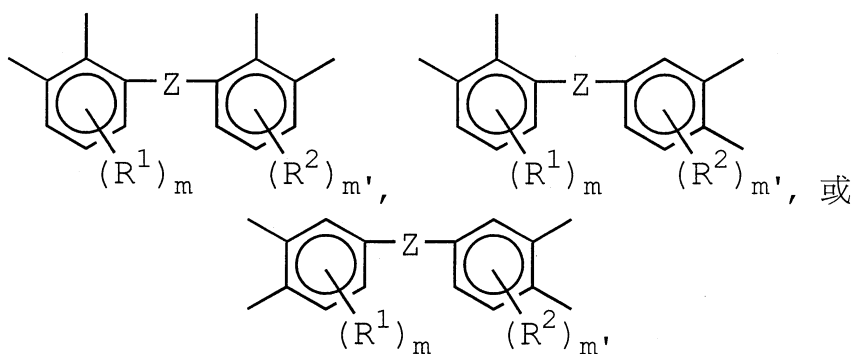
為 0~3 的整數； q 為 1~4 的整數；且 $p+q$ 為 4。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述的聚醯胺酸，其進一步具有下述式 (ii) 所示重覆單元：

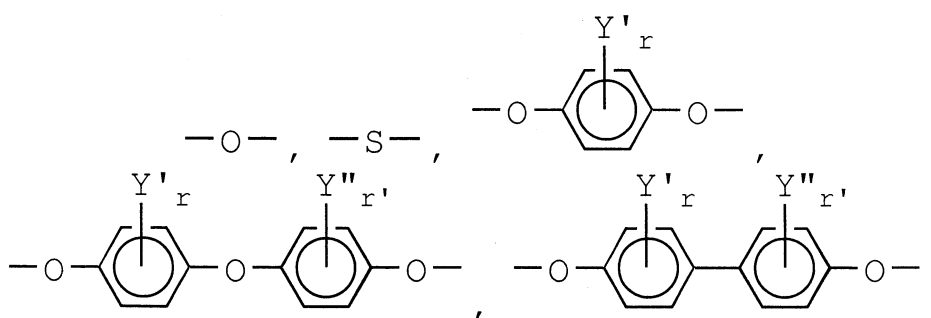


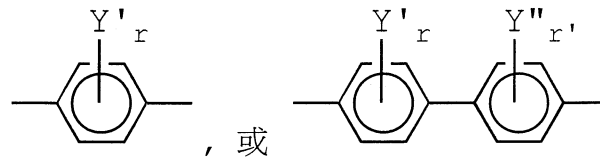
式中， X 表示四價芳香族有機基團。

8. 如申請專利範圍第 6 項所述的聚醯胺酸，其中式 (i) 中的 X 表示以下化學式所示的四價芳香族有機基團：



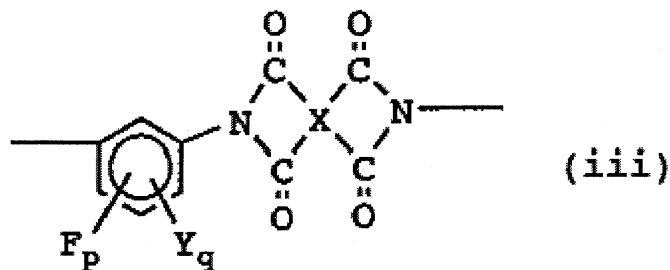
其中 R^1 及 R^2 各自獨立表示一鹵素原子； m 及 m' 各自獨立表示相應的苯環中 R^1 及 R^2 的鍵結數，各自獨立的為 1 - 3 的整數；及 Z 表示一連接鍵或以下化學式所示的二價基團：





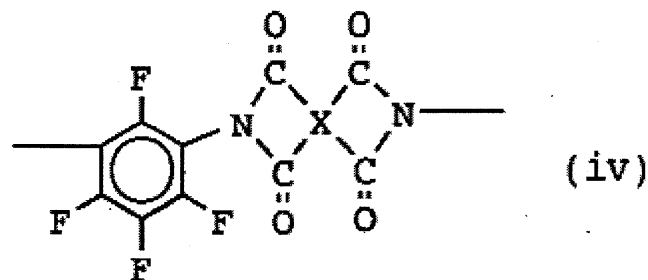
其中 Y' 及 Y'' 各自獨立表示一鹵素原子；及 r 及 r' 各自獨立表示相應的苯環中 Y' 及 Y'' 的鍵結數，各自獨立的為 1 - 4 的整數。

9. 一種具有下述式 (iii) 所示重覆單元的聚醯亞胺：



式中， X 表示四價芳香族有機基團； Y 表示氯、溴或碘原子； p 表示苯環中氟原子，式 (iii) 中的 F ，的鍵結數，其為 0~3 的整數； q 為 1~4 的整數；且 $p+q$ 為 4。

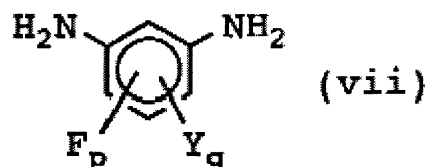
10. 如申請專利範圍第 9 項所述的聚醯亞胺，其進一步具有下述式 (iv) 所示重覆單元：



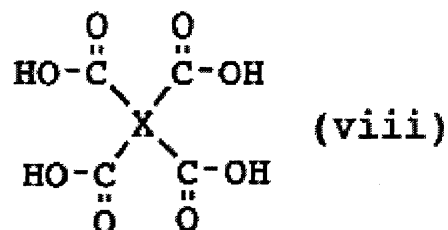
式中， X 表示四價芳香族有機基團。

11. 一種如申請專利範圍第 6 項所述的聚醯胺酸的製造方法，其特徵在於：由在有機溶劑中使下述式 (vii) 所示的 1,3-二胺基苯衍生物和下述式 (viii) 所示的鹵化四羧

酸、其酸酐或醯氯或其酯化物進行反應：



式中，Y 表示氯、溴或碘原子；p 表示苯環中氟原子，式 (vii) 中的 F，的鍵結數，其為 0~3 的整數；q 為 1~4 的整數；且 p+q 為 4；



式中，X 表示四價芳香族有機基團。

12. 一種如申請專利範圍第 9 項所述的聚醯亞胺的製造方法，包含加熱閉環如申請專利範圍第 6 項記載的聚醯胺酸。

13. 一種如申請專利範圍第 10 項所述的聚醯亞胺的製造方法，包含加熱閉環如申請專利範圍第 7 項記載的聚醯胺酸。

14. 一種含有如申請專利範圍第 9 或 10 項所述的聚醯亞胺的光學材料。